

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Έλεγχος και βελτίωση της ποιότητας ανακυκλωμένων
λιπαντικών ελαίων**



Τυράκης Μιχάλης

Εξεταστική επιτροπή:

Πασαδάκης Νικόλαος

Αν. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Βαρότσης Νικόλαος

Καθηγητής

Καραβασίλης Χριστόδουλος

Δρ. Χημικός Μηχανικός

Χανιά, Οκτώβριος 2013

Περιεχόμενα

<u>Εισαγωγή.....</u>	<u>5</u>
<u>Τι είναι τα απόβλητα λιπαντικών ελαίων (ΑΛΕ)</u>	<u>5</u>
<u>Σκοπός της παρούσας διπλωματικής</u>	<u>6</u>
<u>Κεφάλαιο 1 Απόβλητα Λιπαντικών Ελαίων.....</u>	<u>7</u>
<u>Απόβλητα λιπαντικών ελαίων</u>	<u>7</u>
<u>Τεχνολογίες διαχείρισης ΑΛΕ.....</u>	<u>7</u>
Μέθοδος καύσης.....	7
Μέθοδος απόσταξης.....	8
Μέθοδος επαναδιύλισης	9
Αξιολόγηση και σύγκριση μεθόδων	10
<u>Ανακύκλωση ΑΛΕ στην Ευρώπη.....</u>	<u>11</u>
<u>Ανακύκλωση ΑΛΕ στην Ελλάδα.....</u>	<u>13</u>
Παραγωγή απασφαλτωμένου κλάσματος (Deasphalted Oil, DAO) και αναγενημένου λιπαντικού SN2000	15
<u>Κεφάλαιο 2 Αναλυτικές Μεθόδους.....</u>	<u>17</u>
<u>Χρωματογραφία.....</u>	<u>17</u>
<u>Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης.....</u>	<u>19</u>
<u>Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)</u>	<u>20</u>
Πώς λειτουργεί η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης.....	21
Ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV)	23
Ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI)	25
Τι είναι ένα χρωματογράφημα	26
<u>Εκχύλιση Στερεής Φάσης</u>	<u>27</u>
Προσροφητικά υλικά εκχύλισης στερεάς φάσης.....	28
Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης στην εκχύλιση στερεάς φάσης.....	29
<u>Υπέρυθρη Φασματοσκοπία.....</u>	<u>30</u>
Αρχή Λειτουργίας Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου	31
Μορφή και ερμηνεία των φασμάτων.....	32
Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier.....	34
Αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου Fourier	36
Δυνατότητες και Πλεονεκτήματα της Φασματοσκοπίας FT-IR	38

<u>Εκχύλιση Υγρού-Υγρού.....</u>	<u>40</u>
<u>Κεφάλαιο 3 Πειραματική Διαδικασία και Αποτελέσματα.....</u>	<u>43</u>
<u>Συνοπτική παρουσίαση μεθόδου ASTM D2549.....</u>	<u>44</u>
Αντιδραστήρια και υλικά για την προετοιμασία της στήλης ASTM D2549	44
Περιγραφή διαδικασίας ASTM D2549	45
Αποτελέσματα χρωματογραφίας στήλης ASTM D2549	46
<u>Συνοπτική παρουσίαση μεθόδων SPE.....</u>	<u>49</u>
Αντιδραστήρια και υλικά για την προετοιμασία της μεθόδου SPE κατά Wiwel et al.....	49
Περιγραφή διαδικασίας SPE κατά Wiwel et al.	49
Αποτελέσματα SPE κατά Wiwel et al.....	50
Αντιδραστήρια και υλικά για την προετοιμασία της μεθόδου SPE κατά Briker et al.....	51
Περιγραφή διαδικασίας SPE κατά Briker et al.....	51
Αποτελέσματα SPE κατά Briker et al.....	51
Σύγκριση αποτελεσμάτων	53
<u>Συνοπτική παρουσίαση μεθόδου ανάλυσης HPLC</u>	<u>54</u>
Αποτελέσματα μεθόδου ανάλυσης HPLC στα κλάσματα ASTM.....	54
<u>Σύντομη παρουσίαση της μεθόδου ανάλυσης FTIR.....</u>	<u>57</u>
Αποτελέσματα φασμάτων FTIR κλασμάτων ASTM	58
<u>Πειραματική διαδικασία εκχύλισης</u>	<u>65</u>
Ανάλυση FTIR των φάσεων εκχύλισης.....	68
Συμπεράσματα από την ανάλυση των φασμάτων FTIR των προϊόντων εκχύλισης	72
Ανάλυση HPLC των φάσεων εκχύλισης με την μέθοδο ASTM D7419	75
Συμπεράσματα HPLC φάσεων εκχύλισης μεθόδου ASTM D7419	77
<u>Κεφάλαιο 4 Συγκριτική Αξιολόγηση και Συμπεράσματα.....</u>	<u>80</u>
<u>Συγκριτική αξιολόγηση σύστασης του DAO και ελαφρύτερων λιπαντικών κλασμάτων.....</u>	<u>80</u>
<u>Συμπεράσματα – Προτάσεις.....</u>	<u>83</u>
<u>Βιβλιογραφία – Αναφορές.....</u>	<u>85</u>
<u>Παράρτημα.....</u>	<u>87</u>
<u>Ιεραρχική ομαδοποίηση.....</u>	<u>87</u>

Εισαγωγή

Τι είναι τα απόβλητα λιπαντικών ελαίων (ΑΛΕ)

Τα λιπαντικά έλαια είναι ένα βασικό στοιχείο της καθημερινότητας μας καθώς είναι απαραίτητα για τη λειτουργία των μηχανών. Το 2006 καταναλώθηκαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε) περίπου 5,8 εκ. τόνοι λιπαντικών ελαίων. Κατά τη διάρκεια της χρήσης τους υποβαθμίζεται η ποιότητα των ελαίων με αποτέλεσμα να απορρίπτονται ως απόβλητα και να αντικαθίστανται με νέα. Στην Ε.Ε., το 50% των λιπαντικών ελαίων που αγοράζονται καταλήγει ως απόβλητο (το υπόλοιπο 50%, καίγεται είτε χάνεται κατά τη διάρκεια της χρήσης). Επομένως κάθε χρόνο η Ε.Ε. πρέπει να διαχειρίζεται περίπου 3 εκ. τόνους αποβλήτων λιπαντικών ελαίων (ΑΛΕ). Στην Ελλάδα εκτιμάται ότι το 60% των λιπαντικών ελαίων που διατίθενται στην αγορά γίνεται απόβλητο¹.

Σύμφωνα με τον Ελληνικό Οργανισμό Ανακύκλωσης τα απόβλητα των λιπαντικών ελαίων (ΑΛΕ) διακρίνονται σε:

- Απόβλητα υδραυλικών ελαίων
- Απόβλητα έλαια μηχανής κιβωτίου ταχυτήτων και λίπανσης
- Απόβλητα έλαια μόνωσης και μεταφοράς θερμότητας

Τα απόβλητα λιπαντικών ελαίων είναι επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον διότι περιέχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις τοξικές και καρκινογόνες ουσίες, όπως βαρέα μέταλλα, πολύ-χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, πολύ-αρωματικές ενώσεις κλπ. Η ανεξέλεγκτη διάθεση προκαλεί ρύπανση επιφανειακών, υπόγειων υδάτων και του εδάφους. Συγκεκριμένα 1 λίτρο ΑΛΕ μπορεί να ρυπάνει μέχρι και 1 εκ. λίτρα πόσιμου νερού¹. Η καύση τους επίσης δημιουργεί επικίνδυνες αέριες εκπομπές.

Η ανακύκλωση των αποβλήτων λιπαντικών ελαίων με στόχο την επαναχρησιμοποίηση είναι σαφώς καλύτερη λύση αξιοποίησης τους αντί της καύσης ή χειρότερα της ανεξέλεγκτης απόρριψης στο περιβάλλον. Τα οφέλη της αναγέννησης είναι

¹ Απόβλητα Λιπαντικών Ελαίων (ΑΛΕ), Ελληνικός Οργανισμός Ανακύκλωσης

περιβαλλοντικά ενώ δημιουργούν και πρόσθετη αξία στα χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια, πράγμα που κατ' επέκταση μειώνει τις ανάγκες κατανάλωσης αργού πετρελαίου. Επομένως η συλλογή και αναγέννηση μειώνει ουσιαστικά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από τις άλλες μεθόδους αξιοποίησης των ΑΛΕ.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάζεται με διάφορες αναλυτικές μεθόδους η σύσταση ενός χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου. Συγκεκριμένα εξετάζεται χρησιμοποιημένο απασφαλτωμένο λιπαντικό (DAO, Deasphalted Oil) που παράγεται από το διυλιστήριο της CYCLON.

Επειδή το απασφαλτωμένο λιπαντικό προέρχεται από αναγέννηση μίγματος αποβλήτων λιπαντικών ελαίων με ποικίλες ιδιότητες και συστάσεις, περιέχει μια πληθώρα διαφόρων προσμίξεων, παραπροϊόντα από την αρχική χρήση των λιπαντικών, προϊόντων οξείδωσης, και πιθανώς βελτιωτικά πρόσθετα των αρχικών λιπαντικών. Παρουσιάζει για αυτό το λόγο αρκετά λειτουργικά προβλήματα, είναι δηλαδή ένα λιπαντικό θολό, με εκνεφώσεις και προβληματικό ιξώδες. Τα προβλήματα αυτά του απασφαλτωμένου λιπαντικού πρέπει να αντιμετωπιστούν πριν την περαιτέρω επεξεργασία του, από την οποία προκύπτει ένα εμπορικό προϊόν (διαδικασία καταλυτικής υδρογόνωσης, παράγεται το τελικό εμπορικό λιπαντικό SN2000) που πρέπει να πληροί συγκεκριμένες προδιαγραφές.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να αναλυθεί η σύσταση του DAO όσο καλύτερα γίνεται, να αναγνωρισθούν οι ομάδες συστατικών που περιέχει, και τέλος να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες διαδικασίας εκχύλισης υγρού-υγρού που θα βελτιώσουν την σύσταση του πριν οδηγηθεί στην υδρογονοεπεξεργασία για την παραγωγή του τελικού εμπορικού λιπαντικού (SN2000).

Κεφάλαιο 1

Απόβλητα λιπαντικών ελαίων

Τεχνολογίες διαχείρισης ΑΛΕ

Τρεις είναι οι κύριες μέθοδοι διαχείρισης χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων σήμερα²:

- Χρήση σαν καύσιμο.
- Απόσταξη.
- Επαναδιύλιση.

Η ανθρώπινη υγεία και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της κάθε μεθόδου πρέπει να εξεταστούν. Οι επιλογές διαχείρισης πρέπει να αξιολογηθούν και να συγκριθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τα οφέλη της κάθε μιας.

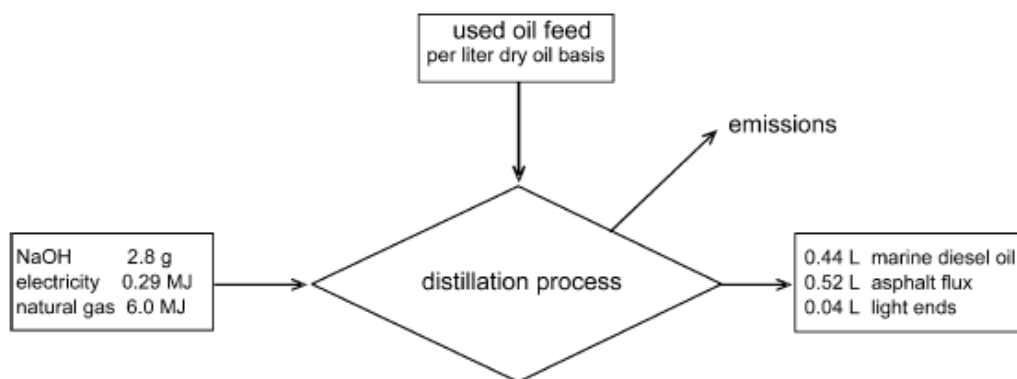
Μέθοδος καύσης

Τα χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια περιέχουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, θείου, φωσφόρου, συνολικών αλογόνων σε σχέση με το αργό πετρέλαιο. Εξαιτίας της γενικά χαμηλής ποιότητας τους ως καύσιμα, το χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο συνήθως αναμιγνύεται με άλλα καύσιμα πριν από τη χρήση. Με την ανάμειξη, το επίπεδο σε προσμείξεις στο τελικό καύσιμο μειώνεται σε ένα αποδεκτό επίπεδο για τις προδιαγραφές του εξοπλισμού και των ορίων εκπομπών ρύπων.

² Environmental assessment of used oil management methods, Bob Boughton, Arpad Horvath, Environmental Science & Technology, Vol. 38, No. 2, 2004

Μέθοδος απόσταξης

Η διαδικασία χρησιμοποιείται για την παραγωγή ασφάλτου και πετρελαίου ναυτιλίας (Marine Diesel Oil, MDO) ένα τύπο καυσίμου το οποίο είναι ένα μείγμα πετρελαίου εσωτερικής καύσης και βαρέως πετρελαίου. Περιλαμβάνει απόσταξη για να απομακρυνθούν τα ελαφρά κλάσματα και το νερό, και τελικά τον διαχωρισμό ενός βαρέος πετρελαίου (απόσταγμα) από προσμίξεις (υπόλειμμα). Η διαδικασία της απόσταξης απαιτεί φυσικό αέριο για θέρμανση, υδροξείδιο του νατρίου για ρύθμιση της οξύτητας (pH) και ηλεκτρική ενέργεια. Στην εικόνα 1 φαίνεται ένα σχεδιάγραμμα της διαδικασίας της απόσταξης και το ισοζύγιο υλικών και ενέργειας για 1 λίτρο χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο.

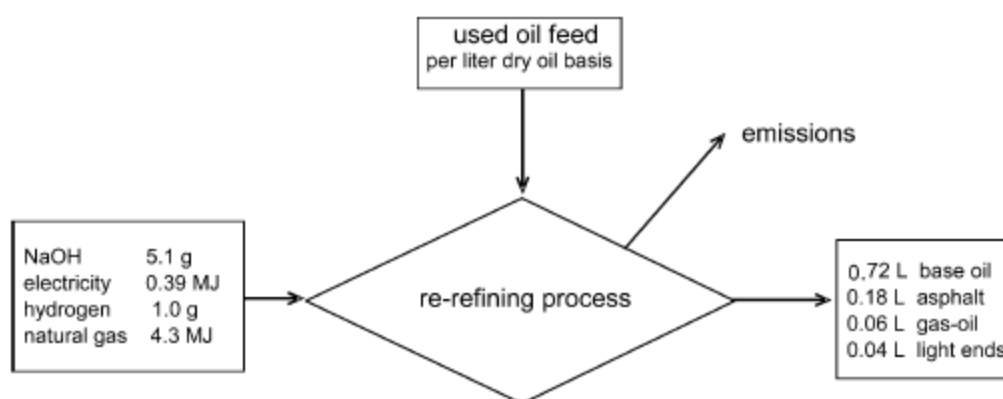


Εικόνα 1 Διεργασία απόσταξης χρησιμοποιημένου λιπαντικού (Πηγή: Environmental assessment of used oil management methods, Bob Boughton, Arpad Horvath, Environmental Science & Technology, Vol. 38, No. 2, 2004)

Αποτέλεσμα της απόσταξης είναι η ανάκτηση ενός υψηλής ποιότητας πετρελαίου για κινητήρες πλοίων (πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και θείο) και της ασφάλτου σαν υπόλειμμα. Μέσω της απόσταξης, τα βαριά μέταλλα και άλλες προσμείξεις του χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου συγκεντρώνονται στο υποπροϊόν της ασφάλτου. Το υποπροϊόν χρησιμοποιείται για ασφαλοποίηση, σαν πρόσθετο σε σκυρόδεμα ασφάλτου, ή για άλλες παραδοσιακές χρήσεις ασφάλτου.

Μέθοδος επαναδιύλισης

Η διαδικασία περιλαμβάνει εξάτμιση για να αφαιρεθούν τα ελαφριά κλάσματα και το νερό, απόσταξη των καυσίμων, ώστε να ξεχωρίσει το πετρέλαιο, το λιπαντικό, και τα βαρέα υπολείμματα, και ένα στάδιο υδρογόνωσης. Αυτά τα βήματα απαιτούν φυσικό αέριο για τη θέρμανση, ηλεκτρική ενέργεια, και υδρογόνο για το τελικό στάδιο υδρογόνωσης. Το τελικό βήμα απαιτεί επίσης την χρήση ενός καταλύτη. Σε πολλά στάδια της διεργασίας χρησιμοποιείται και υδροξείδιο του νατρίου για την ρύθμιση του pH. Στην εικόνα 2 φαίνεται ένα σχεδιάγραμμα της διαδικασίας της επαναδιύλισης και το ισοζύγιο υλικών και ενέργειας για 1 λίτρο χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο.



Εικόνα 2 Διεργασία επαναδιύλισης χρησιμοποιημένου λιπαντικού (Πηγή: Environmental assessment of used oil management methods, Bob Boughton, Arpad Horvath, Environmental Science & Technology, Vol. 38, No. 2, 2004)

Η διαδικασία οδηγεί σε ανάκτηση ενός λιπαντικού υψηλής καθαρότητας, πρακτικά ισάξιο με ένα παρθένο λιπαντικό. Ωστόσο, η ποσότητα αυτή αποτελεί σήμερα ένα πολύ μικρό μέρος της συνολικής παραγωγής της αγοράς λιπαντικών λαδιών. Τα βαρέα μέταλλα και άλλες προσμίξεις του χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου είναι συγκεντρωμένα στο υποπροϊόν της διαδικασίας, την άσφαλτο. Αυτό το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ασφαλοποίηση, σαν πρόσθετο σε σκυρόδεμα ασφάλτου, ή για άλλες παραδοσιακές χρήσεις της ασφάλτου.

Αξιολόγηση και σύγκριση μεθόδων

Οι μέθοδοι διαχείρισης των αποβλήτων λιπαντικών ελαίων μπορούν να συγκριθούν ως προς την δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας ή πόρων από το χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο. Η καύση ανακτά το ενεργειακό περιεχόμενο του χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου. Η απόσταξη και επαναδιύλιση έχουν σαν αποτέλεσμα την ανάκτηση πολύτιμων υλικών (εις βάρος βέβαια κάποιων ενεργειακών πόρων και απαραίτητων υλικών για την ολοκλήρωση της διεργασίας).

Σε σύγκριση με καύσιμα που προέρχονται από το αργό πετρέλαιο, τα καύσιμα που προέρχονται από χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια περιέχουν υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων, καθώς και χημικά πρόσθετα με βάση το φώσφορο και το θείο. Αυτές οι προσμείξεις συντελούν σε επικίνδυνες ατμοσφαιρικές εκπομπές, μερικές τάξεις μεγέθους υψηλότερες από εκείνες που παράγονται από καύση αργού πετρελαίου.

Η μεγάλη αυτή περιβαλλοντική επιβάρυνση μπορεί να μειωθεί σημαντικά με την υποστήριξη των εναλλακτικών μεθόδων διαχείρισης των χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων. Βάσει των πιθανών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία και του περιβάλλοντος, οι μέθοδοι της επαναδιύλισης και απόσταξης είναι σημαντικά καλύτερες πρακτικές διαχείρισης από αυτή της καύσης των χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων.

Η επεξεργασία και αναγέννηση του χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου όμως είναι μια δαπανηρή διεργασία και τα κέρδη είναι μικρά. Ενώ τα προϊόντα που προέρχονται από την επεξεργασία και αναγέννηση του χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου μπορεί να είναι οικονομικά ανταγωνιστικά στην αγορά, οι τελικοί όγκοι που διατίθενται στην αγορά περιορίζονται από διάφορους παράγοντες. Για παράδειγμα, η περιορισμένη αγορά ασφάλτου έχει συχνά περιορίσει τον όγκο του χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου που θα μπορούσε να αναγεννηθεί σε καύσιμο MDO.

Τέλος, η χρήση των μεθόδων ανακύκλωσης των χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων είναι επίσης προτιμότερη της καύσης λόγω της επαναχρησιμοποίησης ενός μη ανανεώσιμου φυσικού πόρου όπως είναι το πετρέλαιο.

Ανακύκλωση ΑΛΕ στην Ευρώπη

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μέσα από έγκυρες έρευνες³ έχει αποδειχτεί η σπουδαιότητα της ανακύκλωσης των χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων μέσω διεργασιών αναγέννησης.

Η σύγχρονη Ευρωπαϊκή και Εθνική νομοθεσία διαθέτει το παρακάτω κανονιστικό πλαίσιο για την ορθολογική διαχείριση των ΑΛΕ:

- Ο Νόμος 2939/2001 (ΦΕΚ 179 Α, 6/8/2001) όπως τροποποιήθηκε από τον Νόμο 3854/2010 (ΦΕΚ 94 Α, 23/6/2010) και το αντίστοιχο ΠΔ 82/2004 (ΦΕΚ 64 Α, 2/3/2004) ορίζει ότι «τα παραγόμενα αναγεννημένα έλαια να έχουν τις ίδιες προδιαγραφές με τα βασικά ορυκτέλαια» (άρθρο 5, παράγραφος Β.2.2.δ).
- Η ΚΥΑ Η.Π.13588/725/2006 (ΦΕΚ 383 Β, 28/3/2006) κατατάσσει τα ΑΛΕ ως επικίνδυνα στην ομάδα 13 του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων.
- Η Οδηγία πλαίσιο 2008/98 «περί αποβλήτων» και ο Νόμος 4042/2012 (ΦΕΚ 24 Α, 13/2/2012) καθορίζουν την ιεράρχηση στην διαχείριση των αποβλήτων, με προτεραιότητα στην αναγέννηση αυτών. Καθορίζουν επίσης τις ποινικές ευθύνες των εμπλεκόμενων, από τον παραγωγό μέχρι τον αξιοποιητή των ΑΛΕ.

Πέραν των πλεονεκτημάτων περιβαλλοντικής σημασίας της αναγέννησης των ΑΛΕ, καθώς και της προστιθέμενης αξίας που προσφέρει στο χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο, η επαναχρησιμοποίηση τους μειώνει τις ανάγκες κατανάλωσης αργού πετρελαίου, αίτημα αιχμής σε παγκόσμια κλίμακα και με σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις για την Ελλάδα λόγω της μείωσης των εισαγωγών αργού πετρελαίου που επιφέρει.

Η τρέχουσα κατάσταση της διαχείρισης ΑΛΕ στην Ευρώπη είναι η εξής⁴:

Περίπου 4.930.000t ορυκτελαίων καταναλώνονται στην Ευρώπη το 2000, μεταξύ των οποίων περίπου το 65% στην αυτοκινητοβιομηχανία και λιγότερο από το 35% σε βιομηχανικές πηγές.

³ Environmental assessment of used oil management methods, Bob Boughton, Arpad Horvath, Environmental Science & Technology, Vol. 38, No. 2, 2004

⁴ Critical Review of Existing Studies and Life Cycle Analysis on the Regeneration and Incineration of Waste Oils, Taylor Nelson Sofres

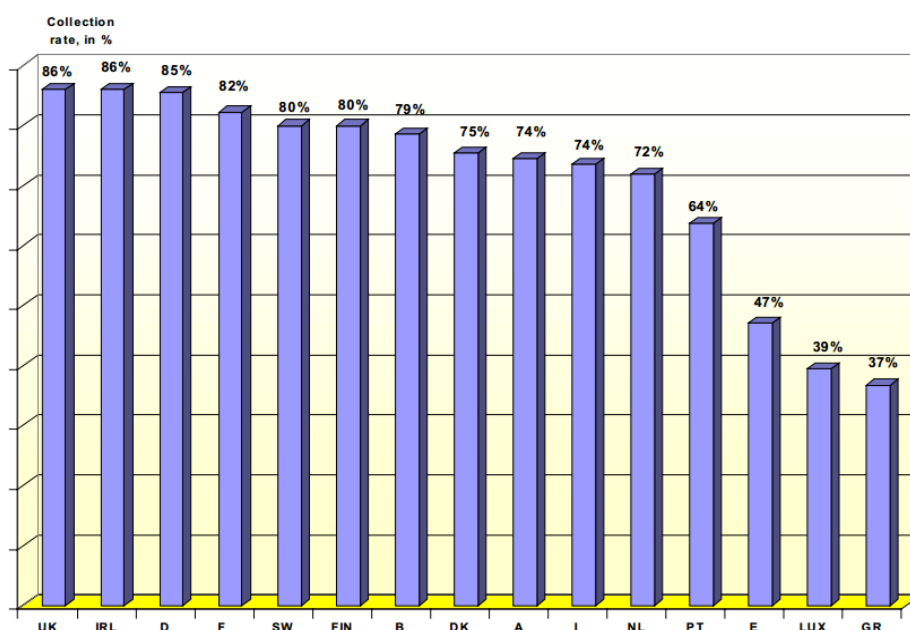
Περίπου το 50% της κατανάλωσης χάνεται κατά τη διάρκεια της χρήσης (για καύση, εξάτμιση, υπολείμματα απομένουν στα δοχεία, κλπ). Το υπόλοιπο 50% αντιπροσωπεύει το σύνολο των αποβλήτων λιπαντικών ελαίων. Τα λάδια κινητήρα αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 70% των 2.400.000t της συνολικής ποσότητας αποβλήτων λιπαντικών ελαίων. (Τα βαριά κλάσματα βιομηχανικών λιπαντικών αποτελούν περίπου το 5% και τα ελαφριά κλάσματα βιομηχανικών λιπαντικών λιγότερο από το 25%).

Τα λιπαντικά των κινητήρων εσωτερικής καύσης (και σε μικρότερο βαθμό τα βαριά κλάσματα βιομηχανικών λιπαντικών) είναι κατάλληλα για αναγέννηση.

Το μέσο ποσοστό συλλογής αποβλήτων λιπαντικών ελαίων έφθασε περίπου το 70-75% στην ΕΕ το 2000. Περίπου 1.730.000t συλλέχθηκαν. Οι υπόλοιποι 675.000t (25-30%) είτε κάηκαν παράνομα, είτε αποτέθηκαν στο περιβάλλον παράνομα. Το ποσοστό βέβαια διαφέρει από χώρα σε χώρα.

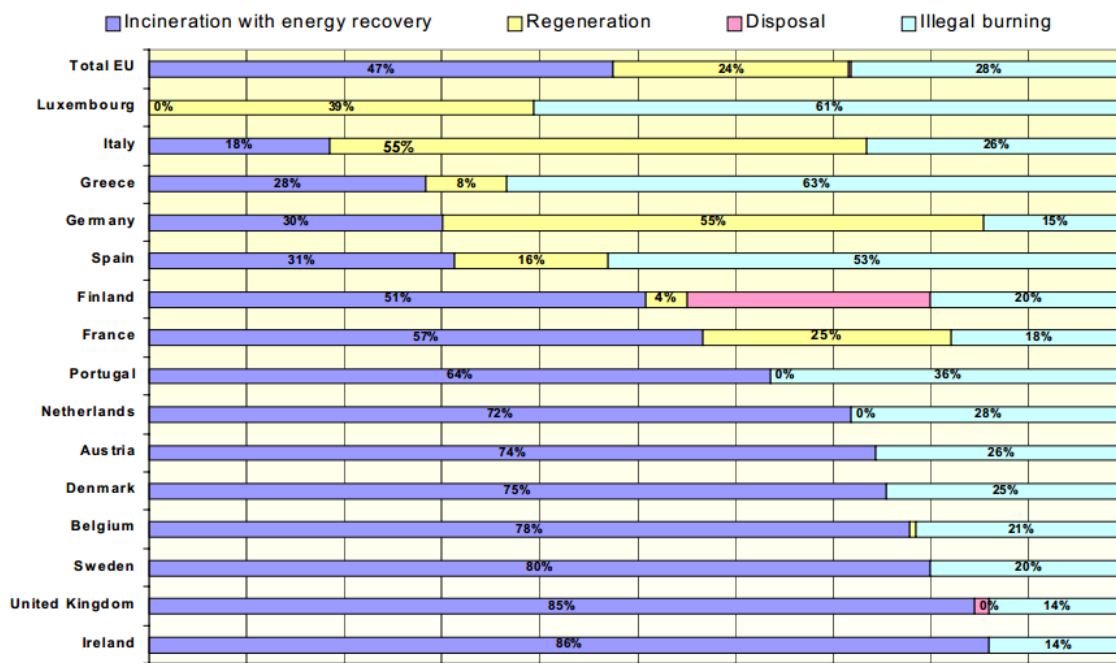
Η αποτελεσματικότητα των συστημάτων συλλογής ΑΛΕ είναι συχνά πολύ υψηλή για λιπαντικά κινητήρων (πάνω από 80%) και χαμηλή για βαριά βιομηχανικά λιπαντικά (λιγότερο από 10%).

Στο παρακάτω γράφημα στην εικόνα 3 φαίνεται το ποσοστό συλλογής των αποβλήτων λιπαντικών ελαίων στις διάφορες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.



Εικόνα 3 Ποσοστό συλλογής ΑΛΕ στις χώρες της Ε.Ε. Δεδομένα έτους 2000. (Πηγή: Critical Review of Existing Studies and Life Cycle Analysis on the Regeneration and Incineration of Waste Oils, Taylor Nelson Sofres)

Από χώρα σε χώρα διαφέρει και η διαχείριση των ΑΛΕ με τις διάφορες μεθόδους. Στο παρακάτω γράφημα στην εικόνα 4 φαίνεται ανά χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ποιες μέθοδοι και σε τι ποσοστό χρησιμοποιούνται.



Εικόνα 4 Μέθοδοι διαχείρισης ΑΛΕ στις χώρες της Ε.Ε. Δεδομένα έτους 2000. (Πηγή: Critical Review of Existing Studies and Life Cycle Analysis on the Regeneration and Incineration of Waste Oils, Taylor Nelson Sofres)

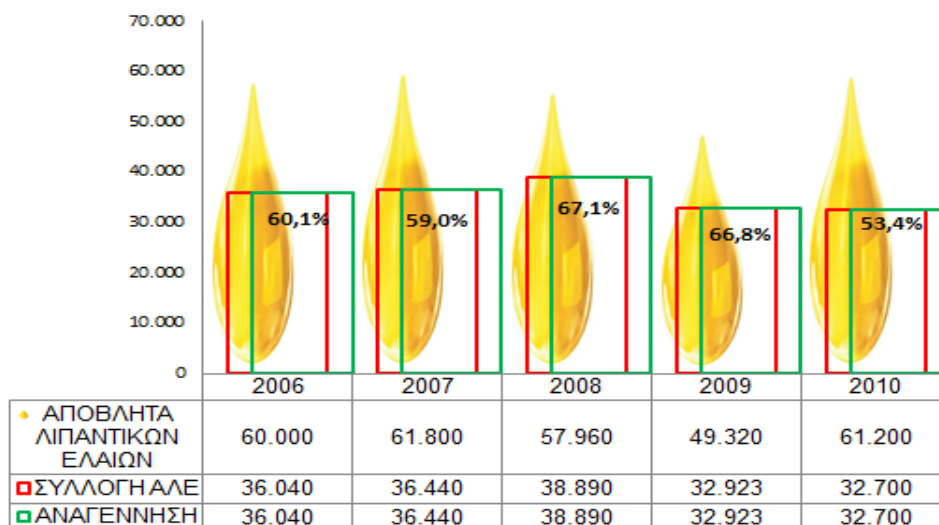
Ανακύκλωση ΑΛΕ στην Ελλάδα

Οι ποσοτικοί στόχοι για τα απόβλητα λιπαντικών ελαίων, όπως ορίζονται στο ΠΔ 82/2004⁵, θέτουν ότι πρέπει να συλλέγεται τουλάχιστον το 70% κατά βάρος όλων των αποβλήτων λιπαντικών ελαίων και εξ αυτών να αναγεννάται τουλάχιστον το 80% κ.β.

Για την παρακολούθηση της επίτευξης των στόχων ο Ελληνικός Οργανισμός Ανακύκλωσης αποστέλλει ετήσιες εκθέσεις στην Ευρωπαϊκή Ένωση σχετικά με την πρόοδο ανακύκλωσης των ΑΛΕ. Η εξέλιξη της ανακύκλωσης ανά έτος και υλικό φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα στην εικόνα 5.

⁵ Π.Δ. 82/2004 - Καθορισμός μέτρων και όρων για τη διαχείριση των χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων. Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των Αποβλήτων Λιπαντικών Ελαίων.

**Ποσοστό συλλογής και αναγέννησης αποβλήτων
λιπαντικών ελαίων στην Ελλάδα την περίοδο 2006-2010
(σε τόνους)**

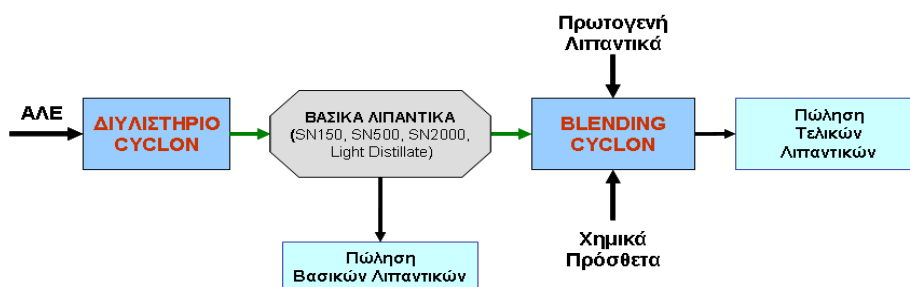


πηγή: Ετήσιες εκθέσεις αναφοράς προς Ε.Ε.

