

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΑΥΣΙΜΑ ΜΗΧΑΝΩΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ
ΚΑΥΣΗΣ-ΑΡΙΘΜΟΙ ΟΚΤΑΝΙΩΝ ΚΑΙ
ΚΕΤΑΝΙΟΥ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΑΛΕΥΡΑΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ (Α.Μ. 6386)
ΣΧΙΝΑΣ ΣΤΑΜΑΤΙΟΣ (Α.Μ. 6469)**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΑΥΡΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την πτυχιακή εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας και έχει ως αντικείμενο τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μηχανές εσωτερικής καύσης.

Σκοπός της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι η αναλυτική παρουσίαση των παραμέτρων που καθορίζουν την ποιότητα της βενζίνης και του πετρελαίου Diesel.

Θέλουμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στον επιβλέποντα καθηγητή μας κ. Μαυρίδη Κωνσταντίνο για τη βοήθεια και την καθοδήγηση που μας προσέφερε κατά την διάρκεια της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Αλευράς Χαράλαμπος
Σχινάς Σταμάτιος
Σεπτέμβριος 2017

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστών: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ ίσου, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Οι σπουδαστές

Αλευράς Χαράλαμπος

Σχινάς Σταμάτιος

.....
(Υπογραφή)

.....
(Υπογραφή)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εισαγωγή αναλύεται η σημασία της μελέτης των ιδιοτήτων των καυσίμων.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η σύσταση, ο τρόπος σχηματισμού, οι διεργασίες επεξεργασίας και τα προϊόντα που λαμβάνουμε από το αργό πετρέλαιο.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται οι ιδιότητες της βενζίνης. Έμφαση δίνεται στη σημασία του αριθμού οκτανίων.

Το τρίτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις ιδιότητες του πετρελαίου Diesel και κυρίως στη σημασία του αριθμού κετανίου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι μέτρησης του αριθμού οκτανίου.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι μέτρησης του αριθμού κετανίου.

Στο έκτο κεφάλαιο περιέχονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	
1.1 Γενικά.....	3
1.2 Τρόπος Σχηματισμού του Πετρελαίου.....	4
1.3 Σύσταση και Ταξινόμηση του Πετρελαίου.....	5
1.4 Αξιοποίηση του Αργού Πετρελαίου.....	7
1.5 Εντοπισμός Κοιτασμάτων Πετρελαίου.....	8
1.6 Εξόρυξη του Πετρελαίου.....	10
1.7 Προκατεργασία του Αργού Πετρελαίου.....	12
1.8 Διύλιση του Αργού Πετρελαίου	14
2. BENZINΗ	
2.1 Γενικά.....	21
2.2 Ιστορικά Στοιχεία.....	21
2.3 Σύσταση της Βενζίνης.....	24
2.4 Θερμογόνος Δύναμη.....	25
2.5 Αριθμός Οκτανίου και Βαθμός Αντικροτικής Ικανότητας.....	25
2.6 Πτητικότητα.....	29
2.7 Απόσταξη.....	30
2.8 Τάση Ατμών.....	32
2.9 Περιεχόμενο σε Υδρογονάνθρακες.....	34
2.10 Περιεχόμενο σε Θείο και Διάβρωση.....	35
2.11 Περιεχόμενο σε Μόλυβδο, Φώσφορο και Μαγγάνιο.....	36

2.12 Οξειδωτική Σταθερότητα.....	37
2.13 Μόλυνση της Βενζίνης.....	38
2.14 Αντικροτικά Πρόσθετα.....	38
2.15 Βενζινοκινητήρας.....	39
2.16 Λόγος Καυσίμου Μίγματος.....	42
2.17 Διαδικασία Καύσης στον Βενζινοκινητήρα.....	46
2.18 Συνθετική Βενζίνη.....	48
2.19 Νόθευση της Βενζίνης.....	49
3. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ DIESEL	
3.1 Γενικά.....	51
3.2 Θερμογόνος Δύναμη.....	52
3.3 Ειδικό Βάρος.....	53
3.4 Αριθμός Κετανίου.....	53
3.5 Σημείο Ανάφλεξης.....	56
3.6 Σημείο Εμφάνισης Κρυστάλλων Παραφίνης (Παραφινοποίηση).....	57
3.7 Σημείο Ροής και Σημείο Θόλωσης.....	57
3.8 Ιξώδες.....	58
3.9 Πτητικότητα.....	59
3.10 Περιεκτικότητα σε Θείο.....	59
3.11 Περιεκτικότητα σε Νερό.....	60
3.12 Τέφρα.....	61
3.13 Πρόσθετα.....	61
3.14 Πετρελαιοκινητήρας.....	63
3.15 Λόγος Καυσίμου Μίγματος.....	67
3.16 Διαδικασία Καύσης στον Πετρελαιοκινητήρα.....	67
3.17 Νόθευση του Πετρελαίου Κίνησης.....	72
4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ	
4.1 Γενικά.....	73
4.2 Δείκτες Αντικροτικής Ικανότητας.....	73
4.3 Μέτρηση Αριθμού Οκτανίου.....	80

5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΚΕΤΑΝΙΟΥ	
5.1 Γενικά.....	82
5.2 Αναλυτής Ποιότητας Ανάφλεξης Καυσίμου.....	85
5.3 Μετρητής Ανάφλεξης Καυσίμου.....	86
5.4 Δείκτης Κετανίου	89
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	92
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση ενέργειας είναι απαραίτητη σε κάθε παραγωγική δραστηριότητα. Μάλιστα ο βαθμός κατανάλωσης της ενέργειας είναι άμεσα συνδεδεμένος με την οικονομική ανάπτυξη και το βιοτικό επίπεδο κάθε χώρας.

Καύσιμα λέγονται οι ουσίες που αντιδρούν με το οξυγόνο παράγοντας θερμότητα. Στην επιστημονική ορολογία καύσιμα είναι οι ουσίες που καίγονται με εξώθερμη αντίδραση. Τα καύσιμα χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα τεχνικών εφαρμογών για την παραγωγή ενέργειας και πιο συγκεκριμένα θερμικής ενέργειας (θερμότητας).

Το κριτήριο επομένως για να χαρακτηριστεί μια ουσία καύσιμο, τουλάχιστον από τεχνική άποψη, είναι η παραγόμενη θερμότητα από την καύση της να είναι τεχνικά και οικονομικά εκμεταλλεύσιμη. Δηλαδή να μπορεί να μετατραπεί σε μηχανικό έργο στις θερμικές μηχανές με οικονομικά συμφέροντα τρόπο.

Η εφεύρεση του βενζινοκινητήρα και του πετρελαιοκινητήρα στα τέλη του 19^{ου} αιώνα αποτέλεσε ορόσημο στην τεχνολογική εξέλιξη. Οι εφευρέσεις αυτές αποτελούν καθοριστικό στοιχείο του τεχνικού μας πολιτισμού και επηρεάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό τη ζωή μας.

Η αποδοτική και ασφαλής συμπεριφορά των επιμέρους συσκευών καύσης είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ποιότητα, καταλληλότητα και λειτουργική συμπεριφορά των χρησιμοποιούμενων καυσίμων. Η διαθεσιμότητα των καυσίμων θέτει μια επιπλέον κρίσιμη πρόκληση. Η πιθανολογούμενη μείωση των παγκόσμιων πετρελαϊκών αποθεμάτων στρέφει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στην αναζήτηση άλλων ενεργειακών πόρων.

Η παρασκευή καυσίμων φιλικών προς τον κινητήρα αλλά και το περιβάλλον αποτελεί έναν ιδιαίτερα σημαντικό στόχο. Γι αυτό το λόγο έχουν καθοριστεί κλίμακες μέτρησης της ποιότητας των καυσίμων όπως ο αριθμός οκτανίων και ο αριθμός κετανίου. Οι ιδιότητες των καυσίμων μελετώνται σχολαστικά και αναζητούνται τρόποι για τη βελτίωση τους έτσι ώστε η καύση να έχει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Συνεπώς η ανάπτυξη στην τεχνολογία της καύσης είναι αλληλένδετη με την ανάπτυξη της τεχνολογίας των καυσίμων.

1. ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ανακάλυψη της ύπαρξης του αργού πετρελαίου από τον συνταγματάρχη Edwin Drake στην Titusville της Pennsylvania το 1859, έδωσε μία νέα σημαντική πηγή ενέργειας στην ανθρωπότητα και οπωσδήποτε αποτέλεσε έναν πολύ σημαντικό σταθμό στην τεχνολογική εξέλιξη.

Το πετρέλαιο αποτελεί την κυριότερη πηγή ενέργειας στο σύγχρονο κόσμο, αλλά και την πρώτη ύλη για την παραγωγή πάρα πολλών χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων που είναι γνωστά ως πετροχημικά. Γι αυτό το λόγο πολύ συχνά αναφέρεται και ως «μαύρος χρυσός». Το αργό πετρέλαιο (crude oil) είναι ουσιαστικά ένα πολύπλοκο μίγμα αερίων, υγρών και στερεών υδρογονανθράκων. Περιέχει πάνω από 700 υδρογονάνθρακες που έχουν από ένα έως σαράντα άτομα άνθρακα. Επίσης περιέχει και μικρές ποσότητες οξυγόνου, θείου και αζώτου. Η ετυμολογία της λέξης προέρχεται από την πέτρα και το έλαιο, λάδι δηλαδή που βρίσκεται μέσα σε πέτρες.

Το αργό πετρέλαιο βρίσκεται σε πετρελαιοφόρα κοιτάσματα σε διάφορα μέρη της γης. Κυρίως στην περιοχή της Μέσης Ανατολής αλλά και στη Ρωσία, τις Η.Π.Α. και αλλού. Η αναλογία των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων, η οποία καθορίζει και τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του πετρελαίου εξαρτάται από την πηγή προέλευσής του. Τα τελευταία χρόνια, λόγω των προβλημάτων που σχετίζονται με τη ρύπανση του περιβάλλοντος, καταβάλλεται σημαντική προσπάθεια αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων με εναλλακτικές πηγές ενέργειας (όπως βιομάζα, υδρογόνο, κ.ά.). Παρόλα αυτά το πετρέλαιο εξακολουθεί να παραμένει η κυριότερη πηγή ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο.

1.2 ΤΡΟΠΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

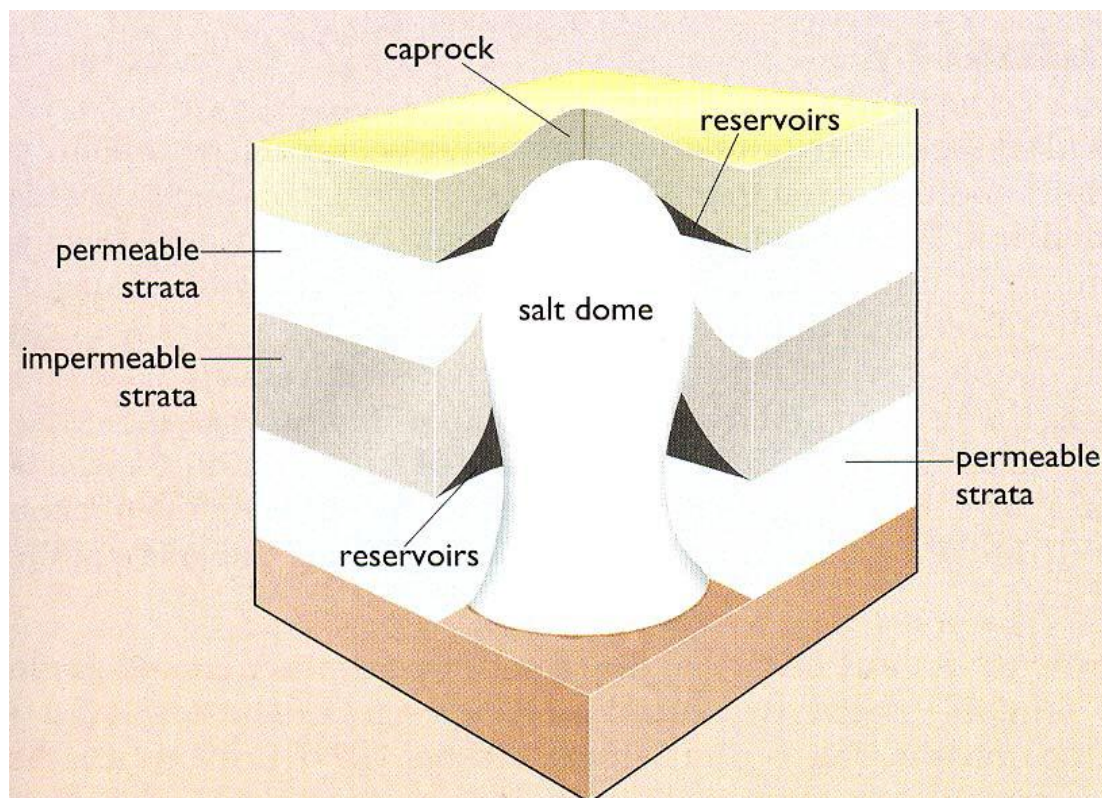
Το αργό πετρέλαιο βρίσκεται μέσα στη γη εμποτισμένο σε πορώδη ίζηματογενή πετρώματα στα ανώτερα στρώματα κάποιων περιοχών του φλοιού της γης. Κατά την επικρατέστερη θεωρία, πιστεύεται ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε πριν από 100 με 300 εκατομμύρια χρόνια, από την αναερόβια βακτηριακή αποσύνθεση θαλάσσιων φυτικών μικροοργανισμών (φυτοπλαγκτόν) και μονοκύτταρων ζωικών μικροοργανισμών (ζωοπλαγκτόν). Το πλαγκτόν συσσωρεύτηκε, εξαιτίας διαφόρων τοπικών συνθηκών, και εγκλωβίστηκε με τα χρόνια σε πρωτογενείς λίμνες και ωκεανούς, σχηματίζοντας μια αναερόβια μαύρη λάσπη. Εκεί, η αναερόβια δράση διαφόρων μικροοργανισμών είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους των θαλάσσιων οργανικών αποθέσεων. Με τον τρόπο αυτό μεγάλωνε συνεχώς η θερμοκρασία και η πίεση και τελικά το πλαγκτόν μετατράπηκε σε μίγμα υδρογονανθράκων που αποτελούν το πετρέλαιο.

Ένα 10% του πετρελαίου δημιουργήθηκε κατά την Παλαιοζωική εποχή (περισσότερα από 240 εκατομμύρια χρόνια πριν), το μεγαλύτερο μέρος των αποθεμάτων πετρελαίου (70%) κατά τη Μεσοζωική εποχή (από 240 έως 65 εκατομμύρια χρόνια πριν) και το 20% κατά την Καινοζωική εποχή (δηλαδή πριν από λιγότερα από 65 εκατομμύρια χρόνια πριν).

Η θεωρία αυτή για την προέλευση του πετρελαίου επιβεβαιώθηκε τα τελευταία χρόνια με τεχνικές αέριας χρωματογραφίας. Με τη μέθοδο αυτή ταυτοποιήθηκαν διάφοροι υδρογονάνθρακες που διατηρούν βασικά χαρακτηριστικά των αρχαίων ζωντανών οργανισμών από τους οποίους προέρχονται (φύκια, θαλάσσια φυτά, κ.ά.). Οι υδρογονάνθρακες αυτοί ονομάζονται βιολογικοί μάρτυρες, γιατί μαρτυρούν τη βιογένεση του αργού πετρελαίου. Σε ορισμένα κοιτάσματα πετρελαίου οι βιολογικοί μάρτυρες αποτελούν έως και το 35-40% του κοιτάσματος γεγονός που αποδεικνύει την παραπάνω θεωρία για την προέλευση του πετρελαίου.

Επειδή το πετρέλαιο είναι ρευστό, μπορεί να κινείται μέσα στο υπέδαφος κατά το σχηματισμό του και μετά. Απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό μεγάλων αποθεμάτων πετρελαίου των οποίων η ανάκτηση να είναι οικονομικά συμφέρουσα είναι η παρουσία

συγκεκριμένων γεωλογικών σχηματισμών. Οι γεωλογικοί αυτοί σχηματισμοί δρουν ως «παγίδες» πετρελαίου και είναι σχηματισμοί μη πορώδους πετρώματος που συγκρατεί στη θέση του το πετρέλαιο του ταμιευτήρα.



Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση παγίδευσης πετρελαίου σε γεωλογικό σχηματισμό που ονομάζεται θόλος άλατος [1].

1.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Όπως ήδη αναφέρθηκε το πετρέλαιο είναι ένα πολύπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων. Περιέχονται επίσης μικρές ποσότητες οργανικών ενώσεων που περιέχουν θείο, οξυγόνο και άζωτο και επίσης μπορεί να περιέχονται ίχνη μετάλλων όπως V, Ni, Fe και Cu. Η σύστασή του πετρελαίου εξαρτάται, όχι μόνο από τον τόπο αλλά και την ηλικία του,

από το βάθος της εξόρυξης και άλλους παράγοντες. Συνήθως, τα συστατικά του πετρελαίου κυμαίνονται στα παρακάτω όρια.

Πίνακας 1.1 Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του πετρελαίου [2]

Συστατικό	Όρια (%)
Άνθρακας	83-87
Υδρογόνο	10-14
Άζωτο	0.1-2
Οξυγόνο	0.05-1.5
Θείο	0.05-6
Μέταλλα	<1000 ppm

Λόγω της μεγάλης σπουδαιότητας του πετρελαίου και των προϊόντων του, από πολύ νωρίς έγινε φανερή η ανάγκη για την ταξινόμηση των πετρελαίων σε κατηγορίες με τον πιο πρόσφορο τρόπο. Η επιστημονική έρευνα σχετικά με τη σύσταση του πετρελαίου έδειξε ότι στο πετρέλαιο υπάρχουν τρεις κατηγορίες υδρογονανθράκων, οι οποίες ανάλογα με την περιεκτικότητά τους καθορίζουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του πετρελαίου και των προϊόντων του.

Αυτές είναι:

- οι παραφίνες
- τα ναφθένια
- οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Με κριτήριο, λοιπόν, την περιεκτικότητα των πετρελαίων στις τρεις αυτές κατηγορίες υδρογονανθράκων δημιουργήθηκε η ακόλουθη ταξινόμηση που είναι σήμερα γενικά αποδεκτή:

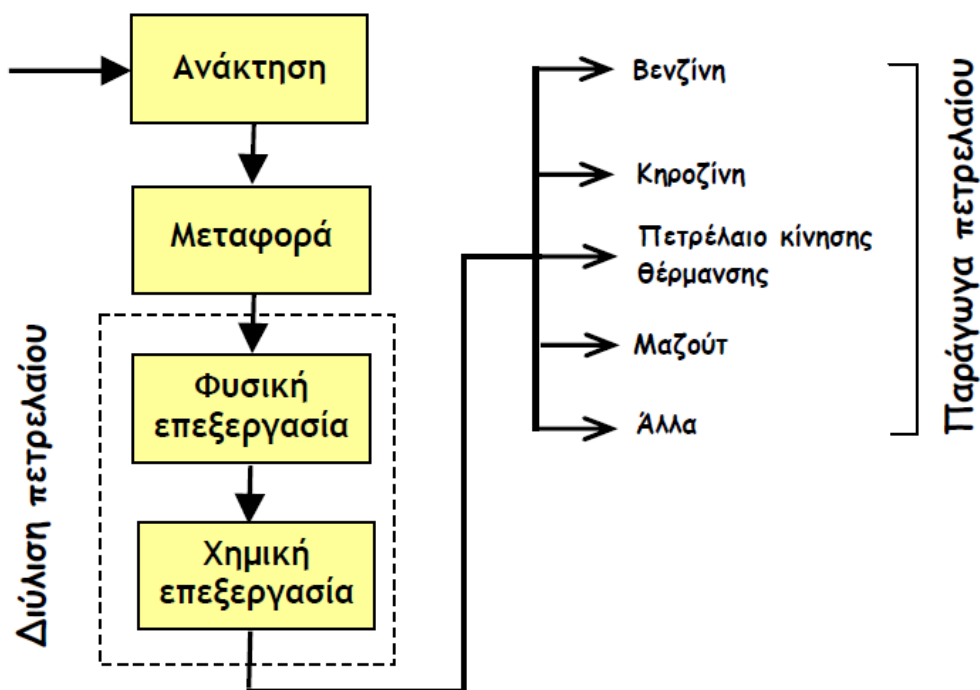
1. Παραφινικά πετρέλαια. Περιέχουν παραφινικούς υδρογονάνθρακες τουλάχιστον 50% της μάζας των ελαφρών κλασμάτων.
2. Παραφίνο-ναφθενικά πετρέλαια. Περιέχουν κατά κύριο λόγο παραφινικούς και ναφθενικούς υδρογονάνθρακες και σε μικρότερο ποσοστό αρωματικούς.

3. Ναφθενικά πετρέλαια. Οι ναφθενικοί υδρογονάνθρακες υπερτερούν σε όλα τα κλάσματα και μάλιστα ξεπερνούν σε ποσοστό το 60% της μάζας του πετρελαίου.
4. Παραφίνο-ναφθενο-αρωματικά πετρέλαια. Περιέχουν σχεδόν ίσες ποσότητες από τις τρεις κατηγορίες ενώσεων και είναι τα πιο διαδομένα σήμερα στη φύση.
5. Ναφθένο-αρωματικά πετρέλαια. Περιέχουν κατά κύριο λόγο ναφθενικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες και σε μικρότερο ποσοστό παραφινικούς.
6. Αρωματικά πετρέλαια. Πετρέλαια πλούσια σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (κυρίως παράγωγα του βενζολίου).

1.4 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Η αξιοποίηση του αργού πετρελαίου είναι μία πολύ σύνθετη διαδικασία. Τα βασικά στάδιά της παρουσιάζονται στο σχήμα 1.2.

Ειδικότερα, ή όλη προετοιμασία-επεξεργασία του πετρελαίου πριν φθάσει στον καταναλωτή είναι μία εξαιρετικά πολύπλοκη διαδικασία και εμπεριέχει πολλά στάδια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι παρά την παραπλήσια στοιχειακή ανάλυση, τα διάφορα είδη αργού πετρελαίου έχουν πολύ διαφορετική χημική δομή. Επίσης, τα προϊόντα του διυλιστηρίου μπορεί να είναι πολλά και διαφορετικά. Τα περισσότερα χρησιμοποιούνται ως καύσιμα, αλλά ένα αρκετά σημαντικό ποσοστό προωθείται στην πετροχημική βιομηχανία για την παραγωγή πλαστικών, φαρμακευτικών ουσιών, υφασμάτων κ.τ.λ.



Σχήμα 1.2 Τα στάδια αξιοποίησης του αργού πετρελαίου [1].

1.5 ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Η πιο αξιόπιστη εξωτερική εκδήλωση πετρελαϊκού κοιτάσματος είναι η ανάβλυση από το έδαφος πετρελαίου, πίσσας ή αερίων. Συνήθως, το πετρέλαιο στις τοποθεσίες όπου υπάρχει, ρέει προς τα επάνω εξαιτίας της επίδρασης της πίεσης του φυσικού αερίου και του νερού. Σήμερα, για να μπορέσουν να εκτιμήσουν οι γεωλόγοι τα πιθανά σημεία όπου υπάρχει πετρέλαιο στο υπέδαφος χρησιμοποιούν τη σύγχρονη τεχνολογία (μαγνητόμετρα και βαρύμετρα). Μία μέθοδος επίσης, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως είναι η χρήση σειсмоγράφων στέλνοντας ηχητικά σήματα υπογείως.

Για τον εντοπισμό περιοχών με πιθανά κοιτάσματα πετρελαίου, αρχικά, μελετώνται όλα τα υπάρχοντα γεωλογικά στοιχεία για την περιοχή και στη συνέχεια, εφόσον οι ενδείξεις είναι θετικές, πραγματοποιούνται συστηματικές γεωφυσικές έρευνες. Η πιο διαδεδομένη γεωφυσική μέθοδος έρευνας είναι η σεισμική που βασίζεται

στην ανάκλαση τεχνητών κρουστικών κυμάτων στα πετρώματα. Η μέθοδος αυτή δίνει μια αρκετά λεπτομερή εικόνα του υπεδάφους. Το πετρέλαιο τελικά εντοπίζεται μόνο με γεώτρηση, με διάτρηση δηλαδή του εδάφους είτε στην ξηρά είτε υποθαλάσσια.

Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές εντοπισμού πετρελαίου είναι οι παρακάτω:

1) Σεισμική μέθοδος

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ταχύτητα διάδοσης των δονήσεων ενός τεχνητού σεισμού, ο οποίος προκαλείται, συνήθως, με χρήση κατάλληλων εκρηκτικών. Πραγματοποιείται με δύο τρόπους, μέσω της διάθλασης ή μέσω της ανάκλασης των σεισμικών κυμάτων και φυσικά γίνεται χρήση των κατάλληλων σεισμικών οργάνων. Τα σεισμικά κύματα περιλαμβάνουν εγκάρσια και διαμήκη κύματα. Τα εγκάρσια κύματα δεν διαδίδονται στα υγρά. Έτσι η απουσία εγκάρσιων κυμάτων στο ανιχνευόμενο σήμα δείχνει την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων υγρού στο υπέδαφος. Η μέθοδος αυτή έχει το μειονέκτημα ότι αντί πετρελαϊκού κοιτάσματος μπορεί να εντοπίσει μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων.

2) Ηλεκτρική μέθοδος

Αυτή η μέθοδος βασίζεται κυρίως στο γεγονός ότι ο φλοιός της γης έχει ορισμένες ηλεκτρικές σταθερές, μία εκ των οποίων είναι και η αντίσταση διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι, με δεδομένο ότι το πετρέλαιο δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, η ένδειξη μεγαλύτερης ηλεκτρικής αντίστασης μπορεί να θεωρηθεί ένδειξη ύπαρξης πετρελαϊκού κοιτάσματος.

3) Ηλεκτρομαγνητική μέθοδος

Αυτή βασίζεται σε ευαίσθητα όργανα, που ονομάζονται μαγνητόμετρα, που μπορούν να μετρήσουν με σχετικά μεγάλη ακρίβεια την ένταση του μαγνητικού πεδίου της γης σε κάθε τόπο.

4) Σταθμική ή βαρυτομετρική μέθοδος

Βασίζεται στην μέτρηση της έντασης του πεδίου βαρύτητας στα διάφορα σημεία της επιφάνειας της Γης.

5) Ραδιενεργή μέθοδος

Η μέθοδος αυτή κρίνεται πολύ αξιόπιστη και εφαρμόζεται με επιτυχία σε τοποθεσίες με ήπιο ανάγλυφο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι στην πράξη, σπάνια χρησιμοποιείται μία μόνο μέθοδος. Συνήθως χρησιμοποιείται, ανάλογα με τον τόπο που μελετάται, συνδυασμός κάποιων από τις παραπάνω μεθόδους.

1.6 ΕΞΟΡΥΞΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Εφόσον εντοπιστεί πετρέλαιο σε οικονομικά σημαντικές ποσότητες, ακολουθεί η φάση των γεωτρήσεων και η κατασκευή εγκαταστάσεων άντλησης.

Για την εξόρυξη του πετρελαίου απαιτείται πρώτα η διάνοιξη φρέατος με τη χρήση ειδικών γεωτρητικών συσκευών. Η γεώτρηση προχωρά με ταχύτητα 10-20 m/h ενώ το βάθος, συνήθως, φτάνει τα 2 km. Όταν η γεώτρηση φθάσει σε ένα ορισμένο βάθος, εισάγεται μέσα στην οπή ένας ειδικός σωλήνας, ο οποίος συγκολλείται σε ορισμένα σημεία με τα τοιχώματα του φρέατος. Μέσα στο σωλήνα αυτόν εισάγεται δεύτερος σωλήνας μικρότερης διαμέτρου. Μεταξύ των δύο σωλήνων υπάρχει κενό, μέσω του οποίου μπορεί να αποσταλεί το κοίτασμα του πετρελαίου αέριο ή νερό για να διευκολυνθεί η ροή του προς την επιφάνεια. αποσταλεί το κοίτασμα του πετρελαίου αέριο ή νερό για να διευκολυνθεί η ροή του προς την επιφάνεια.

Η ποσοτική ανάκτηση του πετρελαίου ενός κοιτάσματος επιτυγχάνεται με την παρακάτω ακολουθία διεργασιών:

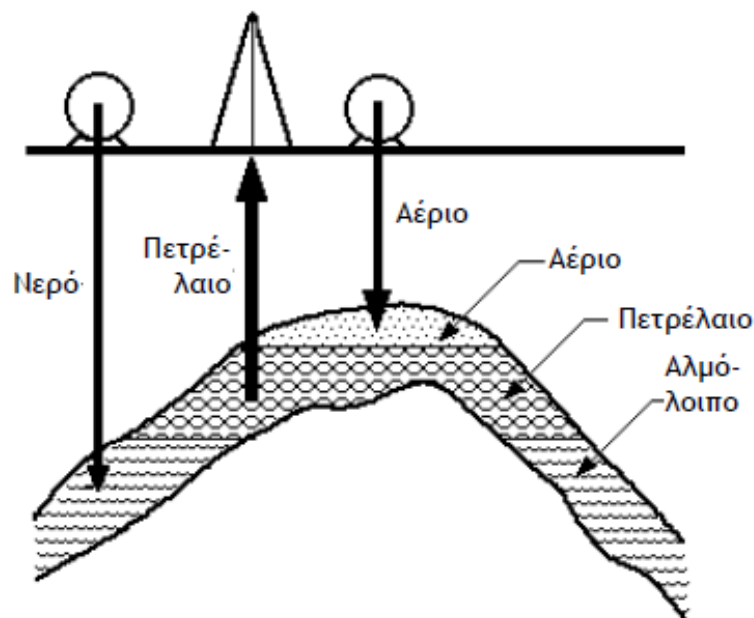
➤ Πρωτογενής ανάκτηση (primary recovery)

Βασίζεται στη φυσική ροή του πετρελαίου προς την επιφάνεια λόγω της πίεσης των αερίων ή του νερού που υπάρχει στο κάτω μέρος του κοιτάσματος. Με αυτόν τον τρόπο ανακτάται το 25% περίπου της συνολικής ποσότητας του κοιτάσματος.

➤ Δευτερογενής ανάκτηση (secondary recovery)

Βασίζεται στην πλημμύριση του κοιτάσματος με νερό ή στην εισαγωγή αερίου. Για την παραλαβή και της υπόλοιπης ποσότητας ενός κοιτάσματος τροφοδοτούνται αέρια υπό πίεση ή θερμό νερό ή ατμός. Λόγω της πίεσης έχουμε τεχνητή ροή του πετρελαίου προς την

επιφάνεια. Με χρήση ζεστού νερού η δευτερογενής ανάκτηση ανέρχεται στο 30% και με χρήση ατμού στο 40% κατά μέσο όρο.

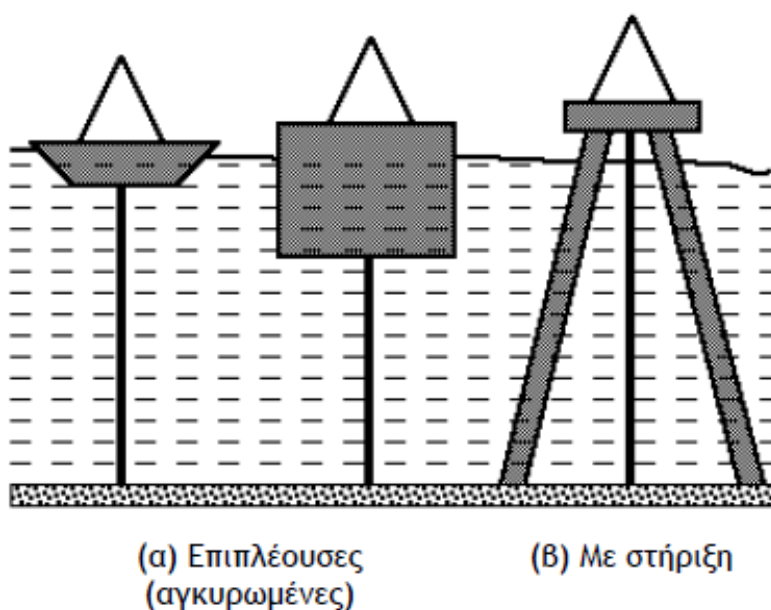


Σχήμα 1.3 Δευτερογενής ανάκτηση πετρελαίου με την εισαγωγή νερού και αερίων [1].

- Τριτογενής ανάκτηση ή προχωρημένη ανάκτηση (tertiary or enhanced recovery)

Όταν το ιξώδες του πετρελαίου είναι μεγάλο, τροφοδοτούνται μαζί με τα αέρια και ελαφρά κλάσματα του πετρελαίου. Για να διευκολυνθεί η έκπλυση των πετρωμάτων και η απομάκρυνση του πετρελαίου από τους πόρους, προστίθενται και τασενεργές ουσίες. Επειδή όμως, το νερό είναι λεπτόρρευστο και πολλές φορές βρίσκει εύκολη διέξοδο προς άλλες κατευθύνσεις, προστίθενται στο νερό πολυμερή, με σκοπό την αύξηση του ιξώδους του. Με την τριτογενή ανάκτηση, που είναι μία ιδιαίτερα δαπανηρή μέθοδος, ανακτάται μέχρι και το 60% του κοιτάσματος.

Είναι γνωστό ότι ο ταμιευτήρας πετρελαίου πολύ συχνά βρίσκεται στη θάλασσα, οπότε για να προχωρήσει η διαδικασία ανόρυξης της γεώτρησης πρέπει να κατασκευαστεί κάποιο είδος σταθερής πλατφόρμας. Οι πλατφόρμες χωρίζονται σε επιπλέουσες με αγκύρωση και σε σταθερές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Η ανόρυξη γεωτρήσεων στη θάλασσα είναι συχνά επικίνδυνη και κοστίζει μέχρι και 10 φορές περισσότερο σε σχέση με την ανόρυξη στην ξηρά.



Σχήμα 1.4 Τύποι πλατφόρμας άντλησης πετρελαίου [1].

1.7 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Το αργό πετρέλαιο μετά την εξόρυξη μεταφέρεται στο διυλιστήριο, το οποίο σχεδόν πάντα βρίσκεται στον τόπο κατανάλωσης των προϊόντων της διύλισης. Η μεταφορά του πετρελαίου στο διυλιστήριο γίνεται συνήθως με αγωγούς και δεξαμενόπλοια, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις και με τρένα και βυτιοφόρα. Μόνο στις Η.Π.Α. υπάρχει ένα δίκτυο αγωγών μεταφοράς αργού πετρελαίου μήκους μεγαλύτερου από

320.000 km. Για την ασφαλή μεταφορά του είναι απαραίτητη η απομάκρυνση ορισμένων αερίων συστατικών του, όπως είναι το μεθάνιο, το αιθάνιο, το προπάνιο και το υδρόθειο.

Βασική πρόσμιξη που περιέχεται στο πετρέλαιο που εισάγεται στο διυλιστήριο είναι η παρουσία νερού, σε μορφή γαλακτώματος νερού σε λάδι, το οποίο επιπλέον περιέχει διαλυμένα και διάφορα άλατα μετάλλων (Mg, Fe, Na), όπως NaCl, MgCl₂, κ.ά.

Τα προβλήματα που προκαλούνται λόγω της ύπαρξης νερού στο πετρέλαιο είναι:

- επικαθήσεις στους σωλήνες των θερμοαντήρων και των εναλλακτών θερμότητας που είναι δυνατόν να προκαλέσουν έμφραξη των σωλήνων
- απελευθέρωση HCl το οποίο παράγεται από την υδρόλυση των χλωριούχων αλάτων όπως χλωριούχο νάτριο (NaCl), και χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl₂) με αποτέλεσμα την πρόκληση σοβαρών προβλημάτων διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών
- αύξηση του κόστους διύλισης του πετρελαίου.

Η περιεκτικότητα σε νερό δεν πρέπει να είναι πάνω από 0.2% και σε άλατα δεν πρέπει να είναι πάνω από 2 mg/L. Η απομάκρυνση του νερού από το πετρέλαιο συνήθως γίνεται σε κατάλληλες εγκαταστάσεις κοντά στο σημείο εξόρυξής του, με τους παρακάτω τρόπους:

- Θέρμανση στους 70°C που έχει σαν αποτέλεσμα την καταστροφή του γαλακτώματος νερού/λαδιού με συσσωμάτωση των σταγονιδίων και καθίζηση του νερού.
- Καταστροφή του γαλακτώματος με χημική μέθοδο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται μη-ιονικές τασενεργές ουσίες, που έχουν σαν βάση το αιθυλενοξειδίο και το προπυλενοξειδίο. Η μέθοδος αυτή κερδίζει συνεχώς έδαφος τα τελευταία χρόνια.
- Η θερμοχημική μέθοδος είναι ένας συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων. Περιλαμβάνει την εισαγωγή του τασενεργού στο πετρέλαιο ενώ αυτό θερμαίνεται.
- Ηλεκτρική μέθοδος. Το γαλάκτωμα καταστρέφεται λόγω της επίδρασης ηλεκτρικού πεδίου. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το πετρέλαιο διαβιβάζεται μεταξύ ηλεκτροδίων υψηλής εναλλασσόμενης τάσης (της τάξης των 15000 Volt).

1.8 ΔΙΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Με τον όρο «διύλιση του πετρελαίου» χαρακτηρίζεται το σύνολο των φυσικών και χημικών διεργασιών οι οποίες εφαρμόζονται με σκοπό τον διαχωρισμό του αργού πετρελαίου σε διάφορα κλάσματα διαφορετικού μοριακού βάρους ή μετατροπή τους σε άλλα προϊόντα ανάλογα με τις ανάγκες της αγοράς, καθώς επίσης και ο εξευγενισμός τους μέσω της απομάκρυνσης ανεπιθύμητων προσμίξεων. Τα διυλιστήρια χαρακτηρίζεται από τη δυναμικότητα παραγωγής τους αλλά και από την πολυπλοκότητα των διαφόρων μονάδων που τα αποτελούν.

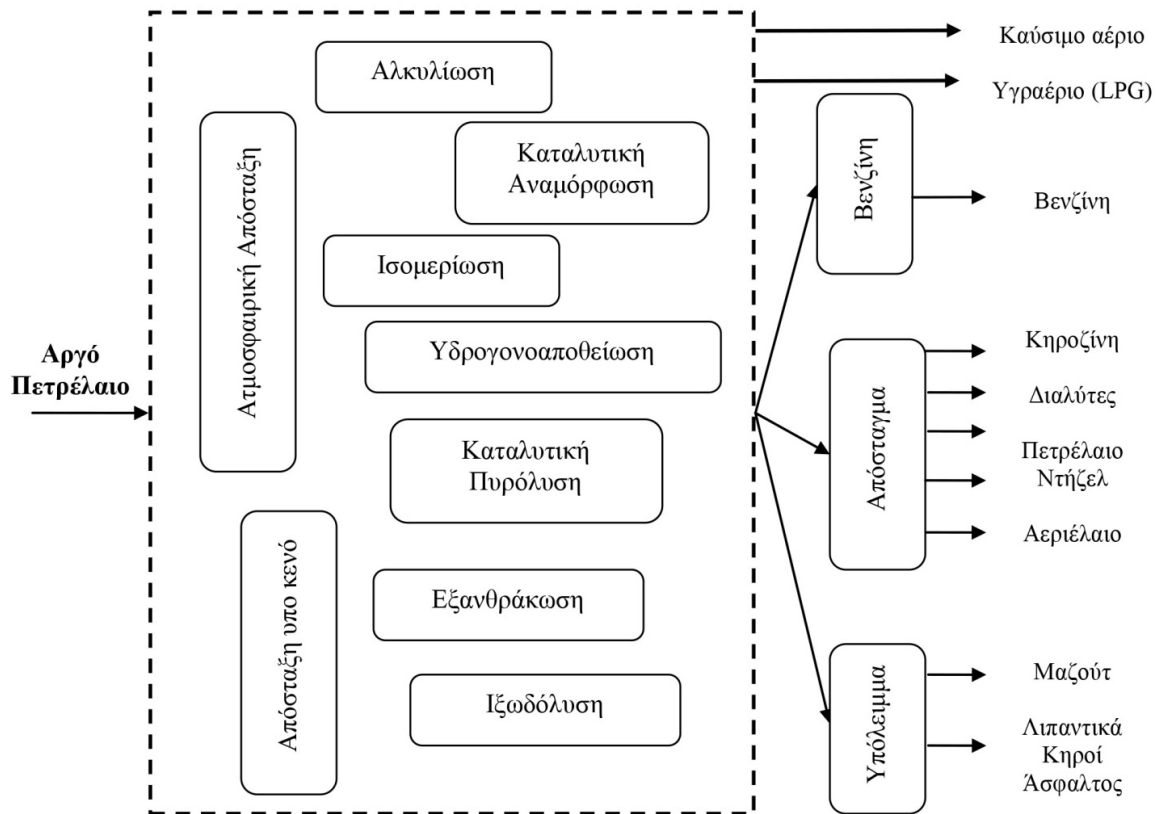
Δηλαδή μετά από την απομάκρυνση του νερού, του χλωριούχου νατρίου και του φυσικού αερίου, από το αργό πετρέλαιο σε ένα διυλιστήριο πραγματοποιούνται οι παρακάτω διεργασίες:

- Διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε κλάσματα με διαφορετικό μοριακό βάρος.
- Μετατροπή ενός κλάσματος σε άλλο.
- Εξευγενισμός των κλασμάτων.

Γενικά, σε ένα διυλιστήριο πετρελαίου συντελείται μια μεγάλη αλληλουχία διεργασιών η οποία στοχεύει στην παραγωγή μιας μεγάλης ποικιλίας προϊόντων, όπως φαίνεται παραστατικά και στο σχήμα 1.5 που ακολουθεί.

Τα κύρια προϊόντα ενός διυλιστηρίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5 είναι:

- Προϊόντα χαμηλού σημείου ζέσεως (fuel gases, LPG), όπως μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο καθώς και οι αντίστοιχες ολεφίνες (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες)
- Βενζίνη (gasoline) για κίνηση (το 90% χρησιμοποιείται σαν καύσιμο αυτοκινήτων)
- Καύσιμα μέσης απόσταξης (distillate), όπως τα καύσιμα αεροπορίας (jet fuels), η κηροζίνη, το πετρέλαιο κίνησης (diesel) και τα καύσιμα θέρμανσης
- Βαριά προϊόντα (υπόλειμμα της απόσταξης) όπως τα βαριά καύσιμα (μαζούτ), άσφαλτος, κηροί και λιπαντικά.



Σχήμα 1.5 Διάγραμμα Ροής Διυλιστηρίου Πετρελαίου [2].

Η αποστακτική στήλη είναι ένας κατακόρυφος χαλύβδινος σωλήνας ύψους 50 m, ο οποίος χωρίζεται με οριζόντιους μεταλλικούς διάτρητους δίσκους σε περίπου 50 πατώματα. Το αργό πετρέλαιο, στην αρχή, προθερμαίνεται με εκμετάλλευση της θερμότητας των προϊόντων μέχρι τη θερμοκρασία των 260°C περίπου και εν συνεχεία οδηγείται σε φούρνο για να θερμανθεί έως την επιθυμητή θερμοκρασία εισόδου στη στήλη, η οποία κυμαίνεται από 300 έως 500°C. Το πετρέλαιο εισάγεται στη στήλη με πίεση περίπου 3.5 atm. Η προθέρμανση του αργού πετρελαίου είναι απαραίτητη προκειμένου με την εισαγωγή του στη στήλη να χωριστεί σε δύο τμήματα: ένα υγρό κι ένα αέριο.



Εικόνα 1.1 .Στήλες κλασματικής απόσταξης [2]

Το σημείο στο οποίο γίνεται η εισαγωγή του πετρελαίου στην αποστακτική στήλη ονομάζεται ζώνη εξάτμισης (flash zone). Στο σημείο αυτό συμβαίνει μείωση της πίεσης έως την ατμοσφαιρική (1 atm). Στο τμήμα πάνω από τη ζώνη εξάτμισης πηγαίνουν οι ατμοί του πετρελαίου ενώ το υγρό πηγαίνει στο κάτω μέρος.

Πάνω από τη ζώνη εξάτμισης γίνεται ο διαχωρισμός των προϊόντων της απόσταξης του αργού πετρελαίου ενώ στο κάτω τμήμα,

που λέγεται και τμήμα απογύμνωσης, παραμένει το υπόλειμμα. Στο κάτω τμήμα της στήλης διοχετεύεται ατμός με σκοπό τη θέρμανση του μίγματος και τη μερική εξάτμισή του για να εξασφαλιστεί η συνεχής ροή της στήλης. Μέσα στη στήλη υπάρχει συνεχώς ροή υγρού από την κορυφή της στήλης προς τον πυθμένα και μια αντίστροφη ροή ατμών από το πυθμένα προς την κορυφή.



Εικόνα 1.2 Το διυλιστήριο της Exxon Mobil στη Σιγκαπούρη [8].

Οι σημαντικότερες από τις διεργασίες που συμβαίνουν σε ένα διυλιστήριο είναι οι παρακάτω:

Αφαλάτωση (desalting)

Κατά την αφαλάτωση το αργό πετρέλαιο υφίσταται κατεργασία με σκοπό την απομάκρυνση των διαλυμένων αλάτων (κυρίως του χλωρίου, NaCl και MgCl_2) τα οποία βρίσκονται είτε διαλυμένα μέσα στο πετρέλαιο είτε μέσα στο νερό του γαλακτώματος νερού και πετρελαίου.

Η αφαλάτωση πραγματοποιείται πριν από την είσοδο στην στήλη της ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Ατμοσφαιρική απόσταξη (atmospheric distillation)

Με την ατμοσφαιρική απόσταξη γίνεται ο φυσικός διαχωρισμός μιγμάτων με βάση τη διαφορά της πτητικότητας των συστατικών του μίγματος σε πίεση ελαφρά μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική. Είναι μία βασική διεργασία που πραγματοποιείται σε κάθε διυλιστήριο. Το υπόλειμμα που παραμένει από την ατμοσφαιρική απόσταξη οδηγείται στη στήλη απόσταξης κενού.

Απόσταξη κενού (vacuum distillation)

Πρόκειται για διεργασία απόσταξης σε πίεση μικρότερη από την ατμοσφαιρική. Λόγω της χαμηλής πίεσης ελαττώνονται τα σημεία ζέσεως των συστατικών του μίγματος. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους αποφεύγοντας φαινόμενα διάσπασης των βαρύτερων μορίων. Από την απόσταξη κενού λαμβάνονται ως προϊόντα, το αεριέλαιο κενού και το υπόλειμμα κενού. Το υπόλειμμα κενού μπορεί να οδηγηθεί στη μονάδα εξανθράκωσης όπου θα υποστεί θερμική πυρόλυση. Διαφορετικά μπορεί να διατεθεί ως άσφαλτος ή ως βαρύ καύσιμο.

Θερμική πυρόλυση (thermal cracking)

Με τη θερμική πυρόλυση επιτυγχάνεται η μετατροπή βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου σε ελαφρότερα. Έτσι αυξάνεται η απόδοση μετατροπής του αργού πετρελαίου σε ελαφρά προϊόντα. Πραγματοποιείται συνήθως σε πίεση 1-3 atm και θερμοκρασία 450-480°C, χωρίς να απαιτείται η παρουσία καταλυτών.

Καταλυτική αναμόρφωση (catalytic reforming)

Η καταλυτική αναμόρφωση έχει στόχο την μετατροπή της νάφθας σε ενδιάμεσα προϊόντα υψηλότερων οκτανίων. Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται ως συστατικά των βενζινών. Η καταλυτική αναμόρφωση πραγματοποιείται σε πίεση 20-40 atm και θερμοκρασία 500-530°C ενώ απαιτούνται ειδικοί καταλύτες

Ισομερίωση (isomerization)

Με την ισομερίωση επιτυγχάνεται η αναδιάταξη των ατόμων στη μοριακή δομή, χωρίς να συμβεί καμία αλλαγή στη χημική σύσταση. Συμβαίνει σε πίεση 13-26 atm και θερμοκρασίας 120-180°C με τη χρήση εκλεκτικών καταλυτών. Βασικός σκοπός της διεργασίας αυτής είναι η βελτίωση των φυσικών και λειτουργικών ιδιοτήτων των κλασμάτων του αργού πετρελαίου. Για παράδειγμα χρησιμοποιείται για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της νάφθας.

Κατεργασία με υδρογόνο (hydrotreating)

Με τον όρο κατεργασία με υδρογόνο ή αλλιώς υδρογονοκατεργασία εννοούμε την επεξεργασία κλασμάτων του πετρελαίου με υδρογόνο κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας των κλασμάτων αυτών σε θείο, άζωτο, μέταλλα, ολεφίνες και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η κατεργασία με υδρογόνο γίνεται παρουσία καταλυτών και περιλαμβάνει πολλές διεργασίες όπως:

- Υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization) η οποία έχει στόχο τη μετατροπή των οργανικών ενώσεων που περιέχουν θείο σε υδρογονάνθρακες και υδρόθειο, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μείωση της περιεκτικότητας κάποιων κλασμάτων του πετρελαίου όπως το πετρέλαιο ντίζελ και η κηροζίνη, σε θείο σύμφωνα με τις προδιαγραφές αυτών των προϊόντων.
- Υδρογονοδιάσπαση (hydrocracking) κατά την οποία συμβαίνει καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων σε παρουσία υδρογόνου και σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες.

Καταλυτική πυρόλυση (catalytic cracking)

Η καταλυτική πυρόλυση είναι η δεύτερη πιο σημαντική διεργασία σε ένα διωλιστήριο μετά την απόσταξη. Κατά τη διεργασία αυτή, μίγματα βαρέων κλασμάτων διασπώνται παρουσία κατάλληλων καταλυτών (συνήθως φυσικών ή συνθετικών αργιλοπυριτικών ενώσεων) σε ελαφρύτερα προϊόντα όπως ολεφίνες, βενζίνη, ντίζελ κ.ά. Πραγματοποιείται σε πίεση 1.5-2 atm και θερμοκρασία 480-530°C. Παράλληλα βέβαια παράγεται και κοκ που εναποτίθεται στους πόρους του καταλύτη. Τα προϊόντα που θα παραχθούν από τη διεργασία αυτή

εξαρτώνται από την ποιότητα της τροφοδοσίας, τις ιδιότητες του καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας.

Αλκυλίωση (alkylation)

Αλκυλίωση είναι η παραγωγή παραφινών με διακλαδισμένες ανθρακικές αλυσίδες και υψηλό αριθμό οκτανίων. Τα προϊόντα αυτά παράγονται από την αντίδραση ολεφίνων με 3 έως 5 άτομα άνθρακα (συνήθως βουτυλένιο) με ισοπαραφίνες που έχουν 4 ή 5 άτομα άνθρακα (συνήθως ισοβουτάνιο). Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αλκυλίωση είναι το H_2SO_4 και το HF. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 10-20°C.

Εξανθράκωση (coking)

Με την εξανθράκωση επιτυγχάνεται η μετατροπή και η αναβάθμιση του βαρέως υπολείμματος σε ελαφρύτερα προϊόντα και σε κοκ πετρελαίου.

Ανάκτηση θείου

Έτσι ονομάζεται η επεξεργασία του υδρόθειου το οποίο παράγεται σε διάφορες μονάδες του διυλιστηρίου με σκοπό την ανάκτηση μοριακού θείου, που βρίσκει χρήση ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία.

Ιξωδόλυση (visbreaking)

Έτσι ονομάζεται η επεξεργασία του ατμοσφαιρικού υπολείμματος και αποστάγματος κενού σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα τη διάσπασή του. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι υγραέρια, νάφθα και πετρέλαιο ντίζελ τα οποία παρουσιάζουν χαμηλότερο ιξώδες και σημείο ροής.

2. BENZINΗ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η βενζίνη (gasoline ή benzine) είναι ελαφρύ πτητικό και εύφλεκτο υγρό, άχρωμο ή ελαφρά χρωματισμένο, έχει χαρακτηριστική οσμή και αποστάζει μεταξύ 40° και 210° C. Κατά ASTM είναι μίγμα υδρογονανθράκων με όρια απόσταξης 38° και 204°C. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο (βενζίνη αυτοκινήτων, αεροσκαφών κ.τ.λ.), στη βιομηχανία για την κατεργασία των υφαντικών ινών, για τις απολιπάνσεις, για την παρασκευή κόλλας με βάση το καουτσούκ κ.ά. αλλά και ως διαλύτης.

Από την πλευρά της Χημείας είναι μίγμα τριών κυρίως κορεσμένων υδρογονανθράκων: του εξανίου (C_6H_{14}), του επτανίου (C_7H_{16}) και του οκτανίου (C_8H_{18}).

2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η πρώτη παραγωγή βενζίνης αναφέρεται ότι έγινε στη Βοστώνη το 1863 από τον Joshua Merrill, στην προσπάθεια του να παρασκευάσει κηροζίνη για λάμπες φωτισμού. Στα πρώτα χρόνια της εμφάνισης των βενζινοκινητήρων, το μόνο διαθέσιμο καύσιμο ήταν τα ελαφρά κλάσματα της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου. Τα κλάσματα αυτά είχαν σημεία ζέσης στην περιοχή μεταξύ 50 με 200 °C. Η σχέση συμπίεσης των κινητήρων ήταν πολύ χαμηλή, κι γι αυτό το λόγο

δεν υπήρχε πρόβλημα αν και τα καύσιμα αυτά είχαν χαμηλή αντικροτική ικανότητα.

Στη διάρκεια του Α' παγκοσμίου πολέμου αυξήθηκαν οι ανάγκες για καλύτερης ποιότητας βενζίνη λόγω της χρήσης της στους κινητήρες των αεροπλάνων. Ο μόνος τρόπος που υπήρχε εκείνη την εποχή για την παρασκευή βενζίνης υψηλής αντικροτικής ικανότητας ήταν η απόσταξη αργών πετρελαίων από το Βόρνεο και τις ολλανδικές Δυτικές Ινδίες. Αυτό γιατί το αργό πετρέλαιο αυτών των περιοχών είχε υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις.

Μετά το τέλος του πολέμου έγινε φανερό ότι πρέπει να βελτιωθεί η σύσταση της βενζίνης για να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν υψηλότερες σχέσεις συμπίεσης και συνεπώς να αυξηθεί ο βαθμός απόδοσης των βενζινοκινητήρων. Η επιστημονική έρευνα που έγινε τα επόμενα χρόνια έδειξε την υψηλή αντίσταση που παρουσιάζουν οι αρωματικές παραφίνες στην αυτανάφλεξη σε αντίθεση με τις κανονικές παραφίνες που παρουσιάζουν ιδιαίτερα χαμηλή αντίσταση. Το καλύτερο καύσιμο εκείνης της εποχής ήταν το προϊόν της απόσταξης της λιθανθρακόπισσας το οποίο είναι ένα μίγμα βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίων. Σχεδόν συγχρόνως διαπιστώθηκε η καλή αντικροτική ικανότητα των αλκοολών και επίσης ξεκίνησαν οι έρευνες για την καθιέρωση ενός κινητήρα που θα μπορούσε να μετρήσει την αντικροτική ικανότητα των καυσίμων.

