Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας IV
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Διπλωματική εργασία:

«Έλεγχος Χαρακτηριστικών Απόσταξης Βενζινών της Ελληνικής Αγοράς »

Σπουδαστής : Κουτσοκώστας Νικόλαος

Επιβλέπων : Καρώνης Δημήτριος
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2018

Όσο μεγαλώνει το νησί της γνώσης τόσο διευρύνεται η ακτή που αντικρίζει τον ωκεανό της άγνοιάς μας.

Ευχαριστίες

Ο αρχαίος Έλληνας φιλόσοφος Πυθαγόρας έλεγε «Φορτίον μη συγκαθαιρείν, αλλά συνανατιθέναι τοις βαστάζουσι», που σημαίνει : μη βοηθάς να αφήσουν κάτω το φορτίο, αλλά βοήθα να το κουβαλήσουν. Στην παρούσα διπλωματική εργασία πολλοί ακολούθησαν πιστά αυτή τη ρήση και στάθηκαν αρωγοί στην ολοκλήρωσή της. Ως εκ τούτου αισθάνομαι την ανάγκη να τους ευχαριστήσω.

Καταρχάς οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, αναπληρωτή καθηγητή κύριο Καρώνη Δημήτριο. Τον ευχαριστώ για την ευκαιρία μου έδωσε να ασχοληθώ με το εν λόγω θέμα και να συνεργαστώ με το προσωπικό του Εργαστήριου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ. «Ο ιδανικός δάσκαλος είναι εκείνος που γίνεται γέφυρα για να περάσει αντίπερα ο μαθητής του. Κι όταν πια του διευκολύνει το πέρασμα, αφήνεται χαρούμενα να γκρεμιστεί αυτή η γέφυρα, ενθαρρύνοντας τον μαθητή του να φτιάξει δικές του γέφυρες».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την κυρία Ζαννίκου Υπατία, Ειδικό Τεχνικό Εργαστηριακό Προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ, για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε κατά την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Οι τεχνικές και επιστημονικές γνώσεις που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτού του έργου αποδείχθηκαν πολύτιμες. Μη φειδόμενη κόπου και χρόνου, με την εμπειρία της, τη μεταδοτικότητά της και το υψηλό αίσθημα ανθρωπισμού και επαγγελματισμού που τη χαρακτηρίζει, έκανε τη διαδικασία της έρευνας να προχωράει ευχάριστα και παραγωγικά.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Αναστόπουλο Γεώργιο, Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό του Ε.Μ.Π., για τις εύστοχες παρατηρήσεις του κατά την διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Πασαδάκη Νικόλαο, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την σημαντική βοήθειά του να προβεί στην εξέταση μέσω GC-MS του υπολείμματος του μίγματος των καθαρών υδρογονανθράκων που παρασκευάσθηκε στο εργαστήριο καυσίμων και λιπαντικών του Ε.Μ.Π..

Τέλος, δεν μπορώ να μην ευχαριστήσω τη σύζυγό μου που με υποστήριξε σε αυτά τα πέντε πολύ απαιτητικά έτη και να αφιερώσω αυτή την εργασία μου στις δύο κόρες μου, σαν ενθύμιο των πολύωρων απουσιών μου από κοντά τους.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάσθηκαν συνολικά 70 δείγματα βενζινών της ελληνικής αγοράς με τη μέθοδο EN ISO 3405 και μέσω της νέας μεθόδου (NM) ποσοτικού προσδιορισμού του υπολείμματος που αναπτύσσει το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ. Ειδικότερα, διερευνήθηκε η πιθανή συσχέτιση του υπολείμματος απόσταξης που προσδιορίσθηκε με τις δύο μεθόδους, με τα χαρακτηριστικά απόσταξης. Η επιλογή του μεγαλύτερου πλήθους δειγμάτων (54 από τα 70) έγινε με τους κανόνες που ορίζει το Σύστημα Παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων. Τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάσθηκαν ήταν έξι δείγματα-περιπτώσεις ανάμιξης βενζίνης με Ντήζελ κίνησης και δέκα δείγματα τα οποία υποβλήθηκαν σε επιμολύνσεις με Ντήζελ κίνησης σε ποσοστό από 1,22% w/w έως 1,90% w/w (εξέταση υπό συνθήκη). Τέλος, ένα τμήμα της παρούσας εργασίας είχε να κάνει με την σύγκριση της σύστασης του υπολείμματος της απόσταξης μίγματος καθαρών υδρογονανθράκων με το αντίστοιχο που προσδιορίσθηκε από τη NM.

Αρχικά, έγιναν αποστάξεις σε πενήντα τέσσερα (54) δείγματα βενζίνης (απλής αμόλυβδης βενζίνης και αμόλυβδης βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου) της ελληνικής αγοράς, μέσω χειροκίνητης συσκευής, της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405. Εξετάσθηκαν τα χαρακτηριστικά απόσταξης και υπολογίστηκε το υπόλειμμα με δύο τρόπους, ως ποσοστό % v/v και ως ποσοστό % w/w (που δεν προβλέπεται από τη μέθοδο). Εν συνεχεία, μετρήθηκε το υπόλειμμα των δειγμάτων αυτών με τη νέα υπό ανάπτυξη μέθοδο προσδιορισμού του υπολείμματος. Τα δείγματα βρέθηκαν εντός προδιαγραφών ως προς τα χαρακτηριστικά απόσταξης με βάση το πρότυπο EN 228.

Για να εξετασθεί η συσχέτιση μεταξύ του υπολείμματος και χαρακτηριστικών σημείων της απόσταξης, με έμφαση στο Τελικό Σημείο Ζέσεως (Τ.Σ.Ζ. ή FBP), τα δείγματα βενζίνης ομαδοποιήθηκαν. Η κάθε ομάδα δημιουργήθηκε με βάση το FBP της βενζίνης και θερμοκρασιακό εύρος από 3 έως 6°C (έτσι ώστε να είναι κάτω από το αντίστοιχο όριο αναπαραγωγιμότητας). Σε όλες τις ομαδοποιήσεις που έγιναν για την στατιστική επεξεργασία, τηρήθηκε η αρχή να μην γίνει υπέρβαση του αντίστοιχου ορίου αναπαραγωγιμότητας.

Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων φάνηκε ότι το FBP στην ομαδοποίηση ανά 5°C, παρουσίασε την καλύτερη συσχέτιση (99,6%) με το υπόλειμμα που προέκυψε από την NM. Δεν υπάρχει ουσιαστική συσχέτιση (18,5%) μεταξύ του FBP και του υπολείμματος της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405. Σημειώνεται ότι το μέγιστο όριο για το υπόλειμμα είναι 2% v/v με βάση

το πρότυπο ΕΝ 228, για το οποίο δεν αναφέρονται όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας τόσο στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 όσο και στην αντίστοιχη ASTM D86.

Η πτητικότητα ουράς στην καμπύλη απόσταξης καθορίζεται από το FBP και αμέσως μετά από το σημείο Τ95, δηλαδή τη θερμοκρασία που έχει ανακτηθεί το 95% του αποστάγματος. Η συσχέτιση του Τ95 με το υπόλειμμα της ΝΜ και 4°C εύρος ομαδοποίησης ήταν 95,2%.

Κατά την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, εξετάσθηκαν έξι (6) δείγματα αμόλυβδης βενζίνης για τα οποία υπήρχε υποψία ότι θα ήταν εκτός προδιαγραφών, λόγω διαφόρων αστοχιών στην εφοδιαστική αλυσίδα καυσίμου. Συγκεκριμένα η βενζίνη είχε επιμολυνθεί ή αναμιχθεί με Ντήζελ κίνησης. Η ανάλυση των δειγμάτων με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 έδειξε στις 4 από τις 6 περιπτώσεις ότι το δείγμα ήταν εκτός προδιαγραφής ως προς το FBP, ενώ το υπόλειμμα ήταν κάτω από 2% v/v. Σε μία περίπτωση (ανάμιξη βενζίνης με Ντήζελ κίνησης) το δείγμα ήταν ξεκάθαρα εκτός προδιαγραφής αφού στους 237°C είχε ανακτηθεί το 65% του δείγματος. Τέλος το ένα από τα έξι δείγματα ήταν οριακό με FBP στους 215°C (μέγιστο όριο 210°C, αναπαραγωγιμότητα 7,2°C). Το συγκεκριμένο δείγμα είχε υπόλειμμα που προσδιορίσθηκε με τη ΝΜ 3,8% w/w και 2,10% w/w με τη μέθοδο EN ISO 3405. Επομένως το υπόλειμμα % v/v και μόνο αυτό δεν μπορεί να χαρακτηρίσει ένα δείγμα εντός ή εκτός προδιαγραφής, λόγω αδυναμίας μέτρησης του όγκου με ακρίβεια. Αντίθετα σε όλες τις περιπτώσεις ο προσδιορισμός του υπολείμματος με τη ΝΜ θα μπορούσε να δείξει το πρόβλημα.

Με αφορμή τις παραπάνω περιπτώσεις έγινε απόσταξη με τη μέθοδο EN ISO 3405 και προσδιορισμός κατά βάρος του υπολείμματος με τη ΝΜ, σε δέκα αμόλυβδες βενζίνες οι οποίες επιμολύνθηκαν με Ντήζελ κίνησης σε ποσοστό από 1,22% w/w έως 1,90% w/w. Διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος EN ISO 3405 δεν είναι ικανή να εντοπίσει επιμολύνσεις της βενζίνης με Ντήζελ κίνησης σε ποσοστά μικρότερα του 1,90%. Αντίθετα, αυτό είναι δυνατό με τη ΝΜ. Συγκεκριμένα το %w/w υπόλειμμα με τη νέα μέθοδο παρουσιάζει καλή συσχέτιση με το ποσοστό επιμόλυνσης, αλλά και με το FBP. Στο σημείο αυτό τονίζεται ότι ο έγκαιρος εντοπισμός επιμολύνσεων στην εφοδιαστική αλυσίδα καυσίμων είναι σημαντικός τόσο για τον τελικό καταναλωτή (καλή λειτουργία αυτοκινήτου με ελεγχόμενες εκπομπές ρύπων), όσο και για τον προμηθευτή (πρόστιμα).

Τέλος, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης της βενζίνης με μίγματα επτά καθαρών υδρογονανθράκων από πέντε έως δέκα ατόμων άνθρακα στο μόριό τους. Σκοπός αυτής της προσομοίωσης ήταν να συλλεχθεί το υπόλειμμα και να προσδιορισθεί η σύστασή του με τη μέθοδο της χρωματογραφίας (GC-MS), ώστε να μπορέσουν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις δύο μεθόδους, που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό του. Από την ανάλυση αυτή διαπιστώθηκε ότι το υπόλειμμα της βενζίνης μέσω της μεθόδου EN ISO 3405 είχε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες σε σύγκριση με τη NM (84% έναντι 71% αντίστοιχα). Τα πιο πτητικά συστατικά και στις δύο περιπτώσεις ήταν πολύ χαμηλά έως ανύπαρκτα ενώ το ξυλόλιο βρέθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό στο υπόλειμμα της NM.

Η νέα μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού του υπολείμματος είναι ικανή να εντοπίζει επιμολύνσεις της βενζίνης με Ντήζελ κίνησης σε χαμηλές συγκεντρώσεις (1,2 έως 1,9% w/w) που η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 αποτυγχάνει. Είναι απλή, γρήγορη μέθοδος που βασίζεται σε εξάτμιση μικρής ποσότητας δείγματος (4ml). Το υπόλειμμα που προσδιορίζεται με τη NM παρουσιάζει καλή συσχέτιση με το FBP και το T95 της απόσταξης.

Λέξεις Κλειδιά

Βενζίνη

Ποιότητα Καυσίμων

Πτητικότητα

Απόσταξη βενζίνης

Τάση ατμών

Σύστημα Παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων

Υπόλειμμα απόσταξης

Επαναληψιμότητα

Αναπαραγωγιμότητα

Αέρια Χρωματογραφία

Δειγματοληψία

Υδρογονάνθρακες

Επιμόλυνση

Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης

Αρχικό Σημείο Βρασμού

Τελικό Σημείο ή Τελικό Σημείο Βρασμού

Ποσοστό Ανάκτησης

Επί Τοις Εκατό κατ'όγκο Ποσοστό Υπολείμματος

Επί Τοις Εκατό κατά βάρος Ποσοστό Υπολείμματος

Επί τοις Εκατό Ποσοστό Απωλειών ή Παρατηρούμενες απώλειες

Φασματομετρία μάζας

Κλασματήρας

Abstract

In this diploma thesis, a total of 70 samples of gasoline from the Greek market were examined using the EN ISO 3405 method and the new method (NM) for quantitative determination of the residue, developed by the NTUA's Fuel and Lubricant Technology Laboratory. In particular, the possible correlation of the distillation residue determined by the two methods with the distillation characteristics, was investigated.

The selection of the largest number of samples (54 out of 70) was made with the rules set by the Fuel Quality Monitoring System. The remaining samples tested, were six samples - cases of gasoline blending with diesel and ten samples that were infected with Diesel at a rate of 1.22% w/w to 1.90% w/w. Finally, a part of the present study was to compare the composition of the distillate residue of a pure hydrocarbon mixture with that determined by NM.

Initially, distillations were made in fifty-four (54) samples of gasoline (simple unleaded gasoline and unleaded high octane gasoline) of the Greek market, using a manual device, according with the EN ISO 3405. The distillation characteristics were examined and the residue calculated with two ways, % v/v and % w/w (not predicted by the method). Subsequently, the residue of these samples was measured with the newly developed residue determination method. The specimens were found to be within specifications for the distillation characteristics based on EN 228.

In order to examine the correlation between the residue and the characteristic points of distillation, with emphasis on the Final Boiling Point (FBP), the gasoline samples were grouped. Each group was created, based on the FBP of gasoline and a temperature range of 3 to 6 ℃ (below the reproducibility limit).

From the statistical processing of the results, it appeared that the FBP in the grouping at 5 ℃ showed the best correlation (99.6%) with the residue from NM. There is no substantial correlation (18,5%) between FBP and the residue measured with the standard method EN ISO 3405.

During the present diploma thesis, six (6) samples of unleaded gasoline were considered, because it was suspected to be out of specification due to various failures in the fuel supply chain. In particular, gasoline was contaminated or mixed with diesel. The analysis of the samples by the EN ISO 3405 standard method showed in 4 out of 6 cases that the sample was out of specification with respect to FBP, while the residue was below 2% v/v. In one case (mixing of gasoline with diesel) the sample was clearly out of specification. Finally one of the six samples was marginal with FBP at 215 ℃ (maximum limit 210 ℃,

reproducibility 7.2 ℃). This sample had a residue determined by the NM of 3.8% w/w and 2.10% w/w by the EN ISO 3405 method. Therefore the % v/v residue can not characterize a sample within or out of specification because of the inability to measure the volume accurately. In contrast, in all cases the determination of the residue with NM could indicate the problem.

Also, distillation was carried out by the EN ISO 3405 method and by NM, in ten samples of unleaded gasoline which were transfused with diesel from 1,22% w/w to 1,90% w/w. It was found that the EN ISO 3405 method is not capable of detecting transfections of gasoline with diesel at rates below 1.90%. Instead, this is possible with NM. Specifically, the % w/w residue with the new method shows good correlation with the transfection rate and also with the FBP. At this point, it is emphasized that timely detection of contamination in the fuel supply chain is important for both final consumer and supplier.

Finally, an attempt was made to simulate gasoline with mixtures of seven pure hydrocarbons, of five to ten carbon atoms in their molecule. The purpose of this simulation was to collect the residue and determine its composition by the chromatographic method (GC-MS). This analysis found that the gasoline residue by the EN ISO 3405 method had a higher concentration in heavier hydrocarbons than NM (84% vs. 71%, respectively). The most volatile components in both cases were very low to none while xylene was found to a greater extent in the NM residue.

The new residue quantification method is capable of detecting contaminations in gasoline with diesel at low concentrations (1.20 to 1.90% w/w). It is a simple, quick method based on small sample (4ml). The residue determined by NM shows good correlation with FBP and T95.

Keywords

Gasoline

Fuel Quality

Volatility

Distillation of petrol

Vapor pressure

Fuel Quality Monitoring System

Distillation residue

Repeatability

Reproducibility

Gas Chromatography (GC)

Sampling

Hydrocarbons

Contamination

ISO

Initial Boiling Point - IBP

Final Boiling Point – FBP

Percent Recovered

% v/v Percent Residue

% w/w Percent Residue

Percent Loss

Mass Spectrometry

Flask

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κατάλογος εικόνων

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Κατάλογος πινάκων

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Οι βενζίνες είναι μίγματα υδρογονανθράκων με όρια απόσταξης στην περιοχή 30°C ως 210 °C. Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο οι βενζίνες παράγονται από ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Τα συστατικά που αναμιγνύονται για την παρασκευή των βενζινών προέρχονται κυρίως από μονάδες μετατροπής και σε μικρό μόνο ποσοστό από ατμοσφαιρική απόσταξη. Ο στόχος είναι η παρασκευή ενός τελικού προϊόντος που θα έχει ικανοποιητική συμπεριφορά όταν χρησιμοποιείται σε ένα όχημα υπό διαφορετικές συνθήκες οδήγησης. Ο ρόλος του διυλιστηρίου στην παραγωγή του καυσίμου είναι πολύ σημαντικός, καθώς πρέπει να ικανοποιήσει τις ισχύουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές, ενώ ταυτόχρονα πρέπει να βρει διέξοδο στην αγορά για όλα τα συστατικά που διαθέτει.

Η νάφθα από την ατμοσφαιρική απόσταξη (Straight Run Naphtha) έχει πολύ χαμηλή αντικροτική ικανότητα, η ποσότητα της νάφθας που προστίθεται στη βενζίνη είναι πολύ μικρή και γίνεται μόνο για να έχει το καύσιμο την απαιτούμενη μετωπική πτητικότητα. Το βουτάνιο που έχει πολύ καλό αριθμό οκτανίου χρησιμοποιείται μόνο το χειμώνα λόγω της υψηλής τάσης ατμών.
Τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν πολύ καλή αντικροτική ικανότητα και μικρή πτητικότητα, χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου. Η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε αρωματικές ενώσεις αποτελεί μειονέκτημα λόγω υψηλότερης τοξικότητας (π.χ βενζόλιο) και υψηλότερων εκπομπών κατά τη χρήση του κλάσματος σε κινητήρες. Μελλοντικός στόχος του διυλιστηρίου είναι ο περιορισμός της χρήσης του κλάσματος αναμόρφωσης.

Τα προϊόντα πυρόλυσης έχουν ικανοποιητική αντικροτική ικανότητα, το κύριο όμως μειονέκτημά τους είναι η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες. Οι ολεφίνες είναι ασταθείς ενώσεις, με υψηλή πτητικότητα, με αυξημένη τάση για συμπύκνωση και πολυμερισμό και δημιουργία αδιάλυτων κομμιωδών ενώσεων. Φαίνεται δηλαδή ότι αυξημένη χρήση προϊόντων πυρόλυσης δημιουργεί προβλήματα στην παραγωγή βενζίνης υψηλής σταθερότητας.

Τα προϊόντα των διεργασιών αλκυλίωσης και ισομερισμού ως συστατικά της βενζίνης προσδίδουν καλή αντικροτική ικανότητα και σταθερότητα στην βενζίνη. Με τη χρήση τους περιορίζεται η περιεκτικότητα σε αρωματικά στο

τελικό καύσιμο. Το κλάσμα αλκυλίωσης έχει μικρότερη πτητικότητα σε σύγκριση με το κλάσμα ισομερείωσης.

1.2 Βενζίνη

1.2.1 Σύσταση - Παραγωγή

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

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

Η νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης χρησιμοποιείται κυρίως το χειμώνα λόγω της υψηλής τάσης ατμών. Τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν υψηλή αντικροτική ικανότητα και χρησιμοποιούνται για παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου, αλλά η χρήση τους περιορίζεται λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Τα κλάσματα πυρόλυσης (θερμικής ή/και καταλυτικής) παρουσιάζουν επίσης υψηλό αριθμό οκτανίου, αλλά η υψηλή περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες αποτελεί μειονέκτημα, καθώς έχουν αυξημένη τάση για πολυμερισμό και δημιουργία κομμιωδών ενώσεων. Τα κλάσματα αλκυλίωσης και ισομερισμού παρουσιάζουν καλή αντικροτική ικανότητα και μειώνουν την περιεκτικότητα της βενζίνης σε αρωματικά, αλλά η διαθεσιμότητά τους είναι περιορισμένη. Τέλος, ο πολυμερισμός παρουσιάζει τα ίδια πλεονεκτήματα με την αλκυλίωση, αλλά η μεγάλη ευαισθησία των προϊόντων του (διαφορά RON – MON) περιορίζει τη χρήση του. [1]

1.2.2 Πρόσθετα

Για την επίτευξη βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου χρησιμοποιήθηκαν οργανομεταλλικά πρόσθετα. Οι ενώσεις αυτές διασπώνται στην κατάλληλη

θερμοκρασία στον κύκλο της καύσης μέσα στον κινητήρα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων καταλυτικά ενεργών οξειδίων του μετάλλου. Τα σωματίδια αυτά εμποδίζουν τις παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στο κτύπημα. Αρχικά αναπτύχθηκε ο τετραaιθυλιούχος (TEL) μόλυβδος, καθώς και ο τετραμεθυλιούχος (TML) και στη συνέχεια ο διμεθυλοδιαιθυλιούχος μόλυβδος. Η χρήση αλκυλαλογονιδίων, όπως του διβρωμοαιθανίου ή μίγματος του με το διχλωροαιθάνιο, στο πρόσθετο ήταν απαραίτητη, γιατί μέσω αυτών ο μόλυβδος απομακρυνόταν από το θάλαμο καύσης με τη μορφή των πτητικών αλογονιδίων του. Ωστόσο, η αρνητική επίδραση που είχε ο μόλυβδος στην υγεία, καθώς και η απόθεση μολύβδου στον θάλαμο καύσης και η δηλητηρίαση των καταλυτικών μετατροπέων οδήγησε στην παύση της χρήσης αλκυλίων του μολύβδου. Επιπλέον, εκτός από τα αλκύλια του μολύβδου, έχουν εξεταστεί κι άλλα οργανομεταλλικά πρόσθετα, όπως το μέθυλο-πενταδιένυλο-τρικαρβονυλιούχο-μαγγάνιο (MMT) και το φερροκένιο (δικυκλοπενταδιενυλιούχος σίδηρος), αλλά αν και είχαν δείξει καλή αντικροτική συμπεριφορά, δεν έτυχαν ευρείας εφαρμογής λόγω προβλημάτων αποθέσεων στον θάλαμο καύσης και τους σπινθηριστές, τοξικότητας, φθορών και υψηλού κόστους.

Πέρα από τα οργανομεταλλικά πρόσθετα έχουν αναπτυχθεί αρκετά οργανικά αντικροτικά πρόσθετα και έχουν αντικαταστήσει τις ενώσεις του μολύβδου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις όπως αρωματικές αμίνες, αζωτούχες αρωματικές ενώσεις, οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις και ιωδιούχες ενώσεις. Ωστόσο, ο πλέον σημαντικότερος αντικαταστάτης των οργανομεταλλικών ενώσεων είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και τα μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αιθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (TAME) και τα μίγματά τους. Οι οξυγονούχες ενώσεις εμφανίζουν το πλεονέκτημα των μειωμένων εκπομπών αερίων, των μειωμένων αποθέσεων στον κινητήρα και μπορούν να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. [2]

1.2.3 Ιδιότητες βενζινών

Οι ιδιότητες των βενζινών είναι συνάρτηση των συστατικών και της περιεκτικότητας σε κάθε συστατικό. Η βενζίνη πρέπει να εξατμίζεται εύκολα και η φλόγα να διαδίδεται ολοκληρωτικά στον κύλινδρο, μετά την έναρξη της φλόγας από τον σπινθηριστή. Έναρξη της καύσης πριν από τον σπινθηριστή μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ζημιές στους κυλίνδρους καύσης. Τα προβλήματα που μπορούν να προκύψουν κατά την λειτουργία του κινητήρα

είναι καταρχάς το «κτύπημα» του κινητήρα (knock), κατά το οποίο τα αέρια στον θάλαμο καύσης συμμετέχουν σε προφλογικές αντιδράσεις προτού η φλόγα της καύσης διαχυθεί σε αυτά, με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης στον θάλαμο. Ακόμη, μπορεί να συμβεί προανάφλεξη (pre-ignition) του μίγματος στο θάλαμο καύσης προπορευόμενη της ανάφλεξης από τον σπινθηριστή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ανεξέλεγκτης φλόγας στον θάλαμο. Τέλος, υπάρχει η περίπτωση διαλείψεων του κινητήρα (misfire) όπου λόγω ελλιπούς μίγματος μειώνεται η απόδοσή του και υπάρχει περίπτωση βλάβης του κινητήρα και του καταλύτη. Επιπλέον, η βενζίνη πρέπει να είναι χημικά σταθερή, να μην εμφανίζει κομμιώδη ή άλλη πολυμερικά κατάλοιπα και να μην περιέχει επιμολυντές ή νερό στο μίγμα. [1][2][3]

1.2.3.1 Αντικροτικότητα των βενζινών

Η πιο βασική ιδιότητα των βενζινών είναι η αντικροτικότητα και μετριέται με τον αριθμό οκτανίου. Η αντικροτικότητα των βενζινών, εκφράζει την ικανότητα που έχουν να αντιστέκονται στο κτύπημα του κινητήρα καθώς καίγονται στο θάλαμο καύσης. Η κλίμακα του αριθμού οκτανίου προτάθηκε το 1926 από τον Graham Edgar και καθιερώθηκε σαν επίσημη μέθοδος το 1929. Στο ισοοκτάνιο (2,2,4 τριμεθυλο-πεντάνιο) που έχει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά δόθηκε η τιμή 100, ενώ στο κ-επτάνιο που έχει άσχημη συμπεριφορά η τιμή 0. Ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου είναι το επί τοις εκατό κατ' όγκο ποσοστό ισοοκτανίου σε μίγμα του με κ-επτάνιο που παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το υπό δοκιμή καύσιμο όταν δοκιμαστεί στον πρότυπο κινητήρα CFR. Για καύσιμα με αριθμό οκτανίου μεγαλύτερο από 100 χρησιμοποιούνται μίγματα ισοοκτανίου με τετρααιθυλιούχο μόλυβδο.

Για να μπορέσουν να εξαχθούν πιο αξιόπιστα συμπεράσματα αναφορικά με την αντικροτικότητα των βενζινών, ο αριθμός οκτανίου μετριέται με δύο διαφορετικές μεθόδους (Research και Motor), καθώς επίσης και σε μικρότερα θερμοκρασιακά κλάσματα του καυσίμου. Ο αριθμός οκτανίου με την ερευνητική μέθοδο (Research Octane Number, RON) σχετίζεται καλύτερα με ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές, ενώ με τη μέθοδο κινητήρα (Motor Octane Number, MON) με υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Έτσι, ορίζεται ο Δείκτης Αντικροτικότητας (Antiknock Index, AI) ως:

$$\mathbf{AI = 0{,}5 \cdot (RON + MON)}$$

Στην Ευρώπη αναφέρονται χωριστά οι αριθμοί RON και MON, ενώ στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται ο Δείκτης Αντικροτικότητας. Ο διαχωρισμός των βενζινών για τις ανάγκες της αγοράς γίνεται μέσω του RON. Η διαφορά μεταξύ RON και MON ονομάζεται ευαισθησία της βενζίνης και αντιπροσωπεύει την ευαισθησία της αντικροτικής ικανότητας του καυσίμου στις μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Γενικά, επιθυμούμε όσο το δυνατόν μικρότερη ευαισθησία, με τιμή μικρότερη του 10 για την αμόλυβδη βενζίνη.

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

Αρωματικά > Ισοπαραφίνες > Ναφθένια > Ολεφίνες > Παραφίνες

Η αύξηση της αλυσίδας των παραφινικών ενώσεων καθώς και η αύξηση του βαθμού κορεσμού των αρωματικών δακτυλίων αυξάνει την τάση για κτύπημα στον κινητήρα. Από την άλλη, η αλκυλίωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ο ισομερισμός των παραφινικών ενώσεων και η προσθήκη αρωματικού δακτυλίου στις παραφινικές ενώσεις αυξάνει την αντικροτική ικανότητα. [1][3][4]

1.2.3.2 Θερμογόνος δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη του μίγματος βενζίνης ορίζεται ως το ποσό θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Ανάλογα με τη φύση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση, η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται ως ανώτερη (υδρατμοί σε υγρή κατάσταση) ή κατώτερη (υδρατμοί σε αέρια κατάσταση). Στην πράξη μετριέται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, με τη μέθοδο ASTM D-240, αν και κατά τη χρήση της βενζίνης σε έναν κινητήρα οι υδρατμοί των καυσαερίων βρίσκονται στην αέρια κατάσταση, οπότε πρακτικά ενδιαφέρει η κατώτερη θερμογόνος δύναμη. Η θερμογόνος δύναμη έχει ενδιαφέρον λόγω της συσχέτισής της με τον βαθμό απόδοσης και οικονομίας τους καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη των βενζινών, απουσία οξυγονούχων προσθέτων, είναι της τάξης των 43 MJ/kg. [1][2]

1.2.3.3 Πτητικότητα των βενζινών

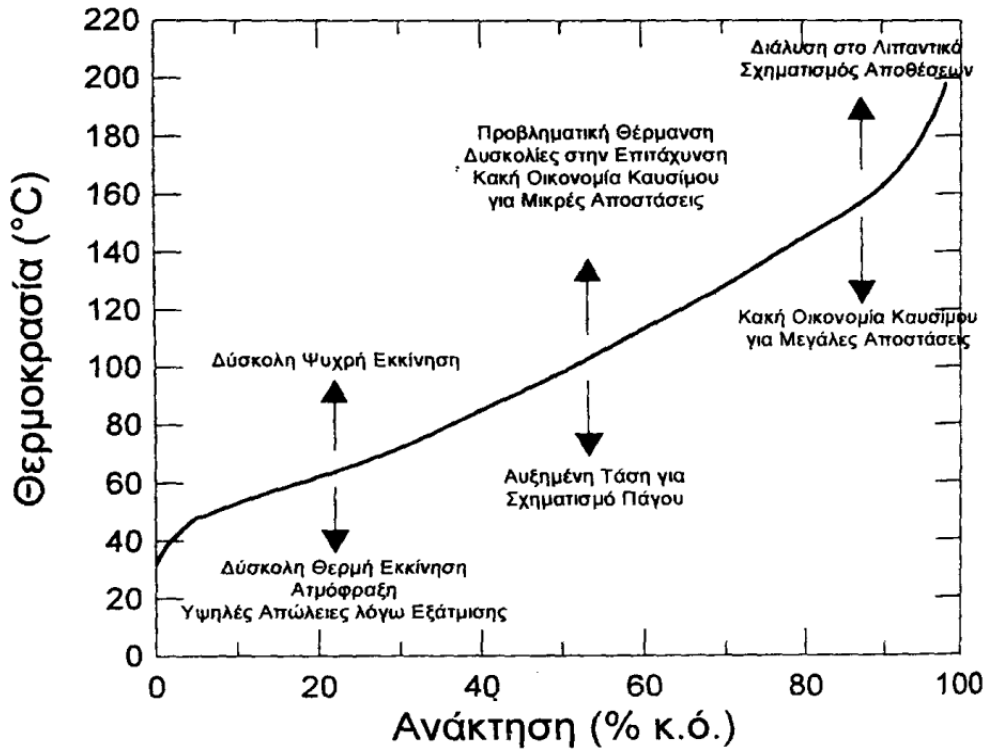
Η ικανότητα του καυσίμου να εξατμίζεται αναφέρεται ως πτητικότητά του. Είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό χαρακτηριστικό της βενζίνης και είναι γνωστό ότι μπορεί να επηρεάσει με διάφορους τρόπους τη λειτουργία του κινητήρα, όπως την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα, το ρυθμό

προθέρμανσης, την ατμόφραξη, το σχηματισμό πάγου στον κινητήρα καθώς και την τάση για ανάμιξη του καυσίμου με το λιπαντικό του κινητήρα
Η βενζίνη που δεν είναι αρκετά πτητική έχει ως αποτέλεσμα μη ικανοποιητική ψυχρή εκκίνηση και μη ικανοποιητικό ζέσταμα. Η βενζίνη που είναι πολύ πτητική εξατμίζεται εύκολα στις αντλίες, στις σωληνώσεις ή στα συστήματα εισαγωγής σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Αν σχηματιστεί πολύς ατμός, μπορεί να προκληθεί μείωση της ροής του καυσίμου στη μηχανή, με αποτέλεσμα την ατμόφραξη, την απώλεια ισχύος, την ανώμαλη λειτουργία του κινητήρα ή και την πλήρη διακοπή της. Η οικονομία καυσίμου επίσης θα επιδεινωθεί και οι εκπομπές θα αυξηθούν.

Για να εξασφαλίσουμε ότι τα καύσιμα έχουν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά πτητικότητας, οι παρασκευαστές προσαρμόζουν την βενζίνη εποχιακά, κάνοντάς την πιο πτητική το χειμώνα, για καλύτερη ψυχρή εκκίνηση και θέρμανση κινητήρα, και λιγότερο πτητική το καλοκαίρι για να ελαχιστοποιηθεί η ατμόφραξη και τα προβλήματα θερμής οδηγησιμότητας και για να μην αποκλίνει απ' τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς. Προσαρμογές γίνονται επίσης και για γεωγραφικές περιοχές με μεγάλο υψόμετρο.

Η πτητικότητα μετράται με τρεις διαφορετικούς τρόπους, την **τάση ατμών** (EN 13016 / ASTM D–323), την **καμπύλη απόσταξης** (EN ISO 3405 / ASTM D–86) και τον **λόγο ατμών-υγρού** (ASTM D–2533). Μέσω των τριών αυτών μεθόδων μπορεί να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά των βενζινών που σχετίζονται με την πτητικότητα.

- Η **δοκιμή απόσταξης** χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει την πτητικότητα μέσα από ολόκληρο το εύρος βρασμού της βενζίνης. Η βενζίνη αποτελείται από ποικιλία χημικών συστατικών που εξατμίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες (τα πτητικότερα συστατικά εξατμίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και τα λιγότερο πτητικά σε υψηλότερες). Η καμπύλη απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδια, καθώς εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης.



Εικόνα 1 : Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης[1]

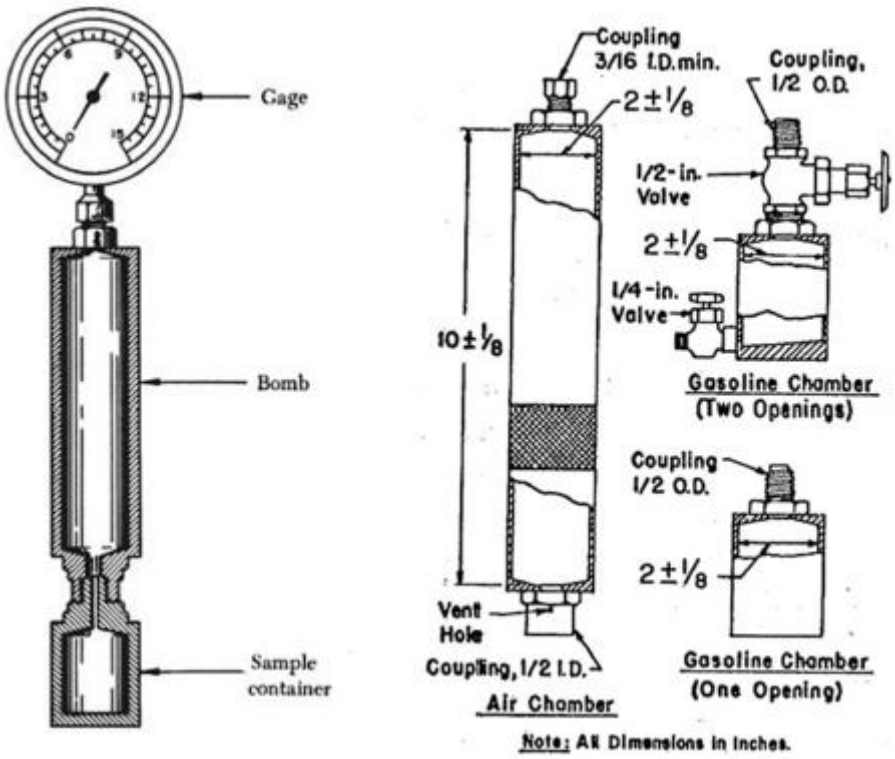
Οι προδιαγραφές του ΕΝ 228 θέτουν εύρη αποδοχής για το ποσοστό ανάκτησης (% κατ' όγκο) που πρέπει να έχει εξατμιστεί στους 70°C (Ε70), στους 100°C (Ε100) και στους 150°C (Ε150), καθώς επίσης και για τη θερμοκρασία πλήρους εξάτμισης του καυσίμου. Κάθε τιμή απ' τις παραπάνω ορίζεται μέσω της καμπύλης απόσταξης και αντιστοιχεί στη μετωπική πτητικότητα, στην πτητικότητα μέσου κλάσματος και στην πτητικότητα ουράς.

Η μετωπική πτητικότητα σχετίζεται με την ευκολία εκκίνησης και με τα προβλήματα ατμόφραξης του κινητήρα. Η πτητικότητα του μέσου κλάσματος σχετίζεται με το ρυθμό θέρμανσης του κινητήρα, τη λειτουργία του σε χαμηλές θερμοκρασίες και το σχηματισμό πάγου, ενώ η πτητικότητα ουράς περιλαμβάνει τα συστατικά που έχουν υψηλά σημεία βρασμού, παρουσιάζουν υψηλό θερμικό περιεχόμενο και μπορεί να μην καούν πλήρως. Η καμπύλη απόσταξης λοιπόν πρέπει να βρίσκεται εντός ορίων για να μην εμφανίζονται προβλήματα στον κινητήρα.

Επιπλέον, η ASTM D-86 καθορίζει τιμές θερμοκρασίας στις οποίες εξατμίζεται το καύσιμο σε ποσοστό 10%, 50% και 90% (σημεία Τ10, Τ50 και Τ90 αντίστοιχα) καθώς επίσης και τη θερμοκρασία στην οποία όλο το καύσιμο έχει εξατμιστεί (τελικό σημείο). Κάθε σημείο επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο την επίδοση του οχήματος.

Το Τ10 πρέπει να έχει αρκετά χαμηλή τιμή ώστε να έχουμε εύκολη ψυχρή εκκίνηση, αλλά και αρκετά υψηλή ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα προβλήματα ατμόφραξης και οδήγησης σε θερμές κλιματολογικές συνθήκες. Το Τ50 πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να παρέχει καλή θέρμανση του κινητήρα και καλή οδήγηση σε ψυχρές κλιματολογικές συνθήκες, χωρίς να είναι τόσο χαμηλό που να συμβάλλει στα προβλήματα ατμόφραξης και οδήγησης σε θερμές κλιματολογικές συνθήκες. Το Τ90 και το FBP πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι αποθέσεις στο στροφαλοθάλαμο και στο θάλαμο καύσης καθώς και η επιμόλυνση και η διάλυση του λαδιού της μηχανής.

● Η **τάση ατμών** ενός καυσίμου πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να διευκολύνει την εκκίνηση της μηχανής, αλλά όχι τόσο υψηλή που να συμβάλλει στο χτύπημα του κινητήρα ή σε υπερβολικές εκπομπές αερίων. Η μέτρηση της τάσης ατμών μπορεί να γίνει με πληθώρα εργαστηριακών τεχνικών και αυτοματοποιημένων συσκευών μέτρησης. Μια απ' αυτές τις διαδικασίες, γνωστή ως «Μέθοδος Reid», εκτελείται βυθίζοντας ένα δείγμα βενζίνης σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 37,8 ^{o}C (100 ^{o}F). Τα πιο πτητικά καύσιμα θα εξατμιστούν γρηγορότερα, δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερη πίεση στη συσκευή μέτρησης και υψηλότερες ενδείξεις, και αντίστροφα. Η τιμή της τάσης ατμών που μετράται με τη μέθοδο Reid αναφέρεται ως RVP (Reid Vapor Pressure). Εξαιτίας της γρήγορης διάδοσης αυτής της μεθόδου, ο όρος RVP χρησιμοποιείται εκτενώς όταν αναφερόμαστε στην τάση ατμών. Ωστόσο, ο χαρακτηρισμός "Reid" δείχνει απλώς τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της τάσης ατμών στους 37,8 ^{o}C.



Εικόνα 2: Διάταξη μέτρησης τάσης ατμών κατά Reid[1]

Η ASTM D-86 προδιαγραφή περιλαμβάνει και το **Δείκτη Οδηγησιμότητας** που βασίζεται στη σχέση των ιδιοτήτων απόσταξης και στην οδηγησιμότητα του οχήματος και μπορεί να εκτιμήσει τα προβλήματα που προκύπτουν κατά την ψυχρή εκκίνηση. Αυτό το μοντέλο πρόβλεψης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και της πτητικότητας που εκφράζεται απ' τις καθορισμένες θερμοκρασίες απόσταξης στις οποίες το καύσιμο εξατμίζεται. Ο Δείκτης Οδηγησιμότητας, DI, εκφράζεται ως:

$$DI = 1{,}5 \cdot T10 + 3 \cdot T50 + T90$$

Γενικά, τα καύσιμα με DI > 1200 – 1250 ^{o}F παρουσιάζουν «φτωχότερη» ψυχρή εκκίνηση και προθέρμανση κινητήρα. Η ASTM D-86 προδιαγραφή θέτει ως μέγιστη τιμή DI=1250 ^{o}F για το καλοκαίρι και DI=1200 ^{o}F για το χειμώνα (όπου η ψυχρή εκκίνηση και η προθέρμανση είναι πιο κρίσιμα).

● Ο Δείκτης Οδηγησιμότητας αντιστοιχεί στο **Δείκτη Ατμόφραξης** [Vapor Lock Index (VLI)] του EN 228 και υπολογίζεται, γνωρίζοντας την τάση ατμών (VP) και το E70, μέσω της σχέσης:

$$VLI = 10 \cdot VP + 7 \cdot (E70)$$

Ο Δείκτης Ατμόφραξης μεταβάλλεται ανάλογα με την εποχή, ενώ η τιμή του θεωρείται αποδεκτή μεταξύ 800 και 1250.

Τέλος, στην προδιαγραφή ASTM D4814, όπως και στην EN 228, τίθενται τα όρια για την τάση ατμών, το Δείκτη Οδηγησιμότητας, τα σημεία T10, T50, T90 και το FBP. Η προδιαγραφή χρησιμοποιεί έξι κλάσεις τάσης ατμών/απόσταξης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1:

Κλάση τάσης ατμών/ απόσταξης	Τάση Ατμών, kPa (psi), max	T_{10}, °C (°F), max	T_{50}, °C (°F), min-max	T_{90}, °C (°F), max	Τελικό Σημείο, °C (°F), max	Δείκτης Οδηγησιμότητας, °C (°F), max
AA	54 (7,8)	70 (158)	77-121 (170-250)	190 (374)	225 (437)	597 (1250)
A	62 (9,0)	70 (158)	77-121 (170-250)	190 (374)	225 (437)	597 (1250)
B	69 (10,0)	65 (149)	77-118 (170-245)	190 (374)	225 (437)	591 (1240)
C	79 (11,5)	60 (140)	77-116 (170-240)	185 (365)	225 (437)	586 (1230)
D	93 (13,5)	55 (131)	77-113 (170-235)	185 (365)	225 (437)	580 (1220)
E	103 (15,0)	50 (122)	77-110 (170-230)	185 (365)	225 (437)	569 (1200)

Πίνακας 1: Κλάσεις τάσης ατμών/απόσταξης σύμφωνα με το ASTM D4814[18]

Αντίστοιχα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποιήσεων (CEN) ελέγχει την πτητικότητα της βενζίνης μέσω του EN 228, που θέτει όρια για την τάση ατμών, το υπόλειμμα απόσταξης, το Δείκτη Ατμόφραξης, τα σημεία E70, E100, E150, καθώς και για το τελικό σημείο βρασμού. Χρησιμοποιεί έξι κλάσεις πτητικότητας.

Η Ελλάδα εμπίπτει στην Κλάση A (45 – 60kPa) για την καλοκαιρινή περίοδο και στην Κλάση C (50 - 80kPa) για τη χειμερινή περίοδο.

1.2.3.4 Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός καυσίμου δίνει το λόγο της μάζας ενός συγκεκριμένου όγκου καυσίμου προς τον όγκο αυτό. Η θερμοκρασία μέτρησης της πυκνότητας είναι οι 15 °C και οι μονάδες μέτρησης της στο SI τα kg/m^3 ή g/ml. Οι τιμές των πυκνοτήτων των συνηθέστερων βενζινών κυμαίνονται από 0,72 έως 0,78 g/ml. Καθοριστικός παράγοντας για την τιμή της πυκνότητας αποτελεί η σύσταση του μίγματος και την περιεκτικότητα του

στους διαφορετικούς υδρογονάνθρακες. Η πυκνότητα των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων μεταβάλλεται με τον εξής τρόπο [1]:

παραφίνες < ολεφίνες < ναφθένια < αρωματικά

1.2.3.5 Σύσταση

Η σύσταση των βενζινών αναφέρεται στα ανώτατα όρια, τα οποία έχουν θεσπιστεί από τους διεθνείς οργανισμούς, για συγκεκριμένες ενώσεις οι οποίες δυνητικά μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις για τον περιβάλλον αλλά και τον ανθρώπινο οργανισμό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το βενζόλιο του οποίου η περιεκτικότητα πρέπει να βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα της τάξεως του 1% κ.ο ή και χαμηλότερα καθώς αποτελεί μια από τις πιο τοξικές ουσίες. Παράλληλα σημαντικός είναι και ο προσδιορισμός των διαφόρων κατηγοριών υδρογονανθράκων ώστε να είναι εφικτή η εκτίμηση της τάσης της βενζίνης για σχηματισμό κομμιωδών και αποθέσεων.

