

Αθήνα 2016

Διπλωματική Εργασία

Προσδιορισμός Υπολείμματος Απόσταξης σε
Δείγματα Βενζινών της Ελληνικής Αγοράς

Γιώργος Τζανουδάκης

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΑΡΩΝΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2016



Περίληψη

Η ποιότητα των καυσίμων είναι καθοριστικός παράγοντας για την καλή λειτουργία των οχημάτων και τα επίπεδα εκπομπών τους. Για την βενζίνη, που η χρήση της είναι παγκοσμίως διαδεδομένη, η ευρωπαϊκή επιτροπή CEN έχει εκδόσει το πρότυπο EN 228, το οποίο ορίζει τις προδιαγραφές που πρέπει να ακολουθεί στη σύσταση και στις ιδιότητες. Μεταξύ αυτών, το πρότυπο θέτει όρια για τα χαρακτηριστικά απόσταξης. Η απόσταξη της βενζίνης γίνεται με τη μέθοδο EN ISO 3405 ή με την ισοδύναμη ASTM D86, όπου καταγράφεται ο όγκος του υπολείμματος απόσταξης. Το υπόλειμμα πρέπει να είναι μέχρι 2% V/V σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Η καμπύλη απόσταξης και ειδικότερα η πτητικότητα ουράς σχετίζεται με την οικονομία καυσίμου μετά την προθέρμανση της μηχανής, εναποθέσεις στο θάλαμο καύσης και την αραίωση του λιπαντικού στην ελαιολεκάνη.

Κατά την απόσταξη της βενζίνης, στην περιοχή της πτητικότητας ουράς αποσπάζονται τα συστατικά με τα υψηλότερα σημεία ζέσεως, τα οποία πρέπει να βρίσκονται εντός ορίων που εκφράζονται μέσω των T90, T95 και FBP (final boiling point, τελικό σημείο ζέσεως). Το τελικό σημείο ζέσεως πρέπει να είναι μέχρι 210°C. Για όλα τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης αναφέρονται και όρια για την ακρίβεια των μετρήσεων. Για το υπόλειμμα της απόσταξης σημειώνεται ότι δεν αναφέρεται επαναληψιμότητα ή αναπαραγωγιμότητα. Το υπόλειμμα και το FBP αν είναι εκτός ορίων δείχνουν την ύπαρξη βαρύτερων συστατικών. Όταν υδρογονάνθρακες με υψηλά σημεία βρασμού (άνω από τους 210 °C) βρίσκονται στη βενζίνη, λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, δεν έχουν αρκετό χρόνο να καούν τελείως στο θάλαμο καύσης, με αποτέλεσμα αύξηση των εκπομπών και προβλήματα στον κινητήρα. Μικρές ποσότητες βαρύτερων συστατικών μπορεί να περάσουν στη βενζίνη, σε διάφορα στάδια της διακίνησης της μέχρι την τελική κατανάλωση στα αυτοκίνητα, λόγω απρόσεκτων χειρισμών. Λόγω της σημασίας που έχει το γεγονός αυτό, ένα νέο πρότυπο έχει εκδοθεί από το CEN, για τον προσδιορισμό βαρύτερων συστατικών στη βενζίνη, που περιγράφει μια μέθοδο αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού. Το εύρος μέτρησης για τα κλάσματα με υψηλά σημεία βρασμού, που προσδιορίζει η μέθοδος είναι από 0,7% w/w μέχρι 2,5%.

Στην παρούσα εργασία, σε δείγματα βενζινών (απλής αμόλυβδης και αμόλυβδης υψηλού αριθμού οκτανίων) της ελληνικής αγοράς, έγινε απόσταξη με τη μέθοδο EN ISO 3405, ASTM D7344 και με μια νέα υπό ανάπτυξη μέθοδο ποσοτικού (κατά μάζα) προσδιορισμού του υπολείμματος. Από τις μετρήσεις που έγιναν με τις τρεις μεθόδους, το υπόλειμμα της απόσταξης για κάθε δείγμα βενζίνης προσδιορίστηκε επί τοις εκατό κατ'όγκο (EN ISO 3405)

και επί τοις εκατό κατά μάζα (EN ISO 3405, ASTM D7344 και με την αναπτυσσόμενη μέθοδο). Επίσης από τις δύο μεθόδους απόσταξης προήλθαν δεδομένα για τα όρια απόσταξης που συγκρίθηκαν με έμφαση στα χαρακτηριστικά της πτητικότητας ουράς.

Η σύγκριση των μετρήσεων του υπολείμματος της νέας ταχείας μεθόδου με την EN ISO 3405 (ASTM D86), έδειξε καλή συσχέτιση στα αποτελέσματα προσδιορισμού του επί τοις εκατό κατά μάζα ποσοστού υπολείμματος. Η αυτόματη μέθοδος ASTM D7344 δεν είναι ικανή να προσδιορίσει το υπόλειμμα, αλλά τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών της καμπύλης απόσταξης παρουσιάζουν σύγκλιση με αυτά της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405.

Abstract

The quality of fuels is a determining factor for the proper operation of vehicles as well as their level of emissions. For gasoline, the use of which is spread worldwide, the European committee CEN has issued the standard EN228, which determines the qualifications that must be followed regarding consistency and properties. Among them, the standard sets limits for the characteristics of distillation. The distillation of gasoline is executed according the standard procedure EN ISO 3405 or the equivalent ASTM D86, during which the volumes of the distillation residue is measured. The residue's volume must be up to 2% V/V according to the standard EN228. The distillation curve and especially the volatility of the heaviest hydrocarbons of gasoline is connected to the economy of the fuel after the warm-up of the engine, deposition in the combustion chamber and also, the dissolution of the lubricant in the lubricant tank.

In the distillation of gasoline, during its final steps, the heaviest components of gasoline are evaporated. These components, having the highest evaporation points, need to be within the limits that are expressed through the points: T90, T95 and FBP (final boiling point). The FBP must be up to 210°C. For all characteristics of the distillation curve the standard specifies limits for the accuracy of the measurements. Note that regarding the residue of the distillation, there are no references about reproducibility and repeatability. If residue and FBP are above the limits, that indicates the presence of heavier compounds. When bigger hydrocarbons with high boiling points (beyond 210°C) are mixed in gasoline, due to their larger size, they take longer to burn in the combustion chamber and as the result there is a rise in emissions and malfunctions in the engine. Small quantities of such materials can pass in the gasoline during various parts of its distribution or even the final pumping to the vehicle, due to human error. Because of the high importance of this matter, a new standard has been issued by CEN, for the determination of heavier materials in gasoline that describes a process of gas-chromatography with an ionizing flame detector. The range of measurements for fractions with high boiling points determined by the process start at 0.7% w/w to 2.5% w/w.

In this particular thesis, samples of the Greek market (unleaded 95 and super unleaded) were distilled according to the EN ISO 3405, ASTM D7344 and their residue was determined with one more procedure, a developing process that determined the residue mass %. From the measurements the residue was determined by volume % (EN ISO 3405) and by mass % (EN ISO 3405, D7344 and the new fast, developing process). From the distillation processes, data were

received regarding the distillation of the samples and were compared with emphasis on the characteristics of substances at the final points of distillation. The comparison of the data regarding the residue of the new method with the standard EN ISO 3405 (ASTM D86), presented a good correlation of the mass % residue. The automated method D7344 was incapable of determining the residue, but the distillation curve data from it shows a great correlation with those of the EN ISO 3405.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	1
Abstract	3
Θεωρητικό Μέρος	
BENZINΗ	7
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ BENZINΩΝ	7
Αντικροτικότητα.....	7
Πτητικότητα	8
Θερμογόνος Δύναμη.....	11
ΠΑΡΑΓΩΓΗ BENZINΗΣ	12
ΠΡΟΣΘΕΤΑ	13
ΠΡΟΤΥΠΑ	15
EN228.....	15
ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	19
Η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405	19
ASTM INTERNATIONAL D86	23
ASTM D7344.....	23
Ταχεία Μέθοδος Για τον Υπολογισμό του Υπολείμματος	24
Πειραματικό Μέρος	
ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	25
ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	25
ENISO 3405.....	25
ASTMD7344	34
Αναπτυσσόμενη Ταχεία Μέθοδος Εύρεσης Υπολείμματος	43
Συμπεράσματα-Παρατηρήσεις	45
Καμπύλες Απόσταξης EN ISO 3405 και D7344	46
Αναλύσεις δεδομένων καμπυλών απόσταξης.....	54
Ποσοστό Βενζίνης που έχει εξατμιστεί.....	60
Σύγκριση σημείων καμπυλών απόσταξης με μετρήσεις υπολείμματος.....	65
Σχολιασμός.....	75

Προβληματικό Δείγμα	75
Τελικές Παρατηρήσεις	78

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

BENZINΗ

Η Βενζίνη είναι ένα μίγμα από διαφορετικά διυλιστηριακά ρεύματα, προϊόντων της απόσταξης του αργού πετρελαίου και της επεξεργασίας τους.

Σε σχέση με την σύσταση της, η βενζίνη αποτελείται από διαφόρων μορφών υδρογονάνθρακες, οι οποίοι απαντώνται σε ενώσεις της τάξης τεσσάρων έως δώδεκα άτομα άνθρακα ανά μόριο. Αποτέλεσμα αυτού, είναι οι ιδιότητες της βενζίνης να μην είναι κάτι το σταθερό, αλλά στην πραγματικότητα ένα φάσμα ιδιοτήτων οι οποίες εξαρτώνται από την προέλευση του αργού πετρελαίου, την επεξεργασία αυτού, την τελική σύσταση του μίγματος και τις τυχόν προσμίξεις που θα προστεθούν σε αυτήν. Στην ελληνική αγορά διατίθενται σήμερα δύο τύποι βενζινών, η απλή αμόλυβδη και η αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκδώσει οδηγίες και πρότυπα, που θέτουν προδιαγραφές για τα καύσιμα. Οι βενζίνες της ελληνικής αγοράς, πρέπει να ακολουθούν τις προδιαγραφές του ευρωπαϊκού προτύπου EN 228, το οποίο επιτρέπει δύο κατηγορίες. Η μία κατηγορία είναι αυτή, που η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι 2,7% κατά μάζα και η άλλη με μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 3,7%.^[1,2]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ BENZINΩΝ

Οι ιδιότητες των βενζινών προσδιορίζονται με καθορισμένες μεθόδους και εξαρτώνται από την περιεκτικότητά τους σε κάθε ένα από τα συστατικά που τις απαρτίζουν. Υπάρχει μία σειρά ιδιοτήτων, οι οποίες επιβάλλεται να είναι εντός συγκεκριμένων ορίων για την εμπορική βενζίνη. Αυτές οι προδιαγραφές αναφέρονται στο πρότυπο EN 228, το οποίο αποτελεί το ευρωπαϊκό πρότυπο για τον έλεγχο των βενζινών που διατίθενται στην αγορά χωρών μελών της ευρωπαϊκής ένωσης. Ιδιότητες της βενζίνης είναι η αντικροτικότητα, η πτητικότητα, η πυκνότητα, το ιξώδες, η θερμογόνος δύναμη, κ.α.

Αντικροτικότητα

Η κύρια ιδιότητα της βενζίνης όσον αφορά την χρησιμότητα και την εμπορική της αξία είναι η αντικροτικότητα. Εκφράζει την ικανότητα που έχει η βενζίνη στο να αντιστέκεται στο κτύπημα, κατά την καύση της σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ). Η αντικροτικότητα

μπορεί να προσδιοριστεί με χρήση της κλίμακας του αριθμού οκτανίου η οποία προτάθηκε από τον Graham Edgar το 1926 και υιοθετήθηκε ως επίσημη μέθοδος το 1929. Για τον προσδιορισμό της κλίμακας έχουν επιλεγεί δύο ενώσεις, με διαφορετική ανतिकροτική συμπεριφορά. Το κ-επτάνιο, το οποίο παρουσιάζει πολύ χαμηλή ανतिकροτική συμπεριφορά τέθηκε ως το «0» και η τιμή «100» δόθηκε στο ισοοκτάνιο (2,2,4τριμέθυλο-πεντάνιο). Για τον προσδιορισμό του αριθμού οκτανίου ενός δείγματος θα γίνει μία αντιστοίχιση στο ποσοστό ισοοκτανίου από το μίγμα ισοοκτανίου και κ-επτανίου το οποίο παρουσιάζει την ίδια ανतिकροτική συμπεριφορά. Η μέτρηση γίνεται σε πρότυπο κινητήρα CFR και για δείγματα τα οποία έχουν αριθμό οκτανίου μεγαλύτερο του 100 η αντιστοίχιση γίνεται προς μίγμα ισοοκτανίου-τετρααιθυλιούχου μολύβδου.

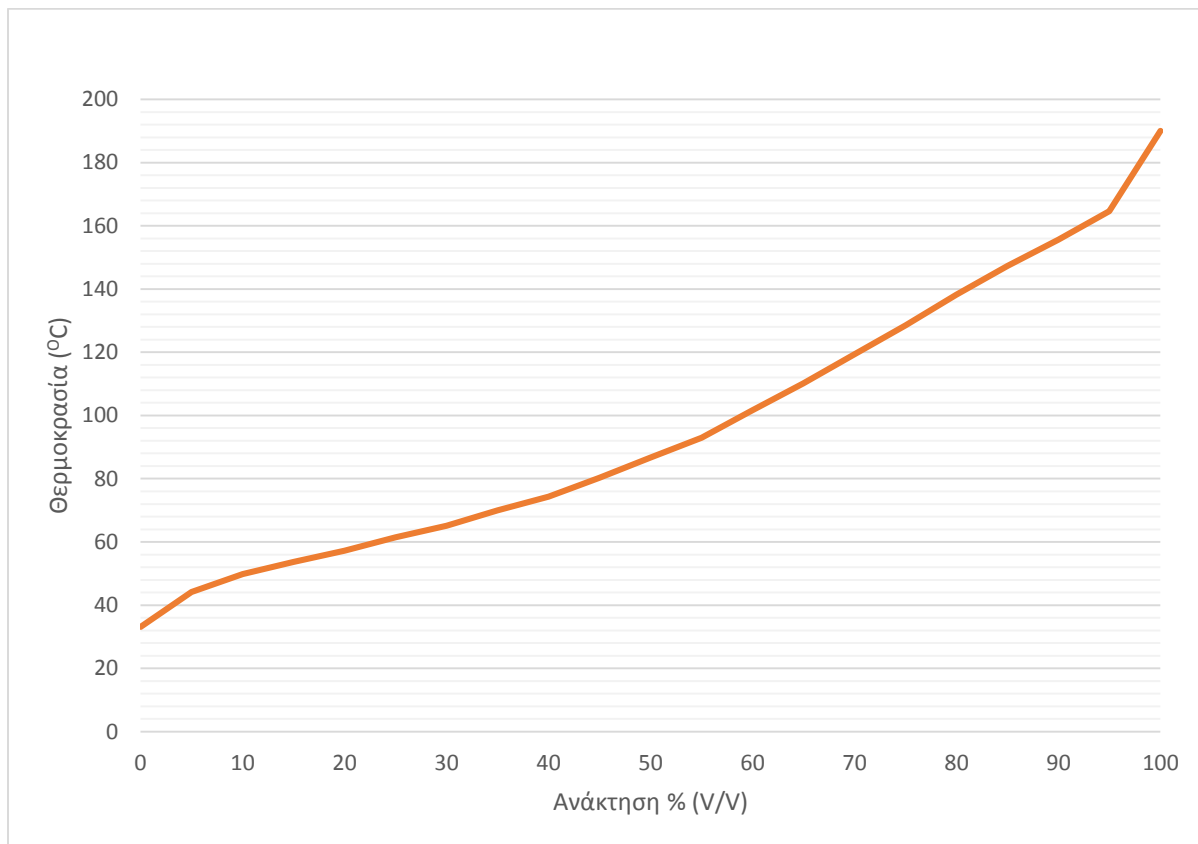
Δύο είναι οι κύριες μέθοδοι προσδιορισμού του αριθμού οκτανίου. Η ερευνητική μέθοδος RON (Research Octane Number) και η μέθοδος κινητήρα MON (Motor Octane Number). Η πρώτη σχετίζεται με συνθήκες οδήγησης σε χαμηλές στροφές κινητήρα και με σχετικά σταθερή λειτουργία (π.χ. σταθερή ταχύτητα), ενώ η δεύτερη με οδήγηση όταν αυτή γίνεται με μεταβαλλόμενη ταχύτητα και υψηλές στροφές. Η διαφορά η οποία μπορεί να προκύπτει για το ίδιο καύσιμο ανάμεσα σε αυτές τις μεθόδους ονομάζεται ευαισθησία βενζίνης και αποτελεί δείκτη για την μεταβλητότητα της ανतिकροτικής συμπεριφοράς της εκάστοτε βενζίνης στις αλλαγές συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Στην Ευρώπη κατά κύριο λόγο στο εμπόριο, η ταξινόμηση των βενζινών γίνεται με γνώμονα τον αριθμό RON και οι αναφορές στον αριθμό MON γίνονται ξεχωριστά. Αντιθέτως, στις ΗΠΑ έχει οριστεί ένας δείκτης μέσης τιμής ανάμεσα στους δύο αριθμούς, ο οποίος ονομάζεται Δείκτης Ανतिकροτικότητας (Antiknock Index, AI) και ορίζεται ως ο μέσος όρος ανάμεσα στους αριθμούς MON και RON.^[3]

Πτητικότητα

Η πτητικότητα είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των βενζινών. Η πτητικότητα της βενζίνης χαρακτηρίζεται από την τάση ατμών (τάση ατμών κατά Reid), τα χαρακτηριστικά απόσταξης και τον λόγο ατμών υγρού. Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 ορίζει ανώτατα και κατώτατα όρια για τις βενζίνες, τα οποία εξαρτώνται από το κλίμα και τις γεωγραφικές συνθήκες της περιοχής, που προορίζεται η προς πώληση βενζίνη. Η μέτρηση των χαρακτηριστικών της απόσταξης γίνεται με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 (ASTM D86).^[4,5]

Καμπύλες Απόσταξης

Ο σαφής προσδιορισμός της πτητικότητας δεν είναι κάτι που μπορεί να επιτευχθεί πολύ εύκολα. Λόγω του μεγάλου αριθμού υδρογονανθράκων που αποτελούν την βενζίνη (περίπου 400), ο προσδιορισμός που γίνεται είναι αυτός των σημείων ζέσεως συγκεκριμένων ποσοστών του καυσίμου, που αποτυπώνονται υπό τη μορφή καμπυλών με το πρώτο σημείο να απέχει από το τελευταίο περίπου 170°C. Στην πλειοψηφία τους, οι καμπύλες απόσταξης της βενζίνης έχουν τη μορφή του διαγράμματος:



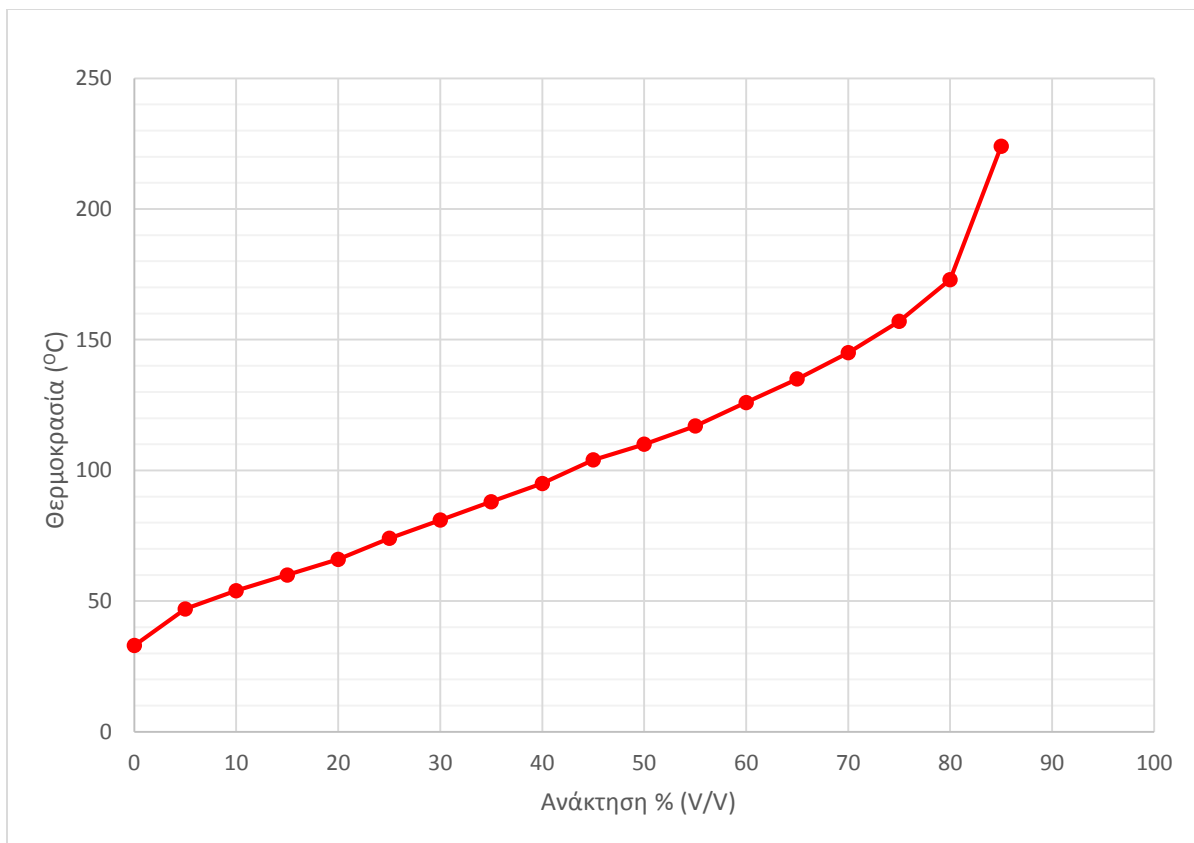
Διάγραμμα 1: Τυπική Καμπύλη Απόσταξης για δείγμα βενζίνης

Η μορφή που παρουσιάζει η καμπύλη απόσταξης έχει άμεση σχέση με τη σύσταση και κατ' επέκταση με τις ιδιότητες της βενζίνης. Πιο συγκεκριμένα για τα επίπεδα ανάκτησης από 0-35% το να βρίσκονται οι αντίστοιχες θερμοκρασίες χαμηλότερα των καθορισμένων ορίων, σημαίνει ότι υπάρχουν στο μείγμα της βενζίνης πτητικά συστατικά ενώ το αντίθετο δηλώνει έλλειψη τους. Στα επίπεδα ανάκτησης 35%-70% η κλίση του διαγράμματος είναι ένδειξη για

την ποσότητα των μεσαίων κλασμάτων της απόσταξης (ή επεξεργασίας) του πετρελαίου και των πετρελαιοειδών με την αύξηση της κλίσης να είναι ανάλογη της αύξησης της περιεκτικότητας αυτών των συστατικών. Για το τελικό κομμάτι 70%-95% ισχύει το ίδιο, αλλά αφορά τις βαρύτερες ενώσεις, που υπάρχουν στο μείγμα της βενζίνης.

Τα παραπάνω έχουν πρακτικό αντίκτυπο στην καύση της βενζίνης. Η υψηλή πτητικότητα (χαμηλότερο διάγραμμα στην αρχική περιοχή) παρουσιάζει πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα κατά την λειτουργία του κινητήρα. Η καύση της βενζίνης ξεκινά από τον σπινθήρα στα ελαφρύτερα κλάσματα τα οποία βρίσκονται σε αέρια μορφή και σε καλύτερη επαφή με τον αέρα στο θάλαμο καύσης. Η μεγαλύτερη πτητικότητα σημαίνει ευκολότερη εκκίνηση σε ψυχρές κλιματολογικές συνθήκες. Αντίθετα από ένα σημείο και άνω, η μεγαλύτερη πτητικότητα μπορεί να οδηγήσει σε ατμόφραξη (vapor lock), ιδίως σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Επίσης, άλλο μειονέκτημα της υψηλής πτητικότητας είναι οι απώλειες λόγω εξάτμισης, οι οποίες προκαλούνται από το νεπόζιτο (ή το χώρο αποθήκευσης της βενζίνης) συναρτήσει του χρόνου, σε υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Για την συμμόρφωση της πτητικότητας με το εκάστοτε πρότυπο γίνεται χρήση διαφορετικών αναλογιών και προϊόντων επεξεργασίας αργού πετρελαίου στο τελικό μίγμα.

Η πτητικότητα του μέσου κλάσματος επηρεάζει διαφορετικά την συμπεριφορά του κινητήρα και του συστήματος καυσίμου. Η αύξηση της καμπύλης του μέσου κλάσματος μπορεί να οδηγήσει σε προβληματική θέρμανση του κινητήρα (κακή εκκίνηση), κάτι που αυξάνει σημαντικά την κατανάλωση για μικρές αποστάσεις, καθώς και δυσκολία στην επιτάχυνση. Το αντίθετο φαινόμενο ενέχει τον κίνδυνο του σχηματισμού πάγου στον εξαεριστή σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών και αυξημένης υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Τέλος στην πτητικότητα ουράς, η αύξηση των σημείων ζέσεως, άρα και της συγκέντρωσης των βαρύτερων συστατικών του μίγματος, ευνοεί την διάλυση ποσοτήτων καυσίμου στο λιπαντικό και το σχηματισμό αποθέσεων στον θάλαμο καύσης, ενώ η μείωση μπορεί να προκαλέσει μεγάλη κατανάλωση καυσίμου σε μεγάλες αποστάσεις. Λόγω της σημασίας που έχει η ύπαρξη συστατικών με υψηλά σημεία ζέσεως στην βενζίνη και στην αρνητική επίδραση στην ποιότητά της, η ευρωπαϊκή επιτροπή έχει εκδώσει πρότυπη μέθοδο για τον προσδιορισμό τους. Η μέθοδος είναι η EN 16270 και χρησιμοποιεί αέρια χρωματογραφία ιονίζουσας φλόγας. Το εύρος προσδιορισμού των βαρύτερων συστατικών είναι από 0,7% m/m έως 2,5%. Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα βενζίνης με αυξημένα βαρύτερα κλάσματα ως παράδειγμα:



Διάγραμμα 2: Καμπύλη Απόσταξης δείγματος με προσθήκη βαρύτερου υδρογονάνθρακα

Το παραπάνω διάγραμμα δεν αποτελεί χαρακτηριστική καμπύλης απόσταξης για βενζίνη διότι στο όριο του τελικού σημείου ζέσεως των 210 °C, δίνει πολύ μικρή ανάκτηση. Πιθανότατα πρόκειται για δείγμα βενζίνης με πρόσμιξη άλλου πετρελαιοειδούς, με βαρύτερα συστατικά από της βενζίνης (πιθανότατα diesel). Η παρουσία ποσοστού diesel σε βενζίνες ανεβάζει το τελικό σημείο ζέσεως (FBP), μειώνοντας την πτητικότητα του καυσίμου και προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην λειτουργία του κινητήρα και στις εκπομπές.^[3,6,7,8,9,10,11]

Θερμογόνος Δύναμη

Ως θερμογόνος δύναμη εννοείται η θερμότητα που μπορεί να παράγει μία βενζίνη, ή γενικότερα ένα καύσιμο, ως προς της μάζα της. Η μέτρηση γίνεται με ειδικό θερμιδόμετρο σύμφωνα με την μέθοδο ASTM-D-240. Η θερμογόνος δύναμη χωρίζεται σε δύο είδη: την ανώτερη και την κατώτερη. Ο διαχωρισμός γίνεται σύμφωνα με την φυσική κατάσταση των υδρατμών κατά την έξοδο το καυσαερίων. Η πρώτη (ανώτερη) αντιστοιχεί σε υδρατμούς που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση, ενώ η δεύτερη σε υδρατμούς που βρίσκονται σε αέρια. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη βενζίνης η οποία δεν περιέχει πρόσθετα, κυμαίνεται στα

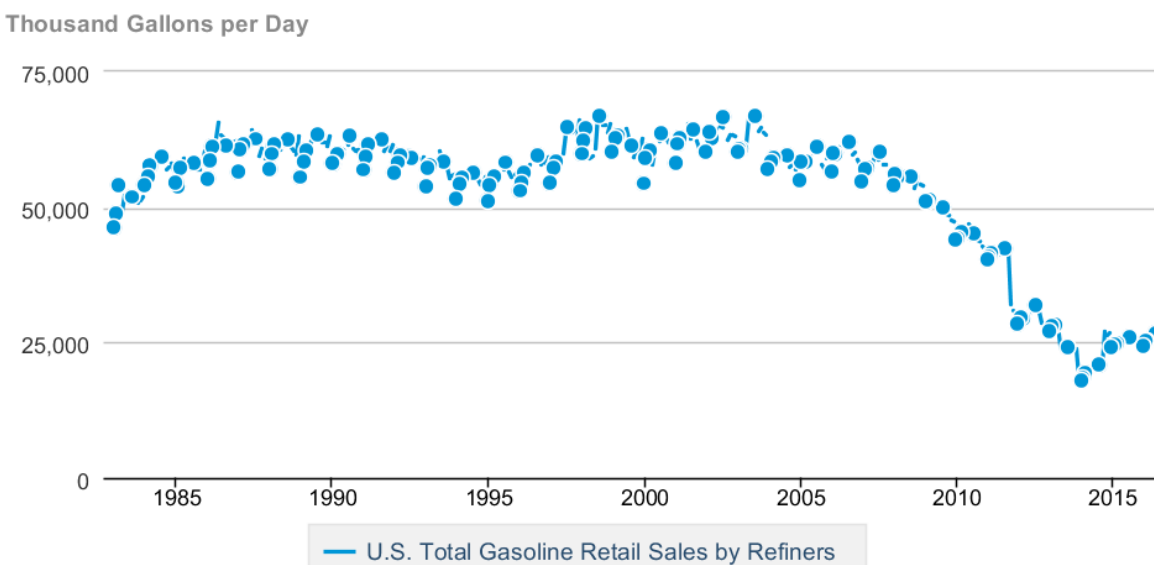
46MJ/Kg. Η μελέτη της έχει μεγάλο ενδιαφέρον αφού σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό απόδοσης και την οικονομία του καυσίμου. Δεδομένου ότι οι υδρατμοί των καυσαερίων βρίσκονται σε αέρια φάση, κύριο ενδιαφέρον έχει προς μελέτη η κατώτερη θερμογόνος δύναμη.^[3]

ΠΑΡΑΓΩΓΗ BENZINΗΣ

Η παραγωγή της βενζίνης γίνεται, όπως αναφέρθηκε, με ανάμειξη προϊόντων τα οποία προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Τα μεμονωμένα αυτά προϊόντα έχουν όρια απόσταξης στην περιοχή 30-210°C. Η επιλογή των μιγμάτων γίνεται συναρτήσει πολλών παραγόντων, ένας εκ των οποίων είναι και η χρονική περίοδος εντός του έτους κατά την οποία θα μεταφερθεί και θα καταναλωθεί η παραχθείσα βενζίνη. Για παράδειγμα, κατά τις εαρινές περιόδους (ή σε περιοχές με πολύ υψηλές θερμοκρασίες) στο μείγμα το οποίο θα αποτελέσει την εμπορική βενζίνη θα προστεθούν ουσίες οι οποίες έχουν όσο το δυνατό χαμηλότερη πτητικότητα, ακόμα και αν κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα την συνολική πτώση άλλων ιδιοτήτων όπως η αντικροτική ικανότητα. Ένα παράδειγμα για την επιλογή αυτή αποτελεί το βουτάνιο το οποίο παρά τον πολύ καλό αριθμό οκτανίου, χρησιμοποιείται μόνο χειμώνα λόγω της υψηλής τάσης ατμών του. Αντιθέτως, η νάφθα, παράγωγο ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου, με πολύ χαμηλή αντικροτική ικανότητα, μπορεί να προστεθεί στην βενζίνη με σκοπό να επιτύχει το καύσιμο την απαραίτητη μετωπική πτητικότητα.

Ως το κορυφαίο σε πωλήσεις παράγωγο του πετρελαίου, η βενζίνη παράγεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες. Παρά την πτώση των πωλήσεων της την τελευταία δεκαετία (βλ ενδεικτικά το παρακάτω διάγραμμα για πωλήσεις λιανικής σε βενζίνη στις ΗΠΑ) και την άνοδο της χρήσης του Diesel, το ποσοστό της βενζίνης που μπορεί να προκύψει από την ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού πετρελαίου δεν θα αρκούσε για να καλύψει τις σημερινές ανάγκες και τη ζήτηση της. Πέραν της απόσταξης, μεγάλο ποσοστό βενζίνης προέρχεται και από την επεξεργασία διαφόρων κλασμάτων της απόσταξης του αργού πετρελαίου, όπως κυρίως οι κατεργασίες της αναμόρφωσης και της πυρόλυσης.^[3,6]

U.S. Total Gasoline Retail Sales by Refiners



Source: U.S. Energy Information Administration

Διάγραμμα 3: Λιανικές Πωλήσεις Βενζίνης στις ΗΠΑ την περίοδο 1980-σήμερα

ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Έχει παρατηρηθεί ότι η αντικροτική ικανότητα της βενζίνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον αριθμό ατόμων άνθρακα στις αλυσίδες των επί μέρους συστατικών της, καθώς και από το ποσοστό των ισομερών αυτών. Έτσι, η αναμόρφωση και ο ισομερισμός είναι διαδικασίες που μπορούν να αποδώσουν βενζίνες με υψηλό αριθμό οκτανίου. Όμως εκτός αυτών των μεθόδων, υπάρχει και η δυνατότητα αύξησης του αριθμού οκτανίου με προσθήκη κατάλληλων πρόσθετων ουσιών στο μίγμα της βενζίνης. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι οργανομεταλλικές ενώσεις, και πολλά οργανικά πρόσθετα με πολύ μεγάλο αριθμό οκτανίου.

Τα οργανομεταλλικά πρόσθετα είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν ένα ή περισσότερα μεταλλικά άτομα στο εσωτερικό τους. Κατά την καύση, διασπώνται με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται ενεργά οξείδια του μετάλλου τα οποία δρουν καταλυτικά εμποδίζοντας αντιδράσεις που οδηγούν στο κτύπημα του κινητήρα. Το κύριο μέταλλο που είχε χρησιμοποιηθεί σε τέτοιες ενώσεις είναι ο μόλυβδος, ο οποίος υπό την μορφή αιθυλίων είχε αποτελέσει τον πιο οικονομικό τρόπο αύξησης των οκτανίων της βενζίνης. Ιστορικά έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις με Μαγγάνιο (MMT) ή Σίδηρο (φερροκένιο) αλλά για λόγους όπως: κόστος, φθορά κινητήρα, αστάθεια κακή απόδοση κ.α.

δεν έχουν τύχει ευρείας εφαρμογής. Τα δύο πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πρόσθετα ήταν ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος (TEL) και ο διμεθυλοδιαιθυλιούχος μόλυβδος (TML). Πλέον η χρήση τους έχει περιοριστεί σε μεγάλο βαθμό λόγω των επιπτώσεων του μολύβδου στο περιβάλλον καθώς και λόγω της δηλητηρίασης που προκαλεί στους σύγχρονους καταλύτες.

Λόγω της ανάγκης για αντικατάσταση των μολυβδούχων πρόσθετων βενζίνης, αναπτύχθηκαν οργανικές ενώσεις όπως η Ν-μεθυλο-ανιλίνη οι οποίες όμως δεν συγκρίνονται με τις οργανομεταλλικές σε θέμα κόστους κατασκευής και απόδοσης. Παρ' όλα αυτά, οργανικές ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο αποδείχθηκαν σημαντικής σημασίας στην αντικατάσταση του μολύβδου. Μερικά από τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι έχουν μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και μπορούν να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, ενώ ταυτόχρονα έχουν αριθμό οκτανίου RON > 110 στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι επικρατούσες μορφές οξυγονούχων οργανικών ενώσεων είναι οι αλκοολικές ενώσεις και αιθέρες. Πιο συγκεκριμένα από αλκοόλες χρησιμοποιούνται: η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH, RON μέχρι 136), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και μίγματά τους. Ενώ από αιθέρες: ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE), τριτοταγής-άμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME), αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) και μίγματά τους. Τα δύο βασικά μειονεκτήματά αυτής της μορφής των πρόσθετων είναι ότι μειώνουν τη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου και ότι αλληλεπιδρούν με τα κατασκευαστικά υλικά του συστήματος παροχής καυσίμου.^[3,6]

ΠΡΟΤΥΠΑ

EN228

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN228:2014 συντάχθηκε από την τεχνική επιτροπή CEN/TC19 της ευρωπαϊκής ένωσης για τα «Αέρια και υγρά καύσιμα, λιπαντικά και σχετικά προϊόντα πετρελαίου, συνθετικής και βιολογικής προέλευσης». Κατά κύρια βάση ορίζει τα όρια εντός των οποίων μία αμόλυβδη βενζίνη μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλη για την αγορά μίας χώρας και επίσης τις πρότυπες μεθόδους σύμφωνα με τις οποίες μπορεί να ελέγξει κανείς αν ένα δείγμα βρίσκεται εντός των ορίων που αυτό ορίζει. Σκοπός των ορίων είναι να διασφαλίσουν την απόδοση της εμπορικής βενζίνης στο όχημα του καταναλωτή για κάθε κράτος-μέλος εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Υπεύθυνη για την τήρηση των ορίων αυτών είναι κάθε επί μέρους χώρα. Τα συγκεκριμένα όρια έχουν υποστεί πολλές αλλαγές τα τελευταία χρόνια λόγω των συνεχών αλλαγών στην παραγωγή βενζίνης, στις ανακαλύψεις σχετικά με την περιβαλλοντολογική ρύπανση και στην τεχνολογία των οχημάτων (πχ: επικράτηση του συστήματος ψεκασμού/injection ενάντια στο καρμπυρατέρ/carburetor).

