

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



ΤΟΜΕΑΣ IV, ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ**  
**ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΕ ΕΛΑΦΡΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ**

**Υπατίας Ε. Ζαννίκου**  
Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων:  
**Δημήτριος Ι. Καρώνης, Αν. Καθηγητής**

**ΑΘΗΝΑ 2018**



*“Η έγκριση διδακτορικής διατριβής υπό της Ανώτατης Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλοί αποδοχήν των γνωμών του συγγραφέως.”*

*(Ν.5343/1932, Άρθρ. 202).*





*Στο Βλάσιο*

*Στον Ευάγγελο*

*Στο Ματθαίο*

*Στους χαρισματικούς νέους . . . , που βρίσκουν Το δρόμο ανάμεσα στ' αδιέξοδα, των άλλων.*



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Δημητρίου Καρώνη από το 2011 έως το 2018. Η διατριβή έχει ως κύριο στόχο την ανάπτυξη νέας μεθόδου για τον εντοπισμό των βαρύτερων συστατικών σε ελαφρά κλάσματα πετρελαίου, μέσω απλής και γρήγορης διαδικασίας, με χρήση μικρής ποσότητας δείγματος.

Κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής συνεργάστηκα με πρόσωπα εντός και εκτός του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, των οποίων η συμβολή στην υλοποίηση αυτής της ερευνητικής εργασίας ήταν ουσιαστική.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Δημήτριο Καρώνη, ο οποίος με εμπιστεύθηκε και μου έδωσε την ευκαιρία να διανύσω αυτό το ερευνητικό ταξίδι. Η συνεργασία μας κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής υπήρξε εποικοδομητική, άριστη και με συνεχή καθοδήγηση σε κάθε στάδιο της διατριβής μέχρι την ολοκλήρωσή της.

Ευχαριστώ επίσης τον κύριο Ευριπίδη Λόη και τον κύριο Χαράλαμπο Σαρίμβη, Καθηγητές της Σχολής Χημικών Μηχανικών, μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κύριο Ευριπίδη Λόη, Διευθυντή του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, ο οποίος εκτός από ουσιαστικές συμβουλές κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής, φρόντιζε για την εξασφάλιση της συνεχούς και εύρυθμης λειτουργίας του εργαστηρίου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κύριο Φανούριο Ζαννίκο, μέλος ΔΕΠ του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, για την ανελλιπή στήριξή του και τη συμβολή του στην συνεχή λειτουργία του εργαστηρίου. Επίσης τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την μεταλαμπαδέυση της πίστης στο αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κύριο Νικόλαο Πασαδάκη, μέλος ΔΕΠ του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμειωτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και τη Χημικό Μηχανικό Ε.Μ.Π. Κατερίνα Κοκκινοπούλου για την συμβολή τους στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κύριο Ευάγγελο Βασιλείου και τη σύζυγό του Ζωή, στελέχη των ΕΛΠΕ ΒΕΑ, για την προθυμία τους, την στήριξη και συμβολή τους κατά τη πραγματοποίηση των μετρήσεων στον πρότυπο κινητήρα CFR, όπως και το Διευθυντή του Χημείου κύριο Αλέξη Χατζηγάκη, που φρόντισε για την άδεια και την επίβλεψη των συγκεκριμένων μετρήσεων.

Ευχαριστώ επίσης όλους εκείνους με τους οποίους συνεργάστηκα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, για τη διαμόρφωση του δημιουργικού κλίματος και την διαρκή προσπάθεια που κατέβαλαν σε καλούς και μη, καιρούς.

Ευχαριστώ θερμά το Δρα Χημικό Μηχανικό και ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών κύριο Γεώργιο Αναστόπουλο για τις πολύτιμες συμβουλές, που μου έδινε συνεχώς, ο οποίος με τον διακριτικό τρόπο που τον χαρακτηρίζει, μετέδιδε γνώσεις και εργαστηριακή εμπειρία όποτε του ζητήθηκε. Η στήριξή του ήταν και είναι ουσιαστική με πολλούς αποδέκτες στη διάρκεια της ερευνητικής-εκπαιδευτικής πορείας του.

Τέλος ευχαριστώ για τη συνεχή στήριξη, την υπομονή τους και την αγάπη τους τον αδελφό μου και το γιό μου.

ΕΥΓΝΩΜΩΝ . . . !

Αθήνα, Μάιος 2018

Υπατία Ε. Ζαννίκου

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	
Περιεχόμενα.....	i
Περίληψη.....	v
Abstract.....	xi
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ</b>	
1.1 Ποιότητα της Βενζίνης και του Ντίζελ Κίνησης.....	1
1.1.1 Σύστημα Παρακολούθησης της Ποιότητας των Καυσίμων στην Ελλάδα.....	2
1.2 Η Ελληνική Αγορά Πετρελαιοειδών–Διανομή και Διασφάλιση Ποιότητας Καυσίμων.....	4
1.2.1 Εταιρίες Δύλισης.....	4
1.2.2 Χονδρικό και Λιανικό Εμπόριο.....	4
1.2.3 Έλεγχοι Ποιότητας Καυσίμων.....	6
1.3 Καύσιμα Αυτοκίνησης και Επιμολύνσεις.....	6
1.3.1 Κατηγορίες Πετρελαιοειδών.....	6
1.3.2 Βενζίνη-Πετρέλαιο-Εξέλιξη Προδιαγραφών.....	6
1.4 Η Επιμόλυνση της Βενζίνης.....	10
1.5 Το Πρόβλημα του Εντοπισμού Επιμόλυνσης της Βενζίνης.....	12
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ</b>	
2.1 Νομοθεσία-Όρια Εκπομπών.....	15
2.2 Επίδραση του Κινητήρα στις Εκπομπές.....	16
2.2.1 Παράμετροι που Επιδρούν στις Εκπομπές.....	16
2.3 Επίδραση της Σύστασης και Ιδιοτήτων της Βενζίνης στις Εκπομπές.....	19
2.3.1 Αντικροτικότητα-Αριθμός Οκτανίου.....	21
2.3.2 Ιδιότητες Βενζίνης και Ντίζελ-Επίδραση στις Εκπομπές.....	23
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΜΕΤΡΗΣΗ–ΣΦΑΛΜΑ–ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ–ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ</b>	
3.1 Εισαγωγή.....	27
3.2 Μετρήσεις και Όργανα Μετρήσεων.....	28
3.3 Σφάλματα -Αβεβαιότητα Μετρήσεων.....	30

3.4	Κατηγοριοποίηση Αβεβαιότητων.....	33
3.5	Εκτίμηση και Υπολογισμός Αβεβαιότητας.....	34
3.5.1	Αβεβαιότητα από Συστηματικά Σφάλματα.....	35
3.5.2	Αβεβαιότητα από Τυχαία Σφάλματα.....	35
3.5.3	Συνδυασμένη και Διευρυμένη Αβεβαιότητα.....	36
3.6	Επικύρωση Μεθόδων Μέτρησης.....	37
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ.</b>		
4.1	Εισαγωγή.....	43
4.2	Εντοπισμός Επιμόλυνσης με τη Μέθοδο EN ISO 3405.....	43
4.3	Εντοπισμός Επιμόλυνσης με τη Νέα Μέθοδο.....	50
4.3.1	Νέα Μέθοδος.....	51
4.3.1.1	Όργανα και Συσκευές Νέας Μεθόδου.....	51
4.3.1.2	Πειραματική Διαδικασία της Νέας Μεθόδου.....	51
4.3.2	Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Νέα Μέθοδο.....	53
4.4	Συμπεράσματα Κεφαλαίου.....	55
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ</b>		
5.1	Εισαγωγή.....	57
5.2	Προσδιορισμός και Σύγκριση Υπολείμματος Βενζίνης με EN ISO 3405 και N.M. ....	57
5.3	Προσδιορισμός Πτητικού Κλάσματος Ντίζελ Κίνησης με τη Νέα Μέθοδο.....	62
5.4	Συμπεράσματα Κεφαλαίου.....	64
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ-ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ-ΟΡΘΟΤΗΤΑ N.M.</b>		
6.1	Εισαγωγή.....	67
6.1.1	Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Μέθοδο EN ISO 3405.....	67
6.1.2	Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Νέα Μέθοδο.....	74
6.2	Εκτίμηση Αβεβαιότητας Υπολείμματος N.M. σε Μίγματα Βενζίνης-Ντίζελ.....	78
6.3	Έλεγχος Ορθότητας Νέας Μεθόδου με Χρήση Υλικού Αναφοράς.....	83
6.4	Συμπεράσματα Κεφαλαίου.....	88
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΣΤΑΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΑΤΟΣ</b>		
7.1	Εισαγωγή.....	89

7.2	Καύσιμα Βάσης.....	89
7.3	Σύγκριση Σύστασης Υπολείμματος της N.M. και της EN ISO 3405.....	92
7.4	Χρωματογραφήματα Διυλιστηριακών και Διεργαστηριακών Δειγμάτων.....	99
7.5	Συμπεράσματα Κεφαλαίου.....	105
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΒΕΝΖΙΝΗΣ-ΝΤΗΖΕΛ</b>		
8.1	Εισαγωγή.....	107
8.1.1	Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών Απόσταξης και Υπολείμματος (EN ISO 3405).	108
8.1.2	Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Νέα Μέθοδο.....	115
8.1.3	Συμπεράσματα.....	121
8.2	Έλεγχος Χαρακτηριστικών Απόσταξης Βενζίνης (με T.Σ.Ζ. > 190 °C) .....	122
8.2.1	Μετρήσεις με τη Μέθοδο EN ISO 3405 και ASTM D7344.....	123
8.2.2	Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Νέα Μέθοδο .....	128
8.2.3	Συμπεράσματα.....	130
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΑΓΟΡΑΣ</b>		
9.1	Εισαγωγή.....	133
9.2	Έλεγχος Χαρακτηριστικών Απόσταξης με τη Μέθοδο EN ISO 3405.....	134
9.3	Προσδιορισμός Υπολείμματος .....	140
9.4	Μελέτη Περίπτωσης (Case Study) Εντοπισμού Βαρέος Υπολείμματος με τη N.M.	149
9.4.1	Επίπτωση Επιμόλυνσης Βενζίνης στο Αριθμό Οκτανίου.....	152
9.4.2	Περιπτώσεις Εντοπισμού Βαρύτερων Συστατικών στη Βενζίνη.....	154
9.5	Συμπεράσματα Κεφαλαίου.....	156
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....</b>		159
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>		167





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βενζίνη, ελαφρύ κλάσμα του πετρελαίου, είναι μίγμα υδρογονανθράκων και προσθέτων με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Η ποιότητα των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις οδικές μεταφορές, είναι καθοριστική για την οδηγική συμπεριφορά και τις εκπομπές των οχημάτων. Ένας σημαντικός παράγοντας για την καλή λειτουργία του βενζινοκινητήρα είναι η πτητικότητα της βενζίνης. Το εύρος των σημείων ζέσεως του μίγματος υδρογονανθράκων που συνθέτουν τη βενζίνη κυμαίνεται από 30-210 °C. Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο, οι διαφορετικές απαιτήσεις πτητικότητας της βενζίνης ικανοποιούνται με ανάμιξη των διαθέσιμων κλασμάτων και προσθέτων.

Για τον απαιτούμενο έλεγχο της ποιότητας των καυσίμων έχουν εκδοθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (Comité Européen de Normalisation, CEN), πρότυπα που περιλαμβάνουν προδιαγραφές και τις αντίστοιχες μεθόδους ελέγχου. Συγκεκριμένα για τις βενζίνες αυτοκίνησης το πρότυπο EN 228 μεταξύ άλλων ιδιοτήτων, θέτει όρια για την τάση ατμών, για τα χαρακτηριστικά απόσταξης E70, E100, E150 (ποσοστά εξάτμισης στις θερμοκρασίες 70, 100 και 150 °C), το Τελικό Σημείο Ζέσεως, το υπόλειμμα της απόσταξης και το δείκτη ατμόφραξης. Επιπρόσθετα, στο πρότυπο EN 228 καθορίζονται έξι κλάσεις πτητικότητας, που αντιστοιχούν στην καλοκαιρινή (A,B), χειμερινή (C,D,E,F) και τις ενδιάμεσες περιόδους (C1,D1,E1,F1). Διαφορετικές περιοχές θερμοκρασιών της καμπύλης απόσταξης συσχετίζονται με τη συμπεριφορά του καυσίμου στο θάλαμο καύσης και κατά συνέπεια την απόδοση του κινητήρα. Ειδικά η πτητικότητα ουράς της βενζίνης περιλαμβάνει τα συστατικά με υψηλά σημεία ζέσεως και σχετίζεται με την οικονομία καυσίμου όταν ο κινητήρας έχει θερμανθεί. Επίσης η σύσταση των ενώσεων που περιλαμβάνονται στην πτητικότητα ουράς της βενζίνης, πρέπει να είναι τέτοια ώστε να εξαλείφονται οι αποθέσεις στο θάλαμο καύσης και να ελαχιστοποιείται η αραίωση του λιπαντικού στην ελαιολεκάνη. Η μετατόπιση της πτητικότητας ουράς προς υψηλότερες θερμοκρασίες συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών υδρογονανθράκων (HC), αλλά οδηγεί σε μικρή αύξηση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Η παρατήρηση αυτή συσχετίζεται με την παρουσία βαρύτερων συστατικών στο καύσιμο, τα οποία λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, δεν έχουν τον απαραίτητο χρόνο για να καούν πλήρως στο θάλαμο καύσης. Η επιμόλυνση της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά μπορεί να επέλθει σε διάφορα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας καυσίμων όπως σε σωληνώσεις, δεξαμενές βυτιοφόρων και πρατηρίων. Λόγω της σημασίας που έχει η παρουσία των συστατικών με υψηλά σημεία ζέσεως στη βενζίνη, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης έχει εκδώσει πρότυπη μέθοδο για τον προσδιορισμό τους. Η συγκεκριμένη μέθοδος EN 16270 αφορά τον προσδιορισμό βαρύτερων συστατικών, συμπεριλαμβανομένων και των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (από 0,7% κ.β. έως 2,5% κ.β.) με τη μέθοδο αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού.

Αν και από την επιστημονική κοινότητα έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί εναλλακτικές πιο εξελιγμένες μέθοδοι, η κλασσική μέθοδος απόσταξης ASTM D86 και η ισοδύναμη μέθοδος EN ISO 3405 είναι εκείνες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου. Από το τελικό σημείο

ζέσεως, την ποιότητα και την ποσότητα του υπολείμματος της απόσταξης μπορεί να προκύψουν κρίσιμες πληροφορίες. Η καμπύλη απόσταξης συσχετίζει τα ποσοστά εξάτμισης (% κ.ό.) του καυσίμου με την αύξηση της θερμοκρασίας, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες που καθορίζονται από τη μέθοδο. Η πρότυπη μέθοδος ατμοσφαιρικής απόσταξης EN ISO 3405 είναι η μέθοδος, που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του βαρέος υπολείμματος της βενζίνης. Μετά το τέλος της απόσταξης καταγράφεται ο όγκος του υπολείμματος, που δεν πρέπει να υπερβαίνει το 2% κ.ό. σύμφωνα με το πρότυπο EN 228.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος (N.M.), με βασική εφαρμογή στον ποσοτικό προσδιορισμό των βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη, ακόμα και σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις (μικρότερες του 5%). Η μέθοδος βασίζεται στην ταχεία εξάτμιση μικρής ποσότητας καυσίμου σε συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασίας και χρόνου) και στον προσδιορισμό του βαρέος υπολείμματος ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος, μετά το τέλος της διαδικασίας. Ως υποδοχείς δείγματος χρησιμοποιούνται τα προβλεπόμενα γυάλινα φιαλίδια της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού ανθρακούχου υπολείμματος Ramsbottom. Το καύσιμο αφού ψυχθεί, εισάγεται στον υποδοχέα του δείγματος με σύριγγα κατάλληλη για οργανικούς διαλύτες. Η ακριβής ποσότητα του δείγματος (όγκου 4 ml) ζυγίζεται σε αναλυτικό εργαστηριακό ζυγό (2,9 g). Ο γυάλινος υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή θέρμανσης για συγκεκριμένο χρόνο. Η συσκευή θέρμανσης που χρησιμοποιείται στη N.M. είναι το θερμοστατούμενο μπλοκ της πρότυπης μεθόδου Ramsbottom. Η θερμοκρασία θέρμανσης είναι ρυθμισμένη στους 220 °C, λίγο πάνω από το όριο που θέτει το πρότυπο EN 228 για το Τελικό Σημείο Ζέσεως (210 °C). Μετά από καθορισμένη διάρκεια θέρμανσης, στον υποδοχέα του δείγματος παραμένει πολύ μικρή ποσότητα, η οποία αντιστοιχεί στο βαρύ υπόλειμμα και καταγράφεται ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος.

Η διδακτορική διατριβή αποτελείται από 9 κεφάλαια. Τα τρία πρώτα κεφάλαια αναφέρονται στην βιβλιογραφική ανασκόπηση, που καλύπτει τα πεδία:

- α) του ποιοτικού ελέγχου καυσίμων (1<sup>ο</sup> κεφάλαιο),
- β) τις επιδράσεις του καυσίμου και του κινητήρα στις εκπομπές ρύπων (2<sup>ο</sup> κεφάλαιο) και
- γ) στοιχεία στατιστικής και επικύρωσης μεθόδων (3<sup>ο</sup> κεφάλαιο).

Στο τέταρτο κεφάλαιο εξετάστηκε η ικανότητα της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405 ως προς τον εντοπισμό συστατικών με υψηλά σημεία ζέσεως στη βενζίνη. Επίσης παρουσιάστηκε η διαδικασία μέτρησης της N.M.. Σε απλή αμόλυβδη βενζίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης, προστέθηκε ντήζελ κίνησης σε χαμηλά ποσοστά (1 έως 5% κ.ό.). Σε όλα τα δείγματα έγιναν αποστάξεις με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 σε αυτόματη συσκευή και προσδιορίστηκε το βαρύ υπόλειμμα σύμφωνα με τη N.M.. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος EN ISO 3405 δεν ήταν ικανή να εντοπίσει την επιμόλυνση της βενζίνης με ντήζελ σε ποσοστά μέχρι 3% κ.ό.. Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη N.M. είχε καλή γραμμική συσχέτιση με την προσθήκη του ντήζελ στη βενζίνη. Η νέα μέθοδος έδειξε ότι μπορεί να εντοπίζει την παρουσία βαρύτερων συστατικών.

Στο πέμπτο κεφάλαιο προσδιορίστηκε το βαρύ υπόλειμμα σε δείγματα απλής αμόλυβδης βενζίνης και βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου με τη νέα μέθοδο σε διαφορετικές συνθήκες

(θερμοκρασίας και χρόνου). Σκοπός ήταν αφενός η μελέτη δύο τύπων βενζίνης ευρείας κατανάλωσης της ελληνικής αγοράς και αφετέρου η διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών της N.M.. Οι συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία θέρμανσης δείγματος (210, 220 και 230 °C) και η διάρκεια θέρμανσης (10, 15 και 20 min). Σε σχέση με τη διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών της N.M. προσδιορίστηκε επίσης το πτητικό κλάσμα δειγμάτων ντήζελ κίνησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ανάλογη συμπεριφορά των διαφορετικών τύπων βενζίνης, ενώ σημαντικό ποσοστό του ντήζελ κίνησης ( περίπου 10% κ.β.) αποτελεί το πτητικό κλάσμα που εξατμίζεται στους 230 °C.

Στο έκτο κεφάλαιο έγιναν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις με τη N.M. σε διαφορετικές συνθήκες (θερμοκρασίας και χρόνου) με στόχο να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες της μεθόδου. Για το σκοπό αυτό μια αμόλυβδη βενζίνη και ένα ντήζελ κίνησης χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα βάσης. Παρασκευάστηκαν μίγματα βενζίνης με ντήζελ σε συγκεντρώσεις 1, 2, 3, 4 και 5% κ.β.. Τα καύσιμα βάσης και τα μίγματά τους αναλύθηκαν σε αυτόματη συσκευή με τη μέθοδο EN ISO 3405 και με τη N.M.. Το υπόλειμμα των καυσίμων προσδιορίστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης (210, 220, 230 °C) και τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής στη συσκευή θέρμανσης (15, 20, 25 min). Για κάθε συνδυασμό θερμοκρασίας-χρόνου έγιναν 16 επαναλαμβανόμενες μετρήσεις σε κάθε δείγμα, με σκοπό να υπολογισθούν τα όρια ακρίβειας της μεθόδου. Η διευρυμένη αβεβαιότητα της μεθόδου υπολογίστηκε με βάση τις αρχές της προσέγγισης ISO GUM και του προτύπου ISO 4259, λαμβάνοντας υπόψη τη συνδυασμένη αβεβαιότητα από δεδομένα επικύρωσης και την αβεβαιότητα του εξοπλισμού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος EN ISO 3405 είναι ανεπαρκής για τον εντοπισμό μικρών ποσοτήτων βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη. Αυτό φάνηκε από την παραμονή εντός των προδιαγραφών απόσταξης των μιγμάτων, που περιείχαν μέχρι 3% κ.β. ντήζελ κίνησης. Σημειώνεται ότι το μίγμα βενζίνης-ντήζελ με 4% κ.β. ντήζελ συνέχισε να βρίσκεται εντός των ορίων απόσταξης σύμφωνα με το πρότυπο EN 228, αλλά το υπόλειμμα βρέθηκε μεγαλύτερο από το όριο του 2% κ.β.. Για το υπόλειμμα της απόσταξης δεν αναφέρονται όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας.

Η θερμοκρασία θέρμανσης στους 220 °C και χρόνος παραμονής 20 min προτείνονται ως βέλτιστες συνθήκες για τη N.M..

Στο έβδομο κεφάλαιο συλλέχθηκε το υπόλειμμα δειγμάτων από την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 και από τη N.M. και αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία-με φασματομετρία μάζας (GC-MS). Τα αποτελέσματα που παραλήφθηκαν αφορούν τη σύσταση των δειγμάτων και των αντίστοιχων υπολειμμάτων. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων GC-MS χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της συσχέτισης μεταξύ της σύνθεσης των δειγμάτων και του υπολείμματος, που προέκυψε από τις δύο μεθόδους. Αναλύθηκαν επτά δείγματα βενζίνης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε διεργαστηριακή μελέτη που συμμετείχε το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, οκτώ διυλιστηριακά κλάσματα και δύο δείγματα βενζίνης που διατίθενται στην ελληνική αγορά καυσίμων. Τα εμπορικά καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δύο αμόλυβδες βενζίνες, μια απλή αμόλυβδη βενζίνη (95 RON) και μια αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON).

Η ομοιότητα μεταξύ των χρωματογραφημάτων των υπολειμμάτων που προήρθαν από τις δύο μεθόδους (για δείγματα με τελικό σημείο βρασμού παρόμοια με τις απαιτήσεις του προτύπου EN 228) είναι αξιοσημείωτη όσον αφορά την ένταση και την πυκνότητα των κορυφών του μεσαίου αποστάγματος και επηρεάζεται από τη σύσταση του δείγματος από το οποίο προέρχονται.

Στο όγδοο κεφάλαιο προσδιορίστηκε το υπόλειμμα σε τέσσερα διαφορετικά καύσιμα βάσης (δείγματα απλής αμόλυβδης βενζίνης με διαφορετικό τελικό σημείο ζέσεως). Παρασκευάστηκαν μίγματα βενζίνης με ντήζελ σε συγκεντρώσεις έως 3% κ.β.. Τα καύσιμα βάσης και τα μίγματά τους αναλύθηκαν σε αυτόματη συσκευή με τη μέθοδο EN ISO 3405 και με τη N.M.. Το υπόλειμμα των καυσίμων προσδιορίστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης (210, 220, 230 °C) και τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής στη συσκευή θέρμανσης (15, 20, 25 min). Το βαρύ υπόλειμμα των μιγμάτων, που προσδιορίστηκε με τη N.M. εντόπισε την επιμόλυνση στη βενζίνη στις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 απέτυχε.

Στο ένατο κεφάλαιο έγιναν μετρήσεις με τη N.M. σε διαφορετικά δείγματα βενζίνης και σε μίγματα βενζίνης-ντήζελ. Εξετάστηκαν συνολικά 100 δείγματα με τις δύο μεθόδους, την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 και την N.M. και διερευνήθηκε πιθανή συσχέτιση του υπολείμματος με το Τελικό Σημείο Ζέσεως απόσταξης. Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με τους κανόνες που καθορίζονται από το Σύστημα Παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων. Επιπρόσθετα εξετάστηκαν δείγματα-περιπτώσεις ανάμιξης βενζίνης με ντήζελ καθώς και δείγματα που είχαν επιμολυνθεί με ντήζελ σε ποσοστά από 0,73% έως 1,90% κ.β.. Αρχικά, έγιναν αποστάξεις σε χειροκίνητη συσκευή σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των δειγμάτων βενζίνης εξετάστηκαν και το υπόλειμμα υπολογίστηκε με δύο τρόπους, % κ.ό. και % κ.β. (που δεν προβλέπεται από την πρότυπη μέθοδο). Τα δείγματα βρέθηκαν εντός προδιαγραφών ως προς τα χαρακτηριστικά απόσταξης βάσει του προτύπου EN 228.

Για τον έλεγχο της συσχέτισης μεταξύ του υπολείμματος και των χαρακτηριστικών σημείων απόσταξης, με έμφαση στο τελικό σημείο ζέσεως (T.Σ.Ζ.), τα δείγματα βενζίνης ομαδοποιήθηκαν. Κάθε ομάδα δημιουργήθηκε, με βάση το τελικό σημείο ζέσεως της βενζίνης και εύρος θερμοκρασιών από 3 έως 5 °C (κάτω από το όριο αναπαραγωγιμότητας του T.Σ.Ζ.). Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη N.M. είχε καλή συσχέτιση με τα T.Σ.Ζ και T95.

Διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος EN ISO 3405 δεν είναι ικανή να ανιχνεύει επιμολύνσεις βενζίνης με ντήζελ σε ποσοστά χαμηλότερα από 1,90% κ.β.. Αντίθετα, αυτό ήταν δυνατό μέσω της N.M.. Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να τονισθεί ότι ο έγκαιρος εντοπισμός της επιμόλυνσης του καυσίμου σε όλα τα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας είναι καθοριστικός τόσο για τον τελικό καταναλωτή (καλή λειτουργία κινητήρα) όσο και για τον προμηθευτή (πρόστιμα, δυσφήμιση).

Σαν επιστέγασμα της τελευταίας πειραματικής σειράς πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε πρότυπο κινητήρα (CFR), επιμολυσμένου δείγματος βενζίνης με ντήζελ κίνησης σε συγκεντρώσεις 1,7% κ.β.. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επιμόλυνση της βενζίνης με ντήζελ σε αυτή τη συγκέντρωση, θα μπορούσε να επιφέρει μείωση κατά μια μονάδα στον αριθμό οκτανίου

(δείχνοντας μια κρίσιμη περιοχή επιμόλυνσης, η οποία όμως δεν μπορεί να εντοπισθεί από την προτεινόμενη, πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405).

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής καταρχήν αποδείχθηκε το κενό της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405, ως προς τον εντοπισμό χαμηλών επιμολύνσεων της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά. Η ανάγκη κάλυψης αυτού του κενού οδήγησε στην ανάπτυξη και διερεύνηση της νέας μεθόδου για τον εντοπισμό χαμηλών ποσοστών επιμόλυνσης (μικρότερα από 5% κ.β.). Η νέα μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος χρησιμοποιώντας μικρή ποσότητα δείγματος, σε σύντομο χρόνο και με σχετικά απλή διαδικασία, αποδείχθηκε ότι είναι ικανή να εντοπίσει την επιμόλυνση της βενζίνης με ντήζελ σε χαμηλές συγκεντρώσεις, συμβάλλοντας έτσι στον έλεγχο ποιότητας των καυσίμων και την διασφάλιση της ποιότητας του καυσίμου, που διατίθεται στον τελικό καταναλωτή.



**ABSTRACT**

Gasoline is a mixture of different hydrocarbons and additives with wide span in their physical and chemical properties. The quality of automotive fuels is critical to the driveability and vehicle emissions. Particularly, the volatility of gasoline is an important issue for the proper operation of modern spark ignition engines. The boiling range of gasoline falls in the range 30–210 °C, and blending of all the available refinery components can maintain a balance between the different volatility requirements. The European Committee for Standardization (Comité Européen de Normalisation, CEN), sets specification limits for gasoline volatility through EN 228 standard (Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods). The standard sets limits on vapor pressure, distillation (percent evaporated at three temperatures), final boiling point (FBP), distillation residue, and the vapor lock index (VLI). In addition, it employs six volatility classes that are assigned by each member state for winter, summer, and transition periods. Different parts of the distillation profile are correlated with specific aspects of vehicle performance. Particular the back end volatility of gasoline is adjusted to provide good fuel economy after engine warm-up, to eliminate the formation of deposits, and to minimize the fuel dilution of the crankcase oil. The increase of back end volatility contributes toward the reduction of hydrocarbons (HC) emissions, but leads to some rise in carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) emissions. These observations correlate with the presence of higher molecular mass compounds in the fuel which do not burn completely; due to the large size of their molecule, they don't have enough time in order to be fully burnt in the combustion chamber. The presence of heavy components in gasoline is caused mainly by remnants in tanks and pipelines or bad housekeeping in the fuel distribution and supply chain. Due to the importance of the issue, a new European standard has been recently issued by the CEN, for the determination of high boiling point components in gasoline. This standard describes a method for the determination of high boiling components in gasoline by capillary gas chromatography using flame ionization detection.

Even though alternative, more sophisticated methods have been proposed and used in the scientific community, the classic ASTM D86 and the relevant EN ISO 3405 methods are the most used in the petroleum industry. Critical information may result from the final boiling point, the quantity and the quality of the residue. A distillation profile is the set of increasing temperatures at which gasoline evaporates for a fixed series of increasing volume percentages under the specific conditions set by the test method employed. The method used for the determination of heavy residue in gasoline is the atmospheric distillation test, according to EN ISO 3405 test method. The volume of distillation residue is recorded. This residue must be below 2% v/v according to the EN 228 standard.

The purpose of this thesis is to develop an alternative new method that will aid in the determination of high boiling point components in gasoline. The method is based on the evaporation of a small amount of fuel under specific conditions, and gravimetric determination of the residue after the completion of the evaporation stage. Coking bulbs used for the



determination of Ramsbottom carbon residue are used as sample containers. The fuel sample is transferred to the container by use of syringe suitable for organic compounds. The amount of the fuel added is determined with precision on laboratory balance. The glass container filled with the sample is placed in an upright position in a thermostatically controlled coking furnace for a specific time period. The oven used for the test is the Ramsbottom test block. The apparatus is located in a hood equipped with fire proof electric equipment. The oven temperature is set according to the maximum temperature allowed by the EN 228. During this residence time in high temperature, the fuel is evaporated and a very small amount of residue remains in the container. The residue is determined as a percentage by mass of the test sample.

In the first chapter of the experimental section, the ability of EN ISO 3405 test method to determine the presence of high boiling point components in gasoline is examined, while the characteristics and the operating parameters of the new method are presented.

A typical gasoline sample was used as base fuel and diesel was added in this base fuel in concentrations of 1, 2, 3, 4, and 5% v/v. All samples were analyzed in accordance with both EN ISO 3405 test method in an automatic apparatus, as well as the new method. The results obtained by the use of EN ISO 3405 distillation method, illustrated that the determination of gasoline contamination with diesel is not easily detected in the range of 3% and less. On the other hand, the new method provided results which correlated with the amount of the added diesel, and it appeared that this method could easily determine small amounts of higher boiling point components in gasoline samples.

In the second chapter the heavy residue of different gasoline types (a gasoline 95 RON and a gasoline 100 RON) was determined by the new method (N.M.), in order to study gasoline samples of the greek fuel market and to investigate the optimal conditions of the N.M.. The residue was determined in three different oven temperatures (210, 220, 230 °C) and for three different residence times (10, 15, 20 min). The volatile fraction of different automotive diesel samples was also determined by the new method at the same operating conditions. The results showed similar behavior for the different types of gasoline. The diesel fraction that evaporates increases with increasing the oven temperature. The optimum conditions of the new method were 220 °C oven temperature and 20 min residence time, where the residue of gasoline is stabilized and the evaporation loss of the diesel is very low.

The new method was evaluated in the third chapter, under different operating conditions so as to determine the optimum conditions. The parameters that were evaluated in the measurements were the oven temperature and the residence time. A gasoline sample was used as base fuel and diesel was added to this base fuel in concentrations of 1, 2, 3, 4, and 5% m/m. All samples were then analyzed according both the EN ISO 3405 test method in an automatic apparatus, and the proposed method. The residue was determined in three different oven temperatures (210, 220, 230 °C) and for three different residence times (15, 20, 25 min). In every set of time-temperature, 16 repeating measurements were carried out to calculate a good average result and check the precision of the measurements. The expanded uncertainty was estimated following the ISO



GUM principles and the ISO 4259 standard taking into consideration uncertainty contributions from validation data (precision, bias) and equipment uncertainty.

The results showed that the EN ISO 3405 test method seems to be insufficient to determine small amounts of heavier components in gasoline, as samples with up to 4% m/m diesel have FBP within the EN 228 limits. Regarding distillation residue, only samples containing 4 and 5% m/m diesel fail the maximum acceptance limit of 2.0% v/v. A residence time of 20 min with an oven temperature at 220 °C are proposed as the optimum conditions according to the new method.

The next chapter deals with the analysis of the residue obtained from samples, prepared by either the EN ISO 3405 method or the new method by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The qualitative data that have been obtained refer to the composition of the samples and samples' residue. The GC-MS data were used in order to determine the correlation between the composition of the samples and their residue obtained from the two methods. Seven gasoline fuel samples, which have been used in an inter-laboratory study in the Laboratory of Fuels and Lubricants Technology of the National Technical University of Athens, eight refinery fractions and two commercial gasoline fuels, which are available in the greek fuel market, were utilized in the current study. Regarding the commercial fuel samples, two grades of unleaded gasoline, namely a 95 RON and 100 RON unleaded gasoline, were used.

The resemblance between the chromatograms of the residues resulting from both methods (for samples with final boiling point similar to the requirements of the EN 228 standard) is remarkable as far as the intensity and the density of the middle distillate peaks is concerned. The composition of the base fuel seems to affect the composition of the residue that remains from each type of evaporation method.

In the fifth chapter, the residue was determined on four different base fuels (gasoline samples with different final boiling point). Mixtures of gasoline with diesel were prepared at concentrations up to 3% m/m. Base fuels and their mixtures were analyzed in an automatic apparatus by EN ISO 3405 test method and by N.M. The gasoline residue was determined at three different heating temperatures (210, 220, 230 °C) and three different residence times (15, 20, 25 min). The heavy residue of the samples, determined by the NM, showed the contamination of gasoline in most cases. The EN ISO 3405 test method failed to determine the contamination of gasoline in all cases.

In the sixth chapter of the experimental part of this thesis, the new method was tested on different gasoline samples and gasoline-diesel blends.

A total of 100 gasoline samples from the greek market were examined using the EN ISO 3405 method and the new method. 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 was made in accordance to the rules set by the Fuel Quality Monitoring System.

The remaining samples tested, were samples - cases of gasoline blending with diesel and samples that were infected with diesel at a rate of 0.73% m/m to 1.90% m/m. Initially, distillations were made using a manual apparatus according with the EN ISO 3405 test method. The distillation

characteristics of gasoline samples were examined and the residue was calculated by two ways, those of % v/v and % m/m (not described by the method). The samples were found to be within specifications for the distillation characteristics based on the EN 228.

In order to examine the correlation between the residue and the characteristic points of distillation, with an emphasis on the Final Boiling Point (FBP), the gasoline samples were divided into groups. Each group was created, based on the FBP of gasoline and a temperature range of 3 to 5 °C (below the reproducibility limit). The residue determined by N.M. shows good correlation with FBP and T95.

Furthermore, distillation was carried out according to the EN ISO 3405 method and to the N.M., in eleven samples of unleaded gasoline which were transfused with diesel from 0.73% m/m to 1.90% m/m. It was found that the EN ISO 3405 method is not capable to detect contamination of gasoline with diesel at concentrations below 1.90%. Instead, this is possible with the N.M.. Specifically, the % m/m residue with the new method shows good correlation with the transfection concentration 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, in the last experimental section measurements were carried out on co-operative fuel engine (CFR). A gasoline contaminated with diesel was used as a test fuel at a concentration of 1.7% m/m. The results showed that gasoline contamination with diesel at this concentration would reduce the octane number by one unit.

Upon completion of the thesis, it was proved that the EN ISO 3405 test method is not capable to detect low contaminations of gasoline with heavier components (lower than 3% m/m). The need to detect the contamination of gasoline samples at these low concentrations has led to the research of a new method, which was the subject of the thesis.

The new residue quantification method (N.M.) is a fast and simple test method that is based on the evaporation of a small amount of fuel under specific conditions. The N.M. was proved to be capable to detect contaminations of gasoline with diesel at low concentrations, contributing this way to the fuels quality control and quality assurance of the fuel that is delivered to the end consumer.

## 1 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

### 1.1 Ποιότητα της Βενζίνης και του Ντίζελ Κίνησης

Η ποιότητα των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις οδικές μεταφορές στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.), καθορίζεται από πρότυπα, που αφορούν σε αντίστοιχα είδη καυσίμων. Συγκεκριμένα οι προδιαγραφές της βενζίνης περιγράφονται στο πρότυπο EN 228 [1] και του ντίζελ κίνησης στο πρότυπο EN 590 [2].

Οι προδιαγραφές των καυσίμων μεταβάλλονται σε σχέση με τη γεωγραφική θέση και την εποχή, που προορίζεται η κατανάλωσή τους. Οι βασικοί λόγοι που υπαγορεύουν την τήρηση συγκεκριμένων προδιαγραφών στα καύσιμα, είναι η προστασία του περιβάλλοντος, της υγείας και η διασφάλιση της τεχνικής συμβατότητας με κινητήρες εσωτερικής καύσης.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει καθιερώσει Σύστημα Παρακολούθησης της Ποιότητας των Καυσίμων (Σ.Π.Π.Κ), αναφέρεται συχνά ως FQMS (Fuel Quality Monitoring System), σύμφωνα με το πρότυπο EN 14274 [3]. Τα κράτη μέλη της Ε.Ε. υποβάλλουν εκθέσεις, όπου συνοψίζονται η ποιότητα της βενζίνης και του ντίζελ, που χρησιμοποιούνται στις οδικές μεταφορές, δυνάμει της οδηγίας 98/70/EK (Fuel Quality Directive) [4].

Η «οδηγία», όπως συνηθίζεται να ονομάζεται, περιλαμβάνει επίσης την υποχρέωση για τους προμηθευτές καυσίμων, να μειώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τα καύσιμα που προμηθεύουν κατά 6% μέχρι το 2020 σε σύγκριση με το 2010.

Οι απαιτήσεις της οδηγίας στη διάρκεια των χρόνων έχουν εξελιχθεί με την εισαγωγή νέων προδιαγραφών για τα καύσιμα και απαιτήσεων υποβολής έκθεσης. Προκειμένου να προσδιοριστεί ο βαθμός συμμόρφωσης, πρέπει να είναι γνωστή η μέθοδος δοκιμής, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο ορισμένων παραμέτρων (δεδομένου ότι η αναπαραγωγιμότητα και τα επίπεδα ανοχής διαφέρουν ανάλογα με τη μέθοδο δοκιμής). Έχει ληφθεί πρόνοια, ώστε τα κράτη μέλη να παρέχουν τις εν λόγω πληροφορίες μέσα στο υπόδειγμα υποβολής των εκθέσεων [5].

Όλα τα κράτη μέλη λαμβάνουν ένα υπόδειγμα υποβολής εκθέσεων, προκειμένου να συμπεριλάβουν όλα τα συναφή στοιχεία, για να καταστεί δυνατή μια πανευρωπαϊκή ανάλυση και σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρακολούθησης της ποιότητας των καυσίμων, που διενεργούν τα κράτη μέλη. Το υπόδειγμα αυτό τηρεί τις υποχρεώσεις υποβολής εκθέσεων που παρουσιάζονται στην απόφαση 2002/159/EK της Επιτροπής και αναθεωρείται και εγκρίνεται σε ετήσια βάση από την Επιτροπή [6].

Επίσης, σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της τελικής αξιολόγησης της Ευρωπαϊκής Επιτροπής αρ. 284 που εκδόθηκε στις 31-5-2017 [7], από τα διαθέσιμα στοιχεία, σχετικά με τα θέματα που απαριθμούνται στο άρθρο 9 της οδηγίας 98/70/EK, προέκυψε ότι:

- δεν ήταν σκόπιμο να γίνουν νομοθετικές τροποποιήσεις της οδηγίας για την ποιότητα των καυσίμων
- συνεχίζεται η παρακολούθηση της συμμόρφωσης με τις απαιτήσεις των προδιαγραφών, που καθορίζονται στην οδηγία

- συνεχίζεται η αξιολόγηση των επιπτώσεων της οδηγίας στην προστασία του περιβάλλοντος, της ανθρώπινης υγείας και στην αγορά καυσίμων
- συνεχίζεται η παρακολούθηση της εφαρμογής των διατάξεων της οδηγίας, που σχετίζονται με τον στόχο μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου, τον οποίο έθεσε η οδηγία για την ποιότητα των καυσίμων.

### 1.1.1 Σύστημα Παρακολούθησης της Ποιότητας των Καυσίμων στην Ελλάδα

Η Ελλάδα ως κράτος μέλος της Ε.Ε. συμμετέχει στο FQMS. Συγκεκριμένα ακολουθεί το στατιστικό μοντέλο Α του προτύπου EN 14274. Το Σύστημα Παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων θεσπίστηκε με την Οδηγία 98/70/ΕΚ, η οποία ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο με την απόφαση του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου (Α.Χ.Σ.) 316/2010 (ΦΕΚ 501/Β/2012) [8].

Η εφαρμογή του FQMS προβλέπει τον έλεγχο της ποιότητας των καυσίμων, που διατίθενται στην Ελληνική αγορά, μέσω της εξέτασης αντιπροσωπευτικών δειγμάτων. Ως σκοπό έχει τον έλεγχο της τήρησης των προδιαγραφών, που διασφαλίζουν τη μικρότερη δυνατή επιβάρυνση για το περιβάλλον.

Για τις ανάγκες της εφαρμογής του FQMS, η Ελλάδα έχει διαιρεθεί σε τρεις περιοχές, όπως φαίνονται στο χάρτη (Εικόνα 1.1):

- Βόρεια Ελλάδα
- Νότια Ελλάδα
- Αττική



**Εικόνα 1.1.** Διαίρεση της Ελλάδας σε περιοχές για την εφαρμογή του FQMS

Για την εφαρμογή του FQMS στην Ελλάδα αρμόδια αρχή είναι η Διεύθυνση Ενεργειακών, Βιομηχανικών και Χημικών προϊόντων του Γενικού Χημείου του Κράτους (Γ.Χ.Κ.) σύμφωνα με τις αποφάσεις του Α.Χ.Σ. 291/2004 και 316/2010 [9].

Το Γ.Χ.Κ., σε συνεργασία με το Υπουργείο Παραγωγικής Ανασυγκρότησης Περιβάλλοντος και Ενέργειας για την περιοχή της Αττικής και τις περιφερειακές Τελωνιακές Υπηρεσίες για την υπόλοιπη Ελλάδα, 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 του Α' εξαμήνου κάθε έτους.

Στον Πίνακα 1.1 δίνονται στοιχεία για τα έτη 2014, 2015 και 2016. Τα στοιχεία αφορούν τις πωλήσεις ανά έτος για τη βενζίνη και το ντήζελ κίνησης καθώς και τον αντίστοιχο αριθμό των δειγμάτων που εξεταστήκαν από το Γ.Χ.Κ.. Επίσης, αναφέρονται τα ποσοστά πωλήσεων ανά τύπο καυσίμου για το έτος 2016. Είναι προφανές ότι η αμόλυβδη βενζίνη (95 RON) και το ντήζελ κίνησης που περιέχει έως 7% βιοντήζελ (B7), κατέχουν την αγορά της βενζίνης και του ντήζελ κίνησης αντίστοιχα.

**Πίνακας 1.1.** Οι ποσότητες βενζίνης και ντήζελ κίνησης που διατέθηκαν στην αγορά τα έτη 2014, 2015 και 2016, με κατανομές επί του συνόλου των πωλήσεων για το έτος 2016 [10-12].

Τύπος καυσίμου Οδηγία 1998/70/EK	Πωλήσεις καυσίμων (MT)			Κατανομή πωλήσεων ανά τύπο καυσίμου
	2014	2015	2016	
ΕΤΟΣ	2014	2015	2016	2016
Αμόλυβδη βενζίνη 95 ≤ RON ≤ 98	4.289,45	2.261,56	2.661,56	0,11%
Αριθμός δειγμάτων που εξετάσθηκαν	6	6	6	
Αμόλυβδη βενζίνη 95RON	2.365.773,70	2.201.719,86	2.350.000,65	95,62%
Αριθμός δειγμάτων που εξετάσθηκαν	100	100	100	
Αμόλυβδη βενζίνη RON ≥ 98	86.852,13	105.026,05	105.026,05	4,27%
Αριθμός δειγμάτων που εξετάσθηκαν	10	10	10	
Ντήζελ κίνησης (B7)	2.341.445,35	2.412.387,30	2.427.671,77	100%
Αριθμός δειγμάτων που εξετάσθηκαν	100	99	100	
Πωλήσεις από Επίσημα στοιχεία του Υπουργείου Παραγωγικής Ανασυγκρότησης Περιβάλλοντος και Ενέργειας.				

Στις περιπτώσεις μη κανονικών (ΜΚ) δειγμάτων βενζίνης, καταγράφονται οι παρακάτω περιπτώσεις [12]:

- βενζίνη, ΜΚ με νερό και αιωρούμενα στερεά
- βενζίνη 100 RON, ΜΚ με ολεφίνες > 18% κ.ό.
- βενζίνη 95 RON, ΜΚ που περιέχει βαρύτερα κλάσματα
- βενζίνη 95 RON, ΜΚ που περιέχει θείο > 10 mg/kg
- βενζίνη 95 RON, ΜΚ χωρίς κινιζαρίνη
- βενζίνη, ΜΚ με χαμηλό αριθμό οκτανίου

Σημειώνεται, ότι σε περιπτώσεις εκτροπών από τις προδιαγραφές επιβάλλονται πρόστιμα τα οποία καθορίζονται στο ΦΕΚ 1039 /Β/2010, τα οποία είναι ανάλογα της βαρύτητας εκτροπής, τις συνέπειες που προκύπτουν από αυτή και το βαθμό υπαιτιότητας [13].

Έχει επομένως ιδιαίτερη σημασία ο έγκαιρος εντοπισμός των εκτροπών του καυσίμου από τις προδιαγραφές, με σκοπό να γίνουν οι απαραίτητες διορθωτικές ενέργειες, τόσο για τον καταναλωτή (εξασφάλιση καλής λειτουργίας κινητήρα) και το περιβάλλον (εκπομπές ρύπων), όσο και για τον πωλητή (πρόστιμα και αρνητική δημοσιότητα).

## **1.2 Η Ελληνική Αγορά Πετρελαιοειδών –Διανομή και Διασφάλιση Ποιότητας Καυσίμων**

### **1.2.1 Εταιρίες Δύλισης**

Η Ελληνική Αγορά Πετρελαιοειδών ρυθμίζεται από το Νόμο 3054/2002 [14], με τις τροποποιήσεις του, τις συνοδευτικές υπουργικές αποφάσεις και τον σχετικό Κανονισμό Αδειών. Στην Ελλάδα οι εταιρίες που δραστηριοποιούνται στην δύλιση του πετρελαίου είναι τα Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. και η Μότορ Όιλ (Ελλάς) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε. Στην Ελλάδα, ο όμιλος ΕΛΠΕ διαθέτει τρία διυλιστήρια, στον Ασπρόπυργο, στην Ελευσίνα και στη Θεσσαλονίκη, με ετήσια ονομαστική δυναμικότητα 7,5 εκ. τόνους, 5 εκ. τόνους και 3,4 εκ. τόνους αργού αντίστοιχα. Εκτός των πωλήσεων από τα διυλιστήρια προς εταιρίες εμπορίας, ο όμιλος δραστηριοποιείται και στη λιανική εμπορία πετρελαιοειδών τόσο στην Ελλάδα, μέσω των θυγατρικών εταιριών ΕΚΟ Α.Β.Ε.Ε. και Ελληνικά Καύσιμα Α.Ε.Ε., όσο και στο εξωτερικό. Η Μότορ Όιλ Ελλάς (ΜΟΕ) λειτουργεί το τέταρτο ελληνικό διυλιστήριο στην Κόρινθο, με ετήσια ονομαστική δυναμικότητα 10,4 εκ. τόνους, προμηθεύοντας τις αγορές με ένα ευρύ φάσμα ενεργειακών προϊόντων. Επίσης εκτός των πωλήσεων από τα διυλιστήρια προς εταιρίες, ο όμιλος δραστηριοποιείται και στη λιανική εμπορία πετρελαιοειδών.

### **1.2.2 Χονδρικό και Λιανικό Εμπόριο**

Οι εταιρείες χονδρικού εμπορίου καυσίμων παραλαμβάνουν τα προϊόντα από τα εγχώρια διυλιστήρια, είτε σε μικρότερο βαθμό τα εισάγουν. Οι εταιρίες εμπορίας διαθέτουν εγκαταστάσεις αποθήκευσης είτε πλησίον των διυλιστηρίων είτε σε απομακρυσμένες περιοχές

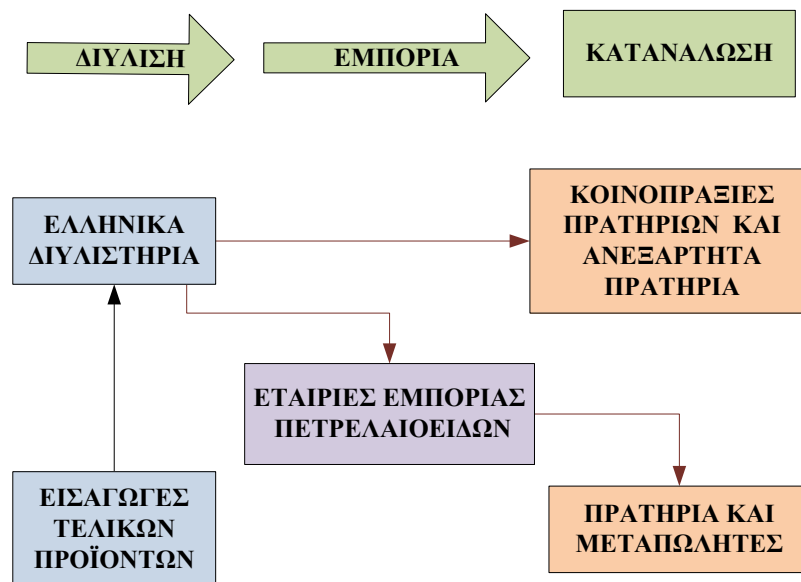
(σε νησιά ή σε παραθαλάσσιες περιοχές), απαραίτητες λόγω της ιδιομορφίας της γεωγραφίας της Ελλάδας.

Στη συνέχεια και από τις δεξαμενές τους οι εταιρίες εμπορίας εξάγουν είτε εφοδιάζουν με καύσιμα άλλες εταιρίες και μεγάλους τελικούς καταναλωτές. Για την παραλαβή προϊόντων χρησιμοποιούνται τρία είδη δικτύων: οι αγωγοί, τα δεξαμενόπλοια και σπάνια τα βυτιοφόρα οχήματα.

Για την παράδοση των προϊόντων χρησιμοποιούνται κυρίως βυτιοφόρα δημόσιας ή ιδιωτικής χρήσης. Το βυτίο μεταφοράς του οχήματος είναι χωρισμένο σε 4 έως 11 διαμερίσματα χωρητικότητας από 2.000-5.000 lt. Με αυτό τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα στα οχήματα να μεταφέρουν κάθε φορά περισσότερα από ένα προϊόντα, αλλά και να παραδίδουν τμηματικά μικρότερα μέρη του φορτίου, χωρίς να δημιουργείται κίνδυνος για την ευστάθεια του οχήματος.

Οι ελληνικές πετρελαϊκές εταιρίες δεν εφαρμόζουν μέχρι σήμερα Διοίκηση Ολικής Ποιότητας (Total Quality Management-TQM), για τη διασφάλιση τόσο των προδιαγραφών, όσο και της ποσότητας για την οποία θα χρεωθεί ο τελικός χρήστης. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη Διοίκηση Ολικής Ποιότητας είναι η εφαρμογή Ποιοτικού Ελέγχου στο τελικό σημείο πώλησης, λίγο πριν τα καύσιμα παραδοθούν στον τελικό χρήστη [15, 16].

Στο λιανικό εμπόριο καυσίμων συμπεριλαμβάνονται τα πρατήρια υγρών καυσίμων. Τα πρατήρια υγρών καυσίμων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Υπάρχουν πρατήρια που φέρουν το σήμα μιας εκ των εταιριών εμπορίας και Ανεξάρτητα Πρατήρια, τα οποία δεν φέρουν σήμα συγκεκριμένης εταιρίας. Όλα τα πρατήρια προμηθεύονται τα καύσιμα που εμπορεύονται μέσω βυτιοφόρων οχημάτων. Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζεται η διαδρομή των καυσίμων από το διυλιστήριο στο πρατήριο.



Σχήμα 1.1. Η διαδρομή των καυσίμων από το διυλιστήριο στο πρατήριο



### 1.2.3 Έλεγχοι Ποιότητας Καυσίμων

Για τη διασφάλιση της ποιότητας των υγρών καυσίμων, που παράγονται σε κάθε διυλιστήριο πραγματοποιούνται χημικές αναλύσεις και έλεγχοι. Για όλους τους εμπλεκόμενους και διανομείς υπάρχει η υποχρέωση τα προϊόντα που πωλούν να καλύπτουν τις προδιαγραφές, όμως δεν υπάρχει μια νομοθετημένη μεθοδολογία ή μια πιστοποίηση για τον τρόπο με τον οποίο θα το επιτύχουν.

Οι κρατικές υπηρεσίες διεξάγουν ελέγχους ποιότητας των καυσίμων, μέσω δειγματοληψίας από τις αντλίες των πρατηρίων. Για το λόγο αυτό μια ειδική μονάδα ελέγχου (ΚΕΔΑΚ) ιδρύθηκε από το Υπουργείο Ανάπτυξης και εξοπλίστηκε με ειδικά οχήματα, που μεταφέρουν ένα φορητό χημικό εργαστήριο. Επιπλέον, ελέγχους ποιότητας διεξάγουν οι υπηρεσίες καταπολέμησης του οικονομικού εγκλήματος του Υπουργείου Οικονομικών καθώς και οι Περιφερειακές Υπηρεσίες, χρησιμοποιώντας για δευτερογενή έλεγχο το εργαστήριο του Γενικού Χημείου του Κράτους. Επίσης διεξάγονται και ποσοτικοί έλεγχοι. Κύριος σκοπός των ελέγχων είναι η προστασία των καταναλωτών από το να τροφοδοτούνται με καύσιμα εκτός προδιαγραφών και η πρόληψη φορολογικών παραβάσεων από τους ιδιοκτήτες πρατηρίων υγρών καυσίμων. Ωστόσο σημαντικά παραμένουν τα προβλήματα εξαιτίας αστοχιών, όπως οι αναμίξεις προϊόντων που οφείλονται κυρίως σε κακές πρακτικές και στην έλλειψη διαδικασιών διασφάλισης ποιότητας στην εφοδιαστική αλυσίδα. Τα προβλήματα συνήθως εντοπίζονται αφού τα καύσιμα έχουν φτάσει στον πελάτη ή τον τελικό καταναλωτή. Σε περίπτωση μη συμμόρφωσης των ελεγχθέντων δειγμάτων με τις επίσημες προδιαγραφές, επιβάλλονται ανάλογα πρόστιμα.

## 1.3 Καύσιμα Αυτοκίνησης και Επιμολύνσεις

### 1.3.1 Κατηγορίες Πετρελαιοειδών

Τα πετρελαιοειδή κατατάσσονται σε κατηγορίες, σύμφωνα με το άρθρο 3 του νόμου 3054 /2002 [17]. Η βενζίνη εντάσσεται στην κατηγορία I, η οποία περιλαμβάνει τα Ελαφρά Κλάσματα: Βενζίνες αυτοκινήτων και καύσιμα αεροπλάνων (βενζίνη αεροπλάνων, καύσιμα αεριοπροωθούμενων τύπου βενζίνης). Το ντήζελ κίνησης ανήκει στην κατηγορία II, η οποία περιλαμβάνει τα Μεσαία Κλάσματα: Πετρέλαιο κίνησης που χρησιμοποιείται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, πετρέλαιο θέρμανσης που δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιείται ως καύσιμο κινητήρων εσωτερικής καύσης, φωτιστικό πετρέλαιο, καύσιμο αεριοπροωθούμενων τύπου κηροζίνης.

### 1.3.2 Βενζίνη-Πετρέλαιο-Εξέλιξη Προδιαγραφών

Η βενζίνη προέρχεται από την κλασματική απόσταξη και επεξεργασία των σχετικών κλασμάτων του αργού πετρελαίου. Αποτελείται από μίγματα υδρογονανθράκων με τέσσερις έως δώδεκα άνθρακες στο μόριό τους και με όρια απόσταξης στην περιοχή 30 °C έως 210 °C. Η βενζίνη ως



τελικό προϊόν παράγεται από την ανάμιξη βασικών διωλιστηριακών κλασμάτων όπως, κλάσματα αναμόρφωσης, πυρόλυσης, ισομερισμού, αλκυλίωσης και πολυμερισμού και σπανιότερα νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης, με στόχο την σωστή οδηγική συμπεριφορά του αυτοκινήτου κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Ο ρόλος του διωλιστηρίου στην παραγωγή του καυσίμου είναι πολύ σημαντικός, καθώς πρέπει να ικανοποιήσει τις ισχύουσες προδιαγραφές, ενώ ταυτόχρονα πρέπει να βρει διέξοδο στην αγορά για όλα τα συστατικά που διαθέτει [18, 19].

Από τις ιδιότητες της βενζίνης, η πτητικότητα είναι βασική ιδιότητα, που επηρεάζει τη λειτουργία του κινητήρα και τις εκπομπές του και πρέπει να είναι προσαρμοσμένη στις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί [1].

Η βενζίνη κατά την διάθεσή της στον τελικό καταναλωτή, περιέχει καθαριστικά και βελτιωτικά πρόσθετα καθώς και οξυγονούχα συστατικά από ανανεώσιμες και μη πρώτες ύλες. Η χρήση των οργανομεταλλικών προσθέτων έχει στόχο τη βελτίωση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης, παράλληλα όμως θα πρέπει να τηρούνται οι προδιαγραφές, που θέτει το πρότυπο EN 228. Ιστορικά αναφέρεται η κατάργηση από 1-1-2012 των αλκυλίων του μολύβδου, λόγω τοξικότητας. Οι αλκοόλες (όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη) και οι αιθέρες (όπως ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας και ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας) είναι οι σημαντικότεροι αντικαταστάτες των οργανομεταλλικών ενώσεων. Τα οξυγονούχα πρόσθετα έχουν το πλεονέκτημα των μειωμένων εκπομπών αερίων ρύπων, των μειωμένων αποθέσεων στον θάλαμο καύσης και μπορούν να προέλθουν και από ανανεώσιμες πρώτες ύλες [18, 20, 21]

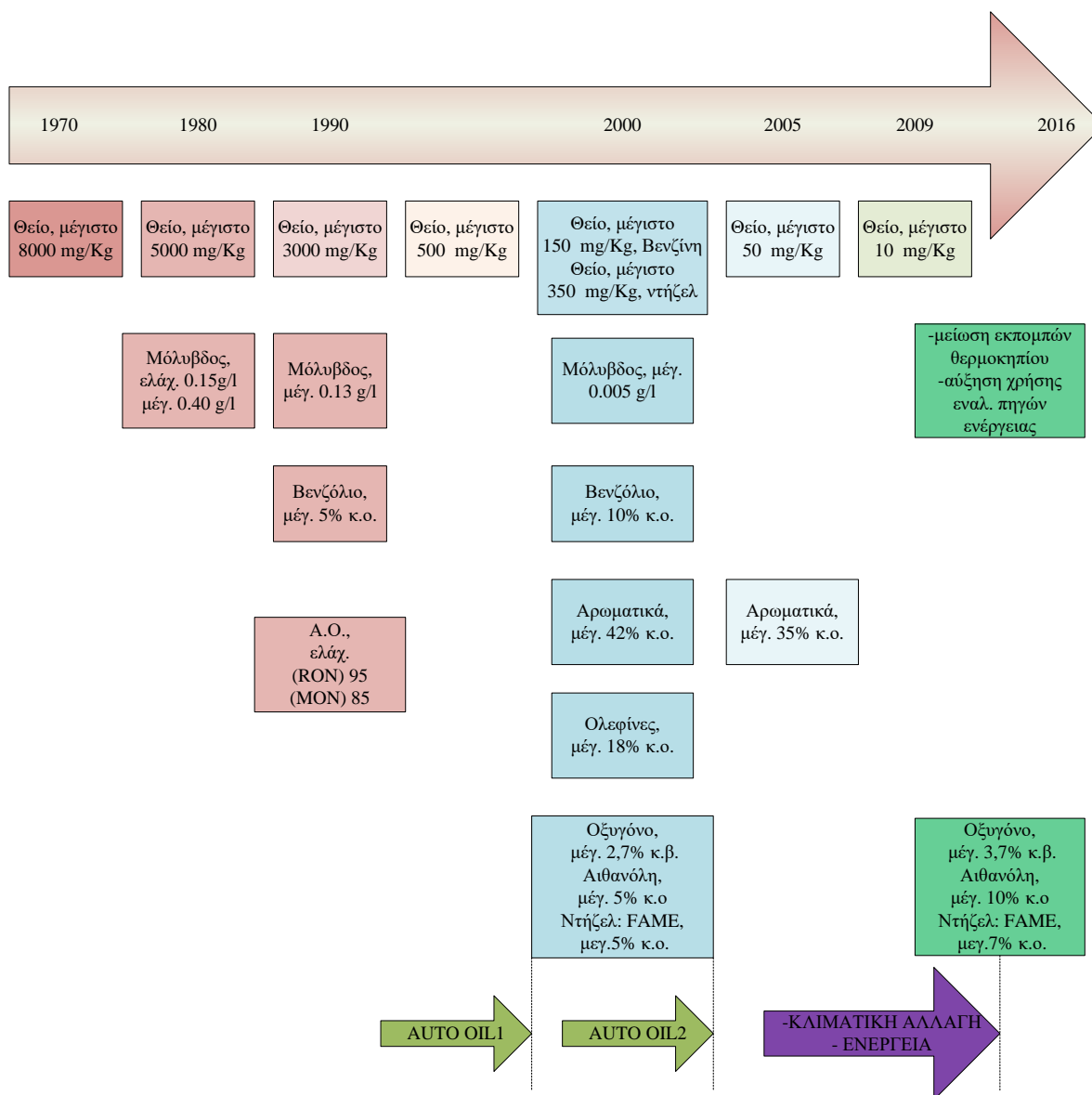
Κατά την καύση της η βενζίνη μπορεί να προκαλέσει διάφορα προβλήματα όπως:

- ανεπιθύμητα φαινόμενα καύσης (ανάφλεξη, επιφανειακή προανάφλεξη)
- προβλήματα οδηγισιμότητας
- μείωση της ισχύος του κινητήρα
- αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου και των εκπομπών ρύπων.

Έχει εκπονηθεί μεγάλος αριθμός επισταμένων ερευνητικών προγραμμάτων με συνεργασία της αυτοκινητοβιομηχανίας και τις πετρελαϊκής βιομηχανίας, με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του καυσίμου στους κινητήρες και στις εκπομπές τους (π.χ. Auto/Oil, EPEFE) [22, 23]. Από τις μελέτες αυτές έχουν προκύψει αλλαγές στις προδιαγραφές των καυσίμων αυτοκίνησης και στα αντίστοιχα πρότυπα, οι οποίες ενδεικτικά απεικονίζονται στα Σχήματα 1.2, 1.3.

Το πετρέλαιο διακρίνεται σε κίνησης και θέρμανσης. Το ντήζελ κίνησης ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης, όπου η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Το ντήζελ κίνησης προορίζεται για χρήση σε οχήματα καθώς και σε βιομηχανίες.

Το πετρέλαιο θέρμανσης χρησιμοποιείται σαν καύσιμο εξωτερικής καύσης σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης ή σε θερμάστρες πετρελαίου. Τα πετρέλαια είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων (παραφινικοί, ναφθενικοί, αρωματικοί και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικοί υδρογονάνθρακες), που σε ένα σύγχρονο διωλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης γενικά την περιοχή 150 °C έως 380 °C. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου και αζώτου [18].



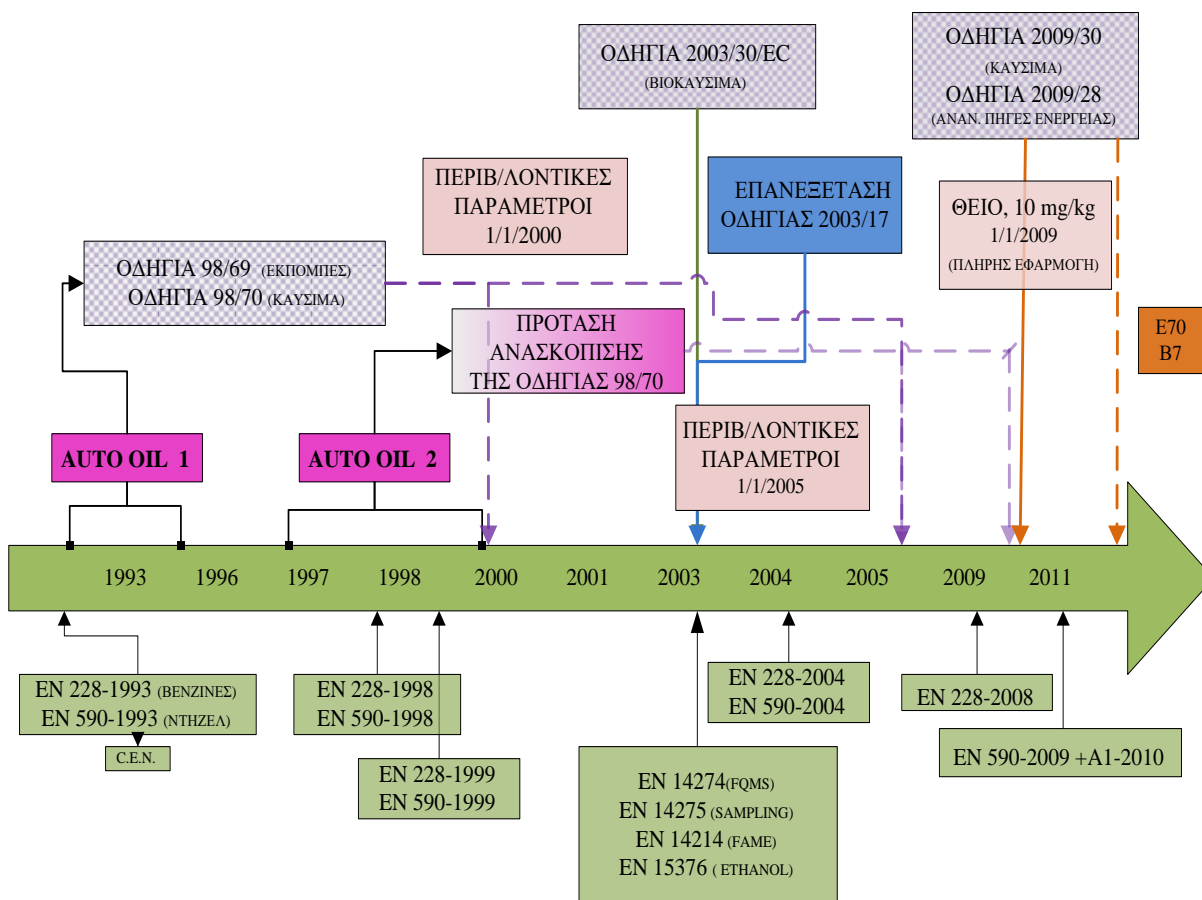
Σχήμα 1.2. Εξέλιξη προδιαγραφών στα καύσιμα αυτοκίνησης

Οι προδιαγραφές που τίθενται για την βενζίνη και το πετρέλαιο κίνησης στην Ε.Ε. καθορίζονται όπως αναφέρθηκε από τα πρότυπα EN 228 και EN 590 αντίστοιχα. Για την Ελλάδα οι προδιαγραφές και οι αναλυτικές μέθοδοι ορίζονται με αποφάσεις του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου, οι οποίες πέρα από την ενσωμάτωση στην ελληνική μονοθεσία των ευρωπαϊκών προτύπων όπως τις έχει υιοθετήσει ο Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης (ΕΛΟΤ), περιέχουν και πρόσθετα, υπαγορευόμενα από τις ιδιαιτερότητες που επιβάλλει το ελληνικό κράτος (χρωματισμός, ιχνηθέτηση, σήμανση κ.ά.).

Η αμόλυβδη βενζίνη είναι αυτή που επιβαρύνεται με το χαμηλότερο Ειδικό Φόρο Κατανάλωσης και γενικά έχει τη μικρότερη τιμή, οπότε είναι λιγότερο «επικίνδυνο» να νοθευθεί με άλλο είδος

βενζίνης. Από την άλλη πλευρά, λόγω της χαμηλότερης τιμής της, είναι το προϊόν που συχνότερα αναμιγνύεται με διαλύτες ή παρόμοιες χημικές ουσίες.

Η αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON), διακινείται στο φυσικό, κίτρινο χρώμα της και διατίθεται στην αγορά για τους βενζινοκινητήρες σύγχρονης τεχνολογίας. Έχει υψηλότερη φορολογία από την αμόλυβδη βενζίνη και τελικά υψηλότερη τιμή. Η ανάμιξη της φθηνότερης αμόλυβδης βενζίνης 95 RON στην αμόλυβδη βενζίνη 100 RON αποτελεί κοινή πρακτική νοθείας. Αυτό μπορεί εύκολα να εντοπιστεί από την ανίχνευση της κινιζαρίνης με την οποία ιχνηθετείται η αμόλυβδη βενζίνη (95 RON).



Σχήμα 1.3. Εξέλιξη προτύπων προδιαγραφών στα καύσιμα αυτοκίνησης

Το ντίζελ κίνησης είναι πετρέλαιο εσωτερικής καύσης πολύ χαμηλού θείου (10 mg/kg). Το χρώμα του είναι κίτρινο και διατίθεται στην αγορά για όλες τις χρήσεις εκτός από θέρμανση και για χρήση στα επαγγελματικά σκάφη. Το ντίζελ κίνησης έχει τον υψηλότερο Ειδικό Φόρο Κατανάλωσης μεταξύ των άλλων ειδών πετρελαίου εσωτερικής καύσης, γι' αυτό και η ανάμιξη

με άλλα είδη gasoil που έχουν χρωματιστεί και ιχνηθετηθεί απαγορεύεται. Η ανάμιξη πετρελαίου θέρμανσης ή ναυτιλιακού πετρελαίου υψηλής περιεκτικότητας σε θείο με ντήζελ κίνησης είναι κοινή πρακτική νοθείας. Αυτό μπορεί εύκολα να ανιχνευθεί από την παρουσία χρωστικών ουσιών και ιχνηθετών (euromarker ή κινιζαρίνης) που χρησιμοποιούνται σε χαμηλότερης φορολογίας είδη ή / και από την περιεκτικότητα σε θείο.

Το πετρέλαιο θέρμανσης διατίθεται στην αγορά μόνο τους χειμερινούς μήνες και μόνο για τη θέρμανση χώρων με ανθρώπινο δυναμικό. Το πετρέλαιο θέρμανσης χρωματίζεται κόκκινο και ιχνηθετείται με euromarker (Yellow Solvent) ώστε να διακρίνεται εύκολα από το ντήζελ κίνησης. Οι προδιαγραφές του πετρελαίου θέρμανσης διαφέρουν σημαντικά από αυτές του κίνησης, ιδιαίτερα η περιεκτικότητα σε θείο (1000 mg/kg), ο αριθμός κετανίου και η πυκνότητα [24].

Η ανάμιξη των διαφορετικών καυσίμων είναι ένα σοβαρό πρόβλημα. Συμβαίνει από δόλο, καθώς οι διαφορές στη φορολογία συχνά λειτουργούν ως κίνητρο για τη νοθεία των καυσίμων, ή από αστοχία χειρισμών κατά τη διακίνηση ή την ώρα της εκφόρτωσης από το βυτιοφόρο στις δεξαμενές του πρατηρίου [25].

Σε κάποιες περιπτώσεις συμβαίνει οι ιδιοκτήτες πρατηρίων να αναμιγνύουν καύσιμα κατώτερης ποιότητας και τιμής με καύσιμα ανώτερης και κατόπιν να τα μεταπωλούν στην τιμή του ακριβότερου καυσίμου. Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει παράβαση των φορολογικών νόμων και εξαπάτηση του καταναλωτή (αμόλυβδη βενζίνη σε αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου). Η ποσότητα του αναμειγμένου και εκτός προδιαγραφών καυσίμου θα πρέπει να αναρροφηθεί και να μεταφερθεί στα διυλιστήρια για επαναδιύλιση. Κατόπιν τα διυλιστήρια επιστρέφουν στην εταιρία εμπορίας την ίδια ποσότητα από το χαμηλότερου κόστους προϊόν και με επιπλέον χρέωση για την όλη διαδικασία. Ανάμιξη των προϊόντων που οδηγεί σε καύσιμα εκτός προδιαγραφών μπορεί να είναι είτε επικίνδυνη (βενζίνη σε ντήζελ) είτε επιβλαβής για τον καταναλωτή (ντήζελ σε βενζίνη) και το περιβάλλον. Σε μερικές περιπτώσεις όπου τα προϊόντα μπορεί να αναμιχτούν σε δεξαμενόπλοιο που τροφοδοτεί με καύσιμα νησιά, το πρόβλημα μπορεί να επεκταθεί σε ένα αριθμό πρατηρίων και η διαδικασία για την επανασυλλογή των καυσίμων είναι ιδιαίτερα δαπανηρή. Οι κύριες δαπάνες σε αυτήν την κατηγορία προβλημάτων είναι τα μεταφορικά έξοδα των βυτιοφόρων, οι αμοιβές για την επαναδιύλιση, οι δαπάνες για χημικές αναλύσεις, η διαφορά τιμών των προϊόντων, οι αμοιβές των εκτελωνιστών και το εργατικό κόστος.

#### 1.4 Η Επιμόλυνση της Βενζίνης

Η επιμόλυνση των καυσίμων και ως εκ τούτου η θέση τους εκτός προδιαγραφών, μπορεί να προκαλέσει ιδιαίτερα προβλήματα σε μια εταιρία εμπορίας ή σε έναν πρατηριούχο, είτε με την επιβολή προστίμων είτε λόγω του κόστους επαναδιύλισης της επιμολυσμένης ποσότητας και καθαρισμού της από τα διυλιστήρια.

Σε περίπτωση που ο αγωγός ή η δεξαμενή πριν να χρησιμοποιηθεί για την μεταφορά ή αποθήκευση βενζίνης περιείχε πετρέλαιο θέρμανσης και έχει παραμείνει υπολειμματική

ποσότητα, τότε η βενζίνη θα επιμολυνθεί από αυτή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι προδιαγραφές της βενζίνης να επηρεαστούν και συγκεκριμένα η περιεκτικότητα σε θείο να ανέβει κατακόρυφα λόγω της χαμηλής της περιεκτικότητας σε αυτό. Η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα θείου στη βενζίνη είναι 10 mg/kg με βάση το πρότυπο EN 228, αλλά συνήθως στην παραγωγή της είναι κάτω από 5 mg/kg. Αντίστοιχα στο πετρέλαιο θέρμανσης η μέγιστη περιεκτικότητα είναι 0,1% κ.β. (1.000 mg/kg). Η παρουσία θείου στα καύσιμα αυτοκίνησης είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους καθώς και γιατί συμβάλλει στον σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης [18]. Το θείο βρίσκεται στην βενζίνη στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες είναι ανεπιθύμητες επειδή είναι δύσσομες και διαβρωτικές, προκαλώντας έτσι προβλήματα στους κινητήρες των οχημάτων που θα χρησιμοποιηθούν. Επίσης στην περίπτωση αυτή μπορεί να ανιχνευθεί η παρουσία ιχνηθέτη euromarker και χρώματος στην βενζίνη. Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι η παρουσία στη βενζίνη καυσίμων χαμηλής πτητικότητας και με υψηλό κλάσμα απόσταξης όπως το πετρέλαιο θέρμανσης, προκαλεί πολλά προβλήματα στην καύση της από τον κινητήρα.

Όταν στις βενζίνες υπάρχει παρουσία συστατικών λιγότερο πτητικών, η καμπύλη απόσταξης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τις καμπύλες απόσταξης βενζίνης εντός προδιαγραφών. Το κάθε τμήμα της καμπύλης απόσταξης έχει διαφορετική επίδραση στον κινητήρα. Από τη μετωπική πτητικότητα, δηλαδή το κλάσμα των συστατικών που έχουν σημείο ζέσεως μέχρι τους 70 °C, εξαρτάται η ευκολία εκκίνησης, η αποφυγή προβλημάτων ατμόφραξης σε θερμές κλιματολογικές συνθήκες, η ελαχιστοποίηση απωλειών λόγω εξάτμισης και οι εκπομπές καυσαερίων. Από την πτητικότητα μέσου κλάσματος εξαρτάται η συμπεριφορά του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο χρόνος θέρμανσής του, η ομαλή λειτουργία, η οικονομία καυσίμου σε μικρές αποστάσεις, η ισχύς και η επιτάχυνση. Η πτητικότητα μέσου κλάσματος επηρεάζει επίσης την τάση για σχηματισμό πάγου στον εξαεριοτή σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής υγρασίας.

Η πτητικότητα ουράς περιλαμβάνει τα συστατικά που έχουν υψηλά σημεία ζέσεως και υψηλό θερμικό περιεχόμενο. Συσχετίζεται με την οικονομία καυσίμου μετά την προθέρμανση και το σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης Η παρουσία βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη αυξάνει το τελικό σημείο ζέσεως (T.S.Z.) και το υπόλειμμα της απόσταξης, επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του καυσίμου και αυξάνει τις εκπομπές. Επίσης κάποια από τα λιγότερο πτητικά συστατικά, μπορεί να περάσουν μέσω των ελατηρίων στην ελαιολεκάνη και να αλλάξουν προς το χειρότερο τις ιδιότητες του λιπαντικού [1, 26-30].

Στην περίπτωση που αμόλυβδη βενζίνη αναμιχθεί με ντήζελ κίνησης, η παρουσία του δεύτερου στη βενζίνη εξακολουθεί να προκαλεί σημαντικά προβλήματα στον κινητήρα με τους ίδιους μηχανισμούς, που αναφέρθηκαν προηγουμένως για το πετρέλαιο θέρμανσης. Η μόνη διαφορά είναι ότι, καθώς και το ντήζελ κίνησης είναι καύσιμο με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (μέγιστο 10 mg/kg), δεν δημιουργεί πρόβλημα στην προδιαγραφή θείου και επίσης δεν είναι ιχνηθετημένο.

Η επιμόλυνση της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά μπορεί να επέλθει σε διάφορα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας καυσίμων όπως σε σωληνώσεις, δεξαμενές βυτιοφόρων και πρατηρίων.

Για τον εντοπισμό στη βενζίνη ακόμα και μικρών ποσοστών βαρύτερων συστατικών χρησιμοποιούνται διαφορετικές μέθοδοι ανάλυσης [31-33].

Η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος της απόσταξης της βενζίνης, η οποία αναφέρεται στο πρότυπο EN 228 είναι η EN ISO 3405. Το υπόλειμμα της απόσταξης δεν πρέπει να υπερβαίνει την προδιαγραφή του 2% κ.ό., όμως στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 όπως και στην κλασσική ASTM D86 δεν σημειώνονται όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας.

### 1.5 Το Πρόβλημα του Εντοπισμού Επιμόλυνσης της Βενζίνης

Η παρουσία βαρύτερων υδρογονανθράκων στη βενζίνη είναι μια ένδειξη ανάμιξης της με καύσιμα άλλης κατηγορίας, όπως συστατικά πετρελαίου κίνησης και θέρμανσης. Η ανάμιξη μπορεί να συμβεί όπως αναφέρθηκε σε αγωγούς, βυτιοφόρα και δεξαμενές πρατηρίων υγρών καυσίμων. Λόγω της σημασίας του θέματος έχει εκδοθεί ένα νέο πρότυπο από την Ε.Ε., για τον προσδιορισμό συστατικών με υψηλά σημεία βρασμού στη βενζίνη. Η μέθοδος είναι η EN 16270 και αφορά τον προσδιορισμό βαρύτερων συστατικών (από 0,7% κ.β. έως 2,5% κ.β.) με μέθοδο αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού [33].

Σε περιπτώσεις ακόμα και χαμηλών ποσοστών επιμολύνσεων (μικρότερων του 4%), είναι ζητούμενο ο εντοπισμός τους με απλές και σχετικά γρήγορες τεχνικές και μεθόδους. Αρκετές φορές σε ένα χημικό εργαστήριο δημιουργείται πρόβλημα με την διαθέσιμη ποσότητα του υπό εξέταση δείγματος, η οποία μπορεί να μην επαρκεί για όλες τις αναγκαίες χημικές αναλύσεις με τις επαναλήψεις τους. Μια τεχνική ή μέθοδος επομένως, που απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος, είναι επίσης ζητούμενο. Οδηγός στην διαδικασία εντοπισμού του προβληματικού δείγματος είναι το αντίστοιχο πρότυπο, που θέτει τις προδιαγραφές. Αρχικά πρέπει να επιλέγονται οι μη καταστροφικές μέθοδοι ανάλυσης και εκείνες που απαιτούν πολύ μικρή ποσότητα δείγματος.

Στην περίπτωση ανάμιξης της βενζίνης με πετρέλαιο θέρμανσης, ο εντοπισμός μικρών ποσοστών επιμόλυνσης ακόμη και στην περιοχή του 1% κ.ό., είναι εύκολος με χρήση της πρότυπης μεθόδου EN ISO 20846 για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας θείου [34]. Συγκεκριμένα η ανάμιξη βενζίνης (μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε θείο στα 10 mg/kg) με 1% κ.ό. σε πετρέλαιο θέρμανσης (μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε θείο στα 1000 mg/kg) μπορεί να ανεβάσει την περιεκτικότητα του μίγματος σε θείο μέχρι 10 mg/kg και να θέσει το καύσιμο εκτός της προδιαγραφής.

Αντίθετα στην περίπτωση του ντήζελ κίνησης που έχει την ίδια προδιαγραφή (10 mg/kg) με τη βενζίνη, αυτό δεν είναι εφικτό. Σε αυτή την περίπτωση, η βενζίνη που έχει επιμολυνθεί με ντήζελ κίνησης, θα πρέπει να εξετασθεί ως προς τα χαρακτηριστικά απόσταξης με βάση την προτεινόμενη από το πρότυπο EN 228 μέθοδο απόσταξης EN ISO 3405. Τα χαρακτηριστικά που είναι αναμενόμενο να τεθούν αρχικά εκτός προδιαγραφών είναι το Τ.Σ.Ζ. (μέγιστο όριο 210°C) και το υπόλειμμα της απόσταξης (μέγιστο όριο 2% κ.ό.), καθώς είναι αυτά που χαρακτηρίζουν την πτητικότητα ουράς και στην οποία αποστάζουν τα συστατικά με υψηλά σημεία ζέσεως. Όμως, όταν αφενός η βενζίνη που διαθέτουν τα διωλιστήρια στην αγορά έχει Τ.Σ.Ζ. αρκετά πιο



χαμηλό από το όριο (από στοιχεία ΕΛΠΕ Ασπροπύργου στην περιοχή των 190 °C) και αφετέρου η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου για το Τ.Σ.Ζ. είναι στους 6,7 °C, η αύξηση του Τ.Σ.Ζ. δεν είναι βέβαιο ότι θα θέσει το καύσιμο εκτός προδιαγραφής.

Το υπόλειμμα της απόσταξης από την άλλη, που καταγράφεται στο τέλος της απόσταξης με μέτρηση όγκου, εμπεριέχει τον κίνδυνο απωλειών. Οι απώλειες του υπολείμματος συμβαίνουν αναπόφευκτα στα τοιχώματα του κλασματήρα (ο οποίος περιέχει και τους πυρήνες βρασμού), κατά τη μετάγγιση του υπολείμματος στον ογκομετρικό κύλινδρο για την μέτρηση του όγκου. Η διαδικασία μέτρησης του υπολείμματος περιγράφεται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 (αντίστοιχη της κλασσικής ASTM D86). Σημειώνεται επίσης ότι για το υπόλειμμα της απόσταξης δεν αναφέρονται όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας, τόσο στην μέθοδο EN ISO 3405 όσο και στην ASTM D86.

Επομένως η αύξηση του υπολείμματος της απόσταξης δεν είναι βέβαιο ότι θα θέσει το υπόλειμμα εκτός του ορίου 2% κ.ό., σε κάθε περίπτωση επιμόλυνσης.

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις προέκυψε η ανάγκη να διερευνηθεί η ικανότητα της πρότυπης μεθόδου να εντοπίζει επιμολύνσεις της βενζίνης με ντήζελ κίνησης σε χαμηλά ποσοστά έως 5% κ.ό. και παράλληλα αναζητήθηκε μια ταχεία μέθοδος εντοπισμού των συστατικών με υψηλά σημεία ζέσεως στη βενζίνη.





## 2 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ

### 2.1 Νομοθεσία-Όρια Εκπομπών

Οι πρώτες διατάξεις για τον έλεγχο των ρύπων στην Ευρώπη ξεκινούν να εφαρμόζονται το 1970 με την οδηγία 70/220/EEC [35]. Το ίδιο έτος στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (ΗΠΑ), το Κογκρέσο επικυρώνει τη σύμβαση Clean Air Act [36].

Η τρέχουσα προδιαγραφή για τις εκπομπές από ελαφρού τύπου επιβατηγά και εμπορικά οχήματα (Euro 6), τέθηκε σε ισχύ (με εύλογη χρονική περίοδο προσαρμογής) από την 1<sup>η</sup> Σεπτεμβρίου του 2014. Από την 1<sup>η</sup> Σεπτεμβρίου 2015, όλα τα οχήματα για να πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση θα πρέπει να πληρούν την προδιαγραφή αυτή. Οι μέγιστες εκπομπές ρύπων και σωματιδίων που ισχύουν για κινητήρες βενζίνης και ντίζελ συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.

**Πίνακας 2.1.** Όρια εκπομπών από βενζινοκινητήρες/ντίζελοκινητήρες (Euro 6) [37, 38].

Εκπομπές	Μονάδες	Μέγιστο όριο	
		Βενζ/ρας	Ντίζ/ρας
Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO)	g/km	1,0	0,5
Συνολικοί Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες (THC)	g/km	0,10	-
Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες (THC) πλην Μεθανίου (CH <sub>4</sub> )	g/km	0,068	-
Οξείδια του Αζώτου (NO)	g/km	0,060	0,080
Σωματίδια (PM)	g/km	0,0045	0,0045
Μέγιστο πλήθος Σωματιδίων (PN)	/km	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}$

Το μέγιστο πλήθος σωματιδίων particulate number ορίστηκε σε μεταγενέστερο χρόνο από την έκδοση της αρχικής οδηγίας EC/715/2007 με την οδηγία EC/459/2012 [38, 39]. Ο έλεγχος για σωματίδια στους κινητήρες βενζίνης αφορά μόνον κινητήρες με άμεσο ψεκασμό (απευθείας έγχυσης). Για αυτούς, ορίστηκε περίοδος προσαρμογής τριών ετών κατά την οποία το μέγιστο πλήθος των σωματιδίων ορίζεται σε  $6,0 \cdot 10^{12}$  σωματίδια ανά χιλιόμετρο.

Ως προς τις εκπομπές NO<sub>x</sub> τα όρια εκπομπών μεταξύ των κινητήρων βενζίνης και ντίζελ στα κράτη μέλη της Ε.Ε. δεν είναι ίδια χωρίς όμως να έχουν σημαντική διαφορά. Στις ΗΠΑ δεν υπάρχει αυτή η διαφορά, όπου ακολουθείται άλλη πολιτική (πρότυπο Tier, με 8 υποκατηγορίες εκπομπών). Ο στόλος των οχημάτων, με συνολικό βάρος κάτω των 6000 lbs (περίπου 2700 kg), θα πρέπει να έχει εκπομπές, που δεν υπερβαίνουν τα 0.044 g/km (0.07 g/mile). Η μέση εκπομπή ρύπων των οχημάτων, που πωλούνται ανά έτος υπολογίζεται ως ένας σταθμισμένος μέσος όρος

των πωλήσεων για κάθε κατασκευαστή. Αυτό επιτρέπει στις εταιρείες να κατηγοριοποιούν τα οχήματα τους σε διαφορετικές υποκατηγορίες εκπομπών, ανάλογα με τον τύπο του κινητήρα τους. Στόχος του νέου προτύπου (Tier III) είναι έως το 2030, για ένα μέσο ετήσιο κόστος της τάξης του 1,5 δις \$, τα οφέλη για τη δημόσια Υγεία να κυμαίνονται από 6 ως και 17 δις \$ [37].

## 2.2 Επίδραση του Κινητήρα στις Εκπομπές

Οι βενζινοκινητήρες (spark ignition engines) είναι κινητήρες εσωτερικής καύσης στους οποίους το μίγμα αέρα/καυσίμου αναφλέγεται με τη βοήθεια σπινθηριστή (μπουζί). Ο βενζινοκινητήρας σε σχέση με τον ντηζελοκινητήρα έχει θεμελιώδεις διαφορές.

- Στο βενζινοκινητήρα, το καύσιμο εγχέεται στον αέρα καθώς αυτός εισάγεται στον κύλινδρο. Στον κινητήρα ντήζελ το καύσιμο μίγμα δημιουργείται με έγχυση του καυσίμου σε λεπτή διασπορά και ανάμιξη του με αέρα, που έχει ήδη εισαχθεί υπό πίεση στον θάλαμο καύσης.
- Στο βενζινοκινητήρα το μίγμα αέρα/καυσίμου αναφλέγεται με σπινθήρα. Στον κινητήρα ντήζελ η υψηλή θερμοκρασία του συμπιεσμένου αέρα προκαλεί αυτανάφλεξη του καυσίμου, όταν αυτό εισάγεται προς το τέλος του χρόνου συμπίεσης.
- Η παραγωγή ισχύος ενός βενζινοκινητήρα ελέγχεται από μια δικλείδα αέρα, η οποία ρυθμίζει την ποσότητα του μίγματος αέρα/καυσίμου, που εισάγεται στον κύλινδρο. Ο κινητήρας ντήζελ έχει σταθερή εισαγωγή αέρα και ελέγχει την παραγωγή ισχύος με μεταβολή της ποσότητας του καυσίμου που εγχέεται στον αέρα, μεταβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο την αναλογία αέρα/καυσίμου.

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

Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> είναι από τις πλέον επιβαρυντικές για το περιβάλλον και τη Δημόσια Υγεία. Η παρουσία NO<sub>x</sub> σε συνδυασμό με θερμότητα και ηλιακή ακτινοβολία παράγει σωματίδια (PM) και όζον (O<sub>3</sub>). Οι αυτοκινητοβιομηχανίες για να ελέγξουν αποτελεσματικά κυρίως την παραγωγή οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>), χρησιμοποιούν τεχνολογίες που σχετίζονται με στρατηγικές ελέγχου εκπομπών (ECS – Emission Control Strategies) για την αποφυγή δημιουργίας NO<sub>x</sub> εντός του χώρου καύσης (όπως καθυστέρηση έγχυσης του καυσίμου εντός του θαλάμου, πολλαπλούς ψεκασμούς), την επανακυκλοφορία των καυσαερίων (EGR – Exhaust Gas Recirculation), τη χρήση παγίδων NO<sub>x</sub> (LNT – Lean NO<sub>x</sub> Traps) και την επιλεκτική καταλυτική μείωση (SCR – Selective Catalytic Reduction) [40-43].

### 2.2.1 Παράμετροι που Επιδρούν στις Εκπομπές

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

- Σχέση αέρα/καυσίμου. Για την πλήρη καύση της βενζίνης, η ιδανική αναλογία της μάζας αέρα προς τη μάζα βενζίνης είναι 14,7:1 (στοιχειομετρικό μίγμα). Το μίγμα αέρα/καυσίμου, με λιγότερο αέρα από αυτόν που αναφέρθηκε, καλείται πλούσιο μίγμα, στην αντίθετη περίπτωση καλείται φτωχό μίγμα. Συγκεκριμένα, οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογονανθράκων (HC) αυξάνονται κατά την λειτουργία του κινητήρα στην περιοχή πλούσιου μίγματος, ενώ στην περιοχή φτωχού μίγματος αυξάνονται οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>).  
Η χρήση συστήματος ψεκασμού αντί για εξαερωτήρα βοηθά στην καλύτερη διατήρηση της επιθυμητής σχέσης αέρα/καυσίμου, συμβάλλοντας έτσι στον περιορισμό των εκπομπών.
- Σχεδιασμός θαλάμου καύσης. Κατάλληλος σχεδιασμός του θαλάμου καύσης, συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων τροφοδοσίας κατά επίπεδα, μπορεί να περιορίσει τις εκπομπές ρύπων. Ο χρονισμός των βαλβίδων εισαγωγής και εξαγωγής, καθώς και η σωστή ρύθμιση των διάκενων τους, μπορεί να συμβάλει θετικά στον περιορισμό των εκπομπών.
- Σχέση Συμπίεσης. Η αυξημένη σχέση συμπίεσης είναι επιθυμητή γιατί αυξάνει το θερμικό βαθμό απόδοσης των κινητήρων, χωρίς να αυξάνει τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογονανθράκων (HC). Επειδή όμως οδηγεί σε αύξηση των θερμοκρασιών στο θάλαμο καύσης, αυξάνει τις εκπομπές NO<sub>x</sub>.
- Σύστημα Τροφοδοσίας. Για το σχεδιασμό του πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη η μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος, καθώς και η επίδραση των ιδιοτήτων του καυσίμου στο σχηματισμό ενός πολύ καλά διασπαρμένου εκνεφώματος μέσω του συστήματος ψεκασμού
- Ανακυκλοφορία καυσαερίων. Η ανακυκλοφορία καυσαερίων στο θάλαμο καύσης, απαιτεί πολύ καλό ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου για τη ρύθμιση της στα κατάλληλα επίπεδα. Η ανακύκλωση ενός μέρους των καυσαερίων συμβάλλει στη μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας που εμφανίζεται στο θάλαμο καύσης. Με την ανακυκλοφορία των καυσαερίων μπορεί να επιτευχθεί μείωση των NO<sub>x</sub> μέχρι 60%, αλλά ταυτόχρονα αυξάνουν οι εκπομπές HC. Μεγάλη ανακυκλοφορία καυσαερίων εμφανίζει προβλήματα στη συμπεριφορά των οχημάτων κατά την οδήγηση.
- Θέρμανση του αέρα εισαγωγής. Σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας για να γίνει εκκίνηση του κινητήρα χρησιμοποιούνται πλούσια μίγματα που αυξάνουν τις εκπομπές CO και HC. Με τη χρήση συστήματος προθέρμανσης, ο αέρας εισάγεται από δύο διαφορετικούς αγωγούς, ο ένας εκ των οποίων θερμαίνεται με ηλεκτρική αντίσταση. Η επιλογή του αγωγού γίνεται μέσω δικλείδας που μπορεί να είναι ελεγχόμενη από τον οδηγό, ή από το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου.
- Σύστημα ανάφλεξης. Ο σχεδιασμός και η θέση του σπινθηριστή σε συνδυασμό με την ενέργεια και τη διάρκεια του σπινθήρα επηρεάζουν σημαντικά την καύση και τις εκπομπές. Η επίδραση είναι μεγαλύτερη όσο φτωχότερο είναι το μίγμα που χρησιμοποιείται. Αν ο σπινθήρας καθυστερήσει τόσο ώστε η βαλβίδα εξαγωγής να ανοίξει πριν το πέρας της καύσης, μέρος της αντίδρασης γίνεται στο σύστημα εξαγωγής. Με αυτόν τον τρόπο μειώνονται οι HC και NO<sub>x</sub>. Αντίθετα, αν υπάρξει σημαντική προπορεία του σπινθήρα από το βέλτιστο χρόνο, τότε παρατηρείται αύξηση όλων των εκπομπών και της κατανάλωσης.

- Κινητήρες φτωχού μίγματος. Η λειτουργία ενός κινητήρα με φτωχό μίγμα εξασφαλίζει μειωμένες εκπομπές CO, εκτός από τη μείωση που επιφέρει σε όλες τις κατηγορίες ρύπων, αρκεί να εξασφαλίζεται ικανοποιητική ανάφλεξη.
- Χρήση καταλυτικού μετατροπέα. Ο καταλυτικός μετατροπέας των καυσαερίων αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδο περιορισμού των εκπομπών. Ο τριοδικός καταλύτης εφοδιασμένος με αισθητήρα οξυγόνου για τον έλεγχο της σχέσης αέρα/καυσίμου αποτελεί την πλέον αξιόπιστη λύση για τον περιορισμό των εκπομπών από βενζινοκινητήρες. Η απαραίτητη προϋπόθεση για την ομαλή λειτουργία του είναι η λειτουργία του κινητήρα στη στοιχειομετρική αναλογία αέρα/καυσίμου. Έχει φανεί ότι οι υψηλές τιμές εκπομπών από οχήματα εφοδιασμένα με τριοδικό καταλύτη οφείλονται σε μεγάλο ποσοστό σε κακή λειτουργία του αισθητήρα οξυγόνου και σε γήρανση του καταλύτη, κάτι που σημαίνει ότι ο περιορισμός των εκπομπών απαιτεί την αντικατάσταση των γερασμένων καταλυτικών μετατροπέων και καλή συντήρηση του ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου του κινητήρα [40, 43].

Οι παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι φανερό ότι για να οδηγήσουν στην βέλτιστη εκδοχή εκπομπών ρύπων, απαιτούν σωστές ρυθμίσεις και συντήρηση του κινητήρα, με παράλληλη χρήση του κατάλληλου καυσίμου. Παράδειγμα αποτελεί η αραίωση του λιπαντικού στην ελαιολεκάνη, που περιγράφεται στη συνέχεια.

Η αραίωση του λιπαντικού στην ελαιολεκάνη, είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν εντός αυτής συσσωρεύονται συστατικά της βενζίνης, που δεν έχουν καεί. Ένα υπερβολικά πλούσιο μίγμα καυσίμου ή μια κακή καύση επιτρέπει μια συγκεκριμένη ποσότητα βενζίνης να περάσει μεταξύ των εμβόλων και των κυλίνδρων και να αραιώσει το λιπαντικό, που βρίσκεται στην ελαιολεκάνη (ή κάρτερ). Κάποια από τα αέρια καύσης μπορεί να περάσουν διαμέσου των ελατηρίων των εμβόλων και να φτάσουν το στροφαλοθάλαμο (αποκαλείται «Blow-by»). Όταν ένα μίγμα αέρα/καυσίμου εισέρχεται στον κύλινδρο, είναι πιθανό να γίνει συμπύκνωση του καυσίμου στα πιο κρύα μέρη των κυλίνδρων. Το συμπύκνωμα μπορεί να παρασύρει το λιπαντικό από τα τοιχώματα του κυλίνδρου, να περάσει μέσα από τα ελατήρια των εμβόλων και να μαζευτεί στο κάρτερ λαδιού, αραιώνοντας έτσι το λιπαντικό, αυξάνοντας τον όγκο και μειώνοντας το ιξώδες του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κακή λίπανση και επομένως την φθορά του κινητήρα. Εφόσον τα λιγότερο πτητικά συστατικά του καυσίμου έχουν τη μεγαλύτερη τάση να συμπυκνώνονται, ο βαθμός της αραίωσης του λαδιού στο κάρτερ είναι άμεσα συσχετισμένος με το τελικό σημείο ζέσεως του μίγματος. Η αραίωση του λιπαντικού στο κάρτερ είναι μερικώς αναμενόμενη, για έναν κινητήρα που δουλεύει καιρό. Κατά κανόνα θα πρέπει να είναι λιγότερο από το 5% του όγκου του λιπαντικού, για μία μηχανή εσωτερικής καύσης πριν να χρειαστεί αλλαγή του λαδιού. Από την άλλη πλευρά, η μερική κατανάλωση λιπαντικού είναι συνηθισμένη κατά τη διάρκεια του «blow-by» της μηχανής, αλλά η ποσότητα αυτή είναι πολύ μικρή, από τη στιγμή που τα εξαρτήματα του κινητήρα όπως τα ελατήρια των εμβόλων ή οι οδηγοί των βαλβίδων, δε έχουν φθαρεί. Ο ρυθμός της κατανάλωσης του λιπαντικού εξαρτάται από την ποιότητα και το ιξώδες του λιπαντικού, τις στροφές του κινητήρα, τη θερμοκρασία και το ποσοστό της αραίωσης του λιπαντικού και της οξείδωσης στο κάρτερ. Κατά κανόνα, η

κατανάλωση του λιπαντικού που αντιστοιχεί σε περίπου ένα λίτρο ανά χίλια χιλιόμετρα διανυμένα από το όχημα, απαιτεί μία αντικατάσταση των ελατηρίων εμβόλων σε κινητήρες αυτοκινήτων.

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

- Το λιπαντικό μπορεί να έχει υποστεί κάποιες ανεπιθύμητες προοδευτικές χημικές αλλαγές που να προκαλούν αύξηση του όγκου του.
- Το καύσιμο μπορεί να έχει διαρροή ή να αναμιγνύεται με το σύστημα λίπανσης λόγω κάποιας μηχανικής δυσλειτουργίας ή λάθους στο σύστημα του κινητήρα
- Η σύσταση των βαρύτερων συστατικών του καυσίμου μπορεί να έχει αυξηθεί από επιμόλυνση ή νοθεία προκαλώντας αραίωση του λιπαντικού [44-47].

### 2.3 Επίδραση της Σύστασης και Ιδιοτήτων της Βενζίνης στις Εκπομπές

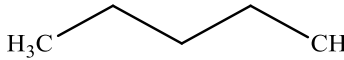
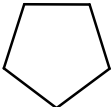
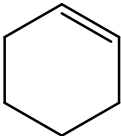
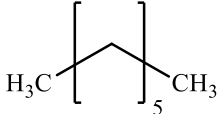
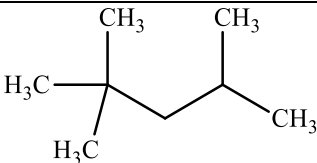
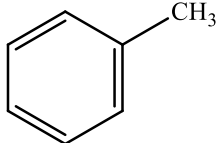
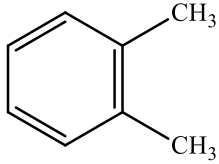
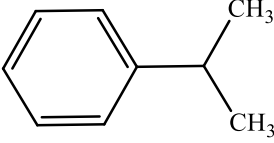
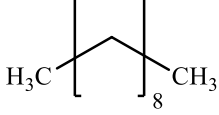
Στην διάρκεια των χρόνων, οι ιδιότητες των καυσίμων αλλάζουν συνεχώς εξαιτίας διαφόρων νέων δεδομένων, όπως η περιβαλλοντική νομοθεσία, αλλαγές στην τεχνολογία των οχημάτων καθώς και αλλαγές στη χρήση διεργασιών των διυλιστηρίων. Στον Πίνακα 2.2 αναφέρονται για ιστορικούς λόγους κάποιες μεταβολές και όρια σε ιδιότητες και σύσταση της βενζίνης κατά το έτος 1996 στις ΗΠΑ.

**Πίνακας 2.2.** Μεταβολές και όρια προδιαγραφών σε ιδιότητες και σύσταση της βενζίνης κατά το 1996, ΗΠΑ [43].

Ιδιότητα / Σύσταση	Μεταβολή	Αποτέλεσμα στις εκπομπές
Περιεκτικότητα σε Βενζόλιο	Μείωση	Μείωση των εκπομπών SO <sub>x</sub> , HC, CO και NO <sub>x</sub>
Περιεκτικότητα σε θείο	Μείωση	Μείωση των εκπομπών HC, CO χωρίς αύξηση NO <sub>x</sub>
Περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες	Μείωση	Μείωση τοξικών ρύπων
Περιεκτικότητα σε ολεφίνες	Μείωση	Μείωση τοξικών ρύπων και εκπομπών HC
T90 (μέγιστο όριο)	165,6 °C	Μείωση των εκπομπών NO <sub>x</sub> και του O <sub>3</sub>
T50 (μέγιστο όριο)	104,4 °C	Μείωση εκπομπών HC
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο	2,7% κ.β.	Μείωση εκπομπών HC και CO χωρίς αύξηση NO <sub>x</sub>

Η βενζίνη είναι μίγμα κορεσμένων, ακόρεστων υδρογονανθράκων (Πίνακας 2.3) και προσθέτων, που η περιεκτικότητά τους πρέπει να βρίσκεται κάτω από συγκεκριμένα όρια.

**Πίνακας 2.3.** Αντιπροσωπευτικοί υδρογονάνθρακες που περιέχει η βενζίνη

Ονοματολογία	Μοριακός τύπος	Μοριακό Βάρος (g/mole)	Σημείο Ζέσεως (°C)	RON
κ-Πεντάνιο		72,15	36,1	62
Κυκλοπεντάνιο		70,10	49,0	101
Κυκλοεξένιο		82,14	83,0	84
κ-Επτάνιο		100,21	98,4	0
2,2,4-Τριμεθυλοπεντάνιο (Ισοοκτάνιο)		114,23	99,0	100
Μεθυλοβενζόλιο (Τολουόλιο)		92,14	110,6	6
1,2-Διμεθυλοβενζόλιο (ο-Ξυλόλιο)		106,17	144,4	104
Ισοπροπυλοβενζόλιο (Κουμόλιο)		120,19	152,4	102
κ-Δεκάνιο		142,29	174,1	0

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (παραφίνες, ισοπαραφίνες, ναφθένια) είναι σταθερές ενώσεις και αποτελούν το βασικό συστατικό της βενζίνης. Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (αλκένια, αλκίνια, αρωματικές και πολυ-αρωματικές ενώσεις) είναι ασταθείς ενώσεις και όταν καίγονται



δημιουργούν καπνό. Συγκεκριμένα τα αλκένια (ολεφίνες) είναι θερμικά ασταθείς, δραστικές ενώσεις με αποτέλεσμα να οδηγούνται σε αντιδράσεις οξειδωσης και πολυμερισμού σχηματίζοντας κομμιαώδεις ουσίες και αποθέσεις στο σύστημα εισαγωγής [48, 49]. Επιπλέον, χαρακτηρίζονται και ως τοξικές ενώσεις. Για τους λόγους αυτούς περιορίζονται σε πολύ μικρά ποσοστά στη σύσταση της βενζίνης. Όσον αφορά τα αλκίνια, επειδή είναι ακόμα πιο ασταθείς ενώσεις, μπορεί να υπάρχουν στη βενζίνη μόνο σε ίχνη. Οι αρωματικές ενώσεις (π.χ. βενζόλιο μέγιστο όριο 1% κ.ό.) χρησιμοποιούνται γιατί έχουν ικανοποιητικό αριθμό οκτανίου. Οι πολυαρωματικές τέλος ενώσεις, έχουν υψηλό σημείο ζέσεως και βρίσκονται σε πολύ μικρό ποσοστό στη σύσταση της βενζίνης. Περιλαμβάνουν στη δομή τους το δακτύλιο του βενζολίου και είναι εξαιρετικά τοξικές ενώσεις.

Η τελική σύσταση της βενζίνης εκτός από τους παραπάνω υδρογονάνθρακες περιέχει βασικά οξυγονούχα πρόσθετα, βελτιωτικά του αριθμού οκτανίου. Τα βασικότερα από αυτά είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη (TBA), η ισοπροπυλική αλκοόλη (IPA), τριτοταγής μεθυλο-βουτυλαιθέρας (MTBE), τριτοταγής αιθυλο-βουτυλαιθέρας (ETBE), ο δι-ισο-προπυλαιθέρας (DIPE) και ο τριτοταγής αμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME).

Η ανάγκη ελέγχου των εκπομπών καυσαερίων και της επίτευξης ικανοποιητικής οικονομίας καυσίμου, αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες σχεδιασμού των κινητήρων και μεταβολής των προδιαγραφών και ιδιοτήτων των βενζινών. Ο έλεγχος της καύσης σε ένα κινητήρα είναι πολύ σημαντικός, ενώ η γνώση των μεταβολών που επέρχονται στους κινητήρες επιτρέπει τον αντίστοιχο ανασχεδιασμό στην σύσταση των βενζινών [50, 51].

Η βενζίνη κατά την καύση της θα πρέπει:

- Να αναμιγνύεται αποτελεσματικά με τον αέρα (σε στοιχειομετρική αναλογία) ώστε να αναφλέγεται και να καίγεται ικανοποιητικά, χωρίς κτύπημα (προανάφλεξη) με περιορισμένους ρύπους.
- Να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ευρύ φάσμα διαφορετικών συνθηκών (κλιματολογικές και γεωγραφικές συνθήκες).
- Να έχει την κατάλληλη σύσταση σε σχέση με τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τεχνικές προδιαγραφές (κινητήρας).

### 2.3.1 Αντικροτικότητα-Αριθμός Οκτανίου

Η σωστή λειτουργία του κινητήρα και η διατήρηση της απόδοσής του στο επιθυμητό επίπεδο είναι ισχυρά εξαρτώμενες από την ποιότητα καυσίμου. Καθοριστική ιδιότητα για την ποιότητα της βενζίνης είναι η αντικροτικότητα, η οποία σχετίζεται με το φαινόμενο του κτυπήματος και μετριέται με τον αριθμό οκτανίου. Ο αριθμός οκτανίου (Α.Ο.) ορίζεται ως το % ποσοστό κ.ό. ισο-οκτανίου σε μίγμα ισο-οκτανίου και κ-επτανίου που παράγει τον ίδιο αριθμό κτυπήματος κινητήρα με την υπό εξέταση βενζίνη. Το ισο-οκτάνιο έχει Α.Ο. 100, ενώ το κ-επτάνιο 0. Ο Α.Ο. σχετίζεται είτε με ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλότερες στροφές (ερευνητικός αριθμός οκτανίου-RON), είτε με υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας (αριθμός

οκτανίου κινητήρα-MON). Η διαφορά τους καλείται ευαισθησία της βενζίνης. Οι βενζίνες του ίδιου αριθμού οκτανίου είναι παρόμοιες χημικά, και συμφωνούν σε γενικούς κανόνες σχετικά με το ενεργειακό περιεχόμενο, την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας και τη θερμοκρασία καύσης [52].

Αμέσως μετά την ανάφλεξη, η φλόγα αναπτύσσεται στο θάλαμο καύσης με σχεδόν σταθερό ρυθμό και σταθερή αύξηση της πίεσης. Μπροστά από το μέτωπο της φλόγας, το υπόλοιπο άκαυστο μίγμα συμπιέζεται και ταυτόχρονα αυξάνονται η θερμοκρασία και η πυκνότητα του. Όταν η ανύψωση της θερμοκρασίας είναι τέτοια ώστε να προκαλέσει την αυτανάφλεξη των συστατικών του άκαυστου μίγματος πριν να φτάσει η φλόγα σε αυτό, προκαλείται απότομη αύξηση της πίεσης, που γίνεται αντιληπτή σαν μεταλλικό κτύπημα διαφορετικής έντασης (κτύπημα). Σε συνθήκες καύσης με κτύπημα υπάρχουν αυξομειώσεις πίεσης στις οποίες οφείλεται και ο προκαλούμενος χαρακτηριστικός ήχος. Σε λειτουργία του κινητήρα με σταθερά υψηλές στροφές, το κτύπημα μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια ισχύος και σοβαρές φθορές στις βαλβίδες, στους σπινθηριστές και τα έμβολα [53-55].

Στον Πίνακα 2.4. συνοψίζονται παράγοντες του κινητήρα, με πέντε (στήλες) συνδυασμούς ή/και αλληλεπιδράσεις τους, που δεν ευνοούν τη δημιουργία κτυπήματος [56]. Για παράδειγμα (διαβάζοντας κάθετα τη στήλη 1, η αύξηση της ταχύτητας καύσης και μείωση της θερμοκρασίας δεν ευνοούν το κτύπημα στον κινητήρα.

**Πίνακας 2.4.** Παράγοντες κινητήρα και 5 συνδυασμοί τους που δεν ευνοούν το κτύπημα

Παράγοντες	Συνδυασμοί ή/και αλληλεπιδράσεις				
	1	2	3	4	5
Θερμοκρασία	↓	↓	↓		↑
Σχέση συμπίεσης		↓			
Ταχύτητα περιστροφής (στροφές/λεπτό)			↑		
Ταχύτητα καύσης	↑			↑	
Υγρασία					↓
Χρόνος καύσης			↓		
Στροβιλισμός μίγματος καυσίμου/αέρα				↓	
Καλός σχεδιασμός θαλάμου καύσης, σωστή θέση και λειτουργία του σπινθηριστή					



Η προσπάθεια για περαιτέρω βελτίωση της οικονομίας καυσίμου (με ειδικό σκοπό τη μείωση των εκπομπών του CO<sub>2</sub>) έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη κινητήρων με υψηλές σχέσεις συμπίεσης. Η ορθή λειτουργία ενός τέτοιου κινητήρα είναι δυνατή μόνο με τη χρησιμοποίηση βενζίνης με υψηλή αντικροτική ικανότητα, σε μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Γι αυτό το λόγο, χρειάζεται βενζίνη με υψηλό αριθμό οκτανίου και χαμηλή ευαισθησία.

Η αποφυγή του κτυπήματος συνεχίζει να είναι κύριο μέλημα και αντικείμενο που συνεχίζει να διερευνάται, τόσο στο τομέα του σχεδιασμού του κινητήρα, όσο και της τεχνολογία σύνθεσης και παρασκευής της βενζίνης [57-61].

### 2.3.2 Ιδιότητες Βενζίνης και Ντήζελ-Επίδραση στις Εκπομπές

Ένα άλλο που είναι πιθανό να συμβεί κατά την καύση της βενζίνης, είναι ο σχηματισμός αποθέσεων. Οι αποθέσεις στο θάλαμο καύσης λόγω χαμηλής πτητικότητας του καυσίμου, οδηγούν σε ένα πλήθος προβλημάτων του κινητήρα και δυσλειτουργίες [62]. Η πτητικότητα της βενζίνης είναι ένας σημαντικός παράγοντας κατά την καύση της στον κινητήρα, με αντιφατική επίδραση στις εκπομπές ρύπων, σε διαφορετικές συνθήκες του κύκλου οδήγησης και του περιβάλλοντος [53].

Η μακροχρόνια μελέτη της επίδρασης των καυσίμων στις εκπομπές των βενζινοκίνητων οχημάτων, μέσω ερευνητικών προγραμμάτων με συνεργασία της αυτοκινητοβιομηχανίας και της πετρελαϊκής βιομηχανίας, έχει δώσει συμπεράσματα που αφορούν στις ιδιότητες και στη σύσταση της βενζίνης [63, 50]. Παράλληλα, ο σχεδιασμός των κινητήρων και η εφαρμογή νέων τεχνολογιών έχουν μελετηθεί ως προς τις εκπομπές τους και την οικονομία καυσίμου [64, 65]. Η επεξεργασία των δεδομένων έδειξε την βαρύτητα του κάθε παράγοντα που εξετάστηκε, με το ρόλο του καυσίμου να είναι λιγότερο σημαντικός από αυτόν της τεχνολογίας των οχημάτων [64].

Οι κύριες ιδιότητες των καυσίμων αυτοκίνησης, που βρέθηκαν να έχουν σημαντικές επιδράσεις στις εκπομπές και καθόρισαν τα όρια που ισχύουν σήμερα είναι :

- η περιεκτικότητα σε θείο. Το επιτρεπόμενο μέγιστο όριο έχει διαμορφωθεί στα 10 mg/kg για τη βενζίνη και το ντήζελ κίνησης, με βάση το EN 228 και EN 590 αντίστοιχα.
- Η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (μέχρι 35% κ.ό. για τη βενζίνη και μέχρι 8% κ.β. για το ντήζελ κίνησης).
- Η τάση ατμών της βενζίνης κατά Reid (45,0-60,0 kPa στους 100 °F από 1/5 έως 30/9 και 50,0-80,0 kPa στους 100 °F από 1/10 έως 30/4).
- Η περιεκτικότητα της βενζίνης σε ολεφίνες (μέγιστο 18% κ.ό.).
- Η περιεκτικότητα της βενζίνης σε βενζόλιο (μέγιστο 1% κ.ό.).
- Η πυκνότητα (820,0-845,0 kg/m<sup>3</sup> στους 15 °C), για το ντήζελ κίνησης.
- Τα χαρακτηριστικά απόσταξης.

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης της βενζίνης, που ορίζονται από τις προδιαγραφές είναι η ανάκτηση του καυσίμου στους 70 °C, 100 °C και 150 °C ( συμβολίζονται ως E70, E100, E150 αντίστοιχα), το τέλος της απόσταξης T.Σ.Ζ. (210 °C μέγιστο) και το υπόλειμμα της απόσταξης

(2% κ.ο. μέγιστο). Τα όρια προδιαγραφών, που αφορούν την απόσταση του ντήζελ κίνησης, είναι το απόσταγμα στους 250 °C, στους 350 °C και το απόσταγμα στο 95% (μέγιστο 65% κ.ό., ελάχιστο 85% κ.ό. και μέγιστο 360 °C αντίστοιχα). Η επίδραση διαφορετικών χαρακτηριστικών απόσταξης της βενζίνης, ερευνήθηκε μακροχρόνια σε προγράμματα όπως τα AQUIRP, EPEFE και JCAP [66-68]. Οι μελέτες αυτές και όχι μόνο, ασχολήθηκαν με την επίδραση στις εκπομπές της μετωπικής πτητικότητας (μέσω της τάσης ατμών), της πτητικότητας μέσου κλάσματος (όπως χαρακτηρίζεται από την τιμή E100 [67] ή T50 [69] ) και την πτητικότητα ουράς ( μέσω της τιμής T90 [70]).

Μεταξύ των παραγόντων που έχουν μελετηθεί είναι η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (από 20%-45%), ολεφίνες (5%-20%), οξυγονούχα πρόσθετα και τα χαρακτηριστικά πτητικότητας.

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων που συγκεντρώθηκαν έδειξε ότι:

- η μείωση των ολεφινών και η προσθήκη MTBE (μέθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας) είχαν πάντα θετικά αποτελέσματα.
- Η μείωση των αρωματικών έδειξε διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με τις συνθήκες μέτρησης στον κύκλο που χρησιμοποιήθηκε.
- Η μεταβολή των εκπομπών λόγω της μεταβολής της σύστασης του καυσίμου φάνηκε πιο καθαρά στις εκπομπές πριν τον καταλυτικό μετατροπέα.
- Η προσθήκη παραφινών και ισοπαραφινών στη βενζίνη οδήγησε σε μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα.
- Η χρήση καυσίμων με χαμηλότερη πτητικότητα ουράς συμβάλλει θετικά στην οικονομία καυσίμου και στη μείωση των ρύπων. Η παρατήρηση αυτή πιθανώς είχε σαν αποτέλεσμα και τη μείωση της προδιαγραφής για το T.Σ.Ζ. από τους 215 °C στους 210 °C.
- Η χρήση βενζίνης υψηλής πτητικότητας ( μελετήθηκαν οι θερμοκρασίες T50 και T90), οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα.
- Οι εκπομπές υδρογονανθράκων έδειξαν αυξητική τάση με αυξανόμενη πτητικότητα μέσου κλάσματος (μείωση του T50) και περιεκτικότητα σε ολεφίνες και μειωτική τάση με αύξηση του αριθμού οκτανίου.
- Τα οξείδια του αζώτου εμφάνισαν αυξητική τάση με αύξηση της μετωπική πτητικότητα (T10, τάση ατμών κατά Reid) και την περιεκτικότητα του καυσίμου σε ολεφίνες.
- Τέλος η μείωση της θερμοκρασίας ανάκτησης 90% (T90) έδειξε διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με τις συνθήκες μέτρησης στον κύκλο οδήγησης που χρησιμοποιήθηκε. Τα αποτελέσματα του Auto/Oil υποδεικνύουν για όλους τους τύπους οχημάτων που δοκιμάστηκαν, μία αρνητική επίδραση της μείωσης του T90 στις εκπομπές CO.

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

Στο πρόγραμμα EPEFE έγινε προσπάθεια να βρεθούν σχέσεις μεταξύ των ιδιοτήτων της βενζίνης και των εκπομπών μέσω εξισώσεων που βασίστηκαν στα συγκεντρωτικά αποτελέσματα. Οι σχέσεις δεν είναι απλές και δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένες ιδιότητες καυσίμων προκειμένου να αντληθούν συντελεστές εκπομπών. Παρόλα αυτά, οι εξισώσεις παρέχουν δυνατότητες στην πρόβλεψη των επιδράσεων των χαρακτηριστικών των καυσίμων στις εκπομπές δεδομένων των τεχνολογιών ελέγχου εκπομπών που χρησιμοποιούνται στα αυτοκίνητα.



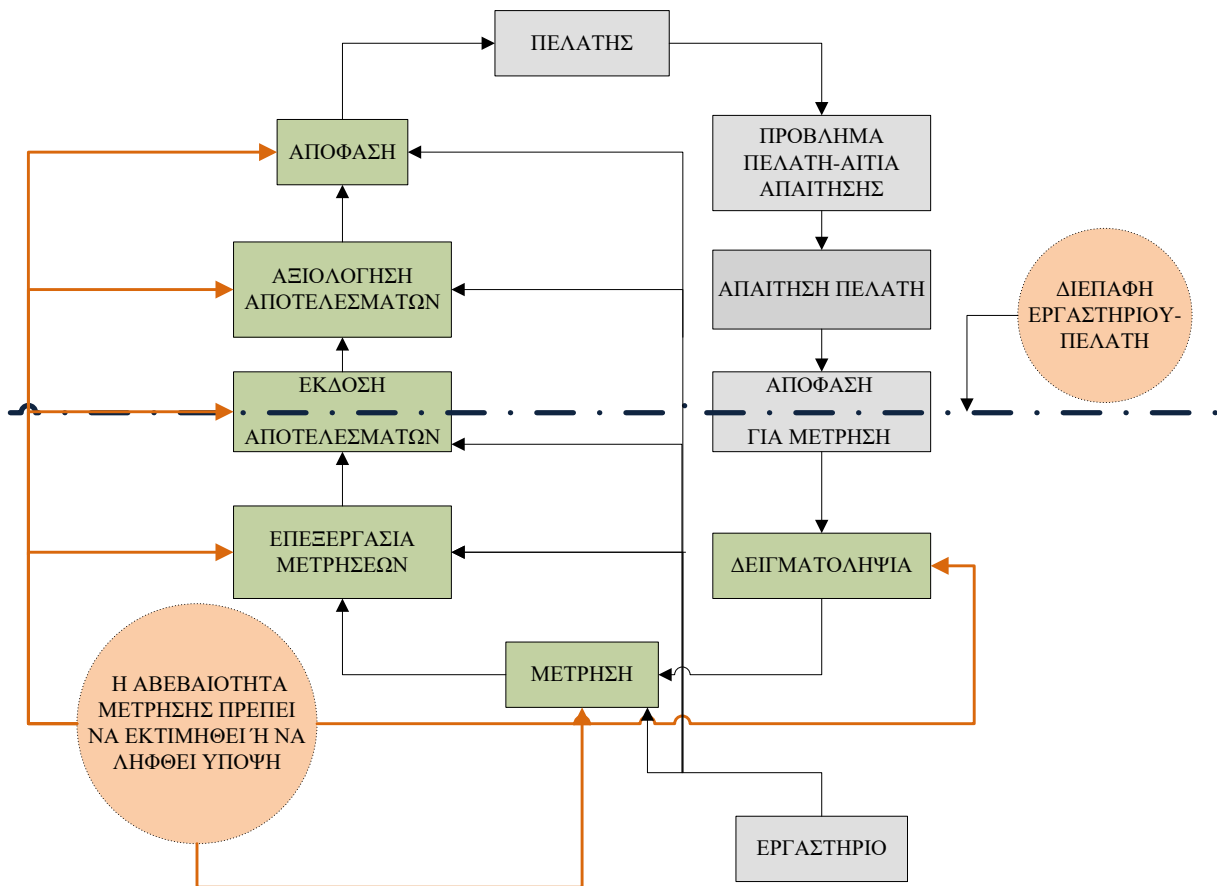
### 3 ΜΕΤΡΗΣΗ – ΣΦΑΛΜΑ – ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ – ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

#### 3.1 Εισαγωγή

Τα εργαστήρια διενεργούν αναλύσεις, δοκιμές και ελέγχους τα αποτελέσματα των οποίων παρέχονται σε κάποιον τρίτο (π.χ. τον πελάτη), ο οποίος θα τα χρησιμοποιήσει για να επιλύσει κάποιο πρόβλημα ή για να καταλήξει σε κάποιο συμπέρασμα

Η έννοια «ποιότητα» σε ένα εργαστήριο δεν είναι κατ' ανάγκη η παροχή αποτελεσμάτων που χαρακτηρίζονται από τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια. Ποιότητα σημαίνει η παροχή εργαστηριακών αποτελεσμάτων που είναι κατάλληλα για τη σκοπούμενη χρήση (fit for purpose) [71].

Η πορεία μιας μέτρησης ξεκινάει από μια απαίτηση, που διατυπώνεται για συγκεκριμένο λόγο από τον πελάτη και τελειώνει με την λήψη μιας απόφασης βάσει των εργαστηριακών αποτελεσμάτων. Σε αυτήν την πορεία υπάρχουν σημαντικά στάδια (πριν την ανάλυση, κατά την ανάλυση και μετά την ανάλυση) όπου η αβεβαιότητα της μέτρησης εμπλέκεται σε μεγάλο βαθμό. Το Σχήμα 3.1 δείχνει τα διάφορα στάδια της πορείας μιας μέτρησης, υποδεικνύοντας τα στάδια όπου η αβεβαιότητα της μέτρησης πρέπει είτε να εκτιμηθεί είτε να ληφθεί υπόψη [72].



Σχήμα 3.1. Στάδια όπου η αβεβαιότητα της μέτρησης πρέπει να εκτιμηθεί ή να ληφθεί υπόψη.

Η αξιολόγηση της «καταλληλότητας για χρήση» μιας μεθόδου δοκιμής είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την εκτίμηση της αβεβαιότητας της μέτρησης η οποία ουσιαστικά χαρακτηρίζει την ποιότητα ενός αποτελέσματος συνυπολογίζοντας τόσο συστηματικά όσο και τυχαία σφάλματα [72].

Τα εργαστήρια που διενεργούν δοκιμές και διακριβώσεις καθώς και άλλοι οργανισμοί που υποστηρίζουν τα εργαστήρια στις δραστηριότητές τους (π.χ. διοργανωτές διεργαστηριακών δοκιμών ικανότητας, παραγωγοί υλικών αναφοράς) πρέπει να εφαρμόζουν συστήματα διαχείρισης ποιότητας, που έχουν ως στόχο την απόδειξη της τεχνικής τους επάρκειας. Η ορθή εφαρμογή ενός τέτοιου συστήματος ποιότητας επιβεβαιώνεται από έναν ανεξάρτητο οργανισμό (φορέα διαπίστευσης).

Τα βασικά πρότυπα με τα οποία οι φορείς διαπίστευσης διεθνώς, διαπιστεύουν εργαστήρια και οργανισμούς είναι:

- ISO/IEC 17025, για τα εργαστήρια δοκιμών και διακριβώσεων [73].
- ISO 15189, για τα ιατρικά εργαστήρια [74].
- ISO/IEC 17043, για τους διοργανωτές διεργαστηριακών δοκιμών ικανότητας [75].
- ISO/IEC 17034, για τους παραγωγούς υλικών αναφοράς [76].

Μια βασική απαίτηση των παραπάνω προτύπων διαπίστευσης είναι η εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων με τη χρήση επιστημονικά τεκμηριωμένης και έγκυρης μεθοδολογίας. Η εκτίμηση αυτή στη πλειονότητα των περιπτώσεων απαιτεί μεταξύ άλλων επεξεργασία εργαστηριακών μετρήσεων.

### 3.2 Μετρήσεις και Όργανα Μετρήσεων

Η μέτρηση είναι το αποτέλεσμα της σύγκρισης μιας φυσικής ιδιότητας ενός αντικειμένου με την αντίστοιχη ενός προτύπου αντικειμένου διαβάζοντας την ένδειξη στο όργανο μέτρησης. Το αποτέλεσμα μιας μέτρησης δεν είναι μονοσήμαντα ορισμένο, αλλά εξαρτάται από πολλές μη ελεγχόμενες επιδράσεις (ικανότητα του μετρολόγου, επίδραση περιβαλλοντικών συνθηκών, ασταθής συμπεριφορά του οργάνου κ.ά.). Η ζητούμενη τιμή μιας μέτρησης είναι η διαμόρφωση μιας ρεαλιστικής άποψης για τη συνάρτηση κατανομής που περιγράφει τη διαδικασία. Επομένως το αποτέλεσμα της μέτρησης αποτελεί μία εκτίμηση της «αληθούς» αλλά άγνωστης τιμής μιας μετρούμενης ποσότητας. Η πιθανή προσέγγιση της μέτρησης θεωρεί ότι τα διάφορα αποτελέσματα αποτελούν δυνητικά συμβάντα μιας τυχαίας πειραματικής διαδικασίας, καθώς δεν μπορούν να ελεγχθούν οι επιρροές που διαμορφώνουν το εκάστοτε αποτέλεσμα [77-79].

Για να απαντηθεί το ερώτημα ποια είναι η πιθανότητα η αληθής τιμή να βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο διάστημα, είναι απαραίτητη η χρήση στατιστικής και πιθανοτήτων.

Η ποιότητα μέτρησης και τα σφάλματα που τη συνοδεύουν σχετίζονται με τη συμπεριφορά συγκεκριμένων μετρητικών διατάξεων και διαδικασιών, σε συγκεκριμένες συνθήκες χρήσης. Ένα όργανο μέτρησης αποτελεί στην πράξη λειτουργικό σύνολο από ένα ή περισσότερα διακριτά στοιχεία (αισθητήρα, μετατροπέα, επεξεργαστή σήματος, στοιχείο απεικόνισης

μέτρησης) με σκοπό την παραγωγή μιας ένδειξης, η οποία είναι συνάρτηση του μετρούμενου φυσικού μεγέθους.

Στον τομέα των μετρήσεων, σε διεθνές επίπεδο χρησιμοποιείται μια τυποποιημένη ορολογία και κωδικοποίηση του χαρακτηρισμού οργάνων, συστημάτων και υλικών μέτρησης. Οι κυριότεροι όροι είναι: όργανο μέτρησης, σύστημα μέτρησης (σύνολο οργάνων συνδεδεμένων μεταξύ τους σε ένα ενιαίο σύνολο), πρωτεύον πρότυπο (έχει την υψηλότερη μετρολογική ποιότητα), διεθνές πρότυπο, εθνικό πρότυπο, πρότυπο αναφοράς (από την τιμή του εξαρτώνται οι πραγματοποιούμενες μετρήσεις), πρότυπο μεταφοράς (χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο για συγκρίσεις μεταξύ προτύπων), μετακινούμενο πρότυπο (προορίζεται για μεταφορά από μια τοποθεσία σε μια άλλη), πρότυπο εργασίας (χρησιμοποιείται σε καθημερινή βάση για τη διακρίβωση ή τον έλεγχο μετρητικών συσκευών ή υλικών αναφοράς) [77, 79].

Τα στατικά (όταν το σήμα είναι στατικό, δηλαδή σταθερό στο χρόνο) χαρακτηριστικά οργάνων μέτρησης αναφέρονται στην τεκμηρίωση που συνοδεύει το όργανο και λαμβάνονται υπόψη, όταν πρόκειται να κριθεί η καταλληλότητα του για μια συγκεκριμένη χρήση. Ο στατικός χαρακτηρισμός ισχύει, μόνο όταν η συσκευή χρησιμοποιείται ικανοποιώντας τις προδιαγραφόμενες τυπικές απαιτήσεις διακρίβωσης. Τα βασικά στατικά χαρακτηριστικά είναι:

- **Ορθότητα:** Αποτελεί μέτρο του «πόσο ορθά μετράει» το όργανο και ορίζεται ως το μισό του διαστήματος που περιέχει την ένδειξη του οργάνου και μέσα στο οποίο αναμένεται να περιέχεται η ορθή τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Η ορθότητα χαρακτηρίζει τη μετρολογική ποιότητα του οργάνου και όχι την ποιότητα μιας συγκεκριμένης μέτρησης.
- **Ανοχή:** Ορίζει το μέγιστο αναμενόμενο σφάλμα στην τιμή μιας μέτρησης ή ακόμα τη μέγιστη επιτρεπτή απόκλιση ενός μεγέθους από μια προδιαγεγραμμένη τιμή.
- **Πιστότητα:** Αποτελεί χαρακτηριστικό ενός οργάνου ή μιας μεθόδου μέτρησης και όχι του αποτελέσματος της μέτρησης. Η πιστότητα περιγράφει ποιοτικά και όχι ποσοτικά τη διασπορά των ενδείξεων ενός οργάνου ή των αποτελεσμάτων μιας διαδικασίας μέτρησης για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.
- **Επαναληψιμότητα (ή πιστότητα επαναληψιμότητας):** Περιγράφει την εγγύτητα των αποτελεσμάτων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, όταν εφαρμόζεται για μια σύντομη χρονική περίοδο ή ίδια τιμή στην είσοδο του οργάνου, διατηρώντας ταυτόχρονα σταθερές τις συνθήκες μέτρησης. Εκφράζεται ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων.
- **Αναπαραγωγιμότητα:** Περιγράφει την εγγύτητα των αποτελεσμάτων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος, αλλά με διαφορετικά όργανα ή με μεταβολές στις συνθήκες μέτρησης. Εκφράζεται ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων.
- **Διακριτική Ικανότητα:** Ορίζεται ως η μικρότερη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μια ανιχνεύσιμη μεταβολή της ένδειξης ενός οργάνου.
- **Εύρος:** Αντιπροσωπεύει την ελάχιστη και τη μέγιστη τιμή του μετρούμενου μεγέθους.
- **Μετατόπιση (ή συστηματικό σφάλμα):** Αντιστοιχεί σε ένα σφάλμα το οποίο υφίσταται σε όλο το εύρος μέτρησης ενός οργάνου.
- **Ολίσθηση:** Περιγράφει την επίδραση της μεταβολής των περιβαλλοντικών συνθηκών τόσο σε μια συγκεκριμένη ένδειξη όσο και στην ευαισθησία ενός οργάνου.

- Γραμμικότητα: Αναφέρεται στη γραμμική μεταβολή της εξόδου ενός οργάνου ως συνάρτηση του μετρούμενου μεγέθους.
- Ευαισθησία: Ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής των ενδείξεων λόγω μεταβολής του μετρούμενου μεγέθους προς τη μεταβολή αυτή του μετρούμενου μεγέθους.
- Υστέρηση: Χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά των οργάνων, η ένδειξη των οποίων για την ίδια τιμή του μετρούμενου μεγέθους είναι διαφορετική, ανάλογα με το αν η μέτρηση εντάσσεται σε μια αλληλουχία σταδιακά αυξανόμενων ή σταδιακά μειούμενων τιμών. Ο έλεγχος της αξιοπιστίας ενός οργάνου μέτρησης μπορεί να γίνει από άλλο όργανο μεγαλύτερης πιστοποιημένης ακρίβειας. Η σύγκριση των μετρήσεων μεταξύ των δύο οργάνων αποκαλύπτει την απόκλιση μετρήσεων [77].

### 3.3 Σφάλματα -Αβεβαιότητα Μετρήσεων

Τις τελευταίες δεκαετίες έγινε επιτακτική η ανάγκη για έναν κοινά αποδεκτό και έγκυρο τρόπο «μέτρησης» της ποιότητας μέτρησης, αφού έχει μεγάλη σημασία τα όργανα όχι μόνο να μετρούν σωστά, αλλά και να είναι γνωστό το πόσο σωστά μετρούν. Το ζητούμενο λοιπόν είναι η αποδοχή ενός ενιαίου μηχανισμού αποτίμησης της ποιότητας μέτρησης, δηλαδή της αβεβαιότητας (uncertainty) [77].

Με τον όρο αβεβαιότητα προσδιορίζεται το εύρος τιμών εκατέρωθεν της μετρούμενης τιμής, μέσα στο οποίο βρίσκεται η «αληθινή» ή «πραγματική» τιμή του μετρούμενου μεγέθους, με μια συγκεκριμένη πιθανότητα (επίπεδο εμπιστοσύνης). Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε μέτρηση, ανεξάρτητα από το πόσο καλά έχει σχεδιαστεί και εκτελεστεί, υπόκειται σε σφάλματα και επομένως το αποτέλεσμα μιας μέτρησης εμπεριέχει κάποιο ποσοστό αβεβαιότητας. Επίσης ένα βασικό πρόβλημα της μετρολογίας είναι η εύρεση της «αληθινής» τιμής του μετρούμενου μεγέθους. Παλαιότερα, η χρήση του όρου ακρίβεια προσδιόριζε τη μέγιστη απόκλιση της μετρούμενης τιμής από την «αληθινή», σαν να ήταν γνωστή η «αληθινή» τιμή. Αντί για αυτό σήμερα προσπαθούμε να προσεγγίσουμε την περιοχή που περιβάλλει την «αληθινή» τιμή με όρους στατιστικής [80].

Μια ποσοτική δήλωση σχετική με οποιοδήποτε μέγεθος, για να είναι πλήρης πρέπει να περιλαμβάνει, το αποτέλεσμα της μέτρησης και μια αναφορά στην αβεβαιότητα που συνοδεύει το αποτέλεσμα αυτό. Το να συμπεριληφθεί η αβεβαιότητα στις πληροφορίες ποσοτικού προσδιορισμού ενός μεγέθους καλύπτει μια διπλή αναγκαιότητα. Αφενός επισημαίνεται στο μετρολόγο η πιθανότητα ύπαρξης σφαλμάτων, επιστώντας την προσοχή του στον πεπερασμένο χαρακτήρα της γνώσης μας για μια συγκεκριμένη ποσότητα, αφετέρου δίνεται μια ποσοτική εκτίμηση του διαστήματος μέσα στο οποίο περιέχεται η αληθής τιμή του μετρούμενου μεγέθους, καθώς και της πιθανότητας να βρίσκεται η αληθής αυτή τιμή σε μια συγκεκριμένη περιοχή του διαστήματος αυτού [77, 78].

Ως σφάλμα ορίζεται η διαφορά ανάμεσα στο αποτέλεσμα μιας μέτρησης και μιας αληθούς τιμής του μετρούμενου μεγέθους. Πρέπει να σημειωθεί ότι είναι δυνατόν να υπάρχουν περισσότερες από μία τιμές συμβατές με τον ορισμό του μετρούμενου μεγέθους και ότι δεν μπορεί να είναι



γνωστή η αληθής τιμή. Δηλαδή το σφάλμα είναι εξ' ορισμού μια αφηρημένη έννοια, που αντιπροσωπεύει τη διαφορά ανάμεσα στη μετρούμενη και την αληθή αλλά άγνωστη τιμή ενός μεγέθους [77].

Τα σφάλματα διακρίνονται σε συστηματικά και τυχαία. Τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται στην κακή βαθμονόμηση ή χρήση των οργάνων, στην παράβλεψη ορισμένων φαινομένων, στον μη απόλυτο έλεγχο των συνθηκών του πειράματος, στον παρατηρητή ή σε άλλα εξωτερικά αίτια. Η αιτία των συστηματικών σφαλμάτων είναι γνωστή, όχι και όμως και η τιμή τους, ενώ υπακούουν σε φυσικούς νόμους.

Τα τυχαία σφάλματα έχουν άγνωστη αιτία και τιμή, δεν υπακούουν σε φυσικούς νόμους, ενώ μελετώνται στη θεωρία σφαλμάτων [78].

Η έννοια του σφάλματος αναφέρεται στην αβεβαιότητα των μετρήσεων την οποία δεν μπορούμε να διορθώσουμε. Ακόμα και αν επαναλάβουμε τις μετρήσεις δεν μπορεί να εξαλειφθεί, μπορεί όμως να οδηγήσει σε μια κατανομή των μετρούμενων μεγεθών που μπορούν να αναλυθούν στατιστικά.

Πρέπει επομένως το σφάλμα να διαφοροποιείται προσεκτικά από την αβεβαιότητα, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποιότητας των γνώσεων που είναι διαθέσιμες για το μετρούμενο μέγεθος. Η αβεβαιότητα της μέτρησης λαμβάνει υπόψη την αβεβαιότητα οργάνου/προτύπου, τη σταθερότητα του υλικού και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Το σφάλμα δεν έχει ιδιαίτερα πρακτική χρησιμότητα, αφού εκφράζει τη διαφορά της αληθούς τιμής, που δεν είναι δυνατόν να είναι γνωστή, από μια μέτρηση, για την αξιοπιστία της οποίας δεν είναι διαθέσιμη καμία ένδειξη. Το σφάλμα αποτελεί μια αφηρημένη έννοια σχετική με ένα σημείο, ενώ η αβεβαιότητα περιγράφει ένα εύρος τιμών [77].

Ιστορικά αναφέρεται ότι, με αφορμή την πολυπλοκότητα και τα προβλήματα στην απόδοση του αποτελέσματος της μέτρησης η Διεθνής Συνέλευση Μέτρων και Σταθμών (International Committee for Weights and Measures, CIPM), που είναι η ανώτατη επιτροπή για θέματα μετρολογίας, το 1978 ζήτησε από το εκτελεστικό της όργανο, το Διεθνές Γραφείο Μέτρων και Σταθμών (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM), να καθορίσει θεμελιώδεις αρχές που αφορούσαν στο πρόβλημα έκφρασης και υπολογισμού της διασποράς των τιμών ενός μετρούμενου μεγέθους (measurand) σε σχέση με την καλύτερη εκτίμησή του. Οι γενικές αρχές διαμορφώθηκαν στη συνέχεια σε μία πρακτική τεχνική οδηγία από την Τεχνική Συμβουλευτική Επιτροπή στη Μετρολογία (Technical Advisory Group TAG 4) του διεθνούς οργανισμού ISO (International Organization for Standardization) σε συνεργασία με το BIPM, το IEC (International Electrotechnical Commission) και το OIML (International Organization of Legal Metrology) και το 1993 εκδόθηκε το “Guide to the expression of uncertainty in measurement” (GUM). Η προσέγγιση GUM παρουσιάζει περιορισμούς στην εφαρμογή της, που σχετίζονται με την γραμμικότητα του μοντέλου μέτρησης, την ισχύ του κεντρικού οριακού θεωρήματος και τον υπολογισμό βαθμών ελευθερίας [78-80].

Η αβεβαιότητα ορίζεται σύμφωνα με τις παραπάνω οδηγίες και σύμφωνα και με το Λεξικό Όρων Μετρολογίας (International Vocabulary of Metrology, VIM), ως παράμετρος συνδεδεμένη με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης, η οποία χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών που θα

μπορούσε εύλογα να αποδοθεί στο μετρούμενο μέγεθος [81]. Η πληροφορία επομένως που είναι διαθέσιμη για το αποτέλεσμα μιας μέτρησης αφορά όχι μόνο στην εκτιμώμενη καλύτερη προσέγγιση της τιμής του μετρούμενου μεγέθους, αλλά και στη διασπορά των πιθανών τιμών που το μέγεθος αυτό θα μπορούσε να έχει, με επίγνωση της αδυναμίας να εντοπιστεί η μία και μοναδική αληθής τιμή [77].

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι ένα αποτέλεσμα μέτρησης μπορεί τελικά να εμπεριέχει μικρό (αλλά άγνωστο) σφάλμα και να χαρακτηρίζεται από μεγάλη αβεβαιότητα, όπως και αντίστροφα, μπορεί να χαρακτηρίζεται από μικρή αβεβαιότητα αλλά στην πραγματικότητα το σφάλμα να είναι μεγάλο. Αυτό που απαιτείται είναι η διατύπωση ενός διαστήματος  $\Delta X$ , μέσα στο οποίο περιέχεται η αληθής τιμή με μια λιγότερο ή περισσότερο σημαντική πιθανότητα  $p$ , αποκαλούμενη πιθανότητα κάλυψης (coverage probability) ή επίπεδο εμπιστοσύνης (confidence level). Για τις συνήθεις κατανομές πιθανοτήτων η επιλογή ενός διαστήματος  $\Delta X$  εκατέρωθεν της αναμενόμενης τιμής  $x_e$ , οδηγεί σε χαμηλά επίπεδα εμπιστοσύνης. Με βάση την μεθοδολογία GUM, εάν επιζητείται μεγαλύτερη πιθανότητα κάλυψης, είναι αναγκαία η αύξηση του διαστήματος, πολλαπλασιάζοντας αντίστοιχα την τυπική αβεβαιότητα  $u(x)$  με ένα συντελεστή κάλυψης  $k$ , η τιμή του οποίου εξαρτάται από το είδος της κατανομής  $f(x)$  και από το επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης. Για κάποιο επιζητούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης  $p$ , ο συντελεστής κάλυψης  $k$  προκύπτει από την κατανομή  $t$ -student για συγκεκριμένο αριθμό βαθμών ελευθερίας  $\nu$ . Το γινόμενο  $U_x = k \cdot u(x)$  ονομάζεται διευρυμένη αβεβαιότητα και το τελικό αποτέλεσμα διατυπώνεται ως  $x_e \pm U_x$  [80]. Στην περίπτωση τεκμηρίωσης της συμμόρφωσης μιας τιμής με προδιαγραφές, είναι απαραίτητος ο καθορισμός ενός εύρους στο οποίο θα εμπεριέχεται ένα μεγάλο ποσοστό (π.χ. 95%) των εξαγομένων αποτελεσμάτων. Το εύρος αυτό είναι απαραίτητο ιδιαίτερα στην περίπτωση λήψης αποφάσεων, που αφορούν την ασφάλεια, την υγεία και τις εμπορικές συναλλαγές. Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας σε έναν απλό προσδιορισμό της τιμής ενός μετρούμενου μεγέθους, σχετίζεται με τον αριθμό των μετρήσεων που έγιναν για τον προσδιορισμό αυτό. Στην περίπτωση μιας πολύπλοκης μέτρησης που κατ' επέκταση αντιπροσωπεύεται από ένα εξίσου πολύπλοκο μετρητικό μοντέλο, η συνεισφορά της κάθε μεταβλητής εισόδου του μοντέλου στον προσδιορισμό του συνολικού αριθμού βαθμών ελευθερίας γίνεται μέσω της σχέσης Welch-Satterthwaite [80]. Η αντιμετώπιση των βαθμών ελευθερίας μιας πολύπλοκης μέτρησης είναι απόρροια της ικανοποίησης των συνθηκών κάτω από τις οποίες ισχύει το Κεντρικό Οριακό Θεώρημα [82]. Σε περίπτωση που η κατανομή που διέπει το αποτέλεσμα της μέτρησης προσεγγίζει την κανονική κατανομή, δηλ. ικανοποιείται το Κεντρικό Οριακό Θεώρημα, αν το επιζητούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης είναι περίπου 95%, τότε ο συντελεστής κάλυψης ισούται με 2.

Πέρα λοιπόν από την πιθανότερη τιμή, απαιτείται η γνώση της τυπικής απόκλισης  $\sigma_x$  των πιθανών τιμών, αλλά και πληροφορίες για το είδος της κατανομής  $f(x)$ , έτσι ώστε να είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η τυπική αβεβαιότητα  $u_x = \sigma_x$  και το διάστημα  $(x_e - k u_x, x_e + k u_x)$ , μέσα στο οποίο περιέχεται η ορθή αλλά άγνωστη τιμή για ένα δεδομένο επίπεδο

εμπιστοσύνης, το οποίο ορίζεται με τη βοήθεια του συντελεστή κάλυψης  $k$ , που εξαρτάται με τη σειρά του από την επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης [80].

### 3.4 Κατηγοριοποίηση Αβεβαιοτήτων

Το αποτέλεσμα μιας μέτρησης πρέπει να συνοδεύεται από την δήλωση της αβεβαιότητας που την χαρακτηρίζει. Η αβεβαιότητα αυτή μπορεί να εκφραστεί είτε ως τυπική απόκλιση της συνάρτησης κατανομής, και αποκαλείται τότε τυπική αβεβαιότητα (standard uncertainty), είτε ως διάστημα στο οποίο περιέχεται η αληθής τιμή, με μια ορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης, και αποκαλείται διευρυμένη αβεβαιότητα (expanded uncertainty).

Τονίζεται ότι η αβεβαιότητα χαρακτηρίζει την ποιότητα μιας μέτρησης και πιο συγκεκριμένα το αποτέλεσμα της. Δεν αφορά άμεσα τα παρατηρούμενα μεγέθη, τα οποία είναι δεδομένα και ανεξάρτητα από τη δυνατότητα του παρατηρητή να τα προσεγγίσει. Η αβεβαιότητα αφορά πάντα μια συγκεκριμένη τιμή, όπως αυτή εκτιμήθηκε κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, σύμφωνα με συγκεκριμένη διαδικασία, και χαρακτηρίζει τη γνώση που διαθέτουμε για το μετρούμενο μέγεθος. Είναι επομένως δυνατόν, ένας διαφορετικός μετρολόγος να δώσει μια άλλη εκτίμηση τόσο για την τιμή του ίδιου μεγέθους όσο και για την αβεβαιότητα που συνοδεύει την τιμή αυτή. Ο υπολογισμός αβεβαιότητας είναι ένας κατάλογος των πιθανών πηγών λάθους με μια εκτίμηση των ορίων αβεβαιότητάς τους και της κατανομής πιθανότητας τους. Είναι πιθανό μερικές συνεισφορές αβεβαιότητας να μην είναι οι ίδιες σε όλη τη διάρκεια της μέτρησης και θα πρέπει να ληφθεί μια απόφαση για την κατάλληλη διακοπή της. Επίσης είναι σημαντικό να δοθεί προτεραιότητα στον υπολογισμό της αβεβαιότητας στην περιοχή του ορίου ή των ορίων των προδιαγραφών δοκιμής.

Η αβεβαιότητα στο αποτέλεσμα μιας μέτρησης εξαρτάται γενικά από πολλές συνιστώσες, οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο είδη ανάλογα με τον τρόπο υπολογισμού τους: οι αβεβαιότητες τύπου A, που υπολογίζονται με στατιστικές μεθόδους, και οι αβεβαιότητες τύπου B, που υπολογίζονται με άλλα μέσα εκτός στατιστικής.

Οι αβεβαιότητες τύπου A προκύπτουν από τη μεταβλητότητα (variance) ή την τυπική απόκλιση (standard deviation) και τους βαθμούς ελευθερίας του αποτελέσματος, ενώ είναι συχνά απαραίτητη και η γνώση της συνδιακύμανσης (covariance). Οι αβεβαιότητες τύπου B, παρά το ότι δεν προκύπτουν απευθείας από κάποια στατιστική επεξεργασία, οφείλουν να παρουσιάζονται με όρους τυπικής αβεβαιότητας. Η τυπική αβεβαιότητα μπορεί να θεωρηθεί ως προσέγγιση της αντίστοιχης μεταβλητότητας, η ύπαρξη της οποίας υφίσταται ως υπόθεση. Η τελική συνδυασμένη αβεβαιότητα (combined uncertainty,  $u_c$ ) προκύπτει από το συνδυασμό όλων των επιμέρους συνιστωσών, εκφραζόμενων με τη μορφή τυπικών αποκλίσεων [83-85].

Υπογραμμίζεται επίσης ότι η εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων με τη χρήση επιστημονικά τεκμηριωμένης και έγκυρης μεθοδολογίας, αποτελεί βασική απαίτηση προτύπων όπως το ISO/IEC 17025, για τα εργαστήρια δοκιμών και διακριβώσεων, το ISO/IEC 17043, για τους διοργανωτές διεργασηριακών δοκιμών ικανότητας και άλλων προτύπων, που αφορούν την διαπίστευση εργαστηρίων και οργανισμών σε διεθνές επίπεδο. Επίσης η συχνότητα διακρίβωσης

ενός οργάνου ή προτύπου επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες και η πρακτική που εφαρμόζεται ως προς την συχνότητα διακρίβωσης, ακολουθεί το πρότυπο ISO 10012 [86].

### 3.5 Εκτίμηση και Υπολογισμός Αβεβαιότητας

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας τύπου A γίνεται με συγκέντρωση αποτελεσμάτων από μια σειρά μετρήσεων και επομένως περιλαμβάνει τα τυχαία σφάλματα. Η στατιστική εκτίμηση της τυπικής απόκλισης αναφέρεται και σαν τυπική αβεβαιότητα τύπου A. Η εκτίμηση της αβεβαιότητας τύπου B περιλαμβάνει τις αβεβαιότητες τις προερχόμενες από τα συστηματικά σφάλματα.

Ο υπολογισμός της βασίζεται κυρίως σε:

- δεδομένα από πιστοποιητικά διακρίβωσης,
- στοιχεία προηγούμενων μετρήσεων,
- προδιαγραφές του κατασκευαστή του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού,
- εμπειρία από τη χρήση ή γενική γνώση της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων των σχετικών υλικών και του εξοπλισμού μετρήσεων και οποιαδήποτε άλλη σχετική πληροφορία,
- αβεβαιότητες που αναφέρονται σε δεδομένα αναφοράς όπως λαμβάνονται από εξωτερικές πηγές (π.χ. εγχειρίδια).

Τα σφάλματα που συνεισφέρουν στην αβεβαιότητα καλούνται πηγές ή παράγοντες αβεβαιότητας. Αυτά μπορεί να είναι:

- ατελής καθορισμός της μετρούμενης ποσότητας,
- μη αντιπροσωπευτική δειγματοληψία,
- παρεμποδίσεις και επιδράσεις υποστρώματος,
- ανεπαρκής γνώση των περιβαλλοντικών συνθηκών ή ανεπαρκής μέτρηση τους,
- συγκεκριμένη προτίμηση στην ανάγνωση αναλογικών οργάνων,
- όρια βαθμονόμησης και διακριτότητας του οργάνου,
- μη ακριβείς τιμές των προτύπων μέτρησης και των υλικών αναφοράς,
- μη ακριβείς τιμές των σταθερών και άλλων παραμέτρων που λαμβάνονται από εξωτερικές πηγές και χρησιμοποιούνται στον αλγόριθμο εξαγωγής δεδομένων,
- προσεγγίσεις και υποθέσεις στη μέθοδο μέτρησης και στην διαδικασία,
- μεταβολές σε επαναληπτικές παρατηρήσεις της μετρούμενης ποσότητας κάτω από ταυτόσημες συνθήκες.

Για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

- Προσδιορίζεται η μετρούμενη ποσότητα και, εάν είναι δυνατό, η μαθηματική σχέση μεταξύ των  $n$  παραγόντων που δημιουργούν αβεβαιότητα και της μετρούμενης ποσότητας:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3.1)$$

- Προσδιορίζονται όλες οι διορθώσεις που πρέπει να εφαρμοστούν στα αποτελέσματα της μέτρησης για τις συγκεκριμένες συνθήκες της μέτρησης.
- Προσδιορίζονται και καταγράφονται οι πιθανοί παράγοντες αβεβαιότητας.

➤ Ποσοτικοποιούνται οι παράγοντες που εισάγουν αβεβαιότητα.

### 3.5.1 Αβεβαιότητα από Συστηματικά Σφάλματα

Για την αβεβαιότητα από συστηματικά σφάλματα (αβεβαιότητα τύπου Β) καταγράφονται οι σημαντικοί παράγοντες που εισάγουν συστηματικά σφάλματα. Διερευνάται προηγούμενη πειραματική πρακτική ή θεωρία σαν βάση για τον προσδιορισμό της αβεβαιότητας στους παράγοντες που εισάγουν συστηματικά σφάλματα. Είναι πιθανό ότι η συνεισφορά ορισμένων παραγόντων δεν είναι ίδια για όλη την περιοχή μέτρησης, οπότε αυτό λαμβάνεται υπόψη.

Ο υπολογισμός της τυπικής αβεβαιότητας για κάθε συστηματικό παράγοντα αβεβαιότητας, προκύπτει από την εξίσωση (3.2) για ορθογώνια κατανομή:

$$u(q) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (3.2)$$

όπου  $a$  η τιμή του εύρους των ανοχών που αναφέρεται για παράδειγμα σε πιστοποιητικά διακριβώσεων και σε πιστοποιητικά υλικών αναφοράς ως αριθμός.

Δεδομένα τα οποία παραμένουν σταθερά κατά τη μεταβολή άλλων παραμέτρων (π.χ. θερμοκρασία, χρόνου, κτλ.), υπακούουν στην ορθογώνια κατανομή σύμφωνα με τη θεωρία της στατιστικής (π.χ. αβεβαιότητα από πιστοποιητικά διακρίβωσης), ή την εξίσωση (3.3) για τριγωνική κατανομή:

$$u(q) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (3.3)$$

Δεδομένα των οποίων η τιμή μεταβάλλεται εξαιτίας άλλων παραμέτρων (π.χ. αν η θερμοκρασία αυξάνεται και επηρεάζει χαρακτηριστικό του εξοπλισμού) υπακούουν στην τριγωνική κατανομή.

### 3.5.2 Αβεβαιότητα από Τυχαία Σφάλματα

Για την αβεβαιότητα από τυχαία σφάλματα (αβεβαιότητα τύπου Α), χρησιμοποιείται η προηγούμενη γνώση και εκτελούνται πειραματικές μετρήσεις και υπολογισμοί, για να προσδιοριστεί εάν οι τυχαίοι παράγοντες αβεβαιότητας είναι σημαντικοί, συγκρινόμενοι με την επίδραση των συστηματικών παραγόντων αβεβαιότητας.

Διενεργούνται επαναλαμβανόμενες ( $n$ ) μετρήσεις και υπολογίζεται ο μέσος όρος ( $\bar{q}$ ) από την εξίσωση (3.4):

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j \quad (3.4)$$

Υπολογίζεται η τυπική αβεβαιότητα των τυχαίων παραγόντων από την εξίσωση προσδιορισμού της τυπικής απόκλισης από την εξίσωση (3.5):

$$s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (3.5)$$

Γίνεται στατιστική διόρθωση της τιμής της τυπικής απόκλισης από την εξίσωση (3.6), όπου προκύπτει η τυπική στατιστική αβεβαιότητα τύπου A:

$$u(q) = \frac{s(\bar{q})}{\sqrt{n}} \quad (3.6)$$

Υπολογίζεται η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα  $u_c(q)$  για τους ανεξάρτητους παράγοντες αβεβαιότητας, εάν δεν υπάρχει κυρίαρχος παράγοντας, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3.7):

$$u_c(q) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot u(q_i)^2} \quad (3.7)$$

Όπου  $c_i$ , είναι η μερική παράγωγος  $\frac{\theta f}{\theta x_i}$ , ή ένας γνωστός συντελεστής ευαισθησίας.

### 3.5.3 Συνδυασμένη και Διευρυμένη Αβεβαιότητα

Αφού συγκεντρωθούν το  $u(q)$  της αβεβαιότητας τύπου A (έστω  $u(q)_A$ ) και το ή τα  $u(q)$  της αβεβαιότητας τύπου B (έστω  $u(q)_{B1}, u(q)_{B2}$ ) εφ' όσον τα συστηματικά σφάλματα είναι περισσότερα από ένα, τότε χρησιμοποιείται ο τύπος (3.7a) για τη συνδυασμένη αβεβαιότητα:

$$u_c(q) = \sqrt{(c_1 \cdot u(q)_A)^2 + (c_1 \cdot u(q)_{B1})^2 + (c_1 \cdot u(q)_{B2})^2} \quad (3.7a)$$

Όπου  $c_1, c_2, c_3 = 1$ . Μόνο αν υπάρχουν πληροφορίες από τη βιβλιογραφία θεωρούνται οι παράγοντες αυτοί διάφοροι από τη μονάδα.

Υπολογίζεται η διευρυμένη αβεβαιότητα  $U$  από την εξίσωση (3.8). Στην έκφραση του αποτελέσματος της διευρυμένης αβεβαιότητας πρέπει να αποφεύγεται η χρήση πλεονάζοντος αριθμού σημαντικών ψηφίων.



$$U = k \cdot u_c(q) \quad (3.8)$$

Όταν χρησιμοποιηθεί συντελεστής κάλυψης  $k = 2$ , παρέχεται ένα επίπεδο εμπιστοσύνης περίπου 95%. Για επίπεδο εμπιστοσύνης περίπου 99.7%, ο συντελεστής κάλυψης είναι  $k = 3$ . Εάν δεν υπάρχει συγκεκριμένη απαίτηση συνήθως λαμβάνεται συντελεστής κάλυψης  $k = 2$ . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα πιστοποιητικά εκφράζονται με την διευρυμένη αβεβαιότητα για διάστημα εμπιστοσύνης 95% (δηλαδή  $k = 2$ ), εκτός εάν απαιτείται διαφορετικός συντελεστής κάλυψης.

Σε περίπτωση που υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία από διεργαστηριακές συγκρίσεις, αυτά χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της μεθόδου υπολογισμού της αβεβαιότητας.

Σε περίπτωση που μεταβληθούν δεδομένα του υπολογισμού της αβεβαιότητας, π.χ. νέα αποτελέσματα διακρίβωσης, ο υπολογισμός επαναλαμβάνεται. Επίσης, οι μετρήσεις επαναλαμβάνονται σε τακτά καθορισμένα χρονικά διαστήματα, καθώς με την πάροδο του χρόνου ενδέχεται να έχει μεταβληθεί η επίδραση των τυχαίων παραγόντων στην συνολική αβεβαιότητα [87, 88].

### 3.6 Επικύρωση Μεθόδων Μέτρησης

Σημαντική πηγή πληροφορίας για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων αποτελεί η επικύρωση των χρησιμοποιούμενων μεθόδων. Ο όρος επικύρωση μεθόδου αναφέρεται στη διαδικασία αξιολόγησης της καταλληλότητας μιας μεθόδου μέτρησης, για το σκοπό για τον οποίο χρησιμοποιείται και στην ποσοτική εκτίμηση των επιδόσεων της. Η επικύρωση αποσκοπεί στον προσδιορισμό ορισμένων παραμέτρων, οι οποίες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον υπολογισμό αβεβαιοτήτων στο αποτέλεσμα.

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO/IEC 17025, το εργαστήριο δοκιμών πρέπει να επικυρώνει τις μεθόδους που σχεδιάζει και αναπτύσσει το ίδιο, τις πρότυπες μεθόδους που χρησιμοποιούνται εκτός του πεδίου για το οποίο έχουν αναπτυχθεί, καθώς και τις τροποποιημένες πρότυπες μεθόδους, ώστε να επιβεβαιώνεται ότι οι μέθοδοι είναι κατάλληλες για τη συγκεκριμένη χρήση. Το εργαστήριο πρέπει να καταχωρεί τα αποτελέσματα, τη διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την επικύρωση και μια δήλωση κατά πόσον η μέθοδος είναι κατάλληλη για τη σκοπούμενη χρήση [89].

Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμοί και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά την επικύρωση μεθόδων μέτρησης.

Υλικό αναφοράς (Reference Material, RM): υλικό ή ουσία του οποίου μία ή περισσότερες ιδιότητες είναι επαρκώς ομογενοποιημένες, σταθερές και καθορισμένες, έτσι ώστε αυτό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διακρίβωση ενός οργάνου, την αξιολόγηση μιας μεθόδου ή την απόδοση τιμών σε υλικά.

Πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (Certified Reference Material, CRM): υλικό αναφοράς, που συνοδεύεται από πιστοποιητικό και του οποίου μία ή περισσότερες ιδιότητες είναι

πιστοποιημένες μέσω μιας διαδικασίας που παρέχει ιχνηλασιμότητά σε εθνικό ή διεθνές πρότυπο και συνοδεύεται από μια αβεβαιότητα σε ένα δηλωμένο επίπεδο εμπιστοσύνης.

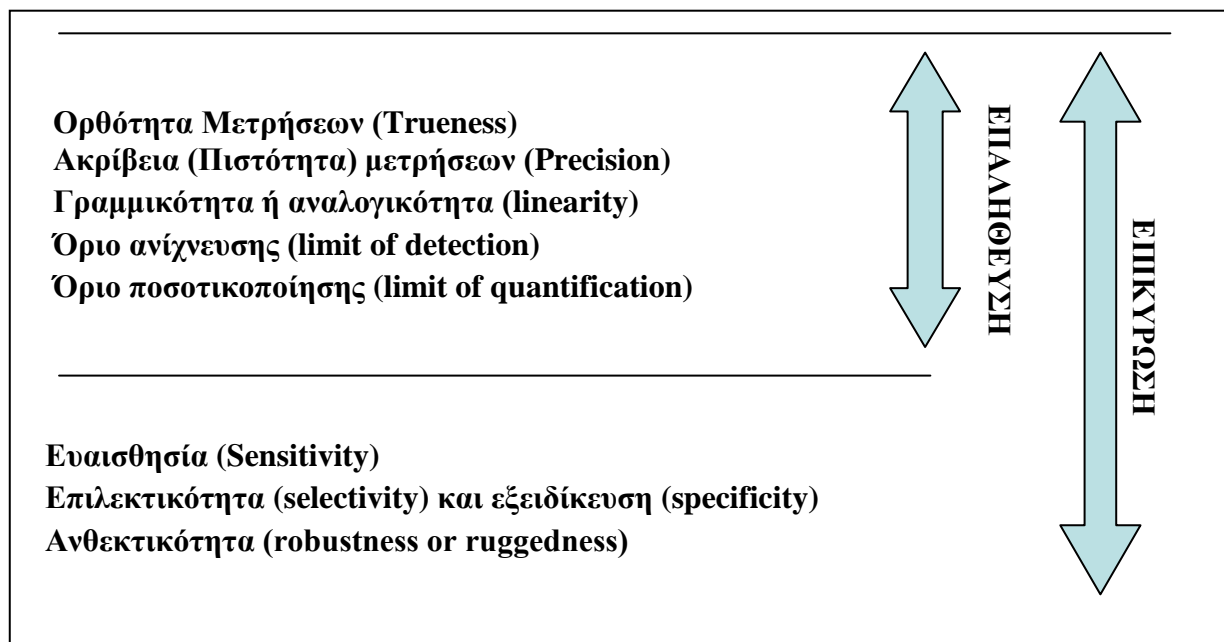
Στο Σχήμα 3.2 περιγράφονται οι παράμετροι που πρέπει να καθορισθούν για την επαλήθευση και επικύρωση σε μεθόδους μετρήσεων.

- **Ορθότητα (Trueness-Measurement Accuracy):** Είναι η συμφωνία μεταξύ μιας μέσης τιμής λαμβανόμενη από μεγάλο αριθμό επαναλαμβανόμενων πειραμάτων και μιας αποδεκτής τιμής αναφοράς.

Εάν υπάρχουν διαθέσιμα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς, επιλέγονται τουλάχιστον τρία σημεία (χαμηλές, μεσαίες και υψηλές συγκεντρώσεις) στο εύρος εφαρμογής της μεθόδου και γίνονται πολλαπλές μετρήσεις σε αυτά υπό συνθήκες επαναληψιμότητας (αριθμός μετρήσεων  $n > 10$ ). Στις περιπτώσεις που δεν υπάρχουν αρκετά διαθέσιμα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς διαφορετικών συγκεντρώσεων ή το κόστος είναι μεγάλο, για τον υπολογισμό της ορθότητας χρησιμοποιείται το πυκνότερο υπάρχον πιστοποιημένο υλικό αναφοράς σε διάφορες αραιώσεις με σκοπό τη διενέργεια πειραμάτων ανάκτησης.

Η ορθότητα μπορεί να υπολογιστεί μέσω:

- της επαναληψιμότητας με χρήση CRM,
- της σύγκρισης της μεθόδου με άλλη επίσημη μέθοδο,
- της συμμετοχής του εργαστηρίου σε διεργαστηριακές συγκρίσεις.



Σχήμα 3.2. Παράμετροι Επαλήθευσης / Επικύρωσης Μεθόδου

Για να είναι αποδεκτή η ορθότητα της μεθόδου με χρήση CRM θα πρέπει να ικανοποιεί τη σχέση:

$$|C_m - C_{CRM}| \leq U_{\Delta} \quad (3.9)$$



Όπου:  $C_m$  είναι ο μέσος όρος των μετρούμενων τιμών,  
 $C_{CRM}$  είναι η πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς και  
 $U_{\Delta}$  είναι η διευρυμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής  
(για διάστημα εμπιστοσύνης 95% περίπου).

Η διευρυμένη αβεβαιότητα ( $U_{\Delta}$ ) υπολογίζεται ως εξής:

$$U_{\Delta} = 2 \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} = 2 \sqrt{\left(\frac{SD}{\sqrt{n}}\right)^2 + u_{CRM}^2} \quad (3.10)$$

όπου:  $u_m$  είναι η αβεβαιότητα του αποτελέσματος της μέτρησης,  
 $u_{CRM}$  είναι η τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς,  
 $SD$  είναι η τυπική απόκλιση των μετρήσεων και  
 $n$  είναι ο αριθμός των μετρήσεων.

Για τον υπολογισμό της επαναληψιμότητας επιλέγονται περιοχές στο εύρος εφαρμογής της μεθόδου (χαμηλές, μεσαίες και υψηλές) και γίνονται μετρήσεις (αριθμός μετρήσεων  $n > 10$ ) χρησιμοποιώντας CRM, δείγματα ελέγχου ποιότητας. Γίνεται υπολογισμός της τυπικής απόκλισης ( $SD$ ) των αποτελεσμάτων των μετρήσεων και ακολούθως προσδιορίζονται η επαναληψιμότητα ( $r$ ) και η σχετική τυπική απόκλιση ( $RSD$ ).

Η τυπική απόκλιση δίνεται από τον τύπο:

$$SD_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad (3.11)$$

όπου:  $x_i$  είναι οι πειραματικές τιμές  
 $\bar{x}$  είναι η μέση πειραματική τιμή των μετρήσεων  
 $n$  είναι ο αριθμός των μετρήσεων ( $n > 10$ )

Το όριο επαναληψιμότητας ( $r_l$ ) δίνεται από τον τύπο:

$$r_l = 2,8 SD_r \quad (3.12)$$

και η σχετική τυπική απόκλιση ( $RSD$ ) δίνεται από τον τύπο:

$$RSD_r \% = \frac{100 \cdot SD_r}{\bar{x}} \quad (3.13)$$

Ως κριτήρια για την αξιολόγηση της υπολογισθείσας επαναληψιμότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα εξής:

α) βιβλιογραφικά δεδομένα για την συγκεκριμένη μέθοδο,

β) η εμπειρία του εργαστηρίου από τη συστηματική εφαρμογή της μεθόδου.

Η αναπαραγωγιμότητα ( $R$ ) εκφράζεται ως τυπική απόκλιση, η οποία προκύπτει από την επανάληψη της ανάλυσης σε μεταβαλλόμενες συνθήκες.

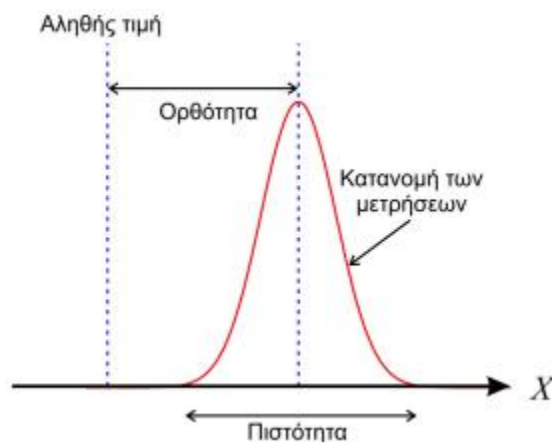
Ο υπολογισμός της γίνεται όπως και παραπάνω.

$$R = 2,8 SD_R \quad (3.14)$$

$$RSD_R \% = \frac{100 \cdot SD_R}{\bar{x}} \quad (3.15)$$

➤ Ακρίβεια (πιστότητα) μετρήσεων (Precision): εκφράζει τη διασπορά των τιμών γύρω από μια μέση τιμή και ποσοτικοποιείται μέσω υπολογισμού αναπαραγωγιμότητας και επαναληψιμότητας.

Το Σχήμα 3.3 δείχνει τη διαφορά μεταξύ ορθότητας και πιστότητας μετρήσεων, ενώ το Σχήμα 3.4 την σχηματική απεικόνιση βελτίωσης ορθότητας και πιστότητας μέσω της μείωσης συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων.

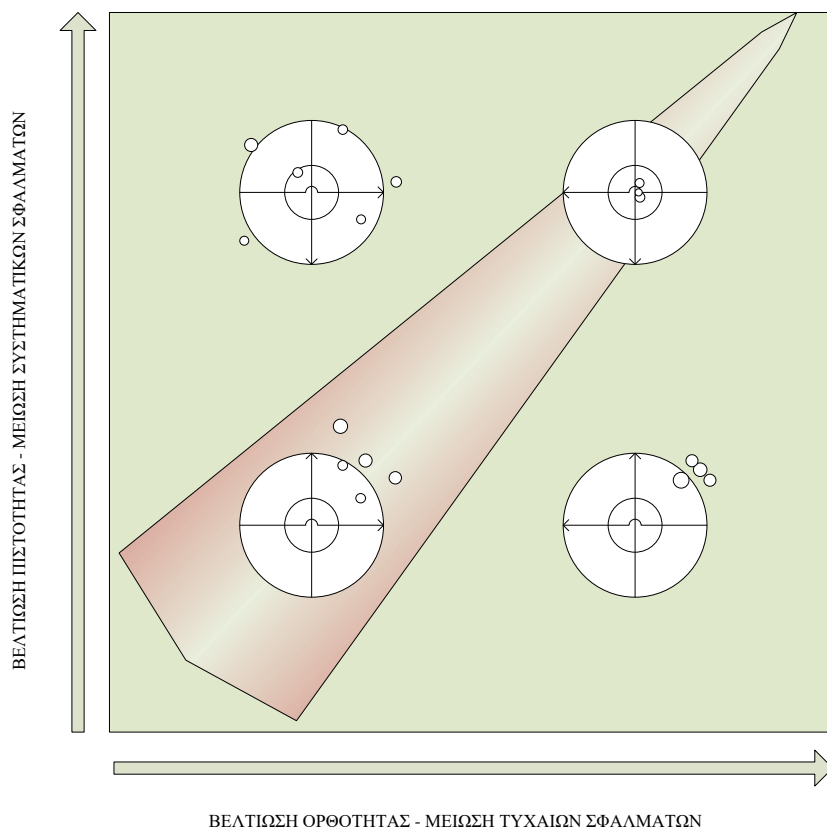


**Σχήμα 3.3.** Σχηματική απεικόνιση της διαφοράς μεταξύ ορθότητας και πιστότητας

➤ Γραμμικότητα-Καμπύλη αναφοράς (Linearity and Calibration Curve): είναι η ικανότητα της μεθόδου να παρουσιάζει καλή γραμμικότητα (αναλογικότητα) σε όλο το εύρος συγκέντρωσης ενός συστατικού.

➤ Η γραμμικότητα προσδιορίζεται κατά τη μέτρηση δειγμάτων με συγκέντρωση που καλύπτουν όλο το εύρος μετρήσεων της μεθόδου. Τα αποτελέσματα χρησιμεύουν για την κατασκευή μιας καμπύλης αναφοράς για τη συγκέντρωση της μετρούμενης ουσίας χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Είναι χρήσιμη εφόσον η μέθοδος παρουσιάζει γραμμικότητα για ένα συγκεκριμένο εύρος αλλά δεν είναι απόλυτη απαίτηση.

Χρησιμοποιούνται πρότυπα δείγματα τουλάχιστον έξι (6) συγκεντρώσεων σε όλο το εύρος και ενός τυφλού (κατά προτίμηση τα δείγματα δεν πρέπει να προκύπτουν από αραιώσεις του ίδιου αρχικού). Σχεδιάζεται η καμπύλη ελαχίστων τετραγώνων και υπολογίζεται ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ ).



**Σχήμα 3.4.** Σχηματική απεικόνιση βελτίωσης ορθότητας και πιστότητας μετρήσεων

- Όριο ανίχνευσης (limit of detection,  $LoD$ ): Το όριο ανίχνευσης προσδιορίζεται με συνεχόμενη ανάλυση ενός τυφλού δείγματος και είναι η συγκέντρωση της ουσίας που ισοδυναμεί με τη μέση τιμή του τυφλού δείγματος συν το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης ( $LoD = \bar{x} + 10 \cdot SD_0$ ).

Η τιμή του τυφλού είναι πιθανό να διαφέρει για διαφορετικούς τύπους δειγμάτων. Απαιτούνται τουλάχιστον 10 επαναλήψεις των μετρήσεων και προσδιορισμός της τυπικής τους απόκλισης  $SD$ .

Για τις αναλύσεις που εμφανίζουν γραμμικότητα όριο ανίχνευσης προκύπτει από την εξίσωση:

$$LoD = \frac{3,3 \cdot SD}{b} \quad (3.16)$$

όπου:  $SD$  είναι: η τυπική απόκλιση των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων

$b$  είναι η κλίση της καμπύλης αναφοράς.

Στις περιπτώσεις που οι μετρήσεις του τυφλού δίνουν μηδενικά αποτελέσματα οπότε δεν μπορεί να υπολογιστεί η τυπική απόκλιση χρησιμοποιείται δείγμα πολύ χαμηλής συγκέντρωσης (εμβολιασμένο ή αραιωμένο)

- Όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantitation,  $LoQ$ ): Είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση της μετρούμενης ποσότητας που μπορεί να προσδιοριστεί με ένα αποδεκτό επίπεδο αβεβαιότητας.

Καθορίζεται χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο υλικό για την ανάλυση (πρότυπο ή δείγμα) π.χ. είναι συνήθως το χαμηλότερο σημείο στην καμπύλη βαθμονόμησης (εκτός από το τυφλό). Η τιμή του ισούται με την τιμή του τυφλού δείγματος (ή δείγματος χαμηλής συγκέντρωσης) συν το δεκαπλάσιο της τυπικής απόκλισης ( $LoQ = \bar{x} + 10 \cdot SDo$ ). Απαιτούνται τουλάχιστον 10 επαναλήψεις των μετρήσεων. Εναλλακτικά ο προσδιορισμός του ορίου ποσοτικοποίησης μπορεί να γίνει με τη χρήση τουλάχιστον τριών δειγμάτων με συγκεντρώσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Κάθε δείγμα μετριέται τουλάχιστον 10 φορές και υπολογίζεται η προκύπτουσα τυπική απόκλιση. Ακολουθώς κατασκευάζεται διάγραμμα δύο άξονων στο οποίο ο άξονας  $xx'$  εμφανίζει τιμές συγκεντρώσεων και ο άξονας  $yy'$  εμφανίζει τιμές τυπικής απόκλισης. Υπολογίζεται με τη βοήθεια της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων εξίσωση πρώτης τάξης της μορφής  $y = a \cdot x + b$  και προσδιορίζεται η τιμή της τυπικής απόκλισης ( $SDo$ ) για μηδενική συγκέντρωση ( $y = \beta$ ). Το όριο ποσοτικοποίησης τελικά προκύπτει από την εξίσωση 3.17:

$$LoQ = 3 \cdot SDo \quad (3.17)$$

Σε κάθε περίπτωση το υπολογιζόμενο όριο ποσοτικοποίησης θα πρέπει να επαληθευτεί με πραγματικό δείγμα και να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα.

- Ευαισθησία (Sensitivity): Είναι η ικανότητα της μεθόδου να ανιχνεύει μικρές μεταβολές στη συγκέντρωση της ουσίας μέσα σε δεδομένο υπόστρωμα. Αντιπροσωπεύεται από την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης.
- Επιλεκτικότητα (selectivity) και εξειδίκευση (specificity): Είναι η ικανότητα της μεθόδου να προσδιορίζει ουσίες, χωρίς να επηρεάζεται από άλλες ουσίες, και παρεμβολές. Χρησιμοποιούνται στρατηγικές για την άρση τυχόν παρεμποδίσεων από άλλες ουσίες ή από το μητρικό υλικό και συνδυάζονται αναλυτικές μέθοδοι και διαδικασίες για επίτευξη επαρκούς εξειδίκευσης.
- Ανθεκτικότητα (robustness or ruggedness): Εκφράζει την ικανότητα της μεθόδου να δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα κάτω από προσχεδιασμένες μεταβολές των πειραματικών συνθηκών. Η ανθεκτικότητα αξιολογείται από το εργαστήριο που αναπτύσσει μια μέθοδο, εισάγοντας μικρές διακυμάνσεις στη διαδικασία και εκτιμώντας την επιρροή στην απόδοση (ορθότητα και ακρίβεια) της μεθόδου.

## 4 ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ

### 4.1 Εισαγωγή

Η ποιότητα της βενζίνης και του ντίζελ που χρησιμοποιούνται στις οδικές μεταφορές και η διατήρηση των ιδιοτήτων τους εντός προδιαγραφών, αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επίτευξη σημαντικών οφελών για την υγεία και το περιβάλλον [90].

Ο εντοπισμός τυχόν εκτροπών των καυσίμων από τις προδιαγραφές, δεν είναι απλή υπόθεση, αφού υπάρχουν οι περιπτώσεις επιμολύνσεων (χαμηλές συγκεντρώσεις ανάμιξης) και τα καύσιμα που αναμιγνύονται, περιλαμβάνουν σε αρκετές περιπτώσεις παρόμοιες χημικές ενώσεις στη σύστασή τους.

Για τον προσδιορισμό των μεταβολών στη σύσταση των καυσίμων και τον έλεγχο των αντίστοιχων προδιαγραφών, χρησιμοποιούνται μετρήσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων, χρωματογραφικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι. Ένα επιπλέον εργαλείο στην προσπάθεια εντοπισμού εκτροπών των καυσίμων από τις προδιαγραφές, είναι ο σχεδιασμός συλλογής κατάλληλης μήτρας δειγμάτων και η στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων αναλυτικών μεθόδων [91-96].

### 4.2 Εντοπισμός Επιμόλυνσης με τη Μέθοδο EN ISO 3405

Στο τέταρτο κεφάλαιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, κύριος σκοπός ήταν η διερεύνηση της πρότυπης μεθόδου ατμοσφαιρικής απόσταξης EN ISO 3405 (ισοδύναμη της κλασικής ASTM D86), ως προς τον εντοπισμό μικρών ποσοστών (έως 5% κ.ό.) ντίζελ κίνησης στη βενζίνη. Η πρότυπη μέθοδος απόσταξης EN ISO 3405 είναι η μέθοδος, που καθορίζει το πρότυπο EN 228, ως μέθοδο ελέγχου των προδιαγραφών της βενζίνης. Οι συσκευές απόσταξης, που χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια ποιοτικού ελέγχου καυσίμων, είναι στις περισσότερες περιπτώσεις αυτόματες συσκευές, με κατάλληλο προγραμματισμό ανάλογα με την κατηγορία καυσίμου που πρόκειται να αναλυθεί (βενζίνη, ντίζελ κίνησης κ.ά.). Για το λόγο αυτό, οι επαναλαμβανόμενες αποστάξεις, που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής σειράς, έγιναν σε αυτόματη συσκευή [31, 1].

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των υδρογονανθράκων επηρεάζουν τη συμπεριφορά κατά την αποθήκευση και χρήση τους, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για διαλύτες και καύσιμα. Το εύρος των σημείων ζέσεως των υδρογονανθράκων δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη σύστασή τους, ενώ ο ρυθμός εξάτμισης παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές πολλών διαλυτών. Σε ορισμένα από τα χαρακτηριστικά απόσταξης έχουν τεθεί όρια προδιαγραφών για τα περισσότερα προϊόντα απόσταξης πετρελαίου, με στόχο τον έλεγχο της τελικής συμπεριφοράς τους, τυχόν τάσεις για σχηματισμό εκρηκτικών μιγμάτων αέρα-ατμών και τον έλεγχο των εκπομπών πτητικών οργανικών συστατικών (VOCs) [31].

Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν μια απλή αμόλυβδη βενζίνη και ένα ντίζελ κίνησης. Τα δύο καύσιμα ήταν σύμφωνα με τις προδιαγραφές που θέτουν τα αντίστοιχα πρότυπα (EN 228

για τη βενζίνη και EN 590 για το ντήζελ κίνησης) [1, 2]. Οι βασικές ιδιότητες της βενζίνης και του ντήζελ κίνησης περιγράφονται στους Πίνακες 4.1 και 4.2. Το ντήζελ κίνησης προστέθηκε στην αμόλυβδη βενζίνη σε ποσοστό 1, 2, 3, 4 και 5% κ.ό. και έτσι παρασκευάστηκαν πέντε μίγματα βενζίνης-ντήζελ, με σκοπό να γίνει προσομοίωση περιπτώσεων επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά.

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 και καταγράφηκαν τα σημεία απόσταξης. Κάθε δείγμα μετρήθηκε πέντε φορές σε αυτόματη συσκευή απόσταξης, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά προγράμματα κατάλληλα για απόσταξη βενζίνης με σκοπό τον έλεγχο των ορίων επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου. Έτσι για κάθε δείγμα έγιναν συνολικά δέκα μετρήσεις και σχεδιάστηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες απόσταξης.

**Πίνακας 4.1.** Βασικές ιδιότητες αμόλυβδης βενζίνης

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή	Όρια EN 228		Μέθοδος
			ελάχιστο	μέγιστο	
Ερευνητικός Αριθ.Οκτανίου, RON		95,5	95		EN ISO 5164
Αριθμός Οκτανίου Κινητήρα, MON		85,2	85		EN ISO 5163
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	742	720	775	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	6		10	EN ISO 20846
Περιεκτικότητα σε: - Ολεφίνες - Αρωματικά	% (κ.ό.)	10,9 31,8		18 35	EN 14517
Βενζόλιο	% (κ.ό.)	0,71		1	EN 14517
Ολικό Οξυγόνο	% (κ.β.)	1,43		2,7	EN 14517
Οξυγονούχα Συστατικά MTBE TAME	% (κ.ό.)	2,7 3,5		15 15	EN 14517
Τάση Ατμών Reid (VP)	kPa	78,4	50	80	EN 13016-1
Απόσταξη					EN ISO 3405
% Εξάτμιση στους 70 °C, E70	% (κ.ό.)	29,2	22	50	
% Εξάτμιση στους 100 °C, E100	% (κ.ό.)	59,7	46	71	
% Εξάτμιση στους 150 °C, E150	% (κ.ό.)	90,9	75		
Αρχικό Σημείο Ζέσεως (ΑΣΖ)	°C	36,0			
T10	°C	52,5			
T50	°C	88,8			
T90	°C	148,3			
T95	°C	162,6			
Τελικό Σημείο Ζέσεως (Τ.Σ.Ζ.)	°C	183,1		210	
Σχόλιο: προέλευση δείγματος ΕΛΠΕ ΒΕΑ					

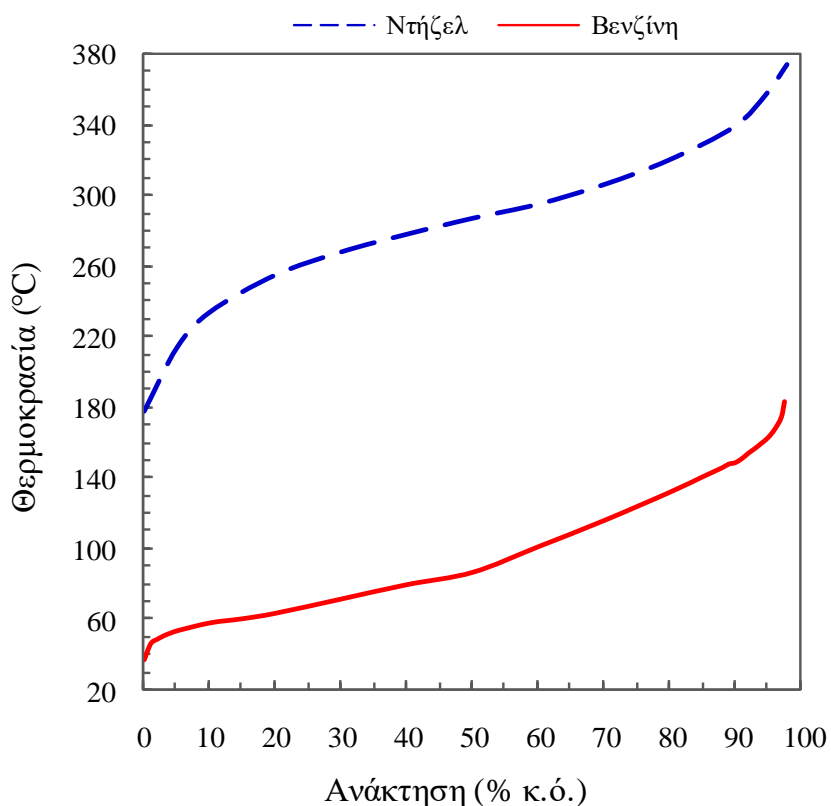
Στο τέλος της κάθε απόσταξης μετρήθηκε το υπόλειμμα της απόσταξης ως ποσοστό % κ.ό. του αρχικού δείγματος. Το υπόλειμμα της απόσταξης (μέγιστο όριο 2% κ.ό.) και το Τ.Σ.Ζ. (μέγιστο όριο 210 °C) χαρακτηρίζουν την πτητικότητα ουράς στην καμπύλη απόσταξης, η οποία περιλαμβάνει τα συστατικά της βενζίνης με τα πιο υψηλά σημεία ζέσεως. Ο προσδιορισμός του υπολείμματος ως ποσοστό % κ.ό. γίνεται ως εξής: στον κλασματήρα της απόσταξης, που περιέχει το υπόλειμμα με τους πυρήνες βρασμού, προστίθενται 5 ml τολουολίου (η ποσότητα του τολουολίου μετριέται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml). Το υπόλειμμα με τον διαλύτη μεταγγίζεται από τον κλασματήρα στον ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml και η διαφορά του όγκου που καταγράφεται αφαιρώντας τα αρχικά 5 ml του τολουολίου, δίνει τον όγκο του υπολείμματος της απόσταξης. Από την περιγραφή είναι φανερή η ύπαρξη απωλειών κατά τη διαδικασία μέτρησης. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί την απουσία ορίων επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας για το υπόλειμμα της απόσταξης [31,32].

**Πίνακας 4.2.** Βασικές ιδιότητες ντήζελ κίνησης

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή	Όρια EN590		Μέθοδος
			ελάχιστο	μέγιστο	
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	828	820	845	EN ISO 12185
Κινηματικό Ιξώδες στους 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,2	2	4,5	EN ISO 3104
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	7,8		10	EN ISO 20846
Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	2,1		11	EN 12916
Απόσταξη	°C				EN ISO 3405
% Ανάκτηση στους 250 °C	% (κ.ό.)	28,6	65		
% Ανάκτηση στους 350 °C	% (κ.ό.)	93,2		85	
Αρχικό Σημείο Ζέσεως (Α.Σ.Ζ.)	°C	178			
T10	°C	234			
T50	°C	287			
T90	°C	339			
T95	°C	358		360	
Τελικό Σημείο Ζέσεως (Τ.Σ.Ζ.)	°C	374			
Δείκτης Κετανίου		59,0	46		
Σημείο Ανάφλεξης	°C	68	55		EN ISO 2719
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	°C	-2			EN 116
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	200		200	EN ISO 12937
Σχόλιο: προέλευση δείγματος ΕΛΠΕ ΒΕΑ					

Η καμπύλες απόσταξης της απλής αμόλυβδης βενζίνης και του ντήζελ κίνησης φαίνονται στο Σχήμα 4.1.

Το Τ.Σ.Ζ. για τη βενζίνη μετρήθηκε στους 183 °C με τυπική απόκλιση 2,1% και κατά μέσο όρο το υπόλειμμα 1% κ.ό. με τυπική απόκλιση μετρήσεων 0,05%. Η υπό εξέταση βενζίνη με βάση τα χαρακτηριστικά απόσταξης εντάσσεται στην C/C1 κλάση πτητικότητας του προτύπου EN 228 που αντιστοιχεί στις βενζίνες χειμερινής περιόδου για την Ελλάδα. Όπως στην περίπτωση της βενζίνης, που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης, έγιναν 10 αποστάξεις σε κάθε μίγμα βενζίνης-ντήζελ χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά προγράμματα κατάλληλα για βενζίνες σε αυτόματη συσκευή απόσταξης.

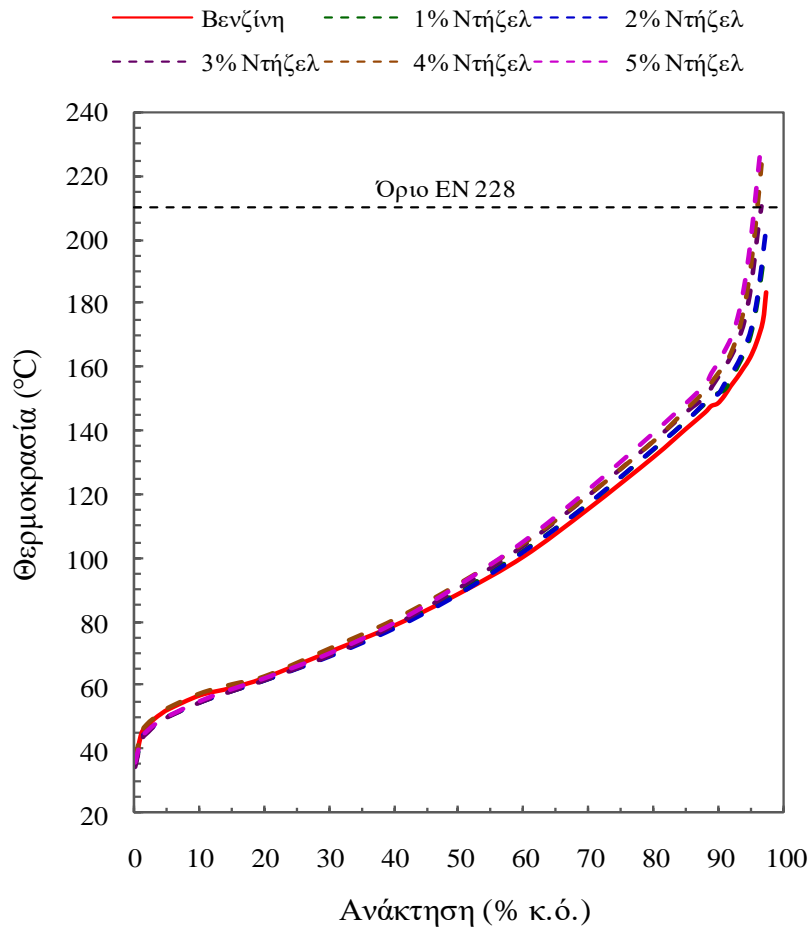


**Σχήμα 4.1.** Καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων βενζίνης και ντήζελ

Οι μεταβολές της καμπύλης απόσταξης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Είναι εμφανές ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ντήζελ στη βενζίνη, η πτητικότητα ουράς μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες και μετά από ένα σημείο το καύσιμο παύει να βρίσκεται εντός προδιαγραφής σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Η προδιαγραφή που θέτει το καύσιμο εκτός προδιαγραφής είναι το Τ.Σ.Ζ.. Το μίγμα με 3% ντήζελ έχει Τ.Σ.Ζ. 210 °C, που είναι το μέγιστο επιτρεπτό όριο. Τα μίγματα βενζίνης που περιέχουν 4 και 5% ντήζελ έχουν Τ.Σ.Ζ. υψηλότερο από τους 210 °C με το δεύτερο να έχει Τ.Σ.Ζ. στους 230 °C.



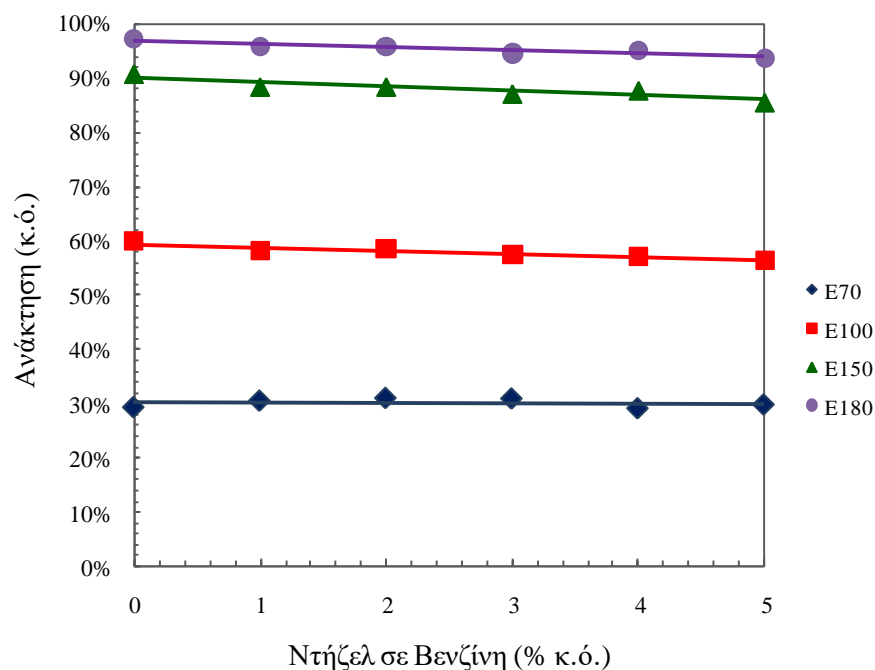
Το Σχήμα 4.3. δείχνει πως η προσθήκη του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη επηρεάζει τα ποσοστά εξάτμισης E70, E100, E150 και E180. Είναι εμφανές ότι η πτητικότητα ουράς (E180, η θερμοκρασία 180 °C είναι ουσιαστικά το Τ.Σ.Ζ. αν ληφθεί υπόψη το αντίστοιχο όριο επαναληψιμότητας, που είναι 3,33 °C) είναι εκείνη που κυρίως επηρεάζεται με την αύξηση της προσθήκης του ντήζελ. Η ποσοστιαία εξάτμιση του μίγματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ντήζελ. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς τα βαρύτερα συστατικά του ντήζελ κάνουν το καύσιμο λιγότερο πτητικό, κάτι που μετριέται με την μικρότερη εξάτμιση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Λαμβάνοντας υπόψη τα ποσοστά εξάτμισης E70, E100, E150 και E180 (το τελευταίο δεν συμπεριλαμβάνεται στο πρότυπο EN 228) η αλλαγή στην κλίση του γραφήματος εξάτμισης με την προσθήκη του ντήζελ είναι αμελητέα στην περίπτωση των E70 και E100 αλλά εμφανής στις περιπτώσεις των E150 και E180.



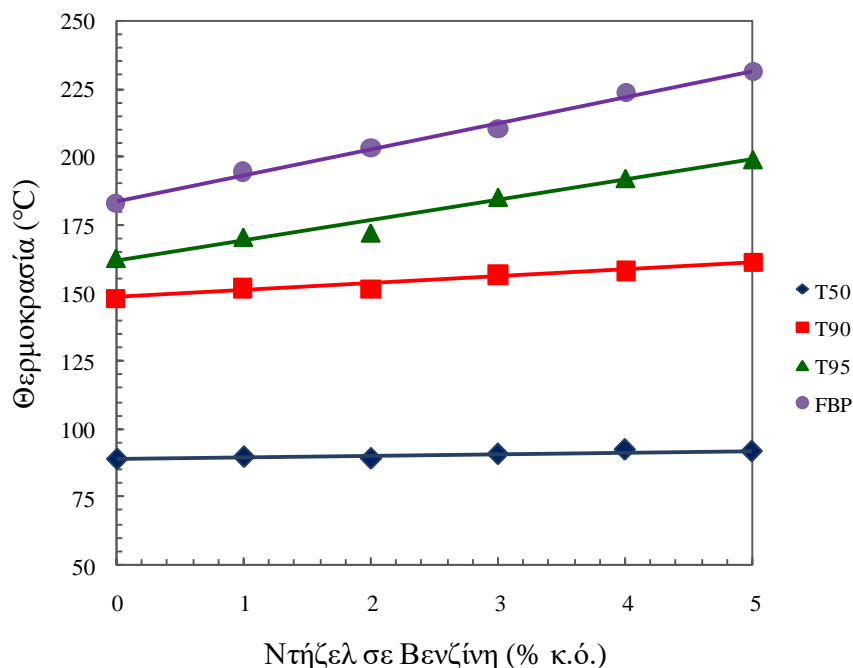
Σχήμα 4.2. Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ

Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ντήζελ στο μίγμα, τόσο λιγότερο πτητικό γίνεται το καύσιμο και η μείωση αυτή καταγράφεται στο κλάσμα του καυσίμου που εξατμίζεται προς το τέλος της απόσταξης. Στην περίπτωση συγκεκριμένων θερμοκρασιών στις οποίες εξατμίζονται κλάσματα του καυσίμου (για παράδειγμα η θερμοκρασία T50 είναι εκείνη στην οποία έχει εξατμισθεί το 50% κ.ό. του καυσίμου), η εικόνα του γραφήματος μεταβολών με την προσθήκη του ντήζελ παρουσιάζει αντίθετη μορφή από αυτή του γραφήματος των κλασμάτων εξατμίσης E70, E100, E150 και E180. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του ντήζελ στη βενζίνη τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία στην οποία εξατμίζεται κλάσμα του καυσίμου. Το Σχήμα 4.4. δείχνει την μεταβολή των T50, T90, T95 και T.Σ.Ζ. με την αύξηση της συγκέντρωσης του ντήζελ.

Η μεταβολή είναι αμελητέα έως ελάχιστα διακριτή για τις θερμοκρασίες T50 και T90 αντίστοιχα ενώ είναι εμφανής η μεταβολή στις θερμοκρασίες T95 και στο T.Σ.Ζ.



Σχήμα 4.3. E70, E100, E150, και E180 για μίγματα βενζίνης-ντήζελ

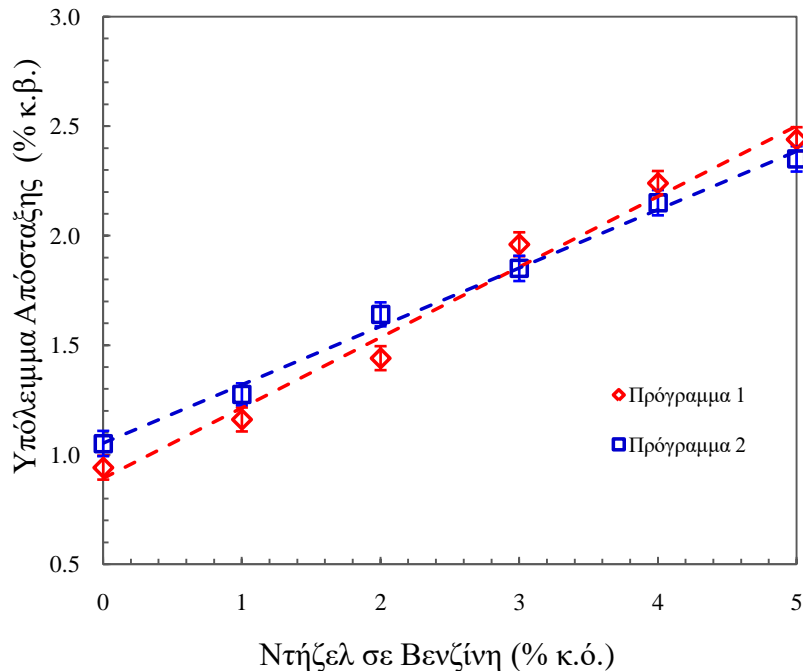


**Σχήμα 4.4.** T50, T90, T95, και FBP για μίγματα βενζίνης-ντήζελ

Δεν σημειώθηκε εκτροπή από τις προδιαγραφές για τα χαρακτηριστικά E70, E100, E150 που αφορούν βενζίνη της πτητικότητας C/C1 σύμφωνα με το πρότυπο EN228. Ως προς το Τ.Σ.Ζ. και σύμφωνα με το πρότυπο EN 228 η μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία είναι οι 210 °C. Σημειώνεται ότι τα όρια ακρίβειας για το Τ.Σ.Ζ. είναι αρκετά υψηλά (3,9 °C είναι το όριο επαναληψιμότητας σε χειροκίνητη συσκευή απόσταξης ενώ 3,33 °C για την αυτόματη συσκευή και 7,2 °C και 6,78 °C αντίστοιχα για την αναπαραγωγιμότητα). Σε σχέση με το υπόλειμμα απόσταξης τόσο η μέθοδος EN ISO 3405 όσο και η κλασική μέθοδος ASTM D86 δεν δίνουν όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας. Το πρότυπο EN 228 θέτει μέγιστη αποδεκτή τιμή για το υπόλειμμα της βενζίνης το 2% κ.ό..

Το υπόλειμμα της απόσταξης όπως καταγράφηκε μετά το τέλος της απόσταξης φαίνεται στο Σχήμα 4.5. Υπάρχει εμφανής αύξηση του υπολείμματος με την αύξηση της συγκέντρωσης του ντήζελ στη βενζίνη και στις δύο περιπτώσεις προγραμμάτων αυτόματης απόσταξης, που έγιναν οι μετρήσεις. Το υπόλειμμα απόσταξης στα μίγματα που περιείχαν 4 και 5% κ.ό. ντήζελ κίνησης ήταν εκτός της προδιαγραφής του 2% κ.ό..

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων φαίνεται ότι για μια βενζίνη με Τ.Σ.Ζ. στους 183 °C, η προσθήκη του ντήζελ κίνησης σε συγκέντρωση μέχρι 3% κ.ό. δεν ήταν δυνατό να εντοπισθεί με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, καθώς το καύσιμο συνέχισε να βρίσκεται εντός των ορίων προδιαγραφών που ορίζει το πρότυπο EN 228.



**Σχήμα 4.5.** Υπόλειμμα απόσταξης EN ISO 3405 για μίγματα βενζίνης-ντήζελ

Η παρατήρηση αυτή δημιούργησε την ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου με διαφορετικά καύσιμα βάσης, με στόχο τον εντοπισμό των βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη. Επίσης το γεγονός ότι οι μετρήσεις όγκου, που έγιναν για την παρασκευή των μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ, έχουν μικρότερη ακρίβεια από τις μετρήσεις μάζας, οδήγησαν στο να επαναληφθεί η διαδικασία σε επόμενη πειραματική ενότητα με μίγματα βενζίνης-ντήζελ στα οποία οι συγκεντρώσεις ανάμιξης θα είναι κατά μάζα.

#### 4.3 Εντοπισμός Επιμόλυνσης με τη Νέα Μέθοδο

Σε συνέχιση της πειραματικής διαδικασίας και αφού έγινε αρχικά προσπάθεια εντοπισμού των επιμολύνσεων της βενζίνης με ντήζελ κίνησης μέσω της μεθόδου EN ISO 3405, χρησιμοποιήθηκε μια νέα μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού του βαρέος υπολείμματος της βενζίνης, που βασίζεται σε εξάτμιση του καυσίμου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και για καθορισμένη χρονική διάρκεια.

Σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται συνδυασμοί διαφορετικών μεθόδων και τεχνικών οδηγιών ώστε να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα για την ποιότητα του καυσίμου. Στην περίπτωση της παρακολούθησης της ποιότητας της βενζίνης και του ντήζελ κίνησης εφαρμόζονται μέθοδοι δοκιμών στο χώρο των πρατηρίων υγρών καυσίμων (επιτόπιοι έλεγχοι) και στα εργαστήρια ποιοτικού ελέγχου καυσίμων, με στόχο τον έγκαιρο εντοπισμό τυχόν εκτροπών και τις απαραίτητες διορθωτικές ενέργειες [97-100].

Με δεδομένα τα χαρακτηριστικά σημεία απόσταξης της βενζίνης και του ντήζελ κίνησης και τις αντίστοιχες προδιαγραφές, δοκιμάστηκε σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων βενζίνης στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών μια νέα μέθοδος (N.M.) προσδιορισμού του βαρέος υπολείμματος της βενζίνης. Η νέα μέθοδος χρησιμοποιεί εξοπλισμό της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού ανθρακούχου υπολείμματος Ramsbottom, EN ISO 4262 (αντίστοιχη της ASTM D524), αλλά διαφορετικές συνθήκες από αυτές που καθορίζονται στη μέθοδο [101, 102].

#### 4.3.1 Νέα Μέθοδος

Σε όλα τα δείγματα, στα δύο καύσιμα βάσης και τα μίγματα βενζίνης-ντήζελ, που υποβλήθηκαν σε αποστάξεις και προσδιορίστηκε το αντίστοιχο υπόλειμμα, εφαρμόστηκε η N.M., με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό του βαρέος υπολείμματος των καυσίμων. Ακολουθεί αναφορά του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε και περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που εφαρμόστηκε ανά δείγμα.

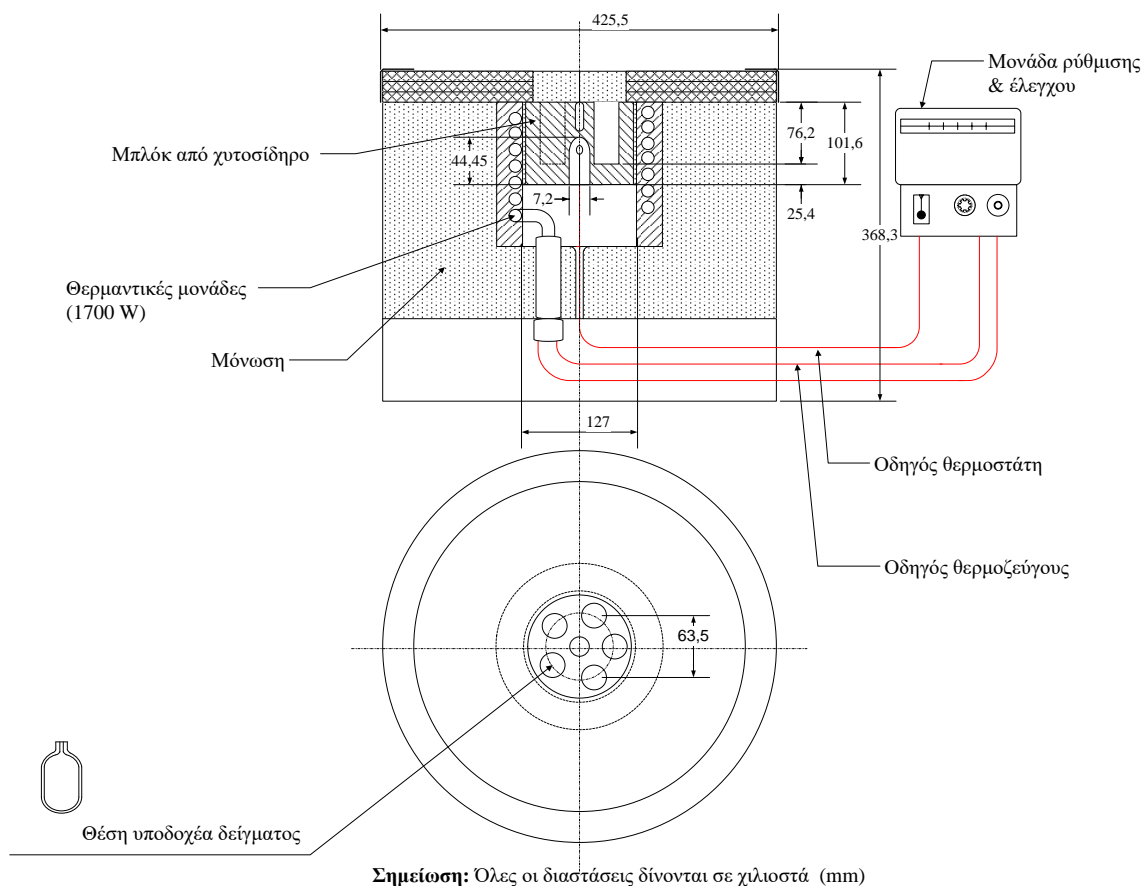
##### 4.3.1.1 Όργανα και Συσκευές Νέας Μεθόδου

- Διακριβωμένος ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας τύπου Mettler-Toledo μέγιστου μετρούμενου βάρους 220 g με διακριτική ικανότητα 0,0001 g.  
Η ακρίβεια του ζυγού ελέγχεται με διακριβωμένο πρότυπο βάρος του 1 g του οίκου Kern.
- Γυάλινα φιαλίδια χωρητικότητας 8 ml περίπου, με τριχοειδές άνοιγμα, που χρησιμοποιούνται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 4262.
- Σύριγγες χωρητικότητας 5 ή 10 ml, κατάλληλες για οργανικούς διαλύτες.
- Συσκευή θέρμανσης, θερμοστατούμενο μπλοκ τεσσάρων θέσεων της εταιρείας Stanhope-Seta, διακριβωμένο, που χρησιμοποιείται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 4262, με διακριτική ικανότητα 5 °C. Η θερμοκρασία της συσκευής θέρμανσης ρυθμίζεται στους 220 °C.
- Ξηραντήρας (για την τοποθέτηση του φιαλιδίου με το υπόλειμμα)
- Καταψύκτης (για την ψύξη του δείγματος πριν τη ζύγιση). Η θερμοκρασία της κατάψυξης ελέγχεται με διακριβωμένο θερμόμετρο και είναι στους -18 °C.

Στα Σχήματα 4.6. και 4.7. φαίνονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά της συσκευής θέρμανσης, που χρησιμοποιείται στη νέα μέθοδο. και του γυάλινου υποδοχέα δείγματος αντίστοιχα.

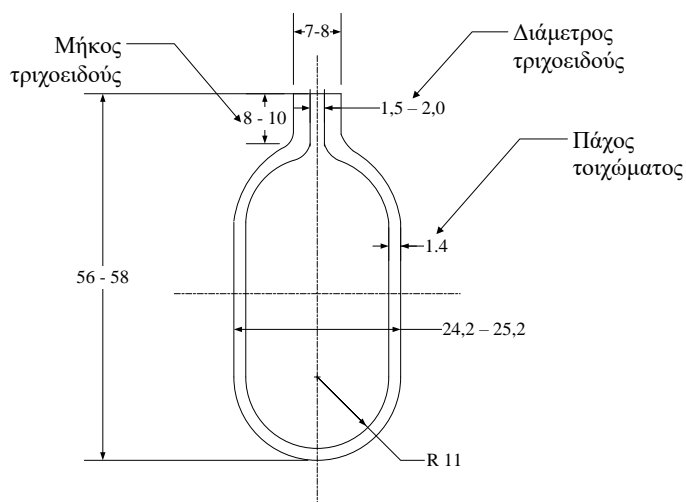
##### 4.3.1.2 Πειραματική Διαδικασία Νέας Μεθόδου

Σύμφωνα με τη νέα μέθοδο, το υπόλειμμα της βενζίνης προσδιορίζεται κατά μάζα αφού το δείγμα έχει εξατμιστεί, μετά από θέρμανση σε θερμοστατούμενο μπλοκ για συγκεκριμένο χρόνο. Η συσκευή θέρμανσης είναι αυτή που χρησιμοποιείται στην πρότυπη μέθοδο Ramsbottom προσδιορισμού του ανθρακούχου υπολείμματος και είναι τοποθετημένη σε απαγωγό εξοπλισμένο με το απαραίτητο σύστημα πυρόσβεσης.



**Σχήμα 4.6.** Χαρακτηριστικά συσκευής θέρμανσης.

Το βαρύ υπόλειμμα του δείγματος προσδιορίζεται μετά από θέρμανση για 20 min στους 220 °C. Η θερμοκρασία επιλέχθηκε έτσι ώστε να είναι πάνω από το όριο των 210 °C, για το Τ.Σ.Ζ. της βενζίνης που θέτει το πρότυπο EN 228 και πάνω από το αντίστοιχο όριο αναπαραγωγιμότητας με βάση την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 (7,2 °C). Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιείται είναι μικρότερη από 4 ml, αλλά το ακριβές βάρος του μετράται στον εργαστηριακό διακριβωμένο ζυγό ( $2,90 \pm 0,45$  g). Ο υποδοχέας του δείγματος που χρησιμοποιείται, είναι ένα μικρό γυάλινο φιαλίδιο με στενό λαιμό, της πρότυπης μεθόδου Ramsbottom. Ο στενός λαιμός του υποδοχέα δείγματος δεν επιτρέπει στο καύσιμο να υπερχειλίσει και αποτρέπει την απώλεια του δείγματος. Η στάθμη του καυσίμου μέσα στο δοχείο είναι χαμηλή και ως εκ τούτου προβλήματα υπερχειλίσης κατά την εξάτμιση λόγω αυξημένου όγκου εξαλείφονται. Το καύσιμο μεταφέρεται στον υποδοχέα δείγματος με τη χρήση κατάλληλης σύριγγας (γυάλινης ή πλαστικής μιας χρήσης, κατάλληλης για οργανικούς διαλύτες).



**Σημείωση:** Όλες οι διαστάσεις δίνονται σε χιλιοστά (mm)

**Σχήμα 4.7.** Γυάλινος υποδοχέας δείγματος

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες του καυσίμου από εξάτμιση κατά την ζύγιση, το δείγμα βενζίνης έχει προηγουμένως ψυχθεί στους  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Μετά το τέλος του χρόνου θέρμανσης, ο γυάλινος υποδοχέας με το υπόλειμμα αφαιρείται από την συσκευή θέρμανσης, αφήνεται σε ξηραντήρα για να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίζεται. Όσον αφορά στις ζυγίσεις, οι μετρήσεις που λαμβάνουν χώρα είναι η ζύγιση του υποδοχέα, του υποδοχέα με το δείγμα και του υποδοχέα με το υπόλειμμα. Η ποσότητα του δείγματος και το υπόλειμμα υπολογίζεται αφαιρώντας τη μάζα του υποδοχέα από τη μάζα του υποδοχέα με το δείγμα και του υποδοχέα με το υπόλειμμα αντίστοιχα. Το βαρύ υπόλειμμα προσδιορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (4.1):

$$r = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (4.1)$$

όπου:  $r$  είναι το υπόλειμμα (% κ.β.)

$m_1$  είναι η μάζα του υποδοχέα (g)

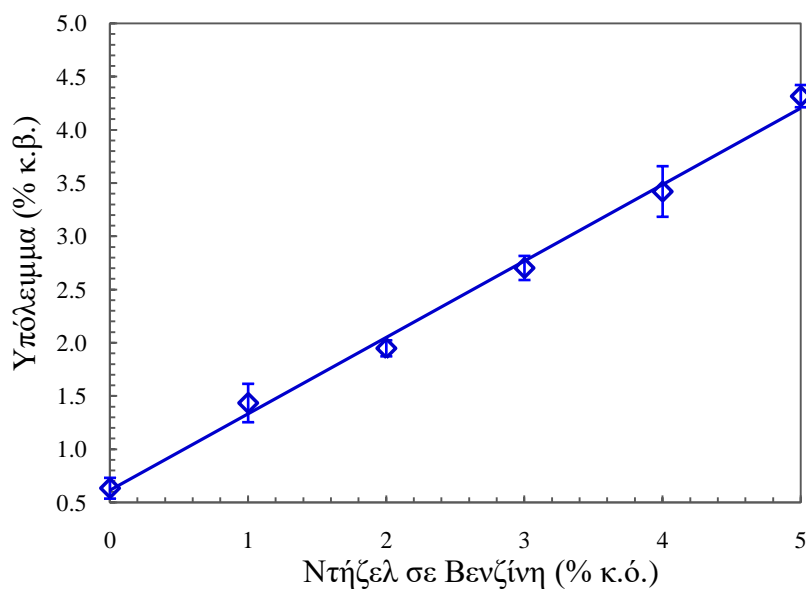
$m_2$  είναι η μάζα του υποδοχέα + τη μάζα του δείγματος (g)

$m_3$  είναι η μάζα του υποδοχέα + τη μάζα του υπολείμματος (g)

#### 4.3.2 Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Νέα Μέθοδο

Με βάση την Ν.Μ. όπως περιγράφηκε παραπάνω και με τις συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασία θέρμανσης  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , χρόνος θέρμανσης 20 min), προσδιορίστηκε το βαρύ υπόλειμμα των καυσίμων βάσης και των μιγμάτων βενζίνης-ντίζελ που είχαν παρασκευαστεί

για τις μετρήσεις με την μέθοδο EN ISO 3405. Σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκε το υπόλειμμα με πέντε επαναλαμβανόμενες μετρήσεις. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τη βενζίνη και τα μίγματα βενζίνης-ντήζελ φαίνονται στο Σχήμα 4.8. Όπως μπορεί κανείς εύκολα να δει, το βαρύ υπόλειμμα που μετρήθηκε μετά την εξάτμιση της βενζίνης στους 220 °C και για τον καθορισμένο χρόνο των 20 λεπτών, αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη. Σημειώνεται ότι το μίγμα βενζίνης που περιέχει 2% κ.ό. ντήζελ κίνησης, έχει μέσο όρο υπολείμματος 1,95% κ.β.. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στο όριο 2% κ.ό., που θέτει το πρότυπο EN 228 για το υπόλειμμα απόσταξης της βενζίνης. Σημειώνεται επίσης ότι το % κ.β. ποσοστό του υπολείμματος παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση με την συγκέντρωση του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη. Μία ουσιαστική παράμετρος στην εφαρμογή της N.M. προσδιορισμού του υπολείμματος είναι και ο προσδιορισμός της μάζας ή του ποσοστού % κ.β. του ντήζελ που εξατμίζεται μετά από θέρμανση για 20 min στους 220 °C. Για το σκοπό αυτό έγιναν πέντε επαναλαμβανόμενες μετρήσεις με τη N.M. για το ντήζελ κίνησης και το ποσοστό που παρέμεινε στο φιαλίδιο ήταν 92,5% κ.β. με τυπική απόκλιση 0,7%. Το ποσοστό του ντήζελ κίνησης που εξατμίσθηκε (7,5% κ.β.) είναι σε συμφωνία με τα χαρακτηριστικά απόσταξης του καυσίμου που καταγράφηκαν με τη μέθοδο EN ISO 3405, καθώς στους 234 °C είχε εξατμισθεί το 10% του ντήζελ (Πίνακας 4.1).



**Σχήμα 4.8.** Υπόλειμμα μιγμάτων ντήζελ-βενζίνης με τη νέα μέθοδο

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις φαίνεται ότι η N.M. δείχνει ικανή να εντοπίζει επιμολύνσεις της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά, όπως του ντήζελ κίνησης. Στο σημείο αυτό κρίθηκε αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση των συνθηκών της N.M. αλλά και η διερεύνηση του βαρέος



υπολείμματος της βενζίνης μέσω απόσταξης με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 και μέσω εξάτμισης με τη Ν.Μ..

#### 4.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η προσθήκη του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη επηρεάζει τα χαρακτηριστικά απόσταξης του αρχικού δείγματος.
- Η προσθήκη του ντήζελ κίνησης (έως 5% κ.ό.) στη βενζίνη επηρεάζει κυρίως την πτητικότητα ουράς του καυσίμου. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε αύξηση στις θερμοκρασίες Τ.Σ.Ζ., T95 και T90.
- Το ποσοστό ανάκτησης E70 δεν επηρεάζεται λόγω προσθήκης του ντήζελ, ενώ μικρή μείωση παρατηρήθηκε στα E100 και E150 παραμένοντας εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών, που θέτει το πρότυπο EN 228.
- Τα μίγματα βενζίνης-ντήζελ με συγκεντρώσεις ντήζελ 4 και 5% κ.ό. βρέθηκαν εκτός προδιαγραφής ως προς το Τ.Σ.Ζ., το οποίο μετρήθηκε πάνω από το όριο των 210 °C.
- Το υπόλειμμα της απόσταξης αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη, αλλά μόνο τα μίγματα βενζίνης με συγκέντρωση ντήζελ 4 και 5% κ.ό. ξεπέρασαν το όριο προδιαγραφής για το υπόλειμμα της απόσταξης (> 2% κ.ό.).
- Ο εντοπισμός επιμόλυνσης της βενζίνης με ντήζελ κίνησης έως και 3% κ.ό. δεν είναι εφικτός με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405.

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη νέα μέθοδο (Ν.Μ.) προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η Ν.Μ. βασίζεται σε εξάτμιση μικρής ποσότητας (< 4ml) του καυσίμου, μετά από θέρμανση στους 220 °C και για διάρκεια 20 λεπτών. Το υπόλειμμα προσδιορίζεται κατά βάρος, καταγράφεται ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος, σε αντίθεση με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, όπου το υπόλειμμα προσδιορίζεται κατ όγκο με τις σύνοδες απώλειες.
- Είναι απλή μέθοδος, γρήγορη και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της αποτελεί εξοπλισμό πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού άλλης ιδιότητας προϊόντων πετρελαίου (EN ISO 4262).
- Το υπόλειμμα που καταγράφεται με τη Ν.Μ. συσχετίζεται γραμμικά με την προσθήκη του ντήζελ κίνησης. Όταν η συγκέντρωση του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη (καύσιμο βάσης) είναι μεγαλύτερη από 2% κ.ό. (3, 4, 5% κ.ό.), τότε το μίγμα βενζίνης-ντήζελ έχει υπόλειμμα μεγαλύτερο του καθορισμένου ορίου (2% κ.ό., χωρίς να υπάρχουν όρια επαναληψιμότητας, αναπαραγωγιμότητας και αναφορά θερμοκρασίας).
- Η βενζίνη που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης έχει Τ.Σ.Ζ. 183 °C, αρκετά χαμηλότερο από το όριο προδιαγραφής που είναι οι 210 °C. Όσο το Τ.Σ.Ζ. της βενζίνης πλησιάζει τους 210 °C, λόγω της γραμμικής συσχέτισης του υπολείμματος με την συγκέντρωση του ντήζελ

κίνησης στη βενζίνη, τόσο πιο εύκολος μπορεί να είναι ο εντοπισμός της επιμόλυνσης (πιθανόν ακόμα και στη περιοχή του 1% κ.ό.).

## 5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ

### 5.1 Εισαγωγή

Η μέθοδος δοκιμής που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος της βενζίνης είναι η πρότυπη μέθοδος ατμοσφαιρικής απόσταξης EN ISO 3405. Στο τέλος της απόσταξης καταγράφεται το υπόλειμμα της βενζίνης ως ποσοστό % κ.ό. του αρχικού δείγματος. Το υπόλειμμα της βενζίνης περιλαμβάνει τα συστατικά με τα πιο υψηλά σημεία ζέσεως και η τιμή του δεν πρέπει να υπερβαίνει το 2% κ.ό, όπως καθορίζεται από το πρότυπο EN 228. Η διαδικασία μέτρησης του % κ.ό. υπολείμματος μετά την απόσταξη της βενζίνης, οδηγεί σε απώλειες, οι οποίες δεν επιτρέπουν την εκτίμηση ορίων ακρίβειας. Η μόνη αναφορά, που υπάρχει για την τιμή του υπολείμματος της βενζίνης, είναι στη σημείωση 22 (note 22) της πρότυπης μεθόδου ASTM D86. Στη σημείωση αυτή αναφέρεται ότι η τιμή του υπολείμματος της βενζίνης θα πρέπει να κυμαίνεται από 0,9 έως 1,2% κ.ό. [1, 31, 32].

Στα πλαίσια διερεύνησης της νέας μεθόδου (N.M.) προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος της βενζίνης, προσδιορίσθηκε το υπόλειμμα σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου (διάρκεια παραμονής του δείγματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία). Η σειρά πειραμάτων που περιγράφεται στη συνέχεια, έγινε με σκοπό να απαντηθούν ερωτήματα σχετικά με την εύρεση βέλτιστων συνθηκών της μετρητικής διαδικασίας της N.M..

Η N.M. προσδιορισμού του υπολείμματος χρησιμοποιείται κυρίως για τον εντοπισμό επιμολύνσεων της βενζίνης με ντήζελ κίνησης. Γι αυτό το λόγο, στις ίδιες συνθήκες θέρμανσης του δείγματος προσδιορίσθηκε το πτητικό κλάσμα δειγμάτων ντήζελ κίνησης.

### 5.2 Προσδιορισμός και Σύγκριση Υπολείμματος Βενζίνης με EN ISO 3405 και N.M.

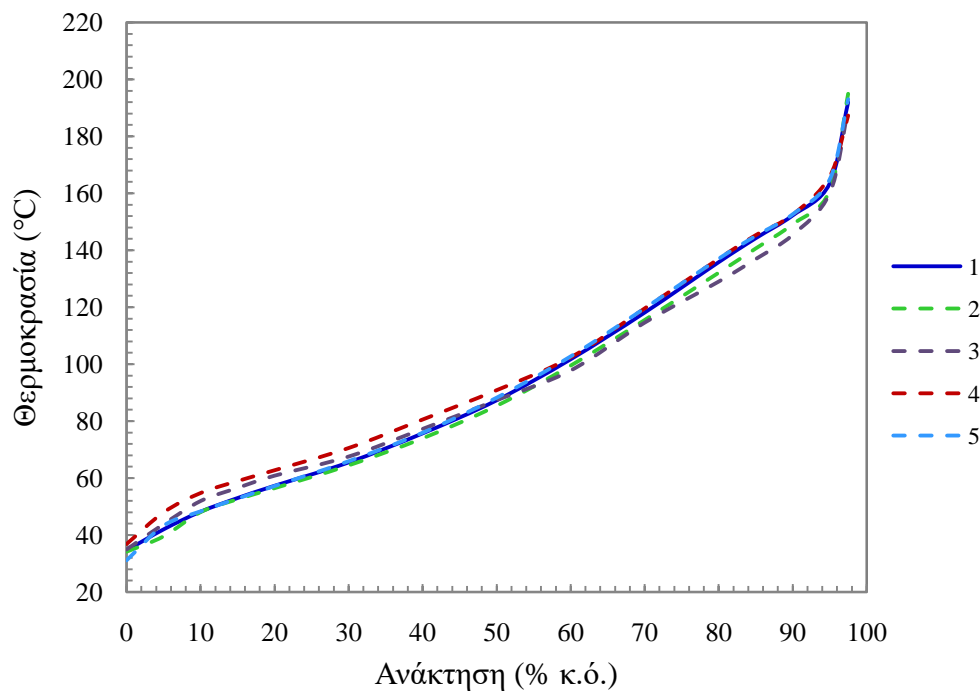
Στην παρούσα πειραματική ενότητα χρησιμοποιήθηκαν δύο βενζίνες, αντιπροσωπευτικοί τύποι καυσίμου της ελληνικής αγοράς: μια απλή αμόλυβδη βενζίνη (95 RON) και μια αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON). Τα καύσιμα αναλύθηκαν με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 σε αυτόματη συσκευή, με σκοπό να καταγραφούν τα χαρακτηριστικά απόσταξης και το υπόλειμμα. Οι ιδιότητες των δύο καυσίμων φαίνονται στον Πίνακα 5.1. Έγινε σύγκριση των χαρακτηριστικών απόσταξης με τις προδιαγραφές που θέτει το πρότυπο EN 228 και ελέγχθηκε η επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου με πέντε επαναλαμβανόμενες μετρήσεις σε κάθε δείγμα. Για κάθε καύσιμο προέκυψαν οι αντίστοιχες καμπύλες απόσταξης που φαίνονται στα Σχήματα 5.1 και 5.2 Τα δύο καύσιμα ως προς την πτητικότητα ανήκουν στην κλάση C/C<sub>12</sub> που αντιστοιχεί για την Ελλάδα στις βενζίνες της χειμερινής περιόδου (1/10 ως 30/4).

Για το δείγμα της απλής αμόλυβδης βενζίνης ο μέσος όρος για το T.S.Z. των πέντε αποστάξεων ήταν οι 189,3 °C και για το υπόλειμμα 1,1% κ.ό. με τυπική απόκλιση 2,1 °C και 0.1% αντίστοιχα. Για την αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON), οι αντίστοιχες

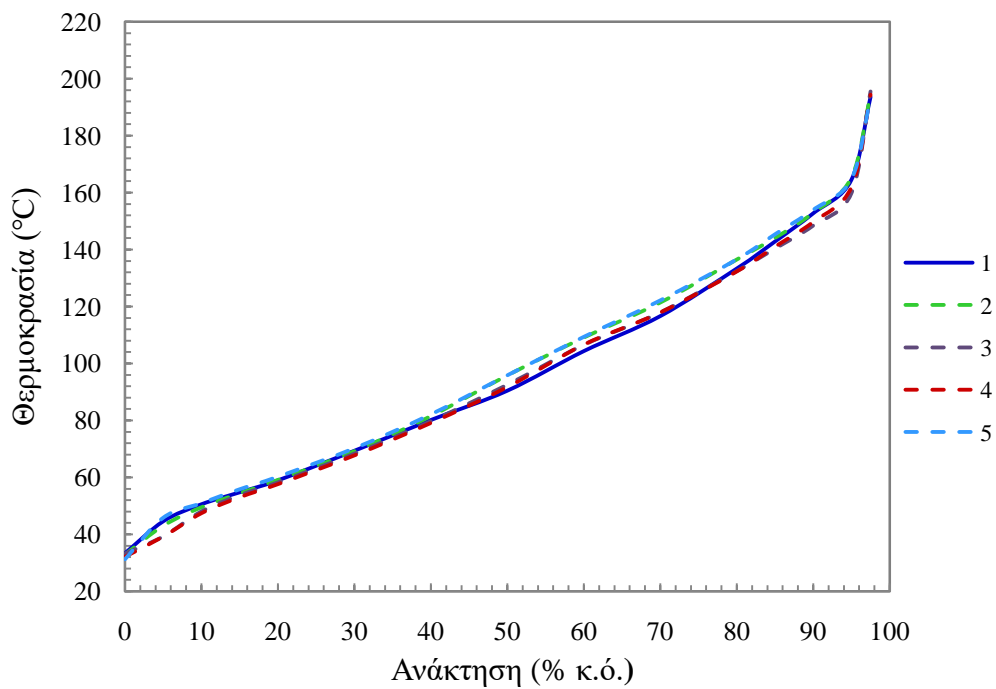
τιμές ήταν για το T.S.Z. 194,3 °C και το κατά μέσο όρο υπόλειμμα 1,2% κ.ό. με τυπική απόκλιση 2,3 °C και 0,1%.

**Πίνακας 5.1.** Βασικές ιδιότητες απλής αμόλυβδης βενζίνης και αμόλυβδης βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή		Όρια EN 228		Μέθοδος
		95RON	100RON	95RON	100RON	
Ερευνητικός Αριθμός Οκτανίου, RON (ελάχ.)		95,2	100,4	95	100	EN ISO 5164
Αριθμός Οκτανίου Κιν., MON (ελάχ.)		85,9	89,3	85	87,5	EN ISO 5163
Πυκνότητα (στους 15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	742,3	740,5	720,0- 775,0	790,0 μεγ.	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε Θείο (μεγ.)	mg/kg	7	4	10,0		EN ISO 20846
- Ολεφίνες (μεγ.) - Αρωματικά (μεγ.)	% (κ.ό.)	9,7 33,5	10,6 34,6	18,0 35,0		EN 14517
Βενζόλιο (μεγ.)	% (κ.ό.)	0,59	0,45	1,00		EN 14517
Ολικό Οξυγόνο (μεγ.)	% (κ.β)	1,31	2,62	2,7/3,7		EN 14517
Οξυγονούχα MTBE TAME	% (κ.ό.)	3,9 3,2	7,6 6,9			EN 14517
Τάση Ατμών Reid (VP)	kPa	78,4	77,9	50,0-80,0		EN 13016-1
Απόσταξη						EN ISO 3405
% Εξάτμιση στους 70 °C, E70	% (κ.ό.)	32,6	30,8	22,0-50,0/24,0-52,0		
% Εξάτμιση στους 100 °C, E100	% (κ.ό.)	67,1	53,0	46,0-71,0/46,0-72,0		
% Εξάτμιση στους 150 °C, E150 (ελάχ.)	% (κ.ό.)	91,8	88,2	75,0		
Αρχικό Σημείο Ζέσεως	°C	36,0	32,9			
T10	°C	52,0	49,5			
T50	°C	87,4	95,8			
T90	°C	145,4	152,9			
T95	°C	160,0	165,3			
Τελικό Σημείο Ζέσεως (μεγ.)	°C	189,3	194,3	210		



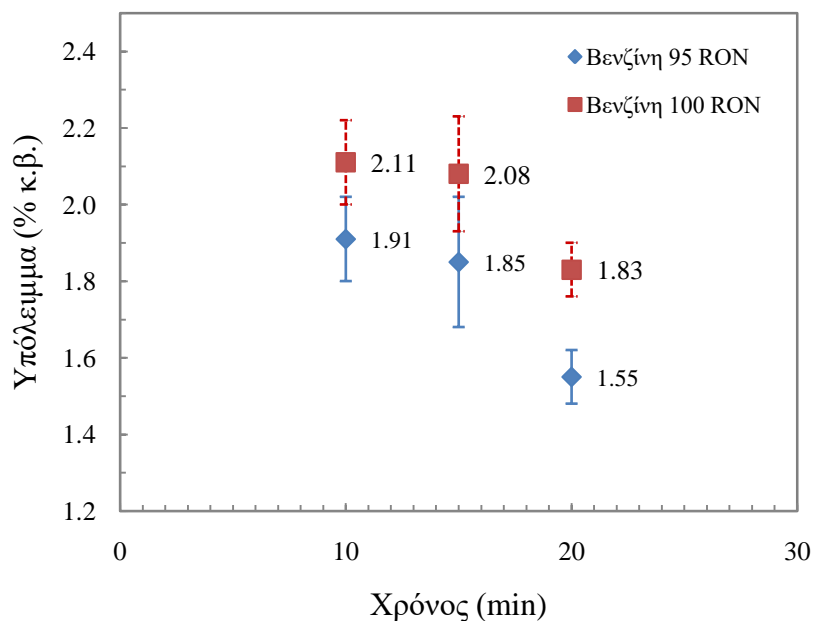
Σχήμα 5.1. Καμπύλες απόσταξης αμόλυβδης βενζίνης 95RON



Σχήμα 5.2. Καμπύλες απόσταξης αμόλυβδης βενζίνης 100 RON

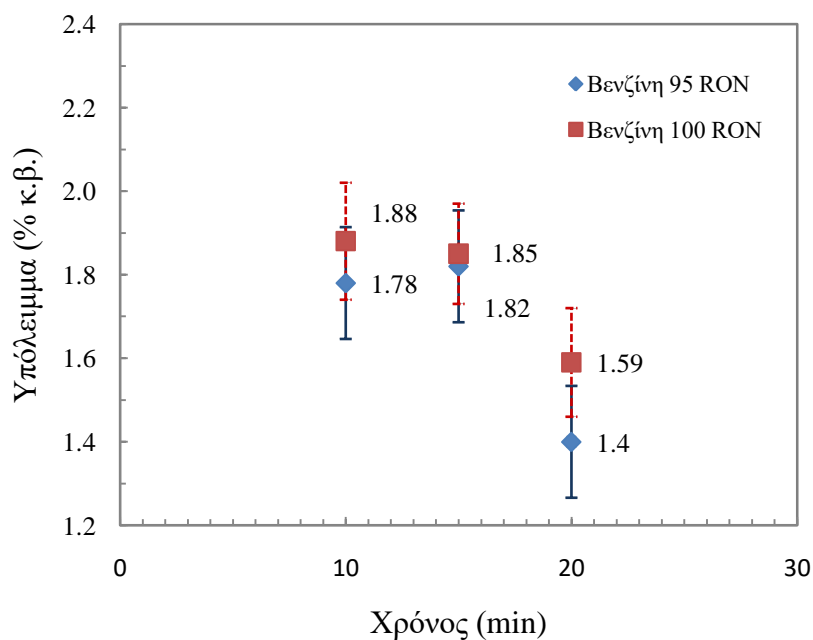
Σημειώνεται ότι και για τα δύο καύσιμα το υπόλειμμα ήταν εντός του ορίου 2% κ.ό., που θέτει το πρότυπο EN 228 για τις βενζίνες. Επίσης το υπόλειμμα που καταγράφηκε για τα δύο καύσιμα, είναι σε συμφωνία με την εκτίμηση (0,9-1,2% κ.ό.), που αναφέρει η πρότυπη μέθοδος ASTM D86 για το υπόλειμμα της βενζίνης στη σημείωση 22. Στα δύο καύσιμα έγιναν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις με τη Ν.Μ. προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος. Οι συνθήκες που εξετάστηκαν, ήταν η θερμοκρασία θέρμανσης του δείγματος (ρύθμιση θερμοκρασίας θερμοστατούμενου μπλοκ) και η διάρκεια παραμονής θέρμανσης. Έτσι για κάθε καύσιμο έγιναν δοκιμές σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (210, 220 και 230 °C) και τρεις χρόνους (10, 15 και 20 min), για να διαπιστωθεί εάν χρειάζεται κάποια αλλαγή στις συνθήκες μέτρησης, μέσω παρατήρησης της μεταβολής του βαρέος υπολείμματος της βενζίνης.

Για το κάθε καύσιμο προέκυψε το αντίστοιχο υπόλειμμα για κάθε συνδυασμό θερμοκρασίας-χρόνου εκτελώντας πέντε επαναλαμβανόμενες μετρήσεις. Η ποσότητα του υπό ανάλυση δείγματος ήταν περίπου 4 ml, αλλά σε κάθε περίπτωση σημειώθηκε η ακριβής μάζα του υποδοχέα, το άθροισμα της μάζας του καυσίμου με του υποδοχέα και του υπολείμματος με του υποδοχέα, ώστε να μπορεί να υπολογισθεί το υπόλειμμα ως % ποσοστό κατά βάρος του αρχικού δείγματος, μετά το τέλος της διαδικασίας. Οι θερμοκρασίες θέρμανσης ήταν κοντά στους 210 °C, που θέτει ως όριο για το Τ.Σ.Ζ. της βενζίνης το πρότυπο EN 228. Τα Σχήματα 5.3, 5.4 και 5.5 δείχνουν τη μεταβολή του υπολείμματος των δύο καυσίμων βάσης σε θερμοκρασίες 210, 220 και 230 °C αντίστοιχα σε συνάρτηση με το χρόνο. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 5.1.3 φαίνεται η μεταβολή του υπολείμματος των δύο καυσίμων στους 210 °C σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 5.3. Υπόλειμμα με τη Ν.Μ. στους 210 °C

Για την απλή αμόλυβδη βενζίνη το υπόλειμμα που καταγράφηκε μετά από θέρμανση για 10 min, ήταν 1,91% κ.β. με τυπική απόκλιση 0,11%. Το υπόλειμμα του ίδιου καυσίμου μετά από θέρμανση στους 210 °C για 15 min παρουσίασε μείωση με μέση τιμή 1,85% κ.β και τυπική απόκλιση 0,17%. Στην τρίτη περίπτωση, μετά από θέρμανση για 20 min ο μέσος όρος του υπολείμματος ήταν 1,55% κ.β. με τυπική απόκλιση 0,07%. Στο σημείο αυτό υπογραμμίζεται ότι, αισθητή μείωση υπολείμματος καταγράφηκε με την αύξηση της διάρκειας θέρμανσης από τα 15 στα 20 min. Επίσης η αντίστοιχη τυπική απόκλιση των μετρήσεων ήταν η μικρότερη των τριών περιπτώσεων. Όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα, η μεταβολή του υπολείμματος της αμόλυβδης βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου παρουσιάζει παρόμοια εικόνα με της απλής αμόλυβδης βενζίνης. Συγκεκριμένα το υπόλειμμα στους 210 °C και μετά από 10 min ήταν 2,11% κ.β. με τυπική απόκλιση 0,11%, στα 15 min δεν σημειώθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή, 2,08 % κ.β. με τυπική απόκλιση 0,15%, ενώ μετά από 20 min το κατά μέσο όρο υπόλειμμα ήταν 1,83% κ.β. με τυπική απόκλιση 0,07%. Στην περίπτωση της θέρμανσης των δειγμάτων για 20 min στους 210 °C και για τα δύο καύσιμα παρατηρείται σημαντική διαφορά στις απόλυτες τιμές του υπολείμματος, με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από τις μετρήσεις με την πρότυπη μέθοδο (1,1% κ.ό. και 1,2% κ.ό.). Αυτή η διαφορά είναι ακόμη μεγαλύτερη σε μικρότερους χρόνους θέρμανσης (10 και 15 min).

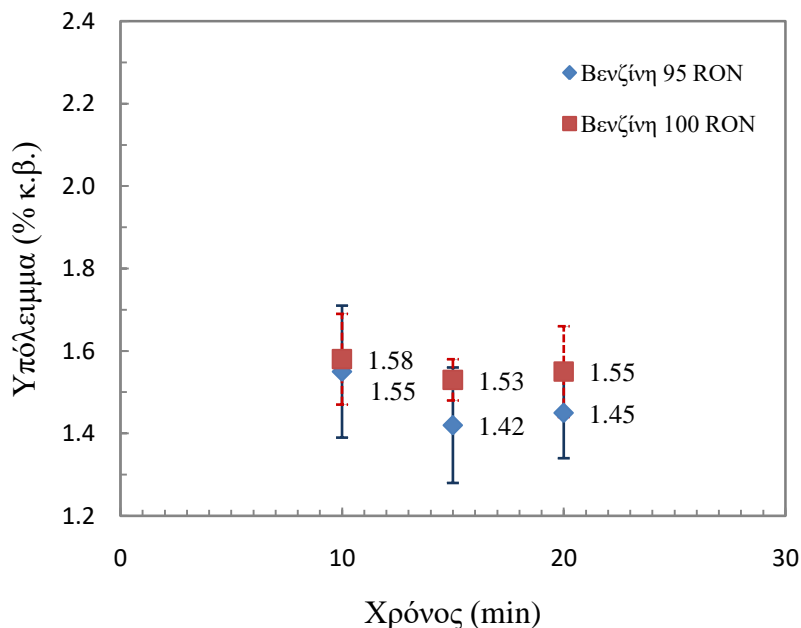


**Σχήμα 5.4.** Υπόλειμμα με τη Ν.Μ. στους 220 °C

Η μεταβολή του υπολείμματος σε σχέση με το χρόνο, που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ., παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά στους 220 °C, με αυτήν που παρατηρήθηκε στους 210 °C. Τα υπολείμματα των δύο καυσίμων που καταγράφηκαν μετά από θέρμανση για 20 min στους 220 °C, φαίνεται να συγκλίνουν σε σχέση με τα αντίστοιχα που καταγράφηκαν στους 210 °C.

Στην περίπτωση της θέρμανσης των δειγμάτων στους 220 °C για 20 min (Σχήμα 5.4), η διαφορά που παρατηρείται στις απόλυτες τιμές του υπολείμματος και για τα δύο καύσιμα, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από τις μετρήσεις με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 (1,1% κ.ό. και 1,2% κ.ό.), μειώνεται σε σχέση με τις συνθήκες θέρμανσης 210 °C στον ίδιο χρόνο.

Στην περίπτωση της θέρμανσης των δειγμάτων στους 230 °C (Σχήμα 5.5) η μεταβολή του υπολείμματος που καταγράφηκε στους τρεις χρόνους (10, 15 και 20 min) είναι διαφορετική από τις δύο άλλες περιπτώσεις (210 και 220 °C). Συγκεκριμένα το υπόλειμμα φαίνεται να σταθεροποιείται από τα πρώτα δέκα λεπτά θέρμανσης ιδιαίτερα στην περίπτωση της αμόλυβδης βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON). Ο μέσος όρος του υπολείμματος της απλής αμόλυβδης βενζίνης είναι σε κάθε περίπτωση χαμηλότερος από τον αντίστοιχο της αμόλυβδης βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου. Σε όλες τις περιπτώσεις (10, 15 και 20 min) το υπόλειμμα των δύο καυσίμων φαίνεται να συγκλίνει ως προς την τιμή, λαμβάνοντας υπόψη και τις τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων.



Σχήμα 5.5. Υπόλειμμα με τη Ν.Μ. στους 230 °C

Από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων φαίνεται ότι η θερμοκρασία των 230 °C και χρόνος θέρμανσης μικρότερος των 20 min (πιθανόν τα 15 min), ίσως είναι κατάλληλες συνθήκες για τον προσδιορισμό του βαρέος υπολείμματος της βενζίνης.

### 5.3 Προσδιορισμός Πτητικού Κλάσματος Ντήζελ Κίνησης με τη Ν.Μ.

Το ντήζελ κίνησης είναι σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων αποτελούμενων από δέκα έως είκοσι



άτομα άνθρακα και με όρια απόσταξης στην περιοχή 150 έως 380 °C. Για την παραγωγή του χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, προερχόμενα κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθούν και συστατικά από άλλες μονάδες, με στόχο την αύξηση της παραγωγής του διυλιστηρίου σε ντήζελ. Η σύστασή του αποτελείται από παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες καθώς και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου και αζώτου.

Γενικά ως προς την περιοχή ζέσεως του ντήζελ, είναι επιθυμητό αυτή να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη χωρίς όμως να επηρεάζεται αρνητικά το σημείο ανάφλεξης, η ποιότητα καύσης, το ενεργειακό περιεχόμενο ή το ιξώδες του καυσίμου. Εάν το σημείο που ανακτάται το 10% του καυσίμου είναι πολύ υψηλό, μπορεί να υπάρχουν προβλήματα εκκίνησης του κινητήρα. Υπερβολικά μεγάλο εύρος από το 10% έως το 50% ανάκτησης μπορεί να αυξήσει τον χρόνο προθέρμανσης του κινητήρα. Στο πρότυπο EN 590 που καθορίζει τις προδιαγραφές για το ντήζελ κίνησης, στους 250 °C υπάρχει μέγιστο όριο (65%) για το ποσοστό ανάκτησης. Χαμηλό σημείο 90% ανάκτησης και T.S.Z. τείνουν να εξασφαλίζουν χαμηλό ανθρακούχο υπόλειμμα. Το σημείο που έχει ανακτηθεί το 50% του καυσίμου συνήθως λαμβάνεται σαν γενικότερη ένδειξη των χαρακτηριστικών απόσταξης του καυσίμου [40, 20, 27, 103, 104].

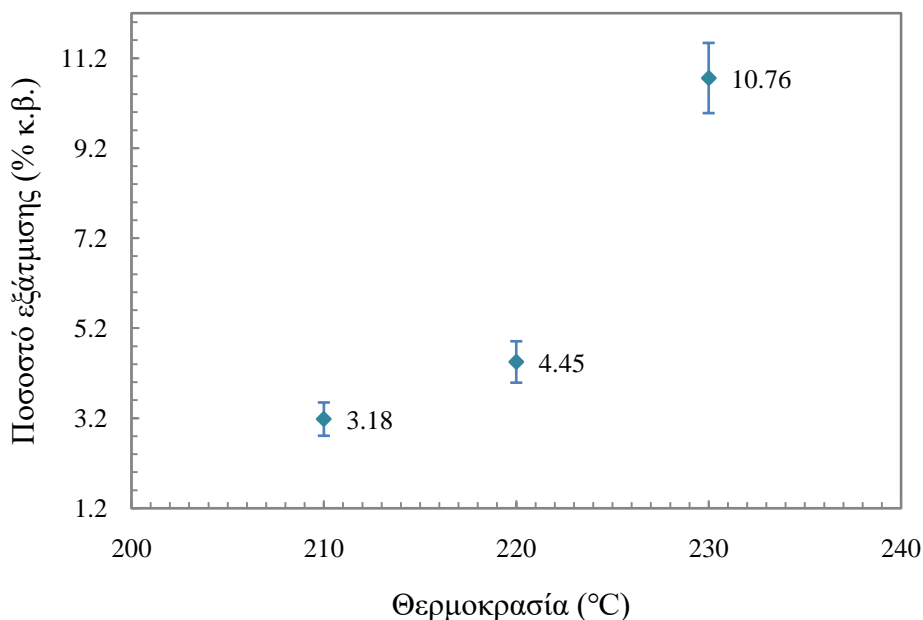
Στο παρόν κεφάλαιο, όπου στο πρώτο μέρος προσδιορίστηκε με τη N.M. το υπόλειμμα σε μια αμόλυβδη βενζίνη και μια αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου, κρίθηκε απαραίτητο στο δεύτερο μέρος, να προσδιορισθεί το πτητικό κλάσμα σε δείγματα ντήζελ κίνησης\_Η N.M. προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος τη βενζίνης, προορίζεται κυρίως για τον εντοπισμό επιμολύνσεων της βενζίνης με χαμηλά ποσοστά ντήζελ κίνησης (μικρότερα του 5% κ.ό.). Επομένως είναι σημαντικό να εντοπισθεί η κατάλληλη θερμοκρασία, τέτοια ώστε οι απώλειες λόγω εξάτμισης του ντήζελ να είναι οι μικρότερες.

Γι αυτό το λόγο σε είκοσι δείγματα ντήζελ κίνησης προσδιορίστηκε το κλάσμα του καυσίμου που εξατμίζεται στις τρεις θερμοκρασίες 210, 220 και 230 °C. Ο προσδιορισμός έγινε αφαιρώντας από το αρχικό δείγμα την ποσότητα που παρέμεινε στο φιαλίδιο και ζυγίστηκε. Το εξατμισμένο κλάσμα του καυσίμου εκφράστηκε ως % ποσοστό κ.β. του αρχικού δείγματος.

Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στις τρεις θερμοκρασίες (210, 220 και 230 °C) και διάρκεια θέρμανσης 20 min.

Από τα δείγματα που εξετάστηκαν φαίνεται ότι κατά μέσο όρο εξατμίζεται ποσοστό 3,2% και 4,5% κ.β. του καυσίμου μετά από θέρμανση 20 min στους 210 και 220 °C αντίστοιχως. Ιδιαίτερα μεγαλύτερο (υπερδιπλάσιο) σε σχέση με αυτά ήταν το ποσοστό του καυσίμου που εξατμίστηκε μετά από θέρμανση στους 230 °C στον ίδιο χρόνο.

Η N.M. προσδιορισμού υπολείμματος της βενζίνης, προορίζεται κυρίως για τον εντοπισμό των επιμολύνσεων της με ντήζελ κίνησης. Σημαντικός παράγοντας στη συγκεκριμένη μετρητική διαδικασία είναι το πτητικό κλάσμα του ντήζελ κίνησης. Από την εξέταση με τη N.M. είκοσι δειγμάτων ντήζελ κίνησης πρατηρίων υγρών καυσίμων, φάνηκε ότι η θέρμανση του δείγματος στους 230 °C είναι ακατάλληλη. Στη θερμοκρασία αυτή εξατμίζεται περίπου το 10% κ.β. του δείγματος, σχεδόν διπλάσιο από το αντίστοιχο που εξατμίζεται στους 220 °C, γεγονός που επηρεάζει το αποτέλεσμα της μεθόδου για την σκοπούμενη χρήση.



**Σχήμα 5.6.** Ποσοστό εξάτμισης νήζελ με τη N.M. στα 20 min

#### 5.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Στην παρούσα σειρά πειραμάτων προσδιορίστηκε το υπόλειμμα με τη N.M. σε δύο δείγματα βενζίνης, μια απλή αμόλυβδη (95 RON) και μια αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON). Οι συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης 210, 220 και 230 °C και τρεις χρόνοι θέρμανσης 10, 15 και 20 min. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φάνηκε ότι:

- Τα δύο καύσιμα είχαν ανάλογη συμπεριφορά σε κάθε περίπτωση.
- Στις θερμοκρασίες θέρμανσης 210 και 220 °C παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή του υπολείμματος μετά από 20 min θέρμανσης των δειγμάτων.
- Το % κ.β. υπόλειμμα των δύο καυσίμων που προσδιορίστηκε μετά από θέρμανση στους 220 °C για 20 min, πλησιάζει σε απόλυτες τιμές και είναι μεγαλύτερο από το % κ.β. υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405.
- Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε μετά από θέρμανση στους 230 °C, παρουσίασε σχετικά σταθερή τιμή σε όλους τους χρόνους (10, 15 και 20 min) για κάθε καύσιμο, με παραπλήσιες τιμές.
- Το υπόλειμμα των δύο καυσίμων που προσδιορίστηκε στους 220 °C μετά από 20 min θέρμανση, είναι κοντά στη τιμή του υπολείμματος, που προσδιορίστηκε στους 230 °C μετά από 15 min θέρμανση.

Κύρια εφαρμογή της N.M. προσδιορισμού του βαρέος υπολείμματος αποτελεί ο εντοπισμός επιμολύνσεων της βενζίνης με ντήζελ κίνησης. Ο προσδιορισμός του πτητικού κλάσματος του ντήζελ κίνησης είναι σημαντικός παράγοντας για την επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας θέρμανσης. Η εξέταση είκοσι δειγμάτων ντήζελ κίνησης και ο προσδιορισμός του πτητικού κλάσματος αυτών, έδειξε ότι η θερμοκρασία θέρμανσης 230 °C είναι ακατάλληλη για τη σκοπούμενη χρήση, καθώς σε αυτή την περίπτωση σημαντικό ποσοστό του ντήζελ κίνησης εξατμίζεται (το 10% κ.β. του δείγματος).



## 6 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ-ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ-ΟΡΘΟΤΗΤΑ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

### 6.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 4 εξετάστηκαν μίγματα βενζίνης-ντήζελ κίνησης σε συγκεντρώσεις ντήζελ 1-5% κ.ό. με στόχο να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου EN ISO 3405 ως προς τον προσδιορισμό της παρουσίας βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη. Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η αποτελεσματικότητα της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405 και της N.M. σε μίγματα βενζίνης-ντήζελ σε συγκεντρώσεις ντήζελ 1-5% κ.β..

Για το σκοπό αυτό, στην παρούσα σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης ένα τυπικό δείγμα απλής αμόλυβδης βενζίνης που πληροί τις απαιτήσεις του προτύπου EN 228. Ένα δείγμα ντήζελ κίνησης σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου EN 590 προστέθηκε στη βενζίνη για την παρασκευή μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ σε συγκεντρώσεις 1, 2, 3, 4, και 5% κ.β.. Τα κύρια χαρακτηριστικά των δύο καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.1 και 6.2. Όλα τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά απόσταξης σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 και προσδιορίστηκε το υπόλειμμα με τη N.M. σε τρεις θερμοκρασίες (210, 220 και 230 °C) και τρεις χρόνους θέρμανσης 15, 20 και 25 min. Προκειμένου να ελεγχθεί η ακρίβεια των μετρήσεων με τη μέθοδο EN ISO 3405, κάθε δείγμα μετρήθηκε σε 3 διαφορετικές αυτόματες συσκευές απόσταξης, πραγματοποιώντας δύο αποστάξεις σε κάθε δείγμα, δίνοντας ένα συνολικό αριθμό έξι αποστάξεων ανά δείγμα. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 228, καταγράφηκε το υπόλειμμα της απόσταξης (μέγιστο όριο 2% κ.ό). Επίσης μετρήθηκε η μάζα του υπολείμματος απόσταξης, που δεν προβλέπεται από την πρότυπη μέθοδο. Η μέτρηση του υπολείμματος κατά μάζα έγινε μέσω τριών ζυγίσεων, του κλασματήρα απόσταξης με τους πυρήνες βρασμού, του κλασματήρα απόσταξης με τους πυρήνες βρασμού και το δείγμα και τέλος του κλασματήρα με τους πυρήνες βρασμού και το υπόλειμμα.

### 6.1 Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Μέθοδο EN ISO 3405

Ένας από τους στόχους της παρούσας σειράς πειραμάτων είναι να εξετάσει την αποτελεσματικότητα της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405, ως προς τον προσδιορισμό των συστατικών με υψηλά σημεία ζέσεως στη βενζίνη. Οι καμπύλες απόσταξης είναι εκείνες που χρησιμοποιούνται για την ταξινόμηση των προϊόντων πετρελαίου ως προς την πτητικότητα [1].

Αν και πιο εξελιγμένες μέθοδοι έχουν προταθεί και χρησιμοποιούνται από την επιστημονική κοινότητα [92,105], η κλασική μέθοδος ASTM D86 και η ισοδύναμη μέθοδος EN ISO 3405 είναι αυτές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου, για την θέσπιση των προδιαγραφών στα υγρά καύσιμα μεταφορών. Ενώ υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός δημοσιεύσεων, σε σχέση με τις επιπτώσεις των οξυγονούχων συστατικών στην μετωπική πτητικότητα της βενζίνης [106-109], δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα σχετικά με την επίδραση τους στην πτητικότητα ουράς. Η χρήση ορισμένων μη διαδεδομένων οξυγονούχων ενώσεων έχει

αναφερθεί ότι αυξάνει το Τ.Σ.Ζ. της βενζίνης έως τους 225 °C, θέτοντας το καύσιμο εκτός προδιαγραφών [23].

**Πίνακας 6.1.** Βασικές ιδιότητες της βενζίνης

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή	Όρια		Μέθοδος
			ελάχ.	μεγ.	
Ερευνητικός Αριθμός Κινητήρα, RON		95,5	95		EN ISO 5164
Αριθμός Οκτανίου Κινητήρα, MON		85,6	85		EN ISO 5163
Πυκνότητα (στους 15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	744,3	720	775	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	6,1		10	EN ISO 20846
Περιεκτικότητα σε - ολεφίνες - αρωματικά	% (κ.ό.)	10,9 31,8		18,0 35,0	EN 14517
Περιεκτικότητα σε βενζόλιο	% (κ.ό.)	0,88		1	EN 14517
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο	% (κ.β.)	2,15		2,7	EN 14517
Οξυγονούχα συστατικά MTBE TAME	% (κ.ό.)	7,7 4,1		15,0 15,0	EN 14517
Τάση ατμών (VP)	kPa	78,4	50,0	80,0	EN 13016-1
Απόσταξη					EN ISO 3405
% Εξάτμιση στους 70 °C, E70	% (κ.ό.)	36,2	22,0	50,0	
% Εξάτμιση στους 100 °C, E100	% (κ.ό.)	62,1	46,0	71,0	
% Εξάτμιση στους 150 °C, E150	% (κ.ό.)	89,7	75,0		
Αρχικό Σημείο Ζέσεως (Α.Σ.Ζ.)	°C	34,6			
T10	°C	49,6			
T50	°C	83,5			
T90	°C	151,0			
T95	°C	164,5			
Τελικό Σημείο Ζέσεως (Τ.Σ.Ζ.)	°C	186,2		210	

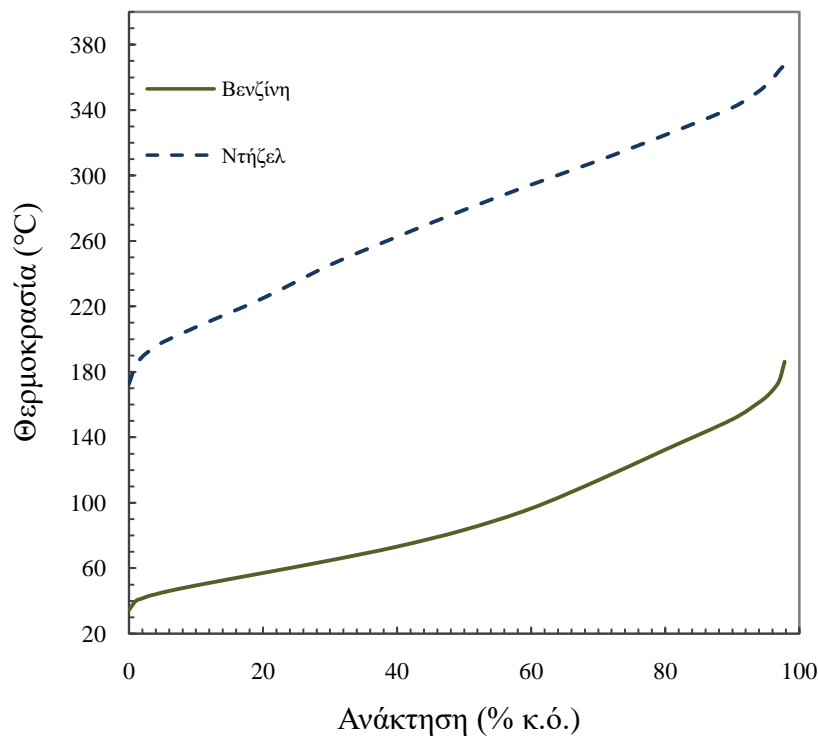
Εκτός από τα σημεία εξάτμισης E70, E100, E150, που χαρακτηρίζουν τη μετωπική και μέση πτητικότητα, η πτητικότητα ουράς ελέγχεται από το Τ.Σ.Ζ. και το υπόλειμμα της απόσταξης. Η καμπύλη απόσταξης της βενζίνης που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης σε αυτή την σειρά πειραμάτων φαίνεται στο Σχήμα 6.1.

**Πίνακας 6.2.** Βασικές ιδιότητες του ντήζελ κίνησης

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή	Όρια		Μέθοδος
			ελάχ.	μεγ.	
Πυκνότητα (στους 15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	836	820	845	EN ISO 12185
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,2	2,0	4,5	EN ISO 3104
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	7,8		10	EN ISO 20846
Περιεκτικότητα σε πολύ-αρωματικούς υδρογονάνθρακες	% (κ.β.)	2,1		11	EN 12916
Απόσταξη					EN ISO 3405
% Ανάκτηση στους 250 °C	% (κ.ό.)	33,2	65		
% Ανάκτηση στους 350 °C	% (κ.ό.)	93,5		85	
Αρχικό Σημείο Ζέσεως (Α.Σ.Ζ.)		172,8			
T10		207,4			
T50		279,0			
T90		341,5			
T95		355,1		360	
Τελικό Σημείο Ζέσεως (Τ.Σ.Ζ.)		365,5			
Δείκτης Κετανίου		59	46		
Σημείο Ανάφλεξης	°C	68	55		EN ISO 2719
CFPP	°C	-2			EN 116
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	185		200	EN ISO 12937

Η μέση τιμή για το τελικό σημείο ζέσεως του δείγματος βρέθηκε 185,5 °C (183,4 - 188,1 °C) και ο μέσος όρος του υπολείμματος, που προέκυψε από τις έξι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, ήταν 0,9% κ.ό. με τυπική απόκλιση 0,2%. Είναι σαφές ότι το δείγμα της απλής αμόλυβδης βενζίνης πληροί όλα τα χαρακτηριστικά πτητικότητας που περιγράφονται στη C/C1 κλάσης ως προς το πρότυπο EN 228.

Επίσης σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, ποσότητα ντήζελ κίνησης προστέθηκε στο δείγμα βενζίνης σε συγκεντρώσεις 1, 2, 3, 4, και 5% κ.β., προκειμένου να προσεγγίσει την περίπτωση της επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά. Η καμπύλη απόσταξης του ντήζελ κίνησης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την σειρά πειραμάτων, φαίνεται επίσης στο Σχήμα 6.1. Τα μίγματα βενζίνης-ντήζελ αναλύθηκαν ως προς τα χαρακτηριστικά απόσταξης σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405. Τα σχετικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέθοδο απόσταξης και οι μεταβολές της αρχικής καμπύλης απόσταξης φαίνονται στο Σχήμα 6.2. Είναι προφανές ότι καθώς το ποσοστό του ντήζελ αυξάνει, η πτητικότητα ουράς του καυσίμου μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και όταν η συγκέντρωση του μίγματος σε ντήζελ είναι μεγαλύτερη από 4% κ.β., παύουν να τηρούνται οι προδιαγραφές, που καθορίζονται από το πρότυπο EN 228.



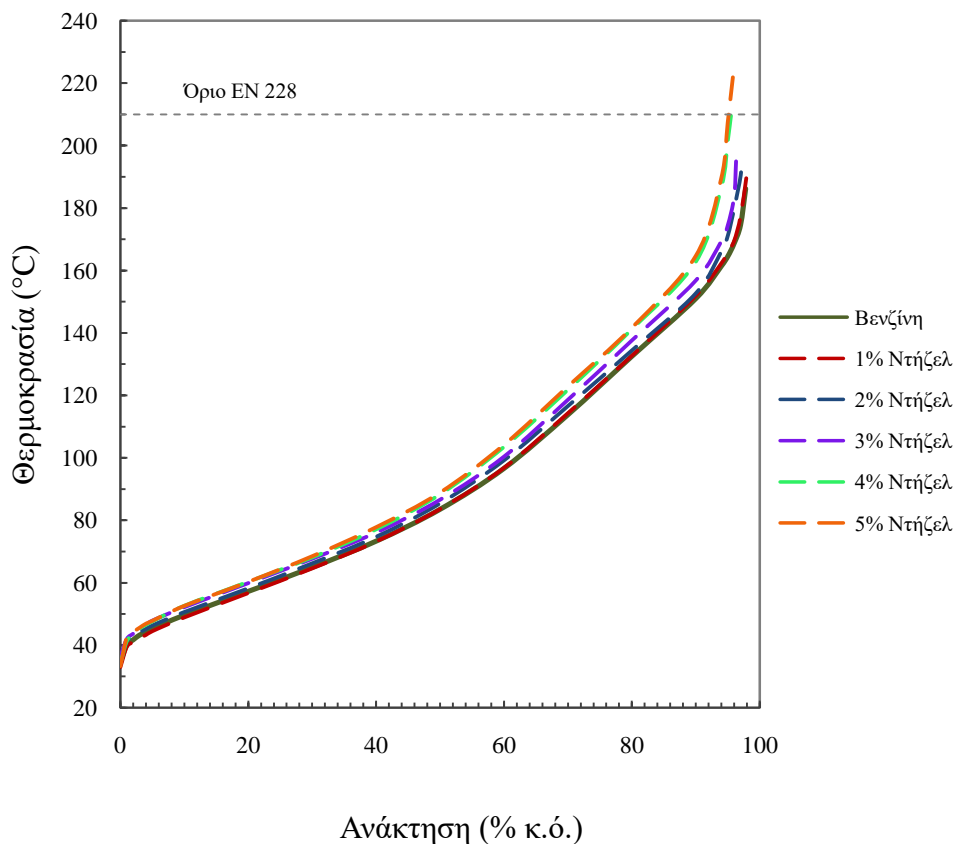
**Σχήμα 6.1.** Καμπύλη απόσταξης βενζίνης και ντήζελ

Το όριο προδιαγραφής που επηρεάζεται και θέτει το καύσιμο εκτός προδιαγραφών είναι το Τ.Σ.Ζ.. Το δείγμα με 3% κ.β. ντήζελ έχει μέσο όρο για το Τ.Σ.Ζ. στους 203,1 °C (201,8 - 204,1 °C), ενώ το δείγμα με 4% κ.β. ντήζελ έχει μέσο όρο Τ.Σ.Ζ. στους 210,1 °C (207,6 - 212,2 °C), που είναι η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή σύμφωνα με το EN 228. Το καύσιμο με 5% κ.β. ντήζελ έχει ακόμη μεγαλύτερη τιμή Τ.Σ.Ζ. με μέσο όρο στους 225,5 °C (221,9 - 228,0 °C).

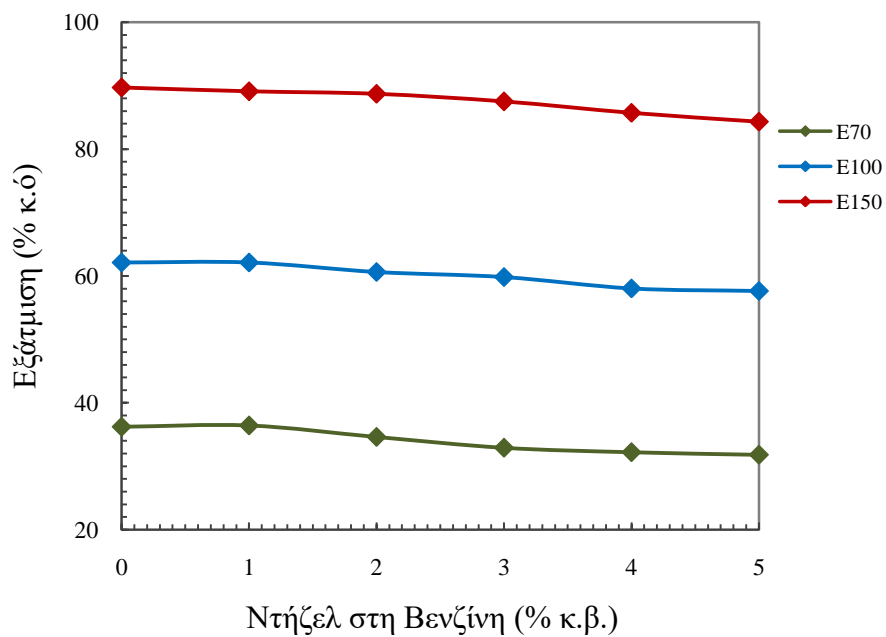


Το Σχήμα 6.3 απεικονίζει το πώς επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά πτητικότητας E70, E100 και E150 (εκφρασμένα ως ποσοστό του δείγματος που εξατμίζεται σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες) με τη συγκέντρωση του ντήζελ στο δείγμα.

Είναι σαφές ότι η προσθήκη ντήζελ επηρεάζει κυρίως την πτητικότητα ουράς του καυσίμου. Το ποσοστό του δείγματος που εξατμίζεται μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ντήζελ στο καύσιμο. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς η παρουσία του ντήζελ καθιστά το καύσιμο λιγότερο πτητικό και αυτό εκφράζεται ως χαμηλότερο ποσοστό εξάτμισης δείγματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μεταβολή με την αύξηση του ντήζελ είναι πολύ μικρή για τα E70 και E100, ενώ μικρή αλλά σαφής μείωση παρατηρήθηκε στην περίπτωση του E150. Για το δείγμα βενζίνης ο μέσος όρος του E150 είναι 89,1% κ.ό. (88,2 - 90,0% κ.ό.), ενώ για το δείγμα με 5% κ.β. ντήζελ ο μέσος όρος του E150 είναι 83,2% κ.ό. (79.7 - 84,3% κ.ό.). Στην περίπτωση της θερμοκρασίας που ανακτάται ένα συγκεκριμένο ποσοστό του δείγματος (T50 πρόκειται για τη θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 50% κ.ό. του καυσίμου), παρατηρήθηκε αντίθετη απεικόνιση σε σχέση με αυτήν των ποσοστών εξάτμισης.

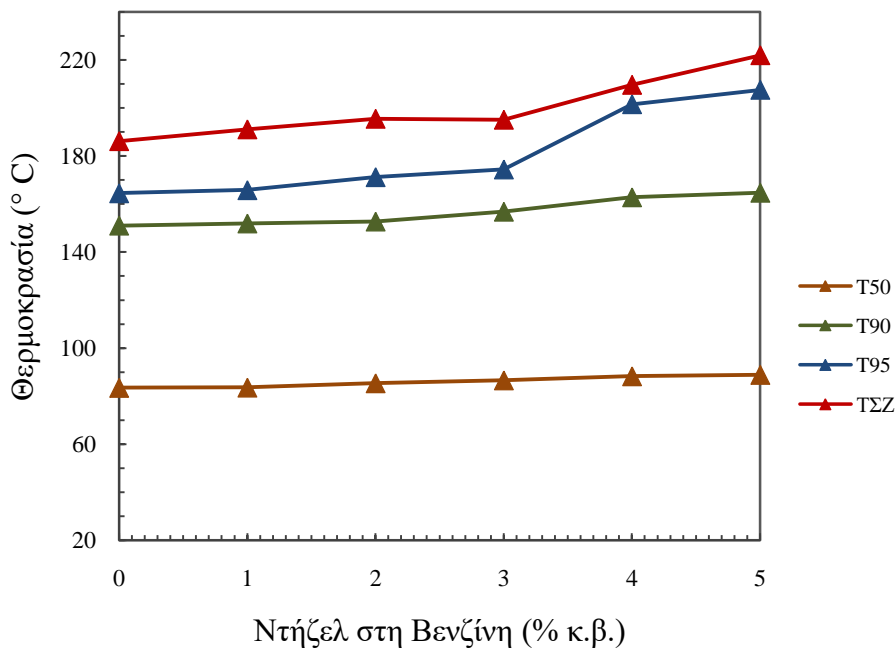


**Σχήμα 6.2.** Καμπύλες απόσταξης βενζίνης και μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ



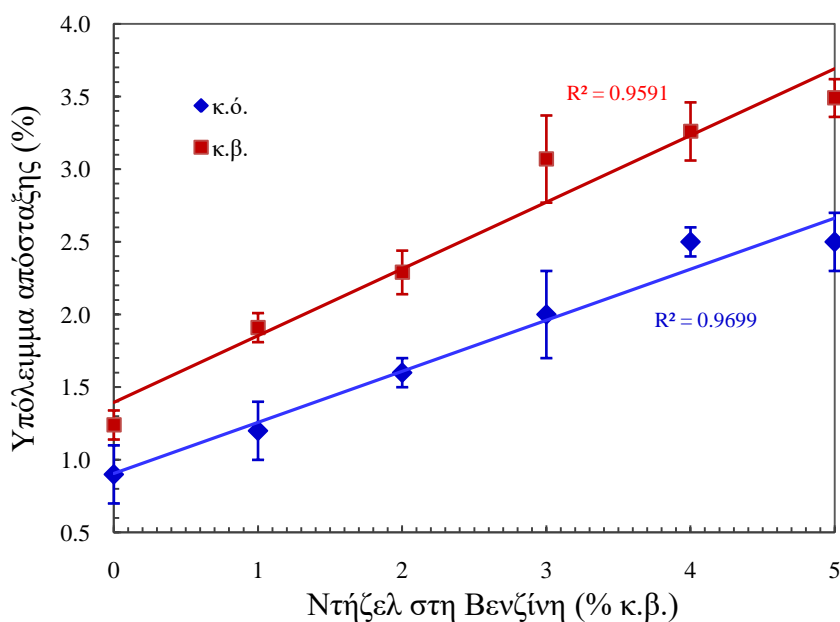
Σχήμα 6.3. Μεταβολή ποσοστών εξάτμισης E70, E100, E150

Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του ντήζελ στο δείγμα, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία ανακτάται ένα συγκεκριμένο κλάσμα του καυσίμου. Το Σχήμα 6.4 απεικονίζει τη μεταβολή T50, T90, T95, και T.Σ.Ζ. με τη συγκέντρωση του ντήζελ στο δείγμα. Υπάρχει σαφής αύξηση στις θερμοκρασίες T95 και T.Σ.Ζ..



Σχήμα 6.4. Μεταβολή θερμοκρασιών ανάκτησης T50, T90, T95, T.Σ.Ζ.

Ως προς τις προδιαγραφές που θέτει το πρότυπο EN 228 για τα χαρακτηριστικά εξάτμισης E70, E100 και E150 δεν υπάρχει απόκλιση από τα σχετικά όρια πτητικότητας για την κλάση C/C1. Η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή για το τελικό σημείο ζέσεως, σύμφωνα με το πρότυπο EN 228 είναι 210 °C. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα όρια ακρίβειας ως προς το τελικό σημείο ζέσεως είναι 3,9 °C για την επαναληψιμότητα και 7,2 °C για την αναπαραγωγιμότητα. Όσον αφορά στο υπόλειμμα της απόσταξης δεν καθορίζονται όρια στις δύο μεθόδους EN ISO 3405 και ASTM D86. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, μετρήθηκε επίσης η μάζα του υπολείμματος της απόσταξης με ζύγιση του κλασματήρα πριν και μετά τη δοκιμή απόσταξης. Το υπόλειμμα που μετρήθηκε μετά την απόσταξη απεικονίζεται στο Σχήμα 6.5 ως % ποσοστό κ.ό. (σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο) και κ.β. (εκτός πρότυπης μεθόδου). Παρατηρείται μια σαφής αύξηση του υπολείμματος καθώς η συγκέντρωση του δείγματος σε ντήζελ αυξάνεται, αλλά το τελικό υπόλειμμα είναι σημαντικά χαμηλότερο από ότι αναμενόταν, λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα του ντήζελ που προστέθηκε στη βενζίνη. Το υπόλειμμα των δειγμάτων που περιέχουν 4% και 5% κ.β. ντήζελ υπερβαίνει το όριο προδιαγραφής 2% κ.ό..



Σχήμα 6.5. Υπόλειμμα απόσταξης EN ISO 3405 κ.ό. και κ.β.

Από τα προηγούμενα εξάγεται το συμπέρασμα ότι για ένα δείγμα βενζίνης με Τ.Σ.Ζ. μέχρι 190 °C, η προσθήκη ντήζελ έως 3% κ.β., δεν μπορεί να ανιχνευθεί με τη κλασική μέθοδο απόσταξης EN ISO 3405, καθώς τόσο το Τ.Σ.Ζ. όσο και το υπόλειμμα της απόσταξης παραμένουν εντός των προδιαγραφών του σχετικού προτύπου EN 228. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν κατά την εξέταση των δειγμάτων βενζίνης σε συγκεντρώσεις από 1% έως 5% κ.ό. [110].

## 6.2 Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Ν.Μ.

Ο άλλος στόχος σε αυτή τη σειρά πειραμάτων είναι να παρουσιάσει και να αξιολογήσει τα αποτελέσματα, που έχουν σχέση με τον προσδιορισμό του υπολείμματος στα μίγματα βενζίνης-ντήζελ με τη Ν.Μ.. Η ποσότητα του καυσίμου ζυγίστηκε με ακρίβεια σε διακριβωμένο αναλυτικό ζυγό. Ο γυάλινος υποδοχέας με το δείγμα τοποθετήθηκε σε θερμοστατούμενο μπλοκ για καθορισμένο χρονικό διάστημα, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχθηκε και είχε διακριβωθεί. Ο χρόνος ελέγχθηκε με διακριβωμένο χρονόμετρο αντίστροφης μέτρησης. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε κοντά στη μέγιστη τιμή, που αναφέρει το πρότυπο EN 228 για το Τ.Σ.Ζ. (210 °C). Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης το δείγμα εξατμίζεται και στο τέλος μια πολύ μικρή ποσότητα υπολείμματος παραμένει στο γυάλινο υποδοχέα. Το υπόλειμμα προσδιορίζεται ως % ποσοστό κ.β. του αρχικού δείγματος. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (210, 220, 230 °C) και για τρεις διαφορετικούς χρόνους θέρμανσης (15, 20, 25 min). Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιείται είναι περίπου 4 ml, αλλά το βάρος του μετράται σε εργαστηριακό διακριβωμένο ζυγό.

Για κάθε συνδυασμό χρόνου θερμοκρασίας έγιναν 16 επαναλήψεις προκειμένου να υπολογισθεί η ακρίβεια των μετρήσεων. Οι 16 επαναλήψεις παρέχουν αξιόπιστη εκτίμηση για την τυπική απόκλιση [89, 111]. Οι μετρήσεις του υπολείμματος και η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγιναν λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά βαθμονόμησης της κάθε συσκευής που χρησιμοποιήθηκε. Ο Πίνακας 6.3 παρουσιάζει τις διευρυμένες αβεβαιότητες για κάθε τιμή που καταγράφηκε κατά την διάρκεια των δοκιμών, δηλαδή της μάζας από το ζυγό ακριβείας, της θερμοκρασίας του θερμοστατούμενου μπλοκ και του χρόνου από το χρονόμετρο.

**Πίνακας 6.3.** Διευρυμένη αβεβαιότητα εξοπλισμού

Ιδιότητα	Διευρυμένη Αβεβαιότητα
Ακρίβεια μέτρησης ζυγού	$1,93 \cdot 10^{-5} + 8,28 - 0,6 \cdot R$ (mg)
Ακρίβεια θερμοκρασίας θερμοστατούμενου μπλοκ	$< \pm 1,2$ °C (για $200 \leq T \leq 240$ )
Ακρίβεια χρονομέτρου	$\pm 0,6$ sec (για $t \leq 30$ min)

Η διευρυμένη αβεβαιότητα υπολογίστηκε με βάση τις αρχές των προτύπων ISO GUM και ISO 4259, λαμβάνοντας υπόψη τις συνεισφορές αβεβαιότητας από την επικύρωση δεδομένων (precision, bias) και τις αβεβαιότητες του εξοπλισμού (π.χ. αναλυτικού ζυγού) [112, 113]. Μια σημαντική παράμετρος ως προς την αποτελεσματικότητα της προτεινόμενης μεθόδου είναι ο προσδιορισμός του υπολείμματος του ντήζελ κίνησης. Για το λόγο αυτό προσδιορίστηκε το υπόλειμμα με τη Ν.Μ. του ντήζελ που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Διαπιστώθηκε ότι η απώλεια του καυσίμου λόγω εξατμίσσης κατά την διαδικασία μέτρησης στους 230 °C ήταν σημαντικά υψηλότερη από εκείνη στους 210 °C και 220 °C. Συγκεκριμένα στους 210 °C και 220 °C η εκατοστιαία απώλεια του

ντήζελ είναι 1,3% και 2,4% αντίστοιχα, για παραμονή 20 min στο θερμοστατούμενο μπλοκ. Στη θερμοκρασία των 230 °C η εκατοστιαία απώλεια του ντήζελ είναι 4,5%, μια τιμή (σχεδόν διπλάσια από την αντίστοιχη στους 220 °C), που δεν θεωρείται κατάλληλη για τον εντοπισμό της επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι χρόνος θέρμανσης του δείγματος βενζίνης για 15 min ήταν ανεπαρκής, καθώς παρατηρήθηκε μεταβολή του υπολείμματος με την αύξηση του χρόνου παραμονής στη συσκευή θέρμανσης. Στις μετρήσεις προσδιορισμού του υπολείμματος στους 220 °C, η αύξηση του χρόνου θέρμανσης από 20 min έως 25 min δεν παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά στο υπόλειμμα που προσδιορίστηκε. Αντί των  $t - test$  και  $F - test$  στους υπολογισμούς της συνδυασμένης αβεβαιότητας, χρησιμοποιήθηκε το  $zeta - score$  για να αξιολογηθούν στατιστικά οι μετρολογικές διαφορές των αποτελεσμάτων κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες [114-116]. Σύμφωνα με το JCGM 200: 2012 International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM) [114], μετρολογική συμβατότητα είναι η ιδιότητα ενός συνόλου αποτελεσμάτων μετρήσεων για ένα συγκεκριμένο μέγεθος, έτσι ώστε η απόλυτη τιμή της διαφοράς οποιουδήποτε ζεύγους τιμών του μετρούμενου μεγέθους κάτω από διαφορετικές συνθήκες, προς την συνδυασμένη αβεβαιότητα, να είναι μικρότερη από κάποια επιλέξιμη τιμή  $k$  (συντελεστής κάλυψης).

Η μετρολογική συμβατότητα μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με χρήση του  $zeta - score$ , που πρέπει να είναι μικρότερο του 2 (επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, συντελεστής κάλυψης  $k = 2$ ):

$$zeta - score = |r_1 - r_2| / \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \leq k \quad (6.1)$$

όπου:  $r_1$  είναι το υπόλειμμα στη συνθήκη 1

$r_2$  είναι το υπόλειμμα στη συνθήκη 2

$u_1, u_2$  είναι οι συνδυασμένες αβεβαιότητες (βλ. Πίνακα 6.4, παραγ. 6.2.1)

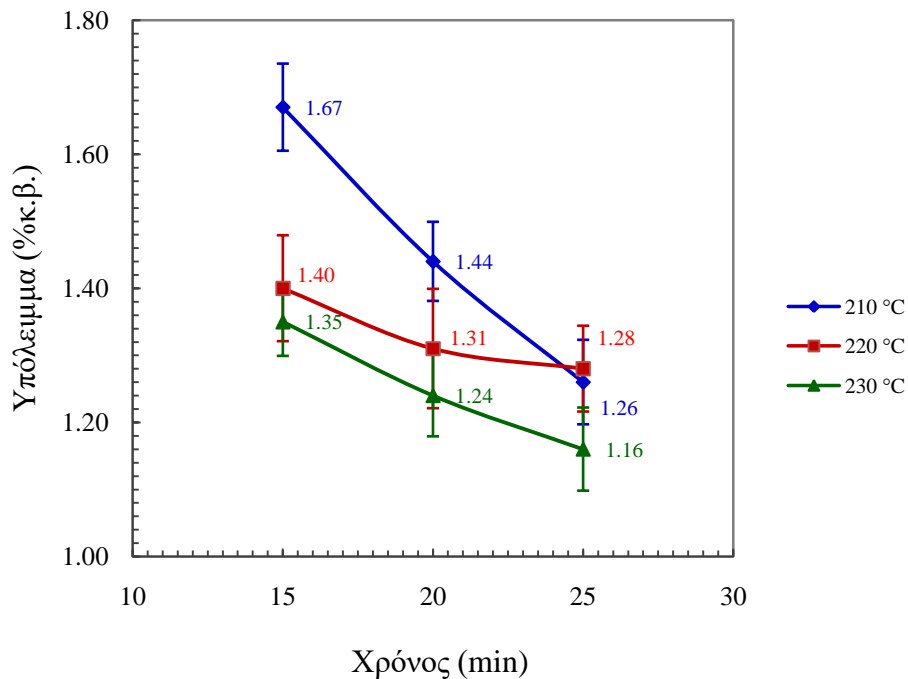
$k = 2$

Τα αποτελέσματα του  $zeta - score$  για τις μετρήσεις στους 220 °C για 20 και 25 min, έδωσαν τιμή 0,306, πολύ μικρότερη από την αποδεκτή τιμή 2. Αυτό σημαίνει ότι οι μετρήσεις στις συγκεκριμένες συνθήκες δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά και επομένως δεν υπάρχει ανάγκη αύξησης του χρόνου θέρμανσης του δείγματος στα 25 min. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων στους 210 °C και 25 min με τα αποτελέσματα στους 220 °C και 20 min, έδωσε τιμή για το  $zeta - score$  0,445, πράγμα που σημαίνει ότι τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών επίσης δεν παρουσίασαν στατιστική διαφορά. Όσον αφορά στην θερμοκρασία 210 °C, τα πειραματικά δεδομένα έδωσαν μια πολύ σαφή εικόνα ότι αυτή η θερμοκρασία είναι ανεπαρκής για τον προσδιορισμό του υπολείμματος.

Σε αντίθεση από τις μετρήσεις στους 220 °C και 230 °C, παρατηρήθηκε ότι καθώς ο χρόνος θέρμανσης αυξάνει υπάρχει μια σαφής μείωση της τιμής του υπολείμματος σε σχέση με την τιμή του στους 210 °C. Η στατιστική επεξεργασία-σύγκριση των αποτελεσμάτων στους 210 °C για 15 και 20 min έδωσε τιμή 2,246 για το *zeta – score*. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων στους 210 °C για 20 και 25 min προέκυψε η τιμή 2,020 για το *zeta – score*. Αυτό σημαίνει ότι οι μετρήσεις στις συγκεκριμένες συνθήκες παρουσιάζουν στατιστική διαφορά. Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία θέρμανσης των 210 °C δεν θεωρείται επαρκής για τον προσδιορισμό του υπολείμματος.

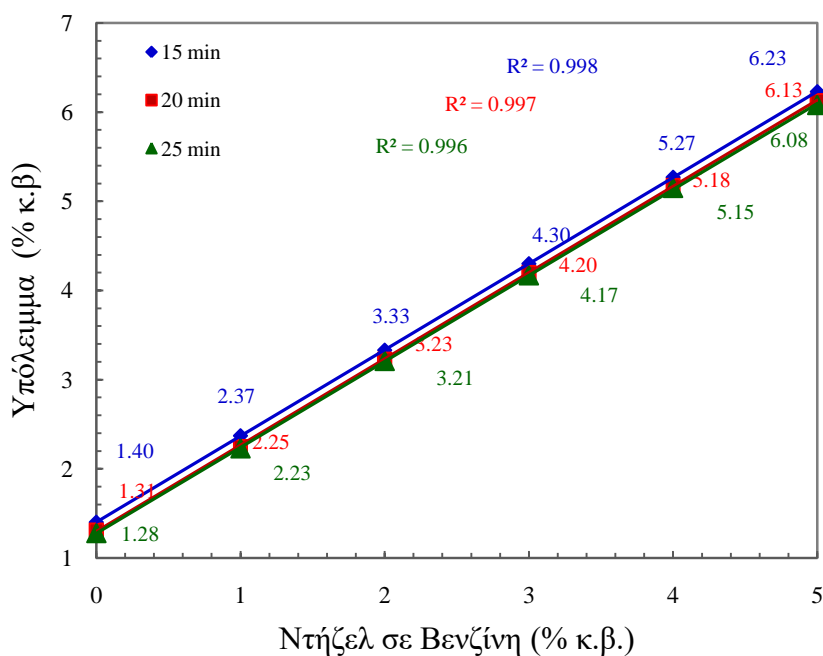
Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι οι προτεινόμενες συνθήκες λειτουργίας για τη νέα μέθοδο προσδιορισμού του υπολείμματος είναι η θερμοκρασία θέρμανσης 220 °C και ο χρόνος παραμονής 20 min. Η μέση τιμή του υπολείμματος της βενζίνης με τις αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις σε όλες τις συνθήκες που ελέγχθηκαν απεικονίζονται στο Σχήμα 6.6.

Ένα σημαντικό τμήμα της παρούσας εργασίας είναι ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας της N.M. ως προς τον εντοπισμό μικρών ποσοτήτων βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν μίγματα της βενζίνης καυσίμου βάσης με πετρέλαιο κίνησης.



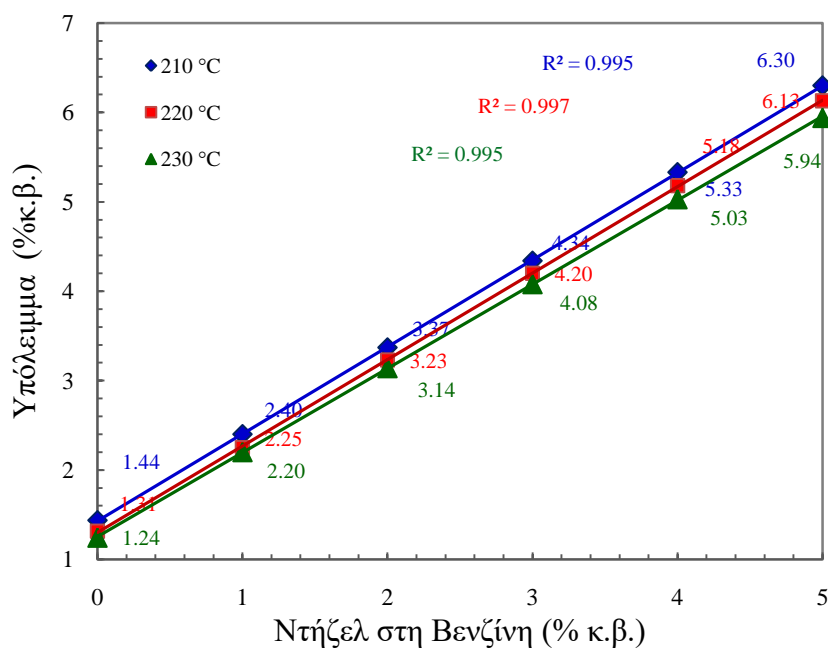
**Σχήμα 6.6.** Υπόλειμμα βενζίνης με τη N.M.

Οι τιμές του υπολείμματος που προσδιορίσθηκε για όλα τα μίγματα στους 220 °C και για τους τρεις χρόνους παραμονής στο θερμοστατούμενο μπλοκ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7.



**Σχήμα 6.7.** Υπόλειμμα μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ με τη Ν.Μ. για 220 °C θέρμανση

Το υπόλειμμα των μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ για χρόνο θέρμανσης 20 min και για όλες τις θερμοκρασίες απεικονίζονται στο Σχήμα 6.8.



**Σχήμα 6.8.** Υπόλειμμα μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ με τη Ν.Μ. για 20 min διάρκεια θέρμανσης

Τα αποτελέσματα είχαν πολύ καλή γραμμική συσχέτιση του υπολείμματος με την επιμόλυνση της βενζίνης με ντήζελ, με  $R^2 > 0,99$  ανεξαρτήτου θερμοκρασίας και χρόνου θέρμανσης. Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 6.7 και 6.8, όσο η συγκέντρωση του ντήζελ στη βενζίνη αυξάνει τόσο αυξάνεται και το υπόλειμμα. Η αύξηση της τιμής του υπολείμματος είναι περίπου 0,97% ανά μονάδα αύξησης του ποσοστού ντήζελ στο δείγμα. Σημειώνεται ότι η αύξηση του μετρούμενου υπολείμματος (κατ' όγκο και κατά μάζα) με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 ήταν πάντα μικρότερη από την τιμή αυτή με ακαθόριστη μεταβολή. Μίγματα βενζίνης με ντήζελ σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1% κ.β. έχουν υπόλειμμα πάνω από 2,0% κ.β..

Η διευρυμένη αβεβαιότητα υπολογίστηκε για όλα τα μίγματα βενζίνης-ντήζελ (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) ακολουθώντας τις αρχές των προτύπων ISO GUM και ISO 4259, λαμβάνοντας υπόψη τις συνεισφορές αβεβαιότητας επικύρωσης δεδομένων (precision, bias) και τις αβεβαιότητες του εξοπλισμού. Η διαδικασία εκτίμησης της αβεβαιότητας των μετρήσεων περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

### 6.2.1 Εκτίμηση Αβεβαιότητας Υπολείμματος N.M. σε Μίγματα Βενζίνης-Ντήζελ

Η διαδικασία υπολογισμού της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας της τιμής του % κ.β. υπολείμματος των μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ με τη N.M., συνίσταται στην κατάρτιση ενός ισοζυγίου αβεβαιοτήτων με τη μορφή πίνακα [117]. Βασικός σκοπός του ισοζυγίου αβεβαιοτήτων είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων, για τη μέγιστη ευαισθησία της μεθόδου ως προς τις μεταβλητές εισόδου και κατά συνέπεια η βελτίωση της αξιοπιστίας της. Η ύπαρξη ενός ισοζυγίου αβεβαιοτήτων είναι απαραίτητη για εργαστήρια δοκιμών τα οποία επιδιώκουν διαπίστευση βάσει του προτύπου ISO/IEC 17025 [73] με σκοπό την τεκμηρίωση της βέλτιστης μετρητικής τους ικανότητας για κάποιο συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογής.

Οι στήλες του πίνακα περιέχουν τα παρακάτω δεδομένα:

- Μέγεθος: παράμετροι που χρησιμοποιούνται στο μετρητικό μοντέλο (εξίσωση) από την οποία προκύπτουν οι εκτιμώμενες τιμές του % κ.β. υπολείμματος.
- Εκτίμηση: οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στο μετρητικό μοντέλο.
- Διευρυμένη Αβεβαιότητα: οι αντίστοιχες αβεβαιότητες των εκτιμήσεων.
- Κατανομή: οι αντίστοιχες κατανομές πιθανοτήτων που περιγράφουν καλύτερα την αντίστοιχη παράμετρο του μοντέλου.
- Τυπική Αβεβαιότητα: οι αντίστοιχες τυπικές αβεβαιότητες που έχουν υπολογιστεί από τις προηγούμενες στήλες του πίνακα.
- Συντελεστής Ευαισθησίας: οι παράγωγοι της μαθηματικής συνάρτησης του μετρητικού μοντέλου ως προς τις μεταβλητές του, υπολογισμένες για τις τιμές των εκτιμήσεων των μεταβλητών αυτών.
- Συνεισφορά: το γινόμενο των συντελεστών ευαισθησίας με τις αντίστοιχες τυπικές αβεβαιότητες.

Στον Πίνακα 6.4 εμφανίζεται το ισοζύγιο αβεβαιοτήτων για το μίγμα βενζίνης-ντήζελ 1% κ.β., ενώ το Σχήμα 6.9 δείχνει σε διάγραμμα τους παράγοντες αβεβαιότητας με τις αντίστοιχες



συνεισφορές για το ίδιο μίγμα. Οι μετρήσεις αναφέρονται στις βέλτιστες συνθήκες της νέας μεθόδου (θερμοκρασία θέρμανσης 220 °C και χρόνος παραμονής 20 min).

Η δεύτερη στήλη του Πίνακα 4 περιλαμβάνει τους μέσους όρους των παραμέτρων του μετρητικού μοντέλου για τον υπολογισμό του % κ.β. υπολείμματος με τη Ν.Μ., το μέσο όρο του εκτιμώμενου υπολείμματος και της αβεβαιότητας ( $bias = \bar{r}_{meas} - r_{th}$ ), η οποία προκύπτει ως διαφορά της αναμενόμενης τιμής ( $r_{th}$ ) από το μέσο όρο των μετρήσεων ( $\bar{r}_{meas}$ ).

Οι τιμές της τρίτης στήλης του πίνακα έχουν προκύψει από την διευρυμένη αβεβαιότητα του διακριβωμένου ζυγού που χρησιμοποιήθηκε. Οι αντίστοιχες τιμές για την τυπική αβεβαιότητα έχουν προκύψει διαιρώντας την διευρυμένη αβεβαιότητα με το συντελεστή κάλυψης 2 (επίπεδο εμπιστοσύνης περίπου 95%), ενώ για το % κ.β. υπόλειμμα, ως το σφάλμα μεταξύ δύο μετρήσεων του μέσου όρου (standard error of the mean). Η τυπική αβεβαιότητα του bias έχει προκύψει από την αντίστοιχη τυπική απόκλιση.

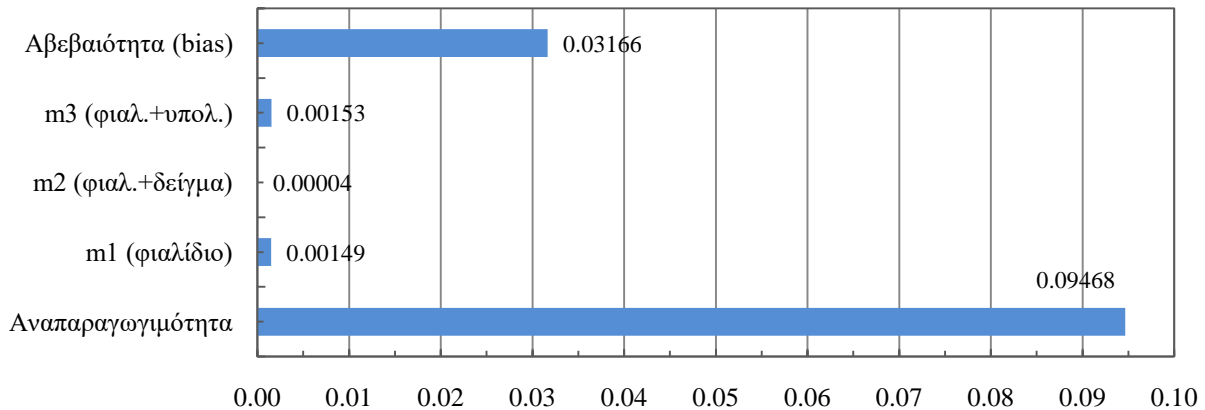
Αφού υπολογιστούν οι συνεισφορές αβεβαιοτήτων υπολογίζεται η συνδυασμένη αβεβαιότητα και στη συνέχεια η διευρυμένη αβεβαιότητα για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ( $k = 2$ ), με χρήση των τύπων 3.7α και 3.8 του 3<sup>ου</sup> κεφαλαίου.

Η συνδυασμένη αβεβαιότητα που προέκυψε είναι 0,10 και η διευρυμένη αβεβαιότητα για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% είναι 0,20.

Η ορθή έκφραση του αποτελέσματος της μέτρησης είναι εξίσου σημαντική με την εκτίμηση του αποτελέσματος και της μετρητικής αβεβαιότητας που το συνοδεύει. Έτσι, το αποτέλεσμα της μέτρησης του % κ.β. υπολείμματος στην περίπτωση του Πίνακα 6.4 εκφράζεται ως 1,981-(-0,273) ± 0,20 σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% περίπου, που σημαίνει ότι η πραγματική τιμή του μετρούμενου μεγέθους έχει 95% πιθανότητα να βρίσκεται εντός του διαστήματος 2,054 και 2,454.

**Πίνακας 6.4.** Ισοζύγιο αβεβαιοτήτων για το μίγμα βενζίνης-ντίζελ 1% κ.β.

Μέγεθος / Μονάδες	Τιμή	Δ.Α.	Κατανομή	Τ.Α.	Σ.Ε.	Συνεισφορά
1	2	3	4	5	6	7
Μάζα φιαλιδίου (g)	10,705	0,000089	Κανονική	0,000044	33,694	0,00149
Μάζα φιαλιδίου + μάζα δείγματος (g)	13,614	0,000113	Κανονική	0,000056	0,681	0,00004
Μάζα φιαλιδίου + μάζα υπολείμματος (g)	10,763	0,000089	Κανονική	0,000044	34,375	0,00153
Υπόλειμμα (% κ.β.)	1,981	-	-	0,095	1	0,095
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (bias)	-0,273	-	-	0,032	1	0,032
Σημείωση: Δ.Α.: Διευρυμένη Αβεβαιότητα (από διακρίβωση), Τ.Α.: Τυπική Αβεβαιότητα, Σ.Ε.: Συντελεστής Ευαισθησίας						



**Σχήμα 6.9.** Διάγραμμα συνεισφορών αβεβαιοτήτων για το μίγμα βενζίνης-ντίζελ 1% κ.β.

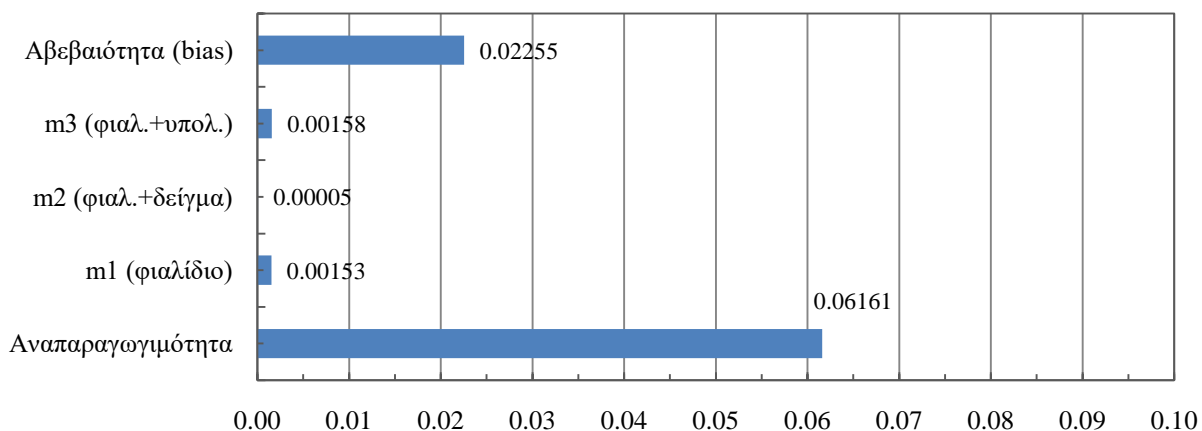
Σε πολλές περιπτώσεις υπάρχει αμφιβολία για την ορθή αριθμητική έκφραση του αποτελέσματος που αφορά στον αριθμό των ψηφίων που πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Η αβεβαιότητα συνήθως είναι ένα μικρό ποσοστό του αποτελέσματος, μπορεί να στρογγυλοποιηθεί βάσει του κανόνα: η αναφερόμενη τιμή της αβεβαιότητας μπορεί να εμπεριέχει ένα ή σε περιπτώσεις μετρήσεων μεγάλης ακρίβειας το πολύ δύο σημαντικά ψηφία. Στις περιπτώσεις ενδιάμεσων αποτελεσμάτων, για τη μείωση των αποκλίσεων που προκύπτουν από τις στρογγυλοποιήσεις και όταν αυτά πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενός τελικού αποτελέσματος, συνήθως κρατείται ένα επιπλέον σημαντικό ψηφίο, από τον αριθμό ψηφίων που δικαιολογεί το αποτέλεσμα.

Το τελικό αποτέλεσμα δεν είναι λογικό να περιέχει περισσότερα σημαντικά ψηφία από αυτά που δικαιολογούνται από την διακριτική ικανότητα του οργάνου μέτρησης.

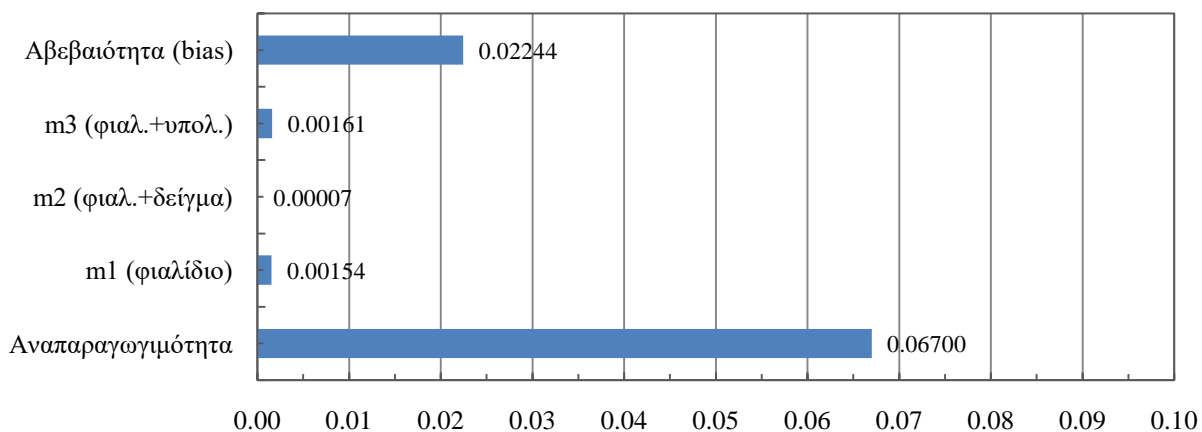
Κατόπιν αυτών, το % κ.β. υπόλειμμα στην περίπτωση του Πίνακα 6.4 διαμορφώνεται ως εξής: η πραγματική τιμή του μετρούμενου μεγέθους σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% βρίσκεται εντός του διαστήματος 2,05 και 2,45, που προκύπτει από την εξίσωση 8 του 3<sup>ου</sup> κεφαλαίου με προσδιορισμένη τιμή (από μετρήσεις) 1,98 και  $bias = -0,27$  [19].

Τα διαγράμματα συνεισφορών αβεβαιοτήτων για τα μίγματα βενζίνης-ντίζελ έως 5% κ.β στις βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων δίνονται στη συνέχεια.

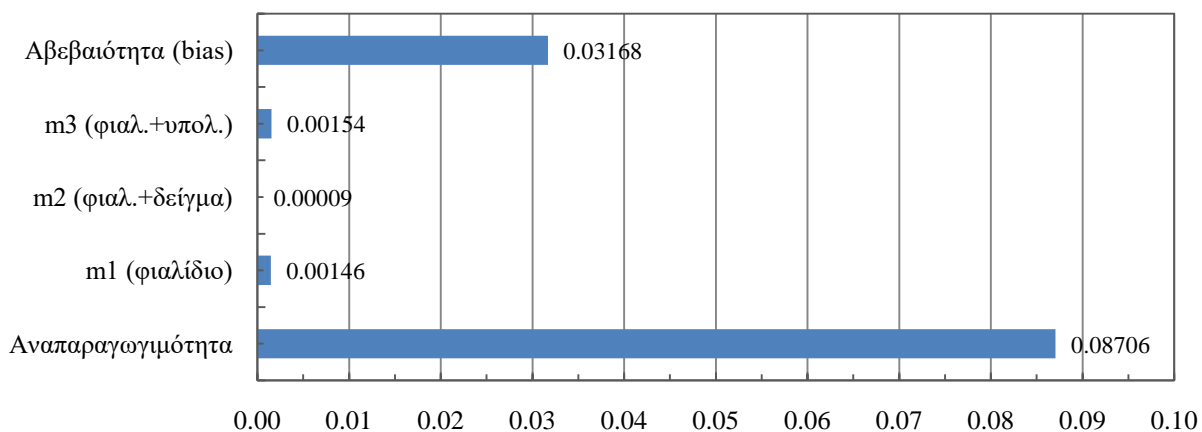
Οι μέσες τιμές υπολείμματος με τις αντίστοιχες διευρυμένες αβεβαιότητες, σε όλες τις συνθήκες που ελέγχθηκαν, για τα μίγματα της βενζίνης-ντίζελ σε όλες τις συγκεντρώσεις, απεικονίζονται στον Πίνακα 6.5.



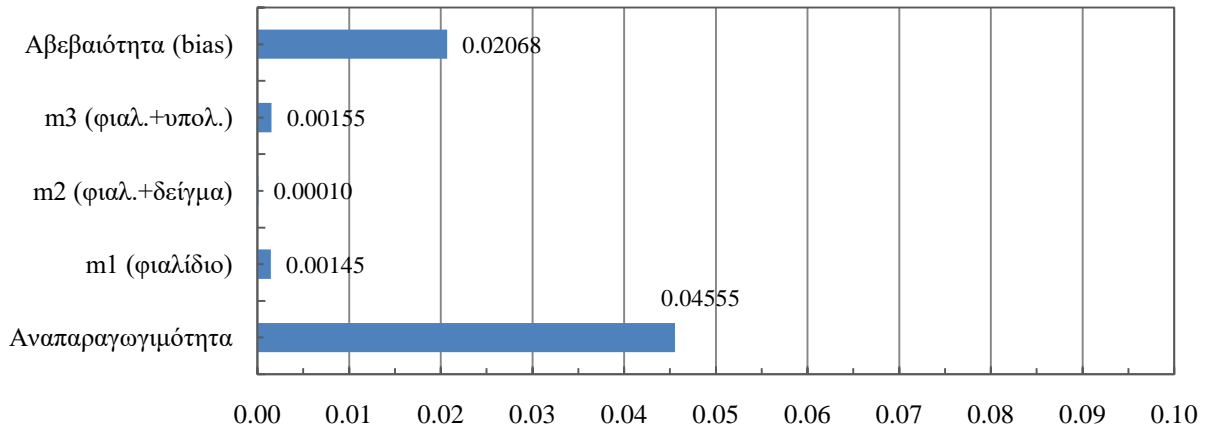
Σχήμα 6.10. Διάγραμμα συνεισφορών αβεβαιοτήτων για το μίγμα βενζίνης-ντίζελ 2% κ.β.



Σχήμα 6.11. Διάγραμμα συνεισφορών αβεβαιοτήτων για το μίγμα βενζίνης-ντίζελ 3% κ.β.



Σχήμα 6.12. Διάγραμμα συνεισφορών αβεβαιοτήτων για το μίγμα βενζίνης-ντίζελ 4% κ.β.



**Σχήμα 6.13.** Διάγραμμα συνεισφορών αβεβαιοτήτων για το μίγμα βενζίνης-ντήζελ 5% κ.β.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν κατά την εξέταση μιγμάτων βενζίνης που περιείχαν από 1% έως 5% κ.ό. ντήζελ χωρίς όμως να έχει ληφθεί υπόψη η αβεβαιότητα των μετρήσεων [9]. Σημειώνεται επίσης ότι τα αποτελέσματα έχουν πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ του υπολείμματος που προσδιορίστηκε με την Ν.Μ. και του ποσοστού ντήζελ που προστέθηκε στη βενζίνη. Η παρατήρηση αυτή ισχύει για όλες τις θερμοκρασίες και τους χρόνους θέρμανσης.

**Πίνακας 6.5.** Υπόλειμμα μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ και διευρυμένη αβεβαιότητα

Ανάμιξη (κ.β.)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)		
		15	20	25
1%	210	2,63 ± 0,14	2,40 ± 0,16	2,21 ± 0,13
	220	2,37 ± 0,16	2,25 ± 0,20	2,23 ± 0,13
	230	2,30 ± 0,10	2,20 ± 0,12	2,09 ± 0,13
2%	210	3,61 ± 0,17	3,37 ± 0,10	3,19 ± 0,17
	220	3,33 ± 0,15	3,23 ± 0,13	3,21 ± 0,08
	230	3,25 ± 0,28	3,14 ± 0,10	3,04 ± 0,14
3%	210	4,61 ± 0,17	4,34 ± 0,17	4,16 ± 0,13
	220	4,30 ± 0,15	4,20 ± 0,14	4,17 ± 0,21
	230	4,19 ± 0,15	4,08 ± 0,14	3,98 ± 0,12

**Πίνακας 6.5.** Υπόλειμμα μιγμάτων βενζίνης-ντήζελ και διευρυμένη αβεβαιότητα (συνέχεια)

Ανάμιξη (κ.β.)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)		
		15	20	25
4%	210	5,56 ± 0,09	5,33 ± 0,09	5,11 ± 0,13
	220	5,27 ± 0,20	5,18 ± 0,19	5,15 ± 0,08
	230	5,15 ± 0,21	5,03 ± 0,13	4,92 ± 0,20
5%	210	6,55 ± 0,19	6,30 ± 0,27	6,09 ± 0,25
	220	6,23 ± 0,14	6,13 ± 0,10	6,08 ± 0,19
	230	6,11 ± 0,14	5,94 ± 0,22	5,85 ± 0,18

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος είναι ικανή να προσδιορίσει με καλή ακρίβεια την επιμόλυνση της βενζίνης με βαρύτερα κλάσματα πετρελαίου όπως το ντήζελ κίνησης.

### 6.3 Έλεγχος Ορθότητας N.M. με Χρήση Υλικού Αναφοράς

Κατά την επικύρωση μιας μετρητικής διαδικασίας προσδιορίζονται οι παράμετροι, οι οποίες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό της αβεβαιότητας του αποτελέσματος. Κάθε εργαστήριο που διενεργεί αναλύσεις, θα πρέπει μεταξύ άλλων ενεργειών (όπως η καταχώρηση αποτελεσμάτων) να περιγράφει τη διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την επικύρωση των μεθόδων και μια δήλωση κατά πόσο η μέθοδος είναι κατάλληλη για τη σκοπούμενη χρήση [73]. Για τον έλεγχο των μετρήσεων με τη N.M. προσδιορισμού συστατικών με υψηλά σημεία ζέσεως στη βενζίνη (όπως συστατικά του ντήζελ κίνησης), είναι απαραίτητη η χρήση ενός υλικού αναφοράς. Στην περίπτωση της N.M. θα ήταν κατάλληλο ένα υλικό αναφοράς ή καλύτερα ένα πιστοποιημένο υλικό αναφοράς, το οποίο χρησιμοποιείται ή προτείνεται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 (ή στην κλασική ASTM D86). Όμως και στις δύο περιπτώσεις δεν υπάρχουν καθορισμένα όρια ακρίβειας (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα) για το υπόλειμμα της απόσταξης και δεν προτείνεται υλικό ή δείγμα αναφοράς. Κατόπιν αυτών παρουσιάστηκε η ανάγκη εύρεσης ή παρασκευής υλικού αναφοράς.

Στην παρούσα σειρά πειραμάτων, έγιναν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις με τη N.M., σε δύο υδρογονάνθρακες υψηλής καθαρότητας και σε μίγματα αυτών, στα πλαίσια ελέγχου της ορθότητας της N.M..

Κριτήριο για την επιλογή των συγκεκριμένων υδρογονανθράκων ως συστατικά του υλικού αναφοράς, ήταν αφενός το σημείο ζέσεως και αφετέρου ο ένας από αυτούς να αποτελεί αντιπροσωπευτικό συστατικό της βενζίνης, ενώ ο δεύτερος συστατικό του ντήζελ κίνησης. Επίσης βασικός παράγοντας ήταν να μην υπάρχει πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ τους και το σημείο ζέσεως του υδρογονάνθρακα-συστατικού του ντήζελ κίνησης έπρεπε να είναι σαφώς μεγαλύτερο από τη μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης των δειγμάτων, σύμφωνα με τη N.M.. Στην

επιλογή των ενώσεων ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας ήταν η καθαρότητα της σύστασής τους.

Για την πειραματική διαδικασία επιλέχθηκαν το κ-επτάνιο ως συστατικό της βενζίνης με σημείο ζέσεως 98 °C, της Fisher Chemical καθαρότητας  $\geq 99,5\%$  (catalogue number:10784751 και το δεκαεξάνιο ως συστατικό του ντήζελ κίνησης, με σημείο ζέσεως 287 °C, της Acros Organics καθαρότητας  $\geq 98,5\%$  (catalogue number: AC120461000).

Αρχικά παρασκευάστηκαν μίγματα κ-επτανίου με δεκαεξάνιο σε συγκεντρώσεις 1, 2, 3, 4 και 5% κ.β.. Στις καθαρές ενώσεις και στα μίγματα αυτών έγιναν από δεκαέξι επαναλαμβανόμενες μετρήσεις με τη N.M., με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό του υπολείμματος και την στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων. Οι συνθήκες χρόνου-θερμοκρασίας στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές ήταν 20 min παραμονή δειγμάτων στο θερμοστατούμενο μπλοκ σε θερμοκρασία 220 °C. Το υπόλειμμα του κ-επτανίου με βάση το σημείο ζέσεως (98 °C) θεωρήθηκε 0% κ.β. ενώ αντίστοιχα του δεκαεξανίου (287 °C) 100% κ.β., στις συγκεκριμένες συνθήκες. Επομένως για το μίγμα 1% κ.β. το αναμενόμενο («θεωρητικό») υπόλειμμα είναι επίσης 1% κ.β..

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας της μεροληψίας του υλικού αναφοράς των μιγμάτων, αναφέρονται στη συνέχεια.

- Βήμα 1. Υπολογίστηκε ο μέσος όρος του υπολείμματος με τη N.M. και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων του κ-επτανίου, του δεκαεξανίου και των μιγμάτων τους.
- Βήμα 2. Από τις μετρήσεις των καθαρών υδρογονανθράκων και την αντίστοιχη τυπική απόκλιση, υπολογίστηκε η αντίστοιχη τυπική αβεβαιότητα για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.
- Βήμα 3. Για κάθε περίπτωση ανάμιξης υπολογίστηκε το αναμενόμενο («πραγματικό») υπόλειμμα με βάση τις μετρήσεις του υπολείμματος των καθαρών υδρογονανθράκων ( $r_{cm}$ ). Αν ορισθεί  $X$  το ποσοστό συγκέντρωσης του δεκαεξανίου στο μίγμα επτανίου-δεκαεξανίου, το αντίστοιχο υπόλειμμα δίνεται από τη σχέση:

$$r_x = 0,0X \cdot r_{\alpha \text{ meas}} + (100 - 0,0X) \cdot r_{b \text{ meas}} \quad (6.2)$$

όπου:  $r_{\alpha \text{ meas}}$  είναι το % κ.β. υπόλειμμα του κ-επτανίου (από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις)

$r_{b \text{ meas}}$  είναι το % κ.β. υπόλειμμα του δεκαεξανίου (από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις)

- Βήμα 4. Υπολογίστηκε η μεροληψία (*bias*,  $b$ ) για την περίπτωση του κ-επτανίου. Το κ-επτάνιο με σημείο ζέσεως 98 °C θα έπρεπε να έχει υπόλειμμα 0% κ.β., (συμμετέχει στον υπολογισμό της αβεβαιότητας ως συστηματικό σφάλμα). Κατόπιν αυτού προκύπτει:

$$bias (0\%) = 0,87 - 0,00 = 0,87$$

- Βήμα 5. Υπολογίστηκε η μεροληψία (*bias*, *b*) σε κάθε περίπτωση ανάμιξης, αφαιρώντας από το αντίστοιχο υπόλειμμα που υπολογίστηκε στο βήμα 3, το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε από τις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις.

Παράδειγμα υπολογισμού - περίπτωση ανάμιξης 1% κ.β.

Το υπόλειμμα υπολογίστηκε 1,86% κ.β.

Το υπόλειμμα που μετρήθηκε (μέσος όρος μετρήσεων) είναι 1,51% κ.β.

Έτσι προκύπτει:

$$bias (1\%) = 1,51 - 1,86 = -0,35$$

*bias*: -0.35% κ.β.

- Βήμα 6. Υπολογίστηκε η τυπική αβεβαιότητα του «πραγματικού» υπολείμματος αναμίξεων από την εξίσωση 7 του 3<sup>ου</sup> κεφαλαίου.
- Βήμα 7. Υπολογίστηκε η τυπική αβεβαιότητα του *bias* ( $u_b$ ), σε κάθε περίπτωση ανάμιξης λαμβάνοντας υπόψη τα ποσοστά αναμίξεων και την μεροληψία του κ-επτανίου.

$$u_{bx} = \sqrt{((0,0X) \cdot u_{(b)})^2 + ((1 - 0,0X) \cdot u_{(bias\ 0\%)})^2} \quad (6.3)$$

όπου:  $u_{bx}$  είναι η τυπική αβεβαιότητα του *bias* για την ανάμιξη *X*

$u_{(b)}$  είναι η τυπική αβεβαιότητα του δεκαεξανίου (από Βήμα 2)

$u_{(bias\ 0\%)}$  είναι η αβεβαιότητα του κ-επτανίου (ορθογώνια κατανομή)

- Βήμα 8. Τέλος υπολογίστηκε η διευρυμένη αβεβαιότητα  $U_b$  για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, πολλαπλασιάζοντας την τυπική αβεβαιότητα του *bias* με τον κατάλληλο συντελεστή ( $k = 2$ ).

$$U_{bx} = 2 \cdot u_{bx} \quad (6.4)$$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των καθαρών υδρογονανθράκων και της στατιστικής επεξεργασίας τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6.

Στον επόμενο Πίνακα 6.7 απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα μίγματα επτανίου-δεκαεξανίου με τις αντίστοιχες αβεβαιότητες.

**Πίνακας 6.6.** Συγκεντρικά αποτελέσματα καθαρών υδρογονανθράκων

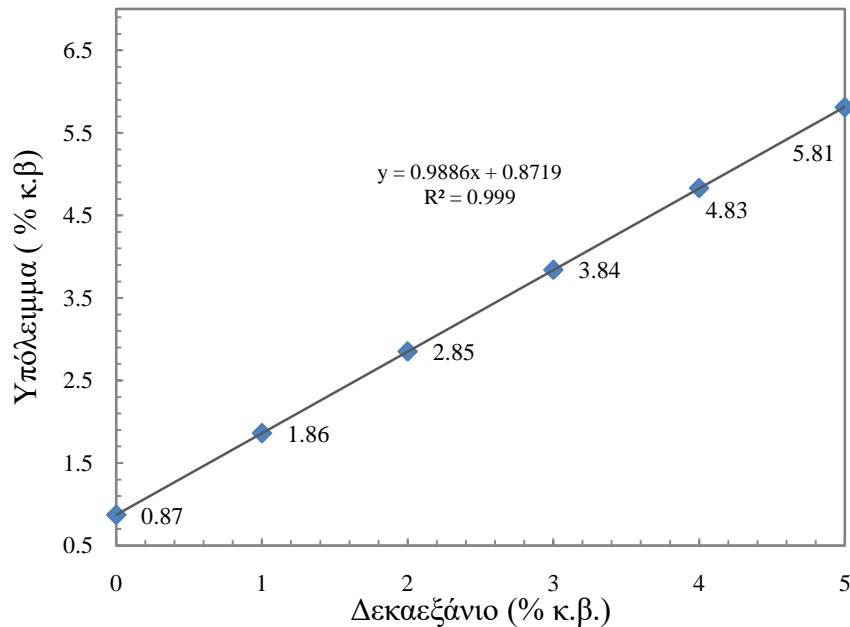
Μέγεθος	κ-επτάνιο	δεκαεξάνιο
Ποσοστό ανάμιξης % κ.β.	100	100
Θεωρητική τιμή υπολείμματος	0	100
Προσδιορισμένη τιμή υπολείμματος	0,87	99,80
Τυπική απόκλιση	0,03	0,07
Τυπική αβεβαιότητα	0,01	0,02
Αβεβαιότητα (συντελεστής $k=2$ )	0,01	0,03

**Πίνακας 6.7.** Συγκεντρικά αποτελέσματα μιγμάτων επτανίου-δεκαεξανίου

Μέγεθος	Σύμβολο	Ποσοστό ανάμιξης				
		1%	2%	3%	4%	5%
Ποσοστό ανάμιξης (κ.β.)	$x$	1%	2%	3%	4%	5%
Θεωρητική τιμή υπολείμματος	$r_{th}$	1	2	3	4	5
Προσδιορισμένη τιμή υπολείμματος	$r_{meas}$	1,51	2,64	3,51	4,44	5,46
Τυπική απόκλιση υπολείμματος	$s(r_{meas})$	0,04	0,08	0,08	0,09	0,08
Υπολογισμένη τιμή υπολείμματος	$r_{ref}$	1,86	2,85	3,84	4,83	5,81
Μεροληψία ( <i>bias</i> )	$b$	-0,35	-0,20	-0,33	-0,39	-0,35
Συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα του <i>bias</i>	$u_b$	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24
Διευρυμένη αβεβαιότητα του <i>bias</i> ( $k = 2$ )	$U_b$	0,50	0,50	0,49	0,48	0,48
Αποτέλεσμα μέτρησης	$r$	1,86±0,50	2,85±0,50	3,84±0,49	4,83±0,48	5,81±0,48

Στο Σχήμα 6.14 απεικονίζεται το υπόλειμμα των μιγμάτων με τη Ν.Μ. ( $r_{meas} - bias$ ) για τα μίγματα επτανίου-δεκαεξανίου.





**Σχήμα 6.14.** Υπόλειμμα μιγμάτων επτανίου-δεκαεξανίου σε σχέση με τη συγκέντρωση δεκαεξανίου

Η ορθότητα της μεθόδου για να είναι αποδεκτή με τη χρήση του υλικού αναφοράς, θα πρέπει να ικανοποιεί τη σχέση:

$$|r_{meas} - r_{ref}| \leq U_b \quad (6.5)$$

όπου:  $r_{meas}$  είναι ο μέσος όρος των μετρούμενων τιμών,

$r_{ref}$  είναι η τιμή του υλικού αναφοράς και

$U_b$  είναι η διευρυμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (για διάστημα εμπιστοσύνης 95% περίπου).

Στον Πίνακα 6.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ελέγχου της ορθότητας της μεθόδου με τη χρήση μιγμάτων επτανίου-δεκαεξανίου.

**Πίνακας 6.8.** Έλεγχος αποδοχής ορθότητας N.M. με μίγματα επτανίου-δεκαεξανίου

Ποσοστό ανάμιξης (κ.β.)	1%	2%	3%	4%	5%
$ r_{meas} - r_{ref} $	0,35	0,20	0,33	0,39	0,35
$U_b$	0,50	0,50	0,49	0,48	0,48
Έλεγχος (αν εγκρίνεται ναι)	ναι	ναι	ναι	ναι	ναι

Η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω εάν κριθεί αναγκαίο, μπορεί να επαναληφθεί σε διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης ακόμη και σε περιπτώσεις επιλογής διαφορετικών ενώσεων για τον έλεγχο των μετρήσεων της Ν.Μ..

#### 6.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο η Ν.Μ. αξιολογήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες μέτρησης με σκοπό να προσδιορισθούν οι βέλτιστες συνθήκες δοκιμών και να γίνει εκτίμηση της αβεβαιότητας μέτρησης σε μίγματα βενζίνης-ντήζελ. Οι παράμετροι που αξιολογήθηκαν ήταν η θερμοκρασία της συσκευής θέρμανσης και ο χρόνος θέρμανσης του δείγματος. Ένα δείγμα απλής αμόλυβδης βενζίνης χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης στο οποίο προστέθηκε ντήζελ κίνησης σε συγκεντρώσεις 1, 2, 3, 4, και 5% κ.β.. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 σε αυτόματη συσκευή, και σύμφωνα με την Ν.Μ.. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (210, 220 και 230 °C) και για τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής του δείγματος στο θερμοστατούμενο μπλοκ (15, 20 και 25 min). Τα αποτελέσματα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Η προσθήκη του ντήζελ στη βενζίνη επηρεάζει κυρίως την πτητικότητα ουράς του καυσίμου και πιο συγκεκριμένα τα Τ.Σ.Ζ., T95 και T90. Το E70 δεν επηρεάζεται λόγω της προσθήκης ντήζελ, ενώ μια μικρή μείωση παρατηρήθηκε στα E100 και E150.
- Η μέθοδος EN ISO 3405 φαίνεται ανεπαρκής για να προσδιορίσει μικρές ποσότητες βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη. Δείγματα βενζίνης με ντήζελ σε συγκεντρώσεις έως 4% κ.β., έχουν Τ.Σ.Ζ εντός του ορίου που θέτει το πρότυπο EN 228. Σε σχέση με το υπόλειμμα απόσταξης, μόνο τα δείγματα που περιέχουν ντήζελ 4,0 και 5,0% κ.β. έχουν υπόλειμμα που ξεπερνάει το όριο 2,0% κ.β..
- Η Ν.Μ. χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του υπολείμματος. Κατά την μέθοδο αυτή μικρή ποσότητα δείγματος 2,9g εξατμίζεται μετά από θέρμανση κοντά στο όριο (210 °C) που θέτει το πρότυπο EN 228 για το Τ.Σ.Ζ., για ορισμένο χρόνο και το υπόλειμμα προσδιορίζεται ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος.
- Ως βέλτιστες συνθήκες σύμφωνα με τη Ν.Μ. προτείνονται χρόνος θέρμανσης 20 min και θερμοκρασία θέρμανσης 220 °C
- Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. αυξάνεται με τη συγκέντρωση του ντήζελ και τα μίγματα βενζίνης-ντήζελ, που περιέχουν από 1% κ.β. ντήζελ έχουν υπόλειμμα μεγαλύτερο από 2,0% κ.β..
- Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με την προτεινόμενη μέθοδο είναι σε πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με το ποσοστό του ντήζελ που προστίθεται στο δείγμα για όλες τις θερμοκρασίες και χρόνους θέρμανσης. Η μέθοδος φαίνεται ικανή να προσδιορίσει μικρές ποσότητες βαρύτερων συστατικών (με υψηλά σημεία ζέσεως) σε δείγματα βενζίνης.

Υλικό αναφοράς για τον έλεγχο της ορθότητας της Ν.Μ. προτείνεται μίγμα κ- επτανίου υψηλής καθαρότητας με προσθήκη δεκαεξανίου, σε ποσοστά αντίστοιχα με τις επιμολύνσεις των δειγμάτων βενζίνης με ντήζελ (1, 2, 3, 4, και 5% κ.β.).

## 7 ΣΥΣΤΑΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ

### 7.1 Εισαγωγή

Η απλούστερη μέθοδος για τον προσδιορισμό των διάφορων κατηγοριών υδρογονανθράκων σε υγρά προϊόντα πετρελαίου είναι η ASTM D1319 (EN 15553). Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δε δίνει ακριβή αποτελέσματα διότι οι διολεφίνες, τα αρωματικά με ολεφινική διακλάδωση, οι θειούχες και οι αζωτούχες ενώσεις εμφανίζονται στο κλάσμα των αρωματικών. Γι' αυτό το λόγο και για καλύτερο διαχωρισμό των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων χρησιμοποιούνται τεχνικές χρωματογραφίας, οι οποίες μπορούν να διαχωρίσουν πλήρως τη βενζίνη στα συστατικά της. Ο συνδυασμός της χρωματογραφίας με τη φασματοσκοπία μάζας αποτελεί την καλύτερη μέθοδο ανάλυσης μιγμάτων και δειγμάτων που περιέχουν ίχνη οργανικών ουσιών [33, 119-122].

Η N.M. προσδιορισμού του υπολείμματος της βενζίνης έχει ως κύρια εφαρμογή τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών με υψηλά σημεία ζέσεως (όπως συστατικά του ντήζελ κίνησης). Τα υπολείμματα που συλλέχθηκαν από τη N.M. συγκρίθηκαν με εκείνα που προήλθαν από μετρήσεις με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405. Η πολύ καλή γραμμική συσχέτιση του % κ.β. υπολείμματος επιμολύνσεων της βενζίνης, με ντήζελ κίνησης από 1% έως 5% κ.β. στη βενζίνη, έδειξε ότι η N.M. είναι ικανή να εντοπίζει την παρουσία των βαρύτερων συστατικών (6<sup>ο</sup> κεφάλαιο). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 έδειξε ότι η N.M. μπορεί να καλύψει την αδυναμία της πρότυπης μεθόδου στο να εντοπίζει βαρύτερα συστατικά στη βενζίνη, από 1% έως 3% κ.β., η οποία όμως είναι καθοριστική για την ποιότητα του καυσίμου [33, 13].

Όμως, δημιουργήθηκε το ερώτημα κατά πόσο το υπόλειμμα που προκύπτει από τη N.M. έχει σχέση με το υπόλειμμα που λαμβάνεται από την πρότυπη μέθοδο απόσταξης EN ISO 3405. Για να απαντηθεί το ερώτημα αυτό, σχεδιάστηκε η σειρά πειραμάτων που περιγράφεται αναλυτικά στην παρούσα ενότητα.

Όλα τα δείγματα και το υπόλειμμα που συλλέχθηκε από τα δείγματα που εξετάστηκαν, τόσο αυτό από την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, όσο και από τη N.M. αναλύθηκαν σε αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC-MS). Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση GC-MS, συγκρίθηκαν ως προς τη σχέση της σύστασης των υπολειμμάτων που προέκυψαν από τις δύο μεθόδους και της σύστασης του δείγματος από το οποίο προήρθαν.

### 7.2 Καύσιμα Βάσης

Στην παρούσα σειρά πειραμάτων, ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν: επτά δείγματα βενζίνης από διεργαστηριακή δοκιμή στην οποία συμμετείχε το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, οκτώ διυλιστηριακά κλάσματα και δύο εμπορικά δείγματα βενζίνης. Τα διυλιστηριακά κλάσματα ήταν τα ακόλουθα:

- Κλάσμα ισομερείωσης (Isomerase), προϊόν ισομερισμού ελαφριάς νάφθας που περιέχει κυρίως ισοπαραφίνες με πέντε έως έξι άτομα άνθρακα (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) στην ανθρακική τους αλυσίδα.
- Κλάσμα αναμόρφωσης (Reformate), προϊόν αναμόρφωσης βαριάς νάφθας που περιέχει κυρίως αρωματικούς υδρογονάνθρακες με επτά έως δέκα άτομα άνθρακα (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>).
- Κλάσμα αλκυλίωσης (Alkylate), προϊόν αλκυλίωσης ισοβουτανίου και ισοβουτυλενίου που περιέχει κυρίως ισοπαραφίνες με πέντε έως οκτώ άτομα άνθρακα (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>).
- Κλάσμα «ελαφριάς» νάφθας (Light Straight Run, LSR), ελαφριά νάφθα που περιέχει κυρίως παραφίνες με πέντε και έξι άτομα άνθρακα (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)
- Τρία διαφορετικά κλάσματα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης (Fluid Catalytic Cracking, FCC)
  - FCC νάφθα που περιλαμβάνει κυρίως υδρογονάνθρακες με πέντε έως ένδεκα άτομα άνθρακα (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) με υψηλή περιεκτικότητα σε ολεφίνες.
  - FCC C<sub>6+</sub>, ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης που περιλαμβάνει κυρίως υδρογονάνθρακες με έξι έως ένδεκα άτομα άνθρακα (C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>), με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ολεφίνες και αρωματικά.
  - FCC C<sub>5</sub>, ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης που περιλαμβάνει παραφίνες και ολεφίνες με πέντε άτομα άνθρακα (C<sub>5</sub>), τροφοδοσία της μονάδας παραγωγής TAME (tert amyl methyl ether).
- C<sub>5</sub> Raffinate + TAME + Reformate, (προϊόν της μονάδας παραγωγής TAME, που περιλαμβάνει TAME, C<sub>5</sub> παραφίνες και ολεφίνες που δεν έχουν αντιδράσει και κλάσμα αναμόρφωσης που έχει προστεθεί ως σταθεροποιητής) [123-125].

Τα κύρια χαρακτηριστικά των καυσίμων βάσης φαίνονται στους Πίνακες 7.1 και 7.2.

**Πίνακας 7.1.** Ιδιότητες βενζινών

Ιδιότητες	ΔΔ1	ΔΔ2	ΔΔ3	ΔΔ4	ΔΔ5	ΔΔ6	ΔΔ7	U95	U100
Αριθμός RON	95,0	90,5	94,6	96,7	94,5	99,2	90,7	95,2	100,8
Αριθμός MON	85,5	82,8	85,5	85,1	84,7	87,7	85,1	85	88,1
A.Σ.Z.	44	36	34	35	40	36	43	33,4	34,5
T10	57	54	51	56	54	54	72	47,7	48,2
T50	100	100	98	105	107	91	101	84,4	83,9
T90	163	155	146	156	165	151	111	152,8	148,3
T.Σ.Z.	184,5	191	175	184	198	186	156	187,8	184,9
Οξυγόνο % κ.β.	10,0	0	0	1,83	0,0	2,43	0	1,59	2,08
Ολεφίνες % κ.β.	1,5	14,7	0,7	10,0	8,8	7,9	0,1	11,1	17,8

**Πίνακας 7.1.** Ιδιότητες βενζινών (συνέχεια)

Ιδιότητες	ΔΔ1	ΔΔ2	ΔΔ3	ΔΔ4	ΔΔ5	ΔΔ6	ΔΔ7	U95	U100
Παραφίνες % κ.β.	48,9	60,0	50,0	33,7	41,1	35,3	91,0	41,6	30,5
Ναφθένια % κ.β.	10,9	8,3	8,8	6,4	7,4	3,3	0,4	7,4	2,6
Κορεσμένα % κ.β.	59,8	68,3	58,8	40,1	48,5	38,6	91,4	49	33,1
Αρωματικά % κ.β.	28,6	17	40,4	38,1	42,7	37,9	8,5	31,8	32,1
Βενζόλιο % κ.β.	0,41	0,46	1,3	0,76	0,77	0,72	0	1,00	0,98

Οι δύο βενζίνες της ελληνικής αγοράς που εξετάστηκαν ήταν μια απλή αμόλυβδη βενζίνη U95 (95 RON) και μια αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου U100 (100 RON).

**Πίνακας 7.2.** Ιδιότητες διωλισθηριακών κλασμάτων

Ιδιότητες	Refor- mate	FCC Naphtha	FCC C <sub>6+</sub>	FCC C <sub>5</sub>	Isome- rate	C <sub>5</sub> Raf.+ TAME +Ref.	LSR	Alky- late
Αριθμός RON	101,8	92,4	1,9	84,7	84,1	99,8	66,4	94,8
Αριθμός MON	92,0	81,2	81,9	81,2	82,9	88,1	61,6	91,2
A.Σ.Z.	41	40	70	27	37	34	38	41
T10	85	54	81	31	42	44	48	71
T50	126	81	109	33	50	74	57	102
T90	157	139	165	36	67	145	70	124
T.Σ.Z.	181	168	198	57	102	175	83	191
Οξυγόνο % κ.β.	-	-	-	-	-	3,43	-	0,06
Ολεφίνες % κ.β.	-	48,2	26,3	56,2	-	16,9	-	-
Παραφίνες % κ.β.	24,0	29,7	30,6	43,1	86,3	31,6	83,8	96,8
Ναφθένια % κ.β.	0,7	9,6	13,8	0,3	13,7	0,5	14,6	0,9
Κορεσμένα % κ.β.	24,7	39,5	44,4	43,4	100,0	32,1	98,4	97,7
Αρωματικά % κ.β.	74,3	12,3	29,3	-	-	30,1	1,6	2,0
Βενζόλιο % κ.β.	1,49	0,68	1,16	-	-	0,6	1,55	0,1

Οι ιδιότητες των διεργαστηριακών βενζινών, καθώς και των εμπορικών βενζινών με αριθμό οκτανίου 95 RON και 100 RON εκτιμήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας στο εγγύς υπέρυθρο (αναλυτική συσκευή Eraspec).

### 7.3 Σύγκριση Σύστασης Υπολείμματος της N.M. και της EN ISO 3405

Αρχικά έγιναν αποστάξεις σε όλα τα δείγματα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, με σκοπό να συλλεχθεί το υπόλειμμα, το οποίο προσδιορίστηκε ως ποσοστό % κατ' όγκο και κατά βάρος του αρχικού δείγματος. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε και συλλέχθηκε με τη μετρητική διαδικασία της N.M. ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος. Οι τιμές του υπολείμματος με τους τρεις τρόπους προσδιορισμού φαίνονται στον Πίνακα 7.3.

Το υπόλειμμα των δειγμάτων βενζίνης που προσδιορίστηκε με τη N.M., είναι σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερο από το αντίστοιχο (% κ.β.) της μεθόδου EN ISO 3405 (δεν προβλέπεται από την πρότυπη μέθοδο). Η ίδια παρατήρηση ισχύει και στην κατηγορία των διυλιστηριακών κλασμάτων με εξαίρεση τα ελαφρά κλάσματα (FCC C<sub>5</sub>, LSR και Isomerase).

**Πίνακας 7.3.** Υπόλειμμα δειγμάτων

<b>ΔΕΙΓΜΑΤΑ</b>	<b>EN ISO 3405 (% κ.ό.)</b>	<b>EN ISO 3405 (% κ.β.)</b>	<b>N.M. (% κ.β.)</b>
<b>ΔΔ1</b>	1,0	1,21	1,68
<b>ΔΔ2</b>	1,3	1,35	1,66
<b>ΔΔ3</b>	0,9	0,94	1,25
<b>ΔΔ4</b>	1,1	1,12	1,47
<b>ΔΔ5</b>	1,2	1,15	1,71
<b>ΔΔ6</b>	1,1	1,18	1,60
<b>ΔΔ7</b>	1,0	1,04	1,20
<b>U95</b>	1,0	1,12	1,37
<b>U100</b>	0,9	1,02	1,28
<b>Alkylate</b>	1,6	1,73	1,87
<b>Reformate</b>	1,1	1,24	1,52
<b>FCC C<sub>6+</sub></b>	1,4	1,37	1,69
<b>FCC Naphtha</b>	1,1	1,25	1,29
<b>C<sub>5</sub> RAF+TAME+Reformate</b>	1,2	1,26	1,34
<b>FCC C<sub>5</sub></b>	0,6	0,93	0,55

**Πίνακας 7.3.** Υπόλειμμα δειγμάτων (συνέχεια)

<b>ΔΕΙΓΜΑΤΑ</b>	<b>EN ISO 3405 (% κ.ό.)</b>	<b>EN ISO 3405 (% κ.β.)</b>	<b>N.M. (% κ.β.)</b>
<b>LSR</b>	0,8	0,85	0,65
<b>Isomerate</b>	1,0	1,23	0,69

Για το χαρακτηρισμό των συστατικών των δειγμάτων και των υπολειμμάτων από τις δύο μεθόδους τα δείγματα εισήχθησαν σε αέριο χρωματογράφο, ο οποίος είχε ως ανιχνευτή φασματογράφο μάζας. Συλλέχθηκαν τα σήματα από το όργανο ώστε να αξιοποιηθούν με τη βοήθεια του προγράμματος Enhanced Data Analysis. Με βάση τη βιβλιοθήκη NIST MS Search 2.2. ταυτοποιήθηκαν τα συστατικά των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Agilent Technologies. Ο αέριος χρωματογράφος είναι το μοντέλο 7890A και ο φασματογράφος μάζας το μοντέλο 5975C, εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Τμήματος Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη HP5MS UI, μήκους 60 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm και με πάχος film 0,25 μm. Ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν 0,5 μl. Ο εισαγωγέας που χρησιμοποιήθηκε είναι split/splitless. Έγινε ανάλυση split με split ratio 1:100, ενώ ο εισαγωγέας βρισκόταν σε θερμοκρασία 280 °C.

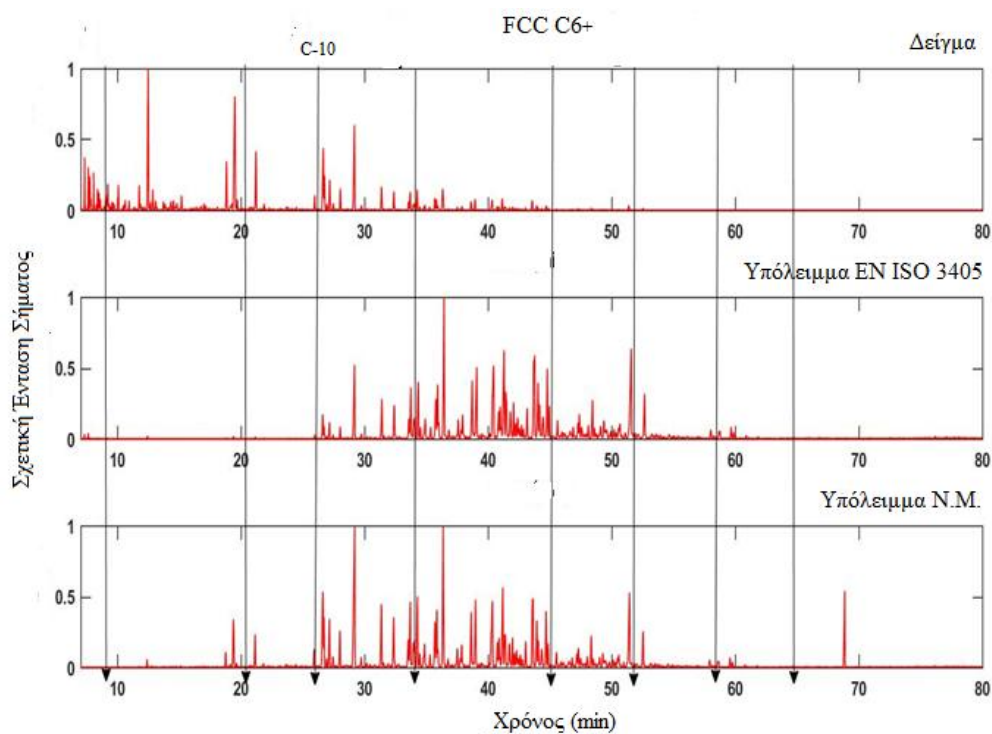
Στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε η αρχική θερμοκρασία ήταν 35 °C με παραμονή 5 min. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αρχικά αυξήθηκε με ρυθμό 2 °C/min τους 150 °C και στη συνέχεια αυξήθηκε με ρυθμό 5 °C/min μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C όπου παρέμεινε για 30 λεπτά.

Στα σχήματα που ακολουθούν περιλαμβάνονται τρία χρωματογραφήματα. Το πρώτο χρωματογράφημα αναφέρεται στην ανάλυση GC-MS του δείγματος, το δεύτερο αναφέρεται στην ανάλυση GC-MS του υπολείμματος της μεθόδου EN ISO 3405 και το τρίτο χρωματογράφημα αναφέρεται στην ανάλυση GC-MS του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Για την εξαγωγή των ακόλουθων συγκριτικών διαγραμμάτων GC-MS των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Matlab. Οι κάθετες γραμμές σχεδιάστηκαν για να διευκολύνουν τη σύγκριση μεταξύ των τριών διαγραμμάτων, καθώς δείχνουν το χρόνο στον οποίο εκλούνται συγκεκριμένες κανονικές παραφίνες. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δείγματα που εξετάστηκαν και ειδικά τα δείγματα βενζινών, είναι μίγματα αποτελούμενα από μεγάλο αριθμό υδρογονανθράκων και το στόχο της παρούσας πειραματικής ενότητας που ήταν να φανεί η συσχέτιση της σύστασης των υπολειμμάτων, που προέρχονται από το ίδιο δείγμα, έγινε σχετική ομαδοποίηση κατά το σχολιασμό των αποτελεσμάτων. Στην κατηγορία των διωλισηριακών κλασμάτων αν και διερευνητικά εξετάστηκε το υπόλειμμα στα πτητικά κλάσματα (FCC C<sub>5</sub>, LSR, Isomerate), σε σχέση με τη N.M. ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα βαρύτερα κλάσματα μιας και η κύρια εφαρμογή της μεθόδου είναι ο εντοπισμός των βαρύτερων συστατικών στο υπόλειμμα.



Από την ομάδα των διυλιστηριακών κλασμάτων, έχουν επιλεγεί δύο κλάσματα νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης, το δείγμα FCC C<sub>6+</sub> και το δείγμα νάφθας FCC.

Το δείγμα FCC C<sub>6+</sub>, (Σχήμα 7.1), αποτελείται κυρίως από ενώσεις που περιέχουν 8 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Το συγκεκριμένο διυλιστηριακό κλάσμα είναι ένα "βαρύ", μη πτητικό δείγμα σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα. Εμφανίζονται δύο έντονες κορυφές στο χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου. Ένα στην αρχή του χρωματογραφήματος, που χαρακτηρίζει μια ένωση αποτελούμενη από 9 άτομα άνθρακα και μια άλλη στο τέλος, υποδηλώνοντας την ύπαρξη μιας ένωσης με υψηλό μοριακό βάρος. Επίσης, η συσχέτιση μεταξύ της σύστασης του υπολείμματος που προέρχεται από τις δύο μεθόδους είναι αξιοσημείωτη, αφού κοινές (στους ίδιους χρόνους) κορυφές εμφανίζονται στα αντίστοιχα χρωματογραφήματα και στο χρωματογράφημα του δείγματος από το οποίο προέκυψαν.

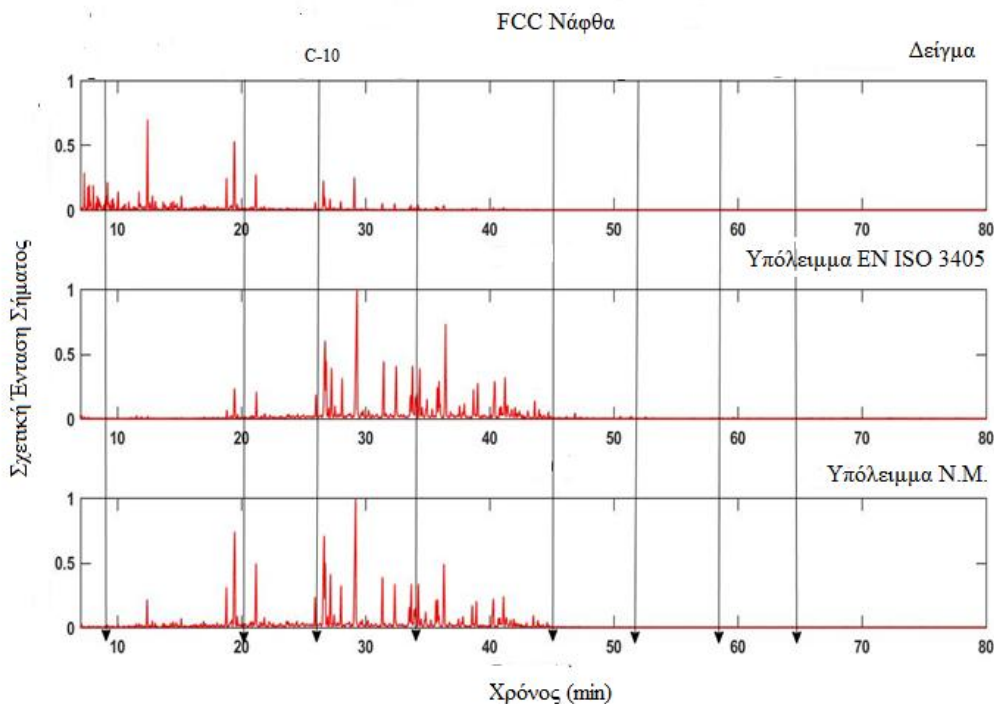


**Σχήμα 7.1.** Χρωματογραφήματα του δείγματος FCC C<sub>6+</sub> και υπολειμμάτων

Το δείγμα νάφθας FCC όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2, αποτελείται κυρίως από ολεφίνες και ενώσεις που περιέχουν 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Οι ενώσεις που συνθέτουν τα υπόλοιμα που λαμβάνονται από τις δύο μεθόδους αποτελούνται από 9 έως 12 άτομα άνθρακα. Εμφανίζεται μία έντονη κορυφή στο χρωματογράφημα υπολειμμάτων της νέας μεθόδου, που χαρακτηρίζει μια ένωση με 9 άτομα άνθρακα. Αυτή η κορυφή υπάρχει στο χρωματογράφημα υπολειμμάτων της μεθόδου EN ISO 3405, αν και δεν είναι τόσο έντονη, υποδηλώνοντας ότι το υπόλειμμα που λαμβάνεται από τη νέα μέθοδο έχει υψηλότερο ποσοστό ενώσεων που περιέχουν



9 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Η συσχέτιση μεταξύ της σύστασης του υπολείμματος που προέρχεται και από τις δύο μεθόδους είναι αξιοσημείωτη.

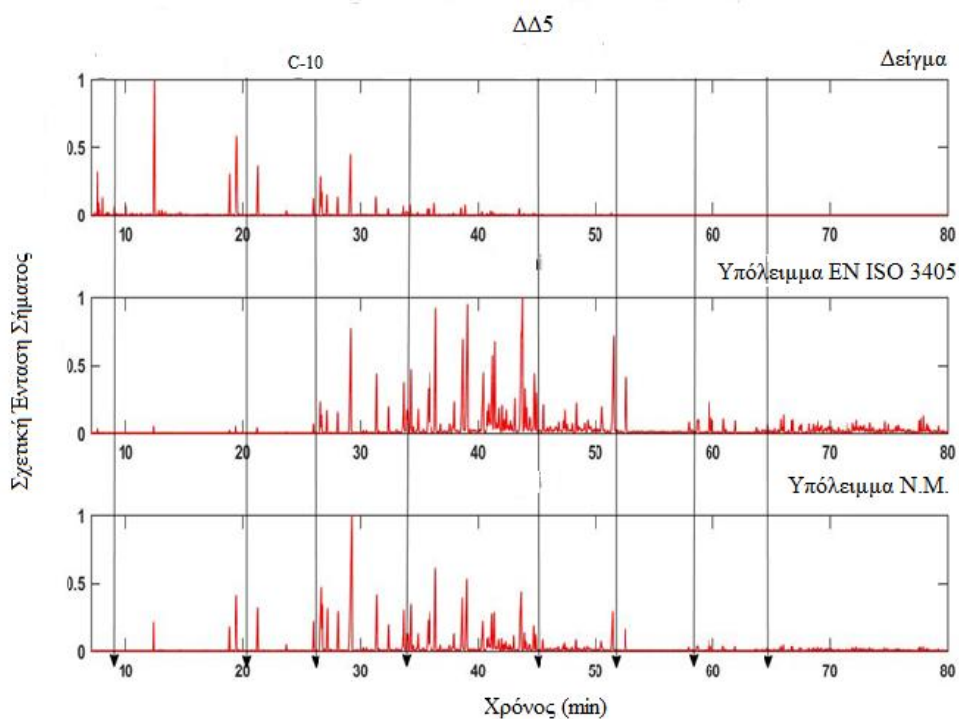


**Σχήμα 7.2.** Χρωματογραφήματα του δείγματος FCC Νάφθας και υπολειμμάτων

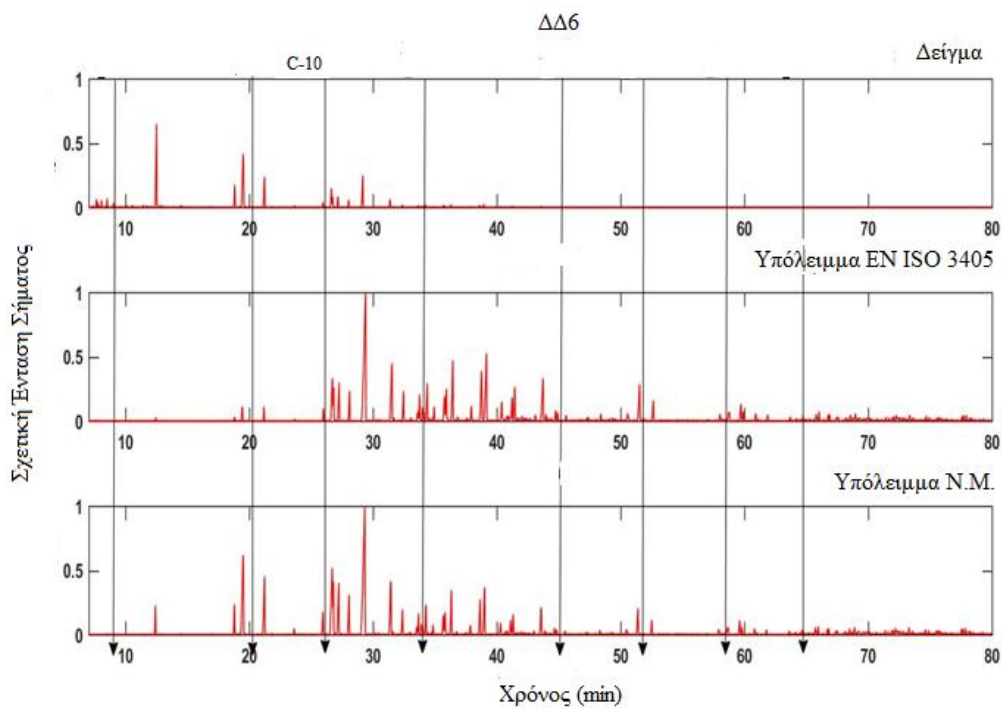
Το δείγμα διεργαστηριακής βενζίνης 5, όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.3, αποτελείται από ενώσεις που περιέχουν 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Το υπόλειμμα της μεθόδου EN ISO 3405 αποτελείται, ως επί το πλείστον, από ενώσεις με 10 έως 12 άτομα άνθρακα.

Σε αντίθεση με το χρωματογράφημα υπολειμμάτων της νέας μεθόδου, εμφανίζονται πυκνές κορυφές στο τέλος του χρωματογραφήματος της μεθόδου EN ISO 3405, που χαρακτηρίζει τις ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους. Στο υπόλειμμα της νέας μεθόδου είναι πιο έντονες οι κορυφές των μέσου μοριακού βάρους συστατικών.

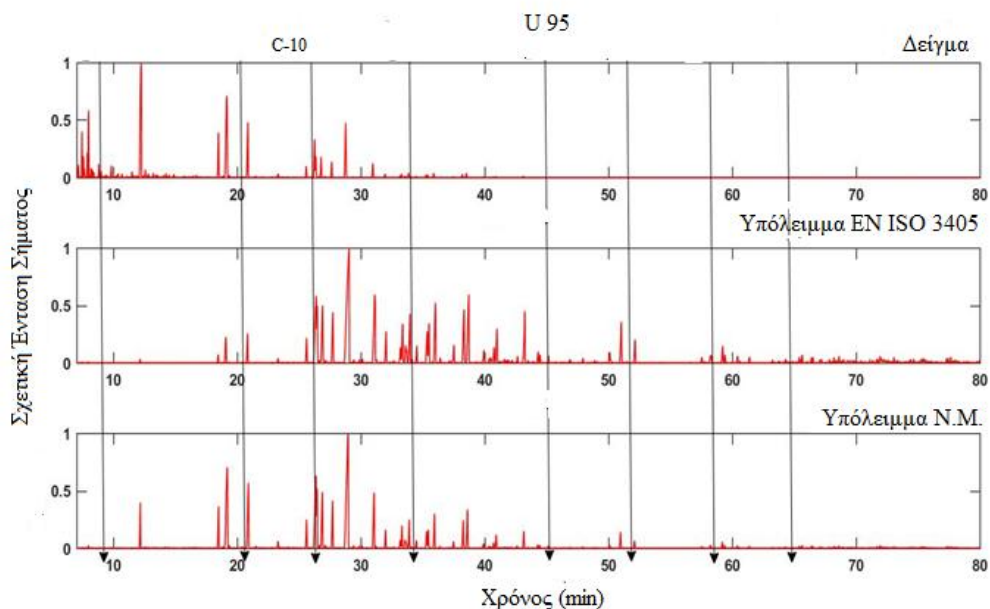
Το δείγμα διεργαστηριακής βενζίνης 6 αποτελείται από ενώσεις που περιέχουν 5 έως 10 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Οι ενώσεις στο υπόλειμμα που λαμβάνεται και από τις δύο μεθόδους (όπως φαίνεται στα χρωματογραφήματα Σχήμα 7.4) αποτελούνται από 9 ή περισσότερα άτομα άνθρακα. Έντονες κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή όπου εκλύονται ενώσεις με 10 και 11 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της σύστασης του υπολείμματος που προέρχεται από τις δύο μεθόδους



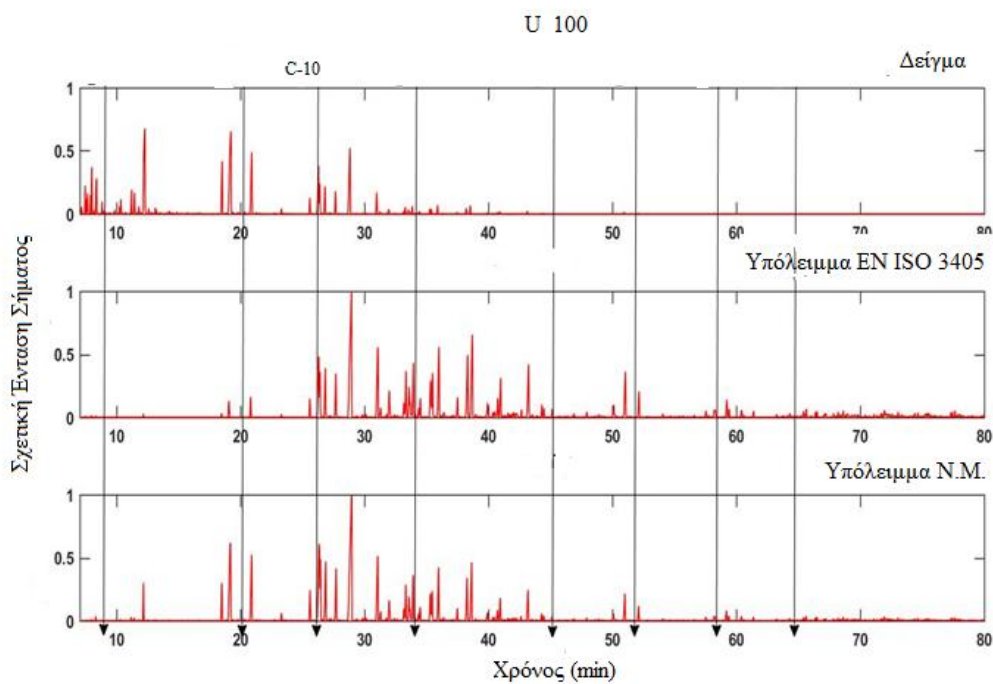
Σχήμα 7.3. Χρωματογραφήματα του διεργαστηριακού δείγματος ΔΔ5 και υπολειμμάτων



Σχήμα 7.4. Χρωματογραφήματα του διεργαστηριακού δείγματος ΔΔ6 και υπολειμμάτων



Σχήμα 7.5. Χρωματογραφήματα του δείγματος αμόλυβδης βενζίνης U95 και υπολειμμάτων



Σχήμα 7.6. Χρωματογραφήματα του δείγματος αμόλυβδης βενζίνης U100 και υπολειμμάτων

Η απλή αμόλυβδη βενζίνη (95 RON) και η αμόλυβδη βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON) αποτελούνται από ενώσεις που περιέχουν 5 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριο τους.

Οι ενώσεις που συνθέτουν τα υπολείμματα που λαμβάνονται και από τις δύο μεθόδους αποτελούνται από 9 ή περισσότερα άτομα άνθρακα (Σχήματα 7.5 και 7.6).

Σε αντίθεση με το χρωματογράφημα του υπολείμματος της νέας μεθόδου, πυκνές κορυφές εμφανίζονται στο τέλος του χρωματογραφήματος της μεθόδου EN ISO 3405, χαρακτηρίζοντας ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους.

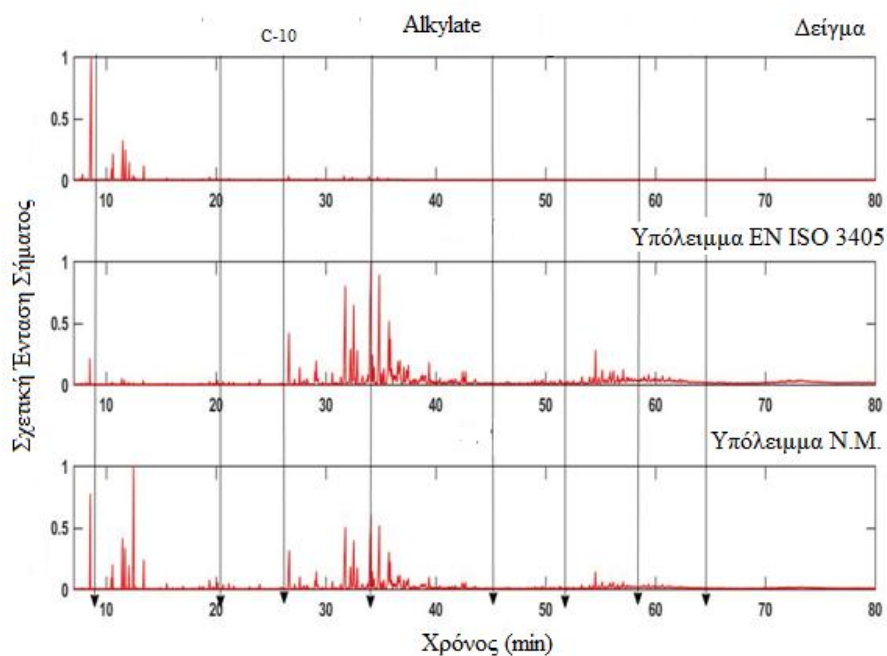
Από την άλλη, εμφανίζεται έντονη κορυφή στο χρωματογράφημα υπολείμματος της νέας μεθόδου, που χαρακτηρίζει ένωση με 9 άτομα άνθρακα. Υπάρχει μεγάλη ομοιότητα μεταξύ των χρωματογραφήματων των υπολειμμάτων που προέρχονται και από τις δύο μεθόδους.

Μια παρατήρηση που προέκυψε από την παρούσα έρευνα, έχει να κάνει με την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του υπολείμματος συστατικών χαμηλού σημείου ζέσεως. Τρία από τα κλάσματα του διωλιστηρίου και συγκεκριμένα τα LSR, FCC C<sub>5</sub> και LSR έχουν πολύ χαμηλό τελικό σημείο ζέσεως, καθώς αποτελούνται κυρίως από υδρογονάνθρακες με πέντε έως έξι άνθρακες στο μόριο τους. Καθώς η ανάλυση και ο σχεδιασμός των χρησιμοποιούμενων οργάνων ρυθμίστηκαν για τον εντοπισμό των βαρύτερων συστατικών, ήταν εξαιρετικά δύσκολο να αναγνωριστούν οι κορυφές των συστατικών χαμηλού σημείου ζέσεως στο χρωματογράφημα. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι τα συγκεκριμένα διωλιστηριακά κλάσματα έχουν σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες απόσταξης από τυπικά δείγματα βενζίνης.

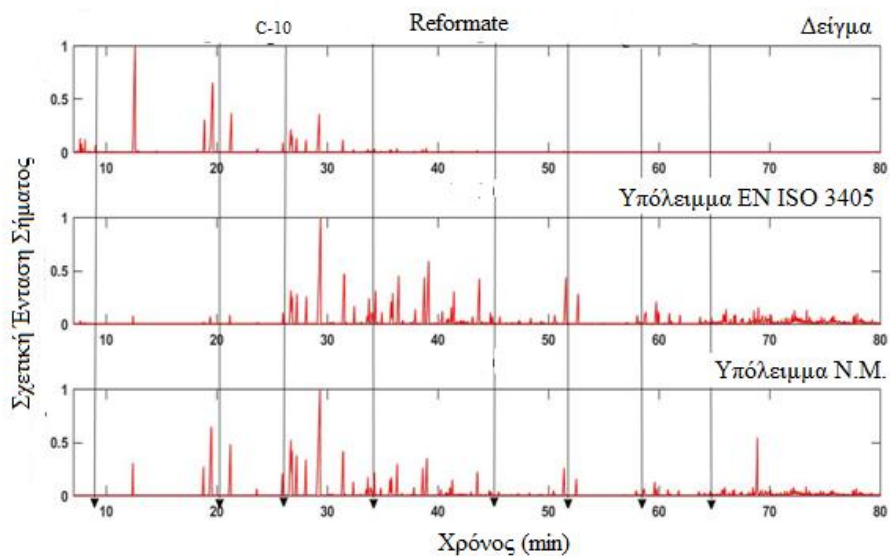
Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων φάνηκε ότι υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ανάμεσα στις ενώσεις των υπολειμμάτων, τόσο από την πρότυπη EN ISO 3405 όσο και από την N.M., ιδίως για τα δείγματα που έχουν χαρακτηριστικά απόσταξης που πλησιάζουν εκείνα που καθορίζονται από το πρότυπο EN 228 [1]. Η σύνθεση του βασικού καυσίμου φαίνεται να επηρεάζει τη σύνθεση του υπολείμματος καθώς κατά την απόσταξη των δειγμάτων βενζίνης, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται και ο χρόνος θέρμανσης δεν επαρκεί ώστε να ευνοηθούν αντιδράσεις πυρόλυσης ή πολυμερισμού στο υπόλειμμα της απόσταξης και επομένως δημιουργία ενώσεων που δεν συναντώνται στο αρχικό δείγμα.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου (στην παράγραφο 7.3) δίνονται τα χρωματογραφήματα των διωλιστηριακών κλασμάτων και των δειγμάτων διεργαστηριακής δοκιμής.

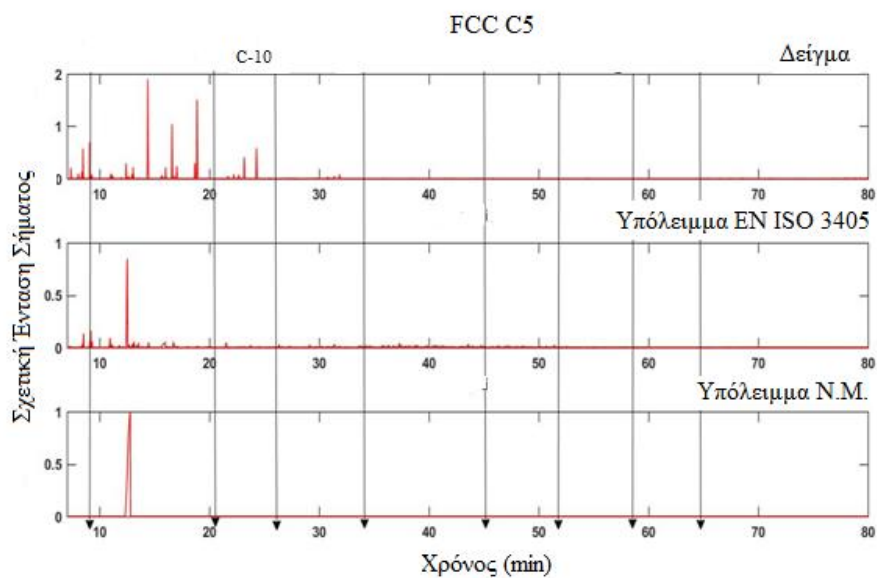
## 7.3 Χρωματογραφήματα Δωλιστηριακών και Διεργαστηριακών Δειγμάτων



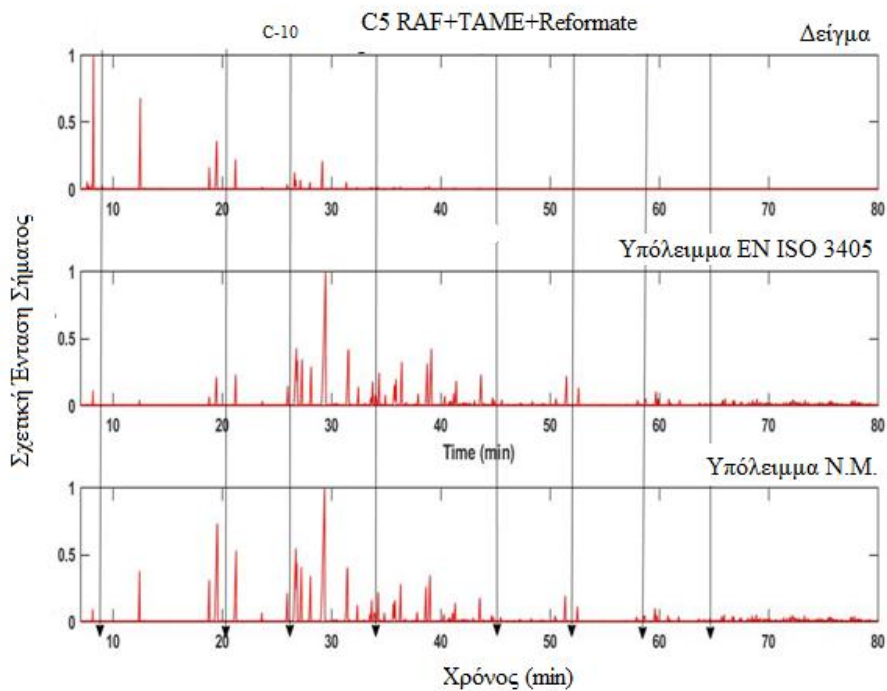
Σχήμα 7.7. Χρωματογραφήματα του δείγματος Alkylate και υπολειμμάτων



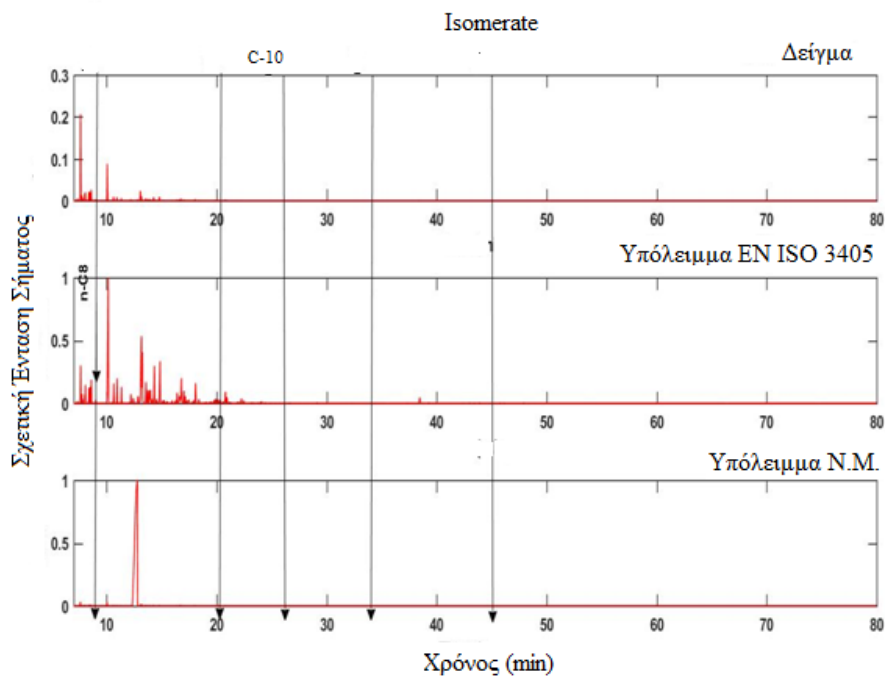
Σχήμα 7.8. Χρωματογραφήματα του δείγματος Reformate και υπολειμμάτων



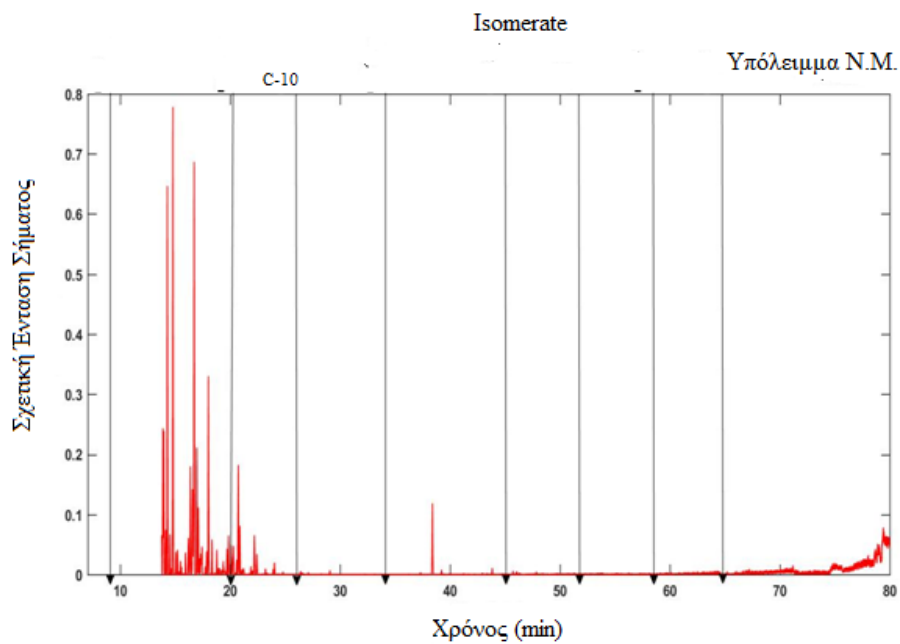
Σχήμα 7.9. Χρωματογραφήματα του δείγματος FCC C<sub>5</sub> και υπολειμμάτων



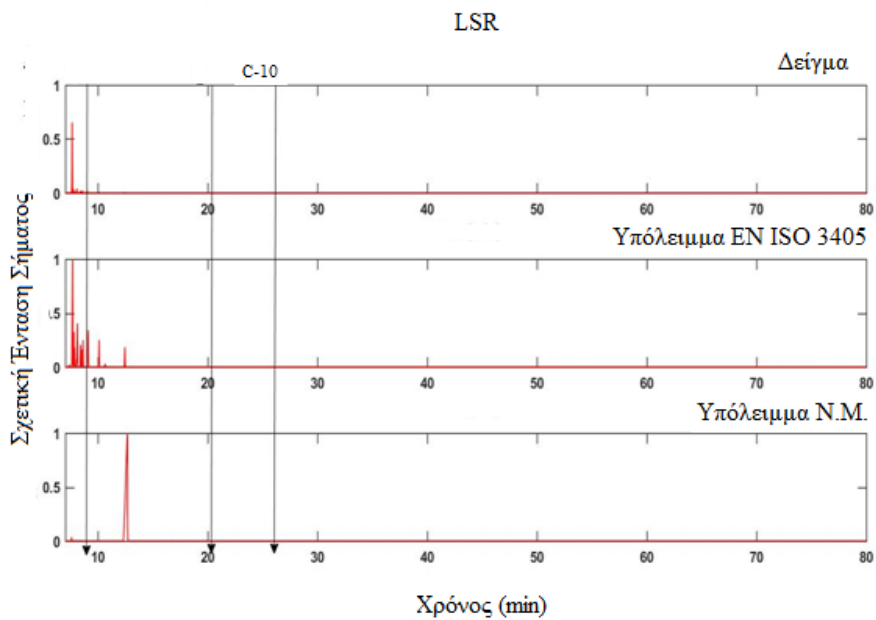
Σχήμα 7.10. Χρωματογραφήματα του δείγματος C<sub>5</sub>RAF+TAME+Reformat και υπολειμμάτων



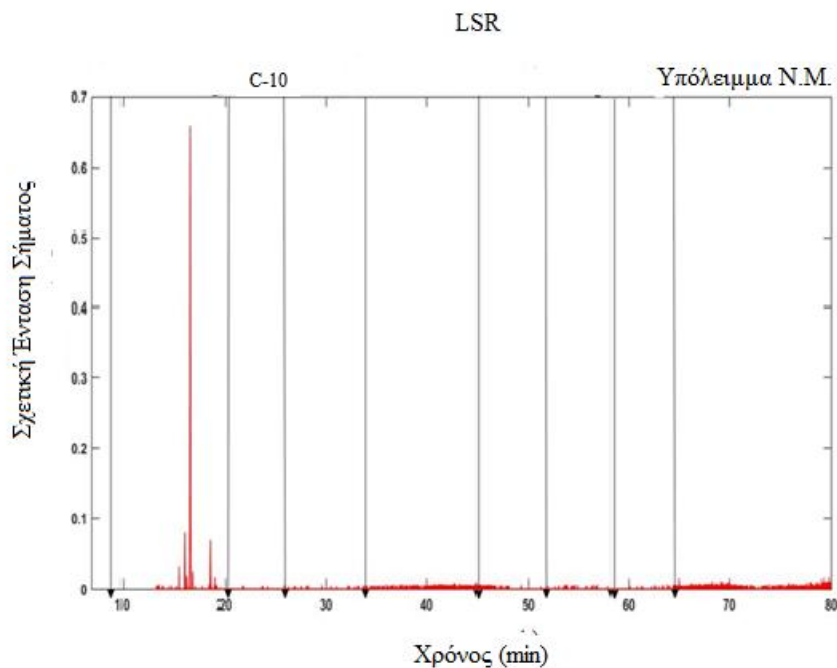
Σχήμα 7.11. Χρωματογραφήματα του δείγματος Isomerate και υπολειμμάτων



Σχήμα 7.12. Χρωματογράφημα του υπολείμματος από N.M. δείγματος Isomerate (μεγέθυνση)

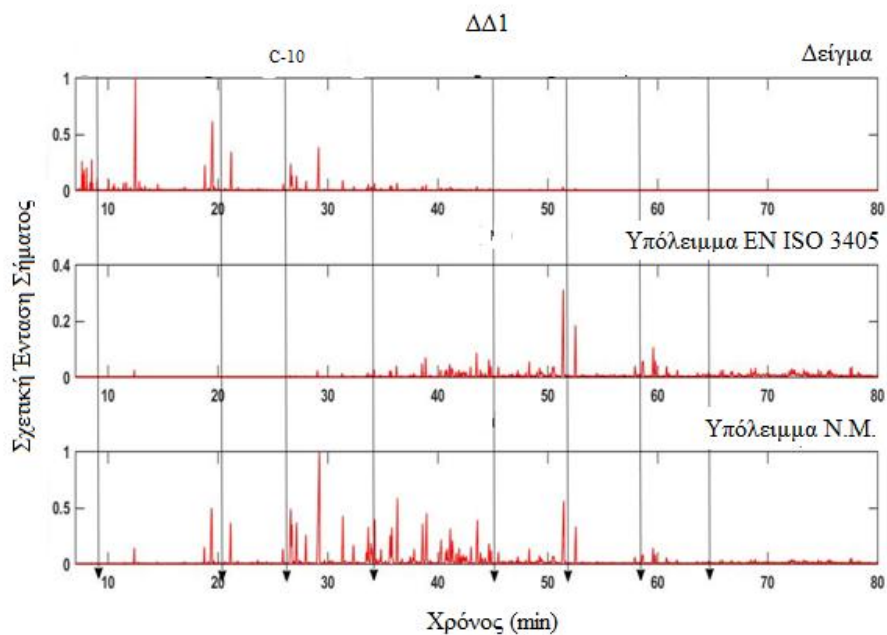


Σχήμα 7.13. Χρωματογραφήματα του δείγματος LSR και υπολειμμάτων

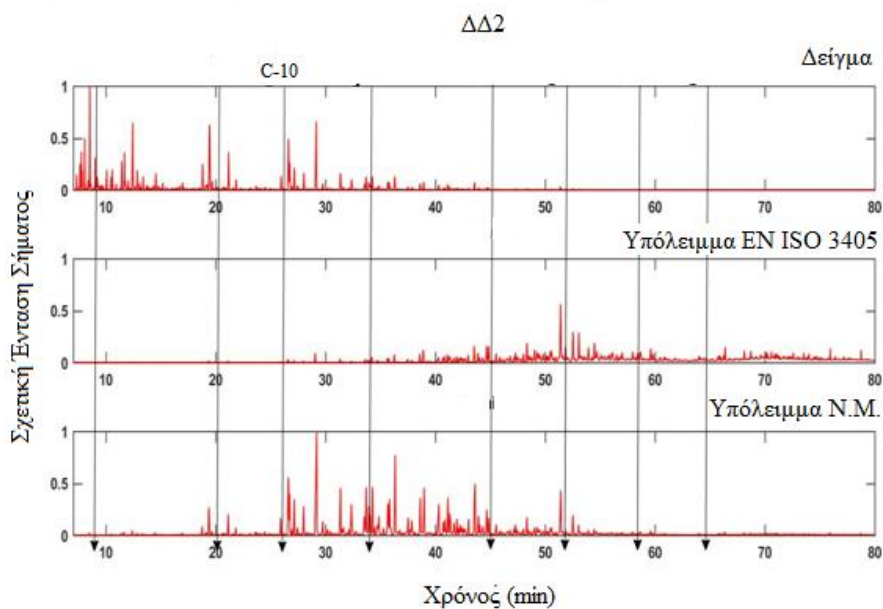


Σχήμα 7.14. Χρωματογράφημα του υπολείμματος από N.M. δείγματος LSR (μεγέθυνση)

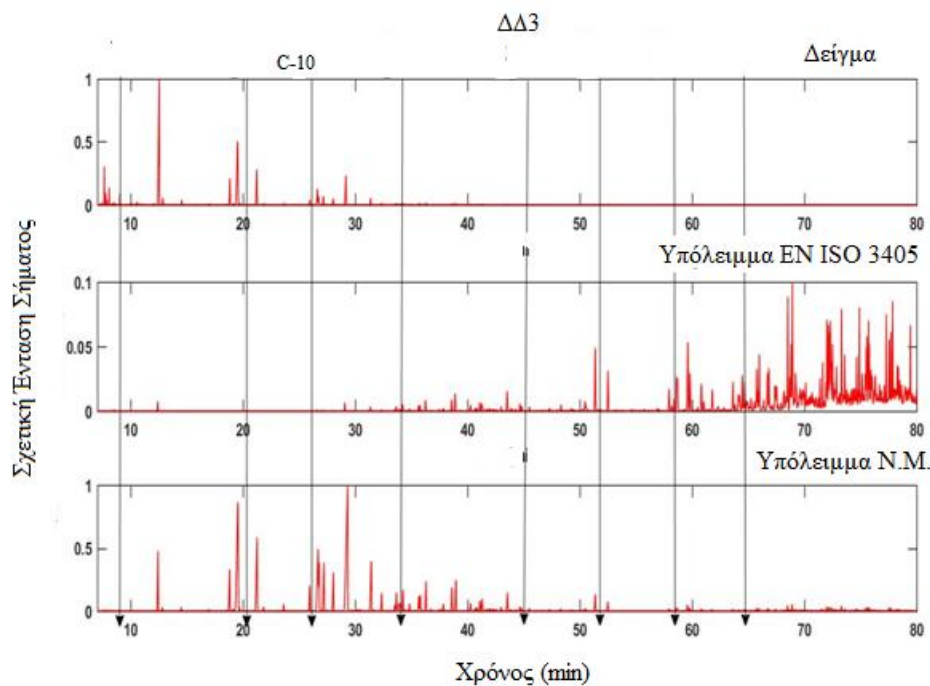




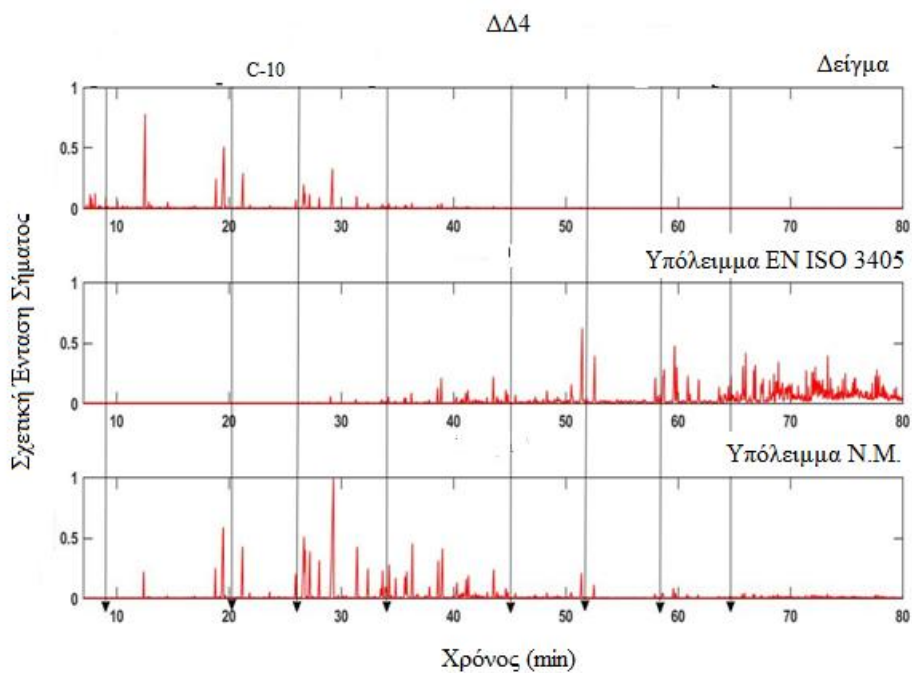
Σχήμα 7.15. Χρωματογραφήματα του δείγματος ΔΔ1 και υπολειμμάτων



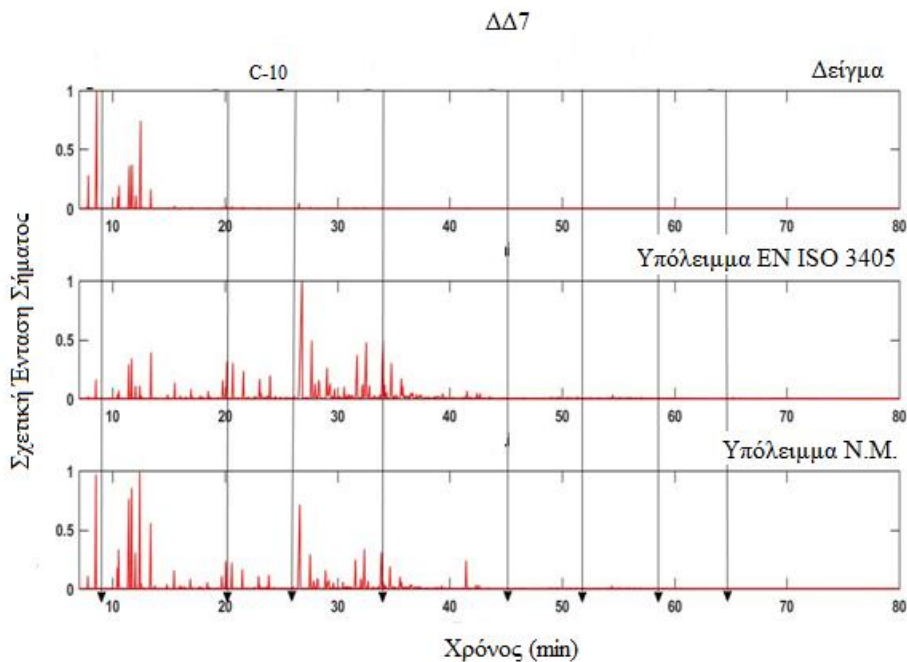
Σχήμα 7.16. Χρωματογραφήματα του δείγματος ΔΔ2 και υπολειμμάτων



Σχήμα 7.17. Χρωματογραφήματα του δείγματος ΔΔ3 και υπολειμμάτων



Σχήμα 7.18. Χρωματογραφήματα του δείγματος ΔΔ4 και υπολειμμάτων



**Σχήμα 7.19.** Χρωματογραφήματα του δείγματος ΔΔ4 και υπολειμμάτων

Είναι εμφανής η ποιοτική συσχέτιση του υπολείμματος από τη μέθοδο EN ISO 3405 και τη Νέα Μέθοδο προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος, καθώς εντοπίζονται κοινές κορυφές που εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα των υπολειμμάτων του ίδιου δείγματος.

### 7.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Στη παρούσα σειρά πειραμάτων έγινε ποιοτική ανάλυση στα υπολείμματα που συλλέχθηκαν από τη Ν.Μ. και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με εκείνα της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405 (ισοδύναμη της ASTM D86). Το υπόλειμμα εξετάστηκε σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφου μάζας (GC-MS) με σκοπό την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων και τη σχέση τους με τη σύσταση του δείγματος προέλευσης. Η χρωματογραφική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατάλληλα διαμορφωμένη για τον χαρακτηρισμό συστατικών με υψηλό σημείο ζέσεως.

Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά επτά δείγματα βενζίνης, τα οποία ήταν δείγματα διεργαστηριακής μελέτης, οκτώ κλάσματα διυλιστηρίου και δύο εμπορικά δείγματα βενζίνης της ελληνικής αγοράς.

- Στην προτεινόμενη μέθοδο, το ποσοστό του υπολείμματος κατά βάρος ήταν υψηλότερο από το αντίστοιχο της μεθόδου EN ISO 3405 για όλα τα δείγματα βενζίνης. Πιθανή εξήγηση είναι ότι στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, καθώς η απόσταξη εξελίσσεται, τα πτητικά

συστατικά της βενζίνης παρασύρουν σε κάποιο ποσοστό βαρύτερες ενώσεις, που συλλέγονται και καταγράφονται στο απόσταγμα της μεθόδου.

- Από τη σύγκριση των χρωματογραφημάτων, φάνηκε ότι υπάρχει καλή συσχέτιση της σύστασης του υπολείμματος από τις δύο μεθόδους.  
Σε σχέση με το υπόλειμμα από τη μέθοδο EN ISO 3405, οι ελαφρύτερες ενώσεις εμφανίζονται σε αυξημένη αναλογία στο υπόλειμμα που λαμβάνεται από τη Ν.Μ..
- Η ομοιότητα μεταξύ των χρωματογραφημάτων των υπολειμμάτων που προέρχονται και από τις δύο μεθόδους (για δείγματα με τελικό σημείο βρασμού παρόμοια με τις απαιτήσεις που θέτει το πρότυπο EN 228) είναι αξιοσημείωτη όσον αφορά στην ένταση και στο χρόνο εμφάνισης των κορυφών του μεσαίου αποστάγματος.
- Η σύνθεση του καυσίμου φαίνεται να επηρεάζει τη σύνθεση του αντίστοιχου υπολείμματος.

**8 ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΒΕΝΖΙΝΗΣ-ΝΤΗΖΕΛ****8.1 Εισαγωγή**

Από τις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες χρόνου-θερμοκρασίας, (6<sup>ο</sup> κεφάλαιο) προέκυψαν οι βέλτιστες συνθήκες της Ν.Μ. ποσοτικού προσδιορισμού του υπολείμματος (220 °C/20 min). Το Τ.Σ.Ζ. και το υπόλειμμα της βενζίνης (ως ποσοστό % κ.ό. του αρχικού δείγματος) μετά το τέλος της απόσταξης (EN ISO 3405), είναι τα χαρακτηριστικά απόσταξης που αποτελούν ένδειξη για την ύπαρξη βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη [1, 31, 126]

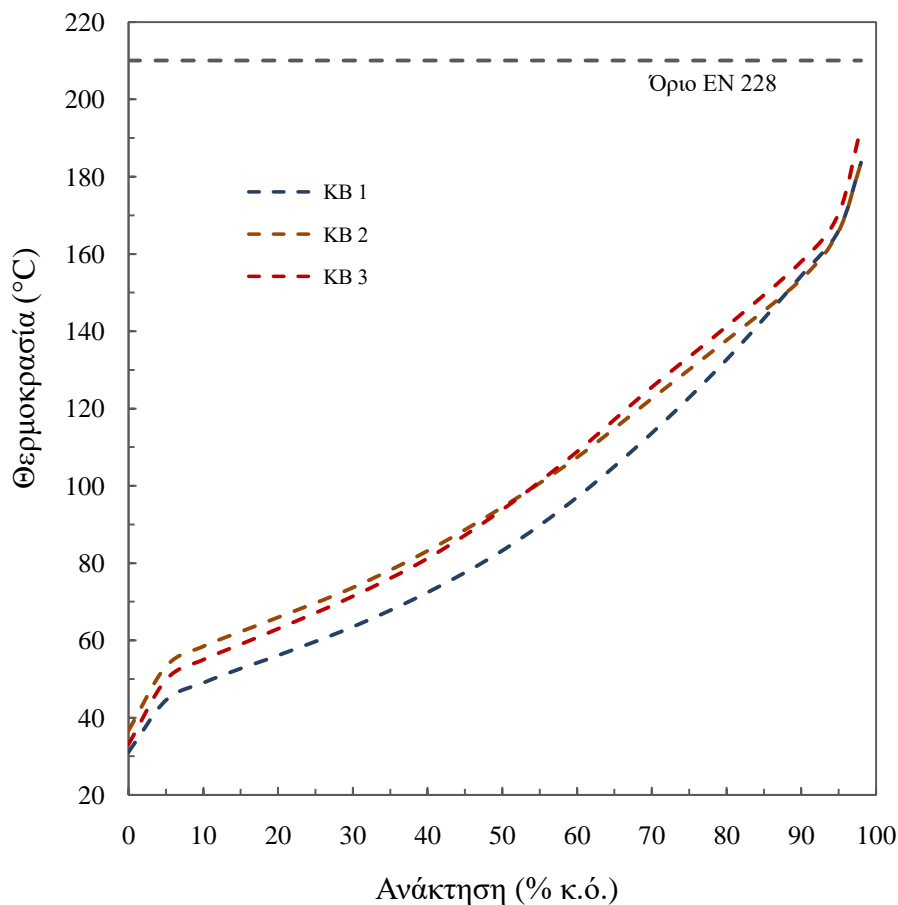
Στην παρούσα σειρά πειραμάτων προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά απόσταξης με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 σε διαφορετικά καύσιμα βάσης (τρεις απλές αμόλυβδες βενζίνες, δύο με Τ.Σ.Ζ. 184 °C και μια βενζίνη με Τ.Σ.Ζ. 193 °C), με σκοπό να γίνει έλεγχος των καυσίμων και των μιγμάτων τους, επιμολυσμένων με ντίζελ κίνησης, ως προς τις αντίστοιχες προδιαγραφές. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις με τη Ν.Μ. στις βέλτιστες συνθήκες και στις συνθήκες που εξετάστηκαν στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο (210, 220, 230 °C και χρόνους 15, 20 και 25 min). Το ντίζελ κίνησης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων με επιμολύνσεις (1%, 2% και 3% κ.β.) ήταν σύμφωνο με τις προδιαγραφές του προτύπου EN 590. Βασικές ιδιότητες των καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα πειραματική ενότητα φαίνονται στον Πίνακα 8.1.

**Πίνακας 8.1.** Ιδιότητες καυσίμων βάσης

Ιδιότητα	Ντίζελ	Βενζίνη KB1	Βενζίνη KB2	Βενζίνη KB3	Όρια EN 228	Μέθοδος	
RON	-	95,1	95,2	95,1	95,0 ελάχ.	Φασματοσκοπία IR (εκτίμηση)	
MON	-	85,8	86,0	85,9	85,0 ελάχ.		
E70 (% κ.ό.)	-	37,5	27,5	29,2	20-48 22-50	22-50 24-52	EN ISO 3405
E100 (% κ.ό.)	-	61,9	54,6	55,2	46-71	46-72	EN ISO 3405
E150 (% κ.ό.)	-	89,4	88,2	86,9	75 ελάχ.		EN ISO 3405
A.Σ.Ζ. (°C)	172,0	31,1	36,5	33,2			EN ISO 3405
T10 (°C)	205,0	49,0	58,2	55,0			EN ISO 3405
T50 (°C)	273,5	83,2	94,5	93,8			EN ISO 3405
T90 (°C)	340,0	154,3	153,4	158,0			EN ISO 3405
T95 (°C)	352,5	165,0	165,8	170,5			EN ISO 3405
T.Σ.Ζ. (°C)	361,0	183,7	183,5	192,8	210		EN ISO 3405
Υπόλειμμα(% κ.ό.)	-	1,0	1,0	0,9	2		EN ISO 3405

### 8.1.1 Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών Απόσταξης και Υπολείμματος (EN ISO 3405)

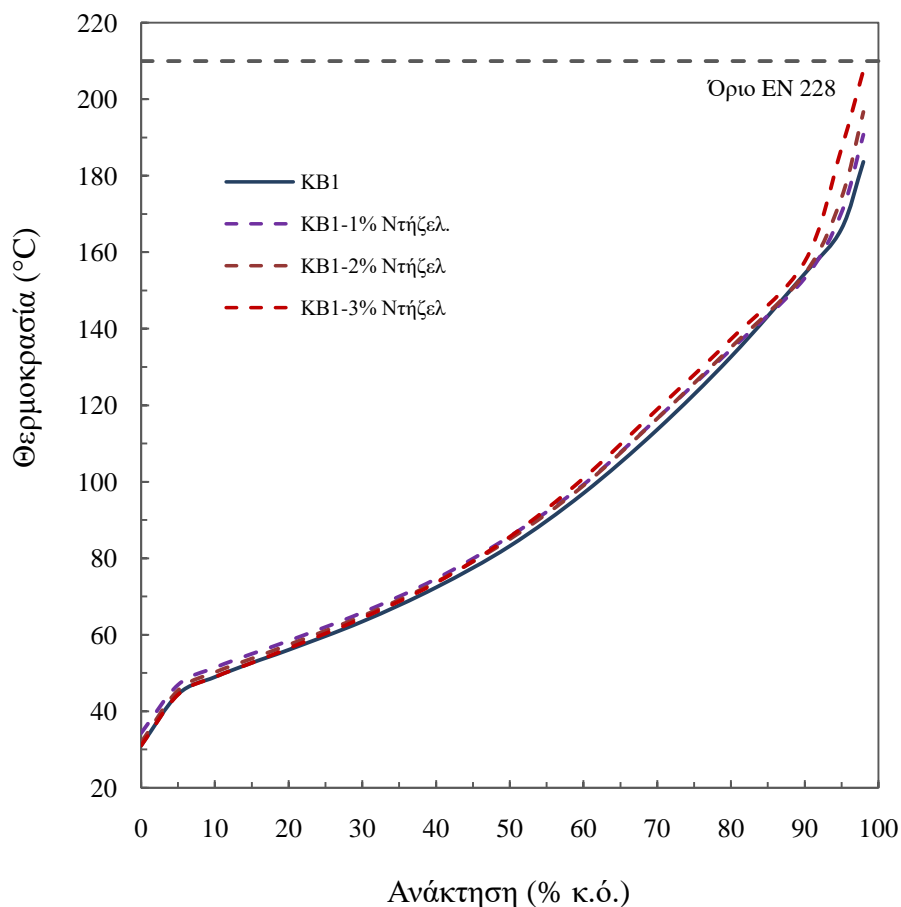
Σε κάθε καύσιμο έγιναν δύο αποστάξεις με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, σε αυτόματη συσκευή απόσταξης. Από την απόσταξη κάθε δείγματος προέκυψαν τα χαρακτηριστικά E70 (% κ.ό. εξάτμιση στους 70 °C), E100 (% κ.ό. εξάτμιση στους 100 °C), E150 (% κ.ό. εξάτμιση στους 150 °C) και το τελικό σημείο ζέσεως (Τ.Σ.Ζ.), για τα οποία καθορίζονται όρια από το πρότυπο EN 228. Στο τέλος της απόσταξης μετρήθηκε το υπόλειμμα ως ποσοστό % κατ' όγκο του αρχικού δείγματος, όπως καθορίζει η πρότυπη μέθοδος. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε επίσης ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος με μέτρηση του κλασματήρα απόσταξης, του κλασματήρα με το δείγμα και του κλασματήρα με το υπόλειμμα. Οι καμπύλες απόσταξης των τριών δειγμάτων βενζίνης (KB1, KB2, KB3) φαίνονται στο Σχήμα 8.1.



**Σχήμα 8.1.** Καμπύλες απόσταξης βενζινών KB1, KB2, KB3

Στα τρία δείγματα απλής αμόλυβδης βενζίνης (KB1, KB2, KB3) προστέθηκε ντίζελ κίνησης σε ποσοστά 1%, 2% και 3% κ.β. με σκοπό να γίνει προσομοίωση περιπτώσεων επιμόλυνσης των καυσίμων με βαρύτερα συστατικά. Τα μίγματα βενζίνης-ντίζελ υποβλήθηκαν στη συνέχεια σε

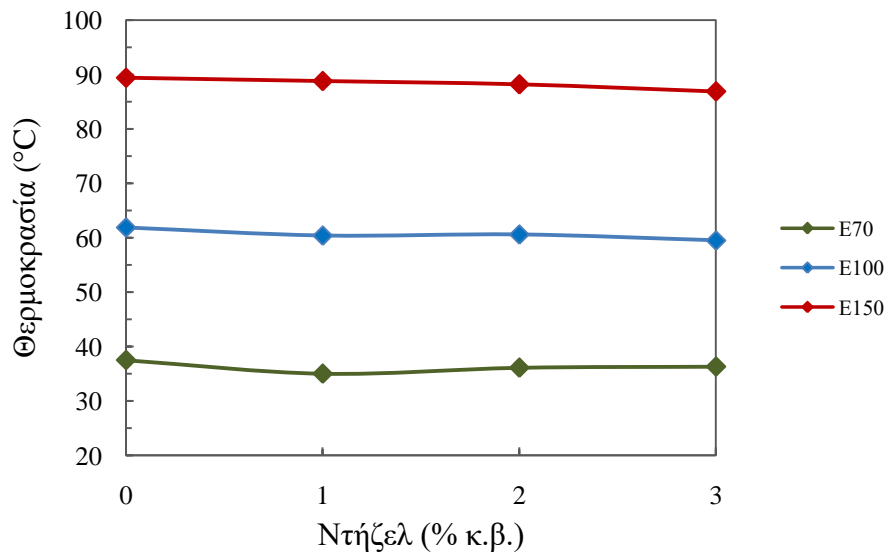
απόσταξη και ελέγχθηκαν τα χαρακτηριστικά απόσταξης ως προς τις αντίστοιχες προδιαγραφές. Οι καμπύλες απόσταξης για το καύσιμο KB1 φαίνονται στο Σχήμα 8.2. Καθώς η προσθήκη του ντίζελ κίνησης αυξάνει στο αρχικό δείγμα, παρατηρείται μετατόπιση του τελικού τμήματος της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Η μετατόπιση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς το ντίζελ κίνησης που προστέθηκε στο αρχικό δείγμα, περιλαμβάνει συστατικά που αποστάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μειώνουν την πτητικότητα του καυσίμου. Ανάλογη μορφή παρουσιάζουν οι καμπύλες απόσταξης των καυσίμων KB2, KB3 και των επιμολυσμένων μιγμάτων τους.



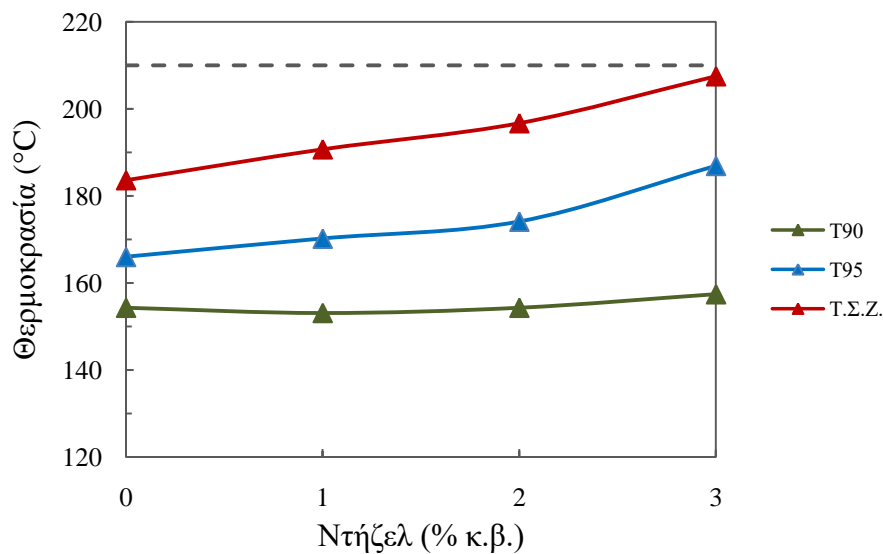
**Σχήμα 8.2.** Καμπύλες απόσταξης της βενζίνης KB1 και μιγμάτων της με ντίζελ

Οι μεταβολές που παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά εξάτμισης E70, E100 και E150 του αρχικού καυσίμου (KB1) με την προσθήκη του ντίζελ κίνησης, καθώς και οι μεταβολές των θερμοκρασιών T90 (θερμοκρασία που αποστάζει το 90% κ.ό. του δείγματος), T95 και T.Σ.Ζ., παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.3, 8.4 αντίστοιχα. Δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στα

χαρακτηριστικά E70, E100 και E150, ενώ παρατηρείται σαφής αύξηση στις θερμοκρασίες T95 και T.Σ.Ζ..



Σχήμα 8.3. Μεταβολή ποσοστών εξάτμισης E70, E100, E150 για το KB1

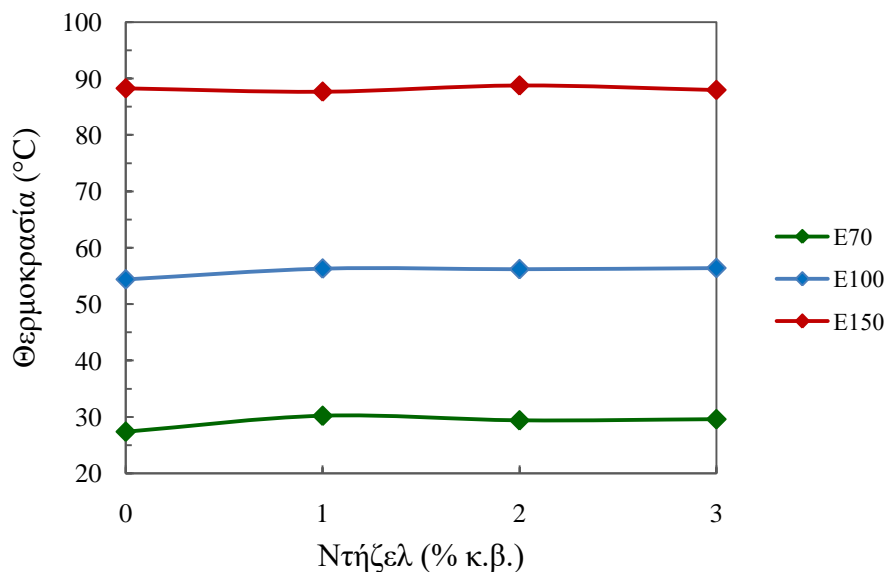


Σχήμα8.4. Μεταβολή θερμοκρασιών ανάκτησης T90, T95, T.Σ.Ζ. για το KB1

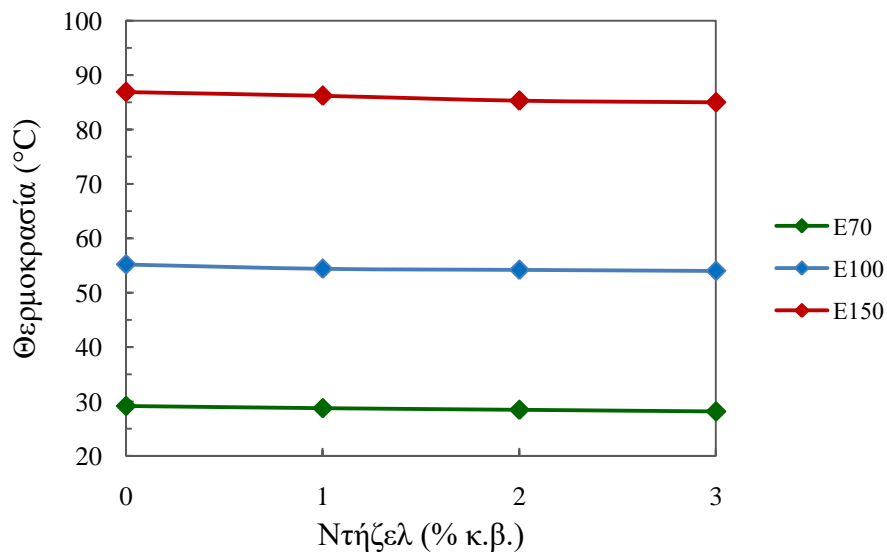
Ως προς τις προδιαγραφές που θέτει το πρότυπο EN 228 για τα χαρακτηριστικά εξάτμισης E70, E100 και E150 δεν υπάρχει απόκλιση από τα σχετικά όρια πτητικότητας για την κλάση C/C1.



Οι μεταβολές των χαρακτηριστικών απόσταξης E70, E100 και E150 για τα καύσιμα KB2 και KB3 παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.5, 8.6..



Σχήμα 8.5. Μεταβολή ποσοστών εξάτμισης E70, E100, E150 για το KB2

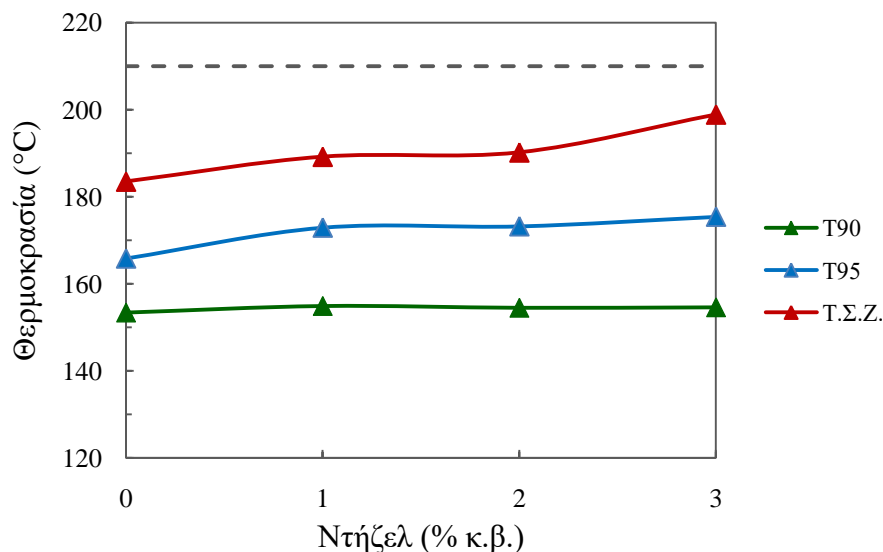


Σχήμα 8.6. Μεταβολή ποσοστών εξάτμισης E70, E100, E150 για το KB3

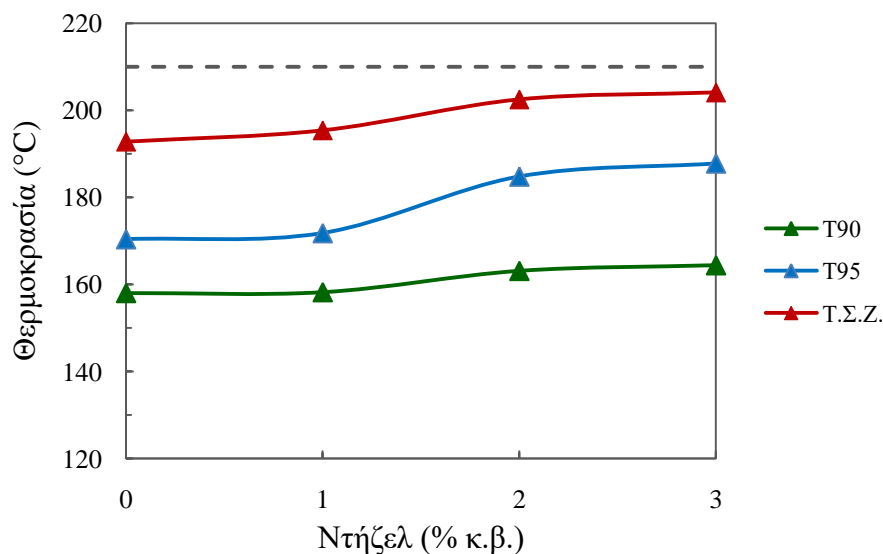
Δεν παρατηρείται μείωση των χαρακτηριστικών απόσταξης E70 και E100 με την αύξηση του ντίζελ στο αρχικό δείγμα και για τα δύο καύσιμα KB2, KB3. Αμελητέα μείωση παρατηρείται στην περίπτωση των καυσίμων με 3% κ.β. ντίζελ, η οποία είναι πιο ευδιάκριτη για το δείγμα

KB3 (Σχήμα8.6). Τα χαρακτηριστικά εξάτμισης E70, E100 και E150 δεν αποκλίνουν από τα αντίστοιχα όρια προδιαγραφών.

Οι μεταβολές των θερμοκρασιών T90, T95 και T.Σ.Ζ. για τα καύσιμα KB2 καιKB3 με την αύξηση του ντίζελ, παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.7, 8.8.



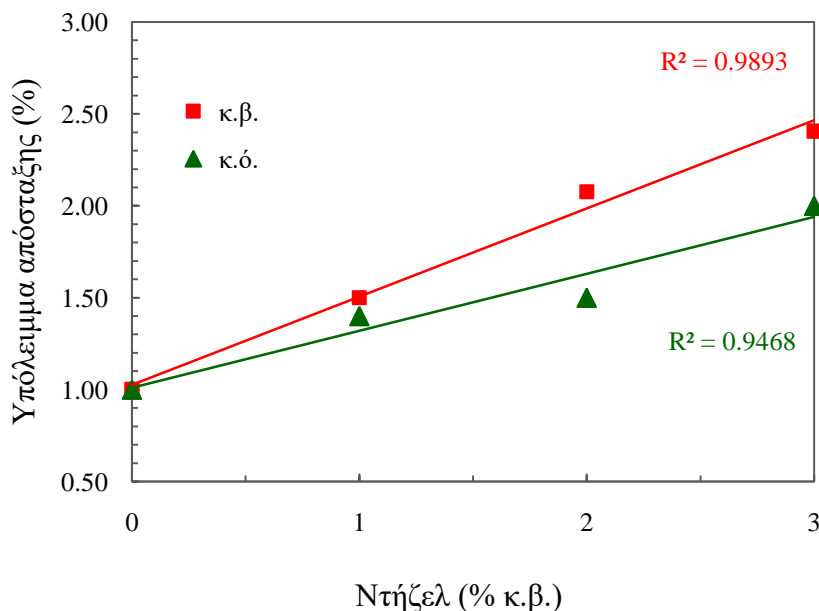
Σχήμα 8.7. Μεταβολή θερμοκρασιών ανάκτησης T90, T95, T.Σ.Ζ. για το KB2



Σχήμα 8.8. Μεταβολή θερμοκρασιών ανάκτησης T90, T95, T.Σ.Ζ. για το KB3

Το υπόλειμμα της απόσταξης προσδιορίστηκε ως ποσοστό % κ.ό. του αρχικού δείγματος σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405. Επίσης το υπόλειμμα μετρήθηκε ως ποσοστό % κ.β. του

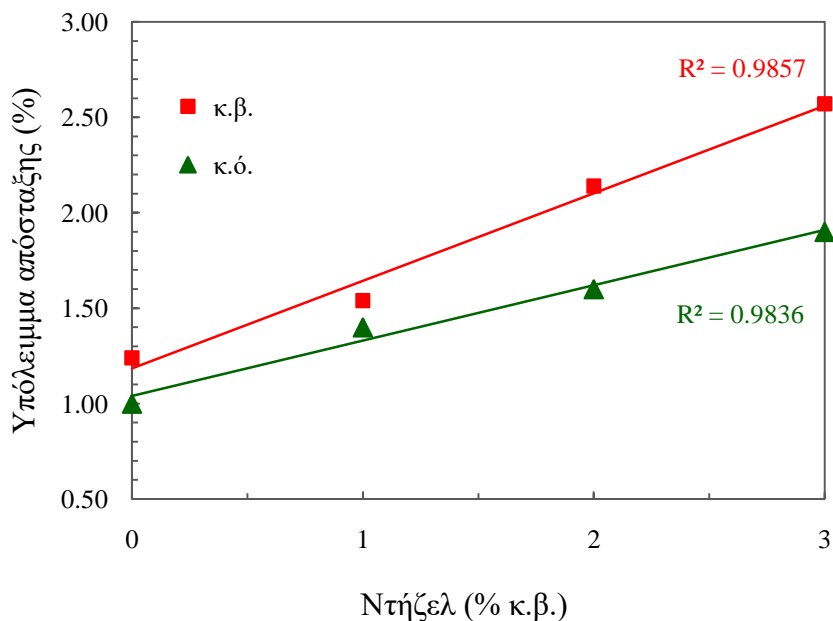
αρχικού δείγματος εκτός πρότυπης διαδικασίας. Η μεταβολή του υπολείμματος κ.ό και κ.β., που μετρήθηκε μετά την απόσταξη του καυσίμου KB1 απεικονίζεται στο Σχήμα 8.9.



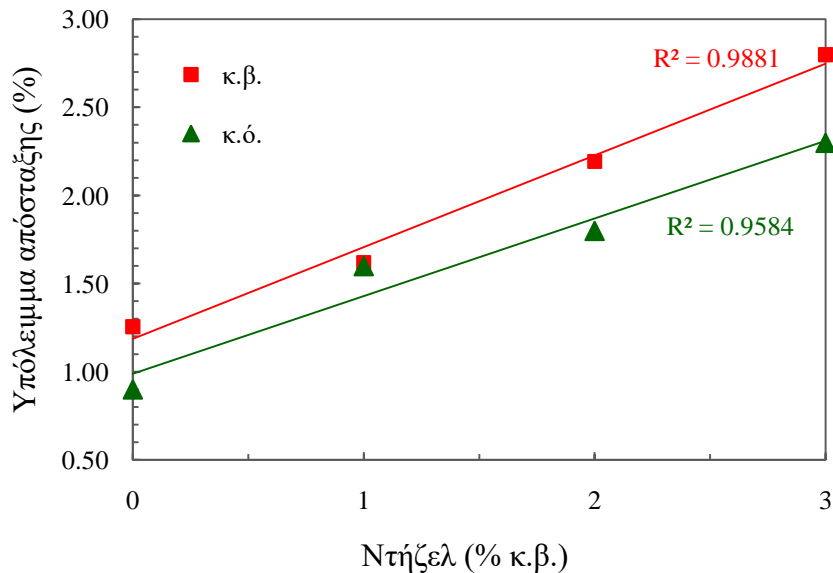
**Σχήμα 8.9.** Υπόλειμμα απόσταξης EN ISO 3405 για το KB1 και μιγμάτων με ντίζελ

Παρατηρείται μια σαφής αύξηση του υπολείμματος καθώς η συγκέντρωση του ντίζελ στο δείγμα αυξάνεται, αλλά το τελικό υπόλειμμα είναι σημαντικά χαμηλότερο από το αναμενόμενο, λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα του ντίζελ που προστέθηκε στη βενζίνη. Το % κ.ό. υπόλειμμα των μιγμάτων σε όλες τις περιπτώσεις δεν υπερβαίνει το όριο προδιαγραφής (2% κ.ό.).

Η μεταβολή του υπολείμματος (κ.ό. και κ.β.) που προσδιορίστηκε μετά το τέλος της απόσταξης των καυσίμων KB2 και KB3 και των μιγμάτων τους απεικονίζονται στα Σχήματα 8.10, 8.11. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται σαφής αύξηση του υπολείμματος με την αύξηση του ντίζελ κίνησης στο καύσιμο, αλλά μόνο στην περίπτωση του δείγματος KB3 που περιέχει 3% κ.β. ντίζελ το υπόλειμμα ήταν εκτός προδιαγραφής (2,3% κ.ό.). Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι το δείγμα KB3 είχε το υψηλότερο τελικό σημείο σημείο ζέσεως ( 192,8 °C) από τα τρία καύσιμα βάσης που εξετάστηκαν. Η παρατήρηση αυτή δημιούργησε την ανάγκη διερεύνησης της συσχέτισης του Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα απόσταξης, καθώς λιγότερο πτητικά καύσιμα (με πτητικότητα ουράς μετατοπισμένη προς το όριο της προδιαγραφής των 210 °C), φαίνεται ότι εκτρέπονται πιο εύκολα από το όριο του 2% κ.ό., όταν επιμολυνθούν με μικρές ποσότητες ντίζελ κίνησης (έως 3% κ.β.).



Σχήμα 8.10. Υπόλειμμα απόσταξης EN ISO 3405 για το KB2 και μιγμάτων με ντήζελ

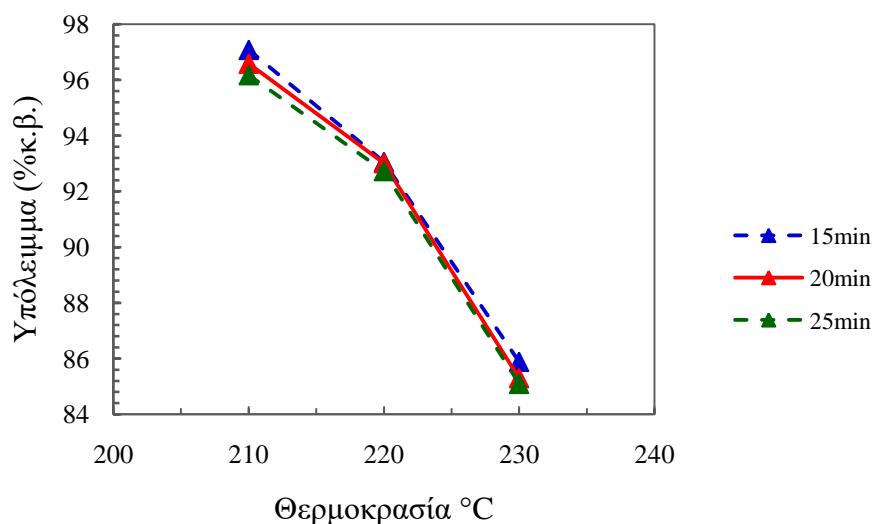


Σχήμα 8.11. Υπόλειμμα απόσταξης EN ISO 3405 για το KB3 και μιγμάτων με ντήζελ

### 8.1.2 Προσδιορισμός Υπολείμματος με τη Ν.Μ.

Ο άλλος στόχος σε αυτή τη σειρά πειραμάτων είναι ο προσδιορισμός του υπολείμματος με τη Ν.Μ. στα τρία καύσιμα (απλές αμόλυβδες βενζίνες) και στα μίγματα βενζίνης-ντίζελ που παρασκευάστηκαν, με σκοπό την αξιολόγηση της Ν.Μ. σε διαφορετικά καύσιμα βάσης. Γι αυτό το λόγο το υπόλειμμα προσδιορίστηκε σε όλες τις συνθήκες θερμοκρασίας θέρμανσης και διάρκειας θέρμανσης, που διερευνήθηκαν κατά τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών της Ν.Μ.. Το υπόλειμμα των τριών καυσίμων βάσης και των μιγμάτων με ντίζελ προσδιορίστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (210, 220, 230 °C) και για τρεις διαφορετικούς χρόνους θέρμανσης (15, 20, 25 min). Για κάθε συνδυασμό χρόνου θερμοκρασίας έγιναν 4 επαναλαμβανόμενες μετρήσεις.

Το ντίζελ κίνησης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων υποβλήθηκε σε θέρμανση με τη Ν.Μ. σε όλες τις συνθήκες με σκοπό να προσδιορισθεί το αντίστοιχο μη πτητικό κλάσμα του καυσίμου (υπόλειμμα).

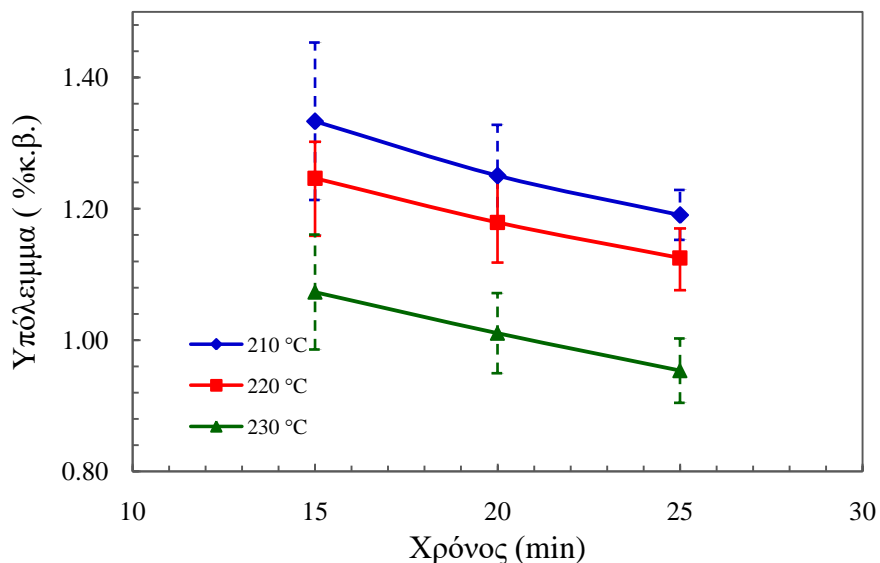


**Σχήμα 8.12.** Μεταβολή υπολείμματος ντίζελ σε σχέση με τη θερμοκρασία

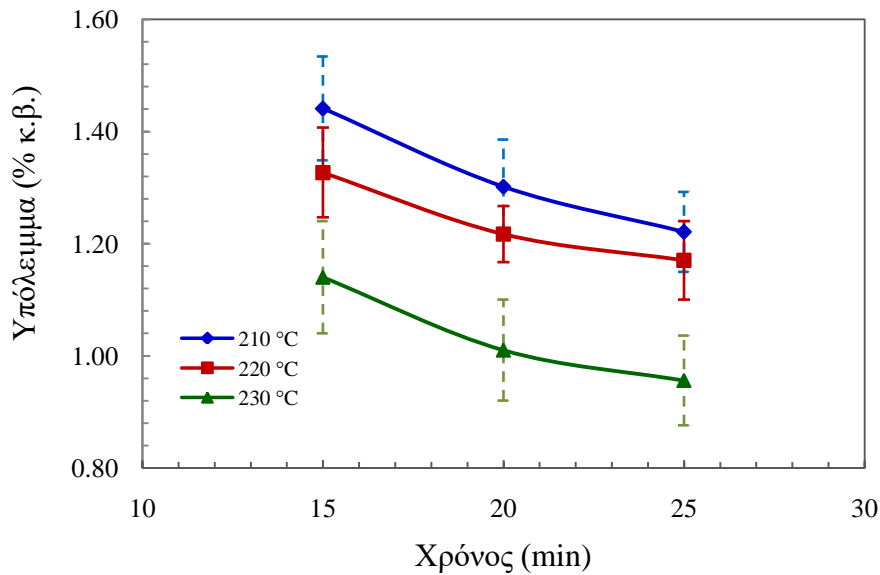
Στις βέλτιστες συνθήκες της Ν.Μ. το κλάσμα του ντίζελ κίνησης που παραμένει στον υποδοχέα του δείγματος είναι 93,01 % κ.β., επομένως το πτητικό κλάσμα του είναι >5% , πάνω από το μέσο όρο των δειγμάτων που εξετάστηκαν στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

Οι μέσες τιμές του υπολείμματος της βενζίνης KB1 σε όλες τις συνθήκες που ελέγχθηκαν απεικονίζονται στο Σχήμα 8.13. Το υπόλειμμα του δείγματος μειώνεται με την αύξηση της διάρκειας θέρμανσης σε όλες τις θερμοκρασίες. Η μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται με την αύξηση της διάρκειας θέρμανσης στα 20 min σε όλες τις θερμοκρασίες.

Παρόμοια εικόνα παρουσιάζουν τα καύσιμα KB2 και KB3 όπως φαίνονται στα Σχήματα 8.14 και 8.15.

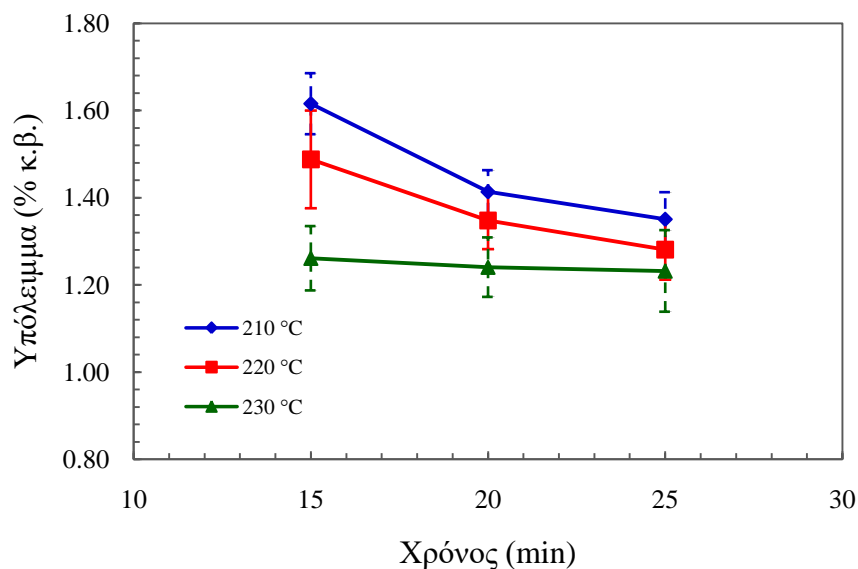


Σχήμα 8.13. Υπόλειμμα βενζίνης KB1 με τη Ν.Μ.



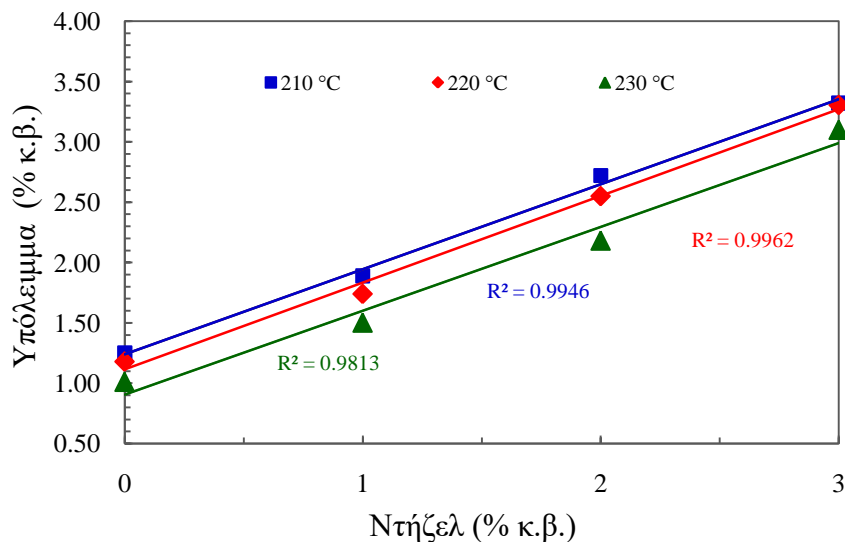
Σχήμα 8.14. Υπόλειμμα βενζίνης KB2 με τη Ν.Μ.

Το καύσιμο KB3, που μπορεί να χαρακτηριστεί βαρύτερο σε σχέση με τα καύσιμα KB1 και KB2, δείχνει να έχει από την αρχή (από τα 15 min θέρμανσης) σταθερό υπόλειμμα μετά από θέρμανση στους 230 °C. Η θερμοκρασία αυτή όμως δεν θεωρείται κατάλληλη για τη Ν.Μ. καθώς στη θερμοκρασία των 230 °C εξατμίζεται περίπου το 15% κ.β. του ντήζελ.



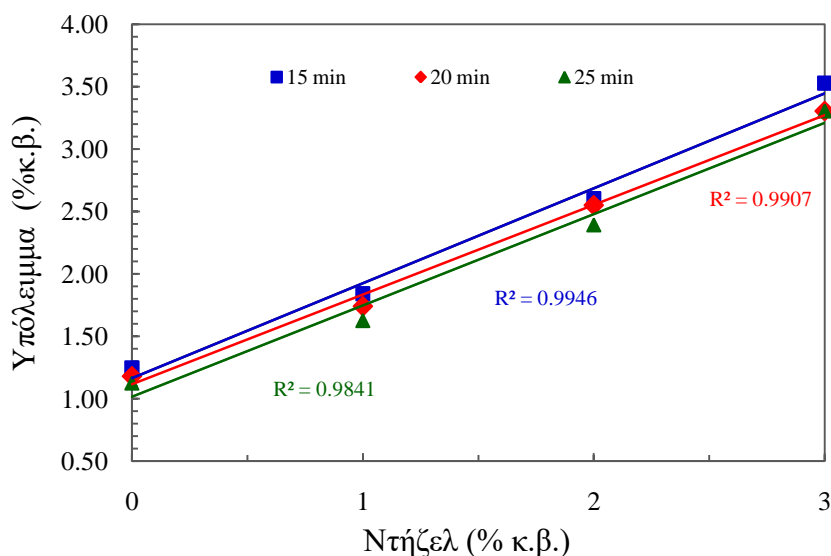
Σχήμα 8.15. Υπόλειμμα βενζίνης KB3 με τη Ν.Μ.

Το υπόλειμμα των μιγμάτων και του δείγματος KB1, που προσδιορίστηκε σε όλες τις θερμοκρασίες και για χρόνο θέρμανσης 20 min στο θερμοστατούμενο μπλοκ παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.16.



Σχήμα 8.16. Υπόλειμμα μιγμάτων και δείγματος KB1 μετά από θέρμανση 20 min

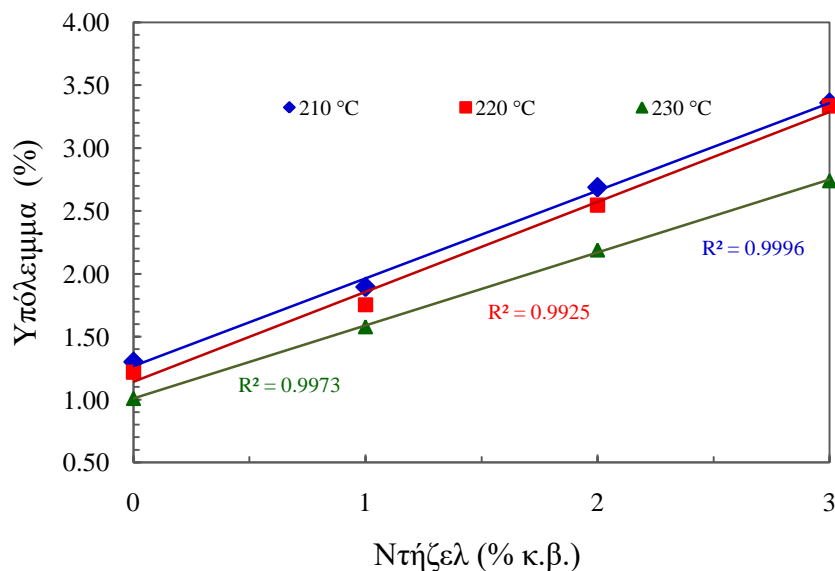
Το υπόλειμμα των μιγμάτων και του δείγματος KB1, που προσδιορίστηκε στους 220 °C και για τους τρεις χρόνους παραμονής στο θερμοστατούμενο μπλοκ παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.1.17.



**Σχήμα 8.17.** Υπόλειμμα μιγμάτων και δείγματος KB1 στους 220 °C

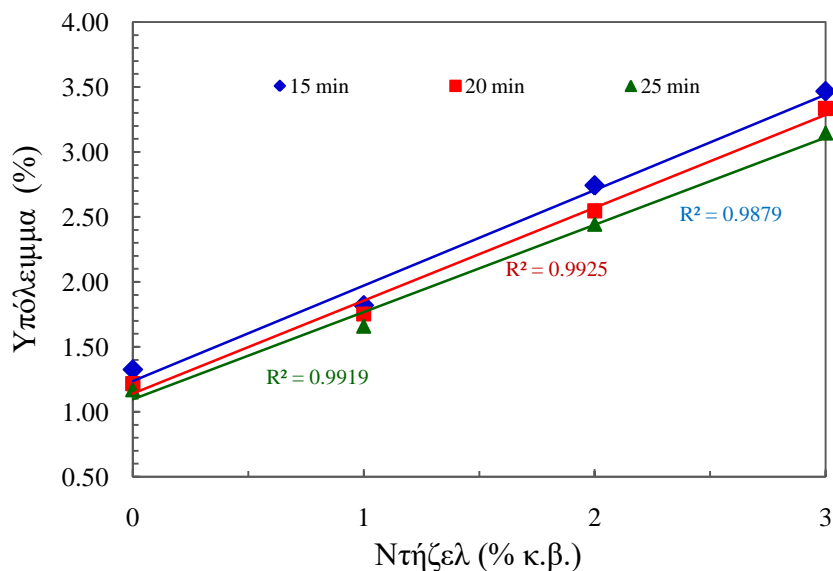
Παρόμοια εικόνα παρουσιάζουν οι μεταβολές του υπολείμματος για τα μίγματα και τα καύσιμα βάσης KB2 και KB3 με την αύξηση του ντήζελ στο δείγμα. Η μεταβολή του υπολείμματος συσχετίζεται γραμμικά με την προσθήκη του ντήζελ στο αρχικό καύσιμο. Συγκεκριμένα στις συνθήκες 220 °C και 20 min, οι συντελεστές συσχέτισης είναι 0,993 και 0,990 αντίστοιχα. Οι μικρότεροι συντελεστές συσχέτισης εμφανίζονται στους 230 °C (0,981).

Οι αντίστοιχες μεταβολές του υπολείμματος για τα καύσιμα βάσης KB2 και KB3 παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.18-8.21.



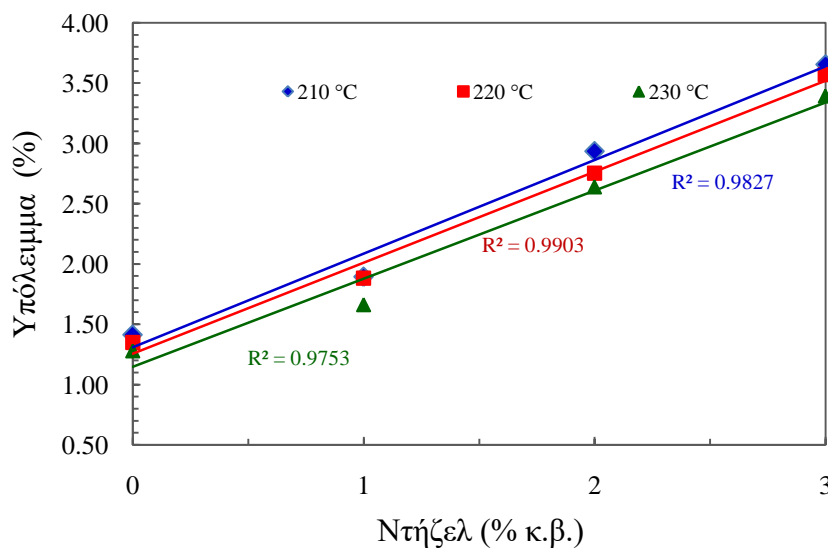
**Σχήμα 8.18.** Υπόλειμμα μιγμάτων και δείγματος KB2 μετά από θέρμανση 20 min



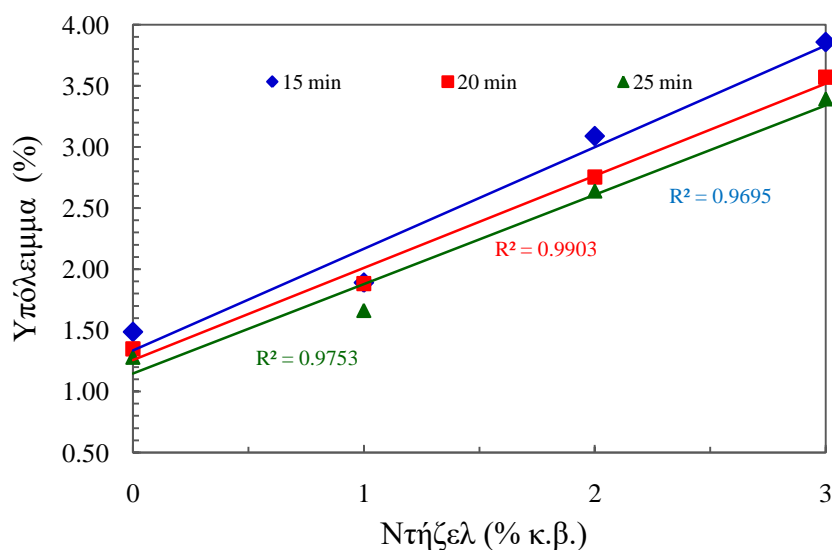


**Σχήμα 8.19.** Υπόλειμμα μιγμάτων και δείγματος KB2 στους 220 °C

Για τα μίγματα με ντήζελ κίνησης των καυσίμων βάσης KB2 και KB3, η μεταβολή του υπολείμματος με την αύξηση του ντήζελ στο δείγμα παρουσιάζει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση, όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση των μιγμάτων του καυσίμου βάσης KB1. Οι συντελεστές συσχέτισης στις βέλτιστες συνθήκες της Ν.Μ. (220 °C, 20min) και για τα τρία καύσιμα βάσης είναι ίσοι ή μεγαλύτεροι από 0,99.



**Σχήμα 8.20.** Υπόλειμμα μιγμάτων και δείγματος KB3 μετά από θέρμανση 20 min



Σχήμα 8.21. Υπόλειμμα μιγμάτων και δείγματος KB3 στους 220 °C

Το % κ.β. υπόλειμμα των μιγμάτων και των καυσίμων βάσης που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. φαίνεται στα στοιχεία του Πίνακα 8.2, όπου για λόγους εύκολης σύγκρισης αναφέρεται το υπόλειμμα % κ.ό και % κ.β που καταγράφηκε σε κάθε περίπτωση μετά το τέλος της απόσταξης με τη μέθοδο EN ISO 3405.

Πίνακας 8.2. Υπόλειμμα από τη Ν.Μ. και τη μέθοδο ENISO 3405

Καύσιμο Βάσης	Ντίζελ (% κ.β.)	Υπόλειμμα Ν.Μ. (% κ.β.)	Υπόλειμμα EN ISO 3405	
			(% κ.β.)	(% κ.ό.)
KB1	0	1,18	1,00	1,0
	1	1,74	1,50	1,4
	2	2,52	2,08	1,5
	3	3,22	2,41	2,0
KB2	0	1,22	1,24	1,0
	1	1,75	1,54	1,4
	2	2,55	2,14	1,6
	3	3,34	2,57	1,9
KB3	0	1,35	1,26	0,9
	1	1,88	1,62	1,6
	2	2,75	2,19	1,8
	3	3,57	2,80	2,3

Παρατηρείται ότι το υπόλειμμα των μιγμάτων με 2% κ.β. ντίζελ είναι και για τα τρία καύσιμα βάσης μεγαλύτερο από 2,5% κ.β.. Σε όλες τις περιπτώσεις το υπόλειμμα των μιγμάτων που μετρήθηκε με τη Ν.Μ. βρέθηκε μεγαλύτερο από το αντίστοιχο υπόλειμμα % κ.β. από τη μέθοδο EN ISO 3405. Το υπόλειμμα % κ.ό. είναι εκτός του ορίου προδιαγραφής (2% κ.ό) μόνο στην περίπτωση του καυσίμου βάσης KB3 (είχε το μεγαλύτερο Τ.Σ.Ζ. σε σχέση με τα καύσιμα KB1 και KB3) με 3% κ.β. ντίζελ.

### 8.1.3 Συμπεράσματα

Στην παρούσα πειραματική ενότητα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε τρεις απλές αμόλυβδες βενζίνες και σε μίγματα αυτών με ντίζελ κίνησης σε συγκεντρώσεις 1%, 2% και 3% κ.β.. Στόχος ήταν να ελεγχθούν τα χαρακτηριστικά απόσταξης ως προς τις προδιαγραφές και παράλληλα να δοκιμασθεί η Ν.Μ. σε περισσότερα καύσιμα βάσης. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. όχι μόνο στις βέλτιστες συνθήκες (220 °C, 20 min) αλλά και στις θερμοκρασίες θέρμανσης δείγματος 210 °C, 230 °C, καθώς και σε χρόνους θέρμανσης 15 και 25 min, συνολικά για 9 συνδυασμούς θερμοκρασίας-χρόνου.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στη συνέχεια.

- Τα χαρακτηριστικά απόσταξης με βάση την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405: E70, E100, E150 (ποσοστά εξάτμισης στις θερμοκρασίες 70 °C, 100 °C και 150 °C), σε όλες τις περιπτώσεις επιμόλυνσης παρέμειναν εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών που θέτει το πρότυπο EN 228.
- Το Τ.Σ.Ζ. είναι εκείνο που επηρεάζεται από την προσθήκη του ντίζελ στη βενζίνη, όμως ακόμη και στην περίπτωση του KB3, το οποίο είχε το μεγαλύτερο Τ.Σ.Ζ. (192,8 °C), το καύσιμο δεν τέθηκε εκτός της προδιαγραφής (210 °C) στη μέγιστη επιμόλυνση με ντίζελ 3% κ.β., καθώς σε αυτή την περιεκτικότητα το Τ.Σ.Ζ. του καυσίμου ήταν 204,1 °C.
- Ως προς το υπόλειμμα της απόσταξης το καύσιμο βάσης KB3 με 3% κ.β. ντίζελ τέθηκε εκτός της προδιαγραφής (όριο 2% κ.ό.), καθώς το υπόλειμμα που καταγράφηκε ήταν 2,3 % κ.ό.. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις το υπόλειμμα ήταν εντός προδιαγραφής.
- Η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 εντόπισε την επιμόλυνση μόνο σε μια περίπτωση (3% κ.β. ντίζελ) και μέσω του υπολείμματος, όταν το καύσιμο βάσης (KB3) είχε αυξημένο Τ.Σ.Ζ. (στους 193°C) σε σχέση με τα άλλα δύο καύσιμα βάσης.
- Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε ποσοτικά με τη Ν.Μ. βρέθηκε σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερο σε απόλυτη τιμή τόσο από το αντίστοιχο υπόλειμμα της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405, όσο και από το % κ.β. υπόλειμμα που μετρήθηκε μετά την απόσταξη εκτός πρότυπης διαδικασίας.
- Το υπόλειμμα των μιγμάτων με 2% κ.β. που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. ήταν και για τα τρία καύσιμα βάσης  $\geq 2,5\%$  κ.β..
- Το υπόλειμμα του καυσίμου βάσης KB3, που είχε το μεγαλύτερο Τ.Σ.Ζ., βρέθηκε μεγαλύτερο των δύο άλλων καυσίμων βάσης δείχνοντας πιθανή συσχέτιση υπολείμματος με το Τ.Σ.Ζ..

- Το υπόλειμμα από τη Ν.Μ. παρουσίασε σε κάθε περίπτωση πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με την αύξηση της προσθήκης του ντίζελ στο δείγμα (περίπου 0,99). Στις βέλτιστες συνθήκες 220 °C και 20 min η συσχέτιση ήταν ίση ή μεγαλύτερη από 0,99.

Η Ν.Μ. μπορεί να εντοπίσει επιμόλυνση της βενζίνης με ντίζελ στην περιοχή του 2% κ.β. και πάνω, συμβάλλοντας στον ποιοτικό έλεγχο καυσίμων.

## 8.2 Έλεγχος Χαρακτηριστικών Απόσταξης Βενζίνης (με Τ.Σ.Ζ. > 190 °C)

Στην παρούσα πειραματική ενότητα, διερευνήθηκαν διαφορετικά δείγματα βενζίνης και μιγμάτων τους με ντίζελ κίνησης, τα οποία ελέγχθηκαν ως προς τις προδιαγραφές χαρακτηριστικών απόσταξης, που θέτει το πρότυπο EN 228.

Κύριος στόχος της πειραματικής ενότητας ήταν ο έλεγχος δειγμάτων βενζίνης ως προς τις προδιαγραφές των χαρακτηριστικών απόσταξης, με τελικό σημείο ζέσεως στην περιοχή από 195 °C έως το όριο προδιαγραφής και επιμολύνσεων τους με ντίζελ κίνησης.

Για το σκοπό αυτό σε απλή αμόλυβδη βενζίνη, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου EN 228, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης, προστέθηκε ποσότητα βαρύτερου κλάσματος βενζίνης (βαριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης FCC) σε ποσοστά 5, 10 και 15% κ.β.. Η νάφθα που χρησιμοποιήθηκε είναι το βαρύτερο κλάσμα νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης, που αποτελεί συστατικό της βενζίνης. Δεν επιλέχθηκε άλλο διωλιστηριακό κλάσμα ανάμεσα σ' εκείνα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της βενζίνης, καθώς ήταν αυτό με το υψηλότερο σημείο ζέσεως. Σημειώνεται ότι είναι δύσκολο να βρεθεί στην αγορά καυσίμων βενζίνη με Τ.Σ.Ζ. μεγαλύτερο από 190 °C, και γι αυτό έγινε η προσθήκη νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης στη βενζίνη που επιλέχθηκε ως καύσιμο βάσης.

Στη συνέχεια τα μίγματα βενζίνης-νάφθας (σε τρεις διαφορετικές αναλογίες) επιμολύνθηκαν με ντίζελ κίνησης σύμφωνα προς το πρότυπο EN 590 σε ποσοστά 0,5%, 1%, 1,5% και 2% κ.β.. Προέκυψαν συνολικά 12 δείγματα επιμολυσμένα με ντίζελ κίνησης, που αναφέρονται στη συνέχεια:

- Βενζίνη με 5% κ.β. νάφθα και ντίζελ σε ποσοστό 0,5%, 1%, 1,5% και 2% κ.β.
- Βενζίνη με 10% κ.β. νάφθα και ντίζελ σε ποσοστό 0,5%, 1%, 1,5% και 2% κ.β.
- Βενζίνη με 15% κ.β. νάφθα και ντίζελ σε ποσοστό 0,5%, 1%, 1,5% και 2% κ.β.

Σε όλα τα δείγματα έγιναν αποστάξεις με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 και την ASTM D7344 (μέθοδος μικρής κλίμακας) και προσδιορίστηκε το υπόλειμμα κατ' όγκο (EN ISO 3405) και κατά βάρος (EN ISO 3405, ASTM D7344 και Ν.Μ.) [31, 110, 127].

Τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς τις προδιαγραφές των χαρακτηριστικών απόσταξης (E70, E100, E150, Τ.Σ.Ζ. και υπόλειμμα απόσταξης) [1, 31, 110, 127].

Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη Ν.Μ., το υπόλειμμα των δειγμάτων προσδιορίστηκε ποσοτικά μετά από θέρμανση στους 220 °C για 20 min χρόνο παραμονής στο θερμοστατούμενο μπλοκ (συσκευή θέρμανσης της μεθόδου) [126, 128].

Βασικές ιδιότητες των καυσίμων βάσης ( βενζίνης, νάφθας, ντίζελ) και των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας, φαίνονται στον Πίνακα 8.3.

### 8.2.1 Μετρήσεις με τη Μέθοδο EN ISO 3405 και ASTM D7344

Με τη μέθοδο EN ISO 3405 έγιναν σε κάθε μίγμα δυο μετρήσεις (με σκοπό τον έλεγχο της επαναληψιμότητας), σε χειροκίνητη συσκευή απόσταξης. Κατά την απόσταξη, καταγραφόταν η θερμοκρασία ανά 5 ml αποστάγματος. Σε όλα τα δείγματα, η ανάκτηση ήταν μεγαλύτερη από 95%, όπως προβλέπεται από τη μέθοδο. Στο τέλος της απόσταξης το υπόλειμμα προσδιοριζόταν ως ποσοστό % κ.ό.

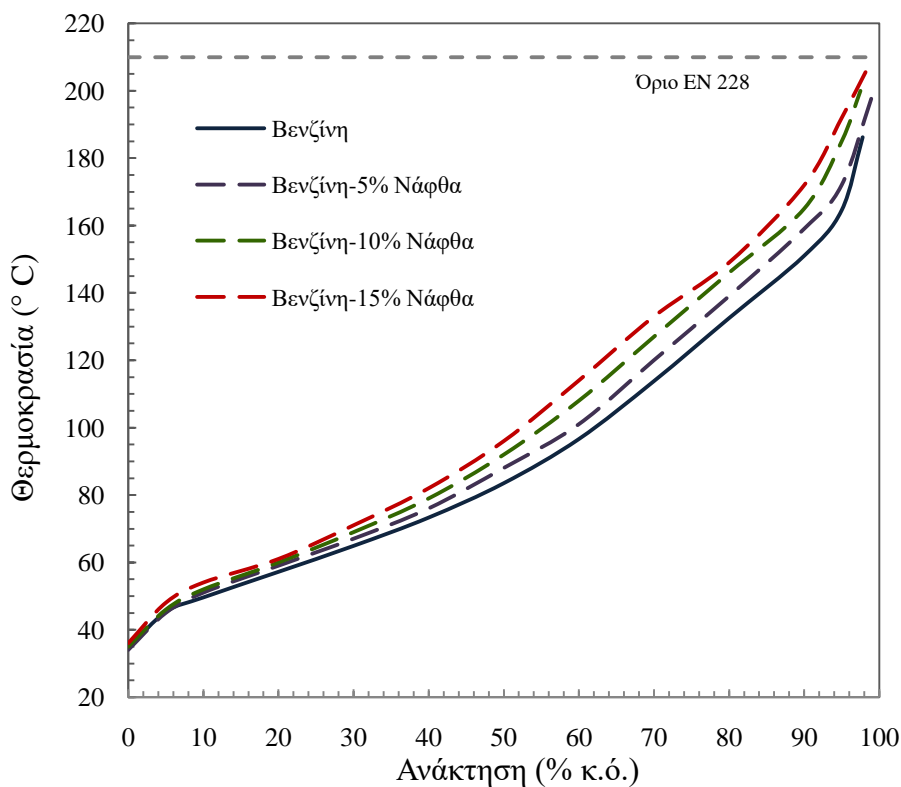
**Πίνακας 8.3.** Βασικές ιδιότητες των καυσίμων βάσης

Ιδιότητα	Ντίζελ	Νάφθα N	Βενζίνη B	B με 5% N	B με 10% N	B με 15% N	Όρια EN 228	Μέθοδος
RON	-	93,1	95,2	95,2	95,0	95,0	95 ελάχ.	Φασματοσκοπία IR (εκτίμηση)
MON	-	79,5	86,0	85,6	85,4	85,4	85 ελάχ.	
E70 (%κ.ό.)	-	-	36,1	34,3	31,0	29,0	20-48   22-50 22-50   24-52	EN ISO 3405
E100 (% κ.ό.)	-	-	62,0	59,0	55,0	53,0	46-71   46-72	EN ISO 3405
E150 (% κ.ό.)	-	-	89,6	86,2	81,3	80,4	75 ελάχ.	EN ISO 3405
A.Σ.Z. (°C)	172,8	136,0	34,6	34,0	35,0	36,0		EN ISO 3405
T10 (°C)	217,4	150,0	49,6	51,0	52,0	54,0		EN ISO 3405
T50 (°C)	279,0	175,0	83,5	88,0	92,0	96,0		EN ISO 3405
T90 (°C)	341,5	199,0	151,0	159,0	165,0	172,0		EN ISO 3405
T95 (°C)	355,1	203	164,5	172,0	185,0	192,0		EN ISO 3405
T.Σ.Z. (°C)	365,5	220	186,2	198,0	200,0	207,0	210	EN ISO 3405
Υπόλειμμα (%κ.ό.)	-	2,0	0,6	0,8	0,8	1,6	2	EN ISO 3405
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> , 15°C)	836,0	822,0	728,0	747,0	752,0	755,0	720-775	EN ISO 12185

και κατά βάρος του αρχικού δείγματος (ο δεύτερος προσδιορισμός δεν προβλέπεται από την πρότυπη μέθοδο). Οι καμπύλες απόσταξης της βενζίνης και των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας φαίνονται στο Σχήμα 8.2.1. Για τον προσδιορισμό του υπολείμματος κατά βάρος αρχικά γινόταν ζύγιση του κλασματήρα χωρίς δείγμα, με δείγμα και στο τέλος της απόσταξης γινόταν ζύγιση του κλασματήρα με το υπόλειμμα. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε ως ποσοστό επί τοις εκατό

κατά βάρος του αρχικού δείγματος. Από την καμπύλη απόσταξης κάθε δείγματος προέκυψαν τα χαρακτηριστικά E70 (% κ.ό. ανάκτηση στους 70 °C), E100 (% κ.ό. ανάκτηση στους 100 °C), E150 (% κ.ό. ανάκτηση στους 150 °C) και το τελικό σημείο ζέσεως (Τ.Σ.Ζ.). Οι καμπύλες απόσταξης της βενζίνης, των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας και των μιγμάτων της με ντίζελ, φαίνονται στο Σχήμα 8.22. Οι συγκεκριμένες καμπύλες απόσταξης αφορούν στα μίγματα με προσθήκη νάφθας 5% κ.β.. Ανάλογη εικόνα παρουσιάζουν τα μίγματα με ποσοστά νάφθας 10% και 15%. (Σχήματα 8.22, 8.25).

Επίσης όλα τα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο ASTM D7344 (mini-distillation), κατά την οποία μία ποσότητα δείγματος περίπου 6 ml, αποστάζει κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Για κάθε κύκλο μέτρησης είναι απαραίτητα περίπου 50 ml δείγματος. Η απόσταξη πραγματοποιείται σε περιβαλλοντικές συνθήκες σε αυτοματοποιημένη διάταξη απόσταξης μικρού μεγέθους. Το εύρος λειτουργίας της κυμαίνεται από 20 °C έως 400 °C και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κάθε ελαφρύ ή μέσο παράγωγο πετρελαίου το οποίο περιέχει έως 10% αιθανόλη και έως 20% βιοντίζελ. Ολοκληρώνοντας τη διαδικασία απόσταξης οι θερμοκρασίες διορθώνονται αυτόματα και ελέγχεται ο ρυθμός απόσταξης. Τα αποτελέσματα συνήθως εκφράζονται ως ποσοστό όγκου που εξατμίζεται ή όγκου που ανακτάται, σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

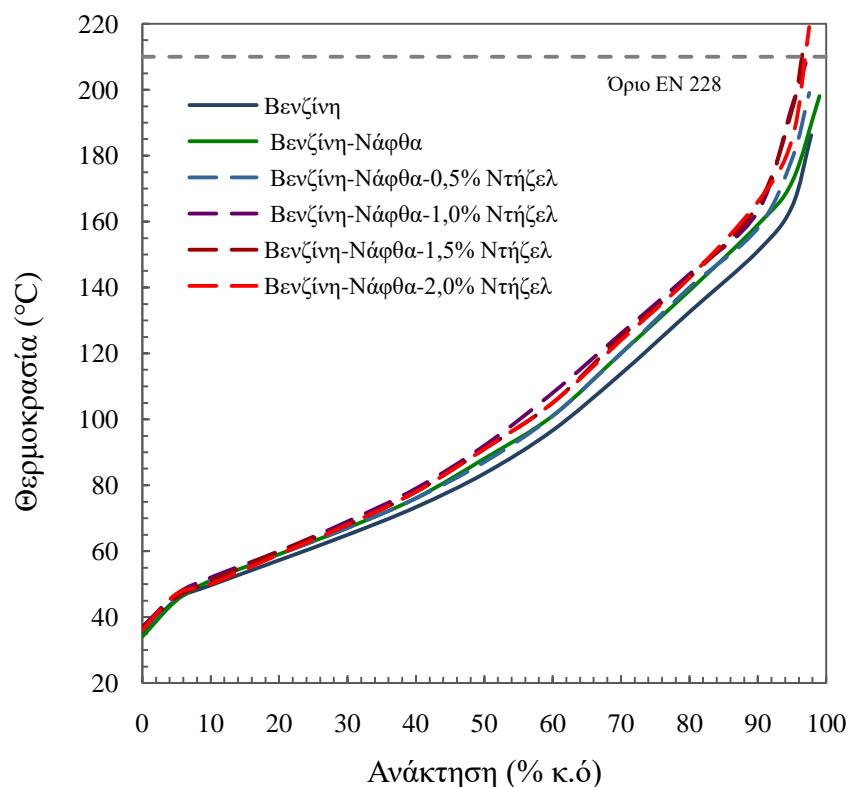


Σχήμα 8.22. Καμπύλες απόσταξης βενζίνης και μιγμάτων βενζίνης-νάφθας

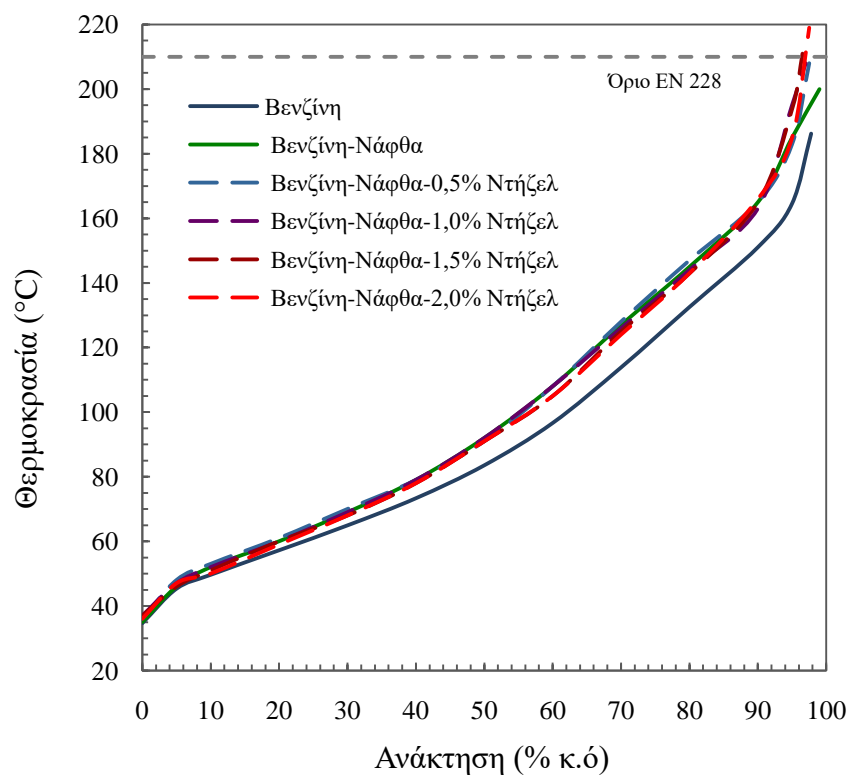
Η μέθοδος ASTM D7344 χρησιμοποιεί μικρή ποσότητα δείγματος, αποτελεί πλήρως αυτοματοποιημένη μέθοδο, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε κινητή μονάδα ποιοτικού ελέγχου[127].

Στον Πίνακα 8.4, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα χαρακτηριστικά απόσταξης E70, E100, E150 και T.S.Z. για τα καύσιμα βάσης και τα μίγματα.

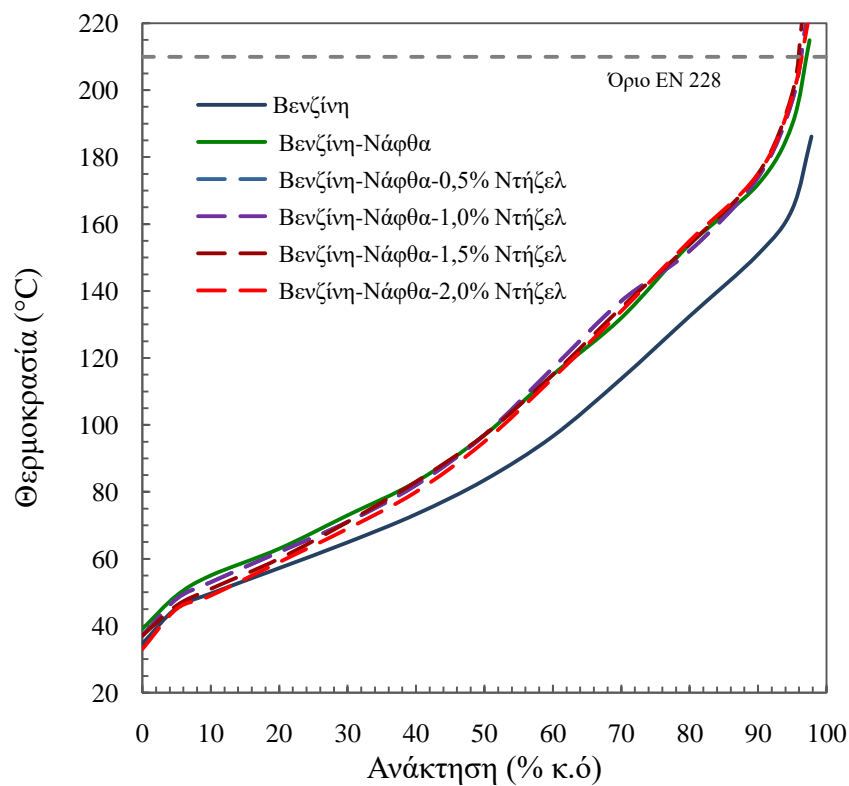
Στα αποτελέσματα που καταγράφηκαν, παρατηρήθηκε σαφής αύξηση του T.S.Z., τόσο με την αύξηση του ποσοστού νάφθας στη βενζίνη, όσο και με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ στα μίγματα βενζίνης-νάφθας. Η αύξηση αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς τόσο η νάφθα όσο και το ντίζελ περιέχουν βαρύτερα συστατικά, τα οποία μειώνουν την πτητικότητα ουράς του αρχικού δείγματος και αυξάνουν το τελικό σημείο ζέσεως. Το T.S.Z. βρίσκεται εκτός της αντίστοιχης προδιαγραφής στις περιπτώσεις μιγμάτων που έχουν επιμολυνθεί με 2% κ.β. ντίζελ και στις περιπτώσεις των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας με επιμόλυνση σε ποσοστά 1,0% κ.β. και 2,0% κ.β. ντίζελ.



Σχήμα 8.23. Καμπύλες απόσταξης βενζίνης, βενζίνης-νάφθας 5% και μιγμάτων με ντίζελ



Σχήμα 8.24. Καμπύλες απόσταξης βενζίνης, βενζίνης-νάφθας 10% και μιγμάτων με ντίζελ



Σχήμα 8.25. Καμπύλες απόσταξης βενζίνης, βενζίνης-νάφθας 15% και μιγμάτων με ντίζελ



Οι τιμές των E70, E100 και E150 παρουσιάζουν σαφή μείωση με την αύξηση του ποσοστού νάφθας στη βενζίνη, όμως δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή με την αύξηση του ποσοστού ντίζελ στο μίγμα βενζίνης-νάφθας σε όλες τις περιπτώσεις ανάμιξης. Όλες οι τιμές είναι εντός προδιαγραφών σύμφωνα με το πρότυπο EN 228.

Οι μικρές ποσότητες του ντίζελ κίνησης που προστέθηκαν στα μίγματα βενζίνης-νάφθας δεν θέτουν εκτός των ορίων προδιαγραφών τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά απόσταξης.

Τα όρια αναπαραγωγιμότητας (R) της μεθόδου EN ISO 3405, που αφορούν τα χαρακτηριστικά απόσταξης E70, E100, E150 και το T.Σ.Z. αναφέρονται στον Πίνακα 8.5.

**Πίνακας 8.4.** Χαρακτηριστικά απόσταξης E70, E100 E150, T.Σ.Z.

Νάφθα (% κ.β)	Ντίζελ (% κ.β.)	Όρια EN 228							
		20 ελάχ., 52μέγ.		46 ελάχ., 72μέγ.		75 ελάχ.		210 °Cμέγ.	
		E70 (% κ.ό.)		E100 (% κ.ό.)		E150(% κ.ό.)		T.Σ.Z.(°C)	
		EN ISO 3405	ASTM D7344	EN ISO 3405	ASTM D7344	EN ISO 3405	ASTM D7344	EN ISO 3405	ASTM D7344
0	0	36,1	35,2	62,0	62,6	89,6	88,3	186,2	188,2
5	0,0	34,3	32,7	59,0	58,7	86,2	84,3	198	195,9
	0,5	33,0	31,5	59,0	57,9	85,0	84,3	199	194,4
	1,0	32,5	30,6	55,6	57,3	83,2	84,1	206	193,7
	1,5	32,0	31,2	57,2	57,2	84,5	83,4	211	195,2
	2,0	32,5	30,8	57,2	57,4	85,6	83,3	219	196,0
10	0,0	31,0	31,2	55,0	56,6	81,3	82,2	200	198,4
	0,5	30,0	29,3	55,0	55,9	82,0	81,5	208	199,1
	1,0	30,0	27,3	55,0	54,0	81,5	79,6	214	201,9
	1,5	30,0	28,0	55,0	54,7	80,4	80,0	215	200,0
	2,0	30,0	27,8	54,5	54,3	80,2	79,9	227	201,3
15	0,0	29,0	29,2	53,0	53,9	80,4	77,4	207	203,9
	0,5	27,0	27,7	51,7	52,7	77,3	77,3	215	202,4
	1,0	29,0	28,3	52,2	52,0	79,0	76,6	220	206,0
	1,5	29,0	28,9	52,0	53,1	78,5	77,0	222	207,2
	2,0	31,0	29,6	53,0	52,7	78,8	76,9	228	206,0

**Πίνακας 8.5.**

Χαρακτηριστικά απόσταξης	E70 (20-48 °C)		E100 (46-71 °C)		E150 (75 °C)	T.Σ.Z. (210 °C)
	Ελάχιστο	Μέγιστο	Ελάχιστο	Μέγιστο	Ελάχιστο	Μέγιστο
Όρια ακρίβειας (R)						
Τιμές	2,5	2,0	2,1	1,6	1,5	7,2

### 8.2.2 Προσδιορισμός Υπολείμματος

Το υπόλειμμα των καυσίμων βάσης και των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας με ντίζελ κίνησης προσδιορίστηκε με τέσσερις διαφορετικές διαδικασίες:

- με τη μέθοδο EN ISO 3405 ως ποσοστό % κ.ό. του αρχικού δείγματος (όπως ορίζεται από τη μέθοδο)
- με τη μέθοδο EN ISO 3405 ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος, μέσω ζύγισης κλασματήρα, κλασματήρα-δείγματος και κλασματήρα-υπολείμματος (που δεν προβλέπεται από τη μέθοδο)
- με τη μέθοδο ASTM D7344 ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος και
- με τη Ν.Μ. προσδιορισμού υπολείμματος βενζίνης ως ποσοστό % κ.β..

Στις μετρήσεις με τη Ν.Μ. προσδιορισμού υπολείμματος, το δείγμα θερμάνθηκε στους 220 °C για 20 λεπτά. Η θερμοκρασία αυτή και ο χρόνος παραμονής έχουν προκύψει ως βέλτιστες συνθήκες για τον προσδιορισμό του υπολείμματος της βενζίνης μετά από σειρά πειραμάτων [126, 128].

Στον Πίνακα 8.6 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα προσδιορισμού του υπολείμματος με όλες τις μεθόδους.

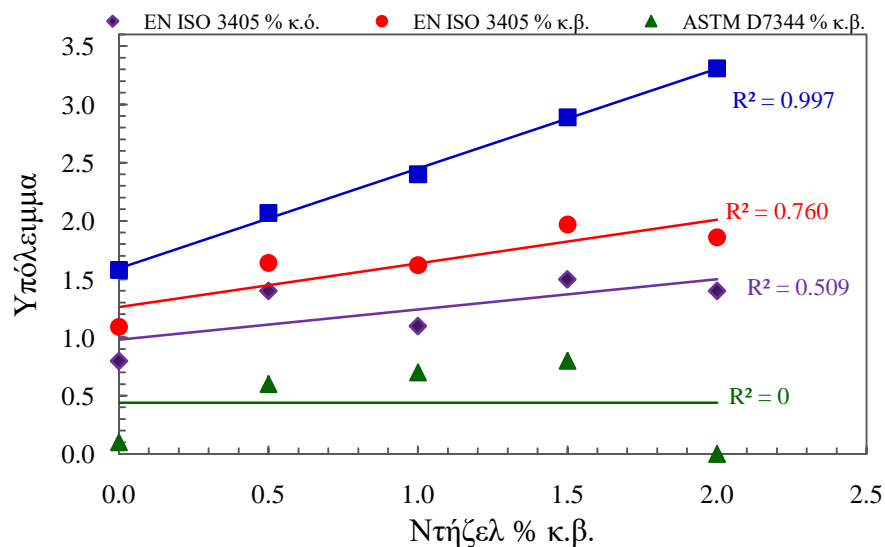
**Πίνακας 8.6.**Υπόλειμμα καυσίμων βάσης και μιγμάτων

Νάφθα (% κ.β.)	Ντίζελ (% κ.β.)	EN ISO 3405 (% κ.ό.)	EN ISO 3405 (% κ.β.)	ASTM D7344 (% κ.β.)	N. M. (% κ.β.)
100	0,0	2,0	2,14	0,4	2,24
0	0,0	0,8	1,01	0,0	1,43
5	0,0	0,8	1,09	0,1	1,58
	0,5	1,4	1,64	0,6	2,07
	1,0	1,1	1,62	0,7	2,40
	1,5	1,5	1,97	0,8	2,78
	2,0	1,4	1,86	0,0	3,31

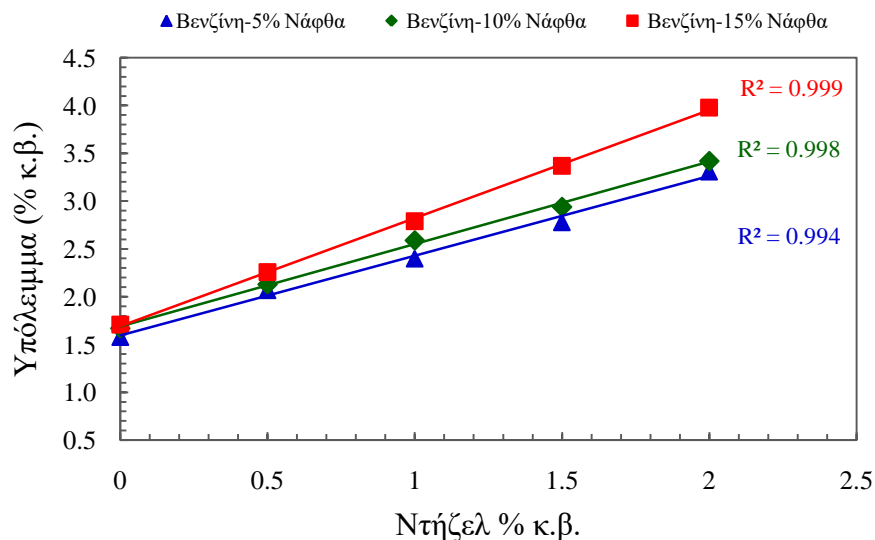
Πίνακας 8.6. Υπόλειμμα καυσίμων βάσης και μιγμάτων (συνέχεια)

Νάφθα (% κ.β.)	Ντίζελ (% κ.β.)	EN ISO 3405 (% κ.ό.)	EN ISO 3405 (% κ.β.)	ASTM D7344 (% κ.β.)	N. M. (% κ.β.)
10	0,0	0,8	1,13	0,1	1,67
	0,5	1,2	1,41	2,1	2,13
	1,0	1,3	1,57	0,8	2,59
	1,5	1,4	1,40	0,2	2,94
	2,0	1,2	1,72	3,0	3,42
15	0,0	1,6	1,16	0,4	1,77
	0,5	1,8	1,25	0,1	2,26
	1,0	1,0	1,38	0,2	2,79
	1,5	1,5	1,72	0,9	3,37
	2,0	2,0	1,92	0,3	3,98

Στο Σχήμα 8.26 φαίνεται η συσχέτιση του υπολείμματος που προσδιορίστηκε με όλες τις μεθόδους, με την αύξηση της επιμόλυνσης με ντίζελ κίνησης για τα μίγματα βενζίνης με 5% νάφθα.



Σχήμα 8.26. Υπόλειμμα σε σχέση με την προσθήκη ντίζελ σε μίγμα βενζίνης-νάφθας 5%



**Σχήμα 8.27.** Υπόλειμμα N.M. σε σχέση με προσθήκη ντίζελ σε μίγματα βενζίνης-νάφθας

Η πολύ καλή γραμμική συσχέτιση που παρατηρείται στο υπόλειμμα από τη N.M. και για τις περιπτώσεις των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας σε όλες τις αναλογίες που εξετάστηκαν.

Στο Σχήμα 8.27 απεικονίζεται το υπόλειμμα % κατά βάρος που προσδιορίστηκε με τη N.M. για τα μίγματα βενζίνης-νάφθας 5%, 10% και 15% κ.β. για όλες τις περιπτώσεις επιμόλυνσης με ντίζελ κίνησης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η N.M. προσδιορίζει με ακρίβεια το υπόλειμμα, καθώς δίνει πολύ καλή συσχέτιση υπολείμματος με την αύξηση της επιμόλυνσης με ντίζελ. Τα αποτελέσματα από τη μέθοδο EN ISO 3405 έδειξαν ότι το υπόλειμμα % κατ' όγκο ήταν πάντα εντός προδιαγραφής ( $\leq 2\%$  κ.ό.) σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Το υπόλειμμα % κατά βάρος, που δεν προβλέπεται από τη μέθοδο EN ISO 3405, δεν παρουσίασε ανάλογη αύξηση με την αύξηση της επιμόλυνσης με ντίζελ σε κάθε περίπτωση, όπως συμβαίνει στις μετρήσεις με τη N.M..

### 8.2.3 Συμπεράσματα

Στο πρώτο μέρος της πειραματικής ενότητας έγιναν επιμολύνσεις σε μίγματα βενζίνης-νάφθας με ντίζελ κίνησης σε ποσοστά 0,5%, 1%, 1,5% και 2% κ.β.. Στόχος ήταν αφενός η δημιουργία βενζινών με T.S.Z. μεγαλύτερο από 195 °C, που δεν συναντώνται συχνά στην ελληνική αγορά, αφετέρου να γίνει προσομοίωση περιπτώσεων επιμόλυνσης αυτών των δειγμάτων με ντίζελ κίνησης και μετέπειτα έλεγχος ως προς τις προδιαγραφές των χαρακτηριστικών απόσταξης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Ο εντοπισμός επιμόλυνσης των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας με ντίζελ κίνησης είναι σχεδόν αδύνατος στην περιοχή ανάμιξης έως 2% με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, καθώς τα

χαρακτηριστικά απόσταξης που περιλαμβάνει το πρότυπο EN 228 (E70, E100, E150, T.Σ.Z. και το υπόλειμμα) παρέμειναν εντός των αντίστοιχων ορίων.

- Ο εντοπισμός επιμόλυνσης των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας με ντήζελ κίνησης είναι αδύνατος στην περιοχή ανάμιξης έως 2% με την μέθοδο ASTM D7344. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης βρέθηκαν εντός προδιαγραφών σε όλες τις περιπτώσεις. Η μέθοδος δεν μπορεί να προσδιορίσει το υπόλειμμα.
- Η N.M. μπορεί να εντοπίσει την επιμόλυνση των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας με ντήζελ κίνησης σε ποσοστό  $\geq 1\%$  κ.β.
- Το υπόλειμμα που προσδιορίζεται με τη N.M. με την αύξηση του ντήζελ κίνησης στο δείγμα παρουσιάζει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερη από 0,99.
- Για ποσοστό επιμόλυνσης των μιγμάτων βενζίνης-νάφθας με ντήζελ κίνησης 0,5% κ.β., το υπόλειμμα που προσδιορίζεται ( $> 2,07\%$  κ.β.) σε όλες τις περιπτώσεις ανάμιξης, καθιστά το εξεταζόμενο δείγμα «ύποπτο» ως προς την περιεκτικότητα σε βαρύτερα συστατικά.

Η N.M. μπορεί να εντοπίσει επιμολύνσεις με βαρύτερα συστατικά σε ελαφρά κλάσματα πετρελαίου, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στη διασφάλιση της ποιότητας της βενζίνης που διατίθεται στον τελικό καταναλωτή.



## 9 ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΑΓΟΡΑΣ

### 9.1 Εισαγωγή

Η εφαρμογή του Συστήματος Παρακολούθησης Ποιότητας Καυσίμων (FQMS: Fuel Quality Monitoring System) προβλέπει τον έλεγχο της ποιότητας των καυσίμων, που διατίθενται στην ελληνική αγορά, μέσω της εξέτασης αντιπροσωπευτικών δειγμάτων [9]. Σημεία δειγματοληψίας είναι τα πρατήρια εφοδιασμού υγρών καυσίμων. Τα σημεία δειγματοληψίας καθορίζονται με τυχαίο τρόπο. Ο αριθμός των δειγμάτων που θα πρέπει να συλλέγονται για κάθε κατηγορία καυσίμου, με βάση τις ετήσιες πωλήσεις της αγοράς καυσίμων, θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 50.

Ο ελάχιστος αριθμός των δειγμάτων, που θα πρέπει να συλλέγονται για κάθε κατηγορία καυσίμου με ετήσιες πωλήσεις μικρότερες του 10% της αγοράς καυσίμων, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$N(x) = \frac{P(x) \cdot 50}{M} \quad (9.1)$$

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

$P(x)$  είναι το μερίδιο πωλήσεων του καυσίμου ( $x$ ).

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

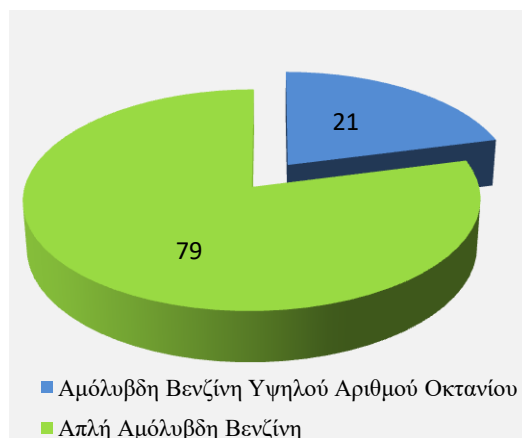
Ακολουθώντας τις παραπάνω αρχές και τις γενικότερες αρχές του FQMS συλλέχθηκαν από πρατήρια υγρών καυσίμων (εταιριών που καλύπτουν το 50% των πρατηρίων), δείγματα απλής αμόλυβδης βενζίνης και αμόλυβδης βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου, λαμβάνοντας υπόψη για τη δειγματοληψία και φύλαξή τους τα πρότυπα EN ISO 3170 και EN ISO 3171 [129,130].

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 228, γίνεται διαχωρισμός σε δύο κύριες κατηγορίες βενζίνης, ανάλογα την περιεκτικότητά τους σε οξυγονούχα συστατικά και αιθανόλη. Στην πρώτη κατηγορία το όριο είναι 3,7% κ.β. σε οξυγόνο και 10,0% κ.ό. σε αιθανόλη. Η δεύτερη, η οποία αφορά σε καύσιμα που χρησιμοποιούν οχήματα μη σχεδιασμένα για βενζίνη υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη, τα αντίστοιχα όρια είναι 2,7% κ.β. και 5% κ.ό. [1,4].

Σύμφωνα με τα στοιχεία της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής για τα έτη 2015 και 2016, καταναλώθηκαν στην Ελλάδα 2.454.873 και 2.418.566 μετρικοί τόνοι βενζίνης αντιστοίχως [131]. Από αυτούς, περίπου το 95% του συνόλου αφορούσε βενζίνη αμόλυβδη 95 RON και το 5% αφορούσε βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου. Κατά συνέπεια από τα συνολικά δείγματα βενζινών της Ελληνικής αγοράς που μελετήθηκαν θα έπρεπε τα περισσότερα να αφορούν αμόλυβδη βενζίνη (95 RON) και τα υπόλοιπα, τουλάχιστον 16 (για δύο έτη) να αφορούν βενζίνη

υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON). Λαμβάνοντας υπόψη τις αρχές του FQMS, έγινε η κατανομή των δειγμάτων η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 9.1[132].

Στα καύσιμα που συλλέχθηκαν, έγιναν αποστάξεις σε χειροκίνητη συσκευή απόσταξης με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, με σκοπό τον έλεγχο τήρησης των προδιαγραφών. Μετά το τέλος της απόσταξης καταγράφηκε το υπόλειμμα ως ποσοστό % κ.ό. του αρχικού δείγματος και ως ποσοστό % κ.β. (εκτός πρότυπης διαδικασίας). Άλλος στόχος αυτής της πειραματικής ενότητας ήταν η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, με επίκεντρο τα σημεία ζέσεως, που εντάσσονται στην πτητικότητα ουράς (κυρίως το τελικό σημείο ζέσεως και τα T95, T90) και το υπόλειμμα απόσταξης.



Σχήμα 9.1. Κατανομή δειγμάτων βενζίνης με βάση τον αριθμό οκτανίου

Σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκε το υπόλειμμα με τη N.M., με σκοπό τη σύγκρισή του με το υπόλειμμα από την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 [73, 126].

## 9.2 Έλεγχος Χαρακτηριστικών Απόσταξης με τη Μέθοδο EN ISO 3405

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 228 μεταξύ των χαρακτηριστικών απόσταξης ελέγχονται τα ποσοστά εξάτμισης της βενζίνης σε συγκριμένες θερμοκρασίες [Πίνακας 9.1]. Τρεις είναι οι θερμοκρασίες (70, 100 και 150 °C) στις οποίες λαμβάνονται (σε αυτόματες συσκευές απόσταξης) ή υπολογίζονται τα αντίστοιχα ποσοστά εξάτμισης E70, E100 και E150.

Πίνακας 9.1. Όρια ποσοστών εξάτμισης βενζίνης

Ιδιότητα	Μονάδες	Περιεκτικότητα σε οξυγόνο			
		2,7% κ.β.		3,7% κ.β.	
		1/5 έως 30/9	1/10 έως 30/4	1/5 έως 30/9	1/10 έως 30/4
% Εξάτμιση στους 70 °C, E70	% κ.ό, ελάχιστο	20,0	22,0	22,0	24,0
	% κ.ό, μέγιστο	48,0	50,0	50,0	52,0
% Εξάτμιση στους 100 °C, E100	% κ.ό, ελάχιστο	46,0		46,0	
	% κ.ό, μέγιστο	71,0		72,0	
% Εξάτμιση στους 150 °C, E150	% κ.ό, ελάχιστο	75,0		75,0	



Στον Πίνακα 9.1 αναφέρονται τα όρια για τα ποσοστά εξάτμισης E70, E100, E150 για τις εποχιακές κλάσεις από 1/5 έως 30/9 και 1/10 έως 30/4 και για τις δύο κατηγορίες βενζίνης (με βάση την περιεκτικότητα σε οξυγόνο).

Στον Πίνακα 9.2 παρουσιάζονται αποτελέσματα των αποστάξεων των δειγμάτων βενζίνης με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405. Εκτός από τα χαρακτηριστικά απόσταξης που συμπεριλαμβάνονται στο πρότυπο EN 228 και για τα οποία υπάρχουν όρια προδιαγραφών, στον Πίνακα 2 αναφέρονται για κάθε καύσιμο οι θερμοκρασίες T90, T95 και το ποσοστό εξάτμισης E180 (για τα δείγματα με T.Σ.Ζ.  $\geq 180$  °C).

**Πίνακας 9.2.** Χαρακτηριστικά απόσταξης δειγμάτων βενζίνης

Δείγμα Α/Α	T90 (°C)	T95 (°C)	T.Σ.Ζ. (°C)	Υπόλειμμα (% κ.ό.)	E 70 (% κ.ό.)	E100 (% κ.ό.)	E150 (% κ.ό.)	E180 (% κ.ό.)
1	150	164	182	0,9	23,6	52,0	90,0	97,2
2	151	162	181	0,9	26,3	54,2	89,5	97,8
3	150	160	175	0,8	36,3	62,5	90,0	-
4	154	166	183	0,8	35,0	58,9	87,8	97,1
5	148	159	172	0,8	37,5	63,1	90,9	-
6	157	173	190	0,8	30,0	55,0	85,6	96,2
7	158	175	180	1,0	35,0	56,7	86,4	98,0
8	167	194	199	0,8	33,8	57,8	84,1	92,4
9	152	171	197	0,8	32,5	59,3	83,3	95,9
10	154	172	184	0,8	28,0	55,8	88,2	97,0
11	152	167	175	0,8	35,0	60,6	89,0	-
12	147	162	179	0,9	35,0	61,7	91,0	-
13	152	166	175	0,8	34,0	60,6	88,8	-
14	152	168	187	0,9	23,8	52,1	89,0	96,9
15	151	163	185	1,0	24,0	52,5	89,5	97,3
16	150	164	183	0,8	24,0	51,0	90,0	97,5
17	150	161	182	0,8	35,0	61,3	90,0	97,7
18	150	164	185	0,9	25,0	52,5	90,0	97,3
19	152	167	187	0,9	25,0	52,5	88,9	97,0
20	154	167	185	0,8	33,8	60,0	88,0	97,2
21	153	167	186	0,9	25,0	53,3	88,5	97,1
22	151	162	181	0,8	35,0	60,6	89,4	97,8
23	152	168	189	0,8	25,0	52,5	89,0	96,7
24	149	164	189	0,7	24,0	51,0	90,3	96,9
25	150	163	180	0,7	39,0	60,0	90,0	98,0
26	153	163	179	0,7	35,0	60,0	88,5	-
27	155	170	192	1,0	28,8	57,5	88,1	96,5
28	151	166	186	0,9	30,0	59,2	89,4	97,1
29	164	182	198	1,2	35,0	58,8	84,6	94,4
30	158	175	196	1,2	35,0	65,4	86,9	95,5
31	151	163	182	1,0	34,0	59,4	89,5	97,7

**Πίνακας 9.2.** Χαρακτηριστικά απόσταξης δειγμάτων βενζίνης (συνέχεια)

Δείγμα Α/Α	T90 (°C)	T95 (°C)	T.Σ.Ζ. (°C)	Υπόλειμμα (% κ.ό.)	E 70 (% κ.ό.)	E100 (% κ.ό.)	E150 (% κ.ό.)	E180 (% κ.ό.)
32	152	166	187	0,8	25,0	53,3	89,0	97,0
33	150	163	181	0,8	35,0	60,0	90,0	98,5
34	151	164	181	0,8	35,0	60,0	89,5	97,8
35	154	167	186	0,8	31,3	59,3	88,0	97,1
36	154	164	180	0,8	33,0	59,4	88,0	98,0
37	153	165	186	0,9	26,0	52,5	88,5	97,1
38	150	162	181	0,8	33,8	60,0	90,0	97,8
39	153	167	188	0,8	25,0	51,0	88,3	96,9
40	157	174	190	1,0	25,0	50,8	87,1	95,8
41	152	164	183	0,8	33,8	60,0	89,0	97,5
42	158	172	186	1,0	34,0	58,9	86,4	96,4
43	153	165	180	0,8	30,0	59,2	88,1	98,0
44	153	168	184	0,8	25,0	51,0	88,6	97,3
45	151	165	185	1,0	27,0	53,0	89,4	97,3
46	150	162	180	0,8	35,0	59,3	90,0	98,0
47	152	165	190	0,8	24,0	51,4	88,9	96,8
48	153	166	181	0,7	35,0	60,0	88,9	97,8
49	156	171	183	1,0	35,0	60,0	87,3	96,9
50	152	164	179	0,8	34,4	60,0	89,0	98,0
51	153	165	183	0,8	37,0	58,8	88,3	97,5
52	155	174	199	1,0	37,5	61,3	87,9	95,7
53	163	185	196	1,0	35,8	57,2	84,6	93,9
54	157	173	187	1,1	35,0	56,7	86,5	96,3
55	157	172	181	1,0	32,0	55,0	86,8	96,9
56	156	174	181	1,0	34,0	56,1	86,7	95,9
57	155	168	184	1,0	33,0	55,6	88,1	96,5
58	151	169	180	1,1	30,0	52,5	89,4	97,0
59	156	169	178	1,0	32,5	55,7	87,0	-
60	152	172	177	1,0	32,1	55,0	88,9	-
61	159	171	183	1,0	31,4	52,9	86,8	96,8
62	154	168	181	1,0	39,0	61,0	88,0	96,9
63	147	167	178	1,0	43,0	63,0	90,8	-
64	154	165	181	1,0	40,0	61,3	88,2	96,8
65	156	171	184	1,0	38,0	59,5	87,5	97,4
66	153	169	181	1,0	30,8	52,1	88,3	97,0
67	157	167	183	1,0	38,0	61,1	87,1	97,4
68	159	170	185	1,1	30,0	54,4	85,5	97,1
69	155	178	188	1,0	37,0	58,8	86,4	97,0
70	147	163	174	1,0	43,8	65,0	90,9	-
71	155	175	191	1,0	40,6	63,1	87,7	95,7
72	158	170	199	1,0	30,0	55,0	87,1	96,3
73	158	172	191	0,9	37,5	60,0	86,9	96,4
74	151	177	184	1,1	23,0	57,0	89,6	96,4

**Πίνακας 9.2.** Χαρακτηριστικά απόσταξης δειγμάτων βενζίνης (συνέχεια)

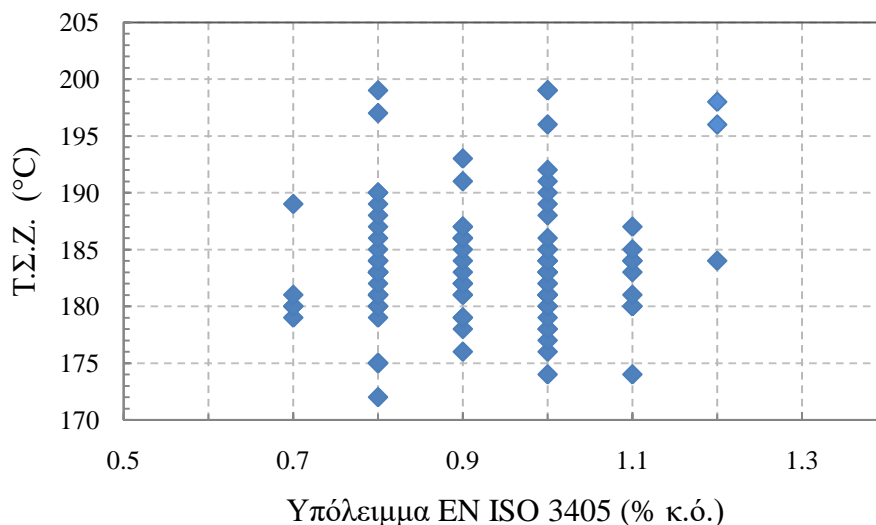
Δείγμα Α/Α	T90 (°C)	T95 (°C)	T.Σ.Z. (°C)	Υπόλειμμα (% κ.ό.)	E 70 (% κ.ό.)	E100 (% κ.ό.)	E150 (% κ.ό.)	E180 (% κ.ό.)
75	161	173	183	1,1	30,0	55,0	85,0	96,8
76	153	165	179	1,0	21,7	52,0	88,5	-
77	155	165	184	1,0	24,0	52,5	86,9	96,9
78	148	165	176	0,9	42,0	63,9	90,6	-
79	157	169	183	0,8	32,0	56,3	86,5	96,6
80	150	167	179	0,9	42,0	64,4	90,0	-
81	148	164	174	1,1	43,0	65,0	90,6	-
82	159	173	183	1,0	33,0	56,7	85,9	96,8
83	161	177	184	1,0	30,0	53,8	86,1	95,7
84	156	174	180	1,1	36,0	58,3	87,0	96,9
85	157	174	193	0,9	35,8	58,1	86,8	97,0
86	157	171	183	0,8	35,0	59,3	86,8	97,3
87	159	171	182	0,9	30,0	55,0	85,5	96,8
88	157	168	181	1,0	37,0	60,0	86,5	97,0
89	160	174	183	0,9	33,0	56,3	85,0	96,9
90	148	165	176	1,0	43,0	62,5	90,6	-
91	156	170	181	0,9	36,3	58,5	87,3	96,3
92	145	163	180	0,7	41,0	63,8	91,4	98,0
93	157	172	184	0,9	30,8	55,6	85,6	97,5
94	150	168	178	0,9	32,5	59,0	90,0	-
95	161	172	181	1,0	25,0	46,4	86,1	97,5
96	152	170	180	1,0	36,0	58,3	88,9	97,0
97	155	172	181	1,1	35,8	57,1	86,9	96,5
98	154	169	184	0,8	33,0	56,9	87,8	97,5
99	155	177	189	1,0	30,0	53,8	86,4	97,0
100	155	167	184	0,9	35,0	56,7	86,5	96,3

Στον Πίνακα 9.3 παρουσιάζονται στατιστικά στοιχεία από τις αποστάξεις με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης βρίσκονται εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών (E70, E100, E150, T.Σ.Z.), που θέτει το πρότυπο EN 228 για τις κλάσεις Α και C/C1, στις οποίες εντάσσονται οι βενζίνες της ελληνικής αγοράς.

**Πίνακας 9.3.** Στατιστικά στοιχεία αποστάξεων με την μέθοδο EN ISO 3405.

Ιδιότητα	Μονάδες	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Διάμεσος	Ελάχιστο	Μέγιστο
E70	% κ.ό	32,6	5,4	33,8	21,7	43,8
E100	% κ.ό	57,5	4,2	58,1	46,4	68,8
E150	% κ.ό	88,2	1,7	88,3	84,1	91,4
E180	% κ.ό	96,6	1,0	96,8	92,4	98,3
T90	°C	153,8	4,0	153,0	145,0	167,0
T95	°C	168,6	5,4	168,0	159,0	194,0
T.Σ.Z.	°C	183,5	6,0	183,0	172,0	199,0

Το υπόλειμμα % κ.ό. όπως μετρήθηκε μετά το τέλος της κάθε απόσταξης σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, σε σχέση με το Τ.Σ.Ζ. απεικονίζεται στο Σχήμα 9.2.



**Σχήμα 9.2.** Συσχέτιση % κ.ό. Υπόλειμματος απόσταξης με Τ.Σ.Ζ.

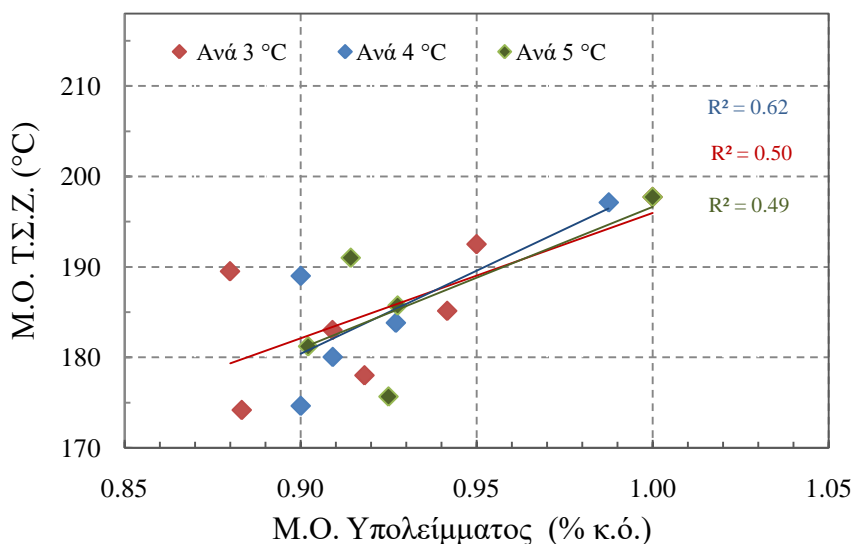
Η μέγιστη τιμή του % κ.ό. υπολείμματος που καταγράφηκε μετά το τέλος της απόσταξης ήταν 1,2. Αυτή η τιμή έρχεται σε συμφωνία με την σημείωση 22 στην πρότυπη μέθοδο ASTM D86, η οποία αναφέρει ότι το υπόλειμμα της βενζίνης τυπικά κυμαίνεται από 0,9 έως 1,2% κ.ό.[32,126]. Για το 1/3 των δειγμάτων το υπόλειμμα που καταγράφηκε ήταν 0,7 και 0,8% κ.ό.. Δεν σημειώνεται συσχέτιση του υπολείμματος με το Τ.Σ.Ζ., καθώς για όλο το εύρος θερμοκρασιών (ακόμα και για τις υψηλότερες τιμές του Τ.Σ.Ζ. που σημειώθηκαν), υπήρχε μεγάλη διασπορά της τιμής του υπολείμματος (από 0,8 έως 1,2% κ.ό.). Δύο από τα τρία δείγματα που είχαν υπόλειμμα 1,2% κ.ό. είχαν Τ.Σ.Ζ. μεγαλύτερο από 195 °C.

Για την περαιτέρω στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και με επίκεντρο το υπόλειμμα της απόσταξης, στο οποίο απομένουν τα βαρύτερα συστατικά της βενζίνης, τα δείγματα ομαδοποιήθηκαν. Η ομαδοποίηση έγινε με βάση το Τ.Σ.Ζ., με εύρος 3, 5 °C, έτσι ώστε να μην γίνει υπέρβαση του ορίου αναπαραγωγιμότητας του Τ.Σ.Ζ. και παράλληλα ο ελάχιστος αριθμός των σχηματιζόμενων ομάδων να είναι πέντε. Για όλες τις συσχετίσεις που ακολούθησαν διατηρήθηκε η ίδια ομαδοποίηση.

Μετά την ομαδοποίηση ανά 3, 4 και 5 °C από την απεικόνιση των μέσων όρων υπολείμματος και Τ.Σ.Ζ. κάθε ομάδας (Σχήμα 9.1.3), φαίνεται ότι τα δείγματα με Τ.Σ.Ζ. υψηλότερο από 195 °C, παρουσιάζουν και το υψηλότερο υπόλειμμα (μέσος όρος υπολείμματος 1,0% κ.ό.).

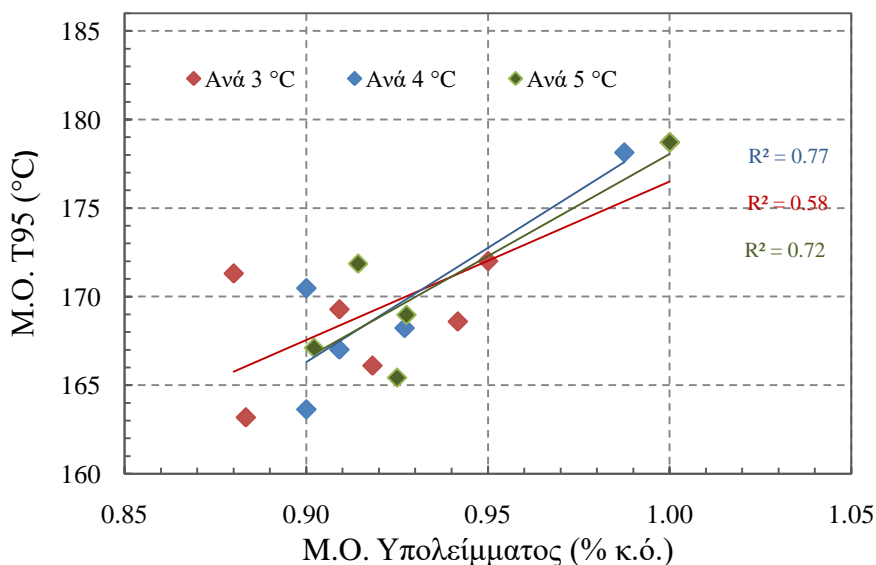
Η τάση δείχνει ότι το υπόλειμμα πιθανόν να συσχετίζεται με το Τ.Σ.Ζ., αν και στις μετρήσεις όγκου του υπολείμματος υπάρχουν μεγάλες απώλειες.

Επίσης είναι αξιοσημείωτο, ότι δεν βρέθηκε βενζίνη με υπόλειμμα μεγαλύτερο από 1,2% κ.ό..

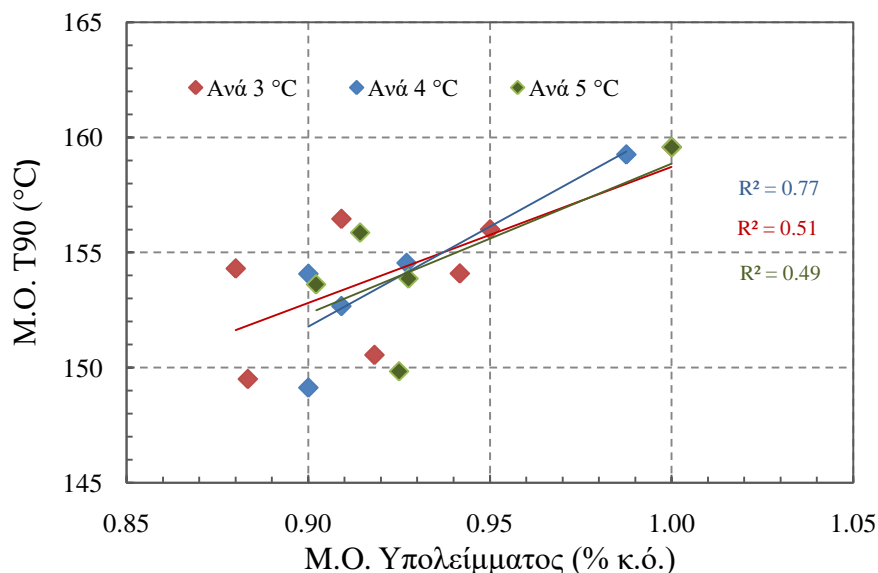


**Σχήμα 9.3.** Συσχέτιση μέσου όρου Τ.Σ.Ζ. με μέσο όρο υπολειμμάτων μεθόδου EN ISO 3405

Τα αντίστοιχα διαγράμματα για το T95 και το T90 απεικονίζονται στα Σχήματα 9.4 και 9.5. Το υψηλότερο υπόλειμμα που καταγράφηκε αντιστοιχεί στις ομάδες δειγμάτων με τον υψηλότερο μέσο όρο για τα T95 και T90.



**Σχήμα 9.4.** Συσχέτιση μέσου όρου T95 με μέσο όρο υπολειμμάτων μεθόδου EN ISO 3405



Σχήμα 9.5. Συσχέτιση μέσου όρου T90 με μέσο όρο υπολειμμάτων μεθόδου EN ISO 3405

### 9.3 Προσδιορισμός Υπολείμματος

Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε % κ.ό. στο τέλος της απόσταξης σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 και % κ.β. εκτός πρότυπης διαδικασίας. Επίσης προσδιορίστηκε το υπόλειμμα όλων των δειγμάτων με τη Ν.Μ. προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.4.

Πίνακας 9.4. Υπόλειμμα % κ.ό. και % κ.β. δειγμάτων βενζίνης

Δείγμα Α/Α	EN ISO 3405		N.M.	Δείγμα Α/Α	EN ISO 3405		N.M.
	(% κ.ό.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)		(% κ.ό.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)
1	0,9	1,16	1,35	12	0,9	0,92	0,98
2	0,9	0,87	1,28	13	0,8	1,06	1,10
3	0,8	1,06	1,02	14	0,9	1,03	1,30
4	0,8	0,91	0,93	15	1,0	1,18	1,40
5	0,8	0,98	0,98	16	0,8	1,07	1,34
6	0,8	1,28	1,33	17	0,8	0,88	1,21
7	1,0	1,10	1,27	18	0,9	1,10	1,26
8	0,8	0,90	1,55	19	0,9	1,11	1,14
9	0,8	1,24	1,55	20	0,8	1,05	1,22
10	0,8	0,99	1,19	21	0,9	1,18	1,26
11	0,8	0,85	1,16	22	0,8	0,98	1,17

**Πίνακας 9.4.** Υπόλειμμα % κ.ό. και % κ.β. δειγμάτων βενζίνης (συνέχεια)

Δείγμα Α/Α	EN ISO 3405		N.M.	Δείγμα Α/Α	EN ISO 3405		N.M.
	(% κ.ό.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)		(% κ.β.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)
23	0,8	1,07	1,37	53	1,0	1,22	1,40
24	0,7	0,99	1,31	54	1,1	1,19	1,28
25	0,7	1,07	1,16	55	1,0	1,47	1,55
26	0,7	1,03	1,13	56	1,0	1,63	1,52
27	1,0	1,30	1,72	57	1,0	1,43	1,43
28	0,9	1,08	1,30	58	1,1	1,49	1,55
29	1,2	1,24	1,71	59	1,0	1,46	1,54
30	1,2	1,24	1,67	60	1,0	1,33	1,39
31	1,0	0,89	1,22	61	1,0	1,44	1,48
32	0,8	1,01	1,37	62	1,0	1,37	1,36
33	0,8	1,03	1,14	63	1,0	1,46	1,60
34	0,8	0,96	1,23	64	1,0	1,38	1,39
35	0,8	0,96	1,25	65	1,0	1,43	1,46
36	0,8	0,96	1,26	66	1,0	1,43	1,50
37	0,9	1,16	1,34	67	1,0	1,49	1,63
38	0,8	1,04	1,26	68	1,1	1,47	1,51
39	0,8	0,98	1,39	69	1,0	1,30	1,57
40	1,0	1,15	1,28	70	1,0	1,27	1,36
41	0,8	0,91	1,24	71	1,0	1,52	1,63
42	1,0	1,21	1,42	72	1,0	1,27	1,77
43	0,8	1,10	1,24	73	0,9	1,30	1,62
44	0,8	1,02	1,34	74	1,1	1,83	1,80
45	1,0	1,09	1,40	75	1,1	1,53	1,49
46	0,8	0,96	1,20	76	1,0	1,38	1,48
47	0,8	1,01	1,35	77	1,0	1,45	1,40
48	0,7	0,97	1,19	78	0,9	1,61	1,55
49	1,0	1,05	1,25	79	0,8	1,37	1,43
50	0,8	1,11	1,22	80	0,9	1,50	1,55
51	0,8	1,04	1,20	81	1,1	1,47	1,57
52	1,0	1,29	1,66	82	1,0	1,53	1,66

**Πίνακας 9.4.** Υπόλειμμα % κ.ό. και % κ.β. δειγμάτων βενζίνης (συνέχεια)

Δείγμα Α/Α	EN ISO 3405		N.M.	Δείγμα Α/Α	EN ISO 3405		N.M.
	(% κ.ό.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)		(% κ.ό.)	(% κ.β.)	(% κ.β.)
83	1,0	1,43	1,50	92	0,7	1,35	1,64
84	1,1	1,56	1,40	93	0,9	1,25	1,51
85	0,9	1,36	1,48	94	0,9	1,30	1,43
86	0,8	1,47	1,56	95	1,0	1,43	1,48
87	0,9	1,43	1,46	96	1,0	1,29	1,12
88	1,0	1,32	1,51	97	1,1	1,51	1,55
89	0,9	1,57	1,35	98	0,8	1,18	1,61
90	1,0	1,55	1,51	99	1,0	1,36	1,51
91	0,9	1,34	1,56	100	0,9	1,48	1,60

Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ., ήταν μεγαλύτερο από το κατά βάρος υπόλειμμα, που καταγράφηκε μετά την απόσταξη του δείγματος στις περισσότερες περιπτώσεις (89% των δειγμάτων). Η μέγιστη διαφορά μεταξύ των δύο % κ.β. υπολειμμάτων που καταγράφηκαν για το ίδιο δείγμα ήταν 0,65. Το % κ.β. υπόλειμμα από την μέθοδο EN ISO 3405 στις περιπτώσεις που βρέθηκε μικρότερο από το αντίστοιχο της Ν.Μ. (11% των δειγμάτων), παρουσίασε μέγιστη διαφορά ίση με 0,22.

Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας του υπολείμματος που μετρήθηκε με τους τρεις διαφορετικούς τρόπους, δίνονται στον Πίνακα 9.5.

**Πίνακας 9.5.** Στατιστικά στοιχεία επεξεργασίας υπολείμματος δειγμάτων βενζίνης

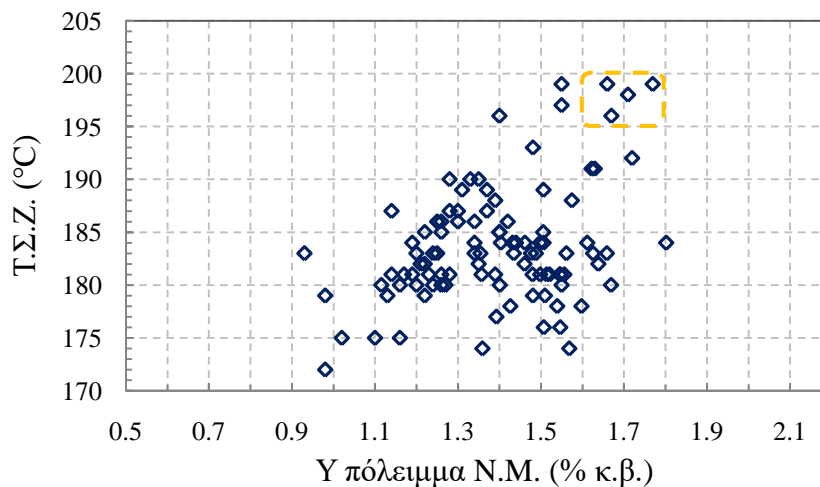
Υπόλειμμα	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση	Ελάχιστο	Μέγιστο
N.M. % κ.β.	1,39	0,18	0,93	1,80
EN ISO 3405 % κ.ό.	0,91	0,12	0,7	1,2
EN ISO 3405 % κ.β.	1,23	0,22	0,85	1,83

Αξιοσημείωτο είναι ότι μόνο δύο στα εκατό δείγματα που εξετάστηκαν, είχαν υπόλειμμα απόσταξης % κ.ό. μεγαλύτερο από το αντίστοιχο % κ.β.. Με δεδομένο ότι η πυκνότητα του υπολείμματος είναι μικρότερη από  $1 \text{ kg/m}^3$ , η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει ότι οι μετρήσεις όγκου του υπολείμματος παρουσιάζουν μεγάλες απώλειες και δεν έχουν ακρίβεια. Για θεωρητική διακύμανση της πυκνότητας του υπολείμματος από 0,95 έως  $0,98 \text{ kg/m}^3$ , προκύπτει διακύμανση μέσης τιμής για το υπόλειμμα % κ.ό. από 1,26 έως 1,29. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από το μέγιστο % κ.ό. υπόλειμμα που μετρήθηκε. Η μέγιστη υπολογιζόμενη



διαφορά βρέθηκε 0,77 και ο μέσος όρος της διαφοράς για το υπόλειμμα κάθε δείγματος 0,34 με τυπική απόκλιση 0,18.

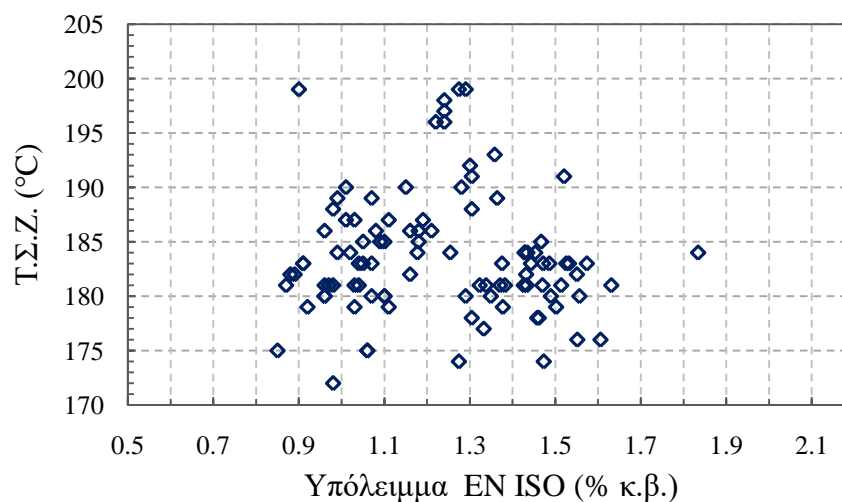
Το % κ.β. υπόλειμμα των δειγμάτων που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. σε σχέση με το Τ.Σ.Ζ. απεικονίζεται στο Σχήμα 9.6.



**Σχήμα 9.6.** Συσχέτιση Τ.Σ.Ζ. με % κ.β.. Υπόλειμμα Ν.Μ.

Στο σύνολο των 100 δειγμάτων, 7 δείγματα έχουν Τ.Σ.Ζ. μεγαλύτερο από 195 °C. Από αυτά 4 έχουν αντίστοιχο υπόλειμμα από 1,66 έως 1,77% κ.β.. Σε δύο δείγματα με Τ.Σ.Ζ. μικρότερο από 195 °C το υπόλειμμα που μετρήθηκε ήταν μεταξύ 1,7 και 1,8% κ.β. (1,72 και 1,80% κ.β.). Η μέγιστη τιμή % κ.β. υπολείμματος που μετρήθηκε με τη Ν.Μ. είναι 1,80.

Το % κ.β. υπόλειμμα των δειγμάτων, που προσδιορίστηκε μετά την απόσταξη με τη μέθοδο EN ISO 3405, σε σχέση με το Τ.Σ.Ζ. απεικονίζεται στο Σχήμα 9.7.



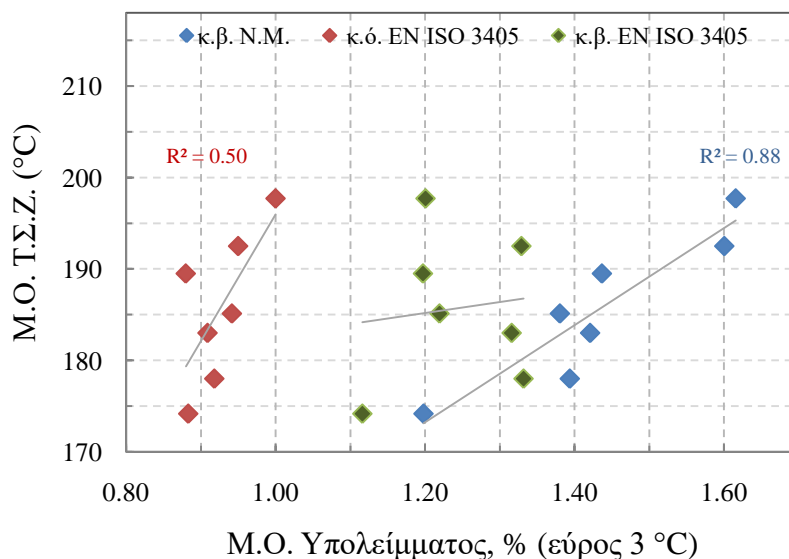
**Σχήμα 9.7.** Συσχέτιση Τ.Σ.Ζ. με % κ.β. Υπόλειμμα απόσταξης

Στο σύνολο των 100 δειγμάτων, από τα 7 δείγματα που έχουν Τ.Σ.Ζ. μεγαλύτερο από 195 °C, τα 6 έχουν υπόλειμμα από 1,24 έως 1,29% κ.β., ενώ ένα έχει υπόλειμμα 0,9% κ.β., όπως αυτό προσδιορίστηκε μετά την απόσταξη.

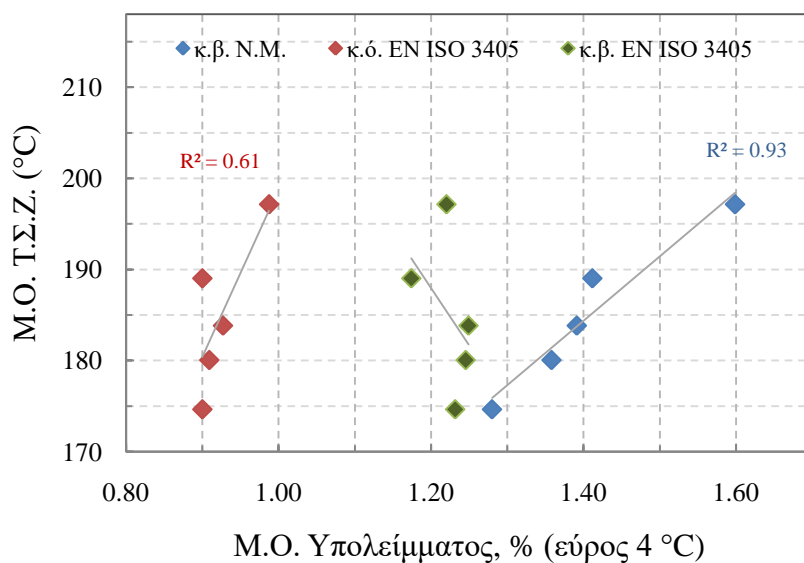
Για την περαιτέρω στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με επίκεντρο το % κ.β. υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. και με τη μέθοδο EN ISO 3405 (εκτός πρότυπης διαδικασίας), τα δείγματα ομαδοποιήθηκαν. Η ομαδοποίηση έγινε με βάση το Τ.Σ.Ζ., ανά 3 °C, 4 °C και 5 °C, όπως και στην περίπτωση του % κ.β. υπολείμματος (EN ISO 3405).

Μετά την ομαδοποίηση με εύρος θερμοκρασιών Τ.Σ.Ζ. 3 °C, 4 °C και 5 °C, από την απεικόνιση των μέσων όρων υπολείμματος % κ.β. και Τ.Σ.Ζ. κάθε ομάδας (Σχήμα 9.8, 9.9, 9.10 αντίστοιχα), φάνηκε ότι η Ν.Μ. παρουσιάζει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση του Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) του Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα % κ.β. της Ν.Μ. είναι 0,9 ανεξαρτήτως ομαδοποίησης. Το Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα % κ.β. της μεθόδου EN ISO 3405 δεν παρουσιάζει συσχέτιση.

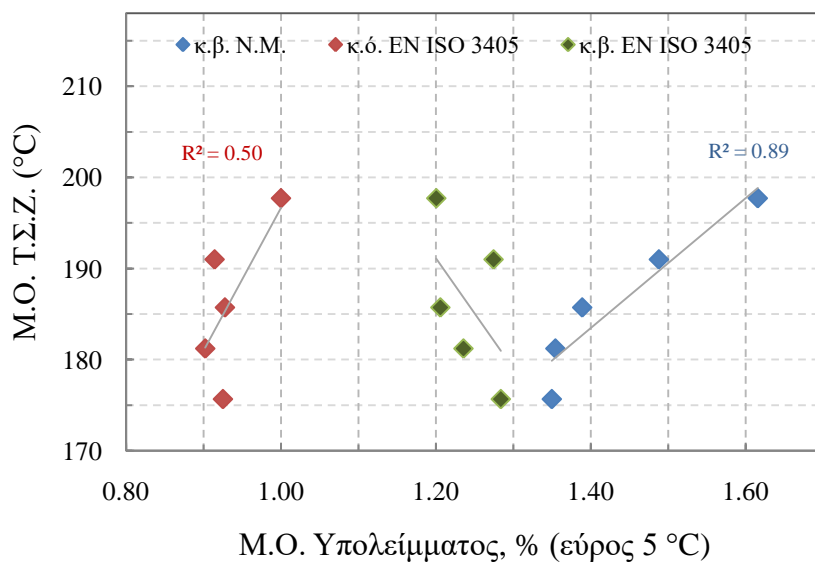
Η Ν.Μ. ως βασική χρήση έχει τον εντοπισμό επιμολύνσεων της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά, όπως συστατικά του νηίζελ κίνησης. Αποτελεί σημαντική παρατήρηση για την αξιολόγησή της Ν.Μ. η συσχέτιση του υπολείμματος με το Τ.Σ.Ζ. ή άλλη χαρακτηριστική θερμοκρασία της πτητικότητας ουράς του καυσίμου όπως η θερμοκρασίες T95 και T90. Οι αντίστοιχες συσχετίσεις της T95 με το υπόλειμμα απεικονίζονται στα Σχήματα 9.11, 9.12, 9.13.



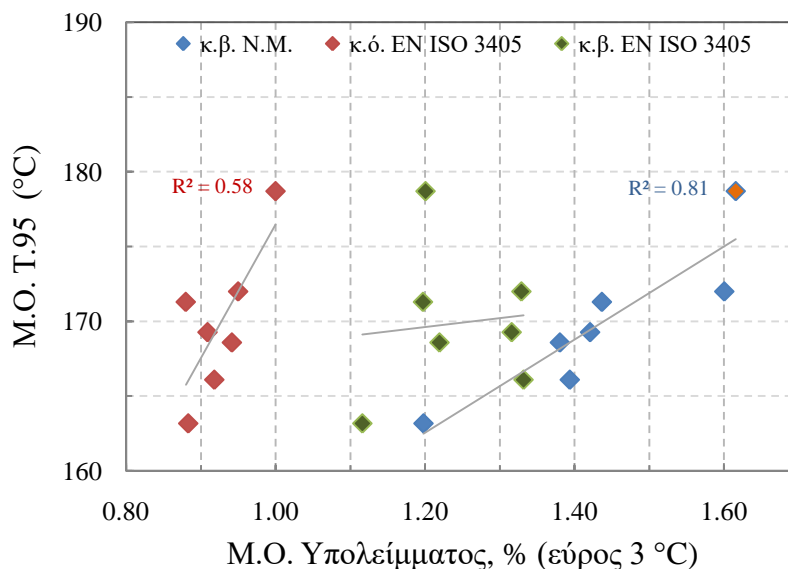
**Σχήμα 9.8.** Συσχέτιση υπολείμματος με Τ.Σ.Ζ. μετά από ομαδοποίηση εύρους 3 °C



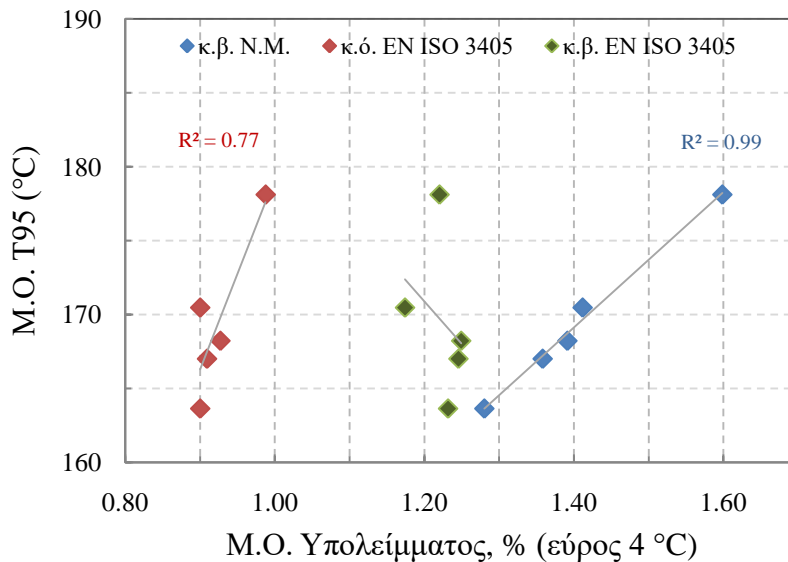
Σχήμα 9.9. Συσχέτιση υπολείμματος με Τ.Σ.Ζ. μετά από ομαδοποίηση εύρους 4 °C



Σχήμα 9.10. Συσχέτιση υπολείμματος με Τ.Σ.Ζ. μετά από ομαδοποίηση εύρους 5 °C

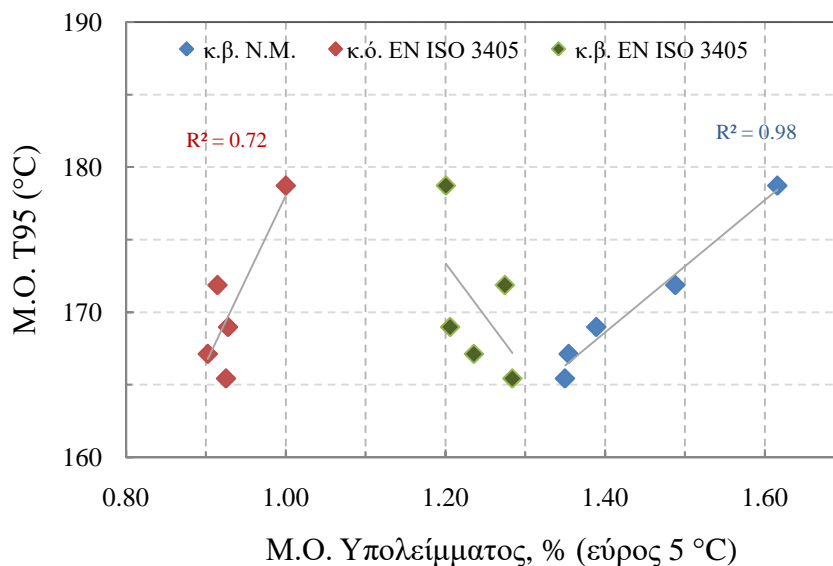


Σχήμα 9.11. Συσχέτιση υπολείμματος με T95 μετά από ομαδοποίηση εύρους 3 °C



Σχήμα 9.12. Συσχέτιση υπολείμματος με T95 μετά από ομαδοποίηση εύρους 4 °C

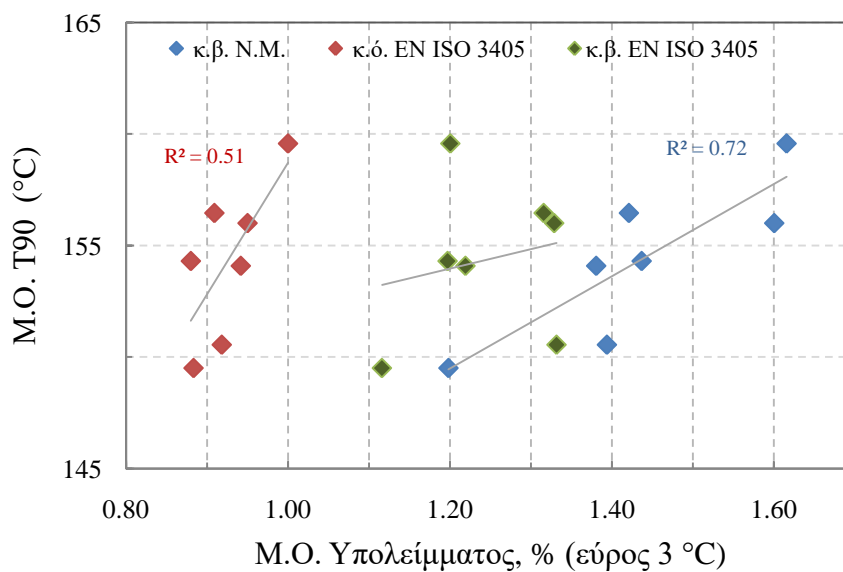
Είναι αξιοσημείωτη η συσχέτιση του T95 με το υπόλειμμα στην περίπτωση της ομαδοποίησης στους 4 °C (εύρος θερμοκρασίας για το T.Σ.Ζ.), καθώς παρουσιάζει συντελεστή γραμμικής συσχέτισης 0,99.



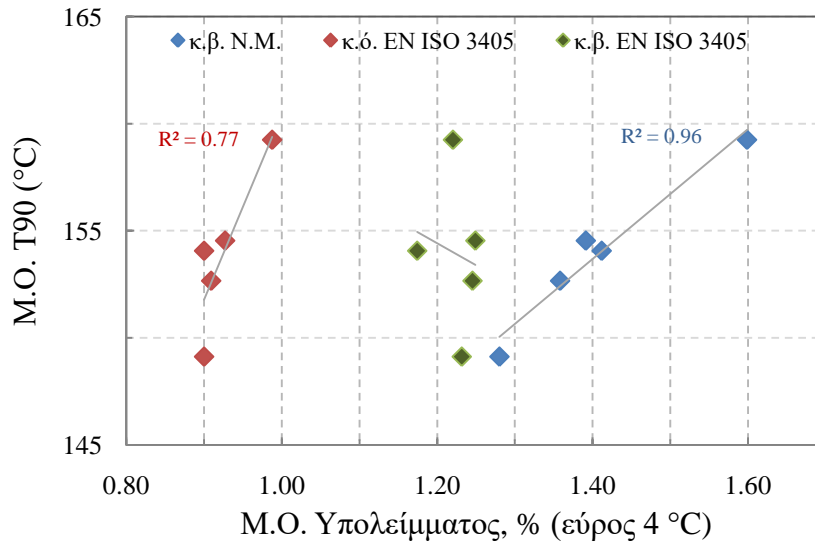
Σχήμα 9.13. Συσχέτιση υπολείμματος με T95 μετά από ομαδοποίηση εύρους 5 °C

Πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με συντελεστή 0,98 παρουσιάζει το T95 με το υπόλειμμα, που προσδιορίστηκε με τη N.M. κατά την ομαδοποίηση στους 5°C (εύρος θερμοκρασίας για το T.Σ.Ζ.).

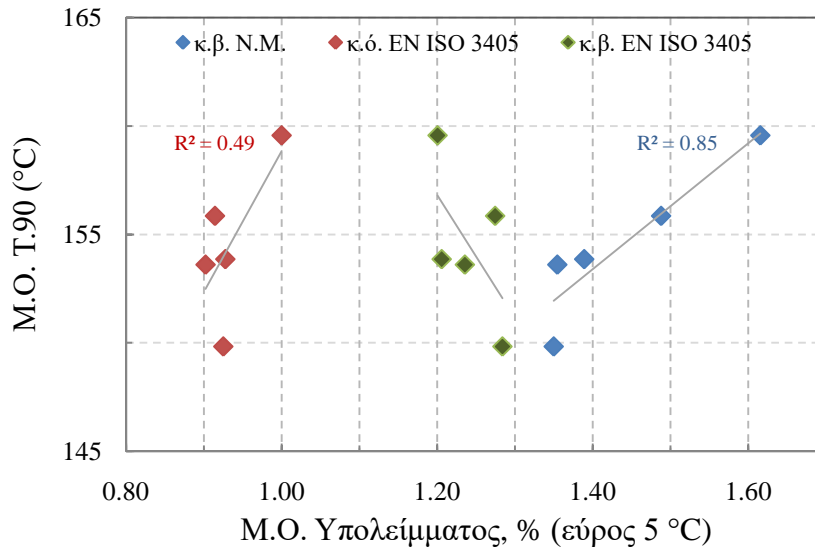
Οι αντίστοιχες συσχετίσεις της T90 με το υπόλειμμα απεικονίζονται στα Σχήματα 9.14, 9.15, 9.16.



Σχήμα 9.14. Συσχέτιση υπολείμματος με T90 μετά από ομαδοποίηση εύρους 3 °C



Σχήμα 9.15. Συσχέτιση υπολείμματος με T90 μετά από ομαδοποίηση εύρους 4 °C



Σχήμα 9.16. Συσχέτιση υπολείμματος με T90 μετά από ομαδοποίηση εύρους 5 °C

Ο μέσος όρος του υπολείμματος που προσδιορίστηκε με τη N.M. παρουσιάζει την καλύτερη συσχέτιση με το μέσο όρο του T90, σε σύγκριση με το μέσο όρο υπολείμματος που προσδιορίστηκε κ.ό. και κ.β. (εκτός πρότυπης διαδικασίας) μετά την απόσταση με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405. Στην περίπτωση της ομαδοποίησης με εύρος 4 °C ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης είναι ο μεγαλύτερος που παρατηρήθηκε (0,96).

Από τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας 100 δειγμάτων βενζίνης, τιμή υπολείμματος μεγαλύτερη από 2% κ.β., που έχει προσδιορισθεί με τη Ν.Μ., μπορεί να αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά, καθώς σε κανένα δείγμα δεν σημειώθηκε υπόλειμμα μεγαλύτερο από 1,8 % κ.β..

#### 9.4 Μελέτη Περίπτωσης (Case Study) Εντοπισμού Βαρέος Υπολείμματος με τη Ν.Μ.

Στην σειρά πειραμάτων που περιγράφεται στη συνέχεια, έγινε επιμόλυνση δειγμάτων βενζίνης με ντήζελ κίνησης με μεθοδολογία προσθήκης γνωστής ποσότητας ντήζελ, με σκοπό την αξιολόγηση της Ν.Μ. ως προς τον εντοπισμό της επιμόλυνσης.

Χρησιμοποιήθηκαν 10 δείγματα βενζίνης στα οποία έγιναν αποστάξεις με τη μέθοδο EN ISO 3405. Καταγράφηκαν τα σημεία απόσταξης (Πίνακας 9.6 στήλη Δ) και μετά το τέλος της διαδικασίας μετρήθηκε το υπόλειμμα. Το υπόλειμμα καταγράφηκε ως % κ.ό και % κ.β. (εκτός πρότυπης μεθόδου) και προσδιορίστηκε επίσης με τη Ν.Μ. ως ποσοστό % κ.β. του αρχικού δείγματος. Σε κάθε δείγμα βενζίνης έγινε προσθήκη ντήζελ κίνησης, σε χαμηλά ποσοστά (από 0,73% κ.β. έως 1,90% κ.β.). Στα επιμολυσμένα δείγματα βενζίνης έγιναν αποστάξεις (Πίνακας 9.6 στήλη Ε.Δ.) και μετρήθηκε το υπόλειμμα. Το υπόλειμμα των επιμολυσμένων δειγμάτων προσδιορίστηκε και με τη Ν.Μ..

