

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας IV:

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών



Διπλωματική Εργασία:

**«Διερεύνηση και Αξιολόγηση Εναλλακτικής
Μεθόδου Προσδιορισμού Βαρέος Υπολείμματος σε
Βενζίνη»**

Τιμπής Αλέξανδρος

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Καρώνης

Αθήνα

Σεπτέμβρης, 2016

Περίληψη

Κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής είναι η διερεύνηση μιας νέας προτεινόμενης μεθόδου για τον ποσοτικό προσδιορισμό βαρέος υπολείμματος της βενζίνης, και συγκεκριμένα όταν αυτή έχει επιμολυνθεί με βαρύτερα συστατικά σε χαμηλά ποσοστά. Η σύσταση της βενζίνης και η πτητικότητα της είναι καθοριστικές για την σωστή οδική συμπεριφορά του αυτοκινήτου, την σωστή λειτουργία του κινητήρα και τις εκπομπές. Τα βαρύτερα συστατικά στη βενζίνη σε μικρές ποσότητες μπορεί να περάσουν σε διάφορα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας από άστοχους χειρισμούς, μειώνοντας την ποιότητα της. Για τον έλεγχο της ποιότητας της βενζίνης έχουν εκδοθεί από την ευρωπαϊκή επιτροπή πρότυπα με προδιαγραφές και μεθόδους μετρήσεων (EN 228, EN ISO 3405, EN 16270 κ.α.). Η μέθοδος EN 16270 αφορά τον προσδιορισμό βαρύτερων συστατικών (από 0,7% m/m έως 2,5%) με μέθοδο αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού, η οποία εκδόθηκε λόγω της σημασίας που έχει στην ποιότητα της βενζίνης.

Ως καύσιμο βάσης χρησιμοποιήθηκε μια τυπική αμόλυβδη βενζίνη σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Στη βενζίνη προστέθηκε ποσότητα νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης FCC. Η νάφθα προστέθηκε στη βενζίνη με σκοπό να της αυξήσει το Τελικό Σημείο Ζέσεως (FBP) και να το φθάσει κοντά στο όριο προδιαγραφής που θέτει το EN 228 (210° C). Η νάφθα προστέθηκε σε ποσοστά 5%, 10%, 15% κατά μάζα. Στη συνέχεια τα μίγματα βενζίνης-νάφθας επιμολύνθηκαν με ντίζελ κίνησης, σύμφωνα προς το πρότυπο EN 590, σε ποσοστά 0,5%, 1%, 1,5% και 2% κατά μάζα. Δημιουργήθηκαν λοιπόν 3 κατηγορίες δειγμάτων (συνολικά 12 διαφορετικά δείγματα):

1. Βενζίνη με 5% νάφθα και ποσοστά ντίζελ 0,5%, 1%, 1,5% και 2%
2. Βενζίνη με 10% νάφθα και ποσοστά ντίζελ 0,5%, 1%, 1,5% και 2%
3. Βενζίνη με 15% νάφθα και ποσοστά ντίζελ 0,5%, 1%, 1,5% και 2%

Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν, όπως και στα καύσιμα βάσης, έγιναν αποστάξεις και υπολογίστηκε το υπόλειμμα. Τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς τις προδιαγραφές.

Στην εναλλακτική προτεινόμενη μέθοδο που αναφέρθηκε, το δείγμα αφού ψυχθεί ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας (περίπου 2,9g), και μεταφέρεται με σύριγγα σε υάλινο φιαλίδιο. Στη συνέχεια το φιαλίδιο με το δείγμα αφού θερμανθεί για 20 λεπτά, στους 220 °C επαναζυγίζεται και υπολογίζεται η μάζα του υπολείμματος.

Η μέθοδος αυτή συγκρίθηκε με την EN ISO 3405 (ASTM D86, χειροκίνητη απόσταξη) και την ASTM D7344-11a (Mini μέθοδος) ως προς την ικανότητα τους στον προσδιορισμό κατά μάζα του υπολείμματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η νέα προτεινόμενη μέθοδος προσδιορίζει με ακρίβεια το υπόλειμμα, καθώς δίνει πολύ καλή γραμμικότητα στον προσδιορισμό για την αύξηση του υπολείμματος με την αύξηση της επιμόλυνσης με ντίζελ και θα μπορούσε να γίνει μια πιστοποιημένη μέθοδος για τον προσδιορισμό βαρέος υπολείμματος σε βενζίνη.

Τα αποτελέσματα των αποστάξεων με την D86 έδειξαν ότι για το μίγμα βενζίνης – νάφθας με FBP κοντά στους 195° C η επιμόλυνση με 1,5% ντίζελ και πάνω θέτει το μίγμα εκτός προδιαγραφών. Σε μίγμα με FBP κοντά στο 200° C το 1% ντίζελ και πάνω την θέτει εκτός προδιαγραφών και σε FBP κοντά στο 210° C, από 0,5% ντίζελ και πάνω η βενζίνη είναι εκτός προδιαγραφών. Το υπόλειμμα επί τοις εκατό v/v ήταν πάντα εντός προδιαγραφών κατά το EN 228 (2 % v/v). Επομένως, για τις μετρήσεις με τη μέθοδο EN ISO 3405, μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για το αν μια βενζίνη με χαμηλά ποσοστά (έως 2%w/w) ενός βαρύτερου συστατικού είναι εκτός προδιαγραφών μόνο με βάση το FBP.

Abstract

The main object of this thesis is the investigation of a new suggested method for determination of heavy residue of gasoline, in particular when it has been contaminated by a heavier compound in small percentages. The composition of gasoline and the volatility is crucial for the proper driving behavior of the car, the proper engine operation and emissions. Heavier components in gasoline in small quantities can contaminate the fuel at various stages of the supply chain from misguided manipulation, reducing its quality. To control the quality of petrol, standards and measurement methods (EN 228, EN ISO 3405, EN 16270 etc.) have been issued by the European standards committee. The method EN 16270 concerns the determination of heavier components (of 0,7% m / m to 2.5%) by the method of gas chromatography with flame ionization detector, which was adopted because of the importance in the quality of gasoline.

The base fuel used is typical unleaded gasoline in accordance with EN 228 standard. FCC heavy naphtha was added in gasoline. The naphtha was added to gasoline to increase the Final Boiling Point (FBP) and to “bring” FBP close the specification for the maximum value of EN 228 (210 ° C). Naphtha was added with proportions of 5%, 10%, 15% w/w. In advance, these mixtures of gasoline – naphtha were contaminated with 0.5%, 1%, 1.5% and 2% w/w of typical motor diesel. So three categories of samples (a total of 12 different samples) were made:

1. Gasoline with 5% naphtha and 0.5%, 1%, 1.5% and 2% diesel.
2. Gasoline with 10% naphtha and 0.5%, 1%, 1.5% and 2% diesel.
3. Gasoline with 15% naphtha and 0.5%, 1%, 1.5% and 2% diesel.

These samples, such as the base fuels, were distilled off and their residue was calculated. The samples were examined for their specifications.

In the alternative suggested method, mentioned above, the sample, after being cooled, is weighed on precision balance (approximately 2,9g), and transferred by syringe to a glass vial. Then the vial containing the specimen, after being heated for 20 minutes at 220 ° C, is reweighed and the mass of the residue is calculated.

This method was compared with the ASTM D86 (ISO 3405, manual distillation) and ASTM D7344-11a (Mini Method) as far as the accuracy in the determination of the residue is concerned. The result showed that suggested method accurately identifies the residue as it gives very good linearity for the increase of the residue as the contamination of diesel is increased and could become a validated method for determining heavy residue in gasoline.

The results of the distillation with the D86 showed that a mixture of gasoline - naphtha with FBP near 195 ° C is set out of specification with a contamination of 1.5% diesel and over. Gasoline with FBP near 200 ° C is set out of specification with a contamination of 1% diesel and over and for a gasoline with FBP near 210 ° C, 0.5% diesel and over set the mixture out of specification. The residue % v/v was always within specification for EN 228 (max residue = 2% v/v). Therefore, for the EN ISO 3405 results, a conclusion may be drawn as to whether a fuel with low rates (up to 2% by mass) of a heavier component is out of specification only by the results of FBP.

Περιεχόμενα

Θεωρητικό Μέρος.....	5
Κεφάλαιο 1: Βενζίνη	5
1.1 Γενικά για Σύσταση και Παραγωγή.....	5
1.2 Πρόσθετα.....	5
1.3 Ιδιότητες Βενζίνης.....	6
1.3.1 Αντικροτικότητα.....	6
1.3.2 Πτητικότητα.....	7
1.3.3 Απόσταξη.....	7
1.4 Προδιαγραφές Πτητικότητας Βενζίνης.....	8
Κεφάλαιο 2: Ντίζελ.....	10
Κεφάλαιο 3: Οι Επιδράσεις των Καυσίμων στις Εκπομπές	12
3.1 Γενικά στοιχεία.....	12
3.2 Εκπομπές από Βενζινοκινητήρες.....	13
3.2.1 Επίδραση Κινητήρα στις Εκπομπές.....	13
3.2.2 Απαιτήσεις των Τεχνολογιών των Μηχανών για την Ποιότητα Καυσίμου.....	17
3.3 Επίδραση της Σύστασης και Ιδιοτήτων της Βενζίνης στις Εκπομπές.....	18
3.4 Οι Κύριες Τάσεις των Εξελίξεων στις Προδιαγραφές της Βενζίνης... ..	20
Κεφάλαιο 4: Επιμόλυνση της βενζίνης	21
4.1 Επιμόλυνση της βενζίνης με ντίζελ.....	21
4.2 Αραίωση του Λιπαντικού στην Ελαιολεκάνη.....	22
Κεφάλαιο 5: Καταλυτική Πυρόλυση.....	24
5.1 Εισαγωγή.....	24
5.2 Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς Κλίνης (FCC).....	24
5.3 Αντιδράσεις πυρόλυσης.....	25

Πειραματικό Μέρος...../.....	27
Εισαγωγή.....	27
Κεφάλαιο 1: Χειροκίνητη Απόσταξη.....	34
1.1 Περιγραφή της πρότυπης μεθόδου ISO 3405 (ASTM D86)	34
1.2 Αποτελέσματα της Χειροκίνητης Απόσταξης.....	37
Κεφάλαιο 2: Mini Distillation (Mini Method)	52
2.1 Περιγραφή της μεθόδου ASTM D7344-11a.....	52
2.2 Αποτελέσματα.....	52
Κεφάλαιο 3: Προτεινόμενη Εργαστηριακή μέθοδος.....	70
3.1 Πειραματική διαδικασία.....	70
3.2 Αποτελέσματα.....	71
Κεφάλαιο 4: Φασματοσκοπία IR.....	75
Κεφάλαιο 5: Συγκριτική Μελέτη των μεθόδων	82
5.1 Σύγκριση των Αποστάξεων.....	83
5.2 Σύγκριση Μεθόδων για το Υπόλειμμα.....	85
Συμπεράσματα.....	90
Βιβλιογραφία.....	93

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Βενζίνη

1.1 Γενικά για Σύσταση και Παραγωγή

Η βενζίνη αποτελείται από υδρογονάνθρακες με τέσσερις έως δώδεκα άνθρακες στο μόριό τους που χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: παραφίνες (συμπεριλαμβανομένων των κυκλοπαραφινών και των διακλαδωμένων παραφινών), ολεφίνες και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η βενζίνη έχει περιοχή βρασμού παραπλήσια της νάφθας (32°C-200°C) αλλά μικρότερη της κηροζίνης (150°C-280°C).

Η βενζίνη που παράγεται στο διυλιστήριο προέρχεται από ανάμιξη προϊόντων διαφορετικών μονάδων μετατροπής και συγκεκριμένα της νάφθας, που αποτελεί προϊόν ατμοσφαιρικής απόσταξης, με σκοπό την παρασκευή τελικού προϊόντος που ικανοποιεί τις εκάστοτε προδιαγραφές. Για την παραγωγή βενζίνης χρησιμοποιούνται νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης, κλάσματα αναμόρφωσης, πυρόλυσης, ισομερισμού, αλκυλίωσης και πολυμερισμού.

Η νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης χρησιμοποιείται κυρίως το χειμώνα λόγω της υψηλής τάσης ατμών. Τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν υψηλή αντικροτική ικανότητα και χρησιμοποιούνται για παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου, αλλά η χρήση τους περιορίζεται λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Τα κλάσματα πυρόλυσης (θερμικής ή/και καταλυτικής) παρουσιάζουν επίσης υψηλό αριθμό οκτανίου, αλλά η υψηλή περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες αποτελεί μειονέκτημα, καθώς έχουν αυξημένη τάση για πολυμερισμό και δημιουργία κομμωδών ενώσεων. Τα κλάσματα αλκυλίωσης και ισομερισμού παρουσιάζουν καλή αντικροτική ικανότητα και μειώνουν την περιεκτικότητα της βενζίνης σε αρωματικά, αλλά η διαθεσιμότητά τους είναι περιορισμένη. Τέλος, ο πολυμερισμός παρουσιάζει τα ίδια πλεονεκτήματα με την αλκυλίωση, αλλά η μεγάλη ευαισθησία των προϊόντων του (διαφορά RON – MON) περιορίζει τη χρήση του.

[1], [2]

1.2 Πρόσθετα

Για την επίτευξη βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου γινόταν χρήση οργανομεταλλικών προσθέτων. Οι ενώσεις αυτές διασπώνται στην κατάλληλη θερμοκρασία στον κύκλο της καύσης μέσα στον κινητήρα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων καταλυτικά ενεργών οξειδίων του μετάλλου. Τα σωματίδια αυτά εμποδίζουν τις παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στο κτύπημα. Τα οργανομεταλλικά πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν κυρίως ήταν ο τετρααιθυλιούχος (TEL) μόλυβδος, καθώς και ο τετραμεθυλιούχος (TML) και ο διμεθυλοδιαθυλιούχος μόλυβδος. Η χρήση αλκυλαλογονιδίων, όπως του διβρωμοαιθανίου ή μίγματος του με το διχλωροαιθάνιο, στο πρόσθετο ήταν απαραίτητη, γιατί μέσω αυτών ο μόλυβδος απομακρυνόταν από το θάλαμο καύσης με τη μορφή των πτητικών αλογονιδίων του. Ωστόσο, η αρνητική

επίδραση που είχε ο μόλυβδος στην υγεία, καθώς και η απόθεση μολύβδου στον θάλαμο καύσης και η δηλητηρίαση των καταλυτικών μετατροπών οδήγησε στην παύση της χρήσης αλκυλίων του μολύβδου. Επιπλέον, εκτός από τα αλκύλια του μολύβδου, έχουν εξεταστεί κι άλλα οργανομεταλλικά πρόσθετα, όπως το μέθυλο-πενταδιενυλο-τρικαρβονυλιούχο-μαγγάνιο (MMT) και το φερροκένιο (δικυκλοπενταδιενυλιούχος σίδηρος), αλλά αν και είχαν δείξει καλή αντικροτική συμπεριφορά, δεν έτυχαν ευρείας εφαρμογής λόγω προβλημάτων αποθέσεων στον θάλαμο καύσης και τους σπινθηριστές, τοξικότητας, φθορών και υψηλού κόστους.

Πέρα από τα οργανομεταλλικά πρόσθετα έχουν αναπτυχθεί αρκετά οργανικά αντικροτικά πρόσθετα και έχουν αντικαταστήσει τις ενώσεις του μολύβδου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις όπως αρωματικές αμίνες, αζωτούχες αρωματικές ενώσεις, οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις και ιωδιούχες ενώσεις. Ωστόσο, ο πλέον σημαντικότερος αντικαταστάτης των οργανομεταλλικών ενώσεων είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και τα μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αιθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (TAME) και τα μίγματά τους. Οι οξυγονούχες ενώσεις εμφανίζουν το πλεονέκτημα των μειωμένων εκπομπών αερίων, των μειωμένων αποθέσεων στον κινητήρα και μπορούν να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

[1],[3]

1.3 Ιδιότητες βενζίνης

Οι ιδιότητες των βενζινών είναι συνάρτηση των συστατικών και της περιεκτικότητας σε κάθε συστατικό. Η βενζίνη πρέπει να εξατμίζεται εύκολα και η φλόγα να διαδίδεται ολοκληρωτικά στον κύλινδρο, μετά την έναρξη της φλόγας από τον σπινθηριστή. Έναρξη της καύσης πριν από τον σπινθηριστή μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ζημιές στους κυλίνδρους καύσης. Τα προβλήματα που μπορούν να προκύψουν κατά την λειτουργία του κινητήρα είναι καταρχάς το «κτύπημα» του κινητήρα (knock), κατά το οποίο τα αέρια στον θάλαμο καύσης συμμετέχουν σε προφλογικές αντιδράσεις προτού η φλόγα της καύσης διαχυθεί σε αυτά, με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης στον θάλαμο. Ακόμη, μπορεί να συμβεί προανάφλεξη (pre-ignition) του μίγματος στο θάλαμο καύσης προπορευόμενη της ανάφλεξης από τον σπινθηριστή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ανεξέλεγκτης φλόγας στον θάλαμο. Τέλος, υπάρχει η περίπτωση διαλείψεων του κινητήρα (misfire) όπου λόγω ελλειπών μίγματος μειώνεται η απόδοσή του και υπάρχει περίπτωση βλάβης του κινητήρα και του καταλύτη. Επιπλέον, η βενζίνη πρέπει να είναι χημικά σταθερή, να μην εμφανίζει κομμιώδη ή άλλα πολυμερικά κατάλοιπα και να μην περιέχει επιμολυντές ή νερό στο μίγμα.

1.3.1 Αντικροτικότητα

Η πιο βασική ιδιότητα των βενζινών είναι η αντικροτικότητα και μετριέται με τον αριθμό οκτανίου. Η αντικροτικότητα των βενζινών, εκφράζει την ικανότητα που έχουν να αντιστέκονται στο κτύπημα του κινητήρα καθώς καίγονται στο θάλαμο καύσης. Η κλίμακα του αριθμού οκτανίου προτάθηκε το 1926 από τον Graham Edgar και καθιερώθηκε σαν επίσημη μέθοδος το 1929. Στο ισοοκτάνιο (2,2,4 τριμεθυλο-πεντάνιο)

που έχει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά δόθηκε η τιμή 100, ενώ στο κ-επτάνιο που έχει κακή συμπεριφορά η τιμή 0. Ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου είναι το επί τοις εκατό κατ' όγκο ποσοστό ισοοκτανίου σε μίγμα του με κ-επτάνιο που παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το υπό δοκιμή καύσιμο όταν δοκιμαστεί στον πρότυπο κινητήρα CFR. Για καύσιμα με αριθμό οκτανίου μεγαλύτερο από 100 χρησιμοποιούνται μίγματα ισοοκτανίου με τετρααιθυλιούχο μόλυβδο.

Για να μπορέσουν να εξαχθούν πιο αξιόπιστα συμπεράσματα αναφορικά με την αντικροτικότητα των βενζινών, ο αριθμός οκτανίου μετριέται με δύο διαφορετικές μεθόδους (Research και Motor), καθώς επίσης και σε μικρότερα θερμοκρασιακά κλάσματα του καυσίμου. Ο αριθμός οκτανίου με την ερευνητική μέθοδο (Research Octane Number, RON) σχετίζεται καλύτερα με ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές, ενώ με τη μέθοδο κινητήρα (Motor Octane Number, MON) με υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Ο διαχωρισμός των βενζινών για τις ανάγκες της αγοράς γίνεται μέσω του RON. Η διαφορά μεταξύ RON και MON ονομάζεται ευαισθησία της βενζίνης και αντιπροσωπεύει την ευαισθησία της αντικροτικής ικανότητας του καυσίμου στις μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Γενικά, επιθυμούμε όσο το δυνατόν μικρότερη ευαισθησία, με τιμή μικρότερη του 10 για την αμόλυβδη βενζίνη. Ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων, επηρεάζεται και η αντικροτικότητα των βενζινών. Η σειρά κατάταξης της αντικροτικότητας των οργανικών ενώσεων είναι:

Αρωματικά > Ισοπαραφίνες > Ναφθένια > Ολεφίνες > Παραφίνες

Η αύξηση της αλυσίδας των παραφινικών ενώσεων καθώς και η αύξηση του βαθμού κορεσμού των αρωματικών δακτυλίων αυξάνει την τάση για κτύπημα στον κινητήρα. Από την άλλη, η αλκυλίωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ο ισομερισμός των παραφινικών ενώσεων και η προσθήκη αρωματικού δακτυλίου στις παραφινικές ενώσεις αυξάνει την αντικροτική ικανότητα.

[1, 2, 3, 4]

1.3.2 Πτητικότητα (Γενικά)

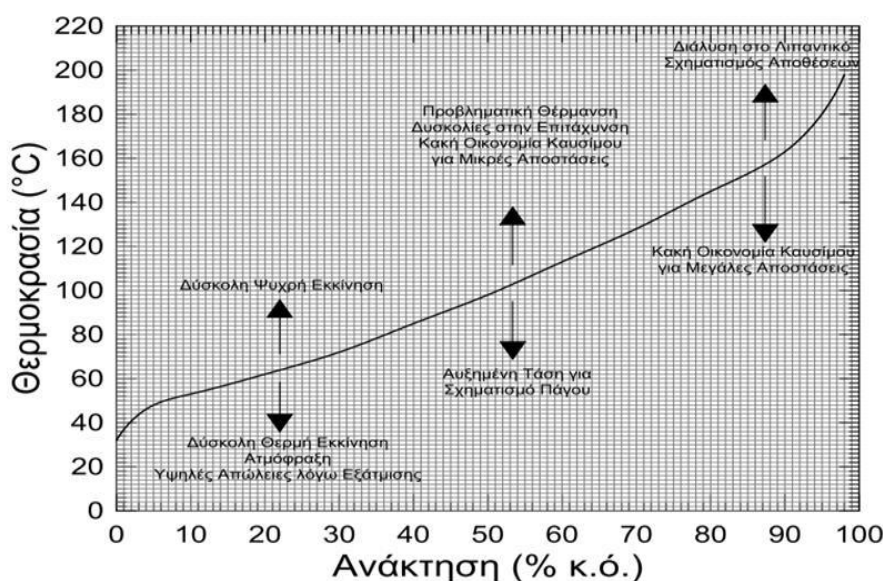
Η πτητικότητα της βενζίνης είναι βασική ιδιότητα, που καθορίζει την καλή οδική συμπεριφορά του αυτοκινήτου και πρέπει να μεταβάλλεται ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής μετακίνησης του. Ο χαρακτηρισμός της βενζίνης ως προς την πτητικότητα, γίνεται μέσω μέτρησης της τάσης ατμών, της απόσταξης και του λόγου ατμών-υγρού. Όπως αναφέρθηκε, οι βενζίνες παράγονται από ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Ο στόχος είναι η παρασκευή ενός τελικού προϊόντος που θα έχει ικανοποιητική συμπεριφορά όταν χρησιμοποιείται σε ένα όχημα υπό διαφορετικές συνθήκες οδήγησης.

1.3.3 Απόσταξη

Η βενζίνη περιέχει πολλές διαφορετικές ενώσεις, με διαφορετικά σημεία βρασμού, που αποσπάζουν στη θερμοκρασιακή περιοχή 30°C -210°C. Εμφανίζουν ομαλές καμπύλες απόσταξης, ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί στήλη με υψηλό βαθμό διαχωρισμού.

Σημειώνεται ότι δεν έχει πολύ μεγάλη σημασία ο "τέλειος" διαχωρισμός των συστατικών μιας βενζίνης, καθώς η συμπεριφορά της σε έναν κινητήρα δεν έχει να κάνει με αυτόν κάθε αυτό το διαχωρισμό, αλλά με το σύνολο των συστατικών.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απόσταξη των βενζινών είναι η EN ISO 3405 (ASTM D-86). Με τη μέθοδο αυτή 100 ml από το καύσιμο θερμαίνονται κάτω από τις συνθήκες που αναφέρει η μέθοδος, και καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του καυσίμου. Μπορεί επίσης να σημειωθεί και το ποσοστό του καυσίμου που έχει εξατμιστεί ή έχει συλλεχθεί σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης. Το Σχήμα 1 που ακολουθεί δείχνει πώς μπορεί να επηρεάσει η πτητικότητα μιας βενζίνης τη συμπεριφορά της μέσα στο θάλαμο καύσης.



Σχήμα 1: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης

Από την καμπύλη απόσταξης υπολογίζεται και ο δείκτης οδηγησιμότητας (Driveability Index – DI):

$$DI = 1.5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90}$$

με τα σημεία της καμπύλης απόσταξης συνήθως σε °F.

[2,5]

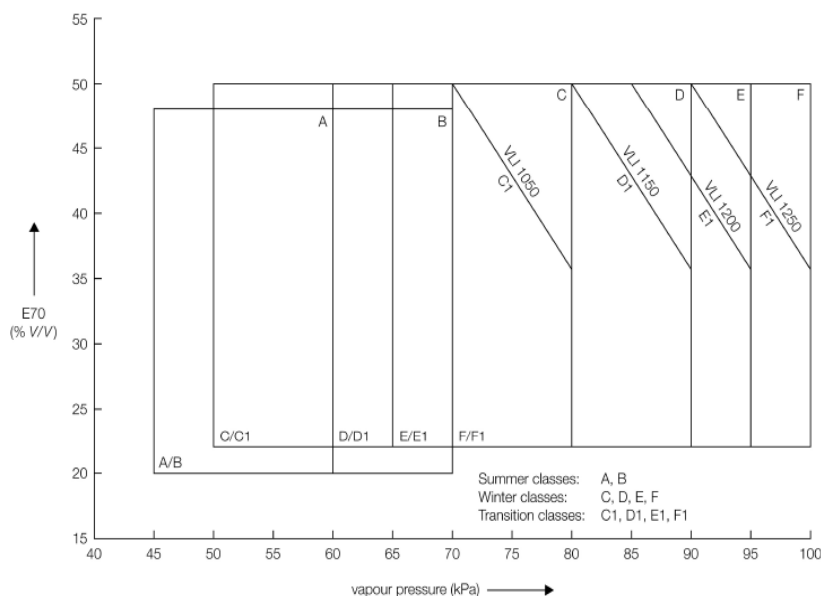
1.4 Προδιαγραφές Πτητικότητας Βενζίνης

Ο ρόλος του διυλιστηρίου στην παραγωγή του καυσίμου είναι πολύ σημαντικός, καθώς πρέπει να ικανοποιήσει τις ισχύουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές, ενώ ταυτόχρονα πρέπει να βρει διέξοδο στην αγορά για όλα τα συστατικά που διαθέτει.

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 οι προδιαγραφές της βενζίνης ορίζονται στον παρακάτω πίνακα καθώς και οι πρότυπες μέθοδοι μέτρησης κάθε ιδιότητας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση αναφέρονται μόνο οι προδιαγραφές για βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 2,7% κατά μάζα.

Πίνακας 1: Προδιαγραφές κατά το EN 228 για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 2,7% (m/m)

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια ανά κλάση						Μέθοδος Μέτρησης	
		A	B	C/C1	D/D1	E/E1	F/F1		
Τάση Ατμών (VP)	kPa, min kPa, max	45,0 60,0	45,0 70,0	50,0 80,0	60,0 90,0	65,0 95,0	70,0 100,0	EN 13016-1b	
% εξατμιζόμενο στους 70° C, E70	%(V/V), min %(V,V), max	20,0 48,0	20,0 48,0	22,0 50,0	22,0 50,0	22,0 50,0	22,0 50,0	EN ISO 3405	
% εξατμιζόμενο στους 100° C, E100	%(V/V), min %(V,V), max	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	EN ISO 3405	
% εξατμιζόμενο στους 150° C, E150	%(V/V), min	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	EN ISO 3405	
Τελικό Σημείο Βρασμού (FBP)	° C, max	210	210	210	210	210	210	EN ISO 3405	
Υπόλειμμα Απόσταξης	%(V/V), max	2	2	2	2	2	2	EN ISO 3405	
Ιδιότητα		Μονάδες	Όρια EN 228				Μέθοδος		
			Min		Max				
Ερευνητικός Αριθμός Οκτανίου, RON				95				EN ISO 5164	
Αριθμός Οκτανίου Κινητήρα, MON				85				EN ISO 5163	
Πυκνότητα (στοις 15°C)			Kg/m ³		720		775		EN ISO 12185
Περιεκτικότητα Θείου						10		EN ISO 20846	
Περιεκτικότητα σε: - Ολεφίνες - Αρωματικά			% v/v				18 35		EN ISO 14517
Βενζόλιο			% v/v				1		EN ISO 14517
Ολικό Οξυγόνο			% m/m				2,7		EN ISO 14517
Οξυγονούχα: - MTBE - TAME			% v/v				15 15		EN ISO 14517



Σχήμα 2: Σχέση μεταξύ των VP, E70 και VLI για τις δέκα διαφορετικές τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 2,7% (m/m)

[6]

Κεφάλαιο 2: Ντίζελ

Γενικά στοιχεία

Το καύσιμο αυτό οφείλει το όνομα του στο γεγονός ότι αρχικά ήταν το μόνο καύσιμο που χρησιμοποιούνταν στις μηχανές diesel λόγω των ιδιοτήτων του κυρίως:

- Του χαμηλού ιξώδους, που επέτρεπε καλύτερο διασκορπισμό.
- Του υψηλού βαθμού καθαρότητας, που εξασφάλιζε καύση χωρίς επιβλαβή κατάλοιπα.

Σήμερα χρησιμοποιείται στο εμπόριο μόνο για ταχύστροφες μηχανές μικρής σχετικά ισχύος, φερόμενο στο εμπόριο με το όνομα gasoil ή diesel oil. Σε όλες τις άλλες κατηγορίες μηχανών μεγάλης ισχύος και κυρίως τις ναυτικές μηχανές χρησιμοποιούνται βαρέα καύσιμα με βάση το μαζούτ.

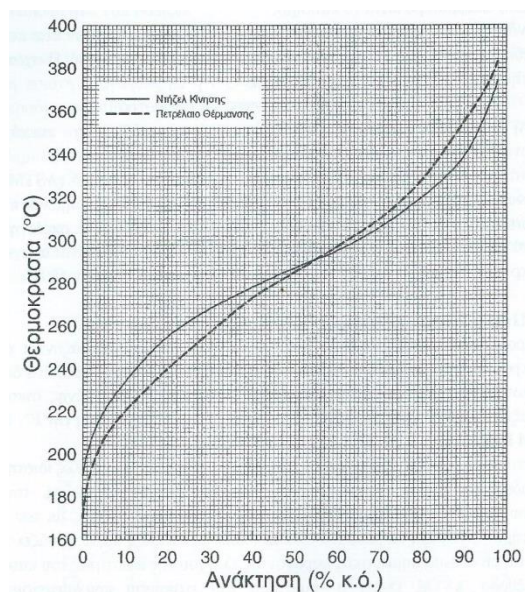
Το πετρέλαιο diesel αποτελεί το τελευταίο κλάσμα ατμοσφαιρικής απόσταξης του φυσικού πετρελαίου, και έχει όρια θερμοκρασιών ζέσεως 170°C – 360 °C. Μετά από την απόσταξη μεταφέρεται στη μονάδα αποθείωσης όπως λαμβάνεται από τον πύργο αποστάξεως. Η εξέλιξη των πετρελαιομηχανών επιβάλλει για το πετρέλαιο diesel ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες που εξασφαλίζονται με τις αντίστοιχες προδιαγραφές.

Το ντίζελ κατά τη χρήση του στον κινητήρα, σε σχέση με τον βενζινοκινητήρα αν και οι δύο είναι κινητήρες εσωτερικής καύσης και οι περισσότερες εκδόσεις και των δύο

κινητήρων χρησιμοποιούν τετράχρονο κύκλο λειτουργίας, έχει τέσσερις θεμελιώδεις διαφορές:

- Ο βενζινοκινητήρας εγχέει το καύσιμο στον αέρα καθώς αυτός εισάγεται στον κύλινδρο. Ο κινητήρας ντίζελ εισάγει μόνο αέρα στον κύλινδρο και εγχέει το καύσιμο μετά τη συμπίεση του αέρα.
- Ο βενζινοκινητήρας αναφλέγει το μίγμα αέρα/καυσίμου με σπινθήρα. Ο κινητήρας ντίζελ στηρίζεται μόνο στην υψηλή θερμοκρασία για την ανάφλεξη. Δεδομένου ότι αυτή η υψηλή θερμοκρασία είναι το αποτέλεσμα της συμπίεσης του αέρα πάνω από το έμβολο καθώς κινείται ανοδικά, οι κινητήρες ντίζελ αναφέρονται συχνά ως κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση.
- Η παραγωγή ισχύος ενός βενζινοκινητήρα ελέγχεται από μια ρυθμιστική δικλείδα, η μεταβάλλει την ποσότητα του μίγματος αέρα/καυσίμου που εισάγεται στον κύλινδρο. Ο κινητήρας ντίζελ έχει σταθερή εισαγωγή αέρα και ελέγχει την παραγωγή ισχύος με μεταβολή της ποσότητας του καυσίμου που εγχέεται στον αέρα, μεταβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο την αναλογία αέρα/καυσίμου. Αυτός είναι ένας από τους κύριους λόγους για τους οποίους οι κινητήρες ντίζελ είναι πιο οικονομικοί στην κατανάλωση καυσίμου από τους βενζινοκινητήρες.
- Ο βενζινοκινητήρας λειτουργεί στοιχειομετρικά: η αναλογία αέρα/καυσίμου καθορίζεται έτσι ώστε να υπάρχει ακριβώς ο απαιτούμενος αέρας για την πλήρη καύση όλου του καυσίμου. Ο κινητήρας ντίζελ λειτουργεί πάντα στην περιοχή του φτωχού μίγματος: υπάρχει πάντα περισσότερος αέρας από όσον απαιτείται για την πλήρη καύση όλου του καυσίμου.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη απόσταξης του ντίζελ, όπου φαίνεται και περιοχή του Τελικού Σημείου Ζέσεως (FBP), πάνω από τους 360°C για το ντίζελ κίνησης.



Σχήμα 3: Τυπική καμπύλη απόσταξης ντίζελ κίνησης και θέρμανσης

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται κάποιες από τις προδιαγραφές που θέτει το πρότυπο EN 590 για το ντίζελ κίνησης.

Πίνακας 1: Επιλεγμένες προδιαγραφές ιδιότητες του ντίζελ της ελληνικής αγοράς

Ιδιότητες	Ντίζελ κίνησης	Μέθοδος ελέγχου
Πυκνότητα στους 15°C (kg/m ³)	820,0 – 845,0	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε θείο – max (mg/kg)	10,0	EN ISO 20846
Απόσταξη		
Απόσταγμα στους 250°C- min Απόσταγμα στους 350°C- max (% v/v) T στο 95% -max (°C)	65,0 85,0 360,0	EN ISO 3405 (ASTM D86)
Αριθμός Κετανίου - min	51,0	EN ISO 5165
Δείκτης Κετανίου – min	46,0	EN ISO 4264
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες – max (% w/w)	8,0	EN ISO 12916

[1], [7]

Κεφάλαιο 3: Οι Επιδράσεις των Καυσίμων στις Εκπομπές

3.1 Γενικά στοιχεία

Μέχρι σήμερα, η απόλυτη πλειοψηφία των καυσίμων που καταναλώνονται από μηχανές εσωτερικής καύσης (MEK) είναι ορυκτά καύσιμα, κυρίως βενζίνη και ντίζελ. Για μεγάλου μεγέθους, στατικές, ή ναυτικές μηχανές χρησιμοποιούνται γενικά διάφορα πετρελαϊκά καύσιμα. Τα καύσιμα αυτοκινήτων είναι τα πιο σημαντικά προϊόντα που παρασκευάζονται και διατίθενται στο εμπόριο από εταιρείες πετρελαίου, επειδή μεγάλες ποσότητες (μεταξύ 30% και 70%) του αργού πετρελαίου ενός διυλιστηρίου μετατρέπονται σε βενζίνη και ντίζελ.

Μέσα στην ιστορία των καυσίμων, οι ιδιότητές τους άλλαξαν συνεχώς εξαιτίας διαφόρων λόγων, όπως οι τιμές του αργού πετρελαίου, η πρόοδος στην τεχνολογία των διυλιστηρίων, αλλαγές στην τεχνολογία των οχημάτων, η περιβαλλοντική νομοθεσία και πολιτικές σκοπιμότητες.

Τα σύγχρονα καύσιμα αυτοκινήτων, και η βενζίνη και το ντίζελ, πρέπει να ικανοποιούν διάφορες απαιτήσεις, όπως:

- να επιτρέπουν γρήγορο ανεφοδιασμό
- να περνούν με άνεση από το ντεπόζιτο στους κυλίνδρους της μηχανής
- να αναμιγνύονται αποτελεσματικά με τον αέρα
- να καίγονται αποτελεσματικά στους κυλίνδρους, εκπέμποντας ελάχιστους ρύπους, σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών περιβάλλοντος.

Η περιβαλλοντική νομοθεσία έχει γίνει ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις απαιτήσεις των καυσίμων των αυτοκινήτων, λόγω:

- των επιπλέον περιορισμών που έχουν προκληθεί από αλλαγές στην τεχνολογία των οχημάτων (όπως η ανάγκη για αμόλυβδη βενζίνη για οχήματα εξοπλισμένα με καταλύτη)
- της αυξανόμενης σημασίας των άμεσων επιδράσεων των καυσίμων (ο συντελεστής στάθμισης τους αυξάνεται ραγδαία, ως αποτέλεσμα των πολύ χαμηλών επιπέδων εκπομπών που καθορίζονται από τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς).

Πίνακας 2: Οι κύριες ιδιότητες της βενζίνης και του ντίζελ που βρέθηκαν να έχουν σημαντικές επιδράσεις στις εκπομπές της εξάτμισης της μηχανής

Βενζίνη	Ντίζελ
Περιεκτικότητα σε θείο	Περιεκτικότητα σε θείο
Περιεκτικότητα σε οξυγονούχα	Πυκνότητα
Περιεκτικότητα σε αρωματικά	Περιεκτικότητα σε αρωματικά
Περιεκτικότητα σε βενζόλιο	Αριθμός κετανίου
Περιεκτικότητα σε ολεφίνες	Χαρακτηριστικά απόσταξης
Τάση ατμών κατά Reid	
Χαρακτηριστικά απόσταξης	

3.2 Εκπομπές από Βενζινοκινητήρες

Η ανάγκη ελέγχου των εκπομπών καυσαερίων και της επίτευξης ικανοποιητικής οικονομίας καυσίμου αποτελούν καύσιμοι τους σημαντικότερους παράγοντες σχεδιασμού των κινητήρων και μεταβολής των προδιαγραφών και ιδιοτήτων των βενζινών. Ο έλεγχος της καύσης σε έναν κινητήρα είναι πολύ σημαντικός, ενώ η γνώση των μεταβολών που επέρχονται στους κινητήρες επιτρέπει τον αντίστοιχο ανασχηματισμό των βενζινών.

Η πρώτη προσπάθεια μείωσης των εκπομπών ήταν η μεταφορά των αναθυμιάσεων από το στροφαλοθάλαμο στην τροφοδοσία του κινητήρα. Η πρώτη προσπάθεια για έλεγχο και περιορισμό των εκπομπών από κινητήρες έγινε στην California το 1964. Από τότε τα όρια εκπομπών εισήχθησαν στις περισσότερες χώρες του κόσμου. Με την πάροδο του χρόνου γίνονται όλο και αυστηρότερα και απαιτούν μεγάλη προσπάθεια από την αυτοκινητοβιομηχανία για την επίτευξή τους.

[8]

3.2.1 Επίδραση Κινητήρα στις Εκπομπές

Ο περιορισμός της ρύπανσης του από τα αυτοκίνητα έχει οδηγήσει σε ένα μεγάλο εύρος αλλαγών και καινοτομιών στο σχεδιασμό μηχανών και οχημάτων, όπως:

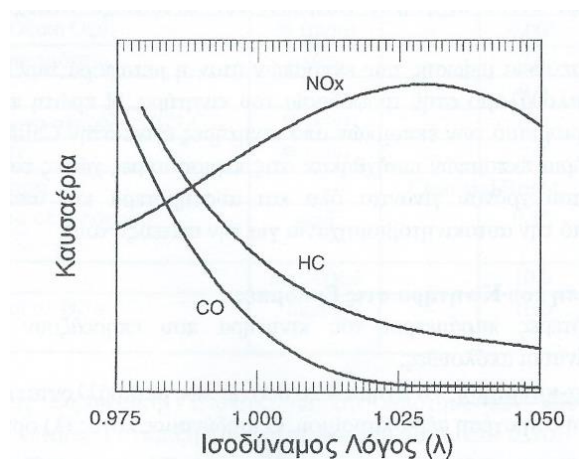
- καταλυτικοί μετατροπείς, ώστε να μειωθούν δραστικά οι εκπομπές της εξάτμισης
- συστήματα ελέγχου αναθυμιάσεων των εκπομπών, αποτρέποντας την απελευθέρωση των ελαφρών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα
- ανακυκλοφορία των καυσαερίων (EGR), παρέχοντας αποτελεσματικό μέσο για την μείωση των εκπομπών NO_x

Πολύπλοκα συστήματα ηλεκτρονικού ελέγχου της μηχανής, που παρέχουν ακριβή μέτρηση του καυσίμου, μαζί με ανάπτυξη σχεδιασμού του θαλάμου καύσης, των θυρών εισόδου/εξόδου κοκ, επιτρέπουν υψηλά αποτελεσματική καύση και άριστη λειτουργία της μηχανής, παρέχοντας ελάχιστες εκπομπές κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών της λειτουργίας του οχήματος. Η σωστή λειτουργία του κινητήρα και η διατήρηση της απόδοσής του στο επιθυμητό επίπεδο είναι ισχυρά εξαρτώμενες από την ποιότητα καυσίμου.

Η προσπάθεια για περαιτέρω βελτίωση της οικονομίας καυσίμου (με ειδικό σκοπό τη μείωση των εκπομπών του CO_2) έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη κινητήρων με υψηλούς λόγους συμπίεσης. Η ορθή λειτουργία ενός τέτοιου κινητήρα είναι δυνατή μόνο με τη χρησιμοποίηση βενζίνης με υψηλή αντικροτική ικανότητα, σε μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Γι αυτό το λόγο, χρειάζεται βενζίνη με υψηλό βαθμό οκτανίου και χαμηλή ευαισθησία.

Οι σημαντικότερες παράμετροι του κινητήρα που επηρεάζουν τις εκπομπές καυσαερίων είναι οι ακόλουθες:

- **Σχέση αέρα-καυσίμου.** Ο σχεδιασμός του κινητήρα να είναι τέτοιος που να επιτρέπει καύση σε συνθήκες φτωχού μίγματος, χωρίς όμως να φτάσει στα όρια της προβληματικής ανάφλεξης. Κατά την εκκίνηση και θέρμανση του κινητήρα απαιτείται πλούσιο μίγμα, πράγμα που αυξάνει τις εκπομπές, αν και ο σχεδιασμός των νέων κινητήρων εγγυάται μικρή περίοδο θέρμανσης. Η χρήση συστήματος ψεκασμού αντί για εξαεριοτήρα βοηθά στην καλύτερη διατήρηση της επιθυμητής σχέσης αέρα-καυσίμου, συμβάλλοντας έτσι στον περιορισμό των εκπομπών. Οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων ελαχιστοποιούνται όταν χρησιμοποιείται φτωχό μίγμα. Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου ελέγχονται επίσης με αυτόν τον τρόπο.



Σχήμα 4: Επίδραση της σχέσης αέρα καυσίμου στις εκπομπές καυσαερίων από βενζινοκινητήρες

- **Σχεδιασμός θαλάμου καύσης.** Κατάλληλος σχεδιασμός του θαλάμου καύσης, συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων τροφοδοσίας κατά επίπεδα, μπορεί να περιορίσει τις εκπομπές. Ο χρονισμός των βαλβίδων εισαγωγής και εξαγωγής, καθώς και η σωστή ρύθμιση των διακένων τους, μπορεί να συμβάλει θετικά στον περιορισμό των εκπομπών. Η ποσότητα που βρίσκεται κοντά σε ψυχρό κύλινδρο ή κεφαλή δεν έχει την απαιτούμενη θερμοκρασία ώστε να μπορέσει να αναφλεγεί και να καεί πλήρως, και έτσι συμβάλλει στην αύξηση των εκπομπών υδρογονανθράκων. Η μείωση

των διακένων μεταξύ ελατηρίων, κυλίνδρου και εμβόλου είναι σημαντική καθώς στα διάκενα αυτά εγκλωβίζεται ποσότητα καυσίμου που δεν μπορεί να αναφλεγεί, συμβάλλοντας στην αύξηση των εκπομπών υδρογονανθράκων. Ο σχηματισμός εξανθρακωμάτων στο θάλαμο καύσης λειτουργεί σαν προσροφητικό ατμών καυσίμου, που εκροφούνται κατά τον κύκλο εκτόνωσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας των τοιχωμάτων του θαλάμου καύσης συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών υδρογονανθράκων αλλά ταυτόχρονα ευνοεί την αύξηση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου.

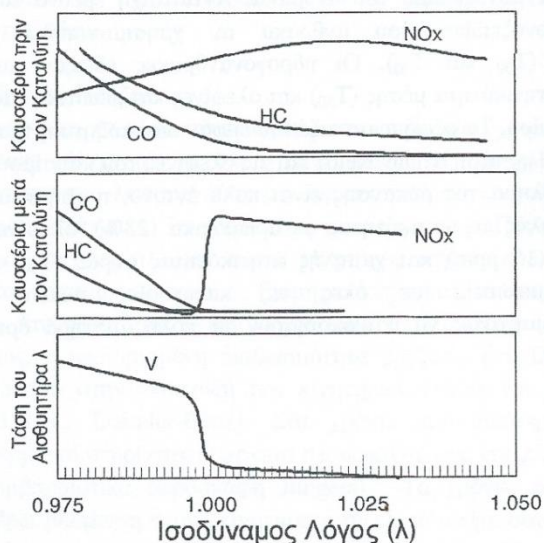
- **Σχέση Συμπίεσης.** Η αυξημένη σχέση συμπίεσης είναι επιθυμητή γιατί αυξάνει το θερμικό βαθμό απόδοσης των κινητήρων, χωρίς να αυξάνει τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων. Επειδή όμως οδηγεί σε αύξηση των θερμοκρασιών στο θάλαμο καύσης, αυξάνει τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου.
- **Σύστημα Τροφοδοσίας.** Ο σχεδιασμός του πρέπει να λάβει υπ' όψη τη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος, καθώς και την επίδραση των ιδιοτήτων του καυσίμου στο σχηματισμό ενός πολύ καλά ατομισμένου εκνεφώματος μέσω του συστήματος ψεκασμού.
- **Ανακυκλοφορία Καυσαερίων.** Η ανακυκλοφορία καυσαερίων στο θάλαμο καύσης, απαιτεί πολύ καλό ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου για τη ρύθμιση της στα κατάλληλα επίπεδα. Η ανακύκλωση ενός μέρους των καυσαερίων συμβάλλει στη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας που εμφανίζεται στο θάλαμο καύσης. Με την ανακυκλοφορία των καυσαερίων μπορεί να επιτευχθεί μείωση των οξειδίων του αζώτου μέχρι 60%, αλλά ταυτόχρονα αυξάνουν οι εκπομπές υδρογονανθράκων. Μεγάλη ανακυκλοφορία καυσαερίων εμφανίζει προβλήματα στη συμπεριφορά των οχημάτων κατά την οδήγηση.
- **Θέρμανση του Αέρα Εισαγωγής.** Σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας για να γίνει εκκίνηση του κινητήρα χρησιμοποιούνται πλούσια μίγματα που αυξάνουν τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων. Με τη χρήση συστήματος προθέρμανσης, ο αέρας εισάγεται από δύο διαφορετικούς αγωγούς, ο ένας εκ των οποίων θερμαίνεται με ηλεκτρική αντίσταση. Η επιλογή του αγωγού γίνεται μέσω δικλείδας που μπορεί να είναι ελεγχόμενη από τον οδηγό, ή από το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου. Όταν ο κινητήρας θερμανθεί χρησιμοποιείται η συνήθης εισαγωγή γιατί υψηλές θερμοκρασίες αέρα αυξάνουν τα οξείδια του αζώτου.
- **Σύστημα Ανάφλεξης.** Ο σχεδιασμός και η θέση του σπινθηριστή σε συνδυασμό με την ενέργεια και τη διάρκεια του σπινθήρα επηρεάζουν σημαντικά την καύση και τις εκπομπές. Η επίδραση είναι μεγαλύτερη όσο φτωχότερο είναι το μίγμα που χρησιμοποιείται. Αν ο σπινθηρισμός καθυστερήσει τόσο ώστε η βαλβίδα εξαγωγής να ανοίξει πριν το πέρας της καύσης, μέρος της αντίδρασης γίνεται στο σύστημα εξαγωγής. Με αυτόν τον τρόπο μειώνονται οι εκπομπές υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου. Αντίθετα, αν υπάρξει σημαντική προπορεία του σπινθηρισμού από το βέλτιστο χρόνο, τότε παρατηρείται αύξηση όλων των εκπομπών.
- **Κινητήρες Φτωχού Μίγματος.** Η λειτουργία ενός κινητήρα με φτωχό μίγμα εξασφαλίζει μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, εκτός από τη μείωση που επιφέρει σε όλες τις κατηγορίες ρύπων. Οι κινητήρες φτωχού μίγματος (lean combustion engines) πρέπει να εξασφαλίσουν ικανοποιητική ανάφλεξη σε αυτές

τις συνθήκες ώστε να μην παρουσιαστεί πρόβλημα αυξημένων εκπομπών υδρογονανθράκων λόγω αστοχίας ανάφλεξης.

- **Χρήση Καταλυτικού Μετατροπέα.** Ο καταλυτικός μετατροπέας των καυσαερίων αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδο περιορισμού των εκπομπών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί οξειδωτικό καταλύτης για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Με αυτόν τον τρόπο ο περιορισμός των οξειδίων του αζώτου γίνεται με ανακυκλοφορία μέρους των καυσαερίων. Ο τριοδικός καταλύτης μπορεί να επιτύχει τόσο οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων όσο και αναγωγή των οξειδίων του αζώτου σε άζωτο και οξυγόνο.

Ο καταλύτης αποτελείται από έναν ανόργανο κεραμικό φορέα (συνήθως κεραμικό μονόλιθο), πάνω στον οποίο έχουν εναποτεθεί τα κατάλληλα μέταλλα σε σπογγώδη μορφή. Η μορφή του μονόλιθου είναι αποτέλεσμα εκτεταμένης έρευνας για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η ενεργός επιφάνεια του καταλύτη αποτελείται από πολύτιμα μέταλλα (λευκόχρυσος, ρόδιο, παλλάδιο) και είναι ευαίσθητα στην παρουσία μολύβδου. Η έρευνα εστιάζει στην εύρεση της κατάλληλης αναλογίας των μετάλλων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του καταλύτη, και ιδίως για τον περιορισμό του ροδίου, η διαθεσιμότητα του οποίου είναι χαμηλότερη από τις αντίστοιχες του λευκόχρυσου και του παλλαδίου.

Ο τριοδικός καταλύτης εφοδιασμένος με αισθητήρα οξυγόνου για τον έλεγχο της σχέσης αέρα-καυσίμου αποτελεί την πλέον αξιόπιστη λύση για τον περιορισμό των εκπομπών από βενζινοκινητήρες. Η απαραίτητη προϋπόθεση για την ομαλή λειτουργία του είναι η λειτουργία του κινητήρα στη στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου. Το «παράθυρο» στο οποίο λειτουργεί σωστά είναι πολύ στενό, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 6*. Επομένως, η σωστή λειτουργία του αισθητήρα οξυγόνου για τη διατήρηση της στοιχειομετρίας είναι πρωταρχικής σημασίας. Για να μειωθούν οι εκπομπές κατά την εκκίνηση του κινητήρα, όταν ο καταλύτης είναι ακόμα κρύος, μπορεί ο καταλύτης να θερμαίνεται αρχικά από το δυναμό ώστε να φτάσει γρηγορότερα στη σωστή θερμοκρασία λειτουργίας. Έχει φανεί ότι οι υψηλές τιμές εκπομπών από οχήματα εφοδιασμένα με τριοδικό καταλύτη οφείλονται σε μεγάλο ποσοστό σε κακή λειτουργία του αισθητήρα οξυγόνου και σε γήρανση του καταλύτη, κάτι που σημαίνει ότι ο περιορισμός των εκπομπών απαιτεί την αντικατάσταση των γηρασμένων καταλυτικών μετατροπέων και καλή συντήρηση του ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου του κινητήρα.



[1, 8]

3.2.2 Απαιτήσεις των Τεχνολογιών των Μηχανών για την Ποιότητα Καυσίμου

Πιέσεις για να μειωθεί η μόλυνση του αέρα από τα μηχανοκίνητα οχήματα έχουν οδηγήσει σε ένα μεγάλο εύρος αλλαγών και καινοτομιών στο σύγχρονο σχεδιασμό μηχανών και οχημάτων, όπως:

- καταλυτικοί μετατροπείς, μειώνοντας έντονα τις εκπομπές του σωλήνα εξαγωγής
- συστήματα ελέγχου αναθυμιάσεων των εκπομπών, αποτρέποντας την απελευθέρωση των ελαφρών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα
- επανακυκλοφορία των καυσαερίων, παρέχοντας αποτελεσματικό μέσο για την μείωση των εκπομπών NO_x.

Πολύπλοκα συστήματα ηλεκτρονικού ελέγχου της μηχανής, που παρέχουν ακριβή μέτρηση του καυσίμου, μαζί με ανεπτυγμένο σχεδιασμό των θαλάμων καύσης, των θυρών εισόδου/εξόδου κοκ, επιτρέπουν υψηλά αποτελεσματική καύση και άριστη λειτουργία της μηχανής, παρέχοντας ελάχιστες εκπομπές κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών της λειτουργίας του οχήματος. Η σωστή λειτουργία του κινητήρα και η διατήρηση της απόδοσής του στο επιθυμητό επίπεδο είναι ισχυρά εξαρτώμενες από την ποιότητα καυσίμου.

Η προσπάθεια για περαιτέρω βελτίωση της οικονομίας καυσίμου (με ειδικό σκοπό τη μείωση των εκπομπών του αερίου θερμοκηπίου CO₂) έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη κινητήρων με υψηλούς λόγους (σχέσεις) συμπίεσης. Η ορθή λειτουργία ενός τέτοιου κινητήρα είναι δυνατή μόνο με τη χρησιμοποίηση βενζίνης με υψηλή αντικροτική ικανότητα σε μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Γι αυτό το λόγο, χρειάζεται βενζίνη με υψηλό βαθμό οκτανίου και χαμηλή ευαισθησία.

Η βενζίνη για μηχανοκίνητα πρέπει να ελαχιστοποιεί το σχηματισμό εναποθέσεων στο σύστημα εισαγωγής του κινητήρα, στις βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής, στις θύρες εισαγωγής, στο θάλαμο καύσης, στο καρμπυρατέρ ή στα μπεκ, και σε άλλα. Οι εναποθέσεις οδηγούν σε ένα πλήθος προβλημάτων του κινητήρα και δυσλειτουργίες, όπως:

- αύξηση της απαίτησης του αριθμού οκτανίων
- ανώμαλα φαινόμενα καύσης (ανάφλεξη, προανάφλεξη επιφάνειας)
- προβλήματα οδηγισιμότητας
- μείωση της δύναμης του κινητήρα
- αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου και των εκπομπών ρύπων

Ένας από τους πιο λιγότερους ακριβούς και πιο αποτελεσματικούς τρόπους για να μειωθούν οι σχηματισμοί εναποθέσεων είναι το να χρησιμοποιούνται πρόσθετα καυσίμων. Η χρήση προσθέτων είναι επίσης ένας σημαντικός εμπορικός παράγοντας για το υψηλά ανταγωνιστικό εμπόριο καυσίμου. Προφανώς, η σύσταση του καυσίμου επηρεάζει σημαντικά την τάση της βενζίνης να σχηματίσει εναποθέσεις.

Η πτητικότητα της βενζίνης είναι ένας σημαντικός παράγοντας καυσίμου, με αντιφατική επίδραση σε πολλά χαρακτηριστικά της βενζίνης, όπως κρύο και ζεστό ξεκίνημα, οδηγισμότητα σε μεγάλο εύρος συνθηκών περιβάλλοντος, χρόνος ζεστάματος της μηχανής, σχηματισμός εναποθέσεων, εκπομπές καυσαερίων και αναθυμιάσεων, και άλλα.

[8]

3.3 Επίδραση της Σύστασης και Ιδιοτήτων της Βενζίνης στις Εκπομπές

Η επίδραση της βενζίνης στις εκπομπές είναι σημαντικά μικρότερη από την επίδραση του κινητήρα, στον οποίο όμως μπορεί να προκαλέσει διάφορα προβλήματα.

Η βενζίνη πρέπει να ελαχιστοποιεί το σχηματισμό εναποθέσεων, που οδηγούν σε ένα πλήθος προβλημάτων του κινητήρα και δυσλειτουργίες, όπως:

- αύξηση της απαίτησης οκτανίων
- ανεπιθύμητα φαινόμενα καύσης (ανάφλεξη, προανάφλεξη επιφάνειας)
- προβλήματα οδηγισμότητας
- μείωση της ισχύος του κινητήρα
- αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου και των εκπομπών ρύπων

Έχει εκπονηθεί μεγάλος αριθμός επισταμένων ερευνητικών προγραμμάτων με συνεργασία της αυτοκινητοβιομηχανίας και τις πετρελαϊκής βιομηχανίας με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του καυσίμου στις εκπομπές από βενζινοκινητήρες (π.χ. Auto/Oil, EPEFE).

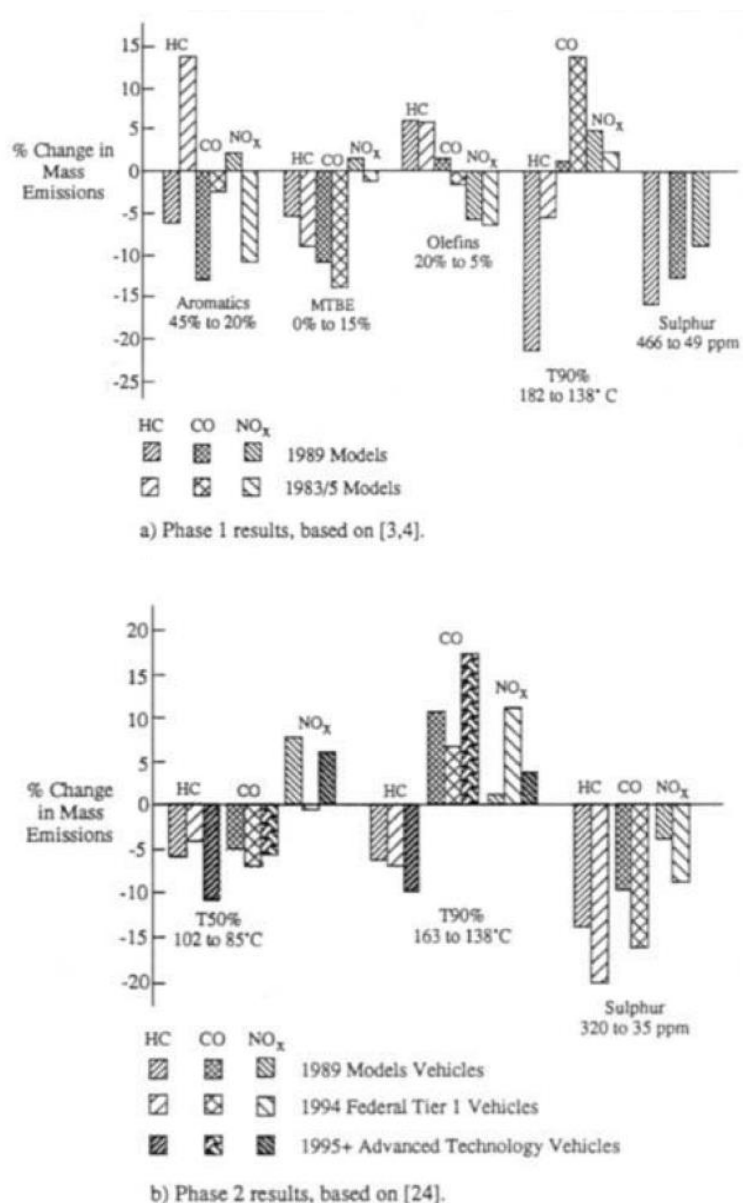
Ως προς τη σύσταση της βενζίνης βρίσκονται υπό έλεγχο η περιεκτικότητα σε αρωματικά (20% - 45%), ολεφίνες (5%-20%), MTBE (0%-15%). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μείωση των αρωματικών και των ολεφινών και η προσθήκη MTBE συμβάλλουν θετικά στη μείωση των ρύπων. Νεότερα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις αρχικές μετρήσεις. Στατιστική ανάλυση έδειξε ότι όλες οι ανωτέρω παράμετροι είναι σημαντικές. Η μείωση των ολεφινών και η προσθήκη MTBE είχαν πάντα θετικά αποτελέσματα, ενώ η μείωση των αρωματικών έδειξε διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με τις συνθήκες μέτρησης στον κύκλο που χρησιμοποιήθηκε. Η μεταβολή των εκπομπών λόγω της μεταβολής της σύστασης του καυσίμου φάνηκε πιο καθαρά στις εκπομπές πριν τον καταλυτικό μετατροπέα. Προσθήκη παραφινών και ισοπαραφινών σε βενζίνη οδήγησε σε μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα.