Σύμφωνα με το πρότυπο, γίνεται διαχωρισμός σε δύο κύριες κατηγορίες βενζίνης, ανάλογα την περιεκτικότητά τους σε οξυγονούχα και αιθανόλη. Στην πρώτη κατηγορία το όριο είναι 3,7% (m/m) για οξυγονούχα και 10,0%(V/V) για αιθανόλη. Η δεύτερη, η οποία αφορά σε καύσιμα που χρησιμοποιούν οχήματα παλαιότερου τύπου, μη σχεδιασμένα για βενζίνη υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη, τα όρια είναι 2,7%(m/m) και 5%(V/V) αντίστοιχα. Το πρότυπο επίσης, δίνει ιδιαίτερη βάση στην διαδικασία της δειγματοληψίας όσον αφορά τις αμόλυβδες βενζίνες. Τονίζεται ότι η δειγματοληψία θα πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τα EN ISO 3170 και ENISO 3171, καθώς και ότι σύμφωνα στα πρότυπα οφείλουν να είναι και τα δοχεία των δειγμάτων, τα οποία δεν πρέπει να αποθηκεύονται σε χώρο στον οποίο υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης από διάφορες ουσίες με έμφαση στον μόλυβδο και το θείο.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι απαιτήσεις και οι πρότυπες μέθοδοι για τις δύο κατηγορίες αντίστοιχα:

Πίνακας 1: Πρότυπα και μέθοδοι προσδιορισμού για ιδιότητες Βενζινών μέχρι 3,7% w/w οξυγονούχων

Property	Units	Limits		Test Method ^a (See 2. Normative references)
		Min	Max	
Research octane number, RON		95,0	–	EN ISO 5164 ^b
Motor octane number, MON		85,0	–	EN ISO 5163 ^b
Lead content	mg/l	--	5,0	EN 237
Density (at 15 °C) ^c	kg/m ³	720,0	775,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Sulfur content ^c	mg/kg	--	10,0	EN ISO 13032 EN ISO 20846 EN ISO20884
Manganese content ^d until 2013-12-31 from 2014-01-01	mg/l	-- --	6,0 2,0	EN 16135 EN 16136
Oxidation stability	minutes	360	–	EN ISO 7536
Existent gum content (solvent washed)	mg/100 ml	--	5	EN ISO 6246
Copper strip corrosion (3 h at 50 °C)	rating	class 1		EN ISO 2160
Appearance ^e		clear and bright		Visual inspection
Hydrocarbon type content ^{c, f, i} - olefins - aromatics	% (V/V)	-- --	18,0 35,0	EN 15553 EN ISO 22854
Benzene content ^c	% (V/V)	--	1,00	EN 238 EN 12177 EN ISO 22854
Oxygen content ^{c, k}	% (m/m)	--	3,7	EN 1601 EN 13132 EN ISO 22854
Oxygenates content ^c - methanol ^g - ethanol ^h - iso-propyl alcohol - iso-butyl alcohol - tert-butyl alcohol - ethers (5 or more C atoms) - other oxygenates ⁱ	% (V/V)	-- -- -- -- -- -- --	3,0 10,0 12,0 15,0 15,0 22,0 15,0	EN 1601 EN 13132 EN ISO 22854
NOTE Requirements in bold refer to the European Fuels Directive 98/70/EC [1], including subsequent Amendments [2], [3] and [4]				

Πίνακας 2: Πρότυπα και μέθοδοι προσδιορισμού για ιδιότητες Βενζινών μέχρι 2,7% w/w οξυγονούων

Property	Units	Limits		Test Method ^a (See 2. Normative references)
		Min	Max	
Research octane number, RON		95,0	–	EN ISO 5164 ^b
Motor octane number, MON		85,0	–	EN ISO 5163 ^b
Lead content	mg/l	–	5,0	EN 237
Density (at 15 °C) ^c	kg/m ³	720,0	775,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Sulfur content^c	mg/kg	–	10,0	EN ISO 13032 EN ISO 20846 EN ISO 20884
Manganese content^d until 2013-12-31 from 2014-01-01	mg/l	– –	6,0 2,0	EN 16135 EN 16136
Oxidation stability	minutes	360	–	EN ISO 7536
Existent gum content (solvent washed)	mg/100 ml	–	5	EN ISO 6246
Copper strip corrosion (3 h at 50 °C)	rating	class 1		EN ISO 2160
Appearance ^e		clear and bright		Visual inspection
Hydrocarbon type content^{c,} - olefins - aromatics	% (V/V)	– –	18,0 35,0	EN15553 EN ISO 22854
Benzene content^c	% (V/V)	–	1,00	EN 238 EN 12177 EN ISO 22854
Oxygen content^c	% (m/m)	–	2,7	EN 1601 EN 13132 EN ISO 22854
Oxygenates content^c - methanol^f - ethanol^g	% (V/V)	– –	3,0 5,0	EN 1601 EN 13132 EN ISO 22854
- iso-propyl alcohol^h - iso-butyl alcohol^h - tert-butyl alcohol^h - ethers (5 or more C atoms)^h - other oxygenates^{h,i}		} Volume blending restricted to 2,7 % (m/m) maximum oxygen content		
NOTE Requirements in bold refer to the European Fuels Directive 98/70/EC [1], including subsequent Amendments [2], [3] and [4]				

Μεγάλη έμφαση δίνεται στην αντιμετώπιση της ποικιλομορφίας όσον αφορά το περιβάλλον στο οποίο αναμένεται να προωθηθεί εμπορικά η κάθε βενζίνη. Το πρότυπο διαθέτει πχ, κλάσεις για την πτητικότητα της βενζίνης, για τις ποιές οφείλει κάθε χώρα να επιλέξει για διάφορες χρονικές περιόδους την κατηγοριοποίησή της. Παρακάτω παρουσιάζονται σε δύο πίνακες, οι κλάσεις και τα χαρακτηριστικά τους για το EN228 και ο πίνακας με τις κλάσεις για την Ελλάδα εντός ενός έτους:^[2]

Πίνακας 3: Κλάσεις Βενζίνης σύμφωνα με το EN228

Property	Units	Limits						Test method ^a (See 2. Normative references)
		class A	class B	class C/C1	class D/D1	class E/E1	class F/F1	
Vapour pressure (VP)	kPa, min	45,0	45,0	50,0	60,0	65,0	70,0	EN 13016-1 ^b
	kPa, max	60,0	70,0	80,0	90,0	95,0	100,0	
% evaporated at 70°C, E70	% (V/V), min	22,0	22,0	24,0	24,0	24,0	24,0	EN ISO 3405
	% (V/V), max	50,0	50,0	52,0	52,0	52,0	52,0	
% evaporated at 100°C, E100	% (V/V), min	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	EN ISO 3405
	% (V/V), max	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	
% evaporated at 150°C, E150	% (V/V), min	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	EN ISO 3405
Final Boiling Point FBP	°C, max	210	210	210	210	210	210	EN ISO 3405
Distillation residue	% (V/V), max	2	2	2	2	2	2	EN ISO 3405
Vapour Lock Index (VLI) (10 VP + 7 E70)	index, max	--	--	C	D	E	F	
Vapour Lock Index (VLI) (10 VP + 7 E70)	index, max			C1 1064	D1 1164	E1 1214	F1 1264	
NOTE	Requirements in bold refer to the European Fuels Directive 98/70/EC [1], including subsequent Amendments [2], [3], [4]							

Πίνακας 4 : Κλάσεις Πτητικότητας για την Ελλάδα ανά εποχή

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

ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405

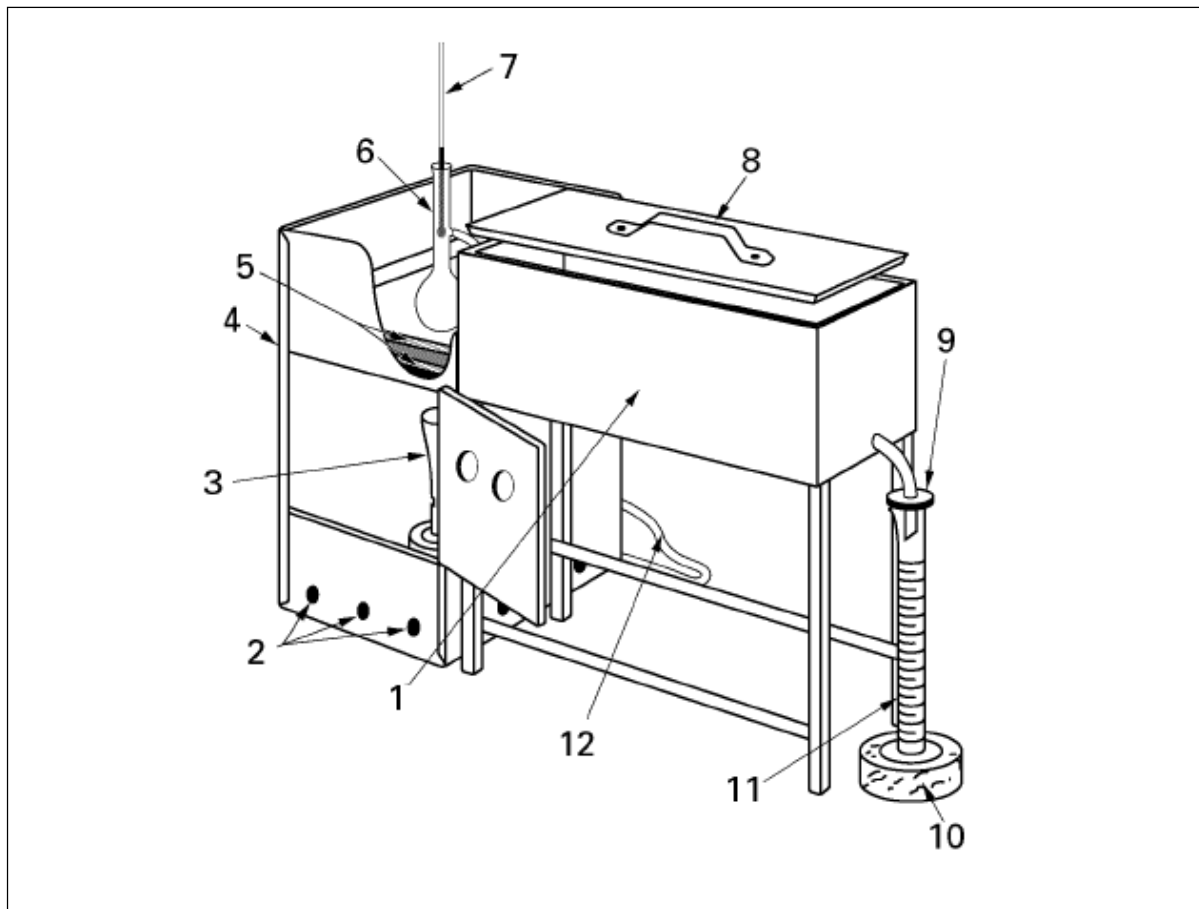
Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των υδρογονανθράκων επηρεάζουν σημαντικά την ασφάλεια και την απόδοση τους, ειδικά σε περιπτώσεις καυσίμων και διαλυτών. Η διακύμανση του βρασμού δίνει σημαντικές πληροφορίες για την σύσταση και την συμπεριφορά κατά την αποθήκευση και την χρήση. Ο ρυθμός εξάτμισης είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας στην εφαρμογή πολλών ουσιών. Ο περιορισμός των χαρακτηριστικών απόσταξης εντός ορίων υπάρχει στα περισσότερα πρότυπα για παράγωγα απόσταξης πετρελαιοειδών με σκοπό τον έλεγχο της απόδοσης του τελικού προϊόντος και την ρύθμιση του σχηματισμού ατμών, οι οποίοι μπορεί να δημιουργήσουν εκρηξιγενή μίγματα ή να εκτεθούν στην ατμόσφαιρα ως ρυπαντές (Πτητικές Οργανικές Ουσίες, Volatile Organic Compounds, VOCs). Σύμφωνα με το πρότυπο EN228 η μελέτη των χαρακτηριστικών απόσταξης για υδρογονάνθρακες θα πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405, με την οποία έγιναν μετρήσεις και στα 51 δείγματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Το ευρωπαϊκό πρότυπο προβλέπει μία εργαστηριακή μέθοδο, η οποία μπορεί να εκτελείται είτε από αυτοματοποιημένο εργαστηριακό εξοπλισμό είτε από χειροκίνητο εργαστηριακό εξοπλισμό, που απαιτεί την συνεχή καταγραφή και ανάλυση από προσωπικό (manual method). Η μέθοδος προσδιορίζει τα χαρακτηριστικά απόσταξης για δείγματα με σημείο αρχικού βρασμού (Initial Boiling Point, IBP) άνω των 0°C και τελικό σημείο βρασμού (Final Boiling Point, FBP) κάτω των 400°C. Πέρα από το IBP και το FBP γίνεται αναφορά και στην ανάκτηση επί τοις εκατό (το ποσοστό του αρχικού δείγματος το οποίο ανακτάται μετά το πείραμα) και τις απώλειες επί τοις εκατό (το ποσοστό του αρχικού δείγματος που χάθηκε κατά την πειραματική διαδικασία).

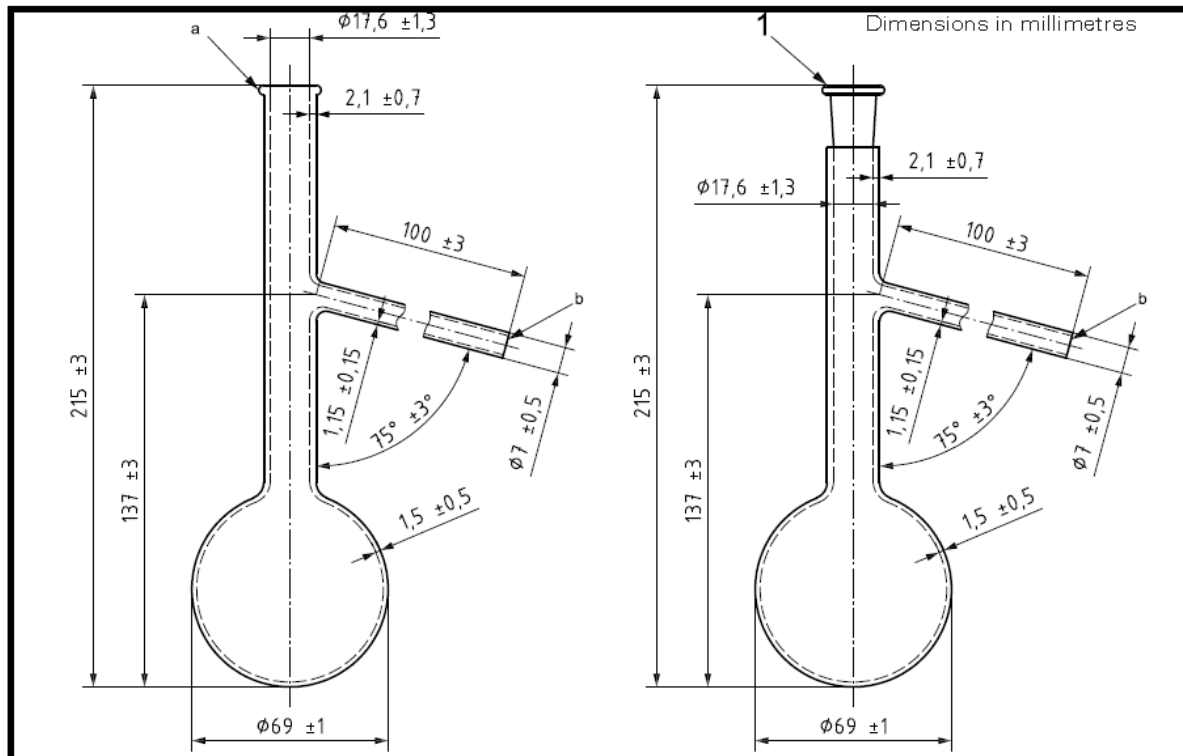
Εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός για μία τυπική χειροκίνητη συσκευή απόσταξης παρουσιάζεται παρακάτω (σχήμα 1) και αποτελείται από ένα ψυχρό λουτρό, μία αντίσταση θέρμανσης καλυμμένη από μία προστατευτική μεταλλική επιφάνεια, μία φλάσκα βρασμού (κλασματήρας), ένα θερμόμετρο, μία σωλήνα που οδηγεί τους ατμούς μέσα από το λουτρό σε έναν σφραγισμένο ογκομετρικό κύλινδρο (τουλάχιστον 100ml και με ενδείξεις ανά τουλάχιστον 5ml). Η μέθοδος καθορίζει τις διαστάσεις του κλασματήρα σύμφωνα με το σχήμα

2 παρακάτω. Στην περίπτωση αυτοματοποιημένης συσκευής, υπάρχει και σύστημα αυτόματης καταγραφής της θερμοκρασίας και της ανάκτησης.



Σχήμα 1: Τυπική Διάταξη απόσταξης κατά ENISO 3405



Σχήμα 2: Διαστάσεις Κλασματήρα για απόσταξης σύμφωνα με το ENISO3405

Προετοιμασία Δείγματος

Η μέθοδος χωρίζει τα είδη δειγμάτων σε τέσσερις κατηγορίες σύμφωνα με τον πίνακα 5. Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν δείγματα βενζινών που ανήκουν στην κατηγορία 1. Για την συγκεκριμένη κατηγορία, σημαντική είναι η θερμοκρασία του δείγματος και των δοχείων που το περιέχουν, κατά την μεταφορά από δοχείο σε κύλινδρο και τέλος στον κλασματήρα. Το δοχείο του δείγματος τοποθετείται σε κρύο λουτρό ή ψυγείο για να κρατηθεί η θερμοκρασία κάτω από τα όρια του πίνακα (μικρότερη από τους 10°C). Όταν η αποθήκευση του δείγματος, δεν είναι δυνατόν να γίνει στους 10°C ή χαμηλότερη θερμοκρασία, τότε το ίδιο το δοχείο πρέπει να βρίσκεται σε αυτή τη θερμοκρασία πριν ανοιχτεί για θερμοκρασίες περιβάλλοντος μέχρι 20°C. Η μεταφορά του προς ανάλυση δείγματος πρέπει να γίνει σε ογκομετρικό κύλινδρο, σύμφωνα με τις προδιαγραφές, ο οποίος θα βρίσκεται σε θερμοκρασία κοντινή με αυτή του δείγματος. Αφού μετρηθούν ακριβώς 100ml δείγματος, αυτό θα πρέπει να μεταφερθεί άμεσα στον κλασματήρα, χωρίς να βρεθεί καμία ποσότητα στην πλάγια σωλήνα εξόδου ατμών. Κατά τη διαδικασία της μεταφοράς, τυχόν απώλειες εξάτμισης θα συμπεριληφθούν στο τέλος στις συνολικές απώλειες. Σε περίπτωση που υπάρχουν οπτικά διακριτά αιωρήματα υγρασίας στο δείγμα, ή σε περίπτωση που υπάρχει υποψία ότι αυτό

περιέχει ίχνη νερού το δείγμα δεν είναι κατάλληλο για μελέτη. Αν δεν είναι δυνατό να βρεθεί καθαρό δείγμα, τότε με προσθήκη κατάλληλης αφυγραντικής ουσίας (πχ άνυδρο θειούχο νάτριο) και ανακίνηση μέχρι να εξαφανιστούν τα σημάδια υγρασίας, το δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτη, αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι το δείγμα υπέστη διαδικασία αφύγρανσης.

Πίνακας 5: Ομάδες κατηγοριοποίησης πετρελαιοειδών για απόσταξη κατά το ENISO 3405

Group number	1	2	3	4
Typical sample type	Gasoline	Gasoline	Wide-cut aviation fuel	Kerosene/gas oil
Reid vapour pressure, kPa	≥ 65,5	< 65,5	< 65,5	< 65,5
Distillation				
Initial boiling point (IBP), °C	—	—	≤ 100	> 100
Final boiling point (FBP), °C	≤ 250	≤ 250	> 250	> 250
Temperature of sample bottle, °C	< 10	—	—	—
Temperature of sample at sampling, °C	≤ 10	≤ 10	Ambient ^a	Ambient ^a
Temperature of stored sample, °C	< 10 ^b	< 10 ^b	Ambient	Ambient
If sample is wet	Resample or dry	Resample or dry	Dry	Dry
See subclause:	6.3.2	6.3.2	6.3.3	6.3.3
^a Samples shall always be at 9 °C to 21 °C above their pour point if not fluid at ambient temperature. ^b When no facilities are available for storage below 10 °C, the sample may be stored at below 20 °C provided the container is tightly sealed. See 6.2.2.				

Πειραματική Διαδικασία

Ο εξοπλισμός πρέπει να ελεγχθεί πριν την εκτέλεση του πειράματος με μεγάλη σημασία στην στεγανοποίηση του σωλήνα από τον οποίο θα περάσουν οι ατμοί του δείγματος και την βεβαίωση ότι το κρύο λουτρό είναι σε θέση να κρατήσει την θερμοκρασία του καθ όλη τη διάρκεια της εκτέλεσης (χαμηλές για τις ομάδες 1, 2, 3 με χρήση πάγου και με απλό κρύο νερό για την ομάδα 4). Η εκτέλεση της μεθόδου ξεκινά με τον προσδιορισμό του δείγματος και την κατηγοριοποίησή του ανάμεσα σε τέσσερις ομάδες, σύμφωνα με τα προβλεπόμενα χαρακτηριστικά απόσταξης για αυτό. Ανά ομάδα ορίζονται διαφορετικές συσκευές μέτρησης και θερμοκρασίες/παράμετροι λειτουργίας. Το δείγμα ογκομετρείται στα 100ml, μεταφέρεται στον κλασματήρα και πραγματοποιείται απόσταξη σύμφωνη με την ομάδα στην οποία ανήκει (σε περίπτωση που αναμένεται απότομος βρασμός προστίθενται πυρήνες βρασμού). Καθ' όλη τη διάρκεια της απόσταξης λαμβάνονται συστηματικά μετρήσεις θερμοκρασίας και ανάκτησης. Ο όγκος του υπολείμματος στον κλασματήρα βρασμού μετριέται στο τέλος της διαδικασίας και καταγράφεται/υπολογίζεται οι συνολικές απώλειες του πειράματος. Αφού οι μετρήσεις θερμοκρασίας διορθωθούν σύμφωνα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τα δεδομένα είναι έτοιμα για επεξεργασία.^[4]

ASTM INTERNATIONAL D86

Σύμφωνη μέθοδος της EN ISO 3405 είναι η μέθοδος ASTM D86. Όσον αφορά στο υπόλειμμα της απόσταξης, και η μέθοδος EN ISO 3405 αλλά και η ASTM D86 δεν δίνουν πληροφορίες σχετικά με τα όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας. Στη σημείωση 22 της ASTM D86 αναφέρεται ότι το υπόλειμμα απόσταξης για τις βενζίνες είναι τυπικά από 0.9 - 1.2% V/V. Η EN ISO3405 είναι πολύ πιο πρόσφατη από την ASTM D86 και αποτελεί το ευρωπαϊκό ανάλογο του προτύπου. Η ASTM D86 αποτελεί μία κλασική μέθοδο απόσταξης (την πρώτη που αναπτύχθηκε) με τεράστιο όγκο διαθέσιμων στοιχείων και δεδομένων, κάτι που της δίνει μεγαλύτερη αξιοπιστία σε σχέση με νεότερες μεθόδους.^[5]

ASTM D7344

Η συγκεκριμένη μέθοδος προσδιορίζει τα χαρακτηριστικά πετρελαιοειδών με την χρήση μίας μικρής κλίμακας απόσταξης. Πρόκειται για αυτοματοποιημένη μέθοδο η οποία μπορεί να κάνει υπολογισμούς ακριβείας μέχρι ενός δεκαδικού ψηφίου. Το εύρος λειτουργίας της κυμαίνεται από 20°C έως 400°C και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κάθε ελαφρύ ή μέσο παράγωγο πετρελαίου το οποίο να περιέχει έως 10% αιθανόλη και σε δείγματα που περιέχουν έως 20% βιοντήζελ. Όπως και η D86 η συγκεκριμένη μέθοδος (minidistillation) δεν προορίζεται για ανάλυση βαρέων υδρογονανθράκων με υψηλό υπόλειμμα, αλλά μόνο για προϊόντα απόσταξης. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η δυνατότητα να παρέχει άμεσα αποτελέσματα χρησιμοποιώντας μικρή ποσότητα δείγματος και το γεγονός ότι η συσκευή χάρη στο μικρό μέγεθος και βάρος της μπορεί να χρησιμοποιηθεί και εκτός εργαστηρίου.

Η μέθοδος διαχωρίζει τα δείγματα στις τέσσερις κατηγορίες του πίνακα 5 και ο χρήστης επιλέγει την ομάδα πριν αρχίσει το πείραμα. Απαιτούνται συνολικά 5,5-6mL για την ανάλυση (για την διεξαγωγή του πειράματος είναι απαραίτητα 50ml), ποσότητα που διαφοροποιείται ανάλογα την ομάδα του δείγματος. Στο τέλος παρέχει πληροφορίες για την θερμοκρασία ανά ποσοστό % της ανάκτησης καθώς και απώλειες, υπόλειμμα, χρόνο έως το FBP, ποσοστό εξάτμισης σε θερμοκρασία 70, 100, 150 & 200 και τον δείκτη οδηγησιμότητας του καυσίμου. Στα θέματα δειγματοληψίας ακολουθεί κανόνες αντίστοιχους του προτύπου EN ISO 3405 και ASTM D86, με κύρια διαφορά ότι δεν δίνεται η δυνατότητα για δείγματα, που βρίσκονται σε αέρια κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. Το δείγμα πρέπει να παραμείνει σε χαμηλή θερμοκρασία καθ' όλο το χρονικό διάστημα μέχρι την πρόσληψή του από το όργανο μέτρησης.

Πειραματική Διαδικασία

Αφού επιλεγούν οι κατάλληλες παράμετροι για την μέθοδο, γίνεται ζύγιση ενός μικρού δοχείου μιας χρήσης (που περιέχει έναν πυρήνα βρασμού) το οποίο τοποθετείται στο χώρο θέρμανσης του οργάνου και σφραγίζεται αυτόματα. Στη συνέχεια ο σωλήνας εισροής βυθίζεται εντός ενός δοχείου, το οποίο περιέχει ποσότητα δείγματος (20mL για όλες τις ομάδες). Το δείγμα περνάει στο μικρό δοχείο εντός της συσκευής και η αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται αυτόματα μέχρι το τέλος της απόσταξης. Αφού το δοχείο κρυώσει επαναζυγίζεται και γίνεται υπολογισμός των αποτελεσμάτων.^[12]

Ταχεία Μέθοδος Για τον Υπολογισμό του Υπολείμματος

Η συγκεκριμένη μέθοδος για τον υπολογισμό του υπολείμματος της βενζίνης βασίστηκε στον εξοπλισμό της μεθόδου EN ISO 4262 (ASTM D524), που αφορά τον υπολογισμό ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom, με προσαρμογή της θερμοκρασίας κοντά, αλλά υψηλότερα από το όριο του τελικού σημείου βρασμού που ορίζει για τις βενζίνες το πρότυπο EN228.

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκε θερμοστατούμενο μπλοκ της εταιρίας Stanhope-Seta, διακριβωμένο με 4 υποδοχείς. Πρόκειται για συσκευή προσδιορισμού ανθρακούχου υπολείμματος κατά Ramsbottom (ASTM D524). Για τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν υάλινα πυράντοχα δοχεία της μεθόδου, τα οποία τοποθετήθηκαν εντός του θερμοστατούμενο μπλοκ. Η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι σε μικρό χρόνο και για πολύ μικρή ποσότητα δείγματος μπορεί να υπολογίσει το υπόλειμμα κατά βάρος για τέσσερα δείγματα τα οποία μελετώνται ταυτοχρόνως.

Σύντομη Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Το δείγμα αρχικά ψύχεται. Ύστερα συγκεκριμένη ποσότητα μεταφέρεται με σύριγγα στο προζυγισμένο φιαλίδιο. Αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μικρό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια τοποθετείται εντός του μπλοκ για καθορισμένο χρόνο και σε θερμοκρασία κοντά στο όριο που θέτει το EN 228 για το FBP. Τέλος, το δείγμα τοποθετείται σε ξηραντήρα, ώστε να μην απορροφήσουν υγρασία κατά την ψύξη τους, κάτι που θα αλλοίωνε τα αποτελέσματα του πειράματος. Αφού το δείγμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου το φιαλίδιο ζυγίζεται και καταγράφεται το υπόλειμμα ως η διαφορά από το αρχικό βάρος του φιαλιδίου.^[13,14]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονται από πρατήρια υγρών καυσίμων τεσσάρων διαφορετικών εταιριών εμπορίας πετρελαιοειδών. Το χρονικό διάστημα που έγινε η δειγματοληψία τους καλύπτει τους μήνες: Μάρτιο, Απρίλιο και το πρώτο δεκαήμερο του Μαΐου. Γεωγραφικά, προέρχονται από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας που καλύπτουν την βόρεια και νότια ηπειρωτική χώρα και νησιά. Είναι απλές αμόλυβδες βενζίνες (Unleaded, 95 RON) και αμόλυβδες υψηλού αριθμού οκτανίου (Super Unleaded, 100 RON). Σύμφωνα με το ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ EN228 τα δείγματα ανήκουν στις κλάσεις C και C1 οι οποίες έχουν τα ίδια όρια για τα στοιχεία αποστάξεως βενζινών. Αναλύσεις για τα δεδομένα των δειγμάτων παρατίθενται στον πίνακα 1.1 του παραρτήματος.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ENISO 3405

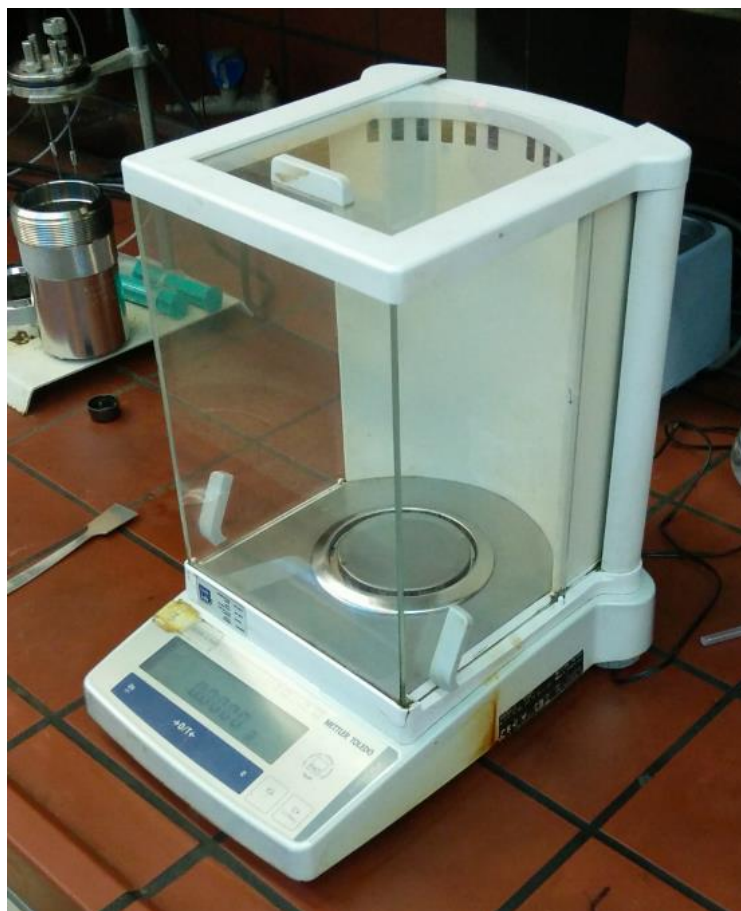
Συσκευή

Για τις αναλύσεις των δειγμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405 χρησιμοποιήθηκε χειροκίνητη συσκευή. Η συσκευή είναι μοντέλο 7111 της εταιρίας Ing. C. Bullio SRL. Οι κύριες τεχνικές πληροφορίες και δυνατότητες της συγκεκριμένης μονάδας δίνονται παρακάτω:

Πίνακας 6: Προδιαγραφές Κατασκευαστή ASTM D86

ΚΩΔΙΚΟΣ	7111
ΕΥΡΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	Από κατάσταση ηρεμίας έως 420°C ± 0.1°C
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ	Ανοξείδωτος Χάλυβας
ΤΡΟΦΟΔΟΤΙΚΟ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	220V – 50Hz – 1000W
ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ	390x500x560mm
ΒΑΡΟΣ	14kg

Οι οδηγίες του κατασκευαστή για την λειτουργία της συσκευής είναι να βρίσκεται σε σταθερή οριζόντια επιφάνεια, να βρίσκεται, αν δίνεται η δυνατότητα, σε απαγωγό, να μην υποστεί μετατροπές (για να μπορεί να πληροί τις προδιαγραφές των προτύπων) και να υπάρχει πυροσβεστήρας καθ όλη τη διάρκεια της χρήσης της. Όλα τα παραπάνω πληρούνταν κατά την εκτέλεση των παρακάτω πειραμάτων.



Εικόνα 1: Διακριβωμένο ζυγός μοντέλο METTLER TOLEDO

Πειραματική Διαδικασία

Με την συγκεκριμένη μέθοδο αναλύθηκαν δείγματα βενζίνης της ελληνικής αγοράς τα οποία θα έπρεπε να πληρούν τις προδιαγραφές του προτύπου EN228. Τα δείγματα, πριν την απόσταξη τοποθετούνταν σε κατάψυξη (-18°C) για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 10 λεπτών. Σκοπός ήταν να βρίσκεται το δείγμα σε θερμοκρασία μικρότερη των 10°C κατά την ογκομέτρηση και την μεταφορά του στον κλασματήρα, για να είναι σύμφωνο με το πρότυπο ENISO 3405. Επόμενο βήμα στη διαδικασία ήταν η μέτρηση του βάρους του κλασματήρα (συμπεριλαμβανομένων πυρήνων βρασμού) σε διακριβωμένο ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (μοντέλο METTLER TOLEDO μεγίστης δυναμικότητας 220 g με διακριτική ικανότητα 0,0001 g). Μετά την ψύξη του, το δείγμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να φτάσει τους 4°C βαθμούς και άμεσα ογκομετρείται σε ογκομετρικό κύλινδρο 100 ml με ενδείξεις ανά 1 ml και ακρίβεια ± 1 ml στους 20°C . Στην συνέχεια, γίνεται άμεσα μεταφορά στον κλασματήρα (όσο το δυνατό ταχύτερα και πληρέστερα) και ζυγίζεται το σύνολο (κλασματήρας+πυρήνες βρασμού+βενζίνη). Μεταφέρονται στη συσκευή D86 και σφραγίζονται

με πώμα σιλικόνης από το οποίο περνάει θερμομέτρο ASTM7C-86/IP 5C εύρους -2°C - 300°C και ακρίβειας $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Στο ψυχρό λουτρό της συσκευής προστίθεται νερό και πάγος αποθηκευμένος σε πλαστικά μπουκάλια PET. Στην έξοδο του σωλήνα απόσταξης τοποθετείται ο ογκομετρικός κύλινδρος που χρησιμοποιήθηκε κατά την ογκομέτρηση της βενζίνης (χωρίς να καθαριστεί, για να μην υπάρξουν επιπλέον απώλειες από την ανάκτηση). Ο κύλινδρος τοποθετείται σε διάφανο δοχείο το οποίο περιέχει πάγο σε νερό για να μένει το απόσταγμα σε θερμοκρασία κοντά στους 0°C (με σκοπό και πάλι τον περιορισμό των απωλειών).

