



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ
ΛΙΠΑΝΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΤΟΥ ΝΤΗΖΕΛ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΦΛΩΡΕΝΤΙΑ

Επιβλέπων: ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
Επ.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών κατά το ακαδημαϊκό έτος 2012-2013, υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ. Δημητρίου Καρώνη, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή καθοδήγηση και τις παρατηρήσεις του, οι οποίες συνέβαλαν καθοριστικά για τη διεκπεραίωση του θέματος.

Εν συνεχεία, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και προς τα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής τους καθηγητές κ. Ευριπίδη Λόη και κ. Φανούριο Ζαννίκο που είχαν την καλοσύνη να αξιολογήσουν την εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Ι.Δ.Α.Χ. και τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου για τις γνώσεις που μου προσέφεραν για την ορθότερη χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού και τη στήριξη που προσέφεραν στους τυχόν προβληματισμούς που δημιουργούνταν.

Βασιλείου Φλωρεντία

Αθήνα, Φεβρουάριος 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για πολλά χρόνια, η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου ντήζελ ήταν επαρκής για να παρέχει την προστασία που απαιτείται ώστε να διατηρηθεί η φθορά των κινούμενων μερών του συστήματος τροφοδοσίας του καυσίμου σε αποδεκτό σημείο και να υπάρχει ικανοποιητική λειτουργία ολόκληρου του συστήματος. Όμως οι μεταβολές (1993 και μετά) που επήλθαν στη σύνθεση του καυσίμου ντήζελ ως προς τη μείωση της περιεκτικότητάς του σε θείο, πολικές και αρωματικές ενώσεις (αποθείωση-υδρογονοκατεργασία), προκάλεσαν ακούσια την αφαίρεση ορισμένων από τις ενώσεις που βελτιώνουν τη λιπαντική του ικανότητα. Η χαμηλή αυτή λιπαντική ικανότητα του ντήζελ οδήγησε σε αστοχίες τόσο στο σύστημα έγχυσης όσο και στις αντλίες καυσίμου.

Επομένως, η βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου αποτέλεσε βασικό αντικείμενο έρευνας για τα επόμενα χρόνια. Συγκεκριμένα, η πιο οικονομικά αποδοτική μέθοδος για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, αποτελεί η χρήση προσθέτων στο καύσιμο ντήζελ. Σήμερα, προτιμάται η προσθήκη βιοντήζελ, καθώς εξασφαλίζει ένα προφίλ ανανεώσιμου είδους καυσίμου. Όμως, το νέο αυτό είδος καυσίμου είναι πιο ευαίσθητο ως προς την οξειδωτική του σταθερότητα, ενώ δε λείπουν οι εναποθέσεις στους κινητήρες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία τέθηκε ως αρχικός στόχος η μελέτη συγκεκριμένων χαρακτηριστικών καθαρών υδρογονανθράκων, που αποτελούν συστατικά του καυσίμου ντήζελ, και πιο συγκεκριμένα ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα και την οξειδωτική τους σταθερότητα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και μελέτη πρότυπων μοντέλων καυσίμου ντήζελ ως προς την οξειδωτική τους σταθερότητα και τη λιπαντική ικανότητά τους. Με τη δημιουργία μοντέλων διαφόρων αναλογιών διευρύνθηκε η γνώση ως προς τον τρόπο επιρροής των μεμονωμένων ενώσεων στη λιπαντική συμπεριφορά του καυσίμου.

Η πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας χωρίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο επιλέχθηκαν τα προς μελέτη

αντιδραστήρια, τα οποία εξετάστηκαν ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα, την πυκνότητα, το ιξώδες. Στη συνέχεια, τα αντιδραστήρια οξειδώθηκαν ενώ ακολούθησε μία νέα σειρά μετρήσεων της οξειδωτικής σταθερότητας, του ιξώδους και της πυκνότητας. Στο δεύτερο στάδιο, με βάση τα εξαγόμενα αποτελέσματα από το πρώτο στάδιο και τη βιβλιογραφία, επιλέχθηκαν ορισμένα από τα αντιδραστήρια, από τα οποία παρασκευάστηκαν 8 μοντέλα καυσίμου ντήζελ σε διάφορες αναλογίες συστατικών. Έπειτα, μελετήθηκαν τα μοντέλα αυτά ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα, το ιξώδες, την πυκνότητα και την οξειδωτική τους σταθερότητα. Τέλος, ακολούθησε, μια νέα σειρά μετρήσεων, της λιπαντικής ικανότητας, του ιξώδους και της πυκνότητας πάνω στα οξειδωμένα μοντέλα του προηγούμενου βήματος.

Συμπερασματικά, η λιπαντική ικανότητα των ενώσεων εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας και από το είδος των δεσμών μεταξύ των υδρογονανθράκων. Επιπρόσθετα, οι διακυμάνσεις στον χρόνο οξείδωσης των ενώσεων οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χημική δομή του μορίου τους και τη διάταξη της αλυσίδας.

Συγκεκριμένα, στα μοντέλα καυσίμου ντήζελ που παρασκευάστηκαν, η αναλογία των κορεσμένων υδρογονανθράκων αυξάνεται σταδιακά έναντι των αρωματικών που μειώνεται, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η διάμετρος φθοράς της σφαίρας δοκιμής. Επομένως, οι αρωματικές ενώσεις αποτελούν ενώσεις που βελτιώνουν τη λιπαντική ικανότητα του μείγματος ντήζελ σε σύγκριση με τις παραφίνες. Επίσης οι ενώσεις των αλκυλοβενζολίων συμβάλλουν στη λιπαντικότητα του καυσίμου σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με αυτόν της τετραλίνης. Τέλος παρατηρήθηκε βελτίωση στη λιπαντική ικανότητα των οξειδωμένων μοντέλων που παρασκευάστηκαν, η οποία οφείλεται στην οξείδωση που επήλθε, με τη προσθήκη ατόμων οξυγόνου στις ενώσεις.

ABSTRACT

For many years, lubricity of diesel fuel was sufficient providing the adequate protection in order to restrict the wear of the fuel supply system moving parts. But the alterations (1993 onwards) which have been made to the diesel fuel composition for the reduction of the sulfur content, polar and aromatic compounds (hydrotreating – desulfurization) downgraded the lubricating ability. This low diesel lubricity led to failures at both injection systems and fuel pumps.

Therefore, the fuel lubricity improvement has long been an indispensable issue of research. It is known that the most cost-effective method for dealing with this problem is the use of additives. Currently the addition of biodiesel is the most prevalent solution, as it depicts the renewable fuel profile. However, this new type of fuel has inferior oxidative stability, while it provokes deposits to the engines.

The scope of the specific diploma thesis, is to study specific characteristics of some pure diesel hydrocarbons, and especially the lubricity and the oxidative stability. For this reason, the synthesis of some diesel fuel models was carried out in order to examine the above mentioned properties. By creating models of varied ratios, we acquired more information about how each individual compound influences the fuel lubricity.

The experimental procedure of this thesis is divided into two stages. The first stage involves the selection of the pure hydrocarbons and the examination of their lubricity, density and viscosity. Then the hydrocarbons were oxidized, followed by a new measurement series of these three properties. The second stage was based on the obtained results, which in conjunction with the literature led to the selection of some specific pure hydrocarbons to be utilized as raw materials for the preparation of eight diesel fuel models. Each model was consisted of different proportion of these ingredients. These models were studied for their lubricity, viscosity, density and oxidative stability. After that, they were oxidized and a new set of measurements was applied.

In conclusion, the lubricating ability of the pure compounds depends on the chain length and the type of the chemical bonds between carbon atoms.

In addition, the fluctuations at the oxidation time are strongly related to the molecule chemical structure and the chain construction. Specifically, at the diesel fuel models, the proportion of the saturated hydrocarbons was gradually increased whereas the aromatics percentage was decreased. During this alteration, it was observed that the diameter of the ball wear scar was increasing. Therefore, aromatic compounds contribute to the enhancement of the diesel fuel lubricity in contrast to paraffins. Also, it was seen that alkylbenzenes upgrade lubricity more intensely than tetralin do. Finally, there was an improvement at the lubricity of the oxidized models, which can attributed to the oxidation process that includes the addition of oxygen atoms in the chemical structure of the compounds.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Πετρέλαιο ντήζελ.....	9
1.1 Γενικά στοιχεία.....	9
1.2 Σύσταση ντήζελ	10
1.3 Ιδιότητες του ντήζελ	13
1.3.1 Πυκνότητα	14
1.3.2 Ιξώδες.....	14
1.3.3 Οξειδωτική σταθερότητα.....	15
1.3.4 Λιπαντική ικανότητα (Λιπαντικότητα).....	15
1.4 Προδιαγραφές ντήζελ κίνησης [11]	18
Κεφάλαιο 2: Πειραματικό μέρος	19
2.1 Εισαγωγή.....	19
2.2 Αντιδραστήρια.....	20
2.3 Εργαστηριακός Εξοπλισμός	25
2.3.1 Πυκνότητα – Ιξώδες.....	25
2.3.2 Οξειδωτική σταθερότητα.....	27
2.3.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	29
2.3.4 Λιπαντική ικανότητα.....	31
2.4 Πειραματική διαδικασία	35
Κεφάλαιο 3: Μελέτη καθαρών υδρογονανθράκων	36
3.1 Εισαγωγή.....	36
3.2 Λιπαντική ικανότητα.....	36
3.3 Οξειδωτική σταθερότητα	40
3.5 Μελέτη φάσματος υπερύθρου	43
3.5.1 Δεκάνιο	43
3.5.2 Δωδεκάνιο	44
3.5.3 Δεκατετράνιο	46
3.5.4 Δεκαεξάνιο.....	47
3.5.5 Δεκαοκτάνιο.....	48
3.5.6 Επταμεθυλοεννεάνιο	50
3.5.7 Δεκαλίνη.....	51
3.5.8 Τετραλίνη.....	52
3.5.9 Οκτυλοβενζόλιο	54

3.5.10 Δωδεκυλοβενζόλιο	56
3.5.11 1-Μεθυλοναφθαλίνη	57
3.5.12 2-Μεθυλοναφθαλίνη	58
3.5.13 1-Δωδεκένιο	59
3.5.14 1-Δεκαεξένιο	60
3.6 Πυκνότητα – Ιξώδες	62
Κεφάλαιο 4: Μελέτη μείγματος ντήζελ	67
4.1 Εισαγωγή	67
4.2 Σύσταση μοντέλων ντήζελ	67
4.3 Λιπαντική ικανότητα	70
4.4 Οξειδωτική σταθερότητα	75
4.5 Μελέτη φάσματος υπερύθρου	76
4.5.1 Μοντέλο ντήζελ Α	76
4.5.2 Μοντέλο ντήζελ Β	78
4.5.3 Μοντέλο ντήζελ C	80
4.5.4 Μοντέλο ντήζελ D	82
4.5.5 Μοντέλο ντήζελ E	83
4.5.6 Μοντέλο ντήζελ F	85
4.5.7 Μοντέλο ντήζελ G	86
4.5.8 Μοντέλο ντήζελ Η	88
4.6 Πυκνότητα – Ιξώδες	90
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα	95
Βιβλιογραφία	97

Κεφάλαιο 1: Πετρέλαιο ντήζελ

1.1 Γενικά στοιχεία

Το πετρέλαιο ντήζελ, ή αλλιώς πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, ορίζεται ως το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης όπου η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου [1].

Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο, το ντήζελ παρασκευάζεται μέσω της ανάμιξης των διαθέσιμων ρευμάτων gasoil, με όρια απόσταξης από 170 έως 350°C. Το βασικό ρεύμα gasoil παράγεται από τη μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης ενώ δευτερεύοντα θεωρούνται τα ρεύματα των gasoil υδρογονοπυρόλυσης, gasoil θερμικής πυρόλυσης και gasoil καταλυτικής πυρόλυσης. Όμως το τελικό προϊόν, δεν αποτελείται αποκλειστικά από gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης, καθώς το βασικό ρεύμα gasoil εμπλουτίζεται σε συγκεκριμένες αναλογίες με τα δευτερεύοντα ρεύματα gasoil. Η ανάμιξη αυτή των ρευμάτων gasoil πραγματοποιείται έτσι ώστε το τελικό ντήζελ να ικανοποιεί τις αντίστοιχες προδιαγραφές, που προέρχονται από τα χαρακτηριστικά των καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ντήζελ, και τις απαιτήσεις των κατασκευαστικών κινητήρων [1].

Ειδικότερα, το καύσιμο ντήζελ αποτελεί ένα σύνθετο μείγμα υδρογονανθράκων δίχως ακριβή σύσταση, καθώς αυτή διαφοροποιείται με βάση το είδος του αργού πετρελαίου που είναι διαθέσιμο ως πρώτη ύλη, αλλά και με βάση τις τεχνικές διαχωρισμού και καθαρισμού κατά την παραγωγή και την επεξεργασία, αντίστοιχα, του πετρελαίου. Γενικότερα, το ντήζελ αποτελείται από κορεσμένους, ακόρεστους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, με εύρος αριθμού ανθράκων στην ανθρακική αλυσίδα από C₉ έως C₂₀, ενώ περιέχει σε μικρές αναλογίες θειούχες, αζωτούχες, και οξυγονούχες οργανικές ενώσεις [2]. Συνεπώς, οι ιδιότητες του ντήζελ δεν είναι ακριβείς και μεταβάλλονται με βάση την περιεκτικότητά του στις διάφορες ενώσεις υδρογονανθράκων και στις ενώσεις των ετεροατόμων [1].

1.2 Σύσταση ντήζελ

Γενικά, το ντήζελ, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ένα μείγμα υδρογονανθράκων, παραφινών (κανονικών παραφινών, ισοπαραφινών και κυκλοπαραφινών) και αρωματικών υδρογονανθράκων (ναφθαλινών και αλκυλοβενζολίων). Ωστόσο, ο διαχωρισμός και η ταυτοποίηση των καθαρών ενώσεων του σύνθετου αυτού μείγματος, είναι ένα σημαντικό πρόβλημα, το οποίο αποτελεί αντικείμενο έρευνας πολλών εργαστηρίων.

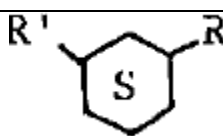
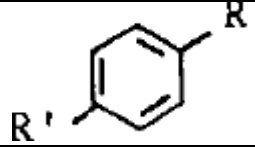
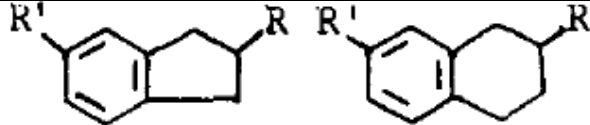
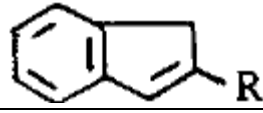
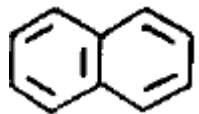
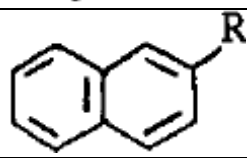
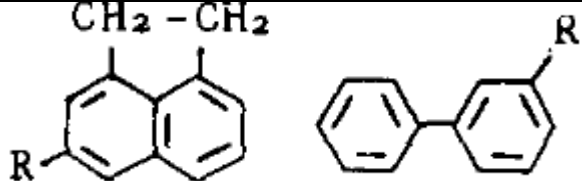
Ορισμένα από τα εργαστήρια, χρησιμοποιούν τη μέθοδο ανάλυσης με φθορίζοντα δείκτη (FIA, Fluorescent Indicator Analysis Method; ASTM D-1319) για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση κορεσμένων, ακόρεστων και αρωματικών υδρογονανθράκων στα καύσιμα ντήζελ. Μια άλλη προσέγγιση, είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε αρωματικά με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR, Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry). Όμως αυτές οι μέθοδοι δεν δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα καθώς δεν μετρούν τις ίδιες ιδιότητες. [3]

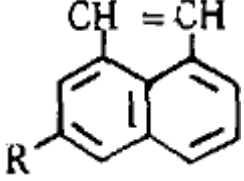
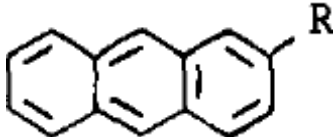
Επίσης, ορισμένα ερευνητικά εργαστήρια πρότειναν μία ακόμη μέθοδο για τον προσδιορισμό του είδους των υδρογονανθράκων, η οποία συνδυάζει την χρωματογραφία με silica με τη φασματομετρία μάζας (ASTM D-2425 και D-2549). Ωστόσο, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα ως προς την καθυστέρηση ως προς το χρόνο που απαιτεί η χρωματογραφία ανοικτής στήλης. Μια εναλλακτική προσέγγιση αυτής της μεθόδου, αποτελεί η χρήση ενός προπαρασκευαστικού υγρού χρωματογράφου υψηλής απόδοσης (HPLC, High Performance Liquid Chromatograph) και ενός αέριου χρωματογράφου σε συνδυασμό με φασματόμετρο μάζας (GC-MS, Gas Chromatograph-Mass Spectrometer). Τελικά, με τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται ταχύτερα αποτελέσματα, ενώ μαζί με την NMR αποτελούν τις δύο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τον προσδιορισμό των συστατικών του καυσίμου ντήζελ [3].

Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο GC-MS σε δύο δείγματα συμβατικού καυσίμου ντήζελ, οι τύποι υδρογονανθράκων που ανιχνεύθηκαν στο μείγμα ντήζελ είναι οι παραφίνες, τα ναφθένια, τα αλκυλοβενζόλια, οι τετραλίνες και τα ινδάνια, τα ινδένια, οι ναφθαλίνες, οι

αλκυλοναφθαλίνες, οι ακετυλοναφθαλίνες και τα διφαινύλια, τα ακετυλοναφθαλένια και τα δικυκλοαρωματικά. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1, οι παραφίνες έχουν τη μεγαλύτερη αναλογία με ποσοστό κοντά στο 50% βάρος κατά βάρος, ενώ σε αμέσως μικρότερη αναλογία παρατηρούνται τα αλκυλοβενζόλια, οι τετραλίνες και οι αλκυλοναφθαλίνες. Ακόμη, στη μικρότερη αναλογία, σε ποσοστό που δεν ξεπερνά το 4%, βρίσκονται οι υπόλοιπες κατηγορίες υδρογονανθράκων [3].

Πίνακας 1: Σύσταση των υδρογονανθράκων του «Καυσίμου 1» και του «Καυσίμου 2» με αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας, GC-MS (ASTM D2425) [3]

Τύπος Υδρογονάνθρακα	Χημική Δομή	Καύσιμο 1 (% m/m)	Καύσιμο 2 (% m/m)
Παραφίνες	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$	46,2	50
Μονοκυκλο-παραφίνες		2,2	1
Αλκυλοβενζόλιο		7,7	11,7
Ινδάνια ή Τετραλίνες		1,2	10,3
Ινδένια		0	1,1
Ναφθαλίνη		0,1	0,6
Αλκυλοναφθαλίνη		31,0	9,1
Ακετυλοναφθένιο και Διφαινύλια		2,9	3,9

Ακετυλοναφθαλένια		0,5	1
Τρικυκλοαρωματικά		0,1	2,2

Όσον αφορά τις κανονικές παραφίνες, σύμφωνα με τον Πίνακα 2, οι παραφίνες με 11 έως 19 άτομα άνθρακα στην υδρογονανθρακική τους αλυσίδα βρίσκονται κατά κύριο λόγο στη σύσταση του ντίζελ, ενώ οι παραφίνες με 20 έως και 23 άτομα άνθρακα παρατηρούνται σε ελάχιστες αναλογίες [3].

Πίνακας 2: Σχετική Ποσότητα σε κανονικές παραφίνες σε παραφινικά κλάσματα των καυσίμων ντίζελ με αέρια χρωματογραφία [3]

Κανονικές παραφίνες	Καύσιμο 1 (% m/m)	Καύσιμο 2 (% m/m)
C ₁₀	0,9	0,4
C ₁₁	2,9	1,1
C ₁₂	4,9	2,0
C ₁₃	6,7	3,8
C ₁₄	8,5	8,9
C ₁₅	8,0	9,9
C ₁₆	7,4	9,0
C ₁₇	6,0	8,6
C ₁₈	2,8	3,8
C ₁₉	1,3	3,0
C ₂₀	0,8	1,6
C ₂₁	0,7	0,9
C ₂₂	0,5	0,5
C ₂₃	0,3	-
ΣΥΝΟΛΙΚΟ % m/m	51,7	53,5

Επιπρόσθετη μελέτη που διεξήχθη από το American Petroleum Institute σε καύσιμα ντίζελ διαφόρων προελεύσεων, κατέληξε πως η σύσταση του ντίζελ

ακολουθεί ένα γενικό άξονα, με το 75% κατά βάρος αυτού, να αποτελείται από παραφίνες και το υπόλοιπο 25% παρουσιάζεται ως ένα μείγμα αρωματικών υδρογονανθράκων, όπως φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 3 [4].

Πίνακας 3: Ανάλυση Καυσίμου με εύρος υδρογονανθράκων C11-C20 [4]

Τύπος Υδρογονάνθρακα	Καύσιμο (% V/V)
Παραφίνες (κανονικές και ισοπαραφίνες)	41,3
Μονοκυκλοπαραφίνες	22,1
Δικυκλοπαραφίνες	9,6
Τρικυκλοπαραφίνες	2,3
Συνολικό ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων	75,3
Ολεφίνες	-
Αλκυλοβενζόλια	5,9
Ινδάνια/Τετραλίνες	4,1
Ινδένια	1,8
Ναφθαλίνες	8,2
Διφαινύλια/ Ακετυλοναφθένια	2,6
Ακετυλοναφθαλένια	1,4
Τρικυκλοαρωματικά	0,7
Συνολικό ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων	24,7

1.3 Ιδιότητες του ντήζελ

Οι κύριες ιδιότητες του καυσίμου ντήζελ, που απασχολούν τους ερευνητές και μελετώνται, είναι:

Η πυκνότητα, το σημείο ανάφλεξης, το σημείο απόφραξης Ψυχρού φίλτρου (CFPP), ο αριθμός κετανίου, ο δείκτης κετανίου, η λιπαντική ικανότητα (λιπαντικότητα), η περιεκτικότητα σε θείο, τα αιωρούμενα σωματίδια, η τέφρα, το ανθρακούχο υπόλειμμα, το νερό, η διαβρωτικότητα, η θερμογόνος δύναμη, η περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, η οξειδωτική σταθερότητα, το ιξώδες, η πηχτικότητα.

1.3.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα του καυσίμου αποτελεί μια ένδειξη για τη σύσταση του καυσίμου αλλά και των χαρακτηριστικών του σχετικά με τη λειτουργία, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Η μονάδα πυκνότητας στο SI είναι χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο (kg/m^3) [1].

Η πυκνότητα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα που περιέχονται στο μόριο. Επομένως οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες έχουν τη μικρότερη πυκνότητα, αμέσως μεγαλύτερη έχουν οι ναφθενικοί, ενώ τη μεγαλύτερη πυκνότητα και από τα δύο είδη υδρογονανθράκων παρουσιάζουν οι αρωματικοί [1].

Η πυκνότητα ενός καυσίμου μπορεί να μετρηθεί με τη μέθοδο EN ISO 12185 με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar.

1.3.2 Ιξώδες

Το ιξώδες ενός ρευστού δείχνει την αντίσταση του στη ροή, δηλαδή όσο αυξάνεται το ιξώδες, τόσο μεγαλύτερη αντίσταση εμφανίζεται στη ροή του. Το ιξώδες του καυσίμου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων και από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο μόριο της κάθε ένωσης. Η μονάδα κινηματικού ιξώδους στο SI είναι cSt , δηλαδή mm^2/s , ενώ η μονάδα δυναμικού ιξώδους στο SI είναι cP , δηλαδή $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Το κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται από τη διαίρεση του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα [1].

Η μέτρηση του ιξώδους μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο EN ISO 3104 και με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar (ASTM D 7042).

1.3.3 Οξειδωτική σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα αποτελεί την τάση των καυσίμων να αντιδρούν με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενώ περιγράφει την σχετική ευπάθεια του καυσίμου στην αποικοδόμηση με οξείδωση [5].

Πρακτικά, η οξειδωτική σταθερότητα έγκειται στο πλαίσιο μελέτης της σταθερότητας του καυσίμου κατά την αποθήκευση αλλά και της θερμικής σταθερότητας. Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση επηρεάζεται από την υγρασία, την ηλιακή ακτινοβολία, τους μικροοργανισμούς, τη θερμοκρασία, το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Η θερμική σταθερότητα είναι η τάση για δημιουργία κολλωδών και στερεών ιζημάτων σε αυξημένες θερμοκρασίες [5].

Στην πραγματικότητα, η οξειδωτική σταθερότητα μελετάται κυρίως στο βιοντήζελ το οποίο λόγω των ακόρεστων δεσμών των ενώσεων του, αντιδρά πιο δραστικά με το οξυγόνο σε σχέση με το πετρελαϊκό ντήζελ. Ανεξάρτητα, όμως από το είδος του καυσίμου, η οποιαδήποτε αστάθεια του ως προς την οξείδωση, οδηγεί σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων του, η οποία τελικά δημιουργεί εναποθέσεις στον κινητήρα και βλάπτει την απόδοσή του [6].

Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας ενός καυσίμου μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο EN 16091 (ASTM D 7525) και με τη χρήση της συσκευής Petrotest PetrOXY.

1.3.4 Λιπαντική ικανότητα (Λιπαντικότητα)

Η λιπαντική ικανότητα ενός υγρού ορίζεται ως η ικανότητα του υγρού να μειώσει την τριβή μεταξύ δύο κινούμενων μερών σε μία μηχανή ή ένα μηχανισμό. Συγκεκριμένα, η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου ντήζελ αναφέρεται στην ικανότητα του καυσίμου να δημιουργήσει ένα στρώμα οριακής λίπανσης το οποίο θα συμβάλλει στη μείωση της φθοράς των μεταλλικών κινούμενων μερών του κινητήρα. Συνεπώς, το καύσιμο ντήζελ που παρουσιάζει κακή λιπαντική ικανότητα συμβάλλει στην φθορά του συστήματος καυσίμου των κινητήρων ντήζελ [7].

Η σχετική μέθοδος για τη μέτρηση της λιπαντικής ικανότητας είναι η High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) δοκιμής (ISO 12156-1, ASTM D 6079), η οποία μετρά τη διάμετρο φθοράς ενός σφαιρικού δοκιμίου καθώς ταλαντώνεται πάνω σε ένα επίπεδο δοκίμιο, υπό καθορισμένες συνθήκες [7].

1.3.4.1 Ιστορική αναδρομή λιπαντικής ικανότητας

Με την πάροδο των ετών, από το 1980 και μετά, το ενδιαφέρον για την επίδραση των τοξικών και ρυπογόνων εκπομπών των κινητήρων ντήζελ στο περιβάλλον, συνεχώς αυξανόταν. Γι αυτό το λόγο, αρκετές χώρες θέσπισαν οδηγίες που αφορούν τη μείωση των εκπομπών καυσαερίων αλλά και την ποιότητα των συστατικών του καυσίμου ντήζελ [8].

Το 1993, οι οδηγίες του US Environmental Protection Agency μείωσαν την περιεκτικότητα του ντήζελ κίνησης σε λιγότερο από 500 ppm, ενώ μέχρι τον Οκτώβριο του 1993, η περιεκτικότητα το καυσίμου ντήζελ σε αρωματικά περιορίστηκε σε λιγότερο από 10 % κατ' όγκο. Από την άλλη μεριά, το 1991 η Σουηδία περιόρισε ακόμη περισσότερο το περιεχόμενο του καυσίμου σε θειούχες ενώσεις και αρωματικά. Συγκεκριμένα, εισήγαγε δύο νέους τύπους καυσίμου ντήζελ με αυστηρές για την εποχή προδιαγραφές ως προς το περιεχόμενό τους σε θείο και αρωματικά. Ο πρώτος τύπος καυσίμου ντήζελ Class 1 έπρεπε να περιέχει λιγότερο από 10 ppm (κατά βάρος) θείο και έως 5 % κατ' όγκο αρωματικές ενώσεις, ενώ ο δεύτερος τύπος ντήζελ Class 2 περιοριζόταν αντίστοιχα στα 50 ppm θείο και ως 20 % συνολικό όγκο αρωματικών [9].

Το 2001, οι προδιαγραφές του καυσίμου ντήζελ έγιναν ακόμα πιο αυστηρές μειώνοντας την περιεκτικότητα σε θείο σε 350 ppm (Euro3), ενώ το 2006, οι προδιαγραφές όριζαν ως μέγιστη τιμή αυτή των 50 ppm (Euro4). Όμως, η Γερμανία και η Σουηδία είχαν ήδη μειώσει την περιεκτικότητα του ντήζελ σε θείο, στα 10 ppm ενώ από το 2009 και μετά στην Ευρώπη καθιερώνονται τα 10 ppm (Euro5) [9].

Επομένως από το 2009 και μετέπειτα, η Ευρώπη και η Αμερική παράγουν ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (10 ppm στην Ευρώπη, 15 ppm στις ΗΠΑ), ultra low sulfur diesel (ULSD), το οποίο, σύμφωνα με μελέτες,

παρουσιάζει τη χειρότερη λιπαντική ικανότητα σε σύγκριση με τα καύσιμα ντήζελ υψηλότερης περιεκτικότητας σε θείο [9].

Από τη μεριά της, η πετρελαϊκή βιομηχανία εξασφάλισε αυτές τις μετατροπές στην ποιότητα του καυσίμου ντήζελ, με περαιτέρω επεξεργασία των διυλιστηριακών κλασμάτων που αναμειγνύονται για να δώσουν το τελικό καύσιμο ντήζελ μέσω διεργασιών υδρογονοκατεργασίας και υδρογονοπυρόλυσης [9].

Οι διεργασίες υδρογονοκατεργασίας εφαρμόζονται με σκοπό την μείωση της περιεκτικότητας του θείου στο τελικό καύσιμο ντήζελ. Όμως, παράλληλα με την απομάκρυνση του θείου, απομακρύνονται πολυαρωματικές, οξυγονούχες, αζωτούχες ενώσεις και ακόρεστα συστατικά του καυσίμου, ενώ συγχρόνως βελτιώνεται η ποιότητα ανάφλεξης, το χρώμα και η θερμική σταθερότητά [9]. Παρόλα αυτά, μελέτες απέδειξαν πως με το πέρας τούτης της επεξεργασίας, το τελικό καύσιμο παρουσιάζει μειωμένη λιπαντική ικανότητα, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση, κατά την αποθείωση, μέρους των πολυαρωματικών και πολικών συστατικών του. Τα πολυαρωματικά και πολικά συστατικά του ντήζελ, όπως οι οξυγονούχες και αζωτούχες ενώσεις, έχει αποδειχθεί πως συμβάλλουν στη βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου [10].

Επομένως, για να βελτιωθεί η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, έχουν βρεθεί μοντέλα προσθέτων τα οποία καλύπτουν την ελλιπή αυτή ιδιότητα του χαμηλού σε θείο ντήζελ, καθώς προστίθενται στο καύσιμο σε ακριβή δοσολογία. Όμως, μία λανθασμένη προσθήκη προσθέτου μπορεί να δημιουργήσει εναποθέσεις στον εγχυτήρα του καυσίμου, προβλήματα διαχωρισμού του νερού και πρόωρη απόφραξη του φίλτρου [9].

1.4 Προδιαγραφές ντήζελ κίνησης [11]

Πίνακας 4: Προδιαγραφές ντήζελ κίνησης

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΙΝΗΣΗΣ AUTOMOTIVE GAS-OIL	
			ΟΡΙΟ Min	ΟΡΙΟ Max
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ 15 °C	kg/m ³	EN ISO 12185 EN ISO 3675	820	845
ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ	°C	EN 2719	55	-
CFRP, 1/10 - 31/3 1/04 - 30/9	°C	EN 116 EN 16329	-	-5 +5
ΝΕΡΟ	mg/kg	EN ISO 12937	-	200
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	mg/kg	EN 12662	-	24
ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ	% (m/m)	EN ISO 10370	-	0,30
ΑΠΟΣΤΑΞΗ 250 °C	% (V/V)	EN ISO 3405	-	< 65
ΑΠΟΣΤΑΞΗ 350 °C	% (V/V)	EN ISO 3924	85	-
ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ 95 % (V/V)	°C		-	360
ΙΞΩΔΕΣ 40 °C	mm ² /s	EN ISO 3104	2,000	4,500
ΘΕΙΟ	mg/kg	EN ISO 20884 EN ISO 20846 EN ISO 13032	-	10,0
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΛΚΙΝΟΥ ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ (3 h σε 50 °C)	διαβάθμιση	EN ISO 2160	ΚΛΑΣΗ 1	
ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ		EN ISO 5165 EN ISO 15195 EN ISO 16144	51,0	-
ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ		EN ISO 4264	46,0	-
ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	g/m ³ h	EN ISO 12205 EN 15751	- 20	25 -
ΤΕΦΡΑ	% (m/m)	EN ISO 6245	-	0,010
ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	% (m/m)	EN 12916	-	8,0
ΛΙΠΑΝΤΙΚΟΤΗΤΑ διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1.4) στους 60 °C	µm	ISO 12156-1	-	460

Κεφάλαιο 2: Πειραματικό μέρος

2.1 Εισαγωγή

Για πολλά χρόνια, η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου ντήζελ ήταν επαρκής για να παρέχει την προστασία που απαιτείται ώστε να διατηρηθεί η φθορά των κινούμενων μερών του συστήματος τροφοδοσίας του καυσίμου σε αποδεκτό σημείο και να υπάρχει ικανοποιητική λειτουργία ολόκληρου του συστήματος. Όμως οι μεταβολές (1993 και μετά) που επήλθαν στη σύνθεση του καυσίμου ντήζελ ως προς τη μείωση της περιεκτικότητάς του σε θείο, πολικές και αρωματικές ενώσεις (αποθείωση-υδρογονοκατεργασία), προκάλεσαν ακούσια την αφαίρεση ορισμένων από τις ενώσεις που βελτιώνουν τη λιπαντική του ικανότητα. Η χαμηλή αυτή λιπαντική ικανότητα του ντήζελ οδήγησε σε αστοχίες τόσο στο σύστημα έγχυσης όσο και στις αντλίες καυσίμου [12]. Χαρακτηριστικά, με τη χρήση του χαμηλού σε θείο ντήζελ, πολλές αντλίες και συστήματα έγχυσης καυσίμου παρουσίασαν αστοχίες μετά από μόλις 3000 έως 10000 km λειτουργίας [9].

Επομένως, η βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου αποτέλεσε βασικό αντικείμενο έρευνας για τα επόμενα χρόνια. Συγκεκριμένα, η πιο οικονομικά αποδοτική μέθοδος για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, αποτελεί η χρήση προσθέτων στο καύσιμο ντήζελ. Τα πρόσθετα μπορεί να αποτελούνται από ουσίες είτε χημικής είτε βιολογικής προέλευσης, ενώ προστίθενται σε ακριβείς αναλογίες ώστε να επιτύχουν τα όρια των εκάστοτε προδιαγραφών. Τα πιο διαδεδομένα πρόσθετα είναι τα βιοντήζελ και οι χημικές πολικές ενώσεις. Τα βιοντήζελ χάρις στους μεθυλεστέρες αλλά και συστατικά που βρίσκονται σε μικρότερες αναλογίες, όπως γλυκερίνη, αντιοξειδωτικά και φωσφολιπίδια, επιτυγχάνουν βελτίωση της λιπαντικής συμπεριφοράς του καυσίμου ντήζελ. Μελέτες, υποστηρίζουν πως η ακορεστικότητα των ενώσεων του FAME συμβάλλει στη λιπαντική ικανότητα αλλά και η ύπαρξη ομάδων $-OH$ ενισχύει τη λιπαντικότητα των μεθυλεστέρων. Οι χημικές πολικές ενώσεις μπορούν, επίσης, να συμβάλλουν

στη βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου (ίσως και σε μεγαλύτερο βαθμό από τα πρόσθετα ντήζελ) [2].

Σήμερα, προτιμάται η προσθήκη βιοντήζελ, καθώς εξασφαλίζει ένα προφίλ ανανεώσιμου είδους καυσίμου [2]. Όμως, το νέο αυτό είδος καυσίμου είναι πιο ευαίσθητο ως προς την οξειδωτική του σταθερότητα, ενώ δε λείπουν οι εναποθέσεις στους κινητήρες [12].


Επομένως, στην παρούσα διπλωματική τέθηκε ως στόχο η διερεύνηση, μεμονωμένα, των συστατικών από τα οποία αποτελείται το πετρελαϊκό ντήζελ ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα, την πυκνότητα, το ιξώδες και την οξειδωτική τους σταθερότητα, και στη συνέχεια η παρασκευή μοντέλων καυσίμου ντήζελ τα οποία με βάση τη σύστασή τους, θα εξεταστούν ως προς την οξειδωτική τους σταθερότητα, την πυκνότητα, το ιξώδες και τέλος τη λιπαντική τους ικανότητα.


2.2 Αντιδραστήρια


Με βάση τη βιβλιογραφία και τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με GC-MS, έχει φανεί ξεκάθαρα ότι το ντήζελ είναι ένα σύνθετο μείγμα παραφινών, ναφθινών, ελάχιστων ολεφινών, αρωματικών υδρογονανθράκων και ενώσεων με ετεροάτομα θείου, αζώτου και οξυγόνου [1]. Σύμφωνα με το κεφάλαιο 1, η αναλογία των ενώσεων από τις οποίες αποτελείται το καύσιμο ντήζελ, είναι κατά κύριο λόγο, 75% κορεσμένοι υδρογονάνθρακες και 25% αρωματικοί υδρογονάνθρακες.


Επομένως, με βάση τα βιβλιογραφικά στοιχεία και τις δυνατότητες προμήθειας αντιδραστηρίων από το Εργαστήριο, επιλέχθηκαν ως αντιδραστήρια για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων το δεκάνιο, το δωδεκάνιο, το δεκατετράνιο, το δεκαεξάνιο, το δεκαοκτάνιο, το επταμεθυλοεννείνιο, η δεκαλίνη, η τετραλίνη, το οκτυλοβενζόλιο (φαινυλοοκτάνιο), το δωδεκυλοβενζόλιο (φαινυλοδωδεκάνιο), η 1-μεθυλοναφθαλίνη, η 2-μεθυλοναφθαλίνη, το δωδεκένιο και το δεκαεξένιο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται ορισμένα στοιχεία των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως οι ονομασίες της κάθε ένωσης, η καθαρότητα, η χημική δομή της και η κατηγορία ενώσεων στην οποία ανήκει.


Ονομασία	Δεκάνιο Decane
Μοριακός Τύπος	C₁₀H₂₂
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	≥95 %
Κατηγορία	Παραφίνη


Ονομασία	Δωδεκάνιο Dodecane
Μοριακός Τύπος	C₁₂H₂₆
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	99 %
Κατηγορία	Παραφίνη

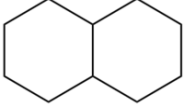
Ονομασία	Δεκατετράνιο Tetradecane
Μοριακός Τύπος	C₁₄H₃₀
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	99 %
Κατηγορία	Παραφίνη

Ονομασία	Δεκαεξάνιο n-Hexadecane
Μοριακός Τύπος	C₁₆H₃₄
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	General Purpose Grade

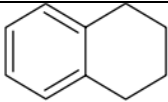
Κατηγορία	Παραφίνη
-----------	----------

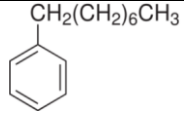
Όνομασία	Δεκαοκτάνιο Octadecane
Μοριακός Τύπος	C₁₈H₃₈
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	99 %+
Κατηγορία	Παραφίνη

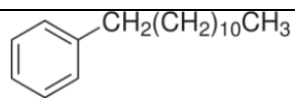
Όνομασία	Επταμεθυλοεννεάνιο Ισοδεκαεξάνιο Isohexadecane 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane (HMN)
Μοριακός Τύπος	C₁₆H₃₄
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	98 %
Κατηγορία	Παραφίνη

Όνομασία	Δεκαλίνη Δεκαυδροναφθαλίνη Decalin Decahydronaphthalene
Μοριακός Τύπος	C₁₀H₁₈
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	98 % mixture of cis and trans
Κατηγορία	Ναφθένιο (Δικυκλοπαραφίνη)

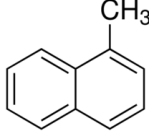
Όνομασία	Τετραλίνη
----------	-----------

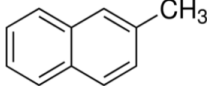
	Tetralin 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene
Μοριακός Τύπος	C₁₀H₁₂
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	98 %+
Κατηγορία	Τετραλίνη


Ονομασία	Φαινυλοοκτάνιο Οκτυλοβενζόλιο Octylbenzene 1-Phenyloctane
Μοριακός Τύπος	C₁₄H₂₂
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	99 %
Κατηγορία	Αλκυλοβενζόλιο

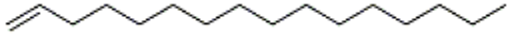
Ονομασία	Φαινυλοδωδεκάνιο Δωδεκυλοβενζόλιο Dodecylbenzene 1-Phenyldodecane
Μοριακός Τύπος	C₁₈H₃₀
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	97 %
Κατηγορία	Αλκυλοβενζόλιο

Ονομασία	1-Μεθυλοναφθαλίνη 1-Methylnaphthalene
Μοριακός Τύπος	C₁₁H₁₀

Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	97 %
Κατηγορία	Αλκυλοναφθαλίνη

Ονομασία	2-Μεθυλοναφθαλίνη (β) 2-Methylnaphthalene (β)
Μοριακός Τύπος	C₁₁H₁₀
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	97 %
Κατηγορία	Αλκυλοναφθαλίνη

Ονομασία	1-Δωδεκένιο 1-Dodecen
Μοριακός Τύπος	C₁₂H₂₄
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	95 %
Κατηγορία	Ολεφίνη

Ονομασία	1-Δεκαεξένιο 1-Hexadecen
Μοριακός Τύπος	C₁₆H₃₂
Συντακτική δομή	
Καθαρότητα	95 %
Κατηγορία	Ολεφίνη

2.3 Εργαστηριακός Εξοπλισμός

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν, ώστε να εξετασθούν, η πυκνότητα, το ιξώδες, η οξειδωτική σταθερότητα και η λιπαντική ικανότητα των δειγμάτων είναι το SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar, η PetroOXY της Petrotest, η High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) της PCS.

2.3.1 Πυκνότητα – Ιξώδες

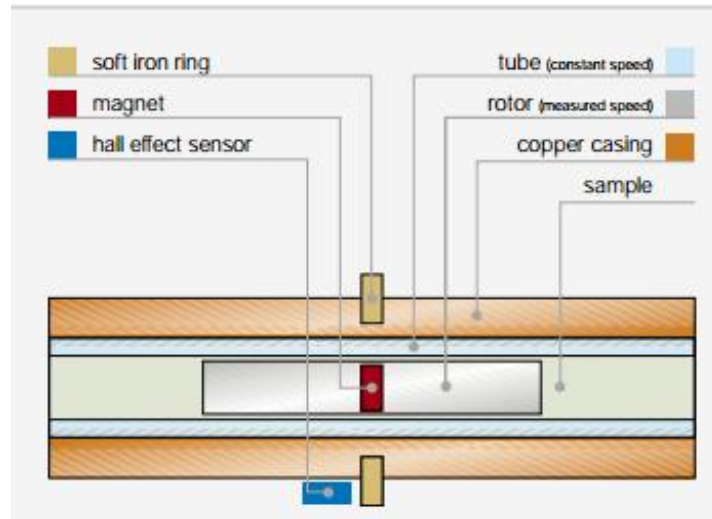
Η πυκνότητα και το ιξώδες αποτελούν δύο από τις βασικές ιδιότητες του ντήζελ που πρέπει να μελετούνται, καθώς τιμές πυκνότητας (εκτός των προδιαγραφών) οδηγούν σε απώλεια ισχύος και αναποτελεσματικότητα στην αντλία έγχυσης της μηχανής. Επίσης, μέσω της πυκνότητας και του ιξώδους μπορούν να ληφθούν πληροφορίες και για άλλες ιδιότητες του καυσίμου, όπως η λιπαντική ικανότητα, η ποιότητα ανάφλεξης, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και τη σύσταση του καυσίμου.

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με τις μεθόδους EN ISO 12185 και ASTM D 7042 (δίνει αποτελέσματα ισοδύναμα με αυτά της μεθόδου EN ISO 3104) αντίστοιχα, με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar (Εικόνα 1). Το SVM 3000 Stabinger Ιξωδόμετρο μετρά το δυναμικό ιξώδες (η) σε $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cP) και την πυκνότητα (ρ) σε g/cm^3 (Kg/m^3) των ελαίων και καυσίμων σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 7042 στην ίδια θερμοκρασία. Από αυτό το αποτέλεσμα, το ιξωδόμετρο υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες (ν) σε mm^2/s (cSt) και δίδει τα αποτελέσματα μετρήσεων τα οποία είναι ισοδύναμα με το πρότυπο ISO 3104 ή ASTM D445 [13].



Εικόνα 1: SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar

Η συσκευή (Εικόνα 2) περιλαμβάνει μία κυψελίδα μέτρησης του ιξώδους η οποία αποτελείται από ένα σωλήνα (tube) γεμάτο με δείγμα, ο οποίος περιστρέφεται με μια σταθερή ταχύτητα, ενώ μέσα του επιπλέει ο μετρητής ρότορας (rotor). Ο ρότορας παραμένει σταθερός και κεντραρισμένος στον κάθετο άξονα, λόγω των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται στο δείγμα και στον οριζόντιο χάρις σε έναν σιδερένιο δακτύλιο (soft iron ring). Κατά συνέπεια, η τριβή είναι μηδέν, ενώ λίγο μετά την έναρξη της μέτρησης ο ρότορας φθάνει σε σταθερή ταχύτητα που καθορίζεται από τη ροπή πέδης των δινορευμάτων που δημιουργεί ο μαγνήτης (magnet) και τις διατμητικές δυνάμεις που δημιουργούνται από το δείγμα. Το ιξώδες μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (Hall effect sensor) μετρώντας την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου [13].



Εικόνα 2: Εσωτερική Διάταξη Ιξωδομέτρου

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή που χρησιμοποιεί έναν ταλαντούμενο σωλήνα σε σχήμα U στον οποίο εισάγεται το δείγμα και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας. Η θερμοκρασία ελέγχεται με τη βοήθεια ενός χάλκινου περιβλήματος (copper casing) που περιβάλλει τους σωλήνες μέτρησης ιξώδους και πυκνότητας.

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν 3 mL του προς μέτρηση δείγματος, το οποίο εγχύθηκε στη συσκευή μέσω μιας απλής σύριγγα των 5 mL. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 15 °C και στους 40 °C και ο καθαρισμός της συσκευής γινόταν με διαδοχικές εγχύσεις τολουολίου - εξανίου. Η μέθοδος αυτή αποτελεί μία μη καταστροφική μέθοδο, οπότε η προς μέτρηση ουσία συλλέχθηκε στην κατάθλιψη και χρησιμοποιήθηκε σε επόμενες μετρήσεις.

2.3.2 Οξειδωτική σταθερότητα

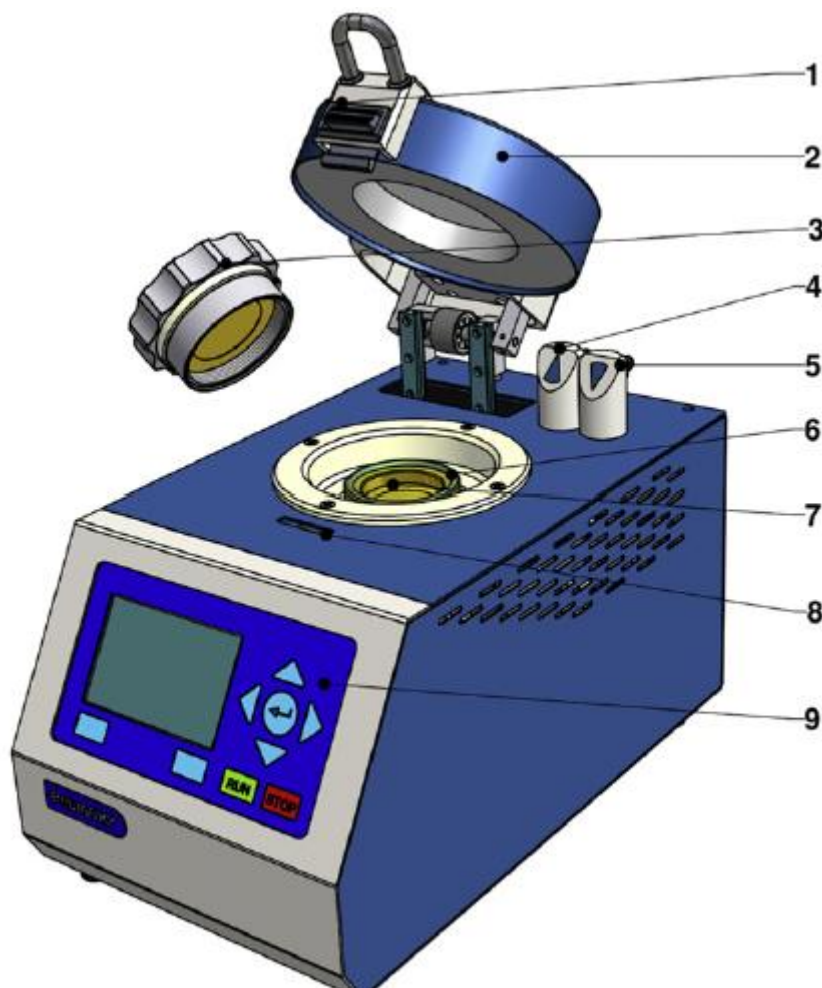
Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε στη συσκευή PetroOXY της Petrotest με βάση τα πρότυπα της μεθόδου ASTM D 7525 / EN 16091 (Εικόνα 3).

Συγκεκριμένα, μέσα σε ένα σφραγισμένο θάλαμο δοκιμών, τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα και ο θάλαμος πληρώνεται με οξυγόνο, σε πίεση 700

kPa και θερμοκρασία 140 °C. Αυτές οι συνθήκες εκκινούν μια πολύ γρήγορη τεχνητή διαδικασία γήρανσης, η οποία μετράται από την πτώση πίεσης εντός του θαλάμου, ενώ έχει προσδιοριστεί ότι ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί μια σταθερή πτώση πίεσεως συνδέεται άμεσα με τη σταθερότητα οξειδωσης του καυσίμου [14].

Στη μέθοδο αυτή, η σταθερότητα στην οξειδωση χαρακτηρίζεται από την περίοδο επαγωγής. Η περίοδος επαγωγής είναι ο χρόνος που παρήλθε μεταξύ της έναρξης της δοκιμής και το κρίσιμο σημείο «θραύσης», το οποίο ορίζεται ως μια πτώση πίεσεως της τάξης των 10% κάτω από τη μέγιστη πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο θάλαμο ενώ ανιχνεύεται στην καμπύλη πίεσης - χρόνου [14].

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, η συσκευή είναι εξοπλισμένη με έναν ανοξειδωτο θάλαμο (7, διαστάσεων 20 × 40 × 26 εκατοστών), που αντιστοιχεί σε ένα συνολικό όγκο 25 mL, στον οποίο εισάγεται το δείγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, ο θάλαμος κλείνεται με ένα βιδωτό πώμα (3) και ένα κάλυμμα ασφαλείας (2). Ο ατμοσφαιρικός αέρας απομακρύνεται από το θάλαμο από το σύστημα εξαγωγής αερίου (4) και αντικαθίσταται από καθαρό οξυγόνο, το οποίο εγχύθηκε μέσω του συστήματος τροφοδοσίας αερίου (5) στην πίεση που υποδεικνύεται στην οθόνη της συσκευής (9). Έπειτα, ο θάλαμος θερμαίνεται μέχρι τη ρυθμισμένη θερμοκρασία και η πίεση καταγράφεται κάθε λεπτό από τον αισθητήρα πίεσης (6). Το πείραμα ολοκληρώνεται, όταν η πτώση πίεσης φτάσει το 10% της μέγιστης πίεσης [15].



Εικόνα 3: Συσσκευή PetroOXY της Petrotest

2.3.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

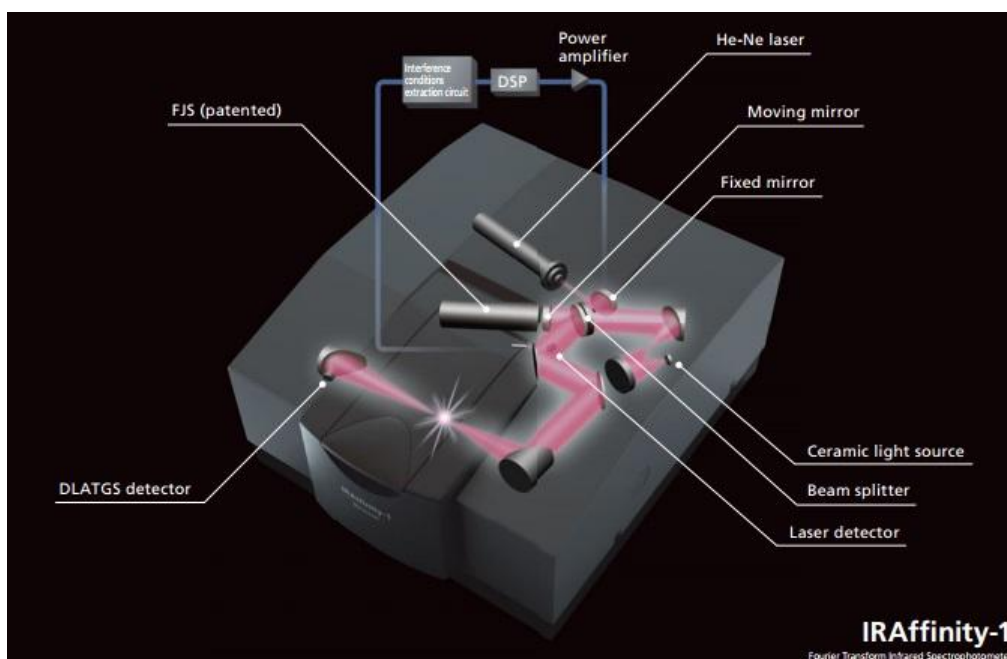
Για να μελετηθεί το είδος της οξειδωσης που επήλθε στα δείγματα, όλα τα οξειδωμένα δείγματα μετρήθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer της Shimadzu (Εικόνα 4) και το λογισμικό επεξεργασίας των μετρήσεων IRsolution.

Για τη μέτρηση απαιτούνται μόνο λίγες σταγόνες από το δείγμα, ενώ χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα ATR. Οι σταγόνες διαβρέχουν μία κυψελίδα, η οποία προσαρμόζεται στη σταθερή βάση εντός του θαλάμου της συσκευής. Ο θάλαμος αποτελείται από ένα σύστημα ξήρανσης, ώστε να διατηρούνται σταθερά τα επίπεδα της υγρασίας. Η κάθε μέτρηση αναπαριστάται με

γράφημα κορυφών στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή, ενώ στο τέλος της κάθε μέτρησης, η κυψελίδα καθαρίζεται με εξάνιο.



Εικόνα 4: IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer της Shimadzu



Εικόνα 5: Εσωτερική Διάταξη της IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer της Shimadzu

2.3.4 Λιπαντική ικανότητα

Το σύστημα έγχυσης καυσίμου ντήζελ παρουσιάζει μία εξάρτηση από τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου ντήζελ, καθώς η μείωση του χρόνου ζωής εξαρτημάτων της μηχανής, όπως το σύστημα άντλησης και έγχυσης του καυσίμου, έχει πολλές φορές συσχετισθεί με την έλλειψη επαρκούς λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου ντήζελ [9].

Η συσκευή HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) της PCS Instruments (Εικόνα 6) αποτελεί ένα σύστημα προσομοίωσης ελεγχόμενης παλινδρομικής τριβής και φθοράς, που παρέχει μια γρήγορη, επαναλαμβανόμενη αξιολόγηση της απόδοσης των καυσίμων και των λιπαντικών. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με βάση τη μέθοδο CEC-F-06-96.



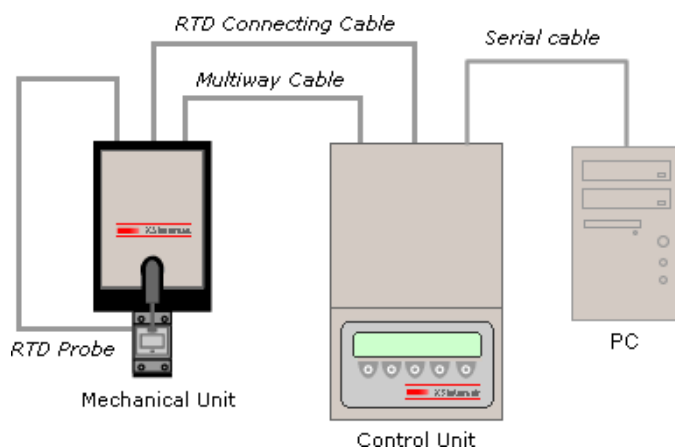
Εικόνα 6: HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) της PCS Instruments

2.3.4.1 Μέθοδος CEC-F-06-96

Η συσκευή HFRR χρησιμοποιεί μια ηλεκτρομαγνητική κίνηση όπου μια χαλύβδινη σφαίρα διαμέτρου 6 mm ταλαντεύεται πάνω σε ένα στατικό χαλύβδινο δισκίο. Η συχνότητα παλινδρόμησης και το μήκος διαδρομής ελέγχονται σε 50 Hz και 1 mm, αντίστοιχα, καθ' όλη τη δοκιμή των 75 λεπτών.

Το σημείο επαφής άνω και κάτω δοκιμίου είναι πλήρως βυθισμένο στο καύσιμο δοκιμής (2 mL), το οποίο διατηρείται σε θερμοκρασία 60 °C. Το άνω σφαιρικό δοκίμιο συγκρατείται πάνω στο κάτω επίπεδο δοκίμιο με τη βοήθεια ενός βάρους 200 g. Όλες οι παράμετροι της δοκιμής ελέγχονται αυτόματα μέσω μιας προσαρμοσμένης ηλεκτρονικής διασύνδεσης σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η απόδοση του καυσίμου αξιολογείται με μέτρηση της διαμέτρου φθοράς που σχηματίζεται στο σφαιρικό δοκίμιο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υψηλής ευκρίνειας. Όμως το αποτέλεσμα της δοκιμής είναι ευαίσθητο στην περιεκτικότητα σε υγρασία της ατμόσφαιρας, κατά συνέπεια, η προσαρμογή γίνεται ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασίας-πίεσης) [16].

Συγκεκριμένα, 2 mL από το προς μέτρηση καύσιμο (δείγμα), τοποθετούνται εντός της βάσης υποδοχής της συσκευής HFRR και ρυθμίζονται σε θερμοκρασία 60 °C. Όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του δείγματος, ξεκινάει η παλινδρομική κίνηση του σφαιρικού δοκιμίου επάνω στο επίπεδο δοκίμιο. Μόλις ολοκληρωθεί η μέτρηση, ο βραχίονας με το σφαιρικό δοκίμιο αποσπώνται και καθαρίζονται διαδοχικά σε τολουόλιο και ακετόνη σε συσκευή υπερήχων (ultrasonic). Στη συνέχεια, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετρώνται οι διαστάσεις της φθοράς στον κάθετο και τον οριζόντιο άξονα και συνυπολογίζοντας τις αρχικές και τελικές συνθήκες πίεσης-θερμοκρασίας, υπολογίζεται η τελική φθορά που επήλθε από το καύσιμο, η οποία ονομάζεται διορθωμένη διάμετρος φθοράς, $WS_{1,4}$ [17].



Εικόνα 7: Διάταξη HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) της PCS Instruments

2.3.4.2 HFRR Δοκίμια

Άνω σφαιρικό δοκίμιο

Το άνω δοκίμιο είναι μία μεταλλική σφαίρα διαμέτρου 6.00 mm, η οποία τοποθετείται στον άνω βραχίονα της συσκευής HFRR. Η σφαίρα καθορίζεται στο βαθμό 28 (ANSI B3.12), ANSI E-52100 χάλυβα, με σκληρότητα στην κλίμακα Rockwell "C" (HRC) αριθμού 58-66 (ISO 6508) και τελείωμα επιφάνειας μικρότερης από 0,05 $\mu\text{m Ra}$ [18].

Κάτω επίπεδο δοκίμιο

Το κάτω επίπεδο δοκίμιο τοποθετείται στη βάση συγκράτησης του δείγματος της HFRR. Το επίπεδο δοκίμιο καθορίζεται σε AISI E-52100 χάλυβα κατασκευασμένο με ανόπτηση ράβδου, με σκληρότητα Vickers "HV30" αριθμού κλίμακας 190-210 (ISO 6507/1), ενώ έχει περιτυλιχθεί και γυαλιστεί με ένα τελείωμα επιφάνειας μικρότερης από 0,02 $\mu\text{m Ra}$ [18].\



Εικόνα 8: Δοκίμια HFRR (Άνω και Κάτω δοκίμιο)

2.3.4.3 Ultrasonic cleaner

Το Ultrasonic cleaner είναι μια συσκευή καθαρισμού που χρησιμοποιεί υπερήχους (συνήθως 20-400 kHz).



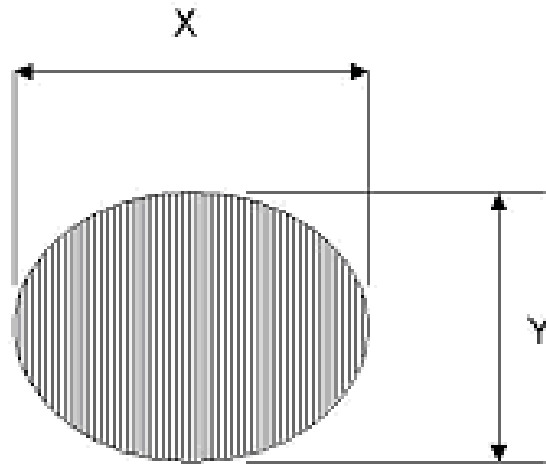
Εικόνα 9: Ultrasonic cleaner

2.3.4.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Η μέτρηση της φθοράς που επήλθε, μέσω της HFRR, στη σφαίρα μετράται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού στερεοσκοπίου Leica M165C της Leica (Εικόνα 10). Το μοντέλο αυτό, με 16.5:1 zoom και μέγιστο 906 lp/mm (planapochromatic 2x objective), διακρίνει τη φθορά και μέσω του προγράμματος επεξεργασίας LAS μετράται σε ακρίβεια μm η διάμετρος της φθοράς στον οριζόντιο και κάθετο άξονα (x-y) (Εικόνα 11) [19].



Εικόνα 10: Ηλεκτρονικό στερεοσκόπιο Leica M165C της Leica



Εικόνα 11: Μέτρηση φθοράς ως προς τους άξονες x-y στο σφαιρικό δοκίμιο με το πρόγραμμα επεξεργασίας του ηλεκτρονικού στερεοσκοπίου Leica M165C της Leica

2.4 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας χωρίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο επιλέχθηκαν τα προς μελέτη αντιδραστήρια, τα οποία εξετάστηκαν ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα, την πυκνότητα, το ιξώδες. Στη συνέχεια, τα αντιδραστήρια οξειδώθηκαν ενώ ακολούθησε μία νέα σειρά μετρήσεων της οξειδωτικής σταθερότητας, του ιξώδους και της πυκνότητας.

Στο δεύτερο στάδιο, με βάση τα εξαγόμενα αποτελέσματα από το πρώτο στάδιο και τη βιβλιογραφία, επιλέχθηκαν ορισμένα από τα αντιδραστήρια, από τα οποία παρασκευάστηκαν μοντέλα καυσίμου ντήζελ σε διάφορες αναλογίες συστατικών. Έπειτα, μελετήθηκαν τα μοντέλα αυτά ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα, το ιξώδες, την πυκνότητα και την οξειδωτική τους σταθερότητα. Τέλος, ακολούθησε, μια νέα σειρά μετρήσεων, της λιπαντικής ικανότητας, του ιξώδους και της πυκνότητας πάνω στα οξειδωμένα μοντέλα του προηγούμενου βήματος.

Κεφάλαιο 3: Μελέτη καθαρών υδρογονανθράκων

3.1 Εισαγωγή

Στο πρώτο στάδιο των πειραματικών μετρήσεων, επιλέχθηκαν τα αντιδραστήρια και εξετάστηκαν ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα, την πυκνότητα, το ιξώδες. Στη συνέχεια, οξειδώθηκαν και μελετήθηκε η οξειδωτική τους σταθερότητα, το ιξώδες και η πυκνότητά τους.

Αρχικά, 3 mL καθαρής ουσίας μετρήθηκαν ως προς την πυκνότητά τους και το ιξώδες στη συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer. Η ποσότητα αυτή παραλήφθηκε από το ιξωδόμετρο, όπου τα 2 mL χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της λιπαντικής ικανότητας στην HFRR ενώ το 1 mL χρησιμοποιήθηκε στη συσκευή IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer για την παραλαβή του φάσματος υπερύθρου της ουσίας.

Παράλληλα, 5 mL καθαρής ουσίας οξειδώθηκαν στο PetroOXY (οξειδωμένες ουσίες), στα οποία ακολουθήθηκε με την ίδια σειρά και διαδικασία (όπως και στις καθαρές ουσίες) μέτρηση της πυκνότητας, του ιξώδους, του φάσματος υπερύθρου και της λιπαντικής ικανότητας.

3.2 Λιπαντική ικανότητα

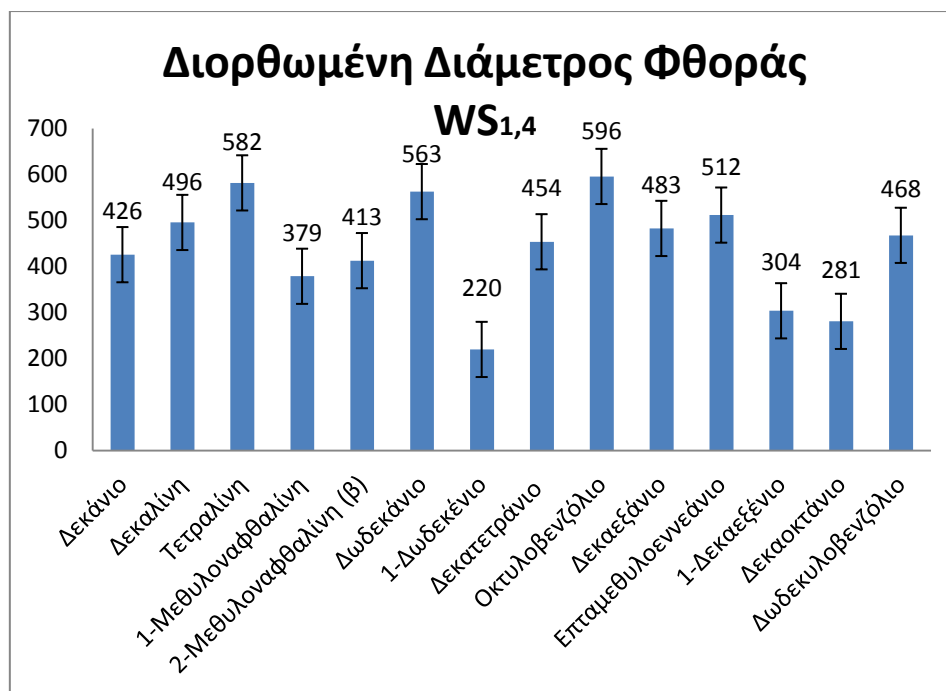
Η λιπαντική ικανότητα των ουσιών μετρήθηκε μέσω της HFRR στους 60 °C και αφορά τη διορθωμένη διάμετρο φθοράς ενός σφαιριδίου. Η φθορά στο σφαιρίδιο αυξάνεται όσο μειώνεται η λιπαντική ικανότητα του δείγματος. Επομένως, ως καλή λιπαντική ικανότητα θα χαρακτηριστεί μια τιμή διαμέτρου μικρότερης των 400 μm, ως μέτρια μια τιμή από 400 ως 520 μm, ενώ ως κακή θα χαρακτηριστεί αυτή που θα υπερβαίνει τα 520 μm.

Πίνακας 5: Διορθωμένη διάμετρος φθοράς των ενώσεων

Ένωση	Μοριακός τύπος	Διορθωμένη διάμετρος φθοράς, $WS_{1,4}$ (μm)
Δεκάνιο	$C_{10}H_{22}$	426
Δωδεκάνιο	$C_{12}H_{26}$	563
Δεκατετράνιο	$C_{14}H_{30}$	454
Δεκαεξάνιο	$C_{16}H_{34}$	483
Δεκαοκτάνιο	$C_{18}H_{38}$	281
Επταμεθυλοεννεάνιο	$C_{16}H_{34}$	512
Δεκαλίνη	$C_{10}H_{18}$	496
Τετραλίνη	$C_{10}H_{12}$	582
Οκτυλοβενζόλιο	$C_{14}H_{22}$	596
Δωδεκυλοβενζόλιο	$C_{18}H_{30}$	468
1-Μεθυλοναφθαλίνη	$C_{11}H_{10}$	379
2-Μεθυλοναφθαλίνη (β)	$C_{11}H_{10}$	413
1-Δωδεκένιο	$C_{12}H_{24}$	220
1-Δεκαεξένιο	$C_{16}H_{32}$	304

Όπως φαίνεται στον παραπάνω Πίνακα 5, καλή λιπαντική ικανότητα παρουσιάζουν οι ολεφίνες (δωδεκένιο και δεκαεξένιο) και το δεκαοκτάνιο. Μέτρια λιπαντική ικανότητα εμφανίζουν οι παραφίνες (δεκάνιο, δεκατετράνιο, δεκαεξάνιο και επταμεθυλοεννεάνιο), η δεκαλίνη, το δωδεκυλοβενζόλιο, και η 2-μεθυλοναφθαλίνη. Τέλος, κακή λιπαντική ικανότητα έχουν το δωδεκάνιο, η τετραλίνη και το οκτυλοβενζόλιο.

Αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα παριστάνεται η διορθωμένη διάμετρος φθοράς των ενώσεων αυξανόμενου του αριθμού των ανθράκων στην υδρογονανθρακική αλυσίδα.



Διάγραμμα 1: Διορθωμένη διάμετρος φθοράς σε μη με επαναληψιμότητα

Συγκεκριμένα, το δεκάνιο, η δεκαλίνη και η τετραλίνη έχουν 10 άτομα άνθρακα κατά μήκος της υδρογονανθρακικής τους αλυσίδας, με το πρώτο να έχει κανονική αλυσίδα δίχως διακλαδώσεις, το δεύτερο να ανήκει στην ομάδα των δικυκλοπαραφινών και το τρίτο να αποτελείται από έναν αρωματικό δακτύλιο. Παρατηρείται, λοιπόν, μια αύξηση της διαμέτρου φθοράς συναρτήσει της απόκλισης από την κανονική δομή της αλυσίδας καθώς το δεκάνιο παρουσιάζει μικρότερη διάμετρο φθοράς, δηλαδή καλύτερη λιπαντική συμπεριφορά, σε σχέση με τις άλλες δύο ενώσεις.

Στη συνέχεια, οι 1-Μεθυλοναφθαλίνη και 2-Μεθυλοναφθαλίνη που αποτελούνται από 11 άτομα άνθρακα η κάθε μία παρουσιάζουν ελάχιστες διαφορές ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα, καθώς έχουν κοντινές τιμές διαμέτρου φθοράς. Επομένως, η αλλαγή στη συντακτική θέση της μεθυλομάδας δε συνέβαλε σε αισθητή διαφοροποίηση της λιπαντικής συμπεριφοράς των δύο ενώσεων.

Το δωδεκάνιο και το 1-Δωδεκένιο περιέχουν 12 άτομα άνθρακα στη δομή της κανονικής υδρογονανθρακικής τους αλυσίδας, με μόνη διαφορά την ύπαρξη διπλού δεσμού στη θέση 1 μεταξύ των ανθράκων στη δεύτερη ένωση. Η ύπαρξη αυτής της ακορεστότητας στο 1-Δωδεκένιο φαίνεται να επηρεάζει

θετικά τη λιπαντική συμπεριφορά της ένωσης καθώς το δωδεκάνιο παρουσιάζει διορθωμένη διάμετρο φθοράς διπλάσια αυτής του 1-Δωδεκενίου.

Επίσης, το δεκατετράνιο και το οκτυλοβενζόλιο αποτελούνται από 14 άτομα άνθρακα και διαφοροποιούνται αισθητά στην ανθρακική τους αλυσίδα, καθώς η πρώτη ένωση διαμορφώνεται σε κανονική αλυσίδα ενώ η δεύτερη αποτελείται από αρωματικό δακτύλιο στη θέση 1 της υδρογονανθρακικής της αλυσίδας. Η ύπαρξη του αρωματικού δακτυλίου δε συμβάλλει στη λιπαντική ικανότητα της ένωσης καθώς η διορθωμένη διάμετρος φθοράς αυξάνεται αισθητά συγκρίσει αυτής του δεκατετρανίου. Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να εξαχθούν μελετώντας τις ενώσεις με 18 άτομα άνθρακα, δεκαοκτάνιο και δωδεκυλοβενζόλιο αντίστοιχα.

Επιπρόσθετα, οι ενώσεις με 16 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους, δεκαεξάνιο, επταμεθυλοεννεάνιο και 1-δεκαεξένιο παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις ως προς τη λιπαντική τους συμπεριφορά. Το δεκαεξάνιο και το επταμεθυλοεννεάνιο αποτελούν δύο ενώσεις με ίδιο χημικό αλλά διαφορετικό συντακτικό τύπο καθώς η δεύτερη ένωση παρουσιάζεται με 7 διακλαδώσεις. Η διορθωμένη διάμετρος φθοράς του επταμεθυλοεννεάνιου είναι ελάχιστα μεγαλύτερη εκείνης του δεκαεξανίου, με αποτέλεσμα η ύπαρξη διακλαδώσεων στη δομή μίας ένωσης να υποβαθμίζει τη λιπαντική ικανότητα αυτής ενώ η ακορεστότητα μεταξύ των δεσμών των ανθράκων, αντιθέτως, να τη βελτιώνει αξιοσημείωτα.

Επομένως, η λιπαντική ικανότητα φαίνεται να εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας καθώς και από το είδος των δεσμών μεταξύ των υδρογονανθράκων. Οι ολεφίνες παρουσίασαν καλύτερη λιπαντική ικανότητα σε σχέση με τις παραφίνες, οπότε η ακορεστότητα στους δεσμούς μεταξύ των ανθράκων βελτιώνει ως ένα βαθμό τη λιπαντικότητα. Στις παραφίνες, οι δύο ενώσεις με 16 άτομα άνθρακα στο μόριο τους, το κανονικό δεκαεξάνιο και το επταμεθυλοεννεάνιο παρουσιάζουν διαφορετική λιπαντική ικανότητα, με τη δομή της ευθύγραμμης αλυσίδας σε καλύτερα επίπεδα λιπαντικής ικανότητας. Επιπρόσθετα, παρατηρώντας τις κανονικές παραφίνες, με ευθύγραμμη αλυσίδα στη χημική τους δομή, εξάγεται το συμπέρασμα πως αυξανόμενου του μήκους της αλυσίδας αυξάνεται η λιπαντική ικανότητα της ένωσης.

Σύμφωνα με μελέτες που διεξήχθησαν με αντικείμενο τη λιπαντική ικανότητα ορισμένων ενώσεων [20], τελικά κατέληξαν πως η ακορεστικότητα επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό τη συμπεριφορά της ένωσης ως προς τη λιπαντική ικανότητα σε σύγκριση με το μήκος της αλυσίδας.

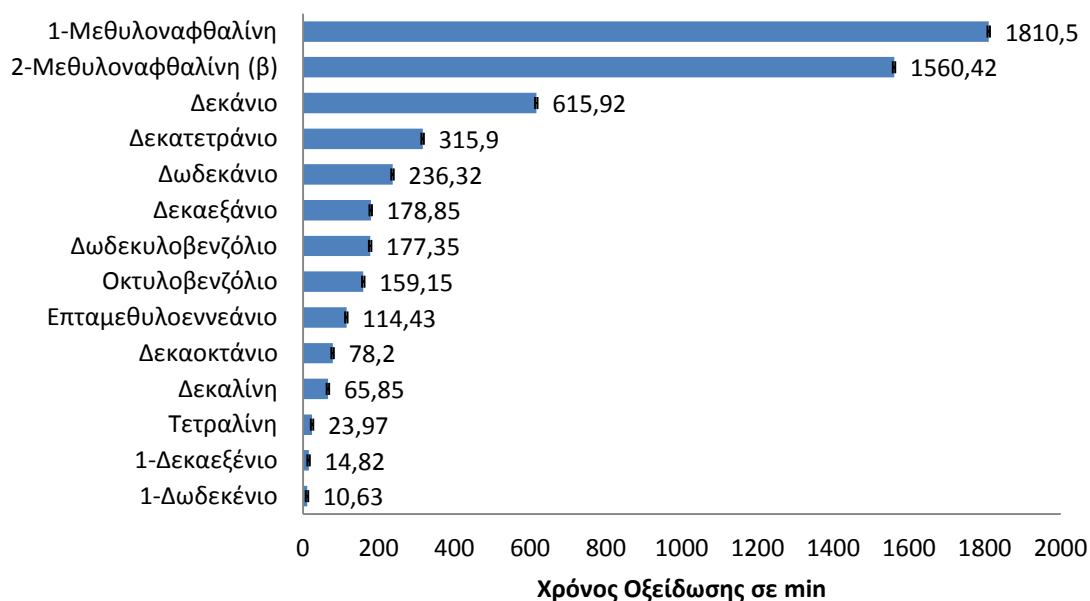
3.3 Οξειδωτική σταθερότητα

Οι καθαροί υδρογονάνθρακες, στη συνέχεια, οξειδώθηκαν στη συσκευή PetroOxy ως το 10% της μέγιστης πίεσης. Στους παρακάτω Πίνακες παρουσιάζονται οι χρόνοι οξείδωσης της κάθε ένωσης, οι οποίοι διαφέρουν καθώς εξαρτώνται από το μήκος και τη στερεοχημεία της υδρογονανθρακικής αλυσίδας, τους δεσμούς μεταξύ των ανθράκων, την ύπαρξη ετεροατόμων και την ύπαρξη αρωματικού δακτυλίου στο μόριο της ένωσης.

Πίνακας 6: Χρόνος οξείδωσης ενώσεων ως το 10% της μέγιστης πίεσης

Ένωση	Χρόνος οξείδωσης (dd:hh:mm:ss)
1-Δωδεκένιο	00:00:10:38
1-Δεκαεξένιο	00:00:14:49
Τετραλίνη	00:00:23:58
Δεκαλίνη	00:01:05:51
Δεκαοκτάνιο	00:01:18:12
Επταμεθυλοεννεάνιο	00:01:54:26
Οκτυλοβενζόλιο	00:02:39:09
Δωδεκυλοβενζόλιο	00:02:57:21
Δεκαεξάνιο	00:02:58:51
Δωδεκάνιο	00:03:56:19
Δεκατετράνιο	00:05:15:54
Δεκάνιο	00:10:15:55
2-Μεθυλοναφθαλίνη (β)	01:02:00:25
1-Μεθυλοναφθαλίνη	01:06:10:30

Χρόνος Οξείδωσης ως το 10% της μέγιστης πίεσης



Διάγραμμα 2: Χρόνος οξείδωσης ως το 10% της μέγιστης πίεσης των καθαρών ενώσεων με επαναληψιμότητα

Σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακα, παρατηρείται πως οι πιο ευαίσθητες ενώσεις είναι η τετραλίνη, το 1-δωδεκένιο και το 1-δεκαεξένιο με 23, 14 και 10 λεπτά χρόνο οξείδωσης αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες ενώσεις, με εξαίρεση τέσσερις, κυμάνθηκαν από 1 έως 3 ώρες περίπου. Το δεκατετράνιο χρειάστηκε το διπλάσιο χρόνο, δηλαδή περίπου 5 ώρες, ενώ το δεκάνιο χρειάστηκε 10 ώρες. Οι 1 και 2 μεθυλοναφθαλίνες χρειάστηκαν περίπου 30 και 26 ώρες αντίστοιχα ο οποίος ήταν ο περισσότερος χρόνος που χρειάστηκε για να οξειδωθεί κάποια ένωση.

Οι διακυμάνσεις στον χρόνο οξείδωσης των ενώσεων οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χημική δομή του μορίου τους και τη διάταξη της αλυσίδας. Συγκεκριμένα, η αστάθεια καθορίζεται από την ακορεστότητα που εμφανίζεται στην αλυσίδα του μορίου, επομένως η αστάθεια επιδεινώνεται εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διπλοί δεσμοί άνθρακα στην αλυσίδα του, καθώς κατά την οξείδωση, οι ακόρεστες θέσεις στην αλυσίδα προσβάλλονται από ελεύθερες ρίζες.

Συνεπώς, η αστάθεια των ολεφινών στηρίζεται στην ύπαρξη του διπλού δεσμού στη θέση 1 και για τις δύο ενώσεις, 1-δωδεκένιο και 1-δεκαεξένιο, καθώς ο διπλός δεσμός σπάει, προσβάλλεται από οξυγόνο σχηματίζοντας αλδεΐδες και κετόνες. Αντίστοιχα, η τετραλίνη παρουσίασε κακή οξειδωτική σταθερότητα, η οποία οφείλεται στην τάση των δεσμών στις θέσεις α και β του κυκλικού δακτυλίου που συνδέονται με τον αρωματικό δακτύλιο. Η τετραλίνη προσβαλλόμενη από το οξυγόνο, σχημάτισε αλδεΐδες και κετόνες.

Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε πως αυξανόμενου του μήκους της αλυσίδας των παραφινών μειώνεται η σταθερότητα της ένωσης ως προς την οξείδωση, ενώ στον ίδιο συνολικά αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα (δεκαεξάνιο-επταμεθυλοεννεάνιο) η ύπαρξη διακλαδώσεων συμβάλει στην αστάθεια της ένωσης. Επίσης, οι αρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν καλή οξειδωτική σταθερότητα καθώς ο αρωματικός δακτύλιος προσδίδει σταθερότητα στο μόριο της ένωσης ενώ αποτελεί μια σταθερή δομική μονάδα που δύσκολα προσβάλλεται.

Όμως, ο δεσμός μεταξύ του άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου και του άνθρακα του ευθύγραμμου μέρους της αλυσίδας στην ένωση οκτυλοβενζόλιο αποτελεί ένα σημείο αδυναμίας για την οξειδωτική σταθερότητα του μορίου του, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μεγαλύτερη αστάθεια σε σχέση με το δεκατετράνιο, το οποίο, αντίστοιχα, αποτελείται από 14 άτομα άνθρακα.

Η οξειδωτική σταθερότητα των ενώσεων μελετήθηκε στηριζόμενη στον απαιτούμενο χρόνο οξείδωσης της κάθε ένωσης αλλά και στον σχηματισμό διαφόρων προϊόντων οξείδωσης με μελέτη του φάσματος υπερύθρου της κάθε οξειδωμένης ένωσης. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας το φάσμα υπερύθρου της καθαρής με το αντίστοιχο φάσμα της οξειδωμένης ένωσης, παρατηρήθηκαν αλλαγές στο ύψος και πλάτος ορισμένων κορυφών και ως προς το είδος τους καθώς εμφανίστηκαν νέες κορυφές σε περιοχές διαφορετικού μήκους κύματος.

3.5 Μελέτη φάσματος υπερύθρου

Ένα φάσμα υπερύθρου μπορεί να λειτουργήσει σαν ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος της προς μελέτη ένωσης καθώς οι περισσότερες λειτουργικές ομάδες διαθέτουν συγκεκριμένες περιοχές απορρόφησης, που δε διαφέρουν από ένωση σε ένωση. Μαθαίνοντας, οπότε, τον κυματαριθμό που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων λειτουργικών ομάδων, αποκτούνται δομικές πληροφορίες για την ένωση που μελετάται.

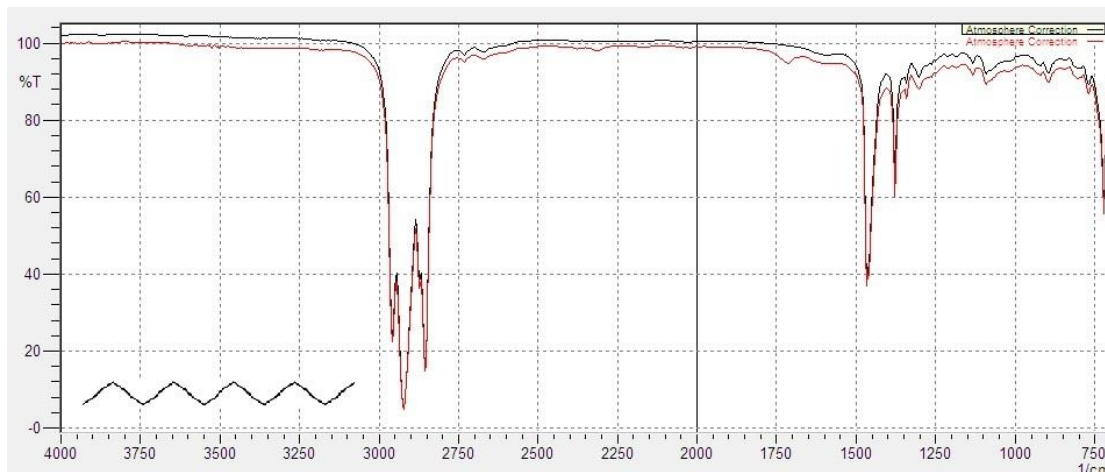
Επομένως, συγκρίνοντας το φάσμα υπερύθρου της οξειδωμένης ένωσης με το αντίστοιχο φάσμα της καθαρής ένωσης θα εξαχθούν αποτελέσματα ως προς το είδος της οξειδωσης που επήλθε στην ένωση και το είδος των ενώσεων που σχηματίστηκαν. Στα συγκρινόμενα φάσματα κάθε ένωσης με μαύρο χρώμα παριστάνεται το φάσμα υπερύθρου της καθαρής ένωσης και με κόκκινο χρώμα εκείνο της οξειδωμένης ένωσης.

3.5.1 Δεκάνιο

Το δεκάνιο αποτελεί έναν κανονικό υδρογονάνθρακα με 10 άτομα άνθρακα στο μόριό του και ανήκει στην ομάδα των αλκανίων. Γενικά, το υπέρυθρο φάσμα ενός αλκανίου δεν παρέχει ιδιαίτερες πληροφορίες, επειδή δεν υπάρχουν λειτουργικές ομάδες και όλες οι απορροφήσεις οφείλονται σε δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών C-H και C-C. Επομένως, λογικά, εμφανίζονται έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ (2956 cm^{-1} και 2871 cm^{-1}) που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (1465 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} και 721 cm^{-1}) που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C.

Όμως, μεταξύ των δύο φασμάτων υπερύθρου (οξειδωμένη - καθαρή) ορισμένες από τις κορυφές παρουσιάζουν σταθερή μείωση της διαπερατότητας T της οξειδωμένης ένωσης κατά 2-3%. Επίσης, εμφανίζεται νέα κορυφή στην οξειδωμένη ένωση με θέση ζώνης 1715 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων, με πιθανότερη εκείνη των κετονών, καθώς οι κετόνες ανοικτής αλυσίδας

απορροφούν στα 1715 cm^{-1} [22]. Δηλαδή κατά την οξείδωση του δεκανίου, σχηματίστηκε επιπρόσθετα κάποια μορφή κετόνης.



Διάγραμμα 3: Φάσμα υπερέυθρου καθαρής και οξειδωμένης ένωσης δεκανίου

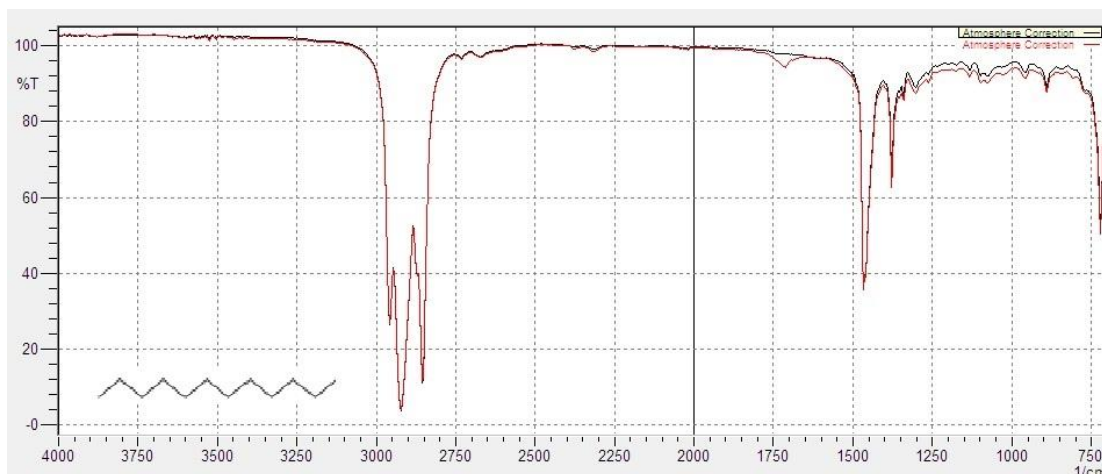


Διάγραμμα 4: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερέυθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκανίου

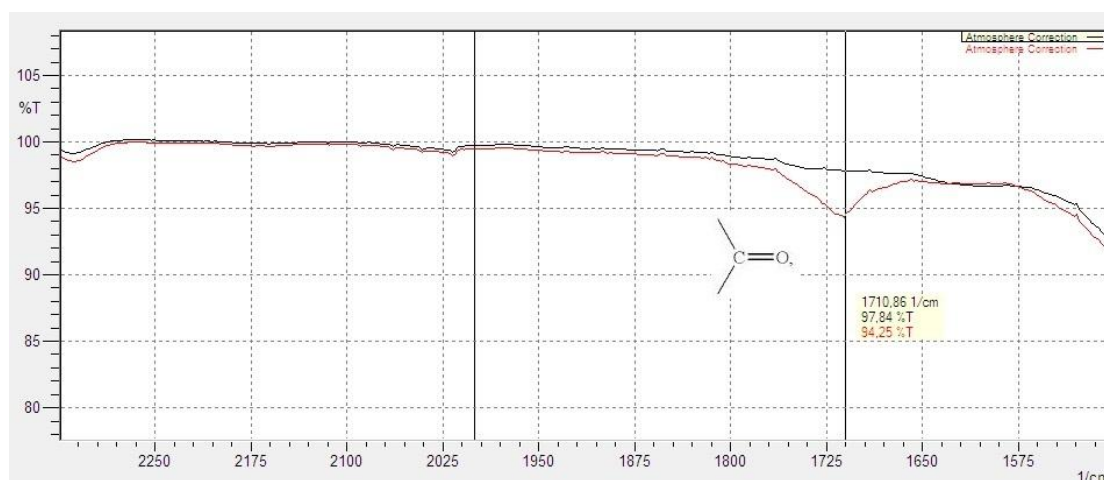
3.5.2 Δωδεκάνιο

Το δωδεκάνιο αποτελεί έναν κανονικό υδρογονάνθρακα με 12 άτομα άνθρακα στο μόριό του και ανήκει στην ομάδα των αλκανίων. Επομένως, όπως και το δεκάνιο, εμφανίζει έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$

(2956 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} , και 2852 cm^{-1}) που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (1465 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} και 1340 cm^{-1}) που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C. Ακόμη, στο φάσμα υπερώθρου του οξειδωμένου δωδεκανίου εμφανίζεται μια νέα κορυφή με θέση ζώνης 1710 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων. Οπότε κατά την οξείδωση του δωδεκανίου, σχηματίστηκαν κάποιας μορφής καρβονυλικές ενώσεις (οξέα-εστέρες-κετόνες-αλδεΐδες).



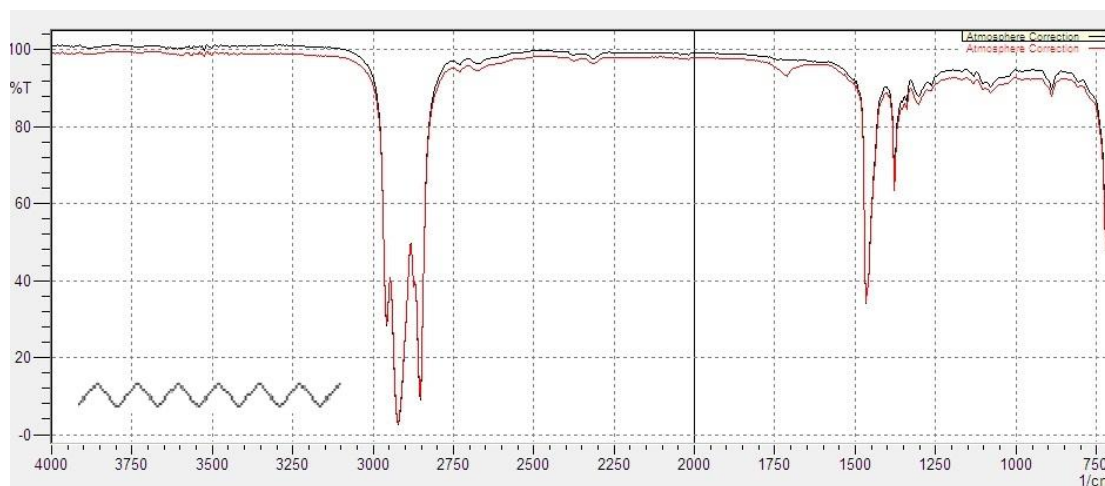
Διάγραμμα 5: Φάσμα υπερώθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δωδεκανίου



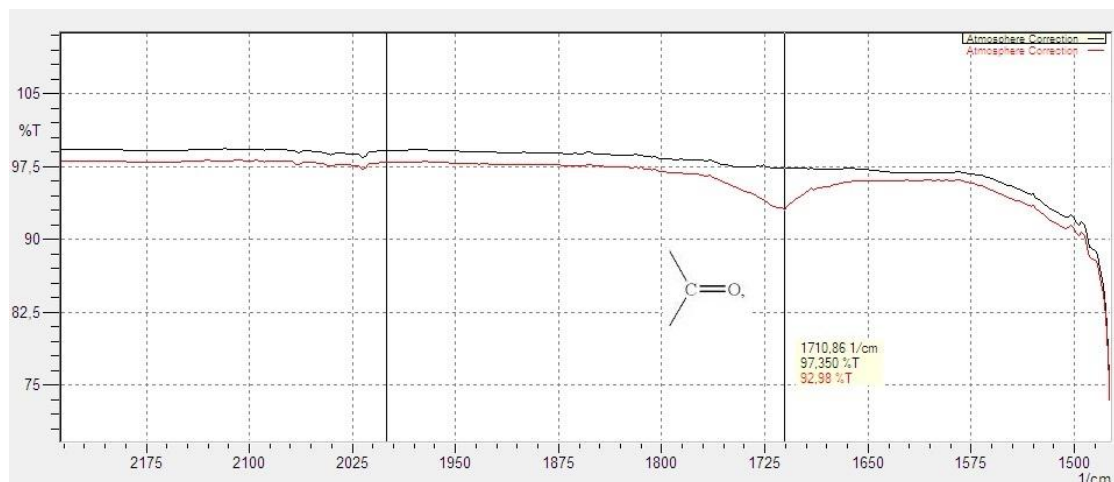
Διάγραμμα 6: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερώθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δωδεκανίου

3.5.3 Δεκατετράνιο

Το δεκατετράνιο είναι ένας κανονικός υδρογονάνθρακας με 14 άτομα άνθρακα στο μόριό του και ανήκει, όπως το δεκάνιο και το δωδεκάνιο, στην ομάδα των αλκανίων. Επομένως, όμοια με το δωδεκάνιο, εμφανίζει έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ (2956 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} , και 2852 cm^{-1}) που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (1465 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1352 cm^{-1} και 1340 cm^{-1}) που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C. Ακόμη, στο φάσμα υπερύθρου του οξειδωμένου δεκατετρανίου εμφανίζεται μια νέα κορυφή με θέση ζώνης 1710 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων. Οπότε κατά την οξείδωσή του, σχηματίστηκε κάποιας μορφής καρβονυλική ένωση.



Διάγραμμα 7: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκατετρανίου



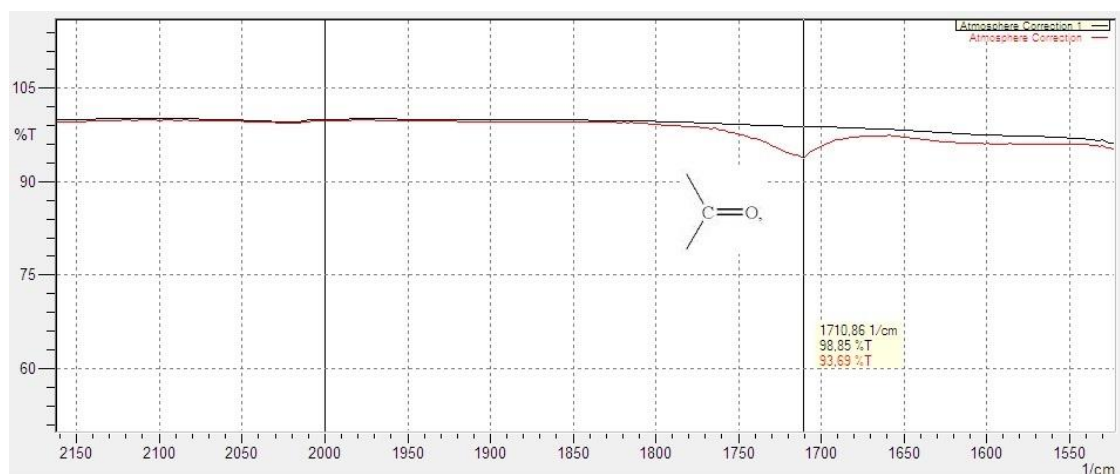
Διάγραμμα 8: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκατετρανίου

3.5.4 Δεκαεξάνιο

Το δεκαεξάνιο είναι ένας κανονικός υδρογονάνθρακας με 16 άτομα άνθρακα στο μόριό του. Επίσης, όμοια με το δωδεκάνιο, εμφανίζει έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ (2956 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} , και 2852 cm^{-1}) που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (1465 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} και 1377 cm^{-1}) που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C. Ακόμη, στο φάσμα υπερύθρου του οξειδωμένου δεκαεξανίου εμφανίζεται μια νέα κορυφή με θέση ζώνης 1710 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων.



Διάγραμμα 9: Φάσμα υπερόυθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκαεξανίου

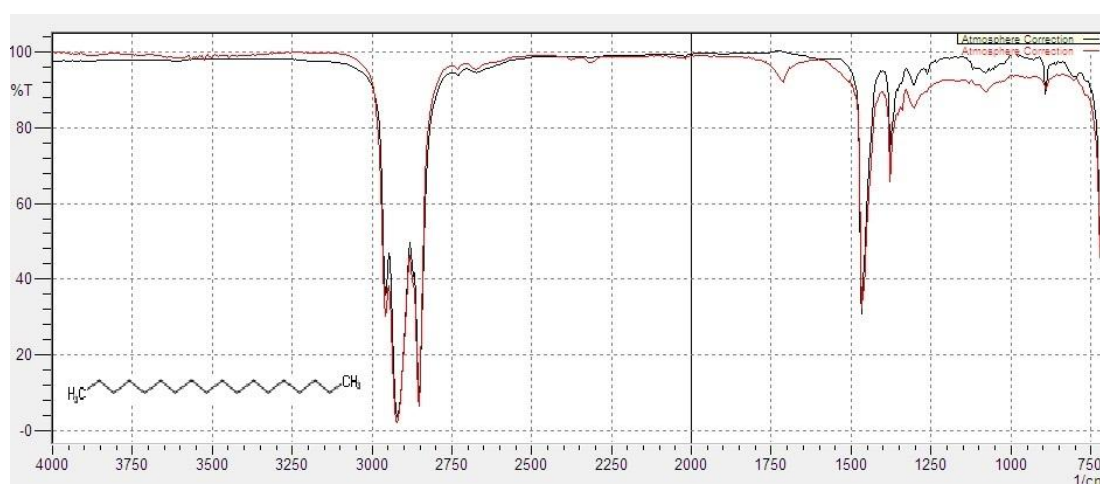


Διάγραμμα 10: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερόυθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκαεξανίου

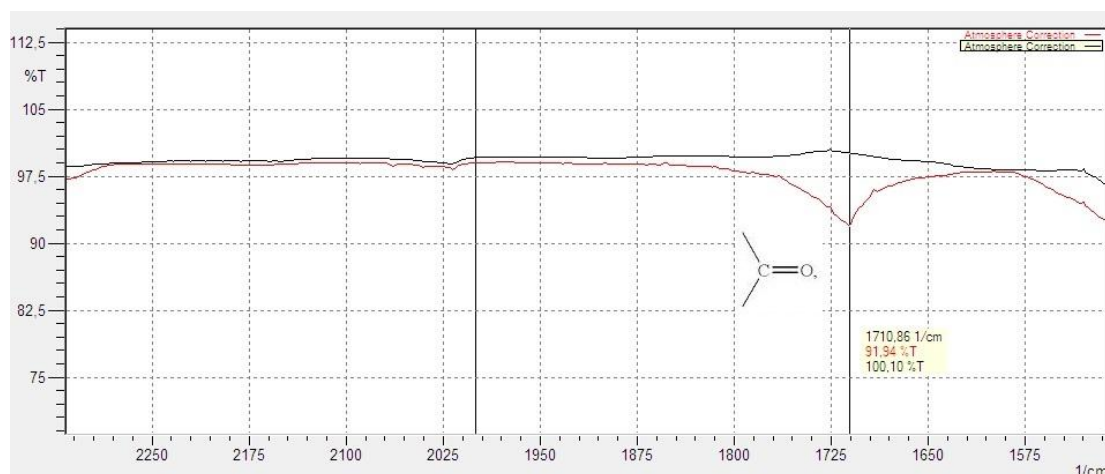
3.5.5 Δεκαοκτάνιο

Το δεκαοκτάνιο αποτελεί έναν κανονικό υδρογονάνθρακα με 18 άτομα άνθρακα στο μόριό του και ανήκει στην ομάδα των αλκανίων. Στο φάσμα υπερόυθρου της ένωσης εμφανίζονται έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ (2956 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} και 2851 cm^{-1}) που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C. Βέβαια ορισμένες από τις ασθενείς κορυφές του

φάσματος υπερύθρου της καθαρής ένωσης δεν εμφανίστηκαν και στο φάσμα της οξειδωμένης ένωσης. Επίσης μεταξύ των δύο φασμάτων υπερύθρου (οξειδωμένη - καθαρή) υπήρχαν σημεία του φάσματος που παρουσίαζαν σταθερή αύξηση της διαπερατότητας T της οξειδωμένης ένωσης κατά 2-3%. Επιπρόσθετα, εμφανίζεται νέα κορυφή στην οξειδωμένη ένωση με θέση ζώνης 1710 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων.



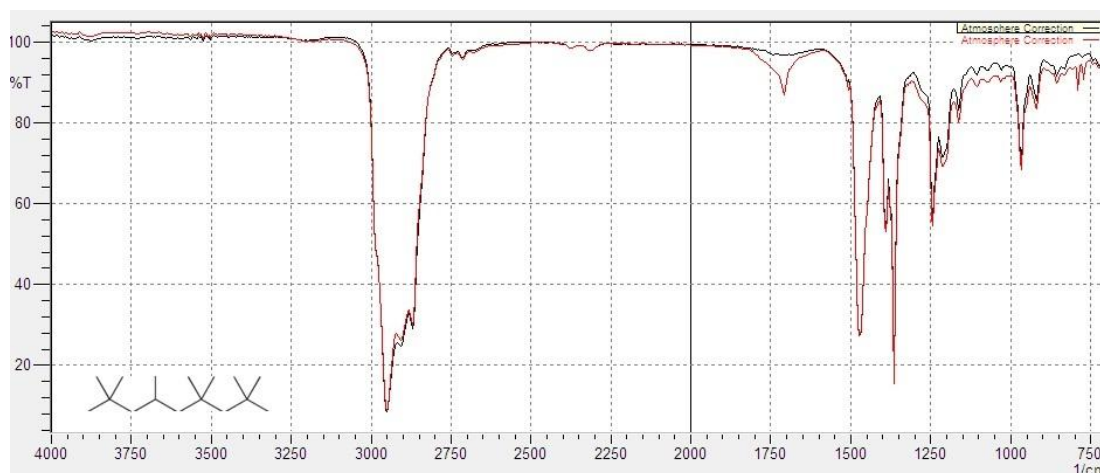
Διάγραμμα 11: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκαοκτανίου



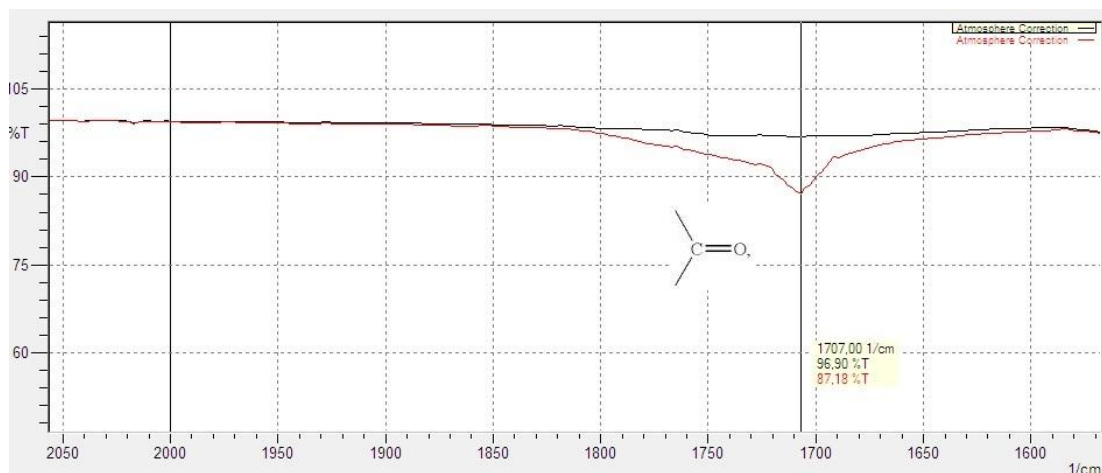
Διάγραμμα 12: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκαοκτανίου

3.5.6 Επταμεθυλοεννεάνιο

Το επταμεθυλοεννεάνιο αποτελείται από 16 άνθρακας στο μόριό του, από τους οποίους οι 7 βρίσκονται σε διακλαδώσεις. Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης εμφανίζει έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών 2850-2960 cm^{-1} (2950 cm^{-1} , 2908 cm^{-1} και 2870 cm^{-1}) που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών 600-1500 cm^{-1} (1473 cm^{-1} , 1394 cm^{-1} , 1387 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} , 1243 cm^{-1} και 968 cm^{-1}) που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C και στις δονήσεις κάμπυς των δεσμών. Ακόμη, στο φάσμα υπερύθρου του οξειδωμένης ένωσης εμφανίζεται μια νέα κορυφή με μέγιστη απορρόφηση στον κυματαριθμό 1707 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων. Επομένως, η οξειδωμένη μορφή του επταμεθυλοεννεάνιου περιέχει καρβονυλικές ενώσεις.



Διάγραμμα 13: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης επταμεθυλοεννεάνιου

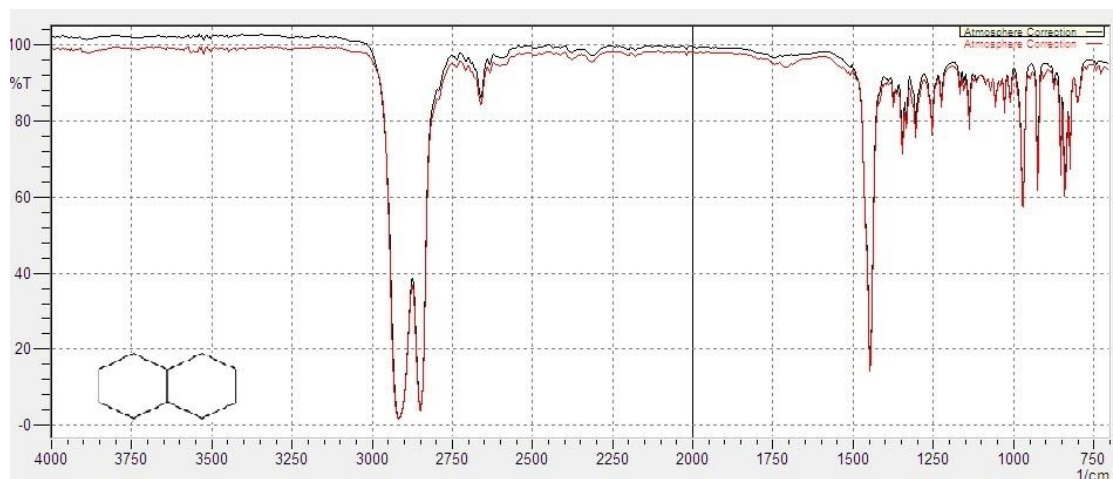


Διάγραμμα 14: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπέρυθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης επταμεθυλοεννεάνιου

3.5.7 Δεκαλίνη

Η δεκαλίνη αποτελεί ένα πολυκυκλικό μόριο με 10 άτομα άνθρακα στο μόριό του, όπου οι άνθρακες μεταξύ τους συνδέονται με απλούς δεσμούς C-C. Το υπέρυθρο φάσμα της δεκαλίνης εμφανίζει πιο έντονες κορυφές σε σχέση με τα φάσματα των αλκανίων με ευθύγραμμη αλυσίδα, ιδίως στην περιοχή 600-1500 cm^{-1} όπου οι κορυφές οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C και τις δονήσεις τάσης και ψαλιδιού καθώς δεν υπάρχουν πλέον δονήσεις κάμψης C-CH₃. Μεταξύ των περιοχών 2850-2960 cm^{-1} (2915 cm^{-1} και 2848 cm^{-1}), εμφανίζονται έντονες κορυφές που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται περισσότερες αλλά πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών 600-1500 cm^{-1} που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C.

Όμως μεταξύ των δύο φασμάτων υπέρυθρου (οξειδωμένη - καθαρή) ορισμένες από τις κορυφές παρουσιάζουν σταθερή μείωση της διαπερατότητας T της οξειδωμένης ένωσης κατά 2-3%. Επίσης, εμφανίζεται νέα κορυφή στην οξειδωμένη ένωση με θέση ζώνης 1710 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων, όπου συνεπάγεται πως κατά την οξείδωση της δεκαλίνης σχηματίστηκε κάποιας μορφής καρβονυλική ένωση.



Διάγραμμα 15: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκαλίνης

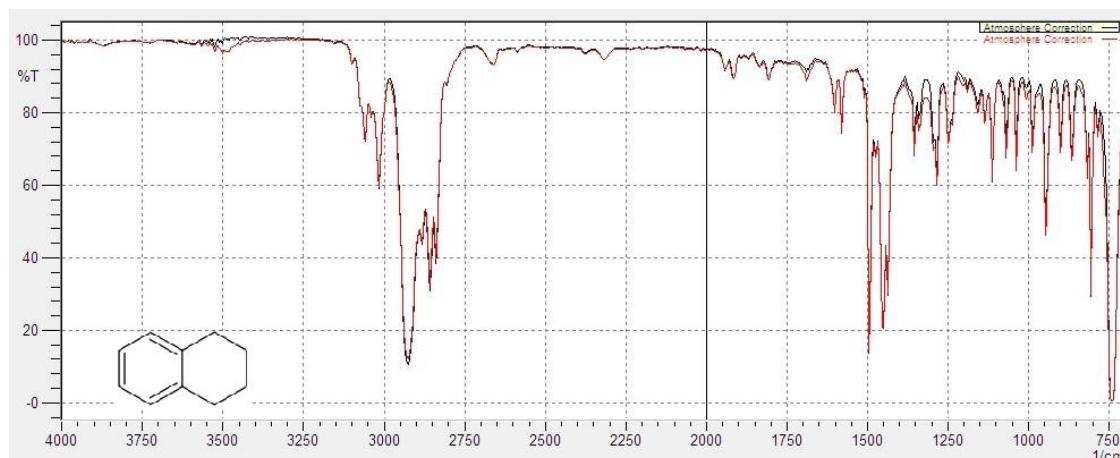


Διάγραμμα 16: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεκαλίνης

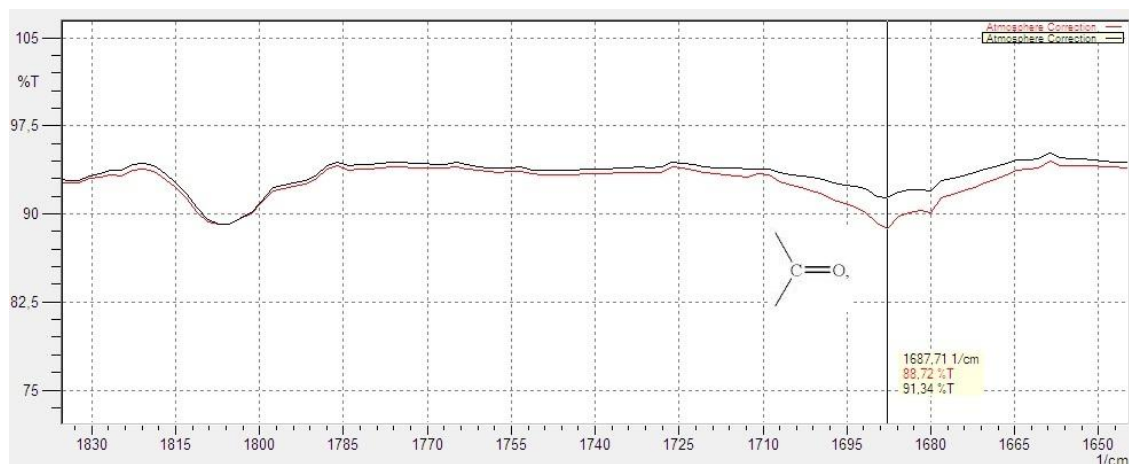
3.5.8 Τετραλίνη

Η τετραλίνη αποτελείται από 10 άνθρακες στο μόριό της και πιο συγκεκριμένα περιέχει έναν αρωματικό δακτύλιο. Οι αρωματικοί δακτύλιοι εμφανίζουν μια χαρακτηριστική απορρόφηση δόνησης του δεσμού C-H στα 3030 cm^{-1} και μια χαρακτηριστική σειρά κορυφών στην περιοχή $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ του φάσματος υπερύθρου. Η αρωματική ταινία C-H στα 3030 cm^{-1} παρουσιάζει χαμηλή ένταση και εμφανίζεται ακριβώς στα αριστερά μιας τυπικής ταινίας ενός κορεσμένου C-H όπως στις προηγούμενες κορεσμένες ενώσεις. Στην περιοχή

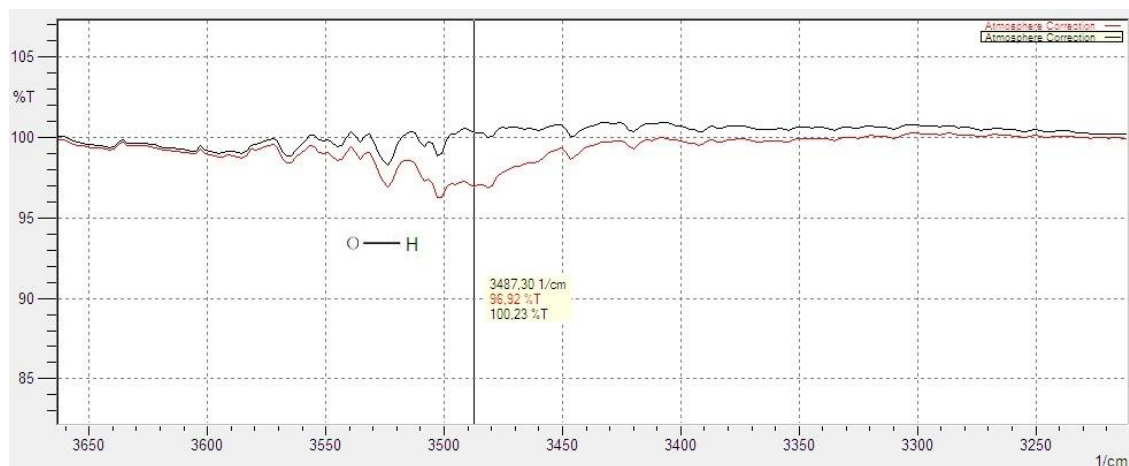
1450-1600 cm^{-1} παρατηρούνται συνεχείς κορυφές οι οποίες οφείλονται στις περίπλοκες μοριακές κινήσεις του ίδιου του δακτυλίου, όπου στα 1493 cm^{-1} και στα 1600 cm^{-1} εμφανίζονται δύο από τις εντονότερες κορυφές. Επιπρόσθετα, εμφανίζονται ασθενείς κορυφές στην περιοχή 1660-2000 cm^{-1} και ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή 700-1000 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού C-H. Στο φάσμα υπερύθρου της οξειδωμένης ένωσης εμφανίζεται εντονότερη μία κορυφή στα 1687 cm^{-1} και στα 3487 και 3480 cm^{-1} . Η πρώτη κορυφή οφείλεται στη χαρακτηριστική συχνότητα καρβονυλικής ένωσης ενώ οι δυο τελευταίες οφείλονται στη θέση απορρόφησης του δεσμού O-H των αλκοολών. Επομένως, κατά την οξείδωση ενδέχεται να σχηματίστηκαν κάποιες μορφές αλκοόλες και καρβονυλικές ενώσεις.



Διάγραμμα 17: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης τετραλίνης



Διάγραμμα 18: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης τετραλίνης (1)

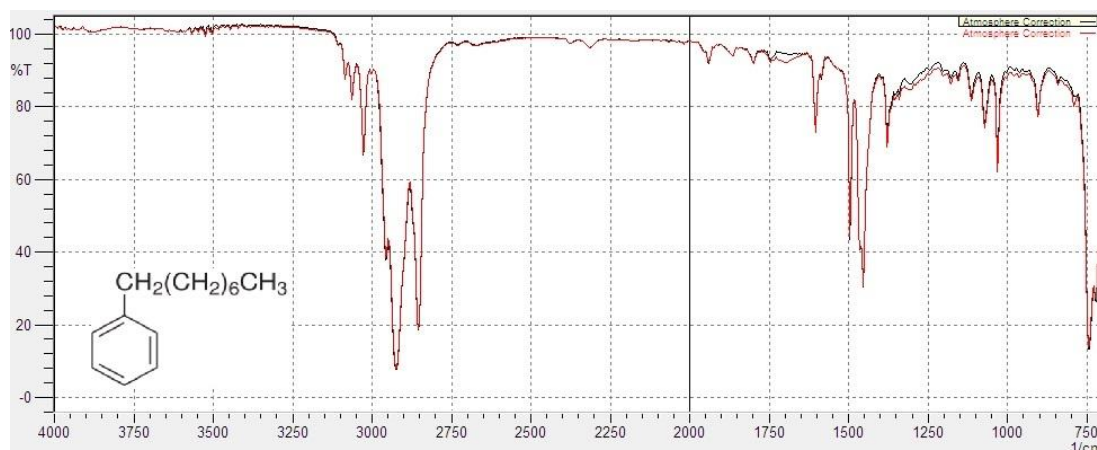


Διάγραμμα 19: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης τετραλίνης (2)

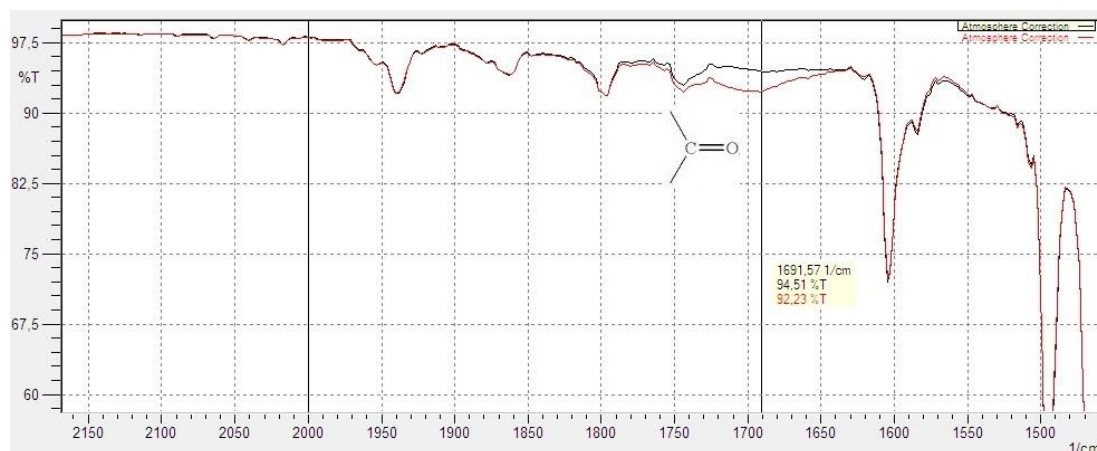
3.5.9 Οκτυλοβενζόλιο

Το οκτυλοβενζόλιο περιέχει 14 άτομα άνθρακα στην υδρογονανθρακική του αλυσίδα, ενώ στη θέση 1 της ευθύγραμμης αλυσίδας του περιέχεται ένας αρωματικός δακτύλιος. Οι αρωματικοί δακτύλιοι, όπως και στην τετραλίνη, εμφανίζουν μια χαρακτηριστική απορρόφηση δόνησης του δεσμού C-H στα 3030 cm^{-1} και μια χαρακτηριστική σειρά κορυφών στην περιοχή $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ του φάσματος υπερύθρου. Η αρωματική ταινία C-H στα 3030 cm^{-1}

παρουσιάζει χαμηλή ένταση και εμφανίζεται ακριβώς στα αριστερά μιας τυπικής ταινίας ενός κορεσμένου C-H. Στην περιοχή 1450-1600 cm^{-1} παρατηρούνται συνεχείς κορυφές οι οποίες οφείλονται στις περίπλοκες μοριακές κινήσεις του ίδιου του δακτυλίου, όπου στα 1495 cm^{-1} και στα 1603 cm^{-1} εμφανίζονται δύο από τις εντονότερες κορυφές. Επιπρόσθετα, εμφανίζονται ασθενείς κορυφές στην περιοχή 1660-2000 cm^{-1} και ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή 700-1000 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού C-H. Στο φάσμα υπερύθρου της οξειδωμένης ένωσης εμφανίζεται εντονότερη μία κορυφή στα 1691 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων, οπότε κατά την οξείδωση ενδέχεται να σχηματίστηκαν κάποιας μορφής καρβονυλικές ενώσεις.



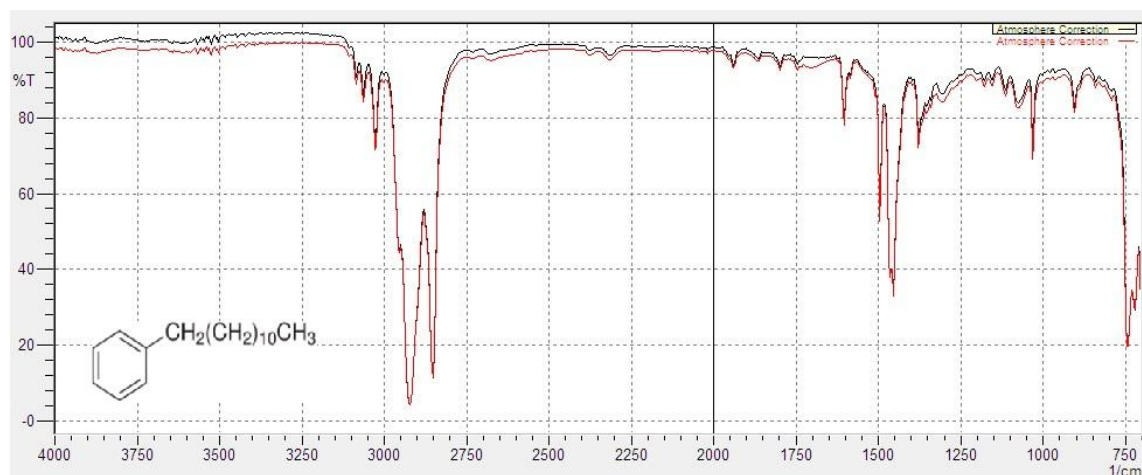
Διάγραμμα 20: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης οκτυλοβενζολίου



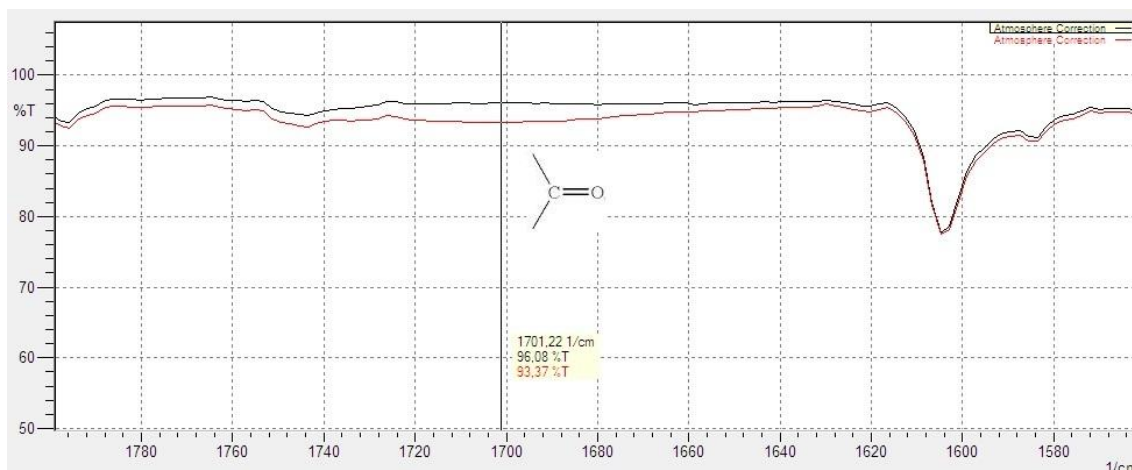
Διάγραμμα 21: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης οκτυλοβενζολίου

3.5.10 Δωδεκυλοβενζόλιο

Το δωδεκυλοβενζόλιο περιέχει 18 άτομα άνθρακα στο μόριό του, όπου τα 12 από αυτά σχηματίζουν μια ευθύγραμμη υδρογονανθρακική αλυσίδα η οποία στο ένα άκρο της είναι ενωμένη με έναν αρωματικό δακτύλιο (6 άτομα άνθρακα). Σε σύγκριση με το οκτυλοβενζόλιο, το δωδεκυλοβενζόλιο περιέχει τέσσερις περισσότερες ομάδες $-CH_2-$ στο ευθύγραμμο μέρος της αλυσίδας της. Επομένως, δεν εμφανίζονται ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο φασμάτων, ούτε μεταξύ των καθαρών ούτε μεταξύ των οξειδωμένων ενώσεων. Παρατηρούνται ορισμένες εξομαλύνσεις των κορυφών του δωδεκυλοβενζολίου και αύξηση της επί τοις εκατό διαπερατότητας του συγκρίσει των φασμάτων υπερύθρου της ένωσης. Επιπρόσθετα, στο φάσμα υπερύθρου της οξειδωμένης ένωσης εμφανίζεται εντονότερη μία κορυφή στα 1701 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων, οπότε κατά την οξείδωση ενδέχεται να σχηματίστηκαν κάποιες μορφής καρβονυλικές ενώσεις.



Διάγραμμα 22: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δωδεκυλοβενζολίου

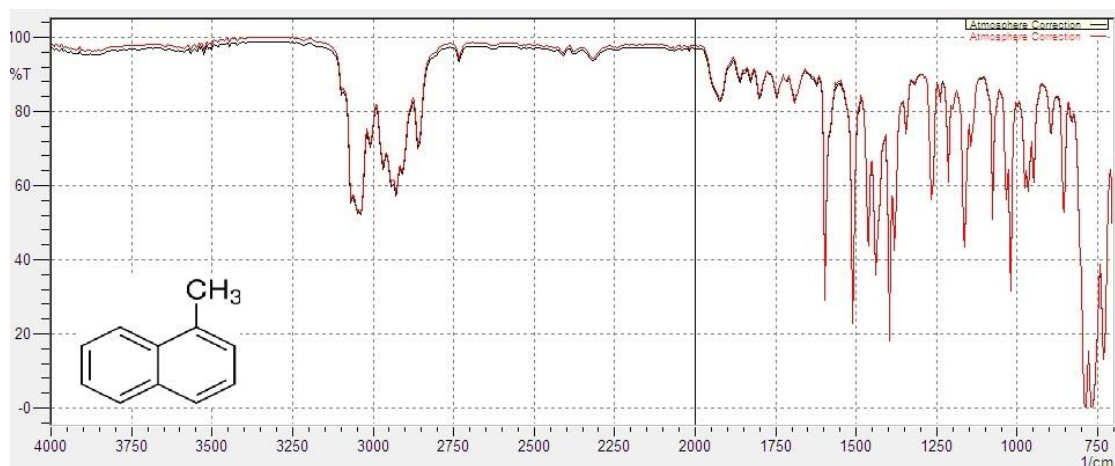


Διάγραμμα 23: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δωδεκυλοβενζολίου

3.5.11 1-Μεθυλοναφθαλίνη

Η 1-Μεθυλοναφθαλίνη αποτελείται από δύο αρωματικούς δακτυλίους όπου στη θέση α του ενός δακτυλίου είναι ενωμένο είναι ενωμένο ένα μεθύλιο – CH₃. Οι αρωματικοί δακτύλιοι εμφανίζουν μια χαρακτηριστική απορρόφηση δόνησης του δεσμού C-H στα 3030 cm⁻¹ και μια χαρακτηριστική σειρά κορυφών στην περιοχή 1450-1600 cm⁻¹ του φάσματος υπερύθρου. Η αρωματική ταινία C-H στα 3030 cm⁻¹ παρουσιάζει χαμηλή ένταση και εμφανίζεται ακριβώς στα αριστερά μιας τυπικής ταινίας ενός κορεσμένου C-H. Στην περιοχή 1450-1600 cm⁻¹ παρατηρούνται συνεχείς έντονες κορυφές οι οποίες οφείλονται στις περίπλοκες μοριακές κινήσεις των δύο αρωματικών δακτυλίων. Επιπλέον, εμφανίζονται ασθενείς απορροφήσεις στην περιοχή 1660-2000 cm⁻¹ και ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή 700-1000 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού C-H.

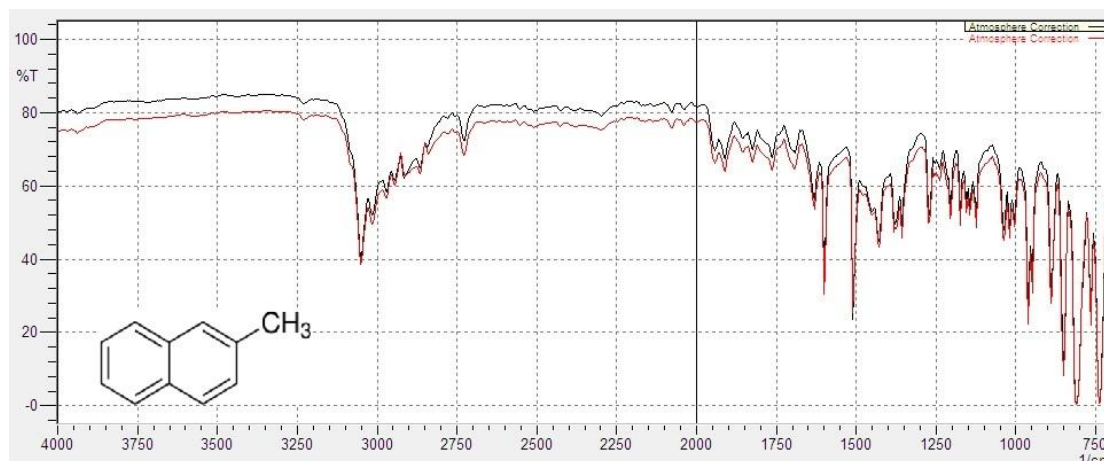
Συγκρίνοντας τα δυο φάσματα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη διαφοροποίηση, πέρα μιας απόκλισης της διαπερατότητας κατά 2% σε κυματαριθμούς μεγαλύτερους των 2000 cm⁻¹ του φάσματος της οξειδωμένης ένωσης.



Διάγραμμα 24: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης 1-μεθυλοναφθαλίνης

3.5.12 2-Μεθυλοναφθαλίνη

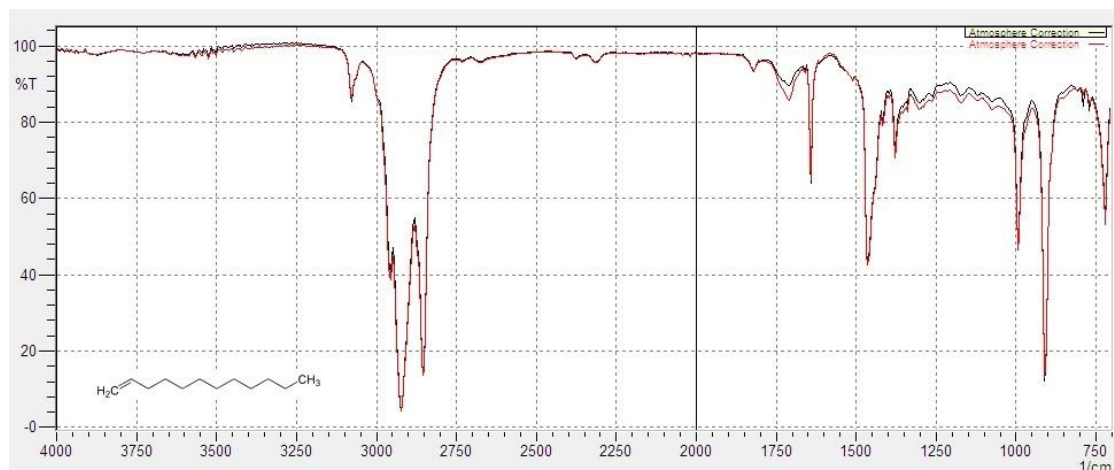
Η 2-Μεθυλοναφθαλίνη παρουσιάζει παρόμοια δομή με την 1-Μεθυλοναφθαλίνη, με μόνη διαφορά τη μετακίνηση στη θέση β, αντί α, του μεθυλίου $-CH_3$. Επομένως τα φάσματα υπερύθρου της ένωσης παρουσιάζουν όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά των αρωματικών ενώσεων που αναφέρθηκαν και για την 1-μεθυλοναφθαλίνη. Επιπρόσθετα, δυο ταινίες μία στα 1500 cm^{-1} και μία στα 1600 cm^{-1} παρουσιάζονται εντονότερες συγκρίσει των υπολοίπων απορροφήσεων στην περιοχή $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Ακόμη, το φάσμα υπερύθρου της καθαρής ένωσης παρουσιάζει απόκλιση κατά 5% ως προς τη διαπερατότητα από το αντίστοιχο φάσμα υπερύθρου της οξειδωμένης ένωσης. Η αντίσταση αυτή στην οξείδωση των ναφθαλενίων οφείλεται στην σταθερότητα του μορίου, η οποία προσδίδεται στη σταθερή δομή των αρωματικών δακτυλίων, ενώ καθιστά ως τρωτό σημείο της ένωσης μόνο το σημείο ένωσης με το μεθύλιο.



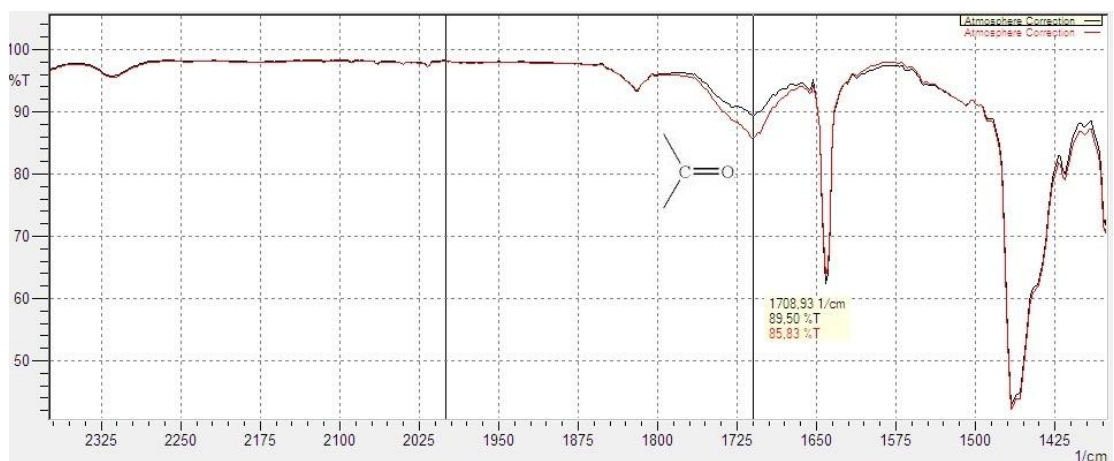
Διάγραμμα 25: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης 2-μεθυλοναφθαλίνης

3.5.13 1-Δωδεκένιο

Το 1-δωδεκένιο αποτελείται από 12 άνθρακες στην ευθύγραμμη υδρογονανθρακική αλυσίδα του μορίου της ένωσης, όπου στη θέση 1 παρατηρείται διπλός δεσμός μεταξύ C=C. Τα αλκένια παρουσιάζουν αρκετές χαρακτηριστικές απορροφήσεις τάσης. Οι βινυλικοί δεσμοί =C-H απορροφούν μεταξύ 3020 και 3100 cm^{-1} , ενώ οι δεσμοί C=C απορροφούν στα 1644 cm^{-1} , σχηματίζοντας χαμηλές κορυφές. Επίσης, εμφανίζονται χαρακτηριστικές απορροφήσεις κάμψης εκτός επιπέδου των δεσμών =C-H στην περιοχή 700-1000 cm^{-1} , οι οποίες εξαρτώνται από το είδος της υποκατάστασης στον διπλό δεσμό. Τα μονο-υποκατεστημένα αλκένια, όπως το 1-δωδεκένιο, παρουσιάζουν ισχυρές χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 908 και στα 991 cm^{-1} . Επιπρόσθετα, στο φάσμα υπερύθρου της οξειδωμένης ένωσης παρατηρείται μια σημαντική διαφοροποίηση της κορυφής με θέση ζώνης τα 1708 cm^{-1} σε σχέση με την αντίστοιχη της καθαρής ένωσης. Επομένως, ενδεχομένως, να σχηματίστηκε κατά την οξείδωση κάποιας μορφής καρβονυλική ένωση.



Διάγραμμα 26: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης 1-δωδεκενίου



Διάγραμμα 27: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης 1-δωδεκενίου

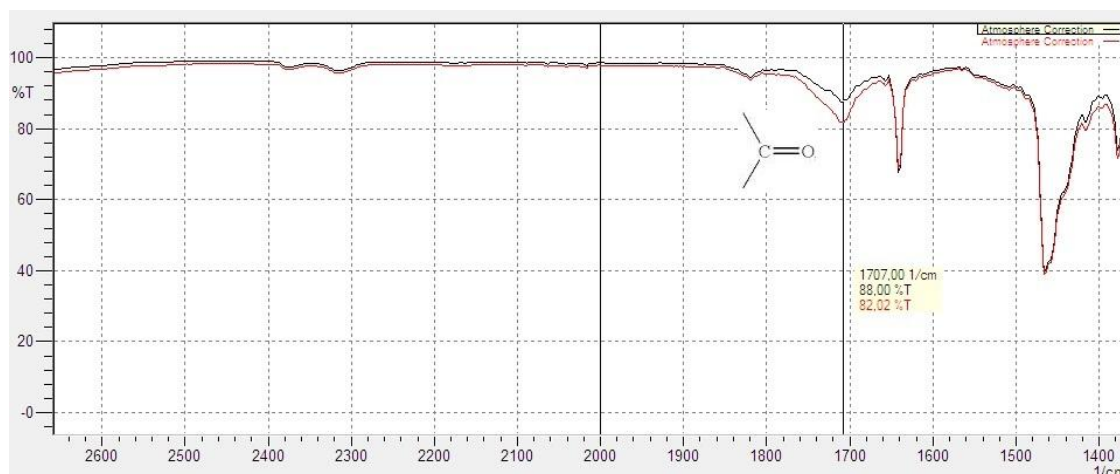
3.5.14 1-Δεκαεξένιο

Το 1-δεκαεξένιο αποτελείται από 16 άνθρακες στην ευθύγραμμη υδρογονανθρακική αλυσίδα του μορίου της ένωσης, όπου στη θέση 1 παρατηρείται διπλός δεσμός μεταξύ $\text{C}=\text{C}$. Όμοια με το 1-δωδεκένιο, το 1-δεκαεξένιο παρουσιάζει αρκετές χαρακτηριστικές απορροφήσεις τάσης. Οι βινυλικοί δεσμοί $=\text{C}-\text{H}$ απορροφούν μεταξύ 3020 και 3100 cm^{-1} , ενώ οι δεσμοί $\text{C}=\text{C}$ απορροφούν στα 1641 cm^{-1} , σχηματίζοντας χαμηλές κορυφές. Επίσης, εμφανίζονται χαρακτηριστικές απορροφήσεις κάμψης εκτός επιπέδου των δεσμών $=\text{C}-\text{H}$ στην περιοχή 700-1000 cm^{-1} , οι οποίες εξαρτώνται από το

είδος της υποκατάστασης στον διπλό δεσμό. Τα μονο-υποκατεστημένα αλκένια, όπως το 1-δεκαεξένιο, παρουσιάζουν ισχυρές χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 909 και στα 990 cm^{-1} . Επιπρόσθετα, στο φάσμα υπερύθρου της οξειδωμένης ένωσης παρατηρείται μια σημαντική διαφοροποίηση της κορυφής με θέση ζώνης τα 1707 cm^{-1} σε σχέση με την αντίστοιχη της καθαρής ένωσης. Επομένως, ενδεχομένως, να σχηματίστηκε κατά την οξείδωση κάποιας μορφής καρβονυλική ένωση.



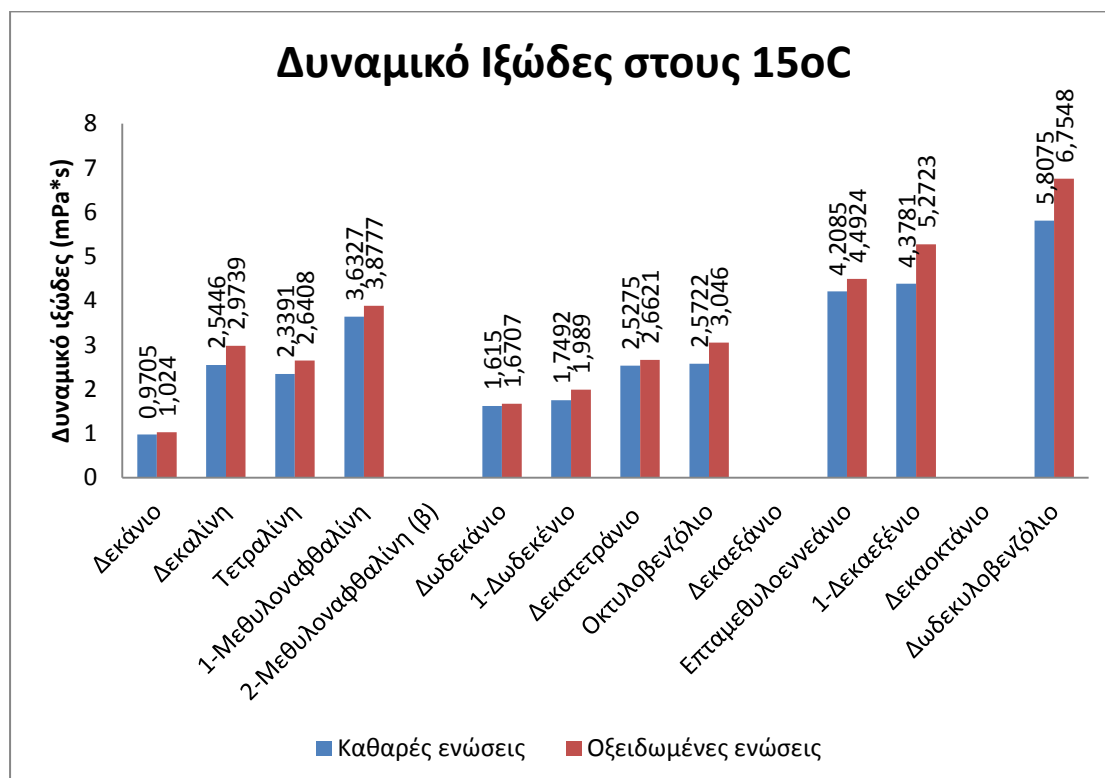
Διάγραμμα 28: Φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης 1-δεκαεξενίου



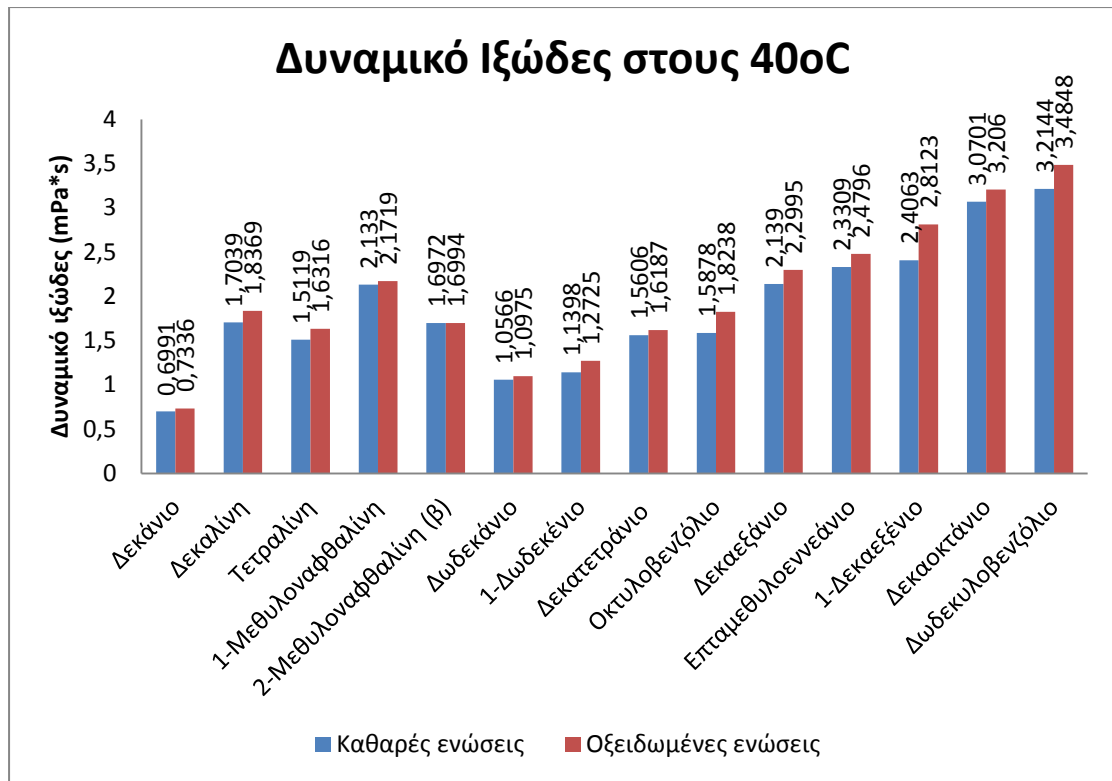
Διάγραμμα 29: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου της καθαρής και της οξειδωμένης ένωσης 1-δεκαεξενίου

3.6 Πυκνότητα – Ιξώδες

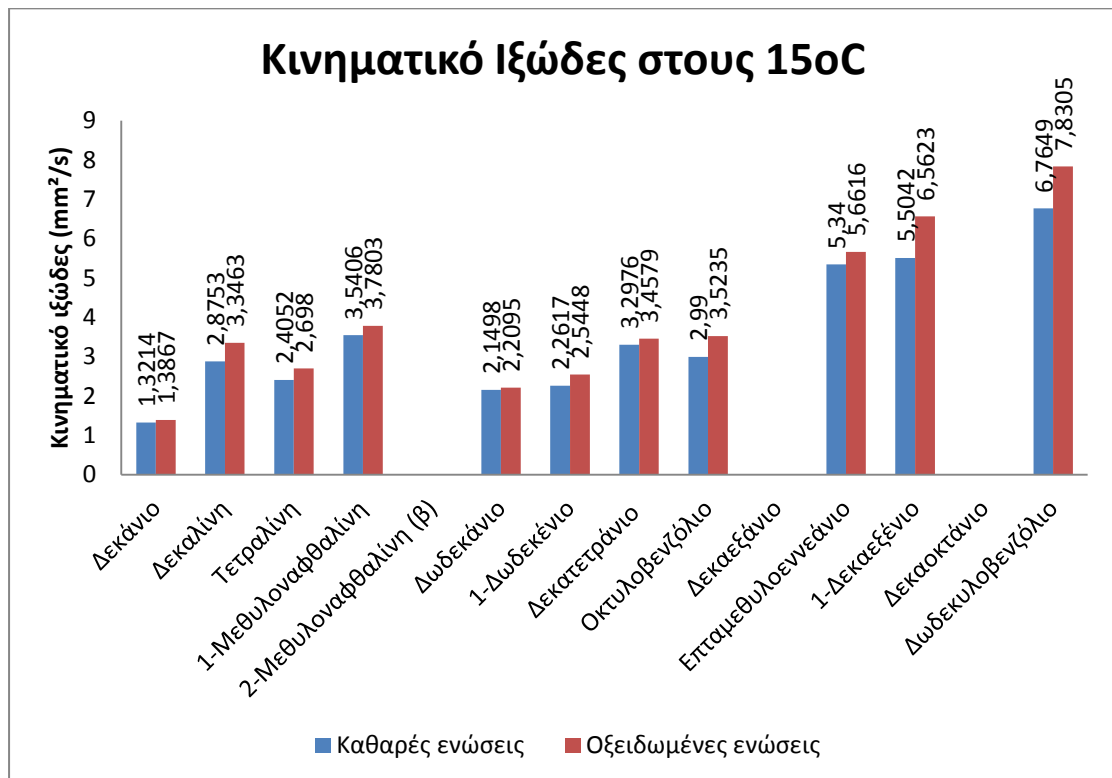
Η πυκνότητα και το ιξώδες των ουσιών μετρήθηκαν σε δύο θερμοκρασίες, στους 15 °C και στους 40 °C, καθώς σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα και τις προδιαγραφές η πυκνότητα προσδιορίζεται στους 15 °C ενώ το ιξώδες του καυσίμου στους 40 °C.



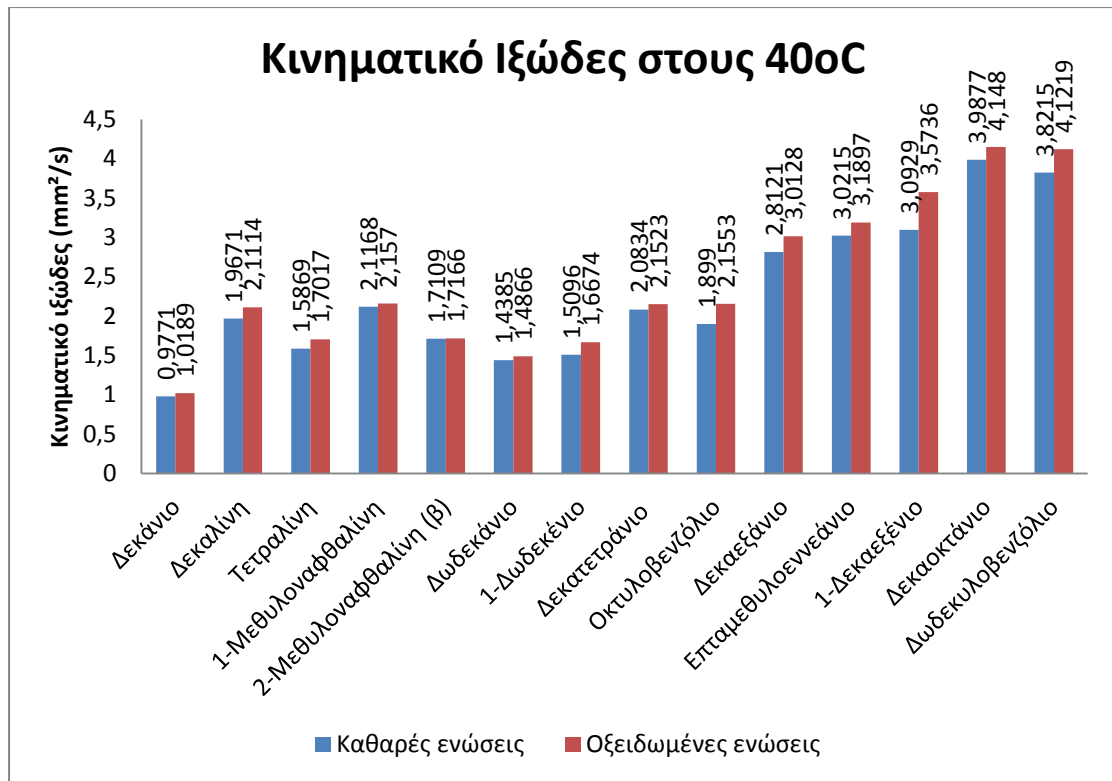
Διάγραμμα 30: Δυναμικός ιξώδες ενώσεων στους 15 °C



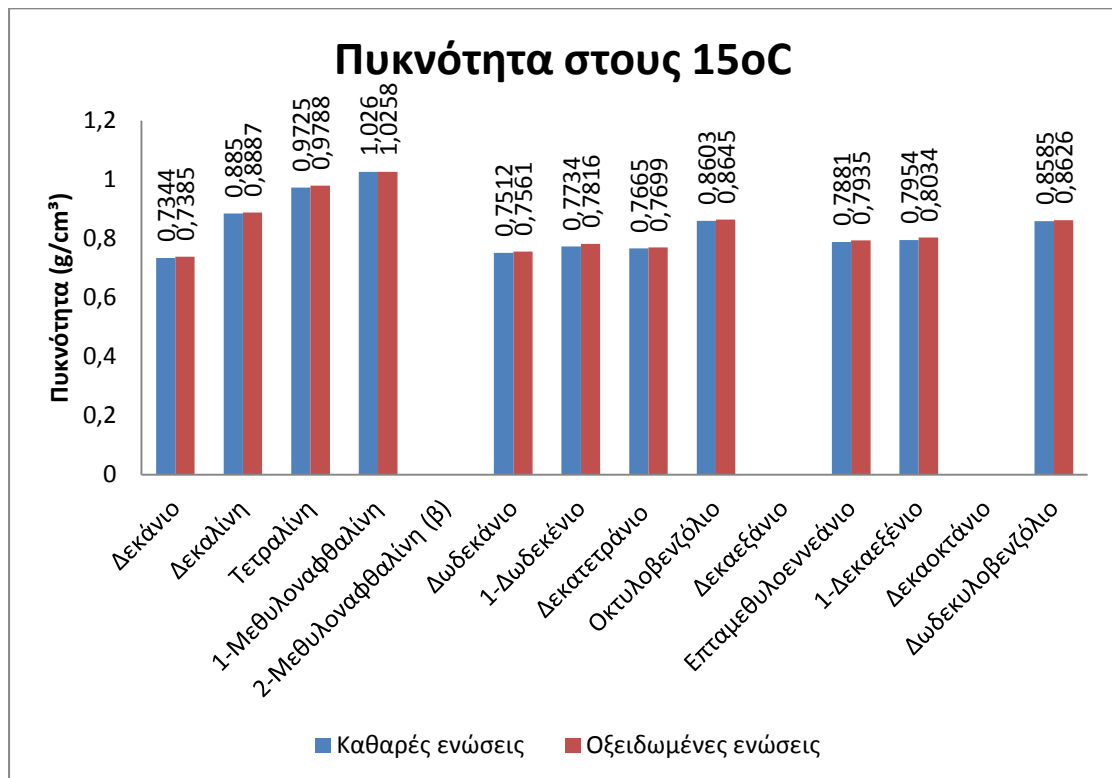
Διάγραμμα 31: Δυναμικός ιξώδες ενώσεων στους 40 °C



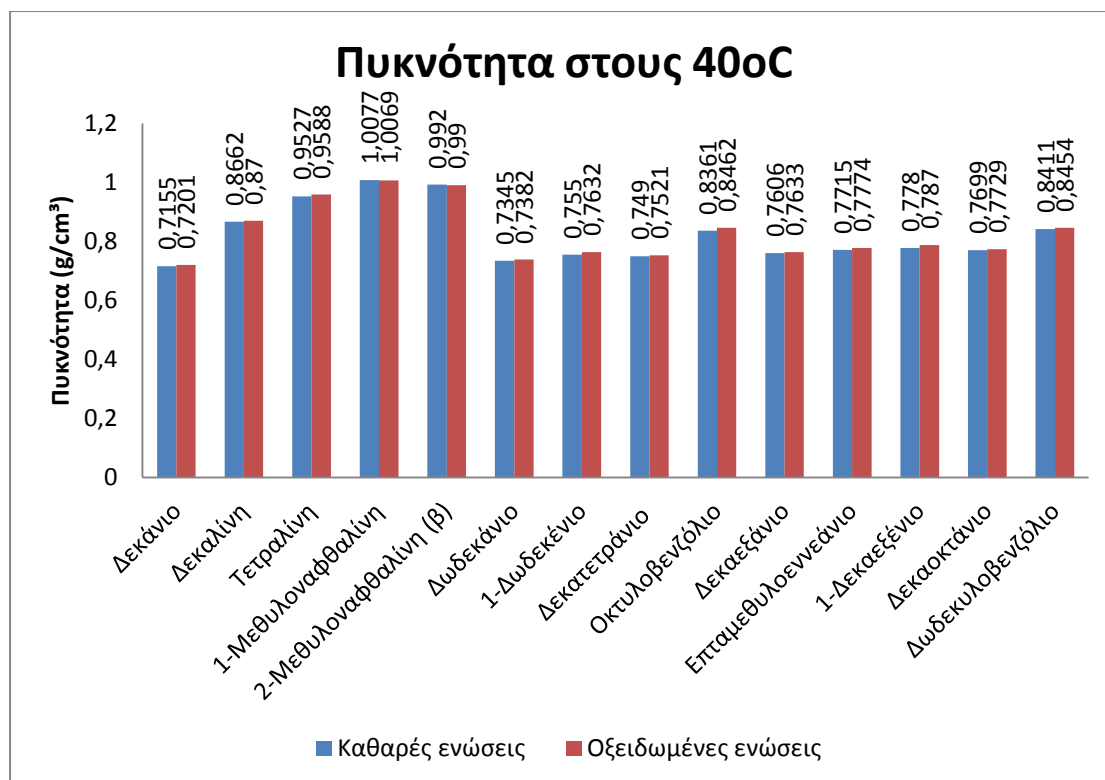
Διάγραμμα 32: Κινηματικό ιξώδες ενώσεων στους 15 °C



Διάγραμμα 33: Κινηματικό ιξώδες ενώσεων στους 40 °C



Διάγραμμα 34: Πυκνότητα ενώσεων στους 15 °C



Διάγραμμα 35: Πυκνότητα ενώσεων στους 40 °C

Κατά την αντίδραση οξειδωσης μίας ένωσης μπορεί να παρατηρηθεί είτε αύξηση στον αριθμό των ακόρεστων δεσμών, είτε προσθήκη ατόμου οξυγόνου σε άτομο άνθρακα, είτε αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου του μορίου από οξυγόνα. Μπορεί να συμβεί είτε μόνο το ένα στάδιο είτε και τα τρία, αυτό εξαρτάται από την ίδια την ένωση αλλά και την επάρκεια σε οξειδωτικό μέσο [21].

Σύμφωνα με μελέτη του φάσματος υπερύθρου των οξειδωμένων ενώσεων, παρατηρήθηκε στις περισσότερες ενώσεις προσθήκη ατόμων οξυγόνου στο μόριο της ένωσης με την ύπαρξη κορυφών στις αντίστοιχες περιοχές. Η προσθήκη οξυγόνου πραγματοποιείται κυρίως με αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου, με άμεση συνέπεια την αύξηση του μοριακού βάρους της ένωσης. Η αύξηση αυτή εξηγείται καθώς το υδρογόνο με ατομικό αριθμό 1 αντικαθίσταται από το «βαρύτερο» οξυγόνο με ατομικό αριθμό 18.

Συνεπώς, με την οξείδωση των ενώσεων αυξάνεται τελικά το μοριακό τους βάρος, άρα και η πυκνότητά τους όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα.

Επίσης το άτομο του οξυγόνου είναι πιο ογκώδες σε σχέση με το αντίστοιχο άτομο υδρογόνου και καθιστά πιο «δυσκίνητο» το μόριο της ένωσης. Επομένως λογικά παρατηρείται μία αύξηση του ιξώδους των οξειδωμένων ενώσεων.

Κεφάλαιο 4: Μελέτη μείγματος ντήζελ

4.1 Εισαγωγή

Στο δεύτερο στάδιο της μελέτης, από τις καθαρές ενώσεις που μελετήθηκαν, στο πρώτο στάδιο, παρασκευάστηκαν 8 διαφορετικά μοντέλα μείγματος καυσίμου ντήζελ. Κάθε μοντέλο μείγματος ντήζελ αποτελείτο από διαφορετική αναλογία συστατικών, καθώς στη συνέχεια μελετήθηκε ως προς την πυκνότητα, το ιξώδες, την οξειδωτική σταθερότητα και τη λιπαντική ικανότητά του.

Αρχικά, σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας παρασκευάστηκε το κάθε δείγμα (συνολικής ποσότητας 8 mL) με βάση την επί τοις εκατό αναλογία βάρους κατά βάρος (% m/m) και τοποθετήθηκε για 20 λεπτά στο λουτρό της συσκευής υπερήχων (ultrasonic cleaner) για καλύτερη ανάδευση. Στη συνέχεια, παραλήφθηκαν 3 mL από το δείγμα στα οποία μετρήθηκε η πυκνότητα και το ιξώδες στη συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer. Η ποσότητα αυτή παραλήφθηκε από το ιξωδόμετρο, όπου τα 2 mL χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της λιπαντικής ικανότητας στη συσκευή HFRR ενώ το 1 mL χρησιμοποιήθηκε στη συσκευή IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer για να παραληφθεί το φάσμα υπερύθρου του δείγματος. Παράλληλα, 5 mL δείγματος οξειδώθηκαν στη συσκευή PetroOXY (οξειδωμένο μοντέλο), στο οποίο ακολουθήθηκε με την ίδια σειρά και διαδικασία (όπως και στο μη οξειδωμένο – καθαρό μοντέλο) μέτρηση της πυκνότητας, του ιξώδους, της λιπαντικής ικανότητας και μελέτη του φάσματος υπερύθρου.


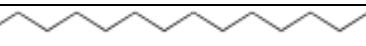




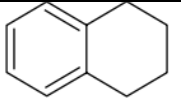
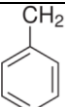
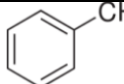
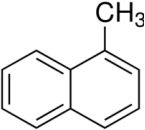
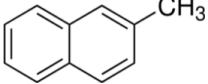
4.2 Σύσταση μοντέλων ντήζελ

Στο δεύτερο σκέλος της έρευνας, παρασκευάστηκαν μοντέλα καυσίμου ντήζελ τα οποία αποτελούνταν από καθαρές ενώσεις υδρογονανθράκων. Το ντήζελ αποτελεί ένα μείγμα υδρογονανθράκων με εύρος, κυρίως, από 12 έως 24 άτομα άνθρακα στην υδρογονανθρακική του αλυσίδα. Επομένως, δε θα

μπορούσε κανείς να στηριχτεί σε μία ακριβής σύσταση αφού αυτή ποικίλη και μεταβάλλεται στα ντήζελ που προέρχονται από διαφορετική πρώτη ύλη αργού πετρελαίου.

Επομένως, με βάση τα βιβλιογραφικά στοιχεία [3], [4] και τις δυνατότητες προμήθειας αντιδραστηρίων από το Εργαστήριο, επιλέχθηκαν ως αντιδραστήρια για την παρασκευή των μοντέλων ντήζελ, το δωδεκάνιο, το δεκατετράνιο, το δεκαεξάνιο, το δεκαοκτάνιο, το επταμεθυλοεννεάνιο, η δεκαλίνη, η τετραλίνη, το οκτυλοβενζόλιο, το δωδεκυλοβενζόλιο, η 1-μεθυλοναφθαλίνη και η 2-μεθυλοναφθαλίνη. Αναλυτικά παρουσιάζονται και στον παρακάτω Πίνακα 7:

Πίνακας 7: Αντιδραστήρια παρασκευής μοντέλων καυσίμου ντήζελ

Αντιδραστήρια	Χημικός τύπος	Κατηγορία ενώσεως
Δωδεκάνιο		Παραφίνη
Δεκατετράνιο		Παραφίνη
Δεκαεξάνιο		Παραφίνη
Δεκαοκτάνιο	H_3C  CH_3	Παραφίνη
Επταμεθυλοεννεάνιο		Παραφίνη
Δεκαλίνη		Δικυκλοπαραφίνη Ναφθένιο
Τετραλίνη		Τετραλίνη
Οκτυλοβενζόλιο	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 	Αλκυλοβενζόλιο
Δωδεκυλοβενζόλιο	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 	Αλκυλοβενζόλιο
1-Μεθυλοναφθαλίνη	CH_3 	Αλκυλοναφθαλίνη
2-Μεθυλοναφθαλίνη	CH_3 	Αλκυλοναφθαλίνη

Όμως, η ακριβής αναλογία της κάθε ένωσης στο καύσιμο ντήζελ δεν είναι γνωστή, επομένως επιλέχθηκαν να μελετηθούν, με βάση τη βιβλιογραφία, 8 διαφορετικά μοντέλα. Η σύσταση στο κάθε μοντέλο είναι διαφορετική, ενώ μεταβάλλοντας την αναλογία ορισμένων συστατικών θα παρατηρηθεί ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζονται ορισμένες από τις ιδιότητες (οξειδωτική σταθερότητα, λιπαντική ικανότητα, πυκνότητα, ιξώδες).

Πίνακας 8: Σύσταση μοντέλων % m/m

	1	2	3	4	5	6	7	8
Συστατικά	Ντήζελ A (%m/ m)	Ντήζελ B (%m/ m)	Ντήζελ C (%m/ m)	Ντήζελ D (%m/ m)	Ντήζελ E (%m/ m)	Ντήζελ F (%m/ m)	Ντήζελ G (%m/ m)	Ντήζελ H (%m/ m)
Δωδεκάνιο	10	10	10	10	5	0	0	0
Δεκατετράνιο	10	10	10	10	5	0	10	5
Δεκαεξάνιο	10	10	10	10	10	10	10	10
Δεκαοκτάνιο	10	10	10	10	10	10	10	5
Επταμεθυλοεννέα νιο	10	10	10	10	15	15	10	10
Δεκαλίνη	20	20	20	20	40	50	50	60
Τετραλίνη	10	10	10	20	10	10	0	5
Οκτυλοβενζόλιο	5	5	5	0	5	5	5	5
Δωδεκυλοβενζόλι ο	5	5	5	0	0	0	5	0
1- Μεθυλοναφθαλίνη	5	10	0	5	0	0	0	0
2- Μεθυλοναφθαλίνη	5	0	10	5	0	0	0	0
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100	100

Ντήζελ A: αποτελείται από παραφίνες 50%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 20%, Τετραλίνες 10%, Αλκυλοβενζόλια 10% και Αλκυλοναφθαλίνες 10%. Συνεπώς περιείχε 70% κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 30% αρωματικά.

Ντήζελ Β: αποτελείται από παραφίνες 50%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 20%, Τετραλίνες 10%, Αλκυλοβενζόλια 10% και Αλκυλοναφθαλίνες 10% (μόνο 1-Μεθυλοναφθαλίνη). Συνεπώς περιείχε 70% κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 30% αρωματικά.

Ντήζελ C: αποτελείται από παραφίνες 50%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 20%, Τετραλίνες 10%, Αλκυλοβενζόλια 10% και Αλκυλοναφθαλίνες 10% (μόνο 2-Μεθυλοναφθαλίνη). Συνεπώς περιείχε 70% κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 30% αρωματικά.

Ντήζελ D: αποτελείται από παραφίνες 50%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 20%, Τετραλίνες 20% και Αλκυλοναφθαλίνες 10%. Συνεπώς περιείχε 70% κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 30% αρωματικά.

Ντήζελ E: αποτελείται από παραφίνες 45%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 40%, Τετραλίνες 10%, Αλκυλοβενζόλια 5% (μόνο οκτυλοβενζόλιο). Συνεπώς περιείχε 85% κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 15% αρωματικά.

Ντήζελ F: αποτελείται από παραφίνες 35%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 50%, Τετραλίνες 10%, Αλκυλοβενζόλια 5% (μόνο οκτυλοβενζόλιο). Συνεπώς περιείχε 85% κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 15% αρωματικά.

Ντήζελ G: αποτελείται από παραφίνες 40%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 50%, Αλκυλοβενζόλια 10%. Συνεπώς περιείχε 90% κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 10% αρωματικά.

Ντήζελ H: αποτελείται από παραφίνες 30%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 60%, Τετραλίνες 5%, Αλκυλοβενζόλια 5% (μόνο οκτυλοβενζόλιο). Συνεπώς περιείχε 90% κορεσμένους υδρογονάνθρακες και 10% αρωματικά.

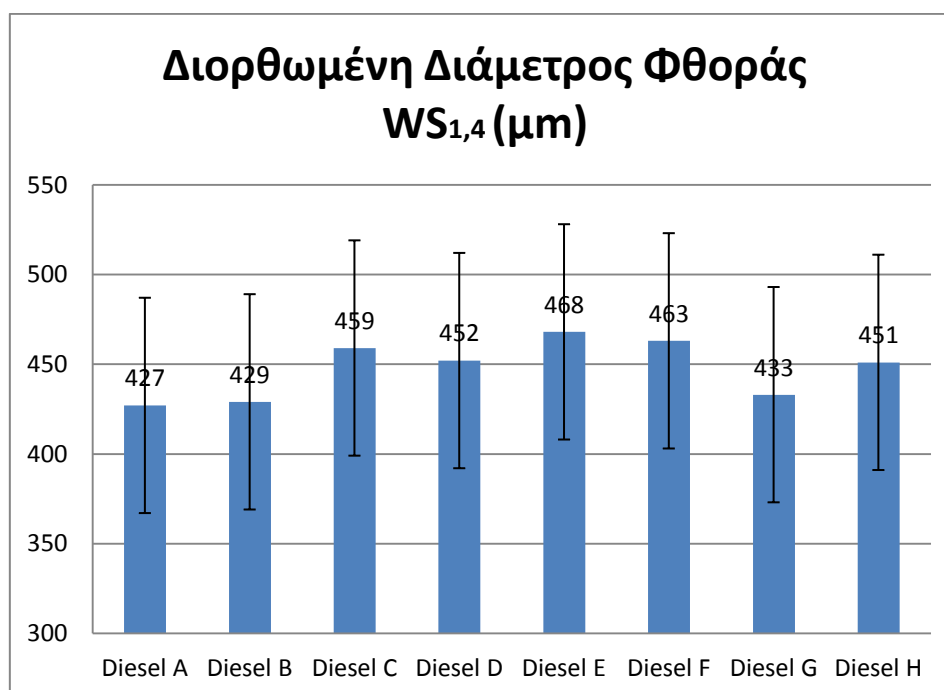
4.3 Λιπαντική ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα των μοντέλων μετρήθηκε μέσω της HFRR στους 60 °C και αφορά τη διορθωμένη διάμετρο φθοράς ενός σφαιριδίου. Η φθορά στο σφαιρίδιο αυξάνεται όσο μειώνεται η λιπαντική ικανότητα του δείγματος. Η προδιαγραφή για τα ντήζελ κίνησης, όσον αφορά τη λιπαντική ικανότητα που

εκφράζεται με τη διορθωμένη διάμετρο φθοράς μεταλλικού σφαιριδίου, είναι ως 460 μm . Δηλαδή, μείγματα ντήζελ με τιμές WS μικρότερες των 460 μm παρουσιάζουν επαρκή λιπαντικότητα ενώ ντήζελ με τιμές μεγαλύτερες των 460 μm , δεν παρέχουν την απαιτούμενη λιπαντική ικανότητα.

Πίνακας 9: Διορθωμένη διάμετρος φθοράς, WS_{1,4} (μm) μη οξειδωμένων μοντέλων ντήζελ

Μοντέλο Ντήζελ	Διορθωμένη διάμετρος φθοράς, WS _{1,4} (μm)
Ντήζελ Α	427
Ντήζελ Β	429
Ντήζελ C	459
Ντήζελ D	452
Ντήζελ E	468
Ντήζελ F	463
Ντήζελ G	433
Ντήζελ H	451



Διάγραμμα 36: Διορθωμένη διάμετρος φθοράς μη οξειδωμένων μοντέλων ντήζελ

Όπως φαίνεται στον παραπάνω Πίνακα, όλα τα μοντέλα, εκτός των Ντήζελ E και F, έχουν τιμές WS_{1,4} διαμέτρου οριακά μικρότερες των 460 μm (λαμβάνοντας υπόψη την επαναληψιμότητα της συσκευής), οπότε εμφανίζουν επαρκή λιπαντική ικανότητα. Από την άλλη, τα Ντήζελ E και F βρίσκονται οριακά εκτός προδιαγραφής με τιμές 468 και 463 μm αντίστοιχα.

Από τα μοντέλα Ντήζελ A ως Ντήζελ H, αυξάνεται σταδιακά η αναλογία των κορεσμένων υδρογονανθράκων έναντι των αρωματικών που μειώνεται, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η διάμετρος φθοράς της μπίλιας. Επομένως, οι αρωματικές ενώσεις αποτελούν ενώσεις που βελτιώνουν τη λιπαντικότητα του μείγματος ντήζελ σε σύγκριση με τις παραφίνες.

Η σύσταση των Ντήζελ A, B και C, διαφοροποιήθηκε μόνο ως προς την αναλογία των αλκυλοναφθαλινών, δηλαδή ενώ στο Ντήζελ A υπάρχουν και οι δύο ενώσεις, 1-μεθυλοναφθαλίνη και 2-μεθυλοναφθαλίνη, στο Ντήζελ B υπάρχει μόνο η πρώτη ενώ στο Ντήζελ C μόνο η δεύτερη. Όμως η λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ B δεν επηρεάζεται μόνο με την ύπαρξη της 1-μεθυλοναφθαλίνης ενώ η λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ C μειώνεται με την ύπαρξη της 2-μεθυλοναφθαλίνης. Οπότε, η 2-μεθυλοναφθαλίνη δεν συμβάλλει στην βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου, ενώ απομονωμένα η ένωση παρουσίαζε μέτρια λιπαντική ικανότητα.

Στο Ντήζελ D σε σχέση με το Ντήζελ A, διπλασιάστηκε η αναλογία της τετραλίνης ενώ δεν προστέθηκαν καθόλου αλκυλοβενζόλια. Η λιπαντική ικανότητα της Ντήζελ D σε σχέση με της Ντήζελ A, μειώθηκε. Επομένως, οι ενώσεις των αλκυλοβενζολίων συμβάλλουν στη λιπαντικότητα του καυσίμου σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με αυτόν της τετραλίνης.

Στα Ντήζελ E και Ντήζελ F, η σύσταση διαφοροποιήθηκε σε σχέση με τη σύσταση του Ντήζελ A, μειώνοντας την αναλογία των αρωματικών και αυξάνοντας στο 85% αυτής των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Συγκριτικά, λοιπόν, με το αρχικό Ντήζελ A, τα Ντήζελ E και Ντήζελ F παρουσιάζουν χειρότερη λιπαντικότητα. Όσον αφορά τη μεταξύ τους σύγκριση, η αύξηση των ναφθενίων και η απουσία δωδεκανίου και δεκατετρανίου στο Ντήζελ F φάνηκε να βελτιώνει ελάχιστα τη λιπαντική ικανότητα σε σχέση με το Ντήζελ

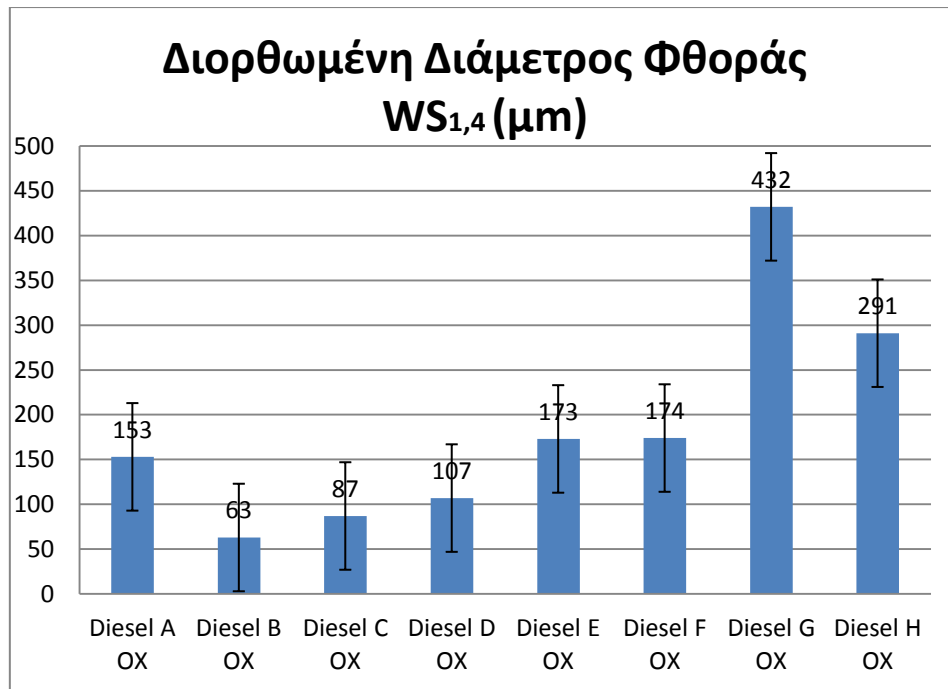
Ε. Άρα, τα ναφθένια δεν επηρεάζουν αρνητικά στον ίδιο βαθμό με τις παραφίνες, τη λιπαντικότητα του καυσίμου.

Στο Ντήζελ G, απουσιάζουν οι αλκυλοναφθαλίνες, το δωδεκάνιο και η τετραλίνη, ενώ αυξήθηκε η αναλογία των ναφθενίων στο 50% σε σχέση με το Ντήζελ Α. Η λιπαντική ικανότητα, όμως, των δυο μοντέλων φαίνεται να επηρεάστηκε ελάχιστα. Άρα η απουσία του δωδεκανίου συμβάλλει στην μη επιδείνωση της λιπαντικής ικανότητας, ενώ η 20% απουσία αρωματικών (τετραλίνη, αλκυλοναφθαλίνες) ισοσταθμίστηκε σε ένα βαθμό από την 30% αύξηση των ναφθενίων και δεν επιδεινώθηκε η λιπαντική ικανότητα.

Στο Ντήζελ Η σε σχέση με το Ντήζελ G, υπήρξαν κάποιες μεταβολές στη σύσταση με χαρακτηριστική αυτή της ύπαρξης 5% τετραλίνης αντί 5% δωδεκακυλοβενζολίου όπως στο Ντήζελ G. Η λιπαντική ικανότητα μειώθηκε στο Ντήζελ Η ενώ προσέγγισε τη λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ D. Άρα η ύπαρξη τετραλίνης στο μείγμα με ταυτόχρονη απουσία των «καλών λιπαντικών» αλκυλοναφθαλινών, μειώνει αισθητά τη λιπαντική ικανότητα του μείγματος.

Πίνακας 10: Διορθωμένη διάμετρος φθοράς, WS_{1,4} (μm) οξειδωμένων μοντέλων ντήζελ

Μοντέλο Οξειδωμένων Ντήζελ	Διορθωμένη διάμετρος φθοράς, WS_{1,4} (μm)
Ντήζελ Α ΟΧ	153
Ντήζελ Β ΟΧ	63
Ντήζελ C ΟΧ	87
Ντήζελ D ΟΧ	107
Ντήζελ E ΟΧ	173
Ντήζελ F ΟΧ	174
Ντήζελ G ΟΧ	432
Ντήζελ H ΟΧ	291



Διάγραμμα 37: Διορθωμένη διάμετρος φθοράς οξειδωμένων μοντέλων ντήζελ

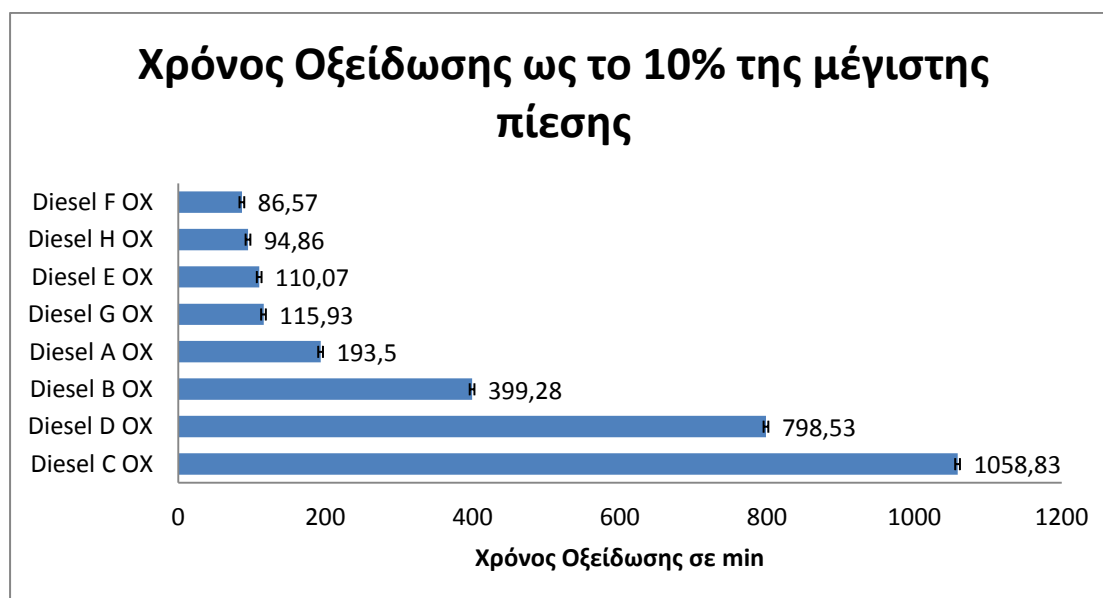
Αρχικά, σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακα, τα οξειδωμένα μοντέλα μειγμάτων ντήζελ εμφανίζουν αρκετά βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα. Συγκεκριμένα, η διορθωμένη διάμετρος φθοράς των Ντήζελ A, B, C, D, E, F δεν ξεπερνά τα 200μm ενώ του Ντήζελ H τα 300μm και του Ντήζελ G είναι στα 432 μm (εντός των προδιαγραφών των 460μm).

Στη μελέτη της οξείδωσης των ενώσεων των καθαρών ουσιών, παρατηρήθηκε πως πιο ασταθείς ενώσεις είναι η τετραλίνη και οι ολεφίνες. Όμως, στα μείγματα δεν προστέθηκαν ολεφίνες καθώς δεν εμφανίζονται στη σύσταση του ντήζελ, πέρα από κάποιες εξαιρέσεις που εμφανίζονται σε ίχνη αναλογίας μικρότερης του 1%. Η τετραλίνη κατά την οξείδωση σχηματίζει αλδεΐδες και κετόνες, ενώ η προσθήκη οξυγόνου στο μόριο της ένωσης βελτιώνει τη λιπαντική της ικανότητα. Γενικότερα, οι ενώσεις ή και τα μείγματα που περιέχουν οξειδωμένες ενώσεις έχουν καλύτερη λιπαντική ικανότητα [20]. Επομένως, η βελτίωση στη λιπαντική ικανότητα των μοντέλων που παρασκευάστηκαν οφείλεται στην οξείδωση που επήλθε.

4.4 Οξειδωτική σταθερότητα

Πίνακας 11: Χρόνος οξείδωσης μοντέλων ντήζελ ως το 10% της μέγιστης πίεσης

Μοντέλο Οξειδωμένων Ντήζελ	Χρόνος οξείδωσης (dd:hh:mm:ss)
Ντήζελ Α ΟΧ	00:03:13:30
Ντήζελ Β ΟΧ	00:06:39:17
Ντήζελ C ΟΧ	00:17:38:50
Ντήζελ D ΟΧ	00:13:18:32
Ντήζελ E ΟΧ	00:01:50:04
Ντήζελ F ΟΧ	00:01:26:34
Ντήζελ G ΟΧ	00:01:55:56
Ντήζελ Η ΟΧ	00:01:34:52



Διάγραμμα 38: Χρόνος οξείδωσης ως το 10% της μέγιστης πίεσης των καθαρών μοντέλων ντήζελ με επαναληψιμότητα

Σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακα, τα μοντέλα Ντήζελ E, F, G, Η χρειάστηκαν έως 2 ώρες για να οξειδωθούν, το Ντήζελ Α χρειάστηκε 3 περίπου ώρες, ενώ το Ντήζελ Β χρειάστηκε περίπου 6 ώρες. Τον περισσότερο χρόνο, δηλαδή 17 και 13 ώρες, χρειάστηκαν τα μοντέλα Ντήζελ

C και D αντίστοιχα. Λογικό καθώς στη σύσταση σου περιλαμβάνονται αυξημένα ποσοστά αρωματικών ενώσεων, οι οποίες χάρις στον αρωματικό δακτύλιο προσδίδουν σταθερότητα στην ίδια την ένωση συνεπώς και στο μοντέλο ντήζελ.

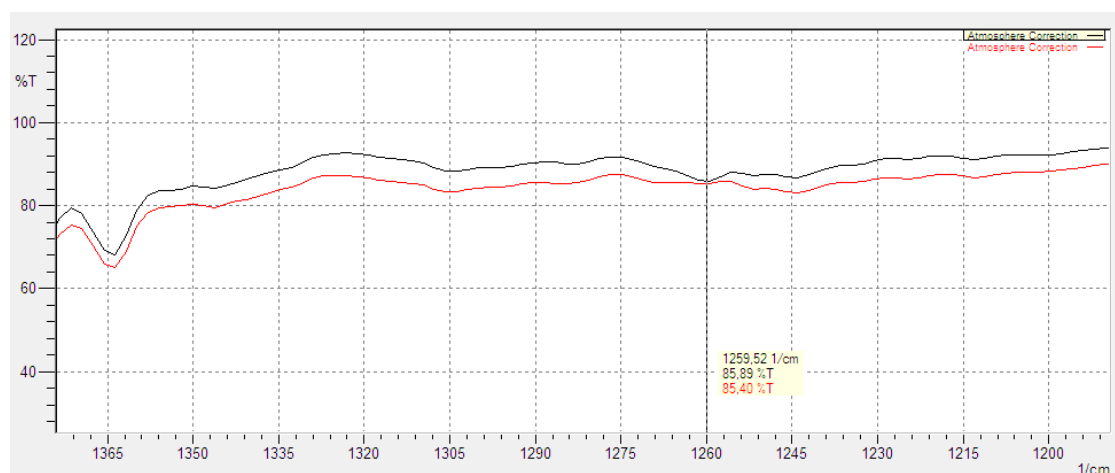
4.5 Μελέτη φάσματος υπερύθρου

4.5.1 Μοντέλο ντήζελ A

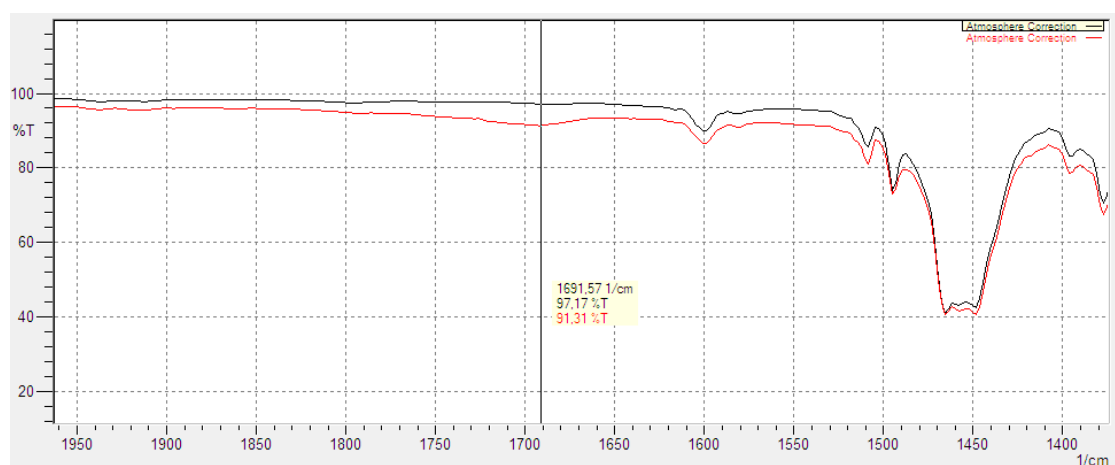
Το μοντέλο ντήζελ A αποτελείται από παραφίνες 50%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 20%, Τετραλίνες 10%, Αλκυλοβενζόλια 10% και Αλκυλοναφθαλίνες 10%. Κατά τη μελέτη των φασμάτων υπερύθρου, μεμονωμένα, των καθαρών και οξειδωμένων ενώσεων παρατηρήθηκε ο σχηματισμός καρβονυλικών ενώσεων και μια γενική απόκλιση στην % διαπερατότητα της ένωσης. Όμοια, λοιπόν παρατηρούνται απορροφήσεις, οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών C-H και C-C. Επομένως, λογικά, εμφανίζονται έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών 2850-2960 cm^{-1} (2953 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} και 2851 cm^{-1}) που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών 600-1500 cm^{-1} που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C. Όμως μεταξύ των δύο φασμάτων υπερύθρου (οξειδωμένου – καθαρού μοντέλου) ορισμένες από τις κορυφές παρουσιάζουν σταθερή μείωση της διαπερατότητας T της οξειδωμένης ένωσης κατά 2-3%. Επίσης, εμφανίζεται νέα κορυφή στο οξειδωμένο μοντέλο με θέση ζώνης 1691 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων [22]. Στα 2312 cm^{-1} εμφανίζεται μια μικρή ένδειξη κορυφής στο φάσμα υπερύθρου του οξειδωμένου μοντέλου, η οποία πιθανόν οφείλεται στο σχηματισμό αλκινίου με μέτρια έντασης απορρόφηση. Επιπρόσθετα, στα 1259 cm^{-1} του φάσματος του οξειδωμένου μοντέλου παρουσιάζεται εξομάλυνση μιας κορυφής σε σχέση με εκείνο του καθαρού μοντέλου, η οποία πιθανόν οφείλεται σε οξείδωση των αλκανίων σε άλλης μορφής ένωση.



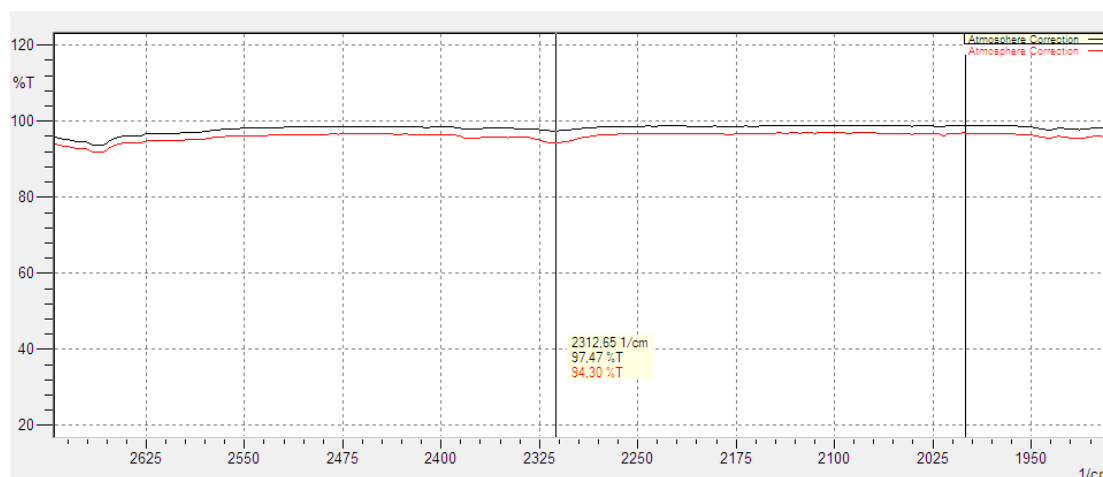
Διάγραμμα 39: Φάσμα υπερώθρου καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Α



Διάγραμμα 40: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερώθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Α (1259 cm^{-1})



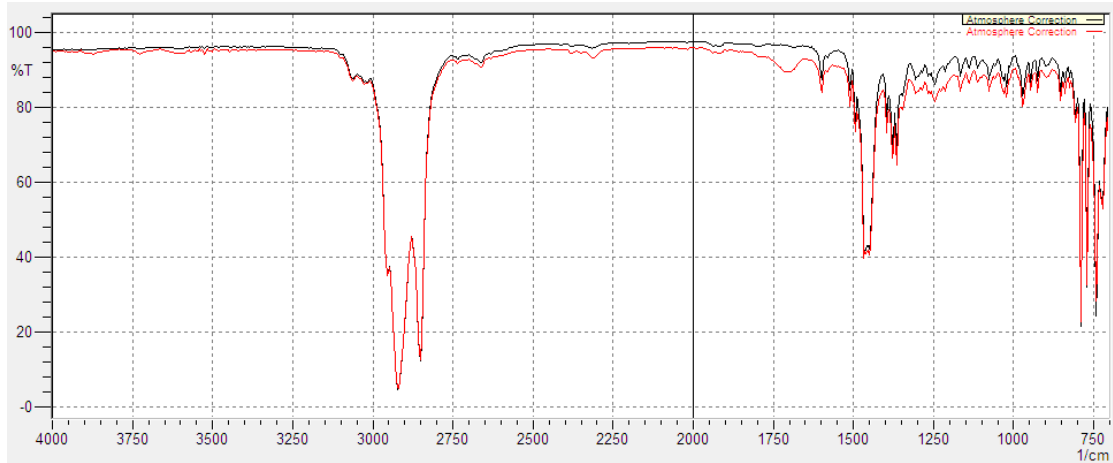
Διάγραμμα 41: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερώθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Α (1691 cm^{-1})



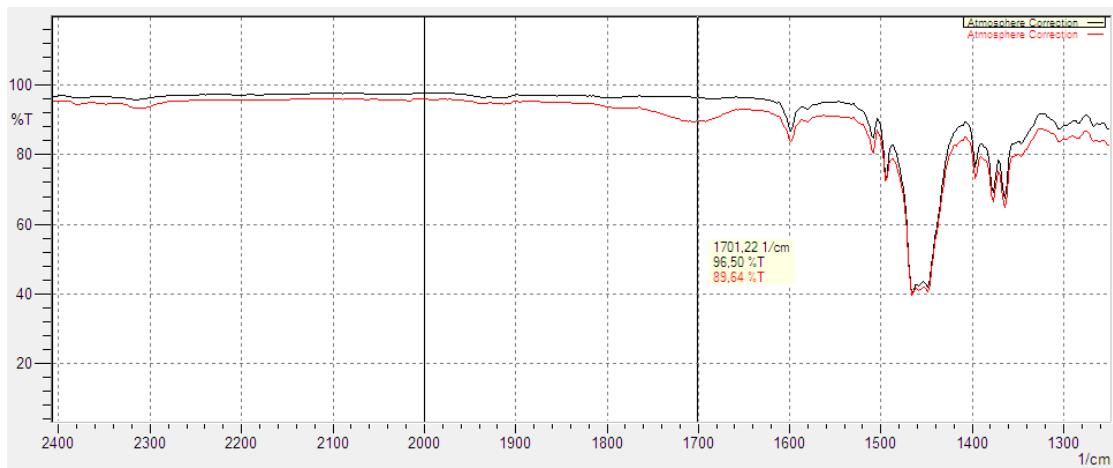
Διάγραμμα 42: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερόθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ A (2312 cm^{-1})

4.5.2 Μοντέλο ντήζελ B

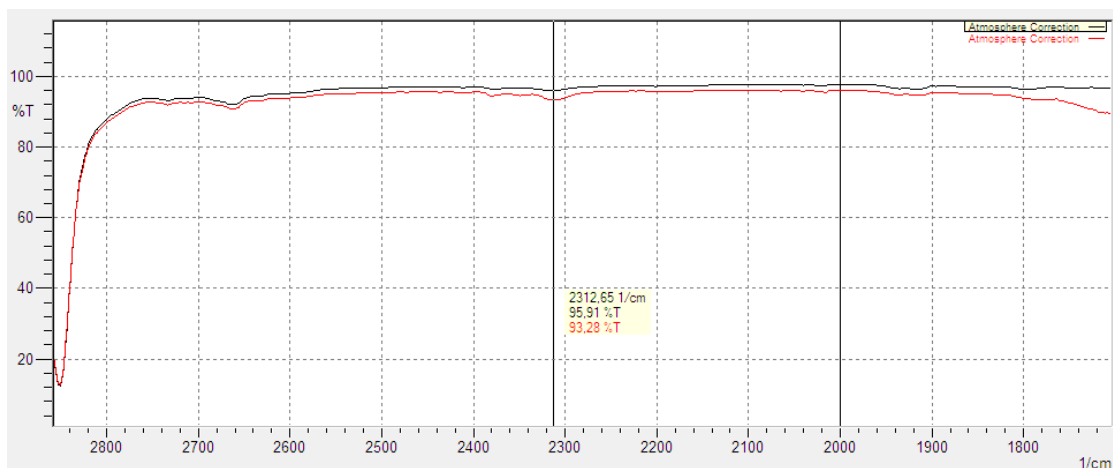
Το μοντέλο ντήζελ B με σύσταση 50% παραφίνες, 20% Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες), 10% Τετραλίνη, 10% Αλκυλοβενζόλια και 10% Αλκυλοναφθαλίνες (μόνο 1-Μεθυλοναφθαλίνη), παρουσιάζει ισχυρές απορροφήσεις, οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών C-H και C-C. Επομένως, λογικά, εμφανίζονται έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ (2955 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} και 2852 cm^{-1}) που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C. Όμως συγκρινόμενα τα δύο φάσματα υπερόθρου, του καθαρού και του οξειδωμένου μοντέλου, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις κυρίως στα 1701 cm^{-1} , όπου αντιστοιχεί στη θέση απορρόφησης των καρβονυλικών ενώσεων και στα 2312 cm^{-1} παρατηρείται μια μικρής έντασης απορρόφηση του οξειδωμένου μοντέλου, όπου αντιστοιχεί στην θέση με μέτρια ένταση απορρόφησης των αλκινίων.



Διάγραμμα 43: Φάσμα υπερώθρου καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Β



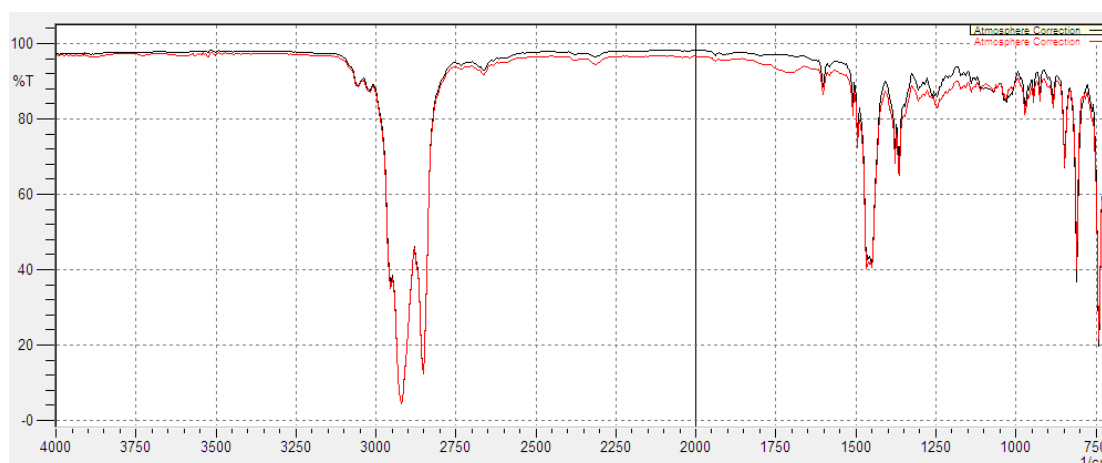
Διάγραμμα 44: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερώθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Β (1701 cm^{-1})



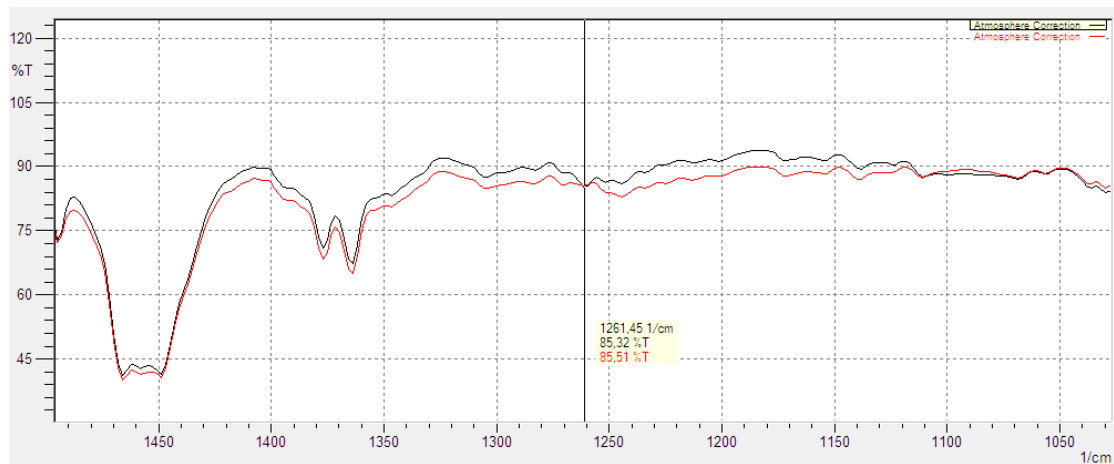
Διάγραμμα 45: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερώθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Β (2312 cm^{-1})

4.5.3 Μοντέλο ντήζελ C

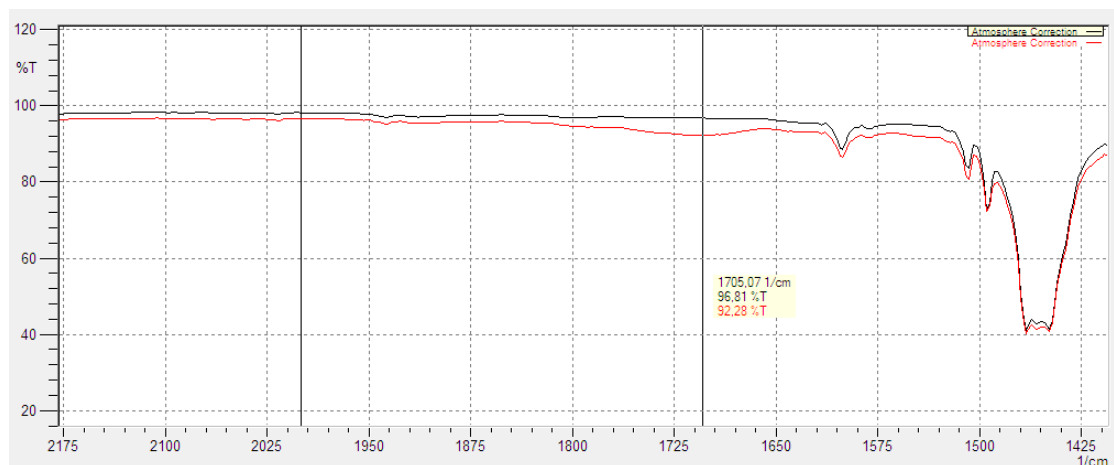
Το μοντέλο ντήζελ C έχει την ίδια σύσταση με το μοντέλο ντήζελ B, με μόνη διαφοροποίηση τη χρήση 2-μεθυλοναφθαλίνης αντί της 1-μεθυλοναφθαλίνης που χρησιμοποιήθηκε στο B. Κατά τη μελέτη των φασμάτων υπερέυθρου της 1 και 2 μεθυλοναφθαλίνης, παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά των ενώσεων ως προς την οξειδωση ανεξαρτήτως της αλλαγής της θέσης της μεθυλομάδας. Επομένως λογικά εμφανίζονται απορροφήσεις σε παρόμοιες θέσης με ίδια περίπου ένταση. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών $2850-2960\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών $600-1500\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C. Επίσης, εμφανίζεται νέα κορυφή στο οξειδωμένο μοντέλο με θέση ζώνης 1705 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων. Στα 2310 cm^{-1} εμφανίζεται μια μικρή ένδειξη κορυφής στο φάσμα υπερέυθρου του οξειδωμένου μοντέλου, η οποία πιθανόν οφείλεται στο σχηματισμό αλκινίου με μέτρια έντασης απορρόφηση. Επιπρόσθετα, στα 1261 cm^{-1} του φάσματος του οξειδωμένου μοντέλου παρουσιάζεται εξομάλυνση μιας κορυφής σε σχέση με εκείνο του καθαρού μοντέλου λόγω της οξειδωσης των αλκανίων σε άλλης μορφής ένωση.



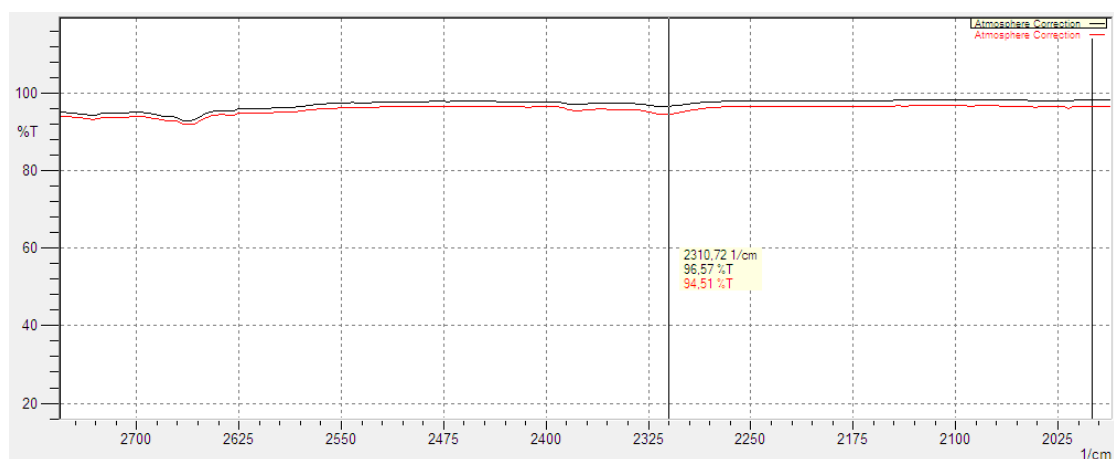
Διάγραμμα 46: Φάσμα υπερέυθρου καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ C



Διάγραμμα 47: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπέρυθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ C (1261 cm^{-1})



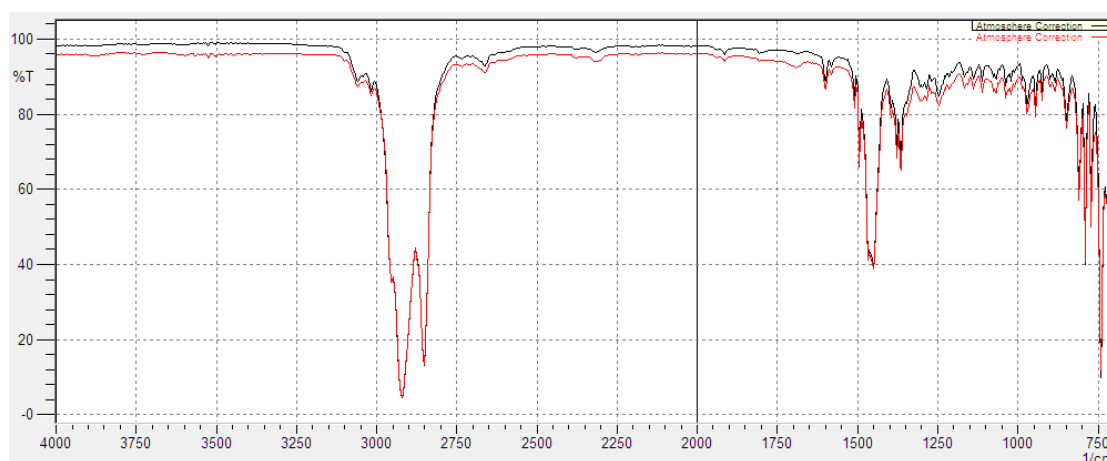
Διάγραμμα 48: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπέρυθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ C (1705 cm^{-1})



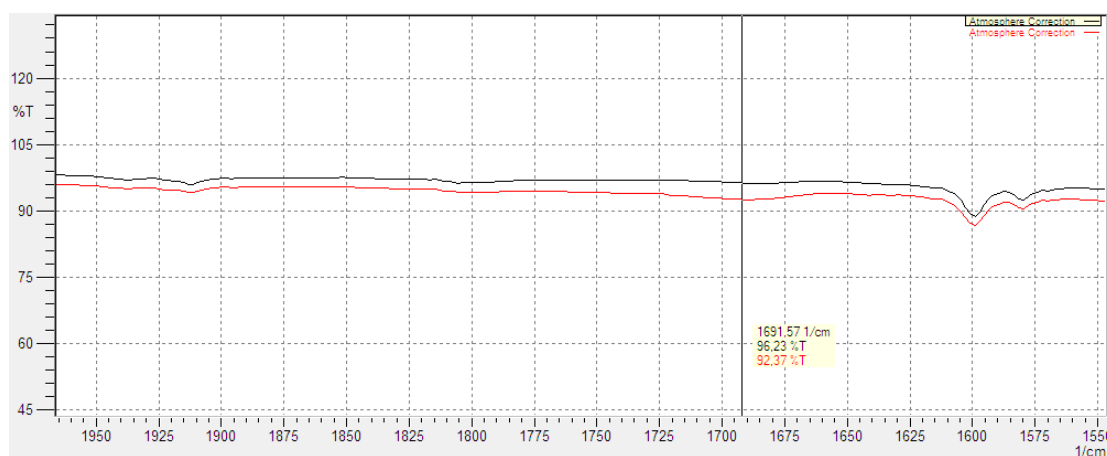
Διάγραμμα 49: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπέρυθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ C (2310 cm^{-1})

4.5.4 Μοντέλο ντήζελ D

Το μοντέλο ντήζελ D αποτελείται από παραφίνες 50%, Ναφθένια (κυκλοπαραφίνες) 20%, Τετραλίνες 20% και Αλκυλοναφθαλίνες 10%, ενώ δεν περιέχει καθόλου αλκυλοβενζόλια. Οι αλκυλοναφθαλίνες λόγω της ύπαρξης του αρωματικού δακτυλίου αποτελούν ενώσεις με καλή οξειδωτική σταθερότητα, προσδίδοντας έτσι με τη σειρά τους στο μοντέλο χαρακτηριστική σταθερότητα. Επομένως, κατά τη μελέτη του φάσματος υπερύθρου, δεν παρατηρούνται έντονες διαφοροποιήσεις μεταξύ καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου, πέρα της απόκλισης σε ορισμένα σημεία της % διαπερατότητας T. Η μόνη διαφορά παρατηρείται με μια πολύ μικρής έντασης απορρόφηση στα 1691 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στη θέση απορρόφησης των καρβονυλικών ενώσεων.



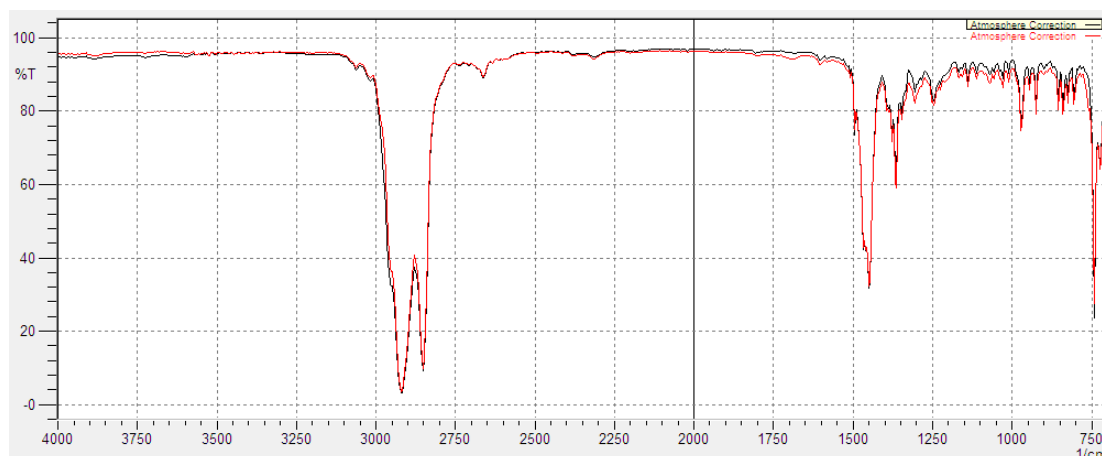
Διάγραμμα 50: Φάσμα υπερύθρου καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ D



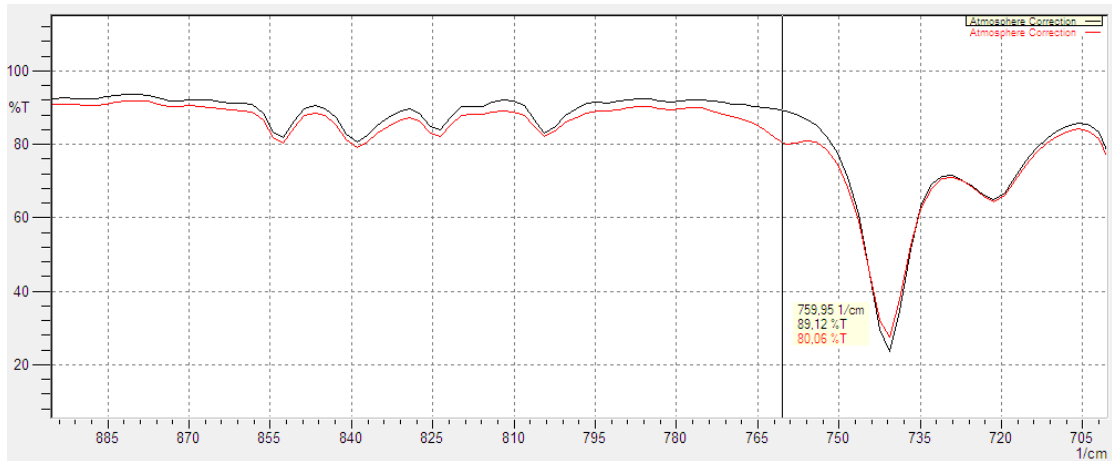
Διάγραμμα 51: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ D (1691 cm^{-1})

4.5.5 Μοντέλο ντήζελ Ε

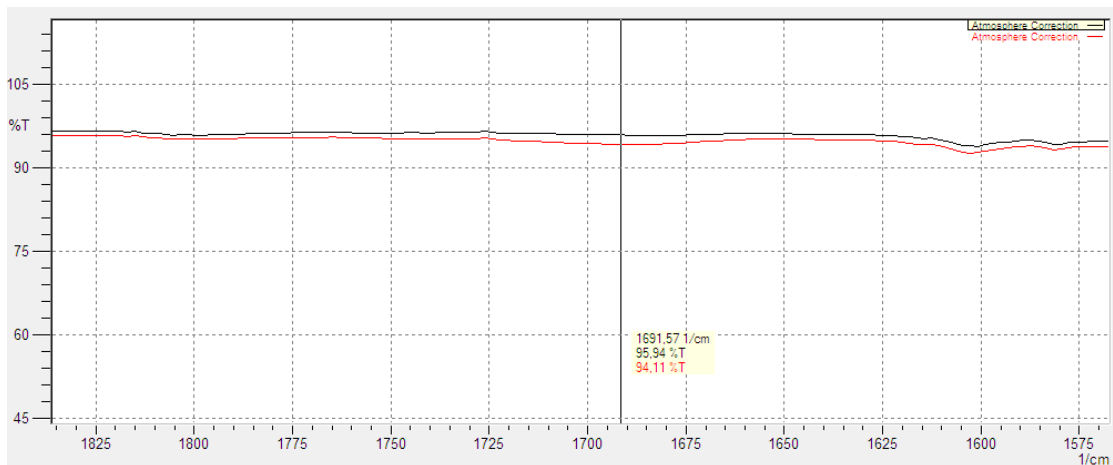
Το μοντέλο ντήζελ Ε έχει σύσταση σε παραφίνες 45%, ναφθένια 40%, τετραλίνη 10%, και αλκυλοβενζόλια 5% (μόνο οκτυλοβενζόλιο). Το φάσμα υπερώθρου του μοντέλου ντήζελ εμφανίζει έντονες κορυφές μεταξύ των περιοχών $2850-2960\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στην ισχυρή απορρόφηση των δεσμών C-H, ενώ εμφανίζονται πιο ασθενείς κορυφές μεταξύ των περιοχών $600-1500\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στους κορεσμένους δεσμούς C-C. Ακόμη, στο φάσμα υπερώθρου του οξειδωμένου μοντέλου εμφανίζεται μια πολύ μικρής έντασης νέα απορρόφηση με θέση ζώνης 1691 cm^{-1} , η οποία εντάσσεται στην χαρακτηριστική συχνότητα των καρβονυλικών ενώσεων. Ακόμα, εμφανίζεται στα 759 cm^{-1} μια νέα κορυφή μέτριας έντασης και στην περιοχή $2960-2980\text{ cm}^{-1}$ παρατηρείται μια διαφοροποίηση κατά το σχηματισμό της κορυφής με θέση ζώνης 2952 cm^{-1} .



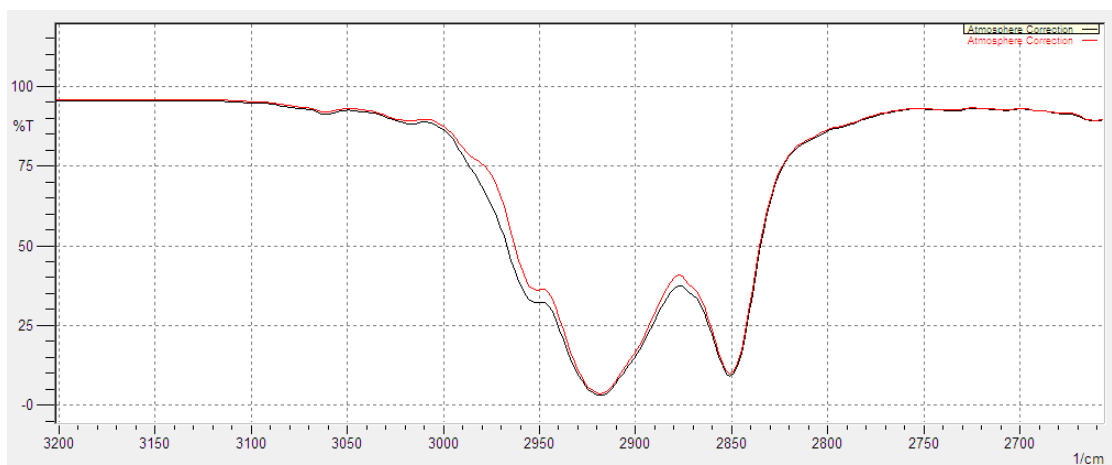
Διάγραμμα 52: Φάσμα υπερώθρου καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Ε



Διάγραμμα 53: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερόθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ E (759 cm^{-1})



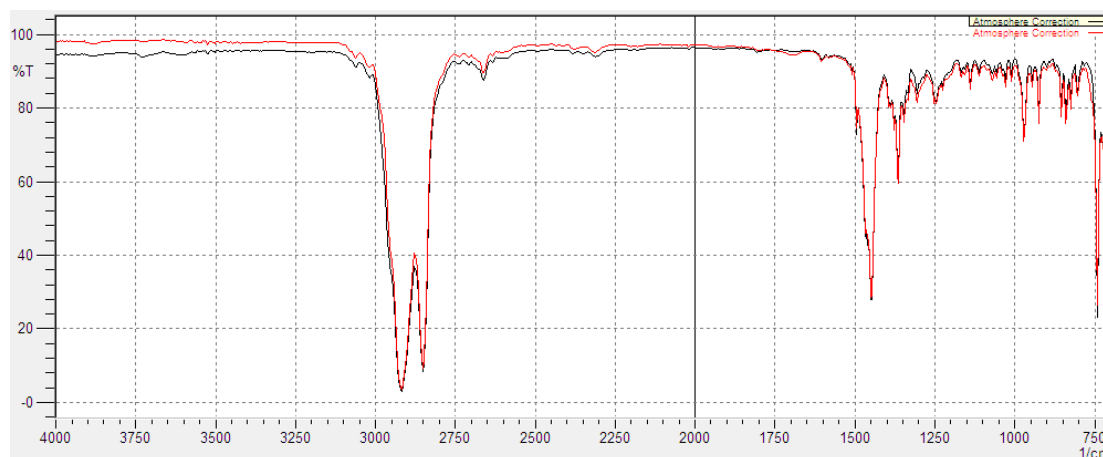
Διάγραμμα 54: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερόθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ E (1691 cm^{-1})



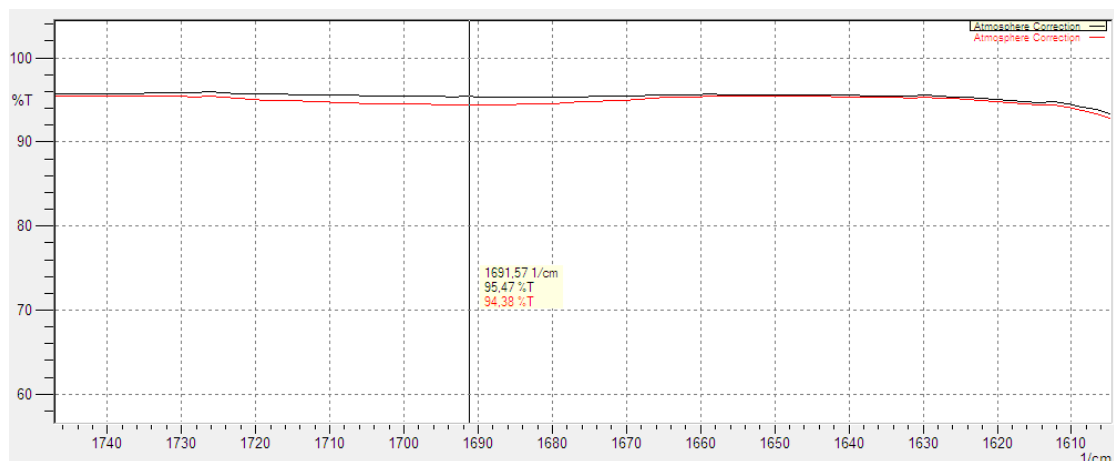
Διάγραμμα 55: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερόθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ E

4.5.6 Μοντέλο ντήζελ F

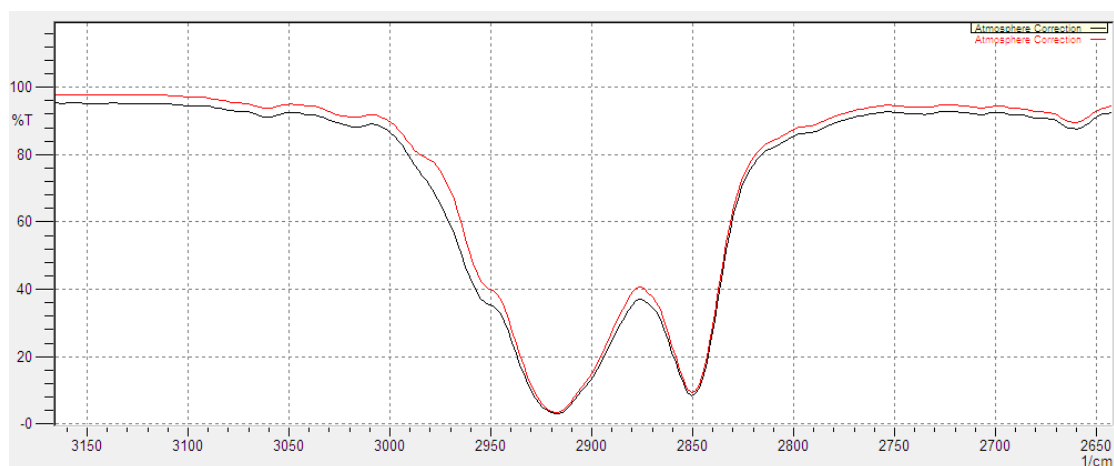
Το μοντέλο ντήζελ F αποτελείται από παραφίνες 35%, ναφθένια 50%, τετραλίνη 10%, και αλκυλοβενζόλια 5% (μόνο οκτυλοβενζόλιο). Στο φάσμα υπερούθρου του μοντέλου, η αρωματική ταινία C-H στα 3030 cm^{-1} παρουσιάζει πολύ χαμηλή ένταση και εμφανίζεται ακριβώς στα αριστερά μιας τυπικής ταινίας ενός κορεσμένου C-H. Στην περιοχή $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ θα έπρεπε να παρατηρούνται συνεχείς έντονες κορυφές οι οποίες οφείλονται στις περίπλοκες μοριακές κινήσεις των αρωματικών δακτυλίων, αντίθετα παρατηρείται μια έντονη κορυφή στα 1450 και ισχυρές συνεχείς απορροφήσεις στην περιοχή $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού C-H. Η μόνη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο φασμάτων υπερούθρου παρατηρείται στα 1691 cm^{-1} όπου αποτελεί τη συχνότητα απορρόφησης των καρβονυλικών ενώσεων και στην περιοχή απορρόφησης των αλκανίων όπου μειώνεται το πλάτος ημιζώνης της κορυφής.



Διάγραμμα 56: Φάσμα υπερούθρου καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ F



Διάγραμμα 57: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερώθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ F (1691 cm^{-1})

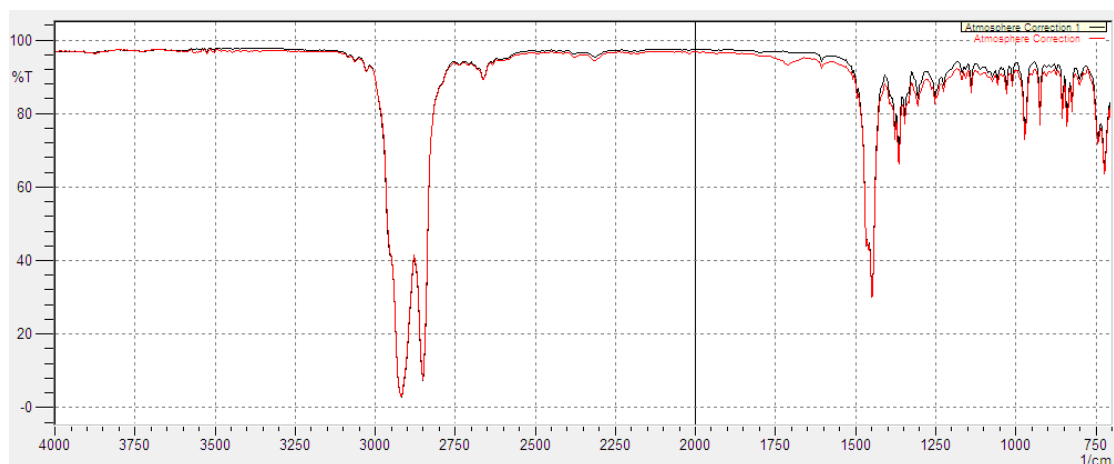


Διάγραμμα 58: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερώθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ F

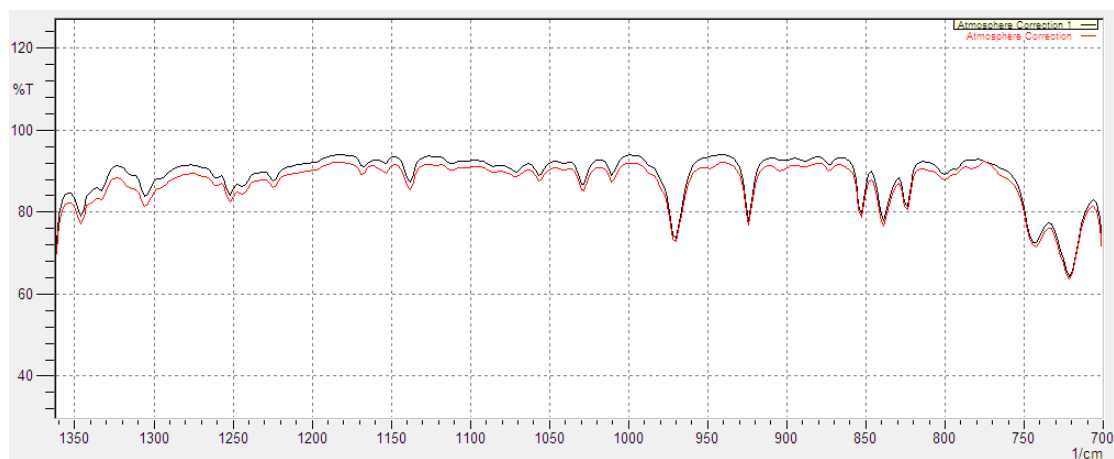
4.5.7 Μοντέλο ντήζελ G

Το μοντέλο ντήζελ G έχει σύσταση 40% παραφίνες, 50% ναφθένια και 10% αλκυλοβενζόλια. Σε σύγκριση με τα φάσματα υπερώθρου των μοντέλων ντήζελ που ήδη μελετήθηκαν, παρουσιάζονται παρόμοιες κορυφές απορρόφησης με αντίστοιχους κυματαριθμούς. Επίσης, στο φάσμα υπερώθρου του οξειδωμένου μοντέλου, παρατηρείται μια σημαντική διαφοροποίηση της κορυφής με θέση ζώνης τα 1710 cm^{-1} σε σχέση με την αντίστοιχη της καθαρού μοντέλου. Επομένως, ενδεχομένως, να σχηματίστηκε κατά την οξείδωση κάποιας μορφής καρβονυλική ένωση. Επιπρόσθετα,

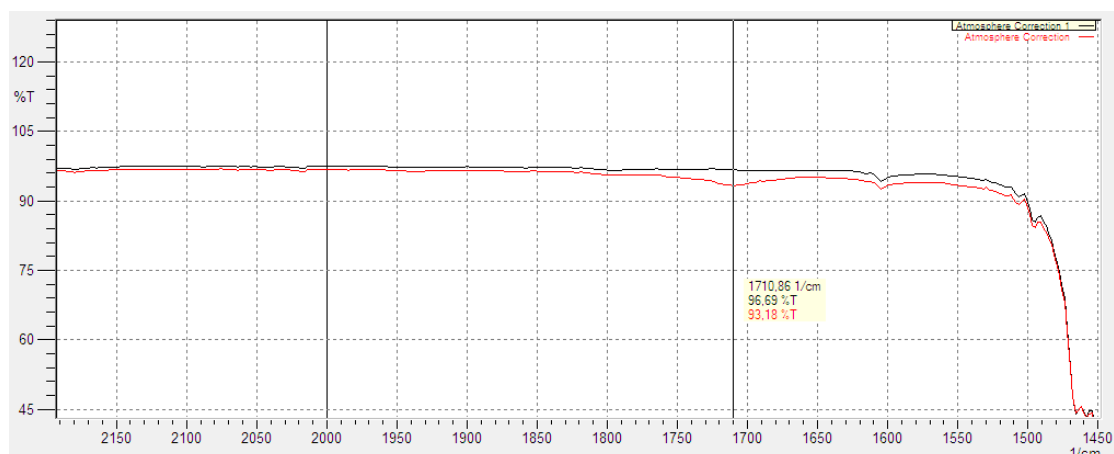
μεταξύ των δύο φασμάτων υπερύθρου (οξειδωμένου - καθαρού) ορισμένες από τις κορυφές παρουσιάζουν σταθερή μείωση της διαπερατότητας T της οξειδωμένης ένωσης κατά 2-3%, στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος.



Διάγραμμα 59: Φάσμα υπερύθρου καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου νήζελ G



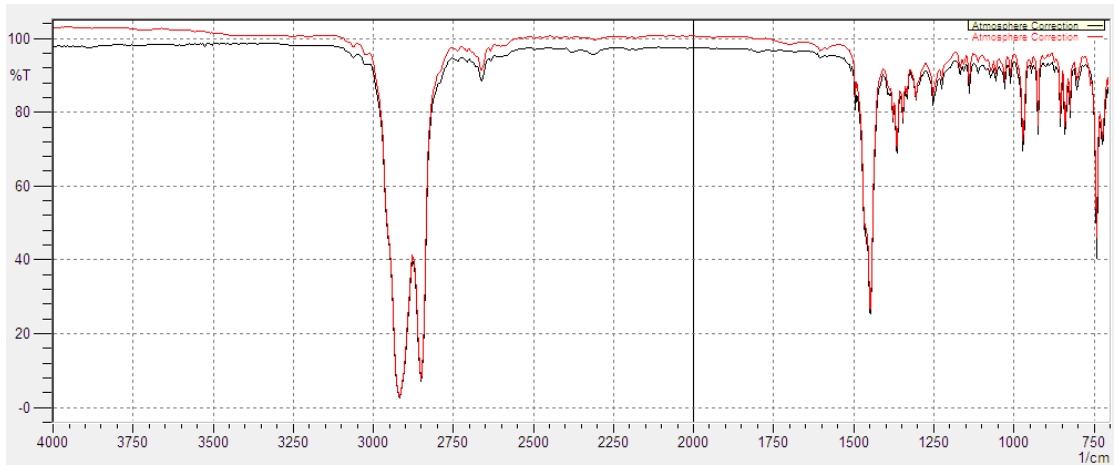
Διάγραμμα 60: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου νήζελ G



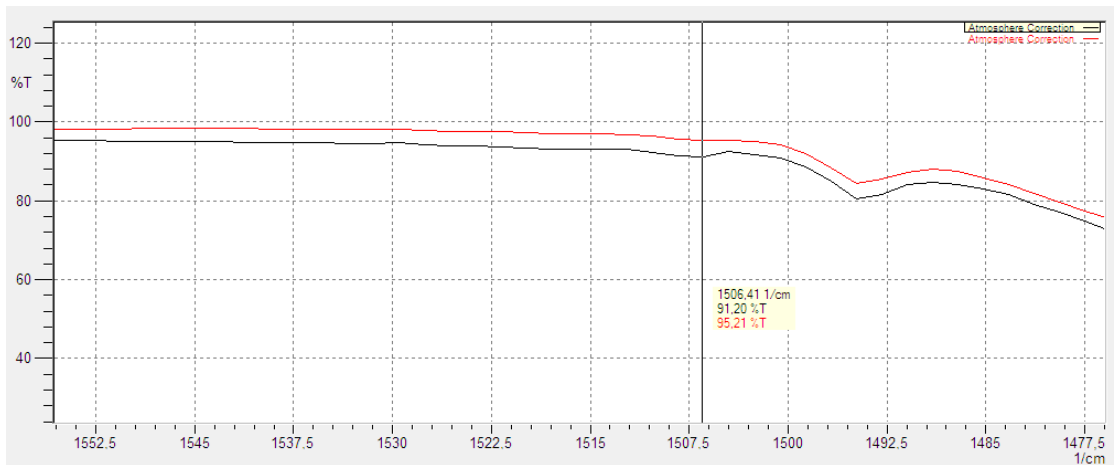
Διάγραμμα 61: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερόθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ G (1710 cm^{-1})

4.5.8 Μοντέλο ντήζελ Η

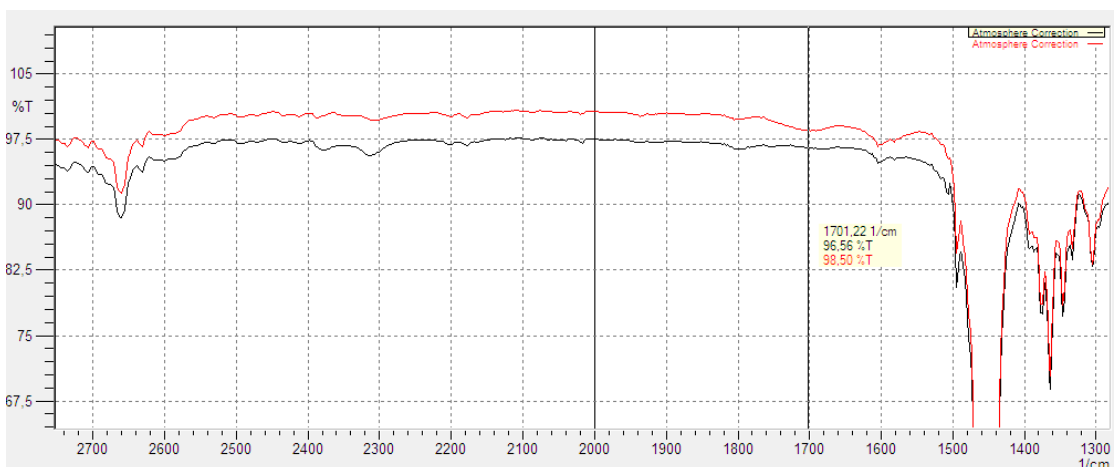
Το μοντέλο ντήζελ Η αποτελείται από 30% παραφίνες, 60% ναφθένια, 5% τετραλίνη και 5% αλκυλοβενζόλια (μόνο οκτυλοβενζόλιο). Αντίστοιχα με το φάσμα υπερόθρου του μοντέλου ντήζελ G, το φάσμα του οξειδωμένου μοντέλου Η παρουσιάζει αύξηση της διαπερατότητας T κατά 2-3% σε όλους τους κυματαριθμούς σε σχέση με αυτό του καθαρού μοντέλου. Επιπρόσθετα, κορυφές μικρής απορρόφησης του φάσματος του καθαρού μοντέλου εξομαλύνονται στους αντίστοιχους κυματαριθμούς 2310 και 1506 cm^{-1} του φάσματος του οξειδωμένου μοντέλου. Επίσης, στο φάσμα του οξειδωμένου μοντέλου παρατηρείται ο σχηματισμός μιας μικρής έντασης απορρόφησης στα 1701 και 759 cm^{-1} , όπου η πρώτη αντιστοιχεί στη συχνότητα απορρόφησης των καρβονυλικών ενώσεων. Επομένως, στο οξειδωμένο μοντέλο, ενδέχεται, να σχηματίστηκε κάποιας μορφής καρβονυλική ένωση.



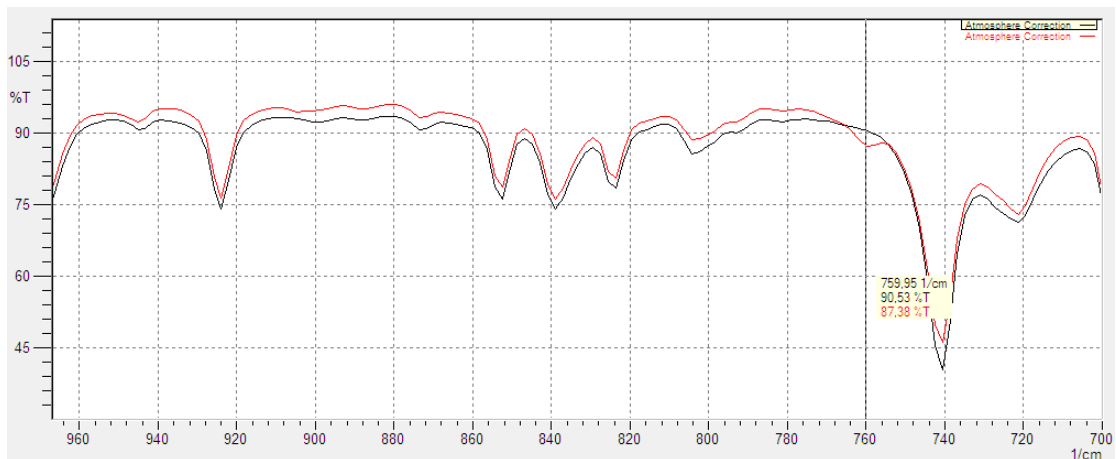
Διάγραμμα 62: Φάσμα υπερύθρου καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Η



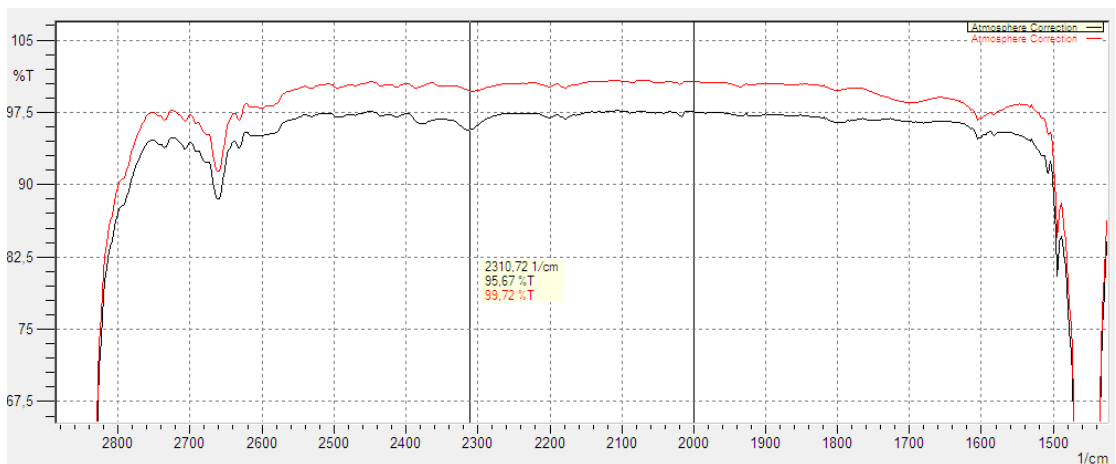
Διάγραμμα 63: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Η (1506 cm^{-1})



Διάγραμμα 64: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερύθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Η (1701 cm^{-1})



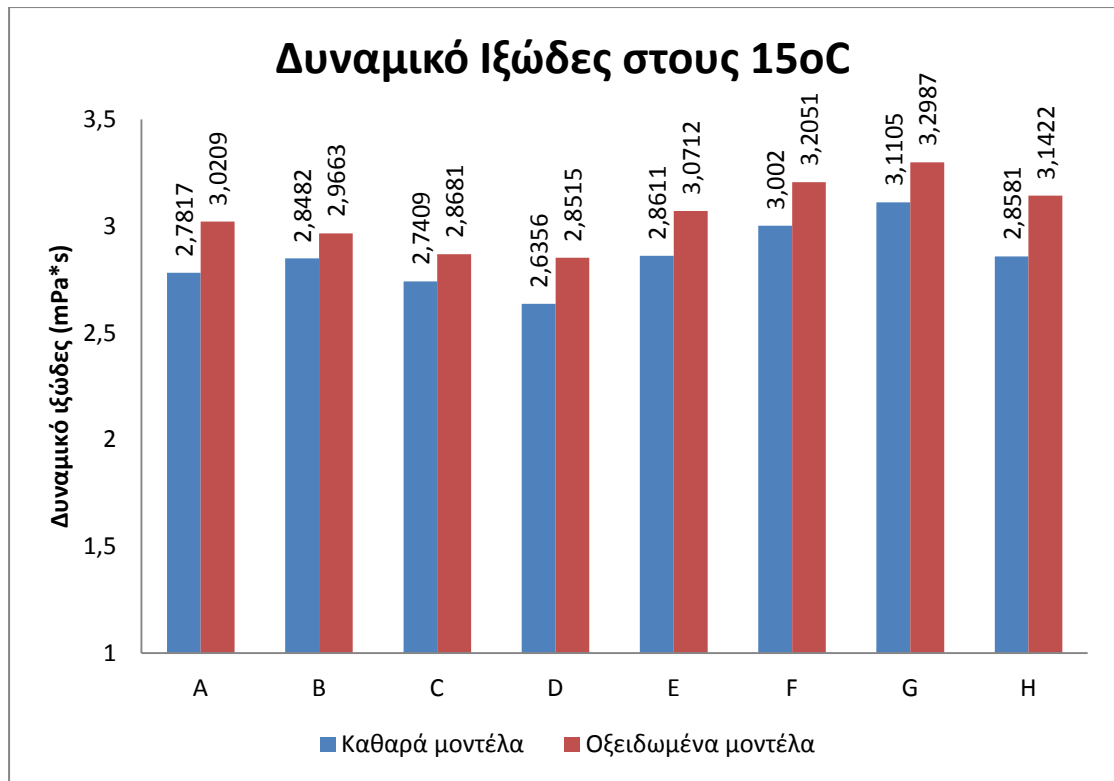
Διάγραμμα 65: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερόθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Η (759 cm^{-1})



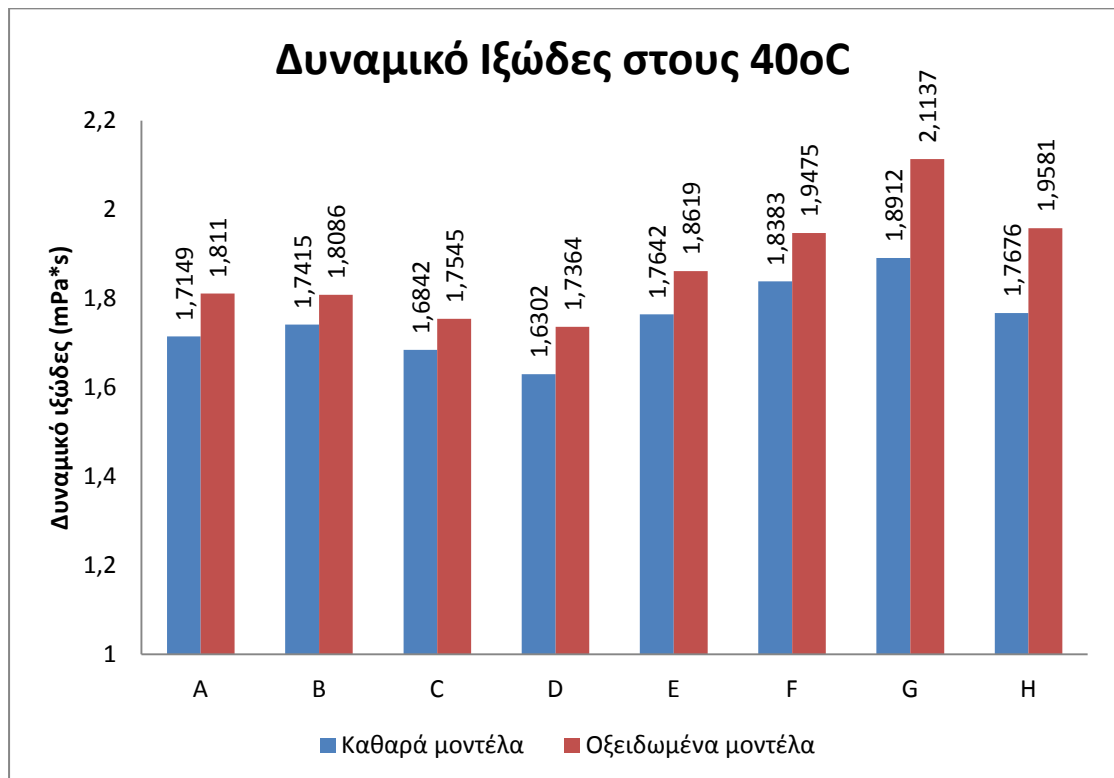
Διάγραμμα 66: Διαφοροποίηση στο φάσμα υπερόθρου του καθαρού και οξειδωμένου μοντέλου ντήζελ Η (2310 cm^{-1})

4.6 Πυκνότητα – Ιξώδες

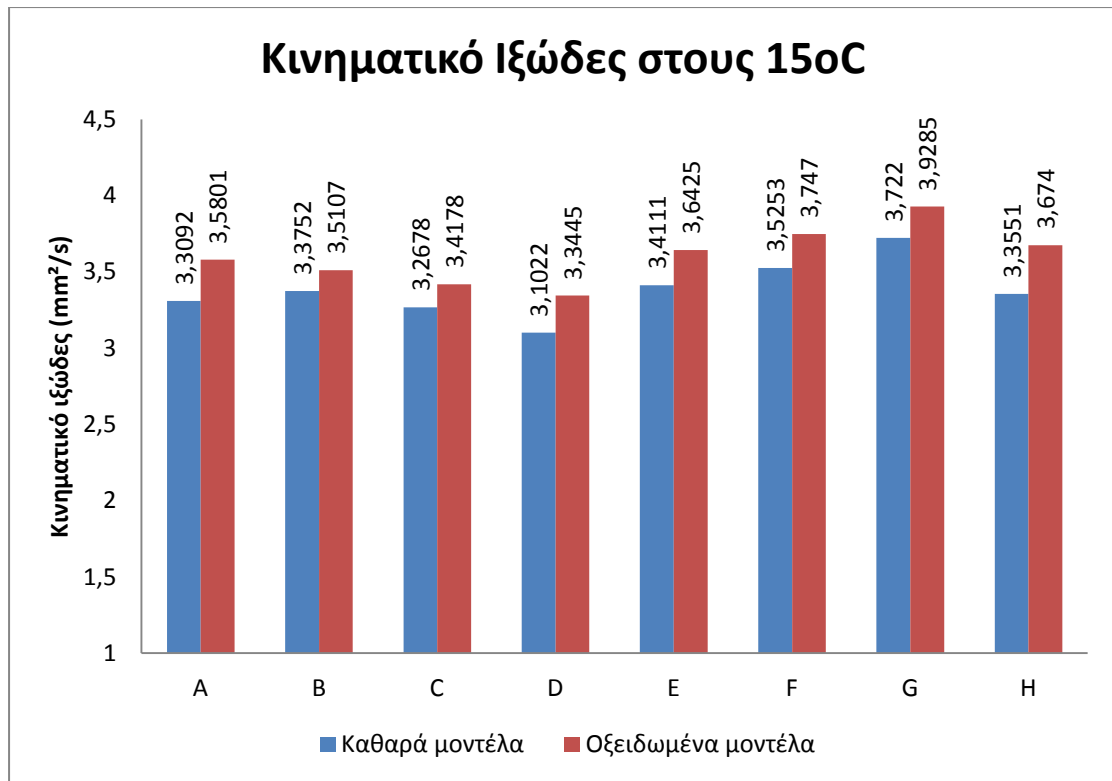
Η πυκνότητα και το ιξώδες των ουσιών μετρήθηκαν σε δύο θερμοκρασίες, στους 15°C και στους 40°C, καθώς σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα και τις προδιαγραφές η πυκνότητα προσδιορίζεται στους 15°C ενώ το ιξώδες του καυσίμου στους 40°C.



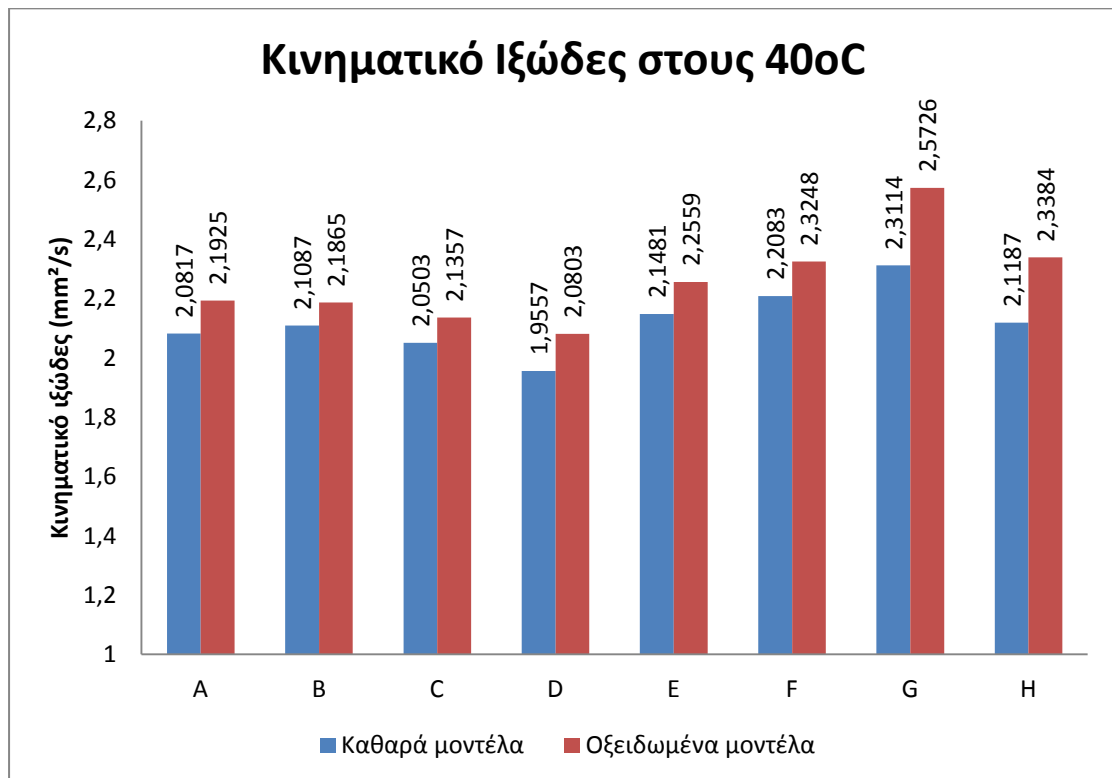
Διάγραμμα 67: Δυναμικός ιξώδες μοντέλων νηίζελ στους 15 °C



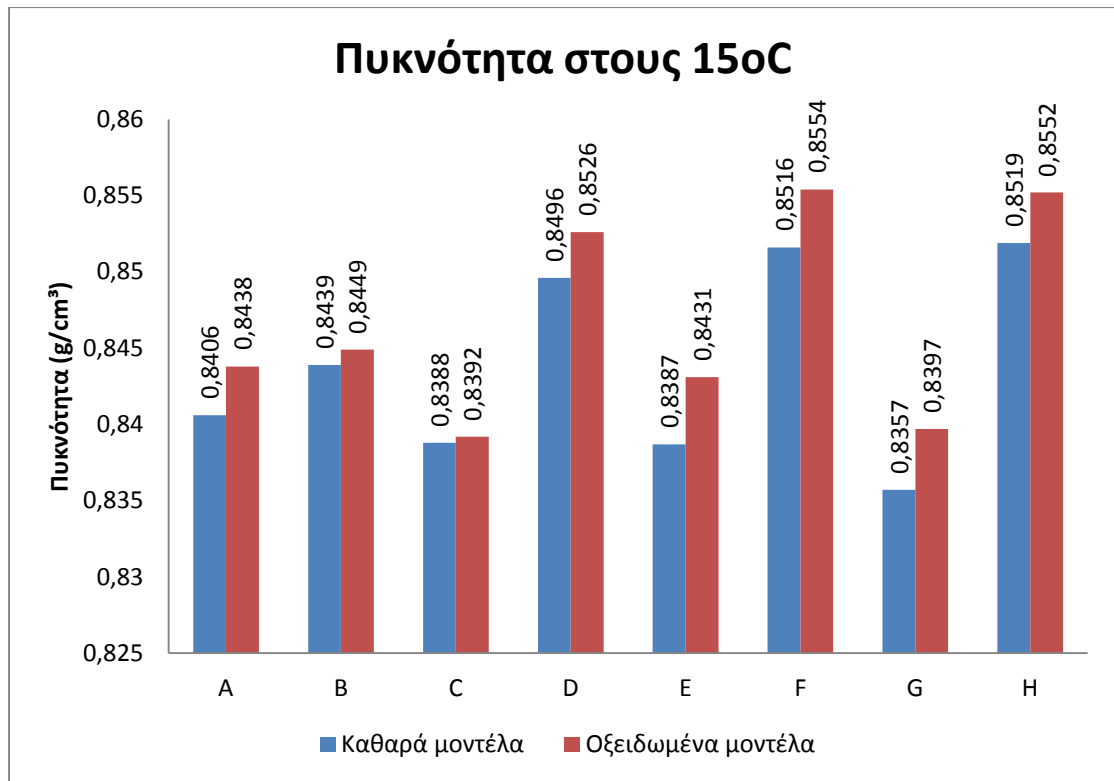
Διάγραμμα 68: Δυναμικός ιξώδες μοντέλων νηίζελ στους 40 °C



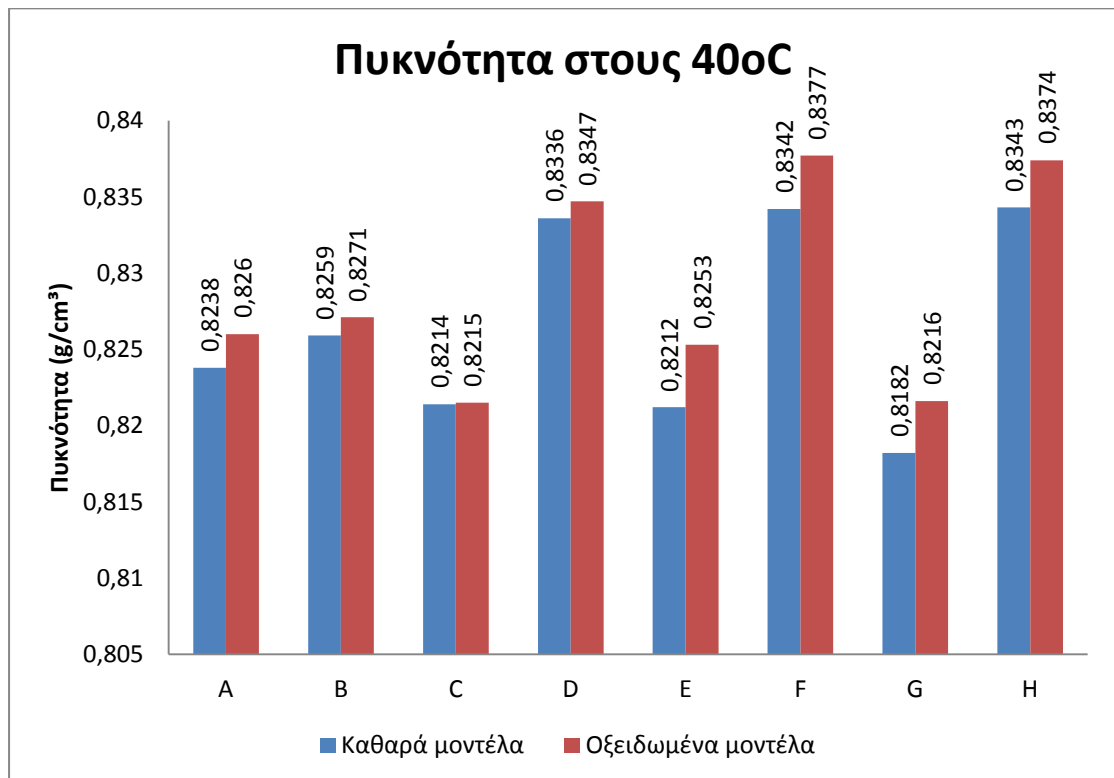
Διάγραμμα 69: Κινηματικό ιξώδες μοντέλων νηίζελ στους 15 °C



Διάγραμμα 70: Κινηματικό ιξώδες μοντέλων νηίζελ στους 40 °C



Διάγραμμα 71: Πυκνότητα μοντέλων ντήζελ στους 15 °C



Διάγραμμα 72: Πυκνότητα μοντέλων ντήζελ στους 40 °C

Κατά την αντίδραση οξειδωσης μίας ένωσης μπορεί να παρατηρηθεί είτε αύξηση στον αριθμό των ακόρεστων δεσμών, είτε προσθήκη ατόμου οξυγόνου σε άτομο άνθρακα, είτε αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου του μορίου από οξυγόνα. Μπορεί να συμβεί είτε μόνο το ένα στάδιο είτε και τα τρία, αυτό εξαρτάται από την ίδια την ένωση αλλά και την επάρκεια σε οξειδωτικό μέσο [19].

Σύμφωνα με μελέτη του φάσματος υπερύθρου των οξειδωμένων μοντέλων και σύγκριση αυτού με το αντίστοιχο του καθαρού μοντέλου, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός καρβονυλικών ενώσεων και σε ορισμένες περιπτώσεις ο σχηματισμός αλκινίων, με την ύπαρξη κορυφών στις αντίστοιχες περιοχές. Η προσθήκη αυτή οξυγόνου έχει ως άμεση συνέπεια την αύξηση του μοριακού βάρους της ένωσης και τη μετέπειτα αύξηση της πυκνότητας της ένωσης και του μοντέλου νήζελ αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και στα παραπάνω Διαγράμματα, το μοντέλο νήζελ C παρουσιάζει τη μικρότερη μεταβολή της πυκνότητάς του ενώ τα υπόλοιπα μοντέλα παρουσιάζουν παρόμοια μεταβολή της πυκνότητάς τους.

Αντίστοιχα με την πυκνότητα, μεταβάλλεται το δυναμικό και κινηματικό ιξώδες των μοντέλων νήζελ καθώς το άτομο του οξυγόνου είναι πιο ογκώδες σε σχέση με το αντίστοιχο άτομο υδρογόνου και καθιστά πιο «δυσκίνητο» το μόριο της ένωσης. Επομένως λογικά παρατηρείται μία αύξηση του ιξώδους των οξειδωμένων ενώσεων.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία τέθηκε ως αρχικός στόχος η μελέτη συγκεκριμένων χαρακτηριστικών καθαρών υδρογονανθράκων, που αποτελούν συστατικά του καυσίμου ντήζελ, και πιο συγκεκριμένα ως προς τη λιπαντική τους ικανότητα και την οξειδωτική τους σταθερότητα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και μελέτη πρότυπων μοντέλων καυσίμου ντήζελ ως προς την οξειδωτική τους σταθερότητα και τη λιπαντική ικανότητά τους. Με τη δημιουργία μοντέλων διαφόρων αναλογιών διευρύνθηκε η γνώση ως προς τον τρόπο επιρροής των μεμονωμένων ενώσεων στη λιπαντική συμπεριφορά του καυσίμου.

Συγκεκριμένα, η λιπαντική ικανότητα των ενώσεων εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας και από το είδος των δεσμών μεταξύ των υδρογονανθράκων. Η ακορεστότητα στους δεσμούς μεταξύ των ανθράκων βελτίωσε ως ένα βαθμό τη λιπαντικότητα του δείγματος, ενώ αυξανόμενου του μήκους της αλυσίδας βελτιώθηκε η λιπαντική συμπεριφορά του.

Επιπρόσθετα, οι διακυμάνσεις στον χρόνο οξειδωσης των ενώσεων οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χημική δομή του μορίου τους και τη διάταξη της αλυσίδας. Η αστάθεια καθορίζεται από την ακορεστότητα που εμφανίζεται στην αλυσίδα του μορίου, επομένως η αστάθεια επιδεινώνεται εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διπλοί δεσμοί άνθρακα στην αλυσίδα του, καθώς κατά την οξειδωση, οι ακόρεστες θέσεις στην αλυσίδα προσβάλλονται από ελεύθερες ρίζες. Συμπληρωματικά, παρατηρήθηκε πως αυξανόμενου του μήκους της αλυσίδας των παραφινών μειώνεται η σταθερότητα της ένωσης ως προς την οξειδωση, ενώ στον ίδιο συνολικά αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα η ύπαρξη διακλαδώσεων συμβάλει στην αστάθεια της ένωσης. Επίσης, οι αρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν καλή οξειδωτική σταθερότητα καθώς ο αρωματικός δακτύλιος προσδίδει σταθερότητα στο μόριο της ένωσης ενώ αποτελεί μια σταθερή δομική μονάδα που δύσκολα προσβάλλεται.

Όσον αφορά τα μοντέλα ντήζελ Α ως Η που παρασκευάστηκαν, η αναλογία των κορεσμένων υδρογονανθράκων αυξάνεται σταδιακά έναντι των

αρωματικών που μειώνεται, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η διάμετρος φθοράς της σφαίρας δοκιμής. Επομένως, οι αρωματικές ενώσεις αποτελούν ενώσεις που βελτιώνουν τη λιπαντική ικανότητα του μείγματος ντήζελ σε σύγκριση με τις παραφίνες.

Η αντικατάσταση της 1-μεθυλοναφθαλίνης με την 2-μεθυλοναφθαλίνη δεν συνέβαλε στην βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου, ενώ παρατηρήθηκε πως οι ενώσεις των αλκυλοβενζολίων συμβάλλουν στη λιπαντικότητα του καυσίμου σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με αυτόν της τετραλίνης. Ακόμα μια μικρή αύξηση των ναφθενίων με παράλληλη απουσία δωδεκανίου και δεκατετρανίου φάνηκε να βελτιώνει ελάχιστα τη λιπαντική ικανότητα, συνεπώς τα ναφθένια δεν επηρεάζουν αρνητικά στον ίδιο βαθμό με τις παραφίνες, τη λιπαντικότητα του καυσίμου, ενώ παρατηρήθηκε πως η απουσία του δωδεκανίου συμβάλλει στην μη επιδείνωση της λιπαντικής ικανότητας. Τέλος η ύπαρξη τετραλίνης με ταυτόχρονη απουσία των «καλών λιπαντικών» αλκυλοναφθαλινών, μειώνει αισθητά τη λιπαντική ικανότητα του μείγματος.

Στη μελέτη της οξειδωσης των ενώσεων των καθαρών ουσιών, παρατηρήθηκε πως πιο ασταθείς ενώσεις είναι η τετραλίνη και οι ολεφίνες. Όμως, στα μείγματα δεν προστέθηκαν ολεφίνες καθώς δεν εμφανίζονται στη σύσταση του ντήζελ, πέρα από κάποιες εξαιρέσεις που εμφανίζονται σε ίχνη αναλογίας μικρότερης του 1%. Σχεδόν όλες οι καθαρές ενώσεις κατά την οξειδωσή τους σχημάτισαν καρβονυλικές ενώσεις, οι οποίες λόγω της προσθήκης οξυγόνου στο μόριο της ένωσης βελτιώθηκε η λιπαντική ικανότητα. Γενικότερα, οι ενώσεις ή και τα μείγματα που περιέχουν οξειδωμένες ενώσεις έχουν καλύτερη λιπαντική ικανότητα. Επομένως, η βελτίωση στη λιπαντική ικανότητα των μοντέλων που παρασκευάστηκαν οφείλεται στην οξειδωση που επήλθε, με τη προσθήκη ατόμων οξυγόνου στις ενώσεις.

Βιβλιογραφία

- [1] Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., «Τεχνολογία καυσίμων και Λιπαντικών», Αθήνα 2007, σελ. 97-124
- [2] Shilpi Agarwal, Vijay K. Chhibber, Ajay K. Bhatnagar, «Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives», Fuel 106 (2013) σελ. 21–29
- [3] S.G.Thomas, J.P.Kleiman and V.O.Brandt, “Analysis of commercial diesel fuels by preparative high performance liquid chromatography and gas chromatography – mass spectrometry”, Ethyl Corporation, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/30_4_CHICAGO_09-85_0076.pdf
- [4] <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp75-c3.pdf>
- [5] A.Neumann, T. Jebens, V. Wierzbicki, «A Method for Determining Oxidation Stability of Petrodiesel, Biodiesel, and Blended Fuels», 2008
- [6] G.Karavalakis, S.Stournas, D.Karonis, «Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends», Fuel, 89, (2010), p 2483–2489
- [7] Y.C.Liang, C.Y.May, M.A.Ngan, «Determination of lubricity of biodiesel and diesel fuel», ISSN 1511-7871, 2008
- [8] Shilpi Agarwal, Vijay K. Chhibber, Ajay K. Bhatnagar, « Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives», Fuel, 106, 2013, σελ 21–29
- [9] G. Anastopoulos, E. Lois, F. Zannikos, S. Kalligeros, C. Teas, « Influence of aceto acetic esters and di-carboxylic acid esters on diesel fuel lubricity», Tribology International, 34 (2001), σελ 749–755
- [10] G. Anastopoulos, E. Lois, D. Karonis, S. Kalligeros, F. Zannikos, « Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels», Energy, 30 (2005), σελ 415–426

[11] Ref. No. EN 590:2013: E, «Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods», European Committee for Standardization, September 2013, ICS 75.160.20

[12] Gerhard Knothe, Kevin R. Steidley, «Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity», Energy & Fuels, 2005, 19, σελ 1192-1200

[13] <http://www.rofa.at/rofawien/Leaflets/Apaar/SVM3000.pdf>

[14] A. Neumann, T. Jebens, V. Wiembicki, «A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels», American Laboratory, 40, (2008), 22–23.

[15] C. Marteau, F. Ruyffelaere, J.-M. Aubry, C. Penverne, D. Favier, V. Nardello-Rataj, «Oxidative degradation of fragrant aldehydes. Autoxidation by molecular oxygen», Tetrahedron, 69, (2013), 2268-2275

[16] Measurement of Diesel Fuel Lubricity (HFRR fuel lubricity tester), CEC Code: CEC F-06-96 (U), 10 September 2007

[17] Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants, R. A. Nadkarni, p.157

[18] <http://www.pcs-instruments.com/hfrr/specimens/hfrr-specimens.shtml>

[19] Leica M205 A, M205 C, M165 C & M125, Stereomicroscopes Technical Information, brochure Leica Microsystems

[20] Knothe G., Steidley K.R., Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity, Energy & Fuels 2005, vol.19, p.1192-1200

[21] Robert C., Neuman Jr., Organic Chemistry, chapter 17 «Oxidation and Reduction»

[22] J.McMurry, «Οργανική χημεία», τόμος Ι, κεφάλαιο 12, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης