



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

---

## Διπλωματική εργασία

---

**Σύγκριση μεθόδων μέτρησης ποιότητας  
ανάφλεξης ντήζελ με θάλαμο σταθερού όγκου**

---

**Κρητικός Ιερόθεος**



Επίβλεψη: Δ. Καρώνης  
Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2017





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

**Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών**

---

## **Διπλωματική εργασία**

---

# **Σύγκριση μεθόδων μέτρησης ποιότητας ανάφλεξης ντήζελ με θάλαμο σταθερού όγκου**

---

**Κρητικός Ιερόθεος**

Εξεταστική επιτροπή:

Φ. Ζαννίκος, Καθηγητής ΕΜΠ

Α. Καραγιάννης-Μπακόλας, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Δ. Καρώνης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ (επίπλευση)

Αθήνα 2017



**Στην οικογένειά μου...**



---

---

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

---

i

<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b> .....	i
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	v
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	1
1.1 Στοιχεία σύστασης του αργού πετρελαίου .....	1
1.2 Σύσταση πετρελαίου κίνησης (ντήζελ).....	3
1.3 Έλεγχος ποιότητας καυσίμων.....	4
1.4 Διανομή-Εγκατάσταση-Αποθήκευση .....	5
1.5 Χαρακτηριστικά ποιότητας πετρελαίου κίνησης .....	6
1.6 Αρχές λειτουργίας του κινητήρα Diesel .....	7
1.7 Εισαγωγικά στοιχεία για τη στατιστική αξιολόγηση των πειραματικών μετρήσεων .....	13
1.8 Ντίζελ και ρύπανση της ατμόσφαιρας.....	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup></b> .....	17
<b>ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ</b> .....	17
2.1 Ποιότητα ανάφλεξης .....	18
2.2 Προσδιορισμός αριθμού Κετανίου. ....	19
2.3 Προσδιορισμός δείκτη κετανίου .....	19
2.4 Προσδιορισμός πυκνότητας .....	20
2.5 Προσδιορισμός πτητικότητας.....	21
2.6 Προσδιορισμός δείκτη Diesel.....	21
2.7 Προσδιορισμός θείου.....	21
2.8 Προσδιορισμός Τέφρας και Εξανθράκωμα .....	22
2.9 Προσδιορισμός Νερού και Υποστήμματος.....	22
2.10 Προσδιορισμός διάβρωσης.....	23
2.11 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης, Σημείου Θόλωσης και Σημείου Ροής .....	23
2.12 Προσδιορισμός Ιδιοτήτων Ροής σε Χαμηλές Θερμοκρασίες .....	24
2.13 Πρόσθετα του πετρελαίου κίνησης.....	24
2.14 Χημεία και κινητική μονάδων υδρογονοαποθείωσης (HDS).....	24
2.15 Θειούχες ενώσεις στις τροφοδοσίες ντήζελ.....	25
2.16 Αντιδραστικότητα των ενώσεων θείου .....	25
2.17 Αναμόρφωση των υδρογονοεπεξεργαστών για την παραγωγή ULSD.....	27
2.18 Χρήση βελτιωμένων καταλυτών .....	28
2.19 Χρήση υπερήχων στην οξειδωτική αποθείωση .....	30
2.20 Οξείδωση θείου σε σουλφόνες με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου και φορμικού οξέος	30
2.21 Αποθείωση με φυσική προσρόφηση .....	31
2.22 Βιβλιογραφική ανασκόπηση .....	32
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b> .....	35
3.1 Δειγματοληψία.....	35
3.2 Δείγματα επεξεργασίας.....	36

3.3 Εξοπλισμός και μέθοδοι .....	39
3.3.1 CID 510 .....	39
3.3.1.1 Αρχή της μεθόδου .....	39
3.3.1.2 Πειραματική διαδικασία .....	40
3.3.2 Μέτρηση DCN με τη συσκευή FIT .....	43
3.3.2.1 Αρχή της μεθόδου .....	43
3.3.2.3 Πειραματική διαδικασία .....	43
3.3.3 Μέθοδος ASTM D7170 / EN 16144 – Σύγκριση των μεθόδων ASTM D7668 και ASTM D7170.	47
3.3.4 ASTM D86 – 17 Πρότυπη μέθοδος απόσταξης προϊόντων πετρελαίου και υγρών καυσίμων σε ατμοσφαιρική πίεση .....	48
3.3.4.1 Αρχή της μεθόδου .....	48
3.3.4.2 Πειραματική διαδικασία .....	48
3.3.5 Μέθοδος EN ISO 12185:96 – Μέτρηση της πυκνότητας προϊόντων πετρελαίου .....	51
3.3.5.1 Αρχή της μεθόδου .....	51
3.3.5.2 Πειραματική διαδικασία .....	51
3.3.6 Μέθοδος EN – ISO 3104:1996 – Μέτρηση του ιξώδους προϊόντων πετρελαίου .....	55
3.3.6.1 Αρχή λειτουργίας .....	55
3.3.6.2 Πειραματική διαδικασία .....	57
3.3.7 Μέθοδος EN 116:1998 – Μέτρηση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P.) προϊόντων πετρελαίου .....	59
3.3.7.1 Γενικές αρχές .....	59
3.3.7.2 Πειραματική διαδικασία .....	60
3.3.8 Μέθοδος EN 12916:2000 / ASTM D6591 – Μέτρηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά προϊόντων πετρελαίου με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης .....	62
3.3.8.1 Γενικές αρχές .....	62
3.3.8.2 Πειραματική διαδικασία .....	62
3.3.9 ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΟΛΙΚΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΕ ΕΛΑΦΡΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ, BENZINEΣ, ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΝΗΖΕΛ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ, ΜΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ASTM D5453 – 16 e1).	63
3.3.9.1 Γενικές αρχές .....	63
3.3.9.2 Πειραματική διαδικασία .....	64
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b> .....	69
4.1 Σύγκριση μεθόδων προσδιορισμού αριθμού κετανίου για τα δείγματα Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) .....	69
4.1.1 Απεικόνιση των αποτελεσμάτων Αριθμού Κετανίου .....	70
4.1.2 Μελέτη συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων.....	73
<b>Προϊόντα υδρογονοπυρόλυσης</b> .....	77
<b>Προϊόντα υδρογονοκατεργασίας</b> .....	78
<b>Προϊόντα υδρογονοαποθείωσης</b> .....	79
<b>Συνολικό προϊόν Diesel προς αποθήκευση σε ανάμειξη ποσοστό κηροζίνης</b> .....	80
<b>Μίγματα προϊόντων χαμηλού αριθμού κετανίου</b> .....	81
4.2 Σύγκριση μεθόδων προσδιορισμού αριθμού κετανίου με επιπλέον δειγματικό πλυθισμό.....	82
4.3 Μελέτη συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων.....	84
4.4 Μελέτη συσχέτισης των ιδιοτήτων των καυσίμων με τον αριθμό κετανίου .....	89
4.5 Επίδραση της περιεκτικότητας σε αρωματικά στον αριθμό κετανίου .....	94
4.5.1. Επίδραση της περιεκτικότητας σε μόνο-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου .....	94
4.5.2. Επίδραση της περιεκτικότητας σε δι-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου .....	96
4.5.3. Επίδραση της περιεκτικότητας σε Τρί+ αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου .....	97



---

4.5.4. Επίδραση της περιεκτικότητας σε πολύ- αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου .....	99
4.5.5. Επίδραση της συνολικής περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου	100
4.6. Συσχέτιση αριθμού κετανίου με τις αποστάξεις δειγμάτων ULSD .....	102
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	103
Βιβλιογραφικές αναφορές .....	106
<b>Παράρτημα</b> .....	109

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΚΡΟΝΥΜΙΩΝ

A/A	Ακρωνύμιο	Πλήρης Περιγραφή
1	H/C	Hydrocarbons
2	BP	Boiling Point
3	FBP	Final Boiling Point
4	IBP	Initial Boiling Point
5	CN	Cetane Number
6	AMN	Alpha-nethylnaphtalene
7	HMN	Heptamethyl nonane
8	MCH	Methylcyclohexane
9	CN	Cetane Number
10	ID	Ignition Delay
11	CVCC	Constant Volume Combustion Chamber
12	DCN	Derived Cetane Number
13	CCI	Calculated Cetane Index
14	CR	Compression Ratio
15	rpm	Rounds Per Minute
16	CF	Check Fuel
17	RF	Reference Fuel
18	PRF	Primary Reference Fuel
19	SRF	Secondary Reference Fuel
20	CD	Combustion Delay
21	H/Y	Ηλεκτρονικός Υπολογιστής
22	CI	Cetane Index
23	IP	Injection Period
24	CFPP	Cold Filter Plugging Point
25	MAH	Mono Aromatic Hydrocarbons
26	DAH	Diaromatic Hydrocarbons
27	T+AH	Triaromatic Hydrocarbons
28	PAH	Polyaromatic Hydrocarbons
29	AVG	Average
30	Stdev	Standard Deviation

---

---

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016 – 2017 στο «Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών» του «Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου» καθώς και στο χημείο των «Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας» του ομίλου «Ελληνικά Πετρέλαια». Στόχος της ήταν η μέτρηση του αριθμού κετανίου και η εκτίμηση της ποιότητας ανάφλεξης δειγμάτων ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο σε συσκευές με θάλαμο σταθερού όγκου. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε έλεγχος συσχέτισης των μετρήσεων με χρήση ίδιων παραμέτρων σε δύο διαφορετικές συσκευές και πρότυπες μεθόδους μέτρησης. Επιπλέον, έγινε συσχέτιση της ποιότητας ανάφλεξης με άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες των υπο ανάλυση δειγμάτων ντήζελ.

Με το πέρας της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Δ. Καρώνη, Αναπληρωτή καθηγητή Ε.Μ.Π. για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε αναθέτοντάς μου την εκπόνηση του θέματος αυτού και για την άψογη συνεργασία καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Η. Σιάγκο για τη συμβολή του στην επιτυχή έκβαση της διπλωματικής μου εργασίας.

Για την πραγματοποίηση πειραματικών μετρήσεων απαιτήθηκε και η χρήση εργαστηριακού εξοπλισμού του Χημείου ΒΕΕ ΕΛΠΕ. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη διευθύντρια κα. Μ. Καματερού, τον υπεύθυνο συντονιστή του Χημείου κ. Π. Κοντολάτη καθώς και το προσωπικό των ψηφίων της βάρδιας για την καθοδήγησή τους και τη βοήθεια ως προς την εξοικείωση με τις μεθόδους και λειτουργίες των αναλυτικών οργάνων μέτρησης.

Από τα βάθη της καρδιάς μου θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Ανδριανή και Σωτήριο, που στέκονται πάντα δίπλα μου, καθώς και τα αδέρφια μου Αναστασία και Κωνσταντίνο για την αμέριστη συμπαράστασή και κατανόησή τους. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Ιωάννα-Γεωργία και τον Σπύρο για την στήριξη, τις πολύτιμες συμβουλές τους και την άψογη συνεργασία καθ'όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου.



---

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μέτρηση του παραγόμενου αριθμού κετανίου ή Derived Cetane Number (DCN) προερχόμενου από το χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης ή Ignition Delay (ID) και το χρόνο καθυστέρησης καύσης ή Combustion Delay (CD). Επίσης, έγινε εκτίμηση της ποιότητας ανάφλεξης δειγμάτων ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD) σε αναλυτικές συσκευές με θάλαμο σταθερού όγκου. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε έλεγχος συσχέτισης των μετρήσεων με χρήση ίδιων παραμέτρων σε δύο διαφορετικές πρότυπες μεθόδους μέτρησης. Οι τιμές που ελήφθησαν συγκρίθηκαν μεταξύ τους ως προς το εύρος, τη βαθμονόμηση, τον τρόπο και τις συνθήκες λειτουργίας των δύο συσκευών και τα μέτρα ακρίβειας, την επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων τους. Επιπλέον, έγινε συσχέτιση της ποιότητας ανάφλεξης με άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων ντήζελ και πιο συγκεκριμένα, τις θερμοκρασίες ανάκτησης των εξεταζόμενων δειγμάτων, που περιγράφονται σχηματικά με τις καμπύλες απόσταξης, το ιξώδες, την πυκνότητα, την περιεκτικότητα σε θείο και τις ιδιότητες ροής, μετρώντας το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.

Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε μεταξύ των πρότυπων μεθόδων ASTM D7668 και ASTM D7170. Η ASTM D7668 αποτελεί πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού παραγόμενου αριθμού κετανίου, για καύσιμα ντήζελ, χρησιμοποιώντας θάλαμο καύσης σταθερού όγκου. Η ASTM-D7170 είναι πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού παραγόμενου αριθμού κετανίου, καυσίμων ντήζελ, σταθερής περιόδου έγχυσης σε θάλαμο καύσης σταθερού όγκου. Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του αριθμού κετανίου λειτουργούσαν κατ'αντιστοιχία με τα πρότυπα αυτά. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή «Μέτρησης υστέρησης ανάφλεξης καυσίμου και αριθμού κετανίου» (Cetane Ignition Delay-CID 510) της PAC σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM-D7668 και η συσκευή «Ελέγχου Ποιότητας Ανάφλεξης» (Fuel Ignition Tester-FIT), η οποία λειτουργεί τόσο σύμφωνα με την πρότυπη αναθεωρημένη μέθοδο ASTM D7170 στο Αμερικανικό πρότυπο όσο και με τη μη αναθεωρημένη πρότυπη μέθοδο EN 16144 στο Ευρωπαϊκό.

Αρχικά, έγινε έλεγχος της ακρίβειας και σταθερότητας των αποτελεσμάτων των δύο συσκευών για τον παραγόμενο αριθμό κετανίου (Derived Cetane Number, DCN) και στη συνέχεια, διαθέτοντας πειραματικά δεδομένα παραγόμενου αριθμού κετανίου από δύο διαφορετικές αναλυτικές συσκευές και μεθόδους προσδιορισμού, σε δύο διαφορετικά εργαστήρια με διαφορετικές συνθήκες, δίνεται η δυνατότητα επεξεργασίας, σύγκρισης και στατιστικής ανάλυσης των εξαγόμενων πειραματικών δεδομένων. Η ανάλυση αυτή μέσω

χαρακτηριστικών γραφημάτων παρουσιάζει τις περιοχές στις οποίες, τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις-αποκλίσεις, αλλά και αυτές στις οποίες τείνουν να ταυτίζονται.

Τα δεδομένα της σύγκρισης των δύο μεθόδων ανάλυσης του παραγόμενου αριθμού κετανίου και των συσχετίσεων του με τις υπόλοιπες ιδιότητες των δειγμάτων ντήζελ αποτελούν μία αρχική βάση δεδομένων, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για περαιτέρω μελέτη, διερεύνηση της συμπεριφοράς των δύο μεθόδων, καθώς και για το συσχετισμό των ιδιοτήτων που συνδέονται με τις διαθέσιμες μεθόδους κατεργασίας του αργού πετρελαίου, τη χημική σύσταση και τη σταθερότητα των τελικών προϊόντων του.

---

## ABSTRACT

---

In this study, the derived cetane number (DCN) was measured from Ignition Delay time (ID), as well as the Combustion Delay time (CD). Moreover, the ignition quality of very low sulfur diesel samples was estimated with the use of analytical devices with a fixed volume chamber.

For this reason, a correlation test of the measurements was performed applying the same parameters in two different standard measurement methods. The values obtained were compared with each other in terms of their range, mode and operating conditions, their calibration and precision of the results, repeatability and reproducibility.

In addition, the ignition quality was correlated with other physicochemical properties of the examined diesel samples. More specifically, the recovery temperatures of the test samples, which are schematically described by the distillation curves, their viscosity, density and flow properties as calculated by measuring the cold filter clogging point were obtained and correlated with their ignition quality.

The comparison was carried out between the ASTM D7668 and ASTM D7170 standard methods. Briefly, ASTM D7668, is a standard method for determining the derived cetane number, ignition delay and consumption delay for diesel fuels, using a fixed volume combustion chamber. ASTM D7170 is widely used as a standard method for the determination of the derived cetane number in diesel fuels, with a constant injection period in a fixed volume combustion chamber.

The devices used to measure the cetane number were in compliance with these standards. The device "Cetane Ignition Delay"-(CID 510) of PAC works in compliance with ASTM D7668 and the "Fuel Ignition" Tester-(FIT) works both in accordance with the ASTM D7170 revised American standard and the unrevised European standard EN 16144.

Initially, the accuracy and stability of the acquired results from the two devices for the cetane number (DCN) were examined. These experimental DCN data provided by two different analytical devices, applying two different measuring methods in two different laboratories under different conditions were statistically analyzed, compared and contrasted. This analysis through graphs shows the areas in which the results of the measurements show significant fluctuations - variations, but also those in which they tend to be identical.

The results of the comparison of the two analysis methods of the derived cetane number and their correlation with the other examined properties of the diesel samples, form an initial database, which can be used for further study and investigation of the behavior of the two methods and correlation of properties related to the available crude oil treatment methods, the chemical composition and the stability of its produced products.



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

### 1.1 Στοιχεία σύστασης του αργού πετρελαίου

Το πετρέλαιο (από τα Ελληνικά πέτρα και έλαιο, «λάδι της πέτρας» / λατινικά *petroleum*), που μερικές φορές στην καθημερινή γλώσσα αποκαλείται και μαύρος χρυσός, είναι παχύρρευστο, μαύρο ή βαθύ καφετί ή πρασινωπό υγρό πέτρωμα, που αποτελεί και τη σπουδαιότερη σήμερα φυσική πηγή ενέργειας.

Το αργό (ακατέργαστο) πετρέλαιο είναι υγρό πέτρωμα, μείγμα υδρογονανθράκων, δηλαδή ουσιών που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο, κατά ένα μεγάλο μέρος της σειράς των αλκανίων, που όμως περιέχει και αρκετούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις και το οποίο βρίσκεται μέσα σε πορώδη πετρώματα στα ανώτερα στρώματα μερικών περιοχών τού φλοιού της Γης.

Οι υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι παρόντες σε τρεις τύπους μοριακών δομών: ευθείας αλυσίδας, διακλαδωμένης αλυσίδας και δακτυλίου. Τα μεγαλύτερα και συνθετότερα μόρια υδρογονανθράκων αποτελούνται από συνδυασμούς αυτών των δομών. Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, γνωστοί και ως παραφίνες ή αλκάνια και κυκλοαλκάνια (που ονομάζονται και ναφθένια). Ολεφίνες και αλκένια, δηλαδή ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, δεν περιλαμβάνονται κανονικά στο ακατέργαστο πετρέλαιο όμως διαμορφώνονται στις διεργασίες επεξεργασίας, όπως στην πυρόλυση και στην αφυδρογόνωση. Παρούσες στο ακατέργαστο πετρέλαιο είναι επίσης αρωματικές ενώσεις σε μια ποικιλία συγκεντρώσεων, είτε απλές (πχ βενζόλιο), ή συμπυκνωμένες πολυπυρηνικές και συστήματα αρωματικών δακτυλίων με πλευρικές παραφινικές ή ολεφινικές υποκαταστάσεις.

Σε μικρές συγκεντρώσεις περιλαμβάνονται μη υδρογονανθρακικές θειούχες ενώσεις (υδρόθειο, μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, πολυσουλφίδια και θειοφαίνια) και αζωτούχες ενώσεις, που είναι γενικά ανεπιθύμητες κατά την επεξεργασία, ως διαβρωτικές για τον εξοπλισμό, δηλητηριώδεις για τους καταλύτες και συμβάλλουσες στην ατμοσφαιρική ρύπανση από τον σχηματισμό διοξειδίου και τριοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου αντίστοιχα, όταν καίγονται. Μη υδρογονανθρακικές οξυγονούχες ενώσεις μπορεί να είναι παρούσες ως ναφθενικά οξέα, που είναι διαβρωτικά, και φαινόλες που προκαλούν προβλήματα οσμής. Τέλος, σε συγκεντρώσεις ιχνών εμφανίζονται ενώσεις μετάλλων πχ βαναδίου, σιδήρου, νικελίου που επίσης είναι ανεπιθύμητες, εφόσον λειτουργούν ως δηλητήρια καταλυτών.

Τα περισσότερα από αυτά τα συστατικά είναι ανεπιθύμητα επειδή είτε δημιουργούν προβλήματα στην επεξεργασία του ακατέργαστου πετρελαίου είτε υποβαθμίζουν την

ποιότητα των προϊόντων. Επομένως, πρέπει να αφαιρεθούν με κατάλληλες διεργασίες επεξεργασίας.

Θειούχες ενώσεις όπως υδροθείο, μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, πολυσουλφίδια, και θειοφαίνια, μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση του εξοπλισμού, δυσάρεστη οσμή στα προϊόντα, και δηλητηρίαση καταλυτών. Επιπλέον, οι ενώσεις θείου στα καύσιμα συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση από το σχηματισμό διοξειδίου και τριοξειδίου του θείου όταν καίγονται, και πρέπει έτσι να αφαιρεθούν από τα προϊόντα πετρελαίου όσο το δυνατόν περισσότερο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια των διεργασιών αποθείωσης και της επακόλουθης μετατροπής του υδροθείου σε στοιχειακό θείο ως εμπορεύσιμο προϊόν.

Οι αζωτούχες ενώσεις είναι σταθερότερες από τις θειούχες ενώσεις, και αφαιρούνται μόνο μερικώς στις διεργασίες αποθείωσης. Ειδική απαζώτωση μπορεί να είναι επιθυμητή για ρεύματα τροφοδοσίας καταλυτικής πυρόλυσης ή υδρογονοπυρόλυσης ώστε να αποφευχθεί υποβάθμιση καταλυτών, ή να μειωθούν οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου από την καύση των καυσίμων.

Οξυγονούχες ενώσεις μπορεί να είναι παρούσες ως ναφθενικά οξέα και φαινόλες. Τα ναφθενικά οξέα (συνήθως μονο- ή δικυκλικά καρβοξυλικά οξέα κυκλοαλκανίων, π.χ., κυκλοπεντανο καρβοξυλικό οξύ) είναι συστατικά των ναφθενικών ακατέργαστων πετρελαίων. Όντας διαβρωτικά, πρέπει να αφαιρεθούν από τα ακατέργαστα πετρέλαια ή τα αποστάγματα με αλκαλική εκχύλιση κατά τη διαδικασία απόσταξης. Τα διαχωρισμένα ναφθενικά οξέα πωλούνται ως όξινα εκχυλιστικά για μέταλλα, ενώ ναφθενικά άλατα ως σάπυνες μετάλλων.

Οι φαινόλες (που προκαλούν τα προβλήματα οσμής) σχηματίζονται και ανακτώνται στη διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης.

Τα μέταλλα ενεργούν ως δηλητήρια καταλυτών και μπορούν να αφαιρεθούν από ένα στάδιο αφαίρεσης μετάλλων πριν τις καταλυτικές διεργασίες μετατροπής υπολειμμάτων. Στην καταλυτική πυρόλυση χρησιμοποιούνται παθητικοποιητές μετάλλων όπου η συγκέντρωση βαναδίου και νικελίου στην καταλυτική κλίση δημιουργούν πρόβλημα.

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι γνωστοί ως παραφίνες ή αλκάνια (ονομασία κατά IUPAC). Μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε κανονικά, ισο-, και κυκλοαλκάνια. Τα κυκλοαλκάνια καλούνται επίσης ναφθένια.

Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (ολεφίνες ή αλκένια) κανονικά δεν περιλαμβάνονται στα ακατέργαστα πετρέλαια, αλλά διαμορφώνονται στις διάφορες διεργασίες επεξεργασίας, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια πυρόλυσης και αφυδρογόνωσης.

Τα ακατέργαστα πετρέλαια περιέχουν επίσης ποικίλα ποσά αρωματικών ενώσεων: απλές αρωματικές ενώσεις όπως βενζόλιο, συμπυκνωμένες πολυπυρηνικές αρωματικές ενώσεις, και συστήματα αρωματικών δακτυλίων με διάφορες πλευρικές παραφινικές ή ολεφινικές αλυσίδες. Οι αρωματικές ουσίες διαμορφώνονται επίσης στις διάφορες διεργασίες μετατροπής. Όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος, άρα και το σημείο

βρασμού των υδρογονανθράκων, τόσο περισσότερα ισομερή μπορούν να υπάρχουν, ενώ αυξάνει η περιεκτικότητα σε βαρύτερους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Το ορυκτό πετρέλαιο, ή αργό πετρέλαιο όπως λέγεται, μπορεί να ποικίλει στην εμφάνιση, τη σύνθεση, και την καθαρότητα. Λαμβάνοντας υπόψη τη σύνθεση των πετρελαίων, αυτά κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

1. Παραφινικά πετρέλαια. Αυτά περιέχουν στερεή παραφίνη και κατά την απόσταξη δίνουν σημαντική αναλογία ελαφρών κλασμάτων που αποτελούνται αποκλειστικά από κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες της αλειφατικής σειράς. Και τα μεν πρώτα της σειράς αυτής μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο παρατηρούνται και στα αέρια που συνοδεύουν το πετρέλαιο στην εξόρυξή του.

2. Ασφαλτικά πετρέλαια. Αυτά δίνουν περισσότερο βαρέα κλάσματα όπως μαζούτ και ορυκτέλαια. Τα ελαφρά κλάσματα των πετρελαίων αυτών αποτελούνται κυρίως από κεκορεσμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες (ναφθένια) της πολυμεθυλενικής σειράς, και

3. Ασφαλτοπαραφινικά πετρέλαια. Αυτά αποτελούν μίξη των παραπάνω κατηγοριών όπου η μία σειρά δεν υπερτερεί της άλλης.

Ως κλάσμα του αργού πετρελαίου με τη διεργασία της ατμοσφαιρικής απόσταξης προκύπτει το gasoil. Στη συνέχεια, με διεργασία υδρογονοαποθείωσης και υδρογονοκατεργασίας παράγεται το πετρέλαιο κίνησης (ντήζελ), που θα εξεταστεί στην παρούσα διπλωματική εργασία.

## 1.2 Σύσταση πετρελαίου κίνησης (ντήζελ)

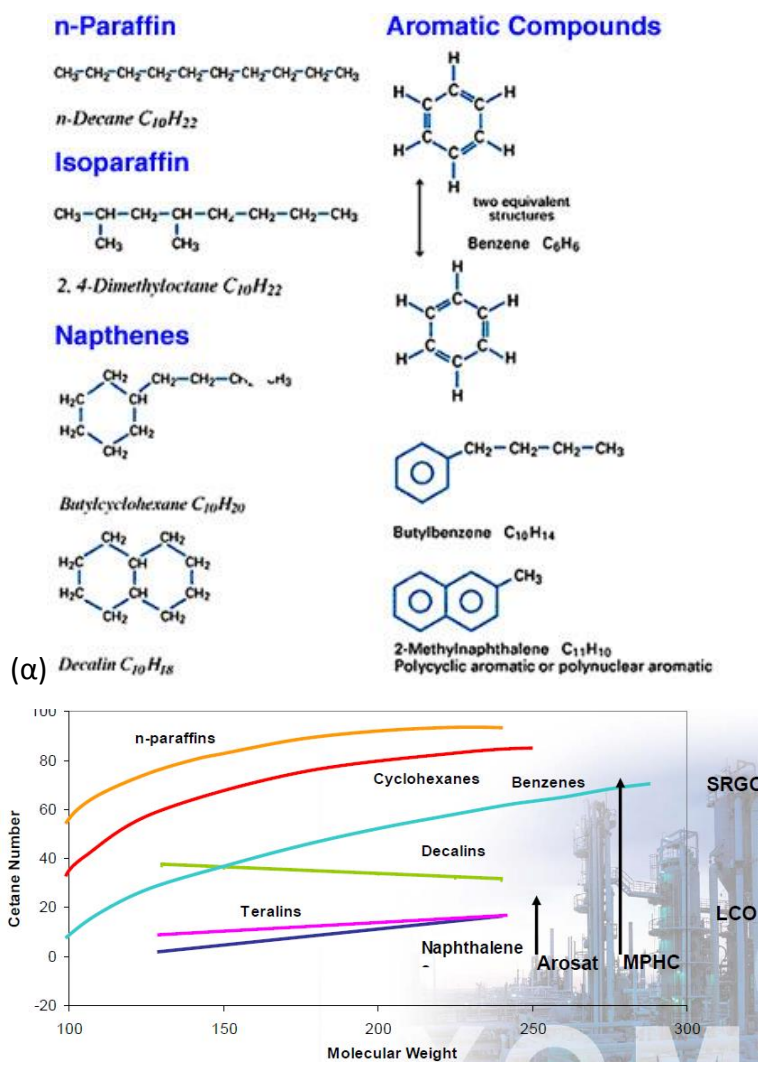
Τα πετρέλαια είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων (παραφινικοί, ναφθενικοί, αρωματικοί και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικοί υδρογονάνθρακες) που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης γενικά την περιοχή 150° έως 380° C. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου και αζώτου [1].

Το πετρέλαιο κίνησης ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης που η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου και προορίζεται για χρήση τόσο σε ντηζελοκίνητα οχήματα όσο και σε βιομηχανίες.

Το ντήζελ που παράγεται από πετρέλαιο αποτελείται από περίπου 75% κορεσμένους υδρογονάνθρακες κυρίως αλκάνια συμπεριλαμβανομένων των n-αλκανίων, των ισο-αλκανίων και των κυκλοαλκανίων και 25% αρωματικούς υδρογονάνθρακες συμπεριλαμβανομένων των ναφθαλινίων και των αλκυλοβενζολίων. Ο μέσος χημικός τύπος για το συνηθισμένο καύσιμο ντήζελ είναι  $C_{12}H_{23}$ , κυμαινόμενος περίπου από  $C_{10}H_{20}$  μέχρι  $C_{15}H_{28}$ .

Σύμφωνα με το Σχήμα 1.1(β), η σύσταση του ντήζελ επηρεάζει σημαντικά τον αριθμό κετανίου. Συγκεκριμένα, οι μακρυές διακλαδωμένες μονοαρωματικές αλυσίδες ευνοούν

την αύξησή του. Οι n-παραφίνες έχουν καλό αριθμό κετανίου αλλά δεν έχουν καλές ιδιότητες ψυχρής ροής.



**Σχήμα 1.1:** (α) Σύσταση ντίζελ [2] και (β) συσχετισμός μοριακού βάρους συστατικών με τον αριθμό κετανίου [3].

### 1.3 Έλεγχος ποιότητας καυσίμων

Η ποιότητα των υγρών καυσίμων ορίζεται από μια σειρά βασικών ιδιοτήτων που περιγράφουν την καταλληλότητα του καυσίμου για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Οι δείκτες αυτοί είναι σαφώς ορισμένοι από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης (CEN) και τις αντίστοιχες προδιαγραφές που έχουν υιοθετηθεί από τον Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης (ΕΛΟΤ) και ενταχθεί στην Ελληνική νομοθεσία, κυριότερες εκ των οποίων είναι αυτή της αμόλυβδης βενζίνης 95RON (EN 228) και του πετρελαίου κίνησης (EN 590) [4]. Οι ιδιότητες αυτές μπορεί να διαφέρουν από περίπτωση σε περίπτωση, ανάλογα με την προβλεπόμενη εφαρμογή και την εμφάνιση των φυσικών μεταβολών στα χαρακτηριστικά των καυσίμων σύμφωνα με τις ισχύουσες διαδικασίες παραγωγής, πρέπει όμως να μην βρίσκονται εκτός των ορίων των προτύπων .

Παγκοσμίως, ο έλεγχος ποιότητας του πετρελαίου και των προϊόντων του πραγματοποιείται κυρίως με βάση πρότυπα που εκδίδονται από τους παρακάτω οργανισμούς τυποποίησης.

- ASTM (American Society for Testing and Material - Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών): αποτελεί παγκόσμιο οργανισμό τυποποίησης που έχει αναπτυχθεί καθιερώνοντας πρότυπα γενικής αποδοχής σε ένα ευρύ φάσμα τεχνικών προϊόντων – υλικών, καθώς και επί συναφών συστημάτων και υπηρεσιών. Τα πρότυπα της φέρουν την ονομασία του οργανισμού ακολουθούμενου με ένα χαρακτηριστικό γραμματαριθμό (π.χ. ASTM D4420) [5].
- ISO: αποτελεί διεθνής οργάνωση δημιουργίας και έκδοσης προτύπων που αποτελείται από αντιπροσώπους των εθνικών οργανισμών τυποποίησης. Τα πρότυπα ISO αναγνωρίζονται από ένα μεγάλο αριθμό χωρών. Η ευρωπαϊκή κοινότητα απαίτησε από την ευρωπαϊκή επιτροπή προτύπων (CEN) να υιοθετήσουν τα πρότυπα ISO τα οποία καθιερώθηκαν ως ευρωπαϊκά (EN).

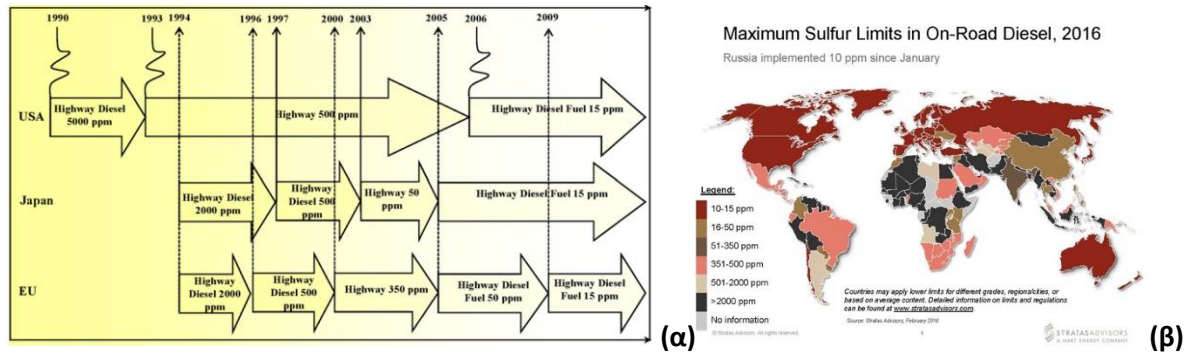
Οι προδιαγραφές των καυσίμων στην Ελλάδα καθορίζονται από τη νομοθεσία, η οποία εκτός από την υιοθέτηση προτύπων CEN περιλαμβάνει και τον καθορισμό ιχνηθέτησης, δειγματοληψίας και εντοπισμού [6].

#### 1.4 Διανομή-Εγκατάσταση-Αποθήκευση

Ο έλεγχος ποιότητας καυσίμων ξεκινάει από το σύστημα διανομής της που περιλαμβάνει πολλές αβεβαιότητες. Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία του ελέγχου ποιότητας ξεκινά από τη μεταφορά τους από τα διυλιστήρια στις δεξαμενές της εταιρείας είτε μέσω ενός συστήματος αγωγών είτε μέσω παράκτιων αγωγών πρώτα στα δεξαμενόπλοια και ακολούθως στις δεξαμενές της κάθε εταιρείας. Οι αγωγοί πρέπει να έχουν καθαριστεί πριν τη χρήση τους για να μην υπάρχει ο κίνδυνος επιμόλυνσης της καινούργιας ποσότητας από τα υπολείμματα της προηγούμενης. Ο καθαρισμός πρέπει να γίνεται με προσοχή για να μην μείνουν υπολείμματα νερού ή σκουριάς που μπορούν εξίσου να επιμολύνουν το προϊόν, να προκαλέσουν διάβρωση στο σύστημα τροφοδοσίας καθώς και σχηματισμό πάγου στον εξαερωτή σε χαμηλές θερμοκρασίες [6].

Στο παρελθόν οι κατασκευαστές νηζελοκινητήρων βελτίωναν τη διαδικασία καύσης έτσι ώστε να τηρούνται τα αυστηρά όρια εκπομπών. Πλέον είναι απαραίτητη η χρήση τεχνολογίας μετεπεξεργασίας καυσαερίων. Δεδομένου ότι αυτά τα συστήματα είναι ευαίσθητα στο θείο (κάποιες συσκευές μπορεί να καταστραφούν μόνιμα από παρατεταμένη έκθεση στο θείο του καυσίμου ακόμα κι αν η συγκέντρωσή του δεν ξεπερνά τα 50 ppm) τα οχήματα που είναι εξοπλισμένα με ένα τέτοιο σύστημα είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούν ντήζελ υπέρ χαμηλής συγκέντρωσης σε θείο (ULSD). Το ντήζελ αυτό έχει την επίσημη ονομασία S15 στο σύστημα προτύπων καυσίμων ASTM. Στα Σχήματα 1,2 (α και β) που ακολουθούν φαίνεται η εξέλιξη των ορίων περιεκτικότητας σε θείο του ντήζελ.

Το ULSD ντίζελ είναι συμβατό και συμβάλει στη μείωση των εκπομπών θειικών αλάτων στα καυσαέρια των υπάρχουσων ντίζελομηχανών.

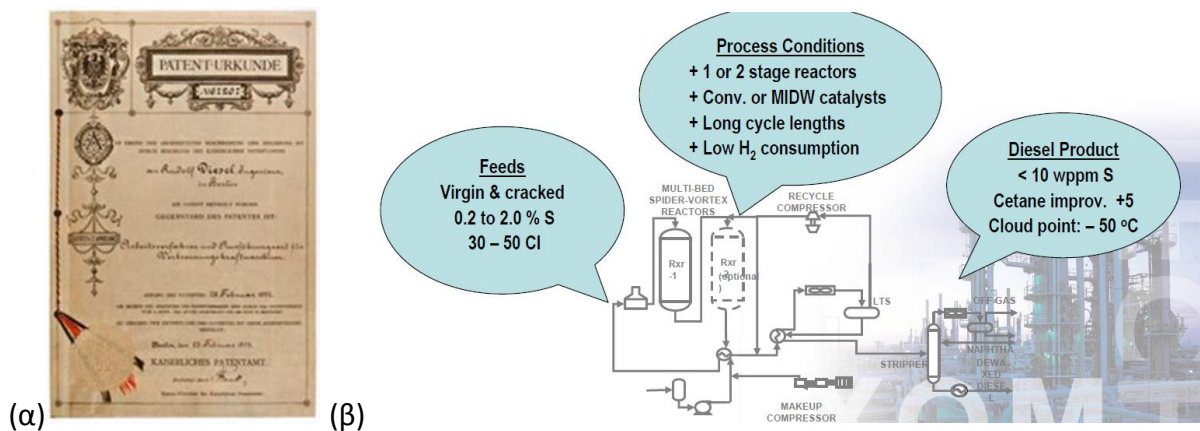


Σχήμα 1.2: Εξέλιξη ορίων περιεκτικότητας ντίζελ κίνησης σε θείο [7] και όρια περιεκτικότητας ντίζελ κίνησης σε θείο εν 'ετει 2016 [8]

## 1.5 Χαρακτηριστικά ποιότητας πετρελαίου κίνησης

Το σημαντικότερο από εμπορικής πλευράς μέσο απόσταγμα πετρελαίου, είναι το πετρέλαιο κίνησης (diesel). Την διεθνή του ονομασία την οφείλει στον εφευρέτη του κινητήρα με το αυτό όνομα. Ο Rudolph Diesel κατοχύρωσε την ευρεσιτεχνία του για κινητήρα εσωτερικής καύσης με υψηλή σχέση συμπίεσης (σε αντίθεση με τους προϋπάρχοντες κύκλου Otto) το 1892. Βέβαια, για την ιστορική ακρίβεια δεν πρέπει να μη συμπεριληφθούν οι αντίστοιχες παράλληλες μελέτες και κατασκευές του Herbert Akroyd Stuart (Μεγάλη Βρετανία, 1891). Η ευρεσιτεχνία του Diesel είναι η περίφημη No 67207.

Για την παραγωγή ντίζελ με προδιαγραφές για χειμώνα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3(β), είναι απαραίτητη μείωση του θείου και η μετατροπή των παραφινών για να βελτιωθούν οι ιδιότητες ψυχρης ροής. Επίσης, είναι απαραίτητο να διατηρηθεί ή να βελτιωθεί ο αριθμός κετανίου με υψηλής απόδοσης παραγωγή ντίζελ.



Σχήμα 1.3: (α) Η ευρεσιτεχνία του Rudolph Diesel και (β) Η τεχνολογία παραγωγής ντίζελ με προδιαγραφές για το χειμώνα [3].

## 1.6 Αρχές λειτουργίας του κινητήρα Diesel

Η δημιουργία ενός κινητήρα εσωτερικής καύσης που θα τροφοδοτείται με πετρέλαιο και όχι με βενζίνη διατηρεί ακόμη και σήμερα το όνομα του Γάλλου ευρεσιτέχνη στο προσκήνιο. Στην προσπάθεια να κατανοήσει κανείς τη διαφορετικότητα ενός κινητήρα diesel, ίσως θα πρέπει να ξεκινήσει από τη διαδικασία ανάφλεξης.

Σε αντίθεση με τους βενζινοκινητήρες, όπου στην παραπάνω διαδικασία ο πρωταγωνιστικός ρόλος ανήκει στους σπινθηριστήρες και σε ένα συχνά ευάλωτο ηλεκτρικό κύκλωμα, οι κινητήρες diesel αρκούνται στη θερμοκρασία που δημιουργεί η συμπίεση του αέρα στο εσωτερικό των θαλάμων καύσης.

Από τη στιγμή, λοιπόν, που ο αέρας εισέλθει στους κυλίνδρους του κινητήρα, συμπιεστεί και η θερμοκρασία του φτάσει ακόμη και τους 900 βαθμούς Κελσίου, έρχεται η σειρά του καυσίμου να εισέλθει στους θαλάμους καύσης μέσω μίας κοινής γραμμής υψηλής πίεσης (Common Rail), η οποία ελέγχεται –όπως και στους βενζινοκινητήρες άμεσου ή έμμεσου ψεκασμού, από μία ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου.

Τα μόρια πετρελαίου αναφλέγονται προκαλώντας την έκρηξη του μείγματος και την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας που μετατρέπεται σε κινητική και μεταφέρεται μέσω του συστήματος μετάδοσης στους τροχούς. Η υψηλή συμπίεση (η δυνατότητα του εμβόλου να αυξάνει σε υψηλά επίπεδα την πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης) αποτελεί μία από τις βασικές αρχές λειτουργίας ενός κινητήρα diesel, απαιτώντας ταυτόχρονα μία ανθεκτικότερη κατασκευή που θα αντεπεξέλθει στις δυνάμεις που αναπτύσσονται στο εσωτερικό της και εξασφαλίζοντας την υψηλή θερμοδυναμική απόδοση ή αν προτιμάτε την περιορισμένη κατανάλωση καυσίμου που χαρακτηρίζει τους πετρελαιοκινητήρες. Στην ακανόνιστη ανάφλεξη του καυσίμου κατά την είσοδο του στους κυλίνδρους οφείλονται οι κρότοι και οι κραδασμοί που παράγει η λειτουργία ενός κινητήρα diesel. Ψεκασμοί που πραγματοποιούνται νωρίτερα από τον προκαθορισμένο χρόνο ομαλοποιούν τη διαδικασία ανάφλεξης, περιορίζουν το θόρυβο, τους κραδασμούς και την παραγωγή οξειδίων του αζώτου. Αναπόσπαστο τμήμα των σύγχρονων και κατά κανόνα υπερτροφοδοτούμενων κινητήρων diesel αποτελούν τα φίλτρα συγκράτησης των μικροσωματιδίων, που στο παρελθόν δημιουργούσαν το αποκρουστικό φαινόμενο του μαύρου καπνού. Η σημαντικότερη διαφορά του κινητήρα diesel σε σχέση με τον βενζινοκινητήρα, είναι η υψηλή σχέση συμπίεσης.

Η σχέση συμπίεσης είναι ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνει το μίγμα του καυσίμου, όταν το έμβολο βρίσκεται στο κάτω νεκρό σημείο, προς τον όγκο στον οποίο συμπιέζεται το ίδιο μίγμα, όταν το έμβολο έρχεται στο άνω νεκρό σημείο. Ενώ οι βενζινοκινητήρες λειτουργούν με σχέση συμπίεσης ανάμεσα στο 8,5:1 με 12:1, οι κινητήρες diesel λειτουργούν με σχέση συμπίεσης που κυμαίνεται από 16:1 έως 25:1. Στην περίπτωση του κινητήρα diesel, δεν χρησιμοποιείται εκνεφωτής (καρμπυρατέρ) για την ανάμιξη του καυσίμου με τον αέρα πριν την εισαγωγή του στον θάλαμο καύσης, αλλά η

έγχυση του καυσίμου γίνεται άμεσα ή έμμεσα στον θάλαμο καύσης, όπου συναντά τον θερμό και συμπιεσμένο αέρα και έτσι επιτυγχάνεται αυτανάφλεξή του. Ακολουθούν διαγράμματα με τις διαφορετικές φάσεις (χρόνους) λειτουργίας ενός τετράχρονου κινητήρα diesel και ενός βενζινοκινητήρα [9].

Για την έγχυση του καυσίμου στο χώρο καύσης απαιτείται αντλία, λόγω του ότι κατά τη στιγμή της έγχυσης του καυσίμου επικρατεί μέσα στον κύλινδρο υψηλή πίεση. Η αντλία καταθλίβει το καύσιμο στην απαιτούμενη υψηλή πίεση και ρυθμίζει την ποσότητα του καυσίμου που θα εγχυθεί. Επειδή, για την καλή καύση, το πετρέλαιο πρέπει να έχει διασπαστεί σε λεπτότατα σταγονίδια χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό διάφορες τεχνικές ή μέθοδοι. Η πιο συνήθης μέθοδος είναι η μηχανική έγχυση του καυσίμου με εγχυτήρα διαμέσου ενός στενού ακροφυσίου, δημιουργούμενου έτσι νέφους σταγονιδίων. Για την πλήρη καύση των σταγονιδίων του πετρελαίου χρησιμοποιούνται διάφορα συστήματα. Συνήθως, στο άνω μέρος του σώματος του κυλίνδρου υπάρχει προθάλαμος, ο οποίος συγκοινωνεί με τον κύριο θάλαμο καύσης της μηχανής με στενή δίοδο ή οπές μικρού μεγέθους. Μέσα στον προθάλαμο καύσης καταλήγει το ακροφύσιο της έγχυσης [10]. Εγχυτήρες καυσίμων υπάρχουν σε πολλούς τύπους, όλοι όμως βασίζονται στην ίδια γενική αρχή λειτουργίας, αλλά ο καθένας τους έχει τη δική του κατασκευαστική μορφή, η οποία εξαρτάται από τον τύπο και τις ειδικές συνθήκες λειτουργίας της μηχανής, στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Το καύσιμο υψηλής πίεσης μετά την αντλία εισέρχεται στον εγχυτήρα.

Στο Σχήμα 1.4 (α) παρουσιάζεται η τομή ενός τυπικού συστήματος κυλίνδρου και πιστονιού ενός πετρελαιοκινητήρα, στο οποίο διακρίνονται τα βασικά μέρη αυτού και τα χαρακτηριστικά μεγέθη.

**1<sup>ος</sup> Χρόνος (Αναρρόφηση ή Εισαγωγή)** Κατά το πρώτο χρόνο το έμβολο κινείται από το ΑΝΣ στο ΚΝΣ. Η βαλβίδα εισαγωγής είναι ανοιχτή, ενώ η βαλβίδα εξαγωγής και ο εγχυτήρας είναι κλειστά. Λόγω του κενού που δημιουργείται μέσα στον κύλινδρο κατά την κάθοδο του εμβόλου, προκαλείται αναρρόφηση ποσότητας φρέσκου αέρα στον κύλινδρο διαμέσου της ανοιχτής βαλβίδας εισαγωγής. Η διεργασία αναρρόφησης του αέρα διακόπτεται όταν το έμβολο φθάσει στο ΚΝΣ. Τη στιγμή εκείνη, η βαλβίδα εισαγωγής κλείνει αυτόματα, εγκλωβίζοντας έτσι τον αναρροφηθέντα αέρα στον κύλινδρο.

