



Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο

Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση

Σύγχρονη χημική ανάλυση στην πετροχημική βιομηχανία:  
Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση αναλυτικών μεθόδων για τον  
χαρακτηρισμό των προϊόντων πετρελαίου

Γεώργιος Γεωργόπουλος

Επιβλέπων καθηγητής: Αναστάσιος Καμπόλης

Πάτρα, Ιανουάριος 2024

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή,φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



Σύγχρονη χημική ανάλυση στην πετροχημική βιομηχανία:  
Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση αναλυτικών μεθόδων για τον  
χαρακτηρισμό των προϊόντων πετρελαίου»

Γεώργιος Γεωργόπουλος

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής/Επιβλέπουσα  
Καθηγήτρια:

Αναστάσιος Καμπόλης

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής/Συν-Επιβλέπουσα  
Καθηγήτρια:

Αναστασία Ελένη Κορδούλη

Πάτρα, Ιανουάριος 2024

## *ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ*

*Θέλω να ευχαριστήσω από καρδιάς την οικογένεια μου και τους καθηγητές μου οι οποίοι με βοήθησαν και στάθηκαν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια του ακαδημαϊκού μου ταξιδιού.*

*Είμαι υπερήφανος που υπήρξα μέλος αυτού του ιδρύματος και ανυπομονώ να χρησιμοποιήσω τις γνώσεις και τις δεξιότητες που απέκτησα για να έχω θετικό αντίκτυπο στον κόσμο.*

## Περίληψη

Η παρούσα διατριβή διερευνά τη σύγχρονη χημική ανάλυση στην πετροχημική βιομηχανία, εστιάζοντας στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση αναλυτικών μεθόδων για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων πετρελαίου. Η σημασία του ακριβούς χαρακτηρισμού σε αυτόν τον τομέα δεν μπορεί να υπερεκτιμηθεί, λαμβάνοντας υπόψη τις επιπτώσεις του στον έλεγχο ποιότητας, τη βελτιστοποίηση των διεργασιών και τη συμμόρφωση με τις κανονιστικές διατάξεις. Η διατριβή διερευνά διάφορες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην πετροχημική ανάλυση, με ιδιαίτερη έμφαση στη χρωματογραφία και τη φασματοσκοπία. Συζητούνται οι προκλήσεις στον χαρακτηρισμό συγκεκριμένων προϊόντων πετρελαίου, όπως η βενζίνη, το ντίζελ και τα λιπαντικά, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για ακριβείς αναλυτικές μεθόδους. Διερευνάται η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων, συμπεριλαμβανομένης της αυτοματοποίησης της πετροχημικής βιομηχανίας και των στατιστικών προσεγγίσεων. Εξετάζεται η βελτιστοποίηση των αναλυτικών μεθόδων, με έμφαση στη βελτίωση των τεχνικών για μεγαλύτερη ακρίβεια και αποτελεσματικότητα. Διερευνώνται οι εφαρμογές αυτών των μεθόδων σε διάφορους τομείς της πετροχημικής βιομηχανίας, συμπεριλαμβανομένης της γεωχημείας ρευστών, της οργανικής γεωχημείας, της απεικόνισης και του προσδιορισμού της προέλευσης των ιζημάτων. Η διατριβή ολοκληρώνεται με μια σύνοψη των ευρημάτων και των επιπτώσεων, αναδεικνύοντας τη σημασία των προηγμένων αναλυτικών μεθόδων για την πρόοδο του πετροχημικού τομέα.

## Λέξεις – Κλειδιά

Πετροχημική ανάλυση, αναλυτικές μέθοδοι, βελτιστοποίηση μεθόδων

«Modern chemical analysis in the petrochemical industry:  
Development and optimization of analytical methods for the  
characterization of petroleum products»

«Georgios Georgopoulos»

## **Abstract**

This thesis explores modern chemical analysis in the petrochemical industry, focusing on the development and optimization of analytical methods for the characterization of petroleum products. The importance of accurate characterization in this field cannot be overestimated, considering its impact on quality control, process optimization and regulatory compliance. The thesis explores various analytical techniques used in petrochemical analysis, with particular emphasis on chromatography and spectroscopy. The challenges in characterizing specific petroleum products such as gasoline, diesel and lubricants are discussed, highlighting the need for accurate analytical methods. The development of analytical methods, including petrochemical industry automation and statistical approaches, is explored. The optimization of analytical methods is explored, with a focus on improving techniques for greater accuracy and efficiency. Applications of these methods to various areas of the petrochemical industry are explored, including fluid geochemistry, organic geochemistry, imaging, and sediment provenance determination. The thesis concludes with a summary of the findings and implications, highlighting the importance of advanced analytical methods for the advancement of the petrochemical sector.

## **Keywords**

Petrochemical Analysis, Analytical Methods, Method Optimization

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract .....	6
1. Εισαγωγή.....	8
1.1 Σημαντικότητα του θέματος .....	8
1.2 Η σημασία του ακριβούς χαρακτηρισμού των προϊόντων πετρελαίου .....	9
2.1 Χρωματογραφία .....	10
2.1.1 Αέρια χρωματογραφία (GC) .....	10
2.1.2 Υγρή χρωματογραφία (LC).....	15
2.1.3 Σύγκριση αέριας και υγρής χρωματογραφίας .....	19
2.2 Φασματοσκοπία .....	22
3. Προκλήσεις στον χαρακτηρισμό προϊόντων πετρελαίου .....	29
3.2 Βενζίνη .....	34
3.3 Ντίζελ .....	37
3.4 Λιπαντικά.....	38
4. Ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων .....	40
4.2 Αυτοματοποίηση της πετρελαϊκής βιομηχανίας.....	44
4.2.1 Αυτοματοποιημένη χημική ανάλυση πετρελαίου.....	45
4.3 Οι στατιστικές προσεγγίσεις .....	46
6. Εφαρμογές αναλυτικών μεθόδων στην πετροχημική βιομηχανία.....	52
6.1 Γεωχημεία ρευστών και ισοτόπων .....	52
6.2 Οργανική γεωχημεία.....	55
6.3 Απεικόνιση .....	58
6.4 Προέλευση ιζημάτων .....	60
Συμπεράσματα .....	62
Βιβλιογραφία.....	64

## 1. Εισαγωγή

Η πετροχημική βιομηχανία αποτελεί θεμέλιο της σύγχρονης κοινωνίας, παρέχοντας τις απαραίτητες πρώτες ύλες για μια πληθώρα εφαρμογών, από την παραγωγή καυσίμων έως τη σύνθεση διαφόρων καταναλωτικών αγαθών. Καθώς ο κλάδος αυτός εξελίσσεται ως απάντηση στις παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις, τις περιβαλλοντικές ανησυχίες και τα ρυθμιστικά πρότυπα, ο ρόλος των αναλυτικών μεθόδων γίνεται όλο και πιο ζωτικός. Η παρούσα διατριβή εμβαθύνει στο πεδίο της σύγχρονης χημικής ανάλυσης στην πετροχημική βιομηχανία, εστιάζοντας στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση αναλυτικών μεθόδων για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων πετρελαίου.

### 1.1 Σημαντικότητα του θέματος

Οι αναλυτικές μέθοδοι ασκούν ουσιαστική σημασία στην πετροχημική βιομηχανία, αποτελώντας τον άξονα για τον έλεγχο της ποιότητας, τη βελτιστοποίηση των διεργασιών και τη συμμόρφωση με τις κανονιστικές διατάξεις. Η πολυπλοκότητα των προϊόντων πετρελαίου απαιτεί προηγμένες και ακριβείς αναλυτικές τεχνικές για την αποκάλυψη των περίπλοκων συνθέσεών τους. Αυτές οι μέθοδοι διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαλεύκανση της χημικής σύνθεσης των αργών πετρελαίων, των διυλισμένων καυσίμων, των λιπαντικών και άλλων πετροχημικών παραγώγων, επιτρέποντας στους επαγγελματίες του κλάδου να λαμβάνουν τεκμηριωμένες αποφάσεις σε διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας.

Ο πετροχημικός τομέας λειτουργεί σε ένα δυναμικό τοπίο που χαρακτηρίζεται από διακυμάνσεις στις συνθέσεις του αργού πετρελαίου, μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές προτεραιότητες και διαρκώς εξελισσόμενες τεχνολογικές εξελίξεις. Οι αναλυτικές μέθοδοι λειτουργούν ως απαραίτητα εργαλεία για την πλοήγηση σε αυτή την πολυπλοκότητα, προσφέροντας γνώσεις σχετικά με τις μοριακές δομές, τα προφίλ των προσμίξεων και τα χαρακτηριστικά απόδοσης των διαφόρων προϊόντων πετρελαίου. Είτε στα εργαστήρια έρευνας και ανάπτυξης, είτε στις εγκαταστάσεις παραγωγής, είτε στους ρυθμιστικούς φορείς, η ακριβής ανάλυση των πετροχημικών προϊόντων στηρίζει



την ικανότητα του κλάδου να ανταποκρίνεται στα αυστηρά πρότυπα, να καινοτομεί και να προσαρμόζεται στις αναδυόμενες προκλήσεις.

## **1.2 Η σημασία του ακριβούς χαρακτηρισμού των προϊόντων πετρελαίου**

Ο ακριβής χαρακτηρισμός των πετρελαιοειδών αποτελεί βασικό άξονα για τη διασφάλιση της ακεραιότητας και της λειτουργικότητας ολόκληρης της αλυσίδας εφοδιασμού πετροχημικών προϊόντων. Αυτή η ακρίβεια είναι υψίστης σημασίας για διάφορες βασικές πτυχές:

**Ποιοτικός έλεγχος:** Ο ακριβής αναλυτικός χαρακτηρισμός εγγυάται τη συνέπεια και την τήρηση των προτύπων ποιότητας, ενισχύοντας έτσι την αξιοπιστία των τελικών προϊόντων. Είτε πρόκειται για βενζίνη, ντίζελ, καύσιμα αεριωθουμένων ή λιπαντικά έλαια, η διατήρηση αυστηρών μέτρων ποιοτικού ελέγχου είναι απαραίτητη για την ικανοποίηση των προσδοκιών των καταναλωτών και τη διασφάλιση της ασφαλούς και αποδοτικής χρήσης.

**Βελτιστοποίηση της διαδικασίας:** Οι αναλυτικές μέθοδοι συμβάλλουν στη βελτιστοποίηση των διαδικασιών διύλισης και παραγωγής. Με την κατανόηση της χημικής σύνθεσης των πρώτων υλών και των ενδιάμεσων προϊόντων, οι επαγγελματίες της βιομηχανίας μπορούν να ρυθμίσουν τις παραμέτρους επεξεργασίας, ενισχύοντας την αποδοτικότητα και ελαχιστοποιώντας τα απόβλητα. Αυτή η βελτιστοποίηση είναι κρίσιμη για την αποδοτικότητα και τη βιωσιμότητα.

**Κανονιστική συμμόρφωση:** Καθώς οι κανονισμοί για το περιβάλλον και την ασφάλεια γίνονται όλο και πιο αυστηροί, ο ακριβής χαρακτηρισμός των προϊόντων πετρελαίου είναι επιτακτικός για τη συμμόρφωση με τις κανονιστικές διατάξεις. Τα αναλυτικά δεδομένα βοηθούν στην απόδειξη της συμμόρφωσης με τα προβλεπόμενα όρια για τους ρύπους, διασφαλίζοντας ότι η βιομηχανία λειτουργεί υπεύθυνα εντός των καθιερωμένων νομικών πλαισίων.

## **2. Αναλυτικές τεχνικές στην πετροχημική ανάλυση**

Οι παραγωγοί, τα διυλιστήρια και οι αγοραστές βασίζονται σε μια σειρά διαφορετικών τεχνικών για την ανάλυση των πετροχημικών. Οι συνήθως πιο χρησιμοποιούμενες αναλυτικές τεχνικές στην πετροχημική βιομηχανία είναι η χρωματογραφία (αέρια χρωματογραφία, υγρή χρωματογραφία), η φασματοσκοπία (UV-Vis, υπέρυθρο, πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός), η φασματομετρία μάζας κ.λπ.

### **2.1 Χρωματογραφία**

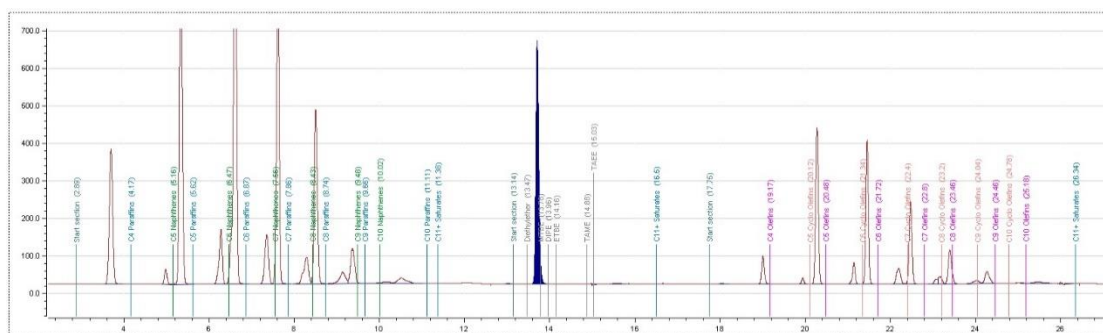
#### **2.1.1 Αέρια χρωματογραφία (GC)**

Η προηγμένη αναλυτική μέθοδος, που χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα των πετροχημικών, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των κύριων χημικών συστατικών που βρίσκονται σε δείγματα καυσίμων, καθώς και για την ανίχνευση ιχνών ακαθαρσιών που θα μπορούσαν να εμποδίσουν τη διαδικασία παραγωγής και να θέσουν σε κίνδυνο την ποιότητα του τελικού προϊόντος (Jennings, Mittlefehldt, & Stremple, 1997).

Η λεπτομερής ανάλυση των πρώτων υλών επιτρέπει στα διυλιστήρια να βελτιστοποιούν τις λειτουργίες σε κάθε στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας. Ο χαρακτηρισμός των καυσίμων σε μοριακό επίπεδο συμβάλλει στη βελτίωση των ροών εργασίας και στην αύξηση της παραγωγικότητας. Τελικά, αυτό μεγιστοποιεί τις αποδόσεις και αυξάνει τα κέρδη. Όπως τα διυλιστήρια πετρελαίου, έτσι και οι πετροχημικές εγκαταστάσεις δεν είναι όλες ίδιες. Ορισμένες έχουν σχεδιαστεί για να χειρίζονται ορισμένα χημικά συστατικά και άλλες όχι. Η αέρια χρωματογραφία επιτρέπει στα διυλιστήρια να χαρακτηρίζουν τις πρώτες ύλες σε χημικό επίπεδο και να καθορίζουν την καταλληλότητά τους. Αποφεύγοντας τις πρώτες ύλες με ορισμένες προσμίξεις, τα πετροχημικά διυλιστήρια μπορούν να ελαχιστοποιήσουν τις ζημιές στον ακριβό εξοπλισμό. Η αέρια χρωματογραφία είναι θεμελιώδης για τον ποιοτικό έλεγχο

και επιτρέπει στους παραγωγούς και τα διυλιστήρια να ανταποκρίνονται στα όλο και  
πιο αυστηρά μέτρα που επιβάλλει ο κλάδος (Bartle, & Myers, 2002).

**Εικόνα 1: 1<sup>ο</sup> μέρος χρωματογραφήματος βενζίνης με προδιαγραφές EN228 (Reformulyzer M4)**



**Εικόνα 3: Αποτελέσματα βενζίνης με προδιαγραφές EN228 (Reformulyzer M4)**

**ASTM D 6839 and EN ISO 22854**

**Summary**

Component	% (w/w)	% (V/V)	% O
Benzene	0.81	0.67	-
Saturates	48.10	52.26	-
Olefins	13.65	14.41	-
Aromatics	28.38	23.67	-
Oxygenates	9.87	9.66	1.81

**Oxygenates**

Component	% (w/w)	% (V/V)	% O
Methanol	-	-	-
Ethanol	0.13	0.12	0.05
iso-Propanol	-	-	-
n-Propanol	-	-	-
2-Butanol	-	-	-
Diethylether	-	-	-
iso-Butanol	-	-	-
n-Butanol	-	-	-
tert-Butanol	0.03	0.03	0.01
MTBE	9.69	9.49	1.76
tert-amylalcohol	-	-	-
DIPE	-	-	-
ETBE	0.02	0.02	-
TAME	-	-	-
TAE	-	-	-

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για ποικίλες εφαρμογές και είναι σημαντικό να επιλέγεται ο κατάλληλος ανιχνευτής για τη συγκεκριμένη εργασία. Για παράδειγμα, τα φωτομετρικά όργανα φλόγας χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση θείου σε υπολείμματα, ενώ οι ανιχνευτές φωτοϊονισμού είναι χρήσιμοι για τον εντοπισμό BTX και άλλων αρωματικών ενώσεων. Οι ανιχνευτές ιονισμού φλόγας είναι τα όργανα επιλογής για την ανάλυση ρευμάτων διυλιστηρίων και οι ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ανόργανων αερίων σε χώρους εργασίας (McNair, Miller, & Snow, 2019).

Η αέρια χρωματογραφία (GC) αποδίδεται συνήθως στους A.T. James και A.J.P. Martin, οι οποίοι δημοσίευσαν το θεμελιώδες έργο τους σχετικά με την τεχνική το 1952. Οι απαρχές της GC, ωστόσο, ανάγονται σε μια δημοσίευση των Martin και R.L.M. Synge το 1941, όπου ανέφεραν τη δυνατότητα επίτευξης εκλεπτυσμένων διαχωρισμών πτητικών ουσιών με τη χρήση στήλης με μόνιμο αέριο που ρέει πάνω σε πηκτή εμποτισμένη με μη πτητικό διαλύτη. Η δημοσίευση των James και Martin το 1952 περιγράφει λεπτομερώς το διαχωρισμό πτητικών λιπαρών οξέων μέσω χρωματογραφίας κατανομής, χρησιμοποιώντας αέριο άζωτο ως κινητή φάση και σταθερή φάση αποτελούμενη από έλαιο σιλικόνης και στεατικό οξύ, υποστηριζόμενο σε γαιώδες διατόμων. Ενώ η χρωματογραφία προσρόφησης αερίου είχε επίσης

αναπτυχθεί από άλλους ερευνητές στις δεκαετίες του 1940 και 1950, η εργασία των James και Martin σηματοδότησε μια νέα εφαρμογή της κατανομής ως αρχής διαχωρισμού. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1950, η βιομηχανία πετρελαίου αντιμετώπισε μια σημαντική αναλυτική πρόκληση για την κατανόηση της σύνθεσης του πετρελαίου, της κυρίαρχης πηγής υγρών καυσίμων και χημικών πρώτων υλών εκείνη την εποχή. Η GC έγινε γρήγορα ένα ανεκτίμητο εργαλείο για την ανάλυση της σύνθεσης στη βιομηχανία πετρελαίου, με τους ερευνητές της Shell και της British Petroleum να πρωτοστατούν. Πέρα από τις πετροχημικές εφαρμογές, η GC γνώρισε εκρηκτική ανάπτυξη σε διάφορους τομείς, όπως η βιοχημεία, η ανάλυση αμινοξέων, οι μελέτες φυσικών προϊόντων (όπως τα στεροειδή) και οι μελέτες τροφίμων και γεύσεων (Lehotay, & Hajšlová, 2002). Μέχρι το 1960 είχαν δημοσιευτεί περίπου 200 εργασίες για την ανάλυση λιπαρών οξέων και εστέρων λιπαρών οξέων, γεγονός που αντανακλά την ταχεία εξάπλωση της GC. Η τεχνική συνέχισε να εξελίσσεται, με την εκθετική ανάπτυξη της GC με τριχοειδή στήλη στη δεκαετία του 1980 να συμβάλλει περαιτέρω στην ευρεία εφαρμογή της (Bartle, & Myers, 2002).

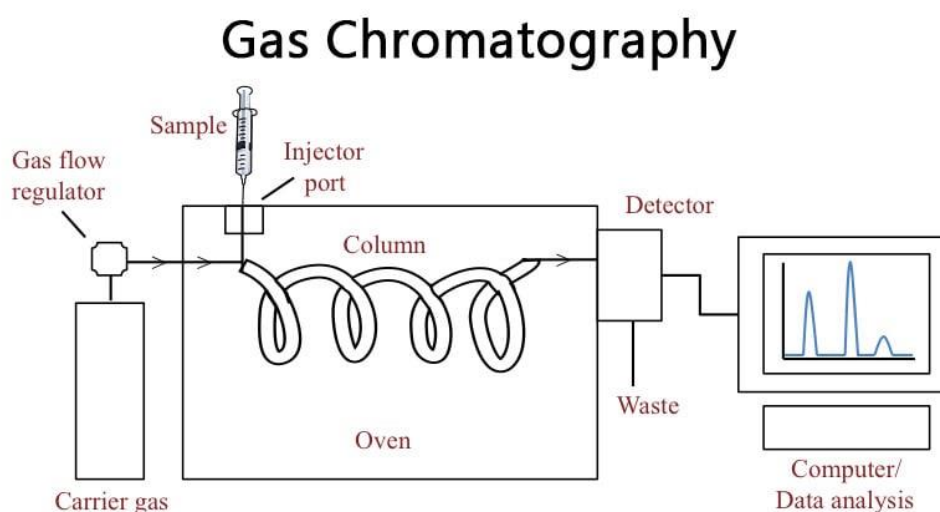
Η διάταξη ενός σύγχρονου οργάνου αέριας χρωματογραφίας (GC) θα ήταν οικεία στους πρώτους πρωτοπόρους της GC. Το κεντρικό στοιχείο είναι η στήλη, η οποία έχει εξελιχθεί από έναν αρχικά στερεό σωλήνα με επικάλυψη στήριξης σε ένα λεπτό σωλήνα με το σταθερό υγρό επικαλυμμένο στην εσωτερική του επιφάνεια. Τις πρώτες ημέρες, το άζωτο χρησίμευε ως φέρον αέριο, αλλά σήμερα χρησιμοποιείται συνήθως ήλιο ή υδρογόνο. Το φέρον αέριο ρέει από έναν κύλινδρο μέσω μιας διάταξης που ελέγχει την πίεση ή τον ρυθμό ροής προς τον εγχυτήρα δείγματος στην είσοδο της στήλης. Καθώς τα συστατικά του μείγματος διαχωρίζονται και εκλούνται από τη στήλη, η ανίχνευσή τους βασίζεται στη μέτρηση ορισμένων χημικών ή φυσικών ιδιοτήτων (Jennings, Mittlefehldt, & Stremple, 1997).

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της στήλης στα όργανα GC. Η εργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι συχνά απαραίτητη για τα περισσότερα μείγματα. Αρχικά, ο έλεγχος της θερμοκρασίας επιτυγχανόταν με τον εγκλεισμό της στήλης σε ένα μανδύα ατμών ή σε ένα

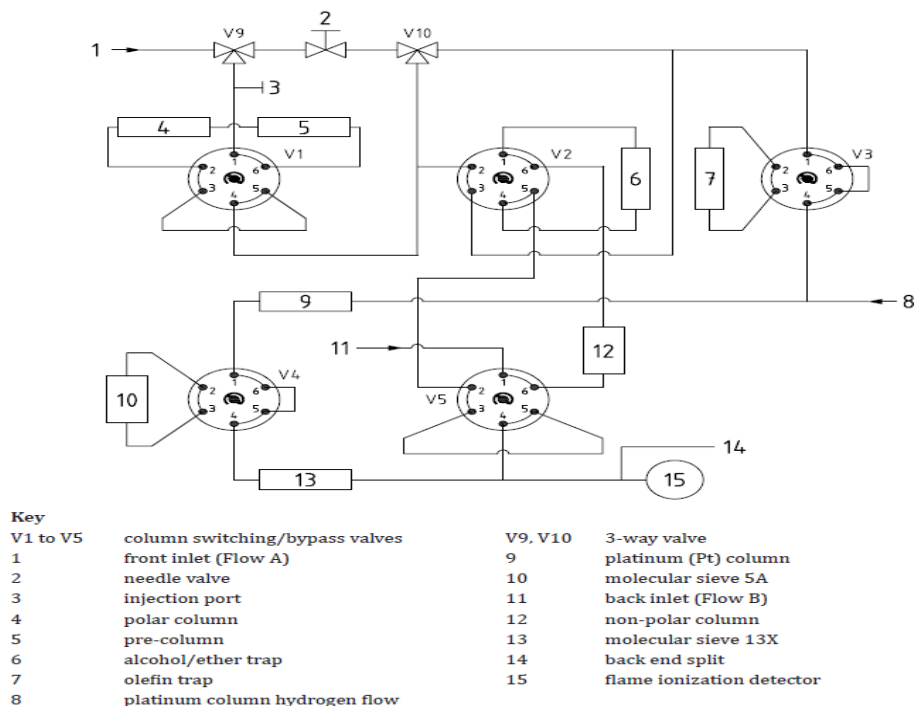
θερμοστατούμενο μπλοκ. Σήμερα, χρησιμοποιείται συνήθως ένας φούρνος θερμού αέρα για το σκοπό αυτό. Μια αναδιδόμενη τάση περιλαμβάνει τη θέρμανση με αντίσταση των μεταλλικών στηλών, επιτρέποντας εξαιρετικά γρήγορες διαδικασίες θέρμανσης και ψύξης. Αυτή η σύγχρονη διάταξη του οργάνου αντικατοπτρίζει τόσο τη συνέχεια με τον αρχικό σχεδιασμό όσο και τις συνεχείς εξελίξεις στην τεχνολογία για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας και των δυνατοτήτων της αέριας χρωματογραφίας (McNair, Miller, & Snow, 2019).

Κατά την τελευταία δεκαετία, η τεχνολογία της αέριας χρωματογραφίας έχει εξελιχθεί και έχει γίνει πιο ευαίσθητη. Τα σύγχρονα όργανα προσφέρουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης και επιτρέπουν στους αναλυτές να προσδιορίζουν μεγαλύτερο αριθμό μεμονωμένων χημικών συστατικών. Τα όργανα που είναι εξοπλισμένα με πολλαπλούς ανιχνευτές χρησιμοποιούνται για την ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων και την ταυτόχρονη ταυτοποίηση δεκάδων συστατικών από ένα μόνο δείγμα. Στον τομέα της ανάλυσης πετρελαίου υπάρχουν και GC με πολλαπλές στήλες και βαλβίδες (Σχήμα 2). Τα όργανα αέριας χρωματογραφίας γίνονται επίσης μικρότερα και πιο φορητά, επιτρέποντας την επιτόπια ανάλυση. Η σμίκρυνση των οργάνων αέριας χρωματογραφίας έχει επίσης συμβάλει στη μείωση του κόστους λειτουργίας των διυλιστηρίων (McNair, Miller, & Snow, 2019).

Εικόνα 4: Τυπική Διάταξη GC



Εικόνα 5: Διάταξη GC που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ποιότητας βενζινών.



### 2.1.2 Υγρή χρωματογραφία (LC)

Η υγρή χρωματογραφία είναι μια ισχυρή και ευέλικτη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων σε πολύπλοκα μείγματα. Σε αντίθεση με την αέρια χρωματογραφία (GC), η οποία χρησιμοποιεί μια αέρια κινητή φάση, η LC χρησιμοποιεί μια υγρή κινητή φάση για τη μετακίνηση του δείγματος μέσω μιας σταθερής φάσης, επιτρέποντας το διαχωρισμό των συστατικών με βάση τις αλληλεπιδράσεις τους με τη σταθερή φάση. Η τεχνική αυτή έχει καταστεί απαραίτητη σε διάφορους επιστημονικούς και βιομηχανικούς τομείς, όπως η φαρμακευτική, η βιοχημεία, η περιβαλλοντική ανάλυση και ο έλεγχος τροφίμων και ποτών (Snyder, Kirkland, & Dolan, 2011).

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της υγρής χρωματογραφίας είναι η ικανότητά της να χειρίζεται ένα ευρύ φάσμα ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που είναι μη



πτητικές ή θερμικά ευπαθείς. Αυτό καθιστά την LC ιδιαίτερα κατάλληλη για την ανάλυση μακρομορίων, ιοντικών ειδών και ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους, όπως πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, συνθετικά πολυμερή και φαρμακευτικά προϊόντα. Η ευελιξία της LC επεκτείνεται στη συμβατότητά της με διάφορες μεθόδους ανίχνευσης, συμπεριλαμβανομένης της υπεριώδους (UV) και ορατής φασματοσκοπίας, του φθορισμού, της φασματομετρίας μάζας και της ανίχνευσης του δείκτη διάθλασης, επιτρέποντας τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των διαχωρισμένων συστατικών (Fanali et al., 2017).

Στην υγρή χρωματογραφία, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω των διαφορικών αλληλεπιδράσεων των μορίων του δείγματος με τη σταθερή και την κινητή φάση. Η στατική φάση είναι συνήθως μια συσκευασμένη στήλη ή ένα πορώδες υλικό, όπου οι ιδιότητες της επιφάνειας παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία διαχωρισμού. Η κινητή φάση, συνήθως ένας υγρός διαλύτης, ρέει μέσω της στήλης, μεταφέροντας μαζί της τα συστατικά του δείγματος. Η επιλογή της σταθερής και της κινητής φάσης, καθώς και του υλικού πλήρωσης της στήλης, μπορεί να προσαρμοστεί στα ειδικά χαρακτηριστικά των αναλυτών και στους στόχους διαχωρισμού (Snyder, Kirkland, & Dolan, 2011).

Η υγρή χρωματογραφία μπορεί σε γενικές γραμμές να ταξινομηθεί σε διάφορες τεχνικές με βάση το μηχανισμό διαχωρισμού. Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μορφές, η οποία χαρακτηρίζεται από διαχωρισμούς υψηλής πίεσης και υψηλής ανάλυσης. Είναι γνωστή για την αποτελεσματικότητα, την ευαισθησία και την ταχύτητά της, καθιστώντας την κατάλληλη για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η HPLC είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για το διαχωρισμό ενώσεων με παρόμοιες μοριακές δομές και την ανάλυση πολύπλοκων μιγμάτων (Fanali et al., 2017).

Μια άλλη παραλλαγή είναι η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (SEC), η οποία διαχωρίζει τους αναλυτές με βάση το μέγεθος και το μοριακό τους βάρος. Η SEC χρησιμοποιείται συνήθως για την ανάλυση πολυμερών, πρωτεϊνών και άλλων μακρομορίων. Τα μεγαλύτερα μόρια αποκλείονται από τους πόρους της στατικής



φάσης και εκλούνται πρώτα, ενώ τα μικρότερα μόρια εισέρχονται στους πόρους και εκλούνται αργότερα (Horváth, 2013).

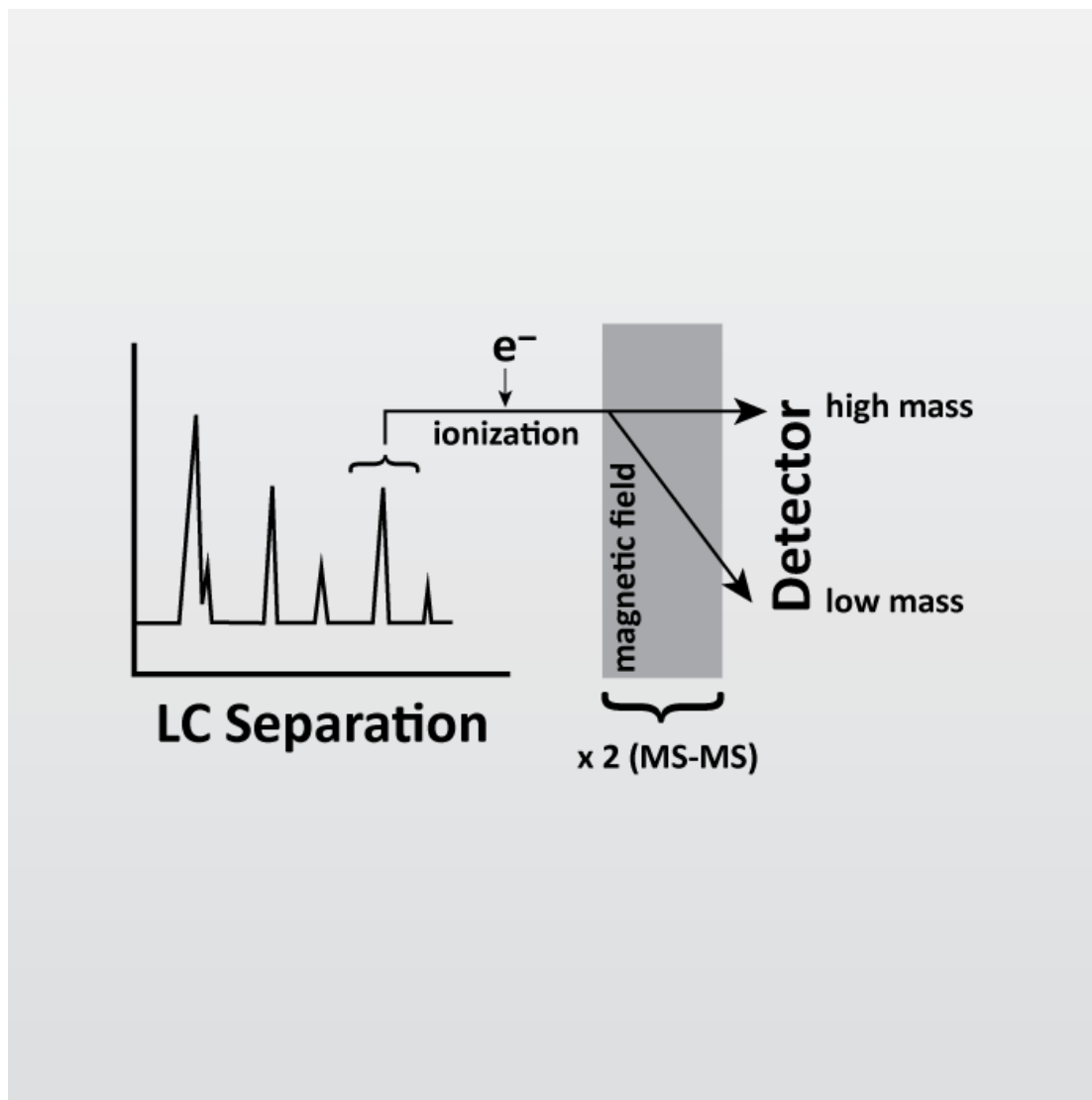
Η χρωματογραφία ανταλλαγής ιόντων (IEC) εκμεταλλεύεται τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων αναλυτών και των φορτισμένων ομάδων στη στατική φάση. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για το διαχωρισμό ιοντικών ενώσεων, όπως τα αμινοξέα και οι πρωτεΐνες, με βάση το καθαρό φορτίο τους. Η χρωματογραφία συγγένειας περιλαμβάνει την ειδική δέσμευση των αναλυτών σε ένα ligand συνδεδεμένο στη στατική φάση. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα εκλεκτική και χρησιμοποιείται συχνά για τον καθαρισμό βιομορίων, όπως αντισώματα, ένζυμα και νουκλεϊκά οξέα (Snyder, Kirkland, & Dolan, 2011).

Η χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (RPC) είναι μια άλλη κοινή παραλλαγή όπου η στατική φάση είναι μη πολική και ο διαχωρισμός βασίζεται στις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις των αναλυτών με τη στατική φάση. Η RPC χρησιμοποιείται ευρέως για το διαχωρισμό λιπόφιλων ενώσεων και είναι μια δημοφιλής τεχνική στη φαρμακευτική ανάλυση (Vailaya, 2005).

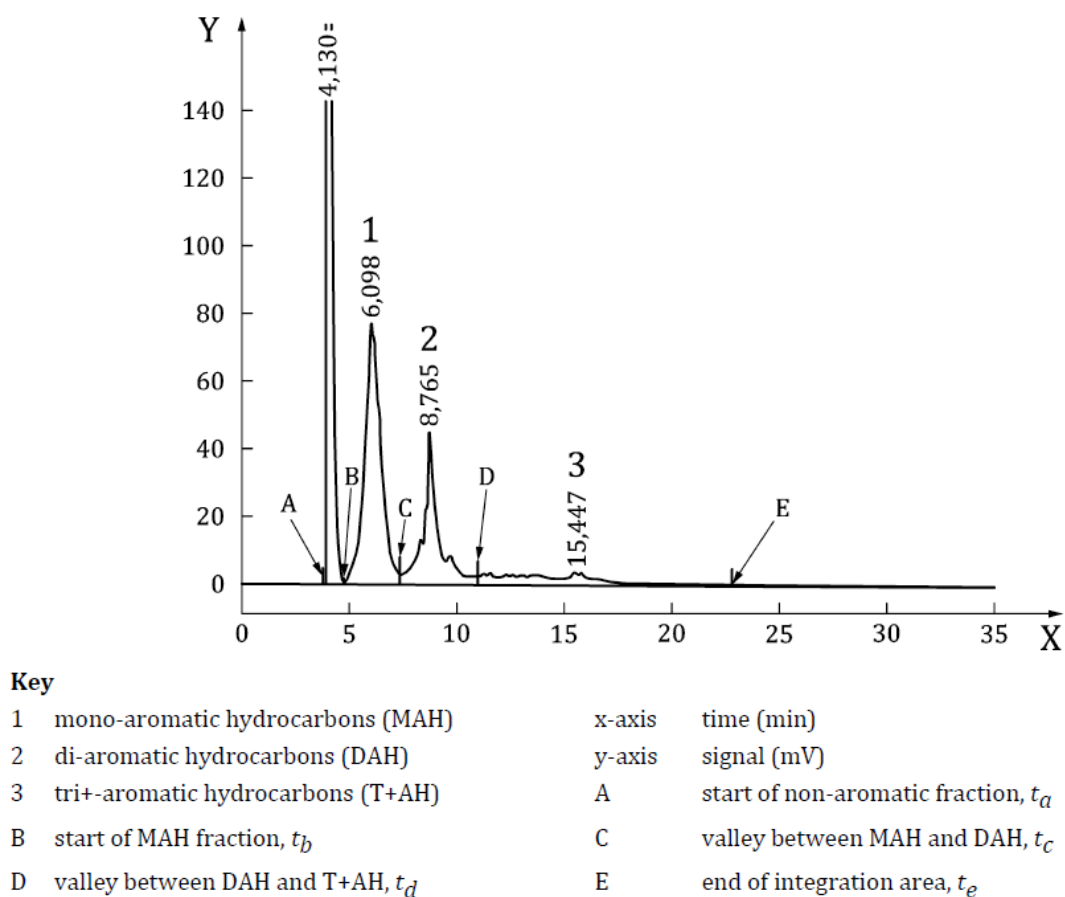
Η υγρή χρωματογραφία έχει εξελιχθεί σημαντικά από την ίδρυσή της, με συνεχείς εξελίξεις στην τεχνολογία των στηλών, την ευαισθησία των ανιχνευτών και την αυτοματοποίηση. Αυτές οι βελτιώσεις έχουν ενισχύσει την ακρίβεια, την ταχύτητα και την εφαρμοσιμότητα της τεχνικής, εδραιώνοντας τη θέση της ως ακρογωνιαίο λίθο στην αναλυτική χημεία και την επιστημονική έρευνα. Η προσαρμοστικότητα της υγρής χρωματογραφίας σε διάφορους τύπους δειγμάτων και η συμβατότητά της με μια σειρά μεθόδων ανίχνευσης υπογραμμίζουν τη σημασία της στην αντιμετώπιση των αναλυτικών προκλήσεων διαφόρων επιστημονικών κλάδων (Horváth, 2013).

Μία χρήση αυτής της τεχνικής υπάρχει στον προσδιορισμό αρωματικών τύπων υδρογονανθράκων. Η περιεκτικότητα του καυσίμου ντίζελ σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τις εκπομπές καυσαερίων και τον αριθμό κετανίου.

Εικόνα 6: Διάταξη LC



Εικόνα 7: Χρωματογράφημα HPLC μέτρησης των αρωματικών τύπων



### 2.1.3 Σύγκριση αέριας και υγρής χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία (GC) έχει κερδίσει ευρεία αναγνώριση για την αξιοσημείωτη ικανότητά της να διαχωρίζει και να αναλύει αποτελεσματικά πολύπλοκα μείγματα, προσφέροντας ταχύτερους και ανώτερους υπερφασματομετρία μάζας ούς σε σύγκριση με προηγούμενες χρωματογραφικές μεθόδους. Η διαθεσιμότητα αυτόματου εξοπλισμού για την GC διευκόλυνε περαιτέρω την άνετη και αφύλακτη λειτουργία. Ωστόσο, η GC αντιμετωπίζει περιορισμούς στο χειρισμό δειγμάτων που δεν είναι επαρκώς πτητικά ή θερμικά ασταθή, με μόνο το 20% περίπου των γνωστών οργανικών ενώσεων να διαχωρίζονται ικανοποιητικά χωρίς προηγούμενη χημική τροποποίηση (Snyder, Kirkland, & Dolan, 2011).

Αντίθετα, η υγρή χρωματογραφία (LC) αναδεικνύεται ως μια ευέλικτη εναλλακτική λύση, ξεπερνώντας τους περιορισμούς της πτητικότητας του δείγματος και της θερμικής σταθερότητας που ενυπάρχουν στην GC. Η LC είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για το διαχωρισμό μακρομορίων, ιοντικών ειδών βιοϊατρικού ενδιαφέροντος, ευπαθών φυσικών προϊόντων και διαφόρων ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους ή λιγότερο σταθερών, συμπεριλαμβανομένων πρωτεϊνών, νουκλεϊκών οξέων, συνθετικών πολυμερών, φυτικών χρωστικών, επιφανειοδραστικών ουσιών, αμινοξέων, πολικών λιπιδίων, φαρμακευτικών προϊόντων, χρωστικών ουσιών, εκρηκτικών υλών και φυτικών και ζωικών μεταβολιτών. Η LC προσφέρει διακριτά πλεονεκτήματα έναντι της GC, όπως η παρουσία δύο χρωματογραφικών φάσεων για επιλεκτική αλληλεπίδραση με τα μόρια του δείγματος, μεγαλύτερη ποικιλία μοναδικών συσκευασιών στήλης (σταθερές φάσεις) και χαμηλότερες θερμοκρασίες διαχωρισμού (Haggarty, & Burgess, 2017).

Οι ειδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δείγματος και της σταθερής και της κινούμενης φάσης παίζουν καθοριστικό ρόλο στον χρωματογραφικό διαχωρισμό. Ενώ αυτές οι αλληλεπιδράσεις ουσιαστικά απουσιάζουν στην κινούμενη αέρια φάση της GC, είναι παρούσες στην υγρή φάση της LC, παρέχοντας μια πρόσθετη μεταβλητή για τον έλεγχο και τη βελτίωση των αποτελεσμάτων του διαχωρισμού (Hyötyläinen, & Riekkola, 2003).

Ακολουθεί συγκεκριμένη κοινή παράμετρος ανάλυσης: η ικανότητα αποτελεσματικού διαχωρισμού ενώσεων στο πλαίσιο της πετροχημικής ανάλυσης.

Σύγκριση: Χρωματογραφία αερίου (GC) έναντι υγρής χρωματογραφίας (LC)

1. Αποδοτικότητα διαχωρισμού:

- Χρωματογραφία αερίου (GC):
- Πλεονεκτήματα:
  - Αποτελεσματικός διαχωρισμός πτητικών ενώσεων.

- Ταχύτερη ανάλυση και ανώτεροι διαχωρισμοί σε σύγκριση με προηγούμενες χρωματογραφικές μεθόδους.
- Κατάλληλο για υδρογονάνθρακες και μικρά οργανικά μόρια.
- Περιορισμοί:
  - Προκλήσεις με ανεπαρκώς πτητικά ή θερμικά ασταθή δείγματα.
  - Περίπου το 20% των γνωστών οργανικών ενώσεων ενδέχεται να μην διαχωρίζονται καλά χωρίς προηγούμενη χημική τροποποίηση.
- Χρωματογραφία υγρών (LC):
  - Πλεονεκτήματα:
    - Ξεπερνά τους περιορισμούς της πτητικότητας του δείγματος και της θερμικής σταθερότητας που είναι εγγενείς στην GC.
    - Ευέλικτη, χειρίζεται ένα ευρύ φάσμα ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων μη πτητικών και θερμικά ευαίσθητων ουσιών.
    - Κατάλληλη για μακρομόρια, ιοντικά είδη και ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους.
  - Περιορισμοί:
    - Γενικά πιο αργή από την GC, αλλά η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) αντιμετωπίζει αυτό το πρόβλημα σε κάποιο βαθμό.

#### Προτίμηση:

- Εάν η πετροχημική ανάλυση απαιτεί τον αποτελεσματικό διαχωρισμό μικρότερων, πτητικών ενώσεων και η ταχύτητα είναι ζωτικής σημασίας, μπορεί να προτιμηθεί η χρωματογραφία αερίου (GC).
- Εάν τα δείγματα είναι ποικίλα, συμπεριλαμβανομένων μεγαλύτερων, μη πτητικών ή θερμικά ευαίσθητων ενώσεων, και η ευελιξία είναι απαραίτητη, η υγρή χρωματογραφία (LC) θα μπορούσε να είναι μια πιο κατάλληλη επιλογή.

Αυτή η παράμετρος ανάλυσης επικεντρώνεται στη θεμελιώδη ικανότητα και των δύο τεχνικών να διαχωρίζουν αποτελεσματικά τις ενώσεις, λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των πετροχημικών δειγμάτων.