1.2.3.6 Υπόλοιπες ιδιότητες

Περιεκτικότητα σε θείο: Το ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε θείο για την βενζίνη είναι 10 mg/kg καθώς είναι υπεύθυνο για την εκπομπή βλαβερών για το περιβάλλον ρύπων. Το θείο βρίσκεται στη βενζίνη στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων.

Κομμιώδεις ουσίες: Οι κομμιώδεις ουσίες προέρχονται από την οξείδωση και τον πολυμερισμό των ολεφινών και διολεφινών και είναι συνήθως αδιάλυτες στο καύσιμο. Αποτελούν μια ένδειξη της τάσης του καυσίμου για σχηματισμό αποθέσεων στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα και στις βαλβίδες.

Αριθμός βρωμίου: Ο αριθμός βρωμίου δίνει μια ένδειξη της περιεκτικότητας του καυσίμου σε ολεφινικές και διολεφινικές ενώσεις. Η μέθοδος βασίζεται στον κορεσμό του διπλού δεσμού των ολεφινικών ενώσεων με βρώμιο.

Περιεκτικότητα σε νερό: Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε νερό πρέπει να διατηρείται χαμηλά καθώς είναι υπεύθυνο για διαβρώσεις και φθορές στο σύστημα τροφοδοσίας όπως επίσης και για προβλήματα σχηματισμού πάγου στη δικλείδα του εξαεριωτή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η διαλυτότητα του νερού στη βενζίνη μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας της σε αρωματικά, και αυξάνει με τη θερμοκρασία.

Σταθερότητα στην οξείδωση: Καθοριστικός παράγοντας για την σταθερότητα στην οξείδωση των βενζινών είναι η σύσταση τους. Οι ολεφινικές

ενώσεις που παράγονται κατά τις διεργασίες της πυρόλυσης παρουσιάζουν πολύ μικρότερη σταθερότητα από τις παραφινικές και αρωματικές ενώσεις που περιέχονται στο καύσιμο.

Αγωγιμότητα: Η αγωγιμότητα αποτελεί μια πολύ σημαντική ιδιότητα των βενζινών καθώς καθορίζει την τάση τους για φόρτιση από στατικό ηλεκτρισμό κατά την άντληση του καυσίμου. Όσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα του καυσίμου τόσο μειώνεται η πιθανότητα ανάφλεξης του. Καθοριστικός παράγοντας του μεγέθους αυτού είναι η σύσταση καθώς η περιεκτικότητα της βενζίνης σε οξυγονούχα ή επιφανειακά ενεργά πρόσθετα επηρεάζει σημαντικά την τιμή της αγωγιμότητας.

Διαβρωτικότητα: Η διάβρωση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε νερό, οξυγονούχα συστατικά, είδος και περιεκτικότητα σε θειούχες ενώσεις καθώς και αντιδιαβρωτικά πρόσθετα. Προβλήματα μπορούν να παρουσιαστούν τόσο στον εξοπλισμό λόγω φθοράς του όσο και λόγω αποθέσεων που προέρχονται από τις αντιδράσεις οξείδωσης που καταλύονται από τα μέταλλα.

Επιφανειακή τάση: Αποτελεί την ιδιότητα που επηρεάζει την ικανότητα ροής του καυσίμου μέσω ενός ακροφυσίου καθώς απαιτείται μεγαλύτερη αναρρόφηση από τον σωλήνα venturi για την υπερνίκηση της επιφανειακής τάσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή τάση τόσο μικρότερη είναι η ροή μάζας και η σχέση αέρα-καυσίμου.

Ιξώδες: Η ιδιότητα αυτή καθορίζει τη ροή διαμέσου ενός αγωγού σε συσχετισμό πάντα με τον συντελεστή ροής και τον αριθμό Reynolds. Στην ακραία περίπτωση που το ιξώδες ενός καυσίμου αυξηθεί πάρα πολύ τότε είναι πιθανό να προκαλέσει προβλήματα στην τροφοδοσία του, με αποτέλεσμα την δημιουργία φτωχού μίγματος. Το ιξώδες των βενζινών κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 0.6 cst. [1][2][5]

1.3 Ποιότητα Καυσίμων

1.3.1 Γενικά περί ποιότητας

Σύμφωνα με ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ ISO 1042 [7], το οποίο περιλαμβάνει όρους και ορισμούς που χρησιμοποιούνται στα υπάρχοντα Διεθνή Πρότυπα, ποιότητα είναι το σύνολο των ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών ενός προϊόντος ή μιας υπηρεσίας, τα οποία αφορούν την ικανότητα του προϊόντος ή της υπηρεσίας να ικανοποιεί εκφρασμένες η συναγόμενες ανάγκες.

1.3.2 Συστήματα διασφάλισης της ποιότητας

1.3.2.1 Ορισμός

Με τον όρο Διασφάλιση Ποιότητας εννοούμε όλες τις προγραμματισμένες και συστηματικές ενέργειες που απαιτούνται, για να αναπτυχθεί επαρκής πίστη στο ότι το προϊόν ή η υπηρεσία θα ικανοποιεί δεδομένες απαιτήσεις ποιότητας.[6][7][8][9][10]

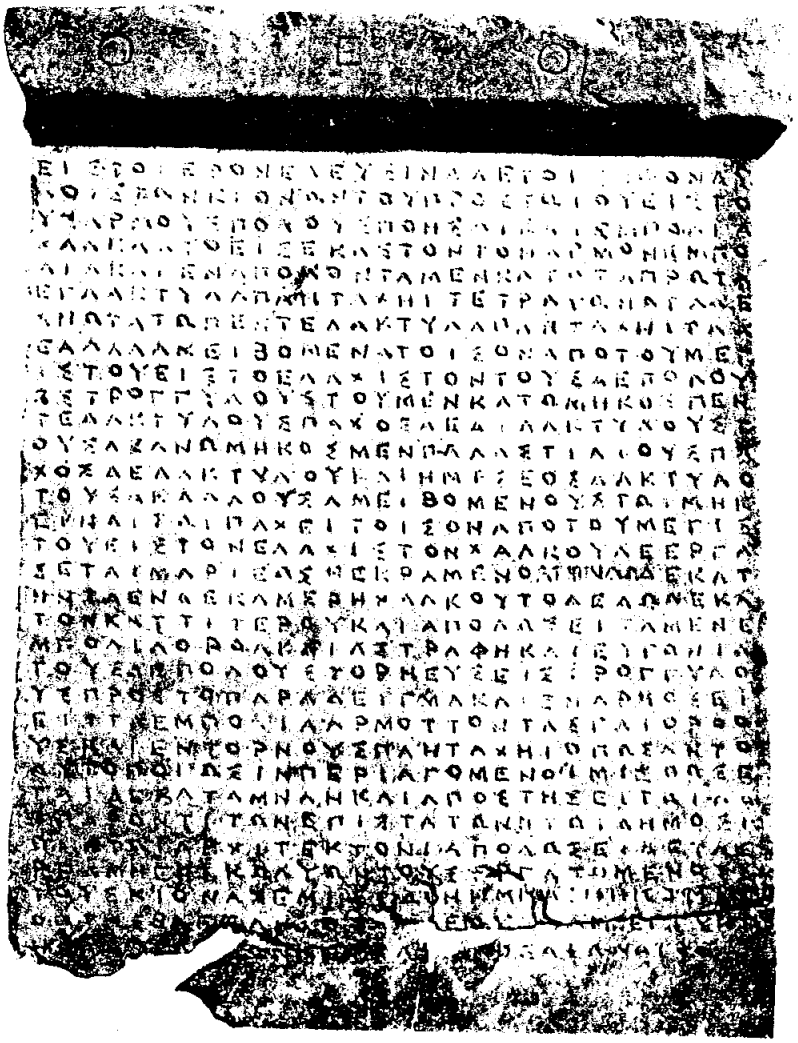
1.3.2.2 Η ποιότητα στην αρχαία Ελλάδα

Είναι άξιο μελέτης και θαυμασμού ότι οι αρχαίοι Έλληνες πρόβαλαν την ανάγκη για διασφάλιση της ποιότητας στη καθημερινή τους ζωή. Όσο κι αν κάτι τέτοιο φαίνεται περίεργο, εν τούτοις σε μια επιγραφή του 4ου αιώνα π.Χ., που ανακαλύφθηκε στην αρχαία αγορά το 1970, γίνεται αναφορά στον έλεγχο ποιότητας των ασημένιων αττικών νομισμάτων. Υπήρχε ελεγκτής και εκδίδονταν ανάλογο πιστοποιητικό. Ανάλογες διαδικασίες εφαρμόζονταν και σε άλλα προϊόντα όπως: τα σιτηρά, το κρασί, τα πολύτιμα μέταλλα κ.α.

Για παράδειγμα η ποιότητα των εκλεκτών οίνων προστατεύονταν επιμελώς. Το σχήμα και η σφραγίδα του αμφορέα, καθώς και η σήμανση του αποθηκευτικού πίθου επικύρωναν τον τόπο προέλευσης, ενώ αυστηρή νομοθεσία ρύθμιζε τις εισαγωγές σε περιοχές με δική τους παραγωγή. Ειδικοί μετρητές ήλεγχαν τον όγκο των συσκευασιών του εμπορίου, ενώ οργανοληπτικές και χρωματομετρικές δοκιμές ανίχνευαν την αραίωσή του. Στη Θάσο γνωρίζουμε ότι από τον 5ο αιώνα οι νόμοι του κράτους προστάτευαν την ποιότητα του θασιακού οίνου από νοθείες και όριζαν τα θασιακά πλοία να μην εισάγουν ξένο οίνο στη Θασιακή Περαία.

Εικόνα 3 : Οι τρεις νόμοι της Θάσου που αφορούν τον έλεγχο και το εμπόριο του κρασιού και του ξιδιού και τη δοκιμή της νοθείας του κρασιού με νερό.[13]

Το 1863 ανακαλύφθηκε στην Ελευσίνα ενεπίγραφη στήλη του 4ου αιώνα π.Χ.. Η εν λόγω στήλη αποτελεί το αρχαιότερο πρότυπο με αυστηρές προδιαγραφές για την κατασκευή των μπρούντζινων πόλων και εμπολίων, που θα συνέδεαν τους σπονδύλους των κιόνων της Φιλώνειας Στοάς, ενός πανέμορφου κτίσματος, το οποίο θα αναγειρόταν μπροστά από έναν αρχαιότερο ναό, το γνωστό Τελεστήριο της Ελευσίνας. Οι προδιαγραφές αφορούσαν στη χημική σύνθεση και στην κατασκευή των πόλων και εμπολίων. Η μελέτη του κειμένου της επιγραφής οδήγησε στο συγκλονιστικό συμπέρασμα ότι οι αρχαίοι Έλληνες εφήρμοζαν πρότυπα με αυστηρές προδιαγραφές. Που σημαίνει ότι θα υπήρχε οπωσδήποτε και έλεγχος ποιότητας. Διαφορετικά, οι προδιαγραφές της επιγραφής δεν θα είχαν καμιά αξία και ο κίνδυνος νοθείας θα ήταν μεγάλος. Σκόπιμο να αναφερθεί ότι η τιμή του χαλκού ήταν 35 δραχμές το τάλαντο, ενώ του κασσιτέρου 230 δραχμές, δηλαδή 7 φορές υψηλότερη. [13][14]



Εικόνα 4 : Η ενεπίγραφη στήλη της Ελευσίνας του 4ου αιώνα π.Χ[13]

1.3.2.3 Σύγχρονα Συστήματα Διασφάλισης Ποιότητας

Τα πρώτα σύγχρονα αναγνωρισμένα Συστήματα Διασφάλισης Ποιότητας και τα αντίστοιχα πρότυπα εισήχθησαν μετά το 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, όταν ως αποτέλεσμα των τεχνολογικών αλλαγών και της βιομηχανικής εξέλιξης σημειώθηκε σημαντική αύξηση στην πολυπλοκότητα της διαδικασίας παραγωγής και των προϊόντων.

Η Αμερική είδε την ανάγκη αυτή πρώτη και έτσι στην προσπάθειά της να τυποποιήσει την ποιότητα, ο Αμερικάνικος Στρατός εισήγαγε τα ακόλουθα πρότυπα:

1. MIL-Q-9858 Quality System Specifications [15]και
2. MIL-I-45208 Inspection System Requirement [16]

Και τα δύο είναι ακόμη ενεργά και χρησιμοποιούνται στα συμβόλαια του υπουργείου Άμυνας των Η.Π.Α.. Τα πρότυπα αυτά ήταν επίσης η βάση για μια σειρά από πρότυπα που υιοθέτησε το σύνολο της Βορειοατλαντικής συμμαχίας (NATO) και είναι γνωστά ως Allied Quality Publications(AQAP). Αργότερα, το Ηνωμένο Βασίλειο βασιζόμενο στα AQAP, υιοθέτησε τρία πρότυπα άμυνας τα λεγόμενα DEF.STAN. Οποιαδήποτε εταιρεία εμπλέκονταν σε συμβόλαια άμυνας υπόκεινταν σε αυτά τα πρότυπα και ελέγχονταν από το υπουργείο άμυνας του Ηνωμένου Βασιλείου. Τα πρότυπα αυτά μετεξελίχθησαν αργότερα στο BS 5750, το οποίο αποτέλεσε τον προπομπό των γνωστών σήμερα ISO.[9][11]

1.3.3 Πρότυπα ISO

Τα διεθνή πρότυπα (international standards) είναι συμφωνίες τεκμηριωμένες με έγγραφα που περιέχουν τεχνικές προδιαγραφές ή άλλα ακριβή κριτήρια για να χρησιμοποιηθούν με συνέπεια ως κανόνες, οδηγίες ή ορισμοί χαρακτηριστικών.

Ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης (International Standard Organization) είναι μια παγκόσμια ομοσπονδία εθνικών επιτροπών standards από περισσότερες από 140 χώρες και ιδρύθηκε το 1947. Έχει την έδρα του στην Γενεύη της Ελβετίας και αποστολή του είναι η ανάπτυξη της τυποποίησης και σχετικών δραστηριοτήτων με σκοπό την διευκόλυνση της διεθνούς ανταλλαγής αγαθών και υπηρεσιών, καθώς επίσης η ανάπτυξη συνεργασίας στους τομείς της πνευματικής, επιστημονικής, τεχνολογικής και οικονομικής δραστηριότητας.

Μέχρι σήμερα, μέσω της ISO έχουν προκύψει 12000 διεθνή standards που παρουσιάζονται σε περισσότερες από 300.000 σελίδες.

Εικόνα 5 : Το λογότυπο της ISO.

1.3.4 Κοινός Ευρωπαϊκός Οργανισμός Τυποποίησης CEN/CENELEC

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης CEN και η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Ηλεκτροτεχνικής Τυποποίησης CENELEC είναι μη κερδοσκοπικοί Οργανισμοί, που έχουν συσταθεί σύμφωνα με το Βελγικό Δίκαιο. Η CEN ιδρύθηκε το 1961 και αποτελείται από τους Εθνικούς Οργανισμούς Τυποποίησης των παρακάτω χωρών: Αυστρία, Βέλγιο, Γαλλία, Γερμανία, Δανία, Ελβετία, Ελλάδα, Ενωμένο Βασίλειο, Ιρλανδία, Ισλανδία, Ισπανία, Ιταλία, Κάτω Χώρες, Λουξεμβούργο, Μάλτα, Νορβηγία, Ουγγαρία, Πορτογαλία, Σλοβακία, Σουηδία, Τσεχία και Φιλανδία. Η CENELEC ιδρύθηκε το 1959 και αποτελείται από τις αντίστοιχες Εθνικές Επιτροπές Ηλεκτροτεχνικής Τυποποίησης.

Βάσει της συμφωνίας συνεργασίας που υπέγραψαν τον Αύγουστο του 1982, οι δύο αυτοί Οργανισμοί συστεγάζονται, έχοντας έδρα τις Βρυξέλλες και αποτελούν πλέον τον Κοινό Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης CEN/CENELEC (Joint European Standards Institution CEN/CENELEC). Κύριος στόχος της CEN / CENELEC είναι η δημιουργία ενός ενιαίου συστήματος Τυποποίησης που θα ανταποκρίνεται στις σύγχρονες ανάγκες των κρατών - μελών της Ε.Ε. .

Αντικείμενο των δραστηριοτήτων της CEN / CENELEC είναι η εκπόνηση των Ευρωπαϊκών Προτύπων ΕΝ τα οποία προωθούν την ανταγωνιστικότητα της Ευρωπαϊκής βιομηχανίας στην παγκόσμια αγορά και συμβάλλουν στη δημιουργία της εσωτερικής Ευρωπαϊκής Αγοράς.[10]

Εικόνα 6 : Το λογότυπο της CEN/CENELEC

1.3.5 Σύστημα παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων (F.Q.M.S.)

Το Σύστημα Παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων (FQMS- Fuel Quality Monitoring System) θεσπίστηκε με την Οδηγία 98/70/ΕΚ, η οποία ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο με την απόφαση ΑΧΣ 316/2010 Προβλέπει τον στατιστικό έλεγχο της ποιότητας των βενζινών και των πετρελαίων που διατίθενται στην Ελληνική αγορά, μέσω της εξέτασης αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, με σκοπό τον έλεγχο της τήρησης των προδιαγραφών που διασφαλίζουν τη μικρότερη δυνατή επιβάρυνση για το περιβάλλον.

Αρμόδια αρχή για το σύστημα παρακολούθησης της ποιότητας καυσίμων, (εφεξής Σ.Π.Π.Κ.), (βενζίνης οχημάτων και ντίζελ κίνησης) είναι η Δ/νση Ενεργειακών Βιομηχανικών και Χημικών Προϊόντων του Γενικού Χημείου του Κράτους (ΓΧΚ). Για την παρακολούθηση της ποιότητας καυσίμων εφαρμόζεται το πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 14274 «Καύσιμα για αυτοκίνητα - Αξιολόγηση της ποιότητας της βενζίνης και του ντίζελ - Σύστημα παρακολούθησης της ποιότητας των καυσίμων» (FQMS).

Σύμφωνα με τα κριτήρια του άρθρου 3.2 του προτύπου ΕΛΟΤ ΕΝ 14274 και λαμβάνοντας υπόψη τις πωλήσεις καυσίμων η Ελλάδα κατατάσσεται στις μικρές χώρες. Για την Ελλάδα εφαρμόζεται το μοντέλο Α του προτύπου αυτού. Με βάση αυτό για το σχεδιασμό της δειγματοληψίας των καυσίμων η χώρα χωρίζεται σε τρεις γεωγραφικές περιοχές. Η περιοχή Α περιλαμβάνει την Αττική. Η περιοχή Β περιλαμβάνει τη Θεσσαλία, τη Μακεδονία, την Ήπειρο, τη Θράκη, τη Θεσσαλονίκη. Η περιοχή Γ περιλαμβάνει τη Στερεά Ελλάδα, την Εύβοια, τα Ιόνια νησιά, την Πελοπόννησο, την Κρήτη, το Αιγαίο.[30]

Εικόνα 7 : Γεωγραφική διαίρεση του ελληνικού χώρου σύμφωνα με το FQMS.[30]

Η 77/2016 απόφαση του ΑΧΣ αποσκοπεί στην προσαρμογή της Ελληνικής Νομοθεσίας, στον τομέα της ποιότητας καυσίμων βενζίνης και ντίζελ, προς την οδηγία (ΕΕ) 2015/1513 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 9ης Σεπτεμβρίου 2015 για την τροποποίηση της οδηγίας 98/70/ΕΚ σχετικά με την ποιότητα των καυσίμων βενζίνης και ντίζελ και για την τροποποίηση της οδηγίας 2009/28/ΕΚ σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές.

Το Σ.Π.Π.Κ. εφαρμόζεται δύο φορές το χρόνο, χωριστά για τη θερινή περίοδο από 1 Μαΐου έως 30 Σεπτεμβρίου και τη χειμερινή περίοδο από 1 Οκτωβρίου έως 30 Απριλίου. Το ΓΧΚ μεριμνά για τις δειγματοληψίες, και προβαίνει στην εξέταση των δειγμάτων, τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και την αποστολή της σχετικής έκθεσης στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή στο τέλος κάθε εξαμήνου.

Σημεία δειγματοληψίας θα είναι τα πρατήρια εφοδιασμού υγρών καυσίμων. Τα σημεία δειγματοληψίας καθορίζονται με τυχαίο τρόπο. Ο αριθμός των δειγμάτων που θα δειγματίζονται κάθε περίοδο (θερινή και χειμερινή) για κάθε κατηγορία καυσίμου με ετήσιες πωλήσεις τουλάχιστον το 10% της αγοράς καυσίμων θα είναι τουλάχιστον 50.

Ο ελάχιστος αριθμός των δειγμάτων που θα δειγματίζονται κάθε περίοδο (θερινή και χειμερινή) για κάθε κατηγορία καυσίμου με ετήσιες πωλήσεις μικρότερες του 10% της αγοράς καυσίμων θα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\mathrm{N(x)} = \frac{P(x)\ x\ 50}{M}$$

N(x): ελάχιστος αριθμός δειγμάτων που θα ληφθούν από το καύσιμο (x) με πωλήσεις μικρότερες του 10% της αγοράς καυσίμων.

P(x): μερίδιο πωλήσεων του καυσίμου (x).

M: μερίδιο πωλήσεων βασικής κατηγορίας καυσίμου στην οποία ανήκει το καύσιμο (x).

Με βάση το ποσοστό πωλήσεων των διαφόρων κατηγοριών καυσίμων ανά περιοχή η Δ/νση Ενεργειακών Βιομηχανικών και Χημικών Προϊόντων καθορίζει τον ελάχιστο αριθμό δειγμάτων καυσίμων που λαμβάνονται από πρατήρια της περιοχής.

1.3.6 Πρότυπο EN 228

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228:2014 [17]συντάχθηκε από την τεχνική επιτροπή CEN/TC19 της ευρωπαϊκής ένωσης για τα «Αέρια και υγρά καύσιμα, λιπαντικά και σχετικά προϊόντα πετρελαίου, συνθετικής και βιολογικής προέλευσης». Κατά κύρια βάση ορίζει τα όρια εντός των οποίων μία αμόλυβδη βενζίνη μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλη για την αγορά μίας χώρας και επίσης τις πρότυπες μεθόδους σύμφωνα με τις οποίες μπορεί να ελέγξει κανείς αν ένα δείγμα βρίσκεται εντός των ορίων που αυτό ορίζει. Σκοπός των ορίων είναι να διασφαλίσουν την απόδοση της εμπορικής βενζίνης στο όχημα του καταναλωτή για κάθε κράτος-μέλος εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Υπεύθυνη για την τήρηση των ορίων αυτών είναι κάθε επί μέρους χώρα. Τα συγκεκριμένα όρια έχουν υποστεί πολλές αλλαγές τα τελευταία χρόνια λόγω των συνεχών αλλαγών στην παραγωγή βενζίνης, στις ανακαλύψεις σχετικά με την περιβαλλοντολογική ρύπανση και στην τεχνολογία των οχημάτων (πχ: επικράτηση του συστήματος ψεκασμού/injection ενάντια στο καρμπιρατέρ/carburettor).

Σύμφωνα με το πρότυπο, γίνεται διαχωρισμός σε δύο κύριες κατηγορίες βενζίνης, ανάλογα την περιεκτικότητά τους σε οξυγονούχα και αιθανόλη. Στην πρώτη κατηγορία το όριο είναι 3,7% (m/m) για οξυγονούχα και 10,0%(v/v) για αιθανόλη. Η δεύτερη, η οποία αφορά σε καύσιμα που χρησιμοποιούν οχήματα παλαιότερου τύπου, μη σχεδιασμένα για βενζίνη υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη, τα όρια είναι 2,7%(m/m) και 5%(v/v) αντίστοιχα.

Το πρότυπο επίσης, δίνει ιδιαίτερη βάση στην διαδικασία της δειγματοληψίας όσον αφορά τις αμόλυβδες βενζίνες. Τονίζεται ότι η δειγματοληψία θα πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τα EN ISO 3170 και EN ISO 3171, καθώς και ότι σύμφωνα στα πρότυπα οφείλουν να είναι και τα δοχεία των δειγμάτων, τα οποία δεν πρέπει να αποθηκεύονται σε χώρο στον οποίο υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης από διάφορες ουσίες με έμφαση στον μόλυβδο και το θείο.

Μεγάλη έμφαση δίνεται στην αντιμετώπιση της ποικιλομορφίας όσον αφορά το περιβάλλον στο οποίο αναμένεται να προωθηθεί εμπορικά η κάθε βενζίνη. Το πρότυπο διαθέτει πχ, κλάσεις για την πτητικότητα της βενζίνης, για τις οποίες οφείλει κάθε χώρα να επιλέξει για διάφορες χρονικές περιόδους την κατηγοριοποίησή της. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα όρια των χαρακτηριστικών της βενζίνης σύμφωνα με το EN 228, ενώ στον πίνακα 3 οι κλάσεις πτητικότητας της βενζίνης για την Ελλάδα εντός ενός έτους:

ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ						ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ
		class A	class B	class C/C1	class D/D1	class E/E1	class F/F1	
Vapour pressure (VP)	kPa, min	45,0	45,0	50,0	60,0	65,0	70,0	EN 13016-1[b]
	kPa, max	**60,0**	**70,0**	80,0	90,0	95,0	100,0	
% evaporated at 70°C, E70	% (*V/V*), min	22,0	22,0	24,0	24,0	24,0	24,0	EN ISO 3405
	% (*V/V*), max	50,0	50,0	52,0	52,0	52,0	52,0	
% evaporated at 100°C, E100	**% (*V/V*), min**	**46,0**	**46,0**	**46,0**	**46,0**	**46,0**	**46,0**	EN ISO 3405
	% (*V/V*), max	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	
% evaporated at 150°C, E150	**% (*V/V*), min**	**75,0**	**75,0**	**75,0**	**75,0**	**75,0**	**75,0**	EN ISO 3405
Final Boiling Point FBP	°C, max	210	210	210	210	210	210	EN ISO 3405
Distillation residue	% (*V/V*), max	2	2	2	2	2	2	EN ISO 3405
Vapour Lock Index (VLI) (10 VP + 7 E70)	index, max	--	--	C –	D –	E –	F –	
Vapour Lock Index (VLI) (10 VP + 7 E70)	index, max			C1 1064	D1 1164	E1 1214	F1 1264	

Πίνακας 2: Όρια χαρακτηριστικών της βενζίνης σύμφωνα με το EN228[17]

Όπως παρατηρείται και από τον πίνακα 2 για όλες τις κλάσεις πτητικότητας το τελικό σημείο βρασμού για την βενζίνη δεν πρέπει να ξεπερνά τους 210^0C και το υπόλειμμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 2% v/v.

ΠΕΡΙΟΔΟΣ	ΧΡΟΝΙΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ	ΚΛΑΣΗ
Θερινή	1/05 – 30/09	ΚΛΑΣΗ Α
Μεταβατική	01/04 – 30/04	ΚΛΑΣΗ C1
	01/10 – 31/10	
Χειμερινή	01/11 – 31/03	ΚΛΑΣΗ C

Πίνακας 3 : Κλάσεις Πτητικότητας βενζίνης για την Ελλάδα ανά εποχή[5]

1.3.7 Η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405

Το πρότυπο ISO 3405: 2011 [18] καθορίζει μια μέθοδο εργαστηριακής δοκιμής, χρησιμοποιώντας είτε χειροκίνητο είτε αυτοματοποιημένο εξοπλισμό, για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών απόσταξης ελαφρών και μεσαίων αποσταγμάτων που προέρχονται από πετρέλαιο και έχουν αρχικά σημεία ζέσεως πάνω από 0 ° C και τελικά σημεία κάτω από περίπου 400 ° C. Η μέθοδος αυτή μπορεί να διεξαχθεί χειροκίνητα με την παρουσία χρήστη ο οποίος και παίζει σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα που θα εξαχθούν αλλά και με αυτοματοποιημένη συσκευή στην οποία η όλη διαδικασία πραγματοποιείται μηχανικά.

1.3.7.1 Ορισμοί:[17]

●Αρχικό Σημείο Βρασμού (Initial Boiling Point):

Η θερμοκρασία που καταγράφεται ακριβώς τη στιγμή που πέφτει η πρώτη σταγόνα συμπυκνώματος στον υποδοχέα.

●Τελικό Σημείο ή Τελικό Σημείο Βρασμού (Final Boiling Point – FBP):

Είναι η μέγιστη θερμοκρασία που καταγράφεται κατά την διεξαγωγή της απόσταξης, η θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί το μεγαλύτερης ποσοστό ανακτήσεως δείγματος.

●Ποσοστό Ανάκτησης (Percent Recovered):

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

●Επί Τοις Εκατό κατ'όγκο Ποσοστό Υπολείμματος (% v/v Percent Residue):

Ο όγκος υπολείμματος στον κλασματήρα μετά το πέρας της απόσταξης. Για την μέτρηση του όγκου αυτού ψύχεται επαρκώς ο κλασματήρας και στην συνέχεια αποσυνδέεται από τον συμπυκνωτή. Το περιεχόμενο του κλασματήρα αναμιγνύεται με 5 ml τολουόλιο, ώστε να συλλεχθούν τα βαριά αρωματικά και στη συνέχεια το περιεχόμενο αδειάζεται σε ένα βαθμονομημένο ογκομετρικό σωλήνα των 10 ml. Ο κλασματήρας στερεώνεται πάνω από τον ογκομετρικό αυτό σωλήνα και αφήνεται να αδειάσει μέχρις ότου να μην παρατηρείται πλέον σημαντική μεταβολή στην στάθμη του συγκεντρωμένου υγρού εντός του ογκομετρικού σωλήνα. Η ένδειξη η οποία τελικώς διαβάζεται στον ογκομετρικό σωλήνα είναι η ανύψωση του υγρού πάνω από την αρχική ένδειξη των 5ml που ήταν πριν το τολουόλιο, με απόκλιση της τάξεως του 0,1 ml, η οποία και καταγράφεται ως υπόλειμμα δείγματος.

●Επί Τοις Εκατό κατά βάρος Ποσοστό Υπολείμματος (% w/w Percent Residue):

Το βάρος επί τοις εκατό του υπολείμματος στον κλασματήρα μετά το πέρας της απόσταξης. Ζυγίζεται το βάρος του κλασματήρα πρίν την απόσταξη, πληρώνεται με 100 ml βενζίνης και ξαναζυγίζεται. Έτσι όταν θα ζυγισθεί μετά την απόσταξη είναι εύκολος ο υπολογισμός του % w/w του υπολείμματος. Το ποσοστό αυτό δεν προβλέπεται στη μέθοδο EN ISO 3405.

●Επί τοις Εκατό Ποσοστό Απωλειών ή Παρατηρούμενες απώλειες (Percent Loss or Observed Loss):

Εκατό μείον το ποσοστό ανάκτησης του δείγματος.

1.3.8 ASTM INTERNATIONAL D86

Σύμφωνη μέθοδος της EN ISO 3405 είναι η μέθοδος ASTM D86 [19]. Η EN ISO 3405 είναι πολύ πιο πρόσφατη από την ASTM D86 και αποτελεί το ευρωπαϊκό ανάλογο του προτύπου. Η ASTM D86 καθορίζει την κλασσική μέθοδο απόσταξης (την πρώτη που αναπτύχθηκε) με τεράστιο όγκο διαθέσιμων στοιχείων και δεδομένων, κάτι που της δίνει μεγαλύτερη αξιοπιστία σε σχέση με νεότερες μεθόδους.

1.3.9 Νέα Μέθοδος Υπολογισμού Υπολείμματος απόσταξης της βενζίνης

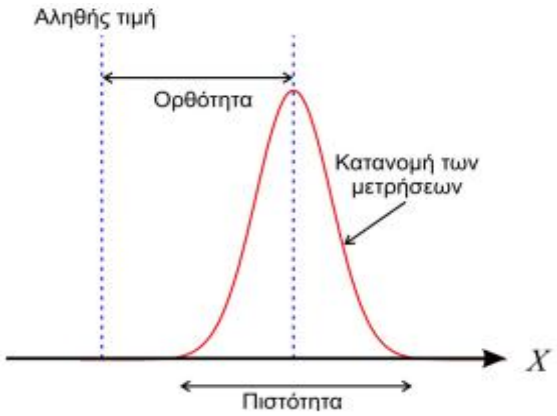
Η συγκεκριμένη μέθοδος για τον υπολογισμό του υπολείμματος της βενζίνης [19] βασίστηκε στον εξοπλισμό της μεθόδου EN ISO 4262 (ASTM D524), που αφορά τον υπολογισμό ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom, με προσαρμογή της θερμοκρασίας κοντά, αλλά υψηλότερα από το όριο του τελικού σημείου βρασμού που ορίζει για τις βενζίνες το πρότυπο EN228. Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε θερμοστατούμενο μπλοκ της εταιρίας Stanhope-Seta, διακριβωμένο με 4 υποδοχείς. Πρόκειται για συσκευή προσδιορισμού ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom (ASTM D524). [20]

Για τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν υάλινα πυράντοχα δοχεία της μεθόδου, τα οποία τοποθετήθηκαν εντός του θερμοστατούμενο μπλοκ. Η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι σε μικρό χρόνο και για πολύ μικρή ποσότητα δείγματος μπορεί να υπολογίσει το υπόλειμμα κατά βάρος για τέσσερα δείγματα τα οποία μελετώνται ταυτοχρόνως.

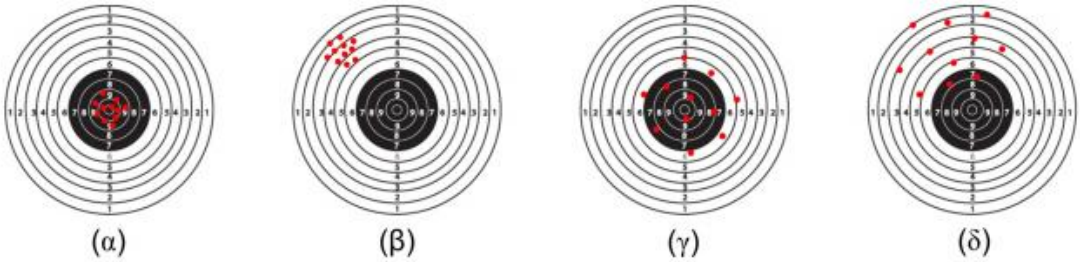
1.4 Ορθότητα-Πιστότητα - Επαναληψιμότητα – Αναπαραγωγιμότητα

Η έννοια της ορθότητας είναι διαφορετική από την έννοια της πιστότητας και σε καμία περίπτωση υψηλή ορθότητα μετρήσεων δε συνεπάγεται και υψηλή πιστότητα ή το αντίθετο.

Η ορθότητα σχετίζεται με τα συστηματικά σφάλματα που μπορεί να υπάρχουν στη μέτρηση ενός φυσικού μεγέθους, ενώ η πιστότητα σχετίζεται με τα αναπόφευκτα τυχαία σφάλματα των μετρήσεων ενός οργάνου. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι εφόσον μπορούμε να εξαλείψουμε ή τουλάχιστον να ελαχιστοποιήσουμε τα συστηματικά σφάλματα στις μετρήσεις ενός μεγέθους, μπορούμε να βελτιώσουμε την ορθότητα των μετρήσεων μας. Το τελευταίο επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της διακρίβωσης. Αντίθετα, η πιστότητα είναι μία εγγενής ιδιότητα του συγκεκριμένου οργάνου μέτρησης που χρησιμοποιούμε και δεν μπορούμε να τη βελτιώσουμε. Σχηματικά, η διαφορά μεταξύ ορθότητας και πιστότητας απεικονίζεται στις Εικόνες 8 και 9.



Εικόνα 8 : Σχηματική απεικόνιση της διαφοράς μεταξύ ορθότητας και πιστότητας.[24]



Εικόνα 9 : Σχηματική επεξήγηση των όρων ορθότητα – πιστότητα: [24]
(α) Μετρήσεις ορθές υψηλής πιστότητας,
(β) μη ορθές μετρήσεις υψηλής πιστότητας,
(γ) μετρήσεις ορθές αλλά χαμηλής πιστότητας,
(δ) μη ορθές μετρήσεις, χαμηλής πιστότητας.

Η επαναληψιμότητα (repeatability) και η αναπαραγωγιμότητα (reproducibility) αποτελούν δύο διαφορετικές συνιστώσες της πιστότητας των μετρήσεων οι οποίες εκφράζονται ποσοτικά αλλά διαφέρουν στις συνθήκες που λαμβάνονται οι μετρήσεις. [26]

Η επαναληψιμότητα περιγράφει το βαθμό συμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων διαδοχικών μετρήσεων του ίδιου φυσικού μεγέθους που πραγματοποιούνται υπό τις ίδιες συνθήκες μέτρησης οι οποίες ονομάζονται συνθήκες επαναληψιμότητας. Οι συνθήκες μέτρησης του μεγέθους αφορούν την ίδια διαδικασία μέτρησης, με το ίδιο όργανο μέτρησης, στην ίδια τοποθεσία και με τον ίδιο παρατηρητή. Επίσης, οι επαναλαμβανόμενες μετρήσεις εκτελούνται μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα, ώστε να παραμένουν οι ίδιες εξωτερικές συνθήκες.

Η αναπαραγωγιμότητα περιγράφει το βαθμό συμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων διαδοχικών μετρήσεων του ίδιου φυσικού μεγέθους, που πραγματοποιούνται ωστόσο υπό διαφορετικές συνθήκες. Οι διαφορετικές συνθήκες μπορούν να περιλαμβάνουν διαφορετική διαδικασία και όργανα μέτρησης, διαφορετικό πειραματιστή, διαφορετικό πρότυπο αναφοράς, διαφορετική τοποθεσία και χρόνο που εκτελούνται οι μετρήσεις.

Ο ποσοτικός τρόπος έκφρασης της επαναληψιμότητας είναι ο προσδιορισμός της τυπικής απόκλισης (Standard Deviation). Ουσιαστικά η τυπική απόκλιση εκφράζει την έλλειψη αναπαραγωγικότητας (imprecision), δηλαδή την έλλειψη σύμπτωσης μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων. Οι όροι τυχαίο λάθος, τυπική απόκλιση και έλλειψη επαναληψιμότητας είναι ταυτόσημοι. Όσο μεγαλύτερη η τυπική απόκλιση τόσο μεγαλύτερο το τυχαίο λάθος. Όσο μικρότερη η τυπική απόκλιση τόσο καλύτερη είναι η επαναληψιμότητα της μεθόδου.[22]

1.5 Χρωματογραφία[36]

1.5.1 Διάκριση Χημικών Αναλύσεων

- Κλασσική Χημική Ανάλυση
  1. Σταθμική Ανάλυση
  2. Ογκομετρική Ανάλυση
- Ενόργανη Χημική Ανάλυση

Ενόργανες τεχνικές ανάλυσης είναι το σύνολο των αναλυτικών τεχνικών που βασίζονται στην μέτρηση- κάτω από κατάλληλες συνθήκες- φυσικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των προς ανάλυση δειγμάτων. Οι ιδιότητες αυτές αποτελούν τον φορέα της αναλυτικής πληροφορίας και το μέγεθος τους αποτελεί συνάρτηση του είδους και της μάζας ή της συγκέντρωσης του υπό ανάλυση συστατικού.

1.5.2 Ταξινόμηση μεθόδων ενόργανης χημικής ανάλυσης

1. Φασματομετρικές μέθοδοι: Απορρόφησης (UV-Vis, IR, AAS, NMR), Εκπομπής (π.χ. INAA, XRF, FS, ICP-OES), Ειδικές (π.χ. διαθλασιμετρία, νεφελομετρία).

2. Χρωματογραφικές (LC, GC, διάφοροι άλλοι τύποι χρωματογραφίας).

3. Ηλεκτροχημικές (Ηλεκτροαναλυτικές): Βολταμμετρία (Πολαρογραφία), Ηλεκτροσταθμική Ανάλυση, Κουλομετρία, Αγωγιμομετρία, Ποτενσιομετρία.

4. Θερμικές (TGA, DTA, DSC).

5. Ειδικές (MS, INAA, κινητικές, ανοσοχημικές τεχνικές).

1.5.3 Είδη Χρωματογραφίας

Η χρωματογραφία αποτελεί μία από τις τεχνικές διαχωρισμού των μιγμάτων στην αναλυτική χημεία. Ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών του μίγματος σ' ένα σύστημα κινητής και ακίνητης (στατικής) φάσης. Αποτέλεσμα αυτού είναι άλλα συστατικά του δείγματος να κατακρατούνται περισσότερο και άλλα λιγότερο χρόνο στο χρωματογραφικό σύστημα. Ένα συστατικό που είναι αρκετά διαλυτό στην στατική φάση θα χρειαστεί περισσότερο χρόνο από ένα συστατικό που δεν είναι πολύ διαλυτό στην στατική φάση, αλλά είναι ευδιάλυτο στην κινητή. Αποτέλεσμα αυτών των διαφορών είναι ότι τα συστατικά των δειγμάτων θα διαχωριστούν το ένα από το άλλο, καθώς «ταξιδεύουν» μέσω της στατικής φάσης. Η πολύ ισχυρή συγκράτηση των συστατικών του δείγματος από τα μόρια του πληρωτικού υλικού δεν είναι επιθυμητή καθώς μπορεί ακόμα και να καταστραφεί η στατική φάση.

Σε ιδανικές συνθήκες, κάθε συστατικό έχει χαρακτηριστικό χρόνο μετάβασης μέσω του συστήματος, ο οποίος ονομάζεται χρόνος ανάσχεσης. Ο χρόνος αυτός αποτελεί τη βάση του ποιοτικού προσδιορισμού.

Για την κινητή φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν υγρά ή αέρια, ενώ για τη στατική φάση μόνο στερεά ή υγρά. Ανάλογα την κατάσταση των δύο φάσεων έχουμε:

1. Χρωματογραφία αερίου – υγρού (GLC)
2. Χρωματογραφία αερίου – στερεού (GSC)
3. Χρωματογραφία υγρού – υγρού (LLC)
4. Χρωματογραφία υγρού – στερεού (LSC)

1.6 Αέρια Χρωματογραφία (GC)

1.6.1 Εισαγωγή

Η GC ξεκίνησε το 1940 με αναλύσεις ελαφρών κλασμάτων του πετρελαίου. Σήμερα αποτελεί μια σημαντική μέθοδο διαχωρισμού με ταχύτητα, με ταχύτητα, ποικιλία πληρωτικών υλικών και απλή οργανολογία. Ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση. Τα δείγματα πρέπει να είναι πτητικά ή να καθιστώνται πτητικά με άνοδο της θερμοκρασίας χωρίς να παρατηρείται θερμική διάσπαση. Παρέχει την δυνατότητα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Η GC μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης ως μέθοδος απομόνωσης ενός συστατικού που περιέχεται σε ένα μίγμα (παρασκευαστική χρωματογραφία).

1.6.2 Πλεονεκτήματα

1. Μεγάλη διαχωριστική ικανότητα γεγονός που καθιστά αποτελεσματικό τον διαχωρισμό πολύπλοκων μιγμάτων.

2. Υψηλή ταχύτητα.

3. Μικρή απαιτούμενη ποσότητα δείγματος.

4. Μεγάλη επαναληψιμότητα.

4. Απλή οργανολογία.

5. Δυνατότητα ανάλυσης μέσω σύνθεσης πτητικών παραγώγων (derivatization) της υπό προσδιορισμό ουσίας (σε ορισμένες περιπτώσεις).

6. Δυνατότητα σύζευξης με θερμοζυγό ή διάταξη πυρόλυσης για την ταυτοποίηση των εκπεμπόμενων αερίων κατά την θέρμανση/πυρόλυση υλικών (TGA-GC-MS και Py-GC-MS).

1.6.3 Μειονεκτήματα

1. Ακατάλληλη για θερμικά ασταθείς ενώσεις.

2. Η μέθοδος περιορίζεται από την πτητικότητα των ενώσεων (Απαιτούνται σημεία ζέσεως κάτω των 500^{o}C). Η μέγιστη θερμοκρασία των στηλών περιορίζεται περίπου στους 380^{o}C.

3. Ορισμένα δείγματα μπορεί να απαιτήσουν ειδική προκατεργασία.

4. Απαιτεί σύζευξη με φασματομετρικές τεχνικές προς επιβεβαίωση της ταυτότητας των χρωματογραφικών κορυφών.

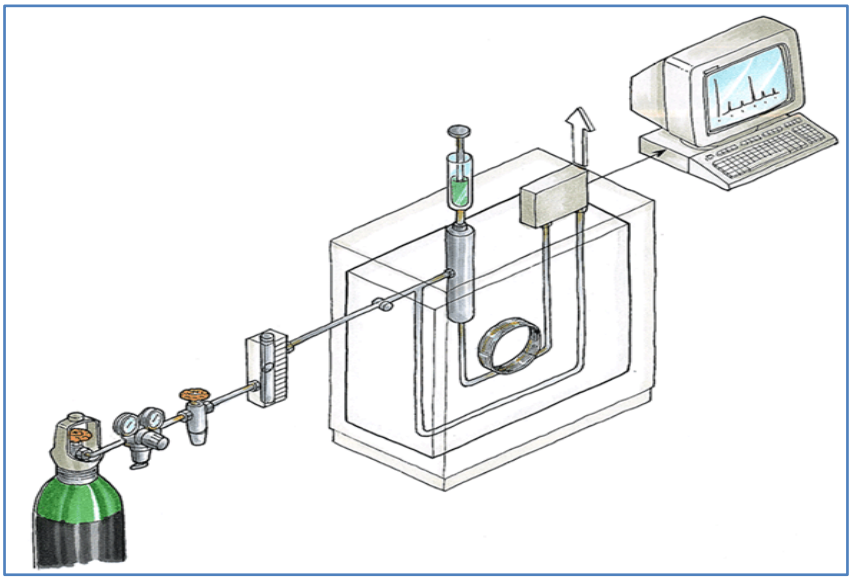
5. Υψηλό κόστος όχι μόνο αγοράς αλλά και λειτουργίας – συντήρησης των οργάνων.

6. Απαίτηση για εξειδικευμένο προσωπικό χειρισμού, το οποίο είναι απαραίτητο να έχει γνώσεις φυσικής, ηλεκτρονικής, χημείας, υπολογιστών.

7. Απαραίτητες πρότυπες πιστοποιημένες ουσίες αναφοράς (certified reference materials) με παραπλήσια σύσταση των δειγμάτων για την τον έλεγχο αξιοπιστίας των οργάνων και των μεθόδων.

1.6.4 Οργανολογία

- Εισαγωγέας δείγματος.
- Στήλη.
- Ανιχνευτής.
- Καταγραφικό.
- Φέρον αέριο.



Εικόνα 10: Οργανολογία GC

1.6.5 Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση

Ο χρόνος ανάσχεσης (t_R) αποτελεί τη μοναδική πληροφορία για ποιοτικό προσδιορισμό στη χρωματογραφία. Σε περίπτωση που η ταυτότητα των συστατικών είναι γνωστή μπορεί να γίνει αναγνώριση με βάση το t_R που παρουσιάζουν οι πρότυπες ουσίες όπως αυτές προκύπτουν από το πρότυπο χρωματογράφημα της εταιρείας κατασκευής της στήλης που έχει γίνει με τις ίδιες παραμέτρους λειτουργίας του GC. Συνήθως όμως χρειάζεται η μέθοδος του εμβολιασμού. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, αρχικά χρωματογραφείται το δείγμα και κατόπιν προστίθεται γνωστή ποσότητα της ουσίας που θέλουμε να ανιχνεύσουμε. Στο χρωματογράφημα του εμβολιασμένου δείγματος η κορυφή παρουσιάζει αύξηση. Η ποιοτική απόδοση στο χρωματογράφημα των συστατικών του δείγματος γίνεται με τη χρήση του λογισμικού του υπολογιστή απ'όπου προκύπτει η ακριβής χρονική στιγμή έκλουσης της κάθε κορυφής και το αντίστοιχο εμβαδόν της. Ακολουθεί σύγκριση των χρόνων αυτών με του κατασκευαστή. Τέλος, άλλες μέθοδοι ποιοτικού προσδιορισμού

είναι οι δείκτες Kovats, ενώ μπορεί επίσης να γίνει συλλογή των εκλουόμενων συστατικών και περαιτέρω ανάλυση με άλλες τεχνικές.

Στην αέρια χρωματογραφία η ποσοτική ανάλυση στηρίζεται στη σύγκριση είτε του ύψους είτε του εμβαδού της κορυφής των συστατικών του δείγματος με το ύψος ή το εμβαδόν των κορυφών των πρότυπων ουσιών.

Για να μετρηθεί η συγκέντρωση της ουσίας που εμφανίζει κορυφή σε ένα χρωματοφράφημα (ποσοτικός προσδιορισμός) απαιτούνται:

1. Αξιόπιστος τρόπου υπολογισμού:

- Του ύψους: υπολογίζεται με βάση την κάθετο από την κορυφή προς τη γραμμή βάσης (σφάλμα περίπου 5%). Η μέθοδος αυτή έχει το μειονέκτημα ότι το ύψος εξαρτάται από διεύρυνση της κορυφής, γι' αυτό και δεν πρέπει να αλλάξουν ου χρωματογραφικές συνθήκες.

- Του εμβαδού: γίνεται με ακρίβεια από Η/Υ. Το εμβαδό είναι ανεξάρτητο των χρωματογραφικών παραμέτρων, γι' αυτό ο τρόπος αυτός είναι πιο αξιόπιστος (σφάλμα μικρότερο από 0.5 %).

2. Πρότυπη ουσία. Η χρωματογραφία είναι έμμεση μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού. Για να συνδεθεί το σήμα του ανιχνευτή με ποσότητα ή συγκέντρωση, χρειάζεται γνωστή ποσότητα του προς προσδιορισμό συστατικού. Για δεδομένες χρωματογραφικές συνθήκες υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ του ύψους ή του εμβαδού της χρωματογραφικής κορυφής και της ποσότητας της ουσίας στο δείγμα, για συγκεκριμένη περιοχή συγκεντρώσεων που εξαρτάται από τον ανιχνευτή.

- Μέθοδος εξωτερικών προτύπων: παρασκευάζεται μια σειρά προτύπων με σύνθεση παρόμοια με του δείγματος. Γίνεται χρωματογραφική ανάλυση των προτύπων και κατασκευάζονται τα διαγράμματα υψών/εμβαδών συναρτήσει της συγκέντρωσης η μεταξύ τους σχέση πρέπει να είναι γραμμικά και να περνά από την αρχή των αξόνων). Η μέθοδος μπορεί να γίνει πιο ακριβής αν κατασκευαστεί καμπύλη βαθμονόμησης.

- Μέθοδος εσωτερικού προτύπου: μια ουσία αναφοράς (γνωστής συγκέντρωσης) προστίθεται στο δείγμα. Στη μέθοδο αυτή χρειάζεται η παρασκευή ενός πρότυπου δείγματος που περιέχει α) κάθε συστατικό του αγνώστου δείγματος σε γνωστή συγκέντρωση και β) το εσωτερικό πρότυπο. Από τα εμβαδά των κορυφών που προκύπτουν και τις μάζες που είναι γνωστές, εύκολα υπολογίζονται οι σχετικοί συντελεστές

απόκρισης (K). Αν είναι γνωστός ο συντελεστής κάθε συστατικού ως προς το εσωτερικό πρότυπο μπορούμε να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών στο άγνωστο δείγμα. Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι εξαλείφει σφάλματα που οφείλονται στη μεταβλητότητα του αναλυόμενου όγκου ή σε αστάθεια του οργάνου μεταξύ των διαφορετικών εισαγωγών των δειγμάτων.

- Μέθοδος της σταθερής προσθήκης: Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί την προσθήκη γνωστής ποσότητας της ουσίας σε διάφορα κλάσματα του δείγματος .Όλα τα κλάσματα που περιέχουν γνωστά πολλαπλάσια της προς προσδιορισμό ουσίας χρωματογραφούνται και στη συνέχεια χρωματογραφείται το προς ανάλυση δείγμα στη συνέχεια κατασκευάζεται διάλυμα των αποκρίσεων του ανιχνευτή σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες προκύπτοντας έτσι μια ευθεία γραμμή με αποτέμνουσα την ποσότητα της ενδιαφερόμενης ουσίας.Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη όταν είναι αδύνατη η παρασκευή τυφλού διαλύματος.

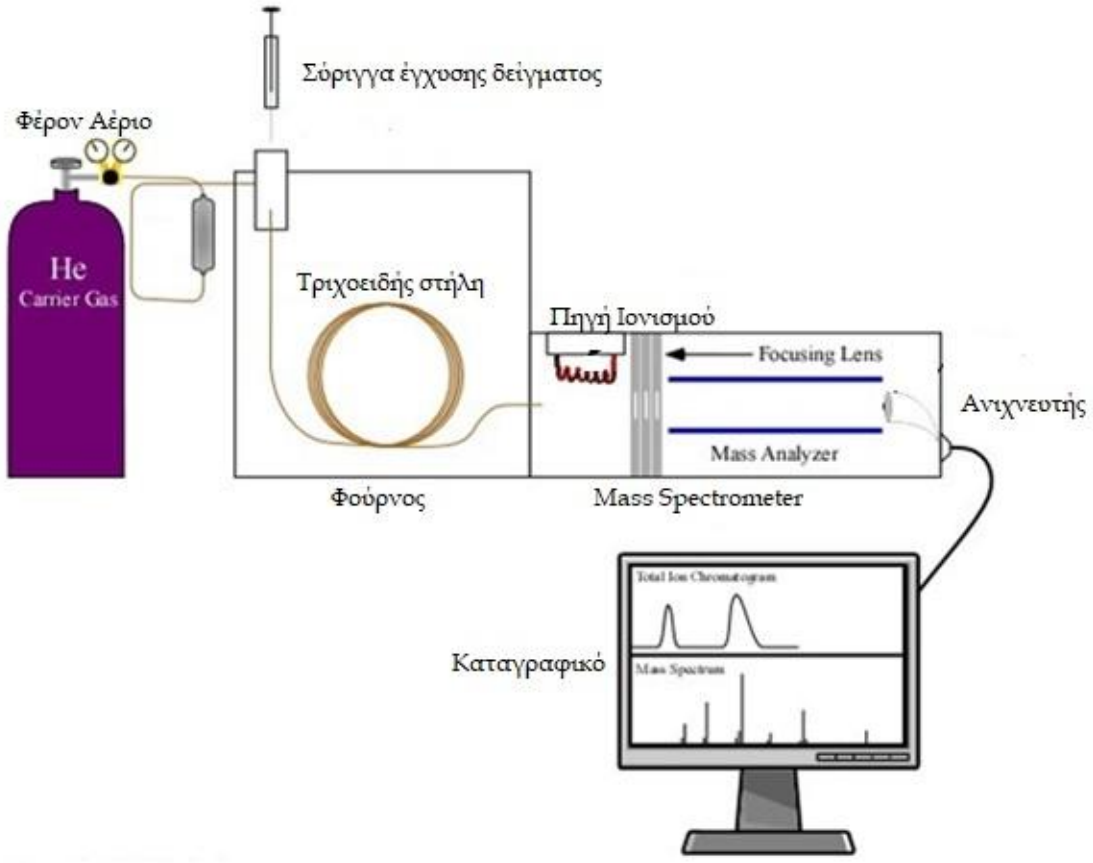
1.7 Φασματομετρία μάζας (MS)[35]

Η φασματομετρία μάζας (mass spectrometry) είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους προσδιορισμού δομής και μοριακού βάρους των οργανικών ενώσεων.

Η φασματομετρία μάζας (MS) είναι μία μέθοδος που περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων (κύρια θετικών) σε αέρια φάση από τα μόρια ενός δείγματος, στη συνέχεια το διαχωρισμό τους σύμφωνα με το λόγο της μάζας m προς το φορτίο τους z (m/z) και τέλος την ανίχνευση των ιόντων αυτών. Από τη μέτρηση της μάζας του ιονιζόμενου μορίου που ταυτοποιείται, προκύπτουν βασικά συμπεράσματα ως προς τη δομή της ένωσης που αναλύεται. Η όλη διαδικασία γίνεται σε πολύ χαμηλή πίεση, περίπου 1 nanobar, ώστε να αποφεύγονται οι συγκρούσεις και αντιδράσεις μεταξύ των ιόντων.

1.8 GC-MS[35][36]

Για την υπερνίκηση των δυσκολιών κατά την ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων η αέρια χρωματογραφία συνδυάζεται με άλλες τεχνικές. Ο συνδυασμός γίνεται είτε με ανάλυση των εκλουσμάτων που συλλέγονται, είτε με απευθείας σύνδεση του αέριου χρωματογράφου με βοηθητική αναλυτική τεχνική. Η ιδέα της χρήσης της κατάλληλης χρωματογραφικής μεθόδου για το διαχωρισμό ουσιών και στη συνέχεια της άμεσης εισαγωγής των διαχωρισμένων αερίων προϊόντων στο φασματογράφο μάζας για ανίχνευση χρησιμοποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία στην ποιοτική ανάλυση. Ο συνδυασμός των δύο τεχνικών, της χρωματογραφίας με τη φασματοσκοπία μάζας οδήγησε σε επανάσταση τον τομέα της αναλυτικής χημείας και αποτελεί την καλύτερη μέθοδο ανάλυσης μιγμάτων και δειγμάτων που περιέχουν ίχνη οργανικών ουσιών. Έτσι, ένα σύγχρονο σύστημα GC/MS μπορεί να προγραμματιστεί ώστε να αναλύει ταχύτατα διαδοχικές τιμές m/z από ένα πίνακα τιμών που έχει ορίσει ο χρήστης, και δίνει τη δυνατότητα για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

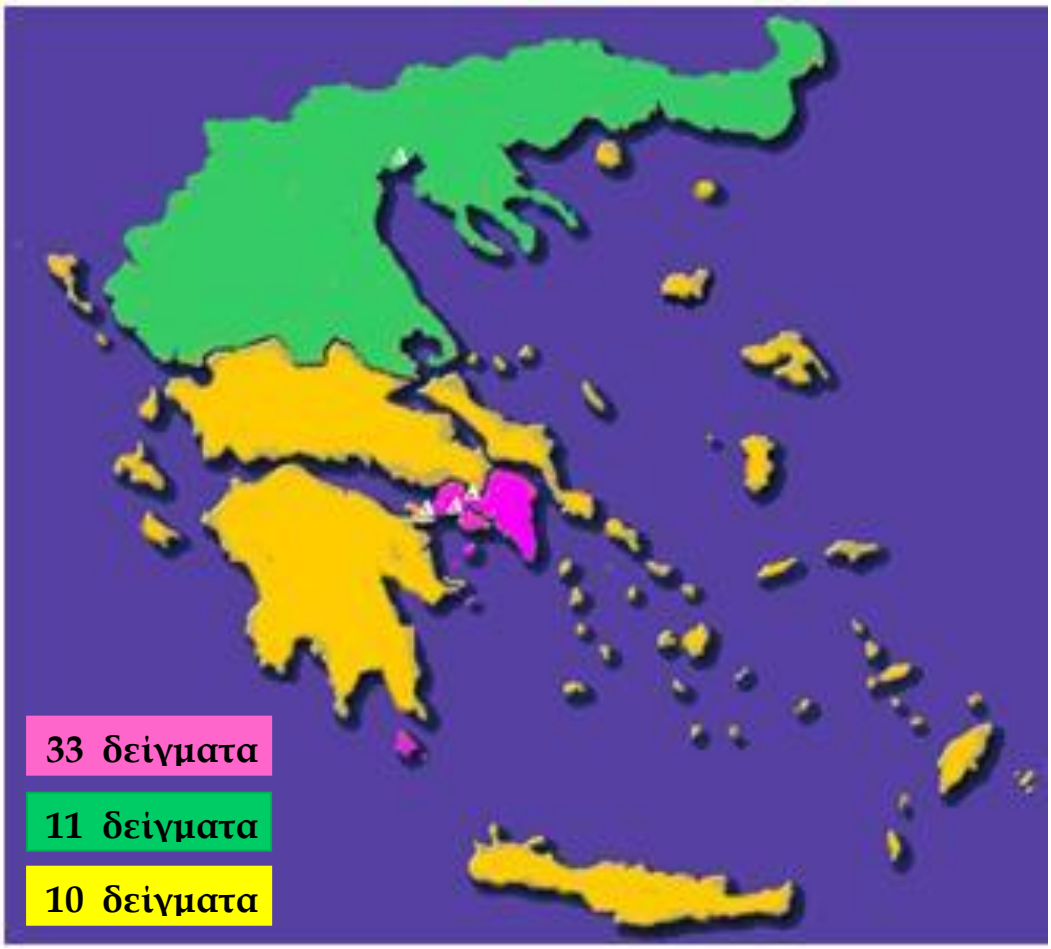


Εικόνα 11: Οργανολογία GC-MS (Ένωση Ελλήνων Χημικών)

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Δειγματοληψία

Η επιλογή των δειγμάτων έγινε έτσι ώστε να τηρηθούν οι κανόνες που ορίζει το Σύστημα παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων. Η δειγματοληψία έγινε σε πρατήρια υγρών καυσίμων διαφορετικών εταιριών εμπορίας πετρελαιοειδών από εξειδικευμένο προσωπικό του εργαστηρίου. Το χρονικό διάστημα που έγινε η δειγματοληψία τους καλύπτει τους μήνες: Ιούλιο, Αύγουστο και Σεπτέμβριο. Είναι απλές αμόλυβδες βενζίνες (Unleaded, 95 RON) και αμόλυβδες υψηλού αριθμού οκτανίου (Super Unleaded, 100 RON). Σύμφωνα με το ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ228 τα δείγματα ανήκουν στην Κλάση Α (01/05/2017 - 30/09/2017).



Εικόνα 12 : Γεωγραφική κατανομή των δειγμάτων βενζίνης που αναλύθηκαν.

Σύμφωνα με τα στοιχεία της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής [28] για το έτος 2016, καταναλώθηκαν στην Ελλάδα 2.420.330 μετρικοί τόνοι βενζίνης. Από αυτούς, το 95% αφορούσαν βενζίνη αμόλυβδη 95 RON και το 5% αφορούσαν βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου. Κατά συνέπεια από τα 54 δείγματα βενζινών της Ελληνικής αγοράς που μελετήθηκαν θα έπρεπε τα 51 να αφορούν βενζίνη αμόλυβδη 95 RON και τα υπόλοιπα 3 να αφορούν βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου.

Εφόσον οι ετήσιες πωλήσεις βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου είναι μικρότερες του 10% της αγοράς καυσίμων, ο ελάχιστος αριθμός αυτού του τύπου βενζίνης θα έπρεπε να είναι:

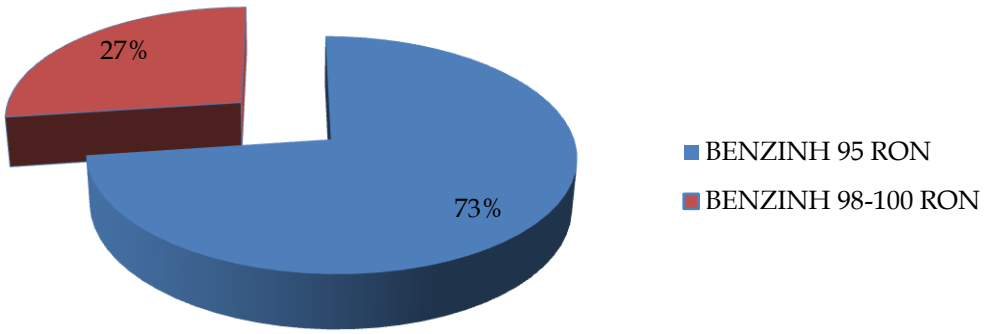
$$N(x) = \frac{P(x) * 50}{M} = (0.05*50)/\ 0.33275 = 8{,}11 \approx 8$$

M= 2.420.330/7273715 = 0.33275

Συνολικές πωλήσεις υγρών καυσίμων στην Ελλάδα για το 2016 = 7273715 μ.τ.

Τελικά, συμπεριλαμβανομένου των προβληματικών δειγμάτων που εμφανίστηκαν (6), όπως και των επιμολυσμένων με Ντήζελ δειγμάτων που εξετάστηκαν (10), και λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς του Σ.Π.Π.Κ., η κατανομή των δειγμάτων έχει ως εξής:

- Βενζίνη αμόλυβδη 95 RON : 51 δείγματα
- Βενζίνη αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου 100 RON : 19 δείγματα
- Σύνολο εξετασθέντων δειγμάτων: 70 δείγματα



Εικόνα 13 : Είδη δειγμάτων βενζίνης που αναλύθηκαν.

2.2 Απόσταξη δειγμάτων βενζίνης και μέτρηση υπολείμματος αυτών, μέσω της μεθόδου EN ISO 3405.

2.2.1 Σκοπός

Απόσταξη πενηντατεσσάρων (54) δειγμάτων βενζίνης της ελληνικής αγοράς μέσω χειροκίνητης συσκευής και μέτρηση των καμπυλών απόσταξης και του υπολείμματος απόσταξης.

2.2.2 Οργανολογία

Η απόσταξη διεξάγεται με μια χειροκίνητη εργαστηριακή συσκευή απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση.

Εικόνα 14 : Χειροκίνητη (manual) συσκευή απόσταξης 7111 της εταιρίας Ing. C. Bullio SRL.

Τα βασικά μέρη της συσκευής απόσταξης που χρησιμοποιήθηκε, είναι:

1. Κλασματήρας απόσταξης

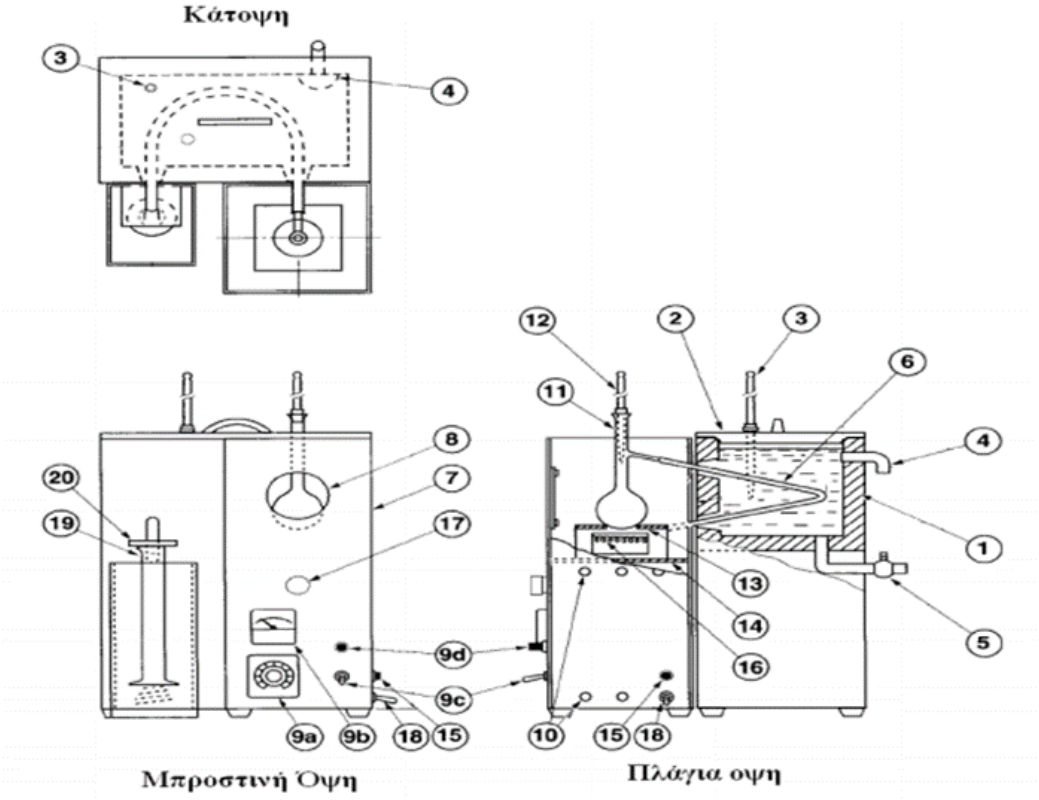
2 .Συμπυκνωτής και το αντίστοιχο λουτρό ψύξης

3. Μεταλλικό περίβλημα για τον κλασματήρα απόσταξης

4. Πηγή θέρμανσης (ηλεκτρική)

5. Θερμόμετρο

6. Ογκομετρικός κυλινδρικός σωλήνας συλλογής αποστάγματος (υποδοχέας).



Εικόνα 15 : Συνδεσμολογία χειροκίνητης συσκευής απόσταξης κατά EN ISO 3405

1 . Λουτρό Συμπυκνώματος
2. Κάλυμμα 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 Λειτουργίας
10. Οπές Εξαερισμού
11. Κλασματήρας Απόσταξης
12. Θερμόμετρο Ατμών Αποστάγματος
13. Στήριγμα Κλασματήρα
14. Πλατφόρμα Στηρίξεως Κλασματήρα
15. Σύνδεση Γείωσης
16. Ηλεκτρική Αντίσταση Θέρμανσης Δείγματος
17. Ρυθμιστής Κατακόρυφης Θέσης Στηρίγματος Κλασματήρα
18. Καλώδιο Παροχής Ρεύματος
19. Ογκομετρικός Κύλινδρος Συγκέντρωσης Αποστάγματος
20. Κάλυμμα Συλλέκτη

Οι οδηγίες του κατασκευαστή για την λειτουργία της συσκευής είναι να βρίσκεται σε σταθερή οριζόντια επιφάνεια κάτω από απαγωγό, να μην έχει υποστεί μετατροπές (για να μπορεί να πληροί τις προδιαγραφές των προτύπων) και να υπάρχει σε κοντινό μέρος πυροσβεστήρας. Όλα τα παραπάνω πληρούνταν κατά την εκτέλεση των παρακάτω πειραμάτων.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν καταγράφηκαν θερμοκρασίες για ποσοστά ανάκτησης: 0% (Αρχικό Σημείο Βρασμού), 5%, 10% ,20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95% (Τελικό Σημείο Βρασμού). Επίσης καταγράφηκαν σύμφωνα με την μέθοδο ο όγκος υπολείμματος και το αντίστοιχο ποσοστό απωλειών.

Η ζύγιση του κλασματήρα και του υπολείμματος των βενζινών πραγματοποιούνταν σε διακριβωμένο ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων Mettler Toledo μεγίστης δυναμικότητας 220 g με διακριτική ικανότητα 0,0001 g.

Εικόνα 16 : Διακριβωμένος ζυγός Mettler Toledo[37]

2.2.3 Πειραματική διαδικασία

Τα υπό εξέταση δείγματα, πριν να υποβληθούν σε απόσταξη καταψύχονται (-18 ^{o}C). Σκοπός είναι να βρίσκεται το δείγμα σε θερμοκρασία μικρότερη των 10 ^{o}C κατά την ογκομέτρηση και την μεταφορά του στον κλασματήρα, για να είναι σύμφωνο με το πρότυπο EN ISO 3405.

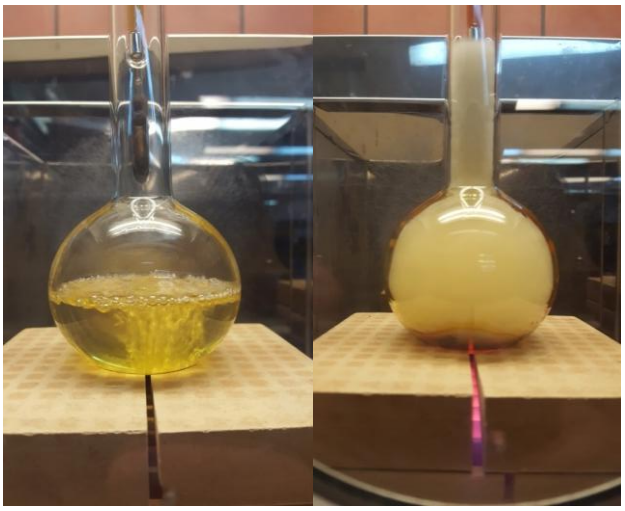
Επόμενο βήμα στη διαδικασία ήταν η μέτρηση του βάρους του κλασματήρα (συμπεριλαμβανομένων των πυρήνων βρασμού) σε διακριβωμένο ζυγό. Μετά την ψύξη του, το δείγμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να φτάσει τους 4^{o}C και άμεσα ογκομετράται σε ογκομετρικό κύλινδρο 100 ml με ενδείξεις ανά 1 ml και ακρίβεια ±1 ml.

Στην συνέχεια, γίνεται άμεσα μεταφορά στον κλασματήρα (όσο το δυνατό ταχύτερα) και ζυγίζεται το σύνολο (κλασματήρας + πυρήνες βρασμού + βενζίνη).

Κατόπιν μεταφέρετε ο κλασματήρας στη συσκευή απόσταξης και σφραγίζετε με πώμα σιλικόνης από το οποίο περνάει θερμόμετρο ASTM 7C-86/IP 5C εύρους -20 ^{o}C- 300 ^{o}C και ακρίβειας ±10 ^{o}C.

Στο ψυχρό λουτρό της συσκευής προστίθεται νερό και πάγος αποθηκευμένος. Στην έξοδο του σωλήνα απόσταξης τοποθετείται ογκομετρικός κύλινδρος των 100 ml. Ο κύλινδρος τοποθετείται σε διάφανο δοχείο το οποίο περιέχει πάγο σε νερό για να μένει το απόσταγμα σε θερμοκρασία κοντά στους 0 ^{o}C (με σκοπό τον περιορισμό των απωλειών).

Αφού γίνει ένας τελικός έλεγχος για στεγανοποίηση ενεργοποιείται η αντίσταση της συσκευής στην αρχικά κατάλληλη ένταση (στη θέση 5) , η οποία αυξάνεται σταδιακά με την επί τοις εκατό ανάκτηση μέχρι το επιθυμητό επίπεδο θέρμανσης. Η διαδικασία παρακολούθησης και καταγραφής των αποτελεσμάτων ξεκινά με την εμφάνιση της πρώτης σταγόνας στην έκφυση της αποστακτικής στήλης (συνήθως 10 λεπτά από την ενεργοποίηση της αντίστασης). Από την παρατήρηση της πρώτης σταγόνας λαμβάνονται θερμοκρασίες για κάθε 5ml που ανακτώνται στον κύλινδρο, μέχρι τα 95ml. Μετά από αυτό το σημείο παρακολουθείται η θερμοκρασία μέχρι το ανώτατο σημείο, το οποίο συνοδεύεται από εξάτμιση του δείγματος στον κλασματήρα. Όταν παρατηρηθεί πτώση της θερμοκρασίας καταγράφεται το ανώτερο σημείο (FBP) και ο χρόνος διάρκειας του πειράματος.



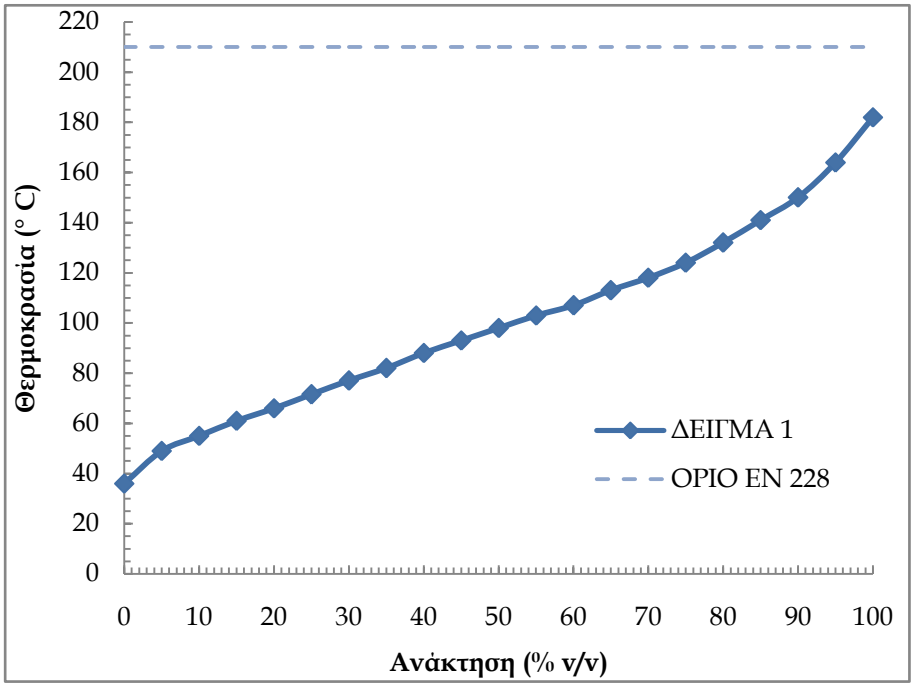
Εικόνα 17 : Αρχικό και τελικό στάδιο της απόσταξης.

Ο κλασματήρας αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν ζυγίζεται ώστε να βρεθεί το καθαρό βάρος του υπολείμματος (% w/w). Ύστερα το υπόλειμμα εκπλένεται με 5 ml τολουολίου και ογκομετράται το διάλυμα (υπολείμματος και τολουολίου). Η διαφορά από τα αρχικά 5ml καταγράφεται ως ο όγκος του υπολείμματος (%v/v). Τέλος εκπλένονται τα υάλινα δοχεία και η συσκευή καθαρίζεται με κομμάτι υφάσματος το οποίο περνάει με χρήση ενός σύρματος μέσα από τις σωληνώσεις τουλάχιστον για τρεις φορές.

2.2.4 Μετρήσεις

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405. Στο Διάγραμμα 1, παρουσιάζεται η καμπύλη απόσταξης ενός δείγματος βενζίνης με τα σημεία απόσταξης. Και τα 54 δείγματα βενζίνης της ελληνικής αγοράς παρουσίασαν τυπική μορφή καμπύλης απόσταξης. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις των αποστάξεων φαίνονται αναλυτικά στους Πίνακες 19, 20 και 21 του Παραρτήματος.

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	36
5	49
10	55
15	61
20	66
25	71.5
30	77
35	82
40	88
45	93
50	98
55	103
60	107
65	113
70	118
75	124
80	132
85	141
90	150
95	164
97.5	182



ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97.5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.16
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	0.90

Διάγραμμα 1: Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα απόσταξης του δείγματος 1 (από τα 54 δείγματα βενζίνης που συνολικά αποστάχθηκαν)

2.2.5 Όγκος ανάκτησης στους 70 °C, 100 °C ,150 °C ,180 °C.

Σύμφωνα με την EN 228:2014 σημαντικές ενδείξεις για την τήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των βενζινών είναι οι όγκοι ανάκτησης που λαμβάνονται για συγκριμένες θερμοκρασίες. Τρεις είναι οι βασικές θερμοκρασίες για τις οποίες λαμβάνονται ενδείξεις εξατμισμένης βενζίνης: η Ε70, η Ε100 και η Ε150 (η κάθε μία για την αναφερόμενη θερμοκρασία). Οι συγκεκριμένες ενδείξεις μπορούν να υπολογιστούν από τα δεδομένα της απόσταξης με χρήση γραμμικής παρεμβολής. Συγκεκριμένα έγινε χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin 2016, το οποίο προσφέρει χαρακτηριστική ευκολία και ακρίβεια για τέτοιου είδους υπολογισμούς.

Σύμφωνα με το ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ EN228 τα δείγματα ανήκουν στην Κλάση Α (01/05/2017 - 30/09/2017) και κατά συνέπεια τα όρια των Ε 70, Ε100, Ε150 έχουν ως εξής:

% evaporated at 70°C, E70	% (*V/V*), min % (*V/V*), max	20,0 48,0
% evaporated at 100°C, E100	**% (*V/V*), min** % (*V/V*), max	**46,0** 71,0
% evaporated at 150°C, E150	**% (*V/V*), min**	**75,0**

Πίνακας 4: Τα όρια των Ε 70, Ε100, Ε150 σύμφωνα με το EN 228.

Το πρότυπο EN 228 θέτει προδιαγραφές για τον όγκο ανάκτησης στους 70°C (Ε70), στους 100°C (Ε1000) και στους 150°C(Ε150). Επιπλέον υπολογίσθηκε το Ε180, παρότι δεν υπάρχει όριο προδιαγραφής με βάση το πρότυπο EN 228.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αποστάξεων 54 δειγμάτων βενζίνης της αγοράς με βάση το πρότυπο EN ISO 3405.

ΔΕΙΓΜΑ	**Τ90 (°C)**	**Τ95 (°C)**	**FBP (°C)**	**Υπόλειμμα % w/w**	**Υπόλειμμα % v/v**	**Ε 70**	**Ε100**	**Ε150**	**Ε180**
(α)	**(β)**	**(γ)**	**(δ)**	**(ε)**	**(στ)**	**(ζ)**	**(η)**	**(θ)**	**(ι)**
1	150	164	182	1.16	0.9	23.6	52.0	90.0	97.2
2	151	162	181	0.87	0.9	26.3	54.2	89.5	97.8
3	150	160	175	1.06	0.8	36.3	62.5	90.0	98.0
4	154	166	183	0.91	0.8	35.0	58.9	87.8	97.1
5	148	159	172	0.98	0.8	37.5	63.1	90.9	98.0
6	157	173	190	1.28	0.8	30.0	55.0	85.6	96.2
7	158	175	180	1.10	1.0	35.0	56.7	86.4	98.0

(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)	(ζ)	(η)	(θ)	(ι)
8	167	194	200	0.90	0.8	33.8	57.8	84.1	92.4
9	152	171	201	1.24	0.8	32.5	59.3	83.3	95.9
10	154	172	184	0.99	0.8	28.0	55.8	88.2	97.0
11	152	167	175	0.85	0.8	35.0	60.6	89.0	97.5
12	147	162	179	0.92	0.9	35.0	61.7	91.0	98.0
13	152	166	175	1.06	0.8	34.0	60.6	88.8	98.0
14	152	168	187	1.03	0.9	23.8	52.1	89.0	96.9
15	151	163	185	1.18	1.0	24.0	52.5	89.5	97.3
16	150	164	183	1.07	0.8	24.0	51.0	90.0	97.5
17	150	161	182	0.88	0.8	35.0	61.3	90.0	97.7
18	150	164	185	1.10	0.9	25.0	52.5	90.0	97.3
19	152	167	187	1.11	0.9	25.0	52.5	88.9	97.0
20	154	167	185	1.05	0.8	33.8	60.0	88.0	97.2
21	153	167	186	1.18	0.9	25.0	53.3	88.5	97.1
22	151	162	181	0.98	0.8	35.0	60.6	89.4	97.8
23	152	168	189	1.07	0.8	25.0	52.5	89.0	96.7
24	149	164	189	0.99	0.7	24.0	51.0	90.3	96.9
25	150	163	180	1.07	0.7	39.0	60.0	90.0	98.0
26	153	163	179	1.03	0.7	35.0	60.0	88.5	98.0
27	155	170	192	1.30	1.0	28.8	57.5	88.1	96.5
28	151	166	186	1.08	0.9	30.0	59.2	89.4	97.1
29	164	182	198	1.24	1.2	35.0	58.8	84.6	94.4
30	158	175	196	1.24	1.2	35.0	60.6	86.9	95.5
31	151	163	182	0.89	1.0	34.0	59.4	89.5	97.7
32	152	166	187	1.01	0.8	25.0	53.3	89.0	97.0
33	150	163	181	1.03	0.8	35.0	60.0	90.0	98.5
34	151	164	181	0.96	0.8	35.0	60.0	89.5	97.8
35	154	167	186	0.96	0.8	31.3	59.3	88.0	97.1
36	154	164	180	0.96	0.8	33.0	59.4	88.0	98.0
37	153	165	186	1.16	0.9	26.0	52.5	88.5	97.1
38	150	162	181	1.04	0.8	33.8	60.0	90.0	97.8
39	153	167	188	0.98	0.8	25.0	51.0	88.3	96.9
40	157	174	190	1.15	1.0	25.0	50.8	87.1	95.8
41	152	164	183	0.91	0.8	33.8	60.0	89.0	97.5
42	158	172	186	1.21	1.0	34.0	58.9	86.4	96.4
43	153	165	180	1.10	0.8	30.0	59.2	88.1	98.0
44	153	168	184	1.02	0.8	25.0	51.0	88.6	97.3
45	151	165	185	1.09	1.0	27.0	53.0	89.4	97.3
46	150	162	180	0.96	0.8	35.0	59.3	90.0	98.0
47	152	165	190	1.01	0.8	24.0	51.4	88.9	96.8
48	153	166	181	0.97	0.7	35.0	60.0	88.9	97.8
49	156	171	183	1.05	1.0	35.0	60.0	87.3	96.9
50	152	164	179	1.11	0.8	33.8	60.0	89.0	98.0
51	153	165	183	1.04	0.8	37.0	58.8	88.3	97.5
52	155	174	199	1.29	1	37.5	61.3	87.9	95.7
53	163	185	196	1.22	1	35.8	57.2	84.6	93.9
54	157	173	187	1.19	1.1	35.0	56.7	86.5	96.3

Πίνακας 5: Πίνακας μετρήσεων που έγιναν με βάση το πρότυπο EN ISO 3405

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται η στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων που έγιναν με βάση το πρότυπο EN ISO 3405.

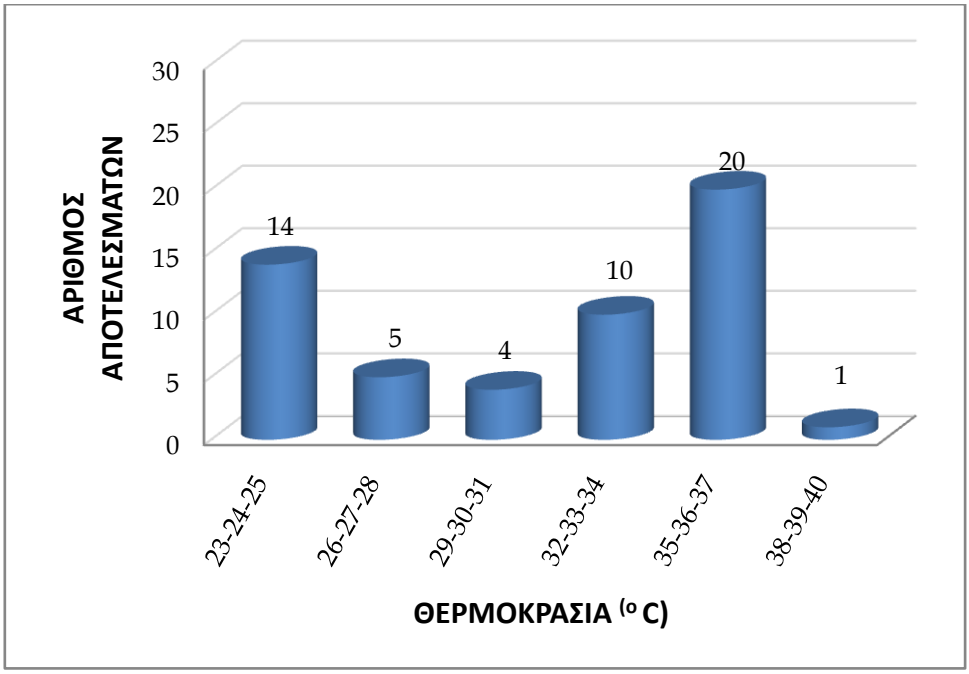
	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΔΙΑΜΕΣΟΣ	MIN	MAX
E 70	31.2	4.8	33.8	23.6	39.0
E 100	57.2	3.7	58.9	50.8	63.1
E 150	88.4	1.7	88.9	83.3	91.0
E 180	97.1	1.1	97.2	92.4	98.5
T 90	153.2	3.8	152.0	147.0	167.0
T 95	167.4	6.3	166.0	159.0	194.0
FBP	184.9	6.3	184.0	172.0	201.0

Πίνακας 6: Στατιστικά στοιχεία βασικών δεδομένων (EN ISO 3405) καμπυλών απόσταξης

Σχολιασμός:

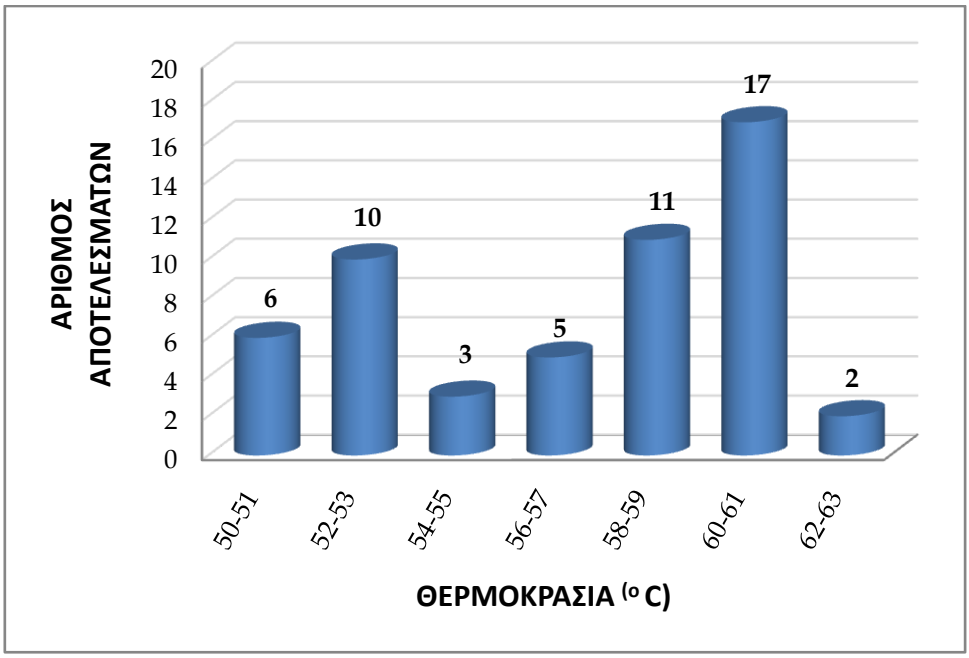
Παρατηρούμε ότι όλες οι μετρήσεων που αφορούν τα E 70, E100, E150, T90, T95, FBP είναι εντός των προδιαγραφών που ορίζει το EN ISO 3405.

Η αναπαραγωγιμότητα για το E 70 σύμφωνα με την EN ISO 3405 είναι 2,7. Έτσι ομαδοποιώντας τις μετρήσεις ανά 3 βαθμούς, προκύπτει το διάγραμμα 2:

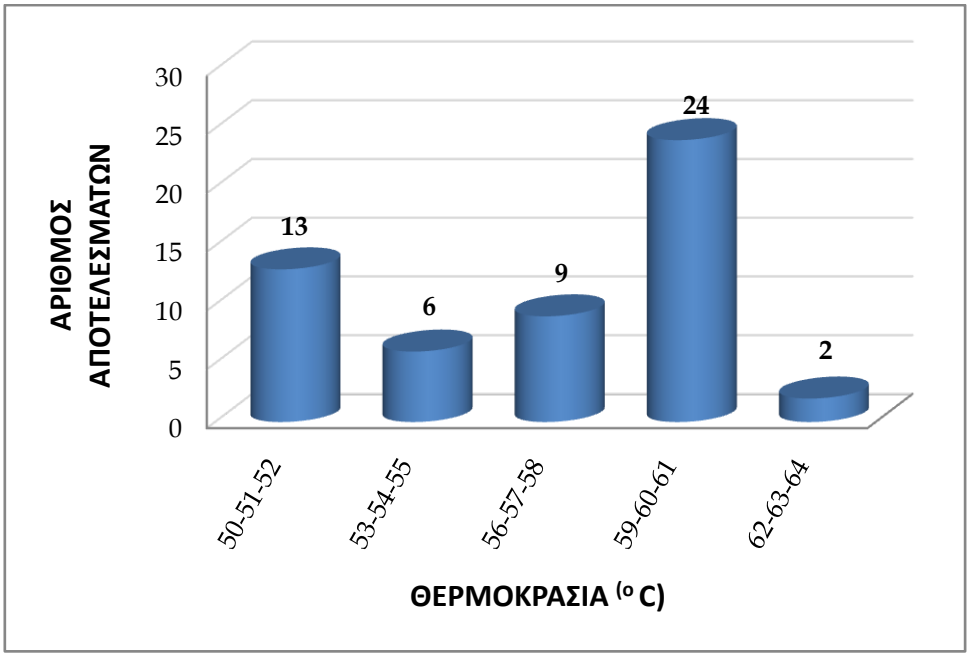


Διάγραμμα 2: Ομαδοποίηση των μετρήσεων E 70 ανά 3 °C.

Ομοίως, η αναπαραγωγιμότητα για το Ε 100 σύμφωνα με την EN ISO 3405 είναι 2,2. Έτσι ομαδοποιώντας τις μετρήσεις ανά 2 βαθμούς προκύπτει το διάγραμμα 3 και ανά 3 βαθμούς προκύπτει το διάγραμμα 4 :

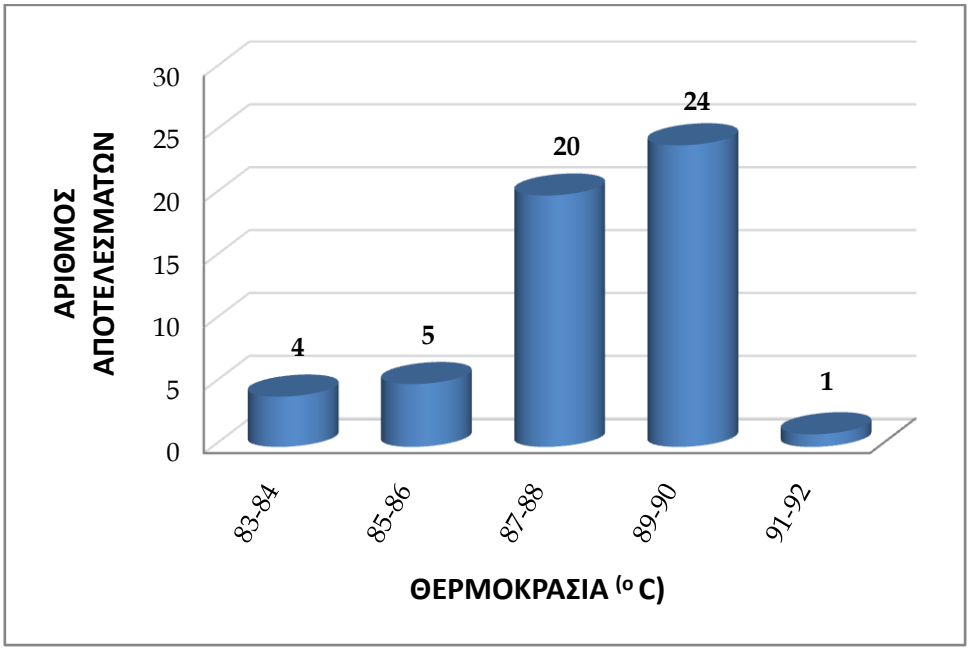


Διάγραμμα 3: Ομαδοποίηση των μετρήσεων Ε 100 ανά 2 °C.

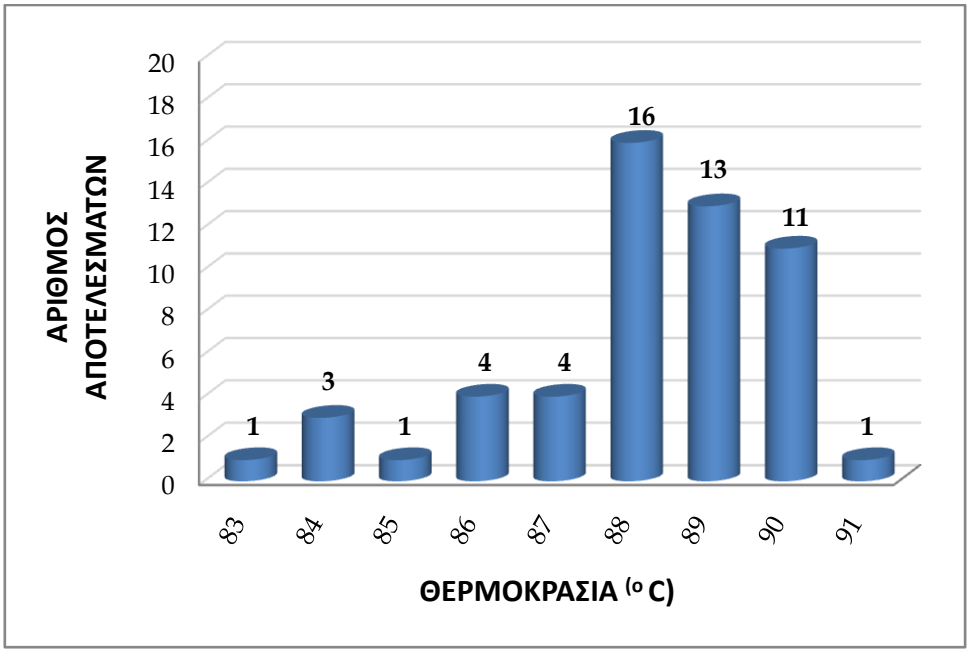


Διάγραμμα 4: Ομαδοποίηση των μετρήσεων Ε 100 ανά 3 °C.

Ομοίως, η αναπαραγωγιμότητα για το Ε 150 σύμφωνα με την EN ISO 3405 είναι 1,3. Έτσι ομαδοποιώντας τις μετρήσεις ανά 2 βαθμούς προκύπτει το διάγραμμα 5 και ανά 1 βαθμό προκύπτει το διάγραμμα 6 :

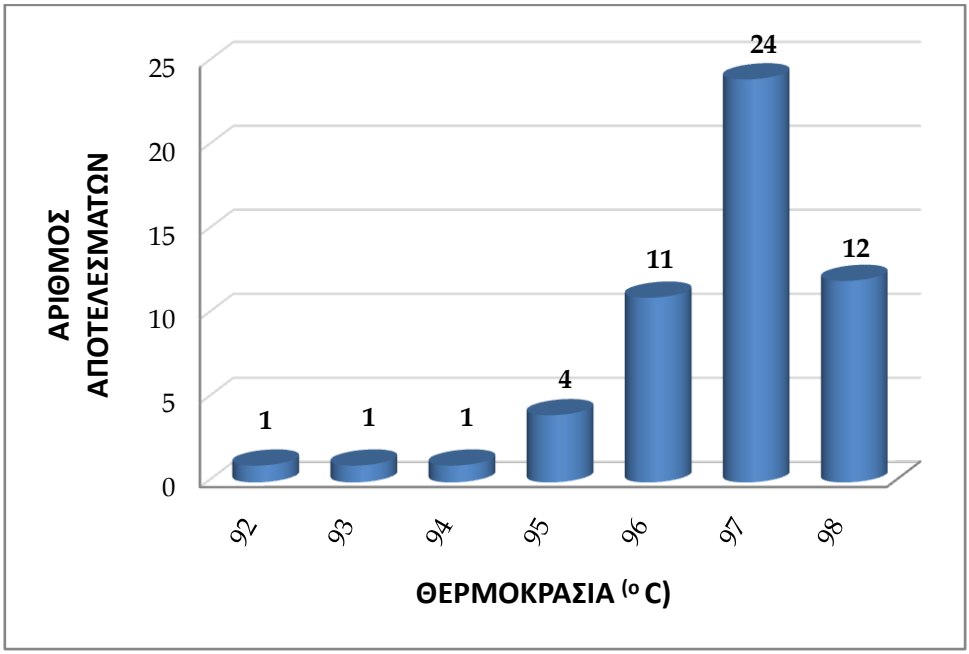


Διάγραμμα 5: Ομαδοποίηση των μετρήσεων Ε 150 ανά 2 °C.



Διάγραμμα 6: Ομαδοποίηση των μετρήσεων Ε 150 ανά 1 °C.

Τέλος, η αναπαραγωγιμότητα για το Ε 180 σύμφωνα με την EN ISO 3405 είναι 1,1. Έτσι ομαδοποιώντας τις μετρήσεις ανά 1 βαθμό, προκύπτει το διάγραμμα 7:



Διάγραμμα 7: Ομαδοποίηση των μετρήσεων Ε 180 ανά 1 °C.

2.3 Μετρήσεις υπολείμματος βενζινών της ελληνικής αγοράς μέσω της νέας μεθόδου.

2.3.1 Σκοπός

Μέτρηση του % w/w υπολείμματος πενηντατεσσάρων (54) δειγμάτων βενζίνης της ελληνικής αγοράς μέσω μιας νέας μεθόδου που αναπτύσσει το εργαστήριο τεχνολογίας καυσίμων και λιπαντικών του ΕΜΠ.

2.3.2 Οργανολογία

Η λειτουργία της μεθόδου βασίστηκε στον εξοπλισμό της μεθόδου ASTM D524 για ανθρακούχο υπόλειμμα κατά Ramsbottom. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια συσκευή της συγκεκριμένης μεθόδου, δηλαδή θερμοστατούμενο μπλοκ της εταιρίας Stanhope-Seta, διακριβωμένο με 4 υποδοχείς, καθώς και τα αντίστοιχα φιαλίδια της μεθόδου. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 220 ^{o}C.

Εικόνα 18: Θερμοστατούμενο μπλοκ της εταιρίας Stanhope-Seta με 4 υποδοχείς.

Εικόνα 19: Φιαλίδια pyrex της μεθόδου ASTM D524

2.3.3 Πειραματική διαδικασία

Για τη συγκεκριμένη μέθοδο οι απαιτήσεις σε συνολική ποσότητα δείγματος είναι πολύ μικρές (≈2,9 g). Το δοχείο του δείγματος ψύχεται στους -18 ^{o}C. Λόγω της δυσκολίας εισαγωγής μικρού δείγματος στα φιαλίδια, απαιτείται χρόνος. Έτσι λαμβάνονται με τέσσερις σύριγγες ποσότητες δείγματος των 5ml, οι οποίες τοποθετούνται επίσης στην κατάψυξη. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό όλες οι μεταγγίσεις να γίνονται με το καύσιμο σε χαμηλή θερμοκρασία και με ταχύτητα, έχοντας ως σκοπό την σταθερή μέτρηση κατά τη ζύγιση του δείγματος χωρίς απώλειες.

Ζυγίζονται σε διακριβωμένο ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων τέσσερα πιστοποιημένα γυάλινα φιαλίδια της μεθόδου. Στη συνέχεια προστίθεται σε κάθε ένα από αυτά με σύριγγα ποσότητα 2,900g ± 0,009g δείγματος βενζίνης. Αφού καταγραφεί το συνολικό βάρος των φιαλιδίων με το δείγμα, τοποθετούνται πάνω σε μεταλλική βάση μεταφοράς και αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρόνο περίπου δέκα λεπτών, ώστε να αποφευχθεί υπερχείλιση του δείγματος από την απότομη αλλαγή θερμοκρασίας όταν αυτά θα εισαχθούν στο φούρνο για θέρμανση. Κατόπιν, το κάθε φιαλίδιο τοποθετείται στο θερμοστατούμενο μπλοκ με χρήση λαβίδας και παραμένει εκεί για χρόνο 20 λεπτών στους 220 ^{o}C.

Μετά το πέρας αυτού του χρόνου τα φιαλίδια με το υπόλειμμα μεταφέρονται προσεκτικά σε ξηραντήρα όπου αφήνονται να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς πρόσληψη υγρασίας της ατμόσφαιρας.

Στη συνέχεια τα φιαλίδια που περιέχουν το υπόλειμμα επαναζυγίζονται και το κατά μάζα υπόλειμμα υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Υπόλειμμα \% w/w} = \frac{\text{W τελικό} - \text{W αρχικό}}{\text{W δείγματος}} * 100$$

Η τελική τιμή του % w/w υπολείμματος είναι ο μέσος όρος των τεσσάρων μετρήσεων.

2.3.4. Μετρήσεις

Πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις υπολείμματος κατά βάρος, με τη νέα μέθοδο, 54 δειγμάτων βενζίνης. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων.

ΔΕΙΓΜΑ	Νέα Μέθοδος Υπόλειμμα % w/w	ΔΕΙΓΜΑ	Νέα Μέθοδος Υπόλειμμα % w/w
1	1.35	28	1.30
2	1.28	29	1.71
3	1.02	30	1.67
4	0.93	31	1.22
5	0.98	32	1.37
6	1.33	33	1.14
7	1.27	34	1.23
8	1.55	35	1.25
9	1.55	36	1.26
10	1.19	37	1.34
11	1.16	38	1.26
12	0.98	39	1.39
13	1.10	40	1.28
14	1.30	41	1.24
15	1.40	42	1.42
16	1.34	43	1.24
17	1.21	44	1.34
18	1.26	45	1.40
19	1.14	46	1.20
20	1.22	47	1.35
21	1.26	48	1.19
22	1.17	49	1.25
23	1.37	50	1.22
24	1.31	51	1.20
25	1.16	52	1.66
26	1.13	53	1.40
27	1.72	54	1.28

Πίνακας 7: Μετρήσεις υπολείμματος ΝΜ (νέας μεθόδου) % w/w δειγμάτων βενζίνης

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των παραπάνω μετρήσεων.

	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΔΙΑΜΕΣΟΣ	MIN	MAX
Υπόλειμμα ΝΜ % w/w	**1.29**	**0.17**	**1.26**	**0.93**	**1.72**

Πίνακας 8: Στατιστικά στοιχεία των μετρήσεων του Υπολείμματος με τη Νέα Μέθοδο.

Σχολιασμός:

● Όλες οι μετρήσεις του υπολείμματος με τη νέα μέθοδο είναι μεγαλύτερες από αυτές με την κλασσική μέθοδο της απόσταξης. Ο μέσος όρος αυτής της διαφοράς είναι 0,23.

2.3.5 Συσχετίσεις - Συμπεράσματα

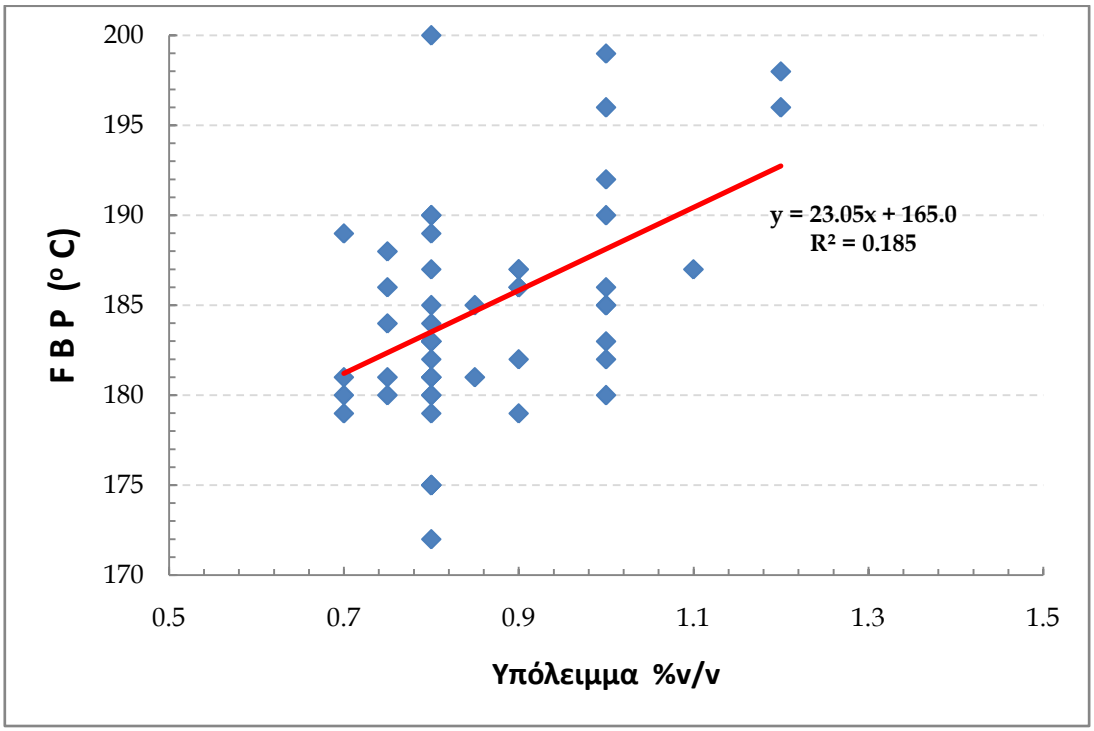
Συγκεντρωτικά όλες οι μετρήσεις των 54 δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 9:

ΔΕΙΓΜΑ	T90 (°C)	T95 (°C)	FBP (°C)	Υπόλειμμα % w/w	Υπόλειμμα % v/v	Νέα Μέθοδος Υπόλειμμα % w/w	E 70	E100	E150	E180
(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)	(ζ)	(η)	(θ)	(ι)	(κ)
1	150	164	182	1.16	0.9	1.34	23.6	52.0	90.0	97.2
2	151	162	181	0.87	0.9	1.28	26.3	54.2	89.5	97.8
3	150	160	175	1.06	0.8	1.02	36.3	62.5	90.0	98.0
4	154	166	183	0.91	0.8	0.93	35.0	58.9	87.8	97.1
5	148	159	172	0.98	0.8	0.98	37.5	63.1	90.9	98.0
6	157	173	190	1.28	0.8	1.33	30.0	55.0	85.6	96.2
7	158	175	180	1.10	1.0	1.27	35.0	56.7	86.4	98.0
8	167	194	200	0.90	0.8	1.55	33.8	57.8	84.1	92.4
9	152	171	201	1.24	0.8	1.55	32.5	59.3	83.3	95.9
10	154	172	184	0.99	0.8	1.19	28.0	55.8	88.2	97.0
11	152	167	175	0.85	0.8	1.16	35.0	60.6	89.0	97.5
12	147	162	179	0.92	0.9	0.98	35.0	61.7	91.0	98.0
13	152	166	175	1.06	0.8	1.10	34.0	60.6	88.8	98.0
14	152	168	187	1.03	0.9	1.30	23.8	52.1	89.0	96.9
15	151	163	185	1.18	1.0	1.40	24.0	52.5	89.5	97.3
16	150	164	183	1.07	0.8	1.34	24.0	51.0	90.0	97.5
17	150	161	182	0.88	0.8	1.21	35.0	61.3	90.0	97.7
18	150	164	185	1.10	0.9	1.26	25.0	52.5	90.0	97.3
19	152	167	187	1.11	0.9	1.14	25.0	52.5	88.9	97.0
20	154	167	185	1.05	0.8	1.22	33.8	60.0	88.0	97.2
21	153	167	186	1.18	0.9	1.26	25.0	53.3	88.5	97.1
22	151	162	181	0.98	0.8	1.17	35.0	60.6	89.4	97.8
23	152	168	189	1.07	0.8	1.37	25.0	52.5	89.0	96.7
24	149	164	189	0.99	0.7	1.31	24.0	51.0	90.3	96.9
25	150	163	180	1.07	0.7	1.16	39.0	60.0	90.0	98.0
26	153	163	179	1.03	0.7	1.13	35.0	60.0	88.5	98.0
27	155	170	192	1.30	1.0	1.72	28.8	57.5	88.1	96.5
28	151	166	186	1.08	0.9	1.30	30.0	59.2	89.4	97.1
29	164	182	198	1.24	1.2	1.71	35.0	58.8	84.6	94.4
30	158	175	196	1.24	1.2	1.67	35.0	60.6	86.9	95.5
31	151	163	182	0.89	1.0	1.22	34.0	59.4	89.5	97.7
32	152	166	187	1.01	0.8	1.37	25.0	53.3	89.0	97.0
33	150	163	181	1.03	0.8	1.14	35.0	60.0	90.0	98.5
34	151	164	181	0.96	0.8	1.23	35.0	60.0	89.5	97.8
35	154	167	186	0.96	0.8	1.25	31.3	59.3	88.0	97.1

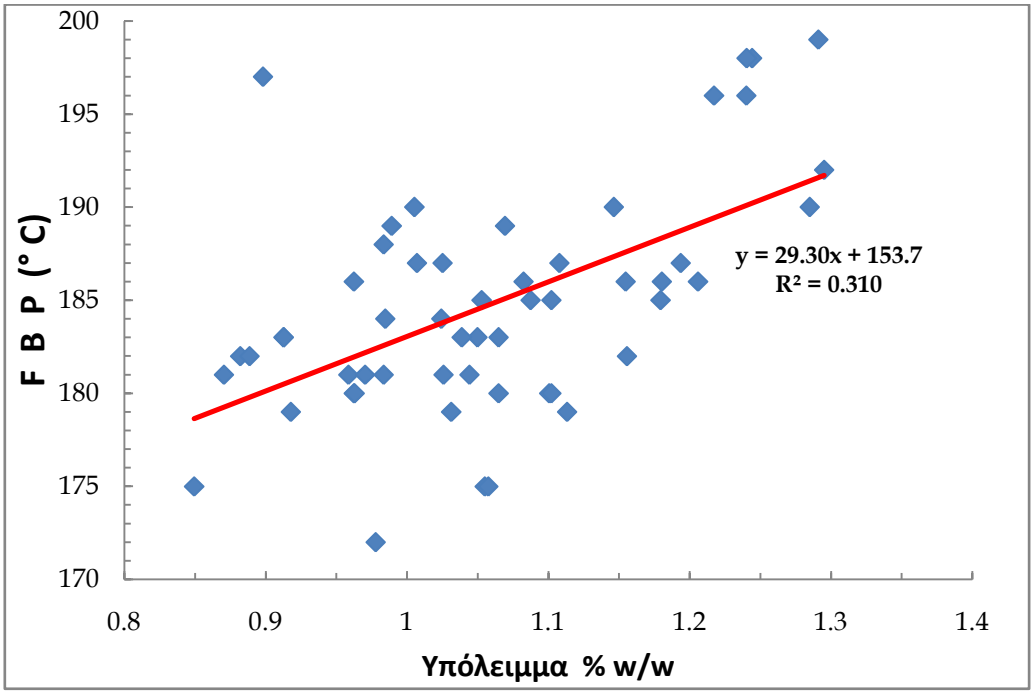
(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)	(ζ)	(η)	(θ)	(ι)	(κ)
36	154	164	180	0.96	0.8	1.26	33.0	59.4	88.0	98.0
37	153	165	186	1.16	0.9	1.34	26.0	52.5	88.5	97.1
38	150	162	181	1.04	0.8	1.26	33.8	60.0	90.0	97.8
39	153	167	188	0.98	0.8	1.39	25.0	51.0	88.3	96.9
40	157	174	190	1.15	1.0	1.28	25.0	50.8	87.1	95.8
41	152	164	183	0.91	0.8	1.24	33.8	60.0	89.0	97.5
42	158	172	186	1.21	1.0	1.42	34.0	58.9	86.4	96.4
43	153	165	180	1.10	0.8	1.24	30.0	59.2	88.1	98.0
44	153	168	184	1.02	0.8	1.34	25.0	51.0	88.6	97.3
45	151	165	185	1.09	1.0	1.40	27.0	53.0	89.4	97.3
46	150	162	180	0.96	0.8	1.20	35.0	59.3	90.0	98.0
47	152	165	190	1.01	0.8	1.35	24.0	51.4	88.9	96.8
48	153	166	181	0.97	0.7	1.19	35.0	60.0	88.9	97.8
49	156	171	183	1.05	1.0	1.25	35.0	60.0	87.3	96.9
50	152	164	179	1.11	0.8	1.22	33.8	60.0	89.0	98.0
51	153	165	183	1.04	0.8	1.20	37.0	58.8	88.3	97.5
52	155	174	199	1.29	1	1.66	37.5	61.3	87.9	95.7
53	163	185	196	1.22	1	1.40	35.8	57.2	84.6	93.9
54	157	173	187	1.19	1.1	1.28	35.0	56.7	86.5	96.3

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας μετρήσεων

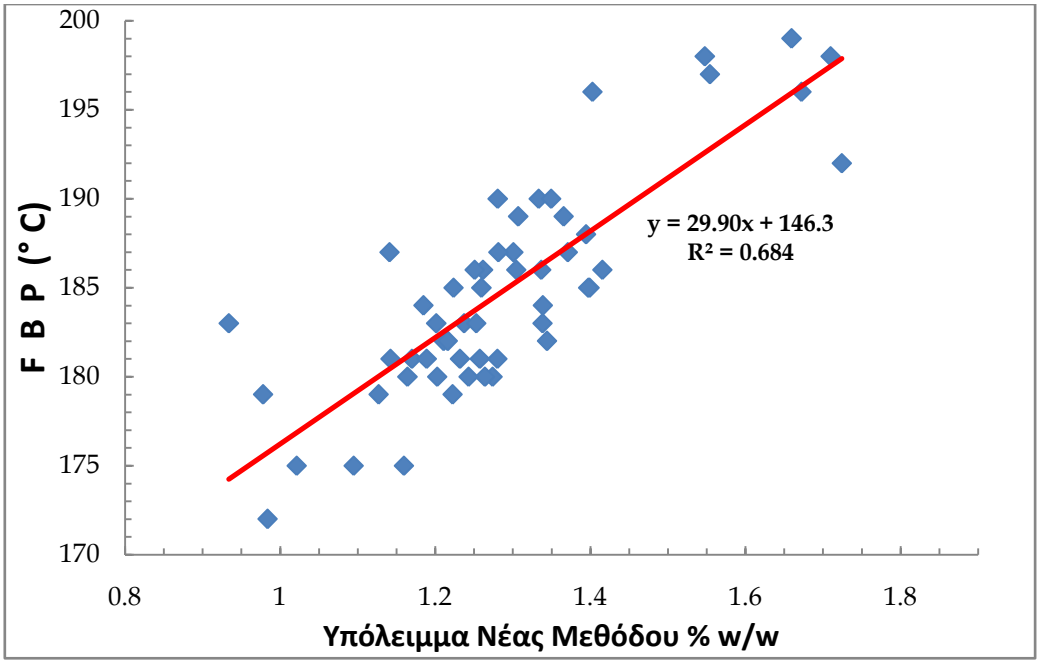
▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **FBP** σε σχέση με το **υπόλειμμα** παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 8, 9 και 10:



Διάγραμμα 8: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα % v/v



Διάγραμμα 9: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα % w/w



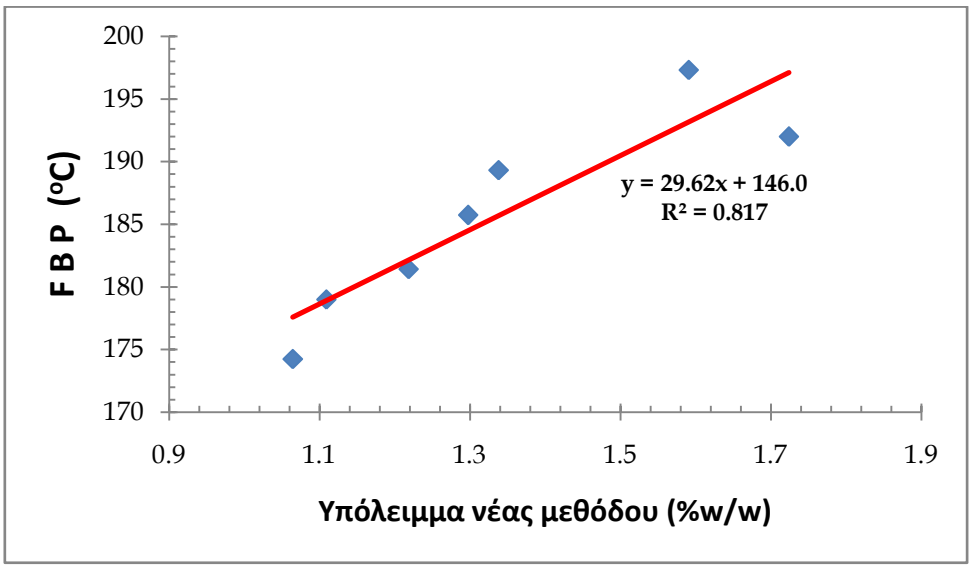
Διάγραμμα 10: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w

Σχολιασμός:

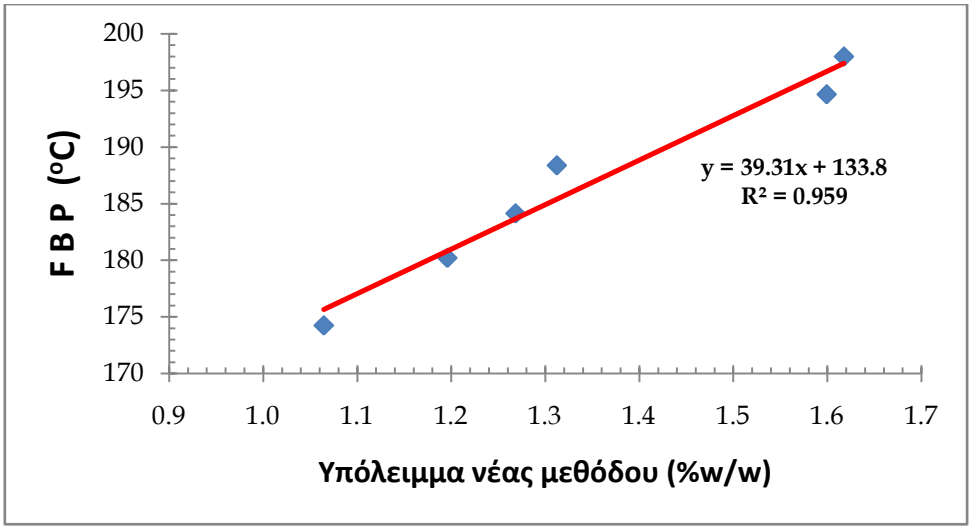
● Διαπιστώνουμε ότι η χειρότερη συσχέτιση αποτελεί αυτή του υπολείμματος % v/v. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει δυσκολία στη μέτρηση του όγκου του υπολείμματος εντός του κλασματήρα χωρίς να έχουμε μεγάλες απώλειες στις μεταγγίσεις που απαιτούνται. Η χρήση του ζυγού ακριβείας στις άλλες δύο μετρήσεις, χωρίς την ανάγκη μεταγγίσεων, αυξάνει την ακρίβεια των υπολογισμών.

● Διαπιστώνουμε ότι ο υπολογισμός του υπολείμματος με τη νέα μέθοδο που αναπτύσσει το εργαστήριο, παρουσιάζει καλύτερη συσχέτιση με το FBP, συγκρινόμενο με τον υπολογισμό αυτού μέσω της κλασσικής απόσταξης.

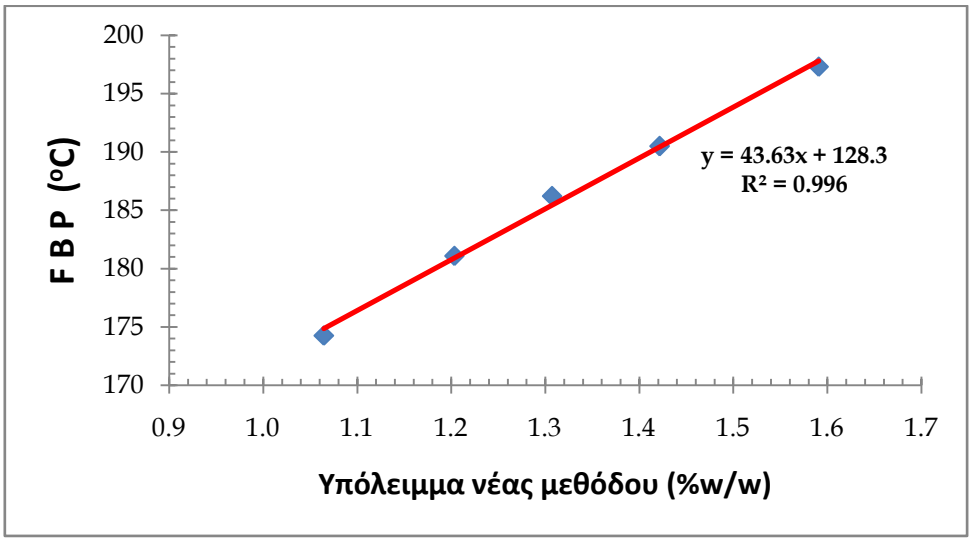
Για την περαιτέρω επεξεργασία των μετρήσεων FBP και Υπόλειμμα ΝΜ % w/w, ομαδοποιήθηκαν οι μετρήσεις ανά κάποιο αριθμό βαθμών ^{o}C και στη συνέχεια ελέγθηκε η συσχέτισή των παραπάνω δεικτών. Σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405, για τη χειροκίνητη συσκευή που χρησιμοποιήθηκε, η επαναληψιμότητα για το FBP είναι r= 3,9 και η αναπαραγωγιμότητα είναι R= 7,2 . Έτσι η ομαδοποίηση των FBP έγινε ανά 3, 4, 5, 6 ^{o}C (εντός των ορίων επαναληψιμότητας και αναραγωγιμότητας), όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 11, 12, 13, 14.



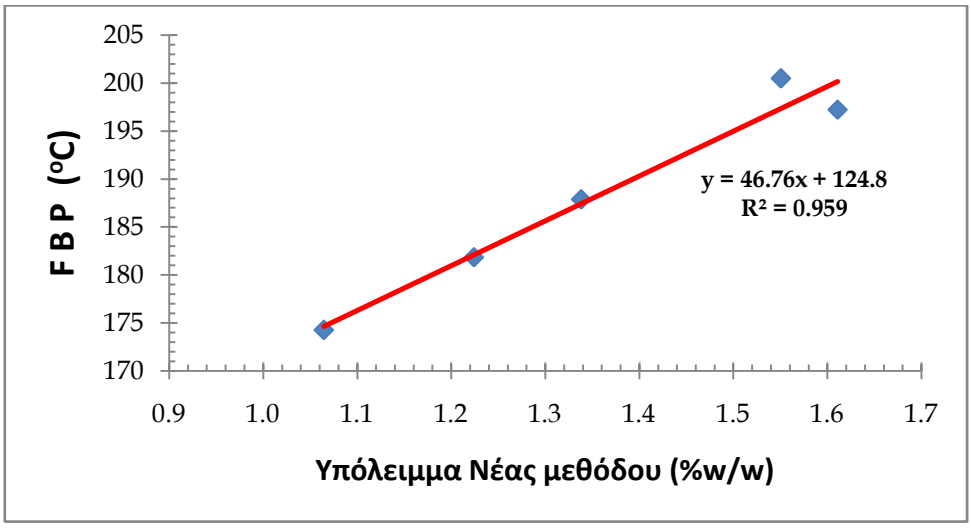
Διάγραμμα 11: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 3 ^{o}C.



Διάγραμμα 12: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 4 °C.



Διάγραμμα 13: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 5 °C.

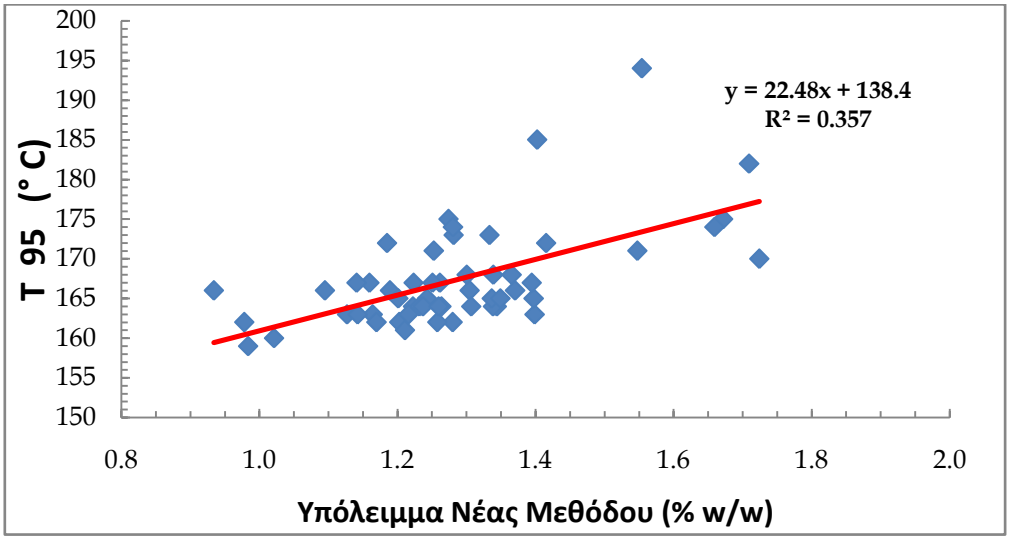


Διάγραμμα 14: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 6 °C.

Σχολιασμός:

● Καλύτερη συσχέτιση μεταξύ FBP και Υπολείμματος NM % w/w παρουσιάζεται όταν η ομαδοποίηση των μετρήσεων του FBP γίνεται με 5 °C και είναι 99.6%.

▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **T95** σε σχέση με το **υπόλειμμα NM % w/w** παρουσιάζεται το Διάγραμμα 15:

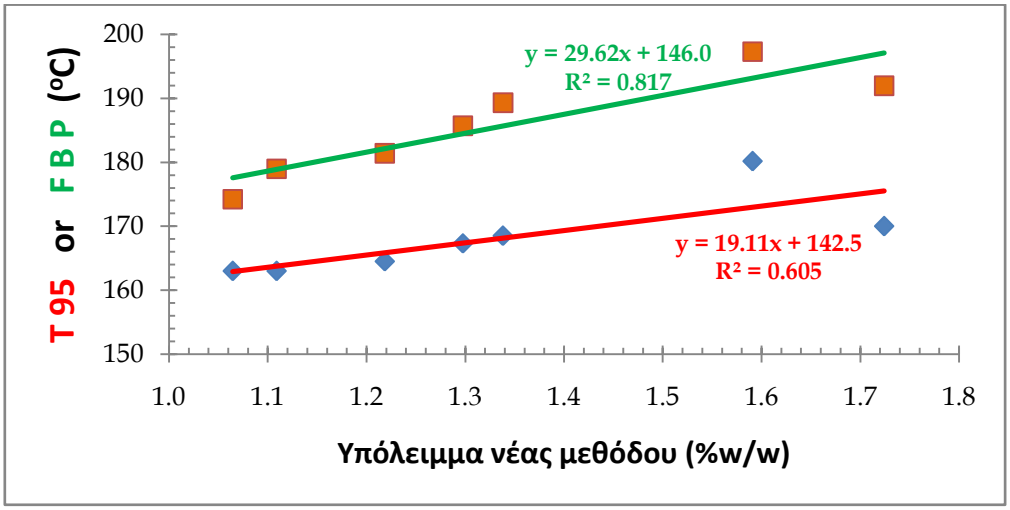


Διάγραμμα 15: Συσχέτιση T95 – Υπόλειμμα NM % w/w

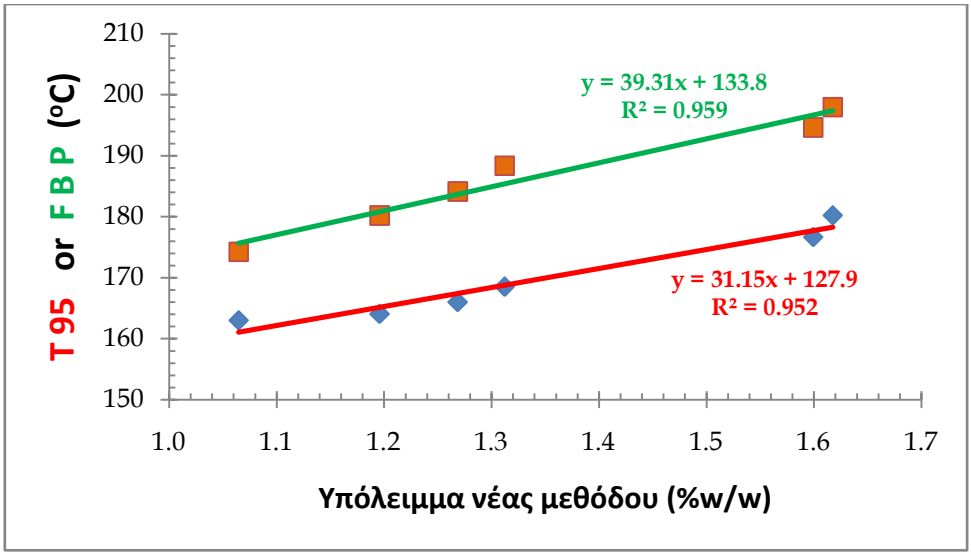
Σχολιασμός:

● Διαπιστώνουμε ότι δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ T95 σε σχέση με το υπόλειμμα NM % w/w.

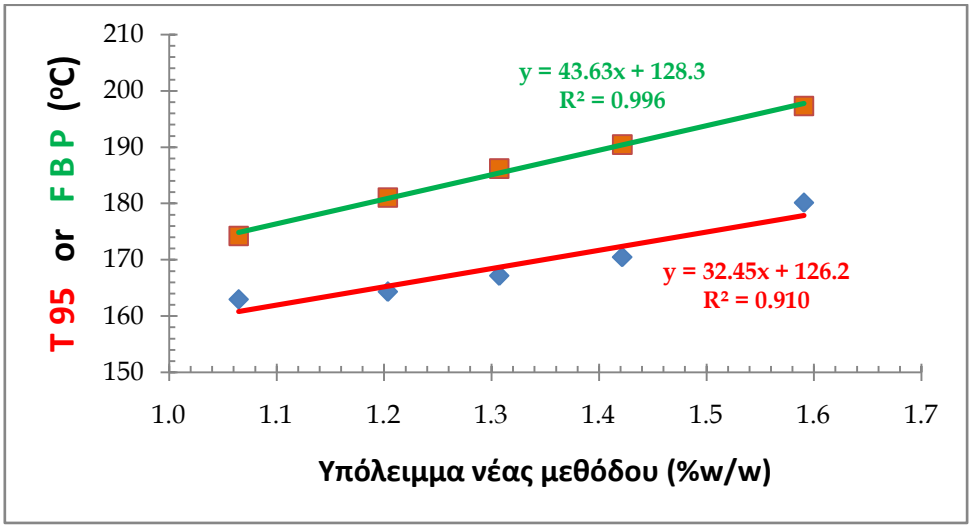
Ομοίως, για την περαιτέρω επεξεργασία των μετρήσεων T95 και Υπόλειμμα NM % w/w, ομαδοποιήθηκαν οι μετρήσεις ανά 3, 4, 5, 6 °C και στη συνέχεια ελέγθηκε η συσχέτισή τους (Διαγράμματα 16, 17, 18, 19).



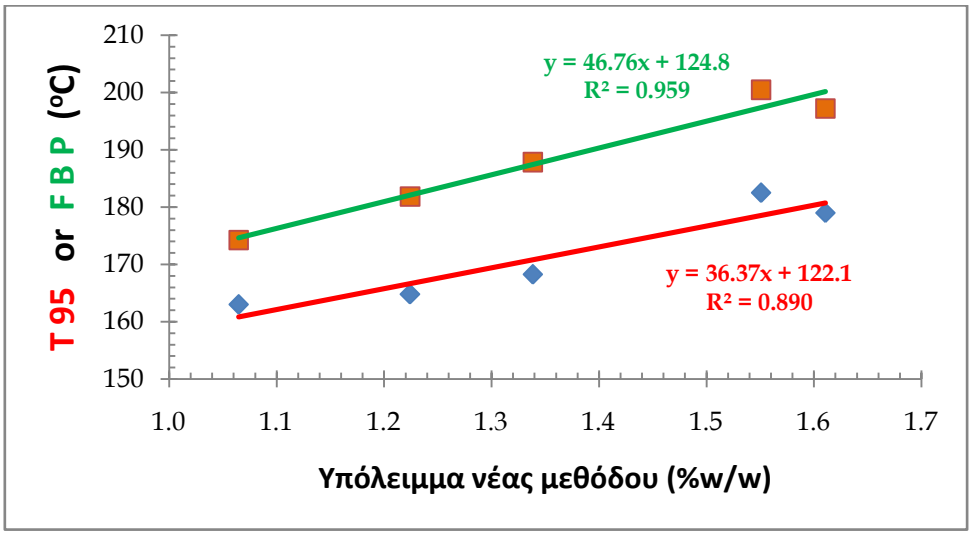
Διάγραμμα 16: Συσχέτιση T95 – Υπόλειμμα NM % w/w ανά 3 °C



Διάγραμμα 17: Συσχέτιση T95 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 4 °C



Διάγραμμα 18: Συσχέτιση T95 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 5 °C

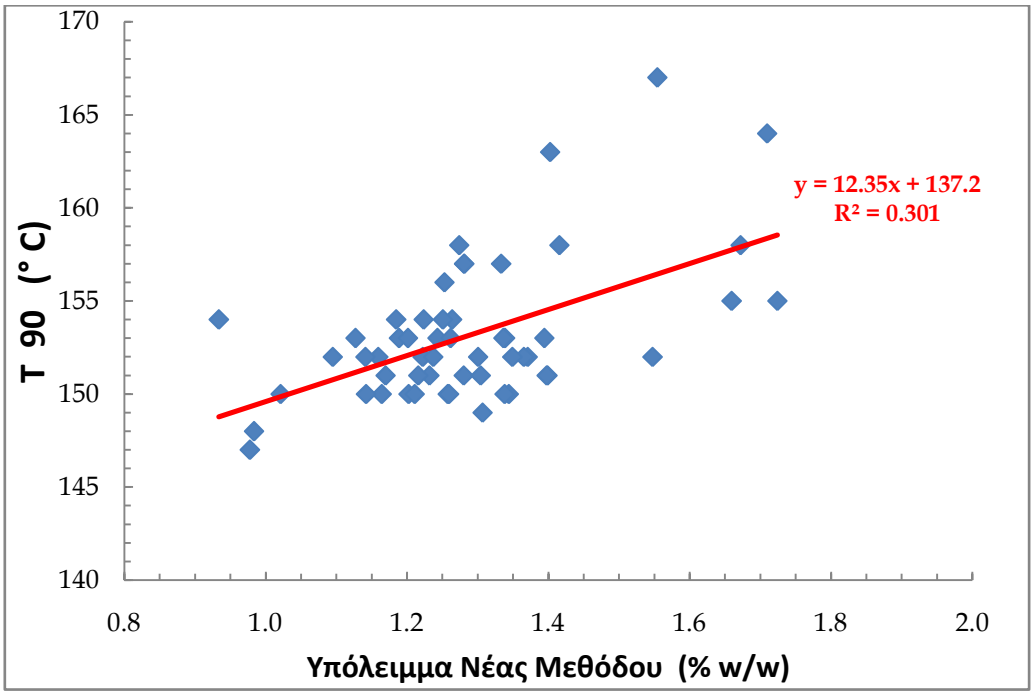


Διάγραμμα 19: Συσχέτιση T95 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 6 °C

Σχολιασμός:

● Καλύτερη συσχέτιση μεταξύ T95 και Υπολείμματος NM % w/w παρουσιάζεται όταν η ομαδοποίηση των μετρήσεων του FBP γίνεται με 4 °C (δηλαδή εντός αναπαραγωγιμότητας) και είναι 95.2%. Με αυτή την ομαδοποίηση η συσχέτιση FBP - Υπολείμματος NM % w/w είναι 95.9% και δεν είναι μέγιστη (99.6%).

▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **T90** σε σχέση με το **υπόλειμμα NM % w/w** παρουσιάζεται το Διάγραμμα 20:

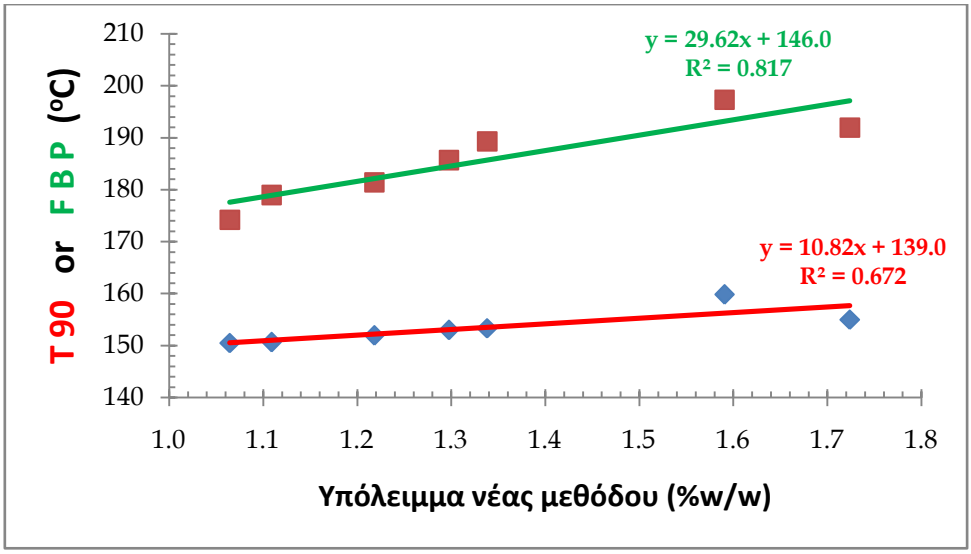


Διάγραμμα 20: Συσχέτιση T90 – Υπόλειμμα NM % w/w

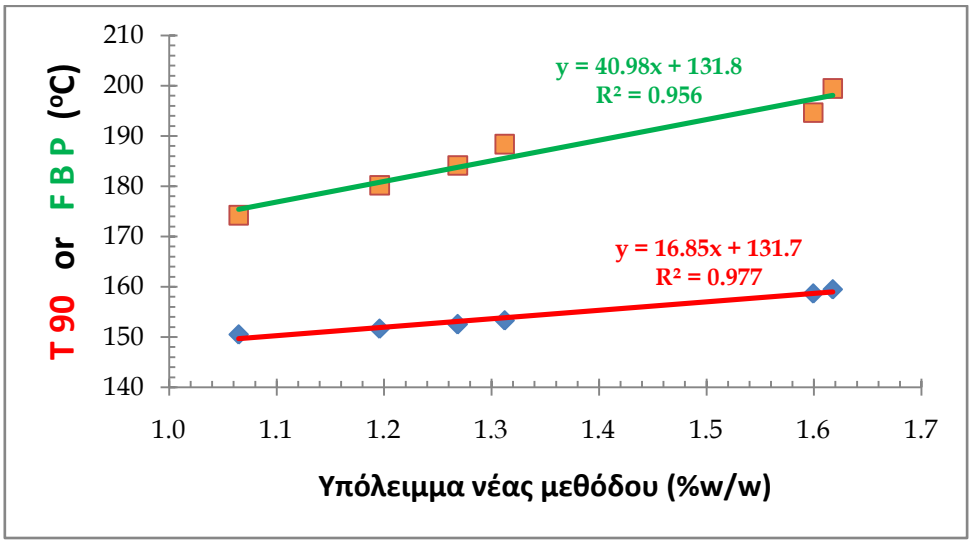
Σχολιασμός:

● Διαπιστώνουμε ότι δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ T90 σε σχέση με το υπόλειμμα NM % w/w.

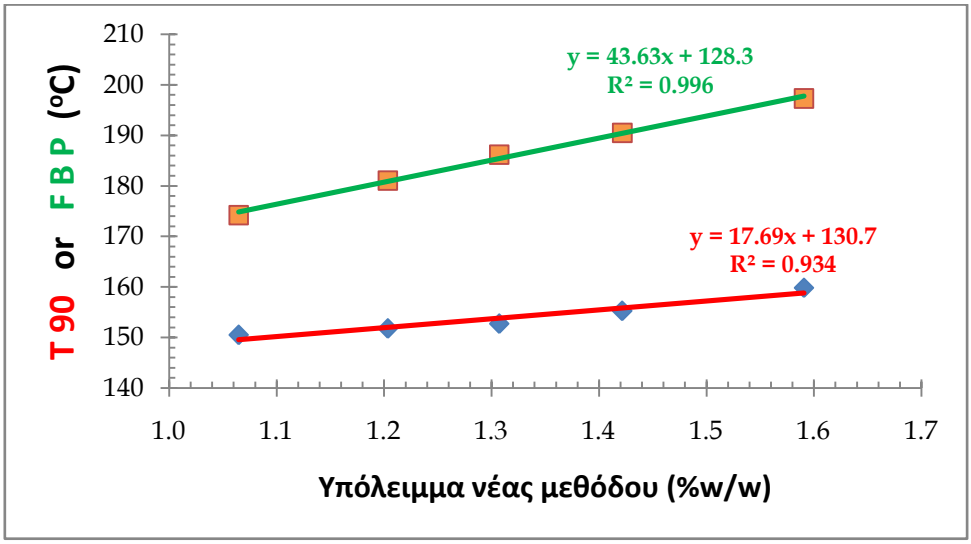
Ομοίως, για την περαιτέρω επεξεργασία των μετρήσεων T90 και Υπόλειμμα NM % w/w, ομαδοποιήθηκαν οι μετρήσεις ανά 3, 4, 5, 6 °C (εντός των ορίων επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας του FBP) και στη συνέχεια ελέγθηκε η συσχέτισή τους (Διαγράμματα 21, 22, 23, 24).



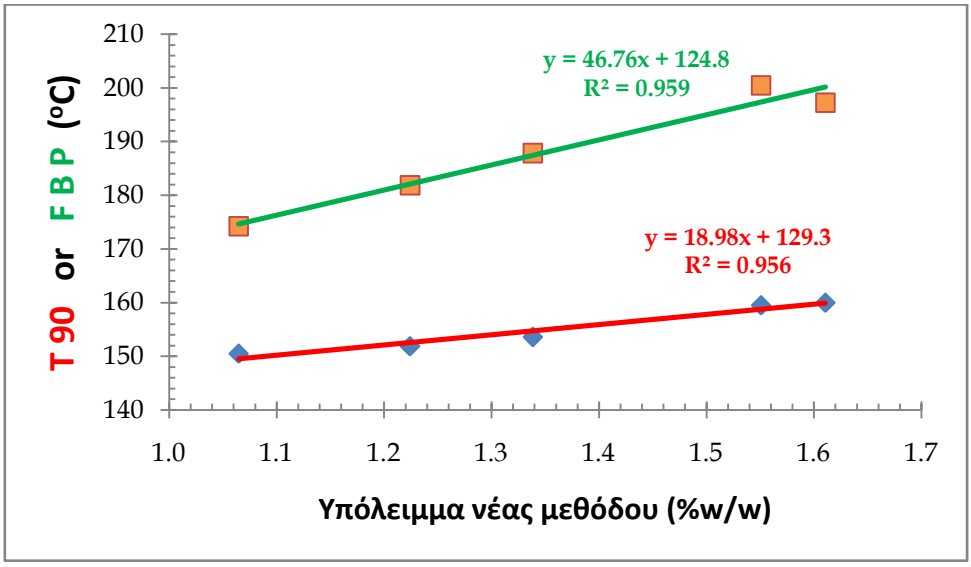
Διάγραμμα 21: Συσχέτιση T90 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 3 °C



Διάγραμμα 22: Συσχέτιση T90 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 4 °C

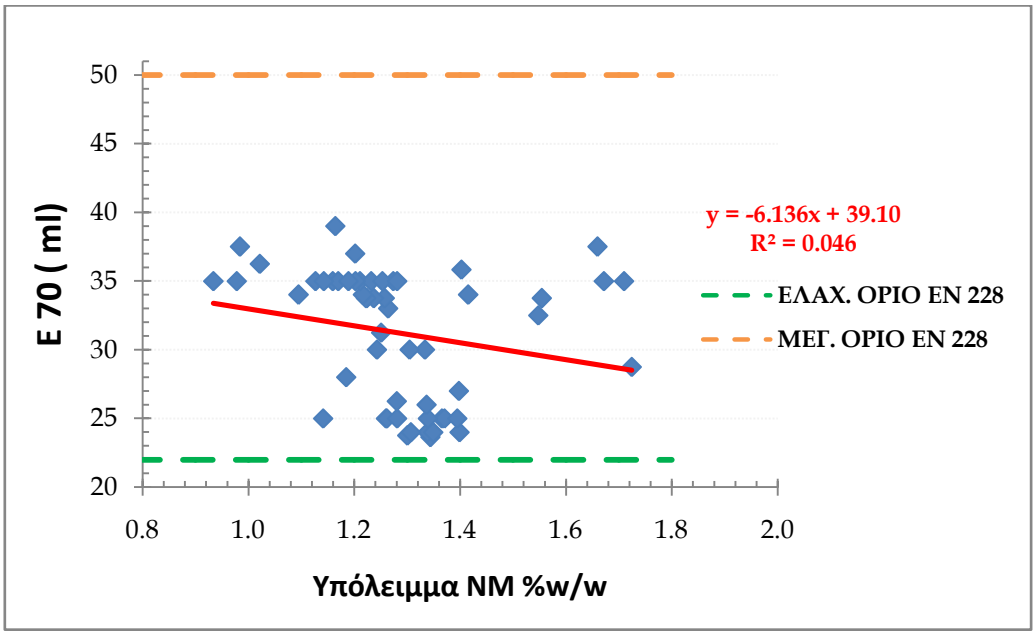


Διάγραμμα 23: Συσχέτιση T90 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 5 °C



Διάγραμμα 24: Συσχέτιση T90 – Υπόλειμμα NM % w/w ανά 6 °C

▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **Ε70** σε σχέση με το **υπόλειμμα NM % w/w** παρουσιάζεται το Διάγραμμα 25:



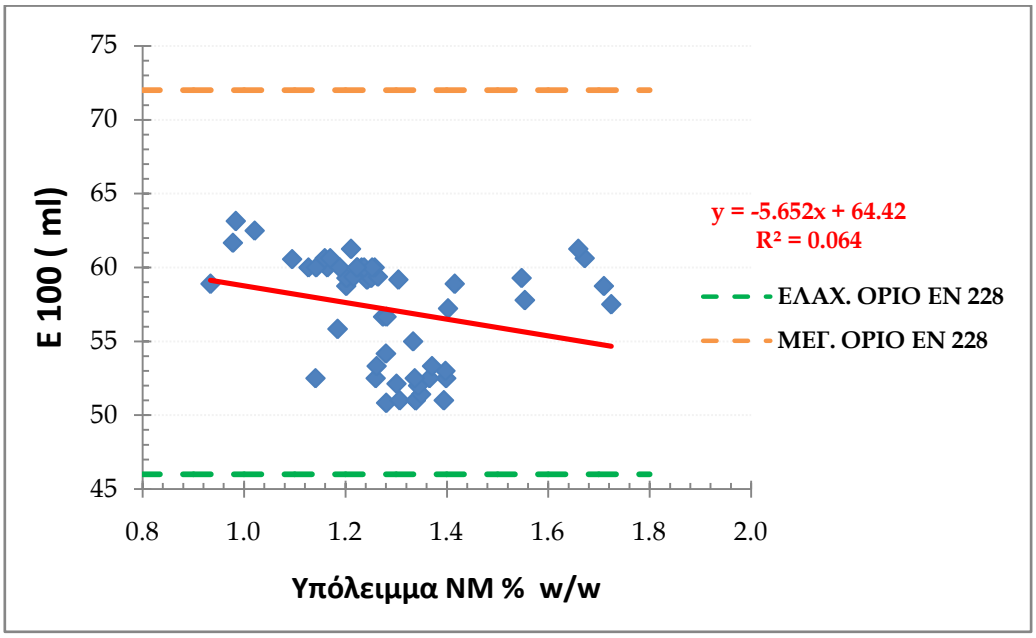
Διάγραμμα 25: Συσχέτιση E70 – Υπόλειμμα NM % w/w.

Σχολιασμός:

● Δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ Ε70 σε σχέση με το υπόλειμμα ΝΜ % w/w.

● Όλες οι μετρήσεις του Ε70 είναι εντός των ορίων που ορίζει το ΕΝ 228.

▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **Ε100** σε σχέση με το **υπόλειμμα ΝΜ % w/w** παρουσιάζεται το Διάγραμμα 26:



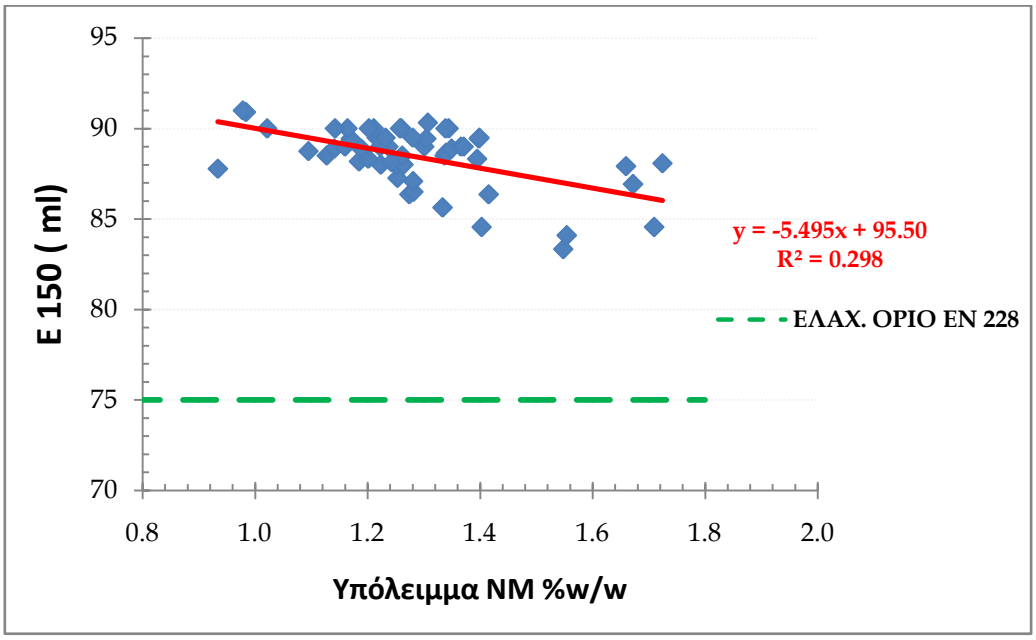
Διάγραμμα 26: Συσχέτιση Ε100 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w.

Σχολιασμός:

● Διαπιστώνουμε ότι δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ Ε100 σε σχέση με το Υπόλειμμα ΝΜ % w/w (6.4%), αλλά είναι καλύτερη από τη συσχέτιση μεταξύ Ε70 -Υπόλειμμα ΝΜ % w/w (4.6%).

● Όλες οι μετρήσεις του Ε100 είναι εντός των ορίων που ορίζει το ΕΝ 228.

▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **Ε150** σε σχέση με το **υπόλειμμα ΝΜ % w/w** παρουσιάζεται το Διάγραμμα 27:



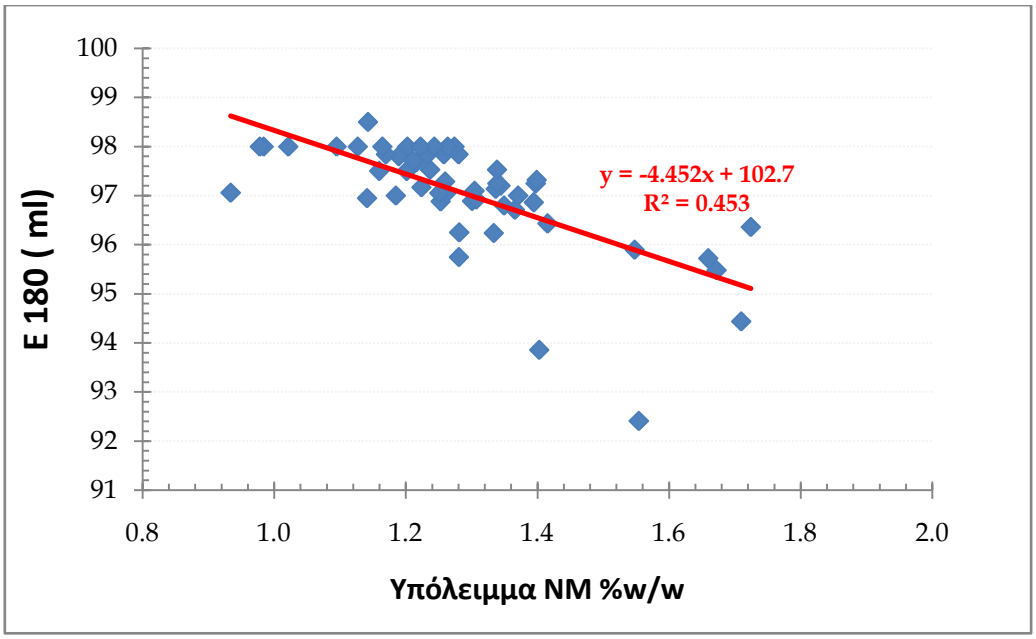
Διάγραμμα 27: Συσχέτιση Ε150 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w.

Σχολιασμός:

● Διαπιστώνουμε ότι δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ Ε150 σε σχέση με το Υπόλειμμα ΝΜ % w/w (29.8%), αλλά είναι καλύτερη από τη συσχέτιση μεταξύ Ε70 -Υπόλειμμα ΝΜ % w/w (4.6%) και Ε100 -Υπόλειμμα ΝΜ % w/w (6.4%).

● Όλες οι μετρήσεις του Ε150 είναι εντός των ορίων που ορίζει το ΕΝ 228.(Εδώ το πρότυπο ορίζει μόνο ελάχιστο όριο.

▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **Ε180** σε σχέση με το **υπόλειμμα ΝΜ % w/w** παρουσιάζεται το Διάγραμμα 28:



Διάγραμμα 28: Συσχέτιση Ε180 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w.

Σχολιασμός:

● Διαπιστώνουμε ότι δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ Ε180 σε σχέση με το Υπόλειμμα ΝΜ % w/w (45.3%), αλλά είναι καλύτερη από όλες τις άλλες συσχετίσεις που εξετάσθηκαν μεταξύ Ε70, Ε100,Ε150 και Υπολείμματος ΝΜ % w/w.

● Το ΕΝ 228 δεν ορίζει όρια για το Ε180 και κατόπιν αυτού δεν μπορεί να ελεχθεί αν είμαστε εντός ή εκτός αυτών.

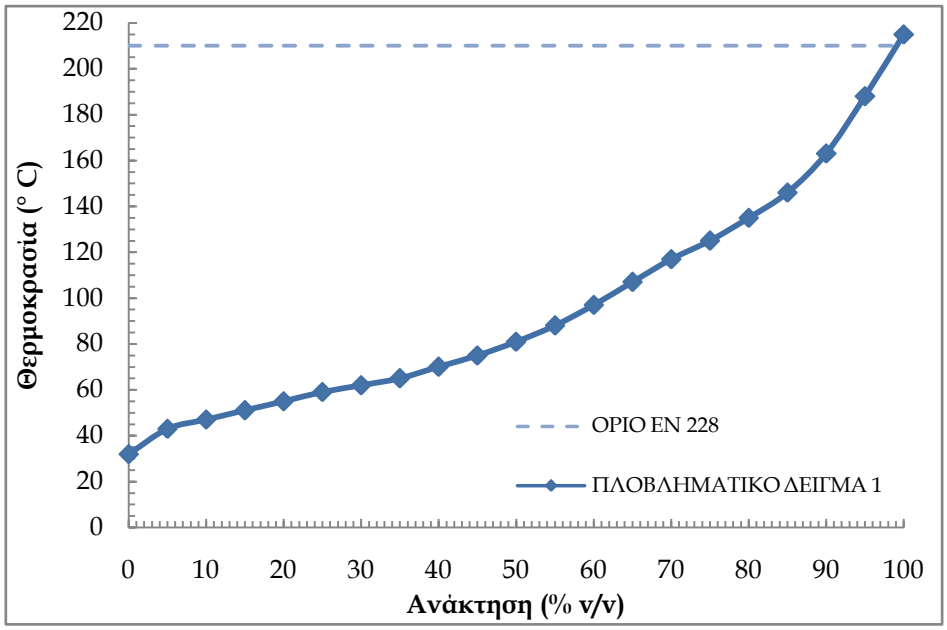
2.4 Προβληματικά δείγματα

Στο χρονικό διάστημα εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρελήφθησαν από το εργαστήριο καυσίμων και λιπαντικών του ΕΜΠ και 6 επιπλέον δείγματα, στα οποία υπήρχε υποψία ότι παρουσίαζαν χαρακτηριστικά εκτός προδιαγραφών. Για τέσσερα από αυτά υπήρχε η πληροφορία ότι έγινε κατά λάθος επιμόλυνση της δεξαμενής βενζίνης με πετρέλαιο από υπάλληλο πρατηρίου. Αντίθετα, για τα άλλα δύο, υπήρχαν έντονα παράπονα σχετικά με την απόδοση του αυτοκινήτου από πελάτες που εφοδιάσθηκαν με βενζίνη από πρατήριο υγρών καυσίμων. Κατόπιν αυτού η εταιρεία εμπορίας πετρελαιοειδών επίσπευσε τη σχετική δειγματοληψία-έλεγχο. Στα έξι αυτά δείγματα εφαρμόστηκαν και οι δύο μέθοδοι μέτρησης υπολείμματος.

2.4.1 Καμπύλες απόσταξης και μέτρηση υπολείμματος μέσω της μεθόδου EN ISO 3405 και μέσω της νέας μεθόδου.

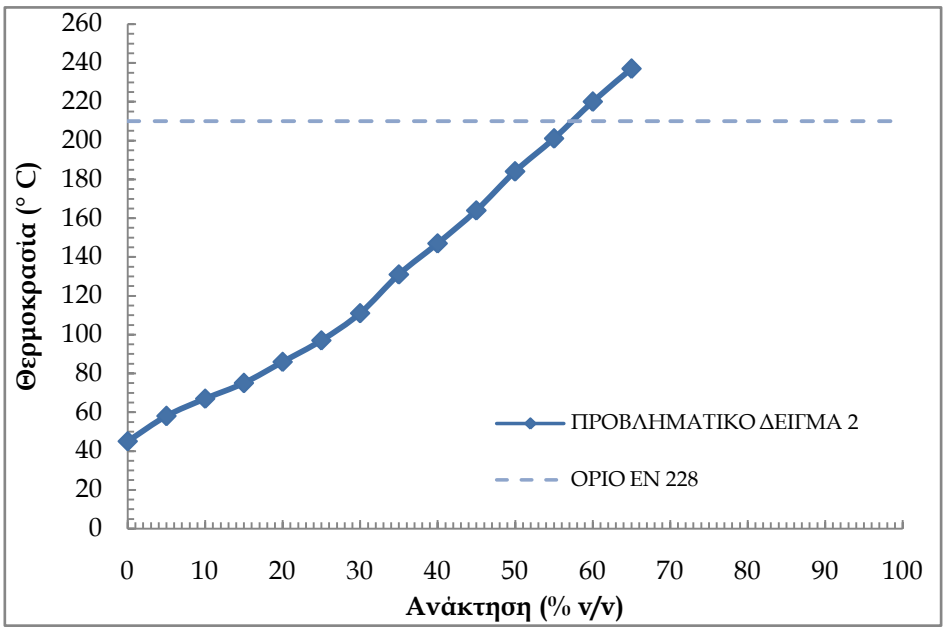
Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της απόσταξης, αλλά και της νέας μεθόδου μέτρησης υπολείμματος, για τα έξι προβληματικά δείγματα βενζινών της ελληνικής αγοράς:

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	32
5	43
10	47
15	51
20	55
25	59
30	62
35	65
40	70
45	75
50	81
55	88
60	97
65	107
70	117
75	125
80	135
85	146
90	163
95	188
97	215



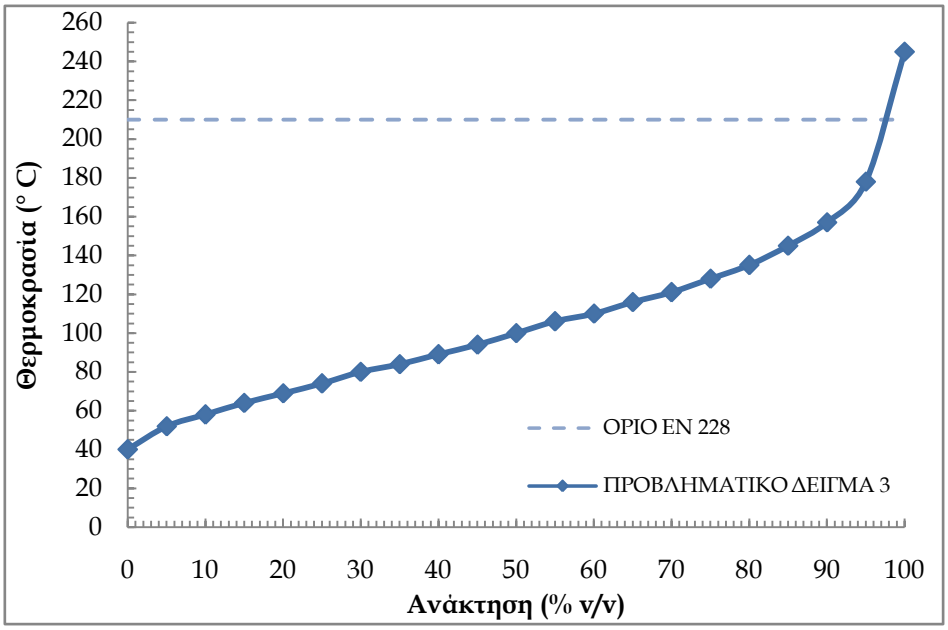
ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	2.10
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.80
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w:	3.80

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	45
5	58
10	67
15	75
20	86
25	97
30	111
35	131
40	147
45	164
50	184
55	201
60	220
65	237
70	
75	
80	
85	
90	
95	
100	



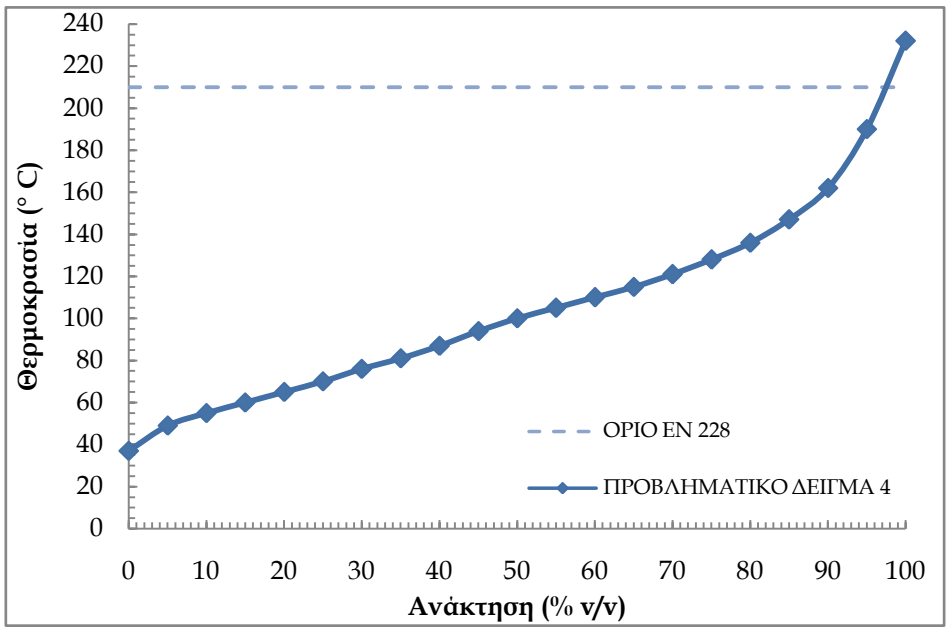
ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	68
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	29.21
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	28.00
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w:	31.81

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	40
5	52
10	58
15	64
20	69
25	74
30	80
35	84
40	89
45	94
50	100
55	106
60	110
65	116
70	121
75	128
80	135
85	145
90	157
95	178
97	245



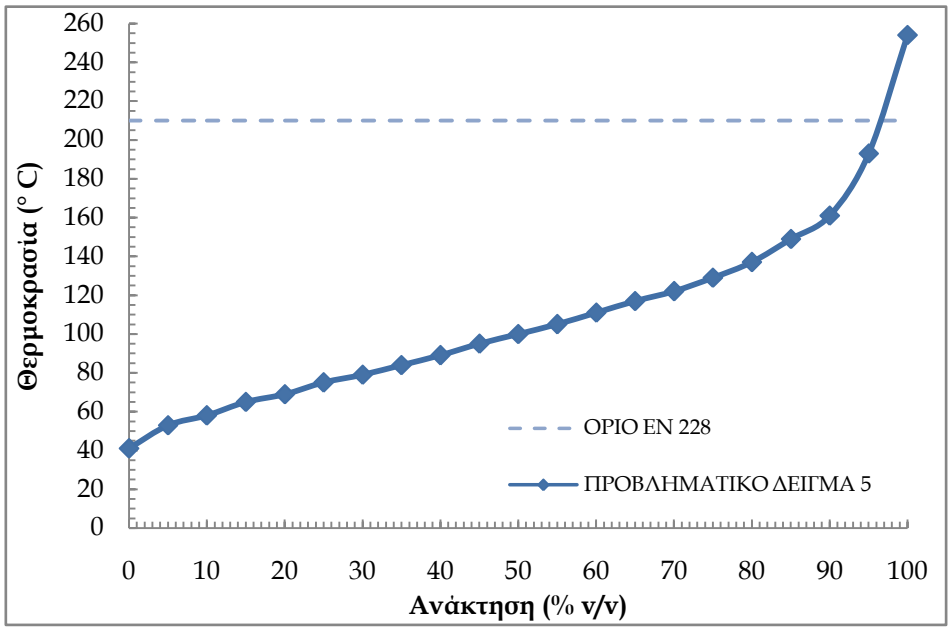
ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.99
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.60
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w:	3.67

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	37
5	49
10	55
15	60
20	65
25	70
30	76
35	81
40	87
45	94
50	100
55	105
60	110
65	115
70	121
75	128
80	136
85	147
90	162
95	190
97.5	232



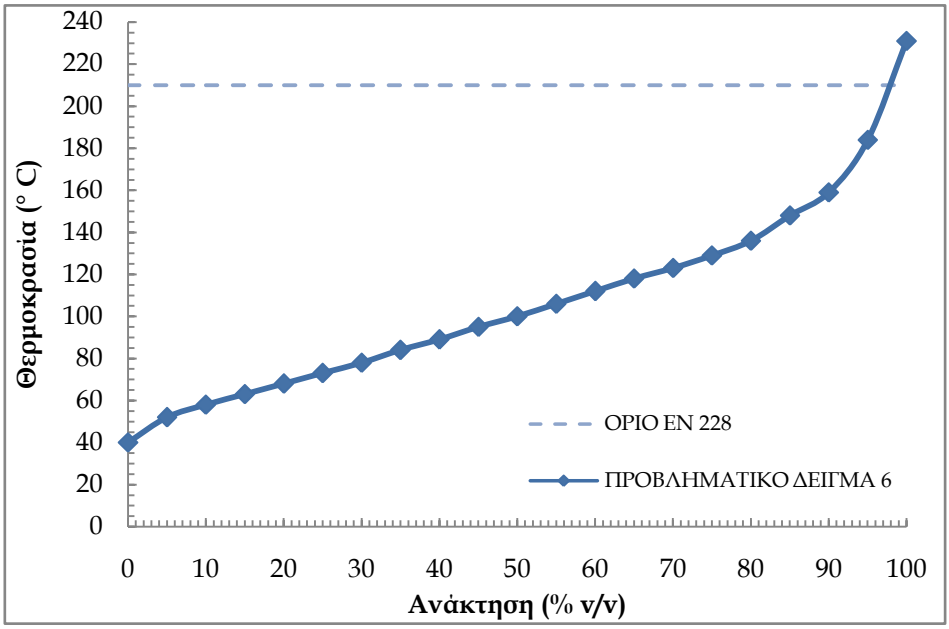
ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97.5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	2.00
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.90
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w:	3.89

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	41
5	53
10	58
15	65
20	69
25	75
30	79
35	84
40	89
45	95
50	100
55	105
60	111
65	117
70	122
75	129
80	137
85	149
90	161
95	193
97	254



ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.84
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.90
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w:	3.50

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	40
5	52
10	58
15	63
20	68
25	73
30	78
35	84
40	89
45	95
50	100
55	106
60	112
65	118
70	123
75	129
80	136
85	148
90	159
95	184
97	231



ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.82
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.80
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w:	3.49

Σχολιασμός:

● Όπως είναι εμφανές δεν τηρούνται τα όρια που θέτει το EN 228 για όλα τα προβληματικά δείγματα όσον αφορά το υπόλειμμα ΝΜ % w/w.

● Το δείγμα 1 είναι εντός των ορίων σύμφωνα με το EN228 και δεν θεωρείται προβληματικό. Το ΤΣΖ (215 ºC) είναι μέσα στο όριο αναπαραγωγιμότητας και εκτός του ορίου επαναληψιμότητας.

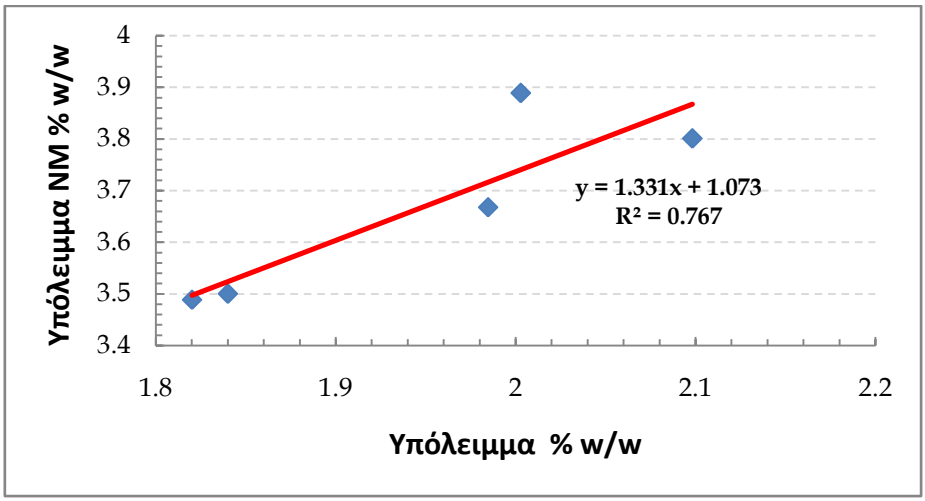
Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μετρήσεις των έξι προβληματικών δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	T90 (ºC)	T95 (ºC)	FBP (ºC)	Υπόλειμμα % w/w	Υπόλειμμα % v/v	Νέα Μέθοδος Υπόλειμμα % w/w	E 70	E100	E150	E180
1	163	188	215	2.10	1.8	3.80	40.0	61.5	86.2	93.4
2*	-	-	237	29.21	28.0	31.81	-	-	-	-
3	157	178	245	1.99	1.6	3.67	21.0	50.0	87.1	95.2
4	162	190	232	2.00	1.9	3.89	25.0	50.0	86.0	93.2
5	161	193	254	1.84	1.9	3.50	20.8	50.0	85.4	93.0
6	159	184	231	1.82	1.8	3.49	22.0	50.0	85.9	94.2

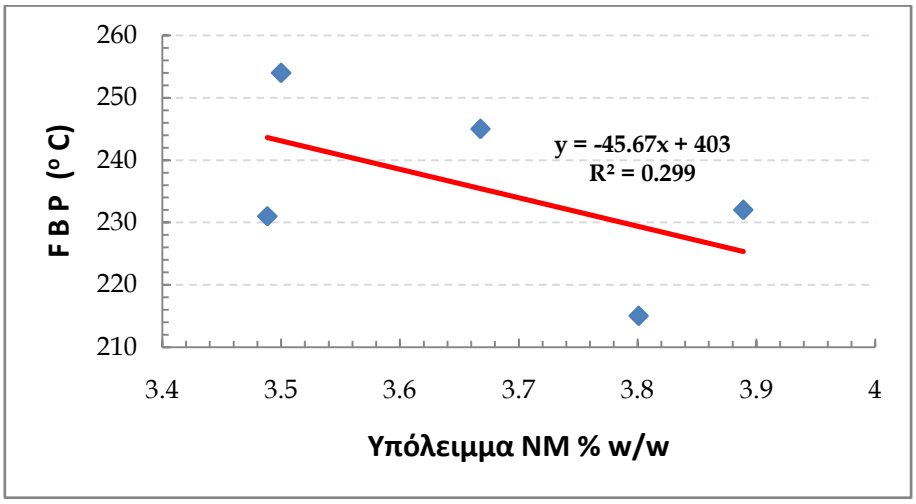
Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας μετρήσεων προβληματικών δειγμάτων

* Διακόπηκε η απόσταξη του δείγματος 2 στους 237°C (λόγω θερμομέτρου).

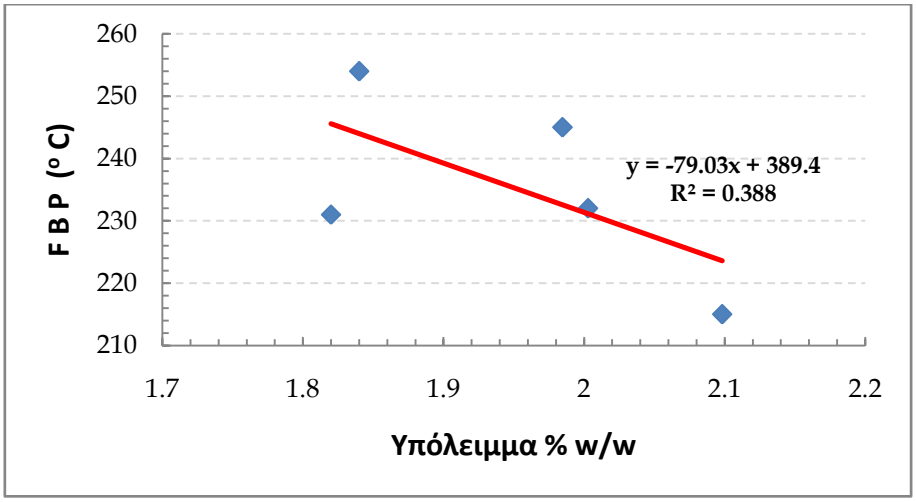
2.4.2 Συσχετίσεις



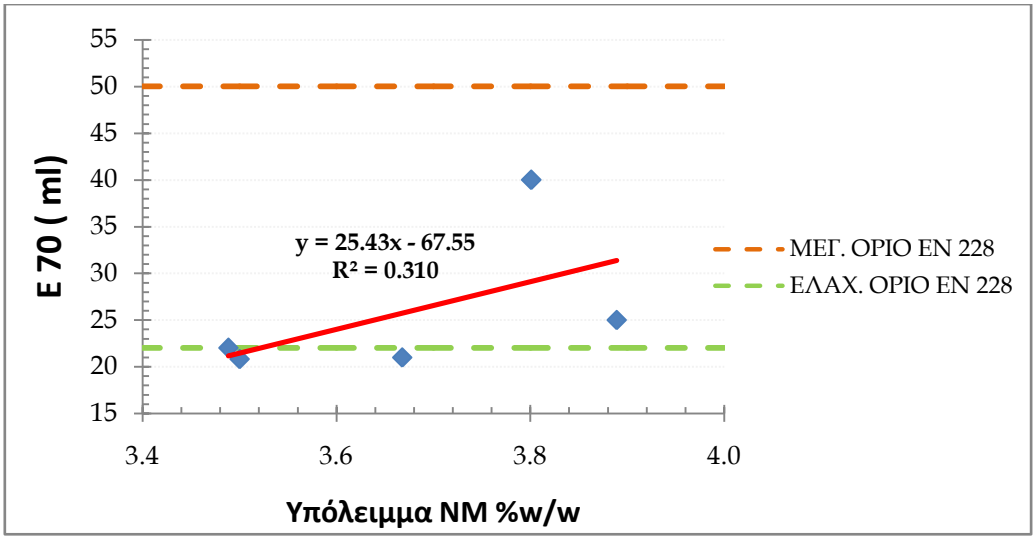
Διάγραμμα 29: Συσχέτιση Υπόλειμμα NM % w/w – Υπόλειμμα % w/w.



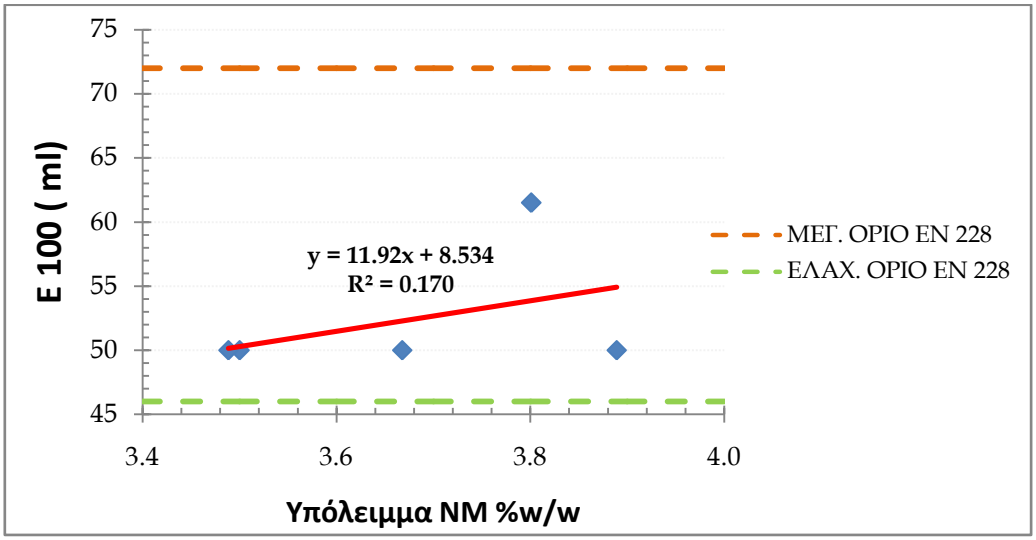
Διάγραμμα 30: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα NM % w/w.



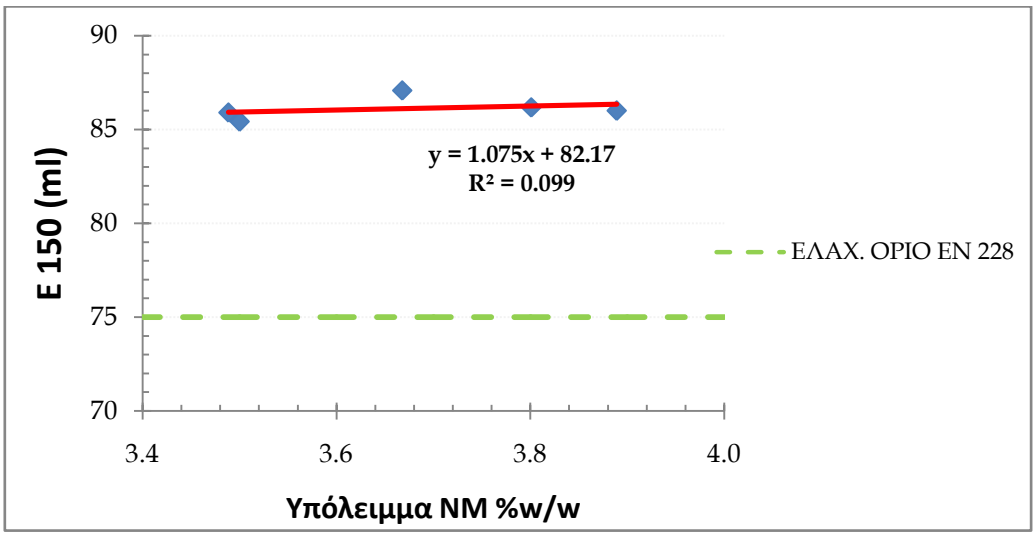
Διάγραμμα 31: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα % w/w (EN ISO 3405).



Διάγραμμα 32: Συσχέτιση E70 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w.



Διάγραμμα 33: Συσχέτιση E100 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w.



Διάγραμμα 34: Συσχέτιση E150 – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w.

Σχολιασμός:

● Στις παραπάνω συσχετίσεις δεν λαμβάνεται υπόψη το δείγμα 2, καθότι η απόσταξη στους 237°C διακόπηκε υποχρεωτικά (λόγω θερμομέτρου).

2.4.3 Συμπεράσματα

1. Όσον αφορά το υπόλειμμα % v/v, τα όρια που θέτει το ΕΝ 228 είναι 2 % v/v μέγιστη τιμή. Με εξαίρεση ένα δείγμα κανένα από τα υπόλοιπα πέντε δεν υπερβαίνει αυτό το ποσοστό. Εδώ είναι εμφανής η αδυναμία αυτού του δείκτη να χαρακτηρίσει από μόνος του ένα δείγμα εντός ή εκτός ορίων. Επ'αυτού, είναι σημαντικό να ειπωθεί ότι η μέτρηση του όγκου είναι πολύ ευαίσθητη στις αλλαγές θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Επίσης, στη διαδικασία της μέτρησης, κατά την μετάγγιση του υπολείμματος και του διαλύτη από τον κλασματήρα στον ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml, ένα τμήμα αυτού παραμένει στα τοιχώματα. Σε ογκομετρήσεις που έχουν να κάνουν κοντά στα 2ml, αυτές οι απώλειες μπορούν να δημιουργήσουν μεγάλες αποκλίσεις. Κατά συνέπεια ο δείκτης αυτός δεν είναι απόλυτα αξιόπιστος. Αντίθετα στον υπολογισμό του υπολείμματος % w/w και με τις δύο μεθόδους οι μετρήσεις είναι πιο αξιόπιστες, αφού χρησιμοποιείται ζυγός ακριβείας και δεν υπάρχουν μεταγγίσεις.

2. Η μεγαλύτερη απόκλιση από τα πρότυπα παρατηρείται στην πτητικότητα ουράς. Αυτό είναι εμφανές τόσο στη μορφή των καμπυλών απόσταξης, όσο και στην υπέρβαση των χαρακτηριστικών FBP, T90, T95 και E70. Η πτητικότητα ουράς περιλαμβάνει συστατικά που έχουν υψηλά σημεία βρασμού και υψηλό θερμικό περιεχόμενο.

3. Σταθερά, η διαφορά μεταξύ των μετρήσεων του υπολείμματος % w/w και του υπολείμματος %w/w μέσω της νέας μεθόδου, είναι θετική. Ο μέσος όρος αυτής της διαφοράς είναι 1,87.

4. Στο δείγμα 2, οι μετρήσεις υπερβαίνουν κατά πολύ των καθοριζομένων ορίων, σε σημείο όπου δεν μιλούμε απλά για επιμόλυνση της βενζίνης με βαρύτερα κλάσματα, αλλά για ανάμιξη αυτών σε ποσοστό 70:30.

5. Οι μετρήσεις των δειγμάτων 3, 4, 5 είναι αρκετά κοντά, διότι πάρθηκαν από την ίδια επιμολυσμένη με Ντήζελ δεξαμενή, από τρία διαφορετικά ύψη (πάνω, μέση, κάτω).

6. Δεν παρουσιάζεται υπέρβαση των δεικτών E100 και E150 για τα πέντε προβληματικά δείγματα. Δεν γίνεται έλεγχος του δείκτη E180 καθότι δεν ορίζει όρια το ΕΝ 228.

2.5 Επιμολύνσεις δειγμάτων βενζινών με Ντήζελ

Η μέθοδος EN ISO 3405 παρουσιάζει δυσκολία στον εντοπισμό μικρών ποσοστών επιμολύνσεων. Ειδικότερα στα προβληματικά δείγματα, ποσοστά επιμόλυνσης στην περιοχή του 3% και χαμηλότερα δεν ήταν δυνατόν να ανιχνευθούν με αυτή τη μέθοδο. Ελέγθηκε λοιπόν αν η νέα μέθοδος που αναπτύσσει το εργαστήριο τεχνολογίας καυσίμων και λιπαντικών του ΕΜΠ, είναι ικανή να εντοπίσει τέτοια ποσοστά επιμόλυνσης. Έτσι, δέκα δείγματα βενζινών της ελληνικής αγοράς επιμολύνθηκαν με Ντήζελ σε ποσοστά από 1,22-1,90%. Κατόπιν έγινε η μέτρηση του υπολείμματος %w/w με την μέθοδο EN ISO 3405 και με την αναπτυσσόμενη νέα μέθοδο του εργαστηρίου.

2.5.1 Σκοπός

Σκοπός των μετρήσεων που έγιναν, είναι να ελεγχθεί κατά πόσο είναι ικανές οι δύο μέθοδοι προσδιορισμού του υπολείμματος της βενζίνης, να εντοπίσουν πιθανό επιμολυσμένο δείγμα με Ντήζελ σε ποσοστά από 1,22 έως 1,90%. Επίσης μέσω των καμπυλών απόσταξης μπορεί να εντοπισθεί από ποιο σημείο και μετά επηρεάζεται η πτητικότητα της βενζίνης λόγω της επιμόλυνσης με το βαρύτερο Ντήζελ, αφού στις βενζίνες που επιμολύνθηκαν είχε γίνει αρχικά απόσταξη με το πρότυπο EN ISO 3405.

2.5.2 Καμπύλες απόσταξης και μέτρηση υπολείμματος μέσω της μεθόδου EN ISO 3405 και της νέας μεθόδου.

Αφού έγιναν οι επιμολύνσεις, στη συνέχεια έγινε η απόσταξη των δειγμάτων με τη χειροκίνητη μέθοδο EN ISO 3405 και μετρήθηκαν τα υπολείμματα % v/v και % w/w. Κατόπιν μετρήθηκε με τη νέα μέθοδο το υπόλειμμα ΝΜ %w/w. Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι συνολικές μετρήσεις.

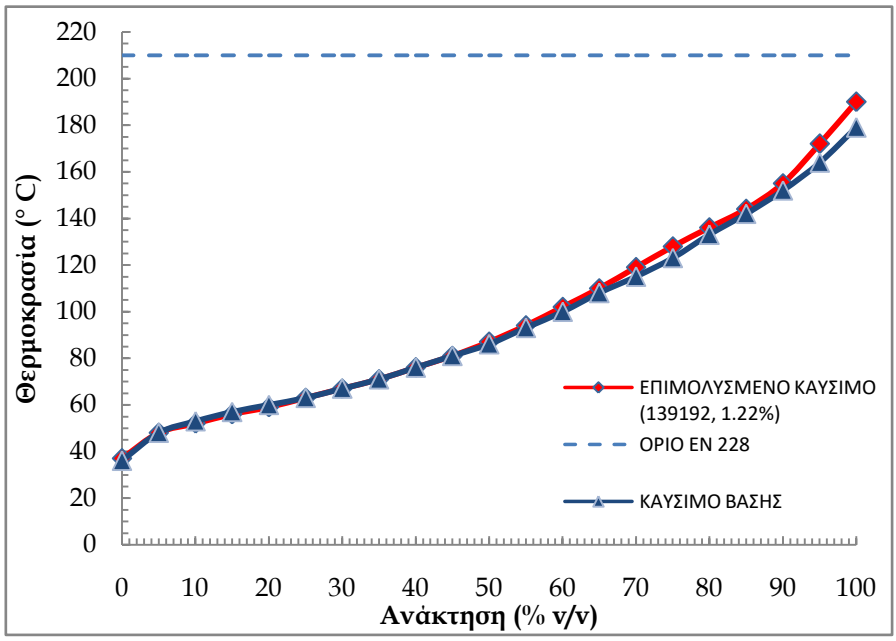
Α/Α	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗΣ	Τ90	Τ95	FBP	Υπόλειμμα % w/w	Υπόλειμμα % v/v	Νέα Μέθοδος Υπόλειμμα % w/w	Ε 70	Ε 100	Ε 150	Ε 180
(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)	(ζ)	(η)	(θ)	(ι)	(κ)	(λ)	(μ)
1	139192	1.22	155	172	190	1.23	1.2	2.12	33.8	58.8	87.7	95.9
2	139186	1.30	155	178	192	1.66	1.2	2.26	26.0	53.3	86.4	95.4

(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)	(ζ)	(η)	(θ)	(ι)	(κ)	(λ)	(μ)
3	139187	1.37	156	170	190	1.63	1.2	2.31	24.2	51.4	87.0	96.3
4	139190	1.51	160	177	195	1.65	1.4	2.36	25.8	50.8	85.8	95.3
5	139185	1.54	149	162	188	1.60	1.2	2.20	32.0	61.4	90.4	96.7
6	139184	1.55	154	169	192	1.69	1.4	2.37	34.0	60.0	88.0	96.2
7	139191	1.68	159	172	189	1.02	0.9	2.30	33.0	58.3	85.9	95.9
8	139193	1.76	157	173	195	1.41	1.2	2.46	33.0	58.1	87.1	95.6
9	139189	1.80	157	172	198	1.78	1.4	2.58	33.8	59.3	86.8	95.6
10	139188	1.90	155	170	192	1.51	1.2	2.42	33.8	57.8	87.2	95.9

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας μετρήσεων επιμολυσμένων με Ντήζελ δειγμάτων βενζίνης

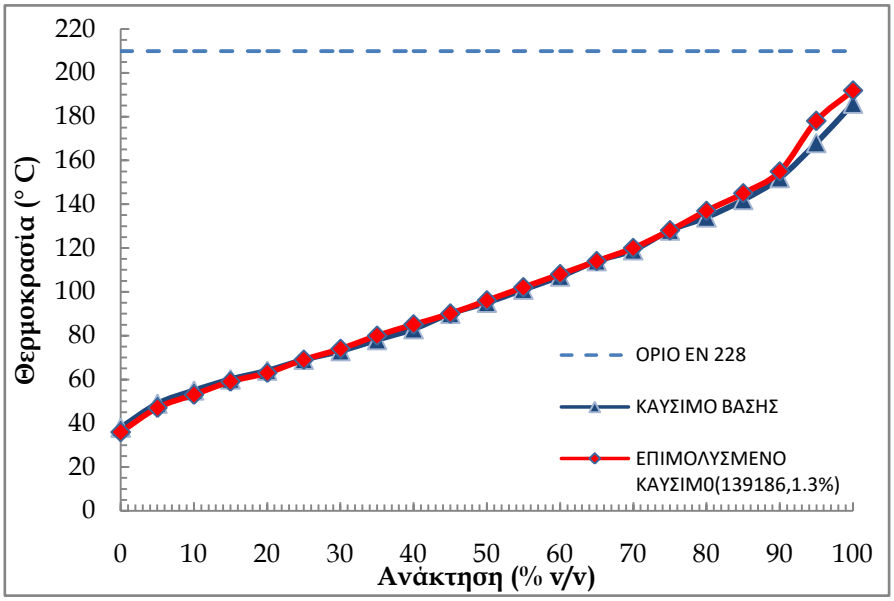
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι καμπύλες απόσταξης αναλυτικά για κάθε δείγμα. Είναι εμφανές από τον πίνακα των αποτελεσμάτων ότι δεν γίνεται υπέρβαση του ορίου που ορίζει το EN 228 για το FBP. Επίσης, φαίνεται από ποιο σημείο και μετά επηρεάζεται η πτητικότητα της βενζίνης λόγω της επιμόλυνσης με το βαρύτερο Ντήζελ.

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	37
5	48
10	52
15	56
20	59
25	63
30	67
35	71
40	76
45	81
50	87
55	94
60	102
65	110
70	119
75	128
80	136
85	144
90	155
95	172
97	190



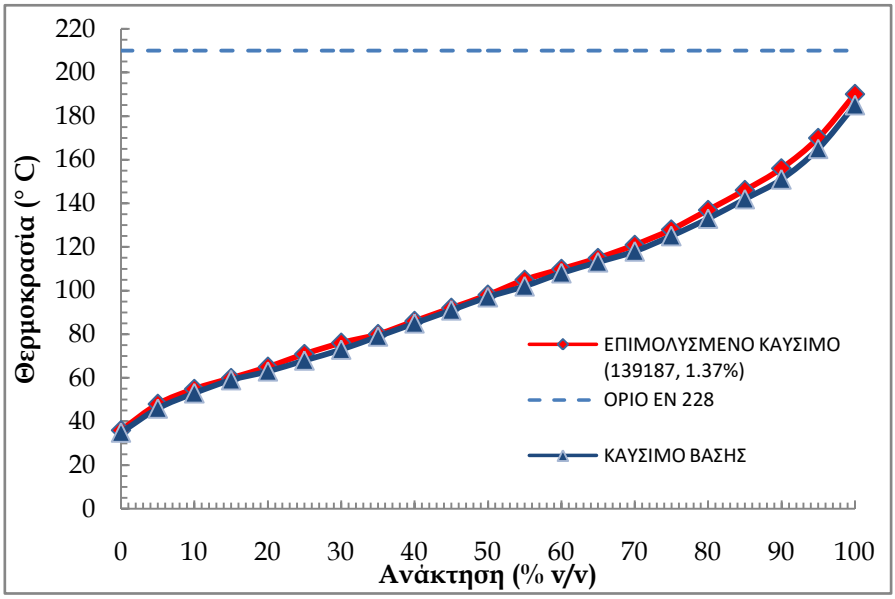
ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.23
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.20
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w :	2.12

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	36
5	47
10	53
15	59
20	63
25	69
30	74
35	80
40	85
45	90
50	96
55	102
60	108
65	114
70	120
75	128
80	137
85	145
90	155
95	178
97.5	192



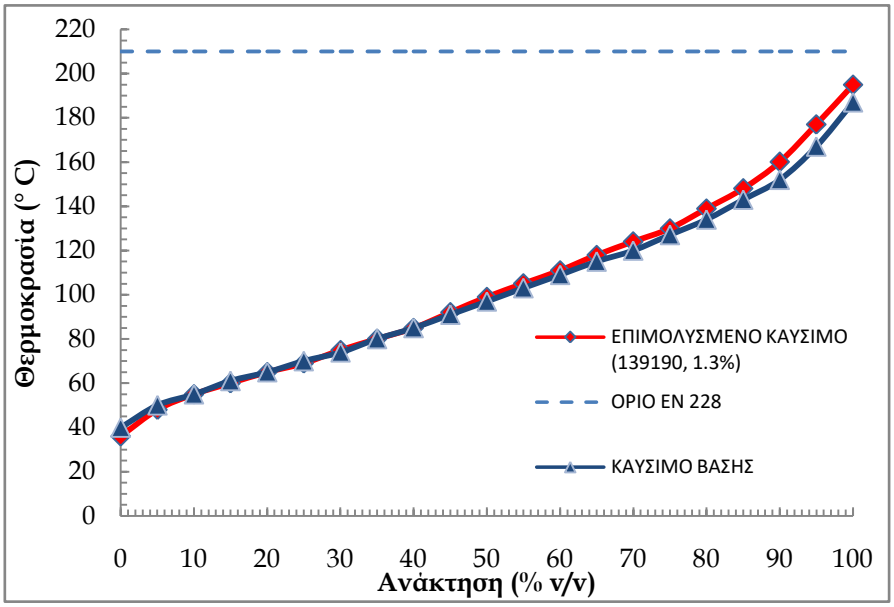
ΑΝΑΚΤΗΣΗ: 97.5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w : 1.66
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v : 1.20
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w : 2.26

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	36
5	48
10	55
15	60
20	65
25	71
30	76
35	80
40	86
45	92
50	98
55	105
60	110
65	115
70	121
75	128
80	137
85	146
90	156
95	170
97.5	190



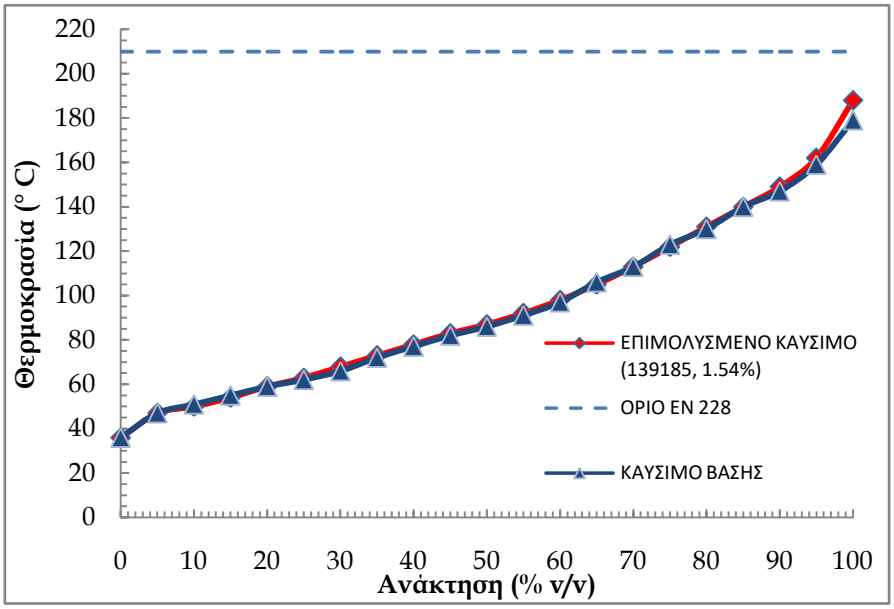
ΑΝΑΚΤΗΣΗ: 97.5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w : 1.63
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v : 1.20
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w : 2.31

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	36
5	48
10	55
15	60
20	65
25	69
30	75
35	80
40	85
45	92
50	99
55	105
60	111
65	118
70	124
75	130
80	139
85	148
90	160
95	177
97	195



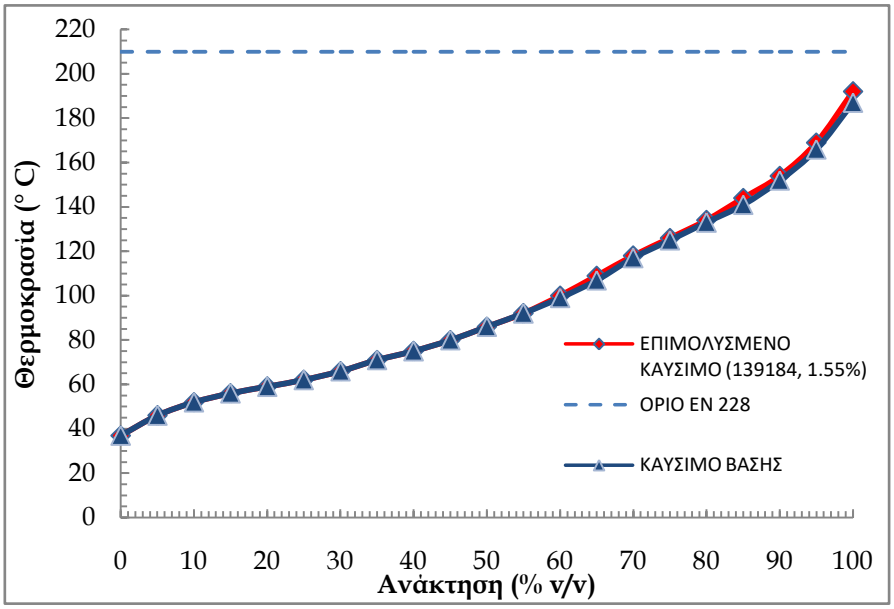
ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.65
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.40
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w :	2.36

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	36
5	47
10	50
15	54
20	59
25	63
30	68
35	73
40	78
45	83
50	87
55	92
60	98
65	105
70	113
75	122
80	131
85	140
90	149
95	162
97.5	188



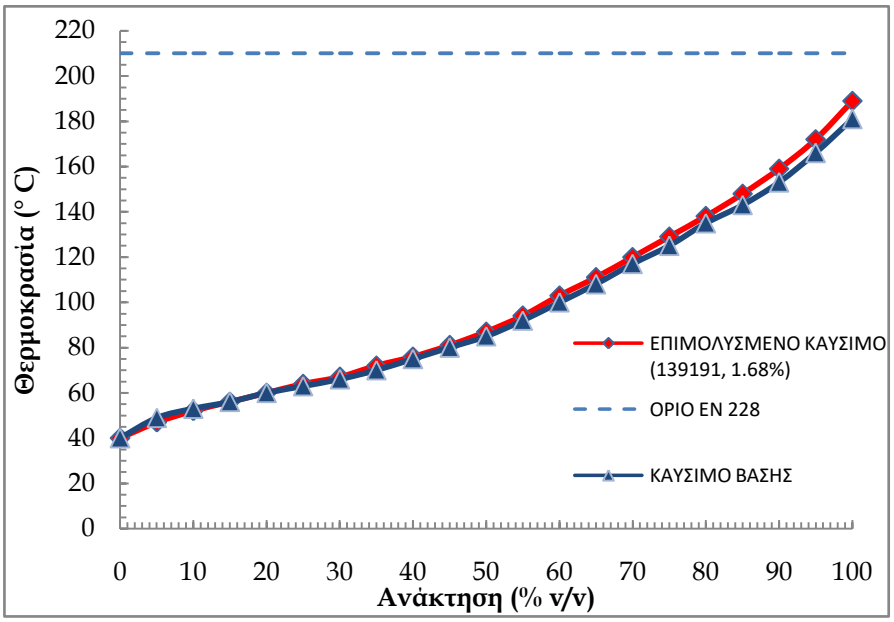
ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97.5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.60
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.20
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w :	2.20

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	37
5	46
10	52
15	56
20	59
25	62
30	66
35	71
40	75
45	80
50	86
55	92
60	100
65	109
70	118
75	126
80	134
85	144
90	154
95	169
97.5	192



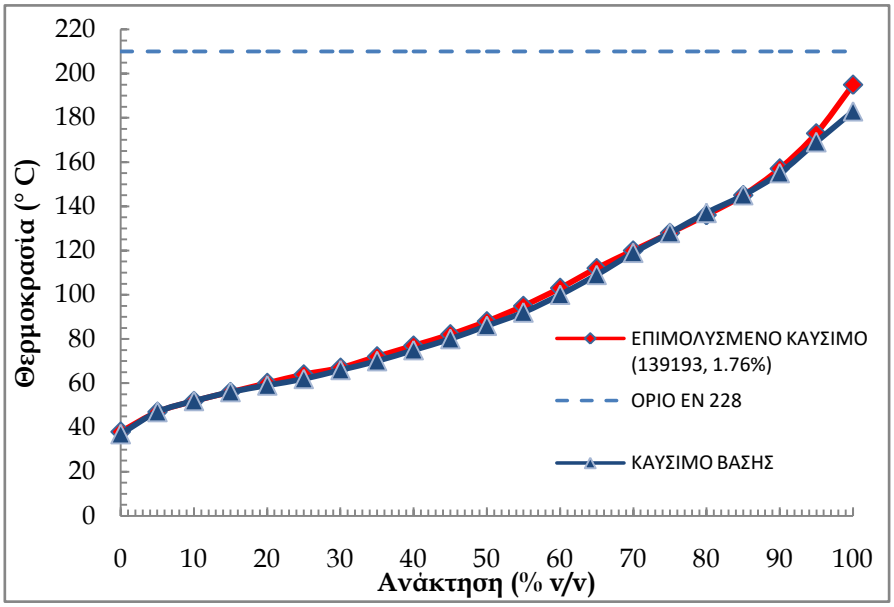
ΑΝΑΚΤΗΣΗ: 97.5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w : 1.69
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v : 1.40
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w : 2.37

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	40
5	47
10	52
15	56
20	60
25	64
30	67
35	72
40	76
45	81
50	87
55	94
60	103
65	111
70	120
75	129
80	138
85	148
90	159
95	172
97	189



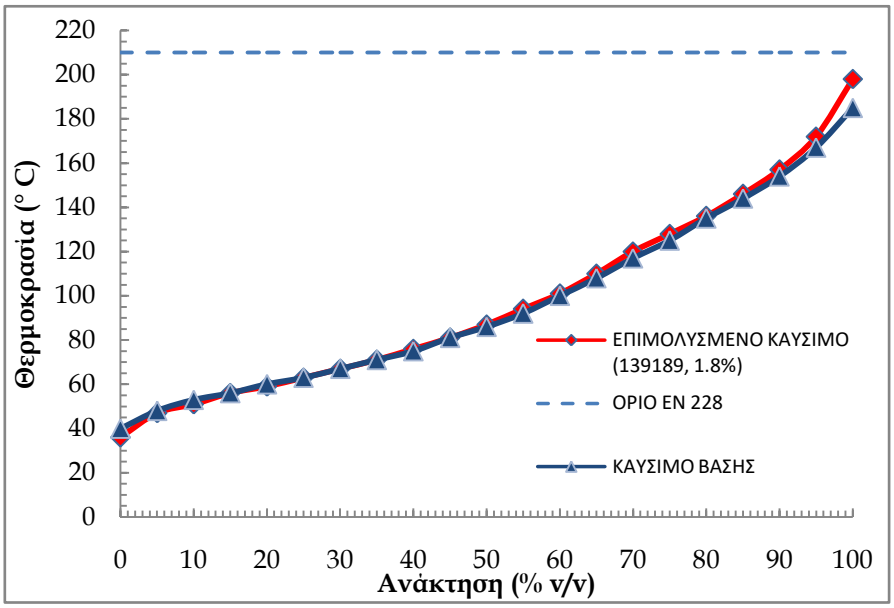
ΑΝΑΚΤΗΣΗ: 97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w : 1.02
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v : 0.90
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w : 2.30

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	38
5	47
10	52
15	56
20	60
25	64
30	67
35	72
40	77
45	82
50	88
55	95
60	103
65	112
70	120
75	128
80	136
85	145
90	157
95	173
97	195



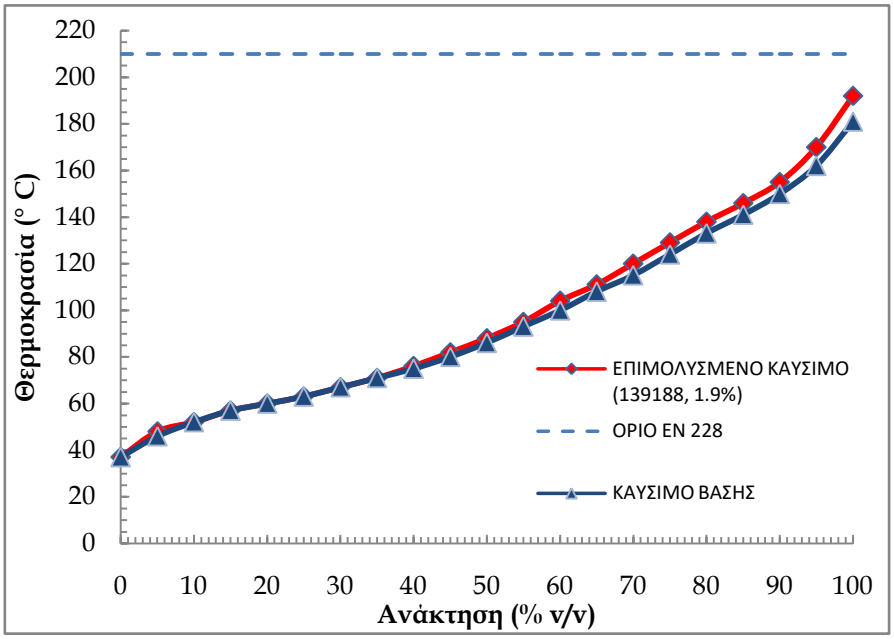
ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.41
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.20
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w :	2.46

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	36
5	47
10	51
15	56
20	59
25	63
30	67
35	71
40	76
45	81
50	87
55	94
60	101
65	110
70	120
75	128
80	136
85	146
90	157
95	172
97	198



ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.78
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.40
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w :	2.58

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	37
5	48
10	52
15	57
20	60
25	63
30	67
35	71
40	76
45	82
50	88
55	95
60	104
65	111
70	120
75	129
80	138
85	146
90	155
95	170
97	192



ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	97
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	1.51
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	1.20
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w :	2.42

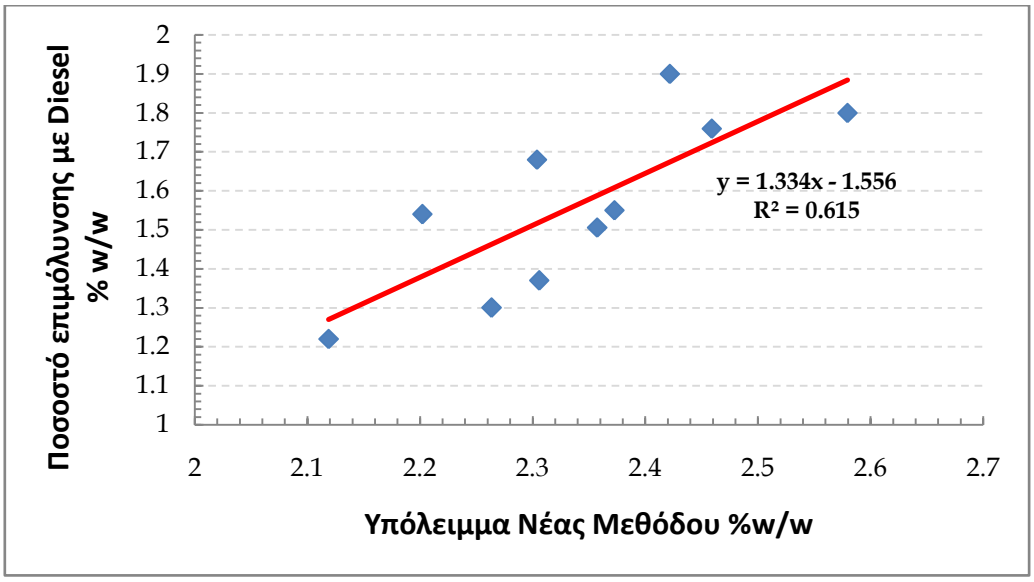
Σχολιασμός:

● Στις παραπάνω καμπύλες απόσταξης είναι εμφανές ότι επηρεάζεται η πτητικότητα ουράς, λόγω της επιμόλυνσης της βενζίνης με το Ντήζελ.

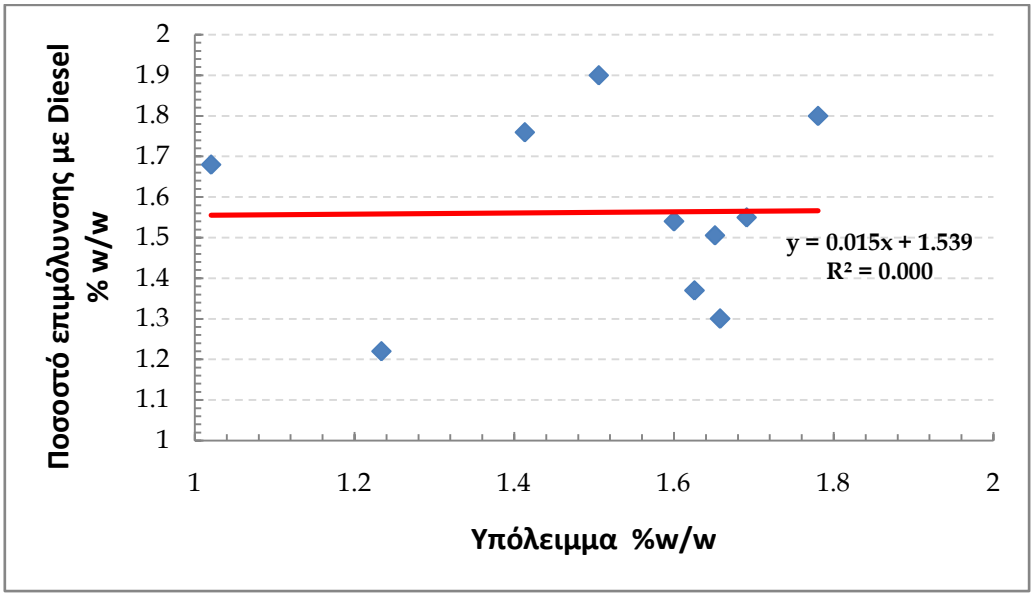
● Από τα παραπάνω στοιχεία φαίνεται ότι όλα τα επιμολυσμένα δείγματα είναι εντός των προδιαγραφών, που θέτει το πρότυπο ΕΝ 228, τόσο για τα τελικό σημείο ζέσεως, όσο και για το κατ' όγκο υπόλειμμα.

2.5.3 Συσχετίσεις

▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **ποσοστό επιμόλυνσης** σε σχέση με το **υπόλειμμα ΝΜ % w/w** και το **υπόλειμμα % w/w** παρουσιάζονται τα κάτωθι διαγράμματα:



Διάγραμμα 35: Συσχέτιση Ποσοστό επιμόλυνσης – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w



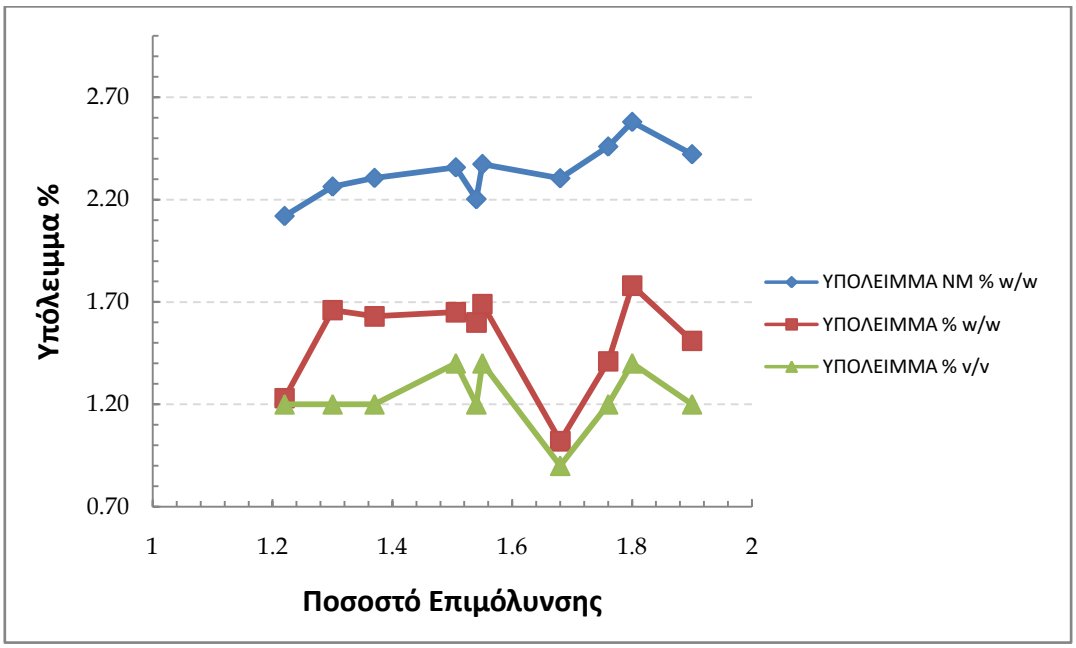
Διάγραμμα 36: Συσχέτιση Ποσοστό επιμόλυνσης – Υπόλειμμα % w/w

● Διαπιστώνουμε ότι ο υπολογισμός του υπολείμματος με τη νέα μέθοδο που αναπτύσσει το εργαστήριο, παρουσιάζει καλύτερη συσχέτιση με το ποσοστό επιμόλυνσης, συγκρινόμενο με τον υπολογισμό αυτού μέσω της κλασσικής απόσταξης.

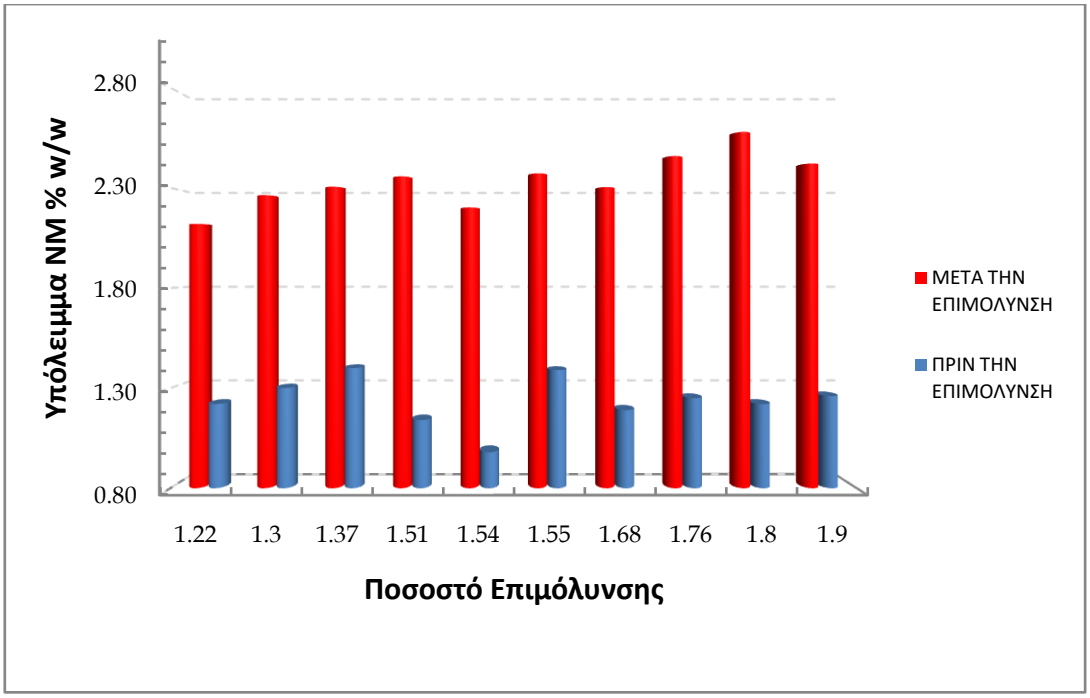
▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τη μεταβολή του αρχικού υπολείμματος ανά δείγμα, παρουσιάζεται ο Πίνακας 12 και τα διαγράμματα 37, 38 και 39.

Α/Α	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗΣ	Υπόλειμμα % w/w		Υπόλειμμα % v/v		Νέα Μέθοδος Υπόλειμμα % w/w	
			ΠΡΙΝ	ΜΕΤΑ	ΠΡΙΝ	ΜΕΤΑ	ΠΡΙΝ	ΜΕΤΑ
1	139192	1.22	1.11	1.23	0.80	1.20	1.22	2.12
2	139186	1.3	1.03	1.66	0.90	1.20	1.30	2.26
3	139187	1.37	1.09	1.63	1.00	1.20	1.40	2.31
4	139190	1.51	1.11	1.65	0.90	1.40	1.14	2.36
5	139185	1.54	0.92	1.60	0.90	1.20	0.98	2.20
6	139184	1.55	0.98	1.69	0.75	1.40	1.39	2.37
7	139191	1.68	0.97	1.02	0.70	0.90	1.19	2.30
8	139193	1.76	1.05	1.41	1.00	1.20	1.25	2.46
9	139189	1.8	1.05	1.78	0.80	1.40	1.22	2.58
10	139188	1.9	1.04	1.51	0.80	1.20	1.26	2.42

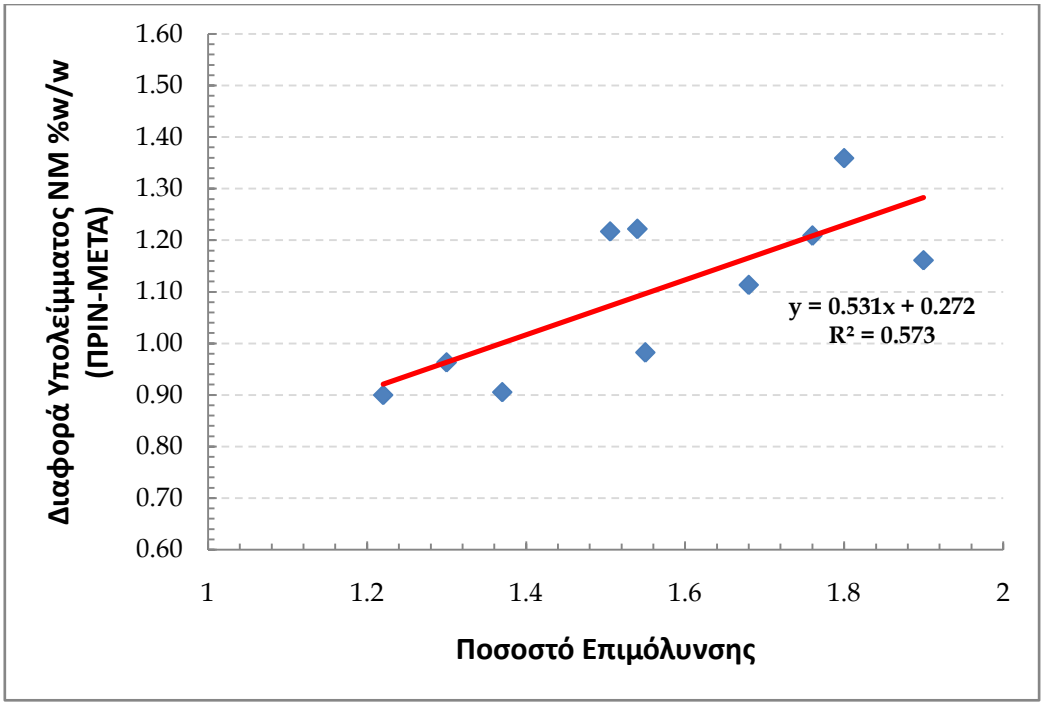
Πίνακας 12: Συγκριτικός πίνακας μετρήσεων επιμολυσμένων με Ντήζελ δειγμάτων βενζίνης



Διάγραμμα 37: Συγκριτικό διακύμανσης υπολειμμάτων – ποσοστού επιμόλυνσης.



Διάγραμμα 38: Συσχέτιση Υπόλειμμα ΝΜ % w/w – πριν και μετά την επιμόλυνση



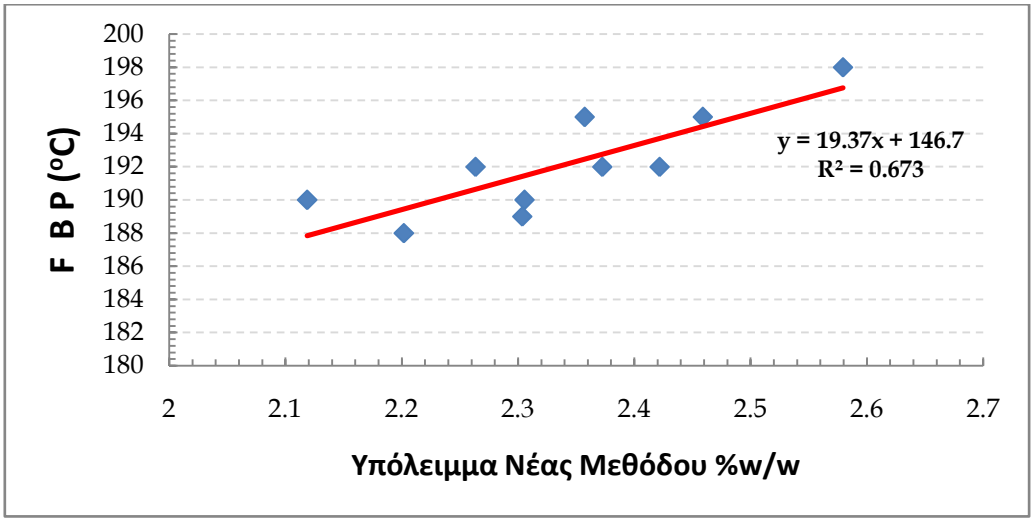
Διάγραμμα 39: Συσχέτιση Διαφορά υπολείμματος ΝΜ %w/w – Ποσοστό επιμόλυνσης

Σχολιασμός:

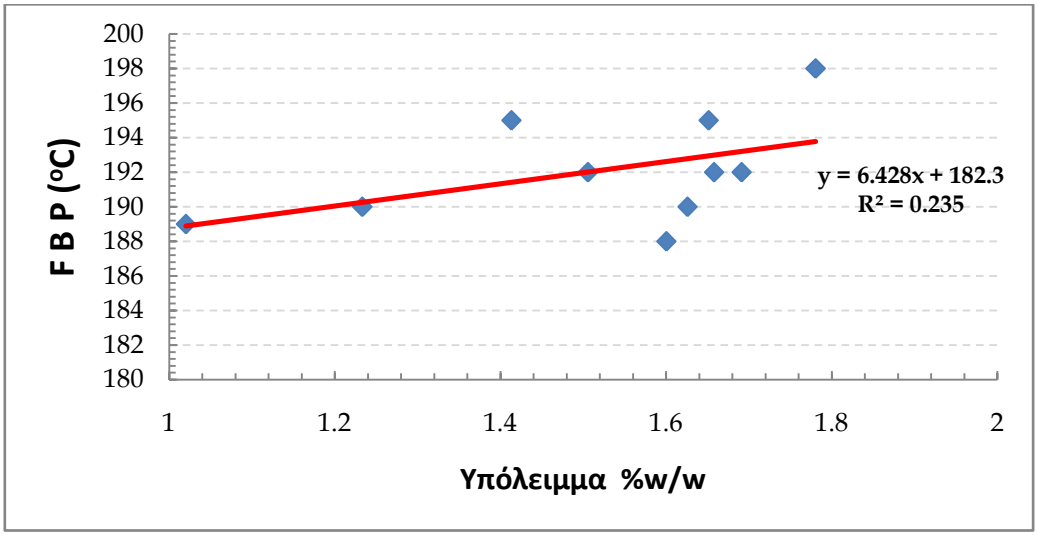
• Διαπιστώνουμε ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ της μεταβολής του αρχικού υπολείμματος ΝΜ %w/w και ποσοστού επιμόλυνσης ανά δείγμα.

• Το υπόλειμμα ΝΜ %w/w εμφανίζεται σταθερά μεγαλύτερο από τα άλλα δύο υπολείμματα.

▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **FBP** σε σχέση με το **υπόλειμμα** και το ποσοστό επιμόλυνσης, παρουσιάζονται τα διαγράμματα 40, 41 και 42:



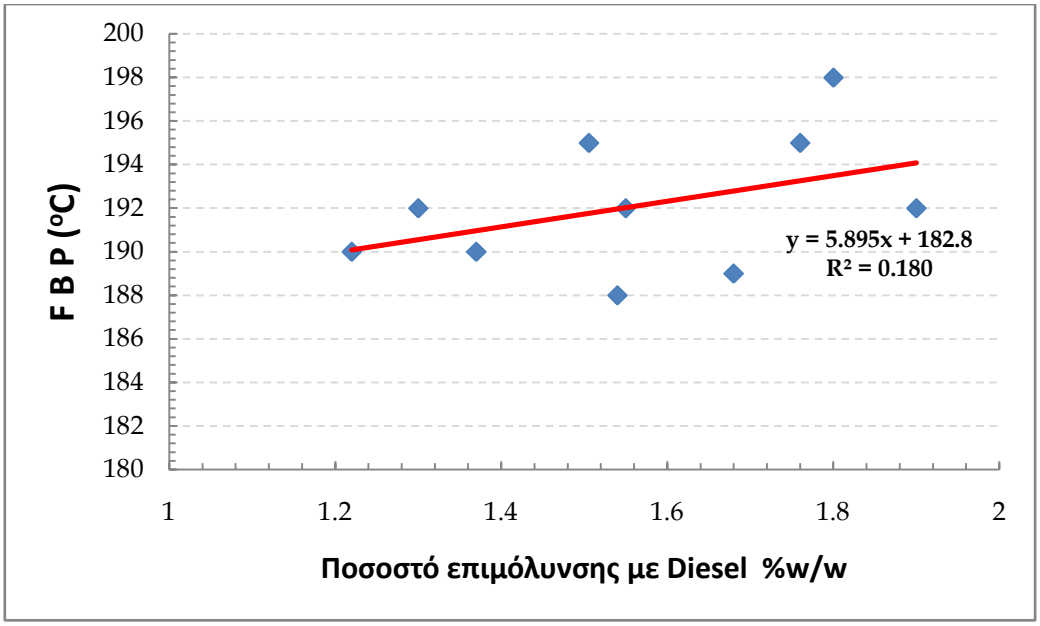
Διάγραμμα 40: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w



Διάγραμμα 41: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα % w/w

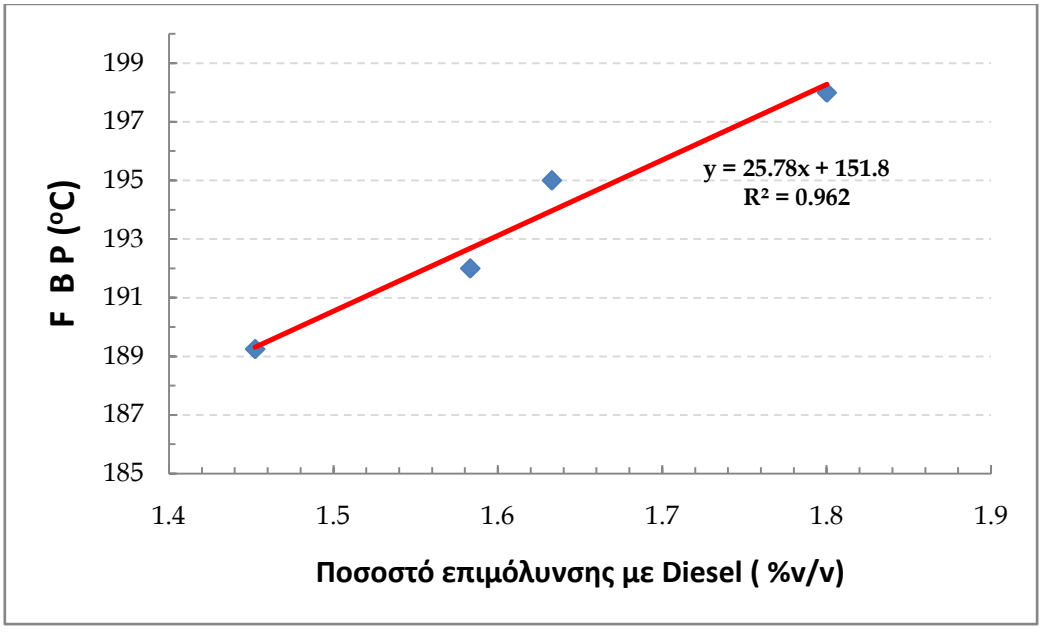
Σχολιασμός:

- Διαπιστώνουμε ότι ο υπολογισμός του υπολείμματος με τη νέα μέθοδο που αναπτύσσει το εργαστήριο, παρουσιάζει καλύτερη συσχέτιση με το FBP, συγκρινόμενο με τον υπολογισμό αυτού μέσω της κλασσικής απόσταξης.

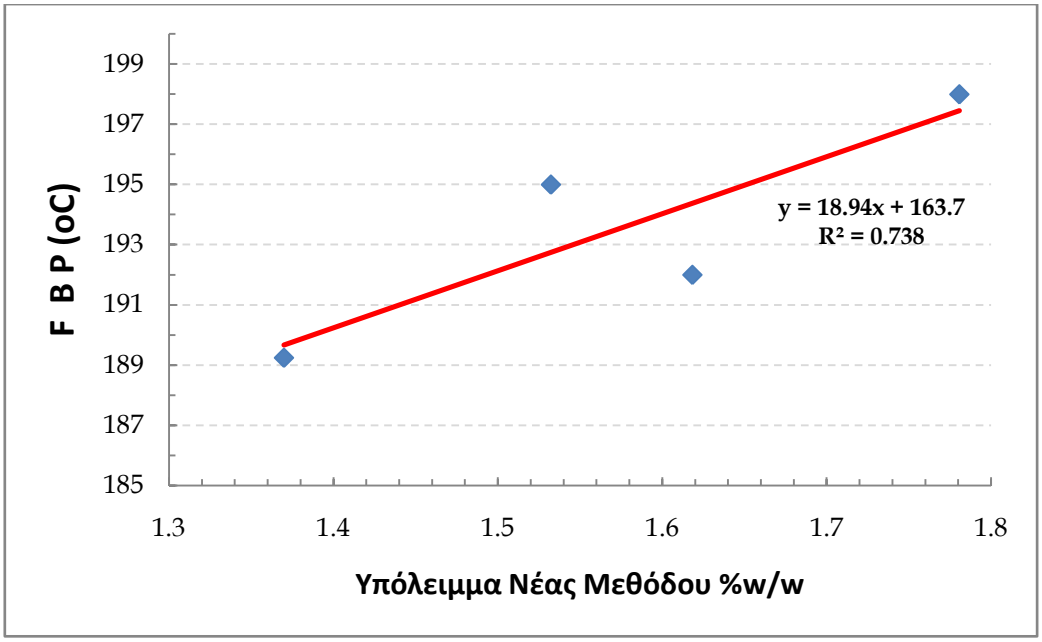


Διάγραμμα 42: Συσχέτιση FBP – Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ.

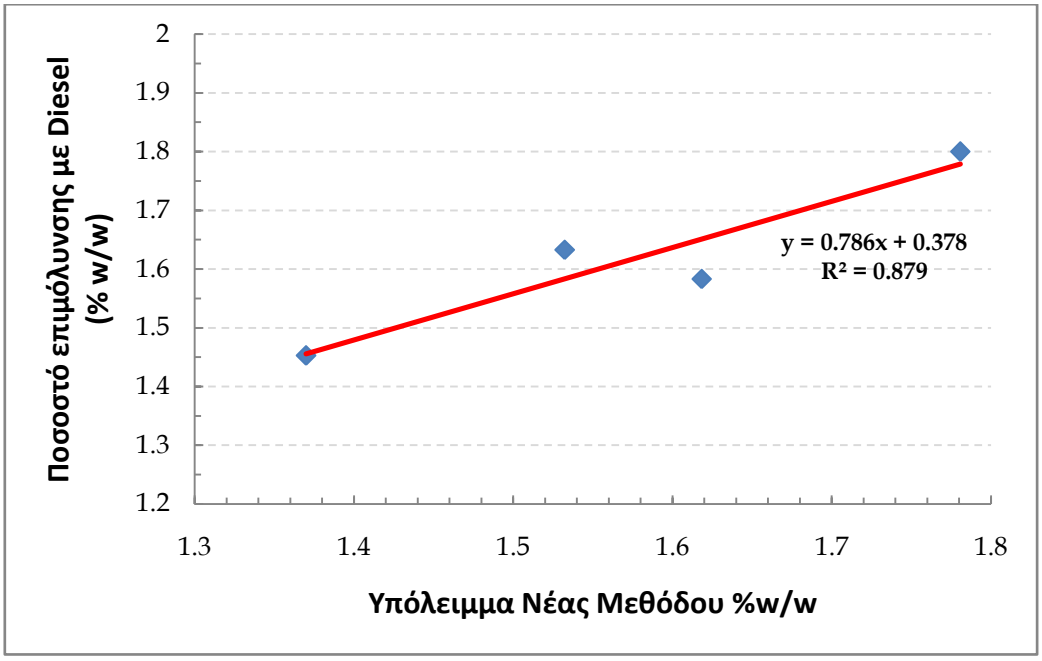
Για την περαιτέρω επεξεργασία των μετρήσεων FBP, Υπόλειμμα ΝΜ % w/w, Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ, ομαδοποιήθηκαν οι μετρήσεις ανά 2 °C και στη συνέχεια ελέγθηκε η συσχέτισή των παραπάνω δεικτών. Σύμφωνα με το EN ISO 3405, για τη χειροκίνητη συσκευή που χρησιμοποιήθηκε, η επαναληψιμότητα για το FBP είναι r= 3,9 και η αναπαραγωγιμότητα είναι R= 7,2 . Έτσι υλοποιώντας την ομαδοποίηση ανά 2°C κινούμαστε εντός των ορίων της επαναληψιμότητας. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στα διαγράμματα 43, 44 και 45:



Διάγραμμα 43: Συσχέτιση FBP – Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ ανά 2 °C



Διάγραμμα 44: Συσχέτιση FBP – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 2 °C

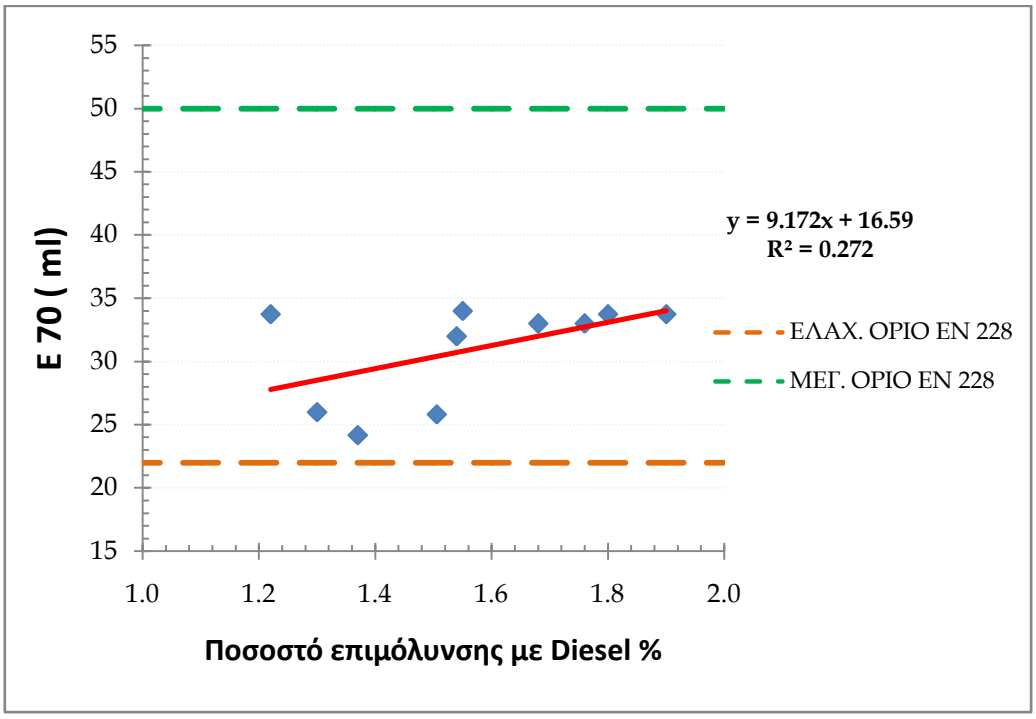


Διάγραμμα 45: Συσχέτιση Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ – Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ανά 2°C

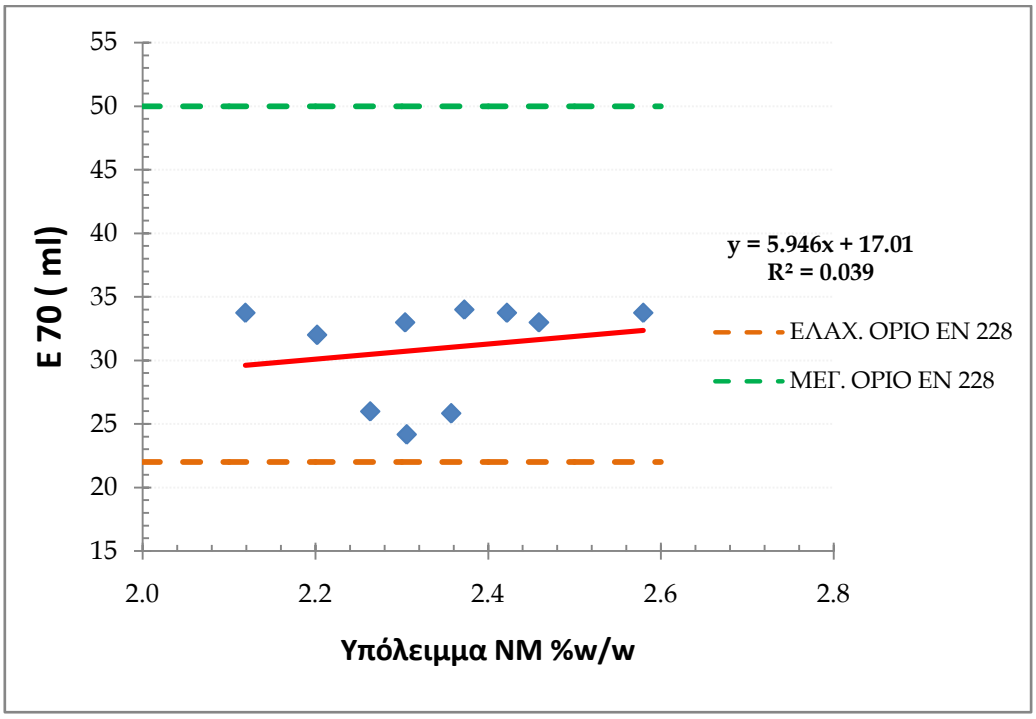
Σχολιασμός:

- Ομαδοποιώντας τα δεδομένα ανά 2 °C (εντός επαναληψιμότητας) παρουσιάζονται καλές συσχετίσεις μεταξύ FBP, Υπόλειμμα ΝΜ % w/w, Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ.

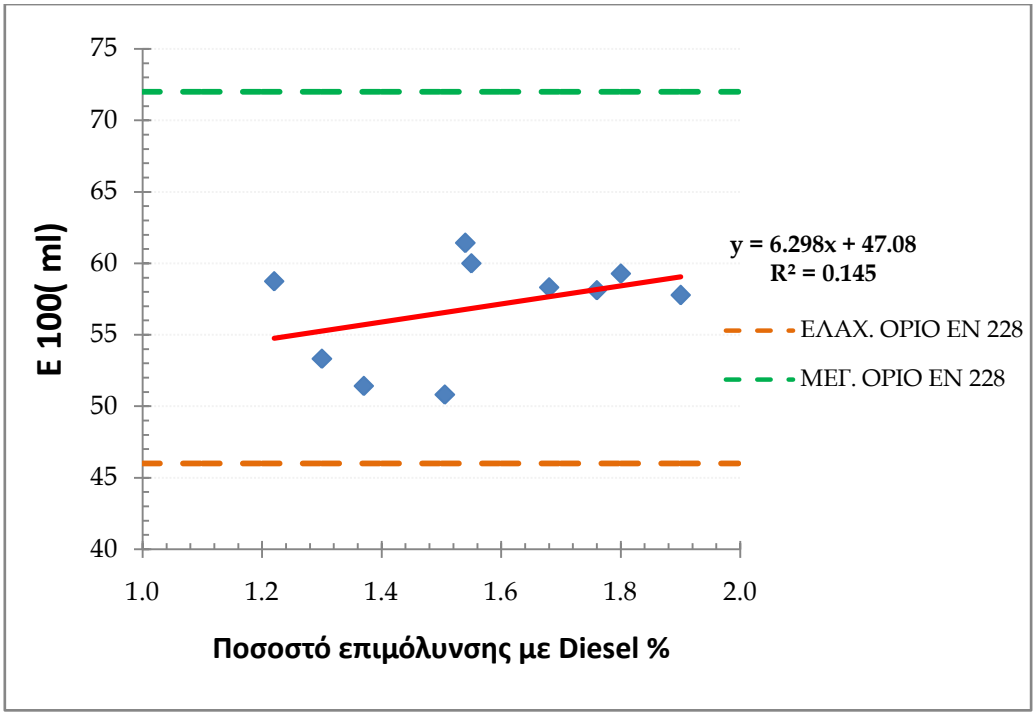
▶ Για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά το **Ε70, Ε100, 150** σε σχέση με το **Πσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ** και το **υπόλειμμα ΝΜ % w/w** παρουσιάζονται τα διαγράμματα 46-51:



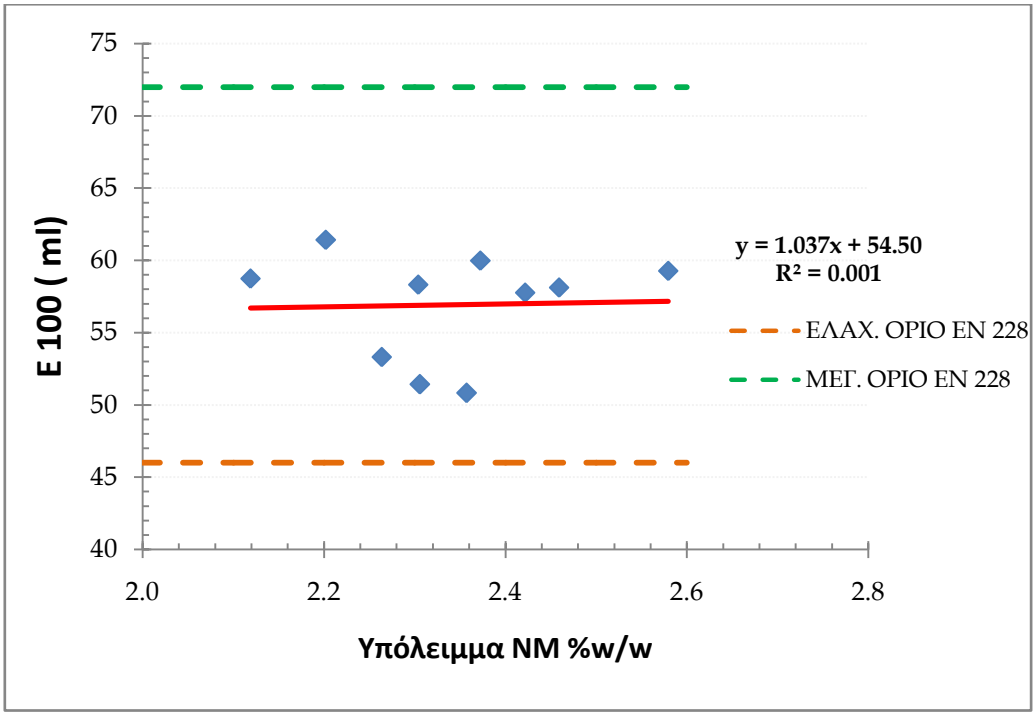
Διάγραμμα 46: Συσχέτιση Πσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ – Ε70



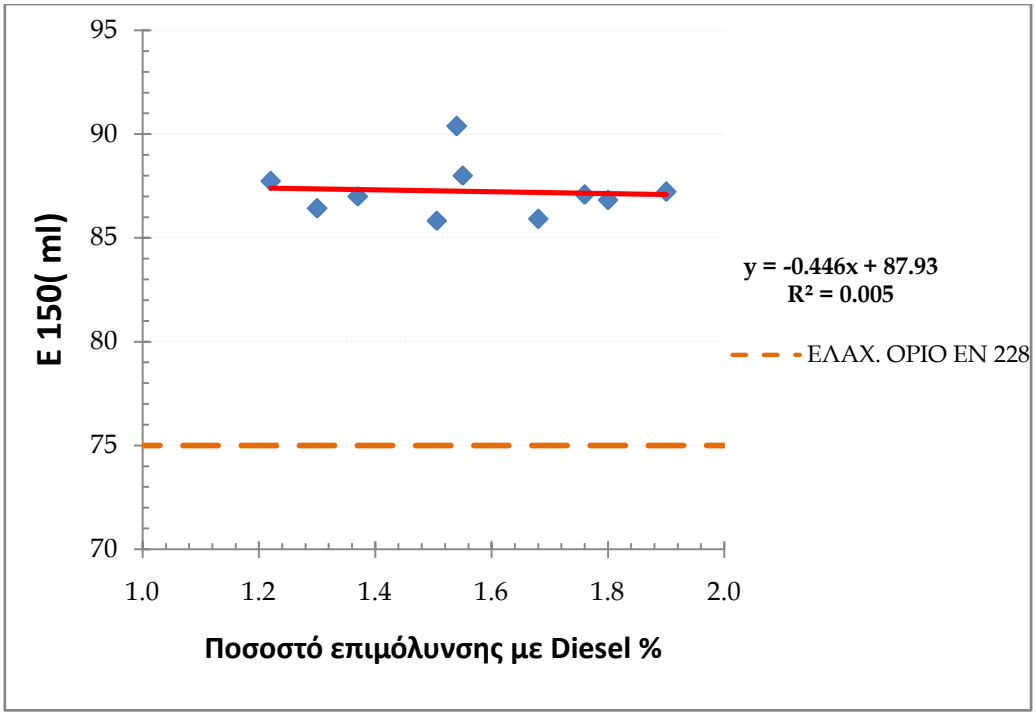
Διάγραμμα 47: Συσχέτιση Υπόλειμμα ΝΜ % w/w – Ε70



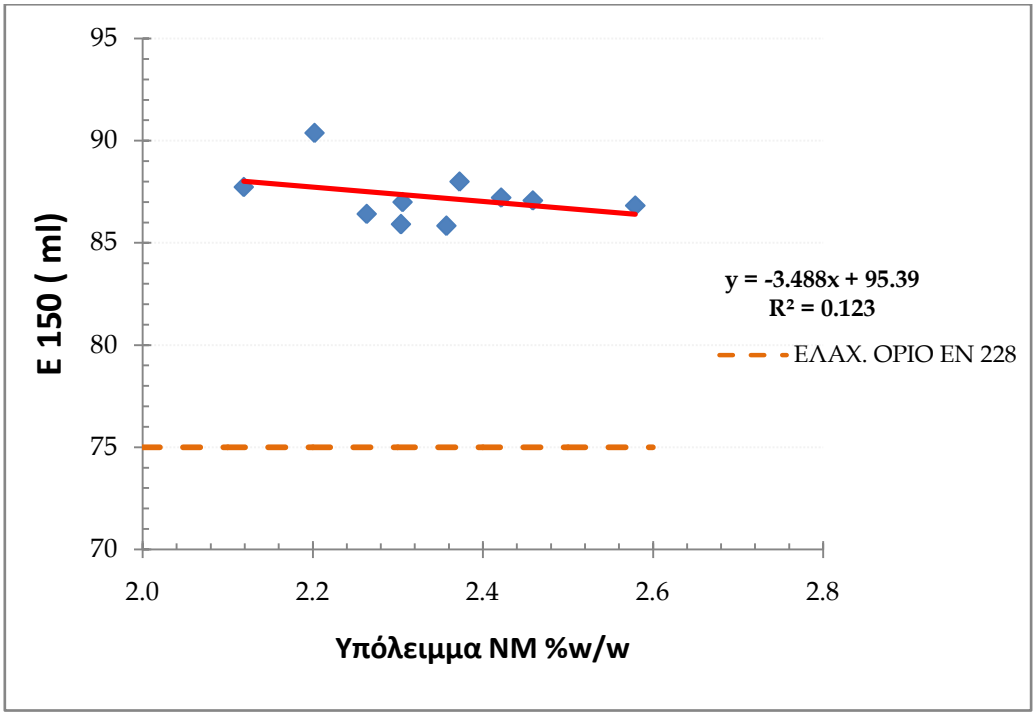
Διάγραμμα 48: Συσχέτιση Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ – E100



Διάγραμμα 49: Συσχέτιση Υπόλειμμα ΝΜ % w/w – E150



Διάγραμμα 50: Συσχέτιση Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ – E150



Διάγραμμα 51: Συσχέτιση Υπόλειμμα ΝΜ % w/w – E150

Σχολιασμός:

● Διαπιστώνουμε ότι κανένα από τα ποσοστά ανάκτησης E70, E100, E150 δεν υπερβαίνει τις τιμές που ορίζει το EN 228.

● Δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ των ποσοστών ανάκτησης E70, E100, 150 σε σχέση με το Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ και το υπόλειμμα NM % w/w.

2.5.4 Συμπεράσματα και σχόλια

1. Η μέθοδος EN ISO 3405 δεν είναι ικανή να εντοπίσει επιμολύνσεις της βενζίνης με Ντήζελ σε ποσοστά μικρότερα του 1,9%.

2. Ο υπολογισμός του υπολείμματος με τη νέα μέθοδο που αναπτύσσει το εργαστήριο, παρουσιάζει καλύτερη συσχέτιση με το ποσοστό επιμόλυνσης, συγκρινόμενο με τον προσδιορισμό αυτού μέσω της κλασσικής απόσταξης και είναι της τάξης του 61,5%.

3. Ο υπολογισμός του υπολείμματος με τη νέα μέθοδο που αναπτύσσει το εργαστήριο, παρουσιάζει καλύτερη συσχέτιση με το FBP, συγκρινόμενο με τον προσδιορισμό αυτού μέσω της κλασσικής απόσταξης και είναι της τάξης του 67,3%.

4. Ομαδοποιώντας τα δεδομένα ανά 2 ^{o}C (εντός επαναληψιμότητας) παρουσιάζονται καλύτερες συσχετίσεις μεταξύ FBP, Υπόλειμμα NM % w/w, Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ.

5. Δεν υπάρχει καμία καλή συσχέτιση μεταξύ των E70, E100, 150 σε σχέση με το Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ και το υπόλειμμα NM % w/w.

6. Το γεγονός ότι δεν χρησιμοποιήθηκε το ίδιο δείγμα βενζίνης για να γίνουν οι επιμολύνσεις, δεν επιτρέπει να υπάρχουν καλές συσχετίσεις μεταξύ των εξετασθέντων παραγόντων. Μεταβάλλονται δηλαδή δύο παράγοντες κάθε φορά στο πείραμά μας (το ίδιο το δείγμα και το ποσοστό επιμόλυνσης), με αποτέλεσμα να μην γνωρίζουμε ποιος είναι αυτός που επηρεάζει τους μετρούμενους δείκτες (FBP, Υπόλειμμα NM % w/w, Υπόλειμμα % w/w, E70, E100, 150).

7. Το γεγονός ότι δεν είναι ανιχνεύσιμα αυτά τα ποσοστά επιμολύνσεων δεν σημαίνει ότι ακόμη και αυτές οι ποσότητες Ντήζελ εντός ενός βενζινοκινητήρα δεν είναι ικανά να προκαλέσουν προβλήματα.

8. Υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ της μεταβολής του αρχικού υπολείμματος ΝΜ %w/w και ποσοστού επιμόλυνσης ανά δείγμα.

9. Το υπόλειμμα ΝΜ %w/w εμφανίζεται σταθερά μεγαλύτερο από τα άλλα δύο υπολείμματα.

10. Άλλος ένας σοβαρός λόγος για τον οποίο εξετάζουμε τόσο μικρά ποσοστά επιμολύνσεων της βενζίνης με Ντήζελ, είναι τα πρόστιμα που επιβάλλονται από το κράτος στις εκτροπές των καυσίμων από τις αντίστοιχες προδιαγραφές. Τα πρόστιμα αυτά εξαρτώνται από το ποσοστό της επιμόλυνσης. Υπάρχει δηλαδή και ο οικονομικός παράγοντας, ο οποίος δεν θα πρέπει να αμεληθεί. Πιο συγκεκριμένα, όταν τα δείγματα καυσίμων, που λαμβάνονται από τα Κλιμάκια Ελέγχου Διακίνησης και Αποθήκευσης Καυσίμων (ΚΕΔΑΚ) κατά τους επιτόπιους ελέγχους αυτών, προκύπτουν από τον επίσημο φυσικοχημικό έλεγχο του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) μη κανονικά, σύμφωνα με τις εκάστοτε ισχύουσες αποφάσεις του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου (Α.Χ.Σ.), λόγω ανάμειξής τους με άλλα προϊόντα ή ουσίες, με απόφαση του Υπουργού Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής επιβάλλονται χρηματικά πρόστιμα ως εξής: [31]

Ποσοστό Ανάμειξης % κατ' όγκον	Πρόστιμο (€)
0,6	16648
1,0	18584
1,5	21323
2,0	24467
2,5	28073
3,0	32211
3,5	36959
4,0	42407

Πίνακας 13: Ενδεικτικές Τιμές Προστίμου συναρτήσει του ποσοστού ανάμειξης βάση ΦΕΚ 1039/2010.[38]

2.6 Μίγματα καθαρών υδρογονανθράκων

2.6.1 Εισαγωγή

Στο εργαστήριο καυσίμων και λιπαντικών του ΕΜΠ έγινε προσομοίωση της βενζίνης με μίγματα καθαρών υδρογονανθράκων ώστε να προσδιοριστεί η σύσταση του υπολείμματος.

Η βενζίνη είναι προϊόν επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Είναι μίγμα υδρογονανθράκων με τέσσερις έως δώδεκα άνθρακες στο μόριό τους, το οποίο εμπλουτίζεται με διάφορα βελτιωτικά πρόσθετα, που διαμορφώνουν τις τελικές ιδιότητες του μίγματος. Ειδικότερα, παραφίνες, ολεφίνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες συνθέτουν το μίγμα της βενζίνης, με εύρος βρασμού 30^{o}C-210^{o}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.

2.6.2 Σκοπός

Σκοπός της προσομοίωσης της βενζίνης με μίγματα καθαρών υδρογονανθράκων, ήταν να συλλεχθεί το υπόλειμμα αυτών και να προσδιορισθεί η σύστασή του με τη μέθοδο της χρωματογραφίας (GC-MS), ώστε να μπορέσουν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις δύο μεθόδους που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος.

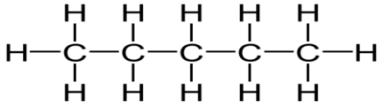
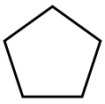
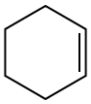
Αρχικά λοιπόν έγινε η απόσταξη των καθαρών μιγμάτων με τη μέθοδο EN ISO 3405 και εν συνεχεία συλλέχθηκε το υπόλειμμά τους. Στη συνέχεια υπολογίστηκε το υπόλειμμα των καθαρών ενώσεων με τη νέα μέθοδο προσδιορισμού που αναπτύσσει το εργαστήριο καυσίμων και λιπαντικών του ΕΜΠ. Τα υπολείμματα που συγκεντρώθηκαν, αναλύθηκαν με χρωματογραφία GC-MS.

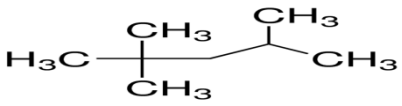
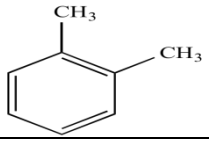
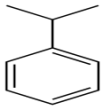
2.6.3 Σύσταση μιγμάτων

Η προσομοίωση της βενζίνης έγινε με την χρησιμοποίηση καθαρών ενώσεων υδρογονανθράκων σε ποσοστά που φαίνονται στον Πίνακα 13. Χρησιμοποιήθηκαν οργανικές ενώσεις από πέντε έως δέκα ατόμων άνθρακα, όπως είναι εμφανές. Δεν χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις με λιγότερα άτομα C καθότι θα ήταν ιδιαίτερα πτητικά. Επίσης, δεν χρησιμοποιήθηκε n-δωδεκάνιο λόγω έλλειψης στο εργαστήριο. Υπήρχε η υποψία τα δύο αυτά γεγονότα να οδηγήσουν σε υψηλό IBP και χαμηλό FBP σε σύγκριση με τα αντίστοιχα της βενζίνης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε όταν αρχικά έγινε ένα 1ο μίγμα καθαρών υδρογονανθράκων, το οποίο εμφάνισε υψηλό IBP στους 50 ºC και χαμηλό FBP στους 157 ºC. Έτσι παρασκευάσθηκε το 2ο και τελικό μίγμα υδρογονανθράκων, όπου αυξήθηκε κατά 2 ml το πεντάνιο και κατά 2 ml το δεκάνιο, καταλήγοντας στη σύσταση του Πίνακα 14.

Α/Α	**ΕΝΩΣΗ**	**ΕΤΑΙΡΕΙΑ**	**ΠΟΣΟΤΗΤΑ (ml)**	**ΠΟΣΟΣΤΟ (% v/v)**
1	ΠΕΝΤΑΝΙΟ	CARLO ERBA	25	9.92
2	ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟ	SIGMA ALDRICH	25	9.92
3	ΚΥΚΛΟΕΞΕΝΙΟ	ACROS	25	9.92
4	ΙΣΟΟΚΤΑΝΙΟ	CARLO ERBA	87	34.52
5	ΞΥΛΟΛΙΟ	FISHER	50	19.84
6	ΚΟΥΜΕΝΙΟ	ACROS	25	9.92
7	ΔΕΚΑΝΙΟ	FLUCA	15	5.95
ΣΥΝΟΛΟ			252	100

Πίνακας 14: Σύσταση του τελικού (2ο) μίγματος καθαρών υδρογονανθράκων.

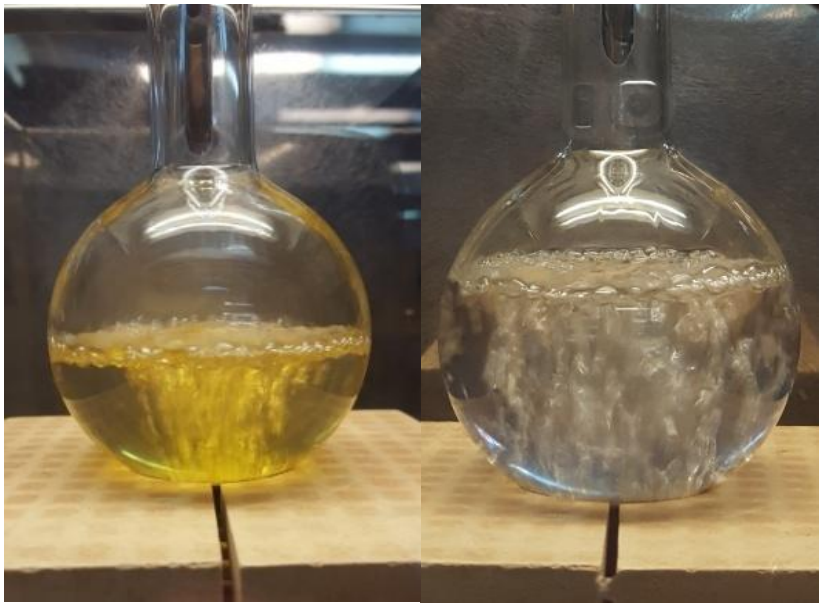
ΕΝΩΣΗ	**ΔΟΜΗ**	**ΤΥΠΟΣ**	**ΑΡΙΘΜΟΣ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ**	**ΣΖ (ºC)**
(α)	**(β)**	**(γ)**	**(δ)**	**(ε)**
Πεντάνιο		C_5H_{12}	5	36.1
Κυκλοπεντάνιο		C_5H_{10}	5	49
Κυκλοεξένιο		C_6H_{10}	6	83

(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)
Ισοοκτάνιο		C_8H_{18}	8	99
Ξυλόλιο		C_8H_{10}	8	138.5
Κουμένιο		C_9H_{12}	9	152.4
Δεκάνιο		$C_{10}H_{22}$	10	174.1

Πίνακας 15: Η δομή των καθαρών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση

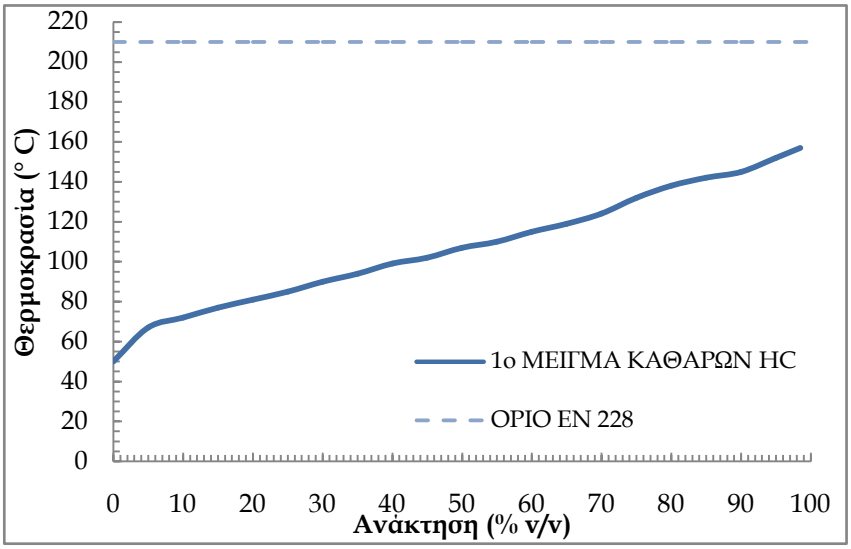
2.6.4 Απόσταξη μιγμάτων και μέτρηση υπολείμματος μέσω EN ISO 3405 και νέας μεθόδου.

Αφού έγινε η σύσταση των μιγμάτων των καθαρών υδρογονανθράκων, στη συνέχεια ακολούθησαν δύο αποστάξεις με τη μέθοδο EN ISO 3405, ώστε να συλλεχθεί επαρκής ποσότητα υπολείμματος για να αποσταλεί στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Στην Εικόνα 20 είναι εμφανής η οπτική διαφορά της αμόλυβδης βενζίνης από το μίγμα καθαρών υδρογονανθράκων που παρασκευάσθηκε.



Εικόνα 20: Οπτική διαφορά βενζίνης αμόλυβδης και μίγματος καθαρών υδρογονανθράκων

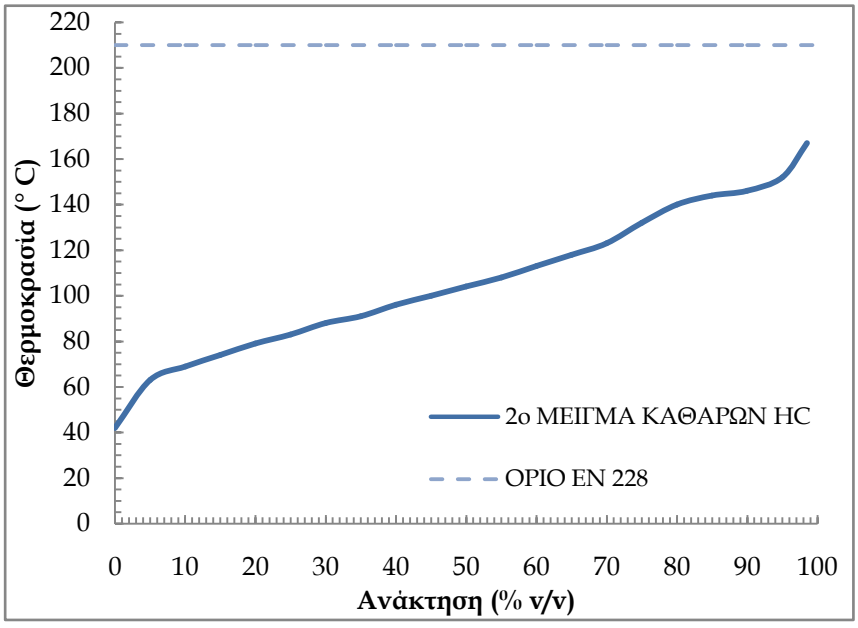
Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	50
5	67
10	72
15	77
20	81
25	85
30	90
35	94
40	99
45	102
50	107
55	110
60	115
65	119
70	124
75	132
80	138
85	142
90	145
95	152
98.5	157



ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	98.5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	0.84
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	0.70
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w :	1.14

Διάγραμμα 52: Μετρήσεις Υπολείμματος 1ου μίγματος HC με τη μέθοδο EN ISO 3405

Recovery (%)	Temperature (ºC)
0	42
5	63
10	69
15	74
20	79
25	83
30	88
35	91
40	96
45	100
50	104
55	108
60	113
65	118
70	123
75	132
80	140
85	144
90	146
95	152
98.5	167



ΑΝΑΚΤΗΣΗ:	98.5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w :	0.86
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % v/v :	Δεν μετρήθηκε
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΝΜ % w/w :	1.16

Διάγραμμα 53: Μετρήσεις Υπολείμματος 2ου μίγματος HC με τη μέθοδο EN ISO 3405

Για να συλλεχθεί επαρκής ποσότητας δείγματος, ο προσδιορισμός του υπολείμματος μέσω της νέας μεθόδου έγινε δέκα φορές στο 1ο μίγμα και είκοσι φορές στο 2ο μίγμα υδρογονανθράκων. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 16 και 17.

Α/Α	ΒΑΡΟΣ ΦΥΑΛΙΔΙΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΦΥΑΛΙΔΙΟ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 20 min ΣΤΟΥΣ 220 °C	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ (g)	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ (%w/w)
1	10.1803	2.9016	10.2132	0.0329	1.13
2	10.7214	2.9006	10.7529	0.0315	1.09
3	10.3296	2.8970	10.3616	0.0320	1.11
4	10.1222	2.9013	10.1560	0.0338	1.17
5	10.6023	2.9020	10.6357	0.0334	1.15
6	10.4174	2.8929	10.4516	0.0342	1.18
7	10.2201	2.9026	10.2534	0.0333	1.15
8	11.4802	2.9018	11.5150	0.0348	1.20
9	10.2355	2.9005	10.2682	0.0327	1.13
10	10.4809	2.9010	10.5139	0.0330	1.14
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ					1.14
ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ					0.0339

Πίνακας 16: Μέτρηση υπολείμματος NM %w/w στο 1ο μίγμα υδρογονανθράκων

Α/Α	ΒΑΡΟΣ ΦΥΑΛΙΔΙΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΦΥΑΛΙΔΙΟ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 20 min ΣΤΟΥΣ 20 °C	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ (g)	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ % w/w
(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)
1	9.8346	2.9041	9.8728	0.0382	1.32
2	10.9188	2.8992	10.9526	0.0338	1.17
3	10.5513	2.9017	10.5870	0.0357	1.23
4	10.2163	2.8988	10.2503	0.0340	1.17
5	10.6470	2.8957	10.6798	0.0328	1.13
6	10.2868	2.9012	10.3203	0.0335	1.16
7	10.4281	2.8937	10.4629	0.0348	1.20
8	10.2873	2.9027	10.3226	0.0353	1.22
9	10.3975	2.8997	10.4301	0.0326	1.12
10	10.8354	2.9022	10.8705	0.0351	1.21
11	10.6026	2.9009	10.6362	0.0336	1.16
12	10.2565	2.9017	10.2905	0.0340	1.17
13	10.1803	2.9086	10.2152	0.0349	1.20
14	10.4176	2.8997	10.4520	0.0344	1.19
15	10.3781	2.8949	10.4102	0.0321	1.11
16	10.1225	2.9032	10.1569	0.0344	1.19
17	10.4706	2.9086	10.5024	0.0318	1.09
18	10.7212	2.9045	10.7536	0.0324	1.12

(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)
19	10.7420	2.8900	10.7756	0.0336	1.16
20	10.4155	2.8960	10.4508	0.0353	1.22
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ					1.16
ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ					0.0416

Πίνακας 17: Μέτρηση υπολείμματος NM %w/w στο 2ο μίγμα υδρογονανθράκων

Σχολιασμός:

- Επειδή ο στόχος ήταν ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός και η σύγκριση των υπολειμμάτων, που συλλέχθηκαν από τις δύο μεθόδους μέσω GC-MS, δεν πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του υπολείμματος της απόσταξης EN ISO 3405 ως ποσοστό % v/v (ή % w/w)

- Η τυπική απόκλιση των μετρήσεων του % w/w υπολείμματος, δείχνει ότι η νέα μέθοδος προσδιορισμού του υπολείμματος έχει καλή επαναληψιμότητα.

- Στο 2ο μίγμα των καθαρών υδρογονανθράκων καταγράφηκαν IBP και FBP εφάμιλλα των αποστάξεων των βενζινών. Παρατηρήθηκε μία ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία για το FBP (167 oC), η οποία ενδεχομένως αν είχε χρησιμοποιηθεί μικρή ποσότητα π.χ. δωδεκανίου στο μίγμα, να ήταν πιο κοντά στη μέση τιμή των δειγμάτων βενζίνης .

- Από το 1ο μίγμα συλλέχθηκαν περίπου 0.3 ml υπολείμματος και από το 2ο μίγμα περίπου 0.6 ml υπολείμματος, μέσω της νέας μεθόδου.

- Η τιμή του υπολείμματος που προσδιορίσθηκε με τη νέα μέθοδο παρουσιάζεται ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή με τη μέθοδο EN ISO 3405.Το ίδιο παρατηρήθηκε και για τα δείγματα βενζίνης.

- Οι καμπύλες απόσταξης, όπως φαίνονται στα διαγράμματα 52 και 53, πλησιάζουν τη μορφή της καμπύλης απόσταξης αμόλυβδης βενζίνης της αγοράς.

2.6.5 Αποτελέσματα ανάλυσης GC-MS

Τα αποτελέσματα της GC-MS ανάλυσης των υπολειμμάτων των δύο μεθόδων φαίνονται στον Πίνακα 18.

ΕΝΩΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (% w/w)	1ο ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ D86 (% w/w)	2ο ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ D86 (% w/w)	1ο ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ NM (% w/w)	2ο ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ NM (% w/w)
Πεντάνιο	5.3	0.9	0.9	0.0	0.0
Κυκλοπεντάνιο	7.4	1.1	1.0	0.0	0.0
Κυκλοεξένιο	9.9	0.6	0.7	0.0	0.1
Ισοοκτάνιο	30.1	0.5	0.7	0.6	0.9
Ξυλόλιο	26.6	13.6	10.9	28.3	28.0
Κουμένιο	13.9	31.9	25.0	35.0	30.7
Δεκάνιο	6.8	51.3	60.8	36.1	40.2
ΣΥΝΟΛΟ	**100.0**	**100.0**	**100.0**	**100.0**	**100.0**

Πίνακας 18: Αποτελέσματα μετρήσεων GC-MS.

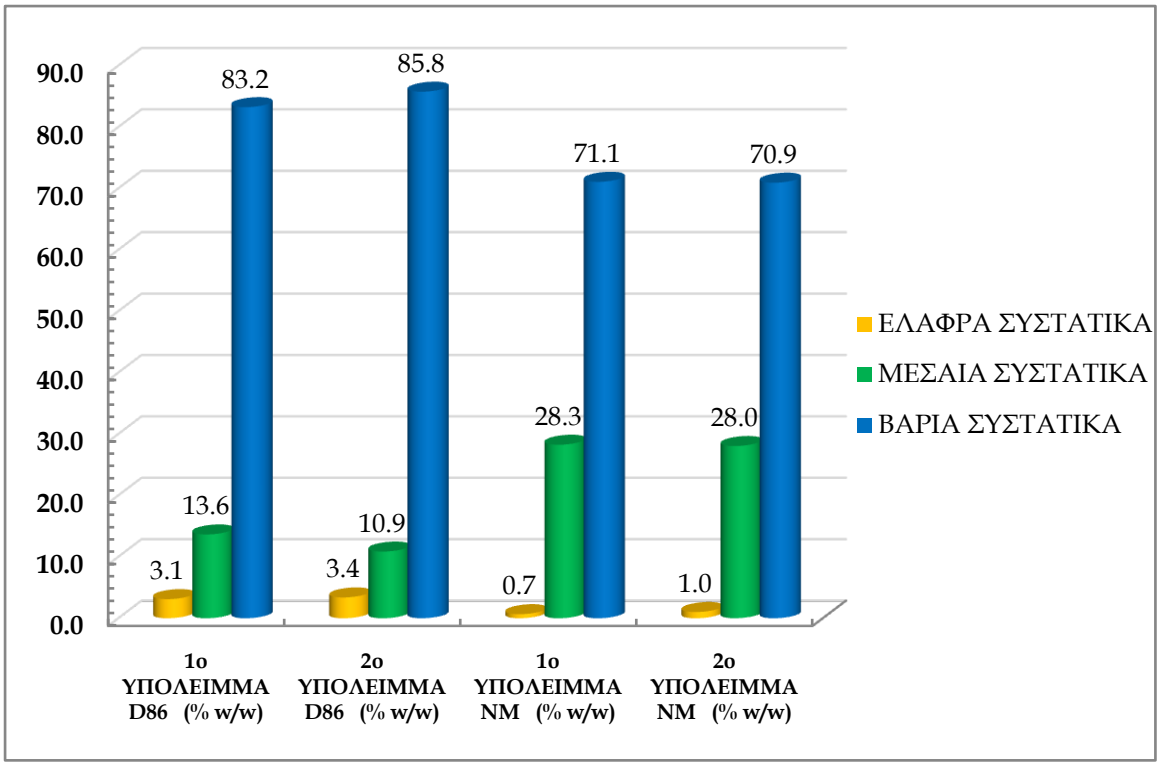
2.6.6 Συμπεράσματα ανάλυσης GC-MS

1. Όσον αφορά την ανάλυση στα δείγματα υπολειμμάτων της νέας μεθόδου παρατηρούμε ότι:

- Οι δύο μετρήσεις έχουν δώσει παραπλήσια αποτελέσματα, με τα ελαφρά (μέχρι τους 100 °C) να έχουν συγκέντρωση περίπου στο 1% (0,6% και 0,9% αντίστοιχα). Αυτό δικαιολογείτε απόλυτα αφού στο 2ο δείγμα υπήρχε ελαφρώς αυξημένη ποσότητα πεντανίου κατά 2 ml.
- Το ξυλόλιο έχει ίδια συγκέντρωση περίπου στο 28 % (28,3% και 28%).
- Το κουμόλιο και το δεκάνιο (βαριά συστατικά) σαν άθροισμα είναι περίπου στο 71%.

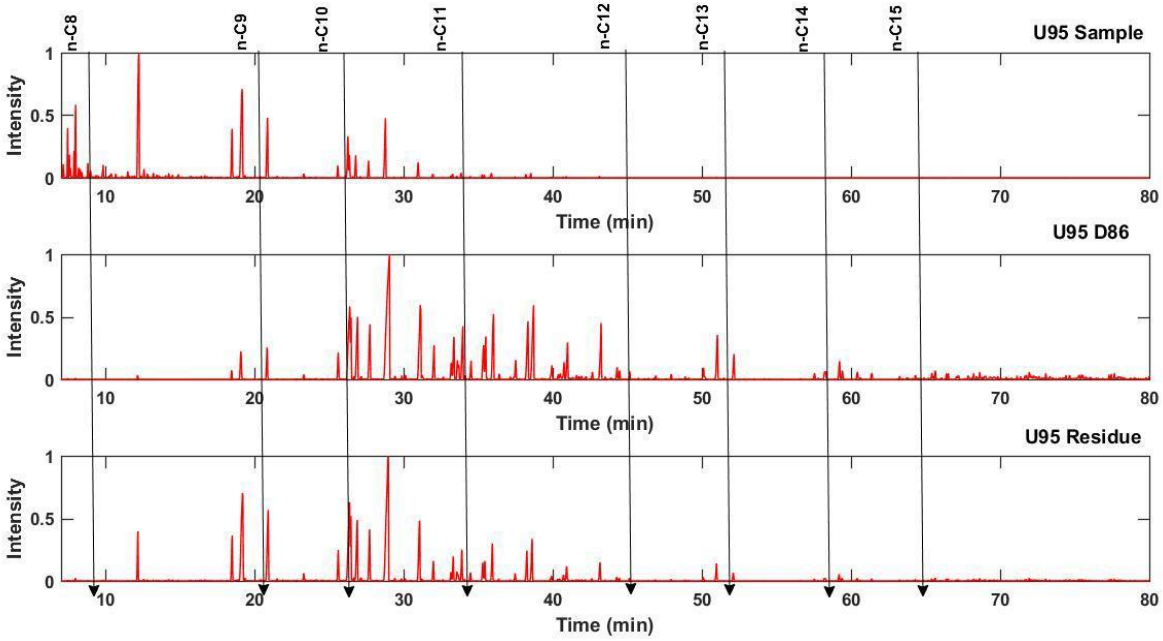
2. Όσον αφορά την ανάλυση στα δείγματα υπολειμμάτων της μεθόδου D-86 (EN ISO 3405) παρατηρούμε ότι:

- Οι δύο μετρήσεις έχουν δώσει παραπλήσια αποτελέσματα, με τα ελαφρά συστατικά (μέχρι τους 100 °C) να έχουν συγκέντρωση περίπου στο 3,2% (3,1 και 3,4).
- Το ξυλόλιο έχει συγκέντρωση περίπου στο 12% (13,6 και 10,9)
- Το κουμόλιο και το δεκάνιο (βαριά συστατικά) σαν άθροισμα είναι περίπου στο 84% (83,2% και 85,8%).



Διάγραμμα 54: Ομαδοποίηση αποτελεσμάτων GC-MS σε ελαφρά μεσαία και βαριά συστατικά.

3. Από παλαιότερες μετρήσεις του εργαστηρίου [32,33] , είχε φανεί ότι το υπόλειμμα της βενζίνης μέσω της μεθόδου EN ISO 3405 είχε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες σε σύγκριση με τη νέα μέθοδο, κάτι που επιβεβαιώνεται και στην εν λόγω μέτρηση (84% μεγαλύτερο του αντίστοιχου 71%).



Εικόνα 21: Χρωματογράφημα βενζίνης αμόλυβδης 95 RON και του υπολείμματος αυτής με τις δύο μεθόδους (EN ISO 3405 και Νέας Μεθόδου) [39][40]

4. Θα πρέπει να συνυπολογιστεί το γεγονός ότι η σύσταση του μίγματος των καθαρών υδρογονανθράκων έγινε κατά τη θερινή περίοδο. Σε αυτές τις συνθήκες παρασκευής, το πεντάνιο που είναι το πιο πτητικό συστατικό εξατμίζεται (ΣΖ: 36,1 °C). Κατά συνέπεια η %v/v περιεκτικότητα του πεντανίου στα μίγματα των καθαρών υδρογονανθράκων είναι σημαντικά μικρότερη του 9.92%.

5. Συνολικά, όπως είναι αναμενόμενο, στα δείγματα υπάρχουν ελαφρύτερα συστατικά, τα οποία δε συναντώνται στα υπολείμματα, διότι έχουν εξατμιστεί κατά τη διάρκεια της απόσταξης και της καινούριας μεθόδου. Τα υπολείμματα και των δύο μεθόδων, όπως είναι φυσικό επίσης, αποτελούνται από βαρύτερα συστατικά.

6. Η μικρή διαφορά που παρατηρείτε στο υπόλειμμα για το δεκάνιο μεταξύ των δύο δειγμάτων (και στις δύο μεθόδους) (51.3% – 60.8% και 36.1% – 40.2%) οφείλεται στην διαφορά της αρχικής σύνθεσης, αφού στο 2ο μίγμα προστέθηκε επιπλέον ποσότητα δεκανίου 2 ml.

7. Το γεγονός ότι η περιεκτικότητα σε ελαφρά συστατικά του υπολείμματος της νέας μεθόδου είναι μικρότερη από αυτή της μεθόδου D86 ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την εφαρμογή της νέας μεθόδου, αφού εισαχθεί η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος, στη συνέχεια το φιαλίδιο μαζί με το δείγμα αφήνεται για λίγο να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτό έχει ως σκοπό να μην υπάρχουν απώλειες δείγματος κατά την τοποθέτησή του στο φούρνο λόγω της απότομης αύξησης της θερμοκρασίας του στους 220 oC. Έτσι σε αυτό το χρονικό διάστημα μεγάλη ποσότητα του πτητικού πεντανίου ίσως προλαβαίνει να εξατμιστεί.

8. Το γεγονός ότι παρατηρείτε διαφορά στα υπολείμματα μεταξύ των δύο μεθόδων όσον αφορά τα μεσαία συστατικά (12,25% w/w με την D86 έναντι 28,15 %w/w με την ΝΜ κατά μέσο όρο), οφείλεται στον επιπλέον χρόνο που δίνεται στα κλάσματα αυτά με τη μέθοδο D86 να διαφύγουν. Με τη νέα μέθοδο ο χρόνος είναι ελάχιστος, η θερμοκρασία σταθερή στους 220 oC και το σημείο διαφυγής είναι περιορισμένο (στόμιο φιαλιδίου), γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό ελαφρών και μεσαίων κλασμάτων εντός του φιαλιδίου λόγω συνωστισμού στο στόμιο του φιαλιδίου. Αντίθετα με την EN ISO 3405 η θέρμανση είναι σταδιακή, το σημείο διαφυγής μεγαλύτερο (στόμιο κλασματήρα) και συνολικά ο χρόνος εφαρμογής της μεθόδου είναι υπερδιπλάσιος, δίνοντας ευκολία διαφυγής από το κλασματήρα χωρίς την ύπαρξη συνωστισμών .

9. Η νέα μέθοδος σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να αντικαταστήσει τη μέθοδο EN ISO 3405, κι αυτό διότι πρόκειται για δύο διαφορετικές διεργασίες. Μπορεί όμως να τη συμπληρώσει και ειδικά όταν πρόκειται για μικρές επιμολύνσεις. Η μέθοδος EN ISO 3405 είναι απόσταξη, ενώ η καινούρια μέθοδος εξάτμιση. Η νέα μέθοδος βασίζεται στην εξάτμιση του δείγματος μέσω παρατεταμένης θέρμανσης, ενώ η απόσταξη βασίζεται στη σταδιακή θέρμανση και διαρκεί περισσότερο χρόνο.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία 54 δείγματα βενζίνης εξετάσθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά απόσταξης με βάση την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405. Ειδικά το υπόλειμμα της απόσταξης προσδιορίσθηκε ως ποσοστό % v/v και % w/w(το δεύτερο δεν προβλέπεται από την μέθοδο EN ISO 3405) και με τη νέα μέθοδο (NM) προσδιορισμού του υπολείμματος ως ποσοστό % w/w. Η NM αναπτύσσεται από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, είναι απλή, γρήγορη και χρησιμοποιεί μικρή ποσότητα δείγματος (4ml). Τα δείγματα επιλέχτηκαν με βάση τον τρόπο επιλογής δειγμάτων, που ακολουθεί το Σύστημα Παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων.

Η εξέταση των δειγμάτων έδειξε ότι:

1. Όλα τα δείγματα αμόλυβδης βενζίνης και αμόλυβδης βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου βρέθηκαν εντός των προδιαγραφών, που θέτει το πρότυπο EN 228 για τη βενζίνη αυτοκίνησης. Τα χαρακτηριστικά της βενζίνης που αναφέρει το πρότυπο είναι τα E70, E100, E150, FBP και το υπόλειμμα της απόσταξης (μέγιστο 2% v/v). Εκτός αυτών εξετάσθηκαν τα E180, T95, T90.
2. Το μέγιστο υπόλειμμα της απόσταξης που καταγράφηκε ήταν 1,2% v/v, το οποίο αντιστοιχεί σε δείγματα με FBP στους 196 και 198°C. Αντίθετα, δύο δείγματα με FBP στους 200 και 201°C είχαν ιδιαίτερα χαμηλό υπόλειμμα (0,8% v/v), γεγονός που φανερώνει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των δύο χαρακτηριστικών.
3. Για όλα τα δείγματα βενζίνης προσδιορίσθηκε το υπόλειμμα ως ποσοστό % w/w με ζύγιση του υπολείμματος μέσα στον κλασματήρα και πριν την κατ όγκο μέτρησή του. Τα δείγματα που παρουσίασαν το μεγαλύτερο FBP (σε °C 196, 198, 199,200,201) είχαν μέγιστο υπόλειμμα 1,99% w/w και ελάχιστο 0,90% w/w. Ως μέτρηση μάζας, ο προσδιορισμός του υπολείμματος έδειξε ότι συσχετίζεται με το FBP, όμως δείγματα με υπόλειμμα 1,28 και 1,30% w/w είχαν FBP στους 190 και 192°C αντίστοιχα.

Για να εξετασθεί εάν και κατά πόσο υπάρχει συσχέτιση του υπολείμματος της απόσταξης με τα χαρακτηριστικά απόσταξης, έγινε ομαδοποίηση των δειγμάτων βενζίνης με βάση το FBP. Το εύρος του FBP σε °C της κάθε ομάδας που δημιουργήθηκε, ήταν πάντα κατώτερο του ορίου αναπαραγωγιμότητας, όπως αυτό ορίζεται από την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405. Οι καλύτερες συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν είναι:

1. FBP με υπόλειμμα από ΝΜ 68,4% w/w συνολικά, πριν τη δημιουργία ομάδων. Η αντίστοιχη συσχέτιση υπολείμματος FBP με υπόλειμμα από την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 είναι 31% w/w.
2. FBP με υπόλειμμα από ΝΜ 99,6% w/w στην ομαδοποίηση (5 ομάδες-σημεία) ανά 5°C.
3. FBP και Τ95 με υπόλειμμα από ΝΜ 95,6% w/w και 95,2% w/w αντίστοιχα, στην ομαδοποίηση (6 ομάδες- σημεία) ανά 4°C.
4. Τ90 με υπόλειμμα από ΝΜ 97,7% w/w στην ομαδοποίηση (6 ομάδες-σημεία) ανά 4°C.

Σε όλες τις περιπτώσεις το υπόλειμμα που προσδιορίσθηκε με τη νέα μέθοδο (ΝΜ) βρέθηκε μεγαλύτερο από το αντίστοιχο με την κλασσική μέθοδο της απόσταξης. Ο μέσος όρος αυτής της διαφοράς είναι 0,23.

Κατά την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, εξετάσθηκαν έξι (6) δείγματα αμόλυβδης βενζίνης για τα οποία υπήρχε υποψία ότι θα ήταν εκτός προδιαγραφών, λόγω διαφόρων αστοχιών στην εφοδιαστική αλυσίδα καυσίμου. Συγκεκριμένα η βενζίνη είχε επιμολυνθεί ή αναμιχθεί με Ντήζελ κίνησης. Η ανάλυση των δειγμάτων με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 έδειξε ότι:

1. Στις 4 από τις 6 περιπτώσεις το δείγμα ήταν εκτός προδιαγραφής ως προς το FBP, ενώ το υπόλειμμα ήταν κάτω από 2% v/v.
2. Σε μία περίπτωση (ανάμιξη βενζίνης με Ντήζελ κίνησης) το δείγμα ήταν ξεκάθαρα εκτός προδιαγραφής αφού στους 237°C είχε ανακτηθεί το 65% του δείγματος.
3. Το ένα από τα έξι δείγματα ήταν οριακό με FBP στους 215°C (μέγιστο όριο 210°C, αναπαραγωγιμότητα 7,2°C). Το συγκεκριμένο δείγμα είχε υπόλειμμα που προσδιορίσθηκε με τη ΝΜ 3,8% w/w και 2,10% w/w με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405.
4. Εκτός του FBP (≥215) αυξήσεις σε σχέση με τα 54 δείγματα βενζίνης που εξετάσθηκαν, παρατηρήθηκαν στα Τ95 και τα Τ90 που εντάσσονται στην πτητικότητα ουράς. Υπενθυμίζεται ότι η πτητικότητα ουράς περιλαμβάνει συστατικά που έχουν υψηλά σημεία βρασμού και υψηλό θερμικό περιεχόμενο και επηρεάζουν την οικονομία του καυσίμου όταν ο κινητήρας έχει θερμανθεί. Κάποια από τα συστατικά αυτά μπορεί να περάσουν στην ελαιολεκάνη και να αλλάξουν προς το χειρότερο τις ιδιότητες του λιπαντικού. Επίσης μερικά από αυτά τα συστατικά μπορεί να μην καούν πλήρως και να αυξήσουν τις αποθέσεις στο θάλαμο καύσης. Σε μικρές και πολύ περισσότερο σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βλάπτουν τον κινητήρα και το περιβάλλον.

5. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης Ε70, Ε100 και Ε150 ήταν εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών.
6. Σε όλες τις περιπτώσεις το υπόλειμμα που προσδιορίσθηκε με τη νέα μέθοδο (ΝΜ) βρέθηκε μεγαλύτερο από το αντίστοιχο με την πρότυπη μέθοδο απόσταξης EN ISO 3405. Ο μέσος όρος αυτής της διαφοράς είναι 1,87.

Επομένως το υπόλειμμα % v/v χωρίς το FBP δεν μπορεί να χαρακτηρίσει ένα δείγμα εντός ή εκτός προδιαγραφής, λόγω αδυναμίας μέτρησης του όγκου με ακρίβεια. Αντίθετα σε όλες τις περιπτώσεις ο προσδιορισμός του υπολείμματος με τη ΝΜ θα μπορούσε να δείξει το πρόβλημα.

Με αφορμή τις παραπάνω περιπτώσεις έγινε απόσταξη με τη μέθοδο EN ISO 3405 και προσδιορισμός κατά βάρος του υπολείμματος με τη ΝΜ, σε δέκα αμόλυβδες βενζίνες οι οποίες επιμολύνθηκαν με Ντήζελ κίνησης σε ποσοστό από 1,22% w/w έως 1,90% w/w. Από την εξέταση των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι:

1. Η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 δεν είναι ικανή να εντοπίσει επιμολύνσεις της βενζίνης με Ντήζελ σε ποσοστά μικρότερα του 1,90%.
2. Ο προσδιορισμός του υπολείμματος με τη ΝΜ, παρουσιάζει καλύτερη συσχέτιση με το ποσοστό επιμόλυνσης, συγκρινόμενο με αυτόν μέσω της πρότυπης μεθόδου και είναι της τάξης του 61,5%.
3. Ο προσδιορισμός του υπολείμματος με τη ΝΜ, παρουσιάζει καλύτερη συσχέτιση με το FBP, συγκρινόμενο με αυτόν μέσω της πρότυπης μεθόδου και είναι 67,3%.
4. Ομαδοποιώντας τα δεδομένα ανά 2 ^{o}C (κάτω από το όριο επαναληψιμότητας) παρουσιάζονται καλύτερες συσχετίσεις μεταξύ FBP, Υπόλειμμα ΝΜ % w/w, Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ.
5. Δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ των Ε70, Ε100, 150 σε σχέση με το Ποσοστό επιμόλυνσης με Ντήζελ και το υπόλειμμα ΝΜ % w/w.
6. Το γεγονός ότι οι επιμολύνσεις δεν έγιναν επί του ίδιου δείγματος, δεν οδηγεί σε καλές συσχετίσεις μεταξύ των παραγόντων που εξετάσθηκαν. Μεταβάλλονται δηλαδή δύο παράγοντες κάθε φορά στο πείραμα (το ίδιο το δείγμα και το ποσοστό επιμόλυνσης), FBP, Υπόλειμμα ΝΜ % w/w ή Υπόλειμμα % w/w, Ε70, Ε100, 150).
7. Υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ της μεταβολής του αρχικού υπολείμματος ΝΜ %w/w και ποσοστού επιμόλυνσης ανά δείγμα.
8. Το υπόλειμμα ΝΜ %w/w εμφανίζεται σταθερά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της πρότυπης μεθόδου.

Ο έγκαιρος εντοπισμός επιμολύνσεων στην εφοδιαστική αλυσίδα καυσίμων είναι σημαντικός τόσο για τον τελικό καταναλωτή (καλή λειτουργία αυτοκινήτου με ελεγχόμενες εκπομπές ρύπων), όσο και για τον προμηθευτή (πρόστιμα).

Τέλος, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης της βενζίνης με μίγματα επτά καθαρών υδρογονανθράκων από πέντε έως δέκα ατόμων άνθρακα στο μόριό τους. Σκοπός αυτής της προσομοίωσης ήταν να συλλεχθεί το υπόλειμμα και να προσδιορισθεί η σύστασή του με τη μέθοδο της χρωματογραφίας (GC-MS), ώστε να μπορέσουν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις δύο μεθόδους, που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό του. Από την ανάλυση αυτή διαπιστώθηκε ότι το υπόλειμμα της βενζίνης μέσω της μεθόδου EN ISO 3405 είχε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες σε σύγκριση με τη ΝΜ (84% έναντι 71% αντίστοιχα). Τα πιο πτητικά συστατικά και στις δύο περιπτώσεις ήταν πολύ χαμηλά έως ανύπαρκτα ενώ το ξυλόλιο βρέθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό στο υπόλειμμα της ΝΜ. Από την τυπική απόκλιση των 30 μετρήσεων του % w/w ΝΜ υπολείμματος, φάνηκε ότι η επαναληψιμότητα της νέας μεθόδου μέτρησης του υπολείμματος είναι πολύ καλή (τυπική απόκλιση=0.0416).

Για την περαιτέρω έρευνα επί των θεμάτων που εξετάσθηκαν στην παρούσα διπλωματική, θα μπορούσαν να προταθούν τα παρακάτω:

1. Επαλήθευση-επικύρωση της νέας μεθόδου μέτρησης υπολείμματος που εφαρμόζει το εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ.

2. Κατά την παρασκευή των μιγμάτων καθαρών ενώσεων, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και οξυγονούχα πρόσθετα. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα μία πιο αντιπροσωπευτική καμπύλη απόσταξης του μίγματος των καθαρών ενώσεων, αφού η προσομοίωση της βενζίνης θα ήταν πιο ακριβής.

3. Κατά την εφαρμογή της ΝΜ μέτρησης του υπολείμματος και ειδικότερα στη φάση της εισαγωγής του δείγματος στο ειδικό φιαλίδιο, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αυτόματη ηλεκτρονική πιπέτα υψηλής ακρίβειας με ειδικό συμβατό – μεταλλικό ρύγχος.

4. Να γίνει πρόταση τροποποίησης του προτύπου EN 228, όσον αφορά τα όρια του υπολείμματος της απόσταξης (προβλέπει max : 2%v/v), καθότι απεδείχθη ότι η μέτρηση του υπολείμματος σε %w/w, είναι ακριβέστερη.

5. Η νέα μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος, μπορεί με ευκολία να γίνει μία επί τόπου μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος στα πρατήρια υγρών καυσίμων. Δεν χρειάζεται ιδιαίτερη εξειδίκευση, είναι σύντομη (20 min) και η οργανολογία δεν είναι απαιτητική. Στα πλαίσια επίσης της σμίκρυνσης των διαφόρων εργαστηριακών μηχανημάτων μέτρησης αλλά και του in situ ελέγχου, μπορεί να μειωθεί ο όγκος της οργανολογίας της μεθόδου και παράλληλα να αυξηθεί περαιτέρω η ευκολία χρήσης του (αυτόματη αναρρόφηση δείγματος, αυτόματη ζύγιση, φούρνος μικρών διαστάσεων κ.α.). Η τεχνολογία υπάρχει, φτάνει μόνο να αξιοποιηθεί για τον εν λόγο σκοπό. Οι ίδιες οι εταιρείες θα ενδιαφερόταν ιδιαίτερα για τη χρηματοδότηση ενός τέτοιου οργάνου, αφού ακόμη και οι ίδιοι οι πρατηριούχοι θα είχαν τη δυνατότητα ελέγχου παραμέτρων της ποιότητας του καυσίμου (υπόλειμμα) που διαθέτουν στην αγορά. Ίσως η ενημέρωση των εταιρειών αυτών να είχε ως αποτέλεσμα τη χρηματοδότηση αυτού του εγχειρήματος από αυτές.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Αθήνα, 2014.

[2] Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Γ. Ζαννίκος, «Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2015.

[3] Speight, J. G., The chemistry and technology of petroleum., New York: CRC press, 2014.

[4] Olah G., Molnar A., Hydrocarbon Chemistry., NJ: John Wiley & Sons, Inc.,2003.

[5] Νεργισγιάν Μ. «Σημειώσεις Καυσίμων & Λιπαντικών», ΥΕΝ/ΚΕΣΕΝ, Αθήνα, 2004.

[6] Ι. Αρβανιτογιάννης, «Διοίκηση της Ποιότητας», ΕΑΠ, Πάτρα, 2008.

[7] Δ. Κυριακίδης, Α. Λευκόπουλος, Ι. Πλιάτσικας, «Οργάνωση Εργαστηρίων Ελέγχων και Δοκιμών», ΕΑΠ, Πάτρα, 2008.

[8] Σ. Στεφανάτος, «Ολική Ποιότητα», ΕΑΠ, Πάτρα, 2000.

[9] Χ. Αγγελόπουλος, «Σχεδιασμός για την ποιότητα», ΕΑΠ, Πάτρα, 2000.

[10] Ν. Λογοθέτης, «Διαδικασίες και τεχνικές συνεχούς βελτίωσης της ποιότητας», ΕΑΠ, Πάτρα, 2001.

[11] Ν. Τρίλιζας, «Επιθεώρηση συστημάτων για την ποιότητα», ΕΑΠ, Πάτρα, 2001.

[12] Α. Παπαργύρης, «Δειγματοληψία», Πάτρα, 2000.

[13] Varoufakis, G. I., The Ancient Greece and the Quality, Edited by AIOLOS, ISBN 960-7267-99-0, Athens 1966.

[14] Non-Destructive Testing of materials in ancient Greece, Ioannis N. Prassianakis, National Technical University of Athens,2008.

[15] MIL-Q-9858 Quality System Specifications, United States Armed Forces,1959

[16] MIL-I-45208 Inspection System Requirement,United States Armed Forces,1963.

[17] European Standard EN 228, «Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods», Supersedes EN 228:2014, CEN.

[18] European Standard EN ISO 3405, Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (ISO 3405:2011), Jan 2011, CEN.

[19] ASTM International, D86-17, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, 2017.

[20] ASTM International, D524 -15, Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products, 2015.

[21] International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM), ISO, 2004.

[22] Μέτρηση, Ποιότητα Μέτρησης και Αβεβαιότητα, Μαθιουλάκης Μ. - Ελληνική Ένωση Εργαστηρίων, Αθήνα, 2004.

[23] Ι.Κουτρουβέλης, «Πιθανότητες και στατιστική Ι», ISBN: 960-538-024-2, ΕΑΠ, Πάτρα, 1999.

[24] Δ.Γραφανάκης, «Στατιστικός Έλεγχος Ποιότητας», ISBN:960-538-108-7, ΕΑΠ, Πάτρα, 2000.
[25] Ι.Κουτρουβέλης, «Πιθανότητες και στατιστική ΙΙ», ISBN: 960-538-025-0, ΕΑΠ, Πάτρα, 2000.
[26] Ι. Κουτρουβέλης, «Σχεδιασμός και ανάλυση Πειραμάτων», ISBN:960-538-347-0, ΕΑΠ, Πάτρα, 2002.
[27] Origin 2016 user guide - manual, OriginLab Corporation, Northampton, USA, 2016.
[28] Κατανάλωση πετρελαιοειδών στην Ελλάδα το 2016, Δελτίο τύπου ΕΛΣΤΑΤ, Ιούνιος 2017.
[29] ΕΛΟΤ ΕΝ ISO 1042/ 2008.
[30] ΦΕΚ 4217/Β/2016, Απόφαση ΑΧΣ 77/2016, Τροποποίηση της απόφασης ΑΧΣ 316/2010, (ΦΕΚ 501/Β/2012), «Προσαρμογή της ελληνικής νομοθεσίας στον τομέα της ποιότητας καυσίμων προς την οδηγία 2009/30/ΕΚ» με σκοπό τη μεταφορά στο εθνικό δίκαιο των διατάξεων της οδηγίας (ΕΕ) 2015/1513 που αφορούν την τροποποίηση των άρθρων της οδηγίας 98/70/ΕΚ σχετικά με την ποιότητα των καυσίμων βενζίνης και ντίζελ, εκτός των άρθρων 7α έως 7ε αυτής».
[31] Πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 14274 «Καύσιμα για αυτοκίνητα, Αξιολόγηση της ποιότητας της βενζίνης και του ντίζελ, Σύστημα παρακολούθησης της ποιότητας των καυσίμων» (FQMS), 2016.
[32] Zannikou, Y., Karonis, D., Zannikos, F.: "Determination of High Boiling Point Components in Motor Gasoline by New Simple and Fast Test Method", 8th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, Thessaloniki 15-19 September 2013.
[33] Karonis D., Zannikou Y., Giannouli A., Zannikos F.: "Development of a New Method for the determination of Heavy Residue in Motor Gasoline", 9th International Colloquium Fuels 2013 Conventional and Future Energy for Automobiles, 15 - 17 January 2013, Esslingen, Germany.
[34] Y. Zannikou, D. Karonis, A. Mouzakis: «Preliminary investigation of experimental conditions and precision of an alternative method to determine high boiling point components in motor gasoline», Fuel, Αθήνα, 2016.
[35] Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές Μέθοδοι", Εκδ. Συμμετρία, Αθήνα, 2006.
[36] Α. Παππά, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης:Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές Μέθοδοι, Φασματομετρία Μάζας", Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα 2004.
[37] Mettler Toledo, Analytical Instruments - More than a Guarantee for Accurate Measurement Results, technical characteristics, Ohio, 2018.
[38] ΦΕΚ 1039/Β/07 Ιουλ 2010, «Κατηγορίες παραβάσεων του Ν. 3054/2002 (ΦΕΚ 230Α'), όρια προστίμου ανά κατηγορία και άλλα σχετικά ζητήματα, Σφράγιση εγκαταστάσεων».

[39] Karonis D., Zannikou Y., A. Kokkinopoulou, Identification of Heavier Components in the Residue of Motor Gasoline and Gasoline Blending Components by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Αθήνα, 2017.
[40] Α. Κοκκινοπούλου, «Χαρακτηρισμός υπολείμματος απόσταξης βενζίνης», Διπλωματική εργασία, Αθήνα, 2017.

5. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)
0	36	0	36	0	36	0	36	0	35	0	37	0	39	0	36	0	36	0	36	0	37	0	36	0	38	0	38	0	36	0	39	0	36	0	38
5	49	5	49	5	46	5	46	5	41	5	49	5	48	5	47	5	48	5	48	5	49	5	47	5	48	5	49	5	48	5	51	5	46	5	48
10	55	10	55	10	50	10	52	10	50	10	53	10	52	10	52	10	52	10	54	10	53	10	51	10	53	10	56	10	55	10	56	10	52	10	55
15	61	15	60	15	55	15	54	15	54	15	57	15	56	15	56	15	57	15	58	15	56	15	55	15	56	15	62	15	61	15	62	15	55	15	61
20	66	20	64	20	58	20	58	20	56	20	61	20	59	20	59	20	60	20	62	20	60	20	59	20	60	20	67	20	66	20	66	20	59	20	65
25	71.5	25	69	25	61	25	62	25	60	25	65	25	62	25	63	25	64	25	67	25	63	25	62	25	63	25	71	25	71	25	71	25	62	25	70
30	77	30	73	30	65	30	66	30	64	30	70	30	66	30	67	30	68	30	72	30	66	30	66	30	66	30	75	30	76	30	77	30	67	30	75
35	82	35	79	35	69	35	70	35	68	35	75	35	70	35	71	35	72	35	76	35	70	35	70	35	71	35	80	35	81	35	82	35	70	35	81
40	88	40	84	40	73	40	74	40	72	40	79	40	76	40	76	40	76	40	80	40	75	40	75	40	75	40	86	40	86	40	88	40	75	40	86
45	93	45	90	45	77	45	81	45	78	45	85	45	82	45	81	45	81	45	87	45	80	45	80	45	80	45	91	45	92	45	93	45	80	45	91
50	98	50	95	50	82	50	87	50	83	50	92	50	89	50	88	50	87	50	92	50	85	50	86	50	86	50	97	50	97	50	99	50	85	50	97
55	103	55	101	55	89	55	93	55	89	55	100	55	97	55	95	55	94	55	99	55	92	55	91	55	92	55	104	55	103	55	104	55	91	55	103
60	107	60	107	60	96	60	102	60	95	60	107	60	106	60	104	60	101	60	105	60	99	60	97	60	99	60	110	60	108	60	110	60	98	60	108
65	113	65	112	65	104	65	112	65	103	65	113	65	111	65	114	65	110	65	112	65	107	65	106	65	108	65	116	65	113	65	115	65	106	65	113
70	118	70	117	70	114	70	121	70	112	70	124	70	124	70	123	70	117	70	118	70	117	70	115	70	117	70	121	70	119	70	119	70	116	70	119
75	124	75	124	75	122	75	130	75	121	75	133	75	131	75	132	75	127	75	125	75	125	75	125	75	124	75	128	75	124	75	124	75	124	75	125
80	132	80	131	80	132	80	137	80	130	80	140	80	139	80	141	80	135	80	132	80	134	80	132	80	135	80	134	80	132	80	132	80	133	80	132
85	141	85	141	85	142	85	145	85	138	85	149	85	147	85	152	85	146	85	143	85	142	85	140	85	144	85	142	85	141	85	142	85	138	85	140
90	150	90	151	90	150	90	154	90	148	90	157	90	158	90	167	90	152	90	154	90	152	90	147	90	152	90	152	90	151	90	150	90	150	90	150
95	164	95	162	95	160	95	166	95	159	95	173	95	175	95	194	95	171	95	172	95	167	95	162	95	166	95	168	95	163	95	164	95	161	95	164
97.5	182	98	181	98	175	97.5	183	98	172	98	190	98	180	98	200	98	201	98	184	97.5	175	98	179	98	175	98	187	98	185	98	183	98	182	98	185
AN.	97.5	AN.	98	AN.	98	AN.	97.5	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	97.5	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98
%w/w	1.56	%w/w	0.87	%w/w	1.06	%w/w	0.91	%w/w	0.98	%w/w	1.28	%w/w	1.1	%w/w	0.90	%w/w	1.24	%w/w	0.98	%w/w	0.85	%w/w	0.92	%w/w	1.06	%w/w	1.03	%w/w	1.18	%w/w	1.06	%w/w	0.88	%w/w	1.10
%v/v	0.9	%v/v	0.9	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	1	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.9	%v/v	0.8	%v/v	0.9	%v/v	1	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.9

Πίνακας 19: Πειραματικά αποτελέσματα αποστάξεων δειγμάτων 1-18.

19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)
0	40	0	40	0	40	0	39	0	40	0	35	0	35	0	38	0	37	0	37	0	39	0	38	0	40	0	39	0	36	0	38	0	40	0	40
5	50	5	48	5	47	5	47	5	50	5	47	5	45	5	48	5	47	5	46	5	47	5	48	5	48	5	50	5	47	5	47	5	49	5	48
10	55	10	53	10	54	10	52	10	57	10	55	10	50	10	52	10	52	10	52	10	52	10	52	10	52	10	56	10	52	10	52	10	54	10	53
15	61	15	56	15	60	15	56	15	61	15	61	15	54	15	55	15	58	15	58	15	55	15	56	15	56	15	61	15	56	15	55	15	57	15	57
20	65	20	60	20	65	20	60	20	67	20	66	20	57	20	59	20	62	20	62	20	59	20	59	20	60	20	65	20	59	20	59	20	61	20	60
25	70	25	63	25	70	25	63	25	70	25	71	25	60	25	62	25	67	25	66	25	62	25	62	25	63	25	70	25	62	25	62	25	65	25	64
30	74	30	67	30	74	30	66	30	75	30	77	30	63	30	65	30	71	30	70	30	65	30	65	30	66	30	75	30	66	30	66	30	69	30	67
35	80	35	71	35	80	35	70	35	80	35	82	35	66	35	70	35	76	35	74	35	70	35	70	35	71	35	80	35	70	35	70	35	73	35	72
40	85	40	75	40	84	40	74	40	85	40	88	40	71	40	74	40	81	40	79	40	75	40	74	40	75	40	86	40	75	40	75	40	77	40	76
45	91	45	81	45	90	45	80	45	91	45	93	45	76	45	80	45	86	45	84	45	80	45	79	45	82	45	91	45	80	45	80	45	82	45	81
50	97	50	86	50	96	50	85	50	97	50	99	50	83	50	87	50	91	50	89	50	87	50	85	50	87	50	96	50	86	50	86	50	88	50	87
55	103	55	92	55	102	55	91	55	103	55	104	55	91	55	94	55	97	55	95	55	94	55	92	55	93	55	102	55	92	55	92	55	94	55	93
60	109	60	100	60	109	60	99	60	110	60	109	60	100	60	100	60	103	60	101	60	102	60	99	60	101	60	109	60	100	60	100	60	101	60	101
65	115	65	108	65	115	65	107	65	114	65	113	65	110	65	106	65	110	65	110	65	110	65	107	65	107	65	115	65	107	65	107	65	110	65	110
70	120	70	117	70	121	70	116	70	120	70	119	70	118	70	115	70	116	70	118	70	120	70	116	70	115	70	120	70	115	70	116	70	119	70	117
75	127	75	125	75	127	75	125	75	126	75	124	75	126	75	125	75	122	75	125	75	130	75	125	75	123	75	127	75	123	75	125	75	127	75	125
80	134	80	135	80	133	80	133	80	133	80	130	80	134	80	134	80	131	80	134	80	140	80	134	80	132	80	135	80	132	80	133	80	136	80	135
85	143	85	144	85	143	85	142	85	142	85	139	85	142	85	143	85	142	85	142	85	151	85	145	85	141	85	142	85	141	85	141	85	144	85	144
90	152	90	154	90	153	90	151	90	152	90	149	90	150	90	153	90	155	90	151	90	164	90	158	90	151	90	152	90	150	90	151	90	154	90	154
95	167	95	167	95	167	95	162	95	168	95	164	95	163	95	163	95	170	95	166	95	182	95	175	95	163	95	166	95	163	95	164	95	167	95	164
98	187	98	185	98	186	98	181	98	189	98	189	98	180	98	179	97.5	192	98	186	97	198	97	196	98	182	98	187	98.5	181	98	181	98	186	98	180
AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	97.5	AN.	98	AN.	97	AN.	97	AN.	98	AN.	98	AN.	98.5	AN.	98	AN.	98	AN.	98
%w/w	1.11	%w/w	1.05	%w/w	1.18	%w/w	0.98	%w/w	1.07	%w/w	0.99	%w/w	1.06	%w/w	1.03	%w/w	1.30	%w/w	1.08	%w/w	1.24	%w/w	1.24	%w/w	0.89	%w/w	1.01	%w/w	1.03	%w/w	0.96	%w/w	0.96	%w/w	0.96
%v/v	0.9	%v/v	0.8	%v/v	0.9	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.7	%v/v	0.7	%v/v	0.7	%v/v	1	%v/v	0.9	%v/v	1.2	%v/v	1.2	%v/v	1	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.8

Πίνακας 20: Πειραματικά αποτελέσματα αποστάξεων δειγμάτων 19-36.

37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)	Temp. (°C)	Rec. (%)
0	36	0	37	0	38	0	38	0	38	0	36	0	37	0	37	0	35	0	36	0	36	0	40	0	37	0	36	0	35	0	35	0	33	0	35
5	47	5	46	5	50	5	48	5	47	5	46	5	48	5	49	5	46	5	46	5	48	5	49	5	47	5	48	5	46	5	46	5	43	5	45
10	53	10	52	10	56	10	55	10	52	10	52	10	52	10	55	10	53	10	51	10	56	10	53	10	52	10	53	10	50	10	51	10	50	10	50
15	59	15	57	15	61	15	62	15	55	15	56	15	56	15	60	15	59	15	55	15	61	15	56	15	56	15	57	15	53	15	55	15	53	15	54
20	64	20	60	20	65	20	66	20	60	20	59	20	60	20	65	20	63	20	58	20	66	20	60	20	59	20	60	20	57	20	58	20	57	20	58
25	69	25	63	25	70	25	70	25	63	25	62	25	65	25	70	25	68	25	62	25	71	25	63	25	62	25	63	25	60	25	61	25	60	25	62
30	74	30	67	30	75	30	75	30	67	30	66	30	70	30	75	30	73	30	66	30	76	30	66	30	66	30	67	30	64	30	64	30	64	30	65
35	80	35	71	35	81	35	81	35	71	35	71	35	74	35	81	35	79	35	70	35	81	35	70	35	70	35	71	35	68	35	68	35	69	35	70
40	85	40	75	40	86	40	87	40	76	40	75	40	77	40	87	40	85	40	75	40	87	40	75	40	75	40	76	40	73	40	72	40	75	40	75
45	91	45	80	45	92	45	93	45	80	45	81	45	83	45	94	45	91	45	82	45	92	45	80	45	80	45	81	45	80	45	77	45	81	45	81
50	97	50	86	50	99	50	99	50	86	50	87	50	88	50	99	50	97	50	88	50	98	50	85	50	86	50	86	50	86	50	83	50	89	50	89
55	103	55	93	55	104	55	105	55	92	55	93	55	95	55	104	55	102	55	94	55	105	55	92	55	91	55	93	55	94	55	90	55	96	55	97
60	109	60	100	60	110	60	110	60	100	60	102	60	101	60	110	60	108	60	101	60	110	60	100	60	100	60	100	60	102	60	98	60	105	60	106
65	115	65	108	65	115	65	116	65	108	65	110	65	110	65	115	65	113	65	109	65	116	65	108	65	109	65	108	65	112	65	106	65	114	65	115
70	120	70	115	70	121	70	121	70	116	70	120	70	118	70	120	70	118	70	117	70	122	70	117	70	119	70	115	70	120	70	115	70	122	70	123
75	126	75	124	75	127	75	127	75	125	75	128	75	126	75	127	75	125	75	125	75	129	75	125	75	128	75	123	75	129	75	124	75	130	75	131
80	133	80	133	80	135	80	135	80	133	80	137	80	135	80	133	80	133	80	134	80	136	80	135	80	137	80	133	80	137	80	133	80	140	80	139
85	143	85	141	85	144	85	145	85	142	85	147	85	145	85	142	85	142	85	142	85	143	85	143	85	145	85	142	85	144	85	143	85	151	85	147
90	153	90	150	90	153	90	157	90	152	90	158	90	153	90	153	90	151	90	150	90	152	90	153	90	156	90	152	90	153	90	155	90	163	90	157
95	165	95	162	95	167	95	174	95	164	95	172	95	165	95	168	95	165	95	162	95	165	95	166	95	171	95	164	95	165	95	174	95	185	95	173
98	186	98	181	98	188	97	190	98	183	97.5	186	98	180	98	184	98	185	98	180	98	190	98	181	97.5	183	98	179	98	183	98	199	97.5	196	97.5	187
AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	97	AN.	98	AN.	97.5	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	97.5	AN.	98	AN.	98	AN.	98	AN.	97.5	AN.	97.5
%w/w	1.16	%w/w	1.04	%w/w	0.98	%w/w	1.15	%w/w	0.91	%w/w	1.21	%w/w	1.10	%w/w	1.02	%w/w	1.09	%w/w	0.96	%w/w	1.01	%w/w	0.97	%w/w	1.05	%w/w	1.11	%w/w	1.04	%w/w	1.29	%w/w	1.22	%w/w	1.19
%v/v	0.9	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	1	%v/v	0.8	%v/v	1	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	1	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	0.7	%v/v	1	%v/v	0.8	%v/v	0.8	%v/v	1	%v/v	1	%v/v	1.1

Πίνακας 21: Πειραματικά αποτελέσματα αποστάξεων δειγμάτων 37-54.