Ως προς τις ιδιότητες της βενζίνης τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση καυσίμων με χαμηλότερη πτητικότητα ουράς συμβάλλει θετικά στη μείωση των ρύπων. Έδειξαν επίσης αύξηση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα αν χρησιμοποιηθεί βενζίνη υψηλής πτητικότητας (T50 και T90). Οι υδρογονάνθρακες έδειξαν αυξητική τάση με αυξανόμενη πτητικότητα μέσης (T50) και ολεφίνες και μειωτική τάση με αύξηση του αριθμού οκτανίου. Τα οξείδια του αζώτου εμφάνισαν αυξητική τάση με τη μετωπική πτητικότητα (T10, τάση ατμών κατά Reid) και τις ολεφίνες του καυσίμου. Τέλος η μείωση της θερμοκρασίας ανάκτησης 90% (T90) έδειξε διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με τις συνθήκες μέτρησης στον κύκλο που χρησιμοποιήθηκε. Τα αποτελέσματα του Auto/Oil υποδεικνύουν για όλους τους τύπους οχημάτων που δοκιμάστηκαν, μία αρνητική επίδραση της μείωσης του T90 στις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα. Αυτό το γεγονός δε σημειώνεται στην ανάλυση EPEFE. Στο πρόγραμμα EPEFE έγινε προσπάθεια να ποσοτικοποιηθούν οι σχέσεις μεταξύ των ιδιοτήτων της βενζίνης και των εκπομπών με εξισώσεις που βασίστηκαν στα τρέχοντα δεδομένα. Οι σχέσεις δεν είναι απλές και δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένες ιδιότητες καυσίμων προκειμένου να αντληθούν συντελεστές εκπομπών. Παρόλα αυτά, αυτές οι εξισώσεις παρέχουν

δυνατότητες στην πρόβλεψη της απόδοσης των επιδράσεων καυσίμων στις εκπομπές των δεδομένων τεχνολογιών ελέγχου εκπομπών που χρησιμοποιούνται στα αυτοκίνητα.

Στην California, όπου το πρόβλημα της ρύπανσης είναι πολύ έντονο, η χρήση ανασχηματισμένης βενζίνης χαμηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά (23%), ολεφίνες (4%), βενζόλιο (0,7%), θείο (15ppm) και χαμηλής πτητικότητας ουράς (T90 < 149 °C) έδωσε σημαντικές μειώσεις σε όλες τις κατηγορίες ρύπων, βοηθώντας τις αυτοκινητοβιομηχανίες να ικανοποιήσουν τα πολύ αυστηρά όρια εκπομπών που ισχύουν πλέον.

Υπάρχει μεγάλη συσχέτιση μεταξύ της ποιότητας της βενζίνης και των εκπομπών καυσαερίων του. Μια σύγκριση των εκπομπών αναφορικά με την ποιότητα καυσίμου για διάφορες τεχνολογίες οχημάτων πραγματοποιήθηκε στο πρόγραμμα AQIRP. Τα κύρια αποτελέσματα αυτής της σύγκρισης συνοψίζονται στο *σχήμα 7*.



Σχήμα 6: Επιδράσεις των καυσίμων για ποικίλες τεχνολογίες οχημάτων (αποτελέσματα AQIRP)

[1, 5, 8]

Πτητικότητα

Η πτητικότητα της βενζίνης είναι ένα μέτρο των χαρακτηριστικών εξάτμισής της. Οι βενζίνες με μεγαλύτερη πτητικότητα εξατμίζονται πιο εύκολα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Γενικά, περιέχουν πιο ελαφριούς και πτητικούς υδρογονάνθρακες. Η πτητικότητα μιας βενζίνης εκτιμάται συνήθως από τους παρακάτω παράγοντες: απόδοση της απόσταξης, τάση ατμών κατά Reid (RVP), και ο δείκτης ατμόφραξης (VLI) ή ο λόγος ατμού – υγρού (VLR). Η απόδοση της απόσταξης, που συνήθως εκτιμάται από ένα πείραμα σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM standard D86, καθορίζεται από τους όρους των παρακάτω παραμέτρων:

- το ποσοστό της βενζίνης που εξατμίζεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, ή η θερμοκρασία στην οποία συγκεκριμένο ποσοστό της βενζίνης έχει εξατμιστεί
- το υπόλειμμα της απόσταξης
- η απώλεια της απόσταξης, που αντιπροσωπεύει κυρίως τους πολύ ελαφριούς υδρογονάνθρακες που δεν συμπυκνώνονται κατά τη διαδικασία της απόσταξης.

Η τάση ατμών κατά Reid είναι μια σημαντική παράμετρος της πτητικότητας της βενζίνης και καθορίζεται σύμφωνα με τη διαδικασία της ASTM D323. Υψηλότερες τιμές του RVP επιδεικνύουν πιο πτητική βενζίνη.

Οι τιμές του δείκτη ατμόφραξης υπολογίζονται με βάση τον τύπο:

$$VLI = RVP + n \times E70$$

Όπου το n είναι μια σταθερά. Η τιμή $n = 7$ είναι διαδεδομένη, ειδικά στις ευρωπαϊκές χώρες.

Ο VLI είναι ένα μέτρο της πιθανότητας της βενζίνης να προκαλέσει παρατυπίες στη ροή του καυσίμου στα οχήματα εν κινήσει, λόγω του σχηματισμού των βυσμάτων ατμού στο σύστημα καυσίμου της μηχανής (ατμόφραξη). Αυτή η παράμετρος είναι πολύ σημαντική για την αξιολόγηση της οδηγισιμότητας και της δυνατότητας για ξεκίνημα ενός οχήματος σε θερμές συνθήκες περιβάλλοντος.

[5,8]

3.4 Οι Κύριες Τάσεις των Εξελίξεων στις Προδιαγραφές της Βενζίνης

Οι κύριες τάσεις των εξελίξεων στη σύσταση και στις ιδιότητες της βενζίνης είναι σε συμφωνία με τις απαιτήσεις της περιβαλλοντικής νομοθεσίας και με τις αποκρίσεις των καυσίμων/εκπομπών.

Ενδεικτικά αναφέρεται στον *Πίνακα 4* η καθιέρωση συγκεκριμένων προδιαγραφών της βενζίνης για συγκεκριμένους λόγους μείωσης εκπομπών. Ο *Πίνακας 4* αναφέρεται στη χρονολογία 1996.

Πίνακας 3: Καθιέρωση προδιαγραφών σε ιδιότητες και σύσταση της βενζίνης κατά το 1996, ΗΠΑ

Ιδιότητα/Σύσταση	Προδιαγραφή	Αποτέλεσμα της προδιαγραφής
Σύσταση Βενζολίου - max % v/v per gallon cap	1,2	Μείωση των εκπομπών θείου και των εκπομπών υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και των οξειδίων αζώτου
Σύσταση Αρωματικών -max % v/v per gallon cap	30,0	Μείωση τοξικών εκπομπών
Σύσταση Ολεφινών – max % v/v per gallon cap	10,0	Μείωση τοξικών και εκπομπών υδρογονανθράκων
T90 – max °C	165,55	Μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου και του όζοντος
T50 – max °C	104,44	Μείωση εκπομπών υδρογονανθράκων
Σύσταση Οξυγόνου – max Wt% (καλοκαίρι)	2,7	
Σύσταση θείου – max ppm per gallon cap	80	Μείωση εκπομπών υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα χωρίς την αύξηση οξειδίων του αζώτου

[8]

Κεφάλαιο 4: Επιμόλυνση της βενζίνης

4.1 Επιμόλυνση της βενζίνης με ντίζελ

Η διακίνηση πετρελαιοειδών προϊόντων και ειδικότερα της βενζίνης, μέχρι το προϊόν να φθάσει στον τελικό καταναλωτή περνάει από διάφορα στάδια. Από το διυλιστήριο η βενζίνη μεταφέρεται σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης των εταιριών διανομής, ή και απευθείας σε εγκαταστάσεις μεταπώλησης. Η μεταφορά αυτή, ανάλογα με την απόσταση, γίνεται μέσω αγωγών, πλοίων, αν για παράδειγμα το καύσιμο πρέπει να μεταφερθεί σε νησιά και μέσω βυτιοφόρων. Επομένως μέχρι να φθάσει στην τελική κατανάλωση η βενζίνη μπορεί να επιμολυνθεί με βαρύτερα συστατικά από αστοχία χειρισμών των εμπλεκόμενων. Μια περίπτωση που έχει άμεση σχέση με την παρούσα εργασία είναι η επιμόλυνση της βενζίνης με ντίζελ κίνησης. Τα δύο καύσιμα βενζίνη και ντίζελ πρέπει να τηρούν τα όρια προδιαγραφών που θέτει το αντίστοιχο πρότυπο EN 228 και EN 590 αντίστοιχα. Όταν αυτά αναμιχθούν και το ποσοστό του ντίζελ κίνησης είναι σε μικρό ποσοστό, μικρότερο του 4%, ο εντοπισμός της επιμόλυνσης γίνεται ιδιαίτερα δύσκολος. Αυτό συμβαίνει διότι τα καύσιμα έχουν το ίδιο όριο προδιαγραφής για περιεκτικότητα σε θείο στα 10ppm, κάτι που δεν θα ίσχυε στην περίπτωση του ντίζελ θέρμανσης (όριο 1000ppm). Επίσης άλλες διαφορές στις προδιαγραφές, όπως στα χαρακτηριστικά απόσταξης, σε περιπτώσεις επιμολύνσεων της βενζίνης σε αυτά τα ποσοστά, δεν θέτει τη

βενζίνη εκτός των αντίστοιχων ορίων. Επομένως υπάρχει ανάγκη για μία γρήγορη διαδικασία προσδιορισμού της επιμόλυνσης της βενζίνης ιδιαίτερα στις περιπτώσεις χαμηλών ποσοστών. Ο εντοπισμός των επιμολύνσεων αυτών είναι σημαντικός, διότι ακόμα και αλλαγές που μπορεί να προκαλέσει στην πτητικότητα της βενζίνης χωρίς να τη θέτει εκτός ορίων προδιαγραφών, έχει συνέπειες στην συμπεριφορά οδήγησης του αυτοκινήτου και στις εκπομπές. Η μέθοδος EN 16270 αφορά τον προσδιορισμό βαρύτερων συστατικών (από 0,7% m/m έως 2,5%) με μέθοδο αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού, η οποία εκδόθηκε λόγω της σημασίας που έχει στην ποιότητα της βενζίνης. Το κόστος όμως της μεθόδου είναι αρκετά υψηλό και θα ήταν πού χρήσιμη μια μέθοδος γρήγορη και εύκολη για μια πρώτη εκτίμηση βαρέος υπολειμματος σε μια βενζίνη.

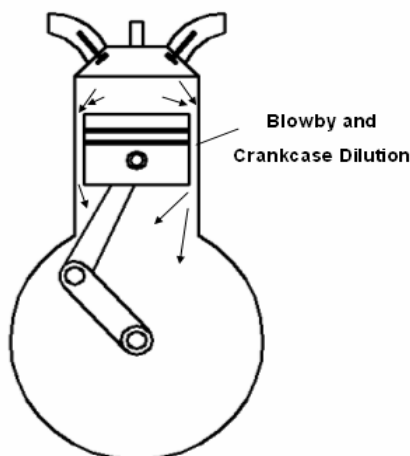
[9, 10, 11]

4.2 Αραιώση του Λιπαντικού στην Ελαιολεκάνη

Η αραιώση του λιπαντικού στην ελαιολεκάνη, είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν εντός αυτού συσσωρεύονται συστατικά του καυσίμου που δεν έχουν καεί. Ένα υπερβολικά πλούσιο μίγμα καυσίμου ή μια κακή καύση επιτρέπει μια συγκεκριμένη ποσότητα βενζίνης να περάσει μεταξύ των εμβόλων και των κυλίνδρων και να αραιώσει το λάδι της μηχανής, που βρίσκεται στην ελαιολεκάνη (ή κάρτερ). Κάποια από τα αέρια καύσης μπορεί να περάσουν διαμέσου του δαχτυλιδιού των εμβόλων και να φτάσουν το στροφαλοθάλαμο, το οποίο αποκαλείται «Blow-by». Όταν ένα μίγμα αέρα και καυσίμου εισέρχεται στον κύλινδρο μιας μηχανής, είναι πιθανό να γίνει συμπίκνωση του καυσίμου στα πιο κρύα μέρη των κυλίνδρων. Το συμπίκνωμα μπορεί να ξεπλύνει το λάδι λίπανσης από τα τοιχώματα του κυλίνδρου, να περάσει μέσα από τα ελατήρια (rings) των εμβόλων και να μαζευτεί στο κάρτερ λαδιού, αραιώνοντας έτσι το λιπαντικό, αυξάνοντας τον όγκο και μειώνοντας το ιξώδες του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κακή λίπανση και επομένως την φθορά του κινητήρα. Εφόσον τα λιγότερο πτητικά συστατικά του καυσίμου έχουν τη μεγαλύτερη τάση να συμπυκνώνονται, ο βαθμός της αραιώσης του λαδιού στο κάρτερ είναι άμεσα συσχετισμένος με το τελικό σημείο βρασμού του μίγματος. Η αραιώση του λιπαντικού στο κάρτερ είναι μερικώς επιτρεπτή, για ένα κινητήρα που δουλεύει καιρό. Κατά κανόνα είναι λιγότερο από το 5% του όγκου του λαδιού λίπανσης, για μία μηχανή εσωτερικής καύσης πριν να χρειαστεί αλλαγή του λαδιού. Από την άλλη πλευρά, η μερική κατανάλωση λαδιού λίπανσης είναι συνηθισμένη κατά τη διάρκεια του «blow-by» της μηχανής, αλλά το ποσό αυτό είναι πολύ μικρό από τη στιγμή που τα εξαρτήματα του κινητήρα, όπως τα δαχτυλίδια των εμβόλων ή οι οδηγοί των βαλβίδων, δε φθείρονται. Ο ρυθμός της κατανάλωσης λαδιού εξαρτάται από την ποιότητα και το ιξώδες του λιπαντικού στην ελαιολεκάνη, την ταχύτητα της μηχανής, τη θερμοκρασία και το ποσό της αραιώσης και της οξείδωσης στην ελαιολεκάνη. Κατά κανόνα, η κατανάλωση του λαδιού λίπανσης που αντιστοιχεί σε περίπου ένα λίτρο ανά χίλια χιλιόμετρα διανυμένα από το όχημα, απαιτεί μία αντικατάσταση των ελατηρίων εμβόλων σε κινητήρες αυτοκινήτων.

Πιθανοί Λόγοι Αραιώσης του Λιπαντικού

Οι ενώσεις χαμηλής πτητικότητας που υπάρχουν στο καύσιμο, συχνά αργούν να εξατμιστούν μετά την ένεση/εισαγωγή στον κύλινδρο. Κάποια από τα βαρύτερα συστατικά μαζί με το νερό που παράγεται κατά την καύση, μπορούν να συμπυκνωθούν στα σχετικά ψυχρότερα μέρη του θαλάμου καύσης και των τοιχωμάτων του κυλίνδρου. Μπορούν να απορροφηθούν ή να αναμιχθούν με το φιλμ του λιπαντικού και να παρασυρθούν στην ελαιολεκάνη μέσω των εμβόλων. Κάποια μπορούν να μεταφερθούν στην ελαιολεκάνη από τα «blow-by» αέρια, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 1*.



Εικόνα 1: Η αραίωση του στροφαλοθαλάμου μέσα στη μηχανή

Το στοιχείο κλειδί για την αραίωση του λιπαντικού, είναι εάν η ποσότητα των συστατικών του καυσίμου είναι αρκετά σημαντική για να προκαλέσει οποιαδήποτε αλλοίωση στην σύσταση του. Μπορεί να υπάρχουν τρεις κύριοι λόγοι για την ασυνήθιστη αύξηση του όγκου του λιπαντικού, που χρησιμοποιείται σε μια βενζινοκίνητη μηχανή:

- Το λιπαντικό μπορεί να έχει υποστεί κάποιες ανεπιθύμητες προοδευτικές χημικές αλλαγές που να προκαλούν αύξηση του όγκου του.
- Το καύσιμο μπορεί να έχει διαρροή ή να αναμιγνύεται με το σύστημα λίπανσης λόγω κάποιας μηχανικής δυσλειτουργίας ή λάθους του συστήματος της μηχανής.
- Η σύσταση των βαρύτερων συστατικών του καυσίμου μπορεί να έχει αυξηθεί από επιμόλυνση ή νοθεία προκαλώντας αραίωση του λιπαντικού.

[12]

Κεφάλαιο 5: Καταλυτική Πυρόλυση

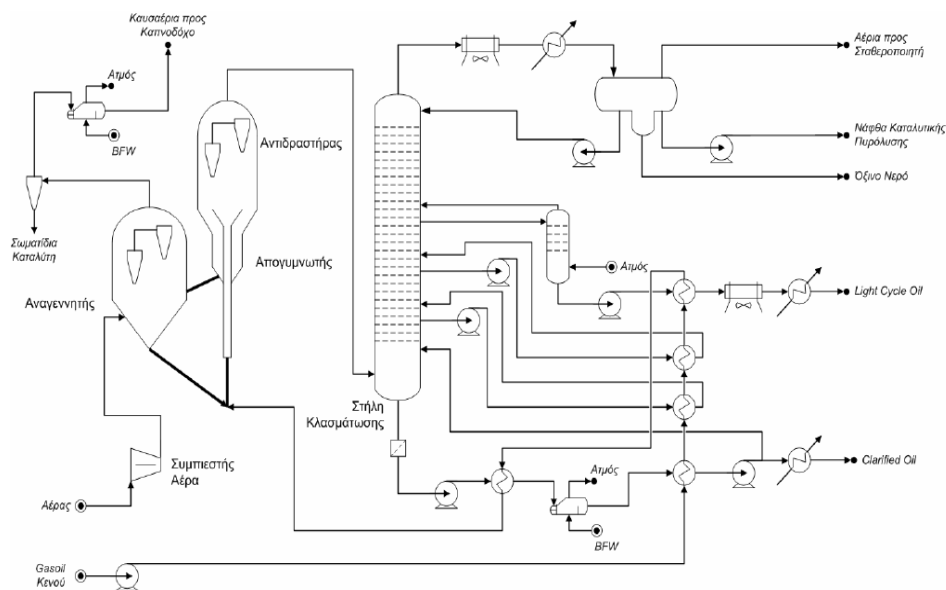
5.1 Εισαγωγή

Η πυρόλυση αποτελεί διεργασία χημικής μετατροπής, που έχει σκοπό τη διάσπαση των βαρέων μορίων των υδρογονανθράκων σε ελαφρύτερα προϊόντα. Πραγματοποιείται είτε με την εφαρμογή θέρμανσης και υψηλής πίεσης ονομαζόμενη θερμική πυρόλυση, είτε με θέρμανση σε συνδυασμό δράσης καταλύτη και ονομάζεται καταλυτική πυρόλυση. Προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης εκτός άλλων είναι η νάφθα για βενζίνη υψηλότερης ποιότητας σε σχέση με αυτή της θερμικής πυρόλυσης. Ο πλέον εύχρηστος τύπος καταλυτικής πυρόλυσης είναι η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (fluid catalytic cracking FCC).

5.2 Καταλυτική Πυρόλυση Ρευστοστερεάς Κλίνης (FCC)

Ο όρος “ρευστοστερεά κλίνη” προέρχεται από τη ρευστοποίηση του στερεού καταλύτη, που ανακυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ της ζώνης αντίδρασης και της ζώνης αναγέννησης και δρα ως μέσο μεταφοράς θερμότητας από τον αναγεννητή προς την τροφοδοσία και τον αντιδραστήρα. Στις μέρες μας υπάρχουν σε λειτουργία δύο βασικοί τύποι μονάδων FCC, οι μονάδες διακριτών δοχείων, όπου ο αντιδραστήρας και ο αναγεννητής είναι δύο δοχεία, το ένα δίπλα στο άλλο, και ενιαίου τύπου ή Orthoflow, όπου ο αντιδραστήρας βρίσκεται στο επάνω μέρος του αναγεννητή.

Ιδιαίτερη σημασία στο σχεδιασμό των σύγχρονων μονάδων FCC έχει ο έλεγχος της αντίδρασης πυρόλυσης και η θέση που αυτή πραγματοποιείται. Καθώς η συνολική αντίδραση πυρόλυσης είναι ενδόθερμη, ενώ η αναγέννηση εξώθερμη, μερικές μονάδες σχεδιάζονται ώστε να χρησιμοποιούν τη θερμότητα που παρέχει η αναγέννηση ώστε να θερμάνουν την τροφοδοσία στη θερμοκρασία αντίδρασης. Αυτές οι μονάδες καλούνται μονάδες εξισορρόπησης θερμότητας. Από τότε που άρχισαν να χρησιμοποιούνται πιο ενεργοί ζεολιθικοί καταλύτες, δημιουργήθηκε η ανάγκη τροποποίησης σε λειτουργικές παραμέτρους των μονάδων. Οι νέες μονάδες σχεδιάζονται ώστε να περιέχουν την ελάχιστη δυνατή ποσότητα καταλύτη στην καταλυτική κλίνη με τον έλεγχο της αντίδρασης να πραγματοποιείται με μεταβολή του ρυθμού ανακυκλοφορίας του καταλύτη. Επίσης έγιναν τροποποιήσεις για να επιτύχουν καλύτερη επαφή μεταξύ βαρύτερης τροφοδοσίας και καταλύτη. Αποτελέσματα είναι υψηλότερα επίπεδα μετατροπής με καλύτερη εκλεκτικότητα (υψηλότερες αποδόσεις σε βενζίνη για δεδομένα επίπεδα μετατροπής) για μικρότερους και καλύτερα ελεγχόμενους χρόνους αντίδρασης κ.α. Με τη χρήση της τεχνολογίας FCC μπορεί να γίνει απευθείας πυρόλυση υπολειμμάτων, σε μονάδες αντίστοιχες αυτών που χρησιμοποιούνται για την πυρόλυση gasoil κενού. Στις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης ως τροφοδοσία χρησιμοποιείται gasoil κενού ή ατμοσφαιρικό gasoil, με δεδομένο ότι η χρήση καταλύτη δεν επιτρέπει την υψηλή συγκέντρωση μετάλλων, που τον απενεργοποιούν.



Σχήμα 7: Διάγραμμα μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης FCC (τμήματα αντίδρασης, αναγέννησης, κλασμάτωσης)

Όπως βλέπουμε από το παραπάνω διάγραμμα, ένα προϊόν της FCC είναι και η νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης, χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική, στην παρασκευή μιγμάτων.

5.3 Αντιδράσεις πυρόλυσης

Οι αντιδράσεις πυρόλυσης διαχωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις πρωτογενείς και τις δευτερογενείς. Οι πρωτογενείς αντιδράσεις περιλαμβάνουν την αρχική σχάση του δεσμού άνθρακα – άνθρακα και την άμεση εξουδετέρωση του ιόντος καρβονίου και ακολουθούν το παρακάτω σχήμα:

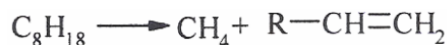
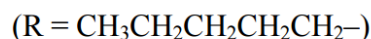
Παραφίνη → Παραφίνη + Ολεφίνη

Αλκυλο Ναφθένιο → Ναφθένιο + Ολεφίνη

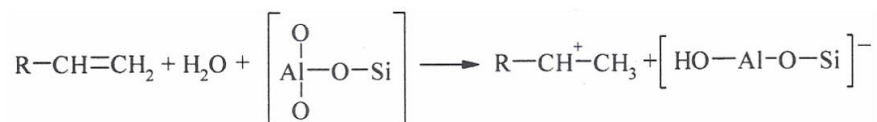
Αλκυλο Αρωματικό → Αρωματικό + Ολεφίνη

Η πυρόλυση ξεκινά με την απόσπαση ενός ιόντος (H^+) από ένα παραφινικό μόριο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ιόντος καρβονίου. Έπειτα, το ιόν καρβονίου υπόκειται σε β-σκάση με σκοπό το σχηματισμό μικρότερου ιόντος καρβονίου και ολεφίνης. Τα ιόντα καρβονίου μπορούν να υποστούν περαιτέρω μετατροπές, όπως συντακτική ισομέρεια και μεταφορά υδρογόνου. Η μεταφορά υδρογόνου επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα της παραγόμενης βενζίνης, καθώς μειώνει την παραγωγή ολεφινών C_3 και C_4 υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα την μείωση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης. Παράλληλα με την καταλυτική πυρόλυση, πραγματοποιείται και θερμική πυρόλυση, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα αερίων $C_1 - C_3$ υδρογονανθράκων, αλλά και γραμμικές, άλφα ολεφίνες, κοντά στο σημείο βρασμού της βενζίνης, ωστόσο, η διακλάδωση των ολεφινών αυτών και παραφινών έχουν μικρό αριθμό οκτανίου. Οι αντιδράσεις του μηχανισμού πυρόλυσης φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:

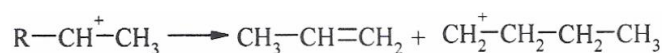
Βήμα 1: Αντίδραση εκκίνησης, ήπια θερμική πυρόλυση.



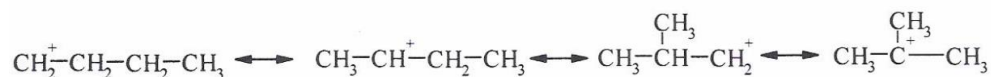
Βήμα 2: Μετακίνηση πρωτονίου.



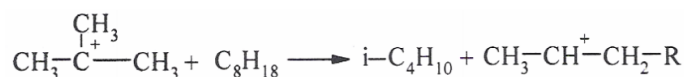
Βήμα 3: Σχάση σε β θέση



Βήμα 4: Αναδιάταξη προς σταθερή δομή. Η κατάταξη σταθερότητας του ιόντος καρβονίου είναι τριτοταγές > δευτεροταγές > πρωτοταγές.



Βήμα 5: Μεταφορά ιόντος υδρογόνου.



Το μειονέκτημα της διεργασίας του FCC είναι η υψηλή συγκέντρωση μερκαπτανών που περιέχεται στην νάφθα της FCC, με αποτέλεσμα την χαμηλή θερμική σταθερότητα. Οι μερκαπτάνες βρίσκονται συνήθως στην ελαφριά νάφθα της FCC και μπορούν να διαχωριστούν ή να υποστούν γλύκανση και να μετατραπούν σε σουλφίδια και δισουλφίδια. Η θερμική σταθερότητα μπορεί να βελτιωθεί με διεργασίες γλύκανσης με απομάκρυνση των κρεσυλικών (cresylic acid) και ναφθενικών οξέων ή με μεθόδους προσρόφησης και πρόσθετα οξείδωσης όπως η φαινυλενοδιαμίνη.

[13, 14, 15, 16]

Πειραματικό Μέρος

Εισαγωγή

Για τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία κατασκευάστηκαν κατ' αρχήν τρία διαφορετικά μίγματα βενζίνης – νάφθας με τη νάφθα σε ποσοστά 5%, 10% και 15% w/w.

Η προσθήκη **νάφθας** στο καύσιμο βάσης (βενζίνη) έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο στην παρούσα εργασία. Η νάφθα προστέθηκε στη βενζίνη – ως βαρύτερο κλάσμα – για να αυξήσει το Τελικό Σημείο Βρασμού (FBP) στην απόσταξη της βενζίνης και συγκεκριμένα κοντά στο μέγιστο όριο των προδιαγραφών κατά το EN 228 (210 ° C).

Γιατί όμως επιλέχθηκε η συγκεκριμένη νάφθα (FCC heavy naphtha); Μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κάποιο άλλο διυλιστηριακό κλάσμα; Η απάντηση είναι, επειδή η βαριά νάφθα που χρησιμοποιήθηκε είναι το βαρύτερο κλάσμα της νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης που αποτελεί συστατικό της βενζίνης. Έχει βαρύτερα χαρακτηριστικά, αλλά σε μίγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Άλλο κλάσμα δε θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί επειδή τα υπόλοιπα διυλιστηριακά κλάσματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βενζίνης έχουν χαμηλότερο τελικό σημείο βρασμού.

Σκοπός της πειραματικής μεθόδου ήταν στη συνέχεια η επιμόλυνση των μιγμάτων με μικρά ποσοστά ντίζελ κίνησης. Έτσι, μπορεί να διερευνηθεί στο τέλος των μετρήσεων αν οι επιμολύνσεις με ντίζελ συντελούν στο να ξεπεράσουν την προδιαγραφή για μέγιστο όριο του FBP βενζίνες που πιθανόν να έχουν FBP κοντά στους 210 ° C (αλλά κάτω από αυτό). Από τις κατάλληλες αποστάξεις φάνηκε ότι το μίγμα βενζίνης – νάφθας 5% είχε FBP κοντά στους 207° C. Έτσι λοιπόν δεν υπήρχε νόημα να αυξηθεί και άλλο το ποσοστό της νάφθας και να βγει εκτός προδιαγραφών και για αυτό το λόγο η μεγαλύτερη προσθήκη είναι αυτή του 15%. Η ίδια λογική εφαρμόστηκε και για τις επιμολύνσεις με ντίζελ, για να οριστικοποιηθούν τα ποσοστά επιμόλυνσης.

Υπήρχαν λοιπόν 3 κατηγορίες μιγμάτων βενζίνης, με 5%, 10% και 15% w/w νάφθα, όπου για κάθε ποσοστό νάφθας κατασκευάστηκαν μίγματα με επιμολύνσεις ντίζελ 0,5%, 1%, 1,5%, 2% w/w.

Όλα τα παραπάνω μίγματα, καθώς και καθαρό το καύσιμο βάσης, και μόνο με νάφθα, υποβλήθηκαν στις εξής βασικές μετρήσεις:

- **Χειροκίνητη Απόσταξη κατά ISO 3405 (ASTM D86)**, στην οποία μετρήθηκε το FBP και το υπόλειμμα, τόσο με μέτρηση του όγκου του (% v/v), όσο και με ζύγισή του (% w/w).
- **Αυτόματη Mini Απόσταξη – Mini Distillation (ASTM D7344)**, με τη συσκευή της Mini Distillation, που μετράει το FBP και το υπόλειμμα μεταξύ άλλων.
- **Νέα εργαστηριακή μέθοδος προσδιορισμού του υπολείμματος**, η οποία χρησιμοποιεί φούρνο για τον προσδιορισμό του υπολείμματος.
- **Φασματοσκοπία IR**, με τη συσκευή της Petrospec, για να δειχθεί το πώς μεταβάλλονται οι ιδιότητες της βενζίνης με τις επιμολύνσεις, όπως ο RON, η

περιεκτικότητα σε αρωματικά και σε MTBE, κάποιες από τις οποίες επηρεάζουν και τις εκπομπές ενός κινητήρα.

Κάυσιμα Βάσης

Το κύριο καύσιμο βάσης είναι μια τυπική αμόλυβδη βενζίνη 95 RON. Δευτερεύοντα καύσιμα βάσης (αλλά θα καλούνται και εκείνα με την ονομασία αυτή στην παρούσα εργασία) είναι η βαριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC Heavy Naphtha) και ένα τυπικό ντίζελ κίνησης. Αποκλειστικά και μόνο από τα ίδια καύσιμα βάσης κατασκευάζονται όλα τα μίγματα της παρούσας εργασίας.

Με τη βοήθεια των παραπάνω αλλά και άλλων μεθόδων, καθώς και από τα στοιχεία των χρωματογραφημάτων των συγκεκριμένων καυσίμων βάσης κατασκευάστηκαν δύο πίνακες, ένας για τις βασικές ιδιότητες των καυσίμων βάσης (*Πίνακας 10*) και δύο για τη σύστασή τους (*Πίνακας 11* και *12*). Επίσης παρουσιάζονται και οι ιδιότητες των τριών βασικών μας μιγμάτων (βενζίνη με 5% νάφθα, 10% και 15%), με βάση τα οποία έγιναν οι επιμολύνσεις.

Πίνακας 4: Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των καυσίμων βάσης

	Diesel	Νάφθα	Βενζίνη	5% Νάφθα	10% Νάφθα	15% Νάφθα	Όριο EN 228	Μέθοδος
RON	-	92,1	94,2	94,2	94,0	93,9	95 min	Φασματοσκοπία IR (εκτίμηση) - όχι για EN 228
MON	-	79,5	86,0	85,6	85,4	85,0	85 min	
E70 (%v/v)	-	-	36,1	34,3	31,0	29,0	22 - 50	EN ISO 3405
E100 (%v/v)	-	-	62,0	59,0	55,0	53,0	46-71	EN ISO 3405
E150 (%v/v)	-	-	89,6	86,2	81,3	80,4	75 min	EN ISO 3405
IBP (°C)	172,8	136	34,6	34	35	36	-	EN ISO 3405
T10 (°C)	207,4	150	49,6	51	52	54	-	EN ISO 3405
T50 (°C)	279	175	83,5	88	92	96	-	EN ISO 3405
T90 (°C)	341,5	199	151	159	161	172	-	EN ISO 3405
T95 (°C)	355,1	203	164,5	172	185	184	-	EN ISO 3405
FBP (°C)	365,5	220	186,2	198	200	207	210	EN ISO 3405
Υπόλειμμα (%v/v)	-	2,0	0,6	0,8	0,8	1,6	2	EN ISO 3405
Πυκνότητα στους 15°C (g/cm³)	0,836	0,822	0,728	0,747	0,752	0,755	0,720 - 0,775	EN ISO 12815
Θείο (ppm)	7,9	820	7,8	47,35	88,56	128,33	10 max	EN ISO 20846

Πίνακας 5: Κανονικοποιημένα αποτελέσματα σύστασης % w/w της βενζίνης που χρησιμοποιήθηκε (χρωματογράφημα)

Αριθμός Ανθράκων	Ναφθένια	Παραφίνες	Κυκλικές Ολεφίνες	Ολεφίνες	Αρωματικά	Οξυγονούχα	Συνολικά
1							
2							
3		0,06					0,06
4		3,25		2,21			5,46
5	0,54	13,63	0,16	2,36		7,12	23,81
6	3,40	13,28	0,51	2,63	1,07	3,66	24,55
7	1,56	4,62	0,57	1,26	9,01		17,02
8	1,09	1,82	0,24	0,60	11,77		15,52
9	0,53	0,97	0,06	0,24	8,94		10,74
10	0,14	0,51	0,02	0,04	1,60		2,31
11+		0,12			0,44		0,56
Πολυανθρακικοί							
Συνολικά	7,26	38,26	1,56	9,34	32,83	10,78	100,03

Πίνακας 6: Κανονικοποιημένα αποτελέσματα σύστασης % v/v της βενζίνης που χρησιμοποιήθηκε (χρωματογράφημα)

Αριθμός Ανθράκων	Ναφθένια	Παραφίνες	Κυκλικές Ολεφίνες	Ολεφίνες	Αρωματικά	Οξυγονούχα	Συνολικά
1							
2							
3		0,09					0,09
4		4,08		2,66			6,74
5	0,52	16,20	0,15	2,66		6,99	26,52
6	3,24	14,70	0,48	2,82	0,88	3,46	25,58
7	1,49	4,90	0,53	1,31	7,56		15,79
8	1,02	1,87	0,22	0,60	9,87		13,58
9	0,49	0,97	0,06	0,24	7,47		9,23
10	0,12	0,49	0,01	0,04	1,33		1,99
11+		0,11			0,36		0,47
Πολυανθρακική							
Συνολικά	6,88	43,41	1,45	10,33	27,47	10,45	99,99

Οξυγονούχα	Wt%	LV%
MTBE	7,09	6,97
TAME	3,66	3,46
Συνολικό Οξυγόνο	1,86	

Πίνακας 7: Κανονικοποιημένα αποτελέσματα σύστασης %w/w της νάφθας που χρησιμοποιήθηκε (χρωματογράφημα)

Αριθμός Ανθράκων	Ναφθένια	Παραφίνες	Κυκλικές Ολεφίνες	Ολεφίνες	Αρωματικά	Συνολικά
1						
2						
3		0,04				0,04
4		0,03		0,01		0,04
5	0,01	0,05	0,02	0,19		0,27
6	0,21	0,60	0,16	0,74	0,11	1,82
7	0,73	0,73	0,42	0,72	1,08	3,68
8	1,66	1,40	0,52	1,00	6,93	11,51
9	2,80	2,81	0,46	1,59	19,81	27,47
10	2,78	4,36	0,23	1,83	16,71	25,91
11	2,05	4,25	0,57	0,91		7,78
Πολυανθρακικ.						0,00
Συνολικά	10,24	14,27	2,38	6,99	44,64	78,52

Πίνακας 8: Κανονικοποιημένα αποτελέσματα σύστασης % v/v της νάφθας που χρησιμοποιήθηκε (χρωματογράφημα)

Αριθμός Ανθράκων	Ναφθένια	Παραφίνες	Κυκλικές Ολεφίνες	Ολεφίνες	Αρωματικά	Συνολικά
1,00						
2,00						
3,00		0,06				0,06
4,00		0,04		0,01		0,05
5,00	0,01	0,07	0,02	0,24		0,34
6,00	0,22	0,75	0,17	0,90	0,10	2,14
7,00	0,78	0,88	0,44	0,84	1,03	3,97
8,00	1,76	1,62	0,54	1,13	6,56	11,61
9,00	2,93	3,17	0,46	1,79	18,70	27,05
10,00	2,82	4,81	0,23	2,03	15,74	25,63
11,00	2,05	4,57	0,57	0,98		8,17
Πολυανθρακικ.						0,00
Συνολικά	10,57	15,97	2,43	7,92	42,13	79,02

Ακολουθούν τρεις πίνακες με την κανονικοποιημένη σύσταση % v/v των μιγμάτων βενζίνης νάφθας με νάφθα 5%, 10% και 15%. Η κατασκευή των πινάκων έγινε με συνδυασμό των παραπάνω δύο πινάκων σύστασης κατά μάζα των καυσίμων βάσης, αλλά και της πυκνότητας των τριών μιγμάτων με τη νάφθα, έτσι ώστε να έχουμε αποτελέσματα κατ' όγκο για να μπορούν να συγκριθούν με τις προδιαγραφές του πρότυπου EN 228.

Επειδή τα αποτελέσματα έχουν εξαχθεί υπολογιστικά από τα χρωματογραφήματα και δεν αποτελούν μέτρηση με πιστοποιημένη μέθοδο θεωρούνται εκτιμήσεις, καλές όμως εκτιμήσεις, γιατί προέρχονται από τα αποτελέσματα των χρωματογραφημάτων των καυσίμων βάσης που είναι πολύ αξιόπιστα.

Πίνακας 9: Κανονικοποιημένα αποτελέσματα σύστασης % v/v του μίγματος με 5% νάφθα

Αριθμός Ανθράκων	Ναφθένια	Παραφίνες	Κυκλικές Ολεφίνες	Ολεφίνες	Αρωματικά	Οξυγονούχα	Συνολικά
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0
4	0	3,12	0	2,12	0	0	5,24
5	0,52	13,09	0	2,28	0	6,84	22,87
6	3,27	12,78	0	2,56	1,03	3,51	23,66
7	1,53	4,47	0,57	1,25	8,70	0,00	16,53
8	1,13	1,82	0,26	0,63	11,65	0,00	15,48
9	0,65	1,07	0,08	0,31	9,58	0	11,70
10	0,27	0,71	0,03	0,13	2,38	0	3,53
11+	0,10	0,33	0,03	0,05	0,42	0	0,93
Πολυανθρακικ.	0	0	0	0	0	0	0
Συνολικά	7,49	37,45	1,62	9,32	33,77	10,35	100,00
Οξυγονούχα		Wt%	LV%				
MTBE		6,74	6,80				
TAME		3,48	2,49				
Συνολικό Οξυγόνο		1,77					

Πίνακας 10: Κανονικοποιημένα αποτελέσματα σύστασης % v/v του μίγματος με 10% νάφθα

Αριθμός Ανθράκων	Ναφθέ-νια	Παραφί-νες	Κυκλικές Ολεφίνες	Ολεφί-νες	Αρωμα-τικά	Οξυγο-νούχα	Συνολ-ικά
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0,06	0	0	0	0	0,06
4	0	2,99	0	2,04	0	0	5,03
5	0,50	12,55	0,15	2,19	0	6,55	21,95
6	3,15	12,29	0,49	2,50	1,00	3,37	22,79
7	1,51	4,33	0,57	1,23	8,40	0	16,04
8	1,17	1,82	0,27	0,65	11,54	0	15,46
9	0,77	1,18	0,10	0,38	10,26	0	12,70
10	0,41	0,92	0,04	0,22	3,18	0	4,78
11+	0,21	0,55	0,06	0,09	0,41	0	1,31
Πολυανθρακικ.	0	0	0	0	0	0	0
Συνολικά	7,73	36,68	1,68	9,31	34,79	9,92	100,12
Οξυγονούχα		Wt%	LV%				
MTBE			6,38		6,53		
TAME			3,29		3,36		
Συνολικό Οξυγόνο			1,67				

Πίνακας 11: Κανονικοποιημένα αποτελέσματα σύστασης % v/v του μίγματος με 15% νάφθα

Αριθμός Ανθράκων	Ναφθέ-νια	Παραφί-νες	Κυκλικές Ολεφίνες	Ολεφί-νες	Αρωμα-τικά	Οξυγο-νούχα	Συνολ-ικά
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0,06	0	0	0	0	0
4	0	2,86	0	1,94	0	0	4,80
5	0,48	11,98	0,14	2,10	0,00	6,25	20,95
6	3,02	11,75	0,47	2,42	0,96	3,21	21,84
7	1,48	4,17	0,57	1,22	8,08	0	15,51
8	1,21	1,81	0,29	0,68	11,41	0	15,41
9	0,90	1,29	0,12	0,46	10,92	0	13,69
10	0,55	1,12	0,05	0,32	3,99	0	6,04
11+	0,32	0,76	0,09	0,14	0,39	0	1,70
Πολυανθρακ.	0	0	0	0	0	0	0
Συνολικά	7,96	35,80	1,74	9,28	35,74	9,47	100,00
Οξυγονούχα		Wt%	LV%				
MTBE			6,03		6,23		
TAME			3,11		3,21		
Συνολικό Οξυγόνο			1,58				

Εξέταση ως προς τις προδιαγραφές κατά EN 228

1. Προδιαγραφή για το συνολικό οξυγόνο έως 2,7% w/w

Όλα τα μίγματα και η καθαρή βενζίνη είναι εντός προδιαγραφής, άρα για τις υπόλοιπες προδιαγραφές του EN 228 ισχύουν οι τιμές για μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 2,7% w/w.

2. Προδιαγραφή ως προς τον RON

Φαίνεται να είναι όλα τα μίγματα και η καθαρή βενζίνη εκτός προδιαγραφής του RON, όμως η φασματοσκοπία IR με τη συσκευή της Petrospec δίνει μόνο εκτίμηση, οπότε δεν γίνεται να βγει ασφαλές συμπέρασμα. Παρομοίως και για τον MON

3. Προδιαγραφή ως προς τα E70, E100, E150, FBP

Όλα τα μίγματα και η καθαρή βενζίνη είναι εντός προδιαγραφών

4. Προδιαγραφή ως προς το υπόλειμμα %v/v

Όλα τα μίγματα και η καθαρή βενζίνη είναι εντός προδιαγραφών.

5. Προδιαγραφή ως προς την πυκνότητα

Όλα τα μίγματα και η καθαρή βενζίνη είναι εντός προδιαγραφών.

6. Προδιαγραφή ως προς το θείο

Στα μίγματα το θείο τα θέτει εκτός προδιαγραφών κατά πολύ και αυτό είναι απόλυτα λογικό καθώς η (βαριά) νάφθα έχει περιεκτικότητα σε θείο κοντά στα 800 ppm.

7. Προδιαγραφή ως προς τις συνολικές ολεφίνες (18% v/v max)

Όλα τα μίγματα και η καθαρή βενζίνη είναι εντός προδιαγραφών.

8. Προδιαγραφή ως προς τα αρωματικά (35% v/v max)

Όλα τα μίγματα και η καθαρή βενζίνη είναι εντός προδιαγραφών, με μόνη σημείωση ότι το μίγμα βενζίνης – νάφθας 15% είναι στο όριο της προδιαγραφής με σύσταση 35,74%. Η νάφθα αυξάνει την περιεκτικότητα σε αρωματικά, καθώς περιέχει μεγαλύτερη σύσταση από αυτήν της βενζίνης.

9. Προδιαγραφή ως προς το βενζόλιο (C6 αρωματικά στους πίνακες – 1% v/v max)

Στα όρια των προδιαγραφών βρίσκονται όλα τα μίγματα με νάφθα με τιμές 1,03, 1,00 και 0,96 όπως αυξάνεται η νάφθα. Η καθαρή βενζίνη είναι εντός προδιαγραφών.

10. Προδιαγραφή ως προς τα οξυγονούχα: MTBE, TAME (15% v/v το καθένα)

Όλα τα μίγματα και η βενζίνη εντός προδιαγραφών.

Κεφάλαιο 1: Χειροκίνητη Απόσταξη

1.1 Περιγραφή της πρότυπης μεθόδου ISO 3405 (ASTM D86)

Σκοπός

Η συγκεκριμένη μέθοδος καλύπτει την απόσταξη προϊόντων πετρελαίου με την χρήση εργαστηριακής συσκευής απόσταξης για τον ποσοτικό προσδιορισμό του εύρους των χαρακτηριστικών βρασμού σε ελαφριά ή μεσαίου τύπου αποστάγματα όπως είναι τα καύσιμα κίνησης για κινητήρες με σπινθηριστή (βενζίνες), ναυτιλιακά καύσιμα, αεροπορικά καύσιμα, καύσιμα αεριοστροβίλων, diesel, καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, ειδικά πετρελαιοειδή προϊόντα, πετρελαϊκούς διαλύτες, κηροζίνες και ελαφριά καύσιμα καυστήρων (τύπου gasoil). Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι σχεδιασμένη για την ανάλυση καυσίμων κατηγορίας αποστάγματος και δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε προϊόντα τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες υπολείμματος.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να διεξαχθεί χειροκίνητα με την παρουσία χρήστη ο οποίος και παίζει σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα που θα εξαχθούν αλλά και με αυτοματοποιημένη συσκευή στην οποία η όλη διαδικασία πραγματοποιείται μηχανικά. Στην συγκεκριμένη εργασία το σύνολο των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε χειροκίνητα.

Ορολογία

Για να γίνει κατανοητή η όλη διαδικασία τόσο ως προς τον τρόπο διεξαγωγής της όσο και ως προς τα εξαχθέντα αποτελέσματα και το νόημα τους είναι χρήσιμο να δοθούν οι ορισμοί κάποιων από τους χρησιμοποιούμενους όρους.

Αρχικό Σημείο Βρασμού (Initial Boiling Point, **IBP**): Η θερμοκρασία που καταγράφεται ακριβώς τη στιγμή που πέφτει η πρώτη σταγόνα συμπυκνώματος στον υποδοχέα.

Τελικό Σημείο ή Τελικό Σημείο Βρασμού (End Point or Final Boiling Point – **FBP**): Είναι η μέγιστη θερμοκρασία που καταγράφεται κατά την διεξαγωγή της απόσταξης, η θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί το μεγαλύτερο ποσοστό ανακτήσεως δείγματος.

Ποσοστό Ανάκτησης (Percent Recovered): Ο όγκος του συμπυκνώματος που έχει συλλεχθεί στον κυλινδρικό ογκομετρικό σωλήνα (υποδοχέα) εκφρασμένος σε επί τοις εκατό ποσοστό του όγκου πληρώσεως (Charge Volume) συσχετιζόμενο με την αντίστοιχη καταγεγραμμένη θερμοκρασία.

Επί Τοις Εκατό Ποσοστό Υπολείμματος (Percent Residue): Ο όγκος υπολείμματος στον κλασματήρα. Για την μέτρηση του όγκου αυτού ψύχεται επαρκώς ο κλασματήρας και στην συνέχεια τον αποσυνδέεται από τον συμπυκνωτή. Το περιεχόμενο του κλασματήρα αναμιγνύεται με 4 ml τολουόλιο, ώστε να συλλεχθούν τα βαριά αρωματικά και στη συνέχεια το περιεχόμενο αδειάζεται σε ένα βαθμονομημένο ογκομετρικό σωλήνα των 10 ml. Ο κλασματήρας στερεώνεται πάνω από τον ογκομετρικό αυτό σωλήνα και αφήνεται να αδειάσει μέχρις ότου να μην παρατηρείται πλέον σημαντική μεταβολή στην στάθμη του συγκεντρωμένου υγρού εντός του ογκομετρικού σωλήνα. Η ένδειξη η οποία τελικώς διαβάζεται στον ογκομετρικό σωλήνα είναι η ανύψωση του υγρού πάνω από την αρχική

ένδειξη 4ml που ήταν πριν το τολουόλιο, με απόκλιση της τάξεως του 0,1 ml, η οποία και καταγράφεται ως υπόλειμμα δείγματος.

Επί τοις Εκατό Ποσοστό Απωλειών ή Παρατηρούμενες απώλειες (Percent Loss or Observed Loss): Εκατό μείον το ποσοστό ανάκτησης του δείγματος

[17]

Περίληψη

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην σύνθεση του δείγματος, την πίεση εξάτμισης του, τον προσδιορισμό του τελικού σημείου βρασμού και των ενδιάμεσων σημείων βρασμού. Η απόσταξη διεξάγεται σε μια εργαστηριακή συσκευή απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση και με βάση τις προδιαγραφόμενες συνθήκες που παρέχουν μια θεωρητική βαθμίδα κλασμάτωσης. Οι συστηματικές παρατηρήσεις και ο τρόπος καταγραφής του ποσοστού ανάκτησης καθώς και οι αντίστοιχοι όγκοι ανακτώμενου δείγματος εξαρτώνται από τις ανάγκες του χρήστη της συσκευής και το πλήθος πληροφοριών που θέλει να συγκεντρώσει. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν καταγράφηκαν τα ποσοστά ανάκτησης για θερμοκρασίες: 0 (Αρχικό Σημείο Βρασμού), 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% (Τελικό Σημείο Βρασμού). Επίσης καταγράφηκαν σύμφωνα με την μέθοδο ο όγκος υπολείμματος και το αντίστοιχο ποσοστό απωλειών.

Συσκευή

Τα βασικά μέρη της συσκευής απόσταξης που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι:

- Κλασματήρας απόσταξης
- Συμπυκνωτής και το αντίστοιχο λουτρό ψύξης
- Μεταλλικό περίβλημα για τον κλασματήρα απόσταξης
- Πηγή θέρμανσης (ηλεκτρική)
- Θερμόμετρο
- Ογκομετρικός κυλινδρικός σωλήνας συλλογής αποστάγματος (υποδοχέας)

[17]

Διεξαγωγή της Μέτρησης

Τα δείγματα βενζίνης που αναλύθηκαν πριν εισαχθούν στον ογκομετρικό κύλινδρο διατηρήθηκαν σε ψυγείο 4 °C για να μην χάνονται τα πτητικά της βενζίνης. Στην παρούσα εργασία, επειδή τα αποτελέσματα ανάγονται και σε μάζα, ήταν επιθυμητό να ληφθεί σταθερή μέτρηση στο ζυγό κατά τη ζύγιση του καυσίμου. Το δείγμα εισάγεται σε

βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο των 100 ml και έπειτα εισάγεται στον κλασματήρα με πυρήνες βρασμού. Σημειώνεται πως ο κλασματήρας ζυγίζεται κενός αλλά και με το καύσιμο. Τα αποτελέσματα ανάγονται στη μάζα, καθώς ο όγκος αποτελεί εντατική ιδιότητα συναρτήσεως της θερμοκρασίας κ.α., για αυτό και η μάζα αποτελεί ένα αναμφισβήτητο κριτήριο για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Έχοντας ετοιμάσει το δείγμα για απόσταξη μεταγγίζεται η αντίστοιχη ποσότητα από τον ογκομετρικό σωλήνα στον κλασματήρα. Κατά την μετάγγιση δίνεται μεγάλη προσοχή έτσι ώστε να μην διαφύγει ποσότητα του δείγματος στον αγωγό ατμών.

Το επόμενο βήμα είναι η τοποθέτηση του μετρητικού οργάνου θερμοκρασίας, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ένα θερμόμετρο, το οποίο τοποθετείται έτσι ώστε οι βολβός να βρίσκεται στο κέντρο του λαιμού του κλασματήρα και το κατώτερο ακραίο σημείο του τριχοειδούς να είναι στο ίδιο επίπεδο με το εσωτερικό τοίχωμα του αυλού ατμών. Θα πρέπει να σημειωθεί πως η στεγανοποίηση μεταξύ θερμομέτρου και κλασματήρα γίνεται με την χρήση κατάλληλα διαμορφωμένου φελλού για τον περιορισμό των απωλειών.

Ο ογκομετρικός κυλινδρικός σωλήνας που αρχικά χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του δείγματος τοποθετείται χωρίς να σκουπιστεί από τυχόν κατάλοιπα του δείγματος, πριν την απόσταξη του, κάτω από το κατώτερο σημείο του αυλού συμπίκνωσης. Ο κυλινδρικός ογκομετρικός σωλήνας τοποθετείται έτσι ώστε το άκρο του αυλού συμπίκνωσης να βρίσκεται στο κέντρο του ογκομετρικού σωλήνα και να εισέρχεται σε αυτόν για τουλάχιστον 25 mm αλλά όχι πιο κάτω από την ένδειξη των 100 ml. Για να μειωθεί το ποσοστό απωλειών εξάτμισης της απόσταξης καλύπτεται το ανοικτό πάνω άκρο του ογκομετρικού σωλήνα με ένα πλαστικό πώμα το οποίο διαμορφώνεται έτσι ώστε να εφαρμόζει άνετα στον αυλό συμπίκνωσης.

Τα αποτελέσματα της απόσταξης καταγράφονται αυτόματα και για κάθε ποσοστό ανάκτησης λαμβάνεται η αντίστοιχη θερμοκρασία που καταγράφεται από το θερμόμετρο με ακρίβεια $\pm 0,5^\circ \text{C}$.

Τερματίζοντας την διαδικασία της απόσταξης καταγράφεται ο όγκος του αποστάγματος που τελικά έχει συλλέγει στον ογκομετρικό σωλήνα ως επί τοις εκατό ποσοστό ανάκτησης. Έχοντας αφήσει τον κλασματήρα να ψυχθεί επαρκώς έτσι ώστε να μην παρατηρούνται πλέον ατμοί στο εσωτερικό του αποσυνδέεται ο κλασματήρας από τον συμπτυκνωτή και αδειάζεται το περιεχόμενο του σε ένα ογκομετρικό σωλήνα 5 ml. Πριν από τη μέτρηση όμως του υπολείμματος, ο κλασματήρας ζυγίζεται έτσι ώστε να μετρηθεί η μάζα του υπολείμματος, εφόσον είναι γνωστή η μάζα του κενού κλασματήρα. Διατηρείται ο κλασματήρας πάνω από τον ογκομετρικό σωλήνα μέχρις ότου να μην παρατηρείται μεταβολή στην στάθμη του όγκου του υγρού. Εν συνεχεία καταγράφεται ο όγκος που υπάρχει εντός του κυλίνδρου με επιτρεπτή ακρίβεια $\pm 0,1 \text{ ml}$ ως υπόλειμμα απόσταξης του συγκεκριμένου δείγματος. Στις περιπτώσεις όπου διαπιστώθηκαν αποκλίσεις επαναλήφθηκε η όλη διαδικασία της απόσταξης από την αρχή με μεγαλύτερη προσοχή ώστε να τηρηθούν όλες οι προϋποθέσεις.

Επαναληψιμότητα της μεθόδου

Η επαναληψιμότητα (r) της μεθόδου όπως ορίζεται από την επίσημη αναφορά της ASTM D86 αναφέρεται ως η μέγιστη επιτρεπτή διαφορά μεταξύ δύο επαναλήψεων με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες όσον αφορά τις παρακάτω ιδιότητες:

- IBP: $r = 3,90$
- T10: $r = 1,33$
- T50: $r = 0,74$
- T90: $r = 2,99$
- FBP: $r = 3,33$

[18]

1.2 Αποτελέσματα της Χειροκίνητης Απόσταξης

Λιαδικασία

Αρχικά ζυγίζεται η γυάλινη φιάλη της απόσταξης (100 ml) μαζί με έναν ή δυο πυρήνες βρασμού και καταγράφουμε τη ζύγιση. Έπειτα, ζυγίζονται 100 ml - που έχουν ογκομετρηθεί με ογκομετρικό σωλήνα - βενζίνης, (ή του οποιουδήποτε μίγματος βενζίνης που θα αποσταχθεί), αφού έχουν έρθει σε θερμοκρασία ανάμεσα στους 0 °C και στους 4 °C. Η γυάλινη φιάλη τοποθετείται στη συσκευή απόσταξης, έτσι ώστε οι απώλειες από τα πτητικά του μίγματος να περνάνε μόνο μέσα στο σωλήνα που γίνεται η υγροποίηση. Στο νερό ψύξης που χρησιμοποιείται για την υγροποίηση το σωλήνα της απόσταξης έχει τοποθετηθεί από πριν πάγος. Βυθίζεται ο ογκομετρικός σωλήνας, στον οποίο θα ληφθεί το απόσταγμα, σε ποτήρι που έχει νερό και πάγο, για να μειωθούν οι απώλειες από τα πτητικά συστατικά της βενζίνης ή του μίγματος. Για να ελαχιστοποιηθούν και άλλοι οι απώλειες, ενώνεται η κατάληξη του σωλήνα της απόσταξης με τον ογκομετρικό σωλήνα, χρησιμοποιώντας αλουμινόχαρτο, χωρίς υπάρξει κάποιο κενό ανάμεσα τους.

Η γυάλινη φιάλη με το μίγμα (ή την καθαρή βενζίνη) τοποθετείται στην υποδοχή και ρυθμίζεται το ύψος, ώστε να εφαρμόζει απόλυτα στο σωλήνα που θα περνάνε οι ατμοί. Εφόσον η συσκευή είναι στο ρεύμα, ενεργοποιείται από το κουμπί της και ρυθμίζεται ο “Electric Regulator” στο 5.

Αποστάξεις έγιναν στα ακόλουθα μίγματα:

I. Καθαρή Βενζίνη, Καθαρό Ντίζελ

II. Μίγματα Βενζίνης 95% – Νάφθας 5% :

- 0% Ντίζελ

- 0,5% Ντίζελ
- 1% Ντίζελ
- 1,5% Ντίζελ
- 2% Ντίζελ

III. Μίγματα Βενζίνης 90% - Νάφθας 10%

- 0% Ντίζελ
- 0,5% Ντίζελ
- 1% Ντίζελ
- 1,5% Ντίζελ
- 2% Ντίζελ

IV. Μίγματα Βενζίνης 85% - Νάφθας 15%

- 0% Ντίζελ
- 0,5% Ντίζελ
- 1% Ντίζελ
- 1,5% Ντίζελ
- 2% Ντίζελ

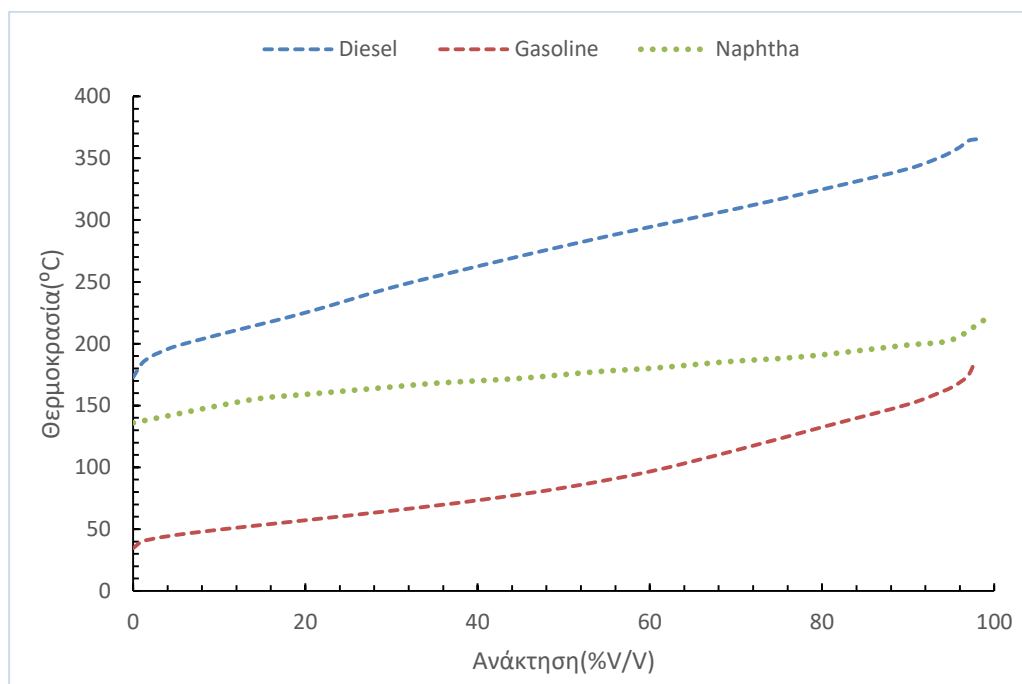
Ακολουθούν τα διαγράμματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των αποστάξεων για καθένα από τα παραπάνω μίγματα. Για κάθε μίγμα, έγιναν τουλάχιστον 2 επαναλήψεις (2 αποστάξεις, ελέγχθηκε η επαναληψιμότητα, και όπου βρισκόταν εκτός προδιαγραφών έγινε και τρίτη επανάληψη.. Στα διαγράμματα παρατίθεται η μία μόνο καμπύλη απόσταξης. Κατά την απόσταξη, καταγραφόταν η θερμοκρασία για κάθε 5 ml που εξατμιζόταν από την ογκομετρική φιάλη (όπως περιγράφηκε παραπάνω). Από τα αποτελέσματα αυτά κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα θερμοκρασίας – ανάκτησης %, που το πιο βασικό στοιχείο που μας δίνουν είναι το Τελικό Σημείο Βρασμού (**FBP**), αλλά και τα IBP, T50, T90, όπως και τα E70, E100, E150. Σε όλα τα δείγματα, η ανάκτηση ήταν 95% και πάνω όπως προβλέπεται από τις προδιαγραφές της μεθόδου για την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων.

Επίσης για κάθε μίγμα έγιναν 2 διαφορετικές μετρήσεις για το **υπόλειμμα**, μία με μέτρηση του όγκου του υπολείμματος και αναγωγή στον αρχικό όγκο (% v/v) και μία με ζύγιση του υπολείμματος και αναγωγή στην αρχική μάζα (% w/w). Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και των 2 μετρήσεων σε κάθε μίγμα.

I. Καύσιμα Βάσης: Καθαρή βενζίνη, Καθαρή Νάφθα, Καθαρό Ντίζελ

Πίνακες 12: Αποτελέσματα της απόσταξης για τα καύσιμα βάσης

Καθαρή Βενζίνη		Καθαρή Νάφθα		Καθαρό ντίζελ	
Recovery(%)	Temperature(°C)	Recovery(%)	Temperature(°C)	Recovery(%)	Temperature(°C)
0	34,6	0	136	0	172,8
1	40	5	143	1	183,9
2	41,7	10	150	2	189,3
3	43,2	15	156	3	192,7
4	44,2	20	159	4	195,6
5	45,3	25	162	5	198,1
10	49,6	30	165	10	207,4
20	57,2	35	168	20	225,1
30	64,9	40	170	30	245,4
40	73,3	45	172	40	262,6
50	83,5	50	175	50	279
60	96,6	55	178	60	294,4
70	113,8	60	180	70	309,1
80	132,5	65	183	80	324,8
90	151	70	186	90	341,5
94	161,4	75	188	94	351,6
95	164,5	80	191	95	355,1
96	168,7	85	195	96	359
97	174,6	90	199	97	364,2
97,8	186,2	95	203	98	365,5
		99	220		



Σχήμα 8: Καμπύλες απόσταξης των καυσίμων βάσης: βενζίνης, νάφθας, ντίζελ

- Gasoline: **FBP** (Final Boiling Point) = 186,2 ° C
- Naphtha **FBP** = 220° C
- Diesel: **FBP** = 365,5 ° C

Είναι προφανές από το *Σχήμα 12* ότι η βενζίνη έχει τις χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας κατά την απόσταξή της από το ντίζελ και τη νάφθα και φυσικά το χαμηλότερο Τελικό Σημείο Ζέσεως (FBP). Το ντίζελ έχει τις υψηλότερες θερμοκρασίες από τα τρία. Αυτή η σειρά στις θερμοκρασίες της απόσταξης των τριών καυσίμων βάσης είναι απόλυτα λογική, καθώς το ντίζελ αποτελεί βαρύτερο κλάσμα της νάφθας και της βενζίνης και το λιγότερο πτητικό και τα βαρύτερα συστατικά του αυξάνουν τη θερμοκρασία απόσταξης (πιο «δύσκολη» εξάτμιση). Επίσης η νάφθα (βαριά νάφθα στη συγκεκριμένη περίπτωση) περιέχει βαρύτερα συστατικά της βενζίνης και αυτό φαίνεται και από τους *Πίνακες 11 και 12*.

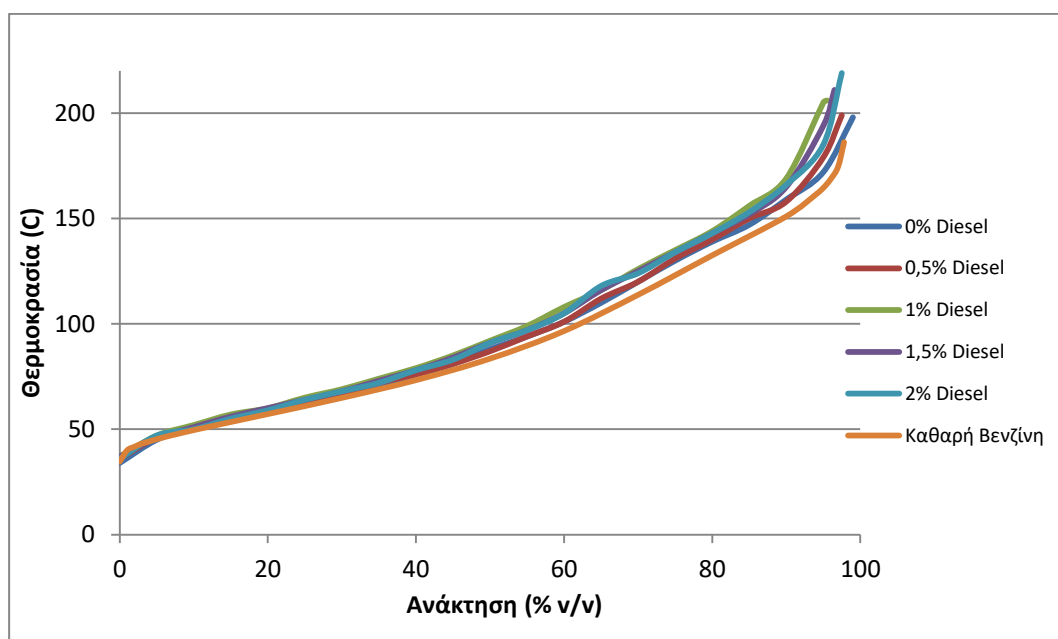
II. Μίγματα Βενζίνης 95% – Νάφθας 5%

Πίνακες 13: Αποτελέσματα της απόσταξης για τα μίγματα με 5% Νάφθα

0% Ντίζελ, 5% Νάφθα		0,5% Ντίζελ, 5% Νάφθα		1,0 % Ντίζελ, 5 % Νάφθα	
Recovery(%)	Temperature(°C)	Recovery(%)	Temperature(°C)	Recovery(%)	Temperature(°C)
0	34	0	36	0	37
5	45	5	46	5	47
10	51	10	51	10	52
15	55	15	55	15	57
20	59	20	59	20	60
25	64	25	63	25	65
30	67	30	67	30	69
35	71	35	72	35	74
40	76	40	76	40	79
45	81	45	81	45	85
50	88	50	87	50	92
55	94	55	94	55	99
60	101	60	101	60	108
65	110	65	112	65	116
70	120	70	120	70	126
75	130	75	131	75	135
80	139	80	140	80	144
85	147	85	150	85	156
90	159	90	158	90	169
95	172	95	179	95	205
99	198	97,5	199	95,5	206

1,5 % Ντίζελ ,5 % Νάφθα	
Recovery(%)	Temperature(°C)
0	37
5	46
10	51
15	56
20	60
25	64
30	68
35	73
40	78
45	84
50	91
55	97
60	105
65	116
70	125
75	134
80	143
85	152
90	165
95	194
96,5	211

2% Diesel ,5 % ΝΑΦΘΑ	
Recovery(%)	Temperature(°C)
0	36
5	47
10	50
15	55
20	59
25	64
30	68
35	72
40	78
45	83
50	91
55	97
60	105
65	118
70	124
75	134
80	143
85	153
90	166
95	185
97,5	219

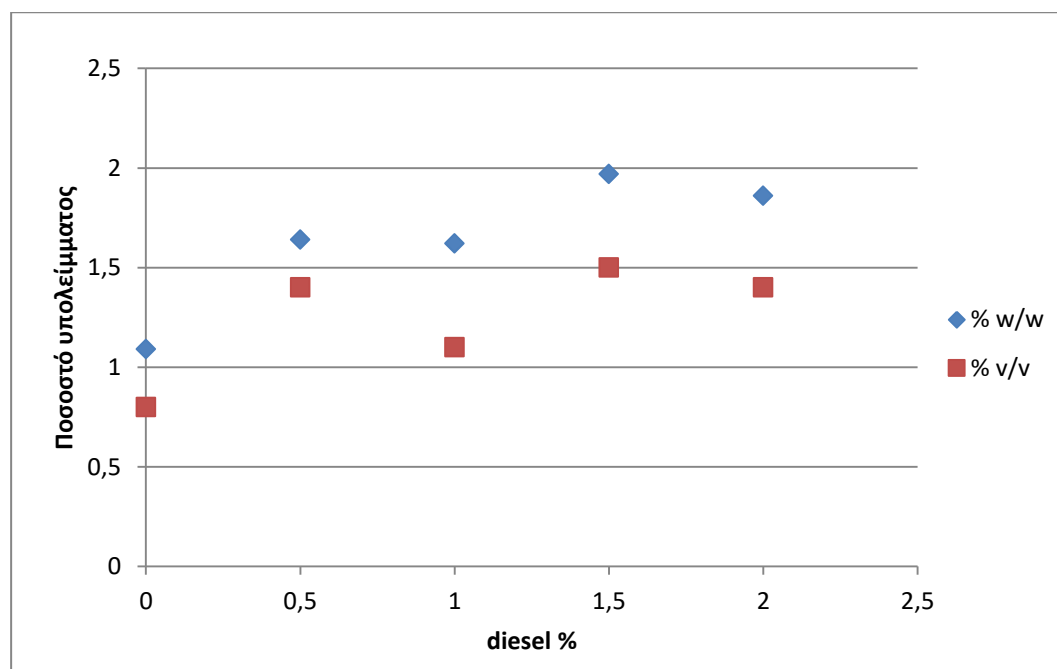


Σχήμα 9: Καμπύλες απόσταξης για τα μίγματα με 5% Νάφθα

Πίνακας 14: Μεταβολή του FBP με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ στα μίγματα με 5% νάφθα

Ποσοστό Ντίζελ στο μίγμα	FBP (° C)
0%	198
0,5%	199
1%	206
1,5%	211
2%	219

Παρατηρείται σαφής αύξηση του FBP με αύξηση του ποσοστού diesel. Εκτός προδιαγραφών ($>210^{\circ}\text{C}$, κατά EN 228) είναι τα μίγματα με 1,5% diesel και πάνω.



Σχήμα 10: Υπόλειμμα της απόσταξης, μετρημένο τόσο με ζύγιση (% w/w), όσο και με μέτρηση όγκου (% v/v) για τα μίγματα με 5% Νάφθα

Παρατηρείται ότι γενικά υπάρχει αυξητική τάση με αύξηση του ποσοστού diesel, όμως οι παραπάνω μετρήσεις δε δίνουν σαφή εικόνα μιας και υπάρχει και μείωση από το 0,5% στο 1%. Όλα εντός προδιαγραφών κατά το EN 228 (υπόλειμμα $\leq 2\%$ v/v).

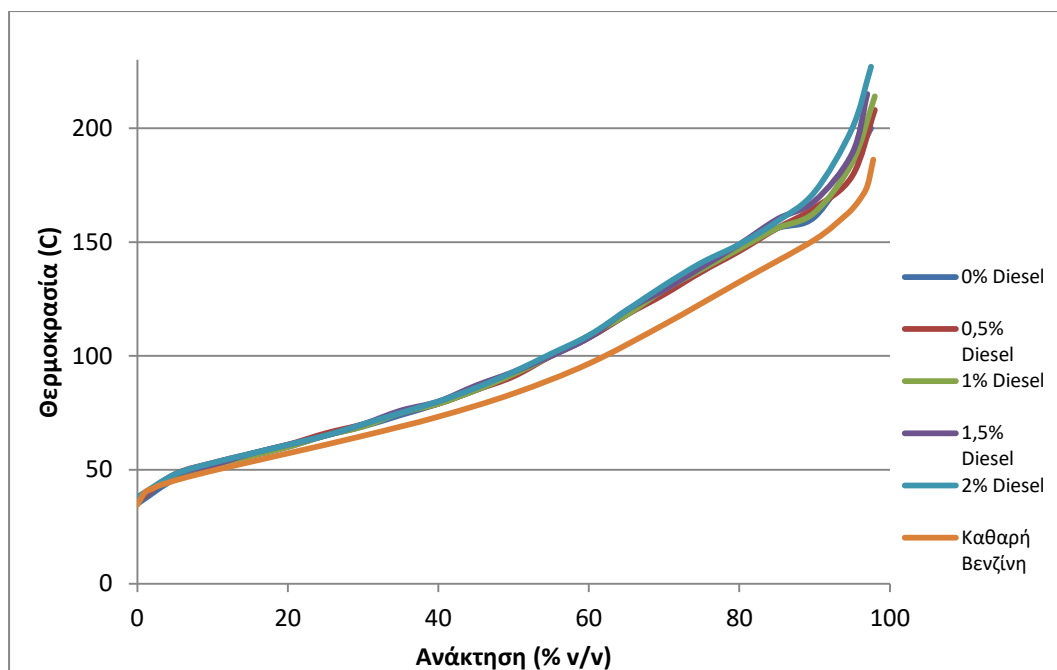
III. Μίγματα Βενζίνης 90% - Νάφθας 10%

Πίνακας 15: Αποτελέσματα της απόσταξης για τα μίγματα με 10% Νάφθα

0% Ντιζελ, 10% Νάφθα		0,5% Ντιζελ, 10% Νάφθα		1,0% Ντιζελ, 10% Νάφθα	
Recovery(%)	Temperature(°C)	Recovery(%)	Temperature(°C)	Recovery(%)	Temperature(°C)
0	35	0	36	0	37
5	46	5	48	5	47
10	52	10	53	10	52
15	56	15	57	15	56
20	60	20	61	20	60
25	65	25	66	25	65
30	69	30	70	30	70
35	74	35	75	35	74
40	79	40	79	40	79
45	85	45	85	45	85
50	92	50	91	50	92
55	100	55	100	55	100
60	108	60	108	60	109
65	118	65	118	65	118
70	129	70	127	70	129
75	137	75	137	75	140
80	148	80	146	80	147
85	156	85	156	85	157
90	161	90	165	90	167
95	185	95	179	95	183
97,5	200	98	208	98	214

1,5% Ντιζελ, 10% Νάφθα	
Recovery(%)	Temperature(°C)
0	37
5	48
10	52
15	57
20	61
25	65
30	70
35	76
40	80
45	87
50	93
55	100
60	108
65	120
70	129
75	139
80	149
85	160
90	168
95	189
97	215

2% Ντιζελ, 10% Νάφθα	
Recovery(%)	Temperature(°C)
0	38
5	48
10	53
15	57
20	61
25	65
30	70
35	75
40	80
45	86
50	93
55	101
60	109
65	120
70	131
75	141
80	149
85	159
90	172
95	200
97,5	227

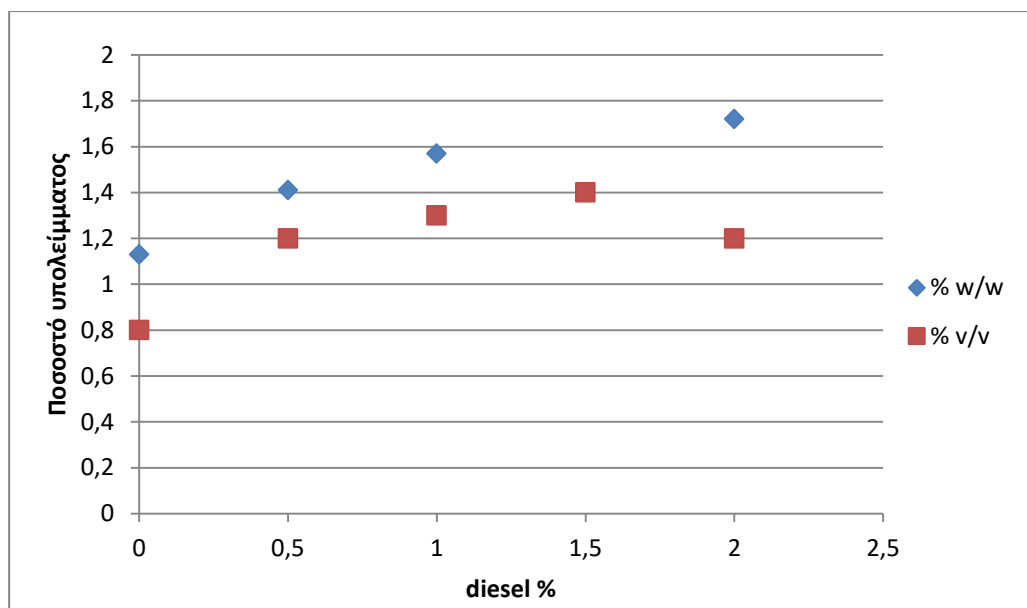


Σχήμα 11: Καμπύλες απόσταξης για τα μίγματα με 10% Νάφθα

Πίνακας 16: Μεταβολή του FBP με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ στα μίγματα με 10% νάφθα

Ποσοστό Ντίζελ στο μίγμα	FBP (° C)
0%	200
0,5%	208
1%	214
1,5%	215
2%	227

Και πάλι παρατηρείται σαφής αύξηση του FBP καθώς αυξάνεται το ποσοστό diesel. Εκτός προδιαγραφών ($>210^{\circ}\text{C}$, κατά EN 228) είναι τα μίγματα με 1% diesel και άνω.



Σχήμα 12: Υπόλειμμα της απόσταξης, μετρημένο τόσο με ζύγιση (% w/w), όσο και με μέτρηση όγκου (% v/v) για 10% Νάφθα

Παρατηρείται μικρή αύξηση του υπολείμματος με αύξηση της επιμόλυνσης diesel, όμως και πάλι δεν είναι σαφής η αύξηση, γιατί υπάρχει μείωση για 2% diesel στη μέτρηση του % v/v και για 1,5% diesel στο % w/w. Όλα εντός προδιαγραφών κατά το EN 228 (υπόλειμμα $\leq 2\%$ v/v).

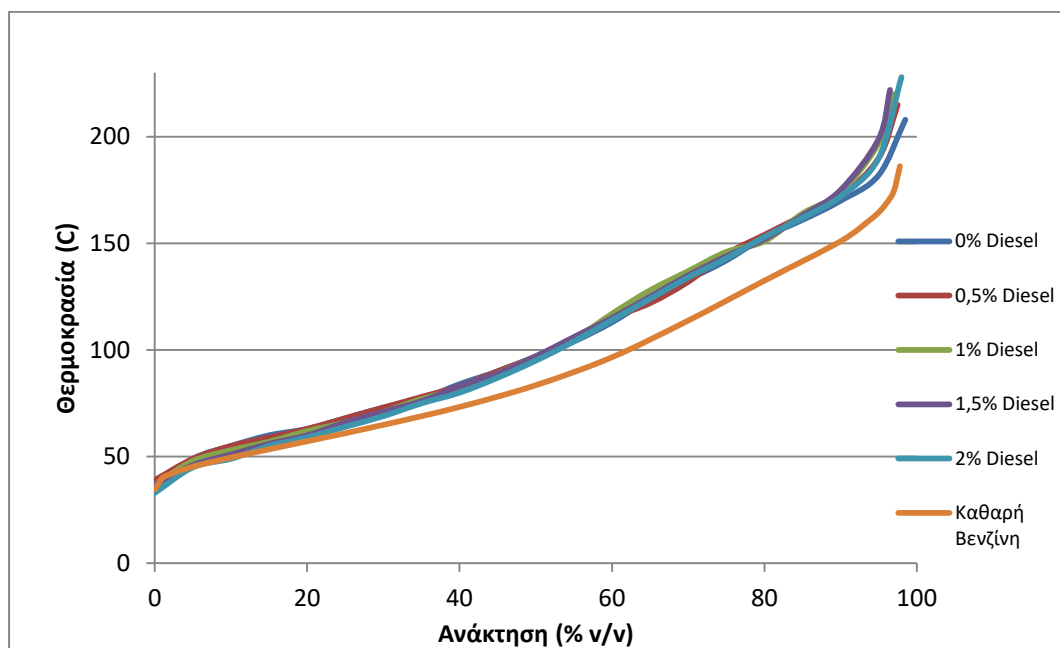
IV. Μίγματα Βενζίνης 85% - Νάφθας 15%

Πίνακες 17: Αποτελέσματα της απόσταξης για μίγματα με 15% Νάφθα

0% Ντίζελ, 15% Νάφθα		0,5% Ντίζελ, 15% Νάφθα		1% Ντίζελ, 15% Νάφθα	
Recovery(%)	Temperature(°C)	Recovery(%)	Temperature(°C)	Recovery(%)	Temperature(°C)
0	36	0	39	0	37
5	48	5	49	5	48
10	54	10	55	10	53
15	58	15	59	15	57
20	61	20	63	20	62
25	66	25	68	25	66
30	71	30	73	30	71
35	76	35	78	35	77
40	82	40	83	40	82
45	89	45	90	45	89
50	96	50	97	50	97
55	104	55	106	55	105
60	114	60	115	60	117
65	124	65	122	65	128
70	133	70	132	70	137
75	143	75	145	75	146
80	149	80	154	80	151
85	160	85	163	85	164
90	172	90	172	90	174
95	184	95	190	95	197
98,5	207	97,5	215	97	220

1,5% Ντίζελ, 15% Νάφθα	
Recovery(%)	Temperature(°C)
0	37
5	46
10	51
15	56
20	60
25	66
30	71
35	76
40	83
45	89
50	97
55	106
60	115
65	125
70	135
75	144
80	152
85	163
90	175
95	199
96,5	222

2% Diesel , 15% Νάφθα	
Recovery(%)	Temperature(°C)
0	33
5	45
10	49
15	55
20	59
25	64
30	69
35	75
40	80
45	87
50	95
55	104
60	114
65	124
70	134
75	143
80	153
85	162
90	172
95	190
98	228

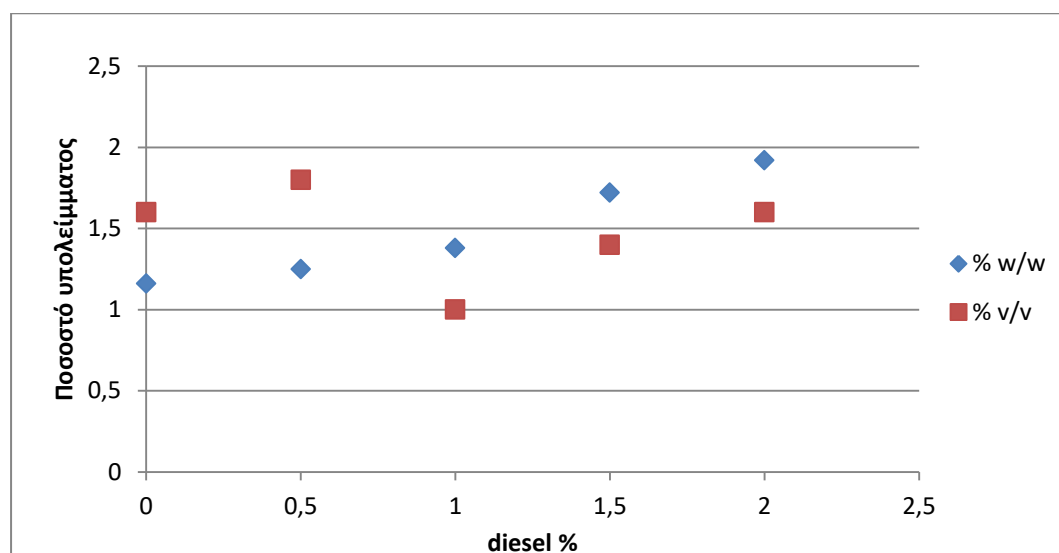


Σχήμα 13: Καμπύλες απόσταξης για τα μίγματα με 15% Νάφθα

Πίνακας 18: Μεταβολή του FBP με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ στα μίγματα με 15% Νάφθα

Ποσοστό Ντίζελ στο μίγμα	FBP (° C)
0%	207
0,5%	215
1%	220
1,5%	222
2%	228

Σαφής αύξηση του FBP με αύξηση του ποσοστού diesel. Εκτός προδιαγραφών ($>210^{\circ}\text{C}$, κατά EN 228) είναι τα μίγματα με όλες τις επιμολύνσεις diesel.



Σχήμα 14: Υπόλειμμα της απόσταξης, μετρημένο τόσο με ζύγιση (% w/w), όσο και με μέτρηση όγκου (% v/v) για 15% Νάφθα:

Εδώ δεν υπάρχει κάποια σαφής τάση (προς αύξηση), παρά μόνο στις μετρήσεις του % w/w του υπολείμματος. Όλα εντός προδιαγραφών κατά το EN 228 (υπόλειμμα $\leq 2\%$ v/v)

Ακολουθούν 4 συγκεντρωτικοί Πίνακες που κατασκευάστηκαν με τα αποτελέσματα των αποστάξεων της μεθόδου ASTM D86. Συσχετίζουν:

- τα IBP, FBP, T10, T50, T90, T95 μεταξύ των δειγμάτων
- τα E70, E100, E150 μεταξύ των δειγμάτων
- το ποια δείγματα είναι εκτός προδιαγραφών λόγω του FBP
- το FBP και υπόλειμμα μεταξύ των δειγμάτων

Πίνακας 19: Συγκεντρωτικός πίνακας για τις τιμές των IBP, T10, T50, T90, T95, FBP μεταξύ όλων των δειγμάτων

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	Initial Boiling Point, IBP (° C)	T10 (° C)	T50 (° C)	T90 (° C)	T95 (° C)	Final Boiling Point, FBP (° C)
0%	0%	34,6	49,6	83,5	151	164,5	186,2
5% Νάφθα	0%	34	51	88	159	172	198
	0,5%	36	51	87	158	179	199
	1%	37	52	92	169	194	206
	1,5%	37	51	91	165	194	211
	2%	36	50	91	166	185	219
10% Νάφθα	0%	35	52	92	161	185	200
	0,5%	36	53	91	165	179	208
	1%	37	52	92	167	183	214
	1,5%	37	52	93	168	189	215
	2%	38	53	93	172	200	227
15% Νάφθα	0%	36	54	96	172	184	207
	0,5%	39	55	97	172	190	215
	1%	37	53	97	174	197	220
	1,5%	37	51	97	175	199	222
	2%	35	50	95	172	190	228

Πίνακας 20: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των E70, E100, E150 (ανάκτηση στην αντίστοιχη θερμοκρασία) για όλα τα δείγματα

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	E70 (%v/v)	E100 (%v/v)	E150 (%v/v)
0%	0%	36,1	62,0	89,6
5% Νάφθα	0%	34,3	59,0	86,2
	0,5%	33,0	59,0	85,0
	1%	31,0	55,6	83,2
	1,5%	31,8	57,2	84,5
	2%	32,6	57,2	85,6
10% Νάφθα	0%	31,0	55,0	81,3
	0,5%	30,0	55,0	82,0
	1%	30,0	55,0	81,5
	1,5%	30,0	55,0	80,4
	2%	30,0	54,5	80,2
15% Νάφθα	0%	29,0	53,0	80,4
	0,5%	27,5	51,7	77,3
	1%	29,0	52,2	79,0
	1,5%	29,0	52,0	78,5
	2%	30,8	53,0	78,8

Πίνακας 21: Συγκεντρωτικός πίνακας για την τήρηση ή μη της προδιαγραφής για το FBP για όλα τα δείγματα

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	Τήρηση προδιαγραφής EN 228 για το FBP ($\leq 210^{\circ}\text{C}$)
0%	0% (FBP = $186,2^{\circ}\text{C}$)	Ναι
5% Νάφθα	0% (FBP = 198°C)	Ναι
	0,5%	Ναι
	1%	Ναι
	1,5%	Όχι
	2%	Όχι
10% Νάφθα	0% (FBP = 200°C)	Ναι
	0,5%	Ναι
	1%	Όχι
	1,5%	Όχι
	2%	Όχι
15% Νάφθα	0% (FBP = 207°C)	Ναι
	0,5%	Όχι
	1%	Όχι
	1,5%	Όχι
	2%	Όχι

Πίνακας 22: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές του FBP και του υπολείμματος

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	Final Boiling Point, FBP (° C)	Υπόλειμμα	
			% v/v	% w/w
0%	0%	186,2	0,8	1,01
5% Νάφθα	0%	198	0,8	1,09
	0,5%	199	1,4	1,64
	1%	206	1,1	1,62
	1,5%	211	1,5	1,97
	2%	219	1,4	1,86
10% Νάφθα	0%	200	0,8	1,13
	0,5%	208	1,2	1,41
	1%	214	1,3	1,57
	1,5%	215	1,4	1,4
	2%	227	1,2	1,72
15% Νάφθα	0%	207	1,6	1,16
	0,5%	215	1,8	1,25
	1%	220	1,0	1,38
	1,5%	222	1,5	1,72
	2%	228	2	1,92

Παρατηρήσεις – Σχόλια για τους συγκεντρωτικούς Πίνακες

1. Πίνακας 20

IBP, T10, T50, T90, T95: Η γενική τάση που μπορεί να παρατηρηθεί σε αυτές τις τιμές της απόσταξης είναι η αύξηση τους με την αύξηση του ποσοστού νάφθας. Όσον αφορά την αύξηση του ποσοστού ντίζελ σε κάθε κατηγορία μιγμάτων, δεν μπορεί να βγει ασφαλές συμπέρασμα για τη συμπεριφορά των τιμών αυτών καθώς υπάρχει σχετική διακύμανση, σε κάποιες περιπτώσεις είναι σταθερές, σε κάποιες αυξάνονται λίγο, σε κάποιες ακόμη και μειώνονται. Παρόλα αυτά όσο αναβαίνει η θερμοκρασία, κυρίως για την T90, T95, διακρίνεται γενική αύξηση των τιμών αυτών με αύξηση του ποσοστού ντίζελ, όμως και πάλι υπάρχουν τιμές που αποκλίνουν από τη συμπεριφορά αυτή.

FBP: Εδώ παρατηρείται σαφής αύξηση όλων των τιμών, τόσο με την αύξηση του ποσοστού νάφθας όσο και με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ στα μίγματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ούτε μια τιμή δεν αποκλίνει από αυτή τη συμπεριφορά. Η αύξηση αυτή είναι απόλυτα λογική, καθώς τόσο η νάφθα όσο και το ντίζελ (πολύ παραπάνω) περιέχουν περισσότερα βαρύτερα συστατικά από τη βενζίνη, τα οποία μειώνουν την πτητικότητα ουράς του μίγματος και αυξάνουν το Τελικό Σημείο Ζέσεως.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι για την πιθανή εκτίμηση μέσω απόσταξης έστω και μικρής επιμόλυνσης ντίζελ στη βενζίνη, μπορεί να εξετάζεται το FBP αν έχει αυξηθεί, όχι όμως οι υπόλοιπες τιμές της απόσταξης.

2. Πίνακας 21

Οι τιμές των E70, E100 και E150 παρουσιάζουν σαφή μείωση με την αύξηση του ποσοστού νάφθας, όμως δεν υπάρχει καμία σταθερή συμπεριφορά με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ σε κάθε κατηγορία μιγμάτων. Όλες οι τιμές είναι εντός προδιαγραφών σύμφωνα με το EN 228, οπότε οι μικρές ποσότητες ντίζελ δεν θέτουν εκτός προδιαγραφών αυτές τις ιδιότητες μιας βενζίνης, ούτε μπορεί να γίνει πιθανή εκτίμηση για επιμόλυνση μόνο από αυτές τις τιμές.

3. Πίνακας 22

Κάνοντας την υπόθεση ότι κάθε μίγμα βενζίνης – νάφθας συμπεριφέρεται με παρόμοιο τρόπο με μια καθαρή βενζίνη που θα έχει αυξημένο Τελικό Σημείο Ζέσεως μπορούν να βγουν τα εξής συμπεράσματα:

- Για μια (υποθετική) βενζίνη με FBP γύρω στους 198°C, η επιμόλυνση με 1,5% w/w ντίζελ και άνω τη θέτει εκτός προδιαγραφών ως προς το FBP.
- Για μια βενζίνη με FBP κοντά στους 200°C, η επιμόλυνση με 1% w/w ντίζελ και άνω τη θέτει εκτός προδιαγραφών ως προς το FBP.
- Για μια βενζίνη με FBP κοντά στους 207°C, η επιμόλυνση με 0,5% w/w ντίζελ και άνω τη θέτει εκτός προδιαγραφών ως προς το FBP.

4. Πίνακας 23

Με την αύξηση του ποσοστού νάφθας, αλλά και την αύξηση του ποσοστού ντίζελ, αναμένεται αύξηση του υπολείμματος, όπως και για το FBP, καθώς η αύξηση των βαρύτερων συστατικών που μειώνουν την πτητικότητα αυξάνουν συνήθως και το υπόλειμμα της απόσταξης, καθώς αποστώνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό όμως δεν μπορεί να γίνει εμφανές από τις τιμές %v/v, καθώς δεν υπάρχει σταθερή αυξητική τάση και φαίνεται να μη δίνει η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελέσματα με σαφή τάση (παρόλο που αποτελεί την μόνη πιστοποιημένη για μέτρηση του υπολείμματος της βενζίνης κατά το EN 228). Όσον αφορά τις τιμές %w/w, υπάρχει μια πιο ξεκάθαρη εικόνα, μια γενική αυξητική τάση, τόσο με την αύξηση της νάφθας, όσο και με την αύξηση του ντίζελ, όμως υπάρχουν τιμές που αποκλίνουν από την τάση αυτή.

Κεφάλαιο2: Mini Distillation (Mini Method)

2.1 Περιγραφή της μεθόδου ASTM D7344-11a

Σκοπός

Αυτή η μέθοδος δοκιμής καλύπτει τη διαδικασία για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της απόσταξης των προϊόντων πετρελαίου στην περιοχή των 20 έως 400 ° C (68 - 752 ° F) με αυτόματη συσκευή απόσταξης μικρής κλίμακας.

Αυτή η μέθοδος δοκιμής εφαρμόζεται σε προϊόντα όπως: σε ελαφρά και μεσαία κλάσματα, σε καύσιμα κινητήρων αυτοκινήτων με ανάφλεξη σπινθήρα που περιέχουν μέχρι 10% αιθανόλη, σε βενζίνη αεροπορίας, σε καύσιμα ντίζελ με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, βιοντίζελ μείγματα μέχρι 20% βιοντίζελ, ειδικά αποστάγματα πετρελαίου, νάφθα, λευκά οιοπνευματώδη ποτά, κηροζίνες, καύσιμα θέρμανσης και ναυτιλίας.

Συνοπτική Περιγραφή της Μεθόδου

Βασιζόμενοι σε βασικά χαρακτηριστικά των προϊόντων πετρελαίου, όπως η σύσταση, το Αρχικό Σημείο Βρασμού (Initial Boiling Point – IBP) και το Τελικό Σημείο Βρασμού (Final Boiling Point-FBP), αυτά χωρίζονται σε 4 κατηγορίες, για τις οποίες ορίζονται διαφορετικές λειτουργικοί παράμετροι, όπως η θερμοκρασία συμπίκνωσης.

Μία ποσότητα δείγματος από 3 έως 6 ml, ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκει, αποστάζεται κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Η απόσταξη πραγματοποιείται κάτω από περιβαλλοντικές συνθήκες σε μία αυτοματοποιημένη διάταξη απόσταξης, μειωμένου μεγέθους.

Ολοκληρώνοντας τη διεργασία απόσταξης οι θερμοκρασίες διορθώνονται αυτόματα για συνθήκες βαρομετρικής πίεσης, και τα δεδομένα ελέγχονται ως προς τη συμβατότητά τους, σε σύγκριση με τον ρυθμό απόσταξης.

Τα αποτελέσματα συνήθως εκφράζονται ως ποσοστό όγκου που εξατμίζεται ή όγκου που ανακτάται, σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες και μπορούν να παρουσιαστούν είτε σε πίνακες είτε γραφικά.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί πολύ μικρή ποσότητα δειγμάτων και αποτελεί μια πλήρως αυτοματοποιημένη μέθοδο, μειωμένου μεγέθους, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και εκτός εργαστηριακού χώρου.

[19]

2.2 Αποτελέσματα

Ακολουθούν οι Πίνακες με τα αποτελέσματα της μεθόδου για κάθε δείγμα:

I. Καύσιμο Βάσης (Καθαρή Βενζίνη)

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	99,6 [kPa]	
Heater:	A=	70/B=200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	35,8 ----
	T05:	45,5 0,558
	T10:	49,9 0,59
	T15:	55,2 0,559
	T20:	59,3 0,549
	T25:	61,8 0,423
	T30:	65,6 0,355
	T35:	69,8 0,412
	T40:	74,5 0,475
	T45:	79,1 0,531
	T50:	84,7 0,535
	T55:	89,8 0,575
	T60:	95,8 0,581
	T65:	104 0,552
	T70:	113,5 0,577
	T75:	121,8 0,582
	T80:	132,8 0,583
	T85:	143,5 0,625
	T90:	153,3 0,59
	T95:	162,5 0,599
	FBP:	188,2 ----
residual:	0 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	100 %	
corrected recovery:	99,9 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,3 min	
final heat adj. To FBP:	1,4 min	
percent recovered at FBP:	99,8 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveabilityindex:	482,3
	drypoint:	----,- [C]

II. 5% Νάφθα – 0% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	99,6 [kPa]	
Heater:	A= 70/B=200	FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	35,7 ----
	T05:	46,6 0,557
	T10:	52,2 0,508
	T15:	55,7 0,534
	T20:	59,8 0,46
	T25:	62,9 0,359
	T30:	67,4 0,38
	T35:	72,3 0,42
	T40:	77,6 0,517
	T45:	82,1 0,515
	T50:	87,1 0,531
	T55:	94,4 0,547
	T60:	101,9 0,575
	T65:	109,5 0,52
	T70:	120,3 0,565
	T75:	131,3 0,569
	T80:	141,6 0,562
	T85:	151,3 0,611
	T90:	160,7 0,623
	T95:	167,1 0,6
	FBP:	195,9 ----
residual:	0,1 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	99,9 %	
corrected recovery:	99,8 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	total	recovery: 99,9
time to IBP:	2,3 min	
final heat adj. To FBP:	0,7 min	
percent recovered at FBP:	recoveredatFBP:	99,7 %
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	500,3
	drypoint:	----,- [C]

III. 5% Νάφθα – 0,5% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]		
Atmospheric pressure:	99,5 [kPa]		
Heater:	A= 70/B	200	FinAdj:
	%recov.	T[C]	Flow[ml/min]
	IBP:	37,4	----
	T05:	49,1	0,509
	T10:	53,8	0,562
	T15:	57,6	0,54
	T20:	60,9	0,501
	T25:	64,8	0,399
	T30:	68,5	0,403
	T35:	73,5	0,466
	T40:	78,2	0,5
	T45:	82,2	0,513
	T50:	87,6	0,517
	T55:	94,6	0,507
	T60:	104	0,545
	T65:	110,8	0,579
	T70:	121,8	0,546
	T75:	132,2	0,589
	T80:	142,2	0,548
	T85:	151,2	0,575
	T90:	159,8	0,594
	T95:	168,1	0,535
	FBP:	194,4	----
residual:	0,6 %		
loss:	0 %		
corrected loss:	0,1 %		
recovery:	99,4 %		
corrected recovery:	99,3 %		
total recovery:	100 %		
corrected total recovery:	99,9 %		
time to IBP:	2,5 min		
final heat adj. To FBP:	0,7 min		
percent recovered at FBP:	99,2 %		
	percent evaporated at:	70 [C]:	
	percent evaporated at:	100 [C]:	
	percent evaporated at:	150 [C]:	
	percent evaporated at:	200 [C]:	
	driveability index:	503.3	
	drypoint:	----.-	[C]

IV. 5% Νάφθα – 1% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	98,6 [kPa]	
Heater:	A=70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
IBP:	38,5	----
T05:	49,9	0,471
T10:	54,5	0,492
T15:	58,9	0,479
T20:	62,3	0,418
T25:	66,1	0,366
T30:	69,4	0,406
T35:	74,1	0,425
T40:	79,2	0,531
T45:	84,8	0,497
T50:	89,6	0,508
T55:	96,4	0,548
T60:	104,3	0,479
T65:	112	0,438
T70:	122,9	0,466
T75:	132,6	0,492
T80:	142,4	0,487
T85:	151,6	0,539
T90:	159,9	0,583
T95:	169	0,512
FBP:	193,7	----
residual:	0,7 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	99,3 %	
corrected recovery:	99,2 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,9 min	
final heat adj. To FBP:	1 min	
percent recovered at FBP:	99,1 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	510,5
	drypoint:	----,- [C]

V. 5% Νάφθα – 1,5% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	99,3 [kPa]	
Heater:	A = 70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	37 ----
	T05:	48,5 0,513
	T10:	53,1 0,548
	T15:	57,7 0,495
	T20:	60,6 0,538
	T25:	63,4 0,366
	T30:	68,9 0,431
	T35:	73,5 0,461
	T40:	78,4 0,489
	T45:	84 0,555
	T50:	90,1 0,534
	T55:	96,1 0,554
	T60:	104,9 0,575
	T65:	114 0,586
	T70:	123,6 0,546
	T75:	133,7 0,59
	T80:	143,5 0,589
	T85:	153,2 0,636
	T90:	161,1 0,677
	T95:	170,7 0,518
	FBP:	195,2 ----
residual:	0,8 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	99,2 %	
corrected recovery:	99,1 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,4 min	
final heat adj. To FBP:	0,6 min	
percent recovered at FBP:	99 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	511,1
	drypoint:	----,- [C]

VI. 5% Νάφθα – 2% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	99,9 [kPa]	
Heater:	A= 70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	37,1 ----
	T05:	48,3 0,524
	T10:	53,3 0,556
	T15:	57 0,495
	T20:	61,8 0,458
	T25:	65,3 0,37
	T30:	69,2 0,425
	T35:	74,5 0,453
	T40:	78,7 0,502
	T45:	83,7 0,503
	T50:	91,2 0,524
	T55:	96 0,543
	T60:	104,4 0,525
	T65:	114 0,543
	T70:	124,1 0,495
	T75:	133,7 0,598
	T80:	143,3 0,591
	T85:	153,5 0,561
	T90:	161,8 0,604
	T95:	172,1 0,409
	FBP:	196 ----
residual:	0 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	100 %	
corrected recovery:	99,9 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,5 min	
final heat adj. To FBP:	0,9 min	
percent recovered at FBP:	99,8 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	515,4
	drypoint:	----.- [C]

VII. 10% Νάφθα – 0% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]		
Atmospheric pressure:	99,5 [kPa]		
Heater:	A=	70/B=200	FinAdj:
	%recov.	T[C]	Flow[ml/min]
	IBP:	34,5	----
	T05:	45,9	0,487
	T10:	51,6	0,561
	T15:	56,6	0,471
	T20:	59,4	0,475
	T25:	62	0,375
	T30:	68,3	0,369
	T35:	72,8	0,414
	T40:	79,6	0,483
	T45:	85,2	0,541
	T50:	89,4	0,545
	T55:	97,2	0,543
	T60:	106,6	0,528
	T65:	116,4	0,537
	T70:	126,3	0,512
	T75:	137,1	0,559
	T80:	146,4	0,608
	T85:	155,5	0,633
	T90:	164,1	0,651
	T95:	172	0,54
	FBP:	198,4	----
residual:	0,1 %		
loss:	0 %		
corrected loss:	0,1 %		
recovery:	99,9 %		
corrected recovery:	99,9 %		
total recovery:	100 %		
corrected total recovery:	99,9 %		
time to IBP:	2,4 min		
final heat adj. To FBP:	0,9 min		
percent recovered at FBP:	99,7 %		
	percent evaporated at:	70 [C]:	
	percent evaporated at:	100 [C]:	
	percent evaporated at:	150 [C]:	
	percent evaporated at:	200 [C]:	
	drive ability index	509,7	
	drypoint:	----,-	[C]

VIII. 10% Νάφθα – 0,5% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	98,7[kPa]	
Heater:	A= 70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
IBP:	37,3	----
T05:	48,7	0,465
T10:	53,3	0,504
T15:	58,7	0,471
T20:	62,2	0,422
T25:	65,5	0,366
T30:	70,7	0,401
T35:	74,8	0,496
T40:	79,5	0,489
T45:	85,6	0,528
T50:	92,1	0,549
T55:	98,4	0,52
T60:	107,3	0,568
T65:	115,5	0,497
T70:	127,7	0,527
T75:	138,1	0,593
T80:	147,2	0,601
T85:	156,5	0,62
T90:	165	0,701
T95:	175,7	0,595
FBP:	199,1	----
residual:	2,1 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	97,9 %	
corrected recovery:	97,8 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,5 min	
final heat adj. To FBP:	0,7 min	
percent recovered at FBP:	97,7 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	521,3
	drypoint:	----.- [C]

IX. 10% Νάφθα – 1% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	99,2 [kPa]	
Heater:	A= 70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	39 ----
	T05:	51,6 0,49
	T10:	56 0,508
	T15:	60,4 0,488
	T20:	63,4 0,368
	T25:	67,9 0,4
	T30:	72,4 0,435
	T35:	77,6 0,498
	T40:	82,5 0,544
	T45:	87,8 0,501
	T50:	93,4 0,494
	T55:	101,7 0,528
	T60:	111,9 0,557
	T65:	121,5 0,502
	T70:	130,8 0,559
	T75:	139,5 0,572
	T80:	150,9 0,519
	T85:	160,2 0,606
	T90:	168,3 0,617
	T95:	176,5 0,465
	FBP:	201,9 ----
residual:	0,8 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	99,2 %	
corrected recovery:	99,1 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,7 min	
final heat adj. To FBP:	0,6 min	
percent recovered at FBP:	99 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	532,5
	drypoint:	----,- [C]

X. 10% Νάφθα – 1,5% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	99,3 [kPa]	
Heater:	A= 70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	39,1 ----
	T05:	51 0,535
	T10:	54,6 0,535
	T15:	58,7 0,517
	T20:	62,9 0,421
	T25:	66,8 0,386
	T30:	72,1 0,43
	T35:	76,1 0,484
	T40:	81,4 0,516
	T45:	86,2 0,484
	T50:	92,7 0,537
	T55:	100,4 0,535
	T60:	109,3 0,525
	T65:	118,6 0,536
	T70:	130,8 0,489
	T75:	141,1 0,576
	T80:	150 0,604
	T85:	158 0,602
	T90:	166,4 0,589
	T95:	175,9 0,477
	FBP:	200 ----
residual:	0,2 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	99,8 %	
corrected recovery:	99,7 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,5 min	
final heat adj. To FBP:	1,6 min	
percent recovered at FBP:	99,6 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	526,4
	drypoint:	----,- [C]

XI. 10% Νάφθα – 2% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	99,3[kPa]	
Heater:	A=70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	37,9 ----
	T05:	49,7 0,486
	T10:	55 0,45
	T15:	59,1 0,502
	T20:	62,2 0,368
	T25:	67,8 0,371
	T30:	71,7 0,455
	T35:	76,2 0,448
	T40:	81,5 0,494
	T45:	87,9 0,532
	T50:	93,1 0,494
	T55:	101,1 0,523
	T60:	110 0,471
	T65:	119 0,509
	T70:	129,7 0,474
	T75:	139,5 0,546
	T80:	150,2 0,54
	T85:	159,4 0,567
	T90:	167,8 0,567
	T95:	176,8 0,41
	FBP:	201,3 ----
residual:	3 %	
loss:	0 %	
corrected	0,1 %	
recovery:	97 %	
corrected	96,9 %	
total	100 %	
corrected	99,9 %	
time	2,7 min	
final	0,6 min	
percent	96,8 %	
	percent	70 [C]:
	percent	100 [C]:
	percent	150 [C]:
	percent	200 [C]:
	driveability	529,6
	drypoint:	----- [C]

XII. 15% Νάφθα – 0% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	99,3 [kPa]	
Heater:	A=	70/B=200 FinAdj:
	%recov.	T[ψC] Flow[ml/min]
IBP:	35,5	----
T05:	47,1	0,456
T10:	51,9	0,561
T15:	57,1	1.099
T20:	61,5	0,518
T25:	65	0,346
T30:	71	0,399
T35:	75,9	0,47
T40:	80,7	0,485
T45:	88	0,524
T50:	94,9	0,513
T55:	101,5	0,437
T60:	111,2	0,479
T65:	122,8	0,487
T70:	135,8	0,552
T75:	144,9	0,618
T80:	155,5	0,599
T85:	161,8	0,677
T90:	170,3	0,63
T95:	181,3	0,545
FBP:	203,9	----
residual:	0,4 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	99,6 %	
corrected recovery:	99,5 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,6 min	
final heat adj. To FBP:	1,1 min	
percent recovered at FBP:	99,4 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	drive ability index	532,9
	drypoint:	----,- [C]

XIII. 15% Νάφθα – 0,5% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	100,3 [kPa]	
Heater:	A= 70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	36,6 ----
	T05:	48,8 0,5
	T10:	54,4 0,484
	T15:	59,7 0,452
	T20:	63,3 0,366
	T25:	66,9 0,391
	T30:	72,6 0,463
	T35:	76,8 0,46
	T40:	83,7 0,525
	T45:	88,3 0,514
	T50:	95,8 0,545
	T55:	103,6 0,535
	T60:	113,7 0,549
	T65:	125,5 0,538
	T70:	136,4 0,566
	T75:	145,8 0,62
	T80:	155,1 0,631
	T85:	162 0,68
	T90:	169,3 0,652
	T95:	179,7 0,61
	FBP:	202,4 ----
residual:	0,1 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	99,9 %	
corrected recovery:	99,8 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,5 min	
final heat adj. To FBP:	0,5 min	
percent recovered at FBP:	99,7 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	538,3
	drypoint:	----.- [C]

XIV. 15% Νάφθα – 1% Ντίζελ

T(Condenser):	10 [C]	
Atmospheric pressure:	100,2 [kPa]	
Heater:	A=70/B=	200 FinAdj:
	%recov.	T[C] Flow[ml/min]
	IBP:	36,4 ----
	T05:	49,5 0,487
	T10:	55 0,552
	T15:	58,6 0,465
	T20:	62,3 0,397
	T25:	66,3 0,36
	T30:	71,9 0,407
	T35:	76,9 0,426
	T40:	83,7 0,487
	T45:	88,8 0,472
	T50:	96,6 0,519
	T55:	104,9 0,47
	T60:	116 0,547
	T65:	126,6 0,513
	T70:	136,8 0,55
	T75:	147,2 0,592
	T80:	156,2 0,619
	T85:	164,1 0,663
	T90:	172,6 0,583
	T95:	180,4 0,577
	FBP:	206 ----
residual:	0,2 %	
loss:	0 %	
corrected loss:	0,1 %	
recovery:	99,8 %	
corrected recovery:	99,8 %	
total recovery:	100 %	
corrected total recovery:	99,9 %	
time to IBP:	2,5 min	
final heat adj. To FBP:	1,3 min	
percent recovered at FBP:	99,6 %	
	percent evaporated at:	70 [C]:
	percent evaporated at:	100 [C]:
	percent evaporated at:	150 [C]:
	percent evaporated at:	200 [C]:
	driveability index:	544,9
	drypoint:	----.- [C]

XV. 15% Νάφθα – 1,5% Ντίζελ

T(Condenser):	10[C]		
Atmospheric pressure	100,3[kPa]		
Heater:	A=	70/B=	200
	%recov.	T[C]	Flow[ml/min]
	IBP:	35,2	----
	T05:	47	0,516
	T10:	51,1	0,47
	T15:	55,9	0,427
	T20:	61,4	0,378
	T25:	64,5	0,335
	T30:	71,6	0,386
	T35:	76,8	0,464
	T40:	82,3	0,495
	T45:	88,9	0,491
	T50:	94,4	0,445
	T55:	103,3	0,48
	T60:	112,7	0,454
	T65:	125,8	0,498
	T70:	135,8	0,526
	T75:	146,6	0,547
	T80:	155,2	0,615
	T85:	162,4	0,605
	T90:	173	0,596
	T95:	182	0,412
	FBP:	207,2	----
residual:	0,9 %		
loss:	0 %		
corrected loss:	0,1 %		
recovery:	99,1 %		
corrected recovery:	99 %		
total recovery:	100 %		
corrected total recovery:	99,9 %		
time to IBP:	2,6 min		
final heat adj. To FBP:	0,6 min		
percent recovered at FBP:	98,9 %		
	percent evaporated at:	70 [C]:	
	percent evaporated at:	100 [C]:	
	percent evaporated at:	150 [C]:	
	percent evaporated at:	200 [C]:	
	driveability index:	532,9	
	drypoint:	----.-	[C]

XVI. 15% Νάφθα – 2% Ντίζελ

T(Condenser):	10[C]		
Atmospheric pressure:	100,1[kPa]		
Heater:	A= 70/B	200	FinAdj:
	%recov.	T[C]	Flow[ml/min]
	IBP:	32,5	----
	T05:	44	0,472
	T10:	49,6	0,415
	T15:	56,4	0,42
	T20:	60,6	0,398
	T25:	64,8	0,308
	T30:	70,5	0,396
	T35:	77,2	0,462
	T40:	81,9	0,503
	T45:	89,3	0,49
	T50:	95,7	0,537
	T55:	103,6	0,501
	T60:	113,5	0,465
	T65:	126,2	0,503
	T70:	137,1	0,545
	T75:	146,7	0,596
	T80:	155,6	0,652
	T85:	163,1	0,626
	T90:	172,3	0,583
	T95:	183,3	0,464
	FBP:	206	----
residual:	0,3 %		
loss:	0 %		
corrected	0,1 %		
recovery:	99,7 %		
corrected	99,7 %		
total	100 %		
corrected	99,9 %		
time	2,5 min		
final	0,9 min		
percent	99,5 %		
	percent	70 [C]:	
	percent	100 [C]:	
	percent	150 [C]:	
	percent	200 [C]:	
	driveability	533,8	
	drypoint:	-----	[C]

Πίνακας 23: Συγκεντρωτικός πίνακας για FBP και υπόλειμμα από τη μέθοδο D7344

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	Final Boiling Point, FBP (° C)	Υπόλειμμα (% w/w)
0%	0%	188,2	0
5% Νάφθα	0%	195,9	0,1
	0,5%	194,4	0,6
	1%	193,7	0,7
	1,5%	195,2	0,8
	2%	196,0	0
10% Νάφθα	0%	198,4	0,1
	0,5%	199,1	2,1
	1%	201,9	0,8
	1,5%	200,0	0,2
	2%	201,3	3,0
15% Νάφθα	0%	203,9	0,4
	0,5%	202,4	0,1
	1%	206,0	0,2
	1,5%	207,2	0,9
	2%	206,0	0,3

Παρατηρήσεις – Σχόλια

Ως προς το FBP

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της νάφθας υπάρχει σαφής αύξηση του FBP. Αυτό όμως δεν συμβαίνει με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ, κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της ASTM D86, αλλά και από την αύξηση βαρύτερων συστατικών με την προσθήκη ντίζελ.

Ως προς το υπόλειμμα

Οι μετρήσεις για το υπόλειμμα φαίνεται να μην έχουν καμία συνοχή μεταξύ τους, καμία συγκεκριμένη τάση, με πολλές διακυμάνσεις από την τιμή 0 έως και 3,0%w/w. Επίσης έρχεται σε αντίθεση με τη γενικά αυξητική τάση που αναμένεται με την αύξηση βαρύτερων συστατικών, όπως φαίνεται και από την ASTM D86.

Κεφάλαιο 3: Προτεινόμενη Εργαστηριακή μέθοδος

Η προτεινόμενη εργαστηριακή μέθοδος για τον υπολογισμό του υπολείμματος της βενζίνης βασίστηκε στον εξοπλισμό της ASTM D524, που αφορά τον υπολογισμό ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom στους 550 °C. Οι θερμοκρασιακές, όμως, συνθήκες εξέτασης ήταν διαφορετικές. Για τη συγκεκριμένη μέθοδο χρειάστηκαν:

- Όργανα-Συσκευές μεθόδου
- Υάλινα φιαλίδια συνολικής χωρητικότητας 8 ml (EN ISO 4262)
- Σύριγγα των 10 ml
- Διακριβωμένος ηλεκτρονικός ζυγός της METTLER TOLEDO μεγίστης δυναμικότητας 220 g με διακριτική ικανότητα 0,0001 g.
- Θερμοστατούμενο μπλοκ της εταιρίας Stanhope-Seta, διακριβωμένο με 4 υποδοχείς, που πρόκειται για συσκευή προσδιορισμού ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom (ASTM D524)
- Ξηραντήρας κενού
- Καταψύκτης σε λειτουργία στους -18 °C

3.1 Πειραματική διαδικασία

Μετρήθηκαν τα ίδια δείγματα, 5% νάφθα, 10% νάφθα, 15% w/w νάφθα , και το καθένα με επιμόλυνση 0,5%, 1%, 1,5% και 2% w/w ντίζελ.

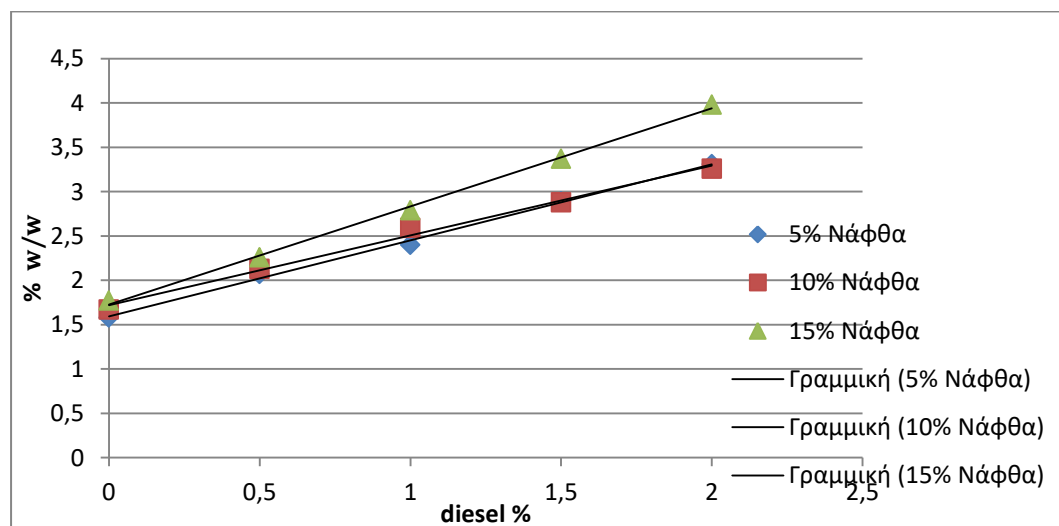


Εικόνα 2: Φούρνος για τον υπολογισμό του υπολείμματος

Τα δείγματα εισάγονται στην κατάψυξη στους $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, ώστε να επιτευχθεί σταθερό βάρος κατά τη ζύγιση της βενζίνης. Αντλούνται με τη σύριγγα 3-4 ml καυσίμου από το δείγμα και μεταφέρονται στο φιαλίδιο, το οποίο έχει προζυγιστεί. Σημειώνεται πως η μάζα του δείγματος είναι από $2,600\text{ g} \pm 0,05\text{ g}$ έως $2,900\text{ g} \pm 0,05\text{ g}$. Το φιαλίδιο που χρησιμοποιείται είναι γυάλινο με στενό λαιμό, όμοιο με αυτό που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom. Ο στενός λαιμός του φιαλιδίου δεν επιτρέπει την υπερχέλιση του καυσίμου και επομένως την απώλεια καυσίμου. Η στάθμη του καυσίμου μέσα στο φιαλίδιο είναι χαμηλή και για το λόγο αυτό οι απώλειες λόγω όγκου καυσίμου και εξάτμισης είναι αμελητέες. Η διάμετρος του φιαλιδίου είναι $24,7\text{ mm} \pm 0,5\text{ mm}$. Ζυγίζεται ξανά με το καύσιμο ώστε να καταγραφεί η μάζα του δείγματος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η θερμοκρασία του φούρνου ήταν πάντα στους $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ με χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο 20 min. Η θερμοκρασία αυτή και ο χρόνος παραμονής έχουν προκύψει ως βέλτιστες για τον προσδιορισμό του υπολείμματος βενζίνης έπειτα από συγκεκριμένες μελέτες για το λόγο αυτό. Σημειώνεται εδώ ο φούρνος είναι διακριβωμένος. Για κάθε σετ χρόνου θερμοκρασίας για κάθε μίγμα γίνονται 4 επαναλήψεις. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζεται η μάζα του υπολείμματος της βενζίνης και το επί τοις εκατό υπόλειμμα.

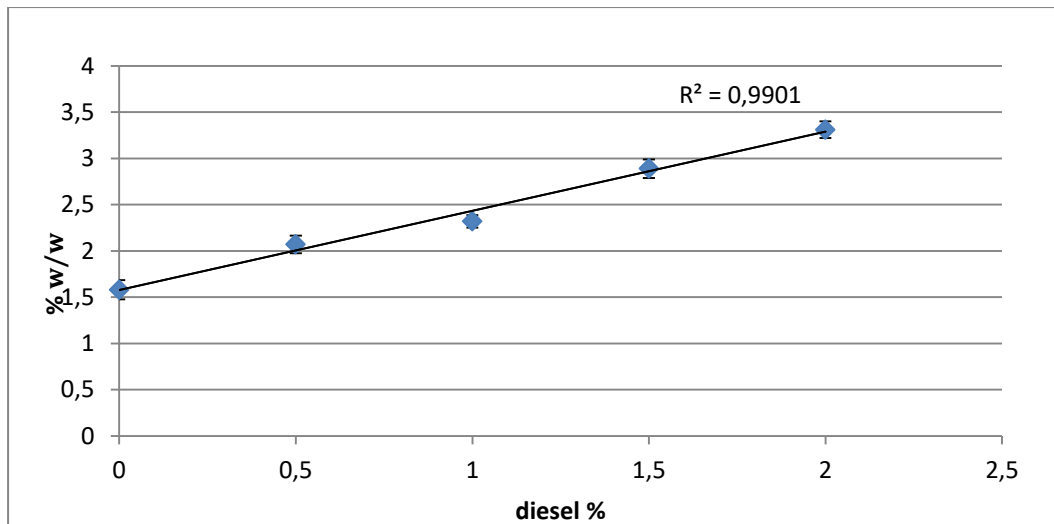
[20], [21], [22]

3.2 Αποτελέσματα



Σχήμα 15: Υπόλειμμα υπολογισμένο με την Προτεινόμενη Εργαστηριακή Μέθοδο για όλα τα ποσοστά νάφθας και ντίζελ

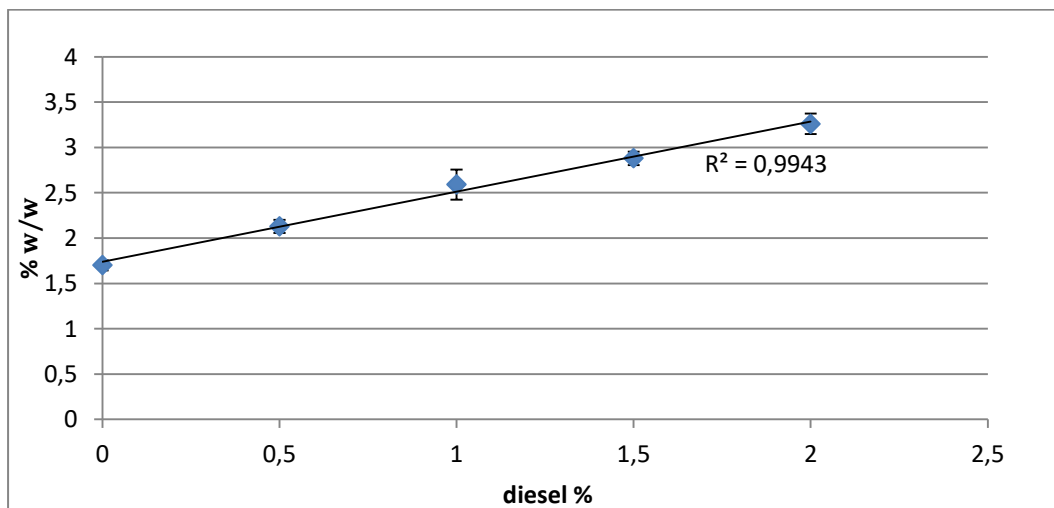
Με σύγκριση των μιγμάτων ως προς τα ποσοστά νάφθας, είναι εμφανές ότι με αύξηση της νάφθας, το υπόλειμμα είναι μεγαλύτερο, με πολύ μικρή διαφορά όμως ανάμεσα στα μίγματα με 5% και 10% νάφθα. Όσον αφορά το ντίζελ, η αύξηση του % w/w υπολείμματος είναι σαφής με αύξηση της επιμόλυνσης ντίζελ. Αυτό φαίνεται πιο καθαρά και στα παρακάτω διαγράμματα.



Σχήμα 16: Υπόλειμμα υπολογισμένο με την Προτεινόμενη Εργαστηριακή Μέθοδο για τα μίγματα με 5% νάφθα

Παρατηρείται σαφής αύξηση του υπολείμματος με αύξηση του ποσοστού ντίζελ, και μάλιστα με αρκετά καλή γραμμικότητα ($R^2 = 0,9901$)

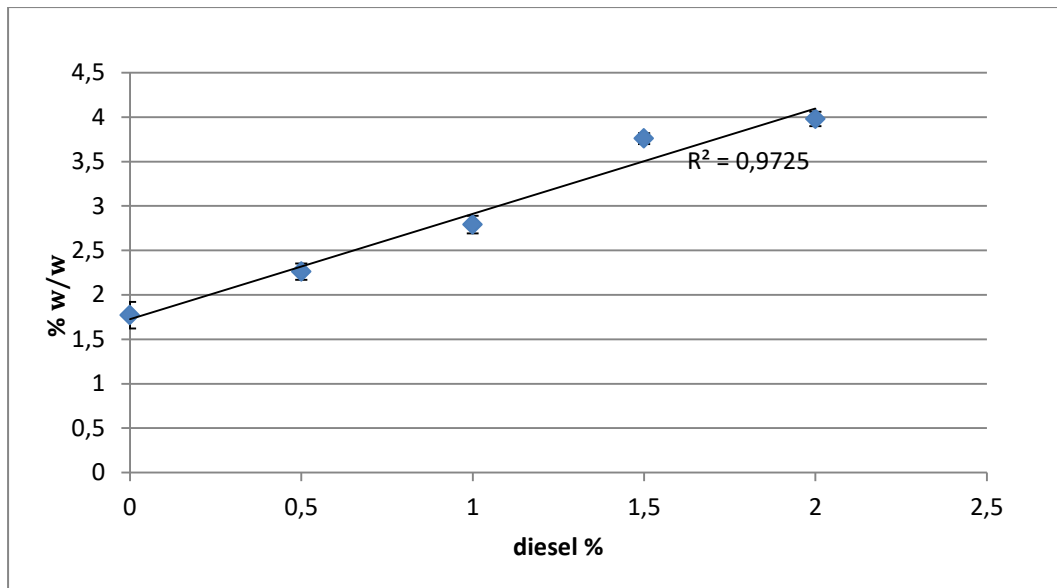
Μέγιστη Τυπική Απόκλιση: 0,10



Σχήμα 17: Υπόλειμμα υπολογισμένο με την Προτεινόμενη Εργαστηριακή Μέθοδο για τα μίγματα με 10% νάφθα

Παρατηρείται επίσης γραμμική αύξηση (σχεδόν τέλεια γραμμικότητα) του υπολείμματος με αύξηση του ποσοστού ντίζελ.

Μέγιστη Τυπική Απόκλιση: 0,11



Σχήμα 18: Υπόλειμμα υπολογισμένο με την Προτεινόμενη Εργαστηριακή Μέθοδο για τα μίγματα με 15% νάφθα

Επίσης παρατηρείται πολύ καλή γραμμικότητα και πάλι σταθερή αύξηση του υπολείμματος με αύξηση του ποσοστού ντίζελ.

Μέγιστη Τυπική Απόκλιση: 0,15

Πίνακας 24: Συγκεντρωτικός πίνακας του υπολείμματος με την Προτεινόμενη Εργαστηριακή Μέθοδο για όλα τα δείγματα

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	Υπόλειμμα (% w/w)
0%	0%	1,43
0%	100% (καθαρό Ντίζελ)	97,75
100% (καθαρή Νάφθα)	0%	2,24
5% Νάφθα	0%	1,58
	0,5%	2,07
	1%	2,4
	1,5%	2,89
	2%	3,31
10% Νάφθα	0%	1,67
	0,5%	2,13
	1%	2,59
	1,5%	2,88
	2%	3,26
15% Νάφθα	0%	1,77
	0,5%	2,26
	1%	2,79
	1,5%	3,37
	2%	3,98

Από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα είναι εμφανές ότι το υπόλειμμα αυξάνεται και με την αύξηση του ποσοστού νάφθας. Ως προς την αύξηση του ποσοστού ντίζελ, αναλύθηκε η συμπεριφορά του υπολείμματος στα παραπάνω διαγράμματα κάθε κατηγορίας μιγμάτων.

Παρατήρηση

Η αύξηση του υπολείμματος με την αύξηση της νάφθας και με την αύξηση του ντίζελ στη βενζίνη είναι απόλυτα λογική και αναμενόμενη. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, τα βαρύτερα συστατικά της νάφθας και του ντίζελ είναι αυτά που ευθύνονται για την αύξηση του υπολείμματος της βενζίνης. Το πολύ ενδιαφέρον στοιχείο στις συγκεκριμένες μετρήσεις είναι η σχεδόν τέλεια γραμμικότητα των διαγραμμάτων, οι μικρές τυπικές αποκλίσεις, αλλά και το γεγονός ότι οι τιμές για το %w/w υπόλειμμα είναι σταθερά αυξημένες από τις αντίστοιχες τιμές %w/w του υπολείμματος της απόσταξης. Αυτά τα στοιχεία αποδεικνύουν την αξιοπιστία αυτής της πειραματικής μεθόδου, αλλά αυτό θα σχολιαστεί αναλυτικότερα σε παρακάτω κεφάλαιο της παρούσας εργασίας.

Κεφάλαιο 4: Φασματοσκοπία IR

Ο σκοπός της συγκεκριμένης ανάλυσης είναι μια ενδεικτική ανάλυση της σύστασης των μιγμάτων μας και σύγκρισης με τις μετρήσεις τις χρωματογραφίας, μιας και η συγκεκριμένη μέθοδος δεν δίνει μετρήσεις αλλά εκτιμήσεις, εκτός από τη σύσταση του βενζολίου. Επιπλέον η βαθμονόμηση του οργάνου της PetroSpec που χρησιμοποιήθηκε έχει γίνει αποκλειστικά και μόνο για καθαρή βενζίνη, οπότε η προσθήκη νάφθας και ντίζελ αυξάνει και άλλο την αβεβαιότητα των εκτιμήσεων.

Η ανάλυση και ποσοτικοποίηση των ίδιων δειγμάτων έγινε μέσω του αναλυτικού οργάνου GS-1000 της PetroSpec, το οποίο χρησιμοποιεί μία αναλυτική φασματοσκοπική τεχνική με βάση την ακτινοβολία του μέσου υπερύθρου. Η ποσοτικοποίηση γίνεται με βάση την ποσότητα ακτινοβολίας που απορροφάται, η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του συστατικού στο προς μέτρηση δείγμα. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, η θερμοκρασία του οπτικού συστήματος πρέπει να μένει σταθερή και μεταξύ 15 – 32 °C, το οποίο επιτυγχάνεται χάρις στο θερμοηλεκτρικό σύστημα ελέγχου και απαιτεί ένα εξωτερικό σύστημα απαγωγής θερμότητας που ψύχει ή θερμαίνει το οπτικό σύστημα ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας. Το σύστημα ελέγχου περιλαμβάνει έναν αγωγό θερμότητας, ανεμιστήρες, θερμομονωτικό και τα πτερύγια ψύξης.

Η διαδικασία εκκίνησης και ανάλυσης κάθε δείγματος περιλαμβάνει αρχικά μία σειρά από διαγνωστικά που πραγματοποιεί αυτόματα η συσκευή και στη συνέχεια προθερμαίνεται για περίπου 25 λεπτά. Το δείγμα εισάγεται στο δοχείο δείγματος της συσκευής και η ελάχιστη ποσότητα που απαιτείται για την ανάλυση είναι 5 mL, αλλά συνιστάται η προσθήκη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας δείγματος για πιο ακριβή αποτελέσματα. Μετά την τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο, το κάλυμμα βιδώνεται επαρκώς ώστε να μείνει στεγανό το δοχείο. Η μέτρηση διαρκεί περίπου 3 λεπτά, από τα οποία περίπου 1 λεπτό γίνεται άντληση του δείγματος και 2 λεπτά διαρκεί η ανάλυσή του. Μετά το πέρας της ανάλυσης η συσκευή εμφανίζει τα αποτελέσματα στην οθόνη. Στην περίπτωση που το φάσμα υπερύθρου του προς ανάλυση καυσίμου είναι εκτός των φασματικών ορίων των δειγμάτων βαθμονόμησης, τότε οι αριθμοί οκτανίου του δείγματος προσδιορίζονται με γραμμική προεκβολή του μοντέλου υπολογισμού, το οποίο είναι ένα στατιστικό μέγεθος που ονομάζεται Απόσταση Mahalanobis, το οποίο συσχετίζει το πόσο απέχει το φάσμα του προς ανάλυση δείγματος από τα φάσματα των δειγμάτων βαθμονόμησης της συσκευής. Τέλος πραγματοποιούνται τακτικοί έλεγχοι διαρροών και του φίλτρου καυσίμου, ενώ το δοχείο ανάλυσης και το όργανο ξεπλένονται με τολουόλιο και στεγνώνονται με αέρα.

Η συσκευή GS-1000 της PetroSpec προσδιορίζει με πολύ καλή εκτίμηση:

- τους αριθμούς οκτανίου RON βάσει της μεθόδου ASTM D2699 (EN ISO 5164) και MON σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D2700 (EN ISO 5163).
- τη συνολική συγκέντρωση σε αρωματικούς, ολεφινικούς και κορεσμένους υδρογονάνθρακες γίνεται με βάση τη μέθοδο ASTM D1319 και του βενζολίου βάσει της μεθόδου ASTM D6277a (μέτρηση).
- την περιεκτικότητα των οξυγονούχων συστατικών (MTBE, EtOH, TAME, ETBE, DIPE, TBA, MeOH) και του οξυγόνου που περιέχονται στο δείγμα μετράται με βάση τη μέθοδο ASTM D5845.

[23]

Από τη συσκευή της PetroSpec προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 25: Αποτελέσματα από τη συσκευή Petrospec για τα καύσιμα βάσης και τα μίγματα χωρίς την προσθήκη ντίζελ

Ιδιότητα/Συστατικό	0% Νάφθα	100% Νάφθα	5% Νάφθα	10% Νάφθα	15% Νάφθα
	Καθαρή βενζίνη	Καθαρή Νάφθα			
RON	94,2	92,1	94,2	94,0	93,9
MON	86	79,5	85,6	85,4	85,0
ΜΕΘΑΝΟΛΗ %v/v	0	0	0	86	0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ %v/v	0	0	0	0	0
MTBE %v/v	7,2	0	7,0	6,7	6,3
DIPE	0,7	0,5	0,7	0,8	0,7
ETBE	0	1,2	0	0	0
TAME	3,8	1,2	3,8	3,7	3,5
TBA	0	0	0	0	0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ Wt%	2,04	0,46	2,00	1,95	1,83
ΞΥΛΟΛΙΟ %v/v	7,4	8,4	7,5	7,5	7,5
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ %v/v	7,6	1,2	7,7	7,0	7,0
ΟΛΕΦΙΝΕΣ %v/v	16,8	5,2	15,9	15,2	14,6
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ %v/v	43,1	52	43,4	44,0	44,7
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ %v/v	27,9	39,9	29,1	29,1	30,2
BENZOLIO %v/v	1,01	0	0,95	0,88	0,84

Πίνακας 26: Αποτελέσματα από τη συσκευή Petrospec για τα μίγματα με 5% νάφθα

Ιδιότητα/Συστατικό	5% Νάφθα			
	5%N - 0,5%D	5%N - 1%D	5%N - 1,5%D	5%N - 2%D
RON	94,1	94	93,9	93,7
MON	85,2	85,4	85,2	85,4
ΜΕΘΑΝΟΛΗ %v/v	0	0	0	0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ %v/v	0	0	0	0
MTBE %v/v	7,1	7,1	7,1	7,2
DIPE	0,7	0,7	0,7	0,8
ETBE	0	0	0	0
TAME	3,9	3,9	3,9	3,9
TBA	0	0	0	0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ Wt%	2,04	2,04	2,04	2,07
ΞΥΛΟΛΙΟ %v/v	7,3	7,3	7,2	7,2
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ %v/v	6,9	6,8	6,8	6,6
ΟΛΕΦΙΝΕΣ %v/v	15,4	14,5	15,1	14,5
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ %v/v	44,8	45,5	45,2	45,7
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ %v/v	28,1	28,5	28	27,9
BENZOLIO %v/v	0,85	0,84	0,86	0,84

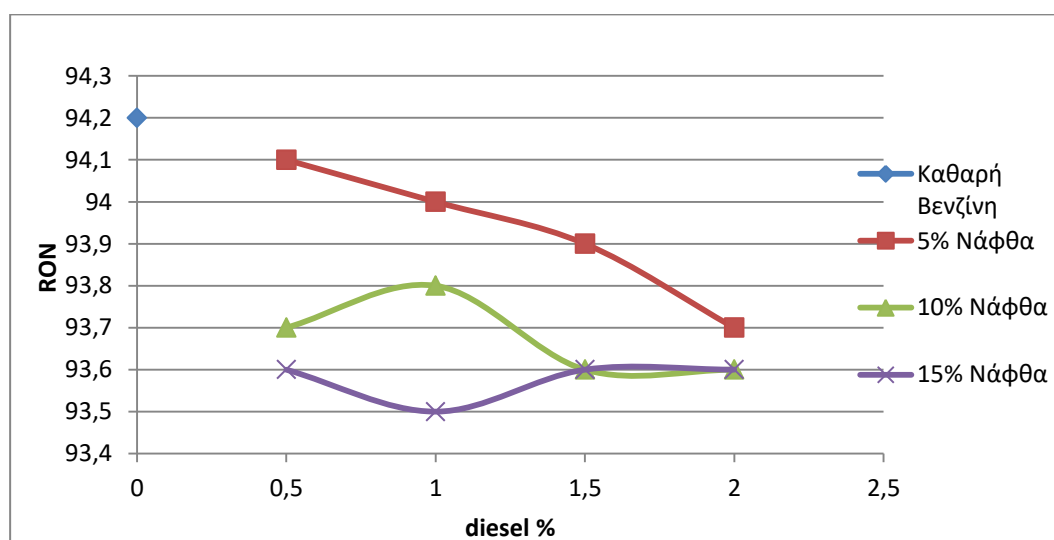
Πίνακας 27: Αποτελέσματα από τη συσκευή Petrospec για τα μίγματα με 10% νάφθα

Ιδιότητα/Συστατικό	10% Νάφθα			
	10%N - 0,5%D	10%N - 1%D	10%N - 1,5%D	10%N - 2%D
RON	93,7	93,8	93,6	93,6
MON	85,1	85,3	84,8	84,9
ΜΕΘΑΝΟΛΗ %v/v	0	0	0	0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ %v/v	0	0	0	0
MTBE %v/v	7	7,1	6,9	7
DIPE	0,7	0,8	0,7	0,8
ETBE	0	0	0	0
TAME	3,9	3,9	3,8	3,9
TBA	0	0	0	0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ Wt%	2,02	2,05	1,98	2,03
ΞΥΛΟΛΙΟ %v/v	7,2	7,1	7,3	7,1
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ %v/v	6,2	6,1	6,1	6,1
ΟΛΕΦΙΝΕΣ %v/v	12,8	13,1	12,7	12,9
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ %v/v	47,1	46,8	47,6	47
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ %v/v	28,5	28,4	28,2	28,4
BENZOLIO %v/v	0,73	0,77	0,73	0,72

Πίνακας 28: Αποτελέσματα από τη συσκευή Petrospec για τα μίγματα με 15% νάφθα

Ιδιότητα/Συστατικό	15% Νάφθα			
	15%N - 0,5%D	15%N - 1%D	15%N - 1,5%D	15%N - 2%D
RON	93,6	93,5	93,6	93,6
MON	84,8	84,9	84,9	84,6
ΜΕΘΑΝΟΛΗ %v/v	0	0	0	0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ %v/v	0	0	0	0
MTBE %v/v	6,8	6,6	6,2	6,2
DIPE	0,7	0,7	0,7	0,7
ETBE	0	0	0	0
TAME	3,8	3,6	3,4	3,4
TBA	0	0	0	0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ Wt%	1,97	1,9	1,79	1,79
ΞΥΛΟΛΙΟ %v/v	7,2	7,1	7,2	7,2
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ %v/v	5,7	5,9	6,5	6,5
ΟΛΕΦΙΝΕΣ %v/v	11,4	12,6	14,9	15,1
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ %v/v	48,1	47,7	45,8	45,6
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ %v/v	29,2	28,8	29	29
BENZOLIO %v/v	0,64	0,7	0,83	0,83

Αξίζει να τονισθεί το γεγονός ότι η συσκευή της Petrospec που βασίζεται στη φασματοσκοπία IR πραγματοποιεί μια καλή εκτίμηση μόνο των παραπάνω ιδιοτήτων και της σύστασης, εκτός από τη σύσταση σε βενζόλιο που αποτελεί μέτρηση. Δηλαδή, τα παραπάνω αποτελέσματα – εκτός του βενζολίου- δεν αποτελούν μετρήσεις, αλλά πολύ καλές εκτιμήσεις, και άρα θα πρέπει να υπάρχει μεγάλη επιφυλακτικότητα σε τυχόν συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη μέθοδο. Επιπροσθέτως, η συγκεκριμένη ανάλυση με την Petrospec αφορά αποκλειστικά και μόνο τη βενζίνη με τη σύστασή της. Αυτό σημαίνει ότι από τη στιγμή που μετρούνται μίγματα βενζίνης – νάφθας και βενζίνης – νάφθας – ντίζελ τα αποτελέσματα χάνουν και άλλο την αξιοπιστία τους και αποτελούν μια γενική ένδειξη. Για το λόγο αυτό, θα γίνει παρακάτω σύγκριση με τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας των καυσίμων βάσης ώστε να βγει συμπέρασμα για την απόκλιση των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας IR.



Σχήμα 19: Μεταβολή του RON με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ σε όλα τα μίγματα

Παρατηρείται γενικά πτωτική τάση του RON (αριθμός οκτανίου) με αύξηση της επιμόλυνσης με ντίζελ (και με την αύξηση της νάφθας), κυρίως όμως για τα μίγματα με 5% νάφθα. Αυτό είναι απόλυτα λογικό και ίσως έπρεπε να ανιχνευτεί και περαιτέρω μείωση στα μίγματα με 10% και 15%, καθώς μια βενζίνη με RON κοντά στο 95 παρασκευάζεται με πολύ συγκεκριμένες προδιαγραφές στη σύσταση. Οποιαδήποτε αλλαγή στη σύσταση, ειδικά με διαφορετικά καύσιμα, είναι σχεδόν βέβαιο ότι θα μειώσει τον αριθμό οκτανίων. Το πολύ αυξημένο θείο της νάφθας (820 ppm) είναι ένα από τα συστατικά της νάφθας που επηρεάζουν τον RON.

Σύγκριση με τη σύσταση από τα χρωματογραφήματα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, για να βγει κάποιο πόρισμα για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της συσκευής Petrospec, θα πρέπει να συγκριθούν κάποια αποτελέσματα με αυτά της χρωματογραφίας των καυσίμων βάσης.

Πίνακας 29: Συγκριτικός πίνακας για τη βενζίνη μεταξύ της φασματοσκοπίας IR και της χρωματογραφίας

	Φασματοσκοπία IR (Petrospec - εκτίμηση)	Χρωματογράφημα
Αρωματικά (% v/v)	27,9	27,47
Συνολικές Ολεφίνες (% v/v)	16,8	11,77
Συνολικά Κορεσμένα (% v/v)	43,1	50,30
Συνολικό Οξυγόνο (% w/w)	2,04	1,86
MTBE (% v/v)	7,2	6,97
TAME (% v/v)	3,8	3,46
Βενζόλιο (% v/v)	1,01	0,88

Παρατηρείται ότι γενικά οι αποκλίσεις της φασματοσκοπίας IR από το χρωματογράφημα δεν είναι μεγάλες, οι μόνες σημαντικές αποκλίσεις εμφανίζονται στη σύσταση των ολεφινών και στα κορεσμένα.

Πίνακας 30: Συγκριτικός πίνακας για τη νάφθα μεταξύ της φασματοσκοπίας IR και της χρωματογραφίας

	Φασματοσκοπία IR (Petrospec - εκτίμηση)	Χρωματογράφημα
Αρωματικά (% v/v)	39,9	42,13
Συνολικές Ολεφίνες (% v/v)	5,2	10,35
Συνολικά Κορεσμένα (% v/v)	52,0	26,54

Εδώ από τις λίγες τιμές που μπορούν να συγκριθούν, παρατηρείται ότι οι αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες από αυτές της βενζίνης. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι η συγκεκριμένη ανάλυση είναι φτιαγμένη για τη σύσταση της βενζίνης και σε άλλα καύσιμα έχει σημαντικές αποκλίσεις.

Πίνακας 31: Συγκριτικός πίνακας για το μίγμα με 5% νάφθα μεταξύ της φασματοσκοπίας IR και της χρωματογραφίας

	Φασματοσκοπία IR (Petrospec - εκτίμηση)	Χρωματογράφημα (υπολογιστικά)
Αρωματικά (% v/v)	29,1	33,77
Συνολικές Ολεφίνες (% v/v)	15,9	10,94
Συνολικά Κορεσμένα (% v/v)	43,4	44,94
Συνολικό Οξυγόνο (% w/w)	2,00	1,77
MTBE (% v/v)	7,0	6,80
TAME (% v/v)	3,8	2,40
Βενζόλιο (% v/v)	0,95	1,03

Πίνακας 32: Συγκριτικός πίνακας για το μίγμα με 10% νάφθα μεταξύ της φασματοσκοπίας IR και της χρωματογραφίας

	Φασματοσκοπία IR (Petrospec - εκτίμηση)	Χρωματογράφημα (υπολογιστικά)
Αρωματικά (% v/v)	29,1	34,79
Συνολικές Ολεφίνες (% v/v)	15,2	10,99
Συνολικά Κορεσμένα (% v/v)	44,0	44,41
Συνολικό Οξυγόνο (% w/w)	1,95	1,67
MTBE (% v/v)	6,7	6,53
TAME (% v/v)	3,7	3,36
Βενζόλιο (% v/v)	0,88	1,00

Πίνακας 33: Συγκριτικός πίνακας για το μίγμα με 15% νάφθα μεταξύ της φασματοσκοπίας IR και της χρωματογραφίας

	Φασματοσκοπία IR (Petrospec - εκτίμηση)	Χρωματογράφημα
Αρωματικά (% v/v)	30,2	35,74
Συνολικές Ολεφίνες (% v/v)	14,6	11,02
Συνολικά Κορεσμένα (% v/v)	44,7	43,76
Συνολικό Οξυγόνο (% w/w)	1,83	1,58
MTBE (% v/v)	6,3	6,23
TAME (% v/v)	3,5	3,21
Βενζόλιο (% v/v)	0,84	0,96

Η γενική παρατήρηση για τις παραπάνω συγκριτικές μελέτες είναι ότι η φασματοσκοπία IR με τη συσκευή της Petrospec δίνει μια πολύ καλή εκτίμηση των παραπάνω ιδιοτήτων. Στα μίγματα με νάφθα η μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται στη σύσταση των αρωματικών, όπου η Petrospec εμφανίζει λιγότερα και στις τρεις περιπτώσεις και στη σύσταση των συνολικών ολεφινών, όπου η Petrospec εμφανίζει αυξημένη την τιμή. Όπως έχει αναφερθεί ξανά η βαθμονόμηση της συσκευής έχει γίνει με καθαρή βενζίνη, για την οποία χρησιμοποιείται η μέθοδος. Συνεπώς, οι αποκλίσεις είναι απόλυτα λογικές με την προσθήκη νάφθας, είναι μάλιστα και μικρότερες από τις αναμενόμενες, καθώς η φασματοσκοπία IR αποτελεί ούτως ή άλλως μέθοδο εκτίμησης των ιδιοτήτων σύστασης (εκτός από τη σύσταση του βενζολίου που μετράται).

Λόγω της βαθμονόμησης για τη βενζίνη, θα πρέπει να υπάρχει ακόμη μεγαλύτερη επιφυλακτικότητα στα αποτελέσματα για τα μίγματα με τις επιμολύνσεις ντίζελ, το οποίο διαφέρει κατά πολύ περισσότερο από τη βενζίνη (από ότι διαφέρει η νάφθα). Παρόλα αυτά, η παραπάνω σύγκριση έδειξε ότι στο βαθμό της **εκτίμησης** - για μια ένδειξη των τιμών σύστασης και για το αν τηρούνται οι προδιαγραφές σε γενικά πλαίσια – μπορούμε να εμπιστευτούμε την παραπάνω μέθοδο, με τη σημείωση ότι με την προσθήκη ντίζελ οι αποκλίσεις θα είναι πιθανόν μεγαλύτερες.

Λαμβάνοντας υπόψη λοιπόν τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας IR για τα μίγματα με επιμόλυνση ντίζελ, μπορεί να εκτιμηθεί ότι όλα τα μίγματα είναι **εντός προδιαγραφών** κατά το EN 228 ως προς όλες τις ιδιότητες σύστασης.

Κεφάλαιο 5: Συγκριτική Μελέτη των μεθόδων

Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η σύγκριση μεταξύ των παραπάνω μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή των αποτελεσμάτων τους, για να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- Ποια μέθοδος φαίνεται να δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα απόσταξης, κυρίως ως προς το Τελικό Σημείο Βρασμού (FBP)
- Ποια μέθοδος φαίνεται να δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα ως προς τη μέτρηση του υπολείμματος των μιγμάτων βενζίνης.
- Ποια μέθοδος μπορεί να εμπιστευτεί για την τήρηση ή μη των προδιαγραφών κατά τα πρότυπα (EN 228).

5.1 Σύγκριση των Αποστάξεων

Η συγκεκριμένη σύγκριση αφορά τις μεθόδους της χειροκίνητης απόσταξης, κατά την ASTM D86 και της μεθόδου Mini, κατά την ASTM D7344-11a.

Πίνακας 34: Συγκριτικός πίνακας για IBP, FBP μεταξύ των μεθόδων ASTM D86 και D7344

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	Initial Boiling Point, IBP (° C)		Final Boiling Point, FBP (° C)	
		ASTM D86	ASTM D7344	ASTM D86	ASTM D7344
0%	0%	34,6	35,8	186,2	188,2
5% Νάφθα	0%	34	35,7	198	195,9
	0,5%	36	37,4	199	194,4
	1%	37	38,5	206	193,7
	1,5%	37	37	211	195,2
	2%	36	37,1	219	196
10% Νάφθα	0%	35	34,5	200	198,4
	0,5%	36	37,3	208	199,1
	1%	37	39	214	201,9
	1,5%	37	39,1	215	200
	2%	38	37,9	227	201,3
15% Νάφθα	0%	36	35,5	207	203,9
	0,5%	39	36,6	215	202,4
	1%	37	36,4	220	206
	1,5%	37	35,2	222	207,2
	2%	33	32,5	228	206

Initial Boiling Point, IBP

Παρατηρείται οι δύο μέθοδοι δεν έχουν μεγάλες διαφορές όσον αφορά την τιμή του IBP. Δεν υπάρχει καμία σταθερή τάση του IBP όσο αυξάνεται η επιμόλυνση με ντίζελ ή το ποσοστό νάφθας, οπότε δεν είναι εφικτό να βγει συμπέρασμα για το αν κάποια από τις δύο μεθόδους είναι πιο αξιόπιστη. Μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων αποτελεί η τιμή των 3,6° C, της τάξης του 6%.

Final Boiling Point, FBP

Εδώ παρατηρείται ότι στις μετρήσεις της χειροκίνητης απόσταξης (D86) υπάρχει σαφής και σταθερή αύξηση του FBP, τόσο ως προς την αύξηση της νάφθας, όσο και ως προς την αύξηση της επιμόλυνσης με ντίζελ. Αντίθετα, στις μετρήσεις της μεθόδου mini (D7344) υπάρχει αύξηση μόνο με την αύξηση της νάφθας και όσο ανεβαίνει το ποσοστό ντίζελ,

υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των δύο μεθόδων, ακόμα και της τάξης του 9%. Η τάση προς αύξηση του FBP που δείχνει η ASTM D86 με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ είναι λογική και αναμενόμενη, όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο της μεθόδου, καθώς το ντίζελ περιέχει βαρύτερα συστατικά από τη βενζίνη και έχει πολύ υψηλότερο Τελικό Σημείο Ζέσεως.

Το ότι η D7344 δεν ανιχνεύει αυτήν την τάση με την προσθήκη ντίζελ δείχνει ότι μικρές επιμολύνσεις βαριών συστατικών – όπως το ντίζελ – στη βενζίνη ίσως δεν δίνουν ακριβή αποτελέσματα με τη μέθοδο αυτή.

Ως προς τις προδιαγραφές

Πίνακας 35: Τήρηση ή μη της προδιαγραφής κατά το EN 228 ως προς το FBP από τις δύο μεθόδους

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	Τήρηση προδιαγραφής κατά EN 228 (FBP max = 210°C)	
		ASTM D86	ASTM D7344
0%	0%	Ναι	ναι
5% Νάφθα	0%	ναι	ναι
	0,5%	ναι	ναι
	1%	ναι	ναι
	1,5%	όχι	ναι
	2%	όχι	ναι
10% Νάφθα	0%	ναι	ναι
	0,5%	ναι	ναι
	1%	όχι	ναι
	1,5%	όχι	ναι
	2%	όχι	ναι
15% Νάφθα	0%	ναι	ναι
	0,5%	όχι	ναι
	1%	όχι	ναι
	1,5%	όχι	ναι
	2%	όχι	ναι

Παρατηρείται ότι η μέθοδος D7344 εμφανίζει όλα τα δείγματα εντός προδιαγραφής για το FBP. Αν ληφθεί υπόψη μας και τα παραπάνω συμπεράσματα για την αξιοπιστία της μεθόδου, θα πρέπει να εξαχθούν ως πιο αξιόπιστα τα αποτελέσματα της ASTM D86 και τα τελικά συμπεράσματα ως προς το FBP να εξαχθούν με βάση αυτήν.

5.2 Σύγκριση Μεθόδων για το Υπόλειμμα

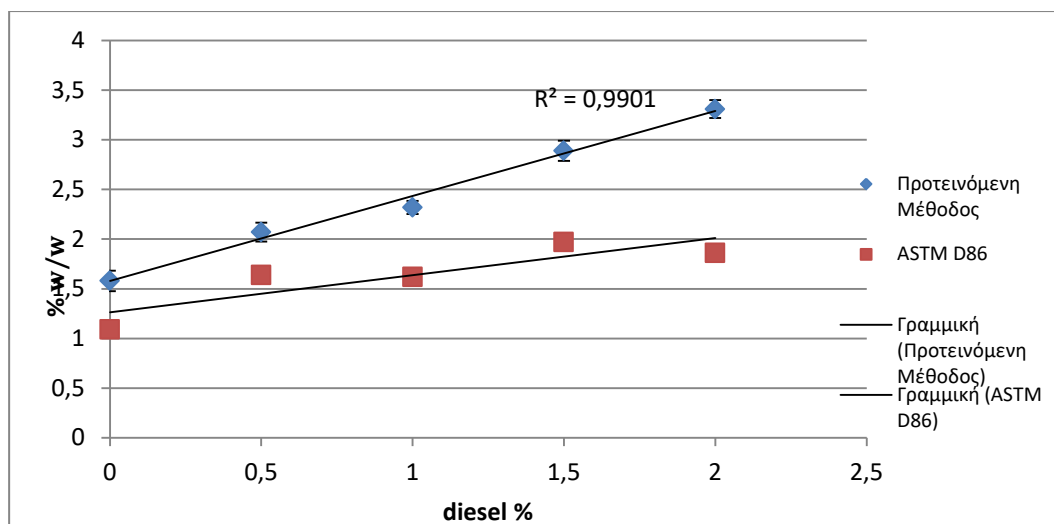
Για τη μέτρηση του υπολείμματος χρησιμοποιήθηκαν και οι 3 κύριες μέθοδοι της παρούσας διπλωματικής:

1. Χειροκίνητη Απόσταξη (ASTM D86)
 - a. Μέτρηση του όγκου του υπολείμματος (% v/v)
 - b. Ζύγιση της μάζας του υπολείμματος (% w/w)
2. Προτεινόμενη Μέθοδος για τον προσδιορισμό βαρέος υπολείμματος (% w/w) με τη χρήση φούρνου
3. Mini μέθοδος (ASTM D7344), με τη συσκευή Mini Distillation, που υπολογίζει το υπόλειμμα σε % v/v.

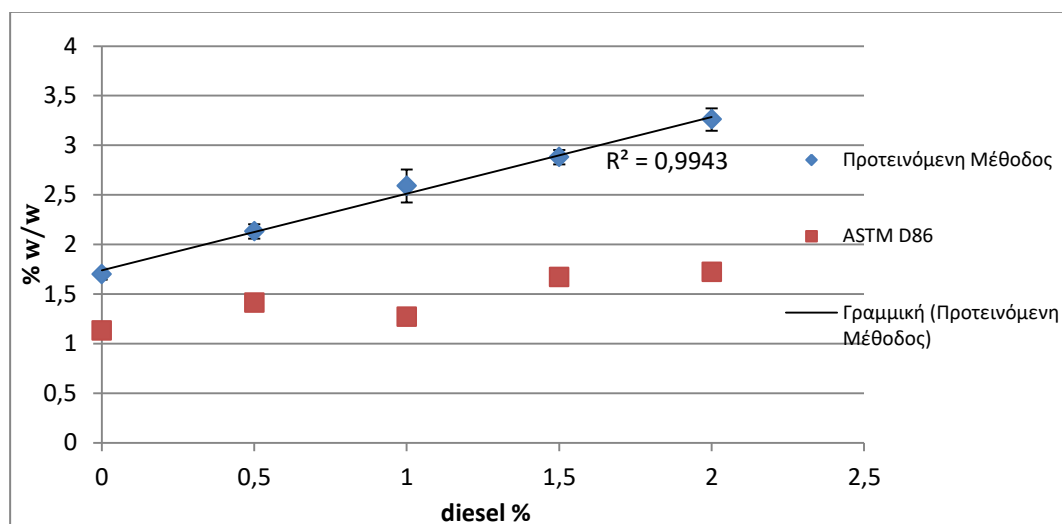
Πίνακας 36: Συγκριτικός πίνακας για το υπόλειμμα όλων των μιγμάτων με βάση τις 3 μεθόδους

Ποσοστό Νάφθας	Ποσοστό Ντίζελ	Υπόλειμμα (% v/v)		Υπόλειμμα (% w/w)	
		ASTM D86	ASTM D7344	ASTM D86	Προτεινόμενη Μέθοδος
0%	0%	0,8	0	1,01	1,43
5% Νάφθα	0%	0,8	0,1	1,09	1,58
	0,5%	1,4	0,6	1,64	2,07
	1%	1,1	0,7	1,62	2,4
	1,5%	1,5	0,8	1,97	2,89
	2%	1,4	0	1,86	3,31
10% Νάφθα	0%	0,8	0,1	1,13	1,67
	0,5%	1,2	2,1	1,41	2,13
	1%	0,8	0,8	1,27	2,59
	1,5%	1,4	0,2	1,67	2,88
	2%	1,2	3,0	1,72	3,26
15% Νάφθα	0%	0,8	0,4	1,19	1,77
	0,5%	1,8	0,1	1,25	2,26
	1%	1,0	0,2	1,38	2,79
	1,5%	1,4	0,9	1,72	3,37
	2%	1,6	0,3	1,92	3,98

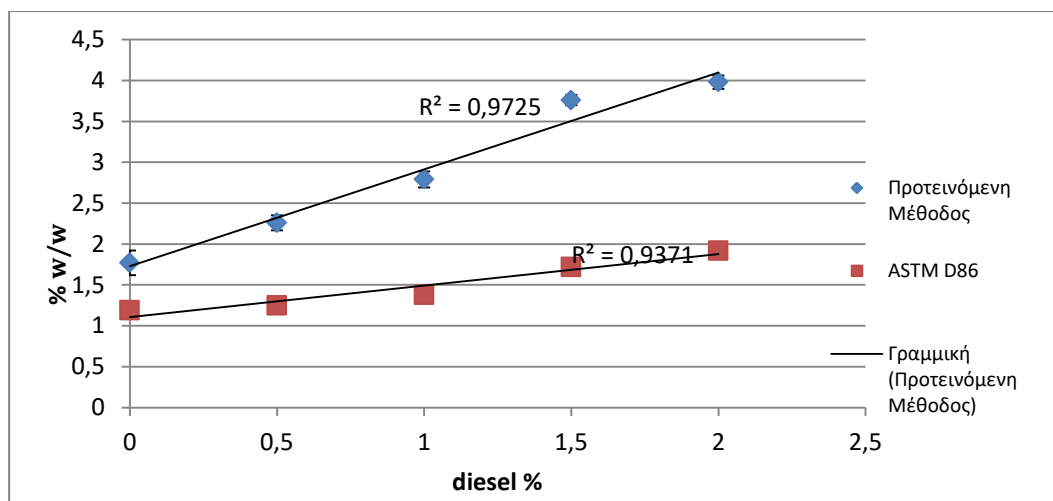
Για να γίνουν πιο ευκρινείς οι διαφορές μεταξύ των μεθόδων όσο αφορά το υπόλειμμα % w/w, παρουσιάζονται παρακάτω τα συγκριτικά διαγράμματα για κάθε μίγμα βενζίνης – νάφθας.



Σχήμα 20: Συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των μεθόδων προσδιορισμού υπολείμματος για τα μίγματα με 5% νάφθα



Σχήμα 21: Συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των μεθόδων προσδιορισμού υπολείμματος για τα μίγματα με 10% νάφθα

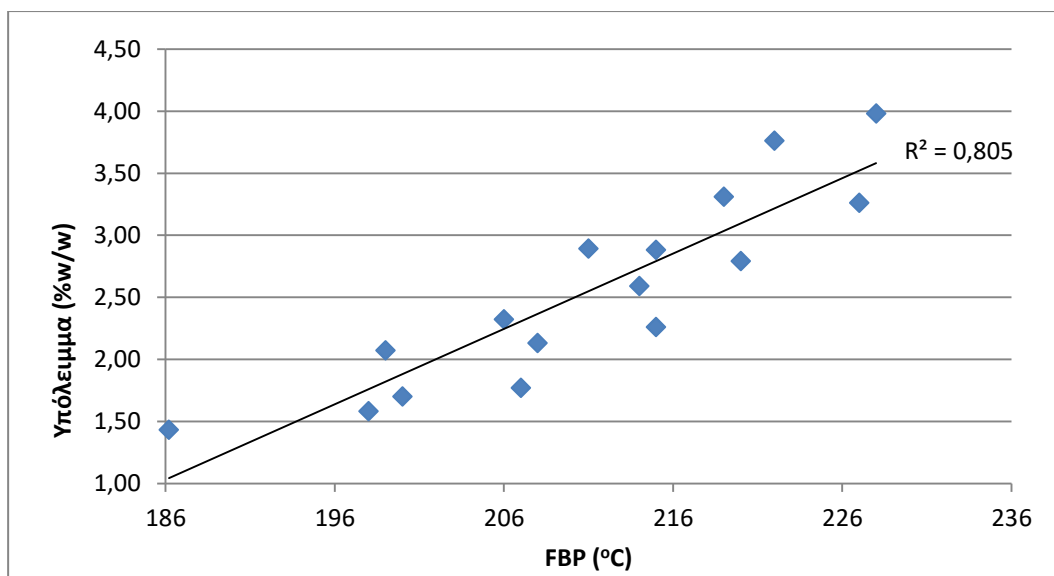


Σχήμα 22: Συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των μεθόδων προσδιορισμού υπολείμματος για τα μίγματα με 15% νάφθα

1^η Παρατήρηση: Η μόνη μέθοδος στην οποία υπάρχει σταθερή αύξηση στις τιμές του υπολείμματος όσο αυξάνεται το ποσοστό ντίζελ αλλά και η νάφθα – και μάλιστα με πάρα πολύ καλή γραμμικότητα όπως είδαμε παραπάνω – είναι η Προτεινόμενη Μέθοδος, με τη χρήση φούρνου. Στις υπόλοιπες μεθόδους (και για % v/v) παρατηρείται ότι δεν υπάρχει καμία σταθερή τάση και σαφή εικόνα για τη συμπεριφορά του υπολείμματος σε σχέση με την επιμόλυνση με ντίζελ ή με τη νάφθα. Μόνο η D86 για το % w/w φαίνεται να μας δείχνει αύξηση του υπολείμματος, όμως υπάρχουν τιμές που αποκλίνουν. Γραμμικότητα εντός επιτρεπτών ορίων εμφανίζει μόνο στα μίγματα με 15% νάφθα. Οι τιμές που υπολογίζονται κατ' όγκο (% v/v), τόσο από την D7344, όσο και από την D86 φαίνονται να μην έχουν καμία ακρίβεια και καμία συνοχή μεταξύ τους.

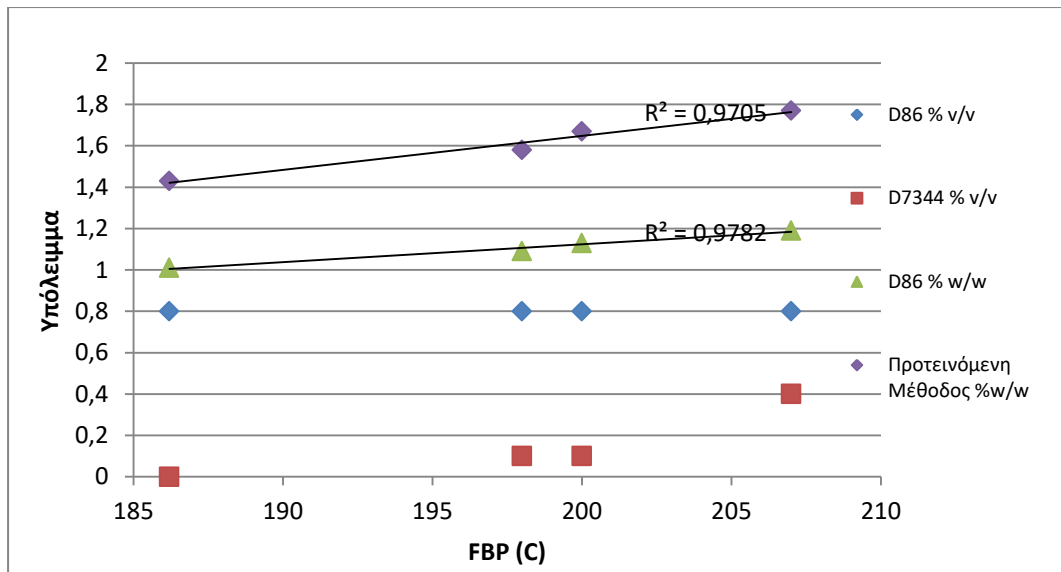
2^η Παρατήρηση: Τα αποτελέσματα της Προτεινόμενης Μεθόδου έχουν τις μεγαλύτερες τιμές υπολείμματος από όλες τις μεθόδους. Αν ληφθεί υπόψη και η πολύ καλή γραμμικότητα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι είναι η πιο αξιόπιστη μέθοδος από τις υπόλοιπες για τον προσδιορισμό του υπολείμματος βενζίνης με μικρή επιμόλυνση ντίζελ. Συγκρίνοντάς την με την D86 για το % w/w, η οποία φαίνεται πιο αξιόπιστη από τις άλλες δυο, παρατηρούμε ότι οι τιμές της Προτεινόμενης Μεθόδου είναι ακόμα και διπλάσιες από αυτές της D86 σε κάποια σημεία. Αυτό πιθανότατα μας δείχνει ότι ανιχνεύει ποσότητα υπολείμματος που δεν ανιχνεύεται από την ASTM D86.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ένας συνδυασμός της D86 με τη Προτεινόμενη Μέθοδο φούρνου για τη μέτρηση υπολείμματος: κατασκευάστηκε διάγραμμα του υπολείμματος, υπολογισμένο με τη συγκεκριμένη μέθοδο, συναρτήσεως των Τελικών Σημείων Ζέσεως (FBP) που προέκυψαν από τις αποστάξεις της D86. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί ότι στο συγκεκριμένο διάγραμμα δεν χωρίστηκαν τα μίγματα σε κατηγορίες, ανάλογα με το ποσοστό νάφθας, αλλά συμπεριλήφθηκαν όλα τα μίγματα με τη σειρά που αυξάνεται το FBP τους.



Σχήμα 23: Υπόλειμμα %w/w υπολογισμένο από την Προτεινόμενη Μέθοδο συναρτήσει των FBP από την ASTM D86

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι στη συνολική εικόνα των μετρήσεων υπάρχει αυξητική τάση του υπολείμματος όσο αυξάνεται το FBP. Παρόλα αυτά, σε μικρές διαφορές του FBP παρατηρούνται αποκλίσεις από αυτήν την αυξητική τάση. Επίσης δεν υπάρχει καλή γραμμικότητα στο διάγραμμα ($R^2 < 0,85$). Εξαιτίας αυτών των δύο λόγων, δεν είναι να ασφαλές να βγει συμπέρασμα για την τάση του υπολείμματος όσο αυξάνεται το FBP, είναι όμως βέβαιο ότι για μεγάλες αυξήσεις του FBP, το υπόλειμμα είναι μεγαλύτερο. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η αύξηση βαρύτερων συστατικών (όπως στη δική μας περίπτωση το ντίζελ και η νάφθα) σε ένα μίγμα βενζίνης είναι υπεύθυνη τόσο για την αύξηση του FBP, όσο και για την αύξηση του υπολείμματος. Αν όμως δεν είναι τα βαρύτερα συστατικά ο λόγος για την αύξηση του FBP, δεν μπορεί να εξαχθεί κανένα συμπέρασμα για τη συμπεριφορά του υπολείμματος.



Σχήμα 24: Μεταβολή του υπολείμματος από όλες τις μεθόδους για τα μίγματα μόνο με νάφθα συναρτήσει του FBP

Στο σχήμα 23 παρουσιάζονται τα FBP των μιγμάτων χωρίς προσθήκη ντίζελ, δηλαδή της καθαρής βενζίνης και των μιγμάτων βενζίνης – νάφθας. Εδώ παρατηρείται μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για τη συμπεριφορά του υπολείμματος με την αύξηση του FBP. Η ASTM D86 % v/v δεν δίνει καμία πληροφορία λόγω της έλλειψης ακρίβειας της μεθόδου. Η D7344 εμφανίζει αύξηση του υπολείμματος, χωρίς όμως αποδεκτή γραμμικότητα. Οι μέθοδοι D86 % w/w και η προτεινόμενη μέθοδος % w/w δείχνουν αύξηση του υπολείμματος όσο αυξάνεται το FBP και μάλιστα με πολύ καλή γραμμικότητα.

Συμπεράσματα

Όπως προκύπτει και από τα θεωρητικά στοιχεία της παρούσας διπλωματικής, η επιμόλυνση της βενζίνης με βαρύτερες ενώσεις, όπως είναι το ντίζελ, μπορεί να προκαλέσει ακόμη και σε μικρά ποσοστά προβλήματα σε έναν βενζινοκινητήρα, αλλά και αυξημένες εκπομπές στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν πολύ σημαντικό να κριθεί το ποια μέθοδος τελικά δίνει τα πιο ακριβή αποτελέσματα για τις αλλαγές στις ιδιότητες μιας βενζίνης με επιμόλυνση σε σχέση με μια καθαρή βενζίνη. Τα συμπεράσματα θα διαιρεθούν σε κατηγορίες που αφορούν: τα αποτελέσματα της απόσταξης (κυρίως για το FBP), τα αποτελέσματα για τον υπολογισμό του υπολείμματος, και την πιθανή μεταβολή συστατικών της βενζίνης που αυξάνουν τις εκπομπές.

Ως προς τα αποτελέσματα των αποστάξεων

Όπως παρατηρήθηκε παραπάνω, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τη συμπεριφορά της Αρχικής Θερμοκρασίας Ζέσεως της απόσταξης (IBP) και το ίδιο ισχύει και για τις θερμοκρασίες T50, T90, T95, καθώς οι τιμές δεν έχουν κάποια συγκεκριμένη τάση. Αυτό είναι φυσικό καθώς τα βαρύτερα συστατικά της περιοχής του ντίζελ αναμένεται να επηρεάσουν το τελικό σημείο ζέσεως και το υπόλειμμα της απόσταξης.

Όσον αφορά το Τελικό Σημείο Βρασμού (FBP), η μέθοδος EN ISO 3405 (ASTM D86) φαίνεται να δίνει τα πιο αξιόπιστα συμπεράσματα σε σχέση με την D7344. Ούτως ή άλλως, το πρότυπο EN 228 υποδεικνύει ως πιστοποιημένη μέθοδο για τον υπολογισμό του FBP και του υπολείμματος την EN ISO 3405, ουσιαστικά δηλαδή την ASTM D86. Καθώς η D86 είναι η επίσημα αποδεκτή μέθοδος, μπορεί να βγει με ασφάλεια το συμπέρασμα ότι το FBP έχει σταθερή αύξηση με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ. Είναι κάτι το αναμενόμενο, γιατί ένα βαρύτερο συστατικό από τη βενζίνη θα πρέπει να καθυστερεί την απόσταξή της, όταν αναμιγνύονται. Επίσης, το ντίζελ έχει πολύ υψηλότερο FBP, άρα είναι λογικό να αναμένεται ότι θα αυξήσει το FBP της βενζίνης, ακόμα και αν η επιμόλυνση είναι σε μικρά ποσοστά.

Ως προς την προδιαγραφή του EN 228 ($FBP_{max} = 210^{\circ} C$), μπορεί να εξαχθεί ότι:

- Μια βενζίνη με FBP κοντά στους $198^{\circ} C$, βγαίνει εκτός προδιαγραφών από επιμόλυνση 1,5% ντίζελ και άνω.
- Μια βενζίνη με FBP κοντά στους $200^{\circ} C$, βγαίνει εκτός προδιαγραφών από επιμόλυνση 1% ντίζελ και άνω.
- Μια βενζίνη με FBP κοντά στους $208^{\circ} C$, βγαίνει εκτός προδιαγραφών από επιμόλυνση 0,5% ντίζελ και άνω.

Ως προς τα αποτελέσματα για το υπόλειμμα

Όσον αφορά την ακρίβεια των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν:

- Τη χειρότερη εκτίμηση παρουσιάζει αδιαμφισβήτητα η αυτόματη μέθοδος **Mini, D7344**. Υπήρχαν περιπτώσεις που έδειχνε στα αποτελέσματα ακόμη και

υπόλειμμα 0% (ακόμα και με επιμόλυνση ντίζελ). Γενικά τα αποτελέσματά της δείχνουν πολύ μικρότερο υπόλειμμα από το αληθινό, αλλά χωρίς και κάποια σταθερή διαφορά σε σχέση με τις άλλες μεθόδους.

- Όσον αφορά την **ISO 3405** (ASTM D86), είναι η προτεινόμενη μέθοδος σύμφωνα με την EN 228 για την μέτρηση του υπολείμματος % v/v (με μέγιστο όριο το 2%). Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματά της για το % v/v δεν είχαν καμία συγκεκριμένη τάση ούτε και ήταν σταθερά. Κυμανθήκαν από 0,8% έως 1,5% και άλλαξαν ουσιαστικά με τυχαίο τρόπο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον τρόπο της μέτρησης, καθώς οι απώλειες από την ποσοτική μεταφορά του υπολείμματος από τον κλασματήρα στον μικρό ογκομετρικό κύλινδρο αναμένεται να είναι μεγάλες. Αντιθέτως, τα αποτελέσματα της D86 για το % w/w παρουσίαζαν σταθερή αύξηση, τόσο ως προς την αύξηση του ποσοστού ντίζελ, όσο και ως προς την αύξηση του ποσοστού της νάφθας. Είναι κάτι αναμενόμενο, διότι και το ντίζελ και η νάφθα είναι βαρύτερα συστατικά από τη βενζίνη, άρα στο υπόλειμμα είναι λογικό να μένουν παραπάνω υδρογονάνθρακες.
- Η **Προτεινόμενη Μέθοδος**, που χρησιμοποιεί τον εξοπλισμό της ASTM D524 για τον υπολογισμό του % w/w του υπολείμματος, φαίνεται να είναι η πιο αξιόπιστη μέθοδος από τις παραπάνω. Παρουσιάζει και μεγαλύτερα ποσοστά υπολείμματος, αλλά και σταθερή αύξηση με πολύ καλή γραμμικότητα (η μοναδική μέθοδος που δίνει γραμμικότητα) με την αύξηση του ντίζελ και της νάφθας.

Τα πλεονεκτήματα της Προτεινόμενης Μεθόδου είναι η εξοικονόμηση χρόνου σε σύγκριση με τη πρότυπη μέθοδο ISO 3405 που διαρκεί περίπου μια ώρα, η μικρή ποσότητα δείγματος (λιγότερο από 3g) και η ακρίβεια της μεθόδου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ενώ στην απόσταξη το καύσιμο θερμαίνεται διαδοχικά ως το τελικό σημείο βρασμού, στο φούρνο θερμαίνεται απότομα στο τελικό σημείο της απόσταξης (end point). Επίσης, τα αποτελέσματα ανάγονται στην μάζα όπου αποτελεί αναμφισβήτητο μέγεθος σε σύγκριση με τον όγκο, όπου μετρείται το υπόλειμμα στην πρότυπη μέθοδο, καθώς υπεισέρχονται οι παράγοντες της θερμοκρασίας και της πυκνότητας. Η προδιαγραφή για το υπόλειμμα σε % w/w είναι ανεπίσημη, ενώ η πρότυπη μέθοδος δε δίνει κανένα στοιχείο για την επαναληψιμότητα για την τιμή του υπολείμματος.

Προδιαγραφές

Σύμφωνα με την ASTM D86, όλα τα αποτελέσματα για το % v/v του υπολείμματος είναι εντός προδιαγραφών κατά το EN 228, δηλαδή μικρότερα από 2% v/v.

Ως προς άλλες ιδιότητες της βενζίνης

Από τη **φασματοσκοπία IR**, με τη συσκευή της **PetroSpec**, φαίνεται η εκτίμηση ότι μειώνεται ο **RON** (αριθμός οκτανίου) με την αύξηση του ποσοστού νάφθας και μόνο στην περίπτωση του μίγματος 5% νάφθα μειώνεται και με την αύξηση της επιμόλυνσης ντίζελ. Πιθανόν να χρειάζονται μεγαλύτερα ποσοστά ντίζελ για να μεταβάλλουν σημαντικά τον RON, όμως η συγκεκριμένη ανάλυση με την Petrospec έχει μεγάλη αβεβαιότητα στις εκτιμήσεις της, ειδικά όταν πρόκειται για μίγμα βενζίνης με ένα διαφορετικό καύσιμο και όχι καθαρή βενζίνη. Ο αριθμός RON σχετίζεται απόλυτα με την απόδοση του καυσίμου, την αντικροτικότητα και με τη σωστή λειτουργία του κινητήρα. Ένας κινητήρας που λειτουργεί με βενζίνη των 95 RON (συμβατικός κινητήρας I.X.) δεν επιτρέπεται να λειτουργήσει με βενζίνη με RON κάτω του 95 γιατί τότε θα προκληθούν

προβλήματα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η καθαρή βενζίνη είχε RON 94,2 σύμφωνα με τη συσκευή PetroSpec και με επιμόλυνση έφτασε μέχρι την τιμή 93,6. Σε αντιστοιχία με μια βενζίνη των 95 RON, θα έπεφτε πιθανότατα ο αριθμός RON κάτω του 94 με την προσθήκη βαρύτερου συστατικού.

Επίσης παρατηρήθηκε μικρή αύξηση των **αρωματικών** με την αύξηση του ποσοστού νάφθας. Η αύξηση των αρωματικών είναι και η μόνη μεταβολή συστατικού που μπορεί να επιβεβαιωθεί από τα στοιχεία του χρωματογραφήματος. Είναι αναμενόμενη, καθώς η νάφθα έχει σχεδόν διπλάσια περιεκτικότητα σε αρωματικά από τη βενζίνη.

Όσον αφορά τα μίγματα με ντίζελ, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα από τη φασματοσκοπία IR, παρά μόνο εκτίμηση, και σύμφωνα με τα αποτελέσματά της όλα τα μίγματα είναι εντός προδιαγραφών του EN 228 για όλες τις ιδιότητες σύστασης.

Γενικό Συμπέρασμα

Όσον αφορά την επιμόλυνση της βενζίνης με ποσοστά ντίζελ 0,5% - 2% w/w, για να βγει εκτός προδιαγραφής μια βενζίνη με βάση το FBP, θα πρέπει να έχει (χωρίς την επιμόλυνση) Τελικό Σημείο Ζέσεως πάνω από 195°C. Η ανίχνευση μιας τέτοιας επιμόλυνσης ντίζελ στη βενζίνη σίγουρα δεν μπορεί να γίνει με τη μέθοδο της απόσταξης EN ISO 3405 (ASTM D86). Όμως αν παρατηρηθεί αύξηση στο FBP πάνω από τους 210 °C, αυτό είναι ένδειξη για πιθανή επιμόλυνση του καυσίμου με βαρύτερες ενώσεις (λαμβάνοντας υπόψη και τα όρια αναπαραγωγισιμότητας).

Όσον αφορά την ακρίβεια της προτεινόμενης μεθόδου για τον προσδιορισμό του βαρέος υπολείμματος της βενζίνης, συμπεραίνεται ότι είναι η πιο ακριβής μέθοδος από τις υπόλοιπες που χρησιμοποιήθηκαν. Δίνει πολύ καλή γραμμικότητα στη μεταβολή του υπολείμματος ακόμη και μεταξύ μικρών ποσοστών επιμολύνσεων (όπως 0,5% έως 2% ντίζελ), παρόλο που οι διαφορές είναι μικρές σε τόσο μικρά ποσοστά. επικυρωθεί και να προταθεί ως (εναλλακτική) μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού βαρύτερων συστατικών της βενζίνης.

Βιβλιογραφία

1. Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2013
2. Chevron Products Company, “Motor Gasolines Technical Review (FTR-1)”, 2009
3. Karonis, D., Anastopoulos, G., Lois, E., Stournas S.: "Impact of Simultaneous ETBE and Ethanol Addition on Motor Gasoline Properties", SAE Technical Paper No. 2008-01-2503, 2008
4. R. E. Reynolds, “Fuel Specifications and Fuel Property Issues and their potential Impact on the Use of Ethanol as a Transportation Fuel”, Oak Ridge National Laboratory Ethanol Project, 2002
5. “Gasoline volatility and vehicle performance”, CONCAWE Report No. 2/12, May 2012, Brussels
6. European Standard EN 228, «Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods», Supersedes EN 228:2012, October 2012, CEN.
7. EN 590, Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods. European Committee for Standardization (CEN), 2013
8. Eran Sher, Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines, Academic Press, 1998
9. Λιάπης Ν. Ανάπτυξη ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης ποιότητας εφοδιαστικής αλυσίδας υγρών καυσίμων. Διδακτορική Διατριβή URI: <http://hdl.handle.net/123456789/7707>, Date: 2013-02-28
10. TAE 2013, Development of a New Method for the Determination of Heavy Residue in Motor Gasoline
11. EN 16270, Determination of High-Boiling Components Including Fatty Acid Methyl Esters in Petrol - Gas Chromatographic Method, 2012
12. Md. Ehsan, Md. Mahmudur Rahman and Md. Hasan Saadi, Effect Of Fuel Adulteration On Engine Crankcase Dilution, Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET), Dhaka, 2010
13. Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
14. Alan G. Lucas, «Modern Petroleum Technology», Vol. 2, Downstream, 6th Edition, John Wiley, 2000, U.S.A. 19. G. D. Hobson,
15. «Modern Petroleum Technology», 4th Edition, Applied Science Publishers LTD, UK, 1973
16. Kirk – Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol. 12, 4th Edition, Wiley – Interscience Publication, 1994, New York, U.S.A.]
17. EN ISO 3405, Petroleum Products – Determination of Distillation Characteristics at Atmospheric Pressure, 2011
18. ASTM International, D86-12, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, 2012
19. ASTM International, D7344-11a, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure (Mini Method), 2011
20. ASTM International, D524 -15, Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products, 2015
21. Karonis, D., Zannikou, Y., Giannouli, A., Zannikos, F.: "Development of a New Method for the determination of Heavy Residue in Motor Gasoline", 9th

- International Colloquium Fuels 2013 Conventional and Future Energy for Automobiles, 15 - 17 January 2013, Esslingen, Germany
22. Zannikou, Y., Karonis, D., Zannikos, F.: “Determination of High Boiling Point Components in Motor Gasoline by New Simple and Fast Test Method”, 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, Thessaloniki 15-19 September 2013
23. Εγχειρίδιο χρήσης PetroSpec GS1000 Gasoline Analyser – Συσκευή Ανάλυσης Βενζινών, ISO 9001:2000, Δεκέμβριος 2007