

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



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

Διπλωματική Εργασία:
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΟΥ ΣΤΗ ΒΕΝΖΙΝΗ ΓΙΑ ΔΙΧΡΟΝΟΥΣ
ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ

Μπήτος Αθανάσιος Νικόλαος
Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων:
Ζαννίκος Φανούριος, Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2025

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Προσδιορισμός του λιπαντικού στη βενζίνη για δίχρονους κινητήρες» εκπονήθηκε κατά το έτος 2024-2025, στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Η διαδικασία συγγραφής της εργασίας αποτέλεσε μια ουσιαστική εμπειρία εμπάθυνσης και εφαρμογής των γνώσεων που αποκόμισα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Παράλληλα, με βοήθησε να αναπτύξω δεξιότητες έρευνας, ανάλυσης και κριτικής σκέψης.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον Καθηγητή κύριο Φανούριο Ζαννίκο, για την πολύτιμη καθοδήγηση και την άψογη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω την κυρία Υπατία Ζαννίκου, η οποία, με τις πολύτιμες συμβουλές μοιράστηκε μαζί μου τις εργαστηριακές της γνώσεις και εμπειρίες όποτε χρειάστηκε και συνέβαλε με εποικοδομητικά σχόλια καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους για την αμέριστη στήριξη, την υπομονή και την πίστη τους σε εμένα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, Ιούνιος 2025

Μπήτος Αθανάσιος Νικόλαος

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	1
Abstract.....	4
Κεφάλαιο 1:Βενζίνη ως καύσιμο για δίχρονους και μικρούς κινητήρες.....	6
1.1 Τύποι βενζίνης και ποιότητα καυσίμου.....	6
1.1.1 Χημική σύσταση της βενζίνης.....	9
1.1.2 Ιδιότητες της βενζίνης	9
1.2 Δίχρονοι κινητήρες.....	15
1.3 Πρόσθετα στη βενζίνη για δίχρονους κινητήρες.....	16
1.4 Επιπτώσεις βαρέων συστατικών στον κινητήρα	17
Κεφάλαιο 2:Λιπαντικά	19
2.1 Χημική σύσταση και φυσικές ιδιότητες των λιπαντικών.....	19
2.1.1 Κατάταξη των λιπαντικών και τύποι λίπανσης	19
2.1.2 Ιδιότητες των λιπαντικών	20
2.2 Κατηγορίες λιπαντικών και προδιαγραφές για δίχρονους κινητήρες	22
2.3 Ρόλος των λιπαντικών στους δίχρονους κινητήρες.....	25
Κεφάλαιο 3: Ανάμιξη Βενζίνης και Λιπαντικού σε Δίχρονους Κινητήρες	26
3.1 Αναλογίες ανάμιξης και παράγοντες που την καθορίζουν.....	26
3.2 Διαδικασία ανάμιξης βενζίνης-λιπαντικού.....	26
3.3 Αστοχίες κατά την ανάμιξη και επιπτώσεις στον κινητήρα.....	27
3.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση λιπαντικών	28
3.5 Μέθοδοι ανάλυσης για τον προσδιορισμό του λιπαντικού στη βενζίνη.....	30
Κεφάλαιο 4. Ποιοτικός έλεγχος καυσίμου βάσης και παρασκευή μιγμάτων	32
4.1 Ποιοτικός έλεγχος βενζίνης.....	32
4.2 Παρασκευή Δειγμάτων	33
Κεφάλαιο 5: Προσδιορισμός Λιπαντικού με την Μέθοδο EN ISO 17867.....	35
5.1 Μέθοδος EN 17867.....	35
5.1.1 Σκοπός	35
5.1.2 Εφαρμογές Μεθόδου EN 17867	35
5.2. Αποτελέσματα της Μεθόδου EN 17867.....	36
5.3 Συμπεράσματα Μεθόδου EN 17867.....	49

Κεφάλαιο 6: Προσδιορισμός Λιπαντικού με την Νέα Μέθοδο	51
6.1. Πειραματική διαδικασία Νέας Μεθόδου.....	51
6.2. Αποτελέσματα Νέας Μεθόδου	53
6.3. Παραλλαγή της Νέας Μεθόδου στους 150°C.	56
6.4 Συμπεράσματα Νέας Μεθόδου	59
Κεφάλαιο 7: Προσδιορισμός Λιπαντικού με τη Μέθοδο EN ISO 6246	60
7.1 Εισαγωγή	60
7.2 Πειραματική Διαδικασία EN ISO 6246	60
7.3 Αποτελέσματα Μεθόδου EN ISO 6246.....	63
7.4 Συμπεράσματα μεθόδου EN ISO 6246.....	64
Κεφάλαιο 8: Μέτρηση πυκνότητας με την μέθοδο ASTM D 7042.....	65
8.1 Εισαγωγή	65
8.2 Πειραματική Διαδικασία και μετρήσεις	66
Κεφάλαιο 9: Συσχέτιση Μεθόδων EN 17867, Νέας Μεθόδου και EN ISO 6246	67
9.1 Εισαγωγή	67
9.2 Επεξεργασία δεδομένων.....	67
9.3 Σύγκριση αναμενόμενου υπολείμματος με τη Νέα Μέθοδο και την EN ISO 6246	69
9.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου	70
Κεφάλαιο 10: Συμπεράσματα-Προτάσεις.....	71
Βιβλιογραφία.....	73

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Προδιαγραφές βενζίνης της ελληνικής αγοράς (O: 2,7% m/m)	6
Πίνακας 1.2 Προδιαγραφές βενζίνης της ελληνικής αγοράς (O: 3,7% m/m)	8
Πίνακας 1.3 Τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 2,7% (m/m).....	11
Πίνακας 1.4 Τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 3,7% (m/m).....	12
Πίνακας 2.1 Πολυβαθμιαία λιπαντικά ταξινομημένα ταξινομημένα κατά SAE.	23
Πίνακας 3.1 Όρια εκπομπών από βενζινοκινητήρες/ντιζελοκινητήρες (Euro 6).....	29
Πίνακας 4.1 Ιδιότητες βενζίνης μετρημένες από τον αναλυτή Eraspec.....	32

Πίνακας 5.1 Αποστάξεις 1-3 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m	37
Πίνακας 5.2 Αποστάξεις 4-6 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m	38
Πίνακας 5.3 Αποστάξεις 7-9 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m	39
Πίνακας 5.4 Αποστάξεις 1-3 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m	41
Πίνακας 5.5 Αποστάξεις 4-6 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m	42
Πίνακας 5.6 Αποστάξεις 7,8 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m	43
Πίνακας 5.7 Αποστάξεις 1-3 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 4,61% m/m	45
Πίνακας 5.8 Αποστάξεις 4-6 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 4,61% m/m	46
Πίνακας 6.1 Προσδιορισμός υπολείμματος λιπαντικού ελαίου	53
Πίνακας 6.2 Προσδιορισμός υπολείμματος καυσίμου βάσης	54
Πίνακας 6.3 Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 2,36% m/m	54
Πίνακας 6.4 Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 2,93% m/m	55
Πίνακας 6.5 Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 4,61% m/m	55
Πίνακας 6.6 Προσδιορισμός υπολείμματος λιπαντικού ελαίου στους 150°C.....	56
Πίνακας 6.7 Προσδιορισμός υπολείμματος καυσίμου βάσης στους 150°C.....	57
Πίνακας 6.8 Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 2,36% m/m στους 150°C	57
Πίνακας 6.9 Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 2,93% m/m στους 150°C	58
Πίνακας 6.10 Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 4,61% m/m στους 150°C	58
Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα μετρήσεων με EN ISO 6246	63
Πίνακας 8.1 Αποτελέσματα μέτρησης πυκνότητας με SVM 3000.....	66
Πίνακας 9.1 Αποτελέσματα της Μεθόδου EN 17867 σε m/m%.....	67
Πίνακας 9.2 Αποτελέσματα της Μεθόδου EN ISO 6246 σε m/m%	68

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1 Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης	14
Εικόνα 1.2 Δίχρονος Κινητήρας.....	15
Εικόνα 1.3 Προστασία μεταλλικής επιφάνειας από αντιδιαβρωτικά	16
Εικόνα 6.1 Συσκευή θέρμανσης Νέας Μεθόδου	51
Εικόνα 6.2 Γυάλινος υποδοχέας δείγματος	52
Εικόνα 7.1 Συσκευή μέτρησης υπολειμματικών κομμωδών.....	61
Εικόνα 8.1 Συσκευή Anton Paar Stabinger Viscometer	66

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1 Σχέση μεταξύ των VP,E70 και VLI για τις διαφορετικές τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 2,7% (m/m).....	13
Διάγραμμα 1.2 Σχέση μεταξύ των VP,E70 και VLI για τις διαφορετικές τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 3,7% (m/m).....	13
Διάγραμμα 4.1 Καμπύλη απόσταξης καυσίμου βάσης.....	33
Διάγραμμα 5.1 Σύγκριση καμπύλης απόσταξης βενζίνης με μίγμα βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m.	40
Διάγραμμα 5.2 Σύγκριση αποστακτικής συμπεριφοράς βενζίνης με μίγμα βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m.....	44
Διάγραμμα 5.3 Σύγκριση αποστακτικής συμπεριφοράς βενζίνης με μίγμα βενζίνης λιπαντικού 4,61% m/m.....	47
Διάγραμμα 5.4 Διάγραμμα Συγκέντρωσης Λιπαντικού (% m/m) – Υπολείμματος Μιγμάτων (%v/v).....	48
Διάγραμμα 5.5 Σύγκριση αποστακτικής συμπεριφοράς των μιγμάτων βενζίνης λιπαντικού.....	49
Διάγραμμα 6.1 Διάγραμμα Συγκέντρωσης λιπαντικού (% m/m) με Υπόλειμμα (% m/m)	56
Διάγραμμα 6.2 Διάγραμμα Συγκέντρωσης λιπαντικού (% m/m) με Υπόλειμμα (% m/m) στους 150°C.....	59
Διάγραμμα 7.1 Μέτρηση κομμωδών με τη μέθοδο EN ISO 6246	64
Διάγραμμα 9.1 Διάγραμμα συσχέτισης αποτελεσμάτων των μεθόδων ανηγμένα σε m/m%.....	68
Διάγραμμα 9.2 Σύγκριση αναμενόμενου υπολείμματος με το υπόλειμμα της Νέας Μεθόδου και της EN ISO 6246	69

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στον προσδιορισμό της περιεκτικότητας λιπαντικού σε μίγματα βενζίνης που προορίζονται για χρήση σε δίχρονους κινητήρες, οι οποίοι απαιτούν την προσθήκη λιπαντικού απευθείας στο καύσιμο για την απαραίτητη λίπανση του κινητήρα. Σκοπός της μελέτης ήταν η αξιολόγηση και σύγκριση διαφορετικών μεθόδων προσδιορισμού του λιπαντικού σε τέτοια μίγματα το οποίο σχετίζεται με την ποιότητα καύσης και την απόδοση του κινητήρα.

Μέσω των πρότυπων μεθόδων EN 17867, EN ISO 6246 και της Νέας Μεθόδου προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου που αναπτύχθηκε και έχει δοκιμαστεί επί πολλά έτη από Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών έγινε προσδιορισμός του βαρέος υπολείμματος σε μίγματα βενζίνης με λιπαντικό. Ο προσδιορισμός του βαρέος υπολείμματος έχει ιδιαίτερη σημασία για τον έλεγχο μιγμάτων βενζίνης λιπαντικού, καθώς επηρεάζει τη διάρκεια ζωής, την απόδοση των κινητήρων και τις εκπομπές ρύπων από αυτούς. Στο βαρύ υπόλειμμα της βενζίνης περιέχονται συστατικά με υψηλά σημεία ζέσεως όπως είναι το λιπαντικό στη περίπτωση καυσίμου για δίχρονους και μικρούς κινητήρες. Σε αρκετές περιπτώσεις προβλημάτων που παρουσιάζονται στους κινητήρες αυτούς, απαιτείται ο έλεγχος της περιεκτικότητας του λιπαντικού στο καύσιμο.

Για την εφαρμογή των μεθόδων χρησιμοποιήθηκε απλή αμόλυβδη βενζίνη (95 RON) της ελληνικής αγοράς. Ο ποιοτικός έλεγχος του καυσίμου βάσης έγινε με τον αναλυτή Eraspac, που αποτελεί ένα γρήγορο εργαλείο για τον προσδιορισμό βασικών ιδιοτήτων και της σύστασης της βενζίνης και η πρότυπη μέθοδος απόσταξης EN ISO 3405 όπου καταγράφεται στο τέλος της διαδικασίας το υπόλειμμα ως ποσοστό % v/v. Στο πρότυπο EM 228 αναφέρεται το όριο 2% χωρίς όρια ακρίβειας. Αφού διαπιστώθηκε ότι η βενζίνη πληροί τις προδιαγραφές του προτύπου EN 228 χρησιμοποιήθηκε λιπαντικό STS-2, ορυκτέλαιο δίχρονων κινητήρων μοτοσυκλετών που πληροί τις προδιαγραφές API TA και JASO FA/FB για την παρασκευή των μιγμάτων που αναλύθηκαν στην διπλωματική εργασία.

Παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα μίγματα βενζίνης-λιπαντικού με αναλογίες 2,36%, 2,93% και 4,61% w/w. Οι τιμές αυτές προέκυψαν από τη μετατροπή σε ποσοστά κατά μάζα των προτεινόμενων αναλογιών κατ' όγκο από κατασκευαστές δίχρονων κινητήρων, συγκεκριμένα 1:50, 1:40 και 1:25 αντίστοιχα. Για τη μετατροπή των αναλογιών ανάμιξης κατ' όγκο σε κατά μάζα χρησιμοποιήθηκαν οι πυκνότητες βενζίνης και λιπαντικού. Στα ανωτέρω μίγματα εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι προσδιορισμού της περιεκτικότητας του λιπαντικού.

Αρχικά εφαρμόστηκε η μέθοδος EN 17867, η οποία καθορίζει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους ελέγχου σε βενζίνη, που προορίζεται για χρήση σε μικρούς κινητήρες, με στόχο τη μείωση των εκπομπών για λόγους ασφάλειας των εργαζομένων και προστασίας του περιβάλλοντος, καθώς και την παράταση της διάρκειας ζωής των συσκευών. Περιγράφει δύο τύπους καυσίμων βενζίνης με χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις και θείο: έναν τύπο καυσίμου για

τετράχρονους κινητήρες με ξεχωριστή λίπανση και έναν τύπο μίγματος βενζίνης για κινητήρες που λιπαίνονται με μίγμα καυσίμου και λιπαντικού.

Η μέθοδος EN 17867 προτείνεται επίσης ως μια μέθοδος διαχωρισμού του κλάσματος λιπαντικού από το μίγμα καυσίμου, με σκοπό αφενός να ελεγχθεί η βενζίνη για δίχρονους κινητήρες και αφετέρου για να προσδιορισθεί ο όγκος του λιπαντικού. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως η περιεκτικότητα λιπαντικού % κατ' όγκο. Η μέθοδος EN 17867 είναι μια νέα ευρωπαϊκή πρότυπη μέθοδος που εκδόθηκε το 2023 και απαιτεί 100ml δείγματος καθώς πρόκειται για απόσταξη (EN ISO 3405), που διακόπτεται στους 150°C.

Από τα αποτελέσματα της μεθόδου παρατηρήθηκε αύξηση του % κατ' όγκο υπολείμματος με την αύξηση της περιεκτικότητας του λιπαντικού στο μίγμα. Παρατηρήθηκε απόκλιση στις μετρήσεις του υπόλειμματος βαρέος κλάσματος κατά τις αποστάξεις των μιγμάτων ίδιας συγκέντρωσης, η οποία ήταν αναμενόμενη λόγω του τρόπου μέτρησης του υπολείμματος (μέτρηση όγκου σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405) και των απωλειών της απόσταξης.

Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η Νέα Μέθοδος προσδιορισμού βαρέος υπολείμματος ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου. Πρόκειται για μια μέθοδο που αναπτύχθηκε και έχει δοκιμαστεί επί πολλά έτη στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, η οποία είναι απλή και γρήγορη μέθοδος που απαιτεί πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (περίπου 4 ml). Η μέτρηση εκφράζει το ποσοστό % βαρέος υπολείμματος κατά μάζα. Επιπλέον, έγινε και μια παραλλαγή της Νέας Μεθόδου όπου η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίστηκε από τους 220°C στους 150°C.

Η Νέα Μέθοδος παρουσίασε πολύ καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ του υπολείμματος και της περιεκτικότητας του λιπαντικού και σταθερή αύξηση του βαρέος υπολείμματος ανάλογα με τη συγκέντρωση του λιπαντικού και στις δύο θερμοκρασίες που εφαρμόστηκε. Η Ν.Μ. φαίνεται αξιόπιστη για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε τυχαία δείγματα με το πλεονέκτημα ότι απαιτείται λίγος χρόνος και μικρή ποσότητα δείγματος για την εφαρμογή της μεθόδου.

Επιπλέον, εφαρμόστηκε η Μέθοδος EN ISO 6246. Αυτή η μέθοδος (gasoline gum test) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της βενζίνης και λοιπών πτητικών αποσταγμάτων σε κομμώδη. Είναι γνωστό ότι η χαμηλή περιεκτικότητα σε κομμώδη μειώνει εν μέρει την πιθανότητα εμφάνισης εναποθέσεων στο σύστημα επαγωγής. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η μέθοδος EN ISO 6246, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των βαρύτερων συστατικών των μιγμάτων βενζίνης-λιπαντικού. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε από άλλο εργαστήριο καθώς δεν ήταν διαθέσιμος ο εξοπλισμός που απαιτεί η μέθοδος.

Όπως και η Νέα Μέθοδος έτσι και η EN ISO 6246 παρουσίασε καλή γραμμική συσχέτιση της περιεκτικότητας του λιπαντικού στο μίγμα με το υπόλειμμα και θα μπορούμε να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε τυχαία δείγματα. Ωστόσο, έχει υψηλές απαιτήσεις σε χρόνο και ποσότητα δείγματος (50mL) κατά την εφαρμογή της.

Επιπροσθέτως, έγινε αναγωγή των αποτελεσμάτων της EN 17867 και της EN ISO 6246 που ήταν κατά όγκο (%v/v) και σε mg/100mL αντίστοιχα σε κατά μάζα (%m/m) ώστε να γίνει η συσχέτιση όλων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν. Για την αναγωγή των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι πυκνότητες των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν και των αποσταγμάτων τους από την EN 17867 που μετρήθηκαν μέσω της μεθόδου ASTM D 7042 από την συσκευή Anton Paar Stabinger Viscometer 3000 (SVM).

Από την συσχέτιση των μεθόδων προέκυψε ότι οι μέθοδοι EN ISO 6246 και N.M. παρουσιάζουν καλή γραμμική συσχέτιση και είναι κατάλληλες για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας λιπαντικού στις αναλογίες που εξετάστηκαν, με εξαίρεση τη μέθοδο EN 17867 που εμφανίζει μεγαλύτερες αποκλίσεις λόγω της μέτρησης που γίνεται κατά όγκο. Υπολογίζοντας το αναμενόμενο βαρύ υπόλειμμα φαίνεται η Νέα Μέθοδος να το υπερεκτιμά σε σχέση με την EN ISO 6246 που το υποεκτιμά. Τέλος, με την μετατροπή των αποτελεσμάτων της EN ISO 6246 σε m/m% οι τιμές πλησιάζουν πολύ κοντά στην πραγματική περιεκτικότητα λιπαντικού με μικρές αποκλίσεις.

Abstract

This thesis focuses on determining the lubricant content in gasoline mixtures intended for use in two-stroke engines, which require the direct addition of lubricant to the fuel for proper engine lubrication. The aim of this study was to evaluate and compare different methods for determining lubricant concentration in such mixtures, as it is closely related to combustion quality and engine performance.

Using the standard methods EN 17867, EN ISO 6246, and a New Method developed and tested over several years by the Laboratory of Fuel and Lubricant Technology, the heavy residue in gasoline-lubricant mixtures was determined. The assessment of heavy residue is particularly important for monitoring gasoline-lubricant blends, as it impacts engine lifespan, performance, and emissions. The heavy residue of gasoline contains high-boiling components such as lubricants, which are typical in fuels used for two-stroke and small engines. In several instances of engine malfunction, evaluating the lubricant content in the fuel is required.

For the implementation of these methods, standard unleaded gasoline (95 RON) available on the Greek market was used. Quality control of the base fuel was carried out using the Eraspec analyzer, a fast tool for determining the key properties and composition of gasoline, and the distillation method EN ISO 3405, which records the final residue as a % v/v. This method specifies a 2% limit without accuracy thresholds. After confirming that the gasoline met the EN 228 standard, STS-2 two-stroke mineral oil—compliant with API TA and JASO FA/FB specifications—was used to prepare the test mixtures analyzed in this thesis.

Three reference gasoline-lubricant mixtures were prepared with mass ratios of 2.36%, 2.93%, and 4.61% w/w. These values were derived from volume ratios recommended by two-stroke engine manufacturers, specifically 1:50, 1:40, and 1:25, and converted to mass percentages using the densities of gasoline and lubricant. The three methods of lubricant determination were applied to these mixtures.

The EN 17867 method was applied first. It defines the requirements and test methods for gasoline used in small engines, aiming to reduce emissions for worker safety and environmental protection, while extending equipment lifespan. It describes two types of gasoline with low aromatic and sulfur content: one for four-stroke engines with separate lubrication, and one mixture type for engines lubricated through fuel-lubricant blends. EN 17867 is also proposed as a method for separating the lubricant fraction from the fuel blend, in order to assess gasoline quality for two-stroke engines and quantify lubricant content. The result is expressed as volume percent. This new European standard, published in 2023, involves a distillation process (EN ISO 3405) that stops at 150°C and requires a 100 mL sample.

Results showed that the volume percent of residue increased with higher lubricant content. Some variation was observed in heavy residue measurements among mixtures with the same

concentration, which was expected due to the method of measuring volume-based residue (EN ISO 3405) and losses during distillation.

Next, the New Method developed by the Laboratory of Fuel and Lubricant Technology was applied. This simple and rapid method requires only a small sample (~4 mL) and expresses heavy residue as a mass percentage. A variation of the method was also tested by adjusting the oven temperature from 220°C to 150°C. The New Method demonstrated very good linear correlation between residue and lubricant content, with consistent increases in heavy residue corresponding to increased lubricant concentrations at both temperatures. It appears to be a reliable tool for predicting lubricant content in random samples, with the added advantage of low time and sample requirements.

Additionally, the EN ISO 6246 method was applied. This method (gasoline gum test) is used to determine the gum content of gasoline and other volatile distillates. Low gum content is known to reduce the risk of deposits forming in the intake system. In this thesis, EN ISO 6246 was used to determine the heavier components in gasoline-lubricant mixtures. The analysis was performed in an external laboratory due to unavailability of the required equipment. Like the New Method, EN ISO 6246 showed a good linear correlation between lubricant content and residue, making it a potential tool for predicting lubricant concentration in samples. However, it requires more time and a larger sample volume.

Moreover, the results from EN 17867 and EN ISO 6246, initially expressed as % v/v and mg/100mL respectively, were converted to mass percent (% m/m) to allow comparison between all methods used. This conversion was based on the densities of the prepared mixtures and their distillates, which were measured using the ASTM D7042 method on an Anton Paar Stabinger Viscometer 3000 (SVM).

Correlation analysis revealed that the EN ISO 6246 and New Method both show strong linear relationships and are suitable for predicting lubricant content within the tested concentration ranges. In contrast, the EN 17867 method shows greater deviations due to its volume-based measurement. When estimating the expected heavy residue, the New Method tended to slightly overestimate, while EN ISO 6246 slightly underestimated it. Finally, converting EN ISO 6246 results to mass percent yielded values that closely matched the actual lubricant content, with only minor deviations.

Κεφάλαιο 1:Βενζίνη ως καύσιμο για δίχρονους και μικρούς κινητήρες

1.1 Τύποι βενζίνης και ποιότητα καυσίμου

Στην ελληνική αγορά οι τύποι βενζινών που διατίθενται είναι η απλή αμόλυβδη (Unleaded 95 RON , η αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου (Super Unleaded 100 RON) και η ενδιάμεση 98 RON. Η απλή αμόλυβδη βενζίνη πρέπει να ικανοποιεί τις προδιαγραφές του ευρωπαϊκού προτύπου EN 228. Με την τελευταία αναθεώρηση του προτύπου EN 228 επιτρέπονται δύο κατηγορίες βενζινών : μία με μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2,7% m/m και μία με μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 3,7% m/m. Στους πίνακες 1.1 και 1.2 παρουσιάζονται οι προδιαγραφές της βενζίνης της ελληνικής αγοράς. Η ποιότητα της βενζίνης καθορίζεται από το πρότυπο EN 228 και οι βασικοί λόγοι που υπαγορεύουν την τήρηση αυτών των προδιαγραφών είναι η προστασία του περιβάλλοντος, της υγείας και τη διασφάλιση της τεχνικής συμβατότητας με κινητήρες εσωτερικής καύσης.[1, 13]

Πίνακας 1.1 Προδιαγραφές βενζίνης της ελληνικής αγοράς (O: 2,7% m/m)

Ιδιότητα	95 RON	100 RON	Μέθοδος Ελέγχου
Πυκνότητα (kg/m ³ , 15 °C)	720,0-775,0	790,0 μέγ.	EN ISO 3675 EN ISO 12815
Τάση Ατμών Reid (kPa, 100 °F) μέγ.			EN 13016-1
α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9	45,0-60,0		
β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4	50,0-80,0		
Απόσταξη (% v/v)			EN ISO 3405
Ανάκτηση στους 70 °C (% v/v)			
α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9	22,0-50,0		
β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4	24,0-52,0		
Ανάκτηση στους 100 °C (% v/v)	46,0-71,0		
Ανάκτηση στους 150 °C ελάχιστο (% v/v)	75,0		
Τέλος Απόσταξης (°C) μέγ.	210		
Υπόλειμμα Απόσταξης (% v/v) μέγ.	2		
Δείκτης Ατμόφραξης (VLI) μέγ. (*)			
α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9	-		
β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4	1050		
Θείο (mg/kg) μέγ.	10,0		EN ISO 20846 EN ISO 20884
Αριθμός Οκτανίων (ελάχ.)			
RON	95,0	100,0	EN 5164
MON	85,0	87,5	EN 5163
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3 h στους 50 °C) μέγ.	1		EN ISO 2160
Υπάρχοντα Κομμώδη (g/100 ml) μέγ.	5		EN ISO 6246

Πίνακας 1.1 Συνέχεια		
Οξειδωτική Σταθερότητα (min) ελάχ.	360	EN ISO 7536
Βενζόλιο (% v/v) μέγ.	1,00	EN 238, EN 13132 EN 14517
Αρωματικά (% v/v) μέγ.	35,0	EN 14517 EN 15553
Ολεφίνες (% v/v) μέγ.	18,0	EN 14517 EN 15553
Κινιζαρίνη (mg/l)	3,0	
Οξυγόνο (% m/m) μέγ.	2,7	EN 1601 EN 13132 EN 14517
Οξυγονούχα Συστατικά (% v/v) μέγ.		
Μεθανόλη	3,0	EN 1601 EN 13132 EN 14517
Αιθανόλη	5	
Ισοπροπανόλη	Τόσο ώστε η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο να είναι κάτω από 2,7% m/m	
ι-Βουτανόλη		
τ-Βουτανόλη		
Αιθέρες (με 5 τουλάχιστον άτομα C)		
Λοιπά Οξυγονούχα		

Στον Πίνακα 1.1 σημειώνεται μεταξύ άλλων ιδιοτήτων το υπόλειμμα της βενζίνης (2% v/v) και το Τελικό Σημείο Ζέσεως της απόσταξης (EN ISO 3405), που είναι 210 °C. Τα δύο αυτά όρια προδιαγραφών είναι σημαντικά για την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Πίνακας 1.2 Προδιαγραφές βενζίνης της ελληνικής αγοράς (O: 3,7% m/m)

Ιδιότητα	95 RON	100 RON	Μέθοδος Ελέγχου
Πυκνότητα (kg/m ³ , 15 °C)	720,0-775,0	790,0 μέγ.	EN ISO 3675 EN ISO 12815
Τάση Ατμών Reid (kPa, 100 °F) μέγ.			EN 13016-1
α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9	45,0-60,0		
β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4	50,0-80,0		
Απόσταξη (% v/v)			EN ISO 3405
Ανάκτηση στους 70 °C (% v/v)			
α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9	22,0-50,0		
β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4	24,0-52,0		
Ανάκτηση στους 100 °C (% v/v)	46,0-72,0		
Ανάκτηση στους 150 °C ελάχιστο (% v/v)	75,0		
Τέλος Απόσταξης (°C) μέγ.	210		
Υπόλειμμα Απόσταξης (% v/v) μέγ.	2		
Δείκτης Ατμόφραξης (VLI) μέγ. (*)			
α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9	-		
β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4	1064		
Θείο (mg/kg) μέγ.	10,0		EN ISO 20846 EN ISO 20884
Αριθμός Οκτανίων (ελάχ.)			
RON	95,0	100,0	EN 5164
MON	85,0	87,5	EN 5163
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3 h στους 50 °C) μέγ.	1		EN ISO 2160
Υπάρχοντα Κομμώδη (g/100 ml) μέγ.	5		EN ISO 6246
Οξειδωτική Σταθερότητα (min) ε-λάχ.	360		EN ISO 7536
Βενζόλιο (% v/v) μέγ.	1,00		EN 238, EN 13132 EN 14517
Αρωματικά (% v/v) μέγ.	35,0		EN 14517 EN 15553
Ολεφίνες (% v/v) μέγ.	18,0		EN 14517 EN 15553
Κινιζαρίνη (mg/l)	3,0		
Οξυγόνο (% m/m) μέγ.	3,7		EN 1601 EN 13132 EN 14517

Πίνακας 1.2 Συνέχεια		
Οξυγονούχα Συστατικά (% v/v) μέγ.		
Μεθανόλη	3,0	EN 1601
Αιθανόλη	10,0	EN 13132
Ισοπροπανόλη	12,0	EN 14517
ι-Βουτανόλη	15,0	
τ-Βουτανόλη	15,0	
Αιθέρες (με 5 τουλάχιστον άτομα C)	22,0	
Λοιπά Οξυγονούχα	15,0	

(*) Ο Δείκτης Ατμοποίησης ορίζεται ως: $VLI = 10 \cdot VP + 7 \cdot E70$

όπου: VP = τάση ατμών (kPa) και E70 = ανάκτηση στους 70 °C (% v/v)

1.1.1 Χημική σύσταση της βενζίνης

Η βενζίνη είναι προϊόν επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Είναι μίγμα υδρογονανθράκων με πέντε έως δώδεκα άνθρακες στο μόριό τους, σημείο ζέσεως από -1 έως 180°C και όρια απόσταξης στην περιοχή 30 έως 210°C. Το κλάσμα της βενζίνης περιέχει κυρίως κορεσμένους υδρογονάνθρακες ή αλκάνια, ακόρεστους υδρογονάνθρακες, ναφθένια ή κυκλικούς υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οξυγονωμένες ενώσεις και άλλες ενώσεις που περιέχουν ετεροάτομα. Ενώ οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι θερμικά και χημικά σταθεροί, τα αλκάνια ή ακόρεστοι υδρογονάνθρακες είναι ασταθείς, τοξικοί και έχουν υψηλό αριθμό οκτανίων. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ακόμα πιο τοξικοί και διαθέτουν τους υψηλότερους αριθμούς οκτανίων. Οι μικροί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), όπως η ναφθαλίνη, βρίσκονται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα στη βενζίνη. Δεν υπάρχουν μεγάλες, ιδιαίτερα τοξικές, πολυδακτυλικές PAHs σε σημαντικές συγκεντρώσεις στη βενζίνη. Οι οξυγονωμένες ενώσεις, οι οποίες δεν συνεισφέρουν στην ενεργειακή περιεκτικότητα, παρέχουν ικανοποιητική αντικροτική ικανότητα. Επομένως, οι οξυγονωμένες ενώσεις είναι μια αρκετά καλή εναλλακτική για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Επιπλέον, χρησιμοποιούνται διάφορα πρόσθετα για την αποφυγή του φαινομένου της προανάφλεξης και τη βελτίωση του αριθμού οκτανίων. Η σύσταση της βενζίνης εξαρτάται από την τοποθεσία και την εποχή, καθώς αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν τις εκπομπές εξάτμισης και τη δυνατότητα ανάφλεξης. Ανάλογα με το υψόμετρο και τις θερμοκρασίες, η πτητικότητα της βενζίνης μπορεί να προσαρμοστεί.[1, 2]

1.1.2 Ιδιότητες της βενζίνης

Από τη στιγμή που η βενζίνη είναι ένα μίγμα πολλών διαφορετικών συστατικών όπου το καθένα έχει τις δικές του ιδιότητες, όπως είναι επόμενο οι ιδιότητες της βενζίνης είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του κάθε συστατικού. Οι κυριότερες ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν για την μελέτη της ποιότητας και της ασφάλειας ενός μίγματος βενζίνης είναι οι εξής:

- Αριθμός Οκτανίου
- Αντικροτικότητα
- Πτητικότητα
- Πυκνότητα
- Σύσταση
- Περιεκτικότητα σε θείο
- Κομμώδεις ουσίες
- Αριθμός βρωμίου
- Περιεκτικότητα σε νερό
- Σταθερότητα σε οξείδωση
- Αγωγιμότητα
- Διαβρωτικότητα

Από τις πιο σημαντικές ιδιότητες της βενζίνης είναι ο αριθμός οκτανίου, η αντικροτικότητα και η πτητικότητα.

Αριθμός οκτανίου: χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της αντικροτικότητας της βενζίνης, δηλαδή, την τάση της να αντέχει σε συμπίεση και να καίγεται ομαλά στον κύλινδρο του βενζινοκινητήρα χωρίς να προκαλεί κτύπημα, το φαινόμενο όπου το καύσιμο μίγμα αναφλέγεται πρόωρα ή ακανόνιστα στον θάλαμο καύσης. Ο έλεγχος της αντικροτηκότητας του καυσίμου γίνεται με τη βοήθεια πρότυπου μονοκυλινδρικού κινητήρα και με βάση τα κτυπήματα που δίνει η βενζίνη σε σύγκριση με τα μίγματα δύο υδρογονανθράκων, κανονικού επτανίου και ισο-οκτανίου, που χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης. Επομένως ο αριθμός οκτανίου είναι το επί τοις εκατό κατά όγκο ποσοστό του ισο-οκτανίου σε μίγμα κανονικού επτανίου/ισο-οκτανίου.

Αντικροτικότητα: αποτελεί την βασικότερη ιδιότητα των βενζινών η οποία μετριέται με τον αριθμό οκτανίου και εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο. Οι κατηγορίες οργανικών ενώσεων κατατάσσονται ως εξής σύμφωνα με την αντικροτικότητα, τα αρωματικά, τις ίσοπαραφίνες, τα ναφθένια και τις ολεφίνες.

Αντικροτικότητα παραφινικών ενώσεων

Η αύξηση του μεγέθους του μορίου οδηγεί στην μείωση της αντικροτικότητας. Οι διακλαδισμένες και συντακτικά συμπαγής παραφίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα σε αντίθεση με τις λιγότερο διακλαδισμένες και ευθείας αλυσίδας ισομερείς τους. Επιπρόσθετα η παρουσία μεθυλίου στις διακλαδώσεις αυξάνει τον αριθμό οκτανίου έναντι αλλού αλκυλίου.

Αντικροτικότητα ολεφινών

Επηρεάζεται από το βαθμό διακλάδωσης τους. Όταν πρόκειται για ισομερείς ολεφίνες, αυτές με τη μεγαλύτερη αλυσίδα παρουσιάζουν τη χαμηλότερη αντικροτικότητα. Όταν αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας αυξάνεται και ο αριθμός οκτανίου. Τέλος στις διολεφίνες οι συζυγείς διπλοί

δεσμοί προσδίδουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα από τους διαδοχικούς ή τους μεμονωμένους δεσμούς.

Αντικροτικότητα ναφθενίων

Τα ναφθένια έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά με τις παραφίνες. Μείωση της αντικροτικότητας παρατηρείται με την αύξηση του μέγεθος του δακτυλίου ή με την προσθήκη πλευρικής αλυσίδας, και μάλιστα τόσο περισσότερο όσο μικρότερος είναι ο βαθμός της διακλάδωσης. Υψηλή αντικροτικότητα εμφανίζεται στα ναφθένια με δύο διακλαδώσεις στο ίδιο άτομο άνθρακα του δακτυλίου.

Πτητικότητα: αναφέρεται στην ικανότητά της να εξατμίζεται ή να μετατρέπεται σε ατμούς σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και πιέσεις. Όσο πιο πτητική είναι η βενζίνη, τόσο πιο εύκολα εξατμίζεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Η βενζίνη είναι ένα μίγμα πολλών διαφορετικών ενώσεων, καθεμία από τις οποίες έχει το δικό της σημείο ζέσης και χαρακτηριστικά σχηματισμού ατμών. Έτσι, όταν αποστάζεται χρησιμοποιώντας έναν απλό αποστακτήρα με μικρή κλασμάτωση, η βενζίνη εμφανίζει ένα εύρος σημείων ζέσης που καλύπτει μια θερμοκρασιακή διαφορά περίπου 170°C, από το αρχικό σημείο ζέσης (IBP) έως το τελικό σημείο ζέσης (FBP). Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο αποστάζεται η βενζίνη εξαρτάται από τη σύνθεσή της και από την αποδοτικότητα κλασμάτωσης της αποστακτικής στήλης. Η πτητικότητα της βενζίνης διακρίνεται στις τάξεις που φαίνονται στους πίνακες 1.3 και 1.4. [4]

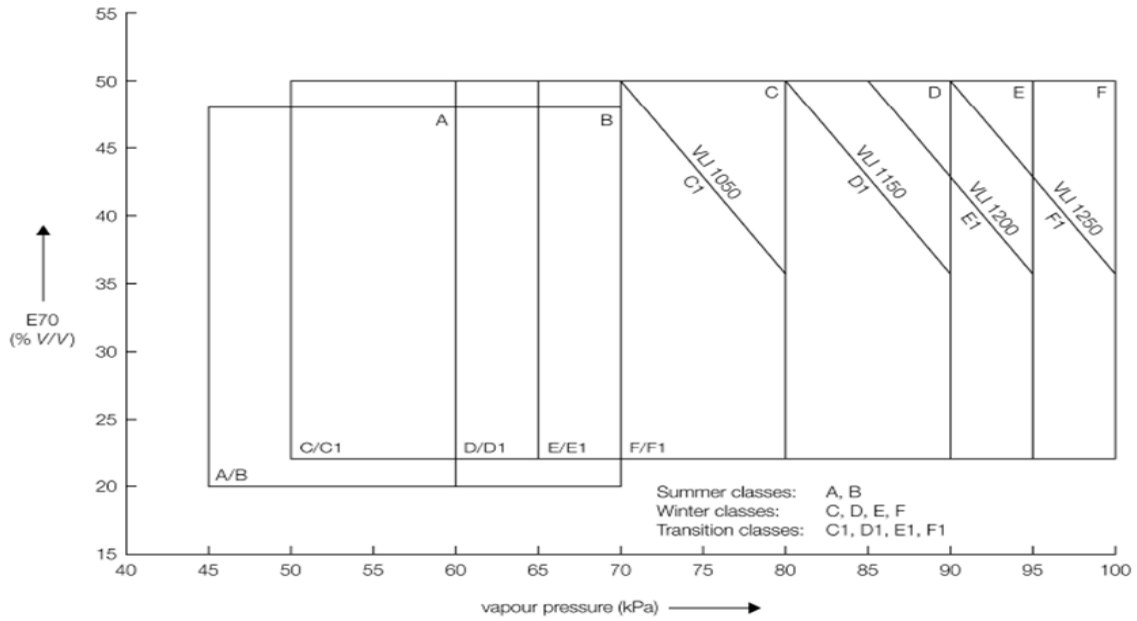
Πίνακας 1.3 – Τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 2,7% (m/m)

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια						Μέθοδος
		Τάξη A	Τάξη B	Τάξη C/C1	Τάξη D/D1	Τάξη E/E1	Τάξη F/F1	
Τάση Ατμών (VP)	kPa, min kPa, max	45,0 60,0	45,0 70,0	50,0 80,0	60,0 90,0	65,0 95,0	70,0 100,0	EN 13016-1b
% ανάκτησης στους 70° C, E70	%(V/V), min %(V,V), max	20,0 48,0	20,0 48,0	22,0 50,0	22,0 50,0	22,0 50,0	22,0 50,0	EN ISO 3405
% ανάκτησης στους 100° C, E100	%(V/V), min %(V,V), max	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	EN ISO 3405
% ανάκτησης στους 150° C, E150	%(V/V), min	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	EN ISO 3405
Τελικό Σημείο Βρασμού (FBP)	°C, max	210	210	210	210	210	210	EN ISO 3405
Υπόλειμμα Απόσταξης	%(V/V), max	2	2	2	2	2	2	EN ISO 3405

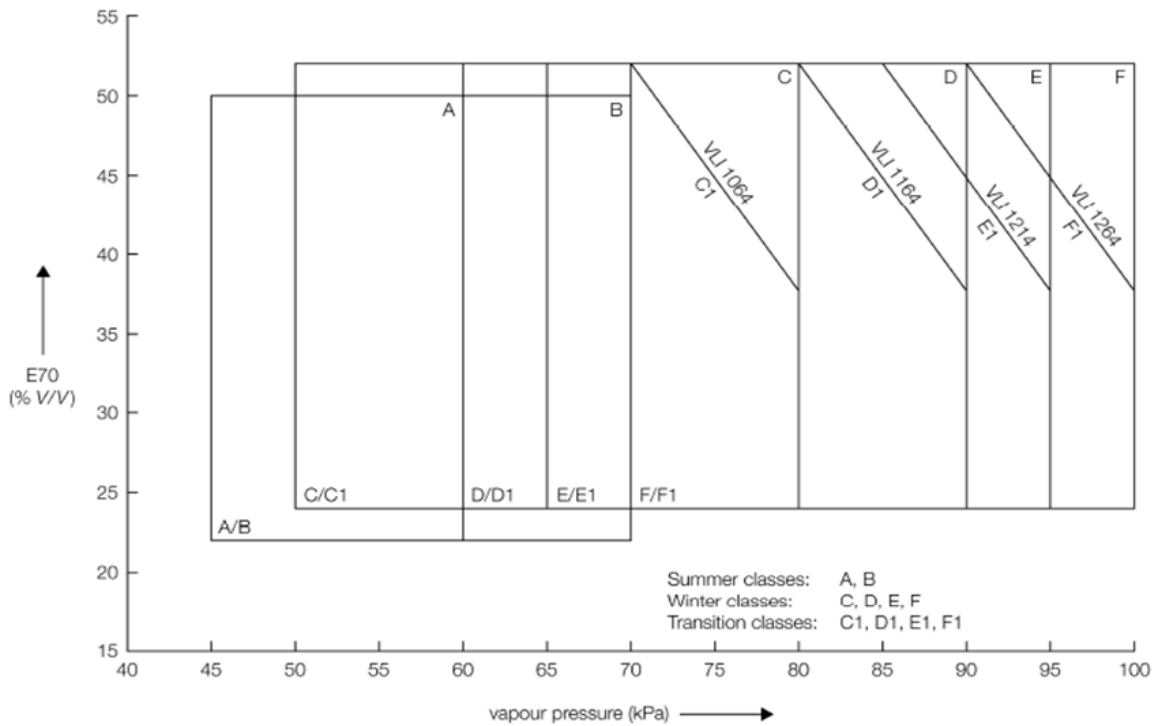
Πίνακας 1.4 – Τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 3,7% (m/m)

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια						Μέθοδος
		Τάξη A	Τάξη B	Τάξη C/C1	Τάξη D/D1	Τάξη E/E1	Τάξη F/F1	
Τάση Ατμών (VP)	kPa, min kPa, max	45,0 60,0	45,0 70,0	50,0 80,0	60,0 90,0	65,0 95,0	70,0 100,0	EN 13016-1b
% ανάκτησης στους 70° C, E70	%(V/V), min %(V/V), max	22,0 50,0	22,0 50,0	24,0 52,0	24,0 52,0	24,0 52,0	24,0 52,0	EN ISO 3405
% ανάκτησης στους 100° C, E100	%(V/V), min %(V,V), max	46,0 72,0	46,0 72,0	46,0 72,0	46,0 72,0	46,0 72,0	46,0 72,0	EN ISO 3405
% ανάκτησης στους 150° C, E150	%(V/V), min	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	EN ISO 3405
Τελικό Σημείο Βρασμού (FBP)	°C, max	210	210	210	210	210	210	EN ISO 3405
Υπόλειμμα Απόσταξης	%(V/V), max	2	2	2	2	2	2	EN ISO 3405

Η βενζίνη που κυκλοφορεί στην ελληνική αγορά διαφέρει σε πτητικότητα αναλόγως της εποχής στην οποία πρέπει να χρησιμοποιηθεί λόγω των διαφορετικών θερμοκρασιών περιβάλλοντος. Στα διαγράμματα 1.1 και 1.2 παρουσιάζονται οι διαφορετικές τάξεις πτητικότητας της βενζίνης που κυκλοφορεί για κάθε εποχή του χρόνου και η σχέση της τάσης ατμών (VP), του εξατμιζόμενου κατά όγκο ποσοστού βενζίνης στους 70° C και της πτητικότητας ($VLI=10*VP+7*E70$) για τις διαφορετικές τάξεις πτητικότητας. [39]



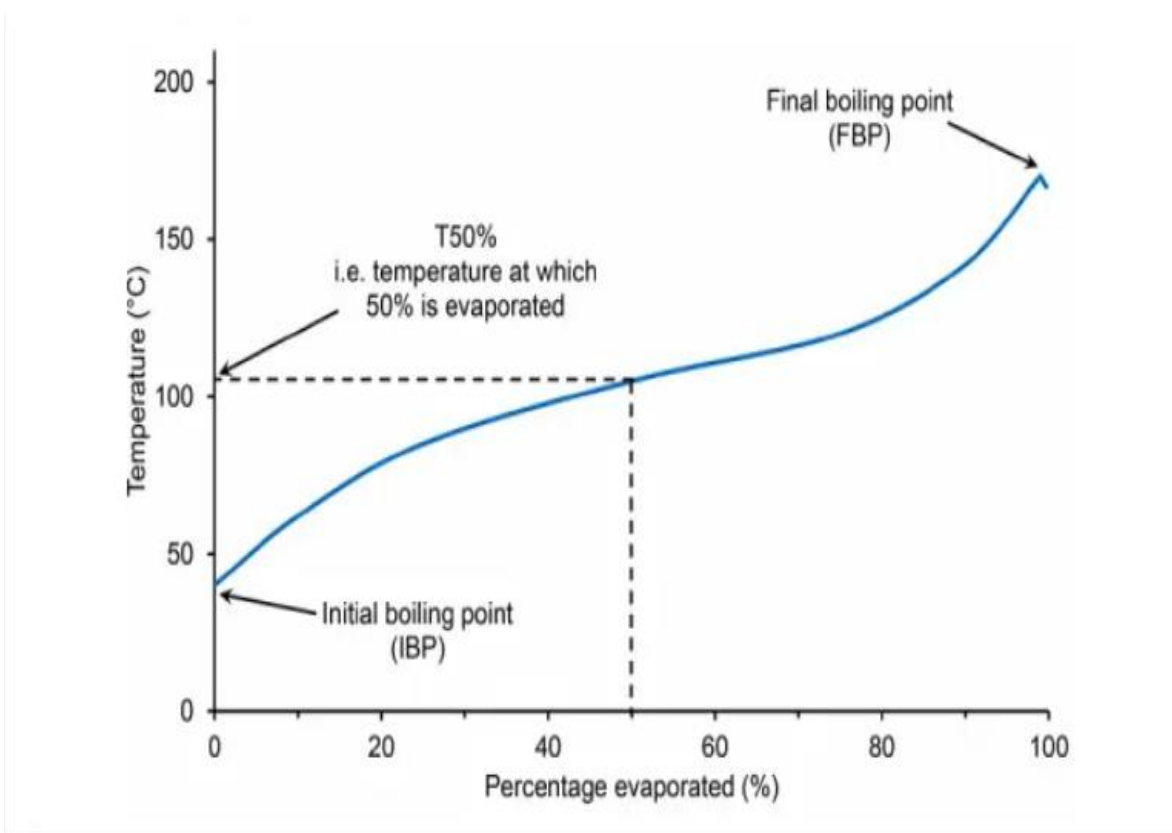
Διάγραμμα 1.1 Σχέση μεταξύ των VP,E70 και VLI για τις διαφορετικές τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 2,7% (m/m)



Διάγραμμα 1.2 Σχέση μεταξύ των VP,E70 και VLI για τις διαφορετικές τάξεις πτητικότητας για την αμόλυβδη βενζίνη με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου 3,7% (m/m)

Απόσταξη της βενζίνης

Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την απόσταξη βενζινών είναι η EN ISO 3405 (ASTM D-86). Με τη μέθοδο αυτή η κλασμάτωση που επιτυγχάνεται αντιστοιχεί σε μία θεωρητική βαθμίδα. Η διαδικασία η οποία εφαρμόζεται είναι η εξής, 100 ml από το καύσιμο θερμαίνεται στις συνθήκες που προσδιορίζονται από τη μέθοδο και καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζει συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου. Με τη μέτρηση του ποσοστού το οποίο έχει αποσταχθεί μπορεί να βρεθεί και το ποσοστό το οποίο έχει εξατμιστεί. Μπορεί να παρατηρείται σχηματική διαφοροποίηση μεταξύ των καμπυλών απόσταξης και αυτό οφείλεται στην σύσταση της εκάστοτε βενζίνης. Υπάρχει περίπτωση η βενζίνη να περιέχει συστατικά που αποστάζουν σε μία στενή περιοχή οπότε η καμπύλη απόσταξης θα έχει πεπλατυσμένη μορφή. Μια τυπική καμπύλη απόσταξης είναι αυτή του διαγράμματος 1.3. [1, 3]



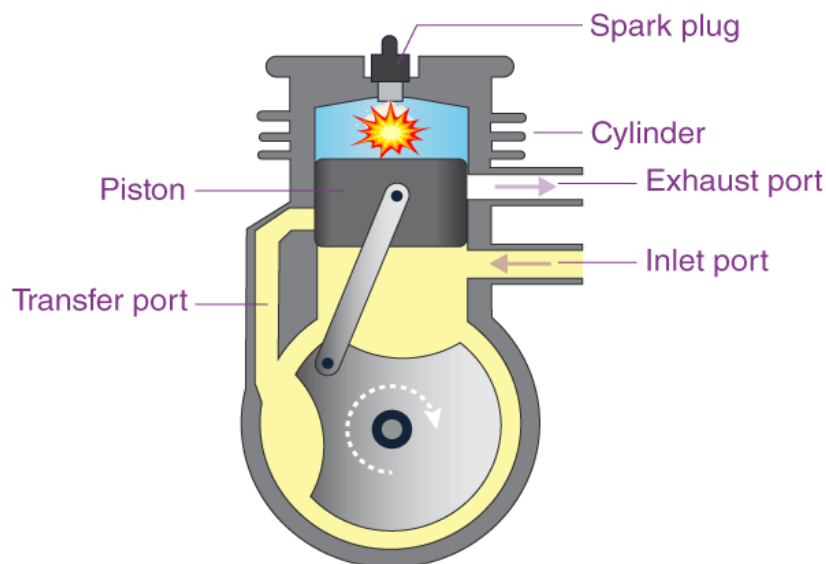
Εικόνα 1.1 Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης

Τάση ατμών

Όπως προαναφέρθηκε η βενζίνη δεν είναι καθαρή ένωση αλλά μίγμα, συνεπώς η τάση ατμών δε μπορεί να προσδιοριστεί με τον ίδιο τρόπο που προσδιορίζεται στις καθαρές ενώσεις. Ο κλασικός τρόπος μέτρησης της τάσης ατμών είναι κατά Reid (RVP) και χρησιμοποιείται η μέθοδος EN ISO 3007.

1.2 Δίχρονοι κινητήρες

Οι δίχρονοι κινητήρες χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορα οχήματα όπως οι μοτοσυκλέτες, τα χιονοδρομικά οχήματα τα ATVs, εξωλέμβιες μηχανές παλαιότερης τεχνολογίας και σκούτερ θαλάσσης αλλά και σε διάφορα μηχανήματα όπως τα αλυσοπρίονα, τα χορτοκοπτικά και οι φυσητήρες φύλλων. Στους δίχρονους κινητήρες, η απουσία διακριτών χρόνων εισαγωγής του καυσίμου μίγματος και εξαγωγής των καυσαερίων αποτελεί τη θεμελιώδη διαφορά τους από τους τετράχρονους κινητήρες. Στους δίχρονους κινητήρες, η διαδικασία εισαγωγής καυσίμου και εξαγωγής καυσαερίων (scavenging) πραγματοποιείται ταυτόχρονα με αποτέλεσμα οι διαδικασίες ανταλλαγής αερίων στους δίχρονους κινητήρες να είναι σημαντικά πιο πολύπλοκες σε σύγκριση με τους τετράχρονους κινητήρες. Επιπλέον, η ανταλλαγή αερίων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα που επηρεάζει την απόδοση και τη συνολική λειτουργική αποδοτικότητα των δίχρονων κινητήρων. Ο δίχρονος κινητήρας προσφέρει τα πλεονεκτήματα της μηχανικής απλότητας, του υψηλού ειδικού έργου και του συμπαγούς μεγέθους. Στις αυτοκινητιστικές εφαρμογές, η δυνατότητα μείωσης του αριθμού των εξαρτημάτων του κινητήρα, καθώς και η μείωση του όγκου του κινητήρα, αποτελούν επαρκείς λόγους για σοβαρή διερεύνηση. Οι δίχρονοι κινητήρες απαιτούν βενζίνη υψηλής ποιότητας και επαρκή ποσότητα λιπαντικού, καθώς η καύση του καυσίμου δεν είναι τόσο αποδοτική όσο στους τετράχρονους κινητήρες. Χρησιμοποιείται βενζίνη με αριθμό οκτανίων 95 ή 98 RON, ώστε να αποφεύγεται η προανάφλεξη και να διατηρείται ομαλή λειτουργία του κινητήρα και κατάλληλη πτητικότητα για να διευκολύνει την εξάτμιση και την ομοιογενή ανάμειξη με το λιπαντικό. [5]

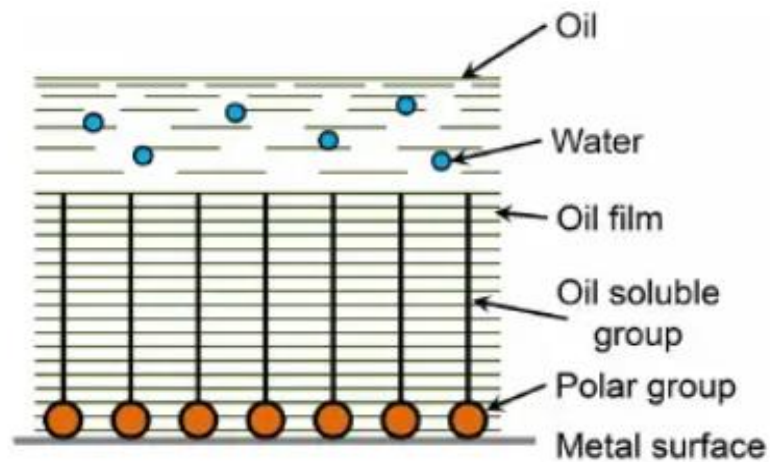


Εικόνα 1.2 Δίχρονος Κινητήρας

1.3 Πρόσθετα στη βενζίνη για δίχρονους κινητήρες

Τα πρόσθετα είναι χημικές ουσίες που προστίθενται στα καύσιμα σε μικρές ποσότητες, με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσής τους ή την βελτίωση ιδιοτήτων του καυσίμου βάσης. Η βελτίωση των χαρακτηριστικών καύσης μπορεί να συμβάλει στη μείωση των εκπομπών ρύπων, για παράδειγμα μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας καύσης ή του περιορισμού των επικαθίσεων. Εάν υπάρχουν επικαθίσεις μπορούν να αυξήσουν τις θερμοκρασίες καύσης και να συμβάλουν στην αύξηση των άκαυστων υδρογονανθράκων. Τα πρόσθετα καυσίμου μπορούν επίσης να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: τα πρόσθετα διανομής και πρόσθετα συστήματος καυσίμου του οχήματος. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στα διυλιστήρια για την παραγωγή καυσίμων συγκεκριμένων προδιαγραφών με το βέλτιστο κόστος. Η δεύτερη κατηγορία αφορά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στο σύστημα καυσίμου του οχήματος και παρέχουν οφέλη μόνο όταν το καύσιμο εισέρχεται στο σύστημα εισαγωγής του κινητήρα ή στον θάλαμο καύσης. Σε αυτή την ενότητα θα αναφερθούν τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την προστασία και την ορθή λειτουργία των δίχρονων κινητήρων, τα οποία είναι τα εξής:

Αντιδιαβρωτικά Πρόσθετα: Εάν προκληθεί διάβρωση μπορεί να φράξουν τα φίλτρα των αγωγών καυσίμου, τα μικρά φίλτρα μέσα στα μπεκ ψεκασμού ή τα ζιγκλέρ των καρμπυρατέρ, ιδιαίτερα σε παλαιότερα οχήματα. Σε σοβαρές περιπτώσεις, η διάβρωση μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία μικροσκοπικών οπών στις δεξαμενές και στους σωλήνες καυσίμου, προκαλώντας διαρροές καυσίμου, κάτι που συνιστά προφανή κίνδυνο ασφαλείας. Τα αντιδιαβρωτικά πρόσθετα είναι επιφανειοδραστικές ουσίες που διαθέτουν μια πολωμένη ομάδα στο ένα άκρο και μια ελαιόφιλη/υδρόφοβη ομάδα στο άλλο. Η πολωμένη ομάδα έλκεται από τη μεταλλική ή άλλη επιφάνεια, ενώ η ελαιόφιλη ομάδα απωθεί το νερό και σχηματίζει ένα ελαιώδες στρώμα, αποτρέποντας τον σχηματισμό σκουριάς. Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται σχηματικά ο τρόπος με τον οποίο τα αντιδιαβρωτικά πρόσθετα αποτρέπουν τη διάβρωση σε μεταλλική επιφάνεια.



Εικόνα 1.3 Προστασία μεταλλικής επιφάνειας από αντιδιαβρωτικά

Αντιψυκτικά: Το φαινόμενο της δημιουργίας πάγου στους κινητήρες εμφανίζεται κυρίως σε ψυχρές και υγρές καιρικές συνθήκες, όταν η θερμοκρασία περιβάλλοντος κυμαίνεται από -5 έως +12°C και η σχετική υγρασία είναι πάνω από 80%. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο τύποι προσθέτων, τα κρυσκοπικά και τα επιφανειοδραστικά. Τα κρυσκοπικά πρόσθετα κατά του πάγου δρουν μειώνοντας το σημείο πήξης του νερού και είναι συνήθως αλκοόλες ή γλυκόλες, όπως ισοπροπυλική αλκοόλη, εξυλενο-γλυκόλη, δι-προπυλενο-γλυκόλη, καθώς και διάφορα σύνθετα μίγματα γλυκολών και άλλων οξυγονούχων ενώσεων διαλυτών στο νερό. Από την άλλη, τα επιφανειοδραστικά πρόσθετα κατά του πάγου λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τα αντιδιαβρωτικά πρόσθετα, σχηματίζοντας ένα μονομοριακό στρώμα στις μεταλλικές επιφάνειες, αποτρέποντας έτσι την προσκόλληση των κρυστάλλων πάγου στην πεταλούδα γκαζιού και σε άλλα εξαρτήματα, διευκολύνοντας την απομάκρυνσή τους προς τον θάλαμο καύσης. Μάλιστα, πολλά αποτελεσματικά αντιδιαβρωτικά πρόσθετα έχουν επίσης καλή δράση κατά της δημιουργίας πάγου.

Πρόσθετα Ελέγχου Επικαθίσεων (DCA): Τα πρόσθετα αυτά έχουν σχεδιαστεί για την απομάκρυνση επικαθίσεων από το σύστημα καυσίμου του οχήματος και τον θάλαμο καύσης. Παράλληλα, με την απομάκρυνση διαφορετικών οξειδίων από το καύσιμο, παρέχουν και προστασία έναντι της διάβρωσης. Τα DCA είναι χημικές ουσίες διαλυτές στη βενζίνη, ενώ σε πολλές περιπτώσεις προτιμάται να είναι διαλυτές και στο λιπαντικό έλαιο. Τα πρόσθετα ελέγχου επικαθίσεων για καύσιμα βενζίνης χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες με βάση την περιοχή δράσης τους: το σύστημα δοσομέτρησης καυσίμου, το οποίο περιλαμβάνει τα καρμπυρατέρ, τα μπεκ ψεκασμού και το σύστημα εισαγωγής, που περιλαμβάνει οποιαδήποτε περιοχή μεταξύ του μπεκ/καρμπυρατέρ και του θαλάμου καύσης.

Οξυγονούχα Αντικροτικά πρόσθετα: Μετά την απαγόρευση της χρήσης μολύβδου ως αντικροτικό πρόσθετο λόγω περιβαλλοντικών επιπτώσεων και την αποτυχία άλλων μεταλλικών προσθέτων όπως ο σίδηρος για διάφορους λόγους, συμπεριλαμβανομένων των επικαθίσεων στον θάλαμο καύσης, της τοξικότητας, της φθοράς και της οικονομικής αποδοτικότητας πλέον χρησιμοποιούνται διάφορα οξυγονούχα. Τα κύρια αντικροτικά είναι τα MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether), ETBE (Ethyl Tertiary-Butyl Ether), η μεθανόλη και η αιθανόλη τα οποία αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου και βελτιώνουν την καύση. Ωστόσο η χρήση της μεθανόλης και της αιθανόλης πρέπει να γίνεται προσεκτικά στους δίχρονους κινητήρες καθώς μπορεί να επηρεάσουν τη λίπανση τους. [4, 6-8]

1.4 Επιπτώσεις βαρέων συστατικών στον κινητήρα

Τα βαρέα συστατικά στη βενζίνη, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους, μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τη λειτουργία ενός δίχρονου κινητήρα. Οι πιο σημαντικές επιπτώσεις της εισαγωγής βενζίνης με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα συστατικά περιλαμβάνουν την μείωση της απόδοσης του κινητήρα. Αυτό συμβαίνει όταν οι επικαθίσεις στους αυλούς εισαγωγής και εξαγωγής μειώνουν τη ροή του μίγματος, επηρεάζοντας την καύση και τη συνολική απόδοση. Επιπλέον, επειδή τα βαρέα συστατικά τείνουν να μην καίγονται πλήρως οδηγούν σε σχηματισμό

επικαθίσεων στον θάλαμο καύσης, στο μπουζί και στο σύστημα εξαγωγής. Ακόμη, μπορεί να προκληθούν προβλήματα ανάφλεξης καθώς οι επικαθίσεις στο μπουζί μπορούν να οδηγήσουν σε ακανόνιστη ανάφλεξη, μειώνοντας την απόδοση και αυξάνοντας την κατανάλωση καυσίμου. Τέλος από την παρουσία βαρέων συστατικών που συμβάλλουν στην παραγωγή αιθάλης και άκαυστων υδρογονανθράκων είναι πιθανό να παρατηρηθούν αυξημένες εκπομπές ρύπων. Η αποφυγή της παρουσίας βαρέων συστατικών στη βενζίνη είναι κρίσιμη για τη διατήρηση της μακροχρόνιας αξιοπιστίας και της αποδοτικότητας του κινητήρα. [9, 10]

Κεφάλαιο 2:Λιπαντικά

2.1 Χημική σύσταση και φυσικές ιδιότητες των λιπαντικών

Τα λιπαντικά κατατάσσονται ως προς τη φυσική τους κατάσταση σε τέσσερις κατηγορίες, τα αέρια, τα υγρά, τα ημιστερεά και τα στερεά. Στην εργασία αυτή μελετάται ο προσδιορισμός λιπαντικού σε μίγματα βενζίνης υγρού λιπαντικού. Στην κατηγορία των υγρών λιπαντικών περιλαμβάνονται υλικά από υδροποιημένα αέρια μέχρι συνθετικά παρασκευαζόμενα αέρια.

2.1.1 Κατάταξη των λιπαντικών και τύποι λίπανσης

Τα συνηθέστερα υγρά λιπαντικά είναι τα ορυκτέλαια και τα συνθετικά λιπαντικά. Τα ορυκτέλαια είναι μίγματα υδρογονανθράκων που περιέχουν σε διάλυση μικρές ποσότητες στερεών ή υγρών συστατικών, τα λεγόμενα βελτιωτικά πρόσθετα, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του λιπαντικού. Είναι προϊόντα απόσταξης υπό κενό του αργού πετρελαίου. Συνδυάζουν όλες τις ιδιότητες των λιπαντικών σε ικανοποιητικό βαθμό και χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Τα συνθετικά λιπαντικά παρασκευάζονται με χημική σύνθεση η οποία είναι πολυμερισμός, ολιγομερισμός ή αντίδραση δύο ενώσεων, όπως οξέος και αλκοόλης προς παρασκευή εστέρα. Κατά αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται σταθερή ποιότητα του λιπαντικού και ανεξαρτητοποίηση από τις πηγές προμήθειας πρώτων υλών. Τα σπουδαιότερα σύνθετα λιπαντικά είναι τα διαλκυλοβενζόλια, οι διεστέρες, οι νεοπολυεστέρες και οι πολυαλφα-ολεφίνες. [1, 3]

Τα υγρά λιπαντικά χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες στη βιομηχανία και τις μεταφορές σε σχέση με τα υπόλοιπα λιπαντικά. Το υγρό λιπαντικό μεσολαβεί μεταξύ δύο στερεών επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή και κινούνται με διαφορετική ταχύτητα. Στα υγρά λιπαντικά διακρίνονται η υδροδυναμική, η ενδιάμεση, η ελαστοϋδροδυναμική και η οριακή λίπανση.

Υδροδυναμική Λίπανση. Κατά την υδροδυναμική λίπανση υπάρχει ένα συνεχόμενο στρώμα λιπαντικού το οποίο διαχωρίζει πλήρως τις επιφάνειες με ένα παχύ φιλμ περίπου 1 μm. Χαρακτηριστικά της υδροδυναμικής λίπανσης είναι η μικρή τριβή και η ανεπαίσθητη φθορά. Οι απώλειες από τριβή στην υδροδυναμική λίπανση είναι πολύ μικρές – χαμηλότερες από ό,τι στις άλλους τύπους λίπανσης. Η υδροδυναμική πίεση που αναπτύσσεται στο λιπαντικό φιλμ λόγω της σχετικής κίνησης και της εσωτερικής τριβής είναι πολύ χαμηλή για να προκαλέσει παραμόρφωση της επιφάνειας. Η ροή του λιπαντικού φιλμ είναι στρωτή, αλλά όταν το πάχος υπερβαίνει τα 20 μm, μετατρέπεται σε τυρβώδη, οδηγώντας σε ανεπιθύμητες απώλειες τριβής.

Ενδιάμεση Λίπανση. Στην ενδιάμεση περιοχή λίπανσης σχηματίζεται λεπτή μεμβράνη λιπαντικού και ο διαχωρισμός των τριβόμενων επιφανειών δεν είναι πλήρης. Παρατηρείται περιοδική επαφή των μετάλλων και ο έλεγχος της τριβής εξαρτάται από τις ιδιότητες της μεσοεπιφάνειας και λιγότερο από το ιξώδες.

Ελαστοϋδροδυναμική Λίπανση Στην ελαστοϋδροδυναμική λίπανση οι αναπτυσσόμενες υδροδυναμικές πιέσεις είναι τόσο υψηλές ώστε να προκαλούν ελαστική παραμόρφωση σε μία ή και στις δύο αντίθετες επιφάνειες. Κάτω από την επίδραση των υψηλών πιέσεων το ιξώδες του λιπαντικού αυξάνεται τόσο πολύ ώστε υποχρεώνει τα μέταλλα σε ελαστική (αντιστρεπτή) παραμόρφωση, ενώ μια λεπτή πολύ ανθεκτική στοιβάδα, που συμπεριφέρεται σα στερεό, παραμένει ανάμεσα στις κινούμενες επιφάνειες και τις διαχωρίζει.

Οριακή Λίπανση Η κατάσταση της οριακής λίπανσης επιτυγχάνεται κατά κύριο λόγο σε χαμηλές στροφές κινητήρα (εκκίνηση και διακοπή λειτουργίας κινητήρα) και σε υψηλά φορτία. Χαρακτηρίζεται από συχνή επαφή των τριβόμενων επιφανειών λόγω των μεγάλων πιέσεων, γεγονός που την καθιστά ανεπιθύμητη. Το πάχος της μεμβράνης είναι μόνο μερικά μόρια λιπαντικού, οπότε η τριβή είναι ανεξάρτητη του ιξώδους και της ταχύτητας, κι εξαρτάται από το φορτίο και τη λιπαρότητα. [1, 11, 12]

2.1.2 Ιδιότητες των λιπαντικών

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται συνοπτικά οι πιο σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες των λιπαντικών.

Ιξώδες: Το ιξώδες είναι το κυριότερο και πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των λιπαντικών και αναφέρεται στην ρευστότητά του ή στην αντίσταση του να ρέει. Ως προς αυτό κατατάσσονται εξάλλου τα λιπαντικά στα διάφορα συστήματα τυποποίησης (SAE, ISO). Υψηλό ιξώδες σημαίνει παχύρρευστο υγρό και μεγαλύτερο στρώμα υγρού πάνω στη λιπαινόμενη επιφάνεια.

Δείκτης Ιξώδους: Περιγράφει την αντίσταση του λαδιού στη μεταβολή του ιξώδους του με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όσο πιο μικρός είναι αυτός ο αριθμός τόσο πιο ευαίσθητο είναι το ιξώδες του με τη θερμοκρασία.

Σημείο Ανάφλεξης: Είναι η θερμοκρασία στην οποία το λιπαντικό παράγει ατμούς που μπορούν στιγμιαία να αναφλεχθούν υπό την παρουσία φλόγας ή και αέρα. Σε χρησιμοποιημένο λιπαντικό το σημείο ανάφλεξης υποβαθμίζεται, για αυτό και (πιθανόν) να εξατμίζονται ευκολότερα.

Σημείο καύσης: Η μέθοδος του σημείου ανάφλεξης προσδιορίζει την ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ανάφλεξη των ατμών του δείγματος. Η παραγωγή ατμών στο σημείο ανάφλεξης δεν είναι τέτοια ώστε να διατηρήσει φλόγα. Με συνέχιση της θέρμανσης η θερμοκρασία ανέρχεται σε τέτοιο σημείο ώστε οι εξατμιζόμενοι ατμοί να μπορούν να διατηρήσουν φλόγα. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται σημείο καύσης, εμφανίζεται συνήθως 5 έως 20°C πάνω από το σημείο ανάφλεξης και υποδηλώνει διατήρηση της φλόγας για τουλάχιστον 5 δευτερόλεπτα.

Σημείο Ροής και Σημείο Θόλωσης: Το σημείο ροής είναι η κατώτατη θερμοκρασία όπου το λιπαντικό ρέει υπό την επίδραση του βάρους του. Το σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία που, λόγω χημικών «ανακατατάξεων», το λάδι καθίσταται θολό. Το σημείο θόλωσης και είναι ανώτερο του σημείου ροής.

Αντοχή στην οξείδωση: Δείκτης αντοχής του λιπαντικού στην οξείδωση λόγω υψηλών θερμοκρασιών και παρουσίας αέρα. Συνήθως το λάδι σκουραίνει με την οξείδωση (δεν είναι βέβαια ο μοναδικός λόγος). Η υπερβολική οξείδωση μπορεί να αυξήσει το ιξώδες. Η υψηλή αντοχή στην οξείδωση αποτελεί ένα σημαντικό κριτήριο για τα λιπαντικά, καθώς μια χαμηλή αντοχή θα προκαλέσει την ταχεία οξείδωση του λιπαντικού εάν αυτό δεν υποστεί κάποια επεξεργασία.

Οξύτητα: Ποσότητα σε mgf KOH (καυστικού καλίου-ποτάσας) για την εξουδετέρωση της οξύτητας του λιπαντικού και μετατροπή του σε ουδέτερο pH.

Total Base Number – Αλκαλικότητα: Ποσότητα κατάλληλου προσθέτου για την εξουδετέρωση της αλκαλικότητας του λιπαντικού και μετατροπή του σε διάλυμα με ουδέτερο pH. Όσο πιο μικρός αριθμός τόσο πιο λίγα είναι τα πρόσθετα του λαδιού. Με τη χρήση του λιπαντικού παρατηρείται πτώση του TBN.

Τέφρα: Δημιουργείται από μεταλλικά στοιχεία που υπάρχουν στα πρόσθετα του λιπαντικού και από τα κατάλοιπα (οξείδια, σκόνη, μεταλλικά τεμάχια) που δημιουργούνται κατά τη χρήση των λαδιών.

Αφρισμός: Ο εγκλωβισμός αέρα στην μάζα του λιπαντικού. Έντονος αφρισμός μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το πλημμύρισμα της διεργασίας και τη μείωση της ποσότητας διαθέσιμου λιπαντικού, αφού στη θέση του λιπαντικού κυκλοφορεί αέρας. Ως εκ τούτου, η λιπαντική μεμβράνη μεταξύ των τριβόμενων επιφανειών γίνεται συμπιεστή και καταστρέφεται, ενθαρρύνεται η οξείδωση του λιπαντικού αλλά μπορεί, επίσης, να προκληθεί και δυσλειτουργία στην αντλία λαδιού (σπηλαιώση).

Γαλακτωματοποίηση – Απογαλακτωματοποίηση: Κατά την διάρκεια της χρήσης πολλά λιπαντικά έρχονται σε επαφή με νερό. Η παρουσία του νερού δημιουργεί με το λιπαντικό γαλακτώματα, τα οποία είναι διαβρωτικά για τις επιφάνειες που λιπαίνονται ή αποφράσσουν τα φίλτρα των γραμμών παροχής. Επίσης, ενισχύει την τάση αφρισμού του λιπαντικού. Ενδιαφέρει, επομένως, ο εύκολος και γρήγορος διαχωρισμός του νερού από το λάδι, έτσι ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός γαλακτωμάτων. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται συνήθως με την προσθήκη απογαλακτωματοποιητών και μέτρο αυτής της ιδιότητας είναι η απογαλακτωματοποίηση που προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-2711.

Διαβρωτικότητα: Αποτελεί ένδειξη της τάσης ενός λιπαντικού και των ρύπων του να αντιδρούν χημικά με τα μέταλλα τα οποία έρχεται σε επαφή, καταστρέφοντας τα ρουλεμάν και άλλα δομικά στοιχεία και επιταχύνοντας την οξείδωση του λιπαντικού με κατάλυση. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της τάσης αυτής αποτελεί η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος (ASTM D-130). Η διάβρωση μπορεί να μειωθεί με πρόσθετα που αναστέλλουν τη διαδικασία οξείδωσης σχηματίζοντας προστατευτικές μεμβράνες στις επιφάνειες ή απενεργοποιώντας τις καταλυτικές ιδιότητες των διαλυμένων μετάλλων. [1, 11, 14, 15]

2.2 Κατηγορίες λιπαντικών και προδιαγραφές για δίχρονους κινητήρες

Τα λιπαντικά πρέπει να καλύπτουν μια συγκεκριμένη προδιαγραφή. Στην αγορά των καταναλωτών, αυτό υποστηρίζεται συχνά από έναν λογότυπο, σύμβολο ή λέξεις που πληροφορούν τον καταναλωτή ότι ο έμπορος του λιπαντικού έχει πάρει μια ανεξάρτητη επιβεβαίωση συμβατότητας με την προδιαγραφή. Τα λιπαντικά έλαια κατατάσσονται σε κατηγορίες από διάφορους οργανισμούς όπως SAE (Society of Automotive Engineers), API (American Petroleum Institute), ISO (International Standard Organization), ACEA (Association des Constructeurs Europeens d' Automobiles), JASO (Japanese Automotive Standards Organization), DIN (Deutsche Institute fur Normung) ως προς το ιξώδες τους, την ποιότητα τους και την ικανότητα τους να προστατεύουν τον κινητήρα.

Η πιο διαδεδομένη ταξινόμηση λιπαντικών ελαίων για τους βενζινοκινητήρες με βάση το ιξώδες τους σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες γίνεται κατά SAE. Η κλίμακα SAE, αρχίζει από το 5 και περιέχει μόνο ακέραια πολλαπλάσια του 10, εκτός από την τιμή SAE 5 είναι κατάλληλα για συγκεκριμένες θερμοκρασιακές συνθήκες και ανήκουν στην κατηγορία των μονοβαθμιαίων λιπαντικών. Μεγαλύτερη εφαρμογή σε πιο σύγχρονους κινητήρες βενζίνης βρίσκουν τα πολυβαθμιαία λιπαντικά. Ο πρώτος αριθμός λήγει με το γράμμα «W», που αντιστοιχεί στον χειμώνα. Αυτή η μέτρηση αφορά το πώς ρέει ένα λιπαντικό όταν είναι κρύο, όπως κατά την εκκίνηση του κινητήρα. Ο δεύτερος αριθμός ορίζεται από το πώς ρέει ένα λιπαντικό σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα πολυβαθμιαία λιπαντικά ταξινομημένα κατά SAE και περιγράφεται συνοπτικά η ιδιότητα του κάθε ενός. Πρέπει να τονιστεί ότι ο αριθμός SAE ενός λιπαντικού δεν έχει καμιά σχέση με την ποιότητά του.

Πίνακας 2.1. Πολυβαθμιαία λιπαντικά ταξινομημένα ταξινομημένα κατά SAE.

Βαθμός ιξώδους (SAE)	Περιγραφή
0W-30	Παρέχει προστασία για όλο τον χρόνο.
5W-30	Ευκολότερη εκκίνηση το χειμώνα, αυξημένη προστασία, εξαιρετική οικονομία καυσίμου.
10W-30	Λάδια για όλες τις εποχές, ιδιαίτερα για περιοχές με βαρύ χειμώνα. Θερμοκρασίες από -15 έως 30°C.
10W-50	Για όλες τις εποχές, ιδιαίτερα για περιοχές με βαρύ χειμώνα και ζεστό καλοκαίρι.
15W-30	Για όλες τις εποχές. Χρησιμοποιείται για θερμοκρασίες από -15 έως 30°C.
20W-40	Για μεσογειακά κλίματα. Κατάλληλα για εκκίνηση βενζινοκινητήρα μέχρι -15°C
20W-50	Για περιοχές με ήπιο χειμώνα και ζεστό καλοκαίρι.

Όσον αφορά τα λιπαντικά που προορίζονται για δίχρονους κινητήρες, έπειτα από έρευνα στις επίσημες ιστοσελίδες κατασκευαστών λιπαντικών ελαίων, καθώς και εταιρειών που παράγουν οχήματα και μηχανήματα με δίχρονους κινητήρες, διαπιστώθηκε ότι οι κατασκευαστές ακολουθούν συγκεκριμένα πρότυπα. Τα κυριότερα από αυτά περιλαμβάνουν τα API TC, JASO-FB, JASO-FC, JASO-FD, ISO-L-EGB και ISO-L-EGD.

API: Ο API έχει σαν στόχο τον έλεγχο και την πιστοποίηση όλων των πετρελαιοειδών που παράγουν και εμπορεύονται οι εταιρίες Πετρελαίου, δίνοντάς τους πιστοποιήσεις μέσω των προδιαγραφών που ο οργανισμός API έχει θεσπίσει. Πιο συγκεκριμένα στα λιπαντικά ο API τα έχει κατηγοριοποιήσει δίνοντάς τους τις δικές του προδιαγραφές σύμφωνα με την ικανότητά τους να προστατεύουν τον κινητήρα. Τα λιπαντικά δίχρονων κινητήρων που ακολουθούν την προδιάγραφο API TC είναι σχεδιασμένα για διάφορους κινητήρες υψηλής απόδοσης, συνήθως με χωρητικότητα μεταξύ 200 και 500 cc και αντιμετωπίζουν προβλήματα όπως μπλοκάρισμα ελατηρίων, προανάφλεξη και φθορά κυλίνδρου.

JASO: Οι Ιάπωνες κατασκευαστές μοτοσικλετών διαπίστωσαν ότι τα όρια που καθορίζονται από τις προδιαγραφές API TC ήταν υπερβολικά ελαστικά. Τα λιπαντικά που συμμορφώνονταν με το πρότυπο API TC παρήγαγαν ακόμη υπερβολικό καπνό και δεν μπορούσαν να αποτρέψουν τη

φραγή του συστήματος εξαγωγής. Για αυτόν τον λόγο, η Ιαπωνική Επιτροπή Εφαρμογής Προτύπων Λιπαντικών Κινητήρων (JASO) εισήγαγε τις ακόλουθες προδιαγραφές:

- JASO-FA
Αρχικό πρότυπο που καθόριζε απαιτήσεις σχετικά με τη λιπαντικότητα, την απορρυπαντική ικανότητα, τη ροπή εκκίνησης, την εκπομπή καπνού και τη φραγή του συστήματος εξαγωγής.
- JASO-FB
Αύξηση των απαιτήσεων σε λιπαντικότητα, απορρυπαντική ικανότητα, εκπομπή καπνού και φραγή του συστήματος εξαγωγής σε σύγκριση με το FA.
- JASO-FC
Οι απαιτήσεις για λιπαντικότητα και ροπή εκκίνησης παρέμειναν ίδιες με το FB, ωστόσο οι προδιαγραφές για την απορρυπαντική ικανότητα, την εκπομπή καπνού και τη φραγή του συστήματος εξαγωγής αυξήθηκαν σημαντικά σε σχέση με το FB.
- JASO-FD
Ίδιο με το JASO FC, αλλά με πολύ υψηλότερη απαίτηση απορρυπαντικής ικανότητας.

ISO: Στα μέσα της δεκαετίας του '90 έγινε σαφές ότι οι προδιαγραφές JASO δεν μπορούσαν να καλύψουν τις απαιτήσεις των σύγχρονων ευρωπαϊκών δίχρονων κινητήρων. Για να αντιμετωπιστεί αυτή η ανεπάρκεια, αναπτύχθηκαν τα παρακάτω πρότυπα ISO. Η βάση τους είναι το αντίστοιχο πρότυπο JASO, με την επιπλέον απαίτηση διεξαγωγής δοκιμής, η οποία αξιολογεί την καθαρότητα του εμβόλου και την απορρυπαντική ικανότητα του λιπαντικού.

- ISO-L-EGB
Ίδιες απαιτήσεις με το JASO FB, με πρόσθετη δοκιμή για την καθαρότητα του εμβόλου.
- ISO-L-EGC
Ίδιες απαιτήσεις με το JASO FC, με πρόσθετη δοκιμή για την καθαρότητα του εμβόλου.
- ISO-L-EGD
Ίδιες απαιτήσεις με το JASO FD, με πρόσθετη δοκιμή για την καθαρότητα του εμβόλου και καθαριστική δράση.

Πιο συγκεκριμένα, σε εξωλέμβιους κινητήρες σκαφών, jet skis, αλλά και σε άλλες εφαρμογές με δίχρονους υδρόψυκτους κινητήρες τα λιπαντικά έλαια ακολουθούν την προδιαγραφή TC-W3 του **NMMA (National Marine Manufacturers Association)**. Ο NMMA είναι ένας οργανισμός με έδρα τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και πρόκειται για την εθνική ένωση κατασκευαστών ναυτιλιακού εξοπλισμού, η οποία αναπτύσσει πρότυπα και πιστοποιήσεις για εξοπλισμό και λιπαντικά που χρησιμοποιούνται σε θαλάσσιους κινητήρες.

- Η TC-W3 η οποία είναι το τρέχον πρότυπο είναι η πιο αυστηρή προδιαγραφή, η οποία αντικατέστησε τις παλαιότερες TC-W και TC-WII και προσφέρει σημαντικά βελτιωμένη προστασία από φθορά, διάβρωση και επικαθήσεις. Επίσης μειώνει αισθητά την εκπομπή

καπνού και τη φραγή του συστήματος εξαγωγής και παρέχει καλύτερη καθαρότητα εμβόλου και γενικότερη απορρυπαντική δράση. [15-22]

2.3 Ρόλος των λιπαντικών στους δίχρονους κινητήρες

Τα λιπαντικά στους δίχρονους κινητήρες διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη σωστή λειτουργία και μακροζωία του κινητήρα. Δεδομένου ότι οι δίχρονοι κινητήρες δεν διαθέτουν ξεχωριστό σύστημα λίπανσης, το λιπαντικό αναμειγνύεται απευθείας με τη βενζίνη και καίγεται μαζί με το καύσιμο. Η πιο βασική λειτουργία του λιπαντικού είναι η μείωση της τριβής και της φθοράς με τη δημιουργία ενός προστατευτικού φιλμ μεταξύ των μεταλλικών επιφανειών του κινητήρα. Στους δίχρονους κινητήρες, τα κινούμενα μέρη όπως το έμβολο, οι δακτύλιοι και ο στρόφαλος λειτουργούν με πολύ υψηλές ταχύτητες και φορτία. Χωρίς κατάλληλη λίπανση, η επαφή μεταξύ αυτών των επιφανειών θα προκαλούσε υπερβολική φθορά, αυξημένη θερμοκρασία και πιθανή μηχανική αστοχία. Επίσης, η χρήση λιπαντικού προσδίδει θερμική σταθερότητα και αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες που λειτουργούν οι δίχρονοι κινητήρες λόγω του συνεχούς κύκλου καύσης. Το λιπαντικό πρέπει να διατηρεί τη λιπαντική του ικανότητα και το ιξώδες του σε αυτές τις συνθήκες χωρίς να εξατμίζεται ή να διασπάται χημικά. Επιπροσθέτως, το λιπαντικό λειτουργεί ως προστατευτικός παράγοντας έναντι της διάβρωσης και της οξείδωσης των μεταλλικών εξαρτημάτων. Κατά την καύση, παράγονται οξέα και υγρασία που μπορεί να οδηγήσουν σε οξείδωση και σκουριά στις εσωτερικές επιφάνειες του κινητήρα. Τα λιπαντικά περιέχουν ειδικά πρόσθετα (αντιοξειδωτικά και αντιδιαβρωτικά) που αποτρέπουν αυτές τις αντιδράσεις, αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής του κινητήρα. Επιπλέον, τα λιπαντικά διαθέτουν απορρυπαντικές ιδιότητες που απομακρύνουν τα κατάλοιπα καύσης, όπως οι επικαθίσεις άνθρακα στις βαλβίδες, τα μπουζί και την εξάτμιση, διατηρώντας τον κινητήρα καθαρό και διασφαλίζοντας την ομαλή και αποδοτική λειτουργία του. Παράλληλα, η ποιότητα του λιπαντικού και η σωστή αναλογία ανάμιξής του με τη βενζίνη επηρεάζουν άμεσα τις εκπομπές ρύπων, καθώς τα λιπαντικά υψηλής ποιότητας, ειδικά εκείνα που πληρούν τα πρότυπα JASO FC και FD, καίγονται πιο καθαρά, μειώνοντας την παραγωγή καπνού και επιβλαβών εκπομπών, όπως οι υδρογονάνθρακες (HC), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και τα οξείδια του αζώτου (NOx).

Συνεπώς, η επιλογή του κατάλληλου λιπαντικού είναι ζωτικής σημασίας για τη βέλτιστη λειτουργία του κινητήρα, τη μείωση της φθοράς και των επικαθίσεων, καθώς και για τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Η σωστή λίπανση εξασφαλίζει ομαλή και απρόσκοπτη λειτουργία του μηχανήματος, μειωμένο κόστος συντήρησης, επισκευών και ανταλλακτικών, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του μηχανήματος και εξοικονόμηση ενέργειας από τον περιορισμό των απωλειών λόγω τριβών.

Υπολογίζεται ότι περίπου 4,5% της ενέργειας που καταναλώνεται θα μπορούσε να εξοικονομηθεί αν εφαρμοζόταν σε όλες τις περιπτώσεις σωστή λίπανση. [1, 10, 23]

Κεφάλαιο 3: Ανάμιξη Βενζίνης και Λιπαντικού σε Δίχρονους Κινητήρες

3.1 Αναλογίες ανάμιξης και παράγοντες που την καθορίζουν

Σύμφωνα με τα επίσημα εγχειρίδια των κατασκευαστών, τα μηχανήματα και τα οχήματα που λειτουργούν με δίχρονους κινητήρες απαιτούν συγκεκριμένες αναλογίες ανάμιξης καυσίμου-λαδιού, οι οποίες κυμαίνονται κυρίως μεταξύ 1:50 και 1:40 κατά όγκο. Η αναλογία 50:1 εφαρμόζεται σε σύγχρονους, υψηλής απόδοσης κινητήρες, όπως αλυσοπρίονα, θαμνοκοπτικά και φυσητήρες, ενώ η αναλογία 40:1 προτείνεται για παλαιότερους ή για κινητήρες που υφίστανται εντατική χρήση. Επιπλέον, πολλοί κατασκευαστές εξωλέμβιων μηχανών συνιστούν σήμερα αναλογία ανάμιξης 1:25. Η αναλογία αυτή θεωρείται τυπική και θα πρέπει να τηρείται, εκτός εάν υπάρχει διαφορετική εξειδικευμένη σύσταση από τον κατασκευαστή.

Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την αναλογία ανάμιξης εκτός των προδιαγραφών του κατασκευαστή μπορεί να είναι οι εξής:

- **Τύπος λιπαντικού:** Τα σύγχρονα συνθετικά και ημισυνθετικά λιπαντικά επιτρέπουν μικρότερες αναλογίες ανάμιξης αφού προσφέρουν ανώτερη απόδοση σε μικρότερες ποσότητες.
- **Συνθήκες Λειτουργίας:** Οι υψηλές θερμοκρασίες και οι έντονες καταπονήσεις απαιτούν προσαρμογές στην ποσότητα λιπαντικού για την αποφυγή υπερθέρμανσης και αυξημένης τριβής.
- **Μείωση Εκπομπών Ρύπων:** Οι σύγχρονες περιβαλλοντικές προδιαγραφές απαιτούν τη χρήση καθαρότερων καυσίμων και λιπαντικών με μειωμένη περιεκτικότητα σε τέφρα και κατάλοιπα καύσης. Τα λιπαντικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και υψηλή καθαρότητα καύσης συμβάλλουν στη μείωση των ρύπων, επηρεάζοντας έτσι την αναλογία ανάμιξης.
- **Σύστημα Τροφοδοσίας Καυσίμου:** Οι κινητήρες με καρμπυρατέρ και ψεκασμό καυσίμου μπορεί να έχουν διαφορετικές ανάγκες ανάμιξης, λόγω των διαφορών στην καύση και τη διανομή του λιπαντικού. [5, 10, 23-25]

3.2 Διαδικασία ανάμιξης βενζίνης-λιπαντικού

Υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι με τους οποίους γίνεται η ανάμιξη του λιπαντικού και της βενζίνης στους δίχρονους κινητήρες, η χειροκίνητη ανάμιξη από τον χρήστη του οχήματος/μηχανήματος, η αγορά έτοιμου μίγματος βενζίνης-λιπαντικού από εγκεκριμένους κατασκευαστές και εμπόρους και το σύστημα αυτόματης λίπανσης (oil injection system).

1. Χειροκίνητη ανάμιξη καυσίμου-λαδιού

Σε αυτό το σύστημα, το λιπαντικό αναμειγνύεται χειροκίνητα με τη βενζίνη πριν από την εισαγωγή του καυσίμου στο ντεπόζιτο. Αυτή η μέθοδος εξασφαλίζει ότι το λιπαντικό διανέμεται ομοιόμορφα σε όλα τα κινούμενα μέρη του κινητήρα κατά την καύση. Τα πλεονεκτήματα αυτού του συστήματος είναι η απλότητα του αφού δεν απαιτεί είναι η απλότητα της διαδικασίας ανάμιξης και το μειωμένο κόστος σε σχέση με τους προαναφερθείς μηχανισμούς. Το πιο

σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι απαιτεί προσοχή και ακρίβεια στην ανάμιξη από τον χρήστη λόγω των επιπτώσεων της ανεπαρκούς ή υπερβολικής λίπανσης στον κινητήρα και το περιβάλλον τα οποία θα αναφερθούν λεπτομερώς σε επόμενες ενότητες.

2. Αγορά έτοιμου μίγματος καυσίμου-λαδιού

Σε αυτήν την περίπτωση, οι χρήστες προμηθεύονται προαναμεμιγμένο καύσιμο από πιστοποιημένους προμηθευτές. Το μίγμα παρασκευάζεται με ακρίβεια, εξασφαλίζοντας τη σωστή αναλογία καυσίμου προς λιπαντικό. Πλεονεκτεί ως προς την ευκολία χρήσης του και την εξασφαλισμένη ποιότητα και αναλογία του καυσίμου και του λιπαντικού με μοναδικό μειονέκτημα το υψηλότερο κόστος σε σχέση με την χειροκίνητη ανάμιξη. Παράδειγμα ενός τέτοιου προϊόντος αποτελεί το STIHL MotoMix, ένα έτοιμο μίγμα βενζίνης λιπαντικού με αναλογία 1:50.

3. Σύστημα αυτόματης λίπανσης (Oil Injection System)

Όσον αφορά το σύστημα αυτόματης λίπανσης, ο κινητήρας διαθέτει ξεχωριστό ρεζερβουάρ λαδιού και αντλία που τροφοδοτεί το λιπαντικό απευθείας στον κινητήρα, ανάλογα με τις ανάγκες λειτουργίας. Η αντλία ελέγχεται μηχανικά ή ηλεκτρονικά, ρυθμίζοντας την παροχή λαδιού βάσει παραμέτρων όπως οι στροφές του κινητήρα και το φορτίο. Αυτό το σύστημα προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως την αυτόματη προσαρμογή της παροχής λιπαντικού στις ανάγκες του κινητήρα, κάτι που οδηγεί σε μειωμένη κατανάλωση και χαμηλότερες εκπομπές ρύπων. Ωστόσο, παρουσιάζει και ορισμένες αδυναμίες. Η πολυπλοκότητα του συστήματος σημαίνει ότι υπάρχει αυξημένο κόστος συντήρησης, ενώ μια πιθανή αστοχία στην αντλία λαδιού μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές βλάβες στον κινητήρα. [17, 26]

3.3 Αστοχίες κατά την ανάμιξη και επιπτώσεις στον κινητήρα

Κατά την ανάμιξη της βενζίνης με το λιπαντικό είναι πιθανόν να προκύψουν διάφορες αστοχίες οι οποίες μπορεί μακροπρόθεσμα να οδηγήσουν σε σοβαρά προβλήματα σε έναν δίχρονο κινητήρα. Οι πιο συνηθισμένες αστοχίες είναι οι εξής:

Λανθασμένη αναλογία καυσίμου λιπαντικού: Όταν χρησιμοποιηθεί περισσότερο λιπαντικό από αυτό της προτεινόμενης αναλογίας οδηγεί σε ανεπαρκή λίπανση των κινούμενων μερών, με αποτέλεσμα αυξημένη τριβή και φθορά και υπερθέρμανση του κινητήρα λόγω μειωμένης αποβολής θερμότητας. Στην αντίθετη περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί πολύ λιπαντικό, δημιουργούνται υπερβολικά κατάλοιπα άνθρακα στους αυλούς εξαγωγής, τα μπουζί και το θάλαμο καύσης, οδηγώντας σε κακή καύση και απώλεια απόδοσης. Επίσης, με την επικάθιση λιπαντικού στην εισαγωγή καυσίμου επηρεάζεται η ροή και η καύση. Τέλος, αυξάνονται οι εκπομπές καπνού των οποίων οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις θα αναλυθούν σε επόμενη ενότητα.

Χρήση ακατάλληλου τύπου λιπαντικού: Η χρήση λιπαντικού που δεν πληροί τις προδιαγραφές του κινητήρα μπορεί να οδηγήσει σε δυσλειτουργίες. Εάν χρησιμοποιηθεί

λιπαντικό τετράχρονου κινητήρα σε δίχρονο κινητήρα λόγω του ότι δεν αναμιγνύεται σωστά με τη βενζίνη προκύπτει διαχωρισμός του μίγματος και άνιση παροχή λίπανσης με αποτέλεσμα να υπάρχουν αυξημένα υπολείμματα λόγω της ατελούς καύσης του μίγματος από τα οποία προκύπτει απώλεια ισχύος του κινητήρα και αυξάνεται η πιθανότητα μηχανικής βλάβης. Στο ενδεχόμενο όπου γίνεται χρήση ορυκτού λιπαντικού σε κινητήρες που απαιτούν συνθετικό λιπαντικό, εξαιτίας της χαμηλότερης θερμικής σταθερότητας των ορυκτών λιπαντικών, αυξάνονται τα κατάλοιπα άνθρακα, μειώνεται η προστασία σε υψηλές θερμοκρασίες και στροφές αυξάνοντας τη φθορά των εξαρτημάτων.

Ανομοιομορφία του μίγματος: Συνήθως, μετά από μακροχρόνια αποθήκευση του αναμιγμένου καυσίμου το λιπαντικό έχει την τάση να καθιζάνει. Αυτό οδηγεί σε άνιση καύση και μειωμένη απόδοση του κινητήρα με αποτέλεσμα κάποια μέρη του κινητήρα να μην λιπαίνονται επαρκώς και να φθείρονται.

Χρήση βενζίνης χαμηλής ποιότητας: Σύμφωνα με οδηγίες κατασκευαστών η βενζίνη που χρησιμοποιείται πρέπει να έχει μέγιστη περιεκτικότητα σε αιθανόλη μέχρι 10% κατά βάρος. Η ύπαρξη μεγάλης περιεκτικότητας σε αιθανόλη στη βενζίνη συντελεί στην αλλοίωση των ιδιοτήτων των λιπαντικών ελαίων. Μπορεί να μειώσει το ιξώδες του λιπαντικού και να αυξηθεί η φθορά λόγω μεγαλύτερης επαφής μεταξύ των μεταλλικών επιφανειών με την μείωση του πάχους του φιλμ που σχηματίζεται. Επίσης, ενισχύεται η οξείδωση και η διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών διότι η αιθανόλη είναι πιο δραστική από τη βενζίνη και μπορεί να αυξήσει την οξύτητα του λιπαντικού. Επιπροσθέτως, Η παρουσία αιθανόλης μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία των προσθέτων του λιπαντικού, όπως των αντιφθορικών και των τροποποιητών τριβής, μειώνοντας την αποτελεσματικότητά τους.

Συμπεραίνοντας, οι επιπτώσεις που είναι πιθανόν να έχουν στον κινητήρα οι αστοχίες στην ανάμιξη της βενζίνης με το λιπαντικό έλαιο είναι η υπερθέρμανση και η αυξημένη φθορά των εξαρτημάτων του κινητήρα, προβλήματα στην καύση που οδηγούν σε ασταθή λειτουργία και απώλεια ισχύος και οι αυξημένες εκπομπές ρύπων. [27-30]

3.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση λιπαντικών

Η χρήση λιπαντικών στους δίχρονους κινητήρες έχει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις αφού το λιπαντικό αναμιγνύεται και καίγεται μαζί με τη βενζίνη στον κινητήρα με αποτέλεσμα την εκπομπή ρύπων. Οι ρύποι που παράγονται από την καύση του λιπαντικού είναι κυρίως υδρογονάνθρακες (HC), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οξείδια του αζώτου (NOx) και εξίσου σημαντικές είναι οι εκπομπές σωματιδιακής ύλης(PM).

Οι άκαυστοι ή μερικώς καμένοι υδρογονάνθρακες εκπέμπονται λόγω της ατελούς καύσης στους δίχρονους κινητήρες. Αυτές οι ενώσεις συμβάλλουν στο σχηματισμό όζοντος (O₃) στο επίπεδο του εδάφους, το οποίο είναι βασικό συστατικό του φωτοχημικού νέφους και προκαλεί αναπνευστικά προβλήματα και ερεθισμούς στα μάτια.

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο που παράγεται από ατελή καύση. Είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, καθώς συνδέεται με την αιμοσφαιρίνη στο αίμα, μειώνοντας την ικανότητα του οργανισμού να μεταφέρει οξυγόνο. Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει ζαλάδα, ναυτία, ακόμα και θάνατο σε ακραίες περιπτώσεις.

Τα οξείδια του αζώτου σχηματίζονται κατά την καύση σε υψηλές θερμοκρασίες και συμβάλλουν στη δημιουργία όξινης βροχής και φωτοχημικού νέφους. Επιπλέον, προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα και είναι επιβλαβή για τους πνεύμονες, ειδικά σε άτομα με προϋπάρχουσες παθήσεις, όπως άσθμα ή χρόνια βρογχίτιδα.

Η σωματιδιακή ύλη αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια άνθρακα και άλλων ουσιών που σχηματίζονται λόγω ατελούς καύσης. Τα μικροσωματίδια (PM_{2.5} και PM₁₀) είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα, καθώς είναι η κύρια αιτία για τις αναπνευστικές ασθένειες και άλλα προβλήματα υγείας. Η τοξικότητα των σωματιδίων για τον άνθρωπο αυξάνεται όσο μικραίνουν, καθώς μπορούν να διεισδύσουν βαθύτερα στο αναπνευστικό σύστημα και να προκαλέσουν καρδιαγγειακά και αναπνευστικά προβλήματα, ενώ έχουν συσχετιστεί και με αυξημένο κίνδυνο καρκίνου. Επιπλέον, η αιθάλη που απελευθερώνεται από την καύση ορυκτών καυσίμων επηρεάζει τη θερμοκρασία και το κλίμα της Γης, τροποποιώντας τις ιδιότητες απορρόφησης και αντανάκλασης της ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας.

Για την μείωση των εκπομπών των ρύπων η Ευρωπαϊκή Ένωση εισήγαγε το 1992 το σύστημα κατηγοριοποίησης Euro. Το πρότυπο Euro 6 αποτελεί το αυστηρότερο μέχρι σήμερα ευρωπαϊκό κανονιστικό πλαίσιο για τον έλεγχο των εκπομπών ρύπων από οχήματα με κινητήρες εσωτερικής καύσης, συμπεριλαμβανομένων τόσο των βενζινοκίνητων όσο και των πετρελαιοκίνητων και τέθηκε σε ισχύ το 2014. Οι μέγιστες εκπομπές ρύπων και σωματιδίων που ισχύουν για κινητήρες βενζίνης και ντίζελ συνοψίζονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Όρια εκπομπών από βενζινοκίνητες/ντίζελοκίνητες (Euro 6)

Εκπομπές	Μονάδες	Μέγιστο όριο	
		Βενζ/ρας	Ντηζ/ρας
Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO)	g/km	1,0	0,5
Συνολικοί Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες (THC)	g/km	0,1	-
Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες (THC) πλην Μεθανίου (CH ₄)	g/km	0,068	-
Οξείδια του Αζώτου (NO)	g/km	0,060	0,080
Σωματίδια (PM)	g/km	0,0045	0,0045
Μέγιστο πλήθος Σωματιδίων (PN)	Ανά km	6·10 ¹¹	6·10 ¹¹

Για να επιτευχθεί η μείωση των ρύπων και η συμμόρφωση με το παραπάνω πρότυπο όσον αφορά τους δίχρονους κινητήρες είναι απαραίτητη η χρήση λιπαντικών υψηλής ποιότητας, δηλαδή λιπαντικά που ακολουθούν τα πρότυπα JASO FD,FC και ISO-L-EGC , ISO-L-EGD καθώς μπορεί να μειώσει τις εκπομπές σωματιδίων (PM) έως και 62% και σε μικρότερο βαθμό, τις αέριες εκπομπές σε σχέση με λιπαντικά χαμηλότερης ποιότητας που ακολουθούν παλαιότερα πρότυπα. [30-33]

3.5 Μέθοδοι ανάλυσης για τον προσδιορισμό του λιπαντικού στη βενζίνη

Ο προσδιορισμός του λιπαντικού στη βενζίνη, τόσο ο ποιοτικός όσο και ο ποσοτικός, είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω πληθώρας τεχνικών της αναλυτικής χημείας όπως η φασματοσκοπία υπέρυθρης απορρόφησης με αετασχηματισμό Fourier (FTIR), η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας(GC-FID) και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση(TGA). Η μέθοδος FTIR βασίζεται στην ικανότητα των μορίων να απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία σε χαρακτηριστικές περιοχές του φάσματος, επιτρέποντας την ανίχνευση συγκεκριμένων ομάδων. Η GC-FID είναι μια τεχνική που επιτρέπει τον διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση οργανικών ενώσεων και η TGA χρησιμοποιείται συνήθως για την αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας των υλικών, συμπεριλαμβανομένων των λιπαντικών ελαίων, μετρώντας την απώλεια μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Ωστόσο, στην παρούσα διπλωματική εργασία οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Πρότυπη μέθοδος απόσταξης κατά EN ISO 3405.
- Νέα μέθοδος προσδιορισμού υπολείμματος (N.M) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.
- Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού κομμωδών EN ISO 6246.
- Η μέθοδος EN 17867

Πρότυπη μέθοδος απόσταξης κατά EN ISO 3405.

Η μέθοδος EN ISO 3405 είναι μια πρότυπη δοκιμή αποστάξεως που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της πτητικής συμπεριφοράς προϊόντων πετρελαίου. Αξιολογείται το ποσοστό απόσταξης του δείγματος, το οποίο σχετίζεται με τη σύσταση και την πτητικότητα του καυσίμου. Η μέθοδος βοηθά στον ποιοτικό έλεγχο και στην κατάταξη καυσίμων ανάλογα με τη χρήση τους.

Νέα μέθοδος προσδιορισμού υπολείμματος (N.M) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.

Σύμφωνα με τη νέα μέθοδο, το υπόλειμμα της βενζίνης προσδιορίζεται βάσει μάζας μετά από την πλήρη εξάτμιση του δείγματος, η οποία επιτυγχάνεται μέσω θέρμανσης σε θερμοστατούμενο μπλοκ για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού κομμωδών EN ISO 6246.

Το πρότυπο EN ISO 6246 (gasoline gum test) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της βενζίνης και λοιπών πτητικών αποσταγμάτων σε κομμώδη. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε προϊόντα με περιεκτικότητα αιθανόλης μέχρι και 85% (E85), καθώς επίσης και οξυγονούχα τύπου αιθέρα αλλά και σε προϊόντα τα οποία περιέχουν πρόσθετα.

Τα κομμώδη είναι στερεά ή ημιστερεά υπολείμματα (με ρητινώδη μορφή) που σχηματίζονται από την οξείδωση ή πολυμερισμό ακόρεστων υδρογονανθράκων στα καύσιμα, ιδιαίτερα κατά την αποθήκευση ή την καύση. Η παρουσία τους μπορεί να προκαλέσει προβλήματα όπως απόφραξη φίλτρων, ρύπανση των μπεκ και σχηματισμό αποθέσεων στους θαλάμους καύσης. Η περιεκτικότητα των καυσίμων σε κομμώδη είναι σημαντικός δείκτης ποιότητας, καθώς επηρεάζει την απόδοση του κινητήρα και τη διάρκεια ζωής του.

Μέθοδος EN 17867

Η μέθοδος EN 17867 καθορίζει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους ελέγχου σε βενζίνη, που προορίζεται για χρήση σε μικρούς κινητήρες, με στόχο τη μείωση των εκπομπών για λόγους ασφάλειας των εργαζομένων και προστασίας του περιβάλλοντος, καθώς και την παράταση της διάρκειας ζωής των συσκευών. [34-37]

Κεφάλαιο 4. Ποιοτικός έλεγχος καυσίμου βάσης και παρασκευή μιγμάτων

4.1 Ποιοτικός έλεγχος βενζίνης

Για τον προσδιορισμό του λιπαντικού στη βενζίνη οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η πρότυπη μέθοδος απόσταξης EN ISO 3405, η νέα μέθοδος προσδιορισμού υπολείμματος (N.M) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών και η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού κομμωδών ISO/DIS 6246. Για την εφαρμογή των μεθόδων χρησιμοποιήθηκε απλή αμόλυβδη βενζίνη (95 RON) της ελληνικής αγοράς. Για να πραγματοποιηθεί ο ποιοτικός έλεγχος του καυσίμου χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής Eraspec, ο οποίος είναι ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της σύστασης των καυσίμων και παρέχει πληροφορίες για την περιεκτικότητα σε αιθανόλη, τον αριθμό οκτανίου, τη σύσταση και άλλες ενώσεις που επηρεάζουν την ποιότητα του καυσίμου. Στον πίνακα 4.1 φαίνονται οι ιδιότητες της βενζίνης που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 4.1. Ιδιότητες βενζίνης μετρημένες από τον αναλυτή Eraspec

Ιδιότητα	Μονάδες	Τιμή	Όριο
Πυκνότητα (15°C)	g/cm ³	0,734	0,720-0775
RON		96,4	95 ελ.
MON		86,6	85 ελ
Αιθανόλη	%v/v	1,21	-
ΕΤΒΕ	%v/v	10,9	-
Οξυγόνο	%m/m	2,16	2,7 μεγ.
Ξυλόλιο	%v/v	5,5	-
Τολουόλιο	%v/v	6,66	-
Ολεφίνες	%v/v	10,3	18 μεγ.
Κορεσμένοι Υδρογονάνθρακες	%v/v	56,6	-
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	%v/v	21	35, 0 μεγ.
Βενζόλιο	%v/v	0,76	1,00 μεγ.