## 2.2 Φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία είναι μια βασική αναλυτική τεχνική που διαδραματίζει θεμελιώδη ρόλο στον χαρακτηρισμό και την κατανόηση των ιδιοτήτων της ύλης. Περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα μεθόδων, καθεμία από τις οποίες προσφέρει μοναδικές γνώσεις σχετικά με τη δομή, τη σύνθεση και τη συμπεριφορά των μορίων.

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική στη χημεία και τη βιοχημεία, βασίζεται στην απορρόφηση υπεριώδους και ορατού φωτός από μόρια. Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται σε ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων εντός των μοριακών τροχιακών. Η φασματοσκοπία UV-Vis είναι ιδιαίτερα πολύτιμη για την ανάλυση χρωμοφόρων - ενώσεων που απορροφούν φως. Με την εξέταση του φάσματος απορρόφησης, οι ερευνητές μπορούν να συμπεράνουν την παρουσία συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων και να ποσοτικοποιήσουν τη συγκέντρωση των αναλυτών σε ένα δείγμα. Η φασματοσκοπία UV-Vis βρίσκει εκτεταμένες εφαρμογές σε τομείς όπως η φαρμακευτική, η περιβαλλοντική επιστήμη και η βιοχημεία, όπου βοηθά στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης βιομορίων όπως οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα (Perkampus, 2013).

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου, από την άλλη πλευρά, εκμεταλλεύεται την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από μοριακές δονήσεις. Καθώς τα μόρια απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία, υφίστανται δονητικές μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών καταστάσεων. Αυτό το πρότυπο απορρόφησης παράγει ένα φάσμα υπέρυθρου, που συχνά αναφέρεται ως περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος, μοναδικό για κάθε μόριο. Η φασματοσκοπία IR είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τον εντοπισμό λειτουργικών ομάδων και τη διαλεύκανση μοριακών δομών. Χρησιμοποιείται ευρέως στην οργανική χημεία για την ταυτοποίηση ενώσεων, την ανάλυση πολυμερών και τον έλεγχο ποιότητας σε διάφορες βιομηχανίες. Η τεχνική είναι μη καταστροφική,

επιτρέποντας την ανάλυση στερεών, υγρών και αερίων χωρίς να μεταβάλλεται το δείγμα (Stuart, 2000).

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια μη επεμβατική τεχνική που εκμεταλλεύεται τις μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων ατομικών πυρήνων. Όταν τοποθετούνται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο και εκτίθενται σε παλμούς ραδιοσυχνότητας, οι πυρήνες με μη μηδενικό πυρηνικό σπιν συντονίζονται σε συγκεκριμένες συχνότητες. Το προκύπτον φάσμα NMR παρέχει πληροφορίες σχετικά με το χημικό περιβάλλον, τη συνδεσιμότητα και την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων μέσα σε ένα μόριο. Η φασματοσκοπία NMR είναι απαραίτητη στη δομική διαλεύκανση, βοηθώντας τους ερευνητές να διαλευκάνουν πολύπλοκες μοριακές δομές σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Εφαρμόζεται ευρέως σε τομείς όπως η φαρμακευτική χημεία, η βιοχημεία και η επιστήμη των υλικών (Gerothanassis et al., 2002).

Η ευελιξία αυτών των φασματοσκοπικών τεχνικών είναι εμφανής στη συνδυασμένη εφαρμογή τους σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους. Στη φαρμακευτική έρευνα, η φασματοσκοπία UV-Vis βοηθά στη σύνθεση φαρμάκων αξιολογώντας την καθαρότητα και τη συγκέντρωση των ενώσεων. Η φασματοσκοπία IR διαδραματίζει ζωτικό ρόλο στην ανάλυση πολυμερών και πλαστικών, συμβάλλοντας στην επιστήμη των υλικών και στον έλεγχο της ποιότητας. Η φασματοσκοπία NMR, με την ικανότητά της να παρέχει λεπτομερείς δομικές πληροφορίες, παίζει σημαντικό ρόλο στην ανακάλυψη φαρμάκων, όπου η κατανόηση της τρισδιάστατης δομής των μορίων είναι ζωτικής σημασίας για το σχεδιασμό αποτελεσματικών θεραπευτικών παραγόντων. Η ενσωμάτωση αυτών των φασματοσκοπικών μεθόδων έχει προωθήσει σημαντικά την έρευνα και την ανάπτυξη σε διάφορους επιστημονικούς τομείς. Η μη καταστροφική φύση τους, οι ποσοτικές τους δυνατότητες και η ικανότητά τους να αποκαλύπτουν μοριακές δομές τις καθιστούν απαραίτητα εργαλεία για τους επιστήμονες και τους ερευνητές. Καθώς η τεχνολογία συνεχίζει να εξελίσσεται, αυτές οι φασματοσκοπικές τεχνικές είναι πιθανό να γνωρίσουν περαιτέρω βελτιώσεις, επεκτείνοντας τις

εφαρμογές τους και συμβάλλοντας στη συνεχή πρόοδο της αναλυτικής χημείας και της επιστημονικής έρευνας (Hollas, 2004).

### 2.3 Φασματομετρία μάζας

Η φασματομετρία μάζας (MS) βρίσκεται στην πρώτη γραμμή των αναλυτικών τεχνικών, παρέχοντας ακριβείς και λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση, τη δομή και την αφθονία των μορίων σε ένα δείγμα. Αυτή η ισχυρή μέθοδος έχει βρει ευρείες εφαρμογές σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους, όπως η χημεία, η βιοχημεία, η περιβαλλοντική επιστήμη και η ιατρική. Η ευελιξία της φασματομετρίας μάζας την καθιστά απαραίτητο εργαλείο για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση ενός ποικίλου φάσματος ενώσεων, από μικρά οργανικά μόρια έως μεγάλα βιομόρια. Στον πυρήνα της, η φασματομετρία μάζας περιλαμβάνει το διαχωρισμό ιόντων με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Η διαδικασία αποτελείται συνήθως από τρία κύρια στάδια: ιονισμός, ανάλυση μάζας και ανίχνευση. Στο στάδιο του ιονισμού, το δείγμα υποβάλλεται σε μια πηγή ενέργειας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό φορτισμένων σωματιδίων ή ιόντων. Χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές ιονισμού, καθεμία από τις οποίες είναι κατάλληλη για διαφορετικούς τύπους αναλυτών. Οι συνήθειες μέθοδοι ιονισμού περιλαμβάνουν τον ιονισμό με ηλεκτροψεκασμό (ESI), την εκρόφηση/ιονισμό με λέιζερ υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI) και τον ιονισμό με ηλεκτρόνια (EI) (Dass, 2007).

Μετά τον ιονισμό, τα παραγόμενα ιόντα επιταχύνονται σε έναν αναλυτή μάζας, ο οποίος τα διαχωρίζει με βάση τις τιμές  $m/z$  τους. Υπάρχουν διάφοροι τύποι αναλυτών μάζας, συμπεριλαμβανομένων των αναλυτών χρόνου πτήσης (TOF), τετραπόλου, παγίδας ιόντων και μαγνητικού τομέα, καθένας από τους οποίους προσφέρει μοναδικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την ανάλυση, την ταχύτητα και την ευαισθησία. Η επιλογή του αναλυτή μάζας εξαρτάται από τις ειδικές απαιτήσεις της ανάλυσης. Τέλος, τα διαχωρισμένα ιόντα ανιχνεύονται και καταγράφεται η αφθονία τους. Οι φασματογράφοι μάζας μπορούν να χρησιμοποιούν διάφορους τύπους ανιχνευτών, όπως πολλαπλασιαστές ηλεκτρονίων, φωτοπολλαπλασιαστές ή ανιχνευτές ιόντων,



ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο αναλυτή μάζας. Το προκύπτον φάσμα μάζας, ένα διάγραμμα της αφθονίας ιόντων σε σχέση με το  $m/z$ , παρέχει ένα αποτύπωμα της σύνθεσης του δείγματος (De Hoffmann, & Stroobant, 2007).

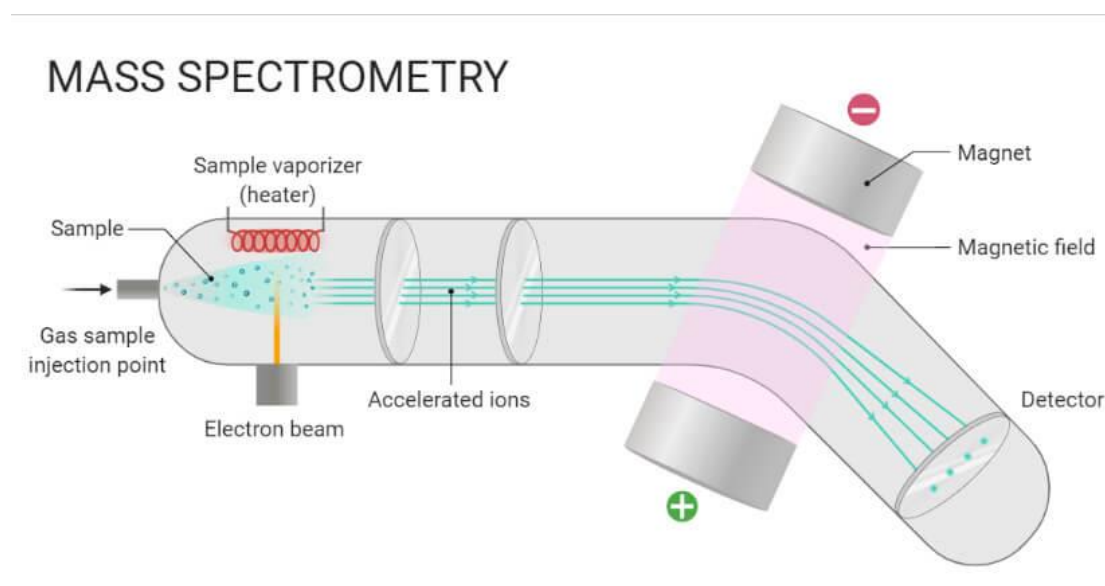
Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της φασματομετρίας μάζας έγκειται στην ικανότητά της να ταυτοποιεί και να χαρακτηρίζει άγνωστες ενώσεις. Η τεχνική χρησιμοποιείται συνήθως στην πρωτεομική, όπου διευκολύνει την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των πρωτεϊνών σε ένα βιολογικό δείγμα. Στη μεταβολωμική, η φασματομετρία μάζας βοηθά στον προσδιορισμό του προφίλ μικρών μορίων που υπάρχουν σε βιολογικά συστήματα, παρέχοντας πληροφορίες για μεταβολικά μονοπάτια και μηχανισμούς ασθενειών. Στην περιβαλλοντική επιστήμη, η φασματομετρία μάζας χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό ρύπων, φυτοφαρμάκων και άλλων μολυσματικών ουσιών στον αέρα, το νερό και το έδαφος.

Η φασματομετρία μάζας αποτελεί επίσης ακρογωνιαίο λίθο στην ανακάλυψη και ανάπτυξη φαρμάκων. Παίζει καθοριστικό ρόλο στις φαρμακοκινητικές μελέτες, επιτρέποντας στους ερευνητές να παρακολουθούν την απορρόφηση, τη διανομή, το μεταβολισμό και την απέκκριση φαρμακευτικών ενώσεων στο σώμα. Η φασματομετρία μάζας παίζει καθοριστικό ρόλο στη δομική διαλεύκανση, βοηθώντας τους ερευνητές να επιβεβαιώσουν την ταυτότητα και την καθαρότητα των συνθετικών υποψηφίων φαρμάκων (Dass, 2007).

Οι εξελίξεις στην τεχνολογία της φασματομετρίας μάζας έχουν επεκτείνει τις δυνατότητες και τις εφαρμογές της. Η σύζευξη της φασματομετρίας μάζας με χρωματογραφικές τεχνικές, όπως η υγρή χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (LC-MS) και η αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS), ενισχύει τον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση πολύπλοκων μειγμάτων. Η φασματομετρία μάζας tandem (MS/MS) επιτρέπει τον περαιτέρω κατακερματισμό των ιόντων, παρέχοντας πρόσθετες δομικές πληροφορίες. Παρά την ευελιξία της, η φασματομετρία μάζας δεν είναι χωρίς προκλήσεις. Η ερμηνεία των πολύπλοκων φασμάτων μάζας απαιτεί εξειλημένα εργαλεία ανάλυσης δεδομένων και οι μέθοδοι προετοιμασίας των

δειγμάτων πρέπει να βελτιστοποιούνται προσεκτικά, ώστε να διασφαλίζονται ακριβή και αναπαραγωγίμα αποτελέσματα. Επιπλέον, η υψηλή ευαισθησία των φασματομέτρων μάζας τα καθιστά ευάλωτα σε επιμολύνσεις, γεγονός που απαιτεί αυστηρά μέτρα για τη διατήρηση της απόδοσης του οργάνου (De Hoffmann, & Stroobant, 2007).

Εικόνα 8: Διάταξη MS



## 2.4 Σύγκριση Χρωματογραφίας και Φασματομετρία μάζας

Η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική στη χημεία και την επιστήμη των υλικών για τον προσδιορισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρων (IR) αναφέρεται στη μέτρηση της απορρόφησης διαφορετικών συχνοτήτων υπέρυθρης ακτινοβολίας από τρόφιμα ή στερεά, υγρά και αέρια που τοποθετούνται στη διαδρομή μιας υπέρυθρης δέσμης. Οι περιοχές πλησίον και μεσαίου IR του φάσματος είναι πιο χρήσιμες για την ποιοτική και ποσοτική

ανάλυση των τροφίμων. Η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) έχει γίνει μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση στην παραδοσιακή μέθοδο ανάλυσης. (Saji Rakendhu, Ramani Akshay, Gandhi Kamal, Seth Raman, Sharma Rajan 2023)

Η παραγωγή βιοντίζελ είναι η παραγωγή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME). Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί ανανεώσιμες πρώτες ύλες όπως φυτικό έλαιο, ζωικό λίπος ή λίπος για την παραγωγή ντίζελ.

Ακολουθεί συγκεκριμένη κοινή παράμετρος ανάλυσης: Fatty Acid Methyl Esters (FAME):

### **Σύγκριση:Χρωματογραφίας αερίου (GC) έναντι φασματοσκοπίας υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR)**

- Χρωματογραφία αερίου (GC):

- Πλεονεκτήματα:

- Ανώτεροι διαχωρισμοί σε σύγκριση με FTIR.

- Περιορισμοί:

- Κατάλληλο για υδρογονάνθρακες και μικρά οργανικά μόρια.

- Προκλήσεις με ανεπαρκώς πτητικά ή θερμικά ασταθή δείγματα.

- Περίπου το 20% των γνωστών οργανικών ενώσεων ενδέχεται να μην διαχωρίζονται καλά χωρίς προηγούμενη χημική τροποποίηση

- Φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR):

- Πλεονεκτήματα:

- Μη καταστροφική: Η φασματοσκοπία FTIR είναι μια μη καταστροφική τεχνική, που σημαίνει ότι το δείγμα δεν αλλοιώνεται ή καταστρέφεται κατά την ανάλυση. Αυτό το καθιστά χρήσιμο για την ανάλυση εύθραυστων ή πολύτιμων δειγμάτων.

- Ξεπερνά τους περιορισμούς της πτητικότητας του δείγματος και της θερμικής σταθερότητας που είναι εγγενείς στην GC.

-Ταχεία ανάλυση: Η φασματοσκοπία FTIR μπορεί να δώσει αποτελέσματα γρήγορα, με τους χρόνους ανάλυσης που κυμαίνονται συνήθως από μερικά δευτερόλεπτα έως λίγα λεπτά.

-Μικρότερο κόστος αγοράς, συντήρησης και λειτουργείας σε σχέση με GC

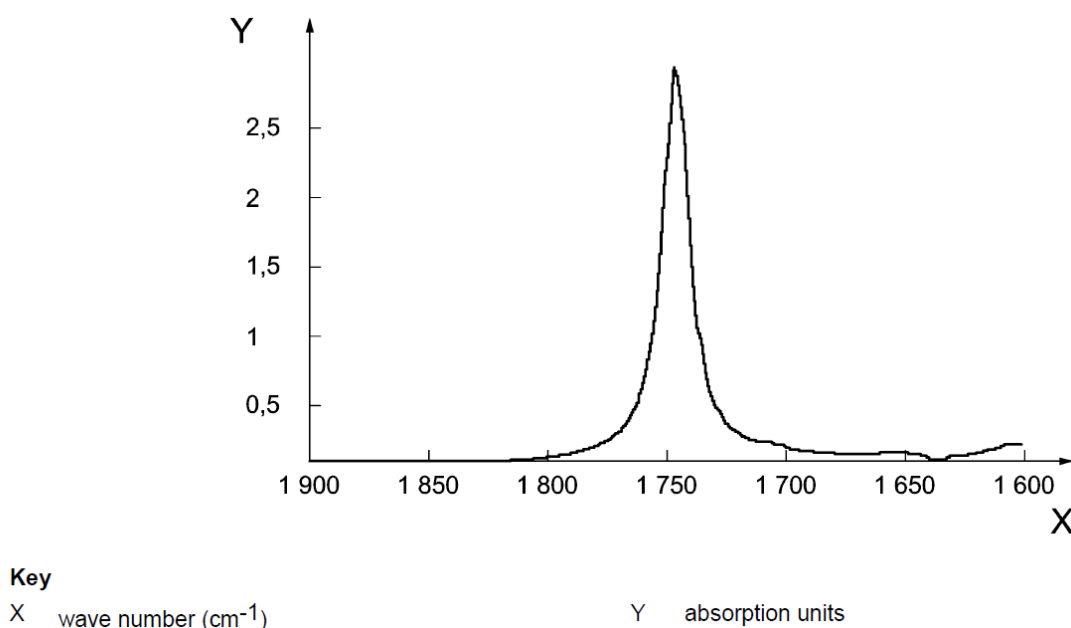
- Περιορισμοί:

-Ευαισθησία στο νερό: Η φασματοσκοπία FTIR είναι ευαίσθητη στο νερό και το νερό μπορεί να επηρεάσει την ανάλυση των δειγμάτων. Αλλά με την χρήση των κατάλληλων υλικών αυτό μπορεί να αποφευχθεί.

-Προτίμηση

Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι για την μέτρηση του FAME η FTIR υπερέχει σε πάρα πολλά σημεία και είναι προτιμότερη από την GC.

**Εικόνα 9: Φάσμα IR, δείγματος με περιεκτικότητα σε FAME 4% V/V**



### 3. Προκλήσεις στον χαρακτηρισμό προϊόντων πετρελαίου

Το πετρέλαιο είναι ένα ορυκτό που αποτελείται από μυριάδες υδρογονάνθρακες και οργανικά είδη που περιέχουν θείο, οξυγόνο, άζωτο και μέταλλα με διαφορετική σύνθεση, δομή και μοριακό βάρος. Αν και δεν θεωρείται ανανεώσιμη πηγή, η κατάσβεσή του έχει θεωρηθεί στο παρελθόν ότι έχει ολοκληρωθεί στις μέρες μας. Ωστόσο, η συνεχής ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων πετρελαίου με την πάροδο των ετών μεταθέτει συνεχώς τον αναμενόμενο χρόνο στο μέλλον, κατά τον οποίο το αργό πετρέλαιο ως ορυκτή πηγή πρόκειται να εκλείψει (Ramirez-Corredores, 2017). Προκειμένου να εξορθολογίσει κανείς τη χρήση του αργού πετρελαίου, πρέπει να γνωρίζει τη χημική του φύση. Αυτό δεν είναι εύκολη υπόθεση, διότι το αργό πετρέλαιο αποτελείται από μυριάδες οργανικές ουσίες με διαφορετική σύνθεση, δομή και μοριακό βάρος. Η κατανομή των ιδιοτήτων του πετρελαίου, όπως η πυκνότητα, το μοριακό βάρος, ο λόγος H/C και άλλες, μπορεί να περιγραφεί με συναρτήσεις κατανομής πιθανοτήτων (Stratiev et al., 2015). Οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή διαφόρων προϊόντων που προέρχονται από το πετρέλαιο, όπως καύσιμα, μονομερή, τροφές για την οργανική σύνθεση και πολυμερή, έχει διαπιστωθεί ότι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης του πετρελαίου (Stratiev et al., 2022). Για τον λόγο αυτό ο χαρακτηρισμός των πετρελαϊκών πρώτων υλών κατέχει κομβική θέση σε πολλές μελέτες. Πολλές διαφορετικές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί για τη διερεύνηση της χημικής φύσης των διαφόρων αργών πετρελαίων που έχουν εξερευνηθεί σε όλο τον κόσμο. Παρά την τεράστια πρόοδο των εξελιγμένων αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του πιο δύσκολου μέρους του αργού πετρελαίου: του λεγόμενου "πυθμένα του βαρελιού", και του πιο δύσκολου στην ανάλυση και κατανόηση μέρους του - των ασφάλτων ή των αδιάλυτων επτανίου/πεντανίου - οι αμοιβαίες σχέσεις των διαφόρων ενώσεων που συνθέτουν το πετρέλαιο δεν έχουν ακόμη κατανοηθεί καλά (Stratiev et al., 2019).

Το πετρέλαιο δεν είναι ένα ομοιόμορφο ακατέργαστο υλικό. Κάθε αργό πετρέλαιο που παράγεται στον κόσμο έχει μια ιδιαίτερη χημική σύσταση, η οποία κυμαίνεται ανάλογα

με τον τρόπο σχηματισμού του. Συνήθως, περισσότερες από 150 ποιότητες αργού πετρελαίου αποτελούν αντικείμενο διαπραγμάτευσης (Energy Intelligence Research, 2006), παγκοσμίως, και πολλά από αυτά τα εμπορεύσιμα αργά πετρέλαια προκύπτουν από την ανάμειξη αργών πετρελαϊκών προϊόντων από δύο ή περισσότερα πεδία. Υπάρχει πολύ μεγάλη διακύμανση στις ιδιότητες των αργών πετρελαϊκών προϊόντων σε όλο τον κόσμο. Η διύλιση πετρελαίου είναι μια διαδικασία μετατροπής του αργού πετρελαίου σε εμπορεύσιμα προϊόντα, όπως καύσιμα, λιπαντικά και ελαφρές ολεφίνες - τροφές για την πετροχημική βιομηχανία. Οι αυστηροί περιβαλλοντικοί κανονισμοί, οι αυστηρές προδιαγραφές των προϊόντων διύλισης μαζί με την περιορισμένη διαθεσιμότητα ελαφρών γλυκών αργών πετρελαίων και τα ασταθή περιθώρια διύλισης συρρίκνωσαν τον αριθμό των λειτουργούντων διυλιστηρίων παγκοσμίως από περίπου 750 σε 643 για μια περίοδο 12 ετών (Mitkova et al., 2017). Η μετατόπιση της ζήτησης προϊόντων από τα καύσιμα στις ελαφρές ολεφίνες είναι μια άλλη πρόκληση που αντιμετωπίζει η διύλιση πετρελαίου. Όλες οι αλλαγές που συμβαίνουν στη διύλιση πετρελαίου είναι αποτέλεσμα των ολοένα και αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών, των νέων αυστηρότερων προδιαγραφών προϊόντων, της αναζήτησης διεξόδου για την επεξεργασία αποβλήτων και βιοϋλικών (Al Jamri et al., 2020), καθώς και της φυσικής απαίτησης για την υιοθέτηση καινοτόμων τεχνικών για κάθε επιχειρηματική διαδικασία που απαιτεί κερδοφορία. Η αγορά αργού πετρελαίου αποτελεί το μεγαλύτερο κόστος στη διύλιση πετρελαίου και το μερίδιό του μεταξύ όλων των εξόδων διύλισης έχει αυξηθεί από 80% (Ooms et al., 2001), έως 95% (Qing, 2010) με την πάροδο των ετών. Ως εκ τούτου, η επεξεργασία φθηνότερων αργών πετρελαίων, που αποκαλούνται επίσης "αργά πετρέλαια ευκαιρίας" (OC) ή "πετρέλαια πλεονεκτημάτων", θα μπορούσε να βελτιώσει την κερδοφορία της διύλισης πετρελαίου. Ωστόσο, τα OCs είναι φθηνότερα λόγω της χαμηλότερης ποιότητάς τους και η επεξεργασία τους παρουσιάζει εξαιρετικές τεχνικές προκλήσεις. Τα OCs περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα επιβλαβών για τις διεργασίες διύλισης ενώσεων, όπως ασφαλτένια, μεταλλοφόρα είδη και ναφθενικά οξέα, τα οποία θέτουν σε κίνδυνο την ομαλή λειτουργία του διυλιστηρίου. Οι φυσικές τους ιδιότητες και η αντιδραστικότητά τους έχουν σοβαρές συνέπειες στη διύλιση πετρελαίου (Ramirez-Corredores, 2017). Η

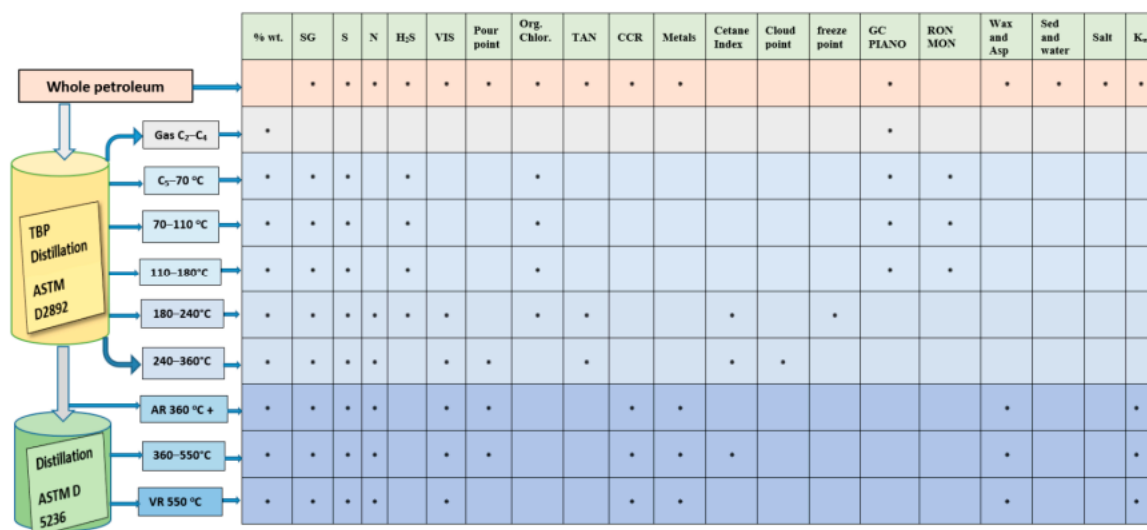
έλλειψη ολοκληρωμένης γνώσης αυτών των μορίων μπορεί να προκαλέσει απρογραμματίστη διακοπή λειτουργίας για τον καθαρισμό ή την επισκευή του εξοπλισμού της διεργασίας διύλισης, οδηγώντας σε τεράστια απώλεια ευκαιριών κέρδους κατά την επεξεργασία των OCs. Για την καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών των OCs και των επιπτώσεών τους στην απόδοση της διεργασίας διύλισης απαιτούνται έρευνες οι οποίες δυστυχώς είναι δαπανηρές. Μια ολοκληρωμένη εργαστηριακή εξέταση αργού πετρελαίου μπορεί να κοστίσει πάνω από 20.000 δολάρια (Swafford, & McCarthy, 2008).

### **3.1 Αργό πετρέλαιο**

Ο χαρακτηρισμός του πετρελαίου μέσω της ανάλυσης του αργού πετρελαίου συνίσταται στην εκτέλεση διαφόρων εργαστηριακών δοκιμών για τη μέτρηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων ολόκληρων αργών πετρελαίων και διαφόρων αποσταγμένων κλασμάτων (Speight, 2015). Συνήθως, οι περιοχές βρασμού των αποσταγμένων κλασμάτων συμπίπτουν με εκείνες των εμπορικών καυσίμων, που παράγονται στα διυλιστήρια (Hsu, & Robinson, 2019). Οι αναλύσεις αργού πετρελαίου μπορούν να ταξινομηθούν σε περιεκτικές (πλήρεις) και σύντομες ή επιθεωρησιακές αναλύσεις. Οι πλήρεις αναλύσεις είναι άφθονες και ιδιαίτερα σημαντικές για τα νέα αργά πετρέλαια. Σε μια δοκιμή αργού πετρελαίου, οι αναλύσεις πραγματοποιούνται με συνδυασμό δοκιμών απόσταξης σε ατμόσφαιρα και υπό κενό για τη δημιουργία δεδομένων απόσταξης πραγματικού σημείου βρασμού (TBP). Μια πλήρης ανάλυση προκύπτει από μια σειρά φυσικών και χημικών δοκιμών που δίνουν μια ακριβή αναπαράσταση της ποιότητας του πετρελαίου και του προϊόντος πετρελαίου και επιτρέπουν μια οδηγία για τη συμπεριφορά του κατά τη διύλιση, τη μεταφορά ή την αποθήκευση (Speight, 2015). Στο ελάχιστο, η ανάλυση πρέπει να περιέχει μια καμπύλη απόσταξης, συνήθως μια καμπύλη TBP, και μια καμπύλη ειδικού βάρους. Ένα τυπικό σχήμα ανάλυσης του χαρακτηρισμού του πετρελαίου με μια ολοκληρωμένη ανάλυση αργού πετρελαίου (full assay) παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα(Εικόνα 10)



**Εικόνα 10::** Τυπικό σχήμα ανάλυσης του χαρακτηρισμού του πετρελαίου μέσω της  
ανάλυσης αργού πετρελαίου. Σημείωση: Το πρόσημο - σημαίνει απόδοση της μέτρησης  
της ιδιότητας που εμφανίζεται στην πρώτη σειρά του πίνακα του σχήματος



	% wt.	SG	S	N	H <sub>2</sub> S	VIS	Pour point	Org. Chlor.	TAN	CCR	Metals	Cetane Index	Cloud point	freeze point	GC PLANO	RON MON	Wax and Asp	Sed and water	Salt	K <sub>2</sub>
Whole petroleum	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				*		*	*	*	*
Gas C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	*														*					
C <sub>5</sub> -70 °C	*	*	*	*	*			*							*	*				
70-110 °C	*	*	*	*	*			*							*	*				
110-180 °C	*	*	*	*	*			*							*	*				
180-240 °C	*	*	*	*	*	*		*	*					*						
240-360 °C	*	*	*	*	*	*	*		*			*	*							
AR 360 °C +	*	*	*	*	*	*	*			*	*						*			*
Distillation ASTM D 5236 360-550 °C	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*					*			*
VR 550 °C	*	*	*	*	*	*	*			*	*						*			*

Η ολοκληρωμένη ανάλυση είναι πολύπλοκη, δαπανηρή και χρονοβόρα και συνήθως πραγματοποιείται μόνο όταν ένα νέο κοιτάσμα στο οποίο μια εταιρεία έχει μετοχική συμμετοχή, ή όταν ένα αργό πετρέλαιο που δεν έχει προηγουμένως υποστεί επεξεργασία φτάνει σε ένα διυλιστήριο, ή όταν η ανάλυση επιθεώρησης δείχνει ότι έχουν συμβεί σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση του ρεύματος (Giles, & Mills, 2010). Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τυπικές ολοκληρωμένες αναλύσεις των εξαιρετικά ελαφρών ( $API > 40$ ), ελαφρών ( $30 < API < 40$ ), μεσαίων ( $20 < API < 30$ ), βαρέων ( $10 < API < 20$ ) και βαρέων-εξαιρετικά βαρέων αργών πετρελαίων ( $API \approx 10$ ) από όλο τον κόσμο. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί εδώ ότι τα αργά πετρέλαια με κοντινή πυκνότητα έχουν πολύ διαφορετικές κατανομές κλασμάτων και ιδιότητες των αποσταγμένων παραγώγων τους (για παράδειγμα, βλέπε Πίνακα 1: Cinta από την Ινδονησία και Istmust από το Μεξικό- Wilm ington από τις ΗΠΑ και Eocene από το Κουβέιτ). Οι ιδιότητες του πετρελαίου εξαρτώνται από την ωριμότητα και τη γεωγραφική περιοχή προέλευσής του. Τα πετρέλαια που έχουν βαρύτητα κάτω από  $20^{\circ}API$  (βαριά αργά πετρέλαια με SG πάνω από 0,934) είναι ανώριμα, ενώ εκείνα που έχουν πάνω από  $20^{\circ}API$  είναι ώριμα (Tissot, & Welte, 1984). Επιπλέον, η



περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου σε θείο εξαρτάται από την προέλευση της πηγής και την ωριμότητα. Τα αργά πετρέλαια που προέρχονται από θαλάσσια πηγή έχουν περιεκτικότητα σε θείο κάτω από 1%, ενώ εκείνα που προέρχονται από μη θαλάσσια προέλευση έχουν περιεκτικότητα σε θείο πάνω από 1% (Younes, Afife, & El Nady, 2017). Η ωριμότητα του αργού πετρελαίου αυξάνεται με τη μείωση της περιεκτικότητας σε θείο (Gray, Richard, Robert, & Henery, 1987). Το κόστος για την εκτέλεση μιας ολοκληρωμένης ανάλυσης αργού πετρελαίου, όπως αυτή που παρουσιάζεται στον πίνακα 1, ανέρχεται σε 11.000 ευρώ, ενώ αυτό της σύντομης ή λεγόμενης ανάλυσης επιθεώρησης (Giles, & Mills, 2010), ανέρχεται σε 5600 ευρώ (επίπεδο κόστους 2022).

**Table 1.** Range of variation of bulk properties of crude oils.

	Minimum	Maximum
Density at 15 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0.746 [45]	1.119 [46]
Viscosity at 40 °C	0.54 [45]	10 <sup>6</sup> [46]
Pour point (°C)	−40	63
Carbon (%wt)	83 [2]	87 [2]
Hydrogen (%wt)	10 [2]	14 [2]
Sulphur (Total) (%wt)	0.05 [2]	9.0 *
Nitrogen (Total) (%wt)	0.05 [2]	3.0 [2]
Oxygen (Total) (%wt)	0.05 [2]	1.5 [2]
Nickel (ppm wt)	0	237
Vanadium (ppm wt)	0	1200
TAN, mgKOH/100 g	<0.01	5.05 [31]
Molecular weight, g/mol	117 [45]	652 [47]
TBP wide fraction yields, %wt		
30–100 °C (Light naphtha; C <sub>5</sub> –C <sub>7</sub> )	0	27.4
100–180 °C (Heavy naphtha; C <sub>7</sub> –C <sub>10</sub> )	0	62.4
180–240 °C (Kerosene; C <sub>11</sub> –C <sub>14</sub> )	0	62.6
240–360 °C (Diesel; C <sub>15</sub> –C <sub>22</sub> )	0	99.7
360–540 °C (vacuum gas oil; C <sub>23</sub> –C <sub>46</sub> )	0	87.2
>540 °C (vacuum residue; >C <sub>46</sub> )	0	68.2
Group hydrocarbon composition of crude oil		
Saturates (%wt)	4	88.9
Aromatics, (%wt)	3.4	59.6
Resins (%wt)	0	62.6
C <sub>7</sub> -asphaltenes, %wt	0	43.0

\* Note of Table 1: crude oil Gianna, Italy.

Ενεργοποιήστε τα '...

*Πίνακας 1: Εύρος διακύμανσης των χύδην ιδιοτήτων των αργών πετρελαίων*

Τα δεδομένα του Πίνακα 1 δείχνουν ότι οι ιδιότητες χύδην των αργών πετρελαϊκών προϊόντων μπορούν να διαφέρουν σε πολύ μεγάλο εύρος. Για παράδειγμα, η ελάχιστη πυκνότητα του αργού πετρελαίου  $0,746 \text{ g/cm}^3$  (Rønningsen, 1993), αντιστοιχεί στην πυκνότητα της μέσης νάφθας (fr.  $100\text{-}150^\circ\text{C}$ ), όπως προκύπτει από τα δεδομένα του πίνακα 1. Ενώ η μέγιστη πυκνότητα του αργού πετρελαίου  $1,119 \text{ g/cm}^3$  είναι πολύ κοντά στην πυκνότητα του βαρύτερου και πιο πολικού κλάσματος του αργού πετρελαίου - των ασφάλτων (Yarranton, 2004). Το ελάχιστο μοριακό βάρος του αργού πετρελαίου  $117 \text{ g/mol}$  βρίσκεται εντός του εύρους του κλάσματος νάφθας (Goossens, 1996), ενώ το μέγιστο μοριακό βάρος του αργού πετρελαίου  $652 \text{ g/mol}$  βρίσκεται εντός του εύρους του κλάσματος υπολειμμάτων κενού (Stratiev, Dinkov, Kirilov, & Petkov, 2008). Το εύρος διακύμανσης των ιδιοτήτων μεταξύ των διαφόρων αργών πετρελαίων μπορεί να είναι τόσο μεγάλο, ώστε σε ορισμένες περιπτώσεις η ίδια ιδιότητα να μην μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση μίας μόνο πρότυπης μεθόδου (άζωτο, μέταλλα, ιξώδες, πυκνότητα κ.λπ.) και να αναζητούνται διαφορετικές προσεγγίσεις για την εξαγωγή αξιόπιστων τιμών για την ίδια πετρελαϊκή ιδιότητα (Carbognani et al., 2011). Η μέγιστη περιεκτικότητα του πετρελαίου σε C7-ασφαλτένια του 43,0% είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη του βαρύτερου, με το υψηλότερο σημείο ζέσεως κλάσματος-υπόλειμμα κενού των αργών πετρελαίων που εμφανίζεται στον πίνακα 1. Τα C7-ασφαλτένια συγκεντρώνονται στο υπόλειμμα κενού του αργού πετρελαίου. Τα αποσταγμένα κλάσματα συνήθως δεν παρουσιάζουν παρουσία C7-ασφαλτενίων και, επομένως, μπορεί κανείς να αναμένει ότι η περιεκτικότητα σε ασφάλτενο αργού πετρελαίου θα είναι ίση με τον πολλαπλασιασμό της περιεκτικότητας σε υπολείμματα κενού πετρελαίου και της περιεκτικότητας σε ασφάλτενο υπολειμμάτων κενού. Ωστόσο, η πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι τα ασφάλτενα ως συστατικά πετρελαίου κατηγορίας διαλυτότητας δεν υπακούουν πάντοτε στον προσθετικό κανόνα (Stratiev et al., 2022).

### 3.2 Βενζίνη

Η βενζίνη, ένα σύνθετο μείγμα υδρογονανθράκων που λαμβάνεται από τη διύλιση αργού πετρελαίου, διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στο παγκόσμιο ενεργειακό τοπίο.

Ο ακριβής χαρακτηρισμός της βενζίνης είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση της ποιότητάς της, την τήρηση των κανονιστικών προτύπων και τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της καύσης. Ωστόσο, ανακύπτουν πολυάριθμες προκλήσεις κατά τη διαδικασία χαρακτηρισμού λόγω της ποικίλης σύνθεσης της βενζίνης και της εξελισσόμενης φύσης των συνθέσεων των καυσίμων (Schreiber et al., 2007).

Αναλυτικές προκλήσεις:

Η βενζίνη αποτελείται από μυριάδες υδρογονάνθρακες, που κυμαίνονται από ελαφρές πτητικές ενώσεις έως βαρύτερα συστατικά. Οι παραδοσιακές αναλυτικές μέθοδοι, όπως η αέρια χρωματογραφία (GC), είναι συχνά περιορισμένες ως προς την ικανότητά τους να διαχωρίζουν και να ταυτοποιούν πλήρως όλα τα συστατικά, ιδίως όταν πρόκειται για ιχνοστοιχεία ή ισομερή. Για να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί έχουν χρησιμοποιηθεί προηγμένες τεχνικές, όπως η δισδιάστατη GC και η φασματομετρία μάζας, αλλά η πολυπλοκότητα της μήτρας της βενζίνης δημιουργεί συνεχείς προκλήσεις (Aleiferis, Serras-Pereira, & Richardson, 2013).

Μεταβλητότητα της σύνθεσης:

Η σύνθεση της βενζίνης δεν επηρεάζεται μόνο από την πηγή του αργού πετρελαίου, αλλά και από τις διαδικασίες διύλισης και την ενσωμάτωση πρόσθετων για την ικανοποίηση συγκεκριμένων επιδόσεων και περιβαλλοντικών κριτηρίων. Η εισαγωγή βιοκαυσίμων και εναλλακτικών συστατικών ανάμειξης περιπλέκει περαιτέρω τη μεταβλητότητα της σύνθεσης της βενζίνης. Ως αποτέλεσμα, η καθιέρωση ενός συνεπούς και αντιπροσωπευτικού χαρακτηρισμού καθίσταται πρόκληση, επηρεάζοντας την αξιοπιστία των μοντέλων πρόβλεψης και την ανάπτυξη προσαρμοσμένων συνθέσεων καυσίμων (Schreiber et al., 2007).

Επίδραση στην απόδοση του κινητήρα:

Ο χαρακτηρισμός της βενζίνης επηρεάζει άμεσα την απόδοση του κινητήρα, την αποδοτικότητα της καύσης και τις εκπομπές. Η επίτευξη της βέλτιστης λειτουργίας του κινητήρα απαιτεί βαθιά κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου, συμπεριλαμβανομένων του αριθμού οκτανίου, της πτητικότητας και της σύνθεσης. Η

συνεχής εξέλιξη των τεχνολογιών των κινητήρων και η απαίτηση για υψηλότερη αποδοτικότητα των καυσίμων προσθέτουν άλλο ένα επίπεδο πολυπλοκότητας, γεγονός που απαιτεί συνεχείς προσαρμογές στη διαδικασία χαρακτηρισμού για την αντιμετώπιση αυτών των δυναμικών προκλήσεων (Aleiferis, Serras-Pereira, & Richardson, 2013).

Κανονιστική συμμόρφωση:

Οι αυστηροί περιβαλλοντικοί κανονισμοί οδηγούν στην ανάγκη ακριβούς χαρακτηρισμού της βενζίνης για τη διασφάλιση της συμμόρφωσης με τα πρότυπα εκπομπών. Ο χαρακτηρισμός συστατικών όπως τα αρωματικά, οι ολεφίνες και οι οξυγονούχες ενώσεις καθίσταται ζωτικής σημασίας για την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της βενζίνης. Καθώς οι κανονισμοί εξελίσσονται, ο κλάδος αντιμετωπίζει την πρόκληση της προσαρμογής των μεθόδων χαρακτηρισμού ώστε να συμβαδίζει με τις νέες απαιτήσεις συμμόρφωσης (Schreiber et al., 2007).

Καινοτομίες στις τεχνολογίες καυσίμων:

Η ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων και τεχνολογιών πρόωσης εισάγει προκλήσεις στον χαρακτηρισμό νέων σκευασμάτων βενζίνης. Καθώς ο κλάδος διερευνά τα συστήματα υδρογόνου, τα ηλεκτρικά και τα υβριδικά συστήματα πρόωσης, ο ρόλος και ο χαρακτηρισμός της βενζίνης μπορεί να υποστεί σημαντικές μεταμορφώσεις. Η αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων είναι απαραίτητη για την ομαλή μετάβαση και συνύπαρξη συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων (Aleiferis, Serras-Pereira, & Richardson, 2013).

Ο χαρακτηρισμός της βενζίνης είναι ένα πολύπλευρο έργο που απαιτεί συνεχή καινοτομία στις αναλυτικές τεχνικές, λεπτή κατανόηση της μεταβλητότητας της σύνθεσης και προσαρμογή στους εξελισσόμενους κανονισμούς και τεχνολογίες. Η αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων είναι υψίστης σημασίας για τη διασφάλιση της αξιοπιστίας, της αποδοτικότητας και της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας της βενζίνης ως κρίσιμης ενεργειακής πηγής.

### 3.3 Ντίζελ

Η περιεκτικότητα σε θείο στο ντίζελ αποτέλεσε κεντρικό σημείο της νομοθεσίας για τον περιορισμό των εκπομπών. Η μετάβαση σε ULSD αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του θείου, αλλά ο ακριβής χαρακτηρισμός και η διασφάλιση της συμμόρφωσης με τις προδιαγραφές χαμηλότερου θείου θέτουν αναλυτικές και τεχνολογικές προκλήσεις. Η αυξανόμενη χρήση βιοντίζελ και άλλων εναλλακτικών συστατικών ανάμειξης εισάγει μεταβλητότητα στη σύνθεση του ντίζελ. Οι ποικίλες πρώτες ύλες και οι χημικές δομές του βιοντίζελ απαιτούν προηγμένες μεθόδους χαρακτηρισμού για την αξιολόγηση των επιπτώσεών τους στις ιδιότητες του καυσίμου, την απόδοση του κινητήρα και τις εκπομπές (Ajtai et al., 2016).

Το πολύπλοκο μείγμα του ντίζελ απαιτεί εξελιγμένες αναλυτικές τεχνικές. Ο προσδιορισμός των ιχνών ρύπων, η διαφοροποίηση των ισομερών και ο χαρακτηρισμός των νεοεισαχθέντων συστατικών του καυσίμου αποτελούν πρόκληση για τις παραδοσιακές μεθόδους. Οι συνεχείς εξελίξεις στις αναλυτικές τεχνικές, όπως η ολοκληρωμένη δισδιάστατη αέρια χρωματογραφία και η φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης, είναι ζωτικής σημασίας για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων (Berube et al., 1999).

