

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ: ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΣ ΝΤΙΖΕΛ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

(LCO) ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ



ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΚΑΡΑΧΑΛΙΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΑΝΑΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΒΑΡΟΤΣΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΝΤΩΝΙΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ, ΔΡ. ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΧΑΝΙΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2012

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	1
1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ.....	3
1.1 Καταλυτική Πυρόλυση.....	4
1.2 Διάγραμμα ροής μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης (FCC).....	6
1.3 Προϊόντα Διεργασίας FCC-Βαθμός Μετατροπής και Απόδοσεις Προϊόντων.....	10
1.4 Ντίζελ.....	12
2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ.....	14
2.1 Εκχύλιση.....	14
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	19
3.1 Διαλύτης.....	19
3.2 Μέθοδος Εκχύλισης.....	20
3.3 Εκχυλιστήρας.....	21
4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	23
4.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC).....	23
4.2 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας(GC-MS).....	27
4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).....	30
4.4 Αριθμός-Δείκτης Κετανίου.....	33
5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	36
5.1 Αποτελέσματα Εκχύλισης.....	36
5.2 Αποτελέσματα μεθόδου HPLC.....	38
5.3 Αποτελέσματα μεθόδου GC-MS.....	43
5.4 Αποτελέσματα μεθόδου FTIR.....	49
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	55
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	56
Σχήματα GC-MS.....	56
Πίνακες FTIR.....	66
Πίνακες HPLC.....	81
Πίνακες για υπολογισμό του δείκτη κετανίου.....	83

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αναγκή για περαιτέρω αύξηση της παραγωγής ενέργειας οδήγησε τα τελευταία χρόνια την αγορά στην εκμετάλλευση του ντίζελ της καταλυτικής πυρόλυσης LCO (light cycle oil). Το LCO το οποίο συχνά χρησιμοποιείται για την παρασκευή μαζούτ, μετά από εξευγενισμό μπορεί να αποτελέσει ιδανικό αντικαταστάτη του ντίζελ των ντιζελομηχανών. Ο λόγος που υπάρχει τόσο μεγάλη ανάγκη για παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων ντίζελ είναι η ολοένα αυξανόμενη ζήτησή του παγκοσμίως που αναμένεται να αυξηθεί ακόμα περισσότερο τα επόμενα χρόνια, ιδιαίτερα στις χώρες της ΕΕ και να παίξει σημαντικό ρόλο τόσο στην οικονομία όσο και στο περιβάλλον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η συνεχόμενη αύξηση της κατανάλωσης του ντίζελ κίνησης στην ελληνική αγορά με μέση ετήσια αύξηση (από το 1987 μέχρι σήμερα) περίπου στο 4% και συνολική ετήσια κατανάλωση 2,1 εκατ. τόννους. Ένα άλλο παράδειγμα της αυξανόμενης αυτής ζήτησης είναι ο σχεδόν διπλάσιος αριθμός αυτοκινήτων που κινούνται με ντίζελ από αυτά που κινούνται με βενζίνη στις χώρες της ΕΕ και η μείωση του ορίου των προβλεπόμενων ρύπων των ντιζελομηχανών από την ΕΕ που προβλέπουν οι πιο πρόσφατοι κανονισμοί.

Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι ο εξευγενισμός του LCO (light cycle oil) μέσω της μεθόδου της εκχύλισης με διαλύτες. Το LCO που παράγεται κατά την διαδικασία της καταλυτικής πυρόλυσης έχει σημείο ζέσεως όμοιο με αυτό του ντίζελ, πράγμα που το καθιστά ιδανικό αντικαταστάτη. Η χρήση του LCO σαν ντίζελ δεν είναι εφικτή χωρίς επεξεργασία (εξευγενισμός) λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε αρωματικά και θείο καθώς και τον πολύ χαμηλό αριθμό κετανίου. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της αναλογίας διαλύτη-LCO στην εκχύλιση του LCO με ακετονιτρίλιο. Η απόδοση της εκχύλισης προσδιορίστηκε με βάση την ανάκτηση και την περιεκτικότητα σε θείο. Η σύσταση των παραγώγων της εκχύλισης (εκχύλισμα, υπόλειμμα της εκχύλισης) προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας αναλυτικές τεχνικές όπως GC-MS, FT-IR και HPLC και τα αποτελέσματα αυτών συγκρίθηκαν με τις προδιαγραφές του ντίζελ. Η επίδραση της αναλογίας διαλύτη-LCO παρουσιάζεται πιο σημαντική από την επίδραση της θερμοκρασίας στα προϊόντα της εκχύλισης καθώς η επιλεκτικότητα του διαλύτη αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας διαλύτη-LCO. Τα

πειραματικά δεδομένα αυτής της διπλωματικής μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την βελτιστοποίηση της ποιότητας του υπολείμματος της εκχύλισης και την χρήση αυτού ως αντικαταστάτη του ντίζελ.

1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Το αργό πετρέλαιο μετά την εξόρυξη του από τους ταμειυτήρες οδηγείται στα διυλιστήρια για περαιτέρω επεξεργασία. Σκοπός του διυλιστηρίου είναι να διαχωρίσει το αργό πετρέλαιο αρχικά σε κλάσματα με βάση το σημείο βρασμού και στη συνέχεια παίρνοντας τα ακατέργαστα ενδιάμεσα προϊόντα να τα επεξεργαστεί ώστε το τελικό προϊόν να έχει ιδιότητες αποδεκτές σύμφωνα με τις προδιαγραφές της αγοράς. Οι κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα διυλιστήριο είναι: α) διεργασίες διαχωρισμού όπως είναι η αφαλάτωση, η απόσταξη, η απορρόφηση και η εκχύλιση β) διεργασίες χημικής μετατροπής και γ) διεργασίες φινιρίσματος και αναμίξεως προϊόντων όπως είναι η επεξεργασία με απορροφητικές γαίες και η επεξεργασία με διαλύτες.

Ο διαχωρισμός του γίνεται αρχικά με κλασματική απόσταξη σε διάφορα κλάσματα από τα οποία με περαιτέρω επεξεργασία παράγονται τα τελικά προϊόντα. Το πρώτο κλάσμα που λαμβάνεται είναι η νάφθα με σημείο βρασμού 30-200°C ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα η οποία ύστερα από επεξεργασία μας δίνει τη βενζίνη. Τα επόμενα κλάσματα είναι η κηροζίνη και το αεριέλαιο (gasoil) με σημείο βρασμού 150-280°C και 215-400°C αντίστοιχα. Από το αεριέλαιο, μετά από επεξεργασία, παράγεται το ντίζελ ενώ το υπόλοιπο αργό πετρέλαιο αποτελεί την πρώτη ύλη για μαζούτ, ορυκτέλαια, άσφαλτο κ.λπ.

Οι διεργασίες αυτές είναι φυσικές διεργασίες με αποτέλεσμα να μην αλλάζει ο χαρακτήρας των μορίων των υδρογονανθράκων και των άλλων ενώσεων που περιέχονται σε αυτούς διότι δεν λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Αντίθετα στις διεργασίες χημικής μετατροπής οι διασπάσεις, οι αναμορφώσεις και αναδομήσεις των μορίων επιτυγχάνονται με χημικές αντιδράσεις με σκοπό τη δημιουργία προϊόντων με βελτιωμένες ιδιότητες.

Οι διεργασίες χημικής μετατροπής ταξινομούνται σε: α) διεργασίες αποικοδόμησης μορίου όπως είναι η θερμική πυρόλυση, η καταλυτική πυρόλυση και η υδρογονοπυρόλυση

β) διεργασίες αναμόρφωσης μορίου όπως είναι η θερμική αναμόρφωση, η καταλυτική αναμόρφωση και ο ισομερισμός και γ) διεργασίες αναδόμησης μορίου όπως είναι η αλκυλίωση και ο ισομερισμός. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω διεργασίες μπορούν να συμβαίνουν ταυτόχρονα σε μία μονάδα επεξεργασίας ενός κλάσματος πετρελαίου.

Οι στόχοι των διεργασιών αυτών είναι: α) η παραγωγή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίων που επιτυγχάνεται σε μονάδες ισομερισμού β) η απομάκρυνση των θειοενώσεων που επιτυγχάνεται σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης γ) η αναβάθμιση υπολείμματος με παραγωγή ελαφρύτερων υδρογονανθράκων που γίνεται με καταλυτική και θερμική πυρόλυση.

Το LCO που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι προϊόν καταλυτικής πυρόλυσης, η οποία παρουσιάζεται εν συντομία παρακάτω.

1.1 Καταλυτική Πυρόλυση

Η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί μία σημαντική διεργασία σε ένα διυλιστήριο και είναι η διεργασία κατά την οποία βαριά κλάσματα πετρελαίου πυρολύονται ή διασπώνται με τη βοήθεια ενός καταλύτη σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς καταλυτικής κλίνης σε υψηλές θερμοκρασίες (500-530°C) προς ελαφρύτερα προϊόντα όπως αέριους υδρογονάνθρακες, βενζίνη και ντίζελ.

Ο καταλύτης της διεργασίας αποτελείται από πολλά συστατικά αλλά το κύριο ενεργό συστατικό του είναι ένας πορώδης ζεόλιθος. Η χρησιμοποίησή του επιτρέπει μεγαλύτερη απόδοση σε συστατικά κατάλληλα για την παραγωγή ντίζελ με υψηλότερο αριθμό κετανίου. Η χρήση του δεν επιτρέπει την τροφοδοσία υπολλείματος που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων που τον απενεργοποιούν. Έτσι σαν τροφοδοσία χρησιμοποιείται είτε αερίελλαιο απόσταξης υπό κενό (vacuum gasoil) είτε ατμοσφαιρικής απόσταξης αερίελλαιο. Η κλίνη του στον αντιδραστήρα βρίσκεται σε κατάσταση ρευστοαιώρησης γι

αυτό και η διεργασία ονομάζεται καταλυτική πυρόλυση με ρευστοαιώρηση (Fluidized Catalytic Cracking, FCC).

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε η θερμική πυρόλυση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου προς ελαφρύτερα προϊόντα. Στη δεκαετία του 1920 ο Γάλλος Eugene J. Houdry ανακάλυψε ότι φυσικοί άργιλοι επεξεργασμένοι με οξύ καταλύουν τη διάσπαση των βαριών κλασμάτων προς χρήσιμα προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους και μάλιστα με καλύτερες αποδόσεις προς τα επιθυμητά προϊόντα σε σύγκριση με αυτές της θερμικής πυρόλυσης². Επίσης, είναι δυνατή η αναγέννηση του χρησιμοποιημένου καταλύτη με καύση του κωκ που σχηματιζόμενος ως παραπροϊόν κατά την πυρόλυση των υδρογονανθράκων επικάθεται στους πόρους του καταλύτη και τον απενεργοποιεί.

Η εφαρμογή της διεργασίας καταλυτικής πυρόλυσης για πρώτη φορά το 1936 οδήγησε στην παραγωγή περισσότερης βενζίνης με υψηλότερο αριθμό οκτανίων και λιγότερα αέρια και βαρέα έλαια σε σύγκριση με την διεργασία της θερμικής πυρόλυσης. Η πρώτη αυτή μονάδα ήταν σταθερής καταλυτικής κλίνης και ασυνεχούς λειτουργίας.

Στις αρχές του 1940 κατασκευάστηκε η πρώτη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης κινούμενης κλίνης συνεχούς λειτουργίας και από το 1943 ξεκίνησε η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (FCC) με ανακυκλοφορία καταλύτη που μετά το 1952 καθιερώθηκε πλήρως. Το 1961 έγινε μία σημαντική αλλαγή στη διεργασία FCC από την εταιρεία Socony-Vacuum Oil Co που χρησιμοποίησε για πρώτη φορά ζεολιθικούς καταλύτες αντί των αργίλων και της αλούμινας (ή πυριτίας-αλούμινας) που χρησιμοποιούνταν ως τότε. Η χρήση των ζεολιθικών καταλυτών επέφερε ακόμα μεγαλύτερες βελτιώσεις στην αποδοτικότητα της διεργασίας FCC και στην εκλεκτικότητα προς τα επιθυμητά προϊόντα σε σχέση με τους προηγούμενους καταλύτες όπως για παράδειγμα μείωση της παραγωγής των ελαφρών (ξηρών) αερίων (υδρογόνο, μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο) και του κωκ που απενεργοποιεί τον καταλύτη.

Σε ολόκληρο τον κόσμο υπάρχουν περίπου 400 μονάδες FCC που επεξεργάζονται περίπου 12 εκατομ. βαρέλια τροφοδοσίας (βαριά κλάσματα, όπως το αερίέλαιο) την ημέρα και καταναλώνουν περισσότερους από 1400 τόνους καταλύτη. Στην Ελλάδα υπάρχουν δύο μονάδες FCC (στα διυλιστήρια Ασπρόπυργου των ΕΛΠΕ και στη MOTOR-OIL) με

συνολική δυναμικότητα 80 χιλ. βαρέλια την ημέρα. Το πόσο σημαντική είναι η διεργασία FCC για ένα διυλιστήριο μπορεί κάποιος να αντιληφθεί αν λάβει υπόψη του ότι τα βαριά κλάσματα τα οποία αναβαθμίζονται προς βενζίνη, ντίζελ και υγραέρια αποτελούν περίπου το 60% κ.ο. του αργού πετρελαίου που διαφορετικά θα παρέμεναν ανεκμετάλλευτα. Ειδικότερα, στην περίπτωση της βενζίνης, το ρεύμα της βενζίνης που παράγεται από τη μονάδα FCC (βενζίνη FCC ή νάφθα) αποτελεί το 35-50% κ.β. της συνολικής εμπορικής βενζίνης (το υπόλοιπο προέρχεται κυρίως από δύο άλλες διεργασίες –μονάδες διυλιστηρίου, την μονάδα αναμόρφωσης και την μονάδα ισομερισμού).

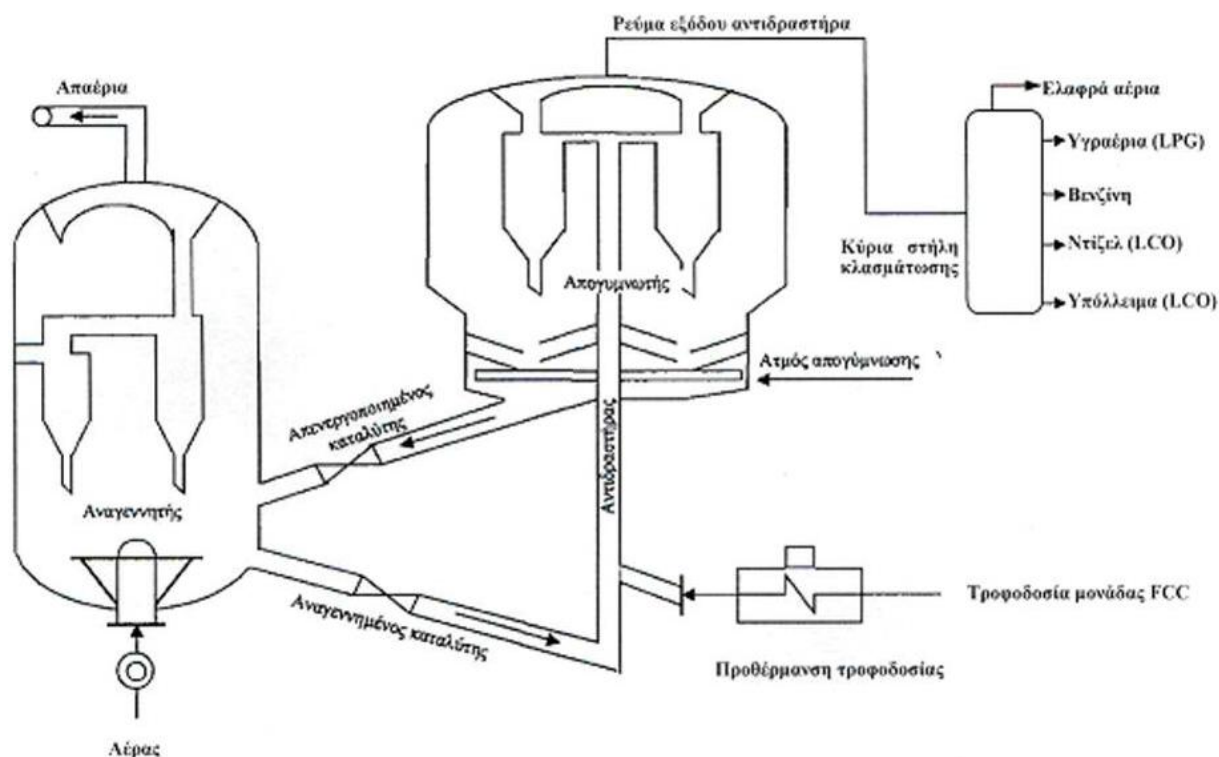
1.2 Διάγραμμα ροής μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης (FCC)

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής μίας τυπικής διεργασίας καταλυτικής πυρόλυσης παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα, η υγρή τροφοδοσία προθερμαίνεται με την χρήση φούρνων ή εναλλακτών θερμότητας σε θερμοκρασία περίπου 300°C πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα όπου εξατμίζεται καθώς αναμιγνύεται με το θερμό αναγεννημένο καταλύτη που ρέει από τον αναγεννητή προς την βάση του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία περίπου 700°C. Η τροφοδοσία είναι συνήθως αερίεο κενό στο οποίο αρκετές φορές μπορεί να προστεθεί το υπόλειμμα της μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης καθώς και βαριά κλάσματα άλλων διεργασιών του διυλιστηρίου. Μια πολύ σημαντική παράμετρος είναι ο λόγος της μαζικής ροής (π.χ σε τόνους ανά ώρα) του καταλύτη προς τη μαζική ροή της τροφοδοσίας που ονομάζεται λόγος C/O² ο οποίος διαφοροποιείται ανάλογα με τη μονάδα και την τροφοδοσία και επηρεάζει σημαντικά το βαθμό μετατροπής/πυρόλυσης της τροφοδοσίας και την κατανομή των προϊόντων.

Τα κύρια μέρη της μονάδας FCC είναι ο αντιδραστήρας, ο αναγεννητής του καταλύτη, ο απογυμνωτής και η στήλη κλασμάτωσης/διαχωρισμού των προϊόντων.

Ο αντιδραστήρας είναι ένας κατακόρυφος κυλινδρικός σωλήνας και ονομάζεται ανοδικός αντιδραστήρας (riser). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι τύπου ρευστοστερεάς κλίνης, δηλαδή τα σωματίδια του καταλύτη παρασύρονται από τους ατμούς της τροφοδοσίας προς το επάνω μέρος του αντιδραστήρα με πολύ μεγάλες ταχύτητες λόγω των μεγάλων πιέσεων που αναπτύσσονται από την εξάτμιση της υγρής τροφοδοσίας. Ο χρόνος παραμονής του καταλύτη στον αντιδραστήρα είναι περίπου 2-10 δευτερόλεπτα και η συνολική πτώση πίεσης είναι 2 bar.



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα ροής καταλυτικής πυρόλυσης

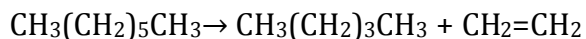
Κατά την επαφή τους με τον καταλύτη, τα μεγάλα μόρια του αερίλαιου διασπώνται σε μικρότερους, ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες που ανήκουν στην περιοχή των αερίων, της βενζίνης και του ντίζελ. Μαζί με τα ελαφρύτερα προϊόντα εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και ένα μέρος της τροφοδοσίας που δεν έχει μετατραπεί. Επίσης, οι αντιδράσεις καταλυτικής πυρόλυσης παράγουν ένα στερεό ανθρακούχο παρα-προϊόν, το κωκ, το οποίο εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη και τον απενεργοποιεί.

Οι αντιδράσεις πυρόλυσης είναι ενδόθερμες με αποτέλεσμα ο αντιδραστήρας να λειτουργεί αδιαβατικά, δηλαδή η θερμοκρασία στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα (έξοδος) είναι περίπου 500°C και είναι μικρότερη κατά 30-50°C απ' ότι είναι στην είσοδό του.

Στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα ο καταλύτης διαχωρίζεται γρήγορα από τους ατμούς των υδρογονανθράκων με ένα σύστημα κυκλώνων, έτσι ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω διάσπαση των επιθυμητών προϊόντων (π.χ βενζίνης) προς μικρότερα μόρια (αέρια C1-C4) λόγω παρατεταμένης επαφής των υδρογονανθράκων με τον καταλύτη. Τα προϊόντα (ατμοί) πυρόλυσης οδηγούνται στη συνέχεια στη στήλη κλασμάτωσης η οποία είναι ουσιαστικά μια στήλη απόσταξης που διαχωρίζει τα προϊόντα ανάλογα με το σημείο ζέσεως.

Χαρακτηριστικές αντιδράσεις καταλυτικής πυρόλυσης είναι οι εξής:

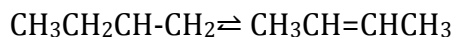
1. Σχάση μορίου



2. Αφυδρογόνωση παραφινών και ναφθενίων



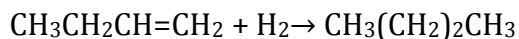
3. Ισομερισμός ολεφινών



4. Περαιτέρω αφυδρογόνωση ολεφινών



5. Υδρογόνωση ολεφινών



Ο καταλύτης, ο οποίος είναι ήδη απενεργοποιημένος από την εναπόθεση του κωκ στους πόρους του, υποβάλλεται στη διεργασία της απογύμνωσης κατά την οποία καθαρίζουν οι πόροι του από προσροφημένους υδρογονάνθρακες με την χρήση ατμού. Κατά την διεργασία αυτή ο καταλύτης βρίσκεται σε κατάσταση ρευστοαιώρησης λόγω της παροχής ατμού με μεγάλη πίεση. Ο ατμός μαζί με τους εκροφημένους υδρογονάνθρακες οδηγούνται στη στήλη κλασμάτωσης ενώ ο απενεργοποιημένος «καθαρός» πλέον καταλύτης οδηγείται στον αναγεννητή.

Ο απενεργοποιημένος καταλύτης ο οποίος εισάγεται στον αναγεννητή της μονάδας FCC περιέχει εκτός από κωκ (περίπου 0.5-1.5%κ.β.), ίχνη απο προσροφημένα μεγάλα μόρια υδρογονανθράκων που δεν απομακρύνθηκαν στο στάδιο της απογύμνωσης και ίχνη μετάλλων όπως Ni και V που προέρχονται από την τροφοδοσία. Επιπλέον, το κωκ περιέχει ίχνη θείου και αζώτου (από βαριές θειούχες και αζωτούχες ενώσεις της τροφοδοσίας που μετατράπηκαν σε κωκ).

Ο αναγεννητής είναι ουσιαστικά μια ρευστοστερεά κλίνη όπου το κωκ του απενεργοποιημένου καταλύτη καίγεται με την παροχή πεπιεσμένου αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες (675-760°C) και πίεση 2 bar, προς μονοξείδιο του άνθρακα (μερική καύση) και κυρίως προς διοξείδιο του άνθρακα (πλήρης καύση). Παράγεται επίσης νερό (από το υδρογόνο των προσροφημένων υδρογονανθράκων) και οξείδια του θείου και του αζώτου, τα οποία είναι τοξικά και ρυπαίνουν σοβαρά την ατμόσφαιρα. Ο καταλύτης παραμένει συνολικά στον αναγεννητή περίπου 5-15 λεπτά και αναγεννημένος μεταφέρεται και πάλι στην είσοδο (κάτω μέρος) του αντιδραστήρα.

Η καύση του κωκ είναι εξώθερμη αντίδραση και η παραγόμενη θερμότητα μεταφέρεται με τον αναγεννημένο, θερμό καταλύτη στον αντιδραστήρα όπου χρησιμοποιείται για τις ενδόθερμες αντιδράσεις πυρόλυσης. Η μονάδα FCC είναι θερμικά ουδέτερη. Η θερμοκρασία αναγεννημένου καταλύτη και κατ' επέκταση και του αντιδραστήρα εξαρτάται ουσιαστικά από το ποσοστό κωκ στον απενεργοποιημένο καταλύτη και το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την καύση του.

Στο επάνω μέρος του αναγεννητή υπάρχουν κυκλώνες που διαχωρίζουν τα αιωρούμενα σωματίδια του καταλύτη από τα παραγόμενα αέρια καύσης του κωκ (απαέρια), τα οποία οδηγούνται σε εναλλάκτες θερμότητας για την αξιοποίηση της μεγάλης θερμοκρασίας τους. Επίσης, η μείωση των εκπεμπόμενων αερίων ρύπων (οξειδίων του αζώτου και του θείου και του μονοξειδίου του άνθρακα) αποτελεί πολύ σημαντικό στόχο και έχουν ήδη αναπτυχθεί τεχνολογίες για τον σκοπό αυτό που βασίζονται στην χρήση κατάλληλων προσροφητικών ή/και καταλυτικών υλικών.

1.3 Προϊόντα Διεργασίας FCC-Βαθμός Μετατροπής και Απόδοσεις Προϊόντων.

Τα προϊόντα της διεργασίας της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) βαριών κλασμάτων πετρελαίου (π.χ. αεριέλαιου κενού) τα οποία εξέρχονται από την στήλη κλασμάτωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Με βάση τα παραπάνω θα έπρεπε στον βαθμό μετατροπής (δηλαδή στα προϊόντα που προέκυψαν από την διάσπαση των αρχικών μεγάλων μορίων) να προσμετράται και το ντίζελ (LCO). Παραδοσιακά όμως στη διεργασία FCC, το LCO θεωρείται ως σχετικά <<βαρύ>> προϊόν και δεν συμψηφίζεται στον υπολογισμό του βαθμού μετατροπής της τροφοδοσίας σε ελαφρύτερα προϊόντα. Άρα, ως βαθμός μετατροπής ορίζεται το ποσοστό της τροφοδοσίας που μετατρέπεται προς αέρια, βενζίνη και κωκ.

Η απόδοση ενός από τα προϊόντα της διεργασίας FCC ορίζεται ως το ποσοστό της τροφοδοσίας που μετατράπηκε στο συγκεκριμένο προϊόν:

$$\text{Απόδοση προς προϊόν} = 100 \times \frac{\text{ποσότητα προϊόντος}}{\text{ποσότητα τροφοδοσίας}} [\%]$$

Η απόδοση εκφράζεται συνήθως κατά βάρος (% κ.β.) αλλά και ως κατά όγκο (% κ.ο.) όταν οι ποσότητες είναι μετρημένες σε όγκο. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο βαθμός μετατροπής ισούται με το άθροισμα των αποδόσεων ως προς αέρια (ξηρά και υγραέρια), βενζίνη και κωκ.

Η καταλυτική πυρόλυση έχει καλύτερη απόδοση από τη θερμική, ενώ δίνει και σταθερότερα προϊόντα καθώς η ύπαρξη καταλύτη δεν ευνοεί το σχηματισμό διολεφινών.

Πίνακας 1.1: Προϊόντα καταλυτικής πυρόλυσης βαριών κλασμάτων πετρελαίου.

<u>Κατηγορία προϊόντος</u>	<u>Σύσταση</u>	<u>%κ.β. (ως προς την τροφοδοσία)</u>
Ελαφρά αέρια(ξηρό αέριο)	$H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, H_2S$	3%
Υγραέρια ή LPG	Μίγμα αερίων με τρία και τέσσερα άτομα άνθρακα(C_3-C_4).Για παράδειγμα $C_3H_8, C_3H_6, C_4H_{10}$, ισο- C_4H_{10}	8%(για τα C_3) 10%(για τα C_4)
Βενζίνη ή νάφθα	Μίγμα υδρογονανθράκων από 5 έως 12 άτομα άνθρακα(C_5-C_{12}).Αποστάζει στην περιοχή θερμοκρασιών 50-221°C	52%
Ντίζελ καταλυτικής πυρόλυσης(LCO)	Μίγμα υδρογονανθράκων από 13 έως 20 άτομα άνθρακα($C_{13}-C_{20}$).Αποστάζει στην περιοχή θερμοκρασιών 221-343°C	16%
Υπόλειμμα(HCO)	Μίγμα υδρογονανθράκων με περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα (ουσιαστικά πρόκειται για την τροφοδοσία που δεν αντέδρασε. Σημείο ζέσεως >343°C	5%
Κωκ	Ανθρακούχο παραπροϊόν που επικάθεται στον καταλύτη και τον απενεργοποιεί	6%

1.4 Ντίζελ

Το ντίζελ είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερική καύσης του οποίου η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου.

Πίνακας 1.2: Προδιαγραφές ντίζελ ελληνικής αγοράς³.

Ιδιότητα	Ντίζελ κίνησης	Ντίζελ θέρμανσης
Πυκνότητα(g/ml στους 15°C)	0.820-0.860	0.827*
Σημείο ανάφλεξης(°C) min	55	55
Απόσταξη(%κ.ο.) στους 250°C max	65	-
Απόσταξη(%κ.ο.) στους 350°C min	85	85
Απόσταξη(%κ.ο.) στους 360°C min	95	-
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (°C) max 1/10 ως 15/9	-5	-5
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου(°C) max 16/3 ως 30/9	-	-
Νερό(mg/kg) max	500	-
Νερό και Υπόστημα(%κ.ο.) max	-	0.1
Αιωρούμενα Σωματίδια(g/m ³) max	20	-
Ανθρακούχο υπόλειμμα(%κ.β.) max	0.30	0.30
Τέφρα(%κ.β.) max	0.01	0.02
Ιξώδες(cSt,40°C)	2-4.5	6 max
Θείο(mg/kg) max	10	2000
Διάβρωση χαλκού(ASTM No) max	3	3
Αριθμός κετανίου min	51	-
Δείκτης κετανίου min	47	40
Αντοχή στην οξείδωση(g/m ³) max	25	-

*τιμή Eurostat για Ελλάδα (Οκτώβριος 2006)

Τα ντίζελ είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων αεριελαίων με όρια απόσταξης την περιοχή από 150 έως 380°C. Χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου προερχόμενα κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και συστατικά από άλλες μονάδες για αύξηση της παραγωγής του ντίζελ σε σύνθετα διυλιστήρια.

Τα διάφορα συστατικά αναμιγνύονται έτσι ώστε το τελικό ντίζελ να ικανοποιεί τις αντίστοιχες προδιαγραφές³. Οι προδιαγραφές στηρίζονται τόσο στα χαρακτηριστικά των καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ντίζελ όσο και στις απαιτήσεις των κατασκευαστών κινητήρων με στόχο την βελτίωση της απόδοσης και της αξιοπιστίας.

Επειδή οι αποδόσεις των διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου διαφέρουν σημαντικά από τις απαιτήσεις της αγοράς σε προϊόντα κάθε διυλιστηρίου θα πρέπει να επεξεργάζεται ποικιλία αργών πετρελαίων για να έχει τα απαραίτητα συστατικά ανάμιξης ώστε να επιτύχει την ποιότητα των προϊόντων που απαιτούνται.

Στην ελληνική αγορά διατίθενται δύο τύποι ντίζελ: α) το ντίζελ κίνησης και β) το ντίζελ θέρμανσης. Το ντίζελ κίνησης προορίζεται για χρήση σε ντιζελομηχανές, γι' αυτό και έχει και αυστηρότερες προδιαγραφές σε σχέση με το ντίζελ θέρμανσης. Επίσης το ντίζελ κίνησης έχει σημαντικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο από το αντίστοιχο ντίζελ θέρμανσης. Ο λόγος είναι γιατί οι ντιζελομηχανές για να λειτουργήσουν σωστά χρειάζονται ένα καύσιμο με αρκετά σταθερές ιδιότητες ενώ οι καυστήρες των καλοριφέρ μπορούν να χρησιμοποιήσουν καύσιμο χαμηλότερης ποιότητας.

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι προδιαγραφές του ντίζελ στην ελληνική αγορά.

2. ΕΚΧΥΛΙΣΗ

2.1 Εκχύλιση

Στην παρούσα εργασία, όπως ήδη έχει αναφερθεί, χρησιμοποιήθηκε η διεργασία της εκχύλισης υγρού-υγρού για την βελτίωση της ποιότητας του LCO. Εκχύλιση⁴ ονομάζεται η φυσική διεργασία διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος (στερεού ή υγρού) με επιλεκτική διάλυση ενός ή περισσότερων από αυτά σε κάποιο υγρό (διαλύτη). Ο διαλύτης αυτός αναφέρεται ως εκχυλιστικό μέσο ενώ το εμπλουτισμένο στα επιθυμητά ή ανεπιθύμητα συστατικά διάλυμα ονομάζεται εκχύλισμα (extract) και ότι απομένει από το αρχικό μίγμα αναφέρεται ως υπόλειμμα της εκχύλισης (raffinate).

Η διεργασία της εκχύλισης χρησιμοποιείται όταν οι μέθοδοι διαχωρισμού όπως η απόσταξη και η απορρόφηση δεν μπορούν να εφαρμοστούν. Τέτοιες περιπτώσεις είναι η ύπαρξη συστατικών στο μίγμα με όμοιες πτητικότητες, η θερμική αστάθεια συστατικών στις συνθήκες απόσταξης, τεχνολογικοί λόγοι κ.α. Μειονέκτημα της εκχύλισης σε σχέση με τις άλλες διεργασίες διαχωρισμού μιγμάτων είναι η χρήση του διαλύτη εκχύλισης, η ολική απομάκρυνση του οποίου από το εκχύλισμα και το υπόλειμμα είναι εξαιρετικά ενεργοβόρα και δύσκολη πολλές φορές διεργασία. Γενικά στην βιομηχανία η εκχύλιση χρησιμοποιείται όταν οι υπόλοιπες μέθοδοι διαχωρισμού (απόσταξη, απορρόφηση) δεν είναι εφαρμόσιμες. Παραδείγματα χρήσης της εκχύλισης είναι ο διαχωρισμός συστατικών με κοντινά σημεία ζέσεως, ο διαχωρισμός μιγμάτων χαμηλής πτητικότητας, ο διαχωρισμός θερμικά ασταθών υλικών, ο διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων και ο διαχωρισμός σύνθετων μιγμάτων με παρόμοια χημική σύσταση και κοντινές πτητικότητες. Επίσης η εκχύλιση χρησιμοποιείται στο διαχωρισμό συστατικών από αραιά διαλύματα και το διαχωρισμό μετάλλων από διαλύματα. Μερικές από τις πλέον διαδεδομένες βιομηχανικές εφαρμογές της εκχύλισης είναι οι παρακάτω:

1. Απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών (ρητίνες, ασφαλτένια, πολυαρωματικά) από τα λιπαντικά έλαια στην βιομηχανία πετρελαίου.
2. Εκχύλιση παραφινικών υδρογονανθράκων από τα πετρελαϊκά κλάσματα.
3. Καθαρισμός πετρελαίου από τις θειοενώσεις.
4. Διαχωρισμός αρωματικών ενώσεων από τα ελαφρά πετρελαϊκά κλάσματα.
5. Εξαγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων και φαινολών στη βιομηχανία κωκ.
6. Εξαγωγή οξικού οξέως από αραιά υδατικά διαλύματα.
7. Εξαγωγή ουρανίου και θορίου στη μεταλλουργία.
8. Αναγέννηση χρησιμοποιημένων πυρηνικών καυσιμών.
9. Παραγωγή σπανίων γαιών.
10. Καθαρισμός ελαίων και λιπών στην βιομηχανία τροφίμων.

Στην περίπτωση της εκχύλισης υγρού-υγρού η διεργασία συνίσταται στην επαφή ενός διαλύματος με ένα άλλο διαλύτη ο οποίος είναι μερικώς αναμίξιμος με το πρώτο. Η διαλυμένη ουσία του αρχικού διαλύματος είναι διαλυτή στον νέο διαλύτη. Έτσι δημιουργούνται δύο υγρές διακριτές φάσεις. Ο διαλύτης της εκχύλισης επιλέγεται έτσι ώστε να έχει μεγαλύτερη διαλυτική ικανότητα ως προς την διαλυμένη ουσία σε σχέση με το αρχικό διάλυμα και να εξασφαλιστεί με τον τρόπο αυτό η μεταφορά μάζας ανάμεσα στις δύο φάσεις. Στην περίπτωση της εκχύλισης υγρού-στερεού η διαλυτή ουσία ενός στερεού μίγματος απομακρύνεται με επαφή με κατάλληλο διαλύτη.

Ανεξάρτητα από την φυσική κατάσταση του αρχικού μίγματος η εκχύλιση διέπεται από τους νόμους της ισορροπίας φάσεων και της μεταφοράς μάζας. Κινητήρια δύναμη της διεργασίας μεταφοράς των συστατικών του αρχικού μίγματος στο εκχύλισμα είναι η διαφορά της συγκέντρωσης στις δύο φάσεις, του αρχικού μίγματος και του διαλύτη εκχύλισης, από τις συγκεντρώσεις ισορροπίας. Όπως και στις άλλες διεργασίες μεταφοράς

μάζας (προσρόφηση, απόσταξη) η εκχύλιση ολοκληρώνεται με την αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στις δύο φάσεις.

Το κυριότερο μέγεθος που χαρακτηρίζει ένα διαλύτη εκχύλισης είναι ο συντελεστής κατανομής k_p ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης του εκχυλιζόμενου συστατικού στο εκχύλισμα y και στο υπόλειμμα της εκχύλισης x .

$$k_p = y/x$$

Υψηλές τιμές του k_p υποδεικνύουν υψηλές συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων συστατικών σε κατάσταση ισορροπίας, των συστατικών δηλαδή των οποίων η απομάκρυνση από το αρχικό μίγμα είναι επιθυμητή. Επομένως τη δυνατότητα εκχύλισης μεγάλων ποσοτήτων συστατικών με μικρές ποσότητες διαλύτη. Οι τιμές του συντελεστή κατανομής k_p προσδιορίζονται πειραματικά για κάθε συγκεκριμένο σύστημα εκχύλισης.

Οι σημαντικότερες παράμετροι σχεδιασμού της διεργασίας της εκχύλισης είναι:

1. Η θερμοκρασία της εκχύλισης.
2. Η πίεση λειτουργίας του συστήματος.
3. Η παροχή της τροφοδοσίας και του διαλύτη.

Σε πολλές διεργασίες διαχωρισμού με εκχύλιση η πίεση και η θερμοκρασία επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητά της. Για την επίτευξη καλού διαχωρισμού η πίεση και η θερμοκρασία πρέπει να εξασφαλίζουν ότι όλα τα συστατικά του συστήματος παραμένουν στην υγρή φάση. Η ύπαρξη ατμών μείωνει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Επίσης η θερμοκρασία πρέπει να εξασφαλίζει τη διαλυτότητα των συστατικών στις υγρές φάσεις που δημιουργούνται.

Τα κυριότερα κριτήρια επιλογής βιομηχανικών διαλυτών για την εκχύλιση από στερεά ή υγρά είναι τα ακόλουθα:

1. Εκλεκτικότητα, δηλαδή η ικανότητα να διαλύουν μόνο ή κατά το πλείστον τα συστατικά, η απομάκρυνση των οποίων είναι επιθυμητή.

2. Χημική αδράνεια ως προς όλα τα συστατικά του αρχικού μίγματος αλλά και τα υλικά του εξοπλισμού.

3. Χαμηλή τοξικότητα και επικινδυνότητα για ανάφλεξη ή έκρηξη.

4. Διαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος.

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

Ειδικά στην περίπτωση της εκχύλισης υγρού/υγρού δύο επιπλέον κριτήρια επιλογής του διαλύτη είναι σημαντικά:

1. Κατά το δυνατόν χαμηλή διαλυτότητα των υπολοίπων πλην των εκχυλιζόμενων συστατικών του αρχικού μίγματος στον διαλύτη.

2. Μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα μεταξύ του διαλύτη και του αρχικού μίγματος και μεταξύ του εκχυλίσματος και του υπόλοιπου της εκχύλισης. Η διαφορά στην πυκνότητα εξασφαλίζει την καλύτερη χρήση του διαλύτη και τον ευκολότερο μηχανικό διαχωρισμό μεταξύ των δύο φάσεων που δημιουργούνται κατά την εκχύλιση.

Επιπλέον ο διαλύτης της εκχύλισης πρέπει να εμφανίζει χαμηλό ιξώδες διότι έτσι η κίνησή του απαιτεί λιγότερη ενέργεια αλλά κυρίως διότι έτσι εξασφαλίζεται η καλύτερη διασπορά των φάσεων μεταξύ τους. Σημαντικός παράγοντας είναι και η επιφανειακή τάση, δεδομένου ότι χαμηλές τιμές επιφανειακής τάσης και ιξώδους μπορούν να οδηγήσουν στην δημιουργία γαλακτωμάτων τα οποία παρεμποδίζουν τη διεργασία της εκχύλισης. Τεχνολογικά η διεργασία της εκχύλισης υλοποιείται σε τρεις διαδοχικές φάσεις:

1. Ανάμιξη του αρχικού μίγματος με το διαλύτη
2. Διαχωρισμός (μηχανικός) του ετερογενούς μίγματος.
3. Διαχωρισμός των εκχυλισθέντων συστατικών από το εκχύλισμα ή/και το υπόλειμμα με απόσταξη του διαλύτη εκχύλισης και επαναχρησιμοποίησή του.

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

Ουσιαστικά, στη λειτουργία της εκχύλισης υγρού-υγρού είναι απαραίτητα τρία στάδια: α) της επαφής β) του διαχωρισμού γ) της ανάκτησης του διαλύτη. Ο διαλύτης και το διάλυμα αναμιγνύονται και μετά αφήνονται να διαχωρισθούν σε δύο φάσεις: α) το εκχύλισμα (extract) που περιέχει την απαιτούμενη διαλυτή ουσία στο διαλύτη που προσθέσαμε και το εκχυλισθέν ή το υπόλλειμα της εκχύλισης (raffinate) που είναι το πιο φτωχό διάλυμα. Με αυτή την απλή διάταξη η ανάμιξη και ο διαχωρισμός συμβαίνουν στο ίδιο δοχείο.

Στη βιομηχανία του πετρελαίου η εκχύλιση χρησιμοποιείται για την επεξεργασία διαφόρων αποσταγμάτων του αργού πετρελαίου τα οποία λαμβάνονται από την μονάδα απόσταξης υπό κενό και περιέχουν αρωματικούς υδρογονάνθρακες οι οποίοι έχουν χαμηλό δείκτη ιξώδους. Για την απομάκρυνση ή την μείωση της περιεκτικότητά τους στα πετρελαϊκά κλάσματα χρησιμοποιείται η εκχύλιση με σκοπό να αποκτηθεί λάδι με τον επιθυμητό δείκτη ιξώδους, με θερμική σταθερότητα και επιδεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά πρόσθετα και επιθυμητή πυκνότητα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί ακριβώς μία τέτοια πειραματική μελέτη βελτιστοποίησης των συνθηκών εκχύλισης για ένα σύστημα LCO-ακετονιτριλίου, όπως θα περιγραφεί αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.

Οι κυριότερες παράμετροι που πρέπει να λάβουμε υπόψιν μας στο σχεδιασμό μίας μονάδας εκχύλισης είναι η αναλογία του διαλύτη με το λάδι και η θερμοκρασία εκχύλισης. Είναι πολύ σημαντικό να προσδιορίζουμε τη θερμοκρασία εκχύλισης και την αναλογία του διαλύτη με το λάδι στην οποία θα επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση αλλά από την άλλη πλευρά αυτό πρέπει να επιτυγχάνεται με το λιγότερο κόστος.

Για να πραγματοποιηθούν όμως όλα τα παραπάνω θα πρέπει να ακολουθηθεί μία συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία με την σωστή επιλογή του κατάλληλου διαλύτη στην εκχύλιση του LCO.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλη την διάρκεια της μελέτης εκχύλισης καθώς επίσης και ο διαλύτης και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε.

3.1 Διαλύτης

Η επιλογή του διαλύτη πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή καθώς παίζει σημαντικό ρόλο στα τελικά προϊόντα της εκχύλισης. Υπάρχουν κάποιά συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένας διαλύτης για να επιλεγθεί, όπως να μην είναι εύφλεκτος και τοξικός ενώ το κύριο χαρακτηριστικό του πρέπει να είναι η μερική αναμιξιμότητα του με την διαλυμένη ουσία.

Ο διαλύτης που επιλέχθηκε για την εκχύλιση είναι το ακετονιτρίλιο. Το ακετονιτρίλιο¹ είναι ένας πολικός διαλύτης με χημικό τύπο CH_3CN και με σημείο βρασμού 81.6°C . Είναι ένα άχρωμο υγρό και είναι το πιο απλό οργανικό νιτρίλιο. Παράγεται ως υποπροϊόν του ακρυλονιτριλίου και έχει διπολική ροπή 3,84D. Στο εργαστήριο χρησιμοποιείται ως μέσης πολικότητας διαλύτης που αναμειγνύεται με νερό και διαλύει ένα ευρύ φάσμα των πολικών και μη πολικών ενώσεων. Επίσης είναι ένας διαδεδομένος διαλύτης στην υγρή χρωματογραφία.

Τα κύρια πλεονεκτήματά του είναι: α) ότι χωρίζει το LCO σε δύο φάσεις με ένα ευρύ φάσμα αναλογίας LCO : διαλύτη β) έχει χαμηλό σημείο βρασμού και μπορεί εύκολα να ανακτηθεί από τις 2 φάσεις (extract και raffinate) που θα δημιουργηθούν ύστερα από την εκχύλιση με απόσταξη υπό κενό και γ) είναι πλήρως αναμίξιμος με το νερό και ως εκ τούτου μπορεί πολύ εύκολα να αφαιρεθεί μετά την απόσταξη υπό κενό με απλό πλύσιμο.

3.2 Μέθοδος Εκχύλισης

Κατά την εκχύλιση ο εκχυλιστήρας, που χρησιμοποιείται για ανάδευση, θερμοστατείται στην επιθυμητή θερμοκρασία για μία ώρα με LCO. Στην συνέχεια τοποθετείται σε αυτόν μίγμα LCO και ακετονιτρίλιου (ACN) στην επιθυμητή αναλογία για ανάδευση. Η ίδια διαδικασία εκχύλισης ακολουθείται σε όλα τα πειράματα. Οι αναλογίες εκχύλισης του LCO με το ακετονιτρίλιο που εξετάστηκαν είναι ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1. Οι παραπάνω αναλογίες επιλέχθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία και προκαταρκτικά δοκιμαστικά πειράματα διαχωρισμού φάσεων διαλυμάτων LCO-ακετονιτρίλιου.

Στο δοκιμαστικό πείραμα ο διαχωρισμός φάσεων ACN:LCO παρατηρήθηκε στις εξής αναλογίες 0.5:1, 1:1, 2.5:1 και 5:1. Έπειτα από καλή ανάδευση τα μίγματα αφέθηκαν να διαχωρισθούν για 24 ώρες. Καλύτερος διαχωρισμός παρατηρήθηκε στις αναλογίες ACN:LCO 1:1 και 2.5:1 και 5:1. Επιλέχθηκε το “παράθυρο” αναλογιών ACN:LCO 1:1 και 2.5:1 καθώς στην αναλογία ACN:LCO 5:1 φαίνεται ότι το εκχύλισμα είναι απλά διαλυμένο σε μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη χωρίς η συγκέντρωσή του να είναι αυξημένη σε αυτό. Άρα και για λόγους οικονομίας στο διαλύτη επιλέχθηκαν οι αναλογίες ACN:LCO 1:1, 1.5:1 και 2.5:1 για την πειραματική διαδικασία. Οι θερμοκρασίες ανάδευσης- εκχύλισης του μίγματος που μελετήθηκαν είναι 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.

Μετά την θερμοστάτηση του εκχυλιστήρα (κεφάλαιο 3.3) με LCO για μία ώρα, τοποθετείται μείγμα LCO-ACN στην επιθυμητή αναλογία για ανάδευση μιας ώρας. Παράλληλα χοάνη θερμοστατείται σε φούρνο που βρίσκεται επίσης στην θερμοκρασία ανάδευσης. Μετά το τέλος της ανάδευσης το μίγμα LCO-ACN μεταφέρεται στη διαχωριστική χοάνη και παραμένει στο φούρνο για μία ώρα ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις. Η κάτω φάση είναι το υπόλειμμα της εκχύλισης ενώ η πάνω είναι το εκχύλισμα.

Το καθαρό βάρος των φάσεων καταγράφεται και στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης (ACN) με απόσταξη υπό κενό σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator). Ο περιστροφικός εξατμιστήρας είναι ένα σύστημα στο οποίο υπό συγκεκριμένο κενό και θερμοκρασία εξατμίζονται συστατικά μιγμάτων με βάση τα διαφορετικά σημεία ζέσεώς τους.

Τα κλάσματα της εκχύλισης τοποθετούνται σε ξηραντήρα υπό κενό για μία ώρα και ζυγίζονται. Υπολογίζεται το ποσοστό ανάκτησης σε εκχύλισμα (extract) και υπόλειμμα της εκχύλισης (raffinate) έχοντας αρχικά μετρήσει την πυκνότητα του LCO που χρησιμοποιήθηκε.

Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της διεργασίας πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικά πειράματα με αναλογία ACN:LCO 1:1 και θερμοκρασία 60°C. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5 στον Πίνακα .

Η μέτρηση της πυκνότητας καθώς και η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων θα οδηγήσει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την περιοχή αναλογίας και θερμοκρασίας στην οποία το προϊόν μετά την εκχύλιση έχει την καλύτερη πυκνότητα. Η πυκνότητα του raffinate πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στο ντίζελ καθώς και η πυκνότητα είναι σημαντικό κριτήριο για την αντικατάσταση του ντίζελ από το LCO.

Μετά το τέλος της εκχύλισης όλα τα τελικά δείγματα αφού πρώτα μετρηθεί η πυκνότητά τους οδηγούνται για ανάλυση με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC), αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) και φασματοσκοπία υπερύθρου (Fourier Transform IR). Στις μεθόδους αυτές της χημικής ανάλυσης θα αναφερθούμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.

3.3 Εκχυλιστήρας

Ο εκχυλιστήρας που χρησιμοποιούμε στην πειραματική διαδικασία είναι ο PARR 4842 ο οποίος λειτουργεί σε πίεση έως 3000 psig και θερμοκρασία έως 375°C. Ο σκοπός της χρήσης του εκχυλιστήρα είναι η ανάμιξη του LCO με τον διαλύτη, δηλαδή το ακετονιτρίλιο. Το θερμαινόμενο δοχείο είναι προσαρτημένο σε ράβδο στήριξης με σφιγκτήρα και είναι εξοπλισμένο με υψηλής θερμοκρασιακής αντοχής μανδύα. Οι μανδύες

αυτοί έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να παρέχουν ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας στα τοιχώματα και το κάτω μέρος του θερμαινόμενου δοχείου.

Μετά την εισαγωγή του υγρού μέσα στο θερμαινόμενο δοχείο, αυτό επανατοποθετείται στον αντιδραστήρα και συνδέεται το θερμοστοιχείο έτσι ώστε κατά την διάρκεια της ανάδευσης να ελέγχεται η θερμοκρασία ανάδευσης και να λειτουργεί σωστά και ο θερμοστάτης ώστε να κλείνει η θέρμανση όταν το υγρό αναδεύεται στην επιθυμητή θερμοκρασία. Στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία για την βέλτιστη ανάδευση του μίγματος εισάγεται αρχικά 70-90 ml LCO και αναδεύεται για μία ώρα στην θερμοκρασία που θα γίνει η μετέπειτα ανάδευση του μίγματος LCO-ACN έτσι ώστε να δοχείο να είναι καλύτερα θερμοστατημένο.

Μετά το τέλος της θερμοστάτησης το δοχείο με το LCO καθαρίζεται πολύ καλά με ακετόνη και στη συνέχεια τοποθετείται το μίγμα LCO-ACN στην επιθυμητή αναλογία και θερμοκρασία ώστε να ξεκινήσει η ανάδευση. Η ανάδευση του δείγματος διαρκεί μία ώρα πριν το μίγμα τοποθετηθεί στον φούρνο στην ίδια θερμοκρασία για άλλη μία ώρα σε διαχωριστική χοάνη προκειμένου να διαχωριστούν οι δύο φάσεις (εκχύλισμα-υπολλειμα της εκχύλισης).

4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν εν συντομία οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των προϊόντων της εκχύλισης. Συγκεκριμένα θα παρουσιαστούν οι τεχνικές της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC), της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) και της φασματοσκοπίας υπερύθρων με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

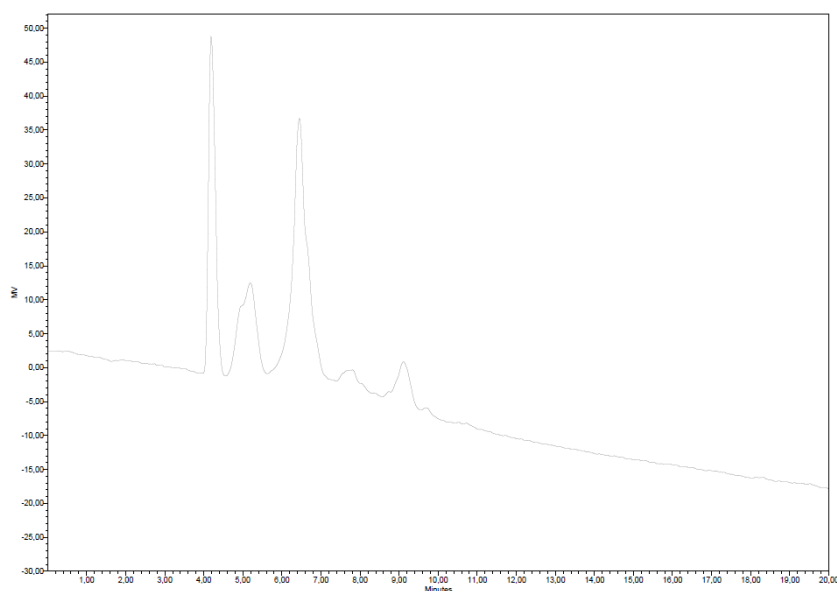
4.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (μερικές φορές αναφέρεται ως υψηλής απόδοσης), HPLC, είναι μία χρωματογραφική τεχνική που μπορεί να χωρίσει ένα μίγμα ενώσεων και χρησιμοποιείται στην αναλυτική χημεία για τον εντοπισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση μεμονωμένων συστατικών του μίγματος.

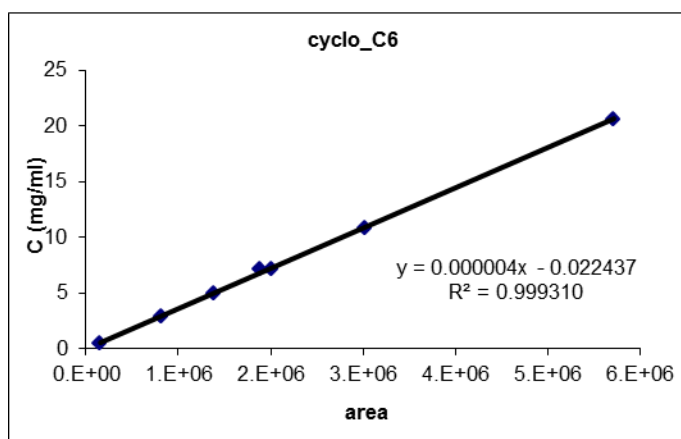
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί συνήθως διαφορετικούς τύπους στατικής φάσης, μία αντλία που κινεί την κινητή φάση της ουσίας μέσα στη στήλη και έναν ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής μπορεί επίσης να παράσχει πρόσθετες πληροφορίες που σχετίζονται με την ανάλυση της ουσίας (π.χ. UV / Vis φασματοσκοπικά δεδομένα των συστατικών). Ο χρόνος παραμονής στον αναλυτή ποικίλει ανάλογα με τη δύναμη των αλληλεπιδράσεων με τη στατική φάση, την αναλογία (σύνθεση) του διαλύτη που χρησιμοποιείται και την ταχύτητα ροής της κινητής φάσης.

Με την μέθοδο HPLC, μία αντλία (αντί της βαρύτητας) δημιουργεί την πίεση που απαιτείται για να μετακινηθεί η κινούμενη φάση και η ουσία μέσα από τη στήλη. Αυτό επιτρέπει ένα καλύτερο διαχωρισμό στις στήλες με μικρότερο μήκος σε σύγκριση με τη συνηθισμένη ανοικτή χρωματογραφική στήλη. Το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί

εισάγεται, σε μικρές ποσότητες, στη ροή της κινητής φάσης της στήλης, επιβραδύνεται αλληλεπιδρώντας χημικά ή φυσικά με τη στατική φάση. Τα τελικά κλάσματα της εκχύλισης πριν εισαχθούν στην στήλη αραιώθηκαν σε επτάνιο (0.3 g δείγματος σε 10 ml επτανίου). Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται ένα χρωματογράφημα HPLC σε αναλογία ACN:LCO 1.5:1 και θερμοκρασία εκχύλισης 60°C.

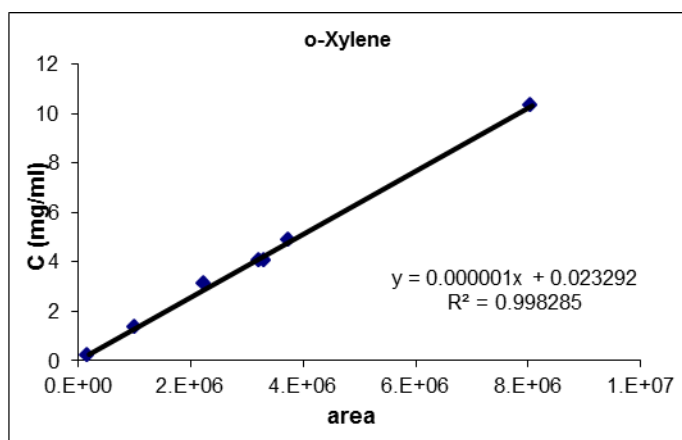


Σχήμα 4. 1 Χρωματογράφημα που λαμβάνεται με την τεχνική HPLC.



Σχήμα 4. 2 Καμπύλη βαθμονόμησης κυκλοεξανίου.

Ο χρόνος κατά τον οποίο μια συγκεκριμένη ουσία εκλύεται (βγαίνει από το τέλος της στήλης) ονομάζεται *χρόνος κατακράτησης*. Ο χρόνος κατακράτησης υπό ιδιαίτερες συνθήκες θεωρείται αναγνωριστικό χαρακτηριστικό σε ένα δεδομένο δείγμα.

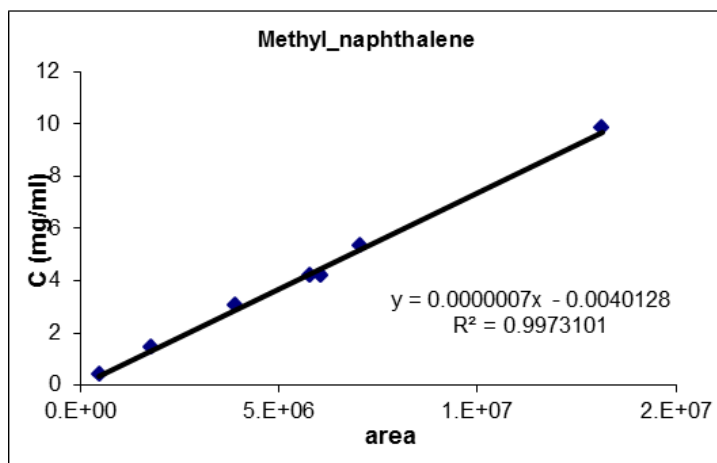


Σχημα 4. 3 Καμπύλη βαθμονόμησης ξυλουολίου.

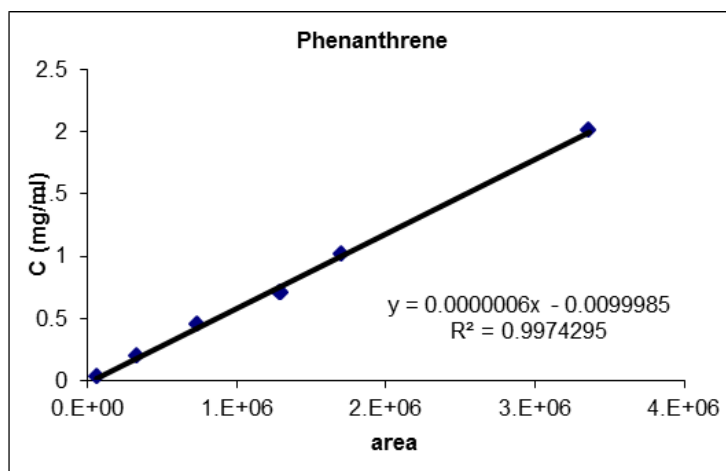
Προκειμένου λοιπόν να καθοριστεί το ποσοστό των μονο-, δι-, και τρι+-αρωματικών υδρογονανθράκων του κάθε δείγματος με την μέθοδο HPLC χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα HPLC αποτελούμενο από μία αντλία Waters 600, μία Zorbax SB-CN (κυανό) στήλη συνδεδεμένη σε σειρά με μία στήλη Zorbax NH₂ LC και έναν ανιχνευτή RI 410. Η ASTM D6591-06 ήταν η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τα πετρελαϊκά αποστάγματα που βράζουν στην περιοχή 150-400°C. Το όργανο αυτό βαθμονομείται με την χρήση ενός πρότυπου μίγματος κυκλοεξανίου, ξυλουολίου, μεθυλο-ναφθαλίνης, φαινανθρενίου και διβενζοθειοφενίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις για την ποσοτικοποίηση των κορεσμένων, μονο-, δι-και τρι+ αρωματικών συστατικών των υπό μελέτη δειγμάτων αντίστοιχα.

Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε ένα από τα συστατικά του πρότυπου μίγματος που απεικονίζουν την συγκέντρωσή (mg/ml) τους ανάλογα με το εμβαδό των κορυφών τους (σχήματα 4.2 έως 4.6). Η καμπύλη

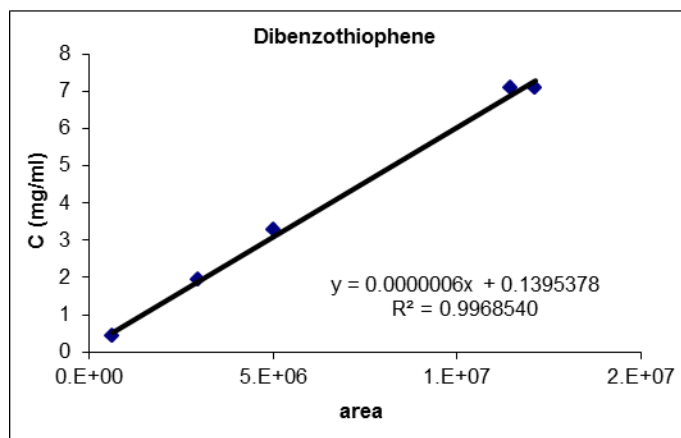
βαθμονόμησης είναι γραμμική με συντελεστή συσχέτισης 0.999. Στο παράρτημα οι πίνακες 8 και 9 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των εμβαδών και της % περιεκτικότητας των κορεσμένων, μονο-, δι-και τρι+ αρωματικών συστατικών των υπό μελέτη δειγμάτων.



Σχημα 4. 4 Καμπύλη βαθμονόμησης μεθυλο-ναφθαλίνης.



Σχημα 4. 5 Καμπύλη βαθμονόμησης φαινανθρενίου.



Σχημα 4. 6 Καμπύλη βαθμονόμησης διβενζοθειοφενίου.

4.2 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας(GC-MS)

Η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) είναι μία συνδυαστική αναλυτική τεχνική. Όπως υποδηλώνει το όνομα, είναι στην πραγματικότητα δύο τεχνικές που συνδυάζονται για να σχηματίσουν μία ενιαία μέθοδο ανάλυσης κλασμάτων. Η αέρια χρωματογραφία χωρίζει τα συστατικά ενός μείγματος και η φασματοσκοπία μάζας ταυτοποιεί και ποσοτικοποιεί κάθε ένα από τα συστατικά ξεχωριστά με βάση τα ιόντα στα οποία διασπάται. Με το συνδυασμό των δύο τεχνικών, είναι δυνατή τόσο η ποιοτική όσο και η ποσοτική αξιολόγηση ενός διαλύματος που περιέχει μια σειρά από χημικές ουσίες. Σε γενικές γραμμές, χρωματογραφία χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα μείγματα χημικών προϊόντων στα επιμέρους συστατικά. Στο σχήμα 4.7 παρουσιάζεται ένα απλό φασματόμετρο μάζας με αναλυτή.

Οι στήλες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι δύο τύπων: οι πακτωμένες (packed) ή οι τριχοειδείς (capillary). Οι πακτωμένες στήλες περιέχουν ένα λεπτά διαμερισμένο, αδρανές, στερεό υλικό υποστήριξης που περιβάλλεται από την υγρή ακίνητη φάση, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει και τα 10m και η εσωτερική διάμετρος είναι της τάξης των 2-4mm. Αντίθετα, η εσωτερική διάμετρος των τριχοειδών στηλών είναι της τάξης των μερικών δεκάτων του χιλιοστού.

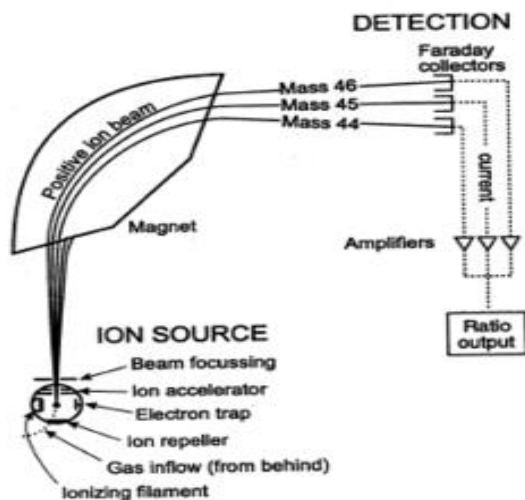
Η θερμοκρασία των στηλών πρέπει να ελέγχεται με ακρίβεια της τάξης του ενός δεκάτου του βαθμού Κελσίου (°C). Η βέλτιστη θερμοκρασία ανάλυσης εξαρτάται από τα σημεία βρασμού των συστατικών του δείγματος. Εμπειρικά, επιλέγεται συνήθως μια θερμοκρασία ελαφρώς πάνω από το μέσο σημείο βρασμού του δείγματος. Οι χαμηλές θερμοκρασίες δίνουν καλό διαχωρισμό, αλλά αυξάνουν τους χρόνους έκλουσης των συστατικών, για αυτό απαιτείται προγραμματισμός της θερμοκρασίας της στήλης έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ο καλύτερος δυνατός διαχωρισμός σε ανεκτό χρόνο ανάλυσης.

Το δείγμα μεταφέρεται διαμέσου της στήλης εξαιτίας της συνεχούς ροής του αδρανούς φέροντος αερίου (άζωτο, ήλιο ή αργό) σε αυτή. Η επιλογή του αερίου της κινητής φάσης της στήλης εξαρτάται συχνά από τον τύπο ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Το φέρον αέριο, που χρησιμοποιεί ο GC-MS χρωματογράφος είναι το ήλιο.

Για την GC-MS ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα Agilent GC-MS HP 7890/5975C, με στήλη Agilent HP-5 5% φαινυλομεθυλοσιλοξάνης και διαστάσεις 30m x 250μm x 0.25 μm. Η αρχική θερμοκρασία του κλιβάνου είναι 60°C και η τελική 300°C αυξανόμενη σταδιακά κατά 6°C το λεπτό. Τα δείγματα (1μl) πριν εισαχθούν στην στήλη αραιώθηκαν με καθαρό εξάνιο (suprasolv, Merck). Πριν ξεκινήσει η ανάλυση το σύστημα βαθμονομείται χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο μίγμα υδρογονανθράκων που περιέχει κανονικά αλκάνια από n-C10 έως n-C35 και 16 αρωματικούς, επικίνδυνους κατά τον Αμερικάνικο Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA), υδρογονάνθρακες. Για την ποσοτικοποίηση των συστατικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του εσωτερικού προτύπου.

Εσωτερικό πρότυπο είναι ένα συστατικό ή μίγμα συστατικών γνωστής συγκέντρωσης το οποίο προστίθεται στο προς ανάλυση δείγμα ακριβώς πριν την εισαγωγή του για ανάλυση. Το σήμα από τον αναλυτή για κάθε συστατικό συγκρίνεται με αυτό του εσωτερικού προτύπου για να προσδιορισθεί η συγκέντρωσή του. Ένα άλλο μείγμα δευτεριομένων συστατικών (D8- ναφθαλίνη, D10- φαινανθρένιο, D12- χρυσένιο και D12- πυριλένιο) από τη Supel Co χρησιμοποιήθηκε σαν εσωτερικό πρότυπο σε συγκέντρωση 10 ppm. Όλα τα παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ποσότητας των υδρογονανθράκων C10 έως C25 και των αρωματικών συστατικών.

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με 0.04g και 50 μl εσωτερικό πρότυπο (από διάλυμα 200ppm σε DCM) και αραιωμένα σε 10 ml εξανίου. Το δείγμα εισάγεται στο χρωματογράφο με την βοήθεια μικροσύριγγας όπου μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος οδηγείται στην κεφαλή της στήλης. Ο εισαγωγέας περιέχει ένα θερμαινόμενο θάλαμο ο οποίος καλύπτεται εσωτερικά από ένα γυάλινο περίβλημα στο οποίο εγχύεται το δείγμα μέσω του διαφράγματος. Το φέρον αέριο εισέρχεται στο θάλαμο από τον οποίο μπορεί να φύγει από τρεις διαδρομές. Το δείγμα ατμοποιείται προκειμένου να δημιουργηθεί ένα αέριο μίγμα αποτελούμενο από το φέρον αέριο και το προς ανάλυση μίγμα. Ένα ποσοστό αυτού εισέρχεται στη στήλη αλλά το περισσότερο εξέρχεται μέσω της εξόδου split. Χρησιμοποιείται μία επιπλέον έξοδος του φέροντος αερίου για το συνεχή καθαρισμό της εισόδου του εισαγωγέα.



Σχήμα 4.7 Απλό φασματομέτρο μάζας με αναλυτή.

Στη συνέχεια το δείγμα περνά από τον φασματογράφο μάζας (MS) ο οποίος αποτελείται από μία πηγή ιόντων, έναν αναλυτή μάζας και έναν ανιχνευτή ιόντων που χρησιμοποιείται για την αναγνώριση και τον χαρακτηρισμό των ενώσεων. Ο χαρακτηρισμός αυτός επιτυγχάνεται με διάσπαση ιόντων. Η διάσπαση κάθε χημικής ένωσης εξαρτάται από την δομή της και είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα κάθε ένωσης.

Ο φασματογράφος μάζας λειτουργεί ως εξής: Μία ένωση εισάγεται στην πηγή ιονισμού και ιονίζεται με την απομάκρυνση ηλεκτρονίων από αυτή με προσφορά ενέργειας 70 eV ή και χαμηλότερη. Με αυτό τον τρόπο απομακρύνεται ένα ηλεκτρόνιο και σχηματίζεται ένα θετικά φορτισμένο ιόν που έχει το ίδιο μοριακό βάρος με την αρχική ένωση. Τα μοριακά αυτά ιόντα έχουν την δυνατότητα για περαιτέρω διάσπαση με σκοπό την δημιουργία μικρότερων ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων μέχρι εκεί που φθάνει η προσφερόμενη ενέργεια (η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου είναι 10 eV). Τα μοριακά ιόντα και τα μικρότερα ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια με την είσοδό τους στο μαγνητικό πεδίο του θάλαμο του φασματογράφου ακολουθούν τροχιά ακτίνας που εξαρτάται από την αναλογία μάζα/φορτίο και από την ένταση του μαγνητικού πεδίου.

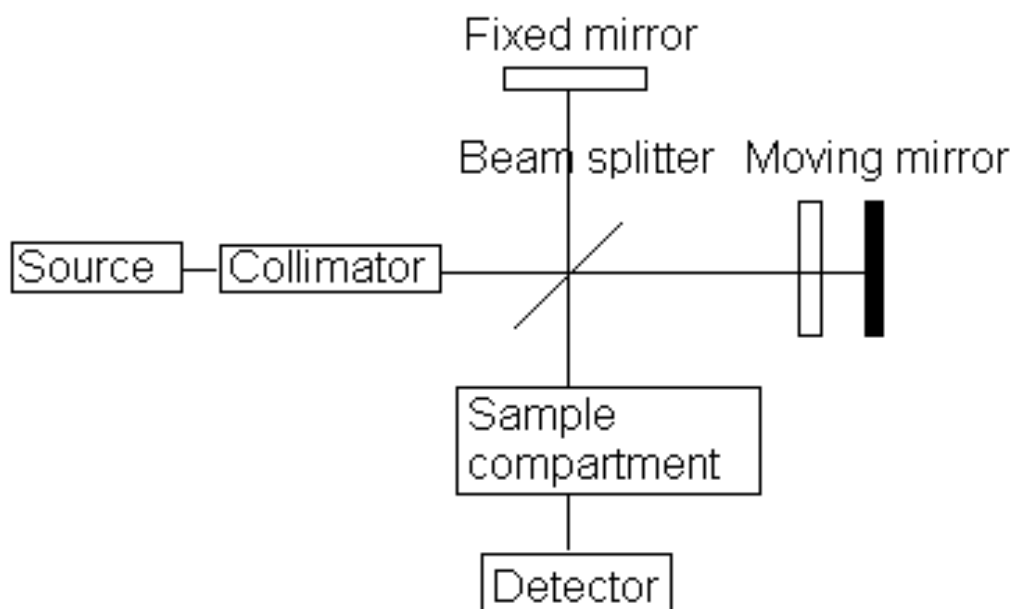
Η τιμή του λόγου μάζας/φορτίο μπορεί να επιλεχθεί κατά την διάρκεια του διαχωρισμού και έτσι έχοντας μία συγκεκριμένη ένταση μαγνητικού πεδίου έχουμε την δυνατότητα να επιτρέψουμε μόνο τα ιόντα που έχουν μία συγκεκριμένη αναλογία μάζα/φορτίο να περάσουν στο θάλαμο και να προσκρούσουν στον ανιχνευτή. Η τιμή της έντασης του πεδίου όμως μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της ανάλυσης με αποτέλεσμα να μπορούν να ανιχνευθούν πολλά ιόντα με διαφορετικό λόγο μάζας/φορτίο. Τελικά, δημιουργείται ένα γράφημα (ιστόγραμμα) στο οποίο στον οριζόντιο άξονα (άξονας x) απεικονίζεται ο λόγος μάζα/φορτίο και στον κάθετο άξονα (άξονας y) η συγκέντρωση των ιόντων, το οποίο ονομάζεται φάσμα μάζας.

4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την απεικόνιση του υπέρυθρου φάσματος απορρόφησης-εκπομπής σε ένα στερεό, υγρό ή αέριο⁷. Ο όρος *μετασχηματισμός Fourier στην υπέρυθρη φασματοσκοπία* προέρχεται από το γεγονός ότι ένας μετασχηματισμός Fourier

(μαθηματικός αλγόριθμος) είναι απαραίτητος για τη μετατροπή των αρχικών δεδομένων σε πραγματικό φάσμα.

Πρόκειται για μία τεχνική μέτρησης για τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, η δέσμη IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολόμετρου (συμβολόμετρο Michelson σχήμα 4.8). Αφού περάσει μέσα από το δείγμα το τελικό μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα. Η εκτέλεση του μετασχηματισμού Fourier στο συμβολογράφημα έχει ως αποτέλεσμα ένα φάσμα όμοιο με εκείνο που παίρνουμε από τη συμβατική φασματοσκοπία διασποράς.



Σχήμα 4.8: Συμβολόμετρο Michelson.

Πιο συγκεκριμένα, μία δέσμη φωτός που περιέχει πολλά μήκη κύματος προσκρούει πάνω στο δείγμα και μέσω του ανιχνευτή και ενός υπολογιστή μετράται η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ο υπολογιστής επεξεργάζεται τα πρωτογενή δεδομένα (απορρόφηση του φωτός για κάθε θέση κατόπτρου) βγάζοντας το επιθυμητό αποτέλεσμα (την απορρόφηση του φωτός για κάθε μήκος κύματος). Τα δεδομένα αυτά προκύπτουν

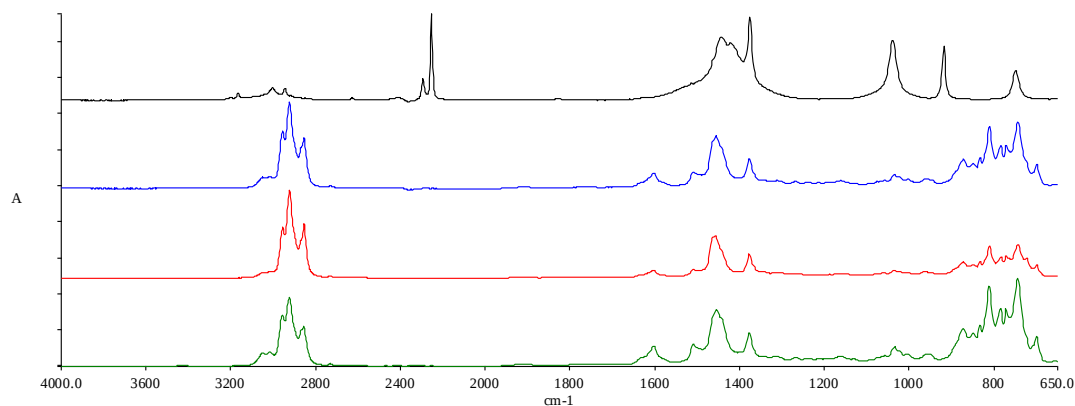
ύστερα από επεξεργασία. Για την επεξεργασία χρησιμοποιείται ένας κοινός αλγόριθμος που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier (φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier).

Η εξαγωγή του φάσματος γίνεται ως εξής: Η ένταση είναι συνάρτηση της διαφοράς μήκους διαδρομής p (συμβολίζεται επίσης ως καθυστέρηση) στο συμβολόμετρο και του κυματαριθμού $\nu=1/\lambda$, όπου λ είναι το μήκος κύματος. Άρα η ένταση προκύπτει από τον τύπο: $I(p,\nu)=I(\nu) [1+\cos(2\pi\nu p)]$, όπου $I(\nu)$ είναι το φάσμα που θα καθοριστεί.

Στην πραγματικότητα στα περισσότερα φασματόμετρα FT-IR το δείγμα τοποθετείται μετά το συμβολόμετρο στην οπτική διαδρομή. Το επιθυμητό αποτέλεσμα προκύπτει λοιπόν από τον μετασχηματισμό Fourier και από τον τύπο $I(\nu)=4\int [I(p)-(1/2)I(p=0)]\cos(2\pi\nu p)dp$.

Στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία το δείγμα το οποίο έχει ήδη τοποθετηθεί στον περιστροφικό εξατμιστήρα (rotovapor) και στον ξηραντήρα υπό κενό για μία ώρα τοποθετείται στο φασματογράφο FT-IR.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι υπό παρατήρηση περιοχές το αρχικού LCO στις οποίες παρατηρούνται μεταβολές είναι 3049cm^{-1} και 3015cm^{-1} η περιοχή των αρωματικών συστατικών (aromatics), 2956cm^{-1} η περιοχή των ομάδων μεθυλίου (methyl groups), 2923cm^{-1} η περιοχή των ομάδων μεθυλενίου (methylene groups) και 1602cm^{-1} και 1508cm^{-1} η περιοχή των αρωματικών συστατικών (aromatics). Εξετάζοντας τα ύψη αυτών των περιοχών και συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τις τιμές του αρχικού LCO γίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζεται ένα γράφημα FT-IR στο οποίο φαίνονται τα φάσματα του ACN (*), του LCO (*), του υπολείμματος της εκχύλισης σε αναλογία ACN:LCO 1.5:1 και σε θερμοκρασία εκχύλισης 60°C (*) και του εκχυλίσματος σε αναλογία ACN:LCO 1.5:1 και σε θερμοκρασία εκχύλισης 60°C (*).



Σχήμα 4.9: Γράφημα FTIR

4.4 Αριθμός-Δείκτης Κετανίου

Η ετοιμότητα ενός καυσίμου να αναφλεγεί όταν ψεκάζεται σ' έναν κινητήρα ντίζελ φαίνεται από τον αριθμό κετανίου. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη. Ο αριθμός κετανίου αποτελεί τη σημαντικότερη ιδιότητα του ντίζελ. Για τον λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες για τη βελτίωση του αριθμού κετανίου των καυσίμων³. Επειδή δεν είναι δυνατό να υπολογισθεί ο αριθμός κετανίου στο εργαστήριο, υπολογίσαμε τον δείκτη κετανίου.

Ο δείκτης κετανίου χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του αριθμού κετανίου λόγω του ότι ο τελευταίος δεν είναι εύκολο να προσδιορισθεί πειραματικά. Ο δείκτης κετανίου προσδιορίζεται μέσω της πυκνότητας και του μέσου σημείου βρασμού του υπό εξέταση κλάσματος. Ο τύπος υπολογισμού του δείκτη κετανίου είναι:

$$454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554 B + 97.803 (\log B)^2$$

Όπου: D: πυκνότητα στους 15°C, g/ml (υπολογίζεται με το ηλεκτρονικό πυκνόμετρο DMA 38 (Anton Paar) του εργαστηρίου.

B: μέσο σημείου βρασμού, °C στο 50% v/v.

Η μέτρηση αυτού του ποιοτικού δείκτη ανάφλεξης των καυσίμων γίνεται με την χρήση της πρότυπης μεθόδου ASTM D-976-06⁸. Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω τύπο για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου πρέπει να υπολογιστούν το μέσο σημείου βρασμού και η πυκνότητα.

Για τον υπολογισμό του μέσου σημείου βρασμού δεν χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D-86 αλλά σύμφωνα με την μέθοδο D-976 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D-2887⁹ με βάση την αέρια χρωματογραφική ανάλυση (GC). Ένα HP 5890 GC χρησιμοποιήθηκε με μία SPB-5 (διαστάσεων 30m x 0.32mm x 0.25μm) στήλη. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ήταν 280°C και 300°C αντίστοιχα. Η θερμοκρασία του φούρνου είχε τεθεί στους 300°C (3°C/min). Στη συνέχεια τα αποτελέσματα της μεθόδου D-2887 μετατράπηκαν σε δεδομένα μεθόδου D-86 για τον υπολογισμό του μεσού σημείου βρασμού. Για να γίνει αυτή η μετατροπή χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση X5⁹ (εξίσωση για καύσιμα και ντίζελ) της μεθόδου D-2887. Ο τύπος της εξίσωσης X5 είναι:

$$t_n = a_0 + a_1 T_{n-1} + a_2 T_n + a_3 T_{n+1}$$

όπου t_n : ν-οστή θερμοκρασία βρασμού σημείου με την μέθοδο D 86

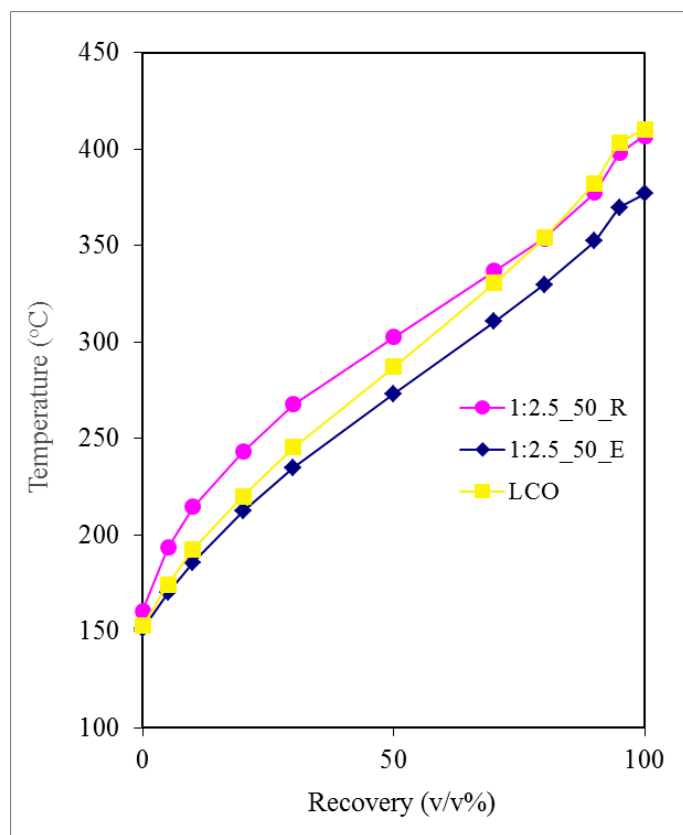
a_i : συντελεστής από τον πίνακα 4.2

T_n : ν-οστή θερμοκρασία βρασμού σημείου με την μέθοδο D 2887.

Τα αποτελέσματα του GC της μεθόδου D-2887 παρουσιάζονται στον πίνακα 10 του παραρτήματος (ποσοστό απόσταξης %- θερμοκρασία βρασμού). Με την εξίσωση X5 και χρησιμοποιώντας τις σταθερές a_i του πίνακα 12 του παραρτήματος και τα δεδομένα του πίνακα 4.10 καταλήγουμε στα μέσα σημεία βρασμού κάθε δείγματος που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.11 του παραρτήματος.

Λόγω του ότι η απόσταξη βασίζεται στον αριθμό ατόμων άνθρακα και όχι στην πολυπλοκότητα των ενώσεων δεν μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσμα για την ποιότητα του υπολείμματος της εκχύλισης. Τα κανονικά αλκάνια έχουν μεγαλύτερες αλυσίδες γι'

αυτό και στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η καμπύλη του υπόλειμματος της εκχύλισης πάνω από αυτή από αυτή του εκχυλίσματος.



Σχήμα 4. 10 Διάγραμμα GC θερμοκρασίας-ανάκτησης.

5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών βελτιστοποίησης της διεργασίας εκχύλισης LCO με ACN καθώς και η αξιολόγηση τους. Συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και της αναλογίας ACN:LCO στη βελτίωση της ποιότητας του LCO με την διαδικασία της εκχύλισης. Η ποιότητα του LCO προσδιορίζεται με αναλυτικές μεθόδους HPLC, GC-MS, FTIR καθώς με μετρήσεις πυκνότητας, περιεκτικότητας σε θείο και προσδιορισμού δείκτη κετανίου.

5.1 Αποτελέσματα Εκχύλισης

Πραγματοποιήθηκαν 4 ομάδες δοκιμών με αναλογίες ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 και σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C. Η επαναληψιμότητα των εκχυλίσεων επιβεβαιώθηκε χρησιμοποιώντας ένα επαναληπτικό πείραμα σε αναλογία ACN:LCO 1:1 και θερμοκρασία 60°C. Η επαναληψιμότητα όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.1 από το ποσοστό της ανάκτησης και την πυκνότητα είναι αποδεκτή καθώς στο επαναληπτικό πείραμα που πραγματοποιήθηκε στους 60°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1 τα αποτελέσματα του ποσοστού ανάκτησης και της πυκνότητας είχαν αποκλίσεις 2% και 0.02% αντίστοιχα. Το ίδιο συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από παλαιότερα πειράματα στα οποία είχαμε της ίδιας τάξης αποκλίσεις στα επαναληπτικά πειράματα μίγματος ACN-LCO¹⁰.

Το ποσοστό της ανάκτησης καθώς και η πυκνότητα, η περιεκτικότητα σε θείο και ο δείκτης κετανίου των υπολειμάτων της εκχύλισης και των εκχυλισμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1. Η πυκνότητα των δειγμάτων μετρήθηκε στους 15 και 20°C χρησιμοποιώντας ένα DMA 38 πυκνόμετρο (Anton Paar) και η περιεκτικότητα σε θείο (%w/w) προσδιορίστηκε με ένα X-ray φθορισμού με χρήση μίας μονάδας ASOMA 200T.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ενώ η αναλογία ACN-LCO παραμένει σταθερή το ποσοστό ανάκτησης των υπολειμμάτων της εκχύλισης μειώνεται ενώ των εκχυλισμάτων αυξάνεται. Ομοίως με την αύξηση της αναλογίας ACN-LCO σε σταθερή θερμοκρασία το ποσοστό ανάκτησης μειώνεται στα υπολείμματα της εκχύλισης και αυξάνεται στα εκχυλίσματα. Τα αποτελέσματα της πυκνότητας δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας με σταθερή αναλογία ACN-LCO δεν επηρεάζει την πυκνότητα των υπολειμμάτων της εκχύλισης ενώ μειώνει ελάχιστα την πυκνότητα των εκχυλισμάτων. Από την άλλη, η πυκνότητα των υπολειμμάτων της εκχύλισης μειώνεται αισθητά με την αύξηση της αναλογίας ACN-LCO σε σταθερή θερμοκρασία και δεν επηρεάζει την πυκνότητα των εκχυλισμάτων.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα μετρήσεων ανάκτησης, πυκνότητας, θείου, αριθμού κετανίου.

Exp	R %*	E %*	D_ Raff 20°C**	D_ Extr 20°C**	Density @15oC**	S_ Raff %***	S_ Extr %***	Δείκτης κετανίου
LCO			0.9375					18.4
Exp@40C,S/F 1.0	49	51	0.9151	0.972	0.9182	0.40	0.63	35.0
Exp@40C,S/F 1.5	39	61	0.8982	0.9724	0.9014	0.35	0.59	38.0
Exp@40C,S/F 2.5	34	66	0.8826	0.9753	0.8859	0.22	0.63	42.4
Exp@50C,S/F 1.0	40	60	0.911	0.962	0.9141	0.39	0.65	35.0
Exp@50C,S/F 1.5	35	65	0.8989	0.967	0.9021	0.50	0.86	38.0
Exp@50C,S/F 2.5	24	76	0.8765	0.9657	0.8799	0.32	0.63	44.6
Exp@60C,S/F 1.0	31	69	0.9119	0.9492	0.9150	0.46	0.68	35.0
Exp@60C,S/F 1.0 (Επανάληψη)	33	67	0.9121	0.9551				
Exp@60C,S/F 1.5	29	71	0.8954	0.9596	0.8986	0.32	0.76	38.8
Exp@60C,S/F 2.5	22	78	0.8766	0.9626	0.8800	0.33	0.56	44.0
Exp@70C,S/F 1.0	26	74	0.9151	0.9531	0.9182	0.50	0.53	33.2
Exp@70C,S/F 1.5	28	72	0.9026	0.9613	0.9058	0.42	0.58	37.6
Exp@70C,S/F 2.5	23	77	0.8795	0.9659	0.8829	0.30	0.60	43.0

*R%= % ποσοστό ανάκτησης του υπολείμματος της εκχύλισης, E%= % ποσοστό ανάκτησης του εκχυλίσματος

**D_{Raff} 20°C=πυκνότητα υπολείμματος της εκχύλισης στους 20°C, D_{Extr} 20°C=πυκνότητα εκχυλίσματος στους 20°C, Density @15°C=πυκνότητα υπολείμματος της εκχύλισης στους 15°C.

***S_{Raff} %= % κατ.όγκο περιεκτικότητα σε θείο του υπολείμματος της εκχύλισης, S_{Extr} %= % κατ.όγκο περιεκτικότητα σε θείο του εκχυλίσματος.

Η βελτίωση της ποιότητας του LCO μέσω της εκχύλισης φαίνεται από τον δείκτη κετανίου ο οποίος με την αύξηση της θερμοκρασίας στην ίδια αναλογία ACN-LCO παραμένει σταθερός και αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας ACN-LCO σε σταθερή θερμοκρασία.

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 5.1 με τις προδιαγραφές του ντίζελ που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2 συμπεραίνουμε ότι:

1. Η πυκνότητα του τελικού LCO (0.8765 g/cm³ στους 50°C και σε αναλογία ACN-LCO 2.5:1) είναι πολύ κοντά στις προδιαγραφές του ντίζελ κίνησης (0.82-0.86 g/cm³) και ντίζελ θέρμανσης.
2. Η περιεκτικότητα σε θείο των υπολειμμάτων της εκχύλισης (0.30% ή της τάξης τως 300 ppm)σε όλες τις αναλογίες και θερμοκρασίες είναι υψηλή σε σχέση με τις προδιαγραφές του ντίζελ κίνησης (10 ppm) αλλά εντός των ορίων των προδιαγραφών του ντίζελ θέρμανσης (2000ppm ή 2%)
3. Οι τιμές του δείκτη κετανίου είναι χαμηλές σε σχέση με τις προδιαγραφές του ντίζελ κίνησης αλλά είναι εντός των ορίων των προδιαγραφών για το ντίζελ θέρμανσης.

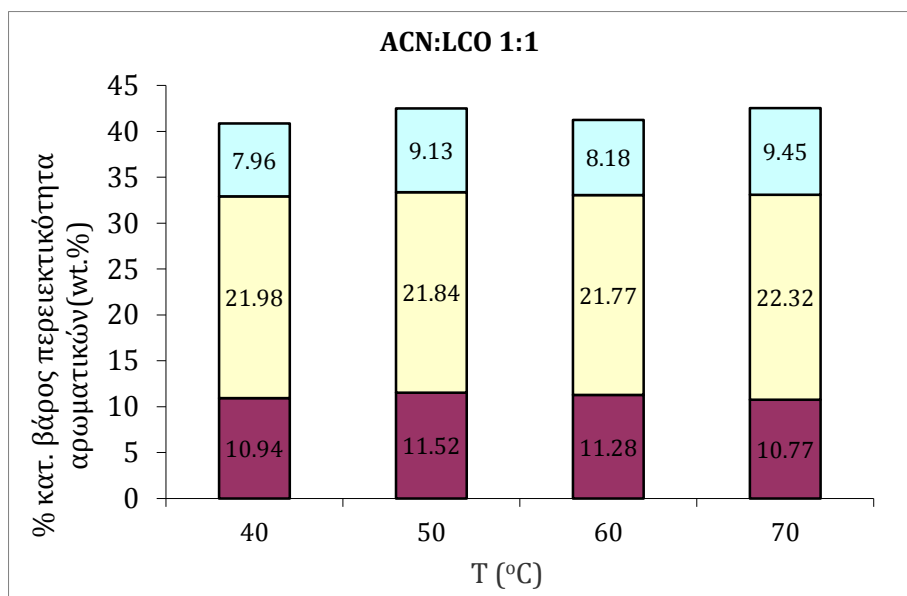
5.2 Αποτελέσματα μεθόδου HPLC

Η κατανομή των κορεσμένων και αρωματικών υδρογονανθράκων στα εκχυλίσματα και τα υπολείμματα της εκχύλισης των πειραμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο HPLC ASTM D6591-06. Η ολική περιεκτικότητα των αρωματικών και κυρίως των

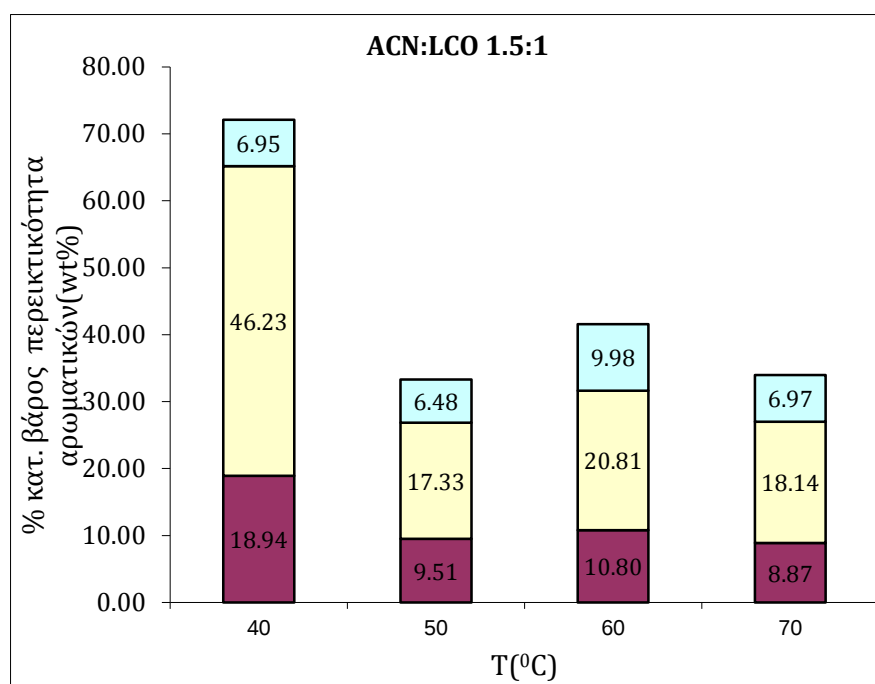
πολυαρωματικών (δι-, τρι+-αρωματικών) υδρογονανθράκων των εκχυλισμάτων είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει την ποιότητα των καυσίμων. Στα σχήματα 5.1 έως 5.3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των αρωματικών υδρογονανθράκων (μόνο, δι, τρι+) των υπολειμμάτων της εκχύλισης σε σχέση με την θερμοκρασία όπως υπολογίσθηκαν με βάση τα εμβαδά των αντίστοιχων κορυφών μέσω των καμπυλών βαθμονόμησης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σταθερή αναλογία ACN-LCO δεν παρατηρείται αλλαγή στην συγκέντρωση των αρωματικών συστατικών στα υπολείμματα της εκχύλισης. Οι διαφορές στην συγκέντρωση των μόνο, δι και τρι+ αρωματικών, στην περίπτωση της μεταβολής της θερμοκρασίας, είναι μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Στο πείραμα με αναλογία ACN:LCO 1.5:1 και θερμοκρασία 40°C (σχήμα 5.2 και σχήμα 5.4) παρατηρείται μεγάλη διαφορά στις συγκεντρώσεις των αρωματικών συστατικών του ,της τάξης του 50%, σε σχέση με τις συγκεντρώσεις τους στις τρεις θερμοκρασίες (40°C, 50°C, 60°C και 70°C, σχήμα 5.2 και σχήμα 5.4). Αυτή η ασυμφωνία πιθανότατα προέρχεται από την μέθοδο ποσοτικοποίησης των αποτελεσμάτων με την χρήση των καμπυλών βαθμονόμησης. Οι καμπύλες βαθμονόμησης δεν είναι τέλειες ευθείες, όπως φαίνεται και στα σχήματα 4.2 έως 4.6, με αποτέλεσμα σε ορισμένες περιπτώσεις η ποσοτικοποίηση των συστατικών των υπολειμμάτων της εκχύλισης να μην είναι ακριβής και κατά τη μετατροπή σε ποσοστιαία αναλογία να υπερβαίνει το 100%.

Με την αύξηση της αναλογίας ACN:LCO διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή παρατηρείται αισθητή μείωση τόσο των συνολικών όσο και των επιμέρους ομάδων των περιεκτικότητας των αρωματικών συστατικών. Πιο συγκεκριμένα στα Σχήμα 5.4 Σχήμα 5.7 φαίνεται μία σημαντική μείωση της περιεκτικότητας των διαρωματικών συστατικών, που αποτελούν και την πλειοψηφία των αρωματικών στο LCO, της τάξης του 50%. Η περιεκτικότητα των μόνο- και τρι+-αρωματικών συστατικών μειώνεται αλλά σε μικρότερο βαθμό, της τάξης του 25%.

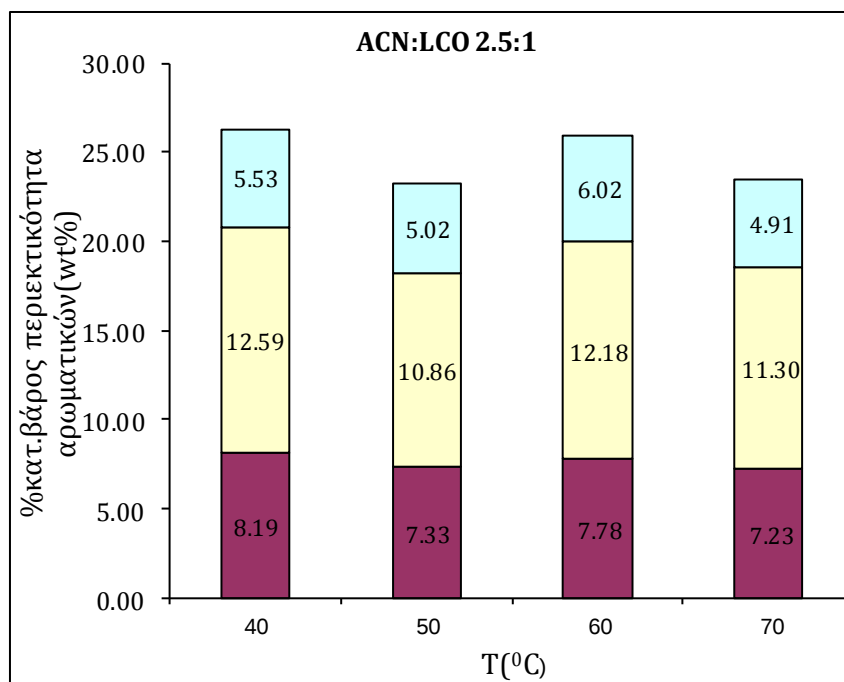
Η επιλεκτικότητα του διαλύτη σε αρωματικές ενώσεις φαίνεται να επηρεάζεται με τη μεταβολή της αναλογίας ACN:LCO και όχι της θερμοκρασίας εκχύλισης.



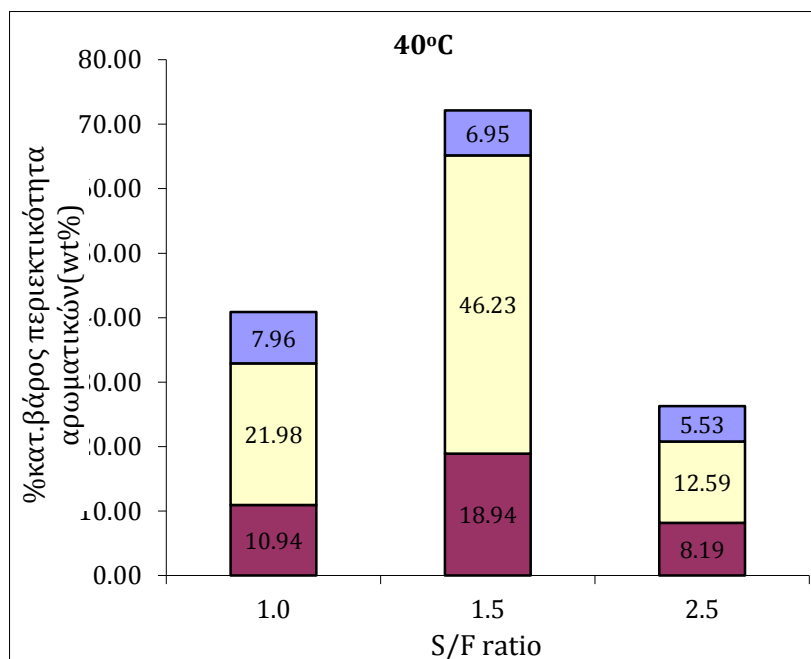
Σχήμα 5.1: Αποτελέσματα μεθόδου HPLC σε αναλογία ACN:LCO 1:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C (mono⁻, di⁻, tri⁺).



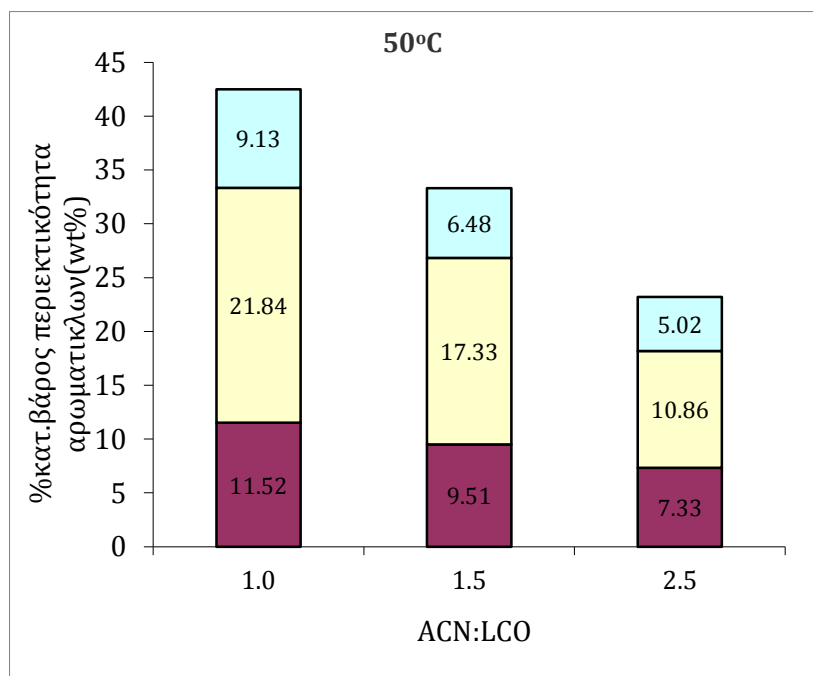
Σχήμα 5.2: Αποτελέσματα μεθόδου HPLC σε αναλογία ACN:LCO 1.5:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C (mono⁻, di⁻, tri⁺).



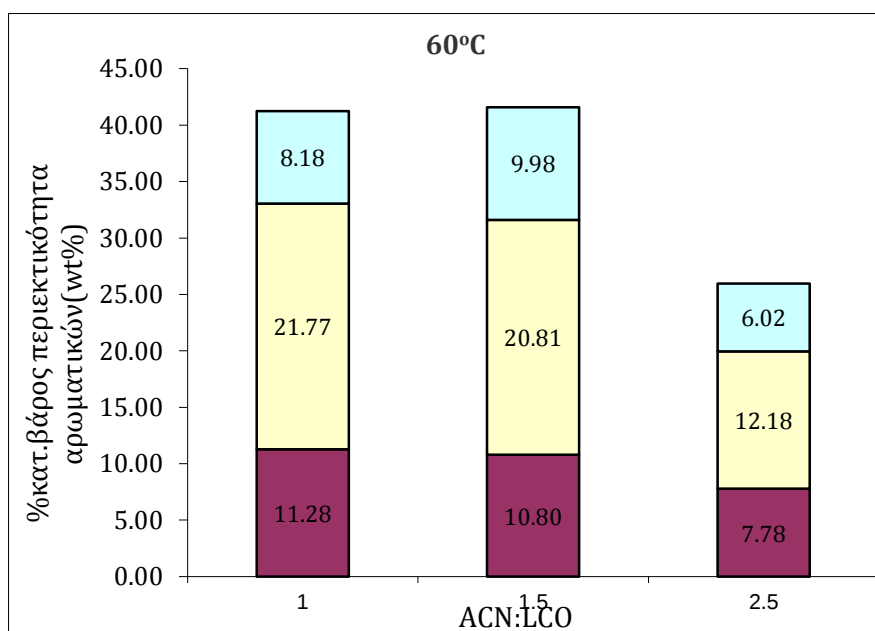
Σχήμα 5.3: Αποτελέσματα μεθόδου HPLC σε αναλογία ACN:LCO 2.5:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C (mono⁻, di⁻, tri⁺).



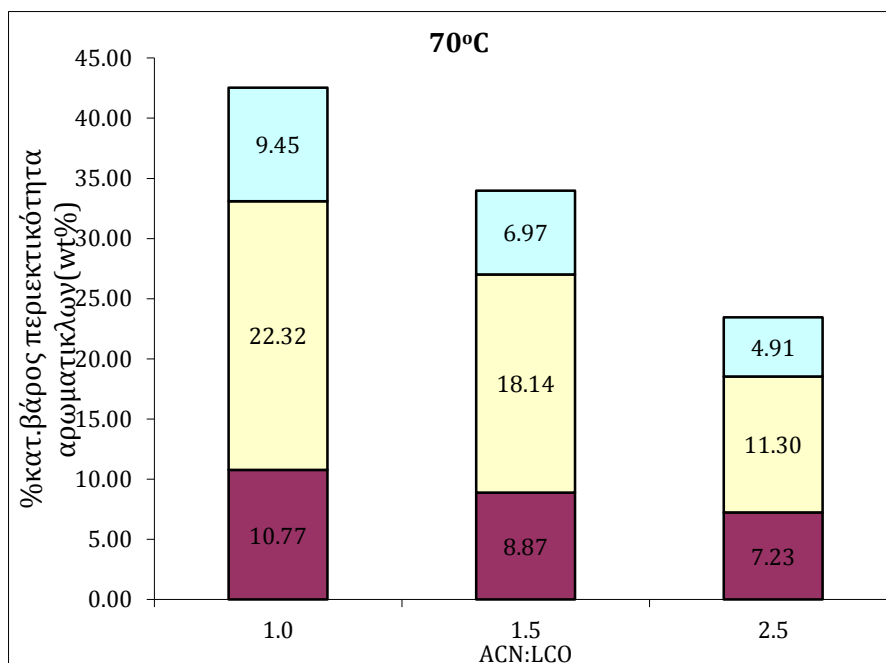
Σχήμα 5.4: Αποτελέσματα μεθόδου HPLC στους 40°C, σε αναλογίες ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 (mono⁻, di⁻, tri⁺).



Σχήμα 5.5: Αποτελέσματα μεθόδου HPLC στους 50°C, σε αναλογίες ACN:LCO 1:1, 1.5:1 και 2.5:1 (mono⁺, di⁺, tri⁺).



Σχήμα 5.6: Αποτελέσματα μεθόδου HPLC στους 60°C, σε αναλογίες ACN:LCO 1:1, 1.5:1 και 2.5:1 (mono⁺, di⁺, tri⁺).



Σχήμα 5.7: Αποτελέσματα μεθόδου HPLC στους 70°C, σε αναλογίες ACN:LCO 1:1, 1.5:1 και 2.5:1 (mono⁺, di⁺, tri⁺).

5.3 Αποτελέσματα μεθόδου GC-MS

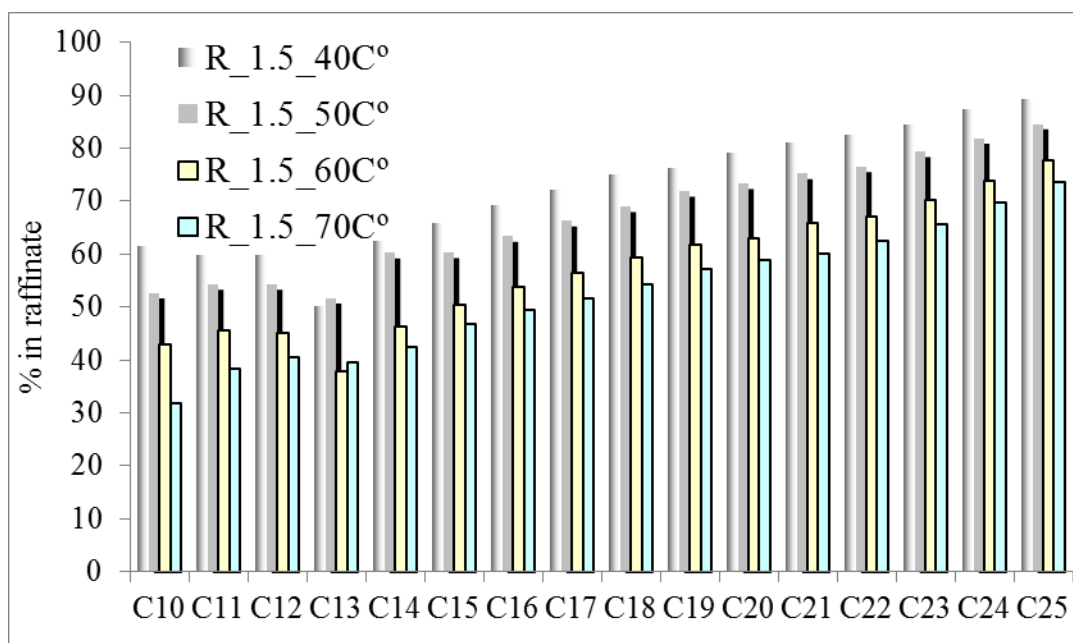
Η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία (GC-MS) όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4 είναι μία συνδυαστική ποιοτική μέθοδος ανάλυσης. Όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 5.8 έως 5.15 καθώς και στο παράρτημα στα σχήματα 1 έως 20 χρησιμοποιώντας την GC-MS ανάλυση προσδιορίζονται ποσοτικά και ποιοτικά τα αρωματικά συστατικά καθώς και τα κανονικά αλκάνια των δειγμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα δείχνουν τα εξής: διατηρώντας σταθερή την αναλογία ACN:LCO 1:1 και αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους 40°C στους 70°C ανά 10°C, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στα σχήματα 1 έως 4 του παράρτηματος, συμπεραίνουμε ότι ο διαλύτης παρασύρει τόσο αρωματικά συστατικά όσο και κορεσμένους υδρογονάνθρακες το οποίο επιβεβαιώνεται και από την σημαντική μείωση

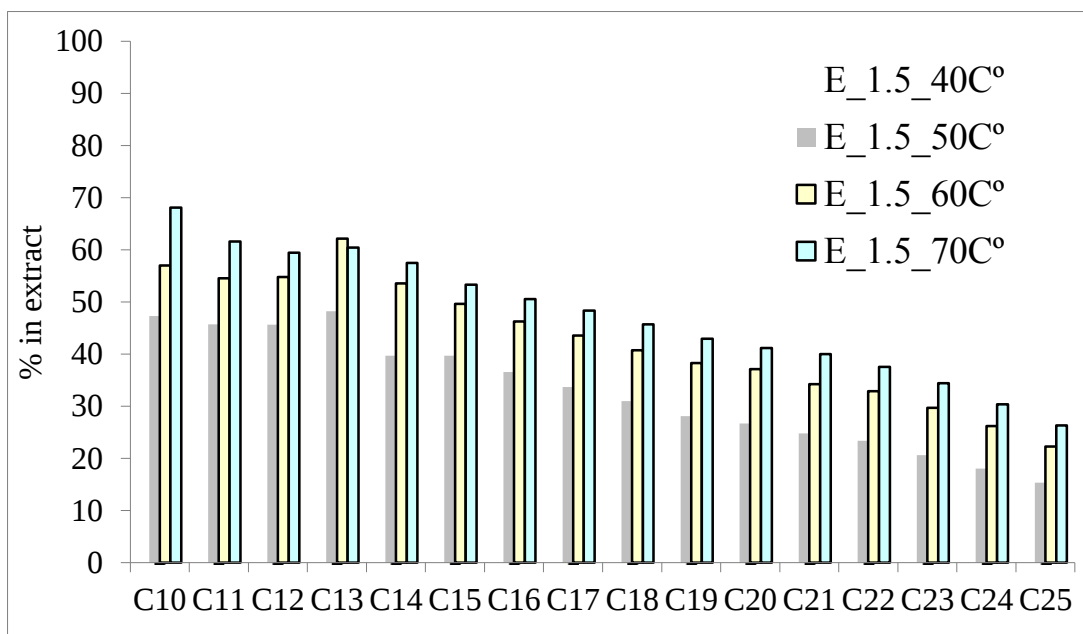
του ποσοστού ανάκτησης των υπολλειμάτων της εκχύλισης (Πίνακας 5.1). Η μείωση της περιεκτικότητας σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες ανέρχεται έως και το 50% καθώς μεταβαίνουμε από τους 40°C στους 70°C χωρίς όμως ανάλογη μείωση των αρωματικών συστατικών. Στις αναλογίες ACN:LCO 1.5:1 και 2.5:1 με ανάλογη αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40°C στους 70°C, όπως παρουσιάζονται στα σχήματα 5.8 έως 5.11 (και στα σχήματα 5 έως 8 στο παράρτημα), επιβεβαιώνεται το ίδιο συμπέρασμα. Ο διαλύτης όμοια απομακρύνει τόσο τα αρωματικά συστατικά όσο και κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Η μείωση του ποσοστού της ανάκτησης του υπολείμματος της εκχύλισης επιβεβαιώνει τα παραπάνω. Στην περίπτωση των αναλογιών ACN:LCO 1.5:1 και 2.5:1 η πτώση της περιεκτικότητας σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες με αύξηση της θερμοκρασίας είναι μικρότερη σε σχέση με την αναλογία ACN:LCO 1:1 αλλά πολύ μικρή επίσης είναι και η πτώση της περιεκτικότητας των αρωματικών συστατικών. Στην αναλογία ACN:LCO 2.5:1 παρατηρείται μία σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες και σε αρωματικά συστατικά μόνο από τους 40°C στους 50°C (σχήματα 5 και 6 στο παράρτημα) ενώ δεν παρατηρείται η ίδια μείωση με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Συμπεραίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή αναλογία ACN:LCO τα ποσοστά των αρωματικών συστατικών μειώνονται αλλά σημαντική μείωση εμφανίζεται και στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Επομένως η αύξηση της θερμοκρασίας δεν βελτίωσε την επιλεκτικότητα του διαλύτη σε αρωματικά συστατικά και κατ' επέκταση την ποιότητα του υπολλείματος της εκχύλισης.

Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία και αυξάνοντας την αναλογία ACN:LCO, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στα σχήματα 5.12 έως 5.15 (και στα σχήματα 9 έως 20 στο παράρτημα), φαίνεται ότι ο διαλύτης απομακρύνει λιγότερους κορεσμένους υδρογονάνθρακες και περισσότερα αρωματικά συστατικά. Η επιλεκτικότητα του διαλύτη σε αρωματικά συστατικά αυξάνεται μαζί με την αναλογία ACN-LCO. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την μικρότερη μείωση του ποσοστού της ανάκτησης καθώς αυξάνεται η αναλογία ACN-LCO σε σχέση με την μεγάλη μείωσή του κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μείωση της περιεκτικότητας των αρωματικών συστατικών είναι μεγαλύτερη από 50% με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας του τελικού υπολλείματος της εκχύλισης.

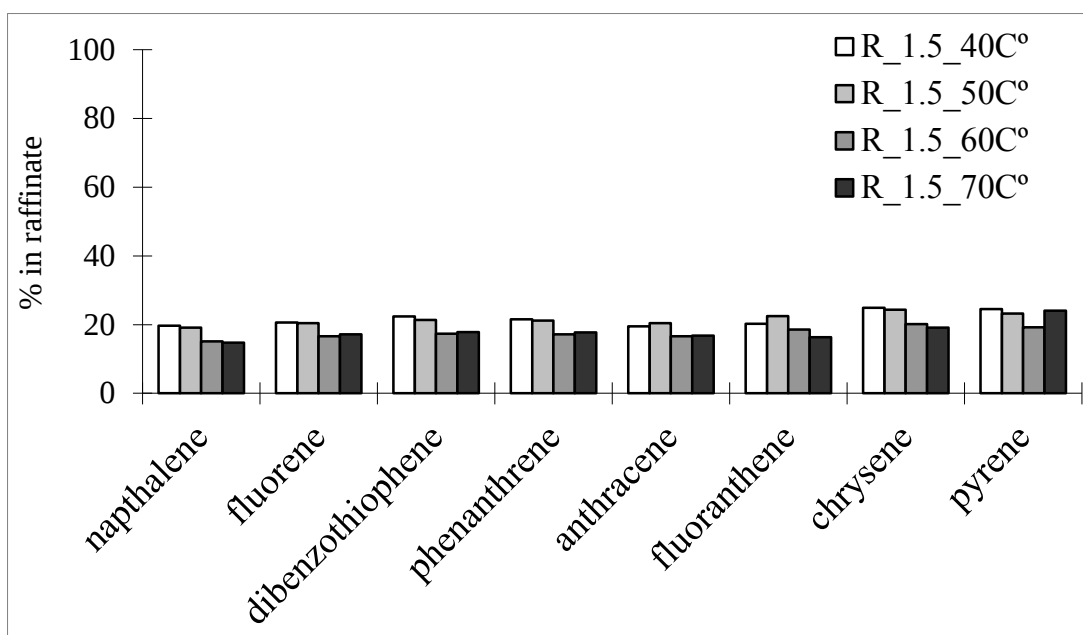
Σημειώνεται ότι, το σημείο βρασμού του ACN είναι 81.6°C με αποτέλεσμα τα πειράματα που διεξήχθησαν στους 70°C να παρουσιάζουν κάποια απόκλιση, όπως στην περίπτωση της αναλογίας ACN:LCO 1:1 στους 70°C όπου η συγκέντρωση των κορεσμένων υδρ/κων παρουσιάζεται αισθητά μειωμένη σε σχέση με τις άλλες δύο αναλογίες στο σχήμα 17 (παράρτημα).



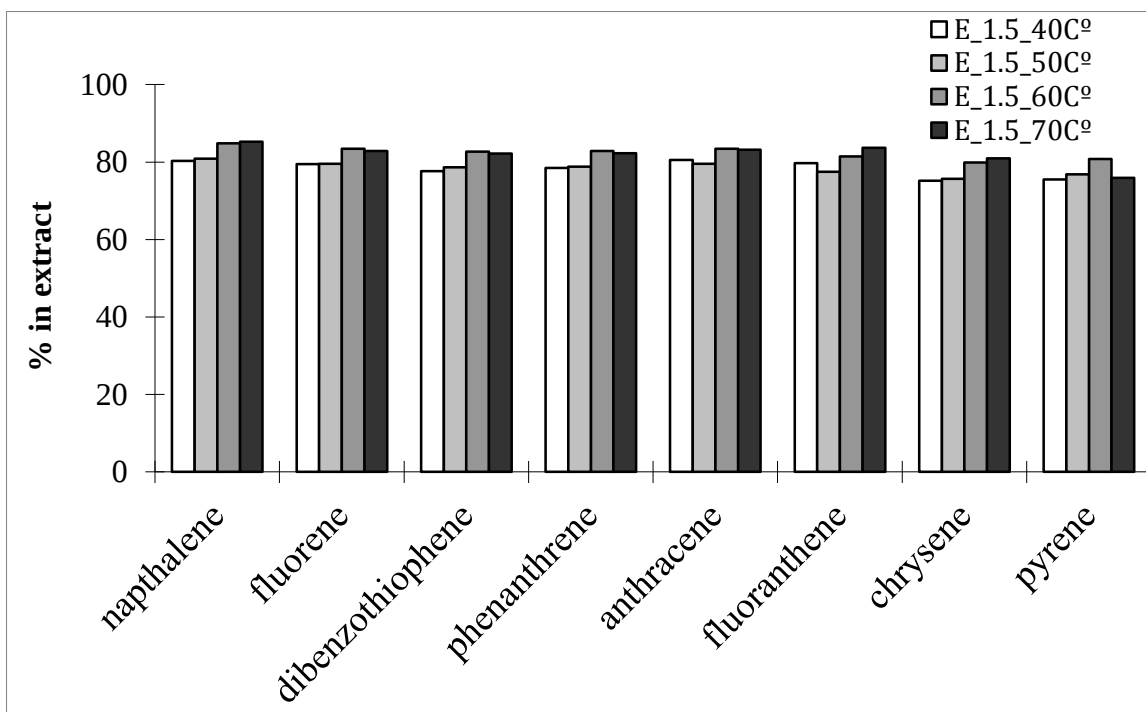
Σχήμα 5.8: Αποτελέσματα υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε αναλογία ACN-LCO 1.5:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



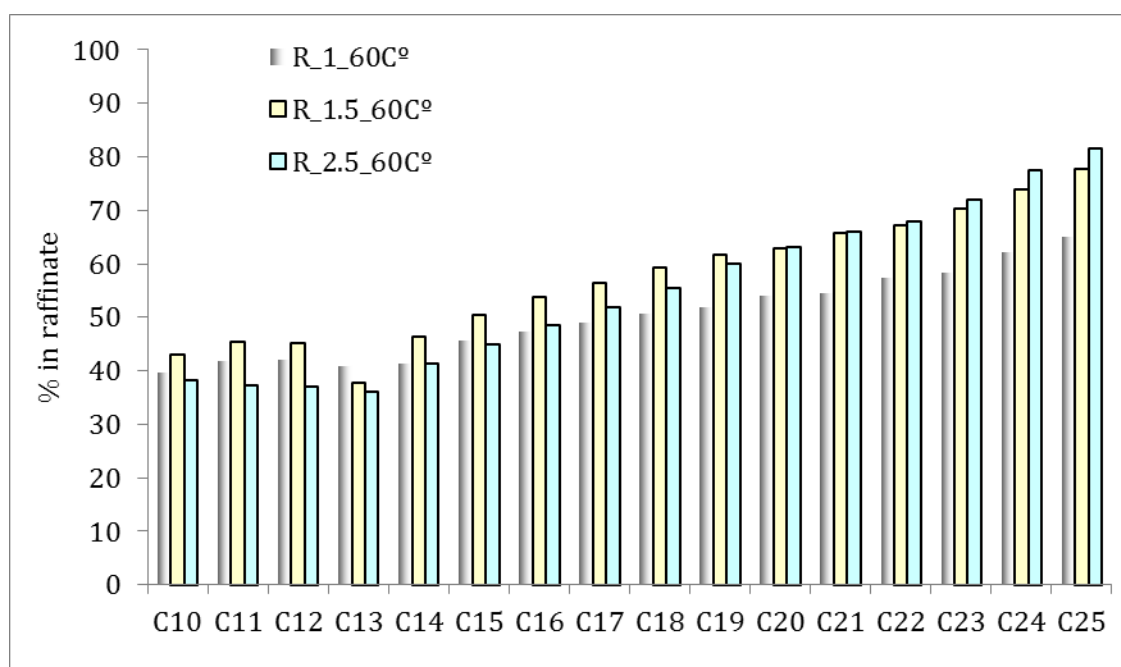
Σχήμα 5.9: Αποτελέσματα εκχυλισμάτων GC-MS σε αναλογία ACN-LCO 1.5:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



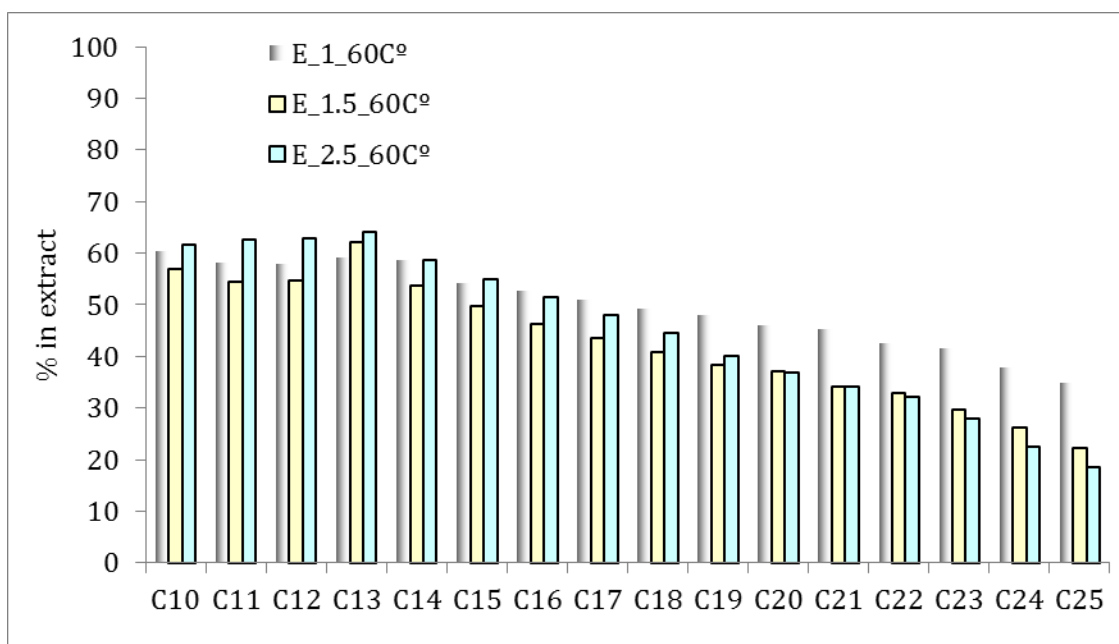
Σχήμα 5.10: Αποτελέσματα αρωματικών των υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε αναλογία ACN-LCO 1.5:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