Εικόνα 5 Συλλογή και Αναγέννηση ΑΛΕ στην Ελλάδα (Πηγή: Απόβλητα Λιπαντικών Ελαίων (ΑΛΕ), Ελληνικός Οργανισμός Ανακύκλωσης)

Το διυλιστήριο της CYCLON, αποτελεί την μοναδική βιομηχανική μονάδα στην χώρα με δυνατότητα ανακύκλωσης λιπαντικών με την τεχνολογία υδρογόνωσης. Λειτουργεί από το 1982 στον Ασπρόπυργο Αττικής, με σημερινή δυναμικότητα επεξεργασίας 40.000 τόνων/έτος αποβλήτων λιπαντικών ελαίων.

Ανάλογα με την ποιότητα του εισερχόμενου αποβλήτου, η απόδοση σε αναγεννημένα βασικά λιπαντικά αγγίζει το 70%, δηλαδή ετήσια μπορούν να παραχθούν περίπου 29.000 τόνοι αναγεννημένων προϊόντων. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί στην μισή περίπου εγχώρια κατανάλωση λιπαντικών προϊόντων. Στο παρακάτω σχήμα της εικόνας 6 φαίνεται ένα διάγραμμα πρώτων υλών και προϊόντων του διυλιστηρίου της CYCLON.



Εικόνα 6 Διάγραμμα λειτουργίας διυλιστηρίου CYCLON (Πηγή: Ανάπτυξη καινοτόμου συστήματος βελτίωσης της ποιότητας των αναγεννημένων λιπαντικών-προϊόντων της εταιρείας CYCLON με χρήση αναλυτικών μεθοδολογιών και χημειομετρίας)

Παραγωγή απασφαλτωμένου κλάσματος (Deasphalted Oil, DAO) και αναγεννημένου λιπαντικού SN2000

Το διωλιστήριο της CYCLON παράγει με ανακύκλωση ΑΛΕ τέσσερα αναγεννημένα λιπαντικά. Τρία είναι προϊόν της απόσταξης των ΑΛΕ (Light Distillate, SN150, SN500), και το τελευταίο προέρχεται από το υπόλειμμα της διαδικασίας της απόσταξης έπειτα από περαιτέρω επεξεργασία. Το βαρύ υπολειμματικό κλάσμα υπόκειται σε επιπλέον εκχύλιση - απασφάλτωση με προπάνιο, από όπου και παράγεται απασφαλτωμένο λιπαντικό (Deasphalted Oil, DAO), το οποίο με την σειρά του με καταλυτική υδρογόνωση δίνει το αναγεννημένο εμπορικό λιπαντικό (SN2000).

Στην εικόνα 7 φαίνεται το τεχνολογικό σχήμα της διαδικασίας αναγέννησης του διωλιστηρίου της CYCLON, προϊόν της οποίας είναι και το DAO που μελετήθηκε σε αυτή την εργασία.



Εικόνα 7 Τεχνολογικό σχήμα αναγέννησης ορυκτελαίων διωλιστηρίου CYCLON (Πηγή: Ανάπτυξη καινοτόμου συστήματος βελτίωσης της ποιότητας των αναγεννημένων λιπαντικών-προϊόντων της εταιρείας CYCLON με χρήση αναλυτικών μεθοδολογιών και χημειομετρίας)

Η καταλυτική υδρογόνωση είναι η πλέον σύγχρονη μέθοδος επεξεργασίας λιπαντικών, με σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς την ποιότητα του προϊόντος και την προστασία του περιβάλλοντος. Χρησιμοποιείται καταλύτης $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και η υδρογόνωση

λαμβάνει χώρα σε πιέσεις 45-50 bar και θερμοκρασίες 300-310°C. Με την καταλυτική επεξεργασία επιτυγχάνονται τα εξής⁶:

- Απομάκρυνση των ετεροατόμων (S, N, Cl, O κλπ) με αποτέλεσμα την θεαματική βελτίωση του χρώματος αλλά και την χημική σταθερότητα του προϊόντος (πχ. σταθερότητα στην οξείδωση).
- Παρακράτηση όλων των μετάλλων (βαρέων και μη) στον καταλύτη (τα μέταλλα αποτελούν δηλητήρια για τον καταλύτη).
- Κορεσμό μεγάλου ποσοστού του ακόρεστου κλάσματος. Με τον κορεσμό των ολεφινών εξασφαλίζεται χημική σταθερότητα ενώ με τον κορεσμό του αρωματικού δακτυλίου μειώνεται η συγκέντρωση των πολύ-αρωματικών συστατικών σε επίπεδα κάτω του 3%wt.
- Βελτίωση του δείκτη ιξώδους (συμπεριφορά του ιξώδους με την θερμοκρασία) με αποτέλεσμα την βελτίωση των λιπαντικών ιδιοτήτων των προϊόντων.

⁶ Αναγέννηση αποβλήτων λιπαντικών ελαίων, Δρ. Καραβασίλης Χρήστος, Περιοδικό «Σύγχρονη Τεχνική Επιθεώρηση»

Κεφάλαιο 2

Αναλυτικές μέθοδοι

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον λεπτομερή χαρακτηρισμό της σύστασης του βαρέως κλάσματος απασφαλτωμένου λιπαντικού. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι μέθοδοι της υγρής χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης, της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης, της εκχύλισης στερεάς φάσης, της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier. Τέλος παρουσιάζεται η μέθοδος εκχύλισης υγρού – υγρού που χρησιμοποιήθηκε για την βελτίωση του χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου.

Χρωματογραφία

Γενικά ως χρωματογραφία αναφέρεται το σύνολο των μεθόδων που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο για τον διαχωρισμό μιγμάτων. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με βάση την διαφορετική κατανομή των συστατικών ανάμεσα σε δύο φάσεις, μία κινητή και μία στάσιμη. Τα συστατικά που διαλύονται περισσότερο στην κινητή φάση διαπερνούν τη χρωματογραφική στήλη και εξέρχονται γρηγορότερα από εκείνα που παραμένουν προσροφημένα περισσότερο χρόνο στη στάσιμη φάση. Η χρωματογραφία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό ομάδων συστατικών ενός δείγματος για περαιτέρω επεξεργασία με άλλες μεθόδους, ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί αναλυτικά για να προσδιορίσει τη σύσταση του.

Το όνομα της η μέθοδος το πήρε από τον Ρώσο βοτανολόγο Mikhail Tswett το 1900⁷. Αρχικά την χρησιμοποίησε για τον διαχωρισμό διαλυμάτων φυτικών χρωστικών ουσιών, τις οποίες διοχέτευσε σε γυάλινους σωλήνες πληρωμένους με ανθρακικό ασβέστιο. Καθώς το διάλυμα διέρχεται μέσα από τη στήλη του ανθρακικού ασβεστίου, τα

⁷ Adsorption analysis and chromatographic method. Application to the chemistry of chlorophyll, Mikhail Tswett, Journal of Chemical Education, Vol. 44, No. 4, 1906

συστατικά διαχωρίζονται δημιουργώντας έγχρωμες ζώνες. Έτσι προέκυψε ο όρος «χρωματογραφία». Νέοι τύποι χρωματογραφίας αναπτύχθηκαν στις δεκαετίες του 1940 και του 1950 και είναι χρήσιμες πλέον για πολλές διεργασίες διαχωρισμού.

Οι τεχνικές χρωματογραφίας αναπτύχθηκαν σημαντικά από την έρευνα και εργασία των Martin, Synge, Hesse, Claesson, Phillips, James στην δεκαετία του 1940 και 1950.

Η ταξινόμηση των χρωματογραφικών τεχνικών γίνεται με βάση το είδος των φάσεων τους (κινητής – στάσιμης). Υπάρχουν μέθοδοι χρωματογραφίας αερίου – υγρού (GLC), αερίου – στερεού (GSC), υγρού – υγρού (LLC), υγρού – στερεού (LSC).

Πιο αναλυτικά⁸:

Χρωματογραφία υγρού – στερεού. Το είδος χρωματογραφίας που ανακαλύφθηκε από τον Tswett το 1906. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται σαν υλικά πλήρωσης είναι κυρίως οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), λόγω του μεγάλου λόγου εμβαδού επιφάνειας προς τον όγκο τους, και λόγω των χημικά ενεργών επιφανειών τους.

Χρωματογραφία υγρού – υγρού. Ανακαλύφθηκε το 1941 από τους Martin και Synge. Η ακίνητη φάση αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα υγρού, που βρίσκεται στην επιφάνεια ενός αδρανούς πορώδους στερεού. Υπάρχει μεγάλος αριθμός υγρών που είναι κατάλληλα για την διαδικασία αυτή.

Χρωματογραφία αερίου – στερεού. Ο συνδυασμός αερίου στερεού χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό διαφόρων αερίων. Έγινε γνωστή το 1940 από τις εργασίες των Hesse, Claesson, Phillips, ενώ πρόσφατες μελέτες για νέα είδη στερεών φάσεων έχουν επεκτείνει της εφαρμογές της.

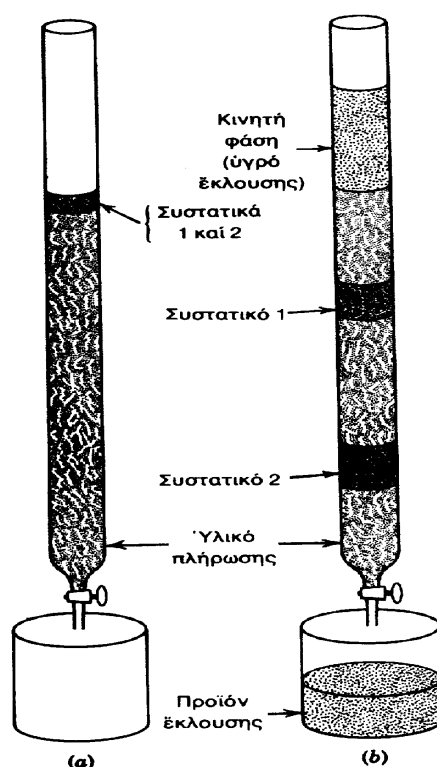
Χρωματογραφία αερίου – υγρού. Το είδος αυτό της χρωματογραφίας, που ονομάζεται και χρωματογραφία αέριας φάσης (VPC) είναι η χρησιμότερη και πιο ευέλικτη μέθοδος διαχωρισμού και ανακαλύφθηκε το 1952 από τους James και Martin. Το μέγεθος των δειγμάτων σε αυτή την μέθοδο χρωματογραφίας μπορεί να είναι από 1μg μέχρι 100μg, ενώ μπορούν να ανιχνευτούν ουσίες μέχρι και $10^{-15}g$.

⁸ Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, Εκδόσεις Πνευματικός, 1980

Υγρή χρωματογραφία ανοιχτής στήλης

Η χρωματογραφία ανοιχτής στήλης είναι μια μέθοδος διαχωρισμού όπου η στάσιμη φάση βρίσκεται σε γυάλινη στήλη. Το μίγμα εισάγεται εντός της πληρωμένης στήλης και κινείται κατά μήκος της διαλυμένο σε κατάλληλο διαλύτη που ονομάζεται κινητή φάση.

Οι δύο φάσεις, κινητή και στάσιμη, επιλέγονται έτσι ώστε τα συστατικά του μίγματος που πρόκειται να αναλυθεί να έχουν διαφορετική φυσικοχημική συγγένεια με κάθε μία από αυτές. Ένα συστατικό που είναι ευδιάλυτο ή προσροφάται ευκολότερα στη στάσιμη φάση θα χρειαστεί περισσότερο χρόνο να την διανύσει συγκριτικά με ένα άλλο συστατικό με περιορισμένη διαλυτότητα. Η διαφορετική κινητικότητα των συστατικών οδηγεί στον διαχωρισμό τους και την δημιουργία ξεχωριστών ζωνών κατά μήκος της στήλης. Στο τέλος της διεργασίας, τα διαχωρισμένα πλέον συστατικά λαμβάνονται από το κάτω μέρος της στήλης σε ξεχωριστά δοχεία. Μία απλή χρωματογραφική στήλη παρουσιάζεται στην εικόνα 8.

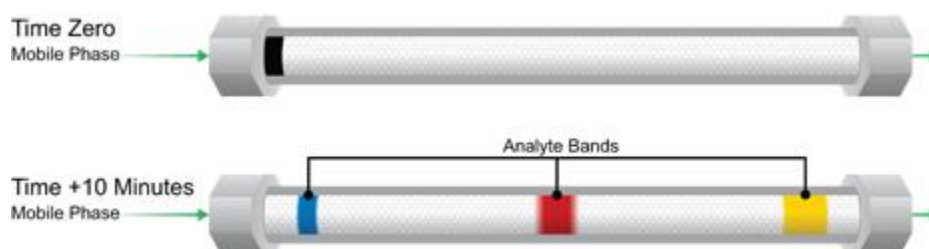


Εικόνα 8 Χρωματογραφική στήλη (α) αμέσως μετά την προσθήκη του δείγματος, (β) μετά από μερική έκλουση. (Πηγή: Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, Εκδόσεις Πνευματικός, 1980)

Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Ο όρος HPLC εισήχθη από τον καθηγητή Csaba Horvath το 1970 και αρχικά η μέθοδος αναφερόταν σαν Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης⁹. Η υψηλή πίεση χρησιμοποιήθηκε για τη επίτευξη μεγαλύτερης ροής στις στήλες υγρής χρωματογραφίας με στόχο να μειωθεί ο χρόνος της διαδικασίας διαχωρισμού. Στην αρχή, οι αντλίες είχαν μόνο ικανότητα πίεσης 500 psi (35 bar). Οι αρχές της δεκαετίας του 1970 έφεραν ένα τεράστιο άλμα στην τεχνολογία. Νέα όργανα HPLC μπορούσαν να αναπτύξουν έως 6.000 psi (400 bar) πίεση, και είχαν ενσωματωμένα βελτιωμένα συστήματα εισαγωγής, ανιχνευτές, και στήλες. Η HPLC άρχισε να κερδίζει έδαφος από τα μέσα έως τα τέλη της δεκαετίας του 1970. Με την συνεχή πρόοδο στην απόδοση κατά τη διάρκεια αυτών των ετών (μικρότερα σωματίδια, ακόμη υψηλότερη πίεση), ο όρος HPLC παρέμεινε ο ίδιος αλλά το όνομα άλλαξε σε Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance).

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης είναι τώρα ένα από τα πιο ισχυρά εργαλεία στην αναλυτική χημεία. Έχει τη δυνατότητα να διαχωρίσει, να ανιχνεύσει και να προσδιορίσει ποσοτικά το σύνολο των ενώσεων που υπάρχουν σε οποιοδήποτε δείγμα που μπορεί να διαλυθεί σε ένα υγρό. Σήμερα, ενώσεις σε ίχνη, με συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο μέρη ανά τρισεκατομμύριο (ppt), μπορούν εύκολα να προσδιοριστούν. Η HPLC μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλα είδη δειγμάτων, όπως φαρμακευτικά προϊόντα, τρόφιμα, καλλυντικά, περιβαλλοντικά, ιατροδικαστικά δείγματα, βιομηχανικά χημικά προϊόντα και πετρελαϊκά μίγματα.



Εικόνα 9 Στήλη HPLC(Πηγή: How Does High Performance Liquid Chromatography Work, Waters)

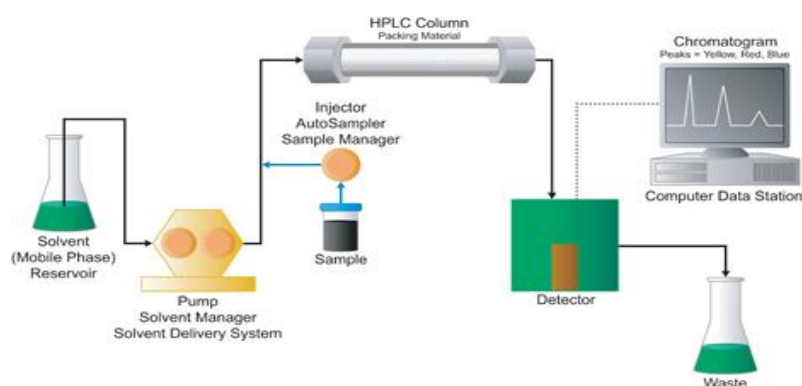
⁹ An Introduction to Separation Science, B.L. Karger, Cs. Horváth and L.R. Snyder, Wiley, 1973

Πώς λειτουργεί η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Η αρχή λειτουργίας είναι ίδια με αυτή της απλής χρωματογραφικής στήλης, το σύστημα όμως έχει μερικές σημαντικές διαφορές^{10,11}. Οι χρωματογραφικές στήλες σε αυτή την περίπτωση γεμίζονται με τόσο μικρά σωματίδια, που χρειάζονται μεγάλες πιέσεις για να δώσουν την επιθυμητή ταχύτητα ροής. Για αυτό το λόγο στα σύγχρονα όργανα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης χρησιμοποιούνται αντλίες υψηλής πίεσης και βελτιωμένα συστήματα συνεχούς παροχής διαλύτη. Επίσης για την εισαγωγή του δείγματος στην στήλη, χρησιμοποιείται ένας δειγματολήπτης όπου η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με σύριγγα, και έπειτα το μεταφέρει στο ρεύμα της κινητής φάσης μέσα στην στήλη.

Ο εντοπισμός των διαχωρισμένων ενώσεων πλέον δεν μπορεί να γίνει με γυμνό μάτι, και για αυτό χρησιμοποιούνται ανιχνευτές. Ένας κατάλληλος ανιχνευτής έχει την ικανότητα να ανιχνεύει την παρουσία μιας ένωσης και να στείλει αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα σε ένα υπολογιστή. Μία επιλογή γίνεται μεταξύ πολλών διαφορετικών τύπων ανιχνευτών, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά και τις συγκεντρώσεις των ενώσεων που πρέπει να διαχωριστούν και να αναλυθούν. Τελικά η κινητή φάση εξέρχεται από τον ανιχνευτή και μπορεί να αποσταλεί στα απόβλητα, ή να συλλεχθεί.

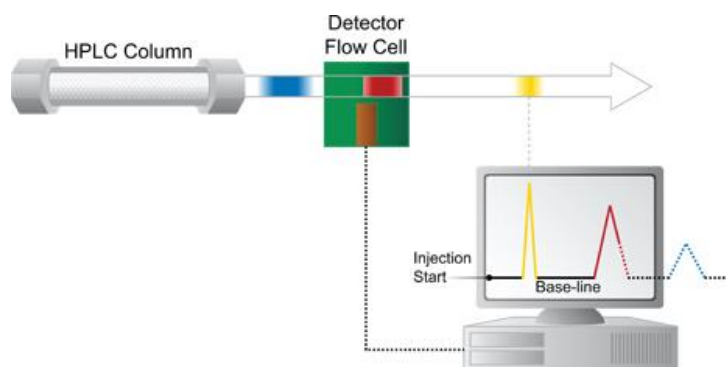
Τα μέρη ενός βασικού συστήματος υψηλής απόδοσης υγρής χρωματογραφία (HPLC) φαίνονται στο απλό διάγραμμα στην εικόνα 10 και ο ρόλος του ανιχνευτή στο απλοποιημένο διάγραμμα στην εικόνα 11.



Εικόνα 10 Σχεδιάγραμμα συστήματος HPLC (Πηγή: How Does High Performance Liquid Chromatography Work, Waters)

¹⁰ How Does High Performance Liquid Chromatography Work, Waters

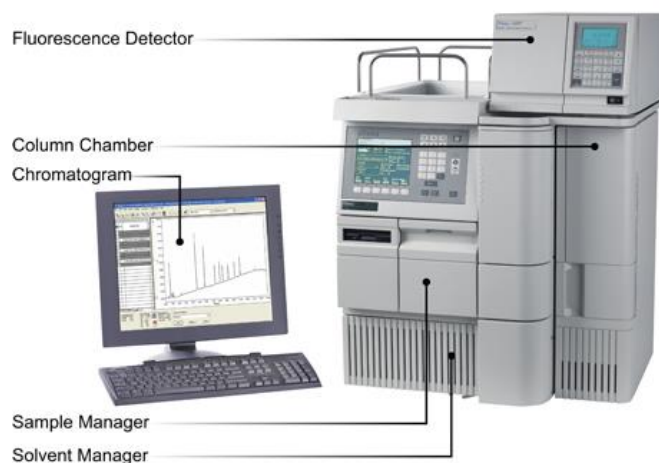
¹¹ Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, Εκδόσεις Πνευματικός, 1980



Εικόνα 11 Ανιχνευτής και χρωματογράφημα (Πηγή: How Does High Performance Liquid Chromatography Work, Waters)

Δεδομένου ότι τα χαρακτηριστικά των ενώσεων των δειγμάτων μπορεί να είναι πολύ διαφορετικά, διάφοροι τύποι ανιχνευτών έχουν αναπτυχθεί. Για παράδειγμα, εάν μία ένωση μπορεί να απορροφήσει το υπεριώδες φως, χρησιμοποιείται ανιχνευτής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας. Εάν η ένωση φθορίζει, χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής φθορισμού. Αν η ένωση δεν διαθέτει ένα από αυτά τα χαρακτηριστικά, μια πιο γενική μορφή ανιχνευτή χρησιμοποιείται, όπως ένας ανιχνευτής εξάτμισης - σκέδασης φωτός (ELSD) ή ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI) .

Η πιο ισχυρή προσέγγιση είναι η χρήση πολλαπλών ανιχνευτών σε σειρά. Για παράδειγμα, ένας UV ή / και ELSD ανιχνευτής μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με ένα φασματόμετρο μάζας (MS) για την ανάλυση των αποτελεσμάτων της χρωματογραφίας διαχωρισμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, από μία μόνο εισαγωγή δείγματος, πληρέστερες πληροφορίες. Η πρακτική της σύζευξης ενός φασματόμετρου μάζας σε ένα σύστημα HPLC ονομάζεται LC / MS.



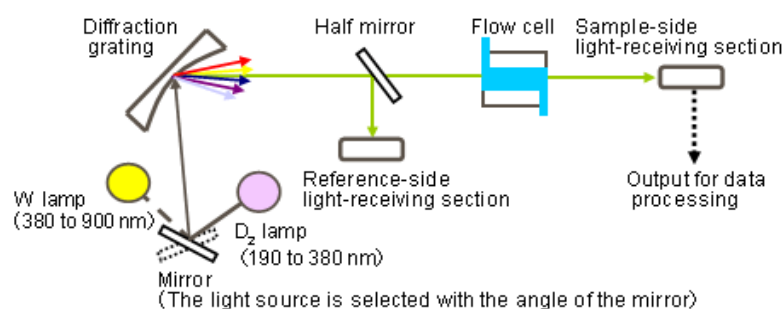
Εικόνα 12 Τυπικό σύστημα HPLC (Πηγή: How Does High Performance Liquid Chromatography Work, Waters)

Στην παρούσα εργασία για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ανιχνευτής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας (Ultra Violet, UV) με συστοιχία φωτοδιόδων (Photodiode Array Detector) και ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (Refractive Index, RI).

Ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV)

Οι ανιχνευτές υπεριώδους ακτινοβολίας κατηγοριοποιούνται ως ανιχνευτές απορρόφησης. Παρέχουν καλή ευαισθησία σε ενώσεις που απορροφούν το φως σε επίπεδο μg . Είναι εύκολο να λειτουργήσουν και παρέχουν καλή σταθερότητα. Είναι ένας πολύ συχνά χρησιμοποιημένος ανιχνευτής για την ανάλυση HPLC. Κατά την ανάλυση, το δείγμα περνά μέσα από ένα καθαρό άχρωμο κελί από γυαλί, που ονομάζεται κυψελίδα ροής. Όταν υπεριώδες φως ακτινοβολείται διαμέσου της κυψελίδας ροής, το δείγμα απορροφά ένα μέρος του υπεριώδους φωτός. Έτσι, η ένταση του υπεριώδους φωτός για την κινητή φάση (χωρίς δείγμα) και στο έκλουσμα που περιέχει δείγμα διαφέρει. Με τη μέτρηση αυτής της διαφοράς, η συγκέντρωση της ένωσης στο δείγμα μπορεί να προσδιοριστεί¹².

Δεδομένου ότι η απορρόφηση UV διαφέρει επίσης από το τι μήκος κύματος χρησιμοποιείται, είναι σημαντικό να επιλεγεί ένα κατάλληλο μήκος κύματος με βάση τον τύπο του δείγματος. Ένας τυπικός ανιχνευτής UV επιτρέπει στο χρήστη να επιλέξει μήκος κύματος μεταξύ 195 έως 370 nm. Αυτό που χρησιμοποιείται συνήθως είναι 254 nm γιατί είναι χαρακτηριστικό μήκος κύματος απορρόφησης των αρωματικών συστατικών. Ένα σχεδιάγραμμα ενός ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας φαίνεται στην εικόνα 13.

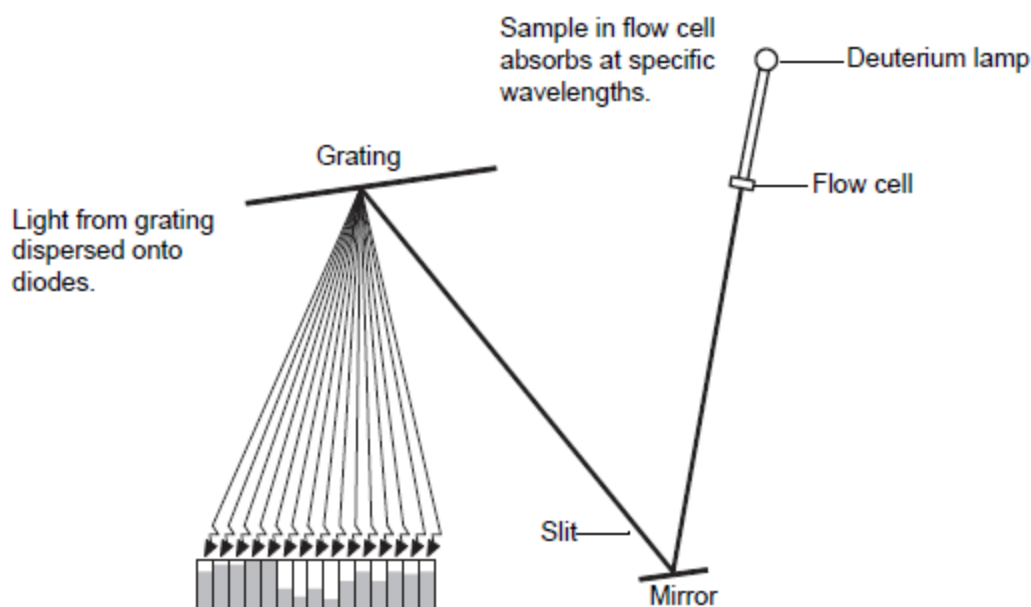


Εικόνα 13 Διάγραμμα ανιχνευτή απορρόφησης UV (Πηγή: Principle and Feature of Various Detection Methods, Hitachi – High-tech)

¹² Principle and Feature of Various Detection Methods, Hitachi – High-tech

Ο ανιχνευτής UV με συστοιχία φωτοδιόδων (photodiode array detector)¹³ έχει ως ιδιαίτερο χαρακτηριστικό την ικανότητά του να εκτελεί φασματοσκοπικές σαρώσεις και ακριβείς αναγνώσεις απορρόφησης σε μια σειρά από μήκη κύματος ταυτόχρονα.

Ο ανιχνευτής μετρά την ένταση του φωτός που προσπίπτει στις φωτοδιόδους, και υπολογίζει την απορρόφηση του δείγματος μέσα στην κυψελίδα ροής. Το φως προσπίπτει αρχικά σε ένα φράγμα περίθλασης, το οποίο χωρίζει και διαθλά το φως σε δέσμες διαφόρων μήκων κύματος που ταξιδεύουν σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Η συστοιχία αποτελείται από 512 φωτοδιόδους, που η κάθε μία λειτουργεί σαν πυκνωτής και αρχικά περιέχει μια συγκεκριμένη ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου. Το φως κάθε διαφορετικού μήκους κύματος προσπίπτει στις φωτοδιόδους και αποφορτίζει το ηλεκτρικό φορτίο τους. Το μέγεθος της αποφόρτισης είναι ανάλογο της ποσότητας του φωτός που προσπίπτει. Ο ανιχνευτής μετρά την ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου που χρειάζεται για να ξαναφορτίσει την φωτοδίοδο, και υπολογίζεται η απορρόφηση του φωτός, σε όλα τα μήκη κύματος ταυτόχρονα. Στην εικόνα 14 φαίνεται η λειτουργία ενός ανιχνευτή με συστοιχία φωτοδιόδων (photodiode array detector).

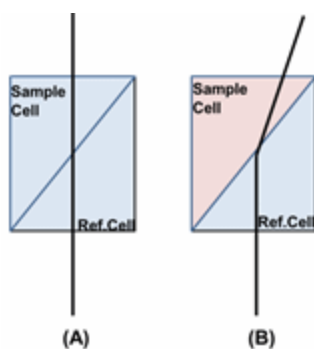


Εικόνα 14 Ανιχνευτής απορρόφησης UV Photodiode Array (Πηγή: Photodiode Array Detector Operator's Guide, Waters)

¹³ Photodiode Array Detector Operator's Guide, Waters

Ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI)

Ένας ανιχνευτής δείκτη διάθλασης μετράει την αλλαγή στο δείκτη διάθλασης στο διάλυμα που περιέχει το δείγμα έναντι του καθαρού διαλύτη¹⁴. Ένα γυάλινο κελί χωρίζεται σε δύο θαλάμους. Το εξερχόμενο ρευστό από τη ροή της στήλης περνά στο «θάλαμο δείγματος», ενώ ο «θάλαμος αναφοράς» είναι γεμάτος μόνο με κινητή φάση. Όταν ο θάλαμος του δείγματος γεμίζει με την κινητή φάση και η δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει πάνω στα 2 κελιά η προσπίπτουσα δέσμη θα παραμείνει σε ευθεία (Εικόνα 15, Α). Όταν ο θάλαμος του δείγματος γεμίζει με διάλυμα που περιέχει και άλλα συστατικά εκτός από την κινητή φάση, η προσπίπτουσα δέσμη θα καμφθεί. Αυτό συμβαίνει λόγω της διαφοράς στο δείκτη διάθλασης μεταξύ των δύο διαλυμάτων των 2 κελιών (Εικόνα 15, Β). Με τη μέτρηση αυτής της αλλαγής, μπορούν να ταυτοποιηθούν τα συστατικά.



Εικόνα 15 Αλλαγή δέσμης ανάλογα με τον δείκτη διάθλασης (Πηγή: Principle and Feature of Various Detection Methods, Hitachi – High-tech)

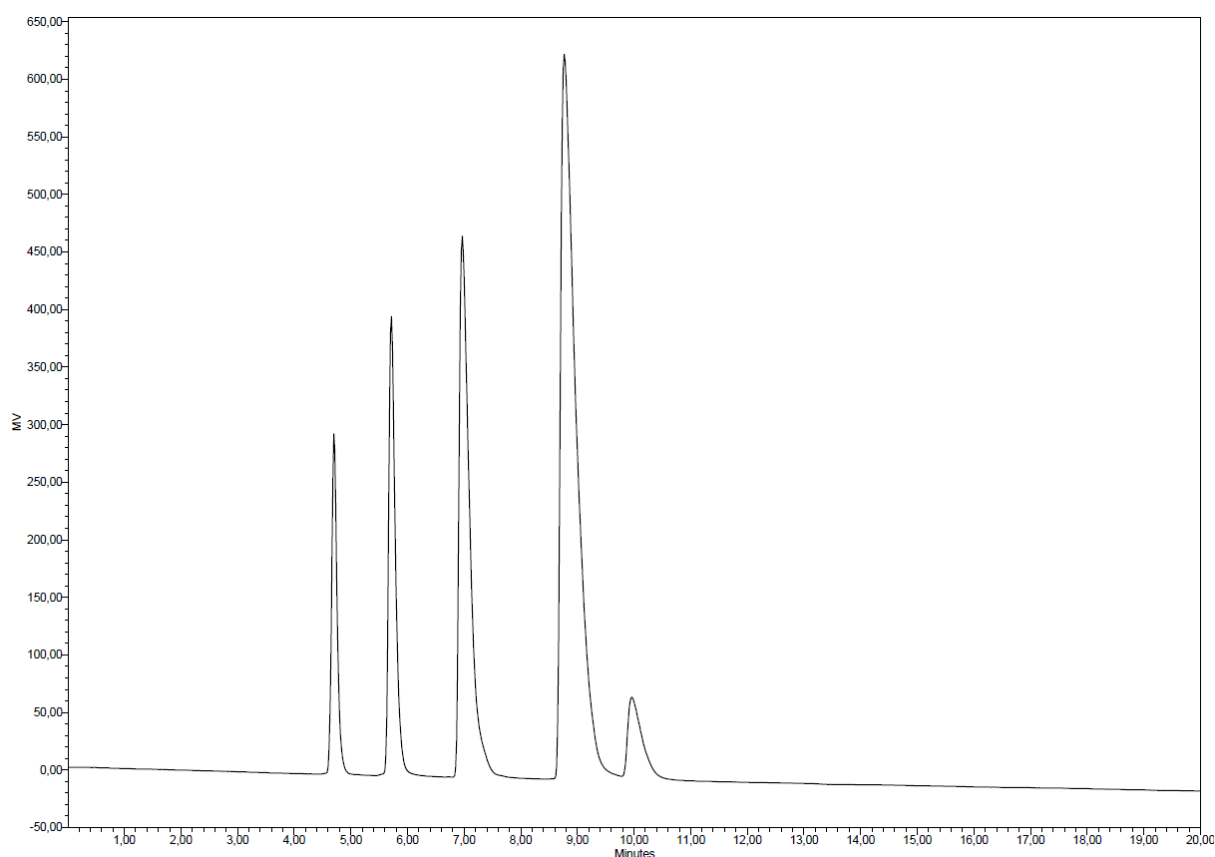
Το πλεονεκτήματα του ανιχνευτή δείκτη διάθλασης σε σχέση με τον ανιχνευτή UV είναι ότι είναι κατάλληλος για την ανίχνευση όλων των συστατικών. Για παράδειγμα, τα δείγματα τα οποία δεν έχουν απορρόφηση UV, όπως η ζάχαρη, η αλκοόλη, οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες δεν μπορούν να εντοπισθούν με ένα UV ανιχνευτή. Σε αντίθεση, η αλλαγή στο δείκτη διάθλασης συμβαίνει για οτιδήποτε διαφορετικό από τον καθαρό διαλύτη, έτσι ένας ανιχνευτής RI μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ανάλυση όλων των δειγμάτων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης σε διάλυμα όπου ο διαλύτης έχει απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε αντίθεση με έναν ανιχνευτή UV.

¹⁴ Principle and Feature of Various Detection Methods, Hitachi – High-tech

Επίσης παρέχει μια άμεση σχέση μεταξύ της έντασης και της συγκέντρωσης του δείγματος. Η ποσότητα της απορροφούμενης UV ακτινοβολίας εξαρτάται από τη φύση κάθε δείγματος, έτσι η κορυφή του φάσματος από ανιχνευτή UV δεν παρέχει ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με την συγκέντρωση του δείγματος. Η κορυφή ενός χρωματογραφήματος από ανιχνευτή RI αντίθετα παρέχει ποσοτική πληροφορία και είναι συγκρίσιμη με τη συγκέντρωση του δείγματος.

Τι είναι ένα χρωματογράφημα

Ένα χρωματογράφημα είναι μια γραφική απεικόνιση του διαχωρισμού που έχει σημειωθεί ανάμεσα στα συστατικά ενός μίγματος. Αποτελείται από μία σειρά κορυφών που αυξάνονται από μια αρχική τιμή (γραμμή βάσης) επί ενός άξονα χρόνου. Κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει την απόκριση του ανιχνευτή για μία διαφορετική ένωση ή ομάδα ενώσεων.



Εικόνα 16 Χρωματογράφημα καθαρών συστατικών σε ανιχνευτή RI

Στην εικόνα 16 φαίνεται το χρωματογράφημα πέντε καθαρών συστατικών όπως προκύπτει από ανιχνευτή RI, από το οποίο προσδιορίζονται και οι χρόνοι κατακράτησης τους. Η πρώτη κορυφή είναι κυκλοεξάνιο, ένας κορεσμένος υδρογονάνθρακας, η δεύτερη κορυφή είναι ορθοξυλόλιο, ένας μονοαρωματικός υδρογονάνθρακας, η τρίτη κορυφή μεθυλναφθαλένιο, ένας διαρωματικός υδρογονάνθρακας, η τέταρτη κορυφή διβενζοθειοφένιο, χαρακτηριστική θειοένωση του πετρελαίου και τέλος η πέμπτη κορυφή είναι φαινανθρένιο, ένας τριαρωματικός υδρογονάνθρακας.

Το επόμενο κομμάτι σημαντικής πληροφορίας είναι η συγκέντρωση κάθε ένωσης στο δείγμα. Το χρωματογράφημα και τα σχετικά δεδομένα από τον ανιχνευτή βοηθούν στον υπολογισμό της συγκέντρωσης της κάθε ένωσης. Το σήμα του ανιχνευτή RI είναι ανάλογο της συγκέντρωσης της ένωσης καθώς περνά μέσα από την κυψελίδα του. Όσο πιο συμπυκνωμένο είναι, τόσο ισχυρότερο είναι το σήμα. Αυτό παριστάνεται ως μεγαλύτερο ύψος της κορυφής πάνω από τη γραμμή βάσης.

Εκχύλιση Στερεής Φάσης

Η Εκχύλιση Στερεής Φάσης (Solid Phase Extraction, SPE) είναι μια δημοφιλής τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα¹⁵. Η προσαρμοστικότητα της μεθόδου SPE επιτρέπει τη χρήση της για πολλούς σκοπούς, όπως ο καθαρισμός, εμπλουτισμός, η αφαλάτωση, παραγωγοποίηση και κλασμάτωση σε τάξεις. Η περίοδος που είναι συνδεδεμένη με την εντατική ανάπτυξη των διαδικασιών της μεθόδου για νέους τύπους απορροφητικών υλικών διήρκεσε από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1980. Η εισαγωγή ενός εύρους νέων απορροφητικών υλικών στις διαδικασίες ανάλυσης της μεθόδου έδωσε μια νέα ώθηση για την ανάπτυξη της.

Η SPE πραγματοποιεί τον διαχωρισμό μεταξύ μιας υγρής φάσης (ενός δείγματος ή διαλύματος συστατικών) και μιας στερεής (προσροφητική) φάσης. Η τεχνική επιτρέπει τη συγκέντρωση των χρήσιμων συστατικών από το διάλυμα ή το δείγμα, με προσρόφηση τους επί του στερεού προσροφητικού. Η γενική διαδικασία είναι να φορτωθεί ένα διάλυμα επί

¹⁵ Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications, A. Żwir-Ferenc, M. Biziuk, Journal of Environmental Studies, Vol. 15, No. 5, 2006

της στερεάς φάσης της SPE, να ξεπλυθούν τα ανεπιθύμητα συστατικά, και στη συνέχεια να ξεπλυθούν τα χρήσιμα συστατικά από την προσροφητική φάση με ένα άλλο διαλύτη σε ένα σωλήνα συλλογής. Η προσροφητική φάση μπορεί να περιέχεται σε διάφορες μορφές, δίσκους SPE, σύριγγες-φυσίγγια SPE (τα οποία ποικίλουν σε μέγεθος), πλάκα πολλαπλών φυσιγγίων.

Η μορφή προσροφητικού για την μέθοδο SPE που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία είναι η σύριγγα-φυσίγγιο SPE.

Προσροφητικά υλικά εκχύλισης στερεάς φάσης

Σήμερα ένας μεγάλος αριθμός προσροφητικών είναι διαθέσιμα, και τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα είναι τα εξής :

- Χημικώς τροποποιημένη γέλη διοξειδίου του πυριτίου (silica gel),
- Πολυμερή προσροφητικά υλικά,
- Πορώδης άνθρακας.

Οι προσροφητικές ουσίες σε όλες τις περιπτώσεις είναι τρισδιάστατα πολυμερή υλικά τα οποία παρασκευάζονται για να παρέχουν ένα υλικό με υψηλό πορώδες αλλά ταυτόχρονα άκαμπτο, με μεγάλη ειδική επιφάνεια.

Η επιλογή ενός κατάλληλου προσροφητικού εξαρτάται από την κατανόηση του μηχανισμού(ων) αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητικού και των προς ανάλυση συστατικών. Η κατανόηση με τη σειρά της εξαρτάται από τη γνώση των υδροφοβικών, πολικών και ιοντοανταλλακτικών ιδιοτήτων τόσο της διαλυμένης ουσίας όσο και του προσροφητικού μέσου. Οι πιο κοινοί μηχανισμοί συγκράτησης στην SPE βασίζονται στις δυνάμεις van der Waals («μη πολικές αλληλεπιδράσεις»), σε δεσμούς υδρογόνου, σε δυνάμεις διπόλου - διπόλου («πολικές αλληλεπιδράσεις») και αλληλεπιδράσεις κατιόντων - ανιόντων. Κάθε προσροφητικό προσφέρει ένα μοναδικό συνδυασμό των ιδιοτήτων αυτών και μπορεί να εφαρμοστεί σε μια ευρεία ποικιλία προβλημάτων εκχύλισης.

Υπάρχουν τρεις γενικές θεωρίες αλληλεπιδράσεων¹⁶:

- Ανάστροφης φάσης (Inverse phase). Περιλαμβάνει ένα πολικό ή μέτρια πολικό δείγμα και μια μη πολική στάσιμη φάση. Τα χρήσιμα συστατικά του δείγματος είναι συνήθως μέτρια προς μη πολικά. Η διατήρηση των οργανικών συστατικών από τα πολικά διαλύματα (π.χ. νερό) σε αυτά τα υλικά οφείλεται κατά κύριο λόγο στις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου στα συστατικά και των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Αυτές οι μη πολικές – μη πολικές ελκτικές δυνάμεις κοινώς ονομάζονται van der Waals δυνάμεις ή δυνάμεις διασποράς. Ένας μη πολικός διαλύτης, που μπορεί να διαταράξει τις δυνάμεις μεταξύ του προσροφητικού και της ένωσης, χρησιμοποιείται για την έκλυση της προσροφημένης ένωσης από ένα σωλήνα ή δίσκο αντίστροφης φάσης SPE.

- Κανονικής φάσης (Normal phase). Περιλαμβάνει ένα πολικό διαλύτη, ένα δείγμα με πολικά και μη συστατικά και μια πολική στάσιμη φάση. Η κατακράτηση των χρήσιμων συστατικών κατά κύριο λόγο οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των πολικών ομάδων τους και των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Μια ένωση που προσροφάται από αυτό τον μηχανισμό εκλύεται με το πέρασμα ενός διαλύτη που διαταράσσει αυτό το δεσμευτικό μηχανισμό, συνήθως ένας διαλύτης που είναι πιο πολικός από το δείγμα.

Το πολικό υλικό προσρόφησης είναι τροποποιημένη γέλη διοξειδίου του πυριτίου. Οι ομάδες που εμπλέκονται στην προσρόφηση των μη πολικών ενώσεων από το δείγμα είναι οι ελεύθερες ομάδες υδροξυλίων επί της επιφανείας των σωματιδίων του διοξειδίου του πυριτίου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση πολικών ενώσεων από μη πολικά δείγματα με επακόλουθη έκλυση των ενώσεων σε έναν οργανικό διαλύτη, περισσότερο πολικό από το αρχικό δείγμα.

- Ανταλλαγής ιόντων (Ion exchange). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ιοντικές ενώσεις. Ανιοντικές (αρνητικά φορτισμένες) ενώσεις μπορεί να απομονωθούν σε μια

¹⁶ Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications, A. Żwir-Ferenc, M. Biziuk, Journal of Environmental Studies, Vol. 15, No. 5, 2006

αλειφατική ομάδα τεταρτοταγούς αμίνης που είναι συνδεδεμένη με την επιφάνεια του πυριτίου. Κατιοντικές (θετικά φορτισμένες) ενώσεις, απομονώνονται με τη χρήση του διοξειδίου του πυριτίου με ομάδες αλειφατικού σουλφονικού οξέος που είναι συνδεδεμένο στην επιφάνεια. Ο κύριος μηχανισμός διατήρησης της ένωσης βασίζεται κυρίως στην ηλεκτροστατική έλξη της φορτισμένης ομάδας στην ένωση με την φορτισμένη ομάδα στην επιφάνεια του πυριτίου.

Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ύλης και της ακτινοβολούμενης ενέργειας. Ιστορικά, η φασματοσκοπία προήλθε από τη μελέτη της διασποράς του ορατού φωτός σύμφωνα με το μήκος κύματος του, π.χ. μέσα από ένα πρίσμα. Αργότερα η ιδέα επεκτάθηκε σε μεγάλο βαθμό για να περιλαμβάνει οποιαδήποτε αλληλεπίδραση με ακτινοβολούσα ενέργεια ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα συχνά αντιπροσωπεύονται από ένα φάσμα, μία γραφική παράσταση της απόκρισης της περιοχής ενδιαφέροντος ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισης τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους¹⁷.

Το υπέρυθρο (Infrared – IR) είναι εκείνο το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, το οποίο εκτείνεται πέρα από το ορατό και φθάνει μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων.

Διακρίνεται σε 3 περιοχές:

- Εγγύς υπέρυθρο: 0,8μm – 2μm
- Κυρίως υπέρυθρο: 2μm – 15μm
- Άπω υπέρυθρο: 15μm – 400μm

¹⁷ Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006

Τα φάσματα υπέρυθρου είναι φάσματα απορρόφησης. Στα φάσματα IR δεν χρησιμοποιείται η συχνότητα ή το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας, αλλά εισάγεται μια νέα έννοια, η έννοια του κυματαριθμού (ν).

Ο κυματαριθμός ν δίνεται από την σχέση:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$

όπου λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Αρχή Λειτουργίας Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου

Τα άτομα των μορίων ακόμη και στην βασική ενεργειακή τους κατάσταση δεν παραμένουν ποτέ ακίνητα, αλλά αντιθέτως εκτελούν κινήσεις δόνησης και περιστροφής. Όταν μια ποσότητα ύλης ακτινοβολείται με υπέρυθρη ακτινοβολία, ένα ποσοστό από τα μόρια που δέχονται την ακτινοβολία διεγείρονται, αυξάνοντας την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους.

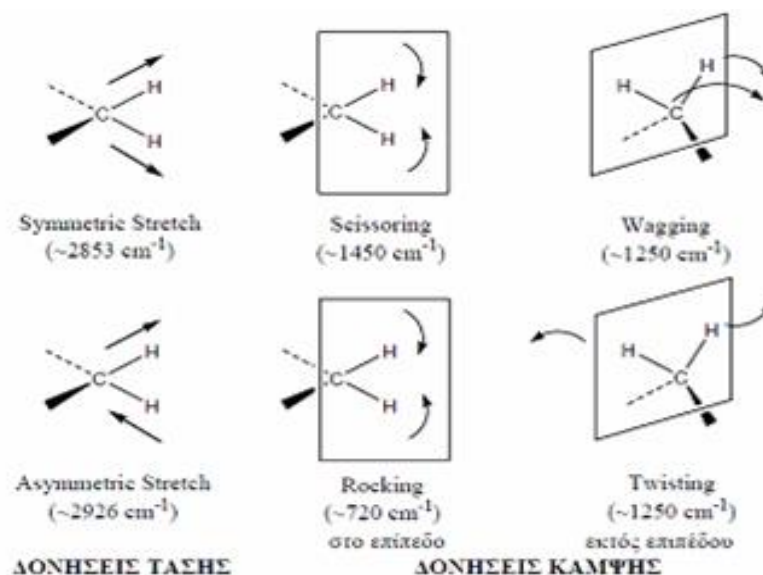
Για να λάβει χώρα απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια, θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι συγκρίσιμη με την ιδιοσυχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού. Οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα άτομα στα μόρια εξαρτώνται μόνο από τις μάζες των ατόμων, τον τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου.

Αν ένα μόριο είναι συμμετρικό δεν παρατηρείται απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ένα μόριο θα απορροφήσει στο IR μόνο εφόσον μεταβάλλεται η διπολική ροπή του κατά την διάρκεια της δόνησης. Διαφορετικά, η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο IR. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση.

Οι δονήσεις που λαμβάνουν χώρα διακρίνονται σε 2 κατηγορίες:

- Δονήσεις τάσης: Τα άτομα του δεσμού διαδοχικά πλησιάζουν και απομακρύνονται μεταξύ τους κινούμενα κατά μήκος του δεσμού.
- Δονήσεις κάμψης: Τα άτομα των γειτονικών δεσμών κινούνται έτσι ώστε να αλλάζει η γωνία των δεσμών.

Εκτός από τις παραπάνω λαμβάνουν χώρα και συνδυασμένες δονήσεις. Υπάρχουν δηλαδή και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής του μορίου, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ.¹⁸



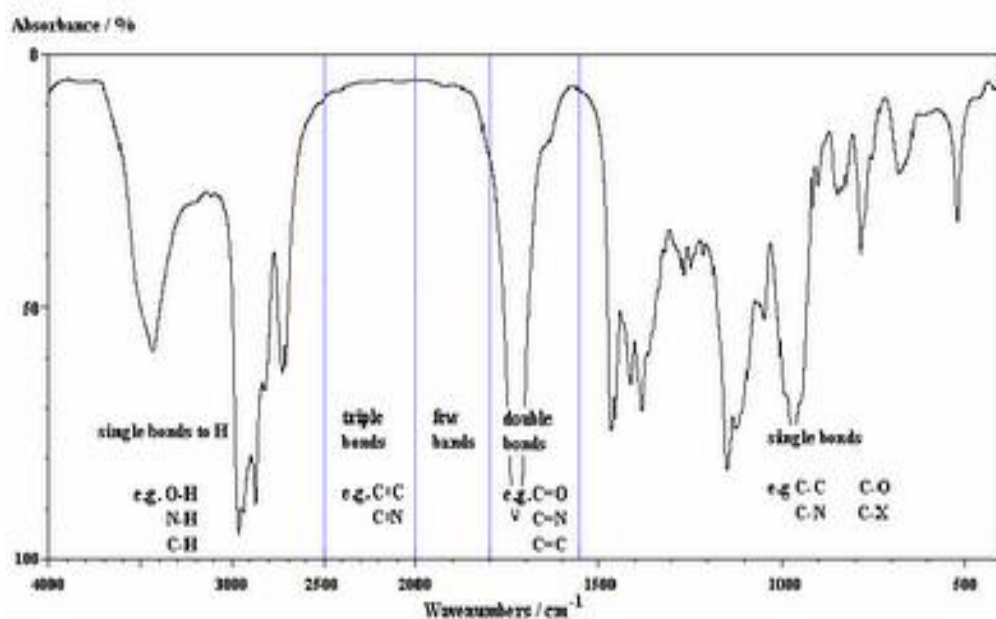
Εικόνα 17 Δονήσεις μορίων (Πηγή: Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006)

Οι μοριακές ταλαντώσεις ορισμένων ομάδων είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστικές. Για αυτό και η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό συγκεκριμένων ομάδων σε ένα μόριο (π.χ. υδροξύλια, καρβοξύλια, αμινομάδες, διπλοί και τριπλοί δεσμοί κ.α).

Μορφή και ερμηνεία των φασμάτων

Τα φάσματα υπέρυθρου έχουν τετμημένη (άξονας χ) το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σε cm ή τον κυματαριθμό της σε cm^{-1} (συνηθέστερα) και σαν τεταγμένη την διαπερατότητα $T(\%)$ και σπανιότερα την απορρόφηση A . Ένα φάσμα υπέρυθρου μπορεί να χωριστεί στις παρακάτω περιοχές όπως φαίνονται στην εικόνα 18, με βάση τα άτομα ή τις ομάδες των οποίων οι δονήσεις προκαλούν απορρόφηση στο IR¹⁸:

¹⁸ Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006



Εικόνα 18 (Πηγή: Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006)

Περιοχή τάσης Υδρογόνου ($4.000 - 2.500\text{cm}^{-1}$). Η απορρόφηση στις περιοχές αυτές προκαλείται από δονήσεις τάσεων δεσμών C-H, O-H, N-H και S-H. Η συχνότητα απορρόφησης εξαρτάται από το άτομο που με το οποίο συνδέεται το H.

Περιοχή τάσεως τριπλού δεσμού ($2.500 - 2.000\text{ cm}^{-1}$). Στην περιοχή αυτή απορροφούν οι τριπλοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα και οι τριπλοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα και αζώτου. Στην ίδια περιοχή απορροφούν και οι δεσμοί $\text{-C}\equiv\text{C-}$ και $\text{N}\equiv\text{C=O}$.

Περιοχή τάσης διπλού δεσμού ($2.000 - 1.600\text{ cm}^{-1}$). Υπεύθυνες για την απορρόφηση στην περιοχή αυτή είναι οι δονήσεις των δεσμών C=C, C=O και C=N.

Περιοχή τάσης και κάμψης απλού δεσμού ($1.500 - 700\text{ cm}^{-1}$). Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις, π.χ. δονήσεις κάμψεως των δεσμών C-H και οι δονήσεις τάσεων και κάμψεως απλών δεσμών που συνδέουν ομάδες, όπως του μεθυλενίου ($\text{-CH}_2\text{-}$), μεθυλίου (-CH_3) και αμινομάδες. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος, επειδή το φάσμα στην περιοχή αυτή χαρακτηρίζει το μόριο ως σύνολο.

Η ερμηνεία φασμάτων IR δεν είναι εύκολη εργασία και απαιτείται μεγάλη εμπειρία και πειραματισμό για την επεξήγηση των διαφόρων ταινιών απορρόφησης, ακόμη και

απλών οργανικών ενώσεων. Υπάρχει πληθώρα βιβλιογραφίας και πινάκων για τις βασικές απορροφήσεις των σπουδαιότερων οργανικών ενώσεων.

Για την ερμηνεία των φασμάτων IR πρέπει να ληφθούν υπόψη τα παρακάτω σημεία:

(α) Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

(β) Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm^{-1} (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων), αλλά η ακριβής εκτίμησή τους είναι πιο δύσκολη.

(γ) Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν μία ή περισσότερες απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη φύση και τη θέση τους στο μόριο.

(δ) Πολλές χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν ασθενείς απορροφήσεις που είναι δύσκολο να διακριθούν.

(ε) Σύγκριση των φασμάτων αγνώστων ενώσεων (με ορισμένες ενδείξεις ως προς τη δομή τους) με φάσματα γνωστών ενώσεων, μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα για την πιστοποίησή τους. Θεωρητικά, τα δύο φάσματα πρέπει να είναι παρόμοια.

(στ) Οι πίνακες IR με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις (δραστικών ομάδων και σκελετού) οργανικών ενώσεων είναι συντεταγμένοι με τις γενικές εκτιμήσεις των περιοχών που απορροφούν από την επιστημονική βιβλιογραφία.

(ζ) Οι απορροφήσεις ταινιών ή γραμμών ή κορυφών (bands, lines, peaks) διακρίνονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές (strong, s), μέτριες (medium, m), ασθενείς (weak, w) και πλατιές (broad, br). Η σύγκριση αυτή είναι ποιοτική και πρέπει να γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, χρόνου σάρωσης κ.λπ.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, ωστόσο αρκετά χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή πολλών οργανικών ενώσεων παρατηρούνται και στην περιοχή $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, που καλείται άπω υπέρυθρη (far infrared). Η άπω

υπέρυθρη περιοχή είναι η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας όπου απορροφούν το δευτέριο, το τρίτιο, οι παραμορφώσεις του σκελετού οργανικών ενώσεων, οι δονήσεις στρέβλωσης του κορμού διαφόρων οργανικών ενώσεων, οι δονήσεις διαφόρων μοριακών δομών, οι δεσμοί υδρογόνου ($200 - 50 \text{ cm}^{-1}$) κ.λπ.

Στην περιοχή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο “θόρυβος” να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων IR (και άλλων μεθόδων φασματοσκοπίας) υπερνικήθηκε με τη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier¹⁹ (Fourier Transform IR Spectroscopy, F.T.-IR).

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος.

Υπάρχουν πολλές κοινές συμβάσεις για τον καθορισμό του μετασχηματισμού Fourier f μιας ολοκληρώσιμης συνάρτησης $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$.^{20,21}

$$\hat{f}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i x \xi} dx, \text{ για κάθε πραγματικό αριθμό } \xi.$$

Όταν η ανεξάρτητη μεταβλητή x αντιπροσωπεύει το χρόνο, ο μετασχηματισμός της μεταβλητής ξ αντιπροσωπεύει τη συχνότητα (σε Hertz). Υπό κατάλληλες συνθήκες, η f προσδιορίζεται από την $f(x)$ μέσω του αντίστροφου μετασχηματισμού :

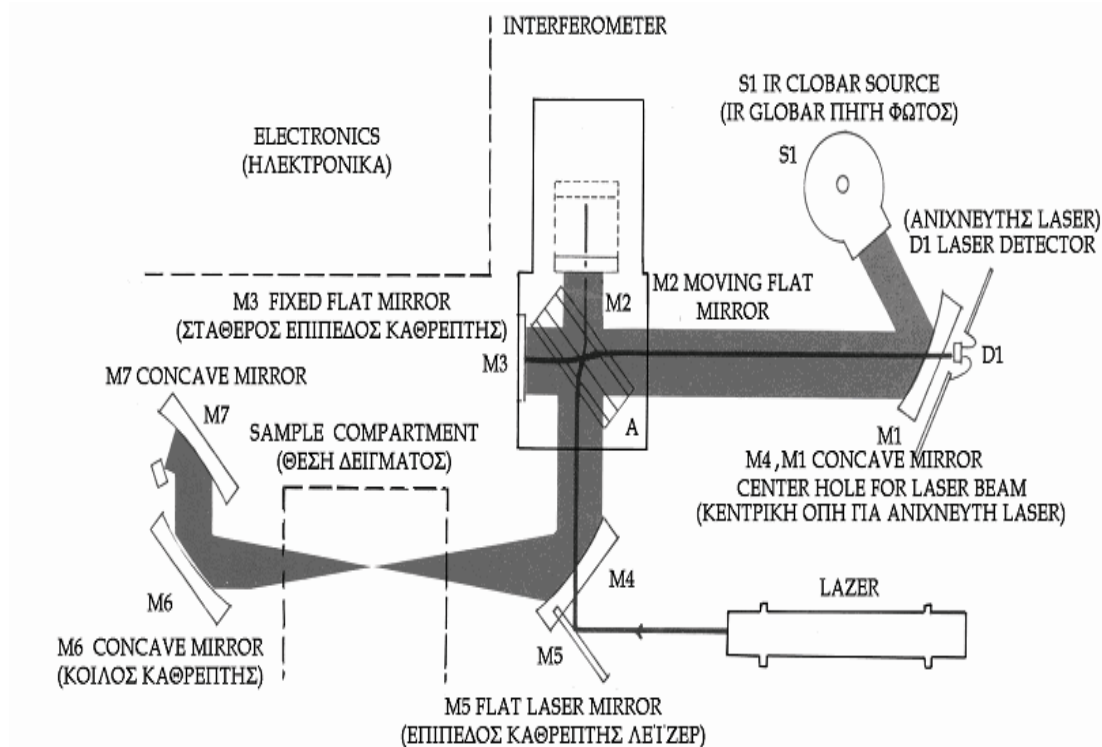
$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(\xi) e^{2\pi i \xi x} d\xi, \text{ για κάθε πραγματικό αριθμό } x.$$

Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος. Η διάταξη του μηχανισμού στο φασματοφωτόμετρο για τη διεργασία Fourier είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα 19:

¹⁹ Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006

²⁰ Applications of Fourier Transforms to Generalized Functions, Rahman, Matiur, 2011

²¹ A Friendly Guide to Wavelets, Birkhäuser Kaiser, Gerald 1994



Εικόνα 19 Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτόμετρου F.T.-IR και διάταξη των πηγών, καθρεπτών και ανιχνευτή. (Πηγή: Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006)

Αρχή λειτουργίας φασματοφωτόμετρου Fourier

Το συμβολόμετρο (interferometer) είναι μια πλάκα (A) κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr που δεν απορροφά την IR, και κατεργασμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανακλά το 50% της ακτινοβολίας που πέφτει πάνω της. Η πλάκα διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη και στέλνει το $\frac{1}{2}$ στον καθρέπτη M1 και το άλλο $\frac{1}{2}$ στον καθρέπτη M2. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στους καθρέπτες και γυρνούν στην πλάκα-διαχωριστή (plate - beam splitter) της δέσμης του φωτός, όπου συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός με κατεύθυνση το δείγμα της ουσίας και μετά στον ανιχνευτή.

Η μονοχρωματική δέσμη φωτός που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα A υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις του από τους καθρέπτες M1 και M2. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά πολλαπλάσιο του μήκους κύματος (ολόκληροι ή ακέραιοι αριθμοί) της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης

έντασης. Εάν όμως οι αποστάσεις της A από τους M1 και M2 είναι μισοί ολόκληροι αριθμοί ($1/2$, κλπ) του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στους καθρέπτες, επανέρχονται στην A και εξουδετερώνονται.

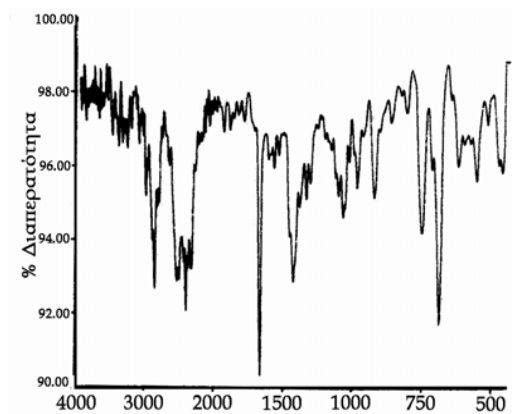
Στη μονάδα συμβολόμετρου, ο καθρέπτης M2 κινείται αργά προς την πλάκα A ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής θα δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω φαινομένου συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες ($\nu_1, \nu_2, \dots$ κ.λπ.) που θα δημιουργήσουν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο μίγμα ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Συνήθως η καταγραφή των σημάτων στον ανιχνευτή γίνεται κάθε 0,001 sec και κάθε πληροφορία συσσωρεύεται σε ένα από τα 1000 σημεία του προγραμματισμένου φάσματος. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις πληροφορίες (εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες), εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε ελάχιστα δευτερόλεπτα και παρουσιάζει κανονικό φάσμα, που έχει αναλυθεί σε 1000 σημεία, έτοιμο για καταγραφή στο βαθμολογημένο φασματογραφικό χαρτί.

Η όλη διαδικασία γίνεται σε 1-2 δευτερόλεπτα, και μετά από 20-100 σάρωσεις του φάσματος ο “θόρυβος” έχει μειωθεί σημαντικά ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό. Η ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών για το FTIR στην περιοχή $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ είναι περίπου 4 cm^{-1} .

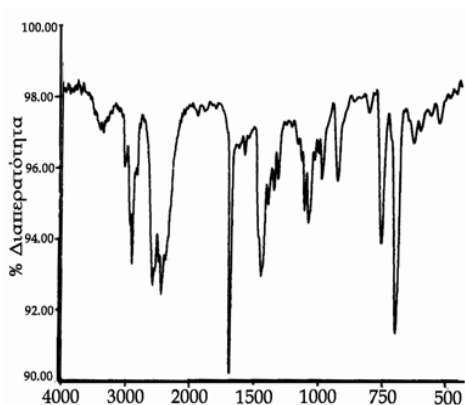
Η ικανότητα αυτή μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση των σημείων συγκέντρωσης πληροφοριών για το φάσμα και την απόσταση κίνησης του M2. Το πλεονέκτημα του F.T.-IR είναι η ταχύτητά του. Ενώ στη συμβατική μέθοδο κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά, στο συμβολόμετρο όλα τα σημεία εξετάζονται συγχρόνως και μετά διαχωρίζονται με ταχύτατο υπολογισμό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Με F.T.-IR μπορεί να γίνει σάρωση όσες φορές χρειαστεί για την εξουδετέρωση του “θόρυβου” (εικόνα 20,21), να αφαιρεθεί ένα φάσμα από ένα άλλο (διάλυμα, πρόσμιξη), να μεγεθυνθεί τμήμα του φάσματος και να επεξεργασθεί στην οθόνη του υπολογιστή

κ.λπ. Είναι προφανές ότι τα F.T.-IR θα αντικαταστήσουν σε λίγα χρόνια τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR.²²



Εικόνα 20 FT-IR φασματοσκοπία: φάσμα υδροχλωρικής μεθαδόνης με μία σάρωση (Πηγή: Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006)



Εικόνα 21 FT-IR φασματοσκοπία: σάρωση της ίδιας ουσίας 32 φορές με αντίστοιχη μείωση του θορύβου (Πηγή: Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006)

Δυνατότητες και Πλεονεκτήματα της Φασματοσκοπίας FT-IR

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FTIR, τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολομέτρου Michelson που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωρισμού δέσμης, την σχεδίαση της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών κ.λπ. Τα

²² Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006

πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα των διαφόρων φωτόμετρων δίδονται αναλυτικά στην εξειδικευμένη βιβλιογραφία²³.

Η χρήση των υπολογιστών στην φασματοσκοπία FTIR προσφέρει την δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στην μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στην μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στην φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη “βιβλιοθήκης” φασμάτων υπερύθρου παρέχει την δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως την δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στην συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

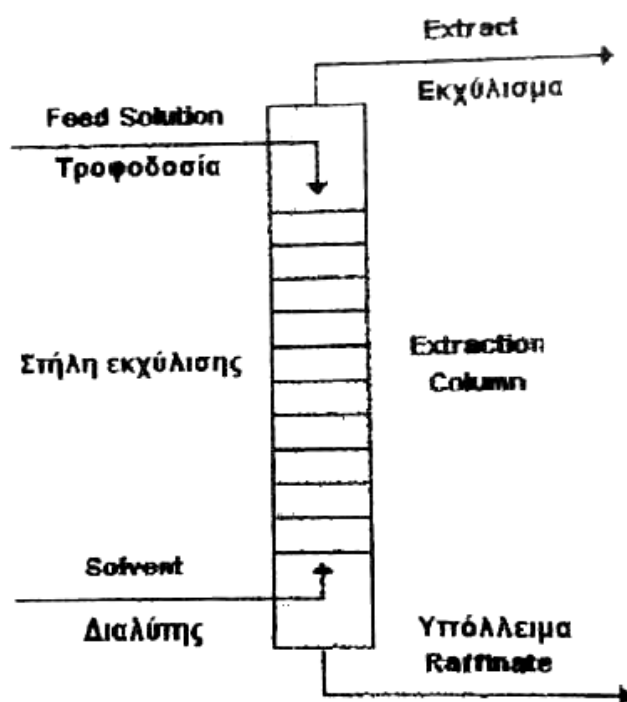
Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία FTIR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φωτομέτρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολομέτρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα, τα φωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση.

²³ Fourier Transform Infrared Spectrometry, P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, Wiley-Interscience, Vol. 83, New York, 1986

Εκχύλιση

Εκχύλιση Υγρού-Υγρού

Εκχύλιση²⁴ ονομάζεται η φυσική διεργασία διαχωρισμού των συστατικών ενός μείγματος με επιλεκτική διάλυση ενός ή περισσοτέρων από αυτά σε κάποιο υγρό (διαλύτη). Ο διαλύτης αυτός είναι το εκχυλιστικό μέσο της διαδικασίας, ενώ από τις δύο φάσεις που προκύπτουν, η εμπλουτισμένη στα επιθυμητά συστατικά ονομάζεται εκχύλισμα (extract), ενώ η δεύτερη που περιέχει ό,τι απομένει από το αρχικό δείγμα ονομάζεται υπόλειμμα της εκχύλισης (raffinate). Σχηματική παράσταση της διεργασίας φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 22.