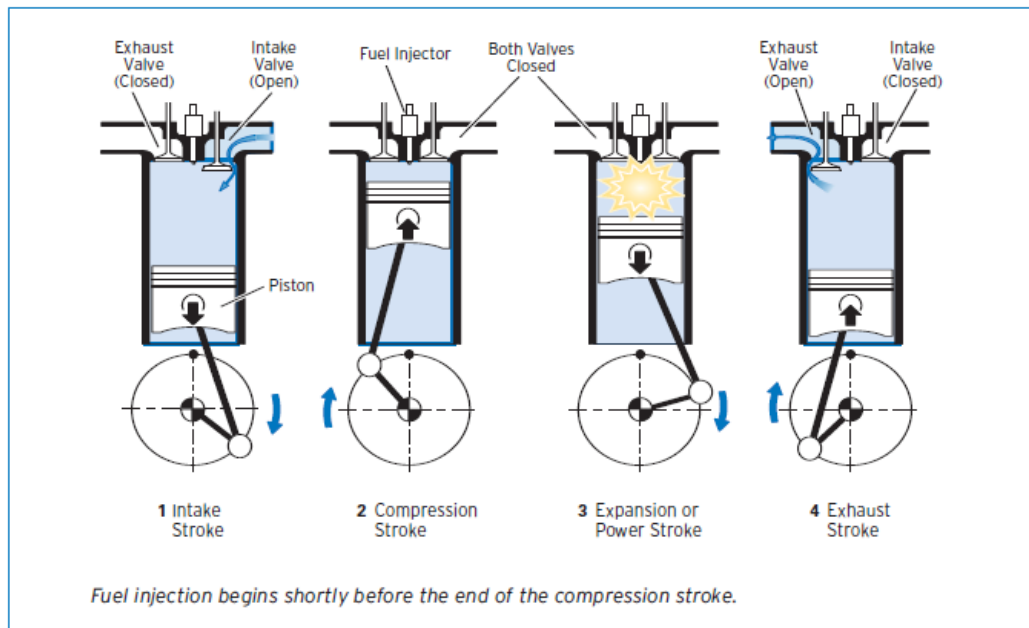
**2<sup>ος</sup> Χρόνος (Συμπίεση)** Κατά το δεύτερο χρόνο, το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ. Οι δύο βαλβίδες της μηχανής είναι κλειστές, το ίδιο και ο εγχυτήρας. Καθώς το έμβολο ανέρχεται, ο αέρας που είναι εγκλωβισμένος στον κύλινδρο αρχίζει να συμπιέζεται και εισρέει στον προθάλαμο. Ο αέρας γίνεται πολύ θερμός, φτάνοντας στη μέγιστη θερμοκρασία περίπου 900 οC, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία ανάφλεξης του πετρελαίου



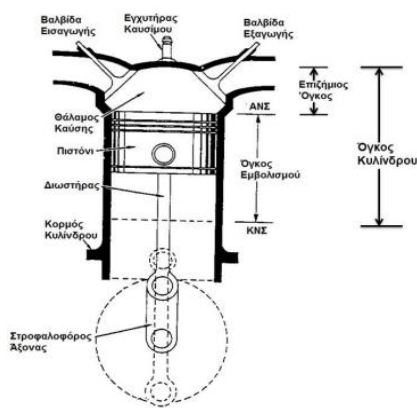
**3<sup>ος</sup> Χρόνος (Καύση και Εκτόνωση)** Κατά τον τρίτο χρόνο, και οι δύο βαλβίδες της μηχανής είναι κλειστές. Καθώς το έμβολο φτάνει στο ΑΝΣ και η θερμοκρασία έχει φτάσει στη μέγιστη τιμή της, αρχίζει η έγχυση του πετρελαίου στον προθάλαμο, η οποία συνεχίζεται και κατά το 1/10 περίπου προς τα κάτω διαδρομής του εμβόλου. Το πετρέλαιο αναμειγνυόμενο με το θερμό αέρα αυτανάφλεγεται και αρχίζει η καύση του. Το καιόμενο μείγμα μέσα στον προθάλαμο, εκτονούμενο, εισέρχεται με στροβιλώδη ροή στο θάλαμο καύσης της μηχανής. Με τη ροή αυτή επιτυγχάνεται καλύτερη ανάμειξη και συνεπώς, πληρέστερη καύση του πετρελαίου. Τα υψηλής πίεσης αέρια ωθούν το έμβολο με δύναμη προς τα κάτω και αυτό με τη σειρά του αναγκάζει το στροφαλοφόρο άξονα να περιστραφεί παράγοντας έτσι κινητήριο έργο κατά τη διάρκεια εκτόνωσης του συστήματος.

Η καύση στους νηζελοκινητήρες πραγματοποιείται σε στάδια που περιλαμβάνουν φυσικές και χημικές διεργασίες. Οι φυσικές διεργασίες περιλαμβάνουν το στροβιλισμό και τη δημιουργία μίγματος αέρα – καυσίμου καθώς και τη δημιουργία πίεσης και της θερμοκρασίας που απαιτούνται για να γίνουν οι χημικές αντιδράσεις. Οι χημικές διεργασίες ξεκινούν με την αυτανάφλεξη του καυσίμου και προχωρούν στην πλήρη καύση του καυσίμου που απελευθερώνει την θερμική ενέργεια [11].

**4<sup>ος</sup> Χρόνος (Εξαγωγή)** Κατά τον τέταρτο χρόνο το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ. Η βαλβίδα εισαγωγής και εγχυτήρας είναι κλειστά, ενώ η βαλβίδα εξαγωγής ανοίγει λίγο πριν το έμβολο φθάσει στο ΑΝΣ και ο κύλινδρος επικοινωνεί με το περιβάλλον. Έτσι καθώς το έμβολο ανέρχεται, τα καυσαέρια αναγκάζονται να εξέλθουν από τον κύλινδρο στην ατμόσφαιρα διαμέσου της ανοιχτής βαλβίδας εξόδου. Τέλος, όταν το έμβολο φθάσει στο ΑΝΣ η βαλβίδα εξαγωγής κλείνει και ανοίγει η βαλβίδα εισαγωγής νέου φρέσκου αέρα για να ακολουθήσει επόμενος κύκλος λειτουργίας της μηχανής.

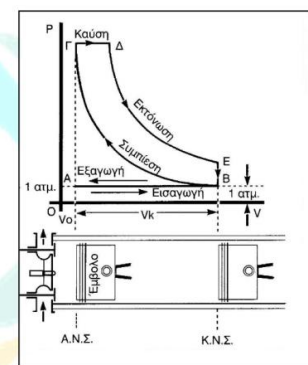


(α)



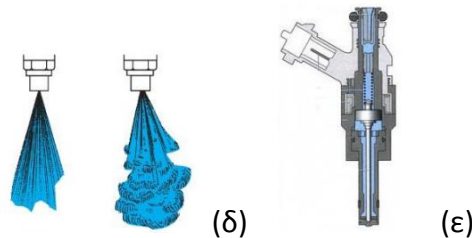
(β)

- ❖ 1<sup>ος</sup> χρόνος: (ΑΒ) ισοβαρής εισαγωγή αέρα. (ΑΝΣ→ΚΝΣ)
- ❖ 2<sup>ος</sup> χρόνος: (ΒΓ) αδιαβατική συμπίεση. (ΚΝΣ→ΑΝΣ)
- ❖ 3<sup>ος</sup> χρόνος: ΑΝΣ ψεκασμός καυσίμου, έναρξη ισοβαρούς καύσης, αδιαβατική εκτόνωση. (ΓΔΕ) (ΑΝΣ→ΚΝΣ)
- ❖ 4<sup>ος</sup> χρόνος: (ΕΑ) ισοβαρής εξαγωγή καυσαερίων. (ΚΝΣ→ΑΝΣ)



P-VΔιάγραμμα

(γ)



(δ)

(ε)

**Σχήμα 1.4:** (α) Τρόπος λειτουργίας πετρελαιοκινητήρα. [12], [13], (β) Τομή Συστήματος Κυλίνδρου Πιστονιού Πετρελαιοκινητήρα, (γ) Ο θεωρητικός κύκλος λειτουργίας τετράχρονου κινητήρα diesel, (δ) Καλή και Χαμηλή ποιότητα αποτυπώματος έγχυσης στο σύστημα ψεκασμού κατά τον τρίτο χρόνο [14] (ε) Τυπικός εγχυτήραςκαυσίμου .

**Πίνακας 1.1:** Έλεγχος ποιότητας των χαρακτηριστικών του πετρελαίου κίνησης [15].

Παράμετρος	Μονάδα	Όρια <sup>(1)</sup>		Μέθοδος <sup>(2)</sup>
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Αριθμός κετανίου <sup>(3)</sup>		51,0	-	EN ISO 5165
Δείκτης κετανίου		46,0	-	EN ISO 4264 [16]
Απόσταξη				EN ISO 3405
-συμπύκνωμα στους 250°C	% (v/v)	-	65	
-συμπύκνωμα στους 350°C	% (v/v)	85	-	
-συμπύκνωμα 95% (v/v) στους <sup>(4)</sup>	°C	-	360	
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m <sup>3</sup>	820	845	EN ISO 3675 <sup>(5)</sup>
				EN ISO 12185
Ιξώδες κιν. στους 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες <sup>(6)</sup>	% m/m	-	8	EN 12916 <sup>(7)</sup>
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων <sup>(8)</sup>	% (v/v)	-	7	EN 14078

<sup>(1)</sup> Οι τιμές που αναφέρονται στην προδιαγραφή είναι «αληθείς τιμές». Κατά τον καθορισμό των οριακών τιμών τους εφαρμόστηκαν οι όροι του ISO 4259 «Προϊόντα πετρελαίου – Καθορισμός και εφαρμογή δεδομένων ακριβείας σχετικά με τις μεθόδους δοκιμής», ενώ στον καθορισμό ελάχιστης τιμής έχει ληφθεί υπόψη μία ελάχιστη διαφορά 2R άνω του μηδενός (R = αναπαραγωγιμότητα). Τα αποτελέσματα των μεμονωμένων μετρήσεων ερμηνεύονται βάσει των κριτηρίων που περιγράφονται στο ISO 4259.

<sup>(2)</sup> Μέθοδοι δοκιμών είναι εκείνες που καθορίζονται στο EN 590:2009. Είναι δυνατόν να θεσπίζεται αναλυτική μέθοδος η οποία καθορίζεται ειδικά προς αντικατάσταση του προτύπου EN 590:2009, εφόσον μπορεί να αποδειχθεί ότι η νέα μέθοδος παρέχει τουλάχιστον την ίδια ακρίβεια και τουλάχιστον το ίδιο επίπεδο πιστότητας με την αναλυτική μέθοδο που αντικαθιστά.

<sup>(3)</sup> Σε περίπτωση αμφισβήτησης, για τον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν έγκυρες εναλλακτικές μέθοδοι, οι οποίες διαθέτουν έγκυρη δήλωση αξιοπιστίας, σε συμφωνία με το EN ISO 4259 και για τις οποίες υπάρχει τεκμηριωμένη αξιοπιστία τουλάχιστον ίση με αυτή της μεθόδου αναφοράς EN ISO 5165. Το λαμβανόμενο από εναλλακτική μέθοδο αποτέλεσμα να έχει σχέση με το αποτέλεσμα της μεθόδου αναφοράς δυνάμενη να αποδειχθεί.

<sup>(4)</sup> Για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου είναι απαραίτητα και τα αποστάγματα 10%, 50%, 90% v/v.

<sup>(5)</sup> Σε περίπτωση διαφωνίας θα χρησιμοποιείται η μέθοδος EN ISO 3675.

<sup>(6)</sup> Για τους σκοπούς της παρούσας απόφασης, ορίζονται ως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες το σύνολο των περιεχόμενων αρωματικών υδρογονανθράκων μείον τους περιεχόμενους μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες, όταν και οι δυο προσδιορίζονται με τη μέθοδο EN 12916.

<sup>(7)</sup> Η μέθοδος EN 12916 δεν είναι δυνατόν να διαχωρίσει πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων.

<sup>(8)</sup> Οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων θα πρέπει να πληρούν τις απαιτήσεις του προτύπου ΕΛΟΤ EN 14214.

Περιεκτικότητα σε θείο <sup>(9)</sup>	mg/kg	-	10	EN ISO 20846
Σημείο ανάφλεξης	°C	55	-	EN ISO 2719
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)	% m/m	-	0,30 <sup>(10)</sup>	EN ISO 10370
Τέφρα	% m/m	-	0,01	EN ISO 6245
Νερό	mg/kg	-	200	EN ISO 12937 ASTM D 1796
Αιωρούμενα σωματίδια	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3 ώρες σε 50 °C)	Διαβάθμιση	Κλάση 1		EN ISO 2160
Αντοχή στην οξείδωση	g/m <sup>3</sup>	-	25	EN ISO 12205
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60 °C	μm	-	460	EN ISO 12156-1
Θερμοκρασία απόφραξης ψυχρού φίλτρου (τη χειμερινή περίοδο υπάρχει εσωτερική προδιαγραφή σημείο θόλωσης +5 °C) (CFPP) °C, μεγ. 1/10 – 31/3 1/4 – 30/9	-5 +5	-5 --		EN 116

(9) Σύμφωνα με το άρθρο 4 παράγραφος 1 της αποφ. ΑΧΣ 291/2003 το αργότερο από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2005, πρέπει να διατίθεται στην αγορά και να είναι διαθέσιμο σε κατάλληλα ισόρροπη γεωγραφική βάση, στην ελληνική επικράτεια, ντίζελ με μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο 10mg/kg. Επιπλέον, και με την επιφύλαξη της επανεξέτασης που προβλέπεται στο άρθρο 9 παράγραφος 1 της οδηγίας 2003/17/ΕΚ, μέχρι την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2009, όλα τα καύσιμα ντίζελ που διατίθενται στην αγορά, στην ελληνική επικράτεια, πρέπει να έχουν μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο 10 mg/kg.

(10) Το όριο του ανθρακούχου υπολείμματος (0,3% m/m μέγιστο) ισχύει για πετρέλαιο στο οποίο δεν έχει γίνει προσθήκη βελτιωτικού καύσεως. Στις περιπτώσεις που το ευρισκόμενο ποσοστό του ανθρακούχου υπολείμματος είναι μεγαλύτερο από το ανωτέρω όριο, θα πρέπει να γίνεται ανίχνευση παρουσίας νιτρικών παραγώγων με τη βοήθεια της μεθόδου EN ISO 13759. Όταν διαπιστώνεται η παρουσία βελτιωτικού καύσεως, τότε δεν θα λαμβάνεται υπόψη το όριο αυτό. Πάντως η χρήση προσθέτων δεν απαλλάσσει τα διυλιστήρια από την απαίτηση του 0,30% m/m μέγιστο ανθρακούχου υπολείμματος προ της προσθήκης βελτιωτικών.

Το πετρέλαιο κίνησης που διατίθεται στην ελληνική επικράτεια, ως προς το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP), για τη χρονική περίοδο από 1 Απριλίου έως 30 Σεπτεμβρίου (θερινή περίοδος) είναι κλάσης A, ενώ για τη χρονική περίοδο από 1 Οκτωβρίου έως 31 Μαρτίου (χειμερινή περίοδος) είναι κλάσης C. Επιτρέπεται για ένα δεκαπενθήμερο η διατήρηση κατ' ανοχή, του ορίου της προηγούμενης περιόδου. Αυτό δεν ισχύει για τα διυλιστήρια, τα οποία από 1 Οκτωβρίου οφείλουν να παραδίδουν πετρέλαιο με χαρακτηριστικά ροής της χειμερινής περιόδου.

**Πίνακας 1.2:** Απαιτήσεις εξαρτώμενες από τις κλιματολογικές συνθήκες [15].

Παράμετρος	Μονάδα	Όρια		Μέθοδος
		Κλάση A	Κλάση C	
Θερμοκρασία αποφράξεως ψυχρού φίλτρου (CFPP)	°C	+5	-5	EN 116

## 1.7 Εισαγωγικά στοιχεία για τη στατιστική αξιολόγηση των πειραματικών μετρήσεων

Η αξιολόγηση μιας μεθόδου επιτυγχάνεται μέσω προσδιορισμού στατιστικών παραμέτρων που προκύπτουν από τις πειραματικές μετρήσεις. Η ακρίβεια (accuracy) και η πιστότητα (precision) συνιστούν τα δύο βασικά σύνολα αξιολόγησης της μεθόδου [17].

### ❖ ΑΚΡΙΒΕΙΑ-ACCURACY

Αναφέρεται στη διαφορά (σφάλμα, error ή bias) μεταξύ του μέσου όρου (mean)  $\bar{x}$ , μιας σειράς μετρήσεων και της τιμής  $\mu$ , η οποία γίνεται αποδεκτή ως η αληθής (true) ή ορθή (correct) τιμή της μετρούμενης ποσότητας. Χρησιμοποιείται επίσης για τη διαφορά μεταξύ μιας τιμής  $x_i$  και της  $\mu$ .

Η απόλυτη ακρίβεια του μέσου όρου δίνεται από τη διαφορά

$$\bar{x} - \mu$$

Και μιας ιδιαίτερης τιμής από τη διαφορά

$$x_i - \mu$$

Η ακρίβεια σχετίζεται με τη συμφωνία μεταξύ της μετρούμενης συγκεντρώσεως και της «αληθούς τιμής» (true value).

Οι κύριοι περιορισμοί στην ακρίβεια προέρχονται από:

α) Τα τυχαία σφάλματα (random errors)

β) Τα συστηματικά σφάλματα (bias) μιας αναλυτικής μεθόδου (θετική ή αρνητική απόκλιση του μέσου αναλυτικού αποτελέσματος από τη γνωστή ή θεωρούμενη αληθή τιμή).

Μια ακριβής (accurate) μέτρηση είναι αυτή που στερείται συστηματικού σφάλματος και είναι επαναλήψιμη (precise).

Η διαφορά ( $x_{\text{mean}} - \mu$ ) (συστηματικό σφάλμα, bias) της μεθόδου εκφράζει την ορθότητα (trueness) της μεθόδου.

Σφάλμα μέτρησης =  $(x_i - \mu) = (x_i - x_{\text{mean}}) + (x_{\text{mean}} - \mu) =$   
(τυχαίο σφάλμα) + (bias)

Ακρίβεια μέτρησης = (επαναληψιμότητα μεθόδου) +(ορθότητα μεθόδου)

Η ακρίβεια παρουσιάζεται:

- Ως εκατοστιαία ανάκτηση (%Recovery) της γνωστής ποσότητας του αναλύτη που προστέθηκε στο δείγμα.
- Ως η διαφορά μεταξύ του μέσου όρου των τιμών που βρέθηκαν από την εφαρμογή της ελεγχόμενης μεθόδου σε ένα δείγμα και της παραδεκτής αληθούς τιμής (accepted true value) (τιμή του δείγματος αναφοράς ή τιμή που βρέθηκε από την εφαρμογή μιας ανεξάρτητης μεθόδου) μαζί με τα όρια εμπιστοσύνης.

#### ❖ ΠΙΣΤΟΤΗΤΑ PRECISION

Είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο-και μερικές φορές (κακώς) το αποκλειστικό – χαρακτηριστικό ποιότητας (κριτήριο) ποιότητας μιας αναλυτικής μεθόδου.

Η πιστότητα εκφράζει την προσέγγιση της συμφωνίας μεταξύ των επαναλαμβανόμενων αποτελεσμάτων της μεθόδου. Η πιστότητα μπορεί να περιγραφεί ως η ποσότητα που μετρά τη διασπορά (dispersion) των αποτελεσμάτων όταν η αναλυτική μεθοδολογία επαναλαμβάνεται σε ένα δείγμα.

Η διασπορά των αποτελεσμάτων προκαλείται από διάφορες τυχαίες πηγές και θα βρίσκεται γύρω από την αναμενόμενη τιμή του αποτελέσματος εάν δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα. Στην ανάλυση θεωρείται ότι η διασπορά είναι τέτοια έτσι, ώστε να περιγράφεται ως μια τυχαία κατανομή (normal distribution ή Gaussian)

Στην πράξη γίνονται περιορισμένες παρατηρήσεις (μετρήσεις) και λαμβάνονται ως εκτιμήτριες των: •  $\mu$  (αληθής τιμή): ο μέσος όρος (mean)  $x_{\text{mean}}$  •  $\sigma$  (τυπική απόκλιση πληθυσμού): η τυπική απόκλιση  $s$  ή SD. Συχνά ως εκτιμήτρια της  $s$  μπορεί να ληφθεί από το εύρος (range) των μετρήσεων.

Υποσύνολα της πιστότητας είναι:

Επαναληψιμότητα (Repeatability)

Αναπαραγωγιμότητα (Reproducibility)

- **ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ – REPEATABILITY**

Ορίζεται ως το μέτρο της διασποράς των αποτελεσμάτων διαδοχικών ελέγχων στο ίδιο δείγμα, που εκτελούνται κάτω από τις ίδιες συνθήκες, δηλ. ίδια μέθοδος ελέγχου, ίδιος αναλυτής, ίδια συσκευή, ίδιο εργαστήριο και βραχύ χρονικό διάστημα.

- **ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ-REPRODUCIBILITY:**

Το μέτρο της διασποράς μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο στο ίδιο δείγμα, κάτω από διαφορετικές συνθήκες, δηλ. διαφορετικός

αναλυτής, διαφορετικές συσκευές, διαφορετικές παρτίδες αντιδραστηρίων, διαφορετικούς χρόνους.

- Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα (στο ίδιο εργαστήριο) [αναφέρεται και ως Intermediate Precision– Ενδιάμεση Πιστότητα]
- Διεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα (σε διαφορετικά εργαστήρια).

## 1.8 Ντίζελ και ρύπανση της ατμόσφαιρας

Για τη σχέση μεταξύ ντίζελ και ρύπανσης της ατμόσφαιρας έχει δημιουργηθεί μια ολόκληρη μυθολογία στη χώρα μας, με αποτέλεσμα τον πλήρη αποπροσανατολισμό του κοινού, που πρέπει να φαντάζεται τον κινητήρα ντίζελ κάπως σαν... τέρας της αποκαλύψεως. Σ' αυτό συμβάλλει και το γεγονός ότι τα καυσαέρια του κακοσυντηρημένου και παλιού ντίζελ είναι ορατά, λόγω της ύπαρξης σ' αυτά αρκετού καπνού, και ο κόσμος βλέπει σύννεφα από τέτοια καυσαέρια να εκτοξεύονται εναντίον του από τα ταξί, τα λεωφορεία και τα φορτηγά. Χωρίς κανείς όμως να σκέπτεται, ότι αν τα ίδια οχήματα είχαν βενζινοκινητήρες θα ρύπαιναν το ίδιο ή και περισσότερο την ατμόσφαιρα, αφού και πάλι θα ήταν παλιά, αρρύθμιστα και κακοσυντηρημένα. Με τη διαφορά ότι ο θάνατος σ' εκείνη την περίπτωση θα ήταν... αόρατος, μια κι οι βενζινοκινητήρες δεν εκπέμπουν ορατούς ρύπους.

Ποιά είναι λοιπόν η αλήθεια; Ας δούμε κατ' αρχάς τι ακριβώς εκπέμπει ο κινητήρας ντίζελ. Το μεγαλύτερο μειονέκτημά του είναι η εκπομπή καπνού, που είναι χαρακτηριστικό της καύσης των «βαρέων» καυσίμων και που στον ντίζελ κινητήρα οφείλεται στην έλλειψη ομοιογένειας του καυσίμου μίγματος. Από την άλλη πλευρά, ο ντίζελ εκπέμπει πολύ μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα, σ' αντίθεση με το βενζινοκινητήρα, γιατί λειτουργεί με μεγάλη περίσσεια αέρα ενώ για το σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα χρειάζεται έλλειψη αέρα. Τέλος, όπως ακριβώς και ο βενζινοκινητήρας, έτσι και ο ντίζελ εκπέμπει άκαυτους υδρογονάνθρακες και οξείδια του αζώτου. Οι μεν άκαυτοι υδρογονάνθρακες είναι λιγότεροι από του βενζινοκινητήρα, ενώ τα οξείδια του αζώτου είναι λιγότερα ή περισσότερα ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα (ιδιαίτερα αυξάνεται π.χ. η εκπομπή τους κατά την επιτάχυνση με πλήρες φορτίο). Εκείνο που έχει όμως σημασία, δεν είναι μόνο η περιεκτικότητα των διαφόρων ρύπων στα καυσαέρια του κάθε κινητήρα, αλλά και η συνολική ποσότητα καυσαερίων που εκπέμπουν. Γιατί αυτό είναι τελικά που δείχνει και το βαθμό ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Ένας κινητήρας μπορεί να έχει σε μια συγκεκριμένη ποσότητα καυσαερίων μικρότερο ποσοστό κάποιου ρύπου, αλλά αν εκπέμπει διπλάσια συνολική ποσότητα καυσαερίων από έναν άλλο, εκπέμπει τελικά και μεγαλύτερη ποσότητα απ' αυτόν το ρύπο. Και η συνολική ποσότητα των καυσαερίων εξαρτάται φυσικά από την κατανάλωση καυσίμου. Εκεί είναι και το ισχυρό σημείο του ντίζελ, αφού η κατανάλωσή του είναι πολύ χαμηλότερη απ' αυτήν του βενζινοκινητήρα. Και η σύγκριση μεταξύ των δύο δεν είναι δίκαιο να γίνεται παρά μόνο ως προς την ποσότητα του κάθε

ρύπου που εκπέμπουν σε μια συγκεκριμένη διαδρομή. Όσον αφορά την επεξεργασία των καυσαερίων, πρέπει να πούμε ότι οι καταλύτες τριών δρόμων που χρησιμοποιούνται στους βενζινοκινητήρες για την εξουδετέρωση όλων των βασικών ρύπων δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους ντίζελ γιατί για τη λειτουργία τους χρειάζεται πλούσιο ή στοιχειομετρικό μίγμα, δηλαδή με ανεπαρκές ή το ακριβώς απαιτούμενο οξυγόνο, ενώ ο ντίζελ όπως προαναφέραμε λειτουργεί πάντα με περίσσεια αέρα, άρα και οξυγόνου. Έτσι στον ντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο καταλύτης για την εξουδετέρωση των υδρογονανθράκων. Για τη μείωση όμως της εκπομπής οξειδίων του αζώτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολύ πιο εύκολα στον ντίζελ η επανακυκλοφορία των καυσαερίων, η διοχέτευση δηλαδή ενός μέρους των καυσαερίων και πάλι προς τον κύλινδρο αντί προς το περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή μειώνει τη συγκέντρωση του οξυγόνου στο μίγμα και τις θερμοκρασίες καύσης, με συνέπεια τη μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου, ενώ μειώνει βέβαια και τις συνολικά εκπεμπόμενες ποσότητες καυσαερίων (αφού ένα μέρος τους ανακυκλώνεται). Το γεγονός, ότι ο ντίζελ δεν ρυπαίνει περισσότερο από το βενζινοκινητήρα αποδεικνύεται κι από τα όρια εκπομπής ρύπων των νέων ευρωπαϊκών κανονισμών αλλά και των αμερικανικών, που προβλέπονται τα ίδια και για τους βενζινοκινητήρες και για τους ντίζελ, παρόλο που στους δεύτερους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταλύτες τριών δρόμων. Στην Ευρώπη μάλιστα οι μικροί ντίζελ αντιμετωπίζονται αυστηρότερα από τους βενζινοκινητήρες, αφού το όριο των κυβικών για τα ελαστικότερα όρια εκπομπών ρύπων της μικρής κατηγορίας είναι 1400 κ.εκ. και για τους ντίζελ. Κάτι που σημαίνει στην πράξη ότι όλοι οι ντίζελ τοποθετούνται στην επόμενη κατηγορία, αφού δεν υπάρχει σχεδόν κανένας κάτω από 1400 κ. εκ., μια και ο ντίζελ χρειάζεται μεγαλύτερη χωρητικότητα από το βενζινοκινητήρα για την παραγωγή της ίδιας ισχύος.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Οι ιδιότητες κάθε καυσίμου επιδρούν σημαντικά ή λιγότερο σημαντικά στην απόδοση και λειτουργία των κινητήρων αλλά και των μηχανημάτων που το χρησιμοποιούν. Οι ιδιότητες χωρίζονται σε πρωτεύουσες και δευτερεύουσες. Πρωτεύουσα χαρακτηρίζεται μια ιδιότητα που καθορίζεται από το καύσιμο ως «ολότητα». Αντίθετα δευτερεύουσα είναι η ιδιότητα που καθορίζεται από την παρουσία ή την απουσία συγκεκριμένων ποσοτήτων από συγκεκριμένα συστατικά.

*Πίνακας 2.1: Συσχέτιση των Ιδιοτήτων του Πετρελαίου στην Απόδοση [18]*

Ιδιότητα	Κατηγορία Ιδιότητας	Επίδραση στην Απόδοση	Χρονικό Διάστημα Επίπτωσης
Σημείο Ανάφλεξης	Δευτερεύουσα	Ασφάλεια στην Χρήση και την Αποθήκευση. Δεν σχετίζεται άμεσα με την απόδοση του κινητήρα	-
Νερό & Υπόστημα	Δευτερεύουσα	Επιδρά στα Φίλτρα Καυσίμου και τους Εγχυτήρες	Μακροπρόθεσμο
Πτητικότητα	Πρωτεύουσα	Επιδρά στην ευκολία έναυσης & στον καπνό	Μεσοπρόθεσμο
Ιξώδες	Πρωτεύουσα	Επιδρά στον Ατομισμό του Καυσίμου & στην λίπανση του Συστήματος Τροφοδοσίας	Μεσοπρόθεσμο & Μακροπρόθεσμο
Τέφρα	Δευτερεύουσα	Μπορεί να καταστρέψει το σύστημα Έγχυσης και να προκαλέσει επικαθίσεις στο Θάλαμο Καύσης	Μακροπρόθεσμο
Θείο	Δευτερεύουσα	Επηρεάζει τον σχηματισμό εκπομπών Σωματιδίων, Φθορά Κυλίνδρου και σχηματισμό Επικαθίσεων	Σωματίδια, Άμεση Φθορά, Μακροπρόθεσμο
Διάβρωση Χαλκού	Δευτερεύουσα	Δείχνει την τάση για Διαβρωτική Δράση στα μεταλλικά μέρη	Μακροπρόθεσμο
Αριθμός Κετανίου	Πρωτεύουσα	Μετρά την Ποιότητα Έναυσης. Επηρεάζει την Ψυχρή Εκκίνηση, την Καύση & τις Εκπομπές	Άμεσο
Σημείο Θόλωσης & Σημείο Ροής	Δευτερεύουσα	Επηρεάζει την λειτουργία σε Χαμηλές Θερμοκρασίες	Άμεσο

Υπόλειμμα	Δευτερεύουσα	Επηρεάζει την τάση για δημιουργία κωκ του καυσίμου και μπορεί να σχετίζεται με τις Επικαθίσεις στον' κινητήρα.	Μακροπρόθεσμο
Θερμογόνος Δύναμη	Πρωτεύουσα	Επηρεάζει την Οικονομία	Άμεσο
Πυκνότητα	Πρωτεύουσα	Επηρεάζει την Θερμογόνο Ικανότητα	Άμεσο
Σταθερότητα	Δευτερεύουσα	Πιθανότητα να σχηματίσει αδιάλυτα κατά την Χρήση ή την Αποθήκευση	Μακροπρόθεσμη
Λιπαντική Ικανότητα	Δευτερεύουσα	Επηρεάζει την Αντλία Καυσίμου και την φορά του εγχυτήρα	Μακροπρόθεσμη
Ικανότητα Διαχωρισμού του Νερού	Δευτερεύουσα	Επηρεάζει την δυνατότητα να παράγουμε «Στεγνά» Καύσιμα.	

## 2.1 Ποιότητα ανάφλεξης

Η ποιότητα ανάφλεξης του πετρελαίου diesel, δηλαδή η ευκολία με την οποία αναφλέγεται μέσα στο θάλαμο καύσης, εκφράζεται με τον αριθμό κετανίου και είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των καυσίμων diesel, αφού επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα και τις εκπομπές ρύπων. Αυξημένος αριθμός κετανίου έχει θετική επίδραση στην ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα και βοηθά στη μείωση του θορύβου καύσης. Επιπλέον, η αύξηση του αριθμού κετανίου οδηγεί σε μικρότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και σωματιδίων, χωρίς όμως κάποια αυστηρή συσχέτιση, αφού αυτοί οι ρύποι φαίνεται ότι εξαρτώνται περισσότερο από τον κινητήρα. Η επίδραση του αριθμού κετανίου είναι πιο σημαντική για τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων. Οι επιδράσεις της μεταβολής του αριθμού κετανίου φαίνεται επίσης ότι δεν είναι γραμμικές, με την έννοια ότι η θετική επίδραση της αύξησης του αριθμού κετανίου μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός κετανίου.

Στην πράξη, η σχέση συμπίεσης του κινητήρα μεταβάλλεται για να δώσει περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης του υπό δοκιμή καυσίμου ανάμεσα σε περιόδους ανάφλεξης από δύο μίγματα των προτύπων αναφοράς, υψηλότερης και χαμηλότερης ποιότητας ανάφλεξης από το καύσιμο δοκιμής, τα οποία διαφέρουν λιγότερο από 5 μονάδες αριθμού κετανίου. Ο αριθμός κετανίου αγνώστων καυσίμων υπολογίζεται με παρεμβολή μεταξύ της υψηλότερης και της χαμηλότερης σχέσης συμπίεσης. Τα προβλήματα, πάντως, που συνδέονται με τη μέτρηση αυτή, καθώς και η μικρή της ακρίβεια, έχουν οδηγήσει τους ερευνητές στην ανάπτυξη νέων μεθόδων προσδιορισμού του αριθμού κετανίου χωρίς κινητήρα. Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο επιτρέπει τη χρήση τέτοιων μεθόδων, αρκεί να συσχετίζονται με την πρότυπη μέθοδο. Η προδιαγραφή για τον αριθμό κετανίου του diesel που διακινείται στα κράτη-μέλη ΕΕ αυξήθηκε το 2000 από 49 σε 51.

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με τη μετωπική πτητικότητα του καυσίμου, και καθορίζει εν μέρει τα ελαφρύτερα συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μια προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, και αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά (βενζίνη) [19].

Προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D 93 όπου το δείγμα θερμαίνεται με αργό, σταθερό ρυθμό με συνεχή ανάδευση. Μια μικρή φλόγα κατευθύνεται στο δείγμα με στιγμιαία διακοπή της ανάλυσης. Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί του διαλύματος φλέγονται.

## 2.2 Προσδιορισμός αριθμού Κετανίου.

Ο αριθμός κετανίου εκφράζει την ετοιμότητα ενός πετρελαίου να αναφλεγεί όταν ψεκάζεται σε έναν κινητήρα. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη. Ο αριθμός κετανίου ενός καυσίμου προσδιορίζεται σε κινητήρα CFR και ορίζεται με σύγκριση της ποιότητας ανάφλεξης κάτω από πρότυπες συνθήκες λειτουργίας, με δύο γνωστά καύσιμα αναφοράς γνωστού αριθμού κετανίου. Τα καύσιμα αναφοράς ετοιμάζονται με ανάμιξη κανονικού δεκαεξανίου (κετανίου), που έχει εξ' ορισμού αριθμό κετανίου 100, με επτά-μέθυλο-εννεάνιο, που έχει αριθμό κετανίου 15. Η κλίμακα του αριθμού κετανίου είχε αρχικά οριστεί με βάση το κετάνιο και το α-μεθυλο-ναφθαλένιο (αριθμός κετανίου 0), αλλά το τελευταίο αντικαταστάθηκε το 1964 γιατί παρουσίαζε προβλήματα στην ανάφλεξη στον πρότυπο κινητήρα. Ο αριθμός κετανίου προκύπτει επομένως από τη σχέση :

$$[\text{Αριθμός Κετανίου}] = [\% \text{ κετάνιο}] + 0,15 \times [\% \text{ επτά-μέθυλο-εννεάνιο}]$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι πολύ υψηλός αριθμός κετανίου θα οδηγούσε σε νωρίτερη ανάφλεξη πριν την εισαγωγή του εύφλεκτου μίγματος, κάτι το οποίο θα επηρέαζε δυσμενώς την απόδοση της καύσης, τις εκπομπές καυσαερίων καθώς και τα θερμικά και μηχανικά φορτία.

## 2.3 Προσδιορισμός δείκτη κετανίου

Η ανάγκη χρήσης κινητήρα για τον προσδιορισμό της ποιότητας ανάφλεξης των καυσίμων diesel, έχει κάνει τη μέθοδο του αριθμού κετανίου μη ελκυστική. Ο δείκτης κετανίου είναι μια προσπάθεια πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης με αρκετά καλή ακρίβεια. Η προσπάθεια αυτή έδωσε μια σχέση η οποία έγινε επίσημη μέθοδος ASTM D4737, που χρησιμοποιεί τρία σημεία της καμπύλης απόσταξης και την πυκνότητα του καυσίμου. Η σχέση αυτή είναι :

$$CCI = 45,2 + 0,0892 \cdot (T_{10} - 215) + 0,131 \cdot (T_{50} - 260) + 0,901 \cdot (T_{50} - 260) \cdot B + 0,0523 \cdot (T_{90} - 310) - 0,42 \cdot (T_{90} - 310) \cdot B + 0,00049 \cdot (T_{10} - 215)^2 - 0,00049(T_{90} - 310)^2 + 107 \cdot B + 60 \cdot B^2$$

όπου

$$B = [\exp(-0,0035 \cdot D_N)] - 1, D_N = d - 850,$$

$$d = \text{Πυκνότητα ( kg/m}^3, 15^\circ\text{C)},$$

$$T_i = \text{Θερμοκρασία ανάκτησης (}^\circ\text{C) ( i = 10\%, 50\%, 90\% )}$$

Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η μέθοδος για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου δεν είναι πάντα καλή προσέγγιση του αριθμού κετανίου και ειδικότερα:

- Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καύσιμα που περιέχουν πρόσθετα για τη βελτίωση του αριθμού κετανίου. Αυτό είναι προφανές, αφού ο προσδιορισμός του δείκτη κετανίου στηρίζεται στην πυκνότητα και την πτητικότητα του καυσίμου, ιδιότητες οι οποίες ουσιαστικά δεν αλλάζουν με την ενσωμάτωση του προσθέτου στο καύσιμο. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί, σε συνδυασμό με τον αριθμό κετανίου, για την εύρεση υπερβολικής ποσότητας βελτιωτικού αριθμού κετανίου ώστε το καύσιμο να πληροί τις προδιαγραφές.

- Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καθαρούς υδρογονάνθρακες ή σε καύσιμα που προέρχονται από λιγνίτη. Αυτό συμβαίνει γιατί η μέθοδος βασίζεται σε μια μήτρα καυσίμων diesel της αγοράς και διυλιστηριακών καυσίμων.

- Δεν παρέχει ακρίβεια όταν χρησιμοποιείται σε υπολειμματικά καύσιμα ή αργό πετρέλαιο για το λόγο που αναφέρθηκε προηγουμένως.

## 2.4 Προσδιορισμός πυκνότητας

Αυτή η ιδιότητα των προϊόντων πετρελαίου, μπορεί μερικές φορές να εκφραστεί σαν Ειδικό Βάρος (Σχετική Πυκνότητα), που είναι ο λόγος της πυκνότητας του προϊόντος προς αυτήν ίσου όγκου νερού στην ίδια θερμοκρασία, συνήθως 60°F (15,6°C).

Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Η σχέση για την πυκνότητα ανάλογα με την κατηγορία είναι : παραφινικοί < ναφθениκοί < αρωματικοί, Επίσης αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο, αυξάνει την πυκνότητα του υδρογονάνθρακα.

Η πυκνότητα προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D1298 , όπου ένα υγρόμετρο, το οποίο είναι ένας ζυγισμένος και βαθμονομημένος πλωτήρας, τοποθετείται στο υγρό, για να δώσει ανάγνωση στο σημείο στο οποίο η κλίμακα συναντά την επιφάνεια του υγρού. Η διόρθωση της ανάγνωσης είναι αναγκαία αν η θερμοκρασία του δείγματος δεν είναι η θερμοκρασία αναφοράς των 15,6 °C .

## 2.5 Προσδιορισμός πτητικότητας

Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός πετρελαίου, εκφράζονται σε όρους θερμοκρασίας στην οποία αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες από ένα δείγμα του καυσίμου, υπό ελεγχόμενη θέρμανση και εντός πρότυπης συσκευής.

Η απόσταξη, ή περιοχή βρασμού του καυσίμου, επηρεάζει και άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Η απόσταξη του diesel γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-86.

Πάνω από τους 370°C, υπάρχει η πιθανότητα της αποσύνθεσης ή πυρόλυσης του καυσίμου, που τερματίζουν τη διεργασία της απόσταξης. Όμως αν δεν παρατηρηθεί πυρόλυση, είναι δυνατόν να συνεχιστεί ως τους 400°C. Οι θερμοκρασίες ανάκτησης του 10% και 90% ή 95% χρησιμοποιούνται συχνά αντί του αρχικού και τελικού σημείου βρασμού, σαν πιο ρεαλιστικές ενδείξεις της μετωπικής πτητικότητας και της πτητικότητας ουράς του καυσίμου. Τα σημεία ζέσεως των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο τους δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Αντίθετα, αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο αυξάνει το σημείο ζέσης του μορίου.

## 2.6 Προσδιορισμός δείκτη Diesel

Ο δείκτης diesel είναι ένας εμπειρικός τρόπος πρόβλεψης της ποιότητας ανάφλεξης ενός καυσίμου, μέσω του σημείου ανιλίνης και του βάρους API. Ο δείκτης diesel υπολογίζεται από τη σχέση:

$$DI = (AP * API) / 100 * DI$$

Όπου **AP** το σημείο ανιλίνης (F°) και  $API = [141,5 / \text{ειδ. βάρος}_{(15,6/15,6)}] - 131,5$

Ο δείκτης diesel προβλέπει με αρκετά καλή ακρίβεια τον αριθμό κετανίου καυσίμων που δεν περιέχουν βελτιωτικά του αριθμού κετανίου.

## 2.7 Προσδιορισμός θείου

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου απ' το οποίο προήλθε. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο σαν ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες, και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Οι κύριες κατηγορίες θειούχων ενώσεων που περιέχονται στα Ντίζελ είναι : Μερκαπτάνες, Σουλφίδια , Δισουλφίδια, Θειοφαίνια, Βενζοθειοφαίνια, Διβενζοθειοφαίνια.

Ενώσεις με θείο (συνήθεις)

Υδρόθειο H<sub>2</sub>S (ανόργανη ένωση που υπάρχει στα πετρελαιοειδή)

- Μερκαπτάνες (mercaptans) RSH
- Σουλφίδια (sulfides) RSR

- Δισουλφίδια (disulfides) R-S-S-R
- Σουλφονικά οξέα (sulfonic acids) ROSO<sub>2</sub>H
- Σουλφοξείδια (sulfoxides) RSOR
- Σουλφόνες / θειοφένειο

Ειδικά χαρακτηριστικά θειούχων οργανικών ουσιών:

- Οσμή
- Διαβρωτική ικανότητα
- Οξειδωση
- Προϊόντα καύσης (SO<sub>2</sub>)

Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης, οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής για να μπορέσουν να ικανοποιήσουν τα αυστηρά όρια που ισχύουν. Η αποθείωση είναι ιδιαίτερα δύσκολη όσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού καυσίμου που πρέπει να επιτευχθεί.

Προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D 5453 όπου το θείο (S) μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία και εκπέμπει φθορισμό τον οποίο μετράμε.

## 2.8 Προσδιορισμός Τέφρας και Εξανθράκωμα

Τα καύσιμα diesel κίνησης μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών που μπορεί να οδηγήσουν στον σχηματισμό τέφρας κατά την κάυση, όπως αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου, καθώς και φθορά στο έμβολο ή τα ελατήρια. Η τέφρα εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό στη συνολική μάζα του καυσίμου.

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

Η μέθοδος που προσδιορίζονται είναι η ASTM D 482 όπου το δείγμα φέρεται σε κατάλληλο δοχείο φλέγεται και καίγεται μέχρι μόνο τέφρα και άνθρακας να παραμείνουν. Αυτό το ανθρακικό υπόλειμμα μετατρέπεται περαιτέρω σε τέφρα με θέρμανση σε πυριατήριο στους 775 ° C. Ύστερα ψύχεται και ζυγίζεται.

## 2.9 Προσδιορισμός Νερού και Υποστήμματος

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως από το πετρέλαιο κίνησης. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και

μεταφοράς. Η ύπαρξη νερού στο καύσιμο υποβοηθά την ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων που μπορεί να οδηγήσουν σε φραγή των φίλτρων καυσίμου. Το υπόστημα που εμφανίζεται στο πετρέλαιο κίνησης είναι κυρίως ανόργανης προέλευσης : σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης. Οργανικό υπόστημα μπορεί να εμφανιστεί από τη συσσωμάτωση ολεφινών από πυρολυμένα gasoil, ή από βακτηριακή δράση. Το νερό και το υπόστημα συμβάλλουν στη φραγή των φίλτρων των δικτύων διανομής και μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα λόγω διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού. Ο σχηματισμός γαλακτωμάτων του καυσίμου με νερό μπορεί να δώσει μια οπτική θολρότητα, κάτι που προκαλεί προβλήματα διάθεσής του στην αγορά. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων.

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό τους είναι η ASTM D1796 όπου ίσοι όγκοι πετρελαίου κίνησης και τολουολίου κορεσμένο σε νερό εισάγονται σε φυγόκεντρο κωνικού σχήματος. Ύστερα από χρόνο φυγοκέντρισης δέκα λεπτών σε  $rcf=500-800$  εξάγεται το δείγμα και το νερό με το υπόστημα θα έχουν μεταφερθεί προς το κάτω μέρος του σωλήνα όπου διαβάζεται η στάθμη του.

## 2.10 Προσδιορισμός διάβρωσης

Ένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα καύσιμο diesel είναι η εξασφάλιση ότι δεν προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης, διανομής και τροφοδοσίας, στον κινητήρα ή στον καυστήρα. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητα από συγκεκριμένες ενώσεις θείου που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα.

Προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D130 όπου ένα φύλλο χαλκού βυθίζεται στο δείγμα συγκεκριμένου όγκου που θερμαίνεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ύστερα, απομακρύνεται το χάλκινο φύλλο, πλένεται και συγκρίνεται με τα πρότυπα διάβρωσης των φύλλων χαλκού ASTM.

## 2.11 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης, Σημείου Θόλωσης και Σημείου Ροής

Το θερμικό (ενεργειακό) περιεχόμενο είναι μια βασική ιδιότητα ενός καυσίμου. Είναι μια μέτρηση της ενέργειας που ελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης. Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου επηρεάζεται και από την περιεκτικότητά του σε θείο, νερό και τέφρα.

Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Η μέθοδος δίνει τα πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων παραφίνης δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου.

Το σημείο ροής δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Το πρόβλημα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι ότι δίνουν δύο ακραίες θερμοκρασίες: αυτή της εμφάνισης των πρώτων κρυστάλλων παραφίνης και αυτή στην οποία η διαχωρισμένη παραφίνη δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό. Καμία από τις δύο δοκιμές δε δίνει την ενδιάμεση θερμοκρασία στην οποία η ποσότητα της παραφίνης είναι ικανή να εμποδίσει τη ροή σε ένα σύστημα τροφοδοσίας κινητήρα . Το σημείο θόλωσης υποεκτιμά τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου, ενώ αντίθετα το σημείο ροής τις υπερεκτιμά.

## **2.12 Προσδιορισμός Ιδιοτήτων Ροής σε Χαμηλές Θερμοκρασίες**

Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στο πετρέλαιο κίνησης λόγω της πολύ καλής ποιότητας ανάφλεξής τους. Η ύπαρξη όμως μεγάλων μορίων παραφίνης παρουσιάζει το πρόβλημα του διαχωρισμού της σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός αυτός προκαλεί προβλήματα στο σύστημα διανομής του καυσίμου και είναι φυσικά ανεπιθύμητος. Η λειτουργία ενός οχήματος ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη και γι' αυτό το λόγο, το πρόβλημα της ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες αντιμετωπίζεται με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων. Τα πρόσθετα αυτά είναι συνήθως πολυμερή που δεν επιτρέπουν τη συσσωμάτωση των κρυστάλλων παραφίνης σε μορφή που δεν επιτρέπει τη ροή του καυσίμου. Η έρευνα πάνω στην ανάπτυξη νέων προσθέτων για τη βελτίωση των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι συνεχής και εστιάζεται στην εύρεση προσθέτων που να καθιστούν το καύσιμο ικανό να ρέει σε όσο δυνατό χαμηλότερη θερμοκρασία.

## **2.13 Πρόσθετα του πετρελαίου κίνησης**

Πρόκειται για ενώσεις που χρησιμοποιούνται στο πετρέλαιο κίνησης ως πρόσθετα για να βελτιώσουν τις ιδιότητές τους και να παραχθούν έτσι τελικά προϊόντα που να πληρούν τις ισχύουσες προδιαγραφές και να προσφέρουν σταθερή και ικανοποιητική χρήση στους κινητήρες και στις εγκαταστάσεις θέρμανσης.

Τα περισσότερα από τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται σχετίζονται με την βελτίωση του αριθμού κετανίου του καυσίμου, ενώ υπάρχουν και άλλα που επιδρούν σε ιδιότητες όπως η λιπαντική ικανότητα, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διαβρωτικότητα. Τελευταία εξετάζονται και οξυγονούχα πρόσθετα [20], [21].

## **2.14 Χημεία και κινητική μονάδων υδρογονοαποθείωσης (HDS)**

Τα καύσιμα ντήζελ περιέχουν πολύπλοκο μείγμα από μεγάλη ποικιλία θειούχων ενώσεων με διαφορετικές δραστηριότητες. Για να επιτευχθεί μεγαλύτερος βαθμός



αποθείωσης του ντήζελ απαιτείται κατανόηση των τύπων των ενώσεων θείου που υπάρχουν στις τροφοδοσίες ντήζελ, της αντιδραστικότητά τους, της πορείας αντίδρασης, της κινητικής και του μηχανισμού HDS, και των παραγόντων που επηρεάζουν την αντιδραστικότητα των ενώσεων θείου στις τροφοδοσίες ντήζελ, συμπεριλαμβανομένων των σημαντικών επιδράσεων αναστολής. Τα θέματα αυτά συζητούνται αναλυτικά σε αυτή την ενότητα.

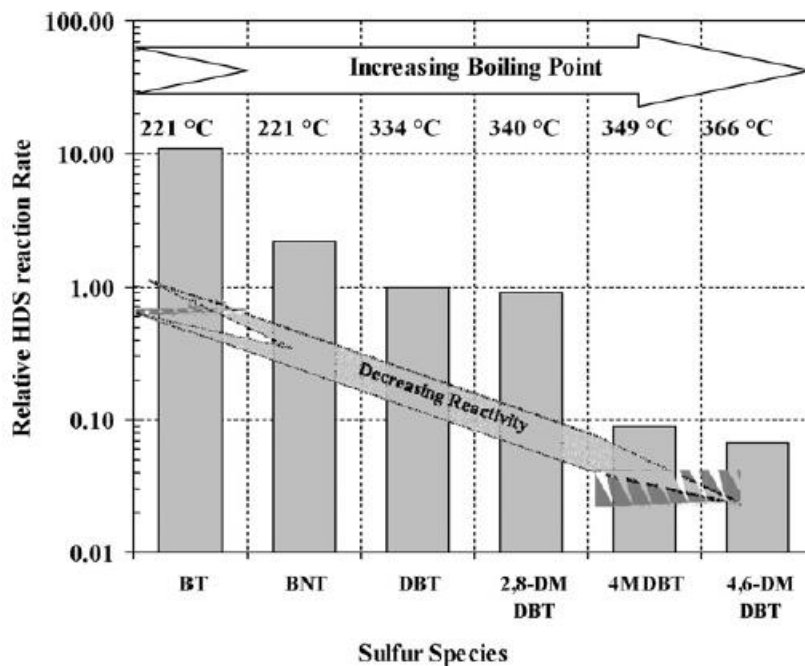
## 2.15 Θειούχες ενώσεις στις τροφοδοσίες ντήζελ

Με τη χρήση αναλυτικών τεχνικών έχει βρεθεί ότι οι τροφοδοσίες ντήζελ περιέχουν μεγάλο αριθμό μεμονωμένων ενώσεων θείου οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει βενζοθειοφαινικά (BT) με υποκαταστάτες αλκυλίου που περιέχουν 1-7 άνθρακες και η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει διβενζοθειοφαινικό (DBT) με υποκαταστάτες αλκυλίου που περιέχουν 1-5 άτομα άνθρακα. Η κατανομή των αλκυλικών BT και αλκυλοβρωμοδιφαινυλαιθέρων είναι σύμφωνη με τα σημεία βρασμού τους. Τα Cx-BTs συγκεντρώνονται κυρίως σε κλάσματα με σημεία βρασμού <300 °C και τα Cx-DBT σε βρασμό με κλάσμα πάνω από 300 °C. Το κλάσμα 300-340 °C περιέχει υψηλή συγκέντρωση σε C1-C2 DBT μαζί με C5 και C6-BTs.

Οι δύο αυτές ομάδες ενώσεων θείου είναι συνήθως παρούσες στα διάφορα gas oils (SRGO, LCO, CGO), αλλά η κατανομή μεταξύ αυτών των συστατικών διαφοροποιείται στις εκάστοτε γραμμές τροφοδοσίας [22]. Η κατανομή των ενώσεων θείου κυρίως εξαρτάται από την προέλευση του πετρελαίου. Ο τύπος και ο όγκος διαφόρων ρευμάτων τροφοδοσίας μέσα στην τροφοδοσία του ντήζελ έχει επίσης ισχυρή επίδραση στις συγκεντρώσεις των διαφόρων τύπων ενώσεων θείου.

## 2.16 Αντιδραστικότητα των ενώσεων θείου

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι οι σχετικές αντιδραστικότητες των διαφορετικών ενώσεων θειοφαινικού θείου είναι σημαντικά διαφορετικές [23], [24]. Το Σχήμα 2.1 δείχνει διάφορες ενώσεις θείου και τους σχετικούς ρυθμούς αντίδρασης ως συνάρτηση του σημείου βρασμού.



**Σχήμα 2.1:** Αντιδραστικότητα διαφόρων ενώσεων θείου και το σημείο βρασμού τους [25].  
(Καταλύτης: CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; T = 350 °C; P = 10 MPa.)

Είναι προφανές ότι τα βενζοθειοφαίνια και τα αλκυλο-παράγωγά τους μπορούν να αποθειωθούν με ταχύτερο ρυθμό από τα DBT και τα DBT αλκυλίου. Μεταξύ των διαφόρων ισομερών των DBT αλκυλίων, εκείνων που περιέχουν αλκυλομάδες κοντά στην ομάδα θείου γνωστά ως -DBTs, (π.χ. 4-MDBT, 4,6-DMDBT, 4,6-MEDBT) είναι λιγότερο δραστικά και πιο δύσκολο να αποθειωθούν [26]. Το μέγεθος της αλκυλομάδας στη κοντά στο άτομο θείου βρέθηκε να έχει μεγάλη επίδραση στο μόριο DBT στην αντιδραστικότητα των DBTs αλκυλίου [27]. Έτσι, η μετατροπή του 4,6-DiPrDBT βρέθηκε 7 φορές μικρότερη από εκείνη του 4,6-DMDBT. Η αντίσταση αυτού του αλκυλ υποκατεστημένου DBTs στις διεργασίες αποθείωσης έχει προταθεί να οφείλεται σε στερεοχημική παρεμπόδιση που παρεμποδίζει την αλληλεπίδραση μεταξύ του ατόμου θείου και τη δραστική θέση του καταλύτη. Οι ομάδες μεθυλίου που υπάρχουν στους αρωματικούς δακτυλίους είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων. Από τους Kabe et. al [24], προτάθηκε ότι τα 4-MDBT και 4,6-DMDBT μπορούν να απορροφηθούν σε μεγαλύτερο βαθμό από το DBT στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω των π ηλεκτρονίων στον αρωματικό δακτύλιο και ότι η διάσπαση δεσμού C-S των προσροφημένων DBT διαταράσσεται από το στερεοχημική παρεμπόδιση από την ομάδα μεθυλίου.

Όταν η περιεκτικότητα σε θείο του καυσίμου ντίζελ πρέπει να μειωθεί σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα με καταλυτική υδρογονοκατεργασία, ακόμη και οι λιγότερο δραστικές ενώσεις θείου όπως το 4,6-DMDBT πρέπει να αφαιρεθούν. Μελέτες κινητικής με DBT και 4,6-DMDBT απέδειξαν ότι ο υποκαταστάτης αλκυλίου στις θέσεις 4 και 6 όχι μόνο μειώνουν συνολικά αντιδραστικότητα στην HDS, αλλά επίσης επηρεάζουν έντονα τους τρόπους αντίδρασης στην HDS του 4,6-DMDBT.

Το ντήζελ χαμηλού θείου τείνει να είναι πιο σταθερό καθώς η υδρογονοκατεργασία αφαιρεί το θείο και καταστρέφει πρόδρομα μη διαλυτά οργανικά σωματίδια. Η υδρογονοκατεργασία τείνει να καταστρέφει και φυσικά αντιοξειδωτικά. Για το λόγο αυτό είναι πολύ πιθανό να χρειάζεται στο χαμηλού θείου ντήζελ να προστεθεί σταθεροποιητής για την αποφυγή σχηματισμού υπεροξειδίων που είναι πρόδρομα διαλυτών κολλώδων ουσιών [13].

## 2.17 Αναμόρφωση των υδρογονοεπεξεργαστών για την παραγωγή ULSD

Έχει αναφερθεί από κατασκευαστές καταλυτών υδρογονοκατεργασίας η δυνατότητα των περισσότερων υδρογονοκατεργαστών που ήταν εγκατεστημένοι λόγω της απαίτησης του 1993 για χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (500ppm) να αναβαθμιστούν και να τροποποιηθούν κατάλληλα για ντήζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (10 ppm) με μέτρια αύξηση κεφαλαίου και λειτουργικού κόστους [28].

Τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας, η πηγή του (χωρίς να έχει γίνει καταλυτική επεξεργασία, να έχει επεξεργαστεί με θερμική πυρόλυση, να έχει επεξεργαστεί με υδρογονοδιάσπαση, υδρογονοκατεργασμένο κ.λπ.), οι περιορισμοί στην πίεση και η διαθεσιμότητα υδρογόνου στην υπάρχουσα μονάδα θα πρέπει να εξεταστούν διεξοδικά πριν εξεταστούν οι επιλογές αναμόρφωσης.

Οι αποφάσεις που πρέπει να ληφθούν υπόψη για το σχεδιασμό ανακαίνισης είναι [29]:

- Η χρήση πολύ δραστικών καταλυτών
- Η αύξηση της έντασης επεξεργασίας (αυξημένη θερμοκρασία, αυξημένη πίεση υδρογόνου, λιγότερο LHSV)
- Η αύξηση του όγκου του καταλύτη (με χρήση πρόσθετου αντιδραστήρα, πυκνή τροφοδοσία)
- Η απομάκρυνση του  $H_2S$  από την ανακύκλωση αερίου
- Η βελτίωση της κατανομής τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα με χρήση υψηλής αποδοτικότητας σχέσης ατμού/υγρού στις κλίνες
- Χρήση ευκολότερης τροφοδοσίας (μείωση του μέγιστου σημείου βρασμού της τροφοδοσίας)

Ο συνδυασμός των παραπάνω τεχνικών είναι απαραίτητος για την επίτευξη των απαραίτητων επιπέδων θείου με χαμηλό κόστος. Η επιλογή των διυλιστηρίων για τις κατάλληλες παραμετρους εξαρτάται από τον υπάρχοντα υδρογονοεπεξεργαστή, την ποιότητα του ρεύματος τροφοδοσίας, τη διαθεσιμότητα σε υδρογόνο και τις προδιαγραφές του προϊόντος.

## 2.18 Χρήση βελτιωμένων καταλυτών

Η χρήση βελτιωμένων καταλυτών υδρογονοκατεργασίας με υψηλή δραστικότητα μπορεί να βελτιώσει αισθητά την απόδοση της αποθείωσης των μονάδων σε λειτουργία. Οι σύγχρονοι καταλύτες έχουν κατά 40 με 100 % υψηλότερη απόδοση στην υδρογονοαποθείωση σε σύγκριση με αυτούς που χρησιμοποιούνταν τη δεκαετία του '90.

Η επιλογή καταλύτη ή συνδυασμού καταλυτών για να προκύψει ULSD ντήζελ εξαρτάται από την ποιότητα της τροφοδοσίας, τη διαθεσιμότητα σε υδρογόνο και σχεδιαστικές παραμέτρους για βέλτιστη απόδοση.

Με καταλύτες τύπου CoMo και NiMo έχει διαπιστωθεί σημαντική βελτίωση στις διαδικασίες υδρογονοαποθείωσης. Οι βασικές παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για την παραγωγή ULSD στους υδρογονοεπεξεργαστές gas oil είναι οι ακόλουθες [30]:

- Η δραστικότητα ή η απόδοση του καταλύτη στην αποθείωση του λιγότερο δραστικού στερεοχημικά παρεμποδισμένου αλκυλίου DBT.
- Η ποιότητα της τροφοδοσίας και ιδιαίτερα η συγκέντρωσή της σε παρεμποδιστικά συστατικά όπως είναι το άζωτο και τα αρωματικές χημικές ενώσεις, τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας, το εύρος απόσταξης κ.λ.π.
- Λειτουργικές παράμετροι και ιδιαίτερα η μερική πίεση του υδρογόνου.

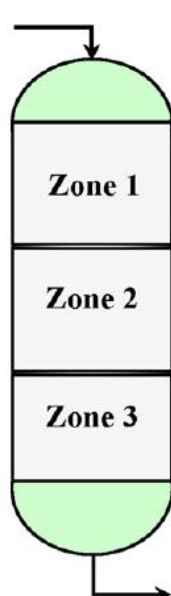
Η χρήση πακτομένων στρωμάτων καταλυτών NiMo και CoMo είναι δυνατή για κάποιες τροφοδοσίες ('κρακέ' τροφοδοσίες) για την επίτευξη βέλτιστης ισορροπίας χημικής δραστηριότητας και επιλεκτικότητας για την παραγωγή ULSD ντήζελ [31]. Η διαδικασία βέβαια αυτή απαιτεί μία μικρή αύξηση στις ανάγκες σε υδρογόνο. Η επιλογή καταλυτών για τα στρώματα εξαρτάται από τη χημεία της αντίδρασης των θειούχων ενώσεων σε διάφορα σημεία του αντιδραστήρα.

Σύμφωνα με τους Mayo et. al. [30] η προαναφερθήσα τεχνολογία οδήγησε στην επίτευξη των ακόλουθων στόχων στην παραγωγή ULSD ντήζελ:

- Μέγιστη υδρογονοαποθείωση με περιορισμένη κατανάλωση υδρογόνου
- Μέγιστη αύξηση αριθμού κετανίου μέχρι τα όρια της μονάδας υδρογόνου
- Μέγιστο μήκος κύκλου σε συγκεκριμένο στόχο περιεκτικότητας σε θείο
- Ταυτόχρονη επίτευξη του στόχου σε θείο και κέρδος όγκου.

Σύμφωνα με το Σχήμα 2,2 στη ζώνη 1 η πρωταρχική αντίδραση αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η υδρογονοαποθείωση. Ο ρυθμός αποθείωσης είναι γρήγορος και η περιεκτικότητα σε θείο πέφτει ραγδαία. Ταυτόχρονα, καταναλώνεται υδρογόνο και η μερική πίεση του υδρογόνου πέφτει. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της μερικής πέσης του υδρόθειου, κάτι που οδηγεί σε παρεμπόδιση της αντίδρασης. Καθώς ο ρυθμός της άμεσης

υδρογονοαποθείωσης μειώνεται το ρεύμα τροφοδοσίας κινείται προς τη ζώνη 2 όπου η προσοχή μετακινείται από την απομάκρυνση του θείου στην απομάκρυνση του αζώτου. Το οργανικό άζωτο είναι ο κύριος παράγοντας παρεμπόδισης στην αυξημένη απόδοση της αντίδρασης υδρογονοαποθείωσης. Μόλις ολοκληρωθεί αυτή η δράση, το ρεύμα εισάγεται στη ζώνη 3 όπου παρόλο που η μερική πίεση του υδρογόνου είναι στα χαμηλότερά της, ο καταλύτης δρα σε περιβάλλον απουσία αζώτου. Έτσι, ο ρυθμός υδρογόνωσης των αρωματικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων και των αρωματικών δακτυλίων των στερεοχημικά παρεμποδισμένων μορίων διβενζοθειοφαινίου, αυξάνεται. Τέλος, το ρεύμα εξάγεται ως ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.

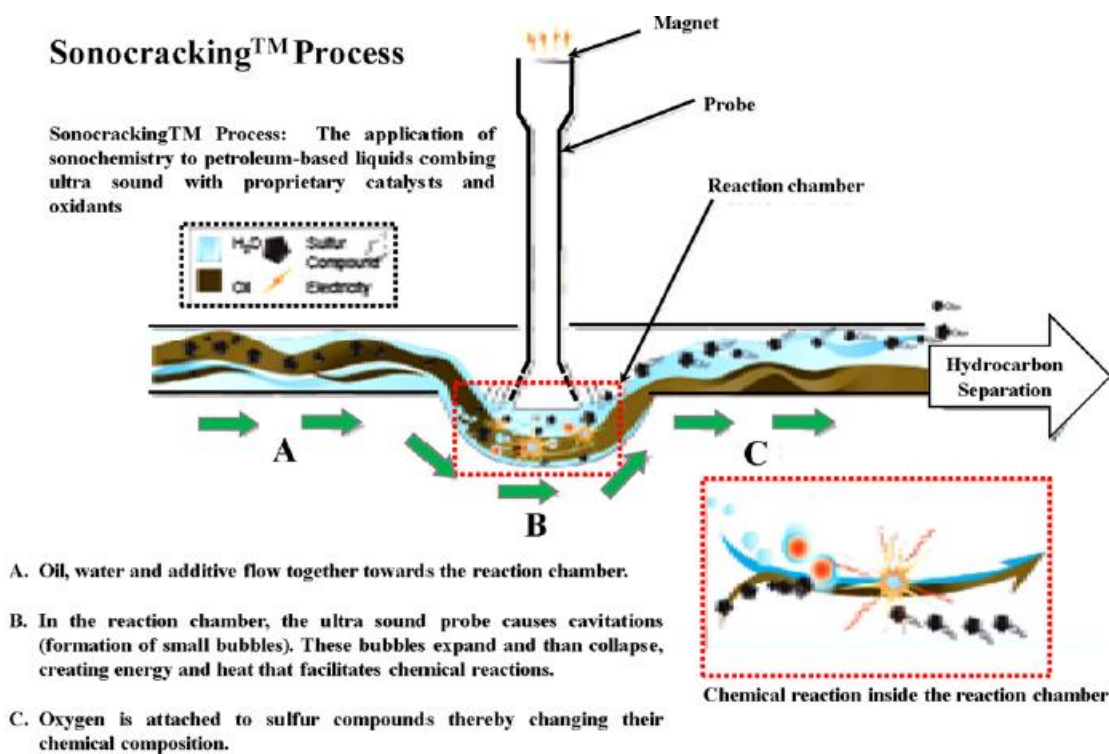


	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Sulfur content	High	Medium	Low
Nitrogen content	High	Medium-Low	Very Low
Poly aromatic	High	Medium-Low	Zero
H <sub>2</sub> S in gas	0-Medium	High	Highest
NH <sub>3</sub> in gas	0-Medium	Medium	High
H <sub>2</sub> in gas	High	Medium	Medium-Low
Main HDS reaction	Direct	Mainly Direct	Hydrogenation
Main HDS inhibitor	H <sub>2</sub> S	Organic Nitrogen	-
HDS reaction rate	Fast	Slow	Fast

Σχήμα 2.2: Παράδειγμα αντιδραστήρα τριών ζωνών [30].

## 2.19 Χρήση υπερήχων στην οξειδωτική αποθείωση

Η συγκεκριμένη διαδικασία [32] εφαρμόζει τεχνολογία υπερήχων για την οξειδωτική αποθείωση. Η ενέργεια των υπερήχων εφαρμόζεται για να αυξήσει το ρυθμό της αντίδρασης οξείδωσης των θειούχων ενώσεων στην τροφοδοσία ντήζελ. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται ως ο παράγοντας οξείδωσης παρουσία καταλύτη βολφραμίου-φωσφορικού οξέος. Οι υπέρηχοι προκαλούν σπηλαιώση στο ρεύμα νερού/ελαιωδών που σε συνδυασμό με τον παράγοντα οξείδωσης ενεργοποιούν τις αντιδράσεις οξείδωσης. Καθώς αναπτύσσονται οι φυσαλλίδες γίνονται ασταθείς και καταρρέουν προκαλώντας αύξηση θερμότητας και πίεσης μέσα και γύρω από κάθε φυσαλίδα, οδηγώντας σε εντατικές συνθήκες ανάμιξης. Αυτός ο συνδυασμός οδηγεί σε ταχεία ολοκλήρωση της αντίδρασης ακόμα και σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες.



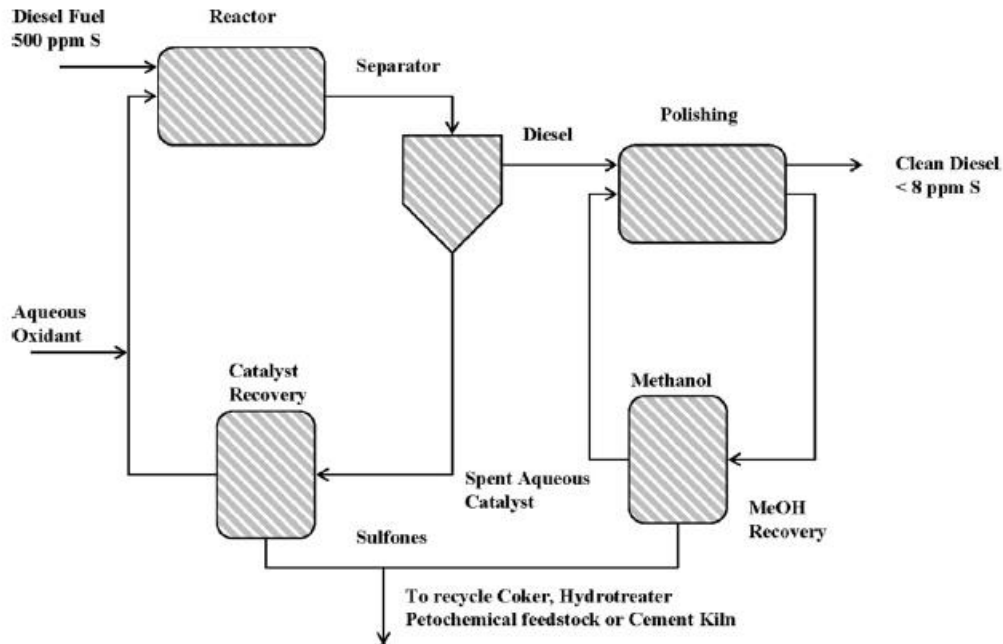
Σχήμα 2. 3: Επίδραση χρήσης υπερήχων στην οξειδωτική αποθείωση [32].

Για ελαφριά ντήζελ η τεχνολογία αυτή οδηγεί σε αποθείωση της τάξης των 10ppm σε θείο και κοστίζει κατά 50 % λιγότερο από την ισοδύναμη υδρογονοκατεργασία.

## 2.20 Οξείδωση θείου σε σουλφόνες με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου και φορμικού οξέος

Στη διεργασία αυτή [33] οι θειούχες ενώσεις που βρίσκονται στην τροφοδοσία ντήζελ οξειδώνονται σε σουλφόνες με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου-φορμικού

οξέος ως παράγοντα οξείδωσης. Το οξειδωμένο ντήζελ διαχωρίζεται πρώτα σε ένα διαχωριστή φάσεων, ξεπλένεται, ξηραίνεται και μεταφέρεται σε κλίνη αλουμίνας όπου διαχωρίζονται οι σουλφόνες με προσρόφηση. Η κλίνη αναγεννάται με πλύση με μεθανόλη. Η αντίδραση οξείδωσης λαμβάνει χώρα σε ήπιες θερμοκρασίες (<250°C) και ατμοσφαιρική πίεση. Οι ανακτόμενες σουλφόνες μπορούν να απορρηφθούν στον καυστήρα του διυλιστηρίου. Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας αυτής φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



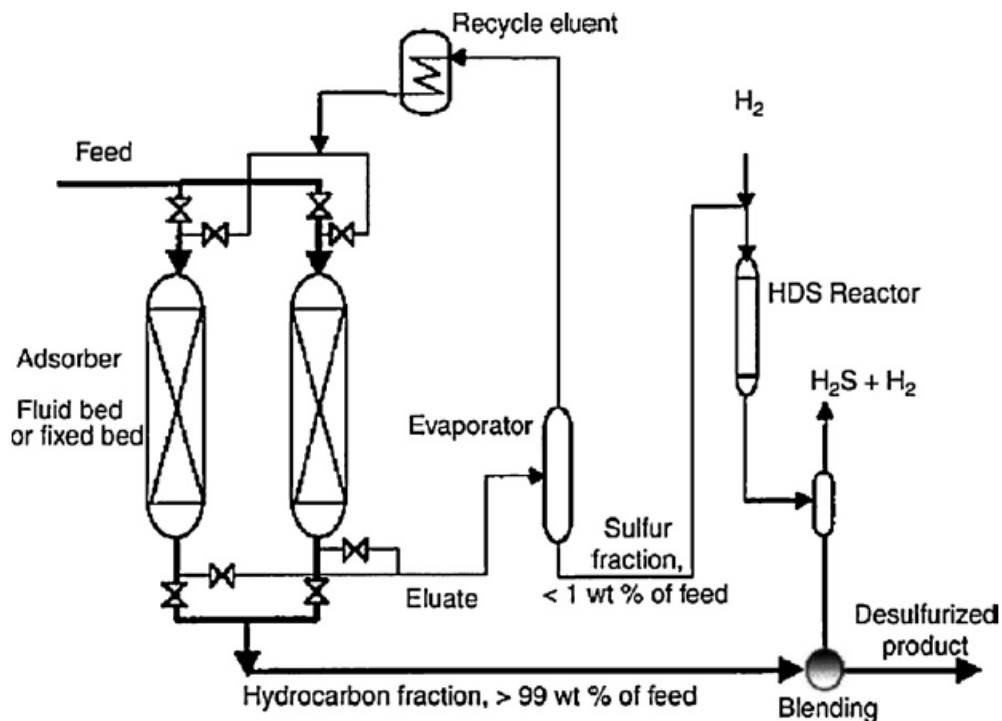
**Σχήμα 2.4:** Διάγραμμα απομάκρυνσης θειούχων ενώσεων από ντήζελ μετά από οξείδωσή τους σε σουλφόνες [33]

Με τη διαδικασία αυτή παράγεται ντήζελ με λιγότερο από 8 ppm περιεκτικότητα σε θείο από μία αρχική τροφοδοσία με 800 ppm. Οι θερμοκρασίες επεξεργασίας είναι χαμηλές, ο χρόνος παραμονής μικρός, δεν υπάρχουν εκπομπές και δεν απαιτείται υδρογόνο. Δεδομένου ότι απομακρύνονται μόρια τα οποία περιέχουν θείο όπως είναι οι σουλφόνες υπάρχουν μεγαλύτερες απώλειες σε όγκο ειδικά όταν η αρχική τροφοδοσία του ντήζελ έχει υψηλή περιεκτικότητα σε θείο.

## 2.21 Αποθείωση με φυσική προσρόφηση

Με αυτή τη μέθοδο, τα μόρια θείου στο ρεύμα τροφοδοσίας ντήζελ απομακρύνονται επιλεκτικά με προσρόφηση σε στερεό προσροφητή χωρίς μετατροπή. Ανάπτυξη προσροφητών με μεγάλη ικανότητα προσρόφησης, επιλεκτικότητα και αναγεννησιμότητα είναι η κύρια παράμετρος για μία επιτυχή διαδικασία αποθείωσης με προσρόφηση. Έχει γίνει δοκιμή με ποικιλία προσροφητών όπως είναι τα πορώδη υλικά, οι ζεόλιθοι, μίγματα οξειδίων μετάλλων, ενεργος άνθρακας κ.λ.π. σε ήπιες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τους Ma et. al. [34], έγινε επιλογή προσροφητών με υψηλή ικανότητα

προσρόφησης σε θείο και προτάθηκε μία νέα διαδικασία, η οποία συνδύαζε την επιλεκτική προσρόφηση για την απομάκρυνση του θείου, την ανάκτηση των συγκεντρωμένων θειούχων ενώσεων και την υδρογονοαποθείωση του κλάσματος συγκεντρωμένου θείου (Σχήμα 2.5).



**Σχήμα 2.5:** Προτεινόμενη διεργασία αποθείωσης με επιλεκτική προσρόφηση [34]

Για την επιλεκτική προσρόφηση ενώσεων αζώτου από ρεύματα υγρών υδρογονανθράκων μελετήθηκαν προσροφητές άνθρακα. Φωσφίδια νικελίου πάνω σε σωματίδια τιτανίας μεγάλης επιφάνειας έχουν μελετηθεί για την αποθείωση ντίζελ σε επίπεδα ULSD.

## 2.22 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

### Καθυστέρηση ανάφλεξης

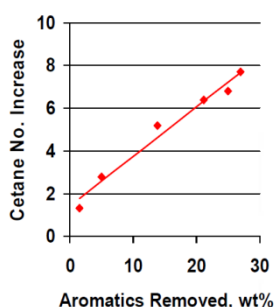
Η μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης αποτελεί μειονέκτημα καθώς κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, πριν την ανάφλεξη, μία μεγάλη ποσότητα καυσίμου συσσωρεύεται στο θάλαμο καύσης, κάτι που προκαλεί αύξηση των υψηλότερων πιέσεων καύσης [35]. Η λειτουργία της μηχανής γίνεται θορυβώδης, η συσσώρευση στοιχείων στο σύστημα των πιστονιών αυξάνεται, κάτι που επιταχύνει την καταπόνηση της μηχανής και αυξάνει τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου. Επομένως, η περίοδος καθυστέρησης ανάφλεξης θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη. Μεγάλη επίδραση στην καθυστέρηση ανάφλεξης έχουν παράγοντες όπως η ικανότητα αυτανάφλεξης του καυσίμου, οι παράμετροι μικρο και



μακροδομής του ψεκασμού του καυσίμου και η θερμοκρασία του αέρα τη στιγμή έναρξης εισαγωγής του καυσίμου [36].

Μικρότερες περίοδοι καθυστέρησης ανάφλεξης οδηγούν σε μικρότερη αντίσταση των συστατικών του καυσίμου στην οξειδωση [36]. Η χαμηλότερη αντίσταση στην οξείδωση κι επομένως οι καλύτερες ιδιότητες αυτανάφλεξης επιτυγχάνονται στους υδρογονάνθρακες με γραμμικές κορεσμένες αλυσίδες όπως είναι οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες. Οι διακλαδώσεις στις αλυσίδες και η αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στις πλευρικές αλυσίδες οδηγεί σε μεγαλύτερες περιόδους καθυστέρησης ανάφλεξης. Η περίοδος καθυστέρησης ανάφλεξης των παραφινικών, ναφθενικών και ολεφινικών υδρογονανθράκων μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στο μόριο. Επιπρόσθετα, ένα υψηλότερο σημείο βρασμού οφείλει την περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης. Όμως, η αύξηση του σημείου βρασμού πάνω από ένα σημείο μπορεί να επιμηκύνει την περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης λόγω της μείωσης της πτητικότητας του καυσίμου [37].

Στη συνέχεια, (Σχήμα 2.6) παρατίθεται διάγραμμα βελτίωσης του αριθμού κετανίου συναρτήσεως του κορεσμού των αρωματικών ενώσεων.



**Σχήμα 2.6:** Βελτίωση του αριθμού κετανίου συναρτήσεως του κορεσμού των αρωματικών ενώσεων [3]

Όπως έχει προαναφερθεί, ο CN αποτελεί μέτρο της ποιότητας ανάφλεξης, ενός καυσίμου ντήζελ και για να μετρηθεί το μέτρο αυτό έχουν κατασκευαστεί όργανα μέτρησης της υστέρησης ανάφλεξης (Ignition Delay – ID) των καυσίμων αυτών. Ως ID ορίζεται ο μετρούμενος χρόνος, από τη στιγμή της έγχυσης του καυσίμου στο θάλαμο καύσης μέχρι τη στιγμή της ανάφλεξής του. Ένα καύσιμο με υψηλό CN έχει μικρό ID, και η ανάφλεξη του ξεκινάει άμεσα μετά την έγχυσή του. Στη παράγραφο ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ και συγκεκριμένα στην ποιότητα ανάφλεξης, αναφέρθηκαν τα είδη των H/C, που παρατηρούνται στα καύσιμα αυτά και η μειούμενη σειρά που έχουν, με βάση την ιδιότητα αυτή. Η ποιότητα ανάφλεξης περιγράφεται με τη κλίμακα του CN, συνεπώς, αυτή η κλίμακα επηρεάζεται άμεσα από τη σύσταση και περιεκτικότητα των H/C, που παρατηρούνται στις κατηγορίες των καυσίμων ντήζελ. Ανάλογα με την ποιότητα ανάφλεξης έτσι και με το CN, οι κανονικές παραφινικές H/C αλυσίδες, αυξάνουν το CN και όσο μεγαλύτερη είναι η

περιεκτικότητά τους τόσο μεγαλύτερος είναι και ο CN, ενώ αντίθετα οι ολεφινικές αλυσίδες, οι ναφθενικοί και αρωματικοί δακτύλιοι, που απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες για να αναφλεγούν, μειώνουν την ποιότητα ανάφλεξης και αντίστοιχα το CN. Η επιθυμητή μοριακή δομή είναι η κανονική παραφινική αλυσίδα, διότι ακόμη και οι διακλαδώσεις, και συγκεκριμένα οι πολλαπλές, μειώνουν την ποιότητα ανάφλεξης και αντίστοιχα το CN. Οι κανονικές (μη διακλαδισμένες) παραφινικές H/C αλυσίδες χαρακτηρίζονται από υψηλούς αριθμούς CN και όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα τόσο αυξάνεται και ο CN. Σε αντίθεση με τις κανονικές παραφινικές αλυσίδες, οι διακλαδισμένες χαρακτηρίζονται από μικρότερους CN, όπως επίσης ρόλο παίζει και η θέση των διακλαδώσεων, αν αυτές είναι συγκεντρωμένες στο ένα άκρο, τότε αυξάνεται ο CN, σε σύγκριση με τις διάσπαρτες διακλαδώσεις στην παραφινική H/C αλυσίδα. Οι ολεφινικές αλυσίδες σε σχέση με τις διακλαδισμένες, χαρακτηρίζονται από υψηλότερο CN και τείνουν να προσεγγίσουν τη συμπεριφορά των παραφινών. Οι αρωματικές και ναφθενικές αλυσίδες χαρακτηρίζονται από τους χαμηλότερους CN, λόγω αυξημένης σταθερότητας των δακτυλίων. Η θέση όμως του κυκλικού μορίου επηρεάζει τον CN, όπως και η θέση των διακλαδώσεων [38].

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

---

### 3.1 Δειγματοληψία

Η Μονάδα Υδρογονοδιάσπασης Υψηλής Πίεσης (Hydrocracking Unit), δυναμικότητας 39.000 βαρ./ημέρα τροφοδοτείται με το πλευρικό απόσταγμα της Μονάδας Απόσταξης υπό κενό (VGO) και το πλευρικό απόσταγμα Βαρέος Gasoil της Μονάδας Θερμικής Πυρόλυσης (HKGO). Με την προσθήκη καθαρού υδρογόνου, την παρουσία καταλύτη και σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, παράγει λευκά προϊόντα με ανώτατη περιεκτικότητα σε θείο της τάξης του 1 ppm (Ντήζελ, Κηροζίνη, Νάφθα και Υγραέρια). Αντίστοιχα, το τμήμα Υδρογονοκατεργασίας Μέσης Πίεσης (Hydrotreating Unit), δυναμικότητας 14.000 βαρ./ημέρα, τροφοδοτείται με ελαφρύ Gasoil από πλευρικό απόσταγμα της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης (LGO), Νάφθα και ελαφρύ Gasoil από τη στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης της μονάδας Θερμικής Πυρόλυσης, που παράγει τα αντίστοιχα λευκά προϊόντα όπου και πάλι με την προσθήκη καθαρού υδρογόνου και παρουσία καταλύτη, παράγει τα αντίστοιχα λευκά προϊόντα με εύρος περιεκτικότητας σε θείο 1-25 ppm. Η μονάδα υδρογονοαποθείωσης χαμηλής πίεσης τροφοδοτείται εξίσου με το ελαφρύ πλευρικό απόσταγμα Gasoil της στήλης ατμοσφαιρικής αποσταξης, καθώς και με το μίγμα ελαφριάς και βαριάς κηροζίνης προερχόμενες από τη στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης.

#### Αναλυτική περιγραφή μονάδας 34 Διυλιστηρίου Ελευσίνας ΕΛΠΕ

Η νέα μονάδα Hydrocracker, έχει σαν στόχο επεξεργασία και μετατροπή βαρέων κλασμάτων-προϊόντων των μονάδων VDU (U-31), FXK (U-32) και των CDUs III/IV σε προϊόντα υψηλότερης αξίας. Επίσης αποθειώνει ενδιάμεσα προϊόντα όπως Coker Naphtha , SRLGO και Coker Light Gasoil για παραγωγή Diesel Auto.

Η μονάδα εκτός από την προς επεξεργασία τροφοδοσία, χρησιμοποιεί υδρογόνο από τη μονάδα υδρογόνου (U-33), αμίνη από τη μονάδα ARU (U-36) και στέλνει τα όξινα νερά στη μονάδα όξινων νερών SWS (U-37). Επίσης επιστρέφει ένα ρεύμα Heavy Naphtha στη μονάδα του FXK ενώ ένα ρεύμα υγραερίων (C3/C4) έρχεται από τον FXK για διαχωρισμό στον Splitter.

Επίσης η μονάδα επικοινωνεί με τα δίκτυα των instrument και plant air, το δίκτυο του BFW όπως επίσης και τα δίκτυα των ατμών Low Pressure, Medium Pressure και High Pressure αντίστοιχα, όπως και με τα δίκτυα αερίων καυσίμων (LBG και HBG) του διυλιστηρίου.

Η μονάδα του Hydrocracker χωρίζεται σε τρία τμήματα.

- 1) Το τμήμα Υδρογονοδιάσπασης ή Hydrocracker (επεξεργασία σε υψηλή πίεση) HC
- 2) Το τμήμα Υδρογονοκατεργασίας ή Hydrotreater (επεξεργασία χαμηλής πίεσης) HT
- 3) Το τμήμα Κλασμάτωσης Προϊόντων ή Fractionation (FR).

Στο τμήμα κλασμάτωσης απογυμνώνονται και διαχωρίζονται τα κλάσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία στα δυο πρώτα τμήματα.

Στόχος της λειτουργίας του τμήματος Hydrocracker είναι η διάσπαση της βαριάς τροφοδοσίας του σε ελαφρύτερα προϊόντα, χαμηλότερου μοριακού βάρους. Η επίτευξη της υδρογονοδιάσπασης γίνεται με κατεργασία της τροφοδοσίας, παρουσία υδρογόνου, σε δυο αντιδραστήρες σταθερών κλινών. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται για την υδρογόνο-διάσπαση είναι NiMo και Alumina Zeolitic. Κατά τη διεργασία της υδρογονοδιάσπασης επιτυγχάνεται κορεσμός των ακόρεστων ενώσεων καθώς επίσης αφαιρείται σε μεγάλο βαθμό το θείο, το άζωτο, το οξυγόνο και τα μέταλλα που περιέχονται σε ενώσεις της τροφοδοσίας.

Η μετατροπή της τροφοδοσίας στη μονάδα, βάση σχεδιασμού, είναι 98% κ.ο. που σημαίνει ότι το υπολειμματικό προϊόν που εξέρχεται είναι μόλις 2% της φρέσκιας τροφοδοσίας.

Για να επιτευχθεί η παραπάνω μετατροπή απαιτείται ανακυκλοφορία μεγάλου μέρους του υπολείμματος Unconverted Oil (UCO). Το ποσοστό της ανακυκλοφορίας του υπολείμματος είναι περίπου 60% κ.ο. της φρέσκιας τροφοδοσίας και προστίθεται στο δοχείο τροφοδοσίας της μονάδας.

Η δυναμικότητα της μονάδας, σε φρέσκια τροφοδοσία, είναι 39.000 BRSD ή περίπου 260 m<sup>3</sup>/h και η πίεση λειτουργίας 180 kg/cm<sup>2</sup> περίπου.

### 3.2 Δείγματα επεξεργασίας

Έγινε χρήση τεσσάρων μιγμάτων χαμηλού αριθμού κετανίου. Τα μίγματα προέκυψαν από την ανάμειξη Gasoil χαμηλού θείου από τη μονάδα υδρογονοαποθείωσης 1500 της Motor Oil , με τα ακόλουθα προϊόντα και σε αναλογίες 50-50.

- **CKL:** Καύσιμο αναφοράς χαμηλού αριθμού κετανίου (Check Low) από τη Chevron Phillips.
- **FLL:** Gasoil χαμηλού αριθμού κετανίου από τη μονάδα 4000 του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ.
- **U-18:** Secondary Reference Fuel χαμηλού αριθμού κετανίου της Chevron Phillips.
- **S-103:** Κηροζίνη από τη μονάδα 34 του Διυλιστηρίου Ελευσίνας των ΕΛΠΕ.

Η Chevron Phillips παράγει και διαθέτει τα secondary reference fuels που χρησιμοποιούνται για βαθμονόμηση του πρότυπου κινητήρα CFR για τη μέτρηση του αριθμού κετανίου. Υπάρχει το υψηλού αριθμού κετανίου (καύσιμο "T") και το χαμηλού αριθμού κετανίου (καύσιμο "U"). Αναμιγνύονται πάντα σε συγκεκριμένα ζεύγη (π.χ. U18 με T25), για τα οποία η Chevron Phillips παρέχει πίνακα ανάμιξης με σκοπό τη δυνατότητα δημιουργίας καυσίμων με επιθυμητό αριθμό κετανίου.

Έγιναν αναλύσεις 23 δειγμάτων Ultra-Low Sulfur diesel (ULSD) από μονάδες παραγωγής τελικών προϊόντων. Στη συσκευή CID 510 της PAC και στη συσκευή FIT πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις για κάθε ένα από τα 23 δείγματα. Για την συγκριτική αξιολόγηση χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα και των δύο μεθόδων της συσκευής FIT. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δύο συσκευών παραθέτονται στον πίνακα 1.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν σε εβδομαδιαία βάση στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν δείγματα τελικών προϊόντων diesel εξαιρετικά μικρής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra-Low Sulfur Diesel, ULSD), με προέλευση μονάδες παραγωγής. Κανένα από τα δείγματα δεν περιέχει βιοντίζελ ή άλλα πρόσθετα όπως βελτιωτικά, ιχνηθέτες κλπ.

**Πίνακας 3.3:** Ονομασία και προέλευση δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Ονομασία Δειγμάτων	Προέλευση
U-34 S-100	Προϊόν υδρογονοκατεργασίας μονάδας υδρογονοαποθείωσης (Hydrotreater – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
U-34 S-101	Προϊόν υδρογονοπυρόλυσης μονάδας υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker – U34) Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
U-34 S-102	Μίγμα προϊόντων υδρογονοκατεργασίας (S-100) υδρογονοαποθείωσης και (S-101) υδρογονοπυρόλυσης της μονάδας U34 – Hydrocracker/Hydrotreater και κηροζίνης (Jet) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας
U-100 R/D	Προϊόν υδρογονοαποθείωσης χαμηλής πίεσης μονάδας αποθείωσης ατμοσφαιρικού gasoil (U100) των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας

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 ASTM D7042.
- Σημείο Απόφραξης ψυχρού φίλτρου ή CFPP, μετρημένο σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 116/ASTM D6591.
- Περιεκτικότητα σε αρωματικά, μετρημένη σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 12916/ASTM D6591.
- Καμπύλη απόσταξης, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405:2011.

- Στα δείγματα αυτά γίνονται στο διυλιστήριο σε εβδομαδιαία βάση οι ακόλουθες αναλύσεις:
- Αριθμός κετανίου
- ΕΛΠΕ (CID 510)
- ΕΜΠ (FIT)
- Απόσταξη
- Πυκνότητα
- Ιξώδες
- Θείο
- CFPP
- Αρωματικά (HPLC)
- Δείκτης κετανίου

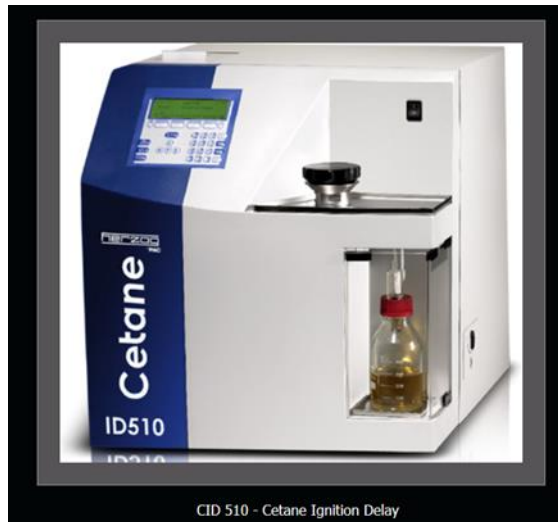
Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στην αυτόματη συσκευή της PAC, CID 510, η οποία βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM D7668 καθώς και στην FIT (Fuel Ignition Tester), η οποία βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM D7170 .

### 3.3 Εξοπλισμός και μέθοδοι

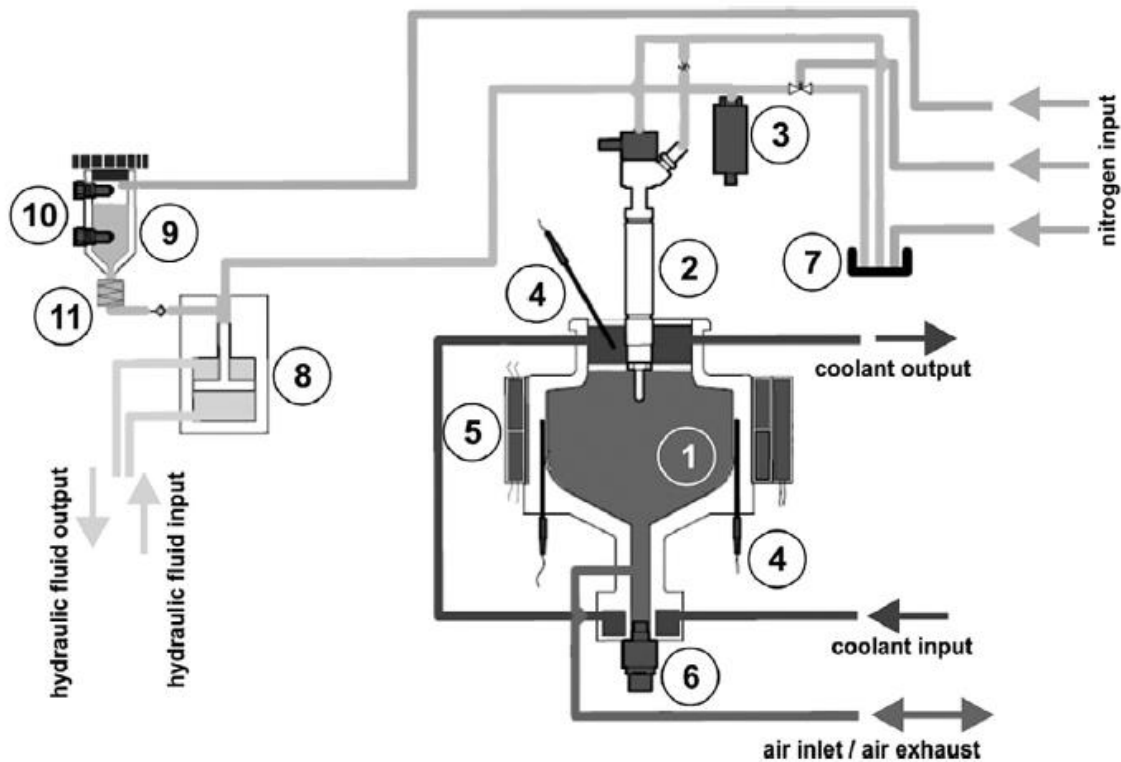
#### 3.3.1 CID 510

##### 3.3.1.1 Αρχή της μεθόδου

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στην αυτόματη συσκευή της PAC, CID 510 (Σχήμα 3.1), η οποία βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM D7668 [39].



Σχήμα 3.1: Συσκευή μέτρησης αριθμού κετανίου CID 510



Σχήμα 3.2: Απλοποιημένο διάγραμμα της συσκευής (βάσει του εγχειριδίου) της συσκευής CID 510.

### 3.3.1.2 Πειραματική διαδικασία

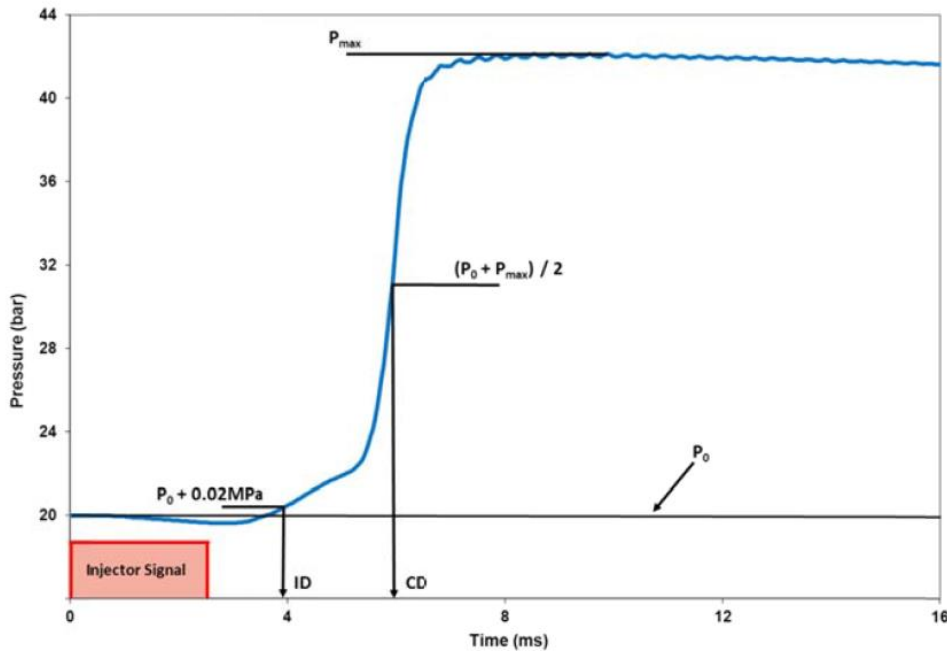
Σύμφωνα με το Σχήμα 3.2 στη θέση 1 βρίσκεται ο θάλαμος καύσης σταθερού όγκου στον οποίο εισάγεται για  $t=0$ , μέσω της θέσης 2 το εξεταζόμενο δείγμα ντίζελ από το δοχείο του δείγματος στη θέση 9. Για τον έλεγχο της στάθμης υπάρχει αισθητήρας (θέση 10) και το δείγμα φιλτράρεται περνώντας από τη θέση 11. Στο θάλαμο καύσης υπάρχει θερμός συμπιεσμένος αέρας. Λόγω των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας οι οποίες ελέγχονται από τους αισθητήρες στις αντίστοιχες θέσεις 3 και 4 το καύσιμο αυταναφλέγεται με τη βοήθεια δύο θερμαντήρων στερεωμένων στο κύκλωμα στη θέση 5. Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τους Kuszewski et al [36], για υψηλότερες τιμές πίεσης εισαγωγής δείγματος, η περίοδος καθυστέρησης ανάφλεξης γίνεται μικρότερη. Επομένως για λόγους σύγκρισης όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με πίεση εισαγωγής δείγματος τα 1000bar. Στη θέση 6 βρίσκεται αισθητήρας δυναμικής μέτρησης της πίεσης για να προκύψει η καμπύλη πίεσης στο δοχείο σε συνάρτηση με το χρόνο (Σχήμα 3.3). Στη θέση 7 βρίσκεται δοχείο αποβλήτων και στη θέση 8 ένας πολλαπλασιαστής πίεσης.

Πιο αναλυτικά τα μέρη της συσκευής είναι τα ακόλουθα:

- 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 (Θέση 1)
- Σύστημα Έγχυσης Καυσίμου, που αποτελείται από τα εξής μέρη (Θέση 2)
  - Δοχείο δείγματος, μεταλλικό χωρητικότητας  $V=0,200 L$  (Θέση 9).
  - Αντλία ικανή για πιέσεις έως 19 MPa.
  - Πολλαπλασιαστή Πίεσης, λόγου 1:10 (Θέση 8).
  - 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 Κ, από ανοξείδωτο ασάλι.
- 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.



**Σχήμα 3.3:** Ηλεκτρικό σήμα που ενεργοποιεί την ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα εισόδου και το ηλεκτρικό σήμα που παράγεται από τον αισθητήρα δυναμικής πίεσης κατά τη διάρκεια του κύκλου καύσης σε μία συσκευή CID 510.

Οι τιμές που ενδιαφέρουν από το παραπάνω διάγραμμα είναι δύο:

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

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων προηγήθηκε βαθμονόμησης συσκευής σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D7668 [39]. Τα απαιτούμενα δείγματα καυσίμου αναφοράς για τη βαθμονόμηση αποτελούνται από μίγμα εξαδεκανίου 40% καθαρότητας 99% και 2,2,4,4,6,8,8 – επταμεθυλονάνη 60% καθαρότητας 98%. Οι παράμετροι βαθμονόμησης αναφέρονται στον Πίνακα 3.4.

**Πίνακας 3.4:** Παράμετροι βαθμονόμησης συσκευής CID 510 [36]

Parameter	Calibration settings	Tolerance limit
Injection pressure, $p_{inj}$	100 MPa	$\pm 1.5$ MPa
Injection period, (injection pulse width) $t_{inj}$	2.5 ms	Not defined
Chamber static pressure, $p_0$	2 MPa	$\pm 0.02$ MPa
Wall temperature of the combustion chamber, $t_{ch}$	581.5 °C	$\pm 0.2$ °C
Injector nozzle coolant jacket temperature, $t_{co}$	50 °C	$\pm 2$ °C

Κάθε δείγμα μετράται 2 φορές. Για κάθε μέτρηση πραγματοποιούνται συνολικά 20 επαναλήψεις. Οι πρώτες 5 δεν λαμβάνονται υπόψη, ενώ οι υπόλοιπες 15 υπόκεινται στατιστική επεξεργασία. Απορρίπτονται οι μη έγκυρες τιμές με βάση το κριτήριο του Pierce [40]. Από τις υπόλοιπες προκύπτει ο μέσος όρος των "ID" και "CD", ο οποίος μεταφράζεται σε Αριθμό Κετανίου μέσω της πολυμεταβλητής εξίσωσης (1):

$$DCN = 13,028 + \left(-\frac{5,3378}{ID}\right) + \left(\frac{300,18}{CD}\right) + \left(-\frac{1267,9}{CD^2}\right) + \left(\frac{3415,32}{CD^3}\right) \quad (1)$$

#### Συνθήκες συσκευής

- Πίεση θαλάμου καύσης  $2,00 \pm 0.2$  MPa.
- Θερμοκρασία τοιχώματος θαλάμου καύσης 560 °C έως 640 °C. Στα τρέχοντα δείγματα η θερμοκρασία διατηρούνταν στους 597 °C. Η θερμοκρασία ισορροπίας ορίζεται από τον κατασκευαστή και δεν πρέπει να αποκλίνει περισσότερο από  $\pm 0.2$  °C από την τιμή αυτή.
- Η θερμοκρασία του ψυκτικού του συστήματος έγχυσης πρέπει να διατηρείται στους  $50 \pm 2$  °C.
- Η πίεση έγχυσης πρέπει να διατηρείται στα  $100 \pm 1.5$  MPa
- Η περίοδος έγχυσης ελέγχεται μέσω υπολογιστή και πρέπει να βρίσκεται στο εύρος μεταξύ 2000 και 2700  $\mu s$ .

#### 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 30 λεπτών.
- Σε περίπτωση 2ης 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 στη φιάλη.

#### Ακρίβεια της Μεθόδου

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

$$r = 0,0198 \cdot (DCN - 21) \quad (2)$$

Αντίστοιχα, για την αναπαραγωγισιμότητα ισχύει:

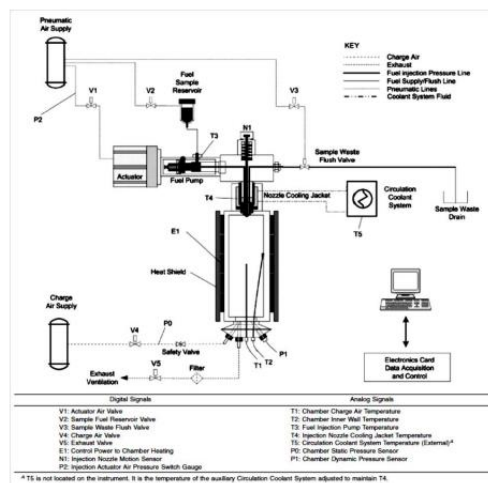
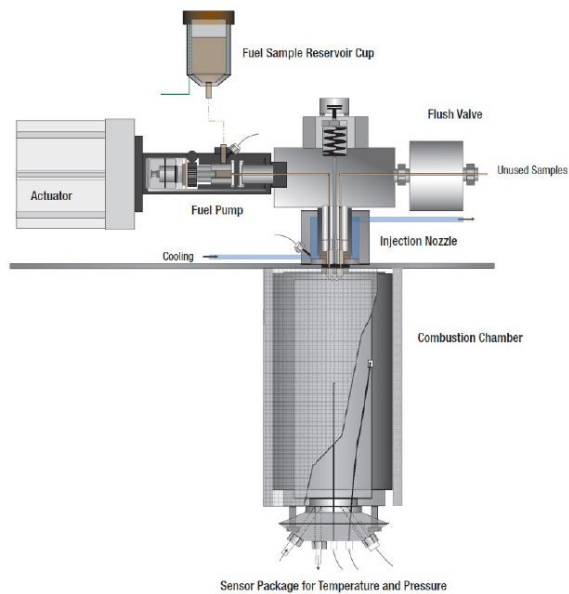
$$R = 0,0463 * (DCN - 21) \quad (3)$$

### 3.3.2 Μέτρηση DCN με τη συσκευή FIT

#### 3.3.2.1 Αρχή της μεθόδου

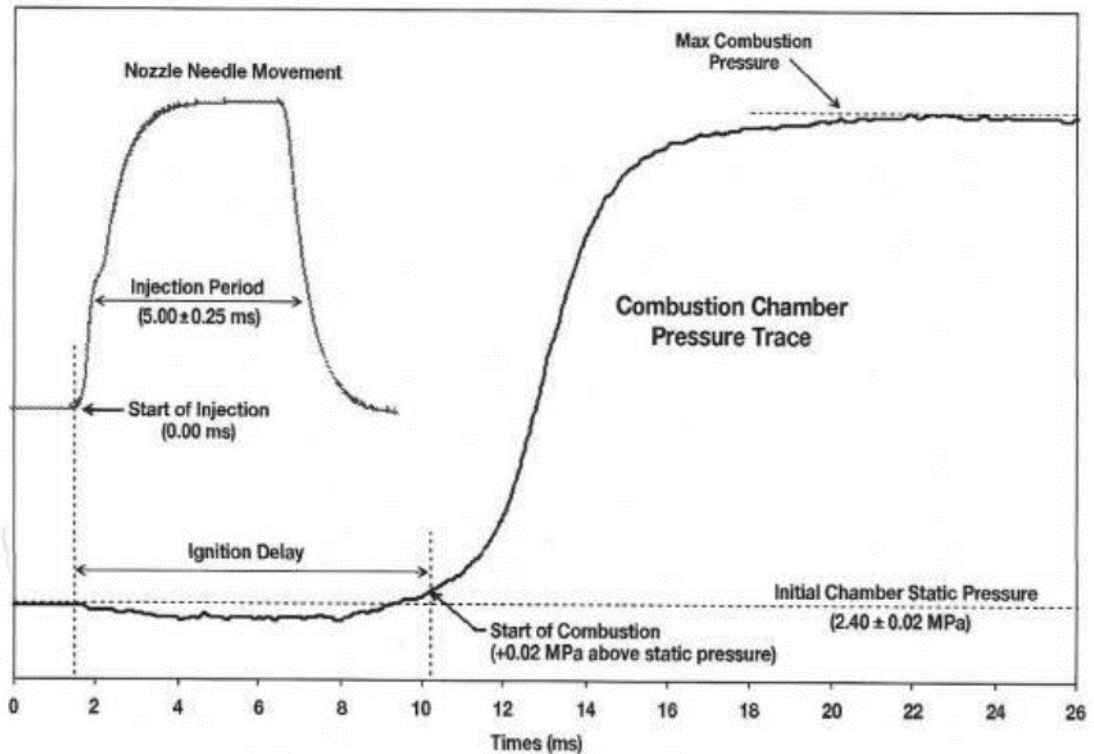
Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στην αυτόματη συσκευή FIT (Σχήμα 3.4), η οποία βασίζεται στην πρότυπη μέθοδο ASTM D7170 [41].

#### 3.3.2.3 Πειραματική διαδικασία



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση, όπου φαίνονται τα βασικά στοιχεία της συσκευής FIT.

Καύσιμο ντήζελ 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 Σχήμα.3.5.



Σχήμα 3.5: 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  $5,00 \pm 0,25 \text{ ms}$ . Από τις υπόλοιπες 25 προκύπτει ο μέσος όρος των "ID", ο οποίος μεταφράζεται σε Αριθμό Κετανίου μέσω της εξίσωσης (4):

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

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 (5):

$$DCN = \frac{171}{ID} \quad (5)$$

## Συσκευή

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

- Θάλαμος Καύσης, κυλινδρικού σχήματος και σταθερού όγκου  $V=0,60\pm 0,03 L$ , 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  $2,40 \pm 0,02 MPa$ .
- Θερμοκρασία τοιχώματος θαλάμου καύσης ορίζεται από τον κατασκευαστή.
- Θερμοκρασία αέρα καύσης  $510 \pm 50 ^\circ C$ .
- Η μέγιστη διαφορά της μέγιστης θερμοκρασίας του θαλάμου από την ελάχιστη του αέρα καύσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τους  $2,5 ^\circ C$ .
- Θερμοκρασία αντλίας έγχυσης  $35 \pm 2 ^\circ C$ .

- 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  $\mu\text{s}$ . Η ρύθμιση γίνεται χειροκίνητα με μόχλευση.
- Για κάθε μία από τις 25 μετρήσεις το εύρος διευρύνεται μεταξύ 4000 και 6000  $\mu\text{s}$ .

#### **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 2ης 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 μετρήσεών της. Έτσι για την επαναληψιμότητα ισχύει:

$$r = 0,072 \cdot DCN^{0,7} \quad (6)$$

Αντίστοιχα για την αναπαραγωγισιμότητα ισχύει:

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

## 3.3.3 Μέθοδος ASTM D7170 / EN 16144 – Σύγκριση των μεθόδων ASTM D7668 και

ASTM D7170

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

**Πίνακας 3.5:** Σύγκριση πρότυπων μεθόδων ASTM – D7668 και ASTM D-7170

	<b>PAC CID 510</b>	<b>FIT</b>
<b>Μέθοδος</b>	ASTM D7668	EN16144/ASTM D7170
<b>Εύρος μετρήσεων DCN</b>	30 – 70	35 – 59.6
<b>Εύρος Μετρήσεων DCN με ακρίβεια</b>	39 – 67	35 – 59.6
<b>Μετρούμενες ιδιότητες</b>	ID & CD	ID
<b>Όγκος Θαλάμου Καύσης</b>	0.473 ± 0.005 L	0.60 ± 0.03 L
<b>Πίεση Θαλάμου Καύσης</b>	2 ± 0.2 MPa	2.40 ± 0.02 MPa
<b>Θερμοκρασία τοιχώματος</b>	560 °C – 640 °C ± 0.2 °C Ορίζεται από τον κατασκευαστή. Βάση της επιλογής. βαθμονομείται η συσκευή.	Ορίζεται από τον κατασκευαστή. Βάσει της επιλογής. βαθμονομείται η συσκευή.
<b>Θερμοκρασία ψυκτικού</b>	50 °C ± 2 °C	30 °C ± 0.5 °C
<b>Περίοδος έγχυσης</b>	2000 μs – 2700 μs	4000 μs – 6000 μs
<b>Ποσότητα δείγματος</b>	Περίπου 370 mL	Περίπου 220 mL
<b>Καύσιμα βαθμονόμησης</b>	κ-δεκαεξάνιο / Επταμέθυλοεννεάνιο	κ-επτάνιο (min. purity 99.5%)
<b>Επαναλήψεις</b>	1	3
<b>Εναλλακτικά καύσιμα βαθμονόμησης</b>	Μέθυλοκυκλοεξάνιο (min. Purity 99%)	Μέθυλοκυκλοεξάνιο (min. Purity 99%)
<b>Επαναλήψεις</b>	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 συσκευή CID 510 κάνει χρήση των πρωτογενών καυσίμων αναφοράς, ενώ αντίθετα η συσκευή FIT κ-επτάνιου. Καθότι η κλίμακα αριθμού κετανίου ορίζεται δίνοντας τιμές αναφοράς στα πρωτογενή καύσιμα αναφοράς, η βαθμονόμηση της συσκευής 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 συσκευή 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 συσκευή FIT θα έδινε αρκετά υψηλή τιμή, ενώ αντίθετα η CID θα την περιόριζε σε πιο μικρά επίπεδα.

Τέλος, η συσκευή 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.

### 3.3.4 ASTM D86 – 17 Πρότυπη μέθοδος απόσταξης προϊόντων πετρελαίου και υγρών καυσίμων σε ατμοσφαιρική πίεση

#### 3.3.4.1 Αρχή της μεθόδου

Η παρούσα μέθοδος καλύπτει την ατμοσφαιρική απόσταξη προϊόντων πετρελαίου και υγρών καυσίμων χρησιμοποιώντας συσκευή απόσταξης για τον ποσοτικό προσδιορισμό του εύρους ζέσεως σε προϊόντα όπως ελαφρά και μεσαία αποστάγματα πετρελαίου, βενζίνες με ή χωρίς οξυγονούχα συστατικά, αεροπορικές βενζίνες, καύσιμα για αεριοστρόβιλους, πετρέλαια ντήζελ, μίγματα με βιοντήζελ μέχρι 20 %, ναυτιλιακά καύσιμα, ειδικά πετρελαϊκά υγρά, νάφθες, νέφτι, κηροζίνες και καύσιμα καυστήρων.

#### 3.3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Με βάση τη σύσταση του δείγματος, την τάση ατμών, το αναμενόμενο αρχικό ή τελικό σημείο ή συνδυασμό των παραπάνω, το προς εξέταση δείγμα κατατάσσεται σε μια από πέντε ορισμένες ομάδες υγρών. Η διάταξη του εξοπλισμού και οι συνθήκες πραγματοποίησης της διαδικασίας, ορίζονται από την ομάδα στην οποία ανήκει το δείγμα.

Για τη μέτρηση χρησιμοποιούνται 100 mL δείγματος, τα οποία αποστάζουν υπό τις συνθήκες που ορίζονται ανάλογα με την ομάδα στην οποία ανήκει το δείγμα. Η απόσταξη πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και σε συνθήκες που είναι σχεδιασμένες ώστε να προσομοιώνουν διαχωρισμό μιας θεωρητικής βαθμίδας. Κατά τη μέτρηση πραγματοποιείται συστηματική καταγραφή του ανακτηθέντος ποσοστού και της παρατηρούμενης θερμοκρασίας, αναλόγως με τις απαιτήσεις του χρήστη. Καταγράφονται επίσης ο όγκος των απωλειών και του υπολείμματος.



Με την ολοκλήρωση της μέτρησης, οι καταγραμμένες θερμοκρασίες ανάγονται σε ατμοσφαιρική πίεση και τα δεδομένα εξετάζονται ως προς τις απαιτήσεις της μεθόδου. Η μέτρηση πρέπει να επαναλαμβάνεται αν κάποια από τις συνθήκες δεν ικανοποιείται.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου εκφράζονται συνήθως ως ανακτηθέν ποσοστό ως προς την αντίστοιχη θερμοκρασία, είτε σε πίνακα είτε γραφικά.

Η βασική μέθοδος ελέγχου του εύρους ζέσεως των καυσίμων με απόσταξη υπάρχει από το ξεκίνημα της βιομηχανίας πετρελαίου, οπότε υπάρχει τεράστιος όγκος δεδομένων σχετικώς με το εύρος ζέσεως των τελικών προϊόντων και το πόσο επηρεάζει τα τελικά προϊόντα και τις διεργασίες.

Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας των υδρογονανθράκων έχουν πολύ σημαντική επίδραση στην ασφάλεια και την απόδοσή τους, ειδικά στις περιπτώσεις των καυσίμων και των διαλυτών. Το εύρος ζέσεως δίνει πληροφορίες για τη σύσταση, τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά του καυσίμου κατά την αποθήκευση και τη χρήση. Η πτητικότητα είναι αυτή που κυρίως καθορίζει την τάση ενός μίγματος υδρογονανθράκων να παράγει εν δυνάμει εκρηκτικούς ατμούς.

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης έχουν κρίσιμη σημασία, τόσο για τις αεροπορικές βενζίνες, όσο και για τις βενζίνες αυτοκινήτων, αφού επηρεάζουν την ψυχρή εκκίνηση, τη θέρμανση του κινητήρα και την τάση για δημιουργία ατμόφραξης σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ή / και μεγάλα υψόμετρα. Η παρουσία συστατικών υψηλού σημείου βρασμού σε αυτά και σε άλλα καύσιμα μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το βαθμό σχηματισμού στερεών αποθέσεων στον κινητήρα.

Η πτητικότητα, καθώς επηρεάζει το ρυθμό εξάτμισης, είναι σημαντικός παράγοντας στην εφαρμογή πολλών διαλυτών, ειδικότερα αυτών που χρησιμοποιούνται στις μπογιές.

Συχνά, τα όρια απόσταξης περιλαμβάνονται στις προδιαγραφές καυσίμων.

## **Εξοπλισμός**

### **Βασικά Στοιχεία Εξοπλισμού**

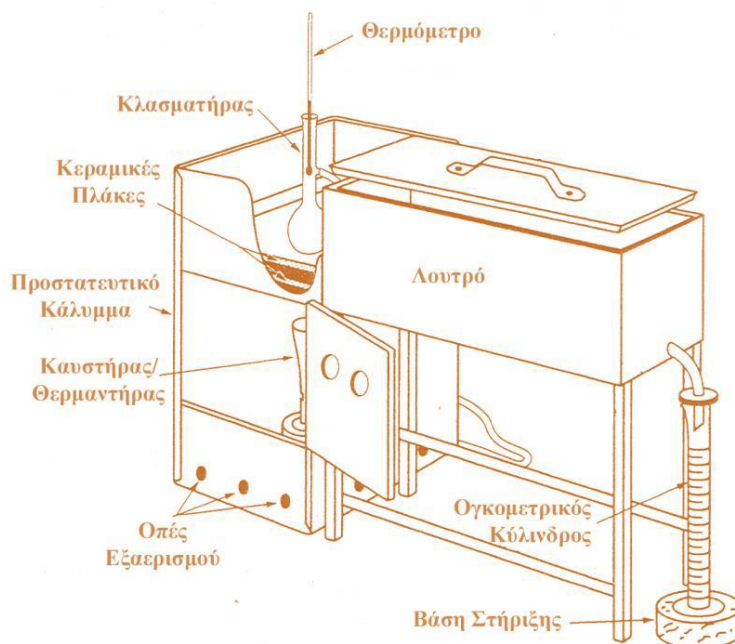
Τα βασικά στοιχεία του εξοπλισμού απόσταξης είναι ο κλασματήρας, ο συμπυκνωτήρας και το αντίστοιχο λουτρό ψύξης, μια μεταλλική θήκη για τον κλασματήρα, η πηγή θέρμανσης, η υποδοχή στην οποία θα τοποθετηθεί ο κλασματήρας για να πραγματοποιηθεί η απόσταξη, η διάταξη μέτρησης της θερμοκρασίας και ο ογκομετρικός

κύλινδρος όπου συλλέγεται το απόσταγμα. Το Σχήμα 1 παρουσιάζει μια τυπική, μη-αυτόματη, συσκευή απόσταξης.

Εκτός από τα βασικά στοιχεία που περιγράφηκαν παραπάνω, οι αυτόματες συσκευές διαθέτουν και εξοπλισμό μέτρησης και αυτόματης καταγραφής της θερμοκρασίας και του αντίστοιχου ανακτηθέντος όγκου δείγματος στον ογκομετρικό κύλινδρο.

### Διατάξεις Μέτρησης Θερμοκρασίας

Τα θερμομέτρα υδραργύρου που θα χρησιμοποιηθούν θα πρέπει να ικανοποιούν τις προδιαγραφές ASTM 7C / IP 5C και ASTM 7F για τα θερμομέτρα μικρού εύρους ζέσεως, ενώ για τα θερμομέτρα μεγάλου εύρους ζέσεως, θα πρέπει να ικανοποιούνται οι προδιαγραφές ASTM 8C/IP 6C και ASTM 8F.



Σχήμα 3.6: Τυπική Διάταξη Συσκευής Απόσταξης.

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 μετρείται η ποσότητα του υπολείμματος και προκύπτουν οι απώλειες επί της αρχικής ποσότητας.

Για τη μέτρηση πραγματοποιήθηκε 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.

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

#### 3.3.5.1 Αρχή της μεθόδου

Η πυκνότητα είναι μία βασική φυσική ιδιότητα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητες για να χαρακτηρίσει τόσο τα βαριά όσο και τα ελαφριά κλάσματα του πετρελαίου καθώς και των υποπροϊόντων του [42].

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ή της σχετικής πυκνότητας του πετρελαίου και των προϊόντων του χρειάζεται για την μετατροπή μετρημένων όγκων, σε όγκους στην πρότυπη θερμοκρασία των 15 °C.

#### 3.3.5.2 Πειραματική διαδικασία

##### **Πειραματική διάταξη**

**Ψηφιακός μετρητής πυκνότητας (digital density analyzer):** Ο μετρητής θα πρέπει να αποτελείται από ένα ταλαντευόμενο σωλήνα σχήματος U και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης, μέτρησης συχνότητας και εμφάνισης ενδείξεων. Ο μετρητής θα πρέπει να μπορεί να μετρήσει με ακρίβεια τη θερμοκρασία του δείγματος κατά τη μέτρηση ή να την ελέγχει με τον τρόπο που περιγράφεται στην Παράγραφο 5.2, παρακάτω. Επιπλέον, θα πρέπει να έχει τις προδιαγραφές ακρίβειας που δίνονται στην αντίστοιχη παράγραφο.

**Θερμοστατούμενο Λουτρό Σταθερής Θερμοκρασίας με Ανακυκλοφορία υγρού (προαιρετικό)**, ικανό να διατηρεί τη θερμοκρασία του ανακυκλοφορούντος υγρού σταθερή με ακρίβεια  $\pm 0,05$  °C στην επιθυμητή τιμή. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να είναι στα χαρακτηριστικά του μετρητή.

**Σύριγγες τουλάχιστον 2 ml**, για χρήση κυρίως στη μη αυτόματη εισαγωγή του δείγματος στη συσκευή, με βελόνα που θα χωρά στην είσοδο του ταλαντευόμενου σωλήνα.

**Προσαρμογέας Πίεσης**, για χρήση ως εναλλακτικού τρόπου εισαγωγής του δείγματος στο μετρητή, είτε με αντλία είτε με κενό.

**Αυτόματος Δειγματολήπτης**, ο οποίος απαιτείται για χρήση σε αυτόματα συστήματα εισαγωγής δείγματος. Ο αυτόματος δειγματολήπτης θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος ώστε να εξασφαλίζει την ακεραιότητα του δείγματος πριν, και κατά τη διάρκεια της μέτρησης, αλλά και να μπορεί να μεταφέρει αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος στη συσκευή.

**Αισθητήρας Θερμοκρασίας**, ικανός να μετρά τη θερμοκρασία της μέτρησης με ακρίβεια  $\pm 0,05$  °C. Σε περίπτωση χρήσης γυάλινου θερμόμετρου, αυτό θα πρέπει να είναι βαθμονομημένο με ακρίβεια 0,1 °C. Η βαθμονόμηση του θερμόμετρου θα πρέπει να γίνεται με ακρίβεια 0,05 °C. Για θερμόμετρα χωρίς υδράργυρο, θα πρέπει να γίνεται βαθμονόμηση τουλάχιστον μια φορά ετησίως, από έγκυρο και πιστοποιημένο οργανισμό.

**Λουτρό υπέρηχων**, μη θερμαινόμενο (προαιρετικό), με κατάλληλες διαστάσεις ώστε να μπορεί να δεχτεί δοχεία δειγμάτων. Το λουτρό θα χρησιμοποιηθεί για να απομακρύνει τυχόν φυσαλίδες αέρα που μπορεί να αναπτυχθούν σε ιξώδη δείγματα πριν από την ανάλυση.

### **Αντιδραστήρια και Υλικά**

**Καθαρότητα αντιδραστηρίων**: Πρέπει να ικανοποιούνται οι προδιαγραφές αντιδραστηρίων αναλυτικής καθαρότητας της American Chemical Society. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αντιδραστήρια διαφορετικού τύπου, αρκεί πρώτα να εξασφαλίζεται ότι το αντιδραστήριο είναι αρκετά υψηλής καθαρότητας ώστε να μην υποβαθμίζεται η ακρίβεια της μέτρησης.

**Καθαρότητα νερού**: Το νερό πρέπει να είναι καθαρότητας Τύπου II κατά ASTM D-1193.

**Δισαποσταγμένο νερό**, για χρήση ως κύριο πρότυπο βαθμονόμησης.

**Νάφθα**, για έκπλυση των ιξωδών υγρών από το σωλήνα δείγματος.

**Ακετόνη**, για έκπλυση και ξήρανση του σωλήνα μέτρησης.

**Ξηρός Αέρας**, για ξήρανση του ταλαντευόμενου σωλήνα.

**Δειγματοληψία, Μονάδες Μέτρησης και Δείγματα**

Ως δειγματοληψία, ορίζεται το σύνολο των βημάτων που απαιτούνται ώστε να ληφθεί ένα δείγμα που περιέχεται είτε σε αγωγό, είτε σε δεξαμενή, είτε σε οποιοδήποτε άλλο σύστημα και να εισαχθεί στο δοχείο της ανάλυσης. Οι διαστάσεις του δοχείου και η ποσότητα του δείγματος θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να επιτρέπουν σωστή ανάμιξη και ομογενοποίηση του προς ανάλυση δείγματος.

Εργαστηριακά Δείγματα: Λαμβάνονται μόνο αντιπροσωπευτικά δείγματα σύμφωνα με τις μεθόδους ASTM D4057 ή D4177.

Η ποσότητα του δείγματος που θα μετρηθεί στον ψηφιακό μετρητή, λαμβάνεται ως εξής:

Το δείγμα αναδεύεται για να ομογενοποιηθεί, είτε κατά ASTM D4177 είτε κατά ASTM D4377, λαμβάνοντας ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μη δημιουργηθούν φυσαλίδες αέρα. Η ανάδευση του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου και ανοιχτό δοχείο, έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια των πτητικών συστατικών από κάποιους τύπους δειγμάτων, συνεπώς η ανάδευση πρέπει να γίνει σε κλειστό δοχείο υπό πίεση, ή σε θερμοκρασίες μικρότερες από εκείνες του περιβάλλοντος. Σε περιπτώσεις πολύ ιξωδών δειγμάτων που τείνουν να εγκλωβίζουν φυσαλίδες αέρα, όπως π.χ. είναι κάποια βαριά λιπαντικά, η χρήση του λουτρού υπέρηχων χωρίς θέρμανση, έχει βρεθεί ότι είναι πολύ αποτελεσματική για την απομάκρυνση των φυσαλίδων, εντός 10 λεπτών.

Σε περίπτωση μη αυτόματης εισαγωγής δείγματος, αναρροφήστε μια ποσότητα από το δείγμα με τη βοήθεια μιας σύριγγας. Εναλλακτικώς, μπορεί το δείγμα να μπει κατευθείαν στον αναλυτή από το δοχείο, αν αυτός είναι εφοδιασμένος με κατάλληλους σωλήνες σύνδεσης. Σε περίπτωση αυτόματης εισαγωγής δείγματος στη συσκευή, θα πρέπει να μεταφέρετε μια ποσότητα δείγματος στον αυτόματο δειγματολήπτη και να βεβαιωθείτε ότι διατηρείται η ακεραιότητα του δείγματος πριν και κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Ακολουθήστε τις οδηγίες του κατασκευαστή της συσκευής.

Σε εργαστηριακή κλίμακα: Ένας μικρός όγκος (περίπου 1 ως 2 mL) υγρού δείγματος τοποθετείται σε ένα ταλαντευόμενο σωλήνα και η αλλαγή στην συχνότητα ταλάντωσης που οφείλεται στην μεταβολή της μάζας στο σωλήνα, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τα στοιχεία της βαθμονόμησης για να προσδιορίσει την πυκνότητα του δείγματος, το ειδικό του βάρος ή το API βάρος. Στη διαδικασία περιγράφονται τόσο αυτόματες όσο και μη αυτόματες μέθοδοι εισαγωγής δείγματος στη συσκευή.

Έγινε χρήση μιας πλήρως αυτοματοποιημένης συσκευής μέτρησης της πυκνότητας καυσίμων. Η λειτουργία 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.

#### **Στοιχεία επαλήθευσης – επικύρωσης και ποιοτικού ελέγχου μεθόδου.**

*Εκτίμηση της αβεβαιότητας υλοποίησης της δοκιμής:* Η αβεβαιότητα υλοποίησης της δοκιμής προκύπτει ως συνδυασμός των εξής πηγών:

- Της αναπαραγωγισιμότητας εκτέλεσης της δοκιμής από τους αναλυτές του εργαστηρίου. Είναι τύπου A. Η αναπαραγωγισιμότητα προσδιορίζεται μέσω της τυπικής απόκλισης των αποτελεσμάτων επαναληπτικών μετρήσεων (τουλάχιστον 10 ανά αναλυτή) σε ίδιο δείγμα όλων των αναλυτών του εργαστηρίου.
- Της ορθότητας εκτέλεσης της δοκιμής. Η ορθότητα υπολογίζεται από εκτέλεση της δοκιμής σε δείγμα αναφοράς του οποίου είναι γνωστή η τιμή.
- Της αβεβαιότητας του θερμομέτρου της συσκευής. Είναι τύπου B και προκύπτει από το πιστοποιητικό διακρίβωσης του.

Η αβεβαιότητα προσδιορίζεται για τρεις συγκεντρώσεις στην περιοχή μέτρησης.

**Προσδιορισμός επαναληψιμότητας:** Η επαναληψιμότητα κάθε χειριστή εξετάζεται σε τρεις συγκεντρώσεις της περιοχής μέτρησης με την υλοποίηση 10 μετρήσεων σε δείγματα των συγκεντρώσεων αυτών. Επίσης, η επαναληψιμότητα για κάθε χειριστή παρακολουθείται σε διάγραμμα ποιοτικού ελέγχου. Συγκεκριμένα ο κάθε αναλυτής εξετάζει οποιοδήποτε δείγμα στην περιοχή μέτρησης (0,68-0,97 g/mL) δυο φορές. Η διαφορά των αποτελεσμάτων καταγράφεται σε διάγραμμα ποιοτικού ελέγχου (Shewhart). Η απόκλιση δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο της επαναληψιμότητας που ορίζεται στη μέθοδο, περισσότερο από μια στις είκοσι φορές. Οι μετρήσεις της επαναληψιμότητας

εκτελούνται με συχνότητα 1 / μήνα & αναλυτή.

**Προσδιορισμός αναπαραγωγιμότητας:** Η αναπαραγωγιμότητα εξετάζεται σε τρεις συγκεντρώσεις της περιοχής μέτρησης με την υλοποίηση 10 μετρήσεων σε δείγματα των συγκεντρώσεων αυτών (σε διαφορετικές ημερομηνίες, ώρες και περιβαλλοντικές συνθήκες) από καθέναν από τους χειριστές του εργαστηρίου. Η προσδιοριζόμενη τιμή δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο της αναπαραγωγιμότητας που ορίζεται στη μέθοδο.

**Βαθμονόμηση συσκευής:** Η βαθμονόμηση υλοποιείται με συχνότητα 1/100 ημέρες.

**Έλεγχος βαθμονόμησης συσκευής:** Ο έλεγχος της βαθμονόμησης γίνεται:

Με χρήση certified reference standard με συχνότητα 1 φορά / μήνα. Η αποδεκτή τιμή απόκλισης ορίζεται ίση με την αβεβαιότητα του standard όπως αυτή προκύπτει από το πιστοποιητικό του. Τα αποτελέσματα μετρήσεων αυτών παρακολουθούνται σε διάγραμμα ποιοτικού ελέγχου (Shewhart).

Καθημερινά μέσω control samples προερχόμενα από διεργαστηριακή σύγκριση. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρακολουθούνται σε διάγραμμα ποιοτικού ελέγχου (Shewhart). Η αποδεκτή τιμή απόκλισης ορίζεται ίση με την αβεβαιότητα του control sample όπως αυτή προκύπτει από την αναφορά της διεργαστηριακής σύγκρισης.

### 3.3.6 Μέθοδος EN – ISO 3104:1996 – Μέτρηση του ιξώδους προϊόντων πετρελαίου

#### 3.3.6.1 Αρχή λειτουργίας

Η παρούσα διαδικασία περιγράφει μια διαδικασία για τον προσδιορισμό του κινηματικού ιξώδους,  $\nu$ , υγρών πετρελαϊκών προϊόντων, διαφανών και αδιαφανών, με μέτρηση του χρόνου εκροής του δείγματος μέσω ενός ιξωδόμετρου. Το δυναμικό ιξώδες,  $\eta$ , του δείγματος προκύπτει πολλαπλασιάζοντας το κινηματικό ιξώδες με την πυκνότητα,  $\rho$ , του δείγματος.

Το αποτέλεσμα που λαμβάνεται από την παρούσα διαδικασία εξαρτάται από την συμπεριφορά του δείγματος. Η διαδικασία προορίζεται για δείγματα των οποίων ο ρυθμός ροής είναι αντίστοιχος του ρυθμού διάτμησης (Νευτωνικά υγρά). Στην παρούσα διαδικασία περιλαμβάνονται στοιχεία για τον προσδιορισμό κινηματικού ιξώδους σε υπολειμματικά καύσιμα, τα οποία υπό συνθήκες μπορούν να εμφανίσουν μη-νευτωνική συμπεριφορά.

Το εύρος τιμών κινηματικού ιξώδους που καλύπτεται από την παρούσα διαδικασία είναι μεταξύ 0,2 mm<sup>2</sup>/s ως 300000 mm<sup>2</sup>/s, για κάθε θερμοκρασία. Η ακρίβεια όμως, έχει προσδιοριστεί μόνο για υλικά, τιμές ιξώδους και θερμοκρασίες που παρουσιάζονται στην αντίστοιχη παράγραφο.

## Ορολογία

**Ψηφιακό θερμομέτρο επαφής (Digital Contact Thermometer-DCT):** Ηλεκτρονική διάταξη που περιλαμβάνει ψηφιακή ένδειξη και αισθητήρα μέτρησης θερμοκρασίας.

Η διάταξη αυτή, αποτελείται από έναν αισθητήρα θερμοκρασίας συνδεδεμένο με μια συσκευή μέτρησης. Η συσκευή μετρά την ιδιότητα του αισθητήρα που εξαρτάται από τη θερμοκρασία, υπολογίζει τη θερμοκρασία από τη μετρούμενη ιδιότητα και εμφανίζει τη θερμοκρασία σε ψηφιακή ένδειξη. Οι συσκευές αυτές, καλούνται πολλές φορές και «ψηφιακά θερμομέτρα».

Ο όρος PET χρησιμοποιείται πολλές φορές ως ακρωνύμιο για τα φορητά ηλεκτρονικά θερμομέτρα (portable electronic thermometers – PET), τα οποία αποτελούν υποσύνολο των ψηφιακών θερμομέτρων.

**Αυτόματο Ιξωδόμετρο:** Εξοπλισμός, ο οποίος διαθέτει, εν μέρει ή εξ ολοκλήρου, αυτοματοποιημένα κάποια από τα στάδια της διαδικασίας που περιγράφεται στην παρούσα μέθοδο, χωρίς να μεταβάλλεται η αρχή της μεθόδου ή η τεχνική της βασικής μη αυτόματης συσκευής. Τα ουσιαστικά εξαρτήματα της αυτόματης συσκευής δε θα πρέπει να έχουν μεταβολές ως προς τις διαστάσεις, το σχεδιασμό και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά, σε σχέση με τη μη αυτόματη συσκευή.

Τα αυτόματα ιξωδόμετρα έχουν τη δυνατότητα να μιμούνται τη λειτουργία των μη αυτόματων συσκευών, μειώνοντας ταυτόχρονα την ανάγκη για παρέμβαση από το χρήστη. Οι συσκευές που χρησιμοποιούν τεχνικές διαφορετικές από αυτές που περιγράφονται στην παρούσα μέθοδο, δε θεωρούνται αυτόματα ιξωδόμετρα.

**Πυκνότητα:** Η μάζα συγκεκριμένου όγκου ενός υλικού σε δεδομένη θερμοκρασία.

**Δυναμικό Ιξώδες:** Ο λόγος της εφαρμοζόμενης τάσης διάτμησης σε ένα υγρό προς το ρυθμό διάτμησης του υγρού. Μερικές φορές καλείται και συντελεστής δυναμικού ιξώδους ή απόλυτο ιξώδες. Επομένως, το δυναμικό ιξώδες είναι ένα μέτρο της αντίστασης του υγρού στη ροή ή την παραμόρφωσή του.

**Κινηματικό Ιξώδες:** Ο λόγος του δυναμικού ιξώδους του υγρού προς την πυκνότητά του, στην ίδια θερμοκρασία και πίεση. Πρόκειται ουσιαστικά για την αντίσταση του υγρού στη ροή εξαιτίας της βαρύτητας.



### 3.3.6.2 Πειραματική διαδικασία

#### Περίληψη της Μεθόδου

Μετρίεται ο χρόνος (σε δευτερόλεπτα) που απαιτείται, ώστε ένας καθορισμένος όγκος υγρού να ρεύσει υπό την επίδραση της βαρύτητας μέσω ενός βαθμονομημένου ιξωδόμετρου, σε επαναλήψιμες συνθήκες και σε γνωστή θερμοκρασία. Το κινηματικό ιξώδες του υγρού είναι το γινόμενο του χρόνου επί τη σταθερά του ιξωδόμετρου. Το κινηματικό ιξώδες προκύπτει ως αριθμητικός μέσος όρος δύο αποδεκτών προσδιορισμών.

#### Εξοπλισμός

**Ιξωδόμετρα:** Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αυτόματα ιξωδόμετρα, με την προϋπόθεση ότι η διάταξη και όλα τα εξαρτήματα που θα χρησιμοποιηθούν, θα ικανοποιούν τις αντίστοιχες προδιαγραφές. Στην περίπτωση αυτόματων διατάξεων, επιτρέπεται ο χρόνος ροής να είναι μικρότερος από 200 s, αλλά σε τέτοιες περιπτώσεις θα πρέπει να εφαρμόζονται διορθώσεις στα αποτελέσματα, σύμφωνα με όσα ορίζονται στην Μέθοδο EN ISO 3105 (ASTM D446) σχετικά με τον υπολογισμό του Κινηματικού ιξώδους. Τα αυτόματα ιξωδόμετρα πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να προσδιορίσουν το κινηματικό ιξώδες των υγρών αναφοράς που περιγράφονται από την παρούσα μέθοδο. Η ακρίβεια της αυτόματης συσκευής πρέπει να είναι στατιστικώς ισοδύναμη (ή καλύτερη) από την ακρίβεια της μη-αυτόματης συσκευής.

Στηρίγματα Ιξωδομέτρων, τα οποία να επιτρέπουν στα ιξωδόμετρα να βρίσκονται στην ίδια θέση μέσα στο λουτρό με εκείνη που είχαν όταν έγινε η βαθμονόμηση και να επιτρέπουν μικρά περιθώρια αιώρησης.

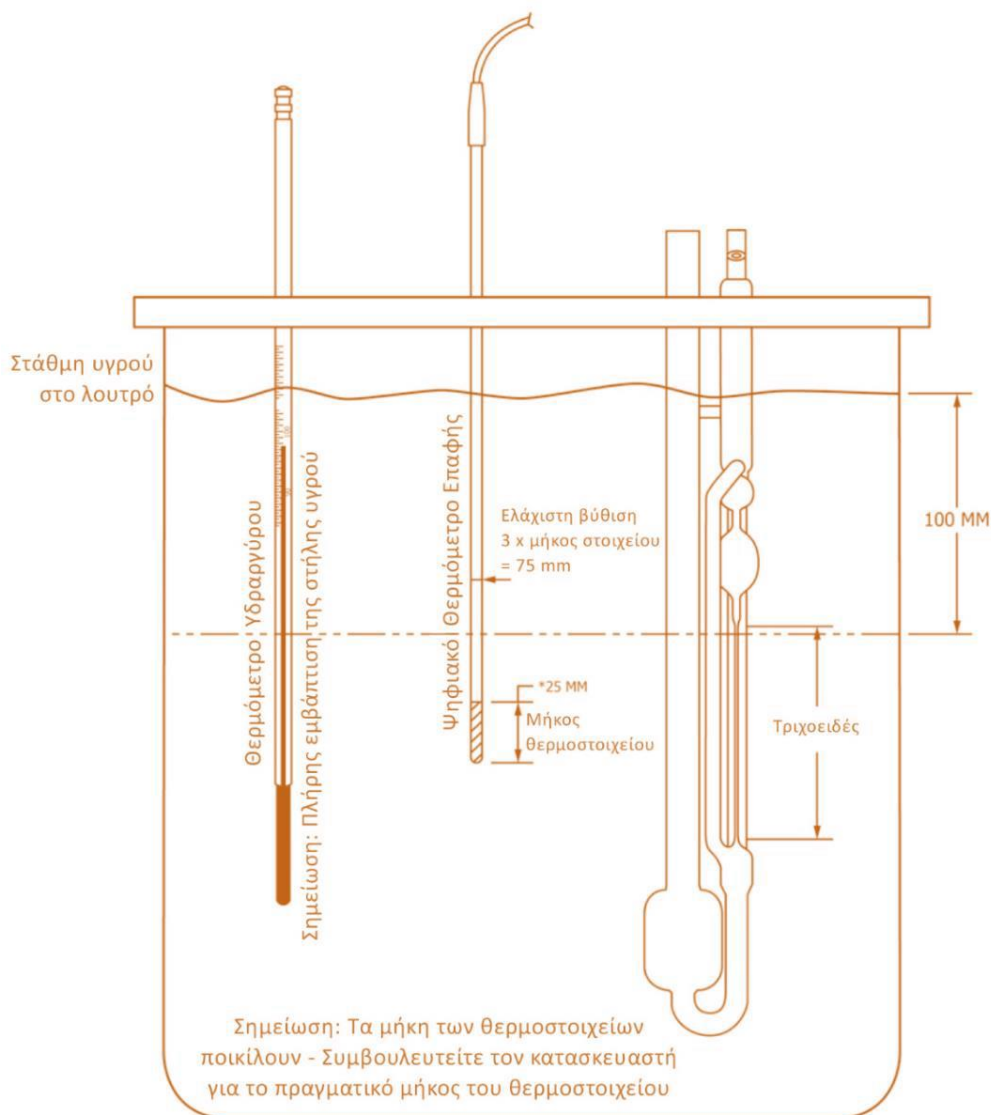
Λουτρό Ελεγχόμενης Θερμοκρασίας.

**Διάταξη Μέτρησης Θερμοκρασίας από 0 ως 100 °C:** Χρησιμοποιήστε οποιαδήποτε διάταξη μέτρησης θερμοκρασίας με ακρίβεια μετά τη διόρθωση της ένδειξης  $\pm 0,02$  °C ή καλύτερη. Στην περίπτωσης χρήσης αυτόματης συσκευής μέτρησης ιξώδους, ακολουθήστε τις οδηγίες του κατασκευαστή της συσκευής για την τοποθέτηση του αισθητήρα θερμοκρασίας.

Για θερμοκρασίες εκτός του εύρους 0 - 100 °C, μπορείτε να χρησιμοποιήσετε οποιαδήποτε διάταξη μέτρησης θερμοκρασίας, η οποία θα πρέπει να έχει ακρίβεια τουλάχιστον  $\pm 0,05$  °C. Αν χρησιμοποιηθούν δύο τέτοιες διατάξεις στο ίδιο λουτρό, τότε η διαφορά των ενδείξεων τους δεν πρέπει να ξεπερνά τους 0,1 °C.

**Διάταξη Μέτρησης Χρόνου:** Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε και ηλεκτρικά χρονόμετρα, αρκεί η συχνότητα του παρεχόμενου ηλεκτρικού ρεύματος να ελέγχεται με ακρίβεια τουλάχιστον 0,05 %.

Λουτρό Υπέρηχων (προαιρετικά).



**Σχήμα 3.7:** Τοποθέτηση θερμομέτρου ή θερμοστοιχείου σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας

Έγινε χρήση μιας πλήρως αυτοματοποιημένης συσκευής. Ο τρόπος μέτρησης [43] 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 οC. 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.

Προσδιορισιμότητα (Determinability – d): Αν  $\gamma$  είναι ο αριθμητικός μέσος όρος των προσδιορισμένων τιμών, τότε η προσδιορισιμότητα της μεθόδου για το μετρούμενο στην παρούσα διπλωματική εργασία ντήζελ είναι: 0,0037  $\gamma$  (0,37 %).

Επαναληψιμότητα (Repeatability – r): Αν  $x$  είναι ο αριθμητικός μέσος όρος των αποτελεσμάτων που συγκρίνονται, η επαναληψιμότητα της μεθόδου για το μετρούμενο στην παρούσα διπλωματική εργασία ντήζελ είναι: 0,0056 $x$  (0,56%).

Αναπαραγωγιμότητα (Reproducibility – R): Αν  $x$  είναι ο αριθμητικός μέσος όρος των αποτελεσμάτων που συγκρίνονται, η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου για το μετρούμενο στην παρούσα διπλωματική εργασία ντήζελ είναι: 0,0224  $x$  (2,24 %).

**Πίνακας 3.6:** Προσεγγιστικά όρια ανοχής.

Ιξώδες Πρότυπου Δείγματος, mm <sup>2</sup> /s	Όρια Ανοχής
< 10	± 0,30 %
10 - 100	± 0,32 %
100 - 1.000	± 0,36 %
1.000 - 10.000	± 0,42 %
10.000 – 100.000	± 0,54 %
> 100.000	± 0,73 %

Σημείωση: Τα όρια ανοχής έχουν προσδιοριστεί με βάση την Πρακτική ASTM D6617. Ο υπολογισμός των ορίων αυτών βρίσκεται στο Research Report RR: D02-1498.

Αν το κινηματικό ιξώδες του μετρούμενου δείγματος είναι εκτός των ορίων αυτών, τότε θα πρέπει να ελεγχθούν όλα τα στάδια της διαδικασίας προσδιορισμού του ιξώδους, περιλαμβανομένων και των βαθμονομήσεων των ιξωδομέτρων και χρονομέτρων, ώστε να εντοπίσετε την πηγή του σφάλματος.

Οι πιο συνηθισμένες πηγές σφάλματος είναι οι κόκκοι σκόνης που συσσωρεύονται στα τριχοειδή και οι μετρήσεις θερμοκρασίας. Πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι η σωστή μέτρηση ιξώδους σε ένα πρότυπο μπορεί να μη δώσει σωστά συμπεράσματα, αφού μπορεί να είναι αποτέλεσμα αλληλοαναιρούμενων σφαλμάτων.

### 3.3.7 Μέθοδος EN 116:1998 – Μέτρηση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου

#### (C.F.P.P.) προϊόντων πετρελαίου

##### 3.3.7.1 Γενικές αρχές

Το παρόν πρότυπο περιγράφει μια διαδικασία προσδιορισμού του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου σε ντήζελ κίνησης και πετρέλαιο θέρμανσης, χρησιμοποιώντας αυτόματες ή μη συσκευές. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας βοηθούν στην εκτίμηση της ελάχιστης

θερμοκρασίας στην οποία το καύσιμο μπορεί να τροφοδοτήσει έναν κινητήρα/καυστήρα χωρίς προβλήματα ροής. Η διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί και σε καύσιμα που περιέχουν βελτιωτικό ροής.

Στην περίπτωση του ντήζελ κίνησης, τα αποτελέσματα της διαδικασίας είναι συνήθως κοντά στη θερμοκρασία όπου το καύσιμο αποτυγχάνει να τροφοδοτήσει τον κινητήρα, εκτός από τις περιπτώσεις όπου το σύστημα καυσίμου περιλαμβάνει για παράδειγμα ένα χάρτινο φίλτρο εγκατεστημένο σε σημείο που είναι εκτεθειμένο στις καιρικές συνθήκες ή όπου το σημείο απόαφραξης ψυχρού φίλτρου είναι περισσότερο από 12 °C χαμηλότερα από το σημείο θόλωσης του καυσίμου. Οι εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν πετρέλαιο θέρμανσης είναι συνήθως λιγότερο κρίσιμες και συχνά λειτουργούν ικανοποιητικά και σε θερμοκρασίες λίγο χαμηλότερες από αυτές που υποδεικνύουν τα αποτελέσματα της διαδικασίας.

Η διαφορά που λαμβάνεται από τις μετρήσεις του δείγματος κατά την παραλαβή και μετά από θέρμανση στους 45 °C για 30 min, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση προβλημάτων μη ικανοποιητικής συμπεριφοράς του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

### **Ορολογία**

Σημείο απόαφραξης ψυχρού φίλτρου: Είναι η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία συγκεκριμένος όγκος καυσίμου αποτυγχάνει να περάσει μέσα από πρότυπη διάταξη φίλτρων σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, όταν το καύσιμο ψύχεται υπό πρότυπες συνθήκες.

#### 3.3.7.2 Πειραματική διαδικασία

Μια ποσότητα του καυσίμου ψύχεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες και μεταγγίζεται υπό κενό μέσω μιας διάταξης φίλτρων σε μια πιπέτα. Καθώς το καύσιμο ψύχεται, η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε 1 °C κάτω από τη θερμοκρασία έναρξης της ψύξης. Η μέτρηση συνεχίζεται μέχρι η ποσότητα των κρυστάλλων παραφίνης που θα έχει σχηματιστεί είναι αρκετή ώστε να σταματήσει τη ροή ή να την επιβραδύνει τόσο ώστε ο χρόνος που κάνει για να γεμίσει την πιπέτα να είναι μεγαλύτερος από 60 sec ή ώστε το καύσιμο να μην προλάβει να επιστρέψει στο δοχείο μέτρησης πριν το καύσιμο ψυχθεί για 1 °C ακόμα. Η θερμοκρασία στην οποία έγινε η τελευταία διήθηση καταγράφεται ως το σημείο απόαφραξης ψυχρού φίλτρου.

Έγινε χρήση μιας πλήρως αυτοματοποιημένης συσκευής. Η φιλοσοφία της έγκειται [44] 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. Μετριέται 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.

### **Στοιχεία επαλήθευσης – επικύρωσης και ποιοτικού ελέγχου μεθόδου**

*Εκτίμηση της αβεβαιότητας υλοποίησης της δοκιμής:* Η αβεβαιότητα υλοποίησης της δοκιμής προκύπτει ως συνδυασμός των εξής πηγών:

Της αναπαραγωγιμότητας εκτέλεσης της δοκιμής από τους αναλυτές του εργαστηρίου. Είναι τύπου A. Η αναπαραγωγιμότητα προσδιορίζεται μέσω της τυπικής απόκλισης των αποτελεσμάτων επαναληπτικών μετρήσεων σε ίδιο δείγμα όλων των εξουσιοδοτημένων αναλυτών του εργαστηρίου.

Της αβεβαιότητας του θερμομέτρου CFPP της συσκευής. Είναι τύπου B.

Η αβεβαιότητα προσδιορίζεται για τρεις τιμές, στην περιοχή μέτρησης (-20 °C, -12 °C και 3 °C).

*Προσδιορισμός επαναληψιμότητας:* Η επαναληψιμότητα κάθε χειριστή εξετάζεται σε τρεις τιμές (-20 °C, -12 °C και 3 °C). της περιοχής μέτρησης με την υλοποίηση μετρήσεων σε ίδια δείγματα των τιμών αυτών. Η επαναληψιμότητα κάθε χειριστή δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο της επαναληψιμότητας που ορίζεται στη μέθοδο (1 °C).

*Προσδιορισμός αναπαραγωγισιμότητας:* Η αναπαραγωγισιμότητα εξετάζεται σε τρεις τιμές (-20 °C, -12 °C και 3 °C) της περιοχής μέτρησης με την υλοποίηση τουλάχιστον 6 μετρήσεων σε δείγματα των τιμών αυτών (σε διαφορετικές ημερομηνίες, ώρες και περιβαλλοντικές συνθήκες) από καθέναν από τους χειριστές.

*Έλεγχος της συσκευής:* Ο έλεγχος της βαθμονόμησης γίνεται:

Με τη χρήση CRM γνωστού CFPP με συχνότητα 1 φορά / μήνα. Η αποδεκτή τιμή απόκλισης ορίζεται ίση με την αβεβαιότητα του standard όπως αυτή προκύπτει από το πιστοποιητικό του για τη χρήση CRM.

Με τη χρήση Control Sample (CS). Τα CS για το χρονικό διάστημα Οκτωβρίου – Μαρτίου ελέγχονται κάθε Τρίτη και Πέμπτη, ενώ για το διάστημα Απριλίου – Σεπτεμβρίου κάθε Πέμπτη. Η αποδεκτή τιμή απόκλισης των τιμών μετρήσεων του CS ορίζεται από τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση των πρωτογενών αποτελεσμάτων μέτρησης του CS.

Τα αποτελέσματα των ελέγχων (CRM και CS) παρακολουθούνται σε σχετικά διαγράμματα Shewhart.

*Διεργαστηριακές συγκρίσεις:* Το εργαστήριο συμμετέχει με συχνότητα 3 φορές / έτος

σε διεργαστηριακό σχήμα συγκρίσεων (ASTM) στη συγκεκριμένη παράμετρο. Μέτρο αξιολόγησης της συμμετοχής του εργαστηρίου είναι το z score. Αποδεκτές τιμές θεωρούνται z scores < 2.

### 3.3.8 Μέθοδος EN 12916:2000 / ASTM D6591 – Μέτρηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά προϊόντων πετρελαίου με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

#### 3.3.8.1 Γενικές αρχές

#### 3.3.8.2 Πειραματική διαδικασία

Έγινε χρήση συσκευής HPLC με την κινητή φάση να είναι κ-επτάνιο υψηλής καθαρότητας (επιπέδου HPLC). Κατά τη λειτουργία [45] 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.

### 3.3.9 ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΟΛΙΚΟΥ ΘΕΙΟΥ ΣΕ ΕΛΑΦΡΟΥΣ

#### ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ, BENZINEΣ, ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΝΗΖΕΛ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ, ΜΕ

#### ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ASTM D5453 – 16 e1)

##### 3.3.9.1 Γενικές αρχές

Η μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό ολικού θείου σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες, με εύρος ζέσεως από περίπου 25 °C ως 400 °C και ιξώδες μεταξύ 0,2 και 20 cSt (mm<sup>2</sup>/s) περίπου, σε θερμοκρασία δωματίου.

Τρεις ξεχωριστές διεργαστηριακές μελέτες για την ακρίβεια της μεθόδου και τρεις άλλες μελέτες που κατέληξαν σε ένα ASTM Research Report, απέδειξαν ότι η μέθοδος είναι κατάλληλη για νάφθες, αποστάγματα, λιπαντικά, αιθανόλη, μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων και καύσιμα κινητήρων, όπως βενζίνη, βενζίνη εμπλουτισμένη σε οξυγονούχα συστατικά (μίγματα με αιθανόλη, E-85, M-85, αναμορφωμένη βενζίνη), ντήζελ, βιοντήζελ, μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ και αεροπορικά καύσιμα. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για δείγματα με περιεκτικότητα σε θείο από 1,0 ως 8000 mg/kg.

Η μέθοδος είναι κατάλληλη για προσδιορισμό ολικού θείου σε δείγματα με περιεκτικότητα σε αλογόνα μικρότερη από 0,35 % κ.β.

Περίληπτικά, ένα δείγμα υδρογονάνθρακα εγχύεται απευθείας στην κατάλληλη υποδοχή της συσκευής ή τοποθετείται σε κατάλληλο δοχείο προς εισαγωγή στη συσκευή ανάλυσης. Το δείγμα ή το δοχείο ή και τα δύο, εισάγονται σε ένα σωλήνα καύσης μεγάλης θερμοκρασίας, όπου το θείο οξειδώνεται προς διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub> \*) σε ατμόσφαιρα πλούσια σε οξυγόνο. Το νερό που παράγεται κατά την καύση απομακρύνεται και τα καυσαέρια εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το διοξείδιο του θείου απορροφά την

ενέργεια από την υπεριώδη ακτιβολία και μετατρέπεται σε διεγερμένο διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>\*). Όταν η διεγερμένη μορφή του διοξειδίου επιστρέψει σε κανονική κατάσταση, φθορίζει. Αυτή η ακτινοβολία που εκπέμπεται περνά από ένα φωτοπολλαπλασιαστή και το σήμα που παράγεται είναι ανάλογο της περιεκτικότητας του προς μέτρηση δείγματος σε θείο.

### 3.3.9.2 Πειραματική διαδικασία

#### **Εξοπλισμός**

**Φούρνος:** Ηλεκτρικός φούρνος, ο οποίος μπορεί να διατηρεί θερμοκρασία (μεταξύ 1050 και 1150 °C) τέτοια, ώστε να πυρολύει όλη την ποσότητα του δείγματος, μετατρέποντας το θείο σε διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>). Η θερμοκρασία που θα χρησιμοποιείται ορίζεται τελικώς από τον κατασκευαστή της συσκευής.

**Σωλήνας Καύσης (πυροσωλήνας):** Από χαλαζία. Είναι κατασκευασμένος ώστε να επιτρέπει την απευθείας έγχυση του δείγματος στη θερμή ζώνη οξειδωσης του φούρνου. Ο σωλήνας καύσης θα πρέπει να έχει πλευρικές υποδοχές για την εισαγωγή οξυγόνου και φέροντος αερίου ή αέρα. Η ζώνη οξειδωσης θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να εξασφαλίζεται πλήρης καύση του δείγματος, βλ. Σχήμα 3.8. Το Σχήμα 3.8 παρουσιάζει το τυπικό σχήμα σωλήνα καύσης. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες υλοποιήσεις, αρκεί να εξασφαλίζεται ότι δεν υποβαθμίζεται η ακρίβεια του προσδιορισμού.

**Έλεγχος Ροής:** Η συσκευή θα πρέπει να διαθέτει μετρητές ροής που να εξασφαλίζουν συνεχή παροχή οξυγόνου και του φέροντος αερίου ή του αέρα.

**Σωλήνας ξήρανσης:** Η συσκευή πρέπει να διαθέτει μηχανισμό απομάκρυνσης των υδρατμών που σχηματίζονται κατά την καύση του δείγματος. Η αντίδραση οξειδωσης παράγει υδρατμούς που πρέπει να απομακρυνθούν πριν τη μέτρηση από τον ανιχνευτή. Αυτό μπορεί να γίνει μέσω σωλήνα ξήρανσης με μεμβράνη ή με σωλήνα ξήρανσης μέσω διάχυσης, ο οποίος χρησιμοποιεί τριχοειδή με επιλεκτική δράση στην απομάκρυνση του νερού.

**Ανιχνευτής υπεριώδους φθορισμού:** Ανιχνευτής ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού για τη μέτρηση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά το φθορισμό του διοξειδίου του θείου.

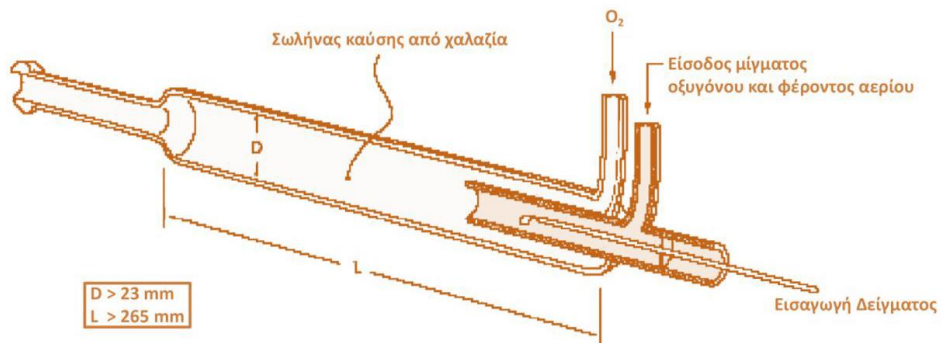
**Σύριγγα:** Θα πρέπει να μπορεί να μεταφέρει με ακρίβεια ποσότητες δείγματος από 5 ως 90 μL. Ο κατασκευαστής της συσκευής, ορίζει ακριβή όγκο δείγματος και μέγεθος βελόνας.

**Σύστημα εισαγωγής δείγματος:** Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε απευθείας έγχυση του δείγματος, είτε ειδικό δοχείο δείγματος. Για τις ανάγκες της παρούσας διαδικασίας περιγράφεται μόνο το σύστημα απευθείας έγχυσης. Το σύστημα αυτό θα πρέπει να πραγματοποιεί ποσοτική μεταφορά του προς ανάλυση υλικού σε ρεύμα φέροντος αερίου, το οποίο οδηγεί το υλικό στη ζώνη οξειδωσης, με ρυθμό ελεγχόμενο και επαναλήψιμο. Στα συστήματα αυτά χρησιμοποιείται συνήθως κάποιος μηχανισμός για την εισαγωγή του δείγματος από την σύριγγα στην υποδοχή της συσκευής με ρυθμό περίπου 1 mL/s. Ο ακριβής ρυθμός εισαγωγής δείγματος σε κάθε τέτοια συσκευή, δίνεται από τον κατασκευαστή. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και σύστημα αυτόματου δειγματολήπτη. Για παράδειγμα, βλ. Σχήμα 3.9.

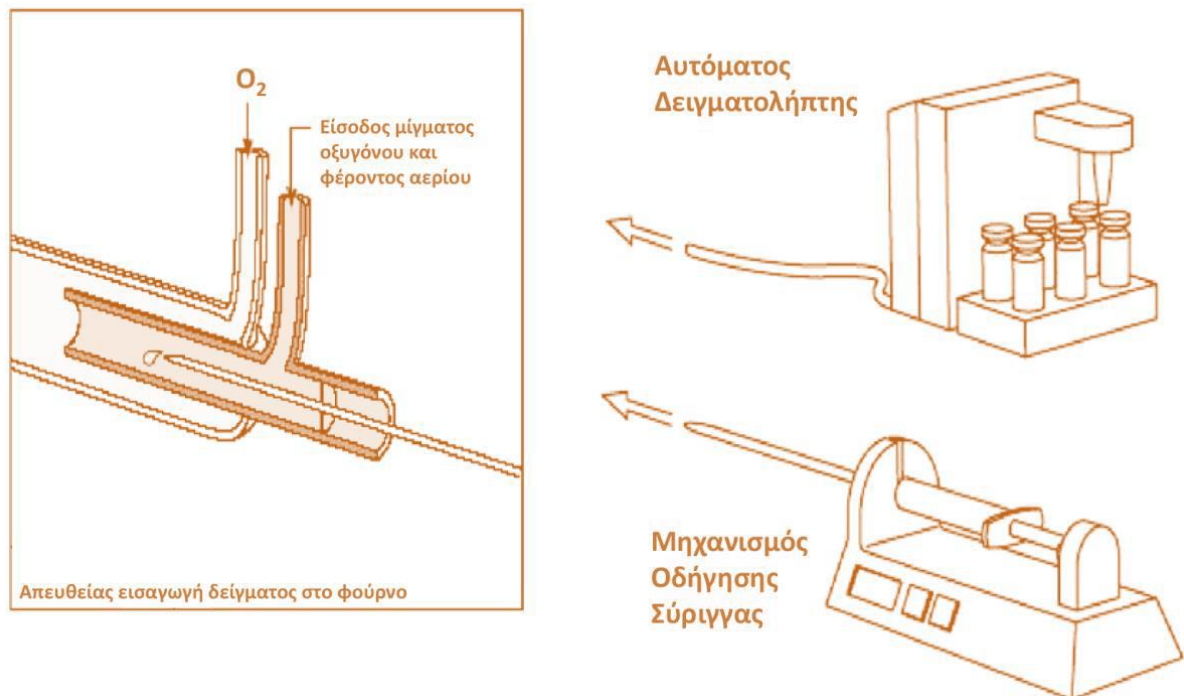


Καταγραφικό: Δεν απαιτείται στην περίπτωση που η συσκευή διαθέτει λογισμικό για τη ρύθμιση και τη λειτουργία της.

Ζυγός: Είναι προαιρετικό εξάρτημα και πρέπει να έχει ακρίβεια  $\pm 0,01$  mg.



**Σχήμα 3.8:** Τυπική υλοποίηση σωλήνα καύσης (πυροσωλήνα).



**Σχήμα 3.9:** Σύστημα απευθείας έγχυσης δείγματος..

Η δειγματοληψία γίνεται με τις μεθόδους ASTM D4057 ή D4177. Για τη διατήρηση των πτητικών συστατικών στο δείγμα, το δοχείο δείγματος δε θα πρέπει να μένει ανοιχτό περισσότερο απ' όσο χρειάζεται. Τα δείγματα θα πρέπει να αναλύονται όσο το δυνατό συντομότερα μετά τη δειγματοληψία, ώστε να αποφεύγεται η απώλεια θείου από το δείγμα ή η επιμόλυνση του δείγματος από το δοχείο.

**Πίνακας 3.7:** Τυπικές συνθήκες λειτουργίας της συσκευής.

Μέγεθος	Τιμή Λειτουργίας
Παροχή σύριγγας στο φούρνο (700-750)	1 $\mu$ L/s
Παροχή δοχείου δείγματος στο φούρνο (700-750)	140-160 mm/min
Θερμοκρασία φούρνου	1075 $\pm$ 25 $^{\circ}$ C
Ρύθμιση ροόμετρου για το οξυγόνο του φούρνου (3,8-4,1)	450-500 mL/min
Ρύθμιση ροόμετρου για το οξυγόνο στην είσοδο (0,4-0,8)	10-30 mL/min
Ρύθμιση ροόμετρου για το φέρον αέριο (3,4-3,6)	130-160 mL/min

### Διαδικασία

Πραγματοποιήστε τη δειγματοληψία, σύμφωνα με τις προτεινόμενες μεθόδους. Η περιεκτικότητα του προς μέτρηση δείγματος σε θείο, θα πρέπει να είναι μέσα στην περιοχή συγκεντρώσεων των δειγμάτων της ομάδας βαθμονόμησης που έχει επιλεγεί. Εφόσον απαιτείται, μπορεί να πραγματοποιηθεί αραίωση του δείγματος με βάση όγκο ή βάρος.

Αραίωση κατά μάζα: Καταγράψτε τη μάζα του δείγματος και τη συνολική μάζα δείγματος και διαλύτη.

Αραίωση κατ' όγκο: Καταγράψτε τη μάζα του δείγματος και το συνολικό όγκο δείγματος και διαλύτη.

Πραγματοποιήστε τρεις μετρήσεις για κάθε δείγμα, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή και, αν δεν υπάρχει λογισμικό λειτουργίας της συσκευής, υπολογίστε το μέσο όρο των μετρήσεων.

Η πυκνότητα των δειγμάτων, η οποία απαιτείται για τους υπολογισμούς, θα πρέπει να προσδιορίζεται σύμφωνα με τις μεθόδους ASTM D1298, D4052 ή κάποια ισοδύναμη, στη θερμοκρασία μέτρησης του δείγματος.

### Ακρίβεια

Αν  $X$  είναι ο μέσος όρος δυο μετρήσεων, τότε για τον υπολογισμό της ακρίβειας θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι παρακάτω εξισώσεις:

#### Επαναληψιμότητα

Περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη από 400 mg/kg:  $r=0,1788 X_{0,75}$

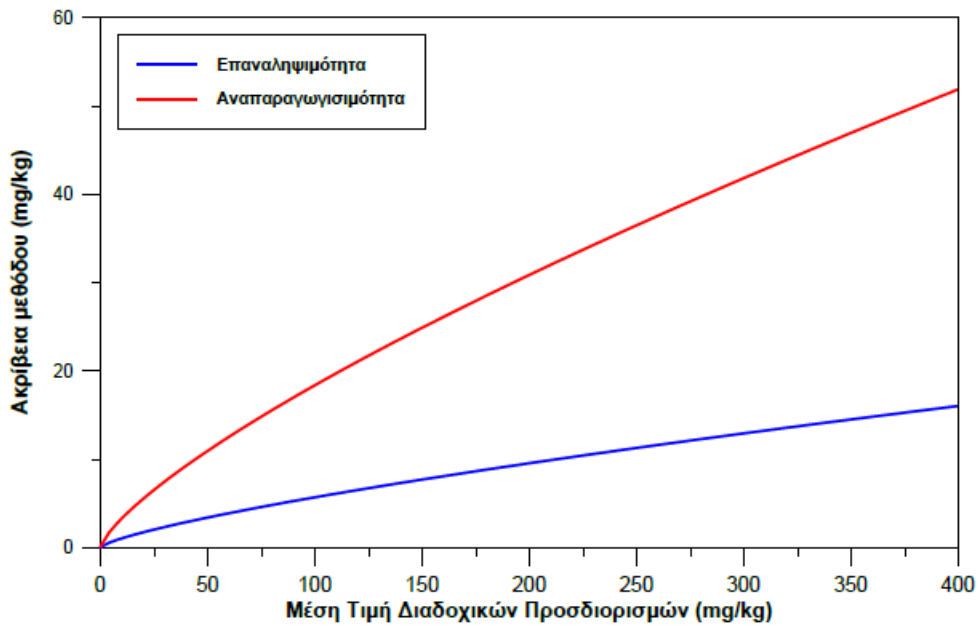
Περιεκτικότητα σε θείο μεγαλύτερη από 400 mg/kg:  $r=0,02902 X$

#### Αναπαραγωγισιμότητα

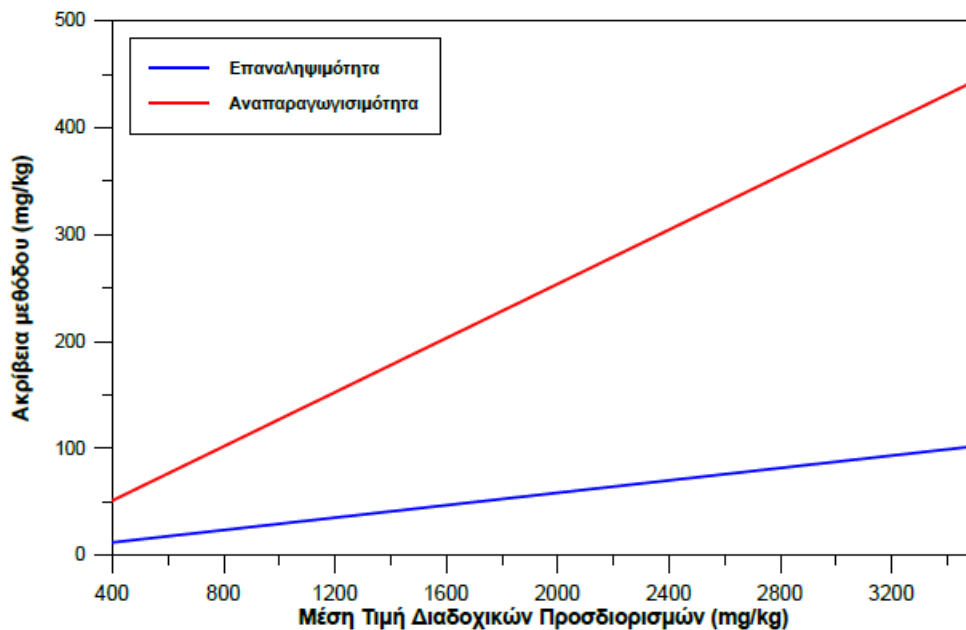
Περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη από 400 mg/kg:  $R=0,5797 X_{0,75}$

Περιεκτικότητα σε θείο μεγαλύτερη από 400 mg/kg:  $R=0,1267 X$

Οι εξισώσεις που αφορούν την ακρίβεια της μεθόδου για τον προσδιορισμό του ολικού θείου σε πετρελαιοειδή παριστάνονται γραφικά στα διαγράμματα των Σχημάτων 3.10 και 3.11



- **Σχήμα 3.10:** Ακρίβεια της μεθόδου για δείγματα με περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη από 400 mg/Kg.



- **Σχήμα 3.11:** Ακρίβεια της μεθόδου για δείγματα με περιεκτικότητα σε θείο μεγαλύτερη από 400 mg/Kg.

**Προσδιορισμός επαναληψιμότητας:** Η επαναληψιμότητα κάθε χειριστή εξετάζεται σε τρεις τιμές περιεκτικότητας  $S$  της περιοχής μέτρησης με την υλοποίηση μετρήσεων σε ίδια δείγματα των συγκεντρώσεων αυτών. Συγκεκριμένα, ο κάθε αναλυτής εξετάζει οποιοδήποτε δείγμα στην περιοχή μέτρησης τρεις φορές. Η απόκλιση δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο της επαναληψιμότητας που ορίζεται στη μέθοδο, περισσότερο από μια στις είκοσι φορές. Οι μετρήσεις της επαναληψιμότητας εκτελούνται με συχνότητα που αναφέρεται στο έντυπο Μέσα Διασφάλισης Ποιότητας Αποτελεσμάτων 5.9-E3.

**Προσδιορισμός αναπαραγωγισιμότητας:** Η αναπαραγωγισιμότητα εξετάζεται σε τρεις τιμές περιεκτικότητας  $S$  της περιοχής μέτρησης με την υλοποίηση τουλάχιστον 6 μετρήσεων

σε δείγματα των συγκεντρώσεων αυτών (σε διαφορετικές ημερομηνίες, ώρες και περιβαλλοντικές συνθήκες) από καθέναν από τους χειριστές.

**Προσδιορισμός ορθότητας:** Η ορθότητα προσδιορίζεται από τη μέτρηση CRM δειγμάτων. Επίσης, η ορθότητα παρακολουθείται σε διάγραμμα ποιοτικού ελέγχου. Συγκεκριμένα εξετάζονται δείγματα αναφοράς στην περιοχή μέτρησης. Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε διαγράμματα ποιοτικού ελέγχου, Shewhart (Διαδικασία Ποιοτικού Ελέγχου Δοκιμών 5.9). Οι μετρήσεις της ορθότητας εκτελούνται με συχνότητα που αναφέρεται στο έντυπο Μέσα Διασφάλισης Ποιότητας Αποτελεσμάτων 5.9-E3 με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

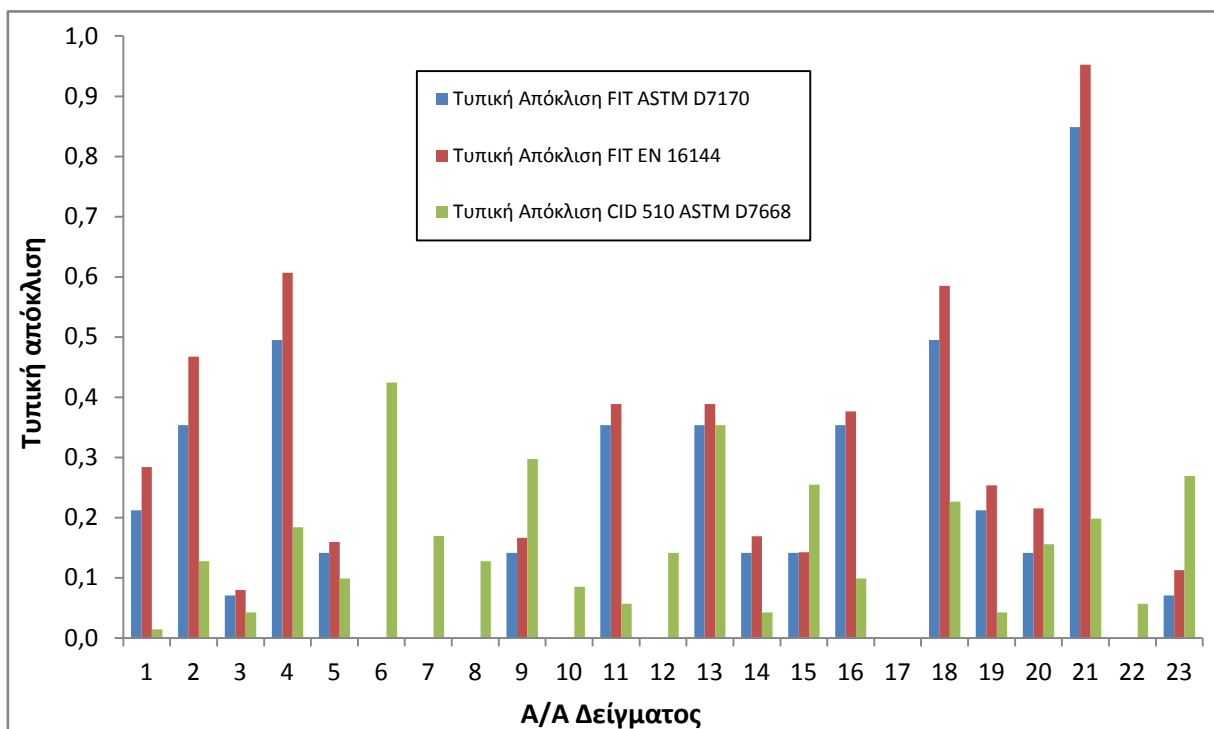
### 4.1 Σύγκριση μεθόδων προσδιορισμού αριθμού κετανίου για τα δείγματα Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD)

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε χαρακτηρισμός 23 δειγμάτων Ultra-Low Sulfur diesel (ULSD) από μονάδες παραγωγής τελικών προϊόντων. Στη συσκευή CID 510 της PAC και στη συσκευή FIT πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις για κάθε ένα από τα 23 δείγματα. Για την συγκριτική αξιολόγηση χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα και των δύο μεθόδων της συσκευής FIT. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δύο συσκευών παραθέτονται στον Πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1:** Μετρήσεις τιμών αριθμού κετανίου των 23 δειγμάτων τελικών προϊόντων ultra low sulphur diesel στις συσκευές CID 510 και FIT.

A/A Δειγμάτος	Ονομασία Δειγμάτων	M.O. CID 510	M.O. FIT (EN 16144)	Ποσοστιαία απόκλιση	M.O. FIT (ASTM D7170)	Ποσοστιαία απόκλιση
1	1500-CKL 50/50	48,8	47,8	2%	47,4	3%
2	1500-U18 50/50	40,3	40,2	0%	40,6	-1%
3	1500-FLL 50/50	47,3	43,9	7%	43,9	7%
4	1500-S103 50/50	48,7	45,8	6%	45,6	6%
5	S101 26/04/17	61,9	62,1	0%	59,9	3%
6	S100 26/04/17	53,9	51,2	5%	50,3	7%
7	S102 26/04/17	55,6	54,5	2%	53,2	4%
8	S102 19/04/17	54,8	55,9	-2%	54,5	1%
9	S101 19/04/17	61,6	63,5	-3%	61,1	1%
10	S100 19/04/17	53,9	53,6	1%	52,4	3%
11	HDS 19/04/17	56,8	56,0	1%	54,5	4%
12	HDS 11/04/17	58,1	59,4	-2%	57,5	1%
13	S100 12/04/17	52,6	56,0	-6%	54,5	-4%
14	S101 12/04/17	60,6	63,9	-5%	61,5	-1%
15	S102 12/04/17	54,7	58,7	-7%	56,9	-4%
16	S102 3/5/17	54,3	55,1	-1%	53,7	1%
17	HDS 3/5/17	53,1	53,6	-1%	52,4	1%
18	S100 10/5	55,9	53,2	5%	52,1	7%
19	S102 10/5	57,9	55,3	4%	54	7%
20	S100 3/5/17	52,1	51,0	2%	50,2	4%
21	S101 3/5/17	61,1	62,0	-1%	59,8	2%
22	S101 10/5	60,3	63,3	-5%	61	-1%
23	HDS 26/04/17	53,8	52,2	3%	51,2	5%

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων αριθμού κετανίου για όλα τα δείγματα.

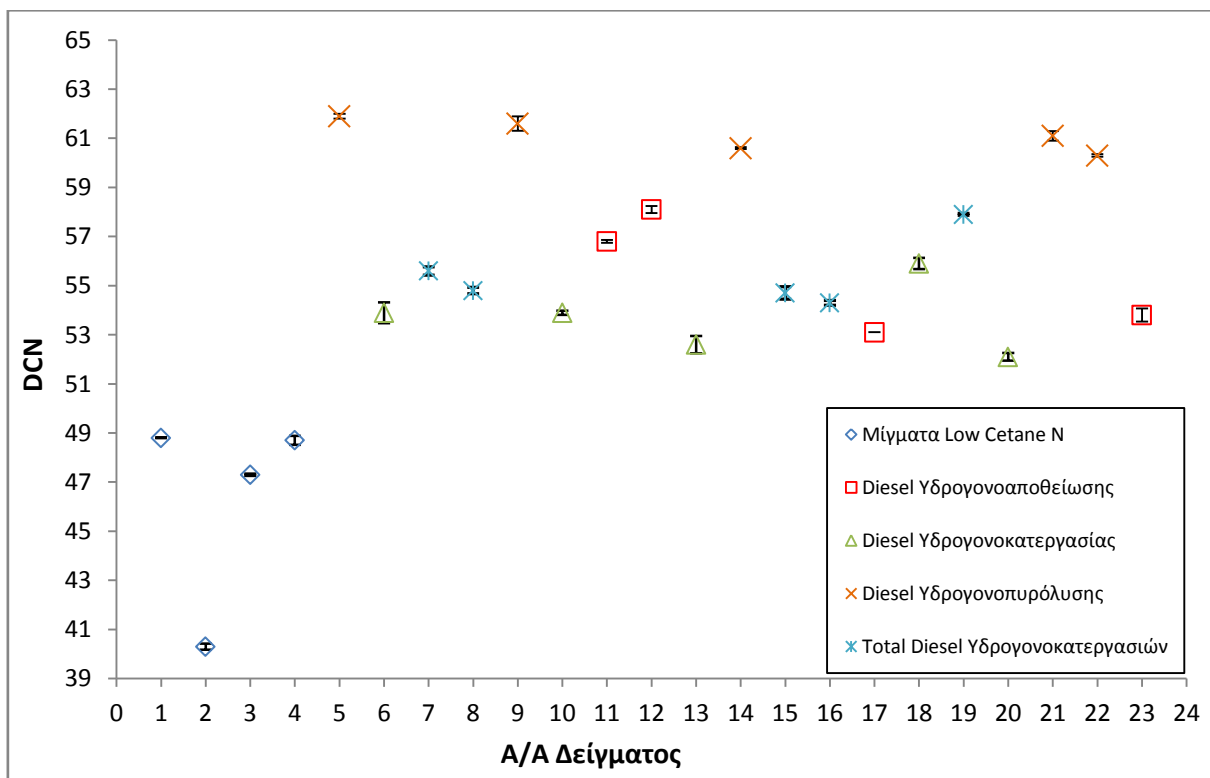


**Σχήμα 4.1:** Τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων αριθμού κετανίου των δειγμάτων στις συσκευές CID 510 και FIT.

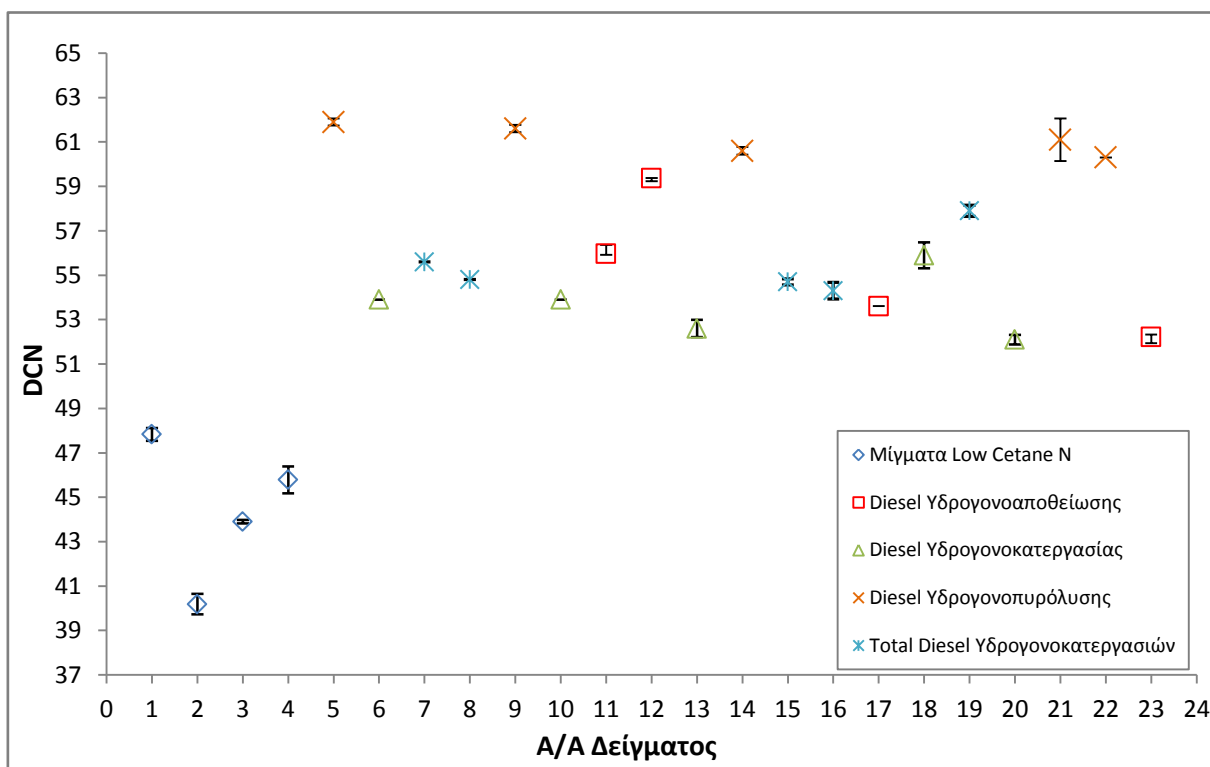
Σύμφωνα με το παραπάνω Σχήμα 4.1, η συσκευή CID 510, παρουσιάζει μικρότερη διακύμανση στις μετρήσεις της σε σύγκριση με τη συσκευή FIT και συνολικά χαμηλότερες τυπικές αποκλίσεις. Αυτό δικαιολογείται από την καλύτερη επαναληψιμότητα που παρουσιάζει η μέθοδος ASTM D7668. Αντίθετα, η διασπορά των μετρήσεων της FIT δείχνει να μεταβάλλεται συστηματικά μετά την αναθεώρηση της μεθόδου, παρουσιάζοντας σταθερά καλύτερες τυπικές αποκλίσεις, οι οποίες δεν σχετίζονται με την περιοχή τιμών αριθμού κετανίου.

#### 4.1.1 Απεικόνιση των αποτελεσμάτων Αριθμού Κετανίου

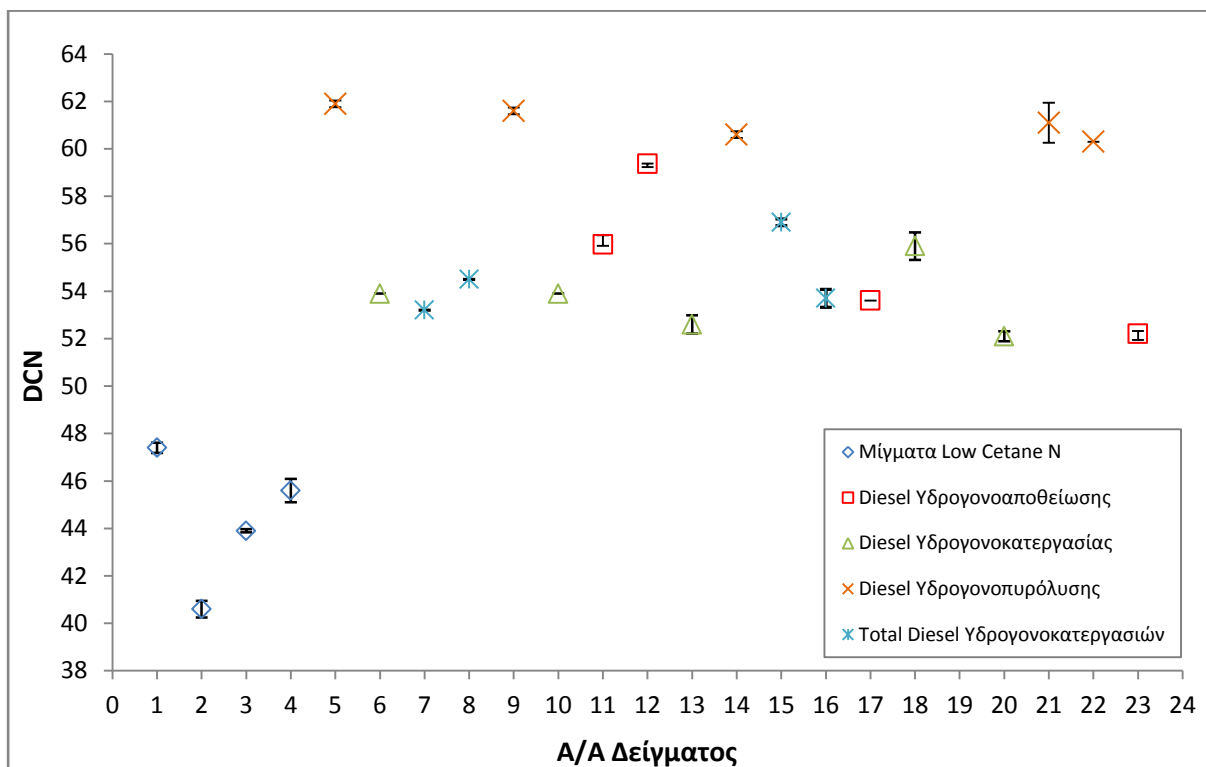
Το εύρος των μετρήσεων στη συσκευή CID 510 είναι αριθμός κετανίου από 40 έως 62. Το αντίστοιχο εύρος στη συσκευή FIT είναι από 40 έως 64. Αναλυτικότερα παρουσιάζονται οι μετρήσεις αριθμού κετανίου όλων των δειγμάτων στις δύο συσκευές στα Σχήματα 4.2, 4.3 και 4.4, καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις μεταξύ των επαναλήψεων για κάθε δείγμα σε κάθε συσκευή.



Σχήμα 4.2: Παρουσίαση της διασποράς των μετρήσεων αριθμού κετανίου των δειγμάτων ULSD στη συσκευή CID 510



Σχήμα 4.3: Διασπορά των μετρήσεων αριθμού κετανίου των δειγμάτων ULSD στη συσκευή FIT με την μη αναθεωρημένη μέθοδο EN 16144.

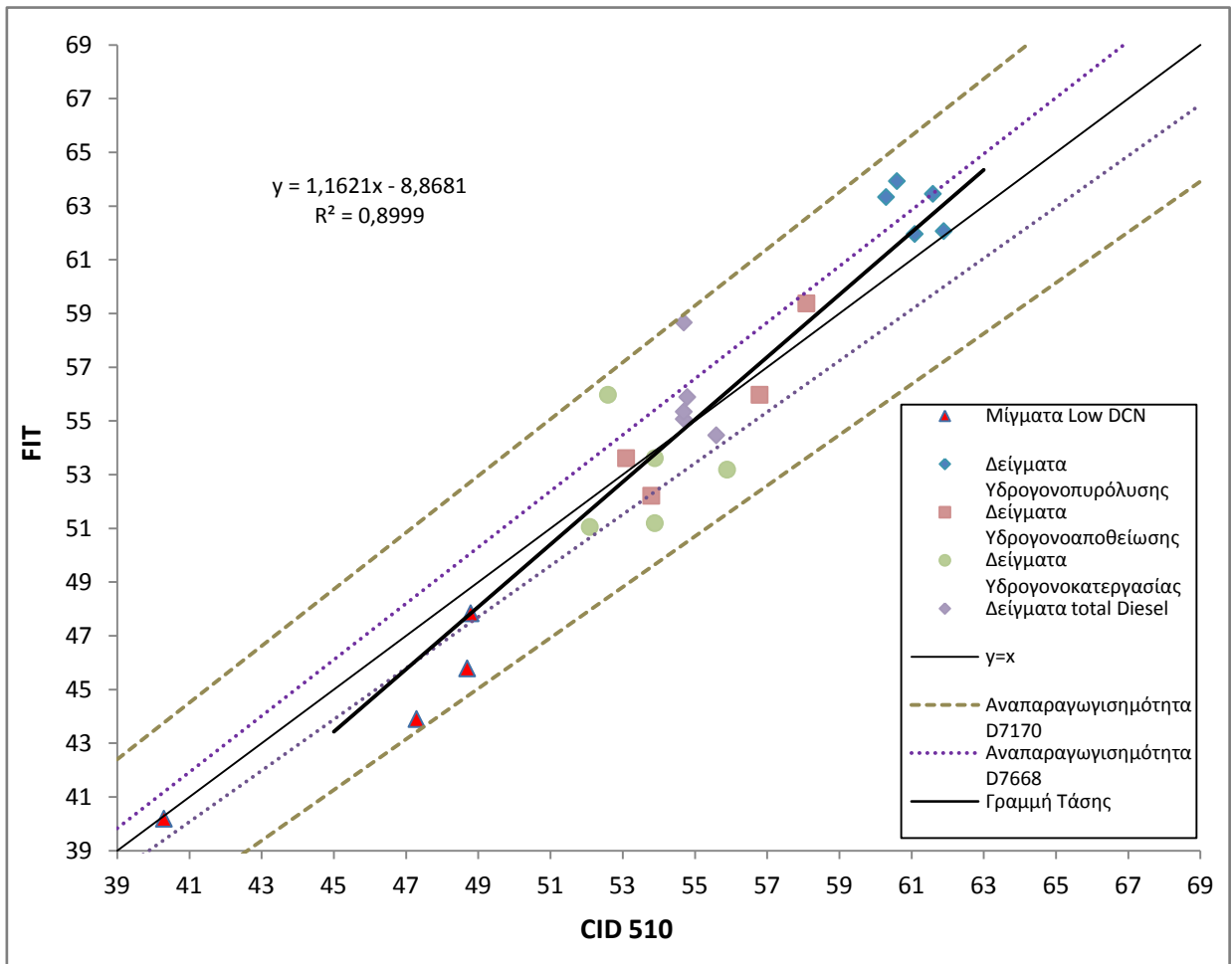


**Σχήμα 4.4:** Διασπορά των μετρήσεων αριθμού κετανίου των δειγμάτων ULSD στη συσκευή FIT με την αναθεωρημένη μέθοδο ASTM D7170

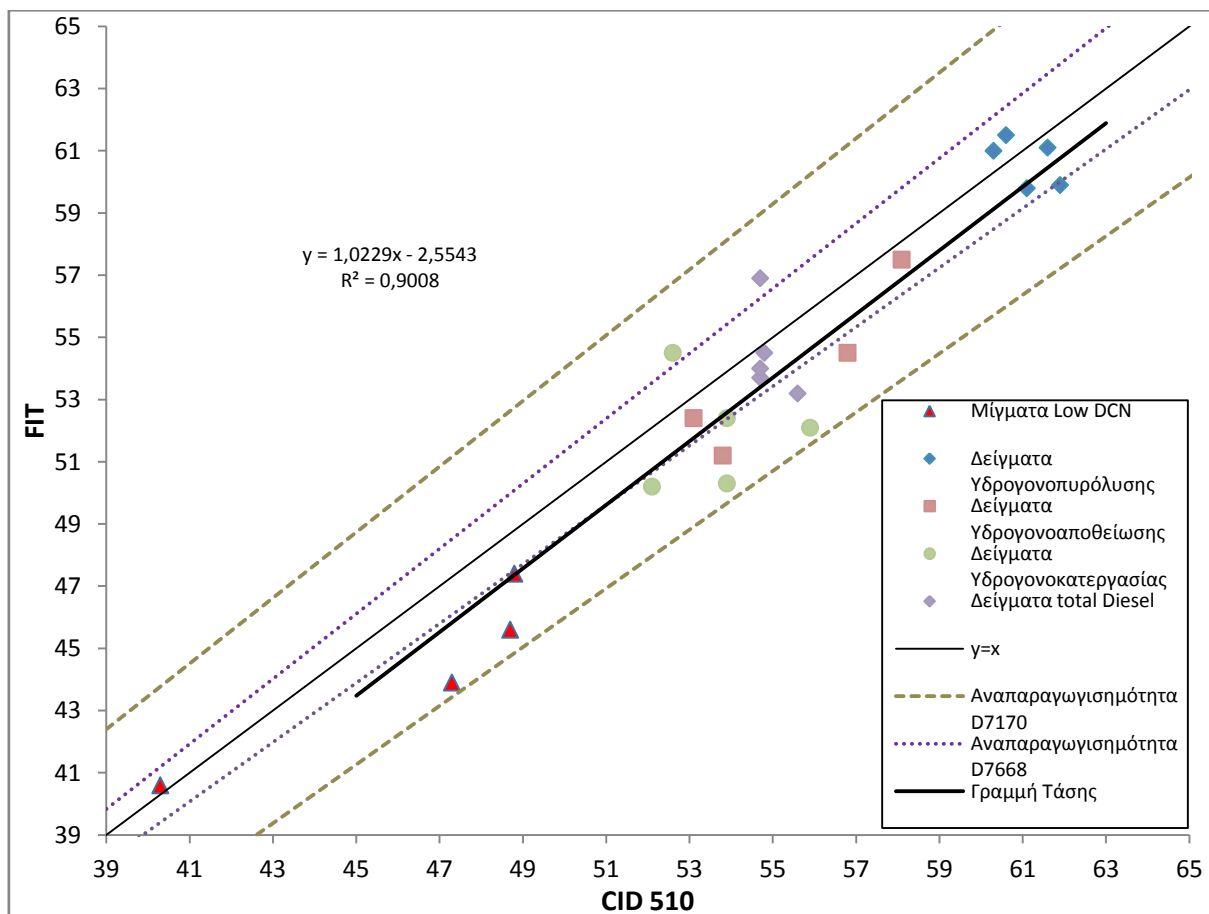


4.1.2 Μελέτη συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων

Έγινε προσπάθεια για εύρεση ενός μοντέλου συσχέτισης των μετρήσεων των δύο συσκευών, ακολουθώντας για τη συσκευή FIT τόσο την πρότυπη μέθοδο EN 16144, όσο και την αναθεωρημένη πρότυπη μέθοδο ASTM D7170. Αρχικά, έγινε επεξεργασία του συνόλου του δειγματικού πληθυσμού.



**Σχήμα 4.5:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT, χρησιμοποιώντας την πρότυπη μέθοδο της FIT EN 16144.



**Σχήμα 4.6:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT, χρησιμοποιώντας την αναθεωρημένη μέθοδο της FIT ASTM D7170.

Από τα Σχήματα 4.5 και 4.6 γίνεται εμφανής η απόκλιση που παρουσιάζουν οι μετρήσεις των δύο συσκευών. Πιο συγκεκριμένα, η πρότυπη μέθοδος EN 16144, φαίνεται να δίνει ίδιες και μικρότερες κατά κύριο λόγο τιμές στο εύρος των δειγμάτων με χαμηλό αριθμό κετανίου (40-49). Για το ίδιο εύρος, η ASTM D7170 παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τα σημεία να είναι μετατοπισμένα ελαφρώς προς την καμπύλη αναπαραγωγισιμότητας της.

Αντίθετη συμπεριφορά διακρίνεται στο εύρος των υψηλών αριθμών κετανίου (60-64) για τη μη αναθεωρημένη πρότυπη μέθοδο, η οποία δίνει μεγαλύτερες κυρίως τιμές με εξαίρεση ένα δείγμα στο οποίο υπάρχει ταύτιση των τιμών μεταξύ των δύο μεθόδων. Η αναθεωρημένη πρότυπη μέθοδος της συσκευής FIT για το ίδιο εύρος παρουσιάζει εξίσου θετικές και αρνητικές αποκλίσεις συγκριτικά με την ASTM D7668.

Στη διακριτή περιοχή με εύρος τιμών μέσου αριθμού κετανίου η πρότυπη μέθοδος EN 16144 παρουσιάζει ομοιόμορφη κατανομή στις αποκλίσεις και εμφανίζει μια ικανοποιητική συσχέτιση στο μεγαλύτερο αριθμό των δειγμάτων. Η αναθεωρημένη μέθοδος ASTM D7170 δίνει ως επί το πλείστον μικρότερους αριθμούς 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, με ελαφρώς καλύτερη συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων για την ASTM D7170 έναντι της EN 16144. Η βέλτιστη εξίσωση για την EN 16144 είναι:

$$FIT_{EN\ 16144} = 1,1621 \cdot CID - 8,8681 \quad (4.1)$$

Ενώ για την αναθεωρημένη μέθοδο ASTM D7170 είναι:

$$FIT_{ASTM\ D7170} = 1,0229 \cdot CID - 2,5543 \quad (4.2)$$

Παρά την έλλειψη γραμμικής συσχέτισης, προκύπτει ότι η μετάβαση από τη μέτρηση της συσκευής CID σε αυτή της FIT βρίσκεται πάντοτε εντός της αναπαραγωγισιμότητας της ASTM D7170, ανεξαρτήτως μεθόδου. Κάτι αντίστοιχο δεν ισχύει κατά την αντίστροφη μετάβαση, όπου οι μετρήσεις εντός αναπαραγωγισιμότητας για την ASTM D7668 είναι 61% και 44% για την EN 16144 και την ASTM D7170 αντίστοιχα. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι το εύρος της αναπαραγωγισιμότητας της συσκευής FIT μπορεί να ξεπεράσει και τις 5 μονάδες αριθμού κετανίου, ενώ αντίθετα, η ASTM D7668 χαρακτηρίζεται από στενότερα όρια αναπαραγωγισιμότητας. Συνεπώς είναι αναμενόμενο η μετάβαση από τη μεγαλύτερης διακύμανσης μέτρηση της συσκευής FIT να μην μπορεί να αποδώσει υψηλής ακρίβειας προσέγγιση για τη μικρής διακύμανσης μέτρηση της συσκευής CID 510.

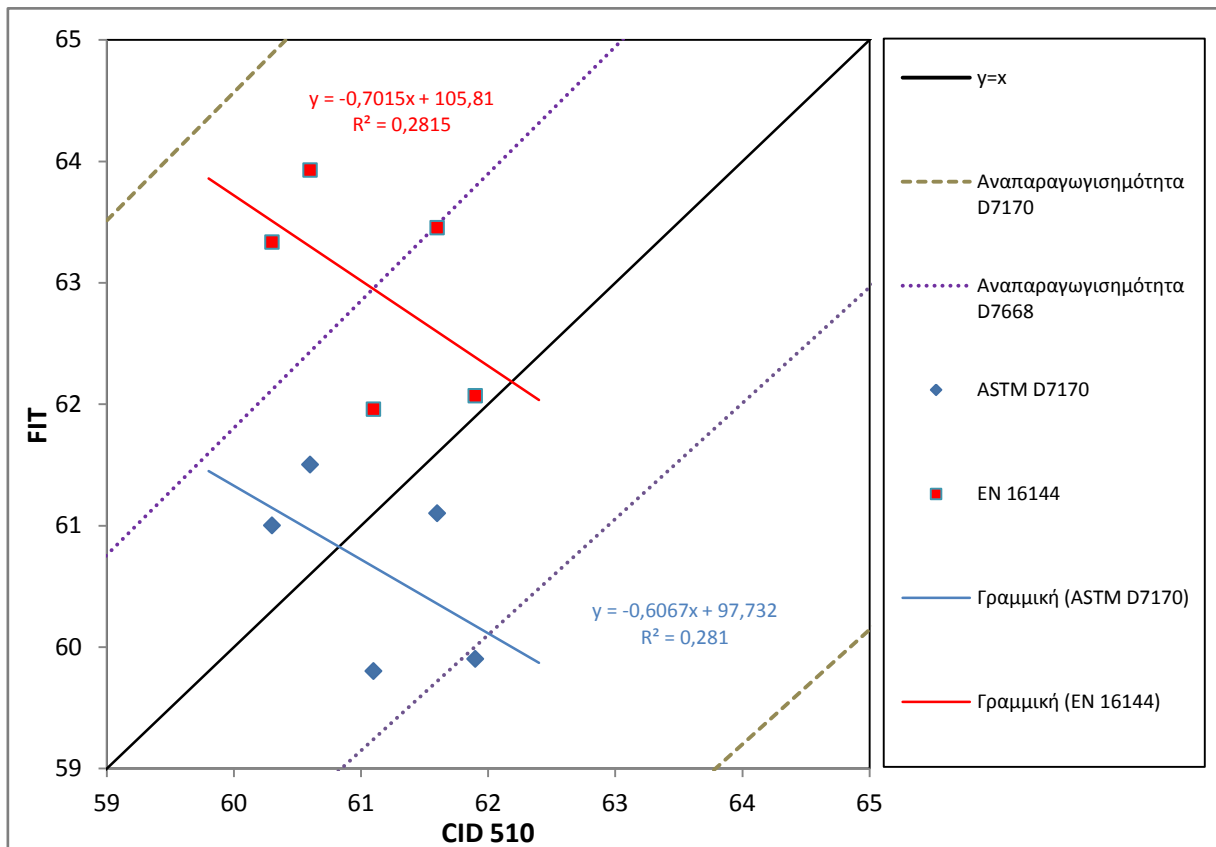
Υπολογίζοντας από τις σχέσεις 4.1 και 4.2 τις τιμές της συσκευής FIT θεωρώντας δεδομένες αυτές της συσκευής CID προκύπτει ότι σε ολόκληρο το φάσμα των μετρήσεων οι αρνητικές αποκλίσεις, κατά μέσο όρο, δεν ξεπερνούν τις 1,8 μονάδες, και οι θετικές τις 1,3 μονάδες αριθμού κετανίου. Μόνο τέσσερα είναι τα δείγματα των οποίων οι αποκλίσεις ξεπερνούν τις 2,5 μονάδες για την παλιά μέθοδο και δύο στην αναθεωρημένη, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2.

**Πίνακας 4.2:** Αποκλίσεις υπολογισμένων τιμών αριθμού κετανίου από τις μετρούμενες.

A/A Δειγμάτος	Ονομασία Δειγμάτων	M.O. CID 510	DCN FIT EN 16144	DCN FIT ASTM D717 0	DCN FIT EN 16144 Υπολογ.	Απόκλιση EN 16144	DCN FIT ASTM D7170 Υπολογ.	Απόκλιση ASTM D7170
1	1500-CKL 50/50	48,8	47,8	47,4	47,8	0,0	47,4	0,0
2	1500-U18 50/50	40,3	40,2	40,6	38,0	-2,2	38,7	-1,9
3	1500-FLL 50/50	47,3	43,9	43,9	46,1	2,2	45,8	1,9
4	1500-S103 50/50	48,7	45,8	45,6	47,7	1,9	47,3	1,7
5	S101 26/04/17	61,9	62,1	59,9	63,1	1,0	60,8	0,9
6	S100 26/04/17	53,9	51,2	50,3	53,8	2,6	52,6	2,3
7	S102 26/04/17	55,6	54,5	53,2	55,7	1,3	54,3	1,1
8	S102 19/04/17	54,8	55,9	54,5	54,8	-1,1	53,5	-1,0
9	S101 19/04/17	61,6	63,5	61,1	62,7	-0,7	60,5	-0,6
10	S100 19/04/17	53,9	53,6	52,4	53,8	0,2	52,6	0,2
11	HDS 19/04/17	56,8	56,0	54,5	57,1	1,2	55,5	1,0
12	HDS 11/04/17	58,1	59,4	57,5	58,6	-0,7	56,9	-0,6
13	S100 12/04/17	52,6	56,0	54,5	52,3	-3,7	51,3	-3,2
14	S101 12/04/17	60,6	63,9	61,5	61,6	-2,4	59,4	-2,1
15	S102 12/04/17	54,7	58,7	56,9	54,7	-4,0	53,4	-3,5
16	S102 3/5/17	54,3	55,1	53,7	54,2	-0,8	53,0	-0,7
17	HDS 3/5/17	53,1	53,6	52,4	52,8	-0,8	51,8	-0,6
18	S100 10/5	55,9	53,2	52,1	56,1	2,9	54,6	2,5
19	S102 10/5	57,9	55,3	54,0	58,4	3,1	56,7	2,7
20	S100 3/5/17	52,1	51,0	50,2	51,7	0,6	50,7	0,5
21	S101 3/5/17	61,1	62,0	59,8	62,1	0,2	59,9	0,1
22	S101 10/5	60,3	63,3	61,0	61,2	-2,1	59,1	-1,9
23	HDS 26/04/17	53,8	52,2	51,2	53,7	1,4	52,5	1,3

Θα εξεταστεί λοιπόν η πιθανή συσχέτιση των μετρήσεων δειγμάτων που έχουν την ίδια προέλευση για το σύνολο των 23 δειγμάτων που αναλύθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Στη συνέχεια, και σε κεφάλαιο που θα ακολουθήσει, θα γίνει προσπάθεια για αντίστοιχη συσχέτιση με επιπλέον μετρήσεις δειγμάτων των οποίων τα αποτελέσματα θα αντληθούν από προγενέστερη έρευνα σε αντίστοιχη διπλωματική εργασία [46]. Έτσι έγινε διαχωρισμός των δειγμάτων σε 5 κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευσή τους:

## Προϊόντα υδρογονοπυρόλυσης

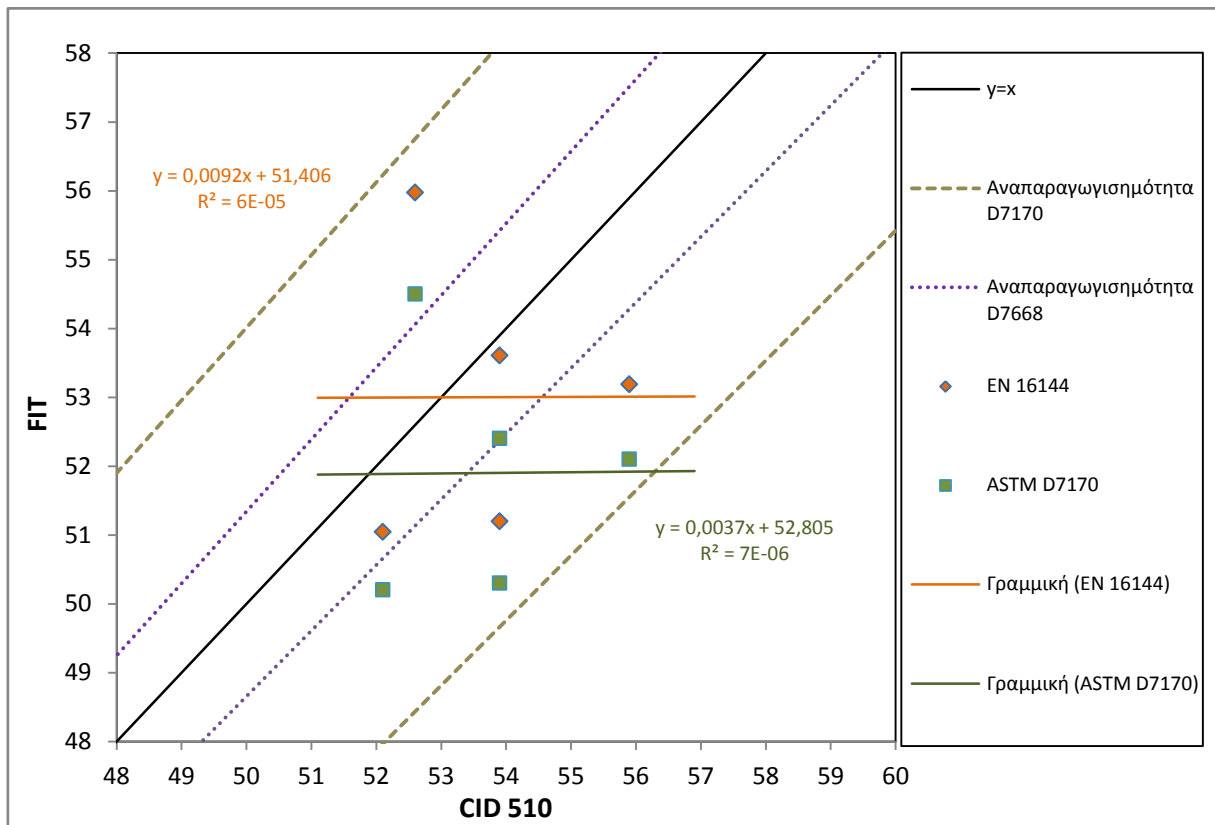


**Σχήμα 4.7:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα υδρογονοπυρόλυσης

Στο παραπάνω Σχήμα 4.7 δεν παρατηρείται ουδεμία γραμμική συσχέτιση, το σφάλμα της βέλτιστης ευθείας είναι εξαιρετικά μεγάλο. Το εύρος των αριθμών κετανίου που μετρήθηκαν στις δύο συσκευές, για την συγκεκριμένη κατηγορία, είναι τρομερά περιορισμένο και ως εκ τούτου δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τον συγκεκριμένο δειγματικό πληθυσμό. Σε επόμενη παράγραφο ο δειγματικός πληθυσμός θα εμπλουτιστεί με δείγματα ίδιας κατηγορίας και θα γίνει εκ νέου προσπάθεια συσχέτισης.

Το όριο αναπαραγωγισιμότητας της πρότυπης μεθόδου ASTM D7170 καλύπτει όλα τα δείγματα, ενώ το όριο της ASTM D7668 κατά τη συσχέτιση με την παλιά μέθοδο, δεν καλύπτει δύο από τα πέντε δείγματα. Αντίθετα η αναθεωρημένη πρότυπη μέθοδος παρουσιάζει κάλυψη σε όλα εκτός από ένα το οποίο είναι οριακά εκτός.

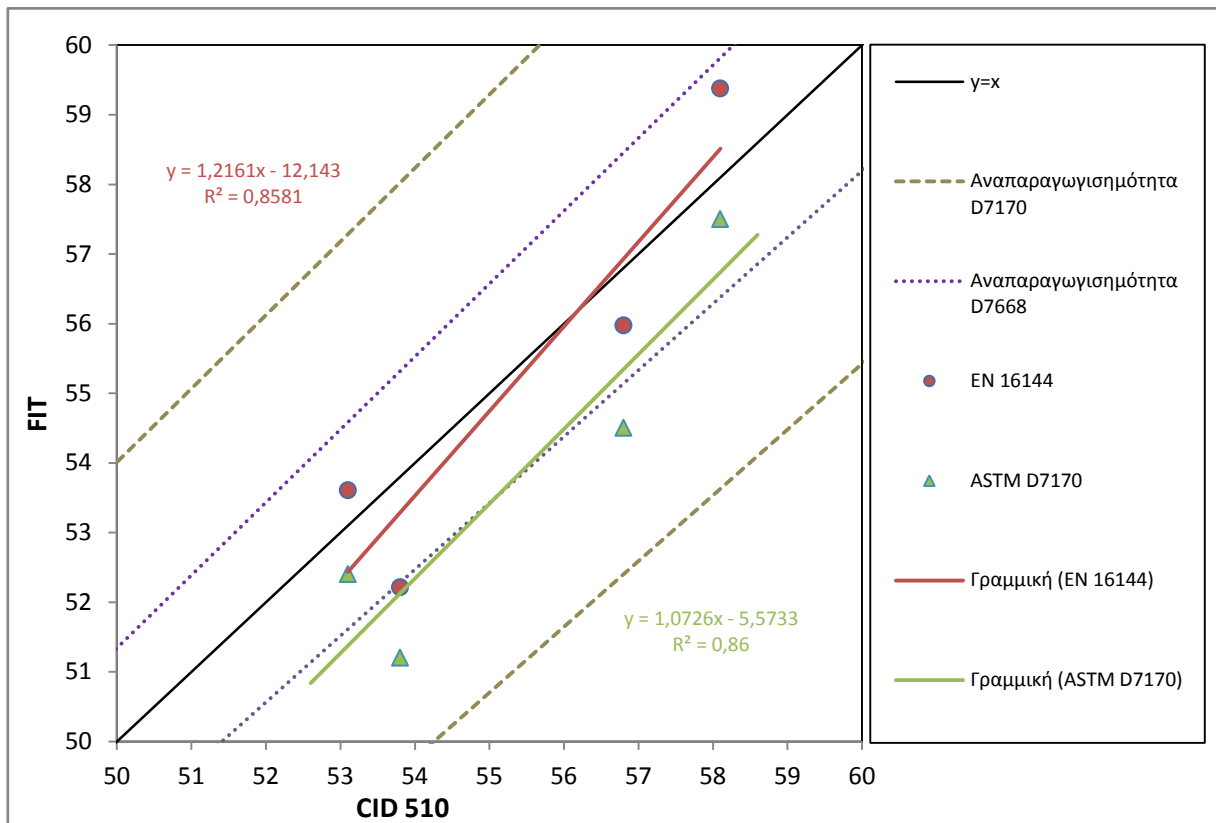
**Προϊόντα υδρογονοκατεργασίας**



**Σχήμα 4.8:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα υδρογονοκατεργασίας

Στο παραπάνω Σχήμα 4.8 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 της μεθόδου ASTM D7170, ενώ εκτός βρίσκεται το μεγαλύτερο μέρος των δειγμάτων για την ASTM D7668 σε συσχέτιση με τις μεθόδους της συσκευής FIT.

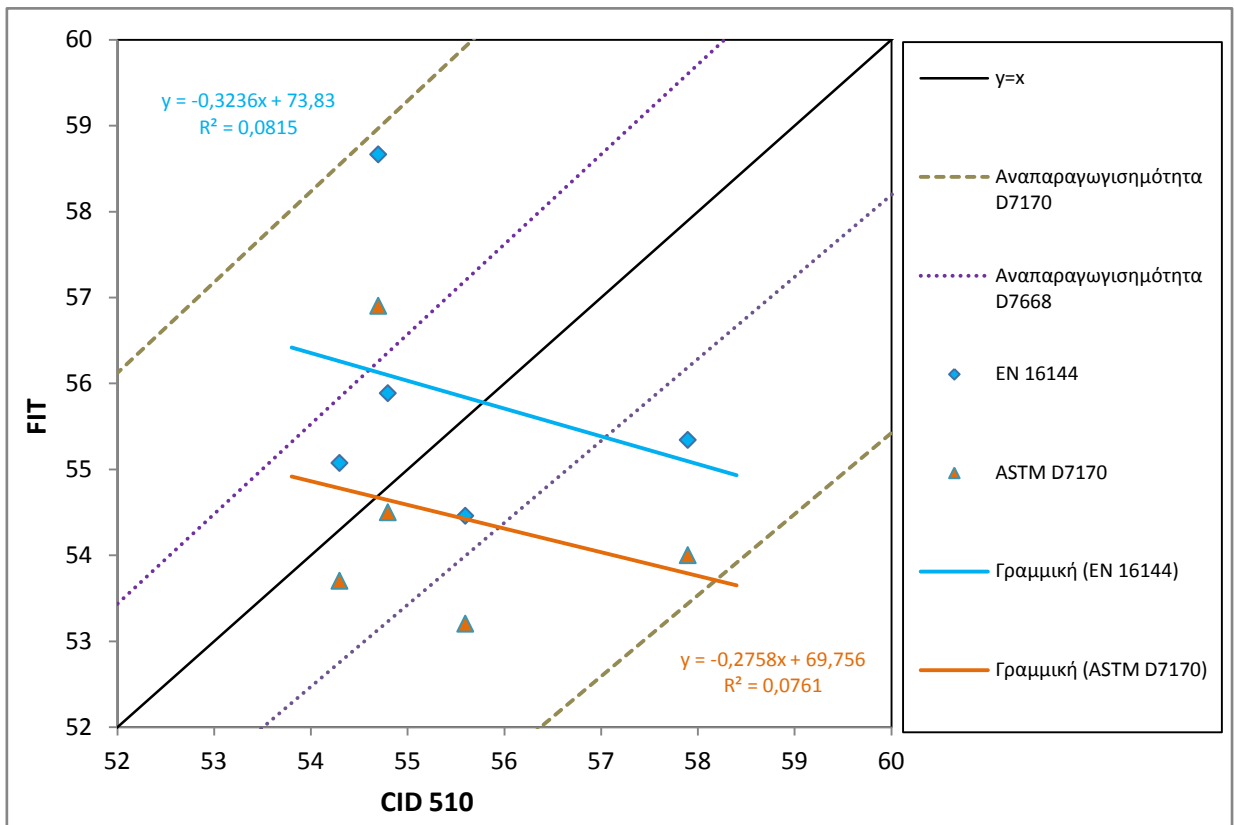
## Προϊόντα υδρογονοαποθείωσης



**Σχήμα 4. 9:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα υδρογονοαποθείωσης Gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Το σφάλμα της βέλτιστης ευθείας σε αυτή την περίπτωση (Σχήμα 4.9) μπορεί να είναι σχετικά υψηλό, εντούτοις δεν είναι απαγορευτικό ως προς την περαιτέρω διερεύνηση ύπαρξης γραμμικής συσχέτισης. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί είτε να καταρριφθεί με την περαιτέρω μελέτη, μέσω εμπλουτισμού του δειγματικού πληθυσμού με αντίστοιχης κατηγορίας δείγματα. Εντός των ορίων αναπαραγωγιμότητας της ASTM D7668 βρίσκονται τα τρία από τα τέσσερα δείγματα ενώ το τέταρτο βρίσκεται οριακά εκτός όταν η συσχέτιση της γίνει με την πρότυπη μέθοδο EN 16144. Η συσχέτιση με την αναθεωρημένη ASTM D7170 εμφανίζει καθαρή κάλυψη μόνο για δύο δείγματα.

**Συνολικό προϊόν Diesel προς αποθήκευση σε ανάμειξη ποσοστό κηροζίνης**

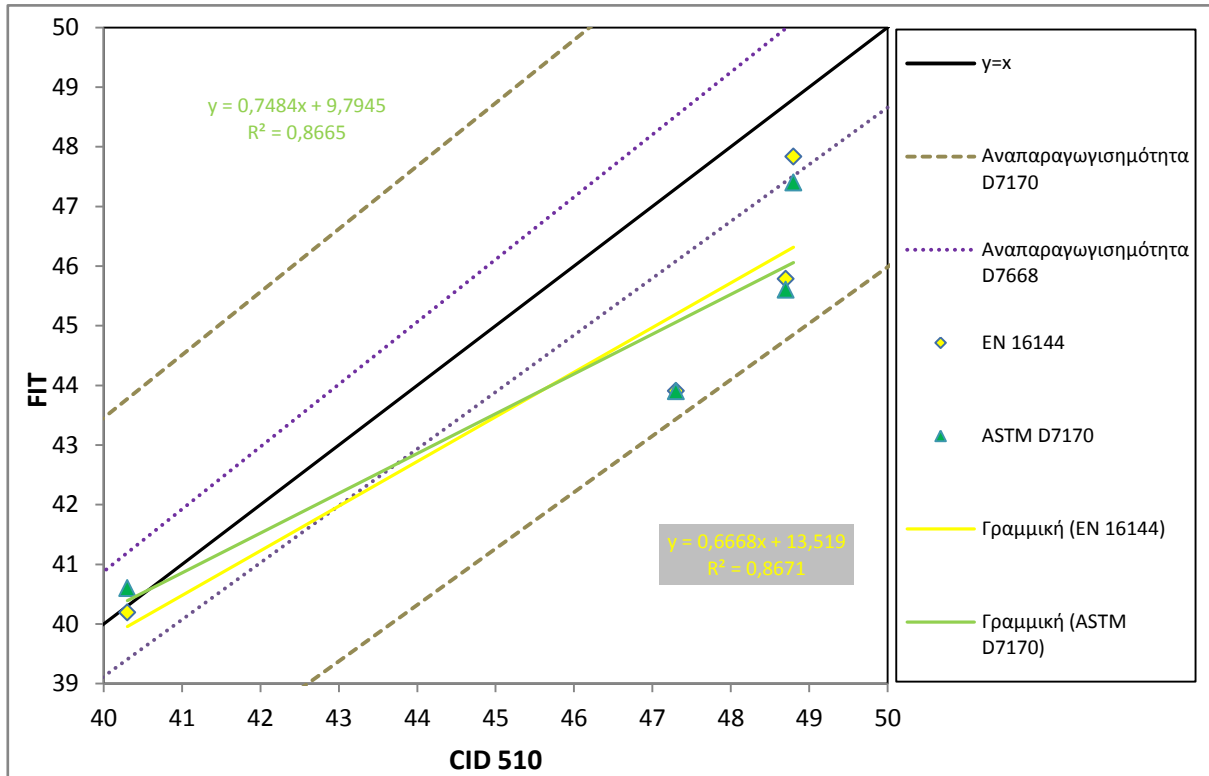


**Σχήμα 4.10:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα προς αποθήκευση

Το σφάλμα της βέλτιστης ευθείας είναι εξαιρετικά μεγάλο (Σχήμα 4.11), συνεπώς δεν μπορεί να εκφραστεί γραμμική συσχέτιση. Τα όρια της αναπαραγωγισιμότητας της ASTM D7668 καλύπτουν τρία και δύο δείγματα για την παλιά και την αναθεωρημένη μέθοδο αντίστοιχα.



## Μίγματα προϊόντων χαμηλού αριθμού κετανίου.



Σχήμα 4. 11: Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα μίγματα προϊόντων με χαμηλό αριθμό κετανίου

Από την ελαχιστοποίηση του τετραγωνικού σφάλματος δεν προκύπτει γραμμική συσχέτιση. Παρόλα αυτά, δεδομένου ότι το πλήθος των μετρήσεων είναι πολύ περιορισμένο ώστε να βγουν έγκυρα συμπεράσματα, η εξακρίβωση της ύπαρξης ή μη γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των δύο συσκευών θα διερευνηθεί περαιτέρω με τον εμπλουτισμό των πειραματικών μετρήσεων αντίστοιχης κατηγορίας προϊόντων.

## 4.2 Σύγκριση μεθόδων προσδιορισμού αριθμού κετανίου με επιπλέον δειγματικό πλυθησμό.

Στην παράγραφο που θα ακολουθήσει, θα γίνει προσπάθεια για αντίστοιχη συσχέτιση με επιπλέον δείγματα των οποίων οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα θα αντληθούν από προγενέστερη έρευνα στα πλαίσια διπλωματικής εργασίας [46]. Έτσι, ο δειγματικός πληθυσμός αυξήθηκε με σκοπό να γίνει μια συνολική συγκριτική αξιολόγηση.

### Δείγματα Ultra-Low Sulfur Diesel

Έγινε αξιολόγηση συνολικά 51 δειγμάτων Ultra-Low Sulfur diesel (ULSD) από μονάδες παραγωγής τελικών προϊόντων. Στη συσκευή CID 510 της PAC και στη συσκευή FIT πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις για κάθε ένα από τα 51 δείγματα. Για την συνολική συγκριτική αξιολόγηση επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν τα αποτελέσματα της αναθεωρημένης μεθόδου EN16144 της συσκευής FIT δεδομένου ότι παρουσιάζει μία σαφώς βελτιωμένη συνολική συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και οι ποσοστιαίες αποκλίσεις για τις δύο συσκευές παραθέτονται στον πίνακα 4.3.

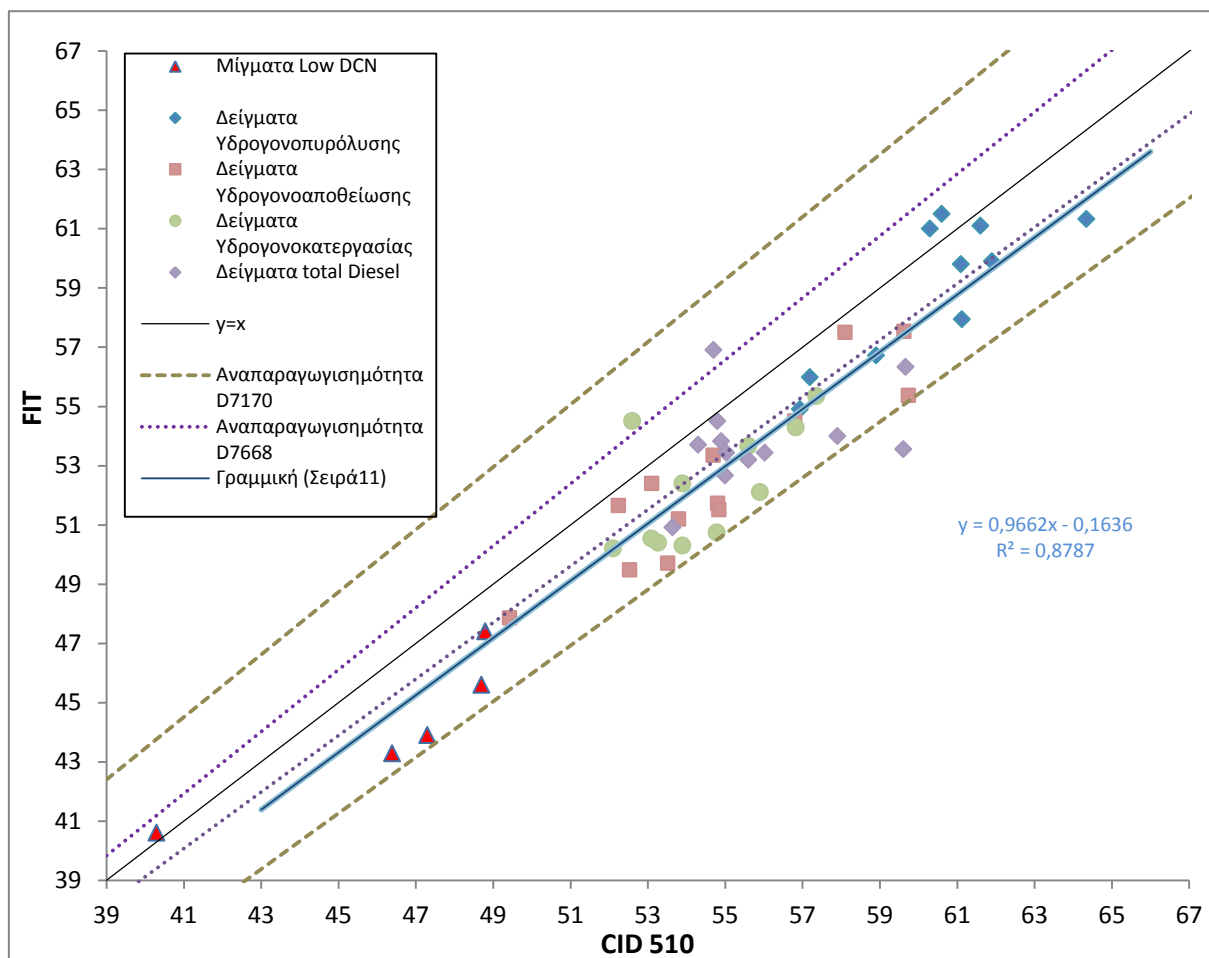
**Πίνακας 4.3:** Αποτελέσματα μετρήσεων τιμών αριθμού κετανίου των 51 δειγμάτων τελικών προϊόντων diesel στις συσκευές CID 510 και FIT

A/A Δείγματος	Ονομασία Δειγμάτων	CID 510 ASTM D7668	DCN FIT ASTM D7170	Ποσοστιαία απόκλιση
1	1500-CKL 50/50	48,80	47,40	2,87%
2	1500-U18 50/50	40,30	40,60	-0,74%
3	1500-FLL 50/50	47,30	43,90	7,19%
4	1500-S103 50/50	48,70	45,60	6,37%
5	Check Low	46,39	43,28	6,69%
6	S101 26/04/17	61,90	59,90	3,23%
7	S101 19/04/17	61,60	61,10	0,81%
8	S101 12/04/17	60,60	61,50	-1,49%
9	S101 3/5/17	61,10	59,80	2,13%
10	S101 10/5	60,30	61,00	-1,16%
11	S-101 29-04-2015	57,19	55,98	2,12%
12	S-101 U-34	61,12	57,94	5,20%
13	S-101 U-34 22/07/2015	58,91	56,72	3,71%
14	S-101 U-34 20/04/2016	64,35	61,32	4,70%
15	S-101 H/C BEE	56,94	54,90	3,57%
16	S-102 29-04-2015	53,64	50,91	5,09%
17	S-102 U-34	59,67	56,33	5,59%
18	S-102 U-34 22/07/2015	55,00	52,67	4,23%
19	T-775 10-05-2015	59,61	53,55	10,17%
20	T-787 10-05-2015	54,90	53,82	1,97%
21	779 11-05-2015	56,03	53,43	4,63%
22	779 20-08-2014	55,04	53,43	2,92%
23	S102 10/5	57,90	54,00	6,74%
24	S102 26/04/17	55,60	53,20	4,32%
25	S102 19/04/17	54,80	54,50	0,55%
26	S102 12/04/17	54,70	56,90	-4,02%

<b>27</b>	S102 3/5/17	54,30	53,70	1,10%
<b>28</b>	S100 12/04/17	52,60	54,50	-3,61%
<b>29</b>	S100 26/04/17	53,90	50,30	6,68%
<b>30</b>	S100 10/5	55,90	52,10	6,80%
<b>31</b>	S100 3/5/17	52,10	50,20	3,65%
<b>32</b>	S100 19/04/17	53,90	52,40	2,78%
<b>33</b>	S-100/U-100	53,27	50,40	5,39%
<b>34</b>	S-100 U-34	54,78	50,74	7,37%
<b>35</b>	S-100 29-04-2015	53,10	50,53	4,83%
<b>36</b>	FV 327 03/2015	57,36	55,35	3,50%
<b>37</b>	FV 327 14/09/2015	56,83	54,29	4,46%
<b>38</b>	S-100 U-34 20/04/2016	55,60	53,66	3,49%
<b>39</b>	HDS 19/04/17	56,80	54,50	4,05%
<b>40</b>	HDS 11/04/17	58,10	57,50	1,03%
<b>41</b>	HDS 26/04/17	53,80	51,20	4,83%
<b>42</b>	HDS 3/5/17	53,10	52,40	1,32%
<b>43</b>	HDS R/D 20/04/2016	54,70	53,35	2,46%
<b>44</b>	HDS 04/2009	59,75	55,37	7,32%
<b>45</b>	HDS RID	53,52	49,70	7,13%
<b>46</b>	U-100 22/07/2015	52,54	49,48	5,82%
<b>47</b>	DwBD 22/07/2015	54,81	51,72	5,64%
<b>48</b>	U-1500 14/09/2015	52,24	51,65	1,13%
<b>49</b>	U-1500 20/05/2014	49,43	47,85	3,19%
<b>50</b>	U-1500 24/05/2016	54,84	51,51	6,07%
<b>51</b>	U-3400	59,63	57,53	3,51%

### 4.3 Μελέτη συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων

Έγινε προσπάθεια εύρεσης συσχέτισης μεταξύ των δύο μεθόδων, χρησιμοποιώντας για τη συσκευή FIT την αναθεωρημένη μέθοδο ASTM D7170. Αρχικά έγινε επεξεργασία στο σύνολο των μετρήσεων και επιχειρήθηκε η συσχέτιση γραμμικά.



**Σχήμα 4. 12:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT, χρησιμοποιώντας την αναθεωρημένη μέθοδο της συσκευής FIT (ASTM D7170).

Από το Σχήμα 4.12 γίνεται εμφανής η απόκλιση που παρουσιάζουν οι μετρήσεις των δύο συσκευών, παρόλο που αυξήθηκε ο όγκος των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η αναθεωρημένη μέθοδος της συσκευής FIT φαίνεται να μετράει στην πλειοψηφία των δειγμάτων μικρότερες τιμές αριθμού κετανίου συγκριτικά με την ASTM D7668, κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και στην επεξεργασία των 23 δειγμάτων. Επίσης προκύπτει ότι δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ του συνόλου των μετρήσεων που συμπεριλήφθηκαν στην έρευνα. Η μετάβαση από τη μία μέθοδο στην άλλη βρίσκει την πλειοψηφία των σημείων της καμπύλης αναπαραγωγισιμότητας της ASTM D7668 εκτός, ενώ αντιθέτως όλα

τα σημεία, με εξαίρεση ενός, καλύπτονται από τα όρια της καμπύλης αναπαραγωγισιμότητας της ASTM D7170.

Η βέλτιστη ευθεία παρουσιάζει μεγάλο σφάλμα το οποίο δεν θα θεωρηθεί αμελητέο αλλά ούτε και απαγορευτικό.

Η βέλτιστη μαθηματική σχέση για την ASTM D7170 της συσκευής FIT είναι:

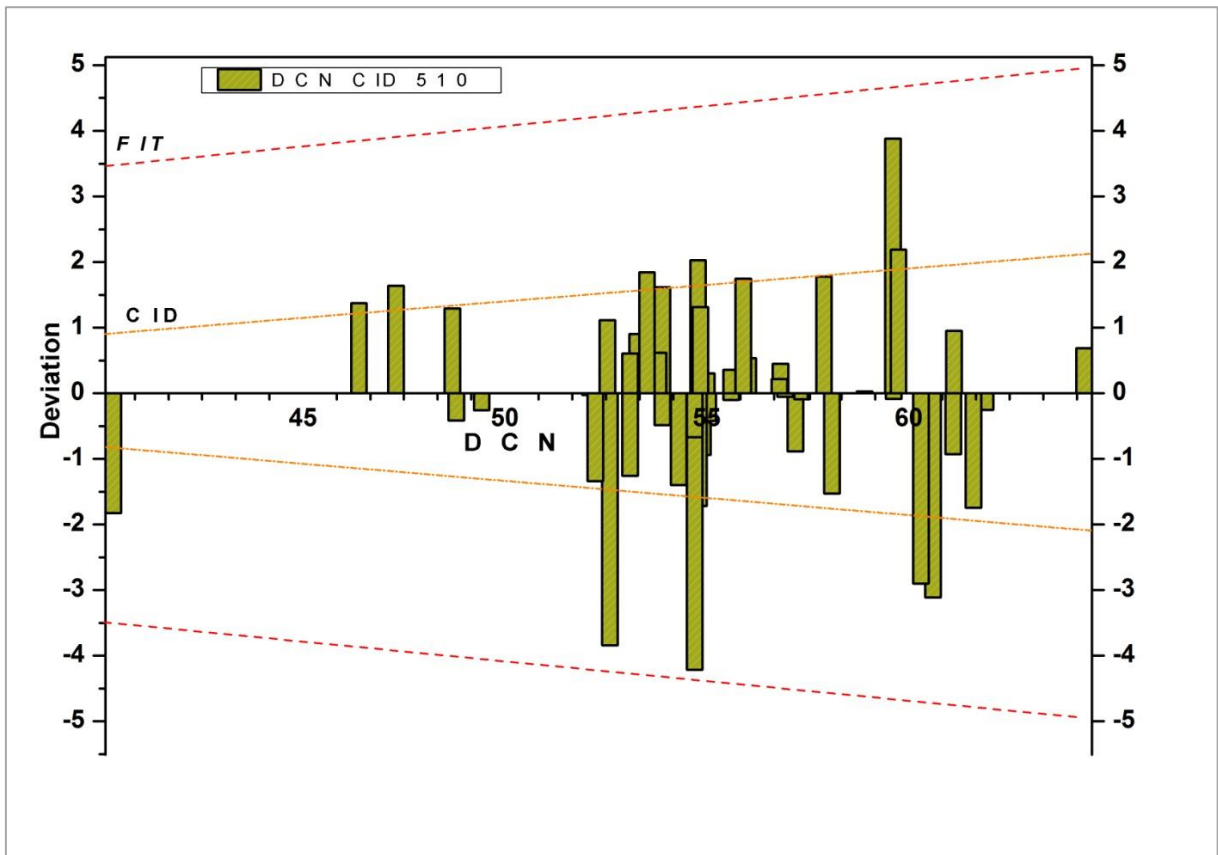
$$FIT = 0,9662 \cdot CID - 0,1636 \quad (4.3)$$

Υπολογίζοντας από τη σχέση 4.3 τιμές της συσκευής 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 της μεθόδου EN16144 κι ένα της αναθεωρημένης ASTM D7170, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4.

**Πίνακας 4.4:** Αποκλίσεις υπολογισμένων τιμών αριθμού κετανίου από τις μετρούμενες

A/A Δείγματος	Ονομασία Δειγμάτων	CID 510 ASTM D7668	DCN FIT ASTM D7170	DCN FIT ASTM D7170 Υπολ.	Απόκλιση ASTM D7170
1	1500-CKL 50/50	48,80	47,40	46,99	-0,4
2	1500-U18 50/50	40,30	40,60	38,77	-1,8
3	1500-FLL 50/50	47,30	43,90	45,54	1,6
4	1500-S103 50/50	48,70	45,60	46,89	1,3
5	Check Low	46,39	43,28	44,65	1,4
6	S101 26/04/17	61,90	59,90	59,64	-0,3
7	S101 19/04/17	61,60	61,10	59,35	-1,7
8	S101 12/04/17	60,60	61,50	58,39	-3,1
9	S101 3/5/17	61,10	59,80	58,87	-0,9
10	S101 10/5	60,30	61,00	58,10	-2,9
11	S-101 29-04-2015	57,19	55,98	55,09	-0,9
12	S-101 U-34	61,12	57,94	58,89	1,0
13	S-101 U-34 22/07/2015	58,91	56,72	56,75	0,0
14	S-101 U-34 20/04/2016	64,35	61,32	62,01	0,7
15	S-101 H/C BEE	56,94	54,90	54,85	-0,1
16	S-102 29-04-2015	53,64	50,91	51,66	0,8
17	S-102 U-34	59,67	56,33	57,48	1,2
18	S-102 U-34 22/07/2015	55,00	52,67	52,97	0,3
19	T-775 10-05-2015	59,61	53,55	57,43	3,9
20	T-787 10-05-2015	54,90	53,82	52,88	-0,9

21	779 11-05-2015	56,03	53,43	53,97	0,5
22	779 20-08-2014	55,04	53,43	53,01	-0,4
23	S102 10/5	57,90	54,00	55,78	1,8
24	S102 26/04/17	55,60	53,20	53,56	0,4
25	S102 19/04/17	54,80	54,50	52,78	-1,7
26	S102 12/04/17	54,70	56,90	52,69	-4,2
27	S102 3/5/17	54,30	53,70	52,30	-1,4
28	S100 12/04/17	52,60	54,50	50,66	-3,8
29	S100 26/04/17	53,90	50,30	51,91	1,6
30	S100 10/5	55,90	52,10	53,85	1,7
31	S100 3/5/17	52,10	50,20	50,18	0,0
32	S100 19/04/17	53,90	52,40	51,91	-0,5
33	S-100/U-100	53,27	50,40	51,31	0,9
34	S-100 U-34	54,78	50,74	52,76	2,0
35	S-100 29-04-2015	53,10	50,53	51,14	0,6
36	FV 327 03/2015	57,36	55,35	55,26	-0,1
37	FV 327 14/09/2015	56,83	54,29	54,74	0,5
38	S-100 U-34 20/04/2016	55,60	53,66	53,56	-0,1
39	HDS 19/04/17	56,80	54,50	54,72	0,2
40	HDS 11/04/17	58,10	57,50	55,97	-1,5
41	HDS 26/04/17	53,80	51,20	51,82	0,6
42	HDS 3/5/17	53,10	52,40	51,14	-1,3
43	HDS R/D 20/04/2016	54,70	53,35	52,68	-0,7
44	HDS 04/2009	59,75	55,37	57,56	2,2
45	HDS RID	53,52	49,70	51,54	1,8
46	U-100 22/07/2015	52,54	49,48	50,60	1,1
47	DwBD 22/07/2015	54,81	51,72	52,79	1,1
48	U-1500 14/09/2015	52,24	51,65	50,31	-1,3
49	U-1500 20/05/2014	49,43	47,85	47,59	-0,3
50	U-1500 24/05/2016	54,84	51,51	52,82	1,3
51	U-3400	59,63	57,53	57,45	-0,1

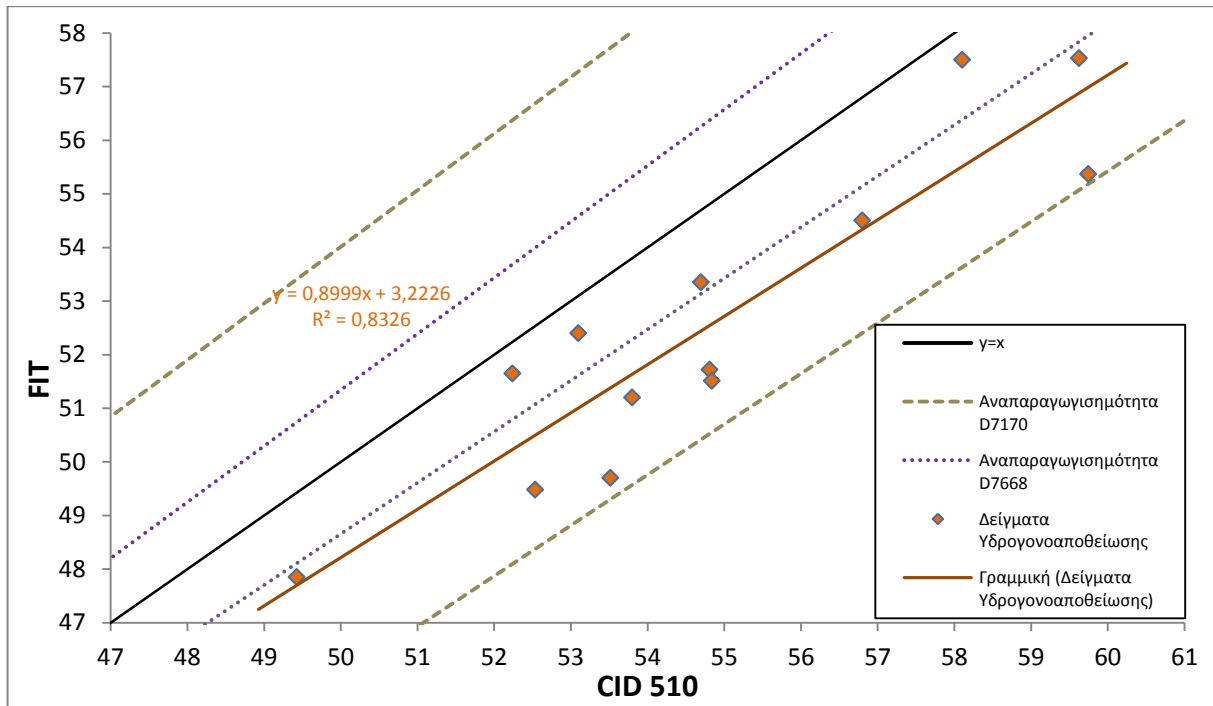


**Σχήμα 4.13:** Απεικόνιση των αποκλίσεων των τιμών της μεθόδου ASTM D7170 από την ASTM D7668 σύμφωνα με την εξίσωση συσχέτισης.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα 4.13 προκύπτει ότι η απόκλιση προσεγγίζει τις 4 μονάδες σε τρία μόνο δείγματα χωρίς να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ τους. Επιπρόσθετα, υψηλές αποκλίσεις της τάξης των 3 μονάδων εντοπίζονται σε δύο μόνο δείγματα στην περιοχή των υψηλών αριθμών κετανίου. Στα υπόλοιπα δείγματα οι αποκλίσεις δεν υπερβαίνουν τις δύο μονάδες αριθμού κετανίου, με την πλειοψηφία τους να βρίσκεται εντός των στενών ορίων αναπαραγωγισιμότητας της ASTM D7668. Αυτό που μπορεί να παρατηρηθεί με επιφύλαξη λόγω των περιορισμένου αριθμού δειγμάτων είναι μια συστηματική απόκλιση στην περιοχή των χαμηλών αριθμών κετανίου της τάξης των 1,5 μονάδων.

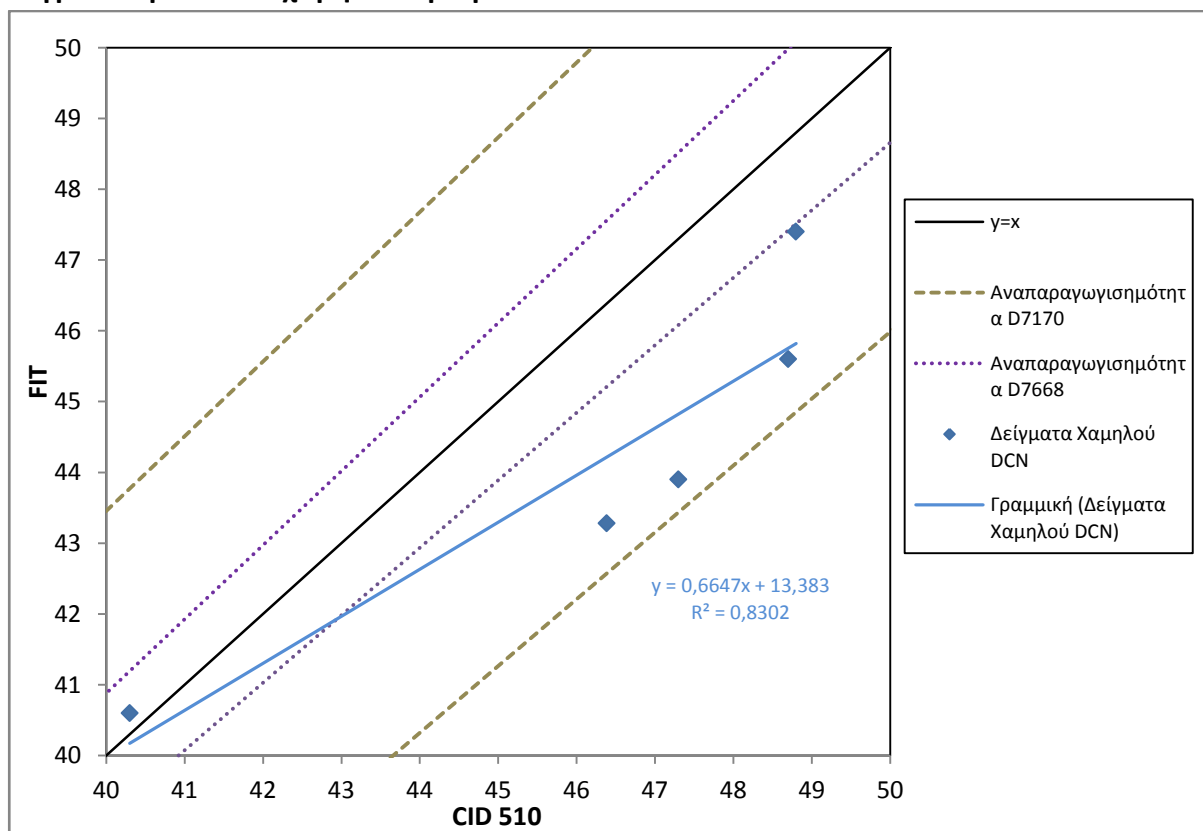
Στη συνέχεια θα εξεταστεί η πιθανή συσχέτιση των μετρήσεων δειγμάτων που έχουν την ίδια προέλευση. Έτσι έγινε διαχωρισμός των δειγμάτων σε 5 κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευσή τους και δεν προέκυψε γραμμική συσχέτιση σε καμία από αυτές. Από την ελαχιστοποίηση του τετραγωνικού σφάλματος δεν προέκυψαν γραμμικές συσχετίσεις. Οι καλύτερες προσεγγίσεις εντοπίζονται στις κατηγορίες των δειγμάτων χαμηλού αριθμού κετανίου και υδρογονοαποθείωσης, τα διαγράμματα των οποίων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

**Προϊόντα υδρογονοαποθείωσης**



**Σχήμα 4.14:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα προϊόντα υδρογονοαποθείωσης ατμοσφαιρικού Gasoil.

**Μίγματα προϊόντων χαμηλού αριθμού κετανίου.**



**Σχήμα 4.15:** Μελέτη της συσχέτισης μεταξύ των αποτελεσμάτων των συσκευών CID 510 και FIT για τα μίγματα προϊόντων με χαμηλό αριθμό κετανίου.



## 4.4 Μελέτη συσχέτισης των ιδιοτήτων των καυσίμων με τον αριθμό κετανίου

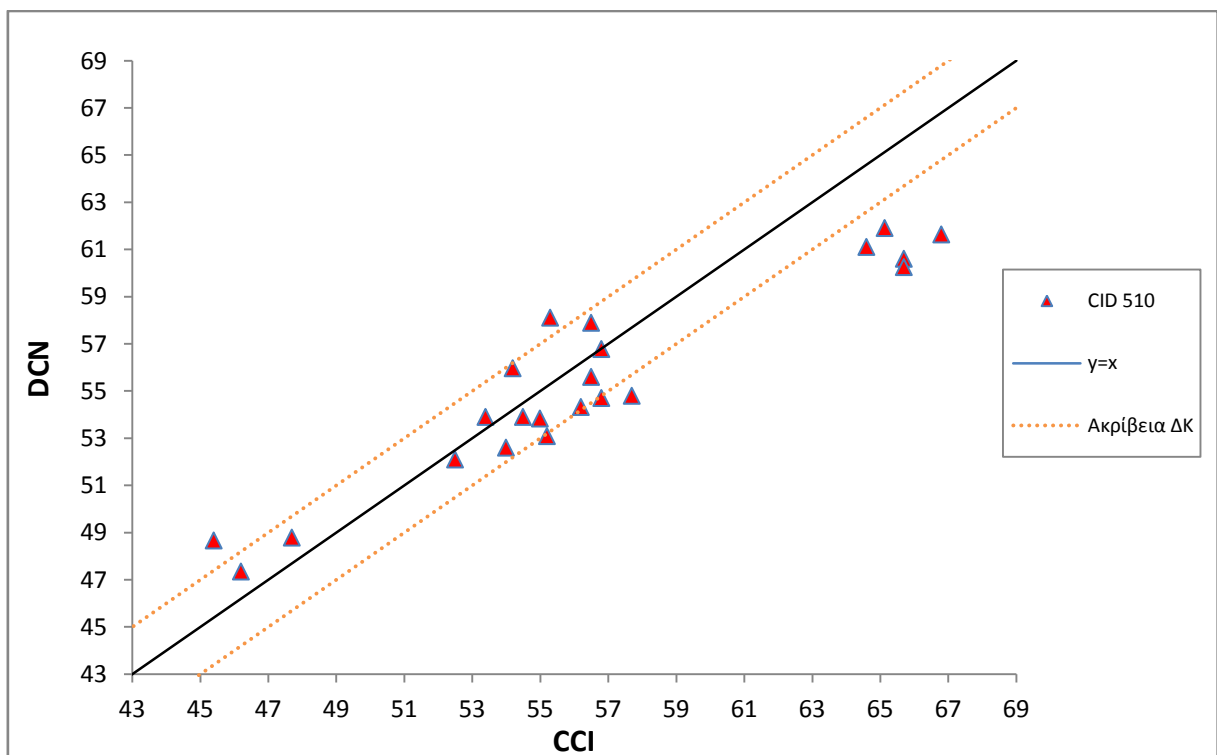
Στην παράγραφο που ακολουθεί θα παρατηρηθεί η πορεία των μετρήσεων αριθμού κετανίου και για τις δύο συσκευές, συναρτήσει των ιδιοτήτων του καυσίμου.

### Δείγματα Ultra-Low Sulfur Diesel

Έγινε επεξεργασία στα 23 δείγματα Ultra-Low Sulfur diesel (ULSD) από μονάδες παραγωγής τελικών προϊόντων. Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις σε κάθε συσκευή ( FIT& CID 510) και μία επανάληψη για τις αναλύσεις των υπολοίπων φυσικοχημικών ιδιοτήτων.

#### 4.4.1 Συσχέτιση αριθμού κετανίου και δείκτη κετανίου

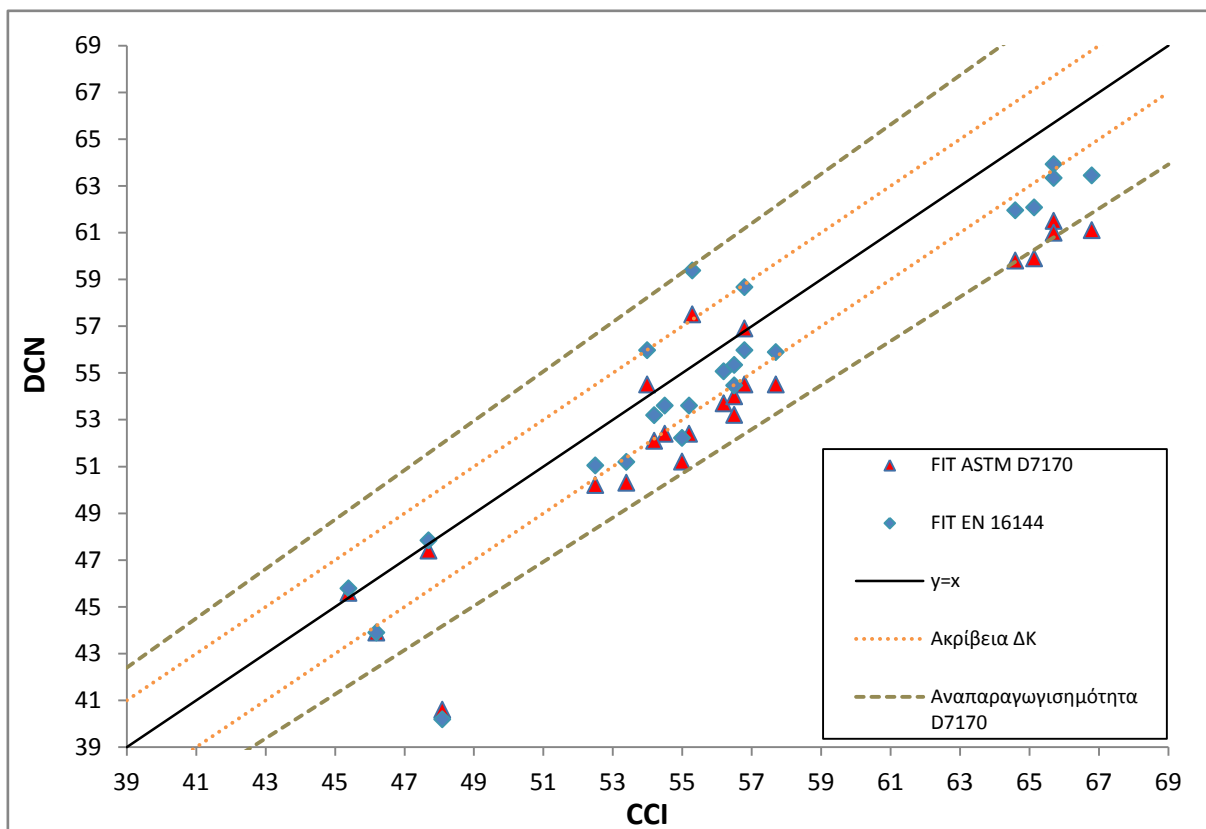
Στα Σχήματα 4.16 και 4.17 παρουσιάζεται η πορεία των μετρήσεων αριθμού κετανίου των συσκευών CID 510 και FIT αντίστοιχα, συναρτήσει του δείκτη κετανίου. Ο δείκτης κετανίου υπολογίστηκε με βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM D4737 IP380, EN ISO 4264.



Σχήμα 4.16: Συσχέτιση αριθμού κετανίου της συσκευής CID510 των δειγμάτων ULSD με το δείκτη κετανίου.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 4.17, ο δείκτης κετανίου προσεγγίζει αρκετά καλά την μετρούμενη τιμή αριθμού κετανίου της συσκευής 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  $\pm 2$  για το 65% των μετρούμενων δειγμάτων. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα, όπου η πλειοψηφία των μετρήσεων είναι εντός της ακρίβειας της μεθόδου. Εξάιρεση αποτελεί η ομάδα δειγμάτων με υψηλό αριθμό κετανίου την οποία η μέθοδος αδυνατεί να προβλέψει με ακρίβεια. Συνεπώς η προσέγγιση κρίνεται ικανοποιητική.

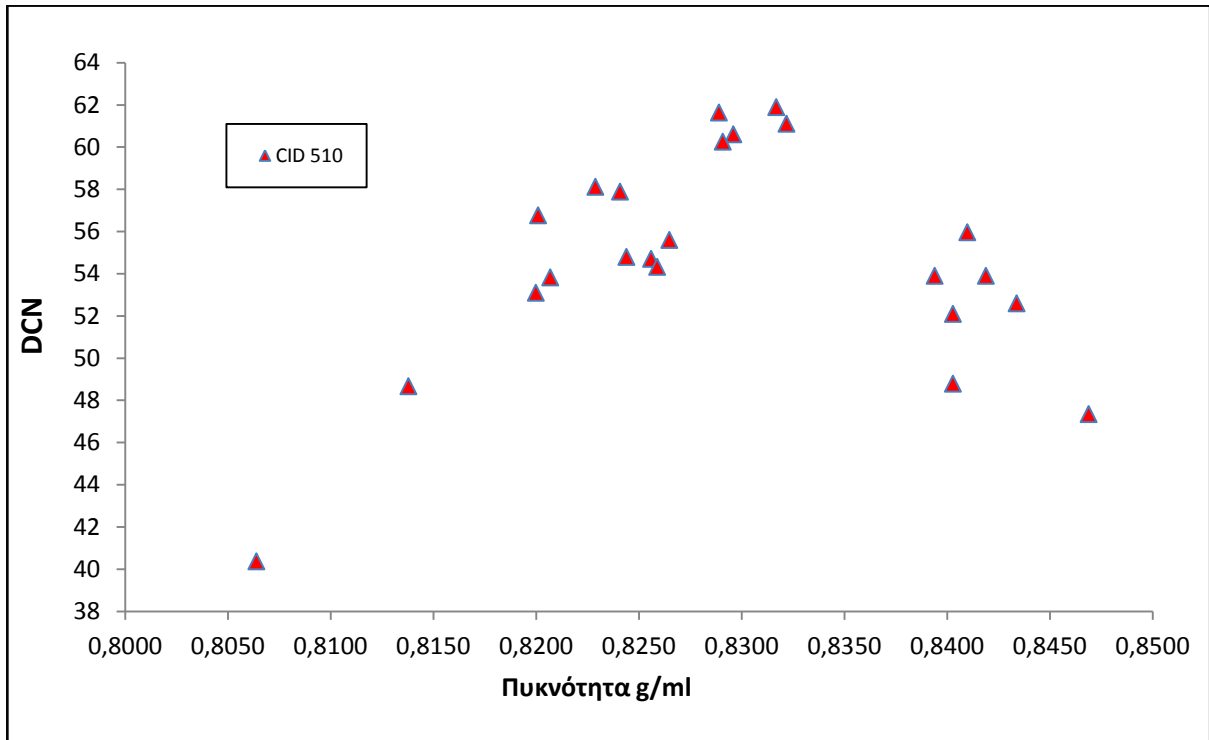


Σχήμα 4.17: Συσχέτιση αριθμού κετανίου της συσκευής FIT δειγμάτων ULSD με τον δείκτη κετανίου τους.

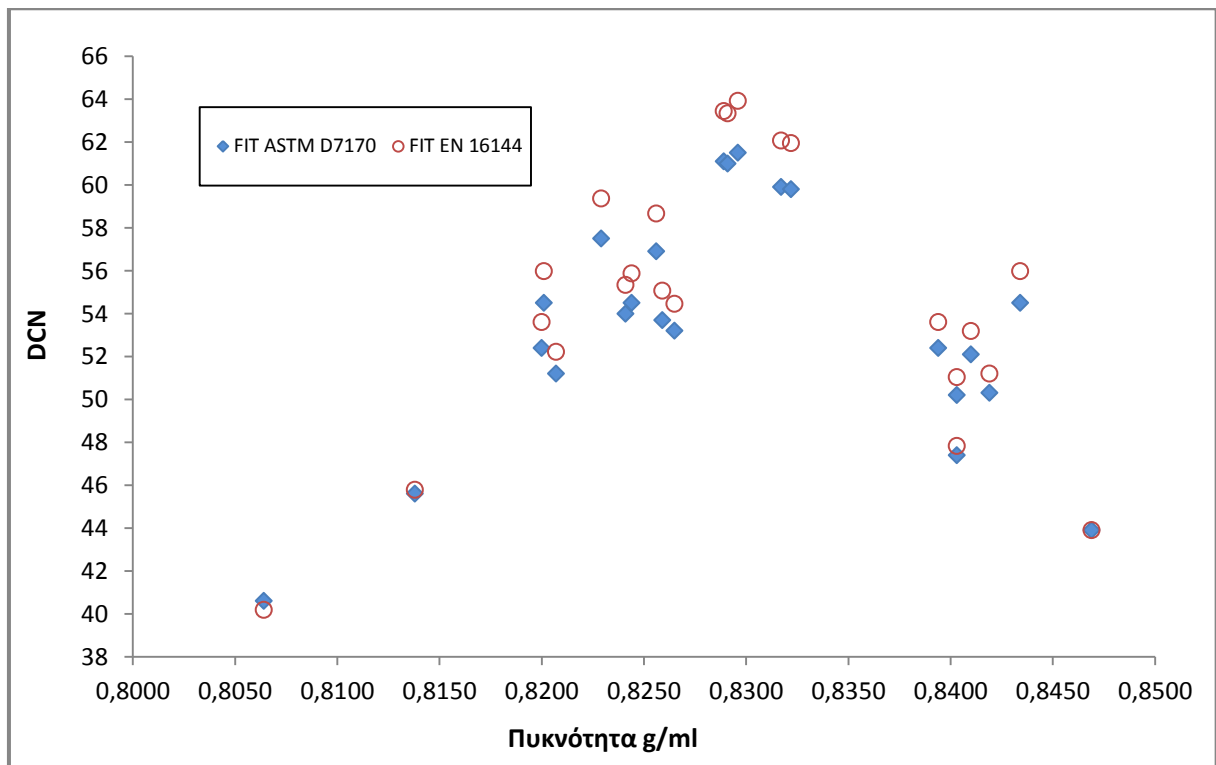
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.17, ο δείκτης κετανίου αδυνατεί να προβλέψει το ίδιο καλά τις τιμές αριθμού κετανίου μετρημένες στην FIT. Μάλιστα η αναθεωρημένη μέθοδος δείχνει να αποκλίνει ακόμη περισσότερο από την παλιά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μεγάλο εύρος αναπαραγωγισιμότητας των μετρήσεων της 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. Επιπρόσθετα, έντονη αδυναμία πρόβλεψης σε υψηλές τιμές αριθμού κετανίου, κυρίως για την αναθεωρημένη μέθοδο, παρατηρείται και σε αυτό το διάγραμμα. Τέλος, η μεγαλύτερη απόκλιση παρατηρείται για το δείγμα με πολύ χαμηλό αριθμό κετανίου προερχόμενο από μίξη Gasoil με άλλο καύσιμο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.

#### 4.4.2 Επίδραση της πυκνότητας στον αριθμό κετανίου

Στα Σχήματα 4.18 και 4.19 παρουσιάζεται η πορεία των μετρήσεων αριθμού κετανίου των συσκευών CID 510 και FIT αντίστοιχα, συναρτήσεως της πυκνότητας τους. Η πυκνότητα υπολογίστηκε στους 15 °C με βάση την πρότυπη μέθοδο EN ISO 12185.



Σχήμα 4. 18: Επίδραση της πυκνότητας στον αριθμό κετανίου της συσκευής CID 510 των δειγμάτων ULSD



Σχήμα 4.19: Επίδραση της πυκνότητας στον αριθμό κετανίου της συσκευής FIT των δειγμάτων ULSD

Η πυκνότητα του καυσίμου επιδρά στη διεισδυτικότητα του καυσίμου κατά την έγχυση στο θάλαμο καύσης καθώς και στη διασπορά του στον πεπιεσμένο αέρα. Έτσι, καύσιμο μικρής πυκνότητας θα έχει μικρότερη διείσδυση στον αέρα του θαλάμου καύσης αλλά μεγαλύτερη διασπορά [47].

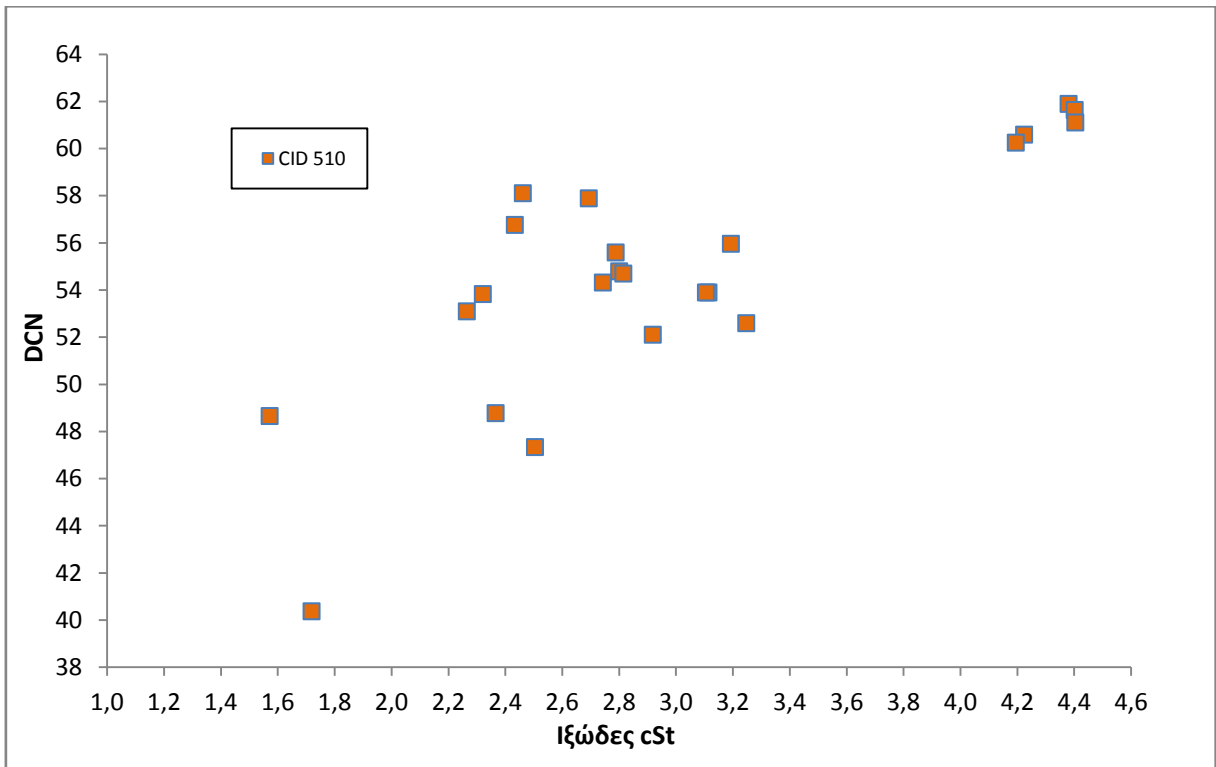
Η πυκνότητα του ντίζελ αποτελεί συνάρτηση της χημικής σύστασης του. Μέσα σε μια ομάδα υδρογονανθρακικών ενώσεων, η πυκνότητα αυξάνεται όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Για σταθερό αριθμό ανθράκων των ενώσεων που αποτελούν ένα δείγμα ντίζελ, η πυκνότητα αυξάνει ως ακολούθως:

#### Παραφινικές<Κυκλοπαραφινικές<Αρωματικές

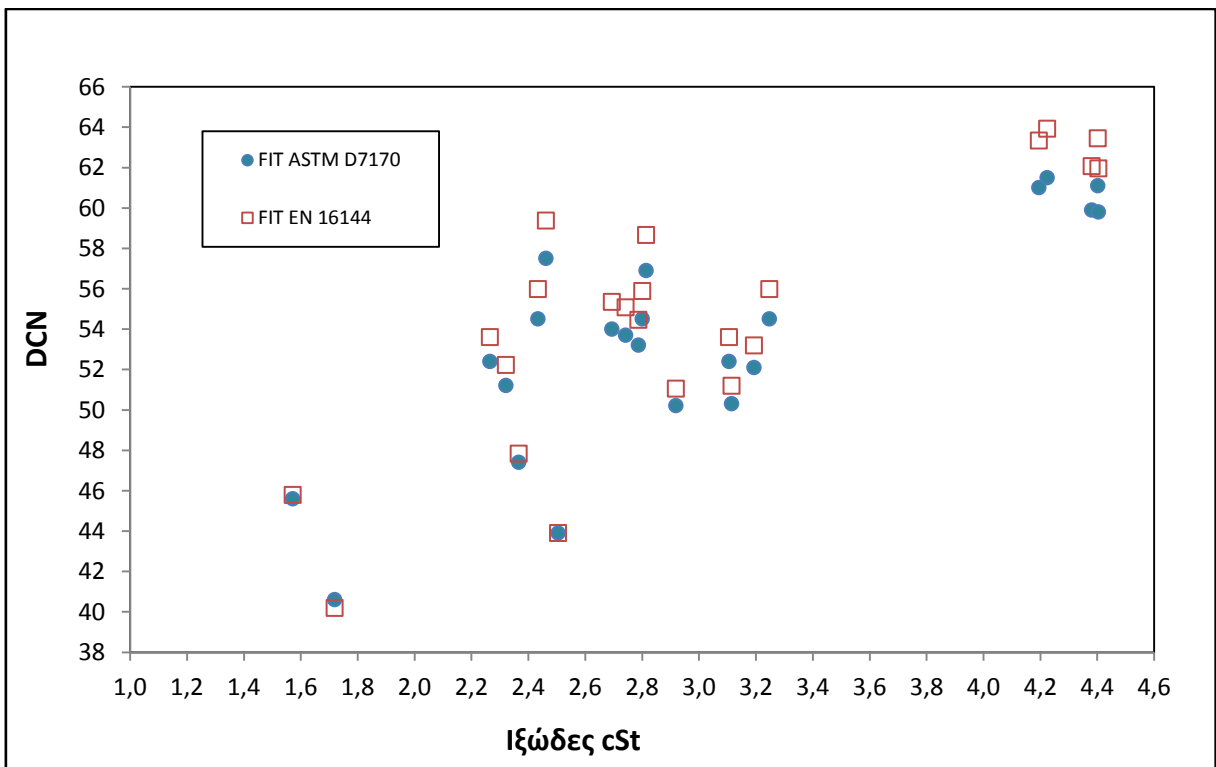
Η πυκνότητα είναι μια ιδιότητα που επηρεάζει σημαντικά τον αριθμό κετανίου ενός καυσίμου. Αυτό οφείλεται κυρίως στην σημαντική εξάρτησή της από την περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις, των οποίων τα εύρη αριθμών κετανίου κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Αύξηση του αριθμού των ατόμων του άνθρακα του μορίου αυξάνει την τάση του για ανάφλεξη κάτι που συνεπάγεται υψηλότερο αριθμό κετανίου. Συνεπώς η αύξηση της πυκνότητας λόγω πολύ-αρωματικών ενώσεων αυξάνει την πυκνότητα και μειώνει τον αριθμό κετανίου, ενώ αύξηση της πυκνότητας λόγω η – παραφινών μεγάλου μοριακού βάρους ή μόνο-αρωματικών με υποκαταστάτη μια μακριά ανθρακική αλυσίδα προκαλεί αύξηση του αριθμού κετανίου. Συμπερασματικά, όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα 4.18 και 4.19, μεγαλύτερο αριθμό κετανίου εμφανίζουν τα καύσιμα με ενδιάμεσες πυκνότητες, αφού πολύ υψηλή τιμή προδίδει την ύπαρξη πολύ-αρωματικών ενώσεων σε υψηλή συγκέντρωση, ενώ αντιθέτως πολύ μικρή τιμή συνεπάγεται παραφίνες μικρότερου μοριακού βάρους με αντίστοιχη επίδραση στον αριθμό κετανίου [48].

#### 4.4.3 Επίδραση του ιξώδους στον αριθμό κετανίου

Στα Σχήματα 4.20 και 4.21 παρουσιάζεται η πορεία των μετρήσεων αριθμού κετανίου των συσκευών CID 510 και FIT αντίστοιχα, συναρτήσει του ιξώδους τους. Το ιξώδες υπολογίστηκε στους 40 οC με βάση την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3104.



**Σχήμα 4.20:** Επίδραση του κινηματικού ιξώδους στον αριθμό κετανίου της συσκευής CID 510 των δειγμάτων ULSD.



**Σχήμα 4. 21:** Επίδραση του κινηματικού ιξώδους στον αριθμό κετανίου της συσκευής FIT των δειγμάτων ULSD.

Το ιξώδες σχετίζεται κυρίως με το μοριακό βάρος και όχι τόσο με την κατηγορία υδρογονανθράκων. Για έναν δεδομένο αριθμό άνθρακα, τα ναφθένια γενικά έχουν

ελαφρώς υψηλότερα ιξώδη από ότι οι παραφίνες ή τα αρωματικά. Στο διάγραμμα παρατηρούνται υψηλές τιμές ιξώδους για τα δείγματα που προέρχονται από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης με χαμηλές συγκεντρώσεις αρωματικών και θερμοκρασίες ανάκτησης του 95% μεγαλύτερες των 360 °C. Αντίθετα, πολύ χαμηλές τιμές ιξώδους παρατηρούνται σε δύο δείγματα, που η αντίστοιχη θερμοκρασία ανάκτησης στο 95%, κυμαίνεται από 310 έως 320 °C.

Συνεπώς, 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 στο θάλαμο καύσης, συνεπώς συνδράμει έμμεσα στην καλή ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου και την καλή λειτουργία του κινητήρα.

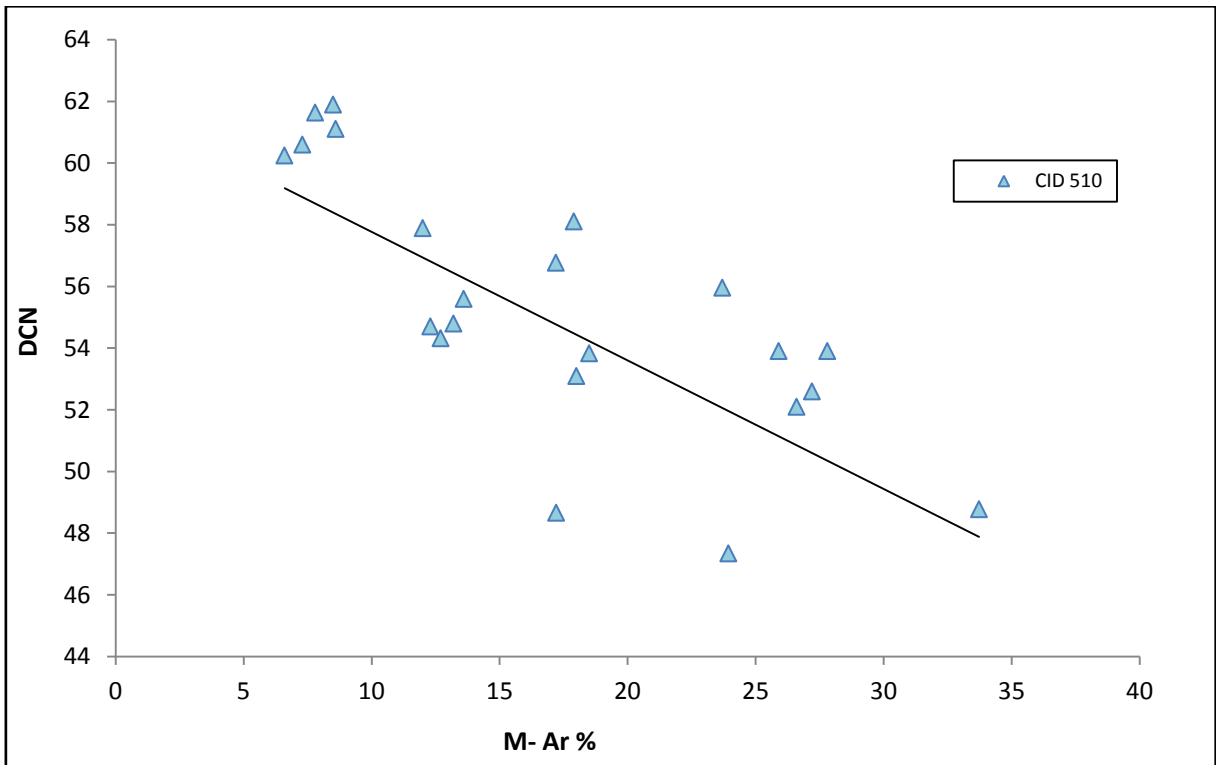
#### **4.5 Επίδραση της περιεκτικότητας σε αρωματικά στον αριθμό κετανίου**

Στα Σχήματα 4.22 έως και 4.31 παρουσιάζεται η πορεία των μετρήσεων αριθμού κετανίου των συσκευών CID 510 και FIT αντίστοιχα, συναρτήσει της περιεκτικότητας τους σε αρωματικές ενώσεις. Το ποσοστό των ενώσεων προέκυψε μέσω αναλύσεων με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας (HPLC).

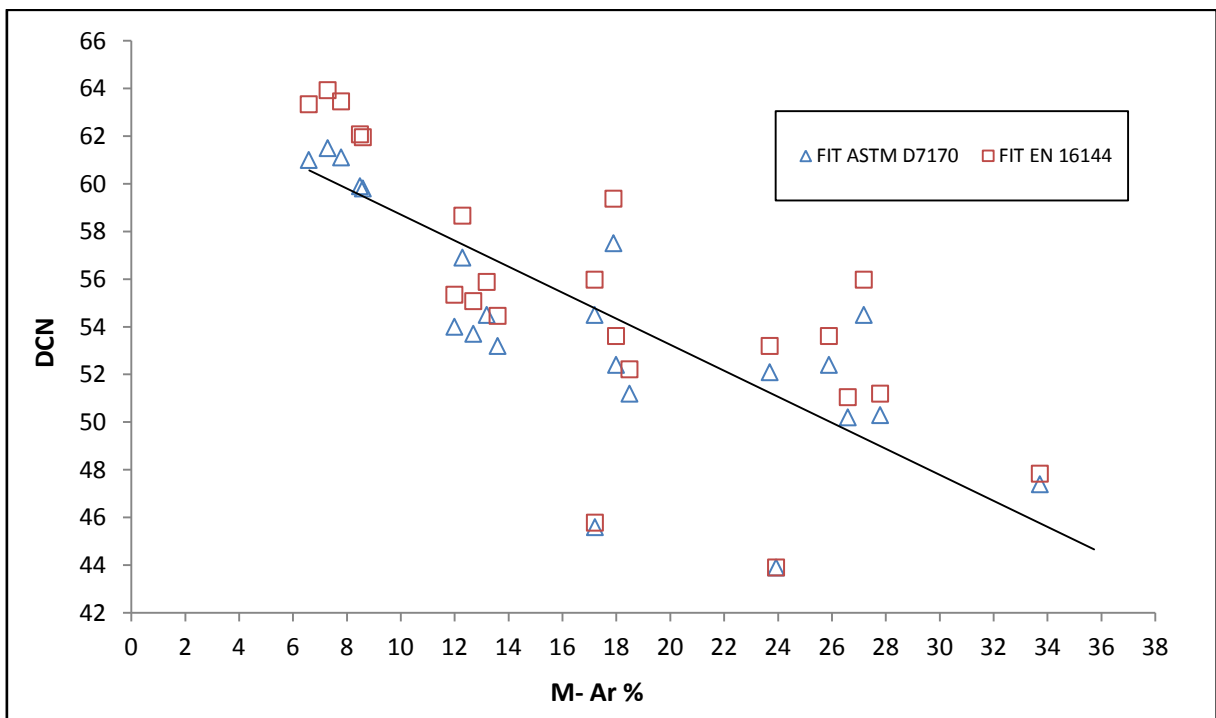
##### 4.5.1. Επίδραση της περιεκτικότητας σε μόνο-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου

Από τα παρακάτω Σχήματα αποδεικνύεται η εξάρτηση του αριθμού κετανίου από την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε μόνο-αρωματικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται η τάση για το σύνολο των δειγμάτων, ο αριθμός κετανίου να παρουσιάζει καθοδική τάση με την αύξηση της συγκέντρωσης των μόνο-αρωματικών ενώσεων.

Η μεταβολή των περιεκτικότητων των δειγμάτων σε μονοαρωματικές ενώσεις μπορεί να έχει θετική ή αρνητική επίδραση στην ποιότητα ανάφλεξης. Αυτό 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.



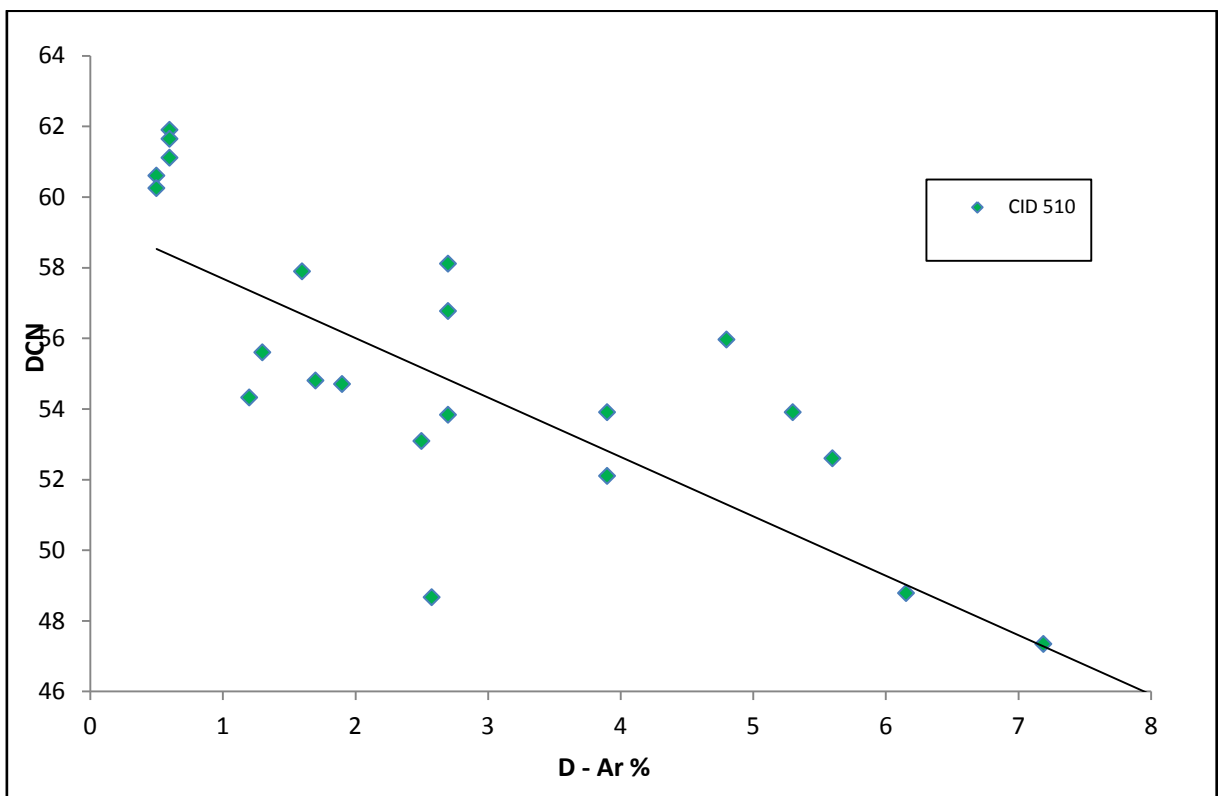
Σχήμα 4. 22: Επίδραση της περιεκτικότητας σε μόνο-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής CID 510 δειγμάτων ULSD.



Σχήμα 4. 23: Επίδραση της περιεκτικότητας σε μόνο-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής FIT των δειγμάτων ULSD.

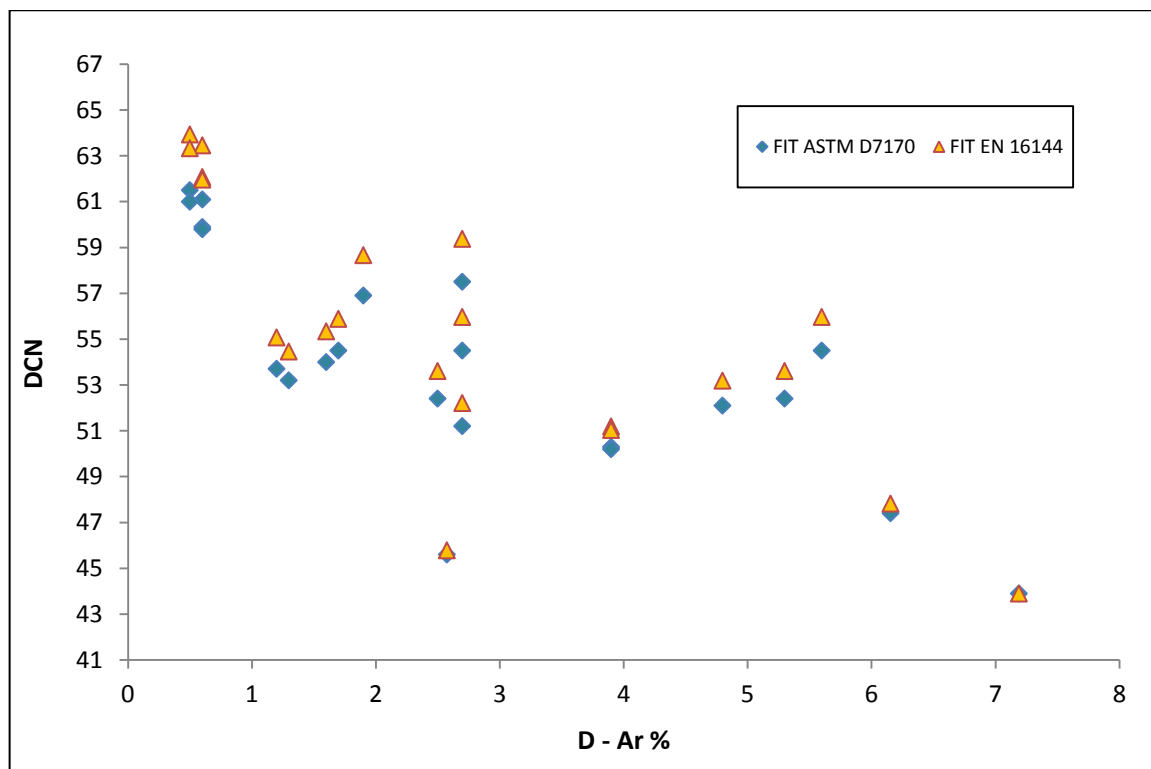
4.5.2. Επίδραση της περιεκτικότητας σε δι-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου

Όπως παρατηρείται από τα παρακάτω Σχήματα, οι δι-αρωματικές ενώσεις έχουν μεγαλύτερη επίδραση στον αριθμό κετανίου. Λόγω της ύπαρξης δυο αρωματικών δακτυλίων στη δομή τους, δυσχεραίνεται η αυτανάφλεξη τους και αναμένεται χαμηλότερη ποιότητα ανάφλεξης. Γενικότερα, δεν μπορούμε να μιλήσουμε για απόλυτη συσχέτιση, δεδομένου ότι ο αριθμός κετανίου εξαρτάται συνδυαστικά και από άλλες ιδιότητες των καυσίμων.



**Σχήμα 4. 24:** Επίδραση της περιεκτικότητας σε δι-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής CID 510 των δειγμάτων ULSD.

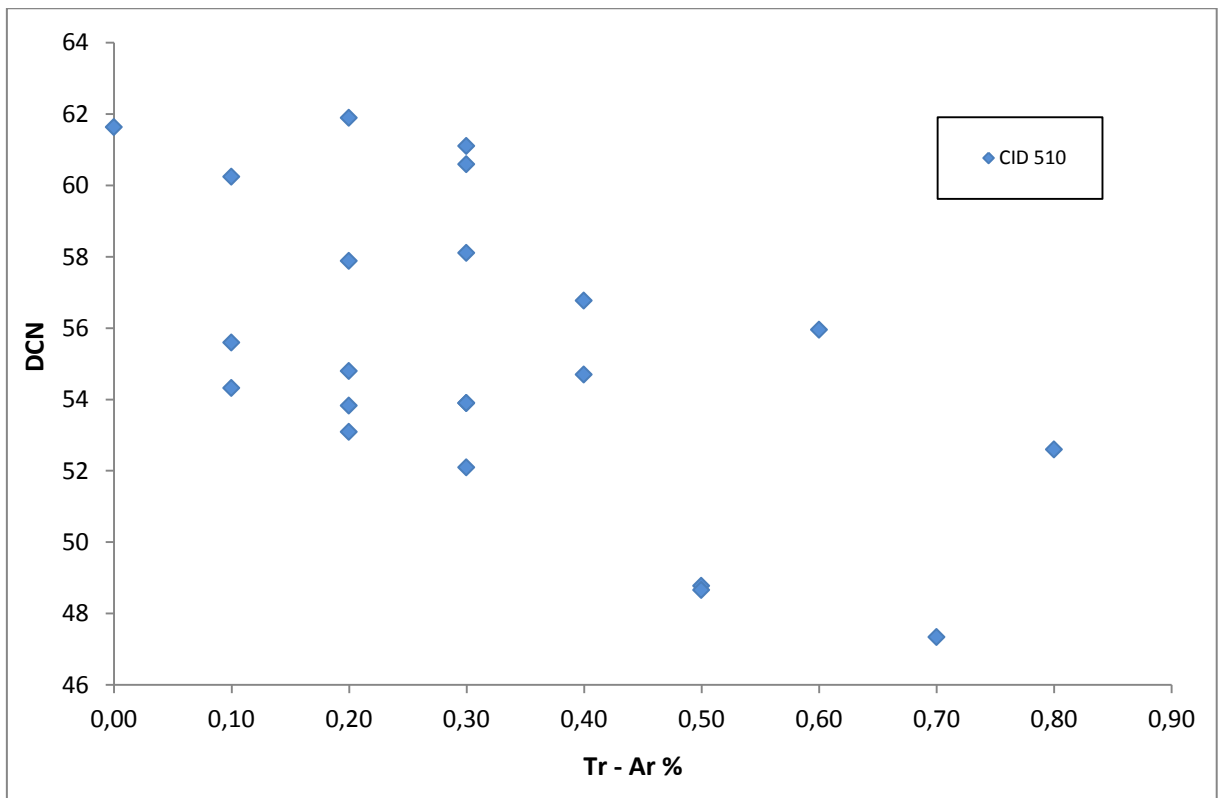




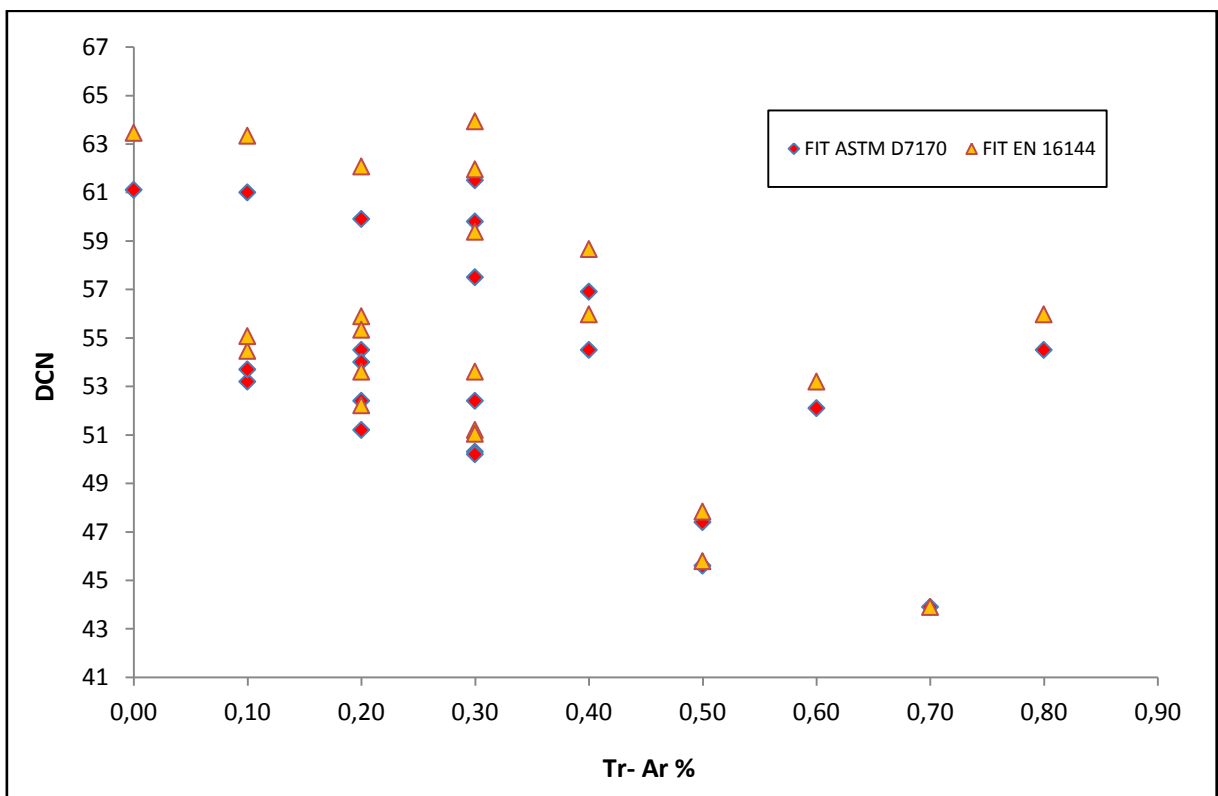
**Σχήμα 4. 25:** Επίδραση της περιεκτικότητας σε δι-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής FIT των δειγμάτων ULSD.

#### 4.5.3. Επίδραση της περιεκτικότητας σε Τρί+ αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου

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. Παρόλο που τα καύσιμα που αναλύθηκαν έχουν μικρές περιεκτικότητες σε Τρι-αρωματικές ενώσεις, μπορεί να διακριθεί αυτή η εξάρτηση και να συμπεράνουμε τη συσχέτιση με τον αριθμό κετανίου.



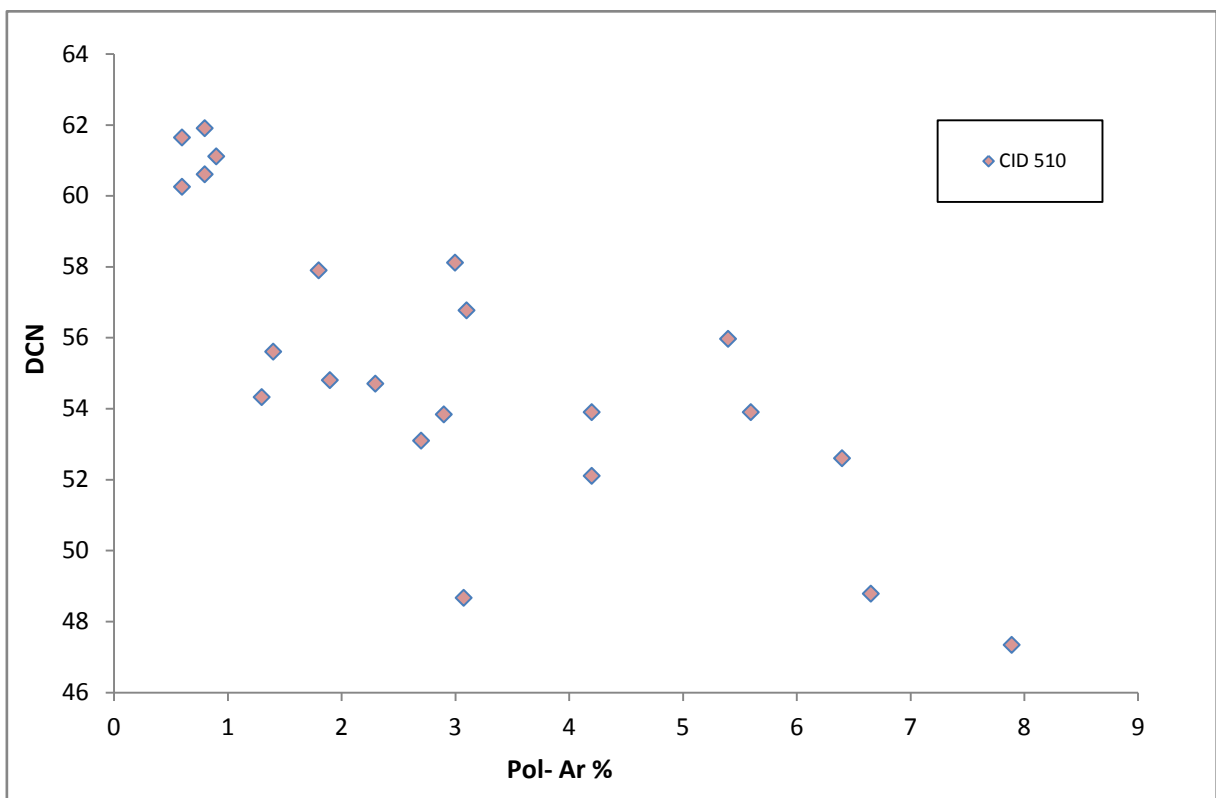
Σχήμα 4. 26: Επίδραση της περιεκτικότητας σε τρί+ αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής CID 510 των δειγμάτων ULSD.



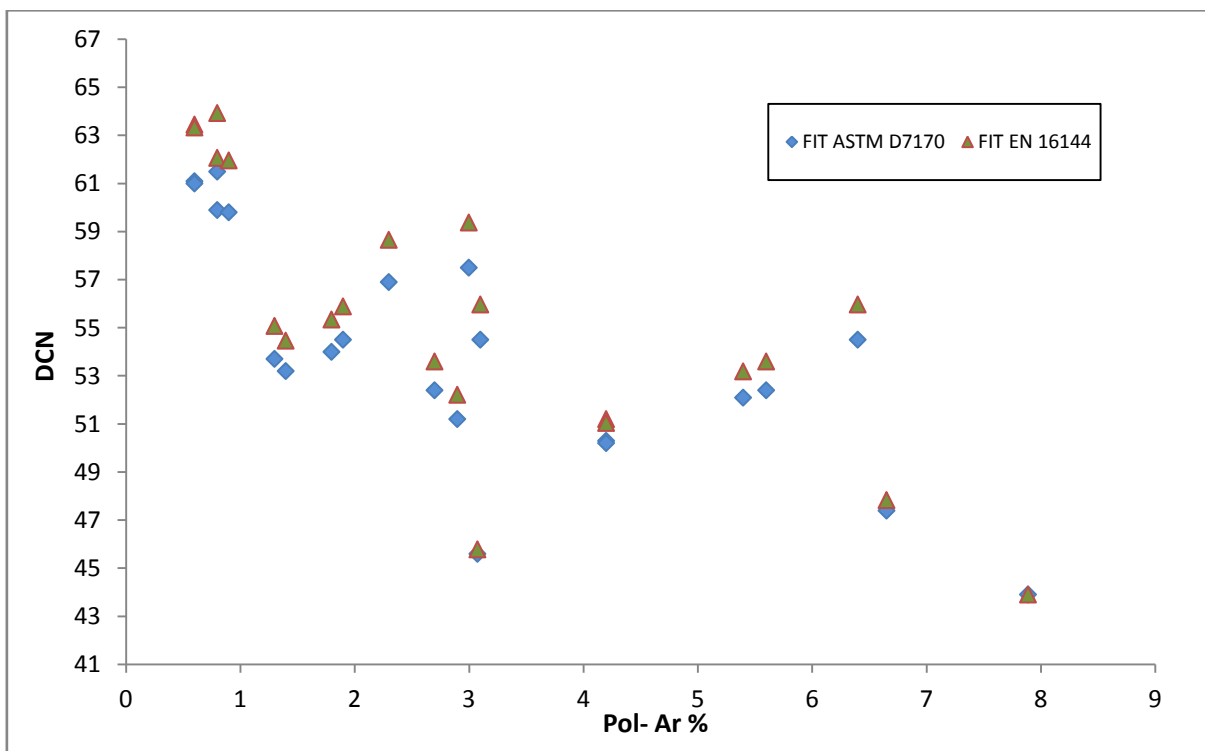
Σχήμα 4. 27: Επίδραση της περιεκτικότητας σε τρί+ αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής FIT των δειγμάτων ULSD.

#### 4.5.4. Επίδραση της περιεκτικότητας σε πολύ-αρωματικές ενώσεις 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 8% κατά βάρος. Η προδιαγραφή έχει ορισθεί εξαιτίας της αρνητικής επίδρασης που παρουσιάζουν αυτές οι ενώσεις στον αριθμό κετανίου αλλά και στους εκπεμπόμενους ρύπους κατά την καύση τους. Στα Σχήματα 4.28 και 4.29 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 ο ποιότητα ανάφλεξης ενός καυσίμου.



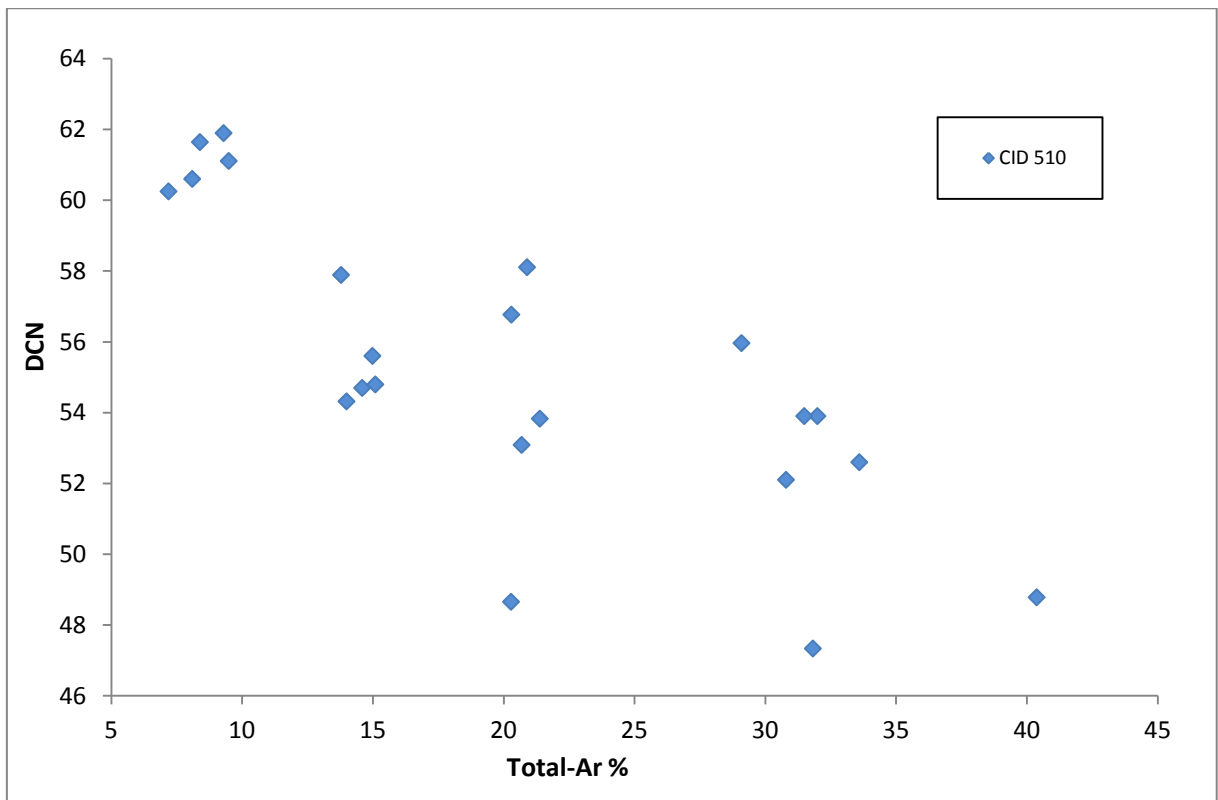
**Σχήμα 4. 28:** Επίδραση της περιεκτικότητας σε πολύ-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής CID 510 δειγμάτων ULSD.



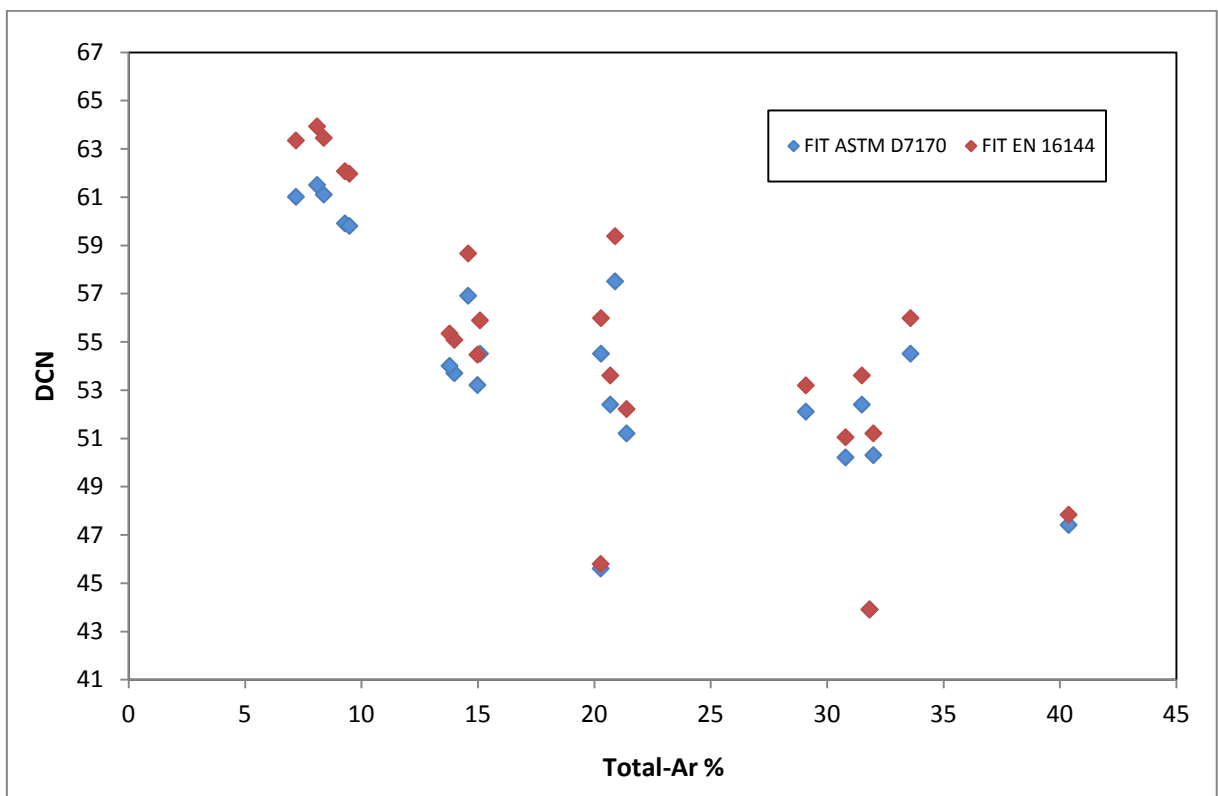
**Σχήμα 4. 29:** Επίδραση της περιεκτικότητας σε πολύ-αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής FIT των δειγμάτων ULSD.

#### 4.5.5. Επίδραση της συνολικής περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου

Οι αρωματικές ενώσεις επηρεάζουν σημαντικά τον αριθμό κετανίου, διότι η διάνοιξη των δακτυλίων για την οξείδωση είναι εξαιρετικά δύσκολη, με συνέπεια να 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 Σχήματα 4.30 και 4.31 παρατηρείται η τιμή αριθμού κετανίου της συσκευής CID 510 και της FIT αντίστοιχα, όπου παρατηρείται μακροσκοπικά ότι στην πλειοψηφία των δειγμάτων, αυξημένος αριθμός κετανίου συνεπάγεται μειωμένη περιεκτικότητα σε αρωματικά.



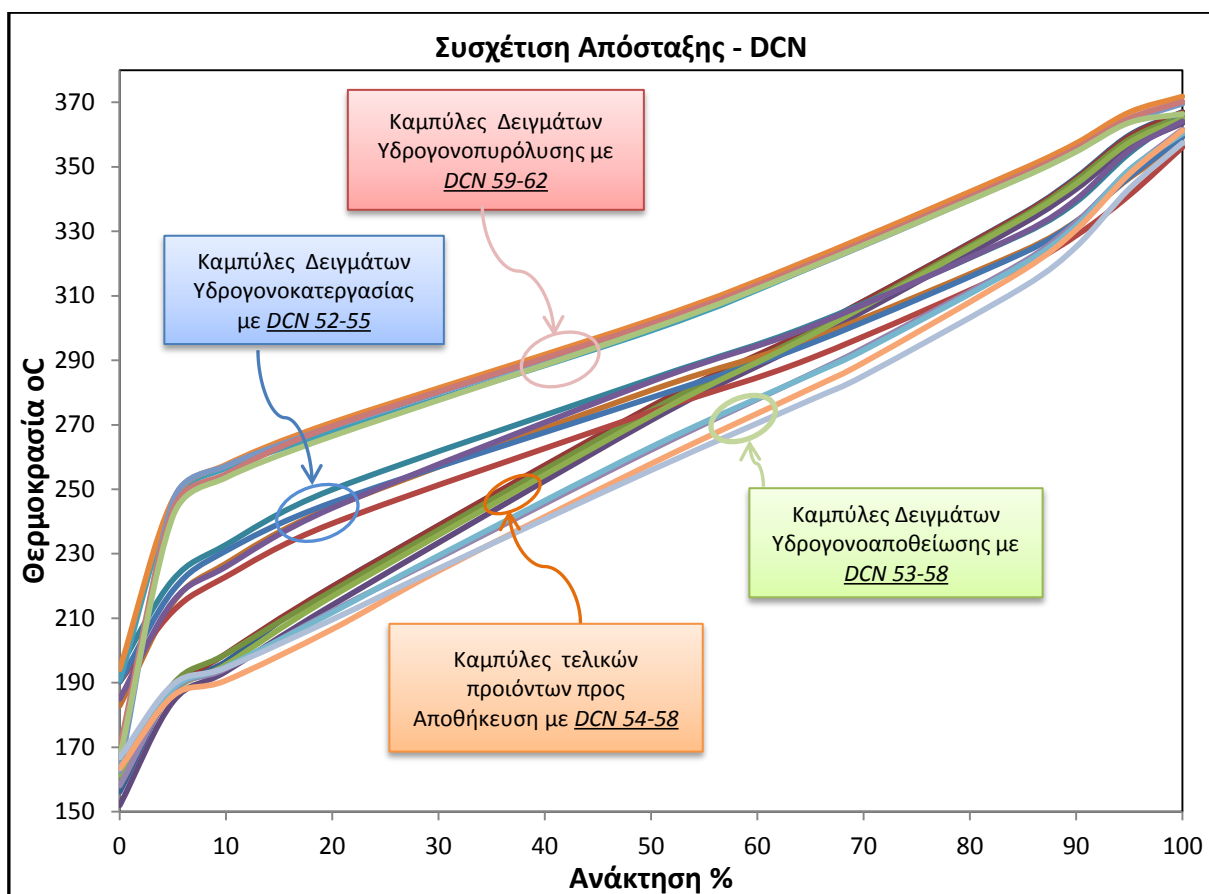
**Σχήμα 4. 30:** Επίδραση της συνολικής περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής CID 510 των δειγμάτων ULSD



**Σχήμα 4. 31:** Επίδραση της συνολικής περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις στον αριθμό κετανίου της συσκευής FIT των δειγμάτων ULSD

#### 4.6. Συσχέτιση αριθμού κετανίου με τις αποστάξεις δειγμάτων ULSD

Στο Σχήμα 4.32 διακρίνονται παραπλήσιες καμπύλες για τις ομάδες των δειγμάτων που προέρχονται από την ίδια κατεργασία. Τα δείγματα που παράχθηκαν από μονάδες υδρογονοπυρόλυσης εμφανίζουν υψηλό αριθμό κετανίου, πολύ χαμηλά ποσοστά αρωματικών ενώσεων και υψηλότερες θερμοκρασίες σε ποσοστά ανάκτησης από 5% έως το τελικό σημείο βρασμού. Ο κορεσμός των ακόρεστων ενώσεων επιτυγχάνεται σε υψηλά ποσοστά με αποτέλεσμα τα καύσιμα αυτά να αποτελούνται από μόρια με μεγάλες υδρογοναθρακικές αλυσίδες και πολύ καλή ποιότητα ανάφλεξης. Τα συγκεκριμένα προϊόντα αναμιγνύονται με ρεύματα προϊόντος ντίζελ διαφορετικής κατεργασίας δεδομένου ότι εμφανίζουν υψηλή πυκνότητα, ιξώδες και είναι εμπλουτισμένα με βαρύτερα συστατικά τα οποία ανακτώνται σε θερμοκρασίες άνω των 360 οC για ποσοστά 95%. Τα ρεύματα αυτά προέρχονται από μονάδες υδρογονοκατεργασίας και υδρογονοαποθείωσης τα οποία εμφανίζουν χαμηλότερους αριθμούς κετανίου, πυκνότητας και κινηματικού ιξώδους. Το μίγμα όλων αυτών προσφέρει τελικό προϊόν προς πώληση με καλούς αριθμούς κετανίου (54-58), μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών ανάκτησης και ιδιότητες εντός των ορίων των προδιαγραφών της νομοθεσίας.



Σχήμα 4.32: Καμπύλες απόσταξης δειγμάτων ULSD

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

---

Έχοντας ολοκληρώσει την διπλωματική αυτή εργασία, η οποία αφορούσε τη συγκριτική αξιολόγηση δύο συσκευών υπολογισμού παραγόμενου αριθμού κετανίου με διαφορετικές μεθόδους και τη συσχέτιση της ποιότητας ανάφλεξης με άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες καυσίμων ντήζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Ο αριθμός κετανίου ως μέτρο προσδιορισμού της ποιότητας ανάφλεξης των καυσίμων ντήζελ, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των καυσίμων αυτών και ειδικά όσων χρησιμοποιούνται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Η ιδιότητα αυτή συσχετίζεται άμεσα τόσο με τη χημική σύσταση όσο και με την περιεκτικότητα των συστατικών που συνθέτουν τα καύσιμα ντήζελ. Το γενικό προφίλ της ποιότητας ανάφλεξης ενός καυσίμου μπορεί να συσχετιστεί είτε άμεσα είτε έμμεσα και με άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες .

Η ποιότητα ανάφλεξης είναι συνυφασμένη τόσο με την ορθή, όσο και με την οικονομική λειτουργία των κινητήρων εσωτερικής καύσης. Η θέσπιση προδιαγραφών με συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις που αφορούν τις εκπομπές αερίων ρύπων των κινητήρων, δημιουργεί την ανάγκη για παραγωγή καυσίμων υψηλών προδιαγραφών με υψηλότερη ποιότητα ανάφλεξης. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στην τεχνολογική εξέλιξη των μονάδων επεξεργασίας και παραγωγής των καυσίμων ντήζελ και κατ' επέκταση στην εξέλιξη των αυτοματοποιημένων συσκευών που ακολουθούν τις αναλυτικές πρότυπες μεθόδους μέτρησης και ελέγχου των προδιαγραφών τους. Μερικά από τα βασικά χαρακτηριστικά των συσκευών μέτρησης των ιδιοτήτων των καυσίμων και ειδικότερα του παραγόμενου αριθμού κετανίου είναι τα εξής:

1. Απλός σχεδιασμός
2. Αξιόπιστη λειτουργία
3. Εύκολος χειρισμός
4. Ευκολία βαθμονόμησης
5. Οικονομική λειτουργία και συντήρηση
6. Υψηλή ακρίβεια μετρήσεων
7. Μικρές απαιτήσεις σε ποσότητες των υπό ανάλυση καυσίμων
8. Μικρή χρονική διάρκεια κύκλου ανάλυσης
9. Υπολογισμός αποτελεσμάτων βασιζόμενα σε απλές μαθηματικές εξισώσεις

Η ορθή μέτρηση του αριθμού κετανίου είναι ένα ζήτημα που απασχολεί τις βιομηχανίες παραγωγής και εμπορίας πετρελαιοειδών και σύμφωνα με αυτό κινήθηκε η παρούσα συγκριτική αξιολόγηση. Αρχικά μελετήθηκαν οι αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι μετρήσεις 23 δειγμάτων ULSD και στη συνέχεια έγινε εμπλουτισμός του δειγματικού πληθυσμού με χρήση 28 δειγμάτων ULSD αντίστοιχης προέλευσης. Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η CID 510 η οποία λειτουργεί σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7668 και η συσκευή FIT η οποία λειτουργεί σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 16144 και την αναθεωρημένη πρότυπη μέθοδο ASTM D7170. Όσο αφορά την αναπαραγωγισιμότητα της πρότυπης μεθόδου ASTM D7668, οι μετρήσεις στη συσκευή CID 510 παρουσίασαν μικρότερες τυπικές αποκλίσεις και σταθερότερη διακύμανση για μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων συνολικά και συγκριτικά με τη συσκευή FIT, επιβεβαιώνοντας τις αντίστοιχες μεθόδους. Εξετάστηκε μάλιστα η επίδραση της αναθεώρησης της μεθόδου της συσκευής FIT (ASTM D7170) και παρατηρήθηκε κάποια συστηματική διαφοροποίηση των τυπικών αποκλίσεων των μετρήσεων τους για τα δείγματα ULSD και πιο συγκεκριμένα μετά την αναθεώρηση της μεθόδου να προκύπτουν μικρότερες τυπικές αποκλίσεις. Επιπλέον, δεν κατέστη δυνατό να παρατηρηθεί συστηματική συμπεριφορά των αποκλίσεων είτε σε εύρη αριθμών κετανίου είτε σε κατηγορίες δειγμάτων με βάση την προέλευση τους, ακόμη και μετά τη μελέτη με τον αυξημένο αριθμό δειγμάτων. Χρησιμοποιώντας τα καθορισμένα από τις μεθόδους όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας, τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δύο συσκευών χαρακτηρίζονται από πιστότητα και ακρίβεια. Επιπρόσθετα, στα πλαίσια της συγκριτικής αξιολόγησης επιχειρήθηκε η εξαγωγή μαθηματικού μοντέλου πρόβλεψης και συσχέτισης των μετρήσεων των δύο μεθόδων. Ως προς την επεξεργασία των 23 δειγμάτων ULSD της παρούσας διπλωματικής εργασίας αλλά και στο σύνολο των 51 δειγμάτων, η γραμμική συσχέτιση δεν υπήρξε σαφής με τον συντελεστή  $R^2$  να μην λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από 0,9 σε όλα τα στάδια της μελέτης. Παρόλα αυτά οι τιμές αναπαραγωγισιμότητας της μεθόδου της συσκευής 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 συσκευής FIT. Σε συνέχεια της μελέτης αυτής ερευνήθηκε το ενδεχόμενο ανάλογα με την προέλευση των δειγμάτων να προκύπτει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των μεθόδων, παρόλα αυτά δεν προέκυψε κάποιο ενθαρυντικό αποτέλεσμα.

Στη συνέχεια αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων των παραγόμενων αριθμών κετανίου με βάση τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων. Η μέθοδος υπολογισμού του δείκτη κετανίου αποδείχθηκε ότι μπορεί να αποδώσει καλύτερη προσέγγιση για χαμηλούς και μέσους αριθμούς κετανίου και των δύο συσκευών μέτρησης, ενώ αντιθέτως, για τα δείγματα υψηλού αριθμού κετανίου η προσέγγιση ήταν εκτός των ορίων ακρίβειας της μεθόδου κάτι που αποδίδεται στις υψηλότερες πυκνότητες και θερμοκρασίες ανάκτησης των δειγμάτων αυτών για το εύρος από 10% έως 100%. Συνολικά η προσέγγιση δείκτη κετανίου δεν δίνει αποδεκτά αποτελέσματα για όλο το εύρος των μετρήσεων, με καλύτερη όμως συσχέτιση να εντοπίζεται στις μετρήσεις της συσκευής CID 510. Η συσκευή FIT δεν εμφανίζει το ίδιο καλή συμπεριφορά ειδικότερα για την αναθεωρημένη μέθοδο ASTM D7170. 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 προκύψουν ικανοποιητικές προσεγγίσεις και να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα.

Παρότι δεν δύναται να κριθεί η ποιότητα ανάφλεξης από τη γνώση μιας και μόνο φυσικοχημικής ιδιότητας, είναι εφικτό να κατανοηθεί ποιες είναι οι ιδιότητες που μπορούν να συνεισφέρουν στη βελτίωση της ποιότητας ανάφλεξης ενός καυσίμου. Προκύπτει λοιπόν ότι τη μεγαλύτερη συνεισφορά την έχει η περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις. Συνεπώς η παραγωγή καυσίμων με μειωμένη περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις είναι ο πλέον ενδεδειγμένος τρόπος για την αύξηση του αριθμού κετανίου.

Εν κατακλείδι, οι δύο συσκευές προσεγγίζουν διαφορετικά τον αριθμό κετανίου. Υπάρχει απόκλιση στις μεταξύ τους μετρήσεις, οι οποίες σε μερικές περιπτώσεις είναι εξαιρετικά σημαντικές. Η ομαδοποίηση των δειγμάτων ULSD με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση για το αν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των δύο μεθόδων, εκ του αποτελέσματος δεν οδήγησε σε ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων. Οι συσκευές έχουν διαφορετική γεωμετρία θαλάμου, διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, διαφορετικά πρότυπα βαθμονόμησης και μεγάλη διαφορά μεταξύ των ορίων που καθορίζει η αναπαραγωγιμότητα της κάθε μεθόδου. Όλα αυτά συμβάλουν στο να υπάρχουν διαφοροποιήσεις στον ψεκασμό, την έναυση και την καύση του δείγματος με αποτέλεσμα να προκύπτουν διαφορετικά αποτελέσματα. Το φαινόμενο είναι πολύπλοκο και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης σε βασικό επίπεδο με αναλύσεις μιγμάτων καυσίμων αναφοράς.

## Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] «Speight, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey : John Wiley & Sons, 2002.».
- [2] «<http://www.axi-international.com/faq/what-is-diesel-fuel/>», στις 27/8/2017.
- [3] P. Kamienski , «Technology for producing clean diesel utilising moderate pressure hydrocracking with hydroisomerization,» σε ERCT, Barcelona, 2007.
- [4] «Comité Européen de Normalisation. EN 590:2013. Automotive fuelsDiesel-».
- [5] «<https://www.astm.org/ABOUT/faqs.html#what>. τελευταία πρόσβαση στις 1/6/2017».
- [6] «Λιάπης, Ν. (2012), Ανάπτυξη ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης ποιότητας εφοδιαστικής αλυσίδας υγρών καυσίμων, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών».
- [7] R. Antony Stanislaus, «Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD),» Catalysis Today, τόμ. 153, pp. 1-68, 2010.
- [8] «<https://stratasadvisors.com/Press-Releases/03162016-GrowingGlobalTrendLowerSulfurDiesel> τελευταία πρόσβαση 28/8/2017».
- [9] «[www.chemeng.ntua.gr/coarses/fuel/tech/files/cetane\\_index.pdf](http://www.chemeng.ntua.gr/coarses/fuel/tech/files/cetane_index.pdf). Τελευταία πρόσβαση στις 5/6/2017».
- [10] «Α. Θ. Παπαϊωάννου, Θερμοδυναμική, Συστήματα Παραγωγής Ισχύος, Θέρμανσης και Ψύξης, τόμ.ΙΙ, 2010».
- [11] «Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος και Δ. Καρώνης, Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2013, σελ. 109-113».
- [12] «Παπαδογιαννάκης, Γ. (2017), Χημεία και Τεχνολογία πετρελαίου και πετροχημικών, Αθήνα: Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών».
- [13] «Chevron Philips Company LP , Diesel Cetane Check High Fuel, 2012.».
- [14] «The Goodheart-Willcox Co. Inc., «<http://www.g-w.com/>,» 2015. [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://www.g-w.com/pdf/sampchap/9781590707708\\_ch14.pdf](http://www.g-w.com/pdf/sampchap/9781590707708_ch14.pdf)».
- [15] «[www.gcsf.gr/medial/petrochimiken/petrochimiken/petrelaiio-kinisis.doc](http://www.gcsf.gr/medial/petrochimiken/petrochimiken/petrelaiio-kinisis.doc). Τελευταία πρόσβαση στις 28/5/2017».
- [16] «International Standard. ISO 4264:2007. Petroleum productsCalculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four-variable equation.».
- [17] «Χ. Κατσάνος και Ν. Αβούρης, «Στατιστικές Μέθοδοι Ανάλυσης Πειραματικών ΔεδομένωνΣυνεργασίας, Πανεπιστήμιο Πατρών».
- [18] «Καλλίγερος, Σ. (2012), Οι επιπτώσεις της ποιότητας των καυσίμων σε κινητήρες και περιβάλλον, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών».
- [19] «Comité Européen de Normalisation. EN ISO 2719:2002. Determination of flash point-Pensky-Martens closed cup method».
- [20] «Kishore Nadkarni, R. , 2nd edition (2007), Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants, ASTM International».
- [21] «Καλλίγερος, Σ. (2012), Οι επιπτώσεις της ποιότητας των καυσίμων σε κινητήρες και περιβάλλον, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών».

- [22] «A. Al-Barood, A. Stanislaus, Ultra-deep desulfurization of coker and straightrun gas oils: effect of lowering feedstock 95% boiling point, Fuel Process. Technol. 88 (2007) 309–315.».
- [23] «R. Shafi, G.J. Hutchings, Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview, Catal. Today 59 (2000) 423–442».
- [24] «T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, I,» Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 1577–1580..
- [25] «John Morris Scientific , «<http://www.johnmorris.com.au/home.aspx>,» [Ηλεκτρονικό]. Available:».
- [26] «H. Schulz, W. Bohringer, P. Waller, F. Ousmanov, Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics, Catal. Today 49 (1999) 87-97».
- [27] «M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes: evidence of highly unreactive aromaticsulfur compounds, J. Catal 193 (2000) 255–263.».
- [28] «S.W.Mayo, Mid-Distillate Hydrotreating: The Perils and Pitfalls of Processing LCO, Akzo Nobel Catalysts».
- [29] R. Antony Stanislaus\*, «Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD),» Catalysis Today, τόμ. 153, pp. 1-68, 2010.
- [30] «S. Mayo, Albemarle introduces STAX® technology to optimize hydroprocessing unit performance».
- [31] «K.H. Choi, N. Kunisada, Y. Korai, I. Mochida, K. Nakano, Facile ultra-deep desulfurization of gas oil through two-stage or -layer catalyst bed, Catal. Today 86 (2003) 277–286».
- [32] «SulphCo Presentation “Oxidative Desulfurization”, IAEE Houston Chapter, June 11, 2009.».
- [33] «R.E. Levy, A.S. Rappas, V.P. Nero, S.J. DeCanio, Unipure’s breakthrough technologies for cost effective desulfurization of crudes and refined products, World Petrol. Congr. Proc. 3 (2002) 339–340.».
- [34] «X. Ma, L. Sun, C. Song, A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, Catal. Today 77 (2002) 107–116.».
- [35] «Yanowitz J, Ratcliff MA, McCormick RL, Taylor JD, Murphy MJ. Compendium of Experimental Cetane Numbers. Technical Report NREL/TP-5400-61693 August 2014».
- [36] «HubertKuszewski, ArturJaworski, Adam Ustrzycki, KazimierzLejda, KrzysztofBalawender και PawełWoś, «Use of the constant volume combustion chamber to examine the properties of autoignition and derived cetane number of mixtures of diesel fuel and ethanol,» Fuel, τόμ. 200, pp. 564-575, 2017.
- [37] «Kaczewski K, Kałdoński T, Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, ISBN 978-83-206-1705-4, Warszawa; 2008.».
- [38] «G. Prasenjeet και J. Stephen, «Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels,» Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (1), pp 346–351».

- [39] «ASTM D7668 – 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, 2012; 2014.».
- [40] «Ross, Stephen, “Pierce ‘s Criterion for the Elimination of Suspect Experimental Data”, Journal of Engineering Technology, Fall 2003».
- [41] «ASTM D7170 – Standard test method for determination of derived cetane number (DCN) of diesel fuel oils – fixed range injection period, constant volume combustion chamber method, 2014.».
- [42] «ISO 12185:1996 — Crude petroleum and petroleum products — Determination of density — Oscillating U-tube method».
- [43] «EN ISO 3104:1994, Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity».
- [44] «EN 116, Diesel and domestic heating fuels – Determination of cold filter plugging point».
- [45] «EN 12916, Petroleum products – Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection».
- [46] ΜΟΥΡΤΙΔΗΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ, «ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΚΕΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΘΑΛΑΜΟ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΟΓΚΟΥ, Υπό την επίβλεψη του Αναπλ. καθηγητή Δ. Καρώνη, 2016».
- [47] «<http://www.chemeng.ntua.gr/courses/fueltech/files/Cetane%20Index.pdf>».
- [48] «Hong Yang, Zbigniew Ring, Yevgenia Briker, Norma McLean, Wally Friesen, Craig Fairbridg, Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC–MS» Fuel 81, (1), 2002, pp 65-74.

## Παράρτημα

Πίνακας Α.1 Πειραματικών Δεδομένων Ιδιοτήτων Καυσίμων Ντήζελ 1-4

Μέθοδος	No 1	No 2	No 3	No 4	
Όνομασία Δείγματος	U1500/S-103	U1500/U-18	U1500/FLL	U1500/CKL	
Ημερομηνία Δειγματοληψίας	15/3/2017	15/3/2017	15/3/2017	15/3/2017	
Απόσταση	EN ISO 3405				
I.B.P. (oC)	149,6	162,3	177,5	166,7	
05%v/v recovered (oC)	170,9	173,1	203,5	197,5	
10%v/v recovered (oC)	171,7	176,2	212,6	207,2	
20%v/v recovered (oC)	181,1	183,0	225,4	221,7	
30%v/v recovered (oC)	190,4	190,2	238,6	234,1	
50%v/v recovered (oC)	211,2	210,5	259,6	255,5	
65%v/v recovered (oC)	231,3	236,4	274,0	270,7	
70%v/v recovered (oC)	240,1	247,4	279,3	276,3	
85%v/v recovered (oC)	275,0	279,3	300,5	299,7	
90%v/v recovered (oC)	291,5	294,0	312,5	313,9	
95%v/v recovered (oC)	310,1	319,8	332,6	342,6	
FBP (oC)	341,8	338,5	350,0	349,0	
Density at 15 oC (g/ml)	EN ISO 12185	0,8138	0,8064	0,8469	0,8403
Total sulphur (mg/kg)	ASTM D5453	4,2	5,98	127,6	8,5
Kin. Viscosity at 40 oC (cSt)	ASTM D7042	1,5724	1,7197	2,5048	2,3670
C.F.P.P. (oC)	ASTN D6371	-26	-32	-16	-18
Cetane index	EN ISO 4264	45,4	48,1	46,2	47,7
DCN CID 510	ASTM D7668				
1st	48,53	40,28	47,31	48,77	
2nd	48,79	40,46	47,37	48,79	
DCN Avg	48,66	40,37	47,34	48,78	
DCN Stdev	0,18	0,13	0,04	0,01	
ID Avg	3,4886	3,9316	3,5603	3,4211	
CD Avg	5,2642	7,2581	5,4772	5,2426	
DCN FIT	ASTM D7170				
1st	45,9	40,9	44,0	47,5	
2nd	45,2	40,4	43,9	47,2	
DCN Avg	45,6	40,7	44,0	47,4	
DCN Stdev	0,49	0,35	0,07	0,21	
ID Avg	3,58	4,26	3,90	3,58	
Aromatics (% w/w)	ASTM D6591				
MAH	17,2	18,5	23,9	33,7	
DAH	2,6	3,3	7,2	6,2	
T+AH	0,5	0,5	0,7	0,5	
P AH	3,1	3,7	7,9	6,7	
Total A	20,3	22,2	31,9	40,4	

**Πίνακας Α.2 Πειραματικών Δεδομένων Ιδιοτήτων Καυσίμων Ντίζελ 4-9**

	Μέθοδος	No 5	No 6	No 7	No 8	No 9
<b>Όνομασία Δείγματος</b>		<b>S-102</b>	<b>S-102</b>	<b>S-102</b>	<b>S-102</b>	<b>S-102</b>
<b>Ημερομηνία Δειγματοληψίας</b>		<b>12/4/2017</b>	<b>19/4/2017</b>	<b>26/4/2017</b>	<b>3/5/2017</b>	<b>10/5/2017</b>
<b>Απόσταση</b>	EN ISO 3405					
<b>I.B.P. (oC)</b>		156,2	159,8	160,5	161,4	152,0
<b>05%v/v recovered (oC)</b>		188,0	187,3	189,5	187,1	184,1
<b>10%v/v recovered (oC)</b>		196,6	199,0	198,9	195,6	193,5
<b>20%v/v recovered (oC)</b>		219,8	219,8	218,5	216,8	214,1
<b>50%v/v recovered (oC)</b>		275,1	275,7	274,5	272,8	271,4
<b>65%v/v recovered (oC)</b>		299,5	299,6	298,5	297,7	296,4
<b>85%v/v recovered (oC)</b>		335,6	335,4	334,7	334,1	332,4
<b>90%v/v recovered (oC)</b>		346,7	346,3	345,8	344,7	343,1
<b>95%v/v recovered (oC)</b>		359,8	359,4	358,5	357,5	356,0
<b>FBP (oC)</b>		367,0	366,9	365,9	365,0	363,5
<b>Density at 15 oC (g/ml)</b>	EN ISO 12185	0,8256	0,8244	0,8265	0,8259	0,8241
<b>Total sulphur (mg/kg)</b>	ASTM D5453	5,9	3,4	5,6	4	4,4
<b>Kin. Viscosity at 40 oC (cSt)</b>		2,815	2,801	2,788	2,743	2,694
<b>C.F.P.P. (oC)</b>		-7	-5	-8	-8	-7
<b>Cetane index</b>	EN ISO 4264	56,8	57,7	56,5	56,2	56,5
<b>DCN CID 510</b>	ASTM D7668					
<b>1st</b>		54,88	54,89	55,48	54,39	57,92
<b>2nd</b>		54,52	54,71	55,72	54,25	57,86
<b>DCN Avg</b>		54,7	54,80	55,60	54,32	57,89
<b>DCN Stdev</b>		0,25	0,13	0,17	0,10	0,04
<b>ID Avg</b>		3,1172	3,0986	3,1189	3,1177	2,877
<b>CD Avg</b>		4,6934	4,5308	4,6329	4,709	4,3346
<b>DCN FIT</b>	ASTM D7170					
<b>1st</b>		56,8	54,5	53,2	53,5	54,1
<b>2nd</b>		57	54,5	53,2	54	53,8
<b>DCN Avg</b>		56,9	54,5	53,2	53,75	53,95
<b>DCN Stdev</b>		0,14	0,00	0,00	0,35	0,21
<b>ID Avg</b>		2,92	3,06	3,14	3,11	3,09
<b>Aromatics % (% w/w)</b>	ASTM D6591					
<b>MAH</b>		12,3	13,2	13,6	12,7	12,0
<b>DAH</b>		1,9	1,7	1,3	1,2	1,6
<b>T+AH</b>		0,4	0,2	0,1	0,1	0,2
<b>P AH</b>		2,3	1,9	1,4	1,3	1,8
<b>Total A</b>		14,6	15,1	15	14,0	13,8

Πίνακας Α.3 Πειραματικών Δεδομένων Ιδιοτήτων Καυσίμων Ντήζελ 10-14

	Μέθοδος	No 10	No 11	No 12	No 13	No 14
Όνομασία Δείγματος		S-100	S-100	S-100	S-100	S-100
Ημερομηνία		12/4/2017	19/4/2017	26/4/2017	3/5/2017	10/5/2017
Δειγματοληψίας						
Απόσταση	EN ISO 3405					
I.B.P. (oC)		194,9	182,9	190,3	190,3	185,0
05%v/v recovered (oC)		221,9	214,8	218,6	212,2	215,2
10%v/v recovered (oC)		232,8	227,0	230,9	222,9	226,0
20%v/v recovered (oC)		249,9	244,4	245,9	239,4	244,2
50%v/v recovered (oC)		284,2	280,7	278,4	274,0	283,4
65%v/v recovered (oC)		300,9	296,6	295,2	290,6	300,4
85%v/v recovered (oC)		329,2	323,9	323,3	319,2	329,5
90%v/v recovered (oC)		339,1	333,1	333,0	328,7	339,9
95%v/v recovered (oC)		354,2	346,5	346,8	341,2	355,0
FBP (oC)		366,0	357,5	359,2	356,1	364,1
Density at 15 oC (g/ml)	EN ISO 12185	0,8434	0,8394	0,8419	0,8403	0,8410
Total sulphur (mg/kg)	ASTM D5453	20,6	10,8	21,3	14,4	17,1
Kin. Viscosity at 40 oC (cSt)		3,248	3,106	3,115	2,919	3,194
C.F.P.P. (oC)		-3	-3	-5	-7	-1
Cetane index	EN ISO 4264	54	54,5	53,4	52,5	54,2
DCN CID 510	ASTM D7668					
1st		52,9	53,96	53,6	52,21	55,8
2nd		52,35	53,84	54,2	51,99	56,12
DCN Avg		52,60	53,90	53,90	52,10	55,96
DCN Stdev		0,35	0,08	0,42	0,16	0,23
ID Avg		3,2508	3,1493	3,2215	3,2654	2,9345
CD Avg		4,6934	4,5308	4,6329	4,7090	4,3346
DCN FIT	ASTM D7170					
1st		54,3	52,4	50,3	50,3	51,7
2nd		54,8	52,4	50,3	50,1	52,4
DCN Avg		54,55	52,4	50,3	50,2	52,05
DCN Stdev		0,35	0,00	0,00	0,14	0,49
ID Avg		3,06	3,19	3,34	3,35	3,12
Aromatics % (% w/w)	ASTM D6591					
MAH		27,2	25,9	27,8	26,6	23,7
DAH		5,6	5,3	3,9	3,9	4,8
T+AH		0,8	0,3	0,3	0,3	0,6
P AH		6,4	5,6	4,2	4,2	5,4
Total A		33,6	31,5	32	30,8	29,1

**Πίνακας Α.4 Πειραματικών Δεδομένων Ιδιοτήτων Καυσίμων Ντήζελ 15-19**

	Μέθοδος	No 15	No 16	No 17	No 18	No 19
<b>Όνομασία Δείγματος</b>		<b>S-101</b>	<b>S-101</b>	<b>S-101</b>	<b>S-101</b>	<b>S-101</b>
<b>Ημερομηνία Δειγματοληψίας</b>		<b>12/4/2017</b>	<b>19/4/2017</b>	<b>26/4/2017</b>	<b>3/5/2017</b>	<b>10/5/2017</b>
<b>Απόσταση</b>	EN ISO 3405					
<b>I.B.P. (oC)</b>		190,7	194,2	162,6	169,9	166,8
<b>05%v/v recovered (oC)</b>		245,6	246,7	246,3	243,6	241,6
<b>10%v/v recovered (oC)</b>		256,6	257,6	257,2	254,7	253,6
<b>20%v/v recovered (oC)</b>		267,7	270,7	269,4	269,5	266,5
<b>50%v/v recovered (oC)</b>		299,2	302,5	300,9	301,3	299,8
<b>65%v/v recovered (oC)</b>		318,8	321,3	318,8	319,9	318,9
<b>85%v/v recovered (oC)</b>		347,4	349,4	347,0	347,8	346,8
<b>90%v/v recovered (oC)</b>		355,4	357,3	354,9	355,7	354,7
<b>95%v/v recovered (oC)</b>		364,8	366,9	364,1	365,0	363,7
<b>FBP (oC)</b>		369,9	371,8	369,6	370,2	366,4
<b>Density at 15 oC (g/ml)</b>	EN ISO 12185	0,8296	0,8289	0,8317	0,8322	0,8291
<b>Total sulphur (mg/kg)</b>	ASTM D5453	1,27	1,2	1,2	1,3	1,1
<b>Kin. Viscosity at 40 oC (cSt)</b>		4,225	4,402	4,389	4,405	4,195
<b>C.F.P.P. (oC)</b>		-5	-2	-4	-4	-4
<b>Cetane index</b>	EN ISO 4264	65,7	66,8	65,1	64,6	65,7
<b>DCN CID 510</b>	ASTM D7668					
<b>1st</b>		60,57	61,43	61,83	61,25	60,21
<b>2nd</b>		60,63	61,85	61,97	60,97	60,29
<b>DCN Avg</b>		60,60	61,64	61,90	61,11	60,25
<b>DCN Stdev</b>		0,04	0,30	0,10	0,20	0,06
<b>ID Avg</b>		2,8716	2,8174	2,8555	2,8405	2,8370
<b>CD Avg</b>		4,0833	4,0027	4,0487	4,0339	4,0600
<b>DCN FIT</b>	ASTM D7170					
<b>1st</b>		61,6	61,2	59,8	59,2	61
<b>2nd</b>		61,4	61	60	60,4	61
<b>DCN Avg</b>		61,5	61,1	59,9	59,8	61
<b>DCN Stdev</b>		0,14	0,14	0,14	0,85	0,00
<b>ID Avg</b>		2,68	2,70	2,76	2,76	2,70
<b>Aromatics % (% w/w)</b>	ASTM D6591					
<b>MAH</b>		7,3	7,8	8,5	8,6	6,6
<b>DAH</b>		0,5	0,6	0,6	0,6	0,5
<b>T+AH</b>		0,3	0	0,2	0,3	0,1
<b>P AH</b>		0,8	0,6	0,8	0,9	0,6
<b>Total A</b>		8,1	8,4	9,3	9,5	7,2



Πίνακας Α.5 Πειραματικών Δεδομένων Ιδιοτήτων Καυσίμων Ντήζελ 20-23

	Μέθοδος	No 20	No 21	No 22	No 23
Όνομασία Δείγματος		HDS	HDS	HDS	HDS
Ημερομηνία Δειγματοληψίας		15/3/2017	15/3/2017	15/3/2017	15/3/2017
Απόσταση	EN ISO 3405				
I.B.P. (oC)		158,1	163,3	163,4	166,9
05%v/v recovered (oC)		187,5	188,2	185,9	189,4
10%v/v recovered (oC)		194,4	194,9	190,7	194,7
20%v/v recovered (oC)		212,2	211,8	206,6	209,6
30%v/v recovered (oC)		228,7	229,4	224,7	225,4
50%v/v recovered (oC)		262,2	263,1	257,9	255,9
65%v/v recovered (oC)		285,7	285,5	281,2	277,7
70%v/v recovered (oC)		293,8	293,1	289,3	285,2
85%v/v recovered (oC)		320,5	319,8	317,9	312,7
90%v/v recovered (oC)		332,8	331,8	330,5	325,2
95%v/v recovered (oC)		348,8	349,1	347,8	343,2
FBP (oC)		361,6	360,3	361,3	357,4
Density at 15 oC (g/ml)	EN ISO 12185	0,8229	0,8201	0,8207	0,8200
Total sulphur (mg/kg)	ASTM D5453	7,2	6,3	8,1	5,2
Kin. Viscosity at 40 oC (cSt)		2,4626	2,4342	2,3219	2,2654
C.F.P.P. (oC)		-6	-3	-7	-10
Cetane index	EN ISO 4264	55,3	56,8	55	55,2
DCN CID 510	ASTM D7668				
1st		58,01	56,81	53,64	53,42
2nd		58,21	56,73	54,02	53,52
DCN Avg		58,11	56,77	53,83	53,47
DCN Stdev		0,14	0,06	0,27	0,07
ID Avg		2,8709	3,0649	3,1575	3,1799
CD Avg		4,2816	4,3868	4,5431	4,5762
DCN FIT	ASTM D7170				
1st		57,5	54,8	51,2	52,4
2nd		57,5	54,3	51,3	52,4
DCN Avg		57,5	54,6	51,3	52,4
DCN Stdev		0,00	0,35	0,07	0,00
ID Avg		2,88	3,06	3,28	3,19
Aromatics (% w/w)	ASTM D6591				
MAH		17,9	17,2	18,5	18,0
DAH		2,7	2,7	2,7	2,5
T+AH		0,3	0,4	0,2	0,2
P AH		3,0	3,0	2,9	2,7
Total A		20,9	20,2	21,4	20,7