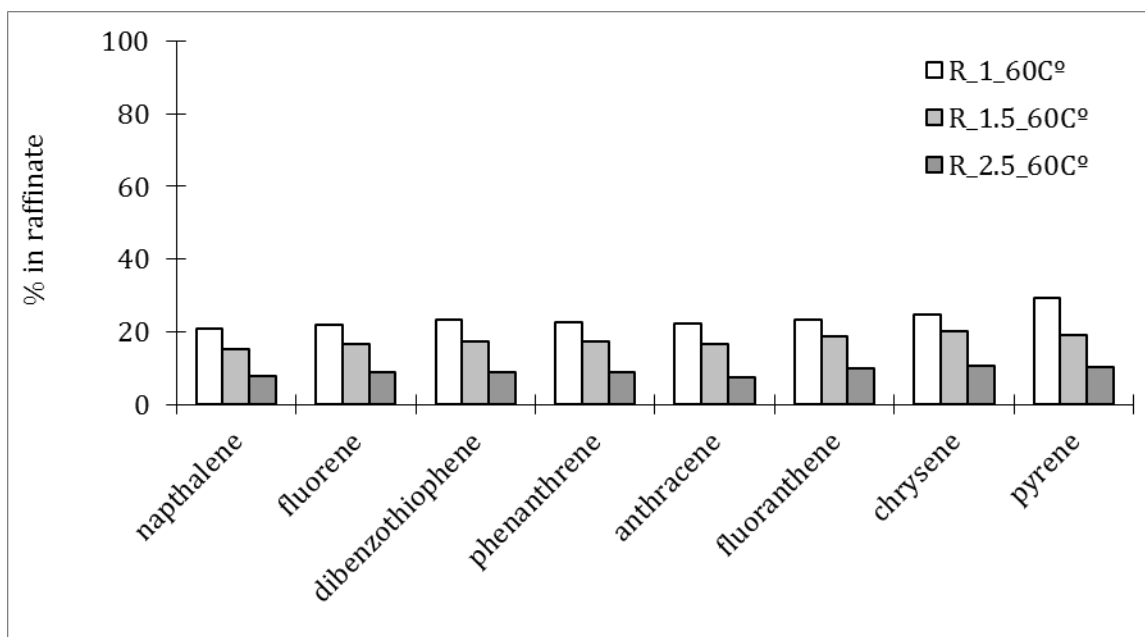
Σχήμα 5.11: Αποτελέσματα αρωματικών των εκχυλισμάτων GC-MS σε αναλογία ACN-LCO 1.5:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



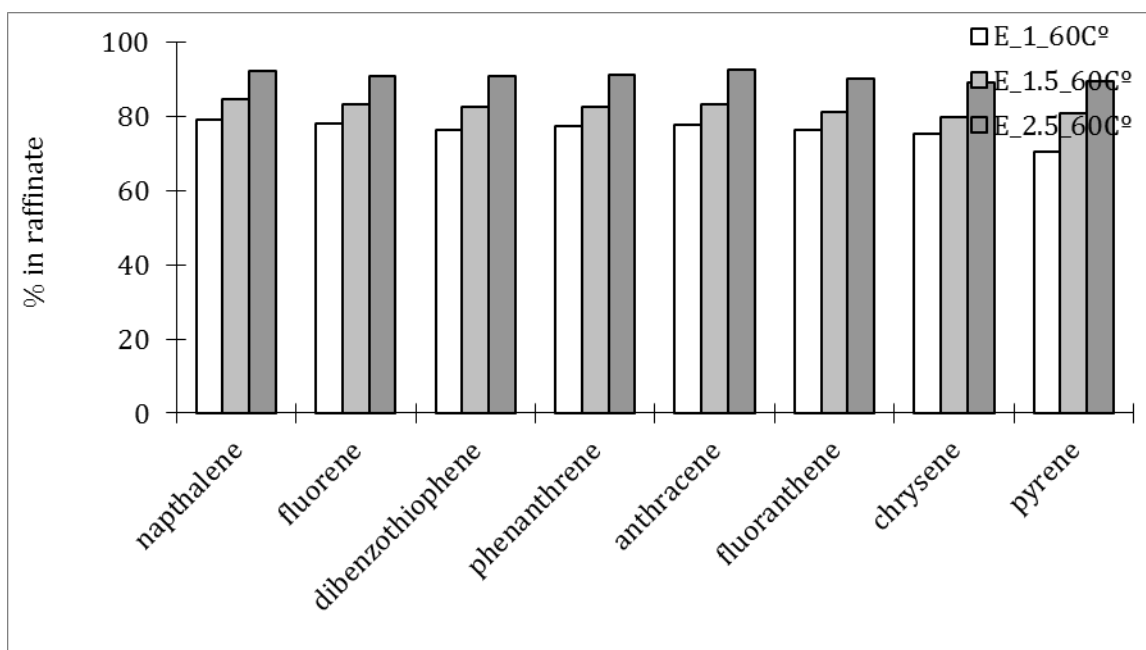
Σχήμα 5.12: Αποτελέσματα υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε θερμοκρασία 60°C και αναλογία ACN-LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1.



Σχήμα 5.13: Αποτελέσματα εκχυλισμάτων GC-MS σε θερμοκρασία 60°C και αναλογία ACN-LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1.



Σχήμα 5.14: Αποτελέσματα αρωματικών των υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε θερμοκρασία 60°C και αναλογία ACN-LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1.



Σχήμα 5.15: Αποτελέσματα αρωματικών των εκχυλισμάτων GC-MS σε θερμοκρασία 60°C και αναλογία ACN-LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1.

5.4 Αποτελέσματα μεθοδου FTIR

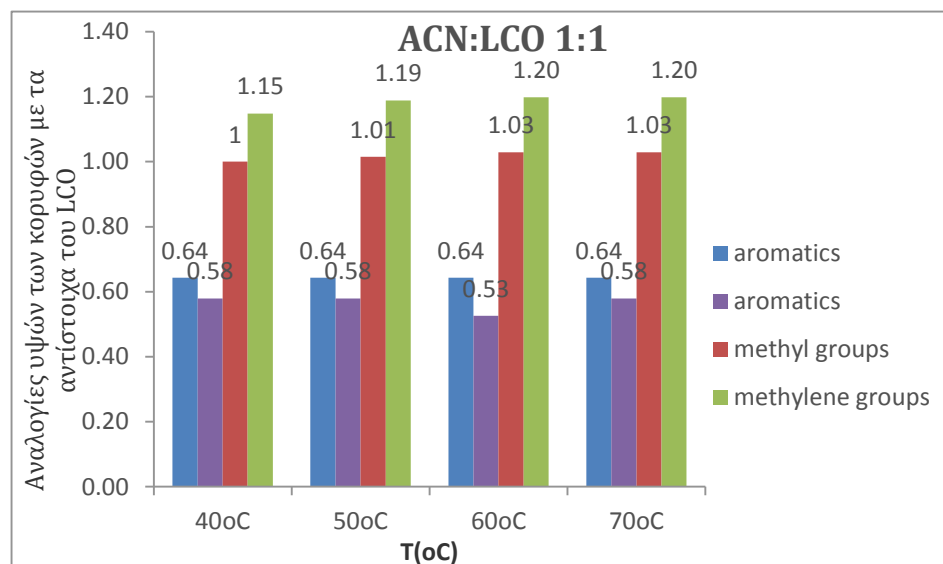
Η μέθοδος FTIR χρησιμοποιήθηκε για τη συγκριτική αποτίμηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε κορεσμένα και αρωματικά συστατικά με βάση την απορρόφηση των χαρακτηριστικών τους ομάδων μεθυλίου, μεθυλενίου και αρωματικών σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Λόγω του ότι δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός των απόλυτων συγκεντρώσεων των ομάδων υδρογονανθράκων υπολογίσθηκαν οι λόγοι των υψών των κορυφών του υπολείμματος της εκχύλισης και του εκχυλίσματος με τα αντίστοιχα ύψη του δείγματος LCO (πίνακες 1 έως 7 στο παράρτημα).

Γενικά παρατηρείται ότι το εκχύλισμα είναι εμπλουτισμένο σε αρωματικά συστατικά σε σχέση με το υπόλειμμα της εκχύλισης (κορυφές 3049cm⁻¹, 3015cm⁻¹, 1602cm⁻¹) ενώ το υπόλειμμα της εκχύλισης παρουσιάζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε

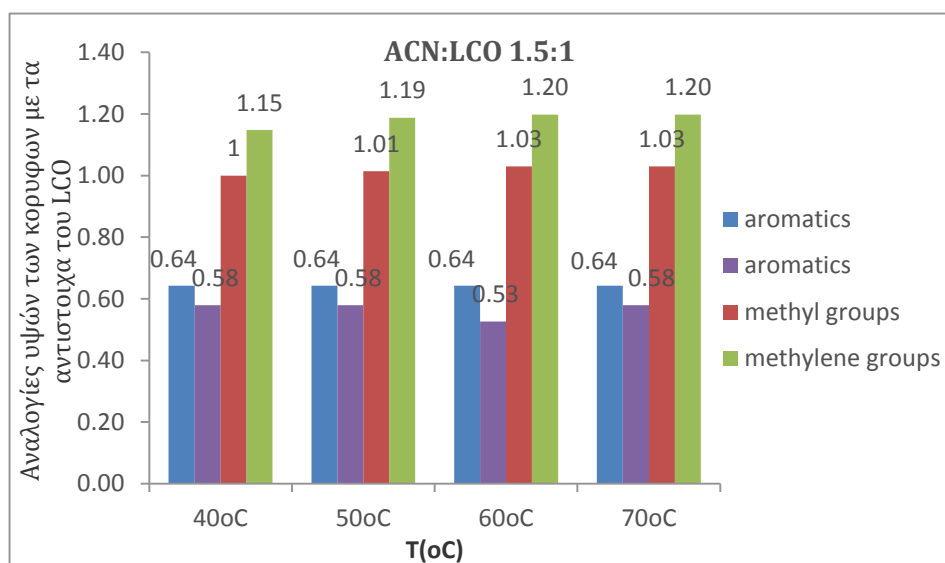
κορεσμένους υδρογονάνθρακες όπως φαίνεται από τις κορυφές μεθυλίου και μεθυλενίου (2956cm^{-1} , 2923cm^{-1} , 2854cm^{-1}). Η επίδραση της θερμοκρασίας σε σταθερή αναλογία ACN:LCO φαίνεται να μην επηρεάζει την σύσταση των προϊόντων της εκχύλισης όπως παρατηρείται στα σχήματα 5.16 έως 5.18 και στα σχήματα 35 έως 37 (παράρτημα) στα οποία συγκρίνονται τα αποτελέσματα των αναλογιών των υψών των κορυφών με τα αντίστοιχα του LCO. Στα σχήμα αυτά οι λόγοι των υψών των αρωματικών και των κορεσμένων υδρογονανθράκων δεν εμφανίζουν αισθητή μεταβολή.

Η μεταβολή της αναλογίας ACN-LCO σε σταθερή θερμοκρασία, όπως φαίνεται στα σχήματα 5.19 έως 5.22 και στα σχήματα 38 έως 41 (παράρτημα), φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην κατανομή ιδιαίτερα των αρωματικών υδρογονανθράκων στα προϊόντα της εκχύλισης. Πιο συγκεκριμένα στο φάσμα FT-IR των υπολειμμάτων της εκχύλισης οι περιοχές απορρόφησης των αρωματικών συστατικών παρουσιάζουν μείωση καθώς αυξάνεται η αναλογία ACN-LCO, ενώ οι περιοχές απορρόφησης των κορεσμένων υδρογονανθράκων (κορυφές μεθυλίου, μεθυλενίων) παρουσιάζουν μικρή αύξηση.

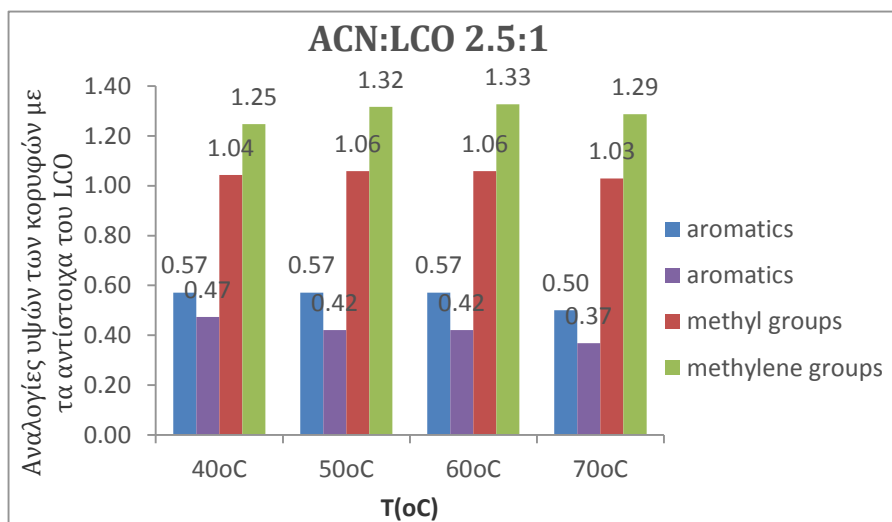
Συμπεραίνουμε ότι τα υπολείμματα της εκχύλισης βελτιώνονται σημαντικά με την αύξηση της αναλογίας ACN-LCO και όχι της θερμοκρασίας. Άρα δεν χρειάζεται περαιτέρω κατανάλωση ενέργειας για την αύξηση της θερμοκρασία εκχύλισης καθώς δεν εμφανίζονται ποιοτικά καλύτερα τελικά προϊόντα. Αντίθετα η αύξηση της αναλογίας ACN-LCO αυξάνει την επιλεκτικότητα του διαλύτη σε αρωματικά συστατικά βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα του υπολείμματος της εκχύλισης.



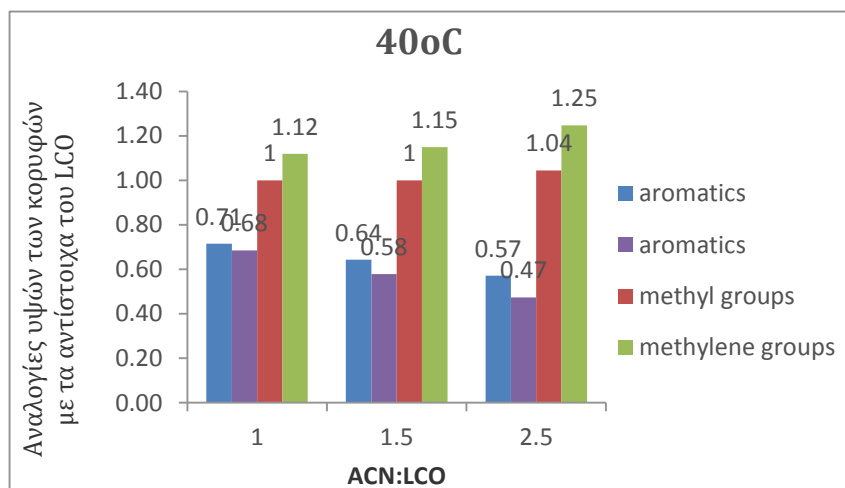
Σχήμα 5. 16: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των υπολειμμάτων της εκχύλισης σε αναλογία ACN:LCO 1:1 και θερμοκρασία 40°C, 50°C, 60°C και 70°C με τα αντίστοιχα του LCO.



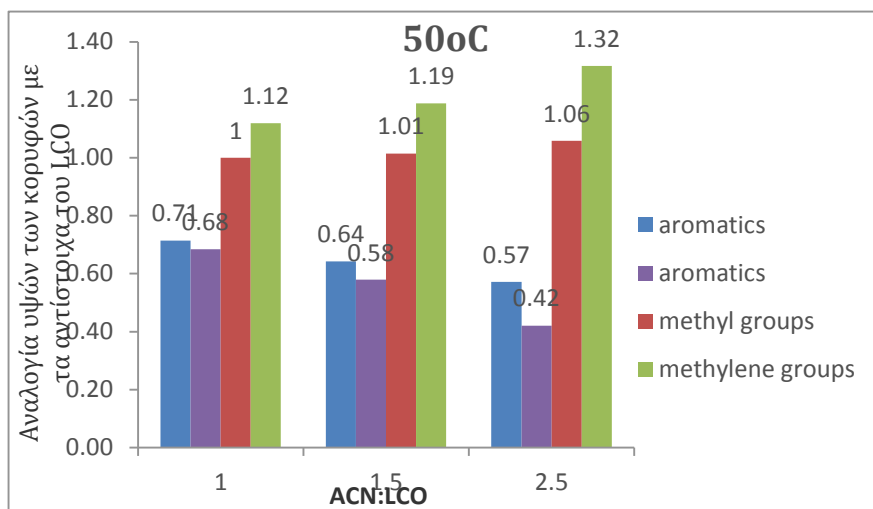
Σχήμα 5. 17: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των υπολειμμάτων της εκχύλισης σε αναλογία ACN:LCO 1.5:1 και θερμοκρασία 40°C, 50°C, 60°C και 70°C με τα αντίστοιχα του LCO.



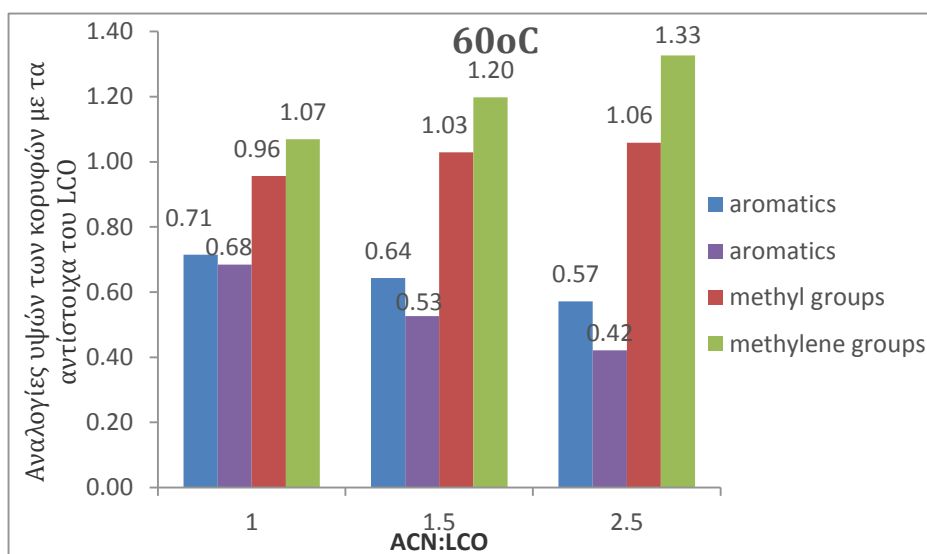
Σχήμα 5. 18: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των υπολειμμάτων της εκχύλισης σε αναλογία ACN:LCO 2.5:1 και θερμοκρασία 40°C, 50°C, 60°C και 70°C με τα αντίστοιχα του LCO.



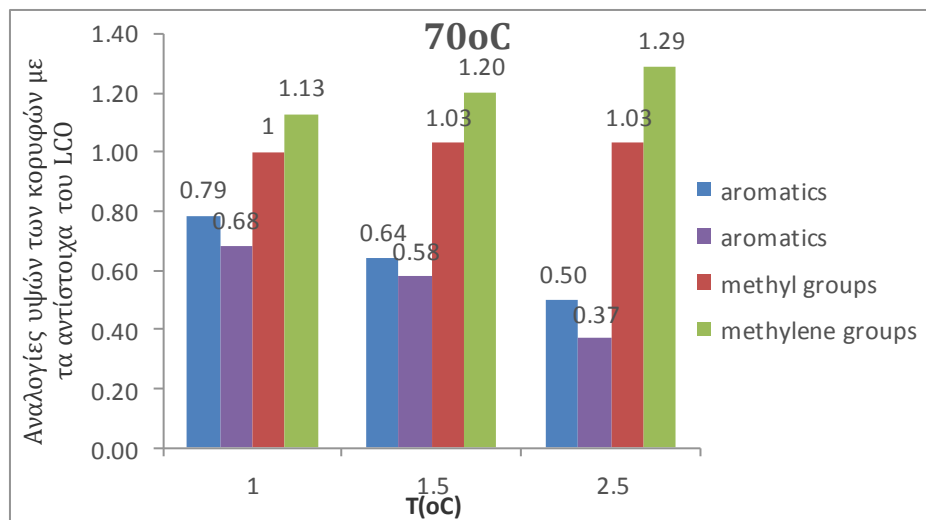
Σχήμα 5.19: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχύλισμάτων σε θερμοκρασία 40°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.



Σχήμα 5. 20: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχύλισμάτων σε θερμοκρασία 50°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.



Σχήμα 5. 21: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των υπολειμμάτων της εκχύλισης σε θερμοκρασία 60°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.



Σχήμα 5. 22: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των υπολειμμάτων της εκχύλισης σε θερμοκρασία 70°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.

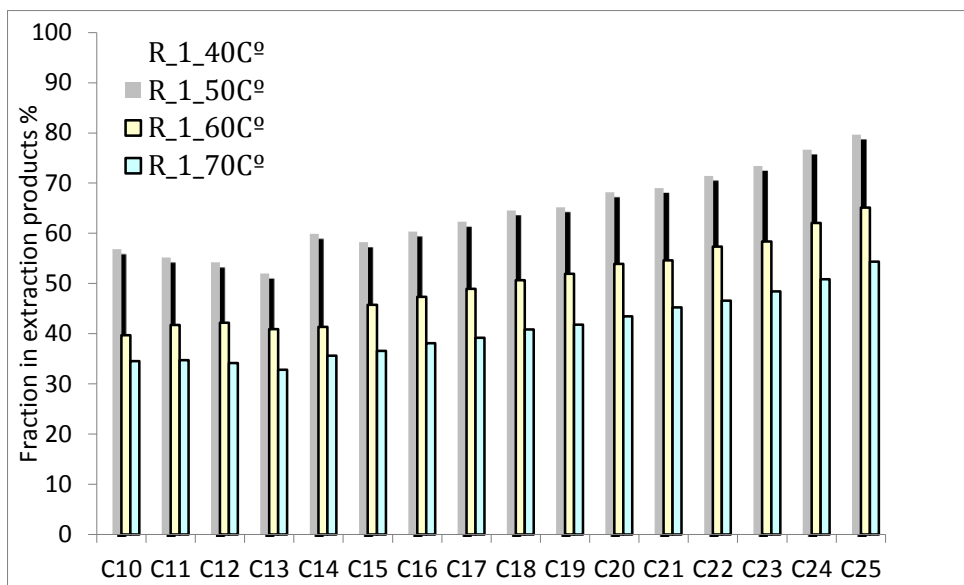
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνδυάζοντας τα συμπεράσματα των αποτελεσμάτων των αναλυτικών τεχνικών HPLC, GC-MS και FT-IR καθώς και τα αποτελέσματα της ανάκτησης, της πυκνότητας, της περιεκτικότητας σε θείο και του δείκτη κετανίου και συγκρίνοντάς τα με τις προδιαγραφές του ντίζελ συμπεραίνουμε ότι το LCO δεν μπορεί να αντικαταστήσει το ντίζελ κίνησης. Η εκχύλιση δηλαδή ως πειραματική διαδικασία δεν μπορεί να εξευγενίσει σε τέτοιο βαθμό το LCO ώστε αυτό να αντικαταστήσει το ντίζελ κίνησης. Ένα άλλο πολύ σημαντικό συμπέρασμα είναι η επίδραση της αναλογίας ACN-LCO και της θερμοκρασίας στα τελικά δείγματα της εκχύλισης. Η επίδραση της αναλογίας ACN-LCO έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο στην μείωση της περιεκτικότητας των αρωματικών συστατικών των υπολειμμάτων της εκχύλισης καθώς με την αύξηση της αναλογίας στην ίδια θερμοκρασία μειώνονται σημαντικά τα αρωματικά συστατικά. Αντίθετα, δεν συμβαίνει το ίδιο με την θερμοκρασία. Διατηρώντας σταθερή την αναλογία ACN-LCO και αυξάνοντας την θερμοκρασία εκχύλισης του μίγματος ACN-LCO από τους 40°C στους 70°C κατά 10°C μειώνεται τόσο η περιεκτικότητα των αρωματικών συστατικών όσο και των κορεσμένων υδρογονανθράκων των υπολειμμάτων της εκχύλισης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην βελτιώνεται ποιοτικά το υπόλειμμα της εκχύλισης. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η επιλεκτικότητα του διαλύτη δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία αλλά από την αναλογία ACN-LCO, δηλαδή δεν χρειάζεται να δαπανηθεί περισσότερη ενέργεια ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία εκχύλισης καθώς τα τελικά υπόλειμμα της εκχύλισης δεν θα είναι σημαντικά καλύτερα ποιοτικά.

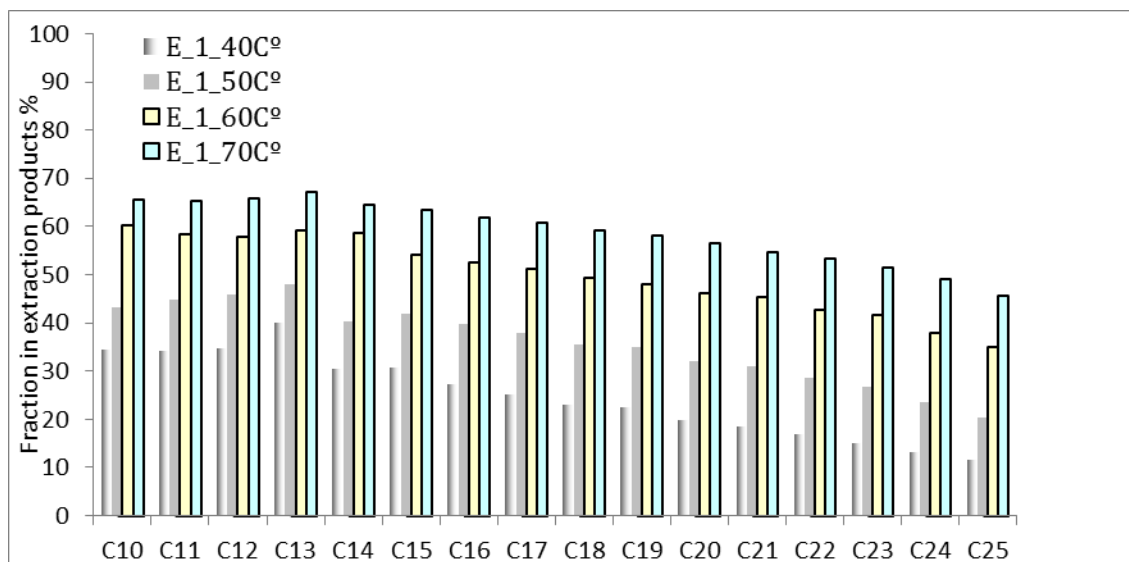
Στο μέλλον μπορεί να ερευνηθεί ένα μεγαλύτερο εύρος αναλογιών ACN-LCO αλλά πάντα μικρότερο από 5:1 ACN-LCO (που εξασφαλίζει τη δημιουργία διφασικού συστήματος) ώστε να ερευνηθεί η αναλογία που θα λαμβάνονται τα καλύτερα ποιοτικά τελικά προϊόντα. Επίσης, μπορεί να εξεταστεί η δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών διαλυτών (όπως αιθανόλη MeOH, ACN με νερό) καθώς και το κόστος μίας τέτοιας πειραματικής διαδικασίας.

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

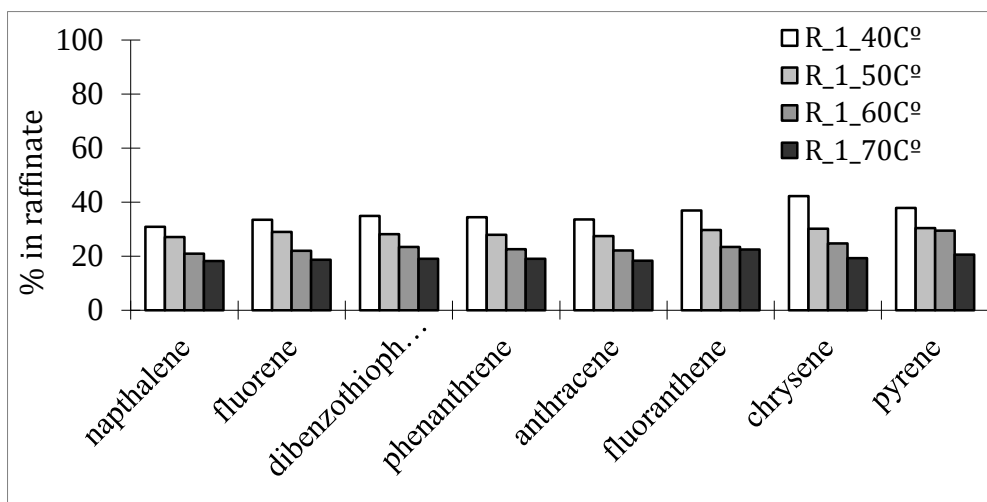
Σχήματα GC-MS



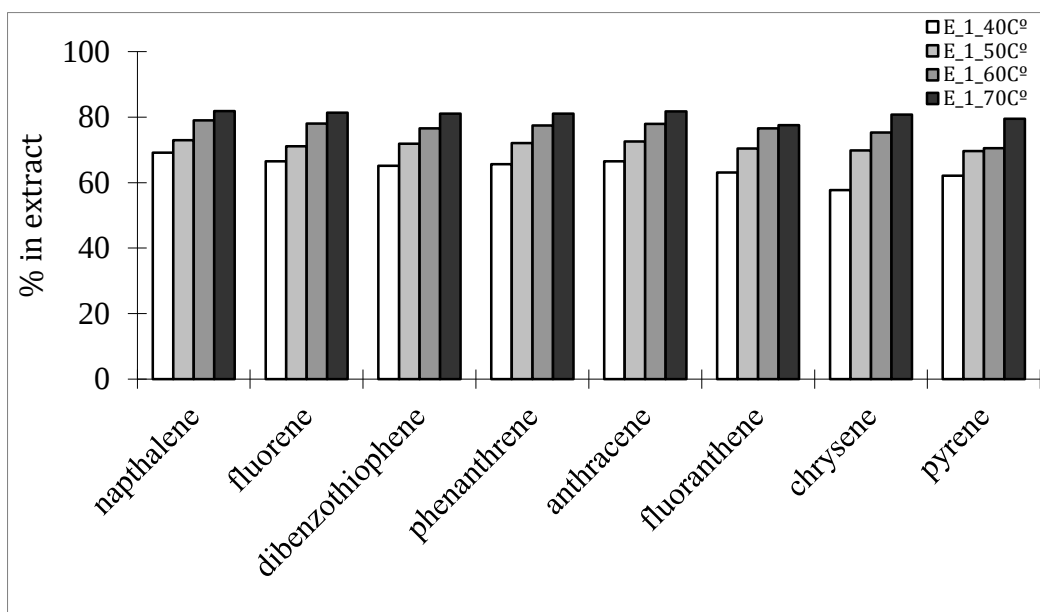
Σχήμα 1: Αποτελέσματα υπολλεμάτων της εκχύλισης GC-MS σε αναλογία LCO-ACN 1:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



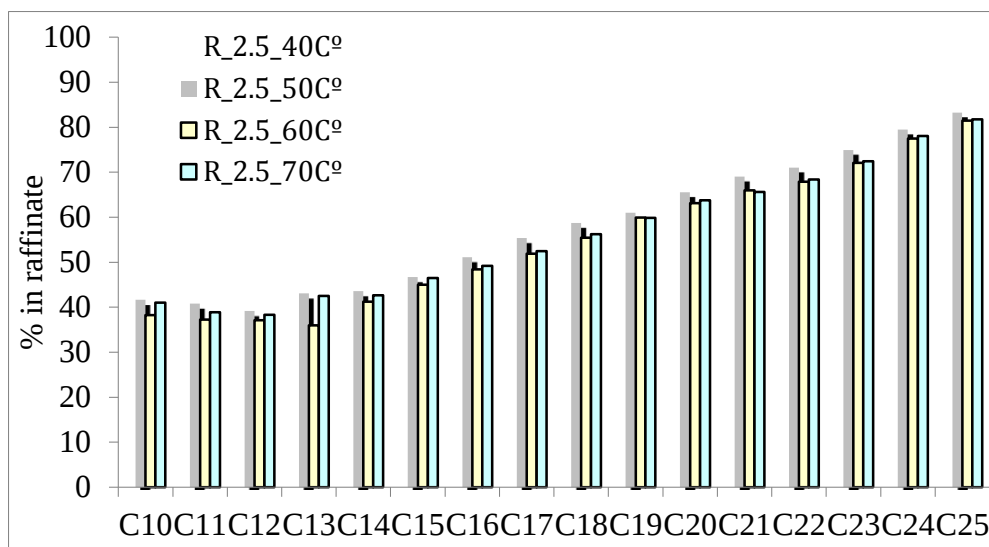
Σχήμα 2: Αποτελέσματα εκχυλισμάτων GC-MS σε αναλογία LCO-ACN 1:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



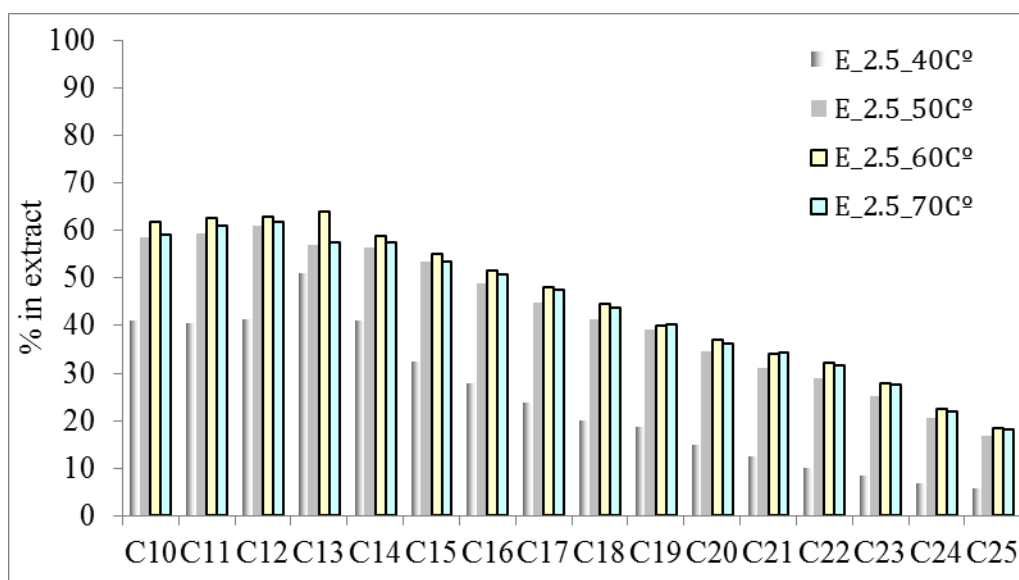
Σχήμα 3: Αποτελέσματα αρωματικών των υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε αναλογία LCO-ACN 1:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



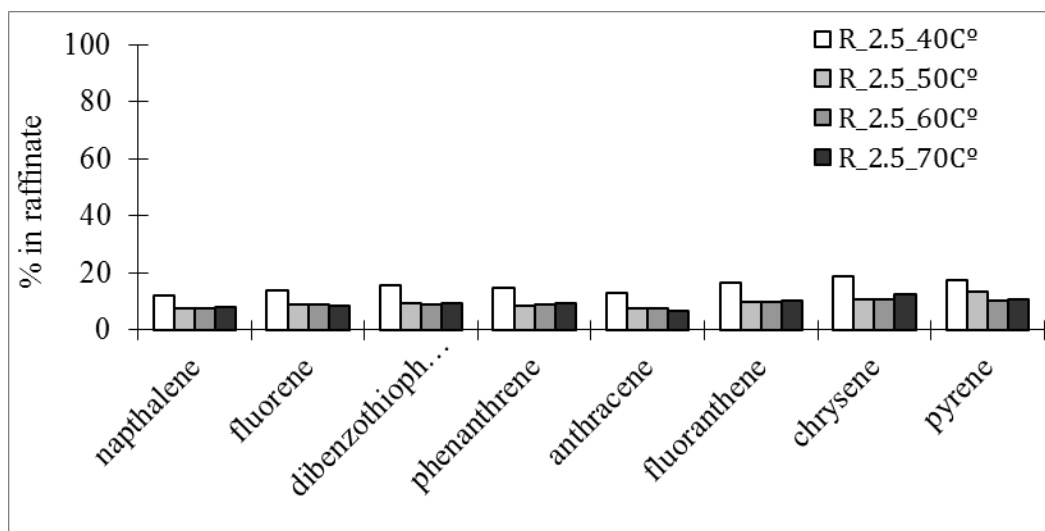
Σχήμα 4: Αποτελέσματα αρωματικών των εκχυλισμάτων GC-MS σε αναλογία LCO-ACN 1:1, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



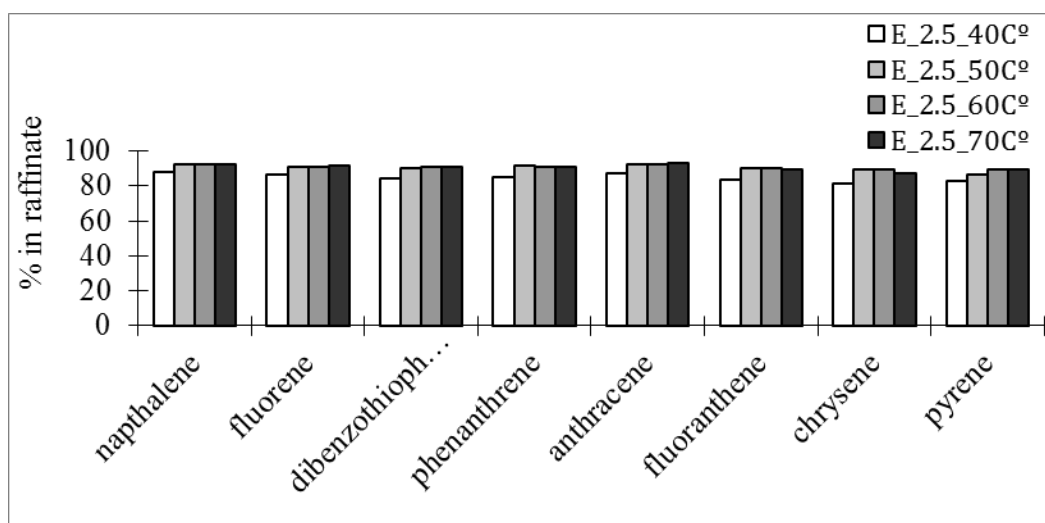
Σχήμα 5: Αποτελέσματα υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε αναλογία LCO-ACN 1:2.5, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



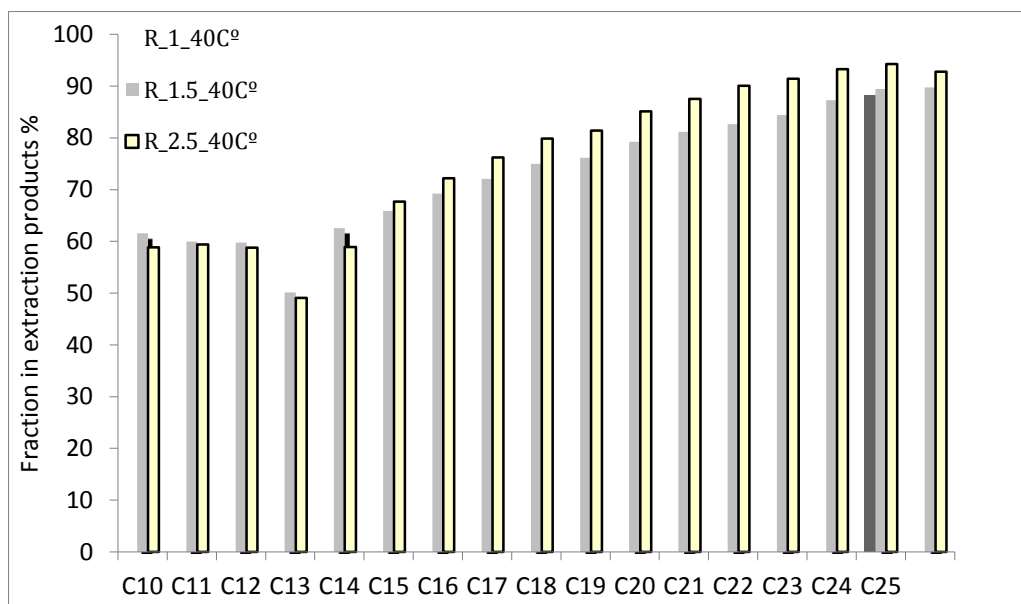
Σχήμα 6: Αποτελέσματα εκχυλισμάτων GC-MS σε αναλογία LCO-ACN 1:2.5, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



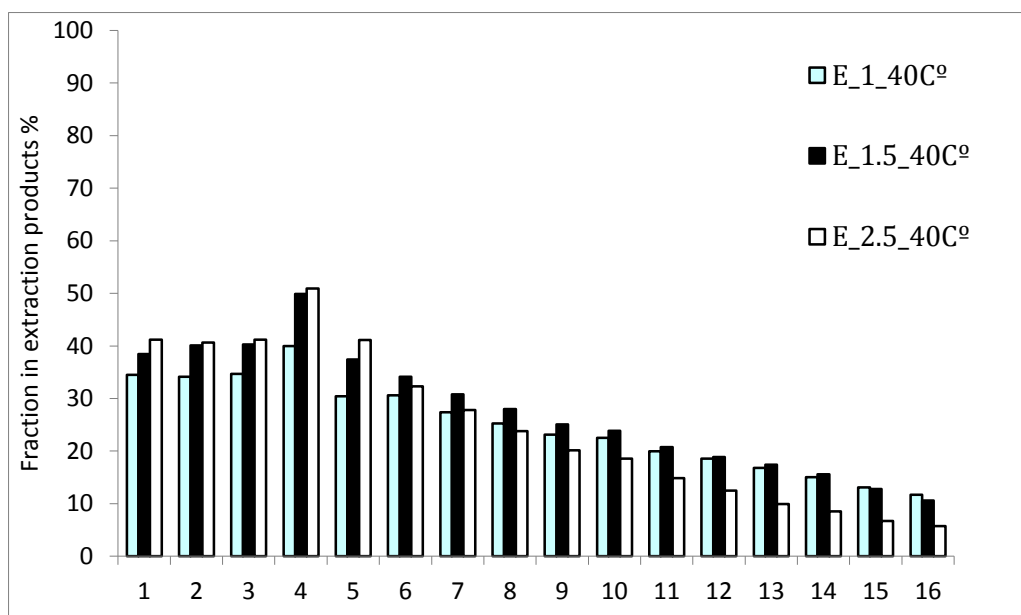
Σχήμα 7: Αποτελέσματα αρωματικών των υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε αναλογία LCO-ACN 1:2.5, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



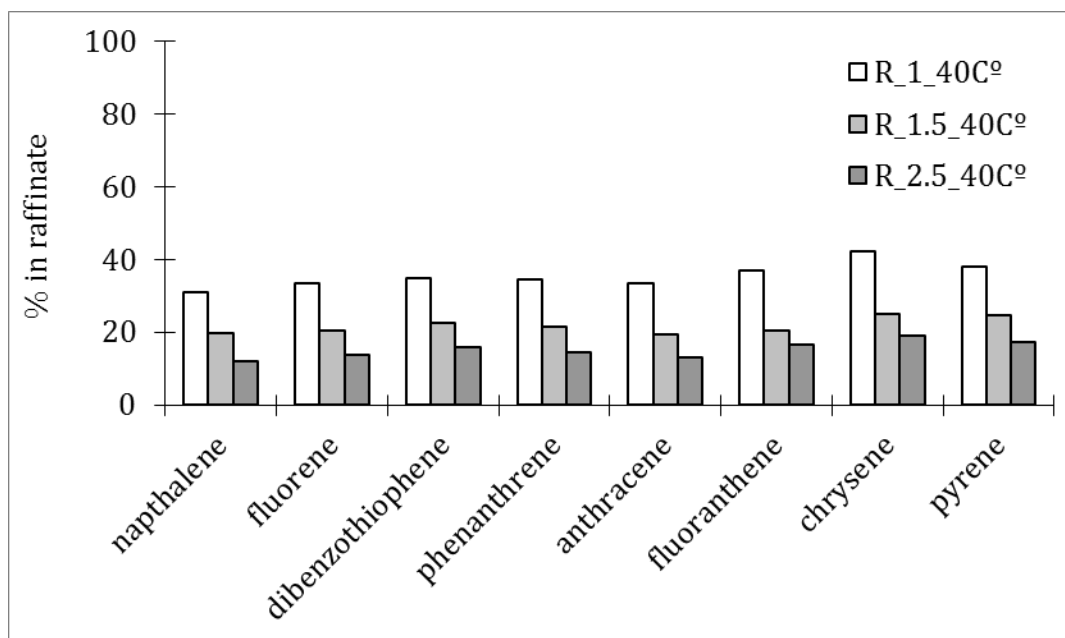
Σχήμα 8: Αποτελέσματα αρωματικών των εκχυλισμάτων GC-MS σε αναλογία LCO-ACN 1:2.5, σε θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C.



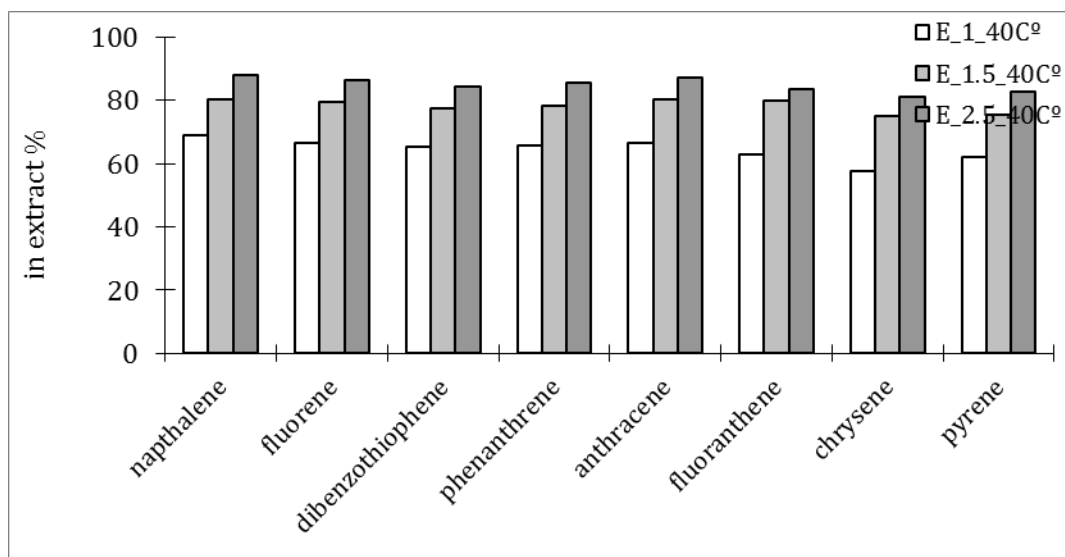
Σχήμα 9: Αποτελέσματα υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε θερμοκρασία 40°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



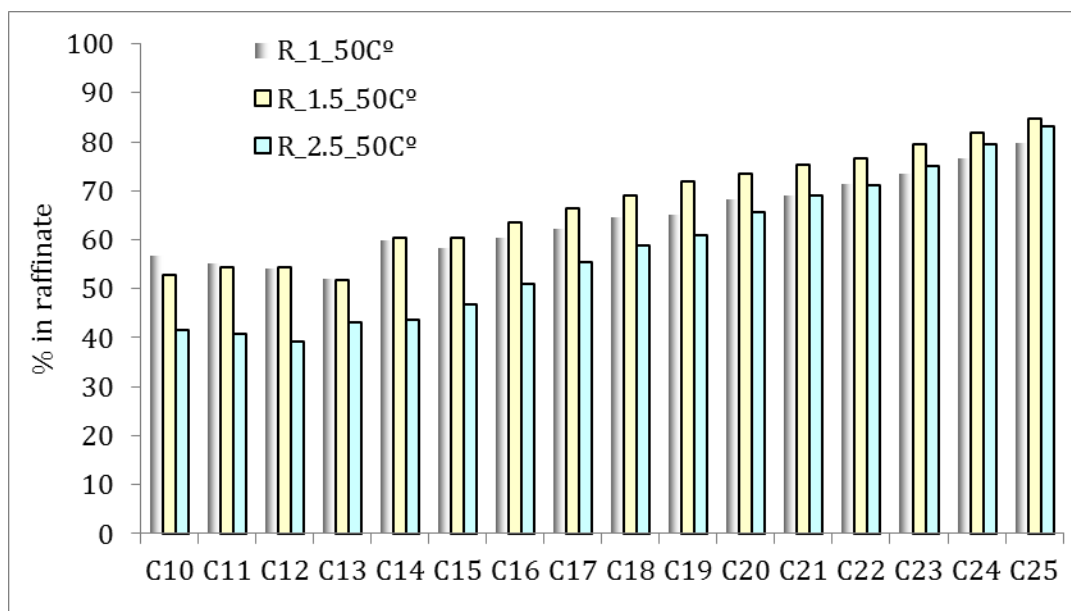
Σχήμα 10: Αποτελέσματα εκχυλισμάτων GC-MS σε θερμοκρασία 40°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



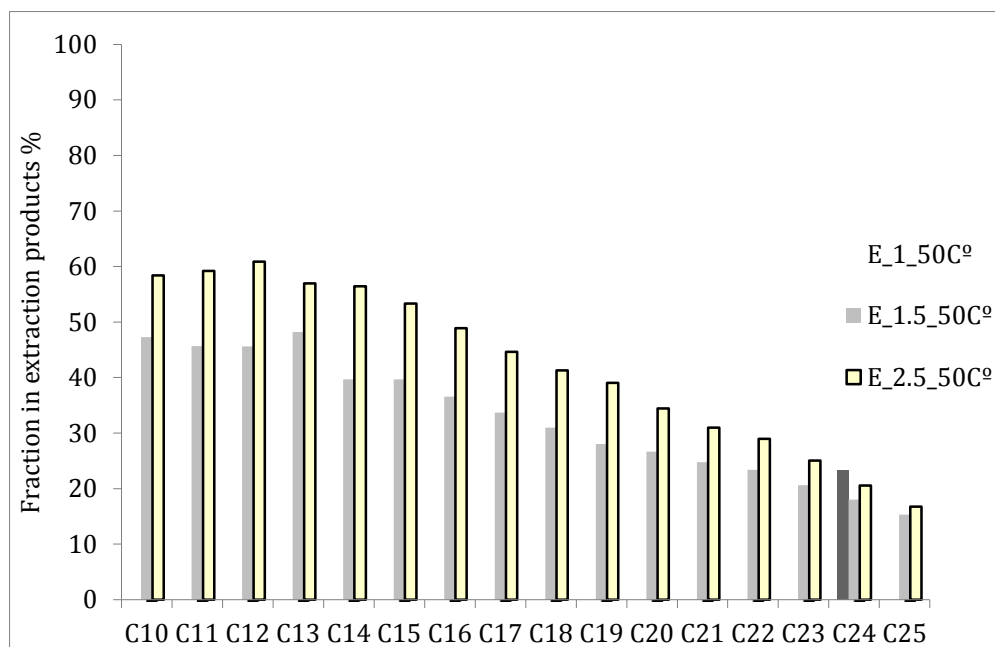
Σχήμα 11: Αποτελέσματα αρωματικών των υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε θερμοκρασία 40°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



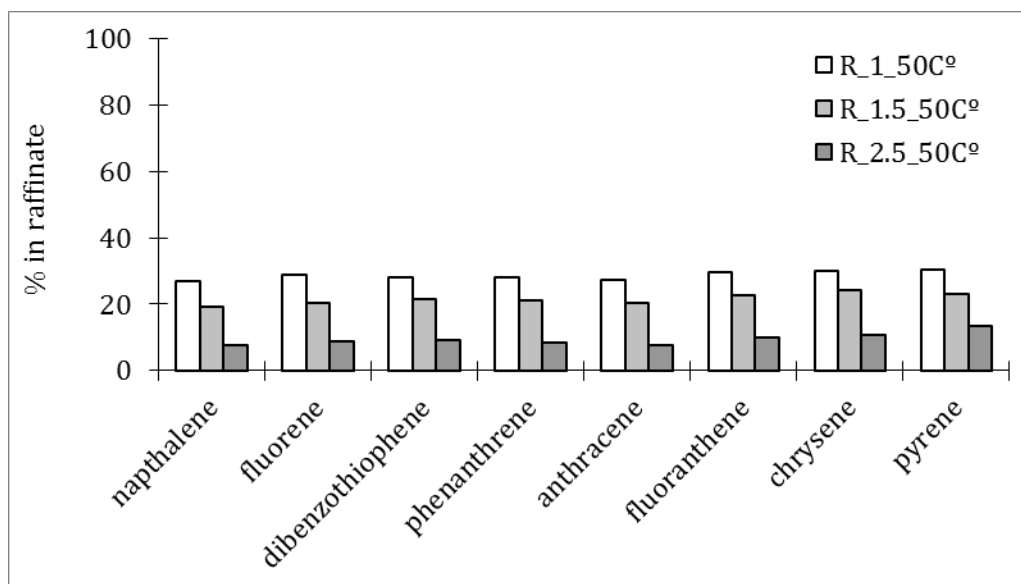
Σχήμα 12: Αποτελέσματα αρωματικών των εκχυλισμάτων GC-MS σε θερμοκρασία 40°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



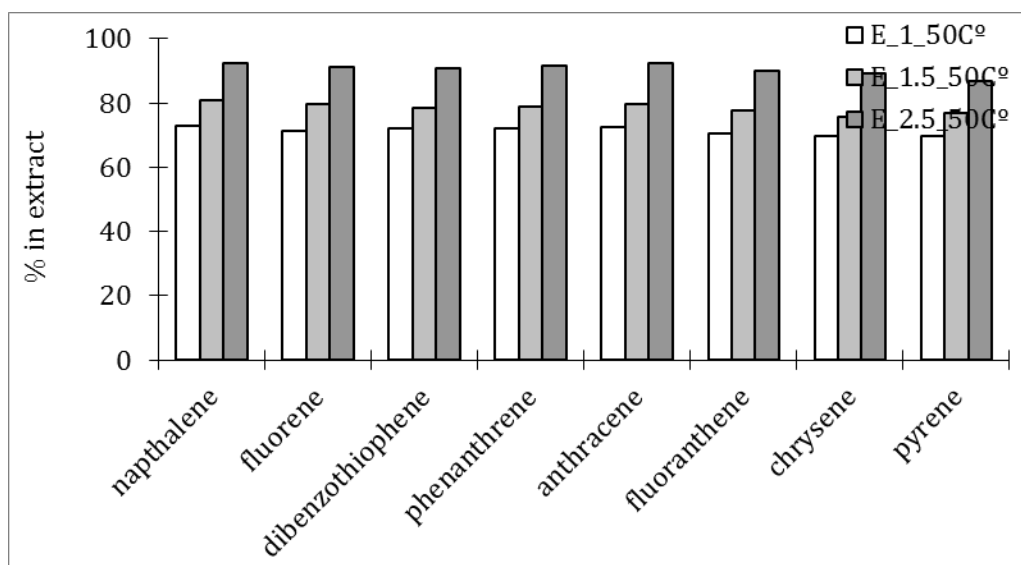
Σχήμα 13: Αποτελέσματα υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε θερμοκρασία 50°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



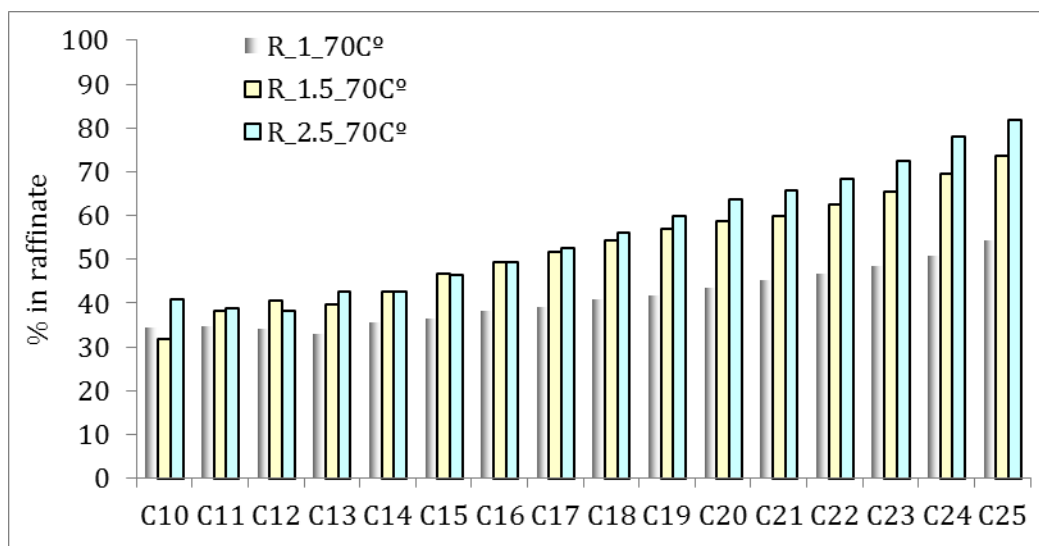
Σχήμα 14: Αποτελέσματα εκχυλισμάτων GC-MS σε θερμοκρασία 50°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



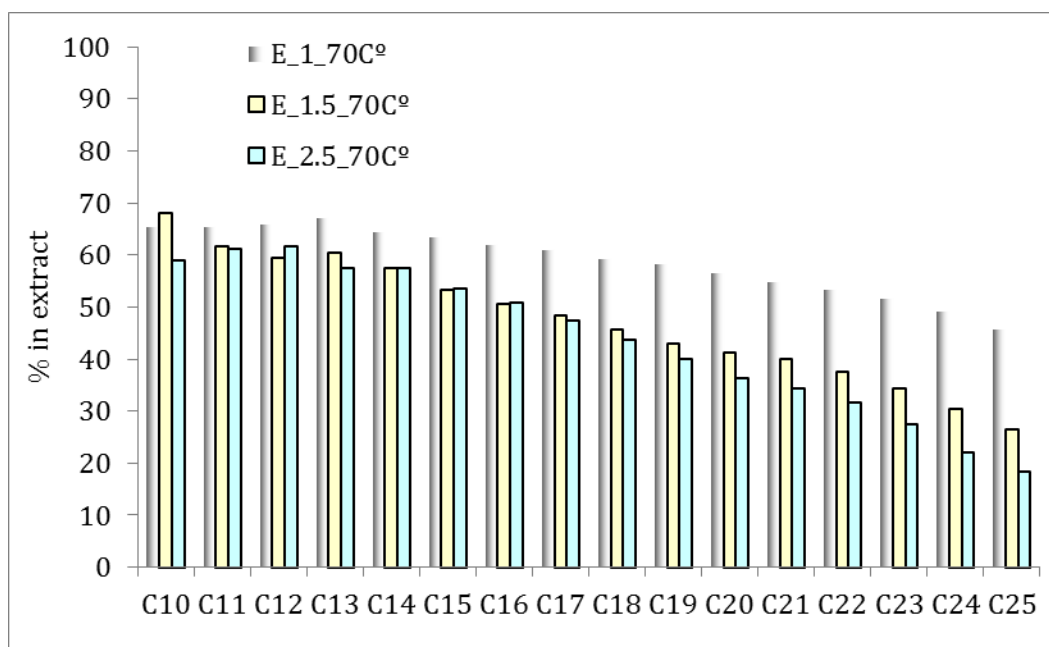
Σχήμα 15: Αποτελέσματα αρωματικών των υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε θερμοκρασία 50°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



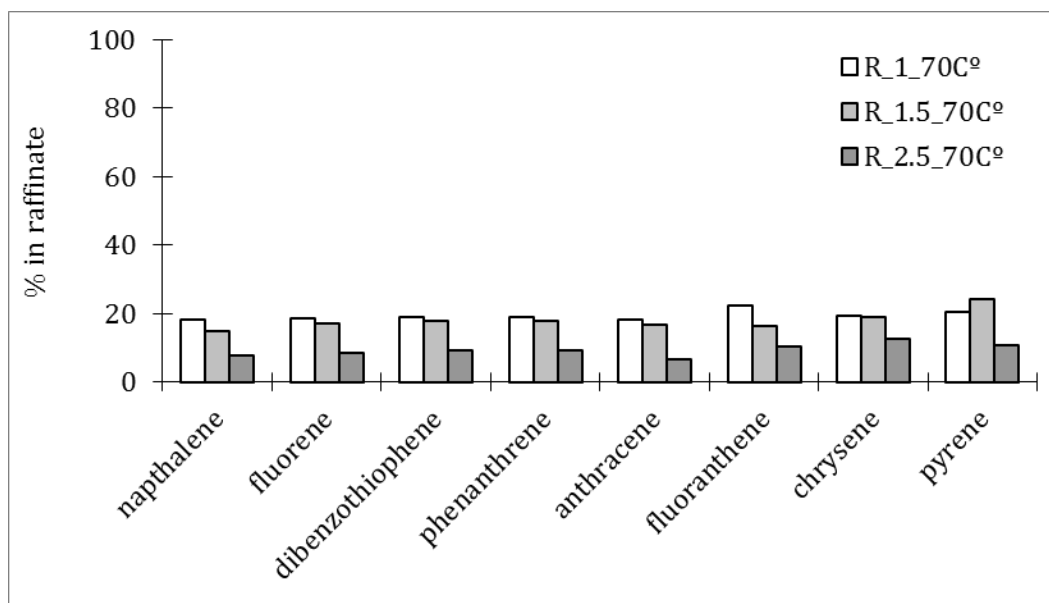
Σχήμα 16: Αποτελέσματα αρωματικών των εκχυλισμάτων GC-MS σε θερμοκρασία 50°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



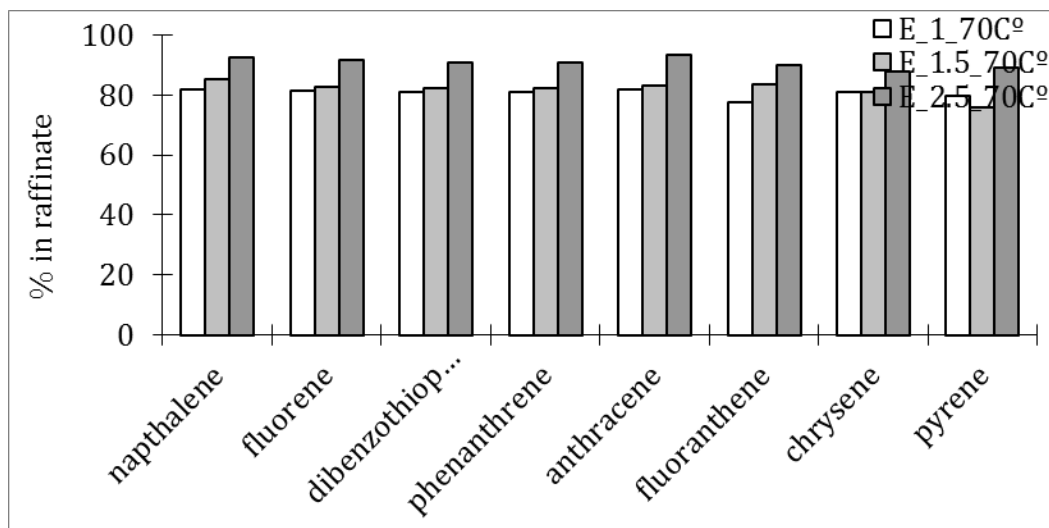
Σχήμα 17: Αποτελέσματα υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε θερμοκρασία 70°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



Σχήμα 18: Αποτελέσματα εκχυλισμάτων GC-MS σε θερμοκρασία 60°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



Σχήμα 19: Αποτελέσματα υπολειμμάτων της εκχύλισης GC-MS σε θερμοκρασία 70°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.