Εικόνα 22 Σχηματική παράσταση εκχύλισης (Πηγή: Σχεδιασμός Φυσικών Διεργασιών, Πανεπιστημιακές παραδόσεις του μαθήματος, Πασαδάκης Νικόλαος, Χανιά, 2008)

Στην εκχύλιση υγρού-υγρού, ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με έναν άλλο διαλύτη, μη αναμίξιμο ή μερικώς αναμίξιμο με τον αρχικό διαλύτη του. Η ουσία που βρίσκεται

²⁴ Σχεδιασμός Φυσικών Διεργασιών, Πανεπιστημιακές παραδόσεις του μαθήματος, Πασαδάκης Νικόλαος, Χανιά, 2008

διαλυμένη στο αρχικό διάλυμα είναι διαλυτή στον νέο διαλύτη, ο οποίος επιλέγεται έτσι ώστε να έχει μεγαλύτερη διαλυτική ικανότητα ως προς την διαλυμένη ουσία από ότι ο αρχικός διαλύτης. Με αυτό τον τρόπο, δημιουργούνται δύο υγρές φάσεις, και εξασφαλίζεται η μεταφορά μάζας ανάμεσα στις δύο φάσεις.

Η εκχύλιση διέπεται από τους νόμους της ισορροπίας φάσεων και της μεταφοράς μάζας. Η μεταφορά συστατικών από το αρχικό μίγμα στο εκχύλισμα οφείλεται στην διαφορά της συγκέντρωσης τους στις δύο φάσεις, αυτή του αρχικού μίγματος και αυτή του διαλύτη. Η εκχύλιση ολοκληρώνεται όταν αποκατασταθεί ισορροπία ανάμεσα σε αυτές τις δύο φάσεις.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες σχεδιασμού της διεργασίας της εκχύλισης είναι η θερμοκρασία, η πίεση λειτουργίας του συστήματος και η παροχή της τροφοδοσίας και του διαλύτη. Η πίεση και η θερμοκρασία επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Για την επίτευξη καλού διαχωρισμού πρέπει οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας να εξασφαλίζουν ότι το σύστημα θα βρίσκεται σε υγρή φάση. Επίσης η διαλυτότητα των συστατικών στις υγρές φάσεις πρέπει να εξασφαλίζεται από την θερμοκρασία.

Τα κριτήρια για την επιλογή διαλύτη είναι τα ακόλουθα:

- Εκλεκτικότητα, η ικανότητα δηλαδή να διαλύει μόνο τα συστατικά των οποίων η απομάκρυνση είναι επιθυμητή.
- Χημική αδράνεια ως προς τα συστατικά του μίγματος και του εξοπλισμού.
- Χαμηλή τοξικότητα και επικινδυνότητα για ανάφλεξη ή έκρηξη.
- Υψηλότερη πτητικότητα σε σχέση με τα συστατικά του μίγματος, ώστε να είναι εύκολη η απομάκρυνση τους μετά το τέλος της διεργασίας.
- Διαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος.
- Συγκεκριμένα για εκχύλιση υγρού-υγρού, μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα διαλύτη και αρχικού μίγματος, ώστε οι φάσεις του εκχυλίσματος και του υπολείμματος της εκχύλισης να είναι εύκολα διαχωρίσιμες.

Σημαντικοί παράγοντες είναι και το ιξώδες και η επιφανειακή τάση του διαλύτη, καθώς ένας διαλύτης με χαμηλές τιμές ιξώδους και επιφανειακής τάσης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό γαλακτώματος μεταξύ των φάσεων της διεργασίας, και να παρεμποδίσει τον διαχωρισμό.

Η διεργασία της εκχύλισης πραγματοποιείται σε τρεις φάσεις:

- Ανάμιξη του αρχικού δείγματος με το διαλύτη.
- Διαχωρισμός του ετερογενούς μίγματος σε δύο φάσεις.
- Απόσταξη του διαλύτη και τελικός διαχωρισμός των εκχυλισθέντων συστατικών από το εκχύλισμα και υπόλειμμα της εκχύλισης.

Η διαδικασία έχει κάποια μειονεκτήματα. Είναι αρκετά ενεργοβόρα μέθοδος, περισσότερο και από την απόσταξη σε ορισμένες περιπτώσεις. Η πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη εκχύλισης εκτός από επίσης εξαιρετικά ενεργοβόρα διαδικασία, είναι αρκετές φορές και πολύ δύσκολη. Γενικά χρησιμοποιείται όταν όλες οι υπόλοιπες μέθοδοι διαχωρισμού δεν είναι εφαρμόσιμες.

Παραδείγματα χρήσης της εκχύλισης είναι ο διαχωρισμός συστατικών με κοντινά σημεία ζέσεως, ο διαχωρισμός μιγμάτων χαμηλής πτητικότητας, ο διαχωρισμός θερμικά ασταθών υλικών, ο διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων. Μερικές από τις πλέον διαδεδομένες βιομηχανικές εφαρμογές της εκχύλισης είναι η απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών (ρητίνες, ασφαλένια, πολυαρωματικά συστατικά) από λιπαντικά έλαια, η εκχύλιση παραφινικών υδρογονανθράκων από πετρελαικά κλάσματα, καθαρισμός πετρελαίου από θειοενώσεις, διαχωρισμός αρωματικών ενώσεων από ελαφρά πετρελαικά κλάσματα κ.ο.κ.

Κεφάλαιο 3

Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

Όπως έχει αναφερθεί και προηγούμενα, ο στόχος της εργασίας είναι ο προσδιορισμός της σύστασης απασφαλτωμένου ορυκτελαίου και η προσπάθεια βελτίωσης της σύστασης αυτής, ώστε να αποφευχθεί η παραγωγή κακής ποιότητας τελικού προϊόντος (SN2000) μετά την καταλυτική υδρογόνωση του. Με βάση το στόχο αυτό, τα πειράματα ακολούθησαν δύο κατευθύνσεις:

- Πειράματα διαχωρισμού του δείγματος και ανάλυσης των κλασμάτων του ώστε να προσδιοριστεί η σύσταση του.
- Πειράματα εκχύλισης του δείγματος με μεταβλητές συνθήκες (διαλύτης, θερμοκρασία, αναλογία DAO-διαλύτη) ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για βελτίωση της σύστασης του.

Συνοπτικά το σύνολο των πειραματικών διαδικασιών διαχωρισμού και προσδιορισμού της σύστασης του ορυκτελαίου που ακολουθήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία ήταν το εξής. Αρχικά το δείγμα DAO διαχωρίστηκε σε 28 κλάσματα με χρωματογραφία ανοικτής στήλης, για ποσοτικό προσδιορισμό των αρωματικών και μη συστατικών του. Στο αρχικό δείγμα του DAO έγινε επίσης διαχωρισμός με εκχύλιση στερεάς φάσης με δύο διαφορετικές τεχνικές, για επαλήθευση του ποσοτικού προσδιορισμού αρωματικών και μη συστατικών. Έπειτα τα κλάσματα από τον διαχωρισμό της χρωματογραφίας αναλύθηκαν σε υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης και σε φασματοφωτόμετρο υπερύθρου φωτός για ποιοτικό προσδιορισμό της σύστασης τους.

Για την βελτίωση της σύστασης του ορυκτελαίου πραγματοποιήθηκαν 8 πειράματα εκχύλισης, με μεταβλητές συνθήκες διαλύτη, θερμοκρασίας, αναλογίας διαλύτη – δείγματος. Το εξευγενισμένο προϊόν του κάθε πειράματος αναλύθηκε στον υγρό χρωματογράφο για ποσοτικό προσδιορισμό των αρωματικών και μη συστατικών του. Και οι δύο φάσεις της εκχύλισης του κάθε πειράματος αναλύθηκαν στο φασματοφωτόμετρο υπερύθρου, για ποιοτική ανάλυση της σύστασης τους.

Συνοπτική παρουσίαση μεθόδου ASTM D2549

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον αρχικό διαχωρισμό του δείγματος χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου DAO ήταν μια μέθοδος υγρής χρωματογραφίας στήλης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε μια τροποποίηση της μεθόδου D2549 από τον οργανισμό προτύπων ASTM International. Σύμφωνα με την μέθοδο, το μίγμα διαχωρίζεται σε δύο κλάσματα, των αρωματικών και μη αρωματικών συστατικών.

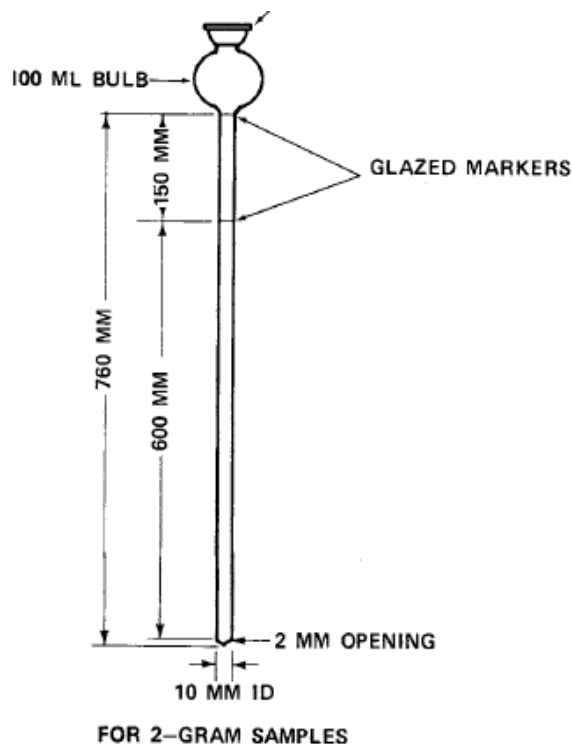
Πιο συγκεκριμένα, 2g δείγματος διαλυμένα σε πεντάνιο τοποθετήθηκαν στην κορυφή της χρωματογραφικής στήλης (εικόνα 23) πληρωμένης με ενεργοποιημένο διοξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του αργιλίου. Το μη αρωματικό κλάσμα συλλέχθηκε με έκλουση της στήλης με πεντάνιο ενώ το αρωματικό κλάσμα συλλέχθηκε με έκλουση της στήλης με τους διαλύτες διαιθυλαιθέρα, χλωροφόρμιο και αιθυλική αλκοόλη.

Κάθε κλάσμα συλλέχθηκε σε χωριστά προζυγισμένα δοχεία και καθορίστηκε το ποσοστό κάθε κλάσματος μετά την απομάκρυνση του διαλύτη έκλουσης. Η τροποποίηση της μεθόδου αναφέρεται στον αριθμό των κλασμάτων που συλλέχθηκαν, 28 κλάσματα των 10 ml το καθένα αντί για δύο κλάσματα που αναφέρει η μέθοδος (μη αρωματικά τα 50 πρώτα ml, στο κλάσμα πεντανίου, και αρωματικό κλάσμα στο έκλουσμα διαιθυλαιθέρα, χλωροφορμίου και αιθυλικής αλκοόλης)²⁵.

Αντιδραστήρια και υλικά για την προετοιμασία της στήλης ASTM D2549

- Οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3 , alumina): 70-100 mesh, ενεργοποιημένο στους 110° C για 3 ώρες
- Διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2 , silica): 100-200 mesh, ενεργοποιημένο στους 170° C για 3 ώρες
- Πεντάνιο (p.a. grade)
- Χλωροφόρμιο (p.a. grade)
- Διαιθυλαιθέρας (p.a. grade)
- Αιθυλική αλκοόλη (p.a. grade)

²⁵ ASTM D2549, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography, ASTM International



Εικόνα 23 Σχεδιάγραμμα χρωματογραφικής στήλης (Πηγή: ASTM D2549, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography, ASTM International)

Περιγραφή διαδικασίας ASTM D2549

Η στήλη σταθεροποιήθηκε σε κατακόρυφη θέση. Εισήχθηκε ένα μικρό κομμάτι υαλοβάμβακα στην κάτω άκρη της στήλης ώστε να είναι δυνατή η πλήρωση της στήλης με το πληρωτικό υλικό της στάσιμης φάσης.

Σε μικρές ποσότητες προστέθηκε διοξείδιο του πυριτίου ενώ ταυτόχρονα η στήλη δονούνταν ελαφρά σε όλο το μήκος της ώστε να μην δημιουργηθούν κενά κατά την διαδικασία πλήρωσης της στήλης. Με αυτό τον τρόπο γεμίσαν 60cm του ύψους της στήλης διοξείδιο του πυριτίου. Επιπλέον 15cm του ύψους της στήλης γέμισαν με οξείδιο του αργιλίου. Για περίπου 3 λεπτά ακόμα συνεχίστηκε η δόνηση σε όλο το μήκος της στήλης ώστε να εξασφαλιστεί ομοιόμορφη και συνεχόμενη πλήρωση της στήλης.

10ml πεντάνιο τοποθετήθηκαν αρχικά στην στήλη για πρόπλυση του πληρωτικού υλικού. Προστέθηκαν 10ml πεντάνιο στην φιάλη που περιείχε 2g του δείγματος, και το δείγμα διαλύθηκε πλήρως στον διαλύτη πριν την εισαγωγή στην στήλη.

Όταν όλη η ποσότητα των 10ml απορροφήθηκε από το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3 , alumina) στην κορυφή της στήλης, τότε το διάλυμα δείγματος - πεντανίου εισήχθηκε στην στήλη. Ξεπλύθηκε η φιάλη με τρεις πλύσεις με 3ml πεντάνιο και εισήχθηκε και αυτό στην κορυφή της στήλης. Δύο ακόμα πλύσεις των τοιχωμάτων της στήλης έγιναν με 3ml πεντάνιο. Όταν όλο το πεντάνιο έχει πάλι απορροφηθεί από την στάσιμη φάση, τότε μια τελευταία ποσότητα 35ml πεντανίου εισήχθηκε στην κορυφή της στήλης.

Η διαδικασία συνεχίστηκε με την εισαγωγή των επόμενων διαλυτών. 80ml διαιθυλαιθέρα, 100ml χλωροφόρμιου και 75ml αιθυλικής αλκοόλης εισήχθηκαν στην κορυφή της στήλης διαδοχικά. Με χρήση πεπιεσμένου αζώτου στην κορυφή της στήλης, ρυθμίστηκε η ροή σε 1ml/min.

Σε φιαλίδια συλλέχθηκαν κλάσματα των 10ml. Τα πρώτα 5 κλάσματα, που εκλούστηκαν από τον διαλύτη πεντάνιο περιείχαν τα μη αρωματικά συστατικά, ενώ τα αρωματικά συστατικά εκλούστηκαν από τους υπόλοιπους διαλύτες μέχρι το τέλος της διαδικασίας.

Εξατμίστηκαν οι διαλύτες από τα φιαλίδια με θέρμανση και ροή αζώτου, και ζυγίστηκαν οι ποσότητες του δείγματος στο καθένα. Η διαδικασία κρίνεται επιτυχής όταν το βάρος του συνόλου αρωματικών και μη ουσιών είναι τουλάχιστον το 95% του αρχικού βάρους των 2 γραμμαρίων. Αν η ανάκτηση του δείγματος είναι μικρότερη του 95% κ.β. η διαδικασία επαναλαμβάνετε, ενώ αν είναι μεγαλύτερη από 100% κ.β. η απομάκρυνση των διαλυτών δεν έχει γίνει πλήρως²⁶.

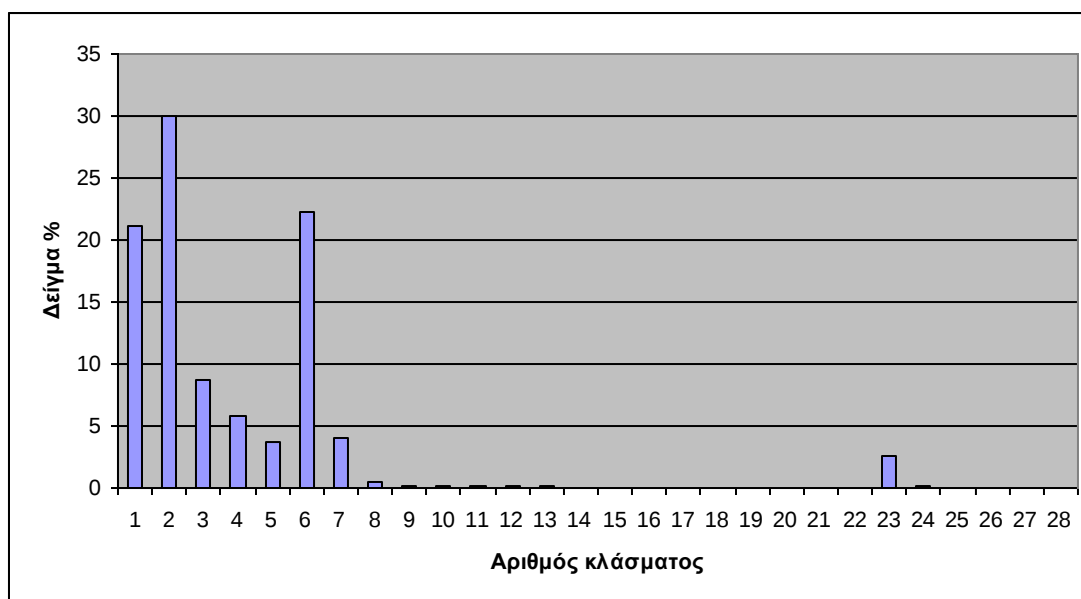
Αποτελέσματα χρωματογραφίας στήλης ASTM D2549

Η διαδικασία διαχωρισμού είχε ποσοστό ανάκτησης 99% κ.β, και χώρισε το δείγμα σε συνολικό ποσοστό μη αρωματικών συστατικών 69,27% (κλάσματα 1 έως 5) και συνολικό ποσοστό αρωματικών συστατικών 30,73% (κλάσματα 6 έως 28). Πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.

²⁶ ASTM D2549, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography, ASTM International

Κλάσμα	Διαλύτης	Δείγμα % κ.β.
1	Πεντάνιο	21,14
2		29,95
3		8,70
4		5,84
5		3,64
6	Αιθέρας	22,18
7		4,01
8		0,41
9		0,23
10		0,16
11		0,12
12		0,09
13		0,12
14	Χλωροφόρμιο	0,08
15		0,06
16		0,07
17		0,08
18		0,06
19		0,06
20		0,04
21		0,03
22		0,04
23		2,63
24	Αλκοόλη	0,12
25		0,01
26		0,07
27		0,03
28		0,00

Πίνακας 1 Κλάσματα ASTM D2549



Εικόνα 24 Κλάσματα ASTM D2549

Όπως παρατηρείται από το γράφημα της εικόνας 24, τα κλάσματα του διαχωρισμού με την μέθοδο ASTM D2549 που έχουν αρκετή ποσότητα δείγματος για να αναλυθούν περαιτέρω με τις υπόλοιπες αναλυτικές μεθόδους συγκεντρώνονται σε 2 περιοχές (κλάσματα 1 έως 7 & κλάσμα 23).

Τα κλάσματα 1 έως 5, σύμφωνα με την μεθοδολογία θα ήταν συγκεντρωμένα στην πρώτη φιάλη των 50ml του διαλύτη πεντάνιο, είναι τα μη αρωματικά (κορεσμένα) συστατικά.

Τα κλάσματα 6 έως 7, είναι αρωματικά συστατικά που θα έπρεπε να συγκεντρωθούν στην φιάλη του διαλύτη διαιθυλαιθέρα. Όπως φαίνεται από το γράφημα, από τα κλάσματα 6 έως 13 που είναι το συνολικό κλάσμα που εκλύεται με τον διαλύτη διαιθυλαιθέρα, μόνο τα πρώτα 2 δίνουν ουσιαστικά κάποια ποσότητα συστατικών του δείγματος.

Τέλος στο κλάσμα 23, φαίνεται η συγκέντρωση των πολικών συστατικών του δείγματος, που εκλύονται από τους διαλύτες χλωροφόρμιο και αλκοόλη.

Έπειτα από αυτή την ποσοτική περιγραφή των κλασμάτων, τα κλάσματα αυτά θα αναλυθούν και με τις μεθόδους υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) και υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Στόχος είναι να προσδιοριστεί όσο το δυνατόν λεπτομερέστερα η ποιοτική σύσταση τους.

Συνοπτική παρουσίαση μεθόδων SPE

Η τεχνική εκχύλισης στερεάς φάσης χρησιμοποιήθηκε για διαχωρισμό των κλασμάτων υδρογονανθράκων και πολικών συστατικών στο αρχικό δείγμα του χρησιμοποιημένου ορυκτελαίου DAO. Στόχος είναι να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων από τον διαχωρισμό με τις δύο μεθόδους εκχύλισης στερεάς φάσης και τον διαχωρισμό με την μέθοδο χρωματογραφίας στήλης D 2549.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο τεχνικές, η πρώτη προτάθηκε από τους Wiwel et al.²⁷, και η δεύτερη από τους Briker et al.²⁸.

Αντιδραστήρια και υλικά για την προετοιμασία της μεθόδου SPE κατά Wiwel et al.

- Φυσιγγίο SPE οξειδίου του πυριτίου 12ml Superclean LC-SI, Supelco
- Επτάνιο (Pestanal)
- Ακετόνη (Suprasolv)

Περιγραφή διαδικασίας SPE κατά Wiwel et al.

Σύμφωνα με την τεχνική Wiwel et al. 0,5g δείγματος τοποθετήθηκε στην κορυφή φυσιγγίου SPE καθαρού οξειδίου του πυριτίου, διαλυμένο σε 10ml κανονικό επτάνιο. Το κλάσμα των υδρογονανθράκων εκλούστηκε με 10ml επτάνιο, ενώ τα πολικά συστατικά συγκρατήθηκαν στην στάσιμη φάση. Το πολικό κλάσμα ανακτήθηκε τελικά με έκλυση της στήλης με 10ml ακετόνης. Οι διαλύτες εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα και

²⁷ Assessing Compositional Changes of Nitrogen Compounds during Hydrotreating of Typical Diesel Range Gas Oils Using a Novel Pre-concentration Technique Coupled with Gas Chromatography and Atomic Emission Detection, Peter Wiwel, Kim Knudsen, Per Zeuthen, Duayne Whitehurst, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000

²⁸ Miniaturized method for separation and quantification of nitrogen species in petroleum distillates, Yevgenia Briker, Zbigniew Ring, Angelo Iacchelli, Norma McLean, Elsevier Science, 2003

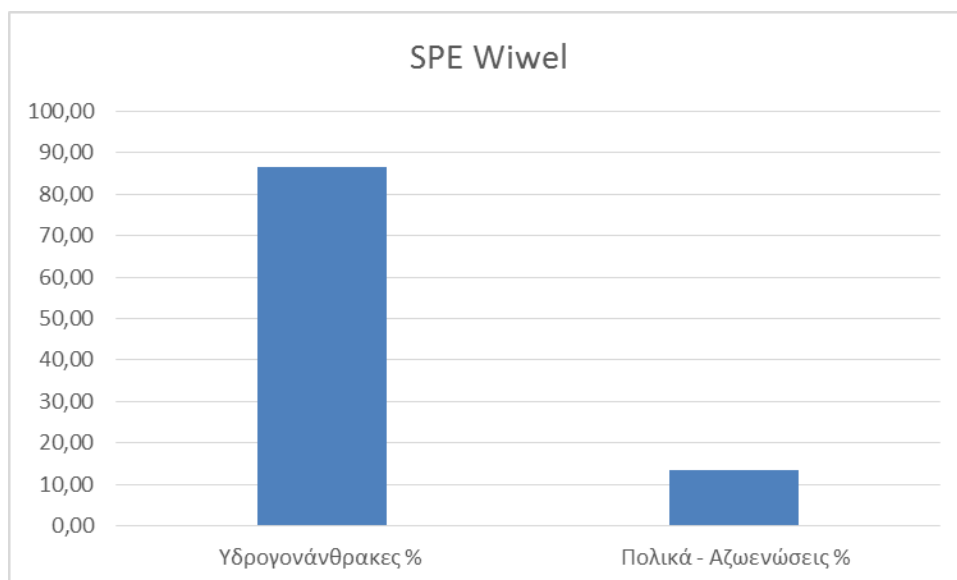
κατόπιν με θέρμανση υπό ροή αζώτου και προσδιορίσθηκε το ποσοστό των κλασμάτων στο αρχικό δείγμα.

Αποτελέσματα SPE κατά Wiwel et al.

Στον πίνακα 2 και στο γράφημα στην εικόνα 25 φαίνεται η κατανομή των συστατικών όπως προκύπτει από την μέθοδο SPE κατά Wiwel et al..

Κλάσμα	Διαλύτης	Δείγμα % κ.β.
Υδρογονάνθρακες	Επτάνιο	86,5
Πολικά συστατικά - αζωενώσεις	Ακετόνη	13,5

Πίνακας 2 Κατανομή συστατικών με την μέθοδο SPE κατά Wiwel et al.



Εικόνα 25 Κατανομή συστατικών με την μέθοδο SPE κατά Wiwel et al.

Αντιδραστήρια και υλικά για την προετοιμασία της μεθόδου SPE κατά Briker et al.

- Φυσίγγιο SPE πηλού αταπουλγίτη, ενεργοποιημένος για τρεις ώρες στους 150° C (250-590 μm Grade AA-LVM, Engelhard Minerals and Chemicals Corporation)
- Πεντάνιο (Unisoln)
- Διχλωρομεθάνιο (Suprasoln)
- Μείγμα τετραυδροφουράνιο (Cromasoln) – νερό σε αναλογία 95%-5%
- Ακετόνη (Suprasoln)

Περιγραφή διαδικασίας SPE κατά Briker et al.

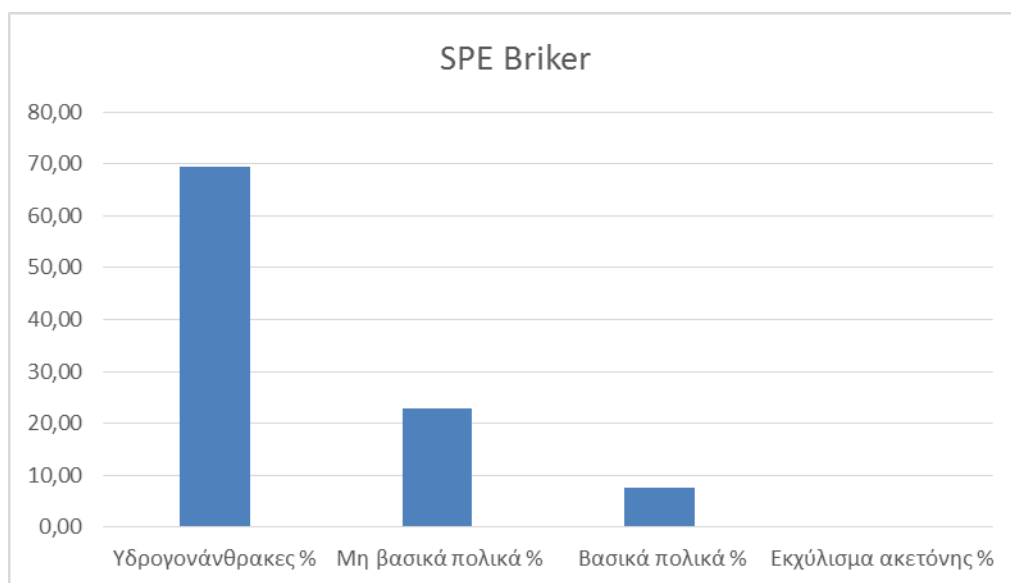
Σύμφωνα με την τεχνική Briker et al. 0,2g δείγματος τοποθετήθηκε στην κορυφή φυσιγγίου SPE που περιείχε 3g πηλού αταπουλγίτη. Το κλάσμα των υδρογονανθράκων εκλούστηκε με 20ml πεντάνιο. Το κλάσμα των μη βασικών πολικών συστατικών εκλούστηκε με 40ml διχλωρομεθάνιο (DCM). Το κλάσμα των βασικών πολικών συστατικών εκλούστηκε με 40ml μίγματος τετραυδροφουράνιο - νερό σε αναλογία 95%-5%. 40ml ακετόνης χρησιμοποιήθηκαν για να ελεγχθεί η ολοκλήρωση της διαδικασίας. Οι διαλύτες εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα και κατόπιν με θέρμανση υπό ροή αζώτου και προσδιορίστηκε το ποσοστό των κλασμάτων στο αρχικό δείγμα.

Αποτελέσματα SPE κατά Briker et al.

Στον πίνακα 3 και στο γράφημα στην εικόνα 26 φαίνεται η κατανομή των συστατικών όπως προκύπτει από την μέθοδο SPE κατά Briker et al..

Κλάσμα	Διαλύτης	Δείγμα % κ.β.
Υδρογονάνθρακες	Πεντάνιο	69,47
Μη βασικά πολικά συστατικά	Διχλωρομεθάνιο	22,87
Βασικά πολικά συστατικά	Μείγμα τετραυδροφουράνιο – νερό	7,66
Εκχύλισμα ακετόνης	Ακετόνη	0,00

Πίνακας 3 Κατανομή συστατικών με την μέθοδο SPE κατά Briker et al.



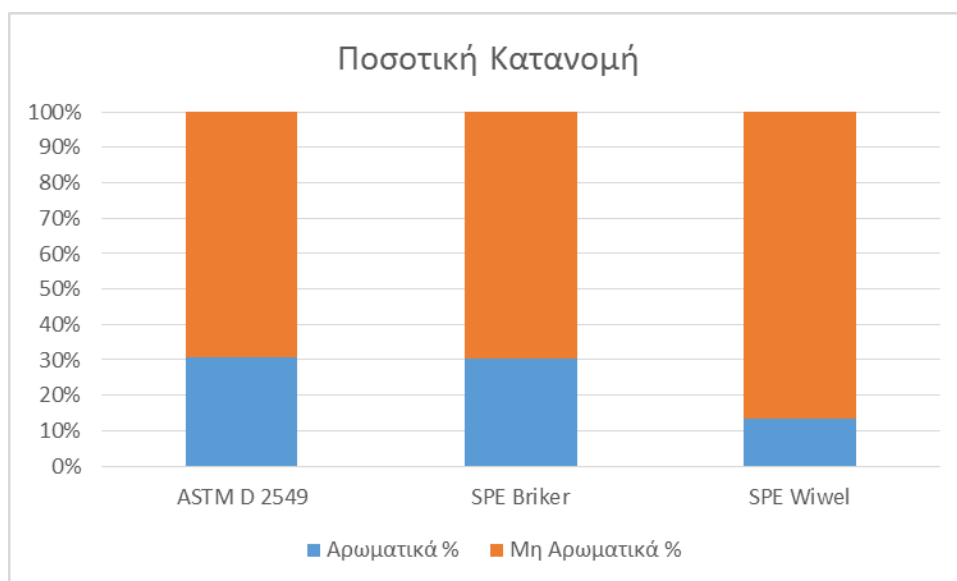
Εικόνα 26 Κατανομή συστατικών με μέθοδο SPE κατά Briker et al.

Σύγκριση αποτελεσμάτων

Το αποτέλεσμα του διαχωρισμού με την μέθοδο Briker et al. δίνει παρόμοια κατανομή με αυτή του διαχωρισμού με την μέθοδο D 2549, όπου περίπου 70% του δείγματος περιέχει μη αρωματικά συστατικά ενώ το υπόλοιπο 30% (το άθροισμα των δύο κλασμάτων βασικών και μη βασικών πολικών συστατικών) περιέχει αρωματικά συστατικά. Ο διαλύτης έκλουσης των υδρογονανθράκων είναι και στις δύο περιπτώσεις (SPE κατά Briker et al. – ASTM D2549) το πεντάνιο, οπότε εκλούει παρόμοια συστατικά, και για αυτό παρατηρείται ανάλογο ποσοστό αρωματικών και μη αρωματικών ενώσεων στις δύο μεθόδους.

Στην περίπτωση της μεθόδου Wiwel et al. ο διαλύτης έκλουσης των υδρογονανθράκων είναι το επτάνιο, ο οποίος εκλούει περισσότερες ενώσεις στις οποίες συνυπάρχουν μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες και αρωματικοί δακτύλιοι. Ως αποτέλεσμα παρατηρείται διαφορετική κατανομή των συστατικών από τις άλλες δύο μεθόδους, με 86,5% υδρογονάνθρακες και 13,5% αρωματικές πολικές ενώσεις.

Συγκριτικά τα αποτελέσματα από τον διαχωρισμό των τριών μεθόδων (ASTM D2549 – SPE κατά Wiwel et al. – SPE κατά Briker et al.) φαίνονται παρακάτω στο γράφημα της εικόνας 27.



Εικόνα 27 Συγκριτική ποσοτική κατανομή αρωματικών και μη αρωματικών συστατικών στο δείγμα του DAO ανάλογα με την μέθοδο διαχωρισμού

Συνοπτική παρουσίαση μεθόδου ανάλυσης HPLC

Οι αναλύσεις των κλασμάτων έγιναν σε σύστημα υγρού χρωματογράφου Waters εφοδιασμένο με αντλία υψηλής πίεσης Waters 600. Χρησιμοποιήθηκαν δύο χρωματογραφικές στήλες Altech Versapack NH₂ 10U. Το όργανο ήταν εφοδιασμένο με ανιχνευτές συστοιχίας φωτοδιόδων υπεριώδους ακτινοβολίας (Photo Diode Array UV Detector Waters 996) και διαθλασίμετρο διαφορικής διάθλασης (Differential Refractometer Refractive Index Detector Waters 410). Ο διαλύτης έκλουσης ήταν μίγμα εξάνιου – ισοπροπυλαιθέρα σε αναλογία 95%-5%²⁹.

Το δείγμα εισήχθη με αραίωση 1% (0,1g δείγματος σε 10ml διαλύτη). Ο ρυθμός ροής για τα πρώτα 25 λεπτά ήταν 1ml/min, μετά τα 25 λεπτά για την ανάποδη ροή ο ρυθμός ροής αυξήθηκε στα 2ml/min. Ο συνολικός χρόνος για το κάθε δείγμα ήταν 45 λεπτά. Αναλύθηκαν μόνο τα κλάσματα 1-7 από τον διαχωρισμό της ASTM, λόγω έλλειψης αρκετής μάζας δείγματος στα υπόλοιπα.

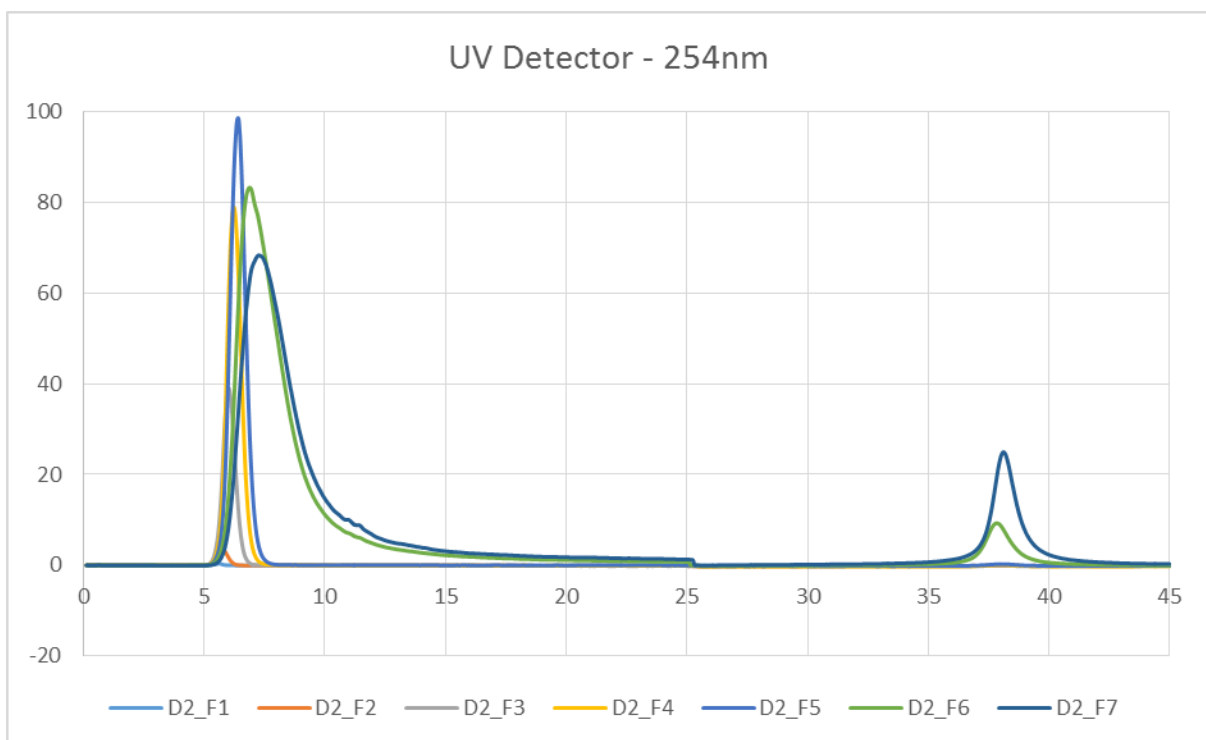
Στόχος της ανάλυσης ήταν η λήψη χρωματογραφημάτων για την ποιοτική εκτίμηση της σύστασης των κλασμάτων.

Αποτελέσματα μεθόδου ανάλυσης HPLC στα κλάσματα ASTM

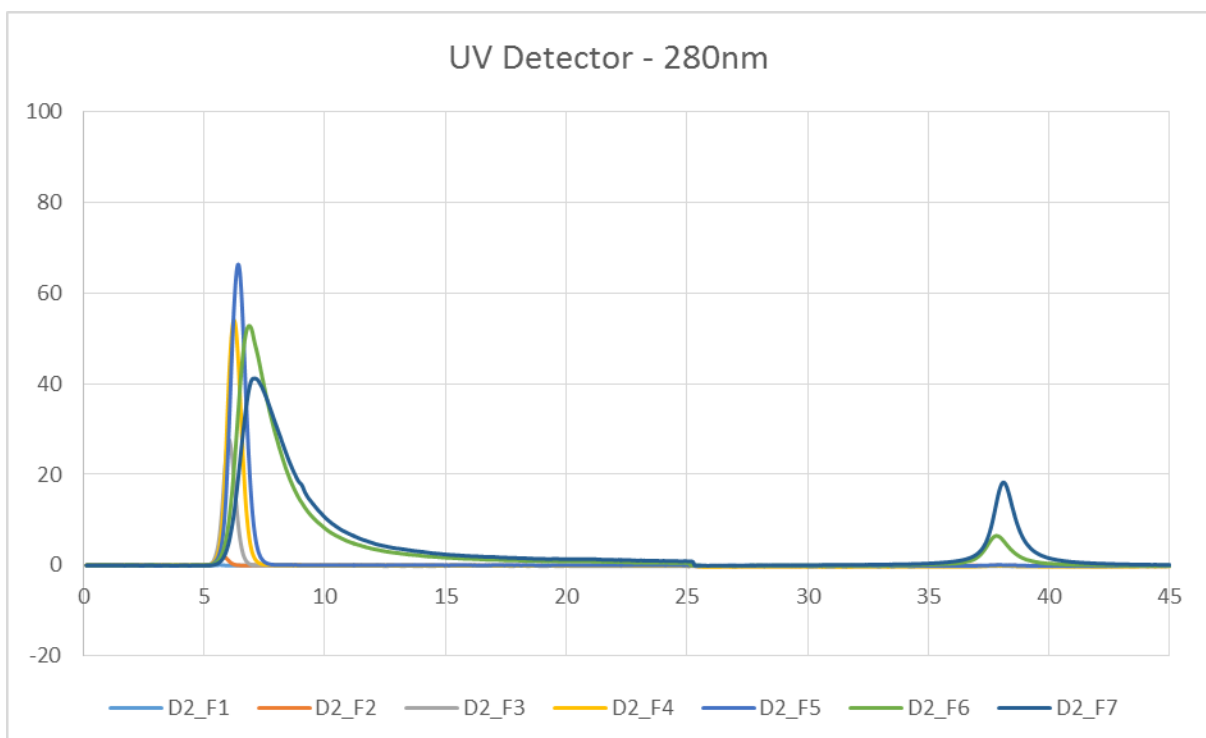
Ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης λόγω χαμηλότερης ευαισθησίας στα συγκεκριμένα δείγματα των κλασμάτων της μεθόδου ASTM D2549 εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων τους, δεν παρουσιάζει κορυφές στα χρωματογραφήματα του.

Σε αντίθεση ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζει απορροφήσεις και παρακάτω φαίνονται χρωματογραφήματα του σε 3 διαφορετικά μήκη κύματος, 254nm στην εικόνα 28, 280nm στην εικόνα 29 και 310nm στην εικόνα 30. Είναι χαρακτηριστικά μήκη κύματος των μονοαρωματικών, διαρωματικών και πολυαρωματικών συστατικών αντίστοιχα.

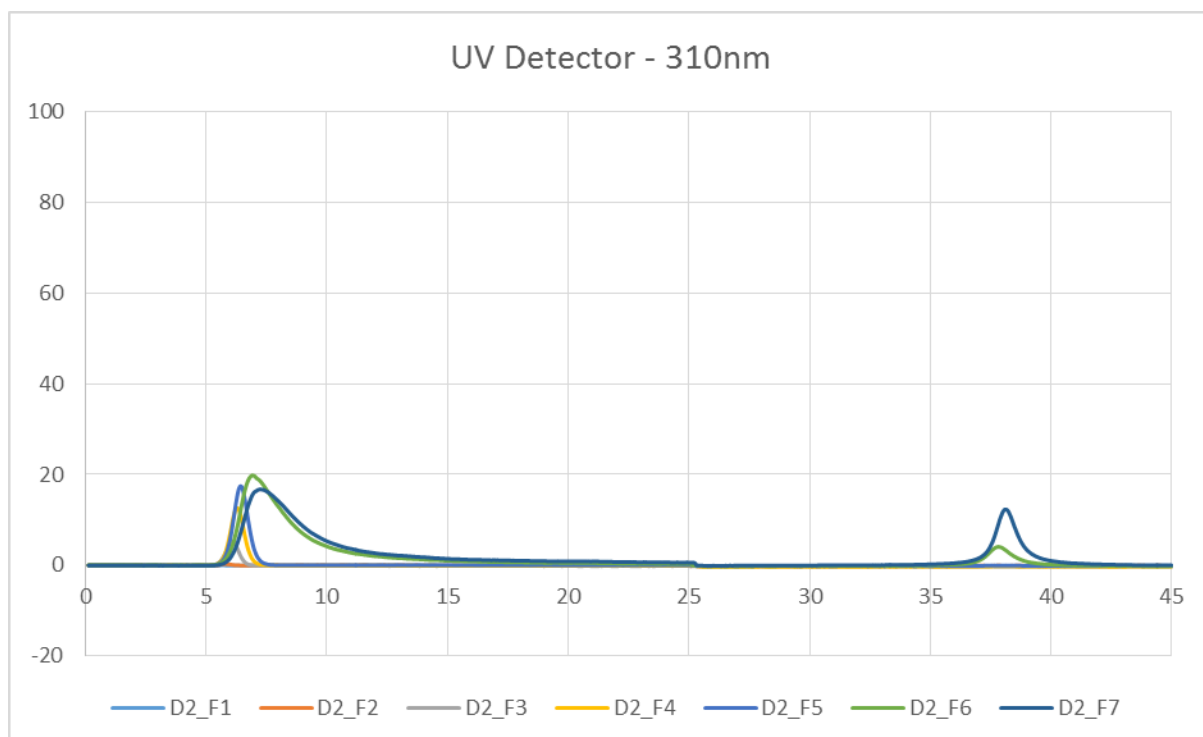
²⁹ A Novel Approach for the quantitation of the Hydrocarbon Groups in Heavy Petroleum Fractions by HPLC-RI analysis, N. Pasadakis, N. Varotsis, Energy and Fuels, Vol. 14, No. 6, 2000



Εικόνα 28 Χρωματογράφημα ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας στο μήκος κύματος 254nm



Εικόνα 29 Χρωματογράφημα ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας στο μήκος κύματος 280nm



Εικόνα 30 Χρωματογράφημα ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας στο μήκος κύματος 310nm

Στα πρώτα 5 κλάσματα, σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D2549, δεν θα έπρεπε να υπάρχουν αρωματικά συστατικά, οπότε δεν θα έπρεπε να παρατηρούνται κορυφές στα χρωματογραφήματα του ανιχνευτή UV.

Ήδη όμως από το δεύτερο κλάσμα μέχρι και το πέμπτο, υπάρχει απορρόφηση και στα τρία μήκη κύματος στον χρόνο ~5,5 - 6 λεπτά που είναι ο χρόνος έκλουσης των μονοαρωματικών συστατικών (βλέπε και εικόνα 16).

Αυτό σημαίνει ότι η μέθοδος ASTM D2549 πιθανώς δεν είναι κατάλληλη για το συγκεκριμένο DAO (η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη κυρίως σε παρθένα ορυκτέλαια και σε μίγματα υδρογονανθράκων με σημείο βρασμού μεταξύ 232 – 538° C³⁰). Μία άλλη πιθανή εξήγηση είναι ότι το συγκεκριμένο DAO περιέχει ενώσεις με μεγάλες κορεσμένες ανθρακικές αλυσίδες αλλά και με αρωματικό δακτύλιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές να συμπεριφέρονται περισσότερο ως κορεσμένα συστατικά και για αυτό εκλύονται στο κλάσμα των μη αρωματικών συστατικών κατά τον διαχωρισμό στην

³⁰ ASTM D2549, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography, ASTM International

χρωματογραφική στήλη, αλλά ο αρωματικός δακτύλιος τους παρουσιάζει απορρόφηση στον ανιχνευτή UV και εντοπίζεται στο χρωματογράφημα και στα τρία μήκη κύματος.

Τα κλάσματα 6 και 7, αποτελούνται κυρίως από μίγμα διαρωματικών ενώσεων, καθώς η κορυφή απορρόφησης τους έχει μετατοπιστεί στον χρόνο έκλουσης των διαρωματικών, ~6-7 λεπτά (βλέπε και εικόνα 16). Περιέχουν επίσης βαρύτερες πολυαρωματικές ενώσεις σε μικρότερο ποσοστό, η απορρόφηση των οποίων φαίνεται στην ανάποδη ροή της ανάλυσης, σε χρόνο έκλουσης ~37-38 λεπτά.

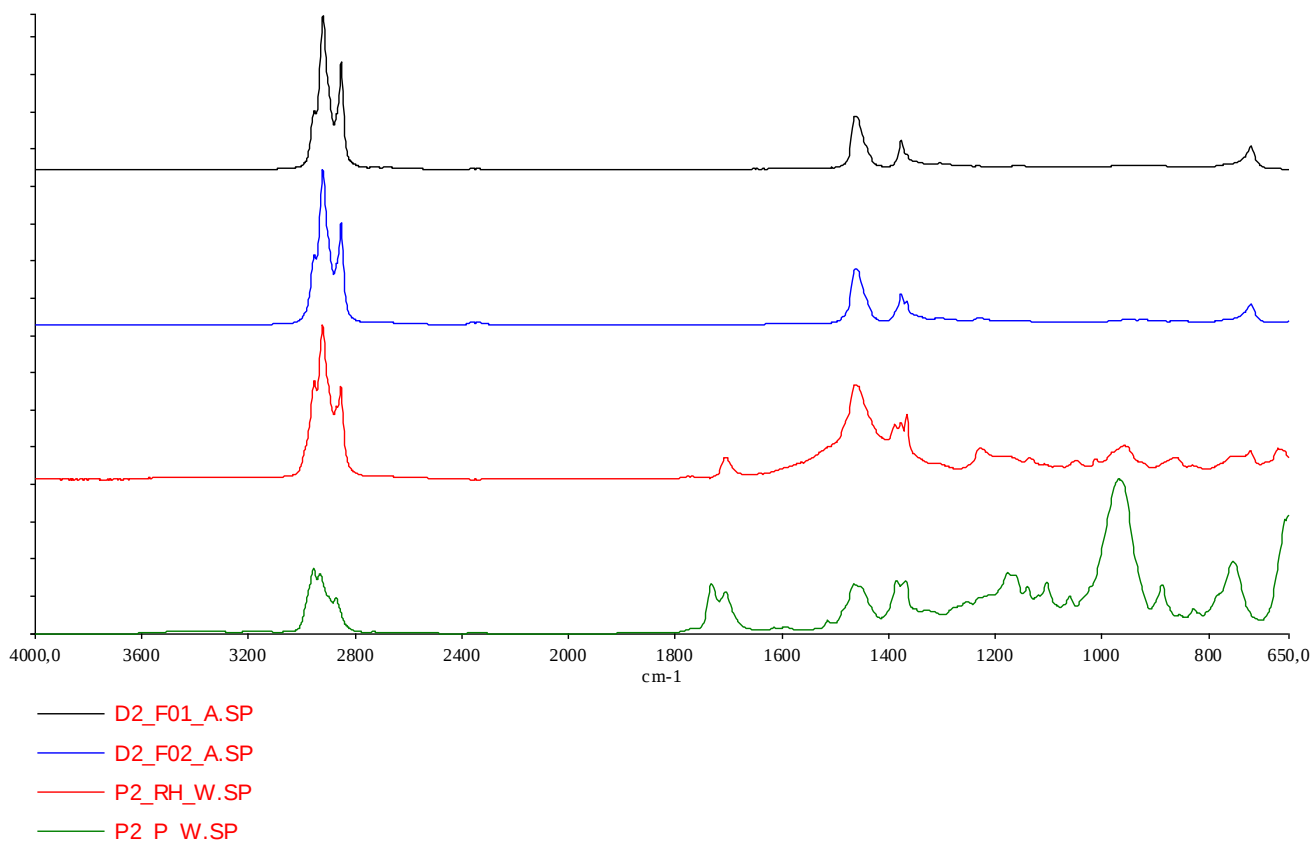
Σύντομη παρουσίαση της μεθόδου ανάλυσης FTIR

Το αρχικό δείγμα του DAO, ένα ενδεικτικό μίγμα (πακέτο) βελτιωτικών προσθέτων που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία και τα κλάσματα από τον διαχωρισμό της χρωματογραφίας στήλης, αναλύθηκαν σε φασματοφωτόμετρο υπερύθρου FTIR, Perkin Elmer spectrum 1000, με την τεχνική ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR) Το μίγμα (πακέτο) βελτιωτικών είναι διαχωρισμένο με μέθοδο SPE κατά Wiwel et al. στο κλάσμα υδρογονανθράκων και πολικών συστατικών του. Παρατήρεται μαζί με τα φάσματα των κλασμάτων για να γίνει σύγκριση τυπικών κορυφών απορρόφησης βελτιωτικών προσθέτων.

Το δείγμα τοποθετήθηκε σε κυψελίδα ATR, σε λεπτή στιβάδα πάνω στην επιφάνεια οπτικού κρυστάλλου KBr με υψηλό δείκτη ανάκλασης. Αν η ποσότητα του δείγματος επαρκούσε και το ιώδες του επέτρεπε την ροή του ώστε να καλυφθεί πλήρως η επιφάνεια του κρυστάλλου της κυψελίδας τότε τοποθετούνταν απευθείας. Στην περίπτωση που το δείγμα δεν ήταν αρκετά ρευστό για να καλύψει τον κρύσταλλο της κυψελίδας ή δεν υπήρχε αρκετή ποσότητα δείγματος, τότε τοποθετούνταν σαν πυκνό διάλυμα σε κανονικό εξάνιο. Το εξάνιο στην συνέχεια εξατμιζόταν και απέμενε ένα ομοιόμορφο φιλμ του δείγματος στον κρύσταλλο της κυψελίδας.

Το φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας συλλέχθηκε στο εύρος μήκους κύματος 4000 -650 cm^{-1} , και έγιναν 20 σαρώσεις για να μειωθεί ο θόρυβος.

Αποτελέσματα φασμάτων FTIR κλασμάτων ASTM



Εικόνα 31 Φάσματα κλασμάτων 1, 2, και πακέτου βελτιωτικών προσθέτων.

Τα φάσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας των κλασμάτων 1 και 2 φαίνονται παραπάνω στην εικόνα 31, μαζί με τα φάσματα του πολικού κλάσματος και του κλάσματος υδρογονανθράκων του πακέτου βελτιωτικών προσθέτων P2.

Στην περιοχή του φάσματος $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, ασύμμετρες και συμμετρικές εμφανίσεις μεθυλίου και μεθυλενίου δημιουργούν ζώνες απορρόφησης στα $2970\text{--}2950$, $2880\text{--}2860$ $2935\text{--}2915$, $2865\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα (CH_3 , CH_2 , CH_3 , CH_2).

Στην περιοχή 1460 cm^{-1} παρουσιάζεται επίσης απορρόφηση μεθυλενίου.

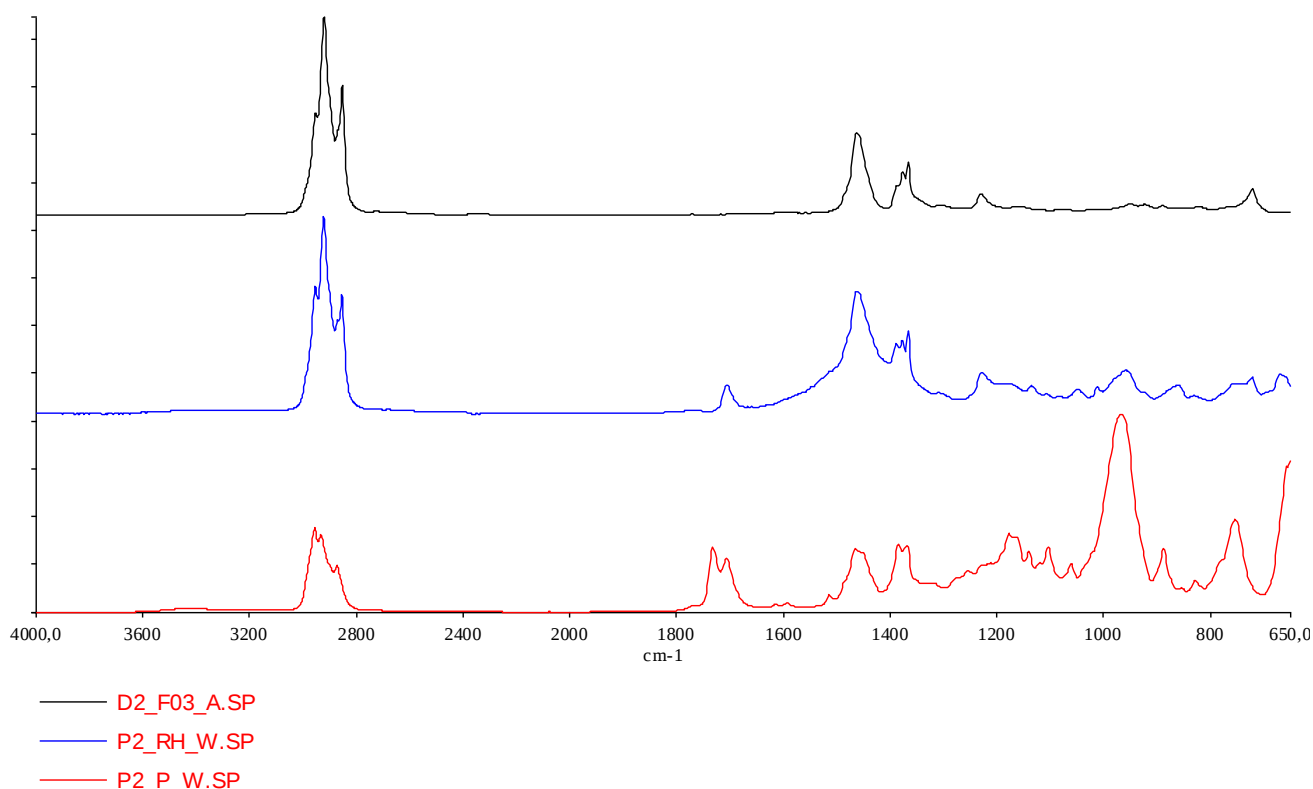
Η ζώνη απορρόφησης στα 1376 cm^{-1} ερμηνεύεται ως εμφάνιση απορρυπαντικών (σουλφονικά, φαινικά, καρβοξυλικά), και συνήθως προέρχονται από την χρήση προσθέτων στα λιπαντικά.

Τέλος η ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 720 cm^{-1} οφείλεται σε απορρόφηση μακρών αλυσίδων μεθυλενίου.

Κορυφές εντοπίζονται και στο πολικό κλάσμα των πρόσθετων. Οι κορυφές στα 1747 cm^{-1} και 1701 cm^{-1} αποδίδονται σε βελτιωτικά λιπαντικότητας, τα οποία αποτελούν μόρια με ένα πολικό άκρο (κετόνη, εστέρας, καρβοξυλικό οξύ) και μία αλυσίδα υδρογονάνθρακα. Επιπλέον, οι ζώνες απορρόφησης στα 1747 cm^{-1} και 1701 cm^{-1} μπορεί να αποτελούν και ένδειξη αμινών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά πολλαπλών χρήσεων στα λιπαντικά.

Οργανομεταλλικές ενώσεις, που χρησιμοποιούνται σαν αντιοξειδωτικό βελτιωτικό στα λιπαντικά, εμφανίζουν απορρόφηση περίπου στα 980 cm^{-1} στο πολικό κλάσμα του προσθέτου P2.

Στα κλάσματα 1 και 2 δεν παρατηρείται απορρόφηση στις αντίστοιχες περιοχές 1747 , 1701 και $\sim 980\text{ cm}^{-1}$ οπότε τα βελτιωτικά του πρόσθετου που απορροφούν σε εκείνες τις περιοχές δεν περιέχονται στα πρώτα 2 κλάσματα.



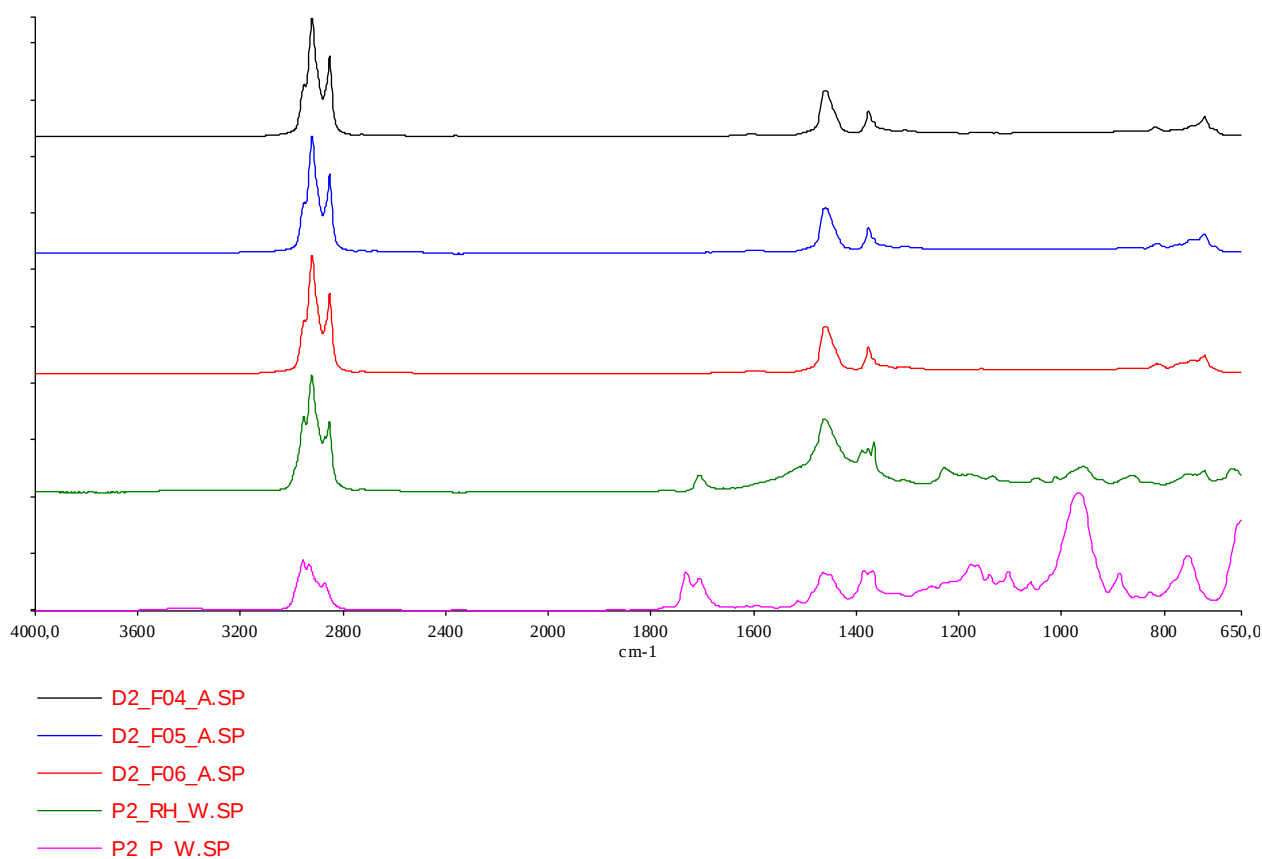
Εικόνα 32 Φάσμα κλάσματος 3 και πακέτου βελτιωτικών προσθέτων

Όμοια με παραπάνω, το φάσμα του κλάσματος 3 παρουσιάζεται μαζί με τα φάσματα του πρόσθετου P2 στην εικόνα 32 (πολικά συστατικά και υδρογονάνθρακες).

Οι περιοχές $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 1460 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} και 720 cm^{-1} είναι όμοιες με τα προηγούμενα κλάσματα 1 και 2. Επίσης συνεχίζει να απουσιάζει η απορρόφηση στις περιοχές 1747 , 1701 , και 980 cm^{-1} στο κλάσμα 3.

Μια νέα απορρόφηση εμφανίζεται στην περιοχή 1230 cm^{-1} , και οφείλεται πιθανώς σε αρωματικό σουλφονικό οξύ που προέρχεται από το πρόσθετο βελτιωτικό, καθώς η ίδια απορρόφηση παρατηρείται και στο κλάσμα υδρογονανθράκων του προσθέτου στην ίδια περιοχή.

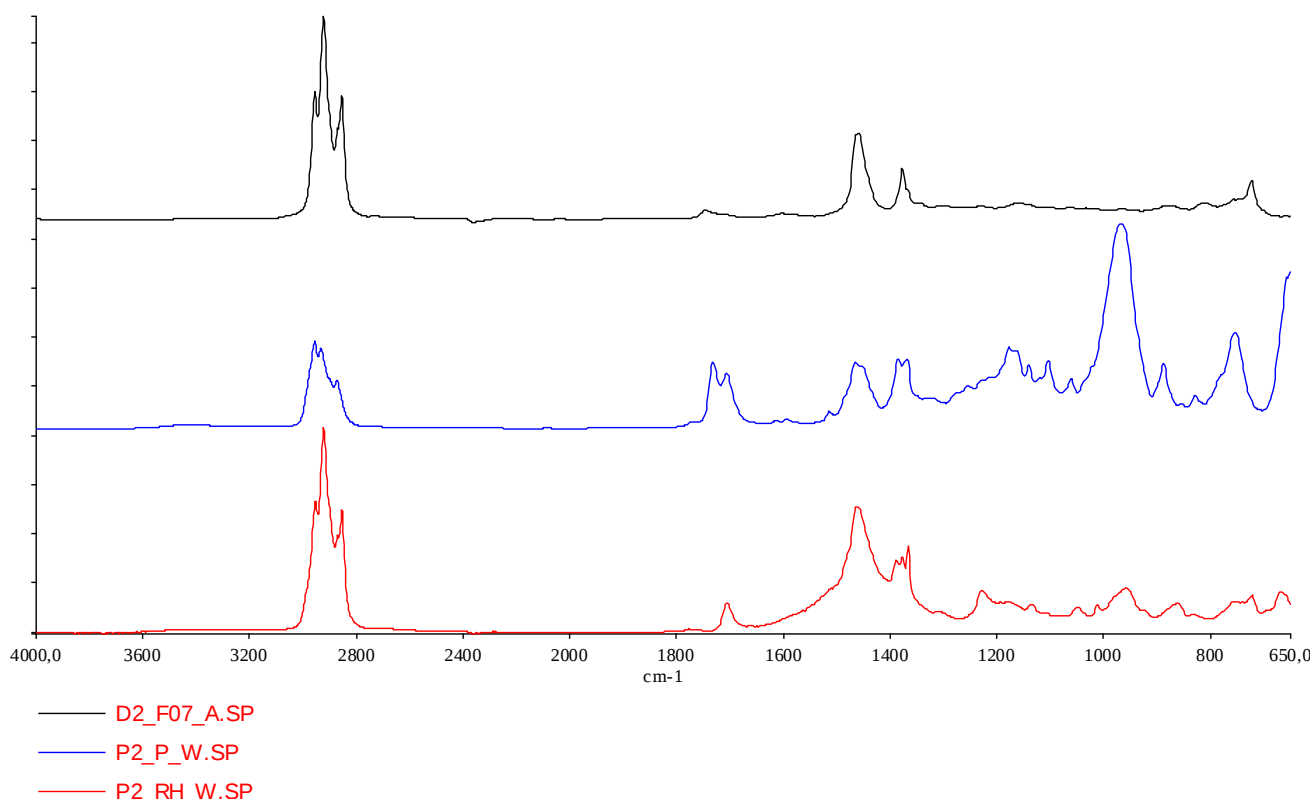
Η απορρόφηση αυτή ενός αρωματικού συστατικού σε ένα κλάσμα κορεσμένων που θα έπρεπε να είναι το 3, σύμφωνα με την μεθοδολογία της χρωματογραφίας ASTM 2549, επιβεβαιώνει ότι κατά πάσα πιθανότητα ο διαχωρισμός δεν είναι ικανοποιητικός και στην πραγματικότητα γίνεται ταυτόχρονη έκλυση κορεσμένων και αρωματικών συστατικών στο ίδιο κλάσμα.



Εικόνα 33 Φάσματα κλασμάτων 4, 5, 6 και πακέτου βελτιωτικών προσθέτων

Τα φάσματα των κλασμάτων 4, 5, 6 φαίνονται στην εικόνα 33. Τα κλάσματα 4, 5 εκλούονται με τον διαλύτη πεντάνιο, ενώ το 6 είναι το πρώτο κλάσμα σύμφωνα με την μέθοδο της ASTM 2549 που εκλούεται με τον διαλύτη διαιθυλαιθέρα. Όμοια με πριν, παρατηρούνται οι ίδιες απορροφήσεις στο μεγαλύτερο μέρος του φάσματος (3000 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} και 720 cm^{-1}), ενώ η απορρόφηση στα 1230 cm^{-1} που εμφανίστηκε στο 3, τώρα δεν υπάρχει, καθώς συνεχίζει να απουσιάζει και απορρόφηση στις περιοχές 1747 , 1701 , και 980 cm^{-1} .

Μια νέα απορρόφηση εμφανίζεται στην περιοχή 815 cm^{-1} , πιθανώς λόγω της ύπαρξης κάποιας ένωσης αλκυλαλογονιδίου (μορφής C-Cl) είτε λόγω παρουσίας ενώσεων γλυκόλης. Προέρχεται είτε από κάποιο άλλο πακέτο βελτιωτικών προσθέτων, καθώς αντιστοιχη απορρόφηση στο πρόσθετο P2 δεν εμφανίζεται, είτε είναι προϊόν οξείδωσης του ορυκτελαίου. Επίσης μια μικρή απορρόφηση εμφανίζεται και στην περιοχή $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ πιθανώς λόγω ύπαρξης αρωματικών προϊόντων οξείδωσης.