Επιπλέον, στο πλαίσιο της αξιολόγησης της ποιότητας της βενζίνης, εφαρμόστηκε η πρότυπη μέθοδος απόσταξης κατά EN ISO 3405 όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.1 με 100ml βενζίνης. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών απόσταξης σε διαφορετικά ποσοστά όγκου, προσφέροντας κρίσιμες πληροφορίες για τη συμπεριφορά του καυσίμου κατά την καύση και τη σύστασή του σε ελαφρά και βαριά συστατικά.



Διάγραμμα 4.1. Καμπύλη απόσταξης καυσίμου βάσης

Από την απόσταξη που πραγματοποιήθηκε στη βενζίνη προέκυψε τελικό σημείο ζέσεως 182 °C και υπόλειμμα 0,9ml, δηλαδή 0,9%, το οποίο βρέθηκε εντός του ορίου 2% v/v, που καθορίζεται από το πρότυπο EN 228 για τις βενζίνες χωρίς όρια ακρίβειας.

4.2 Παρασκευή Δειγμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρασκευάστηκαν μίγματα βενζίνης-λιπαντικού σε αναλογίες 2,36% , 2,93% και 4,61% κατά μάζα (m/m). Για την ανάμιξη χρησιμοποιήθηκε λιπαντικό STS-2, ορυκτέλαιο δίχρονων κινητήρων μοτοσικλετών άριστης ποιότητας, με πυκνότητα 0,888g/cm³ που πληροί τις προδιαγραφές API TA και JASO FA/FB, ενισχυμένο με ειδικά πρόσθετα που μειώνουν στο ελάχιστο τα κατάλοιπα στο θάλαμο καύσεως και κατάλληλο για όλους τους δίχρονους κινητήρες με συστήματα PRE-MIX & INJECTION. Οι αναλογίες προέκυψαν από την αναγωγή των πιο συνηθισμένων ογκομετρικών αναλογιών βενζίνης λιπαντικού στους δίχρονους κινητήρες που είναι 1:25, 1:40 και 1:50 όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3. Σκοπός της παρασκευής των μιγμάτων αυτών είναι ο έλεγχος των υπολειμμάτων που προέκυψαν, χρησιμοποιώντας την πρότυπη μέθοδο EN 17867, τη νέα

μέθοδο προσδιορισμού υπολείμματος (N.M) του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών και Μέθοδο EN ISO 6246. Τέλος έγινε έλεγχος της πυκνότητας των μιγμάτων και των αποσταγμάτων της μεθόδου EN 17867 με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 7042.

Κεφάλαιο 5: Προσδιορισμός Λιπαντικού με την Μέθοδο EN ISO 17867.

5.1 Μέθοδος EN 17867

Η Μέθοδος EN 17867 είναι πρόσφατη μέθοδος του 2023 και είναι η αφορμή για το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

5.1.1 Σκοπός

Η μέθοδος EN 17867 καθορίζει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους ελέγχου σε βενζίνη, που προορίζεται για χρήση σε μικρούς κινητήρες, με στόχο τη μείωση των εκπομπών για λόγους ασφάλειας των εργαζομένων και προστασίας του περιβάλλοντος, καθώς και την παράταση της διάρκειας ζωής των συσκευών.

Περιγράφει δύο τύπους καυσίμων βενζίνης με χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις και θείο:

- Έναν τύπο καυσίμου για τετράχρονους κινητήρες με ξεχωριστή λίπανση· και
- Έναν τύπο μίγματος βενζίνης για κινητήρες που λιπαίνονται με μίγμα καυσίμου και λαδιού.

Τα καύσιμα βενζίνης που παράγονται μέσω της διαδικασίας αλκυλίωσης, όπως καθορίζεται σε αυτό το έγγραφο, αποτελούνται κυρίως από παραφινικούς υδρογονάνθρακες, περιέχουν μικρές ποσότητες ολεφινών και είναι ουσιαστικά απαλλαγμένα από αρωματικές ενώσεις, ιδιαίτερα βενζόλιο. Είναι επίσης απαλλαγμένα από οξυγόνο, έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και χρησιμοποιούνται κυρίως σε μικρούς κινητήρες, όπως αλυσοπρίονα και χλοοκοπτικά μηχανήματα, οι οποίοι απαιτούν είτε καθαρή βενζίνη είτε βενζίνη με προσθήκη λιπαντικού λαδιού, ανάλογα με τον σχεδιασμό του κινητήρα.

Παρότι τα καύσιμα αυτά παράγονται συνήθως σε μονάδες αλκυλίωσης, είναι δυνατές και άλλες μέθοδοι παραγωγής. Το έγγραφο καλύπτει καύσιμα βενζίνης τόσο για τετράχρονους κινητήρες με εξωτερική λίπανση όσο και για κινητήρες που λιπαίνονται με μίγμα καυσίμου και λιπαντικού λαδιού. Ο έλεγχος των ιδιοτήτων του προστιθέμενου λιπαντικού λαδιού δεν περιλαμβάνεται στο πεδίο εφαρμογής του παρόντος εγγράφου.

5.1.2 Εφαρμογές Μεθόδου EN 17867

Η μέθοδος EN 17867 προτείνεται ως:

- Μια μέθοδος διαχωρισμού του κλάσματος λιπαντικού.

Για τη χρωματογραφική ανάλυση βενζίνης που χρησιμοποιείται σε μικρούς κινητήρες, το δείγμα πρέπει να είναι απαλλαγμένο από συστατικά υψηλού σημείου ζέσεως, όπως το λιπαντικό λάδι που συνήθως περιέχεται στο μίγμα δίχρονων κινητήρων. Εάν το δείγμα που πρόκειται να εξεταστεί είναι τελικό μίγμα για δίχρονο κινητήρα ή αν η ανάλυση του κατάλοιπου εξάτμισης ή/και του εύρους απόσταξης δείξει ότι το δείγμα βενζίνης περιέχει σημαντικά κλάσματα λαδιού

(π.χ. τελικό μίγμα δίχρονου κινητήρα), τότε το δείγμα πρέπει να αποσταχθεί πριν από τη χρωματογραφική ανάλυση, ώστε να διαχωριστεί το κλάσμα της διαδικασίας αλκυλίωσης.

Η απόσταξη πρέπει να πραγματοποιηθεί σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 3405:2019. Οι ρυθμίσεις της συσκευής για το αυτοματοποιημένο όργανο είναι ίδιες με αυτές που εφαρμόζονται στον προσδιορισμό του εύρους βρασμού. Η διαδικασία της απόσταξης πραγματοποιείται έως ότου η θερμοκρασία φτάσει στους 150°C. Το απόσταγμα που συλλέγεται χρησιμοποιείται στη χρωματογραφική ανάλυση.

- Μέθοδος Προσδιορισμού Όγκου λιπαντικού στη βενζίνη για δίχρονους κινητήρες.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε λιπαντικό στη βενζίνη για δίχρονους κινητήρες, χρησιμοποιείται η μέθοδος που περιγράφεται στο πρότυπο EN ISO 6246.

Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε λιπαντικό, O, για τη βενζίνη με έναν από τους ακόλουθους τρόπους:

- Ζύγιση διπλής κλίμακας $O = 2 * [(m1 - m2) - (m3 - m4)]/\rho$ (5.1)
- Ζύγιση μονής κλίμακας $O = 2 * [(m1 - m3) - (m2 - m4)]/\rho$ (5.2)

Όπου:

- O περιεκτικότητα λιπαντικού % κατ' όγκο
- m1 ισούται με τη μάζα για το ποτήρι δοκιμής συν το υπόλοιπο, σε g
- m2 ισούται με τη μάζα του απόβαρου μετά τη δοκιμή, σε g
- m3 ισούται με τη μάζα του άδειου ποτηριού δοκιμής, σε g
- m4 ισοδυναμεί με τη μάζα για το απόβαρο πριν από τη δοκιμή, σε g
- ρ πυκνότητα λιπαντικού, σε g/cm³

5.2. Αποτελέσματα της Μεθόδου EN 17867

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης βαρύτερων συστατικών στα δείγματα βενζίνης λιπαντικού που παρασκευάστηκαν έγινε απόσταξη και προσδιορισμός του υπολείμματός τους στους 150°C σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 17867. Για όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν πολλαπλές αποστάξεις προκειμένου να διασφαλιστεί η αξιοπιστία και η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας ποσότητα 100 mL ανά απόσταξη.

- Για το μίγμα περιεκτικότητας 2,36% m/m πραγματοποιήθηκαν συνολικά 9 αποστάξεις και συλλέχθηκαν 58,3mL υπολείμματος. Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των αποστάξεων παρουσιάζονται στους πίνακες 5.1, 5.2, 5.3.

Πίνακας 5.1. Αποστάξεις 1-3 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m

Αποστάξεις μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m					
1 ^η Απόσταξη		2 ^η Απόσταξη		3 ^η Απόσταξη	
Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)
0	33	0	34	0	32
5	49	5	46	5	48
10	53	10	48	10	51
15	56	15	53	15	55
20	60	20	56	20	59
25	63	25	58	25	62
30	67	30	63	30	65
35	70	35	67	35	69
40	74	40	70	40	73
45	77	45	76	45	77
50	81	50	80	50	81
55	86	55	85	55	87
60	90	60	90	60	93
65	96	65	96	65	100
70	103	70	105	70	108
75	114	75	114	75	115
80	121	80	123	80	124
85	133	85	134	85	134
92	150	92	150	92	150
Υπόλειμμα Απόσταξης σους 150°C	6,9 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης σους 150°C	6,3 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης σους 150°C	6,3 mL

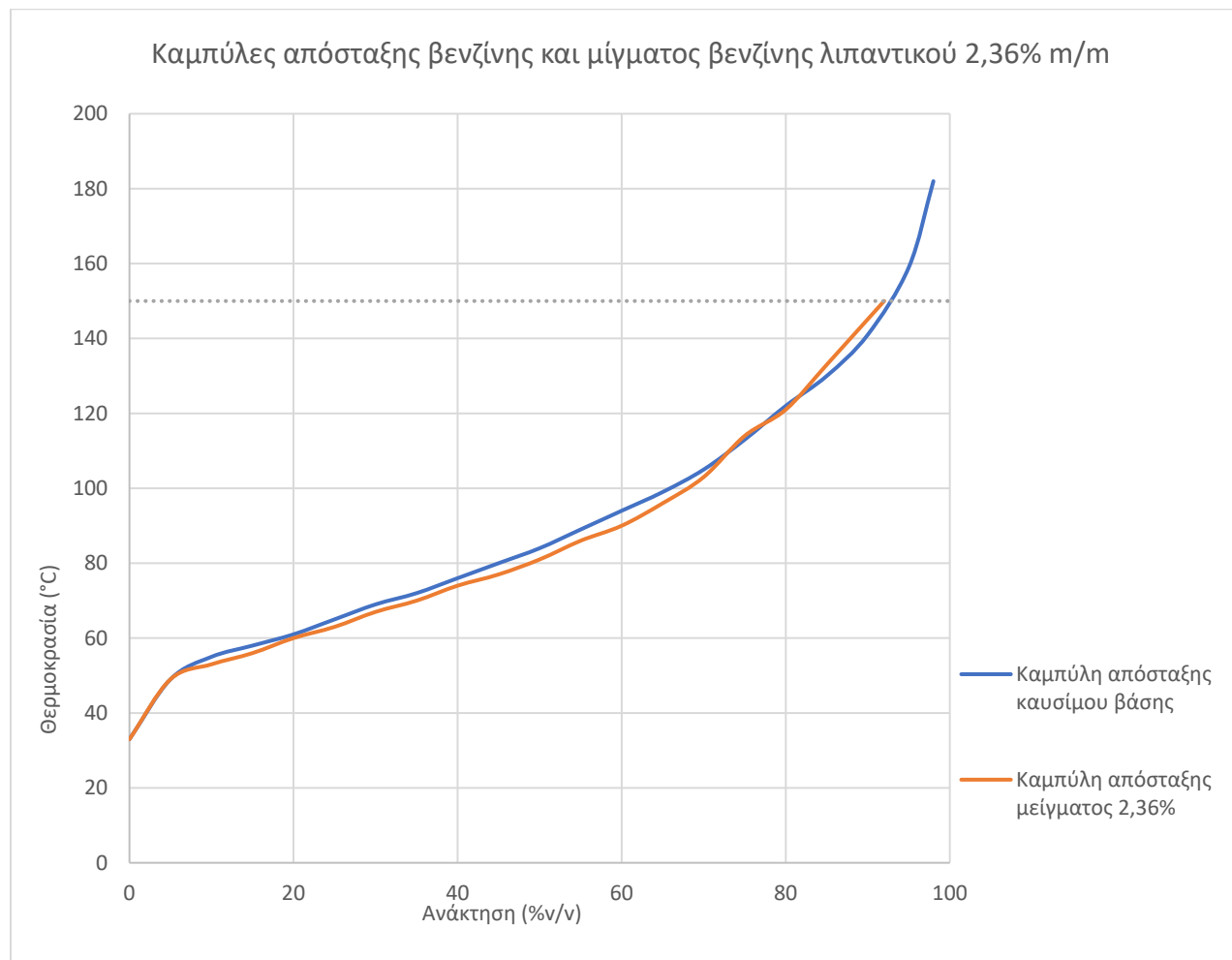
Πίνακας 5.2. Αποστάξεις 4-6 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m

Αποστάξεις μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m					
4 ^η Απόσταξη		5 ^η Απόσταξη		6 ^η Απόσταξη	
Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)
0	33	0	33	0	33
5	46	5	46	5	46
10	50	10	50	10	51
15	54	15	55	15	55
20	57	20	58	20	60
25	61	25	61	25	63
30	64	30	64	30	66
35	68	35	68	35	69
40	71	40	72	40	73
45	76	45	76	45	78
50	81	50	80	50	81
55	85	55	84	55	86
60	91	60	90	60	90
65	99	65	95	65	99
70	108	70	103	70	106
75	116	75	111	75	115
80	126	80	120	80	126
85	135	85	133	85	133
92	150	93	150	93	150
Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	6,5 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	5,9 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	6,1 mL

Πίνακας 5.3. Αποστάξεις 7-9 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m

Αποστάξεις μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m					
7 ^η Απόσταξη		8 ^η Απόσταξη		9 ^η Απόσταξη	
Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)
0	34	0	34	0	33
5	45	5	46	5	45
10	52	10	52	10	52
15	56	15	56	15	56
20	61	20	60	20	61
25	63	25	63	25	64
30	67	30	66	30	67
35	70	35	70	35	70
40	74	40	74	40	74
45	78	45	78	45	77
50	81	50	81	50	81
55	85	55	86	55	86
60	90	60	90	60	90
65	98	65	98	65	98
70	104	70	104	70	105
75	115	75	115	75	115
80	121	80	121	80	123
85	135	85	135	85	134
92	150	92	150	91	150
Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	6,5 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	6,5 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	7,3 mL

Ο μέσος όρος του υπολείμματος είναι 6,5mL τυπική απόκλιση 0,41. Επιπλέον στο διάγραμμα 5.1 συγκρίνεται η καμπύλη απόσταξης του καυσίμου βάσης χωρίς την προσθήκη λιπαντικού και η καμπύλη απόσταξης του μίγματος 2,36% m/m.



Διάγραμμα 5.1. Σύγκριση καμπύλης απόσταξης βενζίνης με μίγμα βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 5.1 είναι φανερό ότι μέχρι την θερμοκρασία των 150°C οι καμπύλες απόσταξης δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές καθώς τα βαρύτερα συστατικά παραμένουν στο κλάσμα του υπολείμματος και επηρεάζουν το τέλος της καμπύλης απόσταξης.

Ομοίως για το μίγμα περιεκτικότητας 2,93% m/m πραγματοποιήθηκαν συνολικά 8 αποστάξεις και συλλέχθηκαν 60 mL υπολείμματος. Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των αποστάξεων παρουσιάζονται στους πίνακες 5.4, 5.5, 5.6.

Πίνακας 5.4. Αποστάξεις 1-3 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m

Αποστάξεις μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m					
1 ^η Απόσταξη		2 ^η Απόσταξη		3 ^η Απόσταξη	
Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)
0	32	0	33	0	32
5	50	5	50	5	51
10	55	10	54	10	55
15	58	15	58	15	58
20	62	20	61	20	61
25	66	25	65	25	65
30	69	30	68	30	69
35	73	35	72	35	73
40	77	40	76	40	77
45	81	45	79	45	80
50	85	50	84	50	85
55	90	55	89	55	91
60	96	60	94	60	95
65	100	65	98	65	100
70	106	70	104	70	105
75	114	75	113	75	114
80	123	80	121	80	123
85	135	85	134	85	134
91	150	91	150	91	150
Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	8,5 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	7,3 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	8,3 mL

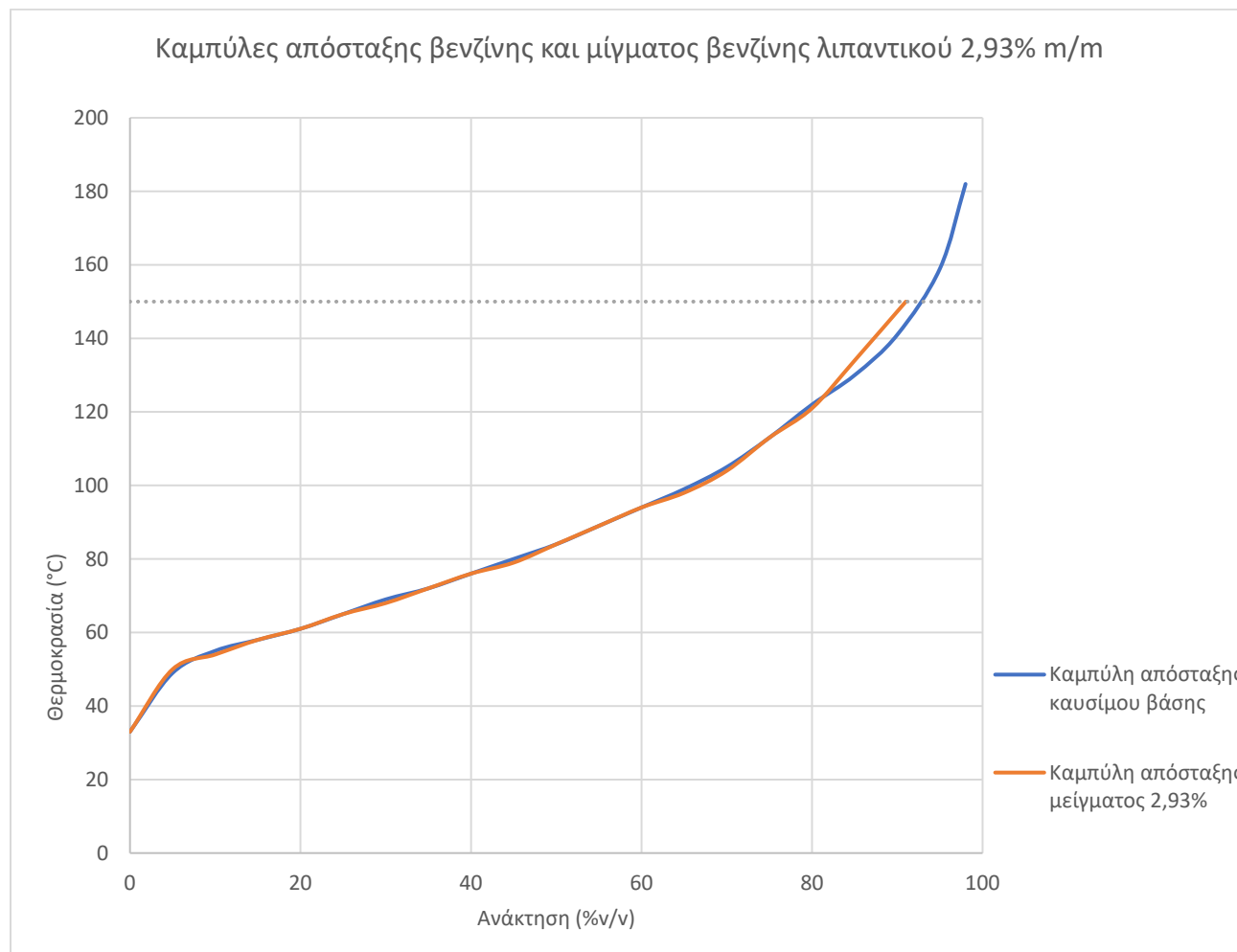
Πίνακας 5.5. Αποστάξεις 4-6 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m

Αποστάξεις μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m					
4 ^η Απόσταση		5 ^η Απόσταση		6 ^η Απόσταση	
Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)
0	33	0	33	0	34
5	50	5	50	5	50
10	54	10	54	10	54
15	58	15	58	15	58
20	61	20	61	20	61
25	65	25	65	25	65
30	68	30	68	30	68
35	72	35	72	35	72
40	76	40	78	40	76
45	79	45	81	45	79
50	84	50	86	50	84
55	89	55	90	55	89
60	94	60	95	60	94
65	98	65	100	65	98
70	104	70	104	70	104
75	111	75	115	75	113
80	121	80	121	80	121
85	132	85	135	85	134
93	150	91	150	91	150
Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	7,9 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	7,5 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	7 mL

Πίνακας 5.6. Αποστάξεις 7,8 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m

Αποστάξεις μίγματος βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m			
7 ^η Απόσταξη		8 ^η Απόσταξη	
Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)
0	33	0	33
5	49	5	48
10	53	10	51
15	57	15	55
20	61	20	58
25	65	25	61
30	68	30	65
35	72	35	68
40	76	40	72
45	79	45	78
50	85	50	83
55	90	55	90
60	96	60	94
65	102	65	101
70	110	70	109
75	116	75	117
80	125	80	126
85	133	85	134
92	150	92	150
Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	7 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	7 mL

Ο μέσος όρος του υπολείμματος είναι 7,5mL τυπική απόκλιση 0,69. Επιπλέον στο διάγραμμα 5.2 συγκρίνεται η καμπύλη απόσταξης του καυσίμου βάσης χωρίς την προσθήκη λιπαντικού και η καμπύλη απόσταξης του μίγματος 2,93% m/m.



Διάγραμμα 5.2. Σύγκριση καμπυλών απόσταξης βενζίνης με μίγμα βενζίνης λιπαντικού 2,93% m/m.

Με την αύξηση της περιεκτικότητας του λιπαντικού στο μίγμα παρατηρείται για τις θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 120°C ότι η ανάκτηση του μίγματος είναι μικρότερη σε σχέση με την ανάκτηση του καυσίμου βάσης. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό ανάκτησης, η καμπύλη του μίγματος με λιπαντικό αποκλίνει σταδιακά από αυτήν του καυσίμου βάσης, κάτι που γίνεται ιδιαίτερα εμφανές μετά τους 130°C.

- Τέλος, για το μίγμα περιεκτικότητας 4,61% m/m πραγματοποιήθηκαν συνολικά 6 αποστάξεις και συλλέχθηκαν 52,6 mL υπολείμματος. Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των αποστάξεων παρουσιάζονται στους πίνακες 5.7, 5.8.

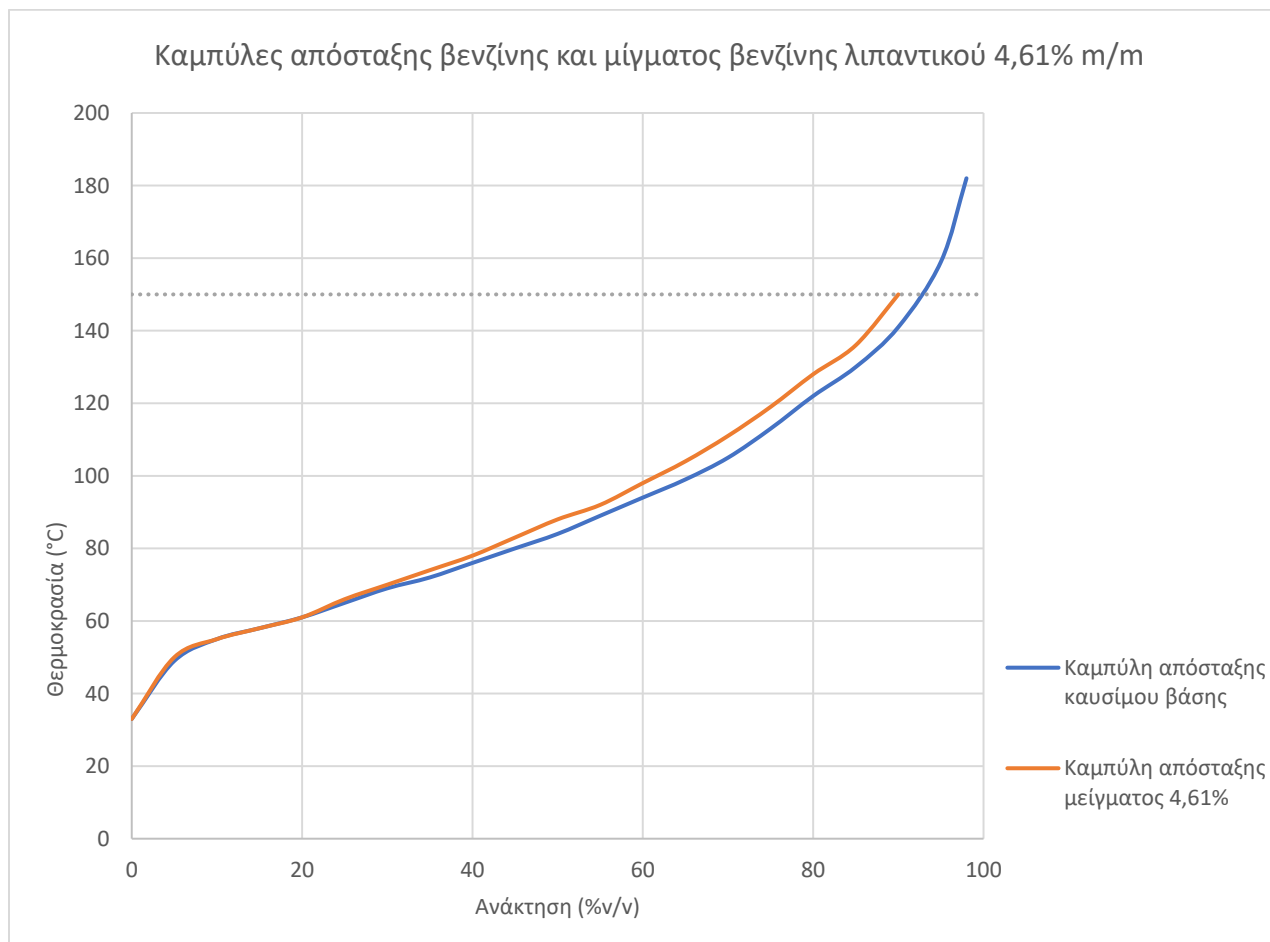
Πίνακας 5.7. Αποστάξεις 1-3 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 4,61% m/m

Αποστάξεις μίγματος βενζίνης λιπαντικού 4,61% m/m					
1 ^η Απόσταξη		2 ^η Απόσταξη		3 ^η Απόσταξη	
Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)
0	31	0	33	0	33
5	49	5	50	5	48
10	54	10	55	10	53
15	58	15	58	15	57
20	61	20	61	20	61
25	65	25	66	25	65
30	68	30	70	30	69
35	73	35	74	35	73
40	76	40	78	40	76
45	82	45	83	45	81
50	87	50	88	50	86
55	91	55	92	55	90
60	96	60	98	60	96
65	102	65	104	65	103
70	110	70	111	70	110
75	117	75	119	75	118
80	126	80	128	80	127
85	136	85	136	85	136
90	150	90	150	90	148
Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	9,5 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	9,5 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	8,5 mL

Πίνακας 5.8. Αποστάξεις 4-6 μίγματος βενζίνης λιπαντικού 4,61% m/m

Αποστάξεις μίγματος βενζίνης λιπαντικού 4,61% m/m					
4 ^η Απόσταξη		5 ^η Απόσταξη		6 ^η Απόσταξη	
Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)	Ανάκτηση(mL)	Θερμοκρασία(°C)
0	34	0	34	0	33
5	49	5	47	5	50
10	53	10	53	10	55
15	57	15	57	15	58
20	60	20	60	20	62
25	64	25	63	25	66
30	67	30	66	30	70
35	71	35	70	35	74
40	75	40	75	40	78
45	79	45	79	45	81
50	84	50	83	50	86
55	88	55	87	55	90
60	94	60	93	60	95
65	100	65	100	65	100
70	107	70	107	70	108
75	116	75	118	75	119
80	125	80	127	80	126
85	136	85	135	85	134
90	148	90	146	90	147
Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	8,3 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	8,5 mL	Υπόλειμμα Απόσταξης στους 150°C	8,3 mL

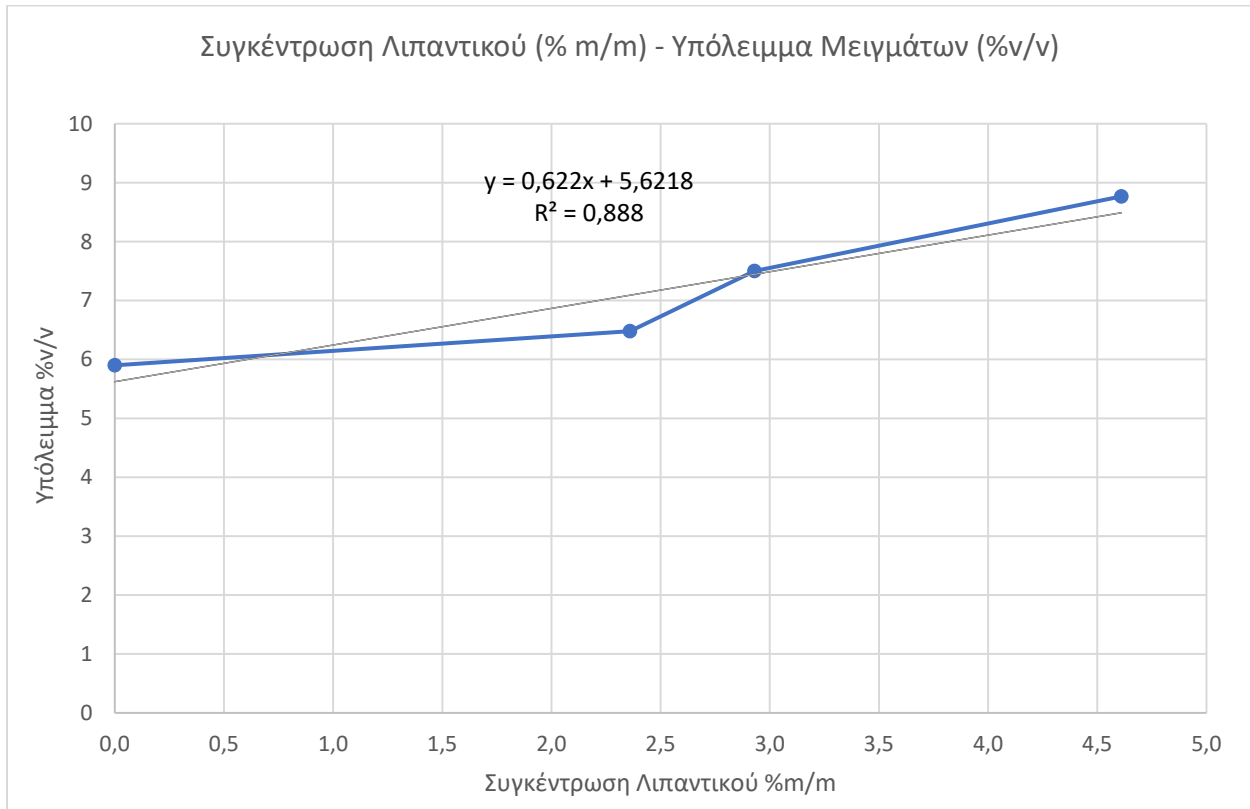
Ο μέσος όρος του υπολείμματος είναι 8,8mL τυπική απόκλιση 0,57. Επιπλέον στο διάγραμμα 5.3 συγκρίνεται η καμπύλη απόσταξης του καυσίμου βάσης χωρίς την προσθήκη λιπαντικού και η καμπύλη απόσταξης του μίγματος 4,61% m/m.



Διάγραμμα 5.3. Σύγκριση καμπυλών απόσταξης βενζίνης με μίγμα βενζίνης λιπαντικού 4,61% m/m.

Όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 5.3, η αύξηση της περιεκτικότητας του λιπαντικού στο μίγμα βενζίνης στο 4,61% m/m επηρεάζει ακόμη πιο έντονα την αποστακτική συμπεριφορά του μίγματος σε σύγκριση με την καμπύλη του καυσίμου βάσης. Η επίδραση είναι ιδιαίτερα εμφανής σε θερμοκρασίες άνω των 100°C, όπου η καμπύλη του μίγματος με λιπαντικό παρουσιάζει αισθητή απόκλιση, οδηγώντας σε σημαντικά χαμηλότερη ανάκτηση σε σχέση με το καύσιμο βάσης. Η αύξηση της συγκέντρωσης λιπαντικού οδηγεί σε εντονότερη καθυστέρηση στην εξαέρωση των λιγότερο πτητικών συστατικών του μίγματος. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 5.1, 5.2, και 5.3, προκύπτει πως όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του λιπαντικού, τόσο εντονότερη είναι η επίδρασή του στην αποστακτική συμπεριφορά της βενζίνης.

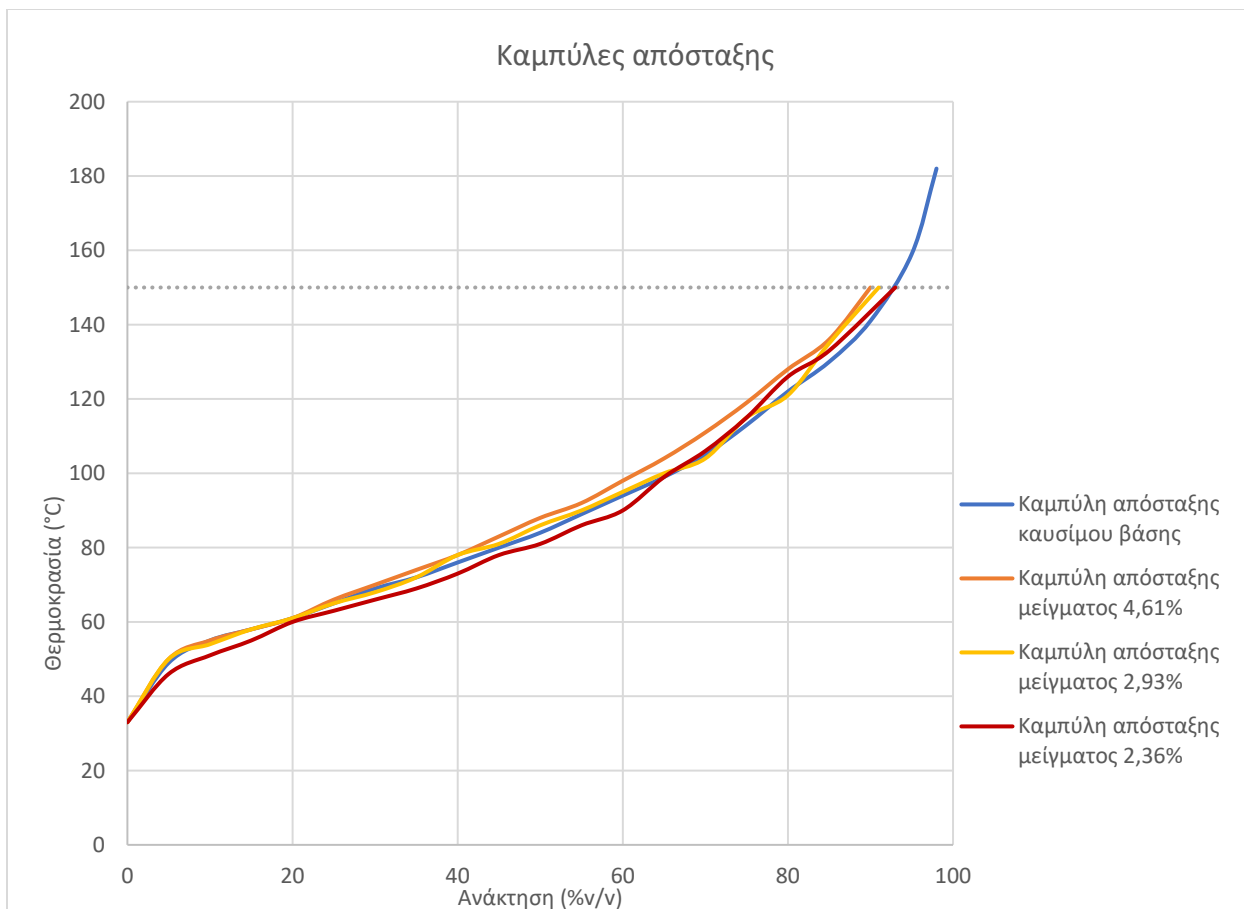
Με την ολοκλήρωση των αποστάξεων παρατηρήθηκε ότι κατά μέσο όρο το υπόλειμμα για τα μίγματα με περιεκτικότητα 2,36% , 2,96% και 4,61% m/m ήταν αντίστοιχα 6,4 , 7,5 και 8,8 ml αντίστοιχα. Με αυτά τα δεδομένα προέκυψε το διάγραμμα 5.4 όπου συσχετίζει την περιεκτικότητα του λιπαντικού στο μίγμα και το υπόλειμμα που προκύπτει από την απόσταξη.



Διάγραμμα 5.4. Διάγραμμα Συγκέντρωσης Λιπαντικού (% m/m) – Υπολείμματος Μειγμάτων (%v/v)

Το διάγραμμα 5.4 δείχνει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας του λιπαντικού και του υπολείμματος απόσταξης, με εξίσωση $y = 0,622x + 5,6218$ και συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,888$. Η τιμή του R^2 επιβεβαιώνει την αξιοπιστία της πρόβλεψης για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις.

Επιπλέον, κατασκευάστηκε το διάγραμμα 5.5 όπου συγκρίνονται οι καμπύλες απόσταξης σε σχέση με την περιεκτικότητα του λιπαντικού.



Διάγραμμα 5.5. Σύγκριση καμπυλών απόσταξης των μιγμάτων βενζίνης λιπαντικού

5.3 Συμπεράσματα Μεθόδου EN 17867.

Μέσω της μεθόδου EN 17867 στα δείγματα βενζίνης με διαφορετικές περιεκτικότητες λιπαντικού παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στον μέσο όρο του υπολείμματος. Συγκεκριμένα, η αύξηση της περιεκτικότητας του λιπαντικού στο μίγμα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του υπολείμματος.

- Για το μίγμα με περιεκτικότητα 2,36% m/m σε λιπαντικό, το μέσο υπόλειμμα από τις αποστάξεις ήταν 6,4 mL με τυπική απόκλιση 0,41.
- Για το μίγμα 2,93% m/m, το υπόλειμμα μετρήθηκε 7,5 mL με τυπική απόκλιση 0,69.
- Στο μίγμα με 4,61% m/m, το υπόλειμμα μετρήθηκε 8,8 mL με τυπική απόκλιση 0,57, δείχνοντας την άμεση συσχέτιση περιεκτικότητας – υπολείμματος.
- Στο υπόλειμμα των αποστάξεων των μιγμάτων ίδιας συγκέντρωσης παρατηρήθηκε απόκλιση στις μετρήσεις, η οποία ήταν αναμενόμενη λόγω του τρόπου μέτρησης του υπολείμματος (μέτρηση όγκου σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405) και των απωλειών της απόσταξης.

Επίσης από τα διαγράμματα των καμπυλών απόσταξης παρατηρείται ότι:

- Η καμπύλη απόσταξης του μίγματος 2,36% m/m δεν παρουσίασε σημαντικές αποκλίσεις από την καμπύλη της βενζίνης.
- Οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων 2,93% m/m και 4,61% m/m παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από την καμπύλη απόσταξης του καυσίμου βάσης εντονότερα μετά την θερμοκρασία των 120°C που οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητα λιπαντικού.

Τέλος, τα 5.4 και 5.5 επιβεβαιώνουν τη συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης λιπαντικού και του όγκου υπολείμματος. Καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης του λιπαντικού στο μίγμα οδηγεί σε αύξηση του όγκου του υπολείμματος, στο οποίο συγκεντρώνονται τα βαρύτερα συστατικά (λιπαντικό και βαριά συστατικά της βενζίνης – καυσίμου βάσης).

Κεφάλαιο 6: Προσδιορισμός Λιπαντικού με την Νέα Μέθοδο

6.1. Πειραματική διαδικασία Νέας Μεθόδου

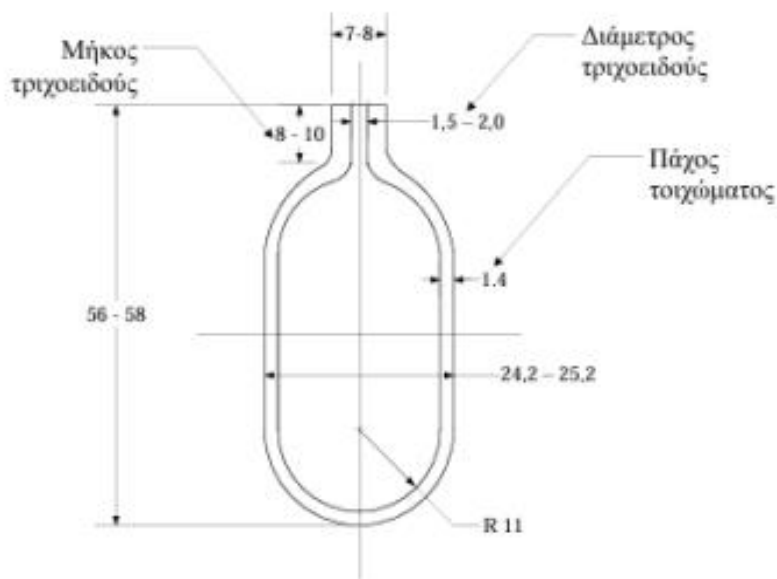
Όργανα και συσκευές νέας Μεθόδου

Η νέα αυτή μέθοδος χρησιμοποιεί εξοπλισμό της πρότυπης μεθόδου προσδιορισμού ανθρακικού υπολείμματος Ramsbottom EN ISO 4262 (αντίστοιχη της ASTM D524), αλλά με διαφορετικές συνθήκες από αυτές που καθορίζονται στη μέθοδο. Αναλυτικότερα χρησιμοποιήθηκαν:

- Διακριβωμένος ηλεκτρονικός ζυγός υψηλής ακρίβειας, με διακριτική ικανότητα 0,0001 g.
- Καταψύκτης για την ψύξη του δείγματος πριν από τη ζύγιση.
- Γυάλινα φιαλίδια χωρητικότητας περίπου 8 ml, με τριχοειδές άνοιγμα, τα οποία χρησιμοποιούνται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 4262.
- Σύριγγες χωρητικότητας 5 ή 10 ml, κατάλληλες για οργανικούς διαλύτες.
- Συσκευή θέρμανσης, θερμοστατούμενο μπλοκ τεσσάρων θέσεων, που χρησιμοποιείται στην πρότυπη μέθοδο EN ISO 4262 με διακριτική ικανότητα 5°C. Η θερμοκρασία της συσκευής θέρμανσης ρυθμίζεται στους 220 °C.
- Ξηραντήρας για την τοποθέτηση του φιαλιδίου με το υπόλειμμα.



Εικόνα 6.1 Συσκευή θέρμανσης Νέας Μεθόδου



Εικόνα 6.2 : Γυάλινος υποδοχέας δείγματος

Διαδικασία

Το βαρύ υπόλειμμα του δείγματος προσδιορίζεται μετά από θέρμανση για 20 λεπτά στους 220 °C. Η θερμοκρασία αυτή επιλέχθηκε καθώς είναι πάνω από το όριο των 210 °C που θέτει το πρότυπο EN 228 για το Τ.Σ.Ζ. (τελικό σημείο ζέσεως) της βενζίνης, καθώς και πάνω από το αντίστοιχο όριο αναπαραγωγιμότητας βάσει της πρότυπης μεθόδου EN ISO 3405.

Ο υποδοχέας του δείγματος που χρησιμοποιείται είναι ένα μικρό γυάλινο φιαλίδιο με στενό λαιμό, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο Ramsbottom. Ο στενός λαιμός του υποδοχέα εμποδίζει την υπερχείλιση του καυσίμου και αποτρέπει την απώλεια του δείγματος. Για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες του καυσίμου λόγω εξάτμισης κατά τη ζύγιση, το δείγμα βενζίνης έχει προηγουμένως ψυχθεί σε καταψύκτη. Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιείται είναι μικρότερη από 4 ml, αλλά το ακριβές βάρος του μετράται με εργαστηριακό διακριβωμένο ζυγό ($2,90 \pm 0,45$ g). Η στάθμη του καυσίμου μέσα στο δοχείο είναι χαμηλή, εξαλείφοντας έτσι τα προβλήματα υπερχείλισης κατά την εξάτμιση λόγω αυξημένου όγκου.

Το καύσιμο μεταφέρεται στον υποδοχέα δείγματος με τη χρήση κατάλληλης σύριγγας (πλαστικές σύριγγες 5 ή 10 ml, κατάλληλες για οργανικούς διαλύτες). Μετά το τέλος του χρόνου θέρμανσης, ο γυάλινος υποδοχέας με το υπόλειμμα αφαιρείται από τη συσκευή θέρμανσης με τη βοήθεια λαβίδας, αφήνεται σε ξηραντήρα για να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίζεται. Στη διαδικασία ζύγισης, πραγματοποιούνται οι εξής μετρήσεις:

- η ζύγιση του υποδοχέα
- η ζύγιση του υποδοχέα με το δείγμα

- η ζύγιση του υποδοχέα με το υπόλειμμα.

Η ποσότητα του δείγματος και του υπολείμματος υπολογίζεται αφαιρώντας τη μάζα του υποδοχέα από τη μάζα του υποδοχέα με το δείγμα και του υποδοχέα με το υπόλειμμα αντίστοιχα. Το βαρύ υπόλειμμα προσδιορίζεται με βάση την ακόλουθη εξίσωση (6.1).

$$r = \frac{(m_3 - m_1) * 100}{m_2 - m_1} \text{ (6.1) όπου:}$$

- r: υπόλειμμα (% κ.β.)
- m1: μάζα του υποδοχέα (g)
- m2: μάζα του υποδοχέα + τη μάζα του δείγματος (g)
- m3: μάζα του υποδοχέα + τη μάζα του υπολείμματος (g)

6.2. Αποτελέσματα Νέας Μεθόδου

Με βάση τη Νέα Μέθοδο (Ν.Μ.) που περιγράφηκε παραπάνω και υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, προσδιορίστηκε το βαρύ υπόλειμμα του καυσίμου βάσης του λιπαντικού ελαίου και των μιγμάτων βενζίνης-λιπαντικού που είχαν παρασκευαστεί. Για κάθε δείγμα, το υπόλειμμα μετρήθηκε οκτώ με δώδεκα φορές, με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων παρουσιάζονται παρακάτω αναλυτικά. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι απορρίφθηκαν οι ακραίες και εσφαλμένες μετρήσεις, οι οποίες προέκυψαν από απώλειες δειγμάτων, και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Η ποσότητα του δείγματος που αναλύθηκε ήταν περίπου 4 ml, αλλά σε κάθε περίπτωση καταγράφηκε η ακριβής μάζα του υποδοχέα, η μάζα του καυσίμου με τον υποδοχέα και η μάζα του υπολείμματος με τον υποδοχέα, ώστε να υπολογιστεί το υπόλειμμα ως ποσοστό % κατά βάρος του αρχικού δείγματος μετά το τέλος της διαδικασίας.

Αρχικά έγιναν οι μετρήσεις για το καύσιμο βάσης και το λιπαντικό έλαιο οι οποίες φαίνονται στους πίνακες 6.1 και 6.2.

Πίνακας 6.1. Προσδιορισμός υπολείμματος λιπαντικού

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 100,0% oil			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
8,9234	2,5683	11,4899	99,93
11,9305	2,8160	14,7449	99,94
11,5727	2,5734	14,1444	99,93
9,7014	2,5671	12,2668	99,93
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		99,93%	

Για το λιπαντικό ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 99,93% με τυπική απόκλιση 0,006.

Πίνακας 6.2. Προσδιορισμός υπολείμματος καυσίμου βάσης

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 100,0% gasoline			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
10,0146	2,8695	10,0361	0,74
9,2646	2,5051	9,2835	0,75
9,4213	2,6600	9,4422	0,78
8,8972	2,7341	8,9172	0,73
11,7679	2,8069	11,7894	0,76
8,7503	2,7320	0,7711	0,76
9,2444	2,8224	9,2663	0,77
8,7635	2,8055	8,7846	0,75
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		0,75%	

Για το καύσιμο βάσης και ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 0,75% με τυπική απόκλιση 0,02.

Στη συνέχεια έγινε προσδιορισμός του υπολείμματος των δειγμάτων 2,36%, 2,93% και 4,61% m/m με τη Νέα Μέθοδο. Οι μετρήσεις των υπολειμμάτων για το κάθε μίγμα εμφανίζονται στους πίνακες 6.3, 6.4, 6.5.

Πίνακας 6.3. Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 2,36% m/m

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 2,36% m/m oil			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
9,6405	2,7865	9,7363	3,43
9,2321	2,5779	9,3226	3,51
9,4599	2,7667	9,5568	3,5
9,8120	2,6252	9,9056	3,56
8,9874	2,6697	9,0811	3,5
9,2489	2,8770	9,3501	3,51
8,7157	2,6532	8,8128	3,65
8,9942	2,6937	9,0924	3,64
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		3,56%	

Για το μίγμα 2,36% ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 3,56% με τυπική απόκλιση 0,08. Το υπόλειμμα όπως ήταν αναμενόμενο αυξήθηκε σε σχέση με το υπόλειμμα του καυσίμου βάσης λόγω της παρουσίας του λιπαντικού στη βενζίνη.

Πίνακας 6.4. Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 2,93% m/m

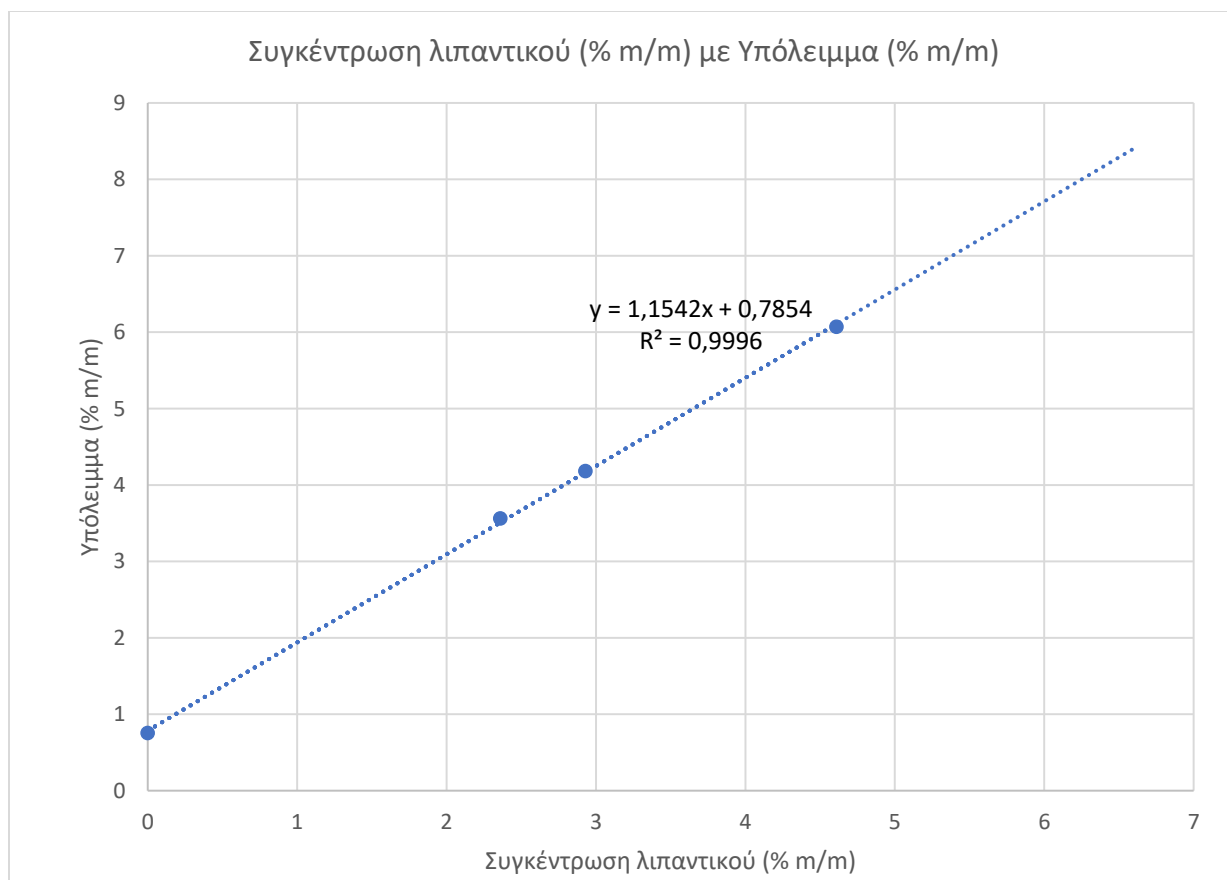
ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 2,93% m/m oil			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
9,9208	2,8463	10,0388	4,14
11,6387	2,7495	11,7508	4,07
8,6211	2,5709	8,7294	4,21
9,6986	2,5487	9,8062	4,22
9,0319	2,8966	9,1546	4,23
9,3295	2,7051	9,4379	4
11,8978	2,9097	12,0145	4,01
9,5553	2,5440	9,6634	4,24
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		4,18%	

Για το μίγμα 2,93% ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 4,18% με τυπική απόκλιση 0,1. Ομοίως με την αύξηση της περιεκτικότητας του λιπαντικού παρατηρείται και αύξηση του υπολείμματος.

Πίνακας 6.5. Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 4,61% m/m

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 4,61% m/m oil			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
12,6891	2,6578	12,8467	5,92
13,6227	2,5298	13,7788	6,17
9,5155	2,5899	9,6750	6,15
13,3691	2,7000	13,5303	5,97
8,7918	2,8139	8,9652	6,16
8,9880	2,9990	9,1723	6,14
11,6222	2,5733	11,7759	5,97
10,0357	2,6800	10,1979	6,05
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		6,07%	

Για το μίγμα 4,61% m/m ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 6,07% με τυπική απόκλιση 0,1. Παρατηρείται η αύξηση του υπολείμματος και σε αυτήν την περίπτωση η συσχέτιση της συγκέντρωσης του λιπαντικού στο μίγμα και του υπολείμματος που προκύπτει παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.1. Με την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων εξαγεται μια γραμμική σχέση από την οποία φαίνεται η πολύ καλή συσχέτιση του υπολείμματος με την συγκέντρωση του λιπαντικού στο μίγμα ($R^2=0,9996$) και εξίσωση $y = 1,1542x + 0,7854$.



Διάγραμμα 6.1. Διάγραμμα Συγκέντρωσης λιπαντικού (% m/m) με Υπόλειμμα (% m/m)

6.3. Παραλλαγή της Νέας Μεθόδου στους 150°C.

Πραγματοποιήθηκε η Νέα Μέθοδος στα ίδια δείγματα με την ίδια ακριβώς διαδικασία με τη σημαντική διαφορά ότι η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμίστηκε στους 150°C. Η θερμοκρασία αυτή επιλέχθηκε διότι στους 150°C διακόπτεται η απόσταξη στη μέθοδο EN 17867. Στους πίνακες 6.6 και 6.7 παρουσιάζονται οι μετρήσεις του υπολείμματος του καυσίμου βάσης και του λιπαντικού.

Πίνακας 6.6. Προσδιορισμός υπολείμματος λιπαντικού στους 150°C

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 100,0% oil 150°C			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
10,7524	2,6691	13,4204	99,95
9,0760	2,5617	11,6367	99,96
11,1750	2,6298	13,8036	99,95
10,0825	2,7382	12,8195	99,95
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων			99,95%

Για το λιπαντικό έλαιο ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 99,95% με τυπική απόκλιση 0,003. Η διαφορά που παρατηρήθηκε στο υπόλειμμα στους 220°C και στους 150°C είναι αμελητέα. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι το λιπαντικό έλαιο αποτελείται κυρίως από βαριές, μη πτητικές ενώσεις, οι οποίες δεν εξατμίζονται ούτε σε υψηλές θερμοκρασίες, και επομένως παραμένουν σχεδόν εξ ολοκλήρου στο φιαλίδιο μετά την επεξεργασία.

Πίνακας 6.7. Προσδιορισμός υπολείμματος καυσίμου βάσης στους 150°C

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 100,0% gasoline 150°C			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
9,0173	2,9119	9,2112	6,65
9,7201	2,5748	9,8825	6,30
10,0557	2,6741	10,2356	6,72
11,0563	2,7257	11,2385	6,68
9,0456	2,7594	9,2356	6,54
9,7732	2,9035	9,9518	6,15
12,3731	2,8250	12,5613	6,66
11,2028	2,8041	11,3895	6,65
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		6,48%	

Για το καύσιμο βάσης ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 6,48% με τυπική απόκλιση 0,2. Η αύξηση αυτή υποδηλώνει ότι η θερμοκρασία εξάτμισης επηρεάζει καθοριστικά την ποσότητα υπολείμματος που παραμένει στο φιαλίδιο.

Στη συνέχεια έγινε προσδιορισμός του υπολείμματος των δειγμάτων 2,36%, 2,93% και 4,61% m/m με τη Νέα Μέθοδο στους 150°C. Οι μετρήσεις των υπολειμμάτων για το κάθε μίγμα εμφανίζονται στους πίνακες 6.8, 6.9 και 6.10.

Πίνακας 6.8. Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 2,36% m/m στους 150°C

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 2,36% oil 150°C			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
9,7250	2,8364	9,9993	9,96
9,6053	2,6855	9,8592	9,82
8,3801	2,8387	8,6693	10,18
9,5605	2,9660	9,8627	10,18
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		10,04%	

Για το μίγμα 2,36% ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 10,04% με τυπική απόκλιση 0,18 αντί του 3,56% που προέκυψε στους 220°C. Η διαφορά αυτή είναι σημαντική και αντικατοπτρίζει τον βαθμό εξάτμισης των πτητικών συστατικών του καυσίμου σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 6.9. Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 2,93% m/m στους 150°C

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 2,93% oil 150°C			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
9,7585	2,5756	10,0438	11,07
9,6533	3,2697	10,0076	10,83
8,7978	2,7594	9,1077	11,23
8,7330	2,9192	9,0568	11,09
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		11,05%	

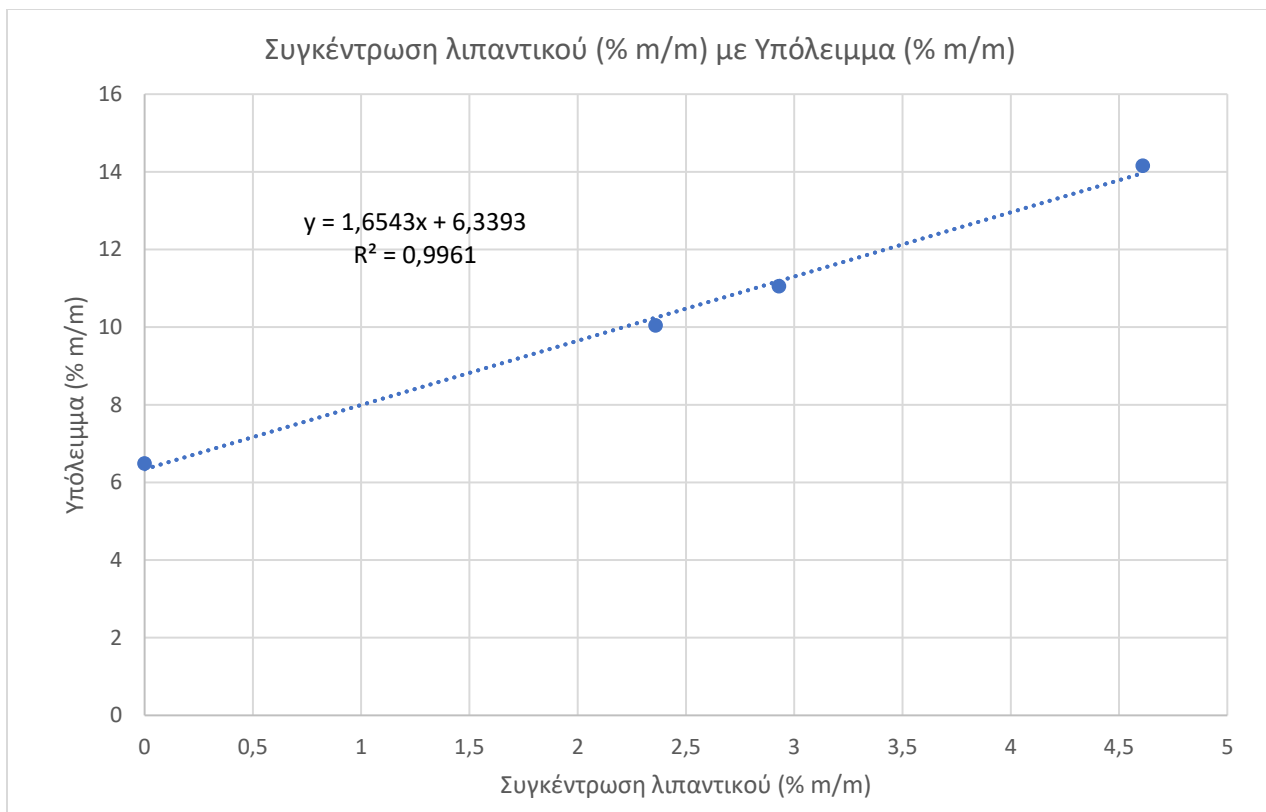
Για το μίγμα 2,93% ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 11,05% με τυπική απόκλιση 0,16 αντί του 4,18% που προέκυψε στους 220°C.

Πίνακας 6.10. Προσδιορισμός υπολείμματος μίγματος 4,61% m/m στους 150°C

ΜΕΤΡΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ 4,61% oil 150°C			
Μάζα Φιαλιδίου (g)	Μάζα Δείγματος (g)	Μάζα Φιαλιδίου με Υπόλειμμα (g)	Υπόλειμμα (%m/m)
11,7776	2,5341	12,1268	13,78
11,6354	2,9440	12,0598	14,41
9,1599	2,6669	9,5319	13,94
9,5938	2,8920	10,0125	14,47
Μέσος Όρος Υπολειμμάτων		14,15%	

Για το μίγμα 4,61% ο μέσος όρος των υπολειμμάτων που προέκυψε ήταν 14,15% με τυπική απόκλιση 0,34 αντί του 6,07% που προέκυψε στους 220°C.

Η συσχέτιση της συγκέντρωσης του λιπαντικού στο μίγμα και του υπολείμματος που προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου στους 150°C παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.2. Με την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων εξάγεται μια γραμμική σχέση από την οποία φαίνεται η καλή συσχέτιση του υπολείμματος με την συγκέντρωση του λιπαντικού στο μίγμα ($R^2=0,9961$) και εξίσωση $y = 1,6543x + 6,3393$.



Διάγραμμα 6.2. Διάγραμμα Συγκέντρωσης λιπαντικού (% m/m) με Υπόλειμμα (% m/m) στους 150 °C

6.4 Συμπεράσματα Νέας Μεθόδου

Η Νέα Μέθοδος προσδιορισμού υπολείμματος εφαρμόστηκε σε δύο θερμοκρασίες (150 °C και 220 °C) με στόχο την ποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε λιπαντικό. Και στις δύο θερμοκρασίες, η μέθοδος απέδωσε σαφώς διακριτά αποτελέσματα, με γραμμική και σταθερή αύξηση του υπολείμματος ανάλογα με τη συγκέντρωση του λιπαντικού:

- Η συσχέτιση υπολείμματος – συγκέντρωσης ήταν πολύ καλή όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 6.1 ($R^2=0,9996$) και 6.2($R^2=0,9961$). Η μέθοδος παρουσίασε χαμηλή τυπική απόκλιση.
- Η καλή γραμμική συσχέτιση της περιεκτικότητας του λιπαντικού στο μίγμα με το υπόλειμμα θα μπορούμε να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε τυχαία δείγματα.

Εν κατακλείδι, η μέθοδος αποδεικνύεται αποτελεσματική και αξιόπιστη, προσφέροντας ακρίβεια και επιτρέπει αξιόπιστη συσχέτιση με τη συγκέντρωση λιπαντικού με πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της την μικρή χρονική διάρκεια ανάλυσης (περίπου 20 λεπτά) και την μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται (4mL).

Κεφάλαιο 7: Προσδιορισμός Λιπαντικού με τη Μέθοδο EN ISO 6246

7.1 Εισαγωγή

Το πρότυπο EN ISO 6246 (gasoline gum test) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της βενζίνης και λοιπών πτητικών αποσταγμάτων σε κομμιώδη. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε προϊόντα με περιεκτικότητα αιθανόλης μέχρι και 85% (E85), καθώς επίσης και οξυγονούχα τύπου αιθέρα αλλά και σε προϊόντα τα οποία περιέχουν πρόσθετα. Οι προδιαγραφές του προτύπου EN 228 απαιτούν την αναφορά του αποτελέσματος μετά την έκπλυση με κ-επτάνιο (solvent washed). Ωστόσο, υπάρχει και διαδικασία που δεν περιλαμβάνει πλύση με διαλύτη (unwashed). Σε αυτή την περίπτωση, η ανάλυση διακόπτεται στο στάδιο πριν την πλύση με κ-επτάνιο. Φυσικά, σε αυτές τις περιπτώσεις, τα επιτρεπόμενα όρια στις προδιαγραφές είναι υψηλότερα σε σύγκριση με το EN 228, όπου το ανώτατο όριο ορίζεται στα 5 mg/100ml. Η έκπλυση είναι εν μέρει απαραίτητη, καθώς η βενζίνη συχνά περιέχει μη πτητικά έλαια ή πρόσθετα που δεν απομακρύνονται με την εξάτμιση, και με την πλύση μπορεί να καθοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η ποσότητα των επιβλαβών κομμιωδών υλικών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η σημασία του προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε κομμιώδη για τη χρήση βενζίνης σε βενζινοκινητήρες δεν έχει τεκμηριωθεί πλήρως. Αν και έχει αποδειχθεί ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε κομμιώδη μπορεί να προκαλέσει εναποθέσεις στο σύστημα επαγωγής και στις βαλβίδες εισαγωγής, η περιεκτικότητα της βενζίνης σε κομμιώδη δεν είναι ο μόνος παράγοντας που συμβάλλει σε τέτοια φαινόμενα. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι η χαμηλή περιεκτικότητα σε κομμιώδη μειώνει εν μέρει την πιθανότητα εμφάνισης εναποθέσεων στο σύστημα επαγωγής. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η μέθοδος EN ISO 6246, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των βαρύτερων συστατικών των μιγμάτων βενζίνης-λιπαντικού.

7.2 Πειραματική Διαδικασία EN ISO 6246

Όργανα και Συσκευές EN ISO 6246

- Διακριβωμένος ηλεκτρονικός ζυγός υψηλής ακρίβειας, με διακριτική ικανότητα 0,1 mg.
- Ποτήρια χωρητικότητας 100 ml
- Λαβίδα
- Δοχείο ψύξης, καλυμμένο για την ψύξη των ποτηριών πριν από τη ζύγιση
- Διαβαθμισμένοι κύλινδροι, χωρητικότητας 50 ml ή 100 ml και 2 λίτρων, σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ISO 4788
- Ηλεκτρικά θερμαινόμενο λουτρό εξάτμισης
- Δείκτης ροής, ικανός να υποδεικνύει συνολική ροή αέρα ή ατμού ισοδύναμη με 1 000 ml/s για κάθε έξοδο
- Χωνί φίλτρου χωρητικότητας 150 ml, με μέγιστη διάμετρο πόρων μεταξύ 150 μm και 250 μm
- Υπερθερμαντήρας ατμού, με καύση αερίου ή ηλεκτρικά θερμαινόμενος, ικανός να παρέχει στην είσοδο του λουτρού την απαιτούμενη ποσότητα ατμού στους 232 °C ± 3 °C.

- Κλίβανος, ικανός να διατηρείται σε θερμοκρασία $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Αισθητήρες θερμοκρασίας, για εύρος θερμοκρασίας από $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $400\text{ }^{\circ}\text{C}$



Εικόνα 7.1 Συσκευή μέτρησης κομμωδών

Διαδικασία

Αρχικά, πραγματοποιείται έκπλυση των ποτηριών ζέσεως, συμπεριλαμβανομένου και του απόβαρου, με τον διαλύτη κόμμεος έως ότου επιτευχθεί πλήρης απαλλαγή από τα κομμώδη. Στη συνέχεια, ξεπλένονται καλά με νερό και βυθίζονται σε καθαριστικό διάλυμα απορρυπαντικού, του οποίου ο τύπος και οι συνθήκες χρήσης καθορίζονται από το εκάστοτε εργαστήριο. Ο καθαρισμός θεωρείται ικανοποιητικός όταν η ποιότητα αντιστοιχεί σε αυτήν του χρωμικού οξέος που χρησιμοποιείται για καθαρισμό άλλων δοχείων (φρέσκο χρωμικό οξύ, χρόνος εμποτισμού 6 ώρες, έκπλυση με νερό και στέγνωμα).

Στη συνέχεια, τα ποτήρια ζέσεως αφαιρούνται από το διάλυμα καθαρισμού με τη χρήση λαβίδας, πλένονται καλά με νερό βρύσης και στη συνέχεια με αποσταγμένο νερό. Ακολούθως,

στεγνώνονται στο φούρνο, ο οποίος βρίσκεται σε θερμοκρασία 150 °C, για τουλάχιστον 1 ώρα, και τοποθετούνται σε δοχείο ψύξης για τουλάχιστον 2 ώρες.

Η θερμοκρασία της συσκευής ρυθμίζεται στους 150°C, ενώ τα ποτήρια ζυγίζονται και καταγράφεται η μάζα κάθε ποτηριού δοκιμής και ζέσεως σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0,1 mg. Εάν υπάρχει εναιώρημα ή καθιζάνον στερεό υλικό, αναμειγνύεται καλά το περιεχόμενο του δοχείου δείγματος. Αμέσως μετά, διηθείται ποσότητα του δείγματος υπό ατμοσφαιρική πίεση μέσω χαόνης από πυροσυσσωματωμένο γυαλί. Στη συνέχεια, το διήθημα επεξεργάζεται σύμφωνα με τις οδηγίες από τα παρακάτω βήματα.

Με τη βοήθεια βαθμονομημένων κυλίνδρων, προστίθενται 50 ml \pm 0,5 ml δείγματος σε κάθε ποτήρι ζέσεως, εκτός από το απόβαρο, με κάθε ποτήρι να αντιστοιχεί σε ένα καύσιμο. Τα γεμισμένα ποτήρια και το απόβαρο τοποθετούνται στο λουτρό εξάτμισης. Είναι σημαντικό ο χρόνος μεταξύ της τοποθέτησης του πρώτου και του τελευταίου ποτηριού στο λουτρό να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Κατά την εξάτμιση μέσω αέρα, ο κωνικός προσαρμογέας αντικαθίσταται καθώς κάθε ποτήρι τοποθετείται στο λουτρό. Αν χρησιμοποιείται ατμός, τα ποτήρια ζέσεως πρέπει να θερμανθούν για 3-4 λεπτά πριν αντικατασταθεί ο κωνικός προσαρμογέας, ο οποίος προθερμαίνεται στο ρεύμα ατμού. Σε κάθε περίπτωση, οι κωνικοί προσαρμογείς πρέπει να κεντράρονται πάνω από το κέντρο του υγρού, αποφεύγοντας πιτσιλίσματα, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε εσφαλμένες τιμές κομμωδών.

Η εξάτμιση διαρκεί 30 λεπτά, με τη θερμοκρασία και τον ρυθμό ροής να διατηρούνται σταθερά. Επιπλέον, τα δείγματα που ελέγχονται ταυτόχρονα πρέπει να έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά εξάτμισης.

Μετά την ολοκλήρωση της περιόδου θέρμανσης, τα ποτήρια ζέσεως μεταφέρονται από το λουτρό στο δοχείο ψύξης, το οποίο βρίσκεται κοντά στον ζυγό, για τουλάχιστον 2 ώρες. Στη συνέχεια, ζυγίζονται και καταγράφεται η μάζα των ποτηριών. Τα ποτήρια ζέσεως με υπολείμματα προϊόντων, για τα οποία απαιτείται να προσδιοριστεί το αδιάλυτο σε επτάνιο τμήμα κομμωδών, διαχωρίζονται, ενώ τα υπόλοιπα ποτήρια επιστρέφουν για καθαρισμό και επαναχρησιμοποίηση.

Για τα μη αεροπορικά καύσιμα, εάν τα άπλυτα αποτελέσματα είναι 0,5 mg/100 ml, προστίθενται 25 ml επτανίου σε κάθε ποτήρι ζέσεως και στο απόβαρο. Αμέσως μετά, ανακινούνται απαλά για 30 δευτερόλεπτα και το μίγμα αφήνεται να ηρεμήσει για 10 λεπτά \pm 1 λεπτό. Το διάλυμα επτανίου μεταγγίζεται και απορρίπτεται, με προσοχή ώστε να αποτραπεί η απώλεια στερεών υπολειμμάτων. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται δύο ακόμα φορές, και εάν το εκχύλισμα είναι έγχρωμο, γίνεται και τρίτη εκχύλιση.

Τέλος, τα ποτήρια ζέσεως, συμπεριλαμβανομένου του απόβαρου, τοποθετούνται στο λουτρό εξάτμισης, το οποίο διατηρείται στους 160-165 °C. Χωρίς την αντικατάσταση των κωνικών προσαρμογέων, τα ποτήρια αφήνονται να στεγνώσουν για 5 λεπτά \pm 0,5 λεπτά.

Μετά το τέλος της περιόδου στεγνώματος, τα ποτήρια αφαιρούνται από το λουτρό και τοποθετούνται στο δοχείο ψύξης για τουλάχιστον 2 ώρες. Στη συνέχεια, ζυγίζονται εκ νέου και καταγράφεται η μάζα τους.

7.3 Αποτελέσματα Μεθόδου EN ISO 6246

Η περιεκτικότητα σε κομμώδη δίνεται σύμφωνα με τον παρακάτω υπολογισμό:

$$A = 2000 * [(m1 - m3) - (m2 - m4)](7.1)$$

Όπου:

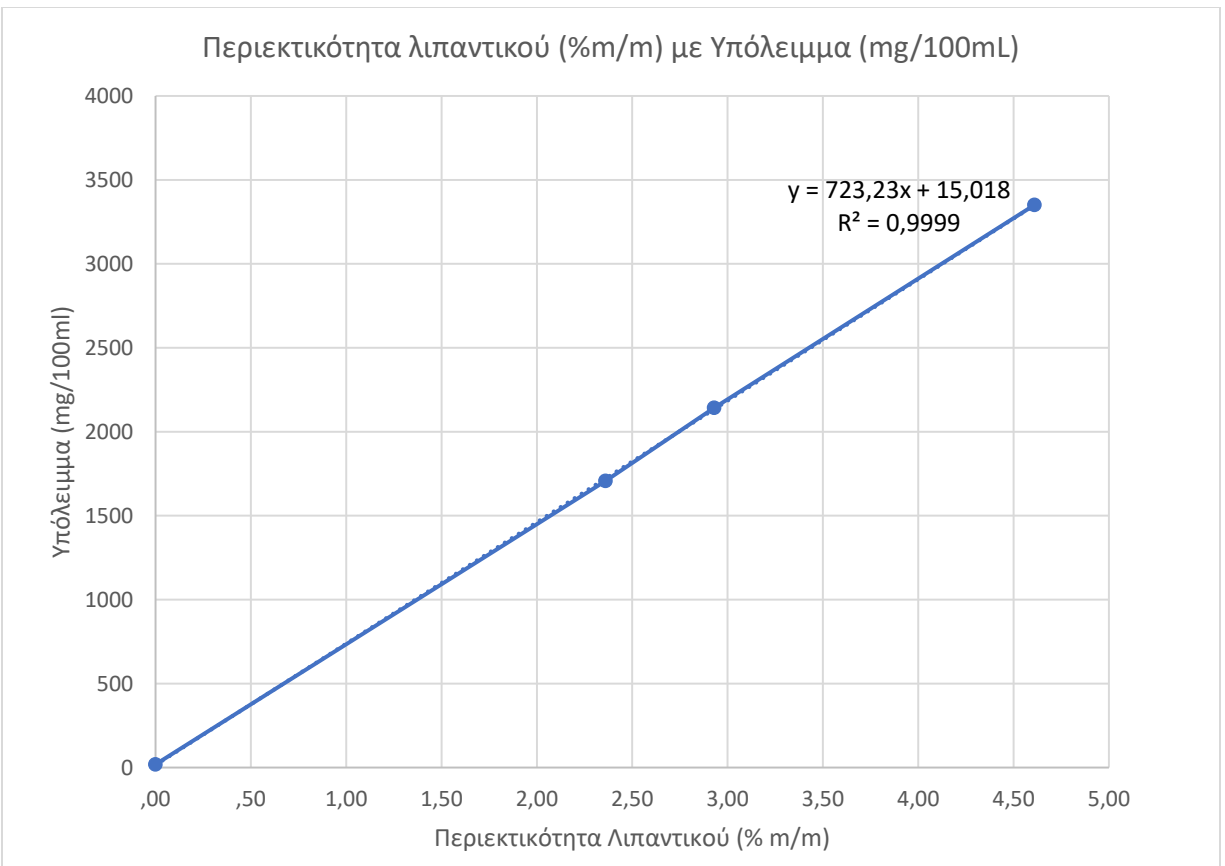
- A, είναι η περιεκτικότητα του καυσίμου σε κομμώδη, εκφρασμένη σε mg/100ml
- m1, το βάρος του υποδοχέα του δείγματος μετά την επεξεργασία, εκφρασμένο σε g
- m2, το βάρος του άδειου υποδοχέα (του τυφλού) μετά την επεξεργασία, εκφρασμένο σε g
- m3, το βάρος του υποδοχέα του δείγματος πριν την επεξεργασία, εκφρασμένο σε g
- m4, το βάρος του άδειου υποδοχέα (του τυφλού) πριν την επεξεργασία, εκφρασμένο σε g

Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες σε κομμώδη των αποσταγμάτων των μιγμάτων.

Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα μετρήσεων με EN ISO 6246

Μέθοδος EN ISO 6246	
Περιεκτικότητες μιγμάτων σε λιπαντικό (%m/m)	Μετρήσεις (mg/100 ml)
0,00	19
2,36	1707
2,93	2143
4,61	3351

Επιπλέον κατασκευάζεται το διάγραμμα 7.1 στο οποίο φαίνεται η καλή γραμμική συσχέτιση των αποτελεσμάτων της μεθόδου EN ISO 6246 με $R^2 = 0,9999$ και εξίσωση $y = 723,23x + 15,018$.



Διάγραμμα 7.1 Μέτρηση κομμωδών με τη μέθοδο EN ISO 6246

7.4 Συμπεράσματα μεθόδου EN ISO 6246

Η καλή γραμμική συσχέτιση της περιεκτικότητας του λιπαντικού στο μίγμα με το υπόλειμμα όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7.1 θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε τυχαία δείγματα.

Μελλοντικά, για το σκοπό αυτό, θα μπορούσαν να παρασκευαστούν μίγματα (τουλάχιστον 10) με ενδιάμεσες συγκεντρώσεις σε λιπαντικό και να προσδιοριστεί το υπόλειμμα τους με τη μέθοδο EN ISO 6246.

Κεφάλαιο 8: Μέτρηση πυκνότητας με την μέθοδο ASTM D 7042.

8.1 Εισαγωγή

ASTM D 7042: Πυκνότητα και Κινηματικό ιξώδες. Η συσκευή Anton Paar Stabinger Viscometer 3000 (SVM) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της πυκνότητας και του ιξώδους των εργαστηριακών δειγμάτων. Το ιξωδόμετρο μετρά το δυναμικό ιξώδες (η) και την πυκνότητα (ρ), σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D7042 και υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες (ν), το οποίο ισούται με το γινόμενο των δύο μετρούμενων μεγεθών (η , ρ).