**Πίνακας 9.6.** Αποστάξεις βενζινών και μιγμάτων τους με ντήζελ EN ISO 3405

Ντήζελ (% κ.β.)	0,73		1,22		1,30		1,37		1,51		1,54	
	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.
Α.Σ.Ζ.	32	34	36	37	38	36	35	36	39	36	36	36
T5	45	47	48	48	49	47	46	48	50	48	47	47
T10	49	55	53	52	55	53	53	55	55	55	51	50
T20	57	58	60	59	64	63	63	65	65	65	59	59
T30	65	66	67	67	73	74	73	76	74	75	66	68
T40	73	75	76	76	83	85	85	86	85	85	77	78
T50	84	86	86	87	95	96	97	98	97	99	86	87
T60	97	99	100	102	107	108	108	110	109	111	97	98
T70	114	117	115	119	119	120	118	121	120	124	113	113
T80	133	135	133	136	134	137	133	137	134	139	130	131
T90	154	155	152	155	152	155	151	156	152	160	147	149
T95	166	170	164	172	168	178	165	170	167	177	159	162
T.Σ.Ζ.	184	191	179	190	186	192	185	190	187	195	179	188

**Πίνακας 9.6.** Αποστάξεις βενζινών και μιγμάτων τους με ντήζελ EN ISO 3405 (συνέχεια)

Ντήζελ (% κ.β.)	1,55		1,68		1,76		1,80		1,90	
	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.	Δ.	Ε.Δ.
A.Σ.Ζ.	37	37	40	40	37	38	40	37	37	37
T5	46	46	49	47	47	47	48	47	46	48
T10	52	52	53	52	52	52	53	51	52	52
T20	58	59	60	60	59	60	60	59	60	60
T30	67	66	66	67	66	67	67	67	67	67
T40	75	75	75	76	75	77	75	76	75	76
T50	84	86	85	87	86	88	86	87	86	88
T60	99	100	100	103	100	103	100	101	100	104
T70	117	118	117	120	119	120	117	120	115	120
T80	133	134	135	138	137	136	135	136	133	138
T90	152	154	153	159	155	157	154	157	150	155
T95	166	169	166	172	169	173	167	172	162	170
T.Σ.Ζ.	187	192	181	189	183	195	185	198	181	192

Από τα στοιχεία του Πίνακα 9.6 φαίνεται ότι η προσθήκη του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη επηρεάζει την πτητικότητα ουράς T90, T95 και T.Σ.Ζ. και στις περισσότερες περιπτώσεις η μεταβολή τους είναι μεγαλύτερη από το αντίστοιχο όριο αναπαραγωγιμότητας. Συγκεκριμένα το T.Σ.Ζ. παρουσίασε μεταβολή μικρότερη του ορίου αναπαραγωγιμότητας (7,2 °C) στις περιπτώσεις επιμόλυνσης με 1,30, 1,37 και 1,55% κ.β. ντήζελ. Σημειώνεται ότι η επιμόλυνση των δειγμάτων έγινε με το ίδιο ντήζελ κίνησης, σύμφωνα με το πρότυπο EN 590 και με πτητικό κλάσμα (στους 220 °C/20 min).

Το δείγμα βενζίνης που επιμολύνθηκε με 1,37% κ.β. ντήζελ έχει παραπλήσια σημεία απόσταξης με το δείγμα βενζίνης στο οποίο προστέθηκε 1,30% κ.β. ντήζελ και ελάχιστα μεγαλύτερο υπόλειμμα απόσταξης (% κ.ό. και % κ.β.) όπως φαίνεται στα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για το υπόλειμμα που περιέχονται στον Πίνακα 9.7. Η μεταβολή που επήλθε στο T.Σ.Ζ. και το υπόλειμμα της απόσταξης των δύο δειγμάτων είναι παραπλήσια.

Στην περίπτωση των δύο δειγμάτων που επιμολύνθηκαν στη συνέχεια με 1,54 και 1,55% κ.β. ντήζελ, η τιμή του υπολείμματος της N.M. ήταν ανάλογη του T.Σ.Ζ., καθώς το δείγμα με το μεγαλύτερο T.Σ.Ζ. είχε μεγαλύτερο υπόλειμμα. Το ίδιο παρατηρήθηκε για το υπόλειμμα της N.M. στα αντίστοιχα μίγματα με ντήζελ, επιβεβαιώνοντας την γραμμικότητα της N.M. που έχει τονισθεί σε προηγούμενες σειρές πειραμάτων.



**Πίνακας 9.7.** Χαρακτηριστικά απόσταξης μιγμάτων, υπόλειμμα βενζίνης (Δ) και μιγμάτων (Ε.Δ.)

Δείγμα	Ντήζελ (% κ.β.)	EN ISO 3405				N.M.		E70	E100	E150	T.S.Z.
		% κ.β.		% κ.ό.		% κ.β.					
		Δ	Ε.Δ	Δ	Ε.Δ	Δ	Ε.Δ				
1	0,73	1,02	1,40	1,0	1,3	1,18	1,94	33,6	60,5	86,2	191
2	1,22	1,11	1,23	0,8	1,2	1,22	2,12	33,8	58,8	87,7	190
3	1,30	1,03	1,66	0,9	1,2	1,29	2,26	26,0	53,3	86,4	192
4	1,37	1,09	1,63	1,0	1,2	1,40	2,31	24,2	51,4	87,0	190
5	1,51	1,11	1,65	0,9	1,4	1,14	2,36	25,8	50,8	85,8	195
6	1,54	0,92	1,60	0,9	1,2	0,98	2,20	32,0	61,4	90,4	188
7	1,55	0,98	1,69	0,8	1,4	1,39	2,37	34,0	60,0	88,0	192
8	1,68	0,97	1,02	0,8	0,9	1,19	2,30	33,0	58,3	85,9	189
9	1,76	1,05	1,41	1,0	1,2	1,25	2,46	33,0	58,1	87,1	195
10	1,80	1,05	1,78	0,8	1,4	1,22	2,58	33,8	59,3	86,8	198
11	1,90	1,04	1,51	0,8	1,2	1,26	2,42	33,8	57,8	87,2	192

Η μέγιστη τιμή που σημειώθηκε στο υπόλειμμα της απόσταξης (% κ.ό.), είναι 1,4 σε τρεις περιπτώσεις χωρίς αυτή να αντιστοιχεί και στα μεγαλύτερα ποσοστά επιμόλυνσης. Η μέγιστη μεταβολή που σημειώθηκε είναι 0,6% κ.ό. (στα μίγματα με 1,55 και 1,80% κ.β. ντήζελ). Το αντίστοιχο % κ.β. υπόλειμμα που μετρήθηκε μετά από την απόσταξη, ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερο από το % κ.ό. χωρίς να συσχετίζεται γραμμικά με την προσθήκη του ντήζελ στο δείγμα.

Το % κ.β. υπόλειμμα του δείγματος βενζίνης, που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ., αυξήθηκε με την αύξηση της επιμόλυνσης του δείγματος με ντήζελ κίνησης

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των δειγμάτων μετά την επιμόλυνση με ντήζελ και το υπόλειμμα (% κ.ό.) παρέμειναν εντός των ορίων των αντίστοιχων προδιαγραφών.

Το υπόλειμμα των δειγμάτων με επιμόλυνση μεγαλύτερη από 1% κ.β., που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ., βρέθηκε μεγαλύτερο από 2% κ.β., επιβεβαιώνοντας την υπόθεση που διατυπώθηκε στο τέλος της παραγράφου 9.2, για τη σχέση της τιμής του υπολείμματος με την ύπαρξη επιμόλυνσης.

Η Ν.Μ. είναι ικανή να εντοπίζει επιμόλυνση της βενζίνης με ντήζελ κίνησης σε χαμηλά ποσοστά ( $\geq 1,2\%$  κ.β.), σε αντίθεση με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405.

#### 9.4.1 Επίπτωση Επιμόλυνσης Βενζίνης στο Αριθμό Οκτανίου

Η Ν.Μ. προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος της βενζίνης είναι ικανή να εντοπίζει επιμολύνσεις με ντήζελ κίνησης ακόμα και στην περιοχή του 1% κ.β., όπου η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 αποτυγχάνει. Η προτεινόμενη από το πρότυπο EN 228 μέθοδος για τον έλεγχο των χαρακτηριστικών απόσταξης και το υπόλειμμα της βενζίνης ως προς τις προδιαγραφές, είναι η EN ISO 3405. Όμως πειραματικά αποδείχθηκε ότι η μέθοδος EN ISO 3405 μπορεί να εντοπίσει επιμολύνσεις μεγαλύτερες από 3% κ.β. αναδεικνύοντας την ανάγκη χρήσης της νέας απλής και γρήγορης μεθόδου, που απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος (4 ml) και χρησιμοποιεί εξοπλισμό της πρότυπης μεθόδου ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom.

Ένα εύλογο ερώτημα, που δημιουργήθηκε στην διάρκεια της διερεύνησης και αξιολόγησης της Ν.Μ. προσδιορισμού του βαρέος υπολείμματος, ήταν κατά πόσο τα χαμηλά ποσοστά επιμολύνσεων που εντοπίζει (ακόμα και <2% κ.β.), είναι ικανά να μειώσουν τον αριθμό οκτανίου. Βιβλιογραφικά δεδομένα αναφέρονται σε ποσοστά επιμολύνσεων μεγαλύτερα από 5%, ενώ αναφέρεται μείωση κατά μία μονάδα και πέντε μονάδες του αριθμού οκτανίου, για αντίστοιχες επιμολύνσεις της βενζίνης με ντήζελ 2% και 10% [133,134]. Για να απαντηθεί το ερώτημα αυτό, έγιναν μετρήσεις βενζίνης και επιμολυσμένων δειγμάτων στον πρότυπο κινητήρα των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ (ΕΛΠΕ ΒΕΑ).

Οι κύριες μέθοδοι προσδιορισμού αριθμού οκτανίου (Α.Ο.) είναι η μέθοδος RON (Research Octane Number), που βασίζεται στο πρότυπο ASTM D2699 (αντίστοιχη με την μέθοδο EN ISO 5164) και η μέθοδος MON (Motor Octane Number), που έχει ως βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM D2700 (αντίστοιχη με την EN ISO 5163). Οι δύο μέθοδοι προσδιορισμού αριθμού οκτανίου χρησιμοποιούν τον ίδιο πρότυπο κινητήρα, που είναι μονοκύλινδρος και έχει μεταβλητή σχέση συμπίεσης [133]. Ο κινητήρας κατασκευάζεται αποκλειστικά από την CFR Engines (πρώην Waukesha, USA) με την επίβλεψη της επιτροπής Cooperative Fuel Research Committee και είναι γνωστός ως κινητήρας C.F.R.

Οι συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα είναι ήπιες για τον αριθμό RON (χαμηλή θερμοκρασία εισαγωγής μίγματος και χαμηλό φορτίο κινητήρα) και πιο έντονες για τον αριθμό MON (υψηλή θερμοκρασία εισαγωγής μίγματος και υψηλό φορτίο κινητήρα). Η πρότυπη μέθοδος συγκρίνει την ένταση του χτυπήματος κατά την καύση του δείγματος με την ένταση του χτυπήματος κατά την καύση πρότυπων μιγμάτων γνωστού Α.Ο. (PRF, Primary Reference Fuels).

Ο κλασικός τρόπος για τη σύγκριση αυτή είναι η μέθοδος της μεταβαλλόμενης συμπίεσης, που υλοποιείται σε πρότυπο κινητήρα, όπου η συμπίεση δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται. Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση του κινητήρα κατά την οποία προσδιορίζεται η πρότυπη ένταση χτυπήματος (Standard Knock Intensity). Για τον σκοπό αυτό επιλέγεται το κατάλληλο (κοντινό στο δείγμα) PRF, τίθεται ο κινητήρας σε αντίστοιχη συγκεκριμένη συμπίεση, που καθορίζεται από πίνακες και τροφοδοτείται με το PRF, οπότε παράγεται η πρότυπη ένταση χτυπήματος. Στη συνέχεια ακολουθεί η μέτρηση κατά την οποία ο κινητήρας λειτουργεί με το υπό προσδιορισμό δείγμα και μεταβάλλεται συστηματικά η συμπίεση της μέχρι να παραχθεί ακριβώς η ίδια

πρότυπη ένταση χτυπήματος (που προσδιορίστηκε στο προηγούμενο βήμα). Από τη νέα αυτή συμπίεση, μέσω των πινάκων (αντίστροφη διαδικασία από τη βαθμονόμηση) υπολογίζεται ο αριθμός οκτανίου του δείγματος [135].

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τριών δειγμάτων βενζίνης και αντίστοιχων επιμολυσμένων δειγμάτων με ντήζελ κίνησης σε ποσοστό 1,72% κ.β. έως 1,77% κ.β.. Για τη μέτρηση αφού έγινε η βαθμονόμηση του κινητήρα με PRF και στη συνέχεια μετρήθηκε το δείγμα βενζίνης δύο φορές. Αμέσως μετά ακολούθησαν δύο μετρήσεις του επιμολυσμένου δείγματος. Οι ιδιότητες των δειγμάτων βενζίνης που επιμολύνθηκαν και ο αριθμός οκτανίου που καταγράφηκε σε όλες τις περιπτώσεις ( βενζίνη και μίγμα βενζίνης-ντήζελ) φαίνονται στον Πίνακα 8.

**Πίνακας 9.8.** Αποτελέσματα μετρήσεων CFR και ιδιότητες βενζινών

Ιδιότητα	RON	MON	E70	E100	E150	Ολεφ.	Αρωμ.	Βενζ.	MTBE	TAME
Μονάδες			% κ.ό.			% κ.ό.			% κ.ό.	
1	95,7	85,2	38,0	61,8	89,1	10,4	30,4	0,90	5,1	5,2
2	95,6	85,2	38,0	61,6	88,9	10,1	31,2	0,96	5,0	5,2
3	95,4	85,2	39,0	60,9	88,6	9,2	31,4	0,96	3,8	5,2
Ιδιότητα	RON					Μεταβολή		Όρια		
Ποσοστό Επιμόλυνσης % κ.β.	Βενζίνη		Βενζίνη με ντήζελ		Μεταβολή		r	R		
1,77	95,7		94,6		1,1		0,3	0,7		
1,75	95,6		94,5		1,1					
1,72	95,4		94,4		1,0					

Η μείωση του αριθμού οκτανίου και στις τρεις περιπτώσεις είναι μεγαλύτερη από το όριο αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου EN ISO 5164 (0,7).

Αν και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν είναι ενδεικτικές για την επίπτωση της επιμόλυνσης με ντήζελ κίνησης στο αριθμό οκτανίου της βενζίνης, η μείωση που παρατηρήθηκε έθεσε τα καύσιμα εκτός του ορίου της αντίστοιχης προδιαγραφής (ελάχιστο όριο 95).

Λαμβάνοντας υπόψη ότι: α) ο αριθμός οκτανίου είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες στις προδιαγραφές της βενζίνης και κύριος δείκτης της ποιότητας της και β) η αριστοποίηση του Α.Ο. έχει εξαιρετικά σημαντική επίδραση στα οικονομικά της διύλισης, καθώς αύξηση στον Α.Ο. της παραγόμενης βενζίνης απαιτεί υψηλότερο ποσοστό ακριβών συστατικών (όπως του προϊόντος αναμόρφωσης ή αιθέρων) [135], γίνεται αντιληπτό ότι η μείωση του Α.Ο. στο καύσιμο, που φθάνει στον τελικό καταναλωτή λόγω επιμόλυνσης, ακυρώνει τις προηγούμενες δαπανηρές προσπάθειες για την ικανοποίηση της αντίστοιχης προδιαγραφής. Αυτό αποτελεί έναν ακόμη λόγο αναγκαιότητας της χρήσης της N.M. για τον έγκαιρο εντοπισμό επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά.

### 9.4.2 Περιπτώσεις Εντοπισμού Βαρύτερων Συστατικών στη Βενζίνη

Στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών διενεργούνται αναλύσεις ποιοτικού ελέγχου σε δείγματα βενζίνης από πρατήρια υγρών καυσίμων. Έχουν εντοπισθεί σε δείγματα βενζίνης, επιμολύνσεις και αναμίξεις με βαρύτερα συστατικά. Επίσης έχει αρκετές φορές παρουσιαστεί η επείγουσα ανάγκη ανάλυσης δείγματος βενζίνης, λόγω αστοχίας χειρισμών κατά τον εφοδιασμό βενζίνης σε πρατήρια υγρών καυσίμων. Σε όλες τις περιπτώσεις έχει ζητηθεί όχι μόνο ο έλεγχος τήρησης των προδιαγραφών, αλλά και μια εκτίμηση για το ποσοστό ανάμιξης. Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες από αυτές τις περιπτώσεις.

Σε δείγματα αμόλυβδης βενζίνης διενεργήθηκαν αναλύσεις για τον έλεγχο των προδιαγραφών, λόγω ανάμιξης ή επιμόλυνσης του καυσίμου με ντίζελ κίνησης.

Για κάποια από τα δείγματα αυτά υπήρχε η πληροφορία για επιμόλυνση της δεξαμενής βενζίνης με ντίζελ, λόγω αστοχίας χειρισμών κατά τον εφοδιασμό του πρατηρίου. Για άλλα, υπήρχαν έντονα παράπονα, σχετικά με την απόδοση του αυτοκινήτου, από πελάτες του πρατηρίου υγρών καυσίμων.

Οι αποστάξεις των δειγμάτων βενζίνης και το υπόλειμμα, που προσδιορίστηκε με τρεις μεθόδους, με τα ποσοστά εξάτμισης E70, E100, E150 και το T.S.Z. της απόσταξης, φαίνονται στους Πίνακες 9.9 και 9.10 αντίστοιχα.

Τα 4 από τα 5 δείγματα βρέθηκαν εκτός προδιαγραφής ως προς το T.S.Z., ενώ το πρώτο είναι εντός του ορίου αναπαραγωγιμότητας (7,2 °C).

Τα ποσοστά εξάτμισης E70, E100 και E150 βρίσκονται εντός προδιαγραφών καθώς και το υπόλειμμα της απόσταξης (κάτω από το μέγιστο όριο 2% κ.ό.), σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Το υπόλειμμα με τη N.M. βρέθηκε σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερο του 2% κ.β., που αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσης. Ειδικότερα το υπόλειμμα μετρήθηκε  $\geq$  του 3,5% κ.β., εντοπίζοντας την επιμόλυνση του καυσίμου με βαρύτερα συστατικά.

**Πίνακας 9.9.** Απόσταξη δειγμάτων με τη μέθοδο EN ISO 3405

A/A	1	2	3	4	5
Σημεία Απόσταξης	Θερμοκρασία (°C)				
A.S.Z.	32	40	37	41	40
5	43	52	49	53	52
10	47	58	55	58	58
20	55	69	65	69	68
30	62	80	76	79	78
40	70	89	87	89	89
50	81	100	100	100	100
55	88	106	105	105	106
60	97	110	110	111	112

**Πίνακας 9.9.** Απόσταξη δειγμάτων με τη μέθοδο EN ISO 3405 (συνέχεια)

A/A	1	2	3	4	5
<b>Σημεία Απόσταξης</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)</b>				
70	117	121	121	122	123
80	135	135	136	137	136
90	163	157	162	161	159
95	188	178	190	193	184
T.Σ.Z.	215	245	232	254	231

**Πίνακας 9.10.** Υπόλειμμα δειγμάτων και ποσοστά εξάτμισης

A/A δείγματος	1	2	3	4	5	Όριο	Μέθοδος	
Ιδιότητα	Τιμή							
Υπόλειμμα (% κ.ό.)	1,8	1,6	1,9	1,9	1,8	2	EN ISO 3405	
Υπόλειμμα (% κ.β.)	2,10	1,99	2,0	1,84	1,82	-	-	
Υπόλειμμα (% κ.β.)	3,80	3,67	3,89	3,50	3,49	(2)	N.M.	
E70 (% κ.ό.)	40,0	20,1	25,0	20,1	22,1	20-48 22-50	22-50 24-52	EN ISO 3405
E100 (% κ.ό.)	61,8	50,0	50,0	50,0	50,0	46-71	46-72	
E150 (% κ.ό.)	85,3	87,2	85,2	85,1	85,2	75 ελάχ.		
T.Σ.Z. (°C)	215	245	232	254	231	210 μέγιστο		EN ISO 3405

Σημείωση: η επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα για το T.Σ.Z. είναι 3,3 και 7,2 °C αντίστοιχα

Οι γενικές παρατηρήσεις από την παρούσα παράγραφο συνοψίζονται στη συνέχεια.

Η ανάλυση των δειγμάτων με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 έδειξε ότι:

- Στις 4 από τις 5 περιπτώσεις το δείγμα ήταν εκτός προδιαγραφής ως προς το T.Σ.Z., ενώ το υπόλειμμα ήταν εντός του αντίστοιχου ορίου ( $\leq 2\%$  κ.ό.).
- Το ένα από τα 5 δείγματα ήταν οριακό ως προς το T.Σ.Z. στους 215 °C (μέγιστο όριο 210 °C, αναπαραγωγιμότητα 7,2 °C). Το συγκεκριμένο δείγμα είχε υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη N.M. 3,8% κ.β. και 2,10% κ.β. μετά την απόσταξη με τη μέθοδο EN ISO 3405. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης E70, E100 και E150 ήταν εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών.
- Σε όλες τις περιπτώσεις το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη N.M. βρέθηκε σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο % κ.β. μετά την απόσταξη EN ISO 3405.

Επομένως το υπόλειμμα % κ.ό. χωρίς το T.Σ.Z. 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 NM έδειξε το πρόβλημα.

## 9.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Στο πρώτο μέρος της παρούσας σειράς πειραμάτων έγιναν αποστάξεις σε χειροκίνητη συσκευή και προσδιορίστηκε το υπόλειμμα 100 δειγμάτων βενζίνης από πρατήρια υγρών καυσίμων, που συλλέχθηκαν σύμφωνα με τις αρχές του FQMS. Σκοπός της σειράς πειραμάτων ήταν η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων, με επίκεντρο την πτητικότητα ουράς και το υπόλειμμα της βενζίνης για τα δείγματα της ελληνικής αγοράς.

Για την περαιτέρω στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων τα δείγματα ομαδοποιήθηκαν. Η ομαδοποίηση έγινε με βάση το Τ.Σ.Ζ., με εύρος 3, 4 και 5 °C, έτσι ώστε να μη γίνει υπέρβαση του ορίου αναπαραγωγιμότητας του Τ.Σ.Ζ. και παράλληλα ο ελάχιστος αριθμός των σχηματιζόμενων ομάδων να είναι πέντε. Για όλες τις συσχετίσεις που ακολούθησαν διατηρήθηκε η ίδια ομαδοποίηση.

- Τα χαρακτηριστικά απόσταξης βρέθηκαν εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών (E70, E100, E150, Τ.Σ.Ζ.), που θέτει το πρότυπο EN 228 για τις κλάσεις A και C/C1, στις οποίες εντάσσονται οι βενζίνες της ελληνικής αγοράς.
- Η μέγιστη τιμή του % κ.ό. υπολείμματος που καταγράφηκε μετά το τέλος της απόσταξης ήταν 1,2% κ.ό. εντός του ορίου προδιαγραφής (2% κ.ό.).
- Η μέγιστη τιμή για το Τ.Σ.Ζ. που σημειώθηκε ήταν 199 °C με αντίστοιχο υπόλειμμα απόσταξης 1,0% κ.ό..

Το υπόλειμμα σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκε μετά την απόσταξη ως % κ.β. (εκτός πρότυπης διαδικασίας και με τη Ν.Μ..

- Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. ήταν μεγαλύτερο από το % κ.β. υπόλειμμα, που καταγράφηκε μετά την απόσταξη του δείγματος στις περισσότερες περιπτώσεις (89% των δειγμάτων).
- Η μέγιστη τιμή % κ.β. υπολείμματος που μετρήθηκε με τη Ν.Μ. είναι 1,80.

Μετά την ομαδοποίηση με εύρος θερμοκρασιών για το Τ.Σ.Ζ. 3, 4 και 5 °C, φάνηκε ότι η Ν.Μ. παρουσιάζει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση του Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα.

- Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) του Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα % κ.β. της Ν.Μ. είναι 0,9 ανεξαρτήτως εύρους ομαδοποίησης.
- Το Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα % κ.ό. της μεθόδου EN ISO 3405 παρουσίασε μέγιστο συντελεστή συσχέτισης 0,61 στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.
- Το Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα % κ.β. της μεθόδου EN ISO 3405 δεν παρουσιάζει συσχέτιση.
- Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) για την T95. με το υπόλειμμα % κ.β. της Ν.Μ. είναι 0,99. στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.
- Η T95 με το υπόλειμμα % κ.ό. της μεθόδου EN ISO 3405 παρουσίασε μέγιστο συντελεστή συσχέτισης 0,77 στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.
- Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) του T90 με το υπόλειμμα % κ.β. της Ν.Μ. είναι 0,96 στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.
- Η T90 με το υπόλειμμα % κ.ό. της μεθόδου EN ISO 3405 παρουσίασε μέγιστο συντελεστή συσχέτισης 0,77 στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.



Από τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας 100 δειγμάτων βενζίνης, τιμή υπολείμματος μεγαλύτερη από 2% κ.β., που έχει προσδιορισθεί με τη Ν.Μ., μπορεί να αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά, καθώς σε κανένα δείγμα δεν σημειώθηκε υπόλειμμα μεγαλύτερο από 1,8 % κ.β..

Στην δεύτερη υποενοότητα έγινε μελέτη περίπτωσης (case study) εντοπισμού επιμόλυνσης σε 11 δείγματα βενζίνης στην περιοχή από 0,73 έως 1,90% κ.β. με ντήζελ κίνησης.

Ένας επιπλέον λόγος για τον οποίο εξετάζονται μικρά ποσοστά επιμολύνσεων της βενζίνης με ντήζελ, είναι και τα πρόστιμα που επιβάλλονται στις εκτροπές των καυσίμων από τις αντίστοιχες προδιαγραφές ακόμα και στις περιπτώσεις ποσοστών επιμόλυνσης 0,5 και 1 %..

- Τα χαρακτηριστικά απόσταξης μετά την επιμόλυνση με ντήζελ και το υπόλειμμα (% κ.ό.) παρέμειναν εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών.
- Το υπόλειμμα όλων των δειγμάτων που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ., μετά την προσθήκη του ντήζελ κίνησης σε ποσοστό μεγαλύτερο από 1% κ.β., βρέθηκε μεγαλύτερο από 2% κ.β., επιβεβαιώνοντας την υπόθεση, για τη σχέση της τιμής του υπολείμματος με την ύπαρξη επιμόλυνσης.

Μετά τον αποτελεσματικό εντοπισμό της επιμόλυνσης της βενζίνης με τη Ν.Μ. πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε πρότυπο κινητήρα CFR, δειγμάτων βενζίνης και αντίστοιχων επιμολυσμένων δειγμάτων με ντήζελ κίνησης σε ποσοστό 1,72% κ.β. έως 1,77% κ.β., με σκοπό την επίδραση της επιμόλυνσης στον αριθμό οκτανίου.

- Αν και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν είναι ενδεικτικές για την επίπτωση της επιμόλυνσης με ντήζελ κίνησης στο αριθμό οκτανίου της βενζίνης, η μείωση που παρατηρήθηκε έθεσε τα καύσιμα εκτός της αντίστοιχης προδιαγραφής.

Η Ν.Μ. ποσοτικού προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου είναι ικανή να εντοπίζει επιμολύνσεις της βενζίνης με ντήζελ κίνησης, σε χαμηλές συγκεντρώσεις (1,2 έως 1,9% κ.β.) όπου η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 αποτυγχάνει. Είναι απλή, γρήγορη μέθοδος που βασίζεται σε εξάτμιση μικρής ποσότητας δείγματος (2,9 g, περίπου 4ml) σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου (220 °C/ 20 min).





## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάσθηκε η Ν.Μ. ποσοτικού προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος της βενζίνης, διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες και προσδιορίσθηκαν τα όρια ακρίβειας της μεθόδου.

Η Ν.Μ. βασίζεται στην εξάτμιση μικρής ποσότητας (2,9 g) του καυσίμου και στον ποσοτικό προσδιορισμό του βαρέος υπολείμματος που απομένει στον υποδοχέα του δείγματος μετά από θέρμανση στους 220 °C για 20 min. Το υπόλειμμα προσδιορίζεται ως % κ.β. του αρχικού δείγματος, σε αντίθεση με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, όπου το υπόλειμμα καταγράφεται κατ' όγκο με τις σύνοδες απώλειες. Είναι απλή μέθοδος, γρήγορη και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της αποτελεί εξοπλισμό πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού άλλης ιδιότητας προϊόντων πετρελαίου (EN ISO 4262).

Τα συμπεράσματα ανά κεφάλαιο του πειραματικού μέρους της διατριβής (κεφάλαια 4 έως 9), συνοψίζονται στη συνέχεια.

Στο τέταρτο κεφάλαιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, κύριος σκοπός ήταν η διερεύνηση της πρότυπης μεθόδου ατμοσφαιρικής απόσταξης EN ISO 3405 (ισοδύναμη της κλασικής ASTM D86), ως προς τον εντοπισμό μικρών ποσοστών (έως 5% κ.ό.) ντήζελ κίνησης στη βενζίνη.

Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν μια απλή αμόλυβδη βενζίνη και ένα ντήζελ κίνησης. Τα δύο καύσιμα ήταν σύμφωνα με τις προδιαγραφές που θέτουν τα αντίστοιχα πρότυπα (EN 228 για τη βενζίνη και EN 590 για το ντήζελ κίνησης). Το ντήζελ κίνησης προστέθηκε στη βενζίνη σε ποσοστά 1, 2, 3, 4 και 5% κ.ό. και έτσι παρασκευάσθηκαν πέντε μίγματα βενζίνης-ντήζελ, με σκοπό να γίνει προσομοίωση περιπτώσεων επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Η προσθήκη του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη επηρεάζει τα χαρακτηριστικά απόσταξης του αρχικού δείγματος, κυρίως τα σημεία ζέσεως T90, T95 και το T.Σ.Ζ. (σημεία της πτητικότητας ουράς).
- Ο εντοπισμός επιμόλυνσης της βενζίνης με ντήζελ κίνησης έως και 3% κ.ό. δεν ήταν εφικτός με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, καθώς τα χαρακτηριστικά απόσταξης των καυσίμων παρέμειναν εντός των ορίων προδιαγραφών, που θέτει το πρότυπο EN 228 (E70, E100, E150, T.Σ.Ζ. και υπόλειμμα απόσταξης).

Επίσης εφαρμόσθηκε στα ίδια καύσιμα (βενζίνη και μίγματα βενζίνης-ντήζελ), η Ν.Μ. προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Το υπόλειμμα του καυσίμου με τη Ν.Μ. συσχετίζεται γραμμικά με την προσθήκη του ντήζελ κίνησης.
- Όταν η συγκέντρωση του ντήζελ κίνησης στη βενζίνη (καύσιμο βάσης με T.Σ.Ζ. 183 °C) είναι μεγαλύτερη από 2% κ.ό. (3, 4, 5% κ.ό.), τότε το μίγμα βενζίνης-ντήζελ έχει υπόλειμμα μεγαλύτερο από 2% κ.β.. Η τιμή αυτή πιθανόν να αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά.

- Καθώς η θερμοκρασία θέρμανσης του δείγματος παραμένει σταθερή στους 220 °C και το υπόλειμμα συσχετίζεται γραμμικά με την προσθήκη του βαρύτερου κλάσματος (ντήζελ κίνησης), είναι πιθανόν σε δείγματα με Τ.Σ.Ζ. μεγαλύτερο από 183 °C, το υπόλειμμα από τη Ν.Μ. να δείχνει την επιμόλυνση του καυσίμου σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (< 2% κ.ό.) βαρύτερων συστατικών.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, προσδιορίστηκε το υπόλειμμα με τη Ν.Μ. σε δύο δείγματα βενζίνης, μια απλή αμόλυβδη (95 RON) και μια αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON), στα πλαίσια διερεύνησης των βέλτιστων συνθηκών της Ν.Μ..

Οι συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης 210, 220 και 230 °C και τρεις χρόνοι θέρμανσης 10, 15 και 20 min.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φάνηκε ότι:

- Τα δύο καύσιμα είχαν ανάλογη συμπεριφορά σε όλους τους συνδυασμούς συνθηκών θερμοκρασίας-χρόνου.
- Στις θερμοκρασίες θέρμανσης 210 και 220 °C παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή του υπολείμματος από τα 15 στα 20 min θέρμανσης των δειγμάτων.
- Το % κ.β. υπόλειμμα των δύο καυσίμων που προσδιορίστηκε μετά από θέρμανση στους 220 °C για 20 min, πλησιάζει σε απόλυτες τιμές και είναι μεγαλύτερο από το % κ.ό. υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405.
- Το υπόλειμμα των δύο καυσίμων που προσδιορίστηκε στους 220 °C μετά από 20 min θέρμανση, πλησιάζει την τιμή του υπολείμματος, που προσδιορίστηκε στους 230 °C μετά από 15 min θέρμανση.

Κύρια εφαρμογή της Ν.Μ. προσδιορισμού του βαρέος υπολείμματος αποτελεί ο εντοπισμός επιμολύνσεων της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά. Ο προσδιορισμός του πτητικού κλάσματος του ντήζελ κίνησης αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας θέρμανσης.

- Η εξέταση δειγμάτων ντήζελ κίνησης και ο προσδιορισμός του πτητικού κλάσματος αυτών από τη Ν.Μ., έδειξε ότι η θερμοκρασία θέρμανσης 230 °C είναι ακατάλληλη για τη σκοπούμενη χρήση, καθώς σε αυτή την περίπτωση σημαντικό ποσοστό του ντήζελ κίνησης εξατμίζεται (έως και το 10% κ.β. του δείγματος).

Στο έκτο κεφάλαιο η Ν.Μ. αξιολογήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες μέτρησης με σκοπό να προσδιορισθούν οι βέλτιστες συνθήκες και να γίνει εκτίμηση της αβεβαιότητας μέτρησης σε μίγματα βενζίνης-ντήζελ. Οι συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία ρύθμισης της συσκευής θέρμανσης και ο χρόνος θέρμανσης του δείγματος. Ένα δείγμα απλής αμόλυβδης βενζίνης με Τ.Σ.Ζ. 186,2 °C., χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης στο οποίο προστέθηκε ντήζελ κίνησης σε συγκεντρώσεις 1, 2, 3, 4, και 5% κ.β.. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 σε αυτόματη συσκευή, και σύμφωνα με την Ν.Μ.. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (210, 220, 230 °C) και για τρεις διαφορετικούς χρόνους παραμονής του δείγματος στο θερμοστατούμενο μπλοκ (15, 20, 25 min).

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται ως εξής:

- Η προσθήκη του ντήζελ στη βενζίνη επηρεάζει κυρίως την πτητικότητα ουράς του καυσίμου και πιο συγκεκριμένα τα Τ.Σ.Ζ., T95 και T90. Το ποσοστό εξάτμισης E70 δεν επηρεάζεται λόγω της προσθήκης ντήζελ, ενώ μια μικρή μείωση παρατηρήθηκε στα E100 και E150 τα οποία παρέμειναν εντός των ορίων προδιαγραφής που θέτει το πρότυπο EN 228.
- Η μέθοδος EN ISO 3405 φαίνεται ανεπαρκής για να προσδιορίσει μικρές ποσότητες βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη. Δείγματα βενζίνης με ντήζελ σε συγκεντρώσεις έως 4,0% κ.β., έχουν Τ.Σ.Ζ εντός του ορίου που θέτει το πρότυπο EN 228. Σε σχέση με το υπόλειμμα απόσταξης, μόνο τα δείγματα που περιέχουν ντήζελ 4,0 και 5,0% κ.β. έχουν υπόλειμμα μεγαλύτερο από το όριο 2,0% κ.β..
- Χρόνος θέρμανσης δείγματος 20 λεπτών στους 220 °C προτείνονται ως οι βέλτιστες συνθήκες σύμφωνα με τη Ν.Μ..
- Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. αυξάνεται με τη συγκέντρωση του ντήζελ και τα μίγματα βενζίνης-ντήζελ, που περιέχουν πάνω από 1% κ.β. ντήζελ, έχουν υπόλειμμα μεγαλύτερο από 2,0% κ.β..
- Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με την νέα μέθοδο είναι σε πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με το ποσοστό του ντήζελ που προστίθεται στο δείγμα για όλες τις θερμοκρασίες και χρόνους θέρμανσης. Η μέθοδος δείχνει ικανή να προσδιορίσει μικρές ποσότητες βαρύτερων συστατικών (με υψηλά σημεία ζέσεως) σε δείγματα βενζίνης.

Για κάθε συνδυασμό χρόνου θερμοκρασίας έγιναν 16 επαναλήψεις προκειμένου να προσδιορισθεί η ακρίβεια των μετρήσεων. Οι 16 επαναλήψεις παρέχουν αξιόπιστη εκτίμηση για την τυπική απόκλιση. Η διευρυμένη αβεβαιότητα υπολογίστηκε με βάση τις αρχές των προτύπων ISO GUM και ISO 4259, λαμβάνοντας υπόψη τις συνεισφορές αβεβαιότητας από την επικύρωση δεδομένων (*precision, bias*) και τις αβεβαιότητες του εξοπλισμού

Υλικό αναφοράς για τον έλεγχο της ορθότητας της Ν.Μ. προτείνεται μίγμα κ- επτανίου υψηλής καθαρότητας με προσθήκη δεκαεξανίου, σε ποσοστά αντίστοιχα με τις επιμολύνσεις των δειγμάτων βενζίνης με ντήζελ.

Στο έβδομο κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις στο υπόλειμμα δειγμάτων που συλλέχθηκε με τη Ν.Μ. και συγκρίθηκαν με αντίστοιχες της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405. Το υπόλειμμα των δειγμάτων αναλύθηκε σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφου μάζας (GC-MS), με σκοπό την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων, ως προς τη σύσταση του υπολείμματος και τη σχέση τους με τη σύσταση του δείγματος προέλευσης. Η χρωματογραφική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατάλληλα διαμορφωμένη για τον χαρακτηρισμό συστατικών με υψηλό σημείο ζέσεως.

Τα καύσιμα που αναλύθηκαν, ήταν επτά δείγματα βενζίνης, δείγματα διεργαστηριακής μελέτης, οκτώ κλάσματα διυλιστηρίου και δύο εμπορικά δείγματα βενζίνης της ελληνικής αγοράς .

Τα διυλιστηριακά κλάσματα ήταν τα ακόλουθα:

- Κλάσμα ισομερείωσης (Isomerase), προϊόν ισομερισμού ελαφριάς νάφθας.
- Κλάσμα αναμόρφωσης (Reformat), προϊόν αναμόρφωσης βαριάς νάφθας.
- Κλάσμα αλκυλίωσης (Alkylate), προϊόν αλκυλίωσης ισοβουτανίου και ισοβουτυλενίου.
- Κλάσμα «ελαφριάς» νάφθας (Light Straight Run, LSR).

- Τρία διαφορετικά κλάσματα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης (Fluid Catalytic Cracking, FCC).
  - FCC νάφθα.
  - FCC C<sub>6+</sub>, ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης.
  - FCC C<sub>5</sub>, ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης.
- C<sub>5</sub> Raffinate + TAME + Reformate, (προϊόν της μονάδας παραγωγής TAME)

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Το ποσοστό του υπολείμματος από τη N.M. για όλα τα δείγματα βενζίνης ήταν μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της μεθόδου EN ISO 3405.
  - Από τη σύγκριση των χρωματογραφημάτων, φάνηκε ότι υπάρχει καλή συσχέτιση της σύστασης του υπολείμματος από τις δύο μεθόδους.
  - Σε σχέση με το υπόλειμμα από τη μέθοδο EN ISO 3405, οι ελαφρύτερες ενώσεις εμφανίζονται σε αυξημένη αναλογία στο υπόλειμμα που λαμβάνεται από τη N.M..
  - Είναι αξιοσημείωτη η ομοιότητα μεταξύ των χρωματογραφημάτων των υπολειμμάτων που προέρχονται και από τις δύο μεθόδους (για δείγματα με τελικό σημείο βρασμού παρόμοιο με τις απαιτήσεις που θέτει το πρότυπο EN 228) όσον αφορά στην ένταση και στο χρόνο εμφάνισης των κορυφών του μεσαίου αποστάγματος.
  - Η σύνθεση του καυσίμου φαίνεται να επηρεάζει τη σύνθεση του αντίστοιχου υπολείμματος.
- Στο πρώτο τμήμα του όγδοου κεφαλαίου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε τρία δείγματα απλής αμόλυβδης βενζίνης και σε μίγματα αυτών με ντήζελ κίνησης (σύμφωνα με το πρότυπο EN 590) σε συγκεντρώσεις 1%, 2% και 3% κ.β.. Στόχος ήταν να ελεγχθούν τα χαρακτηριστικά απόσταξης ως προς τις προδιαγραφές και παράλληλα να δοκιμασθεί η N.M. σε καύσιμα βάσης με διαφορετικό Τ.Σ.Ζ.. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε με τη N.M. όχι μόνο στις βέλτιστες συνθήκες (220 °C, 20 min) αλλά και στις θερμοκρασίες θέρμανσης δείγματος 210 °C, 230 °C, καθώς και σε χρόνους θέρμανσης 15 και 25 min, συνολικά για 9 συνδυασμούς θερμοκρασίας-χρόνου.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στη συνέχεια.

- Τα χαρακτηριστικά απόσταξης που προέκυψαν από την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, E70, E100, E150 (% κ.ό. εξάτμιση στις αντίστοιχες θερμοκρασίες 70 °C, 100 °C, 150 °C), σε όλες τις περιπτώσεις επιμόλυνσης παρέμειναν εντός των ορίων προδιαγραφών που θέτει το πρότυπο EN 228.
- Το Τ.Σ.Ζ. του μίγματος είναι εκείνο που κυρίως επηρεάζεται από την προσθήκη του ντήζελ στη βενζίνη, όμως ακόμη και στην περίπτωση του KB3, το οποίο είχε το μεγαλύτερο Τ.Σ.Ζ. (192,8 °C), το καύσιμο δεν τέθηκε εκτός του ορίου προδιαγραφής (210 °C) στη μέγιστη επιμόλυνση με ντήζελ 3% κ.β., καθώς σε αυτή την περιεκτικότητα το Τ.Σ.Ζ. του καυσίμου μετρήθηκε στους 204,1 °C.
- Ως προς το υπόλειμμα της απόσταξης το καύσιμο βάσης KB3 με 3% κ.β. ντήζελ τέθηκε εκτός της προδιαγραφής (όριο 2% κ.ό.), καθώς το υπόλειμμα που καταγράφηκε ήταν 2,3 % κ.ό.. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις το υπόλειμμα ήταν εντός του ορίου προδιαγραφής.

- Η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 εντόπισε την επιμόλυνση μόνο σε μια περίπτωση (3% κ.β. ντήζελ) μέσω υπέρβασης του ορίου προδιαγραφής του υπολείμματος, στο βαρύτερο από τα τρία καύσιμα βάσης (KB3 με Τ.Σ.Ζ. 193 °C).
- Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε ποσοτικά με τη Ν.Μ. βρέθηκε σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερο σε απόλυτη τιμή, τόσο από το αντίστοιχο υπόλειμμα της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405, όσο και από το % κ.β. υπόλειμμα, που μετρήθηκε μετά την απόσταξη εκτός πρότυπης διαδικασίας.
- Το υπόλειμμα των μιγμάτων με 2% κ.β. ντήζελ, που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. ήταν και για τα τρία καύσιμα βάσης  $\geq 2,5\%$  κ.β..
- Το υπόλειμμα του καυσίμου βάσης KB3, που είχε το μεγαλύτερο Τ.Σ.Ζ., βρέθηκε μεγαλύτερο των δύο άλλων καυσίμων βάσης δείχνοντας πιθανή συσχέτιση υπολείμματος με το Τ.Σ.Ζ..
- Το υπόλειμμα από τη Ν.Μ. παρουσίασε σε κάθε περίπτωση πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με την αύξηση της προσθήκης του ντήζελ στο δείγμα ( $R^2 \approx 0,99$ ). Στις βέλτιστες συνθήκες 220 °C και 20 min η συσχέτιση ήταν ίση ή μεγαλύτερη από 0,99.

Η Ν.Μ. μπορεί να εντοπίσει επιμόλυνση της βενζίνης με ντήζελ στην περιοχή του 2% κ.β., συμβάλλοντας στον ποιοτικό έλεγχο καυσίμων.

Στο δεύτερο τμήμα του όγδοου κεφαλαίου έγιναν επιμολύνσεις σε μίγματα βενζίνης-νάφθας με ντήζελ κίνησης σε ποσοστά 0,5%, 1%, 1,5% και 2% κ.β.. Στόχος ήταν αφενός η δημιουργία βενζίνης με Τ.Σ.Ζ. μεγαλύτερο από 195 °C, που δεν συναντάται συχνά στην ελληνική αγορά, αφετέρου να γίνει προσομοίωση περιπτώσεων επιμόλυνσης των δειγμάτων με ντήζελ κίνησης. Στη συνέχεια έγινε έλεγχος των καυσίμων ως προς τις προδιαγραφές απόσταξης.

Επίσης έγιναν αποστάξεις όλων των δειγμάτων με τη μέθοδο ASTM D7344 (αυτόματη μέθοδος μικρής κλίμακας).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Ο εντοπισμός επιμόλυνσης των του καυσίμου με ντήζελ κίνησης είναι σχεδόν αδύνατος στην περιοχή ανάμιξης έως 2% κ.β. με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405, καθώς τα χαρακτηριστικά απόσταξης που περιλαμβάνει το πρότυπο EN 228 (E70, E100, E150, Τ.Σ.Ζ. και το υπόλειμμα της απόσταξης) παρέμειναν εντός των αντίστοιχων ορίων προδιαγραφής.
- Ο εντοπισμός επιμόλυνσης του καυσίμου με ντήζελ κίνησης είναι αδύνατος στην περιοχή ανάμιξης έως 2% κ.β. με την μέθοδο ASTM D7344. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης βρέθηκαν εντός προδιαγραφών σε όλες τις περιπτώσεις. Επίσης αποδείχθηκε ότι η μέθοδος δεν μπορεί να προσδιορίσει το υπόλειμμα.
- Η Ν.Μ. μπορεί να εντοπίσει την επιμόλυνση του καυσίμου με ντήζελ κίνησης σε ποσοστό  $\geq 1\%$  κ.β.
- Το υπόλειμμα που προσδιορίζεται με τη Ν.Μ. παρουσιάζει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με την αύξηση του ντήζελ κίνησης στο δείγμα σε όλες τις περιπτώσεις και είναι μεγαλύτερη από 0,99.
- Για ποσοστό επιμόλυνσης του καυσίμου με ντήζελ κίνησης 0,5% κ.β., το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε ήταν μεγαλύτερο από 2% κ.β. σε όλες τις περιπτώσεις ανάμιξης. Η τιμή



αυτή μπορεί να αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσης του καυσίμου με βαρύτερα συστατικά.

Η Ν.Μ. μπορεί να εντοπίσει επιμόλυνση της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στη διασφάλιση της ποιότητας της βενζίνης που διατίθεται στον τελικό καταναλωτή.

Στο πρώτο μέρος του ένατου κεφαλαίου έγιναν αποστάξεις σε χειροκίνητη συσκευή και προσδιορίστηκε το υπόλειμμα 100 δειγμάτων βενζίνης από πρατήρια υγρών καυσίμων, που συλλέχθηκαν σύμφωνα με τις αρχές του FQMS. Σκοπός της σειράς πειραμάτων ήταν η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων, με επίκεντρο την πτητικότητα ουράς και το υπόλειμμα της βενζίνης για τα δείγματα της ελληνικής αγοράς.

Για την περαιτέρω στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων τα δείγματα ομαδοποιήθηκαν. Η ομαδοποίηση έγινε με βάση το Τ.Σ.Ζ., με εύρος 3, 4 και 5 °C, έτσι ώστε να μη γίνει υπέρβαση του ορίου αναπαραγωγιμότητας του Τ.Σ.Ζ. και παράλληλα ο ελάχιστος αριθμός των σχηματιζόμενων ομάδων να είναι πέντε. Για όλες τις συσχετίσεις που ακολούθησαν διατηρήθηκε η ίδια ομαδοποίηση.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Τα χαρακτηριστικά απόσταξης βρέθηκαν εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών (E70, E100, E150, Τ.Σ.Ζ.), που θέτει το πρότυπο EN 228 για τις κλάσεις A και C/C1, στις οποίες εντάσσονται οι βενζίνες της ελληνικής αγοράς.
- Η μέγιστη τιμή του % κ.ό. υπολείμματος που καταγράφηκε μετά το τέλος της απόσταξης ήταν 1,2% κ.ό. εντός του ορίου προδιαγραφής (2% κ.ό.).
- Η μέγιστη τιμή για το Τ.Σ.Ζ. που σημειώθηκε ήταν 199 °C με αντίστοιχο υπόλειμμα απόσταξης 1,0% κ.ό..

Το υπόλειμμα σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκε μετά την απόσταξη ως % κ.β. (εκτός πρότυπης διαδικασίας και με τη Ν.Μ..

- Το υπόλειμμα που προσδιορίστηκε με τη Ν.Μ. ήταν μεγαλύτερο από το % κ.β. υπόλειμμα, που καταγράφηκε μετά την απόσταξη του δείγματος στις περισσότερες περιπτώσεις (89% των δειγμάτων).
- Η μέγιστη τιμή % κ.β. υπολείμματος που μετρήθηκε με τη Ν.Μ. είναι 1,80.

Μετά την ομαδοποίηση με εύρος θερμοκρασιών για το Τ.Σ.Ζ. 3, 4 και 5 °C, φάνηκε ότι η Ν.Μ. παρουσιάζει πολύ καλή γραμμική συσχέτιση του Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα.

- Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) του Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα % κ.β. της Ν.Μ. είναι 0,9 ανεξαρτήτως εύρους ομαδοποίησης.
- Το Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα % κ.ό. της μεθόδου EN ISO 3405 παρουσίασε μέγιστο συντελεστή συσχέτισης 0,61 στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.
- Το Τ.Σ.Ζ. με το υπόλειμμα % κ.β. της μεθόδου EN ISO 3405 δεν παρουσιάζει συσχέτιση.
- Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) για την T95 με το υπόλειμμα % κ.β. της Ν.Μ. είναι 0,99. στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.
- Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) του T90 με το υπόλειμμα % κ.β. της Ν.Μ. είναι 0,96 στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.

- Η T95 και η T90 με το υπόλειμμα % κ.ό. της μεθόδου EN ISO 3405 παρουσίασαν μέγιστο συντελεστή γραμμικής συσχέτισης 0,77 στην ομαδοποίηση εύρους 4 °C.

Από τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας 100 δειγμάτων βενζίνης, τιμή υπολείμματος μεγαλύτερη από 2% κ.β., που έχει προσδιορισθεί με τη N.M., μπορεί να αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά, καθώς σε κανένα δείγμα δεν σημειώθηκε υπόλειμμα μεγαλύτερο από 1,8 % κ.β.

Στο δεύτερο μέρος του ένατου κεφαλαίου έγινε μελέτη περίπτωσης (case study) εντοπισμού επιμόλυνσης σε 11 δείγματα βενζίνης στην περιοχή από 0,73 έως 1,90% κ.β. με ντήζελ κίνησης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των δειγμάτων μετά την επιμόλυνση με ντήζελ και το υπόλειμμα (% κ.ό.) παρέμειναν εντός των ορίων των αντίστοιχων προδιαγραφών.
- Το υπόλειμμα των δειγμάτων που προσδιορίστηκε με τη N.M., μετά την προσθήκη του ντήζελ κίνησης (σε συγκεντρώσεις > 1% κ.β.), βρέθηκε μεγαλύτερο από 2% κ.β., επιβεβαιώνοντας την υπόθεση, για τη σχέση της τιμής του υπολείμματος με την ύπαρξη επιμόλυνσης.

Μετά την δοκιμασία εντοπισμού της επιμόλυνσης της βενζίνης με τη N.M. πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε πρότυπο κινητήρα CFR, τριών δειγμάτων βενζίνης και αντίστοιχων επιμολυσμένων δειγμάτων με ντήζελ κίνησης σε ποσοστά 1,72% κ.β. έως 1,77% κ.β., με σκοπό την μελέτη της επίδρασης της επιμόλυνσης στον αριθμό οκτανίου.

Αν και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν είναι ενδεικτικές για την επίπτωση της επιμόλυνσης με ντήζελ κίνησης στο αριθμό οκτανίου της βενζίνης, η μείωση που παρατηρήθηκε έθεσε τα καύσιμα εκτός της αντίστοιχης προδιαγραφής.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι:

- α) ο αριθμός οκτανίου είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες στις προδιαγραφές της βενζίνης και κύριος δείκτης της ποιότητας της και
  - β) η αριστοποίηση του Α.Ο. έχει εξαιρετικά σημαντική επίδραση στα οικονομικά της διύλισης, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η μείωση του Α.Ο. στο καύσιμο, που φθάνει στον τελικό καταναλωτή λόγω επιμόλυνσης, ακυρώνει τις προηγούμενες δαπανηρές προσπάθειες για την ικανοποίηση της αντίστοιχης προδιαγραφής. Αυτό αποτελεί έναν ακόμη λόγο αναγκαιότητας της χρήσης της N.M. για τον έγκαιρο εντοπισμό επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά.
- Η N.M. ποσοτικού προσδιορισμού βαρέος της βενζίνης είναι ικανή να εντοπίζει επιμολύνσεις της βενζίνης με ντήζελ κίνησης, σε χαμηλές συγκεντρώσεις όπου η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 αποτυγχάνει. Είναι απλή, γρήγορη μέθοδος που βασίζεται σε εξάτμιση μικρής ποσότητας δείγματος (2,9 g) σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου (220 °C/ 20 min), συμβάλλει αποτελεσματικά στον έγκαιρο εντοπισμό της επιμόλυνσης της βενζίνης με βαρύτερα συστατικά, εξασφαλίζοντας την απαιτούμενη ποιότητα του καυσίμου, που διατίθεται στον τελικό καταναλωτή.

### Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Ολοκληρώνοντας την διδακτορική διατριβή διατυπώνονται κάποιες προτάσεις που αξίζει μελλοντικά να εξετασθούν, ως φυσική συνέχεια του συγκεκριμένου θέματος.

- Συμμετοχή σε διεργαστηριακές δοκιμές-συγκρίσεις βενζίνης, με χρήση της νέας μεθόδου για τον προσδιορισμό βαρέος υπολείμματος.
- Επαλήθευση και επικύρωση της νέας μεθόδου σε εργαστηριακό επίπεδο μέσω του προτύπου ISO/IEC 17025.
- Σύνταξη πρότασης της νέας μεθόδου, ως πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη σε εθνικό επίπεδο.
- Ανάπτυξη μαθηματικής σχέσης προσδιορισμού ποσοτών ανάμιξης βενζίνης-ντήζελ.
- Διερεύνηση επίδρασης επιμολυσμένων μιγμάτων βενζίνης με βαρύτερα συστατικά (στην περιοχή του 1% κ.β.), με έμφαση στον αριθμό οκτανίου και αξιολόγηση επιπτώσεων στο περιβάλλον μέσω μετρήσεων εκπομπών ρύπων.



**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. EN 228:2012 Automotive Fuels - Unleaded Petrol - Requirements and Test Methods
2. EN 590:2013 Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods
3. EN 14274:2012 Automotive fuels - Assessment of petrol and diesel quality - Fuel Quality Monitoring System (FQMS).
4. Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC, Official Journal EC 1998, 350:58–68,  
<http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/eur38491.pdf>
5. COM(2014) 127 final, report from the Commission to the European Parliament and the Council Quality of petrol and diesel fuel used for road transport in the European Union Eleventh annual report (Reporting year 2012), Brussels, 10.3.2014
6. 2002/159/EC: Commission Decision of 18 February 2002 on a common format for the submission of summaries of national fuel quality data, Official Journal EC 2002, 53:30-36,  
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002D0159&qid=1516083175579&from=en>
7. COM(2017) 284 final, Report from the Commission to the European Parliament and the Council in accordance with Article 9 of Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels, Brussels, 31.5.2017
8. 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.
9. ΑΧΣ 77/2016, (ΦΕΚ 4217/Β/2016), Τροποποίηση της απόφασης ΑΧΣ 316/2010, (ΦΕΚ 501/Β/2012)
10. [http://www.gcs1.gr/media/Pepragmena\\_2014.pdf](http://www.gcs1.gr/media/Pepragmena_2014.pdf)
11. [http://www.gcs1.gr/media/Pepragmena\\_2015.pdf](http://www.gcs1.gr/media/Pepragmena_2015.pdf)
12. [http://www.gcs1.gr/media/Pepragmena\\_2016.pdf](http://www.gcs1.gr/media/Pepragmena_2016.pdf)
13. ΦΕΚ 1039 /Β/2010: Κατηγορίες παραβάσεων του Ν. 3054/2002 (ΦΕΚ 230/Α/2002), όρια προστίμου ανά κατηγορία και άλλα σχετικά ζητήματα. -Σφράγιση εγκαταστάσεων
14. <http://faolex.fao.org/docs/pdf/gre64410.pdf>
15. Liapis N., Stournas S., Zannikos F., Karonis D.: Evaluation of Lack of Total Quality Management in Fuel Supply Chain, TAE 7th International Colloquium Fuels, Esslingen, Germany, January 2009.
16. Liapis N., Theodorou D., Zannikos F.: Evaluating the lack of Total Quality Management in Fuel Supply Chain, *Total Quality Management & Business Excellence*, 2013, **24** (3-4), 452-461, [doi.org/10.1080/14783363.2012.728852](https://doi.org/10.1080/14783363.2012.728852)

17. ΦΕΚ 230/A/2002: Ν.3054/2002 Οργάνωση της αγοράς πετρελαιοειδών και άλλες διατάξεις.
18. Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρόνης Δ.: Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2013
19. Chevron Products Company, Motor Gasoline Technical Review (FTR-1), 2009
20. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ.: Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2007
21. Owen K.: Gasoline and Diesel Fuel Additives, Critical Reports on Applied Chemistry, Society of Chemical Industry, 1989; ISBN: 0471922161 9780471922162
22. [http://ec.europa.eu/environment/archives/autooil/pdf/auto-oil\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/environment/archives/autooil/pdf/auto-oil_en.pdf)
23. Gasoline volatility and vehicle performance, CONCAWE Report No. 2/12, Brussels, [https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2017/01/rpt\\_12-2-2012-00657-01-e.pdf](https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2017/01/rpt_12-2-2012-00657-01-e.pdf)
24. ΦΕΚ 1531/B/16.10.: Υ.Α. 467/2002/2003 - Προδιαγραφές και μέθοδοι ελέγχου του πετρελαίου θέρμανσης
25. Kalligeros S., Zannikos F., Stournas S. and Lois E.: Fuel adulteration issues in Greece, *Energy*, 2003, **28**, 15-26, [http://doi.org/10.1016/S0360-5442\(02\)00091-9](http://doi.org/10.1016/S0360-5442(02)00091-9)
26. Ehsan M., Rahman M., Saadi H.: Effect Of Fuel Adulteration On Engine Crankcase Dilution, *Journal of Mechanical Engineering*, 2010, **41**(2), 114-120
27. Speight J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2002, ISBN: 9781118369265
28. Christensen E., Yanowitz, J., Ratcliff, M., McCormick, R.L.: Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties, *Energy and Fuels*, 2011, **25**, 4723-4733, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef2010089>
29. Sher E. Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines, Elsevier; 1998. ISBN: 9780080532752
30. The Effect of Gasoline Volatility on Vehicle Exhaust Emissions at Low Ambient Temperatures, <https://www.concawe.eu/publications/189/40/Report-no-93-51>
31. EN ISO 3405:2011 Petroleum Products – Determination of Distillation Characteristics at Atmospheric Pressure
32. ASTM D86-12 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, doi:10.1520/D0086-12
33. EN 16270:2015 Determination of High-Boiling Components Including Fatty Acid Methyl Esters in Petrol - Gas Chromatographic Method
34. ISO 20846:2011 Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
35. Council Directive [70/220/EEC](#) of 20 March 1970 on the approximation of the laws of the Member States on measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles.
36. <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-air-act>

37. Hoofman, N., Messagie, M., Van Mierlo, J., Coosemans, T., A review of the European passenger car regulations – Real driving emissions vs local air quality, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 86, 1-21, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.01.012>
38. Commission Regulation (EU) No 459/2012 of 29 May 2012 amending Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council and Commission Regulation (EC) No 692/2008 as regards emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 6)
39. Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:171:0001:0016:EN:PDF>
40. Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης.: Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2014
41. EPA, Bibliography of Data Sources for Use in Developing a Model of Diesel Fuel Emission Effects, US Environmental Protection Agency, Office of Transportation and Air Quality, January 25, 2001
42. Ζαννίκος Φ., Στούρνας Σ.: Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών (Σημειώσεις Μαθήματος) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1998
43. EranSher, Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines, Academic Press, 1998 ISBN:9780126398557
44. Hallock, E., Crankcase-Oil Dilution<sup>1</sup>, SAE Technical Paper 230035, 1923, <https://doi.org/10.4271/230035>
45. Shayler, P., Davies, M., and Scarisbrick, A., Audit of Fuel Utilisation During the Warm-Up of SI Engines, SAE Technical Paper 971656, 1997, <https://doi.org/10.4271/971656>
46. Sagawa, T., Fujimoto, H., and Nakamura, K., Study of Fuel Dilution in Direct-Injection and Multipoint Injection Gasoline Engines, SAE Technical Paper 2002-01-1647, 2002, <https://doi.org/10.4271/2002-01-1647>
47. Thewes, M., Muther, M., Brassat, A., Pischinger, S. et al., Analysis of the Effect of Bio-Fuels on the Combustion in a Downsized DI SI Engine, *SAE International. Journal of Fuels and Lubricants.*, 5(1):274-288, 2012, <https://doi.org/10.4271/2011-01-1991>
48. Dempster, N. and Shore, P., An Investigation into the Production of Hydrocarbon Emissions from a Gasoline Engine Tested on Chemically Defined Fuels, SAE Technical Paper 900354, 1990, <https://doi.org/10.4271/900354>.
49. Pelz, N., Dempster, N., Hundleby, G., and Shore, P., The Composition of Gasoline Engine Hydrocarbon Emissions - An Evaluation of Catalyst and Fuel Effects, SAE Technical Paper 902074, 1990, <https://doi.org/10.4271/902074>.
50. Hochhauser, A., Benson, J., Burns, V., Gorse, R. et al., Fuel Composition Effects on Automotive Fuel Economy - Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program, SAE Technical Paper 930138, 1993, <https://doi.org/10.4271/930138>.

51. Bascunana, J. and Stahman, R., Impact of Gasoline Characteristics on Fuel Economy, SAE Technical Paper 780628, 1978, <https://doi.org/10.4271/780628>
52. Στούρνας Σ., Λόης Ε. Ζαννίκος Φ. Καρώνης Δ.: Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2003
53. Ζαννίκος Φ., Στούρνας Σ.: Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών (Σημειώσεις Μαθήματος) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1998
54. Sezzi, F., Cornetti, G., Anigoni, V., Vincenzetto, F., and Biancucci, S., Possible Mechanisms of Piston Failure due to Detonation and Preignition, A.T.A. Jour., p. 23, July (1969)
55. Betts, W. E., Knock and Engine Damage, Paper EF/2/2 CEC International Symposium on the Performance and Evaluation of Automotive Fuels and Lubricants, Rome, June 1981
56. Στούρνας Σ., Λόης Ε.: Σημειώσεις Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1989
57. Leppard, W., The Chemical Origin of Fuel Octane Sensitivity, SAE Technical Paper 902137, 1990, <https://doi.org/10.4271/902137>
58. Westbrook, C., Pitz, W., and Leppard, W., The Autoignition Chemistry of Paraffinic Fuels and Pro-Knock and Anti-Knock Additives: A Detailed Chemical Kinetic Study, SAE Technical Paper 912314, 1991, <https://doi.org/10.4271/912314>
59. Konig, G. and Sheppard, C., End Gas Autoignition and Knock in a Spark Ignition Engine, SAE Technical Paper 902135, 1990, <https://doi.org/10.4271/902135>
60. Leppard, W., The Autoignition Chemistries of Primary Reference Fuels, Olefin/Paraffin Binary Mixtures, and Non-Linear Octane Blending, SAE Technical Paper 922325, 1992, <https://doi.org/10.4271/922325>
61. Xiaofeng, G., Stone, R., Hudson, C., and Bradbury, I., The Detection and Quantification of Knock in Spark Ignition Engines, SAE Technical Paper 932759, 1993, <https://doi.org/10.4271/932759>
62. Richardson, C., Fischer, J., and Pawczuk, G., Evaluation of the Effect of Fuel Composition and Gasoline Additives on Combustion Chamber Deposits, SAE Technical Paper 962012, 1996, <https://doi.org/10.4271/962012>.
63. Jeffrey G., Elliot, G, Gasoline Composition Effects in a Range of European Vehicle Technologies, SAE Technical Paper 932680, 1993
64. MacKinven, R., M. Hublin, 1996. European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies-Objectives and Design, SAE Technical Paper 961065, <https://doi.org/10.4271/961065>
65. Kapus, P. and Poetscher, P., ULEV and Fuel Economy-A Contradiction?, SAE Technical Paper 2000-01-1209, 2000, <https://doi.org/10.4271/2000-01-1209>
66. Burns, V.R., et al., 1991. Description of Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program, SAE Technical Paper 912320, <https://doi.org/10.4271/912320>

67. Goodfellow, C., Gorse, R., Hawkins, M., and McArragher, J., European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) - Gasoline Aromatics /E100 Study, SAE Technical Paper 961072, 1996, <https://doi.org/10.4271/961072>
68. Hamasaki, M., Yamaguchi, M., and Hirose, K., Japan Clean Air Program (JCAP) - Step 1 Study of Gasoline Vehicle and Fuel Influence on Emissions, SAE Technical Paper 2000-01-1972, 2000, <https://doi.org/10.4271/2000-01-1972>
69. Saitoh, K. and Hamasaki, M., Effects of Sulfur, Aromatics, T50, T90 and MTBE on Mass Exhaust Emissions from Vehicles with Advanced Technology - JCAP Gasoline WG STEP II Report, SAE Technical Paper 2003-01-1905, 2003, <https://doi.org/10.4271/2003-01-1905>
70. Hochhauser, A., Benson, J., Burns, V., Gorse, R. et al., The Effect of Aromatics, MTBE, Olefins and T90 on Mass Exhaust Emissions from Current and Older Vehicles - The Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program, F Technical Paper 912322, 1991, <https://doi.org/10.4271/912322>
71. De Bièvre, P., Quality of a measurement result is established by means of metrological criteria, *Accreditation and Quality Assurance*, 2012, **17**, 479, <https://doi.org/10.1007/s00769-012-0917-z>
72. Theodorou D., Measurement data analysis in quality management systems. Application to fuel test methods, PhD Thesis, NTUA, 2015.
73. ISO/IEC 17025, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2017.
74. ISO 15189, Medical laboratories - Requirements for quality and competence, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2012.
75. ISO/IEC 17043, Conformity assessment - General requirements for proficiency testing, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2010.
76. ISO 17034, General requirements for the competence of reference material producers, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2016.
77. Μαθιουλάκης Μανώλης, «Μέτρηση, ποιότητα μέτρησης και αβεβαιότητα», Έκδοση Hellas Lab, ISBN 960-88226-0-2, Αθήνα, 2004.
78. M3003, The Expression of Uncertainty and Confidence in Measurement (Edition 3), United Kingdom Accreditation Service (UKAS), Middlesex, UK, 2012 (available from [www.ukas.com](http://www.ukas.com) )
79. Alan S Morris, Reza Langari, Measurement and Instrumentation 1st Edition, Theory and Application, ISBN: 9780123819628, 2011.

80. JCGM 100 (GUM 1995 with minor corrections), Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, Joint Committee for Guides in Metrology, 2008 (available from [www.bipm.org](http://www.bipm.org)).
81. JCGM 200, International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM 3rd edition), Joint Committee for Guides in Metrology, 2012 (available from [www.bipm.org](http://www.bipm.org)).
82. J. Mandel: The Statistical Analysis of Experimental Data. Dover Publications 1984. ISBN 0486646661
83. S.L.R. Ellison and A. Williams (Eds), EURACHEM /CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (Edition 3) EURACHEM/CITAC, 2012 (available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org))
84. John R. Taylor, «An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements», 2nd ed., Univ. Science Books, 1997
85. LAB 34, «The Expression of Uncertainty in EMC Testing», Edition 1, United Kingdom Accreditation Service, Αύγουστος 2002
86. ISO 10012:2003, Measurement management systems - Requirements for measurement processes and measuring equipment, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2003
87. David C. Baird, Experimentation: An Introduction to Measurement Theory and Experiment Design, 3rd. ed., 1995, ISBN 13: [9780133032987](https://doi.org/10.1002/9780133032987).
88. B.N. Taylor and C.E. Kuyatt, NIST Technical Note 1297 - Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, USA, 1994 (available from [www.nist.gov](http://www.nist.gov)).
89. Magnusson B, Örnemark U. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd edition; 2014. ISBN 9789187461590
90. COM(2017) 49 final, Report from the Commission to the European Parliament and the Council Quality of petrol and diesel fuel used for road transport in the European Union (Reporting year 2014 and 2015), Brussels, 1.2.2017
91. Prasad B., Pankaj K.: Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods, *Trends in Analytical Chemistry*, 2017, **92**, 1-11, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.04.011>
92. Smith B., Bruno T.: Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 3. Application to Gasoline and Gasoline + Methanol Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**(1), 297–309, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie060937u>
93. Yadav S., Murthy K., Mishra D., Baral B.: Estimation of petrol and diesel adulteration with kerosene and assessment of usefulness of selected automobile fuel quality test parameters, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2005, **1**, 253–255, <https://doi.org/10.1007/BF03325839>



94. Majhi A., Kukerti V., Sharma Y., Khanna K., Datta A.: The Detection of Kerosene as an Adulterant in Gasoline, *Petroleum Science and Technology*, 2012, **30**, 271-277, <http://doi.org/10.1080/10916466.2010.481653>
95. Dharurkar P., Wadhekar A.: Comparative Analysis of Fuel Adulteration Methods, *IJIRCCE*, 2016, **4**, 5079-5083, <http://doi.org/10.15680/IJIRCCE.2016.0404120>
96. Wiedemann LSM, D'Avila LA, Azevedo DA.: Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2005, **16**(2), 139-146, <http://doi.org/10.1590/S0103-50532005000200003>
97. ΦΕΚ 403/Β/19-6-92: Υπουργική Απόφαση 412/92/92, Ιχνηθέτηση αμόλυβδης βενζίνης.
98. Pereira R.C.C., Skrobot V.L., Castro E.V.R., Fortes I.C.P.: Determination of gasoline adulteration by principal components analysis – linear discriminant analysis applied to FTIR spectra, *Energy and Fuel*, 2006: **20**, 1097-1102, <http://doi.org/10.1021/ef050203e>
99. Oliveira F.S., Teixeira L.S.G., Araújo M.C.U., Korn M.: Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves, *Fuel*, 2004, **83**, 917-923, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.018>
100. EN ISO 12185:1996 Crude petroleum and petroleum products-Determination of density-Oscillating U-tube method
101. ISO 4262:1993 Petroleum products-Determination of carbon residue-Ramsbottom method
102. ASTM D524:15 Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
103. Mukhopadhyay, S., Badavath, S., and Henein, N., Direct Injection Compression Ignition Engine: Cold Start on Gasoline and Diesel, SAE Technical Paper 2017-01-0699, 2017, <http://doi.org/10.4271/2017-01-0699>
104. Caprotti, R., Takaharu, S., and Masahiro, D., Impact of Diesel Fuel Additives on Vehicle Performance, SAE Technical Paper 2008-01-1600, 2008, <http://doi.org/10.4271/2008-01-1600>
105. Bruno TJ, Wolk A, Naydich A. *Energy and Fuels*, 2009, **23**, 2295–2306. <http://doi.org/10.1021/ef801117c>
106. Karonis D, Anastopoulos G, Lois E, Stournas S. Impact of simultaneous ETBE and ethanol addition on motor gasoline properties. SAE Technical Paper no. 2008-01-2503, 2008, <http://dx.doi.org/10.4271/2008-01-2503>
107. Silva R, Cataluña R, Menezes EW, Samios D, Piatnicki CMS. *Fuel*, 2005, **84**, 951–959. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.008>
108. CONCAWE. Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review. Report no. 8/09. Boulevard du Souverain 165 (B- 1160 Brussels, Belgium): CONCAWE; 2009
109. Bruno TJ, Wolk A, Naydich A. Composition-Explicit Distillation Curves for Mixtures of Gasoline and Diesel Fuel with  $\gamma$ -Valerolactone, *Energy and Fuels*, 2010, **24**, 2758–2767. <http://dx.doi.org/10.1021/ef100133a>

110. Karonis D, Zannikou Y, Giannouli A, Zannikos F. Development of a new method for the determination of heavy residue in motor gasoline. In: 9th International colloquium fuels 2013 conventional and future energy for automobiles, 15–17 January, Esslingen, Germany 2013.
111. Ellison SLR, Barwick VJ, DuguidFarrant TJ. Practical statistics for the analytical scientist: a bench guide. Royal Society of Chemistry; 2009, ISBN 9781847559555
112. ISO 4259:2006. Petroleum products - determination and application of precision data in relation to methods of test. International Organization for Standardization.
113. BIMP-ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement – Part 3: guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). Pavillon de Breteuil (F-92312 SèvresCedex, France): Bureau International des Poids et Mesures. F  
[http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf)
114. BIMP international vocabulary of metrology – basic and general concepts and associate terms (VIM 3rd ed.), JCGM 200:2012, Pavillon de Breteuil (F-92312 SèvresCedex, France): Bureau International des Poids et Mesures.  
[http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_200\\_2012.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf)
115. Mann I, Brookman B. Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes, 2nd ed., Eurachem; 2011  
[https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Eurachem\\_PT\\_Guide\\_2011.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Eurachem_PT_Guide_2011.pdf)
116. Barwick VJ, Prichard E, editors. Eurachem guide: terminology in analytical measurement-introduction to VIM 3; 2011. ISBN: 9780948926297.  
[https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/TAM\\_2011\\_Final\\_web.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/TAM_2011_Final_web.pdf)
117. EA-4/02 M, Expression of the uncertainty of measurement in calibration
118. EN 14517:2004 Liquid petroleum products - Determination of hydrocarbon types and oxygenates in petrol - Multidimensional gas chromatography method
119. Kuras, M., Hala, S., The Use of a Gas Chromatograph-Mass Spectrometer for the Analysis of Complex Hydrocarbon Mixtures, *Journal of Chromatography A* , 1970, **51**, 45-57,  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)96838-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)96838-4)
120. Lai, W-C., Song, C., Temperature programmed retention indices for GC-MS analysis of coal and petroleum derived liquid fuels. *Fuel*, 1995, **74**, 1436-1451,  
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00108-H](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00108-H)
121. Herod, A., Bartle, K., Kandiyoti, R., Characterization of heavy hydrocarbons by chromatographic and mass spectrometric methods: An overview. *Energy and Fuels*, 2007, **21.4**, 2176-2203, <https://doi.org/10.1021/ef060642t>
122. Pavón, J., et al., Determination of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in gasoline using programmed temperature vaporization-gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2008, **1202**, 196-202.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.07.024>
123. SurinderParkash, Petroleum Fuels Manufacturing Handbook: including Specialty Products and Sustainable Manufacturing Techniques, 1st Edition. ISBN-13: 978-0071632409



124. Fahim M., Alsahhaf T., Elkilani A., Fundamentals of Petroleum Refining, ISBN: 978-0-444-52785-1
125. SurinderParkash, Refining Processes Handbook, ISBN: 978-0-7506-7721-9
126. Zannikou, Y., Karonis, D., Mouzakis A., Preliminary investigation of experimental conditions and precision of an alternative method to determine high boiling point components in motor gasoline, *Fuel*, 2016, **186**, 385-393, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.099>
127. ASTM International, D7344-11a, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure (Mini Method), 2011
128. 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
129. EN ISO 3170 Petroleum liquids - Manual sampling
130. EN ISO 3170 Petroleum liquids - Automatic pipeline sampling
131. Κατανάλωση πετρελαιοειδών στην Ελλάδα το 2016, Δελτίο τύπου ΕΛΣΤΑΤ, Ιούνιος 2017, <https://www.statistics.gr>
132. ΕΛΟΤ EN 14274 «Καύσιμα για αυτοκίνητα, Αξιολόγηση της ποιότητας της βενζίνης και του ντίζελ, Σύστημα παρακολούθησης της ποιότητας των καυσίμων» (FQMS), 2016
133. Baral, B. and Raine, R., Knock in a Spark Ignition Engine Fuelled with Gasoline-Kerosene Blends, SAE Technical Paper 2008-01-2417, 2008, <https://doi.org/10.4271/2008-01-2417>
134. Κυριακόπουλος .Γ., Τεχνολογία Καυσίμων (Η Καύσις Θεωρία και Εφαρμογή), Έκδοση 3<sup>η</sup>, Αθήνα, 1982
135. Χατζηγάκης Α., Ραπτόπουλος Ε., Ελληνικά Πετρέλαια, Διυλιστήριο Ασπροπύργου, Προοδευτική Μείωση της Αβεβαιότητας του Προσδιορισμού Αριθμού Οκτανίου MON στο Διυλιστήριο Ασπροπύργου, 6ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Αθήνα, 13-14 Μαΐου 2016