



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης
Βιομηχανικών Διαδικασιών

Συγκριτική Αξιολόγηση Μεθόδων Μέτρησης Αριθμού Κετανίου με Θάλαμο Σταθερού Όγκου

Διπλωματική Εργασία

Φοιτητής: Θεόδωρος Μουρτίδης

Επιβλέπων: Δημήτριος Καρώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής



Αθήνα 2016

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Συγκριτική Αξιολόγηση Μεθόδων Μέτρησης Αριθμού Κετανίου με Θάλαμο Σταθερού Όγκου» εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015 – 2016 στο «Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών» του «Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου» καθώς και στο χημείο των «Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας» του ομίλου «Ελληνικά Πετρέλαια».

Επί αυτής οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα διδάσκοντα, Αναπληρωτή Καθηγητή, κ. Καρώνη Δημήτριο για την εμπιστοσύνη που επέδειξε κατά την ανάθεση του θέματος αλλά και την στήριξη και συμβολή του κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών και της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ηρακλή Ζάχο για την πολύτιμη βοήθεια κατά τη διεκπεραίωση των πειραμάτων και τα συμβουλές του ως προς τη συγγραφή της εργασίας.

Επίσης οφείλω θερμές ευχαριστίες στην ηγεσία του ομίλου «Ελληνικά Πετρέλαια» που μου επέτρεψαν τη χρήση των αναλυτικών οργάνων τους για την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Ομοίως όλο το προσωπικό του χημείου, για την καθοδήγησή τους και τη βοήθεια ως προς την εξοικείωση με τις μεθόδους και λειτουργίες των αναλυτικών οργάνων μέτρησης.

Τέλος πρέπει να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξή της όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

1. Περίληψη.....	1
2. Abstract	3
3. Θεωρητικό Μέρος	5
3.1. Εισαγωγή	5
3.2. Ιστορία του Diesel	5
3.2.1. Η χρήση του Diesel στις μέρες μας	5
3.3. Παραγωγή του καυσίμου Diesel στα σύγχρονα διυλιστήρια	6
3.4. Σύσταση του καυσίμου Diesel.....	8
3.5. Περιγραφή λειτουργίας του Κινητήρα Diesel	10
3.6. Θεωρία Καύσης στον Κινητήρα Diesel	10
3.7. Αριθμός Κετανίου	12
3.7.1. Εναλλακτική μέτρηση του Αριθμού Κετανίου	13
3.7.2. Εναλλακτική προσέγγιση του Αριθμού Κετανίου	13
3.7.3. Εξάρτηση του Αριθμού Κετανίου από τη σύσταση του καυσίμου	15
3.7.4. Σημαντικότητα του Αριθμού Κετανίου	16
3.7.5. Βελτίωση του Αριθμού Κετανίου	17
3.8. Καύσιμα Αναφοράς	18
3.9. Αξιολόγηση Μετρήσεων	18
3.9.1. Επαναληψιμότητα	18
3.9.2. Αναπαραγωγιμότητα	19
4. Πειραματικό μέρος.....	20
4.1. Σκοπός	20
4.2. Δείγματα.....	20
4.3. Ιδιότητες Δειγμάτων.....	23
4.4. Πειραματική Διαδικασία	24
4.4.1. Μέθοδος ASTM – D7668 – Μέτρηση DCN με τη συσκευή CID 510 της PAC ..	24
4.4.2. Μέθοδος ASTM – D7170 / EN-16144 – Μέτρηση DCN με τη συσκευή FIT	28
4.4.3. Σύγκριση των μεθόδων ASTM – D7668 και ASTM D-7170	31
4.4.4. Μέτρηση των ιδιοτήτων των δειγμάτων	32
5. Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	36
5.1. Μίγματα secondary Reference Fuels T-26 / U-19	36

5.1.1.	Απεικόνιση των αποτελεσμάτων Αριθμού Κετανίου	38
5.1.2.	Μελέτη συσχέτισης των ιδιοτήτων των καυσίμων με τον αριθμό κετανίου..	41
5.2.	Δείγματα Ultra-Low Sulfur Diesel	47
5.2.1.	Απεικόνιση των αποτελεσμάτων Αριθμού Κετανίου	50
5.2.2.	Μελέτη συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων	52
5.2.3.	Μελέτη συσχέτισης των ιδιοτήτων των καυσίμων με τον αριθμό κετανίου..	58
5.2.4.	Δεύτερη σειρά μετρήσεων στη συσκευή CID 510.....	69
6.	Συμπεράσματα	71
7.	Βιβλιογραφία.....	74
Παράρτημα 1:	Ιδιότητες καυσίμων ULSD	76
Παράρτημα 2:	<i>Ιδιότητες Secondary Reference Fuels</i>	87

1. Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής έρευνας είναι η μελέτη πιθανής συσχέτισης μεταξύ δύο διαφορετικών μεθόδων μέτρησης Αριθμού Κετανίου προερχόμενου από το χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης ή Derived Cetane Number (DCN) σε θάλαμο σταθερού όγκου. Επιχειρήθηκε να συσχετιστούν οι μετρήσεις της συσκευής Cetane Ignition Delay (CID 510) της PAC, η οποία είναι κατασκευασμένη και σχεδιασμένη να λειτουργεί σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM – D7668, με αυτές της Fuel Ignition Tester (FIT), η οποία λειτουργεί σύμφωνα με την πρότυπη αναθεωρημένη μέθοδο ASTM – D7170 στο Αμερικανικό πρότυπο καθώς και την μη αναθεωρημένη πρότυπη μέθοδο EN-16144 στο Ευρωπαϊκό.

Για το λόγο αυτό έγινε μέτρηση του αριθμού κετανίου 30 δειγμάτων Ultra-Low Sulfur Diesels (Ντήζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο – ULSD), καθώς και 11 μιγμάτων των Secondary Reference Fuels (Δευτερογενών Καυσίμων Αναφοράς) T-26 και U-19. Η προέλευση των καυσίμων ULSD είναι 5 από δεξαμενές πετρελαίου, 5 από υδρογονοπυρόλυση, 8 από υδρογονοκατεργασία, 7 από υδρογονοαποθείωση και 3 μίγματα, ενώ έγινε χρήση και 2 καυσίμων αναφοράς. Το εύρος μετρήσεων DCN των δειγμάτων αυτών είναι από 40 έως 65. Οι αναλογίες των μιγμάτων των secondary reference fuels επιλέχθηκαν ώστε να καλύπτουν εύρος τιμών αναφοράς αριθμού κετανίου μεταξύ 40 και 70.

Ταυτόχρονα έγινε μέτρηση της πυκνότητας (EN ISO 12185), του κινηματικού ιξώδους (ISO – 3104), της περιεκτικότητας σε αρωματικά (EN – 12916), του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (EN – 116) και της καμπύλης απόσταξης (ISO – 3405:2011) του κάθε δείγματος καθώς και υπολογισμός του δείκτη κετανίου (EN – 4264:2007), ώστε να παρατηρηθεί η συμπεριφορά του αριθμού κετανίου με βάση αυτές τις ιδιότητες.

Από τη συσχέτιση των ιδιοτήτων, προέκυψε ότι η ποιότητα ανάφλεξης δεν μπορεί να αποδοθεί συναρτήσει μιας μόνο ιδιότητας. Παρόλα αυτά σημαντική επίδραση έδειξε να έχει η συγκέντρωση σε πολυαρωματικά. Αντίθετα ο δείκτης κετανίου έκανε πολύ καλή πρόβλεψη της τιμής αριθμού κετανίου στις μετρήσεις της CID 510, αλλά όχι και της FIT όπου εμφανίστηκαν μεγάλες αποκλίσεις.

Η συγκριτική αξιολόγηση των παραμέτρων λειτουργίας των δύο μεθόδων δεν παρουσίασαν ιδιαίτερες διαφορές. Κυριότερη θεωρήθηκε η διαφορά στη βαθμονόμηση των δύο

συσκευών, αφού χρησιμοποιούνται διαφορετικά καύσιμα, κάτι που συμβάλει στις όποιες αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων των δύο μεθόδων.

Ως προς την αναπαραγωγισιμότητα, η CID 510 παρουσιάζει πολύ μικρότερο εύρος, 4 μονάδες το ανώτερο έναντι 8 μονάδων το κατώτερο της FIT. Δηλαδή η ακρίβεια και η εκκεντρότητα των μετρήσεων της CID είναι ανώτερη, όπως επιβεβαιώθηκε και από τις τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων.

Η συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων δεν απέδωσε μαθηματική εξίσωση ικανή να περιγράψει το σύνολο των μετρήσεων των δειγμάτων ULSD. Οι δύο συσκευές όχι μόνο μετράνε διαφορετικά, αλλά εμφανίζουν διαφορετικό μοτίβο και δεν προκύπτει γραμμική συσχέτιση. Παρόλα αυτά, τα όρια αναπαραγωγισιμότητας είναι τόσο διαφορετικά που το σύνολο των μετρήσεων εμφανίζεται εντός αυτών της FIT. Επιχειρήθηκε η ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την προέλευσή τους, παρόλα αυτά ούτε από εκεί προέκυψε κάποια ασφαλής συσχέτιση, κυρίως λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων.

Η αντίστοιχη συσχέτιση για τα secondary reference fuels έδωσε εξαιρετικά αποτελέσματα. Επιβεβαιώθηκε ότι οι δύο συσκευές μετράνε διαφορετικά, όμως υπήρξε γραμμική συσχέτιση μεταξύ των μετρήσεων των δύο μεθόδων. Η CID έδωσε ακριβέστερα αποτελέσματα, συγκριτικά με την τιμή αναφοράς αριθμού κετανίου, σε υψηλές τιμές αριθμού κετανίου, ενώ στις χαμηλότερες πιο κοντά στην τιμή αναφοράς προέκυψαν οι τιμές της FIT. Σε πολύ χαμηλές τιμές, κάτω του 50 και οι δύο συσκευές έδειξαν να αποκλίνουν αισθητά.

Συμπερασματικά, από τα αποτελέσματα δεν προέκυψε ξεκάθαρη γραμμική συσχέτιση των δύο μεθόδων, αλλά ούτε αποκλείστηκε η ύπαρξή της. Τα δεδομένα αυτά είναι αρκετά για μια πρώτη μελέτη, όμως για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων θα πρέπει να συνεχιστεί η έρευνα με την προσθήκη περισσότερων δειγμάτων και αύξηση του αριθμού των μετρήσεων κάθε δείγματος.

2. Abstract

The purpose of this diploma thesis project is to conduct a research on whether there is a correlation between two different test methods for the determination of the Derived Cetane Number (DCN) of diesel fuels using a constant volume chamber. It was attempted to relate the measurements of the Cetane Ignition Delay (CID 510) manufactured by PAC, which is designed to operate according to the standard method ASTM – D7668, to those of Fuel Ignition Tester (FIT), which operates according to the revised standard method ASTM – D7170 in the American standard and the non-revised standard method EN – 16144 in the European one.

For that reason, 30 Ultra-Low Sulfur Diesel samples were measured, as well as 11 Secondary Reference Fuels blends consisted of T-26 and U-19. 5 ULSDs are from diesel tanks, 5 from hydro –cracker, 8 from hydro – treater, 7 from hydro – desulfurization and 3 are mixtures, as well as 2 are reference fuels. The DCN's measurement range is from 40 to 65. The secondary reference fuels blends' volume percentage of each fuel was chosen in order to get reference values of cetane number between 40 and 70.

In addition to these, density (EN ISO – 12185), kinematic viscosity (ISO – 3104), aromatic hydrocarbon content (EN – 12916), Cold Filter Pour Point (EN – 116) and distillation curves (ISO – 3405:2011) were measured while the Cetane Index (EN – 4264:2007) was calculated, so that the behavior of cetane number according to these properties may be observed.

From this relation, it occurred that ignition quality cannot be expressed by one single property. Nonetheless it is observed that the polyaromatic content of the fuel has significant effect on it. On the contrary, cetane index has predicted really well the DCN measurements of CID 510, but not those of FIT which showed big divergence.

The benchmarking of the operating conditions of these two methods did not show many differences. As the main one may be considered the differences in calibration, as two different fuels are used, which enhances the divergence between the measurements of these two methods.

Regarding reproducibility, CID 510 shows a really small range of 4 points maximum versus the 8 points minimum of the FIT 's one. In other words, the precision and eccentricity of the CID's measurements is better, as it is confirmed by the standard deviation of the measurements.

As a result of the correlation of these two methods, no equation occurred capable of describing all the ULSD samples. The two devices, not only they result in different measurements, but they show different patterns and there is no linear correlation between them. Nevertheless, the difference of the reproducibility limits of the two methods is so big that all the samples appear to be inside the FIT's ones. There was an attempt to categorize the samples by their origin, though no correlation appeared, due to the small amount of samples.

As about the secondary reference fuels blends, it appears that there is linear correlation between the two apparatuses although it is confirmed that their measurements are different. CID's measurements match greatly the reference values of the cetane number when measuring at high values while FIT's at lower. When measuring very low values of DCN, below 50, it appears that both devices' measurements have diverge greatly from the reference values.

In conclusion, the study resulted in no clear linear correlation between the two methods, yet one was neither precluded. This data should be enough for a first research, though for making stable conclusions it should proceed, adding more samples or even raising the number of measurements of each sample.

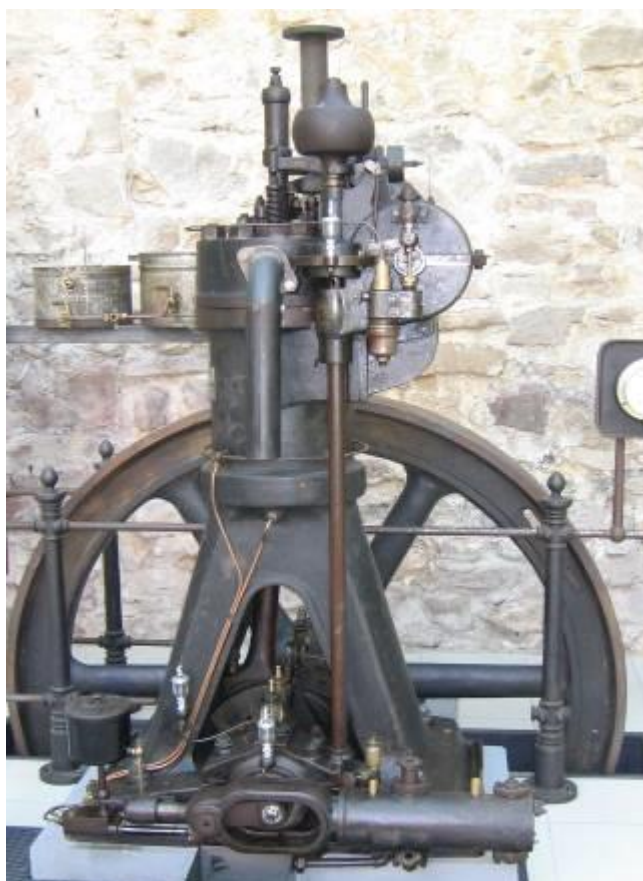
3. Θεωρητικό Μέρος

3.1.Εισαγωγή

Το πετρέλαιο Diesel είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, όπου η ανάφλεξη δεν γίνεται με σπινθήρα αλλά με συμπίεση.

3.2.Ιστορία του Diesel

Ο κινητήρας Diesel πήρε το όνομά του Γερμανού Rudolf Diesel, στον οποίο ανήκει η ευρεσιτεχνία του πρώτου κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση το 1892, ο οποίος αρχικά σχεδιάστηκε να λειτουργεί με σκόνη κάρβουνου. Η αποτυχία αυτού του εγχειρήματος οδήγησε στη χρήση καυσίμου έναντι της σκόνης. Κάπως έτσι ξεκίνησε η χρήση ενός πετρελαϊκού καυσίμου, το οποίο μέχρι τότε δεν είχε κάποια εφαρμογή. Ο πρώτος κινητήρας, μονοκύλινδρος απόδοσης 25 ίππων κατασκευάστηκε από τη Γερμανική εταιρεία M.A.N το 1897, υπό την επίβλεψη του δόκτορα Diesel. Ένα



μόλις χρόνο αργότερα ο Adolphus Busch κατασκεύασε τον πρώτο δικύλινδρο ντηζελοκινητήρα απόδοσης 60 ίππων στις ΗΠΑ. Τα επόμενα χρόνια ο κινητήρας άρχισε να βρίσκει όλο και περισσότερες εφαρμογές. Το 1925 στις ΗΠΑ λειτούργησε ο πρώτος πετρελαιοκίνητος σιδηρόδρομος, το 1930 εμφανίστηκαν τα πρώτα ντηζελοκίνητα οχήματα, ενώ το 1931 επεκτάθηκε και στα τρακτέρ και το 1932 στα αστικά λεωφορεία. Μάλιστα το Μάιο του 1934 καταγράφηκε ρεκόρ υψηλότερης μέσης ταχύτητας κίνησης επιβατικού σιδηρόδρομου, ο οποίος ταξίδεψε από το Κολοράντο στο Ιλινόις με μέση ταχύτητα 124 χλμ/ώρα, έχοντας μέγιστη ταχύτητα 181 χλμ/ώρα^{[6],[1]}.

3.2.1. Η χρήση του Diesel στις μέρες μας

Σήμερα το καύσιμο προκύπτει από την ανάμιξη διαφόρων κλασμάτων του διυλιστηρίου που αποστάζουν μεταξύ των 150 °C και 180 °C. Οι κινητήρες αυτοί είναι οι πλέον

αποδοτικοί, αφού μετατρέπουν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας του καυσίμου σε κίνηση από κάθε άλλον (εκτός της πυρηνικής ενέργειας, η οποία πάντως δεν αναμένεται σύντομα να βρει ευρεία εφαρμογή για λόγους ασφάλειας). Βρίσκουν εφαρμογή στις εξής κατηγορίες:

- Σε αυτοκίνητα Ι.Χ. ή φορτηγά μεγάλου κυβισμού, όπου το καύσιμο έχει προδιαγραφές Diesel Κίνησης.
- Στη ναυτιλία για τους πετρελαιοκινητήρες των πλοίων, με προδιαγραφές Ναυτιλιακού Diesel.
- Στη θέρμανση χώρων με προδιαγραφές Πετρελαίου Θέρμανσης.

Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις οι προδιαγραφές είναι διαφορετικές. Αυτές οι διαφορές οφείλονται στη χρήση για την οποία προορίζεται το καύσιμο και αφορούν είτε στην απόδοση του κινητήρα είτε σε περιβαλλοντικούς περιορισμούς. Ένα αυτοκίνητο Ι.Χ. έχει μεγάλες απαιτήσεις σε ισχύ ώστε να μπορεί να σταθεί επάξια απέναντι σε ένα βενζινοκίνητο όχημα, άρα πρέπει να έχει τη δυνατότητα να αναπτύξει όσο το δυνατόν υψηλότερες στροφές. Συνεπώς απαιτείται πιο αποτελεσματικό καύσιμο. Αντίθετα στην περίπτωση του πετρελαίου θέρμανσης δεν υπάρχει καμία απαίτηση σε ισχύ, αφού η μόνη του δραστηριότητα είναι να θερμαίνει νερό εντός φλογοθάλαμου καύσης. Το Ναυτιλιακό καύσιμο έχει μεν αυστηρότερες προδιαγραφές του πετρελαίου θέρμανσης, εντούτοις η χρήση των Diesel Generators αφορά την είσοδο των πλοίων σε λιμάνια είτε την προθέρμανση του κύριου καυσίμου, του μαζούτ (Fuel Oil). Ως εκ τούτου οι προδιαγραφές του είναι ελαστικότερες του Diesel κίνησης.

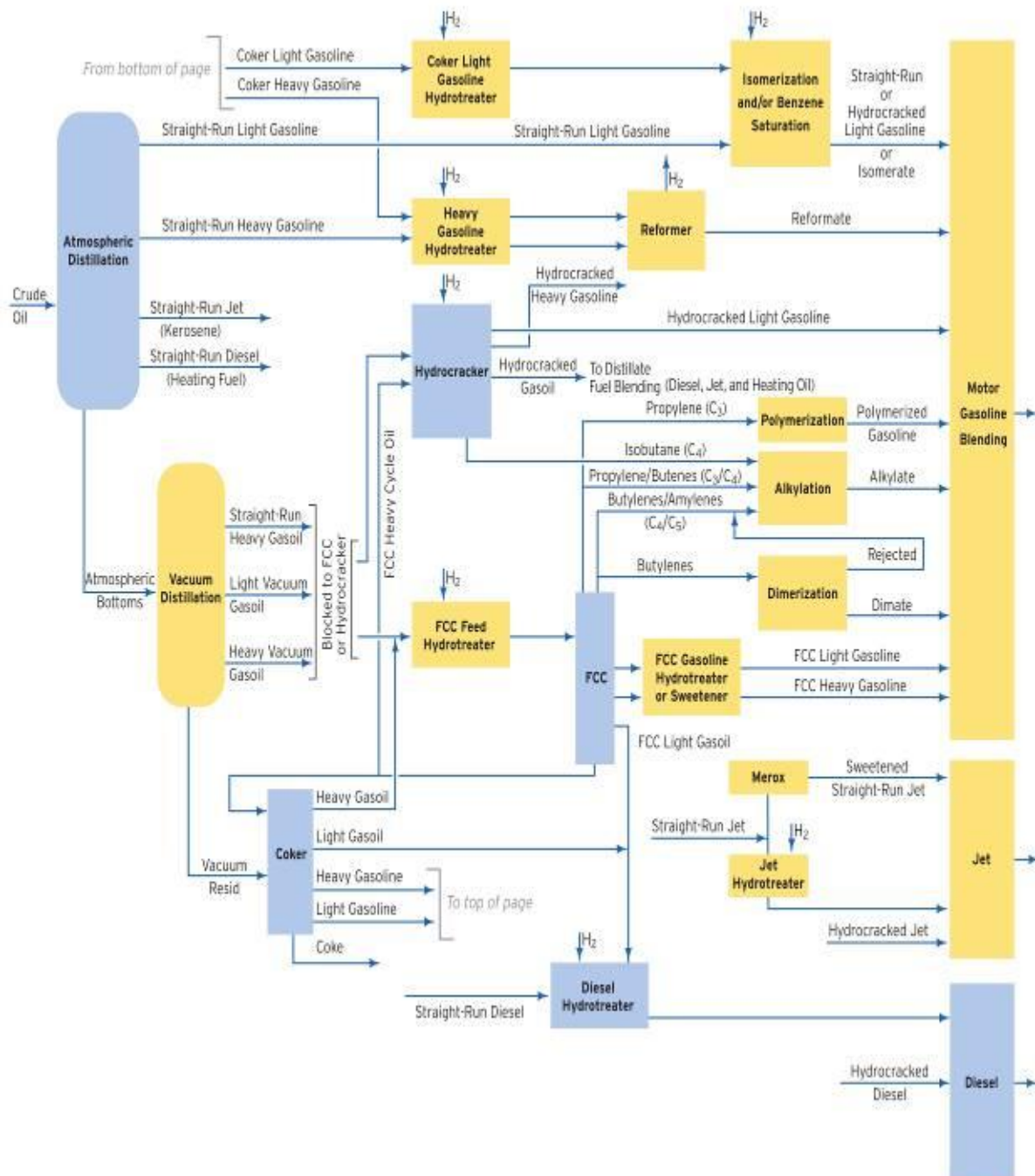
3.3. Παραγωγή του καυσίμου Diesel στα σύγχρονα διυλιστήρια

Η ζήτηση του καυσίμου έχει αυξηθεί έντονα τα τελευταία χρόνια. Με την εξέλιξη των κινητήρων που πλέον είναι καθαρότεροι ακόμη κι από τους βενζινοκινητήρες, η χρήση του πετρελαίου κίνησης επεκτάθηκε ακόμη και στα ιδιωτικής χρήσης οχήματα. Αυτό οδήγησε στην ανάγκη παραγωγής μεγαλύτερης ποσότητας καυσίμου diesel που με τη σειρά του ώθησε στην ανάγκη για εκμετάλλευση των υπολειμματικών καυσίμων και μετατροπή τους σε λευκά, συμπεριλαμβανομένης της περιοχής του diesel. Για το λόγο αυτό, η παραγωγή προκύπτει από την ανάμιξη πολλών κλασμάτων ενός διυλιστηρίου, συμπεριλαμβανομένου του ατμοσφαιρικού αποστάγματος της περιοχής των gasoil (ατμοσφαιρικό gasoil). Ανάλογα με το σχεδιασμό κάθε συγκροτήματος, τα ρεύματα που παράγονται και χρησιμοποιούνται είναι διαφορετικά. Το σύνολο των ροών που συναντώνται στις βιομηχανίες παγκοσμίως είναι:

- Ατμοσφαιρικό gasoil. Είναι το προϊόν της ατμοσφαιρικής απόσταξης το οποίο υπόκειται υδρογονοαποθείωση ώστε η προδιαγραφή σε θείο να είναι max 10 ppm.
- Light Cycle Oil (LCC). Πρόκειται για σχετικά μικρή ποσότητα παραγωγής καυσίμου της περιοχής του diesel, πολύ χαμηλής όμως ποιότητας που παράγεται κατά την καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (Fluid Catalytic Cracker ή FCC) gasoil κενού (Vacuum Gasoil ή VGO). Δεν υπάρχει ανάγκη για αποθείωση, αφού η τροφοδοσία είναι ήδη αποθειωμένη για να μην δηλητηριάζεται ο καταλύτης. Πριν την τελική χρήση του υπόκειται υδρογονοκατεργασία, προκειμένου να κορεστούν οι ακόρεστες ενώσεις που προέκυψαν από την πυρόλυση. Η προσθήκη του γίνεται σε καλής ποιότητας μίγματα και μέχρι την επιτρεπτή ποσότητα ώστε να μην βγει το προϊόν εκτός προδιαγραφής.
- Gasoil υδρογονοπυρόλυσης. Παράγεται από την έντονη πυρόλυση, παρουσία υδρογόνου και καταλύτη, των VGO και βαρέως gasoil εξανθράκωσης. Τα προϊόντα είναι κορεσμένα, λόγω της παρουσίας του υδρογόνου, ενώ η ποιότητά τους κρίνεται εξαιρετική για καύσιμο diesel. Επίσης η παρουσία του υδρογόνου εγγυάται την απομάκρυνση του θείου, συνεπώς πληρείται κι αυτή η προδιαγραφή.
- Gasoil εξανθράκωσης. Η εξανθράκωση συναντάται σε τρεις μορφές, με την κύρια διαφορά να έγκειται στην μετατροπή της τροφοδοσίας και την ενεργειακή αξιοποίηση των παραπροϊόντων:
 1. Απλή εξανθράκωση
 2. Εξανθράκωση με υστέρηση
 3. Ευέλικτη εξανθράκωση

Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι ακόρεστα, συνεπώς απαιτείται η ύπαρξη υδρογονοπυρόλυσης ώστε να τα αναβαθμίσει σε εξαιρετικής ποιότητας gasoil για παραγωγή diesel.
- Κηροζίνη. Μολονότι πρόκειται για ένα προϊόν μεγαλύτερης αξίας από το diesel, μια σεβαστή ποσότητα οδηγείται στο μίγμα παραγωγής του τελικού προϊόντος καθότι βελτιώνει σημαντικά τις ψυχρές του ιδιότητες.

Ακολουθεί διάγραμμα ροής ενός σύγχρονου πλήρως ολοκληρωμένου διυλιστηρίου, όπου με μωβ χρώμα παρουσιάζονται οι ροές του diesel.



Εικόνα 1: Διάγραμμα ροής ολοκληρωμένου διυλιστηρίου [7]

3.4.Σύσταση του καυσίμου Diesel

Στα καύσιμα εν γένει συναντώνται οι εξής κατηγορίες υδρογονανθράκων:

- Παραφίνες ή Αλκάνια. Πρόκειται για αλυσίδες κορεσμένων υδρογονανθράκων με χημικό τύπο C_nH_{2n+2} , όπου “n” ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του μορίου. Γενικά υπάρχουν δύο υποκατηγορίες παραφινών:

- Κανονικές παραφίνες. Πρόκειται για ευθείες αλυσίδες, όπου κάθε άνθρακας με εξαίρεση τους δύο ακριανούς συνδέεται με δύο άλλους άνθρακες.
- Ισο-παραφίνες. Εμφανίζεται και πάλι η ευθεία αλυσίδα της κ-παραφίνης, μόνο που υπάρχει μία τουλάχιστο διακλάδωση στη δομή. Δηλαδή ένας τουλάχιστο άνθρακας συνδέεται με τρεις ακόμη.
- Ολεφίνες ή Αλκένια. Πρόκειται για αλυσίδες ακόρεστων υδρογονανθράκων. Είναι παρεμφερείς με τις παραφίνες, όμως έχουν τουλάχιστο ένα άτομο άνθρακα λιγότερο που συνεπάγεται την παρουσία τουλάχιστο ενός διπλού δεσμού. Ο χημικός τους τύπος είναι C_nH_{2n} . Η παρουσία τους είναι πολύ σπάνια κι απίθανη λόγω της έντονης υδρογόνωσης την οποία υπόκεινται τα ρεύματα που αναμιγνύονται για την παραγωγή του πετρελαίου Diesel.
- Ναφθένια ή Κυκλοαλκάνια. Οι άνθρακες στη δομή αυτή σχηματίζουν κυκλικό δακτύλιο συνδεόμενοι με απλούς δεσμούς. Ο χημικός τους τύπος είναι ίδιος με των ολεφινών, C_nH_{2n} , ενώ δύναται δύο ή περισσότεροι δακτύλιοι να συνδέονται μεταξύ τους, έχοντας κάποιο κοινό άτομο άνθρακα.
- Αρωματικά. Όπως και στα ναφθένια σχηματίζεται δακτύλιος, μόνο που οι δεσμοί μεταξύ ανθράκων δεν είναι απλοί αλλά αρωματικοί. Ο χημικός τους τύπος είναι C_nH_{2n-6} και το απλούστερο μόριο που συναντάται είναι το βενζόλιο με 6 άτομα άνθρακα. Δύναται οι ύπαρξη πολυαρωματικών ενώσεων όταν δύο ή περισσότεροι αρωματικοί μόρια έχουν μεταξύ τους κοινά άτομα άνθρακα.

Ορισμένα μόρια δύναται να εμπεριέχουν περισσότερα του ενός χαρακτηριστικά από αυτά που μόλις αναφέρθηκαν. Επί παραδείγματι, θα μπορούσε ένας αρωματικός δακτύλιος να συνδέεται με ένα ναφθένιο το οποίο με τη σειρά του συνδέεται με μια παραφινική αλυσίδα. Σε αυτή την περίπτωση το μόριο κατατάσσεται με βάση την ακόλουθη ιεραρχία. Προτεραιότητα έχουν τα αρωματικά, ακολουθούν οι ολεφίνες, στη συνέχεια τα ναφθένια και τέλος οι παραφίνες. Δηλαδή το μόριο του παραδείγματος χαρακτηρίζεται ως αρωματικό.

Πέραν από τη βασική σύσταση των υδρογονανθράκων, υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες κάποια ετεροάτομα όπως θείο, οξυγόνο και άζωτο, τα οποία όμως επιδρούν σημαντικά στις ιδιότητες του καυσίμου.

3.5.Περιγραφή λειτουργίας του Κινητήρα Diesel

Το κυριότερο μέρος του κινητήρα είναι οι κύλινδροι, εντός των οποίων υπάρχει έμβολο το οποίο κινείται παλινδρομικά μεταξύ ενός ανώτερου κι ενός κατώτερου σημείου. Τα σημεία αυτά ονομάζονται 'Ανω Νεκρό Σημείο (ΑΝΣ)' και 'Κάτω Νεκρό Σημείο (ΚΝΣ)' αντίστοιχα. Το έμβολο συνδέεται με έναν στρόφαλο, ο οποίος κινείται κυκλικά, μέσω του διωστήρα. Η διάταξη αυτή μετατρέπει την παλινδρομική κίνηση του εμβόλου σε περιστροφική του στροφάλου. Αρχικά εισάγεται ο αέρας, όσο το έμβολο βρίσκεται στο ΚΝΣ, ώστε με την άνοδό του να συμπιεστεί. Η συμπίεση προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα σε τιμές μεταξύ 480 °C και 650 °C. Η θερμότητα αυτή είναι αρκετή ώστε να αυταναφλεγεί το καύσιμο, που εγχύεται στον κύλινδρο λίγο πριν το έμβολο φτάσει στο ΑΝΣ. Η πίεση με την οποία εισέρχεται το καύσιμο ποικίλει, ανάλογα με το σχεδιασμό του κινητήρα και λαμβάνει τιμές από 50 bar έως και 700 bar ή και ακόμη υψηλότερες. Κατά την ανάφλεξη, η πίεση του θαλάμου καύσης αυξάνει ραγδαία, με αποτέλεσμα την κίνηση του εμβόλου προς το ΚΝΣ και την παραγωγή έργου.^[6]

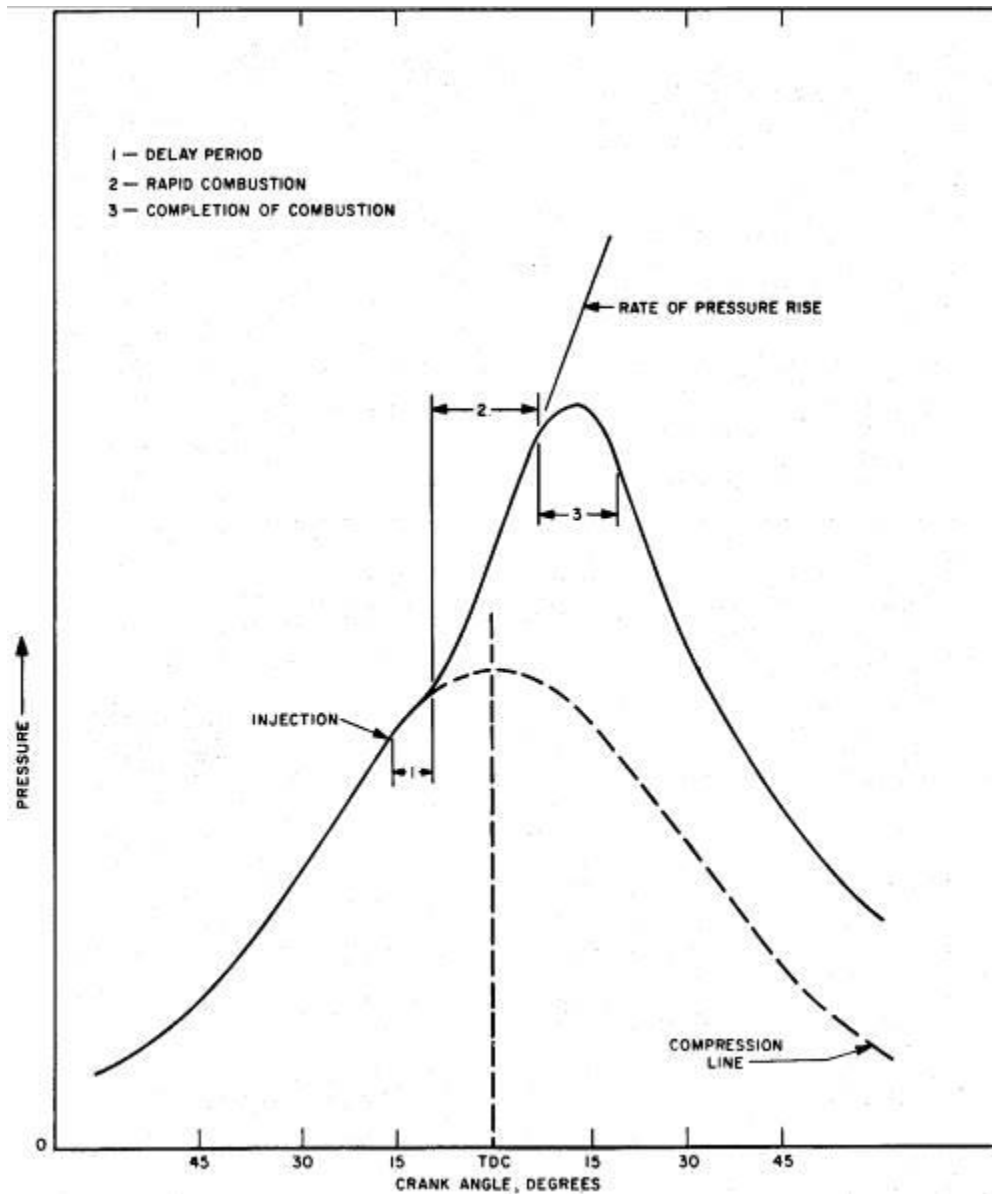
3.6.Θεωρία Καύσης στον Κινητήρα Diesel

Η διαδικασία της καύσης εντός του κινητήρα μπορεί να θεωρηθεί ότι ακολουθεί τρία στάδια^[6]:

1. Καθυστέρηση ανάφλεξης. Πρόκειται για το χρονικό διάστημα από την εισαγωγή του καυσίμου έως την έναρξη της καύσης. Η διάρκειά της επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του κινητήρα. Επηρεάζεται από τις παραμέτρους λειτουργίας του κινητήρα (φορτίο, στροφές, θερμοκρασία αέρα, θερμοκρασία θαλάμου καύσης κλπ) αλλά και από την ποιότητα του καυσίμου. Η ποιότητα του καυσίμου αφορά στο πόσο εύκολα αυτό αυταναφλέγεται και θα συζητηθεί εκτενέστερα σε επόμενο εδάφιο.
2. Περίοδος ταχείας καύσης. Κατά τη διάρκειά της το καύσιμο καίγεται ταχύτητα με ανεξέλεγκτο ρυθμό. Παράγοντες όπως η ευκολία ατομικής διάσπασης του καυσίμου, η διασπορά του καθώς και η αστάθειά του επιδρούν σημαντικά στο μέγεθος της περιόδου καύσης.
3. Ολοκλήρωση της καύσης. Είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο καίγεται το καύσιμο που έχει απομείνει ενώ εισέρχεται στον κύλινδρο.

Στην εικόνα 2 παριστάνονται γραφικά οι 3 φάσεις ως συνάρτηση μεταξύ της περιστροφής του στροφαλοφόρου άξονα και της πίεσης που επικρατεί στο θάλαμο καύσης. Όπως γίνεται

εμφανές το 2^ο στάδιο είναι αυτό που προσφέρει το μεγαλύτερο έργο, αφού η πίεση του θαλάμου αυξάνει ραγδαία λόγω της ταχείας καύσης.



Εικόνα 2: Οι φάσεις της καύσης στον κινητήρα Diesel^[6]

Σε έναν κινητήρα που λειτουργεί στις 2000 στροφές/λεπτό, ο κύκλος που περιγράφηκε και παρουσιάστηκε στην εικόνα 2 διαρκεί περίπου 2,5 χιλιοστά του δευτερολέπτου. Για την επίτευξη αυτού του χρονικού διαστήματος απαιτείται πέραν του καλοσχεδιασμένου κινητήρα και η σωστή συντήρησή του, καθώς και κατάλληλης ποιότητας καύσιμο. Σε περίπτωση χρήσης καυσίμου χαμηλής ποιότητας ανάφλεξης, το οποίο συνεπάγεται μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης, σημαντική ποσότητα καυσίμου δεν θα καεί εγκαίρως με συνέπεια να προκληθούν χτύποι στους κυλίνδρους από την μετέπειτα άκαιρη καύση του.

3.7.Αριθμός Κετανίου

Με βάση τα ανωτέρω, απαιτείται ένα μέγεθος που να εκφράζει το κατά πόσο ένα καύσιμο μπορεί να αποδώσει επαρκώς σε έναν κινητήρα. Αυτό το μέγεθος είναι ο Αριθμός Κετανίου, ο οποίος εκφράζει την ευκολία με την οποία ένα καύσιμο Diesel αυταναφλέγεται, δηλαδή αναφλέγεται με συμπίεση απουσία σπινθηριστή. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο αριθμός αυτός δεν είναι κάποια ιδιότητα του καυσίμου, αλλά εκφράζει την ποιότητα ανάφλεξης και καύσης του. Γενικότερα, πρόκειται για ένα αδιάστατο μέγεθος η τιμή του οποίου περιγράφει την καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου κατά την εισαγωγή του στο θάλαμο καύσης. Όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο πιο εύκολα αυταναφλέγεται το καύσιμο και αντιστρόφως. Η κλίμακα μέτρησης χρησιμοποιεί για υψηλό αριθμό κετανίου 100 το κανονικό δεκαεξάνιο (κετάνιο) ή $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ ενώ για χαμηλό 15 το 2,2,4,4,6,8,8 επταμεθυλοεννεάνιο ή HMN (επίσης με χημικό τύπο $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$). Προτιμάται υψηλός αριθμός κετανίου, καθότι περιορίζει τα χτυπήματα στον κινητήρα ενώ επιδρά θετικά και στην εκπομπή οξειδίων του αζώτου. Το κατώτατο όριο για το Diesel κίνησης ανέρχεται σε αριθμό κετανίου 51. Για το ναυτιλιακό, η προδιαγραφή αφορά ελάχιστο δείκτη κετανίου και κυμαίνεται, ανάλογα με την κατηγορία του καυσίμου, από 35 έως 45. Δεν υπάρχει προδιαγραφή για το πετρέλαιο θέρμανσης. Η δομή των συστατικών από τα οποία αποτελείται το εκάστοτε καύσιμο επηρεάζει σημαντικά τον αριθμό κετανίου. Αυτή η συσχέτιση έγινε αντιληπτή ενόσω ως δείγματα αναφοράς χρησιμοποιούνταν για υψηλό αριθμό το 1-δεκαεξένιο (κετένιο) και το 1,3,5 –τριμέθυλοβενζόλιο για χαμηλό. Λόγω αστάθειας του δεκαεξένιου χρησιμοποιήθηκε εν τέλει από την ASTM το κετάνιο. Το 1,3,5 –τριμέθυλοβενζόλιο αρχικά αντικαταστάθηκε από την 1 – μεθυλοναφθαλίνη για οικονομικούς λόγους. Το 1962 κι αυτό με τη σειρά του αντικαταστάθηκε από το επταμέθυλοεννεάνιο λόγω ευκολότερης αποθήκευσης και μεγαλύτερης διαθεσιμότητας. Έτσι κατέληξε ο αριθμός κετανίου του πρότυπου δείγματος να υπολογίζεται από τη σχέση (1):

$$CN = 0,85 \cdot \%cetane + 0,15 \cdot \%HMN \quad (1)$$

Η μέτρησή του γίνεται σε πρότυπο κινητήρα. Παρόλα αυτά, ο πρότυπος κινητήρας παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα. Καταρχάς απαιτεί όχι μόνο μεγάλες ποσότητες δείγματος, αλλά και κύριων δειγμάτων αναφοράς ή δευτερευόντων δειγμάτων αναφοράς το οποίο ανεβάζει το κόστος της εκάστοτε μέτρησης. Ταυτόχρονα η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου για αριθμούς κετανίου εντός της προδιαγραφής του πετρελαίου κίνησης

ξεπερνάει τις 4 μονάδες ^[5], με συνέπεια να απαιτείται υψηλότερη μέτρηση για ασφάλεια επίτευξης προδιαγραφής, άρα και μεγαλύτερο κόστος παραγωγής.

3.7.1. Εναλλακτική μέτρηση του Αριθμού Κετανίου

Για τους λόγους αυτούς έχει επικρατήσει στη βιομηχανία να γίνεται μέτρηση του Derived Cetane Number ή DCN, ο οποίος προκύπτει από εμπειρικές σχέσεις μετρώντας την καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου σε ελεγχόμενες και συγκεκριμένες συνθήκες. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι αυτού του τύπου, δύο εκ των οποίων θα μελετηθούν και θα συγκριθούν στην παρούσα έρευνα. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι η μικρότερη απαίτηση σε δείγμα καθώς και η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων που είναι μικρότερου εύρους. Μερικές από τις συσκευές που κυκλοφορούν στην αγορά είναι η Cetane Ignition Delay (CID) 510 της PAC, η Fuel Ignition Tester (FIT) και η Ignition Quality Tester (IQT).

3.7.2. Εναλλακτική προσέγγιση του Αριθμού Κετανίου

Η ποιότητα ενός καυσίμου δύναται να προσεγγισθεί και με άλλους τρόπους. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει αρκετό δείγμα, είτε δεν υπάρχει διαθέσιμη συσκευή μέτρησης αριθμού κετανίου ή πρότυπος κινητήρας, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι προσέγγισης του με βάση διάφορες ιδιότητες του καυσίμου ή ακόμη και της σύστασής του.

Δείκτης Κετανίου

Μια προσέγγιση μπορεί να πραγματοποιηθεί υπολογίζοντας το δείκτη κετανίου. Έχουν γίνει αρκετές έρευνες βιβλιογραφικά κι έχουν εξαχθεί αρκετές συσχετίσεις εύκολα μετρήσιμων ιδιοτήτων του καυσίμου με το δείκτη κετανίου. Κατά κύριο λόγο έχει επικρατήσει η πρότυπη μέθοδος της ASTM, D4737, που απαιτεί την πυκνότητα του καυσίμου καθώς και μερικά σημεία της καμπύλης απόσταξης. Ο υπολογισμός γίνεται από τη σχέση (2):

$$\begin{aligned}CCI = & 45,2 + 0,0892 \cdot (T_{10} - 215) + 0,131 \cdot (T_{50} - 260) + (T_{90} - 310) + 0,901 \cdot B \\ & \cdot (T_{50} - 260) - 0,420 \cdot B \cdot (T_{90} - 310) + 0,00049 \cdot (T_{10} - 215)^2 \\ & - 0,00049 \cdot (T_{90} - 310)^2 + 107,0 \cdot B + 60,0 \cdot B^2\end{aligned}\quad (2)$$

όπου $B = e^{-3,5 \cdot (D-0,85)} - 1$

$$D = \text{πυκνότητα } 15^\circ\text{C}, \frac{g}{cm^3}$$

$$T_i = \text{θερμοκρασία ανάκτησης σε } ^\circ\text{C}$$

Μοντέλο βασισμένο στην αναλυτική σύσταση του καυσίμου για την πρόρρηση του αριθμού κετανίου

Το 2005 προτάθηκε από τους P. Ghosh και B. Jaffe^[9] η συσχέτιση της σύστασης του καυσίμου με την ποιότητα ανάφλεξής του μέσω μιας εξίσωσης της μορφής

$$CN = \frac{\sum_{i=1}^{n} u_i \cdot \beta_i \cdot CN_i}{\sum_{i=1}^{n} u_i \cdot \beta_i} \quad (3)$$

Όπου:

u η κατ'όγκο περιεκτικότητα στο συστατικό i

CN ο αριθμός κετανίου του καθαρού συστατικού και

β μια παράμετρος συμβολής του συστατικού i στον συνολικό αριθμό κετανίου.

Η ανάλυση του καυσίμου απαιτεί τις μεθόδους υπερκρίσιμης χρωματογραφίας, αέριας χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας μάζας. Λαμβάνονται υπόψη εννιά διαφορετικοί τύποι υδρογονανθράκων, κ-παραφίνες, μονο-ισο-παραφίνες, πολυ-ισο-παραφίνες, κυκλοεξάνια, δεκαλίνες, ναφθένια, βενζόλια, τετραλίνες και ολεφίνες, με το συνολικό αριθμό των μορίων να ανέρχεται στα 129.

Σχέση των Cookson – Iliopoulos – Smith

Το 1994, στην Αυστραλία, οι Cookson, Iliopoulos και Smith^[10] εισηγήθηκαν την χρήση της ακόλουθης εξίσωσης για την πρόβλεψη του αριθμού κετανίου:

$$CN = 49,1 \cdot C_n - 32,4 \cdot C_{ar} + 0,061 \cdot T_{10} + 0,025 \cdot T_{90} + 24,3 \quad (4)$$

Για τη χρήση της απαιτούνται οι θερμοκρασίες απόσταξης του δείγματος καθώς και δύο τιμές που προκύπτουν από τη φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού ή NMR στον άνθρακα. Οι αρωματικοί άνθρακες προκύπτουν από ολοκλήρωση της περιοχής μεταξύ 110 – 160 ppm, ενώ των ανθράκων αλυσίδας αλκανίων από την ολοκλήρωση της κυρίαρχης κορυφής μεταξύ 32,3 , 30,1 , 29,8 , 23,0 ppm. Οι τιμές για δείγματα diesel κυμαίνονται $C_{ar} = 0,013 - 0,281$ και $C_n = 0,00 - 0,563$.

Νευρωνικά Δίκτυα

Μία εναλλακτική μέθοδος προσέγγισης είναι τα νευρωνικά δίκτυα. Ως νευρωνικό δίκτυο ορίζεται ένας αλγόριθμος ικανός να αναγνωρίσει μοτίβο σύνδεσης μεταξύ διάφορων μετρήσεων. Έρευνες έχουν δείξει ότι επιλέγοντας το κατάλληλο μοντέλο μπορεί να επιτευχθεί ακρίβεια μεγαλύτερη από αυτή του πρότυπου κινητήρα^[8]. Παρόλα αυτά οι απαιτήσεις είναι σχετικά υψηλές. Αρχικά απαιτείται εκπαίδευση του συστήματος, με την

παροχή κατά το δυνατόν μεγαλύτερου αριθμού γνωστών δειγμάτων. Το δίκτυο θα κατανοήσει το μοτίβο μεταβολής του αριθμού κετανίου συναρτήσει της σύστασής του ή όποιων άλλων ιδιοτήτων επιλεγούν από τον πειραματιστή, συνεπώς θα μπορεί να γίνει χρήση πλέον για άγνωστα δείγματα. Έτσι ακολουθεί ανάλυση του δείγματος μέσω υγρής και αέριας χρωματογραφίας, στην περίπτωση που επιλεγεί η σύσταση, για τον ακριβή προσδιορισμό της σύστασής του. Εισάγοντας τη σύσταση στο δίκτυο θα προκύψει ο αριθμός κετανίου.

3.7.3. Εξάρτηση του Αριθμού Κετανίου από τη Σύσταση του καυσίμου

Η ποιότητα ανάφλεξης και καύσης επηρεάζεται σημαντικά όχι μόνο από το είδος των συστατικών του, αλλά και από τον αριθμό των ανθράκων που το απαρτίζουν. Εν γένει οι κανονικές παραφίνες προσδίδουν υψηλό αριθμό κετανίου, αυξανόμενο αναλογικά με το μοριακό βάρος. Οι ισο-παραφίνες παρουσιάζουν μεγάλο εύρος τιμών, από 10 έως 80. Μόρια με πολλές μικρές αλυσίδες έχουν χαμηλό αριθμό κετανίου, ενώ αυτά με μία αλυσίδα τεσσάρων ή περισσότερων ανθράκων υψηλό.

Τα ναφθένια παρουσιάζουν αριθμούς κετανίου μεταξύ 40 και 70. Υψηλά μοριακά βάρη με μακριές πλευρικές αλυσίδες δίνουν υψηλότερη τιμή. Αντίθετα μικρότερα μοριακά βάρη και κοντές πλευρικές αλυσίδες έχουν πολύ μικρότερη τιμή.

Τα αρωματικά κινούνται στο εύρος 0 έως 70. Οι μονο-αρωματικές ενώσεις με μακριές πλευρικές αλυσίδες βρίσκονται στις υψηλότερες τιμές, ενώ αυτές με κοντές αλυσίδες στις μικρότερες. Οι δι-αρωματικές και τρι-αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν τιμές μικρότερες του 20. Ποιο αναλυτικά παρουσιάζονται οι αριθμοί κετανίου για κάποιες αντιπροσωπευτικές ενώσεις των καυσίμων diesel στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Αριθμός Κετανίου Αντιπροσωπευτικών Υδρογονανθράκων Καυσίμου Diesel ^[7]

Χημική Ένωση	Τάξη Υδρογονάνθρακα	Χημικός Τύπος	Αριθμός Κετανίου
κ-Δεκάνιο	κ-Παραφίνη	C ₁₀ H ₂₂	76
κ-Δεκαπεντάνιο	κ-Παραφίνη	C ₁₅ H ₃₂	95
κ-Δεκαεξάνιο	κ-Παραφίνη	C ₁₆ H ₃₄	100
κ-Εικοσάνιο	κ-Παραφίνη	C ₂₀ H ₄₂	110
3-Αίθυλο-Δεκάνιο	Ισοπαραφίνη	C ₁₂ H ₂₆	48
4,5-Διαίθυλο-Οκτάνιο	Ισοπαραφίνη	C ₁₂ H ₂₆	20
Επταμέθυλο-Εννεάνιο	Ισοπαραφίνη	C ₁₆ H ₃₄	15
8-Πρόπυλο-Δεκαπεντάνιο	Ισοπαραφίνη	C ₁₈ H ₃₈	48
7,8-Διαίθυλο-Δεκατετράνιο	Ισοπαραφίνη	C ₁₈ H ₃₈	67
9,10-Διμέθυλο-Δεκαοκτάνιο	Ισοπαραφίνη	C ₂₀ H ₄₂	59
Δεκαλίνη	Ναφθένιο	C ₁₀ H ₁₈	48
3-Έξυλο-κυκλοδωδεκάνιο	Ναφθένιο	C ₁₂ H ₂₄	36
2-Μέθυλο-3-έξυλο-κυκλοεννεάνιο	Ναφθένιο	C ₁₆ H ₃₂	70
2-Δεκατετράκυλο-κυκλοεξάνιο	Ναφθένιο	C ₂₀ H ₄₀	57
1-Μέθυλο-ναφθαλίνη	Αρωματικό	C ₁₁ H ₁₀	0
κ-Πέντυλο-βενζόλιο	Αρωματικό	C ₁₁ H ₁₆	8
Διφαινύλιο	Αρωματικό	C ₁₂ H ₁₀	21
1-βούτυλο-ναφθαλίνη	Αρωματικό	C ₁₄ H ₁₆	6
κ-εννυλο-βενζόλιο	Αρωματικό	C ₁₅ H ₂₄	50
2-όκτυλο-ναφθαλίνη	Αρωματικό	C ₁₈ H ₂₄	18
κ-δεκατετράκυλο-βενζόλιο	Αρωματικό	C ₂₀ H ₃₄	72

3.7.4. Σημαντικότητα του Αριθμού Κετανίου

Η ορθή μέτρηση του αριθμού κετανίου είναι πολύ σημαντική, όχι μόνο για μια βιομηχανία που εμπορεύεται πετρέλαιο, αλλά και για τον ίδιο τον καταναλωτή και το περιβάλλον. Αυτό οφείλεται κυρίως στα λειτουργικά προβλήματα που προκύπτουν από καύση πετρελαίου εκτός προδιαγραφής. Αναλυτικότερα:

- Χτύποι στου κυλίνδρους. Πιθανή χαμηλή ποιότητα ανάφλεξης θα οδηγήσει σε μη έγκαιρη καύση όλου του καυσίμου με συνέπεια την έγχυση μεγαλύτερης ποσότητας καυσίμου. Ταυτόχρονα η θερμοκρασία του αέρα αυξάνει κι αυτή,

εξαιτίας της συνέχισης της κίνησης του εμβόλου προς το άνω νεκρό σημείο. Αυτό άμεσα συνεπάγεται υψηλότερη τελική πίεση στο θάλαμο καύσης, άρα και χτύπους λόγω άτακτης καύσης.

- Λειτουργικά είναι πιθανή η πρόκληση φθορών στον εξοπλισμό του κυλίνδρου, με κυριότερους αποδέκτες τις βαλβίδες εκτόνωσης καυσαερίων και το σύστημα διωστήρα – στροφάλου.
- Αύξηση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου. Είναι από τα κύρια προβλήματα ρύπων του πετρελαιοκινητήρα, καθότι λόγω της περίσσειας αέρα δεν υπάρχει μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ τα σωματίδια κατακρατούνται στην παγίδα σωματιδίων. Χαμηλός αριθμός κετανίου οδηγεί σε μεγαλύτερης θερμοκρασίας φλόγα που συνεπάγεται και μεγαλύτερη μετατροπή του αζώτου του καυσίμου σε οξείδια.
- Πρόκληση έντονης εκπομπής αιθάλης (καπνού) από την καύση που μπορεί να προκαλέσει σημαντικά λειτουργικά προβλήματα.
- Δυσκολία εκκίνησης μηχανής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος δυσχεραίνει την αυτανάφλεξη του καυσίμου, δεδομένης της απουσίας σπινθηριστή.

3.7.5. Βελτίωση του Αριθμού Κετανίου

Όπως έχει προαναφερθεί, το τελικό καύσιμο είναι μίγμα πολλών συστατικών του διωλιστηρίου. Συνεπώς ακόμη κι αν παράγονται αρκετά ρεύματα υψηλού αριθμού κετανίου, εάν αποφασιστεί ότι πρέπει να προστεθούν συστατικά χαμηλής ποιότητας σε μεγαλύτερες ποσότητες (π.χ. Light Cycle Oil) με την τιμή του αριθμού κετανίου να είναι μικρότερη ή οριακά κοντά στην προδιαγραφή, τότε επιβάλλεται η χρήση βελτιωτικού πρόσθετου ώστε το τελικό προϊόν να είναι εντός προδιαγραφής. Τα πρόσθετα μπαίνουν σε μικρές ποσότητες για να βελτιώσουν κάποιες επιθυμητές ιδιότητες του καυσίμου.

Η πιο κοινή ουσία που χρησιμοποιείται είναι ο νιτρικός – ισο – οκτυλεστέρας ή EHN (Ethyl Hexyl Nitrate). Πρόκειται για το καλύτερο βελτιωτικό που κυκλοφορεί. Μειονεκτεί όμως ως προς την θερμική σταθερότητα του καυσίμου μετά την προσθήκη του, συνεπώς απαιτεί επιπλέον πρόσθετα για την εξασφάλιση της θερμικής του σταθερότητας. Συνήθως χρησιμοποιείται σε ποσοστό από 0.05% μέχρι 0.4% κατά μάζα και συνεισφέρει από 3 έως 8 μονάδες αριθμού κετανίου.

Ένα άλλο πρόσθετο που χρησιμοποιείται είναι το DTBP ή Δι-τεταρτοταγές Βουτυλοϋπεροξειδίο. Παρότι είναι λιγότερο αποδοτικό, εντούτοις δεν επηρεάζει έντονα τη θερμική σταθερότητα του καυσίμου.

3.8.Καύσιμα Αναφοράς

Στην αγορά κυκλοφορούν κάποια καύσιμα γνωστού αριθμού κετανίου, τα λεγόμενα «καύσιμα αναφοράς» ή «reference fuels». Συνολικά συναντώνται δύο κατηγορίες^[12], τα πρωτογενή και τα δευτερογενή καύσιμα αναφοράς:

- Τα πρωτογενή καύσιμα αναφοράς ή primary reference fuels είναι μίγματα δύο χημικών ενώσεων βάση των οποίων ορίζεται η κλίμακα αριθμού κετανίου. Ο αριθμός κετανίου ορίστηκε στο λήμμα 3.6 ως μίγμα κανονικού δεκαεξάνιου και επταμεθυλοεννεάνιου, τα οποία αποτελούν τα πρωτογενή καύσιμα αναφοράς αριθμού κετανίου.
- Τα δευτερογενή καύσιμα αναφοράς ή secondary reference fuels αποτελούνται από διάφορα είδη υδρογονανθράκων. Είναι καύσιμα που παράγονται με πολύ συγκεκριμένο τρόπο, άγνωστο στο ευρύ κοινό, κι έχουν βαθμονομηθεί με βάση τα πρωτογενή καύσιμα αναφοράς. Η τιμή του αριθμού κετανίου τους είναι γνωστή και συγκεκριμένη και η χρήση τους αφορά είτε τη βαθμονόμηση συσκευών μέτρησης αριθμού κετανίου, είτε τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας τους. Για το σκοπό αυτό συνήθως γίνεται χρήση μιγμάτων δύο διαφορετικών δευτερογενών καυσίμων αναφοράς, ενός με κωδικό όνομα T-fuel που είναι υψηλού αριθμού κετανίου (της τάξης του 70) κι ενός U-fuel που είναι χαμηλού (της τάξης του 20).

3.9.Αξιολόγηση Μετρήσεων

Στην τελική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, όταν έχουν πραγματοποιηθεί δύο και περισσότερες μετρήσεις, σημαντικό ρόλο παίζουν η επαναληψιμότητα (repeatability) και αναπαραγωγιμότητα (reproducibility) της εκάστοτε μεθόδου. Το κύριο ερώτημα είναι: «Πόσο μεγάλη μπορεί να είναι η απόκλιση μεταξύ δύο μετρήσεων του ίδιου δείγματος;». Κάπως έτσι προέκυψε η έννοια της επαναληψιμότητας.

3.9.1. Επαναληψιμότητα

Επαναληψιμότητα είναι η εγγύτητα της συμφωνίας μεταξύ διαδοχικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο, από το ίδιο προς έλεγχο υλικό, υπό ίδιες συνθήκες (ίδιος πειραματιστής, ίδια συσκευή, ίδιο εργαστήριο και μικρά διαστήματα χρόνου). Αντίστοιχα ορίζεται ως η τιμή κάτω της οποίας αναμένεται υπό ορισμένη πιθανότητα, να βρίσκεται η

απόλυτη διαφορά μεταξύ δύο μεμονωμένων αποτελεσμάτων, που λαμβάνονται υπό τις παραπάνω συνθήκες.^[4]

3.9.2. Αναπαραγωγισιμότητα

Η αναπαραγωγισιμότητα είναι συγγενής έννοια της επαναληψιμότητας, δίνοντας μια ένδειξη της αναμενόμενης διαφοράς μεταξύ δύο μετρήσεων που δεν γίνονται υπό τις ίδιες συνθήκες (π.χ. από άλλο πειραματιστή, σε άλλο εργαστήριο 2 χρόνια μετά).

Προκύπτει λοιπόν ότι οι έννοιες είναι παραπλήσιες, ενώ η διαφορά τους έγκειται στις συνθήκες μέτρησης. Η επαναληψιμότητα θεωρεί εξαιρετικά ομοιόμορφες συνθήκες. Αντίθετα, η αναπαραγωγισιμότητα λαμβάνει υπόψιν την ανομοιομορφία, λόγω της μεταβολής των συνθηκών μέτρησης. Μεταξύ των δύο άκρων, υπάρχει ολόκληρο φάσμα επιπέδων ανομοιομορφίας. Συνεπώς, θεωρώντας ως μέτρο αξιολόγησης τη συσσωρευτικότητα των μετρήσεων, εύλογα συμπεραίνεται ότι επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότητα είναι δύο σημεία της συνάρτησης συσσωρευτικότητας, με το ελάχιστο να ορίζεται ως επαναληψιμότητα. Επειδή είναι δύσκολο και πολλές φορές ανέφικτο να προσδιοριστούν επακριβώς οι συνθήκες αναπαραγωγισιμότητας, συνήθως η τιμή προκύπτει από καταστάσεις που τείνουν σε τέτοιες συνθήκες.

4. Πειραματικό μέρος

4.1.Σκοπός

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής διαδικασίας είναι η μελέτη δύο διαφορετικών μεθόδων προσδιορισμού Αριθμού Κετανίου σε καύσιμα diesel καθώς και ο έλεγχος της ύπαρξης ή μη πιθανής συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων.

4.2.Δείγματα

Χρησιμοποιήθηκαν 30 διαφορετικά δείγματα τελικών προϊόντων diesel εξαιρετικά μικρής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra-Low Sulfur Diesel – ULSD) , με προέλευση είτε μονάδες παραγωγής είτε τελικές δεξαμενές. Κανένα από τα δείγματα δεν περιέχει βιοντήζελ.

Πίνακας 2: Ονομασία δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν

Ονομασία Δειγμάτων		Προέλευση
No1	Check High	Control Reference Material παραγόμενο από τη Chevron – Phillips
No2	Check Low	Control Reference Material παραγόμενο από τη Chevron – Phillips
No3	S-101 H/C BEE	Προϊόν υδρογονοκατεργασίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No4	S-100/U-100	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U100) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No5	779 20-08-2014	Δεξαμενή πετρελαίου κίνησης της Motor Oil
No6	FV 327 03/2015	Νέα μονάδα υδρογονοκατεργασίας της Motor Oil
No7	S-100 29-04-2015	Προϊόν υδρογονοκατεργασίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No8	S-101 29-04-2015	Προϊόν υδρογονοπυρόλυσης μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No9	S-102 29-04-2015	Μίγμα προϊόντων υδρογονοκατεργασίας(S-100) και υδρογονοπυρόλυσης (S-101) της μονάδας U34 – Hydrocracker και κηροζίνης των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No10	T-775 10-05-2015	Δεξαμενή πετρελαίου κίνησης της Motor Oil
No11	T-787 10-05-2015	Δεξαμενή πετρελαίου κίνησης της Motor Oil
No12	779 11-05-2015	Δεξαμενή πετρελαίου κίνησης της Motor Oil
No13	S-100 U-34	Προϊόν υδρογονοκατεργασίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας

No14	S-101 U-34	Προϊόν υδρογονοπυρόλυσης μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No15	S-102 U-34	Μίγμα προϊόντων υδρογονοκατεργασίας(S-100) και υδρογονοπυρόλυσης (S-101) της μονάδας U34 – Hydrocracker και κηροζίνης των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No16	HDS R/D	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U100) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No17	3400	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U3400) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου
No18	HDS 04/2009	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U100) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No19	DwBD 22/07/2015	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U3400) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου
No20	U-100 22/07/2015	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U100) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No21	S-101 U-34 22/07/2015	Προϊόν υδρογονοπυρόλυσης μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No22	S-102 U-34 22/07/2015	Μίγμα προϊόντων υδρογονοκατεργασίας(S-100) και υδρογονοπυρόλυσης (S-101) της μονάδας u34 – Hydrocracker και κηροζίνης των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No23	HDS R/D U100 20/04/2016	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U100) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No24	S-100 U-34 20/04/2016	Προϊόν υδρογονοκατεργασίας μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No25	S-101 U-34 20/04/2016	Προϊόν υδρογονοπυρόλυσης μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
No26	FV 327 14/09/2015	Νέα μονάδα υδρογονοκατεργασίας της Motor Oil
No27	U-1500 14/09/2015	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U-1500) της Motor Oil
No28	U-1500 20/05/2014	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U-1500) της Motor Oil
No29	U-1500 24/05/2016	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U-1500) της Motor Oil

No30	8460(without FAME)	Δεξαμενή πετρελαίου κίνησης των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου	
-------------	--------------------	---	--

Επίσης έγινε χρήση 11 μίγματα αναφοράς, συγκεκριμένης και γνωστής τιμής αριθμού κετανίου. Τα μίγματα προέκυψαν από την ανάμιξη των δευτερογενών δειγμάτων αναφοράς T-26 και U-19 της Chevron – Phillips. Οι ιδιότητες των καυσίμων, όπως ορίζονται από τον κατασκευαστή, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3: Ιδιότητες και σύσταση των δευτερογενών καυσίμων αναφοράς όπως δίνονται από τον κατασκευαστή

		T26	U19
Πυκνότητα, 15 °C	kg/L	0,7946	0,7837
Σημείο Ανάφλεξης	°C	82	35
Θείο	ppm	143	2
Ιξώδες, 40 °C	cSt	2,238	1,145
Απόσταξη			
IBP	°C	202,8	152,2
10%	°C	227,8	164,4
50%	°C	251,7	176,1
90%	°C	279,4	220,0
FBP	°C	348,3	278,3
Ανάκτηση	% V/V	98,2	98,8
Υπόλειμμα	% V/V	1,2	0,9
Απώλειες	% V/V	0,7	0,3
Αριθμός Κετανίου		75,2	29,4
Αρωματικά % m/m			
Μονο		8,74	21,98
Δι		1,01	2,07
Τρι+		0,03	0,01

Πίνακας 4: Σύσταση και Αριθμός Κετανίου πρότυπων μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν

	T26 (% κ.ό.)	U19 (% κ.ό.)	Αριθμός Κετανίου
R1	40%	60%	41,7
R2	45%	55%	44,5
R3	50%	50%	47,3
R4	55%	45%	50,1
R5	60%	40%	52,9
R6	65%	35%	55,7
R7	70%	30%	58,4
R8	75%	25%	61,2
R9	80%	20%	64,0
R10	85%	15%	66,8
R11	90%	10%	69,6

4.3.Ιδιότητες Δειγμάτων

Για την ορθή αξιολόγηση των τελικών αποτελεσμάτων κρίνεται αναγκαίο να υπάρχει γνώση ως προς τις λοιπές ιδιότητες των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Για το λόγο αυτό μετρήθηκαν:

- Πυκνότητα στους 15 °C, μετρημένη σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO – 12185:96
- Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C, μετρημένο σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO – 3104.
- Σημείο Απόφραξης ψυχρού φίλτρου ή CFPP, μετρημένο σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN – 116.
- Περιεκτικότητα σε αρωματικά, μετρημένη σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN – 12916.
- Καμπύλη απόσταξης, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO – 3405:2011.

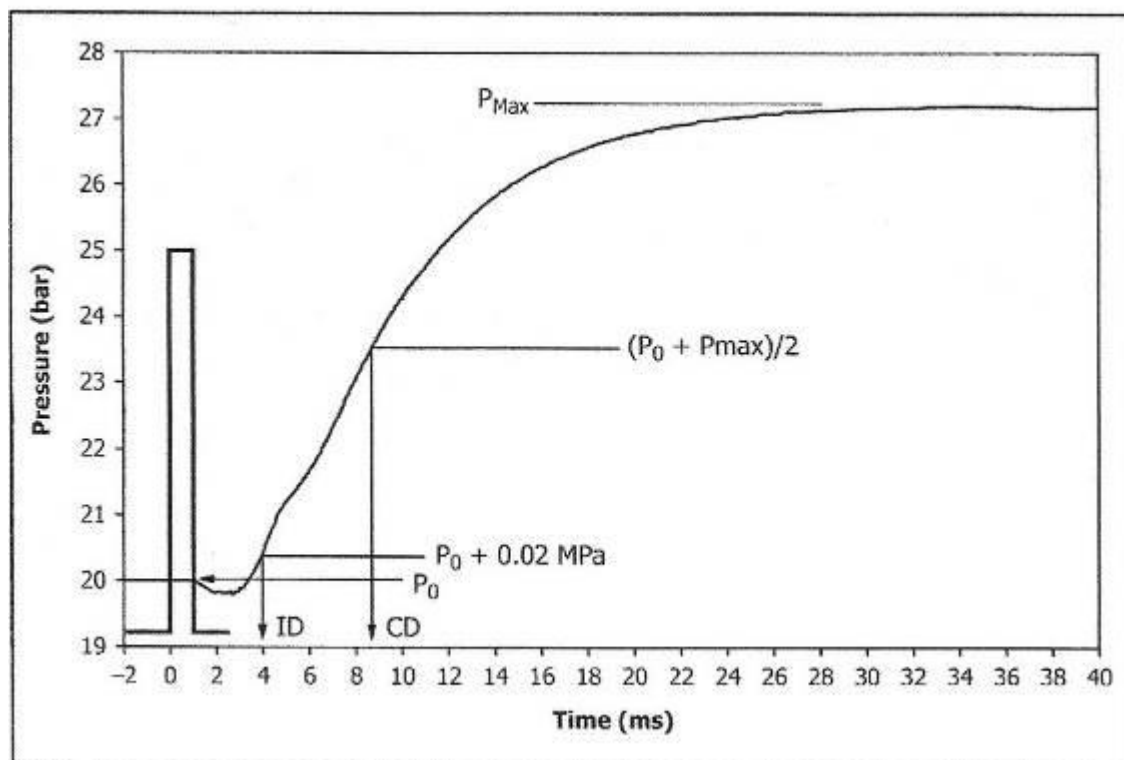
Οι ιδιότητες αυτές για τα δείγματα καυσίμων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1 ενώ των μιγμάτων καυσίμων αναφοράς στο Παράρτημα 2.

4.4. Πειραματική Διαδικασία

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στην αυτόματη συσκευή της PAC, CID 510, η οποία βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM – D7668 καθώς και στην FIT (Fuel Ignition Tester), η οποία βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM – D7170 .

4.4.1. Μέθοδος ASTM – D7668 – Μέτρηση DCN με τη συσκευή CID 510 της PAC

Σύμφωνα με τη μέθοδο^[15], καύσιμο της περιοχής του diesel εισάγεται σε έναν θερμό θάλαμο καύσης σταθερού όγκου υπό υψηλή πίεση, ο οποίος εκ των προτέρων περιείχε συγκεκριμένη ποσότητα θερμού, συμπιεσμένου αέρα. Λόγω των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης, το καύσιμο αυτανάφλεγεται και με τη βοήθεια ενός αισθητήρα πίεσης προκύπτει η καμπύλη πίεσης στο δοχείο σε συνάρτηση με το χρόνο (Διάγραμμα 1), όπου τη χρονική στιγμή $t = 0$ έγινε η εισαγωγή του καυσίμου.



Διάγραμμα 1: Πίεση θαλάμου CID510 κατά τη διάρκεια της καύσης

Οι τιμές που ενδιαφέρουν από το παραπάνω διάγραμμα είναι δύο:

- Καθυστερήση ανάφλεξης ή Ignition Delay (ID), που ορίζεται ως το χρονικό διάστημα από την εισαγωγή του καυσίμου έως την αυτανάφλεξή του.

- Καυστέρηση Καύσης ή Combustion Delay (CD), που ορίζεται ως το χρονικό διάστημα μέχρι η πίεση του δοχείου να φτάσει στον μέσο όρο των πιέσεων τη χρονική στιγμή της αυτανάφλεξης και της μέγιστης πίεσης που επιτυγχάνεται.

Για κάθε μέτρηση πραγματοποιούνται συνολικά 20 τέτοιες μετρήσεις. Οι πρώτες 5 δεν λαμβάνονται υπόψη, ενώ οι υπόλοιπες 15 υπόκεινται στατιστική επεξεργασία. Απορρίπτονται οι μη έγκυρες τιμές με βάση το κριτήριο του Pierce^[11]. Από τις υπόλοιπες προκύπτει ο μέσος όρος των “ID” και “CD”, ο οποίος μεταφράζεται σε Αριθμό Κετανίου μέσω της πολυμεταβλητής εξίσωσης (5):

$$DCN = 13,028 + \left(-\frac{5,3378}{ID}\right) + \left(\frac{300,18}{CD}\right) + \left(-\frac{1267,9}{CD^2}\right) + \left(\frac{3415,32}{CD^3}\right) \quad (5)$$

Συσκευή

Πρόκειται για μια ολοκληρωμένη αυτόματη συσκευή ανάλυσης που αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Θάλαμος Καύσης, κυλινδρικού σχήματος και σταθερού όγκου $V = 0,473 \pm 0,005 L$, με εξωτερικό στοιχείο θέρμανσης, θερμομόνωση και ηλεκτρονικό σύστημα χειρισμού βαλβίδων εισαγωγής καυσίμου κι εκτόνωσης καυσαερίου.
- Σύστημα Έγχυσης Καυσίμου, που αποτελείται από τα εξής μέρη:
 - Δοχείο δείγματος, μεταλλικό χωρητικότητας $V = 0,200 L$.
 - Αντλία ικανή για πιέσεις έως 19 MPa.
 - Πολλαπλασιαστή Πίεσης, λόγου 1:10.
 - Στοιχείο Έγχυσης, ηλεκτρομαγνητικής φύσης για diesel.
 - Ασφαλιστικό Υπερπίεσης το οποίο βρίσκεται έναντι του στοιχείου έγχυσης. Ενεργοποιείται όταν η πίεση υπερβεί τα 180 MPa.
 - Βαλβίδα Απόρριψης Δείγματος η οποία λειτουργεί με αέρα.
- Σύστημα Ψύξης κλειστού βρόχου. Χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στους αισθητήρες πίεσης αλλά και στα άκρα του στοιχείου έγχυσης καυσίμου.
- Αισθητήρες οργάνων:
 - Αισθητήρας Στατικής Πίεσης Θαλάμου Καύσης.
 - Αισθητήρας Δυναμικής Πίεσης Θαλάμου Καύσης, βαθμονομημένος ώστε να μετράει την πίεση εντός του θαλάμου καύσης.
 - Αισθητήρας Πίεσης Δείγματος, βαθμονομημένος ώστε να αντιλαμβάνεται την πίεση του καυσίμου κατά την έγχυση στο θάλαμο καύσης.

