



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ**  
**ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# **Συγκριτική Αξιολόγηση Μεθόδων Απόσταξης Κλασμάτων Πετρελαίου**

**ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ: ΠΑΝΙΤΣΑ ΟΛΓΑ-ΑΝΔΡΙΑΝΑ**

**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2016**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ο υπεύθυνος καθηγητής ήταν ο κος Δημήτριος Καρώνης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, αρχικά, τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Καρώνη, για την ανάθεση του θέματος και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα, κα Υ. Ζαννίκου, για το ενδιαφέρον, την καθοδήγηση, και τη βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ θερμά τον κ. Αναστόπουλο για την αμέριστη βοήθειά του.

Να ευχαριστήσω ακόμη, το προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών για την άψογη συνεργασία μας.

Επιπλέον, θα θελα να αναφέρω την συμβολή των εργαζομένων του Χημείου των ΕΛΠΕ στις πειραματικές μετρήσεις και να τους ευχαριστήσω.

Τέλος, αξίζει να αναφερθώ στην οικογένειά μου, τους γονείς μου, Θανάση και Μαρίκα, και την αδελφή μου, Ραμίνα, οι οποίοι δεν σταματούν να με στηρίζουν και να με εμπνυχώνουν για την επίτευξη των στόχων μου. Ευχαριστώ!

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εξέταση της νέας αυτόματης μεθόδου απόσταξης (ASTM D7344), μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων της με αυτά της κλασσικής μεθόδου απόσταξης (ASTM D86).

Τα δείγματα που αναλύθηκαν και συγκρίθηκαν ήταν βενζίνες, ντήζελ, καύσιμα αεροπορίας και διαλύτες (white spirits). Η έρευνα βασίστηκε στη συμμετοχή του Εργαστηρίου σε διεργαστηριακό έλεγχο (round robin) και τα δείγματα που παρελήφθησαν ήταν άγνωστης σύστασης.

Η πειραματική διαδικασία διακρίθηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκαν οι αποστάξεις όλων των δειγμάτων χρησιμοποιώντας τις δύο μεθόδους απόσταξης: την κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86, και στη συνέχεια την αυτόματη μέθοδο απόσταξης ASTM D7344. Στο δεύτερο στάδιο, κρίθηκε σκόπιμο να γίνουν επιπρόσθετες μετρήσεις που θα μπορούσαν να δώσουν πληροφορίες για την σύσταση των δειγμάτων και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Πιο συγκεκριμένα, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ μετρήθηκε, αρχικά, το ιξώδες και η πυκνότητα των δειγμάτων βενζίνης, καυσίμου αεροπορίας και διαλύτη στους 15°C και των δειγμάτων ντήζελ στους 15°C και 40°C, με τη μέθοδο ASTM D7042. Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε το υπόλειμμα των δειγμάτων βενζίνης, με την εναλλακτική μέθοδο που βρίσκεται υπό διερεύνηση από τους ερευνητές του Εργαστηρίου. Ακολούθησε η μέτρηση της τάσεως ατμών των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο EN13016-1 και για τα ίδια δείγματα έγινε μια πρώτη αξιολόγηση της σύστασης τους με χρήση της συσκευής ERASPEC, η οποία έδωσε ενδεικτικά αποτελέσματα. Μετρήθηκε ο αριθμός κετανίου (DCN) των δειγμάτων ντήζελ, καυσίμου αεροπορίας και διαλύτη με τις μεθόδους EN 16144, ASTM D7170, με χρήση της συσκευής FIT. Ύστερα, με χρήση της συσκευής ANTEK και της μεθόδου EN ISO 20846 προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε θείο των δειγμάτων βενζίνης και ντήζελ. Οι μετρήσεις στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ, ολοκληρώθηκαν με τη λήψη των φασμάτων διαπερατότητας στο υπέρυθρο όλων των δειγμάτων, μέσω της τεχνικής FTIR και τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των δειγμάτων ντήζελ σε βιοντήζελ (FAME) με χρήση της συσκευής IROX. Στο Χημείο των ΕΛΠΕ Ασπροπύργου έγιναν χρωματογραφικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των αρωματικών στη σύσταση των δειγμάτων ντήζελ, με την μέθοδο EN 12916 (υγρή χρωματογραφία) και χρωματογραφικές αναλύσεις των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο EN ISO 22854 (αέρια χρωματογραφία) για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της σύστασης τους.

Με την ανάλυση των δειγμάτων και αναγνώριση της σύστασης τους έγιναν οι παρακάτω παρατηρήσεις:

Οι καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων βενζίνης συγκρίθηκαν μεταξύ τους και παρατηρήθηκαν αποκλίσεις από την ιδανική περίπτωση, που οι δύο μέθοδοι απόσταξης θα έδιναν ταυτόσημα αποτελέσματα. Διαπιστώθηκε πως τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων ανάλυσης δεν αποκλίνουν στα σημεία που σχετίζονται με την μετωπική και μέση πτητικότητα αλλά διαφέρουν στην πτητικότητα ουράς. Η ίδια παρατήρηση έγινε και κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των δειγμάτων ντήζελ και λιγότερο κατά την εξέταση των δειγμάτων καυσίμων αεροπορίας/διαλύτη. Αυτές οι αποκλίσεις πιθανόν να οφείλονται στον ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας κατά την απόσταξη με την αυτόματη μέθοδο ASTM D7344.

Ανάμεσα στα δείγματα βενζινών και ντήζελ υπήρχαν τέσσερα δείγματα με αυξημένη περιεκτικότητα σε θείο. Ωστόσο, δεν υπήρξε ένδειξη κατά την σύγκριση των αποτελεσμάτων των αποστάξεών τους που υποδηλώνει την συσχέτιση των αποκλίσεων και της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε θείο.

Επίσης, από τα εννέα συνολικά δείγματα βενζίνης, τα τρία είχαν αιθανόλη στη σύστασή τους και τα δύο είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ. Η αιθανόλη είναι γνωστό πως επηρεάζει την μετωπική πτητικότητα των βενζινών και συγκεκριμένα, μετατοπίζει τα σημεία της καμπύλης απόσταξης που την χαρακτηρίζουν προς τα κάτω. Η ίδια μετατόπιση παρουσιάστηκε στα αποτελέσματα και των δύο μεθόδων απόσταξης.

Ακόμα, τρία δείγματα καυσίμου ντήζελ περιείχαν στην σύσταση τους ποσοστό βιοντήζελ. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε βιοντήζελ (FAME) ήταν 6,5%, 19,6% και 29,2% αντίστοιχα. Όπως φάνηκε από τις καμπύλες απόσταξης που προήλθαν από την χειροκίνητη μέθοδο ASTM D86, με την αύξηση του ποσοστού βιοντήζελ στο καύσιμο ντήζελ η πτητικότητα ουράς μετατοπίζεται προς τα κάτω. Δεν έγινε η ίδια παρατήρηση κατά την απόσταξη των δειγμάτων χρήσει της αυτόματης μεθόδου απόσταξης. Η διαφορά αυτή είναι πιθανόν να οφείλεται στις προδιαγραφές της αυτόματης μεθόδου απόσταξης. Κατά την ισχύουσα έκδοση της, ορίζεται μέγιστη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ περί τα 20%.

Ανακεφαλαιώνοντας, από την διπλωματική εργασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών και εν μέρει στα Χημεία των ΕΛΠΕ, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αυτόματη συσκευή απόσταξης της μεθόδου ASTM D7344, δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα. Αυτό αποδεικνύεται από την μεγάλη διαφορά που καταγράφηκε στα T90 και FBP (πτητικότητα ουράς) με τις δύο συσκευές απόσταξης, αυτήν της ASTM D7344 και της ASTM D86, η οποία είναι εκτός του ορίου αναπαραγωγισιμότητας της κλασσικής μεθόδου ASTM D86.

Τέλος, προτείνεται ρύθμιση των παραμέτρων που συνθέτουν το σύστημα θέρμανσης της συσκευής, που χρησιμοποιείται στην αυτόματη μέθοδο απόσταξης και επανάληψη διεργαστηριακού ελέγχου από την κατασκευάστρια εταιρία για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας της μεθόδου.

## ABSTRACT

The present thesis examines the new automatic distillation method (ASTM D7344) by comparing its results with those of the standard distillation method (ASTM D86).

The samples analyzed were obtained from gasolines, diesels, aviation fuels and solvents (white spirits). The research was based on the participation of the Laboratory in an interlaboratory testing (round robin) and the chemical structure of the samples used was unknown.

The experimental procedure consists of two stages. In the first phase, the distillation of all samples was performed using the two distillation methods: the standard ASTM D86 distillation method and, subsequently, the automatic ASTM D7344 distillation method. In the second stage, it was considered appropriate to perform additional measurements that could provide information on the composition of the samples and their physicochemical properties.

More specifically, the viscosity and density of gasoline samples, aviation fuel and solvent at 15°C and diesel samples at 15°C and 40°C, were initially measured in the NTUA Laboratory of Fuels and Lubricants using the D7042 method. Then, the residue of gasoline samples was determined by using the alternative method under investigation by the Laboratory researchers. Afterwards, the vapor pressure of the gasoline samples was measured using the method EN13016-1, followed by an initial evaluation of the composition using the ERASPEC apparatus, which produced significant results. Next, the cetane number (DCN) of the diesels, aviation fuels and solvent samples was measured using the methods EN 16144, ASTM D7170 and the FIT device. Then, the ANTEK device and the method EN ISO 20846 determined the sulfur content of petrol and diesel samples. Measurements in the NTUA Laboratory of Fuels and Lubricants were completed by taking the transmittance spectra in the infrared of all samples using the FTIR technique and by determining the content of the diesel samples in biodiesel (FAME) using the IROX device. The Chemical Laboratories of Aspropyrgos Refinery of the Hellenic Petroleum performed chromatographic analyses to determine the aromatic content of the diesel samples, by using the method EN 12916 (liquid chromatography), as well as a chromatographic analysis of the gasoline samples using the method EN ISO 22854 (gas chromatography) to determine their composition more accurately.

By analyzing the samples and identifying their composition, the following observations were made:

The distillation curves of the gasoline samples were compared with each other and there was divergence from the ideal case, where the two distillation methods would produce identical results. It was found that the results of the two analytic methods do not differ in points related to the front-end and mid-range volatility, but differ in relation to back-end volatility. The same deviation was observed while comparing the results of the diesel samples. However, testing of the aviation/solvent fuel samples revealed that the deviation was smaller. These differences may arise from the rate of temperature increase during the automatic distillation based on the ASTM D7344 method.

Among the gasoline and diesel samples, four were found with high sulfur content. However, while comparing their distillation results, there was no indication suggesting correlation between the deviations observed and sample sulfur content.

Also, three out of nine gasoline samples contained ethanol and two exhibited high ETBE content. Ethanol is known to affect the front-end volatility of petrol, and in particular, it shifts the points of the distillation curve that characterize it downwards. The same shift occurred in the results of both distillation methods.

Moreover, three diesel samples contained a percentage of biodiesel. Specifically, the biodiesel (FAME) content of these samples was 6.5%, 19.6% and 29.2%. As evidenced by the distillation

curves corresponding to the ASTM D86 manual method, by increasing the percentage of biodiesel in diesel fuel the back-end volatility shifted downwards. The same observation was made during the distillation of the samples using the automatic distillation method. This difference is probably a result of the specifications of the automatic distillation method. In the current version, maximum biodiesel content is set at 20%.

In conclusion, the tests carried out in the scope of this thesis at the Laboratory of Fuels and Lubricants and partly at the Chemical Laboratories of Aspropyrgos Refinery of the Hellenic Petroleum show that the automatic distillation apparatus of the ASTM D7344 method does not provide reliable results. This is evidenced by the wide temperature difference recorded in T90 and FBP (back-end volatility) between the two distillation apparatuses, that of the ASTM D7344 method and the one of the ASTM D86 method, which exceeds the reproducibility limits of the standard ASTM D86 method.

Finally, the manufacturer is suggested to correct the device's heating system settings used in the automatic distillation device and repeat the interlaboratory tests to ensure the reliability of the method.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>17</b>
	2.1 Κατηγορίες καυσίμων.....	17
	2.3 Το αργό πετρέλαιο και ο διαχωρισμός του σε προϊόντα .....	18
	2.4 Προϊόντα ατμοσφαιρικής απόσταξης - Είδη υγρών καυσίμων .....	18
	2.4.1 Βενζίνη .....	18
	2.4.2 Ντήζελ .....	19
	2.4.3 Βιοντήζελ.....	19
	2.4.4 Καύσιμα αεροπορίας .....	19
	2.4.5 Κηροζίνη.....	20
	2.5 Ιδιότητες και χαρακτηριστικά καυσίμων.....	20
	2.5.1 Τάση ατμών .....	21
	2.5.3.1 Αριθμός κετανίου .....	21
	2.5.4 Πτητικότητα.....	22
	2.6 Σύσταση καυσίμων .....	22
	2.6.1 Περιεκτικότητα καυσίμου σε θείο .....	23
	2.6.2 Περιεκτικότητα σε πρόσθετα οξυγονούχα συστατικά.....	23
	2.6.3 Περιεκτικότητα σε αρωματικά .....	24
	2.7 Απόσταξη προϊόντων πετρελαίου-καυσίμων .....	26
	2.7.1 Η κλασική μέθοδος απόσταξης ASTM D86 (EN ISO 3405).....	26
	2.7.2 Η αυτοματοποιημένη μέθοδος απόσταξης ASTM D7344 .....	26
<b>3</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>30</b>
	3.1 Γενικά .....	30
	3.2 Πειραματική διαδικασία .....	30
	3.3 Μέθοδοι-Συσκευές .....	31
	3.3.1 Μέθοδοι Απόσταξης.....	31
	3.3.1.1 Κλασική Μέθοδος Απόσταξης ASTM D86 (EN ISO 3405).....	31
	3.3.1.2 Αυτόματη Μέθοδος Απόσταξης ASTM D7344 .....	32
	3.3.2 Μέθοδοι και συσκευές επιπρόσθετων μετρήσεων .....	33
	3.3.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού πυκνότητας και ιξώδους ASTM D7042 .....	33
	3.3.2.2 Μέθοδος υπολογισμού τάσης ατμών EN 13016-1 .....	33
	3.3.2.3 Μέτρηση υπολείμματος.....	33
	3.3.2.4 Μέθοδος προσδιορισμού περιεκτικότητας σε Θείο EN ISO 20846.....	34
	3.3.2.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) .....	34
	3.3.2.6 Προσδιορισμός ιδιοτήτων βενζίνης με χρήση της συσκευής Eraspec .....	35
	3.3.2.7 Προσδιορισμός Αριθμού Κετανίου μέσω της πειραματικής διάταξης του εργαστηρίου (EN 16144, ASTM D7170, με χρήση της συσκευής FIT).....	35
	3.3.2.9 Προσδιορισμός αρωματικών ενώσεων σε ντήζελ με τη μέθοδο υγρής χρωματογραφίας EN 12916.....	36
	3.3.2.10 Μέθοδος προσδιορισμού υδρογονανθράκων και οξυγονούχων ενώσεων σε δείγματα βενζινών EN ISO 22854 (ASTM D6839).....	36
<b>4</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	<b>37</b>
	4.1 Δείγματα βενζινών (Group 1).....	37
	4.2 Δείγματα ντήζελ (Group 4).....	69
	4.3 Δείγματα διαλύτη (white spirit) και καυσίμου αεροπορίας (jet) - Group 2).....	100
	4.4 Καθαρές ουσίες (Group 0).....	116
<b>5</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ</b> .....	<b>123</b>

<b>6</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>125</b>
----------	---------------------------	------------



## ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

<b>Διάγραμμα 1:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S1..41	
<b>Διάγραμμα 2:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S2..42	
<b>Διάγραμμα 3:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S3..43	
<b>Διάγραμμα 4:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S4..44	
<b>Διάγραμμα 5:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S5..45	
<b>Διάγραμμα 6:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S6..46	
<b>Διάγραμμα 7:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S7..47	
<b>Διάγραμμα 8:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S8..48	
<b>Διάγραμμα 9:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S9..49	
<b>Διάγραμμα 10:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S1 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	50
<b>Διάγραμμα 11:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S2 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	51
<b>Διάγραμμα 12:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S3 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	52
<b>Διάγραμμα 13:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S4 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	53
<b>Διάγραμμα 14:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S5 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	54
<b>Διάγραμμα 15:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S6 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	55
<b>Διάγραμμα 16:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S7 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	56
<b>Διάγραμμα 17:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S8 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	57
<b>Διάγραμμα 18:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S9 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	58
<b>Διάγραμμα 19:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 όλων των δειγμάτων βενζίνης (Group 1) .....	59
<b>Διάγραμμα 20:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S1, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	60
<b>Διάγραμμα 21:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S2, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	60
<b>Διάγραμμα 22:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S3, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	61
<b>Διάγραμμα 23:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S4, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	61
<b>Διάγραμμα 24:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S5, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	62
<b>Διάγραμμα 25:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S6, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	62

<b>Διάγραμμα 26:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S7, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	63
<b>Διάγραμμα 27:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S8, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	63
<b>Διάγραμμα 28:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S9, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	64
<b>Διάγραμμα 29:</b> Σύγκριση των αποτελεσμάτων απόσταξης (χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και αυτόματης ASTM D7344) των δειγμάτων βενζίνης με τον άξονα $y=x$ .....	65
<b>Διάγραμμα 30:</b> Παρουσίαση της απόκλισης από τον άξονα $y=x$ των τριών ομάδων δειγμάτων βενζίνης (περιεκτικότητα σε αιθανόλη, περιεκτικότητα σε ETBE και μηδενικής περιεκτικότητας σε οξυγονούχα).....	66
<b>Διάγραμμα 31:</b> Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αποστάξεων όλων των δειγμάτων βενζίνης με τις μεθόδους (α) ASTM D86 (β) ASTM D7344.....	67
<b>Διάγραμμα 32:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S10 .....	72
<b>Διάγραμμα 33:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S11 .....	73
<b>Διάγραμμα 34:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S12 .....	74
<b>Διάγραμμα 35:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S13 .....	75
<b>Διάγραμμα 36:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S14 .....	76
<b>Διάγραμμα 37:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S15 .....	77
<b>Διάγραμμα 38:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S16 .....	78
<b>Διάγραμμα 39:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S17 .....	79
<b>Διάγραμμα 40:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S22 .....	80
<b>Διάγραμμα 41:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S10 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	81
<b>Διάγραμμα 42:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S11 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	82
<b>Διάγραμμα 43:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S12 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	83
<b>Διάγραμμα 44:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S13 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	84
<b>Διάγραμμα 45:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S14 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	85
<b>Διάγραμμα 46:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S15 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	86
<b>Διάγραμμα 47:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S16 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	87
<b>Διάγραμμα 48:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S17 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	88

<b>Διάγραμμα 49:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S22 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	89
<b>Διάγραμμα 50:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 όλων των δειγμάτων ντήζελ (Group 4) .....	90
<b>Διάγραμμα 51:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S10, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	91
<b>Διάγραμμα 52:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S11, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	91
<b>Διάγραμμα 53:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S12, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	92
<b>Διάγραμμα 54:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S13, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	92
<b>Διάγραμμα 55:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S14, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	93
<b>Διάγραμμα 56:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S15, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	93
<b>Διάγραμμα 57:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S16, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	94
<b>Διάγραμμα 58:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S17, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	94
<b>Διάγραμμα 59:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S22, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	95
<b>Διάγραμμα 60:</b> Σύγκριση των αποτελεσμάτων απόσταξης (χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και αυτόματης ASTM D7344) των δειγμάτων ντήζελ που περιέχουν με τον άξονα $y=x$ .....	96
<b>Διάγραμμα 61:</b> Σύγκριση των αποτελεσμάτων απόσταξης (χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και αυτόματης ASTM D7344) των δειγμάτων ντήζελ που περιέχουν βιοντήζελ με τον άξονα $y=x$ .....	97
<b>Διάγραμμα 62:</b> Παρουσίαση της απόκλισης από τον άξονα $y=x$ των τριών ομάδων δειγμάτων ντήζελ (υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, περιεκτικότητα σε βιοντήζελ).....	98
<b>Διάγραμμα 63:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S18 .....	102
<b>Διάγραμμα 64:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S19 .....	103
<b>Διάγραμμα 65:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S20 .....	104
<b>Διάγραμμα 66:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S21 .....	105
<b>Διάγραμμα 67:</b> Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S24 .....	106

<b>Διάγραμμα 68:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S18 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	107
<b>Διάγραμμα 69:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S19 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	108
<b>Διάγραμμα 70:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S20 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	109
<b>Διάγραμμα 71:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S21 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	110
<b>Διάγραμμα 72:</b> Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S24 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344 .....	111
<b>Διάγραμμα 73:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στην κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 όλων των δειγμάτων jet (Group 2).....	112
<b>Διάγραμμα 74:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος καυσίμου αεροπορίας S18, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	112
<b>Διάγραμμα 75:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος καυσίμου αεροπορίας S19, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	113
<b>Διάγραμμα 76:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος καυσίμου αεροπορίας S20, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	113
<b>Διάγραμμα 77:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος καυσίμου αεροπορίας S21, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	114
<b>Διάγραμμα 78:</b> Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος διαλύτη (white spirit) S24, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86 .....	114
<b>Διάγραμμα 79:</b> Σύγκριση των αποτελεσμάτων απόσταξης (χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και αυτόματης ASTM D7344) των δειγμάτων καυσίμων αεροπορίας και διαλύτη με τον άξονα $y=x$ .....	115
<b>Διάγραμμα 80:</b> Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S25 με τις μέθοδο ASTM D7344 .....	117
<b>Διάγραμμα 81:</b> Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S26 με τις μέθοδο ASTM D7344 .....	118
<b>Διάγραμμα 82:</b> Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S27 με τις μέθοδο ASTM D7344 .....	119
<b>Διάγραμμα 83:</b> Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S28 με τις μέθοδο ASTM D7344 .....	120
<b>Διάγραμμα 84:</b> Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S29 με τις μέθοδο ASTM D7344 .....	121
<b>Διάγραμμα 85:</b> Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S30 με τις μέθοδο ASTM D7344 .....	122

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 1:</b> Κατηγορίες αρωματικών ενώσεων του ντήζελ.....	25
<b>Πίνακας 2:</b> Κατηγοριοποίηση δειγμάτων.....	30
<b>Πίνακας 3:</b> Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο D7042.....	37
<b>Πίνακας 4:</b> Αποτελέσματα μέτρησης υπολείμματος των δειγμάτων βενζίνης με την υπό διερεύνηση μέθοδο μέτρησης υπολείμματος.....	37
<b>Πίνακας 5:</b> Αποτελέσματα μέτρησης της Τάσεως Ατμών των δειγμάτων βενζίνης κατά τη μέθοδο EN 13016.....	38
<b>Πίνακας 6:</b> Εκτίμηση ιδιοτήτων δειγμάτων βενζίνης με χρήση της συσκευής Eraspec.....	38
<b>Πίνακας 7:</b> Προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας EN ISO 22854 (D6839).....	39
<b>Πίνακας 8:</b> Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων βενζίνης σε οξυγονούχα με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας EN ISO 22854 (D6839).....	39
<b>Πίνακας 9:</b> Μετρήσεις περιεκτικότητας σε θείο των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο EN ISO 20846.....	40
<b>Πίνακας 10:</b> Ερμηνεία των χαρακτηριστικών κορυφών των διαγραμμάτων FT-IR των δειγμάτων βενζίνης.....	40
<b>Πίνακας 11:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S1.....	50
<b>Πίνακας 12:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S2.....	51
<b>Πίνακας 13:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S3.....	52
<b>Πίνακας 14:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S4.....	53
<b>Πίνακας 15:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S5.....	54
<b>Πίνακας 16:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S6.....	55
<b>Πίνακας 17:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S7.....	56
<b>Πίνακας 18:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S8.....	57
<b>Πίνακας 19:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S9.....	58
<b>Πίνακας 20:</b> Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των δειγμάτων ντήζελ με τη μέθοδο D7042.....	69
<b>Πίνακας 21:</b> Μετρήσεις περιεκτικότητας σε θείο των δειγμάτων ντήζελ με τη μέθοδο EN ISO 20846.....	70
<b>Πίνακας 22:</b> Προσδιορισμός του αριθμού κετανίου των δειγμάτων ντήζελ, με χρήση της συσκευής FIT.....	70
<b>Πίνακας 23:</b> Προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων ντήζελ ως προς την περιεκτικότητα τους σε αρωματικά με τη μέθοδο υγρής χρωματογραφίας EN 12916.....	70
<b>Πίνακας 24:</b> Ερμηνεία των χαρακτηριστικών κορυφών των διαγραμμάτων FT-IR των δειγμάτων ντήζελ.....	71
<b>Πίνακας 25:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S10.....	81
<b>Πίνακας 26:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S11.....	82

<b>Πίνακας 27:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S12 .....	83
<b>Πίνακας 28:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S13 .....	84
<b>Πίνακας 29:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S14 .....	85
<b>Πίνακας 30:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S15 .....	86
<b>Πίνακας 31:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S16 .....	87
<b>Πίνακας 32:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S17 .....	88
<b>Πίνακας 33:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S22 .....	89
<b>Πίνακας 34:</b> Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων ντήζελ, σε βιοντήζελ με χρήση της συσκευής IROX.....	96
<b>Πίνακας 35:</b> Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των δειγμάτων διαλύτη (white spirit) και καυσίμου αεροπορίας με τη μέθοδο D7042 .....	100
<b>Πίνακας 36:</b> Προσδιορισμός του αριθμού κετανίου των δειγμάτων διαλύτη(white spirit) και καυσίμου αεροπορίας, με χρήση της συσκευής FIT .....	100
<b>Πίνακας 37:</b> Ερμηνεία των χαρακτηριστικών κορυφών των διαγραμμάτων FT-IR των δειγμάτων διαλύτη(white spirit) και καυσίμου αεροπορίας.....	101
<b>Πίνακας 38:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S18 .....	107
<b>Πίνακας 39:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S19 .....	108
<b>Πίνακας 40:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S20 .....	109
<b>Πίνακας 41:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S21 .....	110
<b>Πίνακας 42:</b> Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S24 .....	111
<b>Πίνακας 43:</b> Καθαρές ουσίες που αποστάχθηκαν χρήσει της αυτόματης μεθόδου ASTM D7344 .....	116
<b>Πίνακας 44:</b> Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S25.....	117
<b>Πίνακας 45:</b> Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S26.....	118
<b>Πίνακας 46:</b> Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S27.....	119
<b>Πίνακας 47:</b> Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S28.....	120
<b>Πίνακας 48:</b> Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S29.....	121
<b>Πίνακας 49:</b> Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S30.....	122

## ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 1:</b> Δείγμα βενζίνης.....	18
<b>Εικόνα 2:</b> Ανεφοδιασμός αεροσκάφου με καύσιμο αεροπορίας (jet) .....	19
<b>Εικόνα 3:</b> Καταλυτικός αποπολυμερισμός του λιγνίτη και μετατροπή του σε βιοκαύσιμο.....	20
<b>Εικόνα 4:</b> Δυσμενή αποτελέσματα όξινης βροχής .....	23
<b>Εικόνα 5:</b> (α) Η συσκευή χειροκίνητης απόσταξης ASTM D86, (β) Η συσκευή αυτόματης απόσταξης ASTM D7344 .....	32
<b>Εικόνα 6:</b> Η συσκευή SVM 3000 .....	33
<b>Εικόνα 7:</b> Η συσκευή ANTEK 9000NS .....	34
<b>Εικόνα 8:</b> Η συσκευή Eraspec .....	35
<b>Εικόνα 9:</b> Συσκευή IROX.....	35

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υγρά καύσιμα αποτελούν την κατηγορία καυσίμων με τη μεγαλύτερη κατανάλωση σε όλον τον κόσμο. Λόγω των ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται τόσο σαν καύσιμα σε κινητήρες εσωτερικής καύσης ή για κίνηση οχημάτων, όσο και σαν καύσιμα σε θερμικές εγκαταστάσεις για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρικής ενέργειας.

Παγκοσμίως, γίνονται προσπάθειες και έρευνες για τη βελτίωση της ποιότητας των καυσίμων (και ιδιαίτερα των υγρών καυσίμων), καθώς τα καυσαέρια που προκαλούν κατά την καύση τους είναι μολυσματικά για το περιβάλλον και επικίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου. Για παράδειγμα, τα καύσιμα που περιέχουν ενώσεις θείου, κατά την καύση τους, εκπέμπουν οξείδια του θείου στην ατμόσφαιρα, τα οποία ευθύνονται για το φαινόμενο της όξινης βροχής. Επίσης, το βενζόλιο είναι ένα συστατικό του οποίου η περιεκτικότητα πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, λόγω της έντονης τοξικότητάς του, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι είναι υπεύθυνο για την εκδήλωση λευχαιμίας.

Έχουν θεσπιστεί κανονισμοί κατά τους οποίους τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα οφείλουν να ικανοποιούν ορισμένες προδιαγραφές. Για παράδειγμα, οι βενζίνες πρέπει να ικανοποιούν προδιαγραφές σχετικά με τη σωστή λειτουργία των μηχανών εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ.). Οι προδιαγραφές αυτές αφορούν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της βενζίνης και είναι κυρίως ο αριθμός οκτανίου (octane number) και ο βαθμός αντικροτικής ικανότητας (antiknock rating), αλλά και η πτητικότητα (volatility), τα χαρακτηριστικά καύσης, το περιεχόμενο σε θείο, σε μόλυβδο, σε φώσφορο και μαγγάνιο, το περιεχόμενο σε υδρογονάνθρακες, η οξειδωτική σταθερότητα (stability), η διάβρωση (corrosion) και η μόλυνση της βενζίνης.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι που προσδιορίζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες και τη σύσταση ενός τυχαίου δείγματος καυσίμου. Μέσω των αποτελεσμάτων τους, εξακριβώνεται κατά πόσο το εξεταζόμενο καύσιμο πληροί τις προδιαγραφές. Μία τέτοια μέθοδος είναι η απόσταξη. Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί μια εργαστηριακή μέθοδο που βασίζεται στην πτητικότητα των καυσίμων. Τα αποτελέσματά της, συγκρινόμενα με αντίστοιχα πρότυπα (ευρωπαϊκά (EN 228, EN 590), αμερικανικά κ.α.), παρέχουν πληροφορίες για την ποιότητά τους.

Καθώς ο εργαστηριακός χρόνος είναι πολύτιμος και η εξέλιξη της τεχνολογίας αποτελεί προαπαιτούμενο για την ανάπτυξη των υπηρεσιών που προσφέρει ένα εργαστήριο, η ανάγκη βελτίωσης των μεθόδων που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια εργαστηριακών μετρήσεων ολοένα και εντείνεται. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύγκριση δύο μεθόδων, της παλιάς, χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και της νέας, αυτόματης υπό εξέταση μεθόδου ASTM D7344 απόσταξης καυσίμων.



## 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Κατηγορίες καυσίμων

Τα συμβατικά ή ορυκτά καύσιμα κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκονται.

- *Στερεά καύσιμα:* Περιλαμβάνουν όλα τα συμβατικά καύσιμα που βρίσκονται σε στερεή κατάσταση, δηλαδή το ξύλο και όλες οι κατηγορίες ανθράκων. Στερεό καύσιμο αποτελεί και η τύρφη είναι το γεωλογικά νεώτερο καύσιμο και αποτελείται κυρίως από λιγνίνη και κυτταρίνη. Επίσης, χαρακτηρίζεται από μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία 80-95%.
- *Υγρά καύσιμα:* Περιλαμβάνουν όλα τα καύσιμα που βρίσκονται σε υγρή μορφή. Είναι προϊόντα της κλασματικής απόσταξης πετρελαιοειδών, καθώς επίσης προϊόντα απόσταξης λιθανθράκων και φαιανθράκων ή κατάλοιπα διαφόρων διεργασιών. Ουσιαστικά περιλαμβάνουν όλα τα υγρά προϊόντα που προέρχονται από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου, καθώς και υγρά προϊόντα που λαμβάνονται από αναβάθμιση στερεών καυσίμων ή από πισσοσχιστόλιθους και πετρελαιοάμμους.
- *Αέρια καύσιμα:* Περιλαμβάνουν τα καύσιμα που βρίσκονται σε αέρια κατάσταση. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το φυσικό αέριο (μίγμα υδρογονανθράκων που προέρχεται από πετρελαιοφόρες κοιλότητες - σε φυσική κατάσταση αέριο), τα αέρια που παράγονται από την αναβάθμιση στερεών καυσίμων, τα συνθετικά αέρια πόλης και τα υγραέρια.<sup>[1],[2]</sup>

### 2.2 Είδη υδρογονανθράκων

Τα καύσιμα αποτελούνται κυρίως από ενώσεις του άνθρακα και του υδρογόνου, τους υδρογονάνθρακες.

Οι υδρογονάνθρακες διακρίνονται στις παρακάτω σειρές:

- Αλκάνια (άκυκλοι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες)
- Αλκένια (άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με διπλό δεσμό)
- Αλκίνια (άκυκλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με τριπλό δεσμό)
- Κυκλοαλκάνια (κορεσμένος κλειστός δακτύλιος)
- Αρωματικοί (βενζολικός δακτύλιος)

Για την περαιτέρω εξειδίκευση της ονοματολογίας τους χρησιμοποιείται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο με ανάλογο πρόθεμα. Π.χ. 1-αιθ, 3-βουτ κλπ.

Τα αλκάνια διακρίνονται, ανάλογα με τη δομή τους, σε:

- *Κανονικά αλκάνια* (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, πεντάνιο, εξάνιο κ.ο.κ.) με γενικό μοριακό τύπο:  $C_nH_{2n+2}$
- *Διακλαδισμένα αλκάνια* με ανάλογο μοριακό τύπο για  $n \geq 4$ ,
- *Κυκλικά αλκάνια* (ναφθένια) που χαρακτηρίζονται από την κλειστή κυκλική δομή των ατόμων του άνθρακα (αδαμαντάνιο, δικυκλοεξάνιο, δεκαλίνη κ.α.)

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη τουλάχιστον ενός βενζολικού δακτυλίου (ναφθαλένιο, φαιναθρένιο, διφαινύλιο κ.α.). Ανάλογα με τον αριθμό των βενζολικών δακτυλίων, αναφέρονται ως μονο-, δι-, τρι-αρωματικά κ.ο.κ. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα αλκάνια και τα ναφθένια.

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν υγρά καύσιμα, τα οποία αποτελούν την κατηγορία καυσίμων με τη μεγαλύτερη κατανάλωση παγκοσμίως. Επίσης, λόγω των ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται τόσο σαν καύσιμα σε κινητήρες εσωτερικής καύσης για κίνηση οχημάτων, όσο και σαν καύσιμα σε θερμικές εγκαταστάσεις για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρικής

ενέργειας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα βενζίνης, ντήζελ, διαλύτη (white spirit) και καυσίμων αεροπορίας. Παρακάτω, δίνονται συνοπτικά πληροφορίες για το κάθε είδος καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε.

### **2.3 Το αργό πετρέλαιο και ο διαχωρισμός του σε προϊόντα**

Το αργό πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες με μοριακό βάρος κυμαινόμενο από το μεθάνιο μέχρι βαριά στερεά μόρια που περιέχουν περισσότερα από 80 άτομα άνθρακα στο μόριο. Περιέχει, επίσης, ενώσεις οξυγόνου, αζώτου, θείου και ελάχιστες ποσότητες μεταλλικών ενώσεων και νερού.

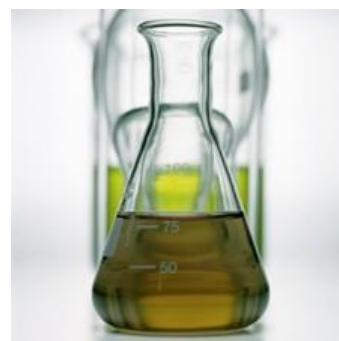
Οι φυσικές διεργασίες αποτελούν τις απλούστερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του αργού πετρελαίου σε προϊόντα. Με τις φυσικές διεργασίες δεν μεταβάλλεται το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο πετρέλαιο, αλλά απλά κλασματώνονται σε ομάδες με παραπλήσια σημεία ζέσης.

Η ατμοσφαιρική απόσταξη είναι η πιο παλιά διεργασία διαχωρισμού του αργού πετρελαίου σε προϊόντα που μπορούν να βρουν πρακτική εφαρμογή. Η απόσταξη είναι μια φυσική διεργασία, που απλά διαχωρίζει το μίγμα των υδρογονανθράκων σε κλάσματα, με συγκεκριμένη περιοχή σημείων ζέσης. Συνήθως, η ατμοσφαιρική απόσταξη δίνει ένα προϊόν κορυφής, που στη συνέχεια διαχωρίζεται σε αέρια, και σε νάφθα. Τα πλευρικά προϊόντα είναι συνήθως τρία. Το ελαφρύτερο είναι η κηροζίνη, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή καυσίμου αεριωθούμενων (jet fuel). Τα άλλα δύο πλευρικά προϊόντα, το ελαφρύ και το βαρύ gasoil, χρησιμοποιούνται είτε αυτούσια, είτε κατόπιν περαιτέρω επεξεργασίας για την παραγωγή πετρελαίου κίνησης και πετρελαίου θέρμανσης.

### **2.4 Προϊόντα ατμοσφαιρικής απόσταξης - Είδη υγρών καυσίμων**

#### **2.4.1 Βενζίνη**

Η βενζίνη είναι μίγμα πολλών πτητικών, εύφλεκτων υγρών υδρογονανθράκων που προέρχονται από το πετρέλαιο και έχουν διαφορετικά σημεία βρασμού. Επομένως, η περιοχή βρασμού της βενζίνης διαφέρει από τα σημεία βρασμού των καθαρών ενώσεων που την αποτελούν. Τα όρια απόσταξης της βενζίνης κυμαίνονται στην περιοχή 30°C έως 210 °C. Από αυτό το εύρος βρασμού και τα σημεία βρασμού γίνονται φανερά τα συστατικά του καυσίμου. Συγκεκριμένα, είναι εκείνοι οι υδρογονάνθρακες που έχουν 4-12 άτομα άνθρακα στην μοριακή τους δομή και εμπίπτουν σε τρεις γενικούς τύπους: παραφινών (συμπεριλαμβανομένων των κυκλοπαραφινών και ισοπαραφινών), ολεφινών και αυτών των αρωματικών.



**Εικόνα 1: Δείγμα βενζίνης**

Αρχικά, ήταν απλά ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας πετρελαίου, αλλά, στη συνέχεια, η βενζίνη έγινε το προτιμώμενο καύσιμο για κινητήρες εσωτερικής καύσης λόγω της υψηλής ενέργειας καύσης και της ικανότητάς της να αναμειγνύεται εύκολα με αέρα σε ένα καμπτρατέρ.

Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο, οι βενζίνες παράγονται από ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Τα συστατικά που αναμιγνύονται για την παρασκευή των βενζινών προέρχονται κυρίως από μονάδες μετατροπής και σε μικρό μόνο ποσοστό από ατμοσφαιρική απόσταξη. Στόχος είναι η παρασκευή ενός τελικού προϊόντος που θα έχει ικανοποιητική συμπεριφορά όταν χρησιμοποιείται σε ένα όχημα υπό διαφορετικές συνθήκες οδήγησης. Ο ρόλος του διυλιστηρίου στην παραγωγή του καυσίμου είναι πολύ σημαντικός, καθώς πρέπει να ικανοποιήσει τις ισχύουσες ευρωπαϊκές ή αμερικανικές προδιαγραφές

(αναλόγως του τρόπου χρήσης του καυσίμου), ενώ ταυτόχρονα πρέπει να βρει διέξοδο στην αγορά για όλα τα συστατικά που διαθέτει.<sup>[2],[3]</sup>

#### 2.4.2 Ντήζελ

Το πετρέλαιο ντήζελ, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης, όπου η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Άλλη κύρια χρήση του είναι σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης (καλοριφέρ) ή σε θερμάστρες πετρελαίου.

Τα πετρέλαια ντήζελ είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων, που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, που προέρχονται κυρίως από την ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Τα διάφορα συστατικά αναμιγνύονται, ώστε το τελικό ντήζελ να ικανοποιεί τις αντίστοιχες προδιαγραφές, οι οποίες αναφέρονται, κυρίως, στα χαρακτηριστικά των καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του. Συγκεκριμένα, τα καύσιμα ντήζελ περιέχουν, κατά κύριο λόγο, ένα μίγμα υδρογονανθράκων που έχουν 10-19 άτομα άνθρακα στην μοριακή τους δομή, οι οποίοι περιλαμβάνουν αλειφατικούς, αρωματικούς και λιγότερο ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Τέλος, το ντήζελ αποστάζει στη περιοχή των 150-380°C.<sup>[2],[3]</sup>

#### 2.4.3 Βιοντήζελ

Η ενεργειακή κρίση που αντιμετωπίζουμε στις μέρες μας οφείλεται στον περιορισμό των ενεργειακών αποθεμάτων. Το βιοντήζελ είναι ένα από τα πλέον υποσχόμενα εναλλακτικά υγρά καύσιμα. Είναι ανανεώσιμο, βιοδιασπώμενο, μη τοξικό, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και μπορεί να αντικαταστήσει το πετρελαϊκό ντήζελ σε πολλές χρήσεις του.

Μπορεί να παραχθεί από φυτικά έλαια καθώς και ζωικά λίπη. Τα έλαια και τα ζωικά λίπη είναι τριγλυκερίδια που αποτελούνται από τρία μακράς αλύσου λιπαρά οξέα. Τα τριγλυκερίδια, όμως, έχουν υψηλό ιξώδες και ως εκ τούτου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε εστέρες μέσω μετεστεροποίησης με μεθανόλη, λόγω του χαμηλού κόστους της. Από ένα μόριο λίπους ή ελαίου λαμβάνονται τρία μικρότερα μόρια εστέρα και ένα μόριο γλυκερίνης. Η γλυκερίνη απομακρύνεται ως παραπροϊόν και οι εστέρες είναι γνωστοί ως βιοντήζελ.

Το βιοντήζελ, λόγω του οξυγόνου που περιέχει (περίπου 10%), είτε χρησιμοποιείται αμιγώς ως καύσιμο, είτε αναμεμιγμένο με συμβατικό ντήζελ, έχει θετική επίδραση στις εκπομπές καυσαερίων σε σχέση με το πετρελαϊκό ντήζελ, με το οποίο έχει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό. Συγκεκριμένα, το βιοντήζελ πλεονεκτεί έναντι του καυσίμου ντήζελ όσον αφορά τη φθορά του κινητήρα, το κόστος και τη διαθεσιμότητα. Επιπλέον, έχει μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα σε σύγκριση με εκείνη του καυσίμου ντήζελ. Επίσης, όταν καίγεται το βιοντήζελ παράγει ρύπους που είναι λιγότερο επιβλαβείς για την υγεία, αφού μειώνει αισθητά την παραγωγή καυσαερίων και συγκεκριμένα αερίων του θερμοκηπίου όπως CO, CO<sub>2</sub> και SO<sub>x</sub>, αφού προέρχεται από βιολογικές πηγές. Τέλος, Οι προδιαγραφές του καυσίμου FAME ρυθμίζονται από το EN 14214 και το ASTM D6751.<sup>[5]-[13]</sup>

#### 2.4.4 Καύσιμα αεροπορίας

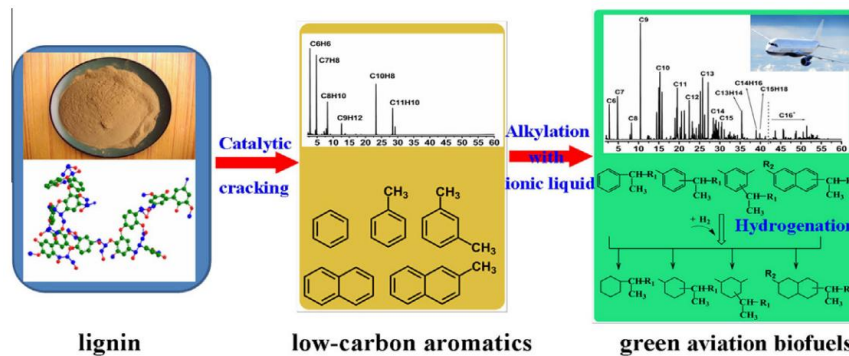
Τα καύσιμα αεροπορίας αποτελούν τα καύσιμα που αναπτύχθηκαν πιο πρόσφατα στη βιομηχανία του πετρελαίου. Το βασικό συστατικό για την παρασκευή τους είναι η κηροζίνη ατμοσφαιρικής απόσταξης, η οποία έχει υποστεί διεργασία γλύκανσης για την απομάκρυνση των μερκαπτανών. Η σύστασή τους απαρτίζεται από κορεσμένους (παραφινικούς και ναφθενικούς),



Εικόνα 2: Ανεφοδιασμός αεροσκάφους με καύσιμο αεροπορίας (jet)

ολεφινικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Η συνεχής αύξηση της ζήτησης εμπορικών καυσίμων αεροπορίας σε συνδυασμό με τα δυνητικά περιβαλλοντικά οφέλη και τις ολοένα πιο αυστηρές περιβαλλοντικές νομοθεσίες έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέας γενιάς βιοκαυσίμων, με ιδιαίτερη έμφαση στα βιοκαύσιμα αεροπορίας από ανανεώσιμη βιομάζα. Έρευνα του Bi P. και συνεργατών του 2015 παρουσιάζει την μετατροπή της λιγνίνης σε καύσιμο αεροπορίας και ντήζελ με καταλυτικό αποπολυμερισμό της λιγνίνης, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.<sup>[14]</sup>



Εικόνα 3: Καταλυτικός αποπολυμερισμός της λιγνίνης και μετατροπή του σε βιοκαύσιμο

#### 2.4.5 Κηροζίνη

Η κηροζίνη, που ονομάζεται επίσης παραφίνη ή παραφινέλαιο, είναι ένα εύφλεκτο ανοιχτόχρωμο-κίτρινο ή άχρωμο ελαιώδες υγρό με χαρακτηριστική οσμή. Λαμβάνεται με απόσταξη του αργού πετρελαίου, ως το κύριο προϊόν, και χρησιμοποιούνται ως καύσιμο σε λαμπτήρες. Λόγω της ανάπτυξης του ηλεκτροφωτισμού, χρησιμοποιείται εναλλακτικά σαν καύσιμο θέρμανσης σε οικιακής χρήσης θερμάστρες ή φούρνους, ως συστατικό καυσίμων ή ως καύσιμο για κινητήρες τζετ, και ως διαλύτης γράσων και εντομοκτόνων.

Η πτητικότητα της κηροζίνης συγκρινόμενη με αυτή άλλων καυσίμων, βρίσκεται μεταξύ της βενζίνης και του πετρελαίου εσωτερικής καύσης/ντήζελ. Αποστάζει μεταξύ των 150 °C και 300 °C, κι έχει σημείο ανάφλεξης περίπου τους 40°C.

Έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση της κηροζίνης στις μηχανές ντήζελ διαδίδεται όλο και περισσότερο και αυτό οφείλεται σε δύο βασικούς λόγους. Πρώτον, ο Οργανισμός της Συνθήκης του Βορείου Ατλαντικού (NATO) ενθαρρύνει τη χρήση του καυσίμου αεροπορίας JP-8 (καύσιμο με βάση την κηροζίνη) σε όλους τους κινητήρες του στρατού του, συμπεριλαμβανομένων των κινητήρων ντήζελ. Δεύτερον, σε ορισμένες χώρες, η νοθεία των καυσίμων αποτελεί σοβαρό θέμα. κατά το οποίο παρανόμως κηροζίνη αναμιγνύεται με ντήζελ.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, είναι ιδιαίτερα επιθυμητή η μελέτη της απόδοσης και των εκπομπών της κηροζίνης και των μειγμάτων της σε κινητήρες ντήζελ. Αν και έχουν πραγματοποιηθεί πειραματικές μελέτες για την καύση κηροζίνης σε κινητήρες ντήζελ, η κακή λιπαντική ικανότητα της καθιστά αδύνατη την χρήση μεγάλων αναλογιών κηροζίνης στο μίγμα καυσίμου καθώς θα προκληθεί ζημιά στον κινητήρα.<sup>[2],[3],[15],[16]</sup>

#### 2.5 Ιδιότητες και χαρακτηριστικά καυσίμων

Καθώς τα καύσιμα αποτελούν μίγματα πολλών υδρογονανθράκων με διαφορετικές μεταξύ τους ιδιότητες, οι ιδιότητες των καυσίμων εξαρτώνται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται και από την περιεκτικότητα σε κάθε είδος.

### 2.5.1 Τάση ατμών

Είναι γνωστό ότι η τάση ατμών ενός υγρού είναι η πίεση που ασκούν οι ατμοί του υγρού όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του. Επειδή η βενζίνη είναι μίγμα πολλών συστατικών, δεν μπορεί να προσδιοριστεί η τάση ατμών της, όπως σε μία ‘καθαρή’ ένωση. Ο παραδοσιακός τρόπος μέτρησης της τάσης ατμών των βενζινών είναι κατά Reid σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-323. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι της ASTM D-323, οι οποίες δίνουν αποτελέσματα συμβατά με αυτές της τεχνικής κατά Reid (χρησιμοποιούν θερμοκρασία 37.8 °C και λόγο ατμών-υγρού 4:1), αλλά χρησιμοποιούν πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (λιγότερο από 5ml) και σε αρκετές περιπτώσεις δεν είναι υποχρεωτική η ψύξη του δείγματος πριν τη μέτρηση. Με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, η τάση ατμών προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 13016-1.<sup>[2],[3]</sup>

### 2.5.2 Πυκνότητα και ιξώδες

Η πυκνότητα είναι μια θεμελιώδης φυσική ιδιότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητες για να χαρακτηρίσει τόσο τα ελαφρά, όσο και τα βαριά κλάσματα πετρελαίου και πετρελαϊκών προϊόντων. Η πυκνότητα ενός καυσίμου δίνει τον λόγο της μάζας ενός συγκεκριμένου όγκου καυσίμου προς τον όγκο αυτό. Μεμονωμένα, η πυκνότητα δεν αποτελεί σημαντική παράμετρο της ποιότητας του καυσίμου, αλλά σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητες του καυσίμου μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες.

Το ιξώδες επηρεάζει τη ροή μέσω των μετρητικών διαφραγμάτων, καθώς ο αριθμός Reynolds είναι συνάρτηση και του ιξώδους. Όμως, ο συντελεστής ροής μέσω των διαφραγμάτων είναι περίπου σταθερός όταν ο αριθμός Reynolds είναι πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή κι επειδή για τους περισσότερους κινητήρες ο αριθμός Reynolds είναι πάνω από αυτό το όριο, δεν παρατηρούνται προβλήματα για τις συνήθεις τιμές κύμανσης του ιξώδους. Αν όμως αυξηθεί υπερβολικά το ιξώδες, τότε η ροή παύει να είναι τυρβώδης, και το υψηλό ιξώδες δεν επιτρέπει ροή της απαιτούμενης ποσότητας καυσίμου και έτσι δημιουργείται φτωχό μίγμα.

Πολλά προϊόντα πετρελαίου, καθώς και ορισμένα συνθετικά προϊόντα από μη πετρελαϊκής προέλευσης προϊόντα, χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά. Η σωστή λειτουργία του εξοπλισμού εξαρτάται από το κατάλληλο ιξώδες του λιπαντικού που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, το ιξώδες παίζει σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση των βέλτιστων συνθηκών αποθήκευσης του καυσίμου, για τον σωστότερο χειρισμό και τη λειτουργικότητα μεγάλων μονάδων. Έτσι, ο ακριβής προσδιορισμός του ιξώδους είναι απαραίτητος για την κάλυψη πολλών προδιαγραφών του προϊόντος.<sup>[3],[17]</sup>

### 2.5.3 Κριτήρια ποιότητας ανάφλεξης

Υπάρχουν δύο τρόποι εκτίμησης της τάσης ενός καυσίμου να αυταναφλέγεται (αυθόρμητα): ο αριθμός κετανίου (για τα καύσιμα ντήζελ) και ο αριθμός οκτανίου (για τις βενζίνες). Στην κλίμακα του αριθμού κετανίου οι υψηλές τιμές αντιπροσωπεύουν τα καύσιμα που αυταναφλέγονται πιο εύκολα και ως εκ τούτου έχουν μεγαλύτερη απόδοση κατά την καύση τους σε μία μηχανή ντήζελ. Από την άλλη, στην κλίμακα μέτρησης του αριθμού οκτανίου, οι υψηλές τιμές χαρακτηρίζουν τα καύσιμα που αντιστέκονται στην αυτανάφλεξη τους, με αποτέλεσμα να έχει μικρότερη τάση να προκαλέσει φαινόμενα κρουστικής καύσης στον βενζινοκινητήρα.

Οι δύο κλίμακες αναπτύχθηκαν έτσι ώστε τα υψηλότερα νούμερα να αντιπροσωπεύουν την υψηλότερη ποιότητα για την αντίστοιχη χρήση. Οπότε, τα καύσιμα με υψηλό αριθμό κετανίου έχουν χαμηλό αριθμό οκτανίου και αντίστροφα.

#### 2.5.3.1 Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου δείχνει την ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου (ευκολία αυτανάφλεξης) κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν σ' ένα κινητήρα ντήζελ. Το κετάνιο είναι κορεσμένος υδρογονάνθρακας και συγκεκριμένα το κ-δεκαεξάνιο (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>). Έχει την ιδιότητα να

αναφλέγεται πολύ εύκολα κάτω από πίεση, γι' αυτό του δόθηκε η τιμή 100. Καθόσον κάθε καύσιμο μίγμα αποτελείται από πολλές διαφορετικές ενώσεις ο αριθμός κετανίου του είναι ένας μέσος όρος που προσδιορίζει τη χρονική καθυστέρηση της ανάφλεξης του μίγματος. Ο αριθμός κετανίου προσδιορίζεται πειραματικά σε πρότυπο κινητήρα ή υπολογίζεται από άλλες ιδιότητες του καυσίμου όπως η πυκνότητα και το εύρος βρασμού. Καύσιμο μίγμα με χαμηλό αριθμό κετανίου καθυστερεί να αναφλεγεί ενώ τα καύσιμα με υψηλό αριθμό κετανίου αναφλέγονται γρήγορα. Επομένως ο αριθμός κετανίου είναι δείκτης της ποιότητας της ανάφλεξης και όχι της ποιότητας του καυσίμου που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες.

Ο απαιτούμενος αριθμός κετανίου εξαρτάται από τη σχεδίαση του κινητήρα, το μέγεθος του, τις συνθήκες ταχύτητας και φορτίου που προορίζεται, τις συνθήκες εκκίνησης και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Υψηλότερος αριθμός κετανίου από τον απαιτούμενο δεν βελτιώνει τη λειτουργία του κινητήρα. Όμως αν τα καύσιμα έχουν χαμηλότερο αριθμό κετανίου από τον προβλεπόμενο θα προκληθούν προβλήματα στη λειτουργία του κινητήρα όπως, δυσκολία στην εκκίνηση ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες και μεγάλα υψόμετρα, επιτάχυνση στο σχηματισμό λάσπης στο λιπαντικό, αύξηση των εκπομπών των καυσαερίων και ειδικά του καπνού, αύξηση του θορύβου και των κραδασμών.<sup>[19],[20]</sup>

### **2.5.3.2 Αριθμός οκτανίου**

Ο αριθμός οκτανίου είναι ένα μέτρο της αντίστασης της βενζίνης (και άλλων καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης ανάφλεξης με σπινθήρα) στην αυτανάφλεξη της. Συγκεκριμένα, το χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης της έγχυσης και έναρξη της καύσης (ανάφλεξη) του καυσίμου. Σε μια συγκεκριμένη μηχανή εσωτερικής καύσης, τα καύσιμα με τον υψηλότερο αριθμό οκτανίου θα έχουν μεγαλύτερες περιόδους καθυστέρησης ανάφλεξης από καύσιμα με χαμηλότερο αριθμό οκτανίου.

Ο αριθμός οκτανίου μια βενζίνης ορίζεται ως το ποσοστό όγκου του ισοοκτανίου σε ένα μίγμα ισοοκτανίου και κ-επτανίου. Για παράδειγμα, μια βενζίνη 87 οκτανίων έχει τον ίδιο αριθμό οκτανίων με ένα μίγμα που αποτελείται από 87% κ.ο. ισοοκτάνιο και 13% κ.ο κ-επτάνιο. Αυτό δεν σημαίνει, ωστόσο, ότι η βενζίνη πράγματι θα πρέπει να περιέχει αυτές τις χημικές ουσίες στις συγκεκριμένες αναλογίες. Σημαίνει απλώς ότι έχει την ίδια αντοχή αυτανάφλεξης με του περιγραφόμενου μίγματος.

### **2.5.4 Πτητικότητα**

Η πτητικότητα, δηλαδή η τάση του καυσίμου να εξατμιστεί, είναι η ιδιότητα του καυσίμου που επηρεάζει την ικανότητά του να εξατμιστεί και να σχηματίσει αναφλέξιμο μίγμα όταν αναμιχθεί με αέρα. Η πτητικότητα ενός καυσίμου είναι μια φυσικοχημική του ιδιότητα που επηρεάζεται από την σύστασή του.

Η πτητικότητα αναφέρεται τελευταία ως χαρακτηριστικό των καυσίμων καθώς αυτή είναι που παίζει τον σημαντικότερο ρόλο στην πειραματική μας μελέτη, και αυτό γιατί, καθώς η απόσταξη είναι ο δρόμος με τον οποίο το διυλιστήριο ξεχωρίζει τα ρεύματα από τα οποία με ανάμιξη παρασκευάζει τα τελικά προϊόντα, είναι ένας σημαντικός παράγοντας ελέγχου της ποιότητας του καυσίμου.

## **2.6 Σύσταση καυσίμων**

Η σύσταση των καυσίμων αναφέρεται κυρίως σε συστατικά, των οποίων η περιεκτικότητα πρέπει να βρίσκεται κάτω από συγκεκριμένα όρια, είτε για περιβαλλοντικούς λόγους είτε για άλλους λόγους, όπως είναι οι κλιματολογικές συνθήκες. Για παράδειγμα, το βενζόλιο είναι ένα συστατικό, του οποίου η περιεκτικότητα πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα λόγω της έντονης τοξικότητάς του (υπεύθυνο για εμφάνιση λευχαιμίας). Οι προδιαγραφές αναφέρουν

συνήθως μέγιστη περιεκτικότητα σε βενζόλιο 1% κ.ο. με στόχο τον πλήρη αποκλεισμό του από τις βενζίνες, αν είναι δυνατόν.

### 2.6.1 Περιεκτικότητα καυσίμου σε θείο

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο σαν ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο, είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα, είτε σε δακτύλιο.

Το όριο που θέτει το πρότυπο EN 228 για την περιεκτικότητα των βενζινών σε θείο είναι κάτω των 10 ppm. Αντίστοιχα, υπάρχουν διαφορετικά όρια για το ντήζελ κίνησης και το ντήζελ θέρμανσης. Συγκεκριμένα για το ντήζελ κίνησης η προδιαγραφή με βάση το πρότυπο EN 590 οριοθετεί την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο στα 10 ppm, και με βάση τις αποφάσεις ΑΧΣ 467/2002 (ΦΕΚ 1531/Β/2003) και 284/2006 (ΦΕΚ 1736/Β/2007), η περιεκτικότητα του ντήζελ θέρμανσης σε θείο στο όριο των 1000 ppm.

Η παρουσία του θείου είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους κι επειδή συμβάλλει στον σχηματισμό αποθέσεων στον θάλαμο καύσης. Το θείο βρίσκεται κυρίως στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες είναι ανεπιθύμητες επειδή είναι δύσσομες και διαβρωτικές.

Τα οξείδια του θείου, που βρίσκονται κατά κύριο λόγο στην ατμόσφαιρα, είναι το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) και, σε μικρότερο ποσοστό, το τριοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_3$ ). Το διοξείδιο του θείου είναι φυτοτοξικό, γιατί καταστρέφει τη χλωροφύλλη των φυτών. Από την άλλη, το τριοξείδιο του θείου ενυδατώνεται με τη βροχή σε θειικό οξύ και αυξάνει τη διάβρωση του εδάφους και των κτιρίων, ενώ προσβάλλει και τα φυτά.

Η αύξηση των οξειδίων του θείου και του αζώτου που μεταφέρονται με τον αέρα από τη Βρετανία και την κεντρική Ευρώπη, ευθύνονται για το φαινόμενο της όξινης βροχής.<sup>[2],[3]</sup>



Εικόνα 4: Δυσμενή αποτελέσματα όξινης βροχής

### 2.6.2 Περιεκτικότητα σε πρόσθετα οξυγονούχα συστατικά

Στοχεύοντας στην αύξηση του αριθμού οκτανίου των βενζινών γίνεται προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων στο καύσιμο. Οι περιορισμένες εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα και η δυνατότητά τους να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (βιομάζα) αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα της χρήσης οξυγονούχων συστατικών έναντι των συμβατικών καυσίμων. Τυπικές οξυγονούχες ενώσεις που χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα αποτελούν οι αιθανόλη (EtOH), μεθανόλη (MeOH), ισοπροπανόλη (IPA), τριτοταγής βουτανόλη (TBA), τριτοταγής άμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME), αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE) και τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE) (του οποίου η χρήση απαγορεύτηκε στις ΗΠΑ λόγω επιμόλυνσης υπογείων υδάτων).

Γενικά, η προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητές της. Συγκεκριμένα, η παρουσία του οξυγόνου περιορίζει τη θερμογόνο δύναμη, τον αριθμό οκτανίου και την τάση ατμών του καυσίμου. Επίσης, τα μίγματα βενζινών με οξυγονούχες ενώσεις συγκρινόμενα με απλά καύσιμα βενζίνης φαίνεται να έχουν καλύτερο RON /MON- Επίσης η παρουσία οξυγόνου δυσχεραίνει την εκκίνηση των οχημάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τέλος, έχει διαπιστωθεί ότι δεν υπάρχουν σημαντικές οικονομικές διαφορές ανάμεσα στα δύο καύσιμα. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, οι οξυγονούχες ενώσεις επηρεάζουν την καμπύλη απόσταξης της βενζίνης, καθώς η πρόσθεση τους έχει επιπτώσεις στην τάση ατμών της βενζίνης και ιδιαιτέρως η μεθανόλη. Όταν αυξάνεται η τάση ατμών της βενζίνης προκαλείται αύξηση των εκπομπών αερίων και των αναθυμιάσεων από το μείγμα μεθανόλης-βενζίνης.

Το MTBE και η αιθανόλη είναι οι δύο οξυγονούχες ενώσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως ως πρόσθετα συστατικά για την παραγωγή αμόλυβδης βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίων.

Η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως καύσιμο μηχανοκίνητων οχημάτων το 1908. Από τη δεκαετία του 1970, συνέβησαν διάφορα γεγονότα που οδήγησαν στην εισαγωγή αιθανόλης στην αγορά βενζίνης, ιδίως στις Ηνωμένες Πολιτείες. Πρώτον, άρχισαν να αναδύονται ανησυχίες όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης βενζίνης. Η απαγόρευση της προσθήκης μολύβδου σε καύσιμα βενζίνης οδήγησε στην αναζήτηση άλλων πρόσθετων παραγόντων, όπως είναι η αιθανόλη με υψηλό αριθμό οκτανίων, έτσι, η ζήτηση της αιθανόλης αυξήθηκε και πόσο μάλλον όταν το Κογκρέσο πέρασε νομοθεσία που απαιτούσε την αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγονούχες ενώσεις στη βενζίνη για τη μείωση των επιβλαβών εκπομπών από κινητές πηγές. Δεύτερον, η υπερθέρμανση του πλανήτη αποτελεί μεγάλο περιβαλλοντικό μέτωπο, και καθώς η αιθανόλη, που είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο, παράγει λιγότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη βενζίνη, η χρήση της ολοένα και αυξάνεται. Τρίτον, ανησυχίες για την ασφάλεια των ενεργειακών πόρων που προκύπτει από το αραβικό εμπάργκο πετρελαίου ώθησε το Κογκρέσο να θεσπίσει φορολογικά κίνητρα για την ενθάρρυνση της παραγωγής εναλλακτικών καυσίμων.

Το ETBE από την άλλη είναι από την άλλη πλευρά μια εξαιρετική επιλογή αλλά ακριβό συστατικό ενίσχυσης του αριθμού οκτανίου με ευεργετική επίδραση στην πίεση ατμών του τελικού βενζίνης. Συγκεκριμένα, το ETBE είναι ένα οξυγονωμένο καύσιμο, που μπορεί να αναμιχθεί με βενζίνη για καλύτερη καύση και έτσι να βελτιώσει τη συνολική ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Το ETBE παράγεται από την αντίδραση αιθανόλης με ισοβουτυλένιο. Το πλεονέκτημα της χρήσης του ETBE ως συστατικό ανάμειξης έγκειται στην εξάλειψη πολλών από τα εμπόδια, όπως η αυξημένη μεταβλητότητα της βενζίνης και ασυμβατότητα με αγωγούς που περιορίζουν την ευρύτερη χρήση της αιθανόλης. Το ETBE έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την αιθανόλη. Μπορεί να αναμιχθεί σε επίπεδο διωλιστηρίου, μπορεί να μεταφερθεί οικονομικά σε περιοχές που προηγουμένως δεν ήταν σε θέση να χρησιμοποιήσουν αιθανόλη. Είναι σύμφωνο με τους γενικούς στόχους της μείωσης των επιπτώσεων της βενζίνης στο περιβάλλον και στον κινητήρα: κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του ETBE, τα πλεονάζοντα βουτάνια που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία διύλισης, μπορούν να μετατραπούν σε ισοβουτυλένιο το οποίο, όταν συνδυάζεται με αιθανόλη, παράγει ένα ενισχυτικό του αριθμού οκτανίων φιλικό προς το περιβάλλον (ETBE).<sup>[21]-[27]</sup>

### 2.6.3 Περιεκτικότητα σε αρωματικά

Ο όρος αρωματικά περιλαμβάνει το σύνολο των ενώσεων που υπάρχουν στα καύσιμα και περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο στο μόριο τους.

Από την μία πλευρά, το βενζόλιο, όπως και οι άλλοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, σαν το τολουόλιο (μεθυλοβενζόλιο) και τα ξυλόλια (διμεθυλοβενζόλια), είναι συστατικά της βενζίνης που αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου τυπικά σε αναλογίες 1-2%. Από την άλλη, η υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες συνδέεται με την κακή ποιότητα του καυσίμου. Γι αυτό και έχουν θεσπιστεί κανονισμοί που έχουν αναγκάσει τα διωλιστήρια να προσθέσουν μονάδες επεξεργασίας για τη μείωση της περιεκτικότητας σε βενζόλιο. Στην ΕΕ, το όριο βενζόλιο καθορίζεται σε 1% κ.ο..


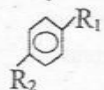
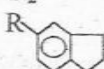
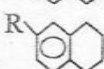
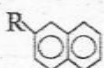
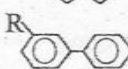
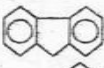
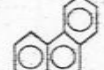

Με βάση την EPA (Environmental Protection Agency) η περιεκτικότητα των καυσίμων ντήζελ σε αρωματικά είναι 35% κ.ο. Στα καύσιμα ντήζελ περιλαμβάνονται υδρογονάνθρακες με 10-20 άτομα άνθρακα, επομένως οι ενώσεις που έχουν αρωματικό δακτύλιο έχουν και ένα τμήμα μη αρωματικό (παραφινικό ή ναφθενικό). Σε μικρές αναλογίες μπορεί να υπάρξουν μόρια με δύο ή και τρεις αρωματικούς δακτυλίους.

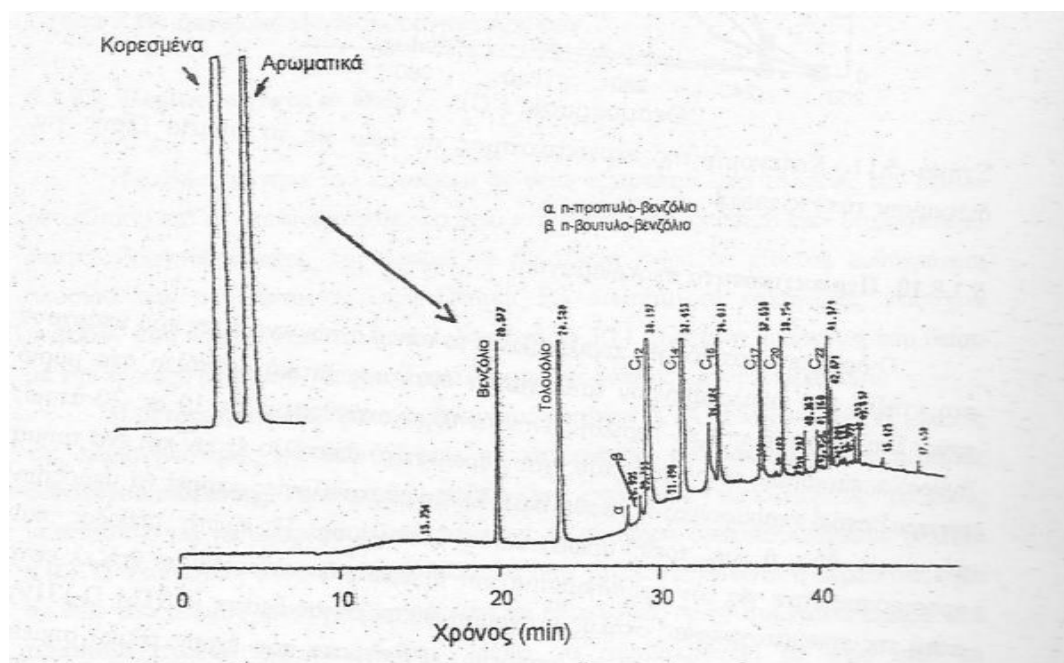
Υπάρχουν, επίσης, ενδείξεις ότι οι εκπομπές σωματιδίων σε καυσαέρια που προέρχονται από την καύση ντήζελ, συσχετίζονται με το αρωματικό περιεχόμενο του καυσίμου. Γι αυτό, έχουν



θεσπιστεί νομοθεσίες για τον περιορισμό των αρωματικών στα καύσιμα ντήζελ και αυτό έχει οδηγήσει σε εξελιγμένες μορφές των διαδικασιών απομάκρυνσης τους. Στο Σχήμα 1 φαίνεται ένα χρωματογράφημα δείγματος ντήζελ με HPLC, όπου διακρίνονται οι κατηγορίες των αρωματικών που περιέχει. Στον Πίνακα 1 δίνονται οι κατηγορίες των αρωματικών αυτών ενώσεων.<sup>[28],[29]</sup>

**Πίνακας 1:Κατηγορίες αρωματικών ενώσεων του ντήζελ**

Κατηγορία	Τύπος ενώσεων	Χημικός Τύπος
Μονο-αρωματικά		
Μονο-υποκατεστημένα	n-Αλκυλο βενζόλια, με το αλκύλιο να κυμαίνεται στην περιοχή C <sub>3</sub> έως C <sub>11</sub>	
Δι- και τρι-υποκατεστημένα	Υποκατεστημένα βενζόλια με αλκύλια διαφορετικού μήκους	
	Αλκυλο-ινδάνια	
	Αλκυλο-τετραλίνες	
Δι-αρωματικά		
Ναφθαλένια	Αλκυλο-ναφθαλένια με το αλκύλιο να κυμαίνεται στην περιοχή C <sub>1</sub> έως C <sub>4</sub>	
Διφαινύλια	Αλκυλο-διφαινύλια με το αλκύλιο να κυμαίνεται στην περιοχή C <sub>1</sub> έως C <sub>4</sub>	
Τρι-αρωματικά		
	Φλουορένιο	
	Φαινανθρένιο	
	Ανθρακένιο	



**Σχήμα 1:Χρωματογράφημα ντήζελ με HPLC**

## **2.7 Απόσταξη προϊόντων πετρελαίου-καυσίμων**

### **2.7.1 Η κλασική μέθοδος απόσταξης ASTM D86 (EN ISO 3405)**

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική διαχωρισμού στη βιομηχανία πετρελαίου και σε άλλες παραγωγικές διαδικασίες υγρών καυσίμων, καθώς και σε ένα μεγάλο μέρος της χημικής βιομηχανίας, είναι η απόσταξη. Για τον σχεδιασμό και τη λειτουργία μιας κατάλληλης εμπορικής και εργαστηριακής μονάδας απόσταξης, απαιτείται η γνώση της κατανομής του σημείου βρασμού των υλικών που πρόκειται να διαχωριστούν. Σε αναγνώριση αυτών των αναγκών, η ASTM ανέπτυξε τις διαδικασίες απόσταξης ASTM D86, D216, D447, D850 και D1078. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε εργαστήρια για τον χαρακτηρισμό του δείγματος, του προϊόντος και τον έλεγχο της ποιότητας του, και, τέλος, τον σχεδιασμό στήλης απόσταξης. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο για την απόσταξη των υγρών καυσίμων είναι η ASTM D86.

Στη μέθοδο αυτή τα είδη των δειγμάτων που αποστάζουν κατηγοριοποιούνται στις εξής κατηγορίες:

Στην *Ομάδα 0 (Group 0)* ανήκουν οι καθαρές ουσίες οι οποίες είναι πτητικές και κατά συνέπεια έχουν σχετικά χαμηλά σημεία ζέσεως. Γι αυτό συνιστάται, πριν την απόσταξη τους, να ψυχθούν κάτω των 10°C.

Στην *Ομάδα 1 (Group 1)* ανήκουν τα καύσιμα με έντονη πτητικότητα. Τα δείγματα αυτών των καυσίμων ψύχονται πριν αποστάζουν και η στήλη ανάκτησης τους διατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, για να μειωθούν οι απώλειες λόγω εξάτμισης.

Στην *Ομάδα 4 (Group 4)* ανήκουν τα καύσιμα που έχουν υψηλό αρχικό σημείο βρασμού και δεν χρειάζονται ιδιαίτερη προετοιμασία, παρά μόνο κατά τους χειμερινούς μήνες, όταν η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλή και το καύσιμο κατά την ανάκτηση του εμφανίζει ζελοειδή μορφή. Τότε, συνιστάται να προστίθεται ζεστό νερό στο λουτρό της συσκευής απόσταξης για να μην φράξει η τελευταία.<sup>[17]</sup>

### **2.7.2 Η αυτοματοποιημένη μέθοδος απόσταξης ASTM D7344**

Η επιτροπή ASTM D02 ενέκρινε το 2007 μια νέα μέθοδο απόσταξης προϊόντων πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση. Η συσκευή MINIDIS, της Grabner Instruments λειτουργεί σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D7344. Το πρότυπο αυτό καλύπτει το ίδιο φάσμα προϊόντων πετρελαίου με την ASTM D86, δίνοντας συγκρίσιμα αποτελέσματα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η μέθοδος ASTM D7344 αναπτύχθηκε ειδικά για μικρό όγκο δείγματος δοκιμίου και μια συσκευή μικρής κλίμακας, η οποία καθιστά δυνατές δοκιμές πεδίου.

Η ASTM D7344 έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την "κλασική" πρότυπη μέθοδο απόσταξης ASTM D86. Πρώτον, ο μικρός όγκος του δείγματος, καθώς η ASTM D7344 λειτουργεί με έναν όγκο δείγματος των 6 mL, σημαίνει μείωση των αποβλήτων, αφού σε σύγκριση με τη μέθοδο ASTM D86 η πρώτη μειώνει τον όγκο του δείγματος 15 φορές. Ως εκ τούτου, τα απόβλητα υλικά μειώνονται σημαντικά. Δεύτερον, η MINIDIS εκτελεί γρήγορη μέτρηση, λόγω του μικρού όγκου του δείγματος κι έτσι η απόσταξη διαρκεί μόλις τον μισό χρόνο σε σχέση με τον χρόνο που απαιτεί η κλασική μέθοδος για να ολοκληρωθεί η απόσταξη. Πιο συγκεκριμένα, η απόσταξη σύμφωνα με την αρχή ASTM D86 διαρκεί 30 λεπτά-περίπου 8 λεπτά από την εκκίνηση της απόσταξης έως το αρχικό σημείο και 20 λεπτά από το αρχικό ως το τελικό σημείο (με ρυθμό 5 mL/λεπτό όπως ορίζει η μέθοδος), ενώ το νέο πρότυπο επιτρέπει τον περιορισμό της διάρκειας της απόσταξης στα 15 λεπτά ή λιγότερο. Η MINIDIS είναι μια «ασφαλής συσκευή». Κι αυτό, γιατί λειτουργεί με μικρά σφραγισμένα κύπελλα και μία μεταλλική στήλη απόσταξης. Έτσι, αν μια συσκευή κατασκευαστεί σύμφωνα με την αρχή της ASTM D7344, δεν χρειάζεται κανένα σύστημα πυρανίχνευσης, όπως η κλασική μέθοδος απόσταξης ASTM D86. Ειδικότερα, μη εύθραυστα κύπελλα χαλκού έχουν αντικαταστήσει την

εύθραυστη υάλινη φλάσκα της ASTM D86. Τέλος, η MINIDIS είναι εύκολη στη χρήση. Η πλήρως αυτόματη λειτουργία της κάνει τη χειρωνακτική διακίνηση του δείγματος περιττή. Το ξέπλυμα, η πλήρωση, η ανύψωση του δείγματος και η εισαγωγή του είναι πλήρως αυτοματοποιημένα.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύγκριση των δύο μεθόδων απόσταξης, της κλασσικής ASTM D86 και της νέας μεθόδου ASTM D7344, χρησιμοποιώντας διάφορα είδη υγρών καυσίμων για να φανούν οι τυχαίες αποκλίσεις τους. Στο πειραματικό μέρος αναφέρονται τα βασικά σημεία των δύο μεθόδων.<sup>[18]</sup>

## **2.8 Διεργαστηριακοί Έλεγχοι**

### **2.8.1 Αξιολόγηση επίδρασης παραμέτρων στα αποτελέσματα μετρήσεων**

Η μέτρηση μιας παραμέτρου ή περισσότερων, γίνεται μετά από μια σειρά διεργασιών, που εμπεριέχουν τυχαία ή συστηματικά σφάλματα, με συνέπεια τον επηρεασμό του τελικού αποτελέσματος. Επομένως, για να μπορεί να αξιολογηθεί ή να συγκριθεί ένα αποτέλεσμα είναι απαραίτητη η γνώση του εύρους τιμών μέσα στο οποίο κυμαίνεται η τελική τιμή του αποτελέσματος. Έτσι, προέκυψε η ανάγκη ενός οδηγού εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης.

Το Διεθνές Γραφείο Μέτρων και Σταθμών (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM) το 1995 εξέδωσε την οδηγία GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurements) για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων. Ο οδηγός αυτός περιγράφει ένα μαθηματικό μοντέλο για την εκτίμηση της αβεβαιότητας σε μια οποιαδήποτε μέτρηση (χημική ή φυσική) και είναι διαθέσιμος στο διαδίκτυο στον ιστότοπο του BIPM.<sup>[30]</sup>

Με βάση την οδηγία του BIPM “International vocabulary of metrology – Basics and general concepts and associated terms” (VIM) και την αντίστοιχη οδηγία της EURACHEM “Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3” σχετικά με την ορολογία στη μετρολογία και τις αναλυτικές μετρήσεις καθιερώθηκαν οι παρακάτω ορισμοί για την αβεβαιότητα, η οποία δεν θα πρέπει να συγχέεται με την έννοια του σφάλματος (bias).<sup>[31]-[35]</sup>:

1. Αβεβαιότητα μετρήσεων είναι η μη αρνητική παράμετρος που χαρακτηρίζει την διασπορά των ποσοτικών τιμών που αποδίδονται στο μετρούμενο μέγεθος, με βάση τις πληροφορίες που χρησιμοποιήθηκαν.
2. Αβεβαιότητα μετρήσεων είναι η παράμετρος που συνδέεται με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης και χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών που μπορούν λογικά να αποδοθούν στο μετρούμενο μέγεθος.

Μπορούμε να διακρίνουμε δύο τύπους αβεβαιότητας ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η εκτίμησή της αβεβαιότητας, αβεβαιότητα τύπου A και αβεβαιότητα τύπου B:

- Αβεβαιότητα τύπου A. Όταν η μέθοδος για την εκτίμηση της αβεβαιότητας βασίζεται στη χρήση στατιστικής ανάλυσης μιας σειράς αποτελεσμάτων του μετρούμενου μεγέθους.
- Αβεβαιότητα τύπου B. Όταν η μέθοδος για την εκτίμηση της αβεβαιότητας βασίζεται στη χρήση οποιουδήποτε άλλου τρόπου εκτός της στατιστικής ανάλυσης όπως για παράδειγμα είναι η αβεβαιότητα από πιστοποιητικά πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRM)<sup>[36]</sup>

Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να εκφραστεί μια αβεβαιότητα είναι οι εξής<sup>[32]</sup>:

- Τυπική αβεβαιότητα (standard uncertainty): ορίζεται η αβεβαιότητα μιας ποσότητας, εκφρασμένη ως τυπική απόκλιση.
- Συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα (combined standard uncertainty): ορίζεται η αβεβαιότητα του μετρούμενου μεγέθους που προκύπτει από το μαθηματικό συνδυασμό των διαφορετικών τυπικών αβεβαιοτήτων και ισούται με την τετραγωνική ρίζα του

αθροίσματος των τετραγώνων των τυπικών αβεβαιοτήτων κάθε συνιστώσας που συνεισφέρει στην αβεβαιότητα.

- Διευρυμένη αβεβαιότητα (expanded uncertainty): αποτελεί τη μορφή της αβεβαιότητας που δίνεται συνήθως από ένα εργαστήριο για να συνοδεύσει ένα αποτέλεσμα που αποστέλλεται στον πελάτη του. Εκφράζει το διάστημα μέσα στο οποίο εκτιμάται ότι βρίσκεται η μετρούμενη τιμή για δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης. Συνήθως η τιμή προκύπτει αν πολλαπλασιάσουμε τη συνδυασμένη αβεβαιότητα με ένα παράγοντα κάλυψης (coverage factor,  $k$ ). Στις χημικές αναλύσεις συνήθως χρησιμοποιείται στάθμη εμπιστοσύνης 95%, οπότε ο παράγοντας κάλυψης είναι  $k=1,96$  (συνηθέστερα  $k=2$ ), ενώ στις περιπτώσεις που θέλουμε στάθμη εμπιστοσύνης 99%, τότε ο παράγοντας κάλυψης είναι  $k=3$ .

Όμως, η οδηγία GUM ενώ είναι μια γενική οδηγία για την εκτίμηση της αβεβαιότητας σε μια οποιαδήποτε μέτρηση, είναι αρκετά δύσχρηστη (γιατί απαιτεί να είναι γνωστές μετρολογικές πληροφορίες σχετικές με τη μέτρηση ή τα μετρητικά συστήματα που δεν είναι πάντα διαθέσιμες) ώστε να εφαρμοστεί σε ένα αναλυτικό χημικό εργαστήριο. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με την πρώτη έκδοση του προτύπου ISO 17025:1999, είχε ως αποτέλεσμα την έκδοση οδηγίας από την EURACHEM για την ποσοτικοποίηση την αβεβαιότητας των αναλυτικών μετρήσεων (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements).<sup>[31],[34]</sup>

Στα επόμενα χρόνια εκδόθηκε μια σειρά από οδηγίες και προτάσεις που εμπεριείχαν εναλλακτικούς τρόπους για την εκτίμηση της αβεβαιότητας, που βασίζονται σε δεδομένα από τον εσωτερικό και εξωτερικό έλεγχο ποιότητας (QC charts, Proficiency tests). Παράλληλα εκδόθηκαν οδηγίες από διάφορους φορείς (NORDTEST, EUROLAB, κ.α.) που εκτιμούν την αβεβαιότητα με διαφορετικές προσεγγίσεις.

### 2.8.2 Διεργαστηριακές Δοκιμές Ικανότητας (Proficiency Test, PT) και Round Robin

Οι παρακάτω ορισμοί προέρχονται από το ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17043:2011

- Δοκιμή Ικανότητας είναι η αξιολόγηση της επίδοσης των συμμετεχόντων σύμφωνα με προκαθορισμένα κριτήρια μέσω διεργαστηριακών συγκρίσεων
- Διεργαστηριακή Σύγκριση είναι η οργάνωση, η εκτέλεση και η αξιολόγηση των μετρήσεων ή δοκιμών επί των αυτών ή ομοειδών αντικειμένων από δύο ή περισσότερα εργαστήρια, σύμφωνα με προκαθορισμένες συνθήκες

Οι Δοκιμές Ικανότητας είναι διεργαστηριακοί έλεγχοι που συμβάλλουν στην εκτίμηση της αβεβαιότητας. Ακόμα, αποτελούν τμήμα του εξωτερικού ελέγχου ποιότητας. Επειδή όμως απαιτείται προσοχή στη χρήση των δεδομένων από τα διεργαστηριακά, γιατί μπορεί να οδηγήσουν σε εσφαλμένη εκτίμηση της αβεβαιότητας, η EUROLAB εξέδωσε τεχνική οδηγία που επισημαίνει τα κριτήρια και τις προϋποθέσεις ώστε να είναι εφικτή η εκτίμηση των συστηματικών σφαλμάτων μέσω δεδομένων που προκύπτουν από διεργαστηριακές δοκιμές.<sup>[37]</sup>

Για παράδειγμα, για να έχουμε ορθή εκτίμηση της αβεβαιότητας από τις διεργαστηριακές συγκρίσεις θα πρέπει τα δείγματα να είναι όσο το δυνατό αντιπροσωπευτικά των δειγμάτων ρουτίνας, ο αριθμός των συμμετοχών σε διεργαστηριακές δοκιμές να είναι κατάλληλος (τουλάχιστον 6) σε κατάλληλο χρονικό διάστημα κ.α.<sup>[31]</sup>

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας των συστηματικών σφαλμάτων μέσω διεργαστηριακών δοκιμών είναι μια νέα προσέγγιση που συμπεριλαμβάνεται στη νέα έκδοση της EURACHEM. Για τον υπολογισμό πρώτα μετατρέπεται το z-score σε % διαφορά για κάθε διεργαστηριακή συμμετοχή και στη συνέχεια υπολογίζεται το RMSbias, δηλαδή η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων όλων των σφαλμάτων (% διαφορά) που έχουν υπολογιστεί, δια τον αριθμό αυτών. Στη συνέχεια συνυπολογίζεται και η αβεβαιότητα του υλικού αναφοράς  $u(C_{ref})$  από το πιστοποιητικό, όπως αναφέρεται στην οδηγία της EURACHEM.<sup>[35]</sup>

Round Robin ονομάζεται μια δοκιμασία που συμβάλλει στην αξιολόγηση των δυνατοτήτων των υπηρεσιών ενός Εργαστηρίου. Σε αυτή τη δοκιμασία, μετρώνται τα ίδια δείγματα από διαφορετικά εργαστήρια. Δηλαδή, είναι ένα εργαλείο προσδιορισμού της επίδρασης των παραμέτρων, που ποικίλλουν μεταξύ των μεμονωμένων εργαστηρίων, κατά τη διάρκεια εργαστηριακών μετρήσεων. Σημειώνεται ότι δεν αποτελεί υποκατάστατο της διαδικασίας βαθμονόμησης ενός οργάνου. Οι δοκιμές round robin χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των ορίων ακρίβειας μιας μεθόδου (επαναληψιμότητα, αναπαραγωγισιμότητα) και είναι απαραίτητες για την αποδοχή μιας μεθόδου από τους διεθνείς οργανισμούς τυποποίησης (ISO, ASTM, DIN, JIS, κλπ)

### **2.8.3 Σύγκριση της ελεγχόμενης μεθόδου με πρότυπη μέθοδο αναφοράς.**

Η σύγκριση αποτελεσμάτων, που λαμβάνονται με δύο διαφορετικές μεθόδους ή με δύο διαφορετικές συνθήκες ή τεχνικές, είναι πολλές φορές απαραίτητη στην χημική ανάλυση. Είναι χρήσιμο να γνωστοποιείται αν μία μέθοδος δίνει τα ίδια αποτελέσματα με την επίσημη μέθοδο. Επίσης η σύγκριση δύο μεθόδων, μπορεί να γίνει για να καθορισθεί εάν δύο ενώσεις ταυτίζονται ή διαφέρουν μεταξύ τους. Η επίλυση τέτοιων προβλημάτων γίνεται με δοκιμασία σημαντικότητας, δηλαδή την απόφαση της ύπαρξης ή μη σημαντικής διαφοράς μεταξύ των δύο πειραματικών τιμών. Το νόημα της σημαντικής διαφοράς είναι ότι η διαφορά μεταξύ των αναλυτικών αποτελεσμάτων, σε δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης (συνήθως 95%), δεν προκαλείται από τυχαία σφάλματα, αλλά από σφάλματα που πρέπει να εντοπισθούν και να γίνουν οι αναγκαίες διορθώσεις. Για να προχωρήσουμε στην εξέταση ύπαρξης συστηματικού σφάλματος, θα πρέπει να μην υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τυπικών αποκλίσεων των δύο συγκρινόμενων μεθόδων. Για το σκοπό αυτό συγκρίνονται οι δύο μέθοδοι και εάν οι δύο σειρές μετρήσεων έχουν τυπικές αποκλίσεις που δεν διαφέρουν σημαντικά (αυτό ελέγχεται εφαρμόζοντας την δοκιμασία F), τότε υπολογίζεται το  $F_{exp}$  (που είναι ο λόγος των τετραγώνων των τυπικών αποκλίσεων, με αριθμητή το τετράγωνο της μεγαλύτερης τυπικής απόκλισης). Η τιμή  $F_{exp}$  συγκρίνεται στη συνέχεια με τη θεωρητική τιμή του F για συγκεκριμένους βαθμούς ελευθερίας και την προκαθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης. Αν το  $F_{exp}$  είναι μικρότερο από το θεωρητικό τότε συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική στατιστικά διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής που υπολογίσαμε και της τιμής αναφοράς και συνεπώς η ελεγχόμενη μέθοδος είναι ισοδύναμη με την πρότυπη μέθοδο.<sup>[38]</sup>

## 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Γενικά

Η εργαστηριακή έρευνα βασίστηκε στη συμμετοχή του Εργαστηρίου σε διαδικασία round robin. Round robin ονομάζεται μια δοκιμασία που συμβάλλει στην αξιολόγηση των δυνατοτήτων των υπηρεσιών ενός Εργαστηρίου. Τα όργανα πρέπει να έχουν βαθμονομηθεί προτού ξεκινήσει η διαδικασία. Επίσης, όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες επαναληψιμότητας: ολοκληρώθηκαν από την ίδια αναλύτρια, χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος εξοπλισμός και οι μετρήσεις ολοκληρώθηκαν σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Να σημειωθεί ότι ο διεργαστηριακός έλεγχος έγινε από την ASTM και είχε τον κωδικό ASTM inter-laboratory study 1058 (ILS-1058), με στόχο την αξιολόγηση της μεθόδου ASTM D7344 σε σχέση με την ASTM D86.

Τα δείγματα που αποτελούν το μέσο της σύγκρισης των δυο μεθόδων απόσταξης απαρτίζονται από δείγματα βενζίνης, ντήζελ, διαλύτη (white spirit), καυσίμων αεροπορίας και καθαρών ουσιών. Για αρχή, χωρίζονται στα αντίστοιχα Groups με βάση την μέθοδο ASTM D86 (για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος) και απαριθμούνται.

**Πίνακας 2: Κατηγοριοποίηση δειγμάτων**

Βενζίνες	Ντήζελ	Διαλύτες (white spirits) Καύσιμα αεροπορίας	Καθαρές ουσίες
Group 1	Group 4	Group 3	Group 0
S1-S9	S10-S17, S22	S18-S21, S24	S25-S30

### 3.2 Πειραματική διαδικασία

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εξέταση της ορθής λειτουργίας της νέας αυτόματης μεθόδου απόσταξης (ASTM D7344), μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων της με αυτά της κλασσικής μεθόδου απόσταξης (ASTM D86).

Αρχικά, έγινε χρήση της κλασσικής μεθόδου απόσταξης ASTM D86 για όλα τα δείγματα, και στη συνέχεια έγιναν οι ίδιες αποστάξεις με χρήση της αυτόματης μεθόδου απόσταξης ASTM D7344. Στα πλαίσια της επαναληψιμότητας των μεθόδων, οι μετρήσεις επανελήφθησαν δύο φορές και για τις δύο μεθόδους, και στα αποτελέσματα φαίνονται οι μέσες τιμές των ενδείξεων της θερμοκρασίας, της ανάκτησης και των χρόνων. Προς αποφυγή σφαλμάτων, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία σε όλες τις μετρήσεις.

Εκτός των δύο βασικών μεθόδων, που είναι αυτές που συγκρίνονται στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετες μετρήσεις σε όλα τα είδη δειγμάτων, καθώς αυτά παρελήφθησαν για διαδικασία round robin, και κρίθηκε σκόπιμο να γίνουν περισσότερες μετρήσεις που θα μπορούσαν να δώσουν πληροφορίες για τη σύστασή τους. Αυτές οι πληροφορίες θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμες για τη σωστότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων.

Πιο συγκεκριμένα, κατά την πειραματική διαδικασία, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ μετρήθηκαν, αρχικά, το ιξώδες και η πυκνότητα των δειγμάτων βενζίνης, καυσίμου αεροπορίας και διαλύτη στους 15°C και των δειγμάτων ντήζελ στους 15°C και 45°C, με τη μέθοδο D7042. Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε το υπόλειμμα των δειγμάτων βενζίνης, με την εναλλακτική μέθοδο που βρίσκεται υπό διερεύνηση και αναλύεται παρακάτω. Ακολούθησε ο υπολογισμός της τάσεως ατμών των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο EN13016-1 και για τα ίδια δείγματα έγινε μια πρώτη αξιολόγηση της σύστασής τους με χρήση

της συσκευής ERASPEC, η οποία έδωσε ενδεικτικά αποτελέσματα. Μετρήθηκε ο αριθμός κετανίου (DCN) των δειγμάτων ντήζελ, καυσίμου αεροπορίας και διαλύτη με τις μεθόδους EN 16144, ASTM D7170, με χρήση της συσκευής FIT. Ύστερα, με χρήση της συσκευής ANTEK και της μεθόδου EN ISO 20846 προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε θείο των δειγμάτων βενζίνης και ντήζελ. Τέλος, ελήφθησαν τα φάσματα διαπερατότητας στο υπέρυθρο όλων των δειγμάτων, μέσω της τεχνικής FTIR. Τέλος, οι μετρήσεις στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής ολοκληρώθηκαν με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των δειγμάτων ντήζελ σε βιοντήζελ (FAME) με χρήση του μηχανήματος IROX.

Στο Χημείο Ελευσίνας των ΕΛΠΕ έγιναν χρωματογραφικές αναλύσεις για τη μέτρηση αρωματικών των δειγμάτων ντήζελ, με την μέθοδο EN 12916 (υγρή χρωματογραφία) και στο Χημείο Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ χρωματογραφικές αναλύσεις των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο EN ISO 22854 (αέρια χρωματογραφία) για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της σύστασής τους.

### **3.3 Μέθοδοι-Συσκευές**

Παρακάτω αναφέρονται και αναλύονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως επίσης και οι δύο βασικές μέθοδοι απόσταξης που μελετήθηκαν.

#### **3.3.1 Μέθοδοι Απόσταξης**

Οι δύο μέθοδοι απόσταξης που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι:

- Κλασσική μέθοδος απόσταξης, ASTM D86 (χειροκίνητη μέθοδος)
- Νέα, υπό εξέταση μέθοδος απόσταξης ASTM D7344 (μίνι-αυτόματη μέθοδος)

##### **3.3.1.1 Κλασσική Μέθοδος Απόσταξης ASTM D86 (EN ISO 3405)<sup>1</sup>**

Η μέθοδος απόσταξης ASTM D86 καλύπτει την ατμοσφαιρική απόσταξη πετρελαϊκών προϊόντων, που δεν περιέχουν μεγάλες ποσότητες υπολειμματικού υλικού, χρησιμοποιώντας μια εργαστηριακή μονάδα απόσταξης για τον ποσοτικό προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τους, όπως είναι το εύρος βρασμού.

Βάσει του είδους του δείγματος, δηλαδή βάσει της ομάδας στην οποία ανήκει (Group 0, 1, 3 ή 4), η πειραματική διαδικασία της απόσταξης διαφέρει σε σημεία. Συγκεκριμένα, αποστάζουν 100ml δείγματος σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και σε συνθήκες θερμοκρασίας που ρυθμίζονται από τον χρήστη, αναλόγως του είδους του δείγματος.

Τα 100ml καυσίμου θερμαίνονται υπό τις συνθήκες που αναφέρει η μέθοδος, και καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του. Οι ατμοί που σχηματίζονται καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει συμπυκνώνονται και συλλέγονται σε ογκομετρικό κύλινδρο, σε ποσοστά του αρχικού όγκου του υγρού. Για να επιτευχθεί αυτό, απαιτείται συστηματικός έλεγχος της θερμοκρασίας και της ανάκτησης, καθώς υπάρχουν συγκεκριμένοι χρόνοι που πρέπει να ακολουθηθούν προκειμένου να ολοκληρωθεί σωστά η διαδικασία.

Η συσκευή της κλασσικής απόσταξης φαίνεται στην Εικόνα 5α.

Οι παρατηρούμενες τιμές θερμοκρασίας διορθώθηκαν για πίεση 101.3 kPa (760 mmHg), με χρήση της εξίσωσης των Sydney -Young (Εξίσωση 1)

$$C_c = 0.0009 (101.3 - P_k) (273 + t_c)$$

Εξ. 1

<sup>1</sup>Η συσκευή της μεθόδου ASTM D86 που χρησιμοποιήθηκε για τις αποστάξεις της παρούσας εργασίας είναι της εταιρείας STANHOPE-SETA, μοντέλο 11870-2 με S/N H17

όπου:

$t_c$  = η παρατηρούμενη τιμή θερμοκρασίας σε βαθμούς °C,

$C_c$  = η διόρθωση που θα πρέπει να προστεθεί αλγεβρικά στην παρατηρούμενη τιμή της θερμοκρασίας

$P_k$  = η βαρομετρική πίεση στον χώρο και την ώρα που γίνεται η απόσταξη, σε kPa

και, στη συνέχεια, αντικαθιστώντας τις διορθωμένες τιμές θερμοκρασίας στην Εξίσωση 2, λαμβάνεται η ένδειξη της θερμοκρασίας για την προβλεπόμενη επί τοις εκατό ποσότητα που εξατμίστηκε.

$$T = T_L + (T_H - T_L) (P_r - P_{rL}) / (P_{rH} - P_{rL})$$

όπου:

$P_r$  = η επί τοις εκατό ανακτηθείσα ποσότητα, που αντιστοιχεί στην προβλεπόμενη επί τοις εκατό ποσότητα που εξατμίστηκε

$P_{rH}$  = η επί τοις εκατό ανακτηθείσα ποσότητα πλησίον και υψηλότερα της  $P_r$

$P_{rL}$  = η επί τοις εκατό ανακτηθείσα ποσότητα πλησίον και χαμηλότερα της  $P_r$

$T$  = η ένδειξη της θερμοκρασίας για την προβλεπόμενη επί τοις εκατό ποσότητα που εξατμίστηκε

$T_H$  = η ένδειξη της θερμοκρασίας για την  $P_{rH}$

$T_L$  = η ένδειξη της θερμοκρασίας για την  $P_{rL}$

Με τις διορθωμένες τιμές θερμοκρασίας και τις αντίστοιχες ανακτήσεις, σχεδιάστηκε η χαρακτηριστική καμπύλη απόσταξης κάθε δείγματος. Οι καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από τη σύσταση του δείγματος.



(α)



(β)

Εικόνα 5: (α) Η συσκευή χειροκίνητης απόσταξης ASTM D86, (β) Η συσκευή αυτόματης απόσταξης ASTM D7344

### 3.3.1.2 Αυτόματη Μέθοδος Απόσταξης ASTM D7344<sup>2</sup>

Η μέθοδος απόσταξης ASTM D7344 καλύπτει την ατμοσφαιρική απόσταξη πετρελαϊκών προϊόντων που δεν περιέχουν μεγάλες ποσότητες υπολειμματικού υλικού, χρησιμοποιώντας μια αυτόματη εργαστηριακή μονάδα απόσταξης, μικρού μεγέθους, για τον ποσοτικό προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τους, όπως είναι το εύρος βρασμού (20-400°C).

<sup>2</sup> Αντιστοίχως, η αυτόματη συσκευή της μεθόδου ASTM D7344, που χρησιμοποιήθηκε για τις αποστάξεις της παρούσας εργασίας, είναι της εταιρείας Grabner Instruments AMETEK, και συγκεκριμένα το μοντέλο DisM16.



Βάσει του είδους του δείγματος, δηλαδή βάσει της ομάδας στην οποία ανήκει (Group 0, 1, 3 ή 4), η πειραματική διαδικασία της απόσταξης πραγματοποιείται σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που ρυθμίζονται από τη συσκευή, αναλόγως του είδους του δείγματος.

Η ποσότητα δείγματος που απαιτείται για την απόσταξη αυτή είναι γύρω στα 6ml, αισθητά μικρότερη από αυτή της κλασσικής μεθόδου, όπως και ο χρόνος που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί η απόσταξη.

Τα αποτελέσματα λαμβάνονται με το πέρας της διαδικασίας σε ηλεκτρονική μορφή, αφού πρώτα έχουν διορθωθεί αυτόματα οι τιμές της θερμοκρασίας, για βαρομετρική πίεση. Η συσκευή της αυτόματης απόσταξης φαίνεται στην Εικόνα 5β.

Με τα αποτελέσματα της αυτόματης μεθόδου, σχεδιάστηκαν οι καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων και συγκρίθηκαν με αυτές που είχαν σαν δεδομένα τα αποτελέσματα της χειροκίνητης μεθόδου απόσταξης.

### **3.3.2 Μέθοδοι και συσκευές επιπρόσθετων μετρήσεων**

#### **3.3.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού πυκνότητας και ιξώδους ASTM D7042<sup>3</sup>**

Αυτή η μέθοδος καλύπτει και καθορίζει μια διαδικασία για την ταυτόχρονη μέτρηση τόσο του δυναμικού ιξώδους όσο και της πυκνότητας των υγρών προϊόντων πετρελαίου και αργού πετρελαίου.

Το αποτέλεσμα που λαμβάνεται από αυτή τη μέθοδο εξαρτάται από την συμπεριφορά του δείγματος και προορίζεται για εφαρμογή σε υγρά για τα οποία κατά κύριο λόγο η τάση διάτμησης και ο ρυθμός διάτμησης είναι ανάλογα (Νευτώνεια συμπεριφορά ροής).



**Εικόνα 6: Η συσκευή SVM 3000**

#### **3.3.2.2 Μέθοδος υπολογισμού τάσης ατμών EN 13016-1<sup>4</sup>**

Η αρχή της μεθόδου EN 13016-1 βασίζεται στη μέτρηση της τάσης ατμών σε συνθήκες κενού. Οι συνθήκες πραγματοποίησης των μετρήσεων βάσει αυτού του προτύπου είναι : (α) λόγος ατμού/υγρού ίσος με 4:1 και (β) θερμοκρασία στους 37,8 °C. Στον θάλαμο μέτρησης της συσκευής δημιουργείται κενό με την εκτόνωση εμβόλου μέσα στον χώρο του θαλάμου. Η θερμοκρασία στον θάλαμο ελέγχεται μέσω μιας υψηλής απόδοσης θερμοηλεκτρικής διάταξης (thermoelectric module) με υψηλής ακρίβειας αισθητήρα (Pt 100 RTD sensor).

Η τάση ατμών κορεσμένου αέρα (Air Saturated Vapor Pressure) ASVP ορίζεται ως η ολική πίεση που ασκείται σε συνθήκες κενού από κορεσμένα σε αέρα πετρελαϊκά προϊόντα, απουσία αδιάλυτου νερού. Η ολική πίεση είναι το άθροισμα της μερικής πίεσης του δείγματος και της μερικής πίεσης του διαλυμένου αέρα.<sup>[2]</sup>

#### **3.3.2.3 Μέτρηση υπολείμματος**

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του υπολείμματος, που απομένει μετά από εξάτμιση και πυρόλυση ενός καυσίμου, αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσής του με βαρύτερα κλάσματα πετρελαίου, αν υπερβαίνει το 2 % v/v (το ποσοστό αυτό αν εκφραστεί σε % w/w θα είναι μεγαλύτερο του 2).

<sup>3</sup> Η συσκευή που προσδιόρισε την πυκνότητα και το ιξώδες των δειγμάτων είναι η SVM 3000, Stabinger Viscometer της Anton Paar

<sup>4</sup> Η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι η MINIVAP VPEXPERT της Grabner Instruments AMETEK.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται μια νέα μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος. Η νέα αυτή μέθοδος είναι πιο γρήγορη από εκείνη της ατμοσφαιρικής απόσταξης, ενώ απαιτεί και πολύ μικρότερη ποσότητα δείγματος (περίπου 4 ml). Το βασικότερο όμως πλεονέκτημά της είναι ότι μπορεί να δώσει καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τον εντοπισμό επιμολύνσεων χαμηλότερων ποσοστών, ειδικότερα στην περιοχή συγκεντρώσεων γύρω από το 2% w/w όπου με τη μέθοδο της απόσταξης δεν είναι εφικτός ο εντοπισμός των επιμολύνσεων. Αυτό συμβαίνει κατά κύριο λόγο επειδή η θερμοκρασία στην οποία ρυθμίζεται ο φούρνος του υπολείμματος είναι 220°C, ενώ η θερμοκρασία κατά την ατμοσφαιρική απόσταξη δεν ξεπερνάει τους 210°C, καθώς υπακούει στο όριο που τίθεται από το πρότυπο EN ISO 228. Τα παραπάνω καθιστούν ιδιαίτερα σημαντική τη χρήση της νέας εργαστηριακής μεθόδου.<sup>[29]</sup>

### 3.3.2.4 Μέθοδος προσδιορισμού περιεκτικότητας σε Θείο EN ISO 20846<sup>5</sup>

Είναι μια μέθοδος προσδιορισμού της περιεκτικότητας καυσίμων σε θείο, που βασίζεται σε φθορισμό υπεριώδους ακτινοβολίας (UV). Συγκεκριμένα, προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των βενζινών που περιέχουν μέχρι 3,7 %(m/m) οξυγόνο (συμπεριλαμβανομένων εκείνων που αναμειγνύονται με αιθανόλη μέχρι περίπου 10 % (V/V)), και ντήζελ, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που περιέχουν έως, περίπου, 10%(V/V) μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), έχοντας περιεκτικότητα σε θείο, σε ένα εύρος, από 3 mg/kg έως 500 mg/kg. Μπορούν να αναλυθούν κι άλλα προϊόντα, αλλά στοιχεία ακριβείας υπάρχουν μόνο για καύσιμα αυτοκινήτων.



Εικόνα 7: Η συσκευή ANTEK 9000NS

### 3.3.2.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR)<sup>6</sup>

Η φασματοσκοπία υπερέυθρου είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην απορρόφηση υπερέυθρου (μήκη κύματος από 1 έως 100μm) από κάποιο μέσο που εξετάζεται. Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν ταλαντωτικές και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια.

Η επικρατέστερη μέθοδος είναι η φασματοσκοπία με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Πρόκειται για μια τεχνική μέτρησης, για τη συλλογή των υπερέυθρων φασμάτων, στην οποία, αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολόμετρου. Αφού περάσει μέσα από το δείγμα, το μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα. Η εκτέλεση μετασχηματισμού Fourier έχει ως αποτέλεσμα ένα φάσμα όμοιο με εκείνο που παίρνουμε από τη συμβατική φασματοσκοπία διασποράς.

Το πλεονέκτημα της FTIR είναι η ταχύτητά της. Ενώ στη συμβατική μέθοδο κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά, στο συμβολόμετρο όλα τα σημεία εξετάζονται συγχρόνως και μετά διαχωρίζονται με ταχύτατο υπολογισμό από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.<sup>[2],[4],[40]</sup>

<sup>5</sup> Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η ANTEK 9000 Series .

<sup>6</sup> Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη φασματοσκοπία υπερέυθρου είναι η : IR Affinity-1 (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer), της Shimadzu

### 3.3.2.6 Προσδιορισμός ιδιοτήτων βενζίνης με χρήση της συσκευής Eraspec

Είναι μια συσκευή ανάλυσης πολλαπλών καυσίμων της eralytics GmbH. Εκτιμά τις συγκεντρώσεις των συστατικών των καυσίμων και των σύνθετων παραμέτρων. Για παράδειγμα, αρωματικά, όπως βενζόλιο (ASTM D6277), οξυγονούχες ενώσεις, όπως MTBE ή αιθανόλη (ASTM D5845) και βελτιωτικά αριθμού οκτανίου, όπως MMT για τις μετρήσεις της βενζίνης. Γνωρίζοντας την ακριβή σύνθεση του καυσίμου, ωστόσο, επιτρέπει επίσης τον υπολογισμό πιο σύνθετων παραμέτρων καυσίμων, δειγμάτων βενζίνης, ντήζελ ακόμα και εξειδικευμένων καυσίμων, όπως είναι τα καύσιμα που περιέχουν αιθανόλη. Η συσκευή ERASPEC χρησιμοποιεί χημειομετρικά μοντέλα, που βασίζονται στις βιβλιοθήκες των καυσίμων, για τον υπολογισμό παραμέτρων όπως RON, MON ή κλάσματα απόσταξης και εξάτμισης από το φάσμα της βενζίνης. Επίσης, καλύπτει τον αριθμό και το δείκτη κετανίου και πολλά άλλα για τα καύσιμα ντήζελ.



Εικόνα 8: Η συσκευή Eraspec

Αξιοσημείωτος είναι ο χρόνος που διαρκεί η μέτρηση, ο οποίος είναι γύρω στο ένα λεπτό.

### 3.3.2.7 Προσδιορισμός Αριθμού Κετανίου μέσω της πειραματικής διάταξης του εργαστηρίου (EN 16144, ASTM D7170, με χρήση της συσκευής FIT)<sup>7</sup>

Στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, υπάρχει πειραματική διάταξη προσδιορισμού του DCN (Derived Cetane Number) με χρήση της συσκευής FIT (Fuel Ignition Tester). Βασικό στοιχείο της διάταξης (Εικόνα 10) είναι ο θάλαμος σταθερού όγκου, ο οποίος πληρώνεται με τυποποιημένο ατμοσφαιρικό αέρα (συνθετικό αέρα Air Zero) σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία, που προσομοιάζουν το εσωτερικό ενός κυλίνδρου μηχανής ντήζελ κατά τη φάση της συμπίεσης, λίγο πριν την έναρξη της έγχυσης καυσίμου.

Το εξεταζόμενο καύσιμο τοποθετείται σε ειδικό δοχείο της συσκευής και την κατάλληλη στιγμή που η θερμοκρασία και πίεση του θαλάμου, όπως και η θερμοκρασία του καυσίμου και του συστήματος ψύξης, βρίσκονται σε ορισμένα από τη μέθοδο όρια, πραγματοποιείται έγχυση, η διάρκεια της οποίας βρίσκεται και αυτή εντός καθορισμένων ορίων. Το καύσιμο αναφλέγεται μέσα στον θάλαμο καύσης σταθερού όγκου και ένας αισθητήρας πίεσης υψηλού ρυθμού δειγματοληψίας μας δίνει το διάγραμμα πίεσης-χρόνου μέσα στον θάλαμο.

### 3.3.2.8 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε βιοντήζελ (FAME) των δειγμάτων ντήζελ με χρήση της συσκευής IROX DIESEL<sup>8</sup>

Η συσκευή IROX DIESEL είναι ένα πλήρως αυτοματοποιημένο φασματομέτρο υπερύθρου (mid-FTIR). Αναλύει με ακρίβεια και ταχύτητα δείγματα ντήζελ και το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της είναι η δυνατότητα μέτρησης της περιεκτικότητας των δειγμάτων ντήζελ σε FAME (βιοντήζελ).



Εικόνα 9: Συσκευή IROX

<sup>7</sup> Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Waukesha.

<sup>8</sup> Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Grabner Instruments AMETEK.



Εικόνα 10: Η συσκευή FIT

### 3.3.2.9 Προσδιορισμός αρωματικών ενώσεων σε ντήζελ με τη μέθοδο υγρής χρωματογραφίας EN 12916

Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των αρωματικών ενώσεων σε ντήζελ είναι αυτή της χρωματογραφίας στήλης με χρήση φθορίζοντος δείκτη (ASTM D-1319, EN 15553). Η μέθοδος αυτή έχει αμφίβολη ακρίβεια για δείγματα που έχουν τελικό σημείο βρασμού πάνω από 315°C κι έχει πλέον αντικατασταθεί από νέες μεθόδους που χρησιμοποιούν τεχνικές HPLC ή χρωματογραφίας με ρευστό σε υπερκρίσιμες συνθήκες (supercritical fluid chromatography). Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 θέτει κριτήριο μέγιστης περιεκτικότητας για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (δι- και τρι- αρωματικοί υδρογονάνθρακες) στο 8,0% m/m οι οποίοι μετρώνται με HPLC σύμφωνα με τη μέθοδο EN 12916. Η μέθοδος αυτή περιγράφει υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανίχνευση του δείκτη διάθλασης. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκε στο Χημείο Ελευσίνας των ΕΛΠΕ.

### 3.3.2.10 Μέθοδος προσδιορισμού υδρογονανθράκων και οξυγονούχων ενώσεων σε δείγματα βενζινών EN ISO 22854 (ASTM D6839)

Αποτελεί μια πολυδιάστατη μέθοδο αέριας χρωματογραφίας (GC). Η μέθοδος αυτή προσδιορίζει τον τύπο των υδρογονανθράκων και των οξυγονούχων ενώσεων που περιέχονται σε δείγματα βενζινών. Συγκεκριμένα, προσδιορίζονται οι ολεφινικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, η περιεκτικότητα σε βενζόλιο, οι οξυγονούχες ενώσεις και η συνολική περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Αυτή η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο Χημείο Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ.

## 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Καθώς ο σκοπός της εργασίας είναι η σύγκριση των δύο μεθόδων απόσταξης (χειροκίνητης και αυτόματης), τα αποτελέσματα θα χωριστούν σε τρεις κατηγορίες που θα χαρακτηρίζονται από το είδος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα, θα συγκριθούν τα αποτελέσματα, βενζινών, ντήζελ και καυσίμων αεροπορίας-διαλυτών (white spirits).

### 4.1 Δείγματα βενζινών (Group 1)

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα των επιπρόσθετων μετρήσεων των δειγμάτων βενζινών, τα οποία βοηθούν στην κατανόηση της σύστασης και των ιδιοτήτων τους, και στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα των αποστάξεων των δειγμάτων βενζίνης, σε πίνακες και διαγράμματα.

Πρώτα, μετρήθηκε η πυκνότητα και το ιξώδες των δειγμάτων βενζίνης με χρήση της μεθόδου D7042. Οι μετρήσεις έγιναν στους 15 °C και τα αποτελέσματα τους φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.

**Πίνακας 3: Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο D7042**

Δείγματα βενζινών	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Θερμοκρασία	15°C	15°C	15°C	15°C	15°C	15°C	15°C	15°C	15°C
Δυναμικό ιξώδες (mPa*s)	0,550	0,510	0,568	0,490	0,489	0,518	0,539	0,508	0,522
Κινηματικό ιξώδες (mm <sup>2</sup> /s)	0,729	0,705	0,756	0,680	0,654	0,680	0,708	0,671	0,735
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	754,3	721,8	751,2	720,9	748,1	760,0	760,9	757,3	710,1

Στη συνέχεια, ακολουθώντας την υπό διερεύνηση μέθοδο, μετρήθηκε το υπόλειμμα των δειγμάτων βενζίνης. Η μέθοδος επαναλήφθηκε τέσσερις φορές για κάθε δείγμα. Στον Πίνακα 4 αναγράφονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων.

**Πίνακας 4: Αποτελέσματα μέτρησης υπολείμματος των δειγμάτων βενζίνης με την υπό διερεύνηση μέθοδο μέτρησης υπολείμματος**

Δείγματα	Υπόλειμμα	Τυπική απόκλιση	Δείγματα	Υπόλειμμα	Τυπική απόκλιση
S1	2,0	0,1	S6	1,4	0,0
S2	1,9	0,1	S7	1,6	0,1
S3	1,7	0,1	S8	1,2	0,3
S4	1,7	0,1	S9	1,2	0,0
S5	1,1	0,0			

Ακολούθησε ο αυτόματος προσδιορισμός της τάσεως ατμών με τη συσκευή MINIVAP χρησιμοποιώντας την μέθοδο EN13016. Τα αποτελέσματα της μέτρησης φαίνονται στον Πίνακα 5.

**Πίνακας 5: Αποτελέσματα μέτρησης της Τάσεως Ατμών των δειγμάτων βενζίνης κατά τη μέθοδο EN 13016**

Δείγματα	DVPE(kPa)	ASVP(kPa)	Δείγματα	DVPE(kPa)	ASVP(kPa)
<b>S1</b>	74,2	80,8	<b>S6</b>	59,5	65,6
<b>S2</b>	80,4	87,2	<b>S7</b>	51,3	57,1
<b>S3</b>	48,3	54	<b>S8</b>	58,3	64,3
<b>S4</b>	64,3	70,5	<b>S9</b>	37,5	42,8
<b>S5</b>	67,4	73,7			

Με χρήση της συσκευής Eraspec έγινε ένας πρώτος προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων βενζίνης που εξετάστηκαν κατά τη διαδικασία του round robin. Στον Πίνακα 6 αναγράφονται τα αποτελέσματα.

**Πίνακας 6: Εκτίμηση ιδιοτήτων δειγμάτων βενζίνης με χρήση της συσκευής Eraspec**

Δείγματα	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
<b>RON</b>	96	93,6	95	90,5	94,6	96,7	94,5	99,2	90,7
<b>MON</b>	85,4	84,6	85,5	82,8	85,5	85,1	84,7	87,7	85,1
<b>ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v</b>	10,7	9,67	9,9	0	0,62	0,53	0,66	0,53	0
<b>ΜΤΒΕ % v/v</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>ΔΙΠΕ</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>ΕΤΒΕ</b>	0	0	0	0	0	10,9	0	13,5	0
<b>ΤΑΜΕ</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w</b>	3,91	3,69	3,63	0	0,23	1,87	0,24	2,27	0
<b>ΟΛΙΚΟ ΕΥΛΟΙΟ % v/v</b>	14,02	3,79	8,84	4,19	13	11,8	11,58	12,59	0,71
<b>ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v</b>	15	2,27	0,97	2,5	14,3	9,12	9,42	9,91	8,15
<b>ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v</b>	3,8	10,1	0	14,7	0,5	13,5	6,9	7,1	0
<b>ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v</b>	52	64,5	64,2	67,4	62,6	40,9	54,2	44,5	90,9
<b>ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v</b>	33,5	15,7	25,9	18	36,3	34,1	38,2	34,3	9,1
<b>BENZOLIO % v/v</b>	0,21	0,42	0,37	0,42	1,34	0,81	0,78	0,7	0
<b>ΜΑΓΓΑΝΙΟ</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>ΜΜΤ</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>S-DENSITY</b>	753,2	720,4	750,5	720,0	746,5	759,2	760,6	756,4	709,4

(Παρατηρείται πως η μέτρηση της πυκνότητας των δειγμάτων, πρώτα με τη μέθοδο D7042 και στη συνέχεια με χρήση της συσκευής Eraspec, παρουσιάζει διαφορά που κυμαίνεται από 0,3 έως 1,4 kg/m<sup>3</sup>. Η διαφορά αυτή, επιτρέπει την επιβεβαίωση της ορθότητας των μετρήσεων.)

Στους Πίνακες 7 και 8 αναγράφονται τα αποτελέσματα των χρωματογραφικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο των ΕΛΠΕ. Με τις μετρήσεις αυτές διαγράφεται μια πιο σαφής εικόνα της σύστασης των δειγμάτων βενζίνης. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 8 φαίνονται αναλυτικά οι οξυγονούχες ενώσεις που περιέχονται στα δείγματα και η ποσότητα τους κατ' όγκο.

**Πίνακας 7: Προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας EN ISO 22854 (D6839)**

Δείγματα	Νάφθνια	Παραφίνες	Κυκλο- ολεφίνες	Ολεφίνες	Αρωματικά	Οξυγονούχα	Σύνολο
<b>S1</b>	3,33	42,99	0,74	4,75	36,89	11,31	100
<b>S2</b>	6,9	58,36	1,48	7,96	15,04	10,26	100
<b>S3</b>	10,93	48,91	0,21	1,31	28,59	10,05	100
<b>S4</b>	8,27	60,03	2,73	11,97	17,00	0,00	100
<b>S5</b>	8,81	50,01	0,08	0,65	40,44	0,00	100
<b>S6</b>	6,38	33,75	1,48	8,48	38,15	11,76	100
<b>S7</b>	7,43	41,08	0,92	7,9	42,66	0,00	100
<b>S8</b>	3,32	35,27	0,94	7,02	37,95	15,5	100
<b>S9</b>	0,4	90,97	0,01	0,25	8,53	0,00	100

**Πίνακας 8: Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων βενζίνης σε οξυγονούχα με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας EN ISO 22854 (D6839)**

a/a	Αιθανόλη(v/v)	ETBE(v/v)	MTBE(v/v)	TAME(v/v)	TBA(v/v)	κ-Βουτανόλη (v/v)	Ολικό Οξυγόνο (w/w)
<b>S1</b>	<b>11,31</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>4,07</b>
<b>S2</b>	<b>10,24</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,02</b>	<b>3,91</b>
<b>S3</b>	<b>10,05</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>3,67</b>
<b>S4</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>S5</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>S6</b>	<b>0,08</b>	<b>11,11</b>	<b>0,34</b>	<b>0,15</b>	0,09	0,00	<b>1,83</b>
<b>S7</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>S8</b>	<b>0,09</b>	<b>14,49</b>	<b>0,78</b>	0,00	<b>0,14</b>	0,00	<b>2,43</b>
<b>S9</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Συγκρίνοντας ποιοτικά τα αποτελέσματα των χρωματογραφικών αναλύσεων και αυτά της μέτρησης του Eraspec, διαπιστώθηκε καλή συσχέτιση. Αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν είναι πιθανόν να οφείλονται στη βαθμονόμηση των συσκευών. Πιο συγκεκριμένα, η μήτρα δειγμάτων που έχει χρησιμοποιηθεί για την βαθμονόμηση της συσκευής Eraspec βασίστηκε σε δείγματα που προέρχονται από ευρωπαϊκά διυλιστήρια, ενώ τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αμερικάνικης προελεύσεως. Γενικά, τα αποτελέσματα μιας μέτρησης που λαμβάνονται με χρήση συσκευής, εξαρτώνται από τις συνθήκες βαθμονόμησης, το είδος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην βαθμονόμηση της συσκευής και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην αξιολόγηση τους.

Στη συνέχεια, για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε θείο των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος EN ISO 20846 και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 9 (αναγράφονται σε ppm μάζας).

**Πίνακας 9: Μετρήσεις περιεκτικότητας σε θείο των δειγμάτων βενζίνης με τη μέθοδο EN ISO 20846**

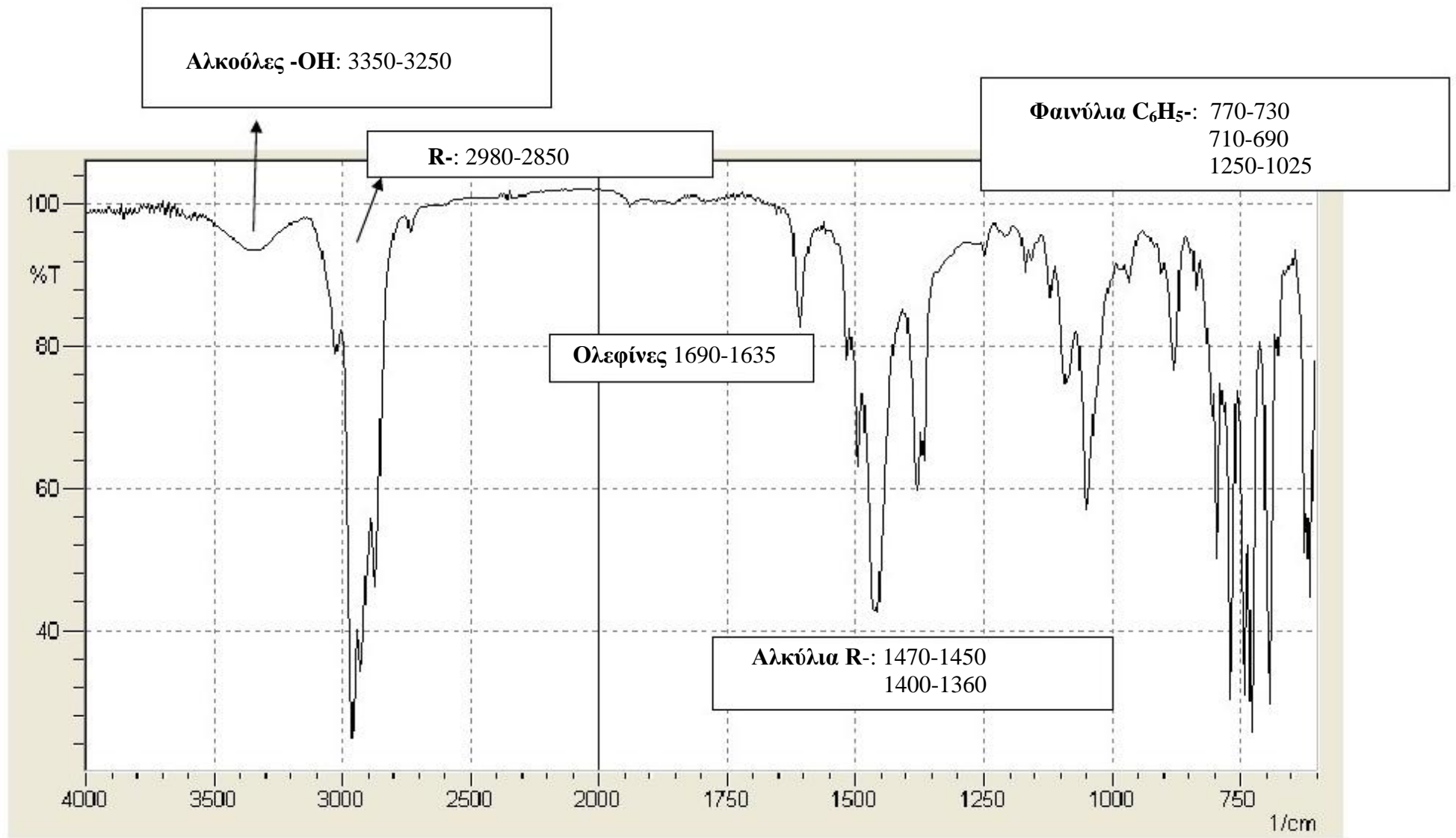
Δείγματα	ppm (μάζας) περιεκτ. S	Δείγματα	ppm (μάζας) περιεκτ. S
1	81,3	6	8,0
2	44,5	7	5,7
3	3,2	8	4,2
4	53,2	9	3,2
5	2,9		

Τέλος, ακολουθούν τα φάσματα διαπερατότητας υπερύθρου (Διαγράμματα FTIR 1-9) των δειγμάτων βενζίνης, αφού πρώτα εξηγηθούν λεπτομερώς οι χαρακτηριστικές κορυφές των διαγραμμάτων, συγκεκριμένα στον Πίνακα 10.

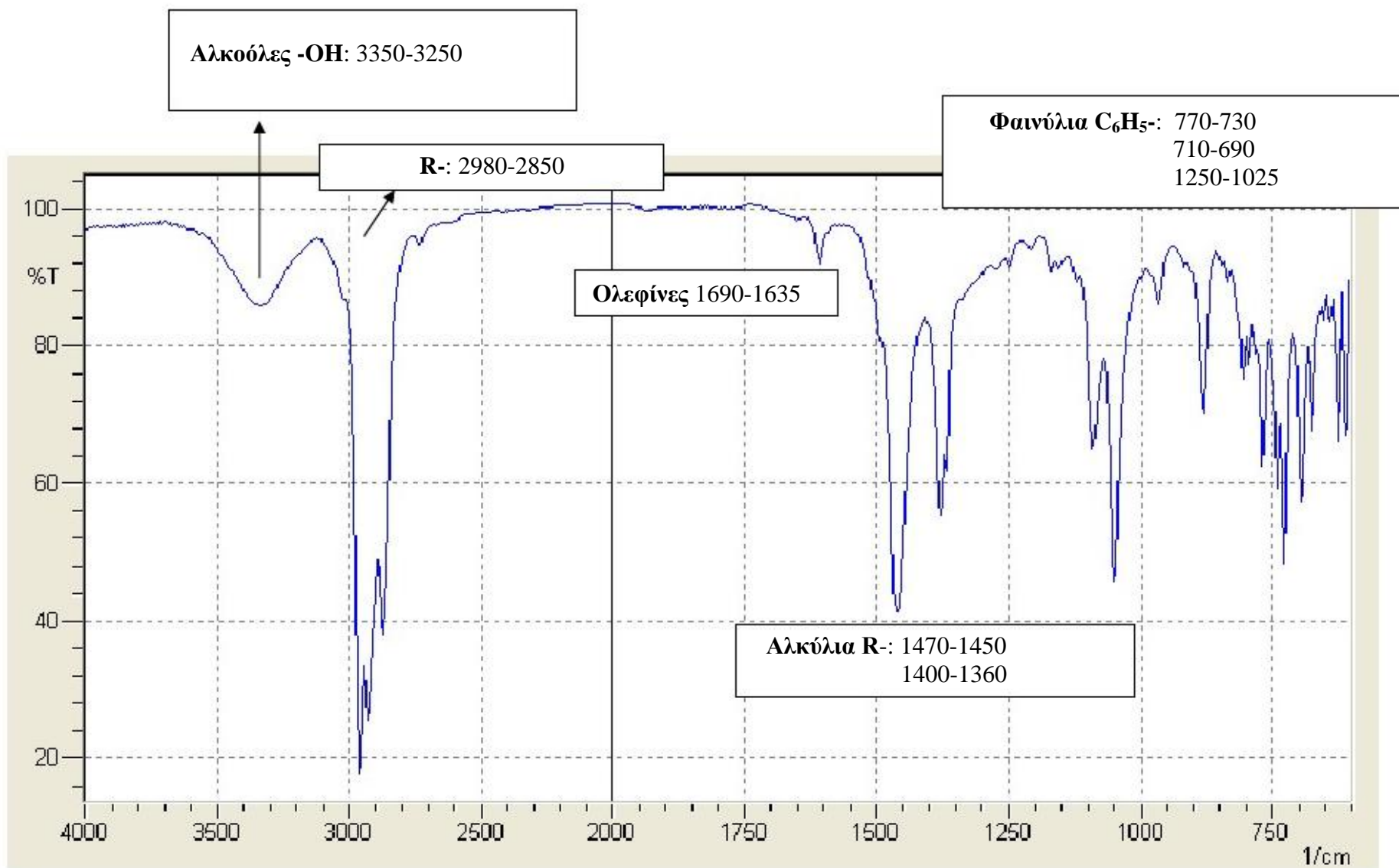
**Πίνακας 10: Ερμηνεία των χαρακτηριστικών κορυφών των διαγραμμάτων FT-IR των δειγμάτων βενζίνης**

Χαρακτηριστικές ομάδες	Κυματριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Εξήγηση φασμάτων
Αλκοόλες -OH	3350-3250	Κάμψη (OH stretch broad band in pure solids or liquids)
R-	2980-2850	Δονήσεις τάσης απλού δεσμού (C-H stretch several bands)
Ολεφίνες	1690-1635	Δονήσεις τάσης του διπλού δεσμού των ανθράκων C=C
Φαινύλια C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	770-730 710-690 1250-1025	Κάμψη μορίου (CH out-of plane bend ring bending mode CH in-plane (5 bands) )
Αλκύλια R-	1470-1450 1400-1360	CH <sub>2</sub> παραμόρφωση CH <sub>3</sub> παραμόρφωση

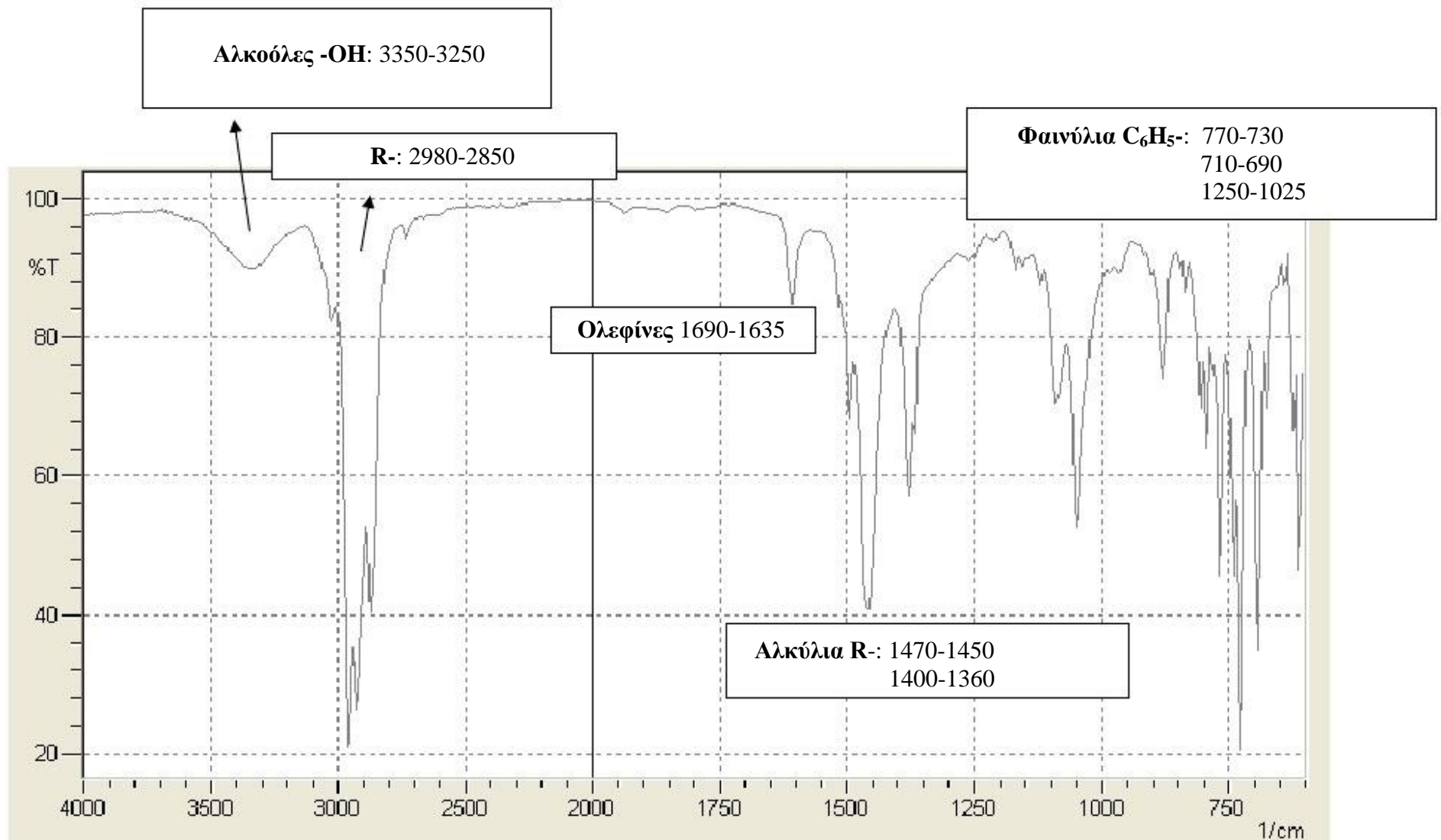




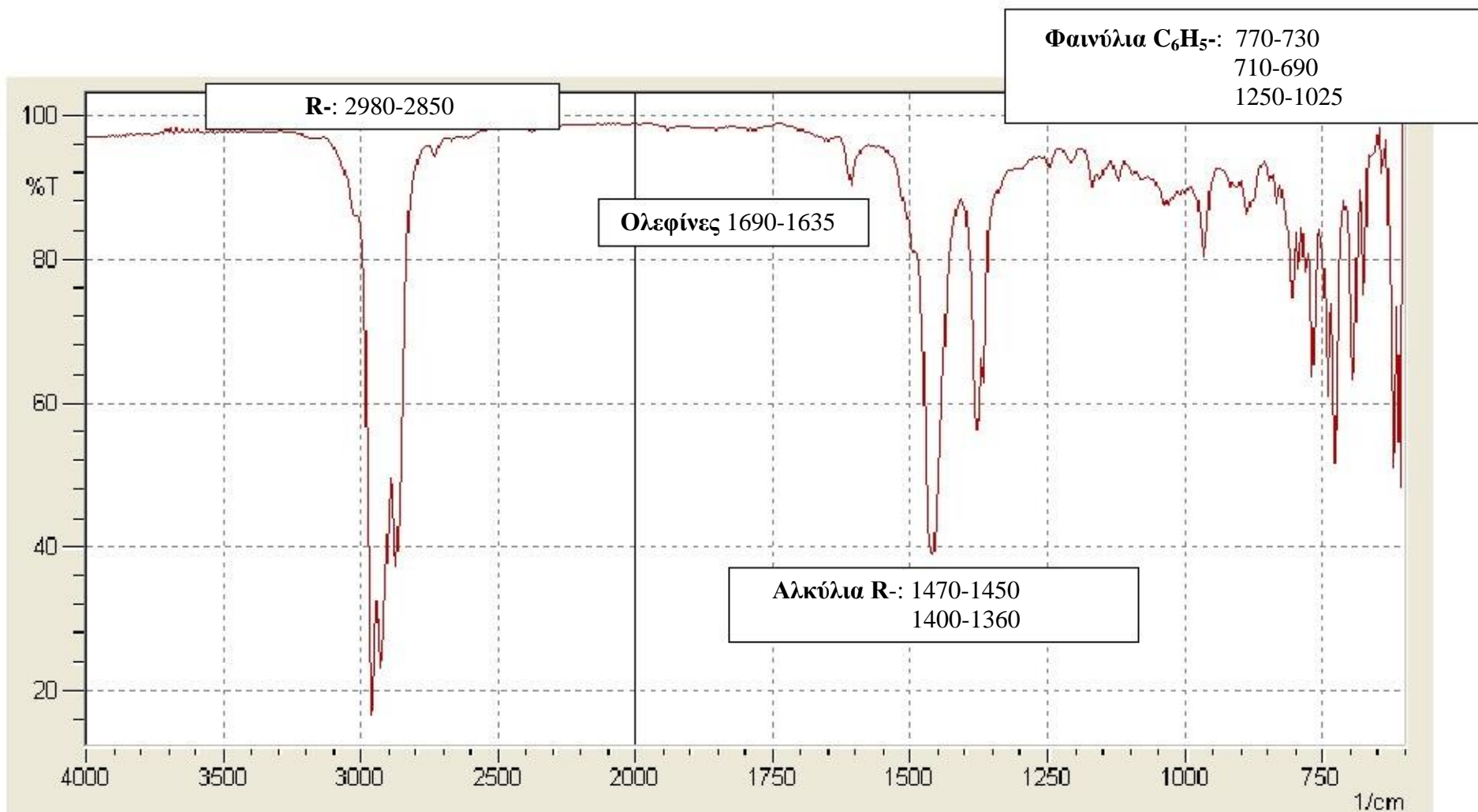
Διάγραμμα 1: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S1



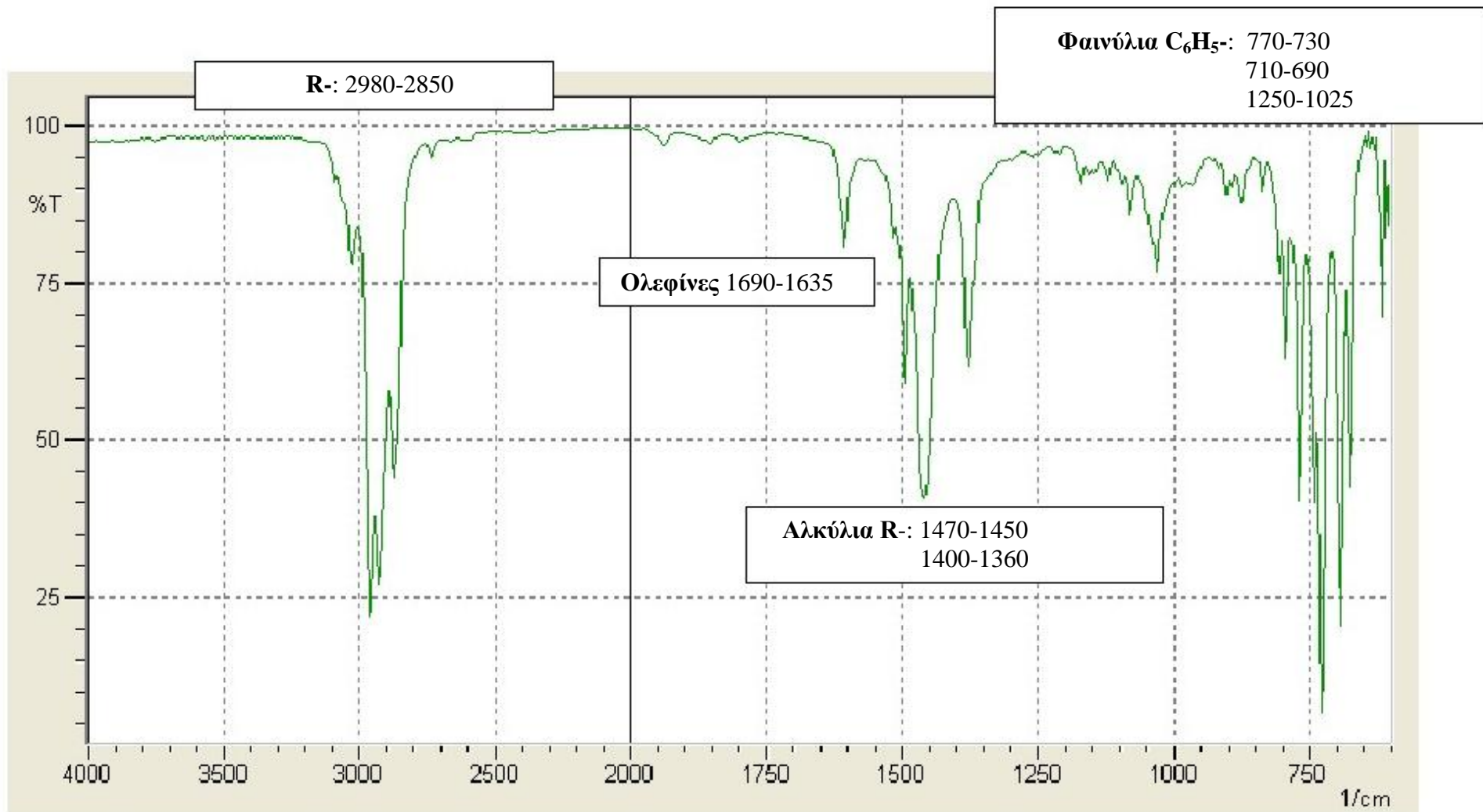
Διάγραμμα 2: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S2



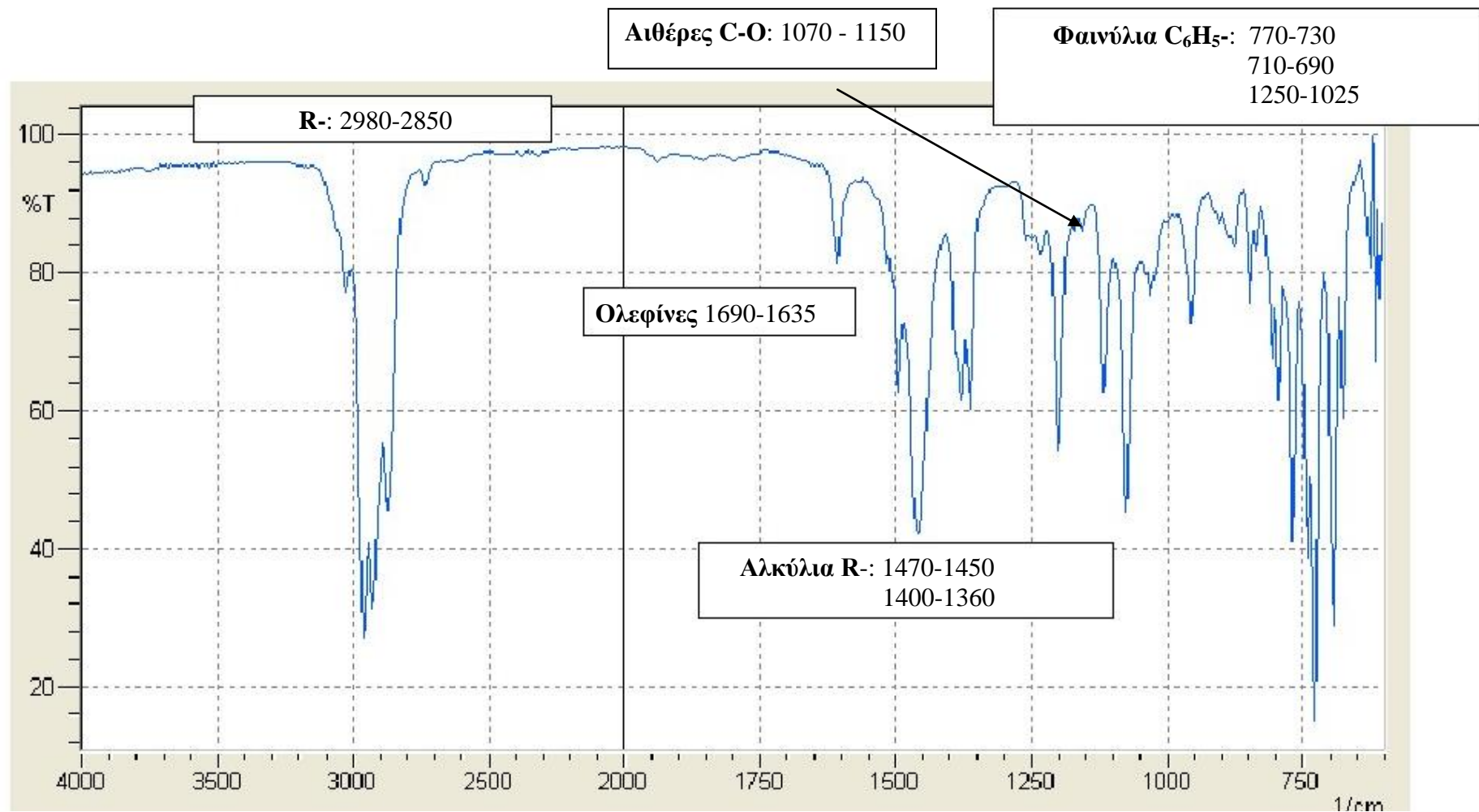
Διάγραμμα 3: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S3



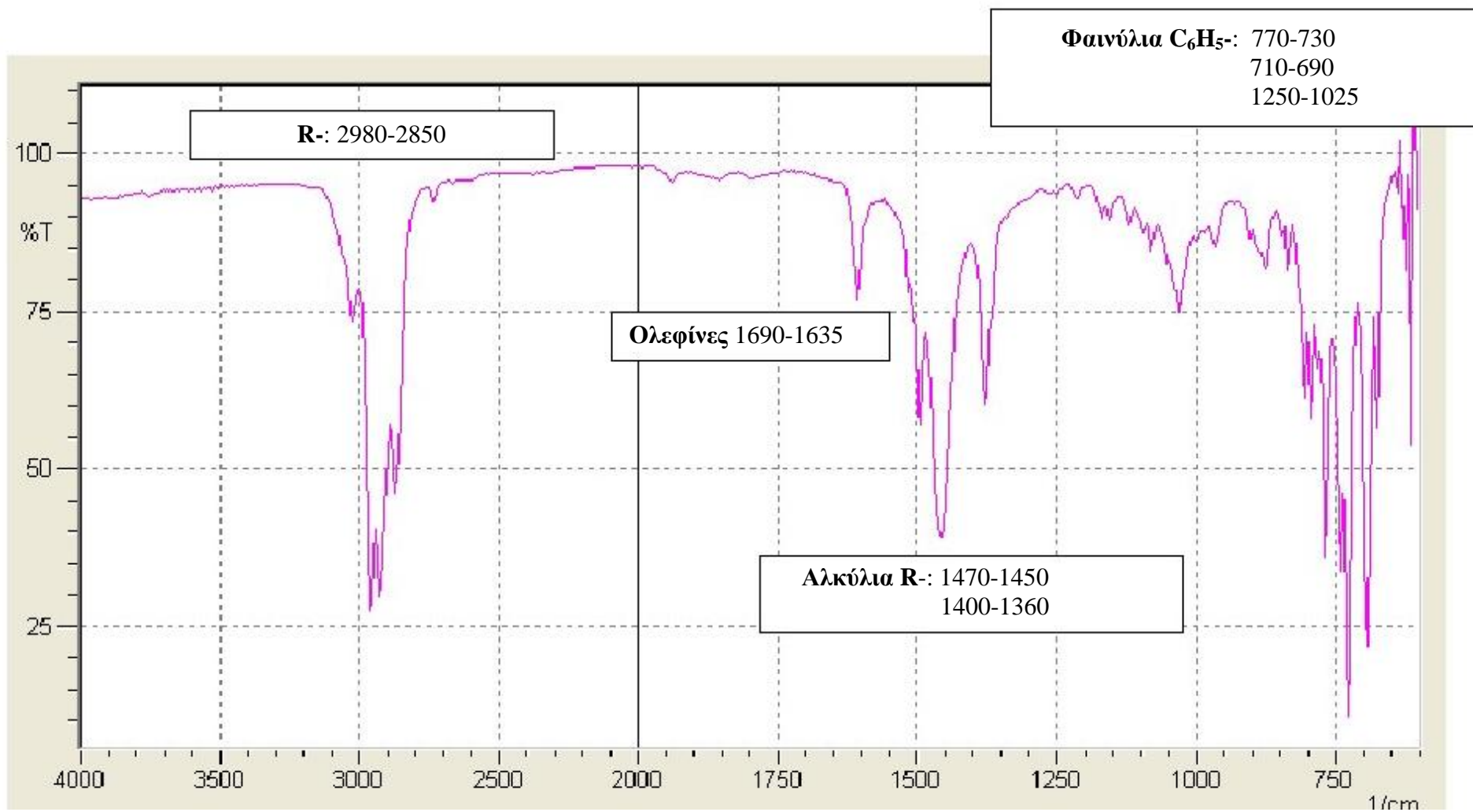
Διάγραμμα 4: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S4



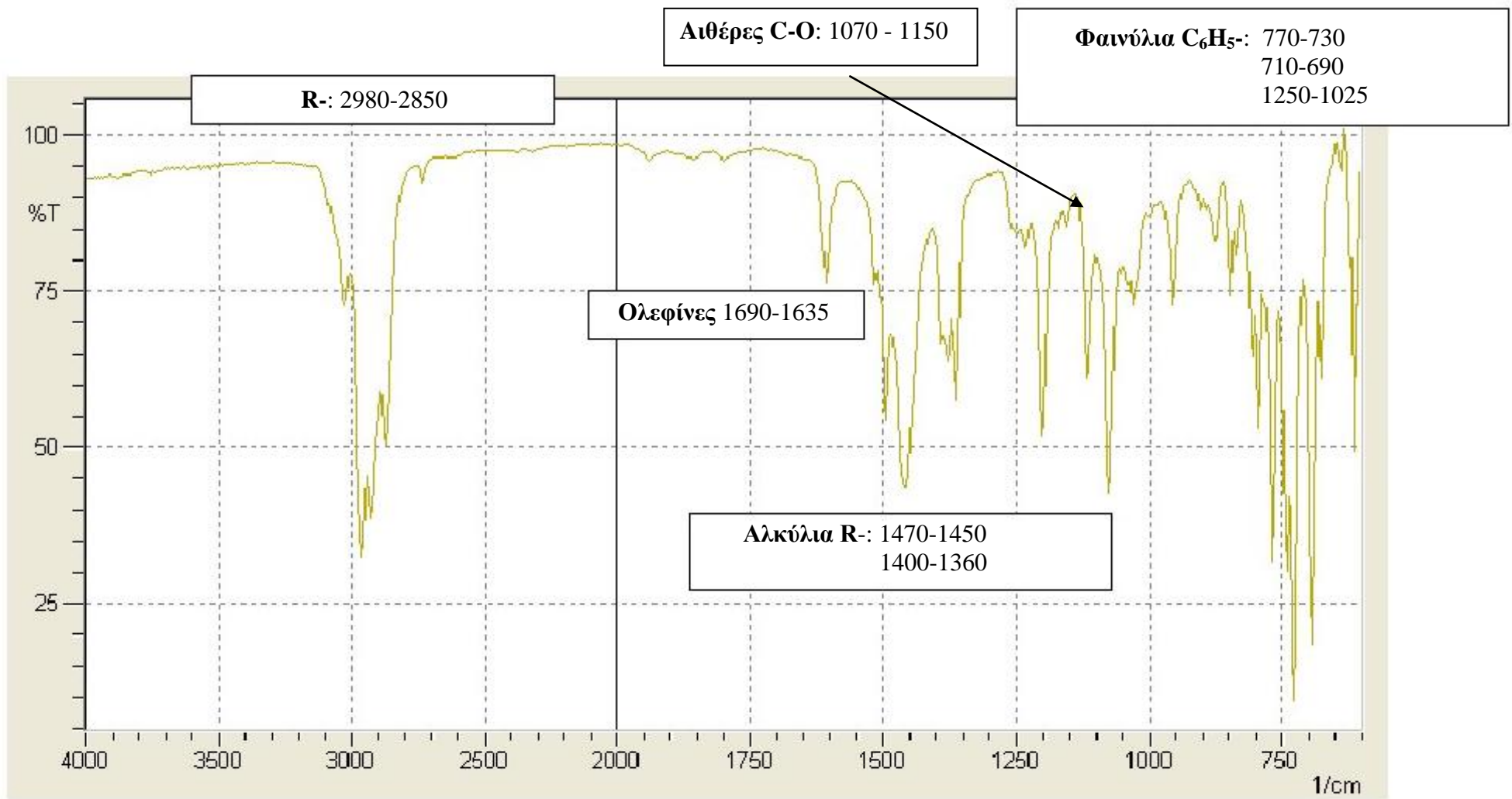
Διάγραμμα 5: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S5



Διάγραμμα 6: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S6

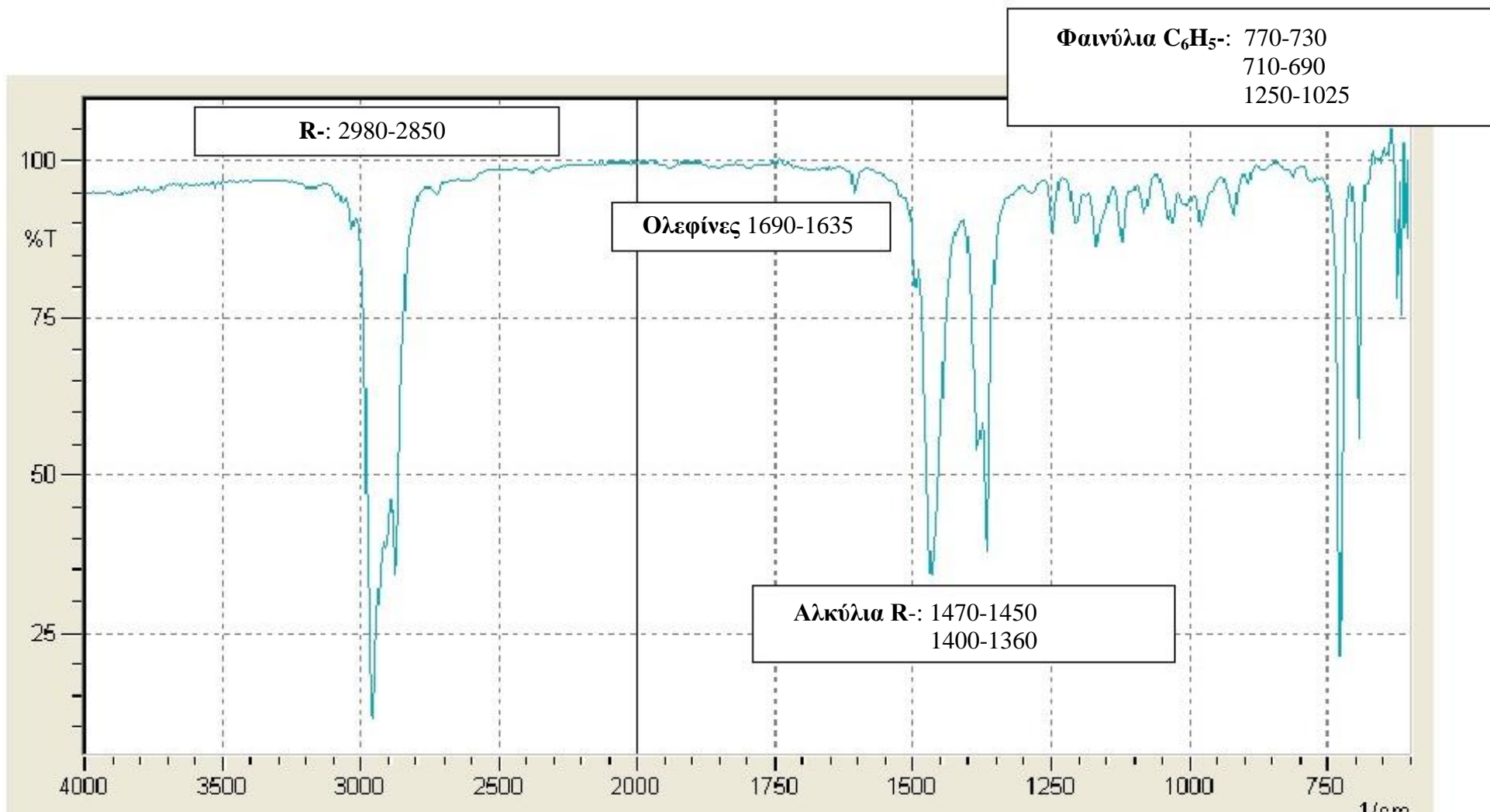


Διάγραμμα 7: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S7



Διάγραμμα 8: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S8



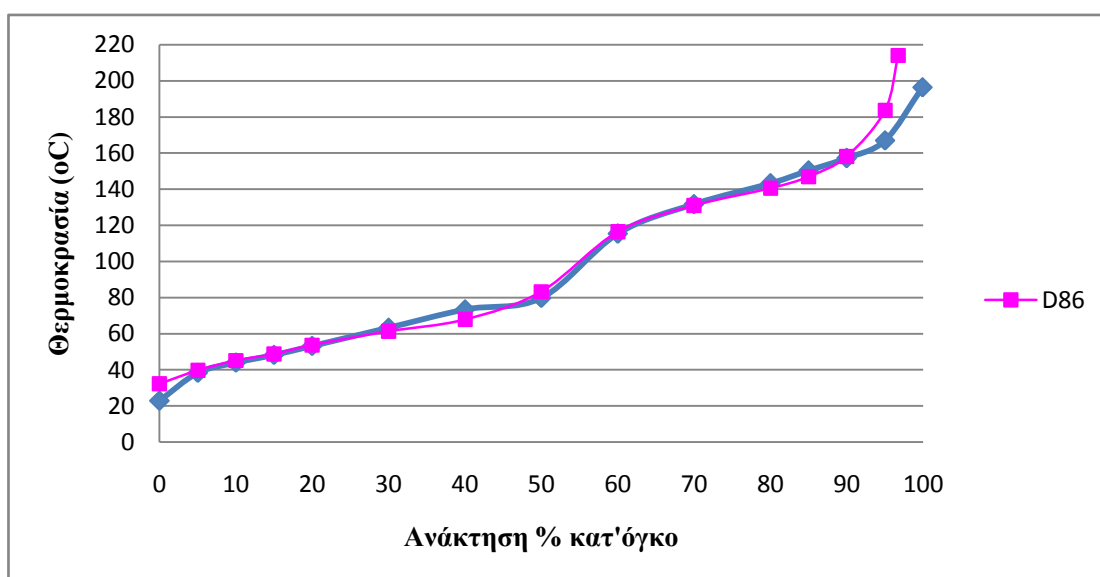


**Διάγραμμα 9: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S9**

Ακολουθούν οι πίνακες και τα διαγράμματα των αποστάξεων δειγμάτων βενζίνης με τις δύο μεθόδους απόσταξης. Αποστάχθηκαν 9 δείγματα βενζίνης και με τις δύο μεθόδους απόσταξης, από δύο φορές, και για τον σχεδιασμό των διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S1

S1									
ASTM D86					ASTM D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	M.O.	1	2	1	2	M.O.
31,7	32,7	0	0	4,9	21,4	24,5	0	0	----
39,7	39,7	5	5	1,2	36,7	40	5	5	0,4
44,7	45,7	10	10	1,2	43,2	44,7	10	10	0,5
48,8	48,8	15	15	0,5	48	48,4	15	15	0,5
53,8	53,8	20	20	0,5	52,2	54,1	20	20	0,4
61,8	60,8	30	30	0,7	63,2	63,3	30	30	0,8
67,8	67,8	40	40	0,6	73,8	72,9	40	40	0,4
82,8	83,8	50	50	1,4	79,9	79,6	50	50	0,7
115,9	116,9	60	60	0,8	117,1	113,5	60	60	0,4
131,9	129,9	70	70	0,5	131,9	131,4	70	70	0,5
140,0	141,0	80	80	0,5	142,9	143,4	80	80	0,5
146,0	148,0	85	85	0,4	150,1	150,3	85	85	0,5
155,0	161,0	90	90	0,9	157,1	157,2	90	90	0,5
174,0	193,1	95	95	1,2	166,3	167,6	95	95	0,5
216,1	212,1	96,5	97	3,0	196,3	196,5	99,9	99,9	----

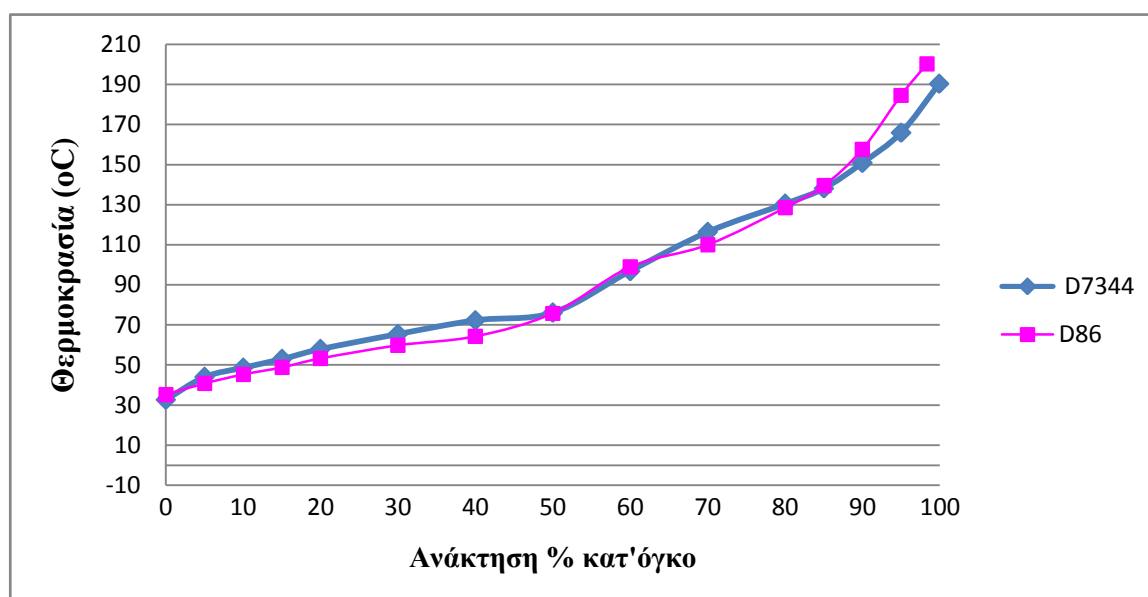


Διάγραμμα 10: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S1 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Αρχικά, παρατηρείται μια διαφορά θερμοκρασίας, συγκεκριμένα 10 βαθμών, στο αρχικό σημείο ζέσεως. Η συνέχεια των αποστάξεων με τις δύο μεθόδους, φαίνεται σχεδόν να ταυτίζεται. Η αξιοσημείωτη, όμως, διαφορά θερμοκρασίας βρίσκεται στο 95% της ανάκτησης και στο τελικό σημείο ζέσεως, η οποία φτάνει τους 18 βαθμούς.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S2

S2									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
37,8	32,7	0	0	5,2	33	32,4	0	0	----
40,8	40,7	5	5	0,8	43,5	44,4	5	5	0,4
45,8	44,7	10	10	1,2	48,3	49,1	10	10	0,5
49,8	47,7	15	15	1,1	53,3	52,5	15	15	0,4
54,8	51,7	20	20	0,8	58,1	57,6	20	20	0,4
60,8	58,7	30	30	0,8	65,9	65	30	30	1,0
64,8	63,8	40	40	0,8	72,3	72,3	40	40	0,4
74,9	76,8	50	50	1,1	76,2	75,9	50	50	0,5
100,9	96,8	60	60	0,9	95,6	98	60	60	0,3
111,0	108,9	70	70	0,4	116,6	116,2	70	70	0,5
133,0	123,9	80	80	0,8	130,4	130,3	80	80	0,5
143,0	135,9	85	85	0,9	138,6	137,6	85	85	0,4
162,1	153,0	90	90	1,2	151	150,6	90	90	0,7
197,2	172,0	95	95	1,9	168	163,8	95	95	0,6
203,2	197,1	97,7	99	2,9	190,3	190,4	99,9	99,9	----

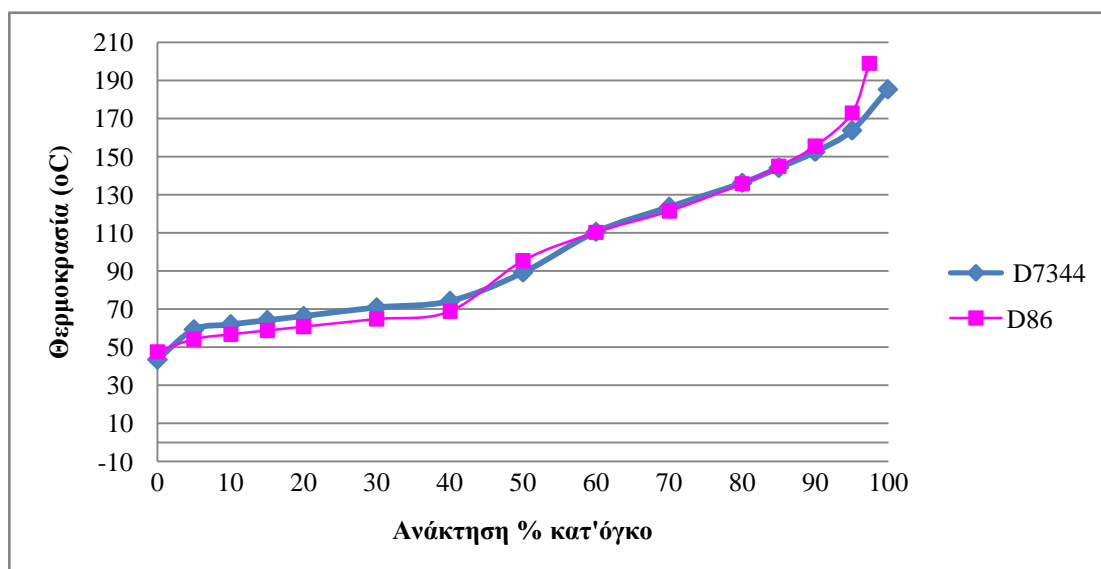


Διάγραμμα 11: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S2 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Αρχικά, οι δύο μέθοδοι ταυτίζονται στο αρχικό σημείο ζέσεως (διαφορά θερμοκρασίας 2,5 βαθμοί). Στη συνέχεια των αποστάξεων με τις δύο μεθόδους φαίνεται να μην υπάρχει κάποια αξιοσημείωτη διαφορά. Στο 95% της ανάκτησης όμως, η διαφορά θερμοκρασίας φτάνει τους 19 βαθμούς και στο τελικό σημείο ζέσεως, τους 10 βαθμούς.

**Πίνακας 13: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S3**

S3									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
49,7	45,7	0	0	7,0	43,2	43,8	0	0	----
53,7	54,8	5	5	0,5	59,1	59,3	5	5	0,4
56,7	56,8	10	10	1,0	61,8	62	10	10	0,4
58,7	58,8	15	15	0,5	63,9	64,3	15	15	0,4
60,7	60,8	20	20	0,5	66,3	66,5	20	20	0,4
64,8	64,8	30	30	0,5	70,8	70,9	30	30	0,4
68,8	68,8	40	40	1,1	74	74,3	40	40	0,5
95,8	94,9	50	50	1,3	89,9	88,4	50	50	0,2
110,9	109,9	60	60	0,5	111,3	109,7	60	60	0,5
121,9	120,9	70	70	0,4	123,2	123,9	70	70	0,6
135,9	136,0	80	80	0,5	136,2	136,3	80	80	0,5
145,9	144,0	85	85	1,1	144,5	143,6	85	85	0,5
157,0	154,0	90	90	0,5	153,3	151,7	90	90	0,5
175,0	171,0	95	95	1,6	163,9	163,5	95	95	0,4
200,1	198,1	97,4	97,4	2,5	186,1	184,5	99,9	99,9	----

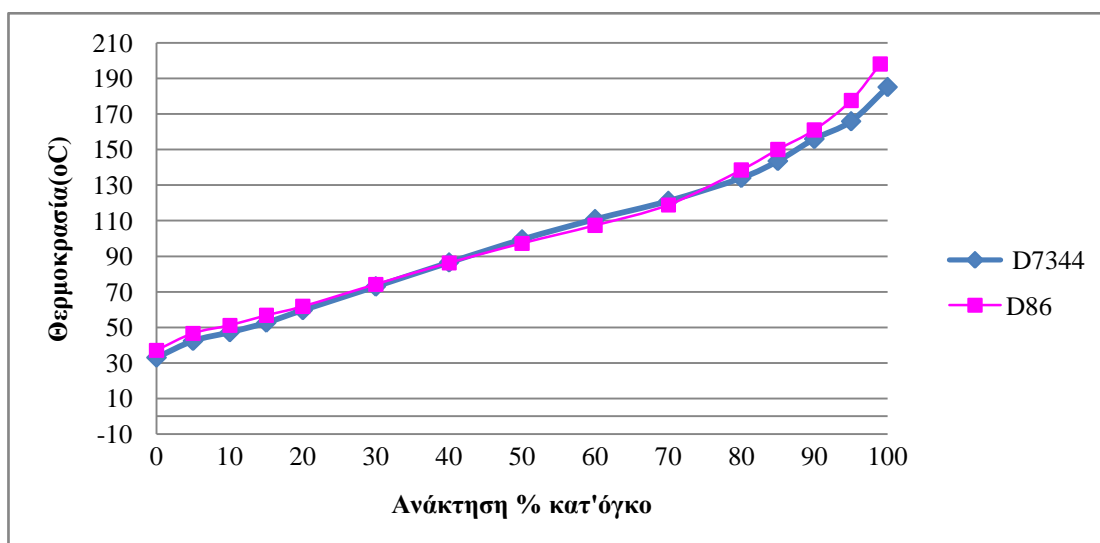


**Διάγραμμα 12: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S3 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Στο συγκεκριμένο δείγμα, η μοναδική αξία αναφοράς διαφορά θερμοκρασίας αντιστοιχεί στο τελικό σημείο ζέσεως, η οποία φτάνει τους 14 βαθμούς. Κατά τ' άλλα, οι δύο μέθοδοι δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Πίνακας 14: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S4

S4									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
38,7	35,7	0	0	5,8	32,2	33,9	0	0	----
47,7	45,7	5	5	1,2	41,3	43,5	5	5	0,4
51,7	50,8	10	10	0,5	46,3	48,1	10	10	0,4
56,7	56,8	15	15	0,7	51,5	53,8	15	15	0,5
61,8	61,8	20	20	0,6	59,4	59,9	20	20	0,9
73,8	74,8	30	30	1,1	72,6	73,2	30	30	0,5
85,8	86,8	40	40	0,5	85,6	87,4	40	40	0,4
97,8	96,9	50	50	0,5	98,9	99,9	50	50	0,5
107,9	106,9	60	60	0,5	110,3	111,1	60	60	0,6
119,9	117,9	70	70	0,8	121,7	120,2	70	70	0,6
138,9	138,0	80	80	0,9	134,5	133,6	80	80	0,5
147,9	152,0	85	85	1,3	144,2	143	85	85	0,4
160,0	162,0	90	90	0,8	155,5	156,3	90	90	0,4
175,0	180,1	95	95	1,3	163	168,8	95	95	0,5
197,1	199,1	99	99	4,3	184,6	185,6	99,9	99,9	----

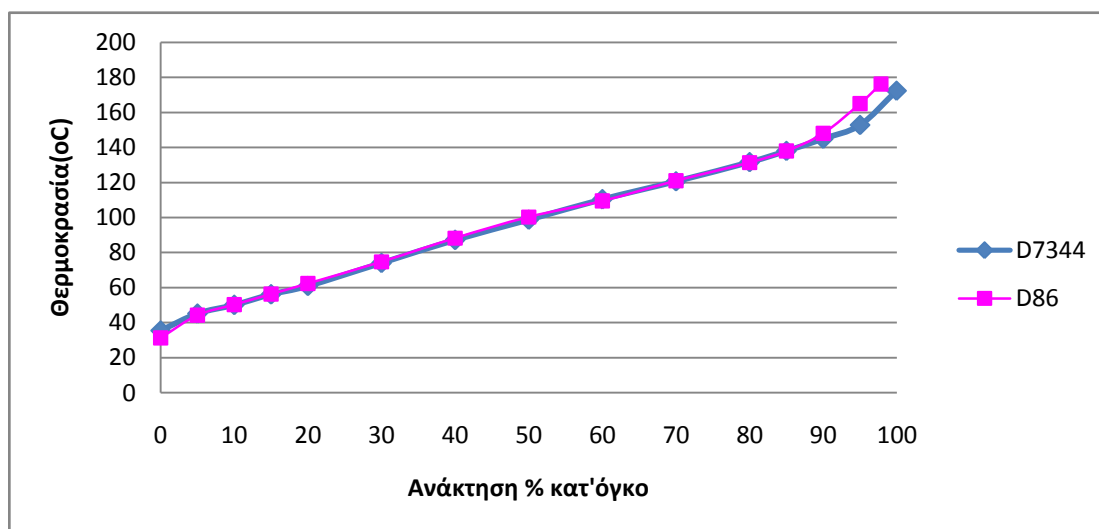


Διάγραμμα 13: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S4 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Παρόμοια συμπεριφέρεται και το δείγμα S4, καθώς από την έναρξη της απόσταξης μέχρι πριν το τελικό σημείο ζέσεως, η διαφορά των θερμοκρασιών ανάκτησης είναι το πολύ 6 βαθμοί. Στο συγκεκριμένο δείγμα όμως, παρατηρείται μια αύξηση της διαφοράς θερμοκρασίας όσο προχωρά η απόσταξη προς το τελικό σημείο ζέσεως.

**Πίνακας 15: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S5**

S5									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
28,7	33,7	0	0	5,0	35,6	35,5	0	0	----
43,8	44,7	5	5	1,4	45	45,3	5	5	0,4
48,8	51,8	10	10	0,8	49,8	50,2	10	10	0,4
55,8	56,8	15	15	0,8	55	57,1	15	15	0,4
60,8	63,8	20	20	0,8	61	60,7	20	20	0,9
73,8	75,8	30	30	0,5	74,2	73,9	30	30	0,5
87,9	88,8	40	40	0,5	87,4	86,8	40	40	0,4
99,9	100,9	50	50	0,5	99	98,4	50	50	0,5
107,9	110,9	60	60	0,5	110,1	110,6	60	60	0,6
120,0	121,9	70	70	0,5	120,6	120,7	70	70	0,6
130,0	132,9	80	80	0,6	131,7	131,4	80	80	0,5
137,0	139,0	85	85	0,8	137,7	138,2	85	85	0,5
147,0	149,0	90	90	1,4	144,8	145,2	90	90	0,5
161,1	169,0	95	95	1,3	151,7	153,9	95	95	0,4
179,1	173,0	97,8	97,8	2,8	171,9	172,7	99,9	99,9	----

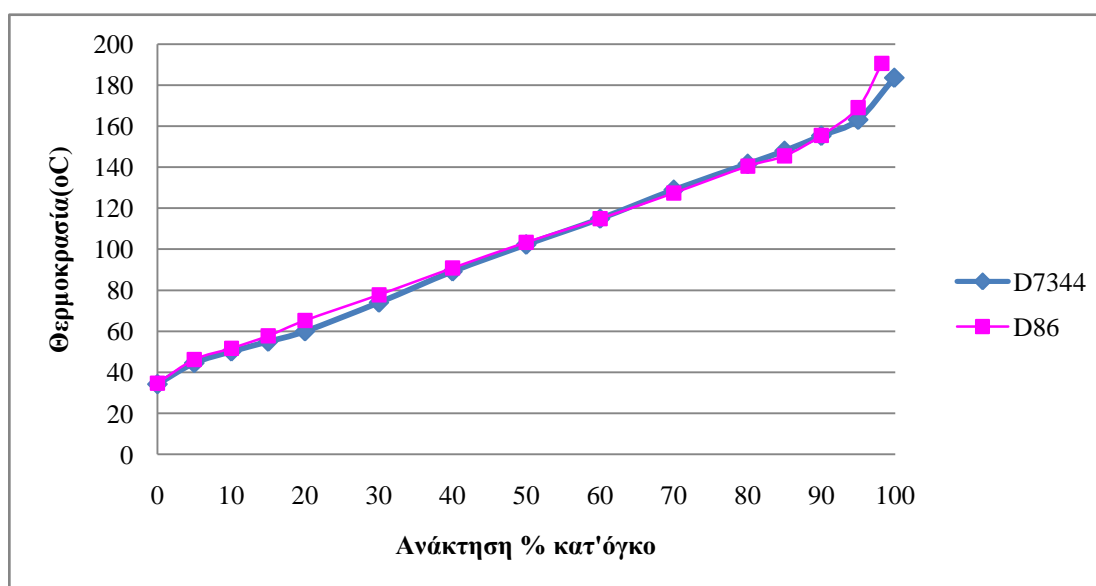


**Διάγραμμα 14: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S5 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Στο συγκεκριμένο δείγμα, οι καμπύλες απόσταξης τσατίζονται, σχεδόν, απόλυτα. Η μοναδική "παραφωνία" φαίνεται στο 95% της ανάκτησης, όπου η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στις δύο μεθόδους φτάνει τους 12 βαθμούς

**Πίνακας 16: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S6**

S6									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
34,7	34,7	0	0	5,3	34,1	34,4	0	0	----
46,7	45,7	5	5	1,2	44,5	44,7	5	5	0,4
51,7	51,7	10	10	0,8	49,8	50,5	10	10	0,4
57,7	57,7	15	15	0,8	54,7	55,2	15	15	0,4
65,8	64,8	20	20	0,8	60,4	59,7	20	20	0,9
78,8	76,8	30	30	0,8	73,6	74,3	30	30	0,4
90,8	90,8	40	40	0,8	88,5	89,9	40	40	0,4
102,8	103,8	50	50	0,8	101,9	102,5	50	50	0,5
113,9	115,9	60	60	0,5	114,5	115,3	60	60	0,6
126,9	127,9	70	70	0,8	128,7	129,1	70	70	0,5
139,9	140,9	80	80	0,5	141,1	142	80	80	0,6
145,9	144,9	85	85	1,0	147,9	148,2	85	85	0,5
154,0	157,0	90	90	1,1	155,4	155,1	90	90	0,5
167,0	171,0	95	95	1,1	162	164,1	95	95	0,5
189,0	192,0	99	97,4	4,5	183,9	183,3	99,9	99,9	----

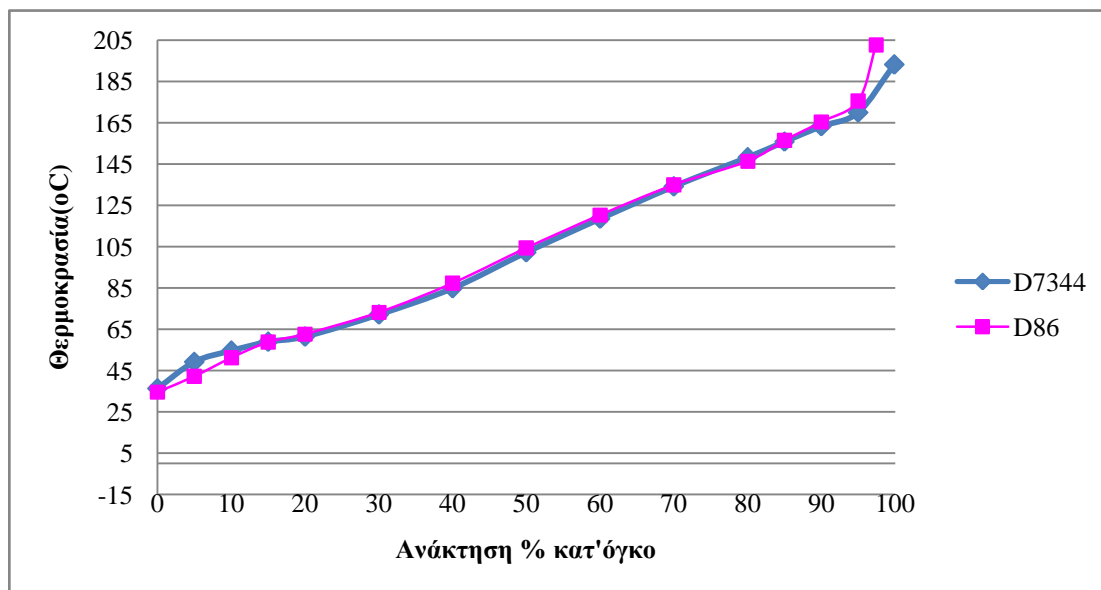


**Διάγραμμα 15: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S6 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Το δείγμα S6 συμπεριφέρεται παρόμοια κατά τη διάρκεια όλης της απόσταξης και με τις δύο μεθόδους. Η μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας είναι της τάξης των 7 βαθμών, η οποία δεν θα ήταν άξια αναφοράς αν δεν παρατηρείτο στο τελικό σημείο ζέσεως.

Πίνακας 17: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S7

S7									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
37,7	31,7	0	0	5,9	37,3	35,3	0	0	----
41,7	42,7	5	5	0,5	51	47,5	5	5	0,3
52,7	49,7	10	10	0,5	56,4	52,8	10	10	0,4
57,7	59,7	15	15	0,5	59,5	58,3	15	15	0,5
61,8	63,8	20	20	0,4	61,5	61,3	20	20	0,9
72,8	73,8	30	30	0,5	72	72,2	30	30	0,9
86,8	87,8	40	40	0,5	84,6	85	40	40	0,4
103,8	104,8	50	50	1,1	102,1	102,4	50	50	0,4
119,9	120,9	60	60	0,5	119,6	117,3	60	60	0,5
134,9	134,9	70	70	0,5	135,4	132,7	70	70	0,5
144,9	147,9	80	80	0,8	148,6	147,8	80	80	0,5
157,0	156,0	85	85	0,8	157	154,6	85	85	0,5
165,0	166,0	90	90	0,8	164,5	162,1	90	90	0,5
177,0	174,0	95	95	1,2	170,6	169,3	95	95	0,6
202,1	203,1	97,4	97,4	2,4	194,4	191,8	99,9	99,9	----



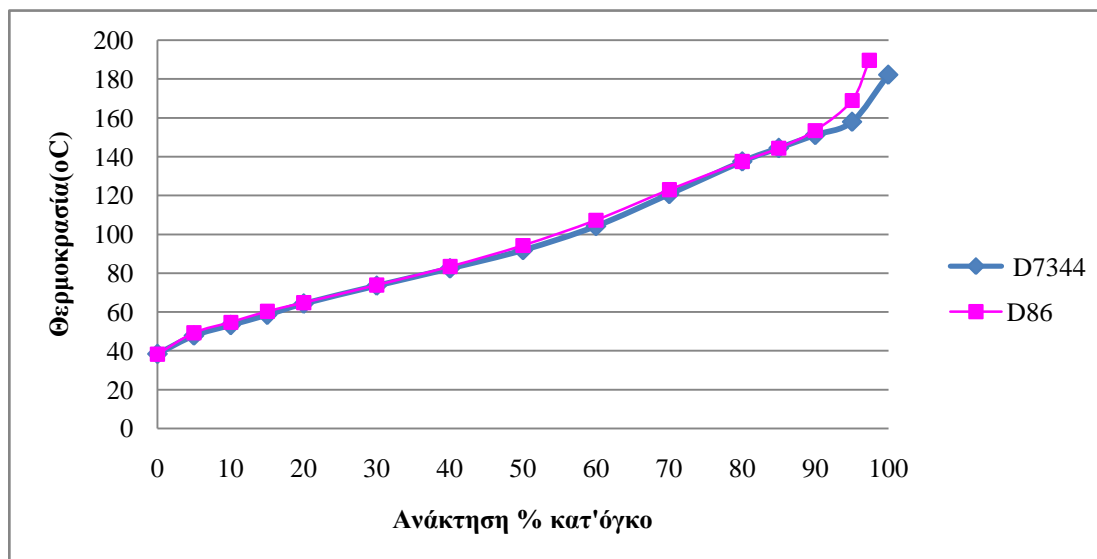
Διάγραμμα 16: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S7 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Όπως συνέβη και στο δείγμα S6, έτσι και στο συγκεκριμένο δείγμα η μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας είναι της τάξης των 9,5 βαθμών, η οποία δεν θα ήταν άξια αναφοράς αν δεν παρατηρείτο στο τελικό σημείο ζέσεως. Εκτός αυτού, οι καμπύλες απόσταξης φαίνεται να ταυτίζονται, σχεδόν, απόλυτα.



**Πίνακας 18: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S8**

S8									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ' όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
38,7	37,8	0	0	5,5	38,7	38,2	0	0	----
49,7	48,8	5	5	1,0	48,1	47,6	5	5	0,5
54,7	54,8	10	10	0,4	53,2	53,2	10	10	0,5
60,7	59,8	15	15	0,4	58,4	58,5	15	15	0,6
64,8	64,8	20	20	0,4	63,8	64,7	20	20	0,9
73,8	73,8	30	30	0,4	73,6	73,4	30	30	0,4
82,8	83,9	40	40	0,4	81,9	82,8	40	40	0,4
92,8	95,9	50	50	0,5	91,1	92,6	50	50	0,5
106,9	107,9	60	60	0,6	104	104,4	60	60	0,5
120,9	125,0	70	70	0,5	120,3	121	70	70	0,4
134,9	140,0	80	80	0,6	137,7	137,3	80	80	0,5
142,9	146,0	85	85	1,2	144,4	144,3	85	85	0,5
151,0	156,0	90	90	1,2	150,8	151,4	90	90	0,5
163,0	175,1	95	95	1,1	157,6	158,3	95	95	0,4
186,0	193,1	97,4	97,4	3,0	182	182,3	99,9	99,9	----

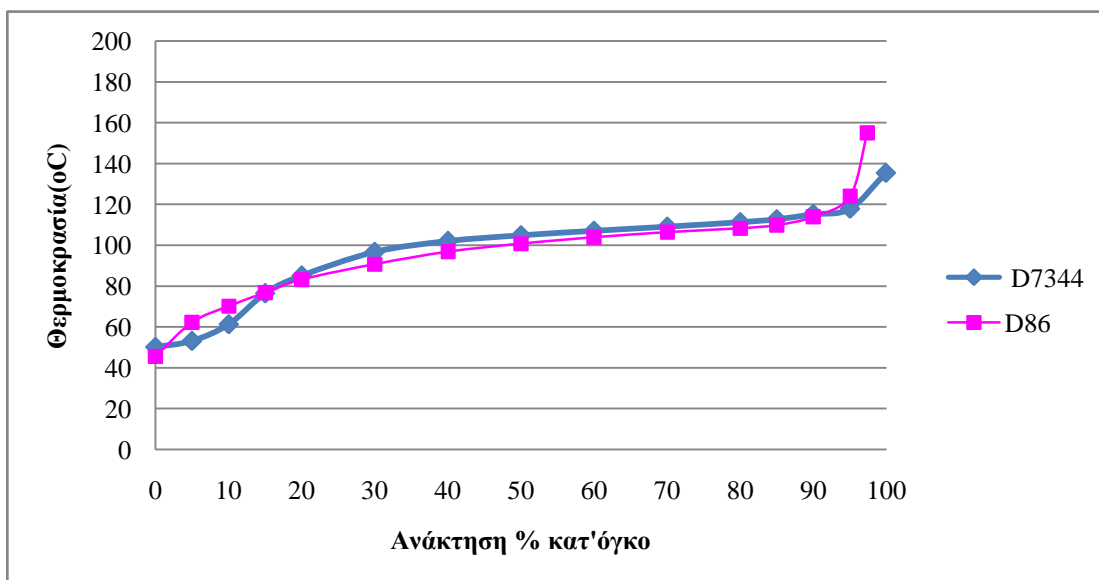


**Διάγραμμα 17: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S8 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Παρατηρείται το ίδιο μοτίβο και στο δείγμα S8. Δηλαδή, οι καμπύλες απόσταξης των δύο μεθόδων ταυτίζονται καθ'όλη την διάρκεια της απόσταξης, εκτός του σημείου όπου έχει ανακτηθεί το 95% του καυσίμου, στο οποίο η διαφορά θερμοκρασίας φτάνει τους 11 βαθμούς.

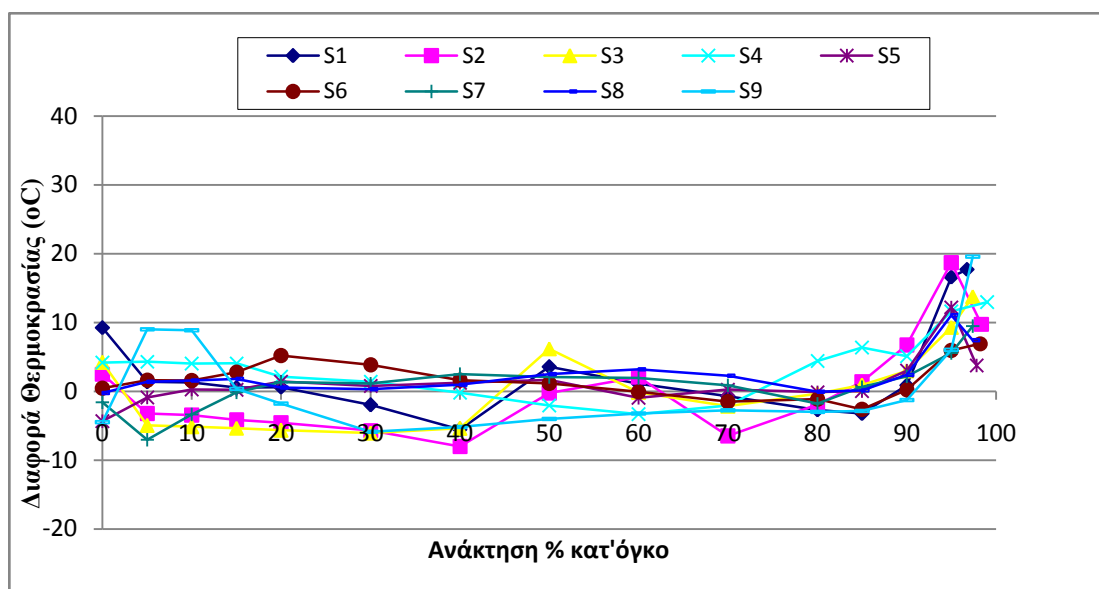
**Πίνακας 19: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S9**

S9									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
44,7	46,7	0	0	7,7	48,4	52	0	0	----
59,8	64,8	5	5	1,1	51,2	55,3	5	5	0,2
68,8	71,8	10	10	1,1	60,7	62,1	10	10	0,3
75,8	77,8	15	15	0,8	76	76,9	15	15	0,3
81,8	84,8	20	20	0,9	85,2	85	20	20	0,4
88,8	92,8	30	30	0,5	96,9	96,5	30	30	0,6
95,9	97,8	40	40	0,5	101,8	102,2	40	40	0,8
99,9	101,8	50	50	0,5	104,8	104,9	50	50	0,8
103,9	103,8	60	60	0,4	106,9	107,3	60	60	0,7
105,9	106,9	70	70	0,4	108,9	109,3	70	70	0,7
107,9	108,9	80	80	0,4	111,3	111,4	80	80	0,6
109,9	109,9	85	85	0,5	112,5	112,9	85	85	0,5
112,9	114,9	90	90	0,5	115	115,3	90	90	0,5
119,9	127,9	95	95	1,2	117,8	117,9	95	95	0,5
153,0	157,0	97,4	97,4	4,1	135,2	135,6	99,9	99,9	----



**Διάγραμμα 18: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S9 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Όπως και στα προηγούμενα δείγματα βενζίνης, έτσι και εδώ το σημείο της καμπύλης που εμφανίζει τη μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας είναι το τελικό σημείο ζέσεως, καθώς αυτή φτάνει τους 20 βαθμούς. Στα υπόλοιπα ποσοστά ανάκτησης παρατηρείται μια μικρή διαφορά θερμοκρασίας.

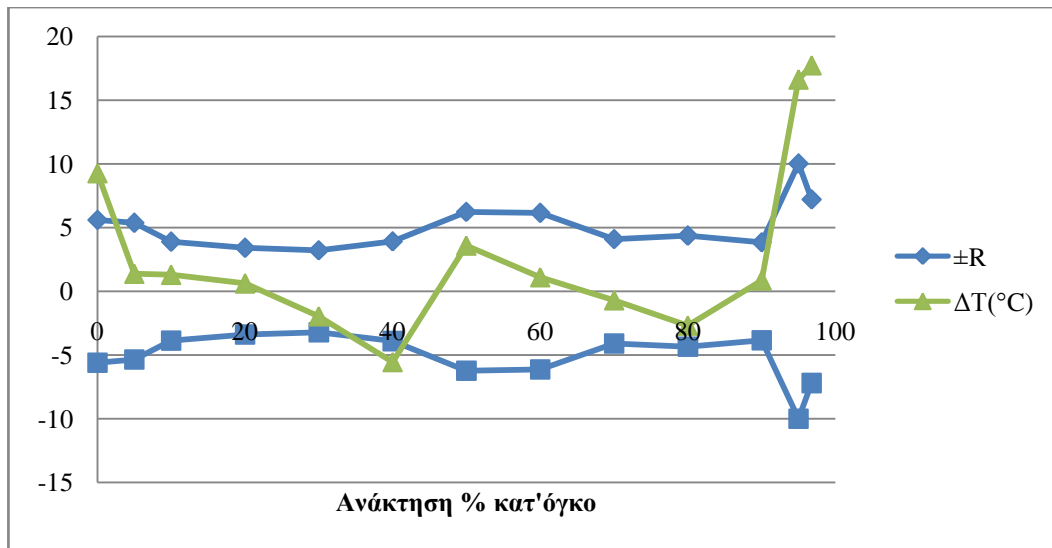


**Διάγραμμα 19: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 όλων των δειγμάτων βενζίνης (Group 1)**

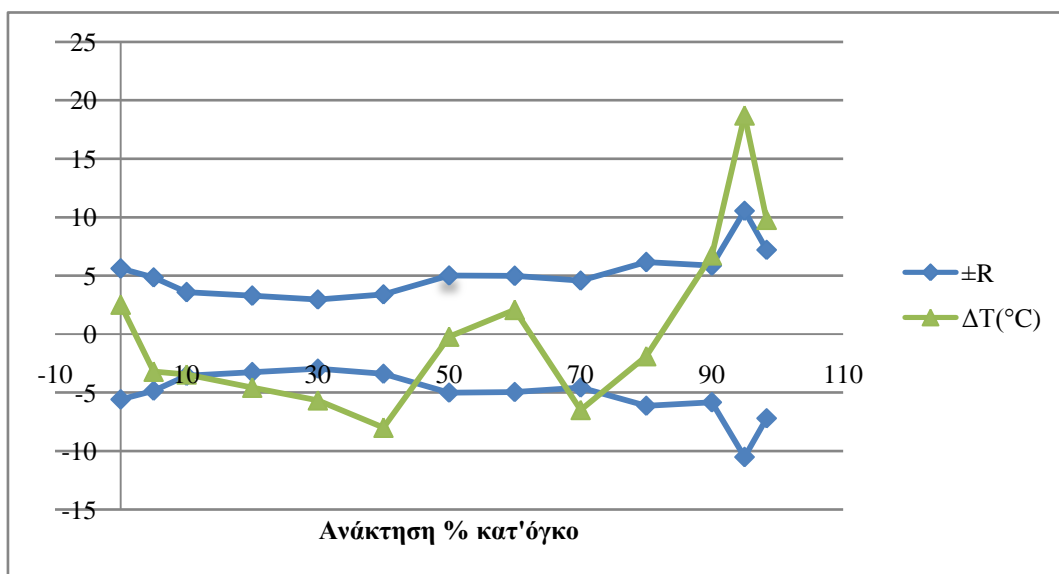
Στο Διάγραμμα 19 φαίνονται οι διαφορές θερμοκρασίας των δύο μεθόδων απόσταξης, όλων των δειγμάτων βενζίνης και για όλες τις τιμές του % ποσοστού ανακτηθέντος καυσίμου. Παρατηρείται αύξηση της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στο 90% της ανάκτησης και το τελικό σημείο ζέσεως, δηλαδή στο τμήμα της καμπύλης που σχετίζεται με την πτητικότητα ουράς. Αυτή η διαφορά δεν ξεπερνά τους 20 βαθμούς.

Έχοντας μια πρώτη εικόνα για την απόκλιση της αυτόματης μεθόδου από την χειροκίνητη, η έρευνα προχώρησε σε επόμενο στάδιο, κατά το οποίο εξετάστηκε κατά πόσο η αυτόματη μέθοδος βρίσκεται μέσα στα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της χειροκίνητης μεθόδου. Αφού υπολογίστηκε η αναπαραγωγισιμότητα της ASTM D86 με βάση τις οδηγίες της μεθόδου, σχεδιάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα, όπου προβάλλονται τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 με μπλε χρώμα και με πράσινο η διαφορά των θερμοκρασιακών τιμών απόσταξης των αντίστοιχων ποσοστών όγκου καυσίμου που αποστάχθηκε. Σημειώνεται, ότι η διαφορά των τιμών αναφέρεται στη διαφορά ανάμεσα στις αποστάξεις που πραγματοποιήθηκαν με τις δύο μεθόδους απόσταξης, ASTM D86 και ASTM D7344.

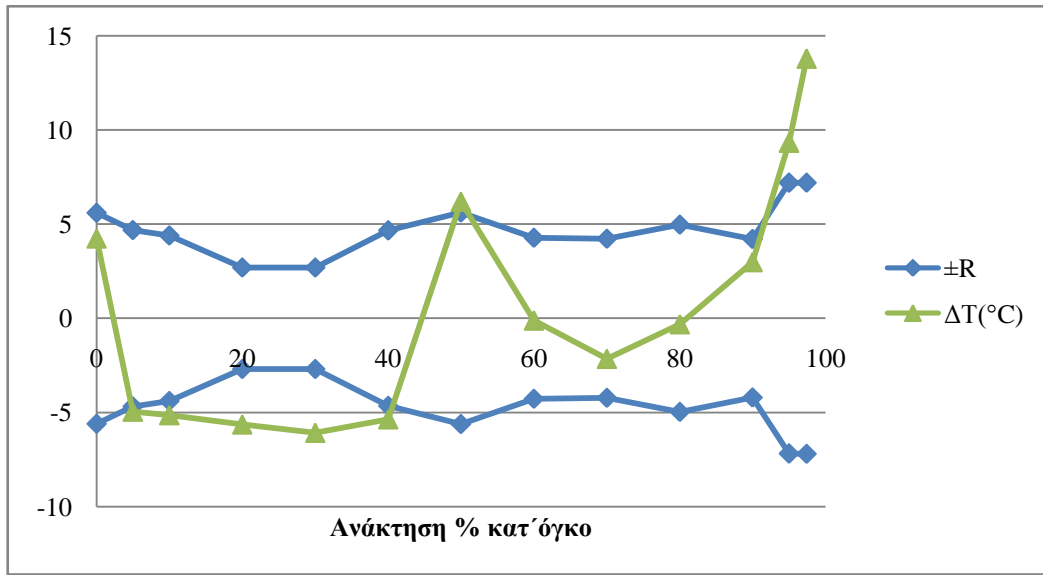
Ακολουθούν τα 9 διαγράμματα που αντιστοιχούν στα 9 δείγματα βενζίνης που αποστάχθηκαν.



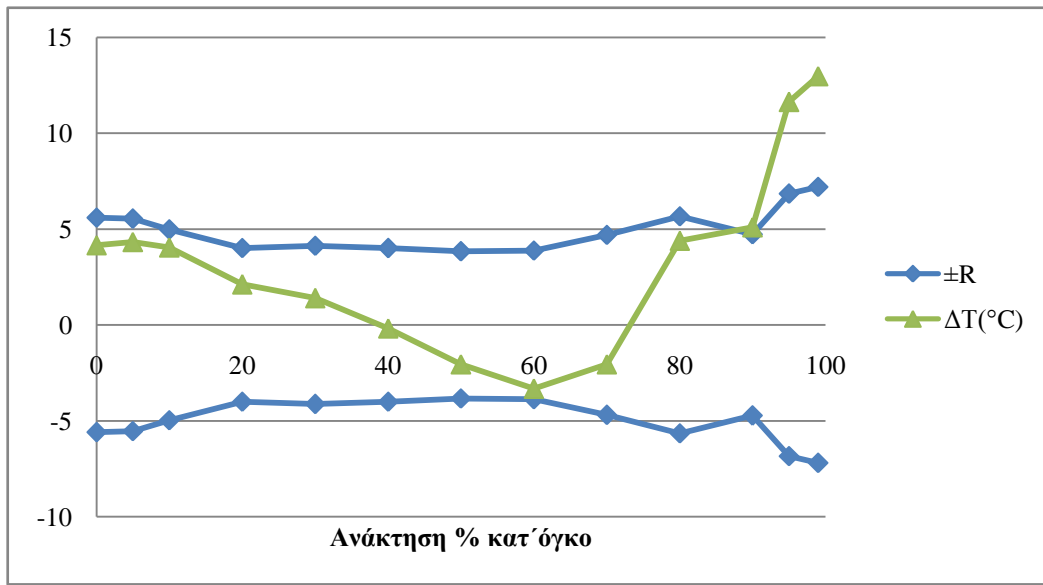
**Διάγραμμα 20:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S1, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86



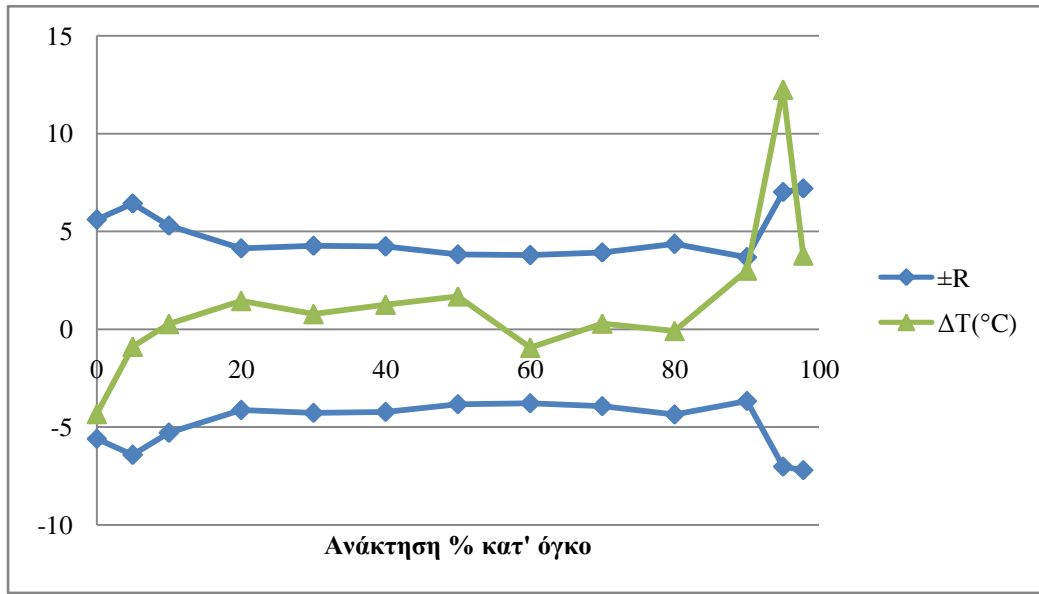
**Διάγραμμα 21:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S2, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86



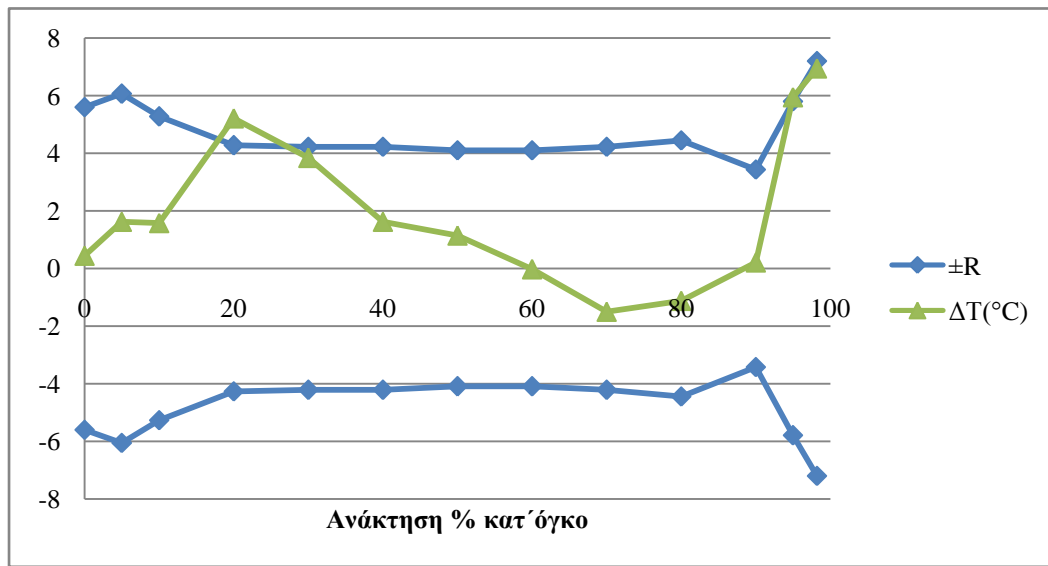
**Διάγραμμα 22:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S3, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86



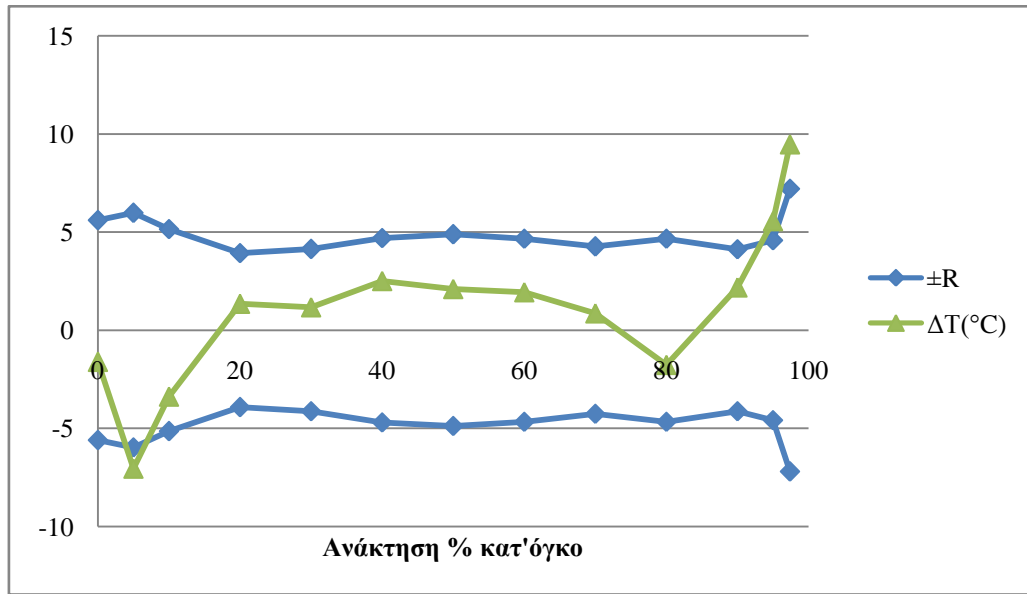
**Διάγραμμα 23:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S4, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86



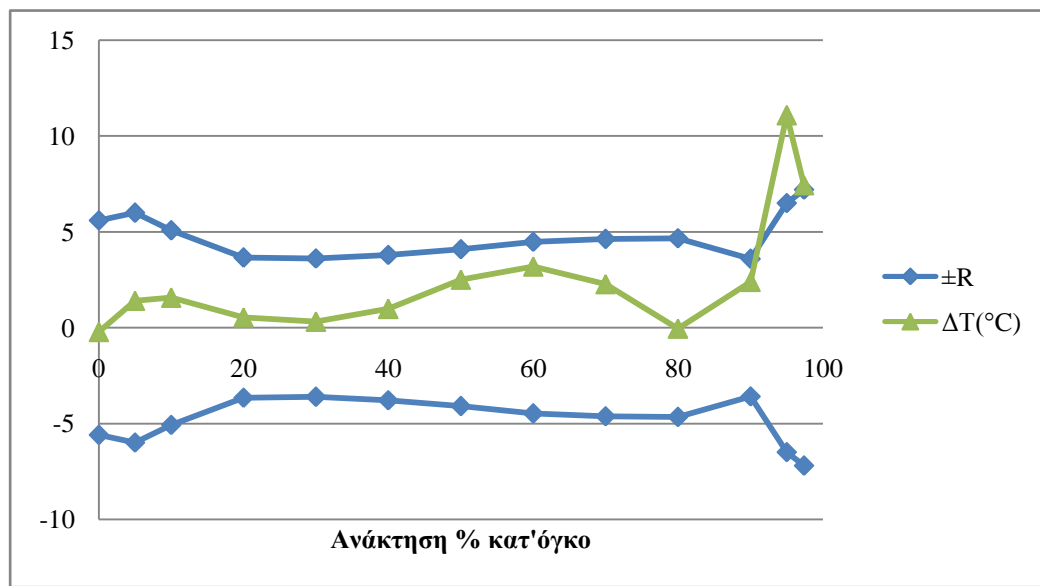
Διάγραμμα 24: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S5, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86



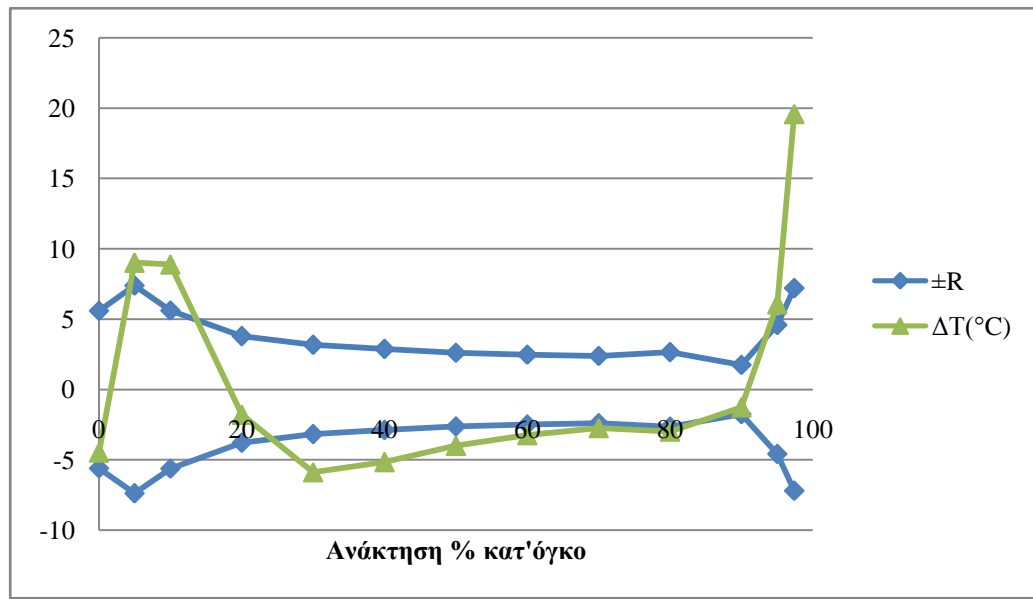
Διάγραμμα 25: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S6, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86



**Διάγραμμα 26:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S7, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



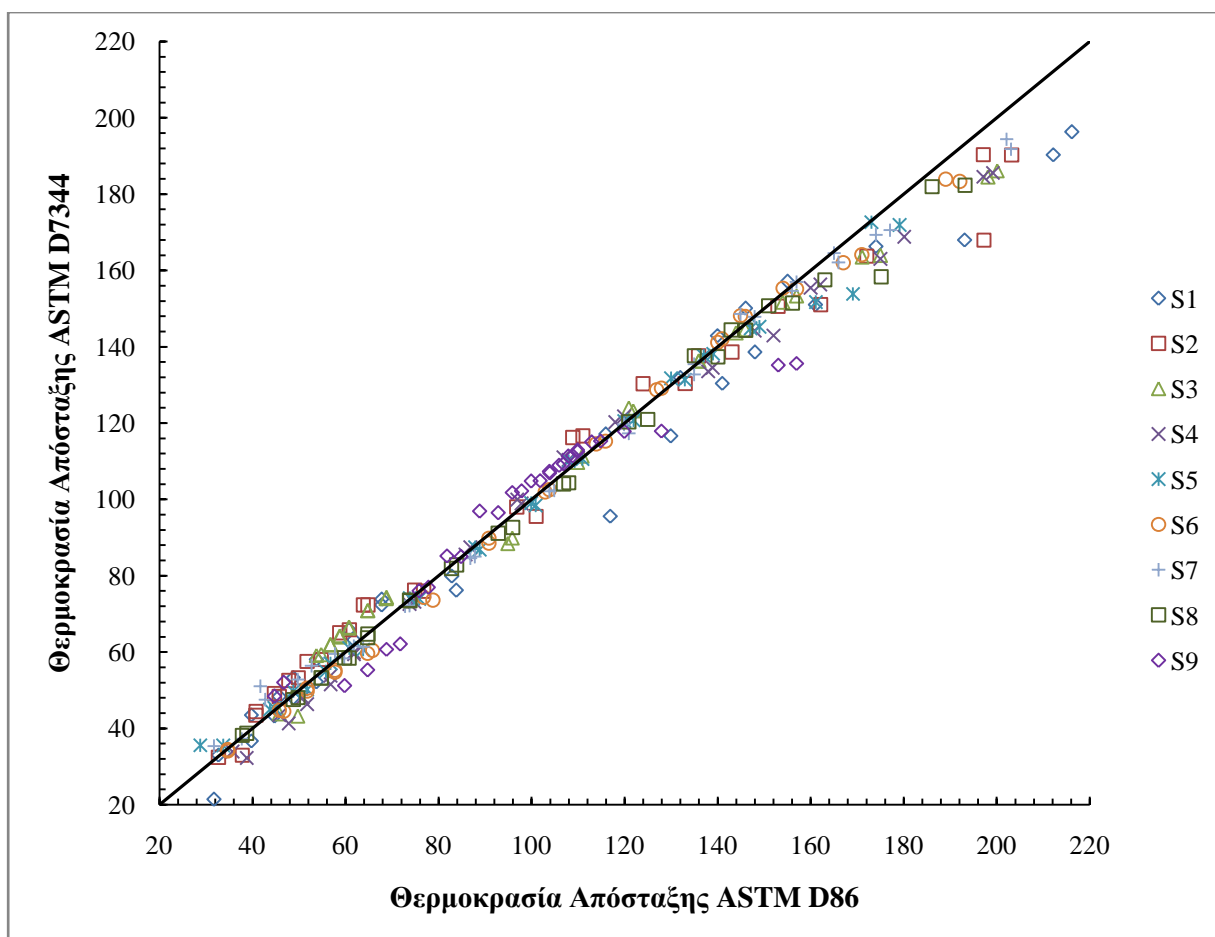
**Διάγραμμα 27:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S8, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



**Διάγραμμα 28:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος βενζίνης S9, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86

Αφού, εξετάσθηκαν τα δείγματα βενζίνης, ως προς την σύσταση τους και την συμπεριφορά τους κατά την ανάλυσή τους με τις δύο μεθόδους, έγινε ομαδοποίηση των δειγμάτων και η τελική τους σύγκριση.

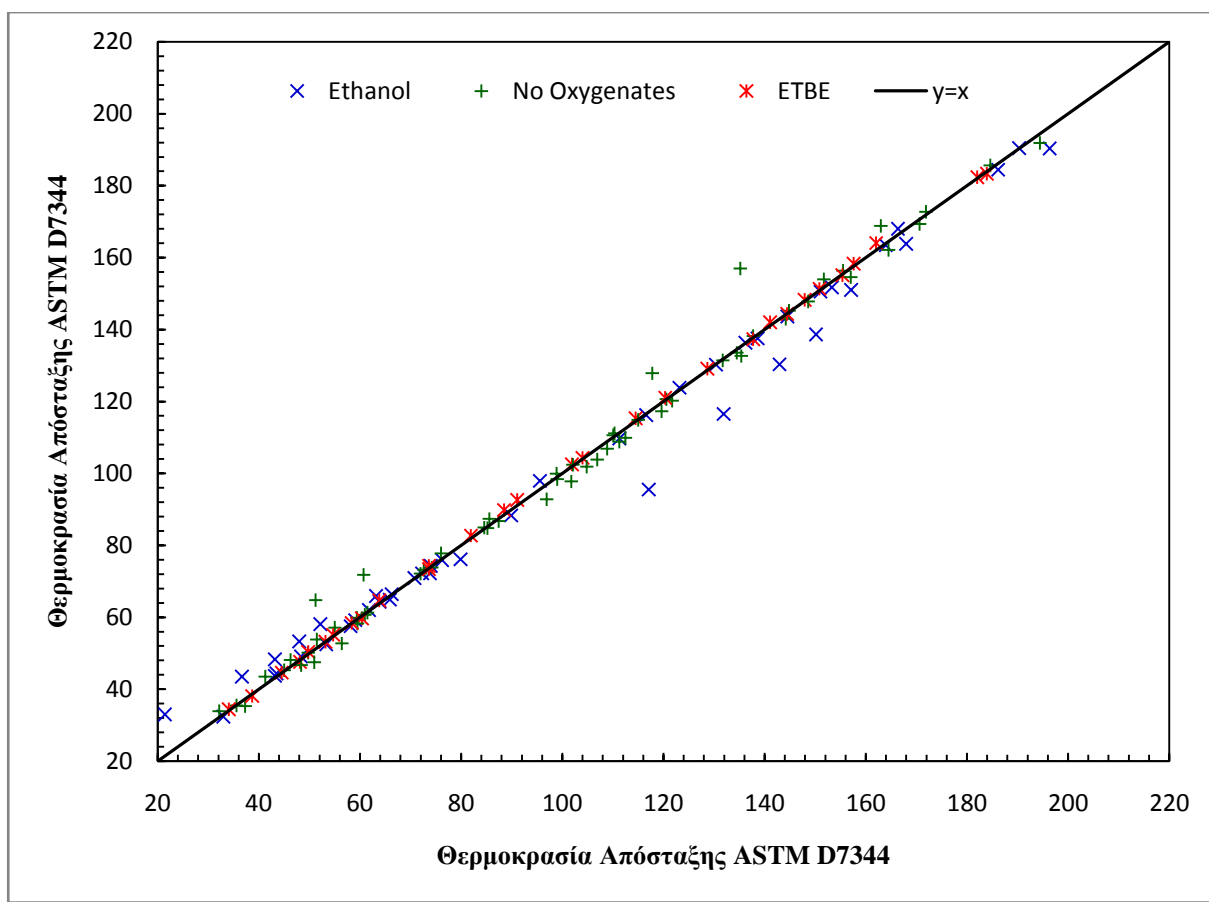




**Διάγραμμα 29:** Σύγκριση των αποτελεσμάτων απόσταξης (χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και αυτόματης ASTM D7344) των δειγμάτων βενζίνης με τον άξονα  $y=x$

Πρώτον, παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα βενζίνης παρουσιάζουν αποκλίσεις στις καμπύλες απόσταξης και είναι εκτός ορίων αναπαραγωγισιμότητας από το σημείο της απόσταξης που έχει αποσταχθεί το 90% του όγκου του καυσίμου (T90) μέχρι το τελικό σημείο ζέσεως-εκτός του δείγματος S6 που βρίσκεται οριακά εντός των ορίων αναπαραγωγισιμότητας). Επίσης, σημαντική παρατήρηση είναι η θετική απόκλιση όλων των δειγμάτων. Το παραπάνω γίνεται φανερό και από το Διάγραμμα 29, όπου παρουσιάζονται ομαδοποιημένα όλες οι μετρήσεις των δειγμάτων βενζίνης και η απόκλιση των αποτελεσμάτων τους από την ιδανική περίπτωση, που η αυτοματοποιημένη μέθοδος απόσταξης ASTM D7344 θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ισοδύναμη της χειροκίνητης μεθόδου απόσταξης ASTM D86.

Είναι γνωστό, ότι προς το τέλος της απόσταξης ενός καυσίμου αποστάζουν τα βαρύτερα συστατικά του. Γι αυτό απαιτείται θέρμανση του δείγματος για την ολοκλήρωση της ανάλυσης. Οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν θα μπορούσαν να οφείλονται στην διαφορά του ρυθμού αύξησης θερμοκρασίας κατά την ανάλυση του δείγματος. Καθώς στην αυτόματη συσκευή απόσταξης ASTM D7344 λειτουργεί σύστημα θέρμανσης ρυθμιζόμενο ηλεκτρονικά, η κατασκευάστρια εταιρία θα πρέπει να προχωρήσει σε βελτιωτικές ρυθμίσεις του συστήματος.

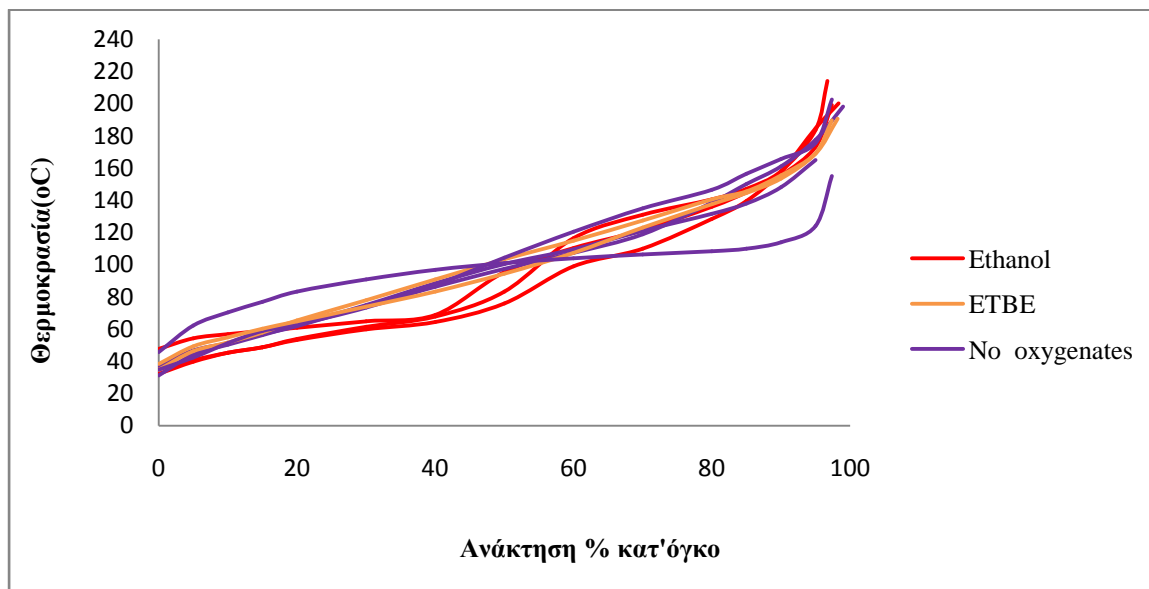


**Διάγραμμα 30: Παρουσίαση της απόκλισης από τον άξονα  $y=x$  των τριών ομάδων δειγμάτων βενζίνης (περιεκτικότητα σε αιθανόλη, περιεκτικότητα σε ETBE και μηδενικής περιεκτικότητας σε οξυγονούχα)**

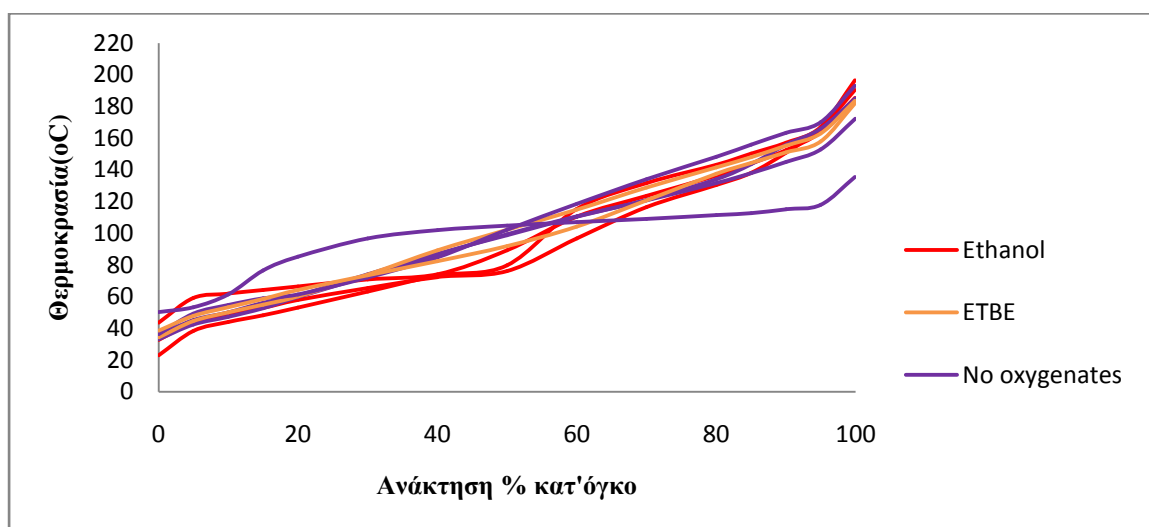
Δεύτερον, τα δείγματα S1,S2,S3,S6,S8 περιέχουν οξυγονούχα, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας και της φασματοσκοπίας υπερύθρου (συσκευή ERASPEC). Τα δείγματα S1, S2, S3 περιέχουν αιθανόλη ενώ τα δείγματα S6, S8 περιέχουν ETBE. Τα τρία πρώτα δείγματα (S1,S2,S3) έχουν 10-11,3% κατ' όγκο αιθανόλη. Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 20,21,22 διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα της αυτόματης μεθόδου ανάλυσης ASTM D7344 εμφανίζουν απόκλιση από τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 στο τμήμα της καμπύλης απόσταξης που σχετίζεται με την μετωπική πτητικότητα. Επίσης, το Διάγραμμα 30 απεικονίζει ομαδοποιημένα τα δείγματα βενζίνης με βάση τη σύστασή τους σε οξυγονούχες ενώσεις. Γίνεται φανερό πως τα δείγματα που περιέχουν αιθανόλη (S1,S2,S3) τείνουν να αποκλίνουν από τον άξονα  $y=x$  που δείχνει την ιδανική περίπτωση που οι δύο μέθοδοι απόσταξης θα έδιναν τα ίδια αποτελέσματα κατά την ανάλυση του ίδιου δείγματος.

Αρκετά από τα οξυγονούχα συστατικά που προστίθενται στη βενζίνη έχουν την τάση να σχηματίζουν αζεότροπα με τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες της βενζίνης μεταβάλλοντας έτσι την τάση ατμών της του τελικού καυσίμου. Η αιθανόλη σχηματίζει αζεότροπα ελαχίστου θερμοκρασίας, αυξάνει την τάση ατμών του δείγματος με αποτέλεσμα να μετατοπιστούν χαμηλότερα τα σημεία της καμπύλης που σχετίζονται με την μετωπική πτητικότητα. Παρατηρώντας τα παρακάτω διαγράμματα (Διαγράμματα 31α, 31β), διαπιστώνεται πως στο τμήμα της καμπύλης που χαρακτηρίζει την μετωπική πτητικότητα, παρουσιάζονται και στις δύο μεθόδους, μειωμένες θερμοκρασίες

απόσταξης, για τα δείγματα βενζίνης που περιέχουν οξυγονούχα συστατικά σε σχέση με τις καμπύλες απόσταξης εκείνων που δεν περιέχουν. Η αυτόματη μέθοδος ASTM D7344, δε, εμφανίζει μικρότερη μείωση θερμοκρασίας απόσταξης σε σχέση με την χειροκίνητη μέθοδο ASTM D86.



(α)



(β)

Διάγραμμα 31: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα αποστάξεων όλων των δειγμάτων βενζίνης με τις μεθόδους (α) ASTM D86 (β) ASTM D7344

Στην έκδοση 11a της αυτόματης μεθόδου απόσταξης ASTM D7344 διευκρινίζεται ότι μπορεί να μετρηθούν δείγματα που περιέχουν στην σύστασή τους μέχρι 10% αιθανόλη. Το δείγμα S1 περιέχει 11,3% αιθανόλη, και τα δείγματα S2 και S3 έχουν περιεκτικότητα σε αιθανόλη 10,24% και 10,05% αντίστοιχα.

Τέλος, εξετάστηκαν οι καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων βενζίνης με βάση την περιεκτικότητά τους σε θείο. Το δείγμα S1, S2 και S3 περιέχουν 81 ppm, 44 ppm και 53 ppm αντίστοιχως. Τα υπόλοιπα δείγματα περιέχουν θείο κάτω από 10 ppm. Κρίνοντας το

Διάγραμμα 29, δεν εμφανίζονται αποκλίσεις ανάμεσα στις δύο κατηγορίες δειγμάτων (υψηλής και χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο).

*Παρατήρηση:* Το δείγμα με κωδικό S9 έχει την χαμηλότερη πυκνότητα και την χαμηλότερη τάση ατμών. Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημά του στον Πίνακα 7, αποτελείται από ισοεπτάνιο και ισοοκτάνιο.

## 4.2 Δείγματα ντήζελ (Group 4)

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα των επιπρόσθετων μετρήσεων των δειγμάτων ντήζελ, τα οποία βοηθούν στην κατανόηση της σύστασης και των ιδιοτήτων τους, και στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα των αποστάξεων των δειγμάτων ντήζελ, σε πίνακες και διαγράμματα.

Πρώτα, μετρήθηκε η πυκνότητα και το ιξώδες των δειγμάτων ντήζελ με χρήση της μεθόδου D7042. Οι μετρήσεις έγιναν στους 15°C και στους 40°C και τα αποτελέσματα τους φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 20.

**Πίνακας 20: Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των δειγμάτων ντήζελ με τη μέθοδο D7042**

Δείγματα ντήζελ	S10		S11		S12		S13		S14	
Θερμοκρασία	15°C	40°C	15°C	40°C	15°C	40°C	15°C	40°C	15°C	40°C
Δυναμικό ιξώδες (mPa*s)	2,011	1,279	3,345	1,919	3,420	1,955	3,540	2,017	3,975	2,224
Κινηματικό ιξώδες (mm <sup>2</sup> /s)	2,461	1,601	4,007	2,348	4,049	2,365	4,231	2,461	4,741	2,710
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	817,0	798,8	834,6	817,0	844,6	827,0	836,8	819,3	838,5	820,8

Δείγματα ντήζελ	S15		S16		S17		S22	
Θερμοκρασία	15°C	40°C	15°C	40°C	15°C	40°C	15°C	40°C
Δυναμικό ιξώδες (mPa*s)	3,936	2,208	4,230	2,368	3,454	1,956	3,794	2,124
Κινηματικό ιξώδες (mm <sup>2</sup> /s)	4,619	2,646	4,942	2,825	4,168	2,422	4,502	2,575
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	852,2	834,3	855,9	838,1	828,9	811,2	842,6	825,0

Για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε θείο των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος EN ISO 20846 και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 21 (αναγράφονται σε ppm μάζας).

**Πίνακας 21: Μετρήσεις περιεκτικότητας σε θείο των δειγμάτων ντήζελ με τη μέθοδο EN ISO 20846**

<b>Δείγματα</b>	<b>ppm (μάζας) περιεκτ. S</b>	<b>Δείγματα</b>	<b>ppm (μάζας) περιεκτ. S</b>
<b>10</b>	579,0	<b>15</b>	6,8
<b>11</b>	1552,6	<b>16</b>	6,6
<b>12</b>	10,4	<b>17</b>	10,2
<b>13</b>	8,9	<b>22</b>	8,4
<b>14</b>	9,3		

Στη συνέχεια μετρήθηκε ο αριθμός κετανίου, χρησιμοποιώντας την συσκευή FIT, της οποίας η λειτουργία φαίνεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος. (Πίνακας 22)

**Πίνακας 22: Προσδιορισμός του αριθμού κετανίου των δειγμάτων ντήζελ, με χρήση της συσκευής FIT**

<b>Δείγματα</b>	<b>DCN</b>	<b>Δείγματα</b>	<b>DCN</b>
10	45,33	15	50,41
11	50,13	16	53,40
12	42,72	17	51,19
13	47,98	22	47,85
14	54,66		

Στον Πίνακα 23 αναγράφονται τα αποτελέσματα της υγρής χρωματογραφικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στο Χημείο των ΕΛΠΕ. Με την μέτρηση αυτή κερδίζεται μια πιο σαφής εικόνα της σύστασης των δειγμάτων ντήζελ. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 23 φαίνεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε αρωματικά με τη μέθοδο υγρής χρωματογραφίας EN 12916.

**Πίνακας 23: Προσδιορισμός της σύστασης των δειγμάτων ντήζελ ως προς την περιεκτικότητα τους σε αρωματικά με τη μέθοδο υγρής χρωματογραφίας EN 12916**

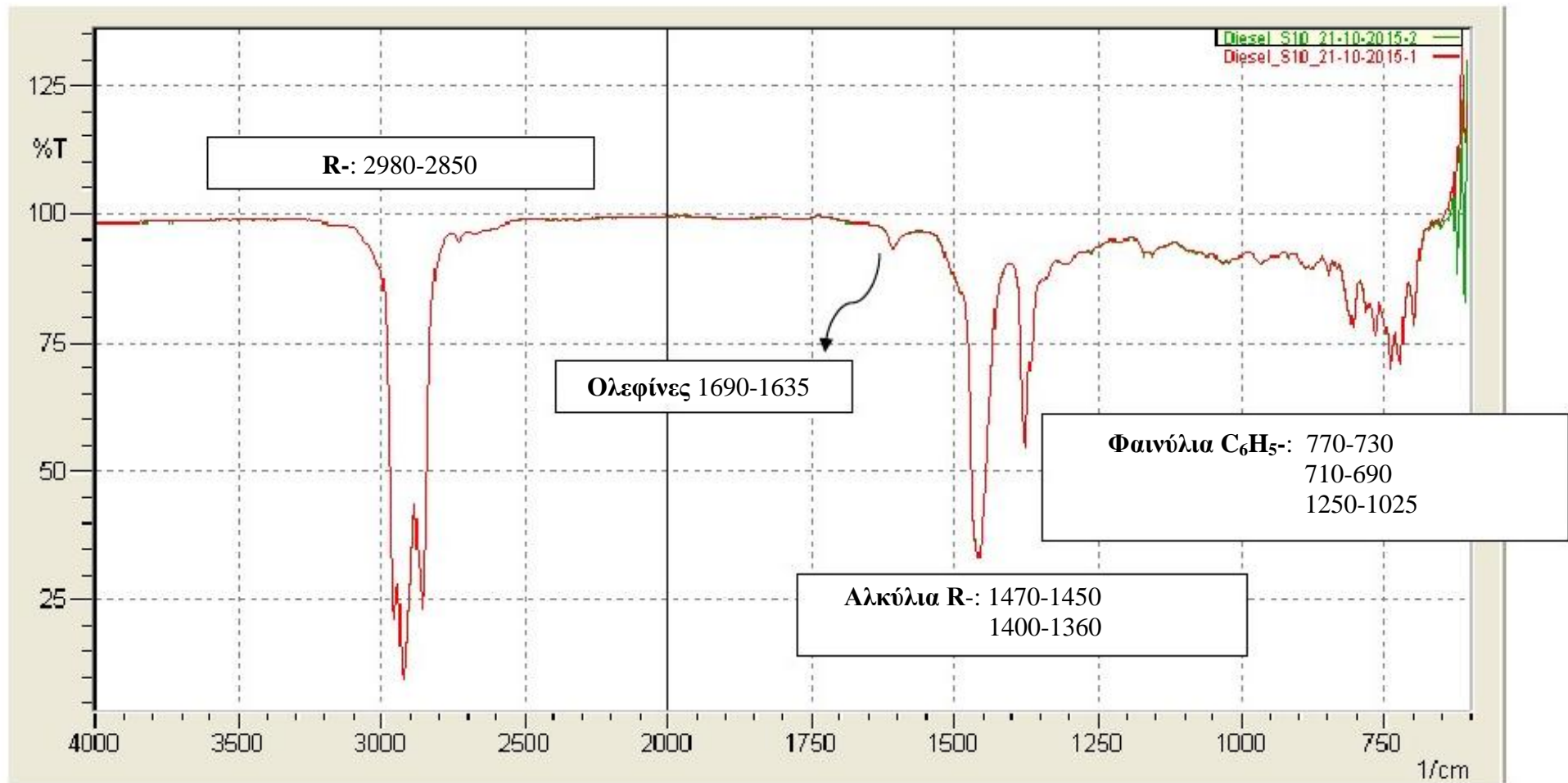
<b>Δείγματα</b>	<b>Mono</b>	<b>Di</b>	<b>Tri+</b>	<b>Poly (Di+Tri)</b>	<b>Total</b>
<b>10</b>	18,6	2,2	0,1	2,3	20,9
<b>11</b>	21,4	4,3	0,28	4,58	25,98
<b>12</b>	21,3	6,7	0,17	6,87	28,17
<b>13</b>	23,5	2,7	0,26	2,96	26,46
<b>14</b>	18,4	1,7	0,14	1,84	20,24
<b>15</b>	17,1	5,1	0,11	5,21	22,31
<b>16</b>	14,7	4,5	0,1	4,6	19,3
<b>17</b>	17,7	2,8	0,34	3,14	20,84
<b>22</b>	27,3	3,5	0,26	3,76	31,06

Μέσω των φασμάτων διαπερατότητας υπέρυθρου (διαγράμματα FT-IR) που ακολουθούν, φάνηκε ότι η σύσταση των δειγμάτων S14, S15, S16 διαφέρει σε σχέση με των υπόλοιπων δειγμάτων ντήζελ. Κι έτσι μέσω της συσκευής IROX μετρήθηκε η

περιεκτικότητα των τριών αυτών δειγμάτων σε FAME. Πρώτα εξηγούνται λεπτομερώς οι χαρακτηριστικές κορυφές των διαγραμμάτων, συγκεκριμένα στον Πίνακα 24.

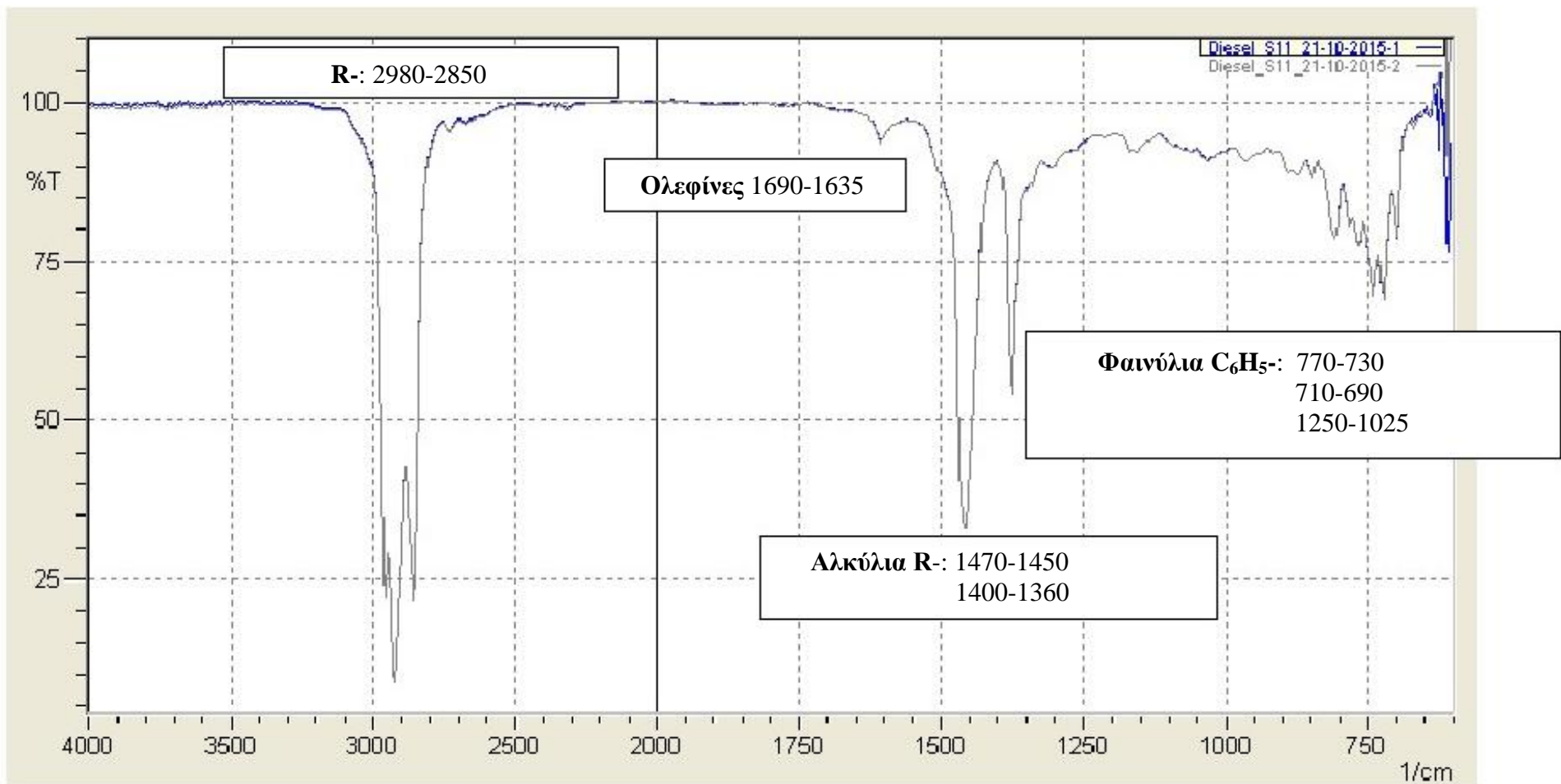
**Πίνακας 24: Ερμηνεία των χαρακτηριστικών κορυφών των διαγραμμάτων FT-IR των δειγμάτων ντήζελ**

Χαρακτηριστικές ομάδες	Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Εξήγηση φασμάτων
R-	2980-2850	Δονήσεις τάσης απλού δεσμού (C-H stretch several bands)
Ολεφίνες	1690-1635	Δονήσεις τάσης του διπλού δεσμού των ανθράκων C=C
Φαινύλια C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	770-730 710-690 1250-1025	Κάμψη μορίου (CH α-of plane bend ring bending mode CH in-plane (5 bands) )
Αλκύλια R-	1470-1450 1400-1360	CH <sub>2</sub> παραμόρφωση CH <sub>3</sub> παραμόρφωση
Μεθυλεστέρες	1765-1720	Κάμψη C=O (stretch biodiesel)

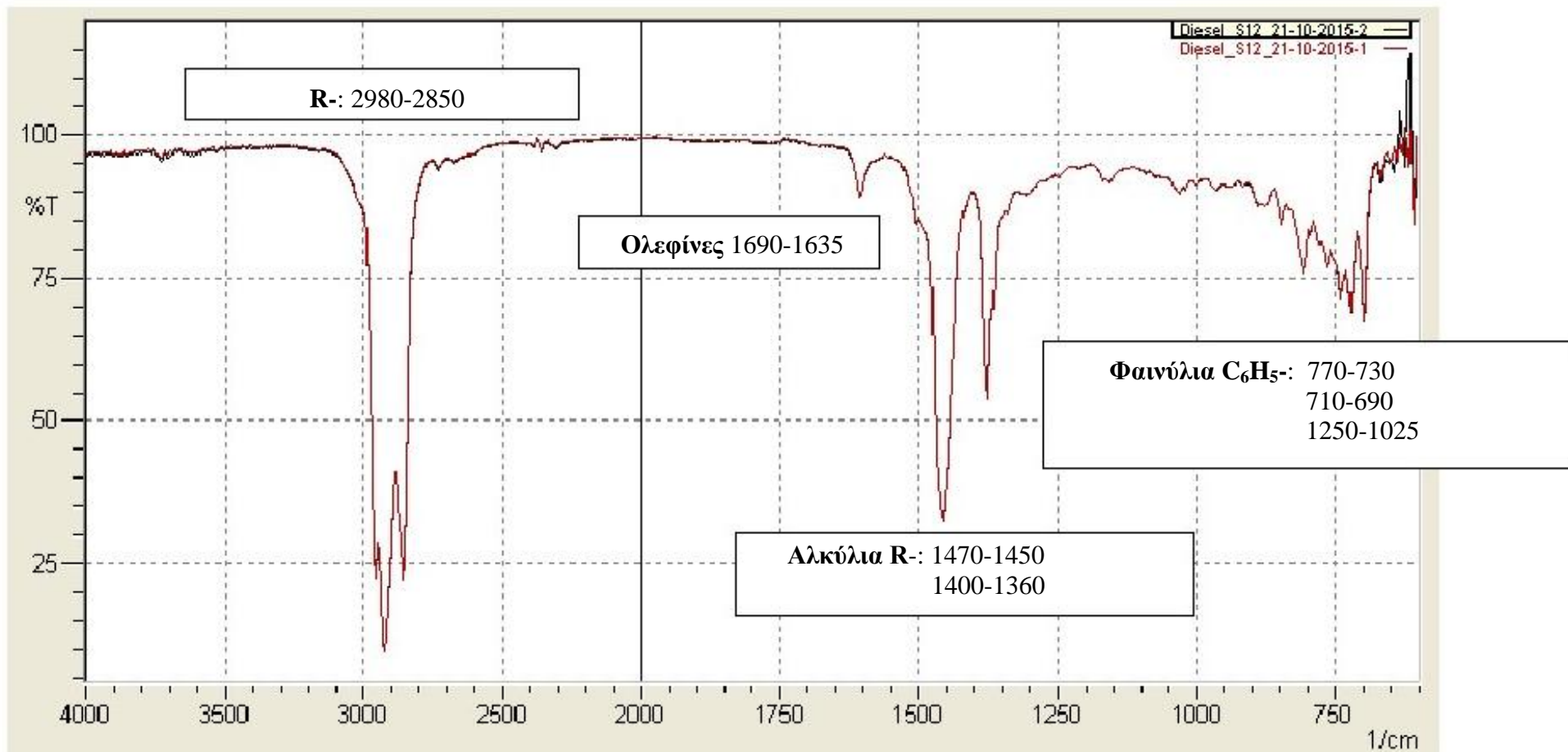


Διάγραμμα 32: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S10

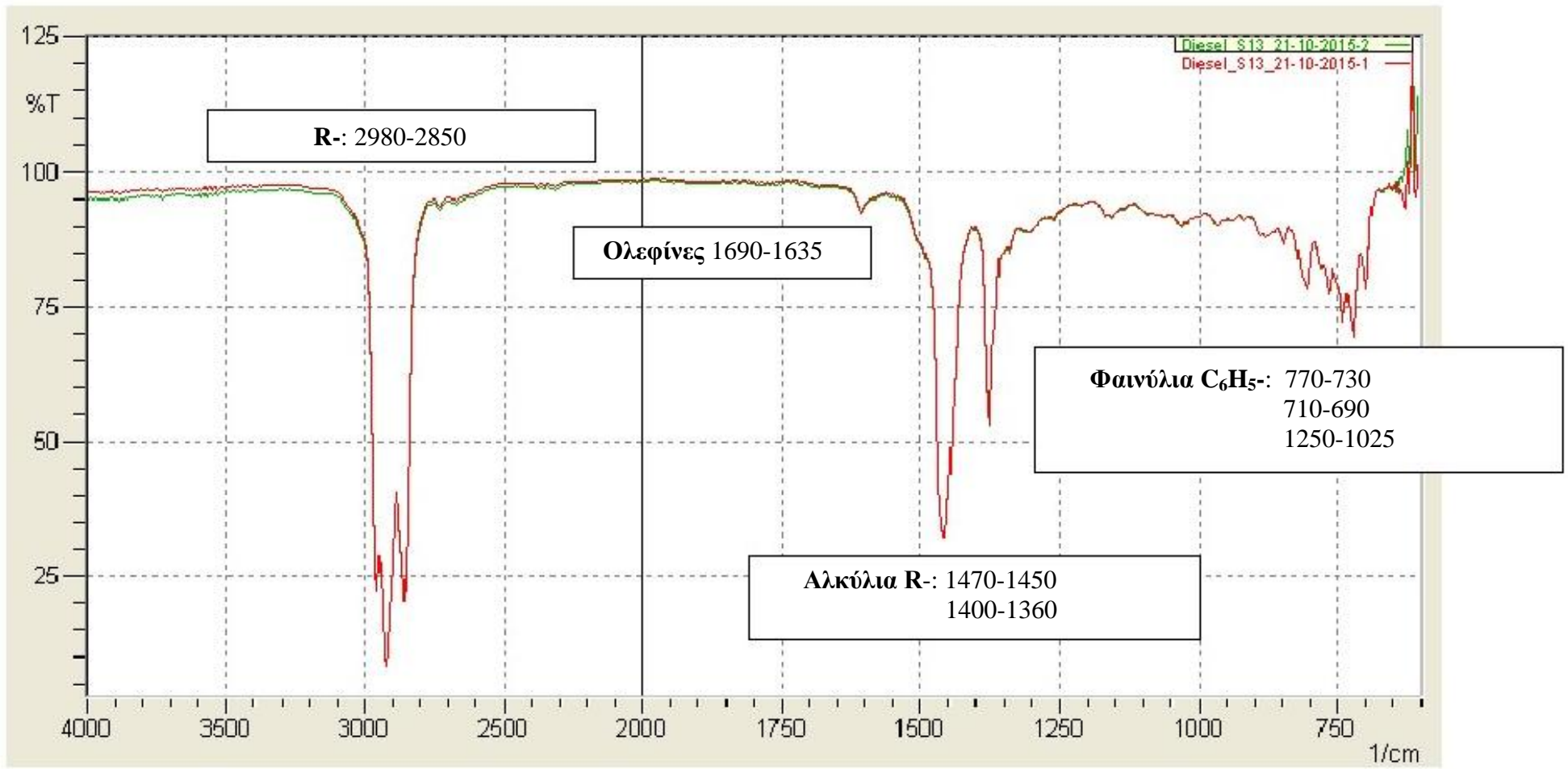




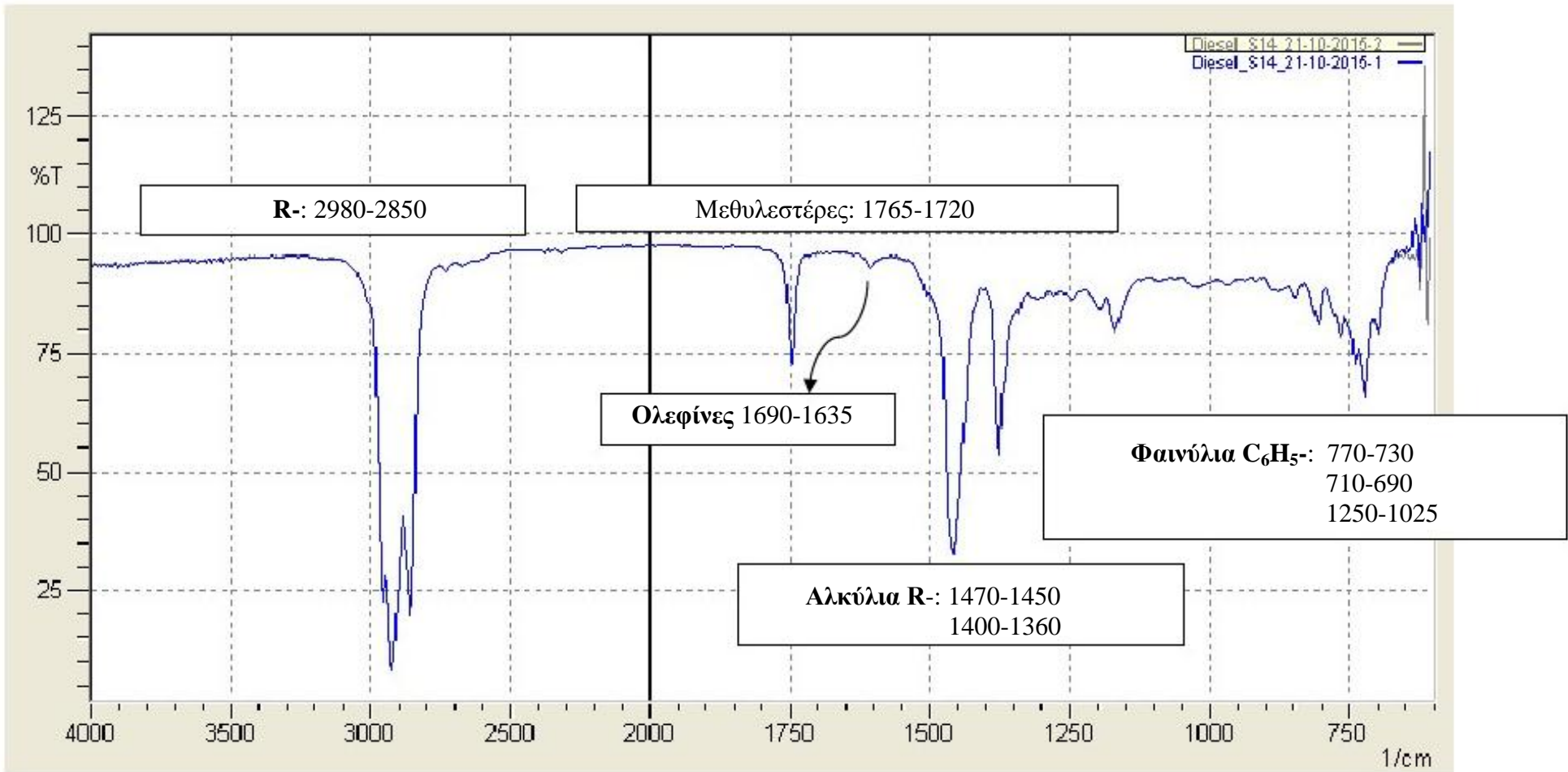
Διάγραμμα 33: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S11



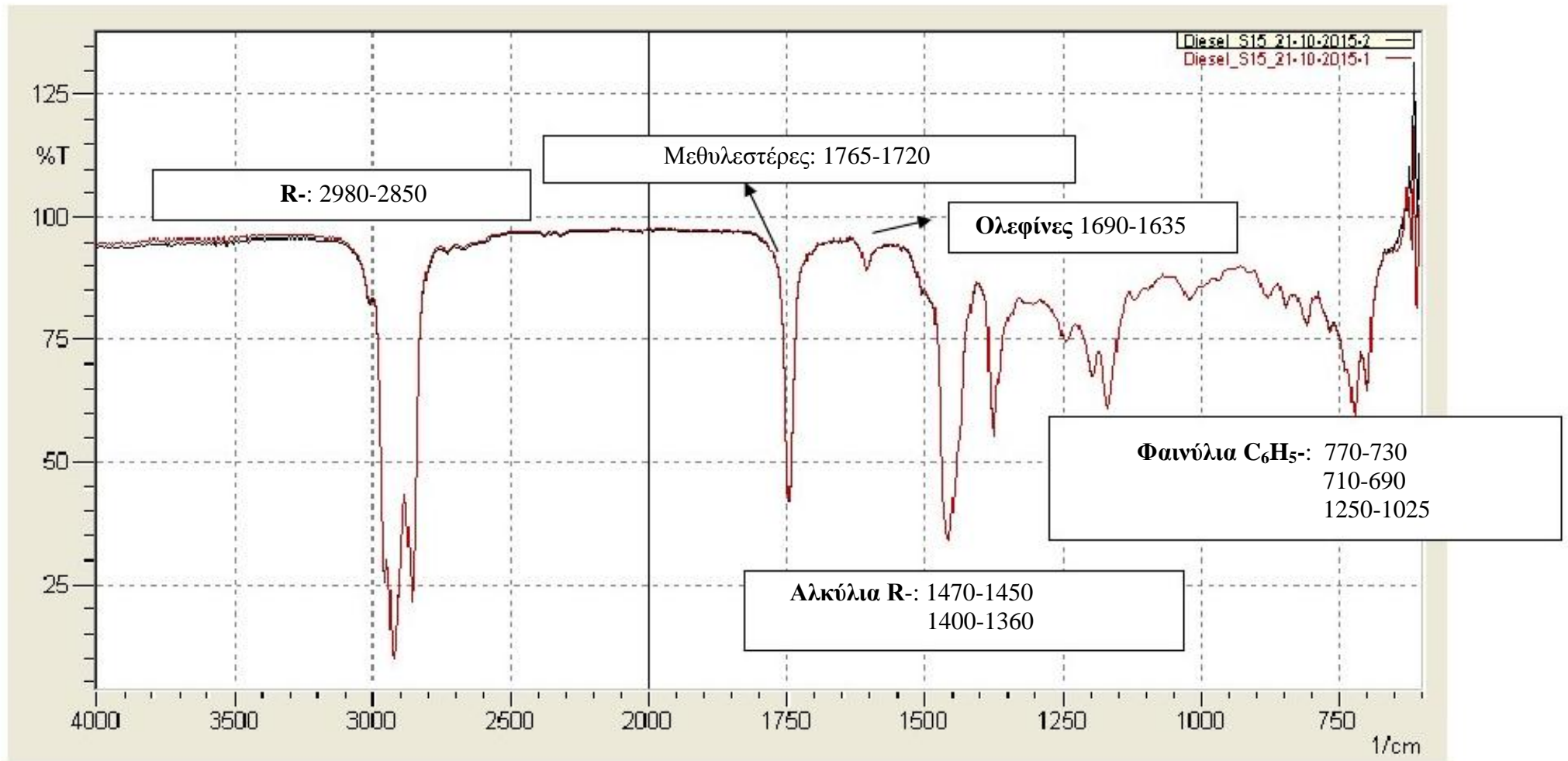
Διάγραμμα 34: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S12



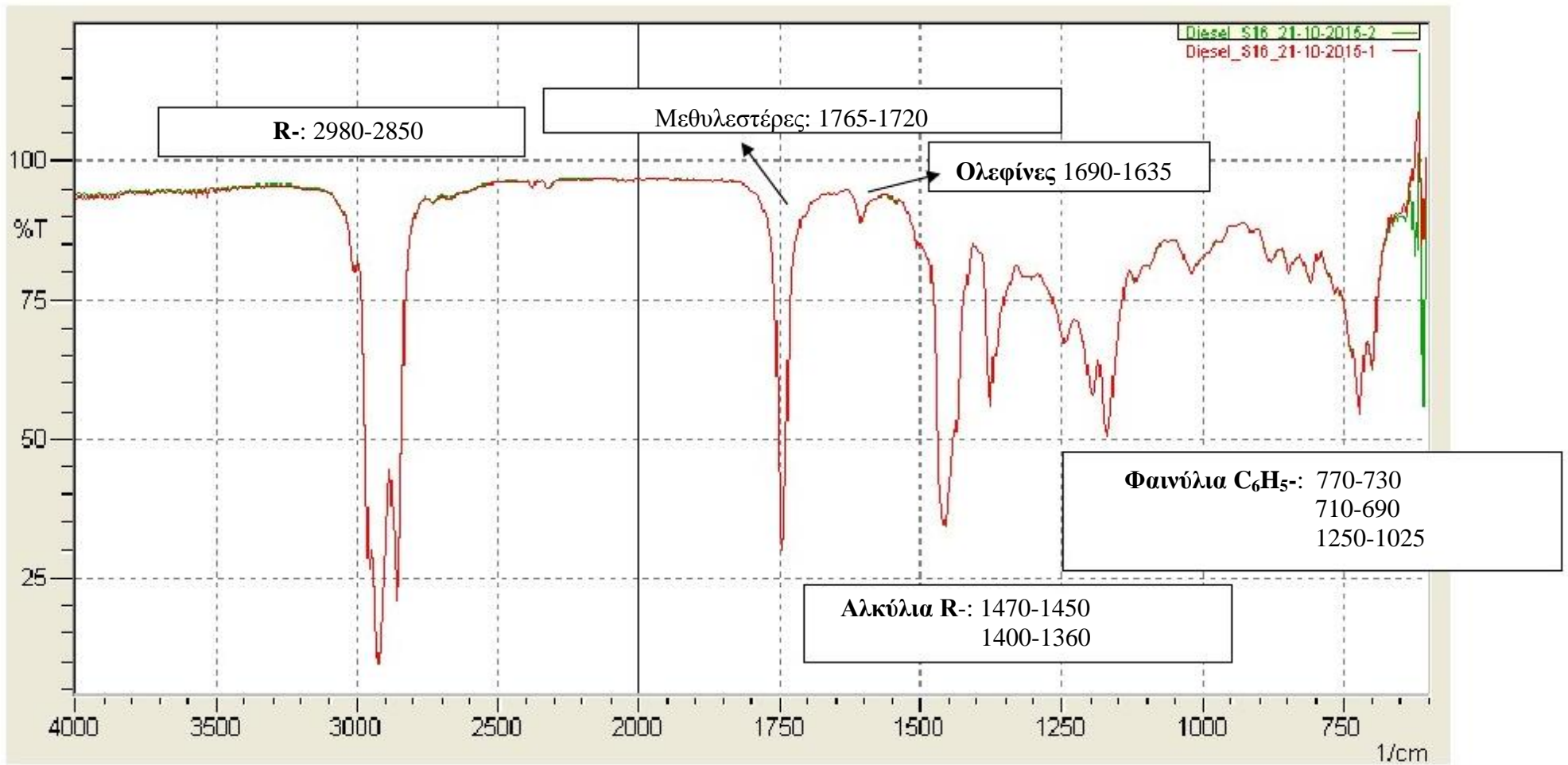
Διάγραμμα 35: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S13



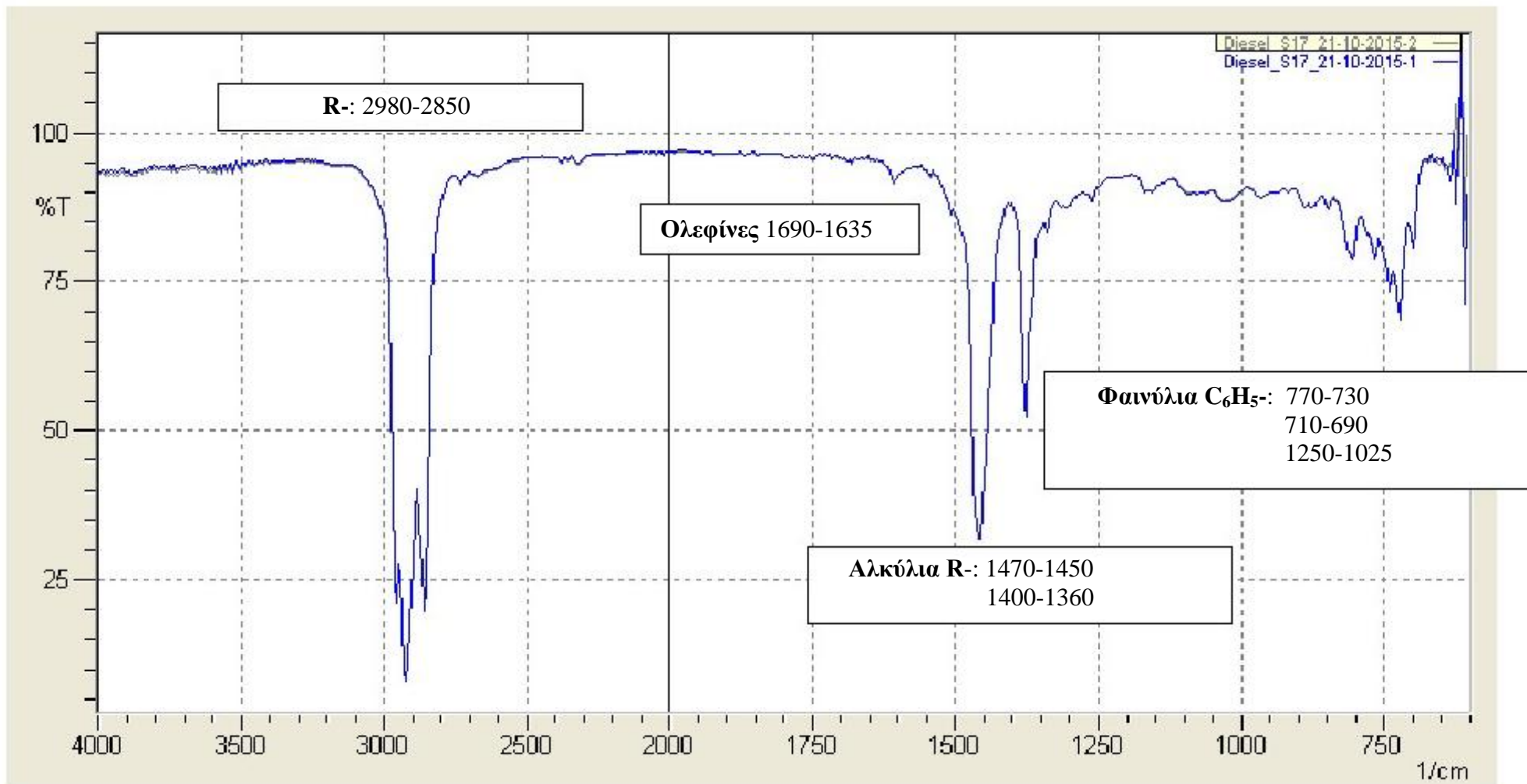
Διάγραμμα 36: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S14



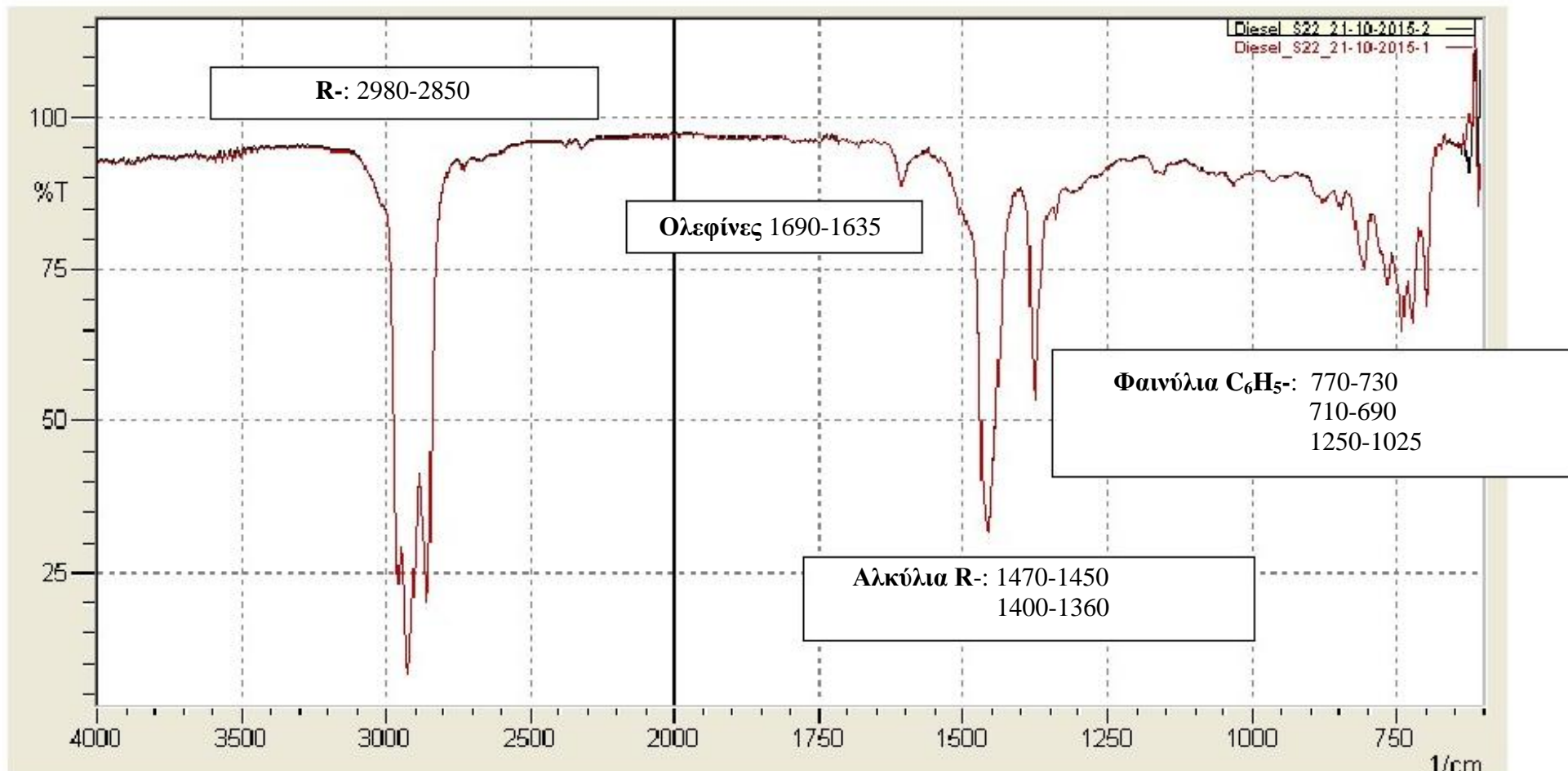
Διάγραμμα 37: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S15



Διάγραμμα 38: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S16



Διάγραμμα 39: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S17



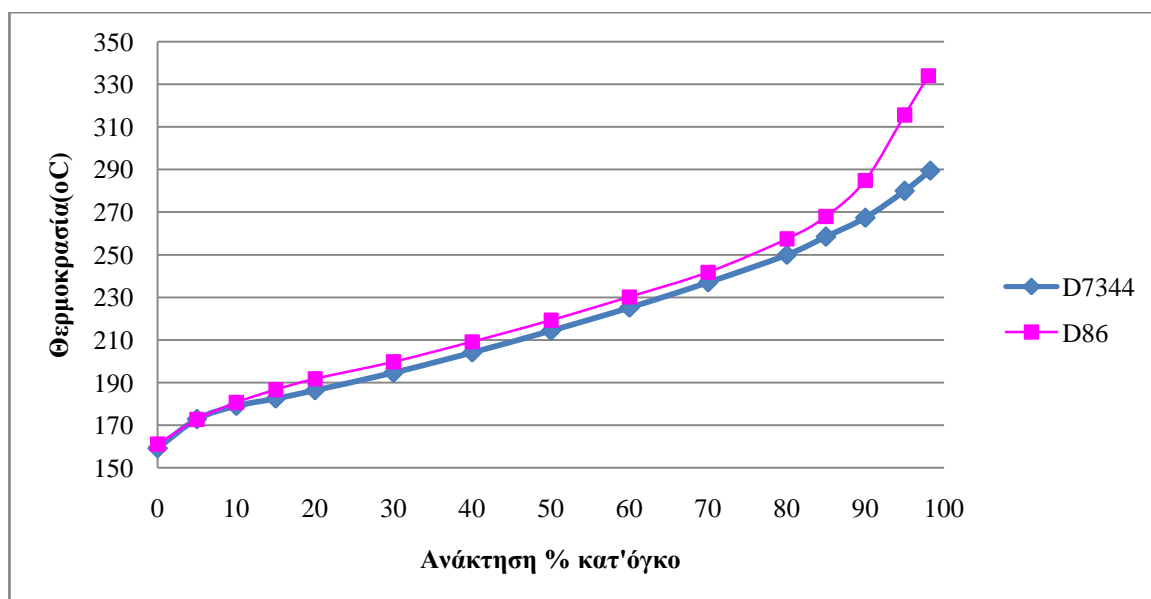
Διάγραμμα 40: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S22

Ακολουθούν πίνακες και διαγράμματα των αποστάξεων δειγμάτων ντίζελ με τις δύο μεθόδους απόσταξης. Αποστάχθηκαν 9 δείγματα ντίζελ και με τις δύο μεθόδους απόσταξης, από δύο φορές, Για τον σχεδιασμό διαγραμμάτων και πινάκων χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων.



Πίνακας 25: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S10

S10									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
156,1	166,1	0	0	8,8	160,3	158,2	0	0	----
173,2	172,2	5	5	0,5	174	171,6	5	5	0,3
179,2	182,2	10	10	0,4	179,1	178,9	10	10	0,5
186,2	187,2	15	15	0,5	182,4	182,5	15	15	0,5
191,2	192,2	20	20	0,5	186,4	186,4	20	20	0,4
199,2	200,2	30	30	0,5	194,7	194,5	30	30	0,4
210,3	208,3	40	40	0,7	203,8	204,4	40	40	0,5
220,3	218,3	50	50	0,6	213,9	214,7	50	50	0,6
230,3	230,3	60	60	0,4	225,4	224,9	60	60	0,5
242,3	241,3	70	70	0,4	237	237	70	70	0,4
257,4	257,4	80	80	0,7	249,9	249,9	80	80	0,4
268,4	267,4	85	85	0,5	258,1	258,7	85	85	0,4
286,5	283,4	90	90	0,7	266,3	268,4	90	90	0,5
318,5	312,5	95	95	0,5	279,1	280,7	95	95	1,0
336,6	331,6	98	98	1,0	288,3	290,6	98,3	98,2	----

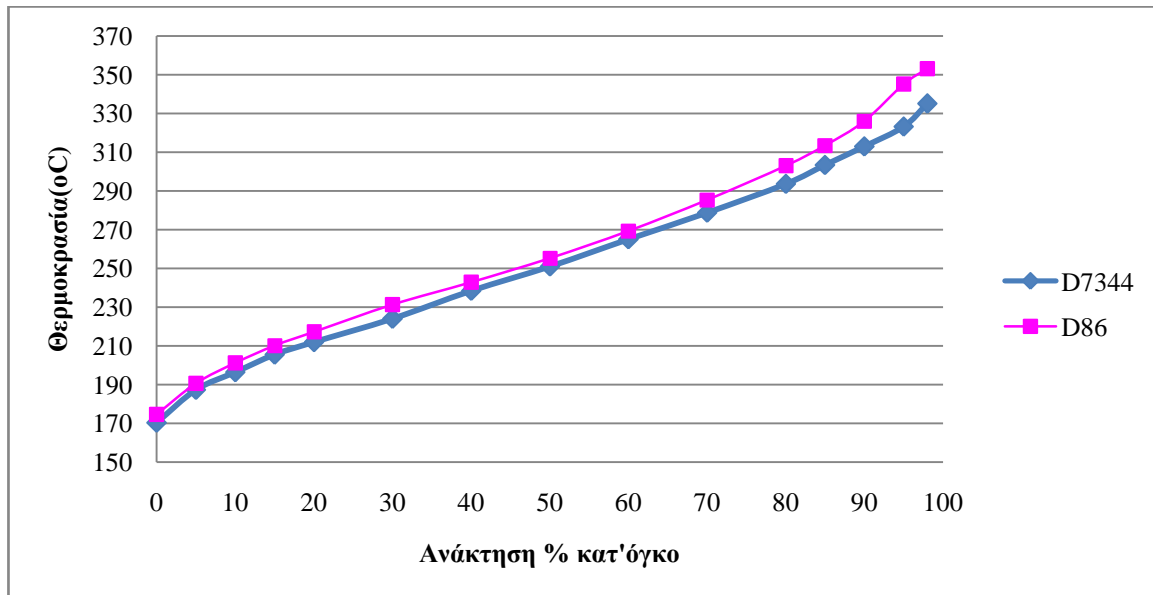


Διάγραμμα 41: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S10 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Από τις καμπύλες απόσταξης του πρώτου δείγματος ντήζελ, παρατηρείται αύξηση της διαφοράς θερμοκρασίας προς το τέλος της απόσταξης, και συγκεκριμένα από το 90% της ανάκτησης μέχρι το τελικό σημείο ζέσεως, όπου η διαφορά ξεκινά από τους 18 βαθμούς και αγγίζει τους 45 βαθμούς.

Πίνακας 26: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S11

S11									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
177,2	172,1	0	0	12,2	170,8	170	0	0	----
194,2	187,2	5	5	0,8	187,4	187,2	5	5	0,3
202,2	200,2	10	10	0,8	196	196,8	10	10	0,6
211,3	209,2	15	15	0,5	204,8	206,2	15	15	0,6
218,3	216,2	20	20	0,5	212	211,9	20	20	0,4
231,3	231,3	30	30	0,5	225,3	222,7	30	30	0,5
242,3	243,3	40	40	0,5	239,1	237,8	40	40	0,5
255,4	255,3	50	50	0,5	251,3	250,8	50	50	0,4
270,4	268,4	60	60	0,5	265,6	264,6	60	60	0,5
285,5	285,4	70	70	0,5	279,7	277,9	70	70	0,7
302,5	303,4	80	80	0,5	295,2	292	80	80	0,5
312,5	314,5	85	85	0,6	303,9	302,9	85	85	0,5
326,6	325,5	90	90	0,5	314,2	311,7	90	90	0,6
343,6	346,6	95	95	1,2	325,4	321	95	95	0,8
353,6	352,6	98	98	1,3	336,4	333,7	97,8	98,2	----

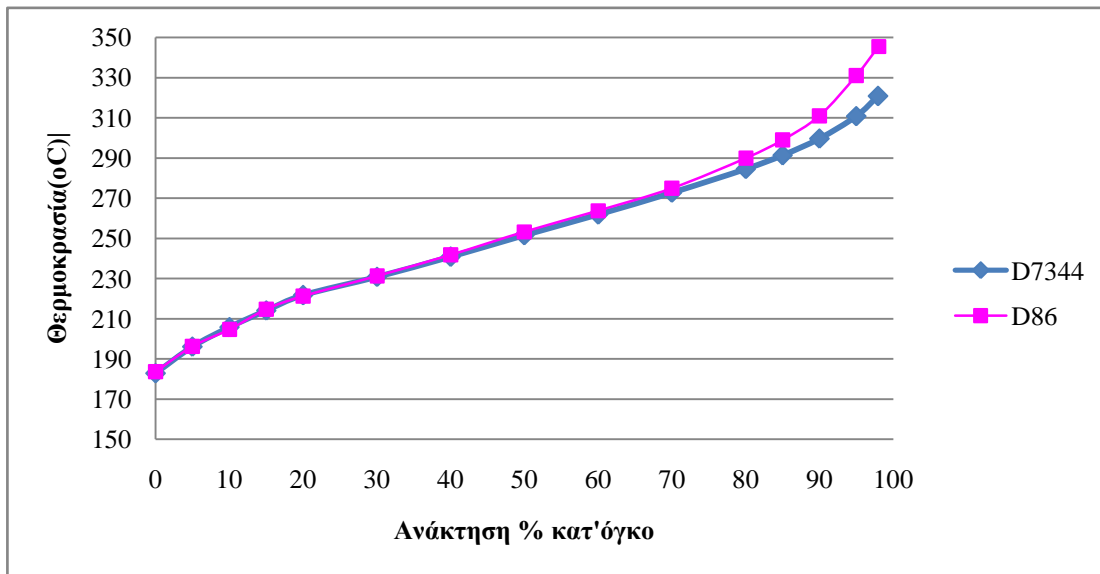


Διάγραμμα 42: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S11 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Παρόμοια συμπεριφορά φαίνεται να ακολουθεί και το δείγμα S11 καθώς οι δύο καμπύλες απόσταξης δείχνουν να ταυτίζονται ,σχεδόν, στο μεγαλύτερο μέρος της απόσταξης, αλλά από το 85-90% της ανάκτησης η διαφορά θερμοκρασίας αυξάνεται αισθητά και φτάνει τους 22 βαθμούς.

Πίνακας 27: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S12

S12									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
180,1	187,1	0	0	10,0	182,8	183	0	0	---
195,2	197,1	5	5	0,3	196,1	196,2	5	5	0,2
203,2	206,2	10	10	0,5	205,8	205,9	10	10	0,3
215,2	214,2	15	15	0,4	214,1	214,1	15	15	0,4
221,2	221,2	20	20	0,5	222,4	220,9	20	20	0,4
231,3	231,2	30	30	0,5	230,7	231	30	30	0,5
241,3	242,2	40	40	0,5	240,8	240,8	40	40	0,5
253,3	253,3	50	50	0,8	251,5	251,5	50	50	0,5
262,3	265,3	60	60	0,5	261,8	261,8	60	60	0,5
273,4	276,3	70	70	0,5	272,8	272,6	70	70	0,5
290,4	289,4	80	80	0,5	284,6	284,5	80	80	0,4
299,4	298,4	85	85	1,1	291,7	290,8	85	85	0,4
310,5	311,4	90	90	0,5	300,3	299	90	90	0,4
330,5	331,5	95	95	1,2	311,4	310,1	95	95	0,7
345,6	345,5	98	98	3,2	321,4	320,1	98,3	97,6	---

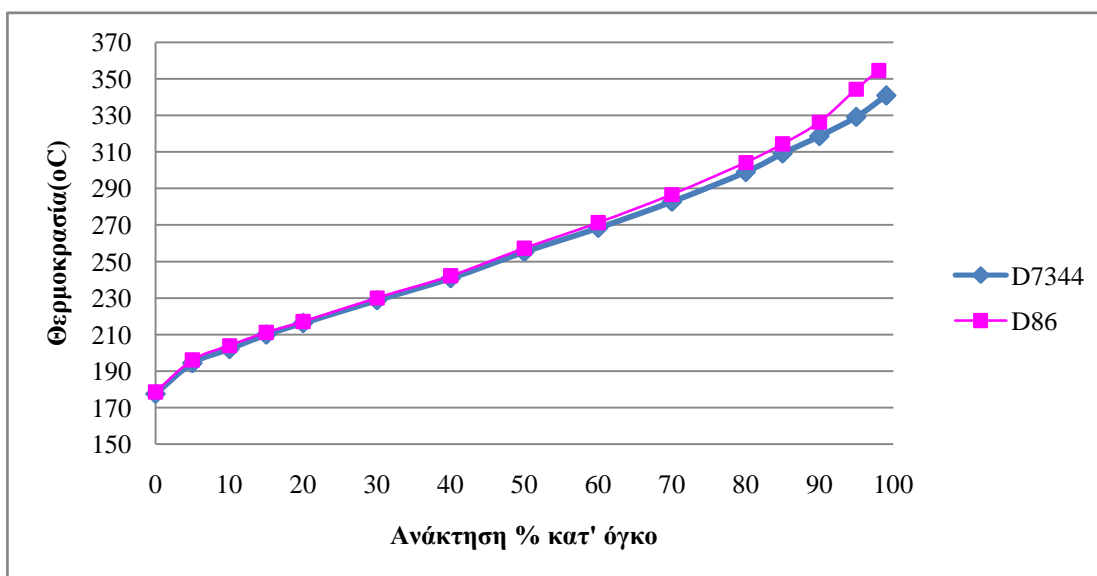


Διάγραμμα 43: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S12 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Στο συγκεκριμένο δείγμα η διαφορά θερμοκρασίας μειώθηκε αισθητά, δε παύει όμως να υπάρχει και να ναι αυξημένη προς το τέλος της απόσταξης, όπου φτάνει τους 25 βαθμούς στο τελικό σημείο ζέσεως.

Πίνακας 28: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S13

S13									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
177,0	180,1	0	0	9,6	177,6	177,6	0	0	----
195,1	197,1	5	5	0,5	194,3	194,3	5	5	0,3
204,1	204,1	10	10	0,5	202	202	10	10	0,6
211,1	211,1	15	15	0,5	209,9	209,9	15	15	0,5
217,1	217,1	20	20	0,4	216,2	216,2	20	20	0,7
230,1	230,2	30	30	0,5	228,7	228,7	30	30	0,5
242,2	242,2	40	40	0,5	240,8	240,8	40	40	0,4
257,2	257,2	50	50	0,5	255,2	255,2	50	50	0,4
271,2	271,3	60	60	0,5	268,4	268,4	60	60	0,4
287,3	286,3	70	70	0,5	282,7	282,7	70	70	0,4
304,3	304,3	80	80	0,8	298,9	298,9	80	80	0,4
315,3	313,4	85	85	1,0	309,1	309,1	85	85	0,4
326,3	326,4	90	90	0,7	318,6	318,6	90	90	0,5
344,4	344,4	95	95	1,1	329,2	329,2	95	95	0,9
354,4	354,5	98	98	1,2	340,8	340,8	100	98,1	----

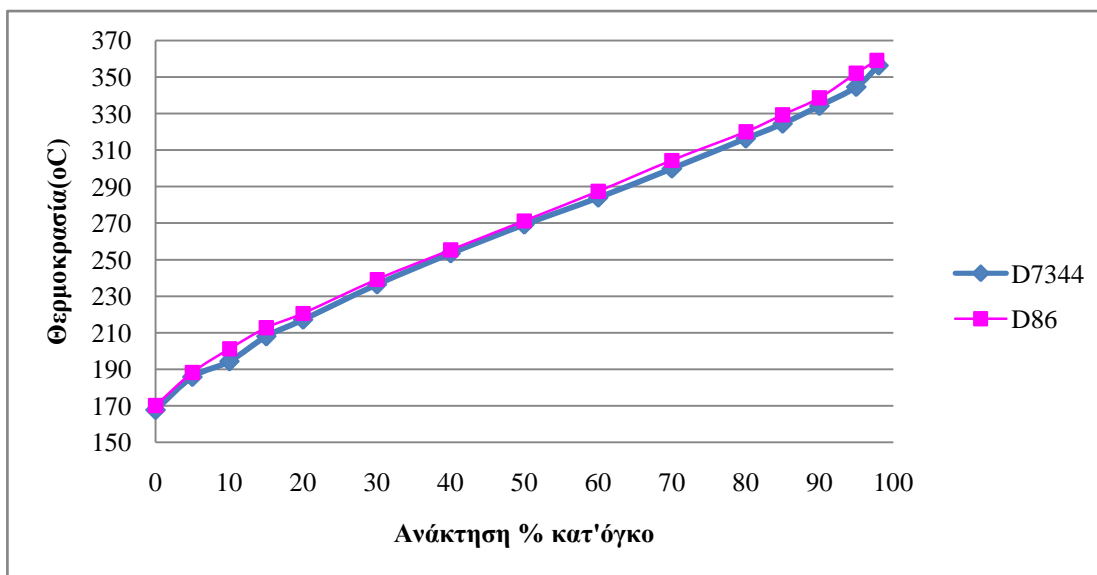


Διάγραμμα 44: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S13 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Το δείγμα S13 παρουσιάζει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα, καθώς η μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας εμφανίζεται στο 95% της ανάκτησης του καυσίμου και αγγίζει τους 15 βαθμούς. (Αρκετά μειωμένη διαφορά σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα ντήζελ)

**Πίνακας 29: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S14**

S14									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
170,1	170,1	0	0	12,2	167,6	168	0	0	---
190,2	186,2	5	5	0,8	185,6	186	5	5	0,2
204,2	198,2	10	10	1,0	193,6	195	10	10	0,3
215,2	210,2	15	15	0,6	206,9	209,1	15	15	0,3
223,2	218,2	20	20	0,4	217,3	217	20	20	0,5
241,3	237,3	30	30	0,5	235,7	237,3	30	30	0,5
257,3	253,3	40	40	0,4	253,5	253,4	40	40	0,9
273,4	269,4	50	50	0,4	269,2	269,3	50	50	0,6
288,4	286,4	60	60	0,5	283,1	284,8	60	60	0,5
306,5	302,4	70	70	0,8	299,2	300,6	70	70	0,5
321,5	318,5	80	80	1,1	315,9	316,6	80	80	0,5
331,5	327,0	85	85	1,0	325,2	323,6	85	85	0,8
340,5	336,5	90	90	0,5	334,5	333,8	90	90	0,8
357,6	346,6	95	95	1,1	346,2	342,9	95	95	0,8
360,6	357,6	97,5	98	0,5	356,6	355,8	98	98	---

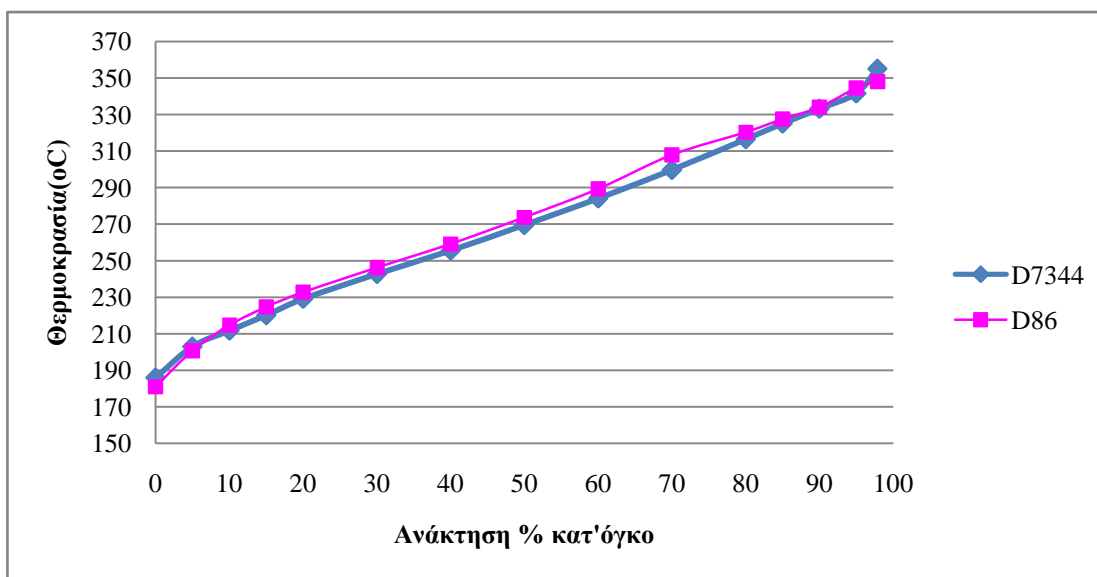


**Διάγραμμα 45: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S14 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Το συγκεκριμένο δείγμα, παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα, όπως φαίνεται και από τις καμπύλες απόσταξης. Οι διαφορές θερμοκρασίας κατά μήκος των καμπυλών δεν είναι άξιες αναφοράς, αφού η μέγιστη αγγίζει μόνο τους 7 βαθμούς.

**Πίνακας 30: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S15**

S15									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
180,1	182,1	0	0	13,9	185,9	185,9	0	0	----
200,1	201,1	5	5	1,2	202,8	203,2	5	5	0,2
216,2	213,2	10	10	0,9	211,8	211,5	10	10	0,4
225,2	224,2	15	15	0,8	220,3	219,9	15	15	0,4
233,2	232,2	20	20	0,5	229,4	228,9	20	20	0,4
246,3	246,3	30	30	0,4	242,3	243,1	30	30	0,4
259,3	259,3	40	40	0,5	255,1	256,1	40	40	0,4
274,3	273,3	50	50	0,5	269,2	269,8	50	50	0,4
290,4	288,4	60	60	0,7	283	285	60	60	0,4
306,4	309,4	70	70	0,7	299	300,3	70	70	0,5
321,4	319,4	80	80	0,5	315,1	317,8	80	80	0,4
327,5	327,5	85	85	0,6	325,1	324,9	85	85	0,4
334,5	333,5	90	90	0,8	333,2	333,2	90	90	0,5
345,5	343,5	95	95	0,8	341,8	341,2	95	95	0,5
348,5	347,5	97,8	98	0,8	355,2	355	97,8	97,9	----

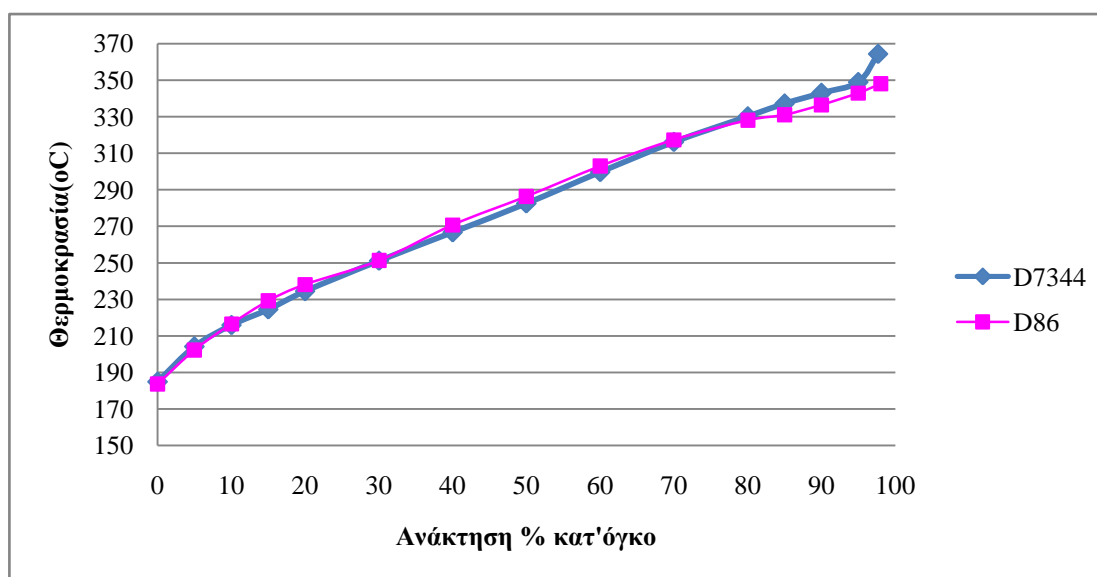


**Διάγραμμα 46: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S15 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Παρομοίως, το δείγμα S15 παρουσιάζει ταύτιση ανάμεσα στις δύο καμπύλες απόσταξης με μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας να εμφανίζεται στο 70% της ανάκτησης του καυσίμου και να αγγίζει μόλις τους 8 βαθμούς.

Πίνακας 31: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S16

S16									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
186,2	181,1	0	0	10,9	185,7	184,1	0	0	----
202,2	202,2	5	5	0,8	204,6	203,7	5	5	0,2
217,2	216,2	10	10	1,3	216,7	215,2	10	10	0,4
231,3	227,2	15	15	1,1	224,3	224,7	15	15	0,4
239,3	237,2	20	20	0,9	234,8	234,1	20	20	0,4
250,3	252,3	30	30	0,5	251,2	251,1	30	30	0,4
271,4	270,3	40	40	0,7	265,6	267,8	40	40	0,5
288,4	284,4	50	50	0,7	282	283	50	50	0,6
303,4	302,4	60	60	0,8	298,8	300,7	60	60	0,6
318,5	316,4	70	70	0,8	316,1	316,3	70	70	0,7
328,5	327,5	80	80	1,3	329,5	330,8	80	80	0,4
330,5	331,5	85	85	0,5	336,8	337,7	85	85	0,5
336,5	336,5	90	90	0,5	343,1	342,7	90	90	0,5
343,5	342,5	95	95	0,8	349,4	348,5	95	95	0,5
348,6	347,5	98	98	1,5	364,6	364,1	97,5	97,8	----

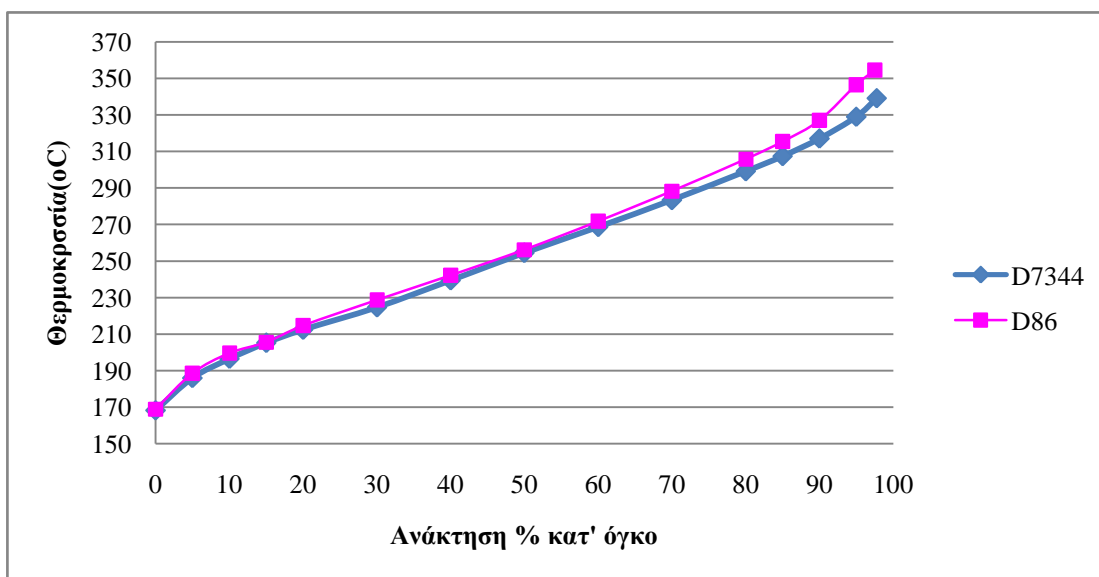


Διάγραμμα 47: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S16 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Το μοτίβο της ταύτισης των καμπυλών απόσταξης στο μεγαλύτερο μήκος τους, υπάρχει και εδώ. Συγκεκριμένα, μέχρι το ποσοστό ανάκτησης 95% η διαφορά θερμοκρασίας φτάνει τους 7 βαθμούς και μόνο στο τελικό σημείο ζέσεως η διαφορά αγγίζει τους 17 βαθμούς.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S17

S17									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
167,1	171,0	0	0	10,2	168,5	168,2	0	0	---
188,1	189,1	5	5	0,5	186,1	186	5	5	0,4
199,1	200,1	10	10	0,5	195,8	197,1	10	10	0,6
207,2	204,1	15	15	0,5	205,1	205,2	15	15	0,6
214,2	215,1	20	20	0,5	211,7	213	20	20	0,5
229,2	228,2	30	30	0,7	225	224,3	30	30	0,8
243,3	241,2	40	40	0,5	239,8	239	40	40	0,4
257,3	255,2	50	50	0,5	254,7	254,1	50	50	0,4
272,3	271,3	60	60	1,0	268,7	268,5	60	60	0,4
288,4	288,3	70	70	0,5	283,5	283,1	70	70	0,4
305,4	306,4	80	80	0,8	299,8	298,4	80	80	0,4
315,4	315,4	85	85	0,8	307,7	307,1	85	85	0,4
326,5	327,4	90	90	0,8	317,3	316,7	90	90	0,5
345,5	347,4	95	95	1,3	329,3	328,7	95	95	0,9
354,5	354,5	98	97	1,3	339,4	338,8	97,4	98,1	---



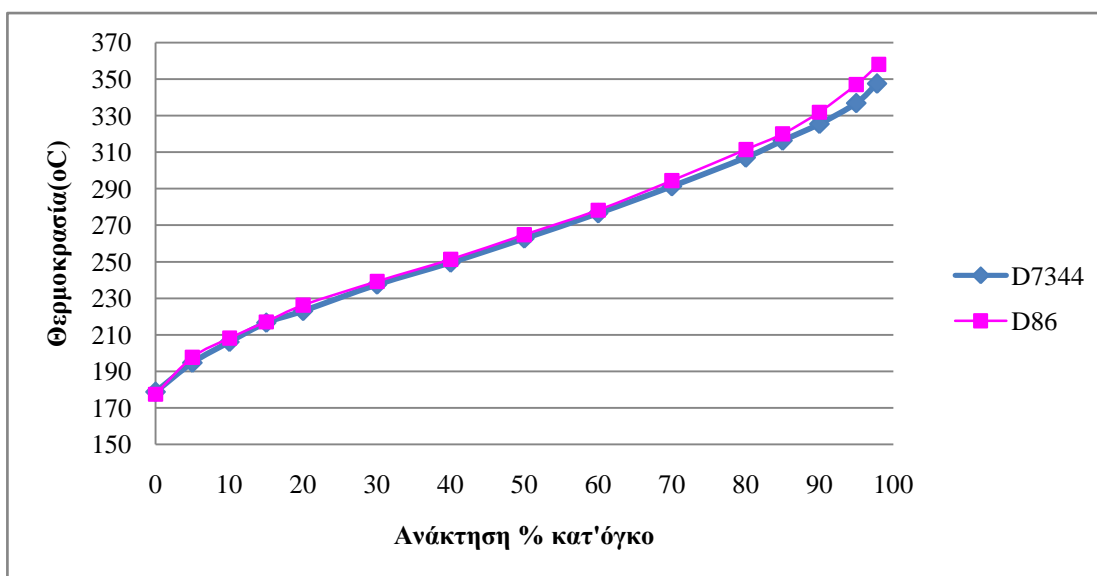
Διάγραμμα 48: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S17 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Το μοτίβο της ταύτισης των καμπυλών απόσταξης στο μεγαλύτερο μήκος τους, υπάρχει και εδώ. Συγκεκριμένα, μέχρι το ποσοστό ανάκτησης 85% η διαφορά θερμοκρασίας φτάνει τους 8 βαθμούς ενώ στο 95% της ανάκτησης και στο τελικό σημείο ζέσεως η διαφορά αγγίζει τους 18 και 15 βαθμούς, αντίστοιχα.



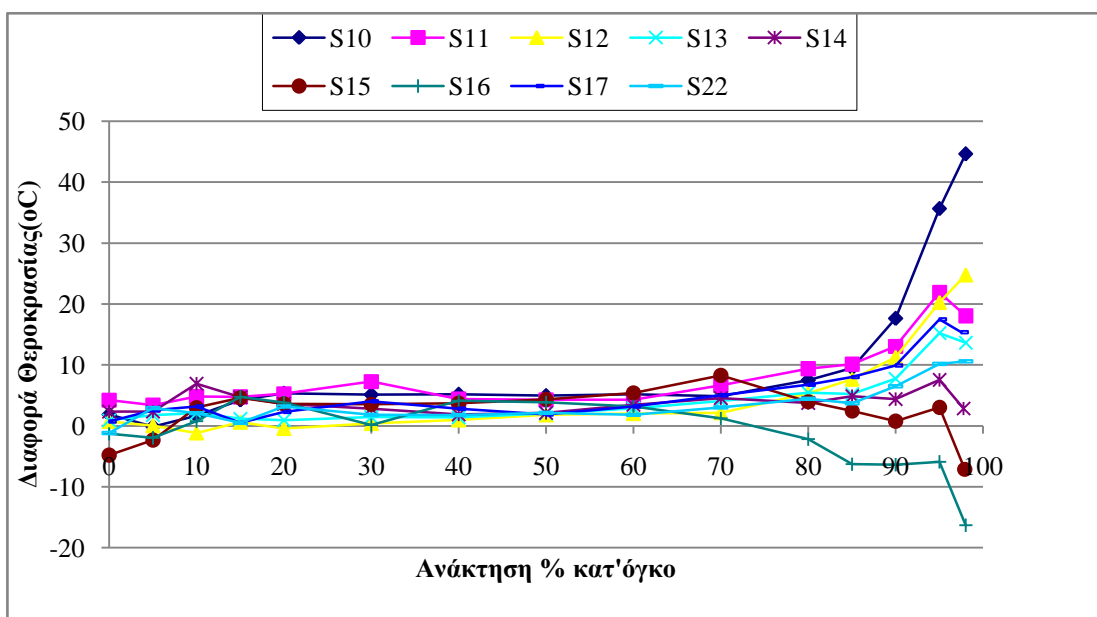
Πίνακας 33: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S22

S22									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
175,1	180,1	0	0	10,2	179	178,5	0	0	----
196,1	199,1	5	5	0,5	194,9	194,5	5	5	0,2
206,2	210,2	10	10	0,5	206,3	205,9	10	10	0,6
216,2	218,2	15	15	0,8	217,2	216,2	15	15	0,5
226,2	226,2	20	20	0,5	223,8	222,3	20	20	0,4
239,2	239,2	30	30	0,4	238	236,9	30	30	0,4
251,3	251,3	40	40	0,5	249,4	249,6	40	40	0,6
264,3	265,3	50	50	0,5	262,4	263	50	50	0,5
278,3	278,3	60	60	0,8	276,9	276,1	60	60	0,4
294,4	294,4	70	70	1,1	292,5	290,2	70	70	0,5
311,4	311,4	80	80	0,7	308,3	305,7	80	80	0,5
319,4	320,4	85	85	0,8	317,2	315,3	85	85	1,0
332,5	331,5	90	90	1,1	326,3	324,7	90	90	0,4
346,5	347,5	95	95	0,8	339,2	334,5	95	95	0,6
357,5	358,5	98	98	1,2	348,3	346,6	97,6	98	----



Διάγραμμα 49: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S22 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Στο συγκεκριμένο δείγμα, τα αποτελέσματα εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά με τα προηγούμενα δείγματα ντήζελ: στο μεγαλύτερο μήκος των καμπυλών απόσταξης, τα σημεία, συμπίπτουν, ενώ στο 95% της ανάκτησης όπως και στο τελικό σημείο ζέσεως η διαφορά θερμοκρασίας φτάνει τους 10 βαθμούς.

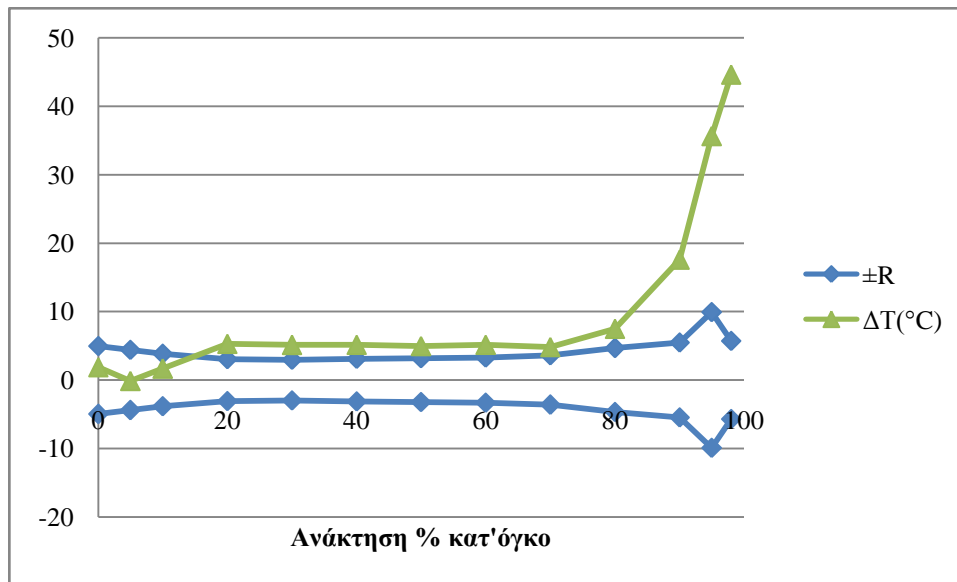


**Διάγραμμα 50: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 όλων των δειγμάτων ντήζελ (Group 4)**

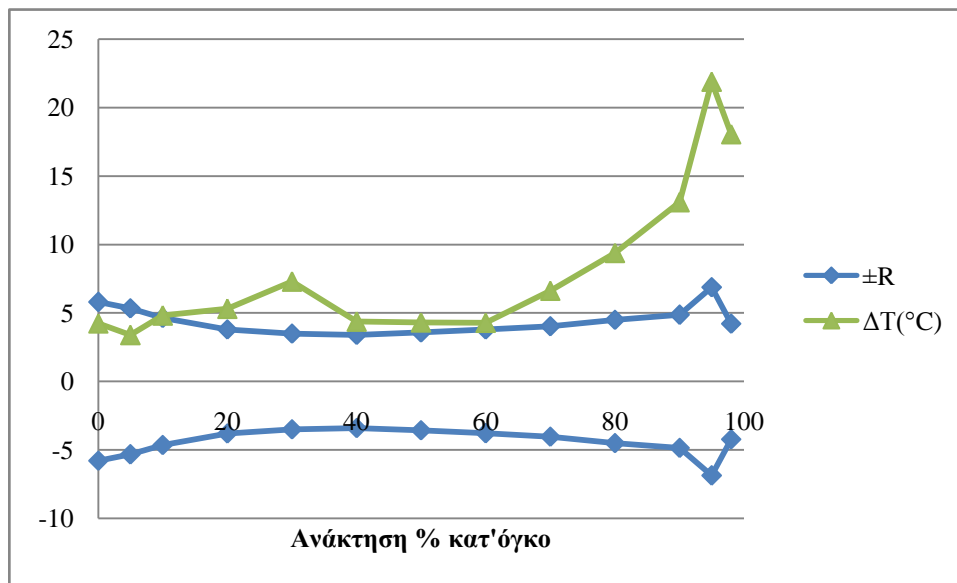
Στο Διάγραμμα 50 φαίνονται οι διαφορές θερμοκρασίας των δύο μεθόδων απόσταξης όλων των δειγμάτων ντήζελ και για όλες τις τιμές του % ανακτηθέντος καυσίμου. Παρατηρείται, αύξηση της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στο τμήμα της καμπύλης απόσταξης που σχετίζεται με την πτητικότητα ουράς, δηλαδή από το T90 μέχρι το τελικό σημείο ζέσεως. Αυτή η διαφορά αγγίζει τους 20 βαθμούς, και μόνο στο S10 αγγίζει τους 45 βαθμούς.

Μέχρι στιγμής, τα δύο είδη δειγμάτων εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά κατά τη σύγκριση των καμπυλών απόσταξης τους με τις δύο μεθόδους, ASTM D86 και ASTM D7344. Και στα δύο είδη δειγμάτων, βενζινών και ντήζελ, η διαφορά θερμοκρασίας αυξάνεται αξιοσημείωτα στην πτητικότητα ουράς, που αποσπάζουν τα πιο βαριά κλάσματα του καυσίμου και η θερμοκρασία αγγίζει την μέγιστη τιμή της.

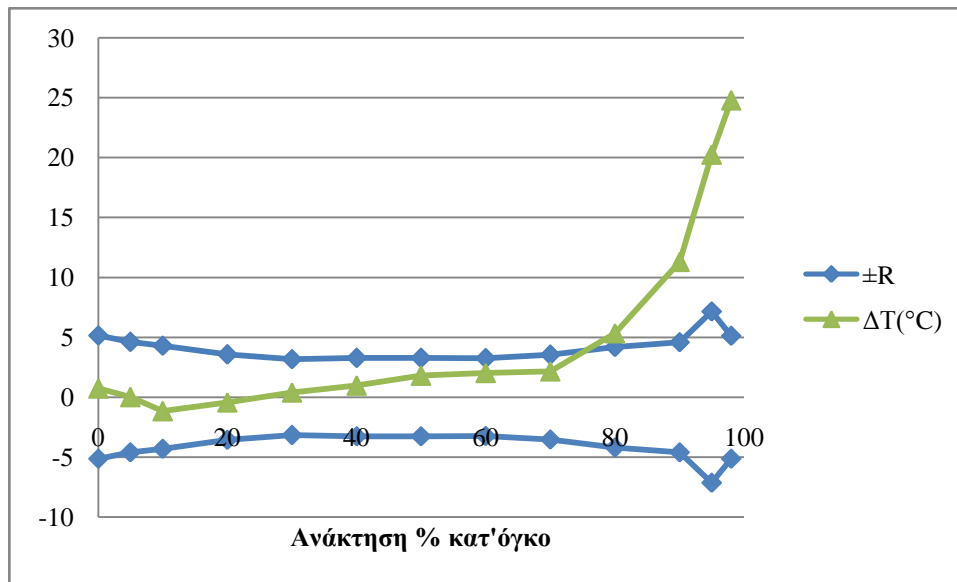
Στη συνέχεια, ομοίως με το προηγούμενο είδος δείγματος, εξετάζεται κατά πόσο η αυτόματη μέθοδος βρίσκεται μέσα στα όρια της αναπαραγωγιμότητας της χειροκίνητης μεθόδου. Αφού υπολογίστηκε η αναπαραγωγιμότητα της ASTM D86 με βάση τις οδηγίες της μεθόδου, σχεδιάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα, όπου προβάλλονται τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 με μπλε χρώμα και με πράσινο η διαφορά των θερμοκρασιακών τιμών απόσταξης των αντίστοιχων ποσοστών όγκου καυσίμου που αποστάχθηκε. Σημειώνεται, ότι η διαφορά των τιμών αναφέρεται στη διαφορά ανάμεσα στις αποστάξεις που πραγματοποιήθηκαν με τις δύο μεθόδους απόσταξης, ASTM D86 και ASTM D7344.



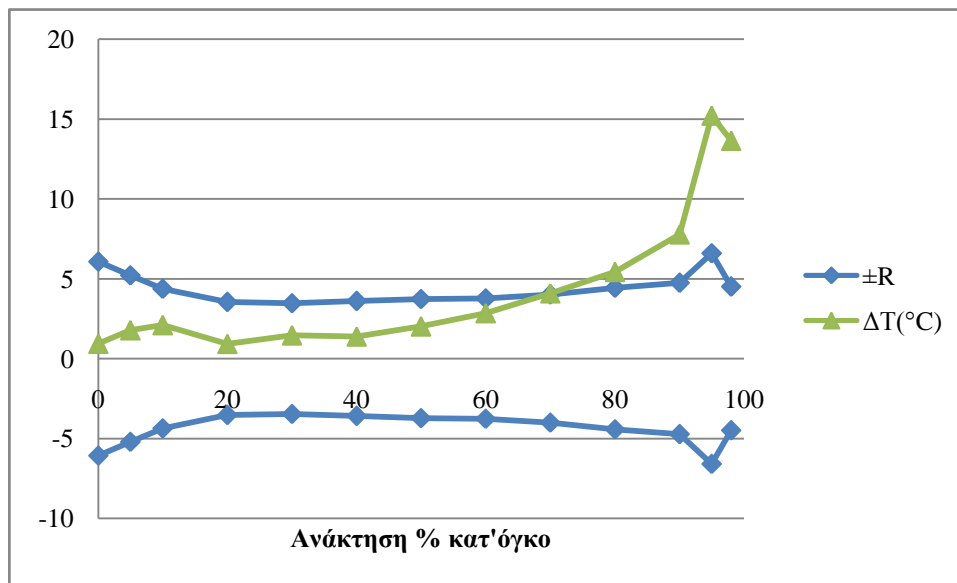
Διάγραμμα 51: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S10, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



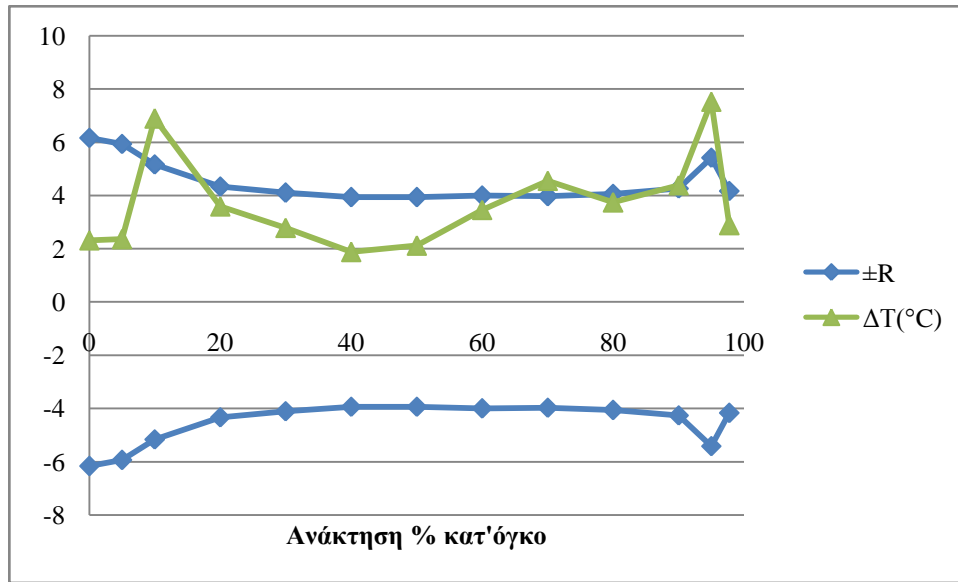
Διάγραμμα 52: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S11, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



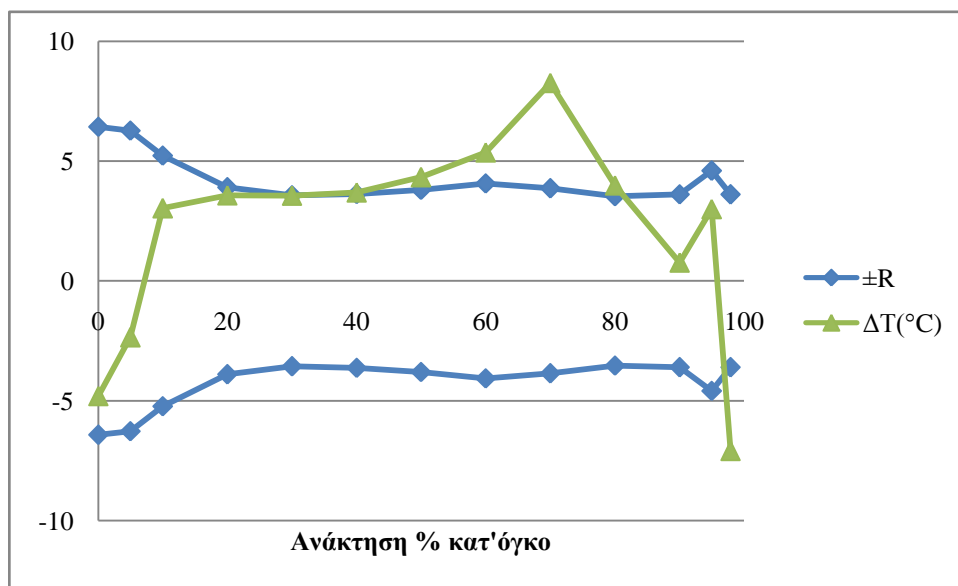
**Διάγραμμα 53:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S12, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



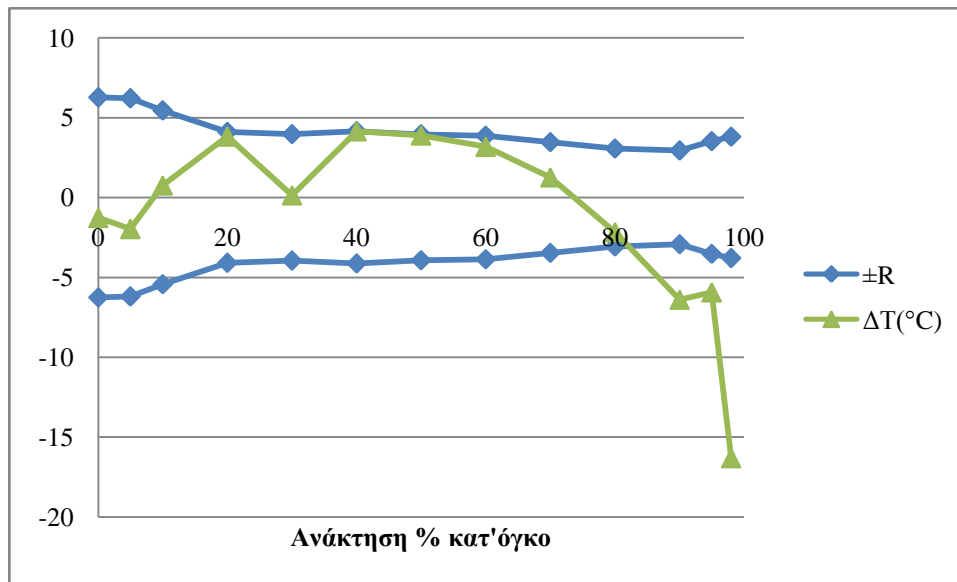
**Διάγραμμα 54:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S13, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



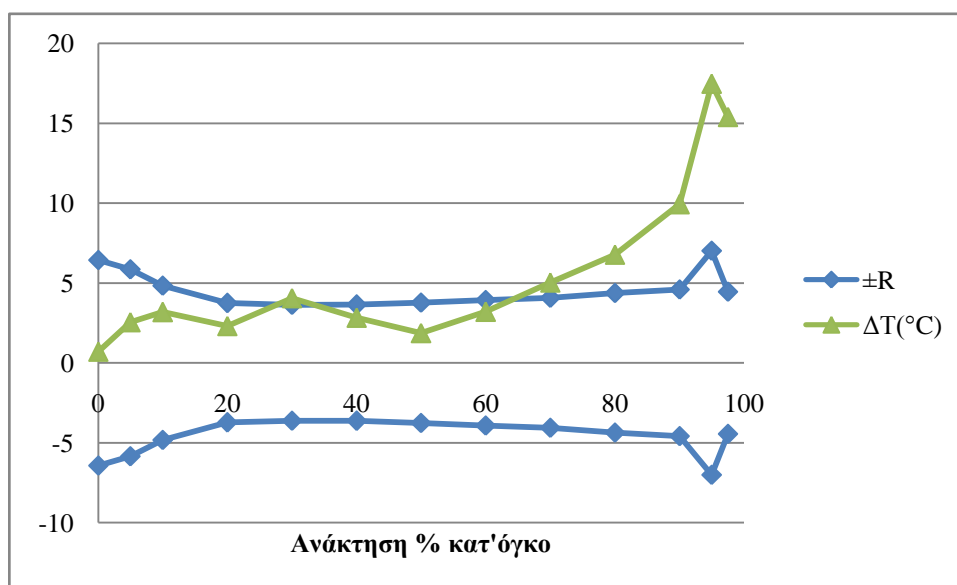
Διάγραμμα 55: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S14, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86



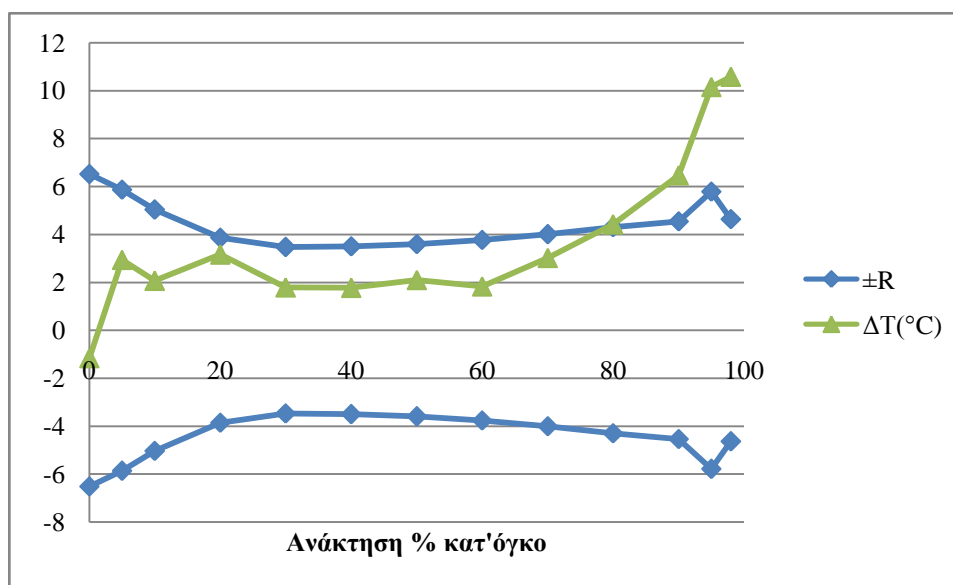
Διάγραμμα 56: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S15, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86



Διάγραμμα 57: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S16, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



Διάγραμμα 58: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S17, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86

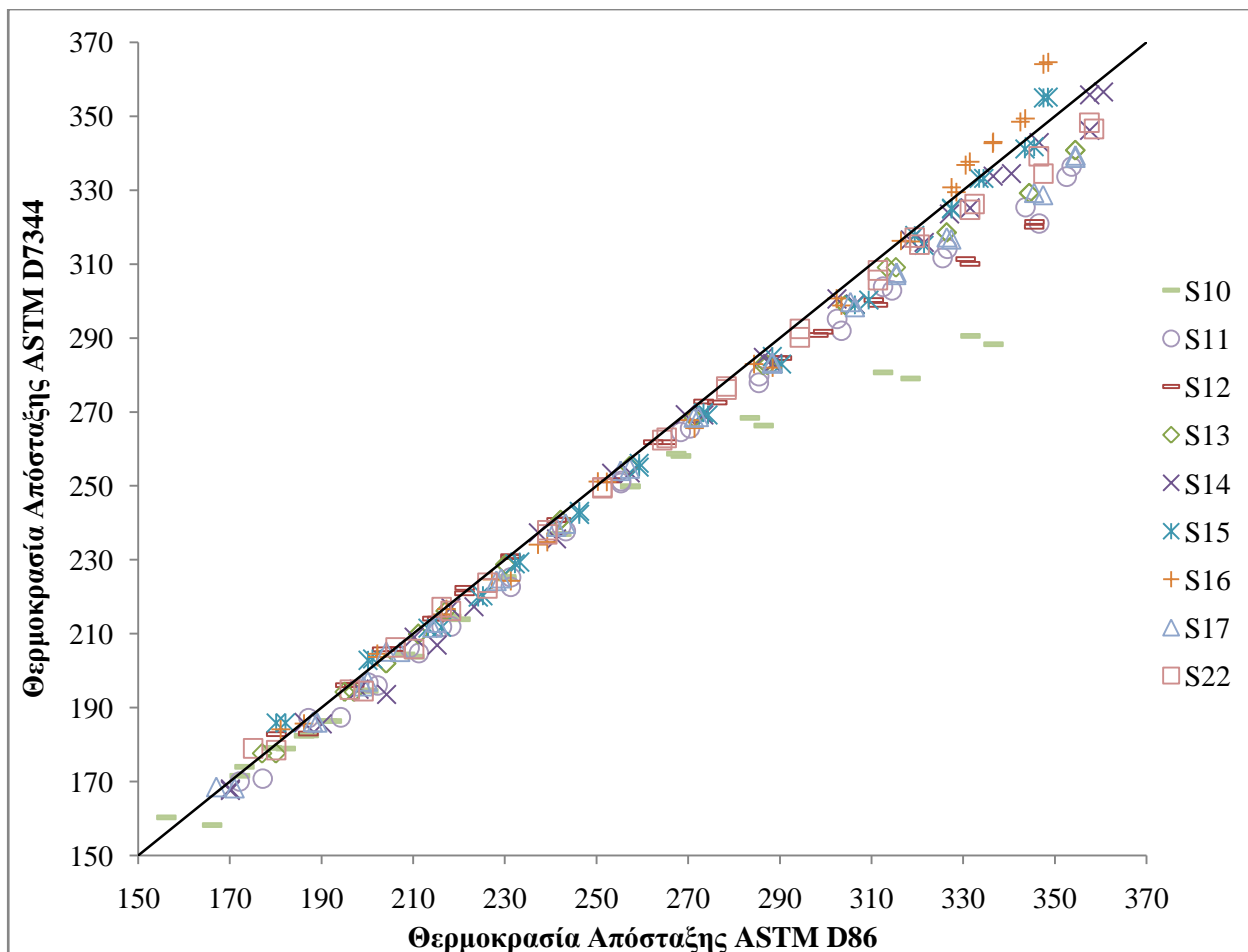


**Διάγραμμα 59:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος ντήζελ S22, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86

Αρχικά, παρατηρείται ότι το αρχικό σημείο ζέσεως σε όλα τα δείγματα ντήζελ είναι εντός ορίων αναπαραγωγιμότητας. Επίσης, τα αποτελέσματα φαίνονται να αποκλίνουν από το σημείο που έχει αναχθεί το 85%-90% του όγκου του δείγματος και μετά, δηλαδή στο τελευταίο μέρος του τμήματος που σχετίζεται με τη μέση πτητικότητα και την πτητικότητα ουράς. Η ίδια παρατήρηση έγινε και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων των αποστάξεων των βενζινών (Group 1). Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων βενζίνης, εδώ οι αποκλίσεις είναι θετικές και αρνητικές. Γενικά, όλα τα δείγματα ντήζελ που μετρήθηκαν εμφανίζουν καθ' όλο το μήκος της καμπύλης απόσταξης θετική απόκλιση εκτός δύο δειγμάτων.

Παρομοίως με τα αποτελέσματα των αποστάξεων δειγμάτων βενζίνης, στο Διάγραμμα 60 παρατηρήθηκαν αποκλίσεις στην πτητικότητα ουράς. Πιο συγκεκριμένα, στα θερμοκρασιακά εύρη που σχετίζονται με την μετωπική πτητικότητα και την μέση πτητικότητα δεν διαπιστώθηκαν αποκλίσεις από τον άξονα  $y=x$  που δείχνει την ιδανική περίπτωση. Η ιδανική περίπτωση αποτελεί την περίπτωση που η αυτόματη μέθοδος απόσταξης ASTM D7344 θα μπορεί να υποκαθιστά πλήρως την χειροκίνητη μέθοδο απόσταξης ASTM D86.

Ταυτόχρονα παρατηρείται πως οι δύο μέθοδοι απόσταξης τείνουν να ταυτιστούν στην μετωπική πτητικότητα (σημεία  $T_{10}-T_{50}$ ) και την πτητικότητα μέσου κλάσματος (σημεία  $T_{50}-T_{90}$ ), δηλαδή συγκλίνουν στην ιδανική περίπτωση  $y=x$ . Όμως, στην πτητικότητα ουράς παρουσιάζονται αποκλίσεις από την ιδανική περίπτωση. Οι αποκλίσεις αυτές μπορεί να οφείλονται στις ρυθμίσεις του συστήματος θέρμανσης της αυτόματης μεθόδου ASTM D7344. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας δεν ταυτίζεται στις δύο μεθόδους απόσταξης, κι έτσι προς το τέλος της απόσταξης, που απαιτείται αύξηση θέρμανσης της αντίστασης της συσκευής, παρουσιάζονται οι αποκλίσεις.



**Διάγραμμα 60:** Σύγκριση των αποτελεσμάτων απόσταξης (χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και αυτόματης ASTM D7344) των δειγμάτων ντήζελ που περιέχουν με τον άξονα  $y=x$

Στη συνέχεια, μέσω των φασμάτων διαπερατότητας στο υπέρυθρο φάνηκε ότι η σύσταση των δειγμάτων S14, S15, S16 διαφέρει σε σχέση με των υπόλοιπων δειγμάτων ντήζελ. Τα δείγματα αυτά περιέχουν μεθυλεστέρες. Γνωρίζοντας ότι το βιοντήζελ αποτελείται από μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των δειγμάτων αυτών σε βιοντήζελ. Αυτό έγινε μέσω της συσκευής IROX με χρήση της οποίας γίνεται γνωστή η περιεκτικότητα των τριών αυτών δειγμάτων σε βιοντήζελ (FAME).

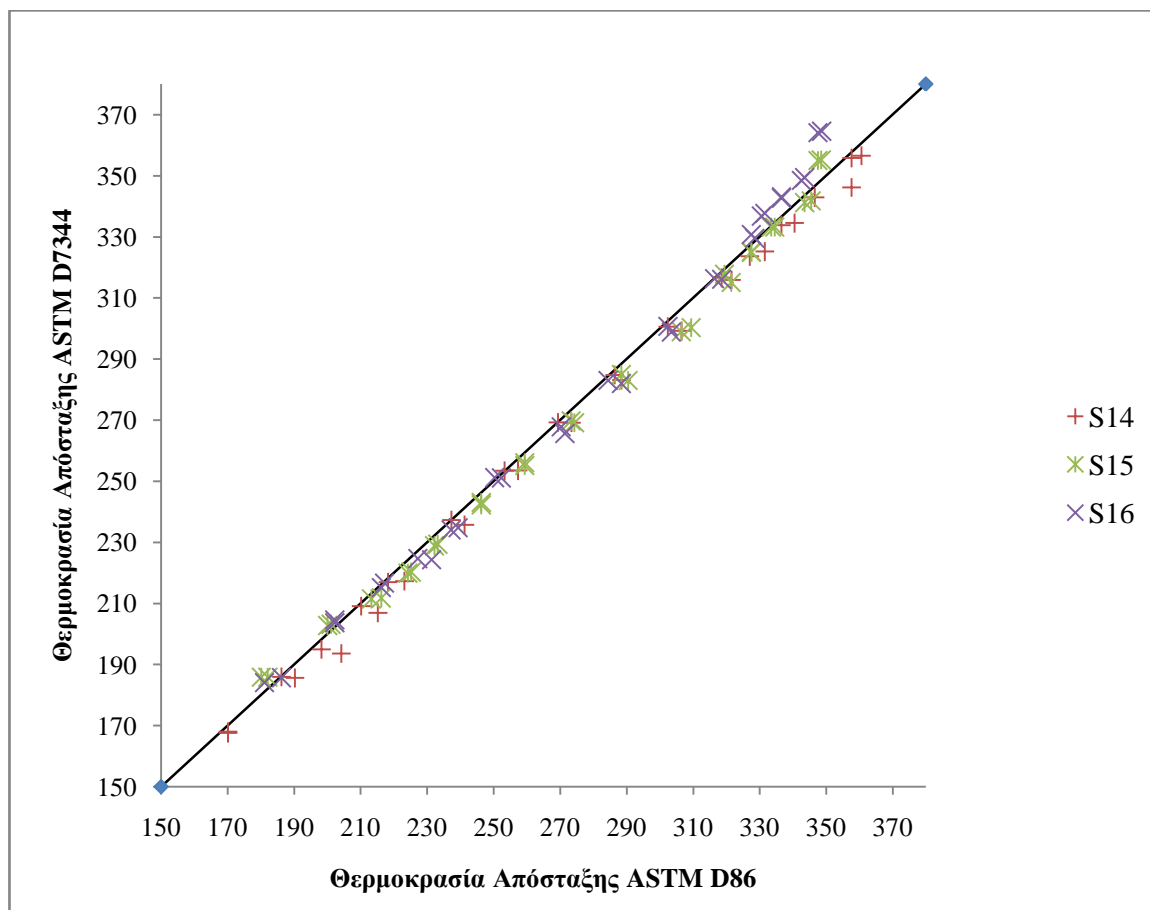
**Πίνακας 34:** Προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων ντήζελ, σε βιοντήζελ με χρήση της συσκευής IROX

Δείγματα	S14	S15	S16
FAME %(v/v)	6,5	19,6	29,2

Στο Διάγραμμα 61 απεικονίζεται ο άξονας  $y=x$  που αντιπροσωπεύει την ιδανική περίπτωση που οι θερμοκρασίες απόσταξης των δύο μεθόδων θα ταυτίζονταν, και έχουν προστεθεί οι τιμές θερμοκρασίας της απόσταξης των δειγμάτων που περιέχουν βιοντήζελ, δηλαδή των S14, S15, S16. Τα δείγματα αυτά παρελήφθησαν στο εργαστήριο και αναλύθηκαν ως τελείως διαφορετικά. Δεν υπήρχε κάποια πληροφορία ότι χρησιμοποιήθηκε το ίδιο ντήζελ ή βιοντήζελ για την παρασκευή τους, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο για διεργαστηριακά δείγματα. Επομένως, αφού η προσθήκη βιοντήζελ δεν έχει γίνει στο ίδιο καύσιμο βάσης για την δημιουργία αυτών των τριών δειγμάτων δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για την επίδραση του ποσοστού FAME στην καμπύλη απόσταξης. Παρ'όλα αυτά παρατηρώντας το διάγραμμα διαφαίνεται μια τάση απόκλισης

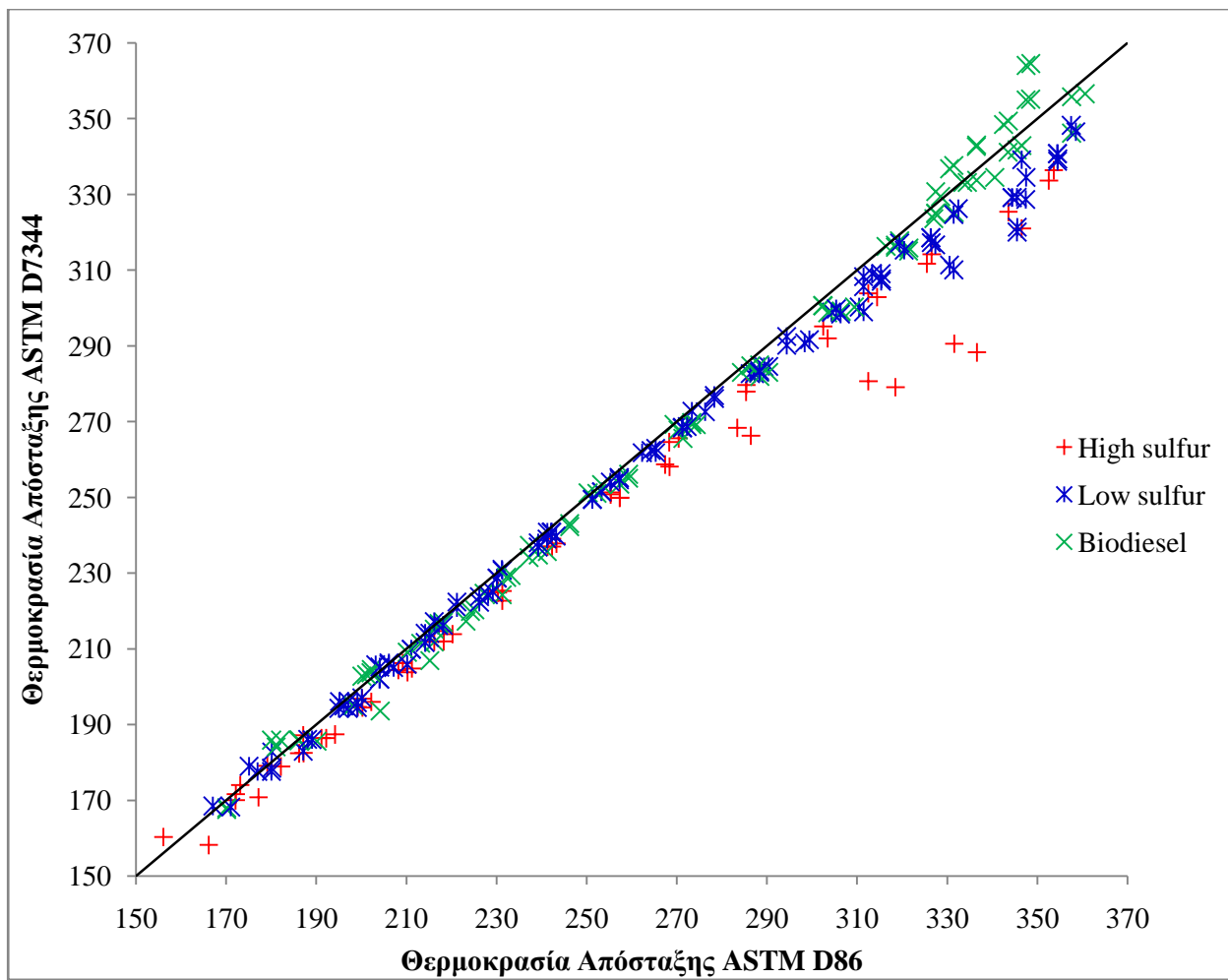


από την ιδανική περίπτωση για το δείγμα S16 με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ. Κατά την απόσταξη με την μέθοδο ASTM D86, για το δείγμα αυτό και σε σύγκριση με τα δείγματα S14 και S15, σημειώθηκαν οι χαμηλότερες τιμές για το τελικό σημείο ζέσεως (ΤΣΖ)(348°C) και το T95(343°C). Παρά το ότι τα δείγματα πιθανόν δεν προέρχονται από τα ίδια καύσιμα βάσης, αυτό είναι αναμενόμενο.<sup>[47]</sup> Αντίθετα για το S14 με την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ, σημειώθηκαν οι υψηλότερες τιμές. Συγκεκριμένα το ΤΣΖ ήταν 359°C και το T95 στους 350 °C. Στις αποστάξεις των δειγμάτων αυτών με την μέθοδο ASTM D7344 δεν παρατηρήθηκαν ανάλογα αποτελέσματα.



**Διάγραμμα 61:** Σύγκριση των αποτελεσμάτων απόσταξης (χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και αυτόματης ASTM D7344) των δειγμάτων ντήζελ που περιέχουν βιοντήζελ με τον άξονα  $y=x$

Στην έκδοση 11a της αυτόματης μεθόδου απόσταξης ASTM D7344 διευκρινίζεται πως μπορεί να γίνει ανάλυση δειγμάτων με μέγιστη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ 20%. Οι οδηγίες της ΕΕ για το ποσοστό βιοκαυσίμων σε καύσιμα ντήζελ βρίσκονται μέσα στα όρια που θέτουν οι προδιαγραφές σωστής λειτουργίας της αναλυτικής μεθόδου ASTM D7344. Ωστόσο, ένα από τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, συγκεκριμένα το δείγμα S16, έχει 29,2% βιοντήζελ στη σύστασή του. Αυτό το δείγμα εμφάνισε την μεγαλύτερη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά.



**Διάγραμμα 62:** Παρουσίαση της απόκλισης από τον άξονα  $y=x$  των τριών ομάδων δειγμάτων ντήζελ (υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, περιεκτικότητα σε βιοντήζελ)

Ακολούθησε ο σχεδιασμός του Διαγράμματος 62 όπου απεικονίζονται τα δείγματα ντήζελ ομαδοποιημένα και χωρισμένα σε τρεις κατηγορίες: υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και στην τρίτη κατηγορία που περιλαμβάνει τα δείγματα με βιοντήζελ στη σύστασή τους.

Τα δείγματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο έχουν υποστεί αποθείωση. Κατά την αποθείωση απομακρύνονται το θείο, με μορφή υδροθείου, και τα μόρια υδρογονανθράκων που είχαν το θείο σαν ετεροάτομο ή αποτελούσαν θειούχες ενώσεις, σπάνε και προκύπτουν μόρια μικρότερου μοριακού βάρους. Αντίθετα, τα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο, περιέχουν στην σύστασή τους μεγαλύτερα μόρια υδρογονανθράκων, με μεγαλύτερο μοριακό βάρος και κατά συνέπεια υψηλότερο σημείο βρασμού. Από το Διάγραμμα 62 φαίνεται πως τα αποτελέσματα της αυτόματης μεθόδου ASTM D7344 δεν αποκλίνουν από τα αποτελέσματα της ASTM D86. Εκτός από το δείγμα S10 που ανήκει στην κατηγορία δειγμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο.

Ωστόσο, με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου D7042, το δείγμα με κωδικό S10 έχει χαμηλό ιξώδες και χαμηλή πυκνότητα. Επίσης, είναι γνωστό ότι κατά την προετοιμασία της αυτόματης συσκευής ανάλυσης MINIDIS, επιλέγεται η Ομάδα (Group) στην οποία ανήκει το δείγμα που έχει διαλεχθεί να αποσταχθεί. Η συσκευή, βάσει του προγραμματισμού της, ρυθμίζει τις συνθήκες απόσταξης που αντιστοιχούν στην επιλογή αυτή. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, πιθανολογείται πως κατά την απόσταξη του δείγματος S10 αυξήθηκε η θερμοκρασία από το σύστημα θέρμανσης, περισσότερο απ' όσο χρειαζόταν, με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του δείγματος (overboiling). Ενδέχεται, τα αποτελέσματα της αυτόματης μεθόδου απόσταξης ASTM

D7344 του δείγματος S10 να αποκλίνουν από αυτά της χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 λόγω υπερθέρμανσης του δείγματος.

### **4.3 Δείγματα διαλύτη (white spirit) και καυσίμου αεροπορίας (jet) - Group 2)**

Στην κατηγορία αυτή (Group 2) ανήκουν τα δείγματα που παρελήφθησαν για τον διεργαστηριακό έλεγχο. Παρακάτω φαίνονται οι μετρήσεις που έγιναν για τον έλεγχο των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων.

Πρώτα, μετρήθηκε η πυκνότητα και το ιξώδες των δειγμάτων καυσίμων αεροπορίας και διαλύτη με χρήση της μεθόδου D7042. Οι μετρήσεις έγιναν στους 15 °C και τα αποτελέσματα τους φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 35.

**Πίνακας 35 : Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους των δειγμάτων διαλύτη (white spirit) και καυσίμου αεροπορίας με τη μέθοδο D7042**

<b>Δείγματα</b>	<b>S18</b>	<b>S19</b>	<b>S20</b>	<b>S21</b>	<b>S24</b>
<i>Θερμοκρασία</i>	<i>15°C</i>	<i>15°C</i>	<i>15°C</i>	<i>15°C</i>	<i>15°C</i>
<b>Δυναμικό ιξώδες (mPa*s)</b>	1,401	1,63	1,900	1,607	0,100
<b>Κινηματικό ιξώδες (mm<sup>2</sup>/s)</b>	1,741	2,022	2,351	2,000	1,310
<b>Πυκνότητα (kg/m<sup>3</sup>)</b>	804,8	805,0	808,1	803,9	762,8

Στη συνέχεια μετρήθηκε ο αριθμός κετανίου, χρησιμοποιώντας την συσκευή FIT, της οποίας η λειτουργία φαίνεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος (Πίνακας 36).

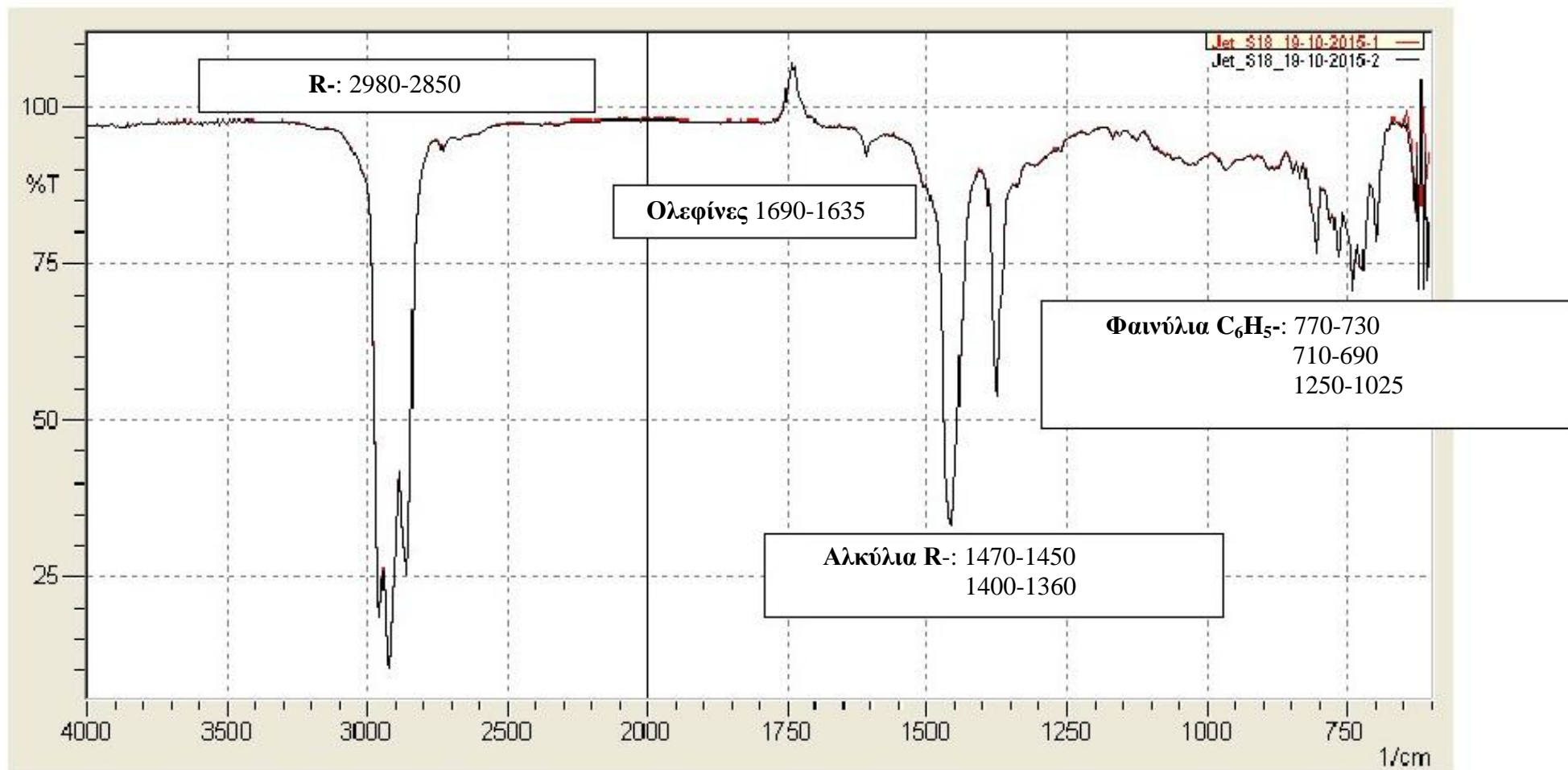
**Πίνακας 36: Προσδιορισμός του αριθμού κετανίου των δειγμάτων διαλύτη(white spirit) και καυσίμου αεροπορίας, με χρήση της συσκευής FIT**

<b>Δείγματα</b>	<b>DCN</b>
18	41,14
19	47,35
20	48,43
21	49,5
24	49,74

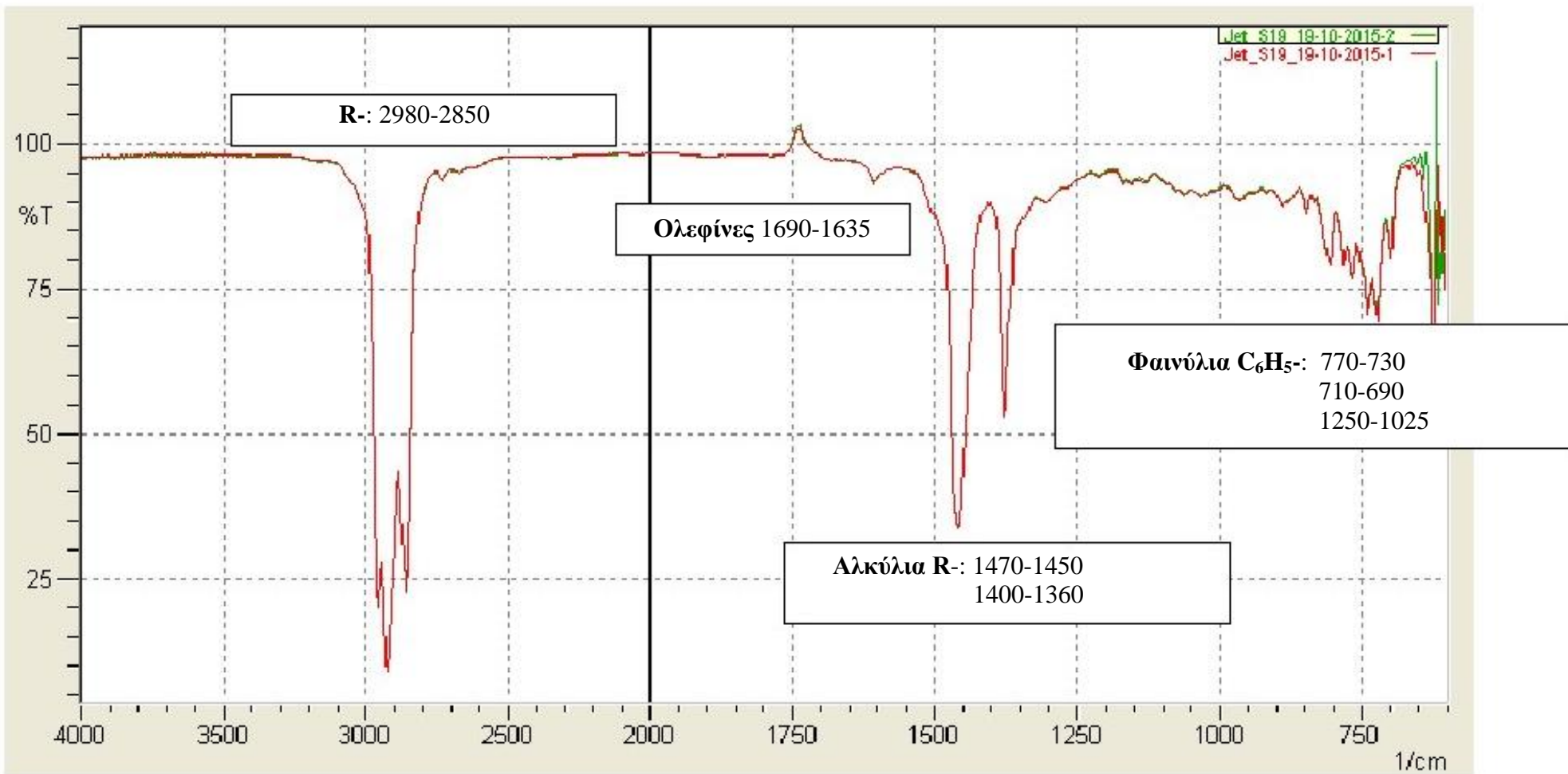
Ακολουθούν τα υπέρυθρα φάσματα διαπερατότητας (διαγράμματα FTIR) των δειγμάτων διαλύτη(white spirit) και καυσίμου αεροπορίας, αφού πρώτα εξηγηθούν λεπτομερώς οι χαρακτηριστικές κορυφές των διαγραμμάτων, συγκεκριμένα στον Πίνακα 37 .

**Πίνακας 37: Ερμηνεία των χαρακτηριστικών κορυφών των διαγραμμάτων FT-IR των δειγμάτων διαλύτη(white spirit) και καυσίμου αεροπορίας**

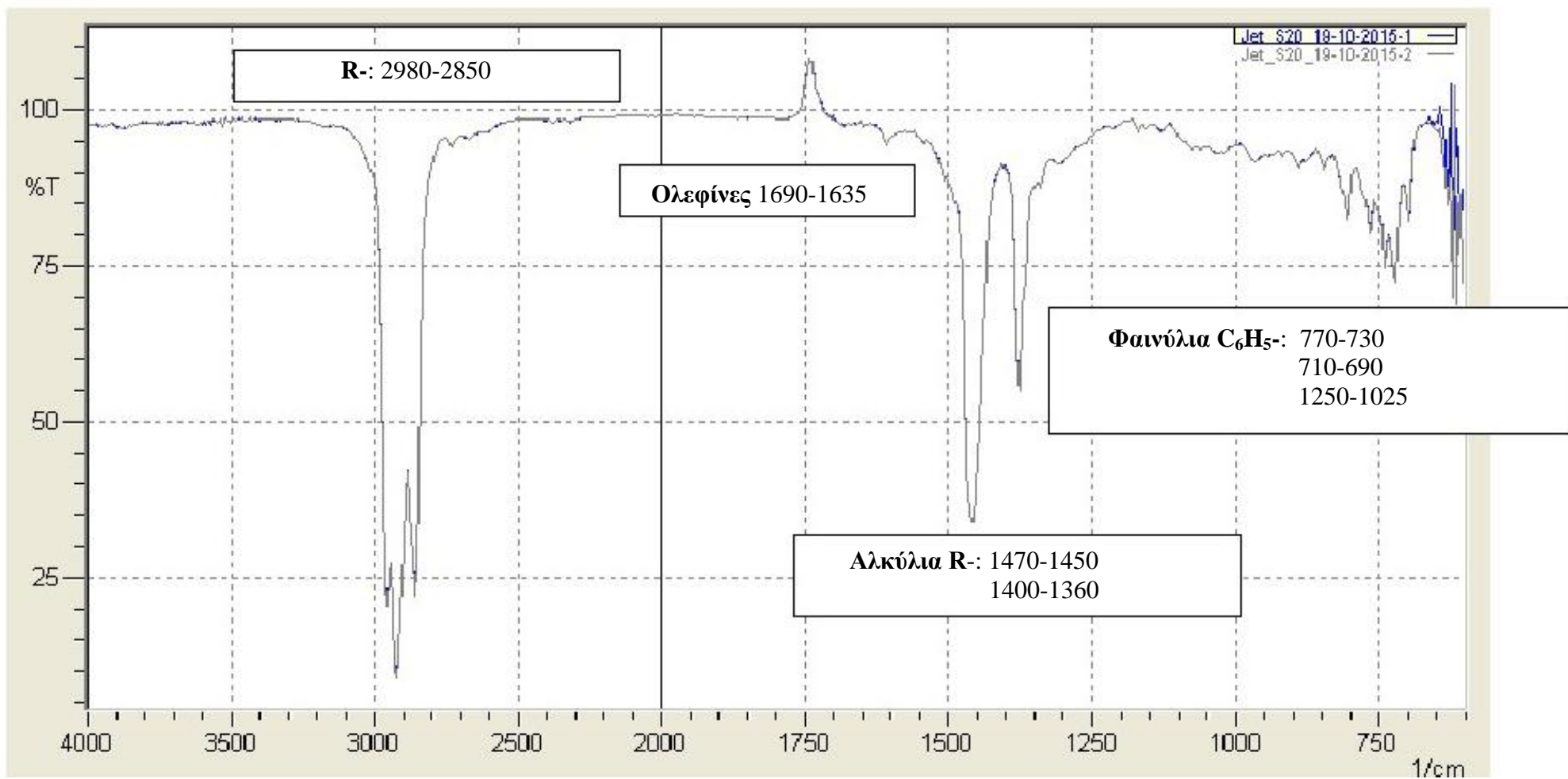
<b>Χαρακτηριστικές ομάδες</b>	<b>Κυματαριθμός (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Εξήγηση φασμάτων</b>
R-	2980-2850	Δονήσεις τάσης απλού δεσμού (C-H stretch several bands)
Ολεφίνες	1690-1635	Δονήσεις τάσης του διπλού δεσμού των ανθράκων C=C
Φαινύλια C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	770-730 710-690 1250-1025	Κάμψη μορίου (CH out-of plane bend ring bending mode CH in-plane (5 bands) )
Αλκύλια R-	1470-1450 1400-1360	CH <sub>2</sub> παραμόρφωση CH <sub>3</sub> παραμόρφωση



Διάγραμμα 63: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S18

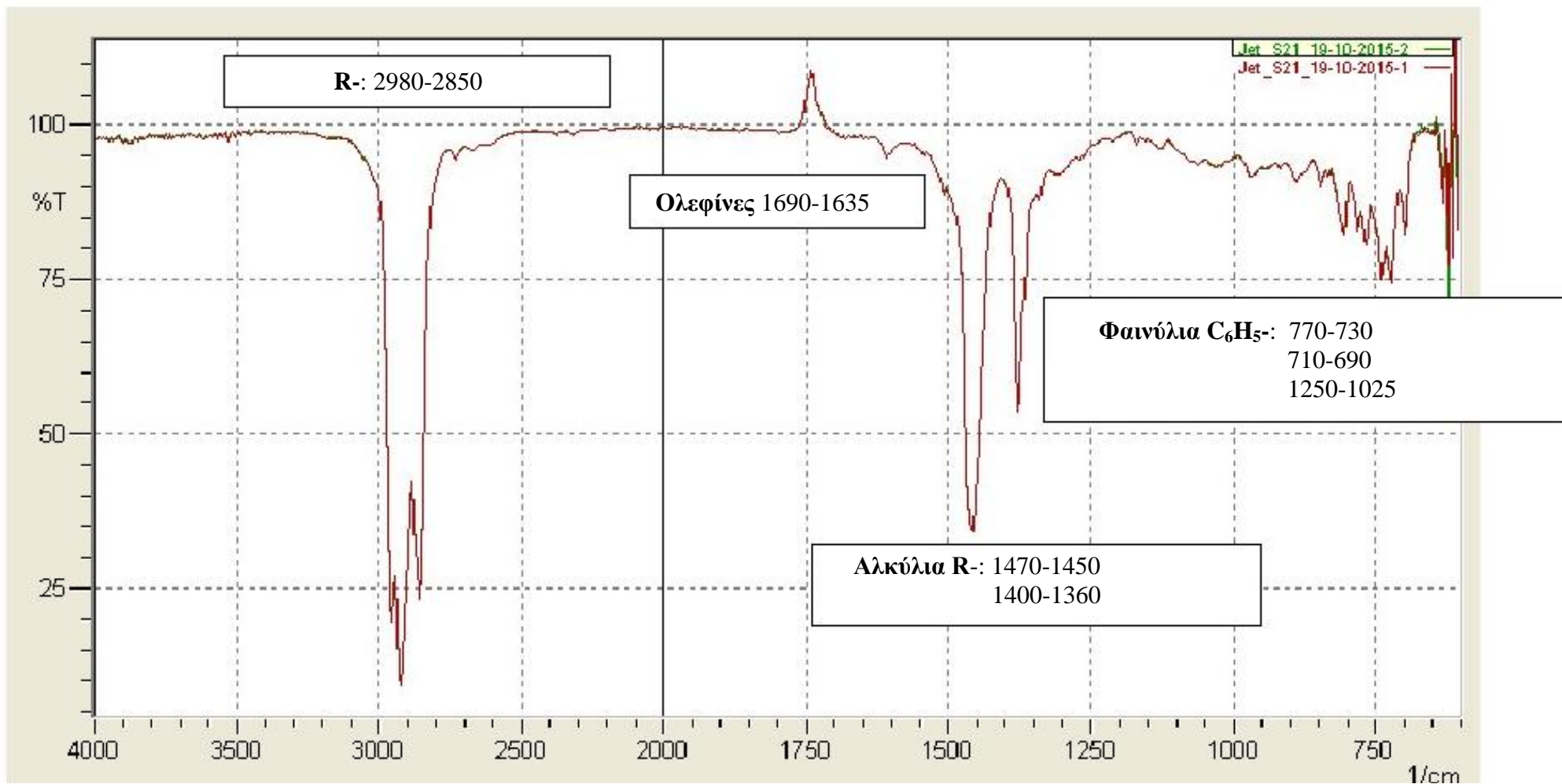


Διάγραμμα 64: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S19

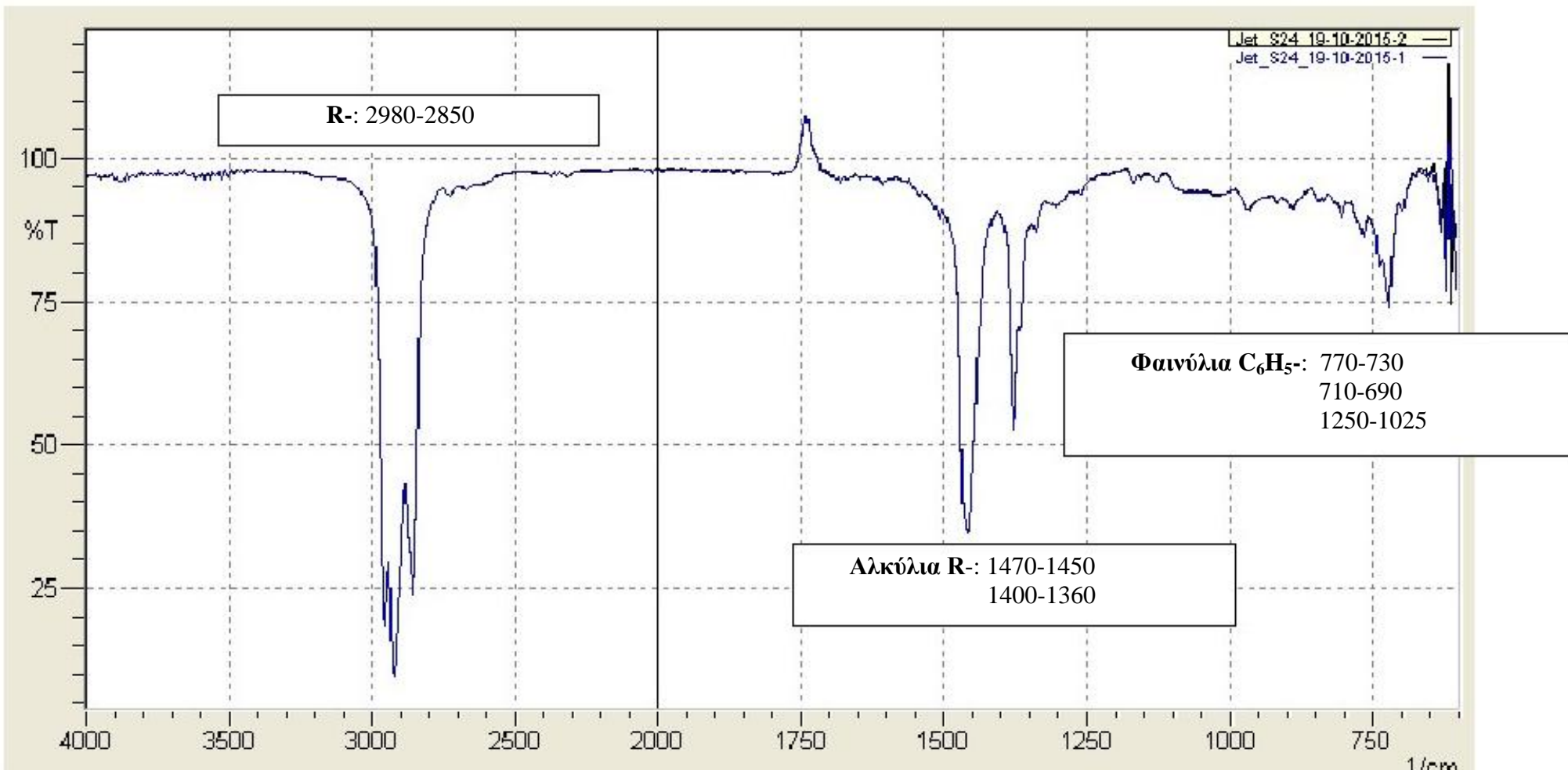


Διάγραμμα 65: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S20





Διάγραμμα 66: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S21

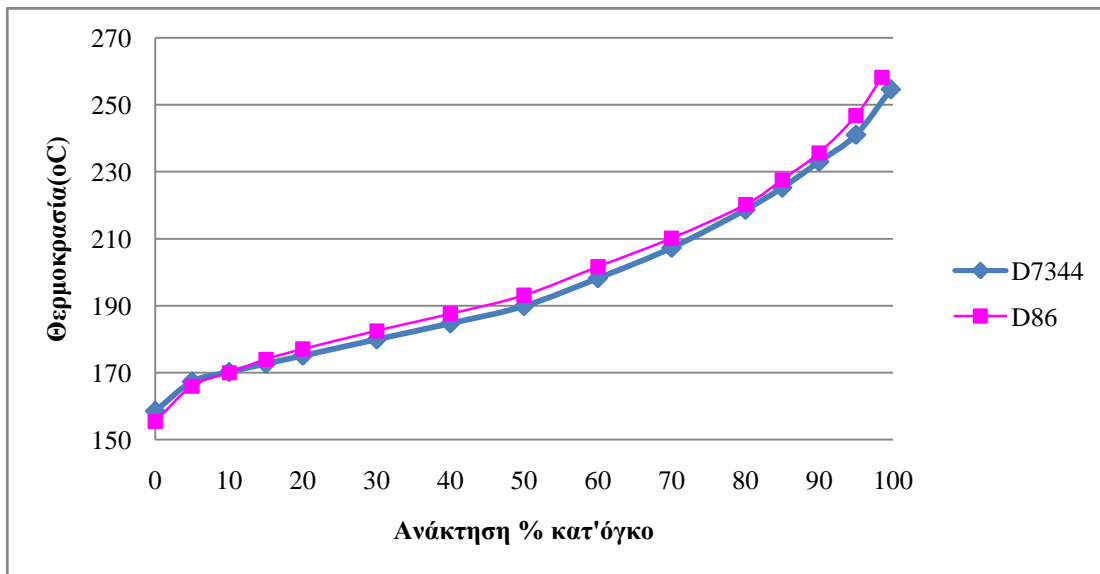


Διάγραμμα 67: Φάσμα διαπερατότητας στο υπέρυθρο με την τεχνική FT-IR του δείγματος S24

Ακολουθούν οι καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων του Group 2, και οι πίνακες με τα αποτελέσματα των αποστάξεων. Αποστάχθηκαν 5 δείγματα καυσίμου αεροπορίας και διαλύτη και με τις δύο μεθόδους απόσταξης, από δύο φορές, και για τον σχεδιασμό των διαγραμμάτων και πινάκων χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 38: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S18

S18									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
154,0	157,0	0	0	13,7	158,8	158,2	0	0	----
164,0	168,0	5	5	0,5	167,8	166,8	5	5	0,3
168,0	172,0	10	10	0,8	170,5	169,9	10	10	0,5
173,0	175,0	15	15	0,8	172,9	172,5	15	15	0,4
176,0	178,1	20	20	0,8	175,6	174,6	20	20	0,5
182,1	183,1	30	30	0,8	179,8	180	30	30	0,5
187,1	188,1	40	40	0,5	184,8	184,7	40	40	0,6
193,1	193,1	50	50	0,8	190,6	189,2	50	50	0,5
201,1	202,1	60	60	0,5	198,5	197,9	60	60	0,5
210,1	210,1	70	70	0,5	208	206,6	70	70	0,5
220,2	220,2	80	80	1,0	218,7	218,5	80	80	0,5
227,2	228,2	85	85	1,0	225,6	224,8	85	85	0,4
235,2	236,2	90	90	1,0	233,3	232,7	90	90	0,4
246,2	247,2	95	95	1,2	241,5	240,5	95	95	0,4
258,2	258,2	98,5	98,5	2,1	254,9	254,2	99,6	99,8	----

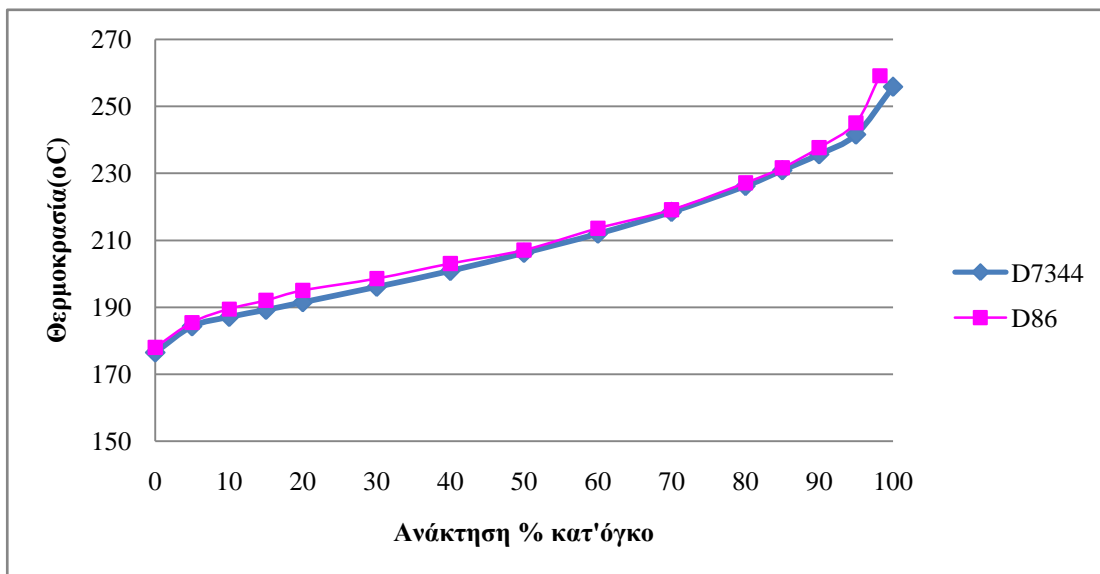


Διάγραμμα 68: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S18 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Στο συγκεκριμένο δείγμα, η διαφορά θερμοκρασίας είναι σχεδόν αμελητέα σε όλο το μήκος των καμπυλών απόσταξης των δύο μεθόδων, αφού η μέγιστη διαφορά αγγίζει τους 6 βαθμούς.

Πίνακας 39: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S19

S19									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
179,0	177,0	0	0	9,9	176,4	176,6	0	0	----
186,0	185,0	5	5	0,4	184,5	184,1	5	5	0,3
190,0	189,0	10	10	0,4	186,6	187,7	10	10	0,4
192,0	192,0	15	15	0,4	189	189,5	15	15	0,4
196,1	194,0	20	20	0,4	191,8	191,2	20	20	0,5
199,1	198,1	30	30	0,4	195,6	196,6	30	30	0,5
203,1	203,1	40	40	0,4	201,3	200,4	40	40	0,5
207,1	207,1	50	50	0,4	206,2	206,3	50	50	0,5
213,1	214,1	60	60	0,4	212,1	211,8	60	60	0,5
219,1	219,1	70	70	0,4	218,3	218,7	70	70	0,5
227,1	227,1	80	80	0,5	226,2	226,2	80	80	0,4
231,1	232,1	85	85	0,4	230,5	231,3	85	85	0,5
237,1	238,1	90	90	0,8	235,3	236	90	90	0,4
244,2	246,2	95	95	0,5	241,2	241,9	95	95	0,4
261,2	257,2	98,5	98	2,8	255,4	256,3	100	100	----

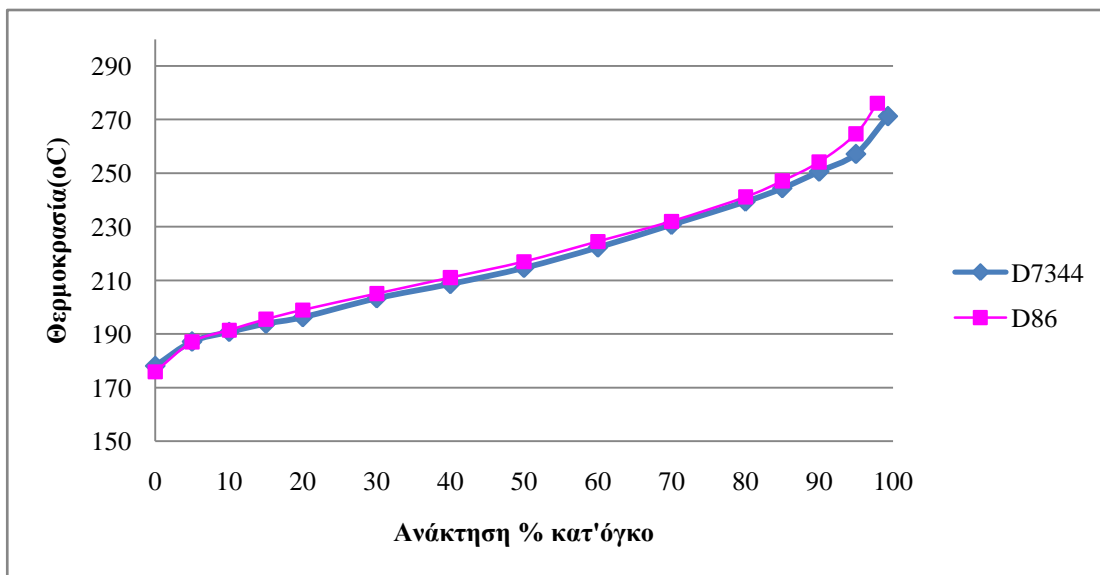


Διάγραμμα 69: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S19 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 22, η διαφορά θερμοκρασίας είναι πολύ μικρή στο συγκεκριμένο δείγμα, δηλαδή οι τιμές της θερμοκρασίας ανάκτησης κατά την απόσταξη του δείγματος και με τις δύο μεθόδους είναι σχεδόν ταυτόσημες.

**Πίνακας 40: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S20**

S20									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
176,0	177,0	0	0	12,1	178,5	177,7	0	0	----
187,0	188,2	5	5	0,4	187,6	186,7	5	5	0,3
191,0	192,0	10	10	0,4	190,7	190,8	10	10	0,4
195,1	196,1	15	15	0,5	193,9	193,8	15	15	0,4
198,1	200,1	20	20	0,5	195,8	196,7	20	20	0,5
205,1	205,1	30	30	0,4	203,3	203,4	30	30	0,5
211,1	211,1	40	40	0,5	208,4	208,9	40	40	0,5
217,1	217,1	50	50	0,5	214,7	214,7	50	50	0,5
224,1	225,1	60	60	0,5	222,3	222,2	60	60	0,5
232,1	232,1	70	70	0,7	231	230,5	70	70	0,5
241,2	241,2	80	80	0,7	239,5	239,3	80	80	0,5
247,2	247,2	85	85	0,8	244,5	244,3	85	85	0,5
253,2	255,2	90	90	0,8	251,2	250	90	90	0,4
262,2	267,2	95	95	1,1	257,4	257,1	95	95	0,4
275,2	277,2	98,3	97,5	2,1	271,9	270,6	99,8	98,8	----

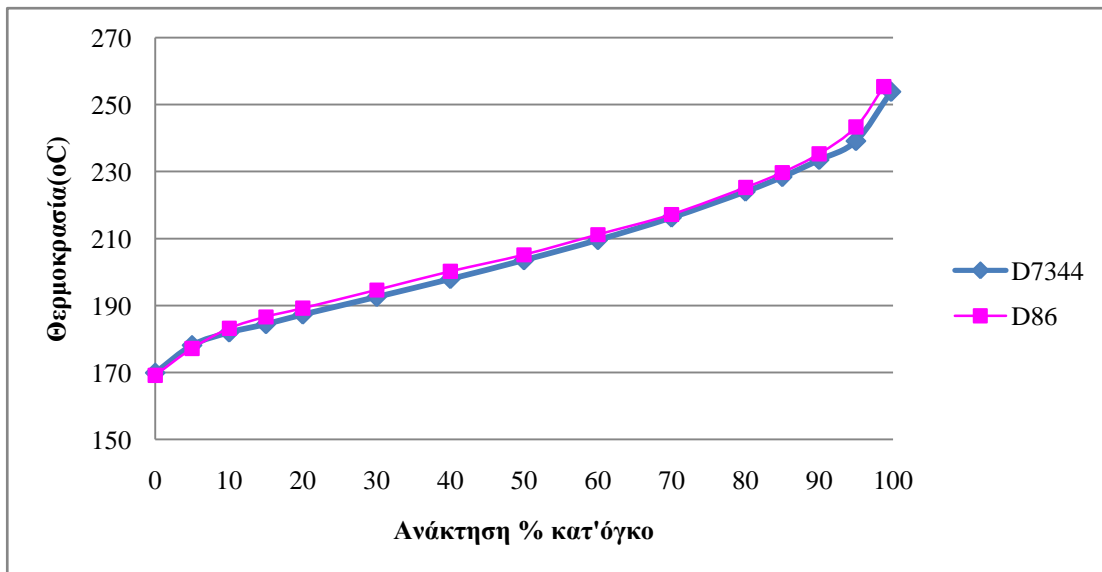


**Διάγραμμα 70: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S20 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Και στο δείγμα S20 οι τιμές της θερμοκρασίας, σχεδόν, συμπίπτουν. και η μόνη διαφορά θερμοκρασίας που αξίζει να επισημανθεί βρίσκεται στο 95% της ανάκτησης.

**Πίνακας 41: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S21**

S21									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
168,1	170,1	0	0	11,9	170,7	169,2	0	0	----
176,1	178,1	5	5	0,5	178,9	177,4	5	5	0,3
183,1	183,1	10	10	0,7	182,2	181,7	10	10	0,4
186,2	187,2	15	15	0,5	184,6	184,3	15	15	0,4
189,2	189,2	20	20	0,4	187,6	187	20	20	0,4
195,2	194,2	30	30	0,5	192,7	192,4	30	30	0,6
200,2	200,2	40	40	0,7	197,8	198,1	40	40	0,5
205,2	205,2	50	50	0,7	203,4	203,6	50	50	0,5
211,2	211,2	60	60	0,7	209,6	209,5	60	60	0,5
217,2	217,2	70	70	1,0	216,3	216,2	70	70	0,5
225,3	225,3	80	80	0,6	224	224	80	80	0,5
229,3	230,3	85	85	0,5	228,7	228	85	85	0,5
235,3	235,3	90	90	0,8	233,6	233,4	90	90	0,5
244,3	242,3	95	95	0,8	240	238,2	95	95	0,5
255,3	255,3	98,5	99	2,2	254	253,6	99,6	99,9	----

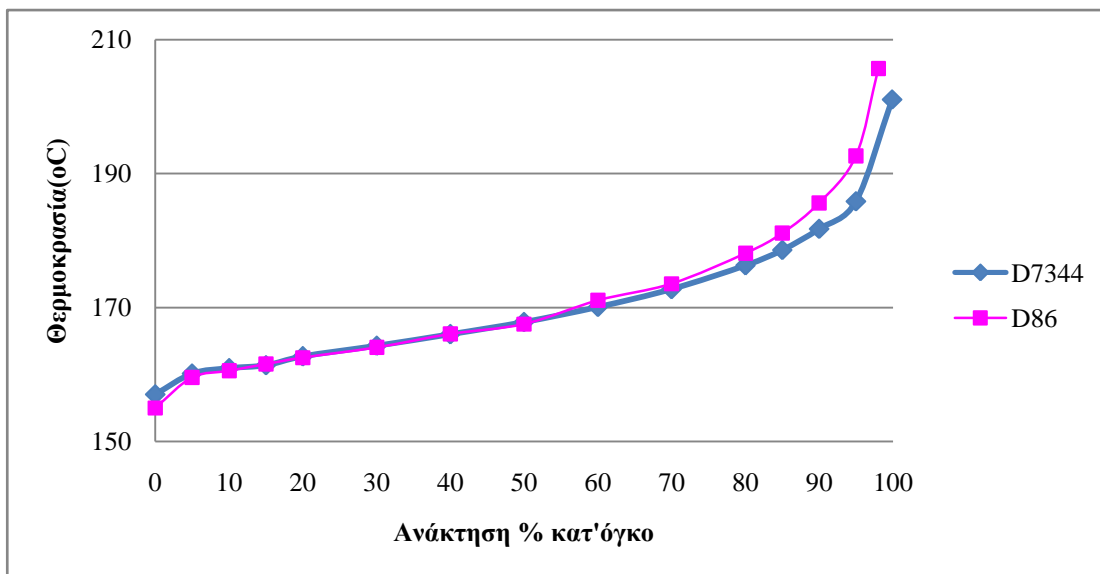


**Διάγραμμα 71: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S21 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344**

Αφού η διαφορά θερμοκρασίας κατά μήκος όλης της καμπύλης απόσταξης δεν ξεπερνά τους 5 βαθμούς, ανάμεσα στη μέθοδο ASTM D86 και τη ASTM D7344, δεν υπάρχει κάποια παρατήρηση για το συγκεκριμένο δείγμα.

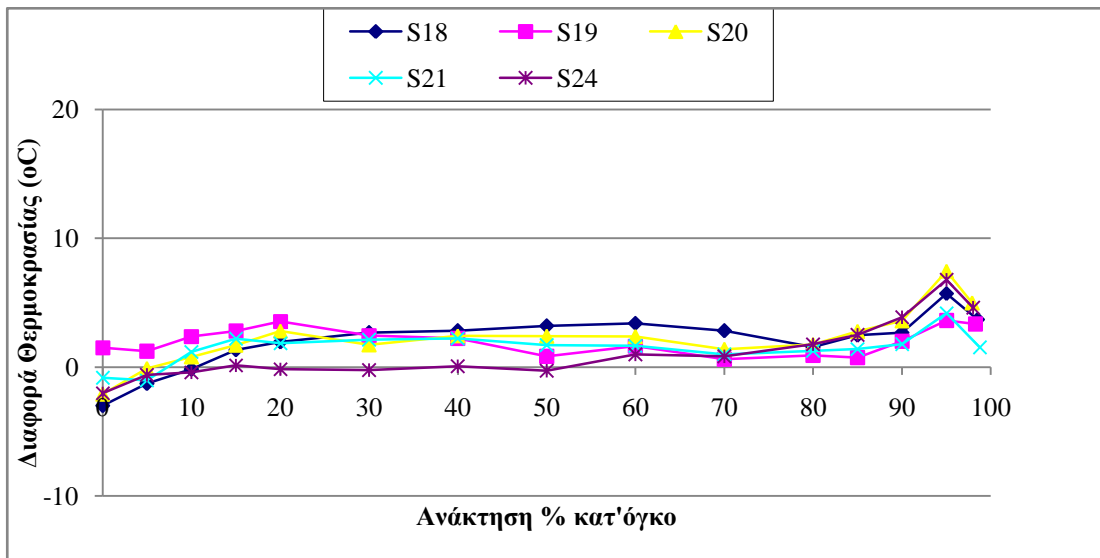
Πίνακας 42: Αποτελέσματα αποστάξεων με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344, για το δείγμα S24

S24									
D86					D7344				
Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)		Ανάκτηση % κατ'όγκο		Χρόνος (min)
1	2	1	2	Average	1	2	1	2	Average
155,0	155,0	0	0	13,9	157	157,1	0	0	----
160,0	159,0	5	5	0,5	160,2	160,1	5	5	0,3
161,1	160,0	10	10	0,5	161	160,9	10	10	0,5
162,1	161,1	15	15	1,0	161,2	161,6	15	15	0,4
163,1	162,1	20	20	0,5	162,8	162,6	20	20	0,5
164,1	164,1	30	30	0,5	164,4	164,2	30	30	0,5
166,1	166,1	40	40	0,5	166,2	165,8	40	40	0,5
167,1	168,1	50	50	0,5	168	167,7	50	50	0,5
171,1	171,1	60	60	0,6	170,3	169,9	60	60	0,5
173,1	174,1	70	70	1,0	173	172,5	70	70	0,5
178,1	178,1	80	80	0,5	176,8	175,8	80	80	0,5
181,1	181,1	85	85	0,5	179,4	177,8	85	85	0,5
186,1	185,1	90	90	1,0	182,6	180,9	90	90	0,4
193,1	192,1	95	95	1,3	187,4	184,3	95	95	0,6
204,2	207,2	98	98	4,0	202	200,1	99,8	100	----



Διάγραμμα 72: Καμπύλες απόσταξης του δείγματος S24 με τις μεθόδους ASTM D86 και ASTM D7344

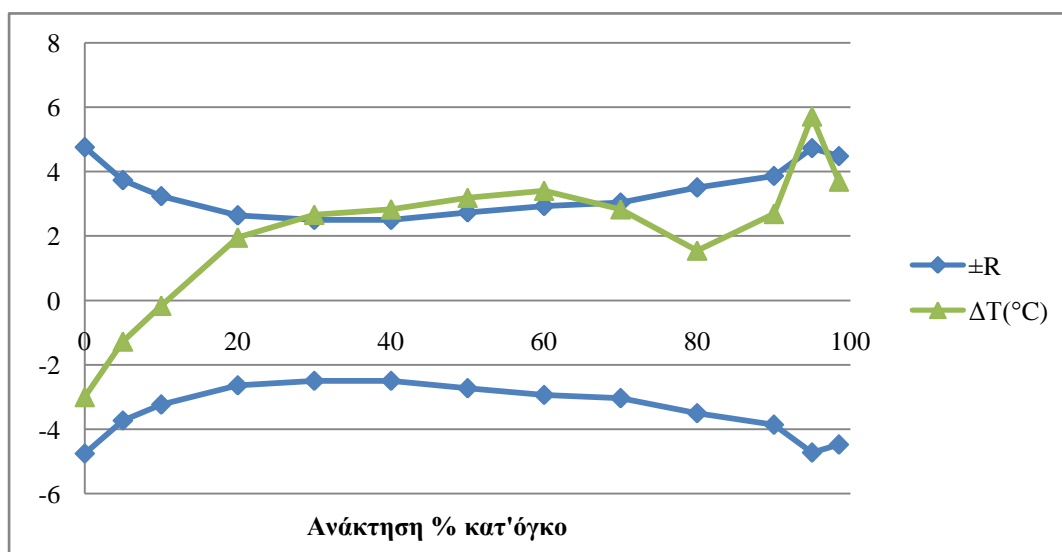
Στο δείγμα S24 φαίνεται -με πολύ μικρότερη διαφορά θερμοκρασίας, βέβαια- να επαναλαμβάνεται το μοτίβο της αύξησης της διαφοράς θερμοκρασίας όσο πλησιάζει το τέλος της απόσταξης, με μέγιστη διαφορά τους 7 βαθμούς στο 95% της ανάκτησης.



**Διάγραμμα 73: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στην κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 όλων των δειγμάτων jet (Group 2)**

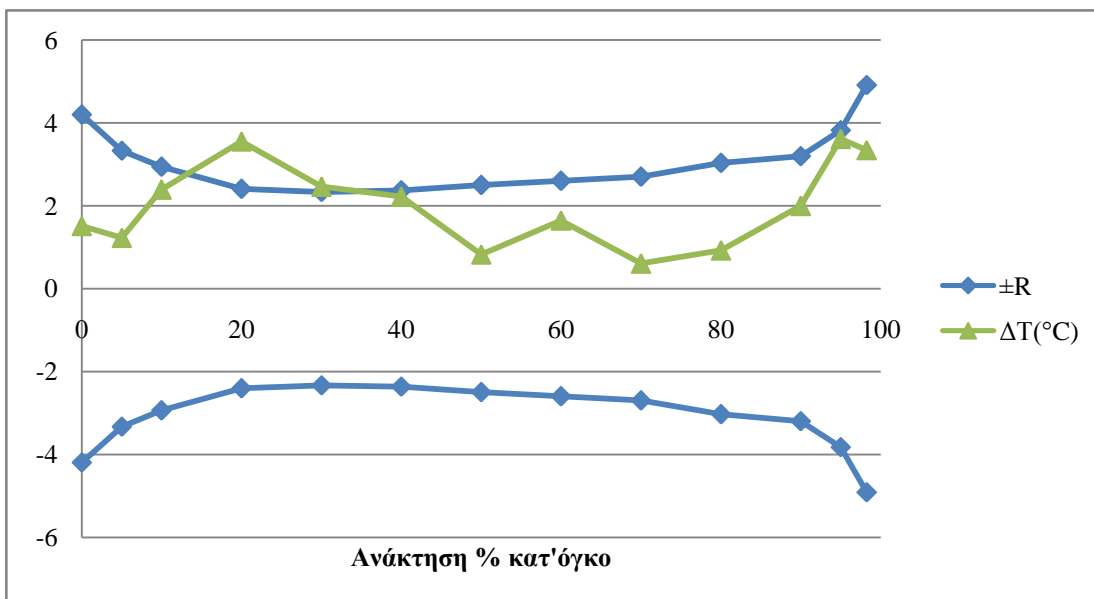
Από την σύγκριση των αποστάξεων των δειγμάτων διαλύτη (white spirit) και καυσίμου αεροπορίας βλέπουμε ότι η αυτόματη μέθοδος ASTM D7344 συμπεριφέρεται ικανοποιητικά, καθώς οι τιμές απόσταξης σχεδόν ταυτίζονται με αυτές της χειροκίνητης μεθόδου και ποτέ δεν ξεπερνούν τους 10 βαθμούς διαφορά, ούτε καν στο τελικό σημείο ζέσεως, όπως συνέβη στα άλλα δύο είδη δειγμάτων: βενζινών και ντήζελ.

Στη συνέχεια, ομοίως με το προηγούμενο είδος δείγματος, εξετάζεται κατά πόσο η αυτόματη μέθοδος βρίσκεται μέσα στα όρια της αναπαραγωγιμότητας της χειροκίνητης μεθόδου. Αφού υπολογίστηκε η αναπαραγωγιμότητα της ASTM D86 με βάση τις οδηγίες της μεθόδου, σχεδιάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα, όπου προβάλλονται τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 με μπλε χρώμα και με πράσινο η διαφορά των θερμοκρασιακών τιμών απόσταξης των αντίστοιχων ποσοστών όγκου καυσίμου που αποστάχθηκε. Σημειώνεται ότι η διαφορά των τιμών αναφέρεται στη διαφορά ανάμεσα στις αποστάξεις που πραγματοποιήθηκαν με τις δύο μεθόδους απόσταξης, ASTM D86 και ASTM D7344.

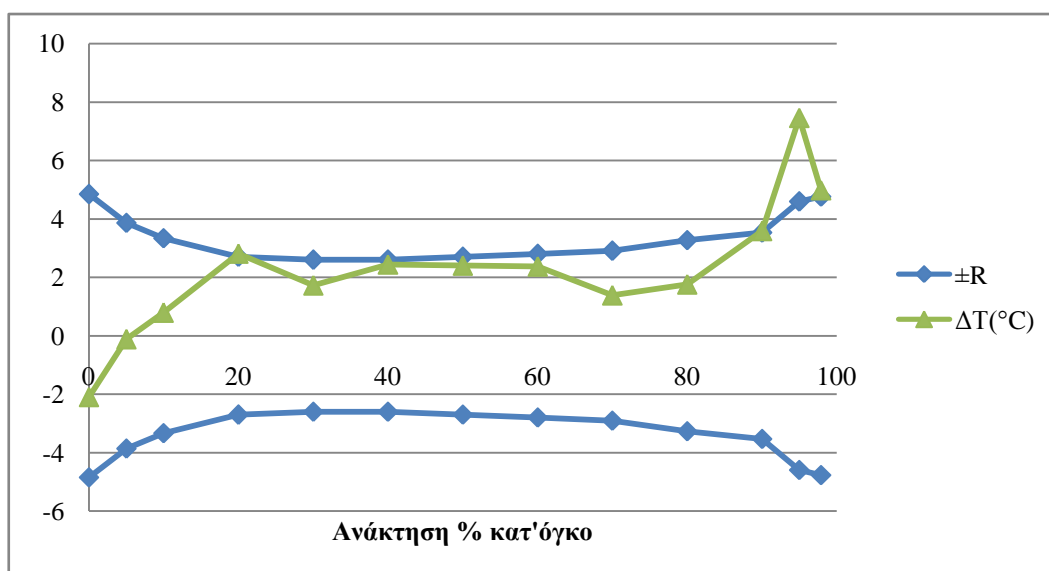


**Διάγραμμα 74: Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος καυσίμου αεροπορίας S18, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D86**

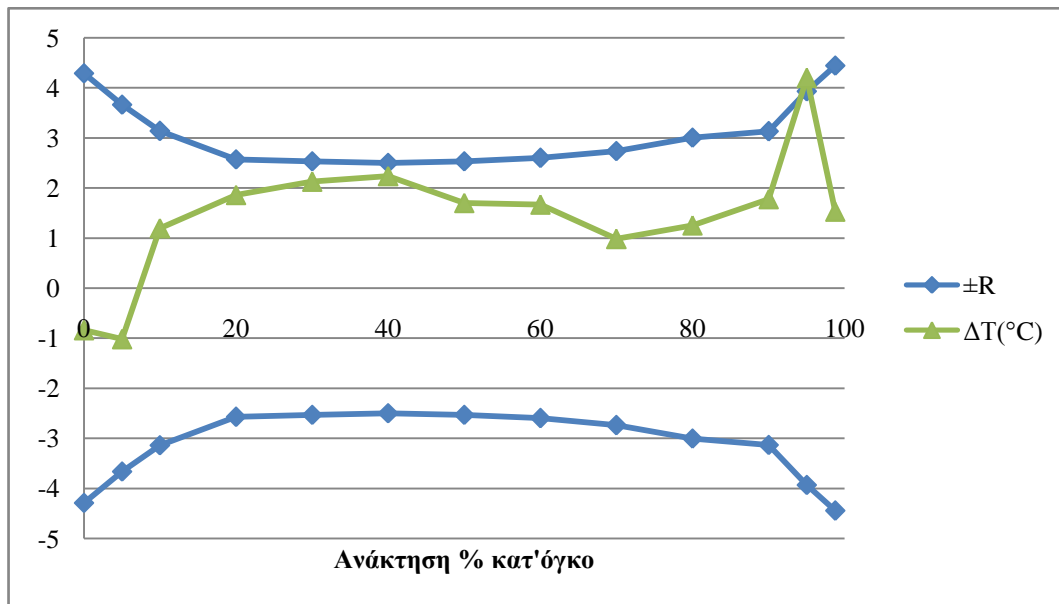




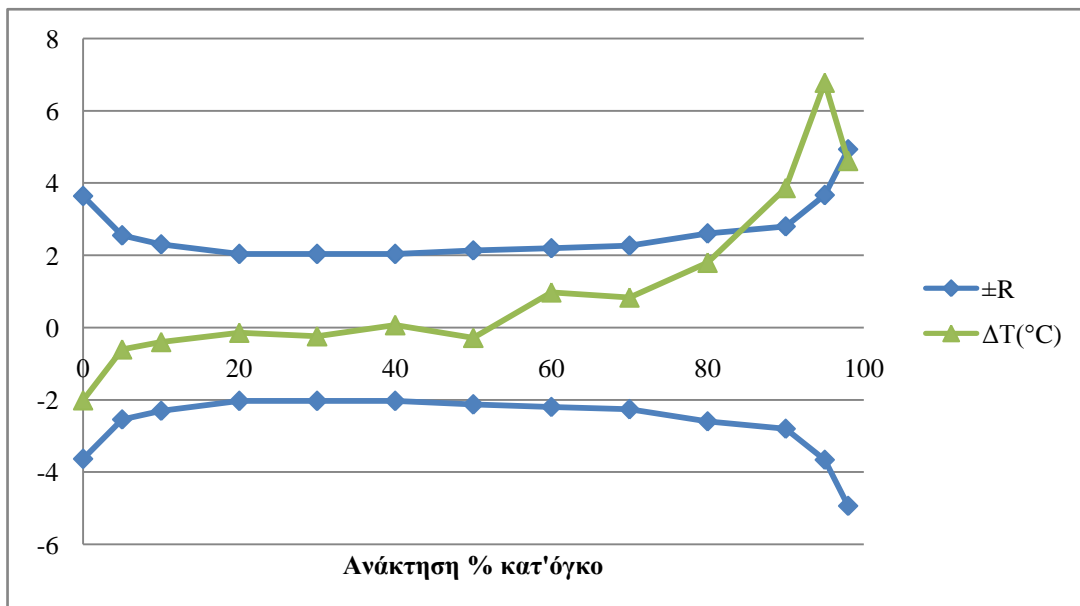
**Διάγραμμα 75:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος καυσίμου αεροπορίας S19, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



**Διάγραμμα 76:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος καυσίμου αεροπορίας S20, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



**Διάγραμμα 77:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος καυσίμου αεροπορίας S21, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86



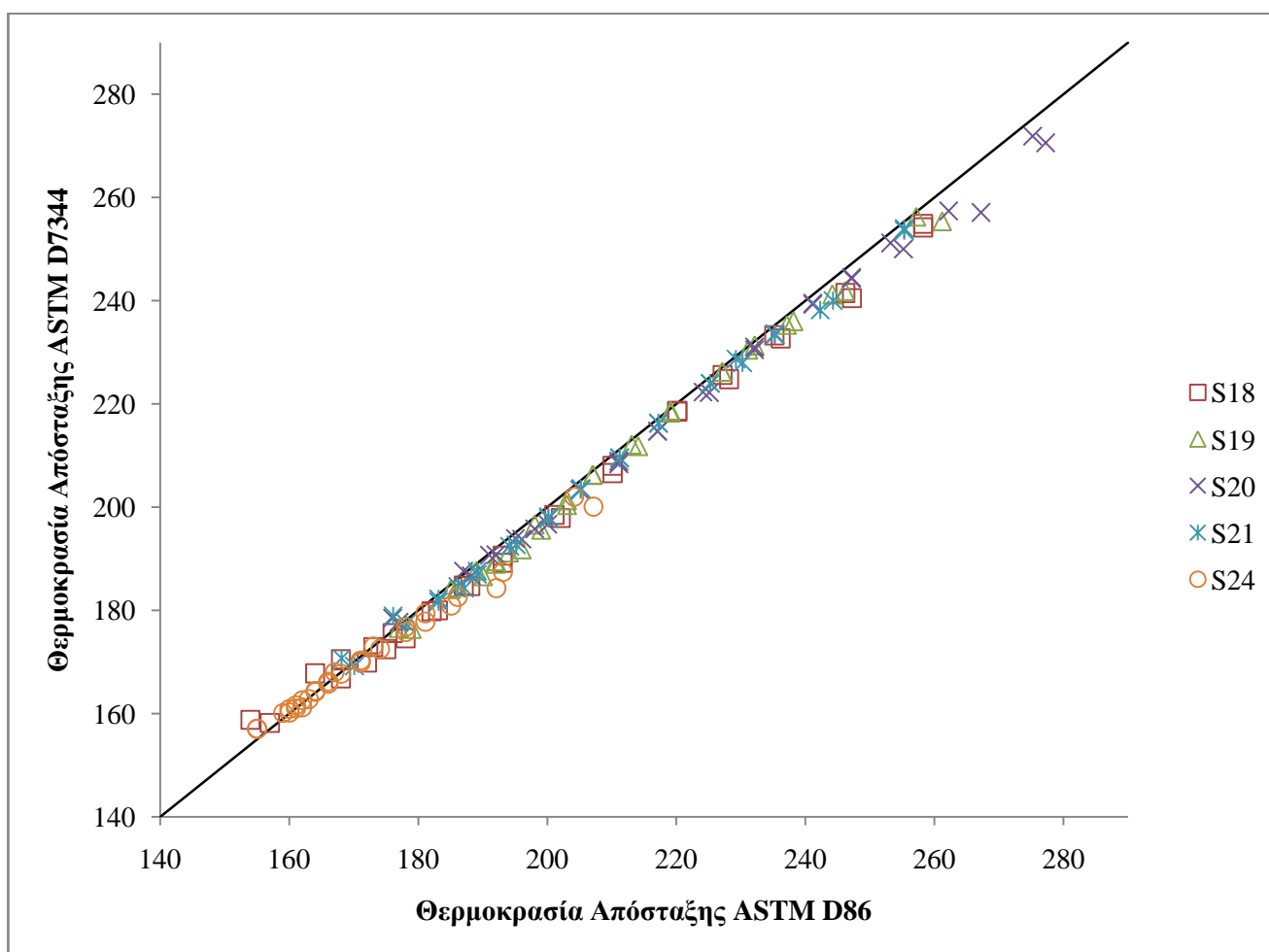
**Διάγραμμα 78:** Διαφορά θερμοκρασιών απόσταξης ανάμεσα στη κλασσική μέθοδο απόσταξης ASTM D86 και την αυτόματη ASTM D7344 του δείγματος διαλύτη (white spirit) S24, συγκρινόμενη με τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου ASTM D86

Τα τέσσερα από τα πέντε δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια απόκλιση στο χρονικό σημείο που έχει ανακτηθεί το 95% του δείγματος (το δείγμα S19 βρίσκεται οριακά εντός ορίων αναπαραγωγισιμότητας). Το διαφορετικό που παρατηρείται σε αυτό το είδος δειγμάτων είναι η επαναφορά της καμπύλης απόσταξης εντός ορίων αναπαραγωγισιμότητας στο τελικό σημείο ζέσεως. Το δείγμα του διαλύτη είναι αυτό με την καλύτερη συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της απόσταξης με την αυτόματη μέθοδο, καθώς είναι εντός ορίων αναπαραγωγισιμότητας και δεν τα πλησιάζει μέχρι

το σημείο που έχει αναχθεί το 85% του όγκου του καυσίμου. Τέλος, όλα τα δείγματα εμφανίζουν μόνο θετικές αποκλίσεις.

Τα αποτελέσματα της απόσταξης όλων των δειγμάτων καυσίμων αεροπορίας και διαλύτη, μέσω της αυτόματης μεθόδου ASTM D7344, παρουσιάζουν πολύ μικρές αποκλίσεις σε σχέση με αυτά της κλασικής απόσταξης ASTM D86. Αυτό φαίνεται και στο παρακάτω Διάγραμμα 79 όπου απεικονίζονται τα αποτελέσματα όλων των αποστάξεων των δειγμάτων που ανήκουν στο Group 2. Παρατηρείται πως τα αποτελέσματα δεν αποκλίνουν από την ιδανική περίπτωση που η αυτοματοποιημένη μέθοδος απόσταξης ASTM D7344 θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ισοδύναμη της χειροκίνητης μεθόδου απόσταξης ASTM D86. Διακρίνονται μόνο μικρές αποκλίσεις στην πτητικότητα ουράς. Παρατήρηση που έχει γίνει σε όλα τα είδη καυσίμων που δείγματα τους χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη.

Ακόμα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των συγκεκριμένων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, δεν εμφανίζουν ιδιαίτερες διαφορές και τα φάσματα διαπερατότητας στο υπέρυθρο, εμφανίζουν τα δείγματα με παρόμοια σύσταση.




Διάγραμμα 79: Σύγκριση των αποτελεσμάτων απόσταξης (χειροκίνητης μεθόδου ASTM D86 και αυτόματης ASTM D7344) των δειγμάτων καυσίμων αεροπορίας και διαλύτη με τον άξονα  $y=x$

#### 4.4 Καθαρές ουσίες (Group 0)

Τέλος, παρατίθενται τα αποτελέσματα της απόσταξης, μόνο χρήσει της αυτόματης μεθόδου ASTM D7344, έξι καθαρών ουσιών, για να γίνει έλεγχος της ορθής λειτουργίας της συσκευής, καθώς κατά την απόσταξη καθαρών ουσιών, αναμένεται σταθερή θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της απόσταξης. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται αναλυτικά οι καθαρές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν.

**Πίνακας 43: Καθαρές ουσίες που αποστάχθηκαν χρήσει της αυτόματης μεθόδου ASTM D7344<sup>9</sup>**

Όνομασία δείγματος	Καθαρές Ουσίες	Καθαρότητα ουσιών	Γραμμικός Τύπος	Μοριακό Βάρος
S25	κ-Εξάνιο	≥99.7% (GC)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86.18
S26	Κυκλοεξάνιο	≥99.7% (GC)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 	84.16
S27	κ-Εννεάνιο	≥99.8% (GC)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	128.26
S28	κ-Δεκάνιο	≥99.8% (GC)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	142.28
S29	κ-Δωδεκάνιο	≥99.8% (GC)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	170.33
S30	κ-Δεκατετράνιο	≥99.5% (GC)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	198.39

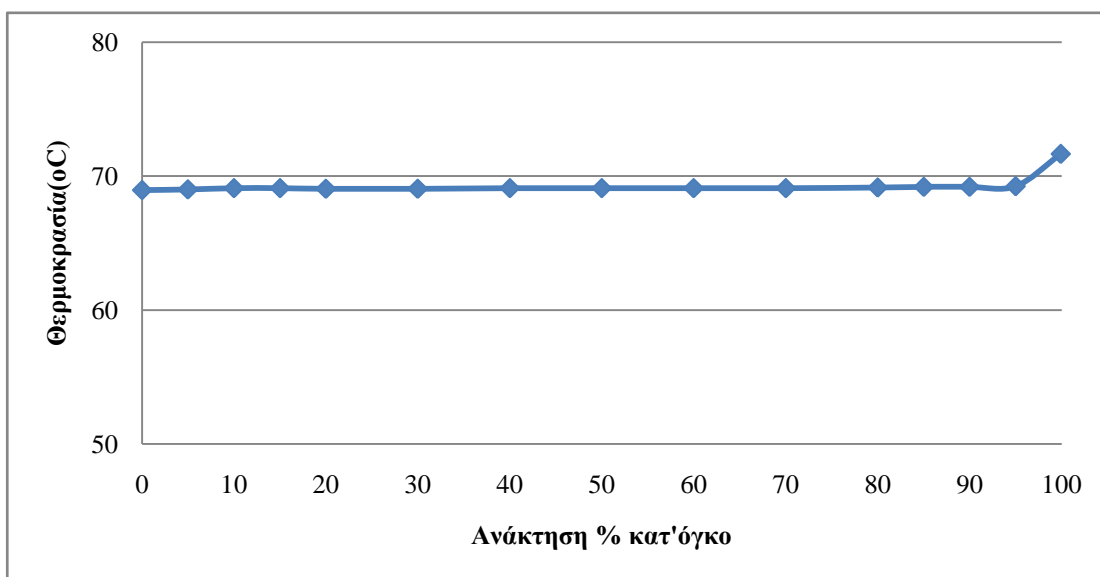
Όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα, η αυτόματη μέθοδος δείχνει να ολοκληρώνει επιτυχώς τις αποστάξεις των καθαρών ουσιών, καθώς οι θερμοκρασίες απόσταξης των δειγμάτων βρίσκονται ικανοποιητικά κοντά με τις γνωστές, βιβλιογραφικά, θερμοκρασίες των σημείων ζέσεως των ουσιών. Οι τελευταίες αναγράφονται παρακάτω. Οι όποιες αποκλίσεις προς το τέλος των καμπυλών απόσταξης των καθαρών ουσιών, οφείλονται στην καθαρότητα των ουσιών. Προφανώς, τα δείγματα δεν έχουν καθαρότητα 100%, με αποτέλεσμα τα βαρύτερα κλάσματα του δείγματος να έχουν υψηλότερο σημείο βρασμού και κατά την απόσταξή τους να αυξάνουν την θερμοκρασία απόσταξης του δείγματος. Τα συγκεκριμένα δείγματα αποστάχθηκαν μόνο με την αυτόματη μέθοδο, καθώς η γνώση των σημείων βρασμού των καθαρών ουσιών αρκεί για να γίνει ο έλεγχος της σωστής λειτουργίας της συσκευής.

Ακολουθούν οι πίνακες όπου φαίνονται οι θερμοκρασίες ανάκτησης συγκεκριμένων ποσοστών δείγματος και ο αντίστοιχος χρόνος απόσταξης. Τα διαγράμματα, περιλαμβάνουν τις καμπύλες απόσταξης που σχεδιάστηκαν με χρήση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν και από τις δύο μεθόδους απόσταξης, την κλασσική μέθοδο ASTM D86 και την αυτόματη υπό εξέταση μέθοδο ASTM D7344.

<sup>9</sup> Οι καθαρότητες των ουσιών που αναγράφονται στον Πίνακα 43 αποτελούν προδιαγραφή της Sigma-Aldrich

**Πίνακας 44: Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S25**

S25		
ASTM D7344		
Ανάκτηση % κατ'όγκο	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)	Χρόνος (min)
0	69,0	---
5	69,0	0,4
10	69,1	0,5
15	69,1	0,6
20	69,1	0,6
30	69,1	0,6
40	69,1	0,6
50	69,1	0,5
60	69,1	0,5
70	69,1	0,5
80	69,2	0,5
85	69,2	0,5
90	69,2	0,5
95	69,3	0,4
99,9	71,7	---

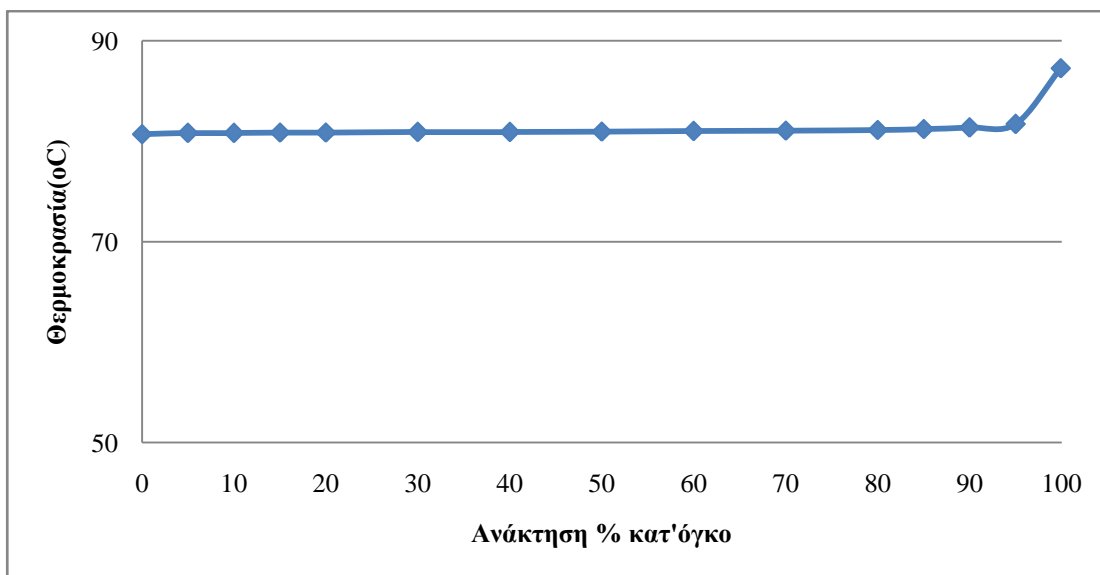


**Διάγραμμα 80: Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S25 με τις μέθοδο ASTM D7344**

Το σημείο βρασμού του εξανίου είναι 68°C.

Πίνακας 45: Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S26

S26		
ASTM D7344		
Ανάκτηση % κατ'όγκο	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)	Χρόνος (min)
0	80,7	---
5	80,8	0,4
10	80,8	0,4
15	80,9	0,4
20	80,9	0,5
30	80,9	0,5
40	80,9	0,5
50	81,0	0,5
60	81,0	0,5
70	81,1	0,5
80	81,1	0,5
85	81,2	0,5
90	81,4	0,5
95	81,7	0,5
99,9	87,3	---

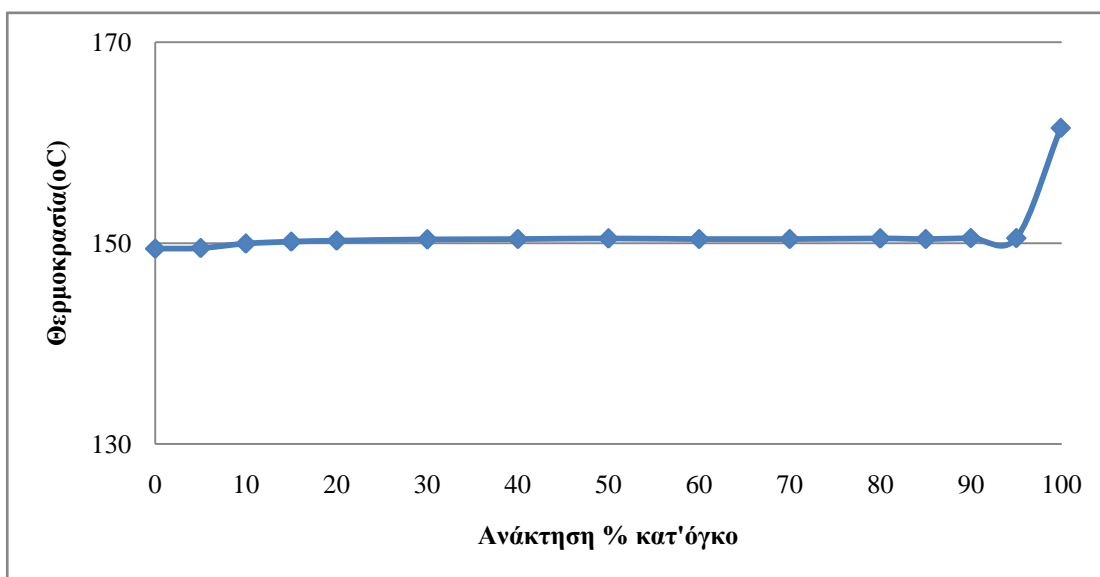


Διάγραμμα 81: Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S26 με τις μέθοδο ASTM D7344

Το σημείο βρασμού του κυκλοεξανίου είναι 80,74°C.

Πίνακας 46: Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S27

S27		
ASTM D7344		
Ανάκτηση % κατ'όγκο	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)	Χρόνος (min)
0	149,5	---
5	149,5	0,3
10	150,0	0,4
15	150,2	0,4
20	150,3	0,5
30	150,4	0,6
40	150,4	0,5
50	150,5	0,5
60	150,4	0,5
70	150,4	0,5
80	150,5	0,5
85	150,4	0,5
90	150,5	0,6
95	150,5	0,6
99,9	161,5	---

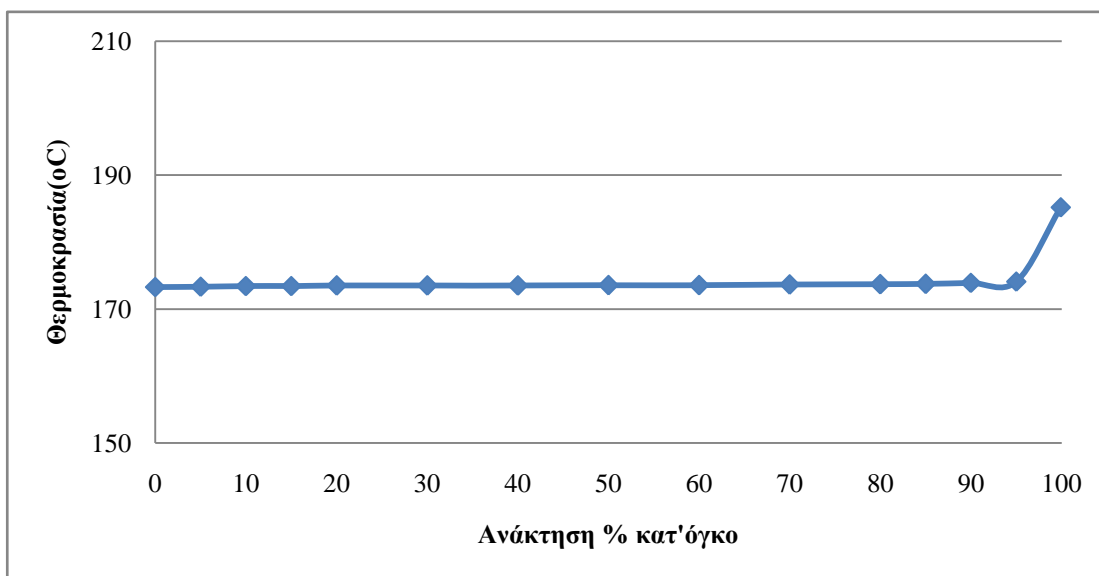


Διάγραμμα 82: Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S27 με τις μέθοδο ASTM D7344

Το σημείο βρασμού του εννεάνιου είναι 151 °C.

Πίνακας 47: Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S28

S28		
ASTM D7344		
Ανάκτηση % κατ'όγκο	Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)	Χρόνος (min)
0	173,3	---
5	173,4	0,3
10	173,5	0,4
15	173,5	0,4
20	173,5	0,5
30	173,5	0,5
40	173,5	0,6
50	173,6	0,5
60	173,6	0,5
70	173,7	0,5
80	173,7	0,5
85	173,8	0,5
90	173,9	0,5
95	174,1	0,5
99,9	185,2	---



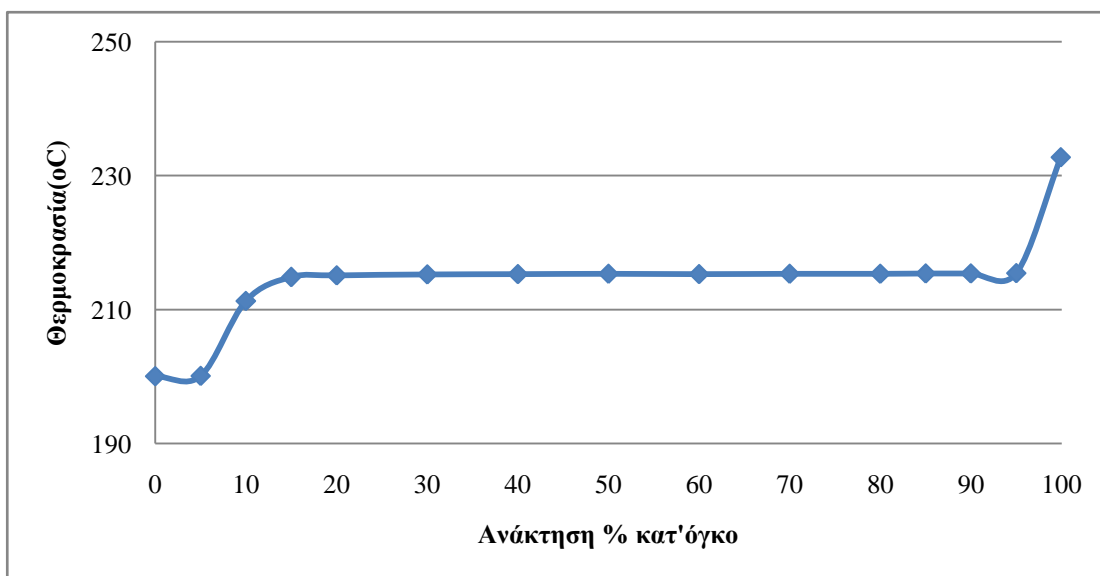
Διάγραμμα 83: Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S28 με τις μέθοδο ASTM D7344

Το σημείο βρασμού του δεκάνιου είναι 174,1 °C.



**Πίνακας 48: Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S29**

<b>S29</b>		
<b>ASTM D7344</b>		
<b>Ανάκτηση % κατ'όγκο</b>	<b>Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)</b>	<b>Χρόνος (min)</b>
0	200,1	----
5	200,1	0,4
10	211,3	0,7
15	214,9	0,8
20	215,1	1,0
30	215,3	1,0
40	215,3	1,0
50	215,4	0,9
60	215,3	0,9
70	215,4	0,9
80	215,4	0,8
85	215,4	0,8
90	215,4	0,7
95	215,5	0,6
99,9	232,8	----



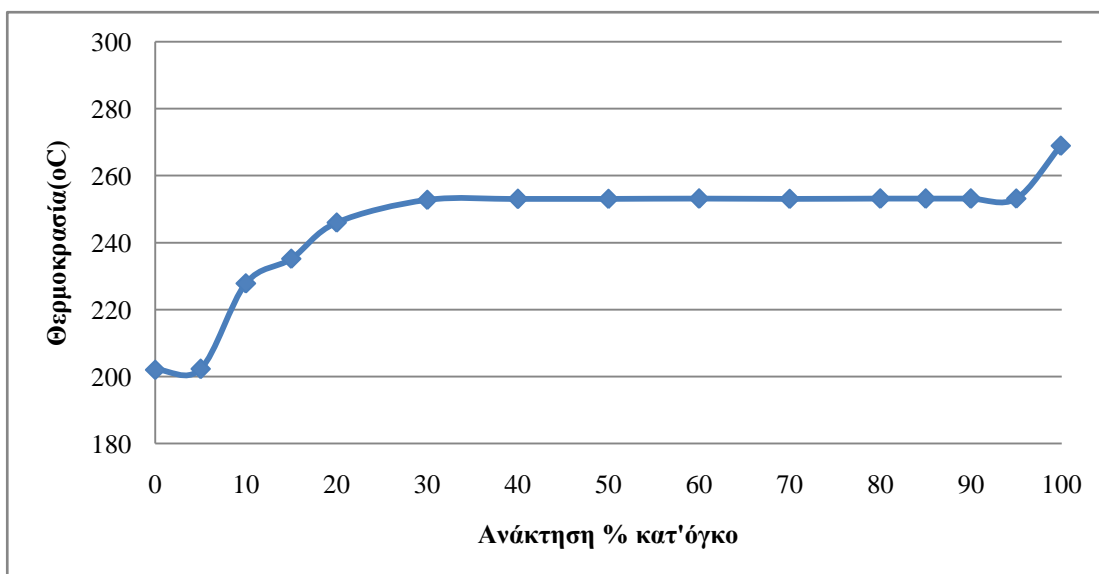
**Διάγραμμα 84: Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S29 με τις μέθοδο ASTM D7344**

Το σημείο βρασμού του δωδεκανίου είναι 216,2 °C.

Παρατήρηση: Η απόκλιση που παρατηρείται στο τμήμα της καμπύλης απόσταξης που χαρακτηρίζεται από το αρχικό σημείο ζέσεως και περιλαμβάνει τα σημεία T5 και T10, οφείλεται στην καθαρότητα της ουσίας, η οποία απέχει το 100%.

**Πίνακας 49: Αποτελέσματα απόσταξης με την μέθοδο ASTM D7344, για το δείγμα S30**

<b>S30</b>		
<b>ASTM D7344</b>		
<b>Ανάκτηση % κατ'όγκο</b>	<b>Διορθωμένες θερμοκρασιακές ενδείξεις (°C)</b>	<b>Χρόνος (min)</b>
0	202,1	----
5	202,3	0,5
10	227,9	0,7
15	235,2	0,6
20	246,0	0,7
30	252,8	0,7
40	253,0	0,8
50	253,1	0,8
60	253,1	0,7
70	253,1	0,8
80	253,1	0,8
85	253,1	0,7
90	253,1	0,6
95	253,2	0,6
99,9	268,9	----



**Διάγραμμα 85: Καμπύλη απόσταξης του δείγματος S30 με τις μέθοδο ASTM D7344**

Το σημείο βρασμού του δεκατετρανίου είναι 253,5 °C.

Παρατήρηση: Η απόκλιση που παρατηρείται στο τμήμα της καμπύλης απόσταξης που χαρακτηρίζεται από το αρχικό σημείο ζέσεως και περιλαμβάνει τα σημεία T5, T10, T15 και T20 οφείλεται στην καθαρότητα της ουσίας, η οποία απέχει το 100%.

## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ

Η απόσταξη είναι μια φυσική μέθοδος έλεγχου της ποιότητας των καυσίμων. Ο έλεγχος αυτός γίνεται βάσει προδιαγραφών εγκεκριμένων προτύπων οργανισμών και φορέων, όπως η Ευρωπαϊκή Ένωση (EN 590, EN 228). Η συνεχής αύξηση της ζήτησης υγρών καυσίμων έχει οδηγήσει στην ανάγκη ύπαρξης γρήγορων και αυτοματοποιημένων ελέγχων πραγματοποιήσιμων την στιγμή των δειγματοληπτικών ελέγχων. Η συσκευή απόσταξης, που ακολουθεί το πρότυπο ASTM D86, είναι χρονοβόρα και απαιτεί σημαντική ποσότητα δείγματος. Από την άλλη, η συσκευή, που λειτουργεί σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D7344, επιτρέπει την ανάλυση του εκάστοτε καυσίμου ανεξαρτήτως τύπου, λόγω του μικρού της μεγέθους. Ακόμα, απαιτεί πολύ μικρή ποσότητα δείγματος για να πραγματοποιηθεί η απόσταξη (περί τα 6 ml). Στην παρούσα εργασία ερευνάται η αξιοπιστία της αυτόματης μεθόδου απόσταξης ASTM D7344 μέσω της συμμετοχής του εργαστηρίου σε διεργαστηριακό έλεγχο round robin.

Τα δείγματα βενζίνων, ντήζελ, καυσίμων αεροπορίας και διαλύτη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εργαστηριακή έρευνα, πρώτα αποστάχθηκαν με τις δύο μεθόδους ανάλυσης, την χειροκίνητη μέθοδο ανάλυσης ASTM D86 και την αυτόματη μέθοδο ανάλυσης ASTM D7344. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις των δειγμάτων για την γνωστοποίηση της σύστασης τους.

Τα αποτελέσματα των αποστάξεων έδειξαν πως η βασικότερη απόκλιση ανάμεσα στις δύο μεθόδους απόσταξης βρίσκεται στα σημεία των καμπυλών απόσταξης που χαρακτηρίζουν την πτητικότητα ουράς. Τα τμήματα των καμπυλών που σχετίζονται με την μετωπική και μέση πτητικότητα των δειγμάτων δεν εμφάνισαν αποκλίσεις. Είναι γνωστό πως η αυτόματη συσκευή απόσταξης λειτουργεί σύστημα θέρμανσης που ρυθμίζει αυτόματα τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας κατά την απόσταξη ενός δείγματος, βάσει της κατηγορίας στην οποία ανήκει. Έτσι, είναι πιθανόν, οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν να οφείλονται σε λανθασμένες ρυθμίσεις του συστήματος θέρμανσης της αυτόματης συσκευής που ακολουθεί το πρότυπο της μεθόδου ASTM D7344.

Επίσης, κατά την σύγκριση των δειγμάτων με βάση την περιεκτικότητα τους σε θείο δεν παρατηρήθηκαν αποκλίσεις που να συσχετίζονται με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε θείο.

Ομαδοποιώντας τα δείγματα βενζίνης, λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα τους σε οξυγονούχες ενώσεις, διαπιστώθηκε πως, από τα 9 συνολικά δείγματα βενζίνης, τα 3 είχαν αιθανόλη στη σύστασή τους και τα δύο είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε ETBE. Είναι γνωστό πως η αιθανόλη, λόγω των αζεότροπων ελαχίστου θερμοκρασίας που σχηματίζει με τους υδρογονάνθρακες, μετατοπίζει την μετωπική πτητικότητα προς τα κάτω, δημιουργώντας ένα «κοίλο» τμήμα στην καμπύλη απόσταξης των αντίστοιχων δειγμάτων. Η μετατόπιση αυτή έγινε φανερή στα αποτελέσματα και των δύο μεθόδων απόσταξης.

Ακόμα, μέσω χρωματογραφικής ανάλυσης διαπιστώθηκε πως τρία δείγματα ντήζελ περιείχαν στη σύστασή τους ποσοστό βιοντήζελ. Η περιεκτικότητα των τριών δειγμάτων σε βιοντήζελ (FAME) ήταν 6,5%, 19,6% και 29,2% αντίστοιχα. Όπως φάνηκε από τις καμπύλες απόσταξης που προήλθαν από την χειροκίνητη μέθοδο ASTM D86, με την αύξηση του ποσοστού βιοντήζελ στο καύσιμο ντήζελ η πτητικότητα ουράς μετατοπίζεται προς τα κάτω. Δεν έγινε η ίδια παρατήρηση κατά την απόσταξη των δειγμάτων χρήσει της αυτόματης μεθόδου απόσταξης. Παρόλο που τα δείγματα αυτά δεν έχουν προήλθαν από κοινό καύσιμο βάσης και την ανάμιξή του με βιοντήζελ, υπάρχει ένδειξη πως αυτή η απόκλιση, ανάμεσα στις δύο μεθόδους απόσταξης, είναι πιθανόν να οφείλεται στις προδιαγραφές της αυτόματης μεθόδου απόσταξης. Κατά την ισχύουσα έκδοση της, ορίζεται μέγιστη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ περί τα 20%.

Συμπερασματικά, η αυτόματη συσκευή απόσταξης της μεθόδου ASTM D7344, δεν δίνει αποτελέσματα που να βρίσκονται πάντα σε συμφωνία με αυτά της μεθόδου ASTM D86. Αυτό αποδεικνύεται από την μεγάλη διαφορά που καταγράφηκε στην πτητικότητα ουράς με τις δύο συσκευές απόσταξης, αυτήν της ASTM D7344 και της ASTM D86, η οποία είναι εκτός του ορίου αναπαραγωγιμότητας της κλασσικής μεθόδου ASTM D86. Τέλος, πρέπει να τονισθεί πως ο

αριθμός των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της έρευνας είναι μικρός για αυτό και δεν γίνεται να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα, παρά μόνο ενδείξεις για την πιθανή επιρροή των διαφόρων παραμέτρων που εξετάστηκαν στην αυτόματη μέθοδο απόσταξης ASTM D7344.

Μία πρόταση που προκύπτει από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων είναι μια προσαρμογή των ρυθμίσεων του συστήματος θέρμανσης της αυτόματης συσκευής απόσταξης που ακολουθεί το πρότυπο ASTM D7344 και επανάληψη διεργασιολογικού ελέγχου από την κατασκευάστρια εταιρία για την εκ νέου αξιολόγηση της αξιοπιστίας της μεθόδου.

## 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Rezanezhad F., Price J.S., Quinton W. L., Lennartz B., Milojevic T., Cappellen P., "Structure of peat soils and implications for water storage, flow and solute transport: A review update for geochemists", *Chemical Geology*, Volume 429, 1 July 2016, Pages 75–84.
2. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., "Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2007.
3. Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ., "Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών" , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2014.
4. Speight James G., "The Chemistry and Technology of Petroleum", *CHEMICAL INDUSTRIES*, A Series of Reference Books and Textbooks, CRC Press, Taylor and Francis Group, USA, 2014.
5. Fazal M.A., Haseeb A.S.M.A., Masjuki H.H., "Renewable and Sustainable Energy Reviews", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2011;1314-1324.
6. Janaun J, Ellis N., "Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel.", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14:1312–20.
7. Karonis D., Anastopoulos G., Zannikos F., Stournas S., Lois E., "Determination of physiochemical properties of fatty acid ethyl esters (AAEE) – diesel fuel blends." SAE Technical Paper No. 2009-01-1788.
8. Barnwal BK, Sharma MP., "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India.", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2005;9:363–78.
9. Bozbas K. "Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union.", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008;12:542–52.
10. Lozada I., Islas J., Grande G., "Environmental and economic feasibility of palm oil biodiesel in the Mexican transportation sector.", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14:486–92.
11. Tianwei T., Jike L., Kaili N., Li D., Fang W., "Biodiesel production with immobilized lipase: A review", *Biotechnology Advances* 2010;28: 628–634.
12. Aghbashlo M., Demirbas A., "Biodiesel: hopes and dreads.", *Biofuel Res J* 2016;3 (2):379
13. Meng X., Jia M., Wang T., "Predicting biodiesel densities over a wide temperature range up to 523 K." *Fuel* 2013;111:216–22.

14. Bi P., Wang J., Zhang Y., Jiang P., Wu X., Liu J., Xue H., Wang T., Li Q., " From lignin to cycloparaffins and aromatics: Directional synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass" , *Bioresource Technology* 183 (2015) 10–17.
15. Tay KL et al., "Development of a reduced kerosene–diesel reaction mechanism with embedded soot chemistry for diesel engines.", *Fuel* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.029>.
16. Qi H., Zhanga X., Jiang M., Qiushi Wanga, Li D., "A method to determine optical properties of kerosene using transmission spectrum", *Optik* 127 (2016) 8899–8906.
17. ASTM D86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2012.
18. ASTM D7344 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure (Mini Method) (Designation 11a).
19. Hosseinpour S., Aghbashlo M., Tabatabaei M., Khalife E., "Exact estimation of biodiesel cetane number (CN) from its fatty acid methyl esters (FAMES) profile using partial least square (PLS) adapted by artificial neural network (ANN)", *Energy Conversion and Management* 124, 389–398.
20. Wei-Qiang H., Chun- De Y., "Research on high cetane and high octane number fuels and the mechanism for their common oxidation and auto-ignition", *JFUE* 8926, 2015, No. of Pages 12, Model 5G.
21. Koseki K., Wakita M., Okabe N., Kaneko T., Watanabe M., Horie K., Kikuchi T., Atsuta K., Aiko H., Kameoka A., Honma A.: "Investigations of Compatibility of ETBE Gasoline with Current Gasoline Vehicles", *SAE Technical Paper* 2006–01–3381, 2006 .
22. Στούρνας Σ., Λόης Ε. και Ζαννίκος Φ., Σημειώσεις Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, 2002
23. Tanaka H., Kaneko T., Matsumoto T., Kato T., Takeda H.: " Effects of Ethanol and ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions", *SAE Technical Paper* 2006–01–3382, 2006.
24. Karonis D., Anastopoulos G., Lois E., Stournas S., " Impact of Simultaneous ETBE and Ethanol Addition on Motor Gasoline Properties" National Technical University of Athens SAE International, 2008-01-2503.
25. Nadim F., Zack P., Hoag G.E., Liu S.: "United States Experience with Gasoline Additives", *Energy Policy*, 29, (2001), pp. 1–5.
26. Niven R.K.: "Ethanol in Gasoline: Environmental Impacts and Sustainability Review Article", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, (2005), pp. 535–555.

27. Hamelinck C.N., Faaij A.P.C: "Outlook for Advanced Biofuels", Energy Policy, 34, (2006), pp. 3268–3283.
28. Cooper B. H., Donnis B. B.L., "Aromatic saturation of distillates: an overview", Applied Catalysis A: General 137 (1996) 203-223.
29. H.-H. Mi et al., "Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine", Chemosphere 41 (2000) 1783±1790.
30. Bureau International des Poids et Mesures [www.bipm.org](http://www.bipm.org)
31. A focus for Analytical Chemistry in Europe [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
32. JCGM 200:2012, "International Vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms." 3rd edition. 2008 with minor corrections.
33. EURACHEM GUIDE, "Terminology in Analytical Measurement–Introduction to VIM3", 1st edition, 2011.
34. EURACHEM GUIDE/CITAC Guide, "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", 2nd edition, 2000.
35. S L R Ellison and A Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", 3rd edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3.
36. JCGM 100:2008, "Evaluation of measurement data–Guide to the expression of uncertainty in measurement", 1st edition, 2008 (GUM 1995 with minor corrections).
37. EUROLAB Technical Report No 1/2007, "Measurement Uncertainty revised: Alternative approaches to uncertainty evaluation", March 2007.
38. J. N. Miller and J. C. Miller, "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry", 5th edition, Pearson, Prentice Hall, 2005.
39. Καρώνης Δ., Ζαννίκου Υ., Γιαννούλη Α., Ζαννίκος Φ., "Ανάπτυξη νέας μεθόδου προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος σε βενζίνες αυτοκίνησης", 9ο ΠΕΣΧΜ: Η Συμβολή της Χημικής Μηχανικής στην Αειφόρο Ανάπτυξη, 2013.
40. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές μέθοδοι", Εκδ. Συμμετρία, Αθήνα, 2008.

41. ASTM D7042 Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, USA ,2014.
42. ISO 20846 "Petroleum products -- Determination of sulfur content of automotive fuels -- Ultraviolet fluorescence method", 2011.
43. EN 228, Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods, CEN-CENELEC Management Centre, Brussels, Belgium, 2012.
44. EN 590, Automotive fuels - Ντίζελ - Requirements and test methods, CEN-CENELEC Management Centre, Brussels, Belgium, 2012.
45. EN 12916, "Petroleum products. Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates. High performance liquid chromatography method with refractive index detection", European Standard, 2016.
46. ISO 22854, "Liquid petroleum products-Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel-Multidimensional gas chromatography method", 2016.
47. Aburudyna A., Karonis D., Zannikos F., Lois E., "Impact of Biodiesel Addition on Distillation Characteristics and Cetane Index of Diesel Fuels",J. Energy Eng. 2015.141