Ο χαρακτηρισμός του ντίζελ είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της καύσης. Ιδιότητες όπως ο αριθμός κετανίου, η πτητικότητα και η λιπαντικότητα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην επίτευξη πλήρους καύσης. Ωστόσο, οι εξελισσόμενες τεχνολογίες κινητήρων ντίζελ και η απαίτηση για υψηλότερη απόδοση εντείνουν την ανάγκη για βαθύτερη κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων. Η εναρμόνιση των προτύπων καυσίμων ντίζελ σε παγκόσμια κλίμακα αποτελεί συνεχή πρόκληση. Ενώ οι προσπάθειες τυποποίησης διευκολύνουν το διεθνές εμπόριο, οι περιφερειακές παραλλαγές στη σύνθεση και τις προδιαγραφές του ντίζελ καθιστούν αναγκαία την προσαρμοστικότητα των μεθόδων χαρακτηρισμού ώστε να ανταποκρίνονται σε διαφορετικά κανονιστικά πλαίσια (Ajtai et al., 2016).

Ο χαρακτηρισμός του ντίζελ επηρεάζει άμεσα τις στρατηγικές ελέγχου των εκπομπών. Καθώς τα πρότυπα εκπομπών εξελίσσονται, η επίτευξη ισορροπίας μεταξύ βέλτιστης

απόδοσης του κινητήρα και συμμόρφωσης απαιτεί μια ολοκληρωμένη κατανόηση των ιδιοτήτων του ντίζελ και των επιπτώσεών τους στις εκπομπές (Berube et al., 1999).

### **3.4 Λιπαντικά**

Οι συνθέσεις των λιπαντικών εξελίσσονται συνεχώς για να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις των σύγχρονων μηχανημάτων και στις περιβαλλοντικές απαιτήσεις. Η ενσωμάτωση πολύπλοκων προσθέτων, όπως αντιδιαβρωτικών παραγόντων, απορρυπαντικών και τροποποιητών ιξώδους, δημιουργεί προκλήσεις στον ακριβή χαρακτηρισμό των συνθέσεων λιπαντικών. Οι παραδοσιακές αναλυτικές μέθοδοι ενδέχεται να δυσκολεύονται να αποτυπώσουν πλήρως την ποικιλομορφία και τις αλληλεπιδράσεις αυτών των προσθέτων, γεγονός που καθιστά αναγκαία την εξέλιξη των τεχνικών χαρακτηρισμού (Uppar, Dinesha, & Kumar, 2023).

Το βασικό έλαιο, ένα θεμελιώδες συστατικό των λιπαντικών, παρουσιάζει σημαντική μεταβλητότητα όσον αφορά τη σύνθεση και την πηγή. Τα διαφορετικά βασικά έλαια, συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών, συνθετικών και βιολογικών ελαίων, δημιουργούν προκλήσεις στην επίτευξη συνεπών και αντιπροσωπευτικών χαρακτηρισμών λιπαντικών. Η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των βασικών ελαίων και των προσθέτων είναι ζωτικής σημασίας για τη διαμόρφωση λιπαντικών προσαρμοσμένων σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Ο ακριβής χαρακτηρισμός λιπαντικών απαιτεί ακριβείς αναλυτικές τεχνικές για την αξιολόγηση ιδιοτήτων όπως το ιξώδες, η σταθερότητα στην οξείδωση και η αντοχή στη φθορά. Προκλήσεις προκύπτουν στον εντοπισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό ιχνοστοιχείων και ρυπαντών, καθώς και στην αποτύπωση των περίπλοκων αλλαγών που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας λίπανσης. Οι προηγμένες αναλυτικές μέθοδοι, συμπεριλαμβανομένης της φασματοσκοπίας και της χρωματογραφίας, είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη της απαιτούμενης ακρίβειας (Hamnas, & Unnikrishnan, 2023).

Τα λιπαντικά πρέπει να αποδίδουν αποτελεσματικά σε ένα εύρος συνθηκών λειτουργίας, συμπεριλαμβανομένων ακραίων θερμοκρασιών, υψηλών πιέσεων και διαφορετικών ταχυτήτων. Ο χαρακτηρισμός της συμπεριφοράς του λιπαντικού υπό τέτοιες συνθήκες είναι μια πρόκληση, η οποία απαιτεί τεχνικές προσομοίωσης και

μεθοδολογίες δοκιμών που μιμούνται με ακρίβεια τα σενάρια του πραγματικού κόσμου. Η κατανόηση της επίδρασης των συνθηκών λειτουργίας στις ιδιότητες του λιπαντικού είναι απαραίτητη για την πρόβλεψη της απόδοσης και τη διασφάλιση της αξιοπιστίας των μηχανημάτων (Uppar, Dinesha, & Kumar, 2023).

Η αυξανόμενη περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση και οι αυστηροί κανονισμοί οδηγούν στην ανάγκη για λιπαντικά φιλικά προς το περιβάλλον. Ο χαρακτηρισμός των λιπαντικών σε σχέση με τη βιοδιασπασιμότητα, την τοξικότητα και τα φιλικά προς το περιβάλλον πρόσθετα αποτελεί πρόκληση για τη διατήρηση της απόδοσης και την ταυτόχρονη τήρηση των περιβαλλοντικών προτύπων. Η επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της συμμόρφωσης με τις κανονιστικές διατάξεις και της βέλτιστης απόδοσης του λιπαντικού απαιτεί συνεχή καινοτομία. Τα λιπαντικά πρέπει να είναι επίσης συμβατά με διάφορα υλικά στεγανοποίησης και εξαρτήματα εντός ενός συστήματος. Ο χαρακτηρισμός των αλληλεπιδράσεων λιπαντικού-υλικού και η αξιολόγηση της πιθανής διόγκωσης ή υποβάθμισης της στεγανοποίησης αποτελούν πρόκληση για τους ερευνητές και τους επαγγελματίες του κλάδου. Η επίτευξη της συμβατότητας είναι κρίσιμη για την πρόληψη των διαρροών, τη διασφάλιση της ακεραιότητας του συστήματος και την παράταση της διάρκειας ζωής του εξοπλισμού (Hamnas, & Unnikrishnan, 2023).



## 4. Ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων

### 4.1 Ιστορία

Η ιστορία της ανάλυσης του πετρελαίου και των προϊόντων του μπορεί να θεωρηθεί ότι ξεκίνησε μόνο κατά το δεύτερο μισό του δέκατου ένατου αιώνα. Για παράδειγμα, το 1857 αρκετοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες από το πετρέλαιο της Βιρμανίας ταυτοποιήθηκαν με το σχηματισμό των αλάτων βαρίου των βενζολοσουλφονικών οξέων και στη συνέχεια με κλασματική κρυστάλλωση. Επιπλέον, στις αρχές της δεκαετίας του 1870 πραγματοποιήθηκε αναλυτική απόσταξη πετρελαίου. Περαιτέρω εξελίξεις της αναλυτικής χημείας του πετρελαίου συνεχίστηκαν καθ' όλη τη διάρκεια του αιώνα (Reynolds, 1998). Θα μπορούσε να υποθεθεί ότι η ιστορία της ανάλυσης του πετρελαίου εξελίχθηκε όπως εξελίχθηκε η αναλυτική χημεία. Και είναι σωστό να αποδίδεται στην αναλυτική χημεία μια θέση πρωταρχικής σημασίας, αφού μόνο μέσω της χημικής ανάλυσης μπορεί να αντιμετωπιστεί λογικά η ύλη (στο πλαίσιο αυτό, το πετρέλαιο) στις ποικίλες μορφές της. Έτσι, έχει παρατηρηθεί επανειλημμένα η ώθηση που έδωσαν στην επιστήμη του πετρελαίου οι νέες αναλυτικές προσεγγίσεις, είτε ποιοτικές είτε ποσοτικές. Μόνο πρόσφατα η αναλυτική χημεία απέκτησε αναγνώριση ανάλογη με τη σημασία της, διότι η εφαρμογή νέων τεχνικών οδήγησε σε νέες περιγραφικές ή θεωρητικές γνώσεις (Ancheyta και Speight, 2007).

Καθ' όλη τη διάρκεια της εξέλιξης της αναλυτικής χημείας, τρεις στόχοι, η ταχύτητα, η εκλεκτικότητα και η ευαισθησία, ήταν πρωταρχικοί στο μυαλό των χημικών που σχεδίαζαν νέες μεθόδους, καθώς και στη βελτίωση ή την απόρριψη παλαιότερων μεθόδων. Ιδανικά, και αυτό ισχύει σε μεγάλο βαθμό στη βιομηχανία πετρελαίου, μια αναλυτική μέθοδος είναι πιο χρήσιμη όταν συνδυάζει και τους τρεις αυτούς στόχους. Ωστόσο, στην πράξη, ο ένας ή και οι δύο μπορεί να θυσιάστούν όταν πρέπει να δοθεί ασυνήθιστη έμφαση στον τρίτο. Για παράδειγμα, στην ανάλυση της πετρελαϊκής βιομηχανίας, η ανάγκη να λαμβάνονται αποτελέσματα άμεσα και χωρίς καθυστέρηση μπορεί να υπαγορεύει τη χρήση μεθόδων που δεν διακρίνονται ιδιαίτερα για την



ευαισθησία τους. Έτσι, ο σκοπός της ανάλυσης καθορίζει συχνά την επιλογή της μεθόδου (Mokhatab, Poe, και Speight, 2006).

Μια σημαντική πτυχή της ανάλυσης πετρελαίου είναι η στοιχειακή σύνθεση. Οι Liebig και Dumas έθεσαν τόσο προσεκτικά τα θεμέλια των στοιχειακών οργανικών αναλύσεων γύρω στο 1830, ώστε οι μέθοδοι δεν υπέστησαν ουσιαστικά καμία αλλαγή κατά τη διάρκεια του υπόλοιπου αιώνα, εκτός από μικρές τροποποιήσεις που αφορούσαν βελτιώσεις στο σχεδιασμό και τις μεθόδους θέρμανσης. Αυτό ίσχυε ιδιαίτερα στην περίπτωση του άνθρακα και του υδρογόνου. Ωστόσο, στην περίπτωση του αζώτου, αναγνωρίστηκε η ανάγκη για μια λιγότερο περίπλοκη και χρονοβόρα διαδικασία από τη μέθοδο του Dumas. Το 1840 η μέθοδος αυτή απαιτούσε ακόμη τελειοποίηση όσον αφορά την πηγή του διοξειδίου του άνθρακα, την αποικοδόμηση των οξειδίων του αζώτου και τη συλλογή του αζώτου. Αν και οι ελλείψεις αυτές εξαλείφθηκαν κατά τις επόμενες δύο δεκαετίες, η διαδικασία παρέμενε πολύπλοκη και κουραστική. Ήταν καθολικά σεβαστή για την αξιοπιστία της σε όλους τους τύπους οργανικών δειγμάτων- όταν όμως άλλες μέθοδοι μπορούσαν να δώσουν ακριβή αποτελέσματα, προτιμούνταν (Ancheyta και Speight, 2007).

Η ανόργανη ύλη στο πετρέλαιο προσδιοριζόταν και προσδιορίζεται γενικά με την καύση της οργανικής ύλης σε μανδύα και τη ζύγιση της τέφρας. Η τέφρα μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω για μεμονωμένα στοιχεία με παραδοσιακές ανόργανες μεθόδους. Φυσικά, έγινε αντιληπτό ότι τα ανόργανα στοιχεία στο δείγμα είχαν μορφή που διέφερε από τα οξείδια, τα ανθρακικά, τα θειικά, τα φωσφορικά και τα χλωριούχα άλατα που αποτελούσαν την τέφρα. Ταυτόχρονα αναπτύχθηκε η έννοια της εγγύς ανάλυσης για τον άνθρακα, συγκεκριμένα μια αναλυτική διαδικασία που έδινε την ποσότητα του σταθερού άνθρακα υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Αυτό οδήγησε στο ενδιαφέρον για την εφαρμογή της δοκιμής στον προσδιορισμό του υπολείμματος άνθρακα που παράγεται από τη θερμική επεξεργασία του πετρελαίου (Mushrush, και Speight, 1995). Συμπερασματικά, θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι η δοκιμή υπολειμμάτων άνθρακα για το πετρέλαιο βασίστηκε επίσης στην ανάγκη να γνωρίζει κανείς την ποσότητα των πτητικών υλικών που παράγονται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης.

Παρόλο που οι ποιοτικές δοκιμές χρησιμοποιούνταν από την αρχαιότητα, ήταν άκρως εμπειρικές και ισοδυναμούσαν με προσωπικές επιτόπιες δοκιμές. Ως αποτέλεσμα της άνηθης του ενδιαφέροντος για τα αντιδραστήρια και τις αντιδράσεις κατά τον δέκατο έβδομο αιώνα, υπήρξε συνεχής εστίαση σε πολυάριθμες συγκεκριμένες δοκιμές που είχαν ποιοτική σημασία. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη μιας συστηματικής βάσης για τους ομαδικούς διαχωρισμούς, αλλά μόλις στον παρόντα αιώνα οι διαδικασίες τυποποιήθηκαν σε μεγάλο βαθμό. Η Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών (ASTM) άρχισε να δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη τυποποιημένων δοκιμών για το πετρέλαιο και τα προϊόντα πετρελαίου το 1904, από την οποία εξελίχθηκε με την Τεχνική Επιτροπή D2 για τα προϊόντα πετρελαίου και τα λιπαντικά με πεδίο εφαρμογής που περιελάμβανε σχεδόν όλα τα προϊόντα πετρελαίου. Εξ ου και η ονομασία πολλών προτύπων για την αξιολόγηση του πετρελαίου και των προϊόντων πετρελαίου ως πρότυπα ASTM D (ASTM, 2007).

Οι εξελίξεις αυτές, σε συνδυασμό με τους καρπούς των ερευνητικών προγραμμάτων αριθ. 6, 42, 44, 45 και 60 του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου, που έκαναν διαθέσιμα δεδομένα και δείγματα καθαρών υδρογονανθράκων για σκοπούς βαθμονόμησης, σηματοδότησαν ουσιαστικά το αποκορύφωμα μιας εποχής για τις αναλύσεις που εξαρτώνται κυρίως από την κλασματοποίηση, μερικές φυσικές ιδιότητες όπως το σημείο βρασμού και η πυκνότητα και τις χημικές αντιδράσεις. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, ο προσδιορισμός των λειτουργικών ομάδων, όπως καρβοξύλιο, εστέρας, κασσίτερος-κορεσμένοι δεσμοί, υδροξύλιο και μεθοξύλιο, απέκτησε μεγάλη σημασία σε σχέση με τον καθορισμό της σύστασης νέων οργανικών ενώσεων (Mushrush, και Speight, 1995).

Ίσως η πιο συνηθισμένη λειτουργική ομάδα είναι η ομάδα καρβοξυλίου ή οργανικού οξέος. Όταν η ομάδα αυτή ήταν παρούσα, η τιτλοδότηση με πρότυπες βάσεις ήταν η προφανής μέθοδος και η διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνταν συνήθως. Όταν υπήρχε ένα μόνο οξύ γνωστής ταυτότητας, η διαδικασία επέτρεπε την άμεση ανάλυση και βοηθούσε επίσης στην ταυτοποίηση καθαρών οξέων των οποίων η ταυτότητα ήταν άγνωστη, δεδομένου ότι το ισοδύναμο εξουδετέρωσης παρείχε έναν οδηγό για το

μοριακό βάρος. Το σημαντικότερο μειονέκτημα στην τιτλοδότηση των οργανικών οξέων ήταν το γεγονός ότι τα περισσότερα τέτοια οξέα είναι ασθενή και μπορούν να τιτλοδοτηθούν με ακρίβεια με τη χρήση του κατάλληλου δείκτη. Μια παρόμοια προσέγγιση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί με τους εστέρες, όπου κατά την υδρόλυση σχηματίζεται μια καρβοξυλομάδα. Ο μη κορεσμός ανιχνευόταν συνήθως από την αποχρωματίζουσα δράση μιας ένωσης σε διαλύματα υπερμαγγανικού ή βρωμίου. Η ικανότητα του διπλού δεσμού να απορροφά αλογόνα αποτέλεσε τη βάση μιας ποσοτικής διαδικασίας. Η παρουσία υδροξυλομάδων προσδιοριζόταν καλύτερα με ακετυλίωση, ακολουθούμενη από σαπωνοποίηση του εστέρα, διαχωρισμό του οξικού οξέος με απόσταξη με ατμό και τιτλοδότηση. (Mokhatab, Poe, και Speight, 2006).

Αναπτύχθηκαν μέθοδοι προσρόφησης για τον ποσοτικό διαχωρισμό των αρωματικών υδρογονανθράκων από τις παραφίνες και τις κυκλοπαραφίνες- οι ίδιες διαδικασίες θα διασπάσουν τα αρωματικά μείγματα σε μονοπυρηνικά, διπυρηνικά και τριπυρηνικά τμήματα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η προσρόφηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό ισομερών, ιδίως αρωματικών ισομερών. Μια επέκταση της μεθόδου της χρωματογραφίας κατανομής, η οποία χρησιμοποιεί ορισμένα φθοριοχημικά ως κινητή φάση, είναι επίσης αποτελεσματική για το διαχωρισμό των παραφινών (ιδίως των διακλαδισμένων παραφινών) από τις κυκλοπαραφίνες. Οι ίδιες κατηγορίες μπορούν επίσης να διαχωριστούν με τη χρήση χρωματογραφικής μεθόδου κατανομής με υγρή μετατόπιση (Speight, 2000). Μια διαδικασία κρυστάλλωσης για τον διαχωρισμό των κανονικών και διακλαδισμένων παραφινών, των κυκλικών και των αρωματικών υδρογονανθράκων έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται ευρέως. Η διαδικασία αυτή εξαρτάται από το σχηματισμό στερεών μοριακών ενώσεων των κανονικών παραφινών με ουρία, το διαχωρισμό αυτών των ενώσεων από το υπόλοιπο υγρό και την αναγέννηση των κανονικών παραφινών. Η κλασμάτωση με θερμική διάχυση έχει εφαρμοστεί σε κλάσματα πετρελαίου, ιδίως στις σειρές του πετρελαίου αερίου και του λιπαντικού πετρελαίου υψηλότερου βρασμού. Ο διαχωρισμός στην περίπτωση αυτή φαίνεται να εξαρτάται, εν μέρει τουλάχιστον, από τα σχήματα των μορίων των συστατικών. Σε περίπτωση απουσίας αρωματικών, ο διαχωρισμός γίνεται περίπου σύμφωνα με την περιεκτικότητα σε δακτυλίους κυκλοπαραφίνης και μοιάζει με εκείνον

που επιτυγχάνεται με εκχύλιση με διαλύτη. Η εκχύλιση με διαλύτη αντίθετης ροής έχει επίσης χρησιμοποιηθεί κυρίως ως μέσο διαχωρισμού των κλασμάτων υψηλότερου βρασμού ανάλογα με τον τύπο των υδρογονανθράκων (Reynolds, 1998).

Τα τελευταία χρόνια η μοριακή φασματοσκοπία έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για τον ποσοτικό προσδιορισμό του ποσοστού κάθε υδρογονάνθρακα σε μείγματα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των τύπων υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα, η φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να προσδιορίσει τα αρωματικά και η φασματοσκοπία μάζας την περιεκτικότητα σε παραφίνες, κυκλοπαραφίνες, ολεφίνες και αρωματικά σε κλάσματα ευθείας διανομής ή σε κλάσματα με ρωγμές στην περιοχή της βενζίνης. Ακόμη και για κλάσματα από αποστάγματα λιπαντικών ελαίων (που διαχωρίζονται κατά προτίμηση όσο το δυνατόν περισσότερο με άλλες μεθόδους) η φασματομετρία μάζας υψηλής θερμοκρασίας δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις ποσότητες ορισμένων τύπων υδρογονανθράκων και θειούχων ενώσεων. Η φασματοσκοπία υπερύθρου έχει επίσης εφαρμοστεί σε αυτό το εύρος μοριακού βάρους για να δώσει τιμές, για παράδειγμα, της περιεκτικότητας σε μεθυλομάδες, καθώς και σε ομάδες μεθυλενίου σε μακρές αλυσίδες και σε δακτυλίους κυκλοπαραφίνης (Ancheyta και Speight, 2007).

Συνοπτικά, ο δέκατος ένατος και ο εικοστός αιώνας ήταν περίοδοι εδραίωσης στον τομέα της χημικής ανάλυσης, από την οποία γεννήθηκε και ωφελήθηκε η ανάλυση πετρελαίου. Αυτό ήταν σημαντικό, διότι οδήγησε στην κατανόηση των σχέσεων των διαφόρων συστατικών για το πετρέλαιο και, ως εκ τούτου, στην πραγματική και δυνητική χρησιμότητα αυτού του πόρου.

## **4.2 Αυτοματοποίηση της πετρελαϊκής βιομηχανίας**

Όπως και πολλές άλλες βιομηχανίες, έτσι και οι εταιρείες ενέργειας ενδιαφέρονται όλο και περισσότερο για το πώς οι λύσεις αυτοματισμού μπορούν να φέρουν επανάσταση στον τρόπο με τον οποίο ολοκληρώνονται οι καθημερινές εργασίες τους. Σε μια πρόσφατη μελέτη που διεξήχθη από το McKinsey Global Institute, εκτιμάται ότι έως και το 63% των διαδικασιών που εκτελούνται σήμερα από τις ενεργειακές εταιρείες

μπορούν να μετατραπούν σε πλήρως αυτόνομες τεχνολογίες για να εξοικονομήσουν τελικά χρόνο, εργατικό κόστος και να βελτιώσουν τη συνολική επιχειρησιακή αποδοτικότητα (Jain, & Chandrasekaran, 2022).

Οι τρέχουσες εφαρμογές της τεχνητής νοημοσύνης (AI) στον τομέα της ενέργειας μπορούν να βρεθούν σχεδόν σε κάθε πτυχή του κλάδου αυτού, από τον τρόπο διαχείρισης των μεμονωμένων εργαζομένων και τον τρόπο με τον οποίο επιτυγχάνονται συγκεκριμένες διαδικασίες παραγωγής, έως σχεδόν κάθε τεχνολογικό σύστημα που χρησιμοποιείται στον κλάδο αυτό. Καθώς η τεχνολογία AI συνεχίζει να εξελίσσεται, πολλές εταιρείες πετρελαιοειδών θα συνεχίσουν να δημιουργούν ειδικά κέντρα ικανοτήτων αυτοματοποίησης που θα επικεντρώνονται στη διερεύνηση νέων τρόπων με τους οποίους η επιχείρησή τους μπορεί να κινηθεί προς την πλήρη αυτοματοποίηση (Shinkevich et al., 2020).

#### **4.2.1 Αυτοματοποιημένη χημική ανάλυση πετρελαίου**

Οι τεχνικές μοριακής φασματοσκοπίας έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε όλη τη βιομηχανία πετρελαίου για την ποσοτική ανάλυση της συγκέντρωσης υδρογονανθράκων που υπάρχουν σε διάφορα μείγματα αργού πετρελαίου. Στην πραγματικότητα, ορισμένες τεχνικές όπως η φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και η φασματοσκοπία μάζας (MS) έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων τύπων υδρογονανθράκων που κυμαίνονται από αρωματικούς με φασματοσκοπία UV έως παραφίνες, κυκλοπαραφίνες και ολεφίνες με MS (Jain, & Chandrasekaran, 2022).

Ορισμένες άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές που έχουν αποδειχθεί ζωτικής σημασίας για τη χημική ανάλυση του πετρελαίου περιλαμβάνουν τη φασματοσκοπία εγχρώμων, τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR) και την περίθλαση ακτίνων X (Ariando, Chen, Greer, & Mandal, 2018).

Αν και οι αυτόνομες εκδόσεις αυτών των αναλυτικών τεχνικών δεν έχουν ενσωματωθεί πλήρως στη βιομηχανία πετρελαίου, αναμένεται ότι η ανάλυση πετρελαίου θα συνεχίσει να εξελίσσεται με τις εξελίξεις στα εργαλεία αναλυτικής χημείας. Για

παράδειγμα, σε μια πρόσφατη μελέτη του 2019 συζητήθηκε ένα φορητό και αυτόνομο φασματόμετρο NMR που βασίστηκε στην τεχνολογία System-on-Chip (SoC) (Jain, & Chandrasekaran, 2022).

Ομοίως, αρκετές διαφορετικές ερευνητικές ομάδες έχουν επίσης διερευνήσει τρόπους με τους οποίους η φασματοσκοπία υπερύθρου μπορεί να βελτιωθεί με τη μετάβαση σε ένα πλήρως αυτόνομο όργανο. Μια πρόσφατη μελέτη του 2019 που διεξήχθη από Σκωτσέζους ερευνητές συζήτησε την ανάπτυξη ενός αυτόνομου μη επανδρωμένου εναέριου οχήματος (UAV), ή drone, που ανιχνεύει πολλά είδη αερίων και έχει ενσωματωθεί σε ένα φασματόμετρο υπερύθρου με ευρυζωνικό μετασχηματισμό Fourier. Ως μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους που μπορούν να ανιχνεύσουν πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (όπως τα μη διαλυμένα πολύπλοκα μείγματα [UCM], τα οποία μπορεί να είναι ενδεικτικά της υποβάθμισης του πετρελαίου), η αυτοματοποίηση της φασματοσκοπίας υπερύθρου μέσω αυτού του τύπου οργάνου drone θα μπορούσε να αλλάξει σημαντικά τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιούνται τόσο η ασφάλεια όσο και οι επιχειρησιακές αξιολογήσεις των δειγμάτων πετρελαίου (Rutkauskas, Asenov, Subramanian, & Reid, 2019).

#### **4.3 Οι στατιστικές προσεγγίσεις**

Η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων αποτελεί κρίσιμη πτυχή της επιστημονικής έρευνας και των βιομηχανικών εφαρμογών, εξασφαλίζοντας την ακριβή και αξιόπιστη ανάλυση διαφόρων ουσιών. Μεταξύ των βασικών στοιχείων της ανάπτυξης μεθόδων, οι στατιστικές προσεγγίσεις διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην ενίσχυση της ακρίβειας, της αξιοπιστίας και της αναπαραγωγιμότητας των αναλυτικών αποτελεσμάτων.

Καμπύλες βαθμονόμησης:

Οι καμπύλες βαθμονόμησης είναι θεμελιώδη εργαλεία στην αναλυτική χημεία, παρέχοντας μια μαθηματική σχέση μεταξύ του αναλυτικού σήματος και της συγκέντρωσης του αναλύτη ενδιαφέροντος. Με την απεικόνιση μιας σειράς πρότυπων διαλυμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις, δημιουργείται μια καμπύλη βαθμονόμησης, η

οποία επιτρέπει την ποσοτικοποίηση άγνωστων συγκεντρώσεων δειγμάτων με βάση τα αντίστοιχα σήματά τους. Στατιστικές μέθοδοι, όπως η ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης, εφαρμόζονται συνήθως για τον καθορισμό της γραμμής που ταιριάζει καλύτερα, την αξιολόγηση της γραμμικότητας και τον προσδιορισμό βασικών παραμέτρων, όπως η κλίση, η τομή και οι συντελεστές συσχέτισης (Moosavi, & Ghassabian, 2018).

Η καμπύλη βαθμονόμησης χρησιμεύει ως ζωτικής σημασίας αναφορά για τη μετατροπή των σημάτων των οργάνων σε σημαντικές τιμές συγκέντρωσης. Η στατιστική αξιολόγηση της καμπύλης βαθμονόμησης βοηθά στην αξιολόγηση της ευαισθησίας, της ακρίβειας και του δυναμικού εύρους της μεθόδου. Επιπλέον, ο προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης (LOD) και του ορίου ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ) βασίζεται συχνά σε στατιστικές παραμέτρους που προκύπτουν από την καμπύλη βαθμονόμησης, εξασφαλίζοντας την καταλληλότητα της μεθόδου για την προβλεπόμενη εφαρμογή (Moosavi, & Ghassabian, 2018).

Δείγματα ποιοτικού ελέγχου:

Τα δείγματα ποιοτικού ελέγχου (QC) είναι καθοριστικά για την παρακολούθηση της ακρίβειας και της ακρίβειας των αναλυτικών μεθόδων με την πάροδο του χρόνου. Τα δείγματα αυτά, που παρασκευάζονται σε γνωστές συγκεντρώσεις ή εντός ενός καθορισμένου εύρους, αναλύονται παράλληλα με άγνωστα δείγματα κατά τη διάρκεια αναλυτικών τμημάτων ρουτίνας. Η στατιστική αξιολόγηση των δεδομένων QC περιλαμβάνει τον υπολογισμό των μέσων όρων, των τυπικών αποκλίσεων και των συντελεστών διακύμανσης, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με την ακρίβεια της μεθόδου και την πιθανότητα μεροληψίας (Broadhurst et al., 2018).

Τα διαγράμματα στατιστικού ελέγχου, όπως τα διαγράμματα Shewhart ή τα διαγράμματα Levey-Jennings, χρησιμοποιούνται συνήθως για την οπτική αξιολόγηση της σταθερότητας και της συνέπειας των αποτελεσμάτων QC με την πάροδο του χρόνου. Οι αποκλίσεις από τα καθιερωμένα όρια ελέγχου μπορεί να υποδεικνύουν προβλήματα με την αναλυτική διαδικασία, γεγονός που οδηγεί σε περαιτέρω διερεύνηση ή επαναβαθμονόμηση. Οι στατιστικές μέθοδοι που εφαρμόζονται στα



δεδομένα QC συμβάλλουν στον καθορισμό αποδεκτών κριτηρίων απόδοσης της μεθόδου, εξασφαλίζοντας την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων στις αναλύσεις ρουτίνας (Broadhurst et al., 2018).

Δοκιμές ανθεκτικότητας:

Οι αναλυτικές μέθοδοι πρέπει να επιδεικνύουν ευρωστία, ή την ικανότητα να αντέχουν τις μεταβολές στις πειραματικές συνθήκες χωρίς να διακυβεύεται η απόδοση. Οι δοκιμές ανθεκτικότητας περιλαμβάνουν την σκόπιμη εισαγωγή μικρών μεταβολών στις παραμέτρους της μεθόδου, όπως το pH, η θερμοκρασία ή οι ρυθμοί ροής, και την αξιολόγηση των επιπτώσεων στην απόδοση της μεθόδου. Χρησιμοποιούνται στατιστικά εργαλεία, συμπεριλαμβανομένης της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) και του πειραματικού σχεδιασμού, για την αξιολόγηση της σημασίας αυτών των μεταβολών και τον εντοπισμό κρίσιμων παραγόντων που επηρεάζουν την ευρωστία της μεθόδου (Neumayer, & Plümper, 2017).

Με τη συστηματική μεταβολή των συνθηκών και τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, οι προγραμματιστές μεθόδων μπορούν να βελτιστοποιήσουν και να ρυθμίσουν τις πειραματικές παραμέτρους ώστε να ενισχύσουν την ανθεκτικότητα της μεθόδου σε μικρές μεταβολές. Ο έλεγχος ανθεκτικότητας διασφαλίζει ότι η μέθοδος παραμένει αξιόπιστη σε πραγματικές συνθήκες, συμβάλλοντας στην προσαρμοστικότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου σε διαφορετικά εργαστήρια και όργανα (Neumayer, & Plümper, 2017).

Συμπερασματικά, οι στατιστικές προσεγγίσεις, συμπεριλαμβανομένων των καμπυλών βαθμονόμησης, των δειγμάτων ποιοτικού ελέγχου και των δοκιμών ευρωστίας, αποτελούν αναπόσπαστα στοιχεία της ανάπτυξης αναλυτικών μεθόδων. Οι προσεγγίσεις αυτές συμβάλλουν στην ακρίβεια και την αξιοπιστία των αναλυτικών αποτελεσμάτων, διασφαλίζοντας ότι οι μέθοδοι είναι κατάλληλες για το σκοπό τους και ικανές να παρέχουν συνεπή απόδοση με την πάροδο του χρόνου. Καθώς οι αναλυτικές μέθοδοι συνεχίζουν να εξελίσσονται, η συνετή εφαρμογή στατιστικών τεχνικών παραμένει απαραίτητη για την πρόοδο του τομέα και την ικανοποίηση των ολοένα και πιο απαιτητικών απαιτήσεων των διαφόρων εφαρμογών.



## 5. Βελτιστοποίηση αναλυτικών μεθόδων

Η βελτιστοποίηση των αναλυτικών μεθόδων είναι μια συστηματική και επαναληπτική διαδικασία που αποσκοπεί στη βελτίωση της απόδοσης, της αποδοτικότητας και της αξιοπιστίας των αναλυτικών τεχνικών. Αυτή η πολύπλευρη προσπάθεια περιλαμβάνει τη λεπτομερή ρύθμιση διαφόρων παραμέτρων για την επίτευξη των καλύτερων δυνατών αποτελεσμάτων.

### 1. Πειραματικός σχεδιασμός:

Η βελτιστοποίηση των αναλυτικών μεθόδων ξεκινά με έναν καλά δομημένο πειραματικό σχεδιασμό. Αυτό περιλαμβάνει τη συστηματική μεταβολή βασικών παραμέτρων, όπως η σύνθεση του διαλύτη, το pH, η θερμοκρασία και οι ρυθμίσεις των οργάνων, ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάλυση. Τα εργαλεία πειραματικού σχεδιασμού, συμπεριλαμβανομένων των παραγοντικών σχεδίων και των μεθοδολογιών επιφάνειας απόκρισης, βοηθούν στην αποτελεσματική διερεύνηση του χώρου των παραμέτρων και στον εντοπισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταβλητών. Ένας προσεκτικά σχεδιασμένος πειραματικός σχεδιασμός επιτρέπει τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών που οδηγούν σε βελτιωμένη ευαισθησία, εκλεκτικότητα και ακρίβεια. Επιπλέον, επιτρέπει την αξιολόγηση των πιθανών αλληλεπιδράσεων και των συμβιβασμών μεταξύ των παραμέτρων, καθοδηγώντας τους αναλυτές προς μια ισορροπημένη και στιβαρή μέθοδο (Ferreira et al., 2017).

### 2. Στατιστικές προσεγγίσεις:

Οι στατιστικές μέθοδοι διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη βελτιστοποίηση των αναλυτικών μεθόδων, παρέχοντας ένα ποσοτικό πλαίσιο για την αξιολόγηση και τη βελτίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Τεχνικές όπως ο σχεδιασμός πειραμάτων (DOE) επιτρέπουν τη συστηματική μεταβολή πολλών παραγόντων ταυτόχρονα,

διευκολύνοντας τον προσδιορισμό βέλτιστων συνθηκών με ελάχιστη πειραματική προσπάθεια.

Η ανάλυση επιφάνειας απόκρισης, η μοντελοποίηση παλινδρόμησης και η πολυμεταβλητή ανάλυση δεδομένων είναι στατιστικά εργαλεία που χρησιμοποιούνται συνήθως στη βελτιστοποίηση μεθόδων. Τα εργαλεία αυτά βοηθούν στον εντοπισμό των κρίσιμων παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου, στην αξιολόγηση των αλληλεπιδράσεων και στη βελτιστοποίηση των συνθηκών για τις επιθυμητές αναλυτικές αποκρίσεις. Μέσω των στατιστικών αναλύσεων, οι αναλυτές μπορούν να βελτιώνουν συστηματικά τις μεθόδους, διασφαλίζοντας ότι είναι ισχυρές, ακριβείς και ικανές να παρέχουν αξιόπιστα αποτελέσματα (Chen et al., 2022).

### 3. Αξιοποίηση προηγμένων τεχνολογιών:

Η ενσωμάτωση προηγμένων τεχνολογιών αποτελεί βασική πτυχή της βελτιστοποίησης μεθόδων. Η αξιοποίηση οργάνων τελευταίας τεχνολογίας, όπως οι φασματογράφοι μάζας υψηλής ανάλυσης ή οι υγροί χρωματογράφοι υπεραπόδοσης, μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τις αναλυτικές δυνατότητες. Οι προηγμένες τεχνολογίες προσφέρουν συχνά βελτιωμένη ευαισθησία, ανάλυση και ταχύτητα, επιτρέποντας την ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Επιπλέον, η υιοθέτηση της αυτοματοποίησης και της ρομποτικής στην προετοιμασία και την ανάλυση των δειγμάτων συμβάλλει στη βελτιστοποίηση των μεθόδων ελαχιστοποιώντας τα ανθρώπινα λάθη, μειώνοντας το χρόνο ανάλυσης και ενισχύοντας την αναπαραγωγιμότητα. Η ενσωμάτωση τεχνολογιών αιχμής στις αναλυτικές ροές εργασίας επιτρέπει την αύξηση της αποδοτικότητας και τη δυνατότητα αποτελεσματικότερης αντιμετώπισης των αναλυτικών προκλήσεων (Feng, Ren, & Zhou, 2023).

### 4. Δοκιμές ανθεκτικότητας:

Η βελτιστοποίηση δεν πρέπει να επικεντρώνεται μόνο στην επίτευξη των καλύτερων δυνατών συνθηκών, αλλά και στη διασφάλιση της ευρωστίας της μεθόδου. Η δοκιμή ανθεκτικότητας περιλαμβάνει την εσκεμμένη εισαγωγή μικρών παραλλαγών στις πειραματικές παραμέτρους για την αξιολόγηση της ανοχής της μεθόδου στις αλλαγές. Στατιστικά εργαλεία, όπως η ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), βοηθούν στην αξιολόγηση της σημασίας αυτών των μεταβολών και στον εντοπισμό κρίσιμων παραγόντων που επηρεάζουν την ευρωστία.

Οι ανθεκτικές μέθοδοι είναι λιγότερο ευαίσθητες σε μικρές μεταβολές των συνθηκών, γεγονός που τις καθιστά πιο αξιόπιστες σε εφαρμογές ρουτίνας. Αυτή η πτυχή της βελτιστοποίησης διασφαλίζει ότι η μέθοδος που αναπτύχθηκε μπορεί να αντέξει τις παραλλαγές στον πραγματικό κόσμο στις μήτρες δειγμάτων, στις περιβαλλοντικές συνθήκες ή στις επιδόσεις του οργάνου (Ferreira et al., 2017).

Εν κατακλείδι, η βελτιστοποίηση των αναλυτικών μεθόδων είναι μια ολοκληρωμένη και δυναμική διαδικασία που περιλαμβάνει πειραματικό σχεδιασμό, στατιστική ανάλυση, ενσωμάτωση προηγμένων τεχνολογιών και δοκιμές ευρωστίας. Με τη συστηματική τελειοποίηση και τη λεπτομερή ρύθμιση των αναλυτικών διαδικασιών, οι ερευνητές και οι αναλυτές μπορούν να αναπτύξουν μεθόδους που όχι μόνο παρέχουν ακριβή και ακριβή αποτελέσματα, αλλά και παρουσιάζουν στιβαρή απόδοση σε ποικίλες συνθήκες. Καθώς οι αναλυτικές τεχνολογίες συνεχίζουν να εξελίσσονται, η διαδικασία βελτιστοποίησης παραμένει μια θεμελιώδης πτυχή της διασφάλισης της αποτελεσματικότητας και της δυνατότητας εφαρμογής των αναλυτικών μεθόδων σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους.

## 6. Εφαρμογές αναλυτικών μεθόδων στην πετροχημική βιομηχανία

### 6.1 Γεωχημεία ρευστών και ισοτόπων

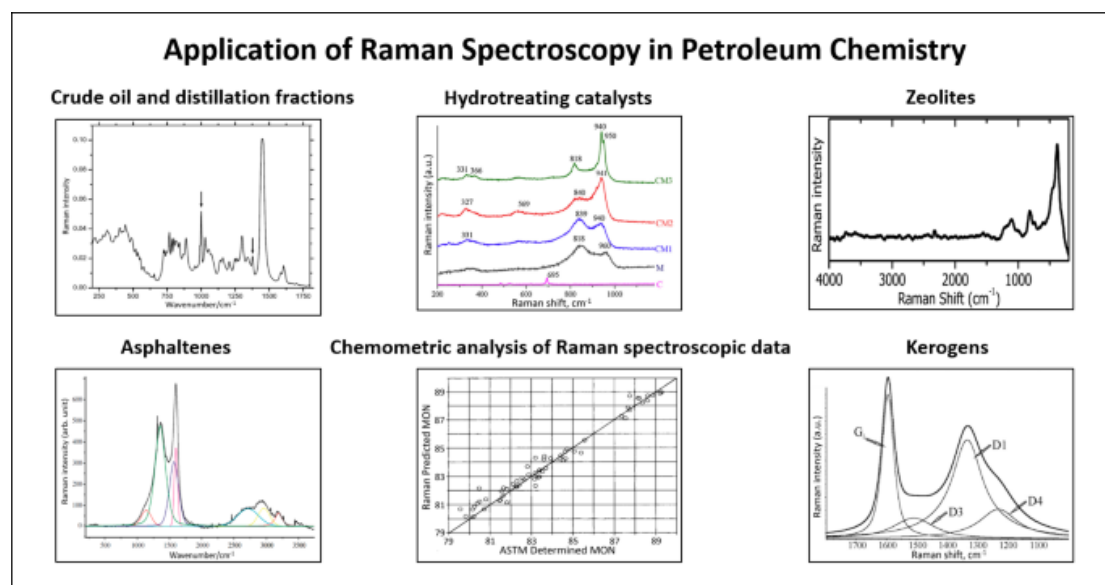
Ένας από τους κύριους στόχους της ανάλυσης πετρελαϊκών συστημάτων είναι η πρόβλεψη των ρευστών που υπάρχουν στο υπέδαφος. Για τον σκοπό αυτό, η βαθύτερη κατανόηση της μοριακής και ισοτοπικής γεωχημείας των ρευστών είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση και την πρόβλεψη της παρουσίας και της ποιότητας του πετρελαίου και του φυσικού αερίου (Peters et al., 2005).

Οι Van Bergen & Gordon (2018) παρουσιάζουν μια ολοκληρωμένη εργασία ανασκόπησης σχετικά με τις εφαρμογές των τεχνικών γεωχημείας για τη διαχείριση ταμιευτήρων από τη Βόρεια Θάλασσα του Ηνωμένου Βασιλείου (π.χ. πεδία Pierce, Shearwater, Penguin). Τονίζουν τη χρησιμότητα των ισοτόπων αερίων λάσπης που λαμβάνονται σε δείγματα σε IsoTubes καθ' όλη τη διάρκεια ζωής ενός κοιτάσματος και καταδεικνύουν πώς η γεωχημεία μπορεί να βοηθήσει στη διάκριση των συνδεδεμένων από τους αποσυνδεδεμένους ταμιευτήρες και στην παρακολούθηση των σταδιακών κινήσεων ρευστών που προκαλούνται από την παραγωγή. Η γεωχημεία σε χρόνο και η γεωχημική κατανομή της παραγωγής σε μεταγενέστερη διάρκεια ζωής του πεδίου καταδεικνύουν τη σημασία των ρευστών τελικών μελών που συλλέγονται κατά το στάδιο της εξερεύνησης και της αξιολόγησης διαφόρων ταμιευτήρων.

Οι Bourdet et al., (2019) καταδεικνύουν πώς η προσεκτική πετρογραφία ρευστών εγκλεισμάτων σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της ιστορίας φόρτισης γιγαντιαίων κοιτασμάτων φυσικού αερίου στη λεκάνη Browse της Αυστραλίας. Η ικανότητα της φασματοσκοπίας Raman να ανιχνεύει και να ποσοτικοποιεί την πίεση του μεθανίου παρείχε πρόσθετο έλεγχο του χρόνου εγκλωβισμού σε σχέση με τη δημιουργία στήλης αερίου. Η μελέτη τους σχεδιάστηκε για τη δοκιμή μιας μεθοδολογίας και όχι για την παροχή σταθερών περιορισμών σχετικά με το χρόνο της φόρτισης του αερίου και παρέχει περιορισμούς

σχετικά με την ιστορία της φόρτισης υδρογονανθράκων, τις παλαιοθερμοκρασίες και την τσιμεντοποίηση.

Εικόνα 11: Εφαρμογή των φασμάτων Raman στη χημεία του πετρελαίου (Kostina et al., 2023).



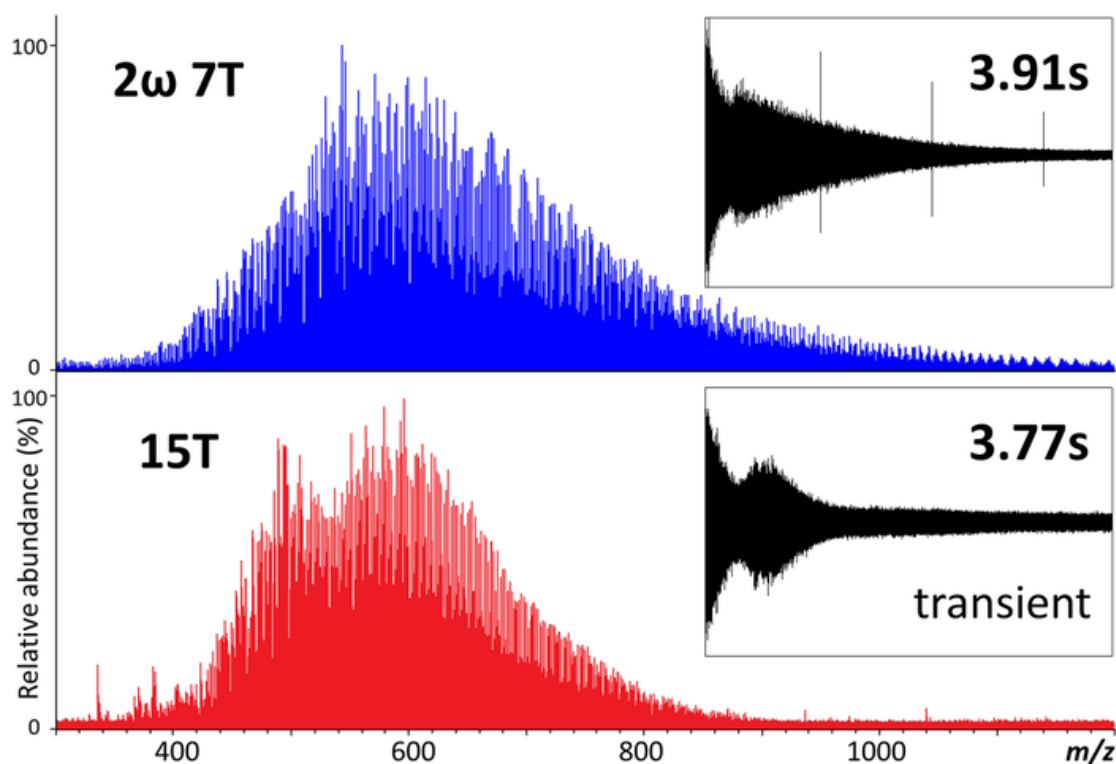
Οι Faiz et al., (2018) παρουσιάζουν μια μελέτη ισοτόπων αερίου που δείχνει την εμφάνιση "αντιστροφής ισοτόπων" (π.χ.  $\delta^{13}\text{C}$  αιθάνιο <  $\delta^{13}\text{C}$  μεθάνιο) σε δύο πολύ διαφορετικά πετρώματα πηγής στην Αυστραλία: Περμικούς άνθρακες από τη λεκάνη Bowen (Queensland) και μεσοπροτεροζωικούς σχιστόλιθους από τη λεκάνη Beetaloo (Northern Territory). Εξηγούν εύλογα την ισοτοπική αντιστροφή που οφείλεται σε διαφορές στις ιδιότητες προσρόφησης και διάχυσης των μορίων υδρογονανθράκων διαφορετικού μεγέθους, εξήγηση που υποστηρίζεται από δοκιμές απαέρωσης που πραγματοποιήθηκαν σε μια σειρά δειγμάτων άνθρακα και ανθρακούχων σχιστόλιθων. Το μεθάνιο απελευθερώνεται από το μητρικό πέτρωμα σημαντικά ταχύτερα από το C2 και το C3, και αυτό κατά συνέπεια οδηγεί σε εμπλουτισμό του ισοτοπικά βαρύτερου μεθανίου στο εναπομείναν αέριο.

Οι Pöetz et al., (2019) χρησιμοποίησαν MS υπερυψηλής ανάλυσης με ιονισμό ηλεκτροψεκασμού (FT-ICR-MS) για να συγκρίνουν την υπογραφή των πολικών ενώσεων αζώτου, θείου και οξυγόνου (NSO) των πετρελαϊκών ρευστών που εξακολουθούν να βρίσκονται εντός του σχηματισμού Eagle Ford (Τέξας, ΗΠΑ) με τα

αργά πετρέλαια που αποβλήθηκαν φυσικά από τον εν λόγω σχηματισμό στην κιμωλία Austin Chalk, επιπλέον των συμβατικών αναλύσεων GC και GC-MS σε κορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Καταδεικνύουν πώς τα δεδομένα FT-ICR-MS μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ισχυρό εργαλείο για την περιγραφή της κατακράτησης και της κλασματοποίησης των πολικών ενώσεων σε ένα πετρελαϊκό σύστημα. Ενώ ήταν γνωστό ότι το διασκορπισμένο πετρέλαιο (άσφαλτος) που συγκρατείται στα μητρικά πετρώματα είναι πολύ πλουσιότερο σε πολικές ενώσεις (π.χ. ασφάλτνες και ρητίνες) από ό,τι το πετρέλαιο που μεταναστεύει σε συμβατικούς ταμιευτήρες, το οποίο είναι εμπλουτισμένο σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες, η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο αυτή η διαδικασία κλασμάτωσης επηρεάζει την κατανομή των NSO-ενώσεων έγινε δυνατή μόνο με την έλευση των MS υπερυψηλής ανάλυσης, για παράδειγμα με το FT-IRC-MS.

Ο ιονισμός με ηλεκτροψεκασμό (ESI) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται στη φασματομετρία μαζών για τον ιονισμό μορίων, επιτρέποντας την ανάλυσή τους με βάση τον λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Η φασματομετρία μάζας με μετασχηματισμό ιοντικού κυκλοτρονικού συντονισμού Fourier (FT-ICR-MS) είναι μια μέθοδος φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης που χρησιμοποιεί τον ιοντικό κυκλοτρονικό συντονισμό και τις τεχνικές μετασχηματισμού Fourier για ακριβή προσδιορισμό της μάζας.

Εικόνα 12: Φάσματα μάζας πλήρους σάρωσης που αποκτήθηκαν με 2ω 7T (μπλε) και 15T (κόκκινο) FT-ICR MS για ένα δείγμα υπολειμματικού πετρελαίου, μαζί με τις μεταβατικές τιμές ICR (μαύρο) (Ge et al., 2020).



## 6.2 Οργανική γεωχημεία

Το πετρέλαιο είναι μια πολύ σύνθετη οργανική ουσία και η βιομηχανία πετρελαίου ήταν ένας από τους κινητήριους μοχλούς για την ανάπτυξη νέων τεχνικών οργανικών γεωχημικών αναλύσεων. Η γεωχημεία πετρελαίου παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την πηγή, τη θερμική ωριμότητα και τη δευτερογενή ιστορία μεταβολής των ρευστών πετρελαίου, που καλύπτουν ένα ευρύ μοριακό φάσμα από αέρια (κυρίως υδρογονάνθρακες) έως υγρά και στερεά συστατικά. Περιλαμβάνει επίσης την οργανική ύλη που εξάγεται από πετρώματα. Ενώ πολλές τεχνικές που αναπτύχθηκαν μεταξύ των δεκαετιών 1970 και 1990 έχουν αντέξει στο χρόνο και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ευρέως (π.χ. Peters et al. 2005), οι νέες εξελίξεις στα όργανα επιτρέπουν την πρόσβαση σε ολοένα και νέα αρχεία χημικών πληροφοριών. Ένα ενδιαφέρον χρονικό της εξέλιξης του τομέα της οργανικής γεωχημείας παρατίθεται στο βιβλίο *Echoes of Life* (Gaines et al. 2008).



Οι Doerner et al., (2018) περιγράφουν ένα αναλυτικό σύστημα για την εκτέλεση προηγμένων οργανικών γεωχημικών μεθόδων σε έναν ενιαίο αέριο χρωματογράφο συνδεδεμένο με πολλαπλούς ανιχνευτές. Το σύστημα αυτό μπορεί να εκτελέσει αναλύσεις σύνθεσης και ισοτοπικές αναλύσεις  $^{13}\text{C}$  του φυσικού αερίου έως και n-βουτάνιο, ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των κύριων ενώσεων σε πετρέλαια και εκχυλίσματα, καθώς και ισοτόπια συγκεκριμένων ενώσεων σε πετρέλαιο και εκχυλίσματα.

Η εργασία των Schito & Corrado (2018) αναδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο τα φάσματα Raman της διασκορπισμένης οργανικής ύλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας των ιζημάτων χρησιμοποιώντας μια γρήγορη και αυτόματη μέθοδο. Η εργασία τους δείχνει μια εξαιρετική συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων Raman και της θερμικής ωριμότητας. Καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι απαιτείται περαιτέρω εργασία για την επιβεβαίωση αυτής της πολλά υποσχόμενης τεχνικής, διερευνώντας τόσο διαφορετικούς τύπους κερατογόνου όσο και ένα ευρύτερο φάσμα θερμικής ωριμότητας.

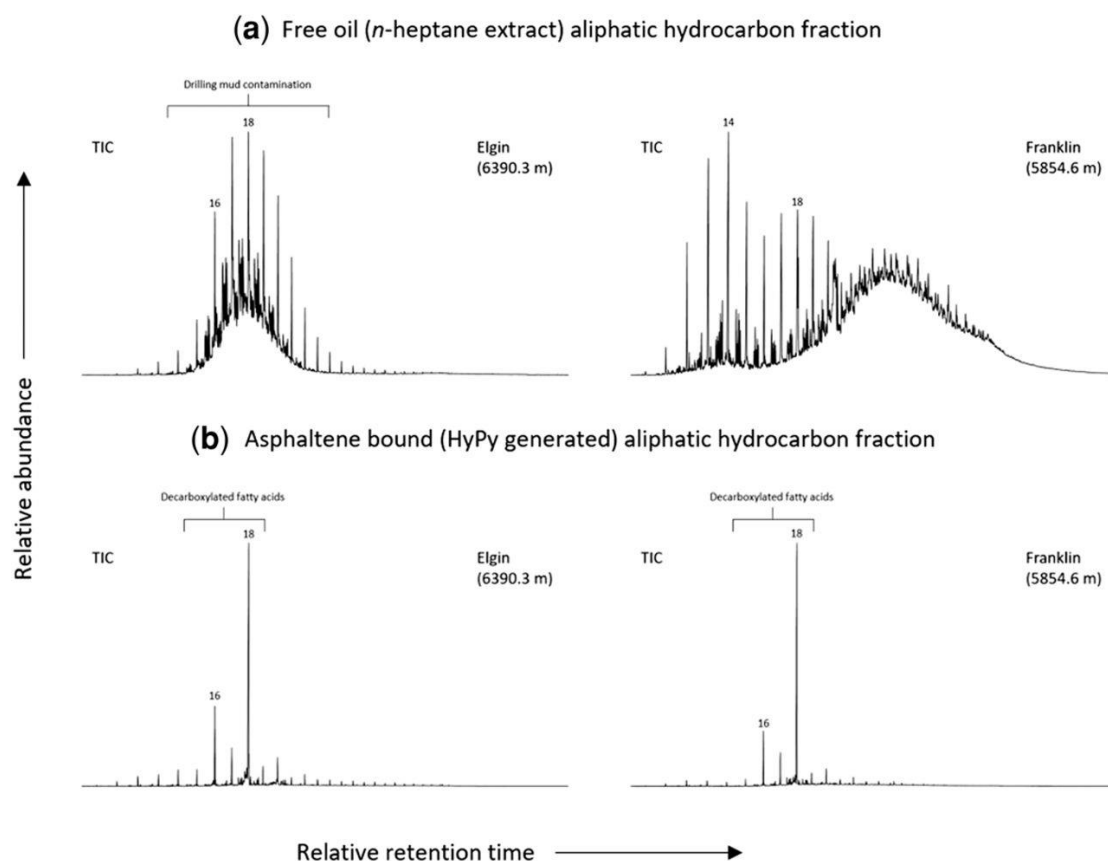
Ο Walters, (2018) παρουσιάζει μια συναρπαστική ανασκόπηση της οργανικής γεωχημείας που εφαρμόζεται σε κλίμακες από χιλιόμετρα έως  $\text{\AA}$ ngstroms. Στο πρώτο μέρος του άρθρου, δίνει παραδείγματα για το πώς οι πληροφορίες από μεμονωμένα δείγματα πετρωμάτων, γενικά σε κλίμακα εκατοστών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεμονωμένες γεωτρήσεις, πολλαπλές γεωτρήσεις και εμφανίσεις, σε κλίμακα πεδίου και λεκάνης και, τέλος, σε συζυγή ηπειρωτικά περιθώρια. Στη συνέχεια, αποδεικνύει ότι οι γεωχημικές τεχνικές μπορούν επίσης να επιλύσουν σε κλίμακα χιλιοστού έως  $\text{\AA}$ ngstrom, παρέχοντας γεωχημικές πληροφορίες χωρικής ανάλυσης μέχρι και μόρια απεικόνισης.

Οι Meredith et al., (2019) παρουσιάζουν μια γεωχημική μελέτη του συμπλέγματος Elgin-Franklin στη Βόρεια Θάλασσα, όπου τα συμπυκνώματα φυσικού αερίου σε ταμιευτήρες του Άνω Ιουρασικού περιέχουν στερεή ασφαλτο. Προηγούμενες μελέτες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ασφαλτος προήλθε από τη θερμική πυρόλυση του πετρελαίου σε θερμοκρασίες  $>150^\circ\text{C}$  κατά τη διάρκεια της ταχείας καθίζησης του



Πλειο-Πλειστοκαίνου. Στη μελέτη τους, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που δημιουργήθηκαν από την υδροπυρόλυση των ασφάλτων της ασφάλτου ήταν από άποψη σύνθεσης παρόμοιοι με τους ασφάλτους σε πετρέλαια της Βόρειας Θάλασσας με σχετικά χαμηλή αρωματικότητα. Με βάση αυτή την ομοιότητα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ασφαλούχοι στο Elgin-Franklin δεν είναι πυροασφαλτούχοι που δημιουργήθηκαν από τη θερμική πυρόλυση των πετρελαίων. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα ασφαλούχα δημιουργήθηκαν από ένα συνδυασμό αντιδράσεων όπως η δημιουργία υπερπίεσης και η αποασφαλτοποίηση λόγω καθυστερημένης φόρτισης αερίου.

**Εικόνα 13: Σχηματισμός ασφάλτου στο σύμπλεγμα Elgin-Franklin, Central Graben, Βόρεια Θάλασσα (Meredith et al., 2019)**



### 6.3 Απεικόνιση

Η απεικόνιση έχει θεμελιώδη σημασία για τον χαρακτηρισμό των πετρελαϊκών συστημάτων εδώ και δεκαετίες (Conacher 1917, Trager 1924). Η απεικόνιση ενσωματώνει ένα ευρύ φάσμα τεχνικών, συμπεριλαμβανομένης της οπτικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), της αυτοματοποιημένης ορυκτολογίας και της υπολογιστικής τομογραφικής απεικόνισης με ακτίνες X (XCT). Οι τεχνικές οπτικής μικροσκοπίας και SEM αποτελούν τη θεμελιώδη βάση για την ανάλυση της υφής, της σύνθεσης και των φυσικών ιδιοτήτων του ταμιευτήρα. Τα περισσότερα σύγχρονα συστήματα ηλεκτρονικών μικροσκοπίων επιτρέπουν τη σάρωση και τη συρραφή μεγάλων επιφανειών δείγματος για την παραγωγή μεγάλων ψηφιδωτών δειγμάτων υψηλής ανάλυσης, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να αναλυθούν με τεχνικές ανάλυσης απεικόνισης (Heilbronner & Barrett 2014). Σε αυτόν τον τόμο, οι Buckman et al. (2018) περιγράφουν τα πολλά τεχνικά και πρακτικά ζητήματα κατά τη συλλογή χαρτών μεγάλης έκτασης σε δείγματα λασπολιθικών πετρωμάτων. Όσον αφορά την εφαρμογή, η αυξανόμενη σημασία των "μεγάλων δεδομένων" στις γεωεπιστήμες, παράγει πολλά ζητήματα σχετικά με την απόκτηση, την αποθήκευση, τη μεταφορά και τον χειρισμό των δεδομένων. Οι συγγραφείς παρουσιάζουν ένα μοντέλο ροής εργασιών για την αποτελεσματική εξαγωγή μεγάλου όγκου δεδομένων από μια δύσκολη λιθολογία.

Με παρόμοιο τρόπο, η αυτοματοποιημένη ορυκτολογία κάνει χρήση των φασμάτων ακτίνων X ενεργειακής διασποράς που παράγονται από ραστεροσκοπήσεις μιας επιταχυνόμενης δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Αυτό παράγει ποσοτικά χημικά δεδομένα υψηλής ανάλυσης από τα οποία μπορούν να παραχθούν λεπτομερείς πληροφορίες υφής και ορυκτολογίας. Οι Worden et al., (2018) αξιοποιούν πλήρως το αυτοματοποιημένο σύστημα ορυκτολογίας QEMSCAN σε μια σειρά διαφορετικών μελετών περίπτωσης για τη διάκριση λεπτών παραλλαγών στη χημεία του χλωρίτη. Σε αυτό το συγκεκριμένο παράδειγμα, παρουσιάζονται ορισμένα από τα πλεονεκτήματα των αυτοματοποιημένων συστημάτων ορυκτολογίας έναντι των πιο παραδοσιακών τεχνικών (περίθλαση ακτίνων X, SEM και φωτεινή μικροσκοπία).

Η ιοντική άλεση των επιφανειών των δειγμάτων σε συνδυασμό με την απεικόνιση με SEM έχει παράσχει απaráμιλλη λεπτομέρεια σχετικά με τις ιδιότητες και την υφή των πετρωμάτων, ιδιαίτερα σε λασπόλιθους και σχιστόλιθους, οι οποίοι έχουν προκαλέσει σημαντικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία. Ο συνδυασμός τεχνικών ιοντικής άλεσης και SEM για τον χαρακτηρισμό λατυποπαγών μειώνει τις βλάβες των δειγμάτων που συνήθως προκύπτουν από τη μηχανική στίλβωση (Bassim et al. 2012) και επιτρέπει την απεικόνιση συστατικών του δείγματος μεγέθους από μικρομέτρα έως νανόμετρα. Διατίθενται διάφορα συστήματα ιοντικής άλεσης. Το SEM ευρείας δέσμης ιόντων (BIB-SEM) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εικόνων ηλεκτρονίων μεγάλης επιφάνειας 2D. Οι Misch et al. (2018) χρησιμοποίησαν το BIB-SEM για να χαρακτηρίσουν τις μικροδομές και το πορώδες σε σχιστόλιθους Visean από τη λεκάνη Dniepr-Donets στην Ουκρανία. Σε αυτή τη μελέτη, διαπιστώθηκε ότι οι πόροι οργανικής ύλης περιορίζονταν σε δευτερογενή στερεά ασφάλτου. Ως εκ τούτου, ο παράγοντας ελέγχου του πορώδους της οργανικής ύλης ήταν οι αρχικοί όγκοι πόρων κατά τη στιγμή της πρώιμης τοποθέτησης του πετρελαίου, οι οποίοι στη συνέχεια μετατράπηκαν σε στερεή ασφαλτο. Ο χαρακτηρισμός των τύπων πόρων και των ελέγχων στην εξέλιξή τους επιτρέπει την προσομοίωση της εξέλιξης του πορώδους σε μοντέλα λεκανών.

Τρισδιάστατες εικόνες ηλεκτρονίων μπορούν να παραχθούν με SEM εστιασμένης δέσμης ιόντων (FIB-SEM) μέσω διαδοχικής άλεσης και απεικόνισης όγκων δειγμάτων. Το FIB-SEM χρησιμοποιήθηκε από τους Osborne et al., (2020) σε δείγματα από τον σχιστόλιθο Eagle Ford για τον εντοπισμό της μείωσης του μέσου μεγέθους των πόρων με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας λόγω της συμπίεσης, της τσιμεντοποίησης και της δευτερογενούς πλήρωσης. Αντίθετα, το πορώδες της οργανικής ύλης αυξήθηκε με τη θερμική ωριμότητα καθώς η ασφαλτος έσπασε σε αέριο. Όπως και στη μελέτη Misch et al. (2018), ο προσδιορισμός των λιθολογικών και θερμικών ελέγχων του πορώδους στο Eagle Ford Shale θα επιτρέψει την ανάπτυξη ακριβέστερης προσομοίωσης του πορώδους σε μοντέλα λεκανών.

Στην 3D XCT, η εξασθένηση των ακτίνων X από υλικά διαφορετικής πυκνότητας παράγει εικόνες 2D υψηλής ανάλυσης ( $\mu\text{m-nm}$ ) που μπορούν να ανακατασκευαστούν για την παραγωγή ενός τρισδιάστατου όγκου. Τα συστήματα XCT μπορεί να είναι είτε συστήματα σύγχροτρον είτε εργαστηριακά και επιτρέπουν την πραγματοποίηση μιας σειράς δυναμικών πειραμάτων σε διάφορες κλίμακες (Ma et al. 2018). Ο Andrew (2018) χρησιμοποιεί το XCT για να περιγράψει τη χωρίς διαστάσεις σχέση μεταξύ δύο όγκων πόρων: ενδοκρυσταλλικών πόρων σε έναν συμβατικό πυριτοκλαστικό ταμιευτήρα και οργανικών πόρων εντός ενός μη συμβατικού σχιστόλιθου. Η μελέτη ανακάλυψε ότι το σχήμα των πόρων είναι ο βασικός παράγοντας για τη συνδεσιμότητα του δικτύου. Χρησιμοποιώντας συνθετικές γεωμετρίες πόρων για τον έλεγχο της επίδρασης του σχήματος των πόρων στη συνδεσιμότητα, η μελέτη έδειξε ότι απαιτούνται πολύ υψηλότερα πορώδη για τη σύνδεση των οργανικών πόρων σε σύγκριση με τους μεσοκοκκώδεις πόρους. Ο συγγραφέας τονίζει ότι τα τεχνητά δίκτυα πόρων θα μπορούσαν να εφαρμοστούν ευρύτερα για την καλύτερη κατανόηση των γεωλογικών ελέγχων στη συνδεσιμότητα των πόρων σε μια σειρά λιθολογιών.

#### **6.4 Προέλευση ιζημάτων**

Όπως προσδιορίστηκε από τους Haughton et al. (1991), οι μελέτες προέλευσης ιζημάτων επιδιώκουν να προσδιορίσουν τη θέση και τη σύνθεση των περιοχών προέλευσης των ιζημάτων, τις οδούς με τις οποίες μεταφέρονται τα ιζήματα και τους ελέγχους στην τελική σύνθεση των ιζημάτων. Οι μελέτες προέλευσης ιζημάτων είναι συχνά απαραίτητες για την ανάπτυξη στρωματογραφικών συσχετίσεων και για την κατανόηση της περιφερειακής γεωλογίας και των τεκτονικών διεργασιών στην εξερεύνηση πετρελαίου. Επιπλέον, ο χαρακτηρισμός των λιθολογικών συνθέσεων και υφών, καθώς και η ικανότητα πρόβλεψης των αλλαγών σε αυτές κατά τη διαγένεση της ταφής, είναι συχνά καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία ενός πετρελαϊκού συστήματος (Tobin & Schwarzer 2014). Το θέμα καλύπτει ένα ευρύ φάσμα γεωλογικών κλάδων, όπως η ορυκτολογία, η γεωχημεία, η γεωχρονολογία, η ιζηματολογία, η πυριγενής και η μεταμορφική πετρολογία (Haughton et al. 1991). Λόγω του ευρέος πεδίου εφαρμογής του, ο τομέας αυτός ενσωματώνει επίσης πολλές αναλυτικές

τεχνικές. Αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν MS δευτερογενούς ιονισμού (SIMS), MS επαγωγικής σύζευξης (ICP-MS) και τεχνικές ισοτοπικής χρονολόγησης.

Ένα ζήτημα που περιβάλλει τις μελέτες προέλευσης ιζημάτων είναι οι προκαταλήψεις που εισάγονται μέσω της επεξεργασίας των ιζημάτων και των διακυμάνσεων της γονιμότητας των ορυκτών και της υδροδυναμικής διαλογής των μεγεθών και των τύπων των κόκκων (Lawrence et al. 2011- Spencer et al. 2018). Οι μελέτες προέλευσης μπορεί να επηρεαστούν έντονα από την ευαισθησία των αποσαθρωμένων ζirkονίων στην επανεπεξεργασία των ιζημάτων και στις διακυμάνσεις της ορυκτογενούς γονιμότητας. Οι Flowerdew et al., (2019) ξεπερνούν αυτό το ζήτημα μέσω του συνδυασμού πολλών πληρεξουσίων σε δύο μελέτες περίπτωσης από το Τριαδικό-Ιουρασικό της υφαλοκρηπίδας Barents. Οι συγγραφείς χρησιμοποιούν γεωχρονολογία U-Pb σε απατίτη και ρουτίλιο, καθώς και ισοτοπικά δεδομένα Pb-Pb από K-στίλβη για να συμπληρώσουν τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα δεδομένα U-Pb σε ζirkόνια. Μέσω αυτής της προσέγγισης εντοπίστηκαν λεπτές αλλαγές στις πηγές των ιζημάτων και στις διαδικασίες μεταφοράς, οι οποίες μπορεί διαφορετικά να είχαν αγνοηθεί, τα αποστριματικά ζirkόνια χρησιμοποιήθηκαν μεμονωμένα.

Παρά το γεγονός ότι αντιπροσωπεύουν μικρότερο ποσοστό του αρχείου ιζηματογενών πετρωμάτων από ό,τι τα κλάσματα ιλύος ή αργίλου, παραδοσιακά δίνεται μεγάλη έμφαση στα χονδρότερα κλάσματα για μελέτες προέλευσης. Οι Caracciolo et al., (2019) χρησιμοποίησαν μια διεπιστημονική προσέγγιση που ενσωματώνει τη νέα χρήση της φασματοσκοπίας RAMAN και της ανάλυσης QEMSCAN για να βοηθήσουν τη χρονολόγηση U-Pb των λεπτομερειακών ζirkονίων σε μέγεθος ιλύος. Οι συγγραφείς μπόρεσαν να καταδείξουν πώς ένα πρόσθετο αναλυτικό βήμα επέτρεψε τη μεγιστοποίηση των διαθέσιμων πληροφοριών σχετικά με τις πηγές ιζημάτων στο Ιουρασικό-Κρητιδικό της λεκάνης Mandawa, Μοζαμβίκη.

## Συμπεράσματα

Η παρούσα διατριβή διερεύνησε εκτενώς το πεδίο της σύγχρονης χημικής ανάλυσης στην πετροχημική βιομηχανία, εστιάζοντας στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση αναλυτικών μεθόδων για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων πετρελαίου. Υπογραμμίστηκε η σημασία του ακριβούς χαρακτηρισμού σε αυτόν τον δυναμικό τομέα, λαμβάνοντας υπόψη τον κομβικό του ρόλο στον ποιοτικό έλεγχο, τη βελτιστοποίηση των διεργασιών και τη συμμόρφωση με τις κανονιστικές διατάξεις. Η διερεύνηση διαφόρων αναλυτικών τεχνικών, ιδίως της χρωματογραφίας και της φασματοσκοπίας, αποκάλυψε τις ποικίλες εφαρμογές τους στην ανάλυση των πολύπλοκων συνθέσεων των πετρελαιοειδών. Οι τεχνικές αυτές χρησιμεύουν ως ανεκτίμητα εργαλεία για την αποκάλυψη των μοριακών περιπλοκών των ακατέργαστων ελαίων, των εξευγενισμένων καυσίμων και των λιπαντικών. Συζητήθηκαν διεξοδικά οι προκλήσεις που αφορούν τον χαρακτηρισμό βασικών προϊόντων πετρελαίου, όπως η βενζίνη, το ντίζελ και τα λιπαντικά. Οι πολυπλοκότητες που σχετίζονται με κάθε προϊόν απαιτούν προσαρμοσμένες αναλυτικές μεθόδους για ακριβή και αξιόπιστα αποτελέσματα. Η κατανόηση αυτών των προκλήσεων είναι ζωτικής σημασίας για την πρόοδο των αναλυτικών μεθοδολογιών στην πετροχημική βιομηχανία. Η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων, που διερευνάται στην παρούσα διατριβή, ανταποκρίνεται στην αυξανόμενη ανάγκη για αυτοματοποίηση στην πετροχημική βιομηχανία. Η αυτοματοποιημένη χημική ανάλυση των προϊόντων πετρελαίου ενισχύει την αποτελεσματικότητα, μειώνει τα ανθρώπινα λάθη και επιταχύνει τις διαδικασίες λήψης αποφάσεων. Επιπλέον, οι στατιστικές προσεγγίσεις έχουν αναδειχθεί ως ζωτικά εργαλεία στην ανάπτυξη μεθόδων, προσφέροντας συστηματικά πλαίσια για τη βελτίωση και τη βελτιστοποίηση των αναλυτικών τεχνικών. Η βελτιστοποίηση των αναλυτικών μεθόδων, κεντρικό σημείο της παρούσας έρευνας, σηματοδοτεί μια συνεχή προσπάθεια για τη βελτίωση της ακρίβειας, της ευαισθησίας και της αποδοτικότητας. Η ενσωμάτωση προηγμένων τεχνολογιών, στατιστικών εργαλείων και αυτοματισμού συμβάλλει στην εξέλιξη των αναλυτικών μεθοδολογιών, εξασφαλίζοντας την προσαρμοστικότητά τους στο διαρκώς

μεταβαλλόμενο τοπίο της πετροχημικής βιομηχανίας. Οι εφαρμογές αυτών των βελτιστοποιημένων αναλυτικών μεθόδων εκτείνονται σε διάφορους τομείς της πετροχημικής βιομηχανίας. Από τη γεωχημεία ρευστών έως την οργανική γεωχημεία, την απεικόνιση και τον προσδιορισμό της προέλευσης των ιζημάτων, η ευελιξία αυτών των μεθόδων είναι εμφανής. Η ευρεία εφαρμογή τους αναδεικνύει τη σημασία των προηγμένων αναλυτικών τεχνικών για την αντιμετώπιση ποικίλων προκλήσεων και τη συμβολή στην ολοκληρωμένη κατανόηση των πετροχημικών διεργασιών. Εν κατακλείδι, η παρούσα διατριβή αναδεικνύει μια αποχρωματισμένη διερεύνηση της περίπλοκης σχέσης μεταξύ της σύγχρονης χημικής ανάλυσης και της πετροχημικής βιομηχανίας. Με την αντιμετώπιση των προκλήσεων, την ανάπτυξη προηγμένων μεθοδολογιών και τη βελτιστοποίηση των αναλυτικών τεχνικών, η παρούσα έρευνα προσπαθεί να συμβάλει στη συνεχή επιδίωξη της βιομηχανίας για ακρίβεια, αποτελεσματικότητα και βιωσιμότητα. Καθώς το πετροχημικό τοπίο συνεχίζει να εξελίσσεται, η σημασία των ακριβών και βελτιστοποιημένων αναλυτικών μεθόδων παραμένει υψίστης σημασίας για την προώθηση της καινοτομίας, την τήρηση των κανονιστικών προτύπων και τη διασφάλιση της συνεχούς ανάπτυξης και ανθεκτικότητας της βιομηχανίας.



## Βιβλιογραφία

Aleiferis, P. G., Serras-Pereira, J., & Richardson, D. (2013). Characterisation of flame development with ethanol, butanol, iso-octane, gasoline and methane in a direct-injection spark-ignition engine. *Fuel*, 109, 256-278.

Al Jamri, M., Li, J., Smith, R. (2020). Molecular Modelling of Co-processing Biomass Fast Pyrolysis Oil in Fluid Catalytic Cracking Unit. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(6), 1989–2004.

Ajtai, T., Pintér, M., Utry, N., Kiss-Albert, G., Gulyás, G., Pusztai, P., ... & Bozóki, Z. (2016). Characterisation of diesel particulate emission from engines using commercial diesel and biofuels. *Atmospheric Environment*, 134, 109-120.

Ancheyta, J., and Speight, J.G. (2007). Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. CRC-Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida.

Andrew M. (2018). Comparing organic-hosted and intergranular pore networks: topography and topology in grains, gaps and bubbles. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484.4>

Ariando, D., Chen, C., Greer, M., & Mandal, S. (2018). An autonomous, highly portable NMR spectrometer based on a low-cost System-on-Chip (SoC). *Journal of Magnetic Resonance* 299; 74-92. DOI: [10.1016/j.jmr.2018.12.007](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2018.12.007).

ASTM. (2007). Annual Book of Standards. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, Pennsylvania.

Bartle, K. D., & Myers, P. (2002). History of gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(9-10), 547-557.

Bassim N.D., De Gregorio B.T. et al. (2012). Minimizing damage during FIB sample preparation of soft materials. *Journal of Microscopy*, 245, 288–301, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2011.03570.x>



Berube, K. A., Jones, T. P., Williamson, B. J., Winters, C., Morgan, A. J., & Richards, R. J. (1999). Physicochemical characterisation of diesel exhaust particles: Factors for assessing biological activity. *Atmospheric Environment*, 33(10), 1599-1614.

Bourdet J.F.R., Heath C.H. & Kempton R.H. (2019). Adaptation of fluid inclusion techniques for investigating gas charge: examples from the Caswell Sub-basin, Browse Basin, Australia In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484-2019-048>

Buckman J., Mahoney C. et al. (2018). Workflow model for the digitization of mudrocks. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484.2>

Broadhurst, D., Goodacre, R., Reinke, S. N., Kuligowski, J., Wilson, I. D., Lewis, M. R., & Dunn, W. B. (2018). Guidelines and considerations for the use of system suitability and quality control samples in mass spectrometry assays applied in untargeted clinical metabolomic studies. *Metabolomics*, 14, 1-17.

Caracciolo L., Andò S. et al. (2019). A multidisciplinary approach for the quantitative provenance analysis of siltstone: Mesozoic Mandawa Basin, southeastern Tanzania. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484-2018-136>

Carbognani, L., Carbognani-Arambarri, L., Lopez-Linares, F., & Pereira-Almao, P. (2011). Suitable Density Determination for Heavy Hydrocarbons by Solution Pycnometry: Virgin and Thermal Cracked Athabasca Vacuum Residue Fractions. *Energy & Fuels*, 25, 3663–3670.

Chen, W. H., Uribe, M. C., Kwon, E. E., Lin, K. Y. A., Park, Y. K., Ding, L., & Saw, L. H. (2022). A comprehensive review of thermoelectric generation optimization by statistical approach: Taguchi method, analysis of variance (ANOVA), and response

surface methodology (RSM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169, 112917.

Conacher H.R.J. (1917). VIII. A Study of Oil Shales and Torbanites. *Transactions of the Geological Society of Glasgow*, 16, 164 LP-192.

Dass, C. (2007). *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. John Wiley & Sons.

De Hoffmann, E., & Stroobant, V. (2007). *Mass spectrometry: principles and applications*. John Wiley & Sons.

Doerner M., Berner U., Erdmann M. & Barth T. (2018). Organic geochemical research analytics of the petroleum industry: enhanced data density and method flexibility using gas chromatograph multiple detector coupling. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484.6>

Energy Intelligence Research. (2006). *The International Crude Oil Market Handbook*. Energy Intelligence.

Gerothanassis, I. P., Troganis, A., Exarchou, V., & Barbarossou, K. (2002). Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: basic principles and phenomena, and their applications to chemistry, biology and medicine. *Chemistry Education Research and Practice*, 3(2), 229-252.

Faiz M., Zoitsas A., Altmann C., Baruch E. & Close D. (2018). Compositional variations and carbon isotope reversal in coal and shale gas reservoirs of the Bowen and Beetaloo basins, Australia. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484.3>

Fanali, S., Haddad, P. R., Poole, C., & Riekkola, M. L. (Eds.). (2017). *Liquid chromatography: applications*. Elsevier.

Feng, S., Ren, H., & Zhou, W. (2023). A review of uncertain factors and analytic methods in long-term energy system optimization models. *Global Energy Interconnection*, 6(4), 450-466.

Ferreira, S. L., Caires, A. O., Borges, T. D. S., Lima, A. M., Silva, L. O., & dos Santos, W. N. (2017). Robustness evaluation in analytical methods optimized using experimental designs. *Microchemical Journal*, 131, 163-169.

Gaines S.M., Eglinton G. & Rullkötter J. (2008). *Echoes of Life: What fossil molecules reveal about earth history*. Oxford University Press, New York.

Ge, J., Ma, C., Qi, Y., Wang, X., Wang, W., Hu, M., ... Volmer, D. (2020, November 24). Quadrupole detection FT-ICR mass spectrometry offers deep profiling of residue oil: A systematic comparison of 20 7 Tesla versus 15 Tesla instruments. *Analytical Science Advances*, 2. <https://doi.org/10.1002/ansa.202000123>

Giles, H. N., & Mills, C. O. (2010). *Crude Oils: Their Sampling, Analysis, and Evaluation*. ASTM International.

Goossens, A. G. (1996). Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 985–988.

Gray, A. C., Richard, J. D., Robert, A. S., & Henery, I. H. (1987). Organic geochemistry and oil—Source correlations, Paleozoic of Ohio. *AAPG Bulletin*, 71, 788–809.

Haggarty, J., & Burgess, K. E. (2017). Recent advances in liquid and gas chromatography methodology for extending coverage of the metabolome. *Current Opinion in Biotechnology*, 43, 77-85.

Haughton P.D.W., Todd S.P. & Morton A.C. (1991). Sedimentary provenance studies. In: Morton A.C., Todd S.P. & Haughton P.D.W. (eds) *Developments in Sedimentary Provenance Studies*. Geological Society, London, Special Publications, 57, 1–11, <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1991.057.01.01>

- Hamnas, A., & Unnikrishnan, G. (2023). Bio-lubricants from vegetable oils: Characterization, modifications, applications and challenges–Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 182, 113413.
- Heilbronner R. & Barrett S. (2014). *Image Analysis in Earth Sciences: Microstructures and textures of earth materials*. Springer, Berlin.
- Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- Horváth, C. (Ed.). (2013). High-performance liquid chromatography: advances and perspectives.
- Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (2019). *Petroleum Science and Technology*. Springer.
- Hyötyläinen, T., & Riekkola, M. L. (2003). On-line coupled liquid chromatography–gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1000(1-2), 357-384.
- Jain, S., & Chandrasekaran, K. (2022). Industrial automation using internet of things. In *Research Anthology on Cross-Disciplinary Designs and Applications of Automation* (pp. 355-383). IGI Global.
- Jennings, W., Mittlefehldt, E., & Stremple, P. (1997). *Analytical gas chromatography*. Academic Press.
- Kostina, Y. V., Rusakova, O. Y., Mikhalitsyn, L. A., & Bondarenko, G. N. (2023). Use of Raman Spectroscopy in Analysis of Crude Oils, Petroleum Products, Oil-Bearing Rocks, and Petrochemical Process Catalysts (A Review). *Petroleum Chemistry*, 63(1), 1–30.
- Lehotay, S. J., & Hajšlová, J. (2002). Application of gas chromatography in food analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(9-10), 686-697.
- Ma L., Slater T., Dowey P.J., Yue S., Rutter E.H., Taylor K.G. & Lee P.D. (2018). Hierarchical integration of porosity in shales. *Scientific Reports*, 8.

- Martin, A. J. P., & James, A. T. (1952). Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochem J*, 50, 679-690.
- McNair, H. M., Miller, J. M., & Snow, N. H. (2019). *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons.
- Meredith W., Uguna C.N., Snape C.E., Carr A.D. & Scotchman I.C. (2019). Formation of bitumen in the Elgin–Franklin complex, Central Graben, North Sea: implications for hydrocarbon charging. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484-2017-344>
- Mitkova, M., Stratiev, D., Shishkova, I., Dobrev, D. (2017). *Thermal and Thermo-Catalytic Processes for Heavy Oil Conversion*. Marin Drinov Publishing House of Bulgarian Academy of Sciences. ISBN 978-954-322-892-8.
- Misch D., Klaver J., Gross D., Rustamov J., Sachsenhofer R.F., Schmatz J. & Urai J.L. (2018). Pore space characteristics of the Upper Visean ‘Rudov Beds’: insights from broad ion beam scanning electron microscopy and organic geochemical investigations. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, SP484.9, <https://doi.org/10.1144/SP484.9>
- Mokhatab, S., Poe, W.A., and Speight, J.G. (2006). *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Moosavi, S. M., & Ghassabian, S. (2018). Linearity of calibration curves for analytical methods: A review of criteria for assessment of method reliability. *Calibration and validation of analytical methods: a sampling of current approaches*, 109.
- Mushrush, G.W., and Speight, J.G. (1995). *Petroleum Products: Instability and Incompatibility*, Taylor & Francis, Washington, DC.

Neumayer, E., & Plümper, T. (2017). *Robustness tests for quantitative research*. Cambridge University Press.

Ooms, A.C., van den Berg, F., Kapusta, S.D., Nouwens, L.W. (2001). Processing opportunity crudes: A new strategy for crude selection. In *Proceedings of the 2001 European Refining Technology Conference ERTC*, Paris, France, 20 June 2001.

Osborne M., Volk H. & Hopkins M. (2020). Understanding variations in reservoir porosity in the Eagle Ford Shale using scanning electron microscopy: implications for basin modelling. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484-2018-173>

Perkampus, H. H. (2013). *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media.

Peters, K.E., Walters, C. & Moldowan, J.M. (2005). *The Biomarker Guide*. 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge.

Pöetz S., Kuske S., Song Y., Jweda J., Michael E. & Horsfield B. (2019). Using polar nitrogen-, sulphur- and oxygen-compound compositions from ultra-high resolution mass spectrometry for petroleum fluid assessment in the Eagle Ford Formation, Texas. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484-2018-175>

Qing, W. (2010). Processing high TAN crude: Part I. *Petroleum Technology Quarterly*, 4(1), 35.

Ramirez-Corredores, M. (2017). *The Science and Technology of Unconventional Oils*. Elsevier. Available online: <https://www.elsevier.com/books/the-science-and-technology-of-unconventional-oils/ramirez-corredores/978-0-12-801225-3>

Reynolds, J.G. (1998). In *Petroleum Chemistry and Refining*. Taylor & Francis, Washington, DC

Rønningsen, H. (1993). Prediction of viscosity and surface tension of North Sea petroleum fluids by using the average molecular weight. *Energy Fuels*, 7, 565–573.

Rutkauskas, M., Asenov, M., Subramanian, R., & Reid, D. T. (2019). Autonomous multi-species environmental gas sensing using drone-based Fourier-transform infrared spectroscopy. *Optics Express* 27(7); 9578-9587. DOI: [10.1364/OE.27.009578](https://doi.org/10.1364/OE.27.009578).

Schito A. & Corrado S. (2018). An automatic approach for characterization of the thermal maturity of dispersed organic matter Raman spectra at low diagenetic stages. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484.5>

Schreiber, D., Forss, A. M., Mohr, M., & Dimopoulos, P. (2007). *Particle characterisation of modern CNG, gasoline and diesel passenger cars* (No. 2007-24-0123). SAE Technical Paper.

Shinkevich, A. I., Barsegyan, N. V., Dyrdonova, A. N., & Fomin, N. Y. (2020, April). Key directions of automation of petrochemical production. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1515, No. 2, p. 022016). IOP Publishing.

Snyder, L. R., Kirkland, J. J., & Dolan, J. W. (2011). *Introduction to modern liquid chromatography*. John Wiley & Sons.

Speight, J. G. (2015). *Handbook of Petroleum Product Analysis* (2nd ed.). John Wiley & Sons.

Speight, J. G. (2000). *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*. 2nd Edition. Marcel Dekker, New York.

Stuart, B. (2000). Infrared spectroscopy. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*.

Stratiev, D., Dinkov, R., Kirilov, K., & Petkov, K. (2008). Method calculates crude properties. *Oil & Gas Journal*, 106(48), 48–52.



Stratiev, D.S., Dinkov, R.K., Shishkova, I.K., Nedelchev, A., Tsaneva, T., Nikolaychuk, E., Sharafutdinov, I., Rudnev, N., Nenov, S., Mitkova, M., et al. (2015). Investigation on feasibility to simulate distribution of boiling point and molecular weight of heavy oils. *Petroleum Science and Technology*, 33(6), 527–541.

Stratiev, D., Shishkova, I., Tankov, I., Pavlova, A. (2019). Challenges in characterization of residual oils: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 178, 227–250.

Stratiev, D., Shishkova, I., Dinkov, R., Kolev, I., Argirov, G., Ivanov, V., Ribagin, S., Atanassova, V., Atanassov, K., Stratiev, D., et al. (2022). Intercriteria Analysis to Diagnose the Reasons for Increased Fouling in a Commercial Ebullated Bed Vacuum Residue Hydrocracker. *ACS Omega*, 7, 30462–30476.

Swafford, P., McCarthy, R. (2008). Improving crude oil selection. *PTQ Magazine*, 3, 125–129.

Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence* (2nd ed.). Springer.

Tobin R.C. & Schwarzer D. (2014). Effects of sandstone provenance on reservoir quality preservation in the deep subsurface: experimental modelling of deep-water sand in the Gulf of Mexico. In: Scott R.A., Smyth H.R., Morton A.C. & Richardson N. (eds) *Sediment Provenance Studies in Hydrocarbon Exploration and Production*. Geological Society, London, Special Publications, 386, 27–47, <https://doi.org/10.1144/SP386.17>

Trager E.A. (1924). Kerogen and its relation to the origin of oil. *AAPG Bulletin*, 8, 301–311.

Uppar, R., Dinesha, P., & Kumar, S. (2023). A critical review on vegetable oil-based bio-lubricants: Preparation, characterization, and challenges. *Environment, Development and Sustainability*, 25(9), 9011-9046.



Vailaya, A. (2005). Fundamentals of reversed phase chromatography: thermodynamic and exothermodynamic treatment. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 28(7-8), 965-1054.

van Bergen P.F. & Gordon M. (2018). Production geochemistry: fluids don't lie and the devil is in the detail In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484.1>

Walters C.C. (2018). Organic geochemistry at varying scales: from kilometres to ångströms. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484.7>

Worden R.H., Utley J.E.P., Butcher A.R., Griffiths J., Wooldridge L.J. & Lawan A.Y. (2018). Improved imaging and analysis of chlorite in reservoirs and modern-day analogues: new insights for reservoir quality and provenance. In: Dowey P., Osborne M. & Volk H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, 484, <https://doi.org/10.1144/SP484.10>

Yarranton, H. W. (2004). Estimation of SARA fraction properties with the SRK EOS. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 43(9).

Younes, M. A., Afife, M. M., & El Nady, M. M. (2017). Geochemical characteristics of crude oils dependent on specific and biomarker distributions in the central-southern Gulf of Suez, Egypt, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. *Energy Sources*, 39, 191–200.

Rakendhu Saji, Akshay Ramani, Kamal Gandhi, Raman Seth, Rajan Sharma (2023) Application of FTIR spectroscopy in dairy products: A systematic review  
<https://doi.org/10.1016/j.foohum.2024.100239>