Το 1921 ήταν η χρονιά που άρχισε η χρήση αλκυλοενώσεων του μολύβδου σαν πρόσθετα για την αύξηση της αντικροτικής ικανότητας των βενζινών ενώ η χρήση τους γενικεύτηκε από το καλοκαίρι του 1926. Την ίδια εποχή διαπιστώθηκε η πολύ καλή αντικροτική ικανότητα των διακλαδισμένων παραφινών σε σχέση με τις κανονικές παραφίνες. Το 1929 καθιερώθηκε η χρήση του κινητήρα CFR για τη μέτρηση του αριθμού οκτανίου των βενζινών, με τη χρήση του κανονικού επτανίου και του ισοοκτανίου ως καύσιμα αναφοράς. Η μέθοδος αυτή παραμένει ακόμη και σήμερα η διεθνώς αναγνωρισμένη μέθοδος μέτρησης της αντικροτικής ικανότητας των βενζινών.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1920 ξεκίνησε η χρήση διεργασιών πυρόλυσης με σκοπό την αναβάθμιση των υπολειμμάτων της απόσταξης. Η εκμετάλλευση των διεργασιών αυτών απέφεραν καύσιμα με ικανοποιητικό αριθμό οκτανίου, αλλά αυξημένη περιεκτικότητα σε ολεφίνες που είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό κομμιωδών ενώσεων

στο καύσιμο καθώς και καύσιμα με ιδιαίτερα δυσάρεστη οσμή. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος άρχισε η χρήση κατάλληλων προσθέτων. Η χρήση των διεργασιών πυρόλυσης κατέστη αναγκαία για να καλύψει την αυξημένη ζήτηση βενζίνης. Στα τέλη της δεκαετίας του 1930, ο μέσος αριθμός οκτανίου των βενζινών σε χρήση ήταν 70 και η σχέση συμπίεσης που χρησιμοποιούσαν οι κινητήρες περίπου 5.5:1. Η καταλυτική πυρόλυση εμφανίστηκε το 1936. Η αναβάθμιση των παραφινών μέσω της αναμόρφωσης τους είναι μια διαδικασία που εμφανίστηκε το 1940. Το 1938 άρχισε να χρησιμοποιείται η διαδικασία της αλκυλίωσης και το 1943 η διαδικασία της ισομερίωσης για την αναδιάταξη των μορίων.

Στον Β' Παγκόσμιο πόλεμο έγινε ιδιαίτερα έντονη η ανάγκη παρασκευής βενζίνης με όσο το δυνατόν μεγαλύτερο αριθμό οκτανίου, βασικά για τις ανάγκες των αεροσκαφών. Έγινε δυνατή η παρασκευή βενζινών με υψηλούς αριθμούς οκτανίου αλλά με αυξημένη χρήση ενώσεων του μολύβδου καθώς και με την ανάπτυξη διεργασιών καταλυτικής πυρόλυσης, αναμόρφωσης και καταλυτικής αποθείωσης.

Μετά το τέλος του πολέμου, λόγω της τεχνολογικής εξέλιξης κατέστη δυνατή η παραγωγή βενζίνης ακόμη υψηλότερου αριθμού οκτανίου. Από το 1950 έως το 1955 παρατηρήθηκε γρήγορη αύξηση του αριθμού οκτανίου των βενζινών, φτάνοντας στο 95 περίπου. Έτσι έγινε δυνατή η ανάπτυξη κινητήρων υψηλής σχέσης συμπίεσης και αυξημένου βαθμού απόδοσης.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960 άρχισαν να ξεκαθαρίζουν οι προδιαγραφές που θα ίσχυαν στις διάφορες χώρες για τη βενζίνη. Η εθνικοποίηση των πετρελαιοπηγών από τις αραβικές χώρες το 1973 και η διακοπή πώλησης πετρελαίου από το Ιράν το 1979 αύξησε απότομα τις τιμές του αργού πετρελαίου με αποτέλεσμα φυσικά την αύξηση των τιμών όλων των προϊόντων του. Αποτέλεσμα ήταν η έντονη και συνεχής προσπάθεια για όσο το δυνατόν μεγαλύτερη οικονομία καυσίμου, καθώς επίσης και η στροφή στην έρευνα σχετικά με τη χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Η έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση σε πολλές περιοχές, που υπήρχε αυξημένη χρήση αυτοκινήτων, οδήγησε στην επιβολή ορίων εκπομπών από τους κινητήρες των αυτοκινήτων. Εξαιτίας αυτών των περιορισμών έγιναν διάφορες τροποποιήσεις και βελτιώσεις στους κινητήρες και επίσης άρχισε η χρήση καταλυτικών μετατροπέων. Τα μέτρα αυτά

οδήγησαν στη μείωση των εκπομπών αλλά και στην απομάκρυνση των ενώσεων του μολύβδου λόγω δηλητηρίασης των μετατροπέων. Η επίτευξη του επιθυμητού αριθμού οκτανίου έγινε με χρήση οξυγονούχων προσθέτων (αλκοόλες και αιθέρες).

2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ BENZΙΝΗΣ

Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο στη σημερινή εποχή οι βενζίνες παράγονται από ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Τα συστατικά που αναμιγνύονται για την παρασκευή των βενζινών προέρχονται κυρίως από μονάδες μετατροπής και σε μικρό μόνο ποσοστό από ατμοσφαιρική απόσταξη. Ο στόχος είναι πάντα η παρασκευή ενός τελικού προϊόντος που θα έχει όσο το δυνατόν πιο ικανοποιητική συμπεριφορά όταν χρησιμοποιείται σε ένα όχημα κάτω από διαφορετικές συνθήκες οδήγησης. Ο ρόλος του διυλιστηρίου στην παραγωγή του καυσίμου είναι πολύ σημαντικός, καθώς πρέπει να ικανοποιήσει τις ισχύουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές, ενώ ταυτόχρονα πρέπει να βρει διέξοδο στην αγορά για όλα τα συστατικά που διαθέτει.

Η νάφθα από την ατμοσφαιρική απόσταξη (Straight Run Naphtha) έχει πολύ χαμηλή αντικροτική ικανότητα. Η ποσότητα της νάφθας που προστίθεται στη βενζίνη είναι πολύ μικρή και προσδίδει στο καύσιμο την απαιτούμενη μετωπική πτητικότητα. Το βουτάνιο που έχει πολύ καλό αριθμό οκτανίου χρησιμοποιείται μόνο το χειμώνα λόγω της υψηλής τάσης ατμών που έχει.

Τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν πολύ καλή αντικροτική ικανότητα και μικρή πτητικότητα. Χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου. Η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε αρωματικές ενώσεις αποτελεί μειονέκτημα λόγω υψηλής τοξικότητας (π.χ. βενζόλιο) και αυξημένων εκπομπών κατά τη χρήση του κλάσματος στους κινητήρες. Γι αυτούς τους λόγους αποτελεί μελλοντικό στόχο των διυλιστηρίων ο περιορισμός της χρήσης του κλάσματος αναμόρφωσης.

Τα προϊόντα πυρόλυσης έχουν ικανοποιητική αντικροτική ικανότητα. Το κύριο όμως μειονέκτημά τους είναι η υψηλή περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες. Οι ολεφίνες είναι ασταθείς ενώσεις, με υψηλή πτητικότητα. Επίσης παρουσιάζουν αυξημένη τάση για συμπύκνωση και πολυμερισμό και δημιουργία αδιάλυτων κομμιωδών ενώσεων. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι αυξημένη χρήση των προϊόντων πυρόλυσης δημιουργεί εμπόδια στην παραγωγή βενζίνης υψηλής σταθερότητας.

Τα προϊόντα των διεργασιών αλκυλίωσης και ισομερισμού ως συστατικά της βενζίνης προσδίδουν καλή αντικροτική ικανότητα και σταθερότητα στην βενζίνη. Με τη χρήση τους περιορίζεται η περιεκτικότητα της βενζίνης σε αρωματικά. Το κλάσμα αλκυλίωσης έχει μικρότερη πτητικότητα σε σύγκριση με το κλάσμα ισομερείωσης.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η πτητικότητα των βενζινών επηρεάζεται από τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση του αριθμού οκτανίου.

2.4 ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

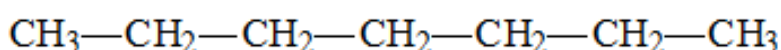
Η θερμογόνο δύναμη είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες ενός καυσίμου γιατί εκφράζει τη θερμότητα που παράγεται κατά την καύση συγκεκριμένης ποσότητας του καυσίμου. Η θερμογόνο δύναμη της βενζίνης είναι περίπου 8300 Kcal/lit . Φυσικά δεν είναι ίδια για όλες τις βενζίνες αφού εξαρτάται από τη χημική σύσταση της βενζίνης.

2.5 ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΚΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΣ ΑΝΤΙΚΡΟΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

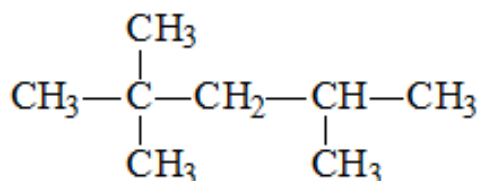
Η έννοια του αριθμού οκτανίων εισήχθη από τον Graham Edgar (1926), ο οποίος πρότεινε μία κλίμακα μέτρησης της αντικροτικής

ικανότητας της βενζίνης σε σχέση με αυτή που εμφανίζει ένα δυαδικό μίγμα υδρογονανθράκων σε διάφορες αναλογίες. Ο αριθμός οκτανίου καθιερώθηκε σαν επίσημη μέθοδος μέτρησης της αντικροτικής ικανότητας της βενζίνης το 1929.

Για το πρότυπο αυτό δυαδικό μίγμα επιλέχθηκαν δύο υδρογονάνθρακες που μπορούσαν να παραχθούν σε ικανοποιητική καθαρότητα και ποσότητα, το κανονικό επτάνιο και ένα συνθετικό οκτάνιο, το ισοοκτάνιο ή αλλιώς 2, 4, 4- τριμεθυλοπεντάνιο. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί θεωρήθηκαν ιδανικοί λόγω της τεράστιας διαφοράς στην αντικροτική συμπεριφορά τους. Στο καθαρό κανονικό επτάνιο δόθηκε αυθαίρετα η τιμή 0 και στο ισοοκτάνιο η τιμή 100 στην κλίμακα του αριθμού οκτανίων.



κανονικό επτάνιο



ισοοκτάνιο ή 2,2,4-τριμέθυλο-πεντάνιο

Σχήμα 2.1 Συντακτικός τύπος του κανονικού επτανίου και του ισοοκτανίου [6].

Είναι επίσης σημαντικό ότι οι δύο αυτοί υδρογονάνθρακες έχουν παρόμοιες πτητικές ιδιότητες, γεγονός που εξασφαλίζει την σταθερή πτητική συμπεριφορά των μιγμάτων τους σε οποιαδήποτε αναλογία.

Πίνακας 2.1 Πτητικές ιδιότητες του κανονικού επτανίου και του ισοκτανίου

	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Πυκνότητα (kg/L)	Θερμότητα ατμοποίησης (MJ/kg σε 25°C)
Κανονικό Επτάνιο	-90.7	98.4	0.684	0.365
Ισοοκτάνιο	-107.45	99.3	0.692	0.308

Ο αριθμός οκτανίου είναι ένα μέτρο της τάσης της βενζίνης για την εμφάνιση «κτυπήματος» (knock) στον βενζινοκινητήρα. Η βενζίνη μπαίνει στους κυλίνδρους μιας μηχανής εσωτερικής καύσης μαζί με αέρα. Μέσα στους κυλίνδρους το μίγμα βενζίνης-αέρα βρίσκεται υπό πίεση και αναφλέγεται με τη βοήθεια των σπινθηριστών (μπουζί). Όταν όμως η πίεση ξεπεράσει κάποιο όριο, το οποίο εξαρτάται από την ποιότητα του καυσίμου, τότε η ανάφλεξη δεν γίνεται κανονικά αλλά προκαλείται αυτανάφλεξη του καυσίμου.

Το φαινόμενο γίνεται αισθητό από την παραγωγή ενός χαρακτηριστικού ήχου, που είναι γνωστός ως «κτύπημα». Ο ήχος αυτός δημιουργείται από την επίδραση του κρουστικού κύματος που παράγεται από την πρόωρη έκρηξη του καυσίμου στα τοιχώματα του κυλίνδρου του κινητήρα. Αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού είναι η μείωση της ενεργειακής απόδοσης του κινητήρα αλλά και η φθορά των κυλίνδρων της μηχανής.

Το «κτύπημα» δεν εμφανίζεται στην ίδια πίεση σε όλες τις βενζίνες. Η πίεση στην οποία εμφανίζεται το φαινόμενο εξαρτάται από μια πολύ σημαντική ιδιότητα των βενζινών: την θερμοκρασία αυτανάφλεξης. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία αυτανάφλεξης τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντικροτική ικανότητα που εμφανίζει η βενζίνη. Με άλλα λόγια, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία αυτανάφλεξης μιας βενζίνης τόσο περισσότερο μπορεί αυτή να συμπιεστεί χωρίς να δώσει

κτύπημα. Είναι φανερό ότι το καύσιμο που μπορεί να συμπιεστεί περισσότερο χωρίς δυσάρεστες συνέπειες θεωρείται και καύσιμο καλύτερης ποιότητας γιατί με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η ενεργειακή απόδοση του κινητήρα.

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου τόσο μεγαλύτερη είναι και η επιτρεπόμενη σχέση συμπίεσης, άρα και η ενεργειακή απόδοση του κινητήρα. Για να είμαστε λοιπόν σε θέση να βαθμολογήσουμε και να συγκρίνουμε τους διάφορους τύπους βενζίνης καθιερώθηκε η κλίμακα οκτανίου. Το μηδέν αυτής της κλίμακας αντιστοιχεί στο κανονικό επτάνιο γιατί εμφανίζει το κτύπημα του κινητήρα σε χαμηλές τιμές συμπίεσης και το εκατό αντιστοιχεί στο ισοοκτάνιο γιατί αντέχει σε υψηλότερες συμπίεσεις. Η ανάμιξη κανονικού επτανίου και ισοοκτανίου μπορεί να δώσει προϊόντα με οποιονδήποτε αριθμό οκτανίου από 0 μέχρι 100.

Με βάση τα παραπάνω ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου ορίζεται ως η % κατ' όγκο περιεκτικότητα σε ισοοκτάνιο ενός πρότυπου μίγματος ισοοκτανίου και κανονικού επτανίου έτσι ώστε αυτό το μίγμα να παρουσιάζει την ίδια αντικροτική συμπεριφορά (κτύπημα μηχανής) με το υπό εξέταση καύσιμο. Για παράδειγμα, βενζίνη αριθμού οκτανίου 80 είναι εκείνη η οποία συμπεριφέρεται, ως προς το κτύπημα του κινητήρα, με τον ίδιο τρόπο που συμπεριφέρεται το μίγμα που αποτελείται από 80% ισοοκτάνιο και 20% κανονικό επτάνιο.

Στην Ελλάδα η βενζίνη διατίθεται στους εξής τύπους:

- Απλή αμόλυβδη με ελάχιστο αριθμό οκτανίων 95.
- Super αμόλυβδη βενζίνη με αριθμό οκτανίων 98 (π.χ. Shell V-power).
- Super αμόλυβδη βενζίνη με αριθμό οκτανίων 100 (π.χ. Shell V-power racing, BP Ultimate, EKO Kinitron κ.τ.λ.).
- Super βενζίνη με μόλυβδο με ελάχιστο αριθμό οκτανίων 96 (για τα αυτοκίνητα παλαιότερης τεχνολογίας).

2.6 ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η πτητικότητα, δηλαδή η ευκολία με την οποία εξατμίζεται η βενζίνη είναι μια ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα των βενζινών. Λόγω του ότι μία βενζίνη περιέχει πολλές διαφορετικές ενώσεις, δεν έχει ένα συγκεκριμένο σημείο βρασμού, αλλά μία περιοχή της οποίας το εύρος είναι 170 °C περίπου. Η περιοχή βρασμού της βενζίνης εξαρτάται ισχυρά από τη σύσταση της.

Οι βενζίνες περιέχουν ένα μεγάλο πλήθος διαφορετικών συστατικών (περίπου 400) και γι' αυτό το λόγο οι καμπύλες βρασμού τους είναι ομαλές, ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί στήλη με υψηλό βαθμό διαχωρισμού.

Η πτητικότητα ενός καυσίμου προσδιορίζεται εργαστηριακά με βάση τα στοιχεία απόσταξης και την τάση ατμών του. Η πτητικότητα ενός καυσίμου είναι ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα γιατί επηρεάζει το κόστος παραγωγής του καυσίμου, την ασφάλεια στους χειρισμούς του, τις απώλειες λόγω της εξάτμισης του και φυσικά την ομαλή λειτουργία του κινητήρα. Η πτητικότητα της βενζίνης αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία των ελαφρύτερων συστατικών σε αυτήν.

Όσο περισσότερο πτητική είναι η βενζίνη τόσο ευκολότερα γίνεται η εκκίνηση του κινητήρα και τόσο ευκολότερα θερμαίνεται. Για μια πτητική βενζίνη σε χαμηλή θερμοκρασία εξατμίζεται το 10% αυτής με αποτέλεσμα το γρήγορο ζέσταμα και τη γρήγορη εκκίνηση της μηχανής. Μια τέτοια βενζίνη όμως παρουσιάζει μεγαλύτερες απώλειες από το ρεζερβουάρ και μερικές φορές δημιουργούνται θύλακες αερίων στις αντλίες και στις γραμμές του καυσίμου με αποτέλεσμα μία μείωση της ροής του καυσίμου στους εξαερωτές που οδηγεί στην μη-ομαλή λειτουργία του κινητήρα. Με άλλα λόγια οι πτητικές βενζίνες εμφανίζουν μεγαλύτερες απώλειες και ανωμαλίες στην λειτουργία του κινητήρα εξαιτίας της δημιουργίας φυσαλίδων αερίων στην γραμμή ροής του καυσίμου (φράγμα ατμών).

Η παρουσία, εξάλλου, κλασμάτων με υψηλό σημείο βρασμού αυξάνει σημαντικά τα επίπεδα εκπομπής ανεπιθύμητων υδρογονανθράκων (βενζολίου, βουταδιενίου) και αλδευδών (φορμαλδεΐδης, ακεταλδεΐδης).

Σε αντίθεση με τις πτητικές οι βενζίνες που εξατμίζονται πολύ δύσκολα προκαλούν προβλήματα στην εκκίνηση του κινητήρα και μπορεί να οδηγήσουν σε:

- πάγωμα του εξαερωτήρα στις χαμηλές θερμοκρασίες
- χαμηλή επιτάχυνση
- κτύπο στον κινητήρα λόγω μη ομοιόμορφης κατανομής καυσίμου στους κυλίνδρους
- διακοπή ροής του καυσίμου λόγω ύπαρξης ατμών σε περιόδους υψηλών θερμοκρασιών
- επιμόλυνση του λιπαντικού στον στροφαλοθάλαμο.

Επομένως, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η πτητικότητα της βενζίνης θα πρέπει να βρίσκεται μέσα σε κάποια καθορισμένα όρια έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία των κινητήρων. Για τον προσδιορισμό των ορίων αυτών πρέπει να ληφθούν υπόψη οι εποχιακές μεταβολές της θερμοκρασίας καθώς και οι γεωγραφικές μεταβολές του υψομέτρου. Γι' αυτό το λόγο τα διυλιστήρια παράγουν βενζίνες διαφορετικής πτητικότητας τη χειμερινή περίοδο.

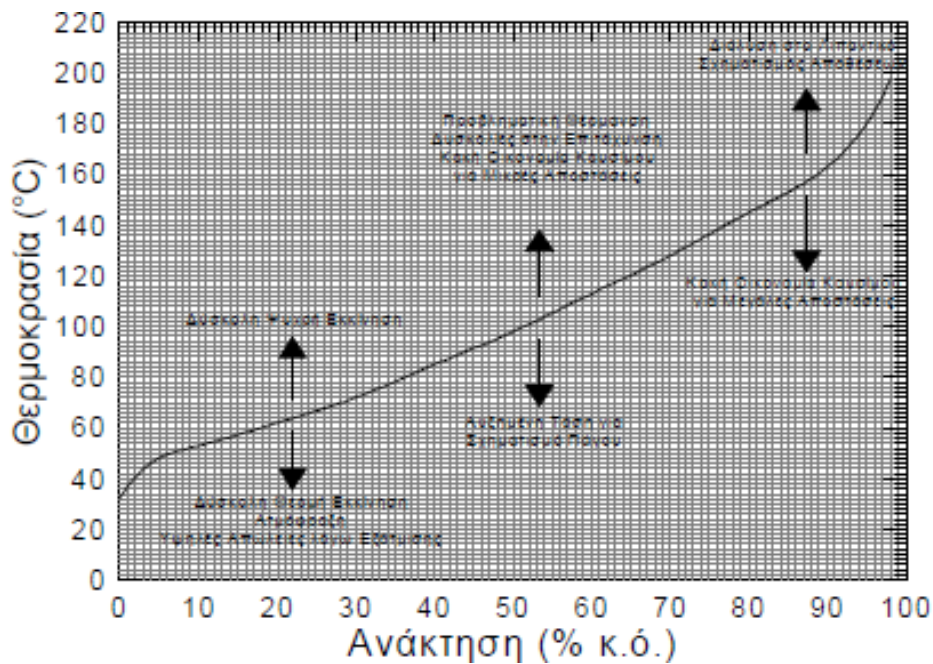
Πρέπει επίσης να σημειωθεί· ότι αύξηση της πτητικότητας των βενζινών οδηγεί σε σημαντική μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα και άκαυστων υδρογονανθράκων στα καυσαέρια.

2.7 ΑΠΟΣΤΑΞΗ

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απόσταξη των βενζινών είναι η EN ISO 3405 (ASTM D-86). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η κλασμάτωση που επιτυγχάνεται αντιστοιχεί σε μία θεωρητική βαθμίδα. Πιο συγκεκριμένα λαμβάνονται 100 ml από το καύσιμο και θερμαίνονται κάτω από τις συνθήκες που αναφέρει η μέθοδος. Στη συνέχεια καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποσπάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του καυσίμου. Σε πολλές περιπτώσεις μπορεί επίσης να σημειωθεί και το ποσοστό του καυσίμου που έχει εξατμιστεί ή έχει συλλεχθεί σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, αφού όπως είναι αναμενόμενο το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από τη σύσταση της κάθε βενζίνης.

Στο σχήμα 2.2 που ακολουθεί φαίνεται πώς μπορεί να επηρεάσει η πτητικότητα μιας βενζίνης τη συμπεριφορά της μέσα στο θάλαμο καύσης.



Σχήμα 2.2 Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης [9].

Από την καμπύλη απόσταξης υπολογίζεται και ο λεγόμενος δείκτης οδηγησιμότητας (Driveability Index, DI) μέσω της σχέσης:

$$DI = 1.5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90} \quad (2.1)$$

όπου οι θερμοκρασίες των σημείων της καμπύλης απόσταξης είναι μετρημένες συνήθως σε °F.

2.8 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

Επειδή η βενζίνη είναι μίγμα πολλών συστατικών, δεν μπορεί να προσδιοριστεί η τάση ατμών της όπως σε μία καθαρή ένωση. Ο παραδοσιακός τρόπος μέτρησης της τάσης ατμών των βενζινών είναι κατά Reid σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-323. Στη μέθοδο αυτή ο λόγος ατμών-υγρού είναι 4:1, και η θερμοκρασία 37.8 °C (100 °F).

Το δείγμα αφού έχει ψυχθεί τοποθετείται σε μεταλλικό υποδοχέα και συνδέεται με το θάλαμο της αέριας φάσης που είναι συνδεδεμένος με μανόμετρο (σχήμα 2.3). Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο λουτρό και ανακινείται περιοδικά μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη του μανόμετρου η οποία αναφέρεται σαν τάση ατμών κατά Reid (Reid Vapor Pressure, RVP).

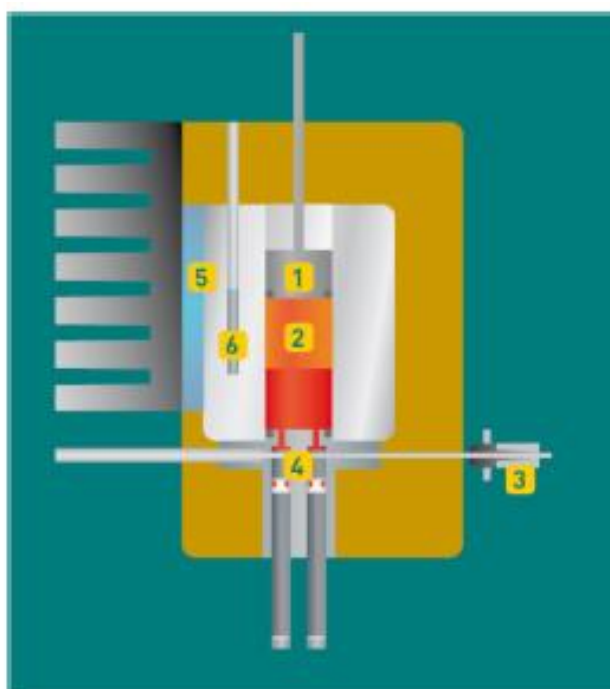
Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι της ASTM D-323, οι οποίες δίνουν αποτελέσματα συμβατά με αυτές της τεχνικής κατά Reid. Χρησιμοποιούν θερμοκρασία 37.8 °C και λόγο ατμών-υγρού 4:1 αλλά χρησιμοποιούν πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (λιγότερο από 5 ml) και σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι υποχρεωτική η ψύξη του δείγματος πριν τη μέτρηση.

Με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, η τάση ατμών προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 13016-1. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της τάσης ατμών σε συνθήκες κενού. Η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι η MINIVAP VPEXPERT της GRABNER INSTRUMENTS. Η διαδικασία μέτρησης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3.

Στο θάλαμο μέτρησης της συσκευής δημιουργείται κενό με την εκτόνωση εμβόλου μέσα στο χώρο του θαλάμου. Η θερμοκρασία στο θάλαμο ελέγχεται με μία θερμοηλεκτρική διάταξη (thermoelectric module) (5) υψηλής απόδοσης και με έναν αισθητήρα υψηλής ακρίβειας (Pt 100 RTD sensor) (6). Ο θάλαμος μέτρησης (2) έχει συνολικό όγκο 5ml. Πριν αρχίσει η μέτρηση, ο θάλαμος ξεπλένεται με το ίδιο δείγμα τρεις φορές. Στη συνέχεια εισάγεται (3) 1 ml δείγματος και αφού κλείσει η βαλβίδα (4), εκτονώνεται σε αρχικό στάδιο με τη βοήθεια του εμβόλου (1) στα 1.7 ml και καταγράφεται η πρώτη μερική πίεση (ο χρόνος αποκατάστασης ισορροπίας είναι 3 min), η δεύτερη εκτόνωση γίνεται μέχρι τα 2.5 ml, όπου καταγράφεται η δεύτερη μερική πίεση (με χρόνο αποκατάστασης ισορροπίας 1 min). Η τρίτη εκτόνωση φτάνει τα 5 ml (με

χρόνο αποκατάστασης ισορροπίας 1 min) και καταγράφεται η τρίτη μερική πίεση.

Υπολογίζονται: η ολική πίεση P_{tot} , η μερική πίεση του διαλυμένου αέρα P_{gas} και η απόλυτη πίεση P_{abs} , του υγρού. Στη συνέχεια κλείνει η βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος. Το έμβολο κινείται στη χαμηλότερη θέση στο θάλαμο μέτρησης, δηλαδή ακριβώς πάνω από τη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος, και τέλος ανοίγει η βαλβίδα εξόδου του δείγματος.



Σχήμα 2.3 Διαδικασία μέτρησης τάσης ατμών με τη συσκευή MINIVAP [9].

Σύμφωνα με τη μέθοδο EN 13016-1, για τον προσδιορισμό της τάσης ατμών, υπάρχει διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων ανάλογα με την κατάσταση του δείγματος. Για παράδειγμα αν έχει υπάρξει ή όχι προετοιμασία του δείγματος στους 37.8°C με λόγο ισορροπίας ατμού/υγρό ίσο με 4:1.

Ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

Με προετοιμασία του δείγματος (ψύξη, κορεσμός σε αέρα (cooling, air saturation)):

$$DVPE = 0.965 \cdot ASVP - 3.78 \text{ kPa} \quad (2.2)$$

(συσχετισμός με ASTM D 5191)

Όπου ASVP είναι η ολική πίεση P_{tot} αν έχει υπάρξει προετοιμασία του δείγματος

Χωρίς προετοιμασία του δείγματος:

$$DVPE = 1,000 P_{tot} - 1,000 P_{gas} - 1,005 \text{ kPa} \quad (2.3)$$

(συσχετισμός με ASTM D 5191)

2.9 ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΕ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Η σύσταση των βενζινών είναι σημαντική και εξετάζεται γιατί η περιεκτικότητα κάποιων συστατικών πρέπει να βρίσκεται κάτω από συγκεκριμένα όρια είτε για περιβαλλοντικούς είτε για άλλους λόγους, όπως για παράδειγμα οι κλιματολογικές συνθήκες.

Όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στις βενζίνες το μεγαλύτερο ποσοστό τους είναι παραφίνες, ολεφίνες και αρωματικές ενώσεις. Η περιεκτικότητα των τριών αυτών κατηγοριών υδρογονανθράκων στη βενζίνη είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί αν τη γνωρίζουμε μπορούμε να κάνουμε μία εκτίμηση της τάσης της βενζίνης για σχηματισμό κομμιωδών ουσιών και αποθέσεων. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των υδρογονανθράκων αυτών σε μία βενζίνη γίνεται με διάφορες χημικές μεθόδους όπως η αέρια χρωματογραφία (GC) καθώς και η φασματογραφία υπέρυθρου.

2.10 ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΕ ΘΕΙΟ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Το αργό πετρέλαιο, από το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί παράγεται και η βενζίνη, περιέχει θειούχα συστατικά αν και τα περισσότερα από αυτά απομακρύνονται κατά τη διαδικασία της διύλισης. Η περιεκτικότητα των βενζινών σε θείο είναι συνήθως κάτω από 0.1% κατά βάρος. Η παρουσία του θείου είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους (εκπομπή οξειδίων του θείου) και επίσης επειδή συμβάλει στο σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης.

Στη βενζίνη το θείο εμφανίζεται με τη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες είναι ανεπιθύμητες επειδή είναι δύσσομες και διαβρωτικές. Απομακρύνονται συνήθως με διεργασίες γλύκανσης. Ο προσδιορισμός τους γίνεται με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με χρήση νιτρικού αργύρου.

Το θείο αποτελεί πρόσμιξη που έχει μεγάλη σημασία για όλα σχεδόν τα προϊόντα του πετρελαίου.

Η αποθείωση της βενζίνης προσφέρει πολλαπλά οφέλη όπως:

- μείωση της διαβρωτικής δράσης των βενζινών
- αύξηση του αριθμού οκτανίου με μικρότερες ποσότητες οξυγονούχων ενώσεων στη βενζίνη
- μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από SO₂.

Η συνολική περιεκτικότητα της βενζίνης σε θείο, μπορεί να προσδιοριστεί με καύση και στη συνέχεια δίοδο των καυσαερίων από υπεροξείδιο του υδρογόνου που αντιδρά με το διοξείδιο του θείου παράγοντας θειικό οξύ. Η παραγόμενη ποσότητα του θειικού οξέος προσδιορίζεται με τιτλοδότηση με καυστικό νάτριο. Μία εναλλακτική μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις είναι ο φθορισμός των ακτινών X.

Έχει ήδη αναφερθεί ότι η βενζίνη δεν πρέπει να περιέχει διαβρωτικές ουσίες (ελεύθερο θείο και θειούχες ενώσεις, οξυγονούχα συστατικά κ.ά.) όχι μόνο γιατί προκαλούν φθορά στον εξοπλισμό, αλλά και επειδή τα μέταλλα που αποσπώνται μπορεί να δράσουν καταλυτικά σε αντιδράσεις οξείδωσης διαφόρων συστατικών του καυσίμου με αποτέλεσμα το σχηματισμό αποθέσεων. Επίσης τα προϊόντα της

διάβρωσης προκαλούν φραγή σε φίλτρα και διαφράγματα και αυξάνουν τη φθορά των εξαρτημάτων.

Η μέθοδος με την οποία μετράται η ανθεκτικότητα σε διάβρωση των βενζινών είναι η ASTM D-130. Η ανθεκτικότητα καθορίζεται με την δοκιμή διάβρωσης ελάσματος χαλκού (copper strip corrosion) που μετρά το ενεργό θείο. Στη συνέχεια είναι εύκολο να υπολογιστεί η περιεκτικότητα σε θείο. Τα όρια που έχουν θεσπιστεί για την περιεκτικότητα σε θείο (maximum sulfur content) των βενζινών είναι 0.15% κατά βάρος για τις μη αμόλυβδες βενζίνες και 0.10% κατά βάρος για τις αμόλυβδες με τυπικές τιμές μεταξύ 0.03% και 0.04% κατά βάρος.

2.11 ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΣΕ ΜΟΛΥΒΔΟ, ΦΩΣΦΟΡΟ ΚΑΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟ

Τα αλκύλια του μολύβδου αποτελούσαν παλαιότερα τα σημαντικότερα αντικροτικά πρόσθετα. Οι ενώσεις του μολύβδου που χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτίωση της αντικροτικότητας των βενζινών ήταν ο τετρααιθυλιούχος (TEL) μόλυβδος, καθώς και ο τετραμεθυλιούχος (TML) και ο διμεθυλοδιαιθυλιούχος μόλυβδος. Αποτελούσαν τον οικονομικότερο τρόπο για την αύξηση του αριθμού οκτανίου στην επιθυμητή τιμή. Η χρήση όμως των ενώσεων του μολύβδου περιορίζεται συνεχώς για περιβαλλοντικούς λόγους.

Όταν ήταν ακόμη σε χρήση τα αντικροτικά πρόσθετα από μόλυβδο, ήταν απαραίτητη η χρήση των αλκυλαλογονιδίων, όπως του διβρωμοαιθανίου ή μίγμα του με το διχλωροαιθάνιο, στο πρόσθετο, γιατί μέσω αυτών ο μόλυβδος απομακρυνόταν από το θάλαμο καύσης με τη μορφή των πτητικών αλογονιδίων του μολύβδου.

Όμως η αρνητική επίδραση που είχε ο μόλυβδος στην υγεία, η απόθεση μολύβδου στον θάλαμο καύσης και η δηλητηρίαση των καταλυτικών μετατροπών οδήγησε στην παύση της χρήσης αλκυλίων του μολύβδου.

Η απαίτηση για περιορισμό των οξειδίων του αζώτου έκανε πλέον επιτακτική την χρήση καταλυτικών μετατροπών, οι οποίοι όπως αναφέρθηκε δηλητηριάζονται από βαριά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος.

Ο τρόπος δράσης τους, όπως και όλων των οργανομεταλλικών προσθέτων βασίζεται στη διάσπασή τους στην κατάλληλη θερμοκρασία κατά τον κύκλο της καύσης μέσα στον κινητήρα. Από τη διάσπασή τους σχηματίζονται σωματίδια οξειδίων του μετάλλου τα οποία είναι καταλυτικά ενεργά και εμποδίζουν τις παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στο κτύπημα.

Παλαιότερα λοιπόν όλες οι βενζίνες περιείχαν πρόσθετα μολύβδου τα οποία από τη μία πλευρά βελτιώνουν κάποια χαρακτηριστικά των βενζινών. Όμως με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος θεσπίστηκαν κάποιοι περιορισμοί σχετικά με την παραγωγή των καυσαερίων, οπότε και προέκυψε η παραγωγή των αμόλυβδων πλέον βενζινών.

Συχνά στις βενζίνες προστίθενται κάποια οργανομεταλλικά συστατικά φωσφόρου τα οποία περιέχουν μόλυβδο. Επίσης στις βενζίνες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα κάποια οργανομαγνησιούχα συστατικά. Τα συστατικά αυτά συμβάλλουν στην αύξηση του αριθμού οκτανίου και έχουν πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά. Χρησιμοποιούνται όμως σε χαμηλές συγκεντρώσεις γιατί προκαλούν προβλήματα αστάθειας με το καύσιμο, σχηματισμό αποθέσεων στον κινητήρα και αύξηση των εκπομπών υδρογονανθράκων.

2.12 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Η σταθερότητα στην οξείδωση μιας βενζίνης εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση της. Οι ολεφίνες παρουσιάζουν πολύ μικρότερη σταθερότητα σε σύγκριση με τις παραφίνες και τις αρωματικές ενώσεις. Οι ολεφίνες προέρχονται από τις διεργασίες πυρόλυσης. Ειδικά οι διεργασίες θερμικής πυρόλυσης παράγουν ακόμη και διολεφίνες, οι οποίες οξειδώνονται γρήγορα και δίνουν αδιάλυτες κομμιώδεις ουσίες. Η οξείδωση διευκολύνεται από την παρουσία θειούχων και αζωτούχων ενώσεων και καταλύεται από κάποια μέταλλα, όπως ο χαλκός. Γι αυτό το λόγο πρέπει να αποφεύγεται η χρήση τους στα συστήματα καυσίμου εκτός εάν χρησιμοποιηθούν κατάλληλα πρόσθετα που απενεργοποιούν την καταλυτική δράση των μετάλλων αυτών. Για τον προσδιορισμό της

οξειδωτικής σταθερότητας των βενζινών χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D-525.

2.13 ΜΟΛΥΝΣΗ ΤΗΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ

Μια βενζίνη παραγωγής δεν θα πρέπει να περιέχει νερό ή ίζημα. Τα στερεά αλλά και τα υγρά υπολείμματα μπορεί να οδηγήσουν σε διάβρωση, σε πάγωμα της γραμμής του καυσίμου, στο σχηματισμό ζελατίνας (gel) και στο φράξιμο των φίλτρων. Η παρουσία νερού στην βενζίνη είναι ανεπιθύμητη επειδή μπορεί να δημιουργήσει διαβρώσεις και φθορές στο σύστημα τροφοδοσίας καθώς και προβλήματα που οφείλονται στο σχηματισμό πάγου στη δικλείδα του εξαερωτή σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Μία βενζίνη παραγωγής πρέπει να είναι καθαρή και λαμπερή όταν παρατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όμως αν και μια βενζίνη μπορεί να είναι καθαρή κατά την παραγωγή της είναι δυνατόν να μολυνθεί κατά τη διαδικασία της διανομής της. Γι αυτό το λόγο απαιτείται συνεχής έλεγχος για τυχόν μολύνσεις τόσο στα διυλιστήρια όσο και από τους διανομείς και τα πρατήρια καυσίμων.

2.14 ΑΝΤΙΚΡΟΤΙΚΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετά οργανικά αντικροτικά πρόσθετα αντικαθιστώντας τις ενώσεις του μολύβδου. Οι πρώτες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι αρωματικές αμίνες, οι αζωτούχες αρωματικές ενώσεις, οι οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις και οι ιωδιούχες ενώσεις.

Στη συνέχεια η σχετική επιστημονική έρευνα έδειξε ότι οι αλκοόλες και οι αιθέρες ήταν οι καταλληλότερες ενώσεις για να αντικαταστήσουν τις οργανομεταλλικές ενώσεις, επηρεάζοντας θετικά τις ιδιότητες των βενζινών (καμπύλη απόσταξης, τάση ατμών). Οι πιο

συνηθισμένες αλκοόλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα στις βενζίνες με σκοπό την αύξηση της αντικροτική τους ικανότητας είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και τα διάφορα μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τριτοταγής-άμυλο μεθυλαιθέρας (TAME) και τα διάφορα μίγματά τους. Οι οξυγονούχες ενώσεις που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες έχουν το πλεονέκτημα ότι οδηγούν στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου ενώ παράλληλα δίνουν και μειωμένες αποθέσεις στον κινητήρα.

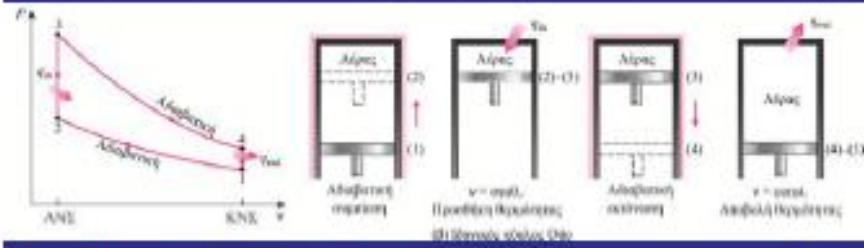
2.15 BENZINOKINHTHΡΑΣ

Όπως είναι γνωστό ο βενζινοκινητήρας βασίζεται στο θερμοδυναμικό κύκλο Otto. Ο ιδανικός κύκλος Otto φαίνεται στο σχήμα 2.4 ενώ ο πραγματικός κύκλος των βενζινομηχανών φαίνεται στο σχήμα 2.5.

Ο λόγος συμπίεσης r , ορίζεται από τη σχέση:

$$r = \frac{v_1}{v_2} \quad (2.4)$$

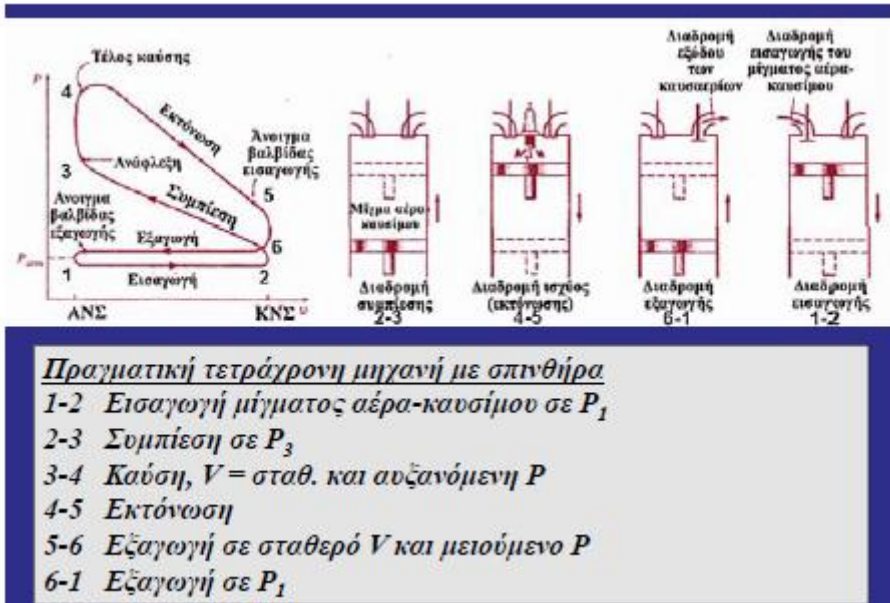
Ιδανικός κύκλος Otto



Προσέγγιση Ιδανικού κύκλου αέρα
 (Σταθ. μάζα, κλειστός, εσωτερικά αντιστρεπτός κύκλος)

- 1-2 Ισεντροπική συμπίεση
- 2-3 Προσθήκη θερμότητας υπό σταθερό όγκο
- 3-4 Ισεντροπική εκτόνωση
- 4-1 Αποβολή θερμότητας υπό σταθερό όγκο

Σχήμα 2.4 Ιδανικός κύκλος Otto [16].



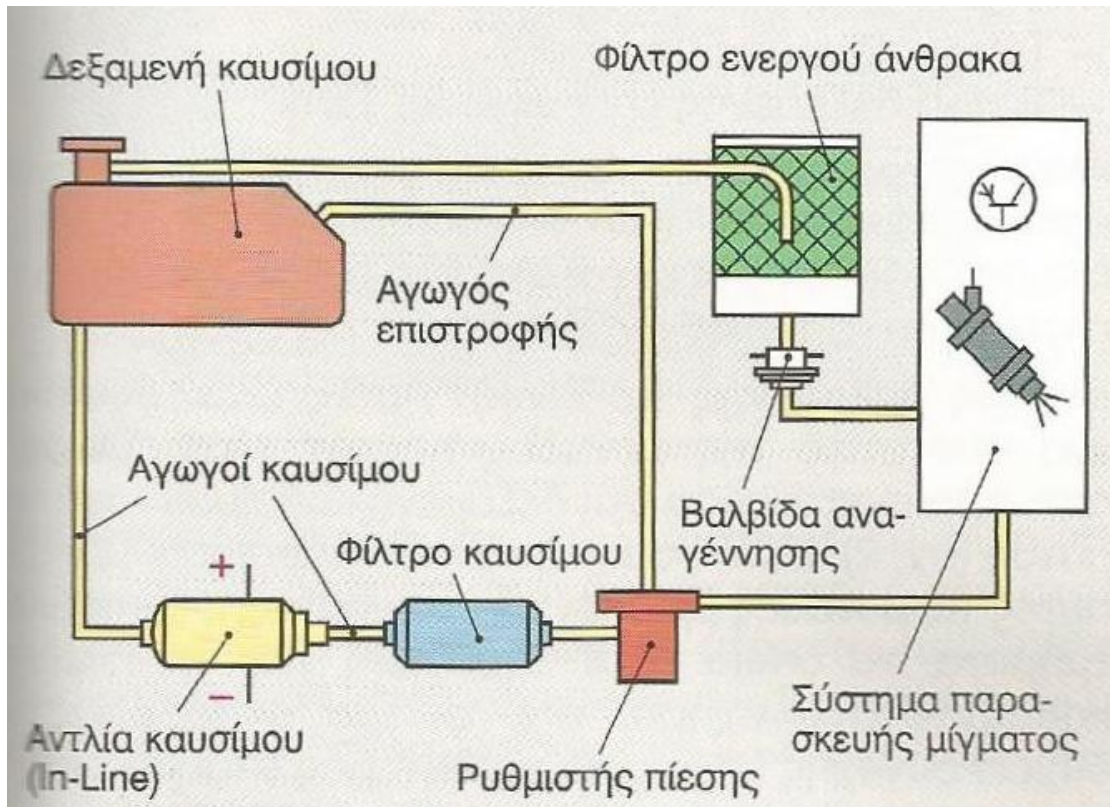
Πραγματική τετράχρονη μηχανή με σπινθήρα

- 1-2 Εισαγωγή μίγματος αέρα-καυσίμου σε P_1
- 2-3 Συμπίεση σε P_3
- 3-4 Καύση, $V = \text{σταθ.}$ και αυξανόμενη P
- 4-5 Εκτόνωση
- 5-6 Εξαγωγή σε σταθερό V και μειούμενο P
- 6-1 Εξαγωγή σε P_1

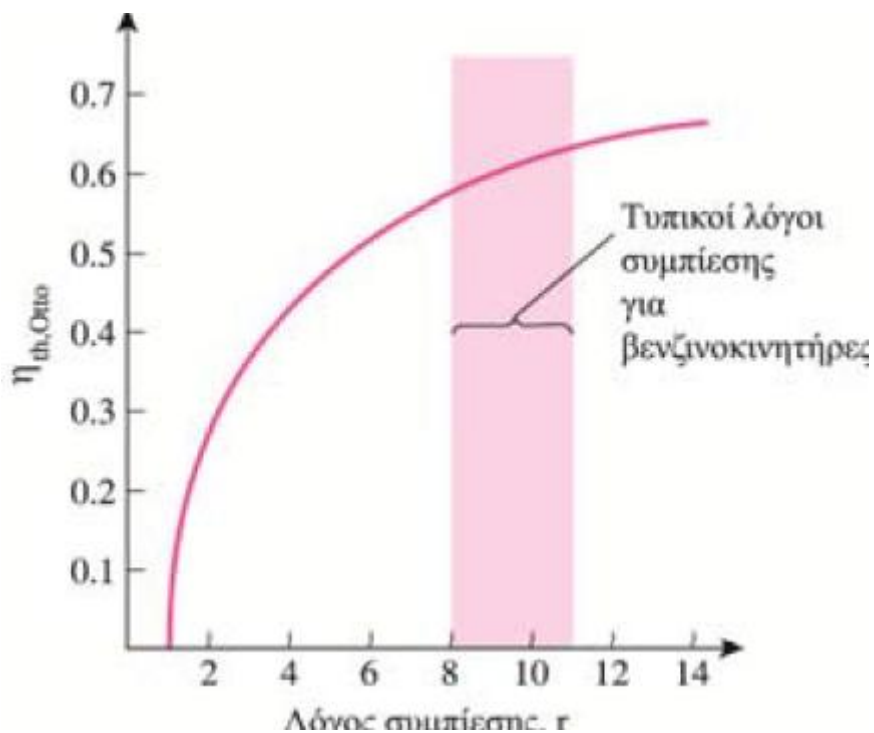
Σχήμα 2.5 Ο κύκλος ενός πραγματικού τετράχρονου βενζινοκινητήρα [16].



Σχήμα 2.6 Δομή ενός τετράχρονου κινητήρα [16].



Σχήμα 2.7 Σύστημα παροχής καυσίμου βενζινοκινητήρα [15].



Σχήμα 2.8 Εξάρτηση της απόδοσης του βενζινοκινητήρα από το λόγο συμπίεσης [17].

2.16 ΛΟΓΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ

Ο λόγος καυσίμου μείγματος, λ , ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της πραγματικής αναλογίας αέρα/καυσίμου προς την αντίστοιχη στοιχειομετρική αναλογία:

$$\lambda = \frac{(A/F)}{(A/F)_s} \quad (2.5)$$

Ο λόγος λ εκφράζει το πόσο πλούσιο ή φτωχό (σε καύσιμο) είναι το μείγμα αέρα-καυσίμου και επηρεάζει σημαντικά το βαθμό απόδοσης της μηχανής αλλά και την εκπομπή ρύπων από αυτήν.

Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις:

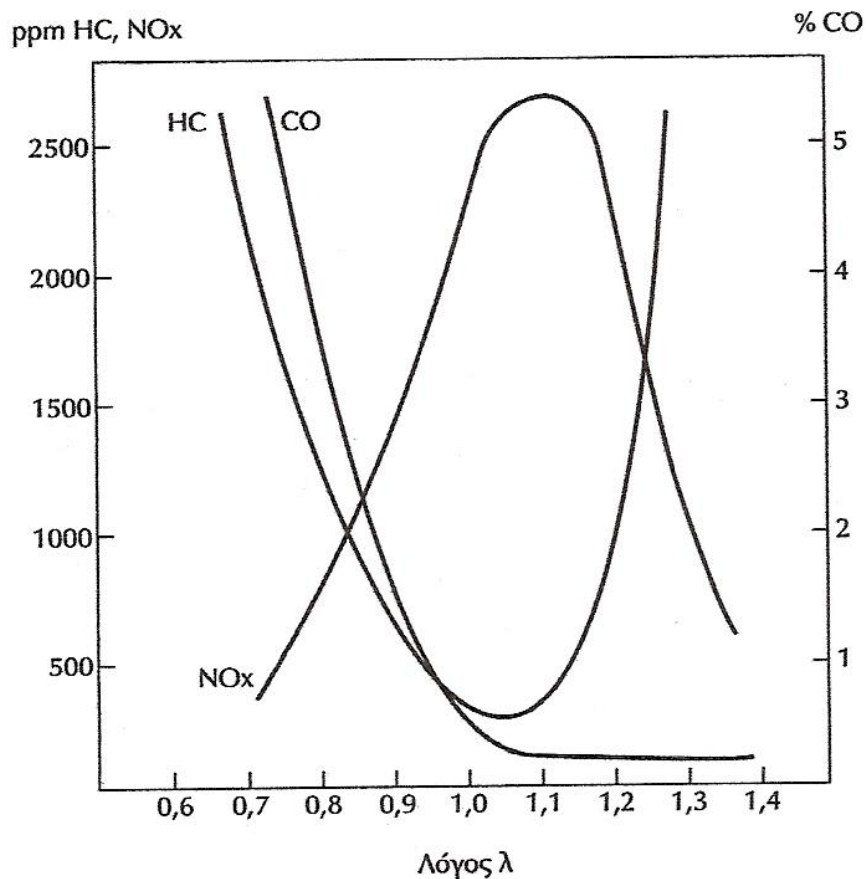
- $\lambda < 1$: Πλούσιο μείγμα.
- $\lambda = 1$: Στοιχειομετρικό μείγμα (τέλεια καύση).
- $\lambda > 1$: Φτωχό μείγμα.

Αν $\lambda = 1$ τότε ο αέρας είναι όσος χρειάζεται για την πλήρη καύση του καυσίμου.

Αν $\lambda < 1$, ο αέρας είναι λιγότερος από όσο προβλέπει η στοιχειομετρική αναλογία. Το μείγμα δηλαδή είναι πλούσιο σε καύσιμο. Μέγιστη απόδοση ισχύος έχουμε όταν το λ παίρνει κάποια τιμή μεταξύ 0.85 και 0.95.

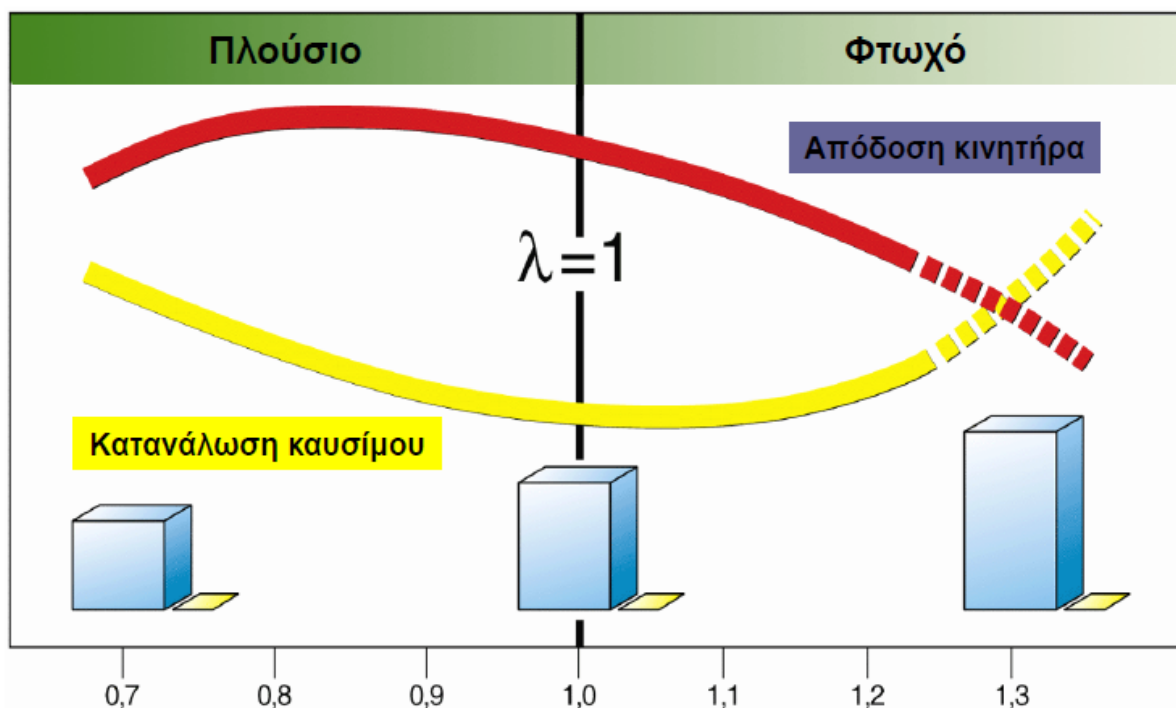
Αν $\lambda > 1$ ο αέρας είναι σε περίσσεια και άρα το μείγμα είναι φτωχό σε καύσιμο. Στην περίπτωση αυτή μειώνεται σχετικά η απόδοση αλλά βελτιώνεται σημαντικά η κατανάλωση. Όταν ένα μείγμα είναι φτωχό δε θα προκαλέσει μεγάλη αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας κατά την καύση του με αποτέλεσμα μειωμένη απόδοση ισχύος. Όμως η χαμηλή θερμοκρασία θα προκαλέσει και λιγότερες απώλειες θερμότητας, αφού η διαφορά θερμοκρασίας με το ψυκτικό υγρό δε θα είναι πολύ μεγάλη.

Η μέγιστη τιμή του λ , δηλαδή, η φτωχότερη δυνατή κατάσταση του μείγματος ονομάζεται οριακή τιμή φτωχής καύσης και εξαρτάται απόλυτα από το σχεδιασμό του κινητήρα και το σύστημα τροφοδοσίας και στροβιλισμών που χρησιμοποιείται για την ανάμειξη. Για τιμές του λ πάνω από την οριακή τιμή φτωχής καύσης ο κινητήρας αρχίζει να μη λειτουργεί καλά.



Σχήμα 2.9 Η επίδραση του λόγου λ στις εκπομπές ρυπαντών [3].

Η ποσότητα του αέρα που απαιτείται για την πλήρη καύση ενός καυσίμου μπορεί να υπολογιστεί από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, αν είναι γνωστή η σύσταση του καυσίμου δηλαδή η αναλογία ατόμων άνθρακα και ατόμων υδρογόνου σε αυτό. Στην περίπτωση της βενζίνης, αν η σχέση αέρα καυσίμου είναι χαμηλότερη από 7:1, τότε το μίγμα είναι πολύ πλούσιο για να αναφλεγεί, ενώ αν είναι υψηλότερη από 20:1 τότε το μίγμα είναι πολύ φτωχό για να αναφλεγεί στους συμβατικούς βενζινοκινητήρες.



Σχήμα 2.10 Απόδοση κινητήρα και κατανάλωση καυσίμου συναρτήσει του λόγου λ [12].

Πίνακας 2.2 Επίδραση του λόγου λ στη λειτουργία του βενζινοκινητήρα [12].

λ	Συμπέρασμα
<0,5	Όριο ανάφλεξης. Πλούσιο μίγμα μη αναφλέξιμο πλέον
<1,0	Έλλειψη αέρα. Πλούσιο μίγμα, αυξημένη ισχύς, επιτάχυνση
0,9 – 1,1	Καλό μίγμα
0,9	Μέγιστη ροπή στρέψης. Καλή λειτουργία, μεγάλη ειδική κατανάλωση
>1,0	Περίσσεια αέρα. Φτωχό μίγμα, οικονομική λειτουργία
1,3 – 1,5	Όριο ανάφλεξης φτωχό. Το μίγμα δεν είναι πλέον αναφλέξιμο
1,6 – 1,7	Όριο ανάφλεξης φτωχό για «φτωχούς» κινητήρες

2.17 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΣΤΟΝ ΒΕΝΖΙΝΟΚΙΝΗΤΗΡΑ

Κατά τη διάρκεια της καύσης πρέπει να εξασφαλιστεί ότι το καύσιμο θα καεί ομαλά, χωρίς κτύπημα και χωρίς υψηλά επίπεδα εκπομπής τοξικών καυσαερίων. Αμέσως μετά την ανάφλεξη του καυσίμου ακολουθεί η φάση διάδοσης της φλόγας. Η φάση αυτή είναι ανώμαλη σε συνάρτηση με το χρόνο κι εξαρτάται αποκλειστικά από τη σύσταση του μίγματος.

Ο χρόνος της καύσης εξαρτάται από την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας. Με τη σειρά της η ταχύτητα διάδοσης της φλόγας εξαρτάται από τη διάχυση στο μέτωπό της φλόγας, την ένταση της τύρβης και το μέτωπο της θερμοκρασίας στο τμήμα του μίγματος που δεν έχει καεί ακόμα. Η ένταση της τύρβης και το μέτωπο της φλόγας καθορίζονται από το σχήμα που έχει ο θάλαμος της καύσης, από το σχεδιασμό του συστήματος εισαγωγής του μίγματος και από τη μετακίνηση του εμβόλου. Τέλος, η αύξηση της πίεσης επηρεάζει σημαντικά τη θερμοκρασία του τμήματος του μίγματος που δεν έχει καεί ακόμα.

Η καύση πραγματοποιείται με ομαλό τρόπο όταν το μέτωπο της φλόγας μετακινείται ομαλά, αλλά σε ακανόνιστο σχήμα μέσα στο θάλαμο καύσης μέχρι την πλήρη κατανάλωση του καυσίμου. Η πίεση αυξάνεται καθώς το μίγμα συμπιέζεται και επίσης αυξάνεται απότομα αμέσως μετά την ανάφλεξη εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας και της παραγωγής των καυσαερίων. Ακόμη και σε συνθήκες ομαλής καύσης, η τιμή της μέγιστης πίεσης διαφέρει από κινητήρα σε κινητήρα λόγω διαφορετικών συνθηκών λειτουργίας.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, βασικό ρόλο στη λειτουργία του βενζινοκινητήρα παίζουν:

- η εξασφάλιση της καταλληλότερης αναλογίας αέρα-καυσίμου για τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας,
- η ομοιομορφία του μίγματος και
- η επιτυχής ανάφλεξή του με τον σπινθηριστή την κατάλληλη στιγμή.

Στόχος είναι να επιτευχθεί ομαλή καύση ώστε να εξασφαλιστούν χαμηλά επίπεδα εκπομπής τοξικών καυσαερίων και να αποφευχθούν φαινόμενα όπως το “κτύπημα” που προκαλούν μειωμένη απόδοση και σημαντική ή ακόμα και καταστροφική φθορά στον κινητήρα σε ορισμένες περιπτώσεις.

Το “κτύπημα” (κρουστική καύση ή knocking) είναι μια από τις βασικότερες μορφές ανώμαλης καύσης. Κατά την ομαλή καύση, το μέτωπο της φλόγας ξεκινάει από τον σπινθηριστή και διαδίδεται προς τα τοιχώματα έως ότου να καεί όλο το μείγμα. Έτσι, καθώς το μέτωπο προχωράει, η πίεση και η θερμοκρασία του άκαυστου ακόμα μείγματος αυξάνεται τοπικά λόγω της θέρμανσης από τη φλόγα και της διόγκωσης των στοιχείων του μίγματος που μόλις έχουν αναφλεγεί.

Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να επιταχυνθούν πέρα από το αποδεκτό οι προφλογικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές αφενός παρέχουν επιπλέον θερμική ενέργεια και αφετέρου δίνουν ασταθέστερες ενώσεις οι οποίες ουσιαστικά μειώνουν την κρίσιμη θερμοκρασία αυτανάφλεξης του μείγματος. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν κάποια στοιχεία του άκαυστου ακόμα μείγματος να αυταναφλεγούν πριν ακόμα φτάσει σε αυτά το μέτωπο της φλόγας, προκαλώντας με τη σειρά τους αυτανάφλεξη και σε γειτονικά σημεία. Τελικά το άκαυστο μέχρι εκείνη τη στιγμή μείγμα, καίγεται ακαριαία προκαλώντας απότομη αύξηση της πίεσης και βίαια κρουστικά κύματα.

Το φαινόμενο του “κτυπήματος” προκαλεί σοβαρές ζημιές σε μηχανικά μέρη όπως οι βαλβίδες και τα έμβολα και επίσης μειώνει το βαθμό απόδοσης του κινητήρα. Είναι φανερό ότι κανένας βενζινοκινητήρας δεν μπορεί να αντέξει σε μακρόχρονη λειτουργία με κρουστική καύση, γι αυτό το λόγο παίρνονται μέτρα για την αποφυγή του.

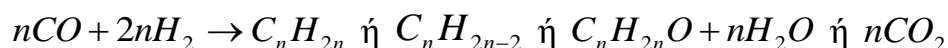
Τρόποι αποφυγής του φαινομένου αυτού είναι η καθυστέρηση ανάφλεξης, η χρήση πλουσιότερου σε καύσιμο μείγματος αλλά και η χρήση πρόσθετων στο καύσιμο ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη σταθερότητα του μείγματος.

2.18 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΒΕΝΖΙΝΗ

Είναι δυνατή με χρήση των μηχανισμών αντιδράσεων της οργανικής χημείας η σύνθεση της βενζίνης. Η βενζίνη που παράγεται με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται συνθετική βενζίνη. Έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία δύο μέθοδοι παρασκευής συνθετικής βενζίνης:

- Μέθοδος Fischer-Tropsch
- Μέθοδος υδρογόνωσης του άνθρακα.

Στη μέθοδο Fischer-Tropsch χρησιμοποιείται μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου παρουσία κατάλληλων καταλυτών κοβαλτίου ή νικελίου, και με θέρμανση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες συντίθενται διάφορα οργανικά μόρια, όπως: υδρογονάνθρακες, αλκοόλες κ.τ.λ. Η χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση αυτή είναι:



Το είδος του τελικού προϊόντος και η απόδοση εξαρτώνται από αρκετές παραμέτρους, όπως: η θερμοκρασία, το είδος του καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί, η αναλογία των αντιδρώντων (περίσσεια ενός από τα δύο είναι γνωστό ότι αυξάνει την απόδοση σε τελικό προϊόν) κ.ά. Εκτός των οργανικών μορίων που προκύπτουν σχηματίζονται και μικρά μόρια όπως νερό και διοξείδιο του άνθρακα.

Με την μέθοδο υδρογόνωσης του άνθρακα, άνθρακας υπό μορφή σκόνης αναμιγνύεται με υδρογόνο και κάτω υπό υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και παρουσία, όπως και στην προηγούμενη μέθοδο, κατάλληλων καταλυτών, προκύπτουν μίγματα υδρογονανθράκων από τα οποία με κλασματική απόσταξη προκύπτει το μίγμα που εμφανίζει αριθμό ατόμων άνθρακα από 4 έως 12 και αντιστοιχεί στην βενζίνη. Δυστυχώς η απόδοση της μεθόδου αυτής είναι αρκετά χαμηλή και δεν υπερβαίνει το 10%.

Ένα ακόμα βήμα προς την εξασφάλιση μιας πιο φιλικής προς το περιβάλλον αυτοκίνησης έκαναν οι ερευνητές της Audi σε συνεργασία με την Global Bioenergies προχωρώντας στην παραγωγή μικρής

ποσότητας συνθετικής βενζίνης χωρίς την χρήση οποιασδήποτε ποσότητας πετρελαιοειδών. Η e-benzin όπως ονομάζεται είναι ένα πλήρως συνθετικό παράγωγο από βιομάζα που είναι ισοδύναμο με βενζίνη 100 οκτανίων και επειδή δεν περιέχει οξείδια του άνθρακα, θείο και βενζόλιο δίνει μια εξαιρετικά καθαρή καύση.

Στην αρχική της φάση η πειραματική παραγωγή δεν ξεπέρασε τα λίγα λίτρα καυσίμου το οποίο και θα χρησιμοποιηθεί σε εργαστηριακές δοκιμές για την καταγραφή της απόδοσής του σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Η συνθετική βενζίνη έρχεται να προστεθεί σε μια σειρά συνθετικών καυσίμων στα οποία πειραματίζεται η Audi έχοντας ήδη προχωρήσει στην παραγωγή συνθετικού πετρελαίου από την επεξεργασία νερού και διοξειδίου του άνθρακα καθώς και συνθετικού μεθανίου από νερό, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Το επόμενο βήμα των ερευνών σχετικά με την συνθετική βενζίνη εστιάζει στην απαλοιφή της ανάγκης για χρήση βιομάζας στην παραγωγή του καυσίμου με στόχο την τελική διαμόρφωση μιας διαδικασίας στην οποία θα χρησιμοποιούνται μόνο νερό, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και ηλιακά παραγόμενη ενέργεια.

Βέβαια ο πιο καθοριστικός παράγοντας για τη σημασία όλων αυτών των προσπαθειών είναι η ποσότητα των καυσίμων που μπορούν να παραχθούν με αυτές τις διαδικασίες ώστε να μπορούμε να μιλάμε για ουσιαστική δυνατότητα εφαρμογής τους έναντι των κλασικών μέχρι σήμερα μεθόδων επεξεργασίας και διύλισης των καυσίμων.

2.19 ΝΟΘΕΥΣΗ ΤΗΣ BENZINΗΣ

Η νόθευση των υγρών καυσίμων είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζει μια συχνότητα της τάξης του 7% - 15% στα πρατήρια της ελληνικής επικράτειας. Ως τέτοια ορίζεται η ανάμιξη καυσίμου είτε με αντίστοιχο φθηνότερο καύσιμο, είτε η πρόσμιξη καυσίμου με οργανικές ουσίες που προσομοιάζουν με το αρχικό καύσιμο. Στην Ελληνική αγορά έχουν παρατηρηθεί οι παρακάτω τρόποι νόθευσης της βενζίνης:

Νόθευση βενζίνης τύπου LRP με αμόλυβδη βενζίνη

Στην ελληνική αγορά μετά την κατάργηση της πώλησης καυσίμων με πρόσθετο μολύβδου (λόγω των τοξικών ιδιοτήτων του μολύβδου στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον), για τους εναπομείναντες κινητήρες εσωτερικής καύσης σε αυτοκίνητα και λοιπά μηχανήματα, προωθήθηκε η λύση της βενζίνης LRP η οποία περιέχει πρόσθετα Καλίου (Κ) τα οποία έχουν αντίστοιχες ιδιότητες λίπανσης με τα πρόσθετα μολύβδου. Η προσθήκη Καλίου και η διαφοροποιημένη διαχείριση της βενζίνης LRP έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη τιμή της σε σχέση με την απλή αμόλυβδη.

Νόθευση βενζίνης τύπου Super Αμόλυβδη με απλή αμόλυβδη

Στα πρατήρια υγρών καυσίμων εκτός από την απλή αμόλυβδη που περιέχει διατίθεται και η πιο εξελιγμένη Super Αμόλυβδη. Ανάλογα με τη διαφορά τιμής και τα ποσοστά ανάμειξης των δυο αυτών καυσίμων το κέρδος μπορεί να φτάσει τα 200€ ανά χιλιόλιτρο καυσίμου.

Νόθευση βενζίνης με αιθανόλη

Η αιθανόλη (οινόπνευμα) χρησιμοποιείται στους βενζινοκινητήρες από χρόνια στις Η.Π.Α. και στις χώρες της Λατινικής Αμερικής ως προϊόν της επεξεργασίας των ζαχαρότευτλων. Ως καύσιμο δεν παρέχει την ίδια ισχύ όπως η βενζίνη, για αυτό σε αυτές τις χώρες χρησιμοποιείται σε μείγμα με βενζίνη. Επειδή δεν είναι δυνατό να γίνει νοθεία στη βενζίνη σε ποσοστό άνω του 20% χωρίς να γίνει αντιληπτό από τον τελικό καταναλωτή, αφού προκαλεί άμεσα προβλήματα στην εκκίνηση του κινητήρα, η ανάμειξη της γίνεται μέχρι το παραπάνω ποσοστό.

Νόθευση βενζίνης με άλλα προϊόντα

Εκτός από τους παραπάνω τρόπους νόθευσης της βενζίνης, σε έρευνες των αρμόδιων φορέων έχουν βρεθεί και επιμολύνσεις βενζινών και με άλλες ουσίες, όπως μεθανόλη, βενζόλιο, διαλυτικά νίτρου κ.ά. Αυτός ο τρόπος νοθείας, δηλαδή με υλικά επικίνδυνα για την δημόσια υγεία, ευτυχώς δεν είναι διαδεδομένος.

3. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ DIESEL

3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Το πετρέλαιο κατατάσσεται σε διαφορετικές κατηγορίες (ποιότητες) οι οποίες βασίζονται στο ιξώδες του και στο σημείο ανάφλεξης αυτού. Το πετρέλαιο Diesel που χρησιμοποιείται στις μηχανές εσωτερικής καύσης χωρίζεται με τη σειρά του σε δύο υποκατηγορίες:

1. Αυτό που προορίζεται για τις υψηλόστροφες μηχανές που χρησιμοποιούνται κυρίως στα οχήματα.
2. Αυτό που προορίζεται για χαμηλόστροφες «σταθερές» μηχανές που χρησιμοποιούνται στα πλοία ή στην ηλεκτροπαραγωγή.

Το πρώτο έχει μεγαλύτερες απαιτήσεις ποιότητας ενώ το δεύτερο είναι συνήθως μείγμα αποσταγμάτων με μικρού ιξώδους υπολείμματα. Το πετρέλαιο Diesel που κυκλοφορεί στην Ελλάδα ανήκει στην πρώτη κατηγορία.

Το Diesel κίνησης παράγεται από την ανάμιξη κλασμάτων απευθείας απόσταξης και προϊόντων της υδρογονοπυρόλυσης που έχουν αριθμό κετανίου πάνω από 45. Η περιοχή απόσταξης του είναι από 230 έως 370°C και χρησιμοποιείται σε φορτηγά, λεωφορεία και μηχανές υψηλής ταχύτητας. Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το Diesel σχετίζονται άμεσα με τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά του κινητήρα, που είναι:

- Το σύστημα εισαγωγής του καυσίμου
- Η διαδικασία ανάφλεξης και διατήρησης της καύσης
- Η ρύθμιση της ισχύος εξόδου

Το Diesel που χρησιμοποιείται στις μηχανές εσωτερικής καύσης πρέπει να έχει τέτοια χαρακτηριστικά που να μεγιστοποιούν την απόδοση του κινητήρα. Το καύσιμο ψεκάζεται σε λεπτό διαμερισμό στον κύλινδρο, που υπάρχει αέρας σε υψηλή συμπίεση, όπου και εξαερώνεται. Οι ατμοί του καυσίμου αυτοαναφλέγονται σε μία ή περισσότερες ζώνες στις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και συγκέντρωσης. Στον κινητήρα Diesel ο αέρας στον κύλινδρο συμπιέζεται σε μεγάλο βαθμό πριν από την εισαγωγή του καυσίμου.

Εξαιτίας της συμπίεσης η θερμοκρασία αυξάνεται σε τέτοιες τιμές ώστε το καύσιμο να αναφλέγεται ταυτόχρονα με την εισαγωγή του στον κύλινδρο. Συνεπώς, για τη σωστή λειτουργία της μηχανής το καύσιμο θα πρέπει να έχει ευκολία στην αυτανάφλεξη. Η ικανότητα ή ευκολία αυτανάφλεξης εκφράζεται ποσοτικά με τον αριθμό κετανίου.

Το πετρέλαιο εσωτερικής καύσης Diesel πρέπει λοιπόν να έχει τέτοιες ιδιότητες που να εξασφαλίζουν αυτανάφλεξη του καυσίμου στις συνθήκες του θαλάμου καύσης, ομαλή καύση και ασφαλή, χωρίς προβλήματα, διακίνηση του καυσίμου από το διυλιστήριο όπου παράγεται μέχρι το ακροφύσιο (μπεκ) της μηχανής. Ακόμη, το καύσιμο πρέπει να μην σχηματίζει κομμιώδεις ουσίες, να μην προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία έρχεται σε επαφή και να μην ρυπαίνει με καυσαέρια το περιβάλλον.

Στη συνέχεια αναφέρονται οι σημαντικότερες ιδιότητες του πετρελαίου εσωτερικής καύσης.

3.2 ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

Η θερμογόνος δύναμη του πετρελαίου Diesel είναι περίπου 9800 Kcal/lit αρκετά μεγαλύτερη της θερμογόνου δύναμης της βενζίνης που είναι 8300 Kcal/lit .

3.3 ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ

Το ειδικό βάρος του πετρελαίου είναι μικρότερο από αυτό του νερού αλλά μεγαλύτερο από το ειδικό βάρος της βενζίνης. Το σχετικό (ως προς το νερό) ειδικό βάρος του πετρελαίου κυμαίνεται από 0.80 έως 0.87. Το ειδικό βάρος του Diesel μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη σύσταση και τη συμπεριφορά του, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού.

Το ειδικό βάρος του πετρελαίου είναι σημαντικός παράγοντας για τη λειτουργία του κινητήρα αφού το πετρέλαιο πρέπει να είναι αρκετά βαρύ ώστε να έχει καλή διεισδυτικότητα μέσα στο θάλαμο καύσεως. Αν το ειδικό βάρος είναι πολύ μικρό, όλο το καύσιμο αναφλέγεται αμέσως μόλις εισέλθει στο θάλαμο καύσεως. Αυτό σημαίνει ότι όλη η ενέργεια αποδεδυεύεται σε πολύ μικρή περιοχή και οι δυνάμεις πάνω στην κεφαλή του εμβόλου δεν αναπτύσσονται ομοιόμορφα. Σαν αποτέλεσμα παρουσιάζεται μειωμένη απόδοση, αυξημένος θόρυβος και ζημιά στα εξαρτήματα που συνεργάζονται με το έμβολο.

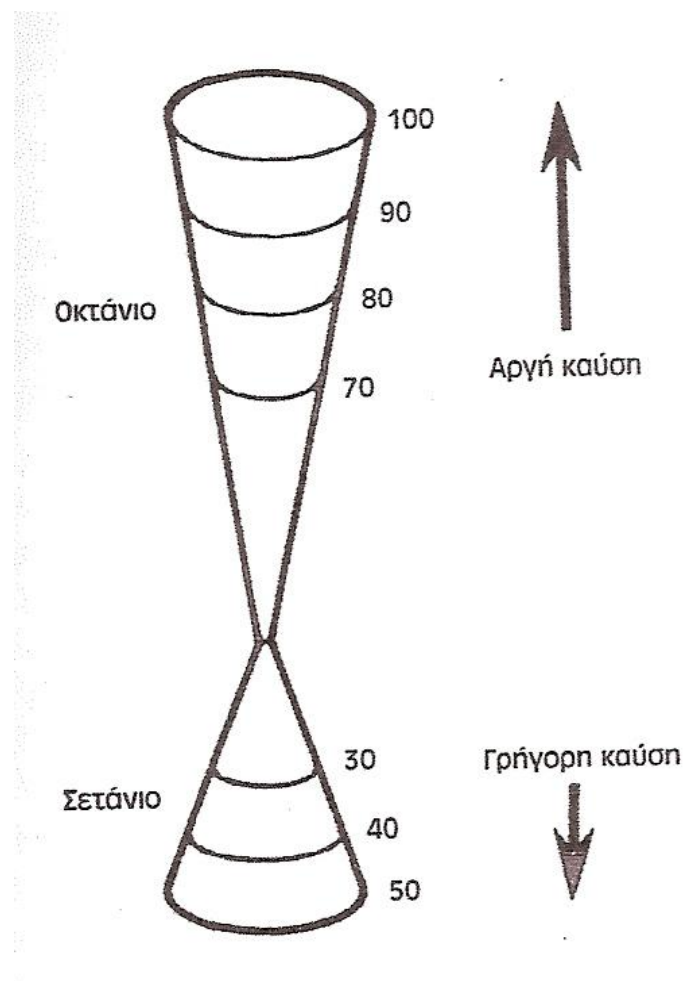
3.4 ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ

Η ικανότητα ανάφλεξης του πετρελαίου μετριέται με μία κλίμακα που ονομάζεται βαθμός ή αριθμός κετανίου (Cetane Number, CN) ή αριθμός σετανίου. Για να χαρακτηριστεί ένα καύσιμο (πετρέλαιο) με συγκεκριμένο αριθμό κετανίου θα πρέπει να συγκριθεί κάτω από πρότυπες συνθήκες λειτουργίας, με δυο γνωστά καύσιμα αναφοράς γνωστού αριθμού κετανίου. Τα καύσιμα αναφοράς ετοιμάζονται με ανάμιξη του κετανίου (ή αλλιώς n-δεκαεξάνιο, $C_{16}H_{34}$) το οποίο είναι ένας υδρογονάνθρακας που έχει εξαιρετική ικανότητα ανάφλεξης και του έχει εξ ορισμού αριθμό κετανίου 100, με επτα-μεθυλο-εννεανίου, που έχει αριθμό κετανίου 15.

Οι Ελληνικές προδιαγραφές ορίζουν αριθμό κετανίου 50, που εξασφαλίζει πολύ ικανοποιητική καύση και μάλιστα μπορεί να θεωρηθεί μεγάλος αν συγκριθεί με τις αντίστοιχες προδιαγραφές άλλων χωρών που

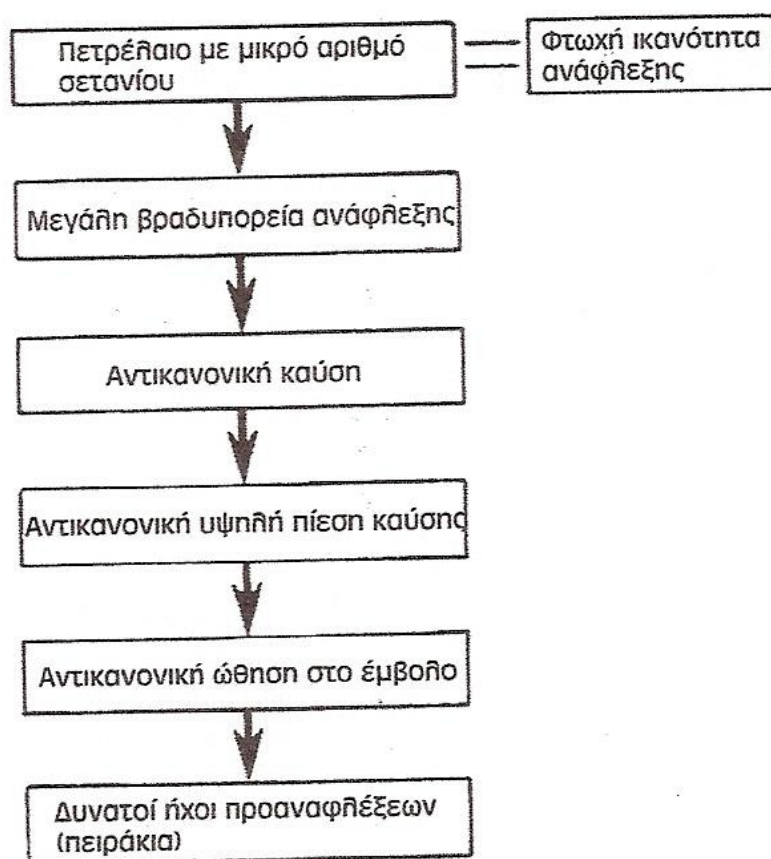
ορίζουν π.χ. στις Η.Π.Α. και στον Καναδά 40 και στη Γερμανία και στην Ιαπωνία 45. Η τάση στο μέλλον θα είναι για μείωση του αριθμού κετανίου στα απολύτως απαραίτητα όρια γιατί με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται αύξηση της παραγωγής του πετρελαίου Diesel.

Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος καθυστέρησης (υστέρησης) της ανάφλεξης του πετρελαίου από τη στιγμή που θα εισέλθει μέσα στο θάλαμο καύσεως μέχρι τη στιγμή που θα αρχίσει να αναφλέγεται. Οι πολύστροφοι κινητήρες Diesel απαιτούν πετρέλαιο με υψηλότερο αριθμό κετανίου.



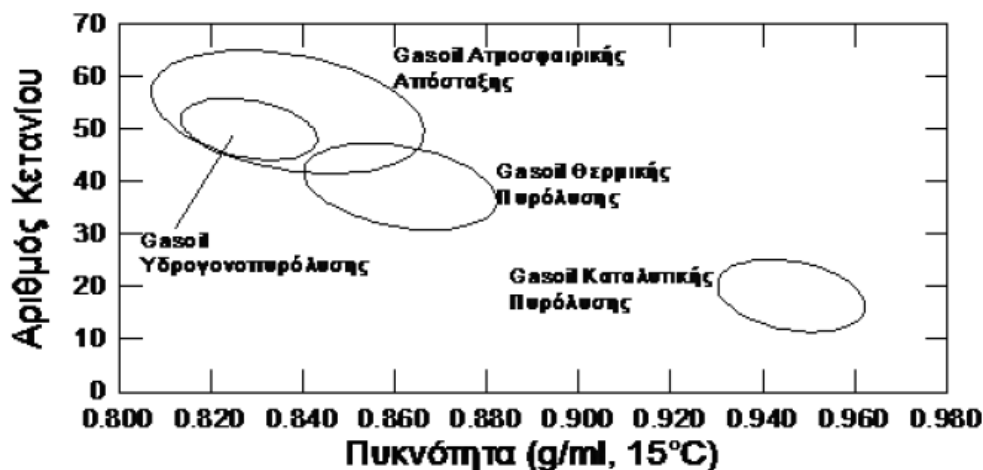
Σχήμα 3.1. Η κλίμακα του αριθμού κετανίου είναι αντίθετη από αυτήν του οκτανίου [14].

Η ικανότητα ανάφλεξης της βενζίνης μετριέται με τον αριθμό οκτανίου, ο οποίος δείχνει την αντίσταση μιας βενζίνης στην αυτανάφλεξη (αντικροτική ιδιότητα). Ο βαθμός κετανίου του πετρελαίου είναι ακριβώς αντίθετος από τον αριθμό οκτανίου που χαρακτηρίζει τη βενζίνη όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.1. Η χρήση πετρελαίου με χαμηλό αριθμό κετανίου μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα κακή απόδοση του κινητήρα και υψηλή στάθμη θορύβου. Τα αποτελέσματα της χρήσης πετρελαίου με αντικανονικό αριθμό κετανίου φαίνονται στο σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2. Οι επιδράσεις της χρήσης πετρελαίου με αντικανονικό αριθμό κετανίου [14].

Στο Σχήμα 3.3 συνοψίζεται η επίδραση των διαφόρων διεργασιών του διυλιστηρίου στην πυκνότητα και τον αριθμό κετανίου των καυσίμων Diesel.



Σχήμα 3.3 Επίδραση των διεργασιών του διυλιστηρίου στην πυκνότητα και την ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων ντίζελ [9].

3.5 ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο παράγει εύφλεκτους ατμούς οι οποίοι θα αναφλεγούν με την παρουσία φλόγας ή σπινθήρα. Σχετίζεται με την πτητικότητα του καυσίμου. Το σημείο ανάφλεξης δεν έχει μεγάλη σημασία για την απόδοση του κινητήρα αλλά είναι πολύ σημαντικό για την ασφαλή αποθήκευση και μεταφορά του καυσίμου και επίσης αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά.

3.6 ΣΗΜΕΙΟ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΠΑΡΑΦΙΝΗΣ (ΠΑΡΑΦΙΝΟΠΟΙΗΣΗ)

Η θερμοκρασία επηρεάζει το πετρέλαιο περισσότερο από τη βενζίνη επειδή αυτό περιέχει παραφινικά συστατικά. Με την πτώση της θερμοκρασίας κάτω από κάποια τιμή, που ονομάζεται σημείο εμφάνισης κρυστάλλων παραφίνης, αρχίζουν να σχηματίζονται κρύσταλλοι στο καύσιμο. Όσο καθαρότερο είναι το πετρέλαιο τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο εμφάνισης κρυστάλλων παραφίνης. Η παρουσία των κρυστάλλων παραφίνης δυσκολεύει τη ροή του πετρελαίου μέσα από τις σωληνώσεις και το φίλτρο. Για το πετρέλαιο Diesel το σημείο εμφάνισης κρυστάλλων παραφίνης είναι από 5.5 °C έως -22 °C.

Για να αποτρέπεται ο σχηματισμός κρυστάλλων παραφίνης στους πετρελαιοκινητήρες χρησιμοποιούνται ηλεκτρικοί προθερμαντήρες που είναι εγκατεστημένοι μεταξύ του ρεζερβουάρ και της αντλίας έγχυσης. Αυτό έχει σαν σκοπό την αύξηση της θερμοκρασίας του καυσίμου όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι αρκετά χαμηλή, ώστε να αποτρέπεται ο σχηματισμός κρυστάλλων παραφίνης, που έχει σαν αποτέλεσμα το φράξιμο του φίλτρου, όταν ο κινητήρας τίθεται αρχικά σε λειτουργία. Ο προθερμαντήρας μπορεί να είναι ενσωματωμένος στο φίλτρο καυσίμου ή όχι.

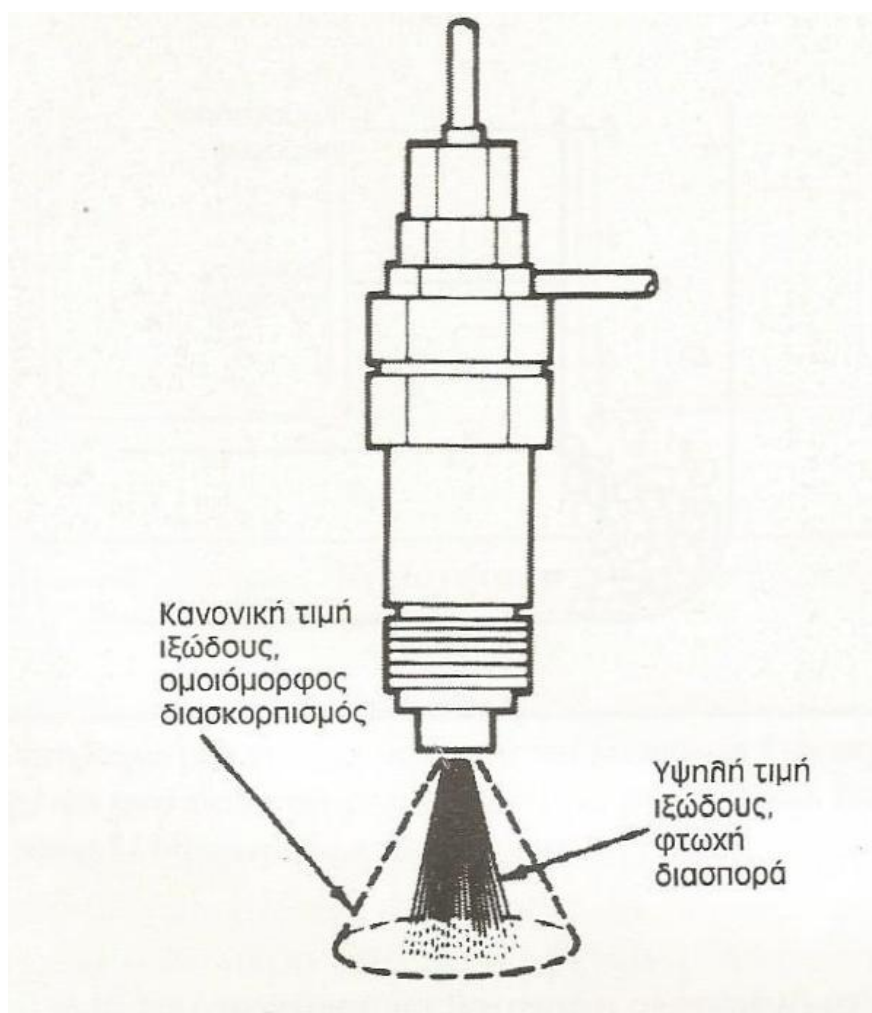
3.7 ΣΗΜΕΙΟ ΡΟΗΣ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΟ ΘΟΛΩΣΗΣ

Το σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο ρέει πριν να στερεοποιηθεί. Το σημείο ροής των πετρελαίων Diesel μπορεί να είναι από 7 °C έως -54 °C. Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Το πρόβλημα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι ότι δίνουν δύο ακραίες θερμοκρασίες. Το σημείο θόλωσης υποεκτιμά τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου, ενώ αντίθετα το σημείο ροής τις υπερεκτιμά.

3.8 ΙΞΩΔΕΣ

Το ιξώδες αποτελεί μία πολύ σημαντική ιδιότητα του πετρελαίου κίνησης και πρέπει να ανταποκρίνεται σε συγκεκριμένα όρια.

Το πετρέλαιο με υψηλό ιξώδες παράγει μεγάλα σταγονίδια τα οποία είναι δύσκολο να αναφλεγούν και να καούν. Αντίθετα, το πετρέλαιο με χαμηλό ιξώδες παράγει πολύ λεπτά σταγονίδια κατά τον ψεκασμό με αποτέλεσμα να αναφλέγεται και να καίγεται με μεγαλύτερη ευκολία. Επίσης, αν το ιξώδες είναι πολύ χαμηλό δε δημιουργείται πολύ καλή ψύξη και λίπανση της αντλίας εγχύσεως και των μπεκ.



Σχήμα 3.4 Το ιξώδες του πετρελαίου επιδρά στη μορφή του νέφους ψεκασμού [14].

3.9 ΠΗΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Πηηικόηηηα είναι η ικανόηηηα ηου υγρού να γίνεηαι αημός. Το πεηρέλαιο είναι λιγότερο ηηηικό από η βενζίνη. Η ηηηικόηηηα ενός καισίμου Diesel, εκφράζεται με βάση ης ηερμοκρασίες ης ηοιές αποστάζουν συγκεκριμένες ηοσότητες από ένα δείγμα ηου καισίμου, υπό ελεγχόμενη ήέρμανση και εντός πρόηηης συσκευής. Η απόσταξη, ή ηεριοχή βρασμού ηου καισίμου, επηρεάζει και άλλες ιδιότητες όπως ηο ιξώδες, ηο σημείο ανάφλεξης, η ηερμοκρασία αυηανάφλεξης, ηον αριθμό ηεηανίου και ηην ηυκνότητα.

Καθώς η απόσταξη είναι ο ηρόπος με ηον οηοίο ηο δυηλιστήηιο ξεχωρίζει ηα ρεύμαηα από ηα οηοία με ανάμιξη ηαρασκευάζει ηα ηελικά ηροϊόνηα, είναι ένας σηηανηικός ηαράγονηας ελέγχου ηης ηοιόηηηας ηου καισίμου. Οι ηερμοκρασίες ηου ανηστοιχούν ηα ηοσά ηου αποστάζουν κατά ηην ηρόοδο ηης δοκιμής, επιτρέηουν να καιηασκευασηεί ένα διάγραμμα καιπήλης απόσταξης όπως και ηη βενζίνη.

Πάνω από ηους 370°C υηάρχει η ηιηανόηηηα ηης αποσύνηεσης ή ηυρόλυσης ηου καισίμου, οηοιές ηεημαηίζουν ηη διεργασία ηης απόσταξης. Η απόσταξη είναι ηο μέσο με ηο οηοίο ηαράγονηαι ηα συσηαηικά ηων καισίμων ηα δυηλιστήηια, και οηοιές ηεηηηικές ηυηηίσεις ηεηιλαμβάνουν ένα ή ηεηισσότερα σηηεία απόσταξης για ηον καιηοηισμύ ηων διαηόηων ηύπων ηροϊόνηων. Αυτός είναι ο λόγος για ηον οηοίο η Ευρωηαϊκή Ένωση όηισε όηη ηα ηεηρέλαιο Diesel ηρέπει να έχουν μέγισηο σηηείο 85% ηους 350°C και μέγισηη ανάηηηηηη 65% ηους 2500°C.

3.10 ΠΕΗΕΚΗΗΚΟΗΗΑ ΣΕ ΘΕΙΟ

Τα καιύσιμα με υηηηή ηεηιεκηηικόηηηα σε ηείο εκτός ηης εκπομής επικίνδυνων για ηο ηεηιβάλλον ρύπων μειώνουν ηη διάρκεια ζωής ηου καