



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
«ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ
ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗΣ
BENZINΗΣ ΜΕ ΝΤΗΖΕΛ».

Φοιτήτρια: Γιαννούλη Αντωνία
Επιβλέπων Καθηγητής Ε.Μ.Π: Ζαννίκος Φ.

2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το ακατέργαστο πετρέλαιο, αποκαλούμενο και *αργό πετρέλαιο* ή *αργό*, εξακολουθεί να είναι η πιο οικονομική πηγή βενζίνης αυτοκίνησης.

Το πρώτο βήμα της διύλισης της βενζίνης είναι η απομόνωση της βενζίνης που υπάρχει φυσικά, όπως έκαναν οι πρώτοι σταθμοί διύλισης. Έπειτα, προχωρώντας σε πιο περίπλοκα στάδια, συστατικά του αργού πετρελαίου μετατρέπονται σε βενζίνη και τα μόρια βενζίνης αναδιατάσσονται για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους. Απαιτούνται γνώσεις για τα συστατικά στοιχεία των υδρογονανθράκων (HC) τα οποία συνιστούν τη βενζίνη και το αργό πετρέλαιο για να μπορέσει κανείς να κατανοήσει τα διάφορα στάδια μετατροπής.

Τον Μάιο του 1876, ο Νικολάους Όττο (Nicolaus Otto) κατασκεύασε την πρώτη πρακτική μηχανή εσωτερικής καύσης υγρού καυσίμου με τετράχρονο κύκλο λειτουργίας. Μέχρι το 1884, ολοκλήρωσε την ανάπτυξη της μηχανής του με την εφεύρεση του πρώτου μαγνητοηλεκτρικού συστήματος ανάφλεξης για ανάφλεξη χαμηλής τάσης. Το υγρό καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε από τον Όττο έγινε γνωστό στις Ηνωμένες Πολιτείες ως «gasoline» (γκαζολίνη). Σε άλλες περιοχές είναι γνωστό ως *gasolina*, *petrol* (πετρέλαιο), *essence* ή *benzin* (βενζίνη).

Παρόλο που η βιομηχανία πετρελαίου των ΗΠΑ ήταν περίπου 50 ετών όταν το 1908 κυκλοφόρησε το πρώτο Model T από τη γραμμή παραγωγής του Χένρι Φορντ (Henry Ford), το πετρέλαιο και η αυτοκίνηση αναπτύχθηκαν ταυτόχρονα. Η βιομηχανία γεννήθηκε τον Αύγουστο του 1859 κοντά στο Τίτουςβιλ (Titusville) της Πενσυλβανία όταν κατά τη διάρκεια μίας απόπειρας γεώτρησης υπό τη χρηματοδότηση του Έντουιν Ντρέικ (Edwin Drake) εντοπίστηκε αργό πετρέλαιο σε βάθος 21 μέτρων (70 πόδια). Ωστόσο, στις αρχές, το σημαντικότερο προϊόν δεν ήταν το πετρέλαιο, αλλά το φωτιστικό πετρέλαιο, το αποκαλούμενο *πετρέλαιο άνθρακα* ή *κηροζίνη*¹. Οι άνθρωποι διάβαζαν περισσότερο και ήθελαν καλύτερο φωτισμό από αυτόν που τους πρόσφεραν τα κεριά και οι λάμπες που έκαιγαν λάδι φάλαινας. Η φυσική γκαζολίνη (πετρελαϊκός αιθέρας) στο αργό πετρέλαιο ήταν ένα πλεονασματικό παραπροϊόν. Επειδή ήταν πολύ πτητικό για να χρησιμοποιηθεί σε λυχνίες φωτισμού, το χρησιμοποιούσαν για καύσεις σε διυλιστήρια, το απέρριπταν ή το μετέτρεπαν σε αέριο καύσιμο για φωτισμό.

Η ανάπτυξη του ηλεκτρικού φωτισμού και η εκπληκτική δημοτικότητα της αυτοκίνησης κατά τις πρώτες δεκαετίες του 20ού αιώνα έστρεψαν το ενδιαφέρον της πετρελαιοβιομηχανίας από την κηροζίνη στη βενζίνη. Το 1911, οι πωλήσεις της βενζίνης υπερέβησαν για πρώτη φορά τις πωλήσεις της κηροζίνης. Οι απλές μηχανές των πρώτων

¹ Και οι δύο ονομασίες, *πετρέλαιο άνθρακα* και *κηροζίνη*, ήταν κατάλοιπα προηγούμενων δεκαετιών, όταν το φωτιστικό πετρέλαιο προερχόταν από την απόσταξη άνθρακα. «Κηροζίνη», ένα όνομα προέρχεται από την ελληνική λέξη «κερί» (αρχ. κηρός), ήταν η ονομασία που δόθηκε από μια αμερικανική εταιρεία στο πετρέλαιο άνθρακα.

αυτοκινήτων λειτουργούσαν με σχεδόν κάθε καύσιμο υγρό. Καθώς οι απαιτήσεις για ισχύ αυξάνονταν και οι μηχανές εξελίσσονταν όλο και περισσότερο, η βενζίνη αναγνωρίστηκε ως το κατάλληλο καύσιμο για τη λειτουργία της μηχανής εσωτερικής καύσης ανάφλεξης με σπινθήρα².

Οι οδηγοί μπορούν να απολαύσουν τις προσδοκώμενες επιδόσεις μόνο εάν τα χαρακτηριστικά του καυσίμου που χρησιμοποιούν αντιστοιχούν στις απαιτήσεις καυσίμου του κινητήρα των αυτοκινήτων τους. Συνεπώς, ο κινητήρας που λειτουργεί με βενζίνη και το καύσιμό του ωρίμασαν ταυτόχρονα σαν αλληλοεξαρτώμενα συνεργατικά προϊόντα. Οι μηχανικοί δεν προέβαιναν στο σχεδιασμό κινητήρων χωρίς να λάβουν υπόψη τις ποιότητες της βενζίνης που ήταν διαθέσιμες στην αγορά. Αντίστοιχα, η παραγωγή βενζίνης συνοδευόταν από τον έλεγχο των απαιτήσεων των κινητήρων στους οποίους θα χρησιμοποιούνταν. Αυτή η συνεργασία μετατράπηκε σε τριανδρία κατά τις τελευταίες δεκαετίες του 20ού αιώνα, καθώς οι περιβαλλοντικές διαστάσεις άρχισαν να αλλάζουν τα χαρακτηριστικά τόσο του σχεδιασμού των κινητήρων όσο και της βενζίνης.

Σε αυτήν την ανασκόπηση περιέχεται μια συλλογή πληροφοριών η οποία αφορά και τα τρία αυτά μέλη της τριανδρίας συγκεντρωτικά. Το επίκεντρο είναι η βενζίνη – οι επιδόσεις, τα χαρακτηριστικά, η διύλιση και ο έλεγχος και η ασφαλής χρήση της. Σημαντικό κομμάτι αυτής της ανασκόπησης αφιερώνεται, επίσης, στη λειτουργία των μοντέρνων κινητήρων και στην επίδραση των κανονισμών για την προστασία του περιβάλλοντος τόσο στους κινητήρες όσο και στα καύσιμα. Με τις διάφορες παραπομπές που χρησιμοποιούνται δίνεται έμφαση στον τρόπο με τον οποίο αυτά τα θέματα συνδέονται εσωτερικά.

² Πηγή: Petroleum Panorama, *The Oil and Gas Journal*, 57 (5), January 28, 1959.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί τη Διπλωματική μου Εργασία στα πλαίσια των σπουδών μου στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη των καθηγητών του τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών Φ.Ζαννίκο, Δ.Καρώνη, στους οποίους οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες τόσο για την ανάθεση της εργασίας όσο και για τη γενικότερη συμβολή τους στη μελλοντική μου επαγγελματική σταδιοδρομία. Με την ευκαιρία αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον προϊστάμενο του χημείου των ΕΛΠΕ Ασπροπύργου Κο Α.Χατζηγιάκη, τον συνάδελφο και δάσκαλο στα ΕΛΠΕ Κο Ε.Ραπτόπουλο, την συμφοιτήτριά μου Αγαθοκλέους Μαρία, για τη βοήθεια, τις πολύτιμες συμβουλές, την υποστήριξη και την καθοδήγηση που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον σύζυγο μου, την κορούλα μου, τους φίλους μου, τους γονείς μου και τα αδέρφια μου, που με στήριζαν και με συμβούλευαν σε κάθε βήμα της φοιτητικής μου ζωής.

Στην Ελευθερία...

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της μίξης πετρελαϊκών, Ντήζελ με βενζίνη, στο τελικό σημείο βρασμού του μίγματος καυσίμου, με τη μέθοδο της ατμοσφαιρικής απόσταξης για προϊόντα πετρελαίου D86. Η διερεύνηση πραγματοποιήθηκε σε 30 δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν στην εταιρία 'Ελληνικά Πετρέλαια'. Στην εργασία παρουσιάζονται αναλυτικά οι τεχνολογίες παραγωγής Ντήζελ και βενζίνης, οι ιδιότητές τους καθώς επίσης και οι εργαστηριακές μεθοδολογίες μέτρησής τους. Μετρήθηκαν, το υπόλειμμα της απόσταξης, τα χαρακτηριστικά του υπολείμματος με τη μέθοδο της χρωματογραφίας, η περιεκτικότητα σε θείο, κάποιες ιδιότητες όπως η πυκνότητα, η τάση ατμών κ.α. Οι πειραματικές μετρήσεις συγκρίθηκαν με τις 'θεωρητικά' μετρούμενες τιμές με βάση τις περιεκτικότητες κατ' όγκο των συστατικών των μιγμάτων.

Από τη σύγκριση τους προέκυψε, ότι υπάρχει απόκλιση, η οποία είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του μίγματος σε Ντήζελ. Από τις εργαστηριακές μετρήσεις επίσης προέκυψε ότι τα μίγματα με περιεκτικότητα έως 2% σε Ντήζελ, ικανοποιούν τις προδιαγραφές ποιότητας των εμπορικών καυσίμων ως προς το τελικό σημείο βρασμού.

Ωστόσο, μίγματα με περιεκτικότητα 3% σε Ντήζελ έδειξαν ότι είναι οριακά εντός προδιαγραφών, ως προς το τελικό σημείο βρασμού, το οποίο σύμφωνα με το πρότυπο EN228 είναι 210°C, ενώ μίγματα με 4% και πάνω σε Ντήζελ, τίθενται εκτός προδιαγραφής.

Λέξεις – κλειδιά: Βενζίνη, απόσταξη, τάση ατμών, υπόλειμμα, καμπύλες απόσταξης.

ABSTRACT

The object of this internship is the investigation of the petroleum product blending, petrol and diesel, in the final boiling point of the petrol, using the method of atmospheric distillation D86 of petrol products. The investigation occurred in 30 samples which have been prepared in the 'Hellenic Petroleum' company. There is an analytical presentation of diesel and petrol production technologies, their properties and lab methodologies. Measurements that took place were : the distillate residue, the characteristics of the distillation residue by the method of chromatography, sulfur content, some properties as density, vapor pressure and . The experimental measures, where compared with the theoretically measured rates, based on the contents, per volume, of the mixture components.

From all this, we can conclude that there is a deviation which is proportional to the content of the 2% per volume, diesel mixture. From the lab measurements, we can also conclude, that petrol with 2% per volume diesel content are within quality specifications of commercial fuel with regard to final boiling point.

However, petrol with 3% per volume diesel content showed that, they are marginally within specifications, regarding the final boiling point, which is 210°C, according to EN228 pattern, while petrol with 4%, per volume, diesel content, are out of specifications.

Key – words: Petrol, distillation, vapor pressure, residue, distillation curves.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΣΤΑΣΗ

1.1 Βασικές αρχές και ορισμοί.....	11
1.2 Ισορροπία φάσεων.....	12
1.3 Κλασματική απόσταξη.....	15
1.4 Περιγραφή διεργασιών διαχωρισμού- Αφαλάτωση.....	16
1.5 Πύργος απόσταξης.....	17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: BENZINΗ

2.1 Γενικά για τις βενζίνες.....	19
2.2 Χαρακτηριστικά - Προδιαγραφές βενζινών.....	24
2.2.1 Αριθμός οκτανίου και βαθμός αντικροτικής ικανότητας.....	24
2.2.2 Πτητικότητα.....	30
2.2.3 Χαρακτηριστικά καύσης.....	32
2.2.4 Περιεχόμενο σε υδρογονάνθρακες.....	33
2.2.5 Περιεχόμενο σε θείο και διάβρωση.....	33
2.2.6 Περιεχόμενο σε μόλυβδο, φώσφορο και μαγγάνιο.....	34
2.2.7 Οξειδωτική Σταθερότητα.....	35
2.2.8 Μόλυνση της βενζίνης.....	35
2.3 Παραγωγή βενζίνης.....	36
2.4 Φυσικές διεργασίες.....	38
2.4.1 Ατμοσφαιρική απόσταξη.....	39
2.4.2 Απόσταξη υπό κενό.....	41
2.4.3 Αφαλάτωση.....	42
2.4.4 Διαχωρισμός αερίων.....	43
2.5 Διεργασίες μετατροπής.....	43
2.5.1 Αναμόρφωση.....	44
2.5.2 Ισομερίωση.....	46
2.5.3 Αλκυλίωση.....	48
2.5.4 Παραγωγή αιθέρων.....	49
2.5.5 Υδρογονοαποθείωση.....	50
2.5.6 Πυρολυτικές διεργασίες.....	52
2.5.7 Παραγωγή υδρογόνου.....	58
2.6 Τελικές κατεργασίες - Ανάμιξη.....	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ BENZINΗΣ ΣΤΗΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

3.1 Προδιαγραφές βενζίνης.....	62
3.2 Τάση ατμών.....	64
3.3 Προδιαγραφές πτητικότητας.....	65

3.4 Καμπύλη απόσταξης.....	68
3.5 Δείκτης Ατμόφραξης.....	70
3.6 Ατμόφραξη και προβλήματα διαχείρισης θερμού καυσίμου.....	70
3.7 Μόλυνση και νόθευση-Επιπτώσεις στο περιβάλλον και στο κινητήρα.....	71
3.8 Βενζίνη και επιδόσεις στην οδήγηση.....	72
3.8.1 Δείκτης οδηγησιμότητας.....	72
3.8.2 Βενζίνη και ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα.....	73
3.8.3 Θερμοκρασιακά προφίλ απόσταξης.....	74
3.8.4 Οδηγίες Ευρωπαϊκής Ένωσης.....	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΡΟΤΥΠΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

4.1 Εφαρμογή.....	75
4.2 Ορολογία.....	75
4.3 Περίληψη μεθόδου.....	76
4.4 Σημασία και χρήση.....	76
4.5 Οργανολογία.....	77
4.6 Δειγματοληψία.....	80
4.7 Προετοιμασία οργανολογίας.....	81
4.8 Διαδικασία.....	84
4.9 Υπολογισμοί και αναφορά.....	86
4.10 Ακρίβεια και κλίση.....	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΝΤΗΖΕΛ

5.1 Εισαγωγή.....	99
5.2 Παραγωγή Ντίζελ στο διυλιστήριο.....	100
5.3 Ιδιότητες Ντίζελ.....	101
5.4 Σύσταση Ντίζελ.....	104
5.5 Προδιαγραφές Ντίζελ.....	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΡΧΕΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

6.1 Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού τάσης ατμών σε προϊόντα πετρελαίου (μίνι μέθοδος) ASTM D-5191.....	107
6.1.1 Ορολογία.....	107
6.1.2 Έννοιες και χρήση.....	107
6.2 Πρότυπη μέθοδος για την πυκνότητα και την σχετική πυκνότητα των υγρών με ψηφιακό μετρητή πυκνότητας ASTM D-4052.....	108
6.3 Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού θείου ASTM D 5453.....	109
6.4 Πρότυπη πειραματική μέθοδος για την ανάλυση τύπων παραφίνης, ναφθενίων και αρωματικών υδρογονανθράκων σε αποστάγματα πετρελαίου (200 °C) με πολυδιάστατη αέρια χρωματογραφία D 5443.....	110

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

7.1 Αντιδραστήρια και υλικά για την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού τάσης ατμών σε προϊόντα πετρελαίου κατά την ASTM D-5191.....	111
7.2 Αντιδραστήρια και υλικά για την D-4052.....	111
7.3 Αντιδραστήρια και υλικά για την ανάλυση τύπων παραφίνης, ναφθενίων και αρωματικών υδρογονανθράκων σε αποστάγματα πετρελαίου (200 ⁰ C) με πολυδιάστατη αέρια χρωματογραφία D 5443.....	112
7.4 Αντιδραστήρια και υλικά για την ατμοσφαιρική απόσταξη D-86.....	113

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....113

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ.....117

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....147

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....149

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....151

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βαρύτερα συστατικά της βενζίνης, είναι σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματική και περιβαλλοντικά αποδεκτή λειτουργία των σύγχρονων βενζινοκινητήρων. Τα βαρύτερα συστατικά της περιοχής του Ντήζελ, εάν εμφανιστούν σε βενζίνες, δεν καίγονται τελείως κατά τον κύκλο καύσης και αυξάνουν τις εκπομπές καυσαερίων και τον σχηματισμό εναποθέσεων στον θάλαμο καύσης. Η παρουσία τέτοιων συστατικών οφείλεται στα κατάλοιπα δεξαμενών και σωληνώσεων ή στην κακή διαχείριση της εφοδιαστικής αλυσίδας καυσίμου. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος της βενζίνης, είναι η μέθοδος της ατμοσφαιρικής απόσταξης, κατά EN ISO 3405, όπου καταγράφεται ο όγκος του υπολείμματος απόσταξης. Το υπόλειμμα πρέπει να είναι μέχρι 2% V/V σύμφωνα με το πρότυπο EN228.

Ως προς το τελικό σημείο ζέσεως, το μέγιστο όριο σύμφωνα με το πρότυπο EN 228, είναι 210 °C. Η προσθήκη πετρελαίου στην απλή αμόλυβδη έχει άμεσο αντίκτυπο στην απόδοσή της πέρα από τη διαφοροποίηση που προκαλεί στους εκπεμπόμενους ρύπους. Πέρα από τον αριθμό οκτανίου που επηρεάζεται (αυτό γίνεται αντιληπτό από τα κατάλληλα όργανα) αλλάζει και μια ακόμη παράμετρος, το τελικό σημείο απόσταξης. Το τελικό σημείο απόσταξης είναι στην ουσία η θερμοκρασία βρασμού του βαρύτερου από τους υδρογονάνθρακες που αποτελούν τη βενζίνη. Κατά την κλασματική απόσταξη, οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες βράζουν σε χαμηλότερη θερμοκρασία και εξαερώνονται πρώτοι, ενώ οι βαρύτεροι ακολουθούν με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Όπως είναι επόμενο ένα μίγμα δεν βράζει σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία όπως μια καθαρή ουσία αλλά έχει ένα φάσμα θερμοκρασιών βρασμού, τα όρια του οποίου προσδιορίζονται από το σημείο βρασμού του ελαφρύτερου και του βαρύτερου συστατικού αντίστοιχα. Ο βαρύτερος από τους υδρογονάνθρακες που αποτελούν τη βενζίνη έχει μέγιστη αποδεκτή θερμοκρασία βαθμού ίση με 210 βαθμούς Κελσίου. Από αυτό το σημείο και πάνω δημιουργούνται προβλήματα με τη δομή και την ακεραιότητα της βενζίνης, τα οποία μεταφράζονται απευθείας ως δυσλειτουργία στον κινητήρα. Όταν προστεθεί το πετρέλαιο στη βενζίνη, το τελικό σημείο απόσταξης αυξάνεται, με αποτέλεσμα να αφήνεται σαφές υπονοούμενο για νοθεία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΣΤΑΞΗ

1.1. Βασικές αρχές και ορισμοί:

Απόσταξη είναι μία διεργασία διαχωρισμού υγρών μιγμάτων στα συστατικά τους, που βασίζεται στη διαφορά πτητικότητας αυτών. Το μίγμα εξατμίζεται και οι ατμοί συμπυκνώνονται σε διαφορετικό σημείο της στήλης απόσταξης. Το συμπύκνωμα αυτό είναι πλουσιότερο σε πτητικά συστατικά και λέγεται απόσταγμα. Το υγρό, που δεν έχει εξατμιστεί, είναι πλουσιότερο σε μη πτητικά συστατικά και λέγεται υπόλειμμα. Κατά την διεργασία της απόσταξης διαχωρίζονται δυαδικά μίγματα (δύο συστατικών), μίγματα πολλών συστατικών με γνωστή σύσταση ή ακόμη και σύνθετα μίγματα με πληθώρα συστατικών και άγνωστη ή μεταβαλλόμενη σύσταση (π.χ. αργό πετρέλαιο). Η απόσταξη μπορεί να είναι συνεχούς ή ασυνεχούς λειτουργίας.

Είδη απόσταξης:

- Απλή απόσταξη: όπου έχουμε μία βαθμίδα διαχωρισμού και δεν υπάρχει αναρροή (δηλαδή δεν ανακυκλώνεται μέρος του προϊόντος). Τα δύο ρεύματα της υγρής και αέριας φάσης έρχονται σε επαφή, καθώς κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση διαμέσου της συσκευής διαχωρισμού.

Κλασματική απόσταξη: όπου έχουμε πολλές διαδοχικές βαθμίδες και αναρροή αποστάγματος. Ένα μέρος του αποστάγματος που εξέρχεται από την κορυφή της στήλης ως ατμός, επανυγροποιείται (συμπυκνώνεται) και στέλνεται πίσω στη στήλη. Πρόκειται για διεργασία *αντιρροής*, επειδή τα ρεύματα της υγρής και της αέριας φάσης έρχονται σε επαφή κινούμενα αντίθετα το ένα προς το άλλο (ο ατμός όπως είναι φυσικό κινείται ανοδικά και το υγρό καθοδικά). Η πιο σημαντική από τις παραπάνω διεργασίες είναι η κλασματική απόσταξη, λόγω της χρήσης της στην πετρελαϊκή βιομηχανία, αλλά όχι μόνο.

Οι διατάξεις απλής απόσταξης είναι εύκολες στο σχεδιασμό και την κατασκευή τους, αλλά περιορισμένων δυνατοτήτων ως προς τη διαχωριστική τους ικανότητα. Αυτό συνεπάγεται την ανάγκη για διαδοχικές *βαθμίδες*, δηλαδή το προϊόν μιας συσκευής τροφοδοτεί μία δεύτερη συσκευή κ.ο.κ., μέχρι να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός διαχωρισμού. Μελετώντας τις απλές αποστάξεις και τους περιορισμούς τους κατανοούμε και την αναγκαιότητα των κλασματικών αποστάξεων. Πράγματι, οι τελευταίες ενσωματώνουν πολλές διαδοχικές βαθμίδες σε μία συσκευή. Βέβαια, ακόμη και εδώ μπορεί να υπάρξει ανάγκη συνδυασμού περισσότερων αποστακτικών στηλών σε σειρά, γιατί ο διαχωρισμός πολύπλοκων συστατικών με συστατικά παραπλήσιας πτητικότητας είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Τότε, από οικονομοτεχνική άποψη συμφέρει ο συνδυασμός περισσότερων στηλών, γιατί ο διαχωρισμός με μία συσκευή απαιτεί την κατασκευή μίας τεράστιας, δύσχρηστης στη λειτουργία και συντήρηση της στήλης.[1]

Τόσο οι μέθοδοι της απλής όσο και της κλασματικής απόσταξη μελετώνται θεωρητικά με βάση την ισορροπία μεταξύ ατμών - υγρού.

1.2 Ισορροπία Φάσεων:

Λέγοντας “ισορροπία” εννοούμε, ότι έχουμε δύο φάσεις, μία υγρή και μία αέρια, σε επαφή μεταξύ τους και σε κατάσταση τέτοια όπου ο ρυθμός μεταφοράς μάζας από την υγρή στην αέρια είναι ίσος με αυτόν από την αέρια στην υγρή. Όσα μόρια εξατμίζονται στη μονάδα του χρόνου, άλλα τόσα κατά μέσο όρο επανέρχονται στην υγρή φάση.

Έστω ένα απλό δυαδικό διάλυμα (π.χ. νερό και αμμωνία) ευρισκόμενο σε ισορροπία. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αν περιορίσουμε το διάλυμα σε ένα κλειστό δοχείο. Τότε οι ατμοί θα πληρώσουν το χώρο πάνω από την υγρή φάση, μέχρι να επέλθει ισορροπία. Αυτό συμβαίνει, επειδή όσο πιο πολλά είναι τα αέρια μόρια τόσο πιο πολλά θα επανέρχονται στο υγρό (ένα ποσοστό αυτών που βρίσκονται στην αέρια φάση). Στο τέλος έχουμε τόση αέρια ποσότητα, ώστε τα μόρια που επανέρχονται στην υγρή φάση στη μονάδα του χρόνου να είναι ίσα με αυτά που εξατμίζονται.

Συστάσεις των φάσεων στην ισορροπία

Γενικά, τη σύσταση των υγρών την παριστάνουμε με x και τη σύσταση των αερίων με y , όπου αυτά παριστάνουν συνήθως γραμμομοριακά κλάσματα μεταξύ 0 και 1 (ή 0 και 100%). Για δυαδικό μίγμα, αν δεν υπάρχει δείκτης στο σύμβολο, συνήθως δεχόμαστε, ότι παριστάνουν το μοριακό κλάσμα του πιο πτητικού συστατικού.

Γενικά ισχύει:

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

όπου n ο αριθμός των συστατικών και για δυαδικά προφανώς

$$x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = 1$$

Στην κατάσταση ισορροπίας που περιγράψαμε, η ποσότητα (μάζα, μόρια) του ατμού έχει σταθεροποιηθεί, άρα και του υγρού. Αν ένα συστατικό είναι πιο πτητικό από το άλλο, τότε έχει και πιο γρήγορη ισορροπία, δηλαδή μεγαλύτερο ποσοστό μορίων φεύγει στην αέρια φάση προς την ισορροπία και ο ίδιος αριθμός επανέρχεται. Αυτή η κατάσταση έχει δύο συνέπειες:

α) Στη γενική περίπτωση η σύσταση του ατμού είναι διαφορετική από τη σύσταση του υγρού, στην ισορροπία.

β) Στην ισορροπία, οι συστάσεις ατμού και υγρού δε μεταβάλλονται.

Αυτό συνεπάγεται μία σταθερή σχέση μεταξύ των δύο συστάσεων της μορφής

$$y = f(x)$$

Επιπλέον, οι ρυθμοί μεταφοράς από τη μία φάση στην άλλη εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Η πίεση εξαρτάται από την ποσότητα ατμού στην οποία επήλθε ισορροπία και τον όγκο που κατέλαβε αυτός.

Π.χ. για ιδανικά αέρια, θα είχαμε τη γνωστή σχέση

$$P = n R T / V$$

Όπου: P = η πίεση του αερίου, n = τα mol αυτού, R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T = η θερμοκρασία και V = ο όγκος που καταλαμβάνεται από το αέριο.

Αυτό σημαίνει ότι για δεδομένη θερμοκρασία T ισχύει η σταθερή σχέση μεταξύ των συστάσεων την οποία μπορούμε να γράψουμε και ως εξής:

$$y = f(x; T)$$

όπου χρησιμοποιούμε το σύμβολο (;) για να δείξουμε την παραμετρική εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

Η κατανομή των συγκεντρώσεων ή συστάσεων σύμφωνα με την παραπάνω σχέση είναι η *γραμμή ισορροπίας* του συστήματος. Η γραφική παράσταση των γραμμών ισορροπίας είναι το *διάγραμμα ισορροπίας*. Άρα, για δεδομένη θερμοκρασία, μία συγκεκριμένη σύσταση x του υγρού (υγρό κλάσμα πτητικού συστατικού), παίρνουμε αναγκαστικά μία συγκεκριμένη σύσταση y του ατμού (αέριο κλάσμα πτητικού συστατικού).

Αυτό είναι ειδική περίπτωση του κανόνα των φάσεων του Gibbs για τον καθορισμό των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος:

$$f + p = c + 2$$

όπου p είναι ο αριθμός των φάσεων (στερεές, υγρές, αέριες) στο σύστημα, c είναι ο αριθμός των συστατικών και f είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας, δηλαδή των μεταβλητών που πρέπει να ορίσουμε για να προσδιοριστεί πλήρως το σύστημά μας.

Για δυαδικό σύστημα υγρού-ατμού έχουμε δύο βαθμούς ελευθερίας που μπορεί να είναι η θερμοκρασία και η σύσταση του υγρού.

Γενικότερα, η σχέση της γραμμής ισορροπίας για το συστατικό i ενός πολυσυστατικού μίγματος γράφεται ως

$$y_i = f(x_i; \pi)$$

όπου με π παριστάνουμε το σύνολο των υπολοίπων βαθμών ελευθερίας (συνθηκών ή άλλων συστάσεων) που καθορίζουν το σύστημα.

Ιδανικά συστήματα

Η πιο απλή περίπτωση είναι αυτή, όπου έχουμε αμελητέες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων τόσο του ίδιου συστατικού όσο και από διαφορετικά συστατικά. Για παράδειγμα, δεν έχουμε δεσμούς υδρογόνου, δεν έχουμε πολικά μόρια και επομένως δεν έχουμε έλξεις και απώσεις, που οφείλονται στις ηλεκτροδιπολικές ή τετραπολικές ροπές των μορίων κλπ. Τότε, όσο περισσότερα μόρια του ενός συστατικού υπάρχουν στην υγρή φάση, τόσο περισσότερα περιμένουμε να υπάρχουν και στην αέρια, σύμφωνα με μια σχέση της μορφής:

$$y = mx \text{ ή } \chi = y / m$$

όπου το m είναι ο *συντελεστής κατανομής*

Με βάση αυτή τη σχέση προκύπτει και ότι:

- Για ιδανικό διάλυμα ισχύει ο νόμος Raoult (αναλογία μερικής πίεσης ατμού με τη σύσταση του υγρού)
- Για ιδανικό αέριο μίγμα ισχύει ο νόμος Dalton (αναλογία μερικής πίεσης αερίου με τη σύστασή του) και από το συνδυασμό τους προκύπτει γραμμική σχέση ισορροπίας. Το αποτέλεσμα της διαίρεσης της μερικής με την ολική πίεση, είναι ο συντελεστής κατανομής.

Αν έχουμε σταθερή θερμοκρασία, τότε η ολική πίεση είναι και αυτή συνάρτηση της σύστασης, άρα ο συντελεστής κατανομής δεν είναι γενικά σταθερός, δηλαδή

$$y = m(x) \chi$$

Η καμπύλη, που αποτελεί το διάγραμμα ισορροπίας σύμφωνα με την παραπάνω σχέση έχει τέτοιο σχήμα, ώστε να είναι πάντα πάνω από την ευθεία $y = \chi$, εκφράζοντας το γεγονός ότι ο ατμός είναι πιο πλούσιος σε πτητικά συστατικά. Τα παραπάνω ισχύουν και για μίγματα πολλαπλών συστατικών.

Το διάγραμμα ισορροπίας δυαδικού μίγματος έχει ως τετμημένη τη σύσταση του υγρού και ως τεταγμένη τη σύσταση του ατμού, εκφρασμένες σε όρους πτητικού συστατικού.

Απόκλιση από την ιδανικότητα: τότε ο νόμος του Raoult αντικαθίσταται από τον κανόνα Lewis-Randall, δηλαδή οι πιέσεις αντικαθίστανται από τις πτητικότητες (τάσεις διαφυγής).[2]

1.3 Κλασματική απόσταξη

Βασική παραδοχή:

Κατά την ανάλυση μιας στήλης κλασματικής απόσταξης δεχόμαστε, ότι σε κάθε βαθμίδα (δίσκο) υπάρχει ισορροπία ατμού - υγρού. Με αυτή την παραδοχή υπολογίζουμε το θεωρητικό αριθμό βαθμίδων της στήλης. Στην πράξη, ο χρόνος επαφής ατμού-υγρού σε μια στήλη είναι περιορισμένος, ενώ η επίτευξη τέλει ισορροπίας απαιτεί θεωρητικά άπειρο χρόνο. Γι' αυτό κάθε πραγματική βαθμίδα έχει περιορισμένη απόδοση σε σχέση με την αντίστοιχη θεωρητική και οι απαιτούμενες πραγματικές βαθμίδες είναι περισσότερες από τις θεωρητικές, δηλαδή ο αριθμός των θεωρητικών βαθμίδων είναι ένα κάτω όριο στο σχεδιασμό.

Ισοζύγια

Για την ανάλυση και το σχεδιασμό μιας αποστακτικής στήλης υπολογίζονται τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας. Επειδή δεν έχουμε χημική αντίδραση σε μόνιμη κατάσταση, αυτά ανάγονται στο απλό σκεπτικό:

$$\text{Άθροισμα Εισερχομένων} = \text{Άθροισμα Εξερχομένων} \quad \text{είτε}$$

για ολόκληρη τη στήλη είτε για οποιοδήποτε επιμέρους τμήμα της. Για να καταστρώσουμε τα ισοζύγια μάζας πρέπει να εντοπίσουμε τα διάφορα εισερχόμενα, διερχόμενα και εξερχόμενα ρεύματα. Με βάση την Εικόνα 1.9 διακρίνουμε μεταξύ άλλων:

- Ρεύμα εισόδου (πλευρικό) ή τροφοδοσία: μπορεί να είναι υπόψυκτο ή κορεσμένο υγρό, μίγμα υγρού και ατμού, κορεσμένος ή υπέρθερμος ατμός.
- Ρεύμα βάσης: προϊόν βάσης ή υπόλειμμα (υγρό) που έχει περάσει από ψυγείο νερού
- Ρεύμα κορυφής: προϊόν κορυφής ή απόσταγμα (υγρό, συμπύκνωμα) που έχει περάσει από συμπυκνωτήρα (από την κορυφή της στήλης βγαίνει ως ατμός)
- Ρεύμα αναρροής συμπυκνώματος κορυφής: για επίτευξη μεγαλύτερης καθαρότητας καθώς και για τροφοδοσία υγρού από την κορυφή προς τα κάτω (επειδή η τροφοδοσία της στήλης ακόμη και αν περιέχει υγρό, βρίσκεται κάπου στη μέση).
- Ρεύμα αναρροής προϊόντος βάσης που έχει επαναατμοποιηθεί, ώστε να υπάρχει ρεύμα ατμού στο εσωτερικό της στήλης.
- Στο εσωτερικό της στήλης: ανερχόμενο ρεύμα ατμού και κατερχόμενο ρεύμα συμπυκνώματος (υγρού) - θεωρούμε ότι έρχονται σε ισορροπία. Αριθμούνται σύμφωνα με τον δίσκο από τον οποίο εξέρχονται.

Τα στάδια σχεδιασμού μιας αποστακτικής στήλης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Εύρεση δεδομένων ισορροπίας
- Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων
- Υπολογισμός βαθμού απόδοσης και πραγματικών δίσκων

- Υπολογισμός υδραυλικών στοιχείων (διάμετροι στοιχείων δίσκου κτλ).

Η μονάδα αυτή έχει σχεδιαστεί για να κατεργάζεται χιλιάδες βαρέλια αργού πετρελαίου την ημέρα. Η μονάδα έχει την δυνατότητα κατεργασίας διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου με διάφορες πυκνότητες.

Κύριο στοιχείο την μονάδας είναι η ατμοσφαιρική στήλη απόσταξης που χρησιμοποιεί την κλασμάτωση του αργού πετρελαίου σε:

- Νάφθα και Υγροποιημένο Πετρελαϊκό Αέριο (L.P.G) (προϊόντα κορυφής)
- Jet fuel και Κηροζίνη (1^ο και 2^ο πλευρικά προϊόντα)
- Αερίελλαιο και Ντήζελ (3^ο και 4^ο πλευρικά προϊόντα)
- Υπόλειμμα Ατμοσφαιρικής (Atmospheric Residue) (υπόλειμμα πυθμένα)

Το αργό, από τις δεξαμενές αποθήκευσης αφού προθερμανθεί στους εναλλάκτες προθέρμανσης κατά αντιστροφή με τα θερμά προϊόντα της κλασμάτωσης και αφού υποστεί αφαλάτωση στο ειδικό δοχείο, εισέρχεται στη στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης. [3]

1.4 Περιγραφή διεργασιών διαχωρισμού:

- *Αφαλάτωση*

Το αργό πετρέλαιο από τις δεξαμενές αποθήκευσης καταθλίβεται μέσω σειράς εναλλακτών, ώστε να φτάσει σε θερμοκρασία 127°C περίπου. Σκοπός αυτής της αρχικής εναλλαγής θερμότητας είναι να αποκτήσει το αργό την απαιτούμενη θερμοκρασία αφαλάτωσης. Σκοπός της αφαλάτωσης είναι η απομάκρυνση των αλάτων, τα οποία περιέχει το αργό (χλωριούχου νάτριου, μαγνησίου κ.α) και τα όποια είναι διαλυμένα στα κατάλοιπα του νερού, που βρίσκεται υπό μορφή μικρών σταγονιδίων μέσα στη μάζα του αργού. Αλλά και εκτός των αλάτων το αργό περιέχει διάφορα ποσά στερεών υλών, όπως π.χ. λάσπη, άμμο, οξείδια του σιδήρου κ.λ.π. και τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν κατά την πορεία της αφαλάτωσης κατά το μέγιστο μέρος.

Τα άλατα αυτά και οι ξένες προσμίξεις αν δεν απομακρυνθούν από το αργό, δύνανται να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες και να περιορίσουν τον χρόνο λειτουργίας της εγκατάστασης.

Μερικές από τις δράσεις των αλάτων είναι:

- Τα χλωριούχα άλατα μετατρέπονται σε υδροχλωρικό οξύ, το οποίο προκαλεί εντονότερη διάβρωση στο σύστημα κορυφής.
- Τα άλατα επικάθονται στους εναλλάκτες και στους αλούς του φούρνου, προκαλώντας φράξιμο και κατά συνέπεια ελάττωση της δυναμικότητας, της ικανότητας εναλλαγής θερμότητας στους εναλλάκτες.
- Τα άλατα δρουν ως καταλύτες σε υψηλές θερμοκρασίες, στον σχηματισμό κώκ στους αλούς του φούρνου και στη γραμμή μεταφοράς.

Για την διεργασία της αφαλάτωσης προστίθεται νερό 4-6% κατ' όγκο επί της τροφοδοσίας του αργού πετρελαίου.

Υψηλότερη μεν θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει εξάτμιση του αργού, χαμηλότερη δε θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα μη ικανοποιητικό διαχωρισμό αργού και νερού μέσα στον αφαλατωτή.

Η πίεση του αφαλατωτή πρέπει να είναι 10-12 Kg/cm² ή 1.5 Kg/cm² υψηλότερη της τάσεως ατμών του αργού, για να εμποδίσει την εξάτμιση.

Η απόδοση του αφαλατωτή κρίνεται από την διαφορά μεταξύ του εξερχομένου και εισερχομένου αργού στις εξής τιμές:

α) Περιεχόμενο σε νερό και λάσπη ή BSW (Base sediment and water). Για να θεωρηθεί αποτελεσματικός ο διαχωρισμός νερού-αργού δεν πρέπει το BSW να ξεπερνά το 0,1% κ.ο στην έξοδο.

β) Περιεχόμενο σε αλάτι ή PTB NaCl Nail (Pounds per thousand barrel). Για τον περιορισμό των προβλημάτων διαβρώσεων και επικαθήσεων πρέπει στην έξοδο να έχουμε το ελάχιστο PTB. [4]

1.5 Πύργος απόσταξης

Το αφαλατωμένο πλέον αργό από την κορυφή του αφαλατωτή και με ελεγχόμενη πίεση διέρχεται από μια σειρά εναλλακτών αργού και προϊόντων, οι οποίοι αυξάνουν την θερμοκρασία του σε 270-280 °C. Μετά το αργό διέρχεται από κλίβανο. Η θερμοκρασία εξόδου του κλίβανου ρυθμίζεται με τον έλεγχο της ποσότητας καύσιμου στους καυστήρες. Από το φούρνο μέσω διόδων καταλήγει στη γραμμή μεταφοράς και αυτή στο μέσο του πύργου ατμοσφαιρικής απόσταξης (ζώνη εκτόνωσης). Η στήλη απόσταξης αποτελείται από δίσκους διάτρητους με βαλβίδες, οι οποίες επιτρέπουν την καλύτερη ανάμιξη των ατμών με το υγρό.

Το αργό εισέρχεται στη ζώνη εκτόνωσης του πύργου ατμοποιημένο μερικώς (320 °C) και εκτονώνεται σε ατμούς οι οποίοι ανέρχονται προς την κορυφή του πύργου, αντίθετα προς το υγρό υπόλειμμα το οποίο κατέρχεται προς τον πυθμένα. Η εκτόνωση αυτή είναι ένας ατελής διαχωρισμός, κατά τον οποίο οι ατμοί περιέχουν ποσότητες βαρέων υδρογονανθράκων και οι οποίοι πρέπει να επιστρέψουν προς το υπόλειμμα, ενώ το υγρό περιέχει ελαφρούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι πρέπει να απομακρυνθούν. Η συγκέντρωση των ελαφριών συστατικών αυξάνει προς την κατεύθυνση ροής των ατμών, ενώ η συγκέντρωση των βαρέων προς την κατεύθυνση του υγρού.

Οι ελαφρότεροι υδρογονάνθρακες διέρχονται δια της κορυφής, ψύχονται και συμπυκνώνονται κατά ένα μέρος και συλλέγονται σε ένα δοχείο.

Η θερμοκρασία του δοχείου αποτελεί ένδειξη του σημείου ζέσεως της νάφθας. Χαμηλότερη θερμοκρασία στο δοχείο σημαίνει μεγαλύτερη συμπύκνωση υγρών και επομένως μεγαλύτερη ποσότητα επαναροής στον πύργο. Η επαναροή έχει ως

αποτέλεσμα, μέρος του προϊόντος κορυφής να μεταφερθεί στον αμέσως χαμηλότερο δίσκο (οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες εξατμίζονται ξανά και επανέρχονται στην κορυφή του πύργου) και να υφίστανται έτσι καθ' όλο το μήκος του πύργου μια εσωτερική αναρροή, κατά την οποία το υγρό κατέρχεται από τους πλευρικούς αγωγούς καθόδου και ρέει κατά μήκος των δίσκων, σχηματίζοντας στάθμη υγρού πάνω σε κάθε δίσκο.

Οι ανερχόμενοι ατμοί διέρχονται από τις οπές των δίσκων και διατρέχουν τη στάθμη του υγρού από κάτω προς τα πάνω. Σε κάθε δίσκο οι ανερχόμενοι ατμοί εμπλουτίζονται με ελαφρύτερα συστατικά, ενώ το κατερχόμενο υγρό εμπλουτίζεται στα βαρύτερα συστατικά. Η θερμοκρασία ανάλογα με το ύψος της στήλης ποικίλει, μειούμενη από τον πυθμένα προς την κορυφή. Σε αυτό συντελούν και οι ενδιάμεσες επανακυκλοφορίες. Η κάθε μία από αυτές παίρνει μέρος της εσωτερικής αναρροής από τον πύργο και το καταθλίβει σε εναλλάκτες όπου ψύχεται. Αυτή η ψυχρή επανακυκλοφορία επιστρέφει σε τρεις δίσκους ψηλότερα από την απόληψη. Αυτή έχει ως αποτέλεσμα την συμπύκνωση επί πλέον ατμών και κατά συνέπεια την αύξηση εσωτερικής αναρροής κάτω από το σημείο αυτό.

Η μεταβολή της ποσότητας απόληψης είναι ο τρόπος ρύθμισης των προδιαγραφών ενός πλευρικού προϊόντος.

Επειδή τα πλευρικά προϊόντα περιέχουν πτητικά συστατικά επιβάλλεται για κάθε πλευρικό προϊόν ύπαρξη απογυμνωτών (strippers), δηλαδή πύργων απόσταξης όπου επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των πτητικών συστατικών με ατμό. [4]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

2.1 Γενικά για τις βενζίνες

Η βενζίνη είναι προϊόν επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Το μίγμα υδρογονανθράκων που περιλαμβάνει το τελευταίο διαχωρίζεται με κλασματική απόσταξη σε διάφορα κλάσματα, μίγματα υδρογονανθράκων και αυτά, η σύσταση των οποίων καθορίζεται από τα όρια της θερμοκρασίας απόσταξης. Το αρχικό ακατέργαστο προϊόν της πρωτογενούς αυτής φυσικής διεργασίας που προορίζεται για παραγωγή καυσίμων αυτοκίνησης ανέρχεται σε 30-40% του αργού πετρελαίου που αποστάζεται και αποτελεί την πρώτη ύλη, η οποία με περαιτέρω κατεργασία και ανάμιξη με άλλα συστατικά, δίνει το τελικό προϊόν που αναφέρεται ως βενζίνη (gasoline).

Οι βενζίνες είναι προϊόντα μίξης κλασμάτων που προκύπτουν από εξειδικευμένες κατεργασίες διύλισης, οι οποίες και έχουν ήδη αναφερθεί. Λόγω του ότι υπήρξαν πάντοτε καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη της αυτοκινητοβιομηχανίας, η έρευνα στον τομέα των καυσίμων μετέβαλε συνεχώς την παραγωγή της βενζίνης. Στις αρχές του 20^{ού} αιώνα η βενζίνη παραγόταν αποκλειστικά ως απλό απόσταγμα του πετρελαίου, οι βελτιώσεις όμως στις μηχανές εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ.) επηρέασαν γρήγορα και τις απαιτήσεις στην ποιότητα των καυσίμων. Σημαντική καινοτομία υπήρξε για την βελτίωση της αντικροτικής συμπεριφοράς των καυσίμων η προσθήκη τετρααιθυλιούχου μολύβδου.

Λόγω της μεγάλης κατανάλωσης της βενζίνης, παρασκευάζεται και τεχνητά με τρεις κυρίως μεθόδους:

- Μέθοδος με πυρόλυση
- Μέθοδος Μπεργκιους (Bergius) ή με υδροποίηση του άνθρακα
- Μέθοδος Φίσερ Τροπς (Fischer-Tropsch)

Η βενζίνη έχει σημειωθεί ότι αποτελεί κατά το μεγαλύτερο μέρος της μίγμα υδρογονανθράκων, ενώ εμπλουτίζεται και με διάφορα βελτιωτικά πρόσθετα που διαμορφώνουν τις τελικές φυσικές και χημικές ιδιότητες του καυσίμου, όπως τα οξυγονούχα πρόσθετα και οι αλκυλικές ενώσεις μολύβδου για την αύξηση του αριθμού οκτανίων. Η βενζίνη περιέχει γύρω στους 500 υδρογονάνθρακες με αλυσίδες τεσσάρων ως δώδεκα ατόμων άνθρακα, με εύρος σημείων βρασμού 30°C -220°C σε ατμοσφαιρική πίεση.

Οι υδρογονάνθρακες της βενζίνης διακρίνονται σε κορεσμένους και ακόρεστους, ανάλογα με το είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα, απλοί και διπλοί ή τριπλοί δεσμοί αντίστοιχα. Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (αλκάνια ή παραφίνες) αποτελούν το κύριο συστατικό των μολυβδωμένων βενζινών, καίγονται στον αέρα με λευκή φλόγα και ο αριθμός οκτανίων τους εξαρτάται από το είδος της αλυσίδας και τον αριθμό ατόμων άνθρακα. Τα κανονικά αλκάνια (ευθείες αλυσίδες) με μοριακό τύπο C_nH_{2n+2} εμφανίζουν χαμηλό αριθμό οκτανίων που μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα, σε

αντίθεση με τα αλκάνια με διακλαδισμένη αλυσίδα (ισο-αλκάνια), τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερους αριθμούς οκτανίων που αυξάνονται με την αύξηση του μεγέθους του μορίου. Τα κυκλικά αλκάνια ή ναφθένια (C_nH_{2n} , όπως το κυκλοεξάνιο, εμφανίζουν επίσης υψηλούς αριθμούς οκτανίων.

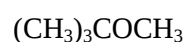
Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες της βενζίνης είναι περισσότερο ασταθείς, λόγω της ύπαρξης διπλών (αλκένια) και τριπλών (αλκίνια) δεσμών στο μόριό τους, παρουσιάζουν αυξημένη τοξικότητα και κατά την καύση τους δημιουργούν αιθαλομίχλη. Τα αλκένια ή ολεφίνες, αν και εμφανίζουν τους επιθυμητούς αριθμούς οκτανίων, είναι χημικά ενεργά και τοξικά ώστε περιορίζονται σε μικρό ποσοστό, ενώ τα αλκίνια (ακετυλένια), εμφανίζονται σε ίχνη στα καύσιμα αυτοκινήτων και μόνο σε φτωχά ραφινάρισμα βενζίνες. Οι αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο) αποτελούν πάνω από 40% της βενζίνης, αν και τα τελευταία χρόνια σταδιακά μειώνονται κάτω από 20%. Αν και τοξικά, έχουν υψηλούς αριθμούς οκτανίων και χρησιμοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό σε αμόλυβδες βενζίνες υψηλής ποιότητας αντικαθιστώντας τα βελτιωτικά μολύβδου. Τέλος, τα πολυκυκλικά αρωματικά (Polynuclear Aromatics, PNAs), όπως η ναφθαλίνη, υπάρχουν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στην βενζίνη, ενώ η χρήση των μεγαλύτερων μελών της σειράς είναι απαγορευτική λόγω της υψηλής τοξικότητας τους.

Για την διατήρηση στις αμόλυβδες βενζίνες των υψηλών αριθμών οκτανίων που επιτεύχθηκαν με την χρήση μολύβδου, σήμερα, εκτός από την αύξηση του ποσοστού των αρωματικών, χρησιμοποιούνται οξυγονούχα πρόσθετα. Πρόκειται για οργανικές ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους άτομα οξυγόνου, κυρίως αλκοόλες (C_x-O-H) ή αιθέρες (C_x-O-C_y) μέχρι έξι ατόμων άνθρακα (Σχήμα 1). Η παρουσία οξυγόνου δεν αυξάνει το ενεργειακό δυναμικό του καυσίμου, αλλά η δομή τους παρέχει μια σημαντική τιμή του δείκτη αντικροτικής συμπεριφοράς, έτσι ώστε να καθίστανται ικανά υποκατάστατα των αρωματικών. Παράγονται από ορυκτά καύσιμα (μεθανόλη, μεθυλικός τριτοταγής βουτυλικός αιθέρας MTBE, τεταρτοταγής αμυλομεθειλαιθέρας TAME) και από βιομάζα (βιοαιθανόλη, αιθυλικός τριτοταγής βουτυλικός αιθέρας (ETBE)).

Οι φυσικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών είναι σημαντικά διαφορετικές από εκείνες των υδρογονανθράκων της βενζίνης και επομένως τα όρια τους διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα, ενώ το κλάσμα των υδρογονανθράκων πρέπει να τροποποιηθεί κατάλληλα ώστε να αξιοποιηθούν οι αντικροτικές και πτητικές ιδιότητες των οξυγονούχων προσθέτων. Σήμερα χρησιμοποιούνται σε καύσιμα με σημαντικά τροποποιημένο κλάσμα υδρογονανθράκων, που αναφέρονται ως ανασχηματισμένες βενζίνες (reformulated gasolines, RFGs), ώστε παράλληλα με την αύξηση του αριθμού οκτανίων να είναι δυνατή η μείωση των τοξικών ακόρεστων υδρογονανθράκων και του βενζολίου.



α)



β)

Σχήμα 1: Οξυγονούχες ενώσεις α) αιθανόλη και β) μεθυλικός τριτοταγής βουτυλικός αιθέρας.

Οι βενζίνες μπορούν να περιέχουν και άλλα βελτιωτικά πρόσθετα, όπως μικρές ποσότητες άλλων ενισχυτικών του αριθμού οκτανίου, αντιοξειδωτικά και μεταλλικούς απενεργοποιητές για αύξηση της σταθερότητας της βενζίνης, τροποποιητές ανεπιθύμητων επικαθήσεων στο σύστημα ανάφλεξης (μπουζί) και προκαλούν προανάφλεξη, επιφανειακά ενεργά συστατικά που λειτουργούν ως αντιψυκτικά, αποτρέπουν τον σχηματισμό επικαθήσεων, βελτιώνουν την εξάτμιση και μειώνουν τις εκπομπές NOx, αντιδιαβρωτικά, και τέλος χρωστικές ουσίες και ιχνηθέτες για εύκολο διαχωρισμό των διαφόρων ποιοτήτων και για λόγους ασφάλειας. [2], [3]

Οι βενζίνες αποτελούν επομένως προϊόντα μίξης κλασμάτων-προϊόντων εξειδικευμένων κατεργασιών διύλισης, ώστε να πληρούν τις εκάστοτε ποιοτικές προδιαγραφές και τους ισχύοντες περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Διαχωρίζονται σε ποιότητες ανάλογα με τον αριθμό οκτανίου, που όμως δεν αντιστοιχούν απαραίτητα στην ίδια χημική σύσταση και συνεπώς το ενεργειακό περιεχόμενο, την ταχύτητα φλόγας, την θερμοκρασία ανάφλεξης και τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά του καυσίμου. Μια τυπική σύσταση βενζίνης περιλαμβάνει 15% παραφίνες, 30% ισοπαραφίνες, 12% κυκλοαλκάνια, 35% αρωματικές ενώσεις και 8% ολεφίνες, ενώ τα νεότερα οξυγονωμένα καύσιμα περιέχουν μέχρι και 12-15% οξυγονούχες ενώσεις που αντικαθιστούν ποσοστό των αρωματικών ενώσεων και ολεφινών, μειώνοντας το εύρος του σημείου βρασμού. Σήμερα στις υψηλής ποιότητας αμόλυβδες βενζίνες το ποσοστό των αρωματικών τείνει να είναι κάτω του 25% για περιβαλλοντολογικούς λόγους. Οι κυριότερες ενώσεις των παραπάνω ομάδων με τους αριθμούς οκτανίων (RON, MON), το σημείο βρασμού, την πυκνότητα και την ελάχιστη θερμοκρασία αυτανάφλεξης (minimum autoignition temperature, AIT) που εμφανίζουν παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. [5,6]

Πίνακας 1: Υδρογονάνθρακες της βενζίνης και οξυγονούχα πρόσθετα και ιδιότητες τους.

Οργανική ένωση		RON	MON	Σ.Β.(°C)	d(g/ml σε 15°C)	AIT (°C)
ΠΑΡΑΦΙΝΕ Σ ΙΣΟΠΑΡΑΦΙΝΕΣ ΑΚΑΝΙΑ ΚΥΚΛΟΑ ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ	βουτάνιο	113	114	-0,5	αέριο	370
	πεντάνιο	62	66	35	0,626	260
	εξάνιο	19	22	69	0,659	225
	επτάνιο	0	0	98	0,684	225
	οκτάνιο	-18	-16	126	0,703	220
	2 μεθυλοπροπάνιο	122	120	-12	αέριο	460
	2 μεθυλοβουτάνιο	100	104	28	0,62	420
	2 μεθυλοπεντάνιο	82	78	62	0,653	306
	3 μεθυλοπεντάνιο	86	80	64	0,664	
	2 μεθυλοεξάνιο	40	42	90	0,679	
	3 μεθυλοεξάνιο	56	57	91	0,687	
	2, 2 διμεθυλοπεντάνιο	89	93	79	0,674	
	2,2,3 τριμεθυλοβουτάνιο	112	112	81	0,69	420
	2,2,4 τριμεθυλοπεντάνιο	100	100	98	0,692	415
	κυκλοπεντάνιο	141	141	50	0,751	380
	μεθυλοκυκλοπεντάνιο	107	99	72	0,749	
	κυκλοεξάνιο	110	97	81	0,779	245
	μεθυλοκυκλοεξάνιο	104	84	101	0,77	250
	βενζόλιο	98	91	80	0,874	560
ΝΕΣ ΟΛΕΦΙ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΑ	τολουόλιο	124	112	111	0,867	480
	αιθυλοβενζόλιο	124	107	136	0,867	430
	m-ξυλόλιο	162	124	138	0,868	463
	p-ξυλόλιο	155	126	138	0,866	530
	ο-ξυλόλιο	126	102	144	0,87	530
	3-αιθυλοτολουόλιο	162	138	158	0,865	
	1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο	170	136	163	0,864	
	1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο	148	124	168	0,889	
	2-πεντένιο	154	138	37	0,649	
	2-μεθυλοβουτένιο-2	176	140	36	0,662	
ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΑ	2-μεθυλοπεντένιο	159	148	67	0,69	
	κυκλοπεντένιο	171	126	44	0,774	
	μεθανόλη	133	105	65	0,796	385
	αιθανόλη	129	102	78	0,794	365
	ισοπροπυλική αλκοόλη	118	98	82	0,79	399
	MTBE	116	103	55	0,745	
	ETBE	118	102	72	0,745	
	TAME	111	98	86	0,776	

Στον πίνακα 2 απεικονίζονται οι ιδιότητες των βενζινών της Ελληνικής αγοράς και Στον πίνακα 3 τα όρια των οξυγονούχων συστατικών στην αμόλυβδη βενζίνη.[6]

Πίνακας 2: Ιδιότητες βενζινών της ελληνικής αγοράς

Ιδιότητες	Απλή	Super	Αμόλυβδη
Αριθμός οκτανίου			
RON	90 ελαχ.	96-98	95 ελαχ.
MON			85 ελαχ.
Μόλυβδος (g/ltr) μεγ.	0,4	0,15	0,013
Θείο (%κ.β.) μεγ.	0,15	0,15	0,1
Πυκνότητα (g/ml, 150°C)	Αναφορά	0,720-0,770	0,730-0,790
Απόσταξη (%κ.ο.)			
Συμπύκνωμα στους 70 °C, ελαχ.	10%	10%	10%
Συμπύκνωμα στους 100 °C.		30-65%	30-65%
Συμπύκνωμα στους 130 °C, ελαχ.	50%		
Συμπύκνωμα στους 180 °C, ελαχ.	90%	85%	85%
Τέλος απόσταξης (°C) μεγ.	205%	215	215
Υπόλειμμα απόσταξης (%κ.ο) μεγ.	1,50%	2%	2%
Τάση ατμών Reid (Kpa, 100 ο F) μεγ.			
α. 1/4 ως 31/10	54,5 Kpa	65 Kpa	65 Kpa
β. 1/11 ως 31/3	67,0 KPa	80 Kpa	80 Kpa
Διάβρωση χαλκού (ASTM No.) μεγ.	1	1	1
Υπάρχοντα κομμιώδη (g/100ml) μεγ.	4	4	4
Αντοχή στην οξείδωση (min) ελαχ.	480	360	360
Βενζόλιο (% κ.ο.) μεγ.		5%	5%
Αρωματικά (% κ.ο)		Αναφορά	
Ολεφίνες (% κ.ο)		Αναφορά	
Χρώμα	Πορτοκαλί	Πράσινο	Άχρωμη ως
Οξυγονούχα			αχρόχρωμη (*)

Πίνακας 3: Όρια Οξυγονούχων συστατικών στην αμόλυβδη βενζίνη

Οξυγονούχο	Ποσοστό (% κ.ο. μέγιστο)
Μεθανόλη	3
Αιθανόλη	5
Ισοπροπανόλη	5
κ-Βουτανόλη	7
ι-Βουτανόλη	7
δ-Βουτανόλη	7
τ-Βουτανόλη	7
Μεθυλο-τ-Βουτυλαιθέρας	10
Μεθυλο-τ-Αμυλαιθέρας	10
Αιθυλο-τ-Βουτυλαιθέρας	10

2.2 Χαρακτηριστικά - Προδιαγραφές βενζινών

Οι βενζίνες έχει ήδη αναφερθεί πρέπει να ικανοποιούν κάποιες προδιαγραφές οι οποίες έχουν να κάνουν με τη σωστή λειτουργία των μηχανών εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ.). Οι προδιαγραφές αυτές αφορούν φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της βενζίνης και είναι κυρίως ο αριθμός οκτανίου (octane number) και ο βαθμός αντικροτικής ικανότητας (antiknock rating) αλλά και η πτητικότητα (volatility), τα χαρακτηριστικά καύσης, το περιεχόμενο σε θείο, σε μόλυβδο, σε φώσφορο και μαγγάνιο, το περιεχόμενο σε υδρογονάνθρακες, η οξειδωτική σταθερότητα (stability), η διάβρωση (corrosion) και η μόλυνση της βενζίνης.

2.2.1 Αριθμός οκτανίου και βαθμός αντικροτικής ικανότητας

Η έννοια του αριθμού οκτανίων εισήχθη από τον Graham Edgar (1926), που πρότεινε μία κλίμακα μέτρησης της αντικροτικής συμπεριφοράς της βενζίνης σε σχέση με αυτή που εμφανίζει το δυαδικό μίγμα υδρογονανθράκων σε διάφορες αναλογίες και η οποία καθιερώθηκε σαν επίσημη μέθοδος το 1929. Για το πρότυπο αυτό μίγμα προτάθηκαν δύο υδρογονάνθρακες που μπορούσαν να παραχθούν σε ικανοποιητική καθαρότητα και ποσότητα, το "κανονικό επτάνιο" και ένα συνθετικό οκτάνιο, το "ισοοκτάνιο" ή "2, 4, 4- τριμεθυλοπεντάνιο". Οι υδρογονάνθρακες αυτοί θεωρήθηκαν ιδανικοί λόγω της τεράστιας διαφοράς στην αντικροτική συμπεριφορά τους (δόθηκαν οι αυθαίρετες τιμές 0 και 100 για τα καθαρά τους μίγματα αντίστοιχα), αλλά και των παρόμοιων πτητικών ιδιοτήτων τους (Πίνακας 4), που διασφαλίζουν την σταθερή πτητική συμπεριφορά των μιγμάτων τους στις διάφορες αναλογίες από 0:100 ως 100:0.

Πίνακας 4: Πτητικές ιδιότητες κανονικού επτανίου και ισοοκτανίου

	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Πυκνότητα (g/ml)	Θερμότητα ατμοποίησης (MJ/kg σε 25°C)
Κανονικό Επτάνιο	-90.7	98.4	0.684	0.365
Ισοοκτάνιο	-107.45	99.3	0.6919	0.308

Ο αριθμός οκτανίου είναι ένα μέτρο της τάσεως ενός καυσίμου για την εμφάνιση «κτυπήματος» (knock) στον βενζινοκινητήρα. Η βενζίνη μπαίνει στους κυλίνδρους μιας μηχανής εσωτερικής καύσης μαζί με αέρα. Μέσα στους κυλίνδρους το μίγμα καυσίμου - αέρα βρίσκεται υπό πίεση και αναφλέγεται με τη βοήθεια των σπινθηριστών (μπουζί). Όταν όμως η πίεση ξεπεράσει κάποιο όριο, το οποίο εξαρτάται από την ποιότητα του καυσίμου, τότε η ανάφλεξη δεν γίνεται κανονικά αλλά αντίθετα προκαλείται

αυτανάφλεξη του καυσίμου. Τότε ακούγεται ένας χαρακτηριστικός ήχος, το «κτύπημα», ο οποίος δημιουργείται από την επίδραση του κρουστικού κύματος της πρόωρης έκρηξης του καυσίμου στα τοιχώματα του κυλίνδρου του κινητήρα. Αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού είναι η μείωση της ενεργειακής απόδοσης του κινητήρα αλλά και η φθορά των κυλίνδρων της μηχανής.

Το «κτύπημα» δεν εμφανίζεται στην ίδια πίεση σε όλες τις βενζίνες καθώς αυτή εξαρτάται από μια σημαντική ιδιότητα τους, την θερμοκρασία αυτανάφλεξης. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία αυτή τόσο μεγαλύτερη αντικροτική ικανότητα εμφανίζει η βενζίνη, δηλαδή τόσο περισσότερο μπορεί να συμπιεστεί χωρίς να δώσει κτύπημα. Είναι ευνόητο ότι το καύσιμο που μπορεί να συμπιεστεί περισσότερο θεωρείται και καλύτερης ποιότητας καθώς αυξάνεται η ενεργειακή απόδοση του κινητήρα.

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου τόσο μεγαλύτερη είναι και η επιτρεπόμενη σχέση συμπίεσης, άρα και η ενεργειακή απόδοση του κινητήρα. Για να μπορέσουν λοιπόν να βαθμολογηθούν και να συγκριθούν οι διάφοροι τύποι βενζίνης καθιερώθηκε η λεγόμενη «κλίμακα οκτανίου». Το μηδέν αυτής της κλίμακας αποτελεί το κανονικό επτάνιο και το εκατό το ισοοκτάνιο (2,2,4-τριμέθυλο-πεντάνιο). Αυτό σημαίνει ότι το n-επτάνιο εμφανίζει το κτύπημα του κινητήρα σε χαμηλές τιμές συμπίεσης ενώ αντίθετα το ισοοκτάνιο αντέχει σε υψηλότερες συμπίεσεις. Η ανάμιξη n-επτανίου και ισοοκτανίου παρέχει προϊόντα με οποιονδήποτε αριθμό οκτανίου από 0 μέχρι 100.

Με βάση τα παραπάνω ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου ορίζεται ως η % ποσότητα (κατ' όγκο) ισοοκτανίου (2,2,4-τριμέθυλο-πεντάνιο) σε πρότυπο μίγμα με n-επτάνιο έτσι ώστε αυτό το μίγμα να παρουσιάζει την ίδια αντικροτική συμπεριφορά (χτύπος της μηχανής) με το εξεταζόμενο καύσιμο. Έτσι, βενζίνη αριθμού οκτανίου 80 είναι εκείνη η οποία συμπεριφέρεται όπως το μίγμα που αποτελείται από 80% ισοοκτάνιο και 20% n-επτάνιο.

Για να μπορέσουν να εξαχθούν πιο αξιόπιστα συμπεράσματα αναφορικά με την αντικροτικότητα των βενζινών, ο αριθμός οκτανίου μετριέται με δύο διαφορετικές μεθόδους (Research και Motor) καθώς επίσης και σε μικρότερα θερμοκρασιακά κλάσματα του καυσίμου. Ο αριθμός οκτανίου με την ερευνητική μέθοδο (Research Octane Number, RON) σχετίζεται καλύτερα με ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές, ενώ με τη μέθοδο του κινητήρα (Motor Octane Number, MON) σχετίζεται με υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Η ανάγκη διεθνούς τυποποίησης για τον χαρακτηρισμό των καυσίμων καθιέρωσε για αρκετές δεκαετίες την πρότυπη μέθοδο ερευνητικής δοκιμής (Research Test Method) κατά ASTM (American Society for Testing and Materials). Για τον πλήρη χαρακτηρισμό μίας βενζίνης, δεν αρκεί ο προσδιορισμός ενός μόνο από τους δύο αριθμούς και χρησιμοποιείται εκτός από τον δείκτη αντικροτικής συμπεριφοράς $(^{RON}+^{MON})/2$, και η ευαισθησία καυσίμου (fuel sensitivity), που υπολογίζεται ως διαφορά των δύο αριθμών οκτανίων του, RON - MON, που για τις συνήθεις βενζίνες έχει τιμή περίπου 10. Πρόκειται για δείκτη συμπεριφοράς ενός καυσίμου σε μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας κινητήρα, αφού οι δύο μέθοδοι προσδιορισμού του αριθμού οκτανίου διαφέρουν ουσιαστικά στην θερμοκρασία

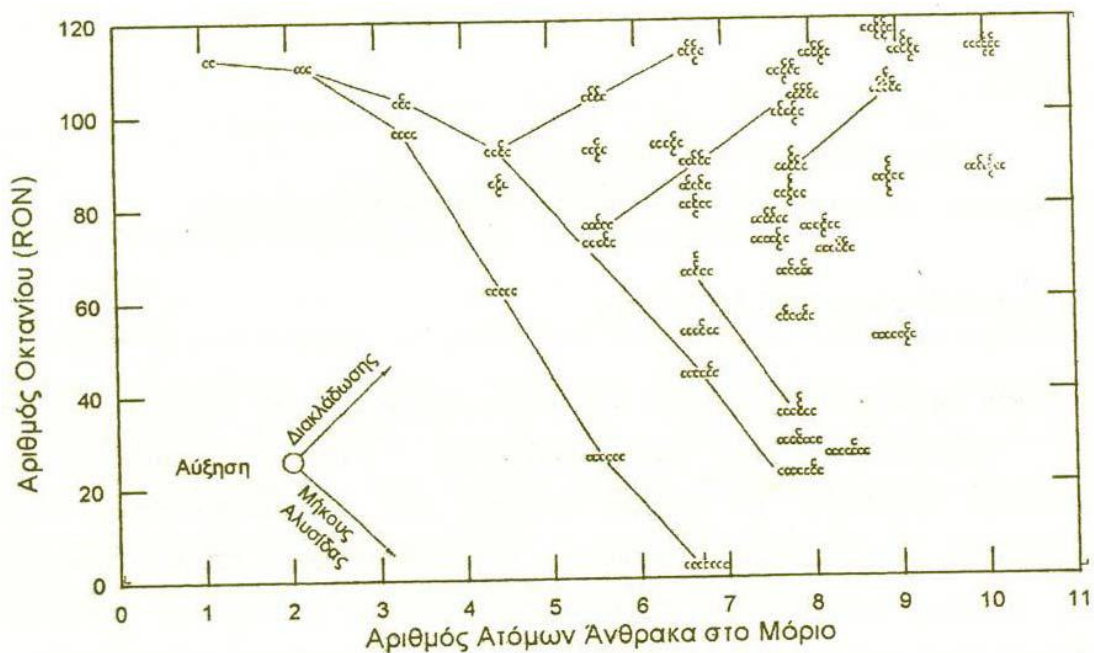
εισαγωγής του μίγματος, στο χρόνο αναφλέξεως του μίγματος καυσίμου - αέρα και την ταχύτητα της μηχανής.

Οι συνθήκες μέτρησης των RON και MON δίνονται στον πίνακα 5. Και στις δύο μεθόδους η αντικροτικότητα του καυσίμου συγκρίνεται με την αντίστοιχη μιγμάτων ισοοκτανίου και n-επτανίου γνωστής αναλογίας. Ο προσδιορισμός του αριθμού οκτανίου μιας βενζίνης γίνεται με τη βοήθεια ενός πρότυπου κινητήρα, στον οποίο αρχικά μπαίνει η εξεταζόμενη βενζίνη και μετριέται η συμπίεση στην οποία ακούγεται το κτύπημα. Έπειτα, μπαίνει κανονικό επτάνιο στο οποίο προστίθεται ισοοκτάνιο ωσότου ακουστεί το κτύπημα στην ίδια πίεση με εκείνη της εξεταζόμενης βενζίνης. Το επί τοις εκατό ποσοστό του ισοοκτανίου που υπάρχει στο μίγμα δίνει τον αριθμό οκτανίου της βενζίνης. Η κλίμακα οκτανίου μπορεί να προεκταθεί προς τιμές υψηλότερες του 100, αφού το ισοοκτάνιο δεν είναι η ουσία με τη μεγαλύτερη αντικροτική ικανότητα. Έτσι για παράδειγμα η αιθανόλη έχει RON ίσο με 129. Σε αυτή την περίπτωση ως καύσιμα συγκρίσεως λαμβάνονται μίγματα ισοοκτανίου και τετρααιθυλο- μολύβδου. Στον πίνακα 5 αναφέρονται οι συνθήκες δοκιμής των μεθόδων προσδιορισμού αριθμού οκτανίων.

Πίνακας 5: Συνθήκες δοκιμής των μεθόδων προσδιορισμού αριθμού οκτανίων.

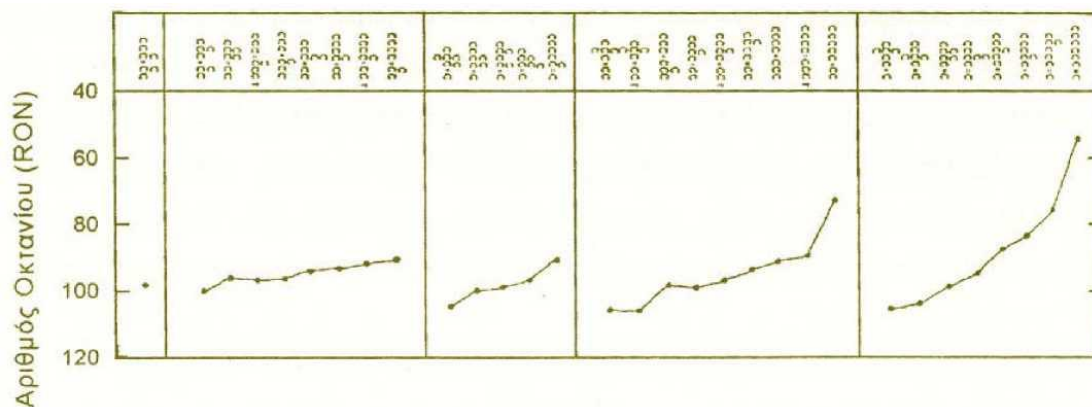
	Research	Motor
Μέθοδος CRC Μέθοδος ASTM Στροφές κινητήρα (rpm) Θερμοκρασία αέρα εισαγωγής (°C) Θερμοκρασία μίγματος (°C) Θερμοκρασία Ψυκτικού (°C) Προπορεία σπινθήρα (°C)	F-1 D2699 600 Εξαρτάται από τη βαρομετρική πίεση Δεν καθορίζεται 100 13° πριν το ΑΣΝ	F-2 2700 900 38 149 100 Σχετίζεται με τη σχέση συμπίεσης

Έχει ήδη αναφερθεί ότι η αντικροτικότητα αποτελεί μία από τις βασικότερες ιδιότητες των βενζινών και μετριέται με τον αριθμό οκτανίου. Δηλαδή η αντικροτικότητα εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο. Σε γενικές γραμμές η κατάταξη της αντικροτικότητας των κατηγοριών οργανικών ενώσεων είναι η ακόλουθη: Αρωματικά> ισοπαραφίνες> ναφθένια > ολεφίνες > παραφίνες. Η αντικροτικότητα των παραφινικών ενώσεων φαίνεται στο σχήμα 2. Αύξηση του μεγέθους του μορίου συνεπάγεται μείωση της αντικροτικότητας για ίδιο βαθμό διακλάδωσης. Παράλληλα, οι διακλαδισμένες και συντακτικά συμπαγείς παραφίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα από τις λιγότερο διακλαδισμένες και ευθείας αλυσίδας ισομερείς τους. Επιπλέον η παρουσία μεθυλίου αντί άλλου αλκυλίου στις διακλαδώσεις αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. [7]



Σχήμα 2: Αντικροτικότητα παραφινικών ενώσεων

Η αντικροτικότητα των ολεφινών εξαρτάται από το βαθμό διακλάδωσης τους. Για ισομερείς ολεφίνες, αυτές με τη μεγαλύτερη κύρια αλυσίδα παρουσιάζουν τη χαμηλότερη αντικροτικότητα, όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Αύξηση του μήκους της αλυσίδας αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. Στις διολεφίνες φαίνεται ότι οι συζυγείς διπλοί δεσμοί προσδίδουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα από τους διαδοχικούς ή τους μεμονωμένους.

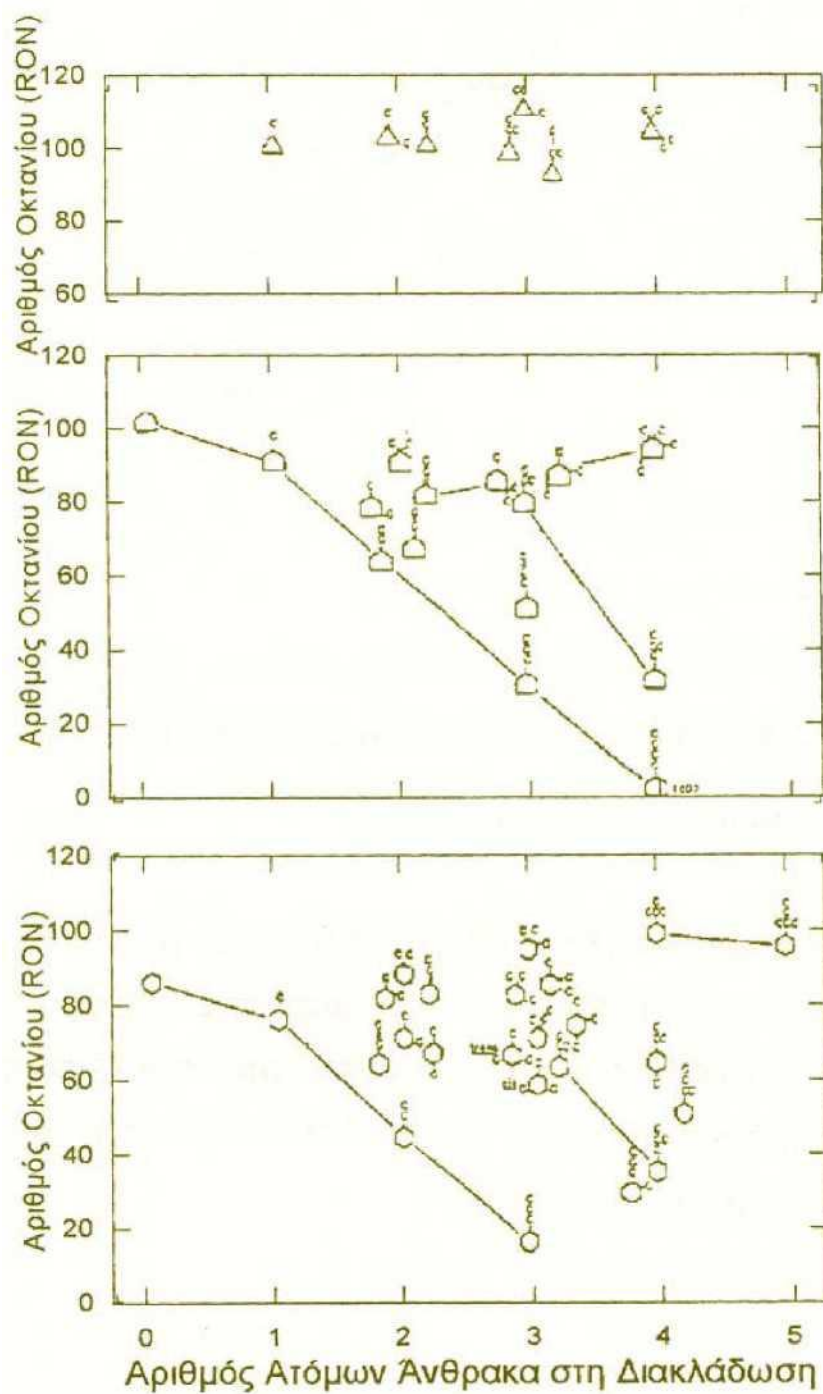


Σχήμα 3: Αντικροτικότητα ολεφινικών ενώσεων

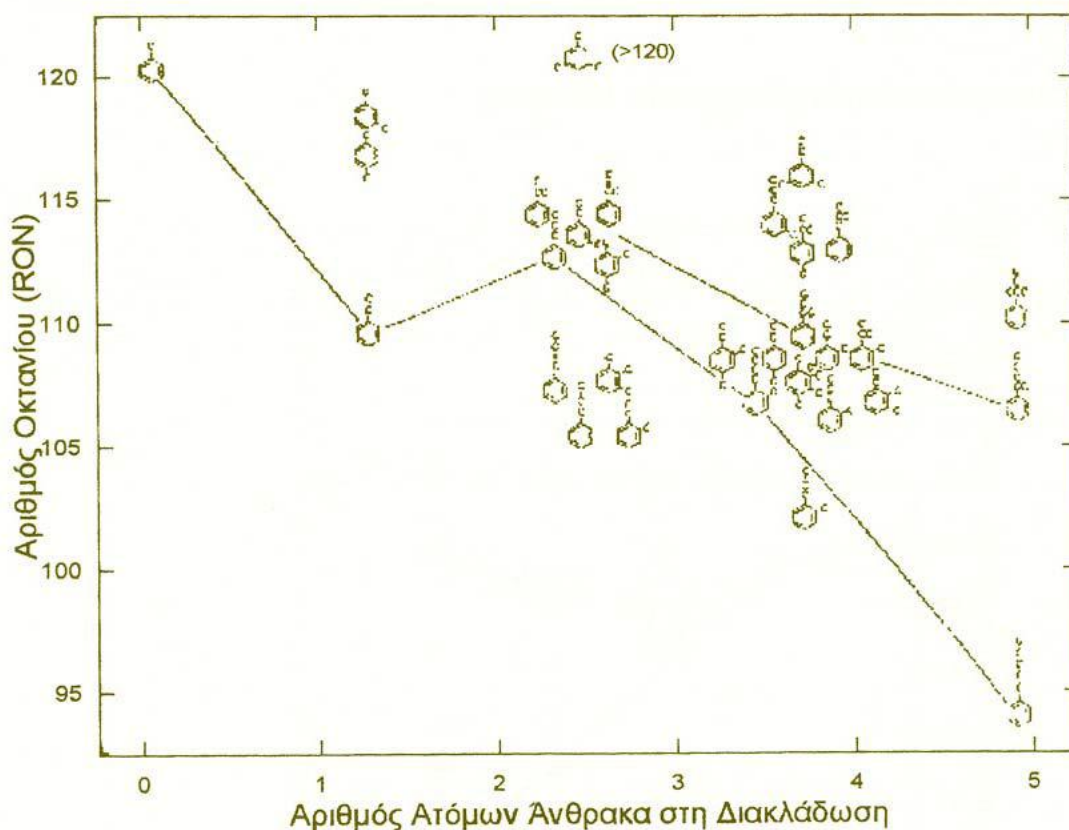
Τα ναφθένια παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά με τις παραφίνες. Αύξηση του μεγέθους του δακτυλίου μειώνει την αντικροτικότητα (βλέπε σχήμα 4). Η προσθήκη πλευρικής αλυσίδας μειώνει την αντικροτικότητα και μάλιστα τόσο περισσότερο όσο

μικρότερος είναι ο βαθμός της διακλάδωσης. Ναφθένια με δύο διακλαδώσεις στο ίδιο άτομο άνθρακα του δακτυλίου εμφανίζουν σχετικά υψηλή αντικροτικότητα.

Οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν μικρή τάση για κτύπημα, λόγω της σταθερότητας του αρωματικού δακτυλίου και της αντίστασης του στην αυτανάφλεξη λόγω συμπίεσης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5, η αύξηση του μήκους του υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο μειώνει τον αριθμό οκτανίου. Αύξηση του βαθμού διακλάδωσης του υποκαταστάτη αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. Στην περίπτωση αρωματικών με δύο υποκαταστάτες, ενώσεις με διάταξη μετά-παρουσιάζουν υψηλότερη αντικροτικότητα από τις ορθο- και παρα- ισομερείς τους.



Σχήμα 4: Αντικροτικότητα ναφθενικών ενώσεων



Σχήμα 5: Αντικροτικότητα αρωματικών ενώσεων

Ο σχεδιασμός της μηχανής και του οχήματος επηρεάζει τις απαιτήσεις τόσο σε RON, όσο και σε MON του καυσίμου, με τις περισσότερες μηχανές σήμερα να εμφανίζουν τον λεγόμενο περιορισμό του ενός βαθμού οκτανίων, που σημαίνει μία μεταβολή ενός βαθμού RON είναι ασφαλής αν συνοδεύεται από ίση και αντίθετη μεταβολή του MON.

Ο δείκτης αντικροτικής συμπεριφοράς (antiknock index) του καυσίμου $(RON + MON)/2$ δεν εντάσσεται σε αυστηρά καθορισμένα όρια αλλά εξαρτάται από τις απαιτήσεις των Μ.Ε.Κ., ενώ τυπικά θεωρούνται καύσιμα με δείκτη αντικροτικής συμπεριφοράς 87, 89, 91 (για αμόλυβδες βενζίνες), και 88 (για μολυβδωμένες βενζίνες).

2.2.2 Πτητικότητα

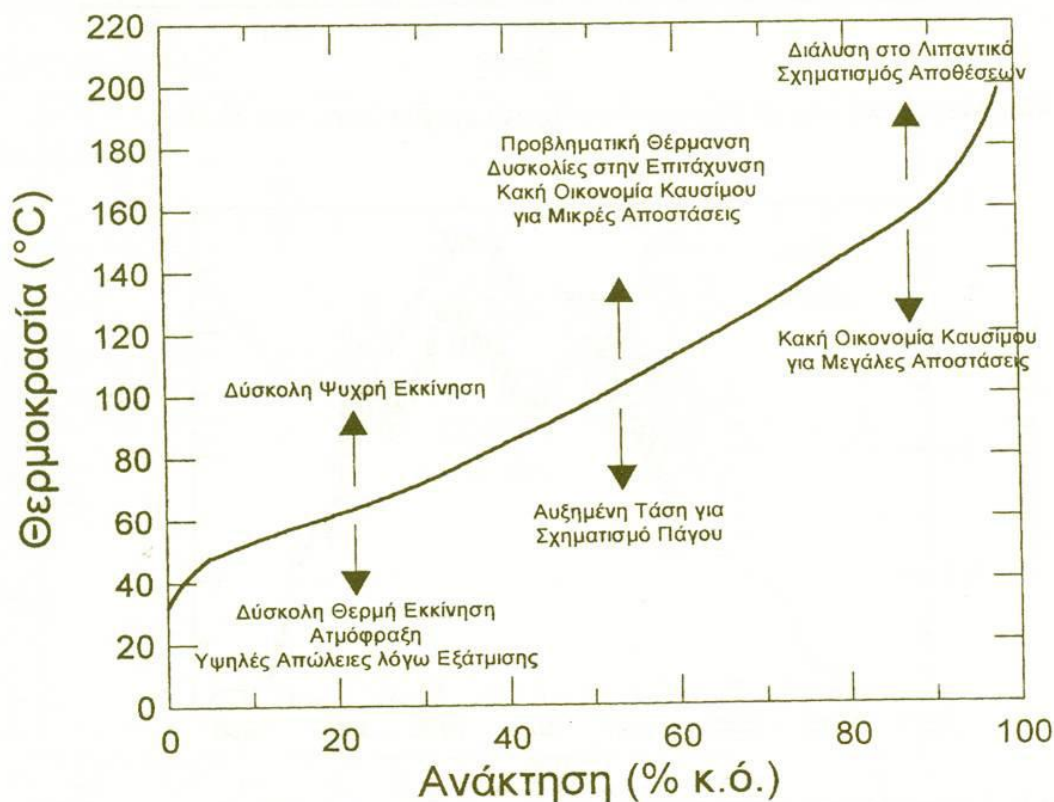
Η πτητικότητα (ευκολία με την οποία εξατμίζεται η βενζίνη) αποτελεί μία σημαντική ιδιότητα των βενζινών. Λόγω του ότι μία βενζίνη περιέχει πολλές διαφορετικές ενώσεις, δεν έχει ένα συγκεκριμένο σημείο βρασμού, αλλά μία καμπύλη στην οποία το αρχικό από το τελικό σημείο διαφέρουν κατά 170 °C περίπου. Η περιοχή βρασμού της βενζίνης εξαρτάται από τη σύσταση της. Οι βενζίνες περιέχουν πάρα πολλά συστατικά (περίπου 400) κι έτσι εμφανίζουν ομαλές καμπύλες βρασμού,

ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί στήλη με υψηλό βαθμό διαχωρισμού.

Η πτητικότητα ενός καυσίμου προσδιορίζεται στο εργαστήριο από τα στοιχεία απόσταξης και από την τάση ατμών. Η πτητικότητα έχει μεγάλη σημασία για το κόστος παραγωγής του καυσίμου, για την ασφάλεια στους χειρισμούς του, για τις απώλειες λόγω εξάτμισης του και κυρίως για τη λειτουργία του κινητήρα. Όσο αυξάνεται η πτητικότητα της βενζίνης τόσο ευκολότερα ξεκινά ο κινητήρας και τόσο ευκολότερα θερμαίνεται. Για μια πτητική βενζίνη (μεγάλη αναλογία σε ελαφρά συστατικά) σε χαμηλή θερμοκρασία εξατμίζεται το 10% αυτής με αποτέλεσμα το γρήγορο ζέσταμα και ξεκίνημα της μηχανής. Μια τέτοια βενζίνη όμως παρουσιάζει μεγαλύτερες απώλειες από το ρεζερβουάρ και μερικές φορές δημιουργούνται θύλακες αερίων στις αντλίες και στις γραμμές του καυσίμου οπότε και προκύπτει μια μείωση της ροής του καυσίμου στους εξαερωτές με αποτέλεσμα την ανώμαλη λειτουργία της μηχανής. Δηλαδή οι πτητικές βενζίνες εμφανίζουν μεγάλες απώλειες και ανωμαλίες στην λειτουργία της μηχανής εξαιτίας της δημιουργίας φυσαλίδων αερίων στην γραμμή ροής του καυσίμου (φράγμα ατμών).

Η παρουσία, εξάλλου, κλασμάτων με υψηλό σημείο βρασμού αυξάνει σημαντικά τα επίπεδα εκπομπής ανεπιθύμητων υδρογονανθράκων (βενζολίου, βουταδιενίου) και αλδευδών (φορμαλδεϋδης, ακεταλδεϋδης). Σε αντίθεση με τις πτητικές οι βενζίνες που εξατμίζονται δύσκολα δυσχεραίνουν την εκκίνηση της μηχανής και μπορεί να οδηγήσουν σε πάγωμα του εξαερωτήρα στις χαμηλές θερμοκρασίες, χαμηλή επιτάχυνση, κτύπο στον κινητήρα λόγω μη ομοιόμορφης κατανομής καυσίμου στους κυλίνδρους, διακοπή ροής του καυσίμου λόγω ύπαρξης ατμών σε περιόδους υψηλών θερμοκρασιών και επιμόλυνση του λιπαντικού στον στροφαλοθάλαμο. Επομένως συμπεραίνεται ότι η πτητικότητα των βενζινών θα πρέπει να βρίσκεται εντός κάποιων συγκεκριμένων ορίων έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία των κινητήρων. Ο προσδιορισμός αυτών των ορίων γίνεται βασιζόμενος στις εποχιακές μεταβολές της θερμοκρασίας καθώς και στις γεωγραφικές μεταβολές του υψομέτρου. Γι' αυτό και τα διυλιστήρια παράγουν βενζίνες διαφορετικής πτητικότητας τη χειμερινή περίοδο. Πρέπει να σημειωθεί ότι αύξηση της πτητικότητας των βενζινών οδηγεί σε σημαντική μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα και των άκαυστων υδρογονανθράκων στα καυσαέρια.

Η πτητικότητα του καυσίμου καθορίζεται από τις συνθήκες απόσταξης και την τάση ατμών. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απόσταξη των βενζινών είναι η ASTM D-86. Με τη μέθοδο αυτή, η κλασμάτωση που επιτυγχάνεται αντιστοιχεί σε μία θεωρητική βαθμίδα. 100 ml καυσίμου θερμαίνονται κάτω από τις συνθήκες που αναφέρει η μέθοδος και καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του καυσίμου.



Σχήμα 6: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης

Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης. Υπάρχει περίπτωση η βενζίνη να περιέχει συστατικά που αποστάζουν σε μία στενή περιοχή, οπότε η καμπύλη απόσταξης θα έχει πεπλατυσμένη μορφή. Μπορεί όμως να περιέχει σε μεγάλο ποσοστό συστατικά με χαμηλή πτητικότητα και συστατικά με υψηλή πτητικότητα, οπότε η καμπύλη παρουσιάζει απότομη αύξηση στο μέσο περίπου. Η συμπεριφορά στην οδήγηση που εμφανίζουν τέτοιες «μη τυπικές» καμπύλες απόσταξης μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από αυτή των τυπικών βενζινών.[7]

2.2.3 Χαρακτηριστικά καύσης

Κατά τη διάρκεια της καύσης πρέπει να εξασφαλιστεί ότι το καύσιμο θα καεί ομαλά, χωρίς κτύπημα και χωρίς υψηλά επίπεδα εκπομπής τοξικών καυσαερίων. Η φάση διάδοσης της φλόγας ακολουθεί αμέσως μετά την ανάφλεξη του καυσίμου. Η φάση αυτή είναι ανώμαλη σε συνάρτηση με το χρόνο κι εξαρτάται μόνο από τη σύσταση του μίγματος. Ο χρόνος της καύσης εξαρτάται από την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας. Η ταχύτητα της φλόγας εξαρτάται από τη διάχυση στο μέτωπό της φλόγας, την ένταση της τύρβης και το μέτωπο της θερμοκρασίας στο μέρος του μίγματος που δεν έχει καεί ακόμα. Η ένταση της τύρβης και το μέτωπο της φλόγας

εξαρτώνται από το σχήμα του θαλάμου καύσης, το σχεδιασμό του συστήματος εισαγωγής του μίγματος και τη μετακίνηση του εμβόλου. Τέλος, η αύξηση της πίεσης επηρεάζει θετικά τη θερμοκρασία του μίγματος που δεν έχει καεί.

Η ποσότητα του αέρα που απαιτείται για την πλήρη καύση ενός καυσίμου μπορεί να υπολογιστεί αν είναι γνωστή η σύσταση του (αναλογία ατόμων άνθρακα - υδρογόνου). Στην περίπτωση των βενζινών, αν η σχέση αέρα καυσίμου είναι χαμηλότερη από 7:1, τότε το μίγμα είναι πολύ πλούσιο για να αναφλεγεί, ενώ αν είναι υψηλότερη από 20:1 τότε το μίγμα είναι πολύ φτωχό για να αναφλεγεί σε συμβατικούς βενζινοκινητήρες.

Η ομαλή καύση πραγματοποιείται όταν το μέτωπο της φλόγας μετακινείται ομαλά, αλλά σε ακανόνιστο σχήμα μέσα στο θάλαμο καύσης και μέχρι να καταναλωθεί όλο το καύσιμο. Η πίεση αυξάνει καθώς το μίγμα συμπιέζεται ενώ αυξάνει απότομα αμέσως μετά την ανάφλεξη λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και της δημιουργίας των καυσαερίων.

Ακόμη και σε συνθήκες ομαλής καύσης, η τιμή της μέγιστης πίεσης διαφέρει από κινητήρα σε κινητήρα λόγω διαφορετικών συνθηκών λειτουργίας και στροβιλισμού.[2]

2.2.4 Περιεχόμενο σε υδρογονάνθρακες

Η σύσταση των βενζινών αναφέρεται κυρίως σε συστατικά η περιεκτικότητα των οποίων πρέπει να βρίσκεται κάτω από συγκεκριμένα όρια είτε για περιβαλλοντικούς είτε για άλλους λόγους, π.χ. κλιματολογικές συνθήκες. Όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στις βενζίνες το μεγαλύτερο ποσοστό τους είναι παραφίνες, ολεφίνες και αρωματικές ενώσεις. Η περιεκτικότητα στις κατηγορίες υδρογονανθράκων είναι σημαντική γιατί μέσω αυτής μπορεί να γίνει η εκτίμηση της τάσης της βενζίνης για σχηματισμό κομμιωδών ουσιών και αποθέσεων. Ο προσδιορισμός των ενώσεων αυτών που περιέχονται σε μία βενζίνη γίνεται με διάφορες χημικές μεθόδους όπως η αέρια χρωματογραφία (ΟΟ η οποία και εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό των εν λόγω ενώσεων στα δείγματα των βενζινών που αναλύθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας) καθώς και η φασματογραφία υπερύθρου.

2.2.5 Περιεχόμενο σε θείο και διάβρωση

Το αργό πετρέλαιο, από το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί παράγεται και η βενζίνη, περιέχει θειούχα συστατικά όπου τα περισσότερα από αυτά απομακρύνονται κατά τη διάρκεια της διύλισης. Η περιεκτικότητα των βενζινών σε θείο είναι συνήθως κάτω από 0.1% κ.β.. Η παρουσία του θείου είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους κι επειδή συμβάλει στο σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης. Στη βενζίνη το θείο εμφανίζεται με τη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες είναι ανεπιθύμητες επειδή είναι δύσσομες και διαβρωτικές. Απομακρύνονται συνήθως με διεργασίες γλύκανσης. Ο προσδιορισμός

τους γίνεται με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με νιτρικό άργυρο (ASTM D-2337).

Το θείο αποτελεί πρόσμιξη σημαντικής σημασίας για όλα σχεδόν τα προϊόντα πετρελαίου. Με την αποθείωση της βενζίνης έχουμε πολλαπλά οφέλη όπως :

- 1) μείωση της διαβρωτικής δράσης των βενζινών,
- 2) αύξηση αριθμού οκτανίου με μικρότερες ποσότητες οξυγονούχων ενώσεων στη βενζίνη,
- 3) μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από SO₂.

Η συνολική περιεκτικότητα της βενζίνης σε θείο, μπορεί να προσδιοριστεί με καύση και δίοδο των καυσαερίων από υπεροξείδιο του υδρογόνου που μετατρέπει το διοξείδιο του θείου σε θειικό οξύ. Το θειικό οξύ προσδιορίζεται με τιτλοδότηση με καυστικό νάτριο. Εναλλακτική και περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι με φθορισμό ακτινών X (ASTM D-4294).

Έχει ήδη αναφερθεί ότι η βενζίνη δεν πρέπει να περιέχει διαβρωτικές ουσίες (ελεύθερο θείο και θειούχες ενώσεις, οξυγονούχα συστατικά κ.α) όχι μόνο λόγω της φθοράς του εξοπλισμού, αλλά και επειδή τα μέταλλα που αποσπώνται μπορεί να δράσουν ως καταλύτες αντιδράσεων οξείδωσης συστατικών του καυσίμου και σχηματισμού αποθέσεων. Επιπρόσθετα τα προϊόντα της διάβρωσης προκαλούν φραγή σε φίλτρα και διαφράγματα και αυξάνουν τη φθορά των εξαρτημάτων.

Η μέθοδος μέτρησης της ανθεκτικότητας σε διάβρωση των βενζινών είναι η ASTM D-130 και η ανθεκτικότητα καθορίζεται με την δοκιμή διάβρωσης ελάσματος χαλκού (copper strip corrosion) που μετρά το ενεργό θείο και τον προσδιορισμό περιεκτικότητας σε θείο (maximum sulfur content), το όριο του οποίου είναι 0.15% κ.β. για μη αμόλυβδες βενζίνες και 0.10% κ.β. για αμόλυβδες με τυπικές τιμές μεταξύ 0.03% κ.β -0.04% κ.β.. [7].

2.2.6 Περιεχόμενο σε μόλυβδο, φώσφορο και μαγγάνιο

Τα αλκύλια του μολύβδου αποτελούσαν τα σημαντικότερα αντικροτικά πρόσθετα, αλλά η χρήση τους περιορίζεται συνεχώς για περιβαλλοντικούς λόγους. Αποτελούσαν τον οικονομικότερο τρόπο για την επίτευξη του επιθυμητού αριθμού οκτανίου. Η διεθνής όμως απαίτηση για περιορισμό των οξειδίων του αζώτου, έκανε επιτακτική την χρήση καταλυτικών μετατροπών, οι οποίοι δηλητηριάζονται από βαριά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος.

Ο τρόπος δράσης τους, όπως και όλων των οργανομεταλλικών προσθέτων είναι η διάσπαση τους στην κατάλληλη θερμοκρασία στον κύκλο της καύσης μέσα στον κινητήρα, και ο σχηματισμός σωματιδίων καταλυτικά ενεργών οξειδίων του μετάλλου. Τα σωματίδια αυτά εμποδίζουν τις παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στο κτύπημα. Δηλαδή πριν χρόνια όλες οι βενζίνες παραγωγής περιείχαν πρόσθετα μολύβδου τα οποία όπως έχει ήδη σημειωθεί, συμβάλουν θετικά σε κάποια χαρακτηριστικά των βενζινών όμως, για την προστασία του περιβάλλοντος θεσπίστηκαν κάποιοι περιορισμοί οι οποίοι έχουν να κάνουν με την παραγωγή των καυσαερίων, οπότε και προέκυψε η παραγωγή των αμόλυβδων βενζινών.

Συχνά στις βενζίνες προστίθενται κάποια οργανομεταλλικά συστατικά φωσφόρου τα οποία και περιέχουν ως τροποποιητές μόλυβδο. Τέλος, στις βενζίνες χρησιμοποιούνται κάποια οργανομαγγανιούχα συστατικά τα οποία και συμβάλλουν στην βελτίωση του αριθμού οκτανίου. Τα συστατικά αυτά έχουν πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά, αλλά χρησιμοποιούνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω προβλημάτων αστάθειας με το καύσιμο, σχηματισμού αποθέσεων στον κινητήρα και αύξησης των εκπομπών υδρογονανθράκων.

2.2.7 Οξειδωτική Σταθερότητα

Η σταθερότητα στην οξείδωση μιας βενζίνης εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση της. Οι ολεφινικές ενώσεις παρουσιάζουν πολύ μικρότερη σταθερότητα σε σύγκριση με τις παραφινικές και τις αρωματικές ενώσεις. Οι ολεφινικές ενώσεις προέρχονται από τις διεργασίες πυρόλυσης. Ειδικά οι διεργασίες θερμικής πυρόλυσης παράγουν ακόμη και διολεφίνες, οι οποίες οξειδώνονται γρήγορα και δίνουν αδιάλυτες κομμωδίες ουσίες. Η οξείδωση διευκολύνεται από την παρουσία θειούχων και αζωτούχων ενώσεων. Τέλος, η οξείδωση καταλύεται από ορισμένα μέταλλα, όπως ο χαλκός, οπότε πρέπει να αποφεύγεται η χρήση τους στα συστήματα καυσίμου, ή να χρησιμοποιηθούν κατάλληλα πρόσθετα που θα απενεργοποιήσουν την καταλυτική δράση αυτών των μετάλλων. Η μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας των βενζινών είναι η ASTM D-525. [7]

2.2.8 Μόλυνση της βενζίνης

Μια βενζίνη παραγωγής δεν θα πρέπει να περιέχει νερό ή ίζημα διότι τα στερεά αλλά και τα υγρά υπολείμματα μπορεί να οδηγήσουν σε διάβρωση, σε πάγωμα της γραμμής του καυσίμου, σε σχηματισμό ζελατίνας (gel) και στο βούλωμα των φίλτρων. Όσον αφορά το νερό, η παρουσία ελεύθερου νερού στην βενζίνη είναι ανεπιθύμητη επειδή μπορεί να δημιουργήσει διαβρώσεις και φθορές στο σύστημα τροφοδοσίας καθώς και προβλήματα σχηματισμού πάγου στη δικλείδα του εξαερωτή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως μία βενζίνη παραγωγής πρέπει να είναι καθαρή και λαμπερή όταν παρατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όμως ενώ μια βενζίνη μπορεί να είναι καθαρή κατά την παραγωγή της μπορεί να επέλθει φυσική μόλυνση κατά τη διάρκεια διανομής της. Γι' αυτό το λόγο και απαιτείται συνεχής έλεγχος για τυχόν μολύνσεις τόσο από τα διυλιστήρια όσο και από τους διανομείς αλλά και από τους βενζινοπώλες.[8]

2.3 Παραγωγή βενζίνης

Τα διυλιστήρια σήμερα για να καλύψουν τις αυξημένες απαιτήσεις για βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου, χρησιμοποιούν, εκτός της αρχικής ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου, και τις κατεργασίες αναμόρφωσης και πυρόλυσης (refining processes) των κλασμάτων απόσταξης του αργού πετρελαίου, καθώς και άλλες μεθόδους παραγωγής βενζινών με καθαρά συνθετική πορεία. Η ανάπτυξη τέτοιων μεθόδων επεξεργασίας στοχεύει στην βελτίωση των ιδιοτήτων και την αύξηση της παραγωγής των κλασμάτων που θα αποτελέσουν την πρώτη ύλη για την σύνθεση του καυσίμου, καθώς και την οικονομική διαχείριση της συνολικής παραγωγής του διυλιστηρίου που περιλαμβάνει, εκτός της βενζίνης, αέρια καύσιμα, πετρέλαιο κίνησης και θέρμανσης, λιπαντικά και άλλα υποπροϊόντα. Εφόσον αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούν σαν πρώτες ύλες τα αέρια προϊόντα που παράγονται κατά τις διαδικασίες απόσταξης και πυρόλυσης. Οι μέθοδοι αυτές είναι ο πολυμερισμός (polymerization), η αλκυλίωση (alkylation) και η ισομερίωση (isomerization). Οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στις συνήθεις διυλιστηριακές εγκαταστάσεις κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: πρωτογενείς, δευτερογενείς και δευτερεύουσες.

Ο όρος πρωτογενείς περιλαμβάνει όλες τις βασικές διεργασίες (Πίνακας 6), τόσο τις φυσικές, όπως ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε κλάσματα (απόσταξη), όσο και τις χημικές κατά τις οποίες παράγονται διάφορα συστατικά από τα κλάσματα του πετρελαίου με αλλαγή της μοριακής δομής των υδρογονανθράκων τους. Στο στάδιο των δευτερογενών διεργασιών πραγματοποιείται εξευγενισμός των προϊόντων των πρωτογενών, με τις ίδιες ουσιαστικά μεθόδους, προσαρμοσμένες έτσι ώστε, το τελικό προϊόν να πληροί τις απαιτούμενες προδιαγραφές. Χαρακτηριστικά αναφέρονται η αποπαραφίνωση των λιπαντικών και η γλύκανση των ελαφρών προϊόντων για απομάκρυνση των μερκαπτανών. Ενώ οι δευτερεύουσες αναφέρονται σε διεργασίες παρασκευής του έτοιμου τελικού προϊόντος, όπως η μίξη κλασμάτων βενζινών και η προσθήκη των απαραίτητων προσθέτων.

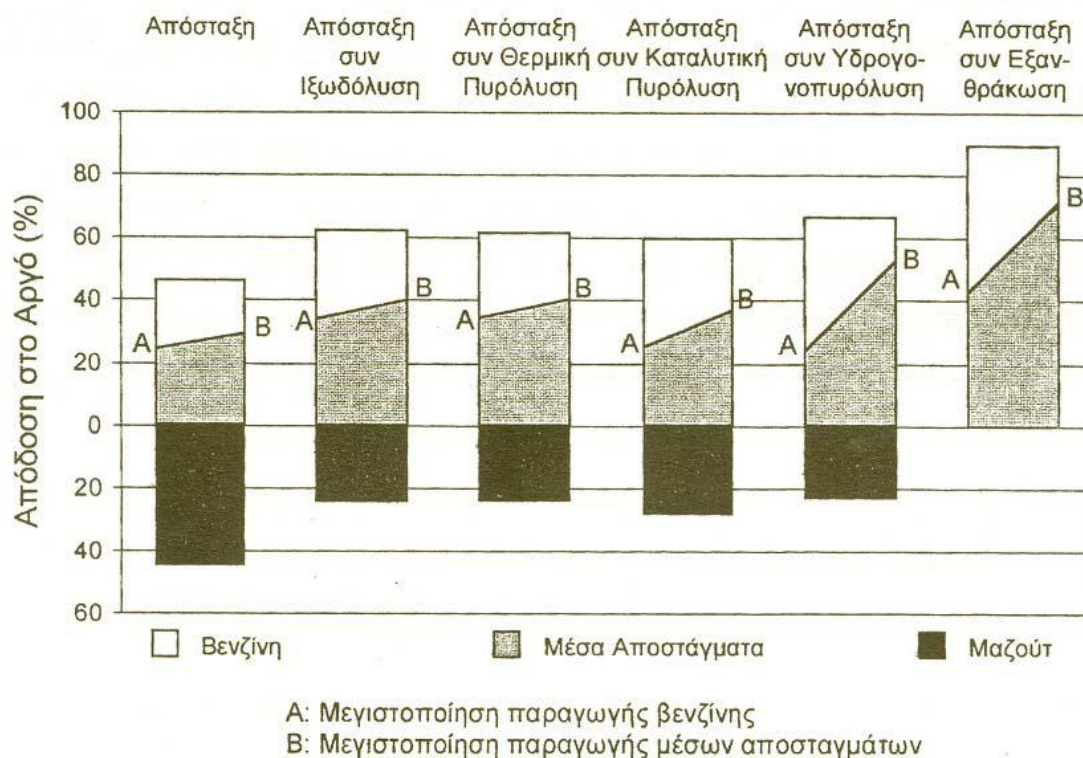
Έχει ήδη αναφερθεί ότι η παραγωγή υγρών καυσίμων από το αργό πετρέλαιο σε ένα διυλιστήριο γίνεται με φυσικές διεργασίες και με διεργασίες χημικής μετατροπής. Φυσικές διεργασίες είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη και η απόσταξη υπό κενό. Οι διεργασίες αυτές είναι απαραίτητες για το διαχωρισμό του αργού πετρελαίου σε καύσιμα που θα έχουν σχετικά σταθερές ιδιότητες (καμπύλη απόσταξης, πυκνότητα) ανεξάρτητα από τον τύπο του αργού πετρελαίου που χρησιμοποιείται. Οι διεργασίες χημικής μετατροπής περιλαμβάνουν τις διεργασίες πυρόλυσης και ανασχηματισμού των μορίων του καυσίμου μέσω χημικών αντιδράσεων. Στη μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης, η απόσταξη γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση, με τη θερμοκρασία του φούρνου ρυθμισμένη στο να δώσει μέγιστο απόσταγμα χωρίς πυρόλυση. Η ποσότητα και η ποιότητα των εξαγομένων προϊόντων εξαρτάται από την περιοχή βρασμού τους και το αργό πετρέλαιο που χρησιμοποιείται. [9]

Στον πίνακα 6 αναφέρεται η κατάταξη των διυλιστηριακών διεργασιών.

Πίνακας 6: Κατάταξη διυλιστηριακών διεργασιών

Πρωτογενείς	Δευτερογενείς	Δευτερεύουσες
Φυσικές διεργασίες διαχωρισμού	Διεργασίες Χημικής μετατροπής	
1. Απόσταξη	1. Πυρολυτικές	1. Ανάμιξη βενζινών
α. Ατμοσφαιρική	α. Θερμική πυρόλυση	2. Ανάμιξη λιπαντικών
β. Υπό κενό	β. Ιξωδόλυση	3. Διάλυση ασφάλτου
γ. Σταθεροποιητική	γ. Εξανθράκωση	4. Γαλακτωματοποίηση ασφάλτου
δ. Αζεοτροπική	δ. Καταλυτική πυρόλυση	5. Γαλακτωματοποίηση λιπαντικών
ε. Εκχυλιστική	ε. Υδρογονοπυρόλυση	6. Γαλακτωματοποίηση παραφίνης
στ. Μοριακή	στ. Μερική θερμική οξείδωση	7. Παρασκευή λιπαντικών λιπών
	ζ. Μερική καταλυτική οξείδωση	
2. Κρυστάλλωση	2. Εποικοδομητικές	
α. Αποπαραφίνωση	α. Πολυμερισμός	
β. Απελαίωση παραφίνης	β. Αλκυλίωση	
3. Εκχύλιση	3. Μετατρεπτικές	
4. Απορρόφηση	α. Αφυδρογόνωση	
5. Απογύμνωση	β. Ισομερίωση	
6. Προσρόφηση	γ. Κυκλίωση	
7. Θερμική διάχυση	δ. Θερμική αναμόρφωση	
	ε. Καταλυτική αναμόρφωση	
	στ. Αποθείωση	
	ζ. Παραγωγή θείου	
	4. Χημικής αντίδρασης	
	α. Κατεργασία με οξύ	
	β. Κατεργασία με βάση	
	γ. Εμφύσηση με αέρα	

Στο σχήμα 7 δίνονται οι δυνατότητες που μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας διάφορες διεργασίες μετατροπής.



Σχήμα 7: Επίδραση των διεργασιών στην απόδοση του αργού πετρελαίου σε προϊόντα

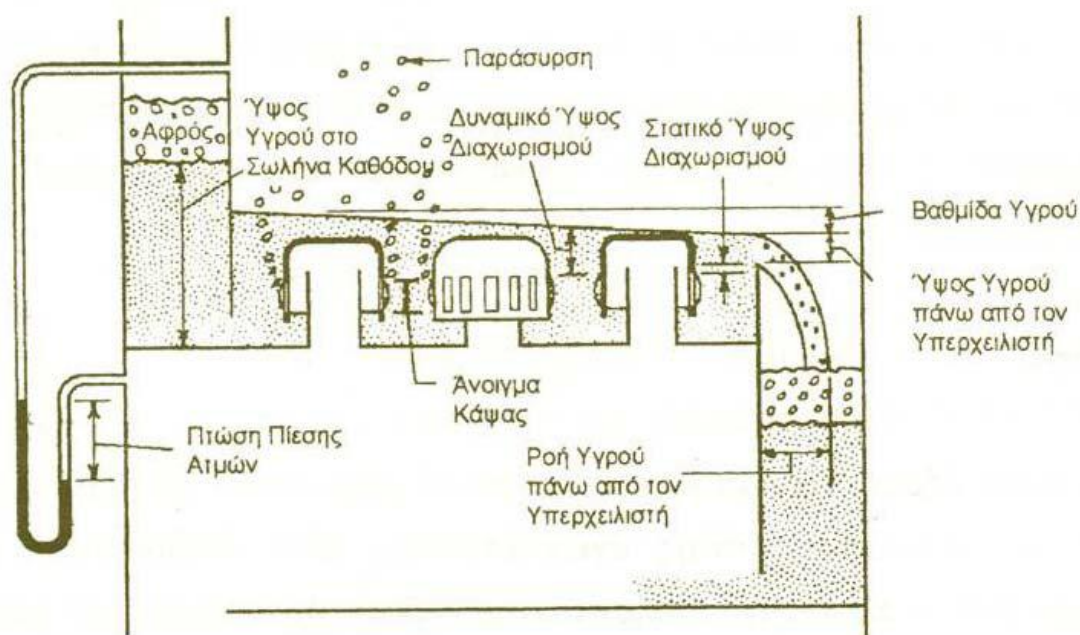
2.4 Φυσικές διεργασίες

Οι φυσικές διεργασίες αποτελούν τις απλούστερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του αργού πετρελαίου σε προϊόντα. Με τις φυσικές διεργασίες δε μεταβάλλεται το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο πετρέλαιο, αλλά απλά κλασματούνονται σε ομάδες με παραπλήσια σημεία ζέσης.

Έχει ήδη αναφερθεί ότι οι φυσικές διεργασίες είναι κυρίως η απόσταξη. Η αποστακτική στήλη είναι ένας κατακόρυφος χαλύβδινος κύλινδρος ύψους 30m περίπου και διαμέτρου 3.5-4 m. Η αποστακτική στήλη περιέχει 30-35 δίσκους πάνω στους οποίους γίνεται η κλασμάτωση του πετρελαίου, δηλαδή ο διαχωρισμός των ελαφρύτερων από τα βαρύτερα συστατικά.

Το συμπυκνούμενο υγρό συγκεντρώνεται πάνω στο δίσκο μέχρι ύψους που καθορίζεται από το σωλήνα υπερχειλίσης, μέσω του οποίου το υγρό κατεβαίνει στον κατώτερο δίσκο. Οι δίσκοι έχουν μεγάλο αριθμό οπών μέσω των οποίων διέρχονται οι ατμοί που έρχονται από το κάτω μέρος του δίσκου. Κάθε οπή περιβάλλεται από κοντό σωλήνα, πάνω απ' τον οποίο βρίσκεται αντεστραμμένη κάψα διαμέτρου 10-15 cm, διάτρητη στην επιφάνεια. Έτσι, οι ατμοί εξαναγκάζονται να διέλθουν μέσα από το υγρό κατά την περιφέρεια της κάψας. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η επαφή μεταξύ ατμών και υγρού, η οποία προκαλεί εξάτμιση των πτητικών συστατικών του υγρού και τη συμπύκνωση των βαρύτερων συστατικών των ατμών. Έτσι σε κάθε δίσκο

πραγματοποιείται συνεχής συμπίκνωση κι επαναπόσταξη. Κάθε δίσκος περιέχει κλάσμα πτητικότερο του αμέσως κατωτέρου του. Ένας τυπικός δίσκος φαίνεται στο σχήμα 8.[9]



Σχήμα 8: Τομή τυπικού δίσκου απόσταξης πετρελαίου με κάψες

2.4.1 Ατμοσφαιρική απόσταξη

Η ατμοσφαιρική απόσταξη (atmospheric distillation) είναι η πιο παλιά διεργασία διαχωρισμού του αργού πετρελαίου σε προϊόντα που μπορούν να βρουν πρακτική εφαρμογή. Η απόσταξη είναι μια φυσική διεργασία που απλά διαχωρίζει το μίγμα των υδρογονανθράκων σε κλάσματα με συγκεκριμένη περιοχή σημείων ζέσης. Συνήθως η ατμοσφαιρική απόσταξη δίνει ένα προϊόν κορυφής, που στη συνέχεια διαχωρίζεται σε αέρια και νάφθα, που με αναμόρφωση θα δώσει βενζίνη. Τα πλευρικά προϊόντα είναι συνήθως τρία. Το ελαφρύτερο είναι η κηροζίνη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή καυσίμου αεριωθούμενων (jet fuel).