Σχήμα 20: Αποτελέσματα αρωματικών των εκχυλισμάτων GC-MS σε θερμοκρασία 70°C και αναλογία LCO-ACN 1:1, 1:1.5, 1:2.5.

Πίνακες FTIR

Πίνακας 1:Αναλογίες υψών των κορυφών FT-IR σε αναλογία ACN-LCO 1:1 και θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C με τα αντίστοιχα του LCO.

	Κορυφή	Exp@40C,S/F 1.0R	Exp@40C,S/F 1.0E	Exp@50C,S/F 1.0R	Exp@50C,S/F 1.0E	Exp@60C,S/F 1.0R	Exp@60C,S/F 1.0E	Exp@70C,S/F 1.0R	Exp@70C,S/F 1.0E
aromatics	3049cm ⁻¹	0.64	1.07	0.64	1	0.64	1	0.64	0.93
aromatics	3015cm ⁻¹	0.71	1.07	0.71	1.07	0.71	1	0.79	1
methyl groups	2956cm ⁻¹	1	0.82	1	0.85	0.96	0.82	1	0.87
methylene groups	2923cm ⁻¹	1.12	0.74	1.12	0.80	1.07	0.78	1.13	0.87
methylene groups	2854cm ⁻¹	1.15	0.73	1.15	0.78	1.10	0.76	1.15	0.85
aromatics	1602cm ⁻¹	0.68	1.21	0.68	1.11	0.68	1.05	0.68	1
aromatics	1508cm ⁻¹	0.7	1.2	0.7	1.15	0.7	1.05	0.7	1

Πίνακας 2: Αναλογίες υψών των κορυφών FT-IR σε αναλογία ACN-LCO 1.5:1 και θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C με τα αντίστοιχα του LCO.

	Κορυφή	Exp@40C,S/F 1.5R	Exp@40C,S/F 1.5E	Exp@50C,S/F 1.5R	Exp@50C,S/F 1.5E	Exp@60C,S/F 1.5R	Exp@60C,S/F 1.5E	Exp@70C,S/F 1.5R	Exp@70C,S/F 1.5E
aromatics	3049cm ⁻¹	0.5	1.07	0.57	1.07	0.5	0.93	0.57	1
aromatics	3015cm ⁻¹	0.64	1.07	0.64	1.07	0.64	1	0.64	1
methyl groups	2956cm ⁻¹	1	0.79	1.01	0.84	1.03	0.75	1.03	0.85
methylene groups	2923cm ⁻¹	1.15	0.70	1.19	0.76	1.20	0.67	1.20	0.82
methylene groups	2854cm ⁻¹	1.20	0.68	1.24	0.75	1.25	0.66	1.25	0.80
aromatics	1602cm ⁻¹	0.58	1.21	0.58	1.16	0.53	1.05	0.58	1.11
aromatics	1508cm ⁻¹	0.6	1.2	0.6	1.15	0.55	1.1	0.6	1.1

Πίνακας 3: Αναλογίες υψών των κορυφών FT-IR σε αναλογία ACN-LCO 2.5:1 και θερμοκρασίες 40°C, 50°C, 60°C και 70°C με τα αντίστοιχα του LCO.

	Κορυφή	Exp@40C,S/F 2.5R	Exp@40C,S/F 2.5E	Exp@50C,S/F 2.5R	Exp@50C,S/F 2.5E	Exp@60C,S/F 2.5R	Exp@60C,S/F 2.5E	Exp@70C,S/F 2.5R	Exp@70C,S/F 2.5E
aromatics	3049cm ⁻¹	0.43	1	0.43	1	0.43	1	0.36	1
aromatics	3015cm ⁻¹	0.57	1.07	0.57	1.07	0.57	1.07	0.50	1.07
methyl groups	2956cm ⁻¹	1.04	0.84	1.06	0.84	1.06	0.85	1.03	0.84
methylene groups	2923cm ⁻¹	1.25	0.77	1.32	0.77	1.33	0.79	1.29	0.77
methylene groups	2854cm ⁻¹	1.32	0.75	1.39	0.75	1.41	0.76	1.36	0.75
aromatics	1602cm ⁻¹	0.47	1.16	0.42	1.16	0.42	1.11	0.37	1.11
aromatics	1508cm ⁻¹	0.5	1.15	0.45	1.15	0.45	1.1	0.40	1.1

Πίνακας 4: Αναλογίες υψών των κορυφών FT-IR σε θερμοκρασία 40°C και αναλογία ACN-LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.

	Κορυφή	Exp@40C,S/F 1.0R	Exp@40C,S/F 1.0E	Exp@40C,S/F 1.5R	Exp@40C,S/F 1.5E	Exp@40C,S/F 2.5R	Exp@40C,S/F 2.5E
aromatics	3049cm ⁻¹	0.64	1.07	0.5	1.07	0.43	1
aromatics	3015cm ⁻¹	0.71	1.07	0.64	1.07	0.57	1.07
methyl groups	2956cm ⁻¹	1	0.82	1	0.79	1.04	0.84
methylene groups	2923cm ⁻¹	1.12	0.74	1.15	0.70	1.25	0.77
methylene groups	2854cm ⁻¹	1.15	0.73	1.20	0.68	1.32	0.75
aromatics	1602cm ⁻¹	0.68	1.21	0.58	1.21	0.47	1.16
aromatics	1508cm ⁻¹	0.7	1.2	0.6	1.2	0.5	1.15

Πίνακας 5: Αναλογίες υψών των κορυφών FT-IR σε θερμοκρασία 50°C και αναλογία ACN-LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.

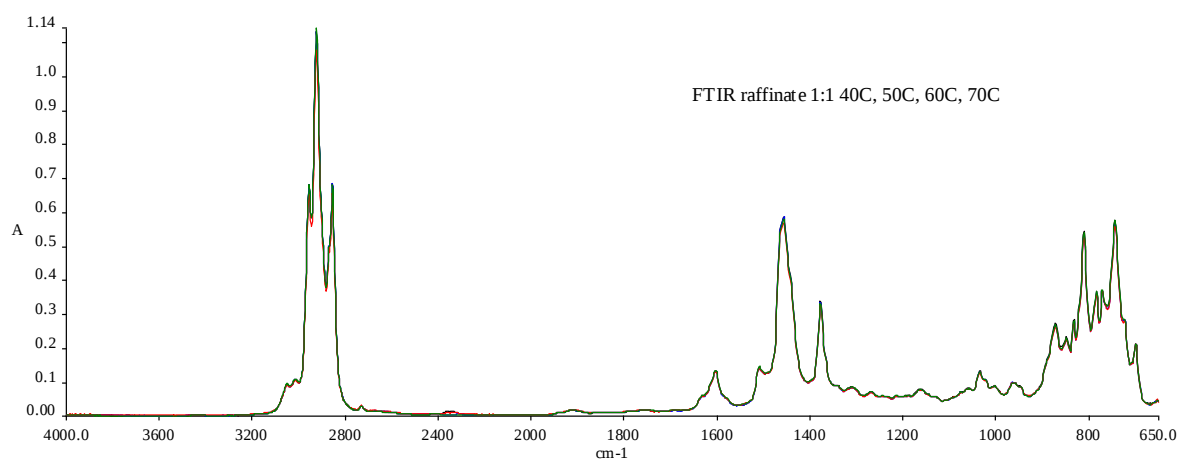
	Κορυφή	Exp@50C,S/F 1.0R	Exp@50C,S/F 1.0E	Exp@50C,S/F 1.5R	Exp@50C,S/F 1.5E	Exp@50C,S/F 2.5R	Exp@50C,S/F 2.5E
aromatics	3049cm ⁻¹	0.64	1	0.57	1.07	0.43	1
aromatics	3015cm ⁻¹	0.71	1.07	0.64	1.07	0.57	1.07
methyl groups	2956cm ⁻¹	1	0.85	1.01	0.84	1.06	0.84
methylene groups	2923cm ⁻¹	1.12	0.80	1.19	0.76	1.32	0.77
methylene groups	2854cm ⁻¹	1.15	0.78	1.24	0.75	1.39	0.75
aromatics	1602cm ⁻¹	0.68	1.11	0.58	1.16	0.42	1.16
aromatics	1508cm ⁻¹	0.7	1.15	0.6	1.15	0.45	1.15

Πίνακας 6: Αναλογίες υψών των κορυφών FT-IR σε θερμοκρασία 60°C και αναλογία ACN-LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.

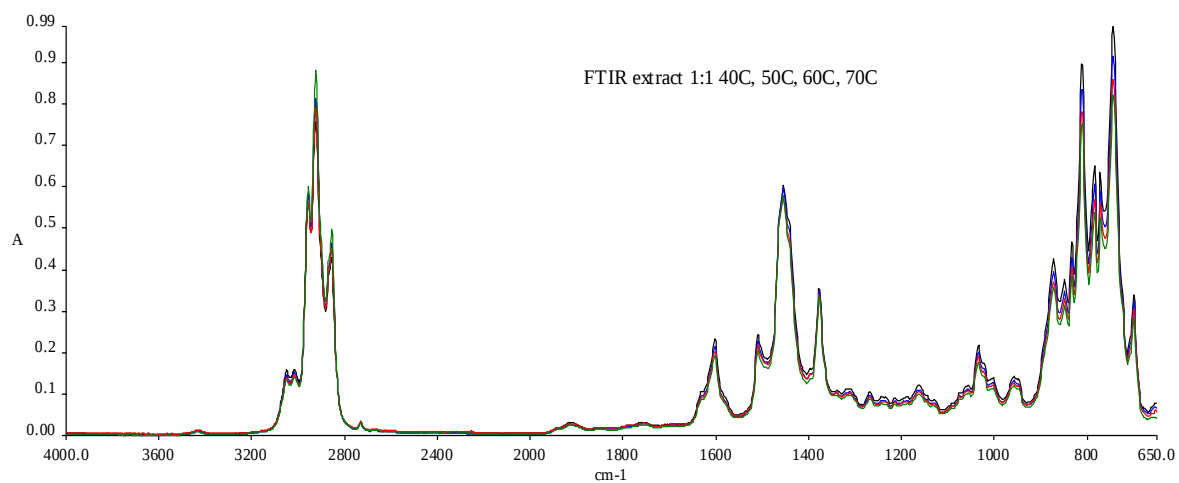
	Κορυφή	Exp@60C,S/F 1.0R	Exp@60C, S/F 1.0E	Exp@60C,S/F 1.5R	Exp@60C, S/F 1.5E	Exp@60C,S/F 2.5R	Exp@60C, S/F 2.5E
aromatics	3049cm ⁻¹	0.64	1	0.5	0.93	0.43	1
aromatics	3015cm ⁻¹	0.71	1	0.64	1	0.57	1.07
methyl groups	2956cm ⁻¹	0.96	0.82	1.03	0.75	1.06	0.85
methylene groups	2923cm ⁻¹	1.07	0.78	1.20	0.67	1.33	0.79
methylene groups	2854cm ⁻¹	1.10	0.76	1.25	0.66	1.41	0.76
aromatics	1602cm ⁻¹	0.68	1.05	0.53	1.05	0.42	1.11
aromatics	1508cm ⁻¹	0.7	1.05	0.55	1.1	0.45	1.1

Πίνακας 7: Αναλογίες υψών των κορυφών FT-IR σε θερμοκρασία 70°C και ACN-LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.

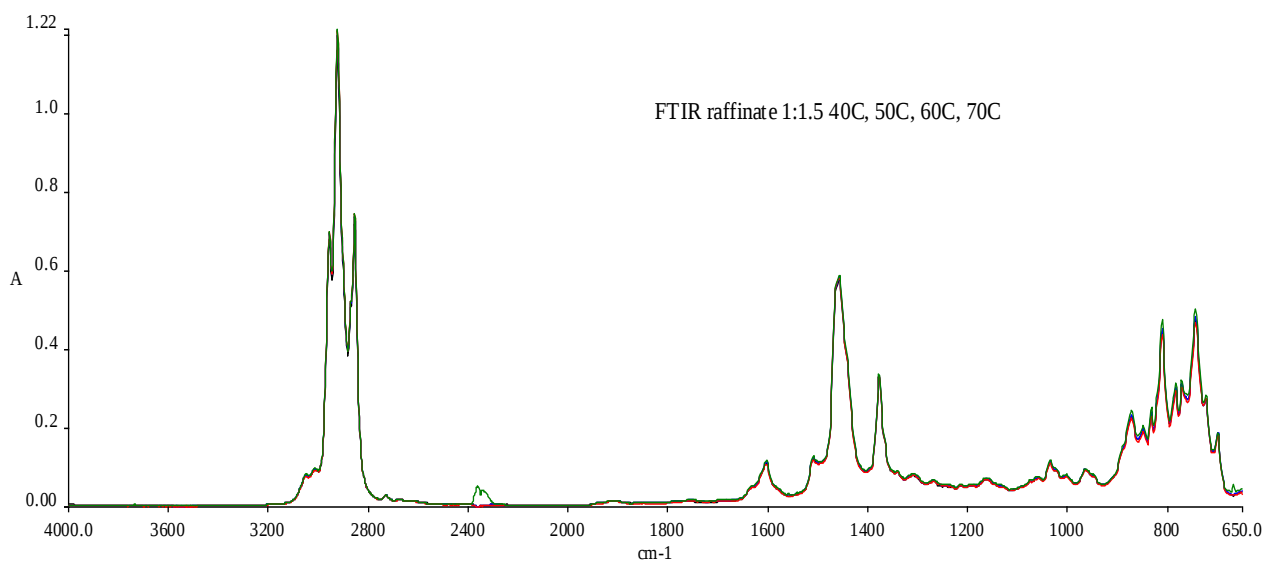
	Κορυφή	Exp@70C,S/F 1.0R	Exp@70C,S/F 1.0E	Exp@70C,S/F 1.5R	Exp@70C,S/F 1.5E	Exp@70C,S/F 2.5R	Exp@70C,S/F 2.5E
aromatics	3049cm ⁻¹	0.64	0.93	0.57	1	0.36	1
aromatics	3015cm ⁻¹	0.79	1	0.64	1	0.50	1.07
methyl groups	2956cm ⁻¹	1	0.87	1.03	0.85	1.03	0.84
methylene groups	2923cm ⁻¹	1.13	0.87	1.20	0.82	1.29	0.77
methylene groups	2854cm ⁻¹	1.15	0.85	1.25	0.80	1.36	0.75
aromatics	1602cm ⁻¹	0.68	1	0.58	1.11	0.37	1.11
aromatics	1508cm ⁻¹	0.7	1	0.6	1.1	0.40	1.1



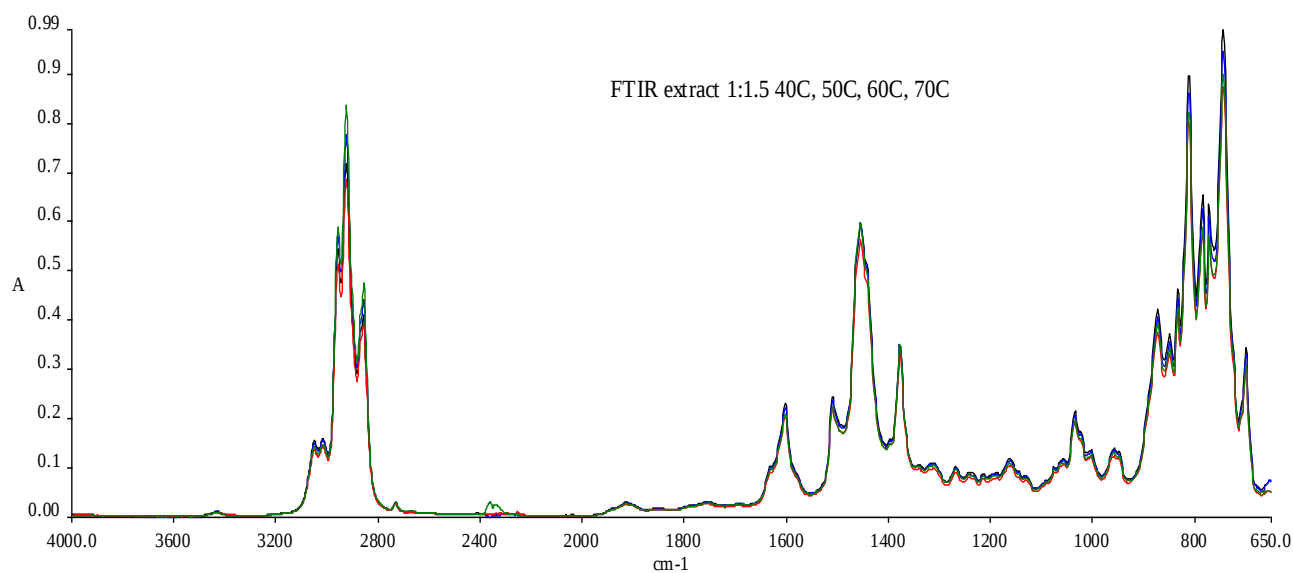
Σχήμα 21: Διάγραμμα FTIR υπολειμμάτων της εκχύλισης σε αναλογία ACN-LCO 1:1 και θερμοκρασία 40°C (▪), 50°C (■), 60°C (▣) και 70°C (▤).



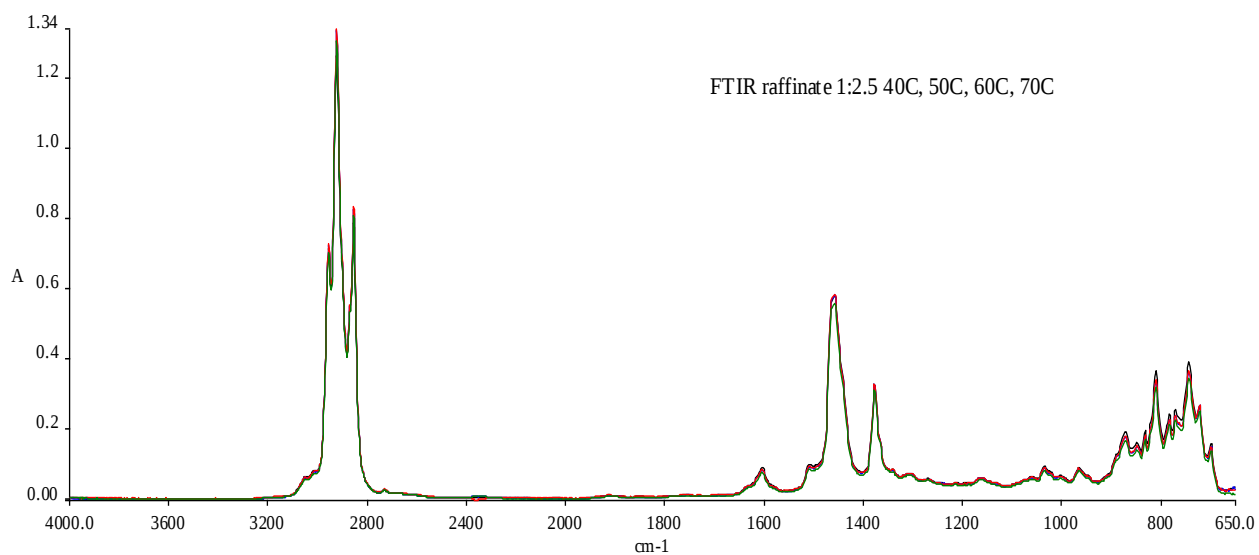
Σχήμα 22: Διάγραμμα FTIR των εκχυλισμάτων σε αναλογία ACN-LCO 1:1 και θερμοκρασία 40°C (▪), 50°C (■), 60°C (▣) και 70°C (▤).



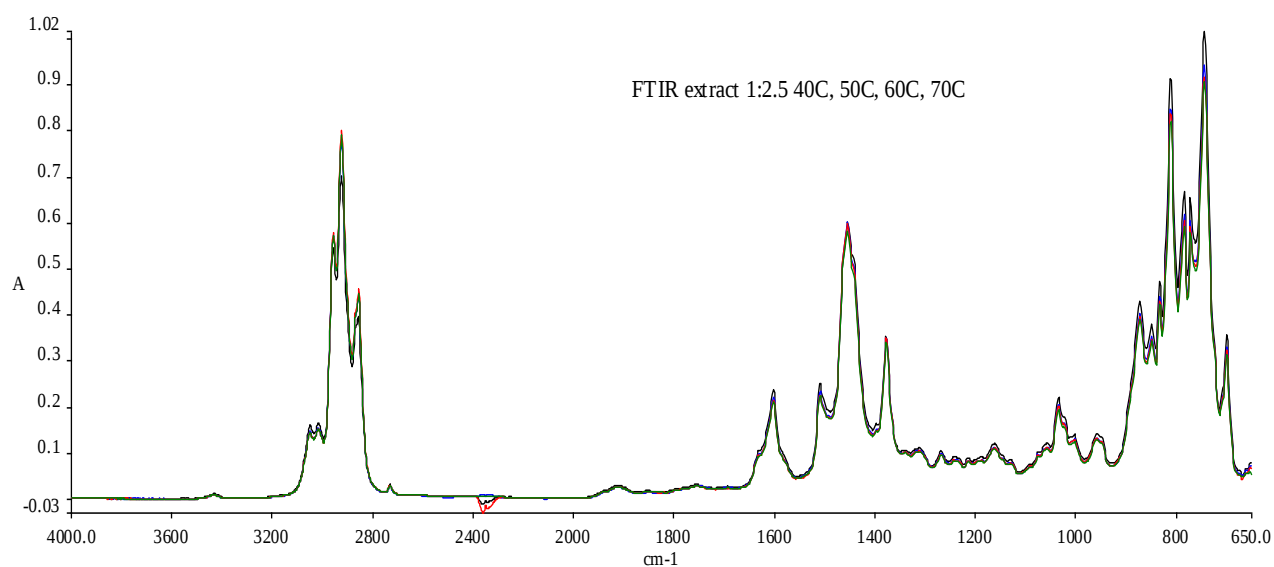
Σχήμα 23: Διάγραμμα FTIR υπολειμμάτων της εκχύλισης σε αναλογία ACN-LCO 1.5:1 και θερμοκρασία 40°C (▪), 50°C (■), 60°C (■) και 70°C (■).



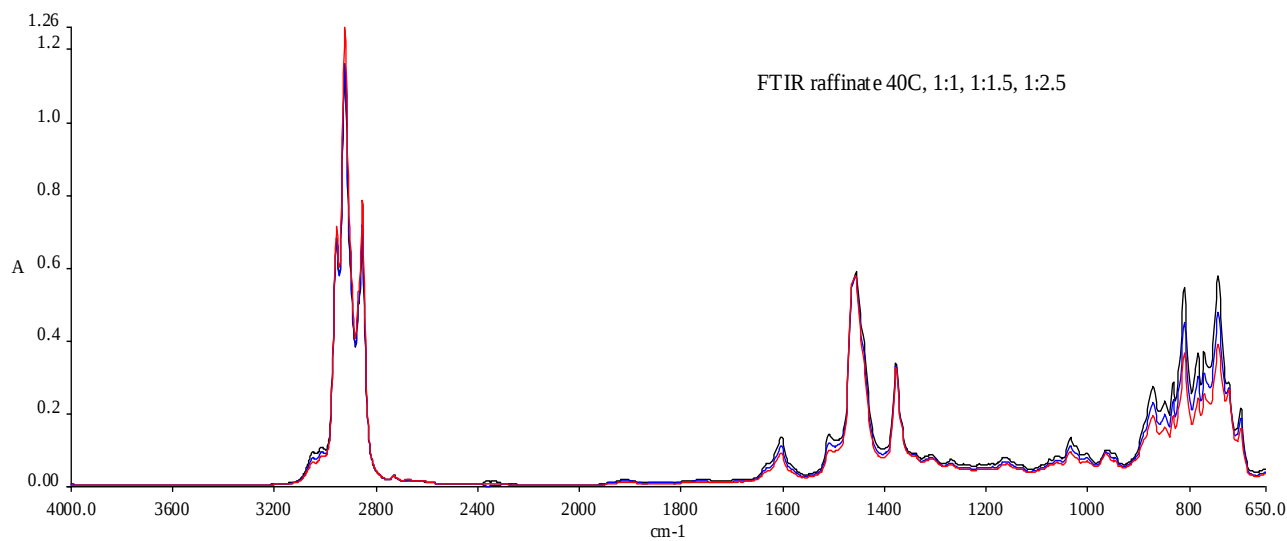
Σχήμα 24: Διάγραμμα FTIR των εκχυλισμάτων σε αναλογία ACN-LCO 1.5:1 και θερμοκρασία 40°C (▪), 50°C (■), 60°C (■) και 70°C (■).



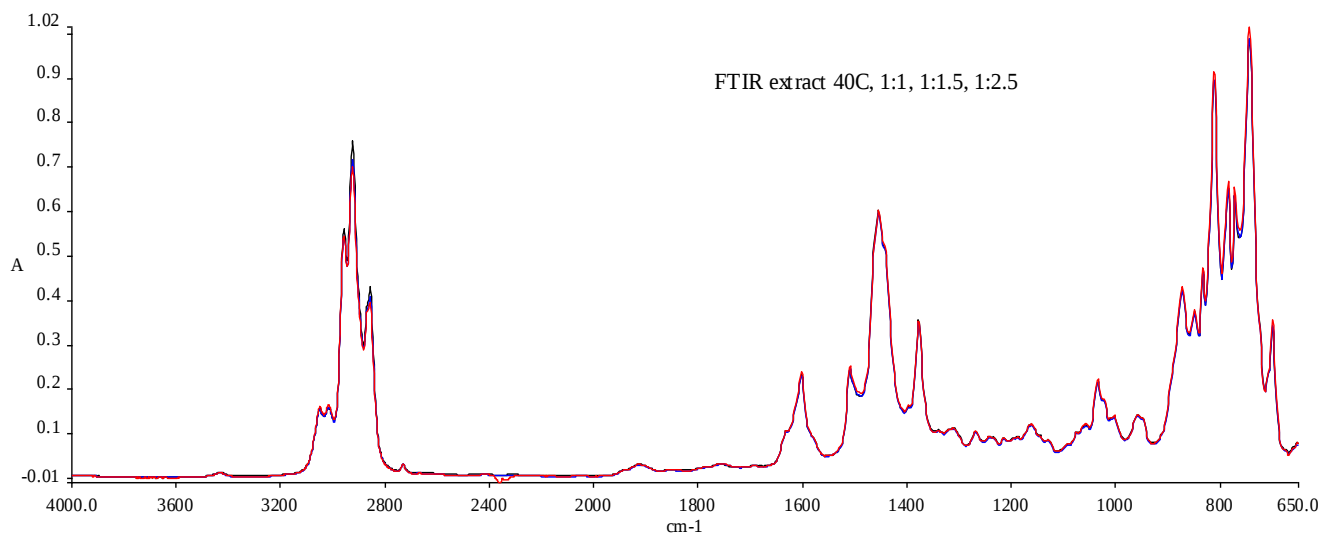
Σχήμα 25: Διάγραμμα FTIR υπολειμμάτων της εκχύλισης σε αναλογία ACN-LCO 2.5:1 και θερμοκρασία 40°C (▪), 50°C (■), 60°C (■) και 70°C (■).



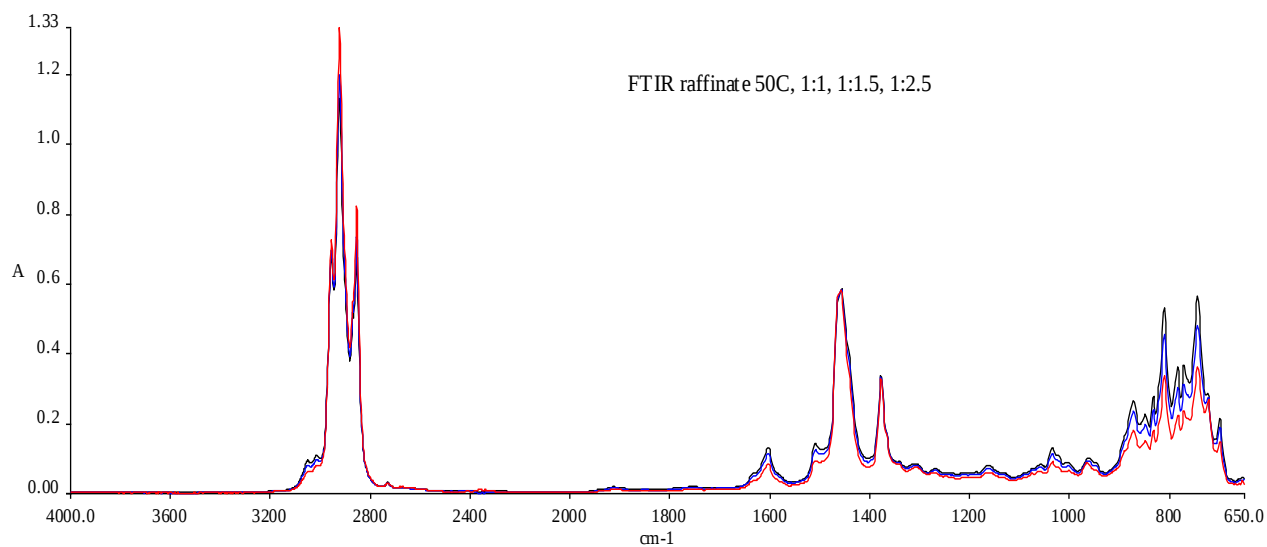
Σχήμα 26: Διάγραμμα FTIR των εκχυλισμάτων σε αναλογία ACN-LCO 2.5:1 και θερμοκρασία 40°C (▪), 50°C (■), 60°C (■) και 70°C (■).



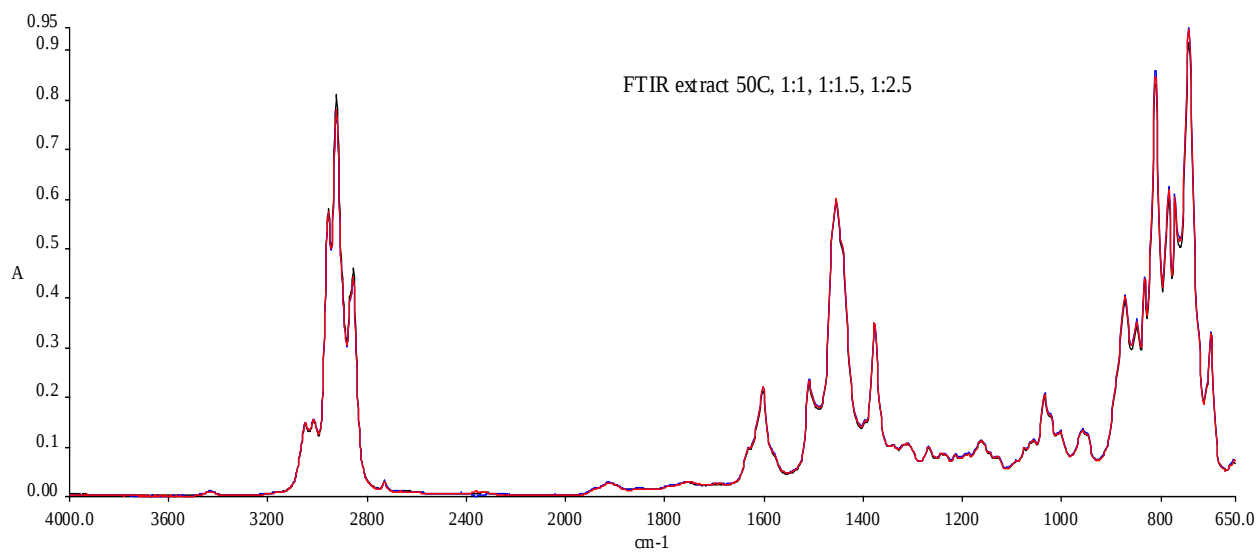
Σχήμα 27: Διάγραμμα FTIR υπολειμμάτων της εκχύλισης στους 40°C και σε αναλογία ACN-LCO 1:1 (■), 1.5:1 (■), 2.5:1 (■).



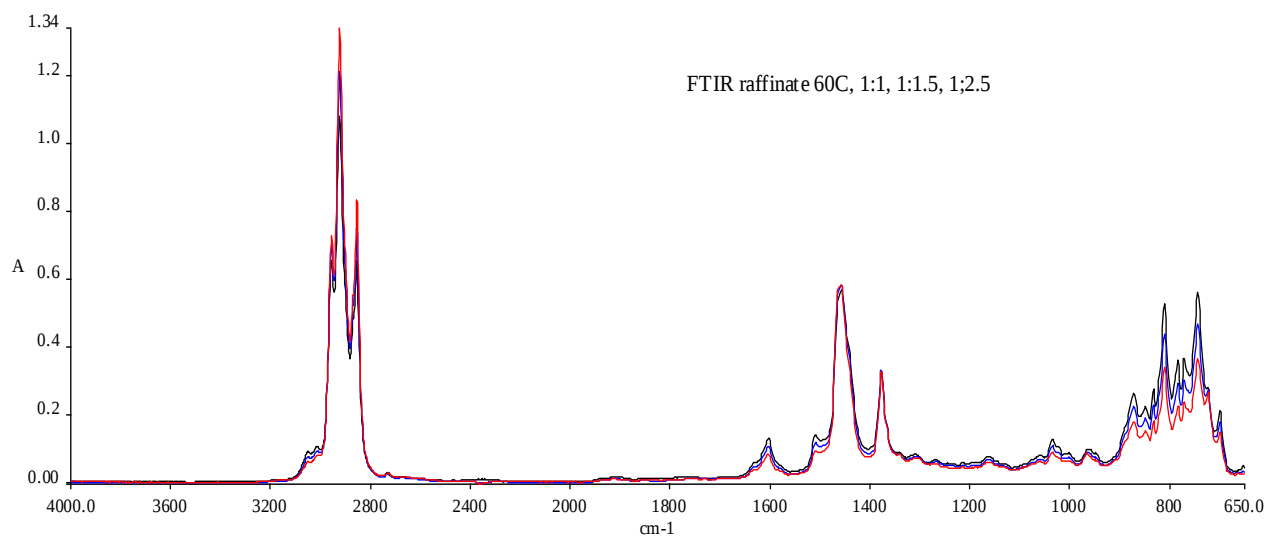
Σχήμα 28: Διάγραμμα FTIR των εκχυλισμάτων στους 40°C και σε αναλογία ACN-LCO 1:1 (■), 1.5:1 (■), 2.5:1 (■).



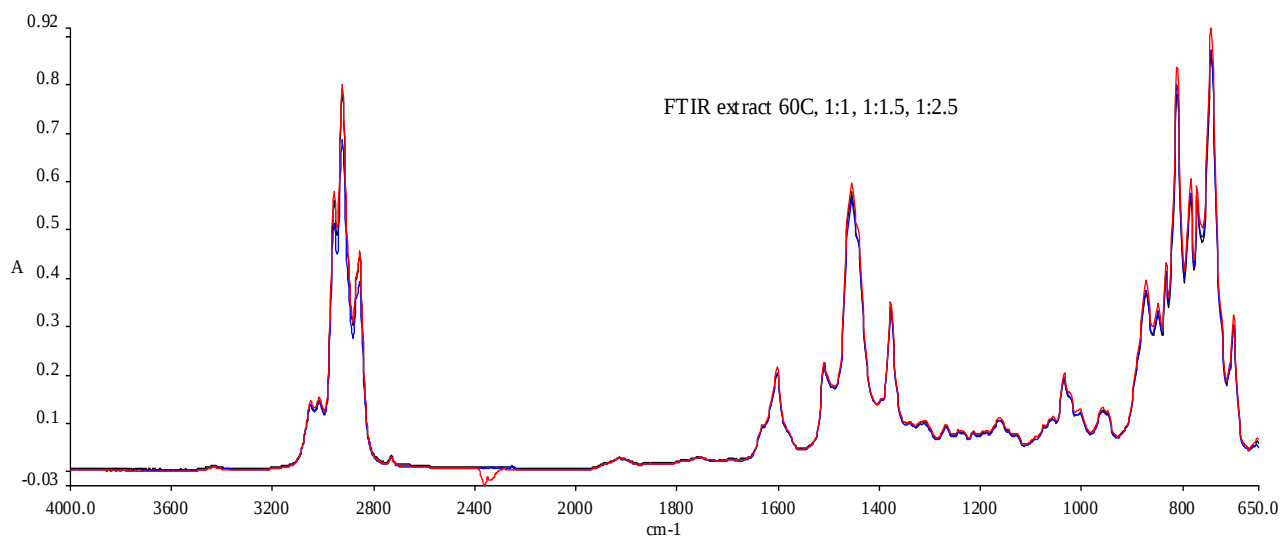
Σχήμα 29: Διάγραμμα FTIR υπολειμμάτων της εκχύλισης στους 50°C και σε αναλογία ACN-LCO 1:1 (■), 1.5:1 (■), 2.5:1 (■).



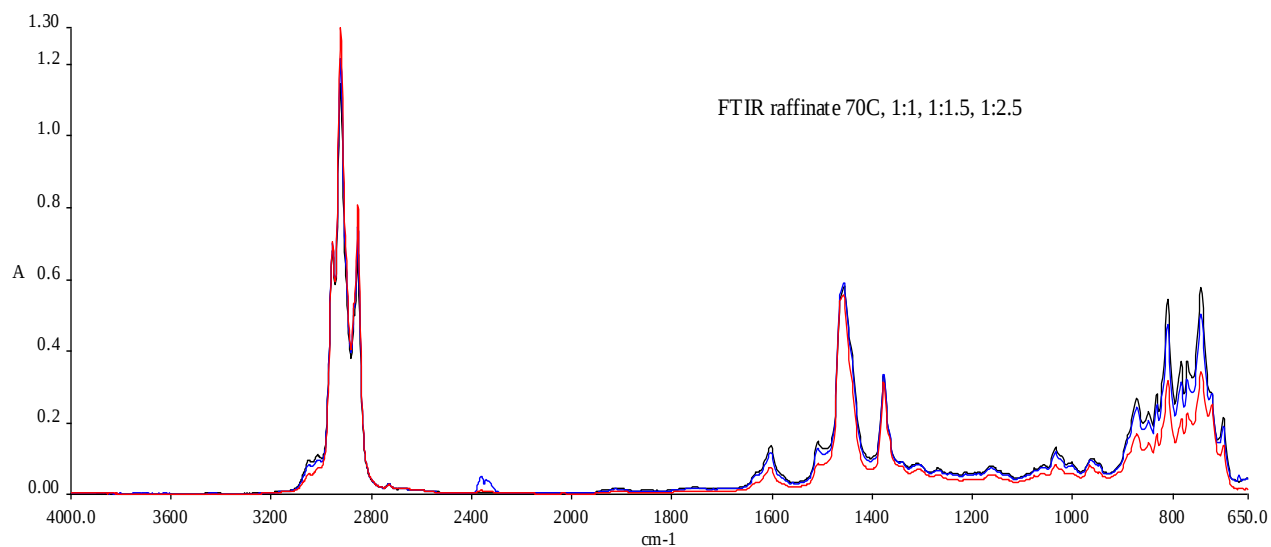
Σχήμα 30: Διάγραμμα FTIR των εκχυλισμάτων στους 50°C και σε αναλογία ACN-LCO 1:1 (■), 1.5:1 (■), 2.5:1 (■).



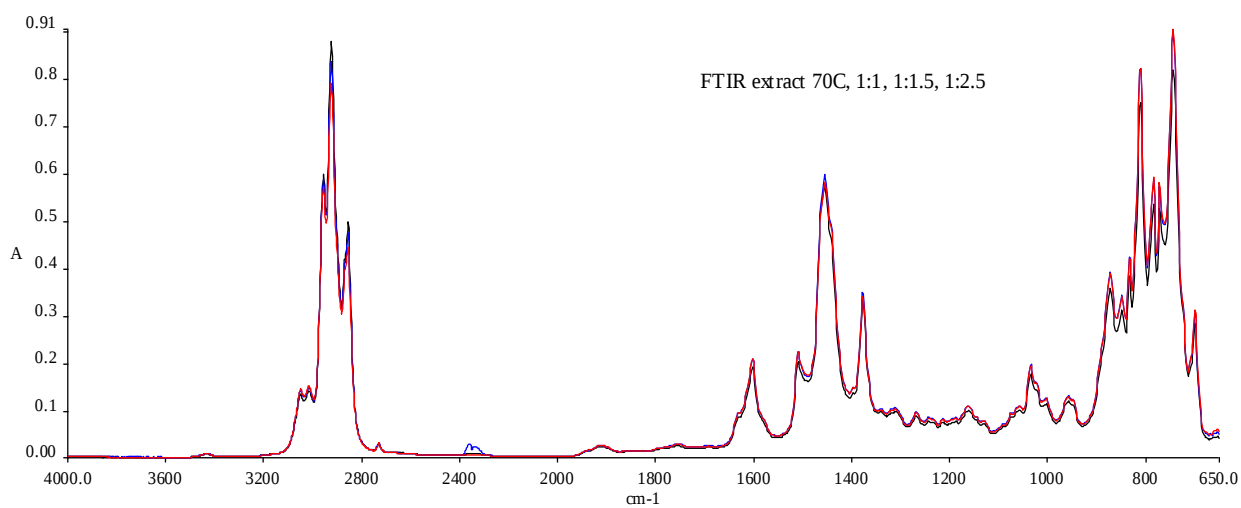
Σχήμα 31: Διάγραμμα FTIR υπολειμμάτων της εκχύλισης στους 60°C και σε αναλογία ACN-LCO 1:1 (■), 1.5:1 (■), 2.5:1 (■).



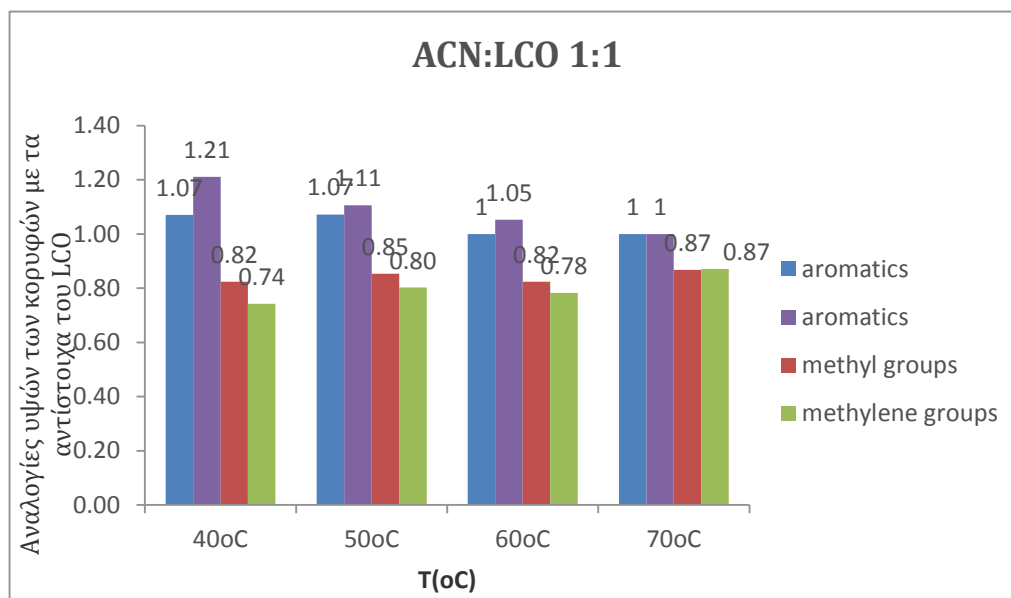
Σχήμα 32: Διάγραμμα FTIR των εκχυλισμάτων στους 60°C και σε αναλογία ACN-LCO 1:1 (■), 1.5:1 (■), 2.5:1 (■).



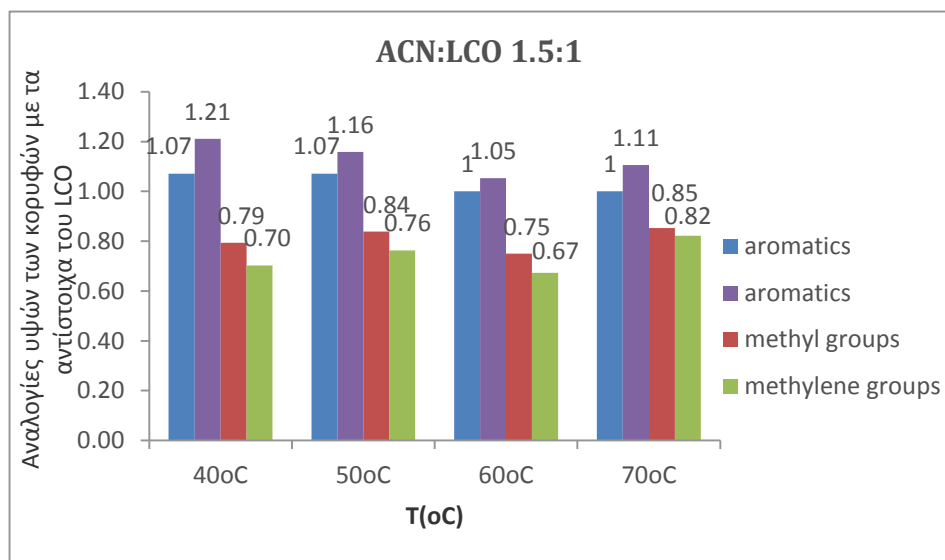
Σχήμα 33: Διάγραμμα FTIR υπολειμμάτων της εκχύλισης στους 70°C και σε αναλογία ACN-LCO 1:1 (■), 1.5:1 (■), 2.5:1 (■).



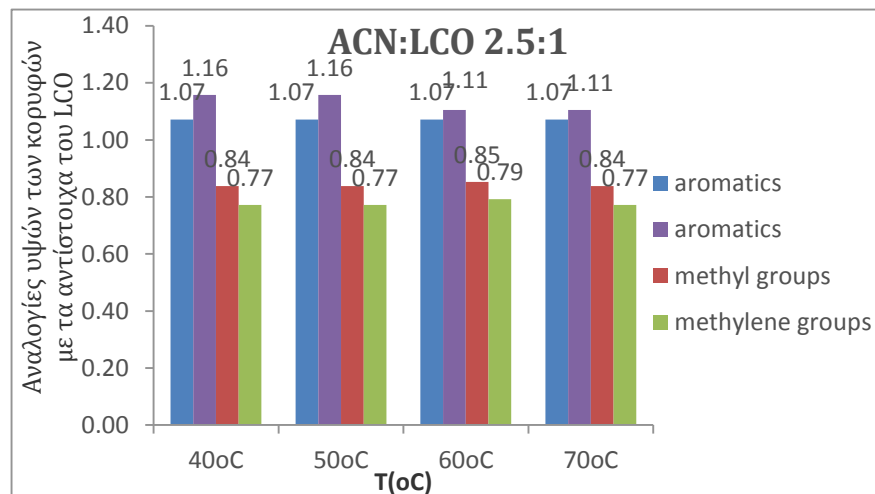
Σχήμα 34: Διάγραμμα FTIR των εκχυλισμάτων στους 70°C και σε αναλογία ACN-LCO 1:1 (■), 1.5:1 (■), 2.5:1 (■).



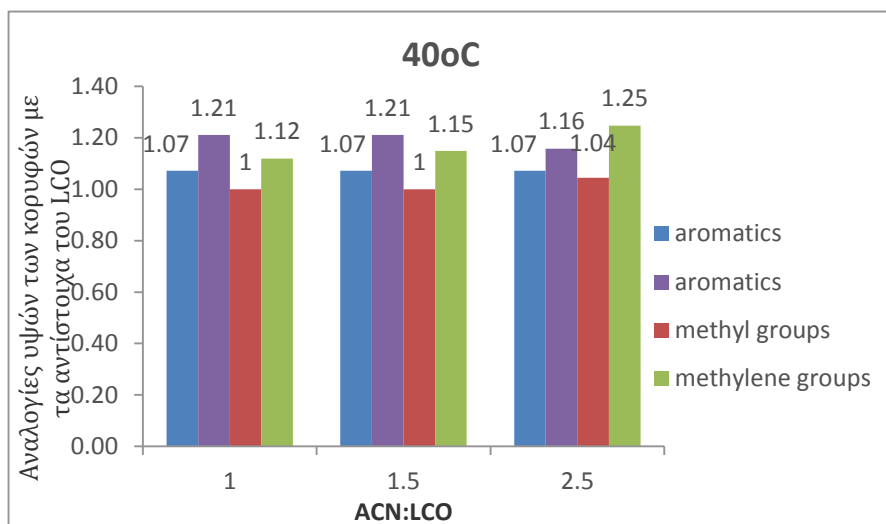
Σχήμα 35: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχυλισμάτων σε αναλογία ACN:LCO 1:1 και θερμοκρασία 40°C, 50°C, 60°C και 70°C με τα αντίστοιχα του LCO.



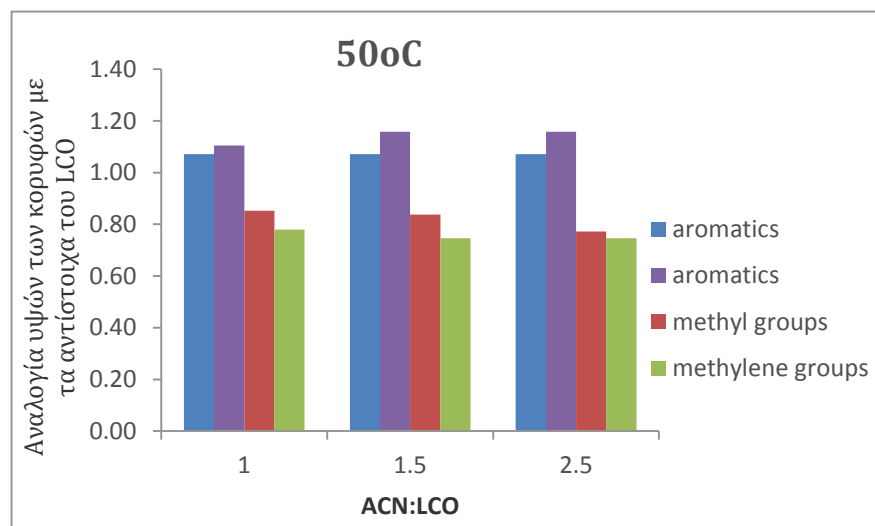
Σχήμα 36: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχυλισμάτων σε αναλογία ACN:LCO 1.5:1 και θερμοκρασία 40°C, 50°C, 60°C και 70°C με τα αντίστοιχα του LCO.



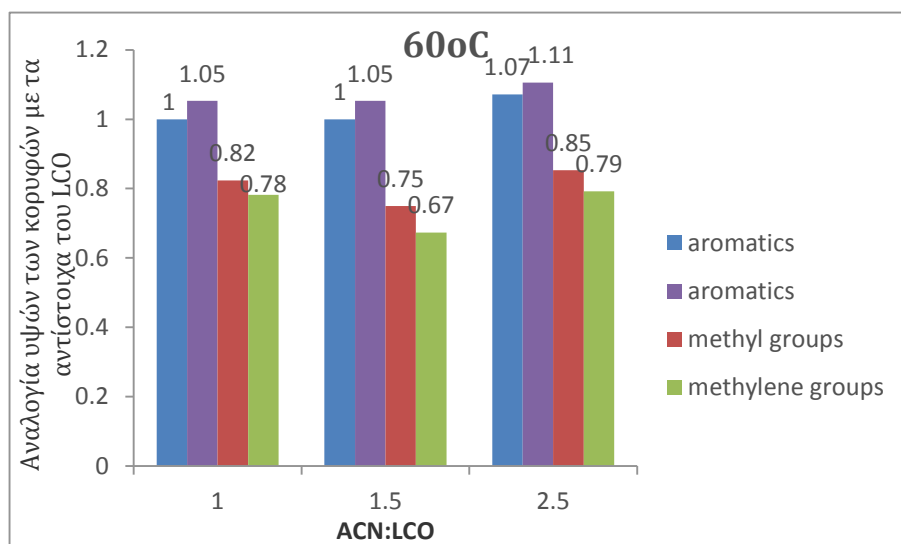
Σχήμα 37: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχυλισμάτων σε αναλογία ACN:LCO 2.5:1 και θερμοκρασία



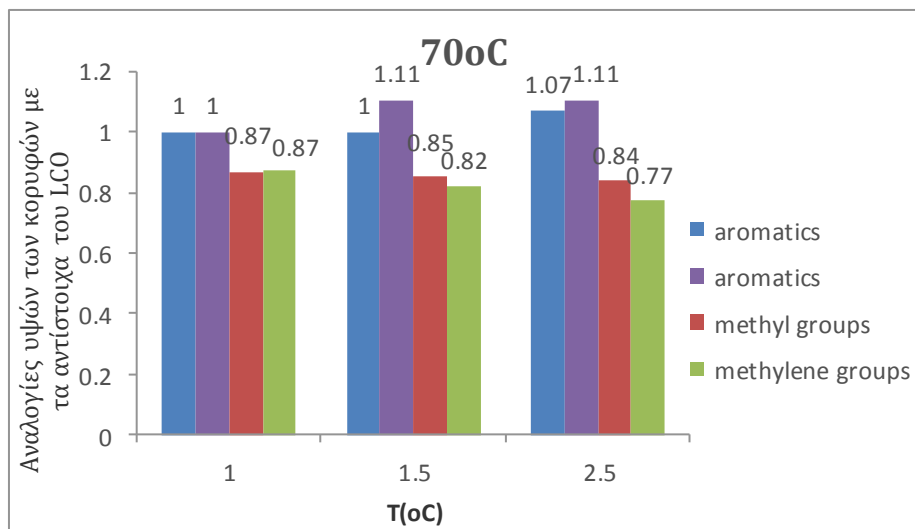
Σχήμα 38: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχυλισμάτων σε θερμοκρασία 40°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.



Σχήμα 39: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχύλισμάτων σε θερμοκρασία 50°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.



Σχήμα 40: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχύλισμάτων σε θερμοκρασία 60°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.



Σχήμα 41: Αποτελέσματα αναλογιών των υψών των κορυφών FT-IR των εκχύλισμάτων σε θερμοκρασία 70°C και σε αναλογία ACN:LCO 1:1, 1.5:1, 2.5:1 με τα αντίστοιχα του LCO.

Πίνακες HPLC

Πίνακας 8: Μετρήσεις εμβαδών των χρωματογραφημάτων HPLC

Sample	Saturates	Monoaromatics	di-aromatics	thiophene	poly-aromatics
1:1 40C Raf	629465	518234	1459854	242651	300598
1:1 40C Ext	205891	533079	2077039	339109	455390
1:1,5 40C Raf	801428	547558	1326537	253912	290430
1:1,5 40C Ext	212101	613127	2263188	437061	526338
1:1,5 40C Ext	187487	606089	2411499	476722	642909
1:2,5 40C Raf	878879	421616	919707	146367	185571
1:2,5 40C Ext	192059	595435	2212521	359069	497059
1:1 50C Raf	798446	660777	1733228	290992	356606
1:1 50C Ext	227817	457569	1687702	269450	359049
1:1,5 50C Raf	737805	467157	1193455	193907	247981
1:1,5 50C Ext	191103	539430	1936072	317355	421442
1:2,5 50C Raf	930871	409774	888101	141142	176389
1:2,5 50C Ext	230673	548000	1916546	303132	393785
1:1 60C Raf	564857	468199	1283461	203238	279545
1:1 60C Ext	349302	628585	2166029	348860	458972
1:1 60C Raf (2)	705892	570038	1575071	290116	355859
1:1 60C Ext (2)	274833	528634	1753187	363573.6	408860
1:1,5 60C Raf	613018	473776	1242960	224382	254171
1:1,5 60C Ext	205349	521333	1854617	288762	394610
1:1,5 60C Raf	771278	475515	1133154	187030	216884
1:1,5 60C Ext	287680	602116	2137526	371622	503650
1:2,5 60C Raf	892422	399227	852386	143007	158705
1:2,5 60C Ext	242194	574851	2016926	322586	441580
1:1 70C Raf	627363	495653	1391227	220262	278513
1:1 70C Ext	364329	555688	1880736	312799	404914
1:1,5 70C Raf	685183	413832	1167615	192329	218010
1:1,5 70C Ext	292098	566086	2081188	346156	458322
1:2,5 70C Raf	969840	423494	941458	151558	186453
1:2,5 70C Ext	236891	545390	1995226	351075	488282

*x:y=αναλογία LCO:ACN, **T(C)=θερμοκρασία εκχύλισης, ***raf=υπόλειμμα της εκχύλισης, ext=εκχύλισμα

Πίνακας 9: Μετρήσεις % περιεκτικότητας των συστατικών

Sample	Saturates	Monoaromatics	di-aromatics	thiophene	poly-aromatics
1:1 40C Raf	78.97	15.66	32.21	9.02	5.39
1:1 40C Ext	26.01	16.55	47.08	11.14	8.55
1:1,5 40C Raf	98.86	16.28	28.71	9.06	5.10
1:1,5 40C Ext	22.82	16.29	43.65	11.10	8.45
1:1,5 40C Ext	20.10	16.10	46.52	11.76	10.38
1:2,5 40C Raf	115.28	13.15	21.11	7.50	3.34
1:2,5 40C Ext	22.88	17.55	47.39	10.89	8.84
1:1 50C Raf	76.60	15.40	29.21	7.59	4.93
1:1 50C Ext	31.30	15.29	41.46	10.61	7.23
1:1,5 50C Raf	90.12	13.66	25.58	7.87	4.27
1:1,5 50C Ext	23.78	16.54	43.31	10.58	7.78
1:2,5 50C Raf	112.49	11.75	18.77	6.82	2.91
1:2,5 50C Ext	28.22	16.45	41.93	10.08	7.09
1:1 60C Raf	70.35	13.99	28.13	8.22	4.96
1:1 60C Ext	36.96	16.27	40.65	9.38	7.13
1:1 60C Raf (2)	76.53	14.94	30.01	8.57	5.56
1:1 60C Ext (2)	35.66	16.73	40.50	11.84	7.79
1:1,5 60C Raf	78.12	14.49	27.85	8.82	4.58
1:1,5 60C Ext	26.28	16.38	42.57	10.29	7.46
1:1,5 60C Raf	97.23	14.36	25.05	7.99	3.81
1:1,5 60C Ext	32.99	16.92	43.63	10.60	8.54
1:2,5 60C Raf	114.43	12.13	19.12	7.27	2.75
1:2,5 60C Ext	28.00	16.32	41.65	9.85	7.54
1:1 70C Raf	76.06	14.45	29.66	8.31	4.80
1:1 70C Ext	43.75	16.23	40.02	9.98	7.10
1:1,5 70C Raf	88.26	12.68	26.41	8.28	3.92
1:1,5 70C Ext	34.00	16.11	43.11	10.30	7.86
1:2,5 70C Raf	115.48	11.98	19.61	6.90	3.05
1:2,5 70C Ext	29.28	16.52	44.07	11.08	8.95

*x:y=αναλογία LCO:ACN,**T(C)=θερμοκρασία εκχύλισης,***raf=υπόλειμμα της εκχύλισης,ext=εκχύλισμα

Πίνακες για υπολογισμό του δείκτη κετανίου

Πίνακας 10:Αποτελέσματα GC μεθόδου D-2887.

D2887-0	1:1_40_R	1:1.5_40_R	1:2.5_40_R	1:1_50_R	1:1.5_50_R	1:2.5_50_R	1:2.5_50_E	1:1_60_R	1:1_60_R2	1:1.5_60_R	1:2.5_60_R	1:1_70_R	1:1.5_70_R	1:2.5_70_R
0	140	113	111	112	113	112	112	113	113	113	113	113	140	112
5	173	155	155	150	162	150	135	153	140	148	154	141	165	141
10	203	190	191	183	200	184	157	188	165	180	190	167	189	169
20	239	234	236	231	238	234	197	234	210	229	236	215	231	219
30	263	257	260	256	260	261	231	257	242	255	260	247	257	253
40	286	279	283	277	281	285	254	279	268	278	284	271	281	278
50	307	301	303	300	301	307	275	301	292	301	304	294	304	302
60	329	321	325	321	321	329	299	322	317	323	326	318	328	327
70	349	342	345	343	341	350	322	344	343	344	345	343	351	349
80	372	364	367	368	361	371	347	368	371	368	368	368	375	374
90	400	394	395	402	389	401	376	400	408	400	395	404	408	405
95	429	420	420	426	414	424	394	425	430	424	419	427	429	427
100	451	451	451	451	450	451	412	451	451	451	450	451	451	451

*x:y=αναλογία LCO:ACN, *_T_=θερμοκρασία εκχύλισης, ***R=υπόλειμμα της εκχύλισης,
E=εκχύλισμα

Πίνακας 11: Πίνακας σημείων βρασμού.

	1:1_40_R	1:1.5_40_R	1:2.5_40_R	1:1_50_R	1:1.5_50_R	1:2.5_50_R	1:2.5_50_E	1:1_60_R	1:1_60_R2	1:1.5_60_R	1:2.5_60_R	1:1_70_R	1:1.5_70_R	1:2.5_70_R
0	185	164	163	160	169	160	151	163	154	160	163	155	164	151
5	214	199	199	192	208	193	170	197	177	190	199	179	199	170
10	227	217	219	213	224	215	185	216	195	211	218	198	218	185
20	250	242	245	240	247	243	212	242	223	238	244	227	244	212
30	270	264	267	263	267	268	235	264	248	262	267	252	267	235
50	302	297	299	296	297	302	273	297	289	297	299	291	299	273
70	337	330	332	331	328	337	310	332	331	332	333	330	333	310
80	353	347	349	351	344	354	330	350	354	350	349	351	350	330
90	379	372	373	378	367	377	352	377	382	376	373	379	376	352
95	403	394	394	400	389	398	369	399	403	398	393	401	398	369
100	413	405	405	409	400	407	377	408	411	407	403	409	407	377

Πίνακας 12: Πίνακας συντελεστών a_i .

	a_0	a_1	a_2	a_3
0	25.351	0.32216	0.71187	-0.04221
5	18.822	0.06602	0.15803	0.77898
10	15.173	0.20149	0.30606	0.48227
20	13.141	0.22677	0.29042	0.46023
30	5.7766	0.37218	0.30313	0.31118
50	6.3753	0.07763	0.68984	0.18302
70	-2.8437	0.16366	0.42102	0.38252
80	-0.21536	0.25614	0.40925	0.27995
90	0.09966	0.24335	0.32051	0.37357
95	0.8988	-0.0979	1.03816	-0.00894
100	19.444	-0.38161	1.08571	0.17729

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. Karonis, E. Chatzieleftheriou, S. Stournas, D. Bardakos: "Improvement of Light Cycle Oil by Solvent Extraction", Fuels 2007 6th International Colloquium, Stuttgart, pp. 257 – 266, January 2007.
2. Κ. Τριανταφυλλίδης, Καταλυτική πυρόλυση βαρέων κλάσματος πετρελαίου για την παραγωγή καυσίμων.
3. Σ. Στουρνάς, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος: "Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών", Αθήνα 1997.
4. Ν. Πασαδάκης: Πανεπιστημιακές παραδόσεις του μαθήματος "Τεχνική φυσικών διεργασιών", Χανιά Φεβρουάριος 2008.
5. Lindsay, S. ; Kealey, D. (1987). *High performance liquid chromatography* . Wiley . from review Hung, LB; Parcher, JF; Shores, JC; Ward, EH (1988). "Theoretical and experimental foundation for surface-coverage programming in gas-solid chromatography with an adsorbable carrier gas". *J. Am. Chem.*
6. R. Pecsok, L. Donald Shields, T. Cairns, Ian McWilliam: "Modern Methods of Chemical Analysis", second edition, απόδοση στα Ελληνικά Σταύρος Βολιώτης, Αθήνα 1980.
7. Griffiths P. de Hasseth: "Fourrier Transform Infrared Spectrometry (2nd edition)", May 2007.
8. ASTM International: "Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels", 2006.
9. ASTM International: "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
10. Nikos Pasadakis, Dimitrios Karonis, Andrianna Mintza: "Detailed compositional study of Light Cycle Oil (LCO) solvent extraction products".