- Αισθητήρας Πίεσης Αζώτου, ώστε να μετράται η πίεση του εισερχόμενου αζώτου.
- Αισθητήρας Θερμοκρασίας του Εσωτερικού Τοιχώματος του Θαλάμου Καύσης. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, γίνεται χρήση θερμοζεύγους τύπου K από ανοξείδωτο ατσάλι.
- Αισθητήρας Θερμοκρασίας Ψυκτικού στο Στόμιο του στοιχείου Έγχυσης. Χρησιμοποιείται θερμοζεύγος τύπου K, από ανοξείδωτο ατσάλι.
- Λογισμικό για την πλήρη ρύθμιση και χειρισμό της λειτουργίας, εξαγωγή αποτελεσμάτων, επεξεργασία τους και τελικά παρουσίασή τους. Υπάρχει οθόνη από όπου παρουσιάζονται όλες οι κινήσεις που πραγματοποιούνται καθώς και εκτυπωτής για την εξαγωγή των επιθυμητών αποτελεσμάτων.

Συνθήκες συσκευής

- Πίεση θαλάμου καύσης $2,00 \pm 0,2 \text{ MPa}$.
- Θερμοκρασία τοιχώματος θαλάμου καύσης 560°C έως 640°C . Η θερμοκρασία ισορροπίας ορίζεται από τον κατασκευαστή και δεν πρέπει να αποκλίνει περισσότερο από $\pm 0,2^\circ\text{C}$ από την τιμή αυτή.
- Η θερμοκρασία του ψυκτικού του συστήματος έγχυσης πρέπει να διατηρείται στους $50 \pm 2^\circ\text{C}$.
- Η πίεση έγχυσης πρέπει να διατηρείται στα $100 \pm 1,5 \text{ MPa}$
- Η περίοδος έγχυσης ελέγχεται μέσω υπολογιστή και πρέπει να βρίσκεται στο εύρος μεταξύ 2000 και 2700 μs .

Προετοιμασία Δείγματος/Έναρξη Μέτρησης

- Αρχικά πραγματοποιείται διήθηση της επιθυμητής ποσότητας καυσίμου, προκειμένου να διασφαλιστεί η καλή λειτουργία του φίλτρου πριν την εισαγωγή του καυσίμου στο θάλαμο καύσης.
- Στη συνέχεια απορρίπτεται οποιαδήποτε ποσότητα καυσίμου έχει απομείνει από προηγούμενη μέτρηση.
- Ακολουθεί απόρριψη αρχικά 50 mL του προς μέτρηση δείγματος και στη συνέχεια περίπου 160 mL (μέχρι η ένδειξη της συσκευής να δείξει πλήρες δοχείο εισαγωγής).
- Έπεται τροφοδότηση με περίπου 160 mL δείγματος και γίνεται εκκίνηση της αυτόματης διαδικασίας διάρκειας περίπου 35 λεπτών.
- Σε περίπτωση 2^{nc} μέτρησης του ίδιου δείγματος, απορρίπτεται η εναπομείνουσα ποσότητα καυσίμου και τροφοδοτούνται εκ νέου περίπου 160 mL.

Σημείωση: Για την ασφαλή λειτουργία της συσκευής, πρέπει να διασφαλιστεί ότι η παροχή του αέρα δεν υπερβαίνει τα 25 bar, και η θερμοκρασία του ψυκτικού βρίσκεται στους 50 °C και δεν υπερβαίνει τους 52 °C. Σε αντίθετες περιπτώσεις ρυθμίζονται χειροκίνητα η θερμοκρασία από το σύστημα ψύξης και η πίεση από βαλβίδα ρύθμισης στο μανόμετρο.

Ακρίβεια της Μεθόδου

Η ακρίβεια της μεθόδου προκύπτει από τις τιμές επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας των μετρήσεών της. Έτσι για την επαναληψιμότητα ισχύει:

$$r = 0,0198 \cdot (DCN - 21)$$

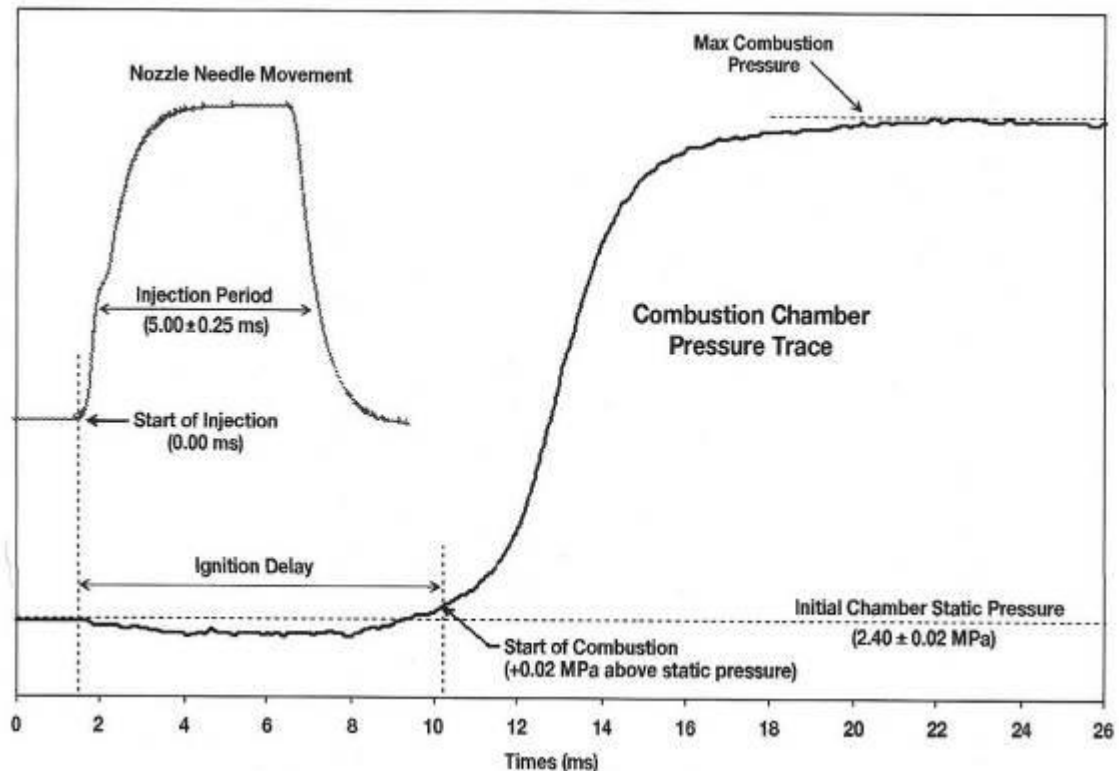
Αντίστοιχα για την αναπαραγωγισιμότητα ισχύει:

$$R = 0,0463 \cdot (DCN - 21)$$

4.4.2. Μέθοδος ASTM - D7170 / EN-16144 - Μέτρηση DCN με τη συσκευή

FIT

Η συγκεκριμένη μέθοδος^[16] είναι πανομοιότυπη της προηγούμενης. Καύσιμο της περιοχής του diesel αυταναφλέγεται σε θάλαμο σταθερού όγκου παρουσία αέρα υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Με χρήση αισθητήρα πίεσης προκύπτει το διάγραμμα πίεσης – χρόνου στο θάλαμο καύσης από το οποίο υπολογίζεται η καθυστέρηση ανάφλεξης, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.



Διάγραμμα 2: Πίεση θαλάμου FIT κατά τη διάρκεια της καύσης

Η καθυστέρηση ανάφλεξης ορίζεται ως το χρονικό διάστημα από την έγχυση μέχρι την έναρξη της καύσης. Για κάθε μέτρηση πραγματοποιούνται συνολικά 27 τέτοιες μετρήσεις. Οι πρώτες 2 δεν λαμβάνονται υπόψη, αλλά χρησιμοποιούνται για τη χειροκίνητη ρύθμιση της παροχής της αντλίας ώστε ο χρόνος έγχυσης να βρίσκεται εντός του φάσματος $5,00 \pm 0,25$ ms. Από τις υπόλοιπες 25 προκύπτει ο μέσος όρος των "ID", ο οποίος μεταφράζεται σε Αριθμό Κετανίου μέσω της εξίσωσης (6):

$$DCN = \frac{150,4}{ID} + 5,3 \quad (6)$$

Η εξίσωση αυτή έχει ισχύ στο Αμερικανικό πρότυπο ASTM (Αναθεωρημένη μέθοδος FIT), έχοντας αντικαταστήσει την παλαιότερα χρησιμοποιούμενη σχέση, η οποία όμως δεν έχει

αναθεωρηθεί ακόμη στο Ευρωπαϊκό πρότυπο (Παλιά μέθοδος FIT). Συνεπώς, όσον αφορά την Ευρώπη, η εξαγωγή του αριθμού κετανίου γίνεται από την εξίσωση (7):

$$DCN = \frac{171}{ID} \quad (7)$$

Συσκευή

Πρόκειται για μια ολοκληρωμένη αυτόματη συσκευή ανάλυσης που αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Θάλαμος Καύσης, κυλινδρικού σχήματος και σταθερού όγκου $V = 0,60 \pm 0,03 L$, με εξωτερικό στοιχείο θέρμανσης, θερμομόνωση και ηλεκτρονικό σύστημα χειρισμού βαλβίδων εισαγωγής καυσίμου κι εκτόνωσης καυσαερίου.
- Σύστημα Έγχυσης Καυσίμου, που αποτελείται από τα εξής μέρη:
 - Δοχείο δείγματος, μεταλλικό χωρητικότητας $V = 0,100 L$.
 - Στόμιο έγχυσης καυσίμου, μιας οπής, σύμφωνα με τις προδιαγραφές DIN73372.
- Σύστημα Ψύξης κλειστού βρόχου. Χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στο στοιχείο έγχυσης καυσίμου.
- Αισθητήρες οργάνων:
 - Αισθητήρας Στατικής Πίεσης Θαλάμου Καύσης.
 - Αισθητήρας Δυναμικής Πίεσης Θαλάμου Καύσης, βαθμονομημένος ώστε να μετράει την πίεση εντός του θαλάμου καύσης.
 - Χειριστής πίεσης αέρα έγχυσης καυσίμου, μεταξύ της τροφοδοσίας αέρα και της αντλίας έγχυσης καυσίμου.
 - Αισθητήρας Θερμοκρασίας του Εσωτερικού Τοιχώματος του Θαλάμου Καύσης. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, γίνεται χρήση θερμοζεύγους τύπου K από ανοξείδωτο ατσάλι.
 - Αισθητήρας Θερμοκρασίας αέρα Θαλάμου Καύσης. Χρησιμοποιείται θερμοζεύγος τύπου K από ανοξείδωτο ατσάλι.
 - Αισθητήρας Θερμοκρασίας Αντλίας Έγχυσης Καυσίμου. Χρησιμοποιείται αισθητήρας PT100 με κέλυφος από ανοξείδωτο ατσάλι τοποθετημένο στο κέλυφος της αντλίας έγχυσης καυσίμου.
 - Αισθητήρας Θερμοκρασίας Ψυκτικού στο Στόμιο του στοιχείου Έγχυσης. Χρησιμοποιείται αισθητήρας PT100 με κέλυφος από ανοξείδωτο ατσάλι.

- Αισθητήρας Κίνησης Στομίου Έγχυσης, για την επίτευξη της απαραίτητης απόστασης μεταξύ της επιφάνειάς του και του άκρου του αισθητήρα στο στόμιο έγχυσης καυσίμου για ορθή αναγνώριση της έναρξης καύσης.
- Λογισμικό για την πλήρη ρύθμιση και χειρισμό της λειτουργίας, εξαγωγή αποτελεσμάτων, επεξεργασία τους και τελικά παρουσίασή τους. Περιέχεται πλακέτα για σύνδεση με λογισμικό ηλεκτρονικού υπολογιστή για χειροκίνητη ρύθμιση λειτουργικών παραμέτρων, οπτική παρατήρηση των αποτελεσμάτων ενώ πραγματοποιούνται οι μετρήσεις και όλων των λειτουργικών παραμέτρων και τελικά εξαγωγή των αποτελεσμάτων για περαιτέρω επεξεργασία ή εκτύπωση.

Συνθήκες συσκευής

- Πίεση θαλάμου καύσης $2,40 \pm 0,02 \text{ MPa}$.
- Θερμοκρασία τοιχώματος θαλάμου καύσης ορίζεται από τον κατασκευαστή.
- Θερμοκρασία αέρα καύσης $510 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Η μέγιστη διαφορά της μέγιστης θερμοκρασίας του θαλάμου από την ελάχιστη του αέρα καύσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τους $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Θερμοκρασία αντλίας έγχυσης $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Η θερμοκρασία του ψυκτικού του συστήματος έγχυσης πρέπει να διατηρείται στους $30 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Η πίεση αέρα έγχυσης πρέπει να διατηρείται στα $0,75 \pm 0,05 \text{ MPa}$
- Η μέση περίοδος έγχυσης, ενός πλήρους κύκλου 25 μετρήσεων, πρέπει να βρίσκεται στο εύρος μεταξύ 4750 και 5250 μs . Η ρύθμιση γίνεται χειροκίνητα με μόχλευση.
 - Για κάθε μία από τις 25 μετρήσεις το εύρος διευρύνεται μεταξύ 4000 και 6000 μs .

Προετοιμασία Δείγματος/Έναρξη Μέτρησης

- Αρχικά απορρίπτεται οποιαδήποτε ποσότητα καυσίμου έχει απομείνει από προηγούμενη μέτρηση.
- Ακολουθεί απόρριψη αρχικά περίπου 100 mL του προς μέτρηση δείγματος.
- Αφού πληρωθεί το δοχείο και πάλι με δείγμα, απορρίπτεται ποσότητα 3 δευτερολέπτων.
- Έπεται τροφοδότηση δείγματος μέχρι το δοχείο να γεμίσει και γίνεται εκκίνηση της αυτόματης διαδικασίας διάρκειας περίπου 35 λεπτών.
- Σε περίπτωση 2^{ης} μέτρησης του ίδιου δείγματος, απορρίπτεται η εναπομένουσα ποσότητα καυσίμου και τροφοδοτείται εκ νέου δείγμα.

Ακρίβεια της Μεθόδου

Η ακρίβεια της μεθόδου προκύπτει από τις τιμές επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας των μετρήσεων της. Έτσι για την επαναληψιμότητα ισχύει:

$$r = 0,072 \cdot DCN^{0,7}$$

Αντίστοιχα για την αναπαραγωγισιμότητα ισχύει:

$$R = 0,262 \cdot DCN^{0,7}$$

4.4.3. Σύγκριση των μεθόδων ASTM – D7668 και ASTM D-7170

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα κύρια στοιχεία που αφορούν τη λειτουργία και τον τρόπο μέτρησης των δύο μεθόδων.

Πίνακας 5: Σύγκριση των λειτουργικών παραμέτρων των συσκευών CID 510 και FIT

	PAC CID 510	FIT
Μέθοδος	ASTM D7668	EN16144/ASTM D7170
Εύρος μετρήσεων DCN	30 – 70	35 – 59,6
Εύρος Μετρήσεων DCN με ακρίβεια	39 – 67	35 – 59,6
Μετρούμενες ιδιότητες	ID & CD	ID
Όγκος Θαλάμου Καύσης	0,473 ± 0,005 L	0,60 ± 0,03 L
Πίεση Θαλάμου Καύσης	2 ± 0,2 MPa	2,40 ± 0,02 MPa
Θερμοκρασία τοιχώματος	560 °C – 640 °C ± 0,2 °C Ορίζεται από τον κατασκευαστή. Βάση της επιλογής, βαθμονομείται η συσκευή.	Ορίζεται από τον κατασκευαστή. Βάση της επιλογής, βαθμονομείται η συσκευή.
Θερμοκρασία ψυκτικού	50 °C ± 2 °C	30 °C ± 0,5 °C
Περίοδος έγχυσης	2000 μs – 2700 μs	4000 μs – 6000 μs
Ποσότητα δείγματος	Περίπου 370 mL	Περίπου 220 mL
Καύσιμα βαθμονόμησης	κ-δεκαεξάνιο / Επταμέθυλοεπταεξάνιο	κ-επτάνιο (min. purity 99,5%)
Επαναλήψεις	1	3
Εναλλακτικά καύσιμα βαθμονόμησης	Μέθυλοκυκλοεξάνιο (min. Purity 99%)	Μέθυλοκυκλοεξάνιο (min. Purity 99%)
Επαναλήψεις	2	2

Παρατηρώντας τον πίνακα, γίνεται εμφανές ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις ως προς τη θερμοκρασία και την πίεση λειτουργίας των δύο συσκευών καθώς και τον όγκο του θαλάμου καύσης. Οι όποιες διαφορές όμως αναιρούνται κατά τη βαθμονόμηση, συνεπώς η

ποιότητα μέτρησης εξαρτάται σε μεγαλύτερο βαθμό από την 'ποιότητα' της βαθμονόμησης.

Παρόλα αυτά παρατηρείται διαφορά στο βασικό τρόπο βαθμονόμησης. Η CID 510 κάνει χρήση των πρωτογενών καυσίμων αναφοράς, ενώ αντίθετα η FIT κ-επτάνιου. Καθότι η κλίμακα αριθμού κετανίου ορίζεται δίνοντας τιμές αναφοράς στα πρωτογενή καύσιμα αναφοράς, η βαθμονόμηση της CID 510 θεωρείται εγκυρότερη. Ταυτόχρονα όμως οι μετρήσεις DCN προκύπτουν από 2 μετρημένες παραμέτρους του καυσίμου, την καθυστέρηση ανάφλεξης και την καθυστέρηση καύσης ενώ η FIT κάνει χρήση μόνο της πρώτης. Εύλογα συμπεραίνεται ότι αυτό οδηγεί σε ακριβέστερα αποτελέσματα, αφού ο προσδιορισμός της ποιότητας καύσης δεν περιορίζεται μόνο στην έναρξη της καύσης, αλλά και στην ταχύτητα με την οποία αυτή θα ολοκληρωθεί. Κάτι που επιτρέπει επίσης την μελέτη ως προς την ύπαρξη βελτιωτικού ανάφλεξης, αφού η καθυστέρηση ανάφλεξης θα έχει μικρή τιμή, όμως η καθυστέρηση καύσης θα παρουσιάσει μεγαλύτερη καθυστέρηση. Σε ένα τέτοιο ενδεχόμενο η FIT θα έδινε αρκετά υψηλή τιμή, ενώ αντίθετα η CID θα την περιόριζε σε πιο μικρά επίπεδα.

Τέλος η CID 510 μπορεί να μετρά σε μεγαλύτερο εύρος τιμών αριθμού κετανίου. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο εύρος του δειγματικού πληθυσμού που χρησιμοποιήθηκε για την προτυποποίηση της μεθόδου σε συνδυασμό με τις δυνατότητες του εκάστοτε χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή.

4.4.4. Μέτρηση των ιδιοτήτων των δειγμάτων

Μέθοδος EN – ISO 3405:2011 –Απόσταξη προϊόντων πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση

Έγινε χρήση μιας πλήρως αυτοματοποιημένης συσκευής απόσταξης κλασμάτων πετρελαίου με μέτρηση των θερμοκρασιών όπου αποστάζουν διάφορα ποσοστά της τροφοδοσίας. Η λειτουργία της προϋποθέτει έναν θερμαντικό μανδύα για τη θέρμανση ποσότητας 100 mL δείγματος, έναν συμπυκνωτήρα για τη συμπύκνωση του αποστάγματος και έναν ογκομετρικό κύλινδρο για την συλλογή του αποστάγματος. Κατά την απόσταξη η συσκευή μέσω αισθητήρα στάθμης μετράει την ποσότητα που αποστάχθηκε στον ογκομετρικό κύλινδρο και καταγράφει τη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο ξεκινά να αποστάζει, τη θερμοκρασία σε συνάρτηση με το ποσοστό του καυσίμου που απέσταξε μέχρι αυτήν καθώς και τη θερμοκρασία ολοκλήρωσης της απόσταξης. Τέλος μετριέται η ποσότητα του υπολείμματος και προκύπτουν οι απώλειες επί της αρχικής ποσότητας.

Για τη μέτρηση ακολουθήθηκε η ακόλουθη διαδικασία:

- Αρχικά διηθήθηκε ακριβής ποσότητα 100 mL του δείγματος με χρήση διηθητικού χαρτιού.
- Με προσοχή μεταφέρθηκε όλη η ποσότητα μέχρι τελευταίας σταγόνας στη φλάσκα απόσταξης.
- Στη συνέχεια έγινε στεγανοποίηση της φλάσκας με την εισαγωγή του θερμομέτρου στην κορυφή.
- Τοποθετήθηκε η φλάσκα στην υποδοχή της συσκευής. Ομοίως ο ογκομετρικός κύλινδρος.
- Έγινε εκκίνηση της αυτόματης διαδικασίας.

Μέθοδος EN – ISO EN ISO 12185:96 – Μέτρηση της πυκνότητας προϊόντων πετρελαίου

Έγινε χρήση μιας πλήρως αυτοματοποιημένης συσκευής μέτρησης της πυκνότητας καυσίμων. Η λειτουργία^[21] της βασίζεται στην εισαγωγή δείγματος σε έναν ταλαντευόμενο σωλήνα σχήματος U. Ο σωλήνας αυτός είναι βαθμονομημένος ώστε ανάλογα με τη συχνότητα ταλάντωσης να δίνονται αποτελέσματα πυκνότητας. Η μεταβολή της μάζας του δείγματος επιφέρει μεταβολή στη συχνότητα ταλάντωσης του σωλήνα, συνεπώς από τη βαθμονόμηση προκύπτουν η πυκνότητα, η σχετική πυκνότητα και το βάρος API του δείγματος. Η μέτρηση έγινε σε θερμοκρασία 15 °C. Για τη λειτουργία της απαιτούνται περίπου 2 mL δείγματος, ενώ ο καθαρισμός πραγματοποιείται αυτόματα από τη συσκευή μετά από κάθε μέτρηση. Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής:

- Εισάγονται σε σύριγγα περίπου 3 mL καυσίμου, με προσοχή ώστε να μην εισέλθει αέρας.
- Σε περίπτωση παρατήρησης φυσαλίδων αέρα, η σύριγγα στρέφεται προς επάνω ώστε ο ελαφρύς αέρας να πλησιάσει το στόμιο εξόδου και με προσοχή πιέζεται το έμβολο για την απομάκρυνσή του.
- Γίνεται εκκίνηση της συσκευής και εισάγονται περίπου 2 mL, με προσοχή στις ενδείξεις της συσκευής ώστε να μην εισαχθεί αέρας. Εάν παρατηρηθεί αέρας, θα πρέπει να εισαχθεί αρκετή ποσότητα καυσίμου για την απομάκρυνσή του από τη σωλήνα δείγματος.
- Γίνεται εκκίνηση της αυτόματης διαδικασίας μέτρησης.

Μέθοδος EN – ISO 3104:1994 – Μέτρηση του ιξώδους προϊόντων πετρελαίου

Έγινε χρήση μιας πλήρως αυτοματοποιημένης συσκευής. Ο τρόπος μέτρησης^[17] έγκειται στη μέτρηση του χρόνου που απαιτείται για να διέλθει συγκεκριμένος όγκος υγρού, με επίδραση της βαρύτητας, διαμέσου ενός βαθμονομημένου γυάλινου τριχοειδούς

ιξωδόμετρου. Η θερμοκρασία μέτρησης ορίστηκε στους 40 °C. Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής:

- Εισάγονται σε σύριγγα περίπου 8 mL καυσίμου, με προσοχή ώστε να μην εισέλθει αέρας.
- Σε περίπτωση παρατήρησης φυσαλίδων αέρα, η σύριγγα στρέφεται προς επάνω ώστε ο ελαφρύς αέρας να πλησιάσει το στόμιο εξόδου και με προσοχή πιέζεται το έμβολο για την απομάκρυνσή του.
- Εισάγονται στη συσκευή περίπου 5 mL και γίνεται εκκίνηση λειτουργίας για περίπου 10 δευτερόλεπτα για τον καθαρισμό πιθανών υπολειμμάτων παλαιότερης μέτρησης.
- Σταματάει χειροκίνητα η διαδικασία μέτρησης.
- Εισάγεται ποσότητα περίπου 3 mL δείγματος και γίνεται εκκίνηση της αυτόματης διαδικασίας μέτρησης.

Μέθοδος EN -116:1998 - Μέτρηση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P.) προϊόντων πετρελαίου

Έγινε χρήση μιας πλήρως αυτοματοποιημένης συσκευής. Η φιλοσοφία της έγκειται^[18] στην μείωση της θερμοκρασίας του καυσίμου και την μέτρηση του χρόνου που απαιτείται για να διέλθει από ένα πρότυπο φίλτρο ονομαστικής διαμέτρου 45 μm κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Μετρείται ο χρόνος που απαιτείται για να διέλθει όλη η ποσότητα του καυσίμου από το φίλτρο και στη συνέχεια ο χρόνος που απαιτείται για να επιστρέψει. Η θερμοκρασία μειώνεται κατά 1 °C ανά μέτρηση. Ο κύκλος των μετρήσεων ολοκληρώνεται στη θερμοκρασία για την οποία το δείγμα αποτυγχάνει να διέλθει δια του φίλτρου εντός 60 δευτερολέπτων ή όταν αποτύχει να επιστρέψει εντός του ίδιου χρονικού διαστήματος. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται C.F.P.P. του καυσίμου. Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής:

- Φιλτράρονται 45 mL δείγματος εντός του κυλινδρικού δοχείου που χρησιμοποιεί η συσκευή.
- Τοποθετείται ο κύλινδρος στην υποδοχή, τοποθετούνται στη θέση τους η αντλία κενού και το θερμόμετρο και τελικά ξεκινά η αυτόματη διαδικασία μέτρησης.

Μέθοδος EN -12916:2000 - Μέτρηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά προϊόντων πετρελαίου με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Έγινε χρήση συσκευής HPLC με την κινητή φάση να είναι κ-επτάνιο υψηλής καθαρότητας (επιπέδου HPLC). Κατά τη λειτουργία^[19] της πραγματοποιείται διαχωρισμός των μονοαρωματικών ενώσεων από τις διαρωματικές και τρι+αρωματικές. Ο διαχωρισμός

οφείλεται στη διαφορετική ταχύτητα κίνησης των μορίων εντός της στήλης, άρα επέρχεται διαφορετικός χρόνος εξόδου τους από αυτήν. Με χρήση ανιχνευτή στην έξοδο υπολογίζεται η ποσότητα του εκάστοτε είδους μορίων συναρτήσει του χρόνου που απαιτήθηκε ώστε να διανύσει τη στήλη. Η διαδικασία μέτρησης έχει ως εξής:

- Ζυγίζεται ποσότητα δείγματος $1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$, με ακρίβεια τριών σημαντικών ψηφίων, και αραιώνεται σε διαλύτη κ-επτάνιο προδιαγραφής HPLC μέχρι όγκου 10 mL σε ογκομετρική φιάλη τύπου A.
- Για την καλύτερη διάλυσή του δείγματος εισάγεται η φιάλη σε λουτρό υπερήχων για περίπου 1 λεπτό. Εναλλακτικά αφήνεται να ηρεμήσει για περίπου 10 λεπτά.
- Μόλις οι συνθήκες λειτουργίας της συσκευής σταθεροποιηθούν, ξεκινάει η διαδικασία μέτρησης.
- Αρχικά γεμίζεται η σύριγγα τροφοδοσίας και απορρίπτεται το περιεχόμενό της 3 φορές (καθαρισμός σύριγγας).
- Έπειτα γεμίζεται 3 φορές και εισάγεται στο δειγματολήπτη της συσκευής, χωρίς να γίνει εκκίνηση της διαδικασίας μέτρησης (καθαρισμός δειγματολήπτη).
- Τέλος γεμίζεται η σύριγγα με προσοχή ώστε να μην υπάρχει αέρας, τροφοδοτείται στη συσκευή και γίνεται εκκίνηση της αυτόματης διαδικασίας μέτρησης διάρκειας 25 λεπτών.

Με το τέλος της μέτρησης προκύπτει μια καμπύλη έντασης του ανιχνευτή συναρτήσει του χρόνου. Οι κορυφές που παρουσιάζονται αποδίδονται στα μη αρωματικά, τα μονοαρωματικά, τα διαρωματικά και τα τρι+αρωματικά. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων μέσω λογισμικού γίνεται ως εξής:

- Ορίζεται γραμμή βάσης που εκκινεί λίγο πριν την κορυφή των μη αρωματικών ενώσεων και καταλήγει στο σημείο όπου οι μετρήσεις του ανιχνευτή σταθεροποιούνται. Λόγω της ευαισθησίας της μεθόδου απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή ώστε η γραμμή βάσης να εφάπτεται το δυνατόν καλύτερα κατά την αρχή και την κατάληξή της στην καμπύλη του ανιχνευτή. Σε άλλη περίπτωση η ολοκλήρωση των καμπυλών θα δώσει λανθασμένα αποτελέσματα.
- Όταν υπάρχουν στο δείγμα και τα τρία είδη αρωματικών, παρατηρούνται στο γράφημα τρεις κοιλάδες. Ορίζονται κατακόρυφες γραμμές που 'κόβουν' τις κοιλάδες αυτές ακριβώς στο ελάχιστό τους, οπότε ορίζονται τα όρια μεταξύ των κορυφών των αρωματικών ενώσεων.

- Το λογισμικό πραγματοποιεί αυτόματα την ολοκλήρωση και την αναγωγή σε ποσοστό περιεκτικότητας, συνεπώς προκύπτουν τα αποτελέσματα περιεκτικότητας σε αρωματικά του καυσίμου.

5. Αποτελέσματα και σχολιασμός

5.1.Μίγματα secondary Reference Fuels T-26 / U-19

Έγινε μέτρηση 11 διαφορετικών μιγμάτων των δευτερογενών μιγμάτων αναφοράς T-26 & U-19, σε αναλογίες του T-26 από 40% έως 90%. Του U-19 αντίστοιχα ήταν από 60% έως 10%. Πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις για κάθε μίγμα. Ο αριθμός κετανίου αυτών των μιγμάτων προκύπτει από πίνακες ανάμιξης που παρέχει η προμηθεύτρια εταιρία αυτών των καυσίμων (Chevron Phillips). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στη συσκευή CID 510 της PAC παρουσιάζονται στον πίνακα 5, ενώ της FIT στον πίνακα 6.

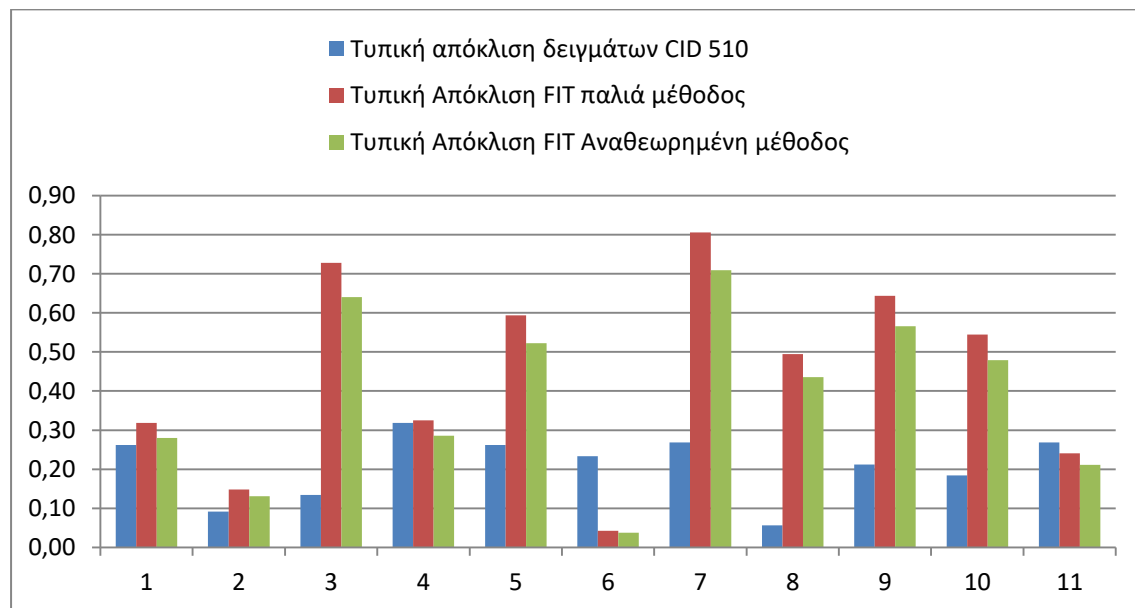
Πίνακας 6: Αποτελέσματα μετρήσεων στη συσκευή CID 510 της PAC

	T26 (% κ.ό.)	U19 (% κ.ό.)	CN	M.O. CID	Απόκλιση
R1	40	60	41,7	45,39	-9%
R2	45	55	44,5	47,67	-7%
R3	50	50	47,3	50,19	-6%
R4	55	45	50,1	52,70	-5%
R5	60	40	52,9	55,17	-4%
R6	65	35	55,7	56,88	-2%
R7	70	30	58,4	59,77	-2%
R8	75	25	61,2	61,67	-1%
R9	80	20	64,0	63,85	0%
R10	85	15	66,8	66,48	0%
R11	90	10	69,6	68,78	1%

Πίνακας 7: Αποτελέσματα μετρήσεων στη συσκευή FIT

	T26 (% κ.ό.)	U19 (% κ.ό.)	CN	M.O. FIT	Απόκλιση
R1	40	60	41,7	45,54	-9%
R2	45	55	44,5	47,12	-6%
R3	50	50	47,3	49,96	-6%
R4	55	45	50,1	51,82	-3%
R5	60	40	52,9	53,28	-1%
R6	65	35	55,7	56,07	-1%
R7	70	30	58,4	58,13	0%
R8	75	25	61,2	60,37	1%
R9	80	20	64,0	61,71	4%
R10	85	15	66,8	63,89	4%
R11	90	10	69,6	65,57	6%

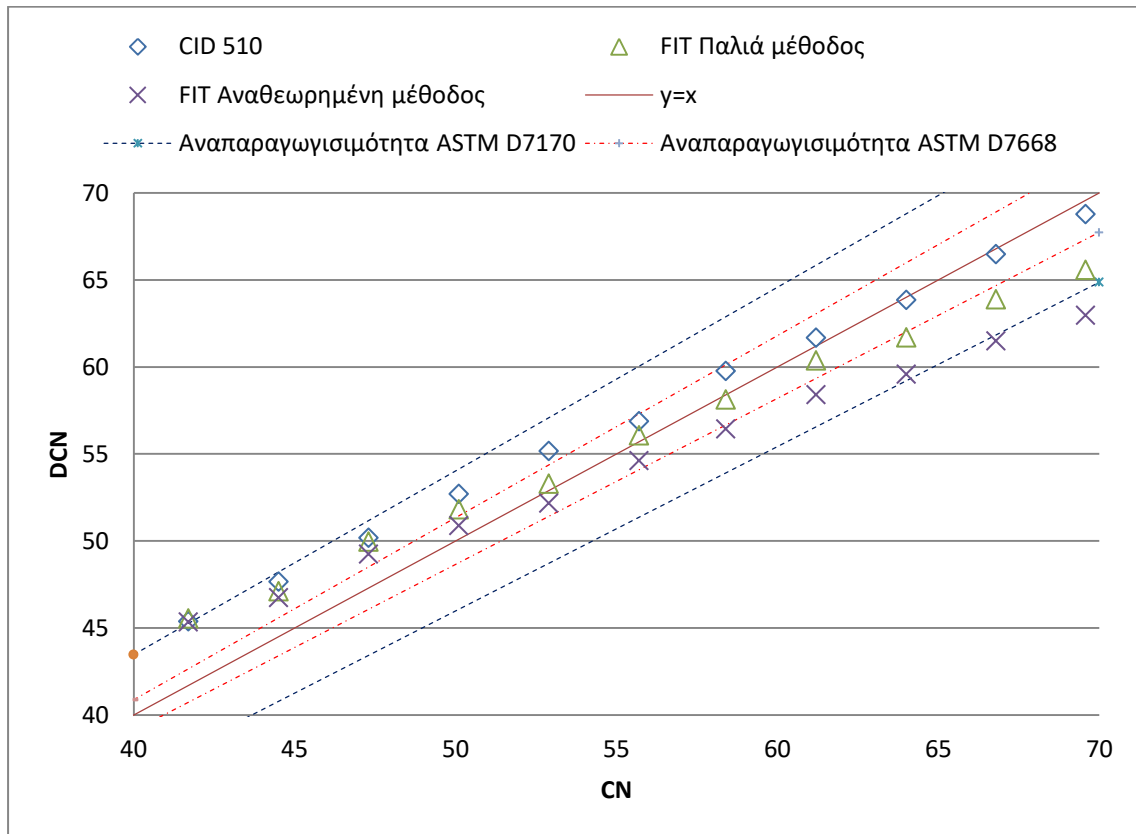
Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων αριθμού κετανίου κάθε δείγματος.



Διάγραμμα 3; Τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων αριθμού κετανίου στις συσκευές CID 510 και FIT

Σύμφωνα με αυτό, η CID 510 παρουσιάζει τη μικρότερη απόκλιση στις περισσότερες περιπτώσεις, κάτι που συνάδει και με την καλύτερη επαναληψιμότητα που παρουσιάζει η μέθοδος. Επίσης προκύπτει ότι η αναθεώρηση της μεθόδου της FIT επέφερε μείωση της διασποράς των μετρήσεων, δείγμα ότι βελτιώθηκε η συσσωρευτικότητα τους.

5.1.1. Απεικόνιση των αποτελεσμάτων Αριθμού Κετανίου



Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα μετρήσεων αριθμού κετανίου των μιγμάτων secondary reference fuels U-19 / T-26, συναρτήσει του πραγματικού αριθμού κετανίου στις συσκευές CID 510 & FIT

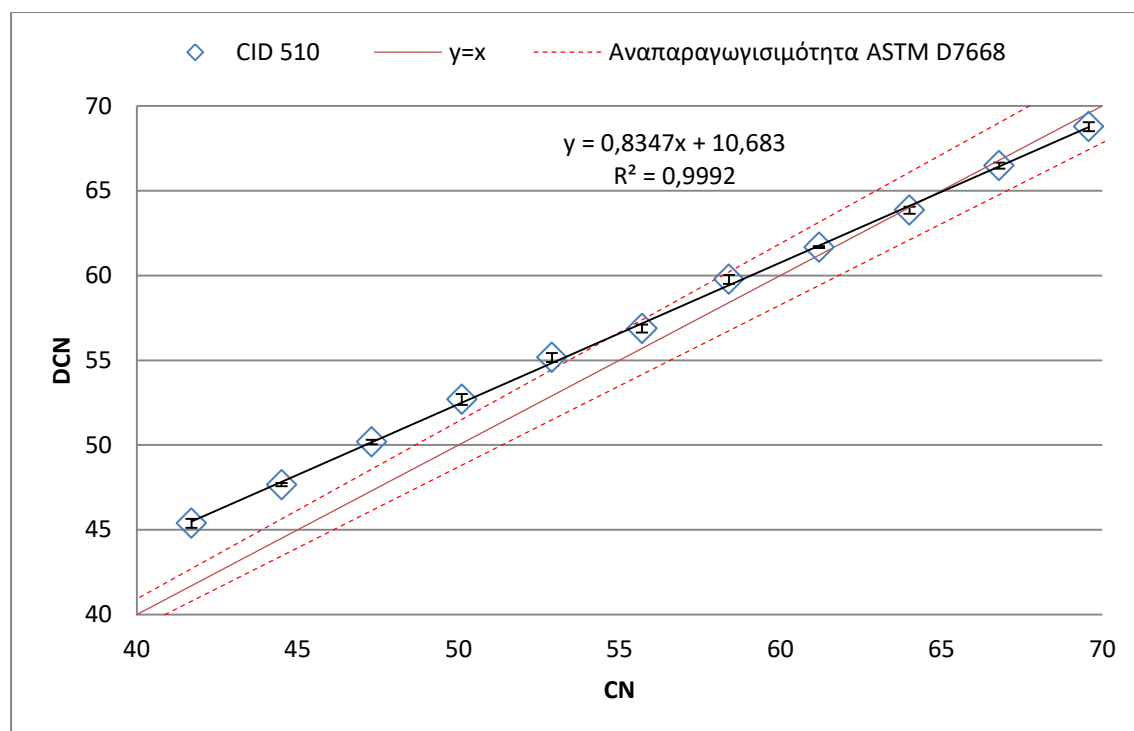
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, οι μετρήσεις σχεδόν ταυτίζονται σε πολύ χαμηλές τιμές αριθμού κετανίου, όντας όμως μακριά από την τιμή αναφοράς. Όσο αυτός αυξάνει, τόσο πλησιάζουν και οι μετρήσεις προς τις τιμές αναφοράς αλλά με διαφορετικό ρυθμό.

Η διαφορά μειώνεται ταχύτερα στην FIT, και δη χρησιμοποιώντας την τελευταία αναθρωρημένη σχέση υπολογισμού αριθμού κετανίου. Η συσκευή αυτή δείχνει να μετρά ακριβώς τον αριθμό κετανίου στην τιμή 53. Στη συνέχεια, αύξηση οδηγεί σε μετρήσεις μικρότερες της πραγματικής με αύξουσα πορεία απόκλισης. Μάλιστα, η αναθρωρημένη σχέση δείχνει να παρουσιάζει μεγαλύτερη απόκλιση από την τιμή αναφοράς στις μετρήσεις υψηλότερων αριθμών κετανίου.

Ως προς την ακρίβεια των μεθόδων, η FIT δείχνει να μετράει εντός την αναπαραγωγισιμότητας της στο σύνολο των μετρήσεων της, με τη χρήση της παλιάς μεθόδου. Με την αναθρωρημένη μέθοδο, σε τιμές μεγαλύτερες του 65 βγαίνει εκτός, κάτι που μπορεί πιθανώς να οφείλεται στον ανιχνευτή της συσκευής, αφού ορίζεται εύρος ακρίβειας μέχρι αριθμό κετανίου 59,6. Αντίθετα, η CID 510 για τιμές αριθμού κετανίου μικρότερες του 55 βρίσκεται εκτός. Για μεγαλύτερες τιμές βρίσκεται εντός. Αυτό πιθανώς

οφείλεται στην διαφορετική μέθοδο βαθμονόμησης των δύο καυσίμων, αφού η CID 510 κάνει χρήση μίγματος primary reference fuels, ενώ η FIT κ-επτάνιου.

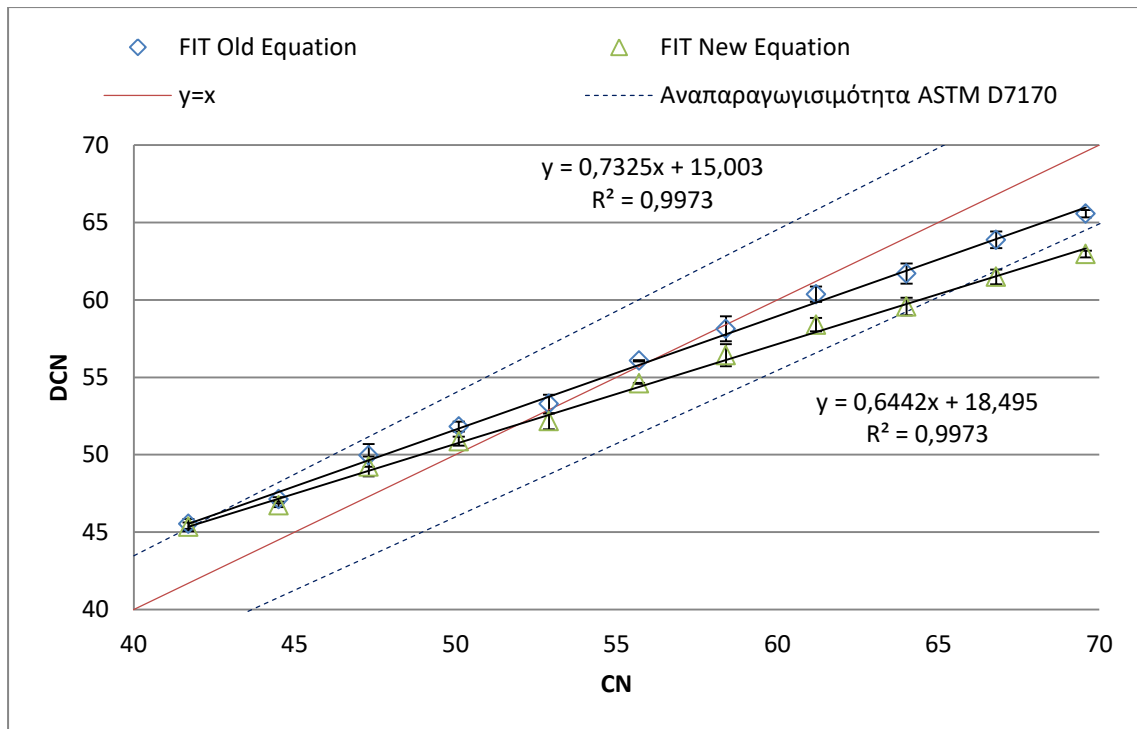
Η CID 510 ακολουθεί το ίδιο μοτίβο μετρήσεων, με τη διαφορά να έγκειται στο μηδενισμό της απόκλισης που παρατηρείται στην τιμή 58 και στην πορεία να μετρά μικρότερες της τιμής αναφοράς με πολύ μικρότερη όμως απόκλιση από την FIT.



Διάγραμμα 5: Αποτελέσματα μετρήσεων αριθμού κετανίου και τυπικών αποκλίσεων των μιγμάτων secondary reference fuels U-19 / T-26, συναρτήσεως του πραγματικού αριθμού κετανίου στη συσκευή CID 510

Απομονώνοντας τις μετρήσεις της CID, παρατηρείται ότι παρότι οι μετρήσεις αποκλίνουν από την τιμή του αριθμού κετανίου αναφοράς των secondary reference fuels, εντούτοις εμφανίζουν γραμμική συσχέτιση. Με τη μέθοδο της ελαχιστοποίησης του τετραγωνικού σφάλματος προέκυψε ότι οι πραγματικές και μετρημένες τιμές συνδέονται μέσω της σχέσης (8) με εξαιρετική ακρίβεια, όπως προδίδει η τιμή του συντελεστή R^2 που τείνει στη μονάδα:

$$DCN = 0,8347 \cdot CN + 10,683 \quad (8)$$

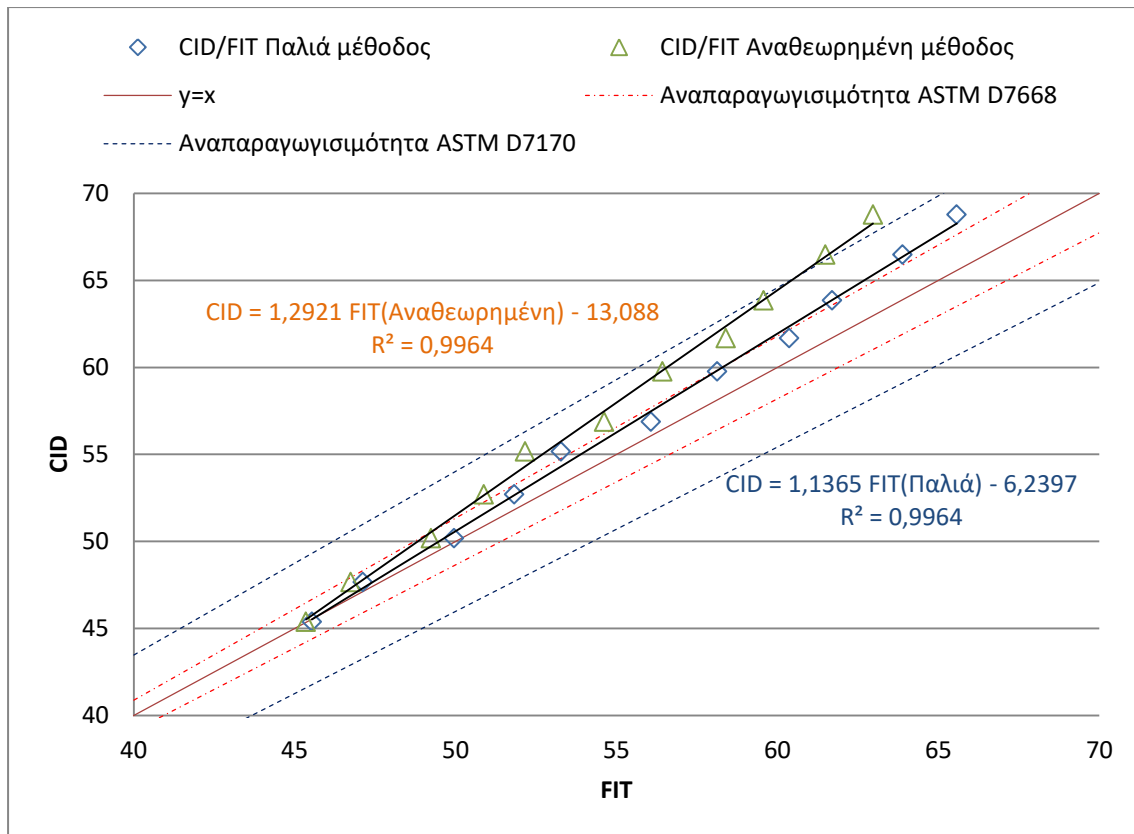


Διάγραμμα 6: Αποτελέσματα μετρήσεων αριθμού κετανίου και τυπικών αποκλίσεων των μιγμάτων secondary reference fuels U-19 / T-26, συναρτήσει του πραγματικού αριθμού κετανίου στη συσκευή FIT

Η ίδια διαδικασία λαμβάνει χώρα για της μετρήσεις της FIT. Ισχύει ακριβώς ότι και στη CID. Οι σχέσεις (9) και (10) αντίστοιχα εκφράζουν τη γραμμική συσχέτιση της πραγματικής τιμής με τη μέτρηση της FIT χρησιμοποιώντας την παλιά και τη νέα εξίσωση αντίστοιχα:

$$DCN (Old equation) = 0,7325 \cdot CN + 15,003 \quad (9)$$

$$DCN (New equation) = 0,6442 \cdot CN + 18,495 \quad (10)$$



Διάγραμμα 7: Σύγκριση μετρήσεων μεταξύ CID 510 / FIT για τα μίγματα των secondary reference fuels

Συγκρίνοντας τις δύο συσκευές μεταξύ τους, προκύπτει γραμμική συσχέτιση. Οι σχέσεις (11) και (12) παρουσιάζουν την εξίσωση που συνδέει τις μετρήσεις των δύο συσκευών. Η γραμμικότητα είναι ίδια και με τις δύο εξισώσεις, αφού τα αποτελέσματά τους προκύπτουν από την ίδια μέτρηση καθυστέρησης ανάφλεξης.

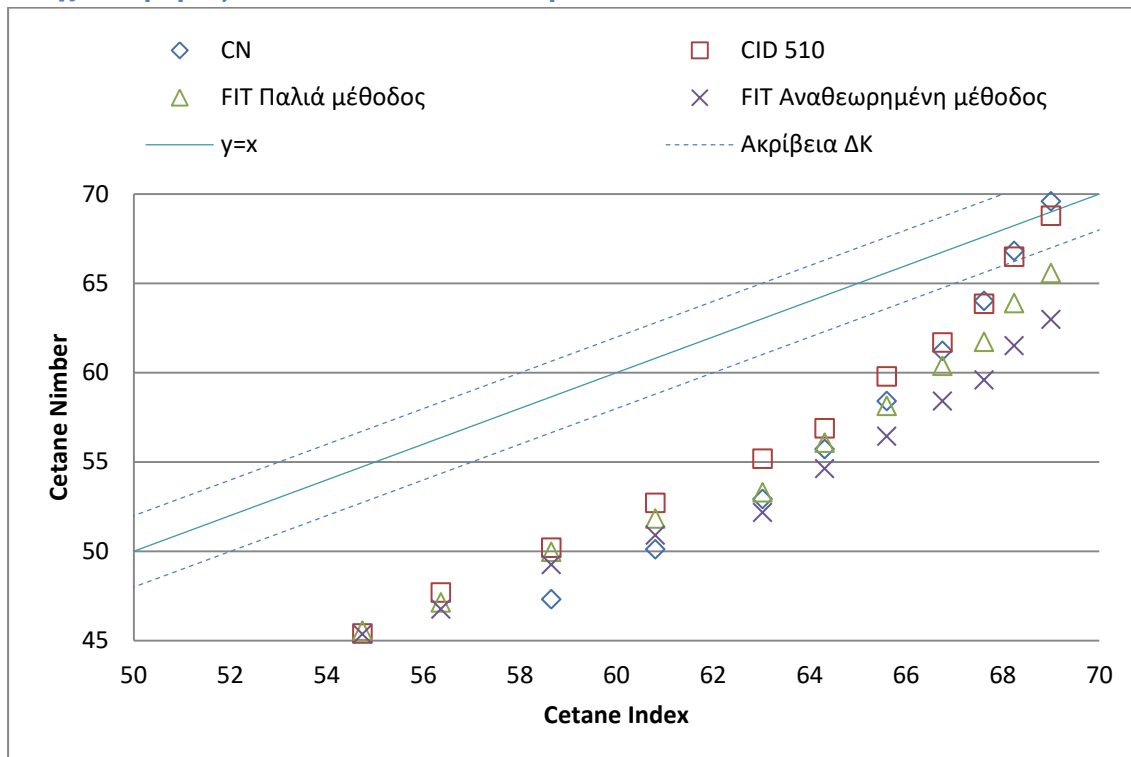
$$CID = 1,1365 \cdot FIT(\text{Old Equation}) - 6,2397 \quad (11)$$

$$CID = 1,2921 \cdot FIT(\text{New equation}) - 13,088 \quad (12)$$

5.1.2. Μελέτη συσχέτισης των ιδιοτήτων των καυσίμων με τον αριθμό κετανίου

Στη συνέχεια θα παρατηρηθεί η συμπεριφορά των ιδιοτήτων των μιγμάτων αναλογικά με τον αριθμό κετανίου τους. Τα συμπεράσματα και οι παρατηρήσεις δεν αφορούν την γενικότερη συμπεριφορά των καυσίμων diesel, παρά μόνο αυτή των συγκεκριμένων καυσίμων αναφοράς. Παρόλα αυτά παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη της συμπεριφοράς τους.

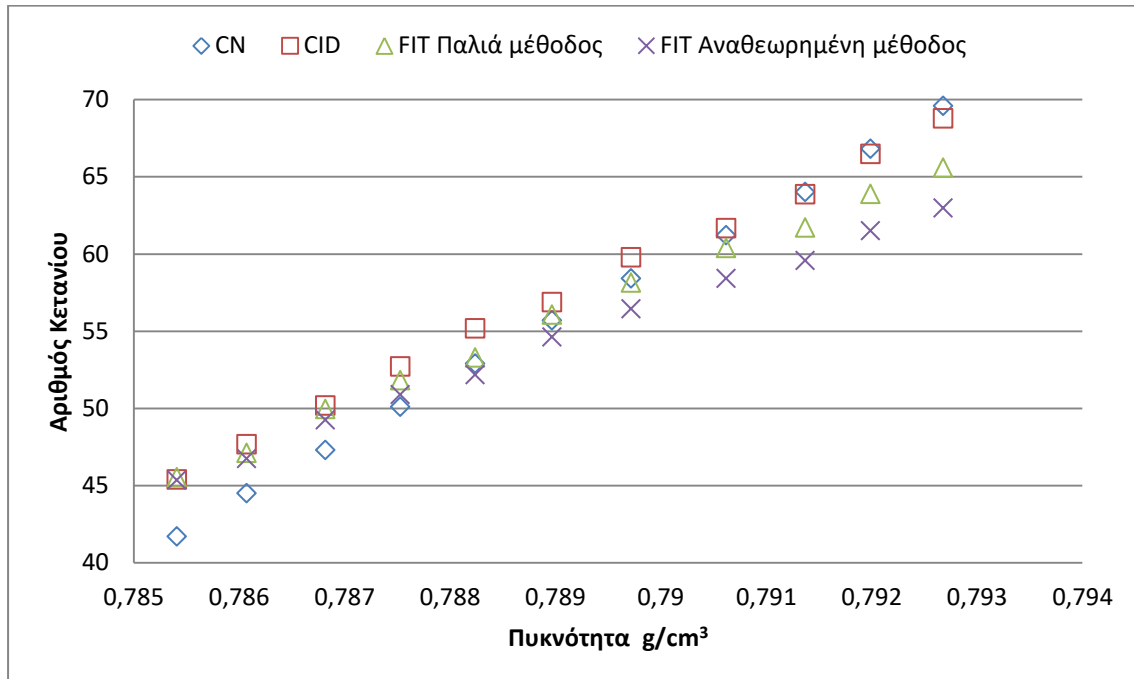
Συσχέτιση αριθμού κετανίου και δείκτη κετανίου



Διάγραμμα 8: Συσχέτιση αριθμού κετανίου με δείκτη κετανίου για τα secondary reference fuels

Όπως εύλογα προκύπτει, ο δείκτης κετανίου ακολουθεί μεν αυξητική πορεία ανάλογη με αυτή των μετρήσεων αριθμού κετανίου, εντούτοις απέχει πολύ από την προσέγγισή του. Μία πιθανή εξήγηση είναι η διαφοροποίηση αυτών των καυσίμων από τα 'τυπικά' ντήζελ που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της σχέσης υπολογισμού του δείκτη κετανίου. Συνεπώς τα δευτερογενή καύσιμα αναφοράς που δεν είναι πραγματικά καύσιμα diesel, έχοντας διαφορετικές ιδιότητες, δίνουν τιμές δείκτη κετανίου με τη μέθοδο ASTM – D4737 σημαντικά διαφορετικές από τις τιμές του αριθμού κετανίου.

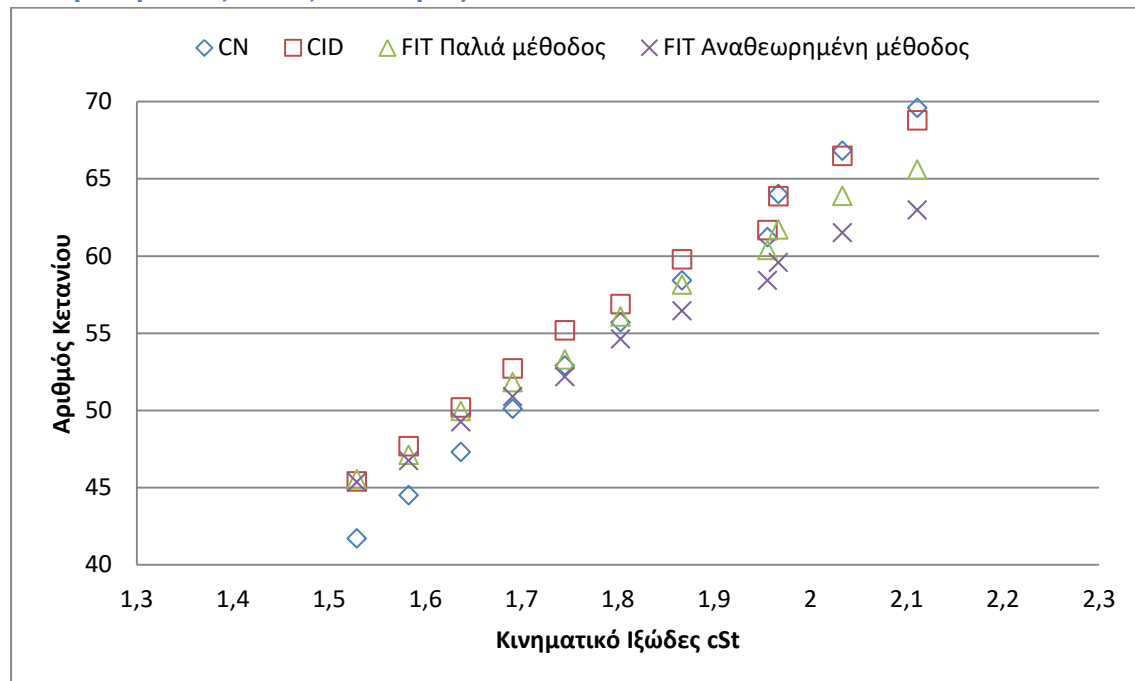
Επίδραση της πυκνότητας στον αριθμό κετανίου



Διάγραμμα 9: Συσχέτιση πυκνότητας με αριθμό κετανίου για τα secondary reference fuels

Όπως γίνεται εμφανές, ο αριθμός κετανίου αυξάνει με την αύξηση της πυκνότητας. Αυτό φυσικά είναι αναμενόμενο, καθότι για την παρασκευή των μιγμάτων έγινε ανάμιξη ενός μίγματος υψηλού αριθμού κετανίου και χαμηλής (συγκριτικά με τις απαιτήσεις του πρότυπου EN590) πυκνότητας (T-26) κι ενός χαμηλού αριθμού κετανίου και επίσης χαμηλής πυκνότητας (U-19). Συνεπώς όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε T-26, αυξάνουν τόσο ο αριθμός κετανίου όσο και η πυκνότητα.

Επίδραση του ιξώδους στον αριθμό κετανίου

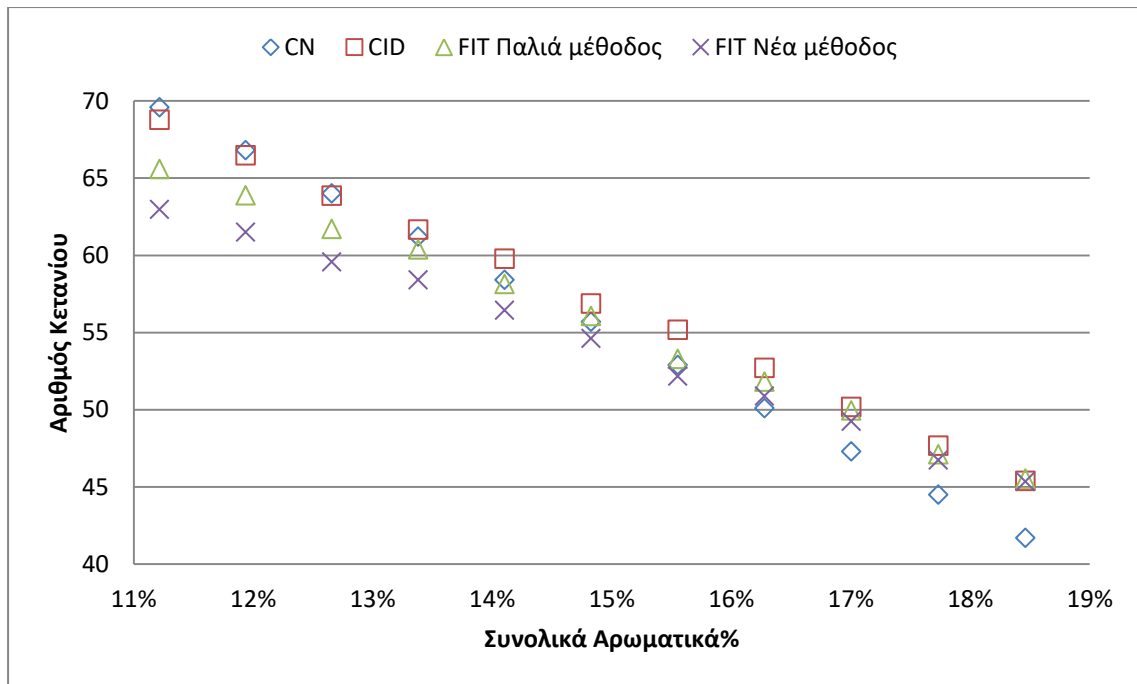


Διάγραμμα 10: Συσχέτιση κινηματικού ιξώδους με τον αριθμό κετανίου για τα secondary reference fuels

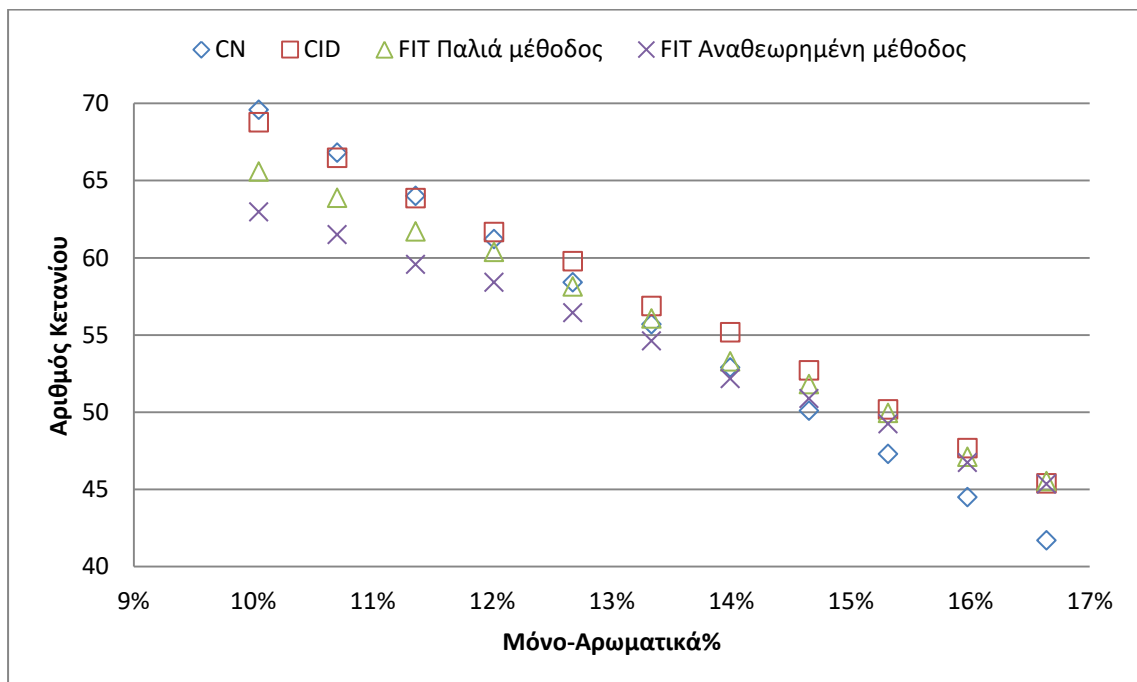
Όπως και με την πυκνότητα, έτσι και με το ιξώδες υπάρχει αναλογική σχέση. Αυτή οφείλεται και πάλι στην ανάμιξη των δύο καυσίμων αναφοράς. Το T-26 έχει κινηματικό ιξώδες 2,238 cSt ενώ το U-19 έχει 1,145 cSt. Η ανάμιξή τους οδηγεί σε ενδιάμεσες τιμές ιξώδους, αναλογικά με το ποσοστό των δύο καυσίμων, ακριβώς όπως πράττει και ο αριθμός κετανίου.

Επίδραση της περιεκτικότητας σε αρωματικά στον αριθμό κετανίου

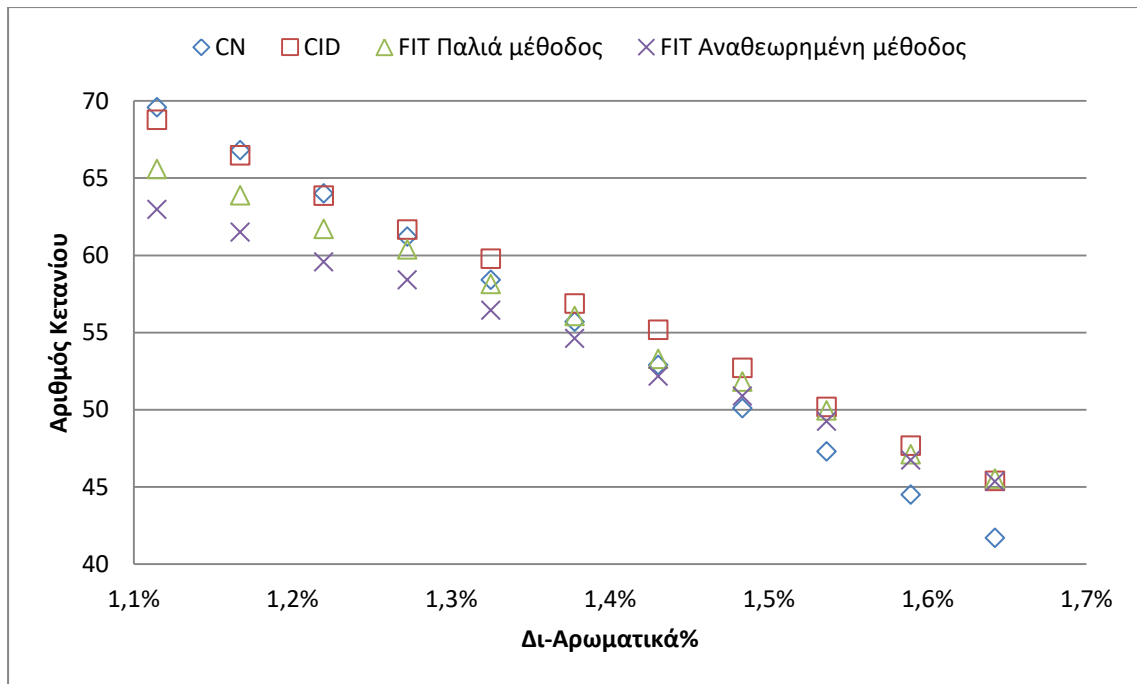
Εκτός από τη συνολική περιεκτικότητα σε αρωματικά, κατά τη μέτρηση της γίνεται διάκριση σε μόνο-αρωματικούς, δι-αρωματικούς και τρι-αρωματικούς δακτυλίους. Ακολουθούν τα διαγράμματα των τεσσάρων αυτών περιπτώσεων.



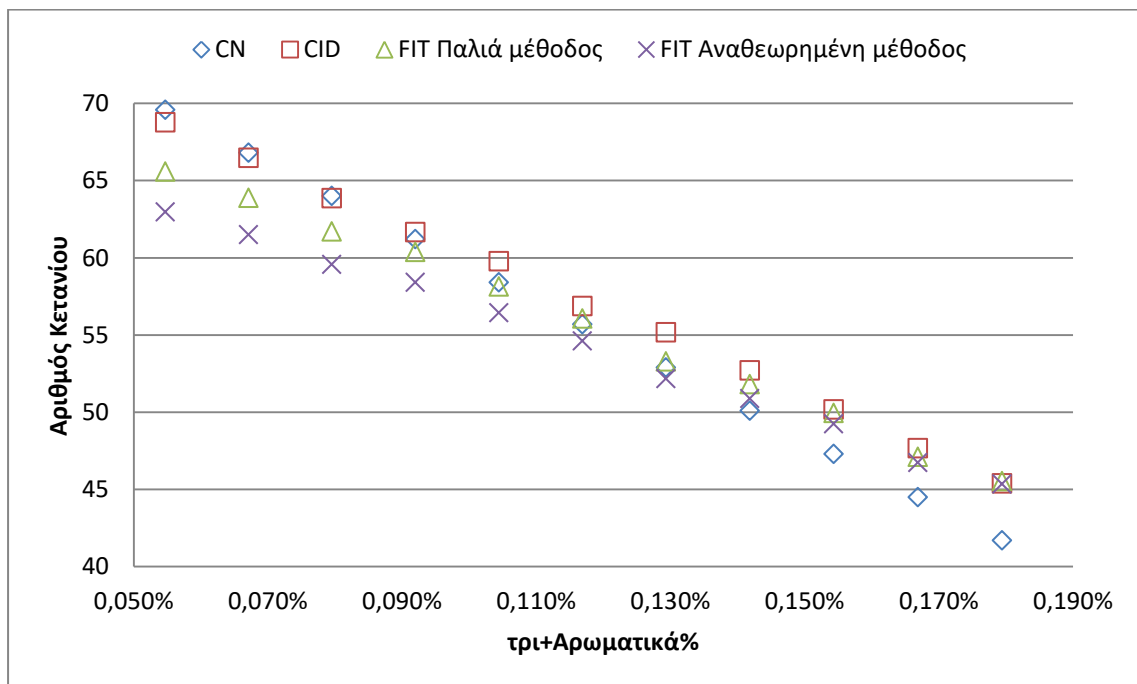
Διάγραμμα 11: Εξάρτηση του αριθμού κετανίου από τη συνολική περιεκτικότητα σε αρωματικά για τα secondary reference fuels



Διάγραμμα 12: Εξάρτηση του αριθμού κετανίου από την περιεκτικότητα σε μόνο-αρωματικά για τα secondary reference fuels



Διάγραμμα 13: Εξάρτηση του αριθμού κετανίου από την περιεκτικότητα σε δι-αρωματικά για τα secondary reference fuels



Διάγραμμα 14: Εξάρτηση του αριθμού κετανίου από την περιεκτικότητα σε τρι+αρωματικά για τα secondary reference fuels

Όπως γίνεται εμφανές από τα διαγράμματα 11-14, όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε αρωματικά, τόσο μειώνεται ο αριθμός κετανίου. Πράγματι, οι αρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλη αντικροτικότητα, συνεπώς αυτό συνάδει με τη γενικότερη θεωρία των καυσίμων. Εντούτοις, το μέγεθός της εξαρτάται και από το είδος των δακτυλίων, συνεπώς δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη γενικότερη συμπεριφορά των πραγματικών καυσίμων.

5.2. Δείγματα Ultra-Low Sulfur Diesel

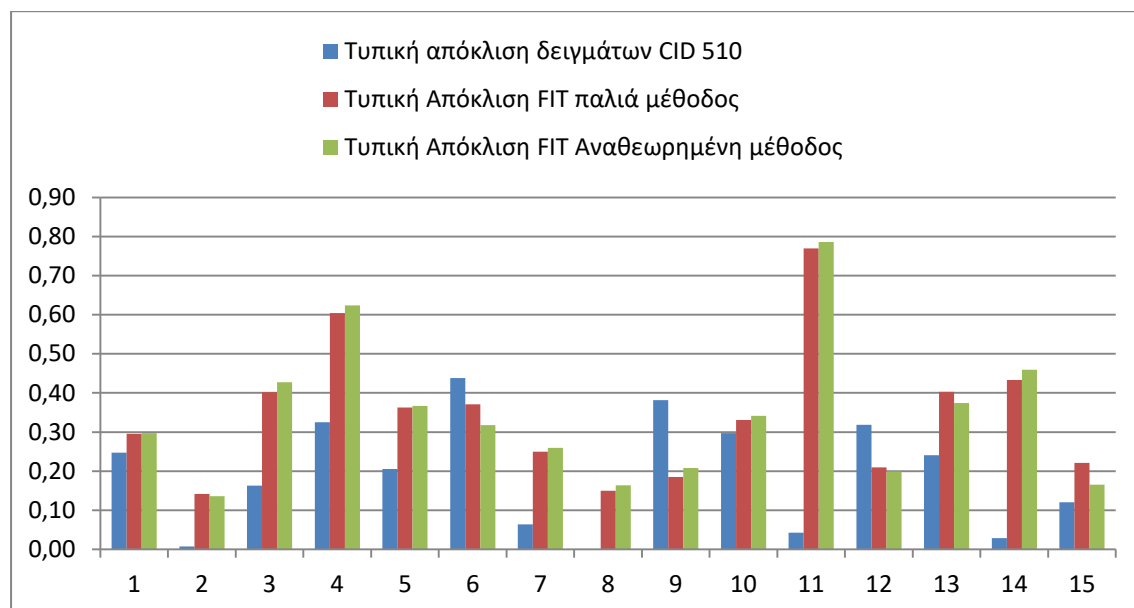
Έγινε χρήση 30 δειγμάτων Ultra-Low Sulfur diesel (ULSD) από μονάδες παραγωγής τελικών προϊόντων και δεξαμενές. Τα πρώτα 22 δείγματα προέρχονται από μετρήσεις παλαιότερης έρευνας^[13] όπου πραγματοποιήθηκαν 4 επαναλήψεις στη συσκευή FIT. Με βάση αυτά, προστέθηκαν επιπλέον 8 δείγματα των οποίων ο αριθμός κετανίου μετρήθηκε από 2 φορές. Στη CID 510 της PAC πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις για κάθε ένα από τα 30 δείγματα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις δύο συσκευές παραθέτονται στον πίνακα 7.

Πίνακας 8: Μετρήσεις τιμών αριθμού κετανίου των 30 δειγμάτων τελικών προϊόντων diesel στις συσκευές CID 510 της PAC και FIT

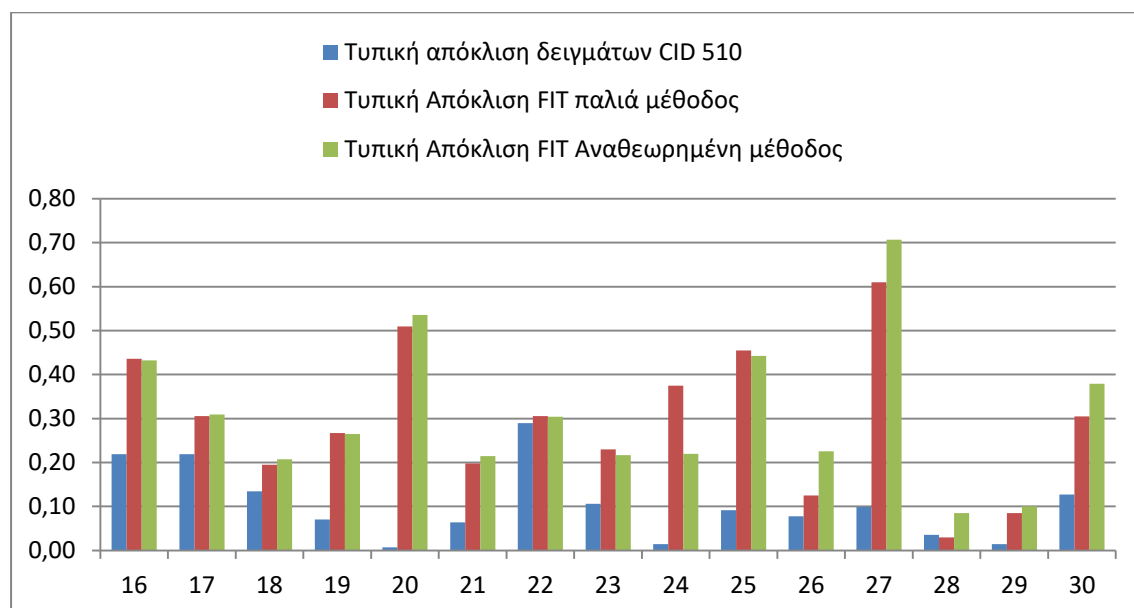
A/A Δειγμάτος	Όνομασία Δειγμάτων	M.O. CID 510	M.O. FIT (EN-16144)	Ποσοστιαία απόκλιση	M.O. FIT (ASTM-D7170)	Ποσοστιαία απόκλιση
No1	Check High	54,29	51,82	5%	50,88	6%
No2	Check Low	46,39	43,19	7%	43,28	7%
No3	S-101 H/C BEE	56,94	56,34	1%	54,90	4%
No4	S-100/U-100	53,27	51,30	4%	50,40	5%
No5	779 20-08- 2014	55,04	54,79	0%	53,43	3%
No6	FV 327 03/2015	57,36	56,83	1%	55,35	4%
No7	S-100 29-04- 2015	53,10	51,45	3%	50,53	5%
No8	S-101 29-04- 2015	57,19	57,62	-1%	55,98	2%
No9	S-102 29-04- 2015	53,64	51,85	3%	50,91	5%
No10	T-775 10-05- 2015	59,61	54,88	8%	53,55	10%

No11	T-787 10-05- 2015	54,90	55,14	0%	53,82	2%
No12	779 11-05- 2015	56,03	54,72	2%	53,43	5%
No13	S-100 U-34	54,78	51,67	6%	50,74	7%
No14	S-101 U-34	61,12	59,78	2%	57,94	5%
No15	S-102 U-34	59,67	58,05	3%	56,33	6%
No16	HDS RID	53,52	50,50	6%	49,70	7%
No17	3400	59,63	59,42	0%	57,53	4%
No18	HDS 04/2009	59,75	56,93	5%	55,37	7%
No19	DwBD 22/07/2015	54,81	52,81	4%	51,72	6%
No20	U-100 22/07/2015	52,54	50,21	4%	49,48	6%
No21	S-101 U-34 22/07/2015	58,91	58,49	1%	56,72	4%
No22	S-102 U-34 22/07/2015	55,00	53,87	2%	52,67	4%
No23	HDS R/D U100 20/04/2016	54,70	54,66	0%	53,35	2%
No24	S-100 U-34 20/04/2016	55,60	54,86	1%	53,66	3%
No25	S-101 U-34 20/04/2016	64,35	63,68	1%	61,32	5%
No26	FV 327 14/09/2015	56,83	55,68	2%	54,29	4%
No27	U-1500 14/09/2015	52,24	52,74	-1%	51,65	1%
No28	U-1500 20/05/2014	49,43	48,38	2%	47,85	3%
No29	U-1500 24/05/2016	54,84	52,57	4%	51,51	6%
No30	8460(without FAME)	52,62	53,57	-2%	52,41	0%

Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται οι τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων αριθμού κετανίου κάθε δείγματος.



Διάγραμμα 15: Τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων αριθμού κετανίου στις συσκευές CID 50 και FIT των δειγμάτων 1 – 15



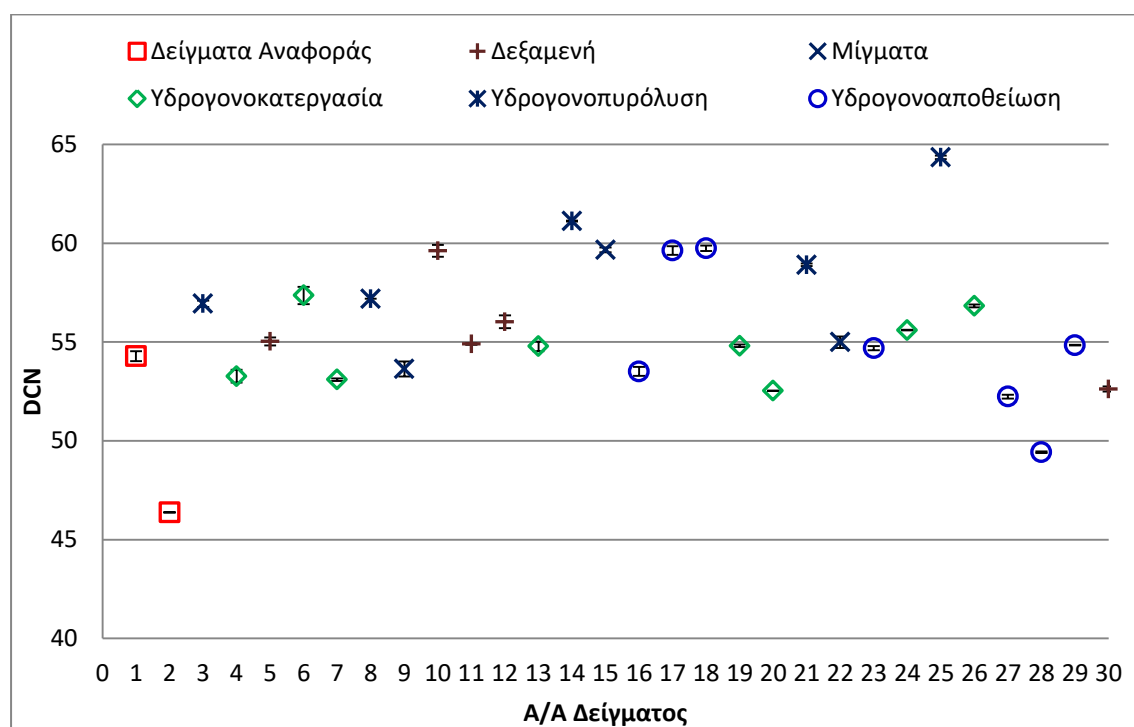
Διάγραμμα 16: Τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων αριθμού κετανίου στις συσκευές CID 50 και FIT των δειγμάτων 16 – 30

Η CID 50, σε συμφωνία με τις μετρήσεις των secondary reference fuels παρουσιάζει μικρότερη διακύμανση στις μετρήσεις της σε σύγκριση με την FIT. Αυτό δικαιολογείται από την καλύτερη επαναληψιμότητα που παρουσιάζει η μέθοδος ASTM – D7668. Αντίθετα, η διασπορά των μετρήσεων της FIT δεν δείχνει να μεταβάλλεται συστηματικά μετά την

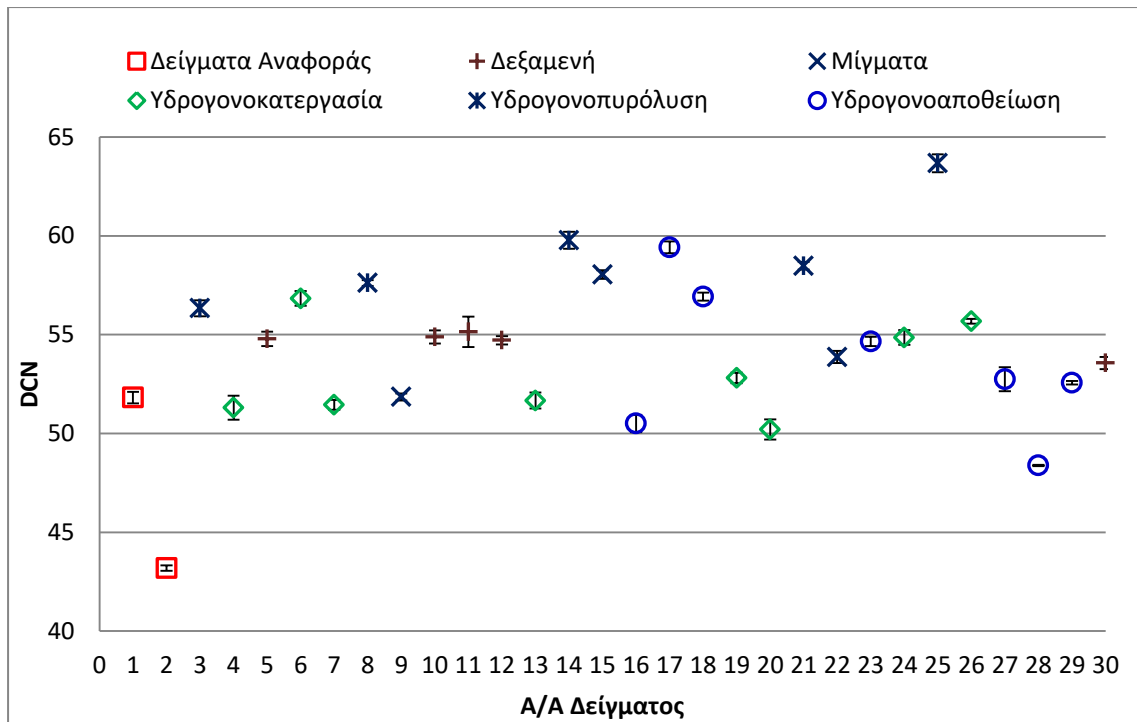
αναθεώρηση της μεθόδου, παρουσιάζοντας αυξομειώσεις οι οποίες δεν σχετίζονται με την περιοχή τιμών αριθμού κετανίου.

5.2.1. Απεικόνιση των αποτελεσμάτων Αριθμού Κετανίου

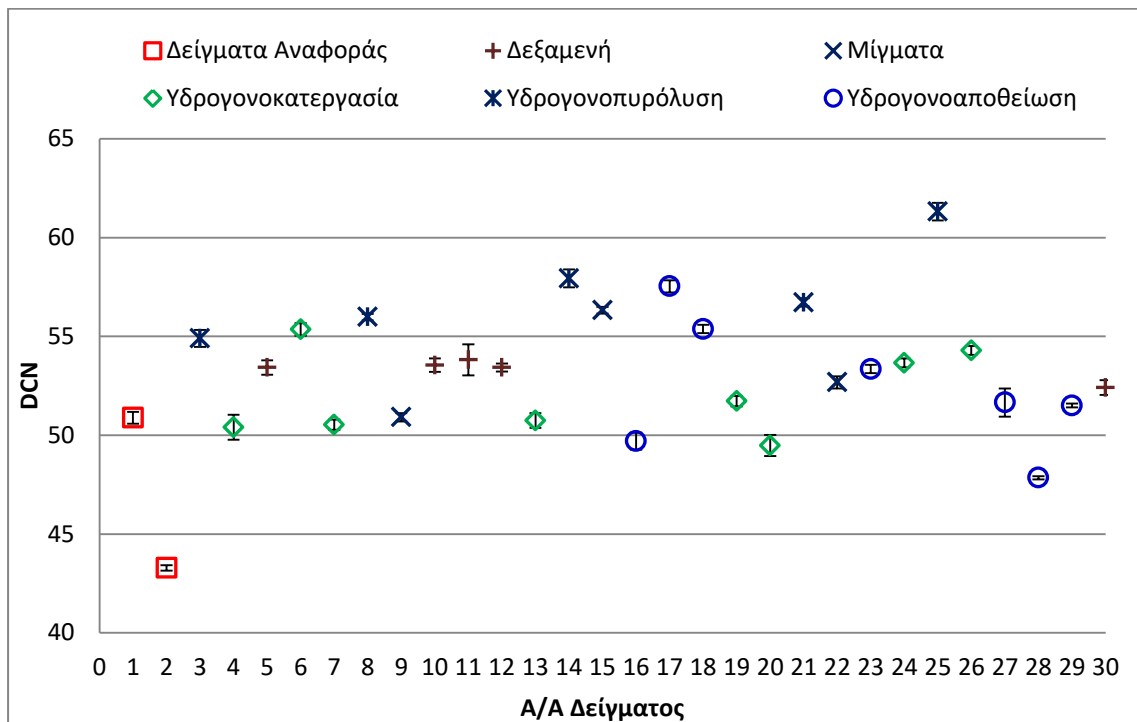
Το εύρος των μετρήσεων στη συσκευή CID 510 είναι αριθμός κετανίου από 45 έως 65. Το αντίστοιχο εύρος στη συσκευή FIT είναι από 40 έως 65. Αναλυτικότερα παρουσιάζονται οι μετρήσεις αριθμού κετανίου όλων των δειγμάτων στις δύο συσκευές στα διαγράμματα 17, 18 και 19.



Διάγραμμα 17: Παρουσίαση της διασποράς των μετρήσεων αριθμού κετανίου των δειγμάτων ULSD στη συσκευή CID 510 της PAC



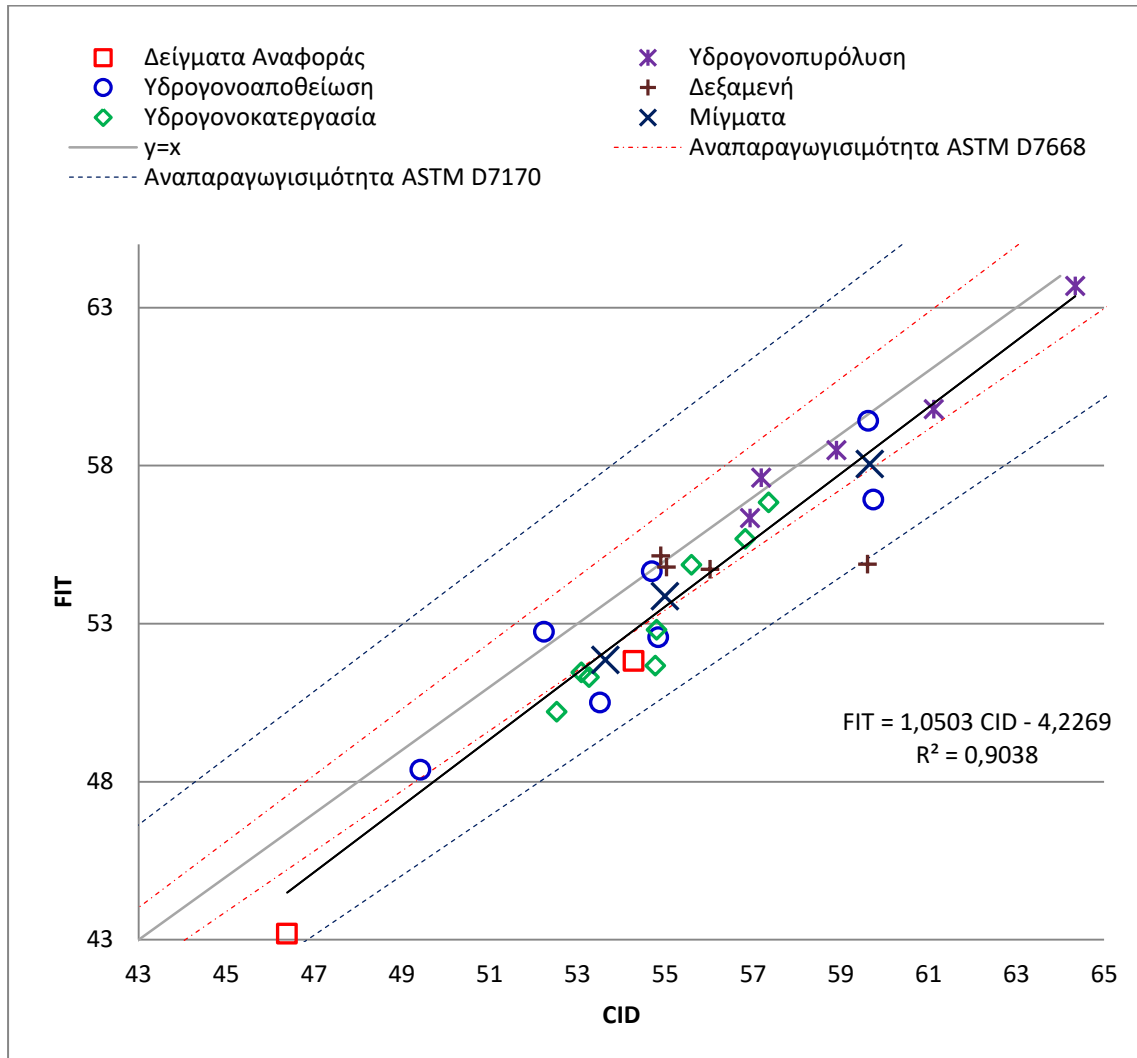
Διάγραμμα 18: Διασπορά των μετρήσεων αριθμού κετανίου των δειγμάτων ULSD στη συσκευή FIT με την μη αναθεωρημένη μέθοδο EN - 16144



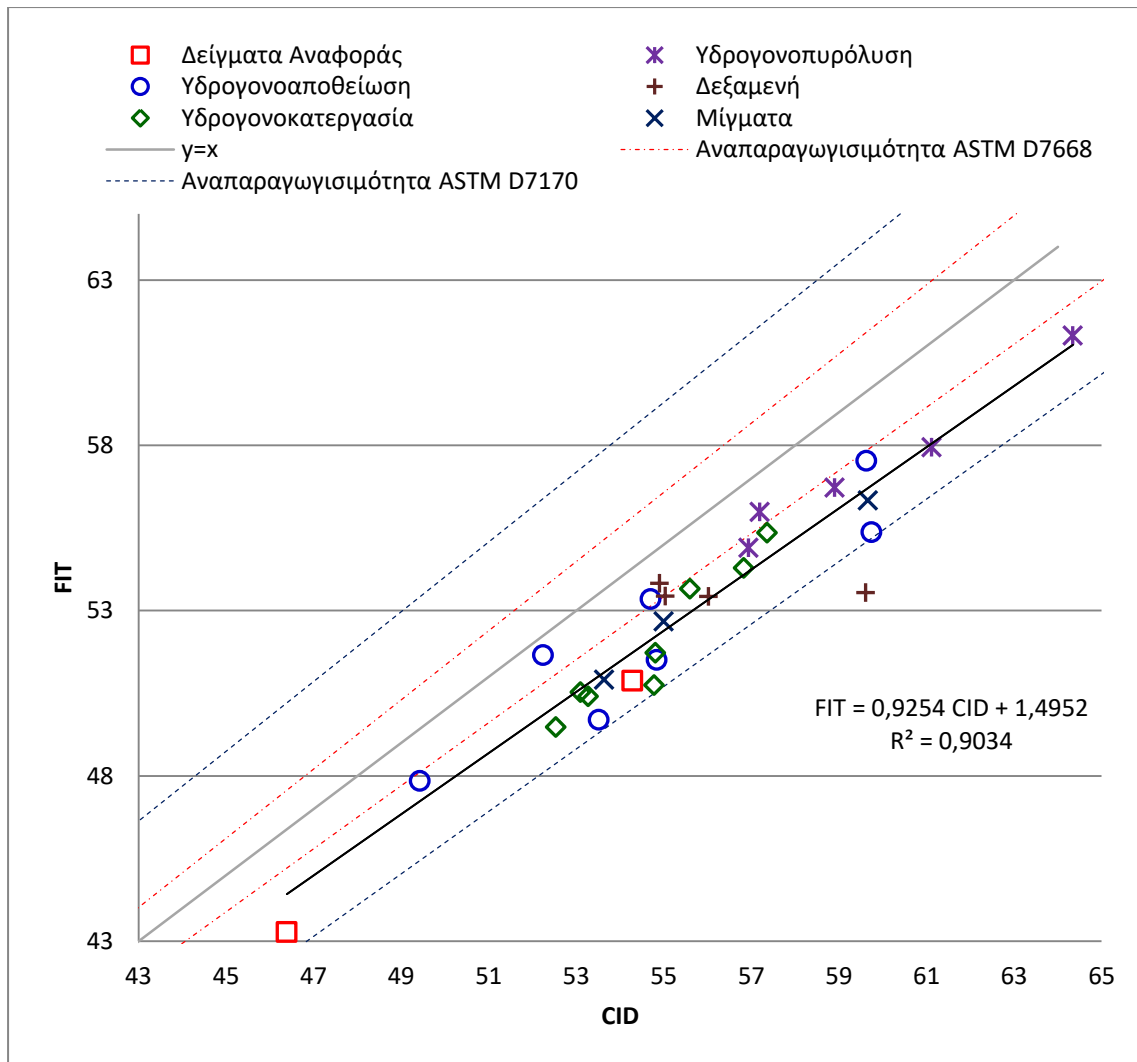
Διάγραμμα 19: Διασπορά των μετρήσεων αριθμού κετανίου των δειγμάτων ULSD στη συσκευή FIT με την αναθεωρημένη μέθοδο ASTM - D7170

5.2.2. Μελέτη συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων

Έγινε προσπάθεια εύρεσης συσχέτισης μεταξύ των δύο μεθόδων, χρησιμοποιώντας για τη συσκευή FIT τόσο την παλιά, όσο και την αναθεωρημένη μέθοδο. Αρχικά έγινε εστίαση στο σύνολο των μετρήσεων.



Διάγραμμα 20: Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT, χρησιμοποιώντας την παλιά μέθοδο της FIT (EN-16144)



Διάγραμμα 21: Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT, χρησιμοποιώντας την αναθεωρημένη μέθοδο της FIT (ASTM – D7170-14)

Από τα διαγράμματα 20 και 21 γίνεται εμφανής η απόκλιση που παρουσιάζουν οι μετρήσεις των δύο συσκευών. Πιο συγκεκριμένα, η παλιά μέθοδος EN-16144, φαίνεται να δίνει μικρότερες τιμές αριθμού κετανίου συγκριτικά με την ASTM - D7668 με ελάχιστες εξαιρέσεις. Αντιθέτως η ASTM – D7170 δείχνει να μετράει πάντοτε μικρότερο αριθμό κετανίου.

Επίσης προκύπτει ότι δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ του συνόλου των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν. Παρόλα αυτά, η βέλτιστη ευθεία παρουσιάζει σφάλμα όχι αμελητέο αλλά ούτε και απαγορευτικό. Η βέλτιστη σχέση για την παλιά μέθοδο είναι:

$$FIT = 1,0503 \cdot CID - 4,2269 \quad (13)$$

Ενώ για την αναθεωρημένη μέθοδο είναι:

$$FIT = 0,9254 \cdot CID + 1,4952 \quad (14)$$

Παρά την έλλειψη γραμμικής συσχέτισης όμως προκύπτει ότι η μετάβαση από τη μέτρηση της CID σε αυτή της FIT βρίσκεται πάντοτε εντός της αναπαραγωγισιμότητας της ASTM – D7170, με εξαίρεση μία μέτρηση. Μάλιστα πριν την αναθεώρηση της μεθόδου, όλες οι μετρήσεις θα βρίσκονταν οριακά εντός εύρους αναπαραγωγισιμότητας. Κάτι που δεν ισχύει κατά την αντίστροφη μετάβαση, όπου οι μετρήσεις εντός αναπαραγωγισιμότητας της ASTM – D7668 είναι ελάχιστες. Αυτό πιθανώς οφείλεται στις πολύ ψηλές τιμές αναπαραγωγισιμότητας που παρουσιάζει η FIT η οποία μπορεί να ξεπερνάει σε εύρος τις 8 μονάδες. Αντίθετα η αναπαραγωγισιμότητα της CID 510 έχει πολύ μικρό εύρος, συνεπώς είναι αναμενόμενο η μετάβαση από τη μεγαλύτερης διακύμανσης μέτρηση της FIT να μην μπορεί να αποδώσει υψηλής ακρίβειας προσέγγιση για τη μικρής διακύμανσης μέτρηση της CID 510.

Υπολογίζοντας από τις σχέσεις 13 και 14 τιμές FIT θεωρώντας δεδομένες αυτές της CID προκύπτει ότι σε ολόκληρο το φάσμα των μετρήσεων η απόκλιση δεν ξεπερνάει τις 2 μονάδες αριθμού κετανίου, με εξαίρεση δύο δείγματα στην παλιά μέθοδο κι ένα στην αναθεωρημένη, όπως φαίνεται στον πίνακα 9.

Πίνακας 9: Αποκλίσεις υπολογισμένων τιμών αριθμού κετανίου από τις μετρούμενες

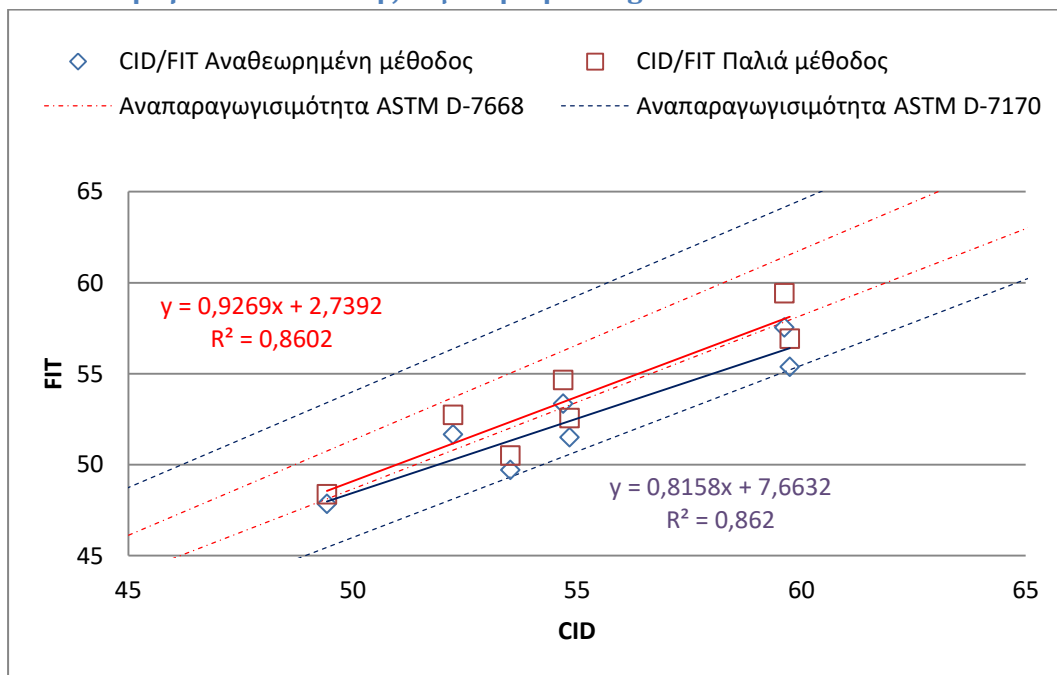
A/A Δειγμάτων	DCN CID 510	DCN FIT Παλιά μέθοδος	DCN FIT Νέα μέθοδος	DCN FIT παλιάς υπολογι σμένο	Απόκλιση Παλιάς Μεθόδου	DCN FIT Νέας υπολογι σμένο	Απόκλιση Νέας Μεθόδου
No1	54,29	51,82	50,88	52,79	0,97	52,17	1,29
No2	46,39	43,19	43,28	44,49	1,31	44,86	1,58
No3	56,94	56,34	54,90	55,57	-0,76	54,62	-0,28
No4	53,27	51,30	50,40	51,72	0,42	51,23	0,82
No5	55,04	54,79	53,43	53,58	-1,21	52,86	-0,57
No6	57,36	56,83	55,35	56,02	-0,81	55,01	-0,34
No7	53,10	51,45	50,53	51,54	0,09	51,06	0,53
No8	57,19	57,62	55,98	55,84	-1,78	54,85	-1,13
No9	53,64	51,85	50,91	52,11	0,26	51,57	0,66
No10	59,61	54,88	53,55	58,38	3,50	57,09	3,55
No11	54,90	55,14	53,82	53,43	-1,70	52,73	-1,09
No12	56,03	54,72	53,43	54,62	-0,10	53,78	0,35
No13	54,78	51,67	50,74	53,31	1,64	52,62	1,88
No14	61,12	59,78	57,94	59,97	0,19	58,49	0,55
No15	59,67	58,05	56,33	58,44	0,39	57,14	0,82
No16	53,52	50,50	49,70	51,98	1,48	51,45	1,75
No17	59,63	59,42	57,53	58,40	-1,02	57,11	-0,43
No18	59,75	56,93	55,37	58,52	1,60	57,22	1,84
No19	54,81	52,81	51,72	53,34	0,54	52,65	0,93

No20	52,54	50,21	49,48	50,95	0,75	50,55	1,07
No21	58,91	58,49	56,72	57,64	-0,84	56,44	-0,28
No22	55,00	53,87	52,67	53,53	-0,33	52,82	0,15
No23	54,70	54,66	53,35	53,22	-1,44	52,54	-0,81
No24	55,60	54,86	53,66	54,17	-0,69	53,38	-0,28
No25	64,35	63,68	61,32	63,35	-0,32	61,47	0,15
No26	56,83	55,68	54,29	55,46	-0,22	54,52	0,22
No27	52,24	52,74	51,65	50,64	-2,10	50,27	-1,38
No28	49,43	48,38	47,85	47,68	-0,70	47,67	-0,18
No29	54,84	52,57	51,51	53,37	0,81	52,68	1,17
No30	52,62	53,57	52,41	51,04	-2,53	50,63	-1,79

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω ενθαρρυντικά αποτελέσματα, κρίνεται σκόπιμο να επεκταθεί η συγκεκριμένη έρευνα με εμπλουτισμό του δειγματικού πληθυσμού.

Στη συνέχεια θα εξεταστεί η πιθανή συσχέτιση των μετρήσεων δειγμάτων που έχουν την ίδια προέλευση. Έτσι έγινε διαχωρισμός των δειγμάτων σε 5 κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευσή τους:

Προϊόντα υδρογονοαποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil.

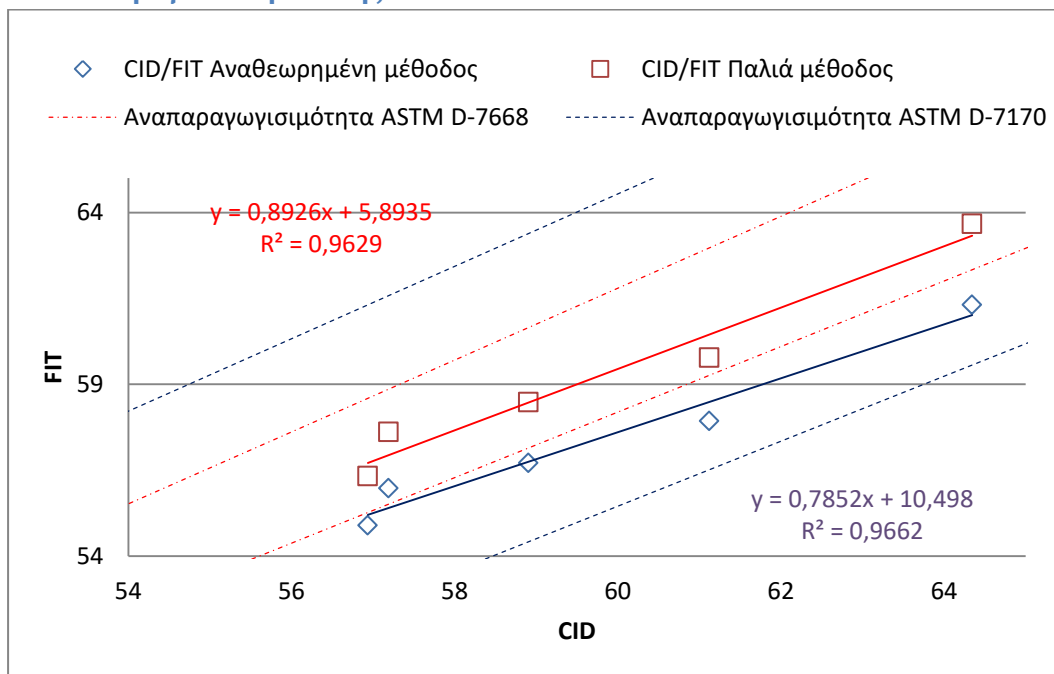


Διάγραμμα 22: Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα υδρογονοαποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil

Το σφάλμα της βέλτιστης ευθείας είναι εξαιρετικά μεγάλο, συνεπώς δεν μπορεί να εκφραστεί γραμμική συσχέτιση. Παρόλα αυτά, το σύνολο των μετρήσεων βρίσκεται εντός

της αναπαραγωγισιμότητας του FIT, ενώ 4 εκ των 6 τιμών βρίσκονται εντός της αναπαραγωγισιμότητας της CID 510 στη συσχέτισή της με την παλιά μέθοδο. Η αναθεώρηση όμως έβγαλε αυτές τις τιμές εκτός.

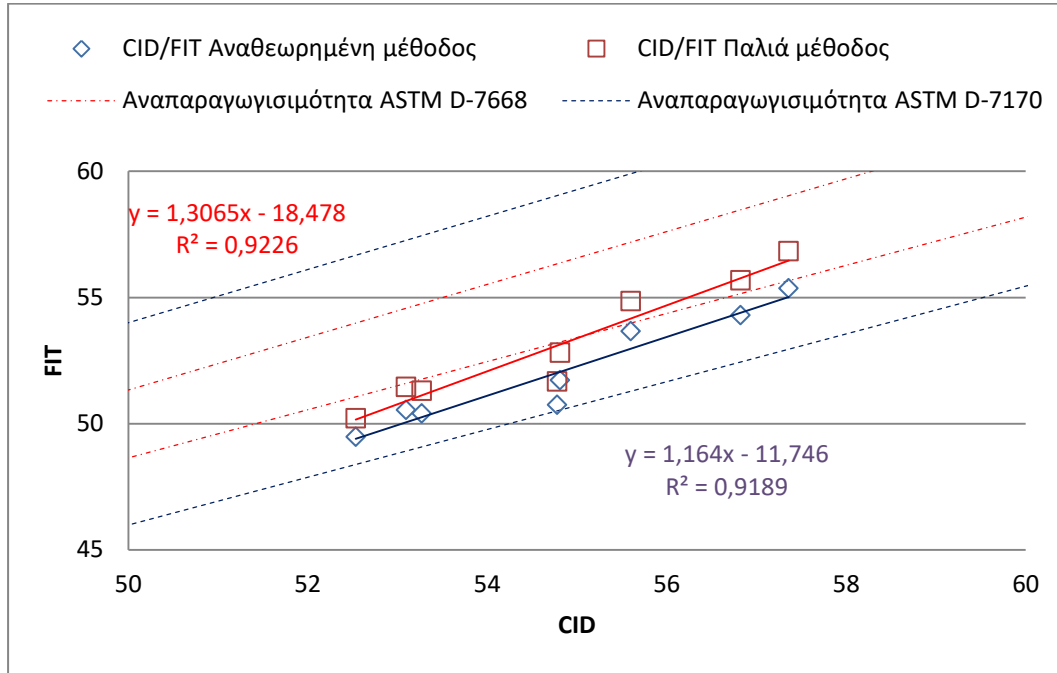
Προϊόντα υδρογονοπυρόλυσης.



Διάγραμμα 23: Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα υδρογονοπυρόλυσης

Το σφάλμα της βέλτιστης ευθείας είναι σχετικά μικρό, συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των μετρήσεων. Τα όρια αναπαραγωγισιμότητας και των δύο μεθόδων καλύπτονται κατά τη συσχέτιση με την παλιά μέθοδο, ενώ η αναθεώρηση τα βγάζει και πάλι εκτός της CID 510. Παρόλα αυτά το πλήθος των δειγμάτων είναι μικρό, μόλις 5, συνεπώς για επιβεβαίωση θα πρέπει να γίνει μελλοντικά εξέταση της συσχέτισης με τη χρήση μεγαλύτερου πληθυσμού προϊόντων υδρογονοπυρόλυσης.

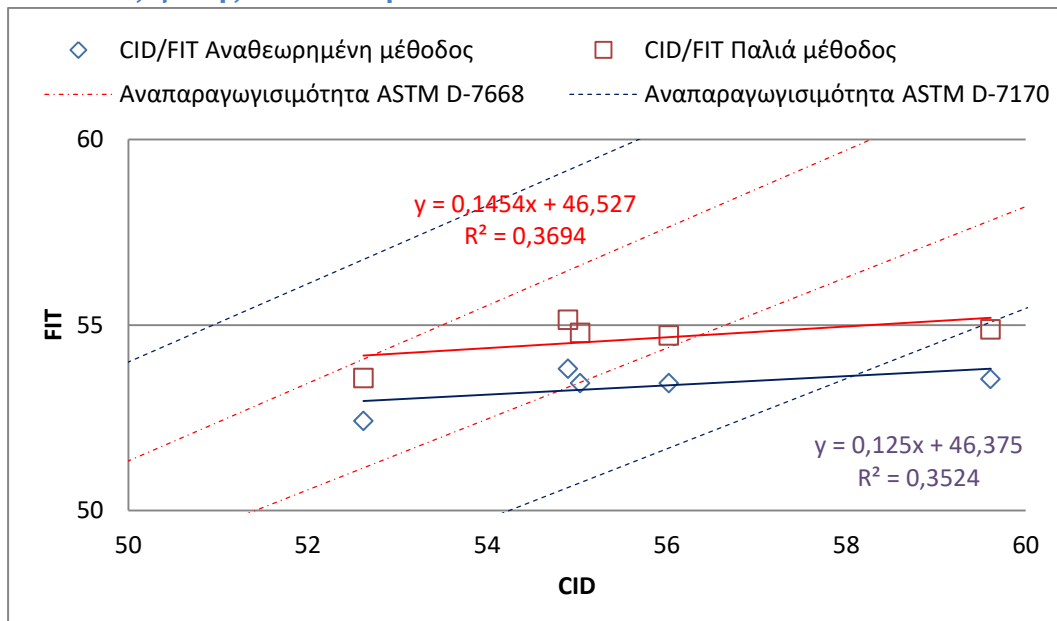
Προϊόντα υδρογονοκατεργασίας.



Διάγραμμα 24: Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα υδρογονοκατεργασίας

Το σφάλμα της βέλτιστης ευθείας σε αυτή την περίπτωση μπορεί να είναι σχετικά υψηλό, εντούτοις δεν είναι απαγορευτικό ως προς την ύπαρξη γραμμικής συσχέτισης. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί είτε να καταρριφτεί με την περαιτέρω εξέταση αντίστοιχων δειγμάτων και τον εμπλουτισμό του δειγματικού πληθυσμού.

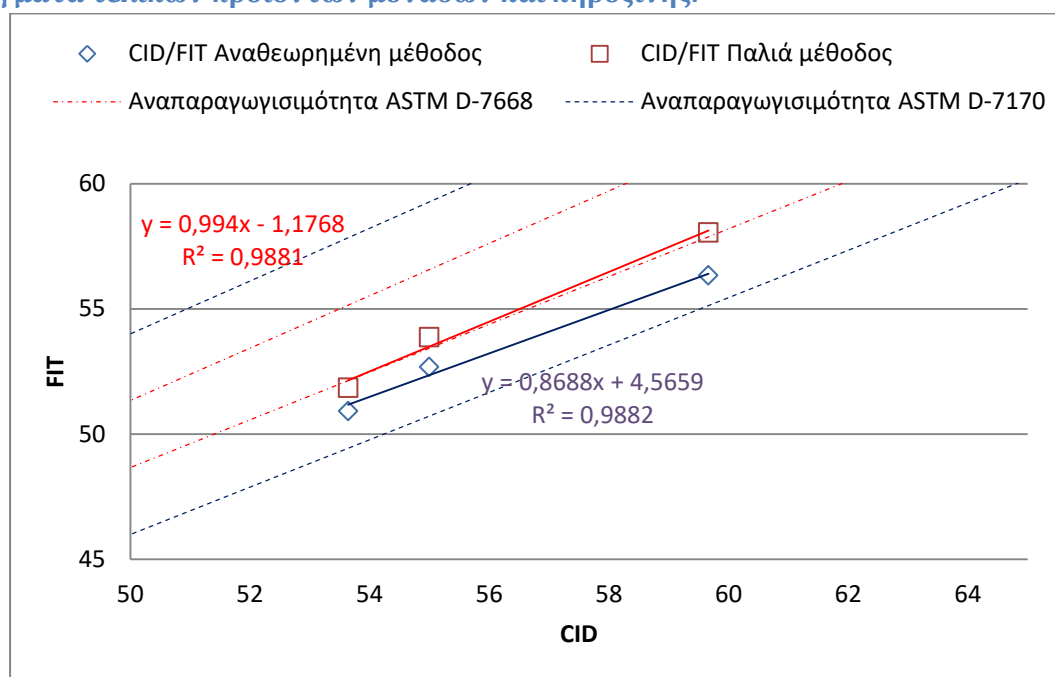
Προϊόντα δεξαμενής τελικών προϊόντων.



Διάγραμμα 25: Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα δεξαμενών τελικών προϊόντων

Δεν παρατηρείται ουδεμία γραμμική συσχέτιση, το σφάλμα είναι εξαιρετικά μεγάλο. Παρότι οι μετρήσεις της CID προκύπτουν σε ένα εύρος από 52 έως 60, εντούτοις αυτές τις FIT εμφανίζονται πάρα πολύ κοντινές. Πιθανώς αυτό να οφείλεται σε κάποιο βελτιωτικό πρόσθετο που έχει εισαχθεί σε ορισμένες δεξαμενές και επηρεάζει τη μέτρηση καθυστέρησης καύσης, ώστε να δίνει υψηλότερες τιμές η CID. Απαιτείται περαιτέρω μελέτη παρόμοιων δειγμάτων για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων καθότι ο δειγματικός πληθυσμός είναι μικρός.

Μίγματα τελικών προϊόντων μονάδων και κηροζίνης.



Διάγραμμα 26: Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για μίγματα τελικών προϊόντων μονάδων και κηροζίνης

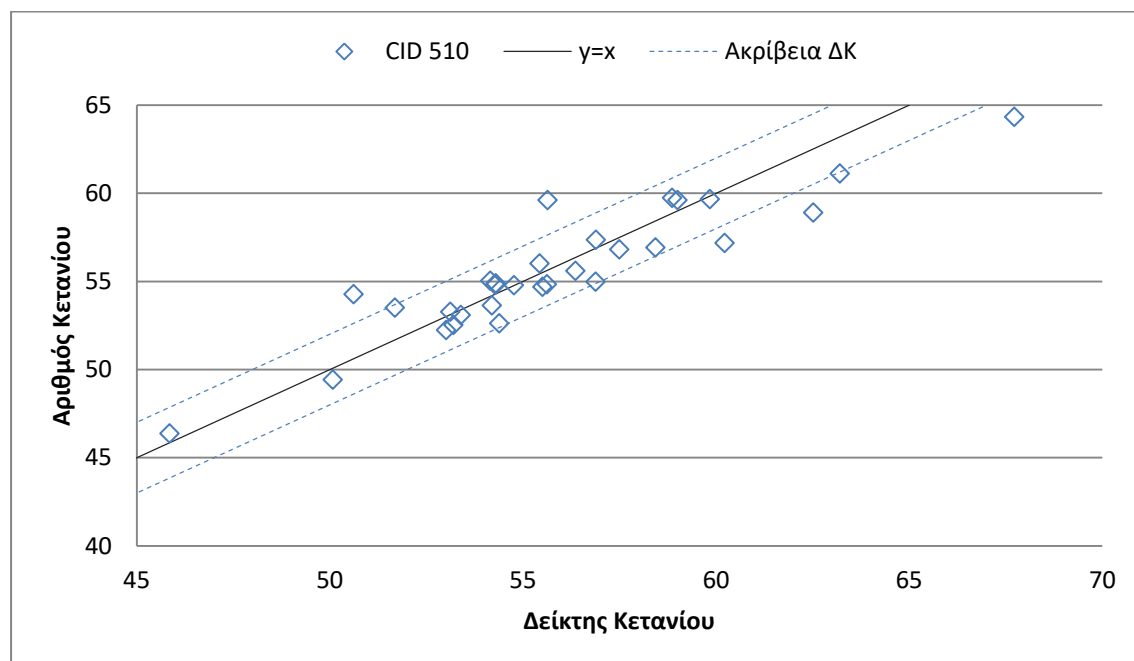
Από την ελαχιστοποίηση του τετραγωνικού σφάλματος προκύπτει γραμμική συσχέτιση. Παρόλα αυτά, το πλήθος των μετρήσεων είναι πολύ μικρό ώστε να βγουν έγκυρα συμπεράσματα. Συνίσταται η πραγματοποίηση περαιτέρω πειραματικών μετρήσεων αντίστοιχων προϊόντων με σκοπό την εξακρίβωση της ύπαρξης ή μη γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των δύο συσκευών.

5.2.3. Μελέτη συσχέτισης των ιδιοτήτων των καυσίμων με τον αριθμό κετανίου

Στη συνέχεια θα παρατηρηθεί η πορεία των μετρήσεων αριθμού κετανίου και για τις δύο συσκευές, συναρτήσει των ιδιοτήτων του καυσίμου.

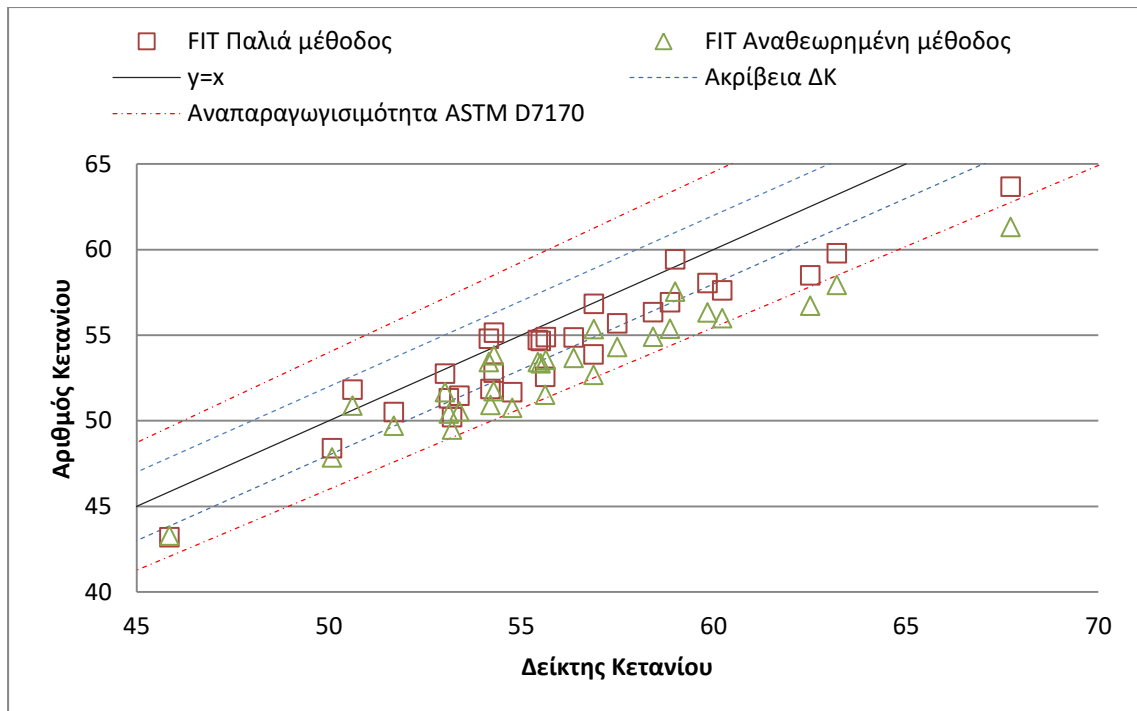
Συσχέτιση αριθμού κετανίου και δείκτη κετανίου

Στα διαγράμματα 27 και 28 παρουσιάζεται η πορεία των μετρήσεων αριθμού κετανίου της CID 510 και FIT αντίστοιχα, συναρτήσει του δείκτη κετανίου. Ο δείκτης κετανίου υπολογίστηκε με βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM – D4737.



Διάγραμμα 27: Συσχέτιση αριθμού κετανίου της CID510 δειγμάτων ULSD με τον δείκτη κετανίου τους

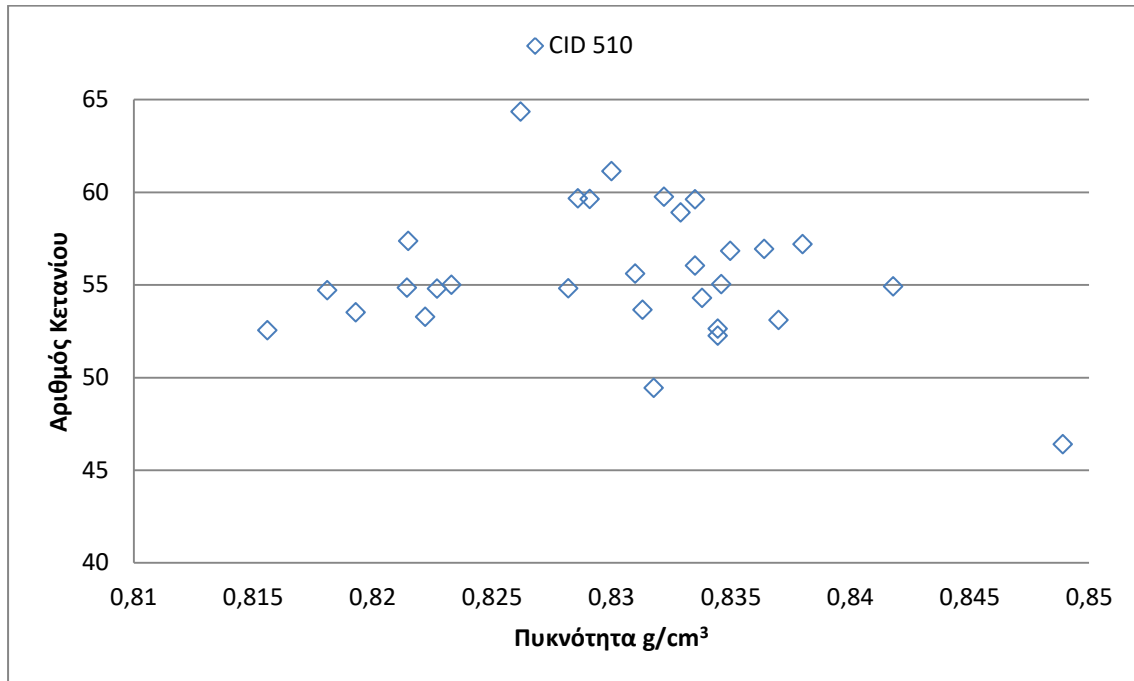
Όπως προκύπτει από το διάγραμμα 27, ο δείκτης κετανίου προσεγγίζει αρκετά καλά την μετρούμενη τιμή αριθμού κετανίου της CID 510 στα περισσότερα δείγματα. Η ακρίβεια της μεθόδου υπολογισμού δείκτη κετανίου εξαρτάται άμεσα από την ακρίβεια των μετρήσεων της πυκνότητας καθώς και της απόσταξης. Εντός του εύρους τιμών αριθμού κετανίου 32 – 57, το αναμενόμενο σφάλμα, με βάση τη μέθοδο αναμένεται να είναι εντός του εύρους ± 2 για το 65% των μετρούμενων δειγμάτων. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα, όπου η πλειοψηφία των μετρήσεων είναι εντός της ακρίβειας της μεθόδου. Συνεπώς η προσέγγιση κρίνεται ικανοποιητική.



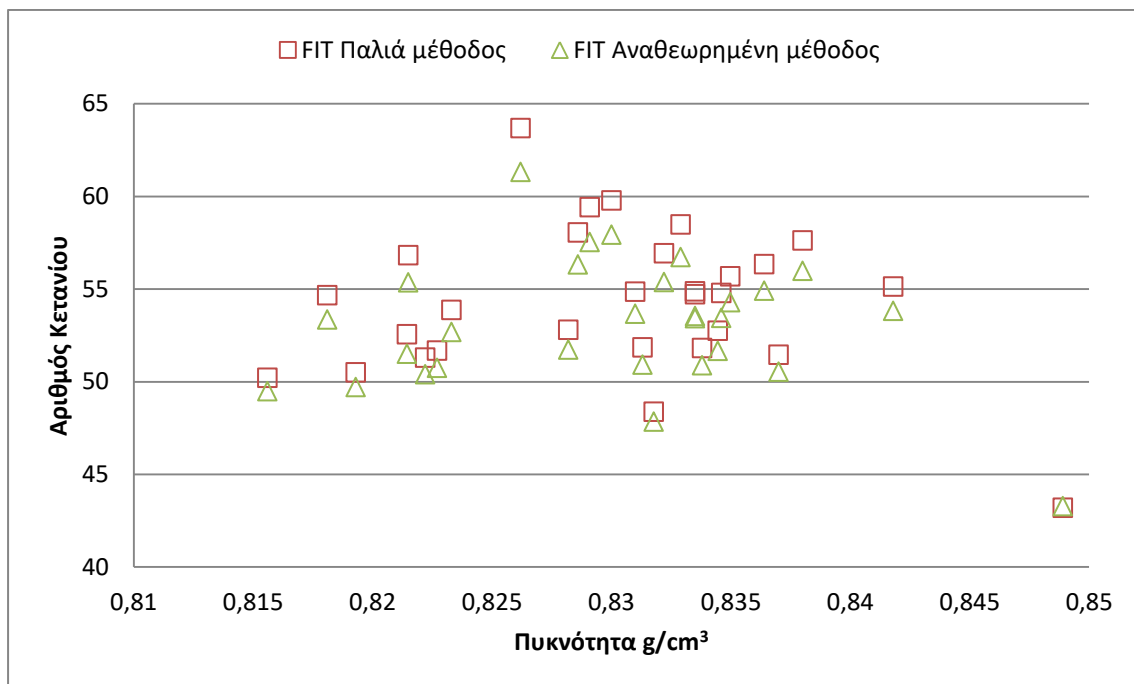
Διάγραμμα 28: Συσχέτιση αριθμού κετανίου της FIT δειγμάτων ULSD με τον δείκτη κετανίου τους

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 28, ο δείκτης κετανίου αδυνατεί να προβλέψει το ίδιο καλά τις τιμές αριθμού κετανίου μετρημένες στην FIT. Μάλιστα η αναθεωρημένη μέθοδος δείχνει να αποκλίνει ακόμη περισσότερο από την παλιά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μεγάλο εύρος αναπαραγωγισιμότητας των μετρήσεων της FIT, το οποίο σε υψηλές τιμές αριθμού κετανίου ξεπερνά την ακρίβεια του δείκτη κετανίου. Από τη στιγμή που το εύρος αναπαραγωγισιμότητας μπορεί και να ξεπερνά τις 8 μονάδες, η ακρίβεια του δείκτη κετανίου που έχει το μισό εύρος, μόλις 4 μονάδες, είναι αναμενόμενο να παρουσιάζει στην πλειοψηφία των δειγμάτων έντονες αποκλίσεις. Παρά τις αποκλίσεις όμως, η πλειοψηφία των μετρήσεων βρίσκεται εντός ορίων αναπαραγωγισιμότητας είτε με την αναθεωρημένη μέθοδο, είτε με τη μη.

Επίδραση της πυκνότητας στον αριθμό κετανίου



Διάγραμμα 29: Επίδραση της πυκνότητας στον αριθμό κετανίου της CID 510 δειγμάτων ULSD



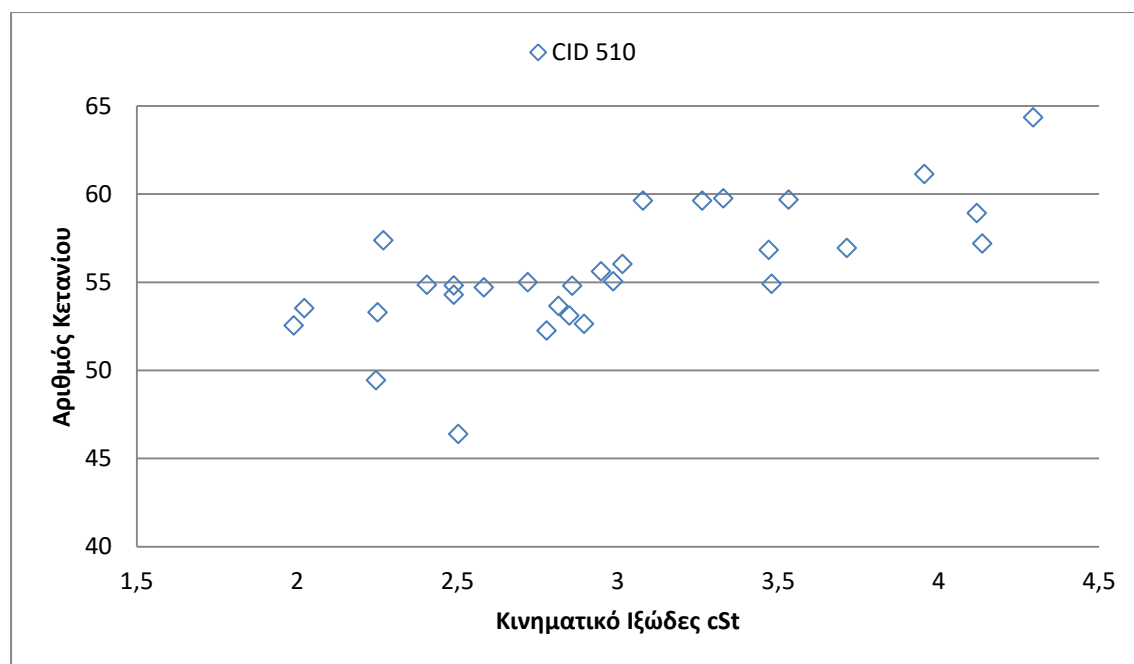
Διάγραμμα 30: Επίδραση της πυκνότητας στον αριθμό κετανίου της CID 510 δειγμάτων ULSD

Η πυκνότητα είναι μια ιδιότητα που επηρεάζει σημαντικά τον αριθμό κετανίου ενός καυσίμου. Αυτό οφείλεται κυρίως στην εξάρτησή της από την περιεκτικότητα σε αρωματικά, τα οποία έχουν εν γένει χαμηλό αριθμό κετανίου. Όμως υπάρχει ταυτόχρονα εξάρτησή της από το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων. Μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες παρουσιάζουν καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης σε σχέση με τις μικρές. Συνεπώς η

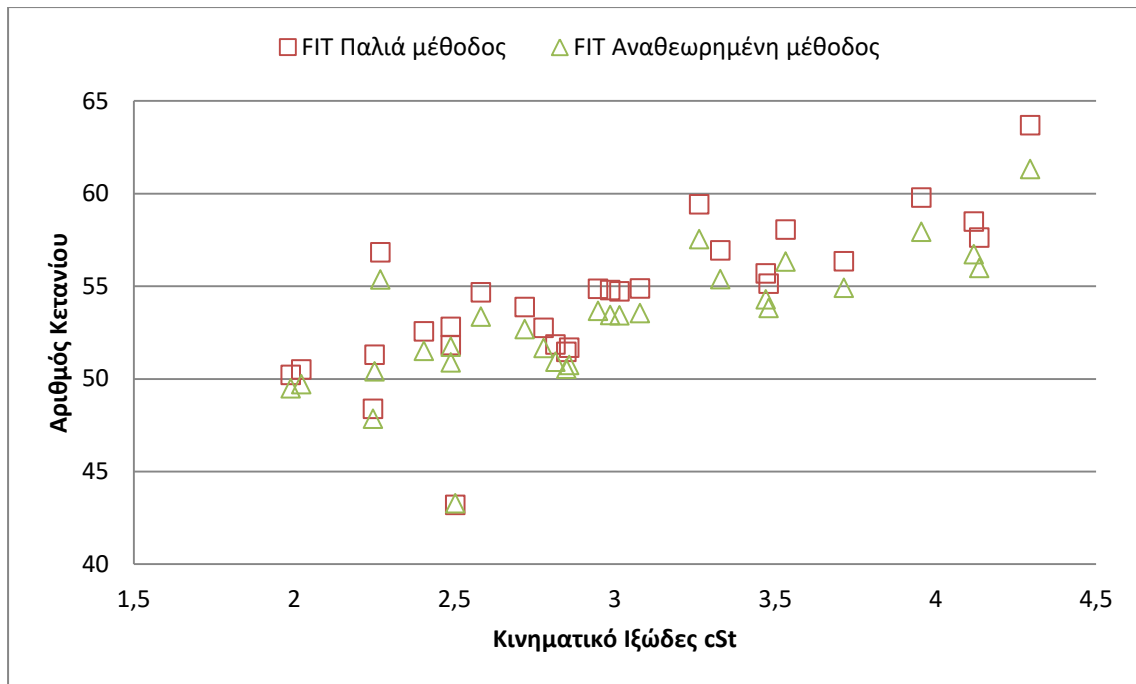
αύξηση της πυκνότητας λόγω πολυαρωματικών ενώσεων αυξάνει την πυκνότητα και μειώνει τον αριθμό κετανίου, ενώ αύξηση της πυκνότητας λόγω κ – παραφινών μεγάλου μοριακού βάρους ή μονοαρωματικών με υποκαταστάτη μια μακριά υδρογονανθρακική αλυσίδα προκαλεί αύξηση του αριθμού κετανίου. Συνεπώς, όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα 29 και 30, μεγαλύτερο αριθμό κετανίου εμφανίζουν τα καύσιμα με ενδιάμεση πυκνότητα, αφού πολύ υψηλή προδίδει την ύπαρξη πολυαρωματικών ενώσεων σε μεγάλη περιεκτικότητα, ενώ πολύ μικρή συνεπάγεται παραφίνες μικρότερου μοριακού βάρους.

Επίδραση του ιξώδους στον αριθμό κετανίου

Το ιξώδες σαν ιδιότητα δεν επηρεάζει άμεσα τον αριθμό κετανίου. Παρόλα αυτά η τιμή του επηρεάζει την ευκολία με την οποία θα πραγματοποιηθεί η έγχυση του καυσίμου από τους εγχυτήρες του θαλάμου καύσης, συνεπώς συνδράμει έμμεσα στην καλή ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου και την καλή λειτουργία του κινητήρα.



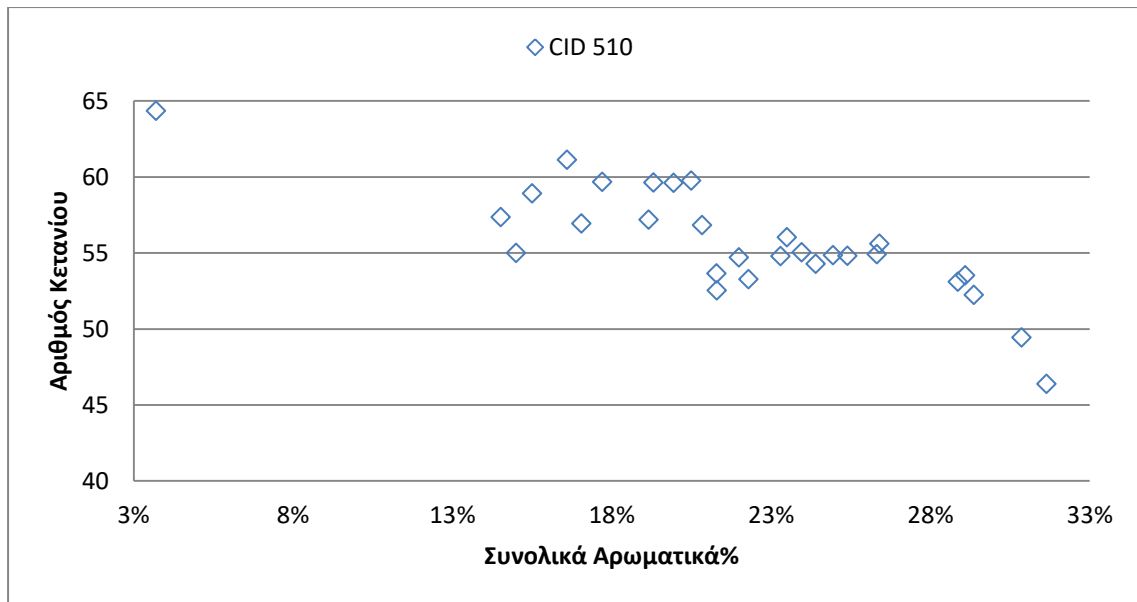
Διάγραμμα 31: Επίδραση του κινηματικού ιξώδους στον αριθμό κετανίου της CID 510 δειγμάτων ULSD



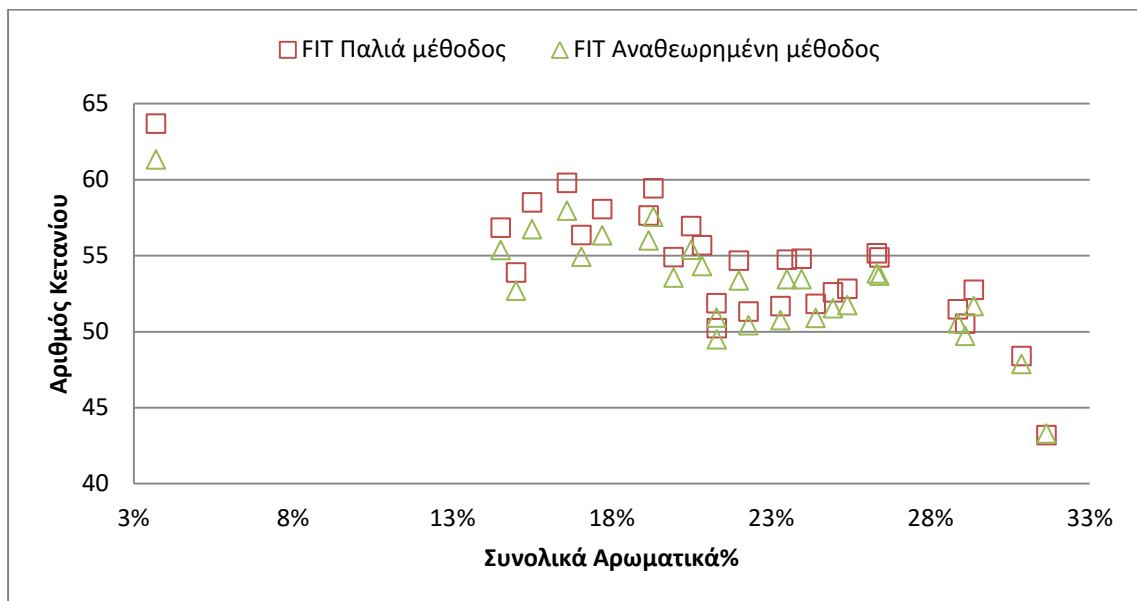
Διάγραμμα 32: Επίδραση του κινηματικού ιξώδους στον αριθμό κετανίου της FIT δειγμάτων ULSD

Επίδραση της περιεκτικότητας σε αρωματικά στον αριθμό κετανίου

Οι αρωματικές ενώσεις επηρεάζουν σημαντικά τον αριθμό κετανίου, διότι η διάσπαση των δακτυλίων είναι εξαιρετικά δύσκολη, συνεπώς δυσχεραίνεται η αυτανάφλεξη. Αυτό όμως δεν ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις, διότι μια αρωματική ένωση ενωμένη με μια μακριά αλυσίδα διασπάται εύκολα, συνεπώς παρουσιάζει καλή ποιότητα αυτανάφλεξης. Στα διαγράμματα 33 και 34 παρατηρείται η τιμή αριθμού κετανίου της CID 510 και της FIT αντίστοιχα, όπου φαίνεται ότι στην πλειοψηφία των δειγμάτων, αυξημένος αριθμός κετανίου συνεπάγεται μειωμένη περιεκτικότητα σε αρωματικά.



Διάγραμμα 33: Επίδραση της συνολικής περιεκτικότητας σε αρωματικά στον αριθμό κετανίου της CID 510 δειγμάτων ULSD

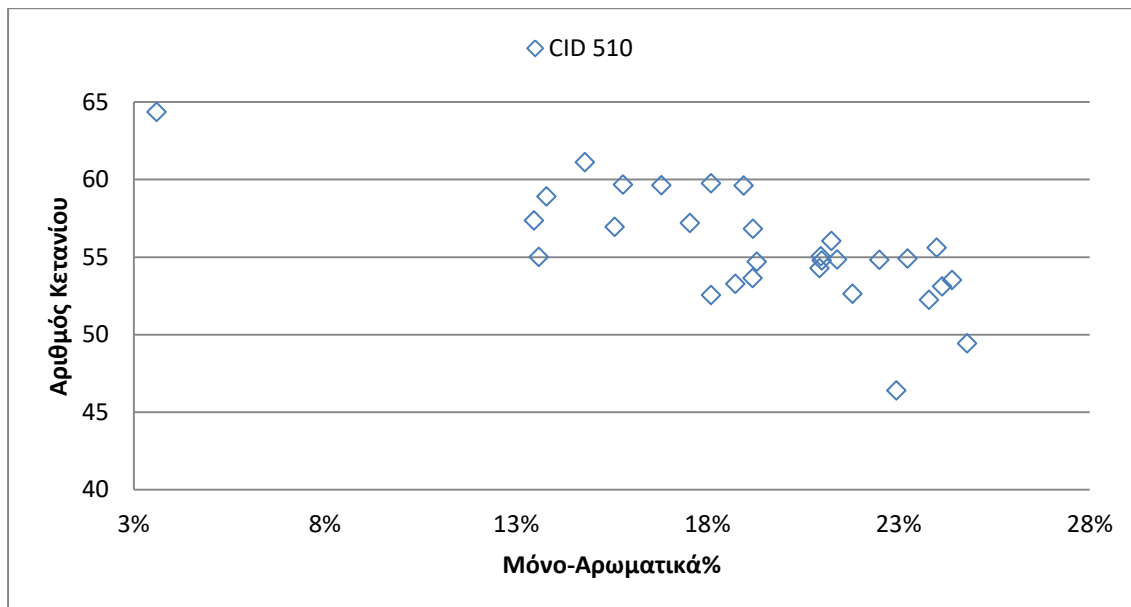


Διάγραμμα 34: Επίδραση της συνολικής περιεκτικότητας σε αρωματικά στον αριθμό κετανίου της FIT δειγμάτων ULSD

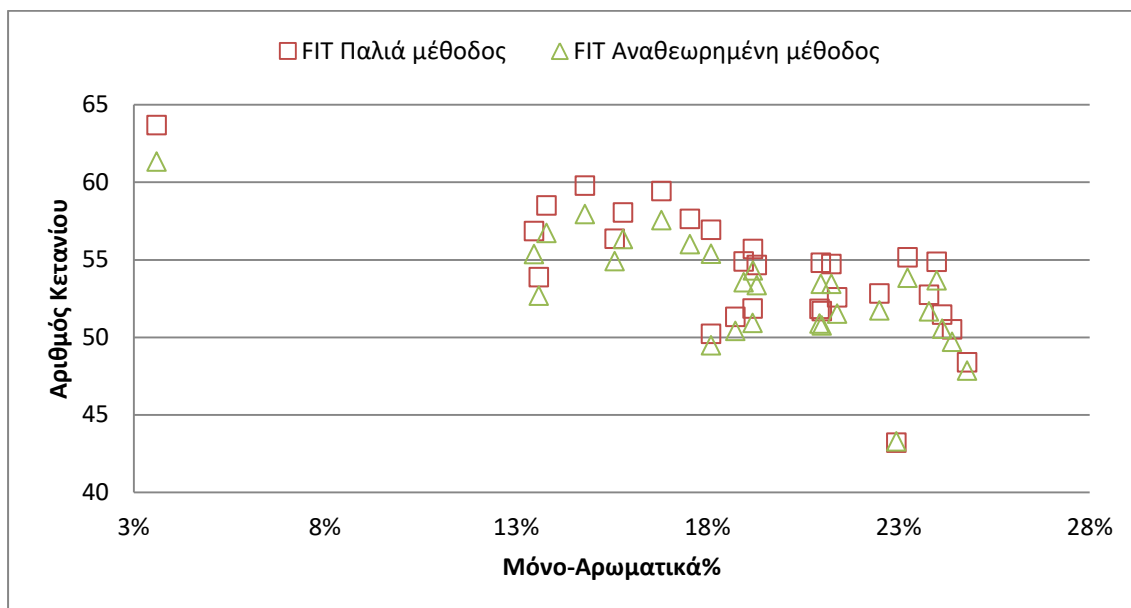
Επίδραση της περιεκτικότητας σε μόνο-αρωματικά στον αριθμό κετανίου

Η περιεκτικότητα σε μονο-αρωματικούς δακτυλίους δεν δείχνει να παρουσιάζει συγκεκριμένο μοτίβο με τον αριθμό κετανίου. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ποικιλία που παρουσιάζουν αυτές οι ενώσεις, αφού αν είναι ενωμένες με μακριές αλυσίδες υδρογονανθράκων θα παρουσιάζουν καλή ποιότητα ανάφλεξης και υψηλούς αριθμούς κετανίου, ενώ αντίθετα αν ενώνονται με μικρές ή και καμία, δεν μπορούν να αυταναφλεγούν εύκολα και παρουσιάζουν πολύ μικρούς έως μηδενικούς αριθμούς

κετανίου. Κατά συνέπεια, όπως προκύπτει και από τα διαγράμματα 35 και 36, δεν μπορεί να εκτιμηθεί η ποιότητα ανάφλεξης από την περιεκτικότητα σε μονο-αρωματικές ενώσεις.



Διάγραμμα 35: Επίδραση της περιεκτικότητας σε μόνο-αρωματικά στον αριθμό κετανίου της CID 510 δειγμάτων ULSD

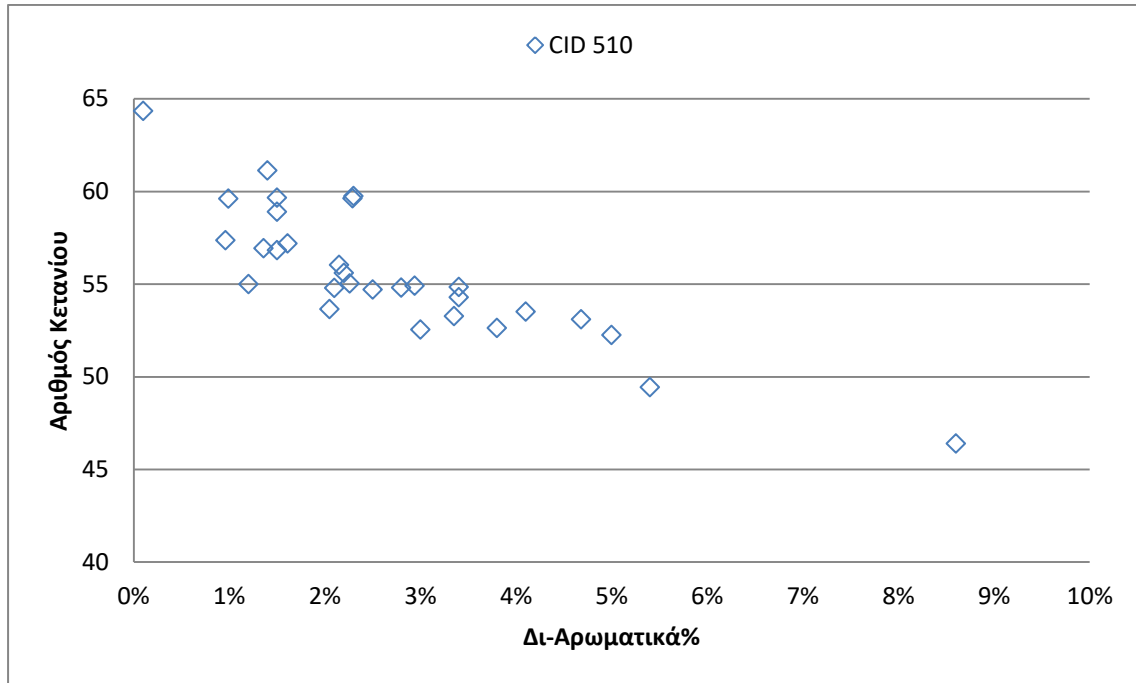


Διάγραμμα 36: Επίδραση της περιεκτικότητας σε μόνο-αρωματικά στον αριθμό κετανίου της FIT δειγμάτων ULSD

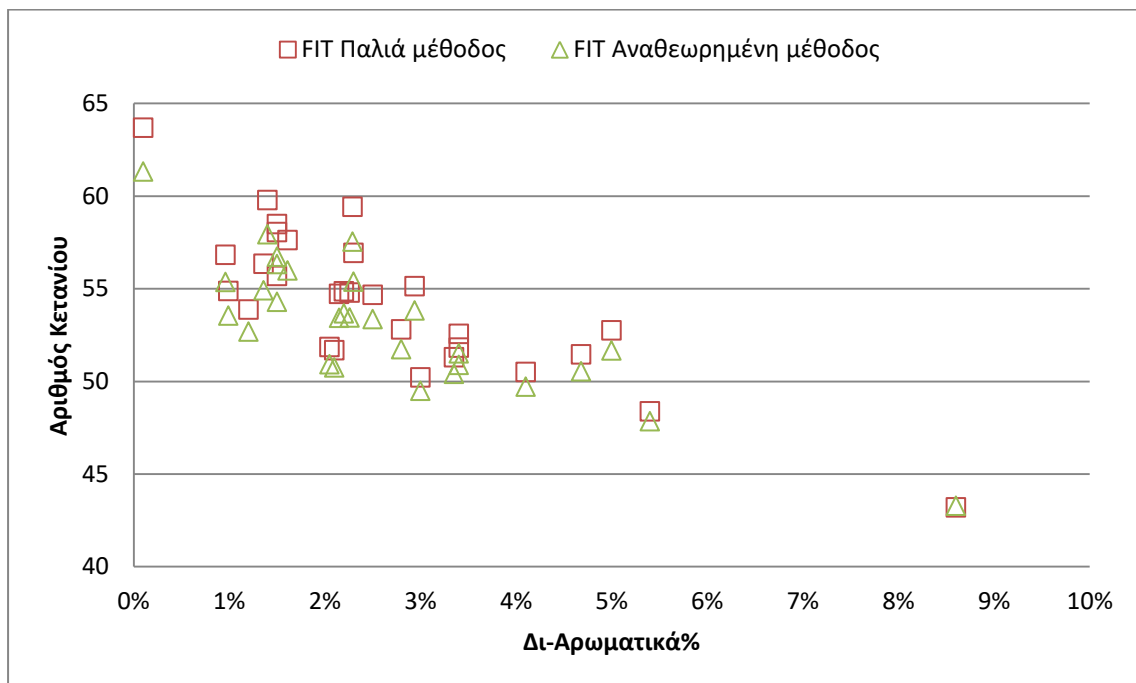
Επίδραση της περιεκτικότητας σε δι-αρωματικά στον αριθμό κετανίου

Οι δι-αρωματικές ενώσεις επηρεάζουν σημαντικά το δείκτη κετανίου. Λόγω της δομής τους, που περιλαμβάνει δύο αρωματικούς δακτυλίους που μοιράζονται κοινά άτομα άνθρακα, η ποιότητα καύσης τους αναμένεται να είναι χαμηλή. Ως εκ τούτου η γενικότερη θεωρία είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα διαγράμματα 37 και 38, όπου η

τιμή του αριθμού κετανίου μειώνεται αισθητά με την αύξηση των δι-αρωματικών. Φυσικά όμως ο αριθμός κετανίου επηρεάζεται κι από άλλες ιδιότητες του καυσίμου, οπότε αυτή η συσχέτιση δεν είναι μονότονη.



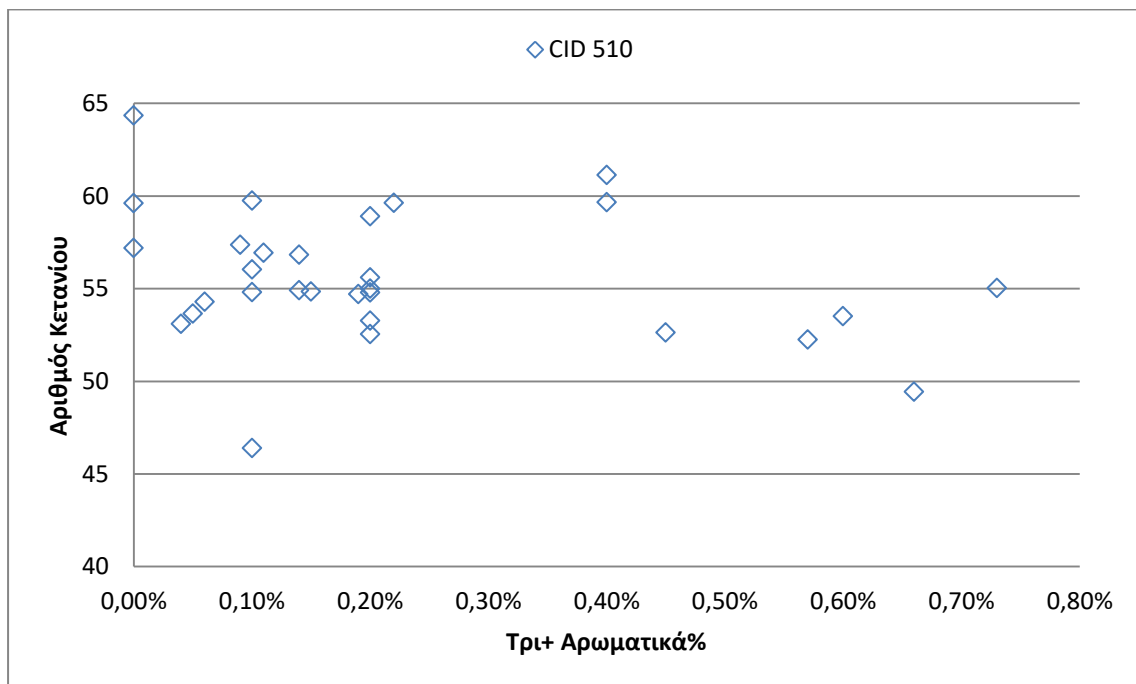
Διάγραμμα 37: Επίδραση της περιεκτικότητας σε δι-αρωματικά στον αριθμό κετανίου της CID 510 δειγμάτων ULSD



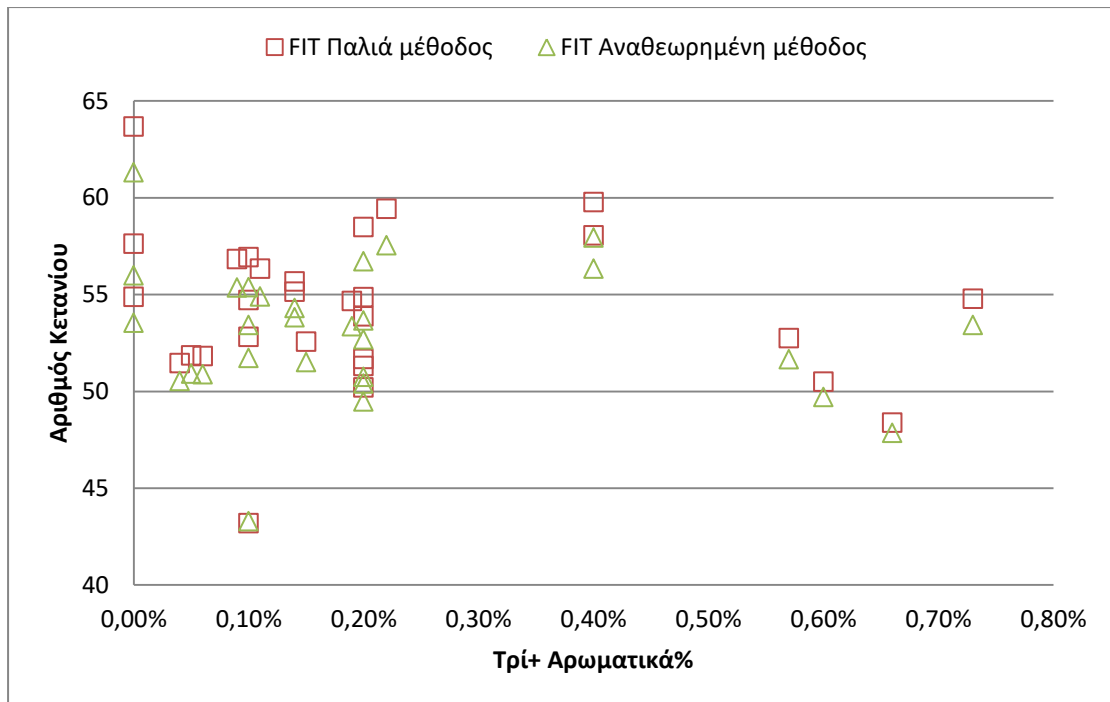
Διάγραμμα 38: Επίδραση της περιεκτικότητας σε δι-αρωματικά στον αριθμό κετανίου της FIT δειγμάτων ULSD

Επίδραση της περιεκτικότητας σε Τρί+ αρωματικά στον αριθμό κετανίου

Για αυτές τις ενώσεις ισχύει ό,τι και για τις δι-αρωματικές. Αφού πρόκειται για μόρια τριών και περισσότερων αρωματικών δακτυλίων, η ποιότητα ανάφλεξης είναι ακόμη χαμηλότερη, συνεπώς αναμένεται να επιδρούν σημαντικά στη μείωση του αριθμού κετανίου. Κάτι τέτοιο πάντως δεν παρατηρείται στα διαγράμματα 39 και 40. Πιθανώς αυτό οφείλεται στην εξαιρετικά μικρή περιεκτικότητα των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν σε τέτοιας μορφής ενώσεις, συνεπώς ο αριθμός κετανίου επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τις υπόλοιπες ιδιότητές τους.



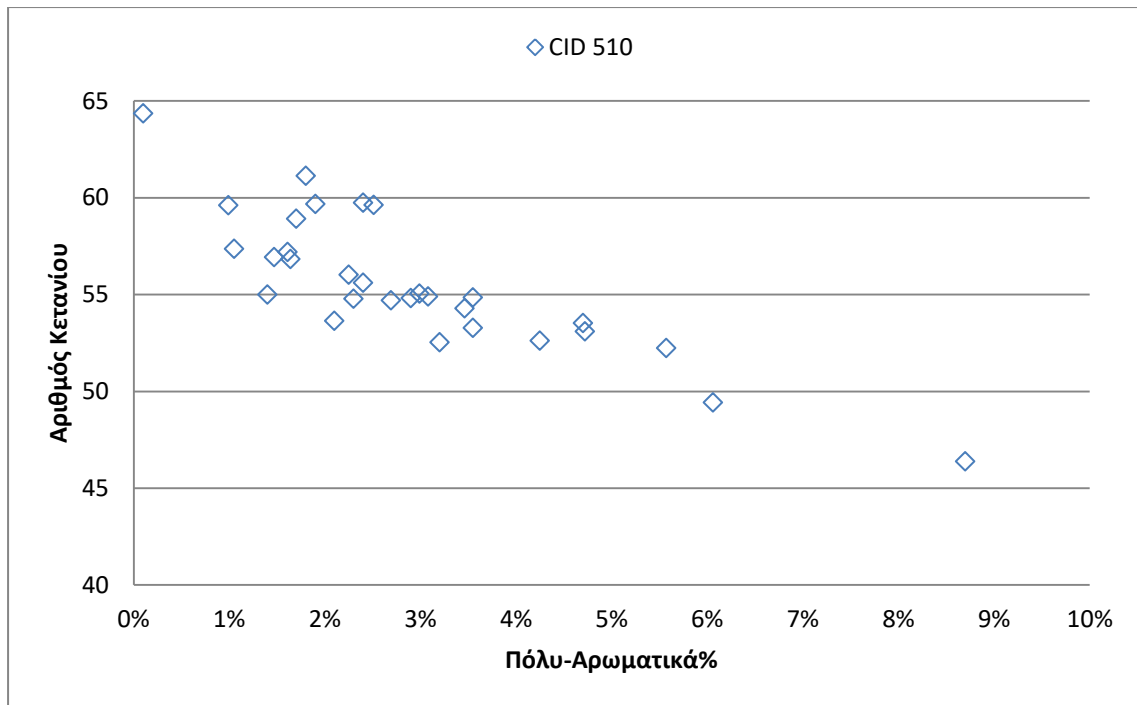
Διάγραμμα 39: Επίδραση της περιεκτικότητας σε τρί+ αρωματικά στον αριθμό κετανίου της CID 510 δειγμάτων ULSD



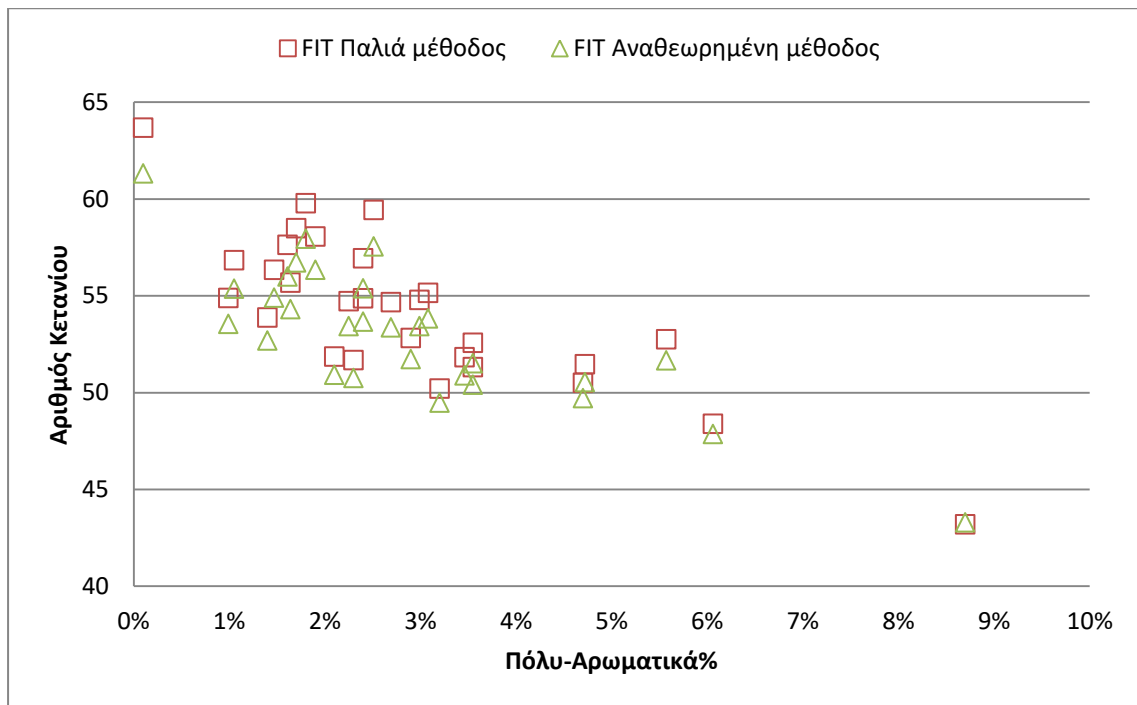
Διάγραμμα 40: Επίδραση της περιεκτικότητας σε τρί+ αρωματικά στον αριθμό κετανίου της FIT δειγμάτων ULSD

Επίδραση της περιεκτικότητας σε πολύ- αρωματικά στον αριθμό κετανίου

Ως πολύ-αρωματικές ενώσεις ορίζονται αυτές που αποτελούνται από δύο και περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Πρόκειται συνεπώς για το άθροισμα των δι-αρωματικών και τρι+ αρωματικών που εξετάστηκαν νωρίτερα. Η προδιαγραφή του diesel κίνησης ορίζεται μόνο για αυτές τις ενώσεις, με μέγιστη επιτρεπτή περιεκτικότητα 11% κατά βάρος. Η προδιαγραφή έχει μπει εξαιτίας της αρνητικής επίδρασης που παρουσιάζουν αυτές οι ενώσεις στον αριθμό κετανίου. Στα διαγράμματα 41 και 42 φαίνεται η επίδραση τους στην ποιότητα ανάφλεξης. Πράγματι σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες, η τιμή του αριθμού κετανίου παραμένει σε υψηλά επίπεδα. Αυξανόμενη περιεκτικότητα οδηγεί σε μικρότερες τιμές. Φυσικά αυτό δεν συμβαίνει μονότονα, καθότι όπως αναλύθηκε νωρίτερα, επιδρούν και άλλες ιδιότητες του καυσίμου στην τελική τιμή. Συνεπώς μπορεί να μην επηρεάζεται μονοσήμαντα η ποιότητα ανάφλεξης από την περιεκτικότητα σε πολύ-αρωματικά, εντούτοις συμπεραίνεται ότι η ελάττωσή της είναι ο πιο εύκολος τρόπος ώστε να βελτιωθεί ένα συγκεκριμένο καύσιμο.



Διάγραμμα 41: Επίδραση της περιεκτικότητας σε πόλυ-αρωματικά στον αριθμό κετανίου της CID 510 δειγμάτων ULSD



Διάγραμμα 42: Επίδραση της περιεκτικότητας σε πόλυ-αρωματικά στον αριθμό κετανίου της FIT δειγμάτων ULSD

5.2.4. Δεύτερη σειρά μετρήσεων στη συσκευή CID 510

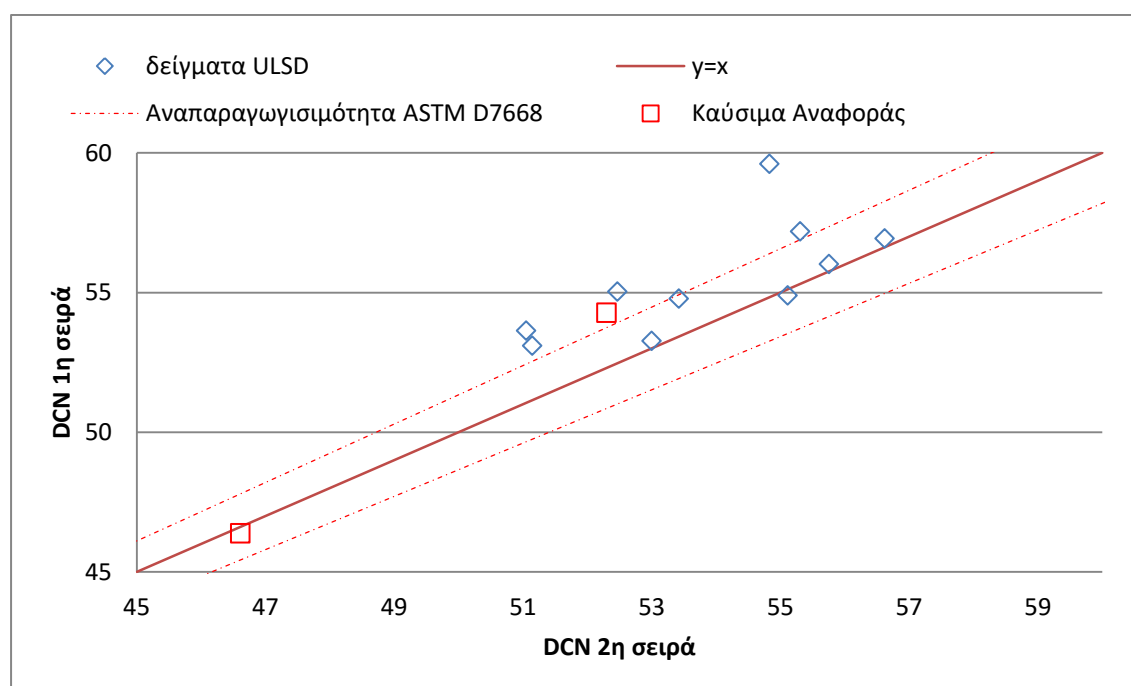
Επιχειρήθηκε τα δείγματα αυτά να μετρηθούν και 2^η φορά στη συσκευή CID 510, 2 επαναλήψεις για κάθε δείγμα, παρόλα αυτά το εγχείρημα αυτό δεν ολοκληρώθηκε λόγω

τεχνικών προβλημάτων της συσκευής η οποία τέθηκε εκτός λειτουργίας. Προέκυψαν αποτελέσματα για μόλις 12 δείγματα, τα οποία παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 10: Δεύτερη ανολοκλήρωτη σειρά μετρήσεων δειγμάτων ULSD στη συσκευή CID 510

A/A Δειγμάτων	Ονομασία Δειγμάτων	M.O. DCN
No1	Check High	52,30
No2	Check Low	46,61
No3	S-101 H/C BEE	56,62
No4	S-100/U-100	53,00
No5	779 20-08-2014	52,47
No7	S-100 29-04-2015	51,15
No8	S-101 29-04-2015	55,31
No9	S-102 29-04-2015	51,05
No10	T-775 10-05-2015	54,83
No11	T-787 10-05-2015	55,12
No12	779 11-05-2015	55,76
No13	S-100 U-34	53,43

Ακολουθεί γραφικά αναπαράσταση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν κατά τη 2^η σειρά σε συνάρτηση με τα αντίστοιχα της 1^{ης} σειράς μετρήσεων.



Διάγραμμα 43: Σύγκριση των μετρήσεων της συσκευής CID 510 σε διαφορετικές χρονικές στιγμές

Δεδομένης της μεταβολής του χρονικού διαστήματος πραγματοποίησης των μετρήσεων, με όλες τις άλλες συνθήκες να μένουν σταθερές (ίδια συσκευή, ίδιος χειριστής), οι μετρήσεις αναμένεται να βρίσκονται εντός των ορίων αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου Κάτι που

δεν επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα 43, όπου το 50% των μετρήσεων βρίσκεται εκτός. Η απόκλιση αυτή πιθανώς να οφείλεται στα τεχνικά προβλήματα που παρουσίασε η λειτουργία της συσκευής κατά τη 2^η σειρά μετρήσεων, τα οποία μάλιστα οδήγησαν στο να τεθεί εκτός λειτουργίας. Παρόλα αυτά, παρατηρώντας τις τιμές των καυσίμων αναφοράς, η τιμή χαμηλού αριθμού κετανίου βρίσκεται εντός αναπαραγωγισιμότητας, ενώ αυτή του υψηλού αριθμού κετανίου παρότι βρίσκεται εκτός, εντούτοις είναι αρκετά πλησιέστερη στην τιμή αναφοράς που δίδεται από τη Chevron – Phillips, 52,45. Προκειμένου να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για την αναπαραγωγισιμότητα των μετρήσεων της CID 510 θα πρέπει να ολοκληρωθούν και οι μετρήσεις των υπόλοιπων δειγμάτων. Μάλιστα λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος από την πραγματοποίησή των μετρήσεων μέχρι να τεθεί η συσκευή εκτός λειτουργίας και κυρίως της εκ νέου βαθμονόμησής της, συνίσταται η εκ νέου μέτρηση και των παρόντων.

6. Συμπεράσματα

Με το πέρας των εργαστηριακών μετρήσεων και την ανάλυση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Ο αριθμός κετανίου είναι μια εξαιρετικά σημαντική παράμετρος των καυσίμων diesel. Η ορθή μέτρησή του είναι ένα ζήτημα που ταλανίζει τις εταιρείες παραγωγής και εμπορίας καυσίμων. Πάνω σε αυτό κινήθηκε η παρούσα αξιολόγηση. Εξετάστηκε η απόκλιση που παρουσιάζουν οι μετρήσεις 11 μιγμάτων secondary reference fuels καθώς και 30 δειγμάτων ULSD, στις συσκευές CID 510 με βάση τη μέθοδο ASTM – D7668 και FIT με βάση την παλιά μέθοδο EN – 16144 και την αναθεωρημένη ASTM – D7170.

Από τη σκοπιά της αναπαραγωγισιμότητας, οι μετρήσεις στη CID 510 παρουσίασαν μικρότερη τυπική απόκλιση ανά δείγμα, συγκριτικά με την FIT, επιβεβαιώνοντας τις αντίστοιχες μεθόδους. Εξετάστηκε μάλιστα η επίδραση της αναθεώρησης της μεθόδου της FIT. Δεν παρατηρήθηκε κάποια συστηματική διαφοροποίηση των τυπικών αποκλίσεων των μετρήσεων τους για τα δείγματα ULSD. Όμως στα μίγματα δευτερογενών καυσίμων αναφοράς προέκυψε συστηματική εντονότερη μείωση τους. Συνεπώς δεν μπορεί να κριθεί κατά πόσο έχει επηρεαστεί η συσσωρευτικότητα των μετρήσεων από την αναθεώρηση, παρά μόνο ότι η CID 510 μετράει συστηματικά με μικρότερες αποκλίσεις.

Στη συνέχεια αξιολογήθηκε η πορεία των μετρήσεων με βάση τις ιδιότητες των καυσίμων. Στην περίπτωση των δευτερογενών καυσίμων αναφοράς ο δείκτης κετανίου αποδείχθηκε ότι δεν μπορεί να αποδώσει επαρκή προσέγγιση, κάτι που αποδόθηκε στη φύση τους και

τις διαφορές που παρουσιάζουν έναντι των 'τυπικών' καυσίμων. Στα ULSD δείγματα, τα αποτελέσματα των μετρήσεων της FIT παρουσίασαν απόκλιση, συνεπώς ούτε εδώ είναι ασφαλής η πρόρρηση. Παρόλα αυτά, λόγω της ακρίβειας που παρουσιάζει η μέθοδος δείκτη κετανίου, η οποία είναι ανώτερη από την αναπαραγωγισιμότητα της FIT, εύλογα συμπεραίνεται ότι η απόκλιση αυτή καλύπτεται από το εύρος αναπαραγωγισιμότητας της ASTM – D7170. Συνεπώς η προσέγγιση δείκτη κετανίου σε αυτή την περίπτωση δίνει αποδεκτά αποτελέσματα. Από την άλλη, οι μετρήσεις της CID 510 έδειξαν να συμβαδίζουν εξαιρετικά με αυτές του δείκτη κετανίου, όντας στα αποδεκτά πλαίσια της μεθόδου υπολογισμού δείκτη κετανίου. Πράγματι ο δείκτης κετανίου, όντας συνάρτηση μερικών εκ των ιδιοτήτων του καυσίμου που επιδρούν στον αριθμό κετανίου, πρέπει να μπορεί να αποδώσει μια καλή προσέγγισή του. Κάτι που όπως αποδείχθηκε δεν μπορεί να συμβεί από τις εκάστοτε ιδιότητες ξεχωριστά οι οποίες παρότι παρουσιάζουν κάποιο μοτίβο, εντούτοις δεν είναι αρκετό για να βγουν ασφαλή συμπεράσματα.

Παρότι δεν δύναται να κριθεί η ποιότητα ανάφλεξης από τη γνώση μιας συγκεκριμένης ιδιότητας, είναι εφικτό να κατανοηθεί ποιες είναι οι ιδιότητες που μπορούν να συνεισφέρουν στη βελτίωση ενός καυσίμου. Προκύπτει λοιπόν ότι τη μεγαλύτερη συνεισφορά την έχει η περιεκτικότητα σε πολυαρωματικά. Συνεπώς η μείωση της περιεκτικότητας ενός καυσίμου σε πολυαρωματικά είναι ο πλέον ενδεδειγμένος τρόπος για την αύξηση του αριθμού κετανίου του.

Ακολούθησε η συσχέτιση της τιμής αναφοράς αριθμού κετανίου των secondary reference fuels με τη μετρούμενη τιμή αριθμού κετανίου. Οι μετρήσεις και των δύο συσκευών παρουσιάζουν εξαιρετική γραμμική συσχέτιση με τις τιμές αναφοράς των μιγμάτων. Παρόλα αυτά, σε χαμηλές τιμές αριθμού κετανίου υπάρχει μεγάλη απόκλιση και των δύο συσκευών ως προς την τιμή αναφοράς. Αυξανόμενης της τιμής, μειώνεται η απόκλιση, ταχύτερα για την FIT, της οποίας η απόκλιση με την άνοδο αλλάζει πρόσημο, και πιο αργά για τη CID, που συμβαδίζει με την τιμή αναφοράς σε υψηλές τιμές αριθμού κετανίου. Συνεπώς η CID 510 δείχνει να μετράει ακριβέστερα σε υψηλές τιμές αριθμού κετανίου. Αντίθετα, η FIT δείχνει να έχει μεγαλύτερη ακρίβεια σε μικρότερες τιμές αριθμού κετανίου. Πιθανώς αυτές οι αποκλίσεις οφείλονται στη διαφορετική βαθμονόμηση των συσκευών, καθότι η φιλοσοφία των δύο μεθόδων καθώς και οι λειτουργικές παράμετροι είναι πανομοιότυπες.

Έπειτα επιχειρήθηκε η εξαγωγή μαθηματικής σχέσης για τη συσχέτιση μεταξύ των μετρήσεων των δύο μεθόδων. Ως προς τα secondary reference fuels, η συσχέτιση υπήρξε

εξαιρετική, με συντελεστή R^2 κοντά στη μονάδα. Παρόλα αυτά, δεν παρατηρήθηκε ασφαλής γραμμική συσχέτιση για τα ULSD, αφού η παράμετρος R^2 έλαβε τιμή μόλις λίγο πάνω από 0,9, είτε χρησιμοποιώντας την παλιά μέθοδο της FIT, είτε την αναθεωρημένη. Παρόλα αυτά οι τιμές αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου της FIT παρουσιάστηκαν να καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος των μετρήσεων. Συνεπώς παρά την έλλειψη γραμμικής συσχέτισης, η μεταφορά από τη μέτρηση της μιας συσκευής σε αυτή της άλλης πραγματοποιείται εντός του ορίου αναπαραγωγισιμότητας της FIT. Αυτό πάντως αποδόθηκε στο πολύ μεγάλο εύρος αναπαραγωγισιμότητας που παρουσιάζει η μέθοδος και δεν συνιστά καλή προσέγγιση, αφού η αναμενόμενη απόκλιση υπερβαίνει τις 4 μονάδες. Στα πλαίσια αυτού, ερευνήθηκε το ενδεχόμενο ανάλογα με την προέλευση των δειγμάτων να προκύπτει συσχέτιση μεταξύ των μεθόδων, παρόλα αυτά δεν προέκυψε κάποιο αποτέλεσμα.

Εν κατακλείδι, οι δύο συσκευές μετράνε διαφορετικά. Υπάρχει απόκλιση στις μεταξύ τους μετρήσεις, οι οποίες σε μερικές περιπτώσεις είναι εξαιρετικά σημαντικές. Αυτό μπορεί να αποδοθεί και στη μεγάλη διαφορά που παρουσιάζει η αναπαραγωγισιμότητα των μετρήσεων της εκάστοτε μεθόδου. Η προσπάθεια συσχέτισης δεν απέδωσε ακριβές αποτέλεσμα, όμως δεν απέκλεισε και το ενδεχόμενο ύπαρξής της. Συνεπώς συνίσταται η περαιτέρω μελέτη, στα πλαίσια αυτής της έρευνας, με χρήση μεγαλύτερου δειγματικού πληθυσμού προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα ως προς τη συσχέτισή τους.

