ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Διπλωματική Εργασία

Προσδιορισμός Βαρέος Υπολείμματος σε Βενζίνη με Σταθμική Μέθοδο Μικρού Όγκου Δείγματος

Μήλλας Σπύρος
Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Καρώνης

Αθήνα
Σεπτέμβρης, 2017

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Διπλωματική Εργασία

Προσδιορισμός Βαρέος Υπολείμματος σε Βενζίνη με Σταθμική Μέθοδο Μικρού Όγκου Δείγματος

Μήλλας Σπύρος

<u>Εξεταστική επιτροπή:</u>	
Φ. Ζαννίκος, Καθηγητής ΕΜΠ	
Ζ. Μαρούλης, Καθηγητής ΕΜΠ	
Δ. Καρώνης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ (επίπλεψη)	

Αθήνα
Σεπτέμβρης, 2017

Ευχαριστίες

Στα πλαίσια ολοκλήρωσης του ακαδημαϊκού κύκλου σπουδών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, εκπονήθηκε κατά το έτος 2016 - 2017 η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «*Προσδιορισμός Βαρέος Υπολείμματος σε Βενζίνη με Σταθμική Μέθοδο Μικρού Όγκου Δείγματος*» στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, σε συνεργασία με το Χημείο των «Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ελευσίνας» του ομίλου «Ελληνικά Πετρέλαια».

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών, κ. Καρώνη Δημήτριο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της εργασίας. Επίσης, τη Χημικό Μηχανικό και Υποψήφια Διδάκτορα κα. Ζαννίκου Υπατία για την καθοδήγηση, τη βοήθεια και τη στήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και ιδιαιτέρως στις εργαστηριακές μετρήσεις, μέσω των καθοριστικών συμβουλών, βάση της πείρας και των γνώσεων της. Ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την ολοκλήρωση της εργασίας μου ήταν το ευνοϊκό κλίμα συνεργασίας με όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές μετρήσεις στο Χημείο ΒΕΕ της ΕΛ.ΠΕ, για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη διευθύντρια κα. Μ. Καματερού, τον υπεύθυνο συντονιστή του Χημείου κ. Π. Κοντολάτη, οι οποίοι επέτρεψαν και διευκόλυναν κατά το μέγιστο τη συνεργασία αυτή, τον εργοδηγό βάρδιας Κοκιούση Ν. καθώς ιδιαιτέρως και το προσωπικό της βάρδιας για την καθοδήγησή τους και τη βοήθεια τους, ως προς την εξοικείωση με τις μεθόδους και λειτουργίες των αναλυτικών οργάνων μέτρησης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες αξίζει ο συνάδελφος και συμφοιτητής Κρητικός Ι. για την άψογη συνεργασία, και επικοινωνία καθ' όλη τη διάρκεια φοίτησης μου στη σχολή. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους γονείς μου και την αδερφή μου για την συνολική συμπαράσταση τους, τις συμβουλές και την αγάπη που μου έχουν δείξει. Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τη σύζυγο μου, Αναστασία, για την συμπαράσταση, κατανόηση και ειλικρινή στήριξή της.

Περίληψη

Βαρύτερα συστατικά της βενζίνης, σε μικρές ποσότητες μπορεί να περάσουν σε διάφορα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας από άστοχους ή εσκεμμένους χειρισμούς (νοθεία), αλλοιώνοντας την ποιότητα του καυσίμου, επηρεάζοντας την λειτουργία και χρόνο ζωής του κινητήρα και αυξάνοντας τις εκπομπές καυσαερίων. Για τον έλεγχο της ποιότητας της βενζίνης έχουν εκδοθεί από την ευρωπαϊκή επιτροπή πρότυπα με προδιαγραφές και μεθόδους μετρήσεων (EN 228, EN ISO 3405, EN 16270 κ.α.).

Σκοπός της εργασίας είναι ο συγκριτικός έλεγχος της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405 (ASTM D86) με νέα προτεινόμενη εργαστηριακή μέθοδο, για τον εντοπισμό βαρύτερων συστατικών σε αμόλυβδη βενζίνη.

Θεωρώντας ως καύσιμα βάσης τρεις απλές αμόλυβδες βενζίνες (95 RON) από πρατήρια, εργαστηριακά παρασκευάστηκαν δείγματα βενζίνης με περιεκτικότητα σε diesel κίνησης 1%, 2% και 3%. Κατόπιν εργαστηριακής ανάλυσης επιβεβαιώθηκε ότι πράγματι τα καύσιμα βάσης της βενζίνης και του diesel κίνησης ικανοποιούσαν όλες τις προδιαγραφές EN 228 και EN 590 αντίστοιχα.

Βάσει της προτεινόμενης μεθόδου, ο ποσοτικός προσδιορισμός υπολείμματος των δειγμάτων επιτεύχθηκε σε τρεις διαφορετικές συνθήκες χρόνου παραμονής στο φούρνο, 15, 20 και 25 λεπτά και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης του φούρνου, στους 210, 220 και 230 ^{o}C και πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μετρήσεις για κάθε ζευγάρι χρόνου – θερμοκρασίας.

Παράλληλα, και σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, πραγματοποιήθηκαν δύο αναλύσεις απόσταξης σε δύο διαφορετικά προγράμματα σε κάθε δείγμα. Επίσης, έγιναν ζυγίσεις του κλασματήρα απόσταξης με το δείγμα και το υπόλειμμα απόσταξης, ανάγοντας έτσι το υπόλειμμα επί τοις εκατό κατά μάζα. Τέλος, το υπόλειμμα απόσταξης υπολογίστηκε και κατά όγκο προσθέτοντας 5ml τολουολίου στον κλασματήρα με το υπόλειμμα.

Τα ποσοστά εξάτμισης E70, E100 , E150 και E180 των δειγμάτων παρουσίασαν μια είτε σταθερή είτε ελαφρώς φθίνουσα τάση, με την αύξηση περιεκτικότητας του diesel στη βενζίνη και ήταν εντός των ορίων που θέτει το EN 228. Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες της καμπύλης απόσταξης T50, T90, T95 και ΤΣΖ παρουσίασαν αύξηση της T50 και T90, ενώ παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των θερμοκρασιών T95 και ΤΣΖ, με την αύξηση της προσθήκης diesel στη βενζίνη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πτητικότητα της βενζίνης μειώνεται με την προσθήκη βαρύτερου καυσίμου, όπως το diesel, αναγκάζοντάς τη να αποστάζει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά ο δείκτης οδηγησιμότητας δεν μεταβάλλεται αισθητά, καθώς εξαρτάται από τις θερμοκρασίες T10, T50 και T90 που παρουσιάζουν ελάχιστη αύξηση.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η πρότυπη μέθοδος ISO EN 3405 δεν είναι ικανή να εντοπίσει την επιμόλυνση της βενζίνης μέχρι και 3% m/m, καθώς τα αποτελέσματα ήταν όλα εντός των προδιαγραφών του προτύπου EN 228, όσον αφορά το τελικό σημείο βρασμού. Επίσης, ήταν

ξεκάθαρο ότι η κατά μάζα μέτρηση υπολείμματος έδινε μεγαλύτερες τιμές από την κατά όγκο, με την δεύτερη να επιτυγχάνει καλύτερη συσχέτιση, και να βγάζει εκτός προδιαγραφής μόνο την 3% επιμόλυνση, σε αντίθεση με την κατά μάζα που έβγαζε και την 2% και την 3%.

Μεταξύ των αποτελεσμάτων της προτεινόμενης μεθόδου είναι η βέλτιστη συσχέτιση της στους 220 ^{o}C για τους τρεις χρόνους, με αμέσως καλύτερη αυτή των 210 ^{o}C και μετά των 230 ^{o}C.

Τα πλεονεκτήματα της προτεινόμενης εργαστηριακής μεθόδου είναι η εξοικονόμηση χρόνου σε σύγκριση με τη πρότυπη μέθοδο ISO 3405 που διαρκεί περίπου μια ώρα, η μικρή ποσότητα δείγματος (περίπου 4 ml) και η ακρίβεια της μεθόδου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ενώ στην απόσταξη το καύσιμο θερμαίνεται διαδοχικά ως το τελικό σημείο βρασμού, στο φούρνο θερμαίνεται απότομα στο τελικό σημείο της απόσταξης (end point). Επίσης, τα αποτελέσματα ανάγονται στην μάζα όπου αποτελεί αναμφισβήτητο μέγεθος σε σύγκριση με τον όγκο, όπου μετριέται το υπόλειμμα στην πρότυπη μέθοδο, καθώς υπεισέρχονται οι παράγοντες της θερμοκρασίας και της πυκνότητας. Η προδιαγραφή για το υπόλειμμα σε % w/w είναι ανεπίσημη, ενώ η πρότυπη μέθοδος δε δίνει κανένα στοιχείο για την επαναληψιμότητα για την τιμή του υπολείμματος.

Λέξεις κλειδιά: *Βενζίνη, επιμόλυνση, EN 3405, απόσταξη, υπόλειμμα απόσταξης,*

Abstract

The presence of heavier than motor gasoline components in different stages of distribution and supply chain from misguided or in purpose handling, will reduce fuel quality, it will a negative effect in motor and it will increase exhaust emissions. For fuel quality control different EU standards have been issued (EN 228, EN ISO 3405, EN 16270 κ.α.).

This work describes a new method that can be used for the determination of high boiling components in motor gasoline and compares its results with the EN ISO 3405 (ASTM D86).

Three simple unleaded (95 RON) gasolines have been used as base fuels, that were mixed with automotive diesel in concentration 1%, 2% and 3%. After laboratory research it was concluded that all base fuels were according to EN 228 and EN 590, respectively.

According to new proposed method for the determination of residue, samples were analyzed in three different oven temperatures (210, 220 and 230 ^{o}C) in three different residence times (15, 20 και 25 minutes). Four samples for each time-temperature set were analyzed.

Alongside, and according to the EN ISO 3405 method, two distillations were conducted in two different programs for each sample. After the distillation procedure, residue was determined as mass and volume percentage..

The evaporated percentages E70, E100 and E150 in all samples showed a decline by the addition of diesel, but not such a big decline, since they were according to EN 228. Furthermore, the characteristic temperature of the distillation curve T50, T90, T95 and FBP have been taken into account. A negligible rise have been observed in T50 and T90, whereas a huge rise has been observed in T95 and FBP by the addition of diesel. This can be explained, as the diesel in gasoline is added, the fuel volatility drops, making the fuel distillate in higher temperatures. Although, the drivability index is barely affected, since it depends on T10, T50 and T90 that showed negligible rise Results showed that ISO EN 3405 method was not able to effectively determine small amounts of heavier components in gasoline, as up to 3% m/m, because all samples had FBP within limits of EN 228. Furthermore, determination of residue by mass percentage gave clearly higher values than volume percentage, which showed better correlation.

A residence time of 20min with an oven temperature at 220 ^{o}C gave better correlation, following by 210 ^{o}C and then 230 ^{o}C, so that temperature-time set is proposed as optimum conditions.

The new proposed method is faster than that of atmospheric distillation, while requiring much smaller sample (about 4 ml). Also, it can give better results in terms of detection of lower levels of contamination, especially in the concentration range around 2 % w/w. The vapors of these compounds are trapped within the nozzle and the side walls of the cocking bulb and as a result they re-condensate and return to the bulb. Besides, the new test method is based on the concept of the forced evaporation of the sample due to the rapid heating, whereas in the distillation method the incremental heating ratio ensures the gradual removal of the lighter fractions.

Key words: *gasoline, contamination, EN 3405, distillation residue*

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες 5

Περίληψη 7

Abstract 9

1 Εισαγωγή 15

2 Βενζίνη 17

2.1 Σύσταση και παραγωγή 17

2.2 Προδιαγραφές 18

2.3 Βασικές Ιδιότητες και χαρακτηριστικά 21

3 Επιμόλυνση βενζίνης και επιπτώσεις 28

3.1 Περιπτώσεις επιμόλυνσης βενζίνης από βαρύτερα συστατικά 28

3.2 Επιπτώσεις στην ποιότητα του καυσίμου 30

3.3 Επιπτώσεις στη καύση του κινητήρα 31

3.4 Επιπτώσεις στις εκπομπές καυσαερίων 33

4 Πειραματικό μέρος 38

4.1 Πρότυπη μέθοδος απόσταξης EN ISO 3405 38

4.2 Εργαστηριακή μέθοδος υπολογισμού υπολείμματος 46

5 Αποτελέσματα 48

5.1 Αποτελέσματα πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405 49

5.2 Αποτελέσματα προτεινόμενης μεθόδου 60

5.3 Συσχέτιση προτεινόμενης μεθόδου με πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 74

5.4 Μέσοι όροι υπολείμματος προτεινόμενης μεθόδου 77

6 Συμπεράσματα 81

7 Βιβλιογραφία 84

8 Παράρτημα 87

8.1 Προδιαγραφές DIESEL 87

Λίστα διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης κατά ASTM D-86 23
Διάγραμμα 2: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης και επίδραση στη λειτουργία του κινητήρα 33
Διάγραμμα 3: Καμπύλες αποστάξεων Καυσίμων βάσης και Diesel 49
Διάγραμμα 4: Καμπύλες αποστάξεων Καυσίμου Βάσης No.1 50
Διάγραμμα 5: E70 E100 E150 E180 Καυσίμου Βάσης No.1 51
Διάγραμμα 6: T50 T90 T95 FBP Καυσίμου Βάσης No.1 51
Διάγραμμα 7: Υπόλειμμα στον ζυγό (%m/m) Καυσίμου Βάσης No.1 52
Διάγραμμα 8: Υπόλειμμα αποστακτικής στήλης (%v/v) Καυσίμου Βάσης No.1 52
Διάγραμμα 9: Συσχέτιση υπολείμματος % v/v με % m/m KB No.1 53
Διάγραμμα 10: Καμπύλες αποστάξεων Καυσίμου Βάσης No.2 53
Διάγραμμα 11: E70 E100 E150 E180 Καυσίμου Βάσης No.2 54
Διάγραμμα 12: T50 T90 T95 FBP Καυσίμου Βάσης No.2 55
Διάγραμμα 13: Υπόλειμμα στον ζυγό (%m/m) Καυσίμου Βάσης No.2 55
Διάγραμμα 14: Υπόλειμμα αποστακτικής (%v/v) 56
Διάγραμμα 15: Συσχέτιση υπολείμματος % v/v με % m/m για KB No.2 56
Διάγραμμα 16: Καμπύλες αποστάξεων Καυσίμου Βάσης No.3 57
Διάγραμμα 17: E70 E100 E150 E180 Καυσίμου Βάσης No.3 57
Διάγραμμα 18: T50 T90 T95 FBP Καυσίμου Βάσης No.3 58
Διάγραμμα 19: Υπόλειμμα στον ζυγό (%m/m) 59
Διάγραμμα 20: Υπόλειμμα αποστακτικής (%v/v) 59
Διάγραμμα 21: Συσχέτιση υπολείμματος % v/v με % m/m για το KB No.3 59
Διάγραμμα 22: Υπόλειμμα KB1 προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 60
Διάγραμμα 23: Υπόλειμμα KB1 επιμολ.1% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 61
Διάγραμμα 24: Υπόλειμμα KB1 επιμολ.2% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 62
Διάγραμμα 25: Υπόλειμμα KB1 επιμολ.3% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 62
Διάγραμμα 26: KB1 - Υπόλειμμα στα 20 λεπτά στους 210/220/230 ^{o}C (προτειν. μέθοδο) 63
Διάγραμμα 27: KB1 -Υπόλειμμα στους 220 ^{o}C (προτειν. μέθοδο) 64
Διάγραμμα 28: Υπόλειμμα KB2 προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 64
Διάγραμμα 29: Υπόλειμμα KB2 επιμολ.1% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 65
Διάγραμμα 30: Υπόλειμμα KB2 επιμολ.2% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 66
Διάγραμμα 31: Υπόλειμμα KB2 επιμολ.3% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 67
Διάγραμμα 32: KB2 - Υπόλειμμα στα 20 λεπτά στους 210/220/230 ^{o}C (προτειν. μέθοδο) 68
Διάγραμμα 33: KB2 - Υπόλειμμα στους 220 ^{o}C (προτειν. μέθοδο) 68
Διάγραμμα 34: Υπόλειμμα KB3 προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 69
Διάγραμμα 35: Υπόλειμμα KB2 επιμολ.1% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 70
Διάγραμμα 36: Υπόλειμμα KB3 επιμολ.2% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 70
Διάγραμμα 37: Υπόλειμμα KB3 επιμολ.3% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 71

Διάγραμμα 38: KB3 - Υπόλειμμα στα 20 λεπτά στους 210/220/230 ^{o}C (προτειν. μέθοδο) 72
Διάγραμμα 39: KB3 - Υπόλειμμα στους 220 ^{o}C (προτειν. μέθοδο) 72
Διάγραμμα 40: Υπόλειμμα Diesel προς χρόνο (προτειν. μέθοδο) 73
Διάγραμμα 41: KB1 - Υπόλειμμα στους 220 ^{o}C (προτειν. μέθοδο ως προς EN3405) 74
Διάγραμμα 42: KB2 - Υπόλειμμα στους 220 ^{o}C (προτειν. μέθοδο ως προς EN3405) 75
Διάγραμμα 43: KB3 - Υπόλειμμα στους 220 ^{o}C (προτειν. μέθοδο ως προς EN3405) 76
Διάγραμμα 44: KB1 - Υπόλειμμα προτ. μεθόδου προς χρόνο (συγκεντρωτικά) 77
Διάγραμμα 45: KB2 - Υπόλειμμα προτ. μεθόδου προς χρόνο (συγκεντρωτικά) 78
Διάγραμμα 46: KB3 - Υπόλειμμα προτ. μεθόδου προς χρόνο (συγκεντρωτικά) 79
Διάγραμμα 47: Μέσος όρος υπολείμματος για το κάθε KB στις τρεις θερμοκρασίες ανά χρόνο 80

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1: Βασικά μέρη του εξοπλισμού της μεθόδου EN ISO 3405 41
Εικόνα 2: Θέση θερμομέτρου στον κλασματήρα 42

Λίστα πινάκων

Πίνακας 1: Προδιαγραφές EN 228 20
Πίνακας 2: Δεδομένα Υπολογισμού του Ρυθμού Μεταβολής Θερμοκρασίας 44
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν 48
Πίνακας 4: Μέσος όρος υπολείμματος και τυπική απόκλιση του KB No.1 σε όλες τις συνθήκες 77
Πίνακας 5: Μέσος όρος υπολείμματος και τυπική απόκλιση του KB No.2 σε όλες τις συνθήκες 78
Πίνακας 6: Μέσος όρος υπολείμματος και τυπική απόκλιση του KB No.3 σε όλες τις συνθήκες 78
Πίνακας 7: Προδιαγραφές diesel 88

1 Εισαγωγή

Οι μακροχρόνιες στρατηγικές και εφαρμογές κοινοτικών προγραμμάτων από την Ε.Ε, παρά το ότι οδήγησαν σε σημαντικούς περιορισμούς σε εκπομπές αερίων ρύπων, εν τούτοις δεν έφεραν τα ανάλογα αποτελέσματα στις μέσες ετήσιες τιμές των συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων. Έτσι, κατά την περίοδο 1990 και 2000 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ολοκλήρωσε - μεταξύ άλλων - δύο νέα προγράμματα AutoOil.

Το πρώτο πρόγραμμα άρχισε το 1992 και προσδιόρισε τα μέτρα που θα μπορούσαν να θεσπιστούν στην Ευρώπη σχετικά με τις εκπομπές από την κυκλοφορία. Στόχος του προγράμματος αυτού ήταν για το 2010 να περιορισθούν οι συγκεντρώσεις σε μεγάλα αστικά κέντρα κάτω από τα επιτρεπτά όρια, τα οποία είχαν θεσπισθεί από διεθνείς οργανισμούς όπως ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας κλπ. (DG-ENV, Subgroup-2 of AutoOil -1, 1996). [33]

Το δεύτερο πρόγραμμα AutoOil άρχισε την άνοιξη του 1997 για την αξιολόγηση της μελλοντικής ποιότητας του αέρα με ολοκληρωμένο τρόπο. Επιχειρήθηκε για πρώτη φορά η αποτίμηση των συγκεντρώσεων, ανάλογα με την πηγή εκπομπών καθώς επίσης και την πλήρη χρήση μετεωρολογικών και φωτοχημικών μοντέλων για την προσομοίωση των χημικών διεργασιών και της μεταφοράς των αερίων ρύπων πάνω από μεγάλα αστικά κέντρα στην Ευρώπη.

Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την οικονομική αξιολόγηση μεγάλου αριθμού σεναρίων, που σκοπό θα είχαν την εξεύρεση των οικονομικότερων λύσεων για να περιορισθούν οι συγκεντρώσεις σε όλη την Ευρωπαϊκή επικράτεια κάτω από νέα αυστηρότερα όρια, τα οποία είχαν εν τω μεταξύ αλλάξει μετά από το πρώτο AutoOil πρόγραμμα. Το δεύτερο πρόγραμμα είχε, σαν στόχο, να λάβει υπ' όψιν του, νέους ρύπους που προέρχονταν από νέες τεχνολογίες που είχαν εισαχθεί με τα νέα καύσιμα και την καταλυτική τεχνολογία. (DG-ENV-the AutoOil -II programme, 2001). [33]

Σημαντικό παράγοντα για την αποτελεσματική και περιβαλλοντικά αποδεκτή λειτουργία των σύγχρονων βενζινοκινητήρων αποτελούν τα βαρύτερα συστατικά της βενζίνης. Τα βαρύτερα συστατικά, όπως αυτά που ανήκουν στη περιοχή του diesel, εάν εμφανιστούν σε βενζίνες, δεν καίγονται τελείως κατά τον κύκλο καύσης, δημιουργούν εναποθέσεις στο θάλαμο καύσης και αυξάνουν τις εκπομπές αερίων ρύπων. Η παρουσία τέτοιων συστατικών είναι πιθανό να οφείλεται στα κατάλοιπα δεξαμενών και σωληνώσεων ή στην εσφαλμένη διαχείριση της εφοδιαστικής αλυσίδας καυσίμου. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος της βενζίνης, είναι η μέθοδος της ατμοσφαιρικής απόσταξης, κατά EN:ISO 3405 (ASTMD86), στην οποία καταγράφεται ο όγκος του υπολείμματος απόσταξης. Το υπόλειμμα οφείλει να είναι μέχρι 2% V/V, σύμφωνα με το πρότυπο EN228. [12, 14]

Ως προς το τελικό σημείο ζέσεως, το μέγιστο όριο σύμφωνα με το πρότυπο EN 228, είναι 210 °C. Η προσθήκη πετρελαίου στην απλή αμόλυβδη έχει άμεσο αντίκτυπο στην απόδοσή της, πέρα από τη διαφοροποίηση που προκαλεί στους εκπεμπόμενους ρύπους. Πέρα από τον αριθμό οκτανίου που

επηρεάζεται, αλλάζει και το τελικό σημείο απόσταξης, το οποίο είναι στην ουσία η θερμοκρασία βρασμού του βαρύτερου από τους υδρογονάνθρακες που αποτελούν τη βενζίνη. Κατά την κλασματική απόσταξη, οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες βράζουν σε χαμηλότερη θερμοκρασία και εξαερώνονται πρώτοι, ενώ οι βαρύτεροι ακολουθούν με την άνοδο της θερμοκρασίας.

2 Βενζίνη

2.1 Σύσταση και παραγωγή

Η βενζίνη αποτελεί προϊόν επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Είναι μίγμα υδρογονανθράκων με τέσσερις έως δώδεκα άνθρακες στο μόριό τους, το οποίο εμπλουτίζεται με διάφορα βελτιωτικά πρόσθετα, τα οποία διαμορφώνουν τις τελικές ιδιότητες του μίγματος.

Ειδικότερα, παραφίνες, ολεφίνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες συνθέτουν το μίγμα της βενζίνης, με εύρος βρασμού 30°C-210°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η βενζίνη έχει όρια απόσταξης παραπλήσια της νάφθας, αλλά μικρότερα της κηροζίνης. Τα συστατικά που αναμιγνύονται προέρχονται από διάφορες διεργασίες, όπως αυτές της επεξεργασίας και εξευγενισμού του αργού πετρελαίου, από μονάδες μετατροπής και σε μικρότερο βαθμό από ατμοσφαιρική απόσταξη.

Στόχος ενός διυλιστηρίου είναι η παραγωγή ενός καυσίμου με την καλύτερη δυνατή αξιοποίηση των προϊόντων που προκύπτουν από τις μονάδες επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Έτσι, για την παραγωγή της βενζίνης χρησιμοποιούνται νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης, κλάσματα αναμόρφωσης, πυρόλυσης, ισομερείωσης, αλκυλίωσης και πολυμερισμού. Λόγω της μεγάλης κατανάλωσης, η βενζίνη παρασκευάζεται και τεχνητά με τρεις κυρίως μεθόδους, με πυρόλυση, με τη μέθοδο Bergius και τη μέθοδο Fischer-Tropsch.

Ακολούθως συνοψίζονται τα κύρια συστατικά της βενζίνης καθώς και οι βασικές τους ιδιότητες:

- *νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης.*
- *βουτάνιο.* Περιέχει υψηλό αριθμό οκτανίου και υψηλή τάση ατμών.
- *προϊόν αναμόρφωσης της νάφθας.* Διαθέτει εξαιρετική αντικροτικότητα, ωστόσο η χρήση του είναι περιορισμένη εξαιτίας των πολλών τοξικών αρωματικών ενώσεων που διαθέτει.
- *προϊόν πυρόλυσης*. Έχει ικανοποιητική αντικροτικότητα, πολλές ολεφίνες αλλά προκαλεί αστάθεια στη βενζίνη σε μεγάλα ποσοστά και τέλος,
- *προϊόντα αλκυλίωσης και ισομερείωσης.* Έχουν υψηλή αντικροτικότητα και σταθερότητα και περιορίζουν την περιεκτικότητα των αρωματικών στη βενζίνη.

Μια τυπική σύσταση βενζίνης περιλαμβάνει 15% παραφίνες, 30% ισοπαραφίνες, 12% κυκλοαλκάνια, 35% αρωματικές ενώσεις και 8% ολεφίνες, ενώ τα νεότερα οξυγονωμένα καύσιμα περιέχουν μέχρι και 12-15% οξυγονούχες ενώσεις που αντικαθιστούν ποσοστό των αρωματικών ενώσεων και ολεφινών, μειώνοντας το εύρος του σημείου βρασμού. Σήμερα στις υψηλής ποιότητας αμόλυβδες βενζίνες το ποσοστό των αρωματικών τείνει να είναι κάτω του 25% για περιβαλλοντολογικούς λόγους.

Οι υδρογονάνθρακες της βενζίνης διακρίνονται σε κορεσμένους και ακόρεστους, εκ των οποίων αυτοί που έχουν περισσότερα από τέσσερα άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους είναι υγροί σε θερμοκρασία δωματίου.

Η χρήση οξυγονούχων προσθέτων, ως συστατικών ανάμιξης, καθιερώθηκε όταν καταργήθηκαν τα πρόσθετα που περιείχαν μόλυβδο για λόγους τοξικότητας. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, τριτοταγής βουτανόλη) και οι αιθέρες (MTBE, ETBE, TAME).

Οι βενζίνες μπορούν να περιέχουν και άλλα βελτιωτικά πρόσθετα, όπως μικρές ποσότητες άλλων ενισχυτικών του αριθμού οκτανίου, αντιοξειδωτικά και μεταλλικούς απενεργοποιητές για αύξηση της σταθερότητας της βενζίνης. Επίσης μπορεί να περιέχουν τροποποιητές ανεπιθύμητων επικαθήσεων στο σύστημα ανάφλεξης (μπουζί), επιφανειακά ενεργά συστατικά που λειτουργούν ως αντιψυκτικά και αποτρέπουν τον σχηματισμό επικαθήσεων, βελτιώνουν την εξάτμιση και μειώνουν τις εκπομπές NOx. Ακόμα, αντιδιαβρωτικά, και τέλος χρωστικές ουσίες και ιχνηθέτες για εύκολο διαχωρισμό των διαφόρων ποιοτήτων και για λόγους ασφάλειας.

2.2 Προδιαγραφές

Η βενζίνη αποτελεί μίγμα πολλών διαφορετικών υδρογονανθράκων, με διαφορετικά σημεία βρασμού. Επομένως η περιοχή βρασμού της βενζίνης διαφέρει από τα σημεία βρασμού των καθαρών ενώσεων που την αποτελούν. Μια καμπύλη απόσταξης παρουσιάζει τις θερμοκρασίες στις οποίες εξατμίζονται συγκεκριμένα ποσοστά της βενζίνης. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης είναι διαφορετικά για την καλοκαιρινή και χειμερινή περίοδο. Εκτός από εποχιακές υπάρχουν και κλιματικές συνθήκες, ανά περιοχή, που απαιτούν διαφορετικά χαρακτηριστικά πτητικότητας. [4]

Η βενζίνη πρέπει να έχει κατάλληλη πτητικότητα, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται εύκολο ξεκίνημα, γρήγορη προθέρμανση και επαρκής εξάτμιση για τη σωστή παροχή στο σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου. Αντίθετα, δεν πρέπει να είναι ιδιαίτερα πτητική για να μην παρατηρείται υπερβολική εξάτμιση, ή να προκαλεί προβλήματα ατμόφραξης στην τροφοδοσία καυσίμου. Διάφορα κλάσματα απόσταξης συσχετίζονται με την απόδοση του καυσίμου. Από τη μετωπική πτητικότητα εξαρτάται η ευκολία εκκίνησης, η αποφυγή προβλημάτων απόφραξης, η ελαχιστοποίηση απωλειών λόγω εξάτμισης και οι εκπομπές καυσαερίων. Από τη μέση πτητικότητα εξαρτάται η γρήγορη προθέρμανση, η ομαλή λειτουργία, η οικονομία καυσίμου σε μικρές αποστάσεις, η ισχύς και η επιτάχυνση. Η πτητικότητα ουράς σχετίζεται με την οικονομία καυσίμου μετά την προθέρμανση, την αποφυγή σχηματισμού εναποθέσεων και την ελαχιστοποίηση της αραίωσης του λιπαντικού του κινητήρα με καύσιμο. [4]

Η διαφορετική πτητικότητα που επιβάλλεται από γεωγραφικές και εποχιακές συνθήκες, κάνει την παραγωγή και διανομή καυσίμου πολύπλοκη διαδικασία. Το διυλιστήριο παράγει καύσιμα για διαφορετικές περιοχές, με διαφορετική πτητικότητα, που αλλάζει από μήνα σε μήνα. Κάθε καύσιμο πρέπει να αποστέλλεται ξεχωριστά σε κάθε περιοχή.

Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Τυποποίησης (CEN) έχει θέσει συγκεκριμένα όρια για την πτητικότητα της βενζίνης μέσω του προτύπου EN 228. Οι προδιαγραφές αυτές αφορούν την τάση ατμών, την απόσταξη (επί τοις εκατό αποστάγματα σε τρεις θερμοκρασίες, τελικό σημείο βρασμού (FBP),

υπόλειμμα απόσταξης) και το δείκτη ατμόφραξης VLI. Επιπρόσθετα, καθορίζονται έξι περιοχές πτητικότητας που αναφέρονται ανά χώρα σε χειμερινή, καλοκαιρινή και μεταβατική περίοδο. Το σύνολο των προδιαγραφών της βενζίνης για οχήματα καταγράφεται στον πίνακα 1.

	Ιδιότητα	**Όρια**		**Μέθοδοι Δοκιμής**	
		ΑΜΟΛΥΒΔΗ 95 RON	**ΑΜΟΛΥΒΔΗ 98 RON**	**ΑΜΟΛΥΒΔΗ 100 RON**	
1.	Πυκνότητα στους 15 ^{0} C , kg/m^3	720-775	720-775	720-775	EN ISO 12185
2.	Αριθμός Οκτανίου RON , ελαχ.	95	98	100	EN ISO 5164
3.	Αριθμός Οκτανίου MON , ελαχ.	85	86	87	EN ISO 5163
4.	Θείο , mg/kg, μεγ.	10	10	10	EN ISO 20846
5.	Μόλυβδος, g/l, μεγ.	0,005	0,005	0,005	EN 237
6.	Διάβρωση χάλκινου ελάσματος	Κλάση 1	Κλάση 1	Κλάση 1	EN ISO 2160
7.	Εμφάνιση	Καθαρό & διαυγές	Καθαρό & διαυγές	Καθαρό & διαυγές	Οπτική παρατήρηση
8.	Αντοχή στην οξείδωση, Λεπτά, ελαχ.	360	360	360	EN ISO 7536
9.	Υπάρχοντα Κομμιώδη, mg/100 ml, μεγ.	5	5	5	EN ISO 6246
10.	Τάση ατμών (37,8^0 C) 1/4 - 30/4 , Kpa 1/5 - 30/9 , Kpa 1/10 - 31/10, Kpa 1/11 - 31/, Kpa	 50-80 45-60 50-80 50-80	 50-80 45-60 50-80 50-80	 50-80 45-60 50-80 50-80	EN 13016-1
11.	Απόσταξη Απόσταγμα στους 70 ^{0} C 1/10 - 30/4, % v/v 1/5 - 30/9 , %v/v	 22-50 20-48	 22-50 20-48	 22-50 20-48	EN ISO 3405
12.	Απόσταγμα στους 100 ^{0} C, % v/v	46-71	46-71	46-71	EN ISO 3405
13.	Απόσταγμα στους 150 ^{0} C , % v/v, ελαχ.	75	75	75	EN ISO 3405
14.	Τελικό σημείο απόσταξης , ^{0} C, μεγ.	210	210	210	EN ISO 3405
15.	Υπόλειμμα απόσταξης , % v/v, μεγ.	2	2	2	EN ISO 3405

16.	Δείκτης ατμόφραξης, μεγ. 1/4 - 30/4 1/10 - 31/10	 1050 1050	 1050 1050	 1050 1050	
17.	Χρώμα	Φυσικό	Φυσικό	Φυσικό	Οπτικά
18.	Ιχνηθέτης κινιζαρίνη, mg/l	3	Χωρις ιχν.	Χωρις ιχν.	IP 298
19.	Περιεκτικότητα σε οξυγόνο, % m/m, μεγ.	2,7	2,7	2,7	EN ISO 22854
20.	Ολεφίνες, % v/v, μεγ.	18,0	18,0	18,0	EN ISO 22854
21.	Αρωματικές ενώσεις, % v/v, μεγ.	35	35	35	EN ISO 22854
22.	Βενζόλιο, % v/v, μεγ.	1,0	1,0	1,0	EN ISO 22854 EN 238
23.	Μεθανόλη, % v/v, μεγ.	3	3	0	EN ISO 22854 EN 13132
24.	Αιθανόλη, % v/v, μεγ.	5	5	0	EN ISO 22854 EN 13132
25.	Περιεκτικότητα σε Μαγγάνιο, mg/l, μεγ.	2,0	2,0	2,0	EN 16136
26.	Ισοπροπ. Αλκοόλη, % v/v, μεγ.	Όγκος ανάμιξης περιορίζεται από την απαίτηση για 2,7 % (m/m) μεγ. περιεκτικότητα σε οξυγόνο	Όγκος ανάμιξης περιορίζεται από την απαίτηση για 2,7 % (m/m)μεγ. περιεκτικότητα σε οξυγόνο	0	EN ISO 22854 EN 13132
27	Ισοβουτ. Αλκοόλη, % v/v, μεγ.			0	EN ISO 22854 EN 13132
28	Τριτ.Βουτ. Αλκοόλη, % v/v, μεγ.			0	EN ISO 22854 EN 13132
28	Αιθέρες με πέντε ή περισσότερα άτομα άνθρακα ανά μόριο % v/v, μεγ.			15	EN ISO 22854 EN 13132
30	Αλλες οξυγονούχες, % v/v ενώσεις, μεγ.			10	EN ISO 22854 EN 13132

Πίνακας 1: Προδιαγραφές EN 228

2.3 Βασικές Ιδιότητες και χαρακτηριστικά

Η βενζίνη, όπως αναφέρθηκε αποτελεί μίγμα από πολλά διαφορετικά συστατικά, καθένα από τα οποία έχει τις δικές του ιδιότητες. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στη βενζίνη είναι της τάξης C_4 ως C_{12}. Οι ιδιότητες των βενζινών είναι συνάρτηση των συστατικών και της περιεκτικότητας σε κάθε συστατικό.

Αντικροτικότητα

Βασική ιδιότητα των βενζινών είναι η αντικροτικότητα και μετράται με τον **αριθμό οκτανίου**. Ο Αριθμός Οκτανίου (Α.Ο.) που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της αντικροτικότητας του καυσίμου στηρίζεται σε μια (αυθαίρετη) κλίμακα μέτρησης από 0 μέχρι 100. Η αντικροτικότητα εξαρτάται από δύο παράγοντες, το είδος των υδρογονανθράκων και τα χαρακτηριστικά του κινητήρα.

Στο ισοοκτάνιο (2,2,4 τριμέθυλο-πεντάνιο), δόθηκε ο αριθμός οκτανίου 100, του οποίου η τάση για κτύπημα είναι μικρή, ενώ στο κ-επτάνιο, το οποίο είναι παραφινικός υδρογονάνθρακας και εμφανίζει μεγάλη τάση για κτύπημα σε βενζινοκινητήρες, δόθηκε ο αριθμός οκτανίου 0. Έτσι, ο αριθμός οκτανίου είναι το επί τοις εκατό ποσοστό του ισο-οκτανίου σε μίγμα κ-επτανίου/ ισο-οκτανίου που παρουσιάζει την ίδια αντικροτικότητα με το εξεταζόμενο καύσιμο, υπό τις ίδιες συνθήκες.

Η μέτρηση του αριθμού οκτανίου των βενζινών γίνεται με δύο διαφορετικές μεθόδους, με τον ερευνητικό αριθμό οκτανίου (Research Octane Number – RON) και με την μέθοδο του κινητήρα (Motor Octane Number – MON). Η πρώτη μέθοδος δίνει αποτελέσματα σε ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές, ενώ η δεύτερη σε υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, ορίζεται ο Δείκτης Αντικροτικότητας (Antiknock Index – AI):

$$\mathbf{AI = 0.5 \cdot (RON+MON)}$$

Η διαφορά μεταξύ RON και MON ονομάζεται ευαισθησία της βενζίνης και αντιπροσωπεύει την ευαισθησία της αντικροτικής ικανότητας του καυσίμου στις μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Στην Ευρώπη αναφέρονται χωριστά οι αριθμοί RON και MON, ενώ στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται ο Δείκτης Αντικροτικότητας.

Οι μέθοδοι μέτρησης του αριθμού οκτανίου είναι οι ASTM D-2699 (EN ISO 5164) για τον RON και ASTM D-2700 (EN ISO 5163) για τον MON. Για τα μίγμα υδρογονανθράκων που παρουσιάζουν αριθμούς οκτανίου πάνω από 100 ή κάτω από 0, έχει προταθεί ο τύπος:

$$\mathbf{AO = 100 + (A\Lambda - 100)/3}$$

Ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων, επηρεάζεται και η αντικροτικότητα των βενζινών. Η σειρά κατάταξης της αντικροτικότητας των οργανικών ενώσεων είναι:

Αρωματικά > Ισοπαραφίνες > Ναφθένια > Ολεφίνες > Παραφίνες

Οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν μικρή τάση για κτύπημα, λόγω της σταθερότητας του αρωματικού δακτυλίου και της αντίστασής του στην αυτανάφλεξη λόγω συμπίεσης. Η αύξηση του μήκους του υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο μειώνει τον αριθμό οκτανίου. Αύξηση του βαθμού διακλάδωσης του υποκαταστάτη αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. Στην περίπτωση αρωματικών με δύο υποκαταστάτες, ενώσεις με διάταξη μέτα- παρουσιάζουν υψηλότερη αντικροτικότητα από τις όρθο- και πάρα- ισομερείς τους.

Πέρα από το είδος των υδρογονανθράκων και ο σχεδιασμός του κινητήρα επηρεάζει την αντικροτική ικανότητα των βενζινών, καθώς το κτύπημα είναι χημική αντίδραση και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το χρόνο της αντίδρασης.

Για την βελτίωση της αντικροτικότητας προστίθενται στην βενζίνη αντικροτικές ενώσεις (πρόσθετα). Στην αμόλυβδη βενζίνη τα οξυγονούχα αντικροτικά που χρησιμοποιούνται είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και τα μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο-τ-βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αιθυλο-τ-βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τ-αμυλ-μεθυλαιθέρας (TAME) και τα μίγματά τους. Οι οξυγονούχες ενώσεις εμφανίζουν το πλεονέκτημα των μειωμένων εκπομπών αερίων, των μειωμένων αποθέσεων στον κινητήρα και μπορούν να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

Πτητικότητα

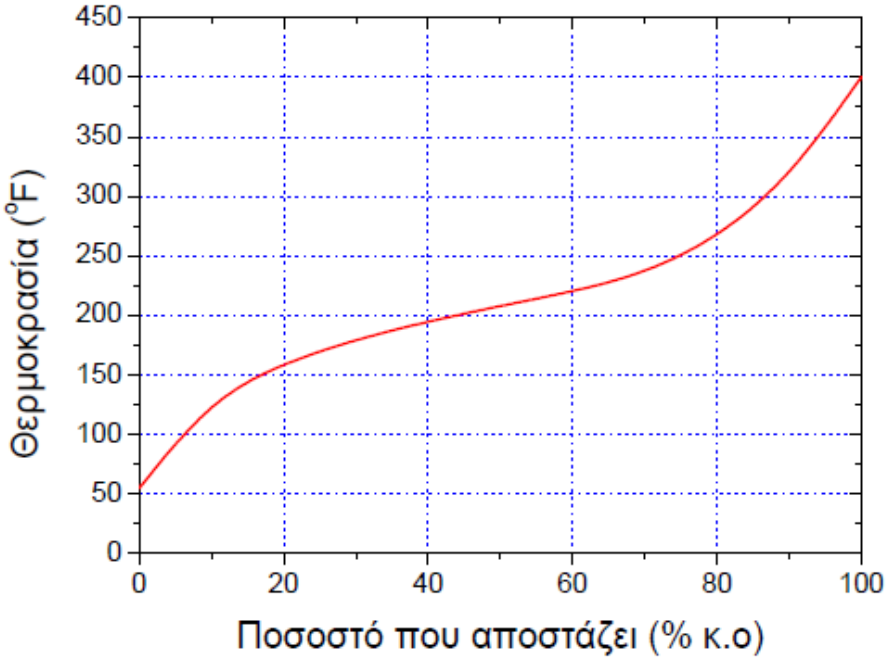
Το βασικό χαρακτηριστικό της βενζίνης το οποίο συμβάλλει στην καλή ποιότητα εκκίνησης, θέρμανσης και λειτουργίας ενός κινητήρα (οδηγησιμότητα) είναι η πτητικότητα, δηλαδή η τάση της βενζίνης να εξατμίζεται. Η πτητικότητα είναι σημαντική καθώς τα υγρά και τα στερεά δεν καίγονται. Μόνο τα αέρια καίγονται. Όταν κάποιο υγρό δείχνει να καίγεται, στην πραγματικότητα αυτό που καίγεται είναι οι (αόρατοι) ατμοί πάνω από την επιφάνειά του. Αυτός ο κανόνας εφαρμόζεται στο θάλαμο καύσης του κινητήρα. Η βενζίνη πρέπει να εξατμίζεται προτού καεί. Η βενζίνη που εξατμίζεται εύκολα, επιτρέπει σε μια κρύα μηχανή να εκκινήσει γρήγορα και να ζεσταθεί ομοιόμορφα. Όταν κάνει ζέστη, η βενζίνη αναμειγνύεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξατμίζεται λιγότερο εύκολα, ώστε να αποτραπούν τυχόν προβλήματα διαχείρισης της ατμόφραξης και του θερμού καυσίμου, αλλά και να ελέγχονται οι εκπομπές αερίων που συμβάλλουν στη ρύπανση του αέρα.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει συγκεκριμένη βέλτιστη πτητικότητα για τη βενζίνη. Η πτητικότητα θα πρέπει να προσαρμόζεται ανάλογα με το υψόμετρο και την εποχική θερμοκρασία της τοποθεσίας στην οποία θα χρησιμοποιηθεί η βενζίνη..

Η πτητικότητα μετράται με την **τάση ατμών** (Reid Vapor Pressure – ASTM D 323, EN 13016), την **καμπύλη απόσταξης** (ASTM D 86, EN ISO 3405) και το **λόγο ατμών-υγρού** (ASTM D 2533).

Απόσταξη

Η καμπύλη απόσταξης προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405 (ASTM D 86). Πιο συγκεκριμένα, 100 ml από το καύσιμο θερμαίνονται κάτω από τις συνθήκες που αναφέρει η μέθοδος και καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του καυσίμου. Μπορεί επίσης να σημειωθεί και το ποσοστό του καυσίμου που έχει εξατμιστεί ή έχει συλλεχθεί σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 1: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης κατά ASTM D-86

Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης. Η καμπύλη αυτή μπορεί να μην είναι ομαλή, δηλαδή υπάρχει πιθανότητα να περιέχει μεγάλο ποσοστό συστατικών τα οποία αποστάζουν σε μία στενή περιοχή ή να εμφανίζει μία απότομη αύξηση στο μέσο της εάν περιέχει σε μεγάλο βαθμό συστατικά με χαμηλή και υψηλή πτητικότητα. Οι βενζίνες με μη τυπικές καμπύλες απόσταξης μπορεί να διαφέρουν σημαντικά στη συμπεριφορά κατά την οδήγηση από αυτές με τυπική καμπύλη απόσταξης. [17]

Από την καμπύλη απόσταξης υπολογίζεται και ο δείκτης οδηγησιμότητας (driveability index – DI):

$$DI = 1.5*T10+3*T50+T90$$

με τα σημεία της καμπύλης απόσταξης συνήθως σε °F.

Η πτητικότητα των καυσίμων ελέγχεται με την Αμερικανική προδιαγραφή ASTM D4814 που ελέγχει την πτητικότητα της βενζίνης, θέτει όρια για την τάση ατμών, το δείκτη οδηγησιμότητας, τα σημεία T10, T50, T90 και το τελικό σημείο βρασμού.

Τάση ατμών

Η τάση ατμών ενός υλικού είναι η πίεση που ασκείται από τον ατμό όταν βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό ή το στερεό.

Όπως προαναφέρθηκε η βενζίνη δεν είναι καθαρή ένωση αλλά μίγμα, συνεπώς η τάση ατμών δε μπορεί να προσδιοριστεί με τον ίδιο τρόπο που προσδιορίζεται στις καθαρές ενώσεις. Ο κλασσικός τρόπος μέτρησης της τάσης ατμών είναι κατά Reid (RVP) και χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D-323. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ο λόγος ατμών/υγρού είναι 4:1 και η θερμοκρασία 37,8$_o$C.

Η τάση ατμών σχετίζεται άμεσα με τη μετωπική πτητικότητα και με προβλήματα ατμόφραξης και εκπομπής υδρογονανθράκων. Μέσω της τάσης ατμών και της καμπύλης απόσταξης μπορούμε να προσδιορίσουμε το Δείκτη Ατμόφραξης σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:

$$VLI=10*RVP+7*E70$$

Η τάση ατμών μετράται σε (kPa) ή (psi). Όσον αφορά τη βενζίνη, η τάση ατμών (vapor pressure - VP) είναι η πιο σημαντική ιδιότητα για την οδηγησιμότητα κατά την εκκίνηση ψυχρού κινητήρα και την ανάπτυξη θερμοκρασίας. (Με τον όρο *εκκίνηση ψυχρού κινητήρα* εννοείται ότι ο κινητήρας βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όχι ότι η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι χαμηλή.) Όταν η τάση ατμών της βενζίνης είναι χαμηλή, ενδέχεται να χρειάζεται να θερμανθεί (ανέβασμα στροφών) για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα προτού εκκινήσει.

Όταν η τάση ατμών είναι υπερβολικά χαμηλή, ο κινητήρας ενδέχεται να μην ξεκινήσει καθόλου. Οι κινητήρες που διαθέτουν συστήματα ψεκασμού με αυλούς φαίνεται πως πραγματοποιούν εκκινήσεις με μεγαλύτερη ετοιμότητα όταν χρησιμοποιούν καύσιμα χαμηλής τάσης ατμών σε σύγκριση με τους κινητήρες με καρμπυρατέρ. Η τάση ατμών ποικίλει ανάλογα με την εποχή. Το κανονικό εύρος κυμαίνεται μεταξύ 48,2 kPa έως 103 kPa (7 psi έως 15 psi). Γενικά, όσο υψηλότερες είναι οι τιμές τάσης ατμών τόσο καλύτερη είναι η απόδοση στην εκκίνηση ψυχρού κινητήρα, αλλά οι χαμηλότερες τιμές συμβάλλουν στην αποτροπή προβλημάτων διαχείρισης της ατμόφραξης και θερμού καυσίμου. [17]

Εναλλακτική μέθοδο προσδιορισμού της τάσης ατμών αποτελεί η EN 13016-1 (ASTM D-2551), η οποία χρησιμοποιεί πολύ μικρή ποσότητα καυσίμου και τα αποτελέσματα της μεθόδου μπορούν να μετατραπούν σε RVP, ενώ δίνεται και η δυνατότητα υπολογισμού από χρωματογραφικά δεδομένα του καυσίμου.

Λόγος ατμών-υγρού

Η ιδιότητα αυτή των βενζινών υποδεικνύει τον όγκο της βενζίνης που εξατμίζεται από συγκεκριμένη ποσότητα υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και σε καθορισμένη θερμοκρασία. Χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM-D2533.

Η τάση ατμών και ο λόγος ατμών υγρού σχετίζονται με το πρόβλημα της ατμόφραξης του κινητήρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Γι' αυτό το λόγο είναι σημαντικό να βρίσκονται εντός των ορίων που επιβάλλονται από τη νομοθεσία και σε συνάρτηση με τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής.

Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός καυσίμου είναι ο λόγος της μάζας του καυσίμου ως προς τον αντίστοιχο όγκο του. Αποτελεί σημαντική ιδιότητα των βενζινών, διότι καθορίζει την ποσότητα του καυσίμου που θα εισέλθει κάθε φορά στο θάλαμο καύσης.

Μετριέται στους 15$_o$C, σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3675 (ASTM D-1298), Η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ 0,72-0,78 g/ml στις περισσότερες βενζίνες, καθώς εξαρτάται από το είδος των συστατικών που αποτελούν τη βενζίνη. Η πυκνότητα των επιμέρους υδρογονανθράκων που βρίσκονται στη βενζίνη, με δεδομένο τον ίδιο αριθμό υδρογονανθράκων στο μόριο, μεταβάλλεται με τον ακόλουθο τρόπο:

Παραφίνες < ολεφίνες < ναφθένια < αρωματικά

Κατά αντίστοιχο τρόπο με την πυκνότητα ορίζεται και το ειδικό βάρος των βενζινών, ως ο λόγος πυκνότητας του δείγματος ως προς την πυκνότητα του νερού στην ίδια θερμοκρασία.

Ιξώδες

Το ιξώδες των βενζινών κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 0,6 cSt σε συνήθη θερμοκρασία, ωστόσο δεν αποτελεί προδιαγραφή σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Επηρεάζει τη ροή μέσω των μετρητικών διαφραγμάτων, διότι επηρεάζει την τιμή του αριθμού Reynolds. Όταν ο αριθμός Reynolds βρίσκεται πάνω από μία συγκεκριμένη τιμή, όπως και συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις, η λειτουργία του κινητήρα δεν παρουσιάζει προβλήματα για τις συνήθεις τιμές διακύμανσης του ιξώδους. Στην περίπτωση όμως που αυξηθεί υπερβολικά η τιμή του ιξώδους, η ροή παύει να είναι τυρβώδης και δημιουργείται φτωχό μίγμα αφού το υψηλό ιξώδες δεν επιτρέπει την ροή της απαραίτητης ποσότητας καυσίμου.

Το ιξώδες, συγκεκριμένα το κινηματικό, μετριέται σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3104 (ASTM D-445).

Περιεκτικότητα σε θείο

Η παρουσία του θείου στη βενζίνη είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς σκοπούς αλλά και εξαιτίας των αποθέσεων που δημιουργεί στο θάλαμο καύσης. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο είναι 10 ppm. Εμφανίζεται στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες, οι οποίες είναι δύσοσμες και διαβρωτικές, απομακρύνονται συνήθως με διεργασίες γλύκανσης. Για να τηρηθούν οι προδιαγραφές και να επιτευχθεί η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, όλα τα κλάσματα που χρησιμοποιεί το διυλιστήριο για την παραγωγή της βενζίνης υποβάλλονται σε έντονη αποθείωση.

Κομμιώδεις ουσίες

Οι κομμιώδεις ουσίες δίνουν μία ένδειξη για την τάση που εμφανίζει το καύσιμο για σχηματισμό των αποθέσεων στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα και στις βαλβίδες. Παράγονται από την οξείδωση και τον πολυμερισμό των ολεφινών και των διολεφινών και συνήθως δε διαλύονται στο καύσιμο. Το σύνολο του υπολείμματος πριν την εκχύλιση με επτάνιο αποτελεί μία ένδειξη των μη πτητικών συστατικών της βενζίνης.

Αριθμός βρωμίου

Ο αριθμός βρωμίου είναι ενδεικτικός της περιεκτικότητας του καυσίμου σε ολεφινικές και διολεφινικές ενώσεις.

Περιεκτικότητα σε νερό

Η παρουσία ελεύθερου νερού στη βενζίνη είναι ανεπιθύμητη, επειδή διαβρώνει και φθείρει το σύστημα τροφοδοσίας αλλά και σχηματίζει πάγο στη δικλείδα του εξαεριωτή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η διαλυτότητα του νερού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και μετριέται με τη μέθοδο Karl Fischer.

Διάβρωση και σταθερότητα στην οξείδωση

Η σταθερότητα στην οξείδωση μιας βενζίνης εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση της. Οι ολεφινικές ενώσεις παρουσιάζουν πολύ μικρότερη σταθερότητα σε σύγκριση με τις παραφινικές και τις αρωματικές ενώσεις. Οι ολεφινικές ενώσεις προέρχονται από τις διεργασίες πυρόλυσης. Ειδικά οι διεργασίες θερμικής πυρόλυσης παράγουν ακόμη και διολεφίνες, οι οποίες οξειδώνονται γρήγορα και δίνουν αδιάλυτες κομμιώδεις ουσίες. Η οξείδωση διευκολύνεται από την παρουσία θειούχων και αζωτούχων ενώσεων. Τέλος, η οξείδωση καταλύεται από ορισμένα μέταλλα, όπως ο χαλκός, οπότε πρέπει να αποφεύγεται η χρήση τους στα συστήματα καυσίμου, ή να χρησιμοποιηθούν κατάλληλα πρόσθετα που θα απενεργοποιήσουν την καταλυτική δράση αυτών των μετάλλων. Η μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας των βενζινών είναι η ASTM D-525. [4]

Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα εκφράζει την τάση που έχει το καύσιμο για φόρτιση από στατικό ηλεκτρισμό. Συνεπώς, πιθανή εμφάνιση σπινθήρα λόγω ηλεκτρικής εκκένωσης μπορεί να οδηγήσει σε ανάφλεξη του καυσίμου. Εξαρτάται από τη σύσταση του καυσίμου και την ύπαρξη σε αυτό οξυγονούχων συστατικών ή επιφανειακά ενεργών προσθέτων.

Θερμογόνος δύναμη

Το θερμικό περιεχόμενο αποτελεί βασική ιδιότητα ενός καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται σαν ανώτερη και σαν κατώτερη ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση. Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητά του καυσίμου σε υδρογόνο. Κατά τη χρήση μιας βενζίνης σε ένα κινητήρα, οι υδρατμοί των καυσαερίων βρίσκονται σε

αέρια κατάσταση, οπότε πρακτικά ενδιαφέρει η κατώτερη θερμογόνος δύναμη. Στην πράξη μετριέται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη με τη μέθοδο ASTM D-240.

Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση επηρεάζει τη ροή μέσω ακροφυσίων. Καθώς αυξάνεται η επιφανειακή τάση μειώνεται η ροή μάζας και η σχέση αέρα καυσίμου. Επιπλέον, αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της επιφανειακής τάσης.

3 Επιμόλυνση βενζίνης και επιπτώσεις

Μια επιμόλυνση της βενζίνης, και κατά συνέπεια η θέση της εκτός προδιαγραφών, μπορεί να προκαλέσει ιδιαίτερα προβλήματα σε μια εταιρία εμπορίας ή σε έναν πρατηριούχο, είτε με την επιβολή προστίμων από τους αρμόδιους φορείς, είτε λόγω του κόστους επαναδιύλισης της επιμολυσμένης ποσότητας και καθαρισμού της από τα διυλιστήρια.

Η νόθευση διαφέρει από τη μόλυνση, εφόσον πρόκειται για σκόπιμη προσθήκη μη αποδεκτών υλικών στη βενζίνη. Μπορεί να πρόκειται για απλή προσθήκη μέτριας ποιότητας βενζίνης σε αποθηκευτική δεξαμενή υψηλής ποιότητας βενζίνης, ενέργεια η οποία ελαττώνει τον αριθμό των οκτανίων της δεύτερης.

Η ανάμιξη βενζίνης με πετρέλαιο ακόμα και σε ελάχιστα ποσοστά (π.χ από φόρτωση βενζίνης σε βυτιοφόρο που είχε μεταφέρει πετρέλαιο και δεν είχε αδειάσει εντελώς), αυξάνει αισθητά το στερεό υπόλειμμα στις βενζίνες, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης και τη δημιουργία επικαθίσεων στο εσωτερικό του κινητήρα. Ακόμα και η ελάχιστη αύξηση του στερεού υπολείμματος ακυρώνει την όποια ευεργετική επίδραση των διαφόρων αντιρρυπαντικών προσθέτων, κάνοντας τη βενζίνη χειρότερη από μία βενζίνη χωρίς πρόσθετο.

Επίσης σε τέτοια μικρά ποσοστά επιμόλυνσης, παρόλο που οι διαφορές στα χαρακτηριστικά απόσταξης είναι ανιχνεύσιμες, δεν θέτουν τη βενζίνη εκτός προδιαγραφών. Ο εντοπισμός των επιμολύνσεων αυτών είναι σημαντικός, διότι ακόμα και αλλαγές που μπορεί να προκληθούν στην πτητικότητα της βενζίνης, χωρίς όμως όπως αναφέρθηκε να τίθεται εκτός ορίων, έχει συνέπειες στην συμπεριφορά οδήγησης του αυτοκινήτου, στον κινητήρα και στις εκπομπές αέριων ρύπων.

Γενικά η παρουσία του σε αυτά τα καύσιμα είναι υπαίτια για επιβλαβείς εκπομπές στο περιβάλλον, δημιουργία αποθέσεων στον θάλαμο καύσης του κινητήρα και ως επακόλουθο μεγάλη φθορά σε αυτόν, ταπείνωση της πτητικότητας και τέλος ανύψωση του τελικού σημείου απόσταξης, προκαλώντας προβλήματα λειτουργίας και απόδοσης στους βενζινοκινητήρες. [3]

3.1 Περιπτώσεις επιμόλυνσης βενζίνης από βαρύτερα συστατικά

Στη συνέχεια αναφέρονται συνήθεις περιπτώσεις επιμολύνσεων που αφορούν στην εφοδιαστική αλυσίδα και τα συστατικά ανάμιξης, ειδικά ανάμιξη στις βενζίνες με diesel. [3]

Επιμόλυνση από τις δεξαμενές του διυλιστηρίου μέσω συστήματος αγωγών στις δεξαμενές της εταιρίας εμπορίας

Τα προϊόντα που αγοράσθηκαν από την εταιρία εμπορίας μεταφέρονται διαμέσου συστήματος σωληνώσεων στις δεξαμενές αποθήκευσης στις εγκαταστάσεις της. Η προώθησή τους γίνεται μέσω αντλιών. Συνήθως χρησιμοποιούνται ξεχωριστοί αγωγοί για την μεταφορά του κάθε καυσίμου, συχνά όμως χρησιμοποιούνται αγωγοί για ομάδες καυσίμων (βενζίνες ή πετρέλαια). Έτσι λοιπόν μπορούμε να διακρίνουμε δυο περιπτώσεις κατά την μεταφορά τους μέσα στον αγωγό.

- Ο αγωγός να είναι διαφορετικός για κάθε καύσιμο, οπότε να επαναχρησιμοποιείται όπως είναι σε κάθε μεταφορά.
- Να χρησιμοποιείται ο ίδιος αγωγός για περισσότερα καύσιμα, οπότε να επιβάλλεται ο καθαρισμός του πριν την επαναχρησιμοποίηση του για ένα διαφορετικό προϊόν.

Στην πρώτη περίπτωση δεν παρουσιάζεται κανένα πρόβλημα κατά την μεταφορά. Όταν επαναχρησιμοποιηθεί για καινούργια τροφοδοσία των δεξαμενών δεν ενέχεται κίνδυνος επιμόλυνσης της καινούργιας ποσότητας καυσίμου από υπολείμματα προηγούμενης καθώς είναι ιδίων προδιαγραφών.

Στην δεύτερη περίπτωση όμως, ο αγωγός μετά από την μεταφορά συγκεκριμένης ποσότητας καυσίμου πρέπει να καθαρίζεται για να είναι εφικτή η επαναχρησιμοποίηση του. Έτσι, σε πιθανό μη αποτελεσματικό καθαρισμό του αγωγού ή ακόμα και σε καθόλου καθαρισμό του ο κίνδυνος επιμόλυνσης του ενός είδους καυσίμου με το άλλο είναι πολύ πιθανός, με αποτέλεσμα να προκύψουν καύσιμα εκτός προδιαγραφών. Αν το καύσιμο που προστίθεται στις δεξαμενές έχει επιμολυνθεί σε κάποιον από τους παραπάνω συνδυασμούς το πρόβλημα μεγαλώνει, καθώς με την σειρά του επιμολύνει όλη την δεξαμενή. Το πρόβλημα ακολούθως αποκτά άλλες διαστάσεις και πολύ μεγάλο κόστος.

Επιμόλυνση από τις δεξαμενές του διυλιστηρίου μέσω παράκτιων αγωγών σε δεξαμενόπλοια είτε σε δεξαμενόπλοια - οχηματαγωγά

Σε αυτή την περίπτωση, τα προϊόντα φορτώνονται απευθείας από τα διυλιστήρια μέσω παράκτιων αγωγών σε δεξαμενόπλοια για την τροφοδοσία των εγκαταστάσεων είτε για την τροφοδοσία των νησιών. Προβλήματα στο σύστημα αυτό μπορεί να προκύψουν είτε από επιμόλυνση εξαιτίας της εγκατάστασης φόρτωσης είτε λόγω παραμονής στις δεξαμενές του πλοίου προϊόντος από την προηγούμενη φόρτωση. Εξαιτίας ατυχήματος ή πλημμελούς καθαρισμού μπορεί επίσης να υπάρχει ποσότητα νερού ή σκουριάς στις δεξαμενές. Τέλος, από ανθρώπινο σφάλμα είτε από αστοχία υλικού (μιας βάνας ή τυφλής) μπορεί είτε κατά τη φόρτωση είτε κατά την εκφόρτωση του, το προϊόν να κατευθυνθεί σε σωλήνωση ή δεξαμενή που περιέχει διαφορετικό καύσιμο.

Επιμόλυνση από τις δεξαμενές του διυλιστηρίου ή τις δεξαμενές της εταιρίας εμπορίας μέσω του συστήματος φόρτωσης στα διαμερίσματα των βυτιοφόρων και από εκεί στις δεξαμενές των πελατών

Μετά την αποθήκευσή τους στις δεξαμενές των εγκαταστάσεων τα προϊόντα φορτώνονται στα βυτιοφόρα και από εκεί κατευθύνονται στους προορισμούς τους. Κατά τη φόρτωση των καυσίμων ενδέχεται να υπάρξει ανάμιξη ή μεταβολή των ιδιοτήτων τους στις δεξαμενές των βυτιοφόρων. Ο αποθηκευτικός χώρος κάθε βυτιοφόρου χωρίζεται σε διαμερίσματα ώστε να δίνεται η δυνατότητα να μεταφέρονται σε μία διαδρομή παραπάνω από ένα προϊόντα, αλλά και να παραδίδονται τμηματικά οι ποσότητες σε περισσότερους από έναν πελάτες, χωρίς να τίθεται σε κίνδυνο η κίνηση του βυτιοφόρου εξαιτίας του κυματισμού του καυσίμου σε μια όχι πλήρη δεξαμενή μεταφοράς.

Παρόλο που θεωρητικά το κάθε διαμέρισμα του βυτιοφόρου αδειάζει πλήρως κάθε φορά που γίνεται η παράδοση του καυσίμου, είτε από ανθρώπινο σφάλμα είτε από τεχνική αστοχία (μη επαρκές άνοιγμα της πυθμενοβαλβίδας του διαμερίσματος, εκφόρτωση με το βυτιοφόρο υπό κλίση κ.ά.), μπορεί να παραμείνει στο διαμέρισμα μικρή ποσότητα καυσίμου. Αν στην επόμενη φόρτωση στο διαμέρισμα φορτωθεί άλλο προϊόν, υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης. Από σφάλμα του οδηγού επίσης μπορούν να αναμιχθούν καύσιμα κατά τη φόρτωση, γεγονός που ενδεχομένως ο ίδιος να αντιληφθεί αλλά πιθανόν φοβούμενος τις συνέπειες να μην το αναφέρει.

Όλοι οι συνδυασμοί ανάμιξης είναι πιθανοί. Ανάμιξη προϊόντων κατά τη φόρτωση του βυτιοφόρου μπορεί ακόμη να συμβεί στην περίπτωση που οι υπεύθυνοι των εγκαταστάσεων προέβησαν σε συντήρηση ή αλλαγές στο σύστημα φόρτωσης (σωληνώσεις, αντλίες, αλλαγή δεξαμενών) χωρίς να τηρήσουν ορθά τις διαδικασίες που πρέπει να έχουν θεσπιστεί για τέτοιες περιπτώσεις. Τα συνηθέστερα πάντως προβλήματα δημιουργούνται όταν κατά την εκφόρτωση του βυτιοφόρου στις δεξαμενές του πρατηρίου από ανθρώπινο σφάλμα είτε του οδηγού είτε του πρατηριούχου καύσιμο εκφορτώνεται σε δεξαμενή που περιέχει διαφορετικό προϊόν.

Τέλος, έχουν εντοπιστεί και ποιοτικά προβλήματα που δημιουργήθηκαν από δόλο του οδηγού του βυτιοφόρου, ο οποίος υπεξαίρεσε ποσότητες από διαμερίσματα, συνήθως AD (Automotive Diesel - Diesel Κίνησης) και τα αντικατέστησε με άλλα προϊόντα ώστε να μην εντοπιστεί η παρακράτηση από τον πελάτη. Η υπεξαίρεση ποσοτήτων από τους οδηγούς βυτιοφόρων αποτελεί πάγια πρακτική και αποτελεί έναν από τους κύριους παράγοντες δημιουργίας ποσοτικών προβλημάτων. Ειδικότερα, από τα βυτιοφόρα τα καύσιμα παραδίδονται στα πρατήρια όπου διαμέσου ελαστικών εύκαμπτων σωληνώσεων που βρίσκονται πάνω στο όχημα μεταφέρονται στις υπόγειες συνήθως δεξαμενές αποθήκευσης των πρατηρίων. Οι πιθανές περιπτώσεις ανάμιξης των καυσίμων είναι οι ίδιες που περιγράφηκαν και προηγουμένως, όπως άλλωστε και τα προβλήματα. [3]

3.2 Επιπτώσεις στην ποιότητα του καυσίμου

Πετρέλαιο θέρμανσης σε UN95, SU100

Σε περίπτωση που ο αγωγός ή η δεξαμενή πριν να χρησιμοποιηθεί για την μεταφορά ή αποθήκευση UN95 (Αμόλυβδη 95 Οκτανίων) ή SU (Σούπερ Αμόλυβδη 100 Οκτανίων) περιείχε HD (Heating Diesel – Diesel Θέρμανσης) και έχει παραμείνει υπολειμματική ποσότητα, τότε και τα δύο είδη βενζίνης θα επιμολυνθούν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι προδιαγραφές τους να επηρεαστούν και πιο συγκεκριμένα θα επιφέρει:

- αύξηση περιεκτικότητας σε θείο,
- αύξηση τελικού σημείου απόσταξης,
- μείωση πτητικότητας,
- φθορά στον κινητήρα,
- δημιουργία εναποθέσεων

Η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα στην UN95 είναι 10 ppm από την προδιαγραφή αλλά συνήθως είναι κάτω από 7 ppm, ενώ αντίστοιχα στο HD είναι max 0,1% w/w ή 1.000 ppm. Η παρουσία λοιπόν θείου στην UN95 είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους καθώς και γιατί συμβάλλει στον σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης. Το θείο βρίσκεται στην βενζίνη στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες είναι ανεπιθύμητες επειδή είναι δύσοσμες και διαβρωτικές, προκαλώντας έτσι προβλήματα στους κινητήρες των οχημάτων που θα χρησιμοποιηθούν. Επίσης, θα μπορεί να ανιχνευθεί παρουσία euromarker και χρώματος στην UN95.

AD σε UN95, SU, LRP

Στην περίπτωση που UN95, SU ή LRP (Βενζίνη Με Υποκατάστατο Μολύβδου) επιμολυνθεί από AD, η παρουσία του σε ποσότητα βενζινών εξακολουθεί να θέτει αυτά τα καύσιμα εκτός προδιαγραφών με τους ίδιους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν προηγουμένως για το HD. Η μόνη διαφορά είναι πως επειδή το AD είναι καύσιμο με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (μέγιστο 10ppm), δεν δημιουργεί πρόβλημα θείου. Όταν αυτά αναμιχθούν και το ποσοστό του ντίζελ κίνησης είναι σε μικρό ποσοστό, μικρότερο του 4%, ο εντοπισμός της επιμόλυνσης γίνεται ιδιαίτερα δύσκολος.

3.3 Επιπτώσεις στη καύση του κινητήρα

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

Κατά τη διάρκεια της καύσης πρέπει να εξασφαλιστεί ότι το καύσιμο θα καεί ομαλά, χωρίς κτύπημα και χωρίς υψηλά επίπεδα εκπομπής τοξικών καυσαερίων. Η φάση διάδοσης της φλόγας ακολουθεί αμέσως μετά την ανάφλεξη του καυσίμου. Η φάση αυτή είναι ανώμαλη σε συνάρτηση με το χρόνο κι εξαρτάται μόνο από τη σύσταση του μίγματος. Ο χρόνος της καύσης εξαρτάται από την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας. Η ταχύτητα της φλόγας εξαρτάται από τη διάχυση στο μέτωπό της φλόγας, την ένταση της τύρβης και το μέτωπο της θερμοκρασίας στο μέρος του μίγματος που δεν έχει καεί ακόμα. Η ένταση της τύρβης και το μέτωπο της φλόγας εξαρτώνται από το σχήμα του θαλάμου καύσης, το σχεδιασμό του συστήματος εισαγωγής του μίγματος και τη μετακίνηση του εμβόλου. Τέλος, η αύξηση της πίεσης επηρεάζει θετικά τη θερμοκρασία του μίγματος που δεν έχει καεί.

Η ποσότητα του αέρα που απαιτείται για την πλήρη καύση ενός καυσίμου μπορεί να υπολογιστεί αν είναι γνωστή η σύσταση του (αναλογία ατόμων άνθρακα - υδρογόνου). Στην περίπτωση των βενζινών, αν η σχέση αέρα καυσίμου είναι χαμηλότερη από 7:1, τότε το μίγμα είναι πολύ πλούσιο για να αναφλεγεί, ενώ αν είναι υψηλότερη από 20:1 τότε το μίγμα είναι πολύ φτωχό για να αναφλεγεί σε συμβατικούς βενζινοκινητήρες.

Η ομαλή καύση πραγματοποιείται όταν το μέτωπο της φλόγας μετακινείται ομαλά, αλλά σε ακανόνιστο σχήμα μέσα στο θάλαμο καύσης και μέχρι να καταναλωθεί όλο το καύσιμο. Η πίεση αυξάνει καθώς το μίγμα συμπιέζεται ενώ αυξάνει απότομα αμέσως μετά την ανάφλεξη λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και της δημιουργίας των καυσαερίων. Ακόμη και σε συνθήκες ομαλής καύσης, η τιμή της μέγιστης πίεσης διαφέρει από κινητήρα σε κινητήρα λόγω διαφορετικών συνθηκών λειτουργίας και στροβιλισμού. [1]

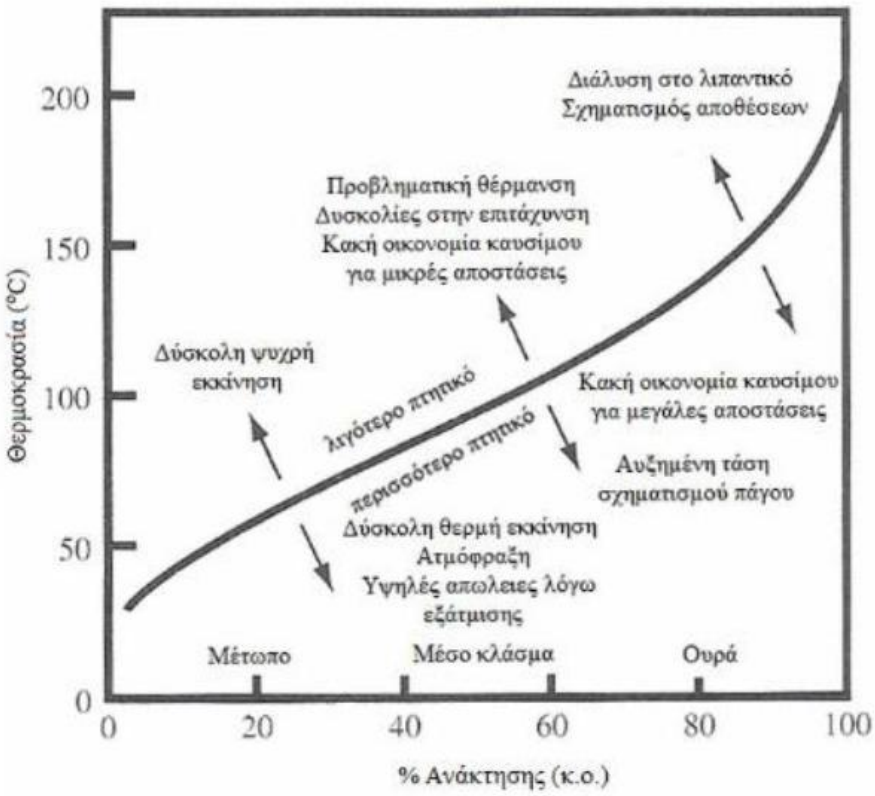
Καύσιμο χαμηλής πτητικότητας και με υψηλό κλάσμα απόσταξης προκαλεί προβλήματα κατά την καύση του από τον κινητήρα. Γενικά, οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από την σύσταση της βενζίνης. Όταν στις βενζίνες υπάρχει παρουσία λιγότερο πτητικών συστατικών η καμπύλη απόσταξής της μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τις συνηθισμένες.

Η *μετωπική πτητικότητα*, δηλαδή το κλάσμα των συστατικών που έχουν σημείο βρασμού μέχρι τους 70 °C, επηρεάζει την ευκολία εκκίνησης ενός κινητήρα και δημιουργεί προβλήματα ατμόφραξης σε θερμές κλιματολογικές συνθήκες.

Η *πτητικότητα του μέσου κλάσματος* επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και στο χρόνο θέρμανσης του κινητήρα. Επηρεάζει επίσης και την τάση για σχηματισμό πάγου στον εξαεριωτή σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής υγρασίας.

Η *πτητικότητα ουράς* περιλαμβάνει τα συστατικά που έχουν υψηλό σημείο βρασμού και υψηλό θερμικό περιεχόμενο και επομένως επηρεάζει την οικονομία καυσίμου όταν ο κινητήρας έχει θερμανθεί. Επίσης μερικά από αυτά τα συστατικά μπορεί να περάσουν μέσω των ελατηρίων στην ελαιολεκάνη και να αλλάξουν προς το χειρότερο τις ιδιότητες του λιπαντικού. Η παρουσία πετρελαίου σε βενζίνες ανεβάζει το τελικό σημείο απόσταξης, μειώνοντας την πτητικότητα του καυσίμου και προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην λειτουργία του κινητήρα του οχήματος. [2]

Το Σχήμα που ακολουθεί δείχνει πώς επιδρά μια βενζίνη στη λειτουργία του κινητήρα. [4]



Διάγραμμα 2: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης και επίδραση στη λειτουργία του κινητήρα

Κατανάλωση Καυσίμου

Η μείωση των αρωματικών, η χρήση οξυγονούχων ενώσεων καθώς και η μείωση του ολεφινικού περιεχομένου του καυσίμου μειώνουν την ογκομετρική οικονομία καυσίμου. Οι μεταβολές στη σύσταση της βενζίνης επηρεάζουν την ογκομετρική οικονομία καυσίμου, γιατί επιδρούν στο ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου, το οποίο συνδέεται άμεσα τόσο με την πυκνότητα όσο και με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

Η συνολική κατανάλωση καυσίμου παρουσιάζει μεγάλο εύρος ανάμεσα στα οχήματα, με μέση κατανάλωση από 6.16 έως 9.82 l/100 km. Οι διαφορές στην σύσταση του καυσίμου είχαν πολύ μικρή επίπτωση, με μέση κατανάλωση 7.56 έως 7.74 l/100 km. Επίσης, συμπεραίνεται πως όσο περισσότερα παραφινικά έχει η βενζίνη, τόσο μεγαλύτερη είναι η κατανάλωση του καυσίμου.[23, 24]

3.4 Επιπτώσεις στις εκπομπές καυσαερίων

Γενικά

Ένα ποσοστό περίπου 50% των εκπομπών υδρογονανθράκων του κινητήρα οφείλεται σε καύσιμο που δεν έχει αντιδράσει, ενώ το υπόλοιπο συνιστούν προϊόντα μερικής οξείδωσης. Το ποσοστό του καυσίμου που δεν οξειδώνεται αυξάνεται σε μικρό βαθμό με την αύξηση της θερμοκρασίας ανάκτησης T90 του καυσίμου [23],

Η μείωση της περιεκτικότητας της βενζίνης σε αρωματικά (45—>20%) επιφέρει μείωση του εκπεμπόμενου CO, μειώνει τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου από τον κινητήρα, ενώ αυξάνει τις εκπομπές των NOχ στην έξοδο του καταλυτικού μετατροπέα [23, 29].

Η μείωση του ολεφινικού περιεχομένου της βενζίνης οδηγεί σε μείωση των εκπεμπόμενων οξειδίων του αζώτου και σε αύξηση των υδρογονανθράκων, ενώ δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα. Η αύξηση των HC που διαπιστώνεται με την ελάττωση της περιεκτικότητας της βενζίνης σε ολεφίνες μπορεί να αποδοθεί στην αντικατάσταση αυτών με παραφίνες, οι οποίες καίγονται δυσκολότερα. [25]

Η μείωση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο αυξάνει την αποτελεσματικότητα του καταλύτη για όλους τους ρυπαντές [8, 26], Ειδικότερα, η ελάττωση της περιεκτικότητας της βενζίνης σε θείο από 450ppm σε 50ppm μείωσε τις εκπομπές υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο του καταλύτη σε ποσοστό 18% και τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου σε ποσοστό 8%. Επίσης, μείωση του θείου από 50 ppm σε 10 ppm επέφερε μείωση των εκπομπών των υδρογονανθράκων κατά 6% και του μονοξειδίου του άνθρακα κατά 10%, αλλά δεν επηρέασε τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου. Τα ανωτέρω παρατηρήθηκαν σε καταλυτικά οχήματα και οι μεταβολές στις εκπομπές των ρυπαντών αποδίδονται στην επίδραση του θείου στην απόδοση του καταλύτη, γιατί οι μεταβολές στις εκπομπές πριν από τον καταλύτη ήταν αμελητέες.

Σημειώνεται ότι, η επίδραση της περιεκτικότητας σε θείο στις εκπομπές HC και CO είναι μεγαλύτερη όταν ο καταλύτης έχει φτάσει στις επιθυμητές θερμοκρασίες λειτουργίας. Κατά τη μεταβολή επίσης της συγκέντρωσης του θείου από 450ppm σε 50ppm, παρατηρήθηκε μείωση των εκπομπών του βενζολίου και της ακεταλδεΰδης κατά 21% και 35% αντίστοιχα [10], αύξηση των εκπομπών φορμαλδεΰδης κατά 45%, ενώ οι εκπομπές του βουταδιενίου-1,3 δεν μεταβλήθηκαν. **Η** μεγάλη αύξηση στις εκπομπές της φορμαλδεΰδης διαπιστώθηκε κατά το στάδιο θέρμανσης του καταλύτη και πιθανώς υποδεικνύει την παρεμπόδιση κάποιας αντίδρασης σχηματισμού φορμαλδεΰδης, που λαμβάνει χώρα κατά το στάδιο αυτό, με την αύξηση του θείου στο καύσιμο.

Η ελάττωση της θερμοκρασίας ανάκτησης T90 οδηγεί σε μείωση των εκπομπών υδρογονανθράκων σε διαφορετικό ποσοστό ανάλογα με το σύστημα τροφοδότησης του καυσίμου, σε αμελητέα επίδραση στις εκπομπές CO και στις εκπομπές NOχ από τον κινητήρα και σε αύξηση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου στην έξοδο του καταλυτικού μετατροπέα. Εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης της σύστασης της βενζίνης στις εκπομπές ρυπαντών από καταλυτικά οχήματα έδειξε ότι, η επίδραση της T90 στις εκπομπές υδρογονανθράκων πριν και μετά τον καταλύτη μπορεί να αποδοθεί σε χαρακτηριστικά της απόσταξης του καυσίμου παρά στην ίδια τη σύσταση του. [17]

Η μεγάλη αυξητική τάση των εκπομπών των υδρογονανθράκων με την αύξηση της T90 αποδίδεται στη μικρότερη εξάτμιση του καυσίμου και στη λιγότερο ολοκληρωμένη καύση, οπότε αυξάνονται οι εκπομπές HC πριν τον καταλύτη στο αρχικό στάδιο της εκκίνησης (κρύες συνθήκες), όταν ο καταλύτης δεν έχει φτάσει στις επιθυμητές θερμοκρασίες, Αντίθετα, οι μεταβολές στις εκπομπές του

μονοξειδίου του άνθρακα φαίνεται να καθορίζονται από μεταβολές στην απόδοση του καταλύτη παρά από μεταβολές των εκπομπών του πριν τον καταλύτη. [24 , 25]

Έρευνα του Auto Oil έδειξε ότι, ο μεθυλο-τ-αμυλ-αιθέρας αυξάνει τις εκπομπές φορμαλδεΰδης σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα οξυγονούχα MTBE, ETBE και αιθανόλη, φαινόμενο που μπορεί να οφείλεται στη χαμηλότερη πτητικότητα του και επομένως στην πιο ατελή καύση του κάτω από κρύες συνθήκες εκκίνησης, Η διαφοροποίηση του TAME από το MTBE ως προς την επίδραση τους στις εκπομπές φορμαλδεΰδης δεν παρατηρήθηκε όμως κατά τη διάρκεια προγράμματος [20] που αφορούσε εκπομπές ρυπαντών από καταλυτικά οχήματα, με στόχο τη σύγκριση των οξυγονούχων TAME, MTBE και DIPE (έρευνα της εταιρείας MOBIL). Σε αυτό το πρόγραμμα, διαπιστώθηκαν επίσης αυξημένες εκπομπές ακεταλδεΰδης και ακετόνης με τη χρήση DEPE, οι οποίες δικαιολογούνται, αφού αυτές οι καρβονυλικές ενώσεις αποτελούν προϊόντα μερικής οξείδωσης του DIPE. [27]

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες της βενζίνης, οι οποίες συντελούν στο σχηματισμό του όζοντος, είναι η περιεκτικότητα σε αρωματικά και σε μικρότερο βαθμό η περιεκτικότητα σε ολεφίνες.

Εκπομπές Υδρογονανθράκων

Οι εκπομπές υδρογονανθράκων αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανάκτησης T50. [16]

Επισταμένη έρευνα της επίδρασης των θερμοκρασιών ανάκτησης T50 και T90 στις εκπομπές των υδρογονανθράκων έδειξε ότι, υφίσταται ένα άριστο εύρος τιμών αυτών των θερμοκρασιών στο οποίο επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή ελάττωση των εκπομπών των υδρογονανθράκων. Αυτό σημαίνει ότι, η διακύμανση των θερμοκρασιών T50 και T90 σε πολύ χαμηλά επίπεδα συνοδεύεται από αύξηση των εκπομπών HC, εξαιτίας της επίδρασης τους στη σχέση αέρα/καυσίμου λειτουργίας του κινητήρα. [32]

Η επίδραση της μεταβολής της T90 στις εκπομπές υδρογονανθράκων φαίνεται να είναι συνάρτηση και του αρωματικού περιεχομένου του καυσίμου. Έτσι, μείωση της T90 συνεπάγεται μείωση των υδρογονανθράκων, αλλά το ποσοστό της τελευταίας είναι μεγαλύτερο όταν το αρωματικό περιεχόμενο είναι μεγαλύτερο. [24, 25]

Για τα διάφορα επίπεδα πτητικότητας ουράς παρατηρήθηκαν μερικές μικρές μεταβολές στη σύσταση και την επίπτωση τους. Για μέσα επίπεδα πτητικότητας ουράς τα αρωματικά συνέβαλαν κατά 4,1% σε υψηλότερες εκπομπές υδρογονανθράκων από ότι οι ολεφίνες και οι παραφίνες. Δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες διαφορές στις επιπτώσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε αυτή την περίπτωση τα αρωματικά συνέβαλαν κατά 4,5% υψηλότερα από τα παραφινικά, τα οποία με τη σειρά τους είχαν κατά 3,9% μεγαλύτερη επίπτωση από τα ολεφινικά. [13]

Εκπομπές Μονοξειδίου (CO)

Οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά με αυτές των υδρογονανθράκων, δηλαδή και αυτές αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανάκτησης T50. [16] Παρατηρήθηκε αύξηση των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα κατά 14,2% σε εύρος 140

°C και 160 °C. Με περαιτέρω αύξηση των θερμοκρασιών της πτητικότητας ουράς δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη διαφορά στις εκπομπές. [13]

Η μείωση των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα με την ελάττωση των αρωματικών μπορεί να οφείλεται στη μικρότερη πυκνότητα του καυσίμου, κι επομένως σε μετατόπιση σε πιο φτωχό μίγμα [13, 28].

Σε σύγκριση με τις εκπομπές υδρογονανθράκων υπήρχαν όμως σημαντικές επιπτώσεις της σύστασης του καυσίμου στις εκπομπές CO. Αυξάνοντας την πτητικότητα ουράς σε ενδιάμεσα επίπεδα παρατηρήθηκε αυξημένη συμβολή των αρωματικών κατά 3,8% υψηλότερα από τις παραφίνες που με τη σειρά τους συνέβαλαν κατά 5,3% υψηλότερα από τις ολεφίνες. Ανάλογες αυξήσεις παρατηρήθηκαν και για πτητικότητα ουράς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, παρόλα αυτά όχι τόσο υψηλές σε σύγκριση με ενδιάμεσες θερμοκρασίες. [28]

Οι διαφορές όμως στον τύπο του οχήματος έχουν σημαντικότερο αντίκτυπο στις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη σύσταση του καυσίμου. Η επίπτωση του οχήματος κυμαίνεται από 0.33 έως 2.59 g CO/km, ενώ η σύσταση του καυσίμου από 1.07 έως 1.30 g CO/km.[13]

Εκπομπές Διοξειδίου (CO_2)

Όπως θα περίμενε κανείς, υπάρχει μια μεγάλη διακύμανση στις συνολικές εκπομπές CO2 από διαφορετικά οχήματα, κυμαινόμενες από 144.4 έως 227.2 g/km. Τα καλύτερα και τα χειρότερα καύσιμα διέφεραν μόνο κατά 2,5%. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε πως η σύσταση του καυσίμου έπαιζε αμελητέο ρόλο στις συνολικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.[13]

Εκπομπές Αζωτοξειδίου (NO_x)

Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου αυξάνονται με την αύξηση του ολεφινικού περιεχομένου, της θερμοκρασίας και της τάσης ατμών [16].

Η αύξηση των παραγομένων οξειδίων του αζώτου στο θάλαμο καύσης, που παρατηρείται με την αύξηση του αρωματικού καθώς και του ολεφινικού περιεχομένου της βενζίνης, οφείλεται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες φλόγας στις οποίες οδηγεί η καύση αυτών. Αντίθετα, η επεξήγηση της μείωσης των NOχ στην έξοδο μετά τον καταλύτη με την αύξηση των αρωματικών έγκειται πιθανώς σε κάποιο μηχανισμό εκλεκτικής αναγωγής των NOχ παρουσία αρωματικών ουσιών. [18, 22]

Κατά μέσο όρο, οι εκπομπές των NOx παρατηρήθηκαν χαμηλότερες στην περίπτωση ύπαρξης βαρύτερων κλασμάτων σε σχέση με την καθαρή βενζίνη. Η ύπαρξη αρωματικών δίνει μείωση στις εκπομπές NOx (κατά 7%), ακολουθούμενα από τις παραφίνες (κατά 6,5%) και τις ολεφίνες (κατά 4,5%). [19]

Η θετική επίδραση της μείωσης της θερμοκρασίας ανάκτησης T90 στις εκπομπές των υδρογονανθράκων συνδέεται άμεσα με την ατελή καύση βαρέων αρωματικών υδρογονανθράκων

(που αποτελούν το 80% κ.ο του τελευταίου κλάσματος της βενζίνης 90% - τελικό σημείο ζέσεως) και τη συμβολή των υδρογονανθράκων -προϊόντων της ατελούς αυτής καύσης στο σχηματισμό του όζοντος. Έχει παρατηρηθεί ότι, η μείωση της θερμοκρασίας T9o συνεπάγεται μειωμένο σχηματισμό όζοντος, συσχέτιση που επισημαίνει το ρόλο με τον οποίο συμμετέχουν συγκεκριμένες αρωματικές ενώσεις στο σχηματισμό του όζοντος [9].

Οι συνολικές εκπομπές NOx, όπως οι συνολικές εκπομπές υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα, διαφέρουν από όχημα σε όχημα και από καύσιμο σε καύσιμο. Η συμβολή του οχήματος κυμαινόταν από 0.115 έως 0.678 g NOx/km, ενώ του καυσίμου από 0.217 έως 0.257 g NOx/km. [13]

Επίπτωση των μεταβλητών της καμπύλης απόσταξης

Υπάρχει άρρηκτη επίδραση της πτητικότητας ουράς και μέσης πτητικότητας στις εκπομπές, όπως έχει αποδειχθεί από το περισσότερα προγράμματα. Οι επιπτώσεις της απόσταξης στις εκπομπές υδρογονανθράκων HC's είναι γενικώς μεγαλύτερες και πιο σημαντικές σε σύγκριση με τα NOx και το CO. Οι επιπτώσεις της απόσταξης στις εκπομπές των NOx δείχνουν να έχουν την αντίθετη επίδραση σε σύγκριση με τους υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα, καθώς αυξάνοντας την πτητικότητα του καυσίμου αυξάνονται και οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου. Αυτό συσχετίζεται επίσης πως ο λόγος αέρα/καυσίμου παίζει ένα μεγάλο ρόλο στις εκπομπές. [13]

Έχει αναφερθεί μεγαλύτερη επίδραση των παραγόντων T90 ή E150 στις εκπομπές, όπως και συσχετισμός μεταξύ των τιμών T90 και E150 καθώς και των ενδιάμεσων παραμέτρων όπως T50, T60, T70 ή E100, E110, E120 κλπ. Για το λόγο αυτό είναι δύσκολο να αναθέσει κανείς τις επιπτώσεις της απόσταξης σε μια μόνο παράμετρο ή συνδυασμό παραμέτρων, αφού θα μπορούσαν να επιλεχθούν πολλές οι οποίες θα μπορούσαν να περιέγραφαν αυτά τα δεδομένα στον ίδιο βαθμό.

Συνοπτικά, δεν υπάρχουν καθοριστικά δεδομένα που να ορίζουν ακριβώς ποια παράμετρος της απόσταξης ή συνδυασμός παραμέτρων είναι η πραγματική αιτία για τις εκπομπές ουράς. Παρόλα αυτά υπάρχουν αρκετά δεδομένα που υποστηρίζουν πως η επίδραση της απόσταξης επηρεάζεται από ενδιάμεσες παραμέτρους όπως οι T50-T70 ή E100-E120.

Γενικά, αλλάζοντας τη σύσταση ουράς από αρωματικά σε παραφίνες και από παραφίνες σε ολεφίνες παρατηρούνται μειώσεις στις εκπομπές HC και CO και αύξηση στις εκπομπές NOx. Είναι πιθανόν αυτές οι επιπτώσεις να οφείλονται ολικά ή μερικώς σε αλλαγές στη στοιχειομετρία καυσίμου αέρα, παρότι ο λόγος αέρας καυσίμου και οι παράμετροι απόσταξης δεν συσχετίζονται μεταξύ τους. Η σύσταση της καμπύλης ουράς έχει μικρότερη επίπτωση σε σύγκριση με την πτητικότητα ουράς και μέση πτητικότητα πάνω στις εκπομπές HCs και CO, αλλά είχε μεγαλύτερη επίπτωση στις εκπομπές NOx.[16]

4 Πειραματικό μέρος

4.1 Πρότυπη μέθοδος απόσταξης EN ISO 3405

Σκοπός

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

Ορολογία

- **Ανακτηθέν Ποσοστό**: Ο όγκος αποστάγματος που ανακτάται στον ογκομετρικό κύλινδρο σε σχέση με τον αρχικό όγκο υγρού.
- **Αποσύνθεση (decomposition)**: Για έναν υδρογονάνθρακα, είναι η πυρόλυση του μορίου του, με προϊόντα μικρότερα μόρια με χαμηλότερα σημεία ζέσεως από το αρχικό μόριο.
- **Απώλειες Πτητικών (front end loss**): Απώλειες, λόγω εξάτμισης κατά τη μεταφορά από τον ογκομετρικό κύλινδρο στον κλασματήρα, απώλειες ατμών κατά την απόσταξη και μη συμπυκνωμένος ατμός που βρίσκεται στον κλασματήρα στο τέλος της απόσταξης.
- **Αρχικό Σημείο Ζέσεως** Η θερμοκρασία στην οποία η πρώτη σταγόνα αποστάγματος πέφτει από την άκρη του σωλήνα συμπύκνωσης στον ογκομετρικό κύλινδρο.
- **Διορθωμένο ποσοστό Απωλειών (corrected loss)**: Είναι το ποσοστό απωλειών, διορθωμένο ως προς την βαρομετρική πίεση.
- **Διορθωμένο Ποσοστό Ανάκτησης (corrected percent recovery)**: Το ποσοστό ανάκτησης, διορθωμένο ως προς την βαρομετρική πίεση.
- **Δυναμική κατακράτηση υγρών (dynamic holdup)**: Η ποσότητα υλικού που υπάρχει στο λαιμό και στα τοιχώματα του κλασματήρα, αλλά και στο σωλήνα συμπύκνωσης, κατά την απόσταξη.
- **Εξατμισθέν Ποσοστό (percent evaporated)**: Το άθροισμα του ανακτηθέντος ποσοστού και του ποσοστού απωλειών.
- **Επί τοις Εκατό Ποσοστό Υπολείμματος** (Percent Residue): Ο όγκος υπολείμματος στον κλασματήρα. Το περιεχόμενο του κλασματήρα αναμιγνύεται με 4 ml τολουόλιο, ώστε να συλλεχθούν τα βαριά αρωματικά και στη συνέχεια το περιεχόμενο αδειάζεται σε ένα βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml. Η ένδειξη η οποία τελικώς διαβάζεται στον ογκομετρικό κύλινδρο είναι η ανύψωση του υγρού πάνω από την αρχική ένδειξη 4ml (όγκος τολουολίου), η οποία και καταγράφεται ως υπόλειμμα δείγματος.

- **Επίδραση στελέχους θερμομέτρου (emergent stem effect):** Η διαφορά στη θερμοκρασιακή ένδειξη που προκαλείται από τη χρήση θερμομέτρου πλήρους εμβάπτισης ως θερμόμετρο μερικής εμβάπτισης. Στη μερική εμβάπτιση, ένα κομμάτι από την ίνα υδραργύρου, συγκεκριμένα αυτό που είναι έξω από το υγρό, είναι σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τον υδράργυρο που είναι στο κομμάτι του θερμόμετρου που είναι εμβαπτισμένο. Αυτό προκαλεί συστολή της ίνας υδραργύρου και επομένως μικρότερη θερμοκρασιακή ένδειξη.
- **Όγκος Δείγματος**: ο όγκος του δείγματος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση.
- **Ποσοστό Συνολικής Ανάκτησης (Percent total recovery)**: Το άθροισμα ποσοστού ανάκτησης και ποσοστού απωλειών.
- **Ποσοστό Ανάκτησης (percent recovered)**: Το μέγιστο ανακτηθέν ποσοστό, σε σχέση με τον αρχικό όγκο υγρού.
- **Ποσοστό Απωλειών (percent loss)**: Είναι 100 μείον το συνολικό ανακτηθέν ποσοστό.
- **Ρυθμός μεταβολής (rate of change)**: Η μεταβολή στη θερμοκρασιακή ένδειξη ανά εξατμισθέν ή ανακτηθέν ποσοστό.
- **Σημείο Αποσύνθεσης (decomposition point**): Η διορθωμένη ένδειξη θερμοκρασίας, στην οποία εμφανίζονται οι πρώτες ενδείξεις θερμικής αποσύνθεσης μέσα στον κλασματήρα. Χαρακτηριστικές τέτοιες ενδείξεις είναι η ανάπτυξη ατμών και εσφαλμένες ενδείξεις θερμοκρασίας, συνήθως με τάσης μείωσης, οι οποίες συμβαίνουν κατά τα τελευταία στάδια της απόσταξης.
- **Σημείο Ξηρού**: Η θερμοκρασία στην οποία η τελευταία σταγόνα υγρού εξατμίζεται από τον πυθμένα του κλασματήρα.
- **Τελικό Σημείο ή Τελικό Σημείο Ζέσεως**: Η μέγιστη θερμοκρασία που παρατηρείται κατά τη μέτρηση. Το τελικό σημείο συνήθως παρατηρείται όταν εξατμιστεί όλη η ποσότητα του υγρού από τον κλασματήρα.

Περίληψη της Μεθόδου

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.

Σημασία της μεθόδου και χρήση

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.

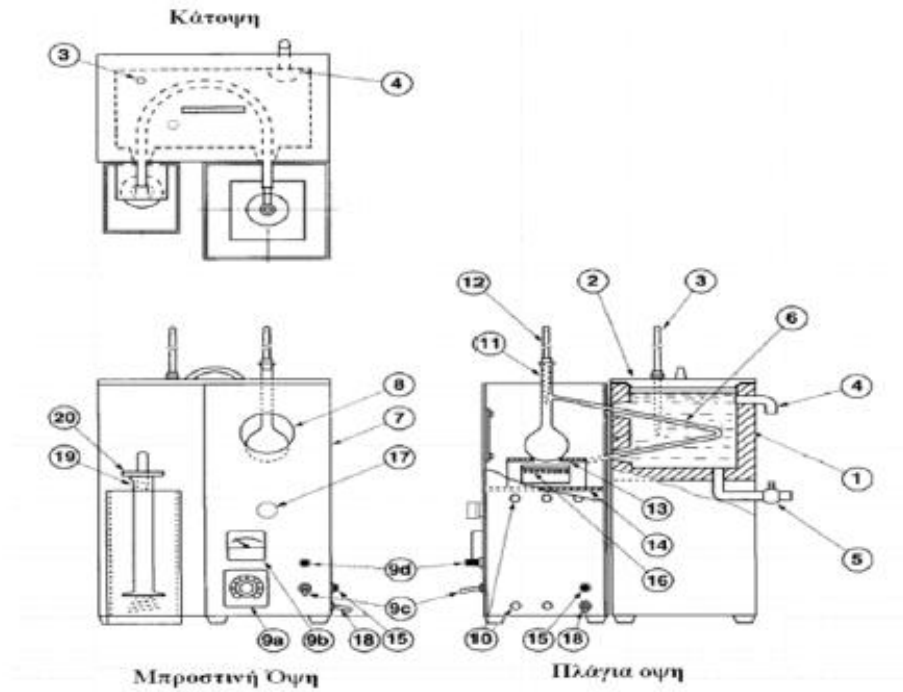
Τα χαρακτηριστικά απόσταξης έχουν κρίσιμη σημασία, τόσο για τις αεροπορικές βενζίνες, όσο και για τις βενζίνες αυτοκινήτων, αφού επηρεάζουν την ψυχρή εκκίνηση, τη θέρμανση του κινητήρα και την τάση για δημιουργία ατμόφραξης σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ή / και μεγάλα υψόμετρα. Η παρουσία συστατικών 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

Τα βασικά μέρη του εξοπλισμού της μεθόδου EN ISO 3405 είναι ο κλασματήρας, το λουτρό συμπυκνώματος, η αντίσταση για θέρμανση, το θερμόμετρο υδραργύρου και ένας ογκομετρικός κύλινδρος για συλλογή του αποστάγματος, όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 1. Σημαντική είναι και η θέση του θερμόμετρου στο κλασματήρα.



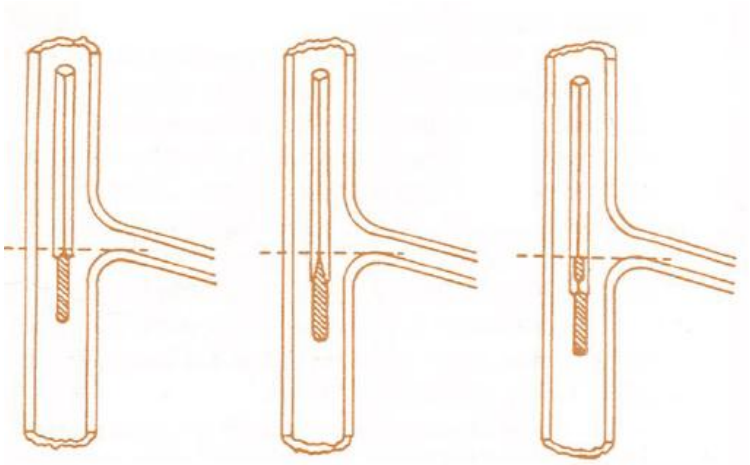
1.Λουτρό Συμπυκνώματος
2.Κάλυμα Λουτρού
3.Θερμόμετρο Λουτρού
4.Υπερχείλιση Λουτρού
5.Κρουνός Εκκένωσης Λουτρού
6.Αυλός Συμπυκνωτή
7.Προστατευτικό Περίβλημα
8.Παράθυρο Παρακολούθησης
9a.Ρυθμιστής Τάσης Ρεύματος
9b.Βολτόμετρο
9c.Διακόπτης Συσκευής
9d.Ενδεικτική Λυχνία Λειτουργιάς
10.Οπές Εξαερισμού
11.Κλασματήρας Απόσταξης
12.Θερμόμετρο Ατμών Αποστάγματος
13.Στήριγμα Φλάσκας Στην Βάση Της
14.Πλατφόρμα Στηρίξεως Φλάσκας
15.Σύνδεση Γείωσης
16.Ηλεκτρική Αντίσταση Θέρμανσης Δείγματος
17.Ρυθμιστής Κατακόρυφης Θέσης Στηρίγματος Φλάσκας
18.Καλώδιο Παροχής Ρεύματος
19.Ογκομετρικός Κύλινδρος Συγκέντρωσης Αποστάγματος
20.Κάλυμα Συλλέκτη

Εικόνα 1: Βασικά μέρη του εξοπλισμού της μεθόδου EN ISO 3405

Διαδικασία

Με βάση τη σύνθεσή του ή την τάση ατμών, το προσδοκώμενο αρχικό σημείο βρασμού (IBP) ή το τελικό σημείο ζέσεως (FBP) ή συνδυασμό τους, το δείγμα τοποθετείται σε μία από τις τέσσερις κατηγορίες δειγμάτων. Ο εξοπλισμός, η θερμοκρασία του συμπυκνωτή και άλλες λειτουργικές μεταβλητές καθορίζονται από την κατηγορία στην οποία ανήκει το δείγμα. Έπειτα, 100 ml του δείγματος συλλέγονται με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα και εγχύονται σε κλασματήρα όγκου 250 ml. Το δείγμα πρέπει να είναι σε υγρή φάση, ενώ προστίθενται πυρήνες βρασμού για να εξασφαλιστεί ο ομαλός βρασμός. Ο κλασματήρας θερμαίνεται με τη βοήθεια αντίστασης και το δείγμα αποστάζει σε εργαστηριακή διάταξη απόσταξης (laboratory batch distillation unit) σε ατμοσφαιρική πίεση υπό τις ενδεδειγμένες συνθήκες. Οι ατμοί του καυσίμου διέρχονται μέσω ενός σωλήνα στον συμπυκνωτή, όπου ψύχονται με τη βοήθεια ενός λουτρού. Η μία άκρη του σωλήνα βρίσκεται στον κλασματήρα, ενώ η άλλη στον ογκομετρικό κύλινδρο όπου συλλέγεται το απόσταγμα.

Η ένταση της αντίστασης ρυθμίζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το καύσιμο να αποστάζει με ρυθμό 4-5 ml/min. Οι ενδείξεις της θερμοκρασίας και της ανάκτησης παρατηρούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ένα θερμόμετρο υδραργύρου τοποθετείται στον κλασματήρα σε κάθετη κλίση, με το λοβό του θερμομέτρου να βρίσκεται στο κέντρο του λαιμού.



Εικόνα 2: Θέση θερμομέτρου στον κλασματήρα

Οι ενώσεις της διάταξης μονώνονται με αλουμινόχαρτο, φελλούς και πώματα σιλικόνης για να περιοριστούν οι θερμικές απώλειες. Σημειώνονται ο όγκος του υπολείμματος και οι απώλειες. Τα αποτελέσματα εκφράζονται συνήθως ως επί τοις εκατό ποσοστά όγκου.

Ο ρυθμός με τον οποίο πέφτει η σταγόνα είναι καθορισμένος για κάθε κατηγορία δείγματος. Γι' αυτό ρυθμίζεται η παροχή θερμότητας ώστε ο χρόνος του αρχικού σημείου βρασμού μέχρι το 5% ανάκτηση να είναι σύμφωνος με τις προδιαγραφές της μεθόδου. Η παροχή θερμότητας πρέπει να είναι τέτοια ώστε ο ρυθμός με τον οποίο πέφτει η σταγόνα να είναι 4-5 ml/min. Ανά 5 ml καταγράφεται η θερμοκρασία με σφάλμα ±0,5 ml και ±0,5^{o}C.

Όταν το υπολειμματικό υγρό στη φλάσκα είναι περίπου 5 ml γίνεται η τελική προσαρμογή στην παροχή θερμότητας. Ο χρόνος ανάμεσα στο 95% ανάκτηση και στο τελικό σημείο βρασμού πρέπει να βρίσκεται στα ενδεδειγμένα όρια. 5 ml στη φλάσκα ανάγονται σε 93,5 ml αποστάγματος στον ογκομετρικό σωλήνα στον οποίο γίνεται η ανάκτηση.

Ως τελικό σημείο βρασμού παίρνουμε την ανώτερη θερμοκρασία πριν αυτή αρχίσει να πέφτει. Στην αυτόματη μέθοδο η συσκευή θα εξακολουθήσει να καταγράφει τον ανακτηθέντα όγκο μέχρι ο όγκος αυτός να μη μεταβάλλεται περισσότερο από 0,1 mL εντός 2 min. Καταγράφεται ο όγκος του αποστάγματος στον ογκομετρικό κύλινδρο με ακρίβεια 0,1 mL.

Καταγράφεται ο όγκος του αποστάγματος ως ποσοστό ανάκτησης. Αν η μέτρηση έχει σταματήσει λόγω αποσύνθεσης, αφαιρείται το ανακτηθέν ποσοστό από το 100 και καταγράφεται το αποτέλεσμα ως υπόλειμμα και απώλειες.