Αφού γίνει ένας τελικός έλεγχος για στεγανοποίηση ενεργοποιείται η αντίσταση της συσκευής στην αρχικά κατάλληλη ένταση, η οποία αυξάνεται σταδιακά με την επί τοις εκατό ανάκτηση μέχρι το επιθυμητό επίπεδο θέρμανσης. Η διαδικασία παρακολούθησης και καταγραφής των αποτελεσμάτων ξεκινά με την εμφάνιση της πρώτης σταγόνας στην έκφυση της αποστακτικής στήλης (συνήθως 7-8 λεπτά από την ενεργοποίηση της αντίστασης). Από την παρατήρηση της πρώτης σταγόνας λαμβάνονται θερμοκρασίες για κάθε 5ml που ανακτώνται στον κύλινδρο, μέχρι τα 95ml. Μετά από αυτό το σημείο παρακολουθείται η θερμοκρασία μέχρι το ανώτατο σημείο, το οποίο συνοδεύεται από εξάτμιση του δείγματος στον κλασματήρα. Όταν παρατηρηθεί πτώση της θερμοκρασίας καταγράφεται το ανώτερο σημείο (FBP) και ο χρόνος διάρκειας του πειράματος.

Ο κλασματήρας αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζεται ώστε να βρεθεί το καθαρό βάρος του υπολείμματος. Ύστερα το υπόλειμμα εκπλένεται με 5 ml τουολίου και ογκομετρύται το διάλυμα (υπολείμματος και τουολίου). Η διαφορά από τα αρχικά 5ml καταγράφεται ως ο όγκος του υπολείμματος. Τέλος εκπλένονται τα υάλινα δοχεία και η συσκευή καθαρίζεται με κομμάτι υφάσματος το οποίο περνάει με χρήση ενός σύρματος μέσα από τις σωληνώσεις.^[2,4,5]

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της μεθόδου για 50 δείγματα της ελληνικής αγοράς. Στα αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται οι θερμοκρασίες για κάθε 5 ml ανάκτησης (ή 5% ανάκτηση αφού μετρίεται επί των αρχικών 100 ml) οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό καμπυλών απόσταξης. Επίσης παρουσιάζονται: η ανάκτηση για κάθε δείγμα κατ' όγκο %, το υπόλειμμα κατ' όγκο %, υπόλειμμα κατά μάζα % και «εκτίμηση πυκνότητας» υπολείμματος:

A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔΕΙΓΜΑ	111962	V0203707	V0203728	V0203750	111967	112036	V0203729	112201	112199	112215	111824	111878	111936
IBP:	31	32	34	35	30	30	33	33	33	31	29	30	31
T05:	43	41	44	44	40	40	44	41	42	40	39	40	42
T10:	48	47	48	50	47	47	49	47	48	45	45	45	48
T15:	53	52	53	55	52	52	54	52	51	48	48	50	53
T20:	57	56	58	59	56	57	59	57	53	51	52	53	58
T25:	62	61	62	65	61	62	63	61	58	54	56	56	63
T30:	68	66	67	70	67	67	68	67	62	59	60	62	69
T35:	73	71	72	76	73	74	75	72	66	63	66	67	75
T40:	78	77	78	83	78	80	81	80	71	67	70	72	81
T45:	89	83	84	90	84	87	87	87	77	72	77	79	89
T50:	91	91	91	97	92	92	96	95	84	79	82	85	97
T55:	100	98	99	103	99	100	103	102	90	86	90	91	104
T60:	108	107	107	109	106	107	109	108	98	94	98	101	110
T65:	118	115	116	114	116	114	114	115	108	104	106	108	115
T70:	126	123	123	120	123	120	120	123	112	112	115	112	121
T75:	131	132	130	126	131	128	128	130	126	121	125	127	127
T80:	139	140	138	134	138	135	136	138	135	129	134	131	135
T85:	146	147	142	143	146	143	145	147	144	138	143	144	144
T90:	157	156	155	151	156	152	159	157	154	147	154	156	153
T95:	172	174	168	169	169	172	171	175	168	167	165	171	169
FBP:	181	181	184	180	178	177	183	181	181	178	181	184	181
Ανάκτηση % v/v	96	96	97	97	97	97	96.5	97	97	96	96	97	97
Υπόλειμμα % w/w	1.4694%	1.6305%	1.4343%	1.4890%	1.4608%	1.3320%	1.4426%	1.4357%	1.3704%	1.4573%	1.3817%	1.4282%	1.4328%
Υπόλειμμα % v/v	1	1	1	1,1	1	1	1	1	0.95	1	1	1	1
"Εκτίμηση Πυκνό- τητας"													
Υπολείμματος	1.09	1.20	1.07	1.01	1.08	0.99	1.08	1.07	1.06	1.04	1.02	1.05	1.08

A/A	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
ΔΕΙΓΜΑ	111860	112708	112983	113818	112580	113998	112763	112792	112977	112765	112822	113866	112912
IBP:	32	38	34	33	37	38	34	36	38	36	37	35	38
T05:	40	48	44	37	46	47	44	47	45	45	48	43	47
T10:	45	53	48	41	51	52	48	54	50	51	52	48	52
T15:	49	57	52	47	56	57	52	57	54	56	57	52	59
T20:	53	61	57	52	60	61	55	61	57	63	62	56	63
T25:	57	65	60	55	66	65	58	65	61	67	66	61	68
T30:	62	70	64	59	71	70	62	70	63	72	70	65	74
T35:	67	74	68	63	76	75	65	75	67	78	75	69	80
T40:	72	81	73	67	81	81	69	79	73	83	80	74	85
T45:	78	87	79	71	87	87	78	86	79	87	86	80	92
T50:	84	92	84	77	95	95	80	92	85	92	91	85	98
T55:	90	101	94	83	102	102	86	100	97	98	100	93	103
T60:	98	109	102	90	110	110	95	108	100	103	108	101	110
T65:	107	118	112	100	117	119	103	116	108	109	117	109	114
T70:	116	125	122	110	124	127	114	125	118	114	125	119	121
T75:	125	134	130	120	132	135	124	133	127	120	134	128	126
T80:	136	142	140	128	141	145	133	141	138	128	142	136	134
T85:	145	149	148	137	150	149	144	144	145	138	150	145	143
T90:	157	159	155	147	160	167	155	158	158	151	161	155	153
T95:	167	170	178	163	179	175	175	170	172	177	173	167	165
FBP:	183	185	188	174	193	183	191	199	191	184	183	172	179

Ανάκτηση % v/v	98	98	97	97	97	95	97	97	98	96	97	97	97
Υπόλειμμα % w/w	1.4855%	1.4664%	1.3042%	1.2741%	0.9193%	1.5082%	1.6570%	1.2741%	1.3042%	1.8335%	1.5316%	1.4782%	1.3768%
Υπόλειμμα % v/v	1	1.1	1	1	1.1	1.1	1	1	0.9	1.1	1.1	1	1
"Εκτίμηση Πυκνό- τητας"													
Υπολείμματος	1.09	1.00	1.03	1.10	0.94	1.03	1.20	0.95	1.07	1.21	1.03	1.08	1.03

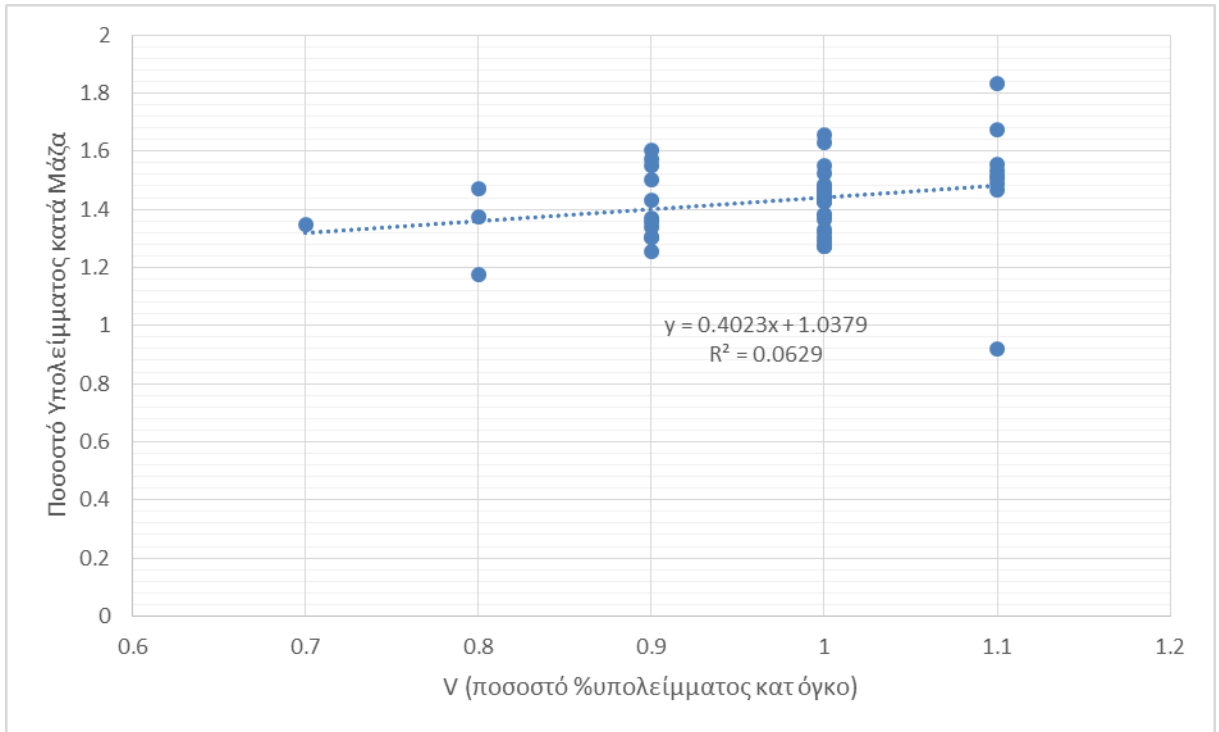
A/A	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
ΔΕΙΓΜΑ	113186	112486	113842	113887	113803	114015	113776	113541	113536	113547	113764	114009	113992
IBP:	34	34	33	35	34	36	35	33	33	33	33	34	34
T05:	45	41	46	42	41	47	48	43	43	43	47	44	45
T10:	50	45	51	46	45	50	53	47	49	47	53	48	50
T15:	55	49	56	49	49	55	58	51	53	52	57	52	55
T20:	61	50	61	53	52	59	61	55	57	57	61	56	59
T25:	66	56	64	56	55	63	66	59	60	60	65	60	63
T30:	71	60	68	60	59	67	70	64	64	65	70	64	67
T35:	76	64	73	63	63	72	75	69	69	70	74	68	72
T40:	84	68	78	68	67	77	80	74	75	75	79	73	77
T45:	90	73	85	73	72	83	87	79	80	80	85	78	84
T50:	97	79	90	78	78	89	94	87	88	87	93	85	91
T55:	103	85	98	84	84	97	102	94	95	94	100	92	98
T60:	109	93	106	93	92	106	109	103	103	101	108	100	106
T65:	115	102	115	101	100	115	118	113	112	111	116	109	116
T70:	120	110	124	111	111	124	126	123	121	120	125	119	125
T75:	128	119	131	120	120	133	134	130	130	130	133	128	134
T80:	138	127	139	130	130	140	143	139	139	138	140	137	141
T85:	147	137	147	139	138	148	147	146	146	146	149	147	150
T90:	155	148	157	150	148	159	161	156	157	157	159	157	160
T95:	165	165	169	167	164	173	177	174	174	171	171	168	174
FBP:	184	176	183	179	174	183	184	180	193	183	182	181	183

Ανάκτηση % v/v	96	97	98	96	97	97	97	96	97	96	97	97	96
Υπόλειμμα % w/w	1.4526%	1.6052%	1.3749%	1.5014%	1.6725%	1.5251%	1.4284%	1.5559%	1.3577%	1.4712%	1.4313%	1.3225%	1.5733%
Υπόλειμμα % v/v	1	0.9	0.8	0.9	1.1	1	1	1.1	0.9	0.8	0.9	1	0.9
"Εκτίμηση Πυκνό- τητας"													
Υπολείμματος	1.09	1.27	1.28	1.19	1.09	1.13	1.05	1.04	1.12	1.36	1.19	0.98	1.30

A/A	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
ΔΕΙΓΜΑ	112441	113793	112492	113770	112570	124192	112545	112530	112515	112600
IBP:	31	34	33	34	33	34	35	36	36	35
T05:	43	40	41	47	44	45	44	44	43	43
T10:	48	45	46	51	48	53	48	48	48	50
T15:	52	48	49	57	52	59	51	52	53	55
T20:	56	52	53	61	56	64	56	57	58	60
T25:	60	55	57	65	63	70	60	61	62	64
T30:	65	59	61	69	68	75	64	65	67	70
T35:	69	63	65	75	72	82	69	69	72	75
T40:	73	67	69	80	78	88	74	75	77	80
T45:	79	72	74	86	85	95	80	81	83	86
T50:	86	78	79	92	91	104	86	88	90	94
T55:	93	85	86	99	96	111	94	97	97	102
T60:	103	94	94	108	101	119	103	104	105	109
T65:	111	102	102	115	112	125	113	115	114	117
T70:	121	113	111	124	120	132	122	123	121	124
T75:	130	120	120	133	128	138	129	131	128	131
T80:	138	129	128	141	136	144	137	139	137	140
T85:	145	139	136	149	144	147	143	147	145	148
T90:	156	148	145	157	150	161	152	155	154	155
T95:	170	165	163	172	168	172	170	172	169	177
FBP:	181	172	180	184	178	181	180	181	184	189
Ανάκτηση % v/v	96	96	96	97	97	97	96	96	97	96
Υπόλειμμα % w/w	1.3375%	1.5500%	1.3488%	1.2539%	1.3042%	1.4257%	1.2898%	1.5133%	1.1771%	1.3635%
Υπόλειμμα % v/v	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9	1	1	1.1	0.8	1
"Εκτίμηση Πυκνό- τητας"										
Υπολείμματος	1.10	1.23	1.39	1.03	1.07	1.08	0.95	1.02	1.08	1.00

Τα αποτελέσματα της μεθόδου είναι εντός των ορίων που ορίζει το EN228 για τις κατηγορίες C, C1 στην οποία ανήκουν τα δείγματα που αναλύθηκαν. Παρατηρείται ότι οι καμπύλες απόσταξης, που παρατίθενται στα «Γενικά Συμπεράσματα», παρουσιάζουν μορφή τυπικής καμπύλης απόσταξης βενζίνης. Επίσης, η τελική ανάκτηση κατ' όγκο σε κάθε δείγμα είναι μεγαλύτερη του 95%, ποσοστό που δείχνει ότι η διαδικασία της απόσταξης ολοκληρώθηκε με επιτρεπτές απώλειες.^[2]

Επίσης παρατηρείται ότι η «εκτίμηση πυκνότητας» είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από το αναμενόμενο. Η πυκνότητα του υπολείμματος πρέπει να είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερη της μονάδας. Παρατηρείται ότι στα αποτελέσματα των μετρήσεων η πυκνότητα είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερη της μονάδας και στις περιπτώσεις όπου είναι χαμηλότερη, είναι πολύ κοντά σε αυτή. Επίσης, στο διάγραμμα που ακολουθεί, η σύγκριση του ποσοστού % υπολείμματος κατά μάζα και κατ' όγκο παρουσιάζει μεγαλύτερη διασπορά στις μετρήσεις μάζας. Επίσης, ενδεικτικό είναι το ότι το μέγιστο αποτέλεσμα για το ποσοστό όγκου είναι το 1.1% ενώ στις μετρήσεις μάζας η μέγιστη τιμή είναι το 1.8%. Η πυκνότητα υπολογίζεται από τα πρωτογενή δεδομένα της μάζας και του όγκου του υπολείμματος στον κλασματήρα στο τέλος της απόσταξης. Η μέτρηση της μάζας γίνεται με διακριβωμένο ζυγό και επομένως με ακρίβεια. Η μέτρηση του όγκου είναι πολύ ευαίσθητη σε αλλαγές θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, ενώ επίσης, κατά την μετάγγιση του υπολείμματος και του διαλύτη από τον κλασματήρα στον ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml, ένα τμήμα παραμένει στα τοιχώματα. Σε μετρήσεις που αφορούν όγκο κοντά στο 1ml αυτές οι μικρές απώλειες μπορούν να δημιουργήσουν μεγάλες αποκλίσεις.



Διάγραμμα 4: Συσχέτιση ποσοστού υπολείμματος κατά μάζα & κατ' όγκο

ASTMD7344

Συσκευή

Η συσκευή είναι μοντέλο Minids ADXexpert της εταιρίας Grabner Instruments (Ameteck Inc). Οι κύριες τεχνικές πληροφορίες και δυνατότητες της συγκεκριμένης μονάδας δίνονται παρακάτω:

Πίνακας 7: Προδιαγραφές Κατασκευαστή D7344

ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	20ml
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗ	6ml
ΕΥΡΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	Από κατάσταση ηρεμίας έως 400°C± 0.1°C
ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΕΛΑΦΡΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	15'
ΤΡΟΦΟΔΟΤΙΚΟ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	100/110/230V – 50/60Hz – 200W
ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ	253x368x277mm
ΒΑΡΟΣ	15kg

Η συσκευή καλύπτει τις τέσσερις κατηγορίες του EN ISO 3405 για πτητικότητα πετρελαιοειδών, καθώς και μία ακόμα (Group 0) για καθαρισμό από ακετόνη (που είναι απαραίτητος ανά 20 αναλύσεις, ή 12 αναλύσεις αν γίνονται εργασίες με δείγματα της κατηγορίας 4). Η λειτουργία και ο υπολογισμός των αποτελεσμάτων γίνεται αυτοματοποιημένα και ο χρήστης μπορεί να τα παραλάβει είτε απ ευθείας από τη συσκευή με χρήση της θύρας USB που διαθέτει, ή από υπολογιστή με χρήση λογισμικού της επιλογής του χρήστη.

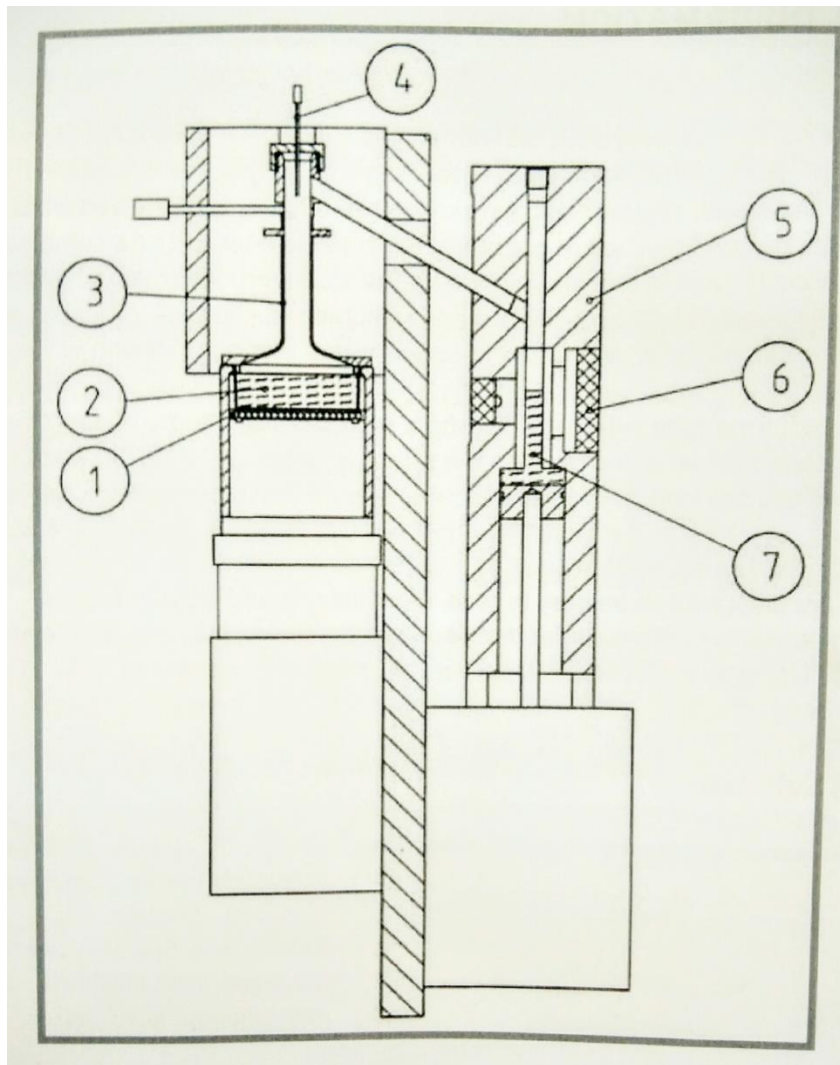


Εικόνα 2: Minids ADXexpert της εταιρίας Grabner Instruments

Πειραματική Διαδικασία

Κατά την εκκίνηση ονοματίζεται το προς εξέταση δείγμα και επιλέγεται η κατηγορία του (group 1, 2, 3 ή 4). Η μέθοδος διαθέτει χάλκινους υποδοχείς δείγματος [2] και πυρήνες βρασμού μίας χρήσης τα οποία τοποθετούνται στο ζυγό ο οποίος είναι ενσωματωμένος στη συσκευή. Ο υποδοχέας τοποθετείται εντός του οργάνου και αφού σφραγιστεί με ανοξειδωτή αποστακτική στήλη [3] θερμαίνεται με ηλεκτρικό θερμαντήρα [1]. Η θερμοκρασία των ατμών μετρείται στην κορυφή της αποστακτικής στήλης με θερμοστοιχείο [4]. Οι ατμοί, ύστερα, συμπυκνώνονται σε συμπυκνωτήρα [5] που ελέγχεται από θερμοηλεκτρικό στοιχείο. Ο όγκος του συμπυκνώματος παρακολουθείται με χρήση ενός συνδυασμού ενός στατικού οπτικού ανιχνευτή μηνίσκου [6] και ενός δέκτη κελιού [7]. Αφού η θερμοκρασία φτάσει το FBP ο υποδοχέας δείγματος αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παραλαμβάνεται για ζύγιση. Το υπόλειμμα υπολογίζεται από την διαφορά βάρους πριν και μετά την απόσταξη.

Στο τέλος απορρίπτεται ο υποδοχέας δείγματος και τα αποτελέσματα λαμβάνονται μέσω θύρας USB. Η συσκευή καθαρίζεται στο εσωτερικό, στο σημείο όπου περνάνε οι ατμοί.^[5,15]



Σχήμα 3: Απεικόνιση της MinidisADExpert [αρίθμηση σύμφωνα με το πειραματικό μέρος]

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Παρακάτω παρατίθενται τα πρωτογενή αποτελέσματα της μεθόδου σε θερμοκρασίες ανά 5% ανάκτηση. Τα αποτελέσματα της μεθόδου όσον αφορά στο υπόλειμμα θα σχολιαστούν στις γενικές παρατηρήσεις, σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους:

A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ΔΕΙΓΜΑ	111962	V0203707	V0203728	V0203750	111967	112036	V0203729	112201	112199	112215	111824
IBP:	31.8	32.1	32.3	31.6	31.3	30.9	30.2	31.2	33.1	33.4	31.1
T05:	42.8	42.8	43.4	42.3	42.2	41.1	41	43	44.2	44.7	42.5
T10:	48.8	47.9	49.4	48.4	48	48.8	48.2	47.8	49.8	47.9	46.3
T15:	52.5	53.9	52.9	53.7	53.4	53.3	52.4	52.3	53.7	52.1	50.9
T20:	58.4	59.2	59.1	59.1	58.2	58.4	56.6	57.8	57.2	55.3	54.8
T25:	62.7	63.9	63.3	61.7	61.7	64.8	61.8	60.4	61.5	58.3	60.1
T30:	68.9	68.4	69.2	68.7	68.6	70.6	67.7	65.5	65.1	61.3	63.3
T35:	74.3	75	73.7	75.5	74.1	77.3	73.9	72.3	70	63.8	68
T40:	80.7	78.8	79.5	82.7	79.4	84.1	82.2	79.9	74.3	68.3	73.6
T45:	85.4	86.4	85.1	90.5	86.4	90.9	91.1	88.8	80.3	74.1	79.7
T50:	92.5	93.7	91.3	98.7	93.2	97	99.3	97.9	86.7	80.1	85.6
T55:	100.3	100.7	100.3	106.1	101.2	105	105.4	104.8	93	86.3	93
T60:	109.6	108.4	109.5	111.7	109.8	112.2	112.4	111.4	101.7	94.3	101.9
T65:	118.5	118.7	119.1	116.5	119.5	118.5	118	117.7	110.2	102.1	109.2
T70:	127.8	127.4	127.4	122.2	127.5	124.1	122.9	124.1	119.4	111.9	117.7
T75:	135.7	135.5	135	127.8	136.1	131.5	128.9	130.8	128.5	121.9	128.7
T80:	143.2	143.1	142.7	135.4	141.9	138.7	136.6	139.2	138.2	129.7	138.5
T85:	150.5	151	149.7	143.7	149.7	146.3	146	147.5	147.3	137.8	146.9
T90:	157.2	157.8	157.1	153.3	157.4	154.5	154.2	157.3	155.6	147.8	156.1
T95:	165.2	167.4	166.9	160.2	166.4	163.5	162.5	165.8	164.6	157.2	164.6
FBP:	189.3	189.7	189.2	182.3	189.2	184	183.4	187.7	190.1	184.2	191.2

A/A	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
ΔΕΙΓΜΑ	111878	111936	111860	112708	112983	113818	112580	113998	112763	112792	112977
IBP:	31.4	30.4	33.2	38.8	34.9	34.1	36	37.6	37.9	38.7	35.6
T05:	41.9	41.4	44.4	51	47	45.1	47	49.8	49	50.9	48.2
T10:	47.4	46.9	48.7	55.4	50.7	48.6	51.4	53.7	52.3	55.6	52.3
T15:	51.9	51.8	53	59.8	54.6	51.7	57.4	57.8	56	59.6	55.6
T20:	54.6	57.6	56.2	62.3	58	54.8	61.7	62	58.9	61.7	59.3
T25:	61.1	61.1	61	66.9	61.6	58.4	65.4	64.7	62.2	66.2	61.6
T30:	64.6	66.8	63.7	71.5	64.1	62.1	72.2	69.2	63.9	70.6	65.4
T35:	69.1	73.9	68.2	74.5	69.6	63.9	76.7	73.1	67.2	74.9	70.8
T40:	73.3	80.2	73.4	79.9	73.5	68.4	83.3	78	71.8	80	74.9
T45:	79.4	88	77.5	87	80.2	72.6	89.6	84.4	76.2	85.6	81.3
T50:	84.6	96.5	85.1	93.5	86.2	79.7	97.1	91.7	81.7	93.2	88.1
T55:	92.4	104.7	92.6	101.6	93.5	85.6	104.1	99	87.6	101	94.8
T60:	100.5	110.8	99.4	110.2	101.5	93.7	111.3	107.4	94.4	108.8	104.2
T65:	109.8	116.7	106.5	118.5	111.8	101.5	119.2	116	103.4	117.5	113.1
T70:	119.2	122.7	116.5	127.1	121.5	110.2	125.9	125.1	113.6	127.4	122.1
T75:	130.5	129.2	124.6	136.5	130.8	120.5	133.1	135.1	123	136.4	132
T80:	140.3	136.3	136.7	144.5	141	131.2	143.5	143.9	133.2	143.9	140.7
T85:	148.8	147	146	152.3	148.8	139.2	151.7	151.2	143	150.7	148.9
T90:	157.3	156.6	153.8	158.4	157.2	149	159.1	156.8	154.4	158.2	157.3
T95:	167.1	164.8	162.5	166.7	167.1	156.5	171.9	165.4	163.9	166	168
FBP:	192.6	187.2	188.8	190	192.1	186.2	189.8	189.2	191.4	190.1	191.4

A/A2	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
ΔΕΙΓΜΑ	112765	112822	113866	112912	113186	112486	113842	113887	113803	114015	113776
IBP:	38.6	37.8	33.8	35.9	34.3	33.6	38.7	34.5	33.7	35.6	38.2
T05:	48.4	49.8	45	46.8	45.9	43.8	50.8	44.9	44	46.8	50.9
T10:	53.3	53.6	49.4	51	50.9	47.9	54.8	48.7	47.7	52	55
T15:	59	59	53.1	57	56.1	50.6	57.7	51.9	50.9	57.9	59.3
T20:	64.5	62.1	56.8	60.6	61	55.1	61.3	55.2	54.3	61.5	62.7
T25:	70.2	65.9	61.2	65.8	64.2	58.7	66.1	58.6	58.8	64.9	66.2
T30:	75.6	70.6	64.3	71.7	70	61.9	70.2	61.8	61.8	68.7	70.3
T35:	79.9	74.6	69.9	76.1	76.3	64.6	75.5	63.5	63.8	74.4	74.2
T40:	86	78.9	73.5	83.8	82.4	69.7	80.3	69.3	68.9	78.5	80
T45:	90.6	86.6	79.1	93	91.6	73.6	86	72.9	73.1	84.9	83.9
T50:	96.9	93	85.9	100.8	100.7	81	93.3	78.6	78.2	91.3	92.3
T55:	102.3	100.1	92.1	107.2	107.3	86.1	100.4	83.5	84.4	98.8	100.3
T60:	109.3	109.1	99.9	112.2	113.6	92.3	108.2	91.2	91.9	106	109.2
T65:	113.4	117	109.6	117.4	118.4	102.8	117	100.4	98.3	115.1	116.3
T70:	118.9	126.4	119	123.1	123.5	112.4	125.5	110.9	111.3	125.1	126.2
T75:	124.9	134.9	127.4	128.4	130.3	121.1	134.7	122.1	121.3	133.7	134.7
T80:	130.1	143.1	137.6	135.8	137.3	127.7	143.7	130.2	131.8	142.4	141.7
T85:	137.5	150.6	147.6	144	147.3	137.2	151.4	138.9	140	148.9	150.1
T90:	150	157.7	154	152.9	155.7	146.6	158.7	149.1	149	156.2	157.8
T95:	164.1	165.9	162.9	161.8	165.3	157.6	166.9	158.9	159.2	164.7	164.8
FBP:	179	189.5	188.6	181.2	184.8	182.7	190.7	186.9	186.2	188.5	190.4

A/A22	34	35	36	37	38	39	40	41	42
ΔΕΙΓΜΑ	113541	113536	113547	113764	114009	113992	112474	112441	113793
IBP:	32.8	35.1	35	35.4	34.2	36.4	32.9	32.4	34.4
T05:	44.1	47.3	46.4	47	45.9	47.9	43.9	43.4	45
T10:	48.7	51.1	49.9	52.2	50.2	52.7	48.5	47.4	48.6
T15:	53.4	53.8	54.6	57	54	58.3	51.2	53.3	52.1
T20:	58.1	58.4	58.9	59.4	56.8	61.2	54.4	58.5	55.2
T25:	61.2	61.4	62.4	63.2	61.4	64.4	59.9	61.3	58.8
T30:	65	64.5	65.7	69.1	65.1	70.8	62.4	64.3	62
T35:	71.2	69.9	70.2	73.3	71.1	75.2	65.6	70.1	64.1
T40:	75.1	73.5	74.3	79.8	76	81.4	70.5	76	69
T45:	81.4	79.4	80.1	85.8	81	87	74.3	81.3	72.3
T50:	87.7	86.2	86.5	91.8	87.3	93.3	79.6	88.7	79.6
T55:	93.9	93.6	93.3	98.9	93.5	100.4	86.9	95.2	84.7
T60:	102.7	102.1	101.5	107.9	102.6	109	95.5	102	92.5
T65:	113.5	112.6	110.7	117	111.6	118.2	103.4	110.8	101.9
T70:	123.4	121.5	119.7	125.9	120.2	126.2	112.5	119.2	112
T75:	132.4	131	129.5	135.5	130.9	135.9	121.5	128.3	122.7
T80:	140.1	139.9	139.2	142.9	140	144.1	129.5	139.1	131.6
T85:	148.1	148.3	148.6	150.6	149.1	151	139.1	147.5	139.6
T90:	155.6	155.4	154.2	158.4	156.1	157.6	148	154.8	145.6
T95:	164.1	163.3	163	166.1	163.9	165.7	157.9	164.4	156.8
FBP:	189.7	189.9	188.4	190.8	190.3	189.4	184	188.3	182

A/A3	43	44	45	46	47	48	49	50
ΔΕΙΓΜΑ	112492	113770	112570	124192	112545	112530	112515	112600
IBP:	34.5	38.1	36.1	36.8	35.6	34	35.4	34.5
T05:	45.3	50.2	48.2	48.1	47.1	45.6	47.1	46.3
T10:	48	55.1	52.1	52.7	50.3	49.9	51.1	51.7
T15:	52.2	59.6	56.1	59.3	54.9	54.8	55.7	55.5
T20:	55.6	61.8	59.9	62.9	59.6	59.3	60.1	60.2
T25:	59.4	65.4	63.4	69.3	62.2	62.7	63.7	63.6
T30:	62.1	70.6	66.5	74.4	65	66.5	67.7	67.9
T35:	64.5	74.5	70.8	80.6	70.3	71.8	72.9	74.2
T40:	69.5	79.6	74.1	87.8	74.5	75.5	76.1	78.7
T45:	73.4	84.4	79.6	95.6	79.7	82	82.4	85
T50:	80.3	90.2	83.7	103.5	85.4	87.5	87.9	91.6
T55:	86.5	98.6	93.2	110.8	92.7	95.2	95.2	100.3
T60:	93.4	107.9	102.6	116.5	100.1	104.4	104.8	108.2
T65:	102.3	115.7	110.6	122.4	111.2	114.2	114	114.7
T70:	111.6	125	122.5	126.8	122.8	124	123	124.1
T75:	120.6	134.4	132.1	129.4	133.1	133.2	130.6	132.1
T80:	129.1	142.4	140.6	128.7	140.1	141.4	139.2	140.1
T85:	137.2	149.7	147.5	141.7	147.1	147.9	146.5	149
T90:	146.8	156.8	154.6	150.5	156.3	155.3	154.1	156.2
T95:	157.8	163.3	162.5	159.4	163.8	164.6	161.4	167
FBP:	182.9	189.6	189.3	177.5	191.4	188.9	187.5	188.1

Στην συγκεκριμένη μέθοδο δόθηκε έμφαση στις καμπύλες απόσταξης που βγαίνουν από τα παραπάνω δεδομένα (παρατίθενται στα «Γενικά Συμπεράσματα»). Τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά για όλα τα δείγματα και κοντά στα αντίστοιχα αποτελέσματα της πρότυπης κατά EN ISO 3405 μεθόδου.



Εικόνα 3:Υποδοχείς δείγματος D7344 πριν και μετά τη χρήση

Στην μέτρηση του υπολείμματος κατά βάρος παρατηρείται μία απόκλιση από το αναμενόμενο αποτέλεσμα, καθώς και τις μετρήσεις των άλλων δύο μεθόδων. Για την ακρίβεια σε πολλά δείγματα το υπόλειμμα βρέθηκε ίσο με 0, ενώ σχεδόν στην ολότητα των πειραμάτων δεν ξεπέρασε το 0.4% (με αναμενόμενο αποτέλεσμα άνω του 1%). Το αποτέλεσμα αυτό είναι πιθανό να οφείλεται σε δύο παράγοντες. Πρώτος είναι ο ενσωματωμένος ζυγός που χρησιμοποιεί η συσκευή minidis για την μέτρηση του βάρους του υποδοχέα και του πυρήνα βρασμού πριν και μετά το πείραμα. Ενώ ο ζυγός που χρησιμοποιείται στις άλλες δύο μεθόδους είναι διακριβωμένος για τέσσερα δεκαδικά ψηφία, ο ζυγός που χρησιμοποιείται από την minidis δεν αναφέρεται ως διακριβωμένος στο εγχειρίδιο χρήσης της συσκευής. Παράλληλα, η τιμή που προσδιορίζει (το όριο υπολείμματος κατά EN228 είναι 2% κατ' όγκο) είναι ένα μικρό ποσοστό των 6mL που εισέρχονται στον υποδοχέα του δείγματος. Το αποτέλεσμα που μπορεί να προσδιοριστεί από μία τόσο μικρή ποσότητα μπορεί να αλλοιωθεί πάρα πολύ εύκολα από

πάρα πολλούς παράγοντες («ξεφλούδισμα» χάλκινου υποδοχέα μετά την απόσταξη, ρεύματα του αέρα στον εκτεθειμένο ζυγό κ.α.). Δεύτερη πιθανή αιτία είναι το γεγονός ότι κατά την λήψη αποτελεσμάτων η συσκευή δεν λαμβάνει μέτρηση για το βάρος του δείγματος, αλλά πιθανότατα το υπολογίζει με λογισμικό σύμφωνα με την κατηγορία του δείγματος (προεγκατεστημένη σταθερά πυκνότητας για κάθε κατηγορία) και τον σταθερό όγκο που επεξεργάζεται (6mL για τις ομάδες 1-3 και 5.5mL για την ομάδα 4). Τονίζεται ότι στο εγχειρίδιο χρήσης δεν γίνεται αναφορά στον τρόπο ανάλυσης σύμφωνα με τον οποίο υπολογίζεται η μάζα του δείγματος, απλά ότι δεν διατίθεται δεύτερος ζυγός για να λάβει αυτή τη μέτρηση.