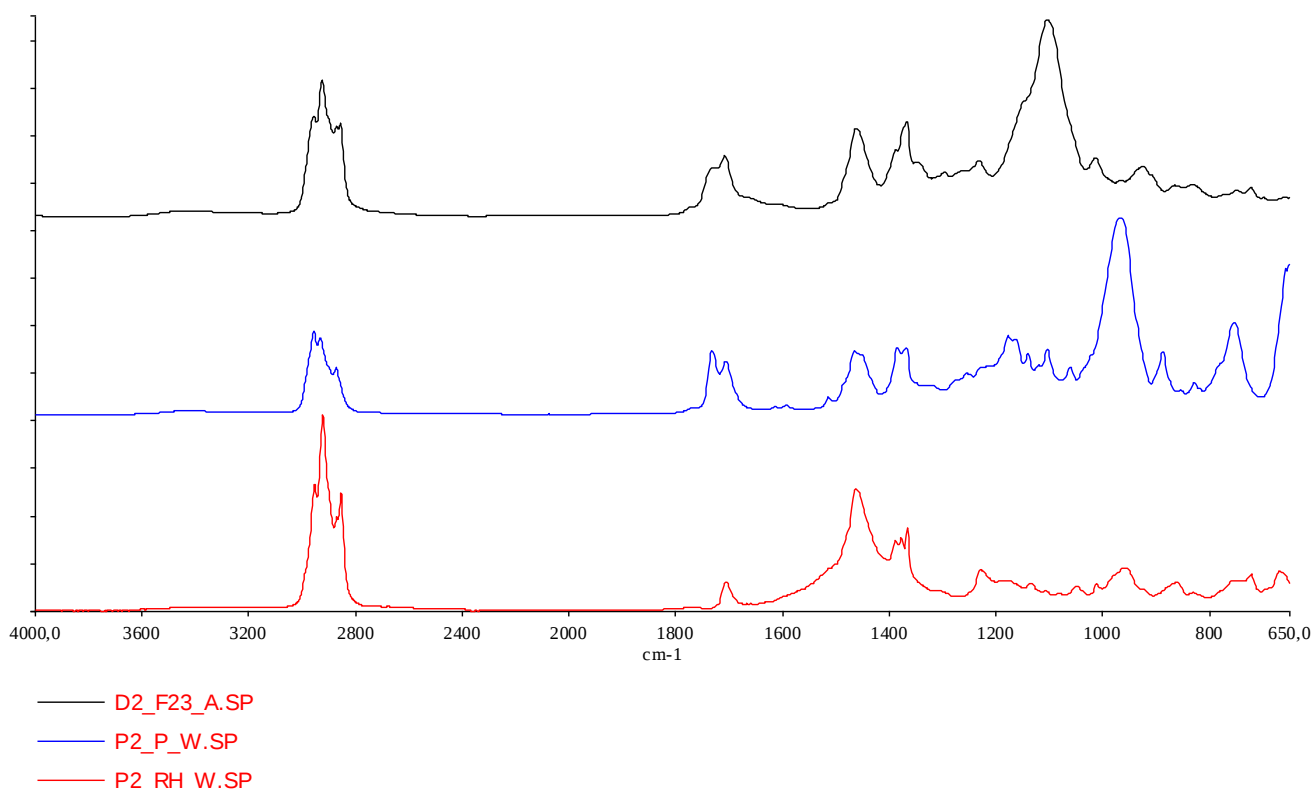


Εικόνα 34 Φάσμα κλάσματος 7 και πακέτου βελτιωτικών προσθέτων

Το κλάσμα 7 αρχίζει και παρουσιάζει περισσότερες ομοιότητες πλέον με το φάσμα των πολικών συστατικών του προσθέτου P2 από ότι τα προηγούμενα 6 κλάσματα.

Νέα απορρόφηση εμφανίζεται στα $1730-1740\text{ cm}^{-1}$ και πιθανώς προκύπτει είτε από την ύπαρξη αμίνων που χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά πολλαπλών χρήσεων (πολυλειτουργικά) και αντιοξειδωτικά, είτε από βελτιωτικά τριβής, ολισθηρότητας και ιξώδους.

Επίσης, στην περιοχή $3600-3150\text{ cm}^{-1}$ καθώς και στην περιοχή 3040 cm^{-1} , μια μικρή απορρόφηση μπορεί να αποδοθεί στην εμφάνιση οξειδωτικών προϊόντων. Η ύπαρξη οξειδωτικών προϊόντων πιθανώς να είναι και η αιτία μιας μικρής απορρόφησης που εμφανίζεται στο εύρος $1100-900\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 35 Φάσμα κλάσματος 23 και πακέτου βελτιωτικών προσθέτων

Το κλάσμα 23 φαίνεται αμέσως τελείως διαφορετικό από τα προηγούμενα και μοιάζει πλέον πολύ περισσότερο με το φάσμα των πολικών συστατικών του πρόσθετου P2.

Οι απορροφήσεις στην περιοχή $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, καθώς και στις περιοχές ~ 1460 και $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται ξανά. Η απορρόφηση στην περιοχή 1230 cm^{-1} που είχε εμφανιστεί στο κλάσμα 3 εμφανίζεται επίσης ξανά.

Νέα απορρόφηση στην περιοχή 1100 cm^{-1} οφείλεται πιθανώς στην ύπαρξη σουλφονικού οξέος, που χρησιμοποιείται σαν αντιδιαβρωτικό.

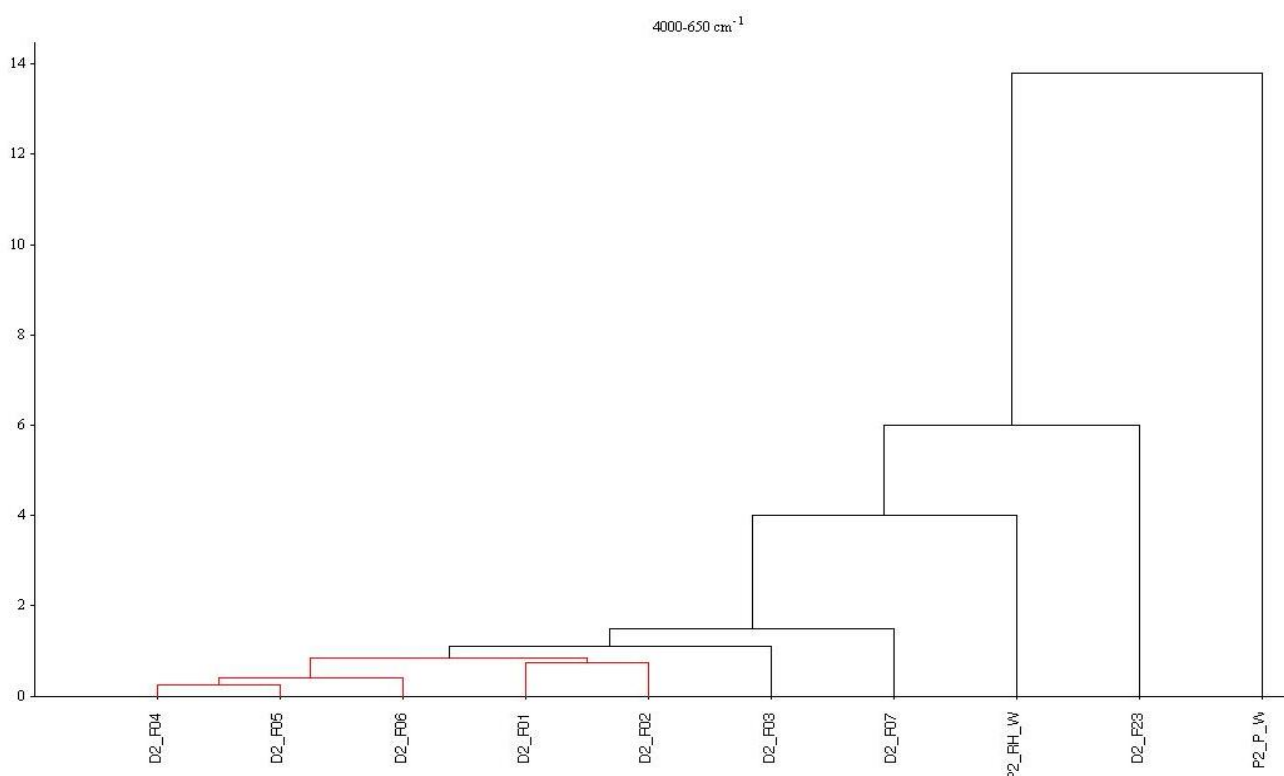
Οι απορροφήσεις στις περιοχές 1015 και 920 cm^{-1} οφείλονται σε οξειδωτικά προϊόντα.

Οι υπόλοιπες κορυφές στο εύρος $\sim 900-650\text{ cm}^{-1}$ πιθανώς να οφείλονται σε άλλα πακέτα προσθέτων που μπορεί να περιέχει το ορυκτέλαιο και δεν μπορούμε να αναγνωρίσουμε ακριβώς χωρίς τα φάσματα τους.

Τέλος, απορροφήσεις στις περιοχές $\sim 3600-3150\text{ cm}^{-1}$, 3040 cm^{-1} καθώς και $\sim 1650-1538\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στην παρουσία οξειδωτικών προϊόντων.

Για την οπτικοποίηση των υφιστάμενων ομοιοτήτων/διαφορών ανάμεσα στα φάσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω χρησιμοποιήθηκε τεχνική μη εποπτευόμενης ιεραρχικής ταξινόμησης (hierarchical clustering). Η τεχνική αυτή παρουσιάζεται αναλυτικά στο παράρτημα της παρούσας εργασίας.

Με χρήση ιεραρχικής ταξινόμησης των φασμάτων των κλασμάτων της μεθόδου χρωματογραφίας στήλης ASTM D2549, επιβεβαιώνεται η ομαδοποίηση με βάση την ομοιότητα των φασμάτων τους στις ομάδες που χρησιμοποιήθηκαν και παραπάνω. Πράγματι όπως φαίνεται στο δενδρόγραμμα στην παρακάτω εικόνα 36 τα κλάσματα ομαδοποιούνται ως εξής:



Εικόνα 36 Ιεραρχική ομαδοποίηση κλασμάτων 1 έως 7 και 23 μεθόδου ASTM D2549

Τα κλάσματα 4 και 5 σε ένα υποσύνολο, το οποίο με την σειρά του είναι υποσύνολο με το 6. Τα κλάσματα 1 και 2 αποτελούν ένα διαφορετικό υποσύνολο, ενώ το κλάσμα 3 καθώς και το κλάσμα 7 είναι ξεχωριστά. Τέλος ξεχωριστό είναι και το κλάσμα 23. Εύκολα παρατηρείται ο διαχωρισμός των κλασμάτων σε 2 ευρύτερες ομάδες, αυτή των υδρογονανθράκων (1 έως 7) και αυτή των πολικών συστατικών (23).

Πειραματική διαδικασία εκχύλισης

Για την βελτίωση της σύστασης του χρησιμοποιημένο ορυκτέλαιο DAO έγιναν πειράματα εκχύλισης χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς διαλύτες, φουρφουράλη και φαινόλη. Είναι δύο αρωματικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται συχνά στην βιομηχανία και η επιλογή τους έγινε επειδή είναι κατάλληλοι για να απομακρύνουν αρωματικά και πολικά συστατικά από το αρχικό δείγμα. Η φαινόλη (γνωστή και ως καρβολικό οξύ) είναι μία αρωματική οργανική ένωση με μοριακό τύπο C_6H_5OH και θα διαλύσει μέρος από τις παραφίνες, τα ναφθένια καθώς και τα αρωματικά συστατικά. Η φουρφουράλη είναι μια οργανική ένωση που προέρχεται από ποικιλία γεωργικών παραπροϊόντων. Είναι μια ετεροκυκλική αλδεΐδη και ο χημικός της τύπος είναι $C_5H_4O_2$. Χημικά η φουρφουράλη συμμετέχει στα ίδια είδη αντιδράσεων όπως άλλες αλδεΐδες και άλλες αρωματικές ενώσεις.

Έγιναν 8 πειράματα συνολικά, μεταβάλλοντας κάθε φορά τους παράγοντες του πειράματος ώστε να γίνει σύγκριση της αποτελεσματικότητας του διαχωρισμού κάθε φορά.

Οι συνθήκες που μεταβλήθηκαν από πείραμα σε πείραμα ήταν η θερμοκρασία, η αναλογία ορυκτελαίου και διαλύτη στο μίγμα, και τέλος ο ίδιος ο διαλύτης. Οι συνθήκες των πειραμάτων 1 έως 8 φαίνονται συγκεντρωμένες στον παρακάτω πίνακα 4:

Αριθμός Πειράματος	Διαλύτης	Θερμοκρασία	Αναλογία
1	Φαινόλη	90	1:2
2	Φαινόλη	50	1:2
3	Φαινόλη	50	1:5
4	Φαινόλη	90	1:5
5	Φουρφουράλη	50	1:2
6	Φουρφουράλη	50	1:5
7	Φουρφουράλη	90	1:2
8	Φουρφουράλη	90	1:5

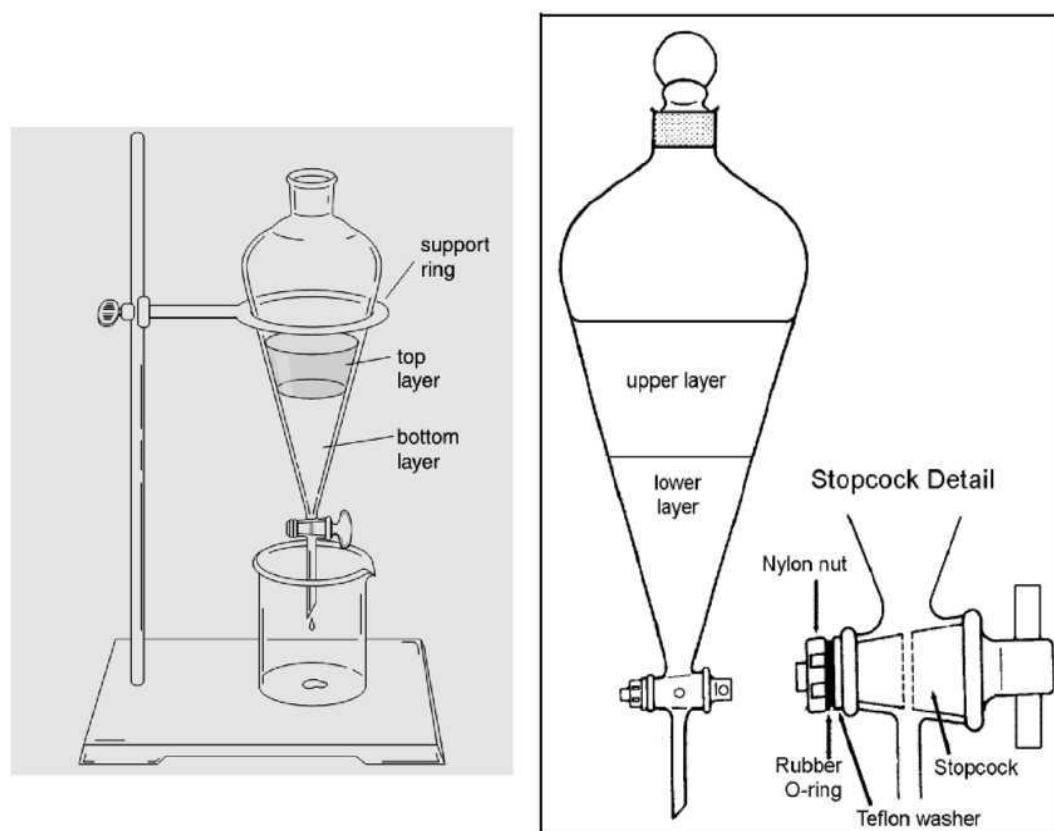
Πίνακας 4 Συνθήκες πειραμάτων εκχύλισης

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Αρχικά κατάλληλη ποσότητα διαλύτη αναμίχθηκε με το ορυκτέλαιο. Στην περίπτωση των πειραμάτων με συνθήκες αναλογίας 1:2, η ποσότητα του ορυκτελαίου ήταν 20ml και η ποσότητα του διαλύτη ήταν 40ml. Στην αναλογία 1:5, η ποσότητα του ορυκτελαίου ήταν 10ml και η ποσότητα του διαλύτη αντίστοιχα ήταν 50ml.

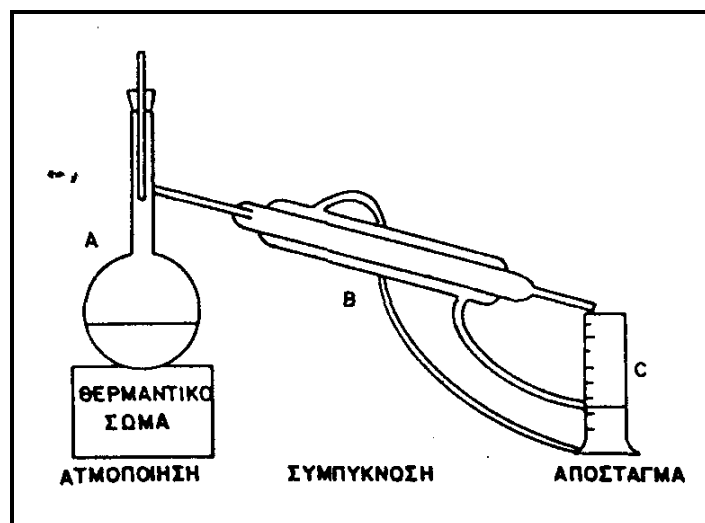
Έπειτα το μίγμα αναδεύτηκε με μηχανή ανάδευσης (1000rpm) για μία ώρα, σε θερμοστατούμενο δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα, στην αντίστοιχη θερμοκρασία του κάθε πειράματος.

Στην συνέχεια το μίγμα μεταφέρθηκε σε χοάνη διαχωρισμού (εικόνα 37), η οποία τοποθετήθηκε σε φούρνο για μία ώρα, στην ίδια θερμοκρασία με το θερμοστατούμενο δοχείο (50° ή 90° C αντίστοιχα), και το μίγμα διαχωρίστηκε στις δύο φάσεις.



Εικόνα 37 Χοάνη διαχωρισμού (Πηγή: Organic Chemistry Course Materials, Chulalongkorn University, Chemistry Department)

Συλλέχθηκαν οι δύο φάσεις σε κατάλληλα δοχεία και απομακρύνθηκε ο διαλύτης. Η απομάκρυνση του διαλύτη έγινε στον αποστακτήρα της μεθόδου ASTM D86³¹ με χρήση φιάλης όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 38. Οι διαφορετικές φάσεις μεταφέρθηκαν στην φιάλη απόσταξης, αυτές με διαλύτη φαινόλη θερμάνθηκαν περίπου στους 180° C, ενώ αντίστοιχα αυτές με φουρφουράλη θερμάνθηκαν περίπου στους 160° C.



Εικόνα 38 Φιάλη απόσταξης μεθόδου ASTM D86 (Πηγή: Ορυκτά καύσιμα, Εργαστηριακές Ασκήσεις Μαθήματος, Πασαδάκης Νικόλαος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009)

Οι δύο φάσεις, εκχύλισμα (extract) και εξευγενισμένο προϊόν (raffinate) αναλύθηκαν με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR), όπου από τα φάσματα τους προέκυψε η σύστασή τους, και έγινε σύγκριση των διάφορων συνθηκών των πειραμάτων, για να βρεθούν οι αποτελεσματικότερες. Επίσης τα εξευγενισμένα προϊόντα κάθε πειράματος εκχύλισης, αναλύθηκαν σε υγρό χρωματογράφο σύμφωνα με μια τροποποιημένη μορφή της πρότυπης μεθόδου ASTM D7419³² και προσδιορίστηκε το ποσοστό των αρωματικών και μη αρωματικών συστατικών σε αυτά.

³¹ ASTM D86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, ASTM International

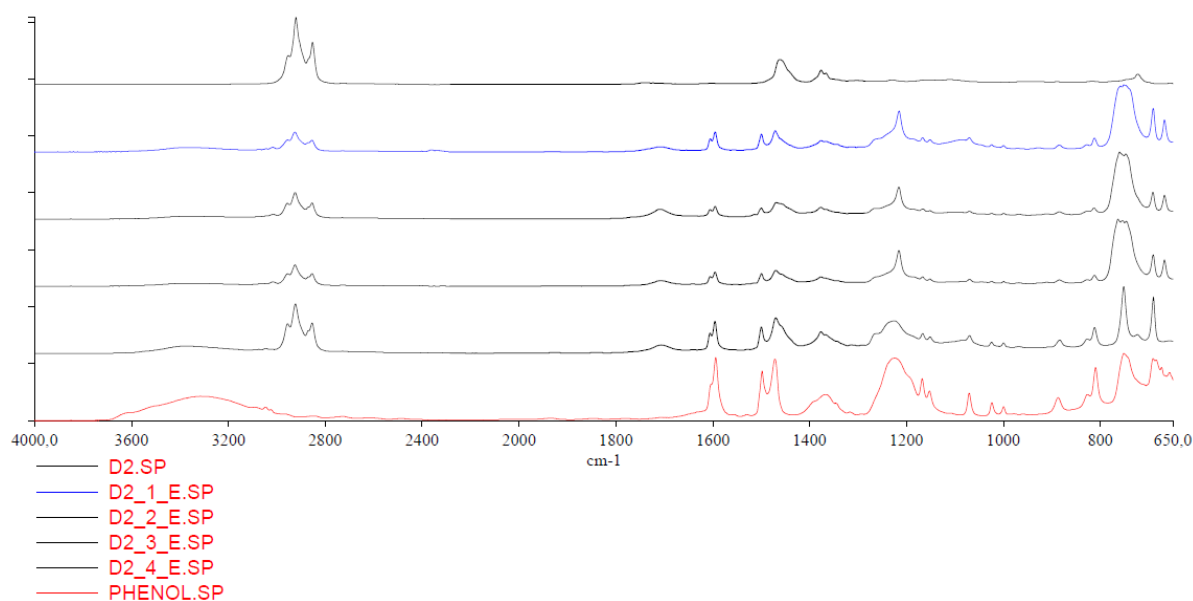
³² ASTM D7419, Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection, ASTM International

Ανάλυση FTIR των φάσεων εκχύλισης

Το αρχικό δείγμα του DAO, οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην εκχύλιση και τα κλάσματα εκχύλισμα και εξευγενισμένο προϊόν του κάθε πειράματος, αναλύθηκαν σε φασματοφωτόμετρο υπεράυθρου FTIR, Perkin Elmer spectrum 1000, με την τεχνική ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα των φάσεων «εκχύλισμα» και «εξευγενισμένο προϊόν» των 8 πειραμάτων που έγιναν, με ομαδοποιημένα τα φάσματα των εκχυλισμάτων για τον κάθε διαλύτη ξεχωριστά και αντίστοιχα ομαδοποιημένα τα φάσματα των εξευγενισμένων προϊόντων.

Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 39 Σύγκριση φασμάτων εκχυλισμάτων με τον διαλύτη φαινόλη

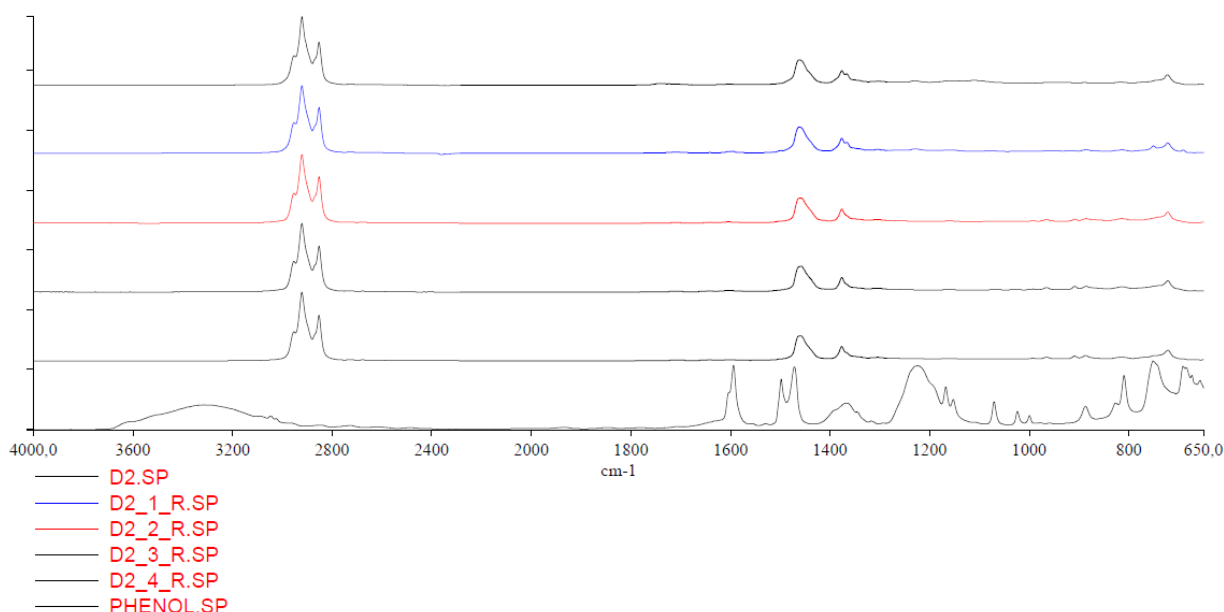
Στην παραπάνω εικόνα 39 φαίνονται τα φάσματα των εκχυλισμάτων των πειραμάτων 1 έως 4, όπου ο διαλύτης ήταν σε όλα φαινόλη, και οι συνθήκες θερμοκρασίας και αναλογίας του κάθε πειράματος φαίνονται στον πίνακα 4. Μαζί παρατίθεται και το φάσμα του ορυκτελαίου DAO, και το φάσμα του διαλύτη σε καθαρή μορφή για να γίνει σύγκριση.

Τα φάσματα από πείραμα σε πείραμα δεν διαφέρουν σημαντικά, και παρουσιάζουν σχεδόν παρόμοια μορφή στο σύνολο τους. Διαφορά παρατηρείται στο φάσμα του

πειράματος 4 με συνθήκες θερμοκρασίας 90° C και αναλογία ορυκτελαίου – διαλύτη 1:5, στην περιοχή ~1260-1220 cm⁻¹ που μπορεί να οφείλεται σε παρουσία ενώσεων της ομάδας καρβονυλίου, στο εύρος της περιοχή ~750 cm⁻¹, καθώς απουσιάζει και η απορρόφηση στην περιοχή 668 cm⁻¹ λόγω έλλειψης των αλκυλαλογονιδίων που την προκαλούν.

Η απορρόφηση στα 1706 cm⁻¹ πιθανώς να οφείλεται στην παρουσία πολυμεθακρυλικού οξέος που χρησιμοποιείται σαν βελτιωτικό ιξώδους είτε στην παρουσία αμίνων που χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά πολλαπλών χρήσεων και αντιοξειδωτικά. Μία άλλη περίπτωση είναι να οφείλεται σε παρουσία ενώσεων της ομάδας καρβονυλίου, που συνήθως χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά τριβής και ολισθηρότητας. Τα συστατικά αυτά πέρασαν με την διαδικασία της εκχύλισης από το αρχικό δείγμα του DAO, στο κλάσμα του εκχυλίσματος.

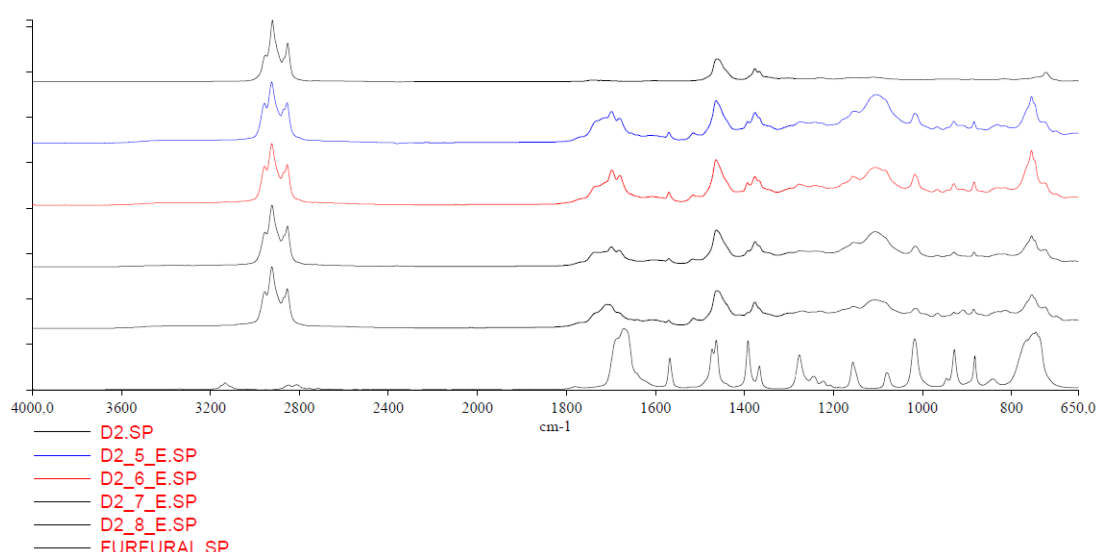
Οι υπόλοιπες απορροφήσεις στις περιοχές ~3650 – 3000 cm⁻¹ καθώς και όλες οι κορυφές απορρόφησης κάτω από τα 1600 cm⁻¹ πρέπει να αποδοθούν στην παρουσία διαλύτη. Επομένως βγαίνει το συμπέρασμα ότι με την διαδικασία της απόσταξης ASTM D86 που ακολουθήθηκε δεν ήταν εφικτή η πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη από το διάλυμα.



Εικόνα 40 Σύγκριση φασμάτων εξευγενισμένων προϊόντων με τον διαλύτη φαινόλη

Τα φάσματα των κλασμάτων των εξευγενισμένων προϊόντων των πειραμάτων 1 έως 4 φαίνονται παραπάνω στην εικόνα 40, μαζί με το φάσμα του αρχικού δείγματος DAO και το φάσμα του διαλύτη.

Παρατηρείται ότι η μορφή των φασμάτων τους είναι όμοια με αυτή του αρχικού δείγματος. Οι διαφορετικές συνθήκες δεν φαίνεται να προκαλούν κάποια σημαντική διαφορά στην σύσταση του εξευγενισμένου προϊόντος μεταξύ των διαφόρων πειραμάτων. Μία μικρή απορρόφηση στην περιοχή 750 cm^{-1} που παρατηρείται στο φάσμα του πειράματος 1, και απουσιάζει από τα υπόλοιπα πειράματα και το αρχικό δείγμα, πιθανώς οφείλεται σε παρουσία διαλύτη στο δείγμα του πειράματος 1 καθώς η ίδια κορυφή υπάρχει και στο φάσμα του διαλύτη στην περιοχή 750 cm^{-1} .

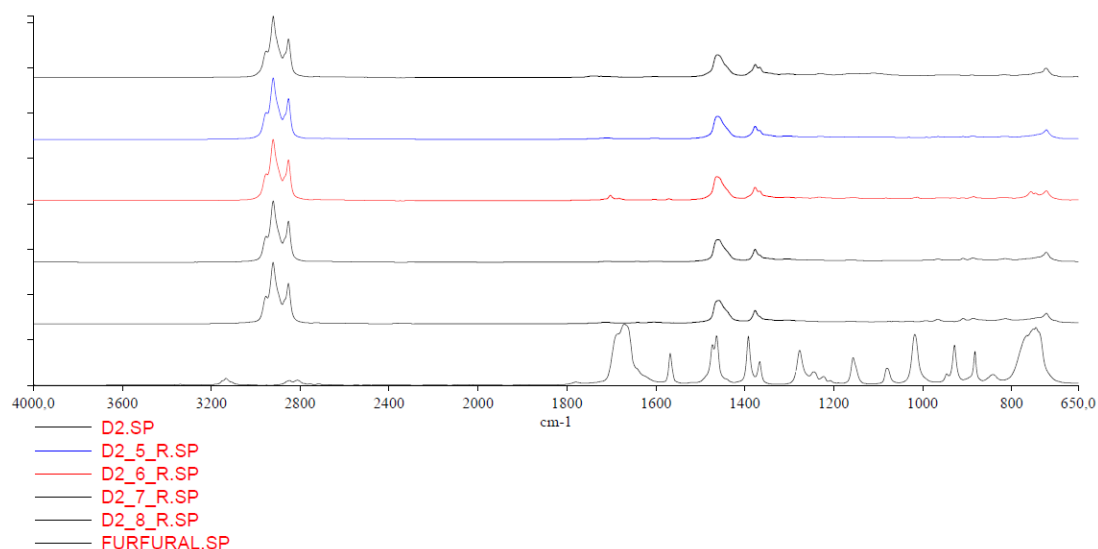


Εικόνα 41 Σύγκριση φασμάτων εκχυλισμάτων με τον διαλύτη φουρφουράλη

Όμοια με πριν, στην παραπάνω εικόνα 41 φαίνονται τα φάσματα των εκχυλισμάτων των πειραμάτων 5-8, όπου ο διαλύτης ήταν σε όλα φουρφουράλη, και οι συνθήκες θερμοκρασίας και αναλογίας διαλύτη προς DAO του κάθε πειράματος φαίνονται στον πίνακα 4. Μαζί παρατίθεται και το φάσμα του ορυκτελαίου DAO, και το φάσμα του διαλύτη σε καθαρή μορφή για να γίνει σύγκριση.

Οι περισσότερες κορυφές απορρόφησης όπως και στα προηγούμενα πειράματα, οφείλονται στον διαλύτη, αλλά ενδιαφέρον παρουσιάζει η περιοχή $\sim 1750 - 1650\text{ cm}^{-1}$. Όπως και στα πειράματα με τον διαλύτη φαινόλη, φαίνεται ότι εμφανίζονται στο δείγμα ενώσεις της ομάδας καρβονυλίου, είτε αμίνες, που συνήθως χρησιμοποιούνται για βελτιωτικά τριβής και ολισθηρότητας, είτε αντιοξειδωτικά αντίστοιχα.

Οι ενώσεις αυτές με την διαδικασία της εκχύλισης διαχωρίστηκαν από το αρχικό δείγμα DAO που τις περιείχε, στα κλάσματα του εκχυλίσματος του κάθε πειράματος.



Εικόνα 42 Σύγκριση φασμάτων εξευγενισμένων προϊόντων με τον διαλύτη φουρφουράλη

Τα φάσματα των κλασμάτων των εξευγενισμένων προϊόντων των πειραμάτων 5-8 φαίνονται παραπάνω στην εικόνα 42.

Όμοια με την περίπτωση του προηγούμενου διαλύτη, τα φάσματα παρουσιάζουν μορφή πολύ όμοια με το αρχικό δείγμα. Και στην περίπτωση του διαλύτη φουρφουράλη, παρατηρείται ότι οι διαφορετικές συνθήκες δεν έχουν επιφέρει κάποια σημαντική διαφορά στην σύσταση του εξευγενισμένου προϊόντος του κάθε πειράματος.

Στο πείραμα 6, παρατηρείται μια μικρή απορρόφηση στην περιοχή 1700 cm⁻¹, και στην περιοχή 755 cm⁻¹. Η απορρόφηση στην περιοχή 1700 cm⁻¹ μπορεί να οφείλεται σε παρουσία ενώσεων της ομάδας καρβονυλίου, που συνήθως χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά τριβής και ολισθηρότητας, είτε στην παρουσία πολυμεθακρυλικού οξέος που χρησιμοποιείται και αυτό σαν βελτιωτικό ιξώδους, είτε τέλος στην παρουσία αμίνων που χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά πολλαπλών χρήσεων και αντιοξειδωτικά.

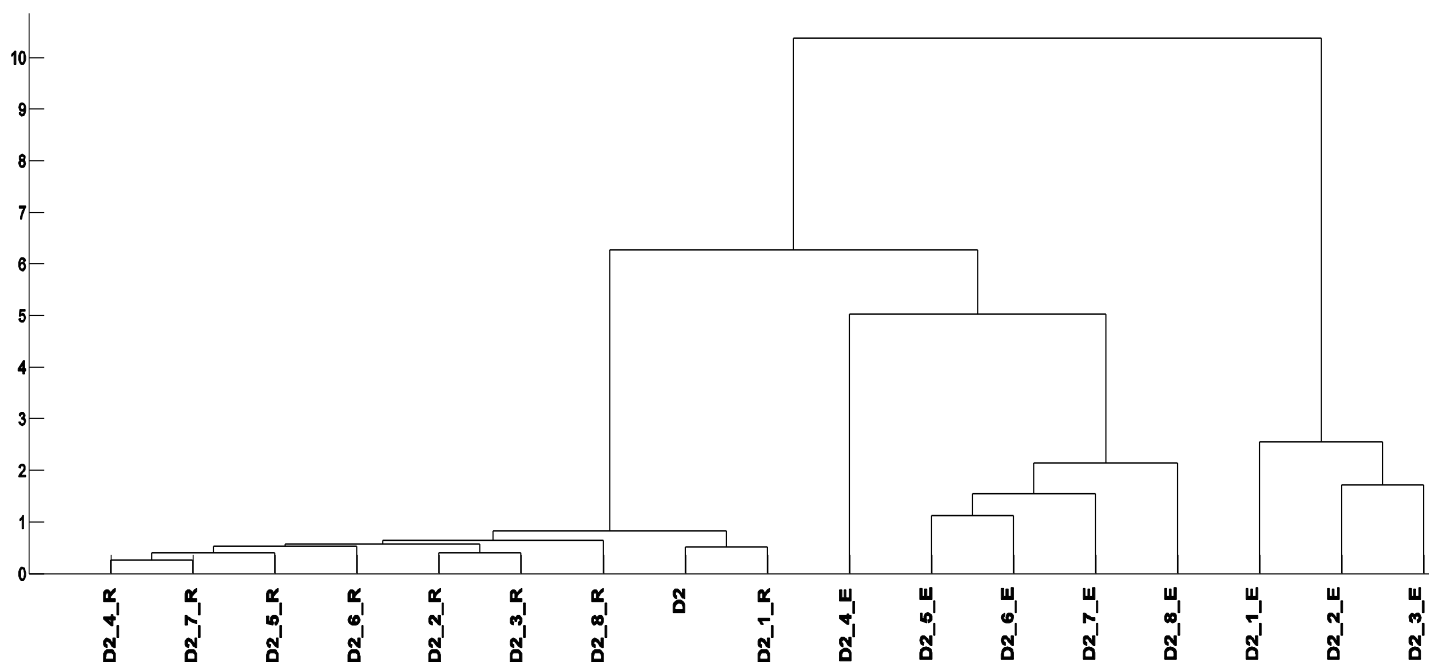
Η απορρόφηση της περιοχής 750 cm⁻¹ πιθανώς οφείλεται στην παρουσία διαλύτη στο δείγμα 6.

Συμπεράσματα από την ανάλυση των φασμάτων FTIR των προϊόντων εκχύλισης

Σύμφωνα με τα φάσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, οι διαφορετικές συνθήκες των πειραμάτων εκχύλισης δεν φαίνεται να προκαλούν κάποια σημαντική αλλαγή στην σύσταση των εξευγενισμένων προϊόντων της εκχύλισης. Ο διαφορετικός διαλύτης προκαλεί διαφορετικές απορροφήσεις στα κλάσματα των εκχυλισμάτων, οι οποίες όμως αποδίδονται στην παρουσία διαλύτη στο εκχύλισμα.

Στα πειράματα και με τους δύο διαλύτες ανεξαρτήτως των συνθηκών, στα φάσματα των εκχυλισμάτων παρατηρείται μια απορρόφηση στην περιοχή $\sim 1750 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, που οφείλεται σε ενώσεις που χρησιμοποιούνται στα βελτιωτικά πρόσθετα, πράγμα που σημαίνει ότι αυτές οι ενώσεις διαχωρίστηκαν από το αρχικό μείγμα.

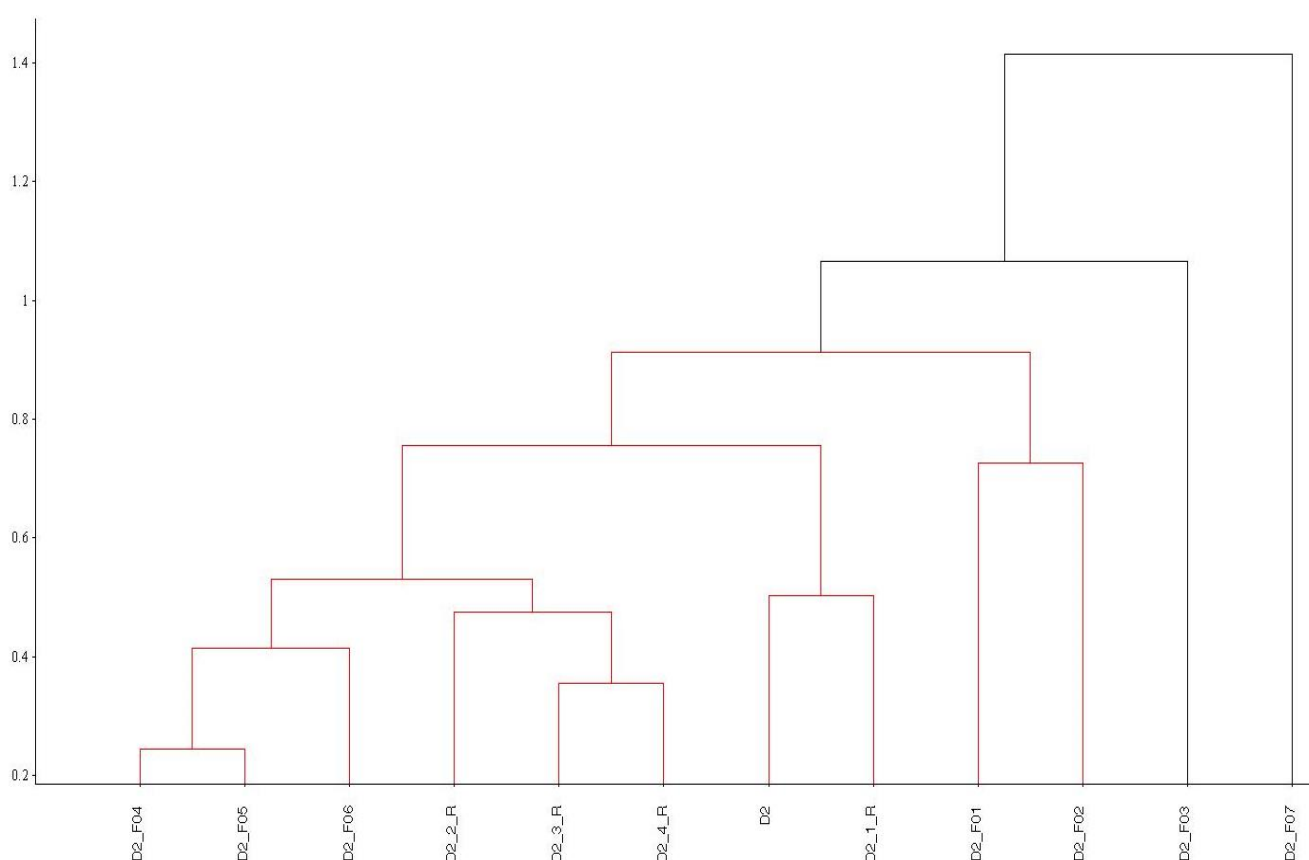
Ομαδοποιώντας ιεραρχικά τα φάσματα των 8 πειραμάτων μπορεί να επιβεβαιωθεί η ομοιότητα των δειγμάτων ανεξαρτήτως συνθηκών. Όλα τα φάσματα των εξευγενισμένων προϊόντων ομαδοποιούνται μαζί (D2_1-8_R), και όλα τα φάσματα των εκχυλισμάτων αντίστοιχα ομαδοποιούνται μαζί (D2_1-8_E).



Εικόνα 43 Ιεραρχική ομαδοποίηση φασμάτων των δύο φάσεων της εκχύλισης

Οι συνθήκες που προκάλεσαν την μικρότερη αλλαγή στην σύσταση του εξευγενισμένου προϊόντος από το αρχικό δείγμα DAO είναι αυτές του πειράματος 1, καθώς στο δενδρόγραμμα έχουν ομαδοποιηθεί μαζί με το αρχικό δείγμα.

Οι συνθήκες που βελτίωσαν την σύσταση του εξευγενισμένου προϊόντος περισσότερο ήταν αυτές των πειραμάτων 4 και 7, καθώς και των πειραμάτων 5 και 6. Τα φάσματα τους είναι τα πιο απομακρυσμένα από το φάσμα του αρχικού δείγματος D2 στο δενδρόγραμμα της ιεραρχικής ομαδοποίησης και σημαίνει ότι έχουν την μεγαλύτερη διαφορά.

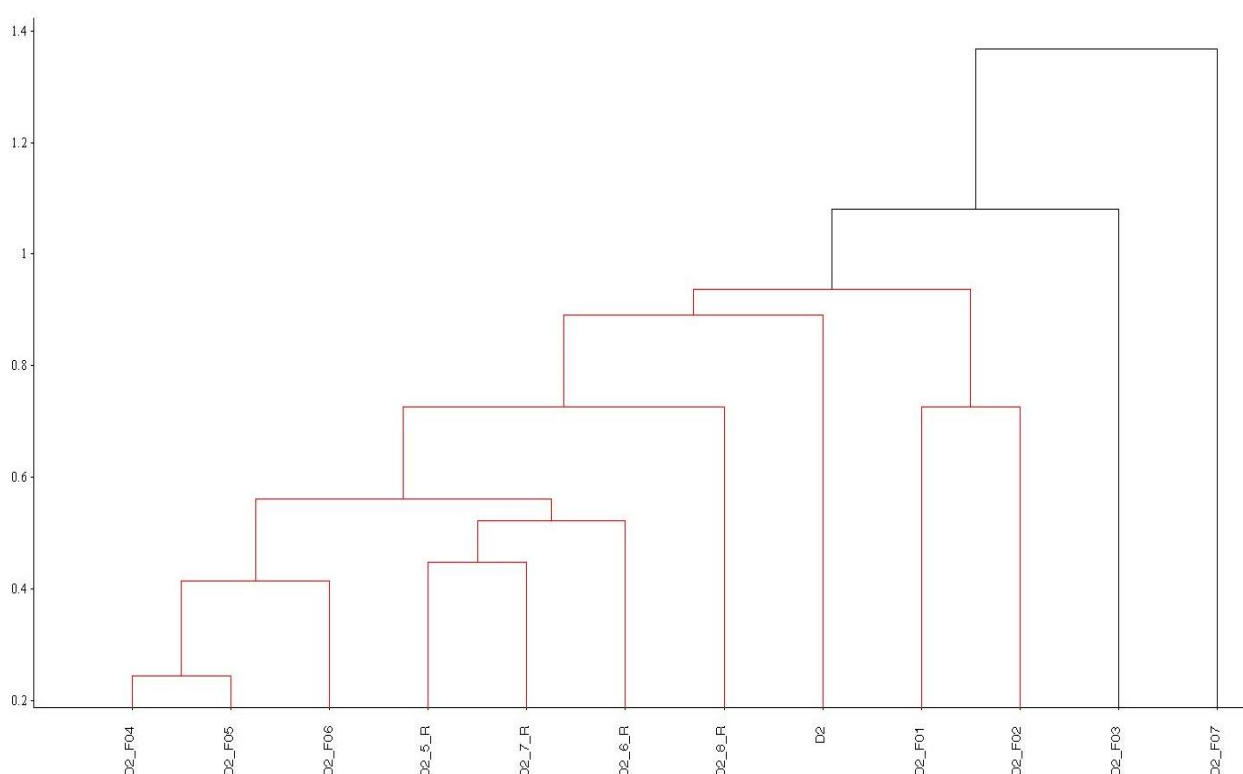


Εικόνα 44 Ιεραρχική ομαδοποίηση εξευγενισμένων προϊόντων διαλύτη φαινόλης, με κλάσματα 1-7 ASTM D2549

Στο δενδρόγραμμα της εικόνας 44 τα φάσματα της φάσης των εξευγενισμένων προϊόντων που εκχυλίστηκαν με διαλύτη φαινόλη ομαδοποιούνται με τα φάσματα των κλασμάτων 1 έως 7 της μεθόδου ASTM D2549.

Το κλάσμα 7 φαίνεται ξεκάθαρα ότι είναι απομακρυσμένο από τα υπόλοιπα καθώς περιέχει στο σύνολο του πολικά συστατικά, όπως έχει φανεί και παραπάνω στην προηγούμενη ανάλυση του φάσματος του.

Το πείραμα 1, με συνθήκες θερμοκρασίας 90° C και αναλογία δείγματος-διαλύτη 1:2 φαίνεται να έχει την μικρότερη μεταβολή της σύστασης, καθώς το φάσμα του είναι ομαδοποιημένο με το φάσμα του αρχικού δείγματος του DAO. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα ο διαλύτης να χάσει την εκλεκτικότητα του, και «παρασέρνει» σχεδόν το σύνολο των συστατικών του αρχικού δείγματος DAO από το μίγμα. Τα φάσματα των υπολοίπων τριών πειραμάτων όμως παρουσιάζουν ομοιότητα με τα φάσματα των κλασμάτων 4,5 και 6 του διαχωρισμού ASTM D2549. Η ομάδα αυτών των τριών φασμάτων σύμφωνα και με την προηγούμενη τους ανάλυση παραπάνω ήταν αυτή που περιείχε τα λιγότερα βελτιωτικά πρόσθετα και τις λιγότερες προσμίξεις οξειδωτικών παραγόντων. Άρα επιβεβαιώνεται ότι η διαδικασία της εκχύλισης έχει το επιθυμητό αποτέλεσμα και βελτιώνει την σύσταση του ορυκτελαίου DAO, καθώς στην φάση του εξευγενισμένου προϊόντος περιέχονται σημαντικά λιγότερα βελτιωτικά πρόσθετα και οξειδωτικοί παράγοντες από αυτά που βρίσκονταν στα αρχικά λιπαντικά που πλέον συνθέτουν το DAO.



Εικόνα 45 Ιεραρχική ομαδοποίηση εξευγενισμένων προϊόντων διαλύτη φουρφουράλης, με κλάσματα 1-7 ASTM D2549

Στην εικόνα 45 παραπάνω παρουσιάζεται το δενδρόγραμμα των φασμάτων των εξευγενισμένων προϊόντων που εκχυλίστηκαν με διαλύτη φουρφουράλη όπου ομαδοποιούνται με τα φάσματα των κλασμάτων 1 έως 7 της μεθόδου ASTM D2549.

Μία παρόμοια εικόνα παρατηρείται όπως και με τον διαλύτη της φαινόλης προηγουμένως. Τα φάσματα των κλασμάτων 1,2 και 3, όπως και το κλάσμα 7 παρουσιάζουν την μικρότερη ομοιότητα με τα φάσματα των φάσεων των πειραμάτων εκχύλισης.

Το πείραμα 8 της εκχύλισης, με συνθήκες θερμοκρασίας 90° C και αναλογία δείγματος-διαλύτη 1:5, παρουσιάζει την μεγαλύτερη ομοιότητα με το αρχικό DAO. Και εδώ φαίνεται ότι η αυξημένη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα ο διαλύτης να χάσει την εκλεκτικότητα του, και να «παρασέρνει» σχεδόν το σύνολο των συστατικών του αρχικού δείγματος DAO από το μίγμα. Τα υπόλοιπα πειράματα 5,6 και 7, έχουν φάσματα παρόμοια με τα φάσματα των κλασμάτων 4,5 και 6 από τον διαχωρισμό της ASTM, άρα αντίστοιχα με τον διαλύτη της φαινόλης, τα πειράματα εκχύλισης με διαλύτη φουρφουράλη επιβεβαιώνονται ως επιτυχημένη διαδικασία βελτίωσης της σύστασης του ορυκτελαίου DAO.

Ανάλυση HPLC των φάσεων εκχύλισης με την μέθοδο ASTM D7419

Στα εξευγενισμένα προϊόντα από το σύνολο των πειραμάτων εκχύλισης έγινε ανάλυση σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο D7419 του οργανισμού ASTM International³³, για ποσοτική εκτίμηση των αρωματικών και μη αρωματικών συστατικών.

Οι αναλύσεις έγιναν σε σύστημα υγρού χρωματογράφου Waters εφοδιασμένο με αντλία υψηλής πίεσης Waters 600. Χρησιμοποιήθηκαν χρωματογραφικές στήλες Zorbax_SBCN, Zorbax_SIL, Zorbax_SIL. Το όργανο ήταν εφοδιασμένο με ανιχνευτές συστοιχίας φωτοδιόδων υπεριώδους ακτινοβολίας (Photo Diode Array UV Detector Waters 996) και διαθλασίμετρο διαφορικής διάθλασης (Differential Refractometer Refractive Index

³³ ASTM D7419, Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection, ASTM International

Detector Waters 410). Ο διαλύτης έκλουσης ήταν το επτάνιο. Το δείγμα εισήχθηκε με συγκέντρωση 1%, ο ρυθμός ροής καθορίστηκε σε 1ml/min και για την κανονική ροή και για την ανάποδη ροή.

Αρχικά κατασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα για υπολογισμό της απόδοσης του συστήματος με δεκατετράνιο και δεκαμεθυλβενζόλιο, το οποίο αναλύθηκε με αναλογία 1:1 κατά μάζα. Από το χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος, προέκυψαν οι χρόνοι κατακράτησης των συστατικών, t_1 για το δεκατετράνιο, και t_2 για το δεκαμεθυλβενζόλιο.

Από τον τύπο (3)³⁴ της μεθόδου ASTM D7419

$$B = t_1 + 0.1 \cdot (t_2 - t_1) \quad (3)$$

προέκυψε ο χρόνος ανάστροφης ροής της μεθόδου $B \approx 9,5 \text{ min}$.

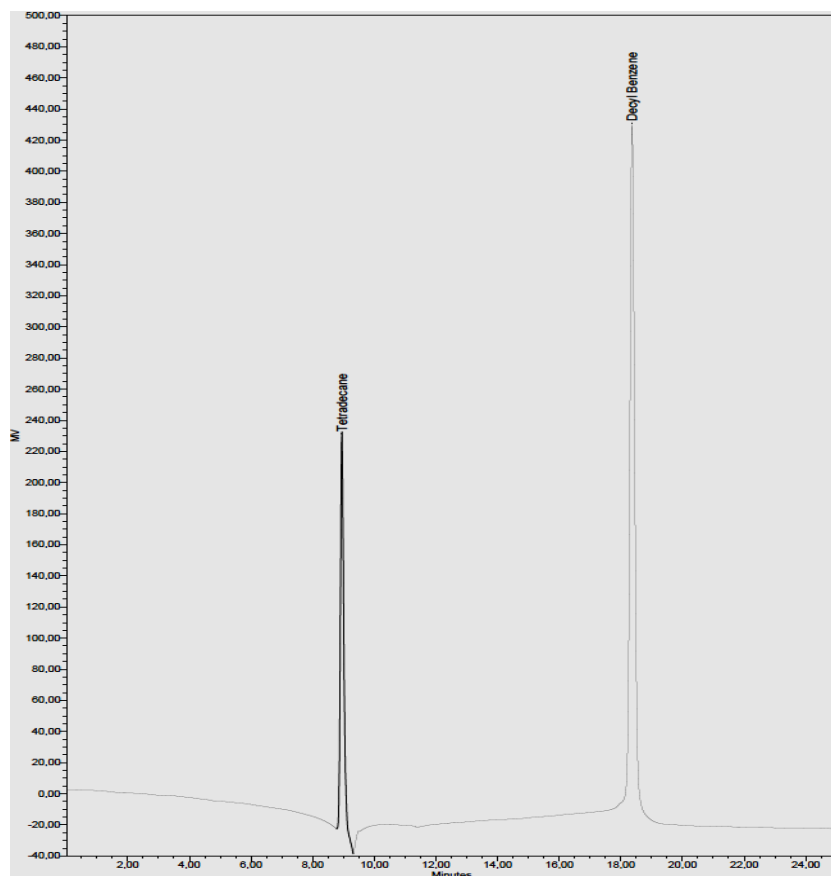
Ακόλουθα παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα των δύο διαφορετικών ουσιών, δεκατετράνιο και δεκαμεθυλβενζόλιο, σε εννέα διαφορετικές συγκεντρώσεις στο κάθε πρότυπο συστατικό. Αναλύθηκαν και αυτά στις προαναφερθέντες συνθήκες και κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης, με άξονες την συγκέντρωση του κάθε πρότυπου διαλύματος και το εμβαδόν των κορυφών των συστατικών δεκατετράνιο και δεκαμεθυλβενζόλιο.

Από τις καμπύλες βαθμονόμησης προσδιορίστηκαν οι κλίσεις των καμπύλων των αρωματικών και των μη αρωματικών ενώσεων, και χρησιμοποιήθηκαν στον τύπο (4)³⁴ της μεθόδου για τον προσδιορισμό του συντελεστή απόκρισης αρωματικών (ARF).

$$ARF = \frac{\text{κλίση ευθείας δεκαμεθυλβενζόλιου}}{\text{κλίση ευθείας δεκατετράνιου}} \quad (4)$$

Τυπικό χρωματογράφημα ενός από τα πρότυπα διαλύματα για τον υπολογισμό της απόδοσης του συστήματος φαίνεται στην εικόνα 46.

³⁴ ASTM D7419, Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection, ASTM International



Εικόνα 46 Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος υπολογισμού απόδοσης συστήματος

Συμπεράσματα HPLC φάσεων εκχύλισης μεθόδου ASTM D7419

Σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία αναλύονται τα εξευγενισμένα προϊόντα από τα πειράματα εκχύλισης, και με την χρήση των παρακάτω τύπων,

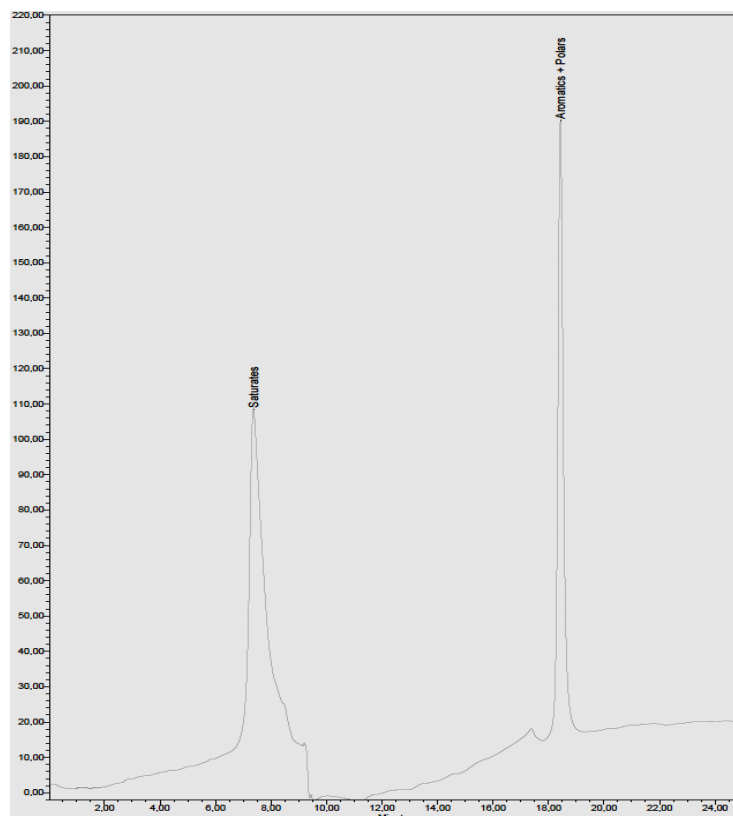
$$\text{Μάζα \% μη αρωματικών} = [A_{na}/A_{na} + (A_{ar}/ARF)] * 100 \quad (5)^{35}$$

$$\text{Μάζα \% αρωματικών} = \{(A_{ar}/ARF)/[A_{na} + (A_{ar}/ARF)]\} * 100 \quad (6)^{35}$$

(όπου A_{na} = εμβαδόν κορυφής μη αρωματικών, A_{ar} = εμβαδόν κορυφής αρωματικών)

³⁵ ASTM D7419, Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection, ASTM International

υπολογίζεται το ποσοστό των αρωματικών και μη αρωματικών ενώσεων που περιέχεται στο κλάσμα της φάσης εξευγενισμένου προϊόντος του κάθε πειράματος. Ενδεικτικά το χρωματογράφημα του δείγματος εξευγενισμένου προϊόντος του πειράματος εκχύλισης με συνθήκες αναλογίας 1:5, διαλύτη φαινόλη και θερμοκρασία 90° C, φαίνεται στην εικόνα 47.

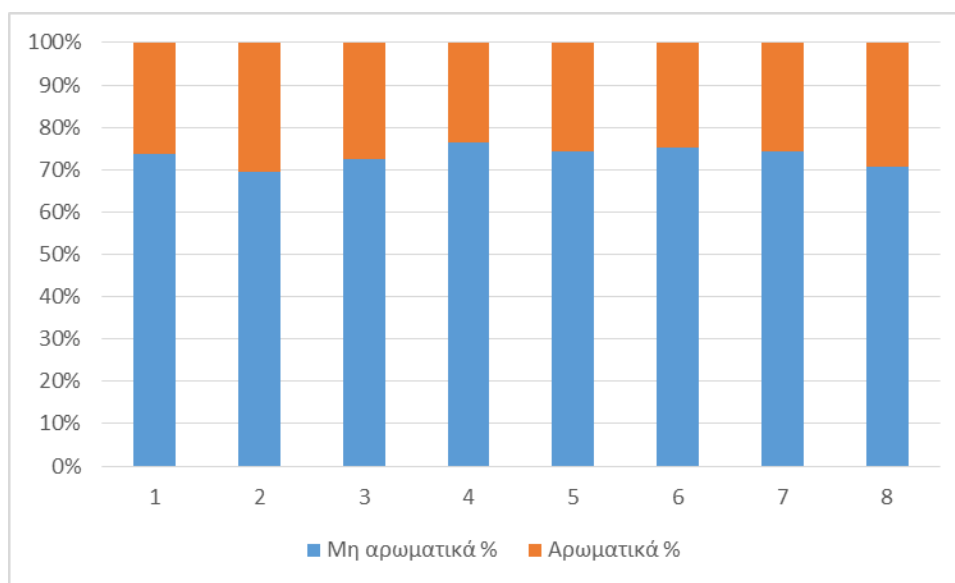


Εικόνα 47 Εξευγενισμένο προϊόν εκχύλισης με διαλύτη φαινόλη, αναλογία 5:1, θερμοκρασία 90° C

Αριθμός Πειράματος	Διαλύτης	Θερμοκρασία	Αναλογία	Μη αρωματικά %	Αρωματικά %
1	Φαινόλη	90	01:02	73,8	26,2
2	Φαινόλη	50	01:02	69,5	30,5
3	Φαινόλη	50	01:05	72,6	27,4
4	Φαινόλη	90	01:05	76,5	23,5
5	Φουρφουράλη	50	01:02	74,3	25,7
6	Φουρφουράλη	50	01:05	75,1	24,9
7	Φουρφουράλη	90	01:02	74,2	25,8
8	Φουρφουράλη	90	01:05	70,8	29,2

Πίνακας 5 Αποτελέσματα μεθόδου ASTM D7419 για ποσοτική κατανομή αρωματικών και μη αρωματικών

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 5, επιβεβαιώνεται η βελτίωση της σύστασης των εξευγενισμένων προϊόντων, και συγκεκριμένα των πειραμάτων 4, 5, 6 και 7. Από την διαδικασία της εκχύλισης αναμένεται να προκύψει ένα προϊόν με λιγότερα αρωματικά συστατικά από το αρχικό δείγμα, αποτέλεσμα που έχει επιτευχθεί καλύτερα από τα πειράματα 4 έως 7 με τις ανάλογες συνθήκες.



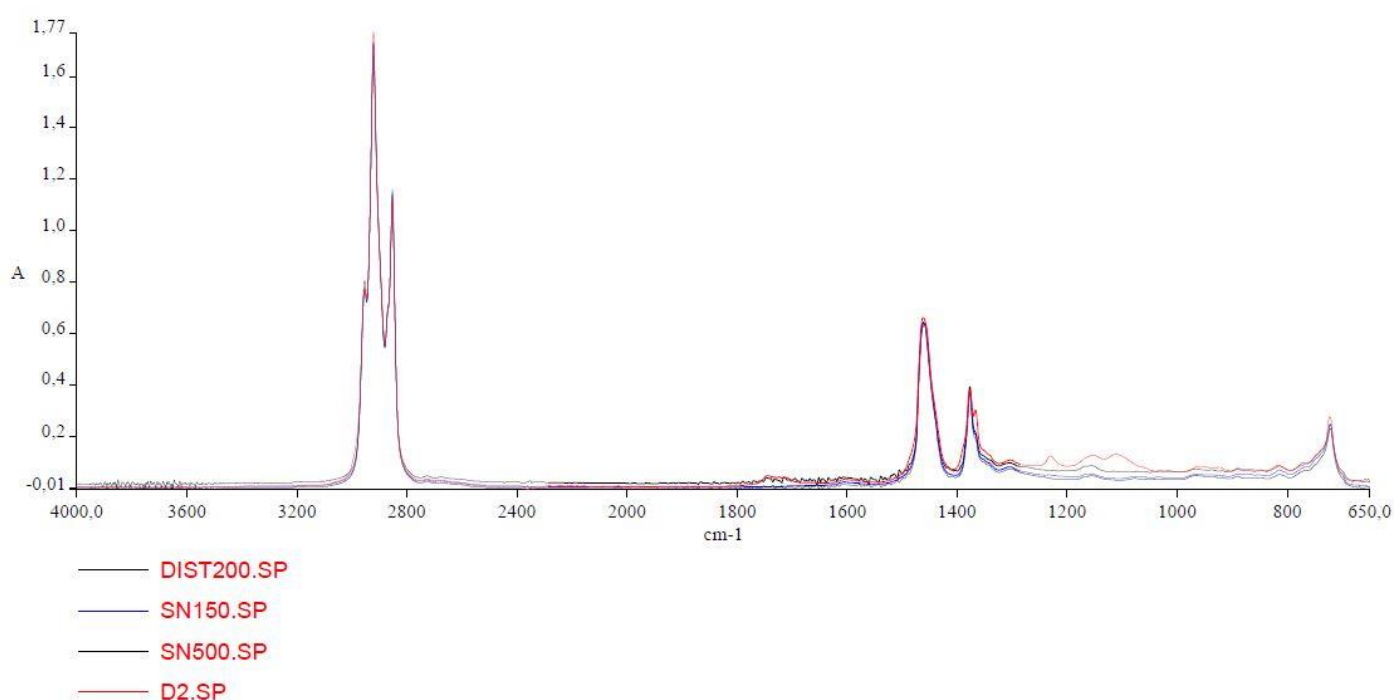
Εικόνα 48 Κατανομή αρωματικών και μη αρωματικών συστατικών στα εξευγενισμένα προϊόντα της εκχύλισης

Κεφάλαιο 4

Συγκριτική αξιολόγηση της σύστασης του DAO και των ελαφρύτερων λιπαντικών κλασμάτων

Στη συνέχεια η σύσταση του DAO, όπως αποδίδεται από το υπέρυθρο φάσμα συγκρίθηκε με την σύσταση των ελαφρύτερων λιπαντικών κλασμάτων που παράγονται από την υπό κενό απόσταξη στο διωλιστήριο της CYCLON. Στόχος της σύγκρισης είναι ο εντοπισμός στα κλάσματα αυτά ενώσεων που προέρχονται από βελτιωτικά πρόσθετα ή που αποτελούν προϊόντα οξείδωσης από την χρήση των λιπαντικών.

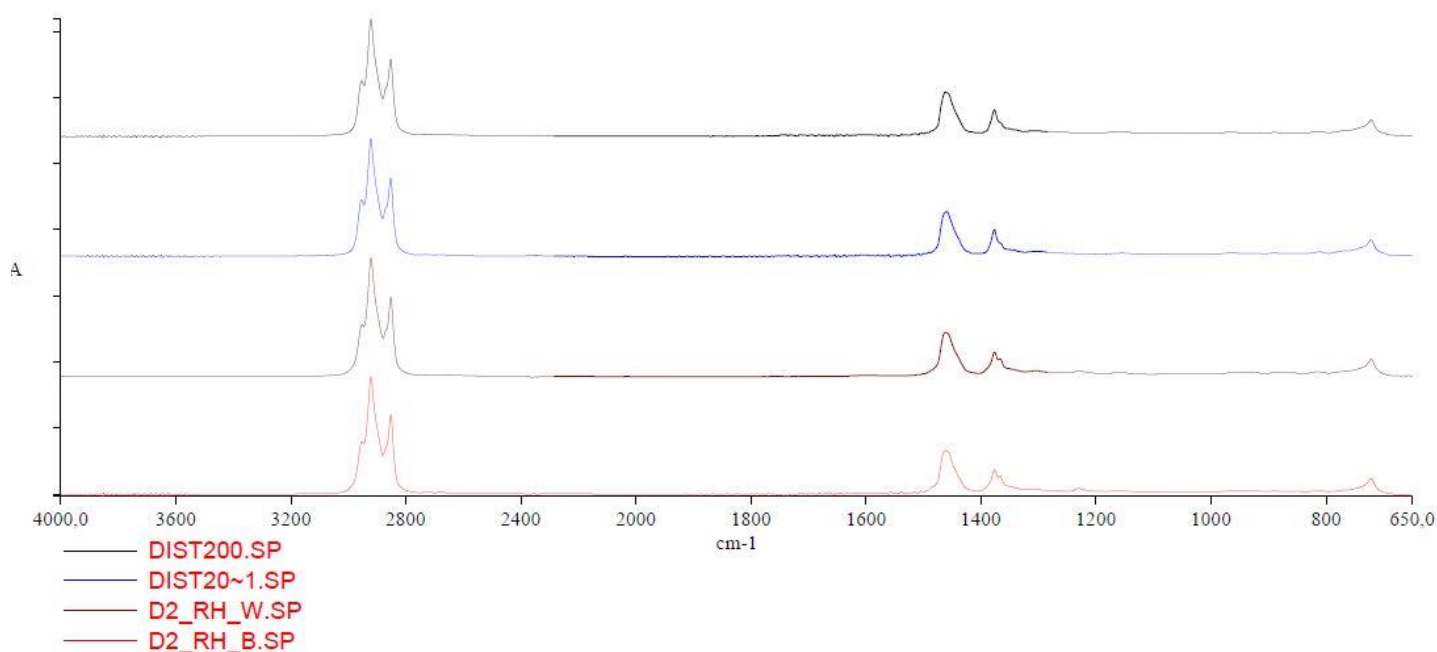
Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα από προηγούμενες αναλύσεις του εργαστηρίου στα ελαφρύτερα κλάσματα Light Distillate, SN150, SN500. Σε σύγκριση τους με το φάσμα του απασφαλτωμένου ορυκτελαίου, παρατηρείται ότι υπάρχει αντίστοιχη παρουσία ασύμμετρων και συμμετρικών εμφανίσεων μεθυλίου και μεθυλενίου στις περιοχές απορρόφησης 2970-2950, 2880-2860 2935-2915, 2865-2845 cm^{-1} , καθώς και στις περιοχές 1460 cm^{-1} και 720 cm^{-1} και στα τέσσερα κλάσματα.



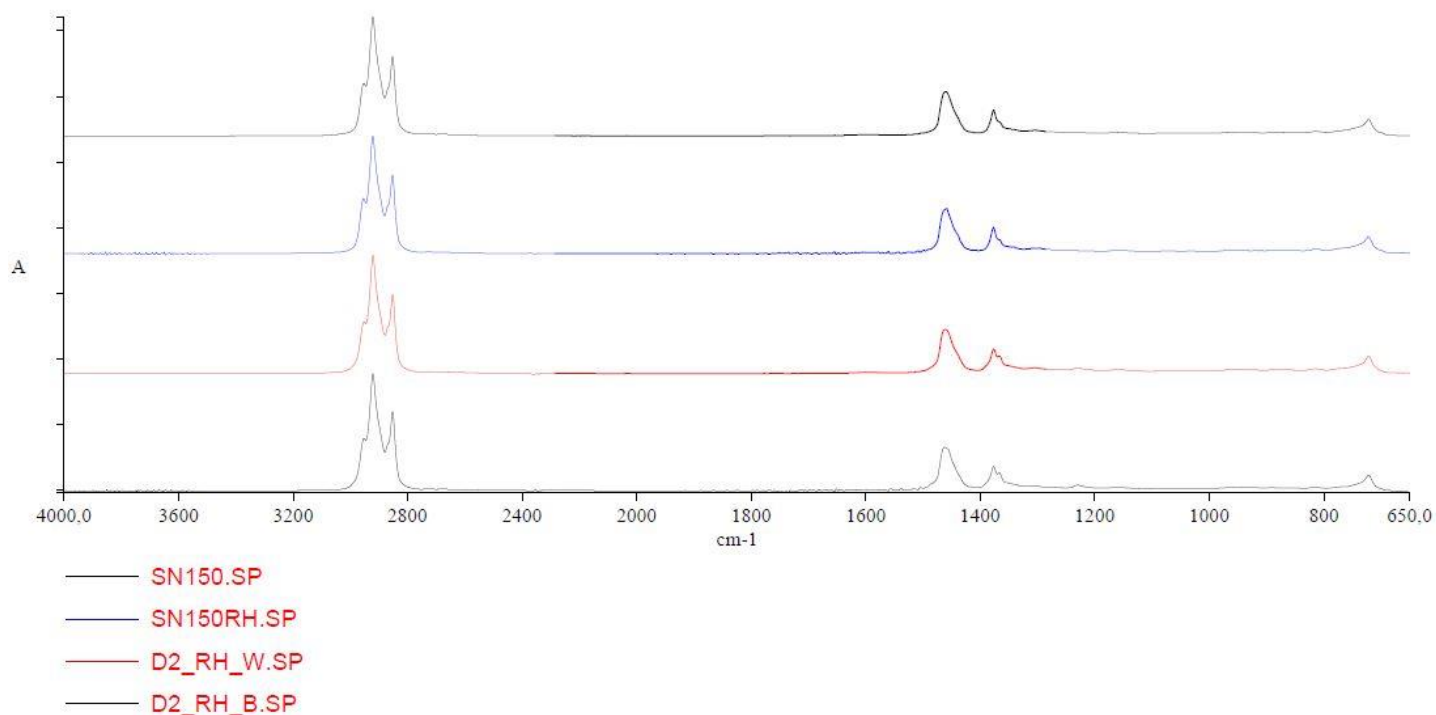
Εικόνα 49 Φάσματα κλασμάτων Light Distillate, SN150, SN500, DAO

Στο κλάσμα του απασφαλτωμένου ορυκτελαίου όμως εμφανίζονται επιπλέον απορροφήσεις στις περιοχές 1370, 1230 και 1150-1100 cm^{-1} . Είναι εμφανίσεις που απουσιάζουν από τα ελαφρύτερα κλάσματα της απόσταξης. Η απορρόφηση στα 1370 cm^{-1} οφείλεται σε ύπαρξη βελτιωτικών απορρυπαντικών (σουλφονικά, φαινικά, καρβοξυλικά), η απορρόφηση στα 1230 cm^{-1} οφείλεται σε αρωματικό σουλφονικό οξύ που χρησιμοποιείται σαν αντιδιαβρωτικό βελτιωτικό και τέλος η απορρόφηση στην περιοχή 1150-1100 cm^{-1} οφείλεται στην ύπαρξη αντιδιαβρωτικών βελτιωτικών και οξειδωτικών παραγόντων.

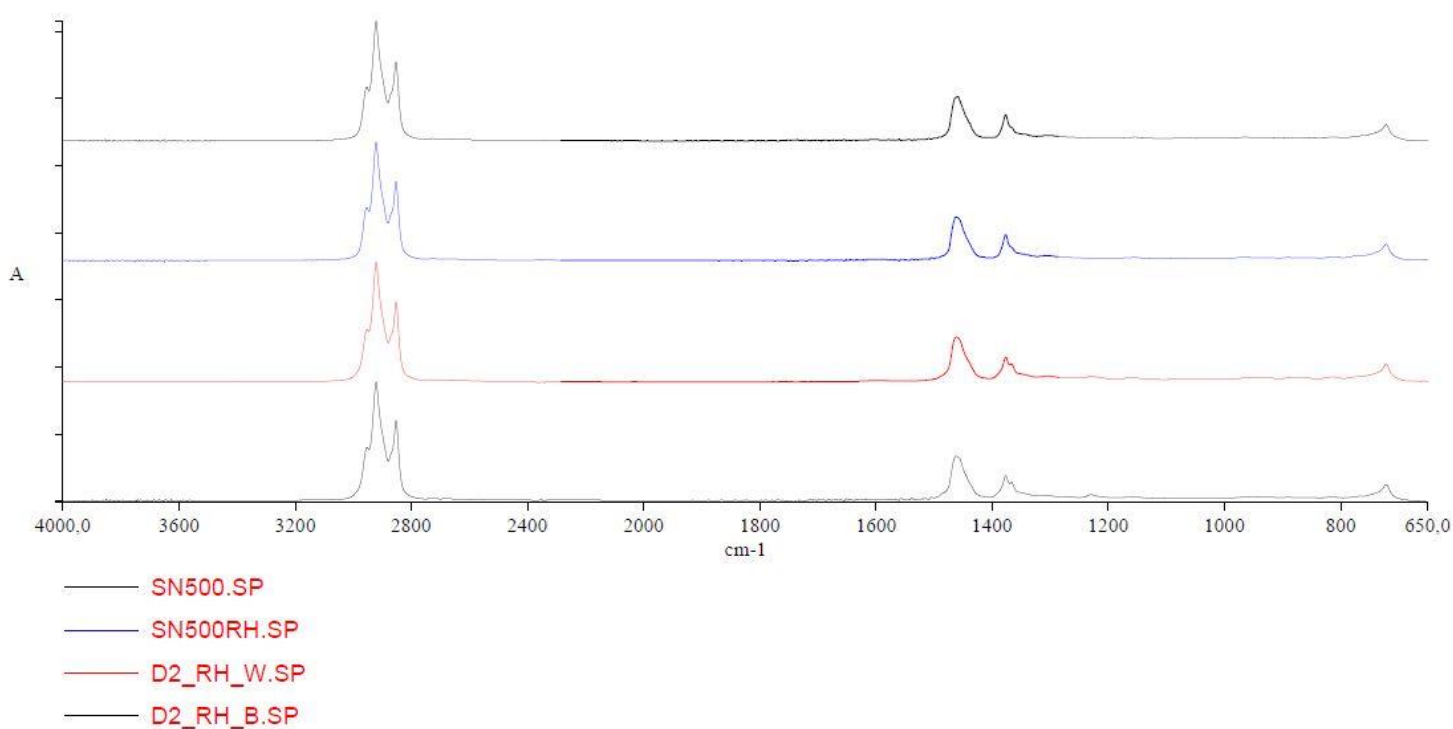
Συγκρίνοντας τα φάσματα του κάθε κλάσματος από τα Light Distillate, SN150 και SN500 και του κλάσματος των υδρογονανθράκων του καθενός (όπως διαχωρίστηκε από μέθοδο SPE σε προηγούμενες αναλύσεις του εργαστηρίου), με τα αντίστοιχα κλάσματα των υδρογονανθράκων του DAO (όπως διαχωρίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασία από τις μεθόδους SPE κατά Wiwel et al. και SPE κατά Briker et al.), παρατηρείται εμφάνιση βελτιωτικών προσθέτων μόνο στα κλάσματα των υδρογονανθράκων του DAO (κορυφές στις περιοχές 1370 cm^{-1} και 1230 cm^{-1}).



Εικόνα 50 Φάσμα κλάσματος Light Distilate, υδρογονανθράκων του και υδρογονανθράκων του DAO



Εικόνα 51 Φάσμα κλάσματος SN150, υδρογονανθράκων του και υδρογονανθράκων του DAO



Εικόνα 52 Φάσμα κλάσματος SN500, υδρογονανθράκων του και υδρογονανθράκων του DAO

Από τα παραπάνω επιβεβαιώνεται ότι στο απασφαλωμένο λιπαντικό συγκεντρώνεται το σύνολο των βελτιωτικών προσθέτων και οξειδωτικών παραγόντων και σε αυτό πρέπει να επικεντρωθούν οι διεργασίες εκχύλισης για απομάκρυνση των ενώσεων αυτών πριν την παραγωγή του λιπαντικού SN2000.

Συμπεράσματα – Προτάσεις

Πρωταρχικός σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν να μελετηθεί και να προσδιοριστεί η σύσταση ενός χρησιμοποιημένου απασφαλωμένου λιπαντικού (DAO) που παράγεται στο διωλιστήριο της CYCLON. Είναι το βαρύ υπολειμματικό κλάσμα της διαδικασίας απόσταξης που λαμβάνει χώρα στο διωλιστήριο της CYCLON, το οποίο υπόκειται σε εκχύλιση – απασφάλτωση με προπάνιο.

Επειδή προέρχεται από αναγέννηση ενός μίγματος αποβλήτων λιπαντικών ελαίων, είναι αναμενόμενο ότι θα περιέχει παραπροϊόντα, οξειδωτικούς παράγοντες, βελτιωτικά πρόσθετα και ποικιλία άλλων διαφόρων προσμίξεων που προέρχονται από την χρήση των αρχικών λιπαντικών. Όλα τα παραπάνω δημιουργούν προβλήματα στην διαδικασία της καταλυτικής υδρογόνωσης, από όπου παράγεται το τελικό εμπορικό λιπαντικό.

Με τον διαχωρισμό του DAO σε κλάσματα με χρωματογραφία ανοιχτής στήλης και την ανάλυση τους προσδιορίζεται η σύσταση του. Από την ανάλυση των κλασμάτων που προκύπτουν από την χρωματογραφική στήλη ASTM D2549 σε υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης, εντοπίζονται μεγάλες κορεσμένες ανθρακικές αλυσίδες με μονοαρωματικούς δακτύλιους, διαρωματικές ενώσεις καθώς και βαρύτερα πολυαρωματικά συστατικά.

Με την χρήση φασματοφωτόμετρου υπερύθρου φωτός, εντοπίζονται ομάδες μεθυλίου και μεθυλενίου, που προέρχονται από υδρογονανθρακικές αλυσίδες, σε όλα τα κλάσματα αλλά και μια ποικιλία από ενώσεις που προέρχονται είτε από βελτιωτικά πρόσθετα είτε είναι προϊόντα οξείδωσης από τη χρήση του λιπαντικού. Παρατηρούνται εμφανίσεις αρωματικού σουλφονικού οξέος, αμίνες, αλκυλαλογονιδίο, ενώσεις γλυκόλης, οργανομεταλλικές ενώσεις, ποικιλία από απορρυπαντικά πρόσθετα, καθώς και πληθώρα οξειδωτικών παραγόντων. Σε όλες τις παραπάνω προσμίξεις πιθανότατα οφείλονται τα λειτουργικά προβλήματα που παρουσιάζει το απασφαλωμένο λιπαντικό (είναι ένα θολό λιπαντικό, με εκνεφώσεις και προβληματικό ιξώδες).

Προσπάθεια για βελτίωση της σύστασης του DAO έγινε με τον σχεδιασμό πειραμάτων εκχύλισης, με φαινόλη και φουρφουράλη σε θερμοκρασίες 50° C και 90° C και αναλογίες διαλύτη προς DAO 1:2 και 1:5.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπική ανάλυση των προϊόντων της εκχύλισης έδειξε ότι το σύνολο των πειραμάτων είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού βελτιωτικών προσθέτων. Παρατηρούνται εμφανίσεις των προσθέτων στα φάσματα της φάσης του εκχυλίσματος και όχι τόσο στην φάση των εξευγενισμένων προϊόντων. Οι αρωματικοί διαλύτες που επιλέχθηκαν απομακρύνουν από το δείγμα ένα μέρος αρωματικών και πολικών συστατικών.

Επιπλέον η υγρή χρωματογραφική ανάλυση έδειξε πως κατανέμονται ποσοτικά οι αρωματικές και μη αρωματικές ενώσεις της φάσης του εξευγενισμένου προϊόντος του συνόλου των πειραμάτων εκχύλισης. Παρατηρείται μια βελτίωση της σύστασης σε σύγκριση με την αρχική κατανομή των ενώσεων του αρχικού δείγματος πριν την διαδικασία της εκχύλισης, όπως είχε προκύψει από την χρωματογραφία στήλης και την εκχύλιση στερεάς φάσης. Οι αρωματικές ενώσεις και τα πολικά συστατικά θεωρείται ότι δημιουργούν πρόβλημα στην υδρογονοεπεξεργασία, οπότε η εκ των προτέρων απομάκρυνση τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας.

Συνοψίζοντας, από το σύνολο των πειραμάτων που έγιναν στην παρούσα εργασία, βγαίνει το συμπέρασμα ότι η διαδικασία της εκχύλισης του απασφαλτωμένου λιπαντικού πριν την διαδικασία της καταλυτικής υδρογόνωσης μπορεί να έχει θετικά αποτελέσματα για την παραγωγή του τελικού εμπορικού λιπαντικού του διυλιστηρίου. Θα παραχθεί ένα λιπαντικό πιο «καθαρό», με λιγότερα βελτιωτικά πρόσθετα από το αρχικό μίγμα λιπαντικών, και μικρότερο ποσοστό αρωματικών ενώσεων.

Επισημαίνεται τέλος ότι πρέπει να διεκπονηθεί λεπτομερέστερη ανάλυση των δειγμάτων αυτών (DAO και ελαφριών κλασμάτων) και με άλλες τεχνικές (GC-MS) για να τεκμηριωθεί η ύπαρξη των ενώσεων στο DAO αλλά και η βελτίωση της σύστασης σε ένα δείγμα τελικού λιπαντικού μετά την διαδικασία της υδρογόνωσης, όπου το απασφαλτωμένο λιπαντικό θα έχει υποστεί αρχικά βελτίωση με εκχύλιση.

Βιβλιογραφία – Αναφορές

1. Απόβλητα Λιπαντικών Ελαίων (ΑΛΕ), Ελληνικός Οργανισμός Ανακύκλωσης
2. Environmental assessment of used oil management methods, Bob Boughton, Arpad Horvath, Environmental Science & Technology, Vol. 38, No. 2, 2004
3. Critical Review of Existing Studies and Life Cycle Analysis on the Regeneration and Incineration of Waste Oils, Taylor Nelson Sofres
4. Π.Δ. 82/2004 - Καθορισμός μέτρων και όρων για τη διαχείριση των χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων. Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των Αποβλήτων Λιπαντικών Ελαίων.
5. Ανάπτυξη καινοτόμου συστήματος βελτίωσης της ποιότητας των αναγεννημένων λιπαντικών-προϊόντων της εταιρείας CYCLON με χρήση αναλυτικών μεθοδολογιών και χημειομετρίας
6. Αναγέννηση αποβλήτων λιπαντικών ελαίων, Δρ. Καραβασίλης Χρήστος, Περιοδικό «Σύγχρονη Τεχνική Επιθεώρηση»
7. Adsorption analysis and chromatographic method. Application to the chemistry of chlorophyll, Mikhail Tswett, Journal of Chemical Education, Vol. 44, No. 4, 1906
8. Σύγχρονες μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, Εκδόσεις Πνευματικός, 1980
9. An Introduction to Separation Science, B.L. Karger, Cs. Horváth and L.R. Snyder, Wiley, 1973
10. How Does High Performance Liquid Chromatography Work, Waters, <http://goo.gl/8EOh9G>, 30/09/2013
11. Principle and Feature of Various Detection Methods, Hitachi – High-tech, <http://goo.gl/8biEi2>, 30/09/2013
12. Photodiode Array Detector Operator's Guide, Waters
13. Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications, A. Žwir-Ferenc, M. Biziuk, Journal of Environmental Studies, Vol. 15, No. 5, 2006
14. Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων, Βαλαβανίδης Αθανάσιος, Αθήνα, 2006
15. Applications of Fourier Transforms to Generalized Functions, Rahman, Matiur, 2011
16. A Friendly Guide to Wavelets, Birkhäuser Kaiser, Gerald 1994
17. Fourier Transform Infrared Spectrometry, P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, Wiley-Interscience, Vol. 83, New York, 1986

18. Σχεδιασμός Φυσικών Διεργασιών, Πανεπιστημιακές παραδόσεις του μαθήματος, Πασαδάκης Νικόλαος, Χανιά, 2008
19. ASTM D2549, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography, ASTM International
20. 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, Peter Wiwel, Kim Knudsen, Per Zeuthen, Duayne Whitehurst, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000
21. Miniaturized method for separation and quantification of nitrogen species in petroleum distillates, Yevgenia Briker, Zbigniew Ring, Angelo Iacchelli, Norma McLean, Elsevier Science, 2003
22. A Novel Approach for the quantitation of the Hydrocarbon Groups in Heavy Petroleum Fractions by HPLC-RI analysis, N. Pasadakis, N. Varotsis, Energy and Fuels, Vol. 14, No. 6, 2000
23. Organic Chemistry Course Materials, Chulalongkorn University, Chemistry Department
24. ASTM D86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, ASTM International
25. Ορυκτά καύσιμα, Εργαστηριακές Ασκήσεις Μαθήματος, Πασαδάκης Νικόλαος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009
26. ASTM D7419, Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection, ASTM International
27. Hierarchical Clustering Basics, Bruker Daltonics

Παράρτημα

Ιεραρχική ομαδοποίηση

Η ομαδοποίηση δεδομένων (data clustering) είναι μια τεχνική στατιστικής ανάλυσης δεδομένων και χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς όπως η εξόρυξη δεδομένων (data mining), η αναγνώριση προτύπων, η ανάλυση εικόνων και η βιοπληροφορική. Η ομαδοποίηση επιτυγχάνεται με την ταξινόμηση όμοιων αντικειμένων σε διαφορετικές ομάδες ή αλλιώς ο καταμερισμός των δεδομένων σε υποσύνολα (clusters), έτσι ώστε τα δεδομένα να μοιράζονται κοινά χαρακτηριστικά, τα οποία συνήθως σχετίζονται με κάποια μέτρηση αποστάσεων.

Ένα συχνό δίλημμα που προκύπτει στην ομαδοποίηση είναι πιο αλγόριθμος είναι ο κατάλληλος για τα διαθέσιμα δεδομένα. Το σίγουρο είναι ότι δεν υπάρχουν «καλοί» και «κακοί» αλγόριθμοι, αλλά η ποιότητα του καθενός μπορεί να κριθεί από τα αποτελέσματα που δίνει σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή.

Οι αλγόριθμοι ομαδοποίησης μπορεί να είναι ιεραρχικοί (hierarchical) ή μη ιεραρχικοί (non-hierarchical/partitional). Οι ιεραρχικοί αλγόριθμοι βρίσκουν διαδοχικές ομάδες, χρησιμοποιώντας κάθε φορά ήδη καθιερωμένες ομάδες, ενώ οι μη ιεραρχικοί καθορίζουν τις ομάδες αμέσως. Οι ιεραρχικοί αλγόριθμοι χωρίζονται στους συσσωρευτικούς (agglomerative) και στους διαχωριστικούς (divisive). Οι πρώτοι αντιμετωπίζουν κάθε στοιχείο σαν μια ομάδα από μόνο του και στη συνέχεια συγχωνεύεται σε μεγαλύτερες ομάδες. Οι δεύτεροι ξεκινούν με ολόκληρο το σύνολο και το διασπούν σε μικρότερες ομάδες.

Έστω ότι το κάθε δεδομένο αναπαρίσταται με ένα σημείο σε ένα χώρο n διαστάσεων. Έχοντας λοιπόν μια σειρά από τέτοια σημεία σε ένα χώρο n διαστάσεων, ζητείται από τον αλγόριθμο να υπολογίσει τις αποστάσεις ώστε τα σημεία να ομαδοποιηθούν σε συμπλέγματα.

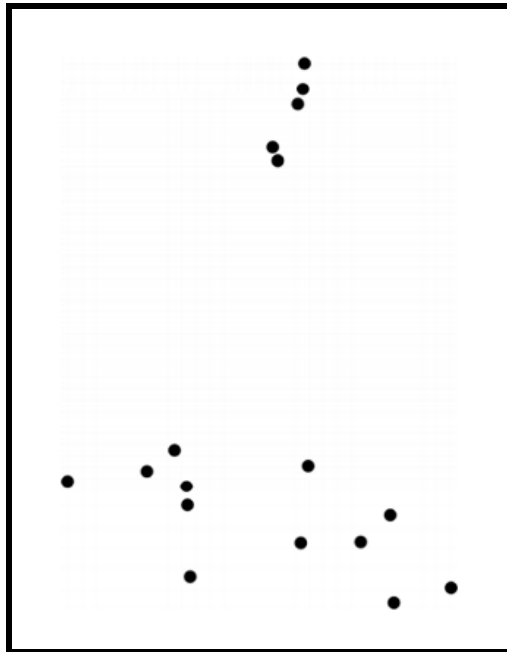
Με απλά βήματα γίνεται ως εξής³⁶:

1) Ο αλγόριθμος βρίσκει τα δύο στοιχεία με την μικρότερη απόσταση (αυτό σημαίνει ότι είναι τα πιο όμοια στοιχεία μεταξύ τους, αφού αναπαραστάθηκαν από δύο σημεία στον n -διάστατο χώρο με την μικρότερη απόσταση μεταξύ τους.)

2) Τα δύο αυτά στοιχεία συγκεντρώνονται σε ένα σύμπλεγμα που με την σειρά του αποτελεί ένα νέο στοιχείο.

3) Επαναλαμβάνετε η διαδικασία μέχρι να είναι όλα τα στοιχεία συγκεντρωμένα.

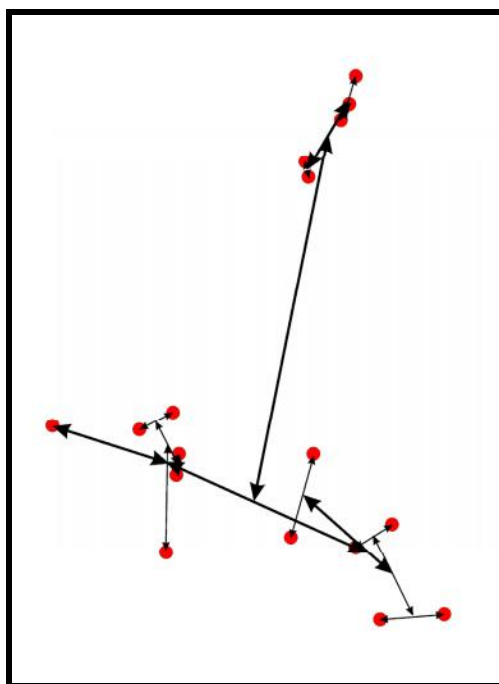
Έστω κάποια δεδομένα αντιστοιχίζονται σε κάποια σημεία, και αυτά με την σειρά τους στον πολυδιάστατο χώρο παραστάθηκαν με την παρακάτω μορφή που παρουσιάζεται στην εικόνα 53:



Εικόνα 53 Σημεία στον χώρο (Πηγή: Hierarchical Clustering Basics, Bruker Daltonics)

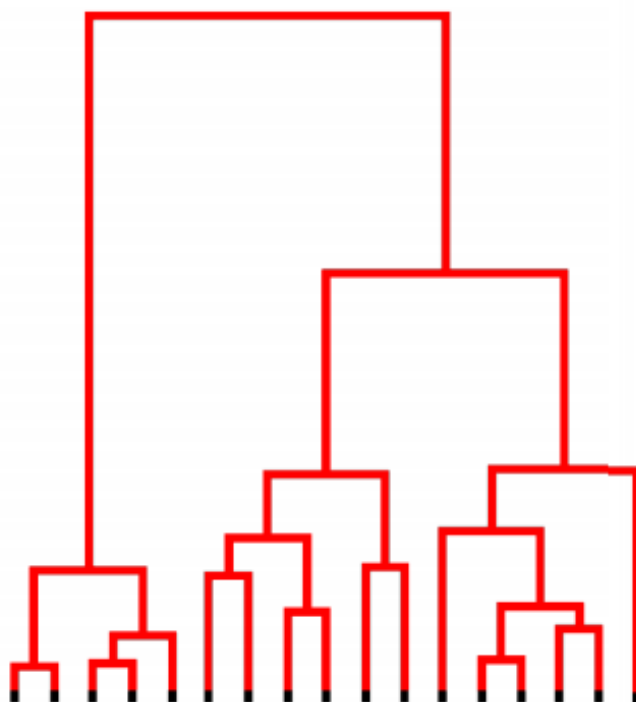
Εφαρμόζοντας την διαδικασία της ιεραρχικής ομαδοποίησης, θα υπολογιστούν οι αποστάσεις μεταξύ των σημείων όπως φαίνεται στην εικόνα 54:

³⁶Hierarchical Clustering Schemes, Johnson S. C, 1967



Εικόνα 54 Υπολογισμός αποστάσεων σημείων (Πηγή: Hierarchical Clustering Basics, Bruker Daltonics)

Τελικά το δενδρόγραμμα της ιεραρχικής τους ομαδοποίησης είναι το παρακάτω (εικόνα 55):



Εικόνα 55 Δενδρόγραμμα (Πηγή: Hierarchical Clustering Basics, Bruker Daltonics)

Η μέτρηση της απόστασης των σημείων μπορεί να γίνει με διαφορετικούς τρόπους. Μερικοί τύποι για τον υπολογισμό της απόστασης περιλαμβάνουν την Ευκλείδεια απόσταση, την απόσταση Minkowski, την απόσταση Chebychev, την απόσταση Spearman, την απόσταση με υπολογισμό συνημιτόνου.

Αν δύο σημεία πχ. $P = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_n)$ και $Q = (q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$ η Ευκλείδεια απόσταση μεταξύ τους ορίζεται ως:

$$\sqrt{|p_1 - q_1|^2 + |p_2 - q_2|^2 + \dots + |p_n - q_n|^2}$$

Για την σύνδεση δύο συμπλεγμάτων, υπάρχουν διάφοροι τρόποι³⁷. Μπορεί να γίνει με μονή σύνδεση (single linkage clustering), ολική σύνδεση (complete linkage clustering) και μέση σύνδεση (average linkage clustering).

Η μονή σύνδεση είναι πιο εύκολο να εξηγηθεί. Η απόσταση μεταξύ των δύο συμπλεγμάτων είναι ίση με την απόσταση από το πιο κοντινό στοιχείο τους (εικόνα 56).

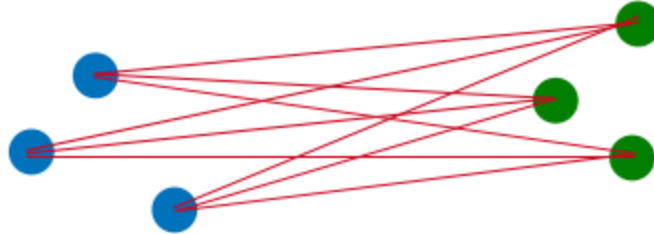


Εικόνα 56 Παράδειγμα μονής σύνδεσης (Πηγή: Hierarchical Clustering Basics, Bruker Daltonics)

Έχει όμως προφανή μειονεκτήματα γιατί λαμβάνει υπόψιν μόνο ένα σημείο του συμπλέγματος. Αντίστοιχο μειονέκτημα έχει και η ολική σύνδεση γιατί λαμβάνει υπόψιν την μέγιστη απόσταση μεταξύ του πιο απομακρυσμένου σημείου του κάθε συμπλέγματος. Για την κατασκευή του δενδρογράμματος χρησιμοποιήθηκε η σύνδεση μέσου όρου.

³⁷ Hierarchical Clustering Basics, Bruker Daltonics

Στη σύνδεση μέσου όρου η απόσταση των δύο ομάδων υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των αποστάσεων κάθε στοιχείου του συμπλέγματος με το καθένα στοιχείο του άλλου συμπλέγματος.



Εικόνα 57 Παράδειγμα μέσης σύνδεσης (Πηγή: Hierarchical Clustering Basics, Bruker Daltonics)

Στο παράδειγμα στην εικόνα 57 δηλαδή, η απόσταση μεταξύ του αριστερού και του δεξιού συμπλέγματος είναι το μέσο μήκος των κόκκινων γραμμών. Η σύνδεση με τον τρόπο αυτό έχει προφανή πλεονεκτήματα, καθώς λαμβάνει υπόψιν όλα τα σημεία του κάθε συμπλέγματος για να επιλέξει το επόμενο σύμπλεγμα και να τα ομαδοποιήσει σαν ένα σημείο.

Η υλοποίηση της διαδικασίας μη εποπτευόμενης ιεραρχικής ταξινόμησης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, έγινε σε περιβάλλον Matlab, χρησιμοποιώντας τις ήδη διαθέσιμες εντολές `pdist`, `linkage`, `cluster` και `dendrogram`. Επιλέχθηκε η μέτρηση της απόστασης με τον τύπο της Ευκλείδειας απόστασης, και η σύνδεση των συμπλεγμάτων έγινε με μέση σύνδεση.