Απαιτούνται μόλις 2,5 mL δείγματος για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους. Κατάλληλα δείγματα είναι τα λιπαντικά, τα χρησιμοποιημένα λάδια, το πετρέλαιο, το φυτικό έλαιο και η βαζελίνη. Αποτελεί ένα ιξωδόμετρο περιστροφής με κυλινδρική γεωμετρία. Βασίζεται σε μία τροποποιημένη αρχή Couette με έναν ταχέως περιστρεφόμενο εξωτερικό σωλήνα και έναν εσωτερικό κύλινδρο μέτρησης που περιστρέφεται πιο αργά. Η μέτρηση βασίζεται στη μέτρηση της ροπής στρέψης και της ταχύτητας. Το πολύ μικρό κελί μέτρησης περιέχει έναν σωλήνα, που περιλαμβάνει το δείγμα και περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα. Ο ρότορας μέτρησης με τον ενσωματωμένο μαγνήτη επιπλέει στο δείγμα και εξαιτίας της χαμηλής του πυκνότητας κεντράρεται από την φυγόκεντρο δύναμη. Ο μικρός όγκος δείγματος σε συνδυασμό με τον ενσωματωμένο θερμοηλεκτρικό θερμοστάτη (Peltier) επιτρέπει γρήγορες θερμοκρασιακές αλλαγές, μικρούς χρόνους ισορροπίας και μεγάλη ακρίβεια. Λίγο μετά την έναρξη της μέτρησης ο ρότορας επιτυγχάνει σταθερή ταχύτητα, η οποία καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της επίδρασης του φρένου του πεδίου και των διατμητικών δυνάμεων που εμφανίζονται στο δείγμα. Το δυναμικό ιξώδες υπολογίζεται από την ταχύτητα του ρότορα. Για τον υπολογισμό του κινητικού ιξώδους από το δυναμικό είναι απαραίτητη η γνώση της πυκνότητας. Για το λόγο αυτό, το όργανο υπολογίζει την πυκνότητα σε ένα δεύτερο κελί, βάσει της αρχής ταλάντωσης σωλήνα σχήματος U (U-tube). Οι μετρήσεις στα δύο κελιά πραγματοποιούνται ταυτόχρονα σε κάθε κύκλο μέτρησης. Το δυναμικό ιξώδες μετράται σε μονάδες $\text{mPa}\cdot\text{s}$, ενώ το κινηματικό σε mm^2/s . Η πυκνότητα εμφανίζεται σε μονάδες g/cm^3 και υπολογίζεται στους 15 °C, σύμφωνα με το EN 14214. [38]



Εικόνα 8.1 Συσκευή Anton Paar Stabinger Viscometer

8.2 Πειραματική Διαδικασία και μετρήσεις

Τα δείγματα τα οποία μετρήθηκαν με τη μέθοδο ASTM D 7042 ήταν τα μίγματα βενζίνης και λιπαντικού που παρασκευάστηκαν καθώς και τα υπολείμματα τους από την μέθοδο EN 17867. Εργαστηριακά, η μέτρηση της πυκνότητας των δειγμάτων που εξετάστηκαν πραγματοποιήθηκε με το όργανο Stabinger Viscometer SVM 3000 της Anton Paar. Ακολουθείται η μέθοδος ASTM D7042. Η συσκευή, αφού ελέγχεται η καθαρότητά της, ρυθμίζεται στους 15°C, όπου γίνεται η μέτρηση της πυκνότητας. Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος είναι 4-5 mL. Η μέση τιμή της πυκνότητας για τα εργαστηριακά δείγματα που αναλύθηκαν αναγράφεται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1 Αποτελέσματα μέτρησης πυκνότητας με ASTM D 7042

Περιεκτικότητα Μιγμάτων βενζίνης Λιπαντικού (m/m%)	2,36	2,93	4,61
Πυκνότητα (g/cm ³)			
Μίγματα	0,745	0,746	0,749
Αποστάγματα από EN 17867	0,880	0,8817	0,8816

Κεφάλαιο 9: Συσχέτιση Μεθόδων EN 17867, Νέας Μεθόδου και EN ISO 6246

9.1 Εισαγωγή

Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των μεθόδων EN 17867, EN ISO 6246 και Νέας Μεθόδου, απαιτήθηκε η αναγωγή όλων των τιμών σε ποσοστά κατά μάζα (m/m%). Η διαδικασία αναγωγής εξαρτάται από τον τρόπο έκφρασης των αρχικών αποτελεσμάτων κάθε μεθόδου και περιλαμβάνει τα εξής βήματα. Με τη χρήση της μεθόδου ASTM D 7042 μετρήθηκαν οι πυκνότητες των μιγμάτων και των αποσταγμάτων ώστε να γίνει αναγωγή των αποτελεσμάτων της EN 17867 και της EN ISO 6246 m/m% έτσι ώστε να είναι δυνατή η μεταξύ τους σύγκριση αλλά και με τη Νέα Μέθοδο.

9.2 Επεξεργασία δεδομένων

Για την Μέθοδο EN 17867

Από την Μέθοδο EN 17867 τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι σε v/v%. Για την μετατροπή τους σε m/m% ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Για το μίγμα βενζίνης λιπαντικού περιεκτικότητας 2,36% m/m προέκυψε ότι το μέσο υπόλειμμα των αποστάξεων που έγιναν είναι 6,5 mL ανά 100 mL μίγματος. Με τη χρήση των πυκνοτήτων που μετρήθηκαν από την SVM 3000 τα αποτελέσματα μετατρέπονται σε 5,72g υπολείμματος ανά 74,5g μίγματος. Τέλος, το υπόλειμμα από την μέθοδο υπολογίζεται σε 7,67% m/m για το μίγμα βενζίνης λιπαντικού 2,36% m/m.
- Ομοίως, για τα μίγματα βενζίνης λιπαντικού 2,93% και 4,61% m/m τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν 8,86% και 10,35% m/m αντίστοιχα και παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1 Αποτελέσματα της Μεθόδου EN 17867 σε m/m%

Μίγμα (%m/m)	0	2,36	2,93	4,61
Υπόλειμμα (%m/m)	6,51	7,67	8,86	10,35

Για την Μέθοδο EN ISO 6246

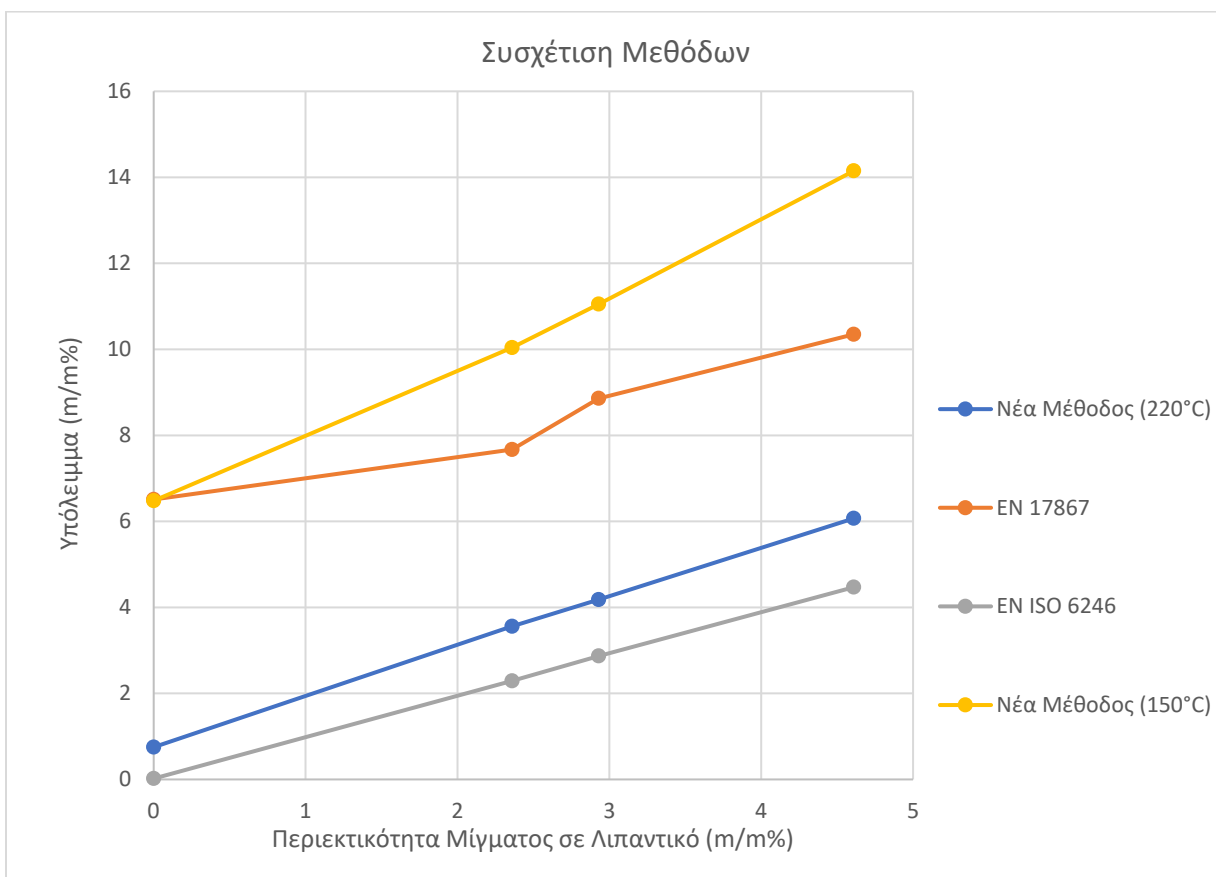
Από την Μέθοδο EN ISO 6246 τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι mg/100ml. Για την μετατροπή τους σε m/m% ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Για το μίγμα βενζίνης λιπαντικού περιεκτικότητας 2,36% m/m το αποτέλεσμα της μεθόδου ήταν 1707 mg ανά 100ml μίγματος. Με τη χρήση των πυκνοτήτων που μετρήθηκαν από την SVM 3000 τα αποτελέσματα μετατρέπονται σε 1,707g ανά 74,5g μίγματος. Άρα το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι 2,29 m/m%.
- Ομοίως, για τα μίγματα βενζίνης λιπαντικού 2,93% και 4,61% m/m τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν 2,87% και 4,47% m/m αντίστοιχα και παρουσιάζονται στον πίνακα 9.2.

Πίνακας 9.2 Αποτελέσματα της Μεθόδου EN ISO 6246 σε m/m%

Μίγμα (%m/m)	2,36	2,93	4,61
Κομμώδη (%m/m)	2,29	2,87	4,47

Στο διάγραμμα 9.1 γίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων των μεθόδων.



Διάγραμμα 9.1 Διάγραμμα συσχέτισης αποτελεσμάτων των μεθόδων ανηγμένα σε m/m%.

Το διάγραμμα 9.1 δείχνει ότι η Νέα Μέθοδος και η μέθοδος EN ISO 6246 παρουσιάζουν την καλύτερη γραμμική συσχέτιση σε σχέση με την EN 17867, εμφανίζοντας υψηλότερους συντελεστές συσχέτισης (R^2) και μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων των υπολειμμάτων. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται κυρίως στην πιο ολοκληρωμένη και αποτελεσματική εξάτμιση των πτητικών συστατικών, η οποία επιτρέπει ακριβέστερο προσδιορισμό του υπολειμματικού λιπαντικού και στο γεγονός ότι στη μέθοδο EN 17867 οι μετρήσεις που γίνονται είναι κατά όγκο.

9.3 Σύγκριση αναμενόμενου υπολείμματος με τη Νέα Μέθοδο και την EN ISO 6246

Στο διάγραμμα 9.2 γίνεται σύγκριση του αναμενόμενου υπολείμματος και των μετρημένων υπολειμμάτων με τη Νέα Μέθοδο και την EN ISO 6246. Το αναμενόμενο υπόλειμμα προκύπτει από την εξίσωση: $Y = (1 - X) * 0,75 + X * 99,93$ (9.1)

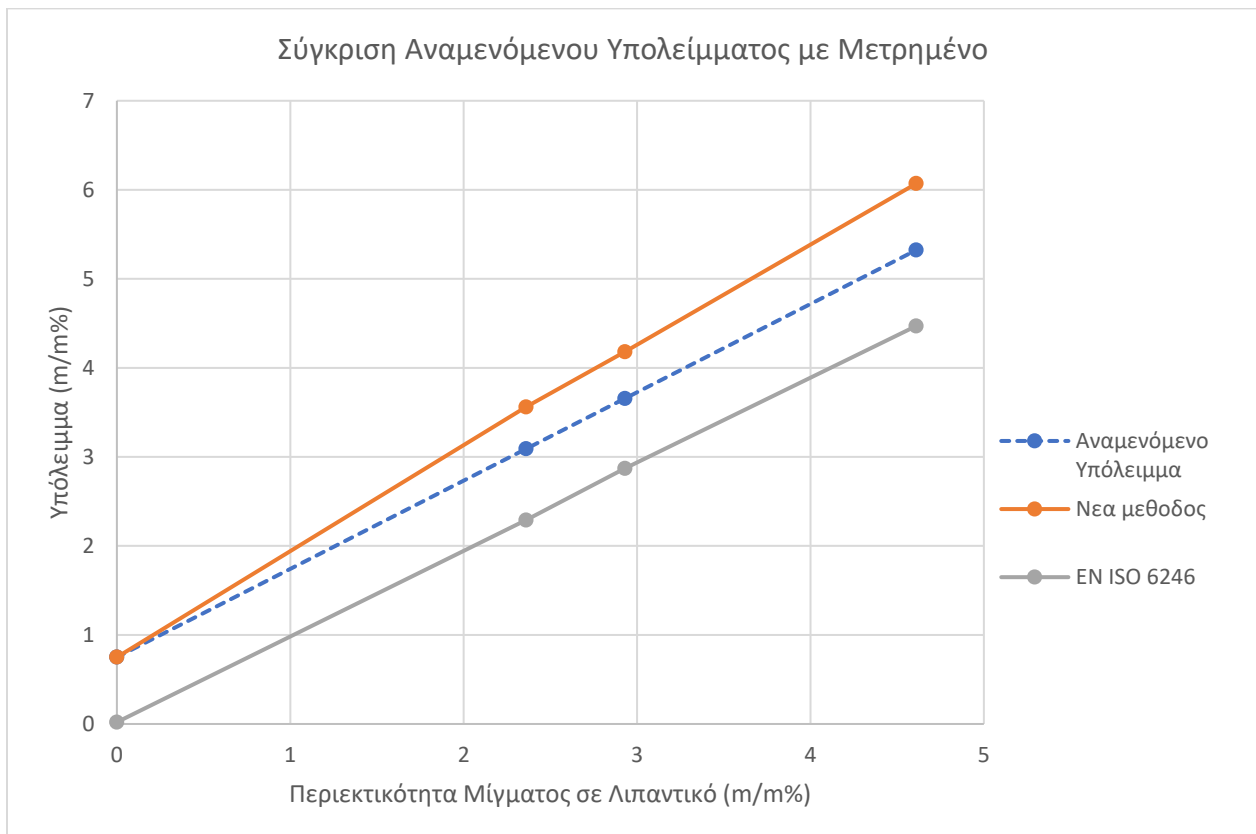
Όπου: Y, το κατά βάρος αναμενόμενο υπόλειμμα

X, η περιεκτικότητα του λιπαντικού στο μίγμα

Μέτρηση υπολείμματος βενζίνης 0,75% m/m

Μέτρηση υπολείμματος λιπαντικού 99,93% m/m

Η σύγκριση αυτή γίνεται ώστε να προσεγγιστεί κατά πόσο είναι αξιόπιστες οι μετρήσεις της Νέας Μεθόδου σε σχέση με της EN ISO 6246 η οποία είναι μια πρότυπη και εγκεκριμένη μέθοδος από τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (ISO).



Διάγραμμα 9.2 Σύγκριση αναμενόμενου υπολείμματος με το υπόλειμμα της Νέας Μεθόδου και της EN ISO 6246

Από το διάγραμμα 9.2 η Νέα Μέθοδος φαίνεται να υπερεκτιμά το βαρύ υπόλειμμα, ενώ η μέθοδος EN ISO 6246 δίνει χαμηλότερες μετρήσεις από τις αναμενόμενες. Στο διάγραμμα δεν συμπεριλαμβάνεται το θεωρητικά αναμενόμενο υπόλειμμα της Μεθόδου EN ISO 6246 διότι ταυτίζεται με το μετρημένο υπόλειμμα

9.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Έγινε η συσχέτιση των αποτελεσμάτων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία μέσω της αναγωγής των μετρήσεων σε κατά μάζα υπόλειμμα για την Μέθοδο EN 17867 και την EN ISO 6246.

- Η Νέα Μέθοδος και η EN ISO 6246 έχουν πολύ καλή γραμμική συσχέτιση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε τυχαία δείγματα. Μεγαλύτερες αποκλίσεις εμφανίζει η Μέθοδος EN 17867 κάτι το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι οι μετρήσεις στη μέθοδο αυτή γίνονται κατά όγκο.
- Παρόλο που η παραλλαγή της νέας μεθόδου στους 150°C έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα και είχε καλή γραμμική συσχέτιση δεν διαπιστώθηκε κάποια συσχέτιση με τη μέθοδο EN 17867 όπου ήταν η αφορμή της παραλλαγής της μεθόδου.
- Από τη σύγκριση της Νέας Μεθόδου με την EN ISO 6246 και του αναμενόμενου υπολείμματος η Νέα Μέθοδος υπερεκτιμά το βαρύ υπόλειμμα ενώ η EN ISO 6246 το υποεκτιμά. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο σχήμα και το μέγεθος των φιαλιδίων που χρησιμοποιούνται στη Νέα Μέθοδο που δεν επιτρέπει την πλήρη εξάτμιση κάποιων συστατικών.
- Με την αναγωγή των αποτελεσμάτων της μεθόδου EN ISO 6246 από mg/100ml σε m/m% φαίνεται ότι το μετρούμενο κατά μάζα υπόλειμμα πλησιάζει την πραγματική συγκέντρωση του λιπαντικού στο μίγμα με πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ της μετρημένης τιμής υπολείμματος και της περιεκτικότητας σε λιπαντικό από 0,6 έως 0,16 %m/m.

Κεφάλαιο 10: Συμπεράσματα-Προτάσεις

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης αμόλυβδη βενζίνη 95 RON. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν μίγματα βενζίνης-λιπαντικού που χρησιμοποιείται σε δίχρονους κινητήρες σε περιεκτικότητες 2,36 m/m%, 2,93 m/m% και 4,61 m/m% και μετρήθηκε το υπόλειμμα τους με τη χρήση τριών διαφορετικών μεθόδων.

Αρχικά, εφαρμόσθηκε η μέθοδος EN 17867, που καθορίζει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους ελέγχου σε βενζίνη, που προορίζεται για χρήση σε μικρούς κινητήρες. Η μέθοδος EN 17867, προτείνεται και για τον διαχωρισμό του κλάσματος λιπαντικού και τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας κατ' όγκο του λιπαντικού στο καύσιμο για δίχρονους κινητήρες. Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι:

- Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε λιπαντικό στο μίγμα αυξάνεται και ο όγκος του βαρέος κλάσματος % v/v. Η γραμμική συσχέτιση βρέθηκε $R^2=0,888$, ωστόσο λόγω του τρόπου μέτρησης του υπολείμματος, που γίνεται κατά όγκο και των απωλειών της απόσταξης παρατηρήθηκαν τυπικές αποκλίσεις (ελάχιστη 0,41 για το μίγμα 2,36% m/m) μεταξύ των μετρήσεων δειγμάτων ίδιας περιεκτικότητας σε λιπαντικό.
- Από τη σύγκριση των καμπυλών απόσταξης του καυσίμου βάσης και των μιγμάτων παρατηρείται σε θερμοκρασίες άνω των 120°C, όπου η καμπύλη των μιγμάτων με λιπαντικό παρουσιάζει διαφορές, μικρότερη ανάκτηση σε σχέση με αυτήν του καυσίμου βάσης.

Στη συνέχεια όλα τα δείγματα αναλύθηκαν σύμφωνα με τη Νέα Μέθοδο (N.M.), που έχει εφαρμοσθεί εκτεταμένα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, με το βαρύ υπόλειμμα να προσδιορίζεται σε θερμοκρασία 220°C και για χρόνο παραμονής στο θερμοστατούμενο μπλοκ 20 λεπτά. Επίσης πραγματοποιήθηκε και παραλλαγή της μεθόδου με αλλαγή της θερμοκρασίας στους 150°C ώστε να εξεταστεί αν υπάρχει συσχέτιση με την EN 17867. Από τα αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η Νέα Μέθοδος παρουσίασε αύξηση του βαρέος υπολείμματος με την αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε λιπαντικό, με το μικρότερο κατά μάζα υπόλειμμα να προκύπτει στους 220°C όπου εξασφαλίζεται επαρκής εξάτμιση των πτητικών συστατικών.
- Στους 220°C όσο και στους 150°C παρουσίασε πολύ καλή γραμμική συσχέτιση με $R^2=0,9996$ και $R^2=0,9961$ αντίστοιχα, καθιστώντας τη μέθοδο κατάλληλη για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε τυχαία δείγματα, δεδομένου ότι η μέθοδος συνδυάζει μικρό χρόνο ανάλυσης (20') και πολύ μικρή απαιτούμενη ποσότητα δείγματος (4mL).

Επίσης, στα μίγματα εφαρμόσθηκε η πρότυπη μέθοδος EN ISO 6246 (gasoline gum test) , που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της βενζίνης σε κομμώδη. Η

μέθοδος εφαρμόστηκε στα μίγματα βενζίνης- λιπαντικού που παρασκευάστηκαν και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Οι μετρήσεις της μεθόδου παρουσιάζουν πολύ καλή γραμμική συσχέτιση ($R^2=0,9999$) καθιστώντας την αξιόπιστη ως ένα εργαλείο για την πρόβλεψη της περιεκτικότητας του λιπαντικού σε τυχαία δείγματα.
- Αν και η πρότυπη μέθοδος EN ISO 6246 είναι ακριβής και αποτελεσματική έχει υψηλές απαιτήσεις σε χρόνο, μεγαλύτερο από 150 λεπτά, και σε ποσότητα δείγματος, αφού χρειάζεται 50mL.

Τέλος, αφού μετρήθηκε η πυκνότητα με τη μέθοδο ASTM D 7042 των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν και των υπολειμμάτων τους από τη μέθοδο EN 17867 έγινε αναγωγή των αποτελεσμάτων όλων των μεθόδων σε m/m% ώστε να γίνει η συσχέτιση τους.

Μετά από σύγκριση των μεθόδων καταλήγουμε ότι ο προσδιορισμός του λιπαντικού σε άγνωστο καύσιμο για δίχρονους κινητήρες μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια με τη Μέθοδο EN ISO 6246. Όμως, η Νέα Μέθοδος αποτελεί τη μέθοδο επιλογής για τον προσδιορισμό του λιπαντικού στην περίπτωση που δεν υπάρχει ο κατάλληλος εξοπλισμός και κυρίως η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος καθώς είναι μέθοδος απλή, γρήγορη και απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος (4 mL).

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Εφαρμογή της μεθόδου EN 17867 με επιπλέον ζυγίσεις του κλασματήρα πριν και μετά την απόσταξη, ώστε οι μετρήσεις να πραγματοποιούνται απευθείας σε μονάδες κατά μάζα (% m/m), εξαλείφοντας την ανάγκη μετατροπής από % v/v. Με αυτόν τον τρόπο πιθανόν να μειωθεί η υπολογιστική απόκλιση.
- Να ληφθούν δείγματα από ρεζερβουάρ δίχρονων κινητήρων, με δειγματοληψία από διαφορετικά μέρη του ρεζερβουάρ και να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα σε λιπαντικό με τη N.M. και την EN ISO 6246 .
- Να επαναληφθούν με διαφορετικά καύσιμα βάσης, δηλαδή άλλη βενζίνη και διαφορετικό λιπαντικό, οι μετρήσεις από τις Μεθόδους που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Βιβλιογραφία

1. **E. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης**, Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών (2014)
2. **C.Y. Lin, R.S. Tjeerdema** Crude Oil, Oil, Gasoline and Petrol (2008)
3. **ΜΗΝΑ ΝΕΡΣΙΣΓΙΑΝ**, Σημειώσεις καυσίμων και λιπαντικών (2013)
4. **PAUL RICHARDS, JIM BARKER** Automotive Fuels Reference Book, 4th Edition (2023)
5. **Stone, R.** Introduction to Internal Combustion Engines. Macmillan International Higher Education. (2012)
6. **K. Barnes, W. D. Byfleet, S. King, H. Mach, N. J. Tilling, T. Russell and H. P. Sengers**, Fuel Additives and the Environment (2004)
7. **R. da Silva, R. Cataluna, E. W. de Menezes, D. Samios and C. M. Piatnicki**, Effect of Additives on the Antiknock Properties and Reid Vapour Pressure of Gasoline (2005)
8. **Mart Mägi**, Effect of Gasoline Fuel Additives on Combustion and Engine Performance (2015)
9. **Lucimar Venacio Amaral , Nathalia Duarte Souza Alvarenga Santos , Vinícius Rückert Roso , Rita de Cassia de Oliveira Sebastiao, Fabrício Jose Pacheco Pujatti**, Effects of gasoline composition on engine performance, exhaust gases and operational costs (2021)
10. **Heywood, J. B.** Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw-Hill. (1988)
11. **L. Burstein, Technion–IIT, Haifa, Israel** Lubrication and roughness (2011)
12. **Raghavendra N , M C Math , and Pramod R Sharma**, Finite Element Method Analysis of Hydrodynamic Journal Bearing (2015)
13. **Automotive Fuels - Unleaded Petrol - Requirements and Test Methods** EN 228:2012
14. **Ramasamy, U. S.** UNDERSTANDING SURFACE AND BULK PROPERTIES OF LUBRICANTS (2017)
15. **ΦΡΑΝΤΖΗΣ-ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΟΣ** Παράρτημα-38-Λιπαντικά
16. **Castrol** (https://www.castrol.com/en_us/united-states/home/products/two-wheelers/motorcycles/2-cycle-engine-oils.html)
17. **Stihl** (<https://www.stihl.gr/el>)
18. **American Petroleum Institute (API)** (<https://www.api.org/products-and-services/standards>)
19. **Japanese Automotive Standards Organization (JASO)**. JASO M345: Lubricating Oils for 2-Stroke Engines.
20. **Shell** (<https://www.shell.com/motorist/oils-lubricants/advance-for-motorcycles/advance-2-stroke-motorcycle-oil/shell-advance-ultra-2.html>)

21. [oilspecifications.org](https://www.oilspecifications.org)
22. **National Marine Manufacturers Association** (<https://www.nmma.org/certification/oil>)
23. **Taylor C. F.** The internal combustion engine in theory and practice (1985)
24. **EKO** (<https://www.eko.com.cy>)
25. **Revoil** (<https://www.revoil.gr/>)
26. **Yamaha** (<https://global.yamaha-motor.com/stories/history/stories/0009.html>)
27. <https://oillearner.com/motor-oil-for-2-stroke-engines/>
28. <https://www.lsengineers.co.uk/>
29. **E. Distasoa, R. Amirantea, G. Calò, P. De Palma, P. Tamburrano, R.D. Reitzb,** Predicting lubricant oil induced pre-ignition phenomena in modern gasoline engines: The reduced GasLube reaction mechanism (2020)
30. **Agudelo, John, Delgado, Álvaro y Benjumea Pedro.** The lubricity of ethanol-gasoline fuel blends (2011)
31. **G. Martini, C. Astorga, T. Adam, P. Bonnel, A. Farfaletti, H. Junninen, U. Manfredi, L. Montero, A. Müller, A. Krasenbrink, B. Larsen, M. Rey and G. De Santi.** Physical & Chemical Characterization of emissions from 2-Stroke motorcycles (2009)
32. **Barbara Apicella, Francesco Catapano, Silvana Di Iorio, Agnese Magno, Carmela Russo, Paolo Sementa, Antonio Tregrossi, Bianca Maria Vaglieco.** Impact of fuel and lubricant oil on particulate emissions in direct injection spark ignition engines: A comparative study of methane and hydrogen (2024)
- 33 **Ζαννίκου Υ.** Ανάπτυξη Μεθόδου Προσδιορισμού Βαρέων Συστατικών σε Ελαφρά Κλάσματα Πετρελαίου (2018)
34. **ASTM D5845.** Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Methanol, Ethanol and tert-Butanol in Gasoline by Infrared Spectroscopy (2021)
35. **ASTM D7414** Standard Test Method for Condition Monitoring of Oxidation in In-Service Petroleum and Hydrocarbon Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry (2022)
36. **ASTM E1131.** Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry (2020)
37. **EN ISO 3405.** 2011 Petroleum Products – Determination of Distillation Characteristics at Atmospheric Pressure

38. Anton, P. SVM 3000 - Stabinger Viscometer (Manual)

<https://photos.labwrench.com/equipmentManuals/1798-446.pdf> (accessed Jun 6, 2023).

39.EN 228: Automotive Fuels - Unleaded Petrol - Requirements and Test Methods