ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Συγκριτική Αξιολόγηση Αναλυτικών Μεθοδολογιών Προσδιορισμού Αζωενώσεων σε Μεσαία Και Βαριά Πετρελαϊκά Κλάσματα

Διπλωματική Εργασία

Αικατερίνη Π. Ράπτη

Εξεταστική Επιτροπή

Νικόλαος Πασαδάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής (επιβλέπων)

Νικόλαος Καλλίθρακας, Καθηγητής

Δέσποινα Βάμβουκα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Χανιά

Αύγουστος, 2011

Περιεχόμενα

Περίληψη 1

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή 2

Κεφάλαιο 2 :Πετρελαϊκά κλάσματα και διεργασίες παραγωγής τους.. 4

2.1 Ντίζελ (diesel).. 4

2.2 LCO (Light Cycle Oil).. 5

2.3 Λιπαντικό 7

2.4 Ατμοσφαιρική Απόσταξη (atmospheric distillation) 10

2.5 Απόσταξη υπό κενό.. 13

2.6 Καταλυτική Πυρόλυση (Catalytic Cracking).. 14

2.7 Αντιδράσεις πυρόλυσης 16

2.7.1. Πυρόλυση Παραφίνων 16

2.7 2 Πυρόλυση Ολεφινών... 16

2.7.3 Πυρόλυση Ναφθενικών Υδρογονανθράκων 17

2.7.4 Πυρόλυση αρωματικών.. 17

2.8 Απασφάλτωση (Deasphalting) 17

2.9.Υδρογόνωση (Hydrotreating)... 17

2.9.1 Αντιδράσεις υδρογόνωσης 18

Κεφάλαιο 3: Οι αζωενώσεις στο πετρέλαιο 19

3.1 Γενικά.. 19

3.2 Ομάδες αζωενώσεων.. 20

3.2.1 Σημασία των αζωενώσεων 21

3.2.2 Αρνητικές επιδράσεις αζωενώσεων 22

3.2.3 Αναλυτικός προσδιορισμός των αζωενώσεων 22

3.2.4 Προδιαχωρισμός και προσυγκέντρωση 23
3.3 Βιβλιογραφική επισκόπιση 23
Κεφάλαιο 4: Πειραματικές μεθοδολογίες 29
4.1 Χρωματογραφία ανοικτής στήλης (μέθοδος Later) 29
4.2 Εκχύλιση στερεής φάσης.-SPE (Solid Phase Extraction-μέθοδος Wiwel) 30
4.3 Εκχύλιση υγρής φάσης με χρήση ανόργανου οξέος (μέθοδος Mao) 31
Κεφάλαιο 5: Ενόργανη ανάλυση πετρελαϊκών κλασμάτων 33
5.1 Εισαγωγή 33
5.1.1 Χρωματογραφία 33
5.1.2 Είδη χρωματογραφίας 33
5.2 Αέρια χρωματογραφία 34
5.3 Φασματοσκοπία μάζας 39
5.3.1Μέθοδοι παραγωγής ιόντων 39
5.4 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) 42
5.5 Μέθοδος TIC-SIM 42
Κεφάλαιο 6: Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων 44
6.1 Συγκριτική αποτίμηση αποτελεσματικότητας των αναλυτικών μεθοδολογιών 44
6.1.1 Light Cycle Oil 44
6.1.2 ΝΤΙΖΕΛ 51
6.1.3 ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ 58
6.2 Προσδιορισμός αζωενώσεων 66
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα 69

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ανοικτές χρωματογραφικές στήλες διαχωρισμού 30

Εικόνα 2: Μέθοδος εκχύλισης στερεής φάσης 31

Εικόνα 3: Εκχύλιση υγρής φάσης με χρήση ανόργανου οξέος 32

Εικόνα 4: Αέριος χρωματογράφος 35

Εικόνα 5: Αέριος χρωματογράφος- φασματογράφος μάζας (gc-ms) 42

Εικόνα 6: Χρωματογραφήματα υδρογονανθράκων LCO από τις τρείς πειραματικές διαδικασίες 46

Εικόνα 7: Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Later με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα LCO 49

Εικόνα 8: Χρωματογραφήματα κλασμάτων που προκύπτουν με τη μέθοδο Wiwel με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα LCO 50

Εικόνα 9: Χρωματογραφήματα κλασμάτων που προκύπτουν από τη μέθοδο Mao με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα LCO 51

Εικόνα 10: Χρωματογραφήματα υδρογονανθράκων ντίζελ από τις τρείς πειραματικές διαδικασίες 53

Εικόνα 11: Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Later με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα ντίζελ 56

Εικόνα 12: Χρωματογραφήματα κλασμάτων που προκύπτουν με τη μέθοδο Wiwel με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα ντίζελ 57

Εικόνα 13 : Χρωματογραφήματα κλασμάτων που προκύπτουν με τη μέθοδο Mao με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα ντίζελ 58

Εικόνα 14: Χρωματογραφήματα υδρογονανθράκων για το δείγμα λιπαντικό που προκύπτουν από τις τρείς πειραματικές διαδικασίες 60

Εικόνα 15 Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Later με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα λιπαντικό 63

Εικόνα 16 Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Wiwel με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα λιπαντικό 64

Εικόνα 17: Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Mao με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα λιπαντικό 64

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Σύσταση ντίζελ 5

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές ιδιότητες ντίζελ 5

Πίνακας 3: Ιδιότητες LCO 6

Πίνακας 4: Τυπική Σύσταση LCO 6

Πίνακας 5: Ιδιότητες λιπαντικών 8

Πίνακας 6: Σύσταση λιπαντικό 8

Πίνακας 7: Προϊόντα ατμοσφαιρικής απόσταξης 11

Πίνακας 8: Τυπική στοιχειακή σύσταση πετρελαίου 19

Πίνακας 9: Είδη και μοριακές δομές αζωενώσεων 20

Πίνακας 10: Ομάδες αζωενώσεων 20

Πίνακας 11: Ποσοτικά αποτελέσματα διαχωρισμού του LCO για τις τρεις πειραματικές διαδικασίες 45

Πίνακας 12: Εμβαδά κορυφών κανονικών αλκανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων για το κλάσμα των ετεροσυστατικών στο LCo 47

Πίνακας 13: Ποσοτικά αποτελέσματα διαχωρισμού του ντίζελ για τις τρεις πειραματικές διαδικασίες 52

Πίνακας 14: Εμβαδά κορυφών κανονικών αλκανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων για το κλάσμα των μη πολικών στο ντίζελ 54

Πίνακας 15: Ποσοτικά αποτελέσματα διαχωρισμού του λιπαντικού για τις τρεις πειραματικές διαδικασίες 59

Πίνακας 16: Εμβαδά κορυφών κανονικών αλκανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων για το κλάσμα των μη πολικών στο λιπαντικό 61

Πίνακας 17: Προσδιορισμός αζωενώσεων σε δείγμα LCO με τη μέθοδο TIC 65

Πίνακας 18: Προσδιορισμός αζωενώσεων σε δείγμα LCO με τη μέθοδο SIM 66

Πίνακας 19: Προσδιορισμός αζωενώσεων σε δείγμα ντίζελ με τη μέθοδο TIC 67

Πίνακας 20: Προσδιορισμός αζωενώσεων σε δείγμα ντίζελ με τη μέθοδο SIM 68

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1: Διάγραμμα παραγωγής λιπαντικού 10

Σχήμα 2: Προϊόντα αποστακτικής στήλης........ 11

Σχήμα 3: Αποστακτική στήλη με απογυμνωτή........ 13

Σχήμα 4: Ατμοσφαιρική υπό κενό απόσταξη 14

Σχήμα 5: Τυπικό διαγραμμα μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης 15

Σχήμα 6: Split-splitless εισαγωγέας........ 37

Σχήμα 7: Φασματογράφος μάζας........ 39

Σχήμα 8: Φασματογράφος μάζας τύπου τετράπολου 40

Σχήμα 9: Φασματογράφημα μάζας της καρμπαζόλης 41

Σχήμα 10: Προφίλ κανονικών αλκανίων στο LCO 48

Σχήμα 11: Προφίλ επιλεγμένων αρωματικών υδρογονανθράκων στο LCO 48

Σχήμα 12: Προφίλ κανονικών αλκανίων στο ντίζελ........ 55

Σχήμα 13: Προφίλ επιλεγμένων αρωματικών υδρογονανθράκων στο ντίζελ 55

Σχήμα 14: Προφίλ έκλουσης κανονικών αλκανίων στο λιπαντικό 62

Παράρτημα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 1: D.M Jewell, J.H. Weber 74

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 2: John F. McKay, Thomas E. Cogswell 75

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 3: J.F McKay, J.H. Weber 76

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 4: Henry Sawatzky, Albert E. George 77

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 5: Douglas W. Later, Milton L. Lee 78

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 6: Jean-Marie Schmitter, Ioannis Ignatiadis 79

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 7: MMichel Dorbon, Ioannis Ignatiadis 80

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 8: S.L.S. Sarowha and I.D. Singh 81

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 9: Allen J. Bakel and R. Paul Philp 82

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 10: Chang Samuel Hsu, Kuangman Qian 83

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 11: Fernando M. Lancas and Marco A. Barbirato 84

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 12: Guohe Que, Ning Li 85

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 13: Hongyu Zhang, Guo Que 86

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 14: John Mao, Carlos R. Pacheco 87

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 15: George W. Mushruch, Erna J. Beal 88

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 16: Xingguo Cheng, Ting Zhao 89

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 17: Peter Wiwel, Kim Knudsen 90

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 18: Yevgenia Briker, Zbigniew Ring 91

ΛΕΞΙΛΟΓΙΟ ΟΡΩΝ

LCO=light cycle oil

LVGO=light vacuum gas oil

TIC=total ion chromatogram χρωματογράφημα με όλα τα ιόντα

GC-MS=gas chromatography-mass spectrometry= αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας

SIM = single ion monitoring chromatogram =χρωματογράφημα με ένα επιλεγμένο ιόν.

I.D=internal diameter

Περίληψη

Η αυξημένη ζήτηση σε καύσιμα τις τελευταίες δεκαετίες, κυρίως για την εξυπηρέτηση μεταφορικών αναγκών, αλλά και η σταδιακή μείωση της επάρκειας ελαφρών αργών πετρελαίων κατάλληλων για την παραγωγή τους, οδήγησε τη βιομηχανία πετρελαίου στην ανάπτυξη τεχνολογιών μετατροπής βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων σε ελαφρύτερα (καύσιμα). Όμως, όπως είναι γνωστό, τα βαριά πετρελαϊκά κλάσματα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αρωματικών συστατικών και ετεροενώσεων. Υπολογίζεται ότι τα τελευταία χρόνια η περιεκτικότητα σε ετεροσυστατικά, και κυρίως σε άζωτο, των βαρέων κλασμάτων που οδηγούνται σε υδρογόνωση για την παραγωγή καύσιμων έχει αυξηθεί κατά 20%. Τόσο λόγω περιβαλλοντικών περιορισμών (ατμοσφαιρική ρύπανση), όσο και λόγω τεχνολογικών απαιτήσεων (απενεργοποίηση καταλυτών), η λεπτομερής γνώση της σύστασης των κλασμάτων αυτών και των προϊόντων τους είναι απαραίτητη. Παραμένει όπως μία δύσκολη αναλυτική διαδικασία λόγω της πολυπλοκότητας της σύστασης που εμφανίζουν, ενώ δεν υπάρχουν κοινά αποδεκτά αναλυτικά πρωτόκολλα.

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν και αποτιμήθηκαν συγκριτικά τρεις αναλυτικές μεθοδολογίες διαχωρισμού και προσυγκέντρωσης αζω-ενώσεων, με στόχο την ταυτοποίηση τους με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Οι μεθοδολογίες αυτές στηρίζονται στην υγρή εκχύλιση, την εκχύλιση στερεής φάσης και την χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Εφαρμόστηκαν σε δύο μεσαία κλάσματα πετρελαίου (ντίζελ και LCO) και σε ένα βαρύ λιπαντικό προϊόν. Η ταυτοποίηση των αζω-ενώσεων στηρίχθηκε στα φάσματα μάζας των συστατικών και στους χρωματογραφικούς χρόνους συγκράτησης τους.

Τα αναλυτικά αποτελέσματα της εργασίας αυτής (περιεκτικότητες κλασμάτων, παρουσία αζω-ενώσεων, σχετικές συγκεντρώσεις) μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο στον χαρακτηρισμό των συγκεκριμένων πετρελαϊκών προϊόντων, όσο και στην επιλογή του καταλληλότερου αναλυτικού σχήματος σε ανάλογες μελέτες που αφορούν διαχωρισμό και ταυτοποίηση ετερο-ενώσεων στα πετρελαϊκά δείγματα.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Η ανάγκη επεξεργασίας βαρύτερων και «δυσκολότερων» αργών πετρελαίων κυρίως με υδρογόνωση για την παραγωγή ελαφριών και μεσαίων καυσίμων απαιτεί την καλύτερη κατανόηση της φύσης, της σύστασης και της συμπεριφοράς των ετεροσυστατικών που περιέχουν. Ακόμη, λαμβάνοντας υπόψιν την αυξημένη ζήτηση σε καύσιμα εξαιτίας της κάλυψης κατά το ήμισυ των παγκόσμιων μεταφορικών αναγκών, σε συνδυασμό με τη ρύπανση του περιβάλλοντος που προκαλείται από αυτά, καθίσταται αναγκαία η χρήση βαρύτερων αργών πετρελαίων και η δημιουργία καυσίμων με χαμηλές περιεκτικότητες σε αρωματικές, πολυαρωματικές και ετερωενώσεις.. Υπολογίζεται ότι τα τελευταία χρόνια η περιεκτικότητα σε ετεροσυστατικά και κυρίως σε άζωτο των κλασμάτων που οδηγούνται σε υδρογόνωση (hydrocracking) έχει αυξηθεί κατά 20%. Η γνώση της φύσεως των αζωενώσεων είναι απαραίτητη επίσης για τη λύση στοιχειωδών προβλημάτων που σχετίζονται με τον σχηματισμό και τη μεταμόρφωση του πετρελαίου στη γη. Η απομάκρυνση του αζώτου είναι σημαντική εξαιτίας των αρνητικών επιδράσεων που παρουσιάζει στους καταλύτες Η παρουσία ετεροενώσεων σε όλα τα πετρελαϊκά προϊόντα μειώνει την οξειδωτική σταθερότητα η οποία ευθύνεται για την αλλαγή χρώματος και τη δημιουργία κωλλοειδών αποθέσεων. Ακόμη η ύπαρξη αζώτου δημιουργεί οξείδια αζώτου NOx τα οποία συμβάλουν στην όξινη βροχή.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρία πετρελαϊκά κλάσματα: ντίζελ, LCO (light cycle oil) και λιπαντικό. Παρουσιάζονται βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κλασμάτων αυτών και οι διεργασίες από τις οποίες παρήχθησαν. Περιγράφονται αναλυτικά οι τρεις πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν:α) εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) β) εκχύλιση υγρής φάσης με χρήση ανόργανου οξέος γ) χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης που παρουσιάζουν τα ετεροσυστατικά και συγκεκριμένα οι αζωενώσεις, καθίσταται απαραίτητος ο προδιαχωρισμός και η προσυγκέντρωσή τους ώστε να ακολουθήσει ανάλυση με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν συγκεκριμένες "οικογένειες" αζωενώσεων των οποίων ο προδιαχωρισμός από τους υδρογονάνθρακες και εν συνεχεία η προσυγκέντρωση τους πραγματοποιήθηκε με διαφορετικό τρόπο σε κάθε μεθοδολογία: α) με τη μέθοδο της εκχύλισης υγρής φάσης (χρήση θειικού οξέος) όπου οι αζωενώσεις διαχωρίστηκαν σε βασικές και ουδέτερες, β) με τη μέθοδο εκχύλισης στερεής φάσης στην οποία οι αζωενώσεις συλλέχθησαν μαζί με τα υπόλοιπα ετεροσυστατικά του πετρελαίου (NSO) γ) με τη μέθοδο χρωματογραφίας ανοικτής στήλης στην οποία οι ενώσεις αυτές συλλέχθησαν ως πολυαρωματικές αζωενώσεις. Ο εντοπισμός των αζωενώσεων και η ανάλυσή τους σε όλο τα κλάσματα πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Οι αναλυτικές μεθοδολογίες αξιολογήθηκαν συγκριτικά ως προς την απόδοσή τους στον διαχωρισμό των πετρελαϊκών ομάδων συστατικών.

Κεφάλαιο 2 :Πετρελαϊκά κλάσματα και διεργασίες παραγωγής τους

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πετρελαϊκών κλασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και οι διεργασίες παραγωγής τους.

2.1 Ντίζελ (diesel)

Το ντίζελ αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πετρελαϊκά προϊόντα με τη μεγαλύτερη κατανάλωση στην αγορά καυσίμων. Πήρε το όνομά του από τους ομώνυμους κινητήρες εσωτερικής καύσης στους οποίους χρησιμοποιείται και που πρώτος κατασκεύασε το 1897 ο γερμανός μηχανικός Rudolf Diesel. Χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές της καθημερινής ζωής εξυπηρετώντας ανάγκες σε:

- **Κίνηση**: ως καύσιμο πετρελαιοκινητήρων
- **Θέρμανση**: ως καύσιμο στους οικιακούς και βιομηχανικούς καυστήρες
- **Ενέργεια**: ως καύσιμο των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος

Το εμπορικό ντίζελ αποτελεί ένα μίγμα πετρελαϊκών κλασμάτων που παράγεται με ανάμιξη των διαθέσιμων πλευρικών κλασμάτων της απόσταξης (ατμοσφαιρικής ή υπό κενό), με όρια απόσταξης από 150 ºC έως 380 ºC. Τα κλάσματα αυτά συνήθως αναφέρονται ως gasoil (heavy και light gasoil). Επιπλέον, στην παραγωγή του ντίζελ χρησιμοποιούνται και κλάσματα που προέρχονται από τις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (LCO, LVGO). Τα πετρελαϊκά κλάσματα και οι συγκεντρώσεις τους στο τελικό προϊόν του ντίζελ διαφέρουν σε κάθε διυλιστήριο.

Ανάλογα με τον τύπο του ντίζελ και τις επιθυμητές ιδιότητες που έχουν τεθεί ως στόχος από τον σχεδιασμό της παραγωγής, καθορίζεται και η συμμετοχή κάθε κλάσματος (Πίνακας 1).Το ντίζελ αποτελείται κυρίως από παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Επίσης περιέχει σε μικρές περιεκτικότητες ετεροσυστατικά, δηλαδή ενώσεις κυρίως θείου και αζώτου οι οποίες είναι εν γένει ανεπιθύμητες. Τα αρωματικά συστατικά έχουν ιδιαίτερη σημασία γιατί επηρεάζουν την καύση, τον σχηματισμό αιωρούμενων σωματιδίων και τις εκπομπές πολυαρωματικών υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου (NO_x). Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες οδηγεί σε μεγαλύτερες εκπομπές NO_x.

Πίνακας 1: Σύσταση ντίζελ

Κλάσμα	Ποσοστό συμμετοχής στην σύσταση
	% κ.β
Gasoil	28.1-44.6
Diesel Oil	17.4-44.5
Kerosene	0-27
LVGO	4.7-5.6
LCO	5.6-16.2
Τελικό diesel	0-36.5

Οι ιδιότητες των καυσίμων ντίζελ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι κατάλληλοι για την παραγωγή ντίζελ με υψηλή ποιότητα ανάφλεξης. Η παρουσία τους όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μη ικανοποιητικές ρεολογικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα αν αποτελούνται από μακριές ανθρακικές αλυσίδες. Οι ολεφίνες και τα αρωματικά παρουσιάζουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά έχουν χαμηλή ποιότητα ανάφλεξης (Πίνακας 2).

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές ιδιότητες ντίζελ

Ιδιότητες	**Ντίζελ**
Πυκνότητα (kg/l^3,15ºC)	820 - 870
Ιξώδες (mPa, 40 ºC)	2-5
Χρώμα	καθαρό
Οσμή	χαρακτηριστική

2.2 LCO (Light Cycle Oil)

Το LCO είναι πλευρικό προϊόν της αποστακτικής στήλης της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης (Catalytic Cracking) με σημεία ζέσεως όμοια με του ντίζελ (250ºC-380ºC). Χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση αρωματικών συστατικών και χαμηλή σταθερότητα στην οξείδωση λόγω των ετεροσυστατικών που περιέχει. Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης του LCO είναι παρόμοια με του ντίζελ αλλά παραμένει “φτωχό” πετρελαϊκό προϊόν για τρεις κυρίως λόγους: α) κακής συμπεριφοράς όσον αφορά την ανάφλεξη β) υψηλή συγκέντρωση θείου (0.2-2.5 κ.β %) γ) υψηλή πυκνότητα. Το LCO ως μεσαίο απόσταγμα ατμοσφαιρικής απόσταξης (ελαφρύ του gasoil) στο παρελθόν είχε χρησιμοποιηθεί ως ρυθμιστής ιξώδους σε βαριά πετρελαϊκά κλάσματα. Στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκε επίσης και η διεργασία της υδρογονοδιάσπασης που αποσκοπούσε στην διάσπαση του LCO σε α) βαριά συστατικά (μαζούτ) και β) ελαφριά. Ωστόσο αυτές οι διεργασίες έχουν υψηλό κόστος διότι χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου και η παραγόμενη νάφθα απαιτεί αναμόρφωση πριν την ανάμειξη σε βενζίνη.

Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του LCO εξαρτώνται από δύο παράγοντες: α) την τροφοδοσία της καταλυτικής πυρόλυσης και β) τις απαιτήσεις του εμπορίου. Παρακάτω παρατίθενται σχετικός πίνακας με τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του LCO (Πίνακας 3)

Πίνακας 3: Ιδιότητες LCO

Ιδιότητες	**LCO**	**Μέθοδος δοκιμής**
Πυκνότητα (kg/m^3,15ºC)	987.0	EN ISO 12185
Ιξώδες (mm^2/s, 40 ºC)	3.99	EN ISO 3104
Χρώμα	Σχεδόν άχρωμο	
Οσμή	Παρόμοια με αυτή της κηροζίνης	

Το LCO περιέχει σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχει επίσης σε υψηλή συγκέντρωση θείο η οποία επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες του και τη χρήση του σε ντιζελοκινητήρες. Στον πίνακα παρουσιάζεται μια τυπική σύσταση του LCO (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Τυπική Σύσταση LCO

Σύσταση	**Συγκέντρωση(%) κ.β**
θείο	0.02-2.5
Εννιάνιο	1-10

Τριμεθυλοβενζόλιο	0.5-15
Δεκάνια-Δωδεκάνια αλκάνια, Ισοπαραφίνες, Κυκλοαλκάνια και Ναφθένια	25-35
Δεκάνια-Εντεκάνια Αλκυλοβενζόλια	5-15
Δεκάνια-Δεκαεξάνια Αλκενικοί υδρογονάνθρακες	5-10
Δεκατριάνια-Εικοσιπεντάνια Αλκάνια, Ισοπαραφίνες, Κυκλοαλκάνια και Ναφθένια	15-35
Δεκαεπτάνιο-Εικοσιτετράνιο Αλκενικοί Υδρογονάνθρακες	1-10

Το LCO χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη τροφοδοσίας για παραγωγή ντίζελ. Δεν αποκλείεται η χρήση σε άλλες εφαρμογές οι οποίες απαιτούν υψηλά μέτρα προστασίας και προσωπικό προστατευτικό εξοπλισμό εξαιτίας της υψηλής επικινδυνότητας που το χαρακτηρίζει (πολύ τοξικό, ιδιαίτερα εύφλεκτο σε ορισμένες συγκεντρώσεις). Εξαιτίας της τοξικότητάς του και την ύπαρξη πολυαρωματικών ενώσεων συνίσταται ιδιαίτερη προσοχή ως προς τη χρήση του διότι προκαλούνται ενοχλήσεις στα μάτια και στο δέρμα. Το LCO αποθηκεύεται σε αεροστεγείς κυλινδρικές δεξαμενές ώστε να αποφεύγονται διαρροές στην ατμόσφαιρα.

2.3 Λιπαντικό

Τα λιπαντικά παράγονται με απόσταξη υπό κενό του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου. Τα πλευρικά πρϊόντα της απόσταξης υπό κενό υφίστανται κατάλληλες επεξεργασίες για την βελτίωση των ιδιοτήτων τους που οδηγούν στα βασικά έλαια (base oil) από τα οποία παρασκευάζονται με κατάλληλη ανάμιξη τα εμπορικά προϊόντα. Διακρίνονται δύο κατηγορίες βασικών λαδιών, ανάλογα με την προέλευσή τους

Α)πρωτογενή από απόσταξη αργού πετρελαίου

Β) αναγεννημένα από επεξεργασία χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε αναγεννημένο λάδι το οποίο παράγεται απο την εταιρεία CYCLON A.E

Τα λιπαντικά διακρίνονται από τα υπόλοιπα πετρελαϊκά κλάσματα διότι έχουν υψηλό σημείο βρασμού (>400 ºC), και υψηλό ιξώδες. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικά μερικές από τις ιδιότητες του λιπαντικού που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία (Πίνακας 5).

Πίνακας 5: Ιδιότητες λιπαντικών

Ιδιότητες	**Ορυκτέλαιο**
Ιξώδες (mm^2/s, 40ºC)	11.7
Σημείο ανάφλεξης (ºC)	312
χρώμα	L6.5
Πυκνότητα (gr/cm^3)	0.89
Παραφίνες (%)κ.β	59
Αρωματικά (%)κ.β	8
Ναφθένια(%)κ.β	33

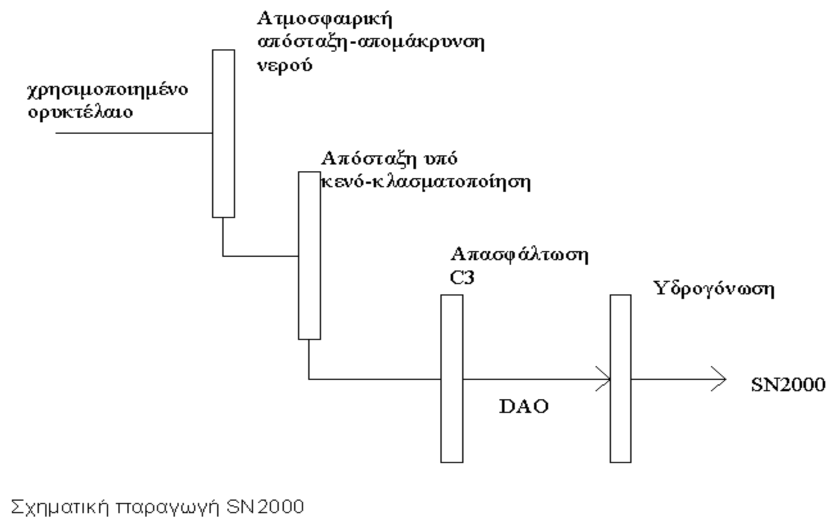
Η σύστασή τους περιλαμβάνει κυρίως υδρογονάνθρακες (C25-C40). Ωστόσο, ετεροσυστατικά όπως θειοενώσεις αλλά και μερικά μεταλλικά στοιχεία, σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στις φυσικές ιδιότητες του ορυκτελαίου. Ενδεικτικά, παρατείθενται συγκεντρώσεις των επιμέρους στοιχείων στο λιπαντικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (Πίνακας 6)

Πίνακας 6: Σύσταση λιπαντικό

Στοιχείο	Συγκέντρωση(ppm)

S	3398
P	41.6
Zn	<5.0
Si	<50.0
Cl	9.3
Fe	<5.0
Ca	59.4
V	<5.0
Ni	<5.0
As	<5.0

Τα αναγεννημένα λιπαντικά παράγονται σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα. Αρχικά υφίστανται ατμοσφαιρική απόσταξη ώστε να απομακρυνθούν το νερό που έχει συσσωρευτεί από τις μηχανές αυτοκινήτων και άλλα πτητικά συστατικά. Έπειτα ακολουθεί απόσταξη υπό κενό για την περαιτέρω κλασματοποίηση του. Το υπόλλειμα της απόσταξης μετά από απασφάλτωση με προπάνιο αποτελεί το DAO (deasphalted oil). Εν συνεχεία, υδρογονώνεται με σκοπό την απομάκρυνση των μη επιθυμητών ετεροσυστατικών που περιέχει σε υψηλές συγκεντρώσεις (Σχήμα 1) και παράγεται το λιπαντικό SN2000.



Σχήμα 1: Διάγραμμα παραγωγής λιπαντικού

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι φυσικές και χημικές διεργασίες από τις οποίες παράγονται τα προαναφερθέντα προϊόντα

2.4 Ατμοσφαιρική Απόσταξη (atmospheric distillation)

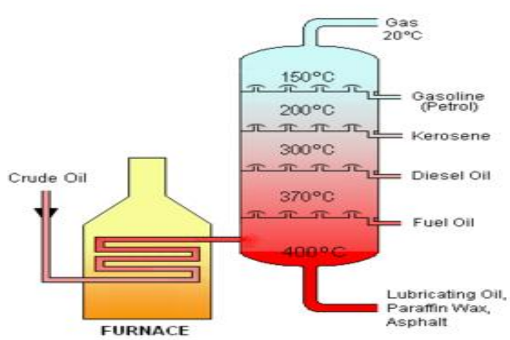
Το αργό πετρέλαιο ως έχει δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αυτό το λόγο η διύλιση του είναι απαραίτητη για την παραγωγή προϊόντων τα οποία παρουσιάζουν ζήτηση στην αγορά. Η διύλιση του πετρελαίου είναι μια σειρά διεργασιών στις οποίες από το αργό πετρέλαιο παράγονται κυρίως καύσιμα και λιπαντικά. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα προϊόντα της ατμοσφαιρικής απόσταξης, το αντίστοιχο εύρος των σημείων βρασμού τους και οι κύριες χρήσεις τους (Πίνακας 7).

Η ατμοσφαιρική απόσταξη είναι η πιο παλιά διεργασία διαχωρισμού του αργού πετρελαίου σε οικονομικά εκμεταλλεύσιμα προϊόντα. Η απόσταξη είναι μια φυσική διεργασία που διαχωρίζει το μίγμα των των υδρογονανθράκων σε κλάσματα με συγκεκριμένη περιοχή σημείων ζέσης. Συνήθως η ατμοσφαιρική απόσταξη δίνει ένα προϊόν κορυφής, που στη συνέχεια διαχωρίζεται σε αέρια και σε νάφθα η οποία με καταλυτική αναμόρφωση θα δώσει βενζίνη.

Πίνακας 7: Προϊόντα ατμοσφαιρικής απόσταξης

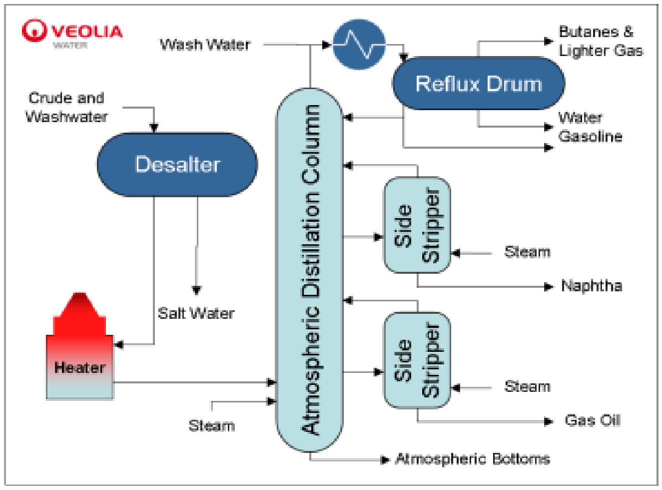
Προϊόν απόσταξης	Σημείο Βρασμού (°C)	Χρήσεις
αέρια (gases)	<40	καύσιμο διυλιστηρίου, υγραέριο LPG, πετροχημικά
ελαφριά νάφθα light naphtha	25-130	Βενζίνη, διαλύτες
βαριά νάφθα,heavy naptha	80-200	Βενζίνη, διαλύτες,Καύσιμα αεροπορίας
κηροζίνη, kerosene	150-250	Καύσιμα αεροπορίας, διαλύτες
ελαφρύ gasoil light gasoil	200-320	πετρέλαιο κίνησης, θέρμανσης (diesel oil)
βαρύ gasoil (heavy gasoil)	260-400	πετρέλαιο κίνησης, θέρμανσης (diesel oil)
υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης	>400	μαζούτ (fuel oil) τροφοδοσία απόσταξης υπό κενό

Τα πλευρικά προϊόντα είναι συνήθως τρία. Το ελαφρύτερο είναι η κηροζίνη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή καυσίμου αεριωθουμένων (jet fuel). Τα άλλα δύο πλευρικά προϊόντα το ελαφρύ και το βαρύ gasoil χρησιμοποιούνται είτε αυτούσια είτε κατόπιν περαιτέρω επεξεργασίας για την παραγωγή ντήζελ κίνησης και πετρελαίου θέρμανσης. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης χρησιμοποιείται σαν μαζούτ (Σχήμα 2).