Αναπτυσσόμενη Ταχεία Μέθοδος Εύρεσης Υπολείμματος

Συσκευή

Η λειτουργία της μεθόδου βασίστηκε στον εξοπλισμό της μεθόδου ASTM D524 για ανθρακούχο υπόλειμμα κατά Ramsbottom. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια συσκευή της συγκεκριμένης μεθόδου, δηλαδή θερμοστατούμενο μπλοκ της εταιρίας Stanhope-Seta, διακριβωμένο με 4 υποδοχείς, καθώς και τα αντίστοιχα φιαλίδια της μεθόδου. Οι παράμετροι λειτουργίας ήταν διαφορετικές με τη θερμοκρασία να ρυθμίζεται στους 220 OC αντί των 550 OC.^[13,14]



Εικόνα 4:Θερμοστατούμενο μπλοκ για ανθρακούχο υπόλειμμα κατά Ramsbottom

Πειραματική Διαδικασία

Για τη συγκεκριμένη μέθοδο οι απαιτήσεις σε συνολική ποσότητα δείγματος είναι πολύ μικρές. Αφού το δοχείο του δείγματος ψυχθεί σε κατάψυξη (-18), λαμβάνεται με σύριγκα ποσότητα δείγματος 5ml η οποία τοποθετείται επίσης στην κατάψυξη. Λόγω των πολύ μικρών ποσοτήτων είναι πολύ σημαντικό όλες οι μεταγίσεις να γίνονται με το καύσιμο σε χαμηλή θερμοκρασία για σκοπό την μείωση των απωλειών. Αφού ετοιμαστούν 4εις σύριγκες με δείγματα (ή και λιγότερες, ανάλογα τις ανάγκες του πειράματος), εκτελείται η διαδικασία της ζύγισης. Σε διακριβωμένο ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (μοντέλο METTLER TOLEDO μεγίστης δυναμικότητας 220 g με διακριτική ικανότητα 0,0001 g) γίνεται ζύγιση των υάλινων φιαλιδίων στα οποία προστίθεται ποσότητα $2,800g \pm 0,199g$ βενζίνης. Αφού καταγραφεί το συνολικό βάρος των φιαλιδίων με το δείγμα, το σύνολο τοποθετείται πάνω σε μεταλλική βάση μεταφοράς και τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρόνο περίπου 10 λεπτών, ώστε να αποφευχθεί υπερχειλίση του δείγματος από την απότομη αλλαγή θερμοκρασίας. Ύστερα το κάθε φιαλίδιο τοποθετείται στον υποδοχέα του θερμοστατούμενου μπλοκ με χρήση λαβίδας και παραμένει εκεί για χρόνο 20 λεπτών. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου τα δείγματα μεταφέρονται προσεκτικά σε ξηραντήρα όπου αφήνονται να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς πρόσληψη υγρασίας της ατμόσφαιρας. Τέλος τα φιαλίδια που περιέχουν το υπόλειμμα επαναζυγίζονται και το κατά μάζα υπόλειμμα υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$residue\%w/w = 100 \frac{W_t - W_\phi}{G}$$

Όπου:

- W_t = Τελικό Βάρος
- W_ϕ = Αρχικό Βάρος Φιάσκας
- G = Βάρος Δείγματος Στη Φιάσκα
- $Residue\%w/w$ = Υπόλειμμα επί τοις εκατό κατά βάρος

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου σε υπόλειμμα κατά μάζα:

Πίνακας 8: Αποτελέσματα Ταχείας μεθόδου για υπόλειμμα κατά βάρος

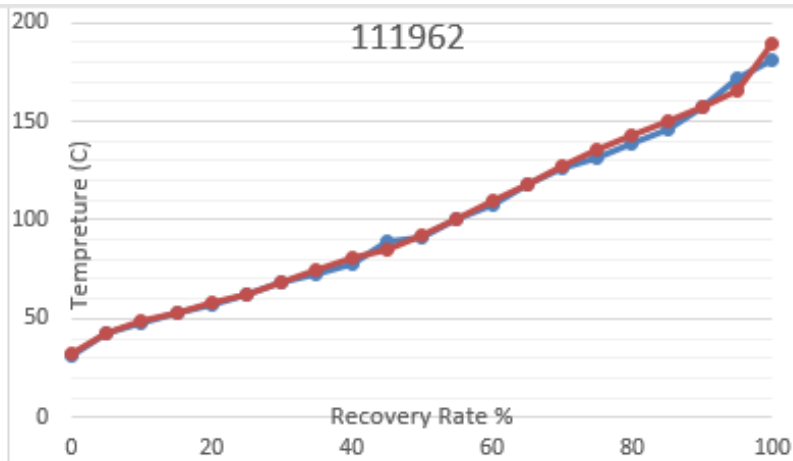
Νο ΔΕΙΓΜΑΤ	Υπόλειμμα	Νο ΔΕΙΓΜΑΤ	Υπόλειμμα
111962	1.5453%	112912	1.4808%
V0203707	1.5211%	113186	1.4035%
V0203728	1.4317%	112486	1.5466%
V0203750	1.5232%	113842	1.4347%
111967	1.5394%	113887	1.5097%
112036	1.3927%	113803	1.7684%
V0203729	1.4760%	114015	1.6590%
112201	2.7083%	113776	1.4979%
112199	1.3570%	113541	1.4008%
112215	1.5979%	113536	1.4710%
111824	1.3897%	113547	1.5615%
111878	1.4614%	113764	1.4606%
111936	1.4985%	114009	1.5140%
111860	1.6260%	113992	1.3542%
112708	1.5057%	112474	1.5070%
112983	1.5746%	112441	1.5565%
113818	1.8681%	113793	1.6387%
112580	2.1653%	112492	1.6692%
113998	0.6854%	113770	1.5066%
112763	1.9429%	112570	1.4264%
112792	1.7696%	124192	1.4800%
112977	1.6223%	112545	1.1154%
112765	2.2635%	112530	1.5464%
112822	1.4879%	112515	1.6118%
113866	1.5996%	112600	1.5063%

Συμπεράσματα-Παρατηρήσεις

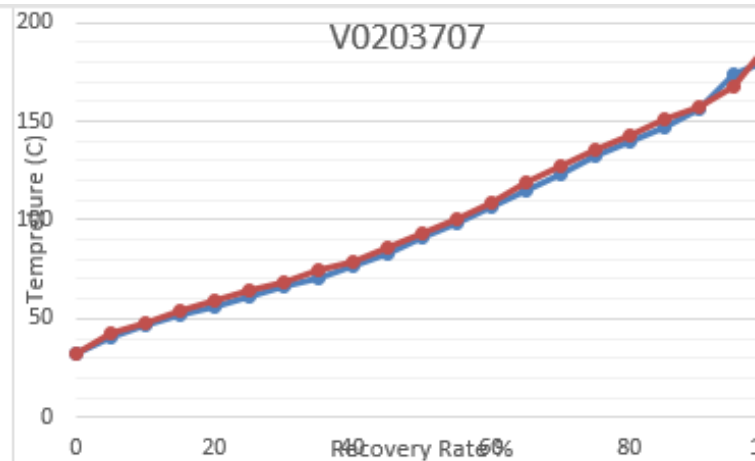
Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να διερευνήσει τα χαρακτηριστικά απόσταξης καθώς και να ελέγξει το υπόλειμμα δειγμάτων από διάφορες περιοχές της Ελλάδας με τρεις διαφορετικές μεθόδους. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να παρέχει μία μικρή εικόνα για τις καμπύλες απόσταξης τα όρια των οποίων ορίζονται σαφώς από το σχετικό πρότυπο καθώς και για το ίδιο το υπόλειμμα (κατά μάζα ή κατ' όγκο) πάνω στο οποίο το πρότυπο δεν παρέχει εξίσου λεπτομερή στοιχεία (2% v/v χωρίς αναφορά επαναληψιμότητας μετρήσεων). Από το σύνολο των αποτελεσμάτων μπορούν να δοθούν επίσης χρήσιμες πληροφορίες για την αξιοπιστία των μεθόδων.

Καμπύλες Απόσταξης EN ISO 3405 και D7344

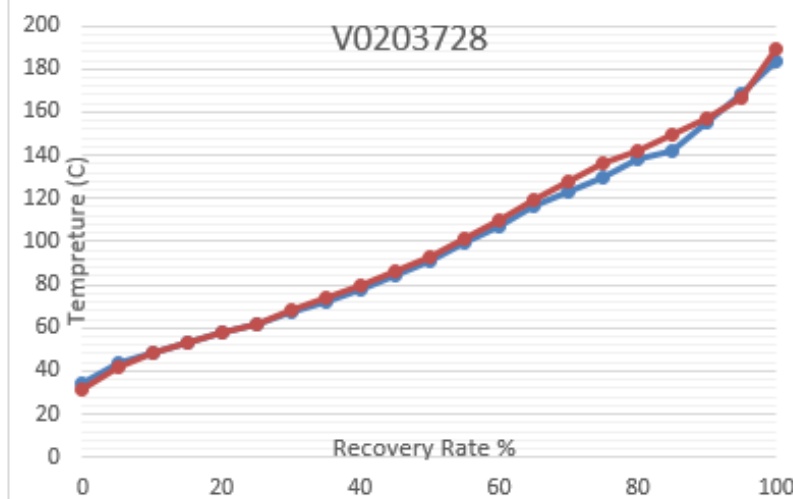
Οι ενδείξεις της θερμοκρασίας για τις δύο μεθόδους ανά ανάκτηση 5% δίνουν τη δυνατότητα να χαραχτούν καμπύλες απόσταξης και για τις δύο, με αποτέλεσμα να παρέχεται η δυνατότητα σύγκρισης ανά δείγμα. Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα και για τις δύο μεθόδους, ανά δείγμα:



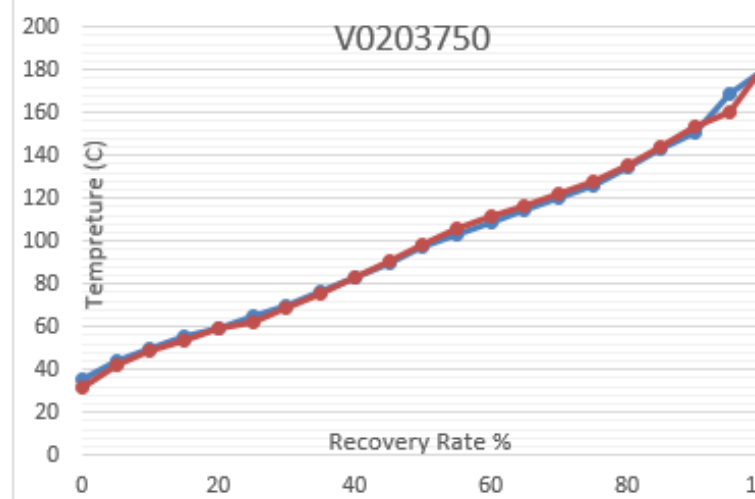
Διάγραμμα Σ-1: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 111962



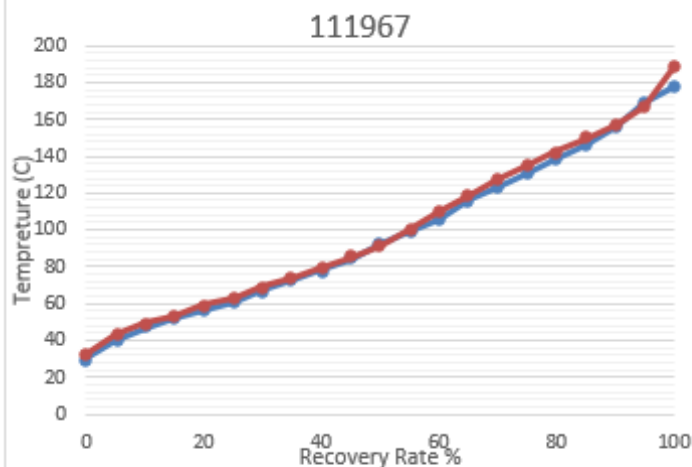
Διάγραμμα Σ-2: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα V0203707



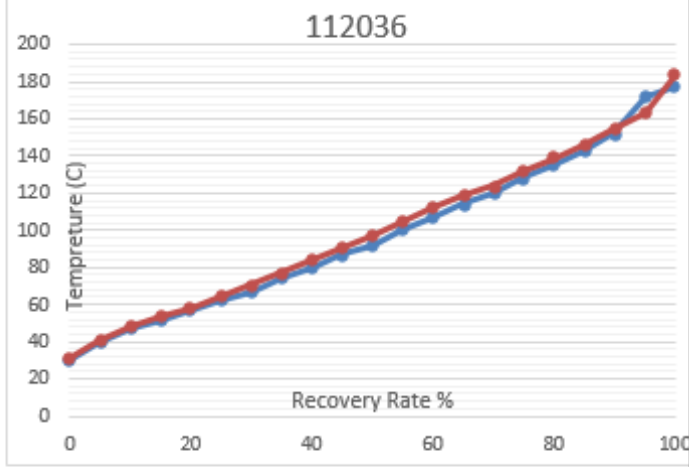
Διάγραμμα Σ-3: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα V0203728



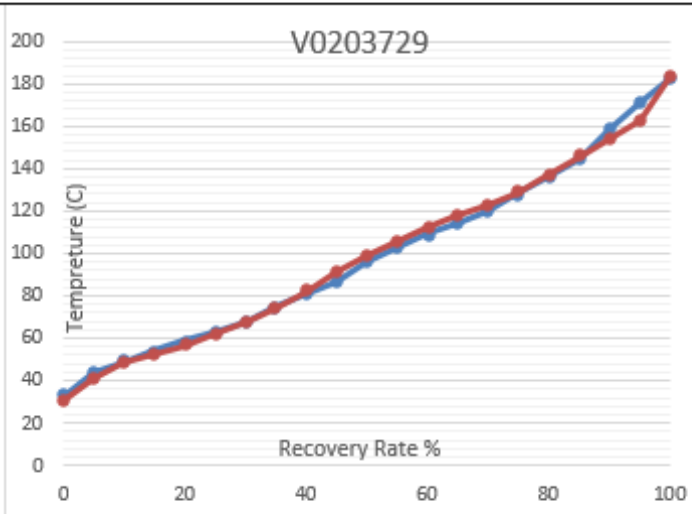
Διάγραμμα Σ-4: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα V0203750



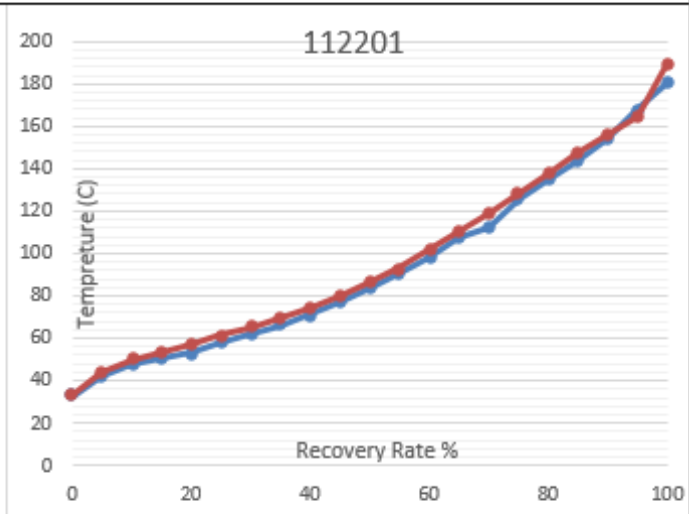
Διάγραμμα Σ-5: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 111967



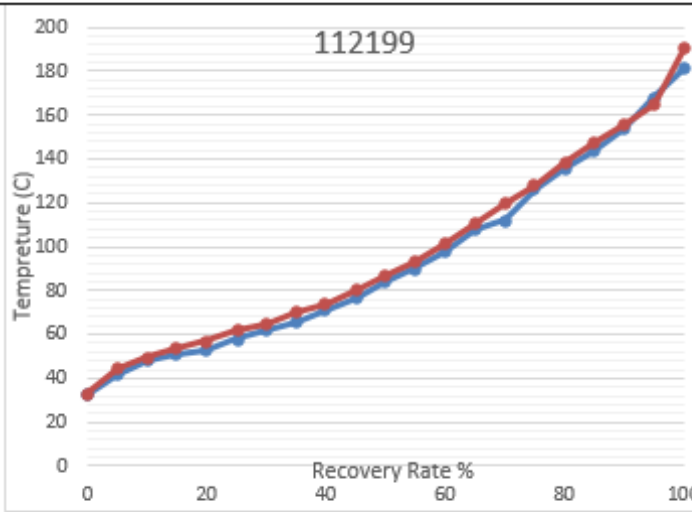
Διάγραμμα Σ-6: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112036



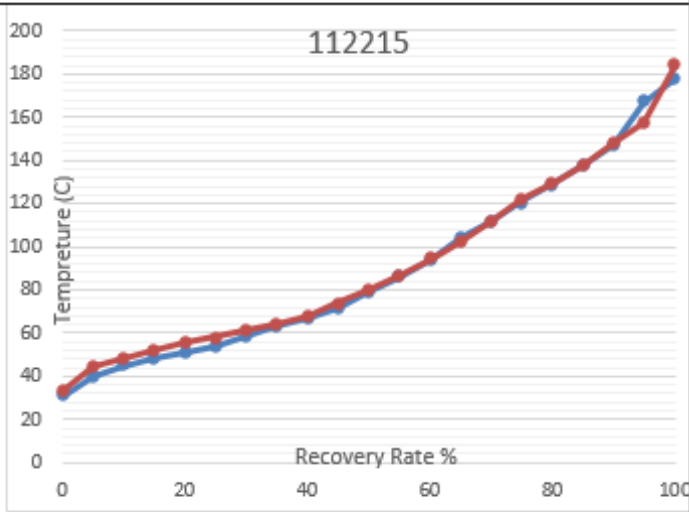
Διάγραμμα Σ-7: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα V0203729



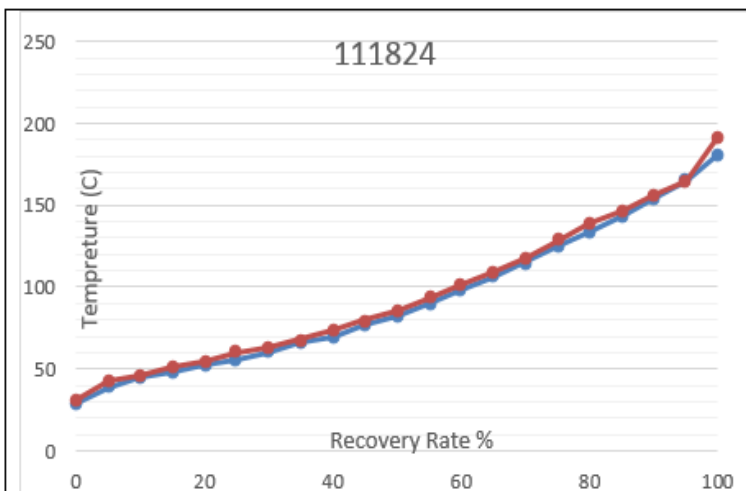
Διάγραμμα Σ-8: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112201



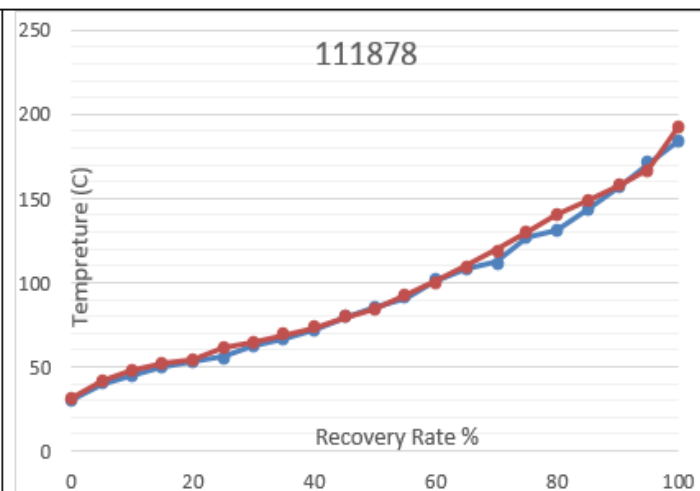
Διάγραμμα Σ-9: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112199



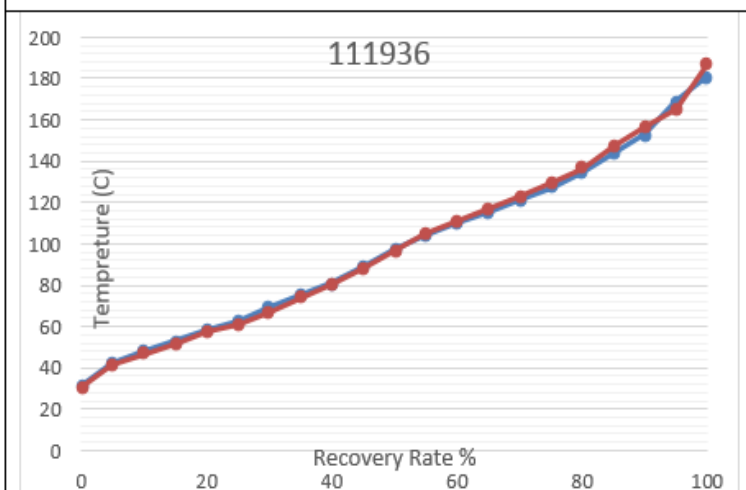
Διάγραμμα Σ-10: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112215



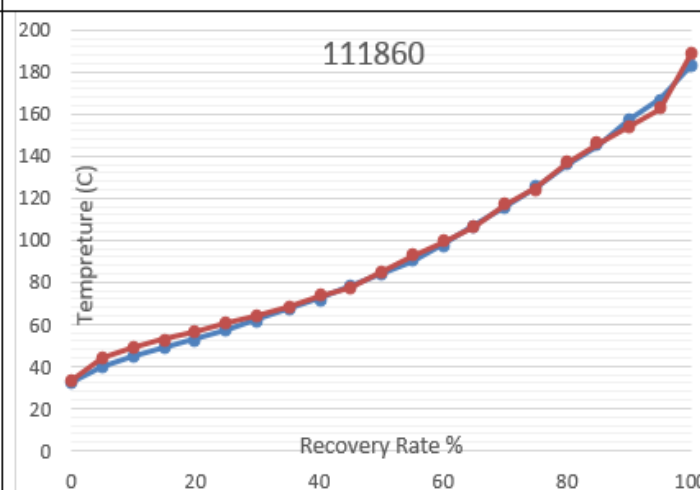
Διάγραμμα Σ-11: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 111824



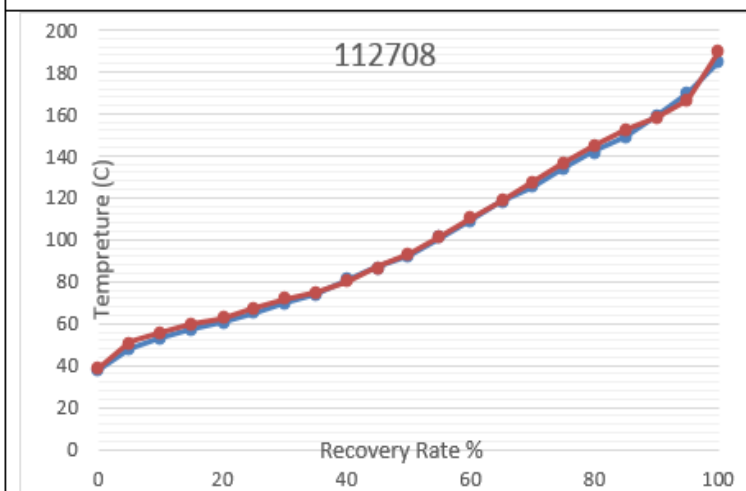
Διάγραμμα Σ-12: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 111878



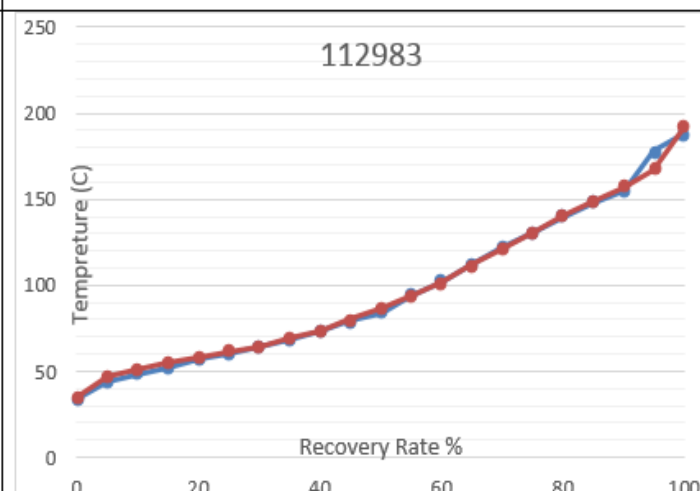
Διάγραμμα Σ-13: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 111936



Διάγραμμα Σ-14: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 111860



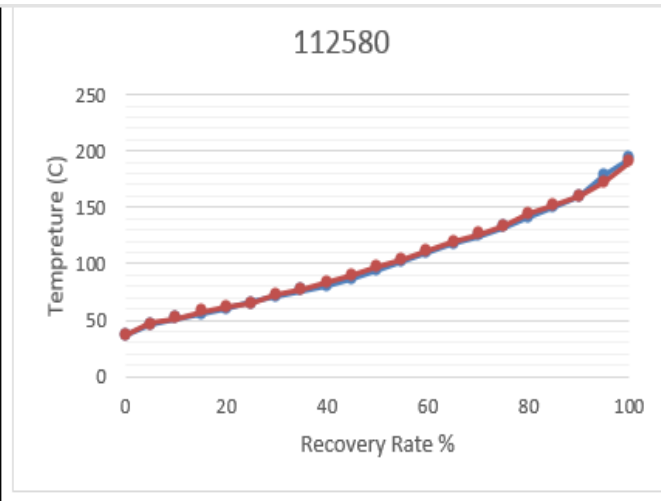
Διάγραμμα Σ-15: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112708



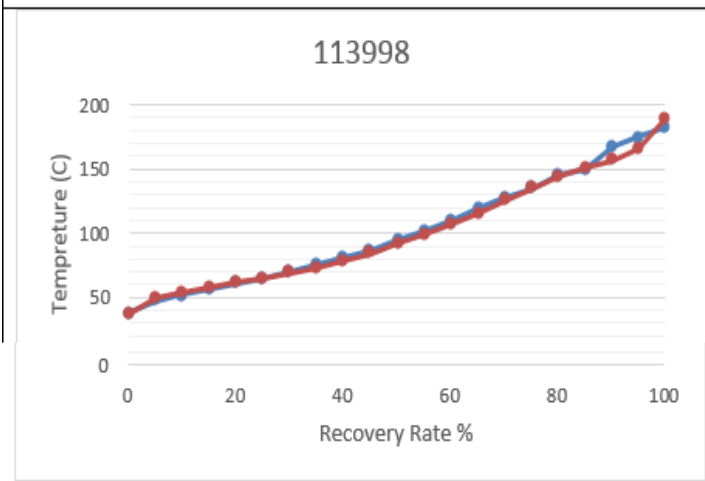
Διάγραμμα Σ-16: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112983



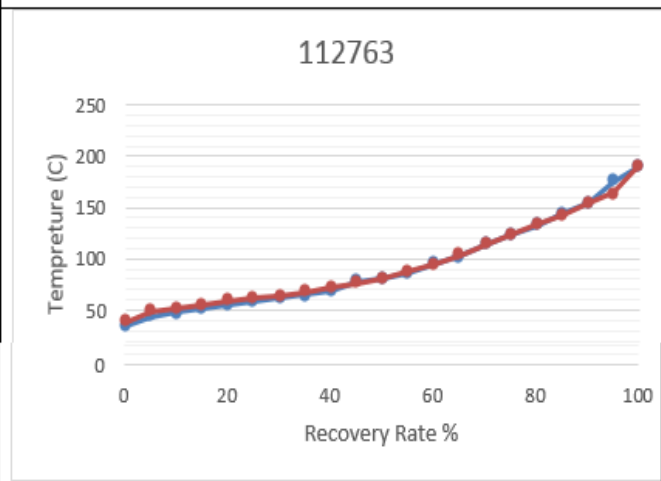
Διάγραμμα Σ-17: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113818



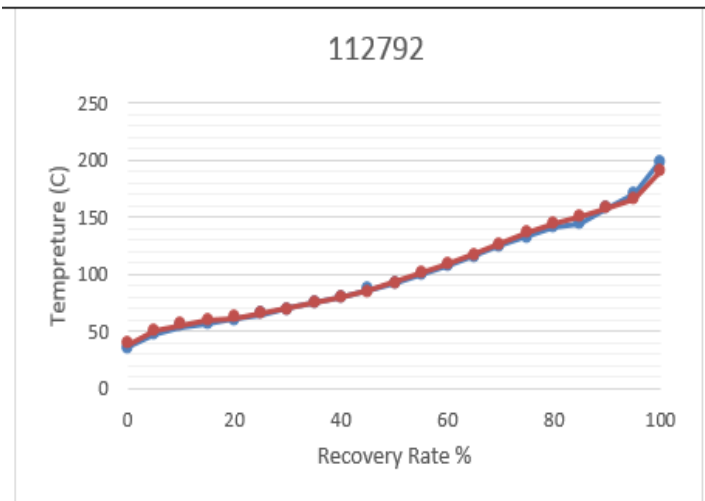
Διάγραμμα Σ-18: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112580



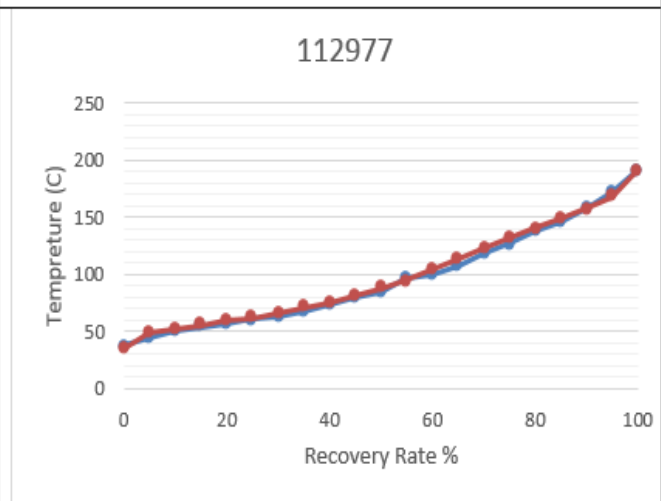
Διάγραμμα Σ-19: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113998



Διάγραμμα Σ-20: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112763

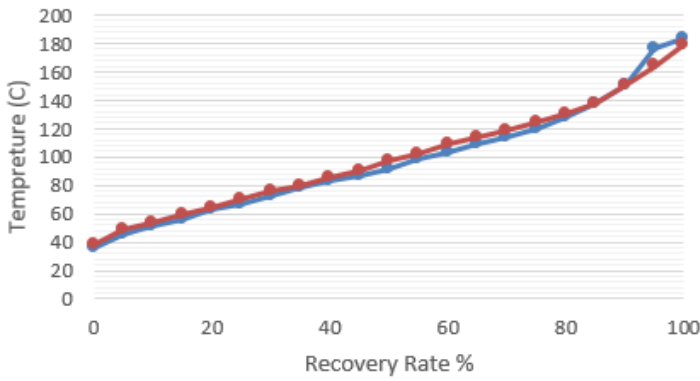


Διάγραμμα Σ-21: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112792



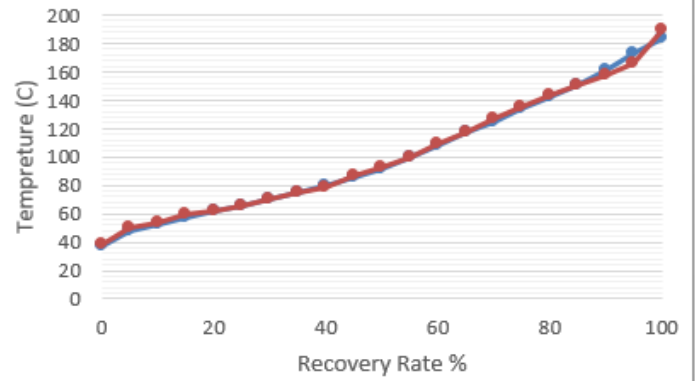
Διάγραμμα Σ-22: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112977

112765



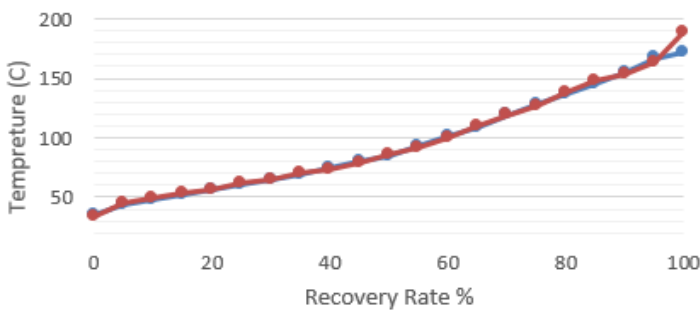
Διάγραμμα Σ-23: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112765

112822



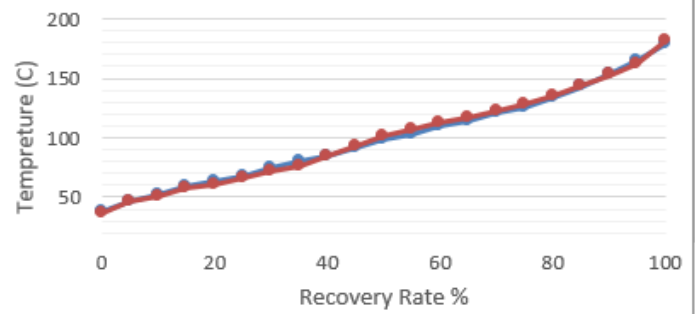
Διάγραμμα Σ-24: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112822

113866



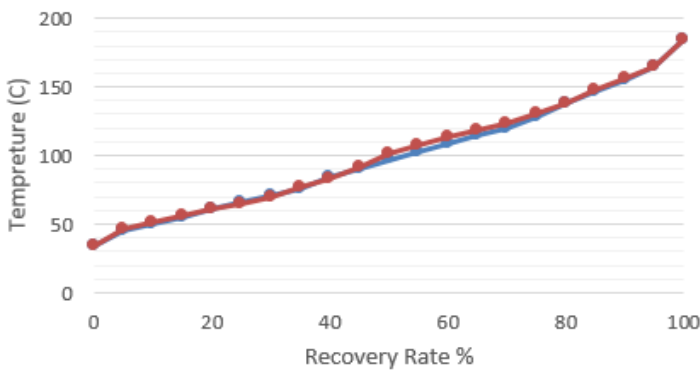
Διάγραμμα Σ-25: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113866

112912



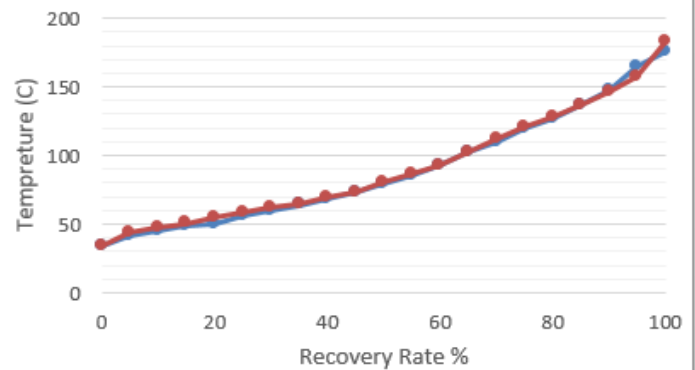
Διάγραμμα Σ-26: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112912

113186

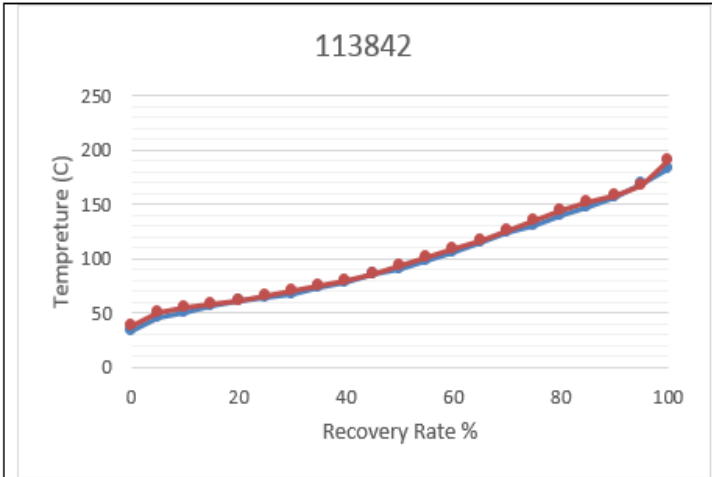


Διάγραμμα Σ-27: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113186

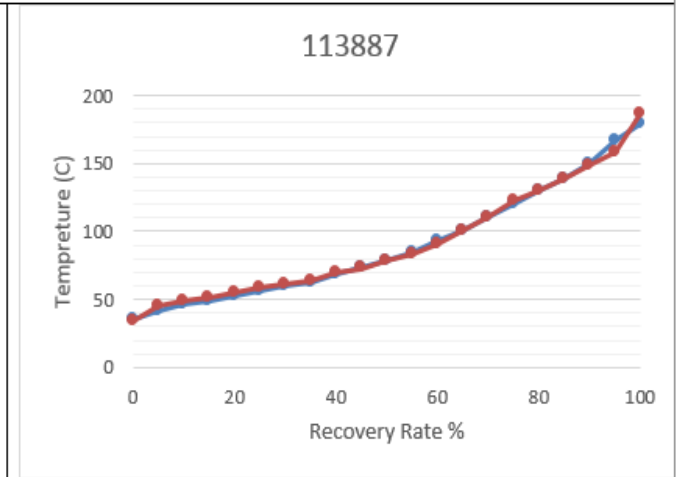
112486



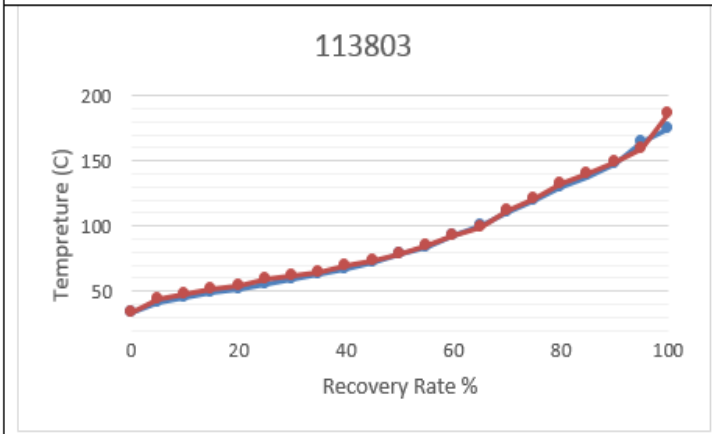
Διάγραμμα Σ-28: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112486



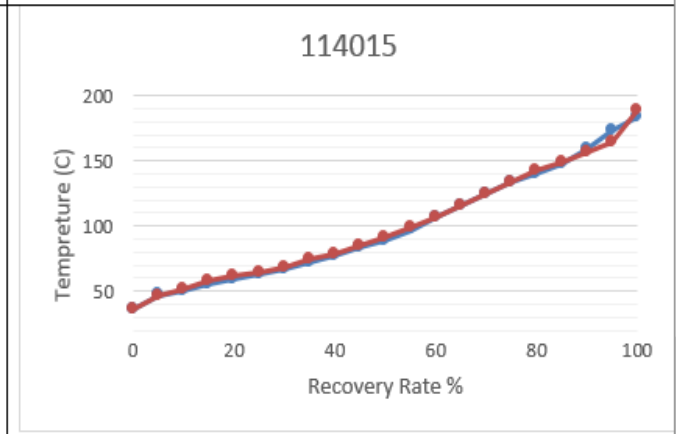
Διάγραμμα Σ-29: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113842



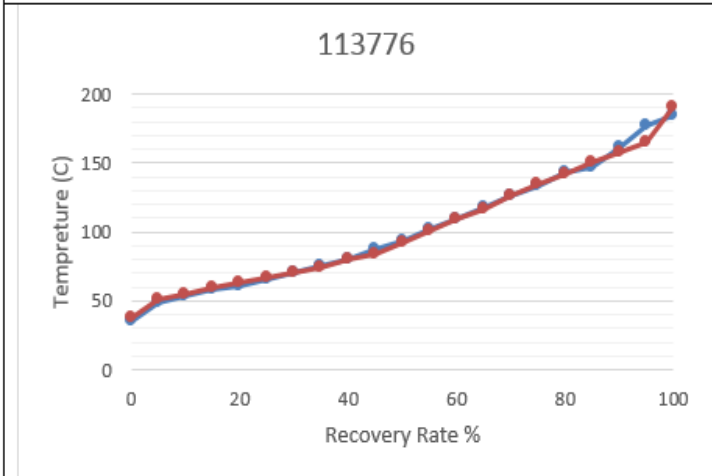
Διάγραμμα Σ-30: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113887



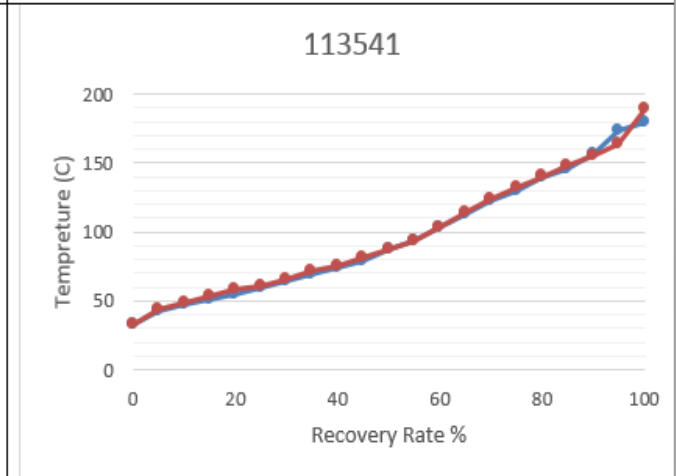
Διάγραμμα Σ-31: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113803



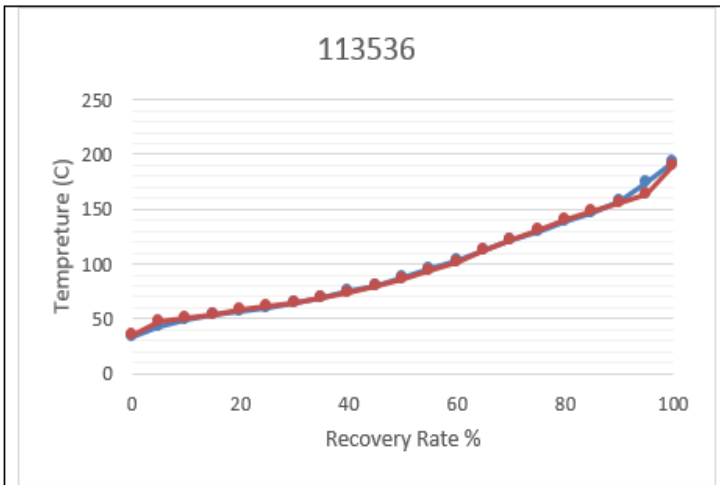
Διάγραμμα Σ-32: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 114015



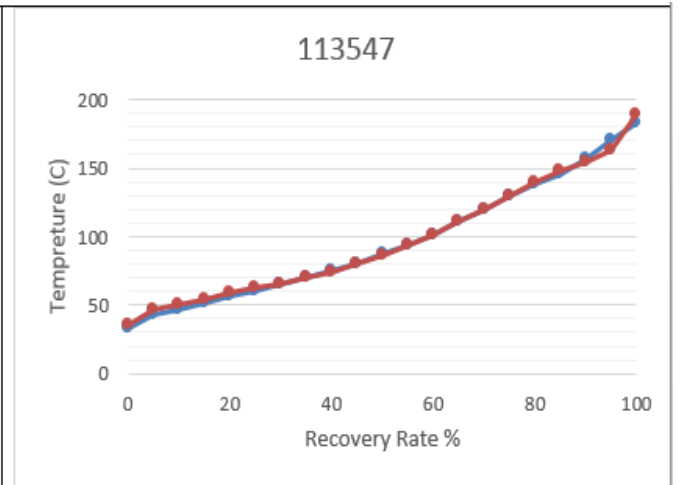
Διάγραμμα Σ-33: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113776



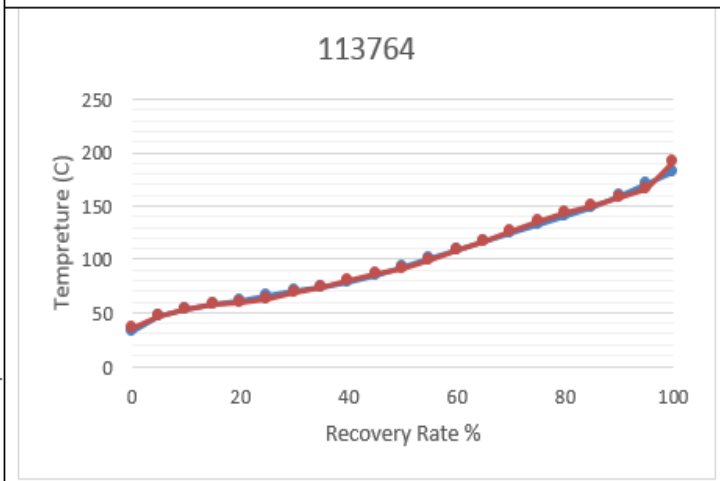
Διάγραμμα Σ-34: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113541



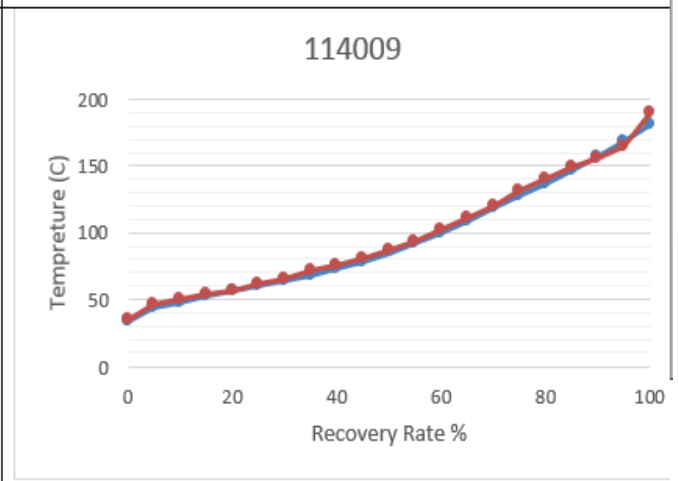
Διάγραμμα Σ-35: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113536



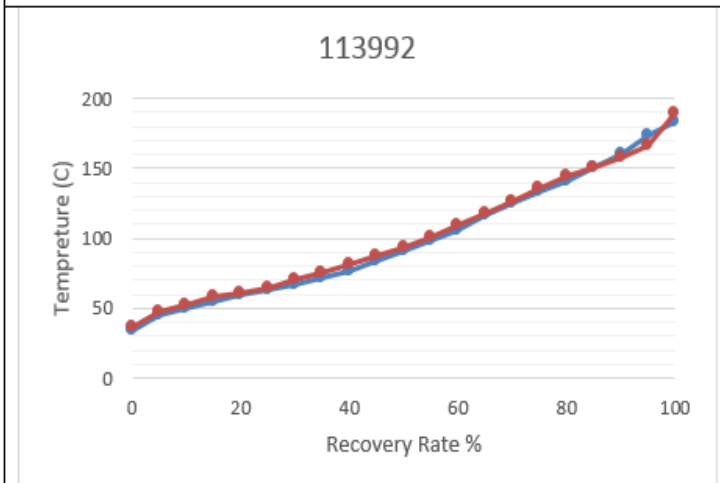
Διάγραμμα Σ-36: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113547



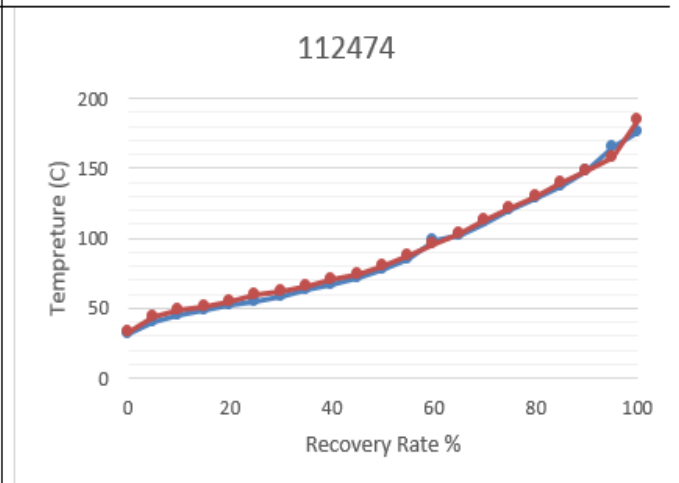
Διάγραμμα Σ-37: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113764



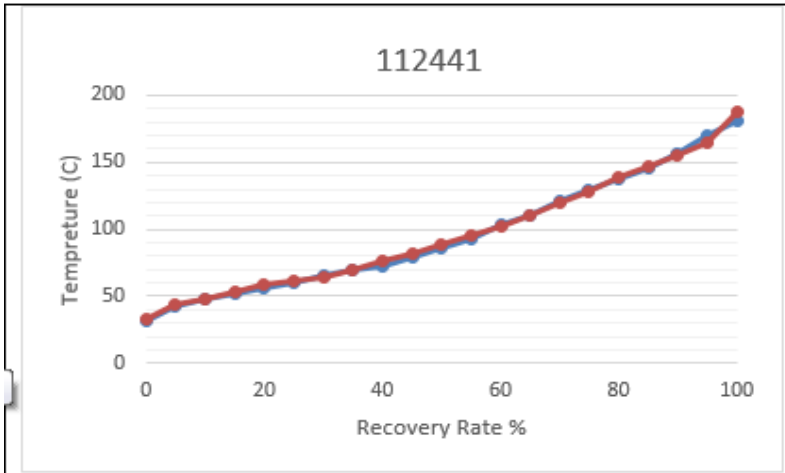
Διάγραμμα Σ-38: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 114009



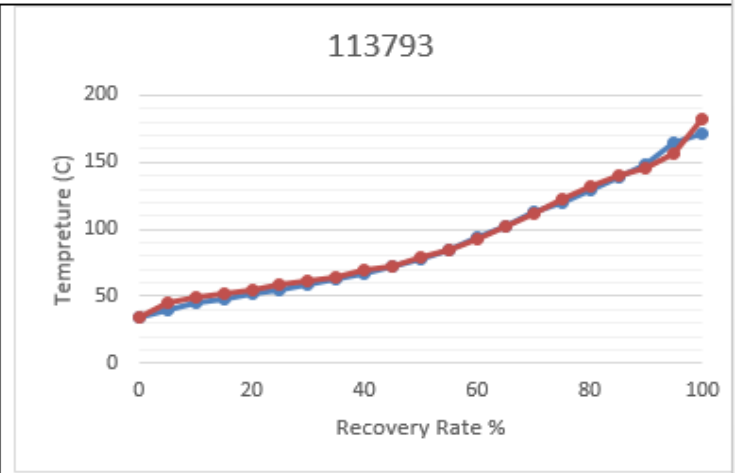
Διάγραμμα Σ-39: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113992



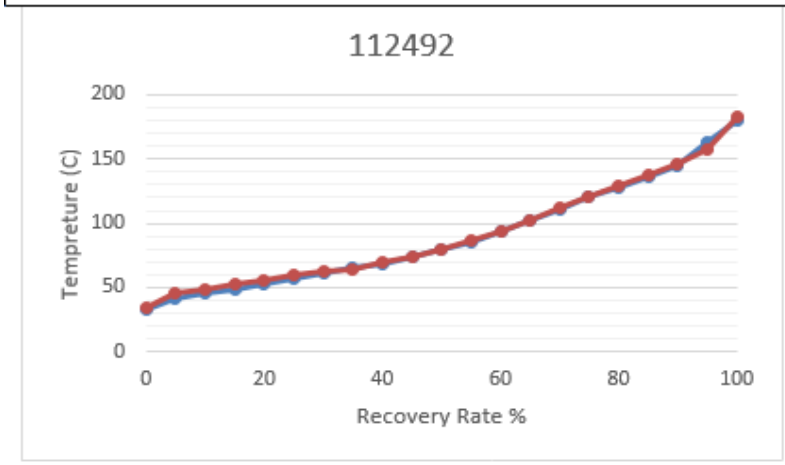
Διάγραμμα Σ-40: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112474



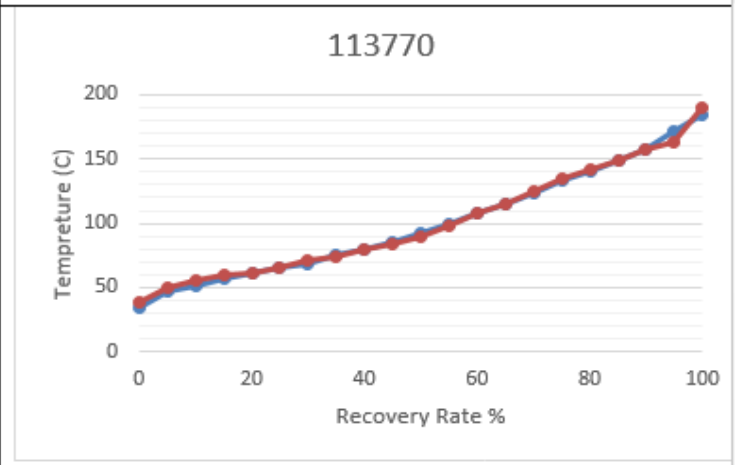
Διάγραμμα Σ-41: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112441



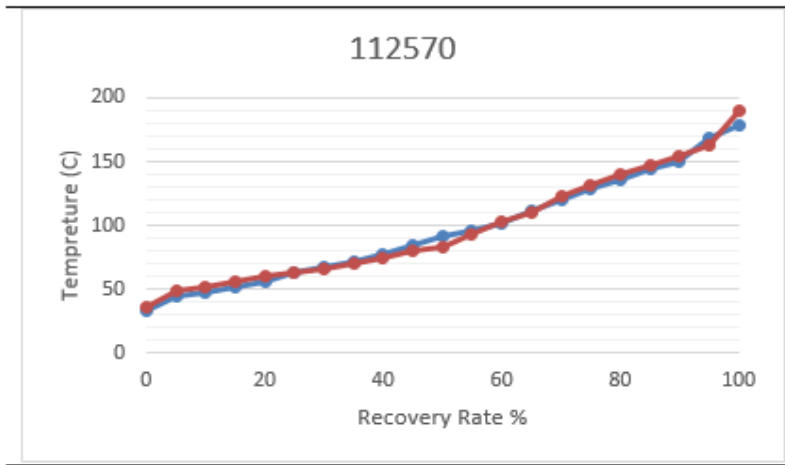
Διάγραμμα Σ-42: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113793



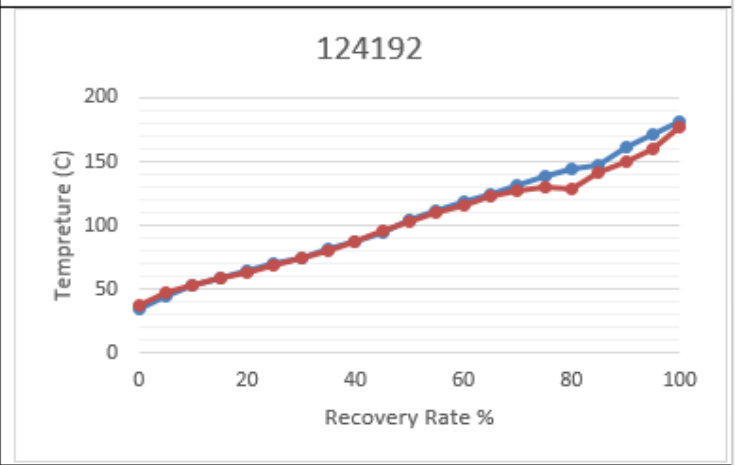
Διάγραμμα Σ-43: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112492



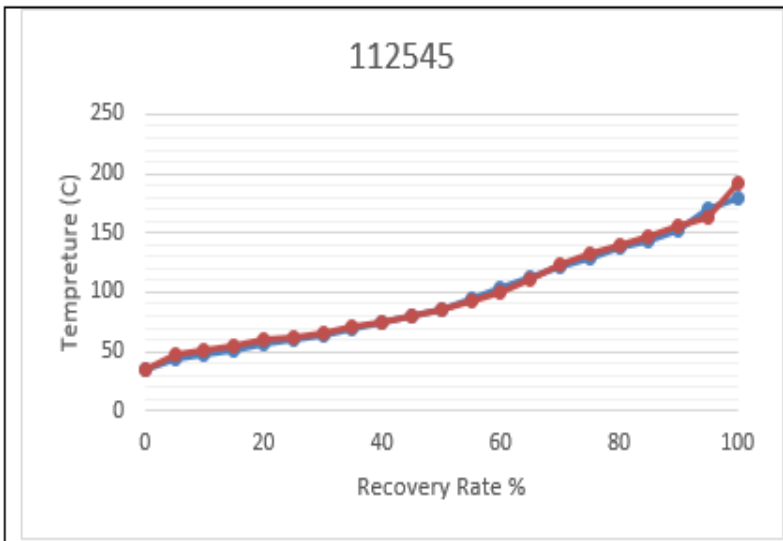
Διάγραμμα Σ-44: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 113770



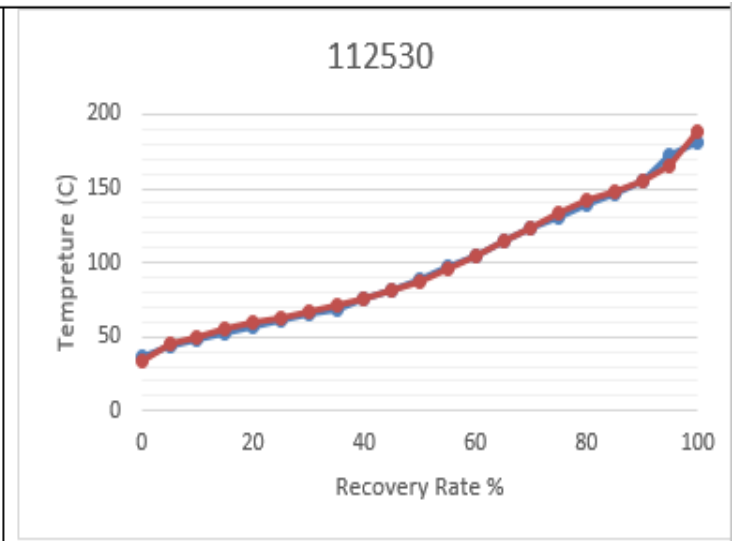
Διάγραμμα Σ-45: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112570



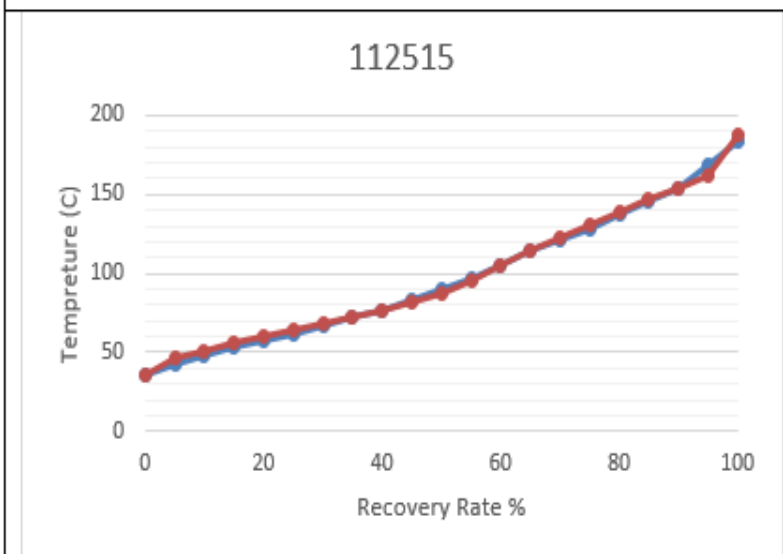
Διάγραμμα Σ-46: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 124192



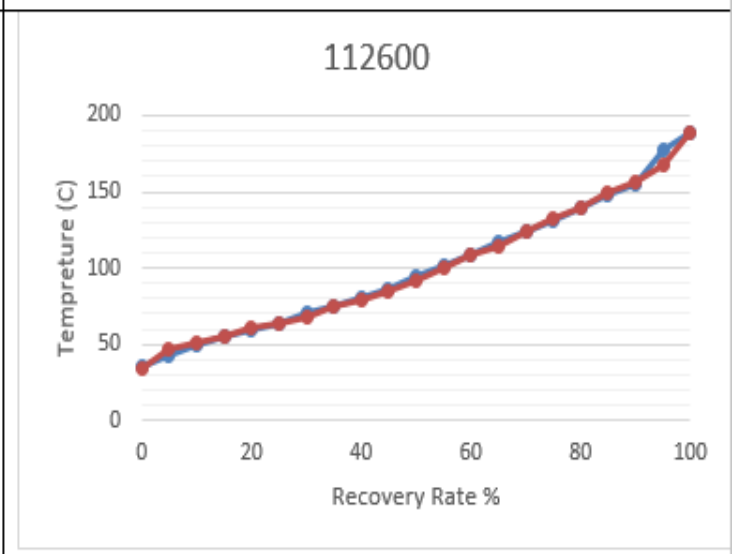
Διάγραμμα Σ-47: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112545



Διάγραμμα Σ-48: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112530



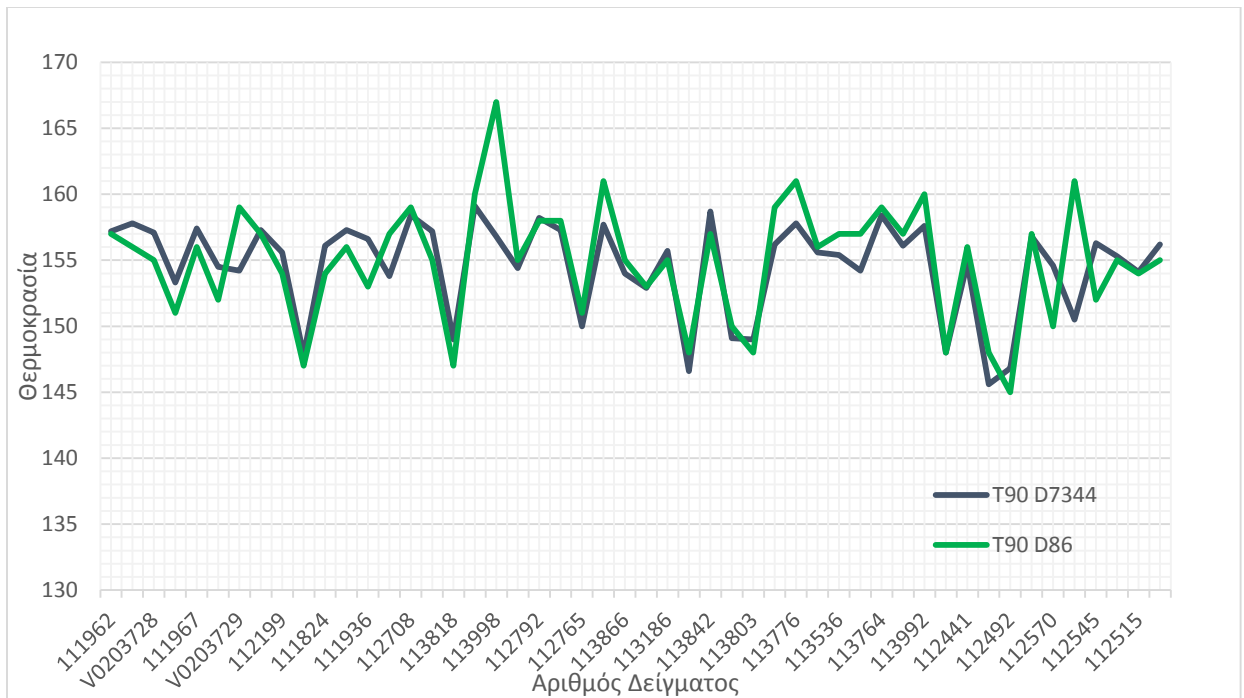
Διάγραμμα Σ-49: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112515



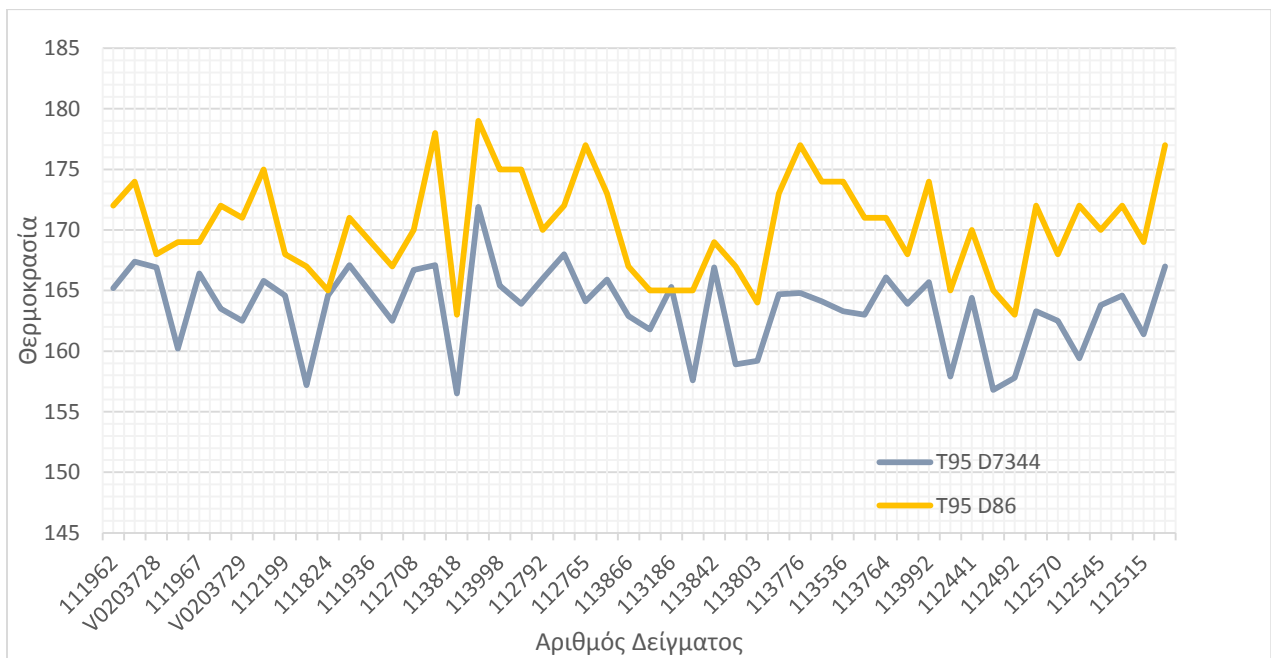
Διάγραμμα Σ-50: Καμπύλες απόσταξης ENISO3405 και D7344 δείγμα 112600

Αναλύσεις δεδομένων καμπυλών απόσταξης

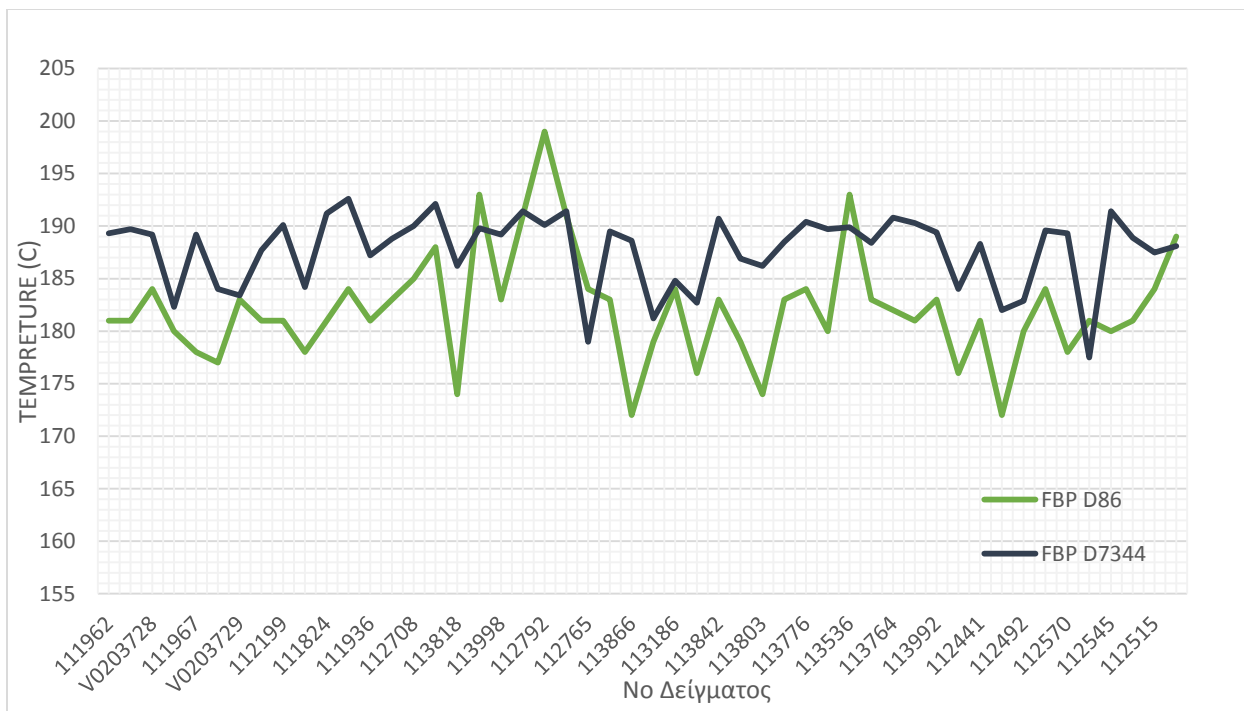
Η μέθοδος D7344 παρουσιάζει αποτελέσματα που, σε μεγάλο βαθμό, συγκλίνουν προς τα αποτελέσματα της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405, ειδικά στις «μέσες» ανακτήσεις 20%-60%. Οι δύο μέθοδοι εμφανίζουν τις εντονότερες αποκλίσεις από στα τελευταία στάδια της ανάκτησης (85-95%) και στο FBP, όπως παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 5: Σύγκριση θερμοκρασίας για ανάκτηση 90% ENISO 3405 και D7344

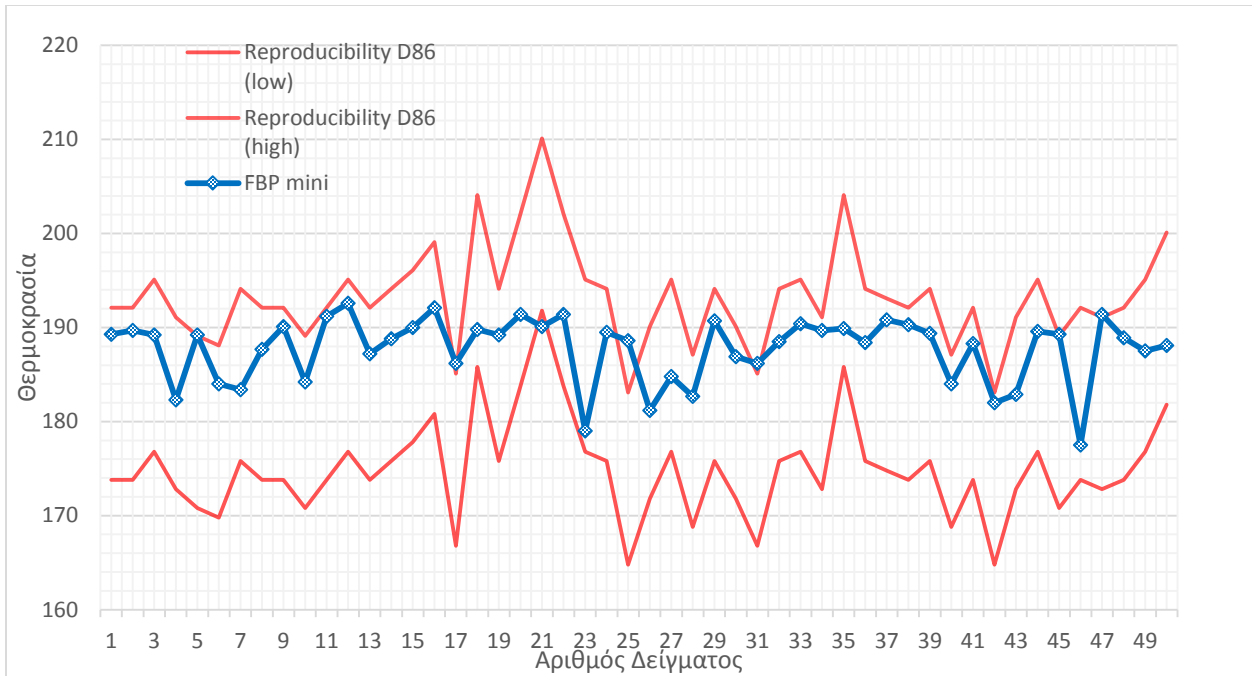


Διάγραμμα 6: Σύγκριση θερμοκρασίας για ανάκτηση 95% ENISO 3405 και D7344

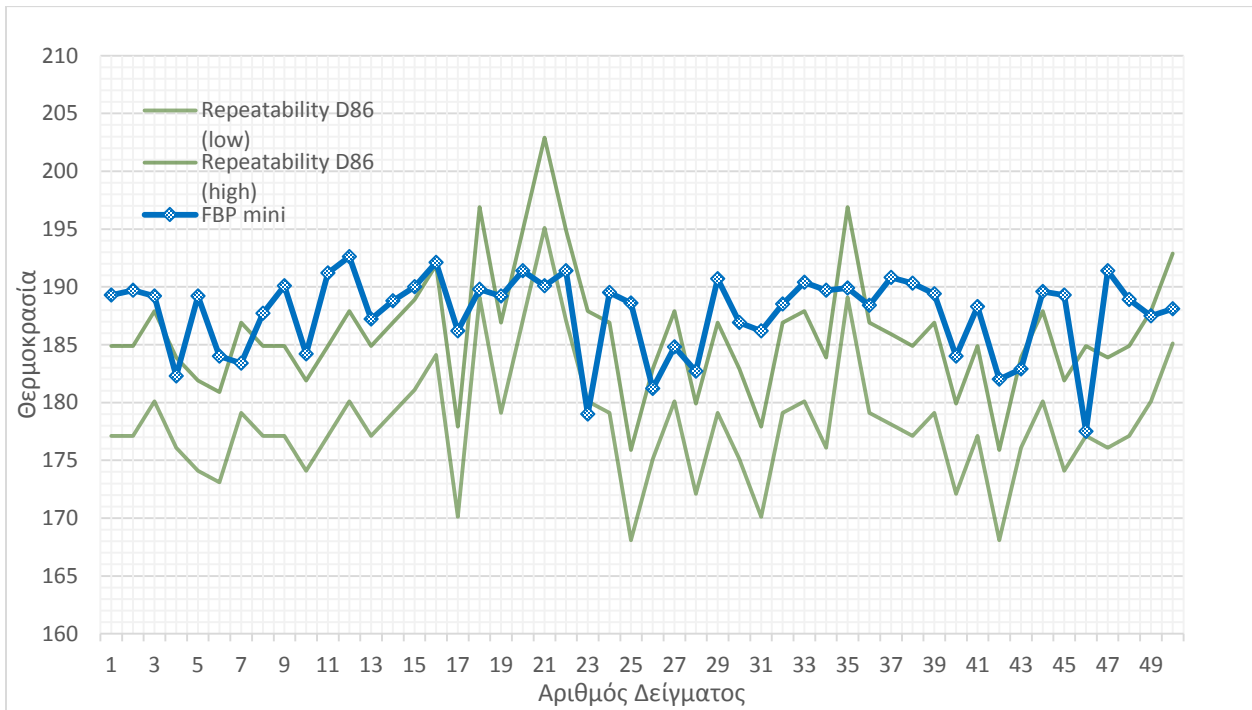


Διάγραμμα 7: Σύγκριση FBP EN ISO 3405 και D7344

Στο τελευταίο διάγραμμα παρατηρείται μια σημαντική απόκλιση της μίας μεθόδου από την άλλη ως προς το τελικό σημείο βρασμού. Με την EN ISO 3405 να είναι η πρότυπη μέθοδος κατά EN228 για την εύρεση του FBP, γίνεται έλεγχος τις απόκλισης των αποτελεσμάτων της D7344 από αυτή. Ο έλεγχος γίνεται με χρήση των προβλεπόμενων ορίων επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας στο FBP τα οποία είναι 7,2 και 3,9 αντίστοιχα.