7. Βιβλιογραφία

- [1] Knothe G.(2013) - A comprehensive evaluation of the cetane numbers of fatty acid methyl Esters, Fuel 119 (2014) p. 6 – 13, ELSEVIER
- [2] C. T. O’ Connor, R. D. Forrester, M.S. Scurrrell – Cetane number determination of synthetic diesel fuels, Fuel 1992, Vol. 71, November, p. 1323 – 1327
- [3] Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης – Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Αθήνα 2014
- [4] Κυριάκος Αθ. Μασαβέτας – Σχεδιασμός Πειραμάτων και Μαθηματική Επεξεργασία Πειραματικών Δεδομένων – Θεωρία Σφαλμάτων, Εισαγωγή στη Χημειομετρική, Αθήνα 1994
- [5] ASTM D613-15, Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil
- [6] W. G. Dukek, N. H. Rickles – Middle Distillate Engine Fuels, Exxon Petroleum & Chemical Processes, Section 3, Chapter 3, July 1969 – Exxon Research and Engineering Company
- [7] Chevron Corporation – Diesel Fuels Technical Review, 2007
- [8] Hong Yang, Zbigniew Ring, Yevgenia Briker, Norma McLean, Wally Friesen, Craig Fairbridge – Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC –MS, Fuel 81 (2002) p. 65 – 74 , ELSEVIER
- [9] P. Ghosh, S.B. Jaffe – Detailed Composition – Based model for predicting the cetane number of diesel fuels, Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, p. 346 – 351
- [10] D.J. Cookson, P. Iliopoulos, B.E. Smith – Composition – property for jet and diesel fuels of variable boiling range, Fuel 1995, Vol. 74, Number 1, p. 70 – 78
- [11] Ross, Stephen, “Pierce ‘s Criterion for the Elimination of Suspect Experimental Data”, Journal of Engineering Technology, Fall 2003
- [12] G. E. Totten, Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing, ASTM International, USA 2003
- [13] Μουιάνος Αναστάσιος, Διπλωματική Εργασία, Αξιολόγηση της Ποιότητας Ανάφλεξης Gasoil Χαμηλού Θείου από Ελληνικά Δυλιστήρια, Αθήνα 2015
- [14] ASTM D4737-10, Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

- [15] ASTM D7668 – 14a, Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils – Ignition Delay and Combustion Delay Using a Constant Volume Combustion Chamber Method
- [16] ASTM D7170 – 14, Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils – Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method
- [17] EN ISO 3104:1994, Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
- [18] EN 116, Diesel and domestic heating fuels – Determination of cold filter plugging point
- [19] EN 12916, Petroleum products – Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection
- [20] ISO 3405:2011, Petroleum products – determination of distillation characteristics at atmospheric pressure, International Organization for Standardization.
- [21] ISO 12185:1996 — Crude petroleum and petroleum products — Determination of density — Oscillating U-tube method

Παράρτημα 1: Ιδιότητες καυσίμων ULSD

Μέθοδος		1	2	3	4
Ημερομηνία					
Όνομασία		Check High	Check Low	S-101 H/C BEE	S-100/U-100
$\rho(15\text{ }^\circ\text{C})\text{ g/cm}^3$	EN ISO 12185	0,8338	0,8489	0,8364	0,8222
$\nu(40\text{ }^\circ\text{C})\text{ mm}^2/\text{s}$	ISO 3104	2,4889	2,5028	3,7148	2,2511
C.F.P.P. $^\circ\text{C}$	EN 116	-28	-25	-10	-7
Απόσταξη	EN ISO 3405				
IBP		184,5	189,3	175,5	162,5
5%		208,8	213,2	228,4	182,7
10%		214,7	219,7	239,8	188,8
15%					
20%		227,4	232,9	253,2	202
30%		237,4	242,9	262,8	218,6
40%		246,5	251,4	274,5	235,9
50%		255,2	258,8	287,8	252,8
60%		263,9	266,3	302,2	270
65%					
70%		273,7	275,8	317,1	287,2
80%		286,3	288,3	332,2	306,3
85%		294,7	297,1	340,4	317,9
90%		305,9	309,4	349,1	332,1
95%		325,8	331,4	358,8	351,8
FBP		346,2	350,4	365	362,3
CI	EN ISO 4264	50,6	45,9	58,4	53,1
DCN CID 510	ASTM D7668	54,29	46,39	56,94	53,27
Τυπική Απόκλιση		0,25	0,01	0,16	0,33
DCN FIT OLD	EN 16144	50,88	43,28	54,90	50,40
Τυπική Απόκλιση		0,30	0,14	0,40	0,60
DCN FIT NEW	ASTM D7170	51,82	43,19	56,34	51,30
Τυπική Απόκλιση		0,30	0,14	0,43	0,62
Αρωματικά	EN 12916				
MAH		20,94%	22,95%	15,58%	18,74%
DAH		3,40%	8,60%	1,36%	3,35%
T+AH		0,06%	0,10%	0,11%	0,20%
Total		24,40%	31,65%	17,05%	22,29%

	Μέθοδος	5	6	7	8
Ημερομηνία		20/8/2014	1/3/2015	29/4/2015	29/4/2015
Ονομασία		779	FV 327	S-100	S-101
$\rho(15\text{ }^\circ\text{C})\text{ g/cm}^3$	EN ISO 12185	0,8346	0,8215	0,837	0,838
$\nu(40\text{ }^\circ\text{C})\text{ mm}^2/\text{s}$	ISO 3104	2,9858	2,2696	2,8492	4,1362
C.F.P.P. °C	EN 116	-6	-6	-8	-6
Απόσταση	EN ISO 3405				
IBP		168,9	159,5	188,3	148,7
5%		196,6	187,9	214,5	236
10%		205,8	201	223,2	249,5
15%					
20%		227,3	220,9	238,8	260,4
30%		245,5	236,2	250,1	270,3
40%		262,5	251,3	261	282,7
50%		277,7	264,9	270,8	296,1
60%		292,2	279,4	281,9	310,8
65%					
70%		305,5	294,9	294,7	325,4
80%		322,4	313,2	309,6	340
85%		331,7	324,3	318,6	347,6
90%		343,1	337,6	329,7	356,2
95%		358,2	355	345,9	365,4
FBP		367,5	363,7	359,3	369,2
CI	EN ISO 4264	54,2	56,9	53,4	60,2
DCN CID 510	ASTM D7668	55,04	57,36	53,10	57,19
Τυπική Απόκλιση		0,21	0,44	0,06	0,00
DCN FIT OLD	EN 16144	53,43	55,35	50,53	55,98
Τυπική Απόκλιση		0,36	0,37	0,25	0,15
DCN FIT NEW	ASTM D7170	54,79	56,83	51,45	57,62
Τυπική Απόκλιση		0,37	0,32	0,26	0,16
Αρωματικά	EN 12916				
MAH		20,97%	13,47%	24,14%	17,55%
DAH		2,26%	0,96%	4,68%	1,61%
T+AH		0,73%	0,09%	0,04%	0%
Total		23,96%	14,52%	28,86%	19,16%

	Μέθοδος	9	10	11	12
Ημερομηνία		29/4/2015	10/5/2015	10/5/2015	11/5/2015
Ονομασία		S-102	T-775	T-787	779
ρ(15 °C) g/cm³	EN ISO 12185	0,8313	0,8335	0,8418	0,8335
ν(40 °C) mm²/s	ISO 3104	2,8153	3,0785	3,4796	3,0149
C.F.P.P. °C	EN 116	-10	-6	-4	-6
Απόσταση	EN ISO 3405				
IBP		164,2	163,5	171,1	152,3
5%		189,6	192,7	202,9	190,2
10%		203	208,2	219,3	207,6
15%					
20%		219,8	230,8	241,4	229,8
30%		237,1	250	260,1	249,5
40%		254,8	267,4	275,9	266,2
50%		271,9	282,1	290	281,2
60%		289,5	295,7	303,4	294,3
65%					
70%		307,7	308,8	316,6	307,3
80%		326,6	323,2	331	321,4
85%		336,7	332,1	339,4	329,8
90%		347,7	342,6	349,7	339,8
95%		360,6	357,5	363,9	353,1
FBP		368,4	366,1	373	364,5
CI	EN ISO 4264	54,2	55,6	54,3	55,4
DCN CID 510	ASTM D7668	53,64	59,61	54,90	56,03
Τυπική Απόκλιση		0,38	0,30	0,04	0,32
DCN FIT OLD	EN 16144	50,91	53,55	53,82	53,43
Τυπική Απόκλιση		0,18	0,33	0,77	0,21
DCN FIT NEW	ASTM D7170	51,85	54,88	55,14	54,72
Τυπική Απόκλιση		0,21	0,34	0,79	0,20
Αρωματικά	EN 12916				
MAH		19,19%	18,95%	23,24%	21,25%
DAH		2,05%	0,99%	2,94%	2,15%
T+AH		0,05%	0%	0,14%	0,10%
Total		21,29%	19,94%	26,32%	23,50%

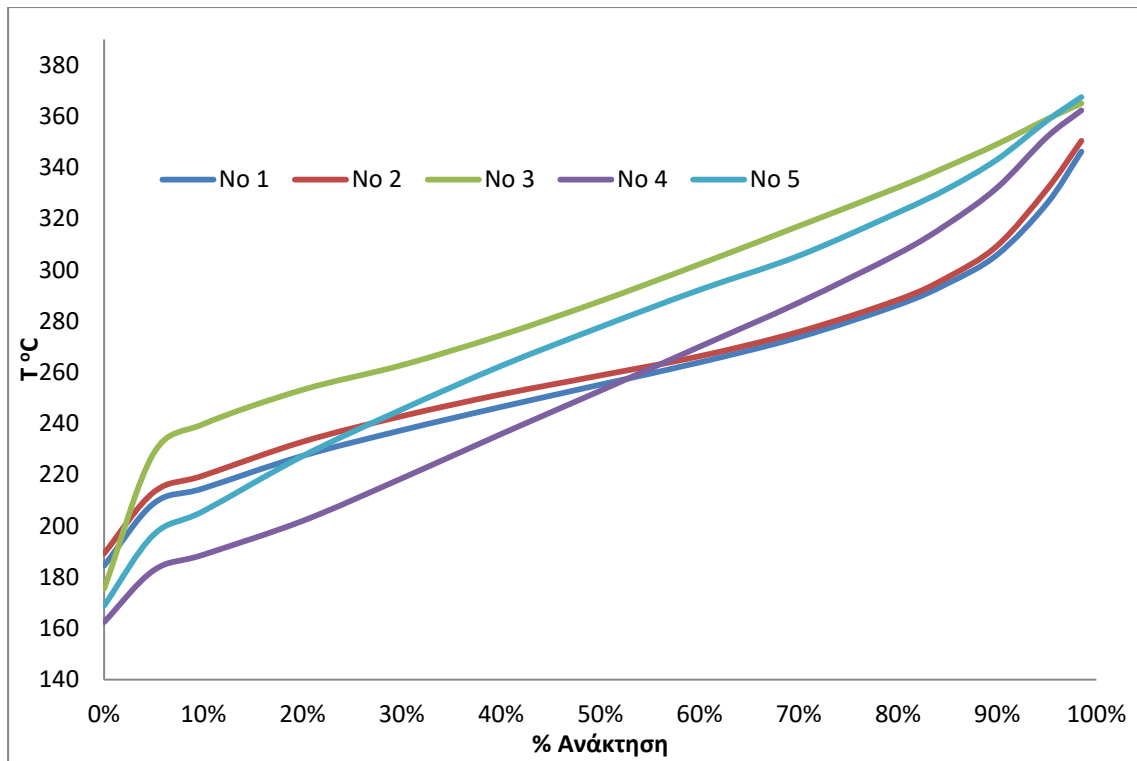
	Μέθοδος	13	14	15	16
Ημερομηνία					
Όνομασία		S-100 U-34	S-101 U-34	S-102 U-34	HDS RID
ρ(15 °C) g/cm³	EN ISO 12185	0,8227	0,83	0,8286	0,8193
ν(40 °C) mm²/s	ISO 3104	2,8585	3,9562	3,5324	2,0229
C.F.P.P. °C	EN 116	-7	-8	-9	-8
Απόσταση	EN ISO 3405				
IBP		173,4	184,1	173,3	149,7
5%		191,5	233,2	214,4	173,9
10%		199,6	245,1	228,6	184,8
15%					
20%		216,4	257,0	246,3	197,9
30%		230,3	269,3	259,2	212,8
40%		243,4	280,1	270,9	227,4
50%		257,6	294,2	282,6	242,1
60%		271,1	306,6	297,2	256,4
65%					
70%		284,3	320,8	310,8	270,7
80%		295,2	333,9	326,5	288,6
85%		302,7	342,1	334,1	298,1
90%		312,8	350,1	343,1	310,6
95%		327,5	359,2	356,6	338
FBP		348,8	368,9	366,9	355,8
CI	EN ISO 4264	54,8	63,2	59,8	51,7
DCN CID 510	ASTM D7668	54,78	61,12	59,67	53,52
Τυπική Απόκλιση		0,24	0,03	0,12	0,22
DCN FIT OLD	EN 16144	50,74	57,94	56,33	49,70
Τυπική Απόκλιση		0,40	0,43	0,22	0,44
DCN FIT NEW	ASTM D7170	51,67	59,78	58,05	50,50
Τυπική Απόκλιση		0,37	0,46	0,17	0,43
Αρωματικά	EN 12916				
MAH		21%	14,80%	15,80%	24,40%
DAH		2,10%	1,40%	1,50%	4,10%
T+AH		0,20%	0,40%	0,40%	0,60%
Total		23,30%	16,60%	17,70%	29,10%

	Μέθοδος	17	18	19	20
Ημερομηνία			1/4/2009	22/7/2015	22/7/2015
Ονομασία		3400	HDS	DwBD	U-100
ρ(15 °C) g/cm³	EN ISO 12185	0,8291	0,8322	0,8282	0,8156
ν(40 °C) mm²/s	ISO 3104	3,2633	3,3289	2,4888	1,9894
C.F.P.P. °C	EN 116	7	-2	-3	-17
Απόσταξη	EN ISO 3405				
IBP		170,3	199,1	175,1	161
5%		199,8	230,5	196,6	182
10%		214,8	239,2	204,7	185
15%					
20%		238,1	251	217,9	198
30%		257,5	261	233,3	212
40%		273	270,5	248,7	
50%		286,7	280,4	264,5	242
60%		299,8	291,3	278,4	263
65%					
70%		313,7	304,4	292,9	270
80%		329,6	321,1	308,3	
85%		338,8	332,6	318,1	295
90%		349,9	349	330,1	307
95%		362,9	369	346,1	327
FBP		371,5	370,1	357,4	349
CI	EN ISO 4264	59,0	58,9	54,3	53,2
DCN CID 510	ASTM D7668	59,63	59,75	54,81	52,54
Τυπική Απόκλιση		0,22	0,13	0,07	0,01
DCN FIT OLD	EN 16144	57,53	55,37	51,72	49,48
Τυπική Απόκλιση		0,31	0,19	0,27	0,51
DCN FIT NEW	ASTM D7170	59,42	56,93	52,81	50,21
Τυπική Απόκλιση		0,31	0,21	0,27	0,54
Αρωματικά	EN 12916				
MAH		16,80%	18,10%	22,50%	18,10%
DAH		2,29%	2,30%	2,80%	3%
T+AH		0,22%	0,10%	0,10%	0,20%
Total		19,31%	20,50%	25,40%	21,30%

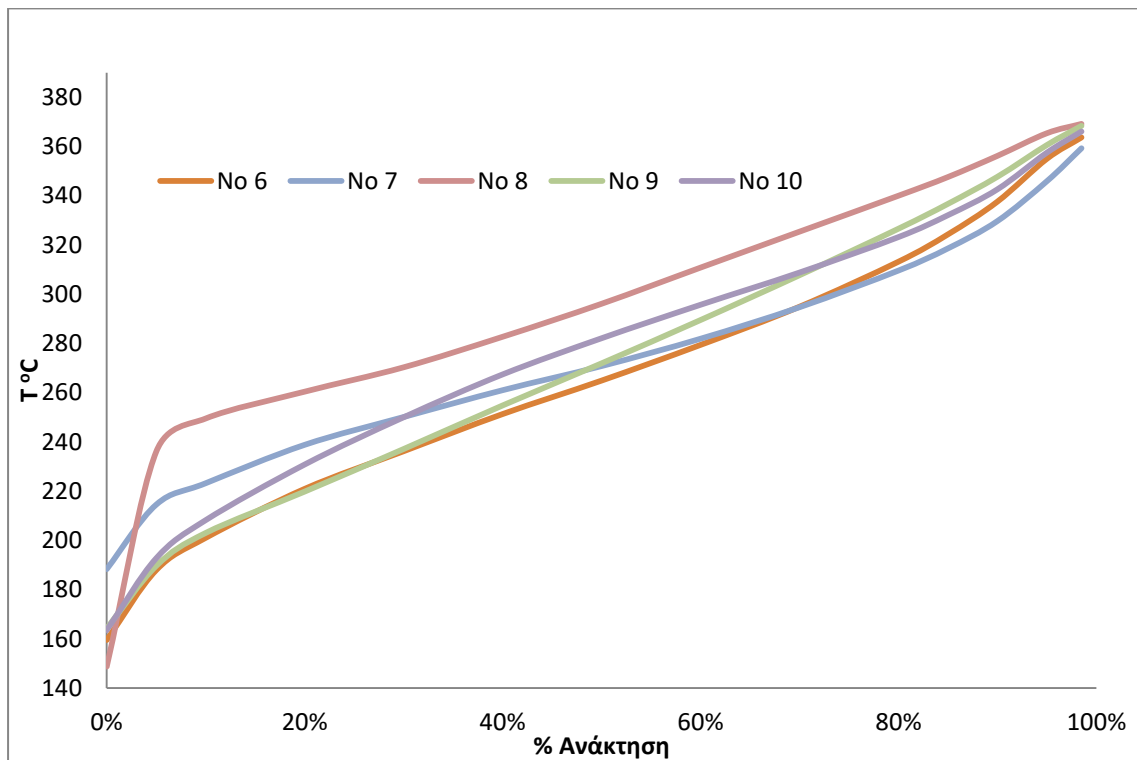
	Μέθοδος	21	22	23	24
Ημερομηνία		22/7/2015	22/7/2015	20/4/2016	20/4/2016
Ονομασία		S-101 U-34	S-102 U-34	HDS R/D	S-100
$\rho(15\text{ }^\circ\text{C})\text{ g/cm}^3$	EN ISO 12185	0,8329	0,8233	0,8181	0,8310
$\nu(40\text{ }^\circ\text{C})\text{ mm}^2/\text{s}$	ISO 3104	4,1193	2,7195	2,5829	2,948
C.F.P.P. °C	EN 116	-7	-11	-9	-8
Απόσταση	EN ISO 3405				
IBP		195	163	166,1	180,3
5%		234	186	185,9	207,9
10%		247	191	195,1	220,9
15%					
20%		262	211	210,5	240,3
30%				225	253,2
40%					
50%		297	273	253,6	274,0
60%		317	304		
65%				275,2	291,0
70%				283	297,7
80%					
85%		346	342	311,9	322,4
90%		353	351	324,7	333,6
95%		362	364	342,4	350,4
FBP		372	370	358,8	360,5
CI	EN ISO 4264	62,5	56,9	55,5	56,4
DCN CID 510	ASTM D7668	58,91	55,00	54,70	55,60
Τυπική Απόκλιση		0,06	0,29	0,11	0,01
DCN FIT OLD	EN 16144	56,72	52,67	53,35	53,66
Τυπική Απόκλιση		0,20	0,31	0,23	0,38
DCN FIT NEW	ASTM D7170	58,49	53,87	54,66	54,86
Τυπική Απόκλιση		0,21	0,30	0,22	0,22
Αρωματικά	EN 12916				
MAH		13,80%	13,60%	19,3%	24,0%
DAH		1,50%	1,20%	2,5%	2,2%
T+AH		0,20%	0,20%	0,19%	0,20%
Total		15,50%	15,00%	22,0%	26,4%

	Μέθοδος	25	26	27	28
Ημερομηνία		20/4/2016	14/9/2015	14/9/2015	20/5/2014
Όνομασία		S-101	FV-327	U1500	U1500
$\rho(15\text{ }^{\circ}\text{C})$ g/cm ³	EN ISO 12185	0,8262	0,83498	0,83446	0,83178
$\nu(40\text{ }^{\circ}\text{C})$ mm ² /s	ISO 3104	4,295	3,4709	2,7783	2,2466
C.F.P.P. °C	EN 116	-5	0	-8	-17
Απόσταση	EN ISO 3405				
IBP		191,6	164,6	164,9	164,0
5%		246,9	206,6	205,0	192,8
10%		257,3	222,6	216,4	198,9
15%			232,1	224,9	206,5
20%			241,7	232,1	214,9
30%			259,6	244,5	229,5
40%			274,4	255,9	241,7
50%		300,0	289,0	266,4	254,0
60%			302,4	277,0	265,4
65%		318,2			
70%			315,6	288,8	276,6
80%			329,3	303,9	290,3
85%		345,8	337,2	313,9	298,9
90%		353,7	346,4	328,1	311,1
95%		363,3	358,1	351,4	332,1
FBP		367,4	369,9	360,2	353,5
CI	EN ISO 4264	67,7	57,5	53,0	50,1
DCN CID 510	ASTM D7668	64,35	56,83	52,24	49,43
Τυπική Απόκλιση		0,09	0,08	0,10	0,04
DCN FIT OLD	EN 16144	63,68	55,68	52,74	48,38
Τυπική Απόκλιση		0,45	0,13	0,61	0,03
DCN FIT NEW	ASTM D7170	61,32	54,29	51,65	47,85
Τυπική Απόκλιση		0,44	0,23	0,71	0,09
Αρωματικά	EN 12916				
MAH		3,6%	19,2%	23,8%	24,8%
DAH		0,1%	1,5%	5,0%	5,4%
T+AH		0,00%	0,14%	0,57%	0,66%
Total		3,7%	20,8%	29,4%	30,9%

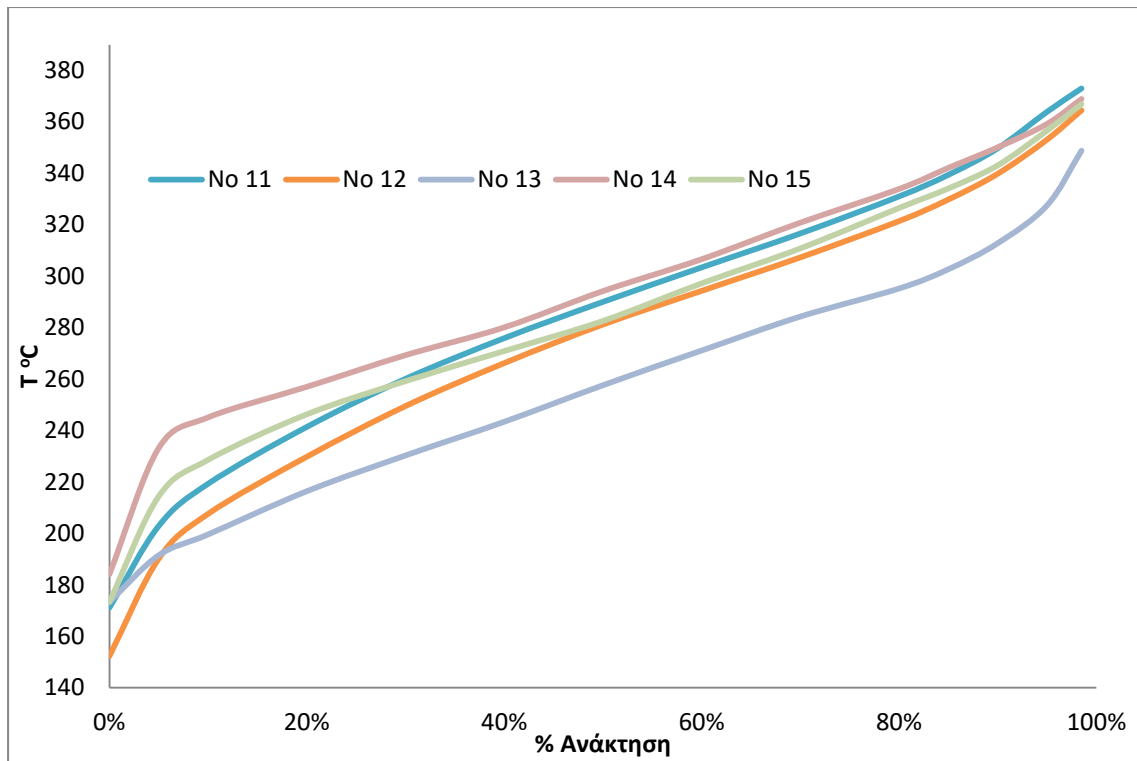
	Μέθοδος	29	30
Ημερομηνία		24/5/2016	
Ονομασία		U1500	8460
ρ(15 °C) g/cm³	EN ISO 12185	0,82144	0,83445
ν(40 °C) mm²/s	ISO 3104	2,4047	2,8955
C.F.P.P. °C	EN 116	-12	-4
Απόσταξη	EN ISO 3405		
IBP		164,6	169,0
5%		202,2	200,5
10%		213,3	213,8
15%		221,2	225,1
20%		226,2	234,7
30%		235,9	250,2
40%		244,9	263,3
50%		254,0	274,9
60%		264,0	286,6
65%			
70%		275,3	299,3
80%		289,9	315,3
85%		299,5	325,2
90%		312,7	337,5
95%		334,6	355,8
FBP		351,9	368,0
CI	EN ISO 4264	55,6	54,4
DCN CID 510	ASTM D7668	54,84	52,62
Τυπική Απόκλιση		0,01	0,13
DCN FIT OLD	EN 16144	52,57	
Τυπική Απόκλιση		0,09	0,31
DCN FIT NEW	ASTM D7170	51,51	
Τυπική Απόκλιση		0,10	0,38
Αρωματικά	EN 12916		
MAH		21,4%	21,8%
DAH		3,4%	3,8%
T+AH		0,15%	0,45%
Total		25,0%	26,1%



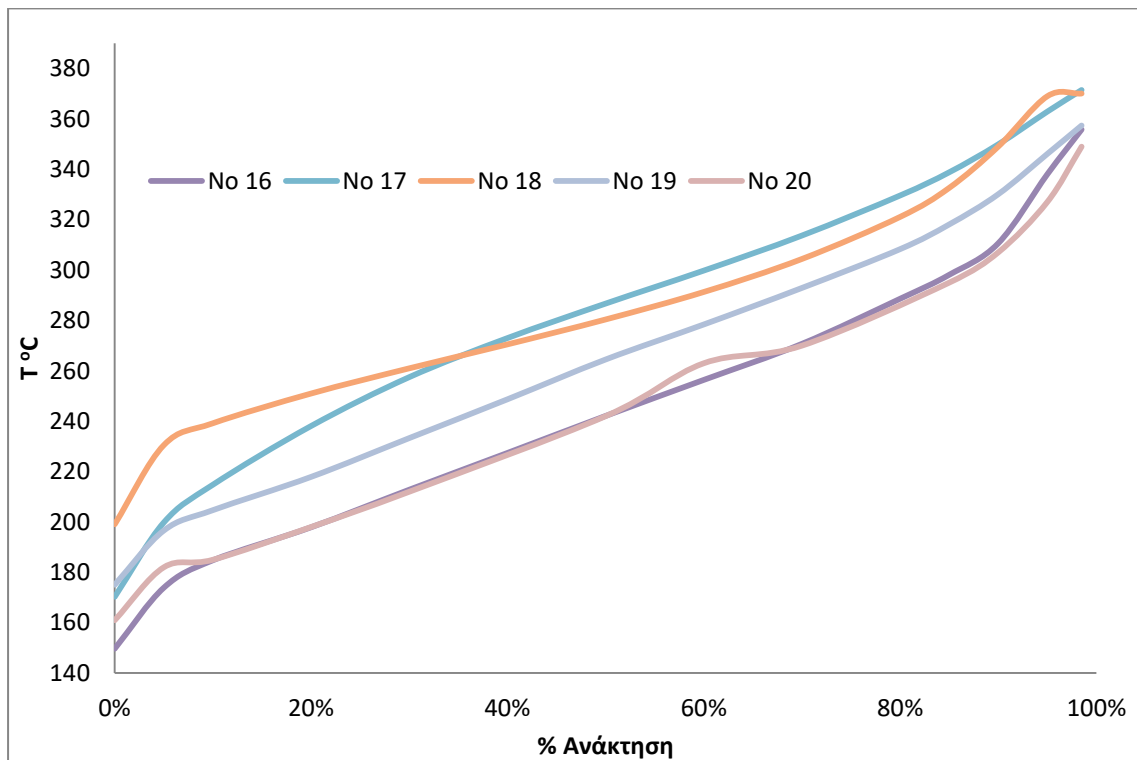
Διάγραμμα 44: Καμπύλες απόσταξης δειγμάτων ULSD 1 έως 5



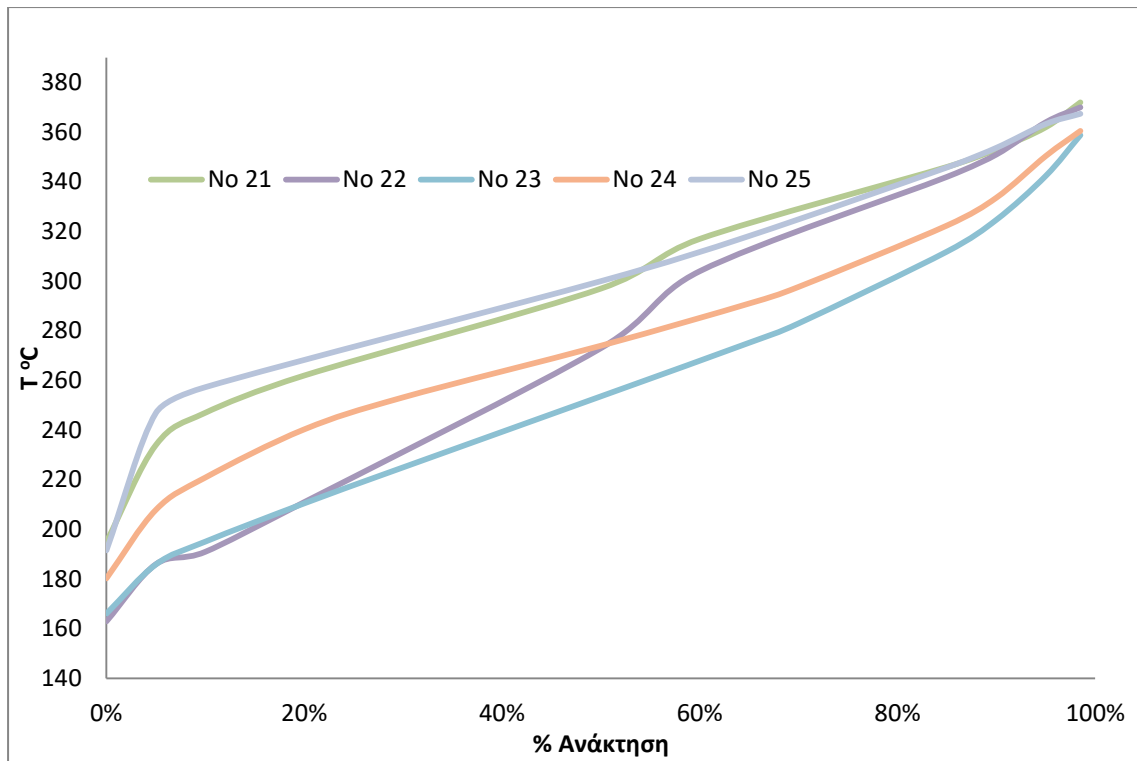
Διάγραμμα 45: Καμπύλες απόσταξης δειγμάτων ULSD 6 έως 10



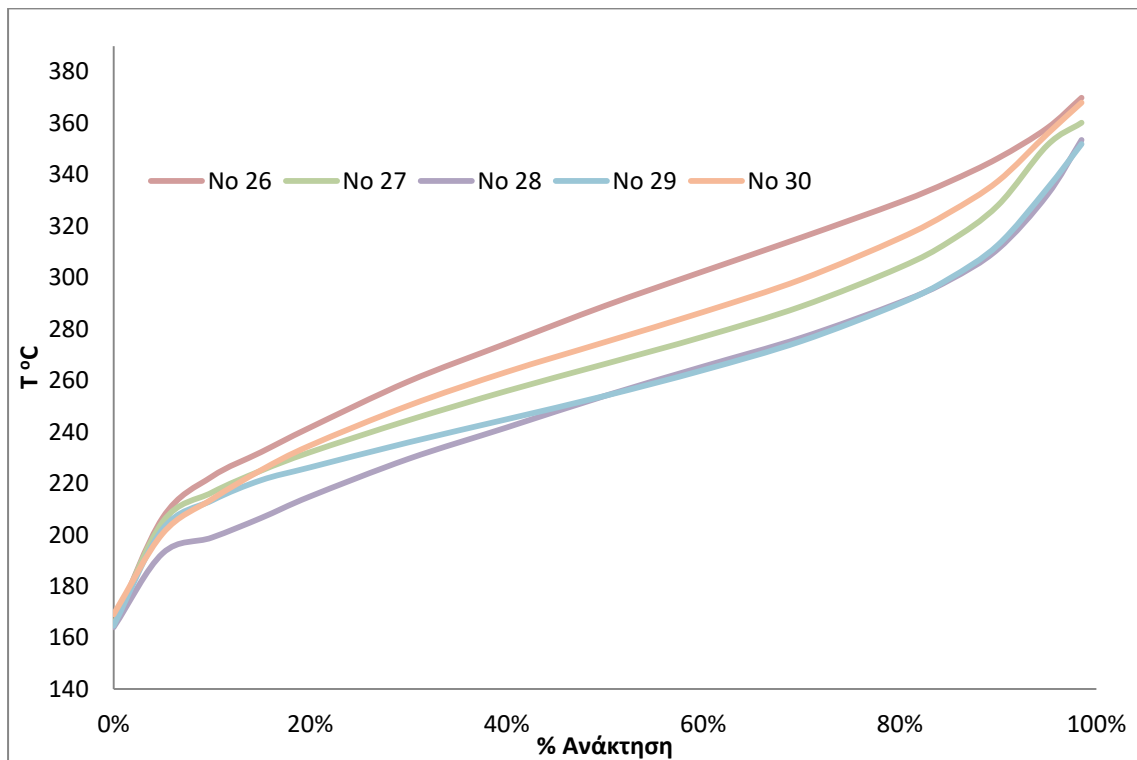
Διάγραμμα 46: Καμπύλες απόσταξης δειγμάτων ULSD 11 έως 15



Διάγραμμα 47: Καμπύλες απόσταξης δειγμάτων ULSD 16 έως 20



Διάγραμμα 48: Καμπύλες απόσταξης δειγμάτων ULSD 21 έως 25

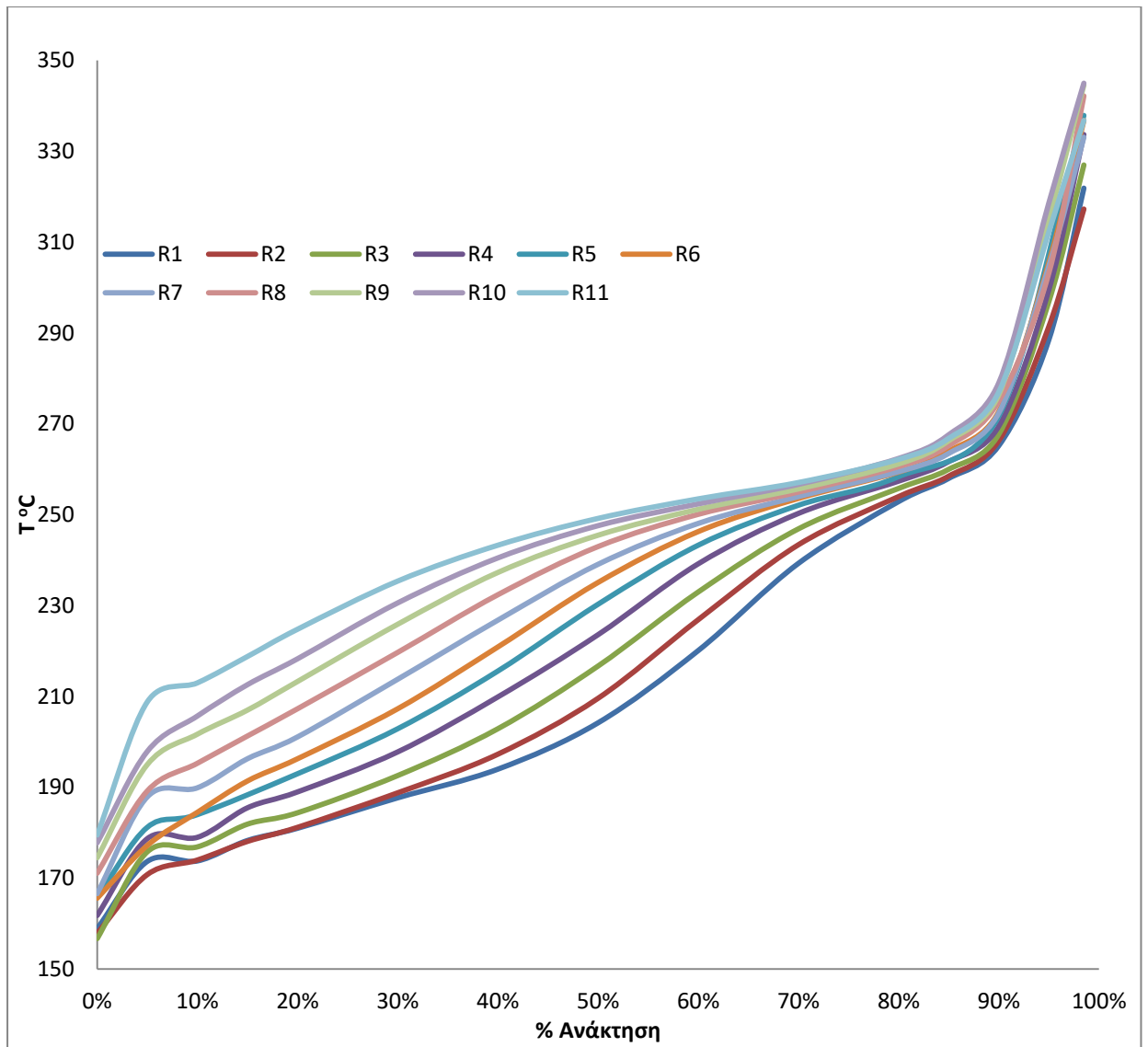


Διάγραμμα 49: Καμπύλες απόσταξης δειγμάτων ULSD 26 έως 30

Παράρτημα 2: Ιδιότητες Secondary Reference Fuels

	Μέθοδος	R1	R2	R3	R4	R5	R6
T26 (% κ.ό.)		40%	45%	50%	55%	60%	65%
U19 (% κ.ό.)		60%	55%	50%	45%	40%	35%
$\rho(15\text{ }^{\circ}\text{C})\text{ g/cm}^3$	EN ISO 12185	0,78541	0,78607	0,78682	0,78753	0,78824	0,78897
$\nu(40\text{ }^{\circ}\text{C})\text{ mm}^2/\text{s}$	ISO 3104	1,5287	1,5826	1,6368	1,6909	1,7450	1,8028
C.F.P.P. $^{\circ}\text{C}$	EN 116	-26	-24	-21	-20	-18	-16
Απόσταξη	EN ISO 3405						
IBP		158,9	157,9	156,7	161,8	165,8	165,6
5%		173,7	170,8	175,8	178,7	181,2	177,2
10%		173,8	174,0	176,9	179,0	184,0	184,5
15%		178,3	178,1	181,9	185,5		191,4
20%		181,0	181,2	184,4	189,0	193,0	196,3
30%		187,7	188,8	192,6	197,8	202,9	207,3
40%		194,0	197,3	202,9	209,9	215,6	220,9
50%		204,2	209,6	216,7	223,6	230,3	235,1
60%		220,1	226,9	233,0	239,2	243,3	246,3
70%		239,3	243,4	246,9	250,3	252,1	253,6
80%		252,9	254,0	255,8	257,4	258,4	259,4
85%		258,0	258,5	260,0	261,7		264,0
90%		265,2	266,3	267,7	269,5	271,7	272,7
95%		288,5	291,4	296,9	299,5		305,5
FBP		321,9	317,3	327,0	333,7	337,9	336,8
Αρωματικά	EN 12916						
MAH		16,6%	16,0%	15,3%	14,7%	14,0%	13,3%
DAH		1,6%	1,6%	1,5%	1,5%	1,4%	1,4%
T+AH		0,18%	0,17%	0,15%	0,14%	0,13%	0,12%
CI	EN ISO 4264	54,74	56,36	58,65	60,81	63,03	64,31
CN		41,7	44,5	47,3	50,1	52,9	55,7
DCN CID	ASTM D 7668	45,39	47,67	50,19	52,70	55,17	56,88
DCN FIT OLD	EN 16144	45,54	47,12	49,96	51,82	53,28	56,07
DCN FIT NEW	ASTM D 7170	45,35	46,74	49,24	50,88	52,16	54,62

	Μέθοδος	R7	R8	R9	R10	R11
T26 (% κ.ό.)		70%	75%	80%	85%	90%
U19 (% κ.ό.)		30%	25%	20%	15%	10%
ρ(15 °C) g/cm³	EN ISO 12185	0,78972	0,79062	0,79137	0,79199	0,79268
ν(40 °C) mm²/s	ISO 3104	1,8669	1,9556	1,9668	2,0335	2,1112
C.F.P.P. °C	EN 116					
Απόσταξη	EN ISO 3405	-15	-14	-12	-11	-10
IBP		166,6	171,1	174,5	177,8	179,5
5%		187,9	189,2	195,0	197,9	208,8
10%		189,9	195,3	201,7	205,7	213,0
15%		196,3	201,3	207,0	212,6	218,8
20%		201,1	207,3	213,3	218,3	224,8
30%		213,8	219,7	225,9	230,6	235,4
40%		226,8	232,4	237,3	240,5	243,3
50%		239,1	243,0	245,5	247,6	249,2
60%		248,1	250,1	251,2	252,4	253,5
70%		254,0	255,0	255,7	256,7	257,1
80%		259,5	260,6	261,2	262,4	262,2
85%		263,5	265,2	266,3	267,6	266,8
90%		272,4	275,0	276,4	279,0	277,0
95%		304,7	303,2	315,0	318,6	312,2
FBP		333,1	342,2	344,6	345,0	336,8
Αρωματικά	EN 12916					
MAH		12,7%	12,0%	11,4%	10,7%	10,0%
DAH		1,3%	1,3%	1,2%	1,2%	1,1%
T+AH		0,10%	0,09%	0,08%	0,07%	0,05%
CI	ASTM D 4737	65,60	66,75	67,61	68,24	69,00
CN		58,4	61,2	64,0	66,8	69,6
DCN CID	ASTM D 7668	59,77	61,67	63,85	66,48	68,78
DCN FIT OLD	EN 16144	58,13	60,37	61,71	63,89	65,57
DCN FIT NEW	ASTM D 7170	56,43	58,40	59,57	61,49	62,97



Διάγραμμα 50: Καμπύλες απόσταξης των δευτερογενών δειγμάτων αναφοράς