Τα άλλα δύο πλευρικά προϊόντα, το ελαφρύ και το βαρύ gasoil χρησιμοποιούνται είτε αυτούσια είτε κατόπιν περαιτέρω επεξεργασίας για την παραγωγή ντίζελ κίνησης και πετρελαίου θέρμανσης. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης χρησιμοποιείται είτε σαν πετρέλαιο εξωτερικής καύσης (μαζούτ), είτε σαν πρώτη ύλη για διεργασίες μετατροπής για παραγωγή λευκών προϊόντων.

Το αφαλατωμένο αργό πετρέλαιο προθερμαίνεται σε εναλλάκτες αντιρροής από τα θερμά προϊόντα της απόσταξης, ψύχοντας τα ταυτόχρονα. Στη συνέχεια εισέρχεται στην κάμινο θέρμανσης, διερχόμενο μέσα από σωλήνες οι οποίοι θερμαίνονται καταρχήν από τα καυσάεργα με αγωγή και στη συνέχεια με ακτινοβολία από τη φλόγα. Η θερμοκρασία του πετρελαίου ανεβαίνει μέχρι το επιθυμητό σημείο (συνήθως λίγο πάνω

από τους 350°C), οπότε σχηματίζεται και το νέφος ατμών και σταγονιδίων που εισέρχεται στην ατμοσφαιρική στήλη, λίγο κάτω από το μέσο της. Το σημείο αυτό διαχωρίζει νοητά την αποστακτική στήλη σε δύο τμήματα. Το πάνω τμήμα αποτελεί το τμήμα διύλισης (rectification section) όπου αυξάνει η καθαρότητα του προϊόντος λόγω των διαδοχικών επαναποστάξεων και συμπυκνώσεων που πραγματοποιούνται εκεί. Το κάτω μέρος ονομάζεται τμήμα απογύμνωσης (stripping section), όπου τα πτητικά συστατικά απομακρύνονται από τα βαρύτερα με τη βοήθεια ατμού που εισάγεται στο κάτω μέρος της αποστακτικής στήλης.

Τα πτητικότερα συστατικά, δηλαδή τα αέρια και η νάφθα εξέρχονται από την κορυφή της αποστακτικής στήλης. Το προϊόν κορυφής ψύχεται σε αερόψυκτους και υδρόψυκτους συμπυκνωτές. Μαζί με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες του προϊόντος κορυφής συμπυκνώνεται και ο υδρατμός που χρησιμοποιείται για την απογύμνωση του υπολείμματος και των πλευρικών κλασμάτων. Το νερό αυτό απομακρύνεται από το δοχείο συλλογής του προϊόντος κορυφής. Μέρος του συμπυκνώματος (νάφθα) επανεισάγεται στην κορυφή της αποστακτικής στήλης σαν αναρροή. Η αναρροή εξασφαλίζει τη συνεχή ροή υγρού από την κορυφή προς τον πυθμένα της αποστακτικής στήλης. Τα υπόλοιπα αποστάγματα παίρνονται σαν πλευρικά κλάσματα από την αποστακτική στήλη. Τα σημεία απόληξης γίνονται από τα σημεία τέτοια ώστε τα προϊόντα να έχουν την επιθυμητή περιοχή ζέσης. Για να βελτιωθεί η κλασμάτωση του αργού πετρελαίου σε προϊόντα, κάθε πλευρικό κλάσμα υφίσταται περαιτέρω κλασμάτωση σε μικρότερη αποστακτική στήλη που ονομάζεται απογυμνωτής (stripper). Υπάρχει ένας απογυμνωτής για κάθε πλευρικό κλάσμα. Το κλάσμα εισάγεται στην κορυφή του απογυμνωτή και απογυμνώνεται ερχόμενο σε επαφή με ανοδικό ρεύμα ατμού που εισέρχεται στον πυθμένα του απογυμνωτή. Το ρεύμα ατμού – ελαφρών συστατικών επανεισάγεται στην αποστακτική στήλη.[2]

Η βάση της αποστακτικής στήλης διατηρείται στην επιθυμητή θερμοκρασία με αναθέρμανση (reboiling) μέρους του υπολείμματος το οποίο επανεισάγεται στην αποστακτική στήλη. Η υπερβολική θέρμανση αποφεύγεται για να μην επέλθει πυρόλυση του υπολείμματος, η οποία θα του υποβάθμιζε την ποιότητα. Η απαραίτητη ροή ατμών από τον πυθμένα προς την κορυφή της αποστακτικής στήλης εξασφαλίζεται με την εισαγωγή ατμού στον πυθμένα της στήλης. Επειδή η αφαλάτωση του αργού πετρελαίου δεν είναι ποτέ τέλεια, στην κορυφή της αποστακτικής στήλης προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα αμμωνίας (NH_3), η οποία εξουδετερώνει τυχόν σχηματισθέν υδροχλωρικό οξύ, καθώς και υδρόθειο (H_2S) που βρίσκεται διαλυμένο στο πετρέλαιο.

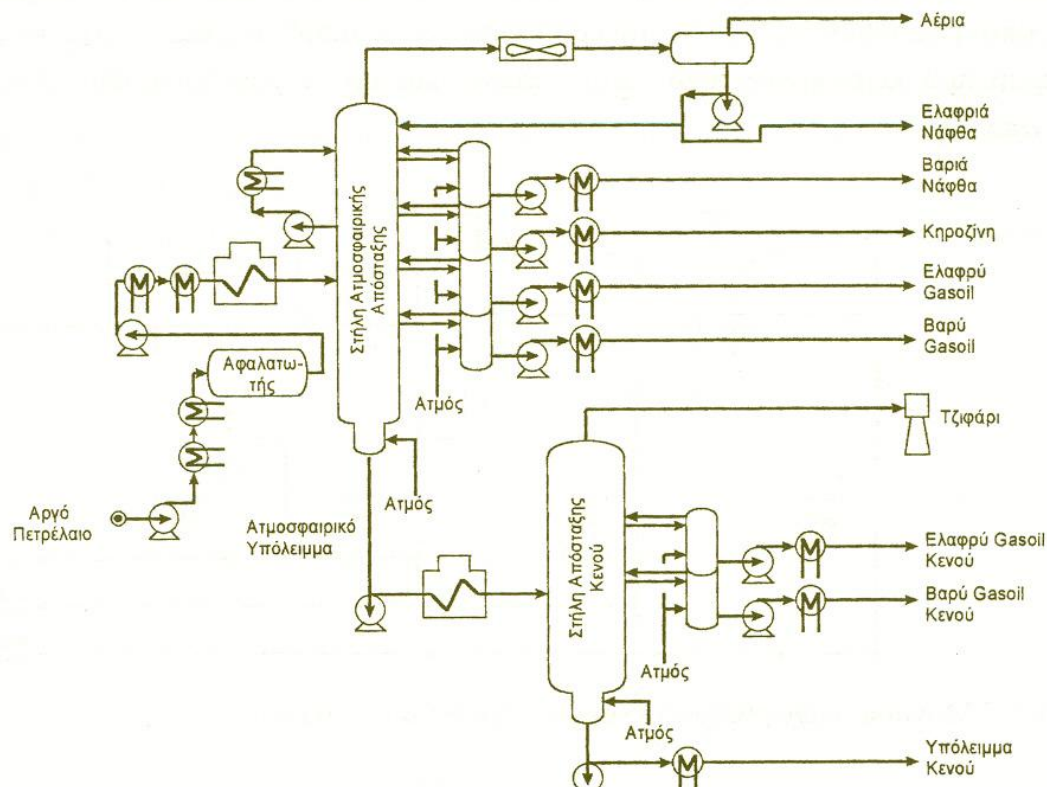
Ο έλεγχος της θερμοκρασίας της αποστακτικής στήλης γίνεται μέσω της αναρροής από την κορυφή και της αναθέρμανσης από τον πυθμένα. Για καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας και για τη βελτίωση της κλασμάτωσης γίνεται ανακυκλοφορία (rump around) ποσοτήτων από τα πλευρικά κλάσματα της στήλης. Γίνεται δηλαδή απόληξη κλασμάτων από συγκεκριμένα σημεία της στήλης, τα οποία ψύχονται (θερμαίνοντας ταυτόχρονα την τροφοδοσία) και επανατροφοδοτούνται στην αποστακτική στήλη.[9]

2.4.2 Απόσταξη υπό κενό

Στους περισσότερους τύπους αργού πετρελαίου, ένα ποσοστό γύρω στο 45 με 50% εγκαταλείπει την ατμοσφαιρική απόσταξη ως υπόλειμμα. Ο λόγος που δεν συνεχίζεται η ατμοσφαιρική απόσταξη σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι η διάσπαση των βαρύτερων υδρογονανθράκων λόγω πυρόλυσης, που δίνει ανεπιθύμητα προϊόντα. Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα, η απόσταξη συνεχίζεται με ελαττωμένη πίεση (vacuum distillation), όπου γίνεται περαιτέρω διαχωρισμός χωρίς το πρόβλημα των πυρόλυσεων. Τα προϊόντα αυτής της διεργασίας είναι τα λεγόμενα gasoil κενού (vacuum gasoil) και ένα πολύ βαρύ υπόλειμμα. Τα vacuum gasoil χρησιμοποιούνται είτε για παραγωγή λιπαντικών είτε σαν τροφοδοτική ύλη μονάδων καταλυτικής μετατροπής. Το υπόλειμμα επειδή είναι πολύ βαρύ, οδηγείται συνήθως σε μονάδες ιξωδόλυσης, ή αναμιγνύεται με ελαφύτερα συστατικά για να πωληθεί σαν μαζούτ.

Η πίεση στην απόσταξη υπό κενό, κυμαίνεται από τα 40 mmHg όταν ενδιαφέρει η παραγωγή προϊόντων για τροφοδοσία μονάδων πυρόλυσης, μέχρι τα 120 mmHg, όταν ενδιαφέρει η παρασκευή λιπαντικών. Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες είναι 450 και 400°C. Και σε αυτήν την περίπτωση, η απογύμνωση υποβοηθείται από την εισαγωγή ατμού στον πυθμένα της αποστακτικής στήλης. Το απαιτούμενο κενό δημιουργείται στη στήλη με απομάκρυνση των μη συμπυκνωμένων ατμών. Η απομάκρυνση γίνεται με τη χρησιμοποίηση ακροφυσίων ατμού (τζιφάρια) που συμπαρασύρουν τα μη συμπυκνωμένα αέρια δημιουργώντας έτσι το απαραίτητο κενό.

Η αποστακτική στήλη μπορεί να έχει από 20 δίσκους (παραγωγή προϊόντων τροφοδοσίας πυρολυτικών διεργασιών) έως 40 δίσκους (παραγωγή λιπαντικών). Ανάλογα κυμαίνεται και το ύψος τους από 20 έως 30m. Η διάμετρος τους φτάνει τα 6 m. Στην απόσταξη υπό κενό χρησιμοποιούνται δίσκοι που αντί για κάψες έχουν καπάκια τα οποία ανασηκώνονται από την πίεση των ατμών. Αυτό συμβαίνει για να αποφευχθεί η μεγάλη πτώση πίεσης σε κάθε δίσκο. Λόγω του υψηλού ιξώδους του υγρού και του μικρού ύψους του υγρού πάνω από το δίσκο, ο βαθμός απόδοσης των δίσκων της απόσταξης υπό κενό, είναι σημαντικά μικρότερος από τον αντίστοιχο των δίσκων της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Στο σχήμα 9 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα μιας μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης σε συνδυασμό με μονάδα απόσταξης υπό κενό.[9]



Σχήμα 9: Διάγραμμα μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης και απόσταξης υπό κενό

2.4.3 Αφαλάτωση

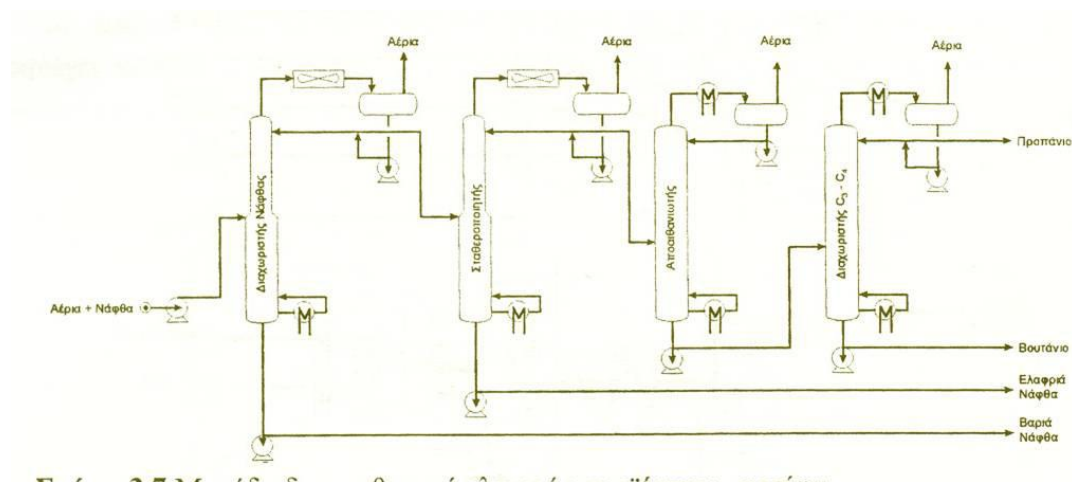
Η αφαλάτωση (desalting) αποτελεί μία πολύ σημαντική διεργασία που έχει σαν στόχο την προστασία της όλης εγκατάστασης από διάβρωση. Το αργό πετρέλαιο περιέχει μικρή ποσότητα θαλασσινού νερού, διασπαρμένου υπό μορφή γαλακτώματος. Το νερό αυτό περιέχει διαλυμένο αλάτι (NaCl). Το αλάτι αυτό, μπορεί να μετατραπεί σε αραιό υδροχλωρικό οξύ υπό την επίδραση του υδρατμού που συγκεντρώνεται στην κορυφή της αποστακτικής στήλης. Η απομάκρυνση του αλατιού γίνεται με απομάκρυνση του θαλασσινού νερού. Το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται και προστίθεται σε αυτό απογαλακτωματοποιητής. Στη συνέχεια οδηγείται σε δοχείο εντός του οποίου υπάρχει ισχυρό εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο (4kV).

Η συνεχής εναλλαγή της πολικότητας εξαναγκάζει τα πολικά μόρια του νερού να κινούνται συνεχώς πάνω κάτω. Έτσι, τα μόρια του νερού συγκρούονται μεταξύ τους, σπάζοντας το γαλάκτωμα με τη βοήθεια του απογαλακτωματοποιητή και διαχωρίζονται από το πετρέλαιο λόγω βαρύτητας. Το αλάτι απομακρύνεται μαζί με το νερό από τον πυθμένα του δοχείου αφαλάτωσης.[9]

2.4.4 Διαχωρισμός αερίων

Το προϊόν κορυφής που απομακρύνεται από την αποστακτική στήλη, αποτελείται από μίγμα αερίων και νάφθας. Ο διαχωρισμός των αερίων (gas separation) από τη νάφθα γίνεται σε ειδικές αποστακτικές στήλες που ονομάζονται σταθεροποιητές (stabilizers). Οι σταθεροποιητές είναι αποστακτικές στήλες μικρής διαμέτρου που λειτουργούν υπό υψηλή πίεση, και έχουν μεγάλο αριθμό δίσκων (πάνω από 30).

Σε πρώτη φάση, το προϊόν κορυφής οδηγείται σε στήλη σταθεροποίησης, όπου διαχωρίζεται η νάφθα από τα ελαφρύτερα συστατικά. Η πίεση λειτουργίας του σταθεροποιητή είναι 15-20 atm. Το προϊόν κορυφής του σταθεροποιητή είναι αέρια από μεθάνιο έως βουτάνιο. Το μεθάνιο και το αιθάνιο βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και δε συμφέρει οικονομικά ο διαχωρισμός τους. Απομακρύνονται σε στήλη αποαιθανίωσης (deethanizer) που λειτουργεί σε ακόμη υψηλότερη πίεση (30 atm). Το μίγμα προπανίου – βουτανίου που είναι προϊόντα εμπορεύσιμα, διαχωρίζονται σε αποστακτική στήλη υπό υψηλή πίεση (25 atm). Μια μονάδα διαχωρισμού αερίων φαίνεται στο σχήμα 10.[9]



Σχήμα 10: Μονάδα διαχωρισμού ελαφρών προϊόντων – αερίων

2.5 Διεργασίες μετατροπής

Οι διεργασίες μετατροπής έχουν σα σκοπό τους την αναδιάταξη του μορίου μέσω χημικών αντιδράσεων, για την παραγωγή καυσίμων με καλύτερη αντικροτική συμπεριφορά προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σαν συστατικά ανάμιξης για την παρασκευή βενζινών. Η παραγωγή οξυγονούχων συστατικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αμόλυβδης βενζίνης. Στις διεργασίες αυτές μπορούν να περιληφθούν και οι διεργασίες της γλύκανσης και της υδρογονοαποθείωσης, με τις οποίες παράγονται και προϊόντα που δε χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βενζίνης (Ντίζελ, καύσιμα αεροπορίας).[9]

2.5.1 Αναμόρφωση

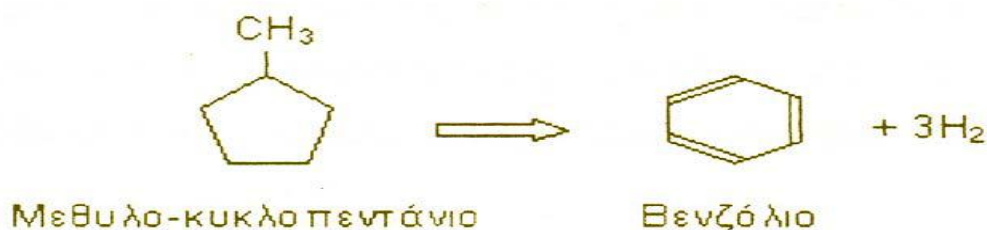
Η αναμόρφωση (reforming) εντάσσεται στις χημικές διεργασίες μετατροπής που στο σύνολό τους στοχεύουν στην αναδιάταξη των μορίων των υδρογονανθράκων των κλασμάτων κυρίως ελαφριάς και βαριάς νάφθας για την παραγωγή προϊόντων-κλασμάτων μίξης με καλύτερη αντικροτική συμπεριφορά. Πρόκειται για μία διεργασία κατά την οποία τα κορεσμένα συστατικά (παραφίνες και ναφθένια) χαμηλού αριθμού οκτανίων της βαριάς νάφθας από την ατμοσφαιρική απόσταξη, μετατρέπονται σε προϊόντα υψηλού Α.Ο. (100-104 RON) που περιέχουν περίπου 60% αρωματικά συστατικά. Διακρίνονται δύο τύποι αναμόρφωσης, η θερμική και η καταλυτική, με την τελευταία να κυριαρχεί λόγω της αυξημένης απόδοσης και καλύτερης ποιότητας του προϊόντος. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι Pt/ Al₂O₃, ενώ για την υψηλή απόδοση απαιτούνται θερμοκρασίες της τάξης 500°C σε 10-20atm. Η μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης αποτελεί επίσης και την βασική πηγή υδρογόνου για τις υπόλοιπες διυλιστηριακές διεργασίες.

Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην μονάδα αναμόρφωσης είναι:

- Αφυδρογόνωση ναφθενίων προς αρωματικά και υδρογόνο.
- Ισομερισμός παραφινών και ολεφινών προς ισο-αλκάνια και ναφθενίων προς Αρωματικά.
- Αφυδρογονωτική κυκλοποίηση παραφινών προς αρωματικά και υδρογόνο.
- Υδρογονοπυρόλυση (αντιδράσεις διάσπασης με προσθήκη H₂) παραφινών προς παραφίνες με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα.
- Αποθείωση.[9]

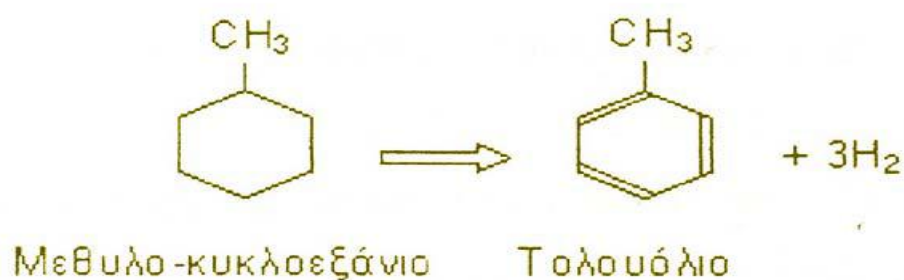
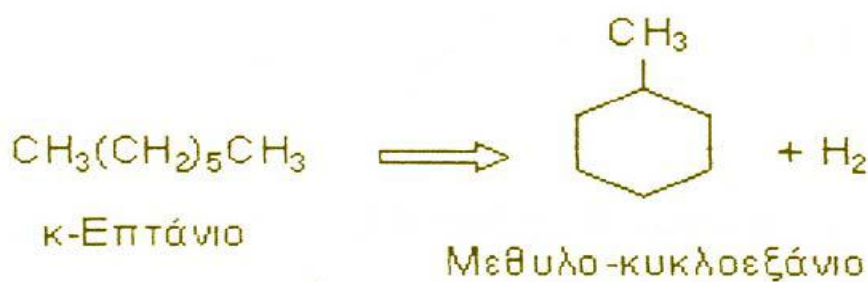
Ισομερισμός κανονικών παραφινών και ναφθενίων

Ο ισομερισμός (isomerization) αποτελεί καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής των παραφινών ευθείας αλυσίδας σε ισο-παραφίνες με σκοπό την αύξηση του Α.Ο. (80-88 RON) του κλάσματος της ελαφριάς νάφθας που δεν αναμορφώνεται. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι AlCl₃/ Al₂O₃, ενώ η θερμοκρασία κυμαίνεται από 180°C (βουτάνιο) και 400°C (πεντάνιο, εξάνιο) σε πίεση περίπου 20atm.



Αφυδρογονωτική κυκλοποίηση

Κατά τις αντιδράσεις αυτές τα αλκάνια μετατρέπονται σε κυκλοαλκάνια και τελικά σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες με αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση του αριθμού οκτανίου.



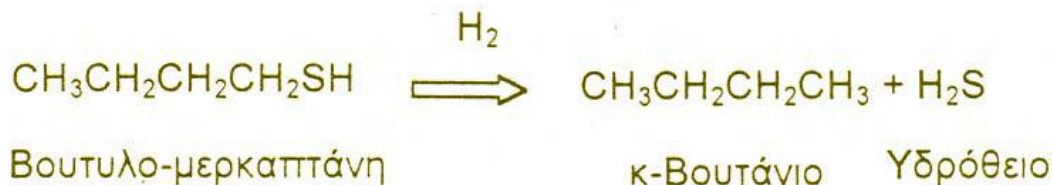
Υδρογονοπυρόλυση

Κατά τις αντιδράσεις αυτές παράγονται αλκάνια με μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες.

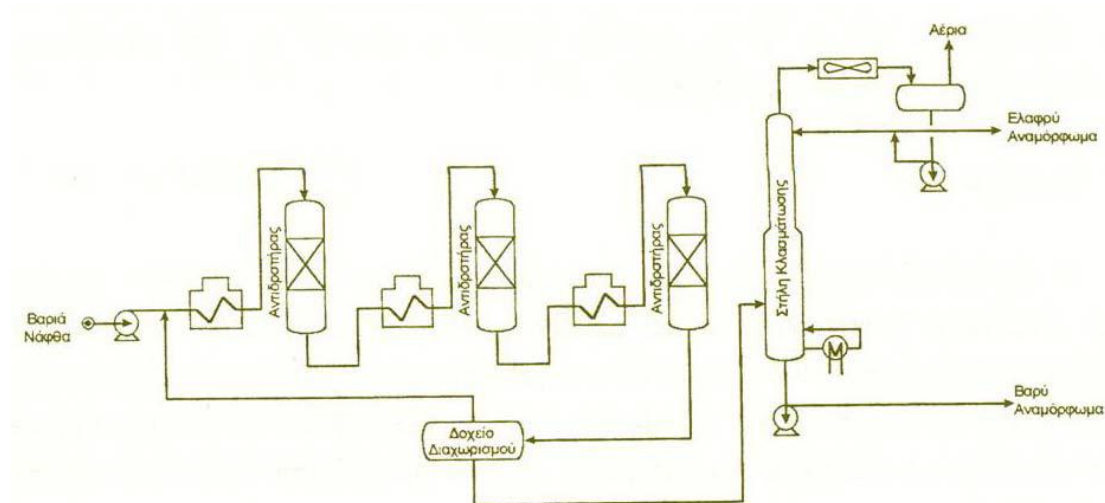


Αποθείωση

Κατά τις αντιδράσεις αποθείωσης το υδρογόνο που απελευθερώνεται από τις αφυδρογονωτικές αντιδράσεις, αντιδρά με τις μερκαπτάνες οπότε και παράγεται υδρόθειο και ο αντίστοιχος υδρογονάνθρακας.



Επειδή τα ελαφρά συστατικά της νάφθας (30-120°C) αναμορφώνονται δύσκολα, η νάφθα κλασματώνεται σε ελαφριά και βαριά και αναμορφώνεται μόνο η βαριά. Επίσης, κατά την αναμόρφωση παρατηρείται αύξηση του τελικού σημείου ζέσης του προϊόντος κατά 15-20°C, γι' αυτό και το τελικό σημείο ζέσης της βαριάς νάφθας είναι 20°C χαμηλότερο αυτού των προδιαγραφών της βενζίνης. Ο αριθμός οκτανίου του αναμορφώματος κυμαίνεται από 85- 105, ανάλογα με το είδος της τροφοδοσίας. Κατά την αναμόρφωση παράγεται σημαντική ποσότητα υδρογόνου, γι' αυτό και οι μονάδες αναμόρφωσης αποτελούν βασική πηγή υδρογόνου για τις λοιπές διυλιστηριακές διεργασίες. Μια τυπική μονάδα αναμόρφωσης φαίνεται στο σχήμα 11.[9]



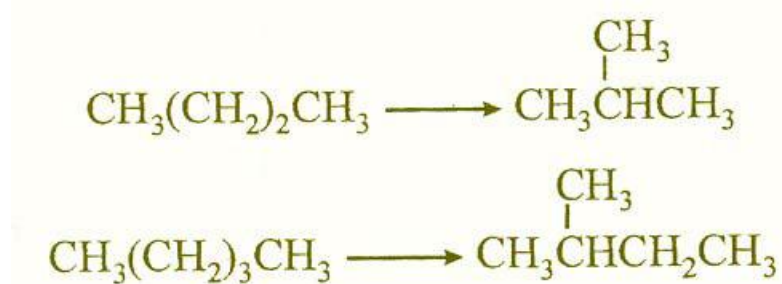
Σχήμα 11: Τυπική μονάδα αναμόρφωσης νάφθας

2.5.2. Ισομερίωση

Η ισομερίωση (isomerization) είναι καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής που μετατρέπει τις ευθείες αλυσίδας παραφίνες σε υψηλότερου αριθμού οκτανίου διακλαδισμένες παραφίνες. Χρησιμοποιείται κυρίως για την αναβάθμιση της ελαφριάς νάφθας η οποία δεν αναμορφώνεται. Με τη διεργασία αυτή παράγεται προϊόν υψηλής αντικροτικότητας που δεν περιέχει καθόλου αρωματικές ενώσεις. Χρησιμοποιούνται

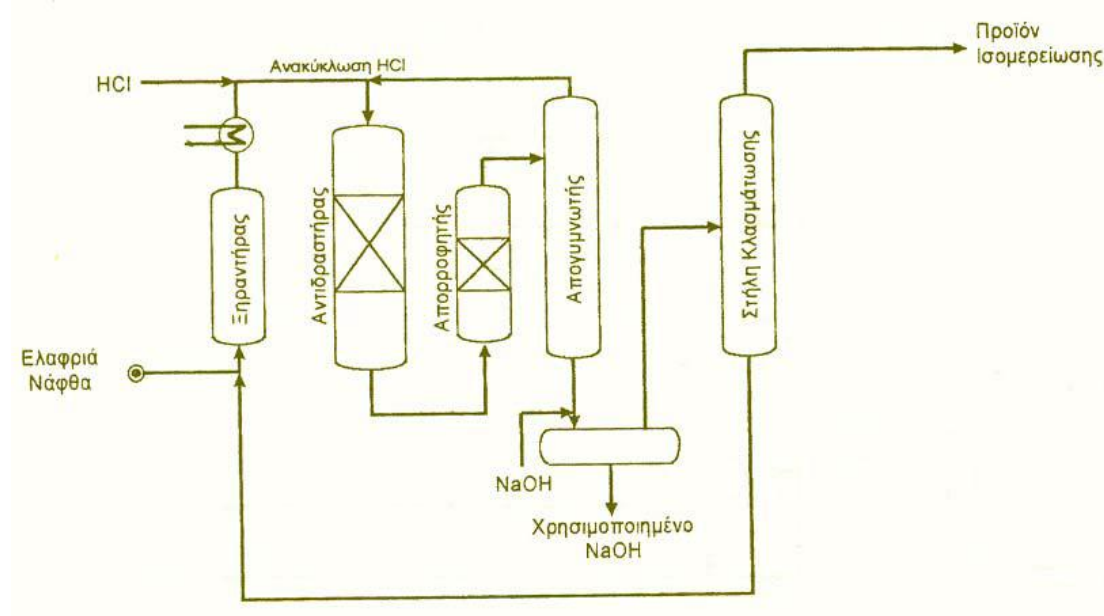
πιέσεις γύρω στις 20 atm, ενώ η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 180°C (βουτάνιο) και 400°C (πεντάνιο και εξάνιο).

Οι βασικές αντιδράσεις ισομερισμού είναι οι εξής:



Ο καταλύτης της ισομερίωσης είναι όξινος και συνίσταται από χλωριούχο αργίλιο (AlCl_3) που ενεργοποιείται με άνυδρο υδροχλώριο σε φορέα αλούμινα. Η τροφοδοσία (βουτάνιο ή ελαφριά νάφθα) ξηραίνεται, θερμαίνεται, αναμιγνύεται με αέριο υδροχλώριο και εισάγεται στον αντιδραστήρα. Το προϊόν της αντίδρασης αφού διαχωριστεί από το υδροχλώριο που ανακυκλώνεται, οδηγείται σε στήλη κλασμάτωσης όπου διαχωρίζονται οι ισοπαραφίνες που αποτελούν το τελικό προϊόν, από τις κανονικές παραφίνες που ανακυκλώνονται στην τροφοδοσία.

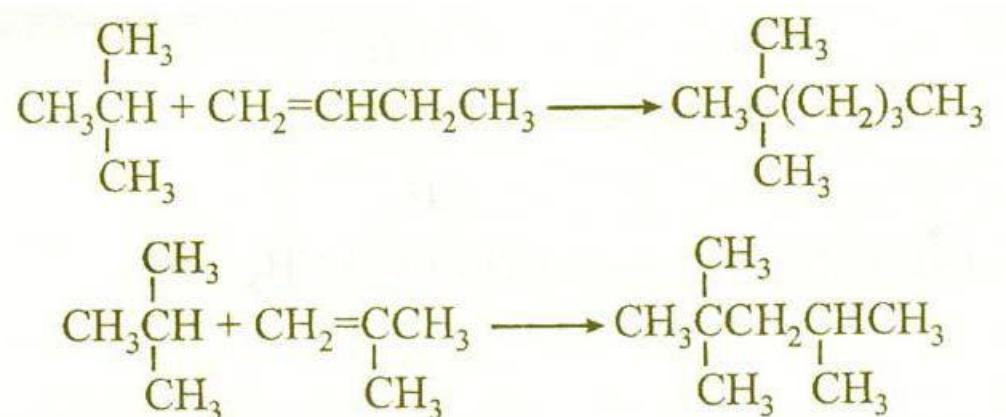
Στο σχήμα 12 φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα μονάδας ισομερίωσης[9]



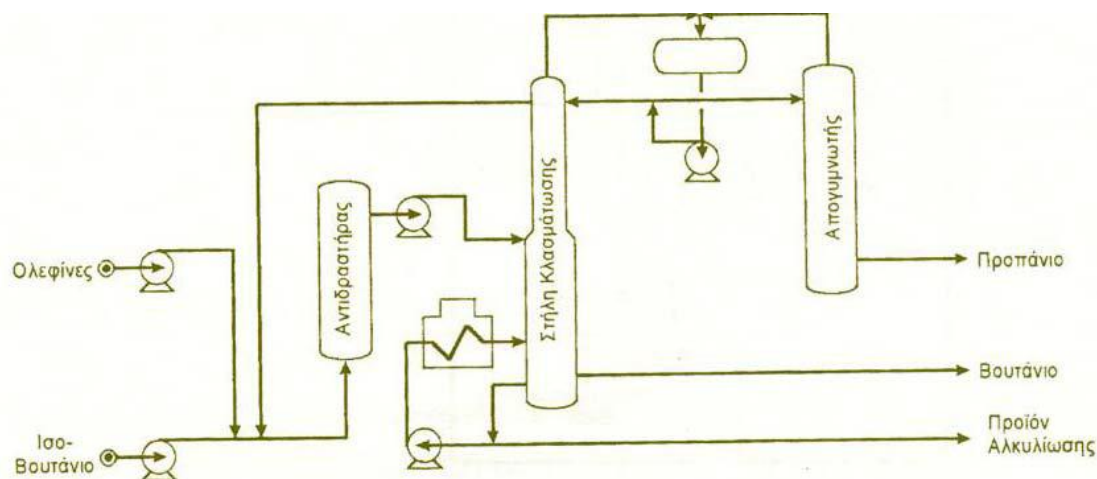
Σχήμα 12: Τυπικό διάγραμμα μονάδας ισομερίωσης

2.5.3 Αλκυλίωση

Η αλκυλίωση (alkylation) είναι καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής που παράγει προϊόν υψηλού αριθμού οκτανίου από ισοβουτάνιο και ελαφρές ολεφίνες σε έντονα όξινες συνθήκες. Οι ολεφίνες προέρχονται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και είναι συνήθως μίγμα προπενίων και βουτενίων. Με τη μέθοδο αυτή μετατρέπονται οι ολεφίνες που έχουν έντονη τάση προς πολυμερισμό και σχηματισμό κομμιωδών ουσιών σε υψηλής αντικροτικότητας συστατικά. Οι πιέσεις είναι υψηλές (200 atm), ενώ η θερμοκρασία είναι χαμηλή (5 °C για καταλύτη H₂SO₄ και 50 °C για καταλύτη HF). Το υδροφθόριο πλεονεκτεί σαν καταλύτης γιατί μπορεί να αλκυλιώσει C₃ και C₅ ολεφίνες, σε αντίθεση με το θειικό οξύ που αλκυλιώνει μόνο C₄ ολεφίνες. Τυπικές αντιδράσεις αλκυλίωσης είναι οι ακόλουθες:



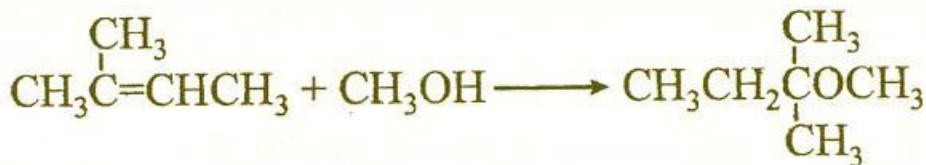
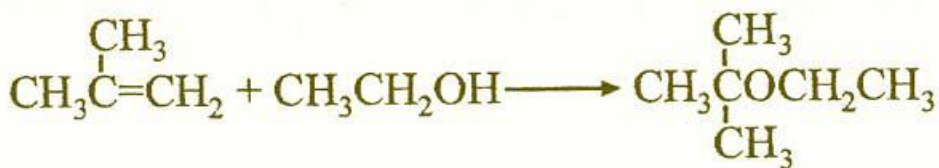
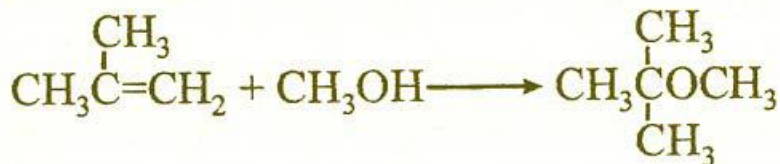
Όπως φαίνεται από τις προηγούμενες αντιδράσεις, εκτός από ολεφίνες χρησιμοποιείται και ισοβουτάνιο. Με αυτό τον τρόπο η αλκυλίωση συμβάλει στην αύξηση της παραγωγής βενζίνης από αέριους υδρογονάνθρακες. Η τροφοδοσία της μονάδας αλκυλίωσης είναι μίγμα βουτανίου / βουτενίου πλούσιο σε ισοβουτάνιο. Η σχέση ισοβουτανίου / ολεφίνης πρέπει να είναι τουλάχιστον 4:1 για να αποφευχθεί ο πολυμερισμός της ολεφίνης. Από τα προϊόντα της αντίδρασης διαχωρίζεται το αλκυλίωμα, που αποτελεί το τελικό προϊόν, ενώ το ισοβουτάνιο που δεν αντέδρασε ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία. Μια τυπική μονάδα αλκυλίωσης φαίνεται στο σχήμα 13.[9]



Σχήμα 13: Τυπικό διάγραμμα μονάδας αλκυλίωσης

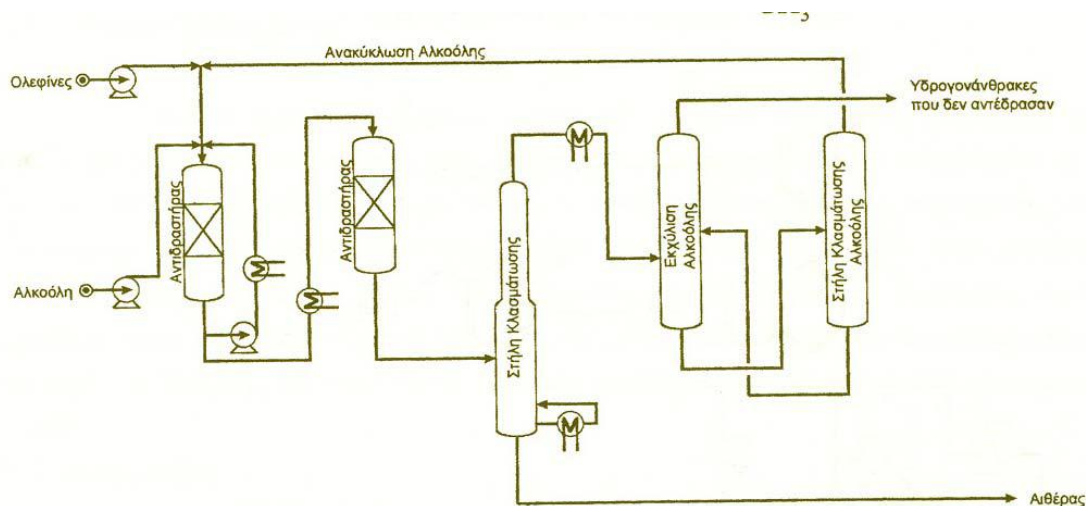
2.5.4 Παραγωγή αιθέρων

Η παρούσα κατάσταση παραγωγής βενζίνης και οι μελλοντικές τις τάσεις απαιτούν τη χρησιμοποίηση οξυγονούχων συστατικών και μάλιστα αιθέρων, σαν συστατικά για την αύξηση του αριθμού οκτανίου του τελικού προϊόντος. Οι αιθέρες (ethers) που χρησιμοποιούνται είναι: μεθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE), αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE) και τριτοταγής ισοαμυλαιθέρας (TAME). Οι αιθέρες αυτοί παρασκευάζονται από αντίδραση ολεφινών με τις κατάλληλες αλκοόλες. Τυπικές αντιδράσεις παραγωγής αιθέρων είναι:



Η διεργασία παραγωγής των αιθέρων είναι καταλυτική, με τον καταλύτη να έχει την μορφή όξινης ιοντοεναλλακτικής ρητίνης. Η τροφοδοσία που αποτελείται από την επιθυμητή ολεφίνη αναμιγνύεται με την αντίστοιχη αλκοόλη και οδηγείται στον

αντιδραστήρα, που αποτελείται από δύο κλίνες. Το προϊόν της αντίδρασης κλασματούμεται και σε πρώτη φάση διαχωρίζεται ο αιθέρας, ο οποίος είναι και το προϊόν της διεργασίας. Η αλκοόλη διαχωρίζεται από τους υδρογονάνθρακες που δεν αντέδρασαν και ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία της αντίδρασης. Οι υδρογονάνθρακες που δεν αντέδρασαν συνήθως οδηγούνται σε εγκατάσταση ισομερίωσης, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την ποσότητα της παραγόμενης βενζίνης. Μια μονάδα παραγωγής αιθέρων φαίνεται στο σχήμα 14.[9]

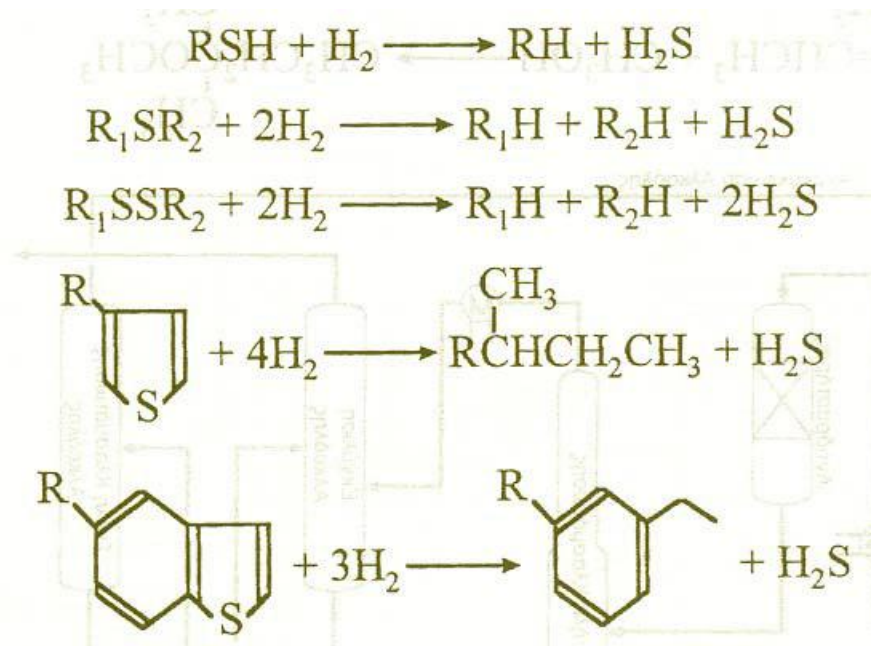


Σχήμα 14: Τυπικό διάγραμμα μονάδας παραγωγής αιθέρων

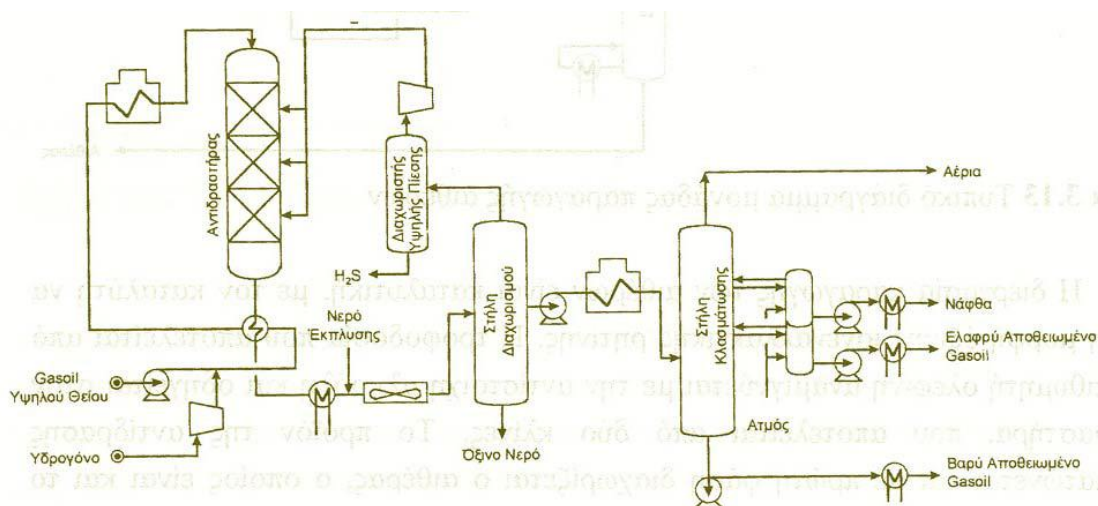
2.5.5 Υδρογονοαποθείωση

Επειδή οι περισσότεροι τύποι αργού πετρελαίου δίνουν gasoil με περιεκτικότητα σε θείο μεγαλύτερη από αυτή που θέτουν οι προδιαγραφές, κρίνεται αναγκαία η υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization) τους. Ταυτόχρονα με την αποθείωση γίνεται και απαζώωση, που βελτιώνει το χρώμα και την οσμή του καυσίμου. Χρησιμοποιείται καταλύτης που περιέχει κοβάλτιο (Co) και μολυβδένιο (Mo) σε φορέα αλούμινα. Το υδρόθειο που παράγεται μετατρέπεται σε θείο με τη μέθοδο Claus. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι γύρω στους 320°C με 400°C και η πίεση γύρω στις 50 με 60 atm. Τα πολύ αυστηρά όρια περιεκτικότητας σε θείο που θέτουν οι ισχύουσες προδιαγραφές (0.05% κ.β.), επιβάλλουν έντονες συνθήκες αποθείωσης, καθώς και καταλύτες που επιτυγχάνουν πολύ υψηλό βαθμό μετατροπής.

Τυπικές αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης των gasoil είναι οι εξής:



Η τροφοδοσία αναμιγνύεται με υδρογόνο, προθερμαίνεται σε εναλλάκτες και παίρνει την απαιτούμενη θερμοκρασία στην κάμινο θέρμανσης. Στη συνέχεια οδηγείται στον αντιδραστήρα. Τα προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνται σε διαδοχικές στήλες κλασμάτωσης, όπου λαμβάνονται τα επιθυμητά αποθειωμένα προϊόντα. Η περίσσεια υδρογόνου που δεν αντέδρασε, ανακυκλώνεται, αφού προηγουμένως έχει καθαριστεί από το υδρόθειο. Μια τυπική μονάδα υδρογονοαποθειώσεως φαίνεται στο σχήμα 15.[9]



Σχήμα 15: Τυπικό διάγραμμα μονάδας υδρογονοαποθειώσεως

2.5.6 Πυρολυτικές διεργασίες

Οι πυρολυτικές διεργασίες που εμφανίζονται σε ένα διυλιστήριο χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, στις θερμικές και τις καταλυτικές. Οι θερμικές πυρολυτικές διεργασίες είναι πιο ήπιες, και με αυτές επιτυγχάνεται χαμηλότερος βαθμός μετατροπής. Οι καταλυτικές πυρολυτικές διεργασίες χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό καθώς με αυτές παράγονται προϊόντα πιο σταθερά και με καλύτερες ιδιότητες. Για την αξιοποίηση επομένως των βαρέων κλασμάτων της απόσταξης του αργού πετρελαίου και της μετέπειτα απόσταξης υπό κενό του υπολείμματος της πρώτης, αναπτύχθηκε η διεργασία της πυρόλυσής τους προς ελαφρύτερα υψηλότερης αξίας προϊόντα (βενζίνη υψηλού Α.Ο., diesel και υγραέρια). Αποτελεί μία από τις βασικότερες μεθόδους παραγωγής κλασμάτων μίξης βενζινών και περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος διεργασιών, την **Θερμική πυρόλυση**, την **καταλυτική πυρόλυση** και την **υδροπυρόλυση**.^[9]

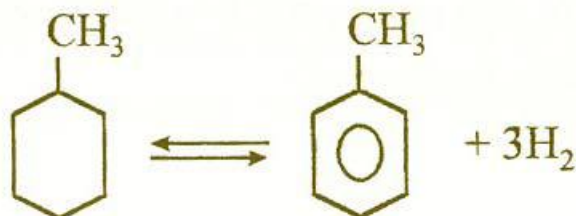
α) Θερμική πυρόλυση

Κατά την διεργασία αυτή πραγματοποιείται θερμική διάσπαση (425-650°C σε 15atm) μορίων ανώτερων υδρογονανθράκων, απουσία αέρος, προς μικρότερα μόρια αλκανίων και αλκενίων, που οδηγεί σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αερίων και βενζίνης χαμηλού αριθμού οκτανίου. Κατά την θερμική πυρόλυση παράγεται χαμηλής ποιότητας προϊόν λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε ασταθείς και εύκολα πολυμεριζόμενες ολεφίνες, γι' αυτό και σταδιακά αντικαθίσταται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης. Η θερμική πυρόλυση (thermal cracking) αποτελεί την πρώτη διεργασία η οποία χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση της απόδοσης του αργού πετρελαίου σε λευκά προϊόντα. Με τη θερμική πυρόλυση, το υπόλειμμα της απόσταξης υφίσταται θέρμανση στους 450°C – 500°C, υπό υψηλή σχετικά πίεση (15 atm). Κατά τη θέρμανση αυτή επέρχεται διάσπαση των μεγαλομορίων του υπολείμματος σε μικρότερα μόρια που έχουν σημεία ζέσης στην περιοχή της βενζίνης και του Ντήζελ. Τυπικές αντιδράσεις θερμικής πυρόλυσης είναι οι εξής:

1. Σχάση μορίου.



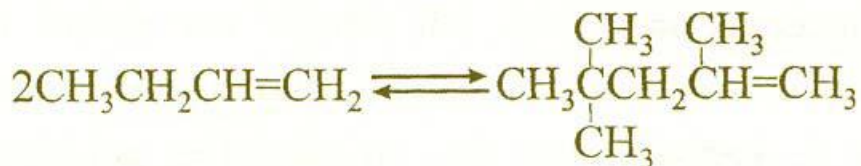
2. Αφυδρογόνωση παραφινών και ναφθενίων προς αρωματικά.



3. Ισομερισμός ολεφινών.



4. Πολυμερισμός ολεφινών.

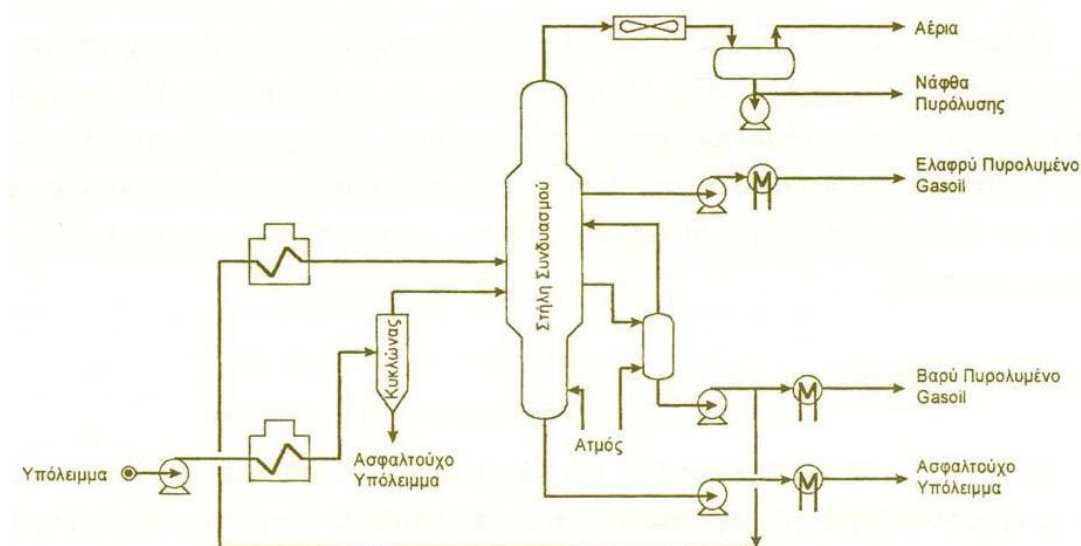


5. Περαιτέρω αφυδρογόνωση ολεφινών.



Η κατάταξη των τύπων υδρογονανθράκων όσον αφορά τη δραστηριότητα στις συνθήκες πυρόλυσης είναι: παραφίνες > ναφθένια > αρωματικά. Σε ναφθένια και αρωματικά με παραφινική πλευρική αλυσίδα, η ευκολία διάσπασης εξαρτάται από την πλευρική αλυσίδα. Στην περίπτωση των παραφινών, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της αλυσίδας τόσο ευκολότερη είναι η πυρόλυση. Μια τυπική μονάδα θερμικής πυρόλυσης φαίνεται στο σχήμα 16. Η τροφοδοσία θερμαίνεται στην κάμινο του υπολείμματος όπου υφίσταται πυρόλυση και οδηγείται στη στήλη κλασμάτωσης. Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι αέρια, νάφθα, ελαφρύ και βαρύ gasoil και ένα βαρύ ασφαλτούχο υπόλειμμα. Το βαρύ gasoil οδηγείται σε κάμινο όπου θερμαίνεται, πυρολύεται και επανατροφοδοτείται στη στήλη κλασμάτωσης.

Κατά τη θερμική πυρόλυση παράγονται προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε ολεφίνες. Οι ολεφίνες είναι ασταθείς κι έχουν μεγάλη τάση για πολυμερισμό, ο οποίος αλλοιώνει την ποιότητα του καυσίμου. Γι ' αυτό το λόγο τα προϊόντα θερμικής πυρόλυσης θεωρούνται χαμηλής ποιότητας. [9]

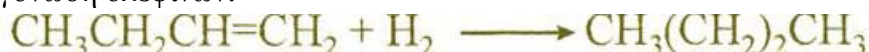


Σχήμα 16: Τυπικό διάγραμμα μονάδας θερμικής πυρόλυσης

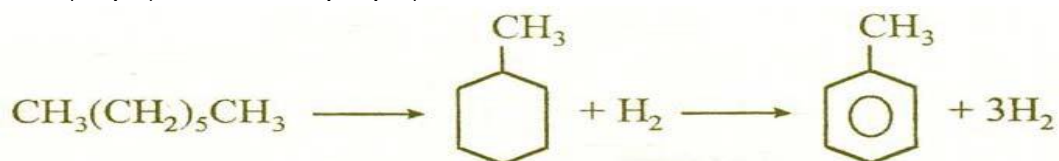
β) Καταλυτική πυρόλυση

Η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί μεταγενέστερο στάδιο της θερμικής πυρόλυσης. Η χρησιμοποίηση καταλύτη επιτρέπει μεγαλύτερη απόδοση σε συστατικά κατάλληλα για την παραγωγή βενζίνης, καθώς και υψηλότερο αριθμό οκτανίου αυτών των προϊόντων. Η χρήση καταλύτη δεν επιτρέπει την τροφοδοσία υπολείμματος που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων που τον απενεργοποιούν. Έτσι σαν τροφοδοσία χρησιμοποιείται είτε vacuum gasoil είτε ατμοσφαιρικό gasoil. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την καταλυτική πυρόλυση είναι ίδιες με αυτές τις θερμικής πυρόλυσης, προσθέτοντας τις εξής αντιδράσεις:

1. Υδρογόνωση ολεφινών.



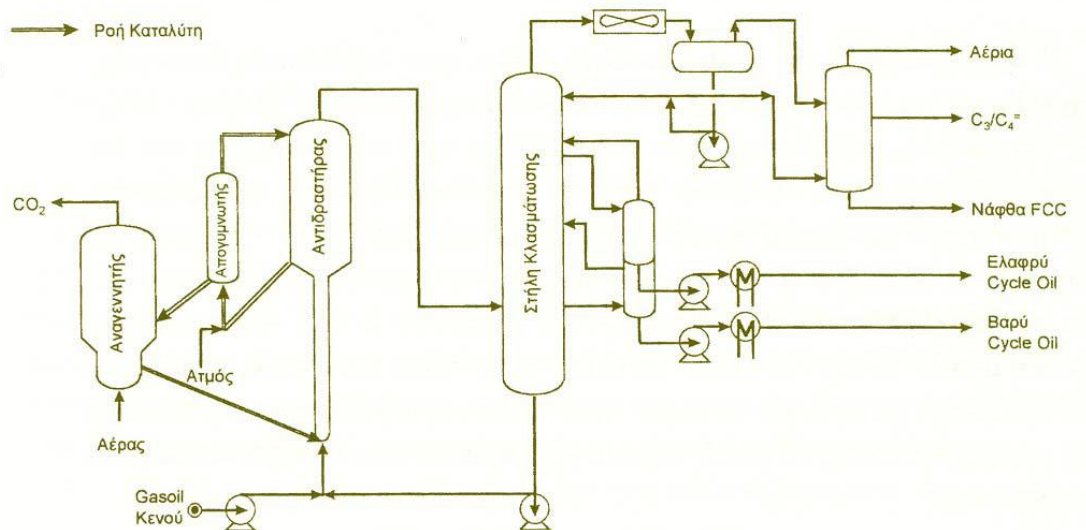
2. Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών.



Η σειρά δραστηριότητας των υδρογονανθράκων κατά την καταλυτική πυρόλυση είναι: ολεφίνες > αλκυλοβενζόλια > ναφθένια > πολυμεθυλοαρωματικά > παραφίνες > αρωματικά χωρίς υποκατάστατες. Ο καταλύτης της αντίδρασης αποτελείται από μίγμα αργιλοπυριτικών ενώσεων (Al_2O_3 και SiO_2), ενεργοποιημένο με οξύ.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται στα σύγχρονα διυλιστήρια είναι η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης, η οποία ουσιαστικά έχει εξαλείψει τις μεθόδους σταθερής κλίνης από τα σημερινά διυλιστήρια.[2] Στο σχήμα 17 φαίνεται μια τυπική μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστής κλίνης.

Η τροφοδοσία εισάγεται στη βάση του σωλήνα του αντιδραστήρα, όπου ατμοποιείται αναμειγνυόμενη με το θερμό καταλύτη, ο οποίος έχει τη μορφή σφαιριδίων ή κυλινδρίσκων. Ο καταλύτης μεταφέρεται από τους ατμούς και μαζί εισέρχονται στον αντιδραστήρα. Μέσα στον αντιδραστήρα ο καταλύτης αρχίζει να διαχωρίζεται από τους ατμούς, δημιουργώντας έτσι την κλίνη του καταλύτη. Οι αντιδράσεις πυρόλυσης ξεκινούν στο σωλήνα τροφοδοσίας και συνεχίζονται και μέσα στην κλίνη του αντιδραστήρα. Οι ατμοί εξέρχονται από την κορυφή του αντιδραστήρα κι οδηγούνται στην αποστακτική στήλη για κλασμάτωση. Ο καταλύτης απάγεται συνεχώς από τον αντιδραστήρα από το σωλήνα εξόδου και οδηγείται στον απογυμνωτή, όπου απομακρύνονται οι υδρογονάνθρακες που είχαν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο απογυμνωτής καταλύτης οδηγείται στον αναγεννητή. Εκεί, με τη βοήθεια ρεύματος θερμού αέρα καίγεται ο άνθρακας που έχει εναποτεθεί πάνω στον καταλύτη. Ο θερμός αναγεννητής καταλύτης οδηγείται στο κάτω μέρος του σωλήνα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα, όπου συναντά την τροφοδοσία, οπότε και αρχίζει νέος κύκλος πυρόλυσης.[9]



Σχήμα 17: Τυπικό διάγραμμα μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης

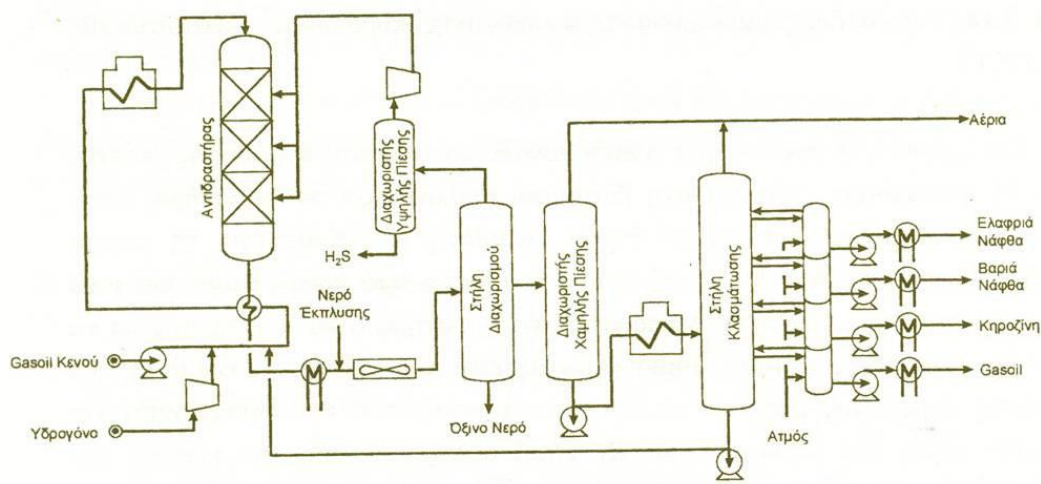
Η καταλυτική πυρόλυση έχει καλύτερη απόδοση από τη θερμική, ενώ δίνει και σταθερότερα προϊόντα, καθώς η ύπαρξη καταλύτη δεν ευνοεί το σχηματισμό διολεφινών.

γ) Υδρογονοπυρόλυση

Η υδρογονοπυρόλυση (hydrocracking) ανήκει στις καταλυτικές διεργασίες, αλλά χρειάζεται και υδρογόνο, καθώς περιλαμβάνει και αντιδράσεις υδρογόνωσης. Με τις αντιδράσεις αυτές αποφεύγεται η εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη και δεν απαιτείται συνεχής αναγέννηση του. Με την υδρογονοπυρόλυση μετατρέπονται βαριά πολυκυκλικά αρωματικά προϊόντα σε ελαφρύτερα κορεσμένα. Οι απαιτήσεις της μονάδας σε υδρογόνο είναι υψηλές και συνήθως η μονάδα συνοδεύεται από μονάδα παραγωγής υδρογόνου. Η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 400°C και 450°C και η πίεση μεταξύ 70 και 200 atm. Η απόδοση σε προϊόντα κυμαίνεται μεταξύ 1 με 5% για τα αέρια, 7 με 25% για τη νάφθα (που απαιτεί όμως αναμόρφωση γιατί έχει χαμηλό αριθμό οκτανίου), 30 με 65% για το gasoil και 16 με 60% για το υπόλειμμα, ανάλογα με την τροφοδοσία.

Οι συνθήκες που επικρατούν κατά την υδρογονοπυρόλυση ευνοούν αντιδράσεις διάσπασης και υδρογόνωσης πολυπυρηνικών ενώσεων προς μονοπυρηνικές και παραφίνες (κανονικές και ισοπαραφίνες). Η παρουσία υδρογόνου και καταλύτη μετατρέπει τις ολεφίνες που παράγονται από τις διασπάσεις των μορίων σε παραφίνες. Έτσι, το προϊόν της πυρόλυσης είναι πολύ σταθερό. Ο καταλύτης της διεργασίας είναι μεταλλικός (Co/Mo ή Ni/Co/Mo) σε φορέα αλούμινα. Καταλύτες που περιέχουν και λευκόχρυσο (Pt) έχουν ακόμη μεγαλύτερη δραστηριότητα.

Στο σχήμα 18 φαίνεται μια τυπική μονάδα υδρογονοπυρόλυσης. Η τροφοδοσία αφού αναμιχθεί με το αέριο υδρογόνο προθερμαίνεται σε εναλλάκτες, οδηγείται σε κάμινο θέρμανσης κι εν συνεχεία στον αντιδραστήρα. Τα προϊόντα του αντιδραστήρα κλασμάτωνονται σε διάφορες βαθμίδες. Η περίσσεια του υδρογόνου διαχωρίζεται από το παραχθέν υδρόθειο και επανατροφοδοτείται στον αντιδραστήρα.[9]

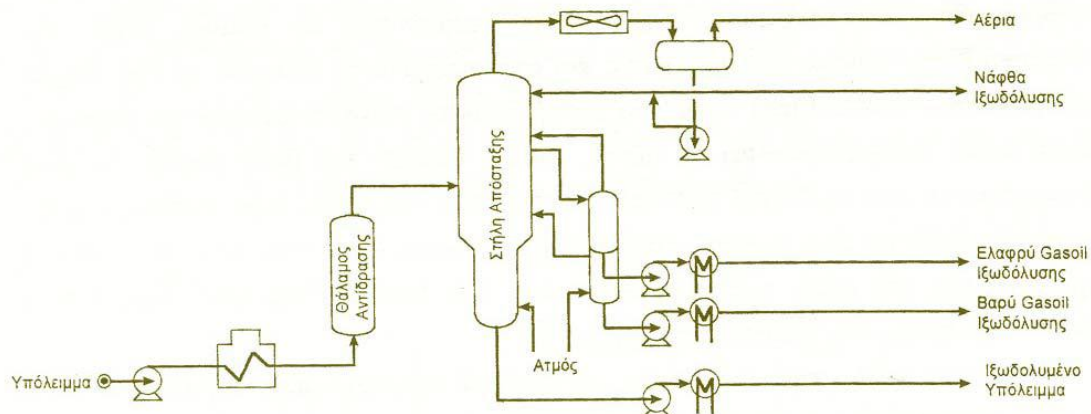


Σχήμα 18: τυπικό διάγραμμα μονάδας υδρογονοπυρόλυσης

δ) Ιξωδόλυση

Η ιξωδόλυση (visbreaking) είναι μία ήπιας μορφής θερμική πυρόλυση, που έχει σαν στόχο τη μείωση του ιξώδους βαρέων υπολειμμάτων είτε ατμοσφαιρικής απόσταξης είτε απόσταξης υπό κενό. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται η ποσότητα των μέσων αποσταγμάτων που πρέπει να αναμιχθούν με τα βαρέα υπολείμματα ώστε να παραχθεί μαζούτ που θα πληροί τις προδιαγραφές της αγοράς. Εκτός όμως από υπόλειμμα χαμηλού ιξώδους παράγονται και μερικές ποσότητες αποσταγμάτων. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι θερμοκρασίες γύρω στους 500°C και πιέσεις περίπου 20 atm. Η παραγωγή νάφθας κυμαίνεται μεταξύ 4 και 8%, ενώ του gasoil μεταξύ 12 και 15% ανάλογα με το είδος της τροφοδοσίας.

Η τροφοδοσία που είναι βαρύ υπόλειμμα με υψηλό ιξώδες, εισάγεται σε κάμινο όπου θερμαίνεται και στη συνέχεια οδηγείται στο θάλαμο αντίδρασης, όπου παραμένει τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να επέλθει η πυροδιάσπαση. Τα προϊόντα του θαλάμου αντίδρασης οδηγούνται σε στήλη κλασμάτωσης, όπου και διαχωρίζονται. Μια τυπική μονάδα ιξωδόλυσης φαίνεται στο σχήμα 19.



Σχήμα 19: Τυπικό διάγραμμα μονάδας ιξωδόλυσης

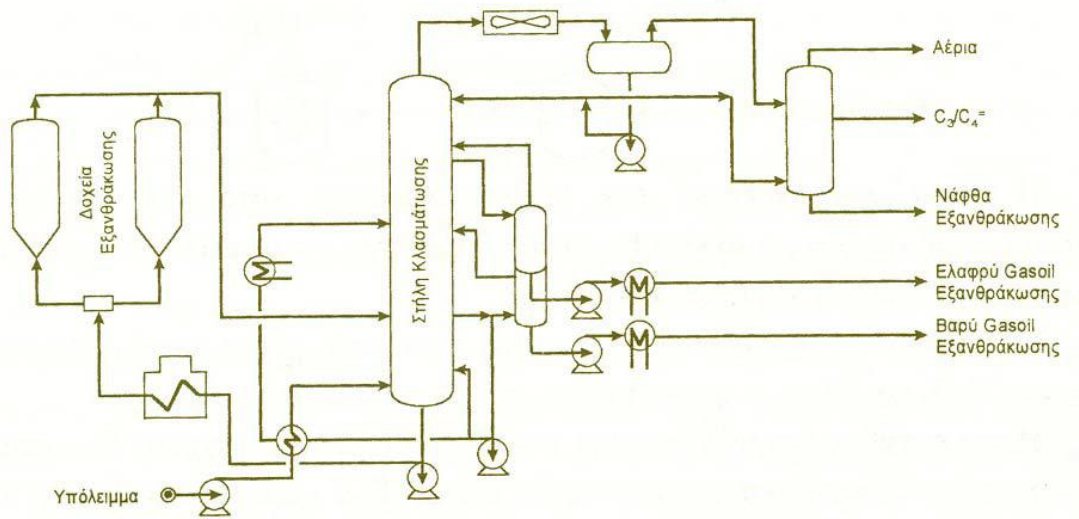
Επειδή η ιξωδόλυση είναι ουσιαστικά μια θερμική πυρόλυση, τα ελαφρά προϊόντα που παράγονται είναι χαμηλής ποιότητας λόγω της ύπαρξης ολεφινών.[9]

ε) Εξανθράκωση

Η εξανθράκωση (coking) ανήκει επίσης στις διεργασίες θερμικής πυρόλυσης και μετατρέπει υπολείμματα απόσταξης σε λευκά προϊόντα και άνθρακα. Είναι μία αρκετά σημαντική διεργασία, ιδίως σε αγορές με περιορισμένη ζήτηση μαζούτ. Ο άνθρακας που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σαν καύσιμο είτε σαν ηλεκτρόδια για ηλεκτροχημικές δράσεις.

Η θερμοκρασία της εξανθράκωσης είναι 500°C περίπου και η πίεση από 1 έως 7 atm. Η παραγωγή σε προϊόντα κυμαίνεται ανάλογα με το είδος της τροφοδοσίας και είναι 7 έως 10 % αέρια, 9 έως 20% νάφθα, 42 έως 51% gasoil και 25 έως 40% άνθρακα. Η θερμή τροφοδοσία εισέρχεται στον πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης, όπου κλασματούνεται μαζί με την ανατροφοδοσία των συμπυκνωμάτων του δοχείου εξανθράκωσης. Το υπόλειμμα της στήλης θερμαίνεται σε κάμινο μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία εξανθράκωσης και στη συνέχεια σε ένα από τα δύο δοχεία εξανθράκωσης. Οι ατμοί από τα δοχεία εξανθράκωσης οδηγούνται στην αποστακτική στήλη, όπου κλασματούνονται σε αέρια, νάφθα, ελαφρύ και βαρύ gasoil. Ο άνθρακας απομακρύνεται από τα δοχεία εξανθράκωσης χρησιμοποιώντας νερό υψηλής πίεσης. Η μονάδα διαθέτει δύο δοχεία εξανθράκωσης, ούτως ώστε στο ένα να γίνεται η παραγωγή και στο άλλο η απομάκρυνση του ήδη παραχθέντος άνθρακα.

Μια τυπική μονάδα εξανθράκωσης φαίνεται στο σχήμα 20.[9]



Σχήμα 20: Τυπικό διάγραμμα μονάδας εξανθράκωσης

Και σε αυτήν την περίπτωση, τα ελαφρά προϊόντα που παράγονται είναι χαμηλής ποιότητας λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε ολεφίνες. [9]

2.5.7 Παραγωγή υδρογόνου

Οι διεργασίες οι οποίες αιτούν υδρογόνο σε ένα διυλιστήριο είναι πολλές. Το βασικό πλεονέκτημα των υδρογονοκατεργασιών είναι η παραγωγή σταθερών προϊόντων που δεν παρουσιάζουν τάση για σχηματισμό κομμιωδών ουσιών. Η βασική πηγή υδρογόνου στα διυλιστήρια ήταν οι διεργασίες αναμόρφωσης. Η παραγωγή όμως υδρογόνου από την αναμόρφωση δεν επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες ενός σύγχρονου διυλιστηρίου. Γι' αυτό το λόγο στα διυλιστήρια παράγεται υδρογόνο από τη σχάση ελαφρών υδρογονανθράκων (υδραερίων ή νάφθας).

Η παραγωγή υδρογόνου βασίζεται στη γνωστή αντίδραση του «υδραερίου»

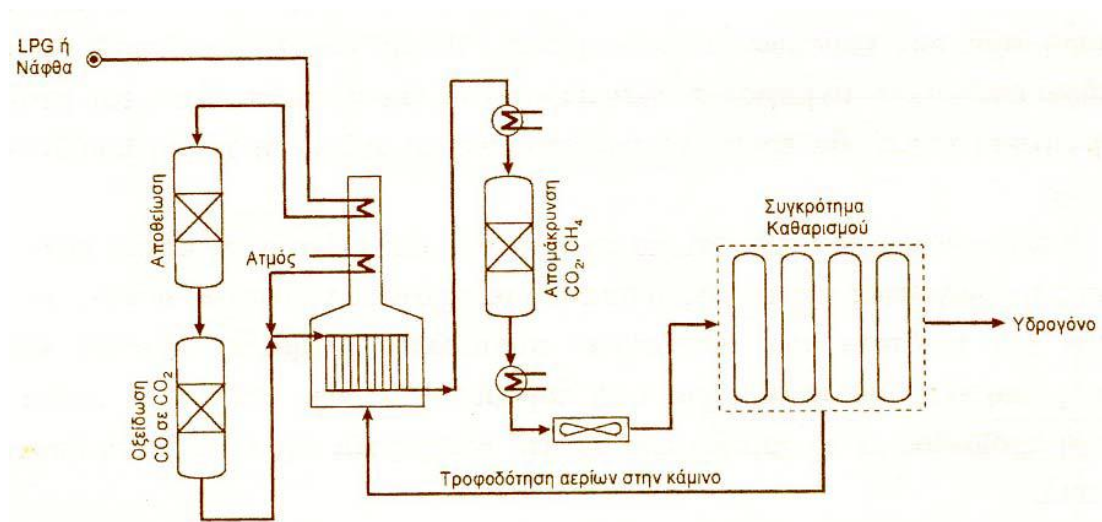


που στη γενική περίπτωση της είναι:



Η τροφοδοσία προθερμαίνεται και οδηγείται σε στήλη απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων με καταλύτη οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Στη συνέχεια οδηγείται σε οξειδωτική κλίνη όπου το παραχθέν κατά την προθέρμανση της τροφοδοσίας μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε διοξείδιο. Στη συνέχεια οδηγείται στην κάμινο αντίδρασης όπου γίνεται η μετατροπή με τη βοήθεια καταλύτη νικελίου (Ni). Η θερμοκρασία

αντίδρασης είναι 760°C με 780°C. το προϊόν της αντίδρασης καθαρίζεται από το διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο σε στήλη απορρόφησης. Το μεθάνιο διαχωρίζεται από το διοξείδιο του άνθρακα και χρησιμοποιείται σαν καύσιμο στην κάμινο. Στο σχήμα 21 φαίνεται μια μονάδα παραγωγής υδρογόνου από σχάση ελαφρών υδρογονανθράκων.[9]



Σχήμα 21: Τυπικό διάγραμμα μονάδας παραγωγής υδρογόνου

2.6 Τελικές κατεργασίες-Ανάμιξη

Οι τελικές κατεργασίες είναι αυτές που έχουν σαν στόχο την παρουσίαση του έτοιμου τελικού προϊόντος στην αγορά. Η σημαντικότερη από αυτές τις διεργασίες είναι η ανάμιξη, μέσω της οποίας αναμιγνύονται συστατικά διαφορετικών μεταξύ τους ιδιοτήτων με σκοπό την παραγωγή ενός προϊόντος που θα ικανοποιεί τις προδιαγραφές της αγοράς.[9]

Η παραγωγή ενός τελικού προϊόντος απαιτεί συνήθως την ανάμιξη δύο τουλάχιστον συστατικών. Η διεργασία ανάμιξης δεν είναι απλή υπόθεση, καθώς οι περισσότερες από τις βασικές ιδιότητες των καυσίμων δεν ακολουθούν γραμμικές σχέσεις ανάμιξης. Η πολυπλοκότητα της ανάμιξης αυξάνει με την ύπαρξη μονάδων μετατροπής και με την επεξεργασία πολλών τύπων αργού πετρελαίου. Η χρήση οξυγονούχων συστατικών σε συνδυασμό με την ύπαρξη ποικιλίας προϊόντων από διεργασίες μετατροπής κάνει αρκετά πολύπλοκο το πρόβλημα της ανάμιξης. Θα πρέπει να υπάρχει συμβατότητα μεταξύ των συστατικών που αναμιγνύονται και να παρασκευαστεί ένα προϊόν που θα έχει σταθερές ιδιότητες. Με δεδομένη την υψηλότερη τιμή των αεριωθούμενων καυσίμων, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι τα διυλιστήρια επιδιώκουν την μεγιστοποίηση παραγωγής κηροζίνης σε βάρος του gasoil. Έτσι, η ζήτηση ντίζελ θα πρέπει να ικανοποιηθεί με αυξημένη χρήση προϊόντων πυρόλυσης.

Οι περιορισμοί που τίθενται για τη σύσταση των τελικών μιγμάτων είναι οι ισχύουσες προδιαγραφές της αγοράς, ο απαιτούμενος όγκος τελικού προϊόντος και η ποσότητα και ποιότητα των διαθέσιμων συστατικών ανάμιξης. Η τιμή κάθε προϊόντος αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, καθώς επιζητείται πάντα η παραγωγή προϊόντος με το χαμηλότερο δυνατό κόστος και την υψηλότερη δυνατή τελική τιμή.

Ο προγραμματισμός της ανάμιξης γίνεται ακόμη πιο σύνθετος αν συνυπολογιστεί η δυνατότητα χρήσης κάποιων συστατικών σε δύο ή περισσότερα τελικά προϊόντα. Η χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών και προγραμμάτων γραμμικού προγραμματισμού έχουν βοηθήσει σημαντικά σε αυτήν την κατεύθυνση. Η χρήση νέων μεθόδων μη γραμμικού προγραμματισμού έχει επιδείξει εντυπωσιακά αποτελέσματα. Η προσπάθεια για βελτίωση του προγραμματισμού ανάμιξης συνεχίζεται στην κατεύθυνση της άμεσης σύνδεσης του προγράμματος ανάμιξης με τα δεδομένα των μονάδων ελέγχου του διυλιστηρίου και των δεδομένων ποιοτικής ανάλυσης των προϊόντων. Στο σχήμα 22 δίνεται ένα γενικευμένο διάγραμμα ενός διυλιστηρίου.[9]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΣΤΗΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

3.1 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΔΟΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΟΔΗΓΗΣΗ

Προδιαγραφές βενζίνης

Σημαντικό ρόλο στον επιτυχή σχηματισμό της βενζίνης και το σχεδιασμό βενζινοκίνητων οχημάτων παίζει η ύπαρξη συναίνεσης ανάμεσα στους σταθμούς διύλισης, τους κατασκευαστές οχημάτων και άλλα ενδιαφερόμενα μέρη, όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της βενζίνης που απαιτούνται για τις ικανοποιητικές επιδόσεις και την αξιόπιστη απόδοση του καυσίμου. Αυτή η συναίνεση επιτυγχάνεται υπό την αιγίδα της ASTM International.

Πολλές χώρες ικανοποιούν προδιαγραφές της βενζίνης οι οποίες ελέγχουν ιδιότητες όμοιες με αυτές που αναφέρονται στην προδιαγραφή ASTM D4814. Η Comité Européen de Normalisation (CEN, γνωστή και ως Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης) έχει εκδώσει προδιαγραφές οι οποίες έχουν μεταφραστεί ανά χώρα, συμπεριλαμβανομένων των εξής: BS EN 228 (Η.Β.), NF EN 228 (Γαλλία), DIN EN 228 (Γερμανία), DS/EN 228 (Δανία), NS-EN 228 (Νορβηγία) και UNI EN 228 (Ιταλία).

Ο Οργανισμός Προτύπων της Ιαπωνίας (Japan Standards Association - JSA) έχει εκδώσει την προδιαγραφή JIS K 2202, καθώς και μεθόδους ελέγχου. Οι μέθοδοι ελέγχου στην Ευρώπη υποστηρίζονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης και τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (International Organization for Standardization - ISO), καθώς και από εθνικά ινστιτούτα, όπως το Deutsches Institut für Normung (DIN, στη Γερμανία), το L'association française de Normalisation (AFNOR, στη Γαλλία) και τα Βρετανικά Πρότυπα BSI.[10]

Στον πίνακα 7 αναφέρονται οι βασικές προδιαγραφές της βενζίνης. [11]

Πίνακας 7: Βασικές προδιαγραφές βενζίνης

Ιδιότητα	Μονάδες		Όρια	Μέθοδος
Ερευνητικός Αριθμός Οκτανίου, RON Αριθμός Οκτανίου Κινητήρα, MON Πυκνότητα (στους 15 °C) Περιεκτικότητα Θείου Περιεκτικότητα σε μαγνήσιο Σταθερότητα στην οξείδωση Περιεκτικότητα σε: - Ολεφίνες - Αρωματικά Διάβρωση χάλκινου ελάσματος Περιεκτικότητα σε βενζόλιο Ολικό Οξυγόνο Οξυγονούχα MTBE TAME Τάση Ατμών (VP) Απόσταξη % Εξάτμιση στους 70 °C, E70 Απόσταξη % Εξάτμιση στους 100 °C, E100 Απόσταξη % Εξάτμιση στους 150 °C, E150 Τελικό Σημείο Ζέσεως (ΑΣΖ) Υπόλειμμα απόσταξης Δείκτης ατμόφραξης (VLI)	Min		Max	
	95			EN ISO 5164
	85			EN ISO 5163
	kg/m3	720	775	EN ISO 12185
	mg/kg		10	EN ISO 20846
	mg/kg		6	
	minutes	360		EN ISO 7536
	% (V/V)			EN 14517
		18		
		35		
	Εκτίμηση	Κλάση 1		EN ISO 2160
	% (V/V)		1	
	% (m/m)		2,7	
	% (V/V)		15	
			15	
	kPa	50	80	EN 13016-1
	% (V/V)	22	50	EN ISO 3405
	% (V/V)	46	71	EN ISO 3405
	% (V/V)		75	EN ISO 3405
°C		210	EN ISO 3405	
% (V/V)		2	EN ISO 3405	
δείκτης		1064		

3.2 Τάση ατμών

Το βασικό χαρακτηριστικό της βενζίνης το οποίο συμβάλλει στην καλή ποιότητα εκκίνησης, θέρμανσης και λειτουργίας ενός κινητήρα (οδηγησιμότητα) είναι η πτητικότητα, δηλαδή η τάση της βενζίνης να εξατμίζεται. Η πτητικότητα είναι σημαντική καθώς τα υγρά και τα στερεά δεν καίγονται. Μόνο τα αέρια καίγονται. Όταν κάποιο υγρό δείχνει να καίγεται, στην πραγματικότητα αυτό που καίγεται είναι οι (αόρατοι) ατμοί πάνω από την επιφάνειά του. Αυτός ο κανόνας εφαρμόζεται στο θάλαμο καύσης του κινητήρα. Η βενζίνη πρέπει να εξατμίζεται προτού καεί. Το χειμώνα, τα συστατικά ανάμιξης της βενζίνης σχηματίζουν βενζίνη για εύκολη εξάτμιση. Η βενζίνη που εξατμίζεται εύκολα επιτρέπει σε μια κρύα μηχανή να εκκινηθεί γρήγορα και να ζεσταθεί ομοιόμορφα. Όταν κάνει ζέστη, η βενζίνη αναμειγνύεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξατμίζεται λιγότερο εύκολα ώστε να αποτραπούν τυχόν προβλήματα διαχείρισης της ατμόσφαιρας και του θερμού καυσίμου, αλλά και να ελέγχονται οι εκπομπές αερίων που συμβάλλουν στη ρύπανση του αέρα.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει συγκεκριμένη βέλτιστη πτητικότητα για τη βενζίνη. Η πτητικότητα θα πρέπει να προσαρμόζεται ανάλογα με το υψόμετρο και την εποχική θερμοκρασία της τοποθεσίας στην οποία θα χρησιμοποιηθεί η βενζίνη. Χρησιμοποιούνται τρεις ιδιότητες για τη μέτρηση της πτητικότητας της βενζίνης: τάση ατμών τάση ατμών (vapor pressure), καμπύλη απόσταξης (distillation profile) και αναλογία ατμών-υγρού (vapor-liquid ratio). Μία τέταρτη ιδιότητα, ο δείκτης οδηγησιμότητας (driveability index), υπολογίζεται από την καμπύλη απόσταξης. Αντί για την αναλογία ατμών-υγρού χρησιμοποιείται ένας δείκτης ατμόσφαιρας (vapor lock index) για τον έλεγχο των προβλημάτων διαχείρισης του θερμού καυσίμου. Στα υλικά που μπορούν να υπάρξουν σε μορφή ατμού, περιέχουν πάντα κάποια ποσότητα ατμού ακόμα και όταν το υλικό βρίσκεται σε υγρή ή στερεή μορφή. Η τάση ατμών ενός υλικού είναι η πίεση που ασκείται από τον ατμό όταν βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό ή το στερεό.

Η τάση ατμών της βενζίνης υπολογίζεται σε θερμοκρασία 37,8°C (100 °F) και πίεση 1 ατμόσφαιρας. Η τάση ατμών μετράται σε (kPa) ή (psi). Όσον αφορά τη βενζίνη, η τάση ατμών (vapor pressure - VP) είναι η πιο σημαντική ιδιότητα για την οδηγησιμότητα κατά την εκκίνηση ψυχρού κινητήρα και την ανάπτυξη θερμοκρασίας. (Με τον όρο *εκκίνηση ψυχρού κινητήρα* εννοείται ότι ο κινητήρας βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όχι ότι η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι χαμηλή.) Όταν η τάση ατμών της βενζίνης είναι χαμηλή, ενδέχεται να χρειάζεται να θερμανθεί (ανέβασμα στροφών) για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα προτού εκκινηθεί. Όταν η τάση ατμών είναι υπερβολικά χαμηλή, ο κινητήρας ενδέχεται να μην ξεκινήσει καθόλου. Οι κινητήρες που διαθέτουν συστήματα ψεκασμού με αυλούς φαίνεται πως πραγματοποιούν εκκινήσεις με μεγαλύτερη ετοιμότητα όταν χρησιμοποιούν καύσιμα χαμηλής τάσης ατμών σε σύγκριση με τους κινητήρες με καρμπυρατέρ. Η τάση ατμών ποικίλει ανάλογα με την εποχή. Το κανονικό εύρος κυμαίνεται μεταξύ 48,2 kPa έως 103 kPa (7 psi έως 15 psi). Γενικά, όσο υψηλότερες είναι οι τιμές τάσης ατμών τόσο

καλύτερη είναι η απόδοση στην εκκίνηση ψυχρού κινητήρα, αλλά οι χαμηλότερες τιμές συμβάλλουν στην αποτροπή προβλημάτων διαχείρισης της ατμόφραξης και θερμού καυσίμου.[12]

3.3 Προδιαγραφές πτητικότητας

Η προδιαγραφή ASTM D4814 για τη βενζίνη ελέγχει την πτητικότητα της βενζίνης θέτοντας όρια τάσης ατμών, θερμοκρασιών απόσταξης στα σημεία εξάτμισης 10 τοις εκατό, 50 τοις εκατό και 90 τοις εκατό και στο τελικό σημείο, τον δείκτη οδηγησιμότητας και τις ιδιότητες αναλογίας ατμού-υγρού. Η προδιαγραφή περιλαμβάνει έξι κλάσεις πίεσης απόσταξης/-τάσης ατμών (Πίνακας 8) και έξι κλάσεις αναλογιών ατμών-υγρού (Πίνακας 9). Με εξαίρεση τους μήνες μετάβασης, η προδιαγραφή αντιστοιχίζει μία κλάση απόσταξης/τάσης ατμών και μία κλάση αναλογίας ατμών-υγρού για κάθε μήνα σε κάθε γεωγραφική περιοχή (πολιτεία ή τμήμα πολιτείας) των ΗΠΑ, ανάλογα με το υψόμετρο και το αναμενόμενο εύρος θερμοκρασιών.

Η πτητικότητα της βενζίνης δεν επηρεάζει μόνο την οδηγησιμότητα ενός οχήματος, αλλά και τις εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) (από την εξαγωγή καυσαερίων και λόγω εξάτμισης. Οι απαιτήσεις διακύμανσης της πτητικότητας μετατρέπουν την παραγωγή και διανομή της βενζίνης σε περίπλοκη διαδικασία. Ένας σταθμός διύλισης ο οποίος καλύπτει μια περιοχή με πολλές πολιτείες μπορεί να χρειαστεί να παράγει πολλές διαφορετικές ποιότητες βενζίνης και να αλλάζει την πτητικότητα από μήνα σε μήνα. Κάθε τύπος βενζίνης μπορεί να αποσταλεί στην κατάλληλη τοποθεσία ξεχωριστά.

Η Comité Européen de Normalisation (CEN), γνωστή και ως Ευρωπαϊκός Οργανισμός Τυποποίησης, ελέγχει την πτητικότητα της βενζίνης μέσω του προτύπου *EN 228 Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods* (Καύσιμα αυτοκινήτων - Αμόλυβδη βενζίνη - Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμής) της ΕΕ. Η προδιαγραφή θέτει όρια για την τάση ατμών, την απόσταξη (το ποσοστό εξάτμισης σε τρεις θερμοκρασίες), το τελικό σημείο βρασμού (final boiling point - FBP), το υπόλειμμα της απόσταξης και το δείκτη VLI. Επιπλέον, κάνει χρήση έξι κλάσεων πτητικότητας (Πίνακας 10) που αντιστοιχίζονται ανά χώρα για τον χειμώνα, το καλοκαίρι και τις μεταβατικές περιόδους.

Άλλες περιοχές στον κόσμο χρησιμοποιούν προδιαγραφές οι οποίες έχουν καθοριστεί από την ASTM International ή τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης. Εναλλακτικά, ορισμένες χώρες αναπτύσσουν τις δικές τους προδιαγραφές πτητικότητας, οι οποίες μπορεί να προβλέπουν μία μεμονωμένη κλάση πτητικότητας για όλο το χρόνο, κλάσεις για χειμώνα και καλοκαίρι ή συστήματα παρόμοια με αυτά της ASTM International ή του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Τυποποίησης.[12]

Πίνακας 8: Απαιτήσεις κατηγοριοποίησης τάσης ατμών και απόσταξης ASTM D4814

Πίεση ατμού/ Κλάση απόσταξης	Μέγιστη πίεση ατμού kPa (psl)	Θερμοκρασία απόσταξης °C (°F)				Δείκτης οδηγησιμότητας μέγ. °C (°F)
		10% vol. Εξάτμ. μέγ.	50% vol. Εξάτμ. ¹ ελάχ. - μέγ.	90% vol. Εξάτμ. μέγ.	Τελικό σημείο, μέγ.	
AA	54 (7.8)	70 (158)	77-121 (170-250)	190 (374)	225 (437)	597 (1250)
A	62 (9.0)	70 (158)	77-121 (170-250)	190 (374)	225 (437)	597 (1250)
B	69 (10.0)	65 (149)	77-118 (170-245)	190 (374)	225 (437)	591 (1240)
C	79 (11.5)	60 (140)	77-116 (170-240)	185 (365)	225 (437)	586 (1230)
D	93 (13.5)	55 (131)	77-113 ² (170-235)	185 (365)	225 (437)	580 (1220)
E	103 (15.0)	50 (122)	77-110 ² (170-230)	185 (365)	225 (437)	569 (1200)

¹ Για μείγματα αιθανόλης 1-10% vol, το ελάχιστο T50 είναι 66°C (150°F).

² Για τις κλάσεις D και E, το ελάχιστο T50 είναι 66°C (150°F) για βενζίνη η οποία δεν αναμειγνύεται με αιθανόλη. Αυτού του είδους η βενζίνη δεν είναι κατάλληλη για ανάμειξη με αιθανόλη.

Πίνακας 9: Απαιτήσεις κατηγοριοποίησης από ατμόφραξη

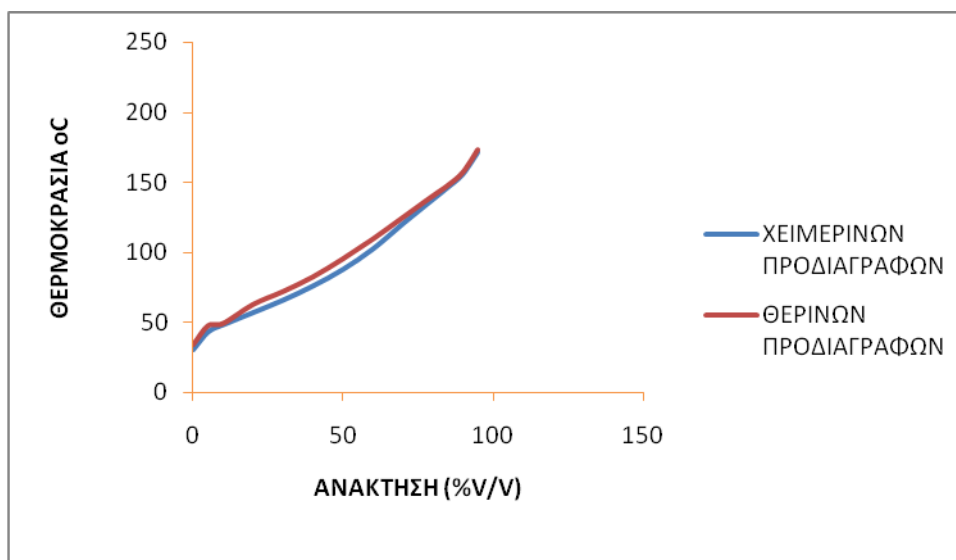
Κλάση προστασίας ατμόφραξης	Θερμοκρασία °C (°F) για αναλογία ατμών-υγρού της τάξης του 20, ελάχ.
1	60 (140)
2	56 (133)
3	51 (124)
4	47 (116)
5	41 (105)
6	35 (95)

Πίνακας 10: EN228 Απαιτήσεις κατηγοριοποίησης πτητικότητας

Πτητικότητα	Μονάδα	Κλάση Α	Κλάση Β	Κλάση C/C1	Κλάση D/D1	Κλάση E/E1	Κλάση F/F1
Πίεση ατμού	kPa	45.0 - 60.0	45.0 - 70.0	50.0 - 80.0	60.0 - 90.0	65.0 - 95.0	70.0 - 100.0
	psi	6.5 - 8.7	6.5 - 10.2	7.3 - 11.6	8.7 - 13.1	9.4 - 13.8	10.2 - 14.5
Εξάτμιση % στους 70°C (158°F), E70	vol %	20.0 - 48.0	20.0 - 48.0	22.0 - 50.0	22.0 - 50.0	22.0 - 50.0	22.0 - 50.0
Εξάτμιση % στους 100°C (212°F), E100	vol %	46.0 - 71.0	46.0 - 71.0	46.0 - 71.0	46.0 - 71.0	46.0 - 71.0	46.0 - 71.0
Εξάτμιση % στους 150°C (302°F), E150	vol %, ελάχ.	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
Τελικό σημείο βρασμού	°C, μέγ.	210	210	210	210	210	210
	°F, μέγ.	410	410	410	410	410	410
Υπόλειμμα διάλυσης	vol %, μέγ.	2	2	2	2	2	2
VLI (10 VP + 7 E70)	Δείκτης, μέγ.	-	-	C (-) C1(1050)	D (-) D1(1150)	E (-) E1(1200)	F (-) F1(1250)
VLI (68.95 VP _{psi} + 7 E158°F)	Δείκτης, μέγ.	-	-	C (-) C1(1050)	D (-) D1(1150)	E (-) E1(1200)	F (-) F1(1250)

3.4 Καμπύλη απόσταξης

Η βενζίνη είναι ένα μίγμα εκατοντάδων υδρογονανθράκων, πολλοί από τους οποίους έχουν διαφορετικά σημεία βρασμού. Συνεπώς, η βενζίνη βράζει ή αποστάζει σε κάποιο εύρος θερμοκρασιών, σε αντίθεση με τις καθαρές ενώσεις. Το νερό, για παράδειγμα, βράζει σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Το προφίλ απόσταξης ή *καμπύλη απόσταξης*, είναι το σύνολο των αυξανόμενων θερμοκρασιών στις οποίες η βενζίνη εξατμίζεται για μια σταθερή σειρά αυξανόμενων ποσοστών όγκου (5 τοις εκατό, 10 τοις εκατό, 20 τοις εκατό, 30 τοις εκατό κ.λπ.) υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Εναλλακτικά, η καμπύλη μπορεί να είναι το σύνολο των αυξανόμενων ποσοστών όγκου εξάτμισης για μια καθορισμένη σειρά αυξανόμενων θερμοκρασιών. Στο σχήμα 23 εμφανίζονται καμπύλες απόσταξης κατά μέσο όρο για τα τυπικά είδη βενζίνης που χρησιμοποιήθηκαν στην Ελλάδα τον χειμώνα του 2012 και το καλοκαίρι του 2013. [12]



Σχήμα 23: Τυπικά προφίλ απόσταξης για τους τύπους βενζίνης που χρησιμοποιήθηκαν το καλοκαίρι και το χειμώνα (ASTM D86)

Τα διάφορα εύρη μιας καμπύλης απόσταξης συσχετίζονται με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά απόδοσης της βενζίνης.

Η μετωπική πτητικότητα προσαρμόζεται έτσι ώστε να παρέχει:

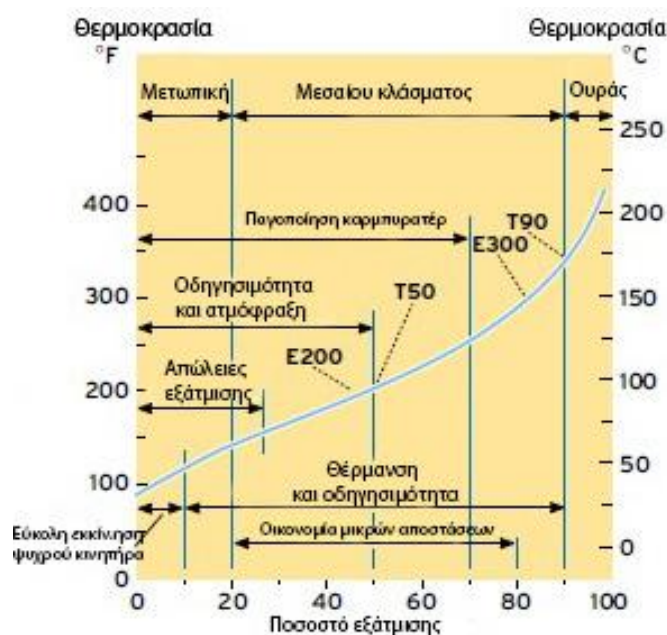
- Εύκολη εκκίνηση ψυχρού κινητήρα.
- Εύκολη εκκίνηση θερμού κινητήρα.
- Απαλλαγή από προβλήματα διαχείρισης ατμόφραξης και θερμών καυσίμων.
- Χαμηλή εξάτμιση και απώλειες κατά τον ανεφοδιασμό.

Η πτητικότητα του μέσου κλάσματος προσαρμόζεται έτσι ώστε να παρέχει:

- Άμεση θέρμανση και ομαλή λειτουργία.
- Καλή οικονομία καυσίμου σε μικρές αποστάσεις.
- Καλή ισχύ και επιτάχυνση.
- Προστασία έναντι στο σχηματισμό πάγου στον εξαερωτήρα και την παύση της λειτουργίας λόγω υπερθέρμανσης.

Η πτητικότητα ουράς προσαρμόζεται έτσι ώστε να παρέχει:

- Καλή οικονομία καυσίμου μετά τη θέρμανση της μηχανής.
- Απαλλαγή από σχηματισμό αποθέσεων στον κινητήρα.
- Ελάχιστη αραίωση του λιπαντικού της μηχανής από το καύσιμο.
- Ελάχιστες εκπομπές καυσαερίων πτητικών οργανικών ενώσεων (volatile organic compound - VOC)



Σχήμα 24: Συσχετισμός μεταξύ των προφίλ απόστασης (ASTM D86) και των επιδόσεων της βενζίνης

Το σχήμα 24 εμφανίζει αυτούς τους συσχετισμούς. Το εύρος της θερμοκρασίας έχει υπολογιστεί κατά μέσο όρο. Το ακριβές εύρος εξαρτάται από τις συνθήκες που ισχύουν στην τοποθεσία στην οποία χρησιμοποιείται το όχημα.[12]

3.5 Δείκτης Ατμόφραξης

Η τάση ατμόφραξης ενός τύπου βενζίνης επηρεάζεται τόσο από τη θερμοκρασία στο αρχικό τμήμα της καμπύλης απόσταξης όσο και από την τάση ατμών. Ωστόσο, η ιδιότητα που συσχετίζεται καλύτερα με τα προβλήματα διαχείρισης της ατμόφραξης και του θερμού καυσίμου (δύσκολη εκκίνηση ή μηδενική εκκίνηση μετά από θερμό εμποτισμό και κακή ανταπόκριση του γκαζιού) είναι η θερμοκρασία στην οποία η βενζίνη αποκτά αναλογία ατμών-υγρού της τάξης του 20 ($V/L = 20$). Αυτή είναι η θερμοκρασία στην οποία η βενζίνη υφίσταται ως 20 μονάδες όγκου ατμού σε ισορροπία με έναν όγκο υγρού σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.

Η πίεση για την αναλογία $V/L = 20$ ποικίλει ανάλογα με την εποχή. Το κανονικό εύρος είναι 35°C έως 60°C (95°F έως 140°F). Οι τύποι βενζίνης με μεγαλύτερες τιμές παρέχουν μεγαλύτερη προστασία έναντι στην ατμόφραξη και σε άλλα προβλήματα διαχείρισης θερμού καυσίμου. Αυτός ο συσχετισμός αναπτύχθηκε για οχήματα με αντλίες καυσίμου αναρρόφησης και καρμπυρατέρ. Έλεγχοι που πραγματοποιήθηκαν σε νεότερα μοντέλα αυτοκινήτων τα οποία λειτουργούν με ψεκασμό με συστήματα καυσίμου υπό πίεση μαρτυρούν καλό συσχετισμό για τη βενζίνη που περιέχει μόνο υδρογονάνθρακες. Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, απαιτείται μια φθίνουσα προσαρμογή στην υπολογισθείσα τιμή προκειμένου να προβλεφθούν οι επιδόσεις των μιγμάτων που περιέχουν αιθανόλη.

Εκτός των ΗΠΑ, ο δείκτης ατμόφραξης (VLI) χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ατμόφραξης και άλλων προβλημάτων διαχείρισης θερμών καυσίμων. Ο δείκτης VLI υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την πίεση του ατμού σε kPa και το ποσοστό του κλάσματος που εξατμίζεται στους 70°C (158°F), ως ακολούθως:

$$VLI = 10(VP) + 7(E70)$$

Ο δείκτης VLI ποικίλει ανάλογα με την εποχή. Το φυσιολογικό εύρος κυμαίνεται μεταξύ 800 και 1.250. Τυχόν χαμηλότερες τιμές παρέχουν μεγαλύτερη προστασία ενάντια στην ατμόφραξη και σε άλλα προβλήματα διαχείρισης θερμών καυσίμων.[12]

3.6 Ατμόφραξη και προβλήματα διαχείρισης θερμού καυσίμου

Η ατμόφραξη και τα προβλήματα διαχείρισης θερμού καυσίμου παρουσιάζονται όταν συγκεντρώνεται υπερβολικά μεγάλη ποσότητα ατμών βενζίνης σε κάποιο σημείο του συστήματος καυσίμου ενός οχήματος ή όταν οι ατμοί διακόπτουν την παροχή καυσίμου στον κινητήρα. Αυτό ενδέχεται να συμβεί στην αντλία καυσίμου, στον σωλήνα καυσίμου, στο καρμπυρατέρ ή στον εγχυτήρα καυσίμου. Όταν η παροχή καυσίμου μειώνεται, η αναλογία αέρα-καυσίμου κλίνει προς τον αέρα (υπάρχει πάρα πολύς αέρας για την υπάρχουσα ποσότητα του καυσίμου), γεγονός το οποίο μπορεί να προκαλέσει απώλεια ισχύος, παλινδρόμηση ή προανάφλεξη. Εάν διακοπεί η παροχή καυσίμου, η

λειτουργία του κινητήρα διακόπτεται και μπορεί να είναι δύσκολη η εκ νέου εκκίνησή του, εκτός αν το σύστημα καυσίμου έχει κρυώσει και οι ατμοί έχουν συμπυκνωθεί ξανά. Μετά από μια θερμή διακοπή (λειτουργίας του κινητήρα), μπορεί να είναι δύσκολο να ξεκινήσει ξανά η μηχανή εάν έχει σχηματιστεί υπερβολικά μεγάλη ποσότητα ατμών στο σύστημα καυσίμου.

Η κύρια αιτία της ατμόφραξης είναι η υπερθέρμανση του καυσίμου ή η υπερβολικά μεγάλη πτητικότητα του καυσίμου. Η θερμοκρασία του καυσίμου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες: τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, τη συχνότητα και την ένταση χρήσης του οχήματος, το πόσο καλά διαχωρίζεται το σύστημα καυσίμου από τα θερμά σημεία του κινητήρα και την αποδοτικότητα της ψύξης του συστήματος καυσίμου.[12]

3.7 Μόλυνση και νόθευση-Επιπτώσεις στο περιβάλλον και στο κινητήρα

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής και της διανομής, η βενζίνη έρχεται σε επαφή με νερό και σωματίδια και μπορεί να μολυνθεί. Δίνεται χρόνος για την καθίζηση του νερού, το οποίο απομακρύνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, αφού το καύσιμο τοποθετηθεί σε ειδικές δεξαμενές αποθήκευσης. Τα σωματίδια απομακρύνονται με τη χρήση φίλτρων τα οποία εγκαθίστανται στο σύστημα διανομής. Στο Παράρτημα Χ6 της προδιαγραφής ASTM D4814 συνιστάται η εγκατάσταση φίλτρων με πόρους μεγέθους 10 μικρομέτρων (μm) ή μικρότερου ονομαστικού μεγέθους σε όλους τους διανομείς που παρέχουν το καύσιμο στους πελάτες.

Η νόθευση διαφέρει από τη μόλυνση αφού πρόκειται για τη σκόπιμη προσθήκη μη αποδεκτών υλικών στη βενζίνη. Μπορεί να πρόκειται για απλή προσθήκη μέτριας ποιότητας βενζίνης σε αποθηκευτική δεξαμενή υψηλής ποιότητας βενζίνης, ενέργεια η οποία ελαττώνει τον αριθμό των οκτανίων της δεύτερης. Η ανάμιξη βενζίνης με πετρέλαιο ακόμα και σε ελάχιστα ποσοστά (από φόρτωση βενζίνης σε βυτιοφόρο που είχε μεταφέρει πετρέλαιο και δεν είχε αδειάσει εντελώς), αυξάνει αισθητά το στερεό υπόλειμμα στις βενζίνες με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης και τη δημιουργία επικαθήσεων στο εσωτερικό του κινητήρα. Ακόμα και η ελάχιστη αύξηση του στερεού υπολείμματος ακυρώνει την όποια ευεργετική επίδραση των διαφόρων αντιρρυπαντικών προσθέτων, κάνοντας τη βενζίνη χειρότερη από μία βενζίνη χωρίς πρόσθετο. Η προσθήκη κηροζίνης χαμηλής φορολογικής τάξης ή ενισχυμένης κηροζίνης στη βενζίνη μειώνει τον αριθμό των οκτανίων του μίγματος και επηρεάζει δυσμενώς την πτητικότητα της βενζίνης, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την οδηγισιμότητα. Ένα άλλο προϊόν το οποίο έχει βρεθεί στη βενζίνη και χρησιμοποιείται με σκοπό τη νόθευση είναι το χρησιμοποιημένο τολουόλιο με περιεκτικότητα διαλυτών ενώσεων σιλικόνης από διάφορες παραγωγικές διαδικασίες και οι αλκοόλες.

Αυτό είναι και το πιο επικίνδυνο είδος νοθείας. Κι αυτό γιατί όχι μόνο δε μειώνει την απόδοση του κινητήρα, αλλά αντίθετα μπορεί να την αυξήσει, αφού το τολουόλιο μπορεί να έχει υψηλότερο αριθμό οκτανίων. Ωστόσο, μπορεί να προκαλέσει σημαντικές ζημιές, καθώς είναι διαβρωτικό και αποσυνθέτει όλα τα ελαστομερή του κινητήρα, όπως τσιμούχες, φλάντζες, σωληνάκια κλπ. Επίσης προκαλεί αυξημένη κατανάλωση άλλα έχει και καταστροφικές εκπομπές ρύπων. Η σιλικόνη παραπλανεί τους αισθητήρες οξυγόνου και βουλώνει τους καταλύτες εξάτμισης προκαλώντας σοβαρά προβλήματα στις επιδόσεις και δημιουργώντας την ανάγκη για δαπανηρές επισκευές. Σε ορισμένες χώρες, χρησιμοποιούνται βαφές και σημάνσεις για την ανίχνευση της νόθευσης. Για την ανίχνευση της νόθευσης, ενδέχεται να απαιτείται έλεγχος απόσταξης βάσει ASTM D86 και/ή έλεγχος του αριθμού οκτανίων βάσει ASTM D2699.[12]

3.8 Βενζίνη και επιδόσεις στην οδήγηση

Η βενζίνη απασχολεί τους οδηγούς μέχρι το επίπεδο του ανεφοδιασμού ή του ελέγχου των τιμών. Επειδή η βενζίνη έχει σχεδόν πάντοτε καλή απόδοση, οι οδηγοί ξεχνούν πόσο πολύπλοκο προϊόν είναι. Μια λεπτομερέστερη ανάλυση θα μπορούσε να αποκαλύψει ένα απαιτητικό σύνολο προσδοκιών απόδοσης και επιδόσεων:

- Έναν κινητήρα ο οποίος ξεκινά εύκολα όταν είναι κρύος, θερμαίνεται γρήγορα και λειτουργεί ομαλά υπό κάθε συνθήκη.
- Έναν κινητήρα ο οποίος παράγει επαρκή ισχύ χωρίς προαναφλέξεις.
- Ένα όχημα το οποίο προσφέρει καλή οικονομία καυσίμου και εκπέμπει χαμηλά επίπεδα αερίων ρύπων.
- Βενζίνη η οποία δεν δημιουργεί επιπλέον αποθέσεις στον κινητήρα, δεν μολύνει και δε διαβρώνει το σύστημα καυσίμου του οχήματος.

Παρόλο που απαιτείται κατάλληλος σχεδιασμός και συντήρηση του οχήματος, η βενζίνη παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανοποίηση αυτών των προσδοκιών.[12]

3.8.1 Δείκτης οδηγησιμότητας

Ο τρόπος με τον οποίο εκκινείται, θερμαίνεται και λειτουργεί ένας κινητήρας αναφέρεται ως *οδηγησιμότητα (driveability)*. Πρόκειται για την αξιολόγηση της ανταπόκρισης ενός οχήματος στη χρήση του επιταχυντή του σε σχέση με τις προσδοκίες του οδηγού. Στα προβλήματα οδηγησιμότητας περιλαμβάνονται η δυσκολία στην εκκίνηση, η προανάφλεξη, η αστάθεια του ρελαντί, η κακή ανταπόκριση του γκαζιού και η παύση λειτουργίας κινητήρα του οχήματος εν κινήσει (σε βραδυπορία, υπό φορτίο ή κατά την επιβράδυνση).

Παρόλο που κάθε εύρος μιας καμπύλης απόσταξης είναι σημαντικό, η βενζίνη που αναπαριστάται από μια πλήρη καμπύλη είναι το υλικό που θα πρέπει να

διανεμηθεί, να εξατμιστεί και να καεί στον κινητήρα. Για την πρόβλεψη της οδηγησιμότητας της ψυχρής εκκίνησης και θέρμανσης ενός καυσίμου, έχει αναπτυχθεί ένας δείκτης οδηγησιμότητας (DI) χρησιμοποιώντας τις θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στα ποσοστά εξάτμισης 10 τοις εκατό (T10), 50 τοις εκατό (T50) και 90 τοις εκατό (T90) και την περιεκτικότητα της αιθανόλης:

$$\text{➤ } DI^{\circ}\text{C} = 1,5(T10) + 3,0(T50) + (T90) + 1,33 \text{ (ποσοστό όγκου αιθανόλης)}$$

$$\text{➤ } DI^{\circ}\text{F} = 1,5(T10) + 3,0(T50) + (T90) + 2,4 \text{ (ποσοστό όγκου αιθανόλης)}$$

Ο δείκτης DI ποικίλει ανάλογα με την ποιότητα της βενζίνης και την εποχή. Στις ΗΠΑ, το φυσιολογικό εύρος του $DI^{\circ}\text{C}$ που προκύπτει είναι 375°C έως 610°C (το $DI^{\circ}\text{F}$ είναι 850°F έως 1.275°F). Σε άλλα μέρη του κόσμου, το εύρος μπορεί να είναι πιο μικρό. Για παράδειγμα, στην περιοχή της Ασίας και του Ειρηνικού το εύρος του $DI^{\circ}\text{C}$ που προκύπτει είναι 460°C έως 580°C (το $DI^{\circ}\text{F}$ είναι 1.000°F έως 1.200°F). Τυχόν χαμηλότερες τιμές του δείκτη DI γενικά αποφέρουν καλύτερες επιδόσεις ψυχρής εκκίνησης και θέρμανσης, αλλά εφόσον επιτευχθεί καλή οδηγησιμότητα, δεν υπάρχει όφελος από την περαιτέρω μείωση του DI.

Η εξίσωση δημιουργήθηκε αρχικά με τη χρήση δεδομένων κλασικών τύπων βενζίνης σε οχήματα με καρμπυρατέρ. Έλεγχοι που ακολούθησαν έδειξαν ότι η εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί σε κλασικούς τύπους βενζίνης που χρησιμοποιούνται σε νεότερα μοντέλα μηχανών τα οποία λειτουργούν με ψεκασμό. Ωστόσο, όσον αφορά τα μίγματα αιθανόλης, έχει υιοθετηθεί μια προσαρμογή από την ASTM International, όπως φαίνεται στις εξισώσεις υπολογισμού του DI, για συσχέτισμό με τις πραγματικές επιδόσεις οδηγησιμότητας του οχήματος.[12]

3.8.2 Βενζίνη και ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα

Σήμερα η βενζίνη ή τα βενζινοκίνητα οχήματα και η επίδρασή τους στην ποιότητα του αέρα αποτελούν μείζον θέμα. Σε ορισμένες περιοχές, τα οχήματα πόλης οφείλονται για παραπάνω από τις μισές εκπομπές αερίων οι οποίες είτε πρωτεύοντος είτε δευτερευόντως προκαλούν παραβιάσεις των προτύπων ατμοσφαιρικής ποιότητας. Άλλες μεγάλες μητροπολιτικές περιοχές σε όλο τον κόσμο αντιμετωπίζουν επίσης σοβαρά προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Αυτό το κεφάλαιο εξηγεί ποιοι ρυθμίζουν τις εκπομπές καυσαερίων και πώς και γιατί προβαίνουν σε αυτές τις ρυθμίσεις. Εξηγεί, επίσης, ποιες εκπομπές προέρχονται από οχήματα και πώς διαμορφώνονται αυτές οι εκπομπές. Τέλος, εξηγεί τον τρόπο με τον οποίο οι εκπομπές επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά της βενζίνης, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο γίνεται ανασχηματισμός της βενζίνης προκειμένου να ελαττωθούν οι εκπομπές.

Οι ρύποι αέρα είναι φυσικές και τεχνητές αερομεταφερόμενες ουσίες οι οποίες μπορεί να εισέλθουν στο περιβάλλον σε επαρκή συγκέντρωση έτσι ώστε να έχουν υπολογίσιμη επίδραση στους ανθρώπους, τα ζώα, τη βλάστηση ή σε οικοδομικά υλικά.

Στον Πίνακα 2.2 εμφανίζονται τα πρότυπα ατμοσφαιρικής ποιότητας της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ).[12]

3.8.3 Θερμοκρασιακά προφίλ απόσταξης

Η βενζίνη περιέχει σημαντική ποσότητα στοιχείων με υψηλή θερμοκρασία βρασμού και τείνει να παράγει μεγάλες ποσότητες εκπομπών καυσαερίων πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC). Τα στοιχεία με υψηλή θερμοκρασία βρασμού είναι πιο δύσκολο να εξατμιστούν, ειδικά σε περίπτωση που η μηχανή είναι κρύα, καθιστώντας πιο δύσκολη την πλήρη καύση. Συνεπώς, ο καθορισμός ορίων στο προφίλ απόσταξης της βενζίνης μπορεί να συμβάλει στην ελάττωση της εκπομπής καυσαερίων πτητικών οργανικών ενώσεων.[12]

3.8.4 Οδηγίες Ευρωπαϊκής Ένωσης

Το 2005, η ΕΕ άρχισε να επιβάλει μειώσεις στην περιεκτικότητα θείου με στόχο τα 10 ppm μέγιστο για όλους τους τύπους βενζίνης μέχρι το 2009. Επιπλέον, η ΕΕ περιορίζει τις αρωματικές ενώσεις σε μέγιστη περιεκτικότητα της τάξης του 35,0 τοις εκατό κατ' όγκο. Εκτός από την επιβολή ορίων περιεκτικότητας στη βενζίνη, η ΕΕ βοηθά τα κράτη μέλη στη διαχείριση της διαθεσιμότητας των καυσίμων μέσω καθοδήγησης σχετικά με τον αριθμό των σταθμών ανεφοδιασμού και την απόσταση μεταξύ τους. Οι εντολές της ΕΕ βασίζονται στην προδιαγραφή της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Τυποποίησης CEN EN 228.[12]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΡΟΤΥΠΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

4.1. ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στην απόσταξη φυσικών βενζινών, καυσίμων κινητήρων, καυσίμων αεροπλάνων, καυσίμων τουρμπίνων αεροπλάνων, οينوπνευμάτων ειδικών σημείων βρασμού, της νάφθας, λευκού οينوπνεύματος, κηροζίνης και παρόμοια προϊόντα πετρελαίου στην οποία χρησιμοποιούνται είτε χειροκίνητες είτε αυτόματες συσκευές. Σε περιπτώσεις διαφωνίας, χρησιμοποιείται μια εναλλακτική χειροκίνητη πειραματική μέθοδος. Οι τιμές που βρίσκονται σε μονάδες SI, πρέπει να θεωρούνται ως πρότυπες. Η μέθοδος αυτή δεν υποδεικνύει όλα τα μέτρα ασφαλείας που απαιτούνται να παρθούν κατά την εφαρμογή της, αν αυτά υπάρχουν. Είναι ευθύνη του χρήστη της μεθόδου αυτής να καθιερώσει κατάλληλα μέτρα ασφαλείας και να καθορίσει ή να υποδείξει αλλαγές στη εφαρμογή των μέτρων που είχαν προηγούμενα παρθεί.

4.2. ΟΡΟΛΟΓΙΑ

Περιγραφή όρων που σχετίζονται με τη μέθοδο:

1. *Σημείο αποσύνθεσης:* η θερμοκρασία στην οποία γίνονται εμφανή τα πρώτα σημάδια θερμικής αποσύνθεσης του υγρού μέσα στο δοχείο.

Παρατήρηση: χαρακτηριστικά που υποδεικνύουν την ύπαρξη θερμικής αποσύνθεσης είναι η εμφάνιση αερίων και ασταθείς θερμοκρασίες που συνήθως ελαττώνονται μετά από κάθε προσπάθεια ρύθμισης της θερμότητας.

2. *Ξηρό σημείο:* η θερμοκρασία που παρατηρείται τη στιγμή που και η τελευταία σταγόνα του υγρού εξατμίζεται από το χαμηλότερο σημείο του δοχείου. Σταγόνες ή υπολείμματα του υγρού στα τοιχώματα του δοχείου ή επάνω στο θερμόμετρο δε λαμβάνονται υπόψη.

Παρατήρηση: Ο όρος «τελικό σημείο ξέσεως» συνήθως χρησιμοποιείται αντί του όρου ξηρό σημείο. Το ξηρό σημείο συνήθως αναφέρεται στη περίπτωση ειδικής νάφθας, όπως αυτές που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες χρωμάτων. Ακόμη υποκαθιστά το τελικό σημείο ζέσεως, όταν έχουμε δείγμα τέτοιας φύσεως που η ακρίβεια που απαιτείται στην εύρεση του τελικού σημείου ζέσεως δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις που θέτει η ενότητα για την ακρίβεια.

3. *Τελικό σημείο ξέσεως ή τελικό σημείο:* Η μέγιστη θερμοκρασία που παρατηρείται κατά τη διάρκεια του πειράματος. Αυτή συνήθως εμφανίζεται μετά την

εξάτμιση όλου του υγρού από τον πάτο του δοχείου. Συνώνυμα χρησιμοποιείται συχνά και ο όρος «μέγιστη θερμοκρασία».

4. Αρχικό σημείο ζέσεως: Η θερμοκρασία η οποία παρατηρείται τη στιγμή που η πρώτη σταγόνα του συμπυκνώματος πέσει από το χαμηλότερο άκρο του σωλήνα συμπύκνωσης.

5. Ποσοστό εξάτμισης: το άθροισμα του ποσοστού ανάκτησης και του ποσοστού απώλειας

6. Ποσοστό απώλειας: εκατό μείον το ποσοστό πλήρους ανάκτησης.

7. Ποσοστό που ανακτήθηκε: Ο όγκος σε ml του συμπυκνώματος που παρατηρείται στον βαθμονομημένο υποδοχέα, σε σχέση κάθε φορά με την εκείνη τη στιγμή παρατηρούμενη θερμοκρασία.

8. Ποσοστό ανάκτησης: Το μέγιστο ποσοστό που ανακτήθηκε σύμφωνα με τη παράγραφο 9.10.

9. Ποσοστό υπολείμματος: ο όγκος υπολείμματος σε ml μετρημένος σύμφωνα με τη παράγραφο 9.11 .

10. Ποσοστό πλήρους ανάκτησης: Συνδυασμός του ποσοστού ανάκτησης και υπολείμματος στο δοχείο, όπως καθορίζεται σύμφωνα με τη παράγραφο 9.12.

11. Ένδειξη θερμομέτρου: Η θερμοκρασία του κορεσμένου ατμού μετρούμενη στο λαιμό του δοχείου κάτω από το σωλήνα εξάτμισης.

4.3. ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Δείγμα 100ml αποστάζεται κάτω από ειδικές συνθήκες καθορισμένες ανάλογα με τη φύση του. Συστηματικές παρατηρήσεις θερμοκρασίας και όγκων του συμπυκνώματος σημειώνονται και από τα δεδομένα αυτά υπολογίζονται τα αποτελέσματα του πειράματος υπολογίζονται και αναφέρονται.

4.4. ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ

1. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης (πτητικότητα) των υδρογονανθράκων συχνά επηρεάζουν σημαντικά στην ασφάλεια και στην εφαρμογή κυρίως στην περίπτωση καυσίμων και διαλυμάτων. Η πτητικότητα είναι ένας σημαντικός παράγοντας της τάσης του υδρογονάνθρακα να παράγει ατμούς που μπορεί να είναι εκρηκτικοί. Είναι επίσης σημαντικός παράγοντας τόσο για καύσιμα κινητήρων όσο και καύσιμα αεροπλάνων, επηρεάζοντας την έναρξη, τη προθέρμανση και τη τάση τους για εξάτμιση όταν δουλεύουν σε υψηλές θερμοκρασίες ή υψηλά ύψη ή και τα δυο μαζί. Η ύπαρξη

συστατικών με υψηλά σημεία ζέσεως μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το σχηματισμό στερεών αναφλεκτικών υπολειμμάτων.

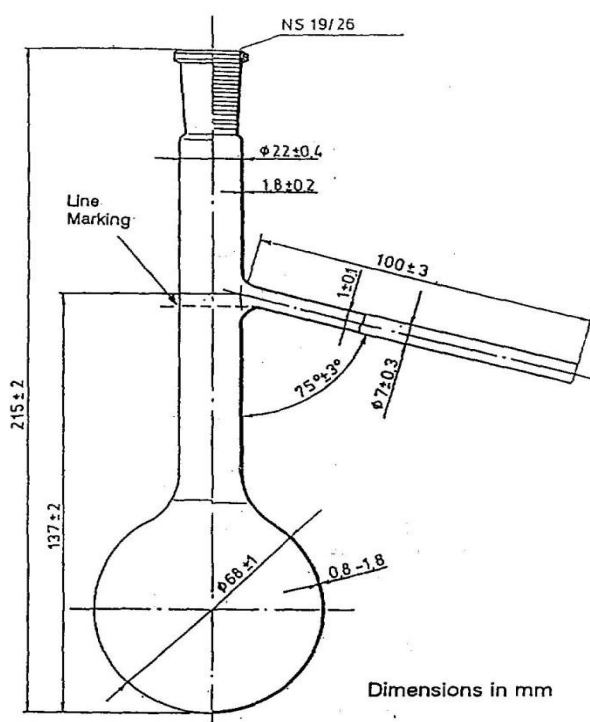
2.Η πτητικότητα αν και επηρεάζει το βαθμό εξάτμισης, είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας στην εφαρμογή της μεθόδου σε πολλά διαλύματα, ειδικά αυτών που χρησιμοποιούνται σε βαφές.

3.Η προδιαγραφή προϊόντων πετρελαίου συνήθως περιλαμβάνει την ύπαρξη ορίων απόσταξης ώστε τα λαμβανόμενα προϊόντα να παρουσιάζουν κατάλληλη πτητικότητα.

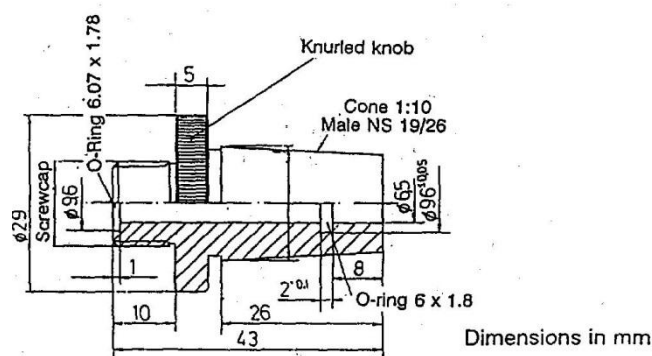
4.5. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

1.Εκτός και αν σημειώνεται αλλιώς, όλα αυτού του παραρτήματος και τα νούμερα αναφοράς των σχημάτων από τη παράγραφο 5.1 έως 5.8 αναφέρονται στη προδιαγραφή E133, προδιαγραφή στην οποία όλα τα αντικείμενα που έχουν καταγραφεί θα προσαρμόζονται.

2.Φιάλη A(100ml), όπως φαίνεται στο σχήμα 28 (E133) για φυσικά καύσιμα. Φιάλη B(125ml) όπως φαίνεται στο σχήμα 25 της μεθόδου αυτής ή όπως φαίνεται στο σχήμα 3(E133) για όλα τα άλλα.

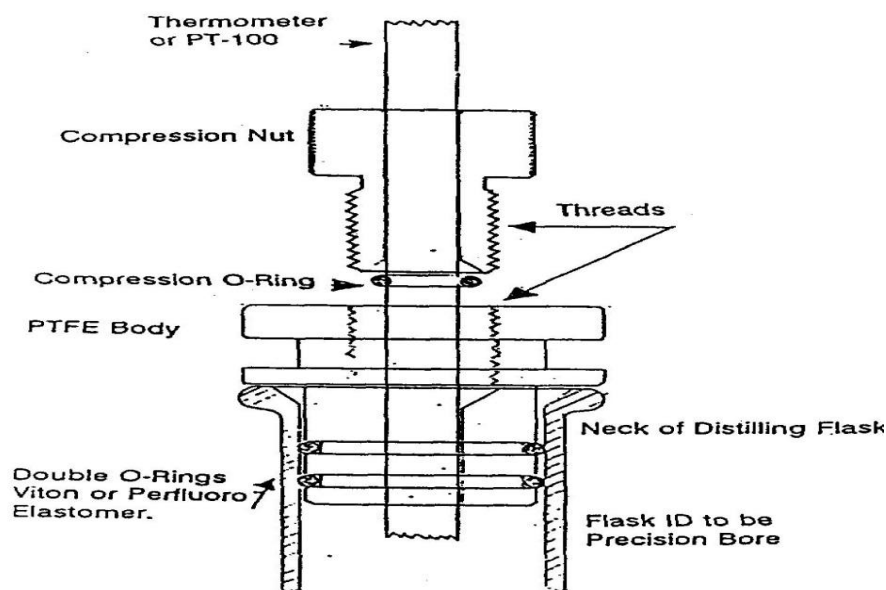


Σχήμα 25: Γυάλινη φιάλη απόσταξης



Σχήμα 26: Οδηγός κεντραρίσματος (PTFE) φιάλης απόσταξης

3. Συμπυκνωτής και λουτρό ψύξης, βάσει της προδιαγραφής (E 133)
4. Ασπίδα, βάσει της προδιαγραφής (E 133)
- 5.Θερμαντικό στοιχείο, βάσει της προδιαγραφής (E 133)
- 6.Φιάλη υποστήριξης: Πίνακας 2 (βάσει της προδιαγραφής E133), πλάκες A32mm(1,25 in), B38mm(1.5in) ή C50mm(2in).
- 7.Βαθμονομημένος κύλινδρος: Παράρτημα 9. Βαθμονόμηση B, 100ml όπως φαίνεται στο σχήμα 4 (προδιαγραφή E133). Ο κύλινδρος πρέπει να είναι βαθμονομημένος ανά 5ml και από 90ml έως 100ml ανά 1ml. Όταν η οργανολογία είναι αυτοματοποιημένη, ο κύλινδρος θα προσαρμόζεται στις φυσικές προδιαγραφές που περιγράφονται στο παράρτημα αυτό, με εξαίρεση τη βαθμονόμηση.
- 8.Για αυτοματοποιημένη οργανολογία, ο δείκτης γέμισης/μηχανισμός καταγραφής της μηχανής θα έχει ανάλυση 0,1ml με ακρίβεια $\pm 1\text{ml}$. Η ρύθμιση της συναρμολόγησης πρέπει να επιβεβαιώνεται σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η τυπική διαδικασία ρύθμισης αφορά στην επιβεβαίωση της απόδοσης όταν ο δείκτης περιέχει 5 και 100ml του υλικού αντίστοιχα.
- 9.Θερμικός αισθητήρας: Παράρτημα 10(E133). ASTM θερμόμετρα 7C (7F) και 8C (8F) ή IP θερμόμετρα 5C (χαμηλή απόσταση) και 6C (υψηλή απόσταση), τα οποία προσαρμόζονται στις IP προδιαγραφές για πρότυπα θερμόμετρα. Υπό ορισμένες πειραματικές συνθήκες ο βολβός του θερμόμετρου μπορεί να είναι 28°C(50°F) πάνω από τη θερμοκρασία που ενδείκνυται και σε μια θερμοκρασία 371°C(700°F) η θερμοκρασία του βολβού πλησιάζει μια κρίσιμη περιοχή μέσα στο γυαλί. Θερμόμετρα που έχουν εκτεθεί σε τέτοιες συνθήκες δεν πρέπει να ξαναχρησιμοποιούνται χωρίς πρώτα να ελεγχθεί το σημείο πάγου ώστε να επιβεβαιωθεί με πρότυπο όπως περιγράφεται στη προδιαγραφή E1 και στο πείραμα E77.



Σχήμα 27: Συσκευή κεντραρίσματος για σύνδεση του λαιμού της φιάλης απόσταξης

10. Συστήματα μέτρησης θερμοκρασιών που χρησιμοποιούν θερμοηλεκτρικά στοιχεία ή θερμόμετρα αντοχής, πρέπει να διαθέτουν την ίδια λανθάνουσα θερμοκρασία και ακρίβεια με ένα ισοδύναμο γυάλινο θερμόμετρο υδραργύρου. Σύγκριση με πρότυπα αυτών των θερμικών αισθητήρων πρέπει να πραγματοποιείται συστηματικά. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη μέθοδο που περιγράφεται (E220), ποτενσιομετρικά με τη χρήση πρότυπης αντίστασης ακριβείας, που εξαρτάται από τον τύπο καθαρισμού. Μια άλλη τεχνική είναι να αποσταχθεί καθαρό τολουόλιο σύμφωνα με τη μέθοδο D850 και να συγκριθεί η παρατηρούμενη θερμοκρασία με αυτή που παρατηρείται όταν το προαναφερθέν γυάλινο θερμόμετρο υδραργύρου χρησιμοποιηθεί κατά τη διεξαγωγή του πειράματος με μη αυτοματοποιημένη τεχνική υπό τις ίδιες συνθήκες.

- Παρατήρηση 1: Όταν το πείραμα διεξάγεται χειροκίνητα σε προϊόντα με χαμηλό σημείο ζέσεως μπορεί να παρεμποδιστεί η ανάγνωση μιας ή περισσότερων ενδείξεων λόγω του κεντραρίσματος της συσκευής.
- Παρατήρηση 2: Το τολουόλιο, έχει βρεθεί σε αναφορές εγχειριδίων, ότι βράζει στους 110,6°C υπό των συνθηκών της μεθόδου 1078 όπου χρησιμοποιεί θερμόμετρα που εμβαπτίζονται μερικώς. Επειδή αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί θερμόμετρα πλήρους εμβαπτίσεως, τα αποτελέσματα θα είναι χαμηλότερα και διαφορετικά μεταξύ τους. Κατά προσέγγιση είναι θερμόμετρα 7C(7F) ή IP 5C στους 109°C(228°C) και θερμόμετρα 8C(8F) ή IP 6C στους 110°C(230°F).

Ο θερμικός αισθητήρας τοποθετείται με τη βοήθεια μιας συσκευής που έχει σχεδιαστεί να εστιάζει μηχανικά τον αισθητήρα στο λαιμό της φιάλης. Η χρήση φελλού ή σιλικόνης με μια οπή στη μέση δεν είναι αποδεκτή για το σκοπό αυτό. Παραδείγματα αποδεκτών συσκευών εστίασης φαίνονται στα σχήματα 25 και 27.

4.6 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Προσδιορίζεται η ομάδα χαρακτηριστικών που αντιστοιχούν στο δείγμα που θα ελεγχθεί (πίνακας 11). Όπου η διαδικασία εξαρτάται από την ομάδα θα σημειώνεται στις επικεφαλίδες.

Η δειγματοληψία θα γίνεται σύμφωνα με το Practice D4057 ή το Test Method D4177 όπως περιγράφεται στο πίνακα 12.

Ομάδα 0: Συλλέγεται το δείγμα σε μπουκάλι το οποίο προηγουμένως έχει ψυχθεί από 0°C έως 4,5°C (32°F έως 40°F), κατά προτίμηση με εμβάπτιση του μπουκαλιού στο υγρό, όταν αυτό είναι εφικτό και απορρίπτοντας το πρώτο δείγμα. Όταν η εμβάπτιση δεν είναι εφικτή, το δείγμα θα εισαχθεί στο προηγούμενα ψυχθέν μπουκάλι κατά τέτοιο τρόπο ώστε, η ανακίνηση να είναι ελάχιστη. Κλείνεται το μπουκάλι αμέσως με ένα σφικτό πώμα και τοποθετείται σε λουτρό πάγου ή στο ψυγείο ώστε να διατηρηθεί το δείγμα σε αυτή τη θερμοκρασία.

Ομάδα 1 και 2: Συλλέγεται και φυλάσσεται το δείγμα όπως περιγράφεται στη παράγραφο 7.2.1 σε θερμοκρασία 0°C έως 10°C (32°F έως 50°F).

Ομάδα 3 και 4: Φυλάσσεται το δείγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν το δείγμα δεν είναι υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πρέπει να φυλαχθεί σε θερμοκρασία 11°C πάνω από το σημείο τήξεώς του.

Δείγματα που εμφανώς περιέχουν νερό δεν είναι κατάλληλα για τη μέθοδο αυτή.

Ομάδες 0, 1 και 2: Αν το δείγμα δεν είναι ξηρό, παραλαμβάνεται άλλο δείγμα που είναι απαλλαγμένο από το αιωρούμενο νερό, για το πείραμα.

Ομάδες 3 και 4: Σε περιπτώσεις που δεν είναι δυνατό να ληφθεί δείγμα ελευθέρου ύδατος, το αιωρούμενο ύδωρ μπορεί να αφαιρεθεί με ανακίνηση του δείγματος με άνυδρο θεϊκό νάτριο ή ένα άλλο κατάλληλο αποξηραντικό μέσο και αφαιρείται από το αποξηραντικό μέσο με στράγγιση.

4.7 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

1. Απευθυνθείτε στον πίνακα 13 και προετοιμάστε την οργανολογία όπως δεικνύεται ανάλογα με την ομάδα. Ρυθμίστε τη θερμοκρασία του κυλίνδρου, της φιάλης, του θερμικού αισθητήρα και του λουτρού ψύξης στη δεικνυόμενη θερμοκρασία.

2. Πάρτε ανάλογες προφυλάξεις ώστε η θερμοκρασία του λουτρού ψύξης και του κυλίνδρου να παραμένει σταθερή. Στο λουτρό ψύξης πρέπει η επιφάνεια του υγρού να είναι πάνω από το υψηλότερο σημείο του συμπυκνωτή. Αν κριθεί σκόπιμο, πάρτε κατάλληλα μέτρα για ανακύκλωση, ανακίνηση ή προσθήκη αερίου ρεύματος ώστε να είναι ομοιόμορφη η θερμοκρασία σε όλο το λουτρό. Ο κύλινδρος πρέπει να είναι σε λουτρό ώστε η επιφάνεια του υγρού να είναι τουλάχιστον στα 100ml είτε όλος ο κύλινδρος να είναι περιστοιχισμένος από ένα θάλαμο ανακυκλωμένου αέρα.

2.1 Ομάδες O, 1, 2 και 3: Κατάλληλα υλικά, για χαμηλών θερμοκρασιών λουτρά, είναι θρυμματισμένος πάγος, νερό, ψυγμένο αλατόνερο και ψυγμένη αιθυλενογλυκόλη.

2.2 Ομάδα 4: Κατάλληλα υλικά, για λουτρά θερμοκρασιών περιβάλλοντος και υψηλότερων, είναι κρύο νερό, ζεστό νερό ή θερμή αιθυλενογλυκόλη.

3. Αφαιρέστε όποιο υπολειπόμενο υγρό υπάρχει στο σωλήνα συμπύκνωσης, πλένοντας με ένα κομμάτι μαλακό πανί που δεν περιέχει βαμβάκι, το οποίο είναι προσδεμένο σε σχοινί ή χάλκινο σύρμα.

Ομάδες O, 1, 2 και 3: Προσαρμόζεται ένα θερμόμετρο 7C (7F), το οποίο έχει τοποθετημένο ελαστικό ή σιλικονούχο φελλό, σφιχτά στο λαιμό του δοχείου που περιέχει το δείγμα και φέρτε τη θερμοκρασία του δείγματος, στη θερμοκρασία που αναφέρεται στο πίνακα 13.

4. Μετρούνται με τον κύλινδρο 100ml δείγματος και μεταφέρετε όσο το δυνατό πιο πλήρες το περιεχόμενο του κυλίνδρου, στην αποστακτική φιάλη προσέχοντας να νη πάει υγρό στο σωλήνα εξάτμισης.

5. Τοποθετείται το θερμικό αισθητήρα μέσω μιας συσκευής που έχει σχεδιαστεί ώστε μηχανικά, να εστιάζει τον αισθητήρα στο λαιμό της φιάλης. Σε περίπτωση θερμομέτρου, ο βολβός εστιάζεται στο λαιμό και το χαμηλότερο σημείο του τριχοειδούς να βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με το υψηλότερο σημείο του κάτω μέρους του εσωτερικού τοιχώματος του σωλήνα εξάτμισης (σχήμα 27). Στη περίπτωση θερμοηλεκτρικού στοιχείου/θερμόμετρου αντοχής, ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή για τη τοποθέτηση.

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά ομάδας

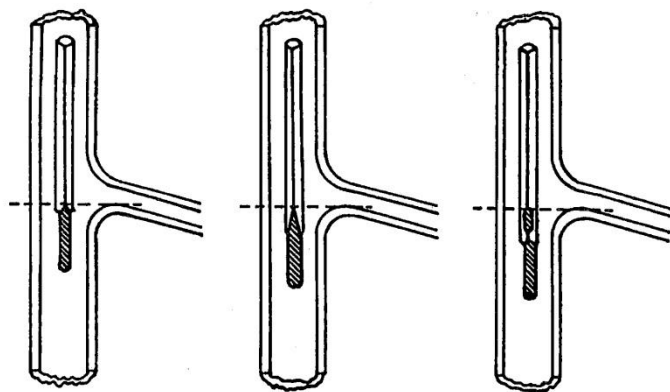
ASTM D 86					
Sample Characteristics	Group Characteristics				
	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
	Natural Gasoline				
	Distillate Type:				
	Vapor pressure at 37.8°C, kPa				
	100°F, psi				
	Distillation, IPB °C				
	°F				
	EP °C				
	°F				
		≥65.5	<65.5	<65.5	<65.5
		≥9.5	<9.5	<9.5	<9.5
				≤100	>100
				≤212	>212
		≤250	≤250	>250	>250
		≤482	≤482	>482	>482

Πίνακας 12: Δειγματοληψία

Sampling					
	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
	Temperature Sample Bottle:°C				
	°F				
	0 to 4.5	0 to 10			
	32 to 40	32 to 50			
	Temperature Stored Sample :°C				
	0 to 4.5	0 to 10	0 to 10	Ambient	Ambient
	°F				
	32 to 40	32 to 50	32 to 50	11°C above pour point Ambient	Ambient
If sample is wet	20°F above pour point				
	Resampl e	Resampl e	Resampl e	Dry in accordanc e with	Dry in accordanc e with
				7.3.2	7.3.2

Πίνακας 13: Προετοιμασία οργανολογίας

Preparation of Apparatus					
	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Flask, ml	100	125	125	125	125
ASTM Distillation Thermometer	7C (7F)	7C (7F)	7C (7F)	7C (7F)	8C (8B)
IP Distillation Thermometer	5C	5C	5C	5C	6C
Flask Support	A	B	B	C	C
Diameter of hole, mm (in.)	32(1.25)	38(1.5)	38(1.5)	50(2.0)	50(2.0)
Temperature at start of Test:					
Flask and thermometer, °C	0 to 4.5	13 to 18	13 to 18	13 to 18	Not above ambient
°F	32 to 40	55 to 65	55 to 65	55 to 65	
Flask Support and shield	Not above ambient	Not above ambient	Not above ambient	Not above ambient	
Graduate 100 ml change, °C	0 to 4.5	13 to 18	13 to 18	13 to 18	13 to ambient
°F	32 to 40	55 to 65	55 to 65	55 to 65	55 to ambient



Σχήμα 28: Τοποθέτηση θερμομέτρου στη φιάλη απόσταξης

6. Τοποθετείται ο σωλήνας εξάτμισης της φιάλης με τον ελαστικό ή σιλικονούχο φελλό στο σωλήνα συμπύκνωσης. Προσαρμόζεται η φιάλη σε κάθετη θέση έτσι ώστε ο σωλήνας εξάτμισης να επεκτείνεται στο σωλήνα συμπύκνωσης για μια απόσταση 25mm

έως 50mm (1 με 2 in). Υψώνεται και προσαρμόζεται η πλάκα υποστήριξης της φιάλης ώστε να εφαρμόζει σφιχτά στο κάτω μέρος της φιάλης.

7. Τοποθετείται ο κύλινδρος που χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί ο όγκος, χωρίς ξήρανση, μέσα στο λουτρό του, κάτω από το χαμηλότερο άκρο του σωλήνα συμπίκνωσης έτσι ώστε το άκρο του σωλήνα συμπίκνωσης να εστιάζεται στον κύλινδρο και να επεκτείνεται μέσα σε αυτό για μια απόσταση τουλάχιστον 25mm, αλλά, όχι κάτω από το σημείο των 100ml. Καλύπτεται ο κύλινδρος καλά με ένα κομμάτι απορροφητικό χαρτί ή παρόμοιο υλικό, το οποίο να έχει κοπεί ώστε να χωράει ικανοποιητικά στο σωλήνα συμπίκνωσης.

8. Σημειώνεται η θερμοκρασία του δωματίου και η επικρατούσα βαρομετρική πίεση. Προχωρείτε αμέσως στην απόσταση, όπως δίνεται στη μεθοδολογία.

4.8 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ:

1. Θερμαίνεται η φιάλη απόσταξης με το περιεχόμενο. Η θέρμανση στο στάδιο αυτό πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε ο χρόνος μεταξύ της αρχής της θέρμανσης και του αρχικού σημείου βρασμού να είναι αυτός που αναφέρεται στο πίνακα 14.

2. Παρατηρείται και σημειώνεται το αρχικό σημείο βρασμού. Αν ένα δοχείο εκτροπής δε χρησιμοποιείται, μεταφέρεται κατευθείαν το κύλινδρο ώστε το επάνω μέρος του συμπυκνωτή να ακουμπήσει το εσωτερικό τοίχωμά του.

3. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία έτσι ώστε ο χρόνος από το αρχικό σημείο βρασμού μέχρι το 5% με 10% ανάκτησης να είναι αυτός που αναφέρεται στο πίνακα 14.

4. Συνεχίζεται η ρύθμιση, ώστε ο ομοιόμορφος ρυθμός συμπίκνωσης από το 5% στο 10% ανάκτησης στα 5ml υπολείμματος στη φιάλη να είναι 4ml με 5ml ανά λεπτό.

5. Επαναλαμβάνεται όποια απόσταξη δεν έγινε σύμφωνα με τις προαναφερθείσες συνθήκες.

6. Αν παρατηρηθεί σημείο αποσύνθεσης, διακόπτεται η θέρμανση και ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στη παράγραφο 9.10.

7. Στο διάστημα μεταξύ του αρχικού σημείου βρασμού και του τέλους της απόσταξης, παρατηρείται και σημειώνονται δεδομένα απαραίτητα για τον υπολογισμό και την αναφορά των αποτελεσμάτων του πειράματος όπως απαιτείται από τις προδιαγραφές που υπάρχουν ή όπως έχουν προηγουμένως καταγραφεί για το δείγμα από αυτόν που εκτελεί το πείραμα. Αυτά τα παρατηρούμενα δεδομένα, μπορεί να συμπεριλαμβάνουν θερμοκρασίες σε ορισμένα ποσοστά ανάκτησης ή ποσοστά ανάκτησης σε ορισμένες θερμοκρασίες ή και τα δύο. Σημειώνονται όλοι οι όγκοι στον κύλινδρο ως πλησιέστεροι

κατά 0,5ml ή 0,1ml και όλες τις θερμοκρασίες ως πλησιέστερες κατά 0,5°C (1,0F) ή 0,1°C (0,1F) ως κατάλληλες ανάλογα με την οργανολογία που χρησιμοποιείται.

7.1 Ομάδα Ο - Σε περιπτώσεις που δεν παρατηρήθηκαν κάποια συγκεκριμένα δεδομένα, τότε καταγράφεται το αρχικό σημείο βρασμού, το τελικό σημείο βρασμού και τις θερμοκρασίες σε κάθε 10% πολλαπλάσιο του όγκου που ανακτήθηκε από το 10 έως το 90, που συμπεριλαμβάνονται.

7.2 Ομάδες 1, 2, 3 και 4 - Σε περιπτώσεις που δεν παρατηρούνται συγκεκριμένα δεδομένα, σημειώνεται το αρχικό σημείο βρασμού, το τελικό σημείο βρασμού ή το ξηρό σημείο ή και τα δύο, και θερμοκρασίες που έχουν ανακτηθεί στο 5, 15, 85 και 95% και σε κάθε 10% πολλαπλάσιο του όγκου που ανακτήθηκε από το 10 έως το 90.

8. Όταν το υπολειπόμενο υγρό μέσα στη φιάλη είναι περίπου 5ml, ρυθμίζεται τελικά η θέρμανση ώστε ο χρόνος από τα 5ml του υπολειπόμενου υγρού στη φιάλη στο τελικό σημείο βρασμού να είναι μεταξύ των ορίων που περιγράφονται στον πίνακα 14. Αν αυτή η συνθήκη δεν ικανοποιείται, επαναλαμβάνεται το πείραμα με κατάλληλη τροποποίηση της τελικής ρύθμισης της θερμοκρασίας.

Πίνακας 14: Συνθήκες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απόσταξης

Conditions during Distillation Process					
	Group 0	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Temperature of cooling bath °C °F	0-1	0-1	0-5	0-5	0-60
	32-34	32-34	32-40	32-40	32-140
Temperature of bath around °C receiving cylinder °F	0-4	13-18	13-18	13-018	±3
	32-40	55-65	55-65	55-65	±5
					of change temperature
Time from first application of heat to initial boiling point, min	2-5	5-10	5-10	5-10	5-15
Time from initial boiling point to 5% recovered, s		60-100	60-100		
to 10% recovered, min	3-4				
Uniform average rate of condensation from 5% recovered to 5ml in flask, MI/min	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Time recovered from 5 MI residue to end point, min	5 max	5 max	5 max	5 max	5 max

9. Παρατηρείται και σημειώνεται το τελικό σημείο βρασμού ή ξηρό σημείο ή και τα δυο και διακόπτεται η θέρμανση.

10. Καθώς ο σωλήνας συμπίκνωσης συνεχίζει να αποστάζει μέσα στον κύλινδρο, παρατηρείται ο όγκος του συμπυκνώματος σε διαστήματα των δυο λεπτών ώσπου δυο συνεχόμενες παρατηρήσεις να συμφωνούν. Μετρείται ο όγκος με ακρίβεια και σημειώνεται, πλησιέστερα στο 0,5ml ή 0,1ml ως κατάλληλο σύμφωνα με την οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε, ως επί τοις % ανάκτηση. Αν η απόσταξη είχε προηγουμένως διακοπεί εξαιτίας του σημείου αποσύνθεσης, αφαιρείται το ποσοστό ανάκτησης από το 100 και σημειώνεται αυτή τη διαφορά ως ποσοστό υπολείμματος και απώλειας και παραλείπετε η διαδικασία που περιγράφεται στην **11**.

11. Αφού κρυώσει η φιάλη μεταφέρεται το περιεχόμενό της μέσα σε ένα βαθμονομημένο κύλινδρο των 5 ml και έχοντας τη φιάλη πάνω από των 5ml κύλινδρο, αφήνεται η φιάλη να στραγγίσει μέχρι να μη παρατηρείται σημαντική αύξηση του όγκου του υγρού μέσα στο κύλινδρο των 5ml.

11.1 Ομάδα Ο - Ψύχεται ο κύλινδρος σε 0°C έως 4,5°C (32°F-40°F). Σημειώνεται ο όγκος στο κύλινδρο στο πλησιέστερο 0,1ml, ως ποσοστό υπολείμματος.

11.2 Ομάδες 1, 2 ,3 και 4 - Σημειώνεται ο όγκος στο κύλινδρο στο πλησιέστερο 0,1ml, ως ποσοστό υπολείμματος.

12. Το άθροισμα του ποσοστού ανάκτησης (**10**) και του ποσοστού υπολείμματος (**11**) είναι το ποσοστό της πλήρους ανάκτησης. Αφαιρείται το ολικό ποσοστό ανάκτησης από το 100, οπότε λαμβάνεται το ποσοστό απωλειών.

4.9 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΙ ΑΝΑΦΟΡΑ

1. Για κάθε πείραμα, υπολογίζονται και σημειώνονται οποιαδήποτε δεδομένα, όπως απαιτείται από τις προδιαγραφές ή όπως έχουν προηγουμένως καταγραφεί για το δείγμα (**7**). Σημειώνονται όλα τα ποσοστά πλησιέστερα στο 0,5 ή 0,1 και όλες οι θερμοκρασίες, Σημειώνεται η βαρομετρική πίεση στο πλησιέστερο 0,1KPa(1 mmHg).

2. Ομάδα 4 - Όταν χρησιμοποιείται ASTM θερμόμετρο 8C (8F) ή IP θερμόμετρο 6C σε πειράματα με καύσιμα αεροπλάνων και παρόμοια προϊόντα, ορθές ενδείξεις του θερμομέτρου μπορεί να παρεμποδιστούν από το φελλό. Για να ληφθούν τα επιθυμητά δεδομένα, μια δεύτερη απόσταξη μπορεί να γίνει σύμφωνα με την ομάδα 3. Σε τέτοιες περιπτώσεις, αναγνώσεις από ASTM θερμόμετρα 7C (7F) ή IP θερμόμετρα 5C μπορεί να καταγραφεί στη θέση των παρεμποδισμένων ASTM θερμομέτρων 8C (8F) ή του IP θερμομέτρου 6C αναγνώσεων, αν κάτι τέτοιο αναφέρεται στη μεθοδολογία του πειράματος. Αν, κατά συμφωνία, οι παρεμποδισμένες αναγνώσεις μπορεί να απορριφθούν, αυτό θα αναφέρεται στη μεθοδολογία του πειράματος.

3. Οι θερμοκρασίες θα διορθώνονται σε πίεση 101,3KPa (760mmHg) εκτός και αν οι ορισμοί προϊόντων, οι προδιαγραφές ή συμφωνίες μεταξύ του αγοραστή και του πωλητή δείχνουν ότι τέτοια διόρθωση δεν απαιτείται ή ότι τέτοια διόρθωση θα γίνει ως

προς μια άλλη πίεση αναφοράς. Η αναφορά θα περιλαμβάνει την απαιτούμενη πίεση και θα αναφέρεται εάν έχουν γίνει διορθώσεις ή όχι. Όταν η αναφορά είναι βασισμένη σε θερμοκρασίες που έχουν διορθωθεί στους 101,3KPa (760mmHg), να λαμβάνεται η διόρθωση σε κάθε θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Sydney Young όπως δίνεται στην εξίσωση 1 ή με τη βοήθεια του πίνακα 15.

Για θερμοκρασίες σε βαθμούς Celsius:

$$C_c = 0.0009 (101.3 - P_k) (273 + T_c) \quad (1)$$

$$C_c = 0.00012 (101.3 - P) (273 + t_c) \quad (2)$$

Για θερμοκρασίες σε βαθμούς Fahrenheit:

$$C_f = 0.00012 (760 - P) (460 + t_f) \quad (3)$$

Όπου:

C_c και F_f οι διορθώσεις που πρέπει αλγεβρικά να προστεθούν στις παρατηρούμενες θερμοκρασίες t_c ή t_f , αντιστοίχως.

P_k = η βαρομετρική πίεση, KPa, που επικρατεί στο χρόνο και στον τόπο διεξαγωγής του πειράματος.

P = η βαρομετρική πίεση, mmHg, που επικρατεί στο χρόνο και στο τόπο διεξαγωγής του πειράματος.

Ύστερα από τις διορθώσεις και τη στρογγυλοποίηση κάθε αποτελέσματος στο πλησιέστερο 0,5°C (0,5°F) ή 0,1°C (0,1°F) ως κατάλληλο για τη χρησιμοποιούμενη οργανολογία, χρησιμοποιούνται οι διορθωμένες θερμοκρασίες σε όλους τους περαιτέρω υπολογισμούς και αναφορές.

4. Αφού γίνουν οι απαραίτητες βαρομετρικές διορθώσεις των θερμοκρασιών, εάν αυτές απαιτούνται, τότε τα ακόλουθα δεδομένα δεν απαιτούν περαιτέρω υπολογισμούς, εκτός από την αναφορά των: αρχικού σημείου βρασμού, ξηρό σημείο, τελικό σημείο βρασμού, σημείο αποσύνθεσης και όλα τα αντίστοιχα ζευγάρια μεγεθών που αφορούν ποσοστά που ανακτήθηκαν και θερμοκρασίες.

5. Όταν οι θερμοκρασίες διορθώνονται σε πίεση 101,3KPa (760mmHg), η πραγματική απώλεια θα διορθωθεί και αυτή σε πίεση 101,3KPa (760mmHg), σύμφωνα με την εξίσωση: $L_c = AL + B$ (4)

Όπου: L = το ποσοστό απώλειας υπολογισμένο από τα δεδομένα του πειράματος

L_c = η διορθωμένη απώλεια

A και B = αριθμητικοί συντελεστές (σταθερές).

5.1 Τα μεγέθη A και B που εξαρτώνται από την επικρατούσα βαρομετρική πίεση φαίνονται στον πίνακα 6. Η επόμενη εξίσωση μπορεί να υποκατασταθεί.

$$L_c = \{(L - 0.499287) / (13.65651 - 0.12492914P_k)\} + 0.4997299 \quad (5)$$

$$L_c = \{(L - 0.499287) / (13.65651 - 0.01665174P)\} + 0.4997299 \quad (6)$$

Όπου: L ποσοστό απώλειας υπολογισμένο από τα δεδομένα του πειράματος

L_c = διορθωμένη απώλεια

P_k = πίεση σε KPa

P = πίεση σε mmHg

5.2 Το αντίστοιχο ποσοστό ανάκτησης υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση: $R_c = R + (L - L_c)$

Όπου: L = παρατηρούμενη απώλεια

L_c = διορθωμένη απώλεια

R = παρατηρούμενη ανάκτηση

R_c = διορθωμένη ανάκτηση

Πίνακας 15: Διορθώσεις θερμομέτρου κατά προσέγγιση

Approximate Thermometer Reading Corrections			
Temperature Range		Correction per 1.3 kPa (10 mm)	
		Difference in Pressure	
°C	°F	°C	°F
10 to 30	50 to 86	0,35	0,63
30 to 50	86 to 122	0,38	0,68
50 to 70	122 to 158	0,40	0,72
70 to 90	158 to 194	0,42	0,76
90 to 110	194 to 230	0,45	0,81
110 to 130	230 to 266	0,47	0,85
130 to 150	266 to 302	0,50	0,90
150 to 170	302 to 338	0,52	0,94
170 to 190	338 to 374	0,54	0,99
190 to 210	374 to 410	0,57	1,03
210 to 230	410 to 446	0,59	1,06
230 to 250	446 to 482	0,62	1,12
250 to 270	482 to 518	0,64	1,15
270 to 290	518 to 554	0,66	1,19
290 to 310	554 to 590	0,69	1,24
310 to 330	590 to 626	0,71	1,28
330 to 350	626 to 662	0,74	1,33
350 to 370	662 to 698	0,76	1,37
370 to 390	698 to 734	0,78	1,40
390 to 410	734 to 770	0,81	1,46

Πίνακας 16: Τιμές των σταθερών Α και Β

Values of Constants A and B Used in Obtaining Corrected Distillation Loss			
Observed Barometric Pressure			
kPa	mm Hg	A	B
74,6	560	0,231	0,384
76,0	570	0,240	0,380
77,3	580	0,250	0,375
78,6	590	0,261	0,369
80,0	600	0,273	0,363
81,3	610	0,286	0,357
82,6	620	0,300	0,350
84,0	630	0,316	0,342
85,3	640	0,333	0,333
86,6	650	0,353	0,323
88,0	660	0,375	0,312
89,3	670	0,400	0,300
90,6	680	0,428	0,286
92,0	690	0,461	0,269
93,3	700	0,500	0,250
94,6	710	0,545	0,227
96,0	720	0,600	0,200
97,3	730	0,667	0,166
98,6	740	0,750	0,125
100,0	750	0,857	0,071
101,3	760	1,000	0,000

5.3 Όταν οι θερμοκρασίες δεν έχουν διορθωθεί σε πίεση 101,3KPa (760mmHg), το ποσοστό υπολείμματος και το ποσοστό απωλειών πρέπει ν' αναφερθούν όπως παρατηρούνται σύμφωνα με τις παραγράφους 9.11 και 9.12 αντιστοίχως.

5.4 Όταν αναφέρονται δεδομένα, πρέπει ν' αναφέρεται εάν έχουν γίνει διορθώσεις ή όχι. Η διορθωμένη απώλεια δε θα χρησιμοποιηθεί σε υπολογισμούς των ποσοστών εξάτμισης.

6. Προτείνεται, η αναφορά να βασιστεί στις σχέσεις μεταξύ θερμοκρασιών και ποσοστών εξάτμισης, σε περιπτώσεις που το δείγμα είναι καύσιμο ή οποιοδήποτε άλλο προϊόν που κατατάσσεται στην ομάδα 1 ή σε περίπτωση που το ποσοστό απώλειας είναι μεγαλύτερο από 2,0. Σε άλλη περίπτωση, η αναφορά μπορεί να βασιστεί στη σχέση μεταξύ θερμοκρασιών και ποσοστών που έχουν εξατμιστεί ή έχουν ανακτηθεί. Κάθε αναφορά πρέπει να δηλώνει καθαρά με ποια βάση έχει γραφτεί.

7. Σε αναφορές ποσοστών που έχουν εξατμιστεί σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, προστίθεται το ποσοστό παρατηρούμενης απώλειας σε κάθε ένα από τα παρατηρούμενα ποσοστά που έχουν ανακτηθεί στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα αναφέρονται σαν τα αντίστοιχα ποσοστά που έχουν εξατμιστεί, που είναι: $P_e = P_r + L$ (8)

Όπου: L = η παρατηρούμενη απώλεια

P_e = το ποσοστό που εξατμίστηκε

P_r = το ποσοστό που ανακτήθηκε

8. Σε αναφορές θερμοκρασιών για συγκεκριμένα ποσοστά που έχουν εξατμιστεί, χρησιμοποιείται μία από τις παρακάτω μεθοδολογίες και δηλώνεται στην αναφορά, αν έχει χρησιμοποιηθεί η γραφική μεθοδολογία ή η αριθμητική μεθοδολογία.

8.1 Αριθμητική μεθοδολογία: Αφαιρείται η παρατηρούμενη απώλεια απόσταξης από κάθε συγκεκριμένο ποσοστό που έχει εξατμιστεί έτσι ώστε να ληφθεί το αντίστοιχο ποσοστό που ανακτηθεί. Υπολογίζεται κάθε απαιτούμενη θερμοκρασία όπως παρακάτω:

$$T = T_L + \frac{(T_H - T_L)}{R_H - R_L} \quad (9)$$

Όπου: T = το ποσοστό που ανακτήθηκε το οποίο αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο ποσοστό που εξατμίστηκε

R_H = ποσοστό που ανακτήθηκε το οποίο είναι κοντινό και μεγαλύτερο του R

R_L = ποσοστό που ανακτήθηκε το οποίο είναι κοντινό και μικρότερο του R

T_H = η θερμοκρασία που καταγράφηκε στο R_H

T_L η θερμοκρασία που καταγράφηκε στο R_L

Μεγέθη που λαμβάνονται από την αριθμητική μεθοδολογία επηρεάζονται στο βαθμό όπου τα διαγράμματα δεν είναι γραμμικά. Διαστήματα ανάμεσα σε διαδοχικά σημεία δεδομένων, δεν μπορούν σε κανένα στάδιο του πειράματος να είναι μεγαλύτερα από το διάστημα που δηλώνεται στην παράγραφο 9.7. Σε καμιά περίπτωση δεν μπορούν να γίνουν υπολογισμοί που να περιλαμβάνουν παρέκταση.

8.2 Γραφική μεθοδολογία: Χρησιμοποιώντας γραφικό χαρτί με ομοιόμορφες υποδιαίρέσεις, παριστάνεται σε διάγραμμα κάθε θερμοκρασία διορθωμένη ως προς τη βαρομετρική πίεση, αν απαιτείται, σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό που έχει επανακτηθεί. Σημειώνεται στο διάγραμμα το αρχικό σημείο βρασμού σε 0% επανάκτησης. Σχεδιάζεται μια καμπύλη που συνδέει τα σημεία. Για κάθε συγκεκριμένο ποσοστό που εξατμίστηκε, αφαιρείται η απώλεια απόσταξης ώστε να ληφθεί το αντίστοιχο ποσοστό που επανακτήθηκε και λαμβάνεται από το διάγραμμα η θερμοκρασία

που αντιστοιχεί στο ποσοστό που επανακτήθηκε. Μεγέθη που λαμβάνονται με παρεμβολή γραφικής μεθοδολογίας επηρεάζονται από τη προσοχή με την οποία σχεδιάζεται το διάγραμμα.

Παρατήρηση 3: Στο παράρτημα XI υπάρχουν αριθμητικά παραδείγματα που δείχνουν τις αριθμητικές μεθοδολογίες

4.10 ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΚΑΙ ΚΛΗΣΗ

Η ακρίβεια αυτής της μεθόδου όπως καθορίζεται από τη στατιστική εξέταση των αποτελεσμάτων, από μέσα από το εργαστήριο περιγράφεται παρακάτω. Ο πίνακας A.1.1 αναφέρεται ποιοι πίνακες και ποια σχήματα πρέπει να χρησιμοποιηθούν για τις διαφορετικές κατηγορίες καυσίμων, μεθόδων απόσταξης και βαθμίδων θερμοκρασίας.

- ***Επαναληψιμότητα***

1. Ομάδα Ο: Με σωστή φροντίδα και μεγάλη προσοχή στις λεπτομέρειες, διπλά αποτελέσματα που λαμβάνονται για το τελικό σημείο δεν πρέπει να διαφέρουν το ένα από το άλλο 3,5°C (6°F). Διαφορές σε διπλές θερμοκρασίες για κάθε συγκεκριμένο ποσοστό, δεν πρέπει να υπερβαίνουν ποσά ισοδύναμα με 2ml αποστάγματος για κάθε ποσοστό για το οποίο γίνεται λόγος.

2. Ομάδα 1: Η διαφορά ανάμεσα διαδοχικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τον ίδιο χειριστή με την ίδια οργανολογία και υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας σε πανομοιότυπα δείγματα προς εξέταση, μπορεί, σε τελική ανάλυση, με κανονική και σωστή εφαρμογή της μεθόδου, να υπερβαίνει τα μεγέθη που δηλώνονται στον πίνακα 17 (χειροκίνητα) ή πίνακα 18 (αυτόματα) σε μία περίπτωση στις είκοσι.

3. Ομάδες 2, 3 και 4: Η διαφορά ανάμεσα διαδοχικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τον ίδιο χειριστή με την ίδια οργανολογία και υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας, σε πανομοιότυπα δείγματα προς εξέταση, μπορεί με κανονική και σωστή εφαρμογή της μεθόδου να υπερβαίνει τα μεγέθη που δηλώνονται στο σχήμα 8 (χειροκίνητα) ή σχήμα 9 (αυτόματα), σε μία περίπτωση στις είκοσι.

Πίνακας 17: Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα για Ομάδα 1 (Χειροκίνητα)

Evaporated Point, %	Manual Repeatability		Manual Repeatability		Manual Repeatability		Manual Repeatability	
	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F
IBP	3,3	6	5,6	10	3,9	7	7,2	13
5	1,9+0,86 S _C	3,4+0,8 6S _F	3,1+1,74 S _C	5,6+1,7 4S _F	2,1+0,67 S _C	3,8+0,6 7S _F	4,4+2,0 S _C	7,9+2,0 S _F
10	1,2+0,86 S _C	2,2+0,8 6S _F	2,0+1,74 S _C	3,6+1,7 4S _F	1,7+0,67 S _C	3,0+0,6 7S _F	3,3+2,0 S _C	6,0+2,0 S _F
20	1,2+0,86 S _C	2,2+0,8 6S _F	2,0+1,74 S _C	3,6+1,7 4S _F	1,1+0,67 S _C	2,0+0,6 7S _F	3,3+2,0 S _C	6,0+2,0 S _F
30-70	1,2+0,86 S _C	2,2+0,8 6S _F	2,0+1,74 S _C	3,6+1,7 4S _F	1,1+0,67 S _C	2,0+0,6 7S _F	2,6+2,0 S _C	4,7+2,0 S _F
80	1,2+0,86 S _C	2,2+0,8 6S _F	2,0+1,74 S _C	3,6+1,7 4S _F	1,1+0,67 S _C	2,0+0,6 7S _F	1,7+2,0 S _C	3,0+2,0 S _F
90	1,2+0,86 S _C	2,2+0,8 6S _F	0,8+1,74 S _C	1,4+1,7 4S _F	1,1+0,67 S _C	2,0+0,6 7S _F	0,7+2,0 S _C	1,2+2,0 S _F
95	1,2+0,86 S _C	2,2+0,8 6S _F	1,1+1,74 S _C	1,9+1,7 4S _F	2,5+0,67 S _C	4,5+0,6 7S _F	2,6+2,0 S _C	4,7+2,0 S _F
FBP	3,9	7	7,2	13	4,4	8	8,9	16

- **Αναπαραγωγιμότητα**

1. Ομάδα 1: Η διαφορά μεταξύ δύο μεμονωμένων και ανεξάρτητων αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικούς χειριστές που εργάζονται σε διαφορετικά εργαστήρια πάνω σε πανομοιότυπα δείγματα προς εξέταση, μπορεί με κανονική και σωστή εφαρμογή της μεθόδου, να υπερβαίνει τα μεγέθη που δηλώνονται στον πίνακα 17 (χειροκίνητα) ή πίνακα 18 (αυτόματα), σε μία περίπτωση στις είκοσι.

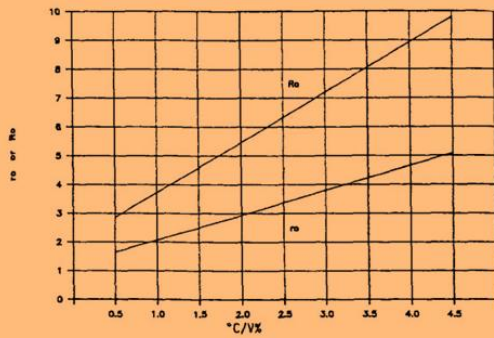
2. Ομάδες 2, 3 και 4: Η διαφορά μεταξύ δύο μεμονωμένων και ανεξάρτητων αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικούς χειριστές που εργάζονται σε διαφορετικά εργαστήρια πάνω σε πανομοιότυπα δείγματα προς εξέταση, μπορεί με κανονική και σωστή εφαρμογή της μεθόδου, να υπερβαίνει τα μεγέθη που δηλώνονται στο σχήμα 6 (χειροκίνητα, °C) ή σχήμα 32 (χειροκίνητα, °F) ή πίνακας 19 (αυτόματα), σε μία μόνο περίπτωση στις είκοσι.

Πίνακας 18: Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα για Ομάδα 1 (Αυτόματο)

Repeatability and Reproducibility for Group 1 (Automatic)				
Evaporated Point	Repeatability ^A		Reproducibility ^A	
	°C	°F	°C	°F
IBP	3,9	7	7,2	13
5%	$r_0 + 1,0$	$r_0 + 1,8$	$R_0 + 1,78$	$R_0 + 3,2$
10%	$r_0 + 0,56$	$r_0 + 1,0$	$R_0 + 0,72$	$R_0 + 1,3$
20%	r_0	r_0	$R_0 + 0,72$	$R_0 + 1,3$
30 to 70%	r_0	r_0	R_0	R_0
80%	r_0	r_0	$R_0 + 0,94$	$R_0 + 1,7$
90%	r_0	r_0	$R_0 + 1,9$	$R_0 + 3,5$
95%	$r_0 + 1,4$	$r_0 + 2,5$	R_0	R_0
FBP	4,4	8	8,9	16

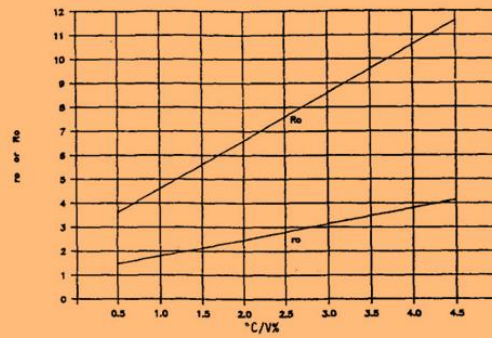
Πίνακας 19: Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα για Ομάδες 2, 3, και 4. (Αυτόματο)

Repeatability and Reproducibility for Group 1 (Automatic)				
Evaporated Point	Repeatability ^A		Reproducibility ^A	
	°C	°F	°C	°F
IBP	3,5	6,3	8,5	15,3
2%	3,5	6,3	$2,6 + 1,92S$	$4,7 + 1,92S$
5%	$1,1 + 1,08S$	$2,0 + 1,08S$	$2,0 + 2,53S$	$3,6 + 2,53S$
10%	$1,2 + 1,42S$	$2,2 + 1,42S$	$3,0 + 2,64S$	$5,4 + 2,64S$
20 to 70%	$1,2 + 1,42S$	$2,2 + 1,42S$	$2,9 + 3,97S$	$5,2 + 3,97S$
80%	$1,2 + 1,42S$	$2,2 + 1,42S$	$3,0 + 2,64S$	$5,4 + 2,64S$
90 to 95%	$1,1 + 1,08S$	$2,0 + 1,08S$	$2,0 + 2,53S$	$3,6 + 2,53S$
FBP	3,5	6,3	10,5	18,9



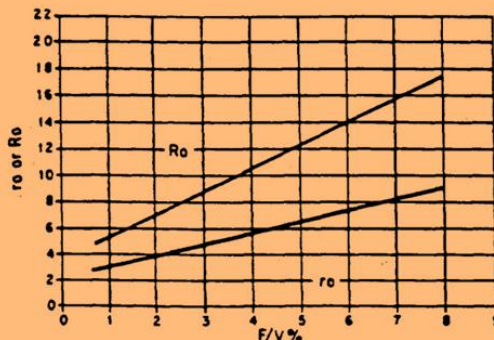
NOTE—
 $r_0 = 0.864 (°C/V \%) + 1.214$ (14)
 $R_0 = 1.736 (°C/V \%) + 1.994$ (15)

FIG. 4 GROUP 1—Repeatability, r_0 and Reproducibility, R_0^{10}



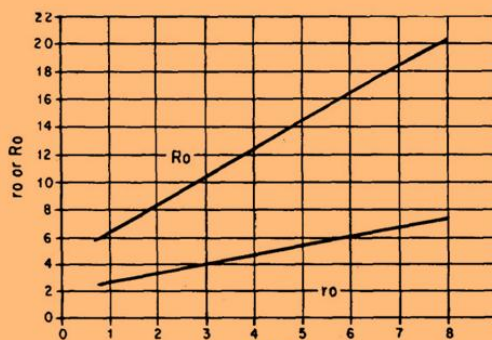
NOTE—
 $r_0 = 0.673 (°C/V \%) + 1.131$ (18)
 $R_0 = 1.996 (°C/V \%) + 2.617$ (19)

FIG. 6 GROUP 1—Repeatability, r_0 and Reproducibility, R_0^{11}



NOTE—
 $r_0 = 0.864 (°F/V \%) + 2.186$ (16)
 $R_0 = 1.736 (°F/V \%) + 3.589$ (17)

FIG. 5 GROUP 1—Repeatability, r_0 and Reproducibility, R_0^{10}



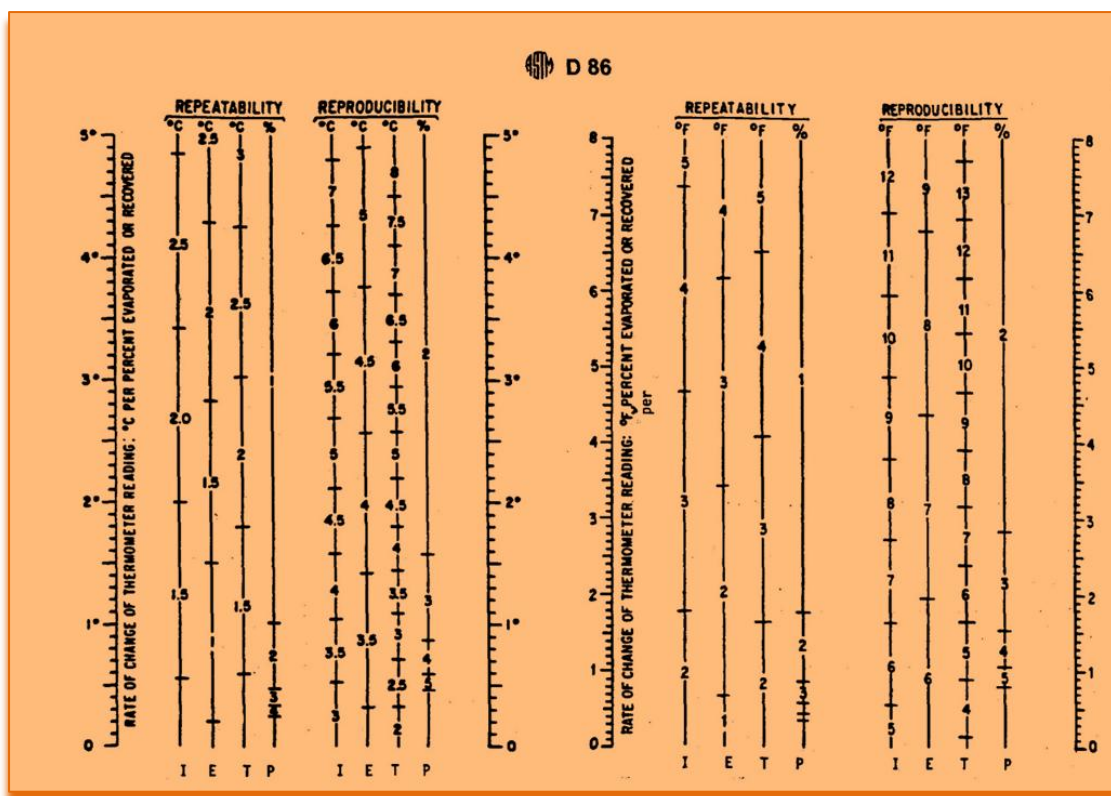
NOTE—
 $r_0 = 0.673 (°F/V \%) + 2.036$ (20)
 $R_0 = 1.998 (°F/V \%) + 4.711$ (21)

FIG. 7 GROUP 1—Repeatability, r_0 and Reproducibility, R_0^{11}

- Σχήμα 29: Ομάδα 1—Επαναληψιμότητα, r_0 και Αναπαραγωγιμότητα, R_0^{10}
 Σχήμα 30: Ομάδα 1—Επαναληψιμότητα, r_0 και Αναπαραγωγιμότητα, R_0^{10}
 Σχήμα 31: Ομάδα 1—Επαναληψιμότητα, r_0 και Αναπαραγωγιμότητα, R_0^{11}
 Σχήμα 32: Ομάδα 1—Επαναληψιμότητα, r_0 και Αναπαραγωγιμότητα, R_0^{11}

Για να διευκολυνθεί η χρήση των σχημάτων και των πινάκων, ο ρυθμός των μεταβολών στις θερμοκρασίες σε βαθμούς Celsius (Fahrenheit) ανά ποσοστό που ανακτήθηκε, σε όποιο σημείο μεταξύ 10% και 90%, υποτίθεται ότι είναι το ίδιο με το μέσο ρυθμό μεταξύ δύο σημείων δεδομένων που είναι ισαπέχοντα τόσο από πάνω όσο και από κάτω από το εν λόγω σημείο. Η περιοχή μεταξύ του εν λόγω σημείου και όποιου άλλου σημείου των δεδομένων δεν αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 10% που ανακτήθηκε σε κάθε περίπτωση και όχι περισσότερο του 5%, αν το εν λόγω σημείο είναι το 5% σημείο. Ακρίβεια μεθόδων για τυπικά χαρακτηριστικά της κλίσης για τις ομάδες 2, 3 και 4 (αυτόματα) δίνονται στον πίνακα 10.

Οι εξισώσεις που ακολουθούν χρησιμοποιούνται ως οδηγοί στον υπολογισμό C/V% (F/V%). Σε περίπτωση που το τελικό σημείο απόσταξης, εμφανιστεί πριν το σημείο των 95%, τότε πρέπει να γίνουν κατάλληλες τροποποιήσεις στη χρήση αυτών των εξισώσεων.



Σχήμα 33: Χειροκίνητη μέθοδος-ακρίβεια της μεθόδου απόσταξης σε βαθμούς Celsius και Fahrenheit D 86-IP 123

1. Για την ομάδα 1 στη χειροκίνητη μέθοδο και για όλες τις ομάδες στην αυτόματη μέθοδο, το αρχικό σημείο βρασμού και το τελικό σημείο δεν απαιτούν C/V% (F/V%).

2. Για τις ομάδες 2, 3 και 4, στη χειροκίνητη μέθοδο, ο ρυθμός μεταβολής των θερμοκρασιών σε βαθμούς Celsius ανά ποσοστό που ανακτήθηκε πρέπει να υπολογίζεται από την πλησιέστερη ανάγνωση (5% σε περίπτωση του IBP και 90% ή 95% σε περίπτωση του FBP) και την αντιστοιχία των IBP ή FBP.

Το 5% που ανακτήθηκε υπολογίζεται ως εξής:

$$C/V\%, (F/V \%) = 0,1(T_{10} - T_{IBP}) \quad (10)$$

Το 10% με 80% που ανακτήθηκε υπολογίζεται ως εξής:

$$C/V\%, (F/V \%) = 0,05(T_{V+10} - T_{V-10}) \quad (11)$$

Το 90% που ανακτήθηκε υπολογίζεται ως εξής:

$$C/V\%, (F/V \%) = 0,1(T_{90} - T_{80}) \quad (12)$$

Το 95% που ανακτήθηκε υπολογίζεται ως εξής:

$$C/V\%, (F/V \%) = 0,2(T_{95} - T_{90}) \quad (13)$$

Όπου:

$C/V\%$ = ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας στον όγκο του εν λόγω ποσοστού, σε $^{\circ}\text{C}$.

$F/V\%$ = ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας στον όγκο του εν λόγω ποσοστού, σε $^{\circ}\text{F}$.

T = η θερμοκρασία στο ποσοστό του όγκου που ανακτήθηκε, που δηλώνεται από την υποσημείωση.

Υποσημειώσεις:

V = ο όγκος του εν λόγω ποσοστού που ανακτήθηκε

$V-10$ = το 10% λιγότερο του όγκου του εν λόγω ποσοστού

$V+10$ = το 10% περισσότερο του όγκου του εν λόγω ποσοστού

IBP, 5, 10, 80, 90, 95 = κατάλληλο ποσοστό όγκου που δηλώθηκε

- **Κλίση**

1. Απόλυτη κλίση: Εξαιτίας της χρήσης θερμομέτρων πλήρους εμβαπτίσεως ή συστημάτων θερμικών αισθητήρων σχεδιασμένα να τα αντιγράφουν, οι θερμοκρασίες απόσταξης σε αυτή τη μέθοδο είναι κατιτί χαμηλότερες από τις πραγματικές τιμές της θερμοκρασίας. Το ποσό της απόλυτης κλίσης δεν έχει καθοριστεί.

2. Σχετική κλίση: Υπάρχει μια κλίση ανάμεσα στα εμπειρικά αποτελέσματα των ιδιοτήτων της απόσταξης που πάρθηκαν από τη μέθοδο αυτή και το αληθινό σημείο βρασμού της καμπύλης απόσταξης που πάρθηκε από τη μέθοδο D2892. Το ποσό της σχετικής κλίσης ανάμεσα στις δύο μεθόδους δεν έχει καθοριστεί.

2.1 Ομάδες 1, 2, 3 και 4: Οι πίνακες A1.2, A1.3 και A1.4 δηλώνουν την κλίση ανάμεσα στην αυτόματη και τη χειροκίνητη οργάνολογία.



Εικόνα 1: Αυτόματη συσκευή απόσταξης, μοντέλο OPTIDIST

Πίνακας –Α1: Συνοπτική περίληψη των συγκριτικά χειροκίνητα και αυτόματα αποτελεσμάτων απόσταξης

Condensed Summary of Comparative Manual and Automatic Distillation Results					
Celsius					
Gasoline - 26 laboratories and 14 samples (see Table A1.3)					
Kerosine - 8 tests in 4 laboratories manual, 6 tests in 3 laboratories automatic					
Max	176,5 , 174,5	193,5 , 193	215,5 , 215,5	248 , 248,5	268 , 268,5
Min	171,5 , 172	191 , 190,5	213,5 , 214	245,5 , 246,5	264 , 265
Average	174,5 , 173,5	191,5 , 191,5	214,5 , 214,5	246 , 247	265,5 , 266,5
Diesel Fuel - 10 tests in 5 laboratories manual and automatic					
Max	190,5 , 189	215 , 218	268,5 , 269	322 , 323	341,5 , 343
Min	179,5 , 179,5	208,5 , 208,5	264 , 264	318 , 316	337 , 338,5
Average	185,5 , 184,4	213 , 214	266 , 266	319,5 , 318,5	340 , 340,5
Fahrenheit					
Gasoline - 26 laboratories and 14 samples (see Table A1.4)					
	Initial Boiling	10%	50%	90%	End Point
	Point	Evaporated	Evaporated	Evaporated	
Kerosine - 8 tests in 4 laboratories manual, 6 tests in 3 laboratories automatic					
Max	350 , 346	380 , 379	420 , 420	478 , 479	514 , 515
Min	341 , 342	376 , 375	416 , 417	474 , 476	507 , 509
Average	346 , 344	377 , 377	418 , 418	475 , 477	510 , 512
Diesel Fuel - 10 tests in 5 laboratories manual and automatic					
Max	375 , 372	419 , 424	515 , 516	612 , 613	647 , 649
Min	355 , 355	407 , 407	507 , 507	604 , 601	639 , 641
Average	366 , 364	415 , 417	511 , 511	607 , 605	644 , 645

Πίνακας –Α1.3: Απόκλιση μεταξύ των μεθόδων (°C)

Bias Between Methods (ADA-Manual) °C (Based on Average of ASTM and IP Data)														
Sample	IBP	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	FBP	Sample
1	1,1	1,9	2,2	1,6	1,4	0,7	0,8	0,7	0,7	0,1	0,4	0,7	-0,4	1
2	(+0,9)	0,0	0,8	0,5	0,4	0,6	0,2	0,1	0,1	0,4	(4,7) ^B	(1,3) ^B	(-1,2) ^B	2
3	0,7	1,4	1,6	1,0	0,8	0,6	0,3	0,1	0,2	0,9	0,5	0,1	-0,8	3
4	0,3	0,6	0,8	0,8	0,3	0,7	0,6	0,8	1,1	1,2	0,8	0,5	-0,9	4
5	0,5	1,3	1,3	1,3	1,2	1,0	0,9	0,6	0,8	1,0	0,4	0,4	-0,9	5
6	1,2	1,2	1,6	1,2	1,2	1,1	0,8	1,1	1,2	0,2	-0,1	0,2	-0,3	6
7	0,3	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	1,0	1,5	1,6	1,6	1,5	1,7	-0,7	7
8	0,3	0,5	0,7	0,6	0,7	1,2	1,2	1,1	1,3	1,9	1,1	1,2	-0,8	8
9	1,7	2,0	1,8	1,5	1,5	1,5	1,2	0,9	1,3	0,6	-0,4	0,4	-1,2	9
10	1,5	1,5	1,2	0,7	0,4	0,6	0,9	1,0	1,4	1,9	0,9	0,1	-2,1	10
11	0,9	1,1	1,2	0,8	0,7	0,6	1,1	1,0	0,4	0,5	-0,4	0,1	-0,8	11
12	1,0	(2,4) ^B	2,3	1,2	1,2	1,2	1,2	0,9	1,1	0,2	-0,7	(-0,8) ^B	-0,9	12
13 ^A	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,9	1,4	1,0	0,1	1,1	1,2	1,0	-1,2	13 ^A
14 ^A	0,5	0,4	0,7	0,5	0,8	1,1	1,7	1,7	1,0	0,8	0,3	0,0	-0,8	14 ^A

Πίνακας –Α1.4: Απόκλιση μεταξύ των μεθόδων (°F)

Bias Between Methods (ADA-Manual) °F (Based on Average of ASTM and IP Data)														
Sample	IBP	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	FBP	Sample
1	1,9	3,4	4,0	2,9	2,5	1,2	1,4	1,2	1,3	0,1	0,8	1,2	-0,7	1
2	(+1,6) ^B	(0,0) ^B	1,5	0,9	0,7	1,1	0,4	0,2	0,1	0,7	(8,4) ^B	(2,3) ^B	(-2,2) ^B	2
3	1,2	2,5	2,8	1,7	1,4	1,0	0,5	0,1	0,4	1,6	0,9	0,1	-1,4	3
4	0,5	1,1	1,5	1,4	0,6	1,2	1,1	1,4	1,9	2,1	1,4	0,9	-1,7	4
5	0,9	2,3	2,3	0,6	2,1	1,7	1,6	1,0	1,4	1,8	0,7	0,8	-1,7	5
6	2,1	2,2	2,8	2,1	2,1	2,0	1,4	2,0	2,1	0,4	-0,1	0,4	-0,5	6
7	0,6	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,8	2,6	2,8	2,8	2,6	3,1	-1,3	7
8	0,6	0,9	1,3	1,2	1,2	2,1	2,1	2,0	2,4	3,4	2,0	2,1	-1,4	8
9	3,1	3,5	3,2	2,6	2,6	2,7	2,1	1,6	2,3	1,1	-0,7	0,8	-2,1	9
10	2,7	2,7	2,1	0,8	0,8	1,0	1,6	1,7	2,5	3,4	1,6	0,2	-3,8	10
11	1,6	2,0	2,1	1,2	1,2	1,0	1,9	1,7	0,8	0,9	-0,7	0,2	-1,4	11
12	1,8	(+4,2) ^B	4,1	2,2	2,2	2,1	2,1	1,6	1,9	0,4	-1,2	(-1,5) ^B	-1,7	12
13 ^A	0,5	0,5	0,7	0,3	0,3	1,6	2,5	1,7	0,2	2,0	2,1	1,8	-2,2	13 ^A
14 ^A	0,9	0,7	1,2	1,4	1,4	2,0	3,0	3,0	1,8	1,5	0,6	0,0	-1,4	14 ^A

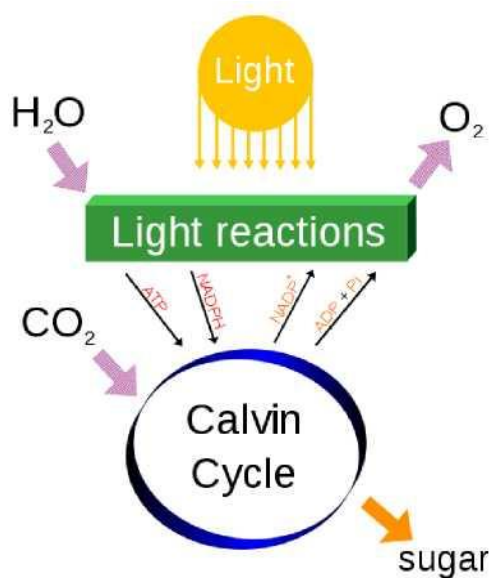
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Ντήζελ

5.1 Εισαγωγή

Το πετρέλαιο καθώς και άλλα ορυκτά καύσιμα αποτελούνται κυρίως από υδρογονάνθρακες, διότι δημιουργούνται από άνθρακα και υδρογόνο. Με την διαδικασία της φωτοσύνθεσης τα φυτά δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα και παράγουν γλυκόζη σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



Συνεπώς η γλυκόζη αποτελεί τη πρωταρχική μητρική οργανική ένωση όλων των οργανικών ενώσεων, αφού είναι προϊόν της φωτοσύνθεσης, όπου και πραγματοποιείται η μοναδική βιολογική διεργασία της μετατροπής του ανόργανου άνθρακα σε οργανικό.



Εικόνα 2: Διαδικασία φωτοσύνθεσης

Οπότε με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης και της αναερόβιας αποικοδόμησης λιπών, πρωτεϊνών και υδατανθράκων θαλάσσιας και χερσαίας φυτικής και ζωικής ύλης, καθώς και από πλαγκτόν και άλγες, δημιουργούνται οι υδρογονάνθρακες.

5.2 Παραγωγή Ντίζελ στο διυλιστήριο

Σκοπός ενός διυλιστηρίου πετρελαίου είναι να διαχωρίσει το αργό πετρέλαιο, αρχικά σε κλάσματα με βάση τις περιοχές των σημείων βρασμού των συστατικών του, παίρνοντας ενδιάμεσα ακατέργαστα προϊόντα και στη συνέχεια να επεξεργαστεί περαιτέρω τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα, κάνοντας τις κατάλληλες μεταξύ τους αναμίξεις για την παράγωγή τελικών προϊόντων με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Οι λειτουργικές διεργασίες ενός διυλιστηρίου μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

1. Διεργασίες διαχωρισμού:
 - Αφαλάτωση αργού
 - Απόσταξη
2. Διεργασίες Χημικής μετατροπής
3. Διεργασίες φινιρίσματος και ανάμιξης προϊόντων
 - Αναμίξεις
 - Επεξεργασία με οξέα-αλκάλια
 - Επεξεργασία με απορροφητικές γαίες
 - Επεξεργασία με διαλυτές- Εκχύλιση

Το αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται με κλασματική απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση σε διάφορα κλάσματα από τα οποία, με περαιτέρω επεξεργασία, παράγονται τα τελικά προϊόντα. Το πρώτο κλάσμα ονομάζεται ακατέργαστη νάφθα και λαμβάνεται στην περιοχή βρασμού του αργού πετρελαίου από το αρχικό σημείο βρασμού μέχρι θερμοκρασία 150-200°C, ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα της νάφθας. Τα επόμενα κλάσματα είναι τα μεσαία κλάσματα, δηλαδή κηροζίνη και αεριέλαιο (Gasoil) και λαμβάνονται στην περιοχή βρασμού μέχρι περίπου 370°. Από το αεριέλαιο μετά από επεξεργασία παράγεται το Ντίζελ. Το υπόλοιπο από το αργό πετρέλαιο είναι το υπόλειμμα, το οποίο δεν αποστάζει σε ατμοσφαιρική πίεση και οδηγείται σε απόσταξη υπό κενό.

Οι διεργασίες είναι φυσικές διεργασίες διαχωρισμού, δηλαδή χωρίς χημικές αντιδράσεις και επομένως σε αυτές δεν αλλάζει ο χαρακτήρας των μορίων των υδρογονανθράκων και των άλλων ενώσεων που περιέχονται στα κλάσματα του αργού πετρελαίου, ούτε κατά συνέπεια και οι ιδιότητες τους. Κάθε διυλιστήριο έχει συγκεκριμένο σχέδιο παραγωγής Ντίζελ και ένα από αυτά περιγράφεται παρακάτω.[14]

5.3 Ιδιότητες Ντίζελ

Για την επιλογή ενός καύσιμου προοριζομένου για πολύτροφους κινητήρες Ντίζελ πρέπει να εξετάζονται και να λαμβάνονται υπόψη οι παρακάτω ιδιότητες:

Καθαρότητα: Το καύσιμο πρέπει να είναι καθαρό από προσμίξεις (ρητίνες, θείο, κεριά και άλλα συστατικά) και από επικαθήσεις λασπών για την καλή λειτουργία του κινητήρα (αντλία καύσιμου, ψεκαστήρες).

Ιξώδες: Πρέπει να είναι μικρό, για να μπορεί το καύσιμο να ρέει ελεύθερα στις χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και τόσο ώστε να λιπαίνει κανονικά την αντλία καύσιμου και τα έμβολα των ψεκαστήρων. Το ιξώδες ακόμη καθορίζει το μέγεθος των σταγονιδίων ψεκασμού από τα οποία εξαρτάται η διασπορά του ψεκαζόμενου καύσιμου. Το ιξώδες ενός ρευστού δείχνει την αντίσταση του στη ροή. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση στη ροή. Καθώς το ιξώδες μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη θερμοκρασία, πρέπει να αναφέρεται η θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση, που για το Ντίζελ είναι συνήθως 20 ή 40 °C. *Το ιξώδες του καύσιμου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχει.*

Ικανότητα ανάφλεξης-Σημείο ανάφλεξης (Flash Point): Ικανότητα ανάφλεξης είναι η ιδιότητα του καύσιμου να αναφλέγεται αυτόματα υπό την επίδραση των εντός του κινητήρα συνθηκών. Σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία, στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή, όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με την μετωπική πτητικότητα του καυσίμου και καθορίζει τα ελαφρύτερα συστατικά, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Αποτελεί μια προδιαγραφή ασφάλειας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, ενώ είναι και ένδειξη επιμόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά (βενζίνη).

Αριθμός κετανίου: Δείχνει την ετοιμότητα ενός καυσίμου να αναφλέγεται, όταν ψεκάζεται σε έναν κινητήρα Diesel. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ποιότητας και της καθυστέρησης ανάφλεξης του ντίζελ κίνησης. Αυτό είναι το χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης της έγχυσης και της έναρξης της καύσης (ανάφλεξη) των καυσίμων.

Σημείο ανιλίνης: Είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία είναι πλήρως αναμίξιμοι ίσοι όγκοι δείγματος και ανιλίνης ($C_6H_5NH_2$). Η ανιλίνη είναι μια αρωματική ένωση και το σημείο ανιλίνης αποτελεί μια ένδειξη της περιεκτικότητας του καυσίμου σε αρωματικές ενώσεις. Η μέθοδος προσδιορισμού του σημείου ανιλίνης τείνει να περιοριστεί λόγω της τοξικότητάς της.

Δείκτης Diesel ($\Phi.I$): Είναι ένας εμπειρικός τρόπος πρόβλεψης της ποιότητας ανάφλεξης ενός καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε από το Βρετανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου μέσω του σημείου ανιλίνης και του A.P.I.

Πυκνότητα: Η μάζα της μονάδας όγκου του καυσίμου μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για την σύστασή του και χαρακτηριστικά σχετικά με τη λειτουργία, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες

και η τάση για σχηματισμό καπνού. Οι πυκνότητες των ομάδων μειώνονται στη σειρά:

Παραφινικοί < Ναφθενικοί < Αρωματικοί

Πτητικότητα: Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καύσιμου Ντήζελ εκφράζονται σε ορούς θερμοκρασίας, στην οποία αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες από ένα δείγμα καυσίμου, υπό ελεγχόμενη θέρμανση σε πρότυπη συσκευή. Η απόσταξη χαρακτηρίζει και άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, τη θερμοκρασία ανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Είναι δε σημαντικός παράγοντας έλεγχου της ποιότητας του καυσίμου.

Λιπαντική ικανότητα: Είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς το καύσιμο θα πρέπει να λιπαίνει κατά κύριο λόγο τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού. Η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου εκτιμάται από το ιξώδες του.

Περιεκτικότητα σε θείο: Εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Η μέτρησή του βασίζεται σε φθορισμό ακτινών Χ. Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης, οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής, για να μπορέσουν να επιτύχουν τα αυστηρά όρια που ισχύουν.

Τέφρα: Τα Ντήζελ μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών, που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση, όπως αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου, καθώς και φθορά στο έμβολο ή στα ελατήρια.

Εξανθράκωμα: Προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών, που υπάρχουν στο καύσιμο και που κατά την διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα προσδιορίζει την τάση του καυσίμου, να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις.

Νερό και υπόστημα: Συμβάλουν στην φραγή των φίλτρων των δικτύων διανομής και μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα λόγω διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού.

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως από το Ντήζελ. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς. *Το υπόστημα* είναι συνήθως σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης ή συσσωματώματα από πολυμερισμό ολεφινών.

Διαβρωτικότητα: Είναι ένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα καύσιμο ντίζελ. Είναι η εξασφάλιση ότι δεν θα προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης, διανομής και τροφοδοσίας στον κινητήρα. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητα από συγκεκριμένες ενώσεις θείου, που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος δίνει μια ένδειξη της τάσης του καυσίμου, να προσβάλλει μεταλλικές επιφάνειες.

Θερμογόνος δύναμη: Μετράται με ειδικό θερμιδόμετρο και εκφράζει την ενέργεια, που απελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου. Είναι μια βασική ιδιότητα

ενός καύσιμου και αναφέρεται ως ανώτερη και κατώτερη ανάλογος με την φυσική κατάσταση των ατμών που παράγονται κατά την καύση (υγρή και αέρια αντίστοιχα). Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο. Η θερμογόνος δύναμη ενός καύσιμου επηρεάζεται από την περιεκτικότητά του σε θείο, νερό και τέφρα.

Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες: Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στο Ντήζελ λόγω της πολύ καλής ποιότητας ανάφλεξής τους. Η ύπαρξη όμως παραφινών μεγάλου μοριακού βάρους παρουσιάζει το πρόβλημα δημιουργίας στερεάς φάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός αυτός είναι ανεπιθύμητος γιατί προκαλεί προβλήματα στο σύστημα διανομής του καυσίμου. Γιαν τον λόγο αυτό, συνήθως χρησιμοποιούνται πρόσθετα πολυμερή που δεν επιτρέπουν την συσσωμάτωση των κρυστάλλων της παραφίνης σε μορφή που δεν επιτρέπει την ροή του καυσίμου.

Οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες διακρίνονται στις παρακάτω υποκατηγορίες:

Σημείο θόλωσης: Είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες.

Σημείο ροής: Είναι η θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος, που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες.

Σημείο εμφάνισης παραφίνης: Πρόκειται για μια δυναμική δοκιμή όπου κατά την ανάδευση υπό ψύξη γίνεται εμφανής η περιστροφή των κρυστάλλων παραφίνης που διαχωρίστηκαν

Σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P): Πρόκειται για μια δυναμική μέθοδο δοκιμής που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του συστήματος τροφοδοσίας του κινητήρα.

Δόκιμη ροής χαμηλών θερμοκρασιών: Είναι αντίστοιχη της προηγούμενης και χρησιμοποιείται στις Η.Π.Α.

Σταθερότητα Ντήζελ: Η σταθερότητα του πετρελαίου είναι ένα μια ιδιότητα που επηρεάζει το καύσιμο από την παράγωγή μέχρι την τελική χρήση. Όταν το καύσιμο περιέχει ασταθή συστατικά όπως προϊόντα πυρόλυσης, εξαιτίας της αναπόφευκτης επαφής με αέρα και νερό κατά την αποθήκευση, εμφανίζει αλλοίωση του χρώματος και παράγωγή υπολείμματος και ιζήματος (gum and sediment).

Το φαινόμενο της αστάθειας κατά την αποθήκευσή του (storage stability) συνεπάγεται φραγή σε φίλτρα, σχηματισμό κωκ στα συστήματα εισαγωγής (injectors) και στον κύλινδρο, διάβρωση.

Η έντονη υδρογόνωση του πετρελαίου κίνησης και η αναλογικά μικρή παρουσία προϊόντων πυρόλυσης μειώνει σημαντικά τα προβλήματα αστάθειας.

Οι χημικοί μηχανισμοί που οδηγούν σε σχηματισμό αδιάλυτου υπολείμματος είναι:

- Οξείδωση-πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες. Προϋποθέτει παρουσία ολεφινών,

ακόρεστων συστατικών και μετάλλων που δρουν καταλυτικά.

- Αντιδράσεις οξέος-βάσης. Προϋποθέτει παρουσία προϊόντων οξείδωσης (έντονη παρουσία θείου) που αντιδρούν με ενώσεις αζώτου με βασικό χαρακτήρα.
- Αντιδράσεις εστεροποίησης.

Η μακροχρόνια σταθερότητα κατά την αποθήκευση μπορεί μόνο έμμεσα να προβλεφτεί στο εργαστήριο, επιταχύνοντας τις αντιδράσεις, διατηρώντας το δείγμα σε υψηλή θερμοκρασία, σε επαφή με οξυγόνο, για μικρά χρονικά διαστήματα, αντί να μελετάται σε συνθήκες περιβάλλοντος για πολύ μεγάλο χρόνο, που θα είχε ως αποτέλεσμα το φαινόμενο της αποσταθεροποίησης του καύσιμου.

Για τον προσδιορισμό της σταθερότητας στην οξείδωση του πετρελαίου κίνησης χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D-2274. Επίσης υπάρχουν πρόσθετα που βελτιώνουν την σταθερότητα και μερικά από αυτά μπορεί να είναι οι απενεργοποιητές μετάλλων, τα αντιοξειδωτικά, οι σταθεροποιητές (stabilizers) αμινικής φύσης και τα μέσα διασποράς (dispersants).

Η καλύτερη δράση του πρόσθετου για την σταθερότητα εξασφαλίζεται, όταν αυτό προστίθεται αμέσως μετά την παράγωγή πετρελαίου.[14]

5.4 Σύσταση Ντήζελ

Το Ντήζελ περιέχει παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Επίσης, παρουσιάζει μικρές περιεκτικότητες σε ετεροσυστατικά, δηλαδή ενώσεις κυρίως θείου και αζώτου, οι οποίες είναι εν γένει ανεπιθύμητες. Οι ιδιότητες των καυσίμων Ντήζελ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι κατάλληλοι για την παραγωγή Ντήζελ με υψηλή ποιότητα ανάφλεξης. Η παρουσία τους όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μη ικανοποιητικές ρεολογικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα εάν αποτελούνται από μακριές ανθρακικές αλυσίδες. Οι ολεφίνες και τα αρωματικά παρουσιάζουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά έχουν χαμηλή ποιότητα ανάφλεξης. Το διυλιστήριο κατά την παραγωγή ενός προϊόντος Ντήζελ κάνει προσεκτική επιλογή των συστατικών κλασμάτων που θα αναμιχθούν. Επειδή οι διάφοροι τύποι αργού πετρελαίου αποδίδουν προϊόντα με διαφορετικές τιμές ιδιοτήτων, τα διυλιστήρια επεξεργάζονται μια ποικιλία αργών πετρελαίων, ώστε να παράγονται τα απαραίτητα κλάσματα, που με κατάλληλη ανάμιξή τους θα δώσουν προϊόντα με τις επιθυμητές προδιαγραφές. [15]

5.5 Προδιαγραφές Ντίζελ

Οι προδιαγραφές για το πετρέλαιο κίνησης (automotive diesel) ορίζονται από την CEN (Committee European de Normalization) και κατόπιν από τα κράτη μέλη με εθνικούς νόμους.

Πρόκειται για το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590, που ορίζει τις ιδιότητες, τα όρια, τις μεθόδους ελέγχου και τα επιτρεπόμενα πρόσθετα για το προϊόν, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 2009/30/EK [13]. Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 κάνει προσπάθεια να ικανοποίηση τους περιβαλλοντολογικούς περιορισμούς για τις εκπομπές καύσης, την ασφαλή παραγωγή, μεταφορά και αποθήκευση, αλλά και να ανταποκριθεί στις τεχνολογικές αλλαγές της αυτοκινητοβιομηχανίας.

Οι προδιαγραφές για το ντίζελ κίνησης είναι σημαντικά αυστηρότερες από του ντίζελ θέρμανσης ιδιαίτερα στην πυκνότητα, τον αριθμό κετανίου και στην περιεκτικότητα σε θείο. Για την αποφυγή νοθείας στο πετρέλαιο θέρμανσης προστίθεται ιχνηθέτης (φουρφουράλη) καθώς και χρωστική.[16]

Στον πίνακα 19 παρατίθενται οι ισχύουσες, στην Ελλάδα, προδιαγραφές για το Ντίζελ κίνησης.

Πίνακας 19: Προδιαγραφές για το Ντίζελ κίνησης (Ελλάδα)

A/A	ΙΔΙΟΤΗΤΑ	DIESEL ΚΙΝΗΣΗΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ
1	Ντίζελ	820,0-845,0	EN ISO 3675
2	Περιεχόμενο Θείο (mg/kg)	10	EN ISO 20846
3	Απόσταξη		
	Συμπύκνωμα στους 250 °C % κ.ο ελαχ.	65	
	Συμπύκνωμα στους 350 X % κ.ο μέγ.	85	
	Συμπύκνωμα στους 360 X % κ.ο μέγ.	95	ASTM-D86
4	Ποιότητα καύσεως		
	Δείκτης κετανίου	46	EN ISO 4264
	Αριθμός κετανίου	51	EN ISO 5165
5	Σημείο ανάφλεξης (X)	55- -	EN ISO 2719
6	Νερό (mg/Kg)	200	EN ISO 12937
7	Ανθρακούχο υπόλειμμα % κ.β (σε υπόλειμμα απόσταξης 10%)	0,3	EN ISO 10370
8	Τέφρα % κ.β	0,01	EN ISO 6245
9	Ιξώδες κινηματικό στους 40 X, (mm ² /s ή cSt)	2,00-4,5	EN ISO 3104
10	Διάβρωση χαλκού (3 ώρες σε 50 X)	class 1	EN ISO 2160
11	Θερμοκρασία αποφράξεως ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P.) (μέγ.)		
	Grade A	5	
	Grade B	0	
	Grade C	-5	
	Grade D	-10	
	Grade E	-15	
	Grade F	-20	EN 116
12	Αιωρούμενα σωματίδια g/m ³ (μέγ.)	20	DIN 514190
13	Αντοχή στην οξείδωση g/m ³ h	20-25	EN ISO 12205
14	Χρώμα	Φυσικό	ASTM D 1500
15	Ιχνηθέτης φουρφουράλη mg/lit		
	Σημείο ροής °C (μεγ.)	-	
	α. Από 1/10 έως 31/3 °C	-	ASTM D 97
16	β. Από 1/4 έως 30/9 T	-	ASTM D 97
17	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων		ISO 4259
18	Περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα, μεθυλεστέρες ^m)	460	EN 14078
19	Πολυκυκλικοί αρωματικοί Υδρογονάνθρακες %κ.β.	11	EN 12916

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΡΧΕΣ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

6.1 *Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού τάσης ατμών σε προϊόντα πετρελαίου (μίνι μέθοδος) ASTM D-5191*

Αυτή η μέθοδος δοκιμής καλύπτει την χρήση αυτοματοποιημένων συσκευών, για τον προσδιορισμό της ολικής τάσης ατμών που εξασκείται, από τα πτητικά υγρά προϊόντα πετρελαίου που περιέχουν αέρα. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για δοκιμές δειγμάτων, με σημεία βρασμού μεγαλύτερα του 0° C, τα οποία έχουν τάση ατμών μεταξύ 7 και 130 kPa (1,0 έως 18,6 psi) στους 37,8° C (100° F) με μία σχέση ατμών/υγρού 4:1. Οι μετρήσεις έγιναν σε υγρά δείγματα μεγέθους από 1 έως 10 ml. Δεν γίνεται αναφορά για διαλυμένο νερό στο δείγμα. Τα δείγματα μπορούν επίσης να δοκιμασθούν και σε άλλες σχέσεις ατμών/υγρού, θερμοκρασίες και πιέσεις, αλλά η αναφερόμενη ακρίβεια δεν ισχύει γι'αυτές τις περιπτώσεις.

Η μέθοδος είναι κατάλληλη, για τον υπολογισμό της ισοδύναμης ξηράς τάσης ατμών (DVPE) της βενζίνης και μιγμάτων βενζίνης - οξυγονούχων, μέσω εξίσωσης συσχέτισης. Η υπολογισθείσα DVPE είναι πάρα πολύ κοντά, στην ξηρά τάση ατμών η οποία παρατηρήθηκε στα ίδια υλικά, όταν δοκιμάστηκαν με την μέθοδο D-4953. Οι τιμές που αναφέρονται σε μονάδες SI θεωρούνται ως πρότυπες.

6.1.1. *Ορολογία*

- *Απόλυτη Τάση*: η τάση του δείγματος απαλλαγμένου από αέρα. Αυτή υπολογίζεται, αν από την ολική τάση του δείγματος, αφαιρεθεί η μερική τάση του διαλυμένου αέρα.

- *Ισοδύναμη Ξηρά Τάση Ατμών (DVPE)*.-μία τιμή που υπολογίζεται με μία εξίσωση συσχέτισης από την ολική τάση

- *Ολική Τάση*.- η παρατηρηθείς τάση που μετρήθηκε στο πείραμα, η οποία είναι το άθροισμα της τάσης του δείγματος και της μερικής τάσης του διαλυμένου αέρα.

6.1.2. *Έννοιες και Χρήση*

Η τάση ατμών είναι μια πολύ σπουδαία φυσική ιδιότητα των πτητικών υγρών. Η τάση ατμών των βενζινών και των μιγμάτων βενζινών/οξυγονούχων, ρυθμίζεται από διάφορες κυβερνητικές υπηρεσίες. Οι προδιαγραφές για τα πτητικά προϊόντα πετρελαίου, γενικά, περιλαμβάνουν όρια τάσης ατμών, για να διασφαλίσουν προϊόντα κατάλληλης πτητικότητας. Η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής από την μέθοδο D-4953, χρησιμοποιεί ένα μικρό μέγεθος δείγματος (1 έως 10 ml), και απαιτεί περίπου 7 λεπτά για την ολοκλήρωση της δοκιμής.[17]



Εικόνα 3: Συσκευή μέτρησης Τάσης Ατμών

6.2 Πρότυπη μέθοδος για την πυκνότητα και την σχετική πυκνότητα των υγρών με ψηφιακό μετρητή πυκνότητας ASTM D-4052

Αυτή η μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό της πυκνότητας ή της σχετικής πυκνότητας των πετρελαϊκών αποσταγμάτων και παχύρρευστων λαδιών τα οποία μπορούν να διακινηθούν στην κανονική τους μορφή σαν υγρά στην θερμοκρασία της δοκιμής, μεταξύ 15 και 35 °C. Η εφαρμογή του είναι περιορισμένη σε υγρά με τάση ατμών κάτω από 600 mm Hg (80 kPa) και με ιξώδη περίπου κάτω από 15000 cSt (mm²/s) στην θερμοκρασία της δοκιμής.

Αυτή η μέθοδος δεν είναι εφαρμόσιμη για δείγματα σκουρόχρωμα, στα οποία η απουσία των φυσαλίδων του αέρα στο δείγμα της κυψέλης, δεν είναι δυνατόν να αναγνωρισθούν με βεβαιότητα. Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας στο αργό πετρέλαιο, χρησιμοποιείται η μέθοδος D-5002. Οι αποδεκτές μονάδες μέτρησης για την πυκνότητα είναι γραμμάρια ανά κυβικό εκατοστό ή κιλά ανά κυβικό μέτρο.



Εικόνα 4: Συσκευή μέτρησης πυκνότητας

Η πυκνότητα, είναι μία βασική φυσική ιδιότητα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί συγκυριακά με άλλες ιδιότητες μαζί, για τον χαρακτηρισμό ελαφρών και βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου και πετρελαϊκών προϊόντων. Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ή της σχετικής πυκνότητας του πετρελαίου και των πετρελαϊκών προϊόντων, χρειάζεται για την μετατροπή της μέτρησης όγκων σε όγκους, στην σταθερή θερμοκρασία των 15 °C. [18]

6.3 Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού θείου ASTM D 5453

Η μέθοδος αυτή καλύπτει τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε θείο σε προϊόντα πετρελαίου. Το αργό πετρέλαιο περιέχει ενώσεις θείου, οι περισσότερες των οποίων απομακρύνονται κατά τη διάρκεια της διύλισης.

- **Σημασία και χρήση.**

Τα οξείδια του θείου που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης, μπορεί να μετατραπούν σε οξέα δημιουργώντας επικαθήσεις και διαβρώσεις στα μέρη του κινητήρα και στο σύστημα καυσαερίων. Τα οξείδια του θείου που σχηματίζονται στο σύστημα εξάτμισης των κινητήρων χαρακτηρίζονται ανεπιθύμητοι ατμοσφαιρικοί ρύποι. Ωστόσο, η συμβολή της αυτοκινητοβιομηχανίας για το σύστημα των καυσαερίων, στους συνολικούς ρύπους οξειδίου του θείου είναι αμελητέα. Το θείο επίσης μειώνει την αποτελεσματικότητα της μετατροπής των καυσαερίων στο καταλύτη. Γι' αυτό το λόγο η EPA έχει επιβάλλει μείωση της περιεκτικότητας του θείου στις βενζίνες από το 2004.[19]



Εικόνα 5: Συσκευή προσδιορισμού θείου, μοντέλο ANTEK

6.4 Πρότυπη πειραματική μέθοδος για την ανάλυση τύπων παραφίνης, ναφθενίων και αρωματικών υδρογονανθράκων σε αποστάγματα πετρελαίου (200°C) με πολυδιάστατη αέρια χρωματογραφία D 5443

Αυτή η πειραματική μέθοδος παρέχει το προσδιορισμό των παραφινών, ναφθενίων και αρωματικών ανά αριθμό ατόμων άνθρακα σε ρεύματα χαμηλής περιεκτικότητας ολεφινικών υδρογονανθράκων έχοντας τελικά σημεία ζέσεως της τάξης των 200 °C ή μικρότερο. Υδρογονάνθρακες με σημεία ζέσεως μεγαλύτερα από 200 °C και μικρότερα από 270 °C καταγράφονται ως μια μεμονωμένη ομάδα.

Οι ολεφίνες, αν είναι παρούσες, υδρογονώνονται και οι προκύπτοντες κορεσμένοι συμπεριλαμβάνονται στη κατανομή των παραφινών και ναφθενίων. Αρωματικά που ζέουν στους και πιο πάνω καταγράφονται ως μια μεμονωμένη αρωματική ομάδα. Αυτή η πειραματική μέθοδος δε στοχεύει να προσδιορίσει ξεχωριστά συστατικά, εκτός από το βενζόλιο και το τολουόλιο που είναι τα μόνα C₆ και C₇ συστατικά αντιστοίχως και το κυκλοπεντάνιο, που είναι το μόνο C₅ ναφθένιο. Το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης για έναν υδρογονάνθρακα ή μια ομάδα είναι 0,05 μάζα%. Αυτή η πειραματική μέθοδος εφαρμόζεται σε μίγματα υδρογονανθράκων που περιλαμβάνουν παρθένα, καταλυτικά τροποποιημένα, θερμικά τροποποιημένα, αλκυλιωμένα και αναμιγμένα νάφθα. Οι τιμές που δηλώνονται σε SI μονάδες (μετρικές) θα πρέπει να θεωρούνται ως πρότυπες.

- ***Σημασία και χρήση***

Η γνώση της σύστασης των ρευμάτων υδρογονανθράκων για διύλιση είναι χρήσιμη για τον έλεγχο της επεξεργασίας και βεβαίωση της ποιότητας. [20]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

7.1 Αντιδραστήρια και Υλικά για την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού τάσης ατμών σε προϊόντα πετρελαίου κατά την ASTM D-5191

Καθαρότητα των αντιδραστηρίων.- Να χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια 99% καθαρότητας το λιγότερο, για τον ποιοτικό έλεγχο των δοκιμών. Εκτός αν υποδειχτεί άλλος τρόπος, όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να συμφωνούν με τις προδιαγραφές της committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society. Χαμηλότερης καθαρότητας αντιδραστήρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν αν διασφαλίζεται, ότι το αντιδραστήριο είναι επαρκούς καθαρότητας ώστε να επιτραπεί η χρήση του χωρίς να μειώνεται η ακρίβεια του προσδιορισμού.

7.2 Αντιδραστήρια και Υλικά για την D-4052

Καθαρότητα αντιδραστηρίων - θα πρέπει να χρησιμοποιούνται χημικά αντιδραστήρια ποιότητας για όλες τις δοκιμές. Το επιθυμητό είναι όλα τα αντιδραστήρια να συμφωνούν με τις προδιαγραφές της Comité on Analytical Reagent of the American Chemical Society, όπου είναι διαθέσιμες τέτοιες προδιαγραφές, εκτός αν έχει υποδειχθεί διαφορετικά. Άλλης ποιότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν, εφ' όσον διαπιστωθεί ότι τα αντιδραστήρια είναι αρκετά υψηλής καθαρότητας ώστε να επιτρέπεται η χρήση του χωρίς να μειώνεται η ακρίβεια του προσδιορισμού.

Καθαρότητα νερού - αναφορά στο νερό νοείται αντιδραστήριο νερού όπως ορίζεται.

Νερό - διπλής απόσταξης φρέσκο αποσταγμένο και παγωμένο αντιδραστήριο νερού για χρήση σαν πρότυπο, για την αρχική βαθμονόμηση.

Πετρελαϊκή νάφθα - για την απομάκρυνση παχύρρευστων πετρελαϊκών δειγμάτων από τον σωλήνα δείγματος.

Ξηρός αέρας - για το στέγνωμα του σωλήνα του ταλαντωτή.

7.3 Αντιδραστήρια και Υλικά για την ανάλυση τύπων παραφίνης, ναφθενίων και αρωματικών υδρογονανθράκων σε αποστάγματα πετρελαίου (200°C) με πολυδιάστατη αέρια χρωματογραφία D 5443.

Στον πίνακα 20 παρατίθενται τα αντιδραστήρια και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της αέριας χρωματογραφίας.

Πίνακας 20: Αντιδραστήρια και υλικά χρωματογράφου

1. ΑΕΡΙΟΙ ΦΟΡΕΙΣ	H ₂ , 99,999% καθαρότητας, <0,1 ppm H ₂ O	3. ΒΑΛΒΙΔΕΣ
	He, 99.99% καθαρότητας, <0,1 ppm H ₂ O	4. ΣΤΗΛΕΣ
2. ΑΕΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ	H ₂ , 99,999% ελάχιστη καθαρότητα	5. ΣΥΡΙΓΓΑ 0,2ml

7.4 Αντιδραστήρια και Υλικά για την ατμοσφαιρική απόσταση D-86

1. Κλασματήρας A (100ml)
2. Συμπυκνωτής και λουτρό ψύξης.
3. Προστατευτικό κάλυμμα.
4. Θερμαντήρας.
5. Στήριγμα κλασματήρα. Πλάκες B, με διάμετρο οπής 38 mm, ή C με διάμετρο οπής 50 mm.

Βαθμονομημένος κύλινδρος. κύλινδρος **B**, των 100 . Ο κύλινδρος πρέπει να έχει διαβαθμίσεις στην στάθμη των 5 ml και από το 90 έως τα 100 ml με 1 ml υποδιαίρεση. Για αυτόματη συσκευή, ο κύλινδρος να προσαρμόζεται με τις τυπικές προδιαγραφές .

Για αυτόματες συσκευές, ο μηχανισμός παρακολούθησης και καταγραφής στάθμης της συσκευής, να έχει μία ανάλυση (υποδιαίρεση) από 0,1 ml με μία ακρίβεια από ± 1 ml. Η βαθμονόμηση της συγκέντρωσης θα πρέπει να επιβεβαιώνεται σύμφωνα με τις οδηγίες τον κατασκευαστή σε κανονικά διαστήματα. Μια τυπική πορεία βαθμονόμησης περιέχει, επαλήθευση της εξόδου με τον παραλήπτη περιέχοντας 5 και 100 ml από το υλικό αντίστοιχα.

Αισθητήρας θερμοκρασίας. θερμόμετρα ASTM 7C και 8C ή θερμόμετρα IP 5C (χαμηλής απόσταξης) και 6C (υψηλής απόσταξης), επικυρωμένα από το IP specifications για πρότυπα θερμόμετρα. Κάτω από ορισμένες συνθήκες η λεκάνη υδραργύρου του θερμομέτρου μπορεί να είναι 28 °C πάνω από την εμφανίσιμη θερμοκρασία και σε μια εμφανίσιμη θερμοκρασία των 371 °C η θερμοκρασία της λεκάνης του υδραργύρου προσεγγίζει ένα κρίσιμο στοιχείο της ύαλου. Θερμόμετρα που έχουν εκτεθεί σε τέτοιες συνθήκες δεν θα πρέπει να επαναχρησιμοποιούνται, να ελέγχονται επαληθεύοντας την βαθμονόμησή τους ως προς το σημείο πάγου.

Τα συστήματα μέτρησης θερμοκρασίας που χρησιμοποιούν θερμοηλεκτρικά ζεύγη ή θερμόμετρα αντίστασης πρέπει να εμφανίζουν την ίδια καθυστέρηση θερμοκρασίας και ακρίβεια όπως το ισοδύναμο γυάλινο υδραργυρικό θερμόμετρο. Η επιβεβαίωση της βαθμονόμησης των θερμομέτρων αυτών πρέπει να γίνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Αυτό μπορεί να γίνει ποτενσιομετρικά χρησιμοποιώντας μία πρότυπη αντίσταση ακριβείας, εξαρτώμενο από τον τύπο του θερμοστοιχείου. Μία άλλη τεχνική είναι η απόσταση καθαρού Τολουολίου και σύγκριση των ενδείξεων της θερμοκρασίας με εκείνες του αναφερθέντος παραπάνω γυάλινου υδραργυρικού θερμομέτρου, όταν εκτελεσθεί μία χειροκίνητη δοκιμή κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Ο αισθητήρας της θερμοκρασίας να είναι κατάλληλα συναρμολογημένος με μηχανισμό, σχεδιασμένο να κρατά τον αισθητήρα μηχανικά στο κέντρο του λαιμού του κλασματήρα. Η χρήση φελλού ή πώματος σιλικόνης με μία οπή στο κέντρο, δεν είναι αποδεκτή γι' αυτό το σκοπό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας

Η διεξαγωγή της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκε στο χημείο της ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ στον Ασπρόπυργο όπου, διεξήχθησαν πειραματικές μετρήσεις σε συνολικά 30 δείγματα. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν ως εξής;

- 1) 100% v/v βενζίνης αμόλυβδης 95RON ως καύσιμο βάσης
- 2) 99% v/v βενζίνης + 1% v/v Ντήζελ (κίνησης)
- 3) 98% v/v βενζίνης + 2% v/v Ντήζελ (κίνησης)
- 4) 97% v/v βενζίνης + 3% v/v Ντήζελ (κίνησης)
- 5) 96% v/v βενζίνης + 4% v/v Ντήζελ (κίνησης)
- 6) 95% v/v βενζίνης + 5% v/v Ντήζελ (κίνησης)

Τα δείγματα μετρήθηκαν σε δύο διαφορετικά αυτόματα μοντέλα συσκευών απόσταξης, το μοντέλο ISL και το μοντέλο OPTIDIST.

Το αρχικό δείγμα (καύσιμο βάσης: αμόλυβδη βενζίνη, 95RON, 100%v/v), έχει σύσταση η οποία φαίνεται στον πίνακα 21 και έλαβαν χώρα οι αναλύσεις που φαίνονται στον πίνακα 22. Μερικές από αυτές, παρουσιάζονται συνοπτικά, στο κεφάλαιο 6, σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους όπως αυτές καθορίζονται από την ASTM.

Ανάλογα, για το Ντήζελ κίνησης, οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται στον πίνακα 3. Κάποιες από αυτές παρουσιάζονται συνοπτικά στο κεφάλαιο 6.

Επίσης, το υπόλειμμα της απόσταξης μετρήθηκε ως εξής: μετά το τέλος της απόσταξης και αφού η φιάλη απόσταξης που περιέχει το υπόλειμμα έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε ογκομετρικό κύλινδρο, μεταφέρονται 5ml τολουόλιο. Στη συνέχεια, προστίθενται τα 5ml τολουολίου στη φιάλη απόσταξης, όπου με προσεκτικές κινήσεις ανακατεύεται με το υπόλειμμα. Τέλος, περιχύνεται το μίγμα υπολείμματος – τολουολίου στον ογκομετρικό κύλινδρο, μέχρι να μη παρατηρείται αλλαγή στον όγκο. Η διαφορά από τον αρχικό όγκο του τολουολίου μας δίνει το υπόλειμμα της απόσταξης.

Πίνακας 21: Σύσταση βενζίνης

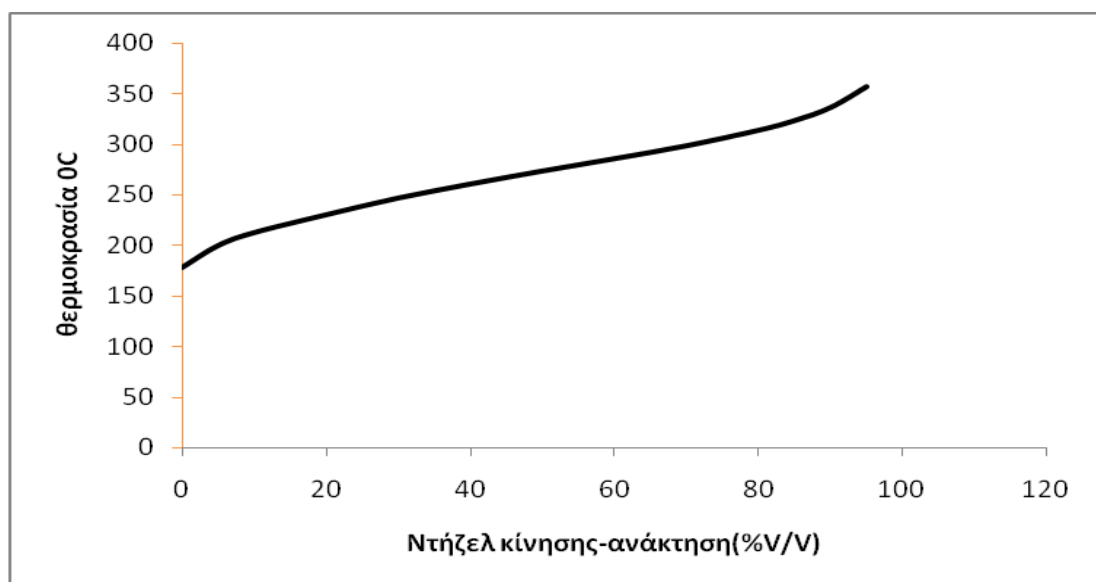
ΣΥΣΤΑΣΗ BENZINΗΣ	
Naphtha	25.0 %
Gasoline	26.0 %
Reformate	22.0 %
Isomerate	20.5 %
LSR	4.0 %
MTBE	2.5 %

Πίνακας 22: Χαρακτηριστικά καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON)

ANALYSIS	COMPONENT NAME	RESULT	
DENSITY	DENSITY AT 15°C	0.7418	gr/ml
DISTILATION	EVAPORATED AT 70°C	34.7%	v/v
DISTILATION	EVAPORATED AT 100°C	61.5%	v/v
DISTILATION	EVAPORATED AT 150°C	91.1%	v/v
DISTILATION	5% EVAPORATED	45.7	°C
DISTILATION	10% EVAPORATED	51.6	°C
DISTILATION	20%EVAPORATED	59	°C
DISTILATION	30% EVAPORATED	66	°C
DISTILATION	40% EVAPORATED	74.5	°C
DISTILATION	50% EVAPORATED	85.2	°C
DISTILATION	60% EVAPORATED	98	°C
DISTILATION	70% EVAPORATED	112.7	°C
DISTILATION	80% EVAPORATED	130.1	°C
DISTILATION	85% EVAPORATED	138.5	°C
DISTILATION	90% EVAPORATED	147.7	°C
DISTILATION	95% EVAPORATED	159.6	°C
DISTILATION	FBP	181.7	°C
DISTILATION	IBP	36.6	°C
DISTILATION	LOSS		
DISTILATION	RECOVERY	96.6%	v/v
DISTILATION	RESIDUE	0.9%	v/v
DISTILATION	TOTAL RECOVERY		
FT NIR	AROMATICS	31.78%	v/v
FT NIR	BENZENE	0.71%	v/v
FT NIR	EVAPORATED AT 70°C	32.3%	v/v
FT NIR	EVAPORATED AT 100°C	59.4%	v/v
FT NIR	EVAPORATED AT 150°C	90.5%	v/v
FT NIR	MON	85.19	
FT NIR	MTBE	2.68%	v/v
FT NIR	OLEFINS	10.85 %	v/v
FT NIR	RON	95.47	
FT NIR	TAME	3.54%	v/v
SULFUR UFVL	SULFUR	6.1 mg/kg	



Διάγραμμα 1: Τυπική καμπύλη απόσταξης καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη)



Διάγραμμα 2: Τυπική καμπύλη απόσταξης Ντίζελ κίνησης

Στον πίνακα 23 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά του Ντίζελ κίνησης.

Πίνακας 23: Χαρακτηριστικά Ντίζελ κίνησης

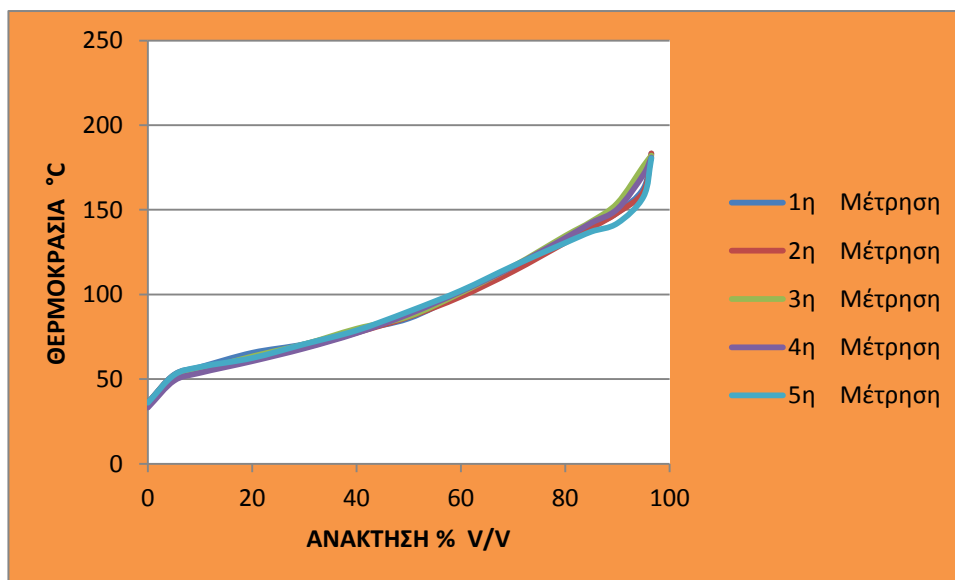
ANALYSIS	COMPONENT NAME	RESULT	
DENSITY DIG	DENSITY AT 15°C	0,8309	gr/ml
DISTILLATION	RECOVERED AT 250°C	31.7	v/v
DISTILLATION	RECOVERED AT 350°C	93.5	v/v
DISTILLATION	RECOVERED AT 360°C	95.4	v/v
DISTILLATION	5% RECOVERED	200.3	v/v
DISTILLATION	10% RECOVERED	213.1	°C
DISTILLATION	20% RECOVERED	230.8	°C
DISTILLATION	30% RECOVERED	247.3	°C
DISTILLATION	40% RECOVERED	261.2	°C
DISTILLATION	50% RECOVERED	274	°C
DISTILLATION	60% RECOVERED	286.2	°C
DISTILLATION	70% RECOVERED	299	°C
DISTILLATION	80% RECOVERED	314.3	°C
DISTILLATION	85% RECOVERED	323.9	°C
DISTILLATION	90% RECOVERED	336.8	°C
DISTILLATION	95% RECOVERED	357.4	°C
DISTILLATION	FBP	372.4	°C
DISTILLATION	IBP	178.5	°C
DISTILLATION	LOSS	0.2	
DISTILLATION	RECOVERY	98.2 %	v/v
DISTILLATION	RESIDUE	1.6%	v/v
FLASH POINT	FLASH POINT	67	°C
CETANE INDEX	CETANE INDEX	55.7	
CFPP	CFPP	-10	°C
CLOUD POINT	CLOUD POINT	+3.0	°C
SULFUR UFVL	SULFUR	6.8	mg/kg
WATER COULO	WATER	48.00	mg/kg

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Πίνακας 24: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100% v/v, μοντέλο συσκευής απόσταξης ISL

100% vol 95 RON	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	36	36	35,9	33,1	36,1
5	52,5	52,2	50,9	48,9	52,4
10	57	56,6	55,2	53,6	57,2
20	65,5	61,8	63,4	60,5	62,5
30	70,6	68,6	70,6	68,1	70,7
40	78,8	77,4	79,8	77,1	78,8
50	85,8	86,7	87,1	88,3	90
60	100,4	98,7	101	101,7	102,3
70	115,3	113,6	116,6	116,4	116,9
80	131,4	130,6	134,6	133,3	130,5
85	140,2	139,2	143,1	142,3	137,1
90	148,3	148,2	154	150,5	142,1
95	162,6	160,6	175,9	170,9	157,8
FBP	183,1	183,3	182	180,9	180,5
% RESIDUE,ml	1	1	1	1	0,9

Στον πίνακα 24, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης.

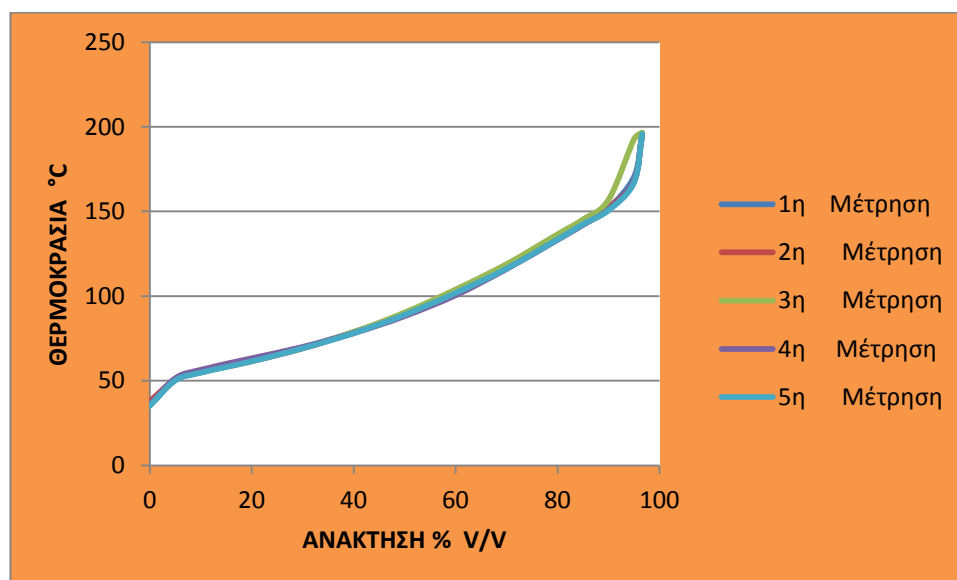


Διάγραμμα 3: Καμπύλες απόσταξης του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON), που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 25: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 99% v/v + Ντήζελ 1% v/v, μοντέλο συσκευής απόσταξης ISL

99% vol 95RON + 1% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	35.3	37.9	35.5	35.9	35.2
5	50.4	50.7	50.6	51.5	50.1
10	54.9	55.2	55.1	56.5	54.7
20	61.8	61.6	61.6	63.3	61.4
30	69.6	69.1	69.5	70	69.1
40	78.8	78.5	78.7	78.1	78
50	89.6	89.3	90.3	88.2	88.9
60	102.6	102.3	103.9	100.5	101.8
70	117.3	116.8	118.9	116	116.2
80	134.3	134	136.5	133.2	133.4
85	143.2	142.7	145.3	142	142.4
90	152	152.3	156.9	151.2	150.6
95	170.4	167.8	192.7	167.6	167
FBP	194.7	196.2	196.6	195.4	195.8
% RESIDUE,ml	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

Στον πίνακα 25, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση μίγματος καυσίμου βάσης 99% v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 1% v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης.

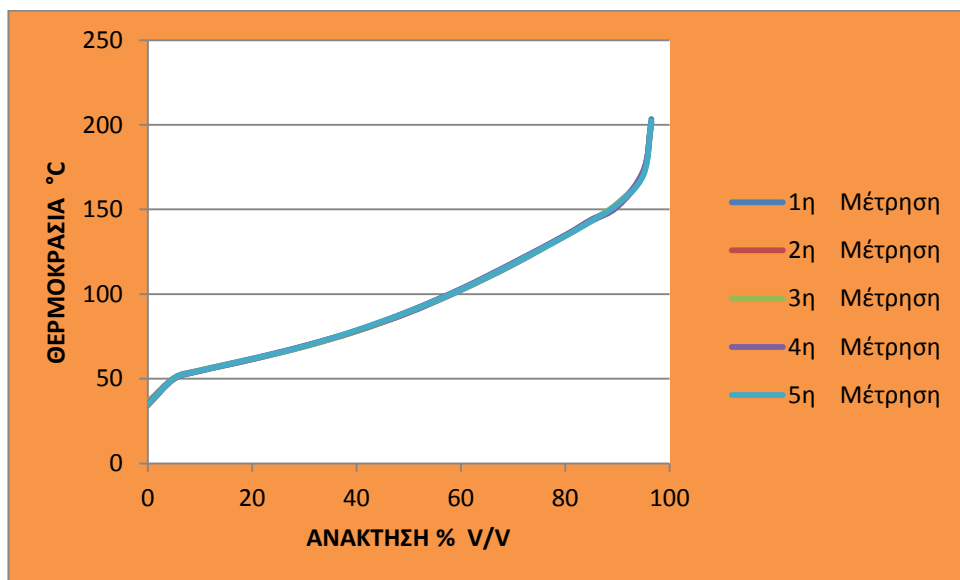


Διάγραμμα 4: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 99%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 1%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 26: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 98% v/v + Ντήζελ 2% v/v, ISL

98% vol 95RON + 2% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	35.5	34.4	36.4	35.4	34.7
5	50.5	49.8	50.2	50.0	50.1
10	55.0	54.6	54.9	54.6	54.7
20	61.9	61.5	61.6	61.5	61.7
30	69.4	69.1	69.0	69.4	69.2
40	78.2	78.2	78.1	78.4	78.7
50	89.0	89.4	89.6	89.8	89.7
60	102.3	102.8	102.5	103.1	102.7
70	117.4	118.0	117.8	118.5	118.0
80	134.4	134.7	134.3	134.8	134.3
85	143.1	143.8	143.4	144.0	143.3
90	151.7	152.0	153.7	151.9	153.1
95	172.0	172.4	171.0	173.3	170.6
FBP	203.4	201.5	200.9	201.5	202.3
% RESIDUE,ml	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

Στον πίνακα 26, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση μίγματος καυσίμου βάσης 98% v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 2% v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης

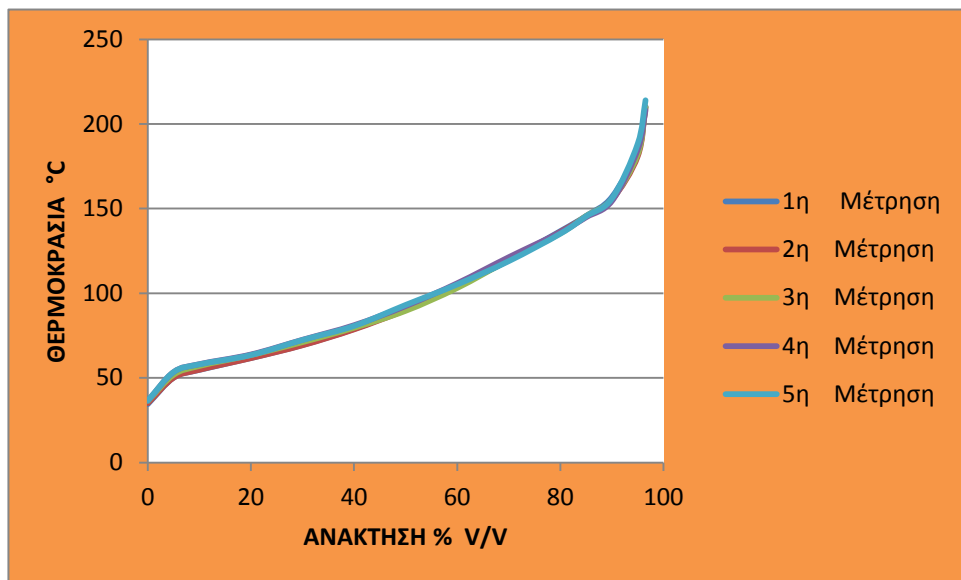


Διάγραμμα 5: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 98%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 2%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 27: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 97% v/v + Ντήζελ 3% v/v, ISL

97% vol 95RON + 3% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	34.5	35.0	36.2	36.4	36.6
5	50.1	50.0	51.8	53.4	53.4
10	54.7	54.7	57.0	58.1	58.0
20	61.7	61.6	63.5	63.8	63.5
30	69.4	69.2	71.1	72.5	72.4
40	78.9	78.6	79.6	81.1	80.7
50	90.6	90.1	89.6	92.4	93.1
60	104.0	104.1	103.1	105.9	105.2
70	119.7	119.6	119.6	121.3	119.0
80	136.7	136.2	135.4	136.0	135.2
85	145.7	145.3	145.6	144.9	145.5
90	156.9	155.3	155.5	154.5	156.0
95	185.2	181.0	182.2	184.9	188.4
FBP	210.2	210.0	209.8	208.1	214.0
% RESIDUE,ml	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9

Στον πίνακα 27, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση μίγματος καυσίμου βάσης 97% v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 3% v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης

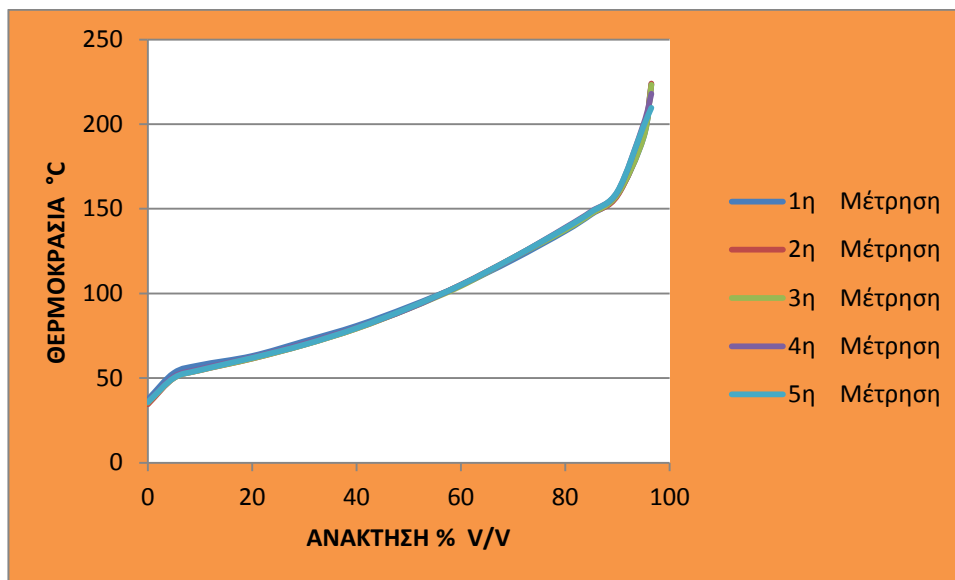


Διάγραμμα 6: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 97%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 3%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 28: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 96% v/v + Ντήζελ 4% v/v, ISL

96% vol 95RON + 4% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	37.4	34.5	35.4	36	35.9
5	53.1	50	50	50.8	50.2
10	57.7	54.6	54.6	55.3	54.8
20	63.1	61.5	61.5	62.3	62
30	71.8	69.7	69.6	70.3	69.8
40	80.9	79.3	79.2	79.8	79.6
50	92.2	91.2	91	91	91.5
60	104.9	105.1	104.3	105	105.1
70	120	121.1	120.9	121	121.2
80	136.9	138.2	137.5	138.9	138.6
85	146.8	147.3	147.1	148.5	148.2
90	158.3	157.8	158.5	160.1	160.3
95	192.2	193.4	192.2	200.1	198.9
FBP	223.7	224	223.2	218	209.7
% RESIDUE,ml	2.2	2.3	2.2	2.2	2.2

Στον πίνακα 28, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση μίγματος καυσίμου βάσης 96% v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 4% v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης

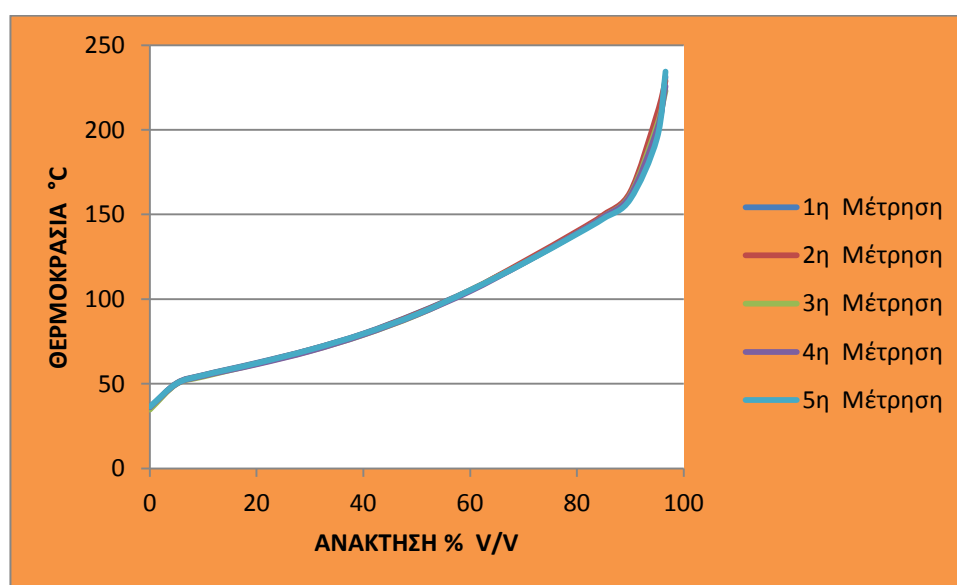


Διάγραμμα 7: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 96%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 4%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 29: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 95% v/v + Ντήζελ 5% v/v, ISL

95 % vol 95RON + 5 % vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	35.8	35.9	34.7	36	36.4
5	50.3	50.2	49.8	49.9	50.1
10	55.1	55	54.2	54.6	55
20	62.3	62.1	61.7	61.4	62.1
30	70.1	70.1	69.4	69.2	70.1
40	79.6	79.5	78.9	78.9	79.5
50	91.6	91.5	90.6	90.7	91
60	105.3	105.2	105.2	104.6	105.2
70	121.6	122.2	121.3	121.2	121.1
80	139.3	140.1	138.9	138.9	138.4
85	148.6	149.9	148.7	148.6	147.6
90	161.4	163.4	161.7	161.1	159
95	199.2	209.4	202.7	200.1	195
FBP	231.4	229	223.1	225.7	234.4
% RESIDUE,ml	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4

Στον πίνακα 29, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση μίγματος καυσίμου βάσης 95% v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 5% v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης

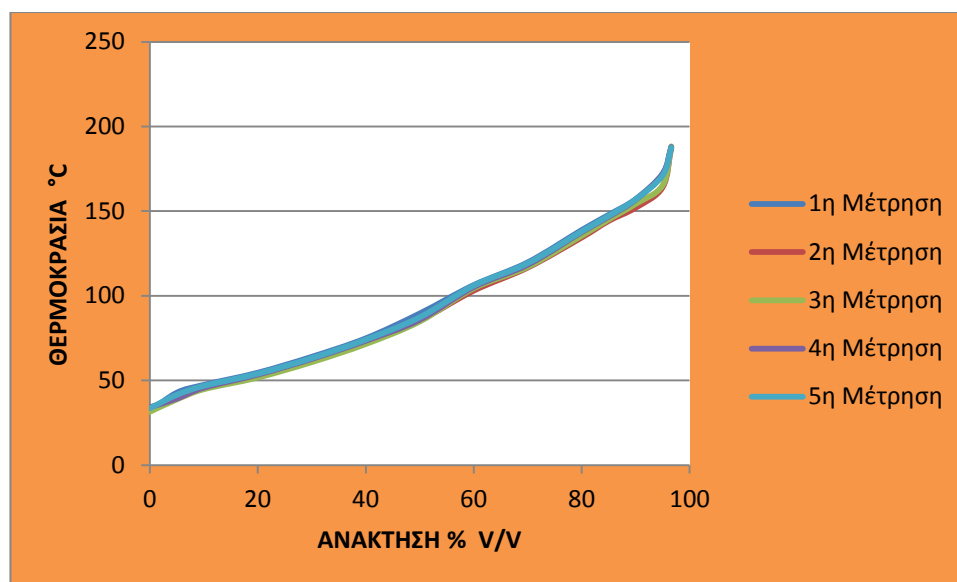


Διάγραμμα 8: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 95%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 5%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 30: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100% v/v, OPTIDIST

100% vol 95 RON	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	31.8	31.8	31.5	34.1	33.6
5	42.7	39.4	38.8	39.2	41.5
10	47.3	45.6	44.8	45.7	46.8
20	54.5	52.9	51.7	53.4	54.0
30	63.9	61.5	60.8	62.7	63.2
40	74.8	72.4	71.5	73.4	74.1
50	89.5	85.4	84.8	85.8	87.3
60	106.3	103.0	104.4	105.2	106.0
70	119.7	116.6	117.0	118.3	119.2
80	138.8	134.4	135.4	137.6	138.0
85	147.8	144.2	145.0	146.7	147.2
90	157.1	152.0	154.2	156.7	156.9
95	172.2	164.1	165.2	171.9	171.1
FBP	187.7	187.7	188.2	187.9	187.5
% RESIDUE,ml (CALCULATED)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
% RESIDUE,ml	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

Στον πίνακα 30, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης. Το υπόλειμμα της απόσταξης το οποίο αναφέρεται ως ‘υπολογισμένο’ (CALCULATED) είναι το υπόλειμμα που υπολογίζει το μοντέλο συσκευής OPTIDIST

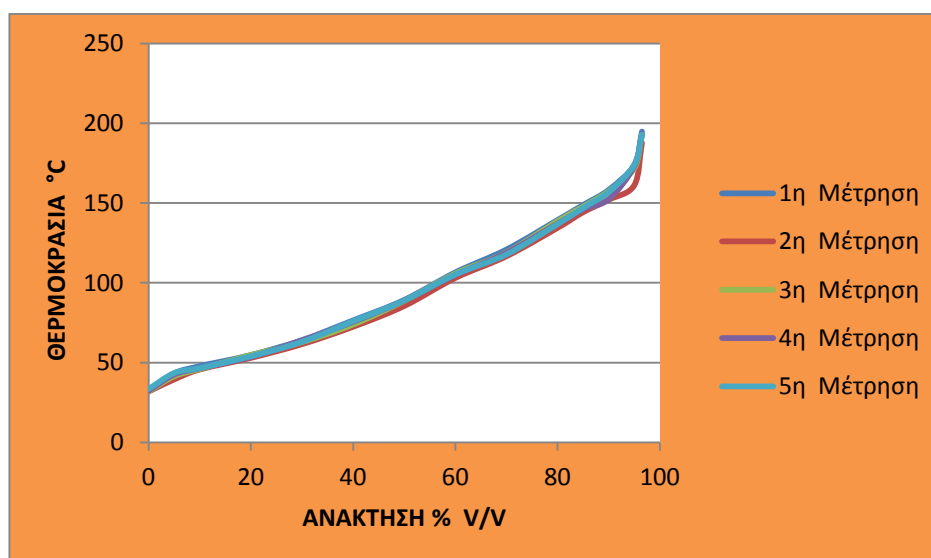


Διάγραμμα 9: Καμπύλες απόσταξης του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON), που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 31: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 99% v/v + 1% v/v Ντίζελ, OPTIDIST

99% vol 95 RON +1% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	32.5	31.8	32.1	32.4	33.4
5	43.3	39.4	41.5	42.5	43.4
10	47.8	45.6	46.0	46.4	46.5
20	54.8	52.9	54.7	53.6	53.9
30	64.1	61.5	62.9	63.9	63.0
40	76.5	72.4	73.9	75.5	75.9
50	89.3	85.4	88.7	89.0	88.9
60	106.6	103.0	105.8	104.9	105.2
70	120.9	116.6	119.0	118.8	117.8
80	139.4	134.4	138.6	137.1	136.8
85	148.8	144.2	147.7	146.1	147.0
90	158.3	152.0	157.4	152.4	156.9
95	174	161.1	171.8	173.2	174.0
FBP	194.8	187.7	192.5	193.4	193.0
%RESIDUE,ml (CALCULATED)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
%RESIDUE,ml	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

Στον πίνακα 31, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση του μίγματος καυσίμου βάσης 99%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντίζελ 1%v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης. Το υπόλειμμα της απόσταξης το οποίο αναφέρεται ως ‘υπολογισμένο’ (CALCULATED) είναι το υπόλειμμα που υπολογίζει το μοντέλο συσκευής OPTIDIST

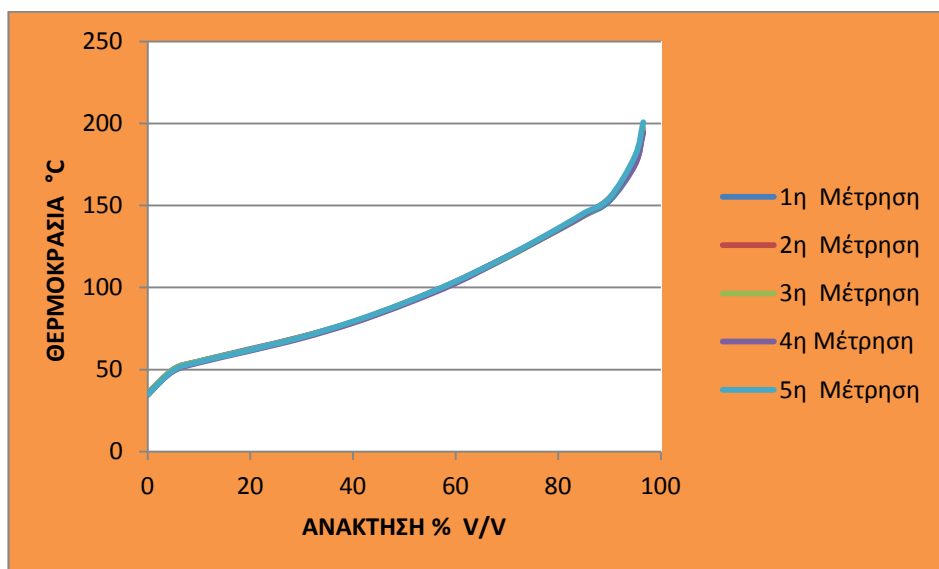


Διάγραμμα 10: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 99%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντίζελ 1%v/v, από τις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 32: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 98% v/v + 2% v/v Ντήζελ, OPTIDIST

98% vol 95 RON +2% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	35	34.5	35.8	35.2	34.7
5	50.0	50.1	50.1	48.9	49.6
10	54.9	55.0	55.0	54.1	54.7
20	62.5	62.2	62.1	61.4	62.0
30	69.8	70.0	69.8	69.0	69.8
40	78.6	79.0	79.0	78.3	79.3
50	90.3	90.5	90.1	89.6	90.6
60	103.6	103.4	103.3	102.5	103.7
70	118.9	118.8	118.2	118.4	118.9
80	135.0	135.2	135.2	135.2	136.1
85	143.7	144.4	143.9	144.0	145.3
90	152.8	154.5	154.4	154.3	154.6
95	175.0	177.1	175.5	175.0	180.3
FBP	195.9	196.2	197.3	194.4	200.8
%RESIDUE,ml (CALCULATED)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
%RESIDUE,ml	1.6	1.6	1.8	1.8	1.6

Στον πίνακα 32, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση του μίγματος καυσίμου βάσης 98%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 2%v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης. Το υπόλειμμα της απόσταξης το οποίο αναφέρεται ως ‘υπολογισμένο’ (CALCULATED) είναι το υπόλειμμα που υπολογίζει το μοντέλο συσκευής OPTIDIST

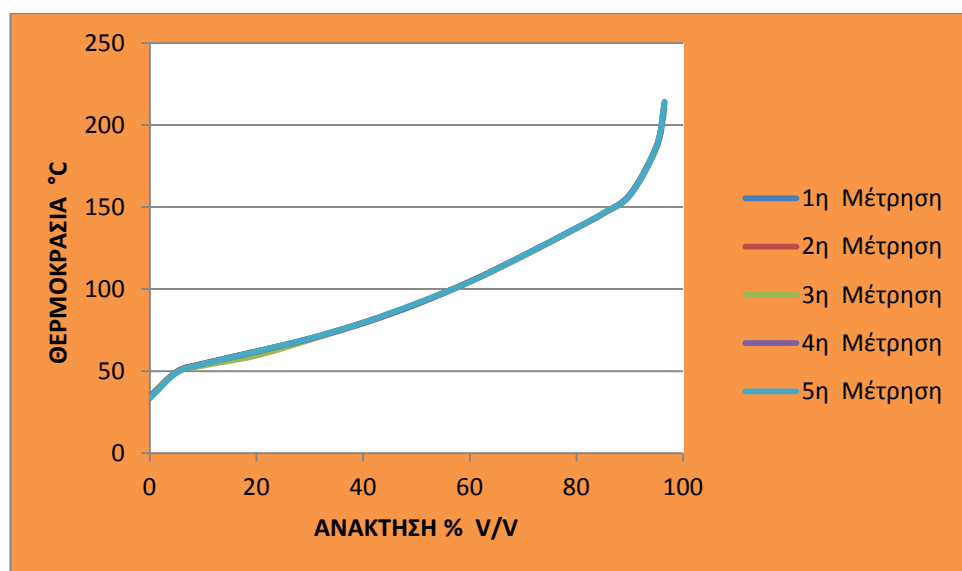


Διάγραμμα11: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 98%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 2%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 33: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 97% v/v + 3% v/v Ντήζελ, OPTIDIST

99% vol 95 RON +3% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	34.6	34.0	33.7	33.6	33.7
5	49.6	49.7	49.3	49.0	49.1
10	54.4	54.7	53.3	54.4	54.3
20	62.0	62.1	59.4	61.8	62.0
30	69.7	70.0	69.0	69.7	69.9
40	79.3	79.7	79.3	79.1	79.5
50	90.7	91.2	90.7	90.8	91.3
60	104.5	104.7	104.4	104.5	104.3
70	120.1	120.4	120.1	120.5	120.4
80	137.2	137.2	137.0	137.3	137.3
85	145.9	146.1	146.0	146.2	146.3
90	156.9	157.5	157.2	157.8	157.2
95	186.1	187.3	186.9	187.4	187.5
FBP	209.9	213.6	212.5	213.4	214.2
% RESIDUE,ml (CALCULATED)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
% RESIDUE ml	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8

Στον πίνακα 33, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση του μίγματος καυσίμου βάσης 97%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 3%v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης. Το υπόλειμμα της απόσταξης το οποίο αναφέρεται ως ‘υπολογισμένο’ (CALCULATED) είναι το υπόλειμμα που υπολογίζει το μοντέλο συσκευής OPTIDIST

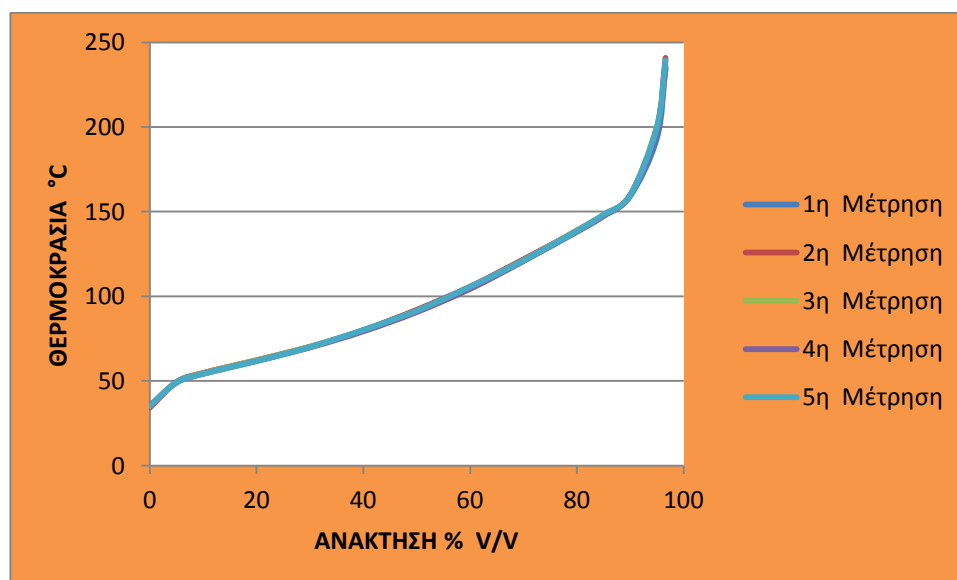


Διάγραμμα 12: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 97%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 3%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 34: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 96% v/v + 4% Ντήζελ, OPTIDIST

96% vol 95 RON +4% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	34.4	34.3	35.4	35.3	35.1
5	49.4	49.3	49.2	49.0	49.1
10	54.6	54.7	54.5	54.2	54.2
20	62.0	62.2	62.2	61.8	61.7
30	70.1	70.2	70.1	69.8	70.0
40	80.0	79.9	79.6	79.3	80.1
50	91.7	92.0	91.2	90.7	91.5
60	105.2	105.7	105.2	104.4	105.6
70	121.1	121.8	121.1	120.8	121.2
80	138.1	138.7	138.9	138.5	138.6
85	147.4	147.6	148.2	147.9	148.2
90	159.3	159.9	159.7	159.7	159.8
95	193.6	199.7	200.5	199.2	200.2
FBP	234.4	240.8	234.5	235.6	239.5
% RESIDUE,ml (CALCULATED)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
% RESIDUE,ml	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1

Στον πίνακα 34, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση του μίγματος καυσίμου βάσης 96%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 4%v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης. Το υπόλειμμα της απόσταξης το οποίο αναφέρεται ως ‘υπολογισμένο’ (CALCULATED) είναι το υπόλειμμα που υπολογίζει το μοντέλο συσκευής OPTIDIST

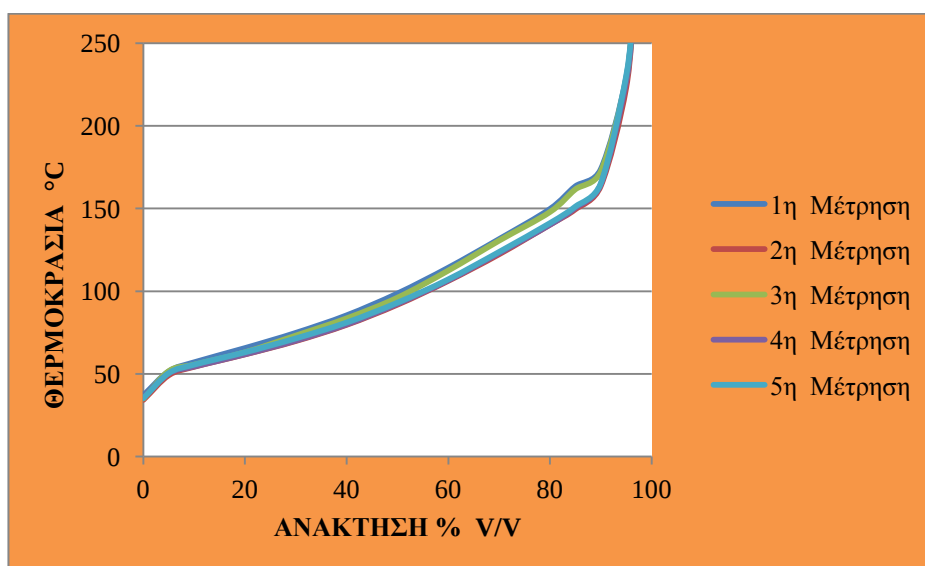


Διάγραμμα 13: Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 96%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 4%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 35: Μετρήσεις του καυσίμου βάσης 95% v/v + Ντήζελ 5% v/v, OPTIDIST

95% vol 95 RON +5% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	4 ^η Μέτρηση	5 ^η Μέτρηση
% IBP	36.9	34.2	35.1	35.7	35.3
5	51.4	49.1	51.7	50.3	50.5
10	56.9	54.2	55.6	54.5	55.6
20	65.5	61.7	63.1	61.9	63.1
30	74.7	69.8	73.2	70.2	71.5
40	85.3	79.6	83.6	80.0	81.1
50	98.5	91.8	96.1	92.4	93.1
60	114.1	106.2	112.5	106.6	107.2
70	131.4	122.3	130.6	123.1	123.8
80	149.6	140.2	147.9	140.2	141.2
85	163.3	149.5	161.6	150.4	151.2
90	173.6	163.6	172.3	164.6	165.2
95	228.8	223.0	228.1	226.8	230.1
FBP	275.8	276.5	274.9	271.4	274.4
%RESIDUE,ml (CALCULATED)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
%RESIDUE,ml	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

Στον πίνακα 35, απεικονίζεται η 1^η, η 2^η, η 3^η, η 4^η και η 5^η μέτρηση του μίγματος καυσίμου βάσης 95%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με Ντήζελ 5%v/v, καθώς επίσης και το υπόλειμμα της απόσταξης. Το υπόλειμμα της απόσταξης το οποίο αναφέρεται ως ‘υπολογισμένο’ (CALCULATED) είναι το υπόλειμμα που υπολογίζει το μοντέλο συσκευής OPTIDIST

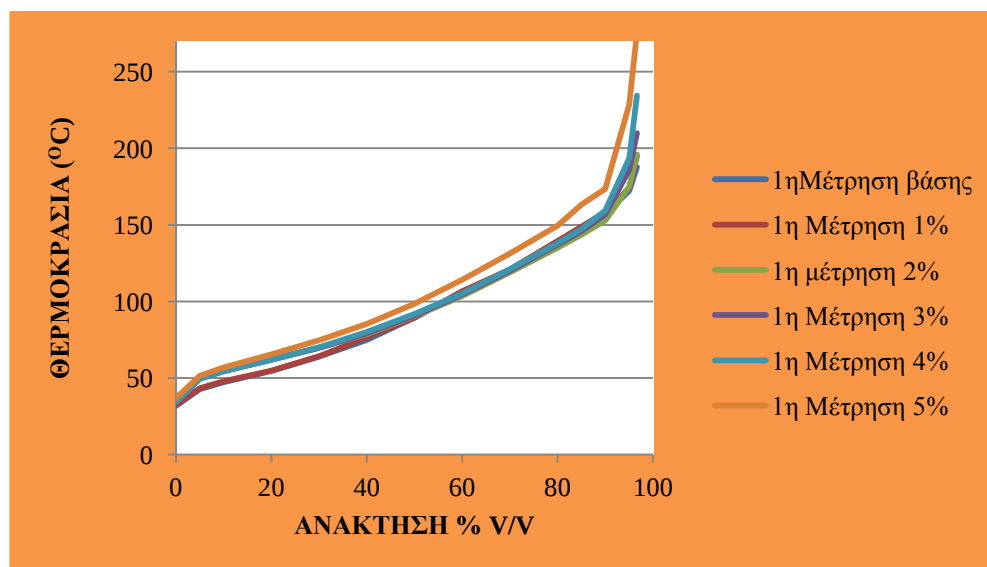


Διάγραμμα 14 : Καμπύλες απόσταξης του μίγματος καυσίμου βάσης 95%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και Ντήζελ 5%v/v, που αντιστοιχούν στις πέντε μετρήσεις

Πίνακας 36: Οι πρώτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% ν/ν σε Ντήζελ OPTIDIST

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	1 ^η Μέτρηση βάσης	1 ^η Μέτρηση 1%	1 ^η μέτρηση 2%	1 ^η Μέτρηση 3%	1 ^η Μέτρηση 4%	1 ^η Μέτρηση 5%
% IBP	31,8	32,5	35	34,6	34,4	36,9
5	42,7	43,3	50	49,6	49,4	51,4
10	47,3	47,8	54,9	54,4	54,6	56,9
20	54,5	54,8	62,5	62	62	65,5
30	63,9	64,1	69,8	69,7	70,1	74,7
40	74,8	76,5	78,6	79,3	80	85,3
50	89,5	89,3	90,3	90,7	91,7	98,5
60	106,3	106,6	103,6	104,5	105,2	114,1
70	119,7	120,9	118,9	120,1	121,1	131,4
80	138,8	139,4	135	137,2	138,1	149,6
85	147,8	148,8	143,7	145,9	147,4	163,3
90	157,1	158,3	152,8	156,9	159,3	173,6
95	172,2	174	175	186,1	193,6	228,8
FBP	187,7	194,8	195,9	209,9	234,4	275,8

Στον πίνακα 36, απεικονίζονται η πρώτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%ν/ν (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%ν/ν, 2%ν/ν, 3%ν/ν, 4%ν/ν και 5%ν/ν Ντήζελ (κίνησης)

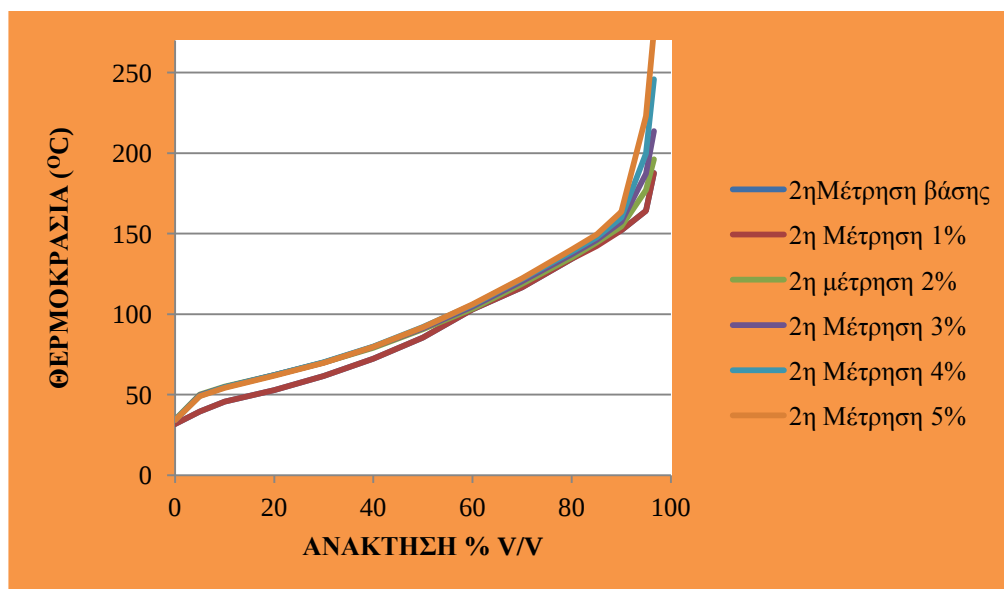


Διάγραμμα 15: Καμπύλες απόσταξης των πρώτων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%ν/ν, 2%ν/ν, 3%ν/ν, 4%ν/ν και 5%ν/ν Ντήζελ (κίνησης)

Πίνακας 37: Οι δεύτερες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v σε Ντήζελ, συσκευή OPTIDIST

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	2 ^η Μέτρηση βάσης	2 ^η Μέτρηση 1%	2 ^η Μέτρηση 2%	2 ^η Μέτρηση 3%	2 ^η Μέτρηση 4%	2 ^η Μέτρηση 5%
% IBP	31,8	31,8	34,5	34	34,3	34,2
5	39,4	39,4	50,1	49,7	49,3	49,1
10	45,6	45,6	55	54,7	54,7	54,2
20	52,9	52,9	62,2	62,1	62,2	61,7
30	61,5	61,5	70	70	70,2	69,8
40	72,4	72,4	79	79,7	79,9	79,6
50	85,4	85,4	90,5	91,2	92	91,8
60	103	103	103,4	104,7	105,7	106,2
70	116,6	116,6	118,8	120,4	121,8	122,3
80	134,4	134,4	135,2	137,2	138,7	140,2
85	144,2	142,2	144,4	146,1	147,6	149,5
90	152	152	154,5	157,5	159,9	163,6
95	164,1	164,1	177,1	187,3	199,7	223
FBP	187,7	187,7	196,2	213,6	245,8	276,5

Στον πίνακα 37, απεικονίζονται η δεύτερες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)

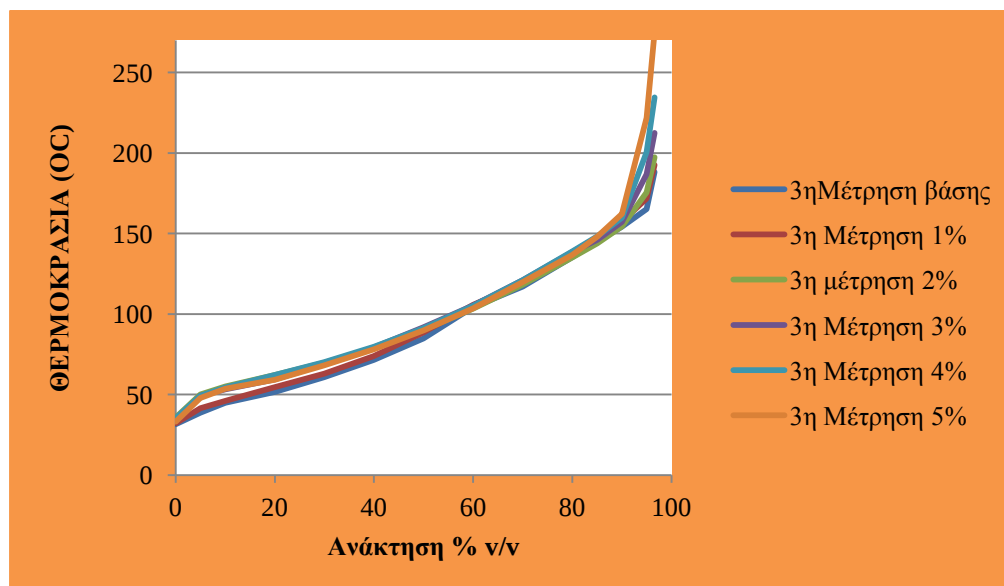


Διάγραμμα 16 : Καμπύλες απόσταξης των δευτέρων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)

Πίνακας 38: Οι τρίτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v σε Ντήζελ, OPTIDIST

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	3 ^η Μέτρηση βάσης	3 ^η Μέτρηση 1%	3 ^η Μέτρηση 2%	3 ^η Μέτρηση 3%	3 ^η Μέτρηση 4%	3 ^η Μέτρηση 5%
% IBP	31,5	32,1	35,8	33,4	35,4	33,1
5	38,8	41,5	50,1	49,3	49,2	47,8
10	44,8	46	55	53,3	54,5	53,7
20	51,7	54,7	62,1	59,4	62,2	59,2
30	60,8	62,9	69,8	69	70,1	68,1
40	71,5	73,9	79	79,3	79,6	78
50	84,8	88,7	90,1	91,7	91,2	89,9
60	104,4	105,8	103,3	105,4	105,2	103,6
70	117	119	118,2	121,1	121,1	119,9
80	135,4	138,6	135,2	138,6	138,9	136,7
85	145	147,7	143,9	146	148,2	148,1
90	154,2	157,4	154,4	157,2	159,7	162,2
95	165,2	171,8	175,5	186,9	200,5	221,8
FBP	188,2	192,5	197,3	212,5	234,5	275,2

Στον πίνακα 38, απεικονίζονται η τρίτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)

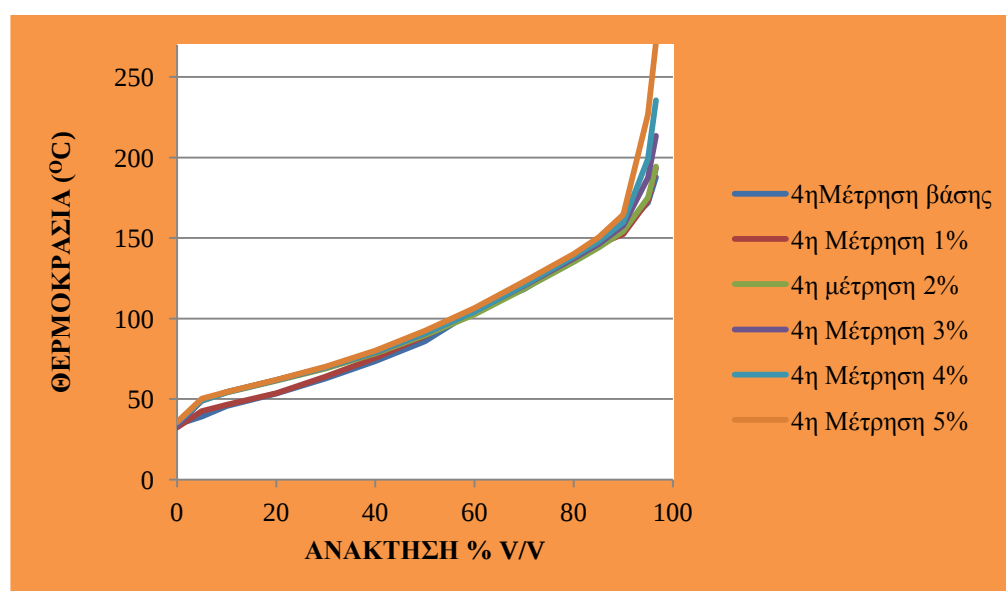


Διάγραμμα 17: Καμπύλες απόσταξης των τρίτων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)

Πίνακας 39: Οι τέταρτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v σε Ντίζελ, OPTIDIST

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	4η Μέτρηση βάσης	4η Μέτρηση 1%	4η Μέτρηση 2%	4 ^η Μέτρηση 3%	4η Μέτρηση 4%	4η Μέτρηση 5%
% IBP	34,1	32,4	35,2	33,6	35,3	35,7
5	39,2	42,5	48,9	49	49	50,3
10	45,7	46,4	54,1	54,4	54,2	54,5
20	53,4	53,6	61,4	61,8	61,8	61,9
30	62,7	63,9	69	69,7	69,8	70,2
40	73,4	75,5	78,3	79,1	79,3	80
50	85,8	89	89,6	90,8	90,7	92,4
60	105,2	104,9	102,5	104,5	104,4	106,6
70	118,3	118,8	118,4	120,5	120,8	123,1
80	137,6	137,1	135,2	137,3	138,5	140,2
85	146,7	146,1	144	146,2	147,9	150,4
90	156,7	152,4	154,3	157,8	159,7	164,6
95	171,9	173,2	175	187,4	199,2	226,8
FBP	187,9	193,4	194,4	213,4	235,6	271,4

Στον πίνακα 39, απεικονίζονται η τέταρτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντίζελ (κίνησης)

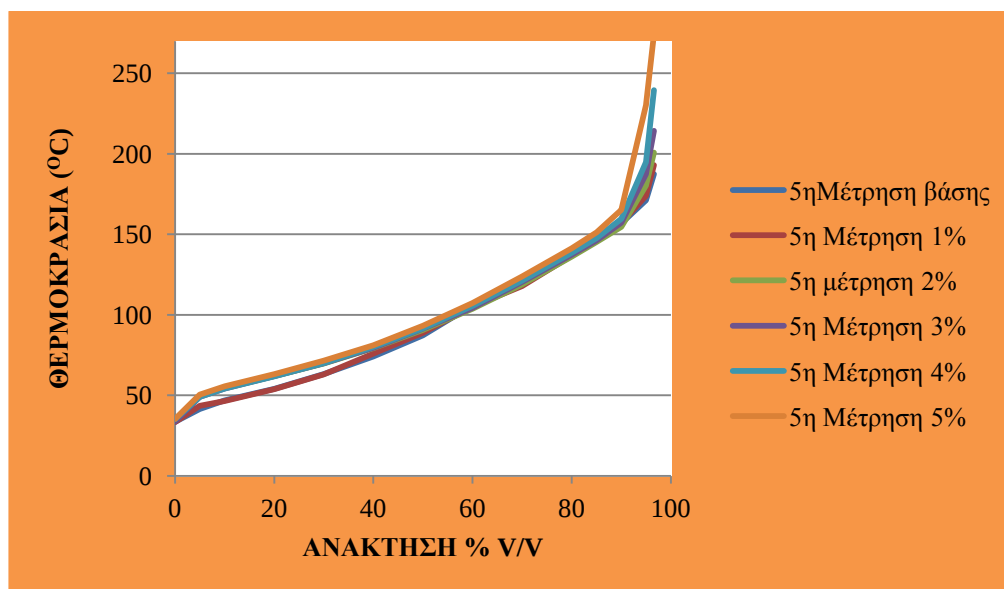


Διάγραμμα 18: Καμπύλες απόσταξης των τέταρτων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντίζελ (κίνησης)

Πίνακας 40: Οι πέμπτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v σε Ντήζελ, OPTIDIST

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	5 ^η Μέτρηση βάσης	5 ^η Μέτρηση 1%	5 ^η Μέτρηση 2%	5 ^η Μέτρηση 3%	5 ^η Μέτρηση 4%	5 ^η Μέτρηση 5%
% IBP	33,6	33,4	34,7	33,7	35,1	35,3
5	41,5	43,4	49,6	49,1	49,1	50,5
10	46,8	46,5	54,7	54,3	54,2	55,6
20	54	53,9	62	62	61,7	63,1
30	63,2	63	69,8	69,9	70	71,5
40	74,1	75,9	79,3	79,5	80,1	81,1
50	87,3	88,9	90,6	91,3	91,5	93,1
60	106	105,2	103,7	104,3	105,6	107,2
70	119,2	117,8	118,9	120,4	121,2	123,8
80	138	136,8	136,1	137,3	138,6	141,2
85	147,2	147	145,3	146,3	147,7	151,2
90	156,9	156,9	154,6	157,2	159,5	165,2
95	171,1	174	180,3	187,5	194,8	230,1
FBP	187,5	193	200,8	214,2	239,5	274,4

Στον πίνακα 40, απεικονίζονται η πέμπτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)

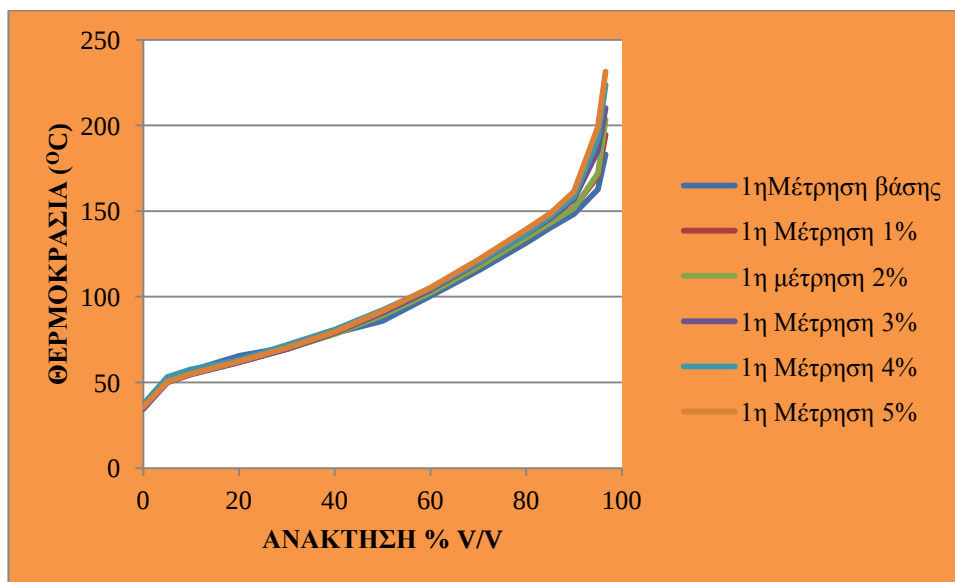


Διάγραμμα 19: Καμπύλες απόσταξης των πέμπτων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)

Πίνακας 41: Οι πρώτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v με Ντίζελ (κίνησης), ISL

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	1η Μέτρηση βάσης	1η Μέτρηση 1%	1η Μέτρηση 2%	1η Μέτρηση 3%	1η Μέτρηση 4%	1η Μέτρηση 5%
% IBP	36	35,3	35,5	34,5	37,4	35,8
5	52,5	50,4	50,5	50,1	53,1	50,3
10	57	54,9	55	54,7	57,7	55,1
20	65,5	61,8	61,9	61,7	63,1	62,3
30	70,6	69,6	69,4	69,4	71,8	70,1
40	78,8	78,8	78,2	78,9	80,9	79,6
50	85,8	89,6	89	90,6	92,2	91,6
60	100,4	102,6	102,3	104	104,9	105,3
70	115,3	117,3	117,4	119,7	120	121,6
80	131,4	134,3	134,4	136,7	136,9	139,3
85	140,2	143,2	143,1	145,7	146,8	148,6
90	148,3	152	151,7	156,9	158,3	161,4
95	162,6	170,4	172	185,2	192,2	199,2
FBP	183,1	194,7	203,4	210,2	223,7	231,4

Στον πίνακα 41, απεικονίζονται η πρώτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντίζελ (κίνησης)

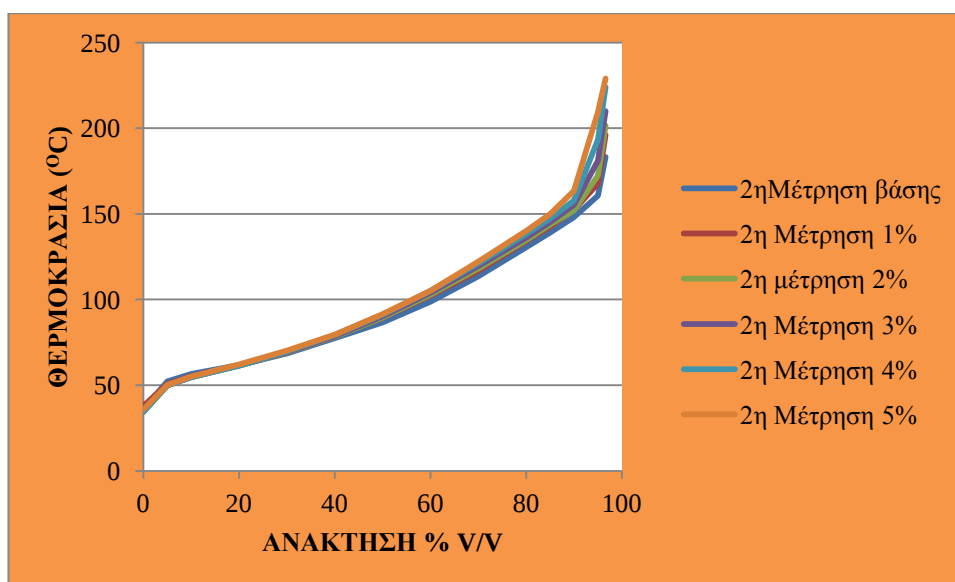


Διάγραμμα 20: Καμπύλες απόσταξης των πρώτων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντίζελ (κίνησης)

Πίνακας 42: Οι δεύτερες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v σε Ντίζελ ISL

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	2η Μέτρηση βάσης	2η Μέτρηση 1%	2η Μέτρηση 2%	2η Μέτρηση 3%	2η Μέτρηση 4%	2η Μέτρηση 5%
% IBP	36	37,9	34,4	35	34,5	35,9
5	52,2	50,7	49,8	50	50	50,2
10	56,6	55,2	54,6	54,7	54,6	55
20	61,8	61,6	61,5	61,6	61,5	62,1
30	68,6	69,1	69,1	69,2	69,7	70,1
40	77,4	78,5	78,2	78,6	79,3	79,5
50	86,7	89,3	89,4	90,1	91,2	91,5
60	98,7	102,3	102,8	104,1	105,1	105,2
70	113,6	116,8	118	119,6	121,1	122,2
80	130,6	134	134,7	136,2	138,2	140,1
85	139,2	142,7	143,8	145,3	147,3	149,9
90	148,2	152,3	152	155,3	157,8	163,4
95	160,6	167,8	172,4	181	193,4	209,4
FBP	183,3	196,2	201,5	210	224	229

Στον πίνακα 42, απεικονίζονται η δεύτερες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντίζελ (κίνησης)

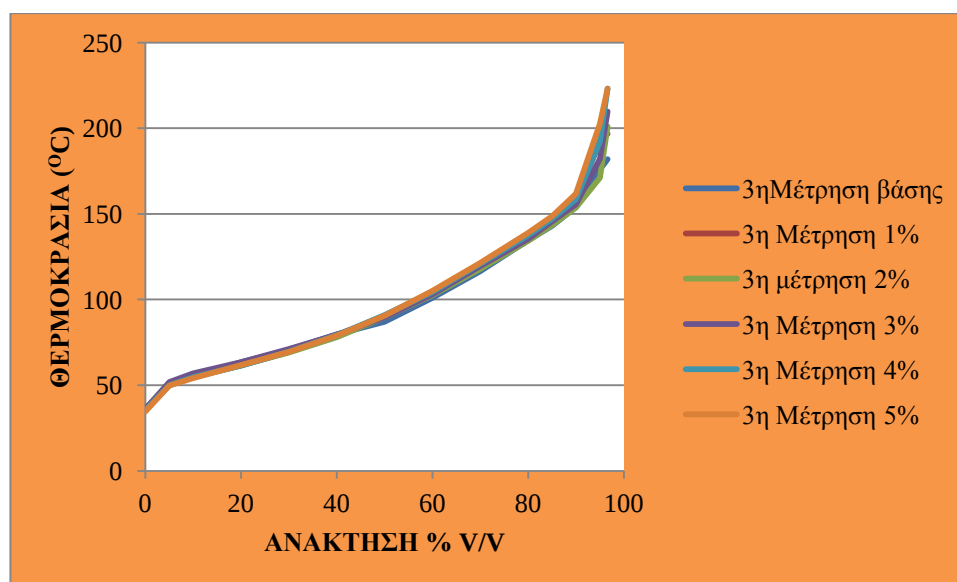


Διάγραμμα 21: Καμπύλες απόσταξης των δευτέρων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντίζελ (κίνησης)

Πίνακας 43: Οι τρίτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v σε Ντήζελ ISL

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	3η Μέτρηση βάσης	3η Μέτρηση 1%	3η Μέτρηση 2%	3η Μέτρηση 3%	3η Μέτρηση 4%	3η Μέτρηση 5%
% IBP	35,9	35,5	36,4	36,2	35,4	34,7
5	50,9	50,6	50,2	51,8	50	49,8
10	55,2	55,1	54,9	57	54,6	54,2
20	63,4	61,6	61,6	63,5	61,5	61,7
30	70,6	69,5	69	71,1	69,6	69,4
40	79,8	78,7	78,1	79,6	79,2	78,9
50	87,1	90,3	89,6	89,6	91	90,6
60	101	103,9	102,5	103,1	104,3	105,2
70	116,6	118,9	117,8	119,6	120,9	121,3
80	134,6	136,5	134,3	135,4	137,5	138,9
85	143,1	145,3	143,4	145,6	147,1	148,7
90	154	156,9	153,7	155,5	158,5	161,7
95	175,9	192,7	171	182,2	192,2	202,7
FBP	182	196,6	200,9	209,8	223,2	223,1

Στον πίνακα 43, απεικονίζονται η τρίτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)

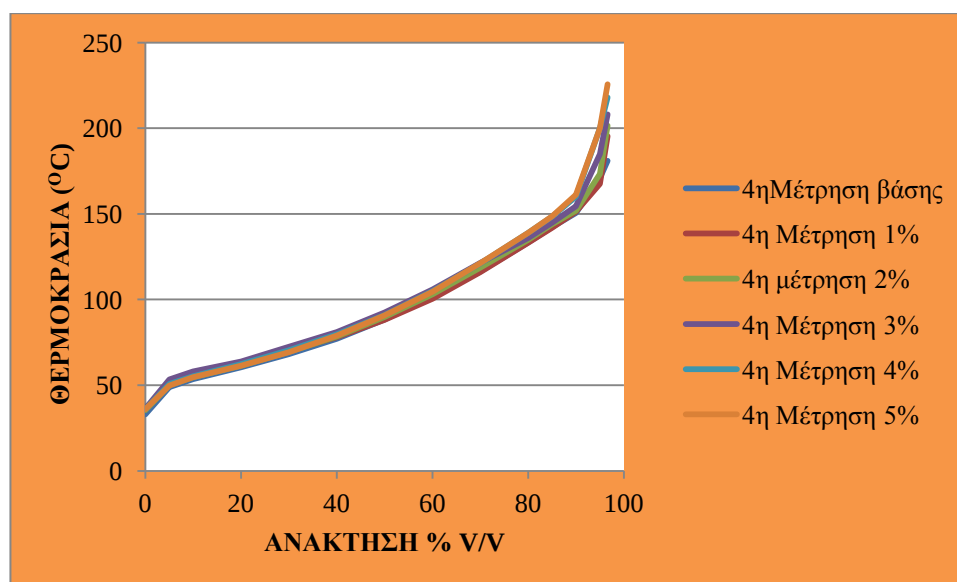


Διάγραμμα 22: Καμπύλες απόσταξης των τρίτων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)

Πίνακας 44: Οι τέταρτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v σε Ντίζελ ISL

100%-95% vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	4η Μέτρηση βάσης	4η Μέτρηση 1%	4η Μέτρηση 2%	4η Μέτρηση 3%	4η Μέτρηση 4%	4η Μέτρηση 5%
% IBP	33,1	35,9	35,4	36,4	36	36
5	48,9	51,5	50	53,4	50,8	49,9
10	53,6	56,5	54,6	58,1	55,3	54,6
20	60,5	63,3	61,5	63,8	62,3	61,4
30	68,1	70	69,4	72,5	70,3	69,2
40	77,1	78,1	78,4	81,1	79,8	78,9
50	88,3	88,2	89,8	92,4	91	90,7
60	101,7	100,5	103,1	105,9	105	104,6
70	116,4	116	118,5	121,3	121	121,2
80	133,3	133,2	134,8	136	138,9	138,9
85	142,3	142	144	144,9	148,5	148,6
90	150,5	151,2	151,9	154,5	160,1	161,1
95	170,9	167,6	173,3	184,9	200,1	200,1
FBP	180,9	195,4	201,5	208,1	218	225,7

Στον πίνακα 44, απεικονίζονται η τέταρτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντίζελ (κίνησης)

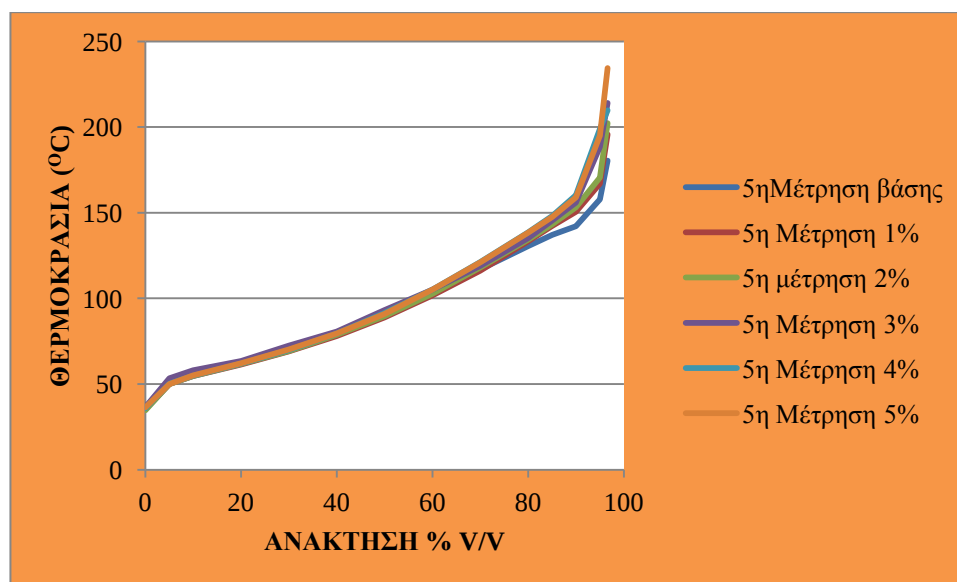


Διάγραμμα 23: Καμπύλες απόσταξης των τέταρτων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντίζελ (κίνησης)

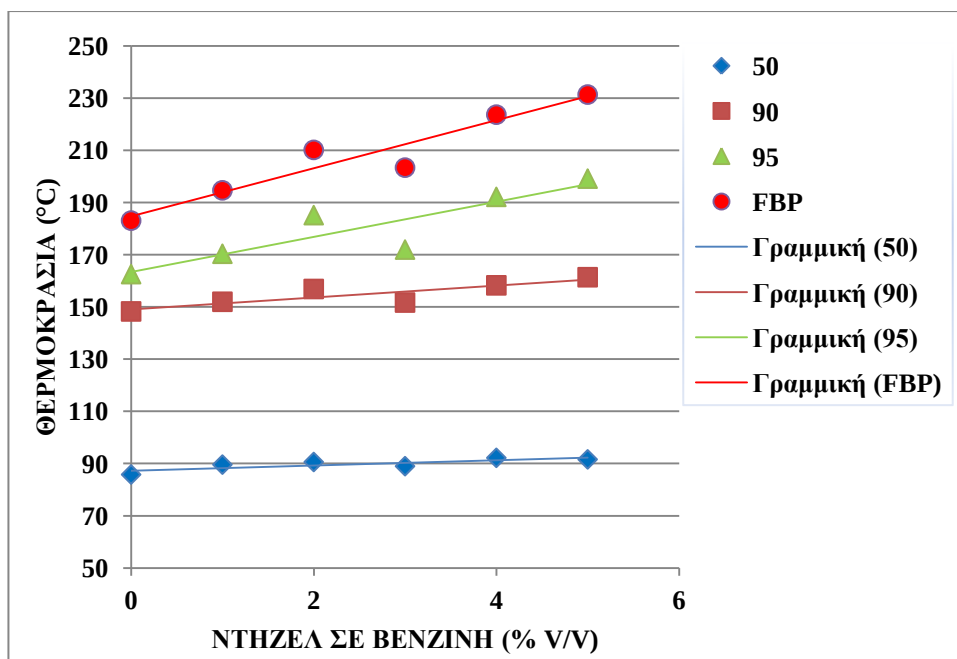
Πίνακας 45: Οι πέμπτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων 1%, 2%, 3%, 4% και 5% v/v σε Ντήζελ ISL

100%-95 % vol 95 RON + 1%-5% vol DIESEL	5η Μέτρηση βάσης	5η Μέτρηση 1%	5η Μέτρηση 2%	5η Μέτρηση 3%	5η Μέτρηση 4%	5η Μέτρηση 5%
% IBP	36,1	35,2	34,7	36,6	35,9	36,4
5	52,4	50,1	50,1	53,4	50,2	50,1
10	57,2	54,7	54,7	58	54,8	55
20	62,5	61,4	61,7	63,5	62	62,1
30	70,7	69,1	69,2	72,4	69,8	70,1
40	78,8	78	78,7	80,7	79,6	79,5
50	90	88,9	89,7	93,1	91,5	91
60	102,3	101,8	102,7	105,2	105,1	105,2
70	116,9	116,2	118	119	121,2	121,1
80	130,5	133,4	134,3	135,2	138,6	138,4
85	137,1	142,4	143,3	145,5	148,2	147,6
90	142,1	150,6	153,1	156	160,3	159
95	157,8	167	170,6	188,4	198,9	195
FBP	180,5	195,8	202,3	214	209,7	234,4

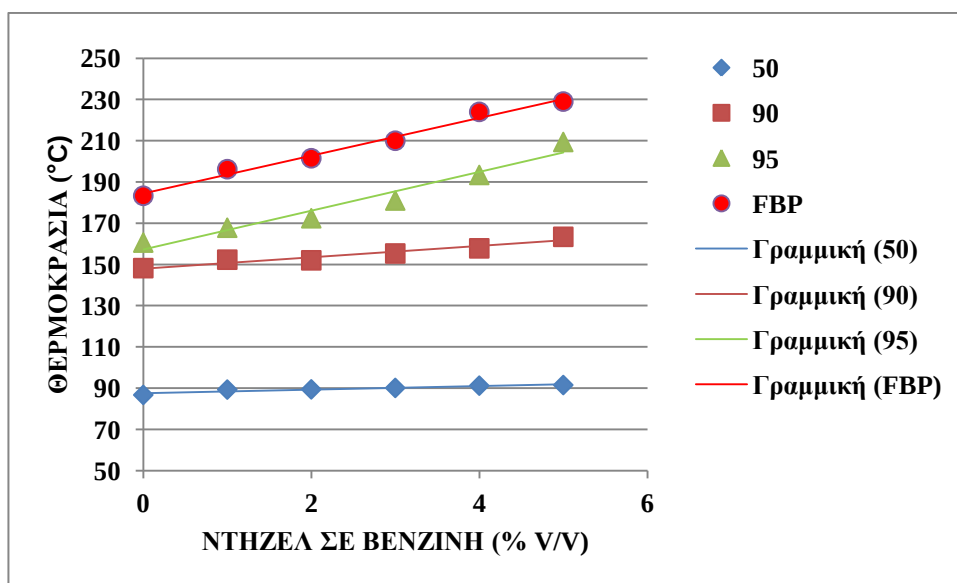
Στον πίνακα 45, απεικονίζονται η πέμπτες μετρήσεις του καυσίμου βάσης 100%v/v (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και των μιγμάτων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)



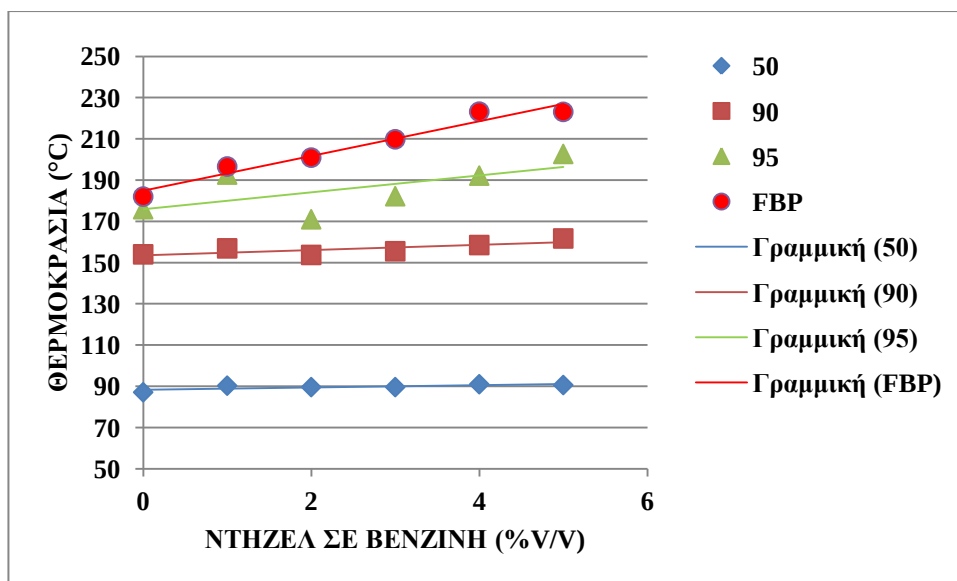
Διάγραμμα 24: Καμπύλες απόσταξης των πέμπτων μετρήσεων του καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) και του μίγματος καυσίμου βάσης (αμόλυβδη βενζίνη 95RON) με 1%v/v, 2%v/v, 3%v/v, 4%v/v και 5%v/v Ντήζελ (κίνησης)



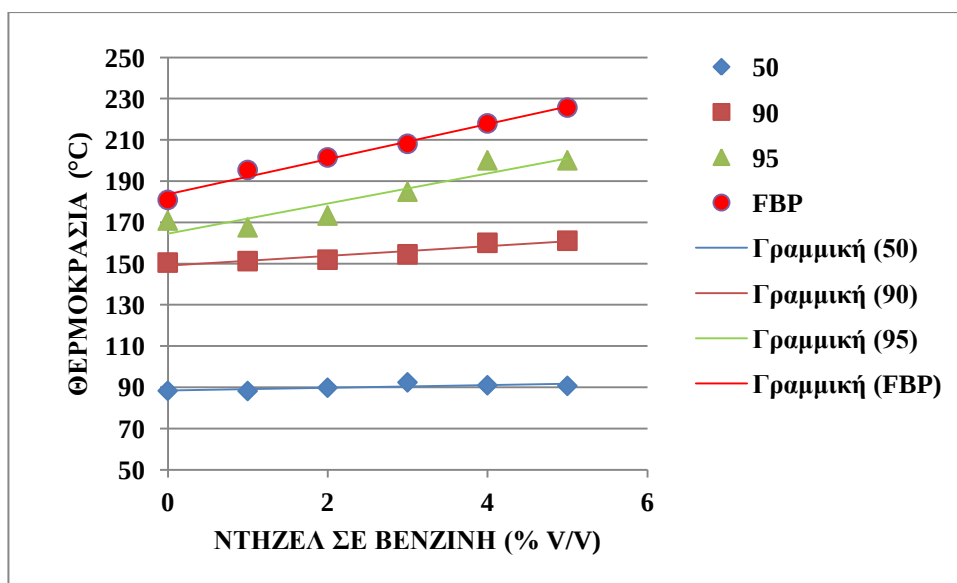
Διάγραμμα 25: Ντήζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP
E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης ISL)



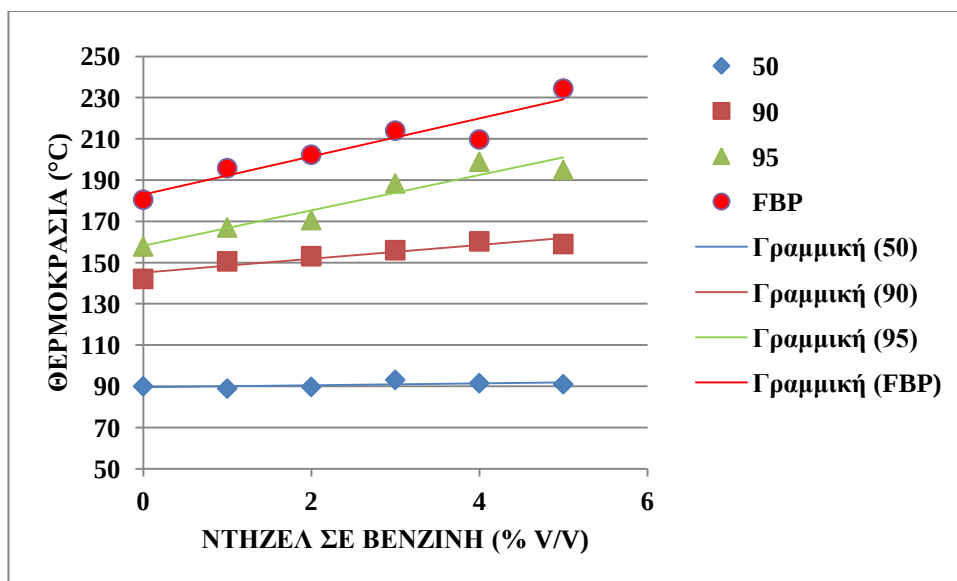
Διάγραμμα 26: Ντήζελ σε Βενζίνη (% V/V) T50 T90 T95 FBP
E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης ISL)



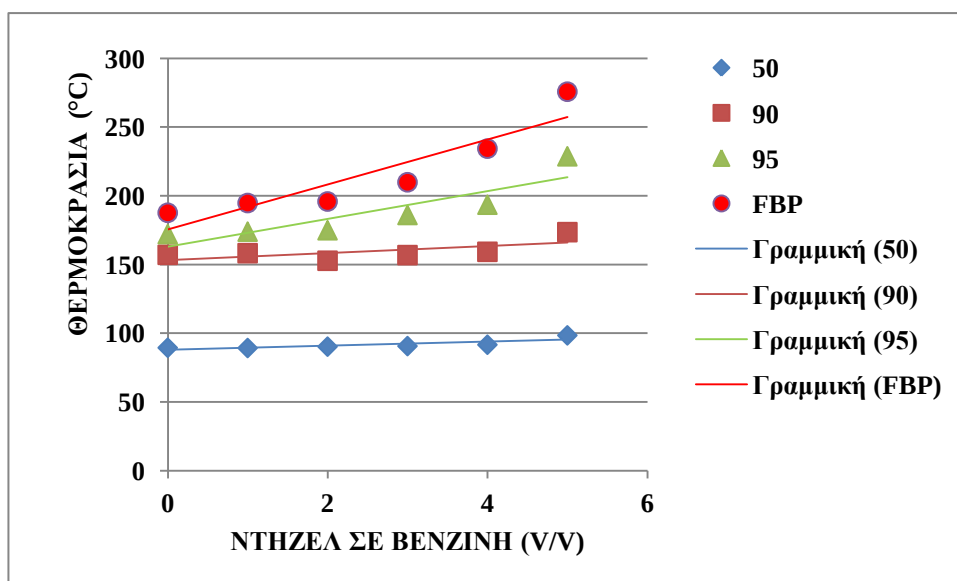
Διάγραμμα 27: Ντήζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP
E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης ISL)



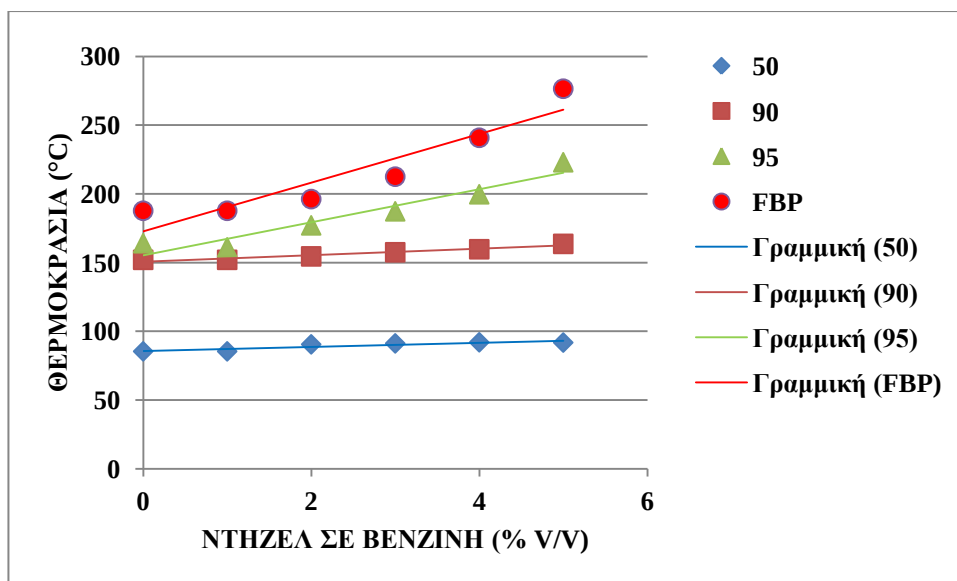
Διάγραμμα 28: Ντήζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP
E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης ISL)



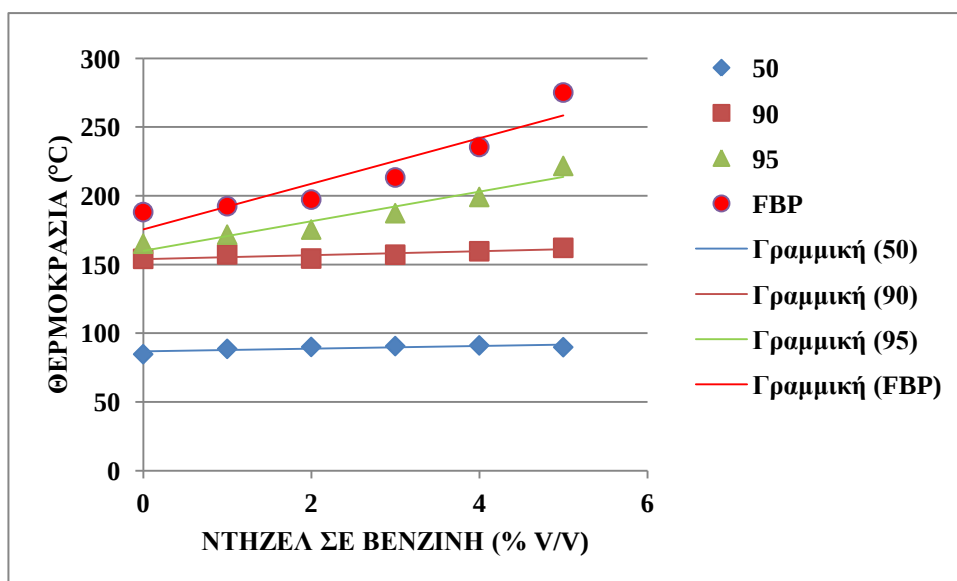
Διάγραμμα 29: Ντίζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντίζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης ISL)



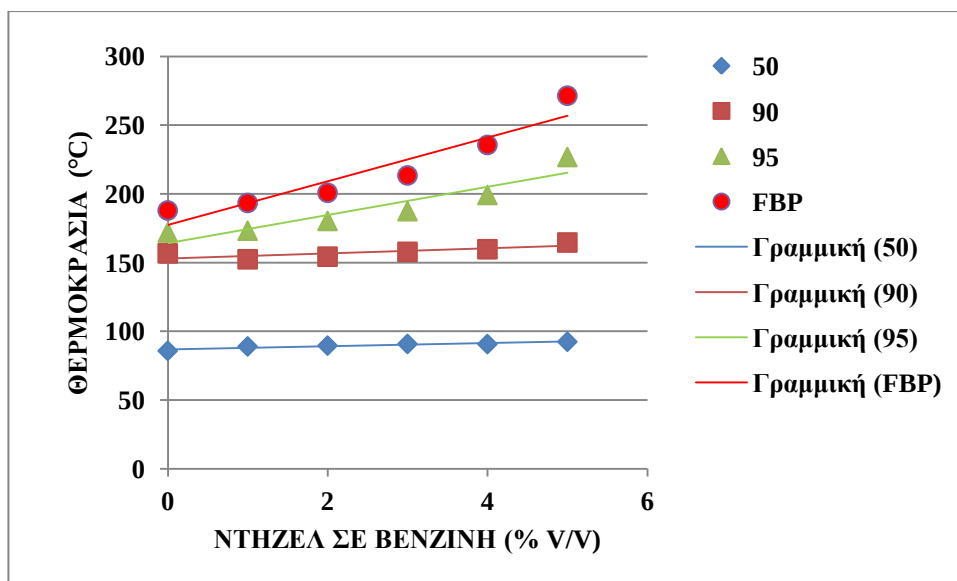
Διάγραμμα 30: Ντίζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντίζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης OPTIDIST)



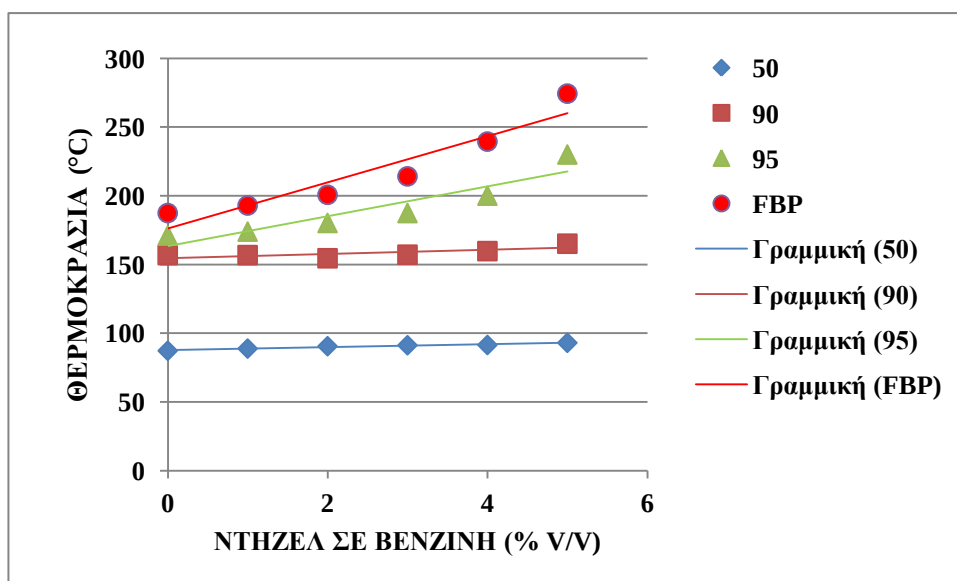
Διάγραμμα 31: Ντήζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP
E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης OPTIDIST)



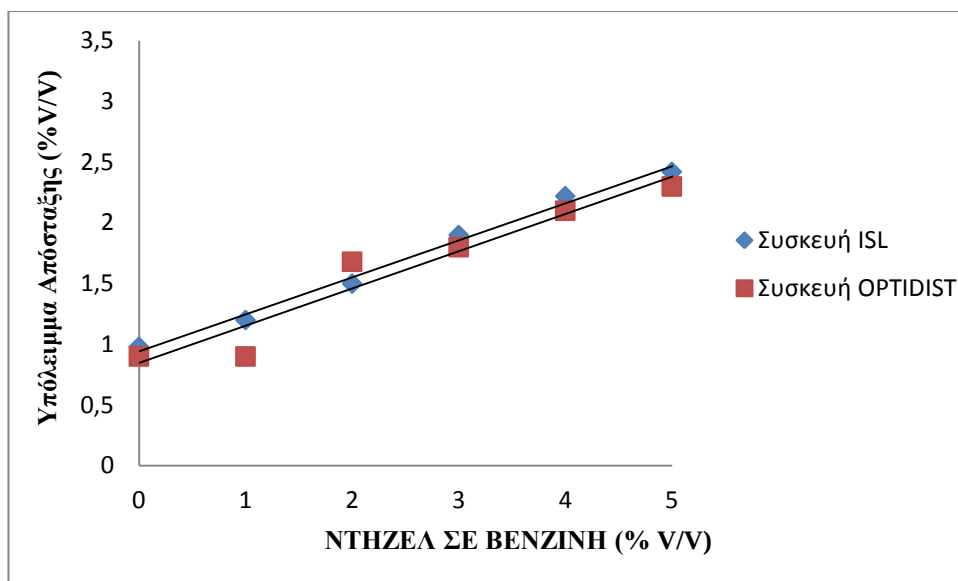
Διάγραμμα 32: Ντήζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP
E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης OPTIDIST)



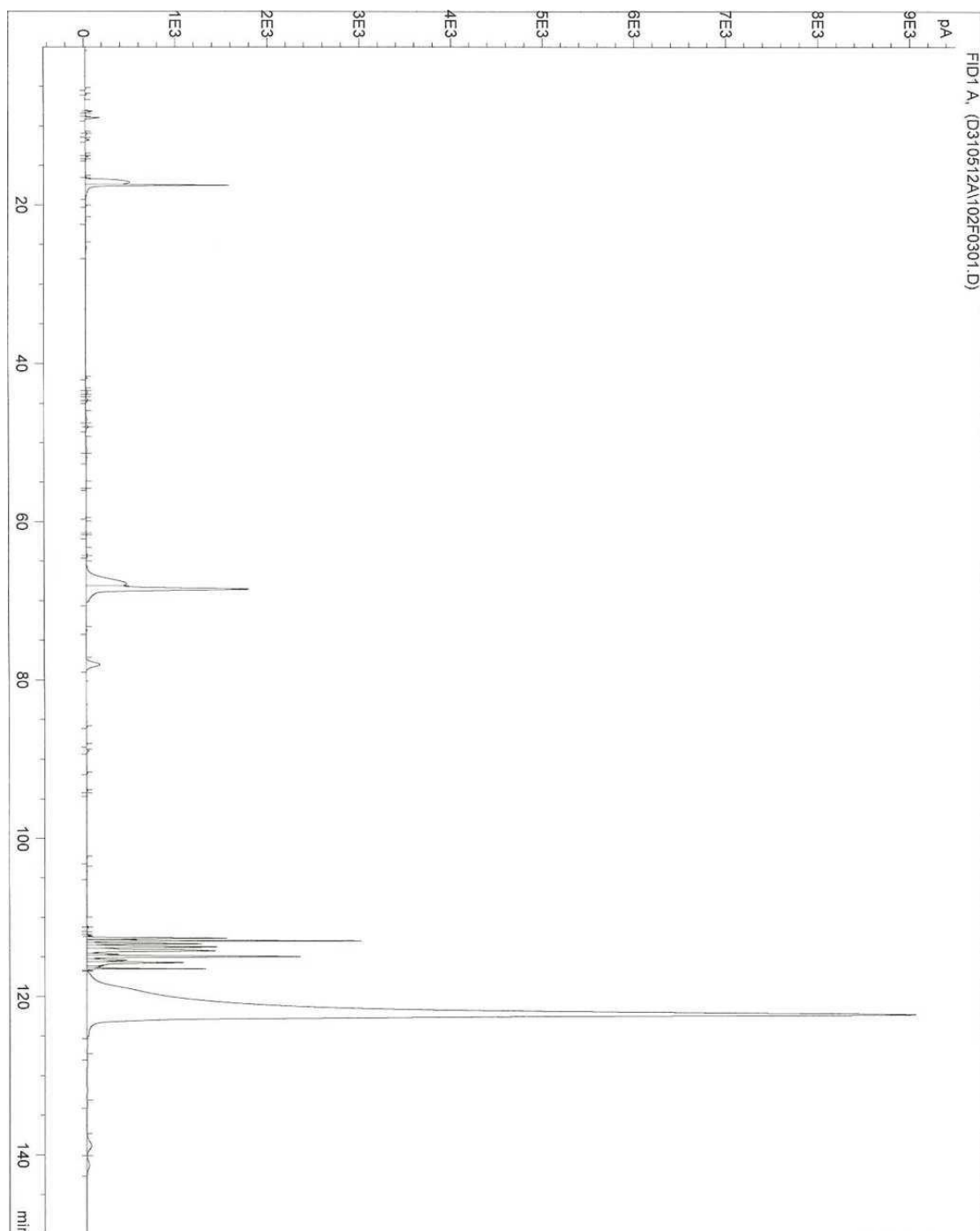
Διάγραμμα 33: Ντήζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης OPTIDIST)



Διάγραμμα 34: Ντήζελ σε Βενζίνη (% v/v) T50 T90 T95 FBP E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ (μοντέλο συσκευής απόσταξης OPTIDIST)



Διάγραμμα 35: Ντήζελ σε Βενζίνη (% V/V). Υπόλειμμα απόσταξης σύμφωνα με την μέθοδο D-86 για μίγματα βενζίνης- Ντήζελ



Εικόνα 6: Χρωματογραφία υπολείμματος (Υπόλειμμα απόσταξης σε τολουόλιο)

Στους πίνακες 45 και 46 αναφέρονται τα αποτελέσματα % κ.β και % κ.ο αντίστοιχα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας του υπολείμματος, κανονικοποιημένα. Στον πίνακα 47 λαμβάνονται τα αποτελέσματα των οξυγονούχων συστατικών και στον πίνακα 48 τα συνολικά συστατικά του υπολείμματος. Συμπεραίνουμε πως στο υπόλειμμα έχουν παραμείνει τα βαριά συστατικά του μίγματος βενζίνης – Ντήζελ (C_7 , C_8 , C_9 , C_{10})

Πυκνότητα υπολείμματος: **0.8441 g/ml**

Πίνακας 45: Αποτελέσματα %κ.β κανονικοποιημένα

C-nr	Naph.	Paraf.	Cycl.	Olef.	Arom.	Total
3						0.00
4						0.00
5	0.01	0.02		0.02		0.06
6	0.08	0.22	0.00	0.04	0.02	0.36
7	0.04	0.06	0.00	0.04	0.64	0.78
8	0.05	0.11	0.02	0.02	0.62	0.82
9	0.04	0.07			6.96	7.07
10	0.05	0.04		0.01	8.70	8.80
	0.26	0.53	0.03	0.12	16.94	17.88

Αρωματικά υψηλού σημείου ζέσεως 73.14
Κορεσμένα υψηλού σημείου ζέσεως 8.82
Πολυναφθένια 0.05
Συνολικοί υδρογονάνθρακες 99.90

Πίνακας 46: Αποτελέσματα %κ.ο κανονικοποιημένα

C-nr	Naph.	Paraf.	Cycl.	Olef.	Arom.	Total
3						0.00
4						0.00
5	0.01	0.02		0.02		0.06
6	0.08	0.22	0.00	0.04	0.02	0.36
7	0.04	0.06	0.00	0.04	0.64	0.78
8	0.05	0.11	0.02	0.02	0.62	0.82
9	0.04	0.07			6.96	7.07
10	0.05	0.04		0.01	8.70	8.80
Total	0.26	0.53	0.03	0.12	16.94	17.88

Αρωματικά υψηλού σημείου ζέσεως 73.14
Κορεσμένα υψηλού σημείου ζέσεως 8.82
Πολυναφθένια 0.05
Συνολικοί υδρογονάνθρακες 99.90

Πίνακας 47: Οξυγονούχα

Oxygenate	Wt%	LV%	O ₂ %
TAME	0.06	0.07	0.01
MTBE	0.03	0.03	0.01
TOTAL	0.09	0.10	0.02

Πίνακας 48: EN 14517 / ASTM D 6839

Βενζόλιο	0.02 LV%
Συνολικά αρωματικά	90.1 LV%
Συνολικές ολεφίνες	0.2 LV%
Συνολικά κορεσμένα	9.7 LV%
Συνολικό οξυγόνο	0.0 Wt%

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Συμπεράσματα

Η βασική ιδέα στην εργασία αυτή, είναι η εξέταση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου EN ISO3405 D 86 ως προς τον εντοπισμό βαρέων συστατικών σε δείγματα βενζίνης. Η μέθοδος ISO3405 D86 χρησιμοποιείται για την μέτρηση των χαρακτηριστικών απόσταξης στα προϊόντα πετρελαίου. Για τις βενζίνες, το ευρωπαϊκό πρότυπο EN228 θέτει όρια για το επί της εκατό ποσοστό εξάτμισης στους 70 °C, 100 °C, και 150 °C, που χαρακτηρίζονται E70, E100, και E150 αντίστοιχα. Εκτός από αυτά τα σημεία εξάτμισης, που χαρακτηρίζουν τα ελαφρά και μεσαία κλάσματα, τα προϊόντα ουράς ελέγχονται από το τελικό σημείο ζέσεως (FBP) και το υπόλειμμα απόσταξης.

Το τελικό σημείο ζέσεως του δείγματος είναι 183 °C και ο μέσος όρος του υπολείμματος από τις δύο διαφορετικές συσκευές απόσταξης είναι 1,0% V/V με τυπική απόκλιση 0,045%.

Είναι προφανές ότι το δείγμα βενζίνης έχει τα χαρακτηριστικά πτητικότητας C/C1 κλάσης σύμφωνα με το πρότυπο EN228. Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας C/C1 κλάσης αντιστοιχούν σε χειμερινή βενζίνη της Ελληνικής αγοράς.

Για να γίνει επιμόλυνση του καυσίμου με βαρύτερα συστατικά, προστέθηκε στη βενζίνη Ντήζελ κίνησης για την παρασκευή των μιγμάτων συγκεντρώσεων 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, και 5,0% V/V. Τα μίγματα βενζίνης- Ντήζελ αναλύθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά απόσταξης σύμφωνα με το πρότυπο ENISO3405 D86.

Όπως στην περίπτωση της βενζίνης βάσης, έγιναν δέκα μετρήσεις για κάθε καύσιμο, σε δύο διαφορετικές αυτόματες συσκευές απόσταξης. Είναι προφανές ότι καθώς αυξάνει το ποσοστό του Ντήζελ στο μίγμα, τα δείγματα αποστάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και από ένα σημείο και πάνω το μίγμα βγαίνει εκτός προδιαγραφής κατά EN228. Το σημείο που επηρεάζεται και βγάζει το καύσιμο εκτός προδιαγραφής είναι το τελικό σημείο ζέσεως (ΤΣΖ). Το δείγμα με συγκέντρωση 3% σε Ντήζελ έχει ΤΣΖ στους 210 °C, που είναι το ανώτατο επιτρεπτό σύμφωνα με την EN228. Τα καύσιμα με συγκεντρώσεις 4 και 5% σε Ντήζελ έχουν ακόμη πιο υψηλό ΤΣΖ και το μίγμα με 5% ντίζελ έχει ΤΣΖ που υπερβαίνει τους 230 °C. Είναι προφανές ότι η προσθήκη του Ντήζελ επηρεάζει κυρίως την εξάτμιση των βαρύτερων συστατικών (ουράς) του καυσίμου. Η επί τοις εκατό εξάτμιση είναι χαμηλότερη καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Ντήζελ.

Αυτό το φαινόμενο είναι αναμενόμενο καθώς η παρουσία βαρύτερων συστατικών κάνει το καύσιμο λιγότερο πτητικό και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ο όγκος καυσίμου που εξατμίζεται είναι χαμηλότερος. Εξετάζοντας τα σημεία εξάτμισης E70, E100, E150 και E180 (το τελευταίο δεν αποτελεί προδιαγραφή σύμφωνα με το πρότυπο EN228), αυτές αλλάζουν αμελητέα με την περιεκτικότητα σε Ντήζελ, ενώ για το E70 δεν υπάρχει διαφοροποίηση.

Παρατηρείται πολύ μικρή διαφορά για το E100, ενώ μια μικρή αλλά καθαρή μείωση παρουσιάζουν τα E150 και E180.

Το καύσιμο που παρουσιάζει μειωμένη πτητικότητα, είναι αυτό με την μεγαλύτερη συγκέντρωση Ντήζελ και αυτό έχει μικρότερο κλάσμα εξάτμισης, κυρίως στο τέλος της καμπύλης απόσταξης. Στην περίπτωση των θερμοκρασιών στις οποίες ανακτάται ένα συγκεκριμένο μέρος καυσίμου (δηλαδή το T50 είναι η θερμοκρασία στην οποία ανακτάται το 50% V/V του καυσίμου), η συμπεριφορά του καυσίμου είναι αντίθετη με αυτήν που αφορά τα κλάσματα εξάτμισης. Φαίνεται μια αμελητέα αλλαγή στο T50, μια πολύ μικρή αύξηση του T90 και μια καθαρή αύξηση στα T95 και ΤΣΖ. Στα χαρακτηριστικά εξάτμισης E70, E100, και E150 δεν υπάρχει διαφοροποίηση σύμφωνα με

το πρότυπο EN228 σε σχέση με τα χαρακτηριστικά πτητικότητας κλάσεως C. Ως προς το τελικό σημείο ζέσεως, το μέγιστο όριο σύμφωνα με το πρότυπο EN228, είναι 210 °C. Η ακρίβεια για το τελικό σημείο ζέσεως που περιγράφεται από την επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα είναι λίγο υψηλότερη (3,9 °C για την επαναληψιμότητα, 7,2 °C για την αναπαραγωγιμότητα).

Ως προς το υπόλειμμα, οι μέθοδοι ENISO3405 και ASTM D86 δεν δίνουν κάποια πληροφορία για την επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα. Το EN228 θέτει μέγιστο αποδεκτό όριο για το υπόλειμμα απόσταξης της βενζίνης 2% V/V. Υπάρχει μια καθαρή αύξηση του υπολείμματος με την αύξηση της συγκέντρωσης Ντήζελ και στις δύο αυτόματες συσκευές, αλλά το τελικό υπόλειμμα είναι σχετικά χαμηλότερο από το αναμενόμενο σε αντιστοίχιση με τις συγκεντρώσεις του Ντήζελ στη βενζίνη. Το υπόλειμμα στα δείγματα συγκεντρώσεων 4% και 5% V/V έχουν υπόλειμμα εκτός του ορίου του 2% V/V.

Από τα προηγούμενα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι για ένα δείγμα βενζίνης με ΤΣΖ στους 183 °C, η προσθήκη Ντήζελ σε συγκεντρώσεις μέχρι 3% V/V, δεν μπορεί να προσδιοριστεί με την κλασσική μέθοδο απόσταξης ENISO3405 D86) καθώς το ΤΣΖ και το υπόλειμμα απόσταξης είναι εντός των προδιαγραφών. Αυτό το γεγονός χρειάζεται διερεύνηση με περισσότερες μετρήσεις σε διαφορετικά δείγματα, με σκοπό να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου, ως προς τον εντοπισμό των βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη.

Η προσθήκη Ντήζελ στη βενζίνη επηρεάζει τα χαρακτηριστικά απόσταξης του καυσίμου.

Συνοψίζοντας θα λέγαμε ότι:

- Η προσθήκη Ντήζελ στη βενζίνη επηρεάζει κυρίως τα προϊόντα ουράς και ειδικότερα το τελικό σημείο ζέσεως (ΤΣΖ), το T95 και το T90.

- Στο E70 δεν υπάρχει διαφορά με την προσθήκη Ντήζελ, ενώ στα E100 και E150 σημειώνεται ελάχιστη αύξηση.

- Τα μίγματα με 4,0 και 5,0% V/V σε Ντήζελ έχουν ΤΣΖ εκτός προδιαγραφής, πάνω από τους 210 °C, που θέτει ως ανώτατο όριο το πρότυπο EN228.

- Το υπόλειμμα της απόσταξης αυξάνει καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του Ντήζελ, όμως μόνο στα μίγματα συγκεντρώσεων 4,0% και 5,0% V/V σε Ντήζελ, το υπόλειμμα υπερβαίνει το επιτρεπτό όριο του 2% V/V.

- Ο εντοπισμός του Ντήζελ στα μίγματα βενζίνης- Ντήζελ δεν είναι εύκολος με τη μέθοδο απόσταξης ENISO3405 D86

- Το υπόλειμμα της απόσταξης αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του Ντήζελ και τα μίγματα με περιεκτικότητα σε Ντήζελ μεγαλύτερη από 3% έχουν υπόλειμμα μεγαλύτερο από 2,0% m/m.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ελληνικά πετρέλαια «Βασικές αρχές λειτουργίας διυλιστηρίων και κύριος εξοπλισμός», τόμος Ι, Αθήνα 1986, σελ. 302
- [2] «Φυσικές Διεργασίες», Μάρκος Ασσαέλ, Μαρία Μαγγιλιώτου, σελ.1, εκδόσεις Τζιόλα
- [3] «Επεξεργασία πετρελαίου», Καθ. Νικολάου, σελ. 5.7, Καβάλα 1998
- [4]: Ι.Α.Ν.Κ.Κ.Τ.Α. Θεοδώρου, «Εκπαιδευτικά Εγχειρίδια Motor Oil, Τόμος ΙΙΙ ,» Κ. Κόρκας, 2005
- [5] «Χημεία και Τεχνολογία Προϊόντων Πετρελαίου, Καθ. Τραντάκη, Καβάλα 1998
- [6] Ελληνικά Πετρέλαια, «Προδιαγραφές και Σύσταση Βενζινών»
- [7] «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Καθ. ΕΜΠ. Στούρνας, σελ.74, Αθήνα 2006.
- [8] «Automotive Gasoline», L.M Gibbs, B.R. Bonazza, and R.L. Furey, page. 24
- [9] «Τεχνολογία Καυσίμων Λιπαντικών», Καθ. Ε.Λόης, σελ.36
- [10] «Chevron Texaco, Motor Gasoline Technical Review», page 1-60 ASTM D4814, Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, ASTM International, West Conshohocken, Pa., 2009
- [11] «Ελληνικά Πετρέλαια», ΦΕΚ
- [12] «Fuels and Lubricants Handbook: technology, properties, performance and testing» George E. Totten, Steven R. Westbrook and Rajesh J. Shah, page 697
- [13] ASTM D-86 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure
- [14] «Ενέργεια και περιβάλλον». Ν. Ανδρίτσος, σελ.104
- [15] Σ.Σ 2004.
- [16] « Ελληνικά Πετρέλαια», ΦΕΚ
- [17] ASTM D-5191 Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)
- [18] ASTM D-4052 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter

[19] ASTM D 5453 Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence

[20] ASTM D 5443 Standard Test Method for Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography.

Παραρτήματα:

X1. Παραδείγματα που εξηγούν τους υπολογισμούς στην καταγραφή των δεδομένων

X1.1 θερμοκρασίες διορθωμένες σε πίεση 101,3 KPa

X1.1.1 Διορθώσεις θερμοκρασιών σε πίεση 101,3 KPa (παράγραφος 9.3)

$$\Delta\text{ιόρθωση } (^{\circ}\text{C}) = 0,0009 (101,3 - 98,6) (273 + t_c) \quad (\text{X1.1})$$

$$\Delta\text{ιόρθωση } (^{\circ}\text{F}) = 0,00012 (760 - 740) (460 + t_f) \quad (\text{X1.2})$$

X1.1.2 Διόρθωση απώλειας σε πίεση 101,3 KPa (παράγραφος 10.5)

$$\text{Διορθωμένη απώλεια} = (0,750 \cdot 4,7) + 0,125 = 3,6 \quad (\text{X1.3})$$

X1.1.3 Διόρθωση ανάκτησης σε πίεση 101,3 KPa (παράγραφος 9.5.2)

$$\text{Διορθωμένη ανάκτηση} = 94,2 + (4,7 - 3,6) = 95,3 \quad (\text{X1.4})$$

X1.2 Θερμοκρασίες σε συγκεκριμένα ποσοστά που έχουν εξατμιστεί.

X1.2.1 Θερμοκρασία σε 10% που έχει εξατμιστεί (5,3% που έχει ανακτηθεί) (παράγραφος 10.8.1)

$$T_{10E}(^{\circ}\text{C}) = 33,5 + \{(40,5 - 33,5) (5,3-5)/(10-5)\} = 33,9^{\circ}\text{C} \quad (\text{X1.5})$$

$$T_{10E}(^{\circ}\text{F}) = 92 + \{(104 - 92) (5,3-5)/(10-5)\} = 92,7^{\circ}\text{F} \quad (\text{X1.6})$$

X1.2.2 Η θερμοκρασία σε 50% που έχει εξατμιστεί (45,3% που έχει ανακτηθεί) (παράγραφος 10.8.1)

$$T_{50E}(^{\circ}\text{C}) = 94 + \{(109 - 94) (45,3-40)/(50-40)\} = 102,0^{\circ}\text{C} \quad (\text{X1.7})$$

$$T_{50E}(^{\circ}\text{F}) = 201 + \{(228 - 201) (45,3-40)/(50-40)\} = 215,3^{\circ}\text{F} \quad (\text{X1.8})$$

X1.2.3 Η θερμοκρασία σε 90% που έχει εξατμιστεί (85,3% που έχει ανακτηθεί) (παράγραφος 9.8.1)

$$T_{90E}(^{\circ}\text{C}) = 181,5 + \{(201,0 - 181,5) (85,3-85)/(90-85)\} = 182,7^{\circ}\text{C} \quad (\text{X1.9})$$

$$T_{90E}(^{\circ}\text{F}) = 359 + \{(394 - 359) (85,3-85)/(90-85)\} = 361,1^{\circ}\text{F} \quad (\text{X1.10})$$

X1.2.4 Η θερμοκρασία στο 90% που έχει εξατμιστεί (85,3% που έχει ανακτηθεί), που όμως δεν έχει διορθωθεί σε πίεση 101,3KPa (παράγραφος 9.8.)

$$T_{90E}(^{\circ}\text{C}) = 180,5 + \{(200,4 - 180,5) (85,3-85)/(90-85)\} = 181,7^{\circ}\text{C} \quad (\text{X1.11})$$

$$T_{90E}(^{\circ}\text{F}) = 357 + \{(392 - 357) (85,3-85)/(90-85)\} = 359,1^{\circ}\text{F} \quad (\text{X1.12})$$

Πίνακας –X1.1: Διορθωμένες μετρήσεις του θερμομέτρου

Thermometer Readings Corrected to 101.3 kPa (760 mm Hg) Pressure				
Barometric Pressure	Ντήζελ		Corrected	
	98.6 kPa(740mm Hg)		101.3 kPa (760mmHg)	
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{F}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{F}$
Initial Boiling Point	25,5	78	26,0	79
5% recovered	33,0	91	33,5	92
10% recovered	39,5	103	40,0	104
15% recovered	46,0	115	46,5	116
20% recovered	54,5	130	55,0	131
30% recovered	74,0	165	75,0	167
40% recovered	93,0	199	94,0	201
50% recovered	108,0	226	109,0	228
60% recovered	123,0	253	124,0	255
70% recovered	142,0	288	143,5	290
80% recovered	166,5	332	168,0	334
85% recovered	180,5	357	181,5	359
90% recovered	200,4	392	201,0	394
95% recovered				
End Point	215,0	419	216	421
Recovery, %	94,2		95,3	
Residue, %	1,1		1,1	
Loss, %	4,7		3,6	

X2 Υπολογισμός της επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητα του όγκου επί τοις εκατό (που έχει ανακτηθεί ή εξατμιστεί) σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία

Ορισμένες προδιαγραφές απαιτούν τη καταγραφή του όγκου επί τοις εκατό που έχει εξατμιστεί ή έχει ανακτηθεί σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ο στατιστικός καθορισμός της ακρίβειας του % όγκου που εξατμίστηκε ή ανακτήθηκε σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, δεν έχει άμεσα μετρηθεί για τις ομάδες 0 ή 1 σε ένα πρόγραμμα μέσα στο εργαστήριο. Η ακόλουθη μέθοδος κάνει την υπόθεση ότι η ακρίβεια του όγκου % που εξατμίστηκε ή ανακτήθηκε σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, είναι ισοδύναμη με την ακρίβεια της μέτρησης της θερμοκρασίας στο σημείο αυτό, διαιρεμένη από το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας αντιστρόφως του όγκου του % που έχει εξατμιστεί ή ανακτηθεί. Η εκτίμηση γίνεται λιγότερο έγκυρη σε τιμές μεγάλης κλίσης.

X2.2 Υπολογίζεται ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας σε βαθμούς $^{\circ}\text{C}$ ή $^{\circ}\text{F}$ ανά τοις εκατό του όγκου που έχει εξατμιστεί ή ανακτηθεί, σύμφωνα με τη παράγραφο

11.4, χρησιμοποιώντας μεγέθη θερμοκρασιών που είναι υψηλότερα και χαμηλότερα από τη συγκεκριμένη θερμοκρασία στην οποία αναφερόμαστε.

X2.3 Υπολογίζεται η επαναληψιμότητα ή η αναπαραγωγιμότητα της θερμοκρασίας (R_0) ή και τα δύο, χρησιμοποιώντας τα μεγέθη $^{\circ}\text{C}(^{\circ}\text{F}) / \text{V}\%$, όπως καθορίζεται από τη παράγραφο X2.2 και το κατάλληλο πίνακα ή σχήμα, όπως φαίνεται στο πίνακα A1.1

X2.4 Καθορίζεται η επαναληψιμότητα ή η αναπαραγωγιμότητα ή και τα δυο του επί τοις εκατό του όγκου που έχει εξατμιστεί ή ανακτηθεί σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$r_{vol\%} = r_0 / (^{\circ}\text{C}(^{\circ}\text{F})/\text{V}\%) \quad R_{vol\%} = R_0 / (^{\circ}\text{C}(^{\circ}\text{F})/\text{V}\%) \quad (\text{X.2.1})$$

Όπου:

$r_{vol\%}$ = Η επαναληψιμότητα του επί τοις εκατό του όγκου που εξατμίστηκε ή ανακτήθηκε.

$R_{vol\%}$ = Η αναπαραγωγιμότητα του επί τοις εκατό του όγκου που εξατμίστηκε ή ανακτήθηκε.

r_0 = Η επαναληψιμότητα της θερμοκρασίας στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.

R_0 = Η αναπαραγωγιμότητα της θερμοκρασίας στην συγκεκριμένη θερμοκρασία $^{\circ}\text{C}(^{\circ}\text{F})/\text{V}\%$ = Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας σε $^{\circ}\text{C}$ ή $^{\circ}\text{F}$ ανά τοις εκατό του όγκου που εξατμίστηκε ή ανακτήθηκε.

X2.5 Παράδειγμα υπολογισμού

X2.5.1 Για ένα δείγμα της ομάδας 1 τα χαρακτηριστικά της απόσταξης φαίνονται στον πίνακα **X2.1**. Για να καθοριστεί το $r_{vol\%}$ που εξατμίστηκε στους $93,3^{\circ}\text{C}$ (200°F) (από τη παράγραφο 11.4.5)

$$^{\circ}\text{C}/\text{V}\%, ^{\circ}\text{F}/\text{V}\% = 0.05 (T_{V+10} - T_{V-10}) \quad ^{\circ}\text{C}/\text{V}\%, ^{\circ}\text{F}/\text{V}\% = 0.05 (T_{V+10} - T_{V-10})$$

$$^{\circ}\text{C}/\text{V}\% = 0.05 (T_{(30)} - T_{(10)}) \quad ^{\circ}\text{F}/\text{V}\% = 0.05 (T_{(30)} - T_{(10)})$$

$$^{\circ}\text{C}/\text{V}\% = 0.05 (10.3 - 83) \quad ^{\circ}\text{F}/\text{V}\% = 0.05 (217 - 182)$$

$$^{\circ}\text{C}/\text{V}\% = 0.05 (20) \quad ^{\circ}\text{F}/\text{V}\% = 0.05 (35)$$

$$^{\circ}\text{C}/\text{V}\% = 1.0 \quad ^{\circ}\text{F}/\text{V}\% = 1.75$$

Πίνακας –X2.1: Δεδομένα απόσταξης από δείγμα της Ομάδας 1 με χειροκίνητη απόσταξη

Distillation Data From a Group 1 Sample Manual Distillation			
Distillation Point Recovered, ml	Temperature, °C	Temperature, °F	Volume(ml) Recovered at 93.3(200) °C (F)
			18.0
10	84	183	
20	94	202	
30	103	217	
40	112	233	
Distillation Point Evaporated, ml	Temperature, °C	Temperature, °F	Volume(ml) Recovered at 93.3(200) °C (F)
			18.4
10	83	182	
20	94	201	
30	103	217	
40	111	232	

X2.5.2 Από το σχήμα 4(°C) ή το σχήμα 5(°F) :

$$r_0 = 0,864(^{\circ}\text{C}/\text{V}\%) + 1,214$$

$$r_0 = 0,864(1,0) + 1,214$$

$$r_0 = 2,078$$

$$r_0 = 0,864(^{\circ}\text{F} / \text{V}\%) + 2,186$$

$$r_0 = 0,864(1,75) + 2,186$$

$$r_0 = 3,698$$

X2.5.3 Από τη παράγραφο **X2.4**.

$$r_{vol\%} = r_0 / (^{\circ}\text{C}/\text{V} \%)$$

$$r_{vol\%} = 2,078/1,0$$

$$r_{vol\%} = 2,1$$

$$r_{vol\%} = r_0 / (^{\circ}\text{F}/\text{V} \%)$$

$$r_{vol\%} = 3,698/1,75$$

$$r_{vol\%} = 2$$