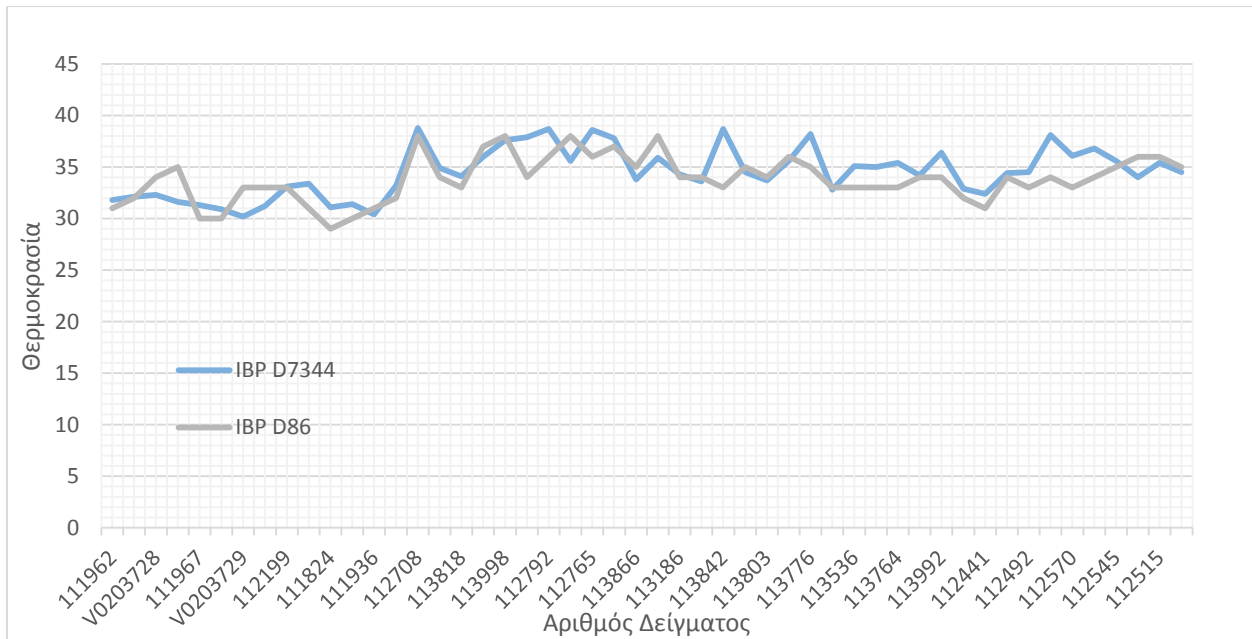


Διάγραμμα 8: Σύγκριση αποτελεσμάτων D7344 για FBP με όρια αναπαραγωγισιμότητας ENISO 3405 για τα ίδια δείγματα

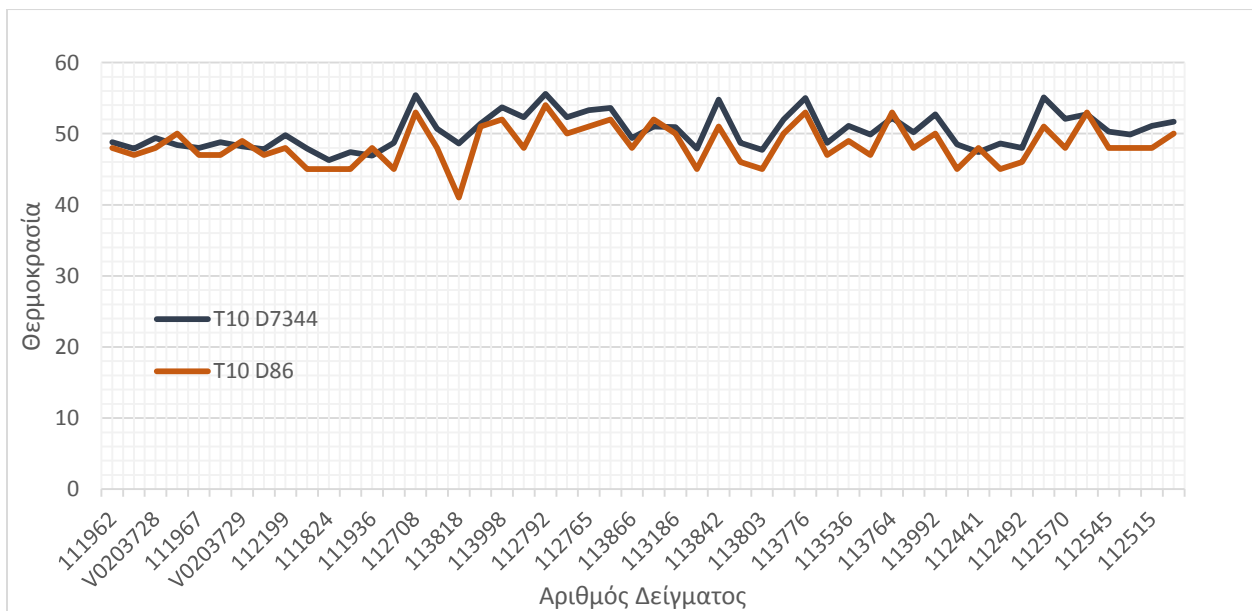


Διάγραμμα 9: Σύγκριση αποτελεσμάτων D7344 για FBP με όρια αναπαραγωγισιμότητας ENISO 3405 για τα ίδια δείγματα

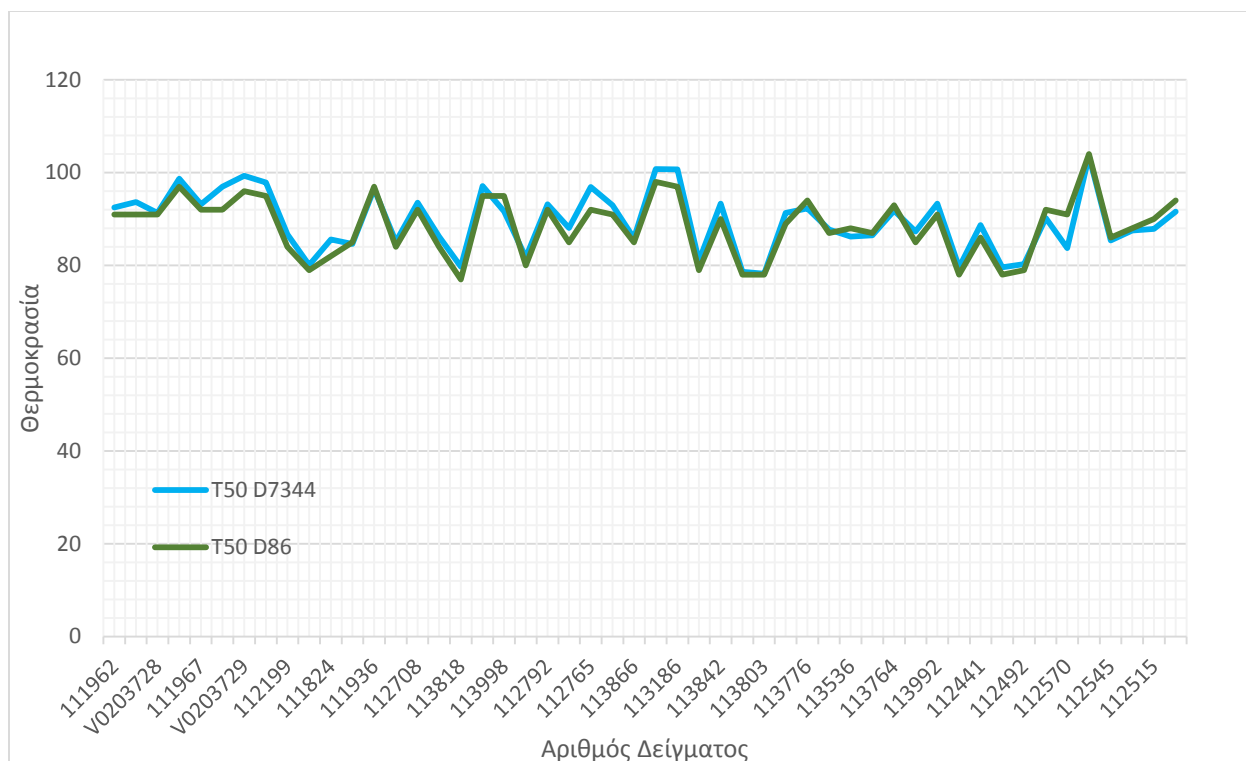
Τα αποτελέσματα για το FB Ρτης D7344 είναι σε ποσοστό 90% εντός των ορίων αναπαραγωγιμότητας αυτών της EN ISO 3405. Δεδομένου ότι γίνεται σύγκριση μεταξύ διαφορετικών μεθόδων, άρα έχει αλλάξει μία σημαντική παράμετρος του πειράματος, η απόκλιση στην επαναληψιμότητα δεν είναι ενδεικτική. Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα σύγκρισης και για χαμηλότερα επίπεδα ανάκτησης (10%, 50%) καθώς και του IBP (αρχικού σημείου βρασμού):



Διάγραμμα 10: Σύγκριση FBPENISO 3405 και D7344



Διάγραμμα 11: Σύγκριση θερμοκρασίας για ανάκτηση 10% ENISO 3405 και D7344



Διάγραμμα 12: Σύγκριση θερμοκρασίας για ανάκτηση 50% ENISO 3405 και D7344

Σχολιασμός

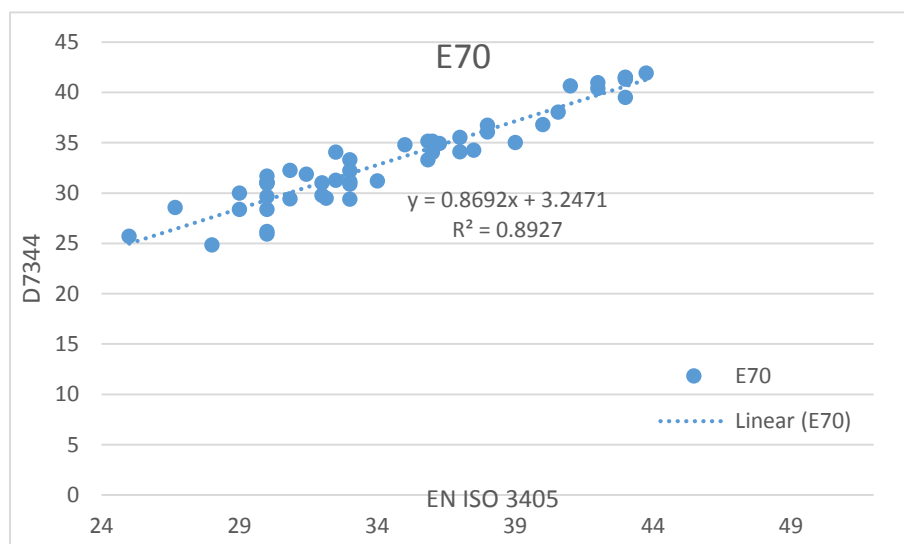
Υπολογίστηκε ότι στο IBP, που εκ πρώτης όψεως υπάρχει απόκλιση, οι μετρήσεις συγκλίνουν και είναι εντός της αναπαραγωγιμότητας ($\pm 5,6$). Στην ανάκτηση η οποία βρίσκεται στο 50% και στο 10% οι μετρήσεις συγκλίνουν σε πολύ μεγάλο βαθμό. Με χρήση των καμπυλών απόσταξης παραπάνω μπορεί να εκτιμηθεί ότι αντίστοιχα συγκλίνουν οι θερμοκρασιακές ενδείξεις σε όλο το φάσμα των μέσων θερμοκρασιών, με μόνη απόκλιση για τις δύο μεθόδους τα τελευταία στάδια της απόσταξης. Στα τελευταία στάδια της απόσταξης παρατηρείται επίσης για την D7344 μία μικρή πτώση της καμπύλης σε σχέση με τις υπόλοιπες μετρήσεις, καθώς και τα αποτελέσματα της EN ISO 3405. Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα της ανάκτησης 90-95%, λίγο πριν το FBP (το οποίο είναι σχεδόν σε όλες τις μετρήσεις μεγαλύτερο στην D7344) η καμπύλη παρουσιάζει μία πτώση πριν την άνοδο "τέμνοντας" την καμπύλη απόσταξης της EN ISO 3405 και παρουσιάζοντας μία απότομη άνοδο. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται ελάχιστα έως καθόλου στην πρότυπη μέθοδο. Μία πιθανή εξήγηση των αποκλίσεων στις μεγάλες ανακτήσεις και το FBP είναι το ότι η μικρή ποσότητα που παραμένει στον υποδοχέα της συσκευής minidistillation στο τέλος της διαδικασίας (περίπου 5% των 6 ml) δεν αρκεί για να δώσει ακριβείς μετρήσεις.[16,17,18]

Ποσοστό Βενζίνης που έχει εξατμιστεί

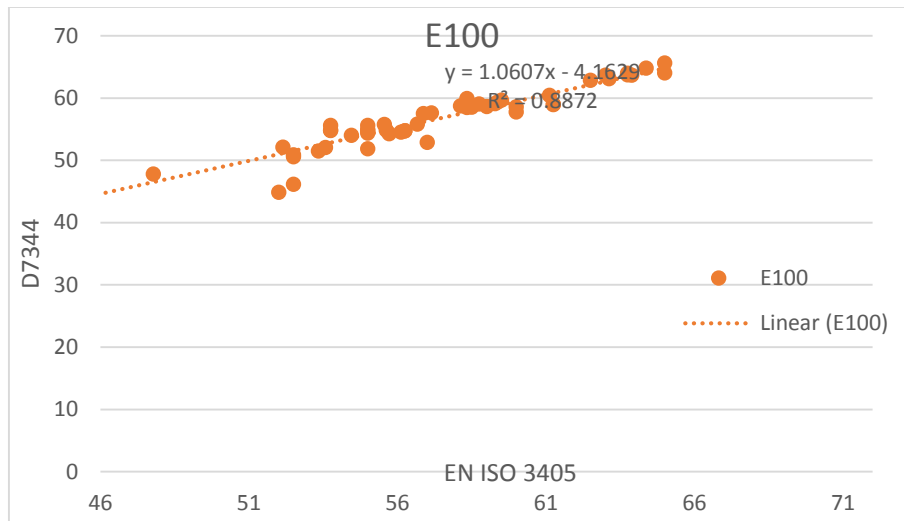
Εξίσου σημαντική ένδειξη μπορεί να είναι και η ανάκτηση της βενζίνης που λαμβάνεται για μία συγκριμένη θερμοκρασία, ή αντίστοιχα, η εξατμισμένη βενζίνη (100%-ποσοστό ανάκτησης). Τρεις είναι οι βασικές θερμοκρασίες για τις οποίες λαμβάνονται ενδείξεις εξατμισμένης βενζίνης: η E70, η E100 και η E150 (η κάθε μία για την αναφερόμενη θερμοκρασία). Οι συγκεκριμένες ενδείξεις, για την μέθοδο EN ISO 3405, μπορούν να υπολογιστούν από τα δεδομένα των πειραμάτων που διεξήχθησαν για την συγκεκριμένη διπλωματική με χρήση γραμμικής παρεμβολής στα αποτελέσματα των θερμοκρασιών. Η μέθοδος D7344 δίνει αυτόματα στον χρήστη τα ποσοστά εξάτμισης στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Από το πρότυπο EN228 προβλέπονται τιμές και για την ποσοστό εξατμισμένης βενζίνης και στις τρεις θερμοκρασίες, τα οποία διαφοροποιούνται ανάλογα την κλάση. Ενδεικτικά για την C1 τα όρια είναι:

- E70 min (% v/v): 24,0 max (% v/v): 52,0
- E100 min (% v/v): 46,0 max (% v/v): 72,0
- E150 min (% v/v): 75,0 max (% v/v): _

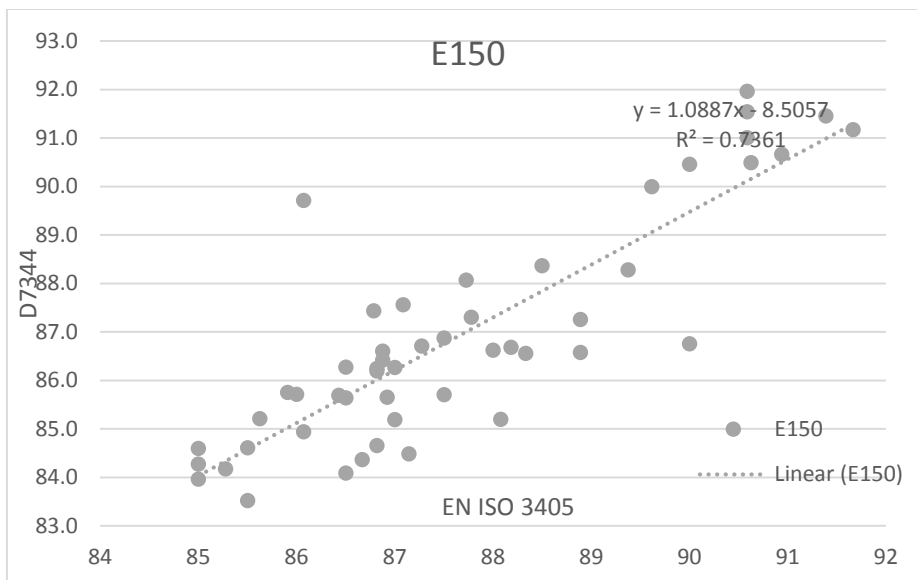
Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων συγκρίνονται με χρήση διαγραμμάτων:



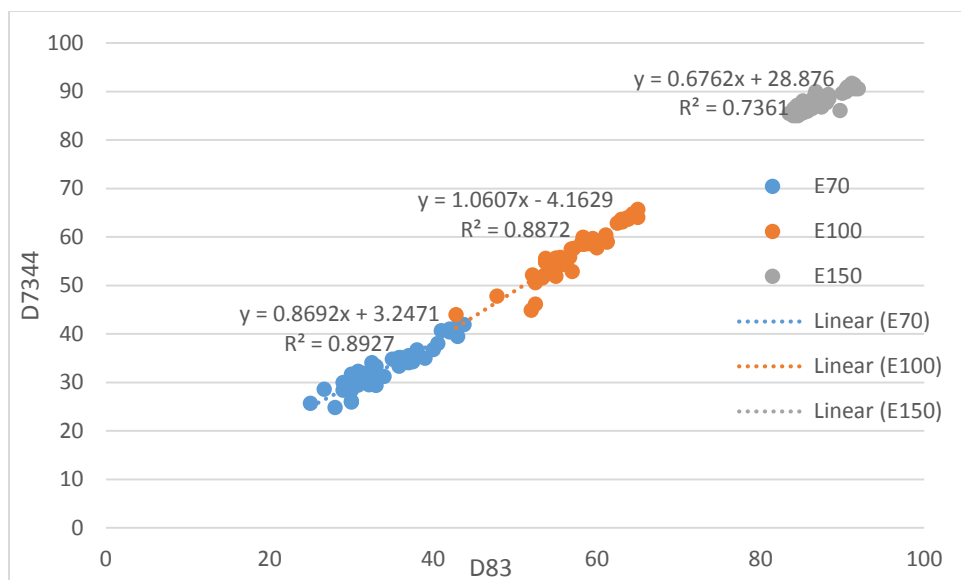
Διάγραμμα 13: Σύγκριση αποτελεσμάτων D7344 και EN ISO 3405 για E70



Διάγραμμα 14: Σύγκριση αποτελεσμάτων D7344 και EN ISO 3405 για E100



Διάγραμμα 15: Σύγκριση αποτελεσμάτων D7344 και EN ISO 3405 για E150



Διάγραμμα 16: Σύνθετοαποτελεσμάτων D7344 και ENISO 3405 για E150, E100, E70

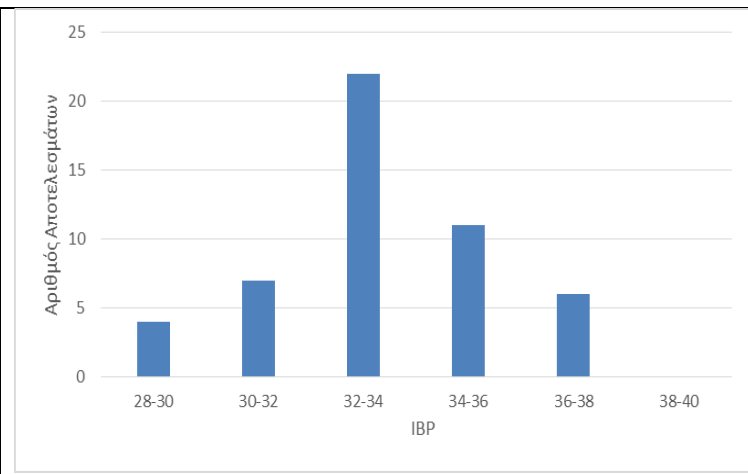
Παρατηρείται, και στα επί μέρους διαγράμματα, αλλά και στο σύνθετο, ότι οι ενδείξεις ακολουθούν με πολύ καλή προσέγγιση ευθεία. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, αφού οι ενδείξεις αφορούν την περιοχή ανάκτησης 25%-90% στην οποία έχει παρατηρηθεί πολύ μεγάλη σύγκλιση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων. Όλες οι ενδείξεις είναι εντός των ορίων που ορίζει το πρότυπο EN228.

Στατιστικά στοιχεία αποτελεσμάτων καμπυλών απόσταξης

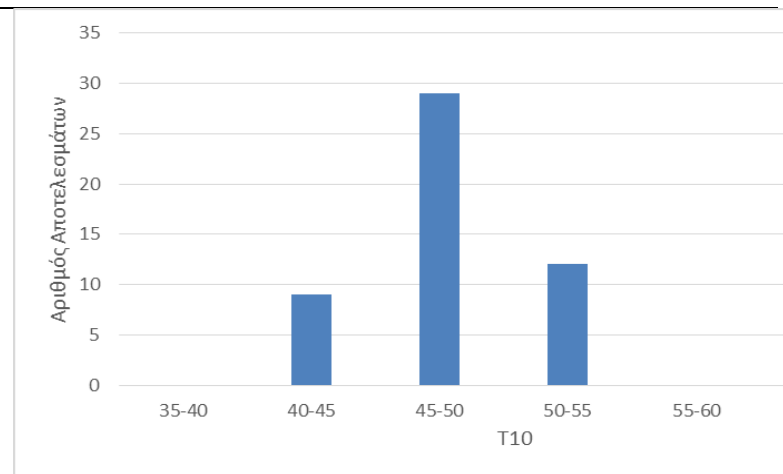
Τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν παραπάνω αναλύθηκαν στατιστικά και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9: Στατιστικά στοιχεία βασικών δεδομένων (ENISO 3405) καμπυλών απόσταξης

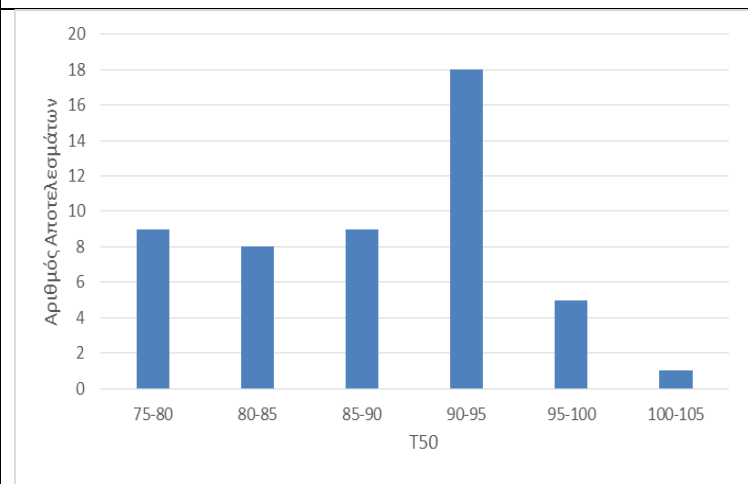
	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση	Διάμεσος	Min	Max
E70	35	4.828896199	33	25	44
E100	58	3.993708685	57	48	65
E150	88	1.798764993	87	85	92
IBP:	34	2.185040045	34	29	38
T10:	48	2.721837615	48	41	54
T50:	88	6.344257246	90	77	104
T90:	155	4.372459262	155.5	145	167
T95:	170	4.230673309	170	163	179
FBP D86	182	6.005882133	182	172	199



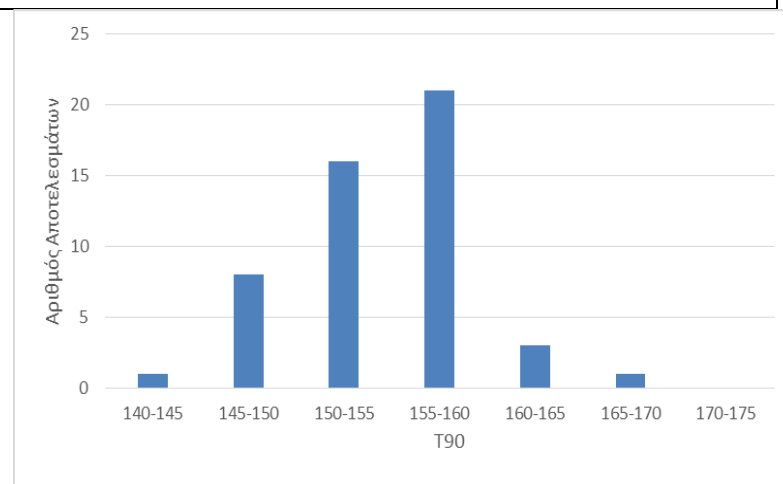
Διάγραμμα 17: Κατανομή αποτελεσμάτων IBP ανά κλάσεις 20C



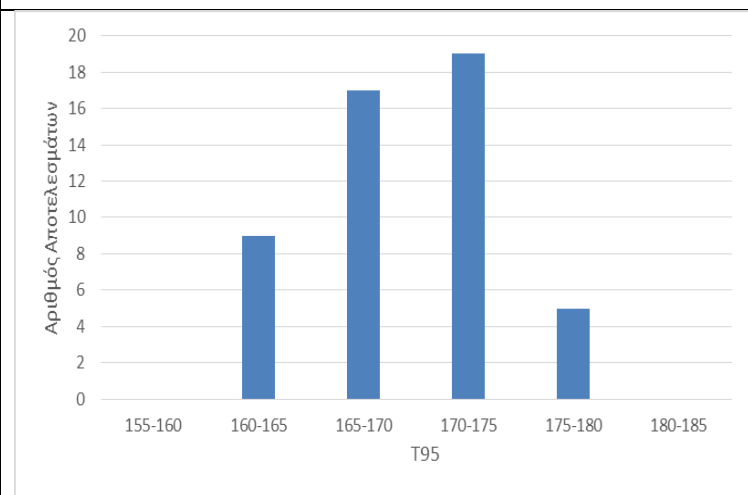
Διάγραμμα 18: Κατανομή αποτελεσμάτων T10 ανά κλάσεις 50C



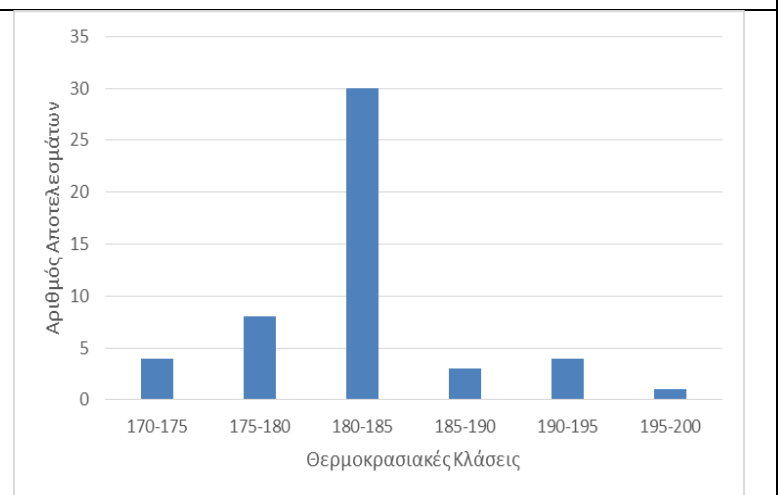
Διάγραμμα 19 Κατανομή αποτελεσμάτων T50 ανά κλάσεις 50C



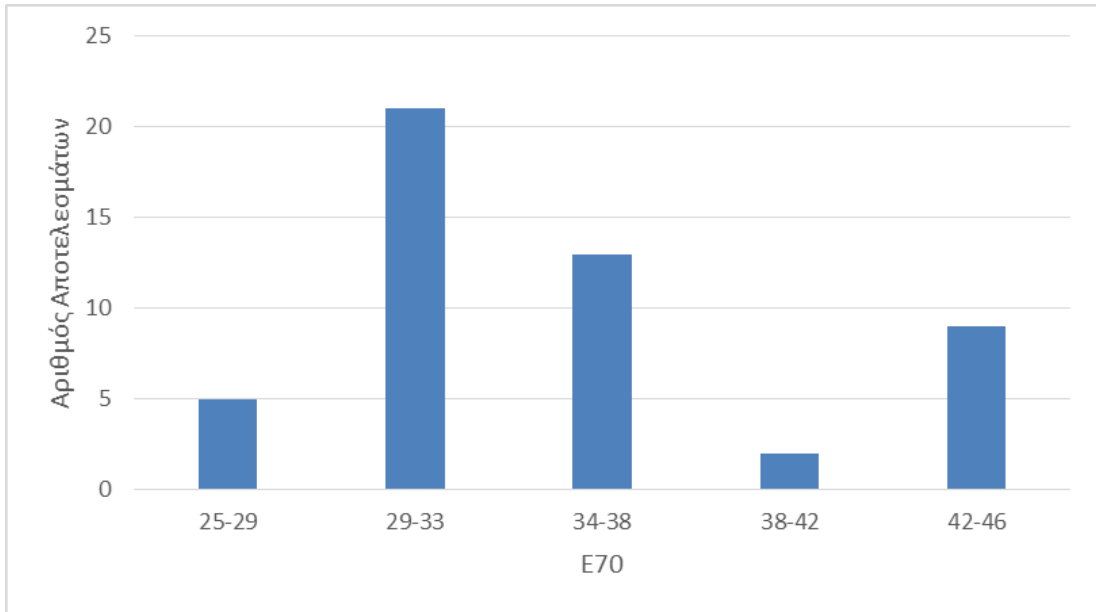
Διάγραμμα 20: Κατανομή αποτελεσμάτων T90 ανά κλάσεις 5°C



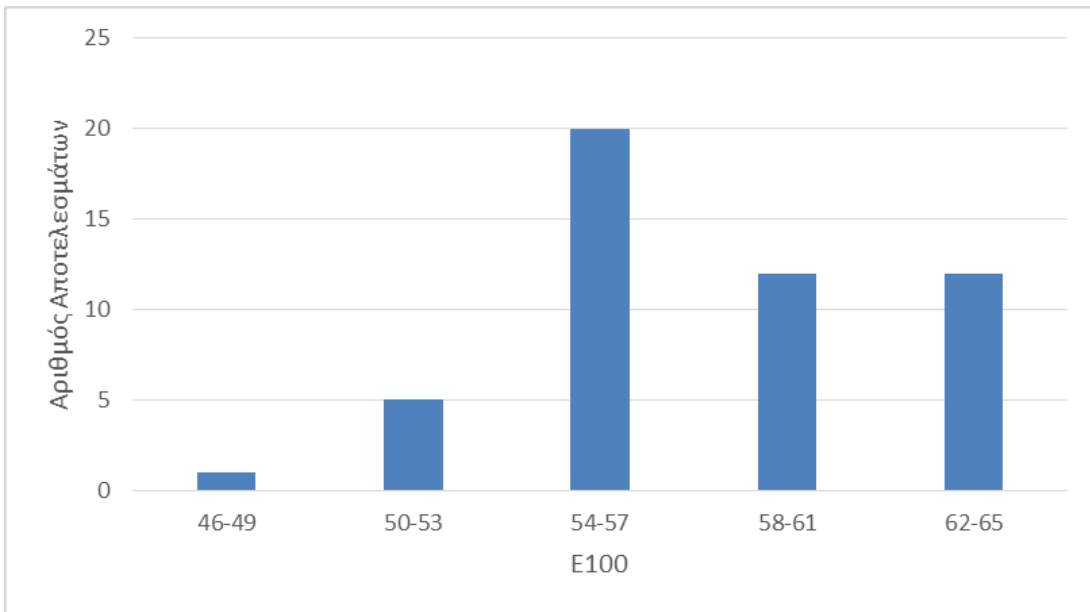
Διάγραμμα 21: Κατανομή αποτελεσμάτων T95 ανά κλάσεις 5°C



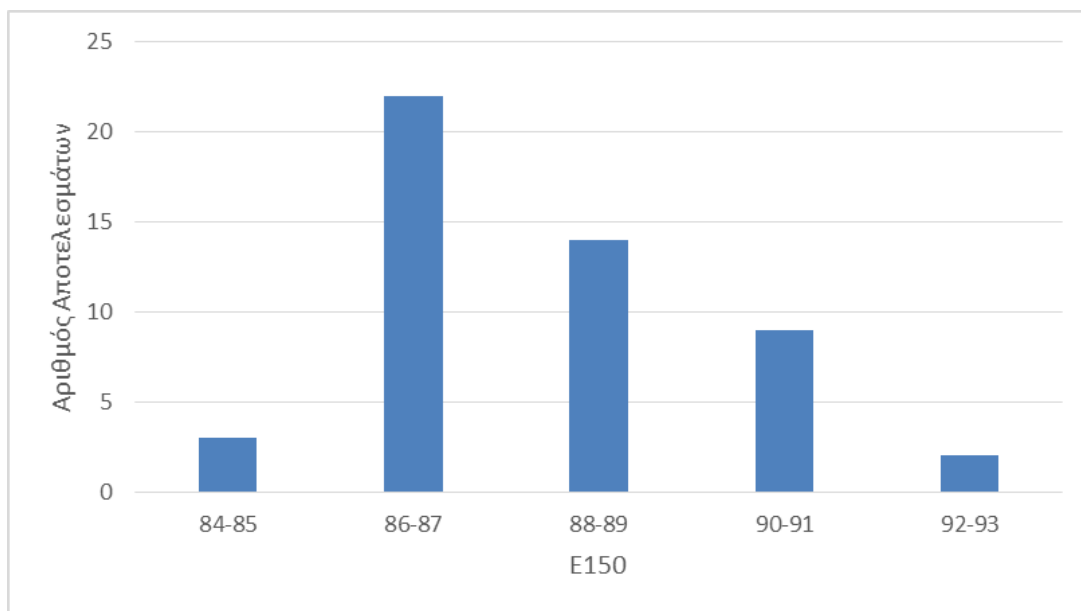
Διάγραμμα 22: Κατανομή αποτελεσμάτων FBP ανά κλάσεις 5°C



Διάγραμμα 23: Κατανομή αποτελεσμάτων E70



Διάγραμμα 24: Κατανομή αποτελεσμάτων E100



Διάγραμμα 25: Κατανομή αποτελεσμάτων E150

Σχολιασμός

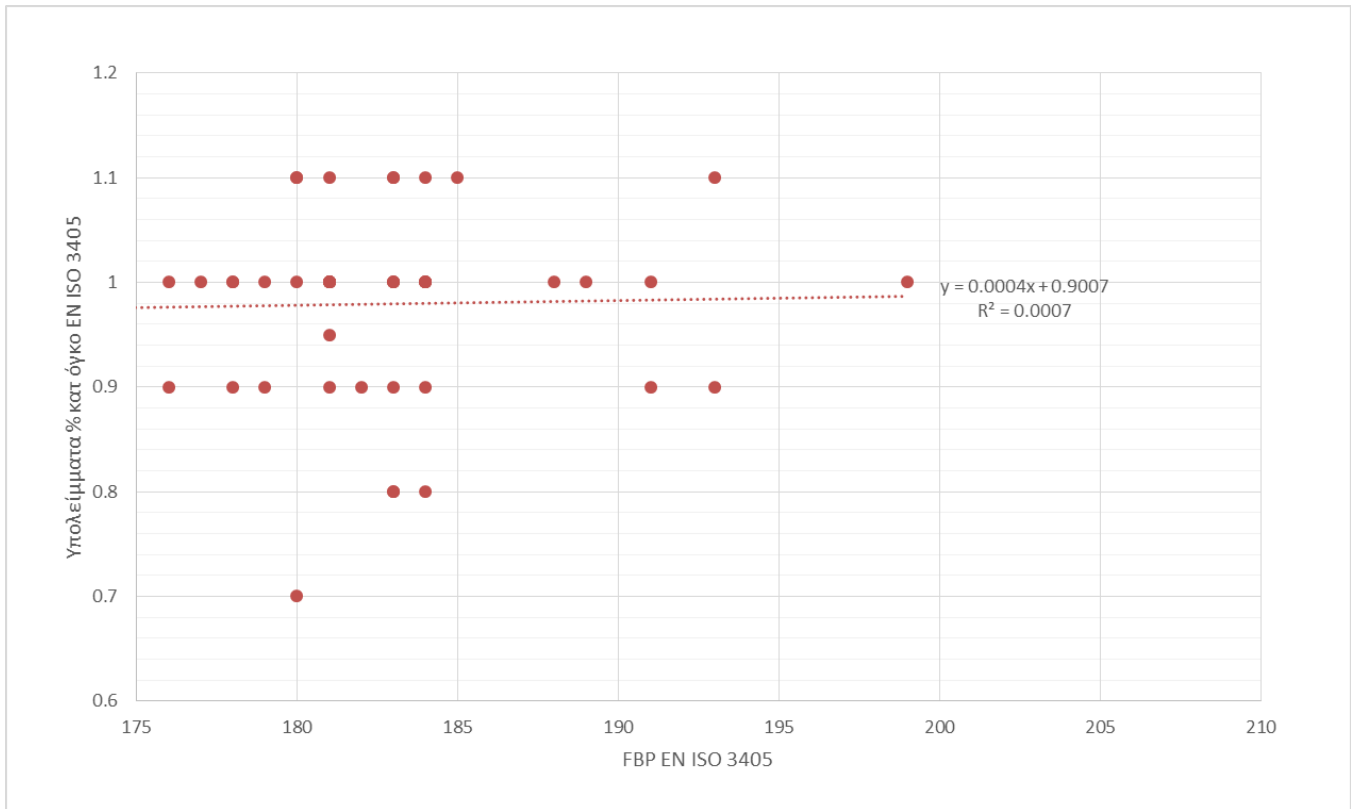
Τα αποτελέσματα, από στατιστική άποψη, είναι σε μεγάλο βαθμό αξιόπιστα. Στα περισσότερα μεγέθη η διάμεσος και ο μέσος όρος είναι πολύ κοντά, ενώ η τυπική απόκλιση παραμένει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Παρατηρείται από τα διαγράμματα ότι όλα τα αποτελέσματα έχουν μία τάση να ακολουθούν κανονική κατανομή κατά Gauss, με τα σημεία IBP και FBP να εμφανίζουν αυτό το φαινόμενο ακόμη πιο έντονα. Δηλαδή, παρά την μεγαλύτερη διασπορά που υπάρχει στις ενδιάμεσες μετρήσεις των θερμοκρασιών ανά ανάκτηση, τα περισσότερα δείγματα συγκλίνουν ως προς τα σημεία IBP και FBP, τα οποία αποτελούν δείκτες για το χαρακτηρισμό των καμπυλών απόσταξης μίας βενζίνης και των ιδιοτήτων αυτής.[16,17,18}

Σύγκριση σημείων καμπυλών απόσταξης με μετρήσεις υπολείμματος

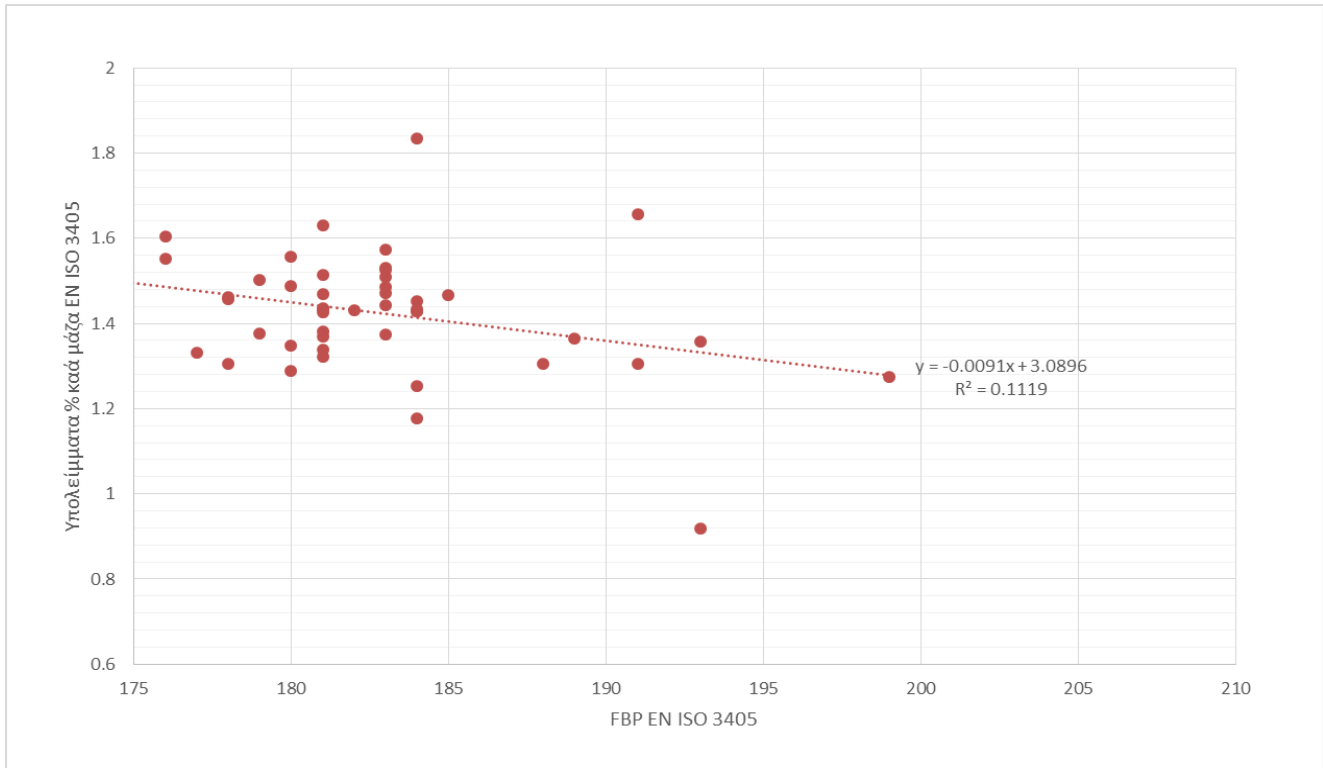
Παρακάτω παρουσιάζονται διαγράμματα όπου οι ενδείξεις που λήφθηκαν για το υπόλειμμα από όλες τις μεθόδους, συγκρίνονται με τα πιο χαρακτηριστικά σημεία των καμπυλών απόσταξης. Οι συγκρίσεις που θα ακολουθήσουν θα είναι:

- FBP EN ISO 3405 - Υπόλειμμα ENISO 3405 κατ' όγκο %
- FBP EN ISO 3405 - Υπόλειμμα ENISO 3405 κατά μάζα %

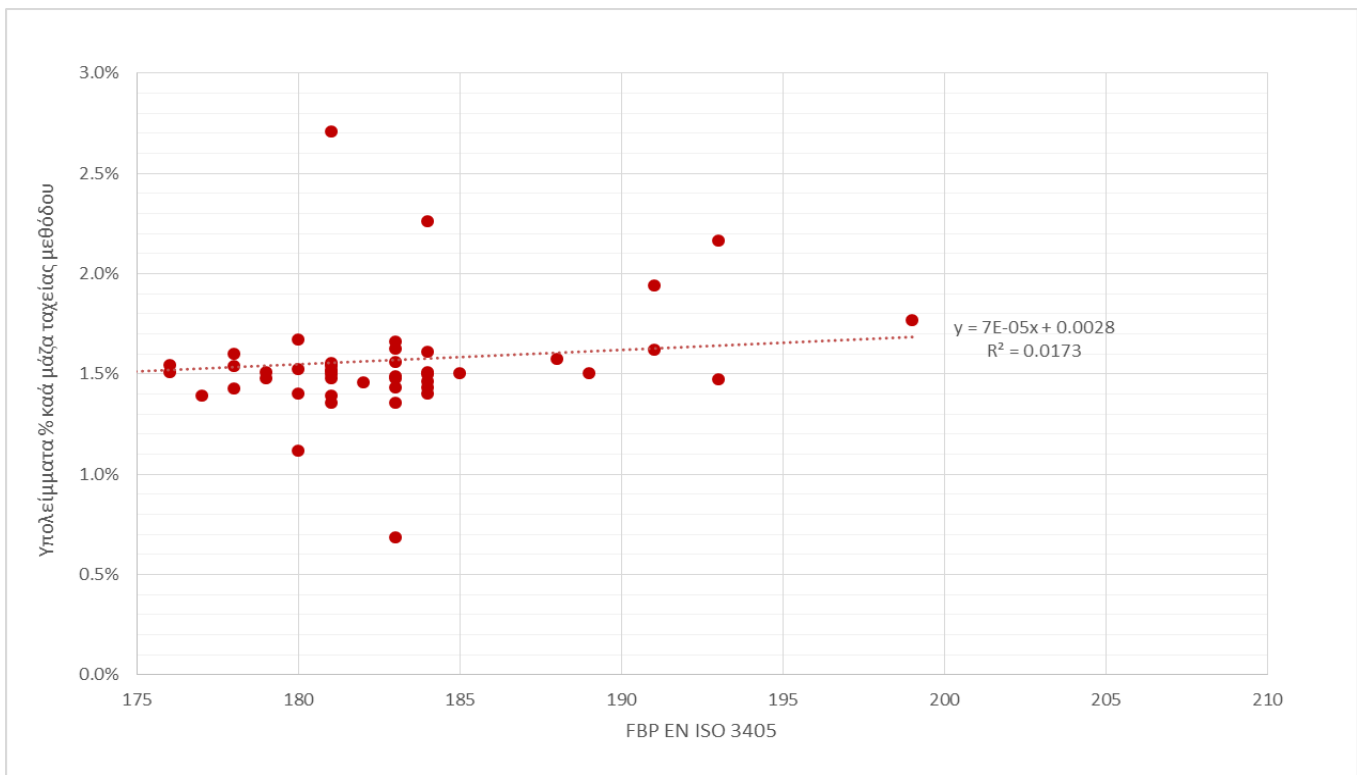
- FBPENISO 3405 - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %
- T95 ENISO 3405 - Υπόλειμμα ENISO 3405 κατ' όγκο %
- T95 ENISO 3405 - Υπόλειμμα ENISO 3405 κατά μάζα %
- T95 ENISO 3405 - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %
- T90 ENISO 3405 - Υπόλειμμα ENISO 3405 κατ' όγκο %
- T90 ENISO 3405 - Υπόλειμμα ENISO 3405 κατά μάζα %
- T90 ENISO 3405 - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %



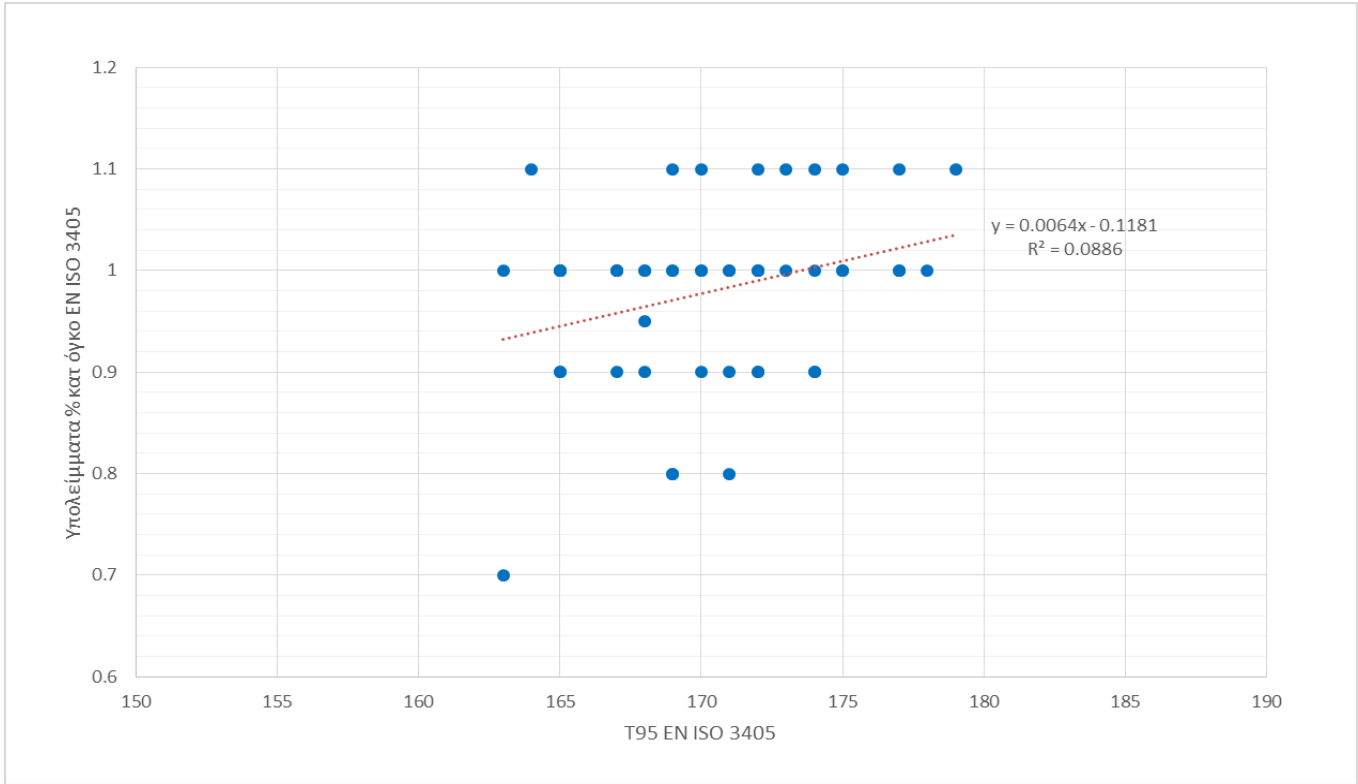
Διάγραμμα 26: FBP EN ISO 3405 - Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατ' όγκο %



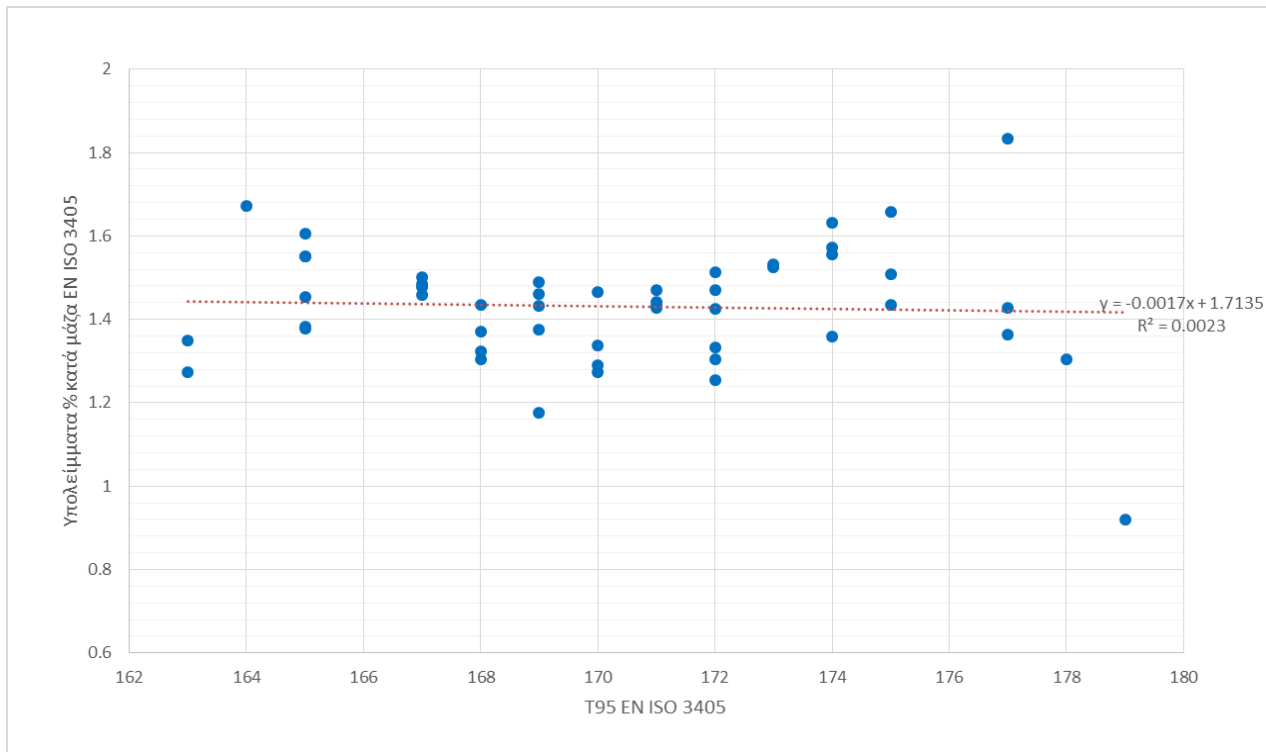
Διάγραμμα 27: FBP EN ISO 3405 - Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατά μάζα %



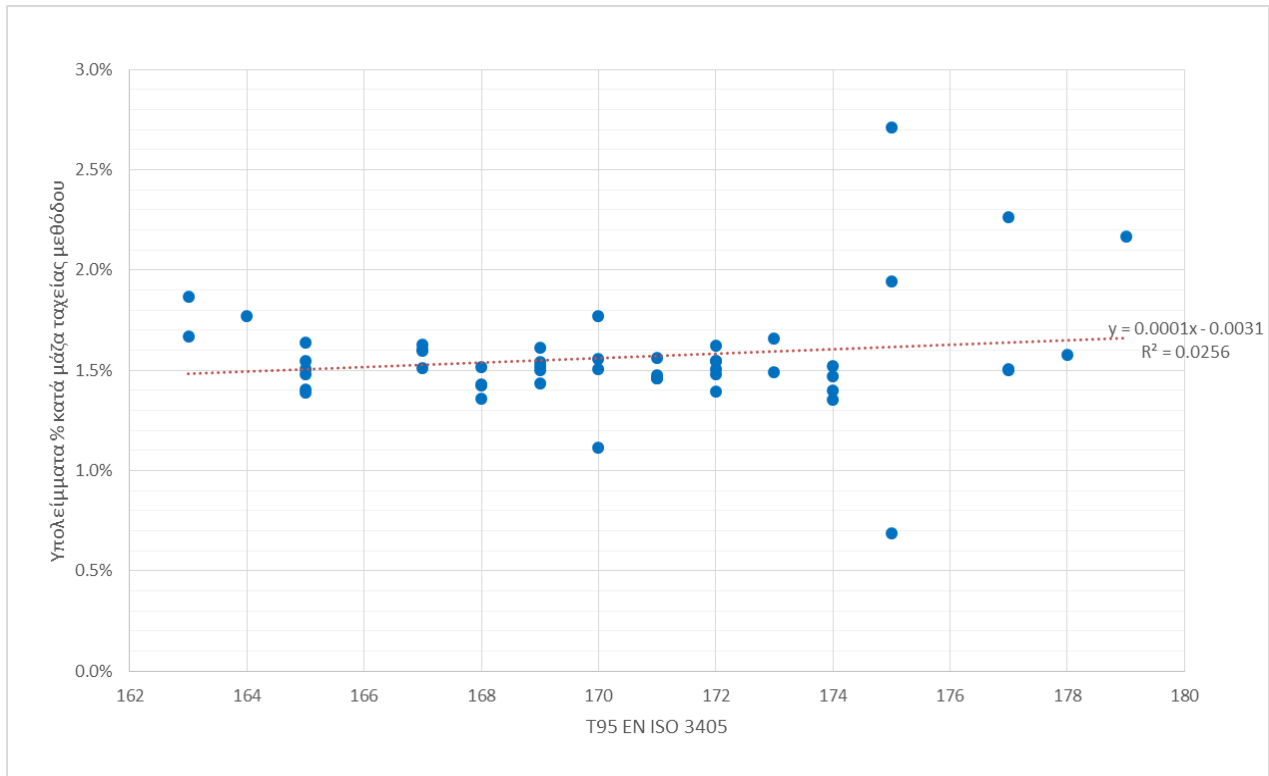
Διάγραμμα 28: FBPENISO 3405 - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %



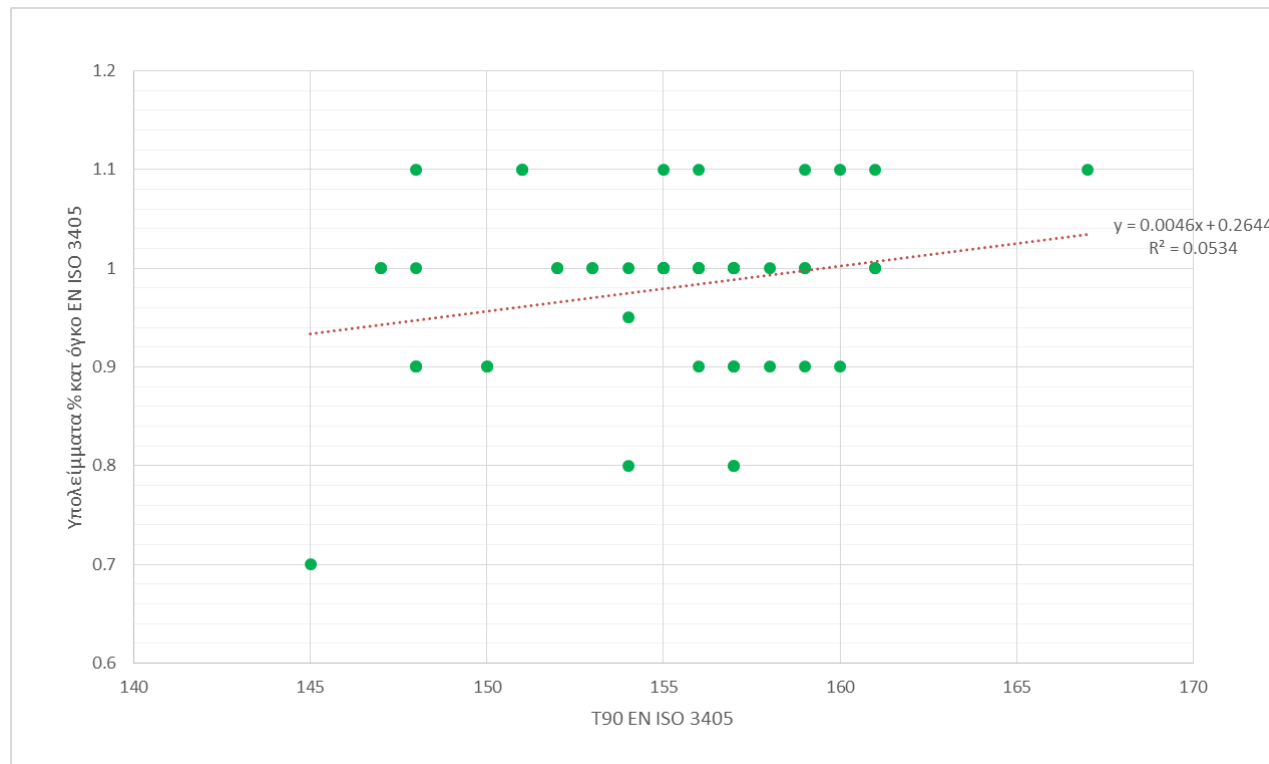
Διάγραμμα 29: T95 EN ISO 3405 - Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατ' όγκο %



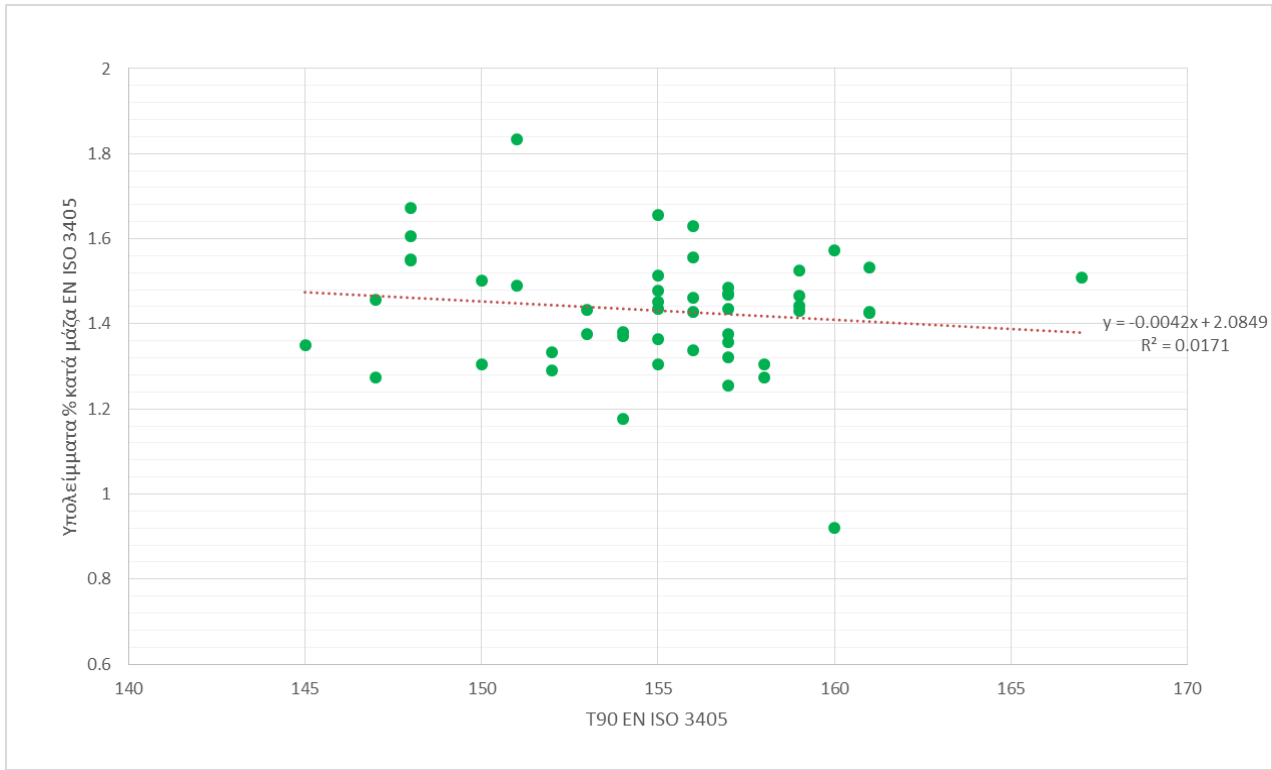
Διάγραμμα 30: T95 EN ISO 3405 - Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατ' άμζα %



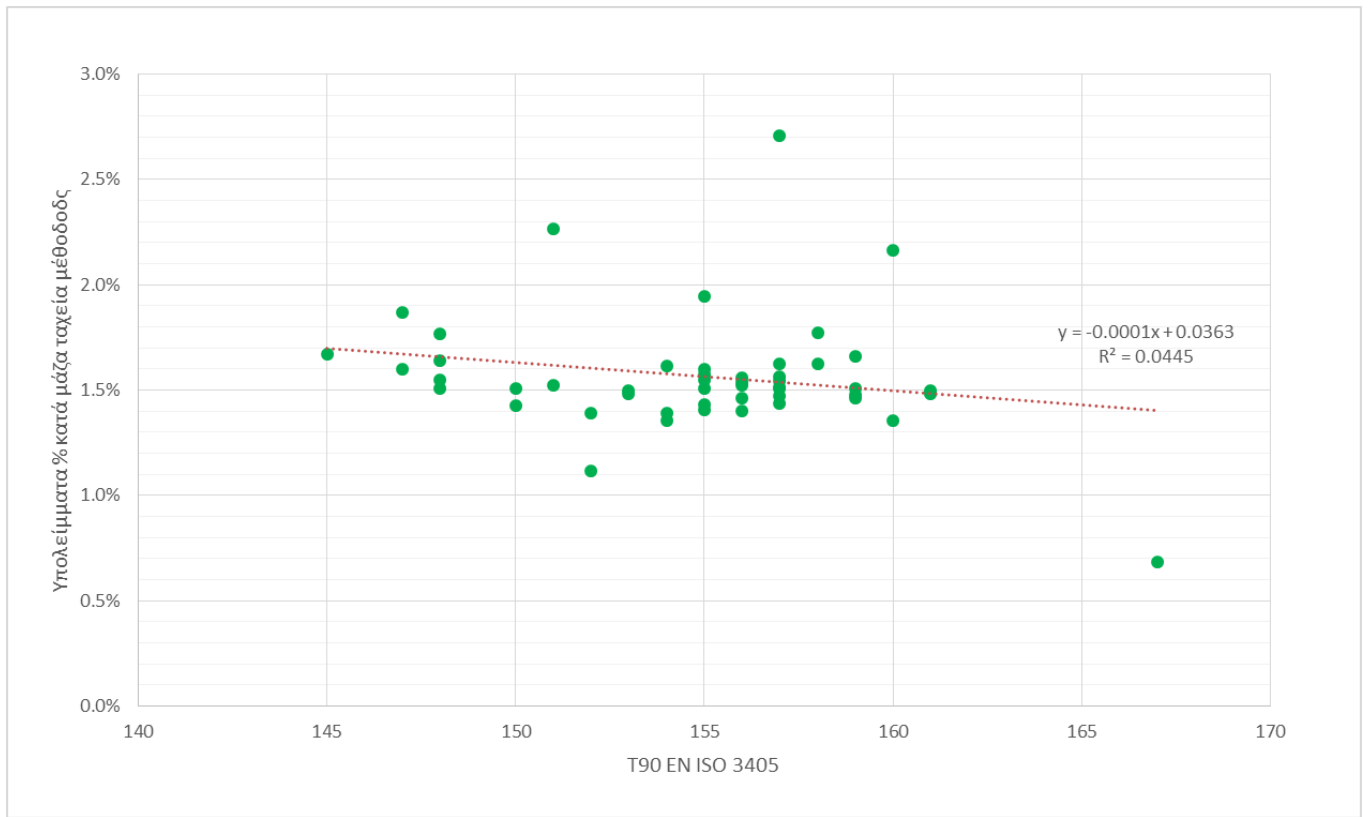
Διάγραμμα 31: T95ENISO 3405 - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %



Διάγραμμα 32: T90 EN ISO 3405 - Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατ' όγκο %



Διάγραμμα 33: T90 EN ISO 3405 – Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατά μάζα %



Διάγραμμα 34: T90 EN ISO 3405 - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %

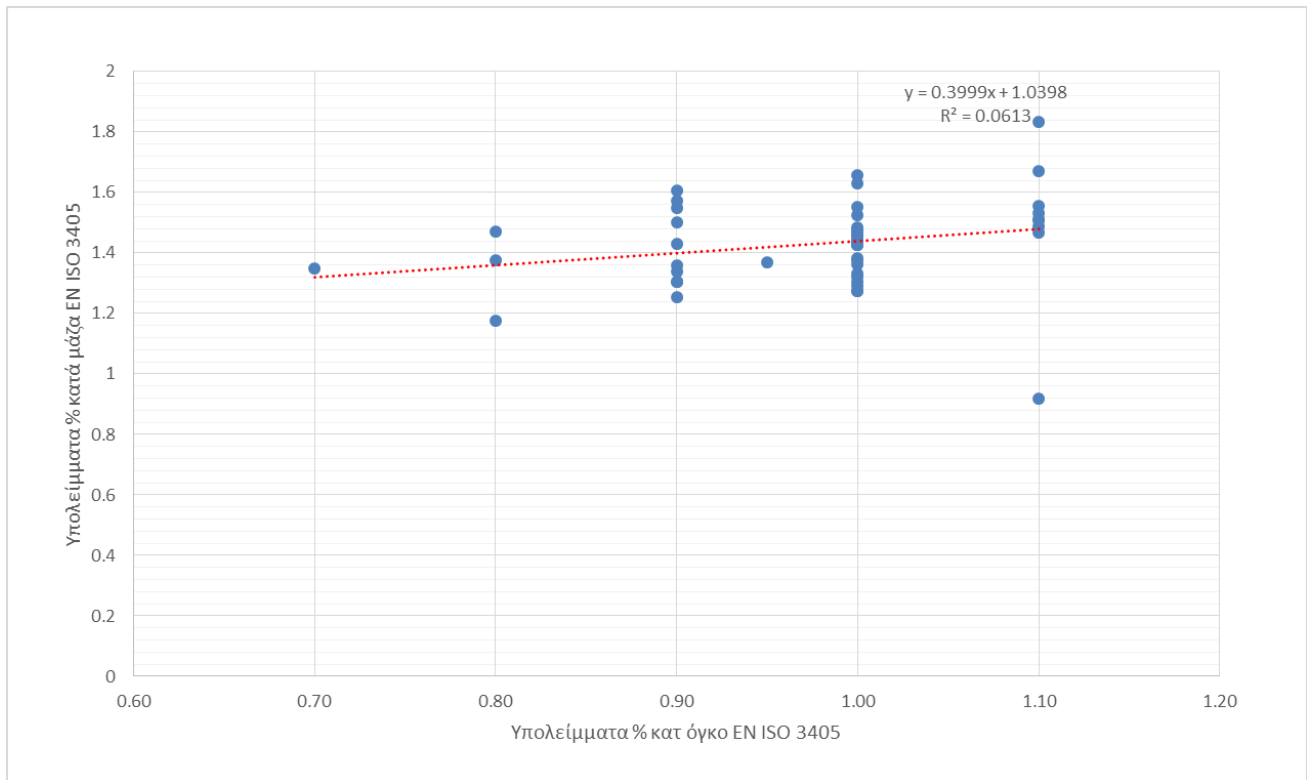
Σχολιασμός

Τα περισσότερα διαγράμματα δεν δίνουν κάποια καλή συσχέτιση ανάμεσα στα συγκρινόμενα μεγέθη. Κάτι που παρατηρείται εκ πρώτης όψεως είναι ότι οι μετρήσεις που συμπεριλαμβάνουν μετρήσεις όγκου της EN ISO 3405 παρουσιάζουν ελάχιστη διασπορά, κάτι που μπορεί αρχικά να οδηγεί σε καλύτερους συντελεστές συσχέτισης, αλλά καθιστά τα αποτελέσματα μη αξιόπιστα. Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται, την καλύτερη συσχέτιση την παρουσιάζει το FPB με το υπόλειμμα κατά μάζα % της EN ISO 3405. Κάτι τέτοιο μπορεί να εξηγείται λόγω των καλύτερων και πιο ακριβών αποτελεσμάτων που δύναται να μετρηθούν με χρήση του ζυγού ακριβείας και λόγω του πλεονεκτήματος ότι δεν χρειάζεται να αφαιρεθεί το υπόλειμμα από τον κλασματήρα δημιουργώντας απώλειες στα τοιχώματα.

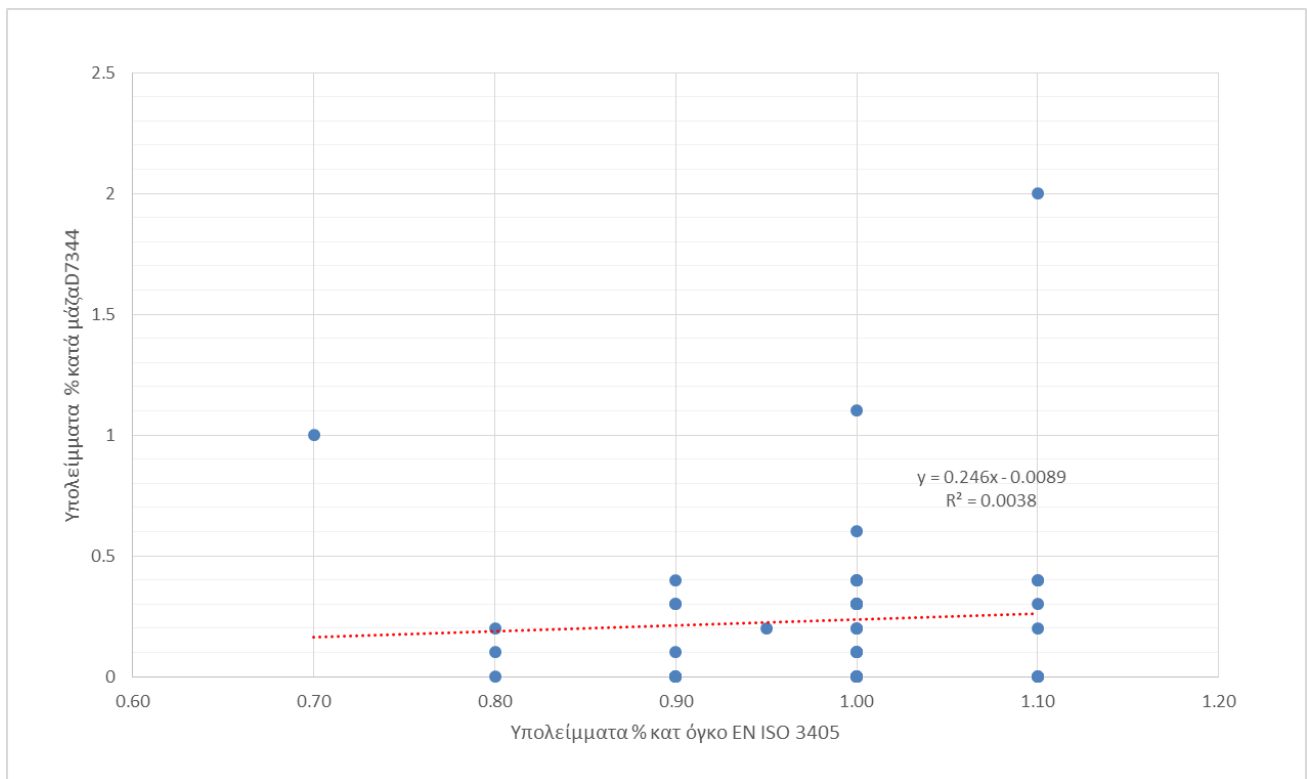
Σύγκριση Αποτελεσμάτων Υπολειμάτων

Στα αποτελέσματα, δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των μεθόδων EN ISO 3405, μεθόδου D7344 και της ταχείας μεθόδου (η οποία είναι υπό ανάπτυξη), ως προς το ποσοστό της μάζας του υπολείμματος επί της συνολικής μάζας ή κατά όγκο. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στη μορφή των παρακάτω διαγραμμάτων:

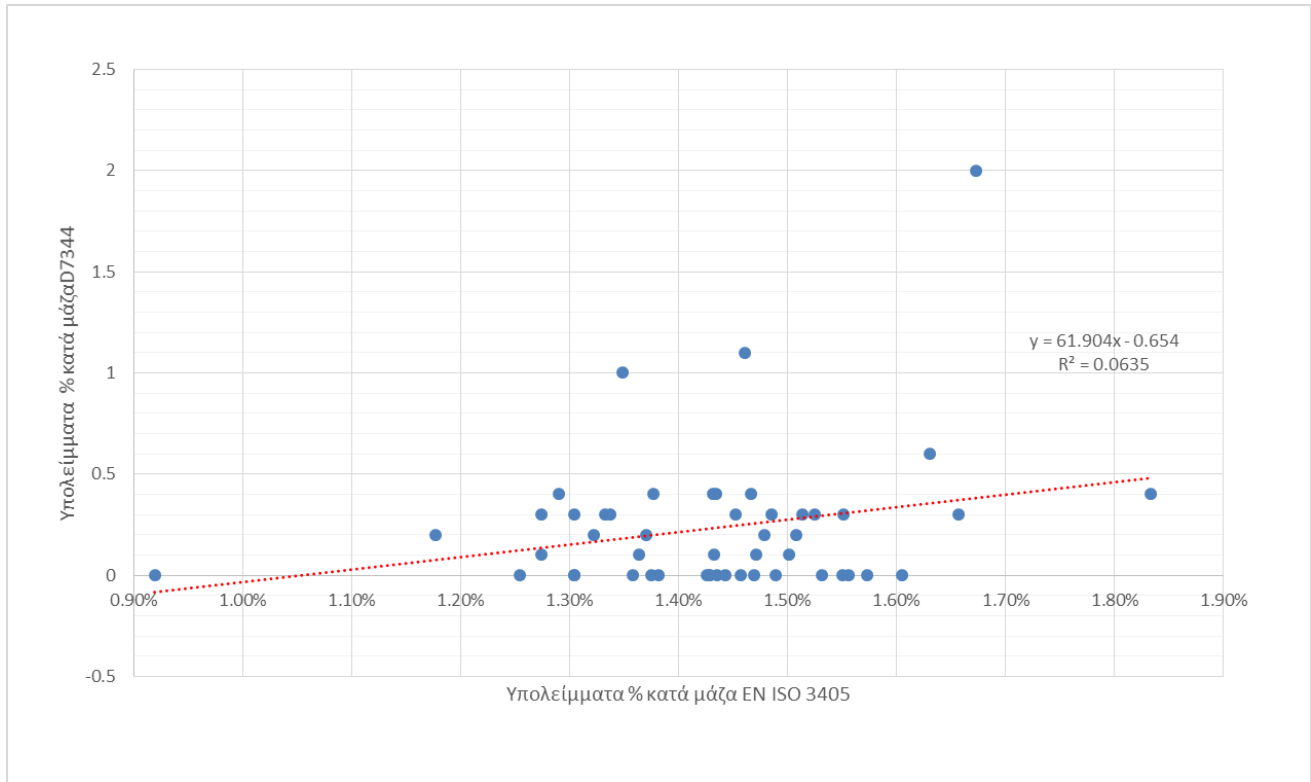
- Υπόλειμμα ENISO 3405 κατ' όγκο % - Υπόλειμμα ENISO 3405 κατά μάζα %
- Υπόλειμμα ENISO 3405 κατ' όγκο % - Υπόλειμμα D7344 κατά μάζα %
- Υπόλειμμα ENISO 3405 κατά μάζα % - Υπόλειμμα D7344 κατά μάζα %
- Υπόλειμμα ENISO 3405 κατ' όγκο % - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %
- Υπόλειμμα ENISO 3405 κατά μάζα % - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %
- Υπόλειμμα D7344 κατά μάζα % - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %



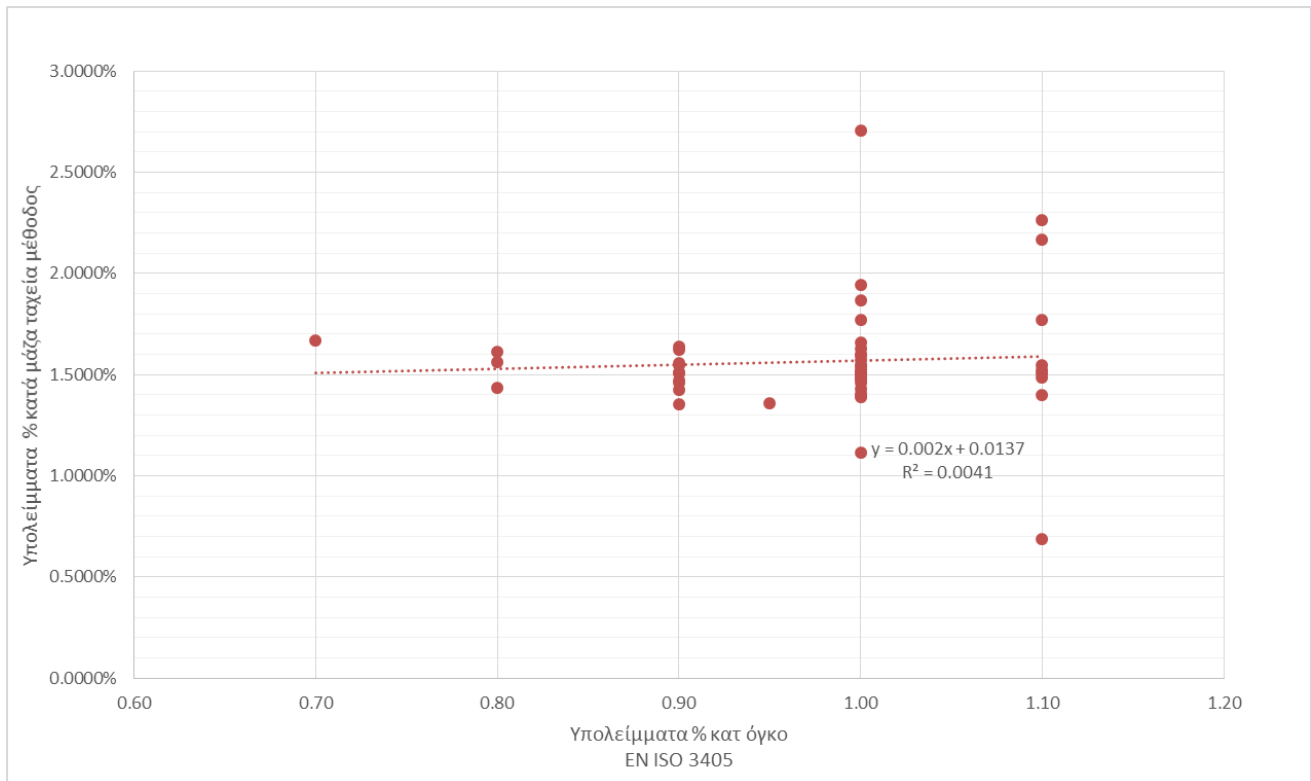
Διάγραμμα 35: Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατ' όγκο % - Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατά μάζα %



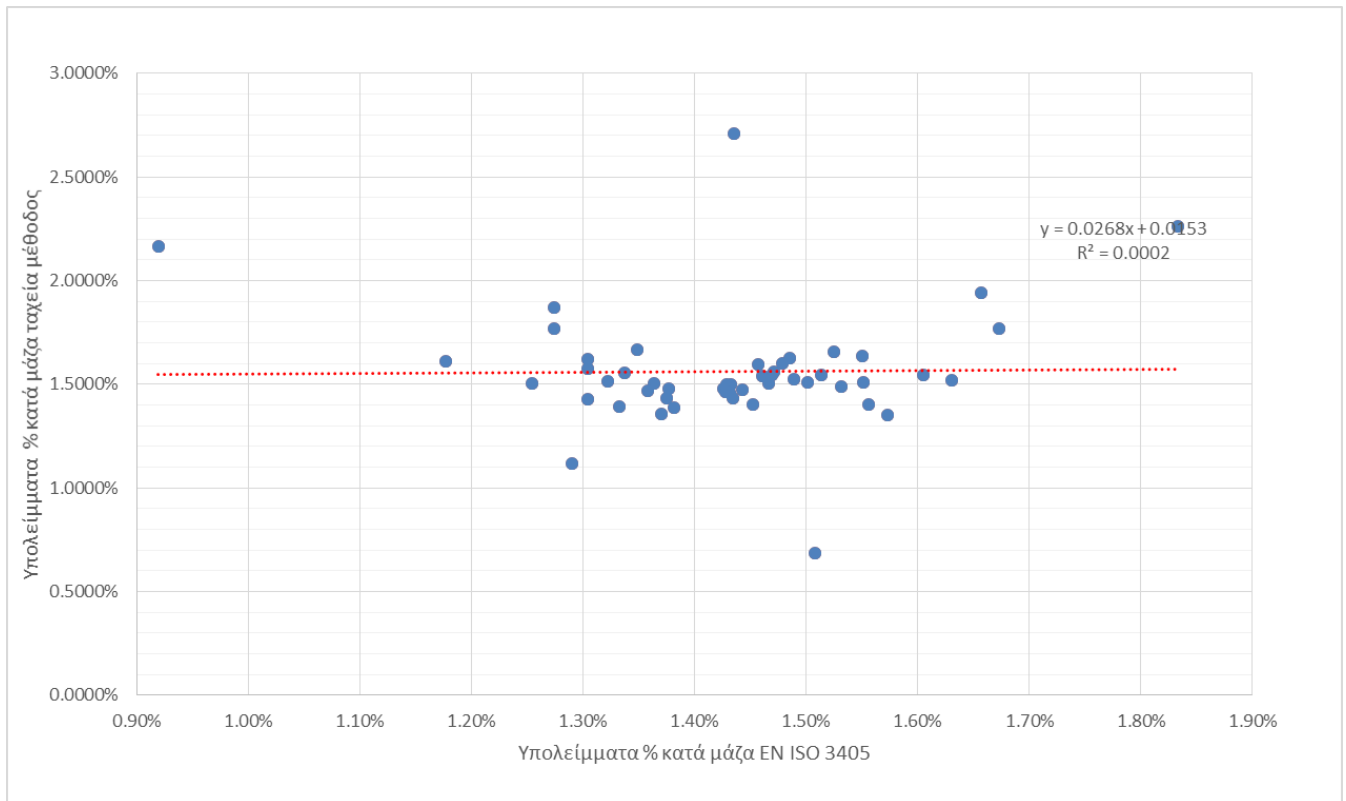
Διάγραμμα 36: Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατ' όγκο % - Υπόλειμμα D7344 κατά μάζα %



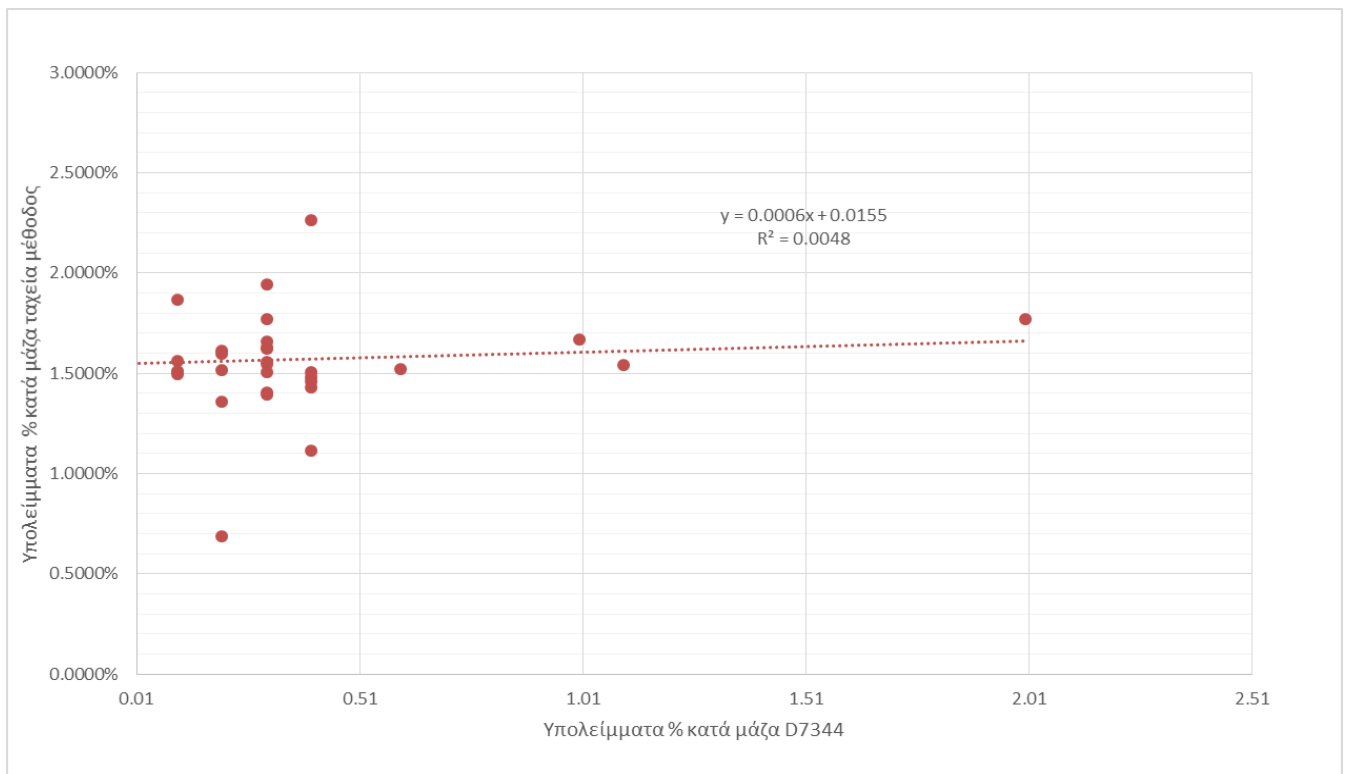
Διάγραμμα 37:Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατά μάζα % - Υπόλειμμα D7344 κατά μάζα %



Διάγραμμα 38:Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατ' όγκο % - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %



Διάγραμμα 39:Υπόλειμμα EN ISO 3405 κατά μάζα % - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %



Διάγραμμα 40:Υπόλειμμα D7344 κατά μάζα % - Υπόλειμμα ταχείας μεθόδου κατά μάζα %

Σχολιασμός

Η συσχέτιση των διαφόρων αποτελεσμάτων τα οποία αφορούν το υπόλειμμα μεταξύ της EN ISO 3405 και της ASTM D7344. Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο για τα αποτελέσματα της D7344 η οποία παρουσίαζε αποτελέσματα πολύ κοντά στο 0, όπως σχολιάστηκε και παραπάνω. Επίσης, στο διάγραμμα αποτελεσμάτων κατ' όγκο και κατά μάζα του EN ISO 3405 παρατηρείται πολύ μικρή συσχέτιση των αποτελεσμάτων. Γνωρίζοντας ότι το εύρος τιμών της πυκνότητας του υπολείμματος δεν είναι μεγάλο, η πιθανότερη εξήγηση είναι η μικρή ακρίβεια την μετρήσεων όγκου η οποία είναι ευάλωτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και λαμβάνεται με μεγάλο ποσοστό απωλειών (μέρος του υπολείμματος παραμένει στα τοιχώματα του κλασματήρα). Τέλος, το διάγραμμα σύγκρισης κατά μάζας υπολείμματος ταχείας μεθόδου με το κατά μάζα υπόλειμμα του EN ISO 3405 παρουσιάζει μία σχετική συσχέτιση. Σε αυτό δημιουργούν αποκλίσεις κάποια συγκεκριμένα δείγματα, στα οποία δεν έγινε επανάληψη του πειράματος λόγω έλλειψης σε ποσότητα δείγματος.

Προβληματικό Δείγμα

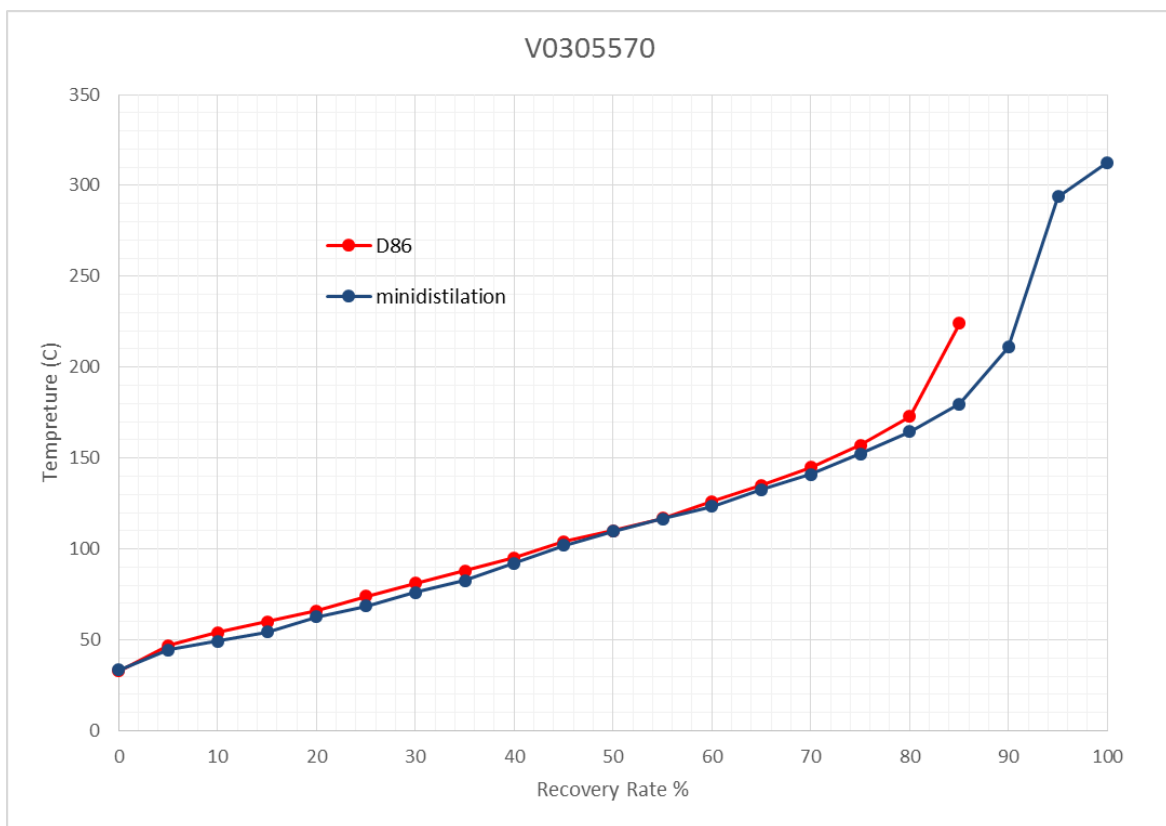
Εκτός από τα 50 δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα διπλωματική, παρουσιάστηκε προς εξέταση ένα δείγμα Βενζίνης, από δεξαμενή πρατηρίου υγρών καυσίμων της Αττικής. Το δείγμα ήρθε στο εργαστήριο επειγόντως για ανάλυση αφού, λόγω λάθους χειρισμών κατά την τροφοδοσία καυσίμου, είχε προστεθεί σε δεξαμενή πρατηρίου που περιείχε βενζίνη ποσότητα diesel. Το συγκεκριμένο δείγμα μελετήθηκε και με τις τρεις μεθόδους και παρουσίασε τα εξής αποτελέσματα για υπόλειμμα και καμπύλες απόσταξης:

- Ταχεία Μέθοδος: 14.69 % w/w
- D7344: 1.9 % w/w

EN ISO 3405: Η απόσταξη διακόπηκε στη θερμοκρασία T85, μετρήθηκε το δείγμα που είχε παραμείνει στο κλασματήρα και υπολογίσθηκε το ποσοστό του 13% v/v

Οι καμπύλες απόσταξης παρουσιάζονται παρακάτω για τις μεθόδους EN ISO 3405 και D7344:

Sample D86 GAS V0305570			
Operator			
Date / Time		21-04-16	
EN ISO 3405		minidistillation	
% recov.	T[ψC]	% evaporat	T[ψC]
IBP:	33	IBP:	33.5
T05:	47	T05:	44.4
T10:	54	T10:	49.4
T15:	60	T15:	54.4
T20:	66	T20:	62.8
T25:	74	T25:	68.5
T30:	81	T30:	76.2
T35:	88	T35:	82.5
T40:	95	T40:	92.2
T45:	104	T45:	102
T50:	110	T50:	109.6
T55:	117	T55:	116.5
T60:	126	T60:	123.4
T65:	135	T65:	132.8
T70:	145	T70:	141.1
T75:	157	T75:	152.2
T80:	173	T80:	164.7
T85:	224	T85:	179.7
		T90:	211
		T95:	293.8
		FBP:	312.5



Διάγραμμα 41: Καμπύλες Απόσταξης για EN ISO 3405 και D7344 για δείγμα V0305570

Σχόλια

Στην μέθοδο EN ISO 3405 η διαδικασία διακόπηκε όταν το δείγμα ξεπέρασε το θερμοκρασιακό όριο για FBP. Οποιαδήποτε μέτρηση πέραν αυτού του σημείου θα ήταν εκτός της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405. Αντιθέτως η μέθοδος D7344 έδωσε σημεία απόσταξης και μετά από αυτό το σημείο (αν και πρέπει να σημειωθεί ότι το δείγμα είναι εκτός βαθμονόμησης της συσκευής, εφόσον πρόκειται για βενζίνη που περιέχει diesel). Τα συμπεράσματα που αφορούν το «προβληματικό δείγμα» είναι ότι πέρα από τα τελικά σημεία T90, T95 και το «FBP» (από την D7344) υπήρξε αισθητή αύξηση σε όλη την καμπύλη απόσταξης. Οι ενδείξεις E70, E100 και E150 ήταν ανώτερες των ορίων που προβλέπει το πρότυπο EN228, όπως ήταν αναμενόμενο. Στο συγκεκριμένο δείγμα το ποσοστό του ντίζελ στη βενζίνη ήταν αρκετά μεγαλύτερο από 10%, γεγονός που θέτει το καύσιμο εκτός προδιαγραφών σε όλες τις ιδιότητες.

Τελικές Παρατηρήσεις

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν 50 δείγματα βενζινών της ελληνικής αγοράς, απλής αμόλυβδης και αμόλυβδης υψηλού αριθμού οκτανίων. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν με την μέθοδο ατμοσφαιρικής απόσταξης EN ISO 3405 (ASTM D86), με την αυτόματη μέθοδο απόσταξης ASTM D7344 και με την νέα αναπτυσσόμενη ταχεία μέθοδο προσδιορισμού του υπολείμματος. Οι βενζίνες που εξετάστηκαν, ήταν εντός των προβλεπόμενων από το πρότυπο EN 228 ορίων προδιαγραφών. Το υπόλειμμα προσδιορίστηκε με τρεις μεθόδους (EN ISO 3405, ASTM D7344 και με τη νέα μέθοδο) και εκφράστηκε ως ποσοστό επί τοις εκατό κατά μάζα και κατ' όγκο. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω.

Η απόσταξη των δειγμάτων με την EN ISO 3405 και την ASTM D7344 έδειξε αποτελέσματα με μεγάλη σύγκλιση, ειδικά μέχρι την θερμοκρασία T85, καθώς και για τις υπολογιζόμενες τιμές των E70, E100 και E150. Διαφορά στις δύο μεθόδους εμφανίζεται στην πτητικότητα ουράς και ειδικότερα στο Τελικό Σημείο Ζέσεως (FBP) της απόσταξης, με το 10% των δειγμάτων να είναι εκτός των ορίων αναπαραγωγιμότητας της EN ISO 3405. Η σύγκριση της ASTM D7344 γίνεται με την EN ISO 3405 (ASTM D86) διότι πρόκειται για μία πρότυπη μέθοδο η οποία χρησιμοποιείται για δεκαετίες και της οποίας τα αποτελέσματα είναι αποδεκτά ως τα πλέον αξιόπιστα. Επίσης, ο πληθυσμός των δειγμάτων επέτρεψε την στατιστική μελέτη που έδειξε τα αποτελέσματα να τείνουν προς κανονική κατανομή, ειδικά στα μεγέθη FBP και IBP.

Ως προς το υπόλειμμα των βενζινών οι μετρήσεις έδειξαν ότι η μέθοδος ASTM D7344 δεν είναι ικανή να προσδιορίσει το υπόλειμμα. Η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 (ASTM D86) προσδιορίζει το υπόλειμμα κατ' όγκο προσεγγιστικά χωρίς ακρίβεια, ενώ κατά μάζα με καλύτερη προσέγγιση. Αυτό οφείλεται στην διαδικασία των μετρήσεων, όπου στη δεύτερη περίπτωση (κατά μάζα, που δεν απαιτείται στην μέθοδο) δεν μεσολάβησαν αποχύσεις του δείγματος.

Η σύγκριση των μετρήσεων του υπολείμματος της νέας ταχείας μεθόδου με την EN ISO 3405 (ASTM D86), έδειξε καλή συσχέτιση στα αποτελέσματα προσδιορισμού του επί τοις εκατό κατά μάζα ποσοστού υπολείμματος. Εξαιρέσεις εμφανίστηκαν σε ελάχιστες περιπτώσεις, που δεν επαναλήφθηκε μέτρηση με την ταχεία μέθοδο λόγω έλλειψης δείγματος.

Σημειώνεται ότι για το όριο προδιαγραφής του υπολείμματος μέγιστο 2% με βάση το EN228, στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 3405 (ASTM D86), δεν αναφέρεται καμία πληροφορία για την επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγικότητα των μετρήσεων. Παρ' όλα αυτά η μέτρηση του όγκου του υπολείμματος είναι μία διαδικασία που δεν μπορεί να δώσει αρκετά ακριβή και αξιόπιστα αποτελέσματα. Η σχετική σύγκλιση της ταχείας, υπό ανάπτυξη, μεθόδου και της EN ISO 3405 για το ποσοστό μάζας του υπολείμματος μπορεί να μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό, όσον αφορά την επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα των μετρήσεων για τον προσδιορισμό του υπολείμματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ 1.1: Ιδιότητες Δειγμάτων από επεξεργασίες βάσης δεδομένων

Κωδικός	Είδος Καυσίμου	RON	MON	MTBE % v/v	ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	ΑΙΘΑΝ ΟΛΗ % v/v	ΜΕΘΑ ΝΟΛΗ % v/v	ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	BENZOLIO % v/v	ppm (S)
111962	UNLEADED	95.6	85.6	6.05	7.9	1.10	0	0	28.9	1	6.5
v0203750	SUPER UNL	99.8	89.3	7.4	17.9	2.56	0	0	32.4	0.7	3.5
v0203728	UNLEADED	95.5	86.1	5.81	8.3	1.05	0	0	29	1.03	8.5
v0203707	UNLEADED	95.4	86.1	5.63	8.4	1.02	0	0	29.3	1.02	7.0
112983	UNLEADED	96	85.5	6.99	9	1.53	0	0	35	0.93	6.0
113547	UNLEADED	95.1	85.7	4.5	14	1.60	0	0	31.6	0.85	8.5
113764	UNLEADED	95.6	85.9	4.7	13.2	1.60	0	0	32.9	0.81	7.5
113776	UNLEADED	95	86	4.5	17.4	1.42	0	0	24.6	0.92	7.0
113887	UNLEADED	95	86.3	2.5	16.8	0.60	0	0	24.8	0.96	6.5
112036	UNLEADED	95.9	86.2	3.17	13.6	0.78	0	0	28.8	0.79	6.0
112199	UNLEADED	95.1	85	4.4	7.8	1.80	0	0	31.8	0.87	6.0
112515	UNLEADED	95.7	85.9	6.7	10.3	1.56	0	0	31.8	0.87	6.5
112570	UNLEADED	96.1	86.9	8.53	4.6	1.55	0	0	30.3	0.98	8.0
112580	UNLEADED	95	85.4	3.87	14.3	1.01	0	0	32.1	0.9	8.5
112763	UNLEADED	95	85	4.98	18	0.92	0	0	18.6	0.99	7.5
112792	UNLEADED	95.6	85	4.78	11.3	1.43	0	0	31.6	0.93	8.5
112977	UNLEADED	95.7	85.7	7.19	9	1.75	0	0	35	0.91	7.0
111967	UNLEADED	96.9	86.7	5.22	7.5	1.02	0	0	28.3	0.96	6.0
112822	UNLEADED	95.7	85	5.2	11.58	1.40	0	0	31.7	0.88	7.0
v0203729	SUPER UNL	100	89.1	6.9	18.1	2.44	0	0	32	0.78	3.5
112201	SUPER UNL	99.6	89.3	7.7	17.2	2.20	0	0	32.6	0.93	3.5
111936	SUPER UNL	99.8	89.2	7.2	17.9	2.38	0	0	32.4	0.79	4.0
112708	UNLEADED	95.2	86	5.9	8.7	1.25	0	0	28.4	0.97	7.0
113818	UNLEADED	95.7	85.8	7.19	9	1.75	0	0	35	0.91	8.5
113998	UNLEADED	95.1	86	4.6	16.4	1.38	0	0	26.6	0.96	10.0
112765	SUPER UNL	100	89	7.6	15.8	2.18	0	0	31.5	0.86	7.0
112912	SUPER UNL	100	89.1	7	16.9	2.26	0	0	31.8	0.98	5.0
113186	SUPER UNL	99.8	88.8	6.98	16.9	2.3	0	0	32.6	0.93	4.0
112486	UNLEADED	95.7	85.6	7.19	9	1.75	0	0	35	0.92	8.0
124192	UNLEADED	95.2	86	4.82	14.2	1.34	0	0	22.8	0.88	7.0
113866	UNLEADED	95.8	86.2	3.26	13.6	0.82	0	0	28.4	0.82	8.0

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Σ Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC, Official J Eur Union 2009, 140:88–113, <http://eur-lex.europa.eu>
- [2] European Standard EN 228: Automotive Fuels - Unleaded Petrol - Requirements and Test Methods, 2012
- [3] Στούρνας, Ε. Λόης, Γ. Ζαννίκος, «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2007, Αθήνα.
- [4] European Standard EN ISO 3405, «Petroleum products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure», Supersedes EN ISO 3405:2011 January 2011, CEN
- [5] ASTM International, «Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure», Designation: D 86 – 07a, USA.
- [6] . Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Σ. Στούρνας, «Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2011, Αθήνα.
- [7] "Volatility and Vehicle Driveability Performance of Ethanol/Gasoline Blends: a Literature Review", CONCAWE Report No. 8/09, 2009
- [8] "Gasoline Volatility and Vehicle Performance", CONVAWE Report No. 2/12, 2012
- [9] Sher E. Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines, Elsevier, 1998
- [10] "The Effect of Gasoline Volatility on Vehicle Exhaust Emissions at Low Ambient Temperatures", CONCAWE Report No. 93/51, 1993
- [11] EN 16270:2012 Determination of High-Boiling Components Including Fatty Acid Methyl Esters in Petrol - Gas Chromatographic Method
- [12] ASTM International, «Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure», Designation: D D7344 – 11a, USA.

[13] Karonis, D., Zannikou, Y., Giannouli, A., Zannikos, F.: "Development of a New Method for the determination of Heavy Residue in Motor Gasoline", 9th International Colloquium Fuels 2013 Conventional and Future Energy for Automobiles, 15 - 17 January 2013, Esslingen, Germany

[14] 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

[15] ASTM D524 -15 Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products

[16] BIMP International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associate Terms (VIM 3rd edition), JCGM 200:2012), http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf

[17] Ellison SLR, Barwick VJ, Duguid Farrant TJ. Practical Statistics for the Analytical Scientist A Bench Guide. Royal Society of Chemistry; 2009. ISBN: 9781847559555

[18] V J Barwick V and E Prichard (Eds), 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

[19] MINIDIS ADXpert Automatic Mini-Distillation user manual, Grabner Instruments, A-1220 Vienna, Dr. Otto Neurathgasse 1, Austria, 2011