Σχήμα 2: Προϊόντα αποστακτικής στήλης

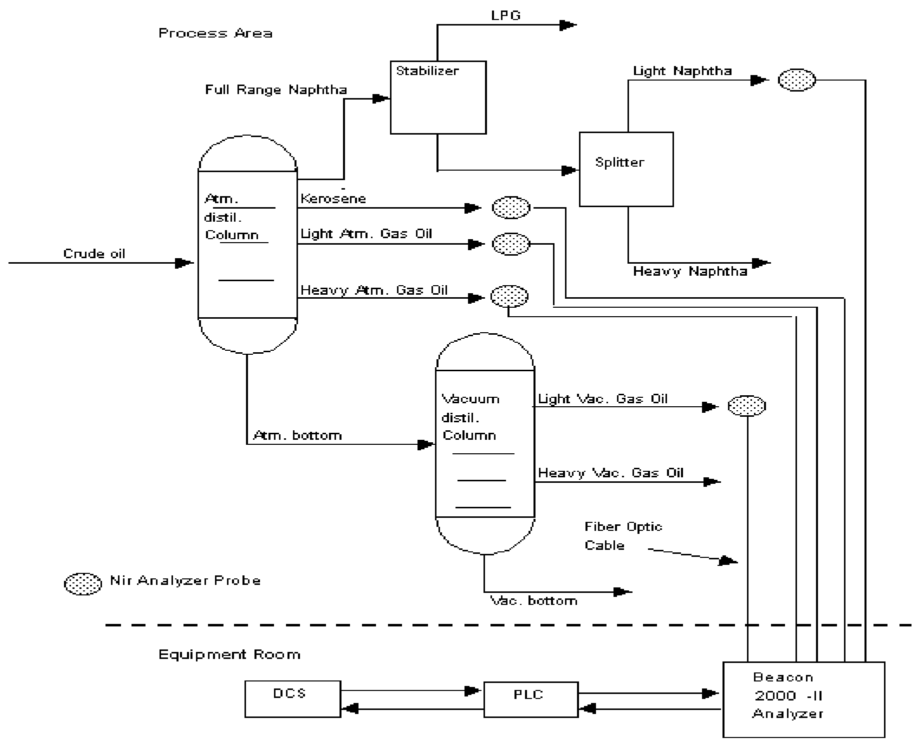
Εν συντομία η διεργασία της ατμοσφαιρικής απόσταξης έχει ως ακολούθως: Το αφαλατωμένο αργό πετρέλαιο προθερμαίνεται σε εναλλάκτες αντιρροής από τα θερμά προϊόντα της απόσταξης, ψύχοντάς τα ταυτόχρονα. Στη συνέχεια εισέρχεται στον κλίβανο θέρμανσης, μέσα από σωλήνες οι οποίοι θερμαίνονται κατ΄αρχήν από τα καυσαέρια με αγωγή και στη συνέχεια με ακτινοβολία από την φλόγα. Η θερμοκρασία του πετρελαίου ανεβαίνει μέχρι το επιθυμητό σημείο, οπότε σχηματίζεται και το νέφος ατμών και σταγονιδίων που εισέρχεται στη ατμοσφαιρική στήλη, λίγο κάτω από το μέσο της. Το σημείο αυτό διαχωρίζει νοητά την αποστακτική στήλη σε δύο τμήματα. Το πάνω τμήμα αποτελεί το τμήμα εμπλουτισμού (rectification section) όπου αυξάνει η καθαρότητα των προϊόντων λόγω των διαδοχικών επαναποστάξεων και συμπυκνώσεων που λαμβάνουν χώρα. Το κάτω μέρος ονομάζεται τμήμα απογύμνωσης (stripping section) όπου τα πτητικά συστατικά απομακρύνονται από τα βαρύτερα με την βοήθεια συνήθως ατμού που εισάγεται στο κάτω μέρος της αποστακτικής στήλης. Τα πτητικότερα συστατικά δηλαδή τα αέρια και η νάφθα εξέρχονται από την κορυφή της αποστακτικής στήλης. Το προϊόν κορυφής ψύχεται σε αερόψυκτους συμπυκνωτές. Μαζί με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες του προϊόντος κορυφής συμπυκνώτεται και ο υδρατμός που χρησιμοποιείται για την απογύμνωση του υπολλείματος και των πλευρικών κλασμάτων. Το νερό αυτό απομακρύνεται από το δοχείο συλλογής του προϊόντος κορυφής. Μέρος του συμπυκνώματος (νάφθα) επανεισάγεται στην κορυφή της αποστακτικής στήλης σαν αναρροή (reflux). Για να βελτιωθεί η κλασμάτωση του αργού πετρελαίου σε προϊόντα, κάθε πλευρικό κλάσμα υφίσταται περαιτέρω κλασμάτωση σε μικρότερη αποστακτική στήλη που ονομάζεται απογυμνωτής (stripper). Το κλάσμα εισάγεται στον απογυμνωτή όπου απογυμνώνεται ερχόμενο σε επαφή με ανοδικό ρεύμα ατμού που εισάγεται στον πυθμένα ενώ μέρος του ρεύματος επανεισάγεται στην αποστακτική στήλη. Η βάση της αποστακτικής στήλης διατηρείται στην επιθυμητή θερμοκρασία με αναθέρμανση (reboiling) μέρους του υπολλείματος το οποίο επανεισάγεται στην αποστακτική στήλη. Η υπερβολική θέρμανση αποφεύγεται για να μην επέλθει πυρόλυση του υπολλείματος, η οποία θα του υποβάθμιζε την ποιότητα (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Αποστακτική στήλη με απογυμνωτή

2.5 Απόσταξη υπό κενό

Στους περισσότερους τύπους αργού πετρελαίου, ένα ποσοστό 45-50 % εγκαταλείπει την ατμοσφαιρική απόσταξη ως υπόλειμμα. Ο λόγος που δεν συνεχίζεται η ατμοσφαιρική απόσταξη σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι για να αποφευχθεί η διάσπαση των βαρύτερων υδρογονανθράκων λόγω πυρόλυσης, που δίνει ανεπιθύμητα προϊόντα. Η απόσταξη πραγματοποιείται με αποτέλεσμα την ταπείνωση των σημείων βρασμού των συστατικών.. Τα προϊόντα αυτής της διεργασίας είναι βαριά αεριέλαια (gasoil) και ένα πολύ βαρύ υπόλειμμα. Το gas-oil χρησιμοποιείται είτε σαν τροφοδοσία στις πυρολυτικές διαδικασίες είτε για την παραγωγή λιπαντικών. Το υπόλειμμα επειδή είναι πολύ βαρύ οδηγείται συνήθως σε μονάδες ιξωδόλυσης ή αναμιγνύεται με ελαφρύτερα συστατικά για να πουληθεί σαν μαζούτ. Η πίεση στην αποστακτική στήλη φτάνει τα 40mmHg όταν πρόκειται για παραγωγή προϊόντων που χρησιμοποιούνται σαν τροφοδοσία στις πυρολυτικές διαδικασίες. Ακόμη η πίεση μπορεί να φτάσει στους 120mmHg όταν πρόκειται για παραγωγή λιπαντικών. Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες είναι 450ºC και 400ºC. Το απαιτούμενο κενό δημιουργείται στη στήλη με απομάκρυνση των μη συμπυκνούμενων ατμών. με την βοήθεια ακροφυσίων τους (jet). Στο Σχήμα 4**Error! Reference source not found.** δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα μιας μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης σε συνδυασμό με μονάδα απόσταξης υπό κενό.

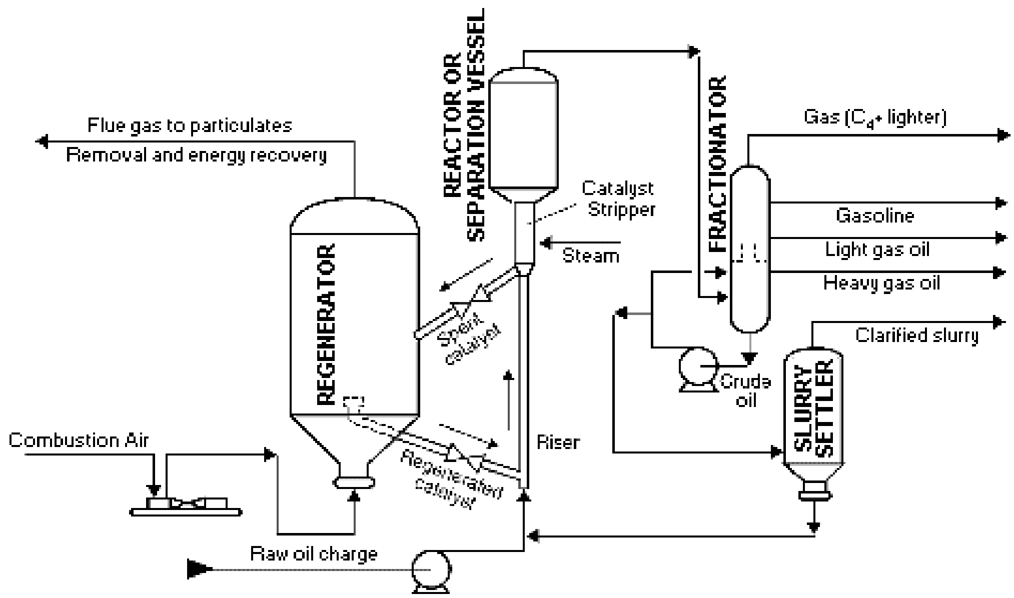


Σχήμα 4: Ατμοσφαιρική υπό κενό απόσταξη

2.6 Καταλυτική Πυρόλυση (Catalytic Cracking)

Οι πυρολυτικές διεργασίες που εφαρμόζονται σε ένα διυλιστήριο χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στις θερμικές και τις καταλυτικές. Οι καταλυτικές πυρολυτικές διεργασίες χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό καθώς με αυτές παράγονται προϊόντα πιο σταθερά και με καλύτερες ιδιότητες. Η καταλυτική πυρόληση έχει καλύτερη απόδοση από τη θερμική ενώ δίνει και σταθερότητα στα προϊόντα καθώς η ύπαρξη του καταλύτη δεν ευνοεί το σχηματισμό διολεφινών.

Η καταλυτική πυρόλυση είναι μια διεργασία μετατροπής η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε ποικιλία τροφοδοσίας πρώτων υλών (πχ ελαφρύ gasoil μέχρι βαρύ gasoil). Η σημερινή τάση εντοπίζεται στη χρήση καταλυτικής πυρόλυσης σε ρευστοποιημένη κλίνη, διεργασία που εφαρμόζεται σε τουλάχιστον 400 διυλιστήρια σε όλο τον κόσμο. Η καταλυτική πυρόλυση παρουσιάζει ομοιότητες με την θερμική αλλά διαφέρει ως προς τη χρήση καταλύτη Η χρήση καταλύτη επιτρέπει μεγαλυτερη απόδοση σε συστατικά κατάλληλα για την παραγωγή βενζίνης καθώς και υψηλότερο αριθμό οκτανίου αυτών των προϊόντων. Στην καταλυτική πυρόλυση με ρευστοποιημένη κλίνη δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί τροφοδοσία υπολλείμματος που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων διότι απενεργοποιούν τον καταλύτη. Έτσι σαν τροφοδοσία χρησιμοποιείται είτε vacumn gasoil είτε ατμοσφαιρικό gasoil. Ωστόσο στην καταλυτική πυρόλυση σε ρευστοποιημένη κλίνη, ο καταλύτης βρίσκεται σε αιώρηση με τη βοήθεια ρεύματος αερίων-ατμών. Με αυτό τον τρόπο επιτυχάνονται υψηλοί βαθμοί μεταφοράς μάζας και ενέργειας μεταξύ καταλύτη και αντιδρώντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται υψηλότεροι ρυθμοί μετατροπής. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου 500ºC ενώ η πίεση 2-3 atm. Τα προϊόντα είναι αέρια νάφθα και cycle oil. Οι αποδόσεις στα επιμέρους προϊόντα κυμαίνονται μεταξύ 3 και 8% για τα αέρια, 14 με 27% για την νάφθα, 14-30% για το light cycle oil και 35 με 55% για το μεσαίο cycle oil (medium).



Σχήμα 5: Τυπικό διαγραμμα μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης

Στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 5)φαίνεται μια τυπική μονάδα καταλυτικής πυρόλησης ρευστοστερεής κλίνης. Η τροφοδοσία εισάγεται στη βάση του δοχείου του αντιδραστήρα όπου ατμοποιείται αναμιγνυόμενη με το θερμό καταλύτη, ο οποίος έχει τη μορφή σφαιριδίων ή κυλινδρίσκων. Ο καταλύτης μεταφέρεται από τους ατμούς και μαζί εισέρχονται στον αντιδραστήρα. Μέσα στον αντιδραστήρα ο καταλύτης αρχίζει να διαχωρίζεται από τους ατμούς, δημιουργώντας έτσι την κλίνη του καταλύτη. Οι αντιδράσεις πυρόλυσης ξεκινούν στο σωλήνα τροφοδοσίας και συνεχίζονται και μέσα στη κλίνη του αντιδραστήρα. Οι ατμοί εξέρχονται από την κορυφή του αντιδραστήρα και οδηγούνται στην αποστακτική στήλη για κλασμάτωση. Ο καταλύτης απάγεται συνεχώς από τον αντιδραστήρα και τον σωλήνα εξόδου και οδηγείται στον αναγεννητή. Εκεί με την βοήθεια ρεύματος θερμού αέρα καίγεται το κώκ που έχει εναποθετηθεί πάνω στον καταλύτη. Ο θερμός αναγεννηθείς καταλύτης οδηγείται στο κάτω μέρος του σωλήνα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα όπου συναντά την τροφοδοσία και αρχίζει ο νέος κύκλος πυρόλυσης. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι το LCO που παράγεται κατά την καταλυτική πυρόλυση έχει σημεία ζέσης παραπλήσια του ντίζελ. Η χρήση του όμως σαν ντίζελ είναι προβληματική εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης σε αρωματικά και του χαμηλού αριθμού κετανίου. Γι' αυτό προτειμάται η χρήση του μαζί με heavy cycle oil για την παρασκευή μαζούτ.

2.7 Αντιδράσεις πυρόλυσης

Τα προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης είναι το αποτέλεσμα τόσο πρωτογενών όσο και δευτερογενών αντιδράσεων. Οι πρωτογενείς αντιδράσεις είναι αυτές που περιλαμβάνουν την αρχική σχάση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα και την άμεση εξουδετέρωση του ιόντος καρβονίου. Οι πρωτογενείς αντιδράσεις μπορούν να αναπαρασταθούν ως εξής:

Παραφίνη---> Παραφίνη + Ολεφίνη

Αλκυλο Ναφθένιο --- > Ναφθένιο + Ολεφίνη

Αλκυλο Αρωματικό---> Αρωματικό + Ολεφίνη

2.7.1. Πυρόλυση Παραφίνων

Η καταλυτική πυρόλυση των παραφίνων χαρακτηρίζεται από υψηλή παραγωγή υδρογονανθράκων C_3 και C_4 στα πυρολυμένα αέρια, ρυθμούς αντίδρασης και προϊόντα που καθορίζονται από το μέγεθος και τη δομή των παραφίνων, και τον ισομερισμό σε διακλαδωμένες δομές και σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων λόγω δευτερογενών αντιδράσεων όπου εμπλέκονται και ολεφίνες.

2.7 2 Πυρόλυση Ολεφινών

Οι ρυθμοί καταλυτικής πυρόλυσης των ολεφινών είναι μεγαλύτεροι συγκριτικά με αυτούς των παραφίνων. Οι κυριώτερες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος είναι οι εξής:

- Σχάσεις δεσμών άνθρακα-άνθρακα
- Ισομερισμός

- Πολυμερισμός
- Κορεσμός, σχηματισμός αρωματικών

Ο ισομερισμός των ολεφίνων ακολουθούμενος από κορεσμό και σχηματισμό αρωματικών είναι υπεύθυνος για τον υψηλό αριθμό οκτανίου των βενζίνων καταλυτικής πυρόλυσης.

2.7.3 Πυρόλυση Ναφθενικών Υδρογονανθράκων

Η πιο σημαντική αντίδραση πυρόλυσης ναφθενίων παρουσία καταλύτη είναι η αφυδρογόνωση προς αρωματικά. Υπάρχουν επίσης και σχάσεις δεσμών άνθρακα-άνθρακα και στους δακτυλίους και στις πλευρικές αλυσίδες αλλά σε θερμοκρασίες κάτω από τους 540 ^oC η αντίδραση αφυδρογόνωσης είναι κατά πολύ σημαντικότερη. Η αφυδρογόνωση είναι πολύ σημαντική για C_9 και μεγαλύτερα ναφθένια με αποτέλεσμα την παραγωγή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου.

2.7.4 Πυρόλυση αρωματικών

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες με αλκυλικές ομάδες που περιέχουν λιγότερο από τρία άτομα άνθρακα δεν είναι πολύ δραστικοί. Η κυρίαρχη αντίδραση για τα αρωματικά με μακριές αλυσίδες αλκυλίων είναι ο διαχωρισμός των πλευρικών αλυσίδων χωρίς σπάσιμο του δακτυλίου.

2.8 Απασφάλτωση (Deasphalting)

Η απασφάλτωση αποτελεί μια διεργασία που χρησιμοποιείται στην παραγωγή των λιπαντικών. Με την απασφάλτωση απομακρύνονται τα ασφαλτικά συστατικά με αποτέλεσμα τη βελτίωση του χρώματος του προϊόντος καθώς και την μείωση της περιεκτικότητας του σε μέταλλα και ασφαλτένια. Η απασφάλτωση γίνεται με εκχύλιση παραφινικών υδρογονανθράκων (ελαφριά νάφθα) ή και με χρήση προπανίου στους οποίους οι βαριές αρωματικές ενώσεις που αποτελούν την άσφαλτο είναι αδιάλυτες. Η θερμοκρασία της απασφάλτωσης κυμαίνεται μεταξύ 50-230 ^oC και η πίεση μεταξύ 20 και 35atm ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη.

2.9.Υδρογόνωση (Hydrotreating)

Η υδρογόνωση είναι διαδικασία που χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση των ετεροσυστατικών που περιέχουν θείο, άζωτο, οξυγόνο και μεταλλικά και χρησιμοποιείται στις χημικές διεργασίες του διυλιστηρίου. Επίσης αυτή η διεργασία βελτιώνει την ποιότητα των πετρελαϊκών κλασμάτων μετατρέποντας τις ολεφίνες και διολεφίνες σε παραφίνες ώστε να μειωθεί η πιθανότητα σχηματισμού ρητινωδών αποθέσεων (gums) στα καύσιμα. Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη της υδρογόνωσης οφείλεται σε πολλούς παράγοντες συμπεριλαμμβάνοντας τους εξής: 1) η ζήτηση προϊόντων πετρελαίου έχει στραφεί σε πολύ μεγάλο βαθμό προς υψηλής ποιότητας αποστάγματα εις βάρος των υπολειμμάτων 2) ο περιορισμός της περιεκτικότητας των καυσίμων σε θείο και αρωματικά συστατικά των καυσίμων μεταφορών για περιβαλλοντικούς λόγους. Η υδρογόνωση πραγματοποιείται ως εξής: Χρησιμοποιούνται καταλύτες και σημαντικές ποσότητες υδρογόνου κάτω από υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Τα συστατικά της αντίδρασης αντιδρούν με το υδρογόνο. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα. Από την αντίδραση παράγονται ελαφριά αέρια (light fuel gases), υδρογονωμένα σουλφίδια και αμμωνία. Τα προϊόντα και το υδρογόνο αφότου απομακρυνθούν απο τον αντιδραστήρα, ψύχονται και μετά διαχωρίζονται. Το υδρογόνο ανακυκλώνεται και εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την υδρογόνωση επαναχρησιμοποιούνται μετά από αναγέννηση.

2.9.1 Αντιδράσεις υδρογόνωσης

Η πυρόλυση και η υδρογόνωση είναι συμπληρωματικές καθώς η πυρόλυση παράγει ολεφίνες για υδρογόνωση ενώ η υδρογόνωση παρέχει τη θερμότητα που απαιτεί η πυρόλυση. Μια αντίδραση που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της υδρογόνωσης είναι η αρχική υδρογόνωση μιας συμπυκνωμένης αρωματικής ένωσης σε μια κυκλοπαραφίνη. Ακόμη ο ισομερισμός είναι ένας άλλος τύπος αντίδρασης που εμφανίζεται στην υδρογόνωση. Οι ολεφίνες που έχουν παραχθεί από την πυρόλυση υδρογονώνονται γρήγορα διατηρώντας κατά συνέπεια μια υψηλή συγκέντρωση των υψηλού αριθμού οκτανίου ισοπαραφινών και αποτρέποντας την αντίστροφη αντίδραση πίσω στα μόρια ευθείας αλυσίδας.

Κεφάλαιο 3: Οι αζωενώσεις στο πετρέλαιο

3.1 Γενικά

Το άζωτο αποτελεί βασικό στοιχείο των ετεροσυστατικών του πετρελαίου, και εμφανίζει συγκεντρώσεις 0,1-2% κ.β (Πίνακας 8). Τελευταίες έρευνες ωστόσο, έδειξαν ότι ορισμένα πετρελαϊκά δείγματα έχουν άζωτο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 2%. Η ύπαρξη ετεροσυστατικών επιδρά αρνητικά στην επεξεργασία του πετρελαίου και στη χρήση του. Για αυτό το λόγο, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μέθοδοι απομάκρυνσης του αζώτου. Ωστόσο, η αποδοτικότητα των μεθόδων αυτών εξαρτάται από τη δομή των αζωενώσεων.

Οι αζωενώσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στις βασικές (basic), οι οποίες αποτελούνται κυρίως από τις ομόλογες σειρές της πυριδίνης και στις μη βασικές (non basic) οι οποίες αποτελούνται από σειρές της πυρόλης της ινδόλης της καρμπαζόλης κ.ά. Οι ετεροενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από μεγάλες διαφορές στην πολικότητα, χαμηλές συγκεντρώσεις και πολυπλοκότητα στην δομή εξαιτίας της ύπαρξης των ισομερών. Γι’αυτό καθίσταται απαραίτητος ο προδιαχωρισμός και η προσυγκέντρωσή τους ώστε να ακολουθήσει ανάλυση με αέρια χρωματογραφία (GC) ή αέρια χρωματογραφία –φασματοσκοπία μάζας (GC-MS).

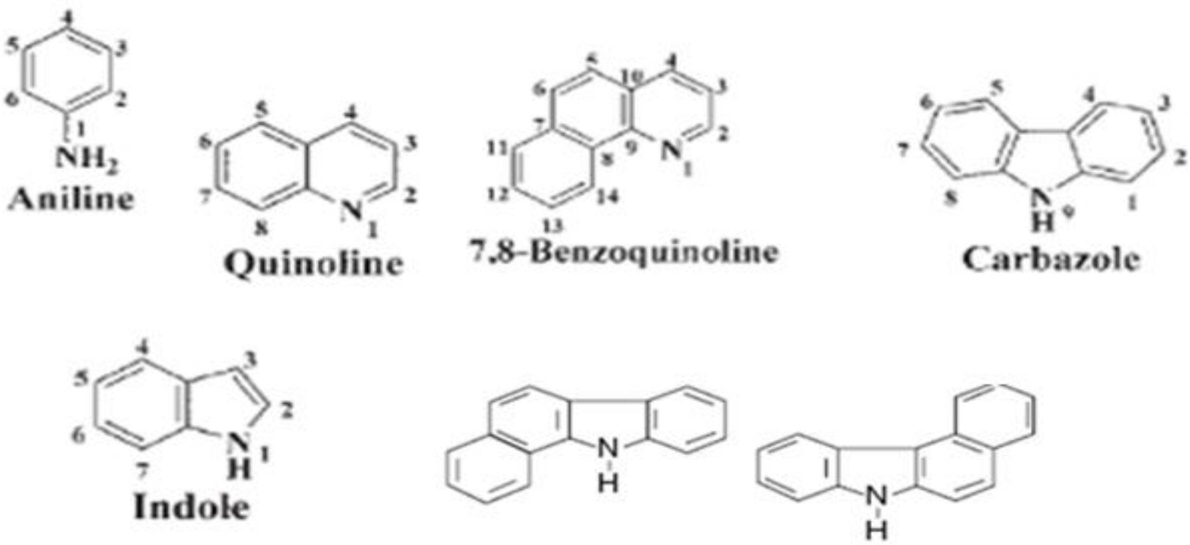
Πίνακας 8: Τυπική στοιχειακή σύσταση πετρελαίου

ΑΝΘΡΑΚΑΣ	83-87%
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	10-14%
ΑΖΩΤΟ	0.1-2.0 %
ΟΞΥΓΟΝΟ	0.05-1.5%
ΘΕΙΟ	0.05-6.0%
ΜΕΤΑΛΛΑ(Ni και V)	<1000ppm

3.2 Ομάδες αζωενώσεων

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 9) παρουσιάζονται οι αζωενώσεις που ανήκουν στην αντίστοιχη κατηγορία καθώς και η μοριακή δομή τους. Οι αζωενώσεις και των δύο ομάδων, εμφανίζονται στα κλάσματα με υψηλό σημείο βρασμού.

Πίνακας 9: Είδη και μοριακές δομές αζωενώσεων



benzocarbazole

Παρακάτω, δίνεται σχετικός πίνακας με τις ομάδες και τα χαρακτηριστικά ιόντα που δημιουργούνται στη φασματοσκοπία μάζας και χαρακτηρίζουν την κάθε ένωση (Πίνακας 10).

Πίνακας 10: Ομάδες αζωενώσεων

BASIC	NON BASIC
QUINOLINES 129	**CARBAZOLE 167**
C1-QUINOLINE **143**	C1-CARBAZOLE **181**
C2- QUINOLINE **157**	C2- CARBAZOLE **195**
C3-QUINOLINE **171**	C3- CARBAZOLE **209**

C4-QUINOLINE **185**	C4- CARBAZOLE **223**
C5-QUINOLINE **199**	C5-CARBAZOLE **237**
C6-QUINOLINE **213**	
ANILINES 93	**INDOLE 117**
C1-ANILINES **107**	C1-INDOLE **131**
C2-ANILINES **121**	C2-INDOLE **145**
C3-ANILINES **135**	C3-INDOLE **159**
C4-ANILINES **149**	C4-INDOLE **173**
BENZOQUINOLINE 179	**BENZOCARBAZOLES 217**
C1- BENZOQUINOLINE **193**	C1-BENZOCARBAZOLES **231**
C2- BENZOQUINOLINE **207**	C2-BENZOCARBAZOLES **245**
C3- BENZOQUINOLINE **221**	C3-BENZOCARBAZOLES **259**
	C4-BENZOCARBAZOLES **273**

Το μοριακό βάρος των παραγώγων των ενώσεων προκύπτει ως εξής:

[M+1]=167+14n (n=0,1,2,3,4,5,6….) για την ομάδα της καρμπαζόλης. Ομοίως προκύπτουν και τα παράγωγα των υπόλοιπων ενώσεων.

3.2.1 Σημασία των αζωενώσεων

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αζωενώσεις όσον αφορά τη δομή και τη κατανομή στα πετρελαϊκά κλάσματα εξαιτίας της επίδρασής τους στη χρήση τους αλλά και στο περιβάλλον

Η μελέτη των αζωενώσεων έχει μέχρι σήμερα αναπτυχθεί σε δύο διακριτές μεταξύ τους κατευθύνσεις. Η πρώτη κατεύθυνση αφορά τον αναλυτικό προσδιορισμό τους σε δείγματα αργού πετρελαίου και εκχυλίσματα από πετρώματα ταμιευτήρων ή μητρικών πετρωμάτων, με στόχο την χρήση τους σε γεωχημικό χαρακτηρισμό (δημιουργία, ωρίμανση, μετανάστευση). Η δεύτερη κατεύθυνση περιλαμβάνει την ανάλυσή τους σε πετρελαικά κλάσματα αλλά και συνθετικά καύσιμα από άνθρακα, ασφαλτούχες άμμους και πετρελαιοφόρους σχιστόλιθους. όπου διερευνάται η επίδραση των ενώσεων αυτών στις ιδιότητές τους, κυρίως στη σταθερότητα στο χρώμα και την οξείδωση. Επιπλέον οι αζωενώσεις εμφανίζονται στα καυσαέρια των αυτοκινήτων, σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων με την μορφή πολυαρωματικών αζωενώσεων, που είναι προϊόντα της ατελούς καύσης των καυσίμων.

3.2.2 Αρνητικές επιδράσεις αζωενώσεων

- Η ύπαρξη αζωενώσεων σε υψηλές συγκεντρώσεις "δηλητηριάζει" τους καταλύτες και δημιουργεί προβλήματα στις καταλυτικές διαδικασίες.
- Κατά τη διάρκεια αποθήκευσης τα καύσιμα με υψηλές συγκεντρώσεις αζωενώσεων μπορούν να οξειδωθούν ευκολότερα, δημιουργώντας κολλοειδή υπολλείματα (gums) και στη συνέχεια αποθέσεις στη μηχανή (deposits), επηρεάζοντας με αυτό τον τρόπο την λειτουργία της.
- Εξαιτίας της πολικότητας, οι αζωενώσεις είναι πιθανό να συμβάλλουν στην προσρόφηση του πετρελαίου στα πετρώματα των ταμιευτήρων, μειώνοντας την ανάκτησή του (recovery).
- Συνεισφέρουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση από τα καυσαέρια.
- Πολλές από τις αζωενώσεις έχουν μεταλλαξιογόνο, καρκινογενή και τοξική επίδραση.

3.2.3 Αναλυτικός προσδιορισμός των αζωενώσεων

Εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης των αζωενώσεων στο πετρέλαιο, καθίσταται απαραίτητος ο προδιαχωρισμός και η προσυγκέντρωσή τους όταν ζητείται η ακριβής ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός τους. Η απεικόνιση της πλήρους δομής των αζωενώσεων απαιτεί τον προσδιορισμό του τύπου του δακτυλίου, της θέσης των ατόμων του αζώτου και την αναγνώριση των επιμέρους ατόμων. Ακόμη, η ύπαρξη των ισομερών έχει ως συνέπεια την ισχυρή αλληλοεπικάλυψη των αζωενώσεων λόγω των όμοιων τιμών ιδιοτήτων που εμφανίζονται.

Επιπλέον, ο πολικός χαρακτήρας σε συνδιασμό με τη χαμηλή πτητικότητα που χαρακτηρίζουν τις αζωενώσεις προσθέτει ένα ακόμη πρόβλημα στον εντοπισμό τους. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός των αζωενώσεων σε μίγματα αποτελεί ένα δύσκολο αναλυτικό πρόβλημα. Συμπερασματικά, ο επιτυχής διαχωρισμός των αζωενώσεων επιτυγχάνεται με προδιαχωρισμό και προσυγκέντρωση και ανάλυση με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας .

3.2.4 Προδιαχωρισμός και προσυγκέντρωση

Δεδομένου ότι ο αναλυτικός προσδιορισμός ετεροενώσεων, αν και έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών εργασιών μέχρι σήμερα, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας ένα κοινά αποδεκτό πρωτόκολλο, πολλές ερευνητικές ομάδες εστίασαν σε τρείς διαφορετικές τεχνικές οι οποίες αποσκοπούσαν στον εντοπισμό των ετεροσυστατικών των πετρελαϊκών κλασμάτων. Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την επιλεκτική συγκέντρωση των αζωενώσεων ήταν η εκχύλιση με τη χρήση ανόργανου οξέος. Ωστόσο αυτή η μέθοδος χαρακτηρίζεται από: α) δημιουργία γαλακτωμάτων β) χρήση μεγάλων ποσοτήτων διαλυτών εκχύλισης. Η επόμενη μέθοδος που εφαρμόστηκε στηρίχθηκε στη χρωματογραφία ιντοεναλλαγής για την επιλεκτική απομάκρυνση των αζωενώσεων και την περαιτέρω ανάλυσή τους. Παρόλο που αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, τα αποτελέσματα όσον αφορά την επιλεκτικότητα και την ποσοτικοποίηση των συστατικών είναι καλύτερα συγκριτικά με εκείνα της πρώτης μεθόδου. Τέλος, σε νεότερες ερευνητικές εργασίες χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της εκχύλισης στερεής φάσης (SPE) η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος, ευκολία εφαρμογής και δυνατότητα σχετικής αυτοματοποίησης.

Στο παρακάτω κεφάλαιο παρουσιάζεται μια εκτενής επισκόπηση των ερευνητικών εργασιών που έχουν παρουσιαστεί και αφορούν τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των αζωενώσεων σε πετρελαϊκά δείγματα.

3.3 Βιβλιογραφική επισκόπιση

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται εκτενής αναφορά στις πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν, με σκοπό τον εντοπισμό και τον προσδιορισμό αζωενώσεων σε πετρελαϊκά κλάσματα. Όσον αφορά τις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν τα τελευταία σαράντα χρόνια, όπως προαναφέρθηκε αυτές ακολούθησαν τρείς διακριτές και ταυτόχρονα συμπληρωματικές διαδρομές. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη τεχνική ήταν η χρήση ρητινών ιοανταλλαγής για την επιλλεκτική απομάκρυνση των αζωενώσεων και την περαιτέρω ανάλυση τους. Η δεύτερη τεχνική ήταν η εκχύλιση υγρής φάσης για τη προσυγκέντρωσή τους και την περαιτέρω διάκρισή τους σε βασικές όξινες και ουδέτερες αζωενώσεις. Η τρίτη τεχνική ήταν η χρήση χρωματογραφίας ανοικτής στήλης πληρωμένης με προσροφητικές ύλες και διαδοχική έκλουση διαλυτών. Δεν αποκλείεται η περίπτωση συνδιασμού των παραπάνω τεχνικών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τεχνική της εκχύλισης στερεής φάσης που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια. Όσον αφορά τις τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν στον χαρακτηρισμό αζωενώσεων, ήταν η φασματοσκοπία μάζας (MS), αέρια φασματοσκοπία-φασματοσκοπία μάζας (GS-MS), υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) και η φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).

Το 1972 ο D.M. Jewell [1] χρησιμοποίησε βαριά πετρελαϊκά αποστάγματα σαν δείγμα, το οποίο και τοποθέτησε σε ανοιχτή στήλη. Η πειραματική διαδικασία αποσκοπούσε στον διαχωρισμό του δείγματος σε πολικά (ομάδες όξινων βασικών και ουδέτερων αζωενώσεων) και μη πολικά (υδρογονάνθρακες) συστατικά. Οι δύο πρώτες ομάδες αζωενώσεων διαχωρίζονται με χρήση ανιονικών και κατιονικών ρητινών ενώ οι ουδέτερες αζωενώσεις προκύπτουν με δημιουργία συμπλόκων από χρήση διαλύτη σε στήλη αταπουλγίτη. Το κλάσμα των υδρογονανθράκων διαχωρίζεται με χρωματογραφία προσρόφησης σε πηκτή πυριτίου σε κορεσμένα και αρωματικά κλάσματα. Η τεχνική της φασματοσκοπίας μάζας χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των κλασμάτων υδρογονανθράκων.(ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 1)

Σε επόμενες εργασίες και χρησιμοποιώντας πρακτικά το ίδιο σχήμα διαχωρισμού οι J. F. McKay[2] (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 2) παρουσίασαν ένα αναλυτικό πρωτόκολλο επιπλέον διαχωρισμού των βασικών και όξινων αζωενώσεων αντίστοιχα σε βαριά πετρελαϊκά κλάσματα. Το όξινο κλάσμα διέρχεται μέσα από στήλη GPC για να διαχωριστεί σε υδρογονάνθρακες, όξινες και βασικές ομάδες αζωενώσεων. Έπειτα, το όξινο κλάσμα αζωενώσεων διαχωρίζεται με χρωματογραφία προσρόφησης και χρήση κατάλληλων διαλυτών σε καρμπαζόλες, φαινόλες, και αμίνες. Το βασικό κλάσμα αζωενώσεων υπόκειντai σε εστεροποίηση και προκύπτει το κλάσμα των εστέρων Η τεχνική της φασματοσκοπίας μάζας χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των κλασμάτων υδρογονανθράκων, βασικών και όξινων αζωενώσεων. Η ίδια ερευνητική ομάδα[3,4,5] σε επόμενες εργασίες, χρησιμοποιώντας το παραπάνω αναλυτικό σχήμα, παρουσίασε τα αποτελέσματα του διαχωρισμού πετρελαϊών υπολλοιμμάτων(>675ºC) καθώς και την χημική σύστασή τους με χρήση αναλυτικών τεχνικών, όπως MS και IR στα επιμέρους κλάσματα (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 3).

Σε επόμενες εργασίες παρατηρείται διαφοροποίηση στον τρόπο διαχωρισμού του δείγματος σε πολικά και μη πολικά συστατικά. Πιο συγκεκριμένα, οι H. Sawatzky *et al,* [6] χρησιμοποιήσαν βαριά πετρελαϊκα κλάσματα σαν δείγμα το οποίο τοποθετήθηκε σε ανοικτή στήλη που αποτελείται από μίγμα πηκτής πυριτίου και αλούμινα. Έτσι αντικαταστήθηκε το συνεχές σύστημα χρωματογραφίας ανοικτής στήλης με αυτό της αλούμινας. Έπειτα, χρησιμοποώντας τους κατάλληλους διαλύτες ή μείγματα έκλουσης το δείγμα διαχωρίστηκε σε έξι κλάσματα διαφορετικής πολικότητας (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 4)

Ένα αναλυτικό πρωτόκολλο ικανό να διαχωρίσει δείγματα από μείγματα υδρογονανθράκων και ετερο-ενώσεων προερχομένων από συνθετικά καύσιμα παρουσιάστηκε από τους Later *et al*[7].Σύμφωνα με το σχεδιάγραμμα, το δείγμα αρχικά διαχωρίζεται σε στήλη ουδέτερης αλούμινας σε κλάσματα αλειφατικών υδρογονανθράκων, ουδέτερων πολυ-αρωματικών συστατικών, πολυ-αρωματικών αζωενώσεων και πολυ-αρωματικών οξυγονο-ενώσεων με την χρήση κατάλληλων διαλυτών.Έπειτα το κλάσμα των αζωενώσεων τοποθετείται σε στήλη πυριτικού οξέως και διαχωρίζεται σε επιμέρους κλάσματα αζωενώσεων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 5)

Τρία χρόνια μετά, ο Schmitter *et al* [8] και η ομάδα του χρησιμοποίησαν δείγματα αεριέλαιο (coker gas oil) με σκοπό τον διαχωρισμό των βασικών αζωενώσεων. Το δείγμα αναμίχθηκε με διχλωρομεθάνιο και τοποθετήθηκε σε στήλη τροποποιημένης (με υδροχλωρικό οξύ) πηκτής του πυριτίου. Κάνοντας διαδοχικές εκχυλίσεις και εξουδετερώσεις προέκυψαν δύο κλάσματα.Το κλάσμα των βασικών αζωενώσεων και οι υδρογονάνθρακες. Ο εντοπισμός και η αναγνώριση των βασικών αζωενώσεων έγινε με την τεχνική GC(ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 6).

Η ίδια ερευνητική ομάδα [9] ένα χρόνο αργότερα παρουσίασε ανάλογη διαδικασία σε βαριά πετρελαϊκά κλάσματα (coker gas-oil) για τον διαχωρισμό των αζωενώσεων. Σύμφωνα με την μεθοδολογία αυτή το ελεύθερο από βασικά συστατικά κλάσμα του γκαζόιλ επεξεργάζεται με πηκτή πυριτίου, κατεργασμένη με υδροξείδιο του καλίου με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των καρβοξυλικών οξέων. Στη συνέχεια και με την βοήθεια της αλούμινας, απομακρύνονται οι υδρογονάνθρακες ενώ το πολικό κλάσμα με διαχωρισμό διαδοχικά σε πηκτή πυριτίου (κατεργασμένη με υδροξείδιο του καλίου) και σε αλούμινα διαχωρίζεται σε πολυ-αρωματικά συστατικά, σε πολικά συστατικά, ασθενή οξέα και στην ομάδα των βενζο-πυρρολικών ενώσεων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 7).

Μια σχετικά απλή πειραματική διαδικασία εκπονήθηκε από τους Bakel and Philip *et al* [10] σε υγρά προιόντα πυρόλυσης πετρωμάτων από ταμιευτήρες πετρελαίου. Σύμφωνα με την διαδικασία αυτή, το δείγμα τοποθετείται σε στήλη πληρωμένη από οξείδιο του πυριτίου ή αργιλίου (σίλικα ή αλούμινα). Έπειτα με την χρήση κατάλληλων διαλυτών το δείγμα διαχωρίζεται σε τέσσερα επιμέρους κλάσματα: κορεσμένα, μονο-αρωματικά δι-τρι αρωματικά και πολικά συστατικά (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 9)

Μια μεθοδολογία η οποία συνδυάζει τον αρχικό διαχωρισμό των υδρογονανθράκων και τον λεπτομερή διαχωρισμό των πολικών συστατικών σε πέντε υπο-ομάδες παρουσιάστηκε απο τους Hsus και Robbins *et al* [11].Σύμφωνα με αυτή, στήλη αταπουλγίτη και στήλη πακτωμένη με πυριτικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν για να απομονώσουν τα βασικά και ουδέτερα κλάσματα αζωενώσεων που βρίσκονται σε δείγμα ακατέργαστου αποσταγμένου πετρελαίου (340-560ºC) από την Καλιφόρνια.Το δείγμα τοποθετείται σε στήλη αταπουλγίτη όπου και διαχωρίζεται με την χρήση κατάλληλων διαλυτών σε πολικά και μη πολικά συστατικά.Το κλάσμα των πολικών συστατικών τοποθετείται σε στήλη από πυριτικό οξύ και διαχωρίζεται σε επιμέρους κλάσματα με την έκλουση διαλυτών διαφορετικής πολικότητας. Χρησιμοποιείται LC-MS μέθοδος για τον εντοπισμό και τον χαρακτηρισμό των αζωενώσεων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 10).

Χρησιμοποιώντας τεχνικές χρωματογραφίας ανοικτής στήλης οι Lancas και Barbirato *et al*[12] χρησιμοποίησαν αργό πετρέλαιο σαν δείγμα απο το οποίο προέκυψαν κλάσματα βασικών και ουδέτερων ενώσεων και υδρογονανθράκων. Σύμφωνα με αυτό, το αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται σε όξινα και και μη συστατικά σε στήλη SiO_2 κατεργασμένου με καυστικό κάλιο και έκλουση με διχλωρομεθάνιο. Το δεύτερο κλάσμα στη συνέχεια διαχωρίζεται σε κλάσμα βασικών και ουδέτερων ενώσεων σε στήλη SiO_2 κατεργασμένου με HCL. Τέλος, οι ουδέτερες ενώσεις διαχωρίζονται σε σε υδρογονάθρακες σε στήλη SiO_2 κατεργασμένου με οξείδιο του τιτανίου (TiO_2).Όλα τα κλάσματα που προέκυψαν συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν με την τεχνική HRGC (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 11)

Σε επόμενη μελέτη η οποία πραγματοποιήθηκε απο τους Que και Li *et* al[13] παρουσιάστηκε ένα αναλυτικό σχήμα για τον διαχωρισμό υπολείμματος απόσταξης υπό κενό, σε κλάσματα υδρογονανθράκων και αζω-ενώσεων. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή,χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορα χρωματογραφία ιοντοεναλλαγής για τον διαχωρισμό του δείγματος σε όξινα και βασικά συστατικά και ουδέτερες αζω-ενώσεις. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε βασική αλούμινα και διαχωρίστηκε σε όξινο και λιγότερο όξινο. Το τελευταίο κλάσμα τοποθετήθηκε εκ νέου σε στήλη όξινης αλούμινας για περετέρω διαχωρισμό σε υδρογονάνθρακες, ουδέτερες και βασικές αζωενώσεις. Τα κλάσματα αναλύθηκαν με FTIR (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 12)

Το 1999 οι Mao *et al*[14] χρησιμοποίησαν ντήζελ σαν δείγμα και εφάρμοσαν διαδοχικές εκχυλίσεις υγρής φάσης με προσθήκη οξέος (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 14). Όσον αφορά την ενόργανη ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε αυτή της HPLC για τον προσδιορισμό και χαρακτηρισμό των αζωενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητα δείγματος διαλύεται σε εξάνιο και H_2SO_4. Το μείγμα που προκύπτει διαλύεται σε διχλωρομεθάνιο και ακολουθούν διαδοχικές εκχυλίσεις. Από τις εκχυλίσεις αυτές προκύπτει η ελαϊκή και η υδατική φάση. Η ελαϊκή φάση τοποθετείται σε στήλη ουδέτερης αλούμινας και με την προσθήκη κατάλληλου διαλύτη προκύτει το κλάσμα των υδρογονανθράκων. Έπειτα στην ίδια στήλη και με την έκλουση μείγματος προκύπτει το κλάσμα των ουδέτερων αζωενώσεων. Η υδατική φάση ακολουθεί διαδοχικές εκχυλίσεις στην συνέχεια εξουδετερώνεται και τοποθτείται σε ανοικτή στήλη sodium sulfade όπου προκύπτει το βασικό κλάσμα. Τα κλάσματα αναλύθηκαν με την τεχνική HPLC. Παρόμοια τεχνική πραγματοποιήθηκε 10 χρόνια αργότερα απο τους Cheng *et al* [15] (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 16) σε πετρέλαιο χωρίς πρόσθετα. Αυτή η τεχνική διαφοροποιείται απο την προηγούμενη στο γεγονός οτι η ελαϊκή φάση δεν χρησιμοποιείται. Το δείγμα αραιώνεται με προσθήκη οξέος και μεθανόλης και με διαδοχικές εκχειλίσεις διαχωρίζεται πάλι σε δύο φάσεις. Η υδατική φάση με την βοήθεια της χρωματογραφίας ανοικτής στήλης και τη χρήση διαλυτών διαχωρίζεται σε τέσσερα επιμέρους κλάσματα συστατικών διαφορετικής πολικότητας. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των αζωενώσεων ήταν οι GC-MS και GC-IR

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τεχνική εκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Extraction SPE) στον διαχωρισμό πολικών και μη πολικών συστατικών σε πετρελαϊκά κλάσματα. Οι Wiwel *et* al [16] χρησιμοποιήσαν αυτή τη τεχνική σε δύο διαφορετικά κλάσματα. Σε LCO (light cycle oil) και gasoil. Πιο συγκεκριμένα ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε στήλη καθαρού πυριτίου και με έκλουση κατάλληλου διαλύτη προκύπτει το μη πολικό κλάσμα και στη συνέχεια δεύτερου διαλυτη παραλαμβάνονται τα NSO (nitrogen sulfur oxygen) συστατικά. Η εκτίμηση του βαθμού απόδοσης της εκχύλισης γίνεται με εισαγωγή εσωτερικού προτύπου.(ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 17)

Μια ανάλογη εργασία πραγματοποιήθηκε από τους Briker *et al* [17] χρησιμοποιώντας γκαζόιλ (coker gasoil) για τον προσδιορισμό των αζωενώσεων. Εφαρμόστηκε η τεχνική της SPE με την διαφορά απο την παραπάνω μέθοδο οτι η στήλη καθαρού πυριτίου είναι πληρωμένη με αταπουλγίτη. Έπειτα οι υδρογονάνθρακες απομακρύνθηκαν από το δείγμα με την έκλουση κατάλληλου διαλύτη. Όμοια προκύπτουν και τα επόμενα δύο κλάσματα ετεροενώσεων που διακρίνονται σε βασικό και ουδέτερο κλάσμα. Η τεχνική ενόργανης ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η GC-MS (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 18)

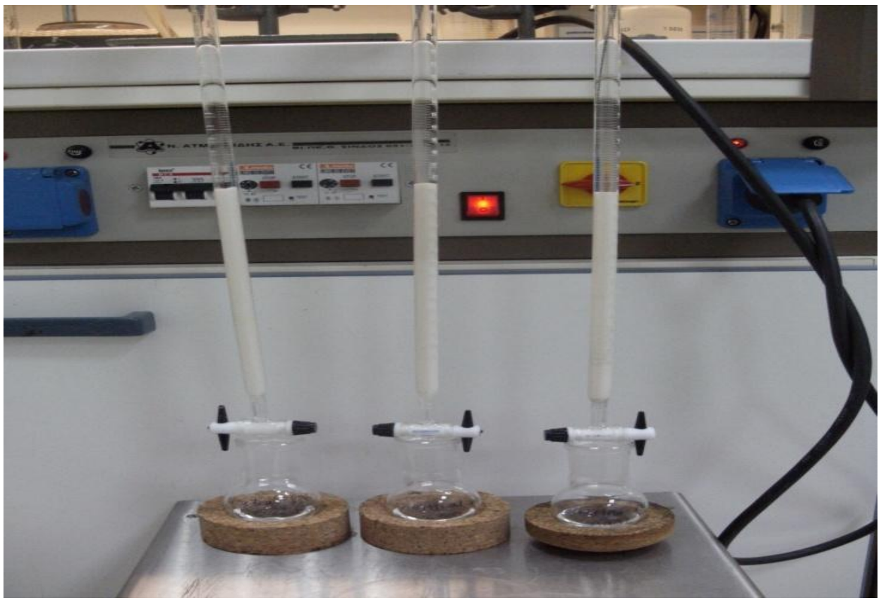
Αναγνωρίζοντας τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα της κάθε μεθόδου και σύμφωνα με τις αναλυτικές δυνατότητες του εργαστηρίου καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι πλέον κατάλληλη μέθοδος για ποιοτικό και ποσοτικό διαχωρισμό είναι το πρωτόκολλο των Bakel *et al*. Ωστόσο στη παρούσα εργασία έχοντας υπόψιν το κόστος σε αντιδραστήρια και τον λεπτομερή διαχωρισμό που εξασφαλίζει η κάθε μέθοδος, επιλέχθησαν τρία διαφορετικά πρωτόκολλα αυτά των Later[7] Wiwel[16] και Mao[14] *et al.*

Κεφάλαιο 4: Πειραματικές μεθοδολογίες

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά οι πειραματικές μεθοδολογίες που εφαρμόστηκαν. Επιλέχθηκαν οι μεθοδολογίες των Mao, Later και Wiwel, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια στην ανάλυση των αζωενώσεων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα: ντίζελ, LCO και λιπαντικό. Η πρώτη πειραματική διαδικασία ήταν η χρωματογραφία ανοικτής στήλης με συνδιασμό προσροφητικών υλικών (οξείδιο του αργιλίου, οξείδιο του πυριτίου) και διαλυτών για την επιλεκτική ρόφηση των συστατικών του δείγματος. Το δείγμα χωρίστηκε σε πολικά και μη πολικά συστατικά, παίρνοντας έτσι τέσσερα εκλούσματα. Η δεύτερη πειραματική διαδικασία ήταν η εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) με τη χρήση κατάλληλων φυσιγγίων καθαρού οξειδίου του πυριτίου που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο. Από το δείγμα συλλέχθησαν δύο εκλούσματα: τα μη πολικά και τα ετεροσυστατικά στα οποία συμπεριλαμβάνονται και οι αζωενώσεις. Αυτή η μέθοδος υπερτερεί από την πρώτη για δύο λόγους: α) χρήση λιγότερων διαλυτών και β) επιλεκτική απομόνωση ομάδων αζωενώσεων. Τέλος η τρίτη πειραματική διαδικασία ήταν η εκχύλιση υγρής φάσης με χρήση ανόργανου οξέος σε συνδιασμό με την χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Το δείγμα διαχωρίστηκε σε μη πολικά συστατικά (υδρογονάνθρακες) και στα πολικά με επιμέρους διαχωρισμό σε βασικές και ουδέτερες αζωενώσεις. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα εξαιτίας α) των πολλαπλών εκχυλίσεων που υφίσταται το δείγμα β) των γαλακτωμάτων που δημιουργούνται σε ορισμένα δείγματα. Τα εκλούσματα που προέκυψαν από τις τρείς διαδικασίες αναλύθηκαν με κοινή τεχνική ενόργανης ανάλυσης GC-MS.

4.1 Χρωματογραφία ανοικτής στήλης (μέθοδος Later)

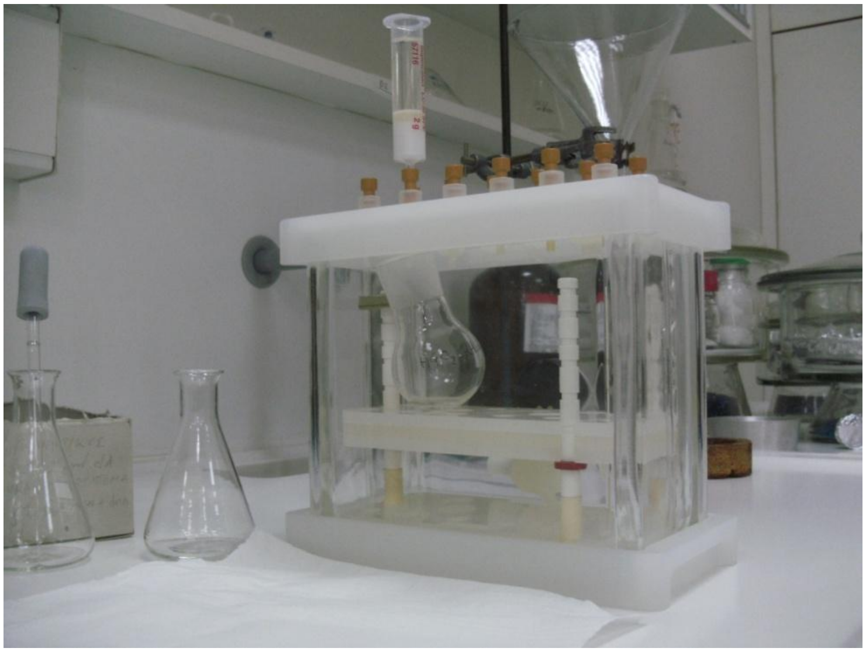
0.1-0.3g δείγματος διαλύονται σε μικρή ποσότητα χλωροφορμίου και προσροφώνται με 3g οξείδιο του αργιλίου (80-200 mesh) Ο διαλύτης απομακρύνεται με θέρμανση υπό ροή αζώτου. Το μείγμα εισάγεται σε χρωματογραφική στήλη (i.d 1.1cm) η οποία είναι πληρωμένη με 6g οξείδιο του αργιλίου. Το δείγμα διαχωρίζεται σε κλάσματα αλειφατικών υδρογονανθράκων (A1-aliphatic RH), ουδέτερων πολυ-αρωματικών συστατικών (A2-neutral PAC), πολυαρωματικών αζωενώσεων (A3-NPAC) και πολυαρωματικών οξυγονοενώσεων (A4-HPAH) με τη βοήθεια των παρακάτω διαλυτών: α) 20ml εξάνιο β) 50ml βενζόλιο γ) 70ml χλωροφόρμιο και δ) 45ml τετραϋδροφουράνιο διαλυμένο με 5 ml αιθανόλης. Τα εκλούσματα παράγονται και συλλέγονται σε σφαιρικές φιάλες και οδηγούνται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (rotory evaporator), όπου απομακρύνεται ο διαλύτης. Εν συνεχεία τα κλάσματα μεταφέρονται στον ξηραντήρα. Ζυγίζονται σε ζυγαριά ακριβείας (0.0001) και αναλύονται σε GC-MS. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται οι ανοικτές στήλες διαχωρισμού (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 5), [5].



Εικόνα 1: Ανοικτές χρωματογραφικές στήλες διαχωρισμού

4.2 Εκχύλιση στερεής φάσης.-SPE (Solid Phase Extraction-μέθοδος Wiwel)

Μικρή ποσότητα δείγματος (0,5 ml) διαλύεται με 10 ml κανονικό επτάνιο (n-C7) υψηλής καθαρότητας (Pestanal) σε σφαιρική φιάλη. Το διάλυμα εισάγεται σε φυσίγγιο καθαρού οξειδίου του πυριτίου (SPE) το οποίο έχει προϋγρανθεί με μικρή ποσότητα επτανίου (περίπου 10 ml). Στην ίδια φιάλη που ήταν το δείγμα, προστείθενται 10ml (n-C7) και μεταφέρονται στη στήλη. Έτσι εκλούεται το πρώτο κλάσμα των υδρογονανθράκων (RH) που περιέχει τα μη πολικά συστατικά του δείγματος. Έπειτα προστείθενται 10ml ακετόνης υψηλής καθαρότητας στην αρχική φιάλη και το διάλυμα που προκύπτει εισάγεται στην ίδια στήλη. Συλλέγεται το δεύτερο κλάσμα το οποίο περιέχει τα ετεροσυστατικά (NSO) του δείγματος τα οποία έχουν προσροφηθεί από την στερεή φάση. Τα δύο εκλούσματα, οδηγούνται στον περιστροφικό εξατμιστήρα για την εξάτμιση του διαλύτη και στην συνέχεια σε ξηραντήρα υπό κενό. Τα κλάσματα ζυγίζονται και αναλύονται με GC-MS (Εικόνα 2), (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 17) [17].



Εικόνα 2: Μέθοδος εκχύλισης στερεής φάσης

4.3 Εκχύλιση υγρής φάσης με χρήση ανόργανου οξέος (μέθοδος Mao)

Ποσότητα δείγματος (25ml) διαλύεται σε 25ml κανονικό εξανίο (n-C6) υψηλής καθαρότητας (chromasolv). Το διάλυμα που προκύπτει εισάγεται σε εκχυλιστική φιάλη. Στη φιάλη προστείθεται διάλυμα θειϊκού οξέος (H_2SO_4) περιεκτικότητας 10% το οποίο αραιώνεται σε 15 ml υπερκάθαρο νερό.Το διάλυμα εκχυλίζεται τρεις φορές προσθέτοντας ίδιες ποσότητες οξέως (3X15) Από τις διαδοχικές εκχυλίσεις, προκύπτουν δύο φάσεις: η ελαϊκή και η υδατική. Η υδατική φάση συλλέγεται σε ξεχωριστή φιάλη. Ακολουθεί επόμενη εκχύλιση με χρήση ίδιου οξέος με συγκέντρωση (20%) αραιωμένο σε 15 ml υπερκάθαρο νερό και συλλέγεται εκ νέου η υδατική φάση. Η ελαϊκή φάση που βρίσκεται στην εκχυλιστική φιάλη (25ml δείγματος με 25ml C6) εισάγεται σε στήλη που είναι πληρωμένη με 6 g ουδέτερη αλούμινα. Πριν την εισαγωγή της, η στήλη προϋγραίνεται με μικρή ποσότητα n-C6. Αφού η ελαϊκή φάση διαπεράσει το οξείδιο του αργιλίου προστείθεται 60 ml n-C6. Έτσι παράγεται το πρώτο κλάσμα που περιέχει τα μη πολικά συστατικά του δείγματος. Στην ίδια στήλη εισάγεται μίγμα 40ml χλωροφόρμιο υψηλής καθαρότητας (suprasolv) και μεθανόλης (απεσταγμένη) σε αναλογία 99:1. Εκλούεται το δεύτερο κλάσμα, το οποίο περιέχει τα ουδέτερα ετεροσυστατικά (neutral). Η υδατική φάση που έχει συλλεχθεί (4X15 ml) επανεκχυλίζεται με προσθήκη 15 ml διχλωρομεθανίου. Δημιουργούνται δύο φάσεις: η υδατική και η ελαϊκή (απόσταγμα του διχλωρομεθανίου). Η ελαϊκή φάση απομακρύνεται απο την εκχυλιστική φιάλη και συλλέγεται ενώ η υδατική φάση επανεκχυλίζεται με 15ml εξάνιο υψηλής καθαρότητας(chromasolv). Η διεργασία πραγματοποιείται δύο φορές με ίδια ποσότητα διαλύτη (2X15). Από τις δύο τελευταίες εκχυλίσεις το απόσταγμα του εξανίου συλλέγεται ενώ η υδατική φάση (νερό και θειϊκό οξύ) εξουδετερώνεται με διαδοχική εισαγωγή καυστικού νατρίου έως ότου η υδατική φάσή αποκτήσει βασικό χαρακτήρα (pH 12-13). Η ποσότητα που εξουδετερώθηκε εκχυλίζεται με 15ml διχλωρομεθάνιο. Η διεργασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές με ίδια ποσότητα διχλωρομεθανίου (3X15) και μια φορά με χρήση 5 ml διχλωρομεθανίου. Το απόσταγμα του διχλωρομεθανίου που προέκυψε από τις τελευταίες εκχυλίσεις μαζί με το απόσταγμα εξανίου εισάγονται σε καινούρια εκχυλιστική φιάλη και επανεκχυλίζονται με 20ml υπερκάθαρο νερό δύο φορές (2x20). Η ελαϊκή φάση που προκύπτει από τις δύο τελευταίες εκχυλίσεις εισάγεται σε στήλη η οποία είναι πακτωμένη με 5 g πυριτικού οξέος. Έτσι εκλούεται το τρίτο κλάσμα (basic). Τα κλάσματα που προκύπτουν εξατμίζονται, μεταφέρονται σε ξηραντήρα υπό κενό και αναλύονται με την τεχνική της GC-MS. Η μέθοδος αυτή είναι εξαιρετικά χρονοβόρα και υψηλού κόστους. Επιπλέον, δημιουργούσε γαλακτώματα μεταξύ της ελαϊκής και της υδατικής φάσης τα οποία διαλύθηκαν με φυγοκέντρηση (Εικόνα 3), [14], ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 14.

Εικόνα 3: Εκχύλιση υγρής φάσης με χρήση ανόργανου οξέος

Κεφάλαιο 5: Ενόργανη ανάλυση πετρελαϊκών κλασμάτων

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία: αέρια χρωματογραφία (GC), φασματοσκοπία μάζας (MS) και ο συνδιασμός τους (GC-MS).

5.1.1 Χρωματογραφία

Ο «χρωματογραφικός» διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος είναι ένα σύνηθες φαινόμενο στη φύση. Η διάχυση και μεταφορά μιγμάτων αερίων ή υγρών δια μέσου πετρωμάτων είναι γνωστό ότι οδηγεί στην επιλεκτική κατακράτηση κάποιων συστατικών. Ως αναλυτική εφαρμογή χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το Ρώσο βοτανολόγο Tswett, ο οποίος στην προσπάθεια του να διαχωρίσει διαλύματα φυτικών χρωστικών ουσιών (plant pigments) τα διοχέτευσε διαμέσου γυάλινων στηλών οι οποίες περιείχαν ανθρακικό ασβέστιο σε λεπτή διασπορά. Απεδείχθη ότι επιμέρους συστατικά διαχωρίζονταν κατά την κίνηση του διαλύματος μέσα στην στήλη, δημιουργώντας έγχρωμες ζώνες. Έτσι δημιουργήθηκε ο όρος χρωματογραφία.

Σήμερα, ως χρωματογραφία ορίζεται ένα σύνολο διεργασιών που όλες στηρίζονται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση ονομάζεται στάσιμη (stationary phase) και παραμένει σταθερή στο σύστημα και η άλλη φάση ονομάζεται κινητή φάση (mobile phase) και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης μετακινώντας έτσι συστατικά κατά μήκος της χρωματογραφικής στήλης και προκαλώντας τον διαχωρισμό τους.

5.1.2 Είδη χρωματογραφίας

Τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για τη ταξινόμηση των χρωματογραφικών τεχνικών είναι η φύση των φάσεων (στάσιμης και κινητής), και ο μηχανισμός της κατανομής των φάσεων. Πιο συγκεκριμένα, τα είδη της χρωματογραφίας είναι τα εξής:

- Χρωματογραφία υγρού-στερεού (LSC) ή χρωματογραφία προσρόφησης
- Χρωματογραφία υγρού-υγρού (LLC) ή χρωματογραφία κατανομής

- Χρωματογραφία ιοντοεναλλαγής (IEC)
- Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

Στη χρωματογραφία προσρόφησης, βασική διεργασία είναι η προσρόφηση και εκρόφηση συστατικών. Χρησιμοποιείται κυρίως για οργανικές και βιοχημικές αναλύσεις. Η στατική φάση είναι συνήθως οξείδιο του αργιλίου (αλούμινα) ή διοξείδιο του πυριτίου. Η φύση της κινητής φάσης μπορεί να είναι είτε υγρή είτε αέρια.

Στη χρωματογραφία κατανομής η στατική φάση αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα ενός υγρού που βρίσκεται στην επιφάνεια ενός αδρανούς πορώδους στερεού. Η κινητή φάση είναι είτε σε υγρή είτε σε αέρια μορφή. Η διαφορετική διαλυτότητα των συστατικών του μίγματος στη στατική φάση αποτελεί τη βάση του διαχωρισμού των.

Στη χρωματογραφία ιονεναλλαγής ως στατική φάση χρησιμοποιείται συνθετική ρητίνη η οποία πληρώνει τη χρωματογραφική στήλη. Η κινητή φάση βρίσκεται σε υγρή μορφή. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στην ισορροπία της εναλλαγής των ιόντων ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος και στη στατική φάση, στην οποία συγκρατούνται ηλεκτροστατικά τα ιοντικά συστατικά του μίγματος. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε ιοντικά διαλύματα, σε σπάνιες γαίες και σε αμινοξέα.

Στη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας η στατική φάση είναι είναι λεπτό στρώμα υγρού που έχει προσροφηθεί σε μια πορώδης επιφάνεια (π.χ χαρτί). Η κινητή φάση είναι υγρή. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στην απορροφητικότητα του πορώδους μέσου μετά την χρήση αντιδραστηρίων και στην ταυτοποίηση ιχνών από τα συστατικά του δείγματος.

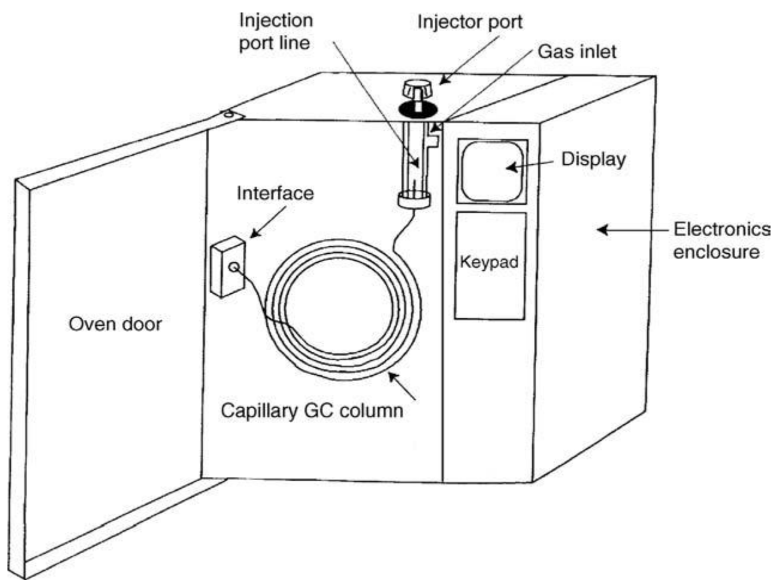
5.2 Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία είναι η πρώτη ενόργανη μορφή χρωματογραφίας που βρήκε ευρεία εφαρμογή στα αναλυτικά εργαστήρια. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον διαχωρισμό των συστατικών των πετρελαϊκών κλασμάτων. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται σχηματικά ένας αέριος χρωματογράφος.