Αν ο ογκομετρικός κύλινδρος των 5 mL δε διαθέτει διαβαθμίσεις για όγκο μικρότερο από 1 mL και ο όγκος του υπολείμματος είναι μικρότερος του 1 mL, προσθέτουμε στον κύλινδρο 1 mL από κάποιο βαρύ λάδι ώστε να επιτύχουμε καλύτερη εκτίμηση του υπολείμματος απόσταξης. 9.17.1.1. Αν ληφθεί υπόλειμμα μεγαλύτερο από το αναμενόμενο και η απόσταξη δεν είχε διακοπεί πριν το τελικό σημείο, ελέγχουμε αν έχουν τηρηθεί οι απαιτήσεις ως προς τη θέρμανση που πρέπει να εφαρμοστεί στον κλασματήρα. Αν δεν έχουν τηρηθεί, πρέπει η μέτρηση να επαναληφθεί.

Αφού ψυχθεί ο κλασματήρας και δεν παρατηρούνται πλέον ατμοί, αποσυνδέστε τον από το συμπυκνωτή και αδειάστε το περιεχόμενό του σε ογκομετρικό κύλινδρο 5 mL. Αφήστε να στραγγίσει το περιεχόμενο του κλασματήρα μέχρι να μην παρατηρείται αλλαγή στον όγκο του υγρού μέσα στον κύλινδρο. Καταγράψτε το περιεχόμενο του κυλίνδρου με ακρίβεια 0,1 mL ως υπόλειμμα. Εάν η ανάκτηση δεν έχει φτάσει το 95% τότε πρέπει να επαναληφθεί η απόσταξη.

Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότητα της μεθόδου

Επαναληψιμότητα: Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων από πειράματα, που διεξήχθησαν από τον ίδιο πειραματιστή χρησιμοποιώντας την ίδια συσκευή, κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας στον ίδιο προϊόν, θα μπορούσε σε μεγάλο διάστημα λειτουργίας, σε φυσιολογική και σωστή λειτουργία της μεθόδου, να υπερβεί τα ακόλουθα σε πιθανότητα 1:20. Για τις θερμοκρασίες αρχικού και τελικού βρασμού, καθώς για τις ανακτήσεις 10%, 50% και 90% ορίζονται οι εξής σχέσεις επαναληψιμότητας:

IBP: r = 0.0295(E + 51.19) στην περιοχή: 20 – 70°C

E10: r = 1.33 στην περιοχή: 35 – 95°C

E50: r = 0.74 στην περιοχή: 65 – 220°C

E90: r = 0.00755(E + 59.77) στην περιοχή: 110 – 245°C

FBP: r = 3.33 στην περιοχή: 135 – 260°C

Όπου Ε= Η θερμοκρασία που έχει εξατμιστεί μέσα σε αυτή την περιοχή αποδοχής

Αναπαραγωγισιμότητα: Η διαφορά μεταξύ δύο ανεξάρτητων μεταξύ τους αποτελεσμάτων από πειράματα, που διεξήχθησαν από διαφορετικούς πειραματιστές δουλεύοντας σε διαφορετικά εργαστήρια πάνω στο ίδιο προϊόν εξέτασης, θα μπορούσε σε μεγάλο διάστημα λειτουργίας, σε φυσιολογικές και σωστές συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου, να υπερβεί τα ακόλουθα με πιθανότητα 1:20. Για τις θερμοκρασίες αρχικού και τελικού βρασμού, καθώς για τις ανακτήσεις 10%, 50% και 90% ορίζονται οι εξής σχέσεις αναπαραγωγισιμότητας:

IBP: R = 0.0595(E + 51.19) στην περιοχή: 20 – 70°C

E10: R = 3.20 στην περιοχή: 35 – 95°C

E50: R = 1.88 στην περιοχή: 65 – 220°C

E90: R = 0.019(E + 59.77) στην περιοχή: 110 – 245°C

FBP: R = 6.78 στην περιοχή: 135 – 260°C

Οι παραπάνω σχέσεις σχετίζονται με αποτελέσματα της αυτόματης μεθόδου.

Ρυθμός Μεταβολής της Θερμοκρασίας ή Κλίση της Καμπύλης Απόσταξης

Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας μπορεί να έχει δραματική επίδραση στην ακρίβεια για κάποιους τύπους δειγμάτων, όπως αυτά που περιέχουν οξυγονούχες ενώσεις, λόγω της αλλαγής σύστασης του δείγματος, που κάνει το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας να αλλάζει πάρα πολύ, σε μικρό χρονικό διάστημα.

Για τον προσδιορισμό της ακρίβειας της μεθόδου σε συγκεκριμένο σημείο, είναι γενικώς απαραίτητος ο υπολογισμός του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας στο σημείο αυτό. Η μεταβλητή αυτή, η οποία συμβολίζεται ως Sc, ισούται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας προς το ποσοστό δείγματος που εξατμίστηκε ή ανακτήθηκε.

Ο προσδιορισμός της ακρίβειας για το ΑΣΖ και το τελικό σημείο δε χρειάζονται υπολογισμό ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

Εκτός των παραπάνω εξαιρέσεων, για τους υπολογισμούς του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας σε κάποιο σημείο χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση με τα δεδομένα του Πίνακα 1

$$SC \text{ or } SF = (TU-TL)/(VU - VL) \quad (1)$$

Όπου :

SC = κλίση, °C/V/V%,

SF = κλίση, °F/V/V %,

TU =ανώτερη θερμοκρασία, °C (ή °F),

TL = κατώτερη θερμοκρασία, °C (ή °F),

VU = ο όγκος που ανακτήθηκε στη θερμοκρασία TU,

VL = ο όγκος που ανακτήθηκε στη θερμοκρασία TL,

VEP =ο όγκος που ανακτήθηκε στο τελικό σημείο βρασμού.

Ποσοστό	ΑΣΖ	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	ΤΣ
T_L σε %	0	0	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
T_U σε %	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	90	95	V_{EP}
$V_U - V_L$	5	10	20	20	20	20	20	20	20	20	10	5	$V_{EP} - 95$
V_{EP} είναι το ποσοστό % που ανακτήθηκε ή εξατμίστηκε στο τελικό σημείο.													

Πίνακας 2: Δεδομένα Υπολογισμού του Ρυθμού Μεταβολής Θερμοκρασίας

Αν το τελικό σημείο προκύψει πριν από το 95 % κ.ο. ανάκτηση, τότε ο ρυθμός μεταβολής θερμοκρασίας στο τελικό σημείο προκύπτει από την εξίσωση:

$$S_C = (T_{EP} - T_{HR}) / (V_{EP} - V_{HR})$$

όπου T_{EP} και T_{HR} είναι αντιστοίχως οι θερμοκρασίες στο τελικό σημείο και η υψηλότερη παρατηρούμενη, ενώ VEP και VHR είναι τα αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης.

Για σημεία μεταξύ του 10% και του 85% κ.ο. ανάκτησης, τα οποία δεν αναφέρονται στον Πίνακα 1, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση:

$$Sc = 0,05\ (T(V+10) - T(V-10))$$

Επίσης επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότηα ορίζονται και στον όγκο ανάκτησης της μεθόδου σύμφωνα με τις σχέσεις:

rvolume % = r/SC(SF) και Rvolume % = R/SC (SF)

όπου:

rvolume % = η επαναληψιμότητα του όγκου % που ανακτήθηκε

Rvolume % = η αναπαραγωγισιμότητα του όγκου% που ανακτήθηκε

r = η επαναληψιμότητα της θερμοκρασίας στο συγκριμένο σημείο ανάκτησης

R = η αναπαραγωγισιμότητα της θερμοκρασίας στο συγκεκριμένο σημείο ανάκτησης

Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονιστεί πως στο πρότυπο της EN ISO 3405 δεν αναφέρεται επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότητα στον όγκο του υπολείμματος. Στην προδιαγραφή της βενζίνης αναφέρεται πως το υπόλειμμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 2% V/V, χωρίς να αναφέρονται όρια ανοχής.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τυπικές τιμές υπολείμματος απόσταξης για βενζίνη, κηροζίνη και diesel είναι 0,9 -1,2, 0,9 -1,3 και 1,0 -1,4 % κατ’ όγκο, αντιστοίχως και πως η μέθοδος δεν είναι σχεδιασμένη για την ανάλυση δειγμάτων αποσταγμάτων με μεγάλες ποσότητες υπολειμματικού υλικού.

4.2 Εργαστηριακή μέθοδος υπολογισμού υπολείμματος

Η προτεινόμενη εργαστηριακή μέθοδος για τον υπολογισμό του υπολείμματος της βενζίνης βασίστηκε στο πρότυπο της EN ISO 4262 (ASTM D524), που αφορά τον υπολογισμό ανθρακούχο υπολείμματος κατά Ramsbottom στους 550 °C. Οι θερμοκρασιακές, όμως, συνθήκες εξέτασης ήταν διαφορετικές.

Στη συγκεκριμένη μέθοδο έγινε χρήση:

Όργανα-Συσκευές μεθόδου

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

Πειραματική διαδικασία

Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν τρεις απλές αμόλυβδες βενζίνες (95 RON) και ένα diesel κίνησης για την επιμόλυνση. Για το κάθε καύσιμο βάσης παρασκευάσθηκαν εργαστηριακά 3 επιμολυσμένα δείγματα αμόλυβδης βενζίνης 95 RON με diesel κίνησης (1%, 2% και 3%, m/m diesel). Τα κύρια χαρακτηριστικά της βενζίνης και του diesel εξετάστηκαν βάσει των προτύπων EN 228 και EN 590.

Εξετάζονται τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, συγκεκριμένα οι 210 °C, οι 220 °C και οι 230 °C σε τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής στο φούρνο, δηλαδή τα 15 min, τα 20 min και τα 25 min

Προσδιορισμός υπολείμματος με θέρμανση σε φούρνο

Τα δείγματα εισάγονται στην κατάψυξη στους -18 °C, ώστε να επιτευχθεί σταθερό βάρος κατά τη ζύγιση της βενζίνης. Αντλούνται με τη σύριγγα 4 ml καυσίμου από το δείγμα και μεταφέρονται στο φιαλίδιο, το οποίο έχει προζυγιστεί σε ηλεκτρονικό ζυγό υψηλής ακρίβειας. Σημειώνεται πως η μάζα του δείγματος είναι 2,900 g ±0,05 g. Το φιαλίδιο που χρησιμοποιείται είναι γυάλινο με στενό λαιμό, όμοιο με αυτό που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom. Ο στενός λαιμός του φιαλιδίου δεν επιτρέπει την υπερχείλιση του καυσίμου και επομένως την απώλεια καυσίμου. Η στάθμη του καυσίμου μέσα στο φιαλίδιο είναι χαμηλή και για το λόγο αυτό οι απώλειες λόγω όγκου καυσίμου και εξάτμισης είναι αμελητέες. Η διάμετρος του φιαλιδίου είναι 24,7 mm ±0,5 mm. Ζυγίζεται ξανά με το καύσιμο ώστε να καταγραφεί η μάζα του δείγματος.

Σημειώνεται εδώ ο φούρνος είναι διακριβωμένος. Για κάθε σετ χρόνου-θερμοκρασίας σε κάθε επιμόλυνση γίνονται 4 επαναλήψεις. Αρχικά ζυγίζεται το κάθε φιαλίδιο κενό, στη συνέχεια ζυγίζεται το καθαρό δείγμα που μπαίνει στο κάθε φιαλίδιο και στη συνέχεια εισάγεται στο φούρνο στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες και χρόνους. Κατά την εξαγωγή τους από τον φούρνο και αφού καταλήξουν σε θερμοκρασία δωματίου, το φιαλίδιο με το υπόλειμμα ζυγίζεται και έτσι τελικά υπολογίζεται η μάζα του υπολείμματος της βενζίνης και το επί τοις εκατό υπόλειμμα.

Προσδιορισμός υπολείμματος με απόσταξη

Τα δείγματα μετρήθηκαν σε δύο διαφορετικά αυτόματα μοντέλα συσκευών απόσταξης, το μοντέλο ISL και το μοντέλο OPTIDIST και έγιναν δύο αποστάξεις για το κάθε δείγμα, λαμβάνοντας ως τιμές για το καθένα τον μέσο όρο των δύο των δύο αποστάξεων. Συνολικά δηλαδή πραγματοποιήθηκαν 24 αποστάξεις για τα τρία καύσιμα βάσης και τις επιμέρους επιμολύνσεις τους με diesel.

Μετά το τέλος της απόσταξης υπολογίστηκε το υπόλειμμα με δύο τρόπους, κατά μάζα και κατά όγκο.

Αναλυτικότερα, στον τρόπο μέτρησης κατά μάζα, ζυγίστηκε αρχικά κενή η φιάλη απόσταξης και η καθαρή μάζα δείγματος πριν τη διαδικασία της απόσταξης και μετά την απόσταξη ζυγίστηκε η φιάλη απόσταξης μαζί με το υπόλειμμα.

Στον τρόπο μέτρησης κατά όγκο, μετά το πέρας της απόσταξης και αφού η φιάλη απόσταξης που περιέχει το υπόλειμμα έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε ογκομετρικό κύλινδρο, μεταφέρονται 5ml τολουόλιο. Στη συνέχεια, προστίθενται τα 5ml τολουολίου στη φιάλη απόσταξης, όπου με προσεκτικές κινήσεις ανακατεύεται με το υπόλειμμα Τέλος, περιχύνεται το μίγμα υπολείμματος – τολουολίου στον ογκομετρικό κύλινδρο, μέχρι να μη παρατηρείται αλλαγή στον όγκο. Η διαφορά από τον αρχικό όγκο του τολουολίου μας δίνει το υπόλειμμα της απόσταξης σε ml.

5 Αποτελέσματα

Τα καθαρά δείγματα βενζίνης αναλύθηκαν και στη συσκευή Petrospec, που δίνει ποιοτικά και ποσοτικά στοιχεία, όπως οι αριθμοί οκτανίου RON, MON και η περιεκτικότητα διάφορων συστατικών στη βενζίνη. Η συσκευή λαμβάνει φάσμα του προς εξέταση δείγματος στη φασματική περιοχή του εγγύς υπερύθρου (near IR) και με βάση τη βαθμονόμηση με δείγματα γνωστών ιδιοτήτων κάνει εκτίμηση των ιδιοτήτων του άγνωστου δείγματος. Στον Πίνακα 3 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συσκευής για τα τρία καύσιμα βάσης που χρησιμοποιήθηκαν για τις επιμολύνσεις.

Petrospec				
		KB1	**KB2**	**KB3**
RON		93,6	94,5	94,7
MON		85,9	86,1	85,4
MeOH	%v/v	0	0	0
EtOH	%v/v	0	0	0
MTBE	%v/v	3,9	5	5
DIPE	%v/v	0,8	0,9	0,7
ETBE	%v/v	0	0	0
TAME	%v/v	4,6	4,8	4,4
TBA	%v/v	0	0	0
Wt % O	%w/w	1,58	1,83	1,74
Tot. Xyl.	%v/v	7,5	8,3	8,3
Toluene	%v/v	8	9,8	8,3
Olefins	%v/v	14,9	12,2	11,8
Saturates	%v/v	47	45	46,2
Aromatics	%v/v	28,8	32,1	31,9
Benzen	%v/v	0,88	0,84	0,86
density	g/ccm	0,7377	0,7479	**0,**752

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν

Από τον πίνακα 3 παρατηρούμε ότι και τα τρία KB έχουν παραπλήσιο αριθμό RON, το KB No.1 περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό ολεφινών και ακολουθεί το KB No.2 και το KB No.3. Μεγαλύτερη τιμή κορεσμένων εμφανίζει επίσης το KB No.2 με το KB No.2 να έχει την αμέσως μικρότερη. Επίσης το KB No.2 περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό τολουολίου, με τα άλλα δύο να έχουν παραπλήσια τιμή.

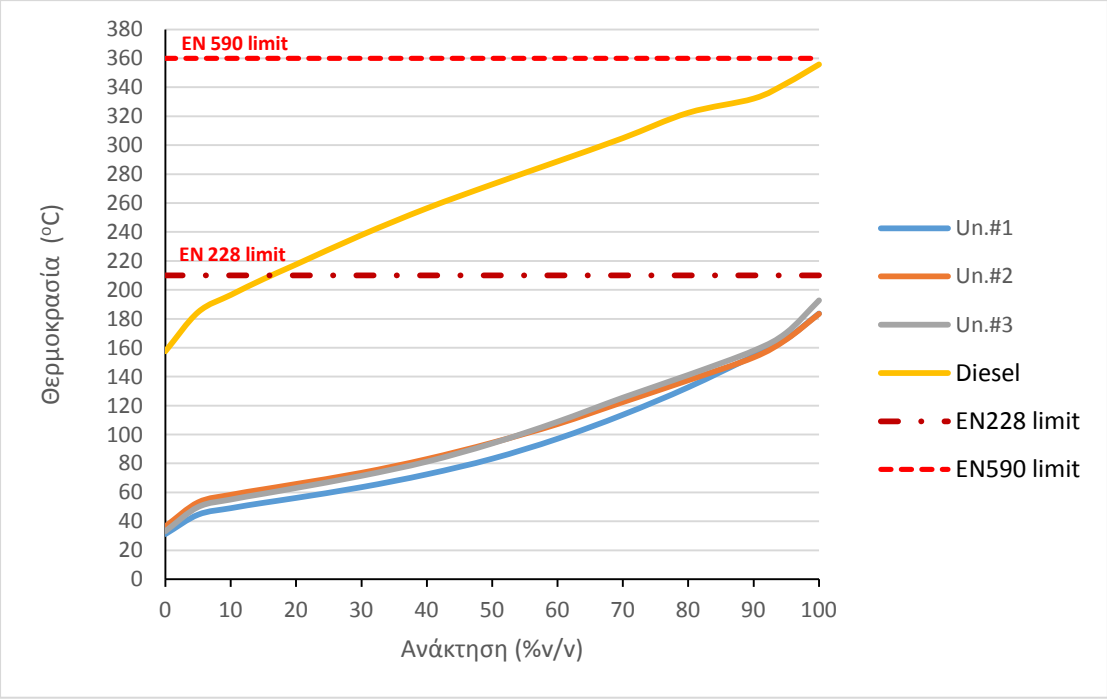
5.1 Αποτελέσματα πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405

Η προσέγγιση της εργασίας αφορά την σύγκριση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου EN ISO 3405 με την νέα προτεινόμενη μέθοδο, ως προς τον εντοπισμό βαρύτερων συστατικών σε δείγματα βενζίνης.

Η μέθοδος EN ISO 3405 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών απόσταξης στα προϊόντα πετρελαίου. Για τις βενζίνες, το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 θέτει όρια για το επί της εκατό ποσοστό εξάτμισης στους 70 °C, 100 °C, και 150 °C, που χαρακτηρίζονται από τα E70, E100, και E150 αντίστοιχα. Εκτός από αυτά τα σημεία εξάτμισης, που χαρακτηρίζουν τα ελαφρά και μεσαία κλάσματα, τα προϊόντα ουράς ελέγχονται και από το τελικό σημείο ζέσεως (FBP) και το υπόλειμμα απόσταξης.

Τα σκοπίμως επιμολυσμένα δείγματα βενζίνης αναλύθηκαν με τη πρότυπη μέθοδο, αφενός για να εξασφαλιστεί η τήρηση των προδιαγραφών και αφετέρου για να υπολογιστεί το υπόλειμμα απόσταξης. Με σκοπό να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγισιμότητα, κάθε δείγμα μετρήθηκε 2 φορές σε συσκευή αυτόματης απόσταξης (ISL AD86 5G2 και OPTIDIST), σε 2 διαφορετικά προγράμματα.

Συγκεντρωτικά, οι καμπύλες απόσταξης των καθαρών δειγμάτων βενζίνης (καύσιμα βάσης) και του diesel που χρησιμοποιήθηκε για την επιμόλυνση, απεικονίζονται στο Διάγραμμα 3, μαζί με το όριο που θέτει το πρότυπο EN 228.



Διάγραμμα 3: Καμπύλες αποστάξεων Καυσίμων βάσης και Diesel

Τα τελικά σημεία ζέσεως των δειγμάτων είναι 183,6 °C, 183,5 °C και 192,8 °C, αντίστοιχα και ο μέσος όρος του υπολείμματος 0,78% v/v. Τα δείγματα καθαρής βενζίνης UN95 που χρησιμοποιήθηκαν

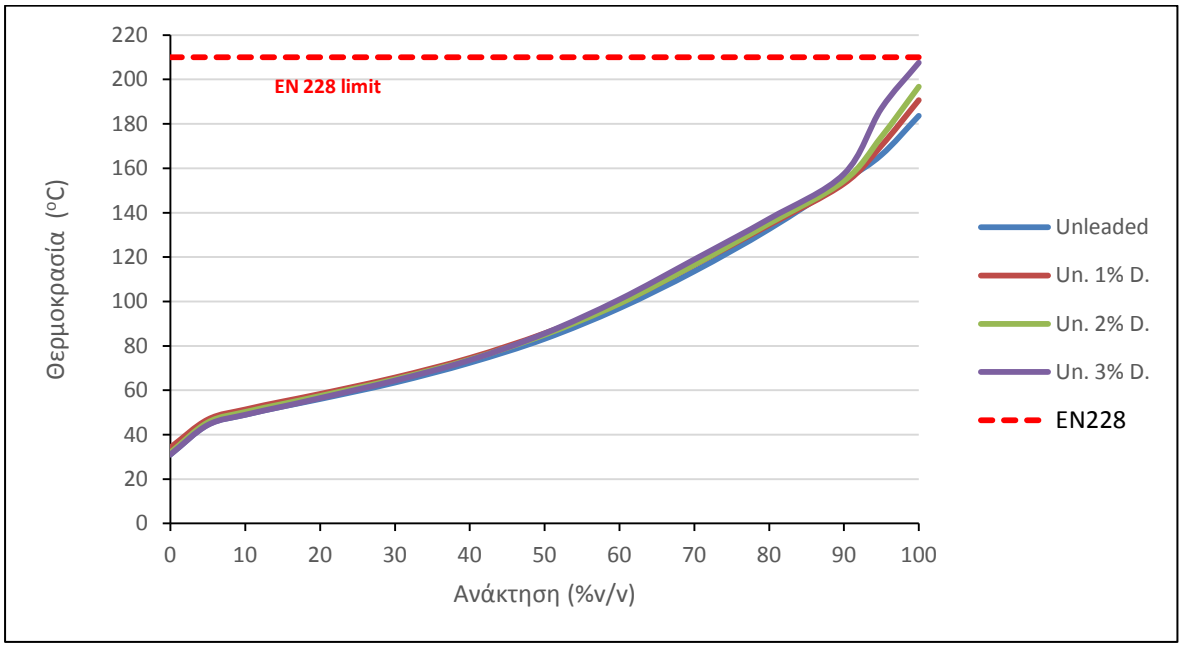
έχουν τα χαρακτηριστικά πτητικότητας C/C1 κλάσης (Τάση ατμών=78,4 kPa) σύμφωνα με το πρότυπο EN 228 για τις κλάσεις πτητικότητας. Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας C/C1 κλάσης αντιστοιχούν σε χειμερινή βενζίνη της ελληνικής αγοράς. Αντίστοιχα, το diesel κίνησης είχε θερμοκρασία για 95% ανάκτηση T95= 355,7 °C, εντός της προδιαγραφής που θέτει το EN 590.

Για την επιμόλυνση των καυσίμων βάσης με βαρύτερα συστατικά, προστέθηκε στο καθένα diesel κίνησης και έγινε παρασκευή μιγμάτων με συγκεντρώσεις 1%, 2%και 3% m/m σε diesel. Είναι αναμενόμενο ότι καθώς αυξάνει το ποσοστό του diesel στο μίγμα, τα δείγματα αποστάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, χωρίς όμως να βγαίνουν εκτός προδιαγραφών, όσον αφορά το τελικό σημείο βρασμού (FBP), σύμφωνα πάντα με το πρότυπο EN 228. Τα δείγματα με συγκέντρωση 3% σε diesel έχουν FBP στους 207,5 °C, 198,9°C και 204,1°C, αντίστοιχα, που είναι εντός του ανώτατου επιτρεπτού ορίου, σύμφωνα με το EN 228. Είναι επίσης προφανές ότι, η προσθήκη του diesel επηρεάζει κυρίως την εξάτμιση των βαρύτερων συστατικών (πτητικότητας ουράς) του καυσίμου.

Η επί τοις εκατό εξάτμιση είναι χαμηλότερη καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του diesel, κάτι που είναι αναμενόμενο, καθώς η παρουσία βαρύτερων συστατικών κάνει το καύσιμο λιγότερο πτητικό και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ο όγκος καυσίμου που εξατμίζεται είναι χαμηλότερος.

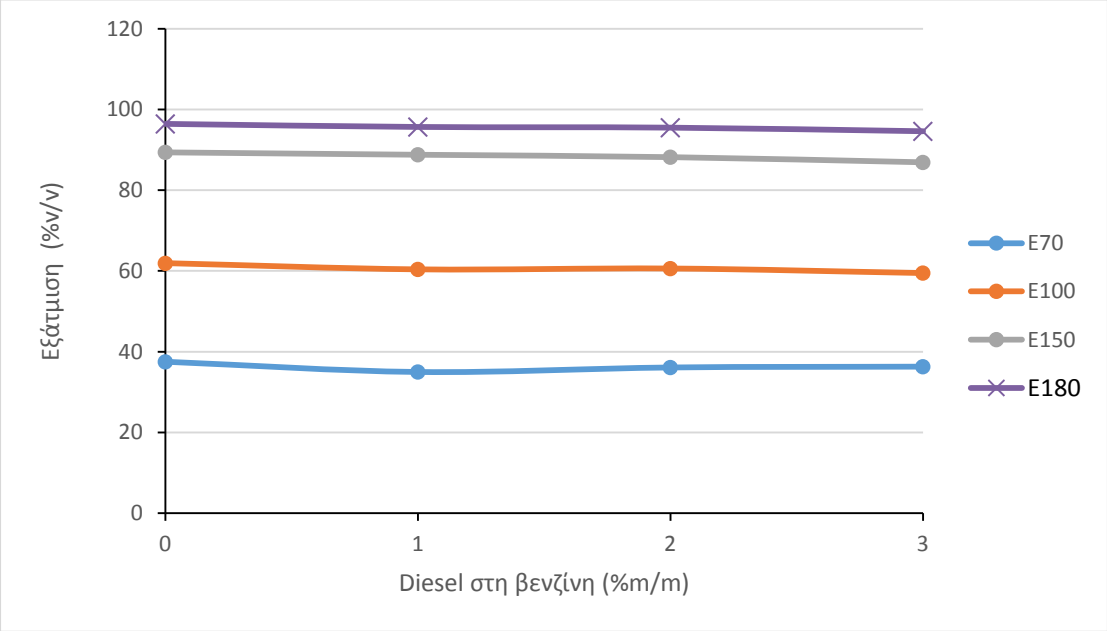
Με το πέρας της κάθε απόσταξης όλων των δειγμάτων, καθαρών και επιμολυσμένων, έγινε ζύγιση του κλασματήρα με το καύσιμο πριν την απόσταξη και η ζύγιση του κλασματήρα μετά το τέλος της με το υπόλειμμα, δίνοντας δυνατότητα υπολογισμού του υπολείμματος κατά μάζα. Υπολογίζοντας το υπόλειμμα % m/m και αξιοποιώντας τα αποτελέσματα της μεθόδου EN ISO 3405 σε %v/v, σχεδιάστηκαν διαγράμματα, τα οποία συσχετίζουν τα υπολείμματα με τις επιμολύνσεις.

Καύσιμο βάσης No.1



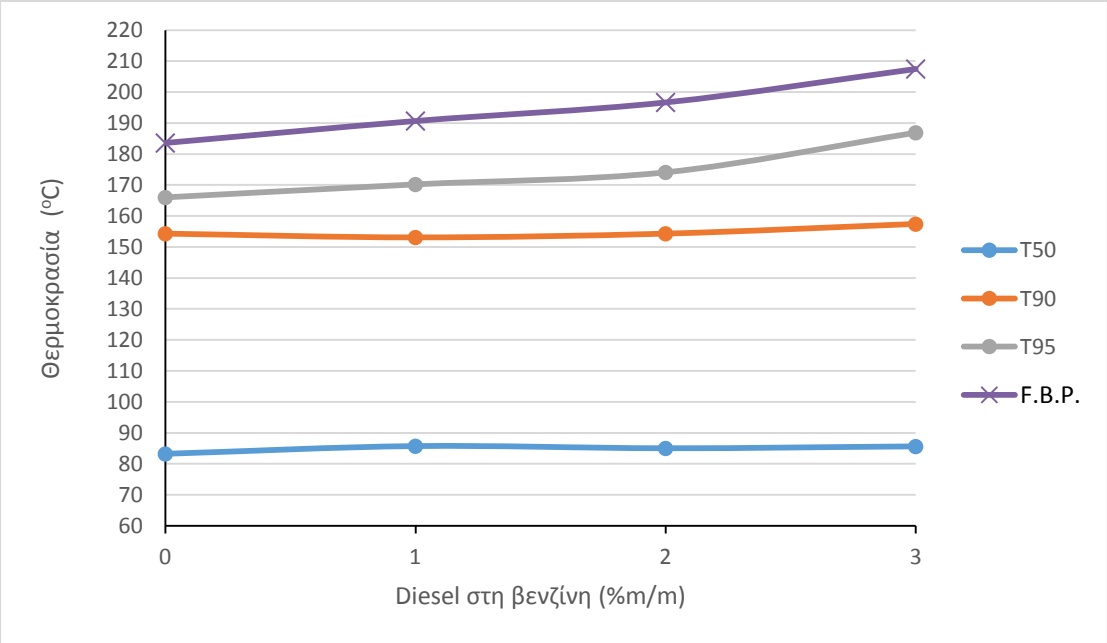
Διάγραμμα 4: Καμπύλες αποστάξεων Καυσίμου Βάσης No.1

Εξετάζοντας τα σημεία εξάτμισης E70, E100, E150 και E180, αυτά αλλάζουν αμελητέα με την προσθήκη του diesel στην καθαρή βενζίνη και διακρίνεται σε όλα μια ελαφριά μείωση, εμφανέστερη περισσότερο στο E150 και στο E180, στα οποία μειώνεται από 89,4% σε 86,9% και 96,9% σε 94,6%, αντίστοιχα, όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 5



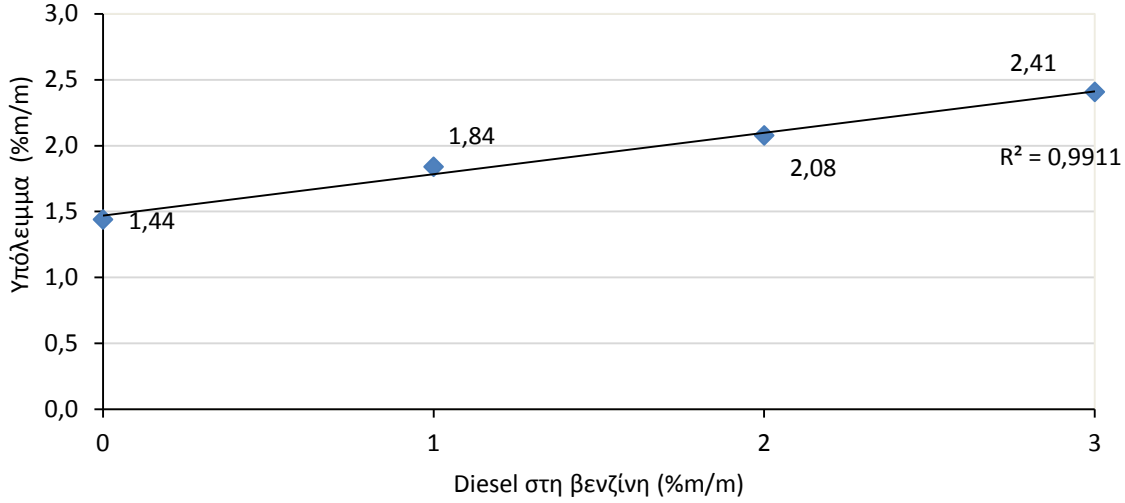
Διάγραμμα 5: E70 E100 E150 E180 Καυσίμου Βάσης No.1

Το Διάγραμμα 6 απεικονίζει πώς μεταβάλλονται τα T50, T90, T95, και FBP με την αύξηση της συγκέντρωσης diesel. Η απότομη αύξηση στα T90, T95 και FBP είναι προφανής, κατά 2,5, 3, 21 και 24 βαθμούς αντίστοιχα.

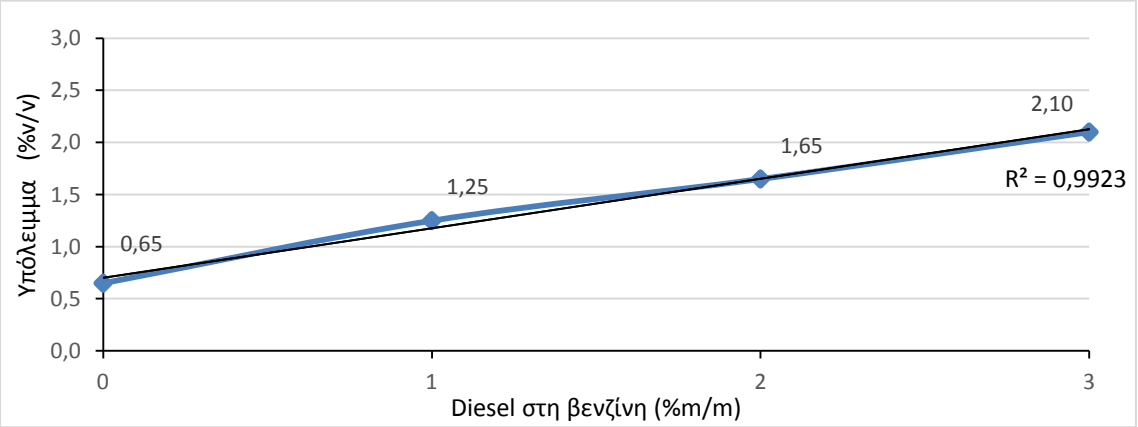


Διάγραμμα 6: T50 T90 T95 FBP Καυσίμου Βάσης No.1

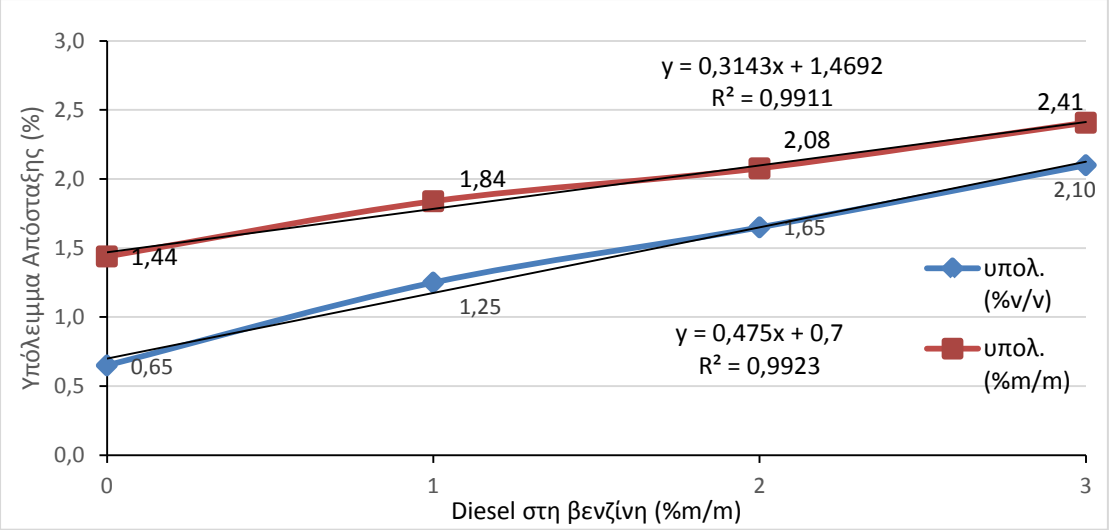
Το EN 228 θέτει μέγιστο αποδεκτό όριο για το υπόλειμμα απόσταξης της βενζίνης 2% v/v. Με την αύξηση της συγκέντρωσης diesel αποδεικνύεται ξεκάθαρα ότι υπάρχει μια αύξηση του υπολείμματος, αλλά το τελικό υπόλειμμα είναι σχετικά χαμηλότερο από το αναμενόμενο σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις του diesel στη βενζίνη. Λέγοντας αναμενόμενο υπόλειμμα εννοείται το θεωρητικά υπολογιζόμενο υπόλειμμα, που προέρχεται από εκείνο της βενζίνης και του ποσοστού diesel που απομένει μετά την απόσταξη.



Διάγραμμα 7: Υπόλειμμα στον ζυγό (%m/m) Καυσίμου Βάσης No.1



Διάγραμμα 8: Υπόλειμμα αποστακτικής στήλης (%v/v) Καυσίμου Βάσης No.1

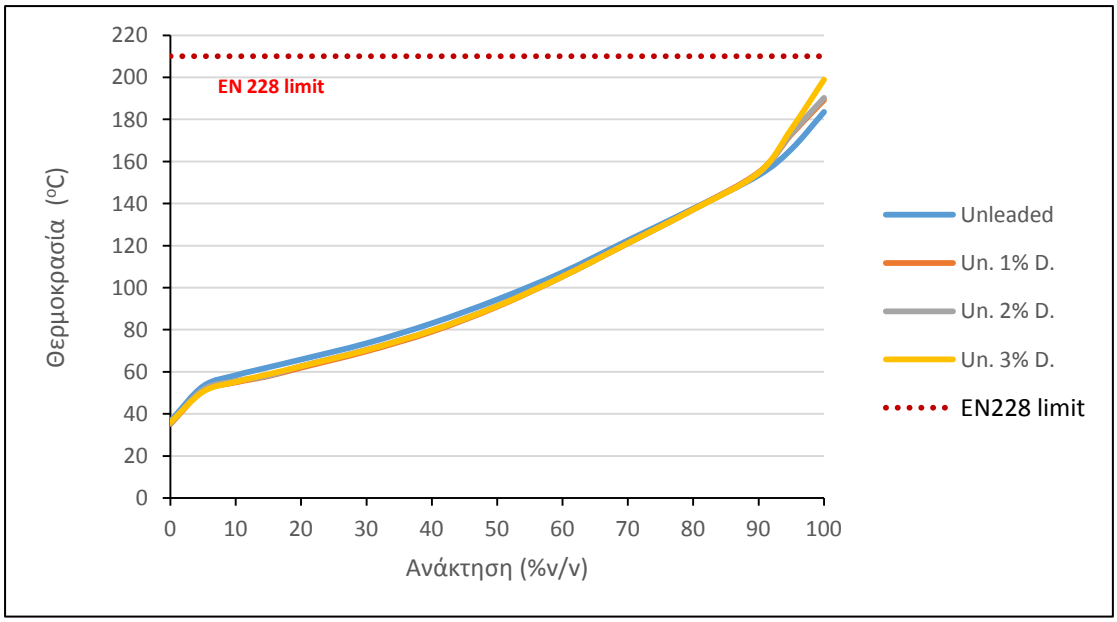


Διάγραμμα 9: Συσχέτιση υπολείμματος % v/v με % m/m ΚΒ No.1

Στα παραπάνω διαγράμματα 7,8 και 9 για το ΚΒ No.1 γίνονται αντιληπτά ότι:

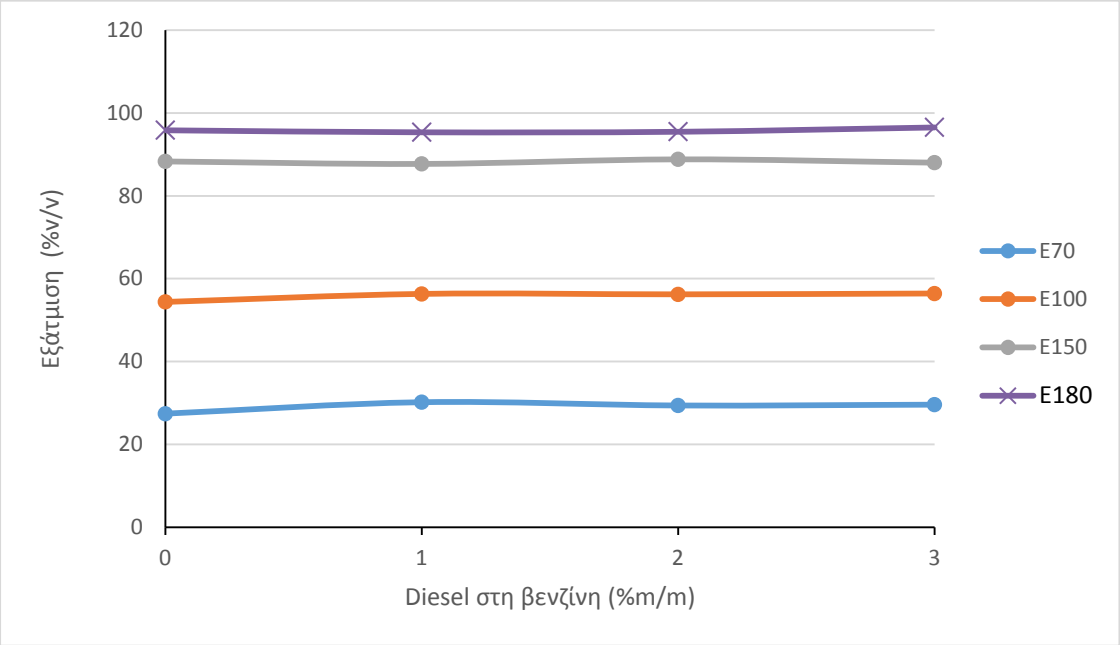
- Για το ΚΒ No.1 η επιμόλυνση 3 %m/m βγάζει το δείγμα εκτός προδιαγραφής με υπόλειμμα 2,4%m/m
- Η επιμόλυνση 2% δίνει οριακή τιμή στο 2,08 %m/m
- Η συσχέτιση είναι ικανοποιητική και στο κατά μάζα και στο κατά όγκο, με 99,11% και 99,23%, αλλά καλύτερη στο κατά όγκο.
- Η μέτρηση υπολείμματος αποστακτικής κατά όγκο (με μέθοδο τολουολίου) δίνει μικρότερες τιμές υπολείμματος, επιβεβαιώνοντας όμως μόνο την εκτός προδιαγραφής τιμή υπολείμματος για το 3%.

Καύσιμο βάσης No.2



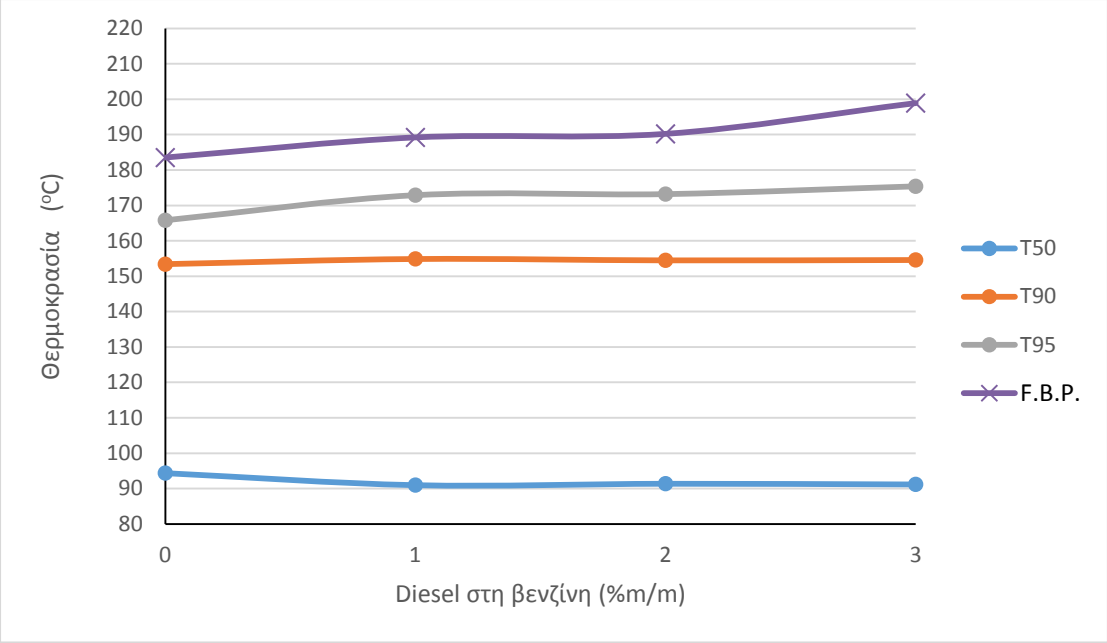
Διάγραμμα 10: Καμπύλες αποστάξεων Καυσίμου Βάσης No.2

Τα σημεία εξάτμισης E70, E100, E150 και E180 παρουσιάζουν μια σχετική σταθερότητα με την αύξηση προσθήκης diesel στην βενζίνη, διακρίνοντας όμως μια ελαφριά αύξηση στο 3% του E100 και E180, από 54,4% σε 56,4% και 95,8% σε 96,5, αντίστοιχα όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 11.



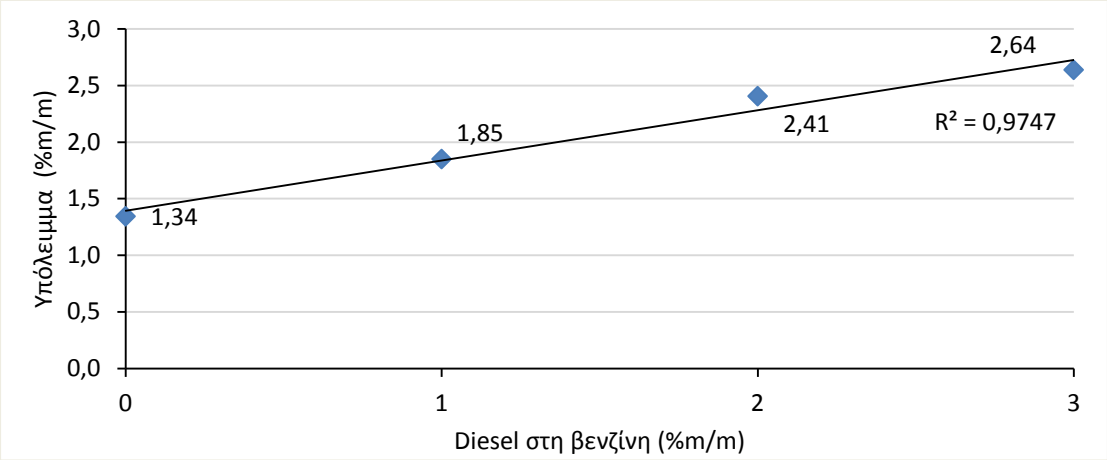
Διάγραμμα 11: E70 E100 E150 E180 Καυσίμου Βάσης No.2

Στην περίπτωση των θερμοκρασιών στις οποίες ανακτάται ένα συγκεκριμένο μέρος καυσίμου (δηλαδή το T50 είναι η θερμοκρασία στην οποία ανακτάται το 50% V/V του καυσίμου), η συμπεριφορά του καυσίμου είναι αντίθετη με αυτήν που αφορά τα κλάσματα εξάτμισης. Το Διάγραμμα 12 απεικονίζει πώς μεταβάλλονται τα T50, T90, T95, και FBP με την αύξηση της συγκέντρωσης diesel. Η σταδιακή αύξηση στο T95 και FBP είναι εμφανής, κατά 10 και 15 βαθμούς αντίστοιχα, μεγαλύτερη κατά 1 βαθμό στο T90 αλλά λίγο μεγαλύτερη στο T50 (από τους 94,4 °C στους 91,2 °C).

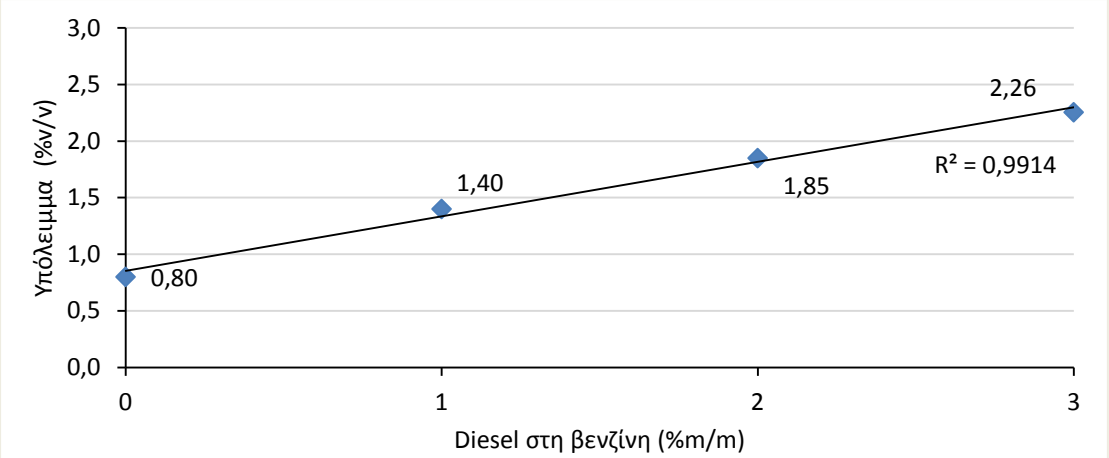


Διάγραμμα 12: T50 T90 T95 FBP Καυσίμου Βάσης No.2

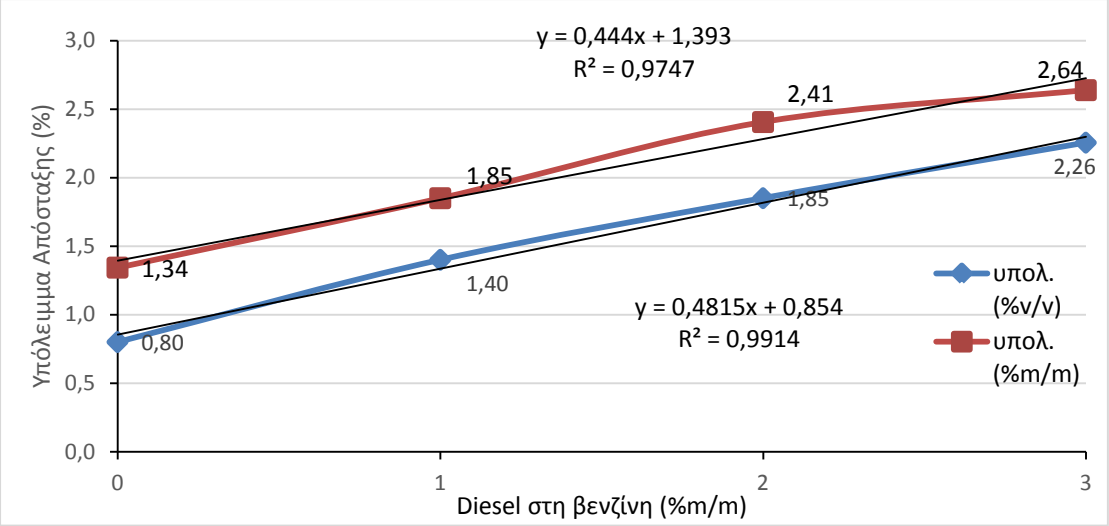
Είναι σκόπιμο να αναφερθεί ότι ο δείκτης οδηγησιμότητας επηρεάζεται ελάχιστα, καθώς δεν εξαρτάται από τα T95 και FBP. Συμπεραίνεται ότι η πτητικότητα ουράς επηρεάζεται κατά πολύ περισσότερο από την μέση πτητικότητα, καθώς με την προσθήκη βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη, μειώνεται η πτητικότητά της, αναγκάζοντας την βενζίνη να αποστάζει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, για τις θερμοκρασίες T50, T90, T95 δεν ορίζεται ανώτερη οριακή τιμή από το EN 228.



Διάγραμμα 13: Υπόλειμμα στον ζυγό (%m/m) Καυσίμου Βάσης No.2



Διάγραμμα 14: Υπόλειμμα αποστακτικής (%v/v)

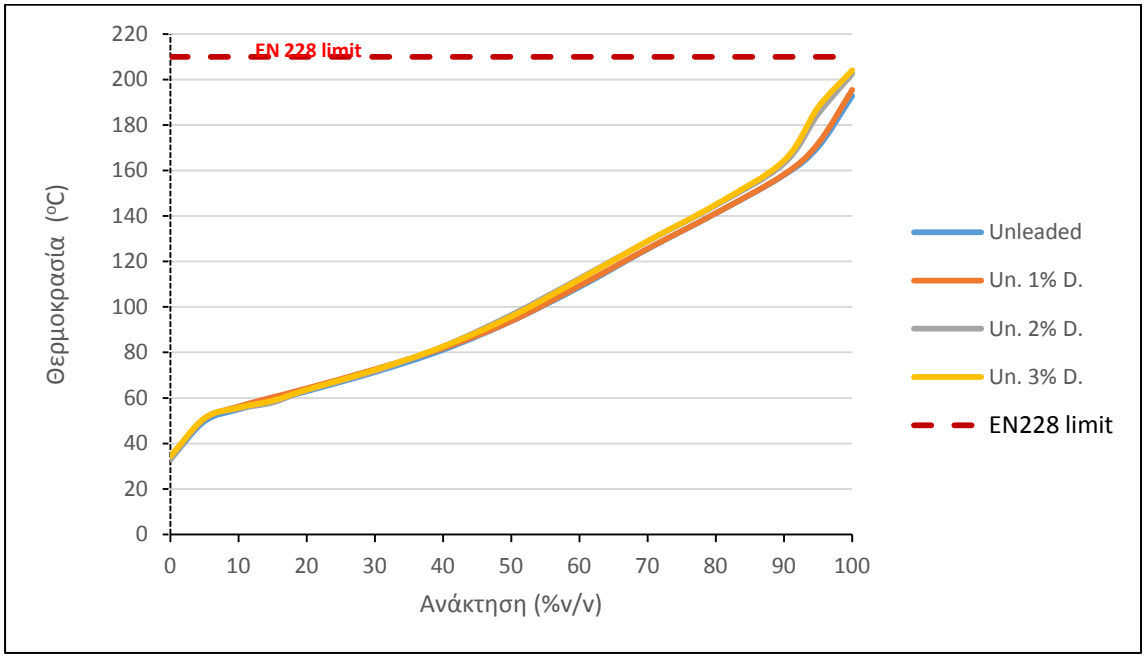


Διάγραμμα 15: Συσχέτιση υπολείμματος % v/v με % m/m για ΚΒ No.2

Από τα παραπάνω διαγράμματα 13,14 και 15 για το ΚΒ No.2 συμπεραίνεται ότι:

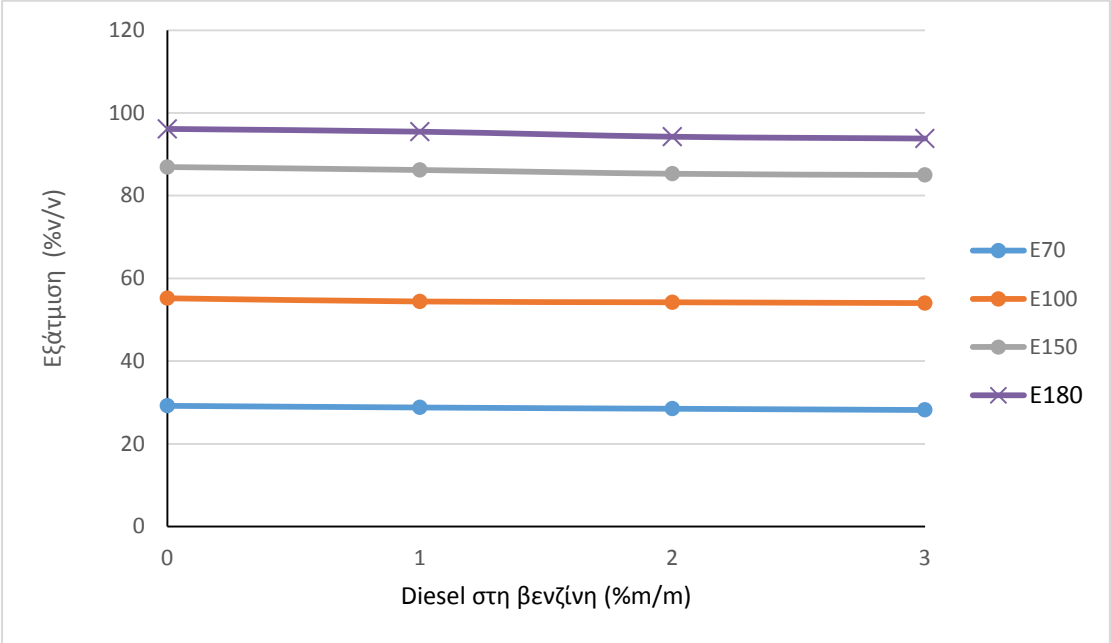
- Για το ΚΒ No.2 και η 2% και3% επιμόλυνση βγάζουν το δείγμα εκτός προδιαγραφής με υπόλειμμα 2,41%m/m και 2,64%, αντίστοιχα.
- Η συσχέτιση δεν είναι αρκετά ικανοποιητική στο κατά μάζα με 97,47%, αλλά αρκετά ικανοποιητική στο κατά όγκο, με 99,14%.
- Πάλι η κατά όγκο μέτρηση υπολείμματος δίνει καλύτερη συσχέτιση.
- Ξανά, όπως και στο ΚΒ No.1 Η μέτρηση υπολείμματος αποστακτικής κατά όγκο (με μέθοδο τολουολίου) δίνει μικρότερες τιμές υπολείμματος, βγάζοντας όμως μόνο την 3% επιμόλυνση εκτός προδιαγραφής τιμή υπολείμματος.

Καύσιμο βάσης No.3



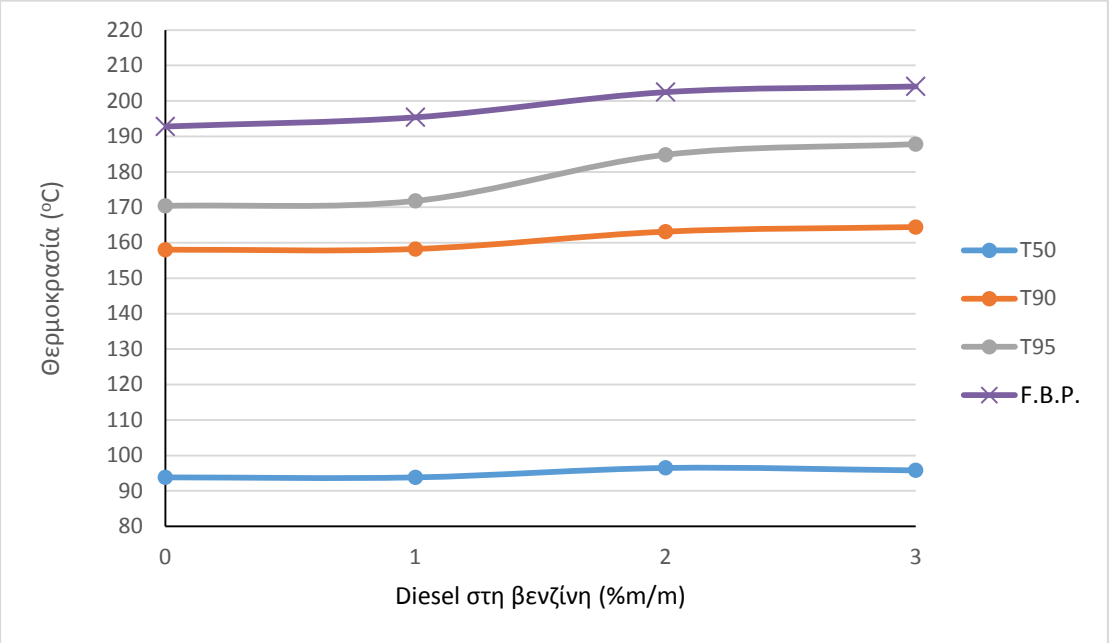
Διάγραμμα 16: Καμπύλες αποστάξεων Καυσίμου Βάσης No.3

Τα σημεία εξάτμισης E70, E100, E150 και E180 παρουσιάζουν όλα μια μικρή μείωση με την αύξηση προσθήκης diesel στην βενζίνη, η οποία είναι πιο έντονη στο E180, το οποίο μειώνεται σταδιακά από 96,1% σε 93,8%, όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 16. Το καύσιμο που παρουσιάζει μειωμένη πτητικότητα, είναι αυτό με την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε diesel και αυτό παρουσιάζει μικρότερα κλάσματα εξάτμισης, κυρίως το E180, που είναι πιο κοντά στο τέλος της καμπύλης απόσταξης



Διάγραμμα 17: E70 E100 E150 E180 Καυσίμου Βάσης No.3

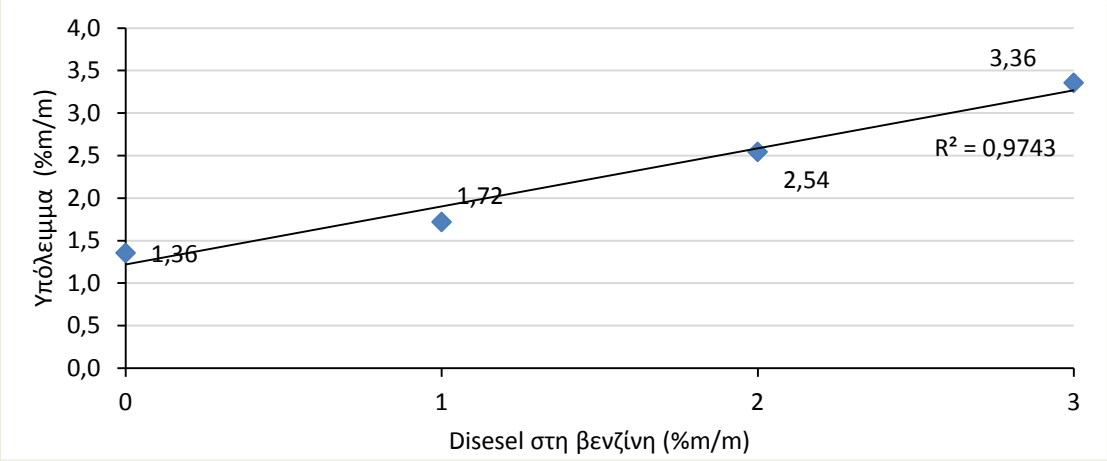
Στο Διάγραμμα 18 απεικονίζεται η απότομη αυξητική μεταβολή των T90, T95, και FBP με την αύξηση της συγκέντρωσης diesel, ενώ μια πιο ομαλή και μικρότερη αύξηση διακρίνεται στο T50. Η αύξηση είναι πιο έντονη από το 1% στο 2% επιμόλυνσης σε όλες τις θερμοκρασίες ανάκτησης.



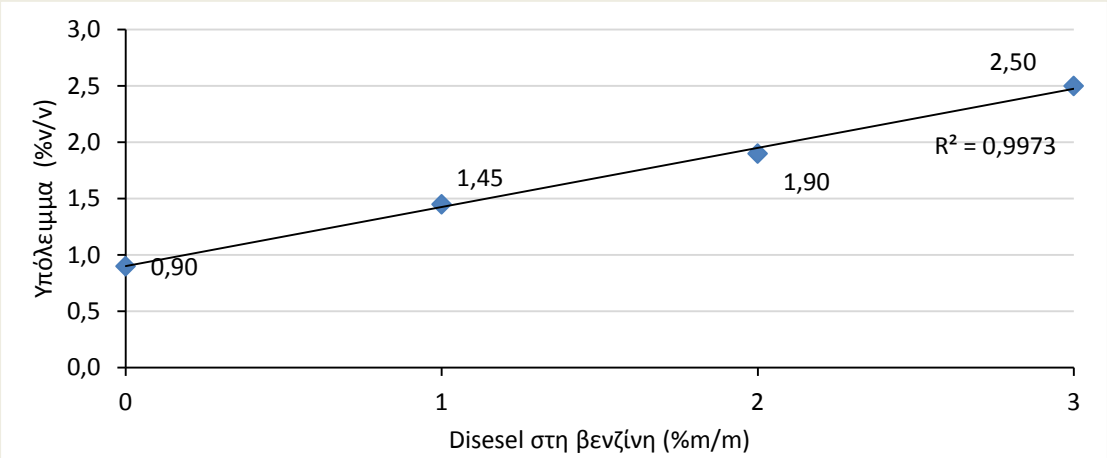
Διάγραμμα 18: T50 T90 T95 FBP Καυσίμου Βάσης No.3

Στα παρακάτω διαγράμματα 19, 20 και 21 για το ΚΒ No.3 συμπεραίνεται ότι:

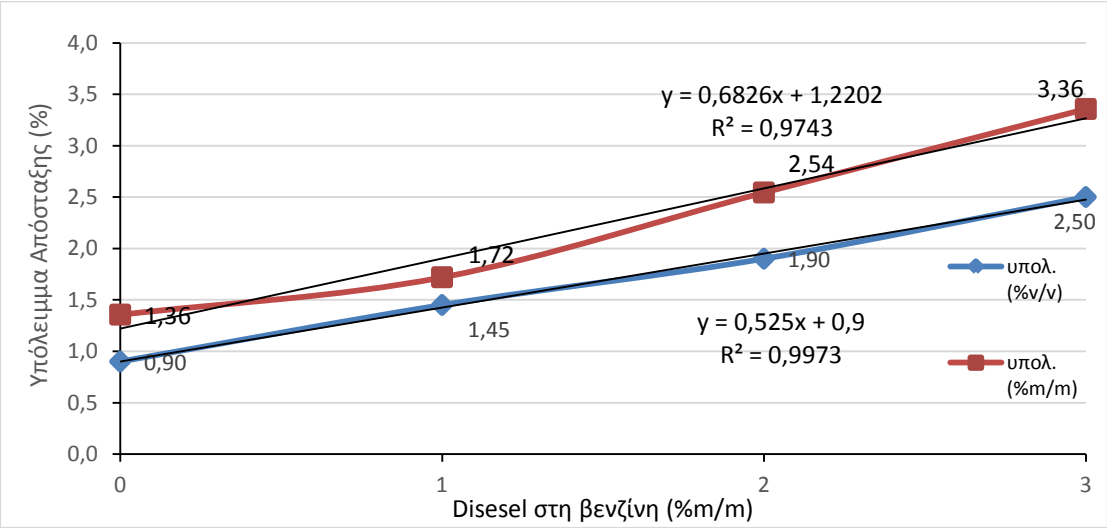
- Για το ΚΒ No.3, η 2% και3% επιμόλυνση βγάζουν ξανά το δείγμα εκτός προδιαγραφής με υπόλειμμα 3,36 %m/m και 2,5 %v/v, αντίστοιχα.
- Η συσχέτιση δεν είναι αρκετά ικανοποιητική στο κατά μάζα με 97,47% αλλά πιο αποδεκτή στο κατά όγκο, με 99,73%.
- Ξανά η κατά όγκο μέτρηση υπολείμματος δίνει καλύτερη συσχέτιση.
- Ξανά, όπως και στα ΚΒ No.1 και ΚΒ No.2 η μέτρηση υπολείμματος αποστακτικής κατά όγκο (με μέθοδο τολουολίου) δίνει σαφώς μικρότερες τιμές υπολείμματος, βγάζοντας όμως μόνο την 3% επιμόλυνση εκτός προδιαγραφής τιμή υπολείμματος, σε αντίθεση με την κατά μάζα που βγάζει και την 2% και την 3%.