Το σύστημα του αποτελείται από τις εξής λειτουργικά μέρη

- Φιάλη φέροντος αερίου

- Ρυθμιστής πίεσης
- Εισαγωγέας (injector port)
- Χρωματογραφική στήλη
- Ανιχνευτής (detector)
- Καταγραφέας



Εικόνα 4: Αέριος χρωματογράφος

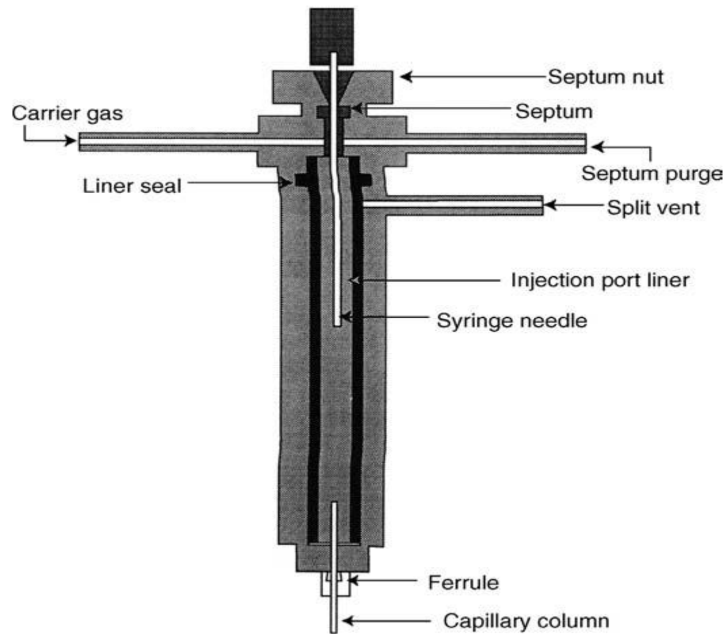
Το δείγμα εισάγεται με τη βοήθεια μικροσύριγγας μέσω ενός διαφράγματος “septum” στον εισαγωγέα (τύπου split-splitless) ο οποίος συνδέεται με τη χρωματογραφική τριχοειδή στήλη. Το δείγμα προς ανάλυση αραιώνεται σε ρεύμα φέροντος αερίου (He), και μόνο μία μικρή ποσότητα δείγματος εισέρχεται στην τριχοειδή χρωματογραφική στήλη όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στις διαφορετικές ταχύτητες ανάλογα με την τάση ατμών του κάθε συστατικού. Τα συστατικά μετά το διαχωρισμό διέρχονται από τον ανιχνευτή που στέλνει σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής (injector port) και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο.

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ήλιο (He) ή άζωτο (N_2) ή υδρογόνο (H_2) ή αργό (An). Τα αέρια αυτά είναι διαθέσιμα στο εμπόριο και δεν παρουσιάζουν κινδύνους κατά τη χρήση τους με εξαίρεση το υδρογόνο το οποίο είναι εύφλεκτο και απαιτεί ειδικές προφυλάξεις.

Το ήλιο είναι το πιο κοινό φέρον αέριο που χρησιμοποιείται στους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς. Το υδρογόνο δεν παρουσιάζει υψηλό κόστος και έχει χαμηλό ιξώδες. Το άζωτο χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος, δεν είναι εύφλεκτο αλλά έχει υψηλό ιξώδες. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές ώστε να μην είναι δυνατές οι αντιδράσεις των μορίων του δείγματος με αυτά του μίγματος που αναλύεται. Τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για την επιλογή του φέροντος αερίου είναι α) ο τύπος του ανιχνευτή β) το κόστος γ) η φύση των συστατικών του δείγματος. Η παροχή του ρυθμίζεται ώστε να είναι σταθερή διότι επηρεάζει τον χρόνο συγκράτησης των συστατικών. Επιπρόσθετα η παροχή επιλέγεται ώστε να εξασφαλίζεται η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα της στήλης σε συνδυασμό με το είδος του αερίου και την θερμοκρασία της ανάλυσης.

Το φέρον αέριο επηρεάζει σημαντικά την αποδοτικότητα του διαχωρισμού. Εξαιτίας του υψηλού ιξώδες ,το άζωτο είναι "φτωχό" φέρον αέριο και η απόδοσή του πέφτει γρήγορα σε υψηλή ροή. Το ήλιο και το υδρογόνο είναι καλύτερες επιλογές με το υδρογόνο να παρουσιάζει καλύτερη αποδοτικότητα.

Η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να γίνει ακαριαία για να αποφευχθεί η αύξηση του πλάτους του μετώπου κίνησής του το οποίο οδηγεί σε μείωση της διαχωριστικής ικανότητας της στήλης. Η συνηθέστερη τεχνική είναι η εισαγωγή με την βοήθεια μικροσύριγγας μέσω ενός "septum" στον εισαγωγέα ο οποίος βρίσκεται σε θερμοκρασία αρκετά υψηλή ώστε να εξασφαλίζεται η εξάτμιση όλων των συστατικών του δείγματος. Συνήθως η θερμοκρασία του εισαγωγέα είναι 50 ^{o}C βαθμούς κελσίου πάνω από το σημείο βρασμού του λιγότερο πτητικού συστατικού. Επιπλέον η ποσότητα του δείγματος πρέπει να είναι αρκετά μικρή ώστε να μην προκαλείται υπερφόρτωση στην χρωματογραφική στήλη, καθώς καθώς επίσης να μην επηρεάζεται η ευαισθησία του ανιχνευτή. Παρακάτω παρουσιάζεται ένας split-splitless εισαγωγέας (Σχήμα 6).



Σχήμα 6: Split-splitless εισαγωγέας

Οι στήλες στην αέρια χρωματογραφία διακρίνονται σε πεπληρωμένες (packed) και τριχοειδείς (capillary). Οι πεπληρωμένες κατασκευάζονται από μεταλλικό σωλήνα διαμέτρου 1/8" έως 3/8" (3-10mm) και μήκους έως 20 m και πληρώνονται με αδρανές υλικό μεγάλης ειδικής επιφάνειας (γη διατόμων, πορώδη οργανικά πολυμερή κ.λ.π). Το υλικό αυτό συνήθως καλύπτεται με υμένα της υγρής φάσης (GLC). Οι τριχοειδής έχουν μήκος 25-150 m και εσωτερική διάμετρο 0.10-0.75 mm. Ο σωλήνας κατασκευάζεται από γυαλί, μέταλλο ή οργανικά πολυμερή. Συνήθως ως υγρή στατική φάση στην υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιούνται υγρά υψηλού ιξώδους όπως οργανικά πολυμερή τα οποία έχουν μικρή τάση ατμών, μεγάλη σταθερότητα στην θερμοκρασία και ελεγχόμενη πολικότητα. Οι πεπληρωμένες στήλες σε σχέση με τις τριχοειδείς κατασκευάζονται ευκολότερα, είναι φθηνότερες, έχουν μεγάλη χωρητικότητα και μεγάλο χρόνο ζωής. Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μικρότερη πτώση πίεσης και συνεπώς μπορούν να κατασκευαστούν με μεγαλύτερο μήκος. Τέλος υπάρχει μεγάλη ποικιλία στοιχείων που χρησιμοποιούνται σαν στάσιμη φάση έχοντας διαφορετική χημική σύσταση και είναι διαθέσιμα στο εμπόριο, με συνηθέστερη τη μεθυλοσιλοξάνη η οποία Χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα, υψηλή χωρητικότητα και παρέχει διαχωρισμό στα πετρελαϊκά συστατικά σύμφωνα με τα σημεία βρασμού τους.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία ανάλυσης σύμφωνα με τον Mc. Master [19], είναι από τους κύριους παράγοντες στην αέρια χρωματογραφία. Η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Η θερμοστάτηση με ακρίβεια 0.1 ºC ή ακόμη και 0.01 ºC είναι απαραίτητη για την χρωματογραφική ανάλυση διότι κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών. Ακόμη η θερμοκρασία επηρεάζει την διαχωριστική ικανότητα της στήλης. Πιο συγκεκριμένα, μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαχωριστικής ικανότητας αλλά και αύξηση του χρόνου συγκράτησης. Ανάμεσα σε αυτά τα μεγέθη πρέπει να αναζητείται μια βέλτιστη σχέση διότι η αύξηση του χρόνου συγκράτησης δεν αποτελεί πρόβλημα μόνο λόγω του αυξημένου χρόνου της ανάλυσης αλλά και γιατί αυξάνοντας τον χρόνο παραμονής των συστατικών μέσα στη στήλη μεγαλώνει το πλάτος των κορυφών (peaks) και εμφανίζονται αλληλεπικαλύψεις. Τα σημερινά συστήματα διαθέτουν θερμοπρογραμματιζομενη ανάλυση. Έτσι τα ελαφριά κλάσματα που έχουν συστατικά με υψηλές πτητικότητες αναλύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ αντίστοιχα τα βαριά κλάσματα σε υψηλές θερμοκρασίες διατηρώντας με αυτό τον τρόπο υψηλή διαχωριστική ικανότητα της στήλης για όλα τα συστατικά του μίγματος.

Εφόσον τα συστατικά του δείγματος διαχωριστούν μέσα στη χρωματογραφική στήλη πρέπει να ανιχνευτούν και να καταγραφούν [Βολιώτης 1980] Τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει ο ανιχνευτής αναφέρονται παρακάτω:

- Χαμηλό όριο ανίχνευσης
- Γραμμική απόκριση για μια μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων
- Ομοιόμορφη απόκριση για όλες τις ουσίες
- Απλή ρύθμιση
- Μικρό χρόνο απόκρισης
- Μικρό εσωτερικό όγκο
- Χαμηλό θόρυβο, μεγάλη σταθερότητα
- Απλός, φθηνός, γερός και ασφαλής στη λειτουργία

Στην ανάλυση των πετρελαϊκών δειγμάτων συνήθως χρησιμοποιούνται οι παραπάνω ανιχνευτές.

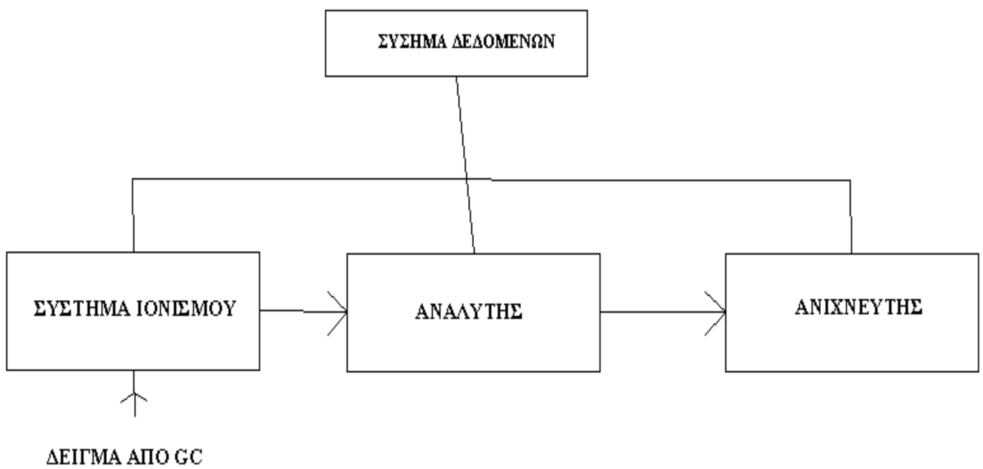
- Ανιχνευτής Φλόγας Υδρογόνου
- Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας
- Ανιχνευτής Σύλληψης Ηλεκτρονίων

Επιπλέον ως ανιχνευτής χρησιμοποιείται και ο φασματογράφος μάζας.

5.3 Φασματοσκοπία μάζας

Γενικά

Η φασματοσκοπία μάζας είναι μία αναλυτική μέθοδος που στηρίζεται στην παραγωγή ιόντων με ένα σύστημα ιονισμού, τον μετέπειτα διαχωρισμό ανάλογα με το μοριακό βάρος τους και τέλος την ανίχνευσή τους Στο Σχήμα 7παρουσιάζεται η λειτουργία του φασματογράφου μάζας.



Σχήμα 7: Φασματογράφος μάζας

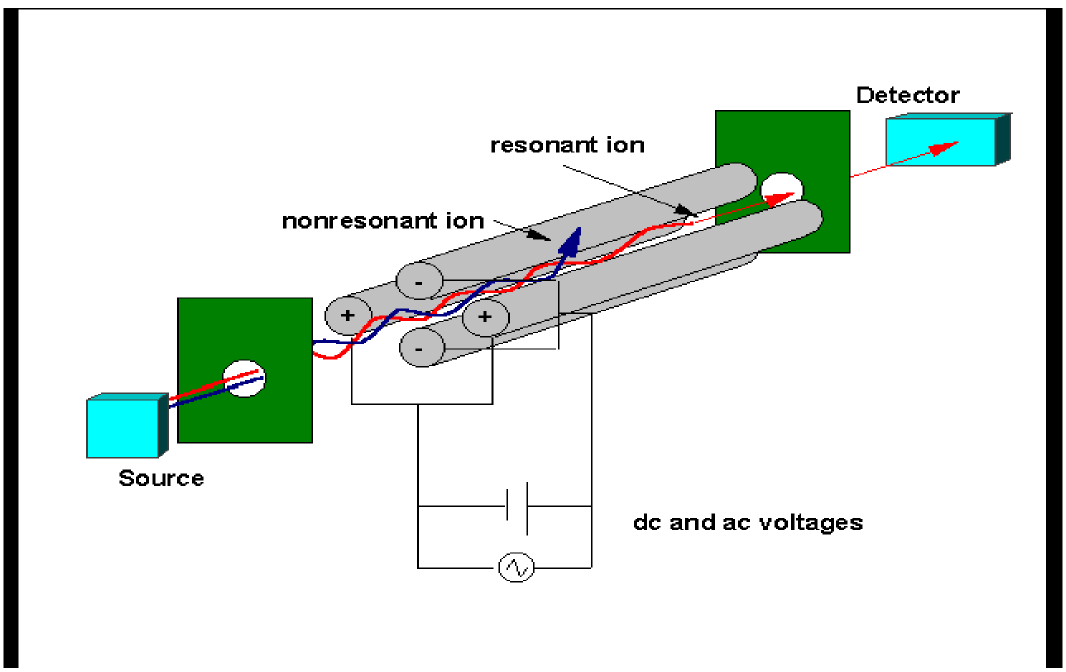
5.3.1Μέθοδοι παραγωγής ιόντων

Οι συνηθέστερες τεχνικές παραγωγής ιόντων είναι:

1. Ιονισμός με ηλεκτρόνια (EI)
2. Χημικός Ιονισμός (CI)
3. Ιονισμός πεδίου (FI)

Ο συνηθέστερος τρόπος ιονισμού είναι αυτός του ιονισμού με ηλεκτρόνια. Τα μόρια του δείγματος εισέρχονται στον χώρο ιονισμού που επικρατεί κενό της τάξης των 10^{-2} έως 10^{-5} Torr.

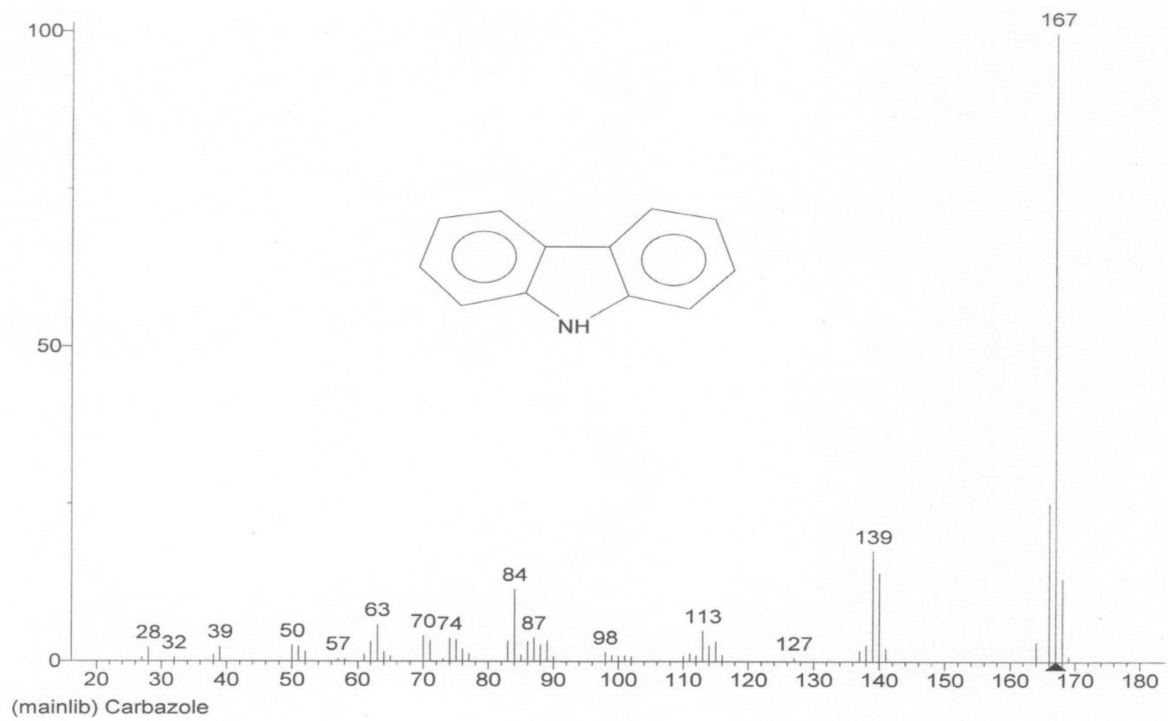
Μια ηλεκτρική αντίσταση, παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια δέσμη υψηλής ενέργειας. Η δέσμη αυτή συγκρούεται με τα μόρια του δείγματος και παράγονται θραύσματα (fragments)-κατιόντα. Στις περισσότερες εφαρμογές, η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων είναι από 50-70 eV. Σε περίπτωση αύξησης της ενέργειας, θα προκύψει πιθανόν ένα περισσότερο διεγερμένο ιόν το οποίο θα διασπαστεί εάν είναι σύνθετο, ή θα συγκρουστεί με ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο. Τα ιόντα που δημιουργούνται από τις συγκρούσεις επιταχύνονται από τα ηλεκτρικά πεδία που δημιουργούνται μεταξύ των πλακών (focusing lens) και εισέρχονται στον αναλυτή. Ο αναλυτής διαχωρίζει τα ιόντα σύμφωνα με τις μάζες τους.Τα διάφορα είδη των φασματογράφων μάζας διαφέρουν κυρίως στον τρόπο διαχωρισμού των ιόντων. Στα σύγχρονα μηχανήματα οι αναλυτές έχουν ευθύγραμμο σχήμα και σημαντικά μικρότερο μέγεθος από τις κλασικές διατάξεις των φασματογράφων. Ένα είδος αναλυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι τύπου τετραπολικών φίλτρων μάζας (quadrupole) όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 8).



Σχήμα 8: Φασματογράφος μάζας τύπου τετράπολου

Ο μηχανισμός διαχωρισμού αυτής της τεχνικής χρησιμοποιεί τέσσερις παράλληλες ράβδους τοποθετημένες έτσι ώστε οι άξονές του να είναι στις κορυφές ενός τετραγώνου.Τα ιόντα εισάγωνται από την πηγή κατά μήκος των ραβδών. Οι ράβδοι είναι ανά ζεύγη αντίθετα φορτισμένες. Η λειτουργία στηρίζεται στη μεταβολή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Τα περισσότερα από τα ιόντα που εισέρχονται στο τετραπολικό φίλτρο συγκρούονται με τα τοιχώματά του και μόνο ιόντα με ορισμένο λόγο m/z θα περάσουν τελείως μέσα από τον αναλυτή και θα ανιχνευτεύν κάθε χρονική στιγμή.

Η ερμηνεία του φάσματος μάζας, απαιτεί κατανόηση των διεργασιών ιονισμού που συμβαίνουν πριν τα ιόντα φτάσουν στον ανιχνευτή. Παρακάτω δίνεται το φάσμα μάζας της καρμπαζόλης (m/z 167) όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9: Φασματογράφημα μάζας της καρμπαζόλης

Η ταυτοποίηση των συστατικών πραγματοποιείται με σύγκριση φάσματος μάζας με φάσματα που έχουν ληφθεί από πρότυπα συστατικά υπό τις ίδιες συνθήκες ιονισμού.

Κορυφές θραυσμάτων: Το παραγόμενο αρχικά μοριακό ιόν έχει σημαντική περίσσεια ενέργειας. Τόσο η ενέργεια όσο το φορτίο διασπείρονται γρήγορα με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός η περισσότερων θραυσμάτων. Τα θραύσματα που προκύπτουν μπορεί να είναι ρίζες της βασικής κορυφής ή αλλες διαφορετικές ενώσεις με συγκεκριμένο μοριακό βάρος.

Ως *βασική κορυφή* καλείται η μεγαλύτερη κορυφή που παρατηρείται στο φάσμα μάζας. Τα άλλα ύψη των κορυφών που παρατηρούνται στο ίδιο φάσμα κανονικοποιούνται ως προς αυτήν. Έτσι οι συγκεντρώσεις των ιόντων δίνονται σε ποσοστά στα εκατό της βασικής κορυφής ή σαν το ποσοστό στα εκατό του συνολικού ποσού των παραγόμενων ιόντων [2].

5.4 Αέρια χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)

Η αέρια χρωματογραφία-χρωματογραφία μάζας είναι πολύ ισχυρή τεχνική ενόργανης ανάλυσης γιατί αφενός διαχωρίζει τα συστατικά του δείγματος και αφετέρου ταυτοποιεί κάθε ένα από τα συστατικά αυτά. Η σύνδεση του αέριου χρωματογράφου και του φασματογράφου μάζας γίνεται με την μονάδα διασύνδεσης (interface module). Μεταφέρεται το δείγμα από τον αέριο χρωματογράφο μέσα στον φασματογράφο μάζας χωρίς να αναμειγνείονται τα διαχωρισμένα συστατικά. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται ένας αέριος φασματογράφος-φασματογράφος μάζας.

Εικόνα 5: Αέριος χρωματογράφος- φασματογράφος μάζας (gc-ms)

5.5 Μέθοδος TIC-SIM

Το χρωματογράφημα με όλα τα ιόντα (Total Ion Chromatogram) αντιπροσωπεύει την συνολική ένταση των ιόντων που ανιχνεύονται σε κάθε σημείο κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Ωστόσο, σε περιπτώσεις περίπλοκων χρωματογραφημάτων η μέθοδος TIC δεν δίνει επαρκείς πληροφορίες. Γι’αυτό το λόγο χρησιμοποείται η μέθος SIM (Single Ion Monitoring) η οποία χρησιμοποιείται κυρίως στη φασματοσκοπία μάζας. Βασική διαφορά από την TIC είναι ότι στη SIM έχουν επιλεγεί ιόντα συγκεκριμένου m/z. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ευαισθησία του φασματογράφου μάζας και διευκολύνεται η εύρεση των ιόντων που έχουν ενδιαφέρον.

Κεφάλαιο 6: Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων

Τα αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω για κάθε πετρελαϊκό προϊόν αντίστοιχα (ντίζελ, LCO, λιπαντικό). Αρχικά εξετάζεται η ποιότητα διαχωρισμού των ομάδων των συστατικών του, ο βαθμός ανάκτησής τους και η αλληλοεπικάλυψη που παρατηρείται στην έκλουση συστατικών στα διαφορετικά κλάσματα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ταυτοποίησης συγκεκριμένων αζω-ενώσεων στα επιμέρους κλάσματα. Τέλος, με βάση τα παραπάνω, αποτιμάται η αποτελεσματικότητα των αναλυτικών μεθοδολογιών που αναπτύχθηκαν στα επιμέρους πετρελαϊκά προϊόντα.

6.1 Συγκριτική αποτίμηση αποτελεσματικότητας των αναλυτικών μεθοδολογιών

6.1.1 Light Cycle Oil

Η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των τριών αναλυτικών μεθοδολογιών βασίζεται στη σύγκριση ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση του προφίλ έκλουσης των υδρογονανθράκων από τα χρωματογραφήματα (TIC) GC-MS. Επιλέχθηκε το μη πολικό κλάσμα διότι αποτελεί συντριπτικά το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος και η ταυτοποίηση των ενώσεων είναι ευκολότερη. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα GC-MS των υδρογονανθράκων για το LCO από τις τρεις πειραματικές διαδικασιές που παρουσιάστηκαν παραπάνω.

Για την ακριβέστερη ποσοτική αποτίμηση παρατίθεται ο Πίνακας 11 όπου παρουσιάζονται τα ποσοτικά αποτελέσματα του διαχωρισμού των δειγμάτων σε κλάσματα με την αντίστοιχη μέθοδο.

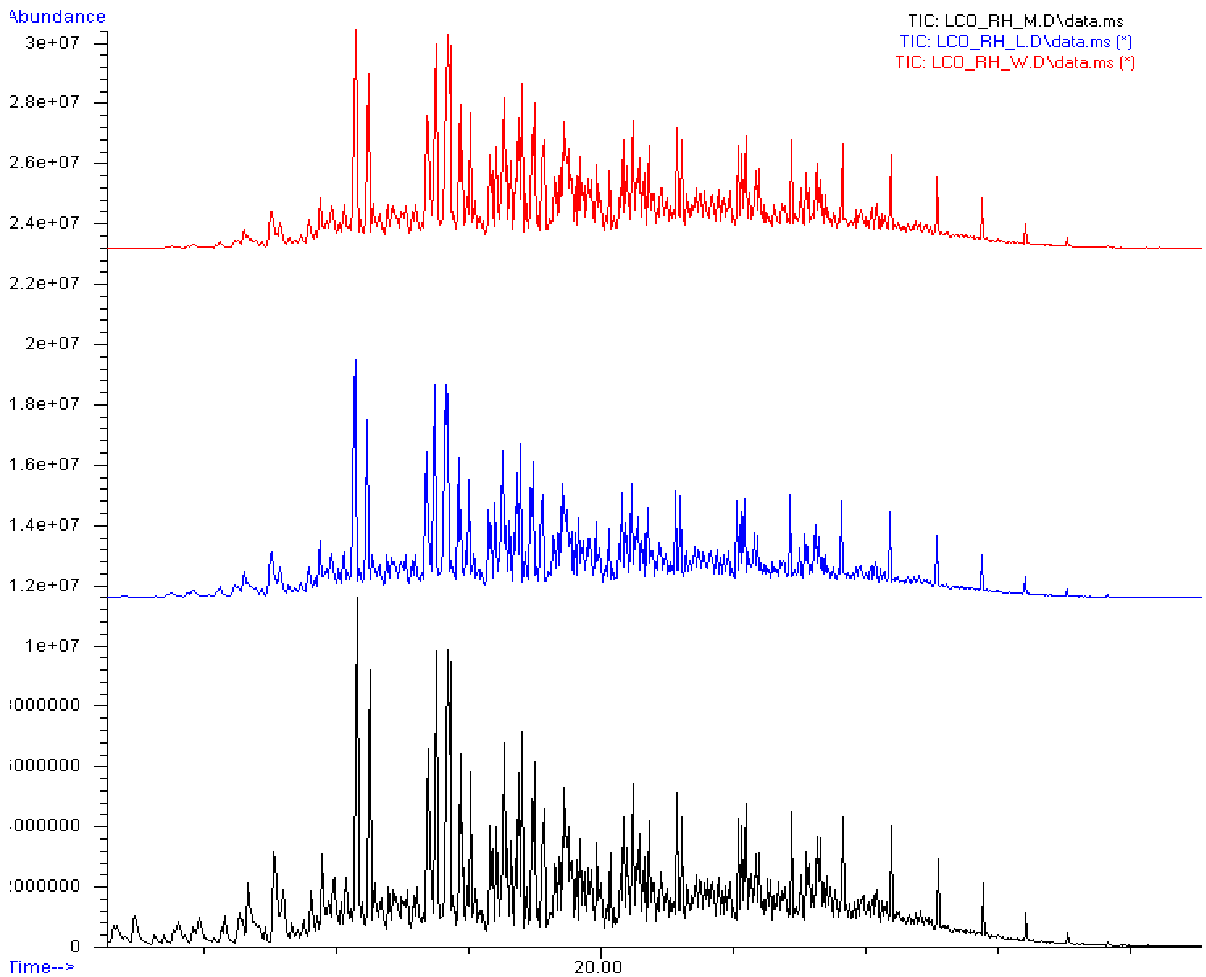
Για ευκολία οι αναλυτικές μέθοδοι αναφέρονται παρακάτω ως μεθοδολογίες Later, Wiwel, και Mao, ενώ τα αντίστοιχα κλάσματα που παράγονται αναφέρονται με το επίθεμα L, W, M αντίστοιχα. Για παράδειγμα ως LCO_RH_L αναφέρεται το κλάσμα των υδρογονανθράκων που παρήχθη από το δείγμα LCO με τη μεθοδολογία Later.

Πίνακας 11: Ποσοτικά αποτελέσματα διαχωρισμού του LCO για τις τρεις πειραματικές διαδικασίες

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)	ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)					
LCO	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ	97.4	2.6					
ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)		ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)	ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)			
LCO	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΟΞΥ	97,8		0.5	1.7			
ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)				ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ ΠΟΛΥΑΡΩΜ ΑΤΙΚΕΣ (% κ.β)	ΠΟΛΥΑΡΩΜΑ ΤΙΚΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)	ΠΟΛΥΑΡΩ ΜΑΤΙΚΕΣ ΟΞΥΓΟΝΟ ΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)
LCO	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑ ΦΙΑ ΑΝΟΙΚΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	99.1				0.5	0.1	0.2

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι τα αποτελέσματα της εκχύλισης στερεής φάσης είναι σε συμφωνία με αυτά της εκχύλισης υγρής φάσης με ανόργανο οξύ παρά τις μεγάλες διαφορές στη μεθοδολογία. Ωστόσο το ίδιο δεν συμβαίνει στη χρωματογραφία ανοικτής στήλης όπου εμφανίζεται υψηλότερη συγκέντρωση στο κλάσμα των μη πολικών σε σχέση με τα ετεροσυστατικά.

Τα χρωματογραφήματα στην Εικόνα 6 παρουσιάζουν ομοιότητες στο προφίλ έκλουσης των συστατικών τους. Για την ακριβέστερη ποσοτική αποτίμηση της ομοιότητας αυτής υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κορυφών επιλεγμένων κανονικών αλκανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων τα οποία αναλυτικά παρουσιάζονται στον πίνακα 12. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται για σύγκριση τα αντίστοιχα αποτελέσματα από μητρικό LCO.



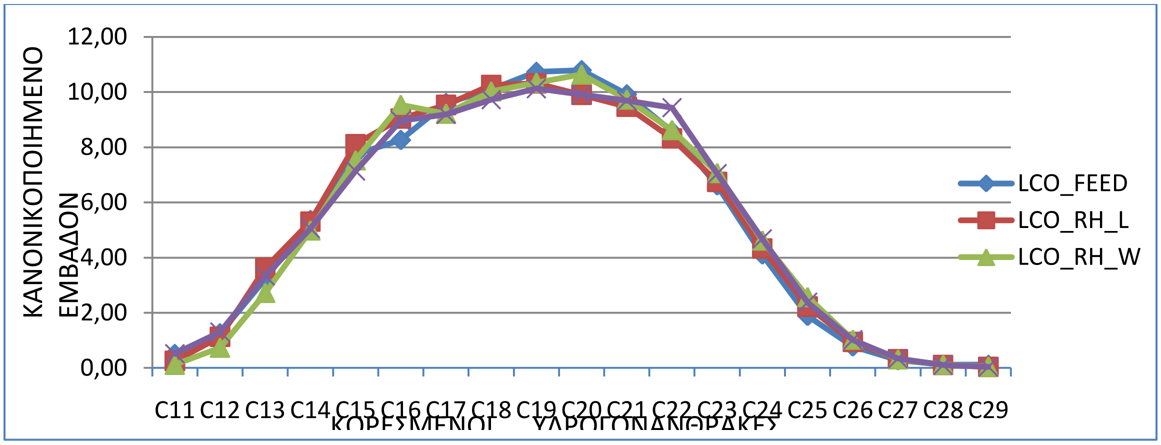
Εικόνα 6: Χρωματογραφήματα υδρογονανθράκων LCO από τις τρείς πειραματικές διαδικασίες

Τα εμβαδά που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα για το κάθε συστατικό προκύπτουν από από την απόκριση του κάθε συστατικού προς την απόκριση των συνολικών κανονικών αλκανίων. Δηλαδή κανονικοποιείται η απόκριση του κάθε αλκανίου ως προς το άθροισμα.

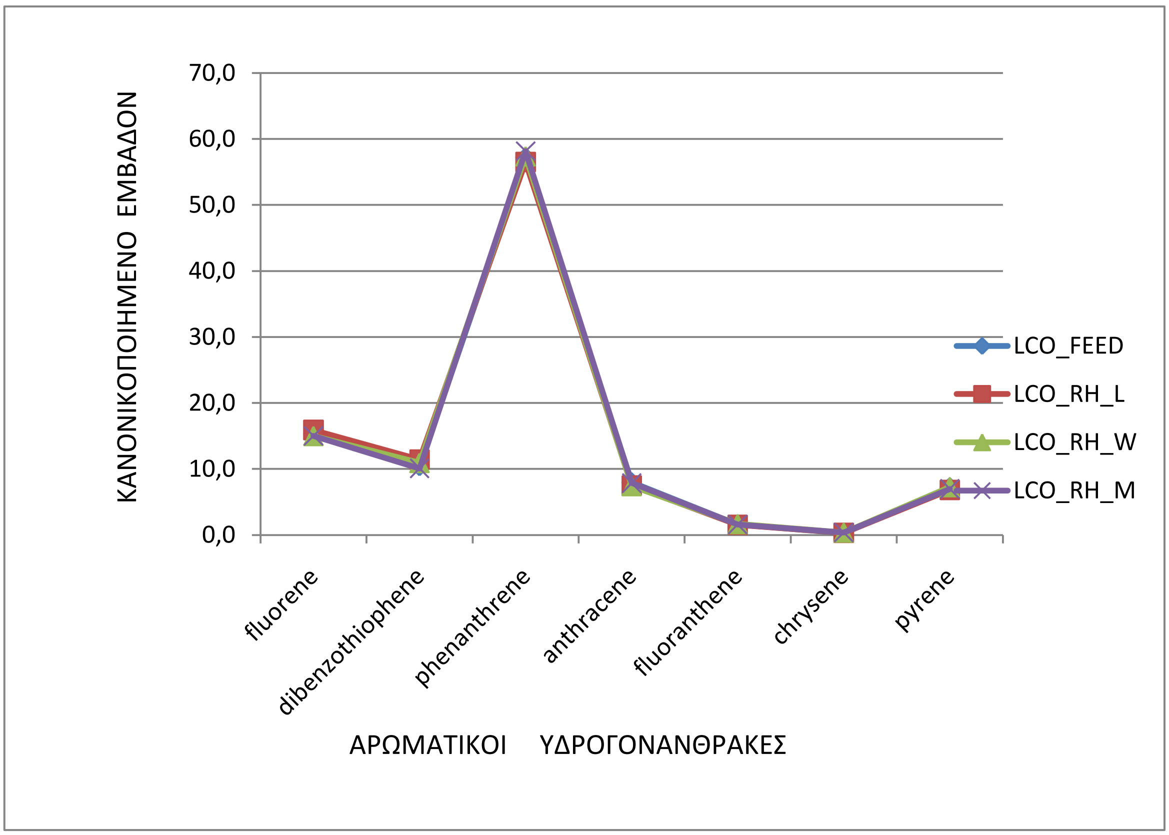
Δεδομένου ότι οι απόλυτες συγκεντρώσεις των συστατικών αυτών δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστούν διότι δεν χρησιμοποιήθηκε εσωτερικό πρότυπο στις αναλύσεις, τα εμβαδά αυτά κανονικοποιήθηκαν ως προς το άθροισμα τους ώστε να αποδίδουν την σχετική συμμετοχή κάθε συστατικού στο δείγμα.

Πίνακας 12: Εμβαδά κορυφών κανονικών αλκανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων για το κλάσμα των ετεροσυστατικών στο LCo

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	LCO_FEED	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	LCO_RH_L	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	LCO_RH_W	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	LCO_RH_M
C11	**0,51**	189466	**0,25**	90414	**0,12**	532080	**0,52**
C12	**1,26**	842220	**1,13**	569909	**0,74**	1333156	**1,30**
C13	**3,23**	2708768	**3,63**	2099793	**2,72**	3417672	**3,34**
C14	**5,36**	3961142	**5,31**	3842072	**4,98**	5176114	**5,06**
C15	**7,74**	6057270	**8,11**	5802584	**7,53**	7312927	**7,14**
C16	**8,26**	6750750	**9,04**	7353120	**9,54**	9168106	**8,95**
C17	**9,60**	7116195	**9,53**	7104815	**9,22**	9415088	**9,20**
C18	**10,09**	7660061	**10,26**	7727482	**10,03**	9956749	**9,72**
C19	**10,73**	7698224	**10,31**	7972985	**10,34**	10367016	**10,13**
C20	**10,79**	7392707	**9,90**	8196993	**10,64**	10147243	**9,91**
C21	**9,92**	7069981	**9,47**	7499999	**9,73**	9919479	**9,69**
C22	**8,57**	6211574	**8,32**	6647742	**8,63**	9664015	**9,44**
C23	**6,62**	5033164	**6,74**	5448897	**7,07**	7209080	**7,04**
C24	**4,12**	3233411	**4,33**	3563410	**4,62**	4791640	**4,68**
C25	**1,89**	1662304	**2,23**	1981566	**2,57**	2433391	**2,38**
C26	**0,78**	707346	**0,95**	794640	**1,03**	1043470	**1,02**
C27	**0,28**	240795	**0,32**	243538	**0,32**	351886	**0,34**
C28	**0,12**	80719	**0,11**	94394	**0,12**	107644	**0,11**
C29	**0,12**	29938	**0,04**	40346	**0,05**	41828	**0,04**
SUM	100,0	74646035	100,00	77074699	100,00	102388584	100,00
fluorene	**15,3**	10393512	**15,9**	11716850	**15,00**	13840939	**15,00**
dibenzothiophene	**10,4**	7462110	**11,4**	8533086	**10,92**	9300930	**10,08**
phenanthrene	**57,2**	36929714	**56,5**	44837309	**57,40**	53675488	**58,17**
anthracene	**8,0**	4905930	**7,5**	5785199	**7,41**	7253426	**7,86**
fluoranthene	**1,6**	1007620	**1,5**	1291312	**1,65**	1450243	**1,57**
chrysene	**0,3**	196868	**0,3**	287072	**0,37**	321432	**0,35**
pyrene	**7,2**	4446922	**6,8**	5665772	**7,25**	6437098	**6,98**
SUM	**100,0**	65342676	**100,0**	78116600	**100,00**	92279556	**100,00**



Σχήμα 10: Προφίλ κανονικών αλκανίων στο LCO

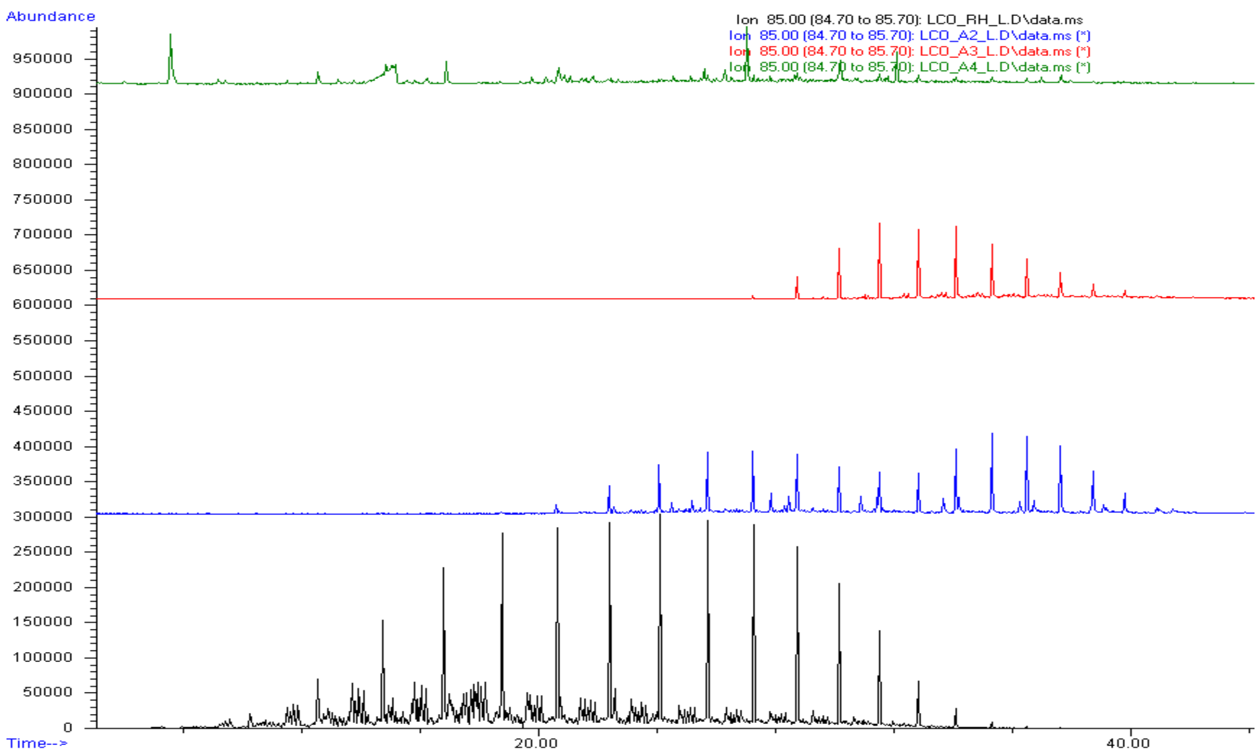


Σχήμα 11: Προφίλ επιλεγμένων αρωματικών υδρογονανθράκων στο LCO

Στα παραπάνω σχήματα φαίνεται οτι τα προφίλ έκλουσης των κορεσμένων και των αρωματικών υδρογονανθράκων με τα κανονικοποιημένα εμβαδά είναι όμοια. Ο συντελεστής συσχέτισης των προφίλ αυτών είναι μεγαλύτερος από 0.99. Η ομοιότητα αυτή υποδεικνύει ότι πρακτικά ανεξάρτητα από την μέθοδο η ποιότητα διαχωρισμού των κορεσμένων και αρωματικών υδρογονανθράκων από το LCO είναι συγκρίσιμη.

Στη συνέχεια αξιολογείται η αποτελεσματικότητα κάθε μεθόδου για τον διαχωρισμό του LCO με βάση τη μη ποσοτική έκλουση ξεχωριστών συστατικών δηλαδή εξετάζεται η αλληλεπικάλυψη στα προφίλ έκλουσής τους. Παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των κλασμάτων του LCO (Εικόνα 7) που παρήχθησαν από τις τρεις αναλυτικές μεθοδολογίες και εξετάζεται ο βαθμός αλληλεπικάλυψης στην έκλουση των συστατικών ανάμεσα τους. Το συγκεκριμένο ιόν m/z 85 επιλέχθηκε ως χαρακτηριστικό των κανονικών αλκανίων.

LCO-LATER

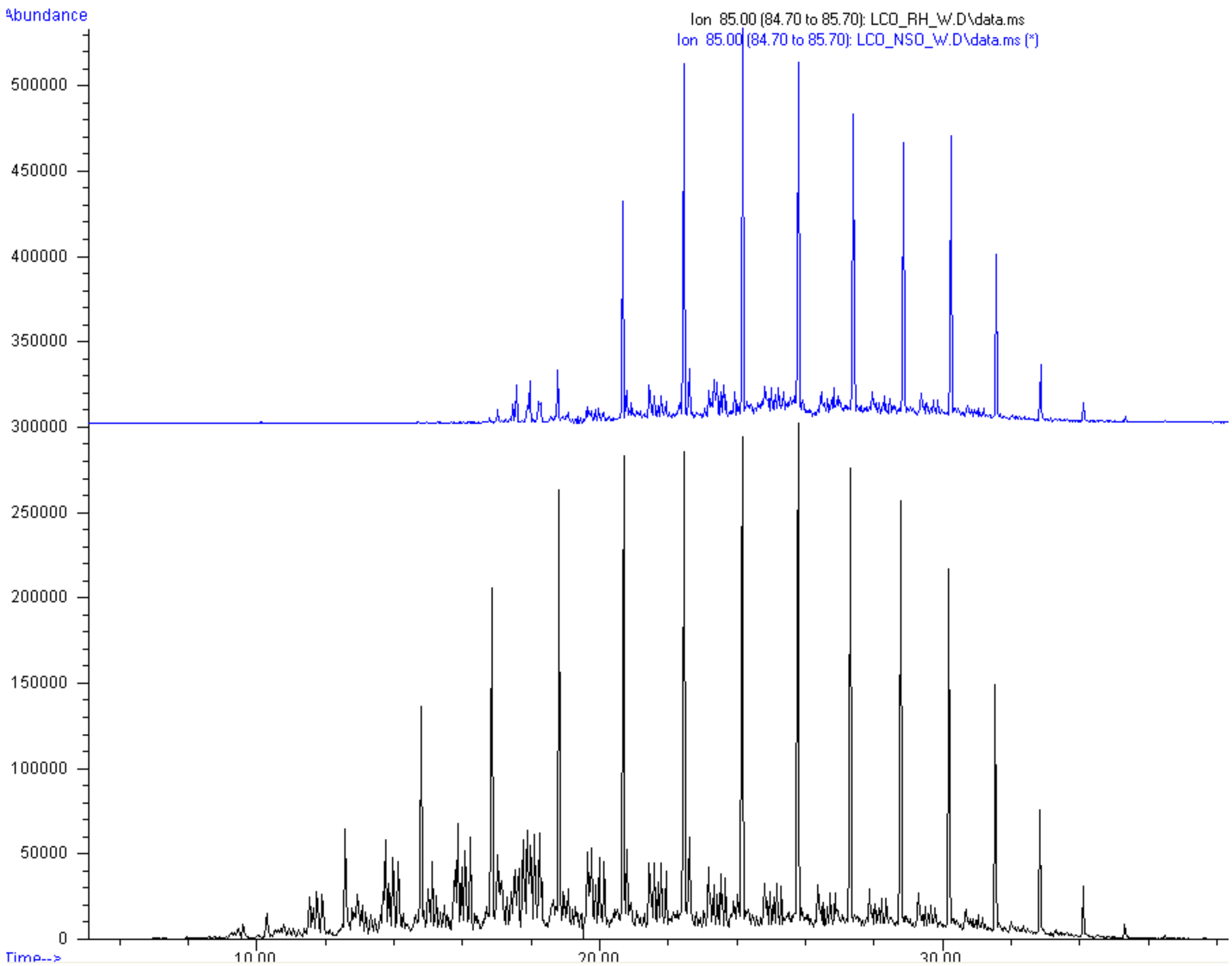


Εικόνα 7: Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Later με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα LCO

Από τα παραπάνω SIM χρωματογραφήματα GC-MS παρατηρείται ότι υπάρχει επικάλυψη στην έκλουση των συστατικών ανάμεσα στα κλάσματα. Στο κλάσμα A2 και A3 εντοπίζονται πολλά βαριά κανονικά αλκάνια. Βέβαια, λαμβάνοντας υπόψιν το ισοζύγιο μάζας ανάμεσα στα κλάσματα, η ποσότητα των υδρογονανθράκων που εκλούεται στα διαδοχικά κλάσμα είναι εξαιρετικά χαμηλή.

LCO WIWEL

Αντίστοιχα για την μεθοδολογία του Wiwel παρατίθενται τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα (Εικόνα 8).

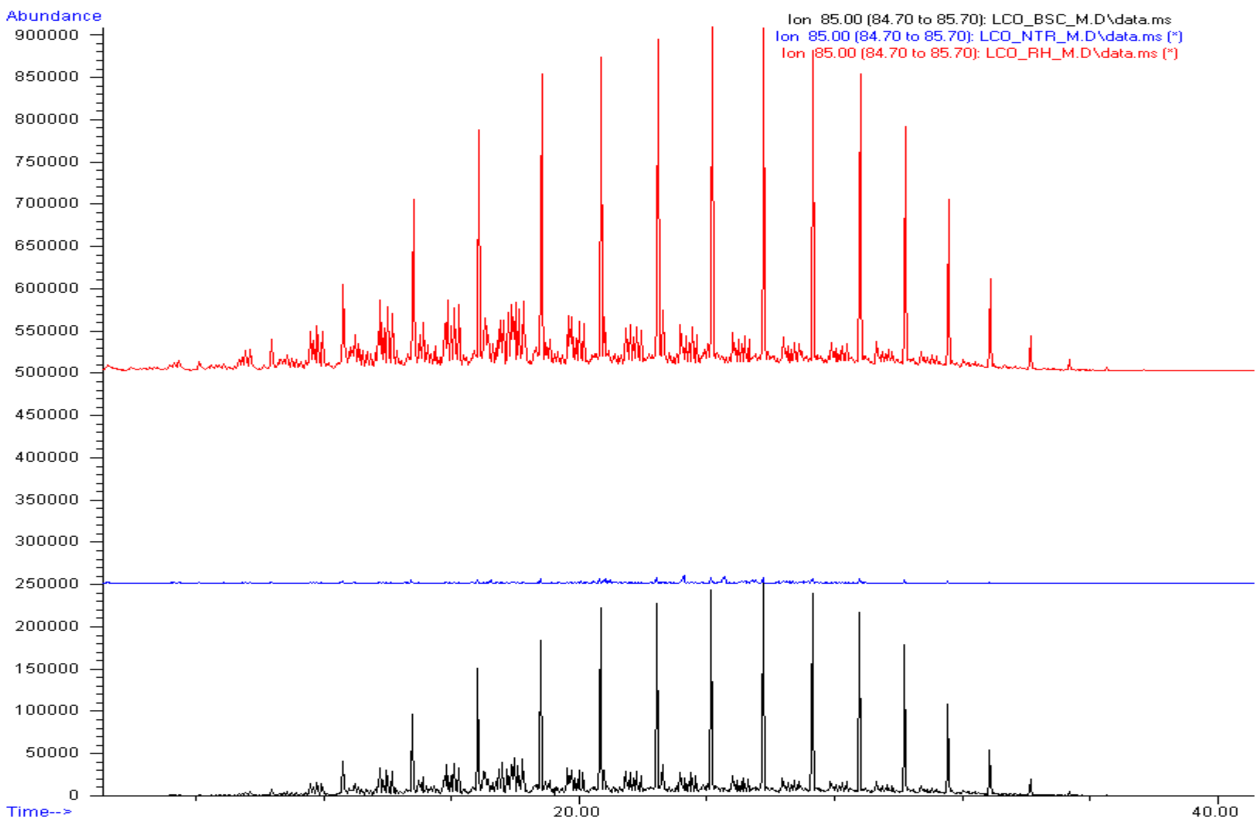


Εικόνα 8: Χρωματογραφήματα κλασμάτων που προκύπτουν με τη μέθοδο Wiwel με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα LCO

Στο χρωματογράφημα των ετεροσυστατικών παρατηρείται η ύπαρξη αλκανίων. Λαμβάνοντας υπόψιν ξανά το ισοζύγιο μαζών στα δύο κλάσματα το ποσοστό που δεν παρατηρείται στο αντίστοιχο κλάσμα είναι πολύ μικρό.

LCO- MAO

Τέλος, στα χρωματογραφήματα των υδρογονανθράκων και των βασικών αζωενώσεων εντοπίζονται αλκάνια όπως φαίνεται στα παρακάτω χρωματογραφήματα Εικόνα 9. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο στο χρωματογράφημα των ουδέτερων αζωενώσεων στο οποίο δεν εντοπίζονται αλκάνια.



Εικόνα 9: Χρωματογραφήματα κλασμάτων που προκύπτουν από τη μέθοδο Mao με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα LCO

6.1.2 ΝΤΙΖΕΛ

Ομοιώς με το LCO παρατίθενται η ποιοτική και ποσοτική αποτίμηση των αναλυτικών μεθοδολογιών με τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα GC-MS για το ντίζελ.

Για την ακριβέστερη ποσοτική αποτίμηση παρατίθεται σχετικός πίνακας όπου παρουσιάζονται τα ποσοτικά αποτελέσματα του διαχωρισμού των δειγμάτων σε κλάσματα με την αντίστοιχη μέθοδο.

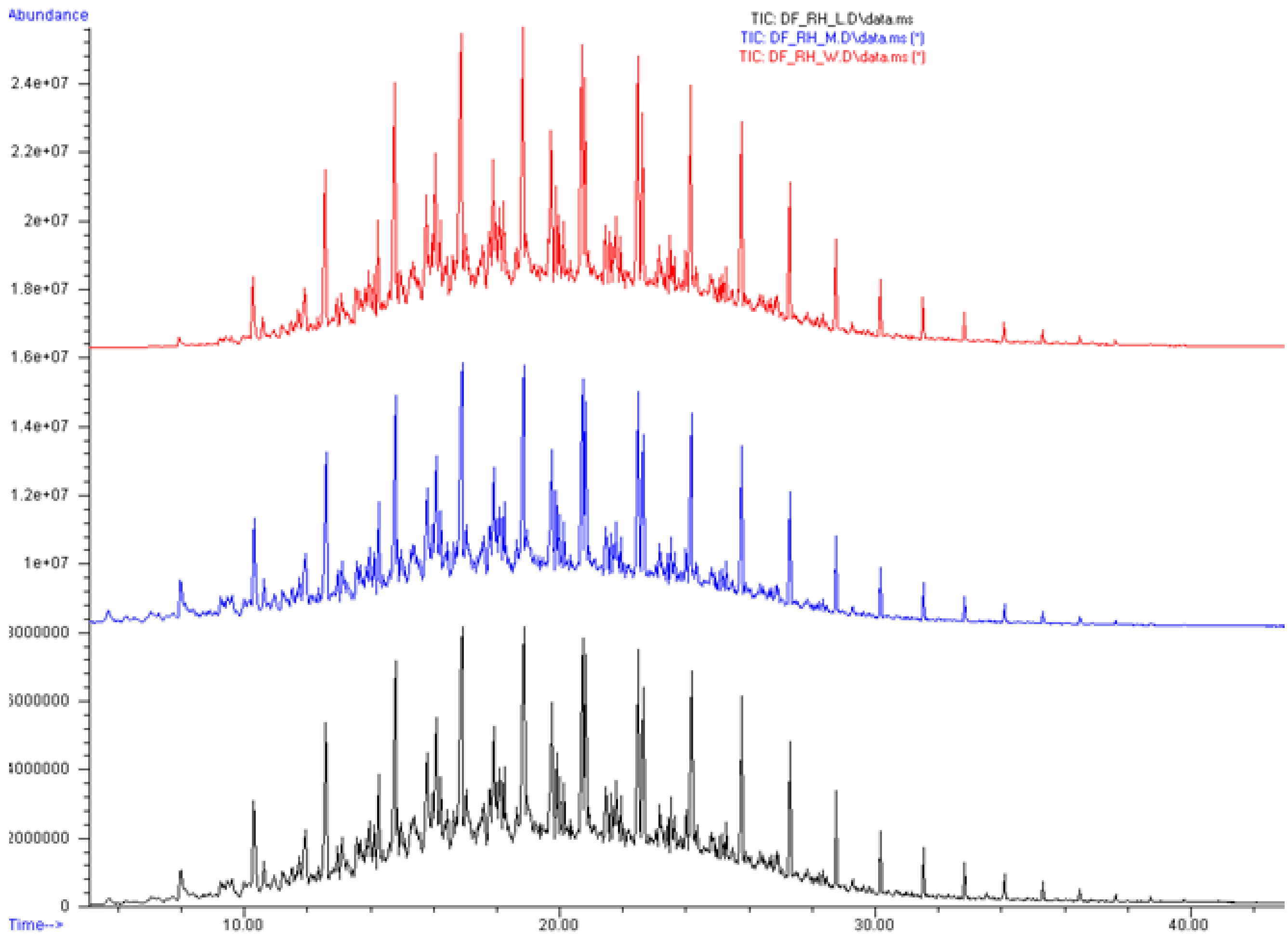
Πίνακας 13: Ποσοτικά αποτελέσματα διαχωρισμού του ντίζελ για τις τρεις πειραματικές διαδικασίες

ΔΕΙΓΜΑ	**ΜΕΘΟΔΟΣ**	**ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)**	**ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)**					
ΝΤΙΖΕΛ	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ	99.9	0.1					
ΔΕΙΓΜΑ	**ΜΕΘΟΔΟΣ**	**ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)**		**ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)**	**ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)**			
ΝΤΙΖΕΛ	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΟΞΥ	99.7		0.0	0.2			
ΔΕΙΓΜΑ	**ΜΕΘΟΔΟΣ**	**ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)**				**ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ (% κ.β)**	**ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)**	**ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΟΞΥΓΟΝΟ ΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)**
ΝΤΙΖΕΛ	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΟΙΚΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	99.2				0.4	0.1	0.3

Από τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 13) προκύπτει ότι τα αποτελέσματα των τριών αναλυτικών σχημάτων είναι συγκρίσιμα παρά την διαφορετικότητα που εμφανίζουν στην μεθοδολογία. Παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση στο κλάσμα των μη πολικών εν συγκρίση με την συγκέντρωση των επιμέρους κλάσματων των ετεροσυστατικών που προκύπτουν απο τις αντίστοιχες μεθόδους και είναι πολύ μικρή.

Στα παρακάτω χρωματογραφήματα GC-MS παρουσιάζονται οι υδρογονάνθρακες για το ντίζελ που προκύπτουν από τις τρείς πειραματικές διαδικασίες. Για ευκολία τα αντίστοιχα κλάσματα που παράγονται αναφέρονται με το επίθεμα L,W,M. Για παράδειγμα ως DF_RH_M αναφέρεται το κλάσμα των υδρογονανθράκων που από το δείγμα ντίζελ με την μεθοδολογία Mao.

Στην Εικόνα 10 τα χρωματογραφήματα παρουσιάζουν ομοιότητες στο προφίλ έκλουσης των συστατικών τους. Για την ακριβέστερη ποσοτική αποτίμηση της ομοιότητας αυτής υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κορυφών επιλεγμένων κορεσμένων και αρωματικών υδρογονανθράκων τα οποία αναλυτικά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα



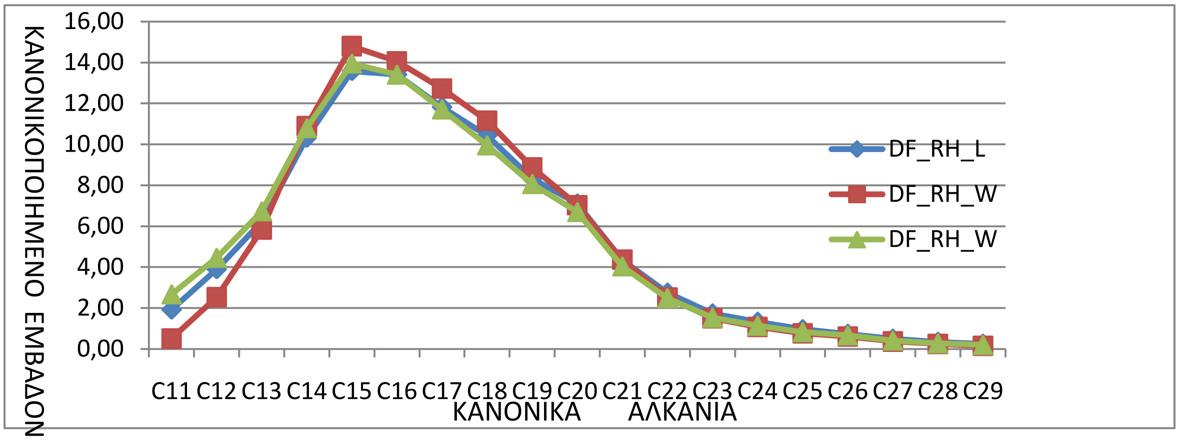
Εικόνα 10: Χρωματογραφήματα υδρογονανθράκων ντίζελ από τις τρείς πειραματικές διαδικασίες

Τα εμβαδά κορυφών κανονικών αλκανίων προκύπτουν από την απόκριση του κάθε συστατικού ως προς το άθροισμα της απόκρισης όλων των συστατικών.

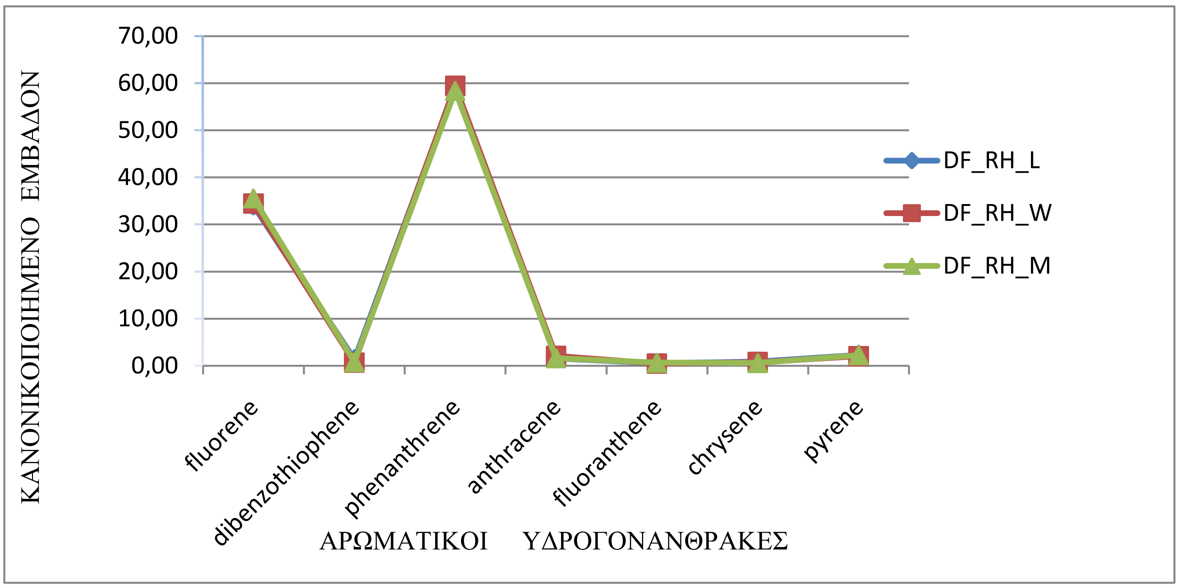
Δεδομένου ότι οι απόλυτες συγκεντρώσεις των συστατικών αυτών δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστούν διότι δεν χρησιμοποιήθηκε εσωτερικό πρότυπο στις αναλύσεις, τα εμβαδά αυτά κανονικοποιήθηκαν ως προς το άθροισμα τους ώστε να αποδίδουν την σχετική συμμετοχή κάθε συστατικού στο δείγμα.

Πίνακας 14: Εμβαδά κορυφών κανονικών αλκανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων για το κλάσμα των μη πολικών στο ντίζελ

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	DF_RH_L	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	DF_RH_W	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	DF_RH_M
C11	6175543	**1,93**	1698348	**0,51**	7298903	**2,67**
C12	12505040	**3,90**	8447410	**2,53**	12179216	**4,46**
C13	19979677	**6,23**	19484012	**5,84**	18397500	**6,73**
C14	33081175	**10,32**	36357216	**10,89**	29499570	**10,79**
C15	43533597	**13,58**	49402131	**14,80**	38137658	**13,95**
C16	42989146	**13,41**	46903789	**14,05**	36649642	**13,41**
C17	37890431	**11,82**	42466412	**12,72**	32004401	**11,71**
C18	33429467	**10,43**	37264624	**11,16**	27206581	**9,95**
C19	26675329	**8,32**	29636977	**8,88**	22038132	**8,06**
C20	22760312	**7,10**	23444163	**7,02**	18297673	**6,69**
C21	13926073	**4,34**	14564919	**4,36**	11042884	**4,04**
C22	8829812	**2,75**	8390392	**2,51**	6797212	**2,49**
C23	5563057	**1,74**	5016708	**1,50**	4177025	**1,53**
C24	4265179	**1,33**	3604936	**1,08**	3102925	**1,14**
C25	3098923	**0,97**	2557479	**0,77**	2256345	**0,83**
C26	2372390	**0,74**	2025173	**0,61**	1813517	**0,66**
C27	1604248	**0,50**	1225117	**0,37**	1123618	**0,41**
C28	1118193	**0,35**	818677	**0,25**	764117	**0,28**
C29	817672	**0,26**	514181	**0,15**	535362	**0,20**
SUM	320615264	**100,00**	333822664	**100,00**	273322281	**100,00**
fluorene	1605265	**34,04**	1556108	**34,43**	1411961	**35,60**
dibenzothiophene	64841	**1,38**	31440	**0,70**	31210	**0,79**
phenanthrene	2792319	**59,22**	2685323	**59,41**	2318131	**58,44**
anthracene	75062	**1,59**	96119	**2,13**	64905	**1,64**
fluoranthene	27206	**0,58**	22510	**0,50**	26584	**0,67**
chrysene	40701	**0,86**	35383	**0,78**	23806	**0,60**
pyrene	109843	**2,33**	93050	**2,06**	90011	**2,27**
SUM	4715237	**100,00**	4519933	**100,00**	3966608	**100,00**



Σχήμα 12: Προφίλ κανονικών αλκανίων στο ντίζελ

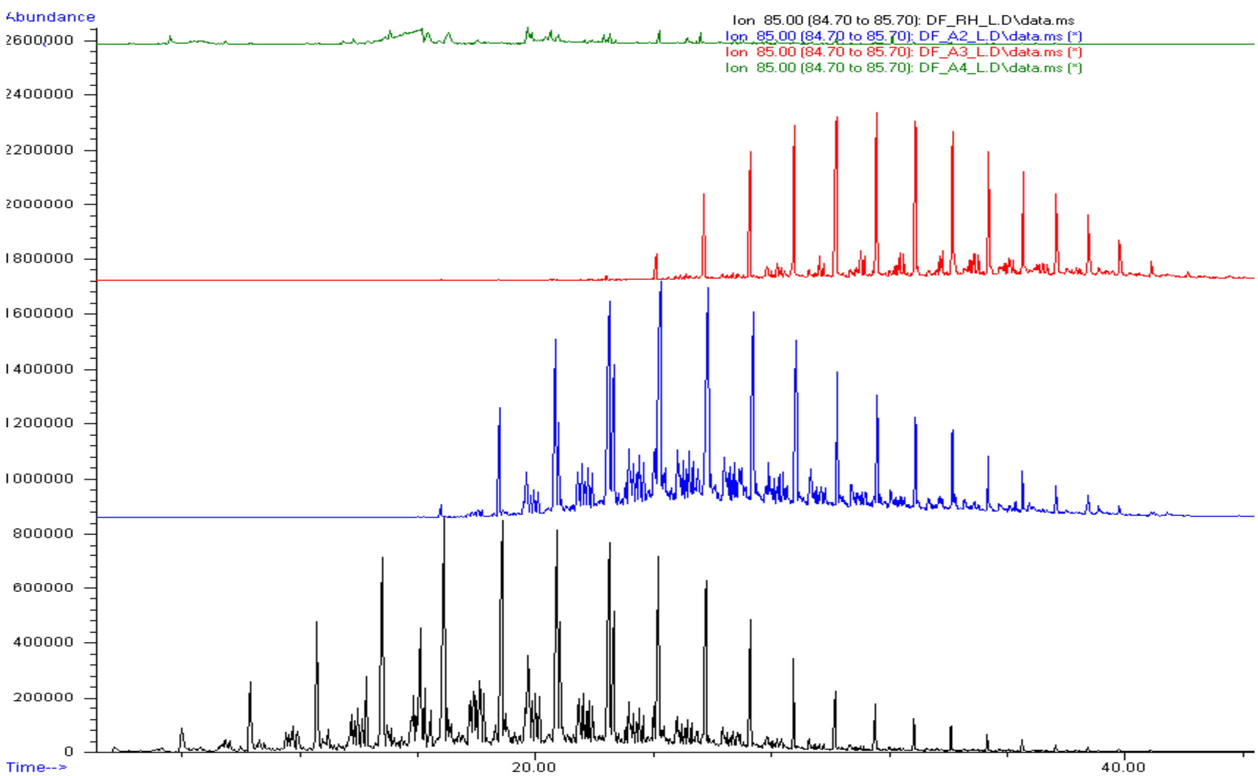


Σχήμα 13: Προφίλ επιλεγμένων αρωματικών υδρογονανθράκων στο ντίζελ

Στα παραπάνω σχήματα φαίνεται οτι τα προφίλ έκλουσης των κορεσμένων και των αρωματικών υδρογονανθράκων με τα κανονικοποιημένα εμβαδά είναι όμοια.Ο συντελεστής συσχέτισης των προφίλ αυτών είναι περίπου 0.99. Η ομοιότητα αυτή υποδεικνύει ότι πρακτικά ανεξάρτητα από την μέθοδο η ποιότητα διαχωρισμού των κορεσμένων,αρωματικών υδρογονανθράκων από το ντίζελ είναι συγκρίσιμη.

Στη συνέχεια αξιολογείται η αποτελεσματικότητα κάθε μεθόδου για τον διαχωρισμό του ντίζελ με βάση τη μη ποσοτική έκλουση ξεχωριστών συστατικών δηλαδή εξετάζεται η αλληλεπικάλυψη στα προφίλ έκλουσης τους. Επιλέχθηκε το ιόν m/z 85 ως χαρακτηριστικό των κανονικών αλκανίων. Από τα παρακάτω χρωματογραφήματα GC-MS, Εικόνα 11 παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική επικάλυψη συστατικών ανάμεσα στα κλάσματα. Στο κλάσμα Α2 και Α3 εντοπίζονται πολλά βαριά κανονικά αλκάνια. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψιν το ισοζύγιο μάζας ανάμεσα στα κλάσματα, η ποσότητα των υδρογονανθράκων που δεν συγκεντρώνεται στο αντίστοιχο κλάσμα είναι εξαιρετικά χαμηλή.

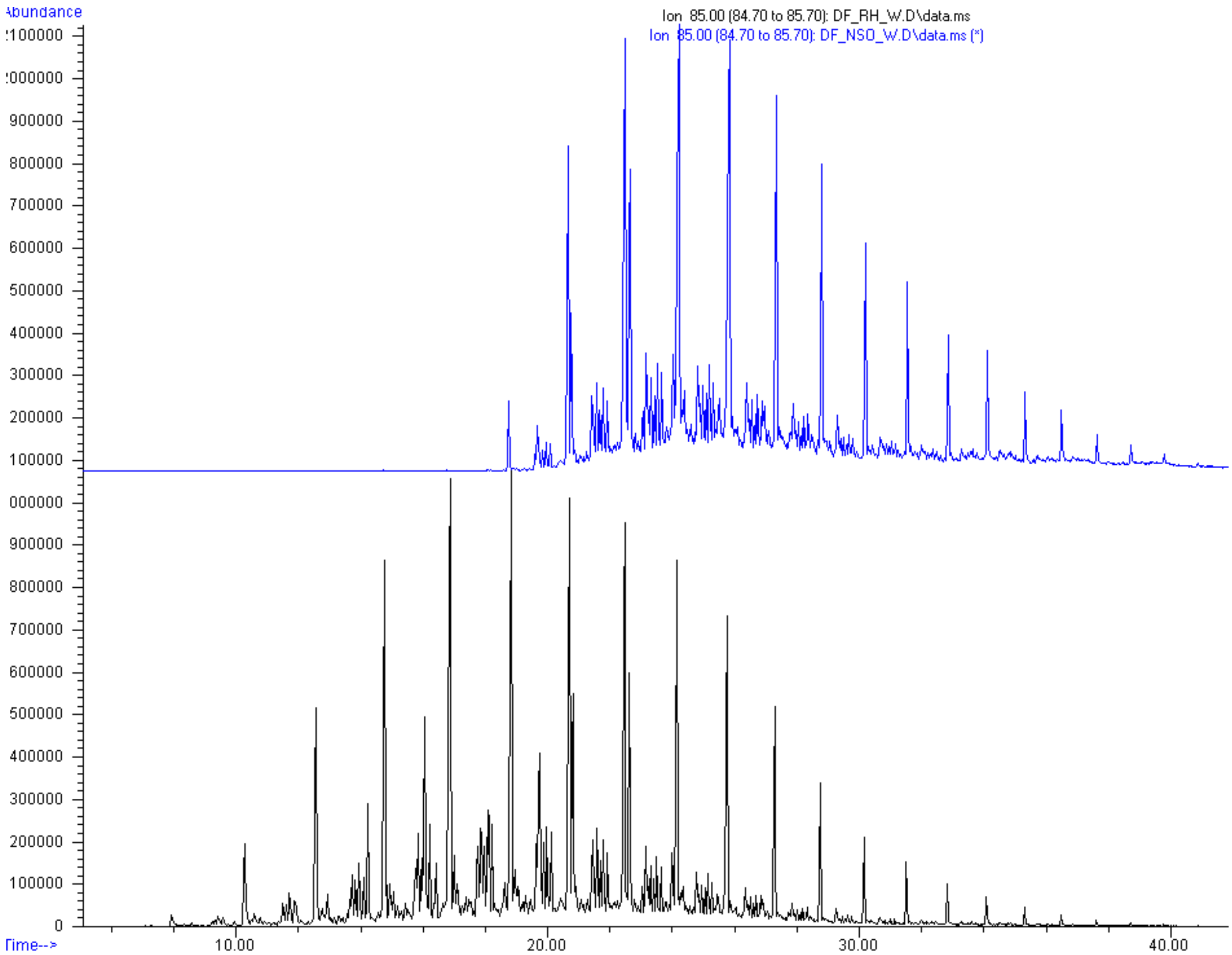
ΝΤΙΖΕΛ LATER



Εικόνα 11: Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Later με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα ντίζελ

ΝΤΙΖΕΛ-WIWEL

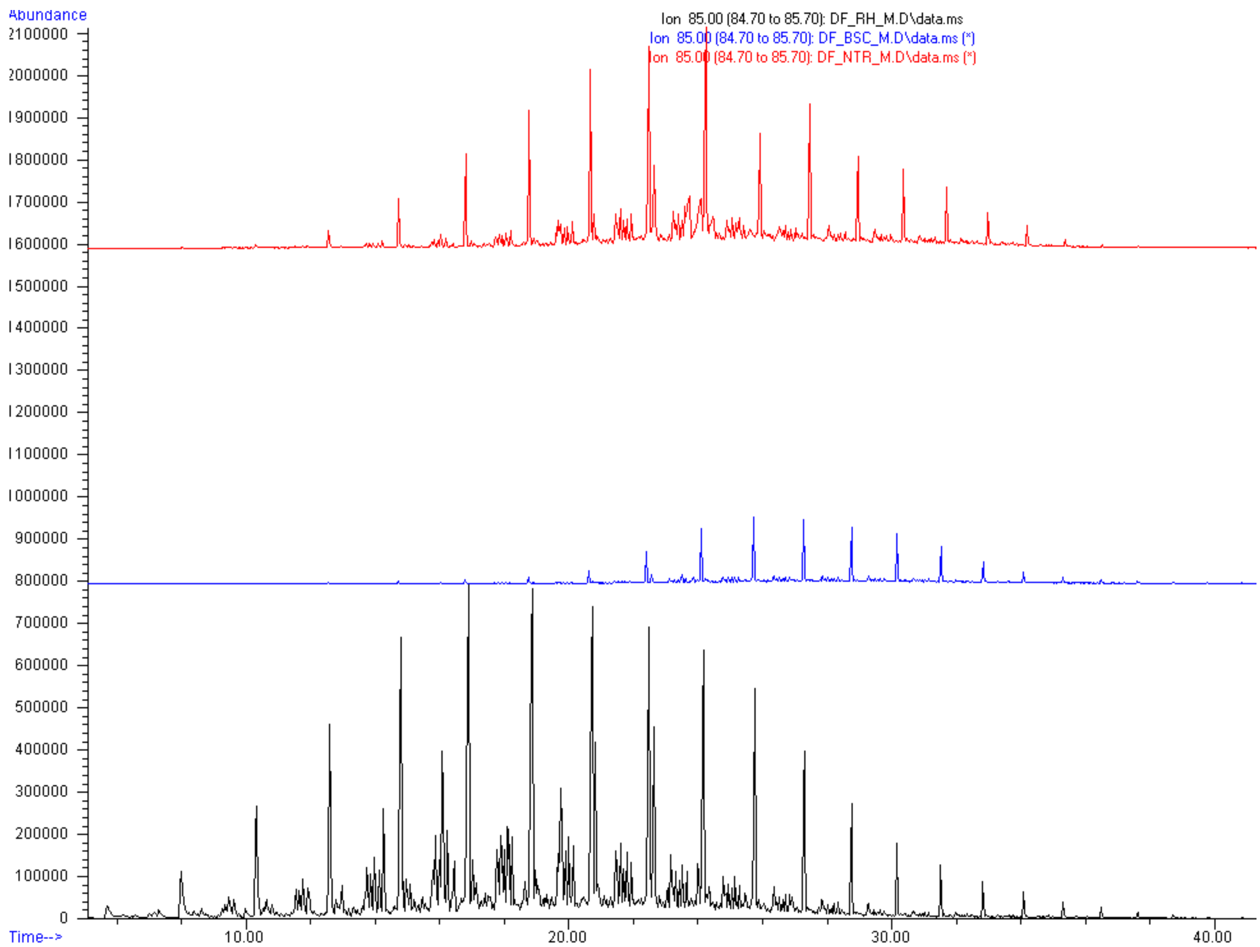
Στα χρωματογραφήματα των πολικών και μη πολικών συστατικών του ντίζελ που προκύπτουν με τη μέθοδο Wiwel *et al* (Εικόνα 12)παρατηρείται σημαντική επικάλυψη των συστατικών. Στο χρωματογράφημα των ετεροσυστατικών παρατηρούνται βαριά αλκάνια όμως λαμβάνοντας υπόψιν το ισοζύγιο μαζών η ποσότητά τους είναι πολύ μικρή.



Εικόνα 12: Χρωματογραφήματα κλασμάτων που προκύπτουν με τη μέθοδο Wiwel με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα ντίζελ

ΝΤΙΖΕΛ-MAO

Τέλος, στην Εικόνα 13 τα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από την μέθοδο του Mao *et al*. παρατηρείται σημαντική επικάλυψη των συστατικών τους κυρίως στο κλάσμα των ουδέτερων αζωενώσεων. Ωστόσο λαμβάνοντας υπόψιν το ισοζύγιο μαζών η ποσότητα των υδρογονανθράκων που εμφανίζεται στα κλάσματα των ετεροσυστατικών είναι πολύ μικρή.



Εικόνα 13 : Χρωματογραφήματα κλασμάτων που προκύπτουν με τη μέθοδο Mao με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα ντίζελ

6.1.3 ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ

Ομοίως για το λιπαντικό, για την ποιοτική και ποσοτική αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των αναλυτικών μεθοδολογιών γίνεται με τον ίδιο τρόπο με τα προηγούμενα δείγματα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα GC-MS των υδρογονανθράκων για το λιπαντικό από τις τρείς πειραματικές διαδικασίες που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Τα κλάσματα που παράγονται χάριν ευκολίας ονομάζονται με το επίθεμα L,W, M. Για παράδειγμα ως S4_RH_L αναφέρεται το κλάσμα των υδρογονανθράκων που παρήχθη από το δείγμα λιπαντικό με τη μεθοδολογία Later

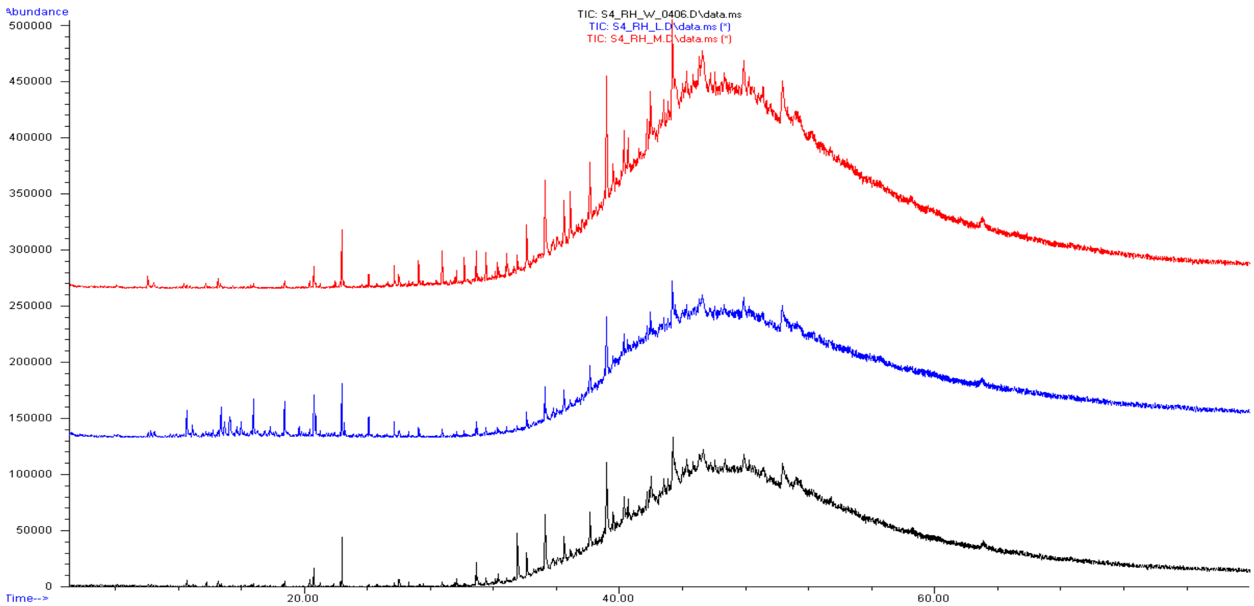
Για την ακριβέστερη ποσοτική αποτίμηση παρατίθεται σχετικός πίνακας όπου παρουσιάζονται τα ποσοτικά αποτελέσματα του διαχωρισμού των δειγμάτων σε κλάσματα με την αντίστοιχη μέθοδο.

Από τον παρακάτω πίνακα προκύπτει ότι οι μεθοδολογίες της εκχύλισης στερεής φάσης και της εκχύλισης υγρής φάσης είναι ποσοτικά συγκρίσιμες. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με την χρωματογραφία ανοικτής στήλης εξαιτίας της υψηλής ποσότητας των μη πολικών συστατικών που υπάρχουν στο λιπαντικό.

Πίνακας 15: Ποσοτικά αποτελέσματα διαχωρισμού του λιπαντικού για τις τρεις πειραματικές διαδικασίες

ΔΕΙΓΜΑ	**ΜΕΘΟΔΟΣ**	**ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)**	**ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)**					
ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ	97.6	2.4					
ΔΕΙΓΜΑ	**ΜΕΘΟΔΟΣ**	**ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)**		**ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)**	**ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)**			
ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ	ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΟΞΥ	96.7		2.7	0.6			
ΔΕΙΓΜΑ	**ΜΕΘΟΔΟΣ**	**ΜΗ ΠΟΛΙΚΑ (% κ.β)**				**ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ (% κ.β)**	**ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΑΖΩΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)**	**ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΟΞΥΓΟΝΟ ΕΝΩΣΕΙΣ (% κ.β)**
ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΟΙΚΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ	99.2				0.6	0.2	0.0

Στην Εικόνα 14 τα χρωματογραφήματα παρουσιάζουν ομοιότητες στο προφίλ έκλουσης των συστατικών τους. Για την ακριβέστερη ποσοτική αποτίμηση της ομοιότητας αυτής υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κορυφών επιλεγμένων κορεσμένων και αρωματικών υδρογονανθράκων τα οποία αναλυτικά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

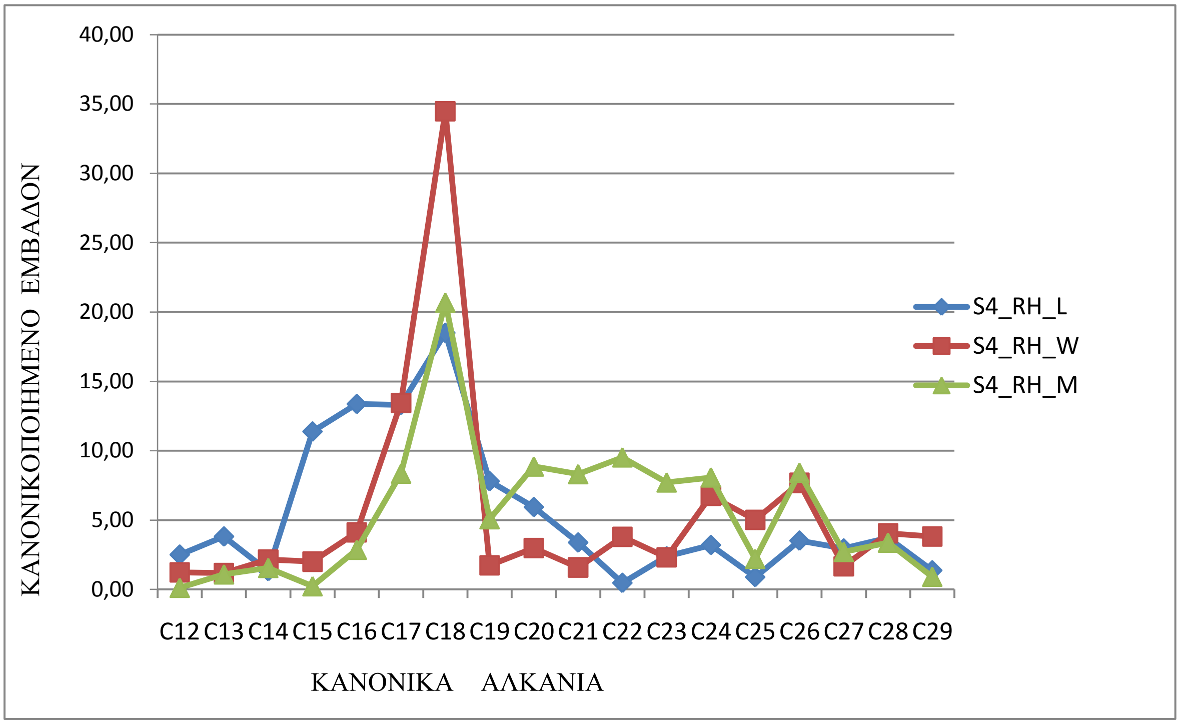


Εικόνα 14: Χρωματογραφήματα υδρογονανθράκων για το δείγμα λιπαντικό που προκύπτουν από τις τρείς πειραματικές διαδικασίες

Δεδομένου ότι οι απόλυτες συγκεντρώσεις των συστατικών αυτών δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστούν διότι δεν χρησιμοποιήθηκε εσωτερικό πρότυπο στις αναλύσεις, τα εμβαδά αυτά κανονικοποιήθηκαν ως προς το άθροισμα τους ώστε να αποδίδουν την σχετική συμμετοχή κάθε συστατικού στο δείγμα. Από τον πίνακα 16 παρατηρείται η απουσία των αρωματικών υδρογονανθράκων. Ωστόσο η απουσία αυτή δικαιολογείται διότι το λιπαντικό είναι υδρογονωμένο .

Πίνακας 16: Εμβαδά κορυφών κανονικών αλκανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων για το κλάσμα των μη πολικών στο λιπαντικό

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	S4_RH_L	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	S4_RH_W.0406	ΑΠΟΚΡΙΣΗ	S4_RH_M
C11	1270	0,13				
C12	23586	**2,51**	4175	**1,24**	1147	**0,12**
C13	35913	**3,82**	3986	**1,18**	10676	**1,08**
C14	12405	**1,32**	7273	**2,15**	15289	**1,55**
C15	107167	**11,39**	6768	**2,00**	2240	**0,23**
C16	125844	**13,38**	13906	**4,11**	28242	**2,86**
C17	125162	**13,30**	45414	**13,44**	82507	**8,35**
C18	174091	**18,50**	116533	**34,48**	204410	**20,69**
C19	73459	**7,81**	5879	**1,74**	49997	**5,06**
C20	55895	**5,94**	10105	**2,99**	87569	**8,86**
C21	31818	**3,38**	5359	**1,59**	82128	**8,31**
C22	4417	**0,47**	12829	**3,80**	94076	**9,52**
C23	22422	**2,38**	7817	**2,31**	76201	**7,71**
C24	30123	**3,20**	22815	**6,75**	79781	**8,07**
C25	8378	**0,89**	16941	**5,01**	21705	**2,20**
C26	33107	**3,52**	25950	**7,68**	83186	**8,42**
C27	27775	**2,95**	5646	**1,67**	26689	**2,70**
C28	35046	**3,73**	13650	**4,04**	33328	**3,37**
C29	12914	**1,37**	12917	**3,82**	9017	**0,91**
SUM	**940792**	**100,00**	**337963**	**100,00**	**988188**	**100,00**
fluorene	4729	17,32				
dibenzothiophene						
phenanthrene	22575	82,68				
anthracene						
fluoranthene						
chrysene						
pyrene						
SUM	**27304**	**100,00**				

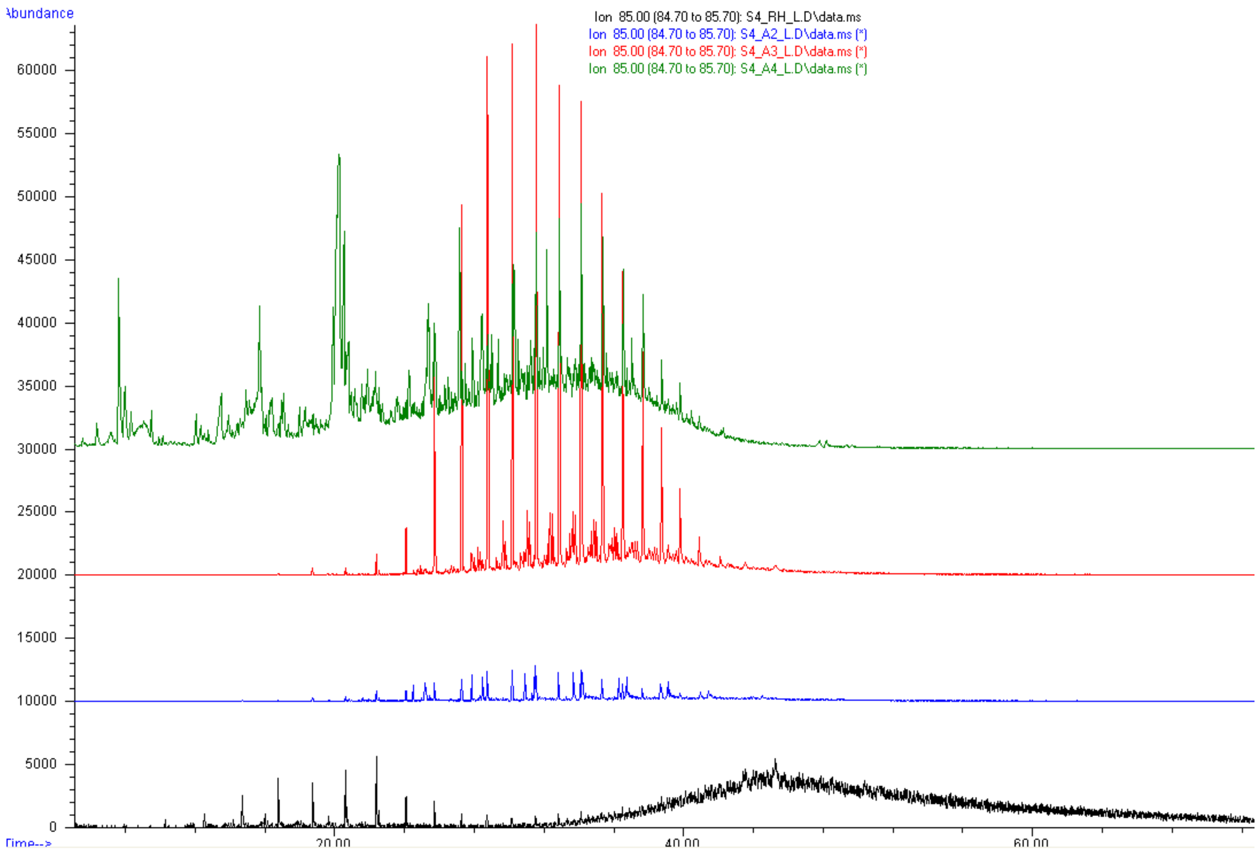


Σχήμα 14: Προφίλ έκλουσης κανονικών αλκανίων στο λιπαντικό

Στο Σχήμα 14 φαίνεται ότι τα προφίλ έκλουσης των κορεσμένων υδρογονανθράκων με τα κανονικοποιημένα εμβαδά δεν είναι παρόμοια.

ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ-LATER

Στη συνέχεια αξιολογείται η αποτελεσματικότητα κάθε μεθόδου για τον διαχωρισμό του λιπαντικού με βάση τον μη ποσοτικό ξεχωριστών συστατικών δηλαδή εξετάζεται η αλληλεπικάλυψη στα προφίλ έκλουσής τους. Τέλος έχει επιλεχθεί το ιόν m/z 85 ως χαρακτηριστικό των κανονικών αλκανιών Εικόνα 15.

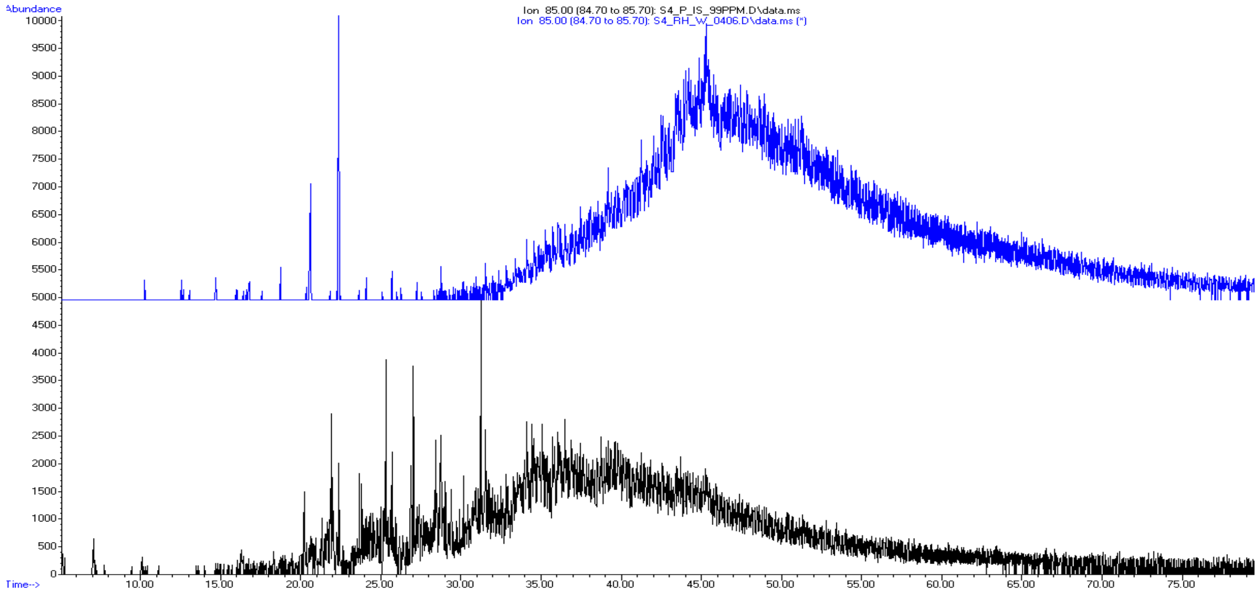


Εικόνα 15 Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Later με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα λιπαντικό

Από τα παραπάνω χρωματογραφήματα παρατηρείται η ύπαρξη αλκανίων στα κλάσματα Α2, Α3 ανίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψιν το ισοζύγιο μάζας, η ποσότητα των υδρογονανθράκων που υπάρχει στα κλάσματα των ετεροσυστατικών είναι πολύ μικρή.

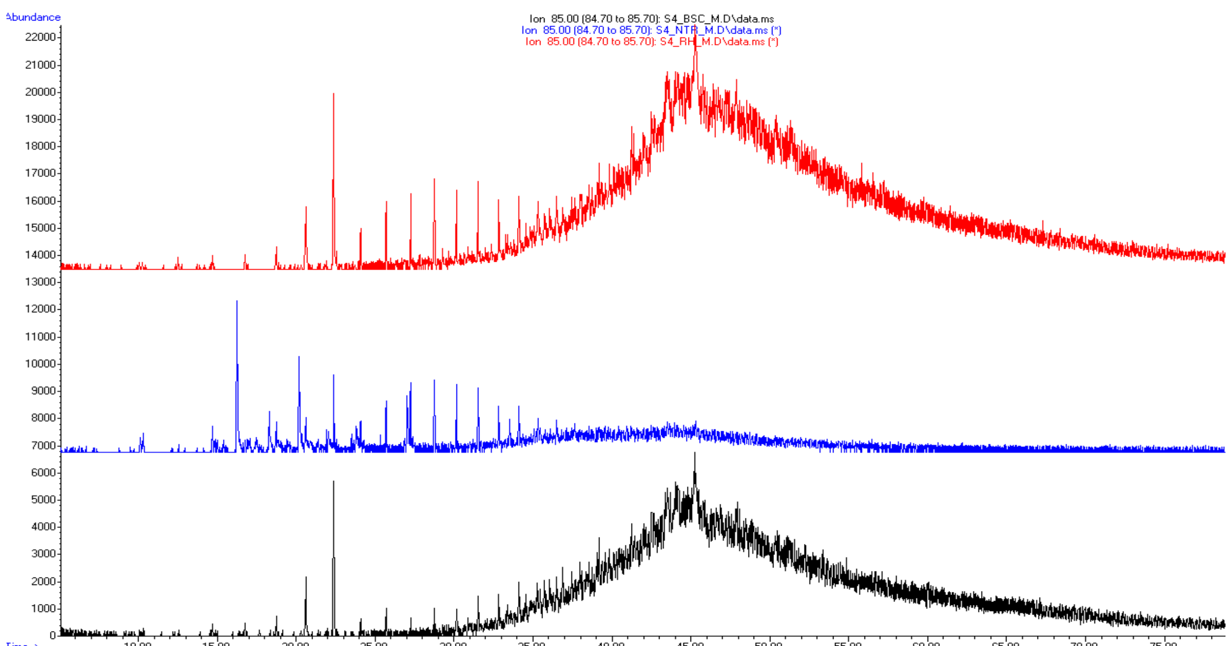
ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ-WIWEL

Στα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από την μέθοδο wiwel *et al.*, Εικόνα 16 παρατηρείται επικάλυψη συστατικών του δείγματος. Λαμβάνοντας υπόψιν το ισοζύγιο μαζών, η ποσότητα των υδρογονανθράκων στο κλάσμα των ετεροσυστατικών είναι πολύ μικρή.



Εικόνα 16 Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Wiwel με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα λιπαντικό

ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ-ΜΑΟ



Εικόνα 17: Χρωματογραφήματα κλάσματων που προκύπτουν με τη μέθοδο Mao με επιλεγμένο ιόν m/z 85 για το δείγμα λιπαντικό

Στην Εικόνα 17, τα χρωματογραφήματα GC-MS που προκύπτουν από την μέθοδο του Mao *et al.* παρατηρείται αλληλεπικάλυψη συστατικών κυρίως στο κλάσμα των βασικών αζωενώσεων. Οστόσο δεν συμβαίνει το ίδιο στο κλάσμα των ουδέτερων αζωενώσεων. Λαμβάνοντας υπόψιν το ισοζύγιο μαζών από τον πίνακα παατηρείται οτι η ποσότητα των ουδέτερων αζωενώσεων είναι πολύ μικρή οπότε η ποσότητα των υδρογονανθράκων στο κλάσμα αυτό είναι μικρή.

Πίνακας 17: Προσδιορισμός αζωενώσεων σε δείγμα LCO με τη μέθοδο TIC

ΑΡΙΘΜΟΣ	ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΙΟΝ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ	ΚΛΑΣΜΑ A2 (Later)	ΚΛΑΣΜΑ NSO (Wiwel)	ΒΑΣΙΚΕΣ	ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ
1	QUINOLINE	129					
2	**C1-QUINOLINE**	143	13.89			✓	
3	C2-QUINOLINE	157					
4	**C3-QUINOLINE**	171	17.31			✓	
5	ANILINE	93					
6	C1-ANILINES	107					
7	C2-ANILINES	121					
8	C3-ANILINES	135					
9	BENZOQUINOLINES	179					
10	C1-BENZOQUINOLINES	193					
11	C2-BENZOQUINOLINES	207					
12	C3-BENZOQUINOLINES	221					
13	**CARBAZOLE**	167	23.20	✓	✓		✓
14	**C1-CARBAZOLE**	181	25.31	✓	✓		✓
15	**C2-CARBAZOLE**	195	26.79	✓	✓		✓
16	**C3-CARBAZOLE**	209	28.69	✓	✓		✓
17	**C4-CARBAZOLE**	223	29.47	✓			
18	C5-CARBAZOLE	237					
19	INDOLE	117					
20	C1-INDOLE	131					
21	C2-INDOLE	145					
22	C3-INDOLE	159					
23	BENZOCARBAZOLES	217					
24	C1-BENZOCARBAZOLES	231					
25	C2-BENZOCARBAZOLES	245					
26	C3-BENZOCARBAZOLES	259					

6.2 Προσδιορισμός αζωενώσεων

Για τον προσδιορισμό των αζωενώσεων χρησιμοποιήθηκαν οι μεθοδολογίες TIC (χρωματογράφημα με όλα τα ιόντα) στη περιοχή 50-450 m/z και SIM (χρωματογράφημα με ένα χαρακτηριστικό ιόν) σε όλα τα δείγματα. Η ταυτοποίηση των αζωενώσεων στηρίζεται στην σύγκριση των φασμάτων μάζας των συστατικών με αντίστοιχα της βιβλιοθήκης (NIST/EPA/NIH Mess Spectral Library Version 2.0/2005). Ως κύρια βιβλιογραφική αναφορά χρησιμοποιήθηκε η βιβλιοθήκη φασμάτων Wiley. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά οι αζωενώσεις που εντοπίστηκαν με την αντίστοιχη μεθοδολογία στα κλάσματα ντίζελ και LCO, ενώ στο δείγμα του λιπαντικού δεν εντοπίζονται αζωενώσεις.

Πίνακας 18: Προσδιορισμός αζωενώσεων σε δείγμα LCO με τη μέθοδο SIM

ΑΡΙΘΜΟΣ	ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΙΟΝ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ	ΚΛΑΣΜΑ A2 (Later)	ΚΛΑΣΜΑ NSO(Wiwel)	ΒΑΣΙΚΕΣ	ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ
1	**QUINOLINE**	129	14.59		✓		
2	C1-QUINOLINE	143					
3	C2-QUINOLINE	157					
4	C3-QUINOLINE	171					
5	ANILINE	93					
6	C1-ANILINES	107					
7	C2-ANILINES	121					
8	C3-ANILINES	135					
9	**BENZOQUINOLINES**	179	22.55		✓		
10	C1-BENZOQUINOLINES	193					
11	C2-BENZOQUINOLINES	207					
12	C3-BENZOQUINOLINES	221					
13	**CARBAZOLE**	167	22.87		✓		✓
14	**C1-CARBAZOLE**	181	24.67	✓	✓		
15	**C2-CARBAZOLE**	195	26.40	✓	✓		✓
16	**C3-CARBAZOLE**	209	27.69	✓	✓		✓
17	C4-CARBAZOLE	223					
18	C5-CARBAZOLE	237					
19	**INDOLE**	117	15.81		✓		
20	**C1-INDOLE**	131	14.14				✓
21	**C2-INDOLE**	145	15.82				✓
22	C3-INDOLE	159					
23	**BENZOCARBAZOLES**	217	32.24		✓		✓
24	C1-BENZOCARBAZOLES	231					
25	C2-BENZOCARBAZOLES	245					
26	C3-BENZOCARBAZOLES	259					

Πίνακας 19: Προσδιορισμός αζωενώσεων σε δείγμα ντίζελ με τη μέθοδο TIC

ΑΡΙΘΜΟΣ	ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΙΟΝ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ	ΚΛΑΣΜΑ A2 (Later)	ΚΛΑΣΜΑ NSO (Wiwel)	ΒΑΣΙΚΕΣ	ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ
1	QUINOLINE	129					
2	C1-QUINOLINE	143					
3	C2-QUINOLINE	157					
4	C3-QUINOLINE	171					
5	ANILINE	93					
6	C1-ANILINES	107					
7	C2-ANILINES	121					
8	C3-ANILINES	135					
9	BENZOQUINOLINES	179					
10	C1-BENZOQUINOLINES	193					
11	**C2-BENZOQUINOLINES**	207	25.94			✓	
12	**C3-BENZOQUINOLINES**	221	27.99			✓	
13	CARBAZOLE	167					
14	C1-CARBAZOLE	181					
15	**C2-CARBAZOLE**	195	26.5	✓			✓
16	**C3-CARBAZOLE**	209	28.12	✓			✓
17	C4-CARBAZOLE	223					✓
18	**C5-CARBAZOLE**	237	31.11	✓			✓
19	INDOLE	117					
20	C1-INDOLE	131					
21	C2-INDOLE	145					
22	C3-INDOLE	159					
23	BENZOCARBAZOLES	217					
24	C1-BENZOCARBAZOLES	231					
25	C2-BENZOCARBAZOLES	245					
26	C3-BENZOCARBAZOLES	259					

Πίνακας 20: Προσδιορισμός αζωενώσεων σε δείγμα ντίζελ με τη μέθοδο SIM

ΑΡΙΘΜΟΣ	ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΙΟΝ	ΧΡΟΝΟΣ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ	ΚΛΑΣΜΑ A2 (Later)	ΚΛΑΣΜΑ NSO (Wiwel)	(Mao)ΒΑΣΙΚΕΣ	ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ
1	QUINOLINE	129					
2	C1-QUINOLINE	143					
3	C2-QUINOLINE	157					
4	C3-QUINOLINE	171					
5	ANILINE	93					
6	C1-ANILINES	107					
7	C2-ANILINES	121					
8	C3-ANILINES	135					
9	BENZOQUINOLINES	179					
10	C1-BENZOQUINOLINES	193					
11	C2-BENZOQUINOLINES	207					
12	C3-BENZOQUINOLINES	221					
13	CARBAZOLE	167					
14	**C1-CARBAZOLE**	181	24.15				✓
15	**C2-CARBAZOLE**	195	26.21				✓
16	**C3-CARBAZOLE**	209	27.69	✓			✓
17	C4-CARBAZOLE	223					
18	C5-CARBAZOLE	237					
19	INDOLE	117					
20	C1-INDOLE	131					
21	C2-INDOLE	145					
22	C3-INDOLE	159					
23	BENZOCARBAZOLES	217					
24	C1-BENZOCARBAZOLES	231					
25	C2-BENZOCARBAZOLES	245					
26	C3-BENZOCARBAZOLES	259					

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Με βάση τα ποσοτικά αποτελέσματα διαχωρισμού των τριών δειγμάτων όπως παρουσιάζονται στους πίνακες 11,13,15 και οι τρεις μέθοδοι πρακτικά με όμοιο τρόπο διαχωρίζουν τις μη πολικές ενώσεις (υδρογονάνθρακες) από τις πολικές (ετεροενώσεις)

Με βάση αυτό η μέθοδος SPE (Wiwel) μπορεί να αξιολογηθεί ως η καταλληλότερη λόγω της ευκολίας εφαρμογής της (χρόνος, ποσότητες διαλυτών). Όμως η μέθοδος αυτή δεν διαχωρίζει περαιτέρω το κλάσμα των πολικών συστατικών σε επιμέρους ομάδες, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν είναι απαραίτητη απλώς η απομάκρυνσή τους για να διευκολυνθεί η χρωματογραφική ανάλυση των περιεχόμενων υδρογονανθράκων.

Η χρωματογραφία ανάλυσης των κλασμάτων έδειξε ότι οι αζωενώσεις σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν εκλούονται στα μη πολικά κλάσματα.

Αντίθετα, δεν εξασφαλίζεται με καμία από τις μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν η πλήρης έκλουση των υδρογονανθράκων στο μη πολικό κλάσμα.

Όπως φαίνονται στα σχήματα για το δείγμα LCO 7,8,9 επιμέρους υδρογονάνθρακες διαφορετικού μεγέθους, ανάλογα με την μέθοδο εκλούονται με το πολικό κλάσμα.

Όμοια για το ντίζελ από τις εικόνες 11,12,13 παρατηρείται όμοιας ποιότητας διαχωρισμός.

Επισημαίνεται ότι στο δείγμα LCO παρατηρείται και μεταφορά υδρογονανθράκων στην υδατική φάση κατά την εκχύλιση ανόργανου οξέος όπως δείχνει η εικόνα 9. Ωστόσο πρέπει να εξεταστεί η πιθανότητα αυτό να οφείλεται σε επιμόλυνση στην διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Η αντίστοιχη αξιολόγηση της ποιότητας του διαχωρισμού σε ομάδες συστατικών για το λιπαντικό δείγμα έδειξε ότι λόγω και της σύστασης του δείγματος (αναγεννημένο ορυκτέλαιο) η ποιότητα του διαχωρισμού δεν είναι ικανοποιητική διότι κανονικά αλκάνια εντοπίζονται σε όλα τα κλάσματα

Στη μέθοδο της εκχύλισης με χρήση ανόργανου οξέος ο διαχωρισμός των αζωενώσεων σε βασικές και ουδέτερες δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα καθώς στο κλάσμα των βασικών αζωενώσεων δεν βρέθηκαν ενώσεις και στο ντίζελ και στο LCO.

Από την ομάδα των ουδέτερων αζωενώσεων η καρμπαζόλη και τα ισμερή της ήταν η πιο αντιπροσωπευτική αυτής της ομάδας.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

1. Αγιουτάντης, Γ.Ζ. & Σ. Π. Μερτίκας (2003). "*Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων*" Εκδόσεις Ιών, Αθήνα.

2. Βολιώτης, Σ. (1980). "*Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση*", εκδόσεις Πνευματικάτος, Αθήνα.

3. ΜΟΤΟΡ ΟΪΛ (ΕΛΛΑΣ) (2004). "*Προϊόντα*" Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε , Τόμος 3ος , Κόρινθος.

4. Πασαδάκης, Ν. (2006). "*Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενεργειακών πρώτων υλών*", Σημειώσεις μαθήματος, Χανιά.

5. Περδικάτσης ,Β. (2002). "*Οργανική Γεωχημεία των ιζηματογενών πετρωμάτων*", Σημειώσεις Μαθήματος, Χανιά

6. Καρώνης, Δ. (2007)."*Τεχνολογία πετρελαίου και φυσικού αερίου",*Σχολή χημικών μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Διεθνής

1. Jewell D.M, J.H. Weber, J.W. Bunger, Henry Plancher and D.R. Latham (1972). "Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates", Anal. Chem. 44 (8) 1391-1395

2. McKay F John , Thomas E Cogswell, James H. Weber and Dewitt R. Latham" Analysis of acids in high-boiling petroleum distillates

3. McKay F John , Thomas, Paris J. Amend, Paul M. Harnsberger, Thomas E. Cogswell and Dewitt R. Latham (1981). "Composition of petroleum heavy ends 1. Seperation of petroleum >675^{o}C residues", Fuel 60, 14-16

4. McKay F John., Paul M. Harnsberger , . Brent Erickson, Thomas E. Cogswell and Dewitt R. Latham (1981). " Composition of petroleum heavy ends. 2. Characterization of compound types in petroleum >675^{o}C residues" Fuel 60 17-26

5.McKay F.John DeWitt R. Latham and William E. Haines (1981). "Composition of petroleum heavy ends. 3 Comparison of the composition of high boiling petroleum distillates and petroleum >675^{o}C residues. Fuel 60,

6. Sawatzy Henry , Albert E. George, Albert E. George gary T. Smiley and Douglas S. Montgomery, (1976). “Hydrocarbon type seperations of heavy petroleum fractions”, Fuel, 55, 16-20.

7. Douglas W. Later, Milton L. Lee, Keith D. Bartle, Robert C. Kong and Daniel L. Vassilaros (1981). ”Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels ”, Anal. Chem., 53 1612-1620.

8. Schmitter Jean –Marie, Ioannis Ignatiadis , Patrick Arpino and George Guiochon (1983). “Selective isolation of nitrogen bases from petroleum”, Anal.Chem, 55, 1685-1688

9. Dorton Michel, Ioannis Ignatiadis, Jean –Marie Schimmer, Patrick Arpino Geroge Guichon, Hevre Toulhoat and Alain Huc (1984). “Identification of carbazoles and benzocarbazoles in a coker gas oil and ainfluence of catalytic hydrotreatment on their distribution ”, Fuel, 63, 565-570.

10. Bakel Allen, J. and R. Paul Philp (1990). “The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates”, Org Geochem., 16, 335-367.

11. Samuel Hsu Chang, Kuangnan Qian, and Winston K. Robbins (1994). “Nitrogen Speciation of Polar Petroleum Compounds by Compound Class Seperation and On-Line Liquid Chromatography-Mass Spectometry (LC-MS)Journal of High Resolution Chromatography, 17, 271-276

12. Lancas M., Femando and Marco A. Barbirato (1994). “Chromatographic isolation of nitrogen –containing compounds in liquid fuels 1. Tι(IV) oxide grafted onto silica as stationery phase. Fuel science and technology int., 12(3), 493-506

13. Que Guohe and Ning Li (1998). “Seperation and Characterization of nitrogen compounds in Petroleum Vacuum Residues” Symposium on chemical Analysis of Crude Oils for Optimizing Refinery Yield and Economics Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc.215th National Meeting, American Chemical Society, Dallas,TX, March 29-April 3, 177-181

14. Mao John, Carlos R. Pacheco, Daniel D. Traficante and William Rosen (1995). “Identification and characterization of nitrogen compounds in Brazilian diesel oil by particle beam l.c.-m.s.” Fuel, 74 (6), 880-887

15. Cheng Xingguo, Ting Zhao, Xingguo Fu, Zhide Hu. (2004). “Identification of nitrogen compounds in RFCC disel oil by mass spectrometry” Fuel Processing Technology, 85, 1463-1472

16. Wiwel Peter, Kim Knudsen, Per Zeuthen, and Duayne Whitehurst (2000). “Assessing Compositional Changes of Nitrogen Compounds during Hydrotreating of typical Diesel Range Gas Oils Using a Novel Preconcentration Technique Couple with Gas Chromatography and Atomic Emission Detection.” Ind. Eng.Chem. Res. 39, 533-540.

17. Briker Yevgenia, Zbigniew Ring, Angelo Iacchelli, Norma McLean (2003). “Miniaturized method for separation and quantification of nitrogen species in petroleum distillates.” Fuel 82 1621-1631.

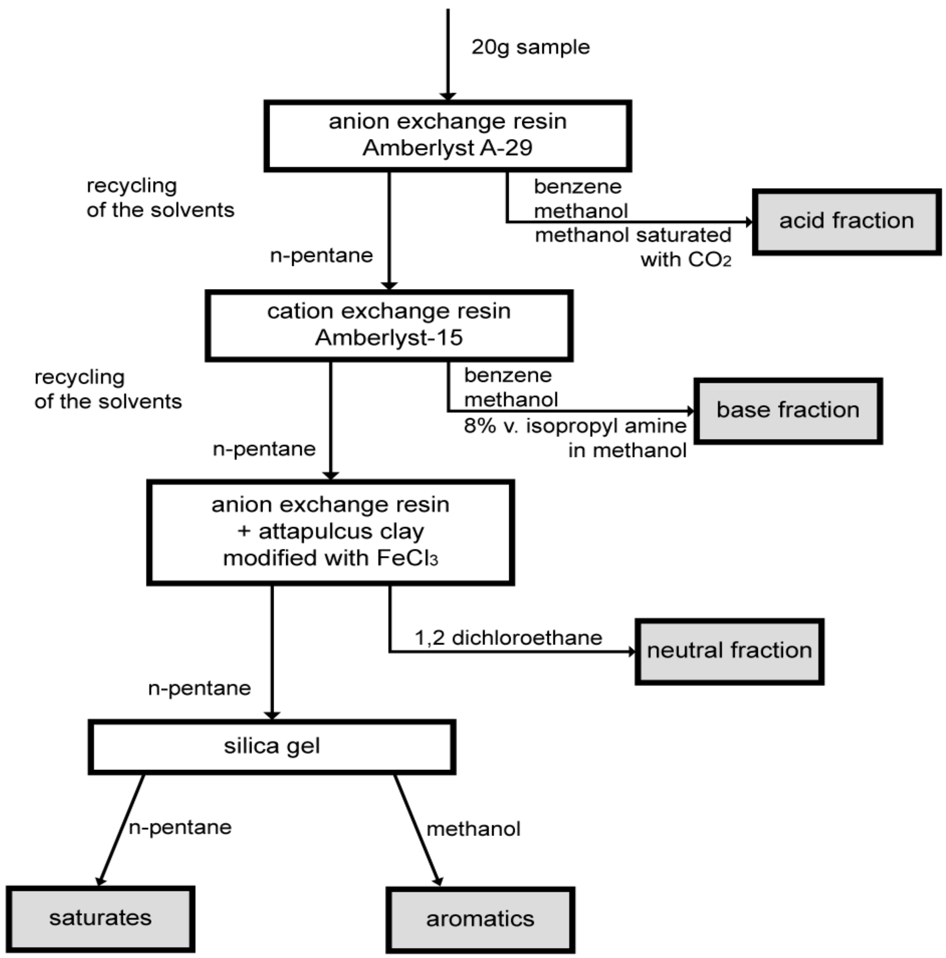
18. Speight J.G. (2006). “*The chemistry and technology of petroleum*” 4th edition, Taylor & Francis Group, LLC.

19. Marvin C. McMaster (2008). “*GC-MS, A Practical User’s Guide*” second edition, John Wiley & sons, inc.,publication., New Jersey.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 1: D.M Jewell, J.H. Weber

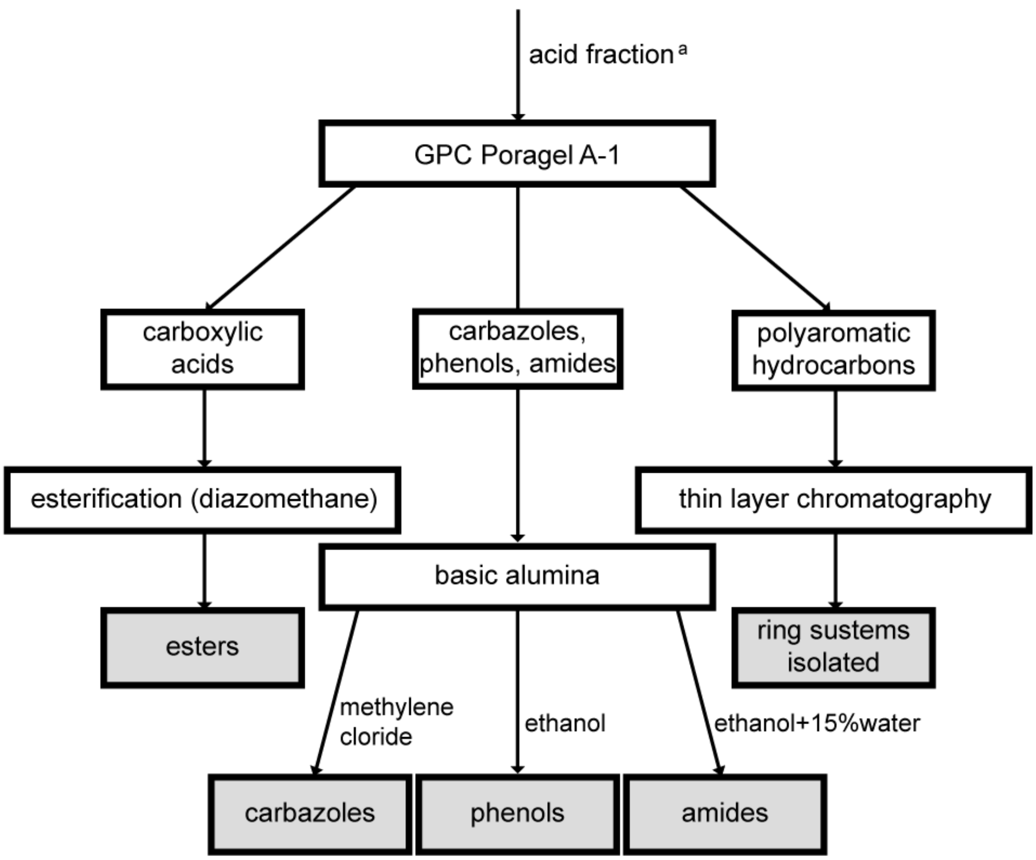
METHOD: Ion Exchange Chromatography
Coordination Complex Formation Chromatography
Adsorption Chromatography
SAMPLES: Heavy End Petroleum Distillates
ANALYSIS: Mass Spectroscopy



D.M. Jewell, J.H. Weber, J.W. Bunger, Henry Plancher and D.R. Latham,
"Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates",
Anal. Chem. 44 (8) 1972, 1391-1395.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 2: John F. McKay, Thomas E. Cogswell

METHOD: Ion Exchange Chromatography
Coordination-Complex Chromatography
Gel Permation Chromatography
Adsorption Chromatography
Thin Layer Chromatography
SAMPLES: High-Boiling Crude Oil Distillates
ANALYSIS: High-resolution MS, IR- NMR- Fluorescence Spectroscopy

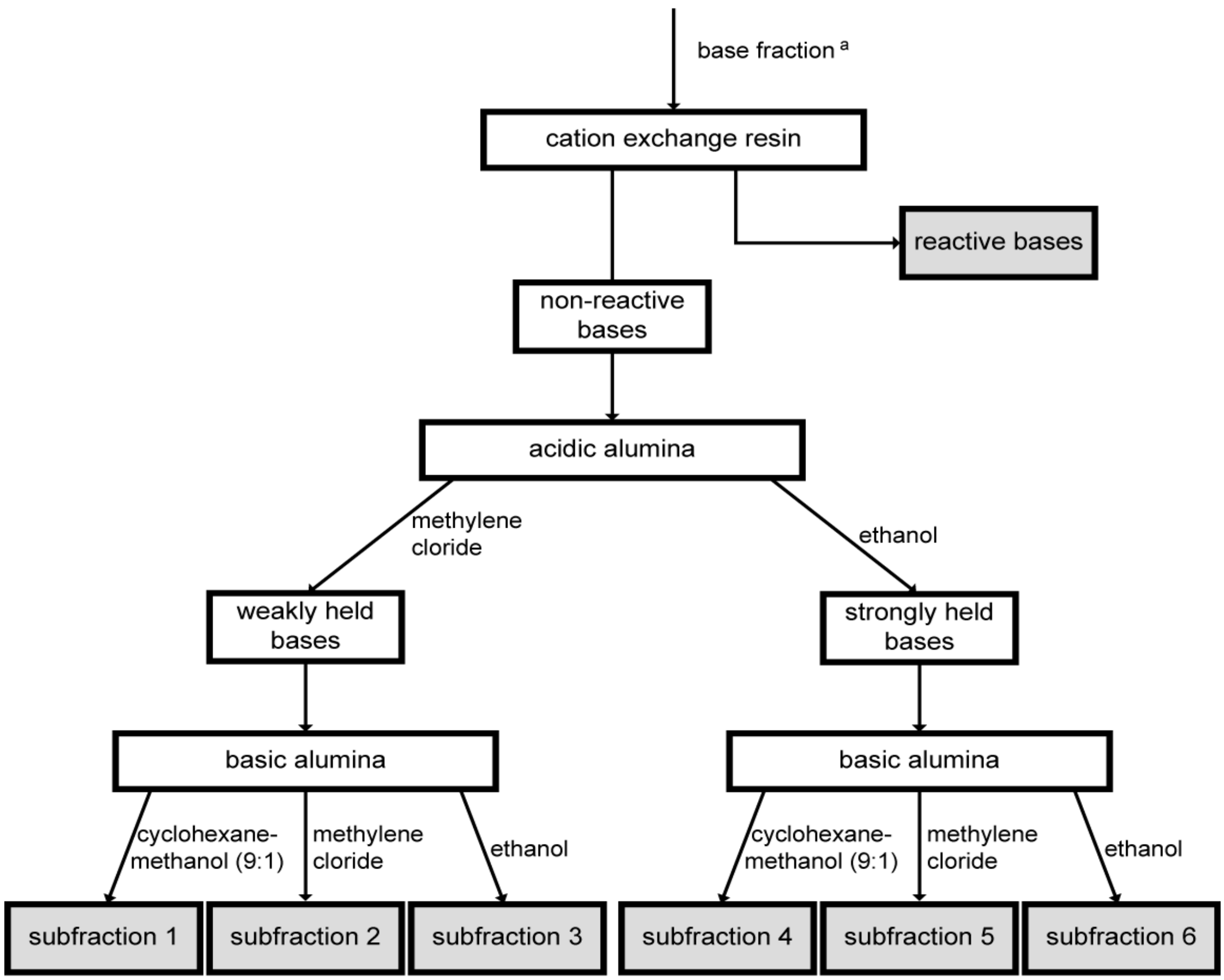


[a] obtained following the protocol of Jewell, 1972

John F. McKay, Thomas E. Cogswell, James H. Weber and DeWitt R. Latham, "Analysis of acids in high-boiling petroleum distillates", Fuel, 54, 1975, 50-61

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 3: J.F McKay, J.H. Weber

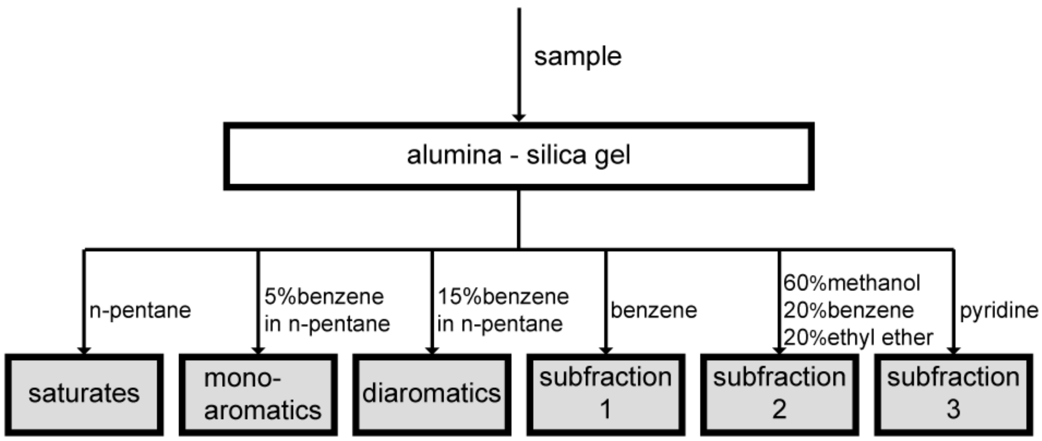
METHOD: Coordination-Complex Chromatography
Adsorption Chromatography
SAMPLE: High-Boiling Crude Oil Distillates
ANALYSIS: MS
IR- Fluorescence Spectroscopy



[a] obtained following the protocol of Jewell, 1972

J.F. McKay, J.H. Weber and D.R. Latham,
"Characterization ob nitrogen bases in high-boiling petroeleum distillates",
Anal. Chem. 48 (6) 1976, 891-898.