Διάγραμμα 19: Υπόλειμμα στον ζυγό (%m/m)



Διάγραμμα 20: Υπόλειμμα αποστακτικής (%v/v)



Διάγραμμα 21: Συσχέτιση υπολείμματος % v/v με % m/m για το ΚΒ No.3

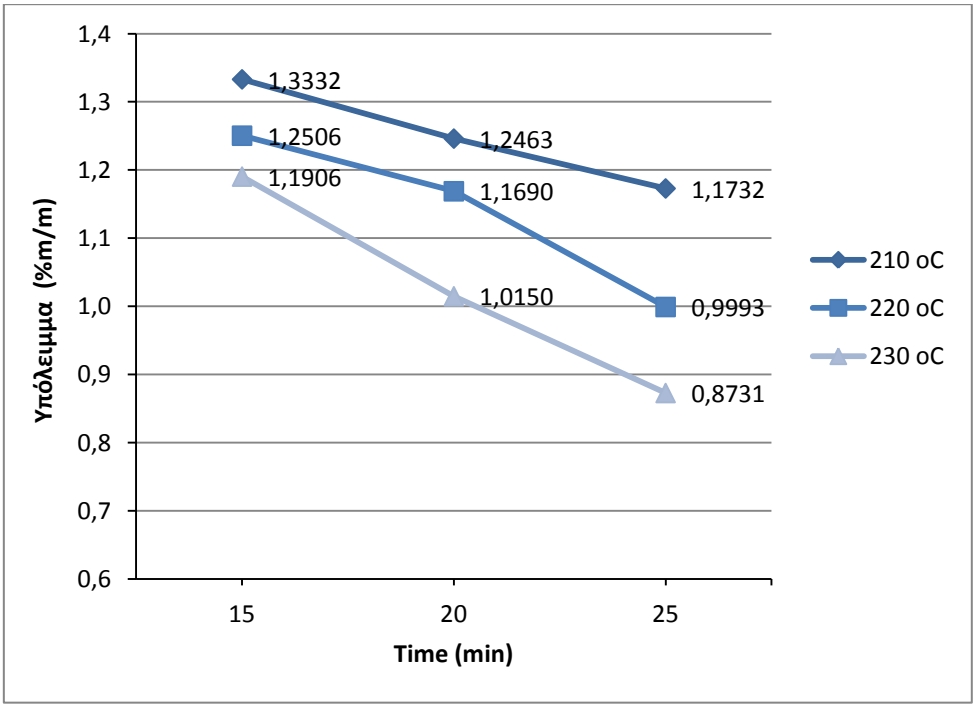
5.2 Αποτελέσματα προτεινόμενης μεθόδου

Σύμφωνα με τη νέα προτεινόμενη μέθοδο υπολογισμού υπολείμματος, το υπόλειμμα της βενζίνης προσδιορίστηκε με ζύγιση, αφού θερμάνθηκε για τρεις διαφορετικούς χρόνους και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Με βάση τα αποτελέσματα από 3 δείγματα αμόλυβδης βενζίνης (95 RON), που μετρήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π., οι συνθήκες για τον προσδιορισμό του υπολείμματος είναι:

- θερμοκρασία θέρμανσης 210 °C , 220 °C και 230 °C
- χρόνους θέρμανσης 15 min, 20 min και 25 min.
- 9 διαφορετικά σετ χρόνου-θερμοκρασίας για κάθε δείγμα
- 9 σετ/δείγμα x 4 επαναλήψεις/σετ x 3 δείγματα + 36 επαναλήψεις diesel = 144 επαναλήψεις συνολικά

Ακολούθως επιχειρείται διερεύνηση για ποιο σετ χρόνου-θερμοκρασίας προκύπτει βέλτιστη συσχέτιση με την πραγματική τιμή υπολείμματος, καθώς και ποιος τρόπος υπολογισμού του υπολείμματος των επιμολυσμένων δειγμάτων πετυχαίνει τα πιο ακριβή αποτελέσματα. Ξεκινώντας από τα καθαρά δείγματα τα διαγράμματα δίνουν τα εξής αποτελέσματα:

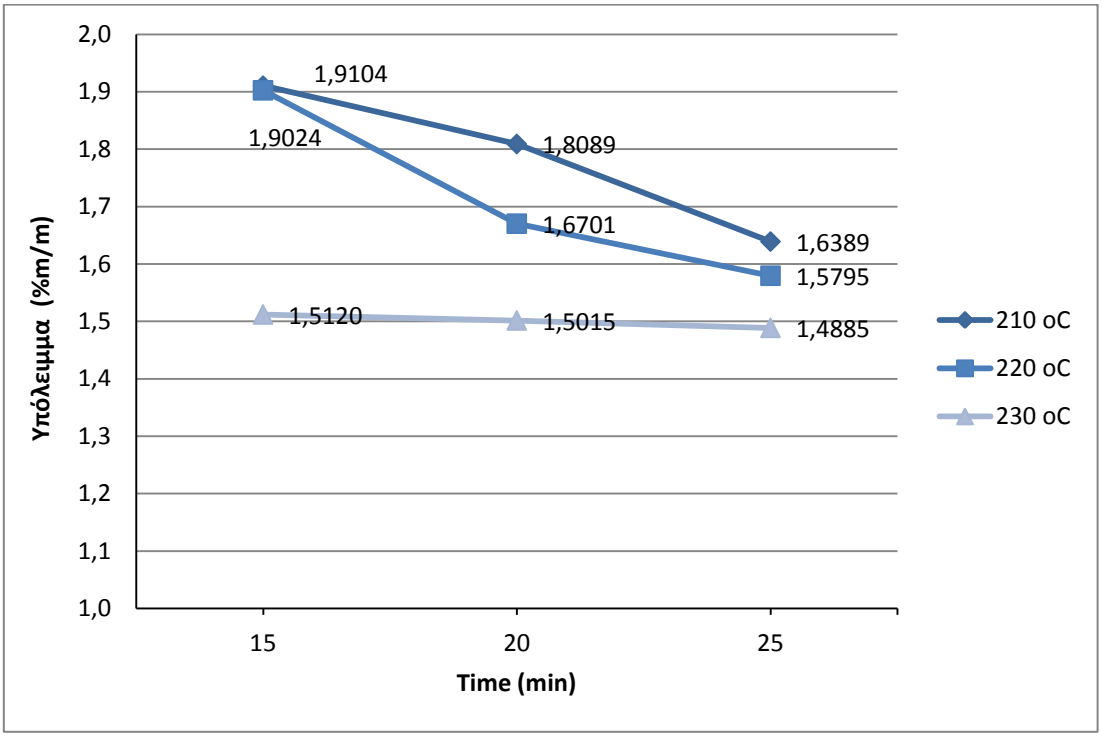
Καύσιμο βάσης No.1



Διάγραμμα 22: Υπόλειμμα ΚΒ1 προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

Στο καθαρό καύσιμο βάσης No.1 είναι ξεκάθαρο από το διάγραμμα 22, ότι μετά τα 15min και για όλους τους χρόνους το υπόλειμμα μειώνεται αισθητά, κατά 0,15 %m/m στους 210 ^{o}C, κατά 0,25 %m/m στους 220 ^{o}C και κατά 0,32%m/m στους 230 ^{o}C. Η μείωση δηλαδή είναι αυξανόμενη από τους 210 ^{o}C προς τους 230 ^{o}C. Επίσης διακρίνεται από το γράφημα ότι στα 15min και για τις τρεις

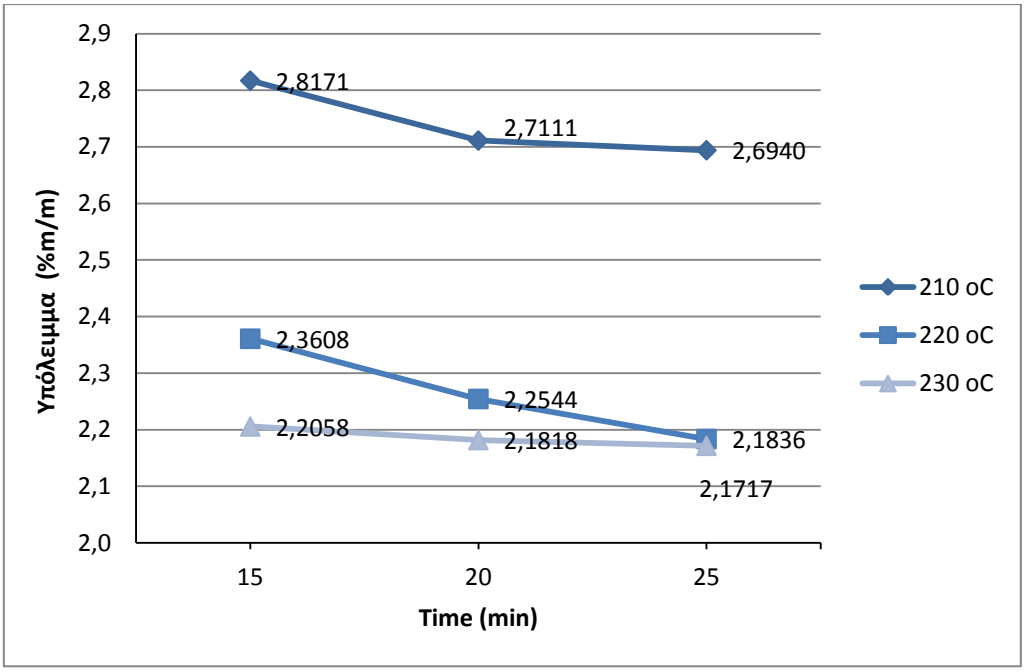
θερμοκρασίες δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή του υπολείμματος, η οποία είναι 0,14 %m/m, στα 20 min 0,23 %m/m και στα 25 min 0,3 %m/m. Δηλαδή, για τους 230 °C και για στα 25 min υπάρχει η μεγαλύτερη μείωση υπολείμματος.



Διάγραμμα 23: Υπόλειμμα ΚΒ1 επιμολ.1% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

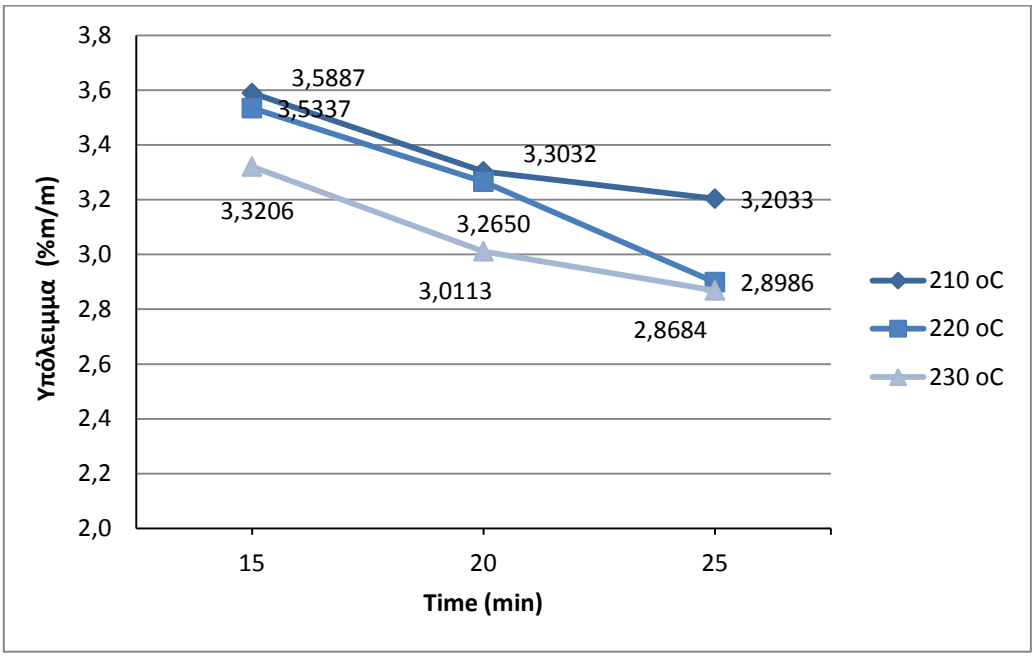
Το ΚΒ No.1 - 1% η βέλτιστη μείωση υπολείμματος διαφαίνεται να επιτυγχάνεται στους 220 °C από τα 15 στα 25 min, όπως προκύπτει από το διάγραμμα 23, με διαφορά σχεδόν 0,32 %m/m. Η θερμοκρασία των 210 °C επιτυγχάνει και αυτή να μειώσει αισθητά το υπόλειμμα κατά 0,27% . Στους 230 °C, ενώ μειώνεται αισθητά το υπόλειμμα σε σχέση με τους 210 °C και 220 °C, δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση από τα 15 στα 25 λεπτά.

Από το διάγραμμα 24 για το ΚΒ No.1 - 2% η βέλτιστη μείωση υπολείμματος διαφαίνεται να επιτυγχάνεται στους 220 °C με διαφορά σχεδόν 0,18 %m/m και είναι σχετικά γραμμική. Η θερμοκρασία των 210 °C δεν επιτυγχάνει να εξαλείψει αρκετά το υπόλειμμα, παραμένοντας στα 2,7 %m/m. Στους 230 °C ενώ μειώνεται αισθητά το υπόλειμμα σε σχέση με τους 210 °C και 220 °C, δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση από τα 15 στα 25, με την τελική τιμή στα 25 min να είναι πολύ κοντά με αυτή των 20 min.



Διάγραμμα 24: Υπόλειμμα ΚΒ1 επιμολ.2% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

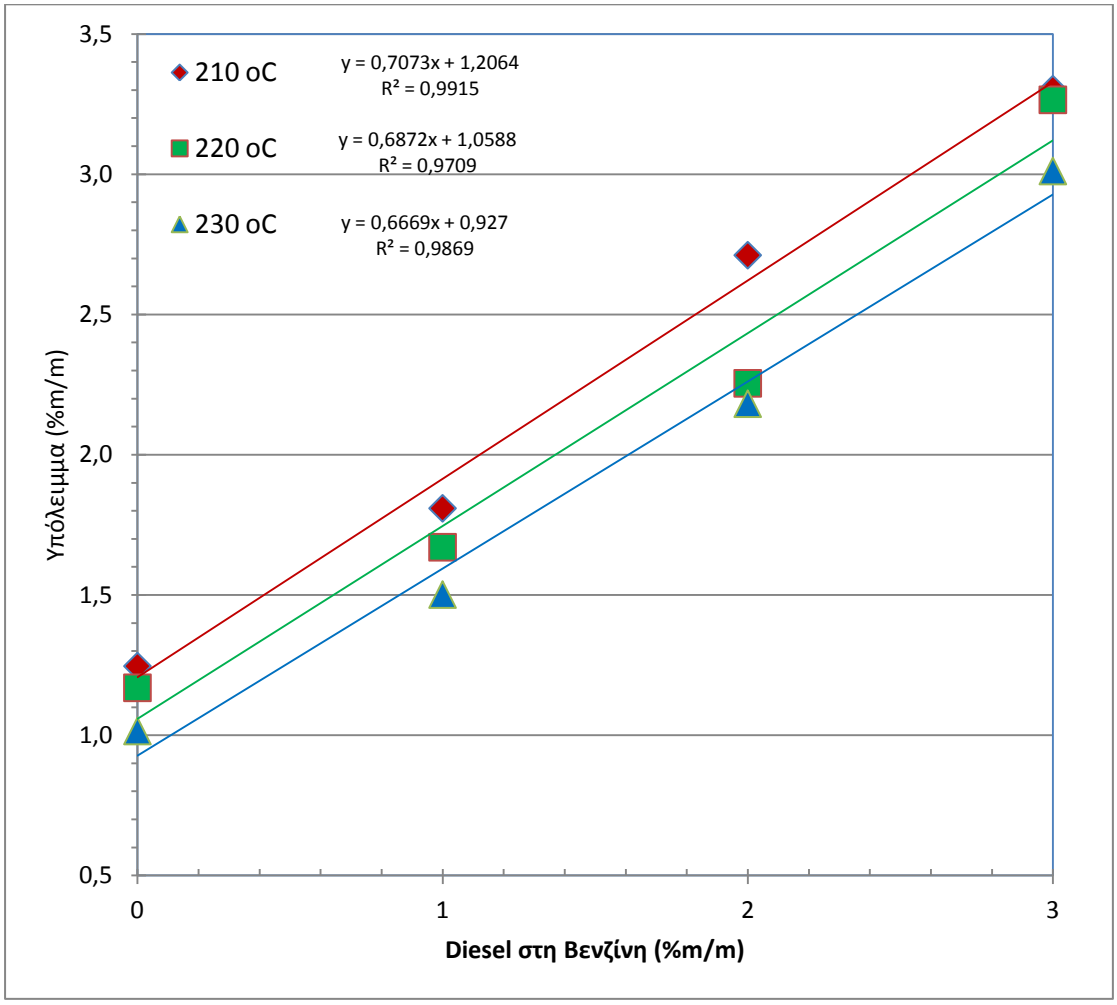
Σο ΚΒ No.1 - 3% η βέλτιστη μείωση υπολείμματος διαφαίνεται να επιτυγχάνεται στους 220 ^{o}C με διαφορά σχεδόν 0,63 %m/m και είναι σχετικά γραμμική, όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 25. Η θερμοκρασία των 210 ^{o}C καταφέρνει στα 20 min να μειώσει αρκετά το υπόλειμμα, αλλά όχι το ίδιο στα 25 min, παραμένοντας στα 2,9 %m/m. Στους 230 ^{o}C ενώ μειώνεται ελαφρώς το υπόλειμμα σε σχέση με τους 210 ^{o}C και 220 ^{o}C, ακολουθεί και αυτό μια σχετικά γραμμική πορεία με την τελική τιμή στα 25 min να είναι πολύ κοντά με αυτή των 20 min, όπως ακριβώς και στο Σο ΚΒ No.1 - 2%. Διακρίνεται δηλαδή ότι η θερμοκρασία των 220 ^{o}C είναι αρκετή.



Διάγραμμα 25: Υπόλειμμα ΚΒ1 επιμολ.3% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

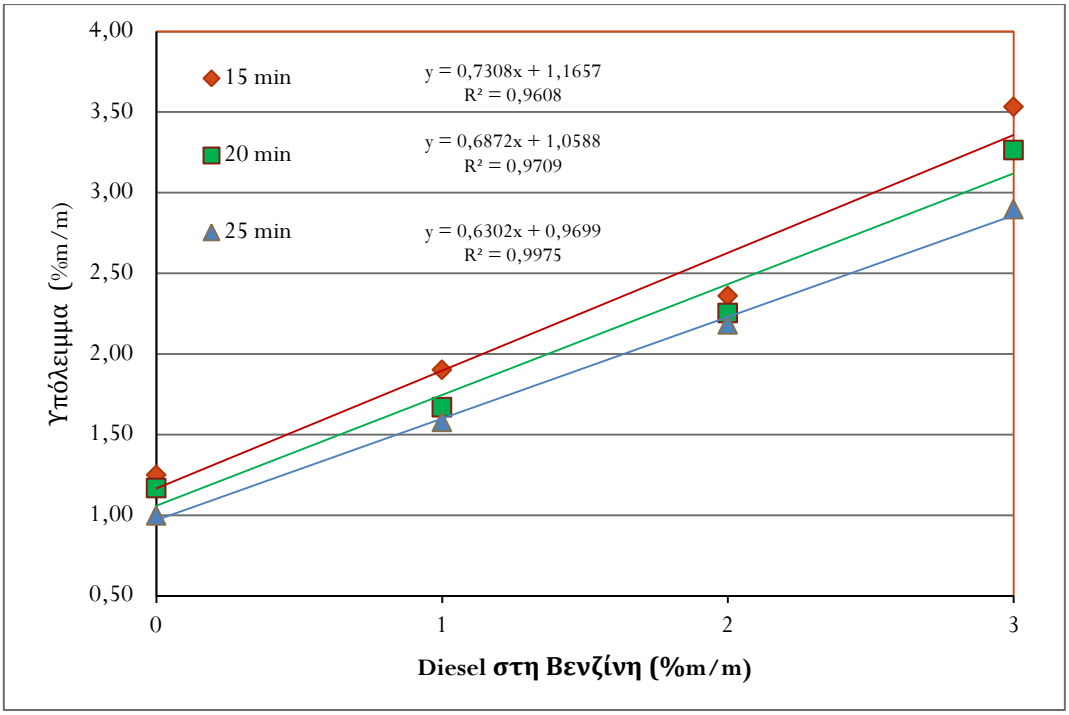
Στα διαγράμματα 26 και 27 κρατώντας μια παράμετρο σταθερή, τον χρόνο ή την θερμοκρασία, επιχειρείται να εξαχθεί συμπέρασμα για την συσχέτιση.

Στο διάγραμμα 26 για τα 20 min και για όλες τις θερμοκρασίες (210, 220, 230 °C) παρατηρείται ότι τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης δίνουν οι 210 °C με R^2=99%, με τους 220 °C να δίνουν τον χειρότερο συντελεστή, R^2=97% και οι 230 °C, έναν ενδιάμεσο R^2=98,69%



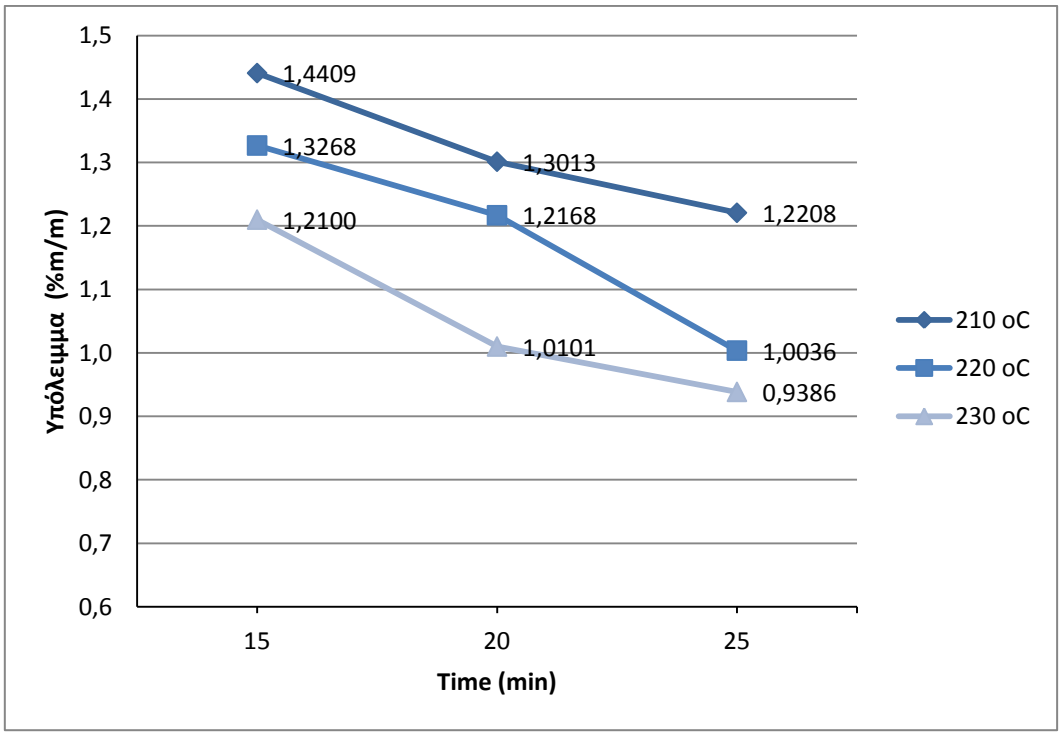
Διάγραμμα 26: ΚΒ1 - Υπόλειμμα στα 20 λεπτά στους 210/220/230 °C (προτειν. μέθοδο)

Στο διάγραμμα 27 για τους 220 °C και για όλους τους χρόνους (15, 20, 25 min), φαίνεται ότι καλύτερη συσχέτιση επιτυγχάνεται από τα 25 min R^2=99,7%, με τα 20 min να δίνουν R^2=97% και τα 15 min R^2=96%



Διάγραμμα 27: ΚΒ1 -Υπόλειμμα στους 220 °C (προτειν. μέθοδο)

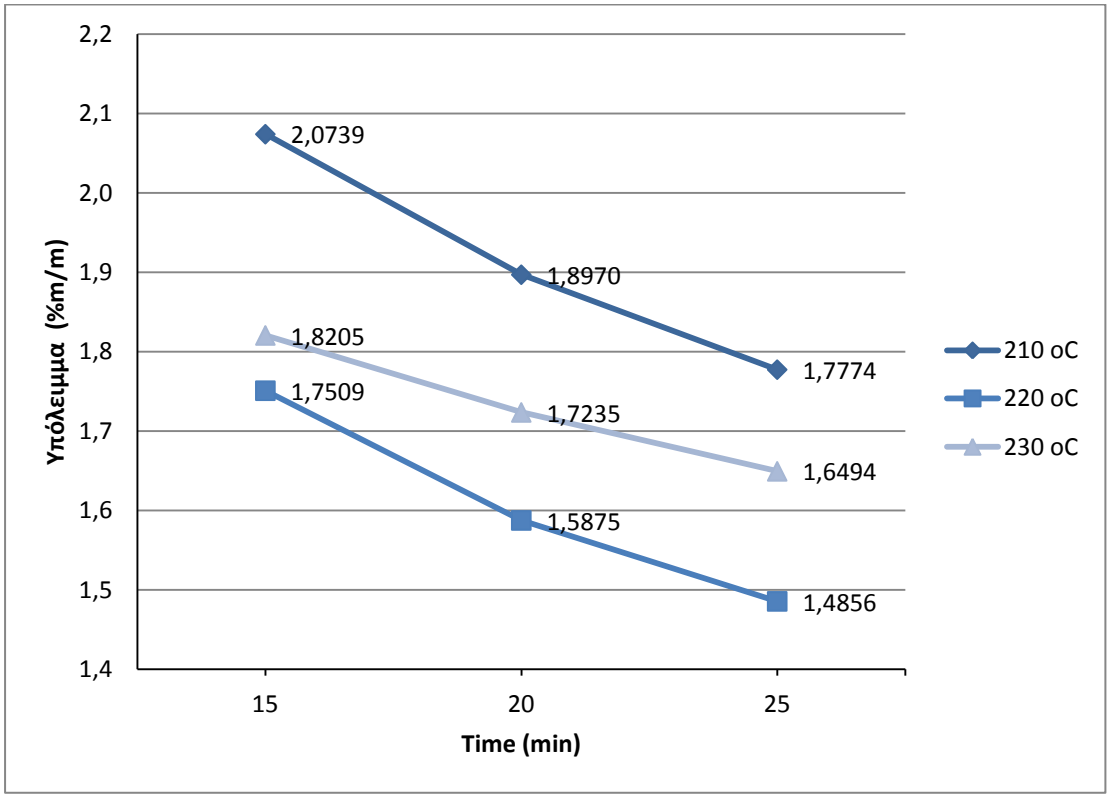
Καύσιμο βάσης No.2



Διάγραμμα 28: Υπόλειμμα ΚΒ2 προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

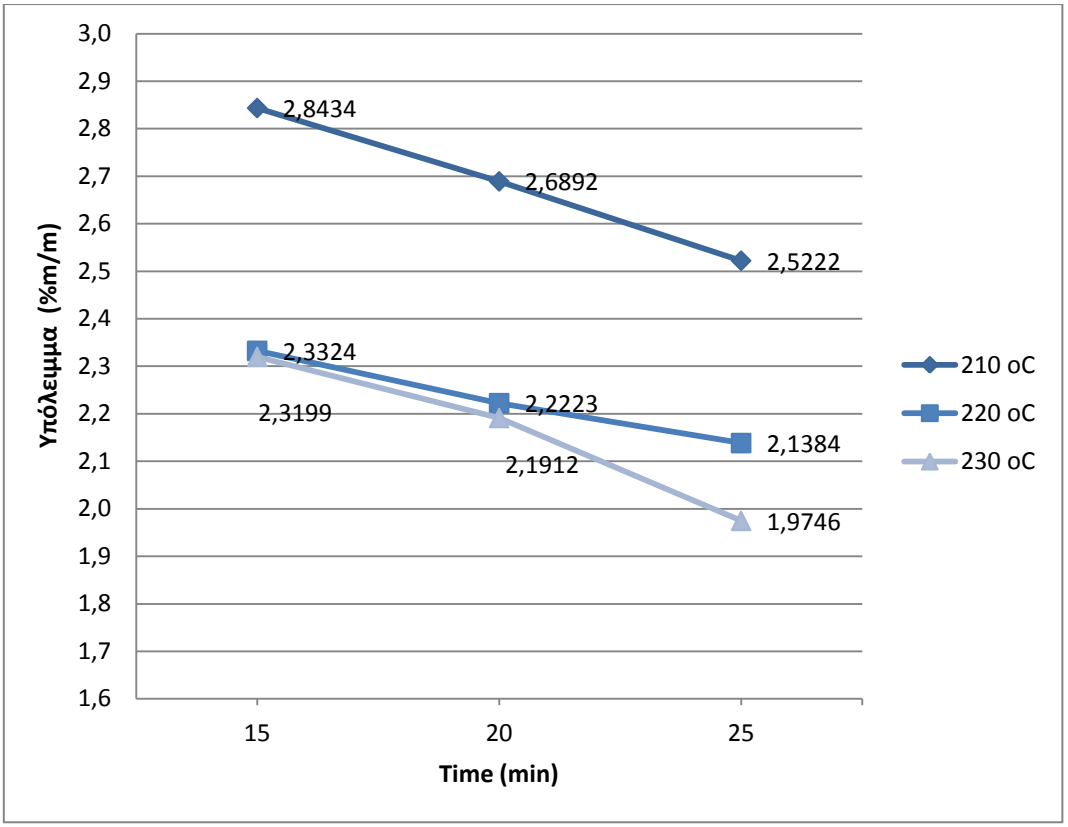
Στο καθαρό καύσιμο βάσης No.2 επίσης παρατηρείται στο διάγραμμα 28, ότι μετά τα 15min και για όλους τους χρόνους το υπόλειμμα μειώνεται αισθητά, κατά 0,22 %m/m στους 210 °C, κατά 0,33 %m/m στους 220 °C και κατά 0,.27%m/m στους 230 °C. Η μείωση δηλαδή είναι μεγαλύτερη από τους 210 °C προς τους 220 °C αλλά μικρότερη στους 230 °C. Προκύπτει έτσι ότι με τους 220 πετυχαίνουμε

καλύτερο αποτέλεσμα στους ίδιους χρόνους. Επίσης διακρίνεται από το γράφημα ότι στα 15min και για τις τρεις θερμοκρασίες παρατηρείται μεταβολή του υπολείμματος, 0,23%m/m, στα 20 min 0,3 %m/m και στα 25 min 0,28 %m/m. Ξανά δηλαδή όπως και στο καθαρό ΚΒ No.1, προκύπτει ότι για τους 220 ^{o}C επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 29: Υπόλειμμα ΚΒ2 επιμολ.1% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

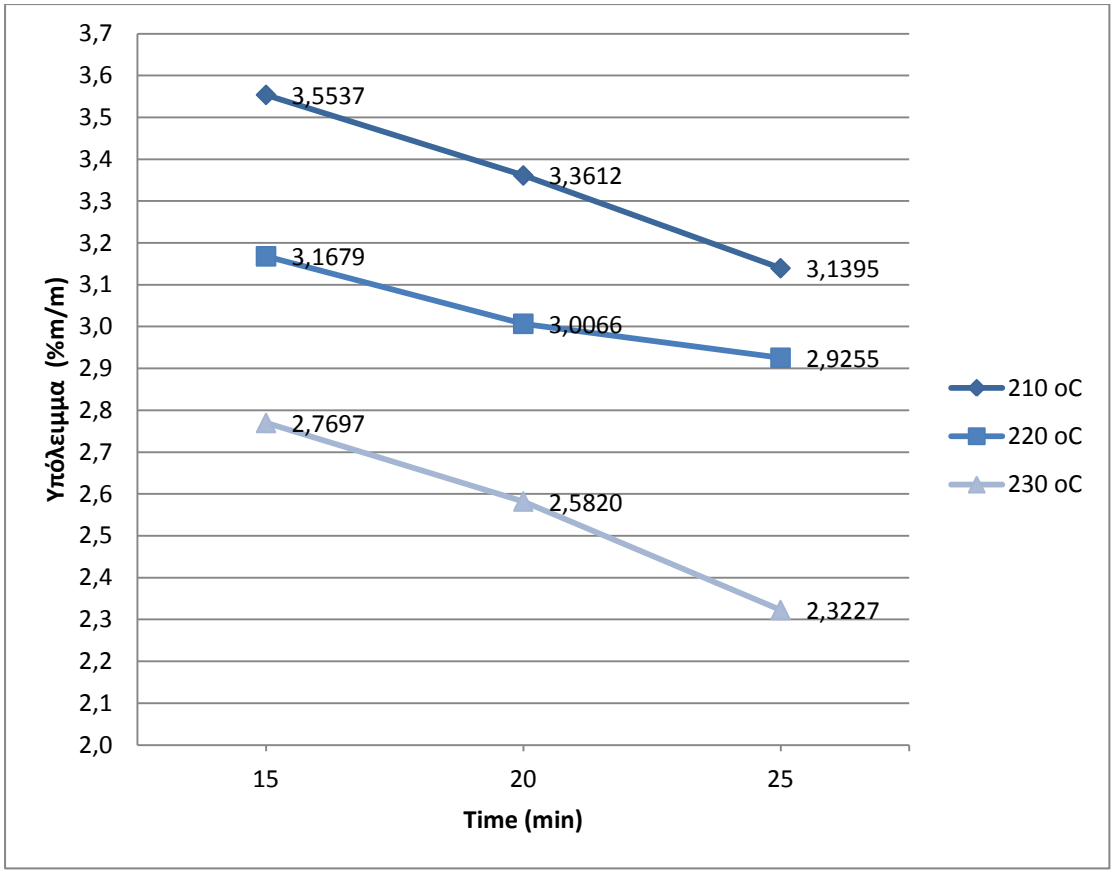
Σο ΚΒ No.2 - 1% και από το διάγραμμα 29 παρατηρείται ότι στα 15 Min οι θερμοκρασίες 220 και 230 ^{o}C δίνουν πολύ κοντινή τιμή υπολείμματος, ενώ στους 210 ^{o}C σημειώνεται ένα αρκετά υψηλότερο υπόλειμμα. Επίσης, στους 220 ^{o}C η μείωση ακολουθεί γραμμική και ομαλή πορεία, αντίθετα με τους 230 ^{o}C που η μείωση είναι απότομη. Εξάλλου, στους 220 ^{o}C η διαφορά είναι 0,17 %m/m , στους 210 ^{o}C 0,33 %m/m και στους 230 ^{o}C 0,265%m/m.



Διάγραμμα 30: Υπόλειμμα ΚΒ2 επιμολ.2% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

Από το διάγραμμα 30 για το ΚΒ No.2 – 2%, ξανά παρατηρούμε την θερμοκρασία των 210 ^{o}C να απέχει αρκετά από τις άλλες δύο, διατηρώντας όμως μια γραμμική σχέση για τους χρόνους παραμονής. Οι θερμοκρασίες των 220 και 230 ^{o}C δίνουν παραπλήσιες τιμές για τα 15 και 20 min, όχι όμως και για τα 25 min, στα οποία οι 230 ^{o}C μειώνουν ακόμα περισσότερα το υπόλειμμα. Συγκεντρωτικά το υπόλειμμα μειώνεται κατά 0,32, 0,2 και 0,35 στους αντίστοιχους χρόνους. Επαναλαμβάνεται η γραμμική μείωση υπολείμματος στους 220 ^{o}C.

Στο διάγραμμα 31 για την περίπτωση του ΚΒ No.2 – 3% διακρίνεται μια σχεδόν γραμμική μείωση υπολείμματος και στις τρεις θερμοκρασίες για τους δεδομένους χρόνους. Στους 210 ^{o}C το υπόλειμμα μειώνεται κατά 0,41%m/m, στους 220 ^{o}C κατά 0,24%m/m και στους 230 ^{o}C κατά 0,45%m/m. Επίσης, σε αντίθεση με άλλα διαγράμματα παρατηρείται μια σχεδόν ομοιόμορφη διαφορά υπολείμματος στα 15 και 20 min και στις τρεις θερμοκρασίες. Τέλος, όπως και σε άλλες περιπτώσεις η θερμοκρασία των 230 μειώνει το υπόλειμμα περισσότερο από τις άλλες δυο θερμοκρασίες και συγκεκριμένα κατά 0,45%m/m.

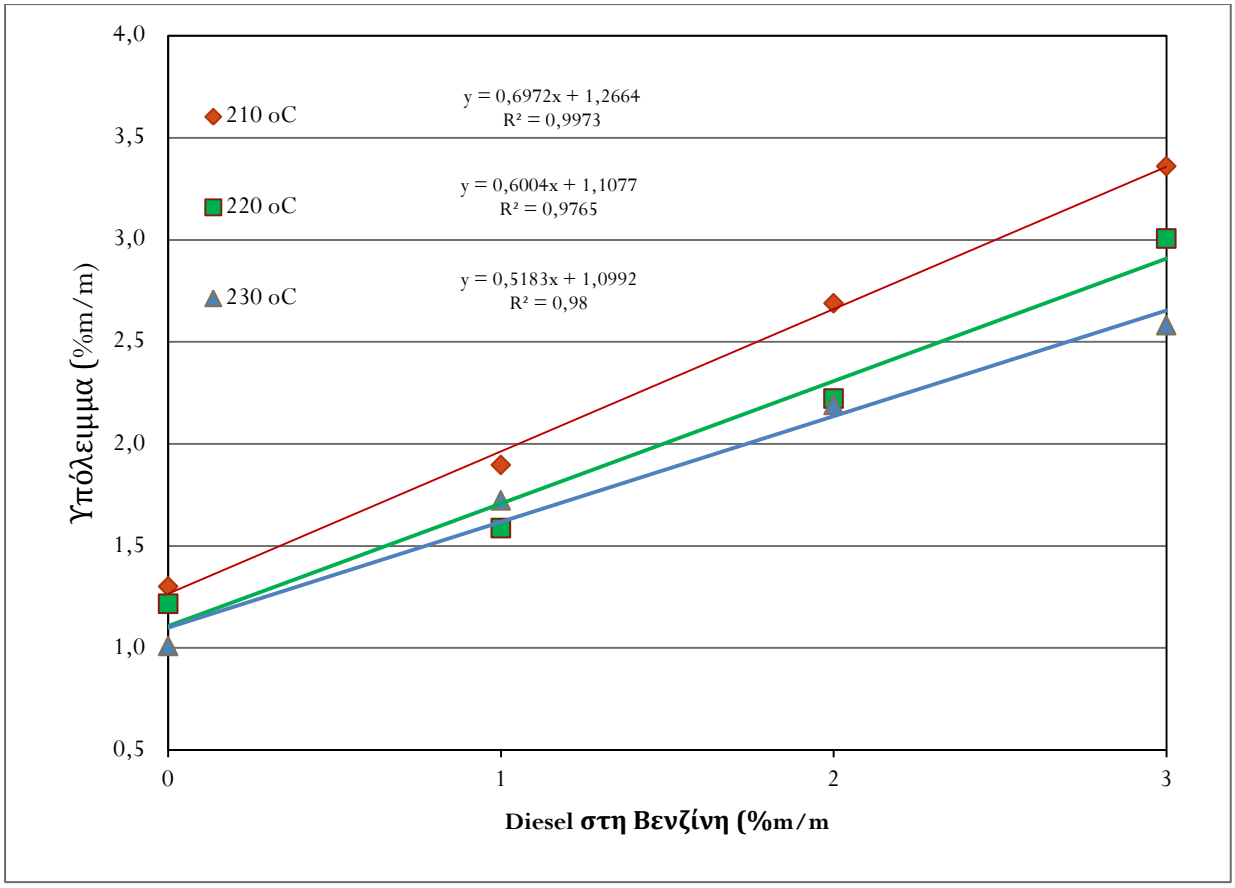


Διάγραμμα 31: Υπόλειμμα ΚΒ2 επιμολ.3% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

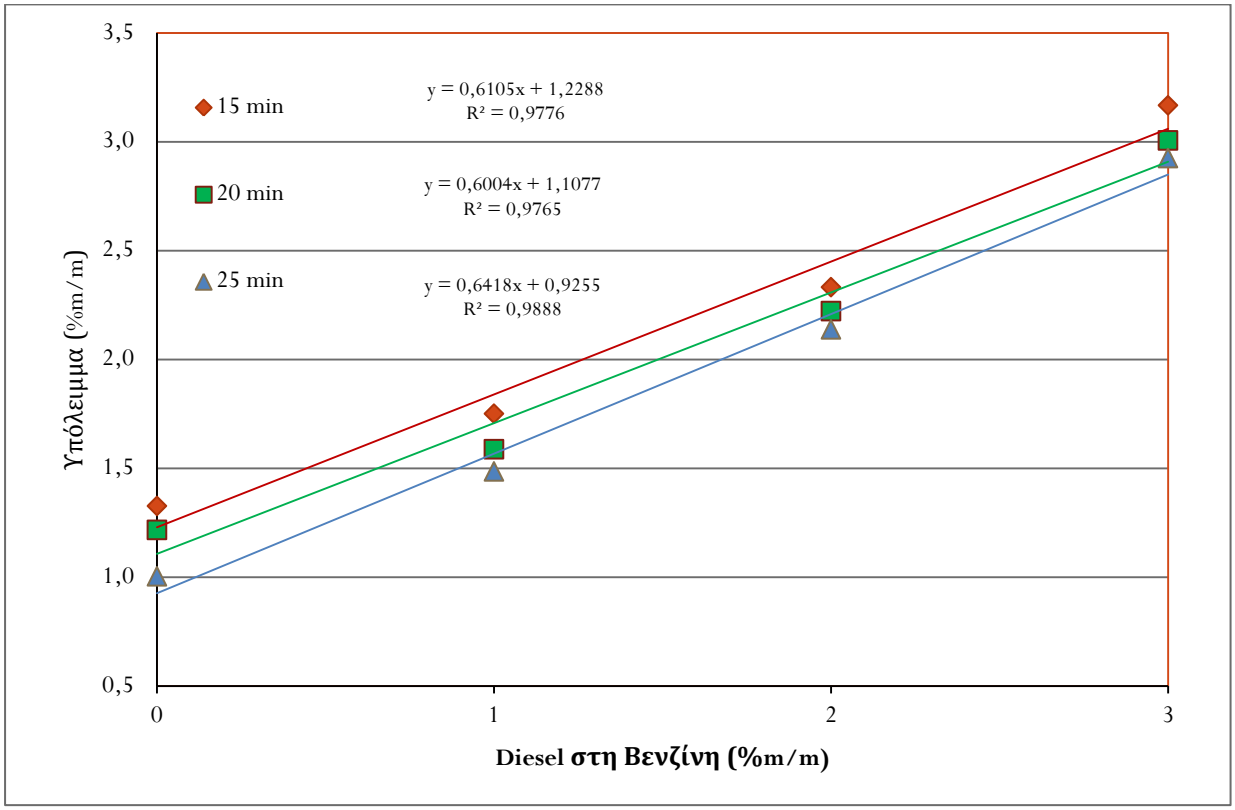
Στα διαγράμματα 32 και 33 κρατώντας μια παράμετρο σταθερή, τον χρόνο ή την θερμοκρασία, επιχειρείται να εξαχθεί συμπέρασμα για την συσχέτιση.

Στο διάγραμμα 32 για τα 20 min και για όλες τις θερμοκρασίες (210, 220, 230 °C) παρατηρείται ότι τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης δίνουν οι 210 °C με R^2=99%, με τους 220 °C να δίνουν τον χειρότερο συντελεστή, R^2=97% και οι 230 °C, έναν ενδιάμεσο R^2=98%

Στο διάγραμμα 33 για τους 220 °C και για όλους τους χρόνους (15, 20, 25 min), φαίνεται ότι καλύτερη συσχέτιση επιτυγχάνεται από τα 25 min R^2=99,7%, με τα 20 min και τα 15 min να δίνουν κοινό στα R^2=97%.



Διάγραμμα 32: ΚΒ2 - Υπόλειμμα στα 20 λεπτά στους 210/220/230 °C (προτειν. μέθοδο)

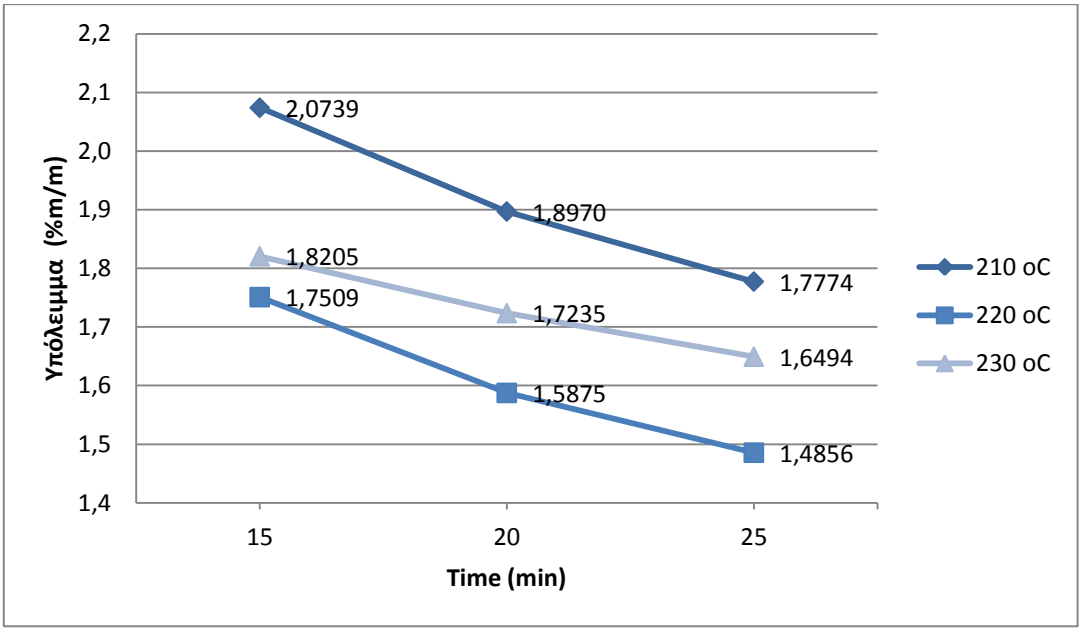


Διάγραμμα 33: ΚΒ2 - Υπόλειμμα στους 220 °C (προτειν. μέθοδο)

Καύσιμο βάσης No.3

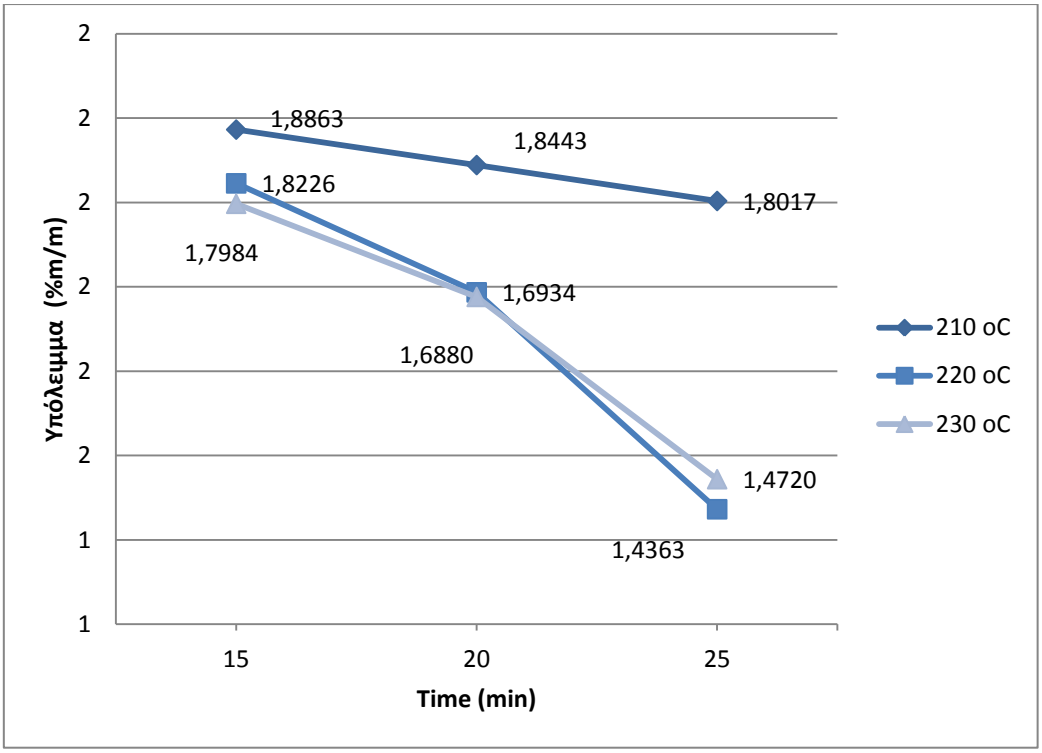
Από το διάγραμμα 34 προκύπτει ότι για το καθαρό καύσιμο βάσης No.3 και μετά τα 15min και για όλους τους χρόνους το υπόλειμμα μειώνεται αισθητά, κατά 0,3 %m/m στους 210 ^{o}C, κατά 0,17 %m/m στους 220 ^{o}C και κατά 0,.265 %m/m στους 230 ^{o}C. Η μείωση δηλαδή είναι μεγαλύτερη για τους 210 ^{o}C από ότι στους 220 ^{o}C και στους 230 ^{o}C, με τους 230 ^{o}C να δίνουν τη μικρότερη μείωση υπολείμματος. Προκύπτει δηλαδή ότι οι 210 ^{o}C είναι ικανοί να μειώσουν αρκετά το υπόλειμμα.

Επίσης διακρίνεται από το γράφημα ότι στα 15min και για τις τρεις θερμοκρασίες παρατηρείται μεταβολή του υπολείμματος 0,324%m/m, στα 20 min 0,31 %m/m και στα 25 min 0,26 %m/m. Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι, όπως και στα προηγούμενα καθαρά δείγματα βενζίνης επιτυγχάνεται ικανοποιητική μείωση υπολείμματος για τους 220 ^{o}C και 20 min, η οποία είναι ελάχιστα μικρότερη από ότι στους 210 ^{o}C και 15 min.



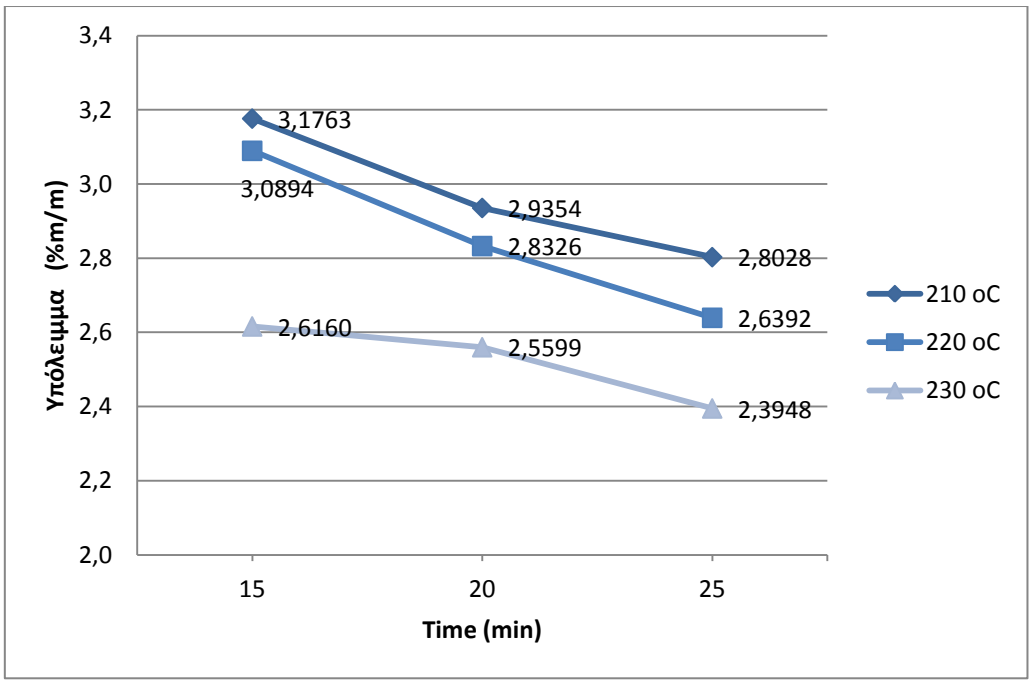
Διάγραμμα 34: Υπόλειμμα ΚΒ3 προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

Στο διάγραμμα 35 για το ΚΒ 3 – 1% διαφαίνεται μια ομοιόμορφη μείωση υπολείμματος για τις θερμοκρασίες 220 και 230 ^{o}C και μάλιστα και αρκετά κοντινές τιμές, με συνολική μείωση 0,39%m/m και 0,37 αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι ότι στους 220 ^{o}C στα 25 min το υπόλειμμα μειώθηκε περισσότερο από ότι στους 230 ^{o}C, αλλά και τα δύο παρουσιάζοντας μεγάλη τυπική απόκλιση σ^2=0,08, οπότε δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.

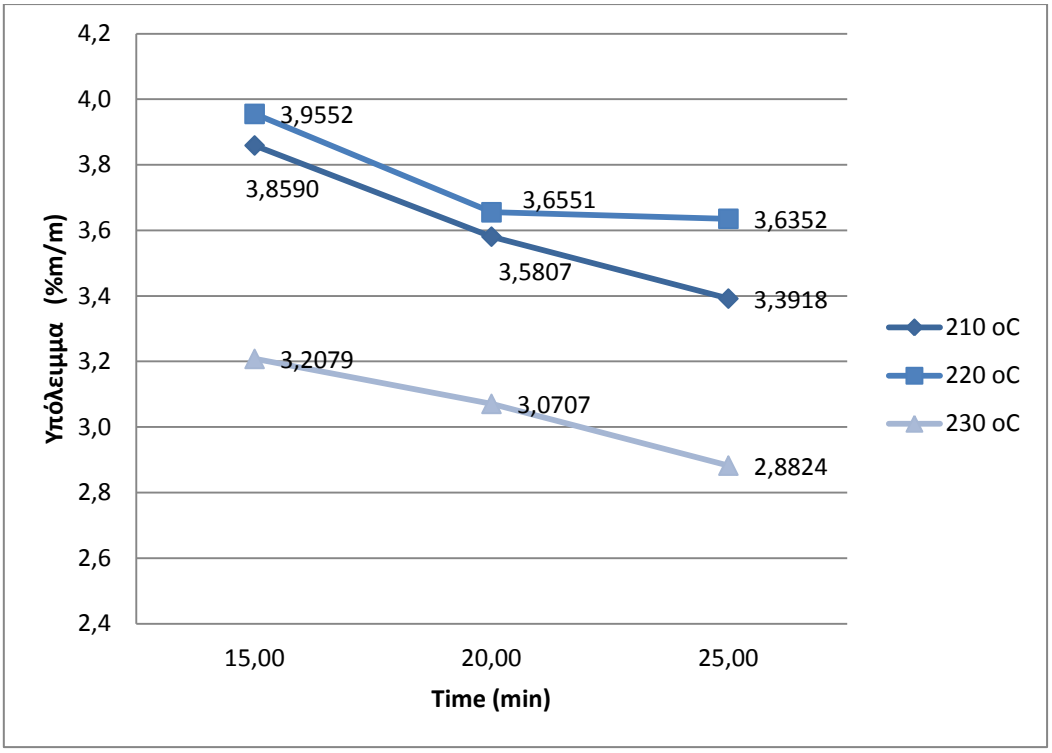


Διάγραμμα 35: Υπόλειμμα ΚΒ2 επιμολ.1% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

Στο διάγραμμα 36 για το ΚΒ3 – 2% εμφανίζεται μια γραμμική μείωση υπολείμματος για τους 220 ^{o}C κατά 0,46%m/m, από τα 15 στα 25 λεπτά. Στους 230 ^{o}C η μείωση είναι πολύ μικρή από τα 15 στα 20 λεπτά, αλλά στα 25 μειώνεται κατά 0,16%m/m. Για άλλη μία περίπτωση, η μείωση στους 220 ^{o}C ακολουθεί την πιο ομοιόμορφη πορεία.



Διάγραμμα 36: Υπόλειμμα ΚΒ3 επιμολ.2% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)



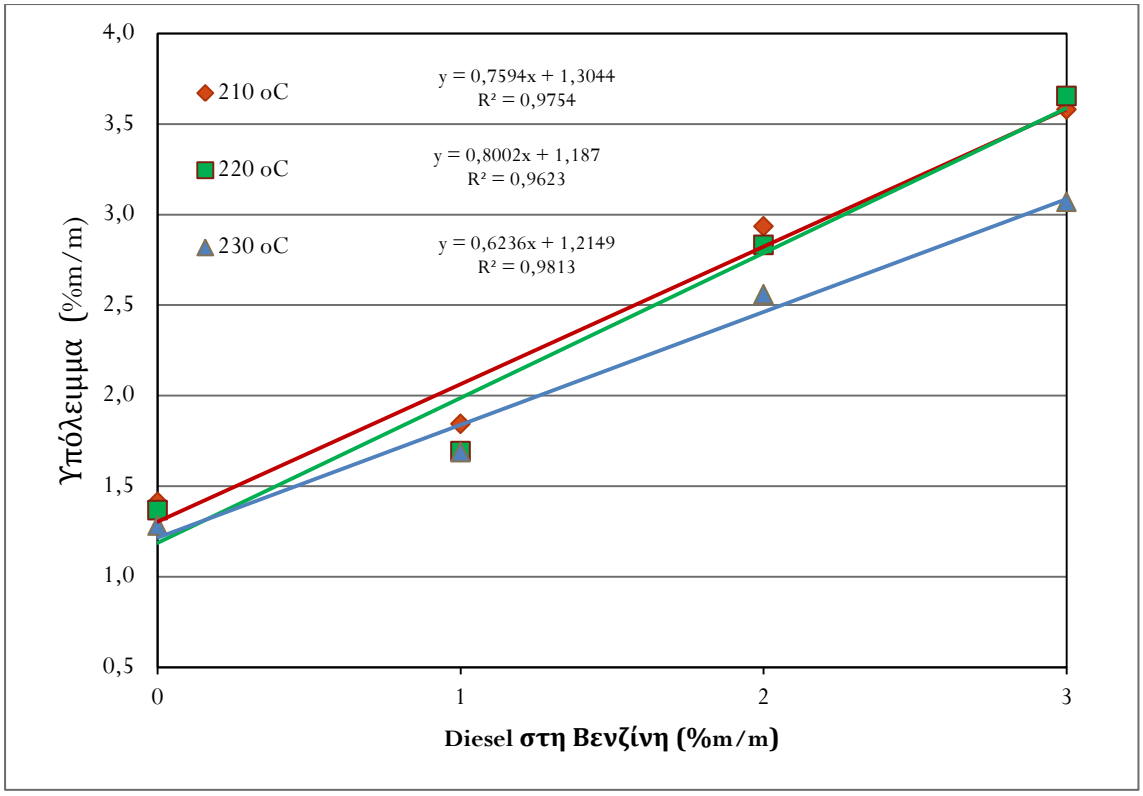
Διάγραμμα 37: Υπόλειμμα ΚΒ3 επιμολ.3% προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

Στο παραπάνω διάγραμμα 37, για άλλη μία περίπτωση συναντάμε ομοιόμορφη, γραμμική μείωση στους 220 ^{o}C κατά 0,47%m/m, με τους 230 ^{o}C να μειώνουν πολύ το υπόλειμμα σε σχέση με τις μειώσεις που δίνουν οι 210 και 220 ^{o}C, και συγκεκριμένα κατά 0,65%m/m από αυτό των 220 στα 15min. Στους 210 ^{o}C επίσης, από τα 20 στα 25 λεπτά η μείωση είναι αμελητέα.

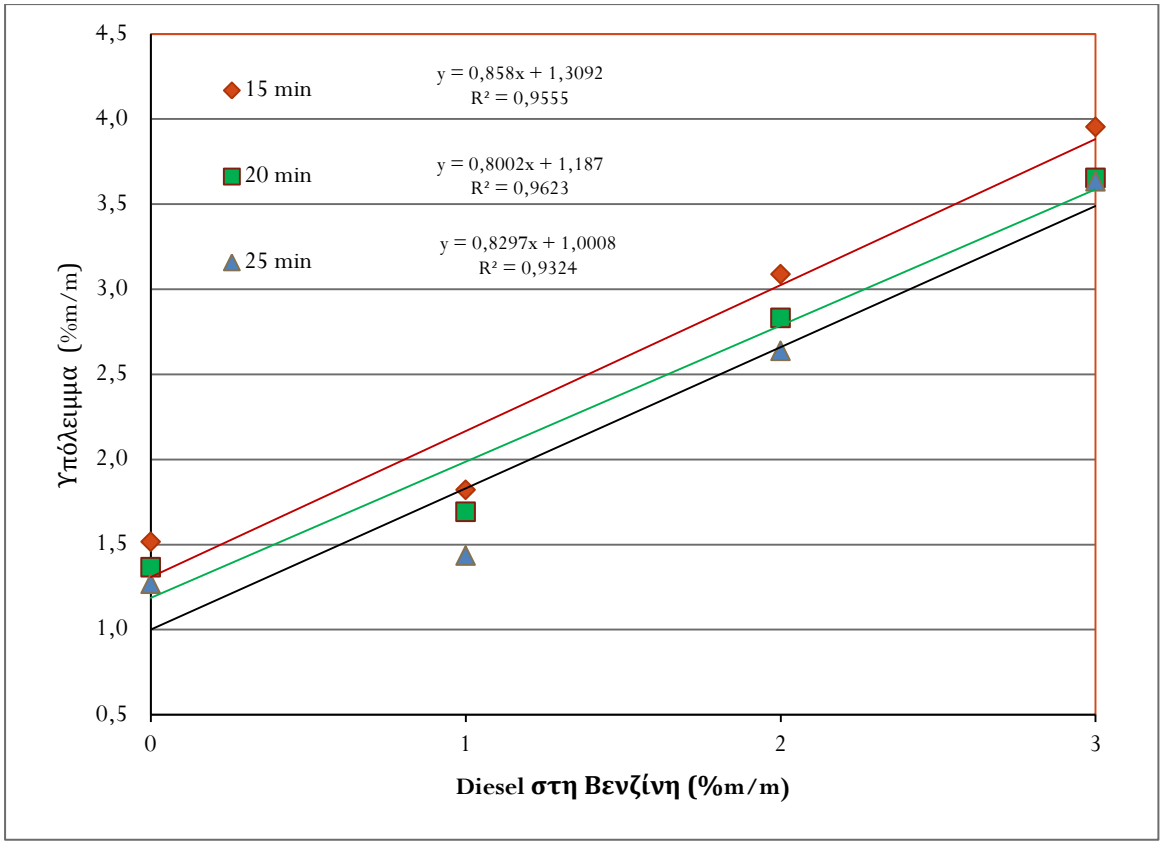
Στα διαγράμματα 38 και 39 κρατώντας μια παράμετρο σταθερή, τον χρόνο ή την θερμοκρασία, επιχειρείται να εξαχθεί συμπέρασμα για την συσχέτιση υπολογισμού υπολείμματος στους δεδομένους χρόνους και θερμοκρασίες.

Στο διάγραμμα 32 για τα 20 min και για όλες τις θερμοκρασίες (210, 220, 230 °C) παρατηρείται ότι τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης δίνουν οι 230 °C με R^2=98%, με τους 220 °C να δίνουν τον χειρότερο συντελεστή, R^2=96% και οι 220 °C, έναν ενδιάμεσο R^2=97%

Στο διάγραμμα 33 για τους 220 °C και για όλους τους χρόνους (15, 20, 25 min), φαίνεται ότι καλύτερη συσχέτιση επιτυγχάνεται από τα 20 min με R^2=96,2%, με τα 15 min και τα 25 min να δίνουν R^2=95% και 93%, αντίστοιχα.



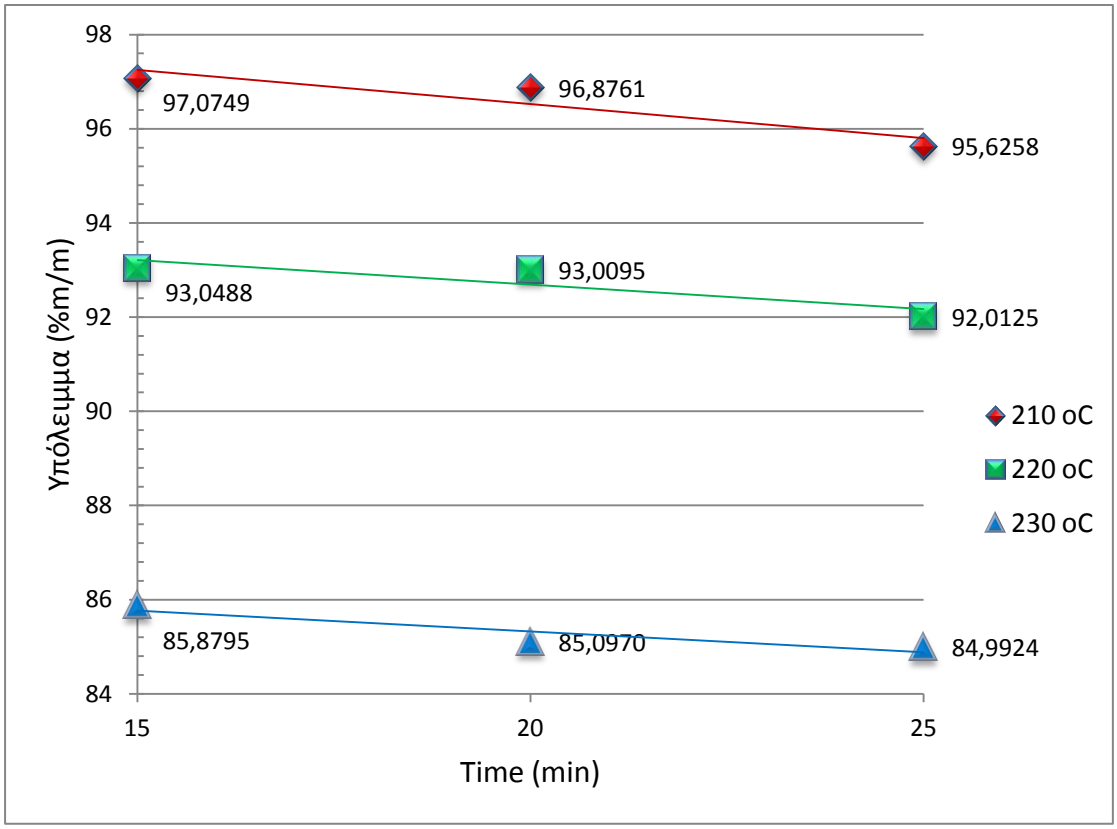
Διάγραμμα 38: ΚΒ3 - Υπόλειμμα στα 20 λεπτά στους 210/220/230 °C (προτειν. μέθοδο)



Διάγραμμα 39: ΚΒ3 - Υπόλειμμα στους 220 °C (προτειν. μέθοδο)

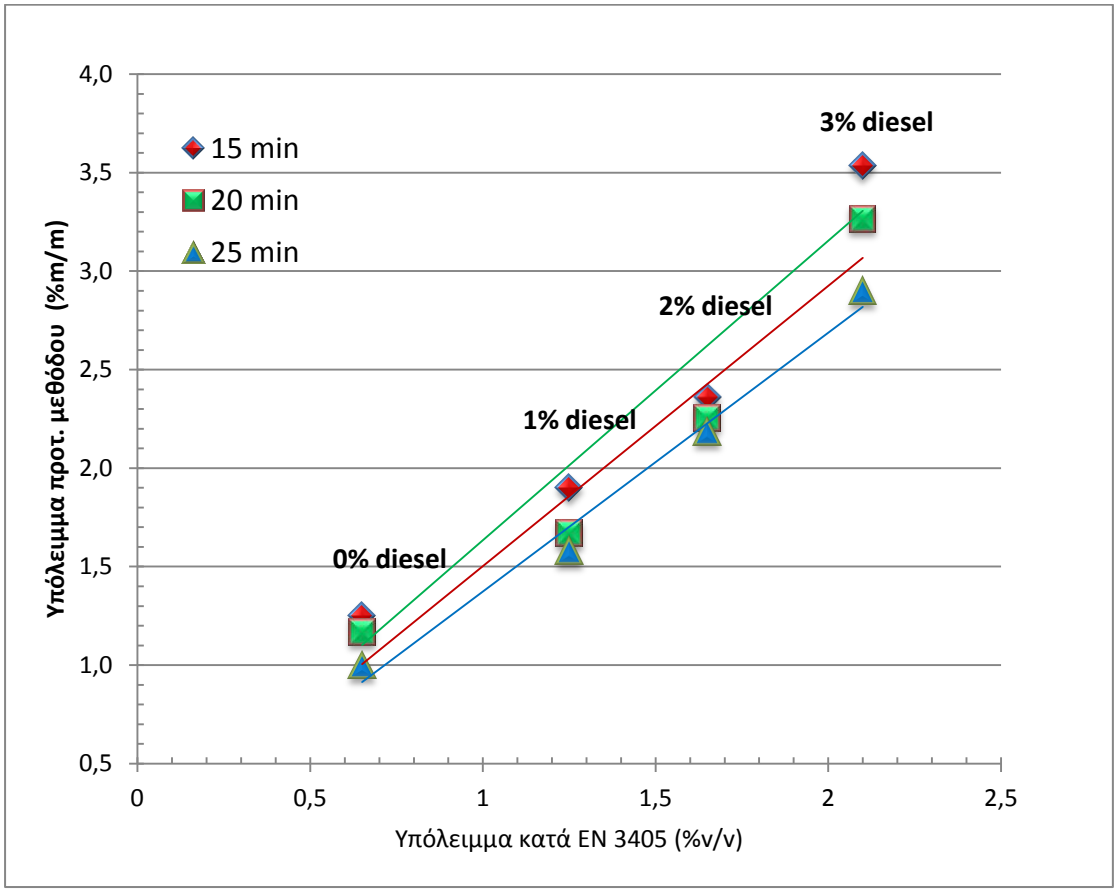
Στο diesel κίνησης που χρησιμοποιήθηκε για τις επιμολύνσεις των βενζινών ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς πειραματική διαδικασία υπολογισμού υπολείμματος.

Στις θερμοκρασίες 210 °C και 220 °C το ποσοστό εξάτμισης κυμαίνεται από 3%m/m έως 8%m/m, ενώ στους 230 °C σταθερά στο 15%, από το οποίο συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασία των 230 °C δεν συνίσταται για τον εντοπισμό βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη, καθώς αυξάνονται οι απώλειες βαρύτερων συστατικών λόγω εξάτμισης, καθιστώντας έτσι δυσχερέστερο τον εντοπισμό της επιμόλυνσης με βαρύτερα συστατικά. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο διάγραμμα 40.



Διάγραμμα 40: Υπόλειμμα Diesel προς χρόνο (προτειν. μέθοδο)

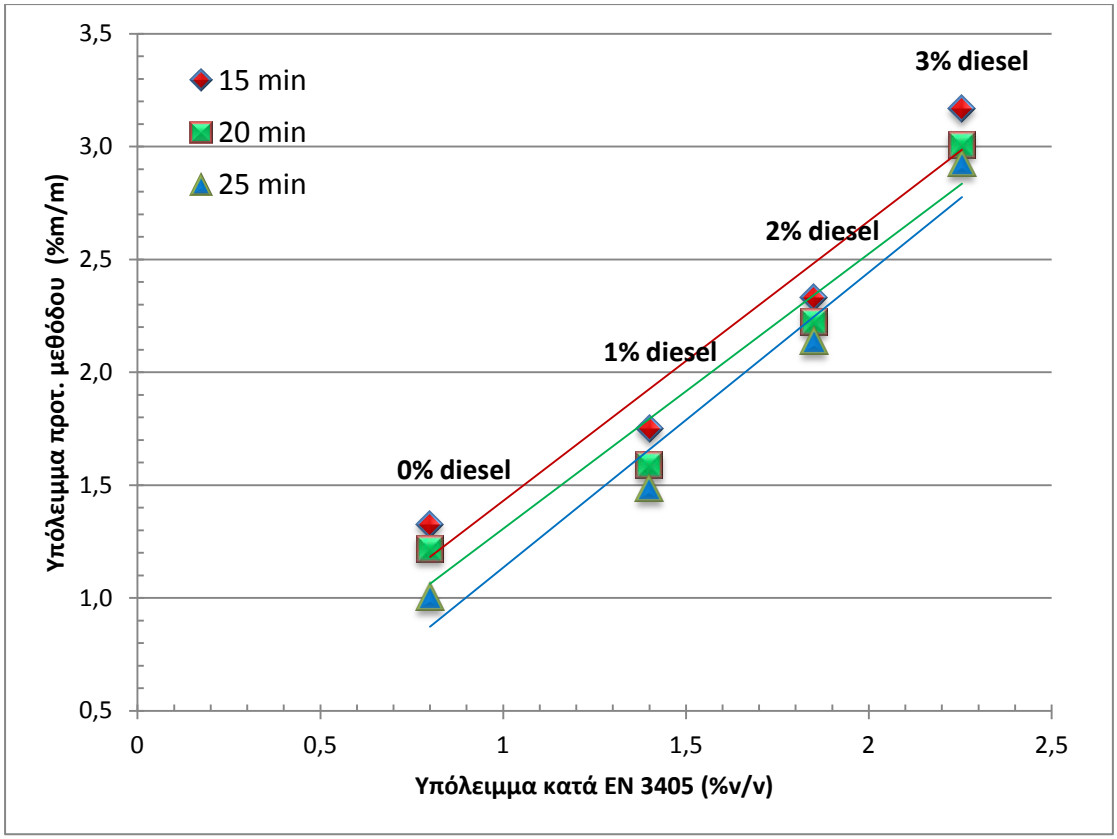
5.3 Συσχέτιση προτεινόμενης μεθόδου με πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405



Διάγραμμα 41: KB1 - Υπόλειμμα στους 220 °C (προτειν. μέθοδο ως προς EN3405)

Το Διάγραμμα 41 για το καύσιμο βάσης No.1, όπου συσχετίζεται το υπόλειμμα της προτεινόμενης μεθόδου με το υπόλειμμα της EN 3405 κατά μάζα στους 220 °C, μας δείχνει πως το υπόλειμμα της πρότυπης μεθόδου είναι αρκετά μικρότερο από αυτό της προτεινόμενης. Όμοια ευρήματα έχουμε και αν αντιπαρατάξουμε το υπόλειμμα της νέας μεθόδου με την κατά όγκο μέτρηση υπολείμματος της EN 3405.

Το συμπέρασμα δικαιολογείται ότι στη πρότυπη μέθοδο EN 3405 ο όγκος του δείγματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος, ο κλασματήρας είναι μόνο μιας βαθμίδας και ο βρασμός λαμβάνει χώρα σε όλη τη μάζα του δείγματος, τα πτητικά συμπαρασύρουν προς τα πάνω βαρύτερα συστατικά, καθώς εξατμίζονται, καταλήγοντας έτσι ως απώλειες και λαμβάνοντας ένα υπόλειμμα πολύ χαμηλότερο από το αναμενόμενο. Με την προτεινόμενη μέθοδο, ο στενός λαιμός του φιαλιδίου δυσχεραίνει την διαφυγή βαρύτερων συστατικών κατά το βρασμό, και έτσι τα αναγκάζει να υγροποιηθούν.

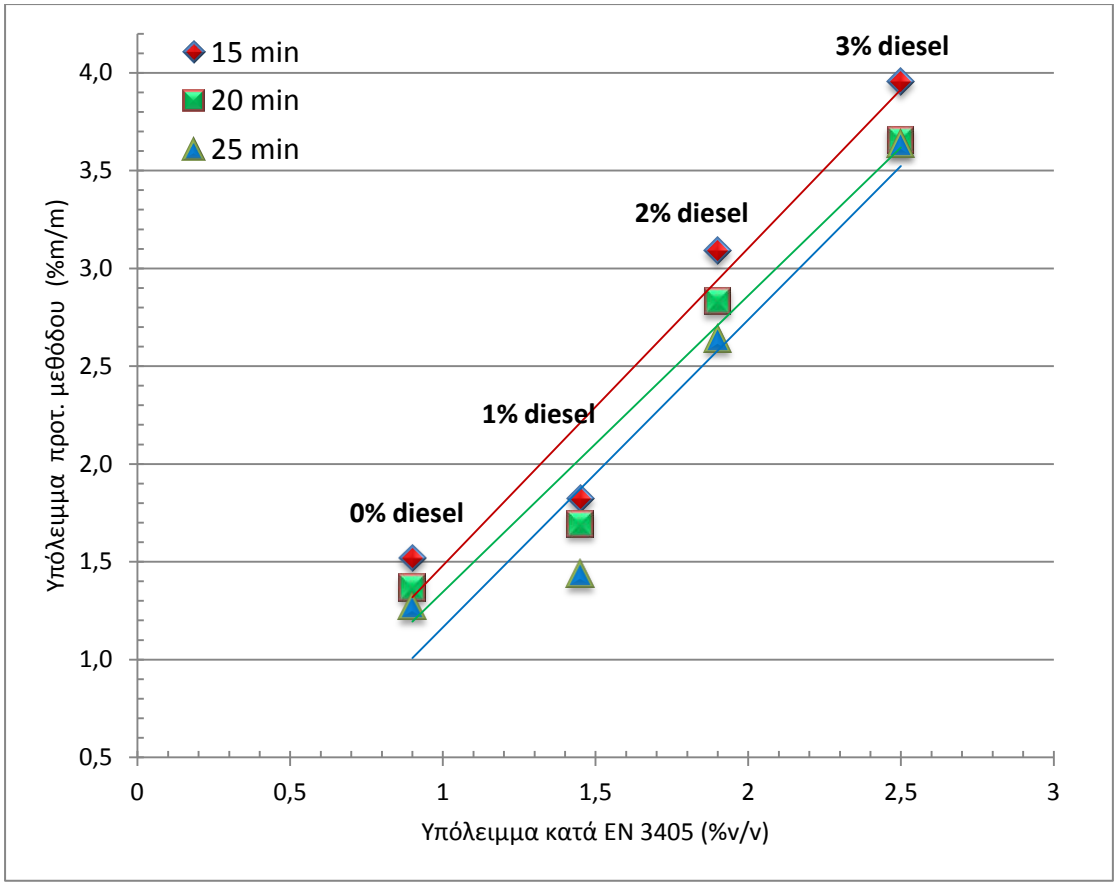


Διάγραμμα 42: ΚΒ2 - Υπόλειμμα στους 220 °C (προτειν. μέθοδο ως προς EN3405)

Στο διάγραμμα 42 για το καύσιμο βάσης No.2 στους 220 °C ξανά προκύπτει ότι η πρότυπη μέθοδος αδυνατεί να επιτύχει την αυξημένη τιμή υπολείμματος, αλλά οι συσχετίσεις σε όλους τους χρόνους δεν είναι ικανοποιητικές, οπότε δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα για τον βέλτιστο χρόνο υπολογισμού υπολείμματος.

Στο παρακάτω διάγραμμα 43 για το καύσιμο βάσης No.3 στους 220 °C προκύπτει ότι:

- Το ΚΒ No.3 είναι βαρύτερο ως προς τα άλλα δύο.
- Ξανά η προτεινόμενη μέθοδος αποκαλύπτει μεγαλύτερες τιμές υπολείμματος
- Επιτυγχάνεται πολλή καλή συσχέτιση στα 20 min στους 220 °C



Διάγραμμα 43: KB3 - Υπόλειμμα στους 220 °C (προτειν. μέθοδο ως προς EN3405)

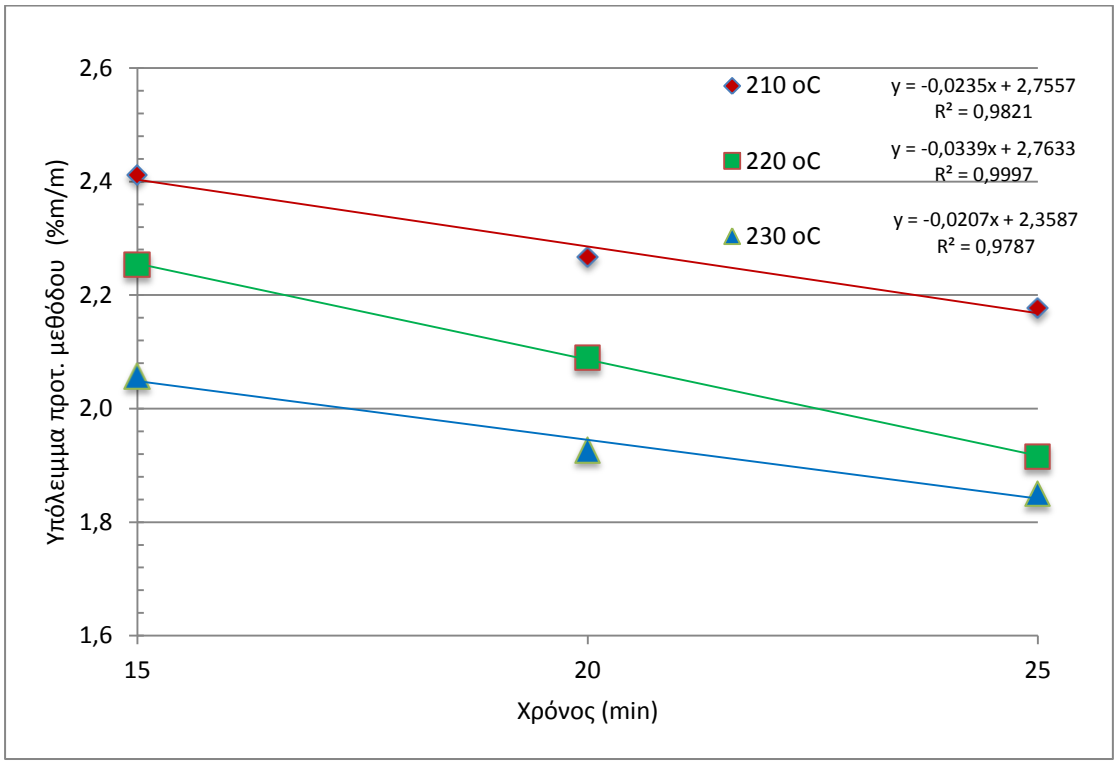
5.4 Μέσοι όροι υπολείμματος προτεινόμενης μεθόδου

Οι μέσοι όροι της καθαρής βενζίνης και των επιμέρους επιμολύνσεων του κάθε καυσίμου βάσης σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες και σε 3 χρόνους καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα, μαζί με τις τιμές της τυπικής απόκλισης των μετρήσεων.

KB#1			
T \ min	15min	20min	25min
210	2,4123 ± 0,212	2,2674 ± 0,084	2,1773 ± 0,048
220	2,2538 ± 0,113	2,0896 ± 0,069	1,9152 ± 0,072
230	2,0572 ± 0,071	1,9274 ± 0,074	1,8504 ± 0,084

Πίνακας 4: Μέσος όρος υπολείμματος και τυπική απόκλιση του KB No.1 σε όλες τις συνθήκες

Από το παρακάτω διάγραμμα 44 για το KB No.1 προκύπτει μια πολύ καλή συσχέτιση της προτεινόμενης μεθόδου για τους 220 ^{o}C στους 3 χρόνους με αμέσως καλύτερη αυτή των 210 ^{o}C και με χειρότερη των 230 ^{o}C, υποδεικνύοντας ίσως έτσι ότι αποτελεί μεγάλο χρόνο παραμονής.

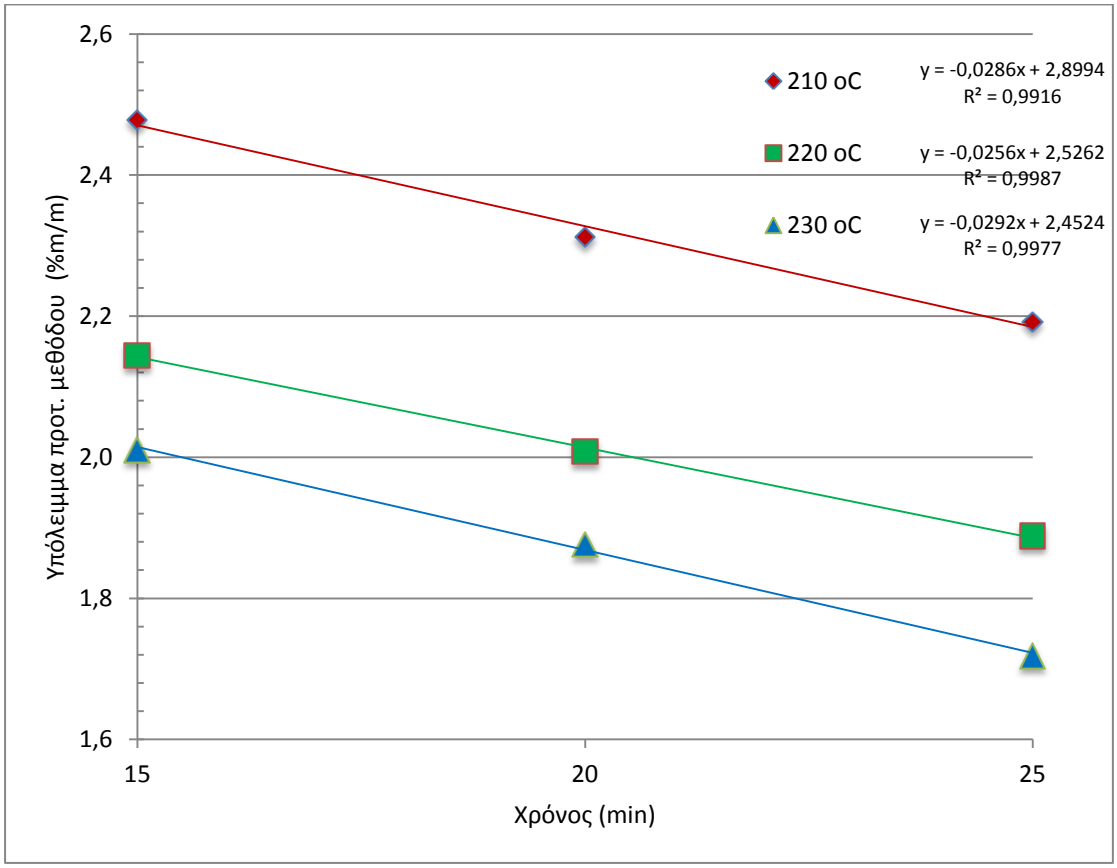


Διάγραμμα 44: KB1 - Υπόλειμμα προτ. μεθόδου προς χρόνο (συγκεντρωτικά)

Ακολούθως, από τον παρακάτω πίνακα και το διάγραμμα 45 για το KB No.2 προκύπτουν πολύ καλές συσχετίσεις για όλους χρόνους και θερμοκρασίες, με καλύτερη όμως αυτή των 220 ^{o}C. Είναι αξιοσημείωτο ότι και οι τρεις θερμοκρασίες δίνουν R^2 > 99%.

KB#2			
T \ min	15min	20min	25min
210	2,4780 ± 0,088	2,3121 ± 0,051	2,1920 ± 0,047
220	2,1445 ± 0,120	2,0083 ± 0,036	1,8883 ± 0,071
230	2,0105 ± 0,035	1,8767 ± 0,036	1,7186 ± 0,041

Πίνακας 5: Μέσος όρος υπολείμματος και τυπική απόκλιση του KB No.2 σε όλες τις συνθήκες

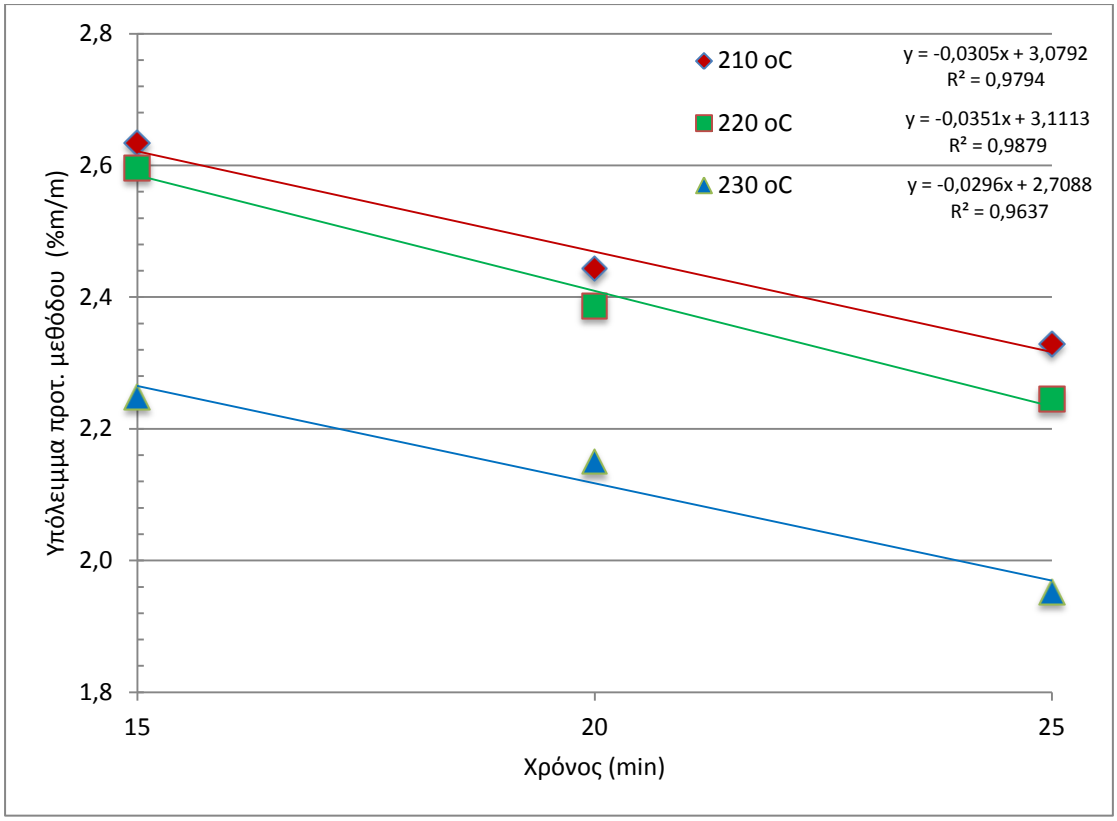


Διάγραμμα 45: KB2 - Υπόλειμμα προτ. μεθόδου προς χρόνο (συγκεντρωτικά)

Για το KB No.3 από τον παρακάτω πίνακα και το διάγραμμα 46 επιβεβαιώνεται η βέλτιστη συσχέτιση της προτεινόμενης μεθόδου στους 220 ^{o}C για τους τρεις χρόνους, με αμέσως καλύτερη αυτή των 210 ^{o}C και μετά των 230 ^{o}C, όπως ακριβώς και στο KB No.2

KB#3			
T \ min	15min	20min	25min
210	2,63 ± 0,085	2,44 ± 0,077	2,33 ± 0,040
220	2,60 ± 0,072	2,39 ± 0,058	2,25 ± 0,034
230	2,25 ± 0,074	2,15 ± 0,188	1,95 ± 0,087

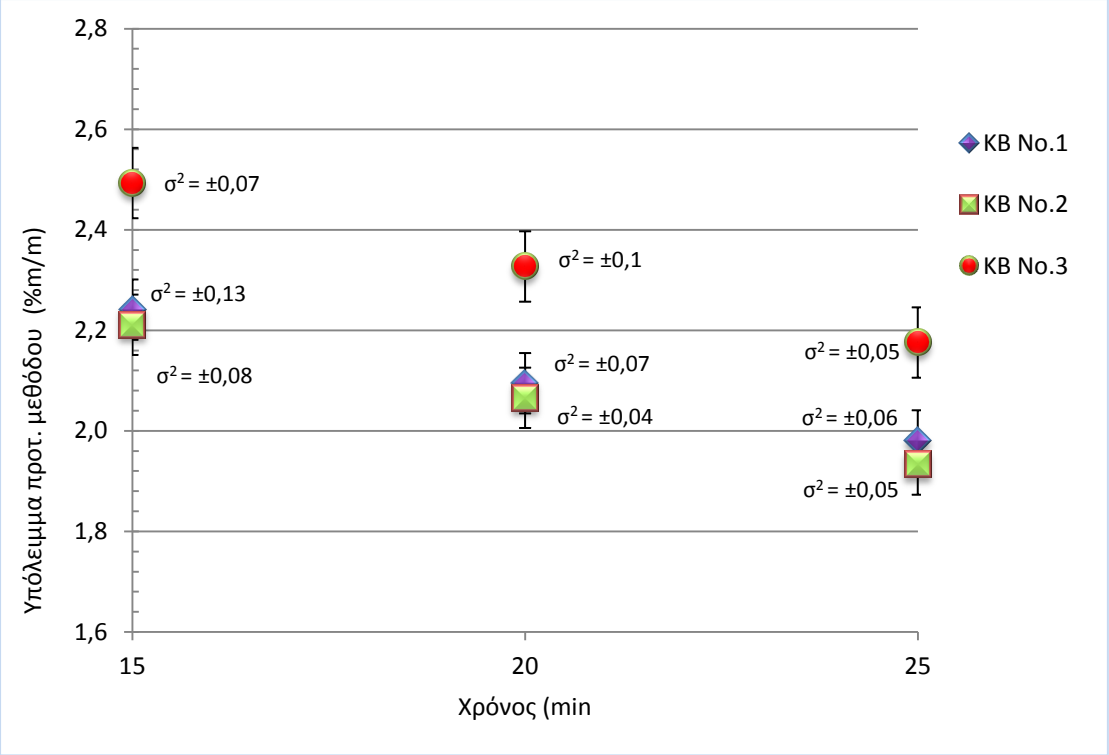
Πίνακας 6: Μέσος όρος υπολείμματος και τυπική απόκλιση του KB No.3 σε όλες τις συνθήκες



Διάγραμμα 46: ΚΒ3 - Υπόλειμμα προτ. μεθόδου προς χρόνο (συγκεντρωτικά)

Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι τα ΚΒ No.1 και ΚΒ No.2 έχουν παραπλήσια ΤΣΖ, 183,5 ^{o}C και 183,6 ^{o}C αντίστοιχα, ενώ το ΚΒ3 υψηλότερο, 192,8 ^{o}C, και άρα θεωρείται ως βαρύτερο. Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων 45,46 και 47 διαφαίνεται ότι οι επιμολύνσεις επηρεάζουν πιο αρνητικά τον προσδιορισμό τιμής υπολείμματος, καθώς παρατηρούνται χαμηλότεροι συντελεστές συσχέτισης και για τις τρεις θερμοκρασίες θέρμανσης στους αντίστοιχους χρόνους παραμονής.

Επίσης, από το διάγραμμα 47, προκύπτει ότι το υπόλειμμα είναι αυξημένο στο ΚΒ No.3 σε όλες τις θερμοκρασίες θέρμανσης, ένδειξη που συσχετίζει το μεγαλύτερο ΤΣΖ με την αυξημένη τιμή υπολείμματος.



Διάγραμμα 47: Μέσος όρος υπολείμματος για το κάθε ΚΒ στις τρεις θερμοκρασίες ανά χρόνο

6 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, προσδιορίσθηκε το υπόλειμμα σε δείγματα βενζίνης σύμφωνα προς τις απαιτήσεις του προτύπου EN 228 καθώς και σε μίγματα τους που είχαν επιμολυνθεί με συγκεκριμένες ποσότητες diesel κίνησης. Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν 3 απλές αμόλυβδες βενζίνες (95 RON) και ένα diesel κίνησης που προστέθηκε στη βενζίνη για την παρασκευή μιγμάτων σε συγκεντρώσεις 1, 2 και 3% m/m. Όλα τα καύσιμα αναλύθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405, σε αυτόματη συσκευή απόσταξης σε δύο διαφορετικά προγράμματα λειτουργίας και με την προτεινόμενη νέα μέθοδο, κατά την οποία μικρή ποσότητα του προς εξέταση δείγματος εξατμίζεται μετά από θέρμανση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (210, 220 και 230 °C, για καθορισμένο χρόνο (15, 20, 25 min). Τα συμπεράσματα συνοψίζονται ως ακολούθως:

Συμπεράσματα από τη μέθοδο EN ISO 3405:

- Όλα τα επιμολυσμένα δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο παρέμειναν εντός προδιαγραφής, δηλαδή έως τους 210 °C, που θέτει ως ανώτατο όριο το πρότυπο EN 228.
- Η προσθήκη diesel στη βενζίνη επηρεάζει τα χαρακτηριστικά απόσταξης του καυσίμου και ειδικότερα την πτητικότητα ουράς. Τα σημεία της καμπύλης απόσταξης που επηρεάζονται περισσότερο είναι αυτό της ανάκτησης 95% (T95) και το τελικό σημείο βρασμού (FBP). Σημειώνεται ότι στη θερμοκρασία ανάκτησης 50% (T50) δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη μεταβολή με την προσθήκη του diesel, ενώ στη θερμοκρασία ανάκτησης 90% (T90) παρατηρήθηκε αύξηση, με ακόμα μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται στο FBP.
- Όσον αφορά στις παραμέτρους πτητικότητας που αναφέρονται στο πρότυπο EN228, για το ποσοστό που εξατμίζεται στους 70 ^{o}C (E70) δεν παρατηρήθηκε διαφορά με την προσθήκη diesel, ενώ για τα ποσοστά εξάτμισης E100 και E150 σημειώνεται ελάχιστη μείωση, Όλα τα χαρακτηριστικά παρέμειναν εντός των προδιαγραφών του EN 228..
- Το υπόλειμμα της απόσταξης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του diesel, όμως μόνο σε μίγματα συγκεντρώσεων 3% σε diesel, το υπόλειμμα υπερβαίνει το επιτρεπτό όριο του 2% V/V. Τα μίγματα βενζίνης με συγκεντρώσεις diesel 2% ήταν οριακά ως προς το υπόλειμμα, χωρίς όμως να ορίζεται για αυτό επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότητα από τη μέθοδο EN ISO 3405. Για μικρότερες συγκεντρώσεις το υπόλειμμα είναι κάτω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο.
- Ο εντοπισμός του diesel στα μίγματα βενζίνης-diesel δεν είναι εφικτός με τη μέθοδο απόσταξης EN ISO 3405 σε μίγματα κάτω του 3% m/m diesel.
- Η μέθοδος EN ISO 3405 δεν είναι αποτελεσματική στον εντοπισμό και ποσοτικό προσδιορισμό βαρύτερων συστατικών, καθώς κατά το βρασμό συμπαρασύρονται με τα πτητικά βαρύτερες ενώσεις, ενώ ο κλασματήρας είναι μιας βαθμίδας, δηλαδή δεν ευνοείται η υγροποίηση των βαρύτερων συστατικών, που μεταφράζονται τελικά σε απώλειες της μεθόδου.

Συμπεράσματα από την προτεινόμενη μέθοδο:

- Τα αποτελέσματα της νέας προτεινόμενης μεθόδου εμφανίζουν καλή συσχέτιση του υπολείμματος με την προσθήκη diesel και η μέθοδος φαίνεται ικανή να εντοπίζει μικρές ποσότητες βαρύτερων συστατικών σε δείγματα βενζίνης.
- Ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στην προτεινόμενη μέθοδο δίνει στα 20 και 25 min παραπλήσια αποτελέσματα και για τις τρεις θερμοκρασίες. Συνεπώς μπορεί να εξαχθεί ως συμπέρασμα ότι ο απαιτούμενος χρόνος θέρμανσης του δείγματος δεν χρειάζεται να υπερβαίνει τα 20 min για την ανάλυση του δείγματος.
- Μειώνοντας τον χρόνο παραμονής στα 15 min, παρατηρείται ότι στις διάφορες θερμοκρασίες αυξάνεται συνεχώς το ποσοστιαίο υπόλειμμα. Συνεπώς, για μικρούς χρόνους παραμονής θα λαμβάνεται ένα υπόλειμμα μεγαλύτερο από το αναμενόμενο και ειδικά σε μικρές θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερο από την αντίστοιχη επιμόλυνση. Έτσι για μικρούς χρόνους παραμονής θα πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία του φούρνου για να ληφθεί το θεωρητικό υπόλειμμα κοντά στην επιμόλυνση του καυσίμου. Όμως, μεγαλύτερες θερμοκρασίες θα οδηγήσουν σε μεγαλύτερες απώλειες του diesel.
- Δεν είναι αναγκαίο να προσδιοριστεί το υπόλειμμα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 230 °C, επειδή παρατηρείται αυξημένη εξάτμιση των βαρύτερων συστατικών του diesel, άρα και η απώλεια τους.
- Η ποσοστιαία τιμή του υπολείμματος κατά μάζα είναι ίση και μεγαλύτερη από την αντίστοιχη επί τοις εκατό επιμόλυνση της βενζίνης με diesel, σε αντίθεση με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, όπου η ποσοστιαία τιμή του υπολείμματος υπολογίστηκε κατά πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη επιμόλυνση του καυσίμου. Αυτό δείχνει την καλή ακρίβεια της μεθόδου στον υπολογισμό της επιμόλυνσης ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις.
- Η προτεινόμενη μέθοδος δίνει πολύ καλή συσχέτιση γραμμικά (R^2>0,99) του υπολείμματος % m/m με την περιεκτικότητα του diesel στη βενζίνη για οποιαδήποτε παράμετρο, βοηθώντας στον ποσοτικό υπολογισμό του diesel στη βενζίνη.
- Χρειάζεται να γίνουν επιπρόσθετες μετρήσεις σε θερμοκρασίες μεταξύ των 210 °C και 220 °C, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας στα όρια ανοχής της προτεινόμενης μεθόδου.
- Πλεονεκτήματα της νέας μεθόδου είναι η μικρή απαιτούμενη ποσότητα δείγματος, η ακρίβεια της μεθόδου και ο σύντομος χρόνος ανάλυσης (περίπου 20 min)
- Στη συγκεκριμένη εργασία έγιναν μετρήσεις με σταθερή μάζα δείγματος. Η επιλογή της συγκεκριμένης τιμής 2,9 g ±0,005 g έγινε έτσι ώστε να μην ληφθεί μεγαλύτερη μάζα και υπάρχει υπερχείλιση του καυσίμου και απότομη εκτόνωση κατά τον βρασμό, ενώ μικρότερη μάζα θα μπορούσε να οδηγήσει σε μικρότερο υπόλειμμα για μεγάλους χρόνους παραμονής και θερμοκρασίες. Συνεπώς, μια πρόταση θα ήταν να μη διατηρηθεί σταθερή η παράμετρος της μάζας έτσι ώστε να εξεταστεί πως μεταβάλλεται η επιμόλυνση με τη μάζα του δείγματος σε μεταβαλλόμενες ή σταθερές συνθήκες εξέτασης.

- Η ανάλυση της σύστασης του υπολείμματος ως προς τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά θα μπορούσε να βοηθήσει στην εξαγωγή αποτελεσμάτων ως προς τις ενώσεις που παραμένουν στο υπόλειμμα των μιγμάτων βενζίνης- diesel κίνησης.

7 Βιβλιογραφία

[1] Ασσαέλ Μ., Μαγγιλιώτου Μ., «Φυσικές Διεργασίες», εκδόσεις Τζιόλα

[2] Καρώνης, Δ, Λόης, Ε. και Ζαννίκος, Φ. *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015.

[3] Λιάπης Νικόλαος, "Ανάπτυξη ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης ποιότητας εφοδιαστικής αλυσίδας υγρών καυσίμων" Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2012 http://hdl.handle.net/123456789/7707, Date: 2017-08-16

[4] Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ. *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014.

[5] ASTM D86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2012

[6] ASTM D524, «Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products».

[7] ASTM D4814 - 14a "Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel", ASTM International, West Conshohocken, Pa., 2014

[8] Benson. J.D., Bums. V.R, Gorse. R.A., Hochhäuser. A.M., Koehl. W.J., Painter. L.J., Reuter. R.M., 'Effects of gasoline Sulfur level on Mass Exhaust Emissions-Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program". SAE Paper 912323, 1991.

[9] Corbett. R.A., "Auto/Oil Progressing toward Cleaner Fuel Compositions", Fuel Reformulation, Voi. 1, No. 1, September/October 1991.

[10] Drake. M.C., Sinkevitch. R.M., Quader. A.A., Olson. K.L., Chapaton. T.J., "Effect of Fuel/Air Variations on Catalyst Performance and Hydrocarbon Emissions During Cold-Start and Warm-Up", SAE Paper 962075, 1996.

[11] IARC Review Stakeholder Group Joint Report, A global and historical perspective on traditional and new technology gasoline engines and aftertreatment systems: Impact of technology on gasoline exhaust emissions, May 2012

[12] EN 228, Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods, CEN-CENELEC Management Centre, Brussels, Belgium, 2012

[13] 'Effect of Fuel qualities and related vehicle technologies on European Vehicle Emissions", European Commission, 24 February 1994.

[14] EN ISO 3405, Petroleum products -- Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2011

[15] ISO/IEC 17025, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2005

[16] Jessup. P.J., Croudace. M C., Wusz. T., "An Overview of UNOCAL'S Low Emissions Gasoline Research Program", Preprints Division Fuel Chemistry, ACS, 37, 1992, pp. 1-8.

[17] Jorgensen. S., Evans. B., Musser. G., Eng. K., McNally. M., Richardson. Ch., Whelan. D., Ziegel. E., 'Evaluation of New Volatility Indices for Modem Fuels", SAE Paper 1999- 01-1549, 1999.

[18] Le Jeune. A., McDonald. C.R., Lee. R.G., "NOx Aromatics Effects in Catalyst-Equipped Gasoline Vehicles", SAE paper 941869, 1994.

[19] Lange. W.W., Muller. A, McArragher. J.S., Schafer. V., "The Effect of Gasoline Composition on Exhaust Emissions from Modem BMW Vehicles", SAE Paper 941867, 1994.

[20] Noorman. M. T., "The Effect of MTBE, DIPE and TAME on Vehicle Emissions", SAE Paper 932668, 1993.

[21] Owen, K., Coley, T. Automotive Fuels Reference Book, 2nd Edition, SAE, 1995

[22] Petit. A., Montagne, X., Effects of the Gasoline Composition on Exhaust Emissions of Regulated and Speciated Pollutants", SAE Paper 932681, 1993.

[23] Reuter. R.M., Benson. J.D., Burns. V.R., Gorse. RA, Hochhäuser. AM., Koehl. W.J., Painter. L.J., Rutherford. JA., Rapp. L.A., Knepper. J.C., Leppard. W.R., "Effects of fuel Properties on Mass Exhaust Emissions During Various Modes of Vehicle Operation", SAE Paper 932726, 1993.

[24] R.M. Reuter, J.D. Benson, V.R. Bums, RA. Gorse, AM. Hochhäuser, W.J. Koehl, LJ. Painter, J.A. Rutherford, J.C. Knepper, W.R Leppard, LA. Rapp, Effects of Heavy Hydrocarbons in Gasoline on Exhaust Mass Emissions, Air Toxics, and Calculated Reactivity - Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program1, SAE paper 932723, 1993.

[25] RM. Reuter, J.D. Benson, V.R. Bums, RA. Gorse, A M. Hochhäuser, W.J. Koehl, J.C. Knepper, W.R. Leppard, LA. Rapp, 'How Heavy Hydrocarbons in the Fuel Affect Exhaust Mass Emissions : Modal Analysis - Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program', SAE paper 932724, 1993.

[26] Reuter. R.M., Benson. J.D., Bums. V.R, Gorse. R.A., Hochhäuser. A M., Koehl. W.J., Painter. L.J., Rutherford. J.A., Knepper. J.C., Leppard. W.R, Rapp. LA., 'Effects of Gasoline Sulfur Level on Exhaust Mass and Speciated Emissions: The Question of Linearity - Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program", SAE Paper 932727, 1993.

[27] Reuter. R.M., Benson. J.D., Bums. V.R, Gorse. RA, Hochhäuser. A.M., Koehl. W.J., Painter. L.J., Rutherford. J.A., Knepper. J.C., Leppard. W.R., Rapp. L.A., "Comparison of effects of MTBE and TAME on Exhaust and Evaporative Emissions-Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program", SAE Paper 932730, 1993.

[28] Saikalis. G., Byers. R., Nogi. T., "Study on Air Assist Fuel Injector Atomization and Effects on Exhaust Emission reduction", SAE paper 930323, 1993.

[29] Sawyer. R.F., "Reformulated gasoline for Automotive Emissions Reduction", The Twenty-Fourth International Symposium on Combustion, July 1992.

[30] Speight J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis, John Wiley & Sons, 2002

[31] TAE 2013, Development of a New Method for the Determination of Heavy Residue in Motor Gasoline

[32] Take. Y., Uehara. T., Hoshi. H., Sugiyama. S., Okada. M., "Effects of California Phase 2 Reformulated Gasoline Regulations on Exhaust Emission Reduction: Part 2", SAE Paper 952502, 1995.

[33] The Auto Oil II Programme: A Report by the Directorates General for: Economic and Financial Affairs, Enterprise, Transport and Energy, Environment, Research and Taxation and Customs Union, Oct. 2000

[34] The influence of heavy gasoline components on the exhaust emissions of european vehicles part 1 - regulated emissions", CONCAWE Report no. 94/59, December 1994, Brussels

[35] The influence of heavy gasoline components on the exhaust emissions of catalyst equipped european vehicles part 2 - unregulated emissions, CONCAWE Report no. 95/53, May 1995, Brussels

[36] The influence of gasoline mid-range to back-end volatility on exhaust emissions", CONCAWE Report no. 95/61, November 1995, Brussels

[37] Totten G. E. et al., «Fuels and Lubricants Handbook: technology, properties, performance and testing», ASTM International, 2003

[38] Zannikou Y., D.Karonis Mouzakis A., Preliminary investigation of experimental conditions and precision of an alternative method to determine high boiling point components in motor gasoline, Laboratory of Fuels Technology and Lubricants, National Technical University of Athens, 2016, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.099

8 Παράρτημα

8.1 Προδιαγραφές DIESEL

	Ιδιότητα	Όρια		Μέθοδος Δοκιμής
		Diesel ΚΙΝΗΣΗΣ	**ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ**	
1.	Πυκνότητα σε 15 ^{0} C , kg/m ^{3}	820-845	Αναφέρεται	EN ISO 12185
2.	Θείο, mg/kg , μεγ.	10	1000	EN ISO 20846 Πετρ. Θέρ/σης EN ISO 8754
3.	Απόσταξη Συμπύκνωμα σε 250 ^{0}C, % v/v, μεγ. Συμπύκνωμα σε 350 ^{0} C % v/v, ελαχ. Συμπύκνωμα 95 %, v/v , ^{0} C, μεγ.	 65 85 360	 -- 85 --	EN ISO 3405
4.	Ποιότητα καύσης Δείκτης κετανίου, ελαχ. Αριθμός κετανίου, ελαχ.	 46 51	 40 --	 EN ISO 4264 EN ISO 5165
5.	Σημείο ανάφλεξης, ^{0} C	Πάνω από 55,0	55 ελαχ.	EN ISO 2719
6.	Νερό, mg/kg, μεγ. Νερό και υπόστημα % v/v, μεγ.	200 --	-- 0,1	EN ISO 12937 ASTM D 1796
7.	Ανθρακούχο υπόλειμμα, % m/m, μεγ. (σε υπόλειμμα απόσταξης 10%)	0,30	0,30	EN ISO 10370
8.	Τέφρα , % m/m, μεγ.	0,01	0,02	EN ISO 6245
9.	Ιξώδες κιν. στους 40 ^{0} C, cst	2-4,5	6 μεγ.	EN ISO 3104
10.	Διάβρωση χάλκινου ελάσματος	Κλάση 1	Κλάση 3	EN ISO 2160
11.	Θερμοκρασία απόφραξης ψυχρού φίλτρου[(1)] (CFPP) ^{0} C , μεγ. 1/10 - 31/3 1/4 - 30/9	 -5 +5	 -5 --	EN 116

12.	Σημείο ροής, ^{0}C , μεγ. 1/10 - 31/3 1/4 - 30/9	 -- --	 -9 0	ASTM D 5950 / ISO 3016
13.	Αιωρούμενα σωματίδια mg/kg, μεγ.	24	--	EN 12662
14.	Αντοχή στην οξείδωση, g/m^3 , μεγ.	25		EN ISO 12205
15.	Αντοχή στην οξείδωση (τροποποιημένη Rancimat), hr , ελαχ.	20		EN 15751
16.	Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες % m/m, μεγ.	8		EN 12916
17.	Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου στους 60 ^{0}C, μm , μεγ.	460	--	EN ISO 12156-1
18.	Χρώμα	φυσικό	Κόκκινο	ASTM n ^{0} 3-5
19.	Ιχνηθέτης,yellow solvent 124, mg/l (euromarker)	Χωρίς ιχν.	6	-
20.	Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, % v/v (βιοdiesel), μεγ.	7		EN 14078
21.	Περιεκτικότητα σε Μαγγάνιο, mg/l, μεγ.	2,0	-	EN 16576

Πίνακας 7: Προδιαγραφές diesel

(1): Τη χειμερινή περίοδο υπάρχει εσωτερική προδιαγραφή σημείο θόλωσης: +5°C.