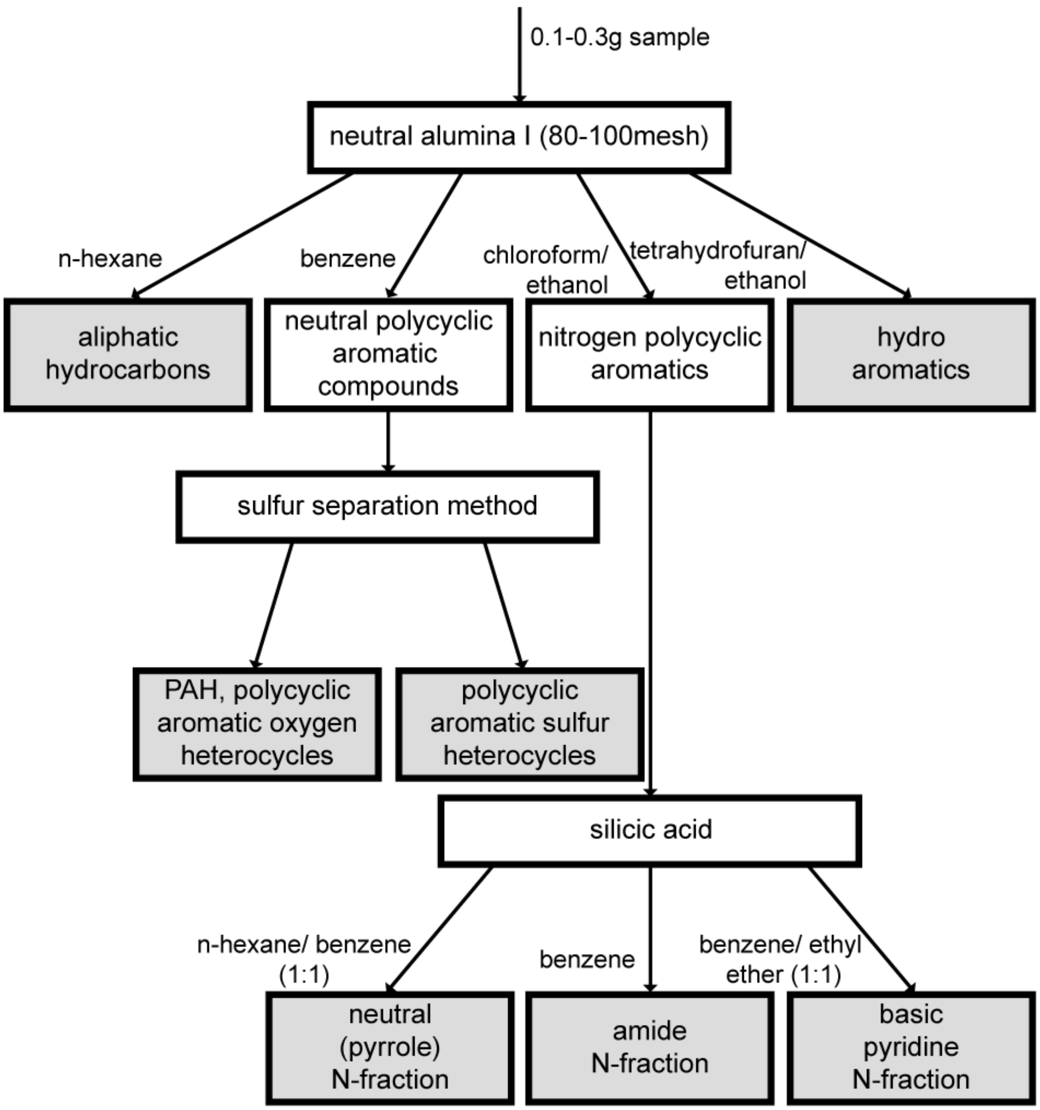
METHOD: Adsorption Chromatography
SAMPLES: Heavy Oil Distillates



Henry Sawatzky, Albert E. George, gary T. Smiley and Douglas S. Montgomery, "Hydrocarbon type separations of heavy petroleum fractions",
Fuel, 55, 1976, 16-20.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 5: Douglas W. Later, Milton L. Lee

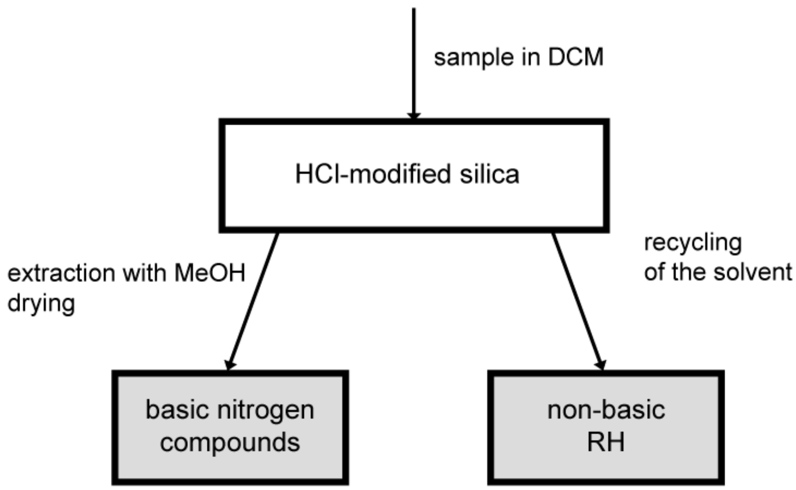
METHOD: Adsorption Chromatography
SAMPLES: Synthetic Fuels
ANALYSIS: GC-FID, GC-NPD, GC-FPD, GC-MS



Douglas W. Later, Milton L. Lee, Keith D. Bartle, Robert C. Kong and Daniel L. Vassilaros, "Chemical class separartion and characterization of organic compounds in synthetic fuels", Anal. Chem., 1981, 53, 1612-1620

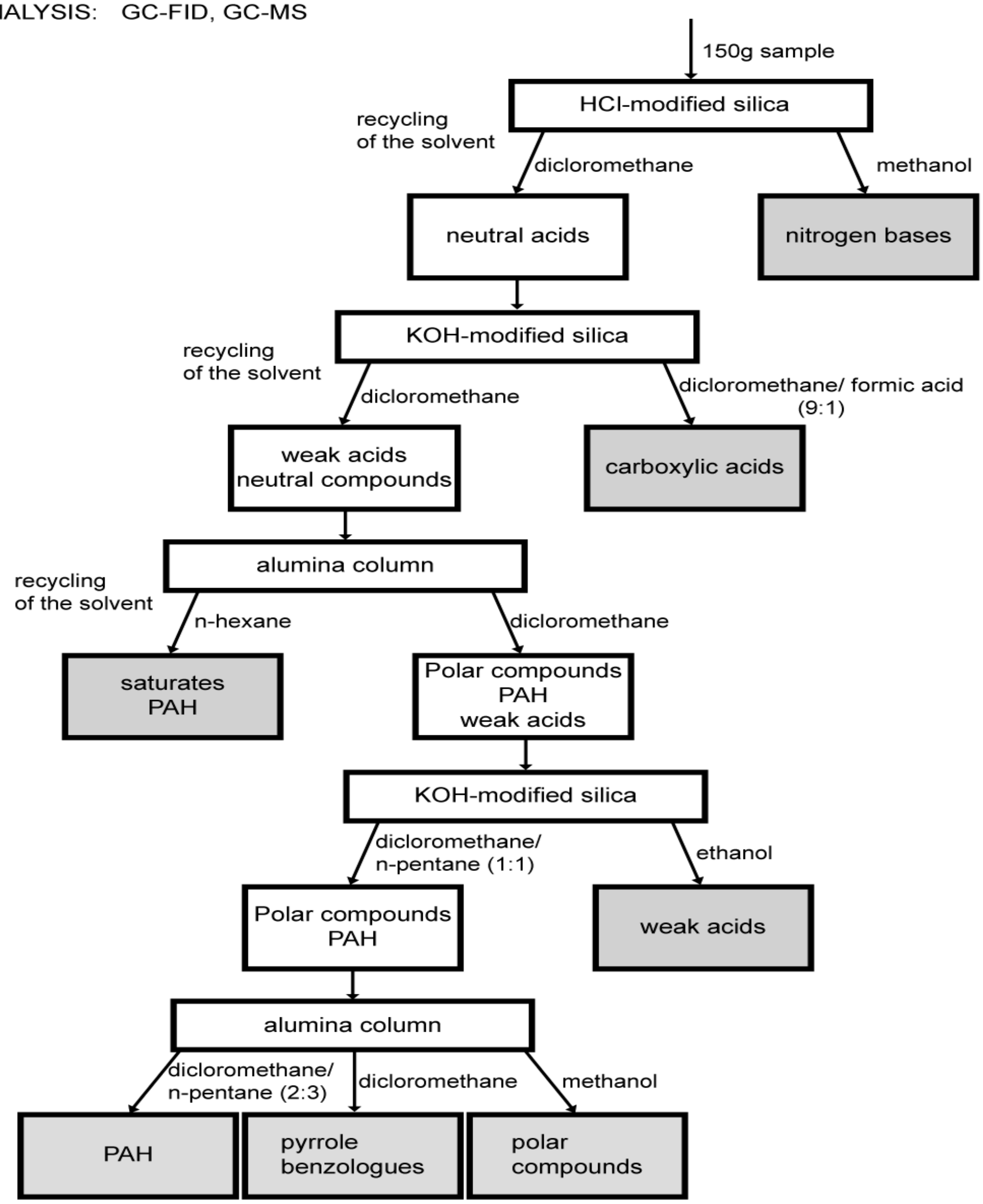
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 6: Jean-Marie Schmitter, Ioannis Ignatiadis

METHOD: Adsorption on acid-modified silica
SAMPLES: Coker-gas oil
ANALYSIS: GC-NPD, GC-MS



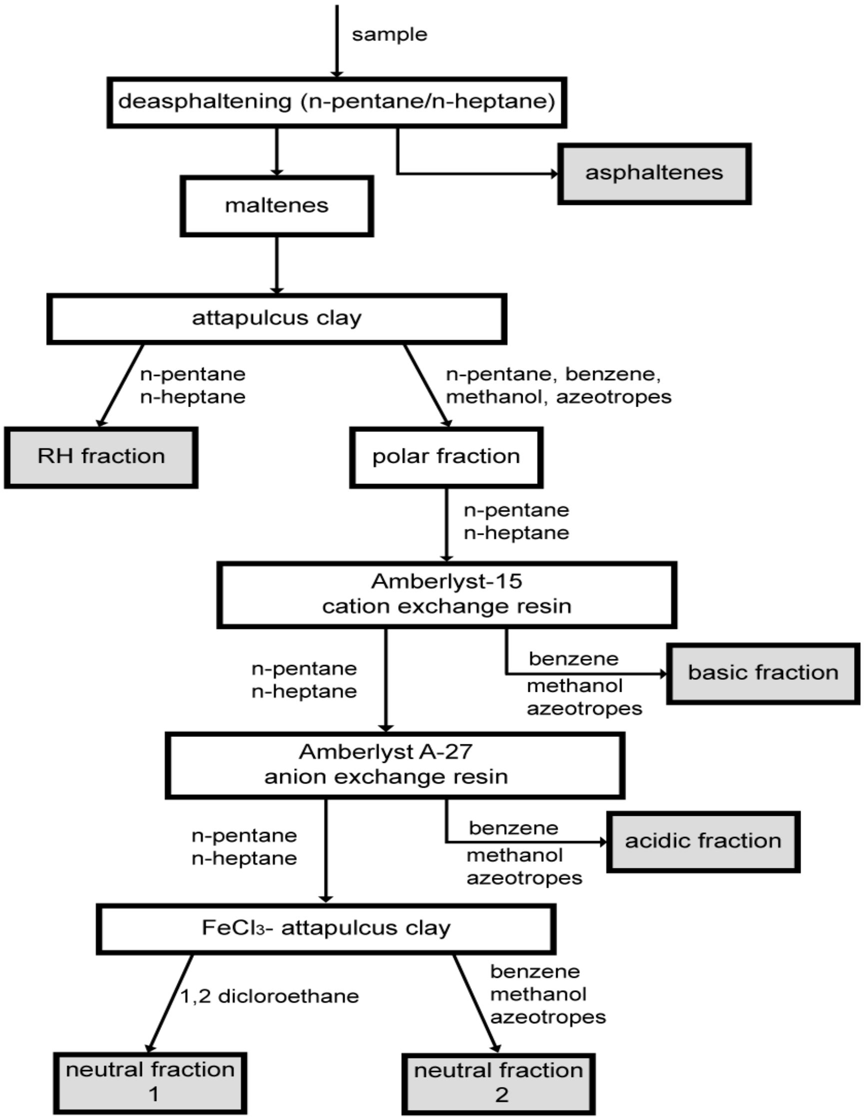
Jean-Marie Schmitter, Ioannis Ignatiadis, Patrick Arpino and George Guiochon,
"Selective isolation of nitrogen bases from petroleum",
Anal. Chem, 1983,55, 1685-1688.

METHOD: Adsorption on KOH-modified silica
SAMPLES: Coker-gas Oil
ANALYSIS: GC-FID, GC-MS



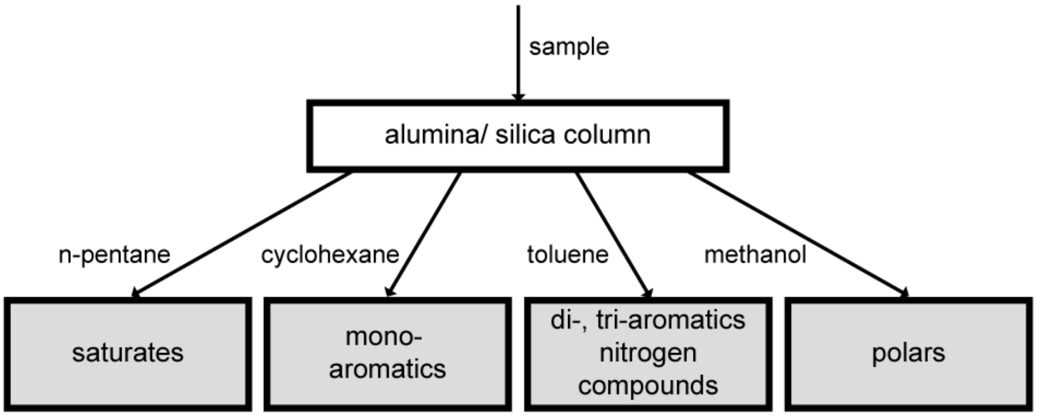
MMichel Dorbon, Ioannis Ignatiadis, Jean-Marie Schmitter, Patrick Arpino, Georges Guiochon, Hevré Toulhoat and Alain Huc,
"Identification of carbazoles and benzocarbazoles in a coker gas oil and ainfluence of catalytic hydrotreatment on their distribution"
, Fuel, 1984, 63, 565-570.

METHOD: Ion Exchange
Coordination Complex Formation Chromatography
Adsorption Chromatography
SAMPLES: Residual fractions (500°C+)
ANALYSIS: IR, NMR Spectroscopy



S.L.S. Sarowha and I.D. Singh,
“Spectroscopic studies of petroleum resins”,
Fuel Science & Technology Int’l, 1988, 6(1), 1-25

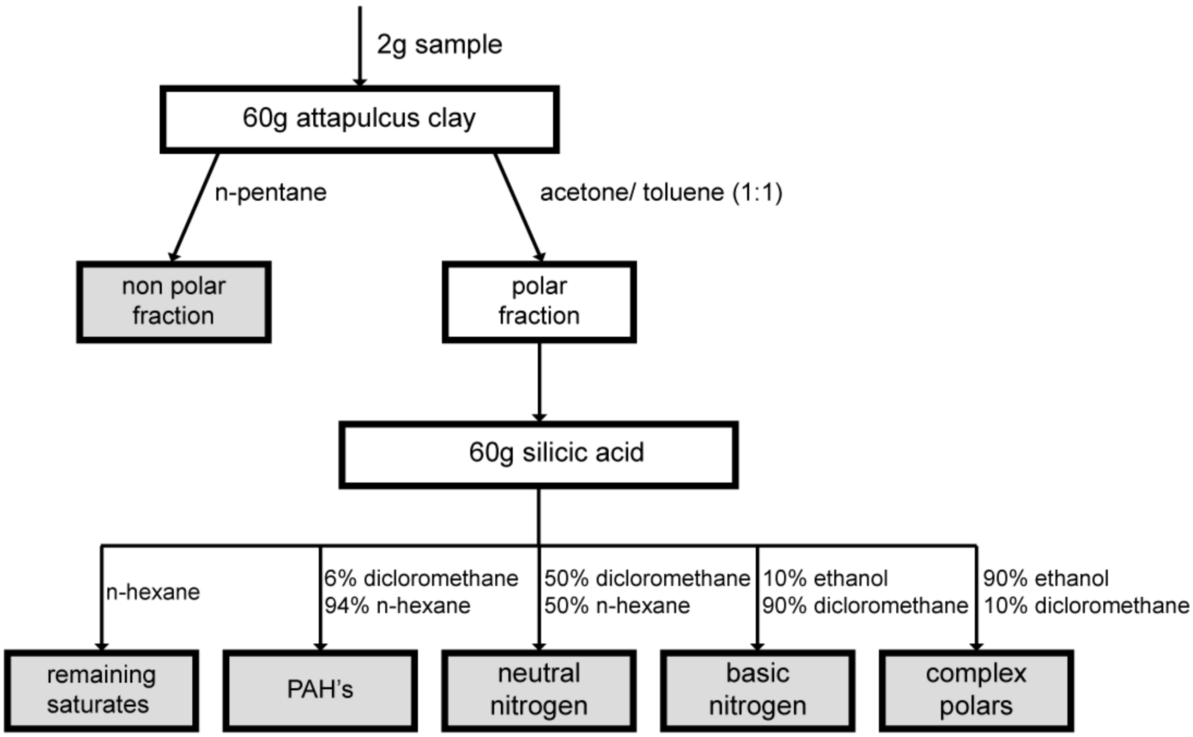
METHOD: Adsorption Chromatography
SAMPLES: Crude Oils, Rock Pyrolyzates
ANALYSIS: GC-TSD, GC-MS



Allen J. Bakel and R. Paul Philp,
"The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates",
Org. Geochem., 1990, 16, 335-367

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 10: Chang Samuel Hsu, Kuangman Qian

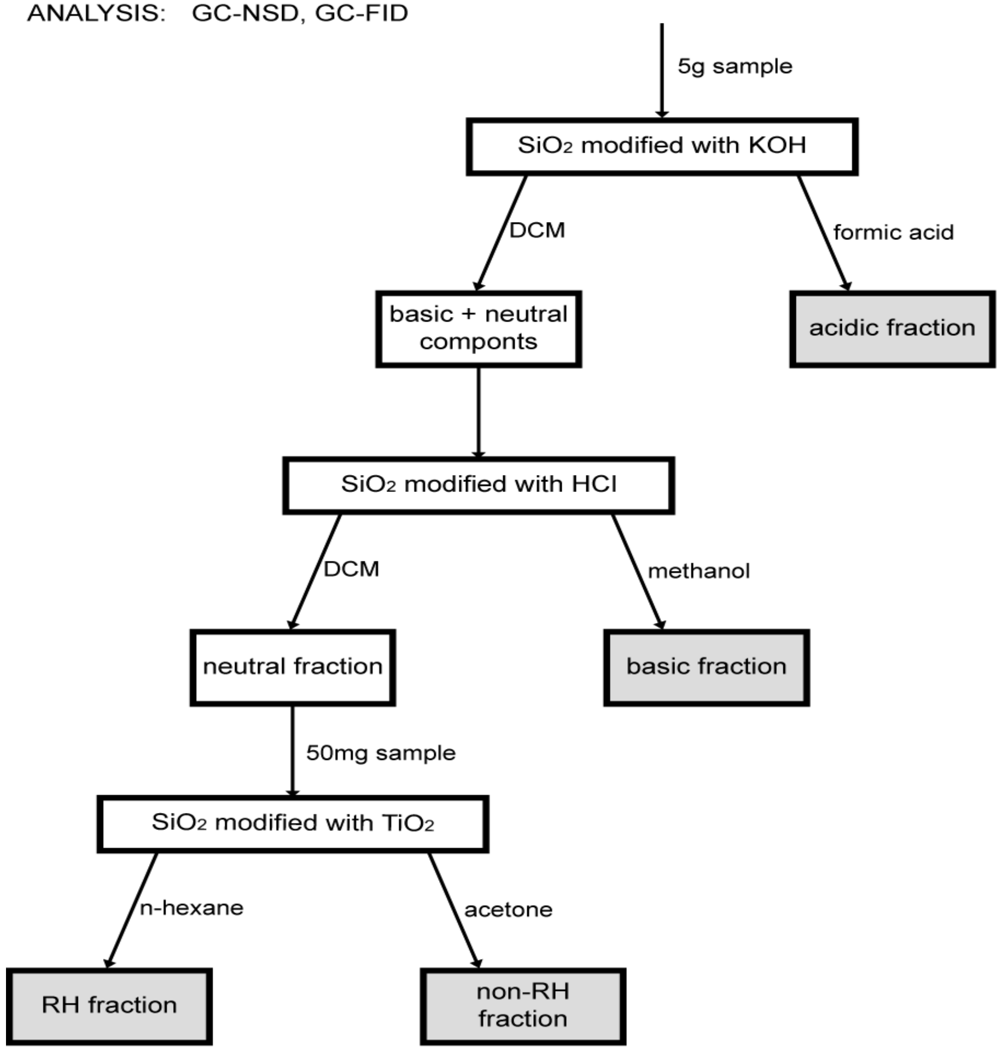
METHOD: Adsorption Chromatography
SAMPLES: Crude Oil Distillates (650-1050°F) /Heavy Vacuum Gas Oil
ANALYSIS: LC-MS



Chang Samuel Hsu, Kuangnan Qian and Winston K. Robbins,
"Nitrogen speciation of polar petroleum compounds by compound class separartion and on-line liquid chromatography-mass spectrometry",
Journal of High Resolution Chromatography, 17, 1994, 271-276

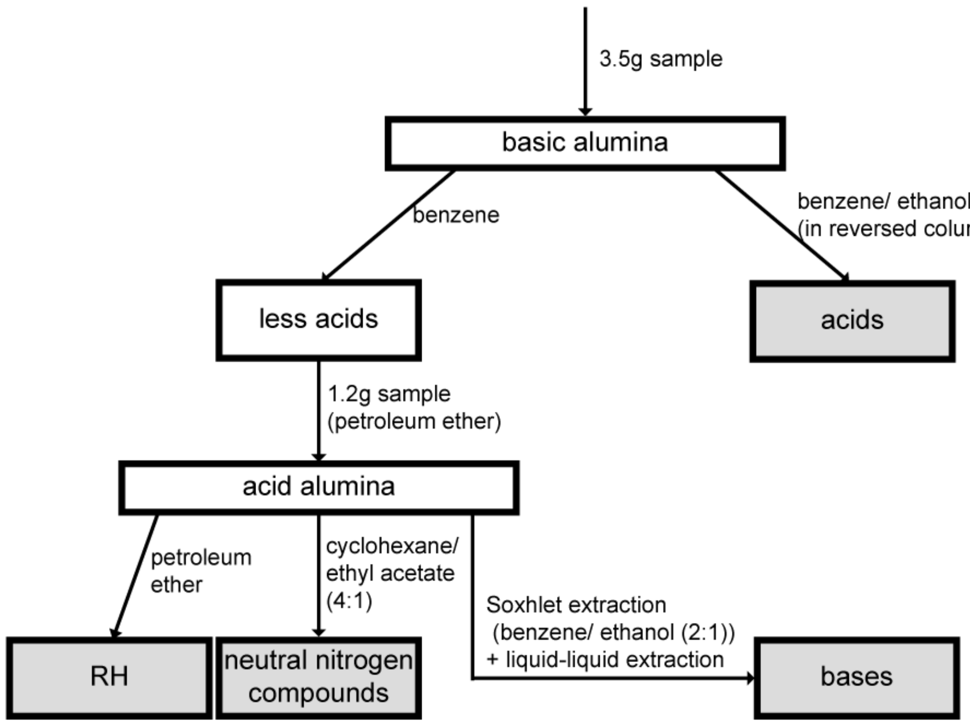
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 11: Fernando M. Lancas and Marco A. Barbirato

METHOD: Open-column chromatography
SAMPLES: Crude Oil
ANALYSIS: GC-NSD, GC-FID



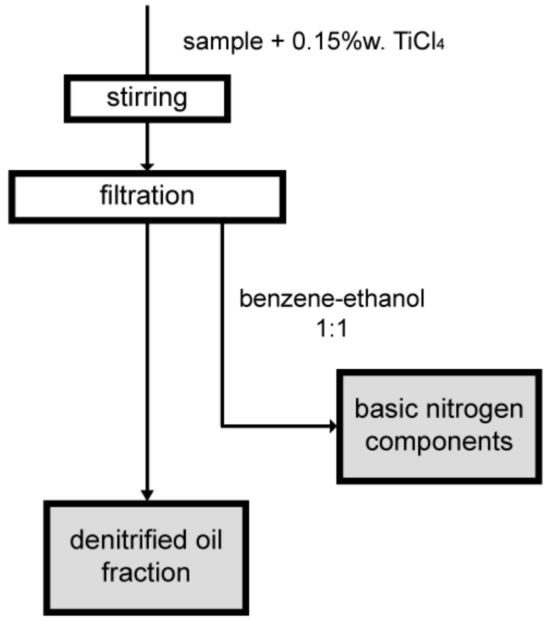
Fernando M. Lanças and Marco A. Barbirato
“Chromatographic isolation of nitrogen - containing compounds in liquid fuels.
1. Ti(IV) oxide grafted onto silica as staionary phase”
Fuel Science and Technology Int’l., 1994, 12(3), 493-506

METHOD: Adsorption Chromatography
SAMPLE: Vaccum Residues
ANALYSIS: IR Spectroscopy



Guohe Que, Ning Li,
"Separation and characterization of nitrogen compounds in petroleum residues",
Symposium on chemical analysis of crude oils for optimizing refinery yields nad economics,
Presented before the Division of Petroleum Chemistry Inc. 215th National Meeting,
American Chemical Society, Dallas, TX, March 29-April 3, 1998, p. 177-181.

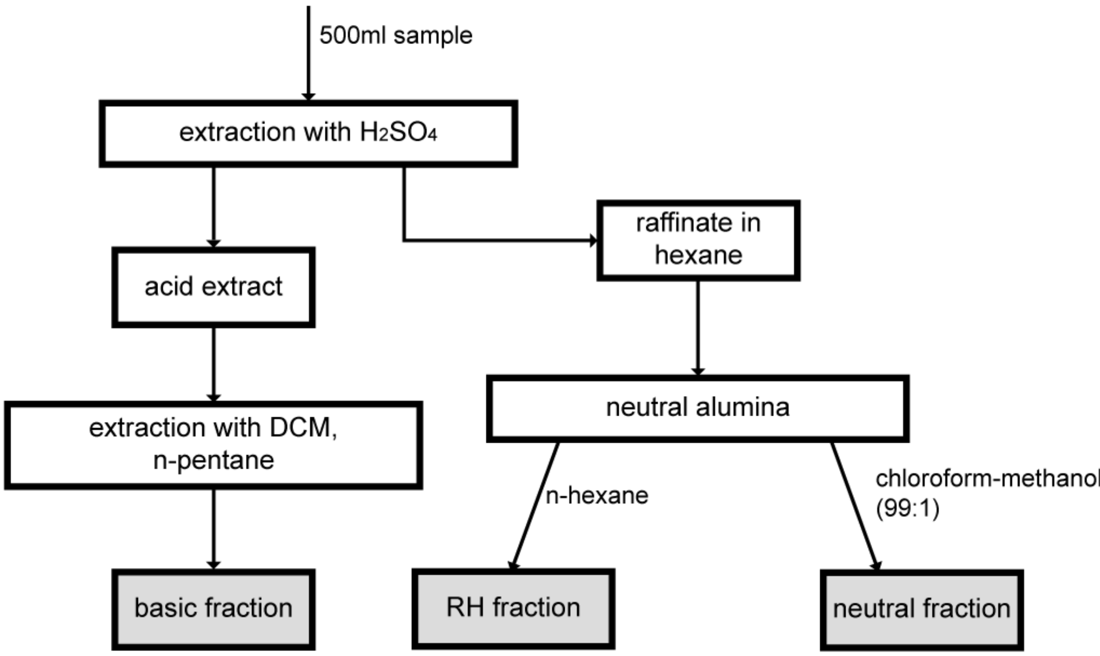
METHOD: Complex Formation
SAMPLES: Lubricant base oil
ANALYSIS: Chemoluminescence



Hongyu Zhang, Guohe Que and Peipei Li,
"Isolation of basic nitroounds from lubricating oil base oil with complex formation method",
Symposium on chemical anasis of crude oils for optimizing refinery yields nad economics,
Presented before the Division of Petroleum Chemistry Inc. 215th National Meeting,
American Chemical Society, Dallas, TX, March 29-April 3, 1998, p. 182-184.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 14: John Mao, Carlos R. Pacheco

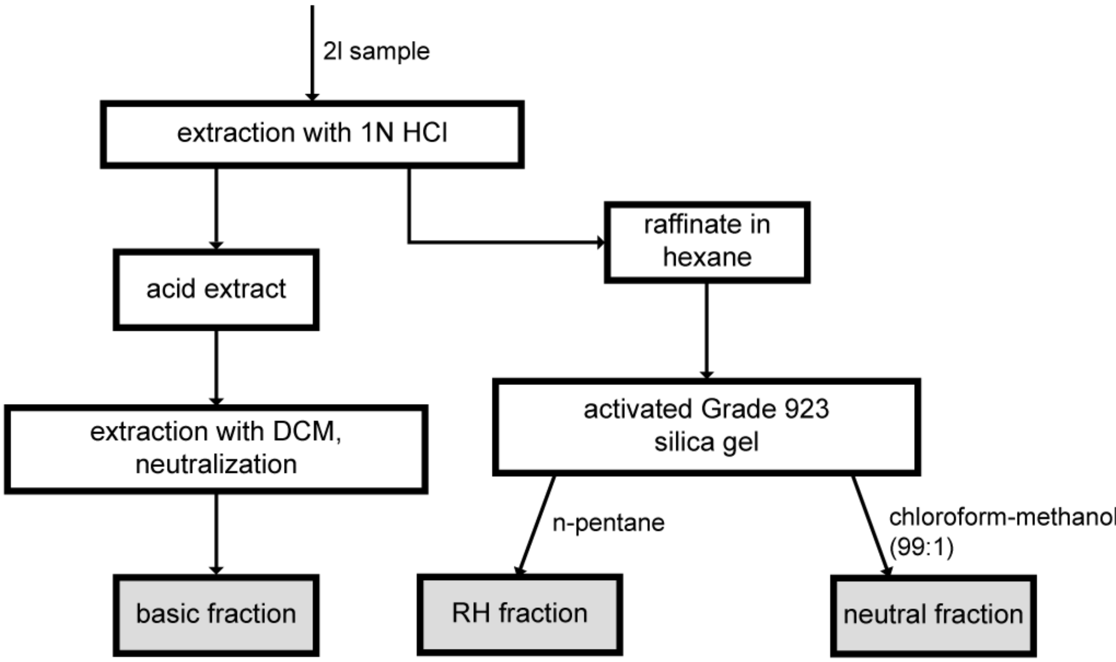
METHOD: Acid Extraction
Adsorption Chromatography
SAMPLES: Diesel Fractions
ANALYSIS: LC-MS



John Mao, Carlos R. Pacheco, Daniel D. Traficante and William Rosen,
"Identification and characterization of nitrogen compounds in Brazilian diesel oil by particle beaml.c.-m.s.",
Fuel, 74 (6), 1995, 880-887.

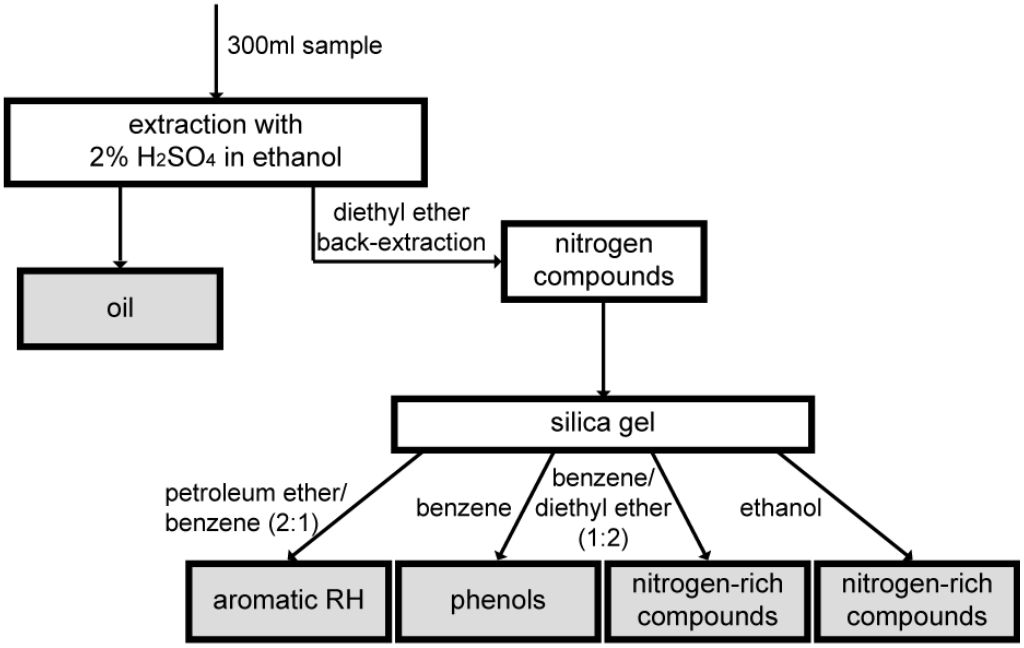
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 15: George W. Mushruch, Erna J. Beal

METHOD: Acid Extraction
Adsorption Chromatography
SAMPLES: Middle distillates, heating oil
ANALYSIS: GC-MS



George W. Mushrush, Erna J. Beal, Dennis R. Hardy, janet M. Hughes,
"Nitroge n compound distribution in middle distillate fuels derived from petroleum, oil shale, and tar sand sources",
Fuel Proccssing Technology, 61, 1999, 197-210.

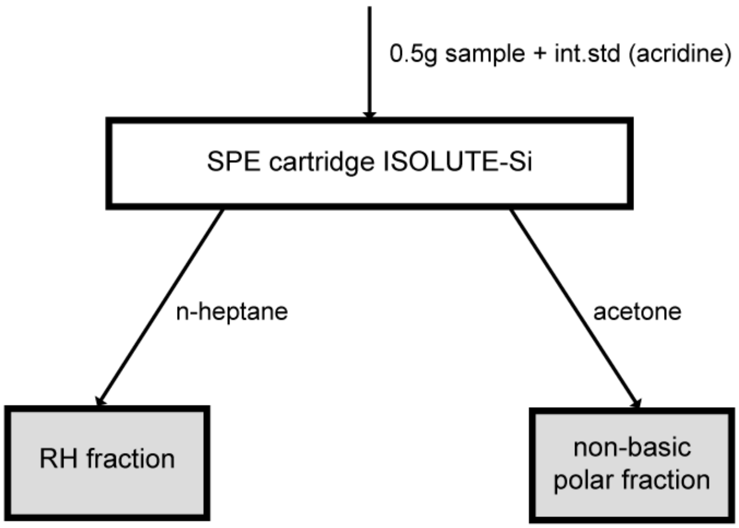
METHOD: Acid Extraction
Adsorption Chromatography
SAMPLES: FCC diesel oil
ANALYSIS: APCI-MS, GC-MS, GC-IR



Xingguo Cheng, Ting Zhao, Xingguo Fu, Zhide Hu,
"Identification of nitrogen compounds in RFCCC diesel oil by mass spectrometry",
Fuel Processing Technology, 85, 2004, 1463-1472.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 17: Peter Wiwel, Kim Knudsen

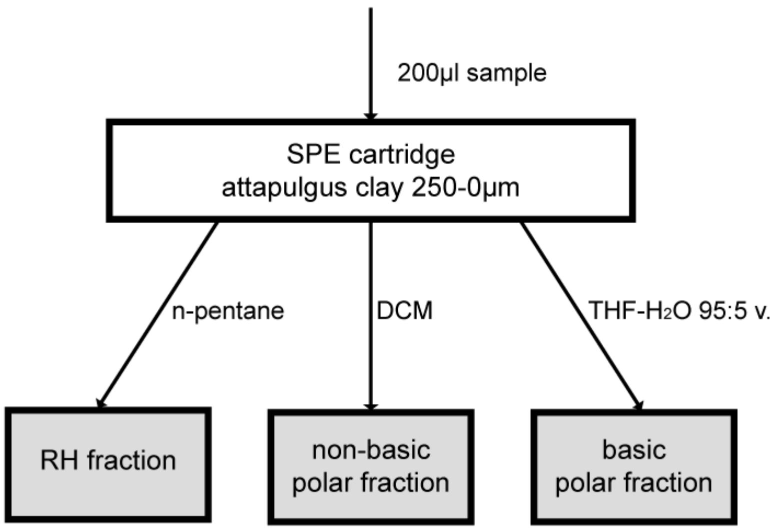
METHOD: SPE
SAMPLES: gasoil
LCO
ANALYSIS: GC-AED



Peter Wiwel, Kim Knudsen, Per Zeuthen and Duayne Whitehurst,
"Assessing compositional changes of nitrogen compounds during hydrotreating of typical diesel range gas oils using a novel preconcentration technique coupled with gas chromatography and atomic emission detection"
Ind. Eng. Chem. Res. 2000P, 39, 533-540.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 18: Yevgenia Briker, Zbigniew Ring

METHOD: SPE
SAMPLES: coker gasoil
synthetic tures
ANALYSIS: GC-FID, GC-AED, GC-NSD, GC-MS



Yevgenia Briker, Zbigniew Ring, Angelo Iacchelli, Norma McLean,
"Miniaturized method for separation and quantification of nitrogen species in petroleum distillates"
Fuel, 82, 2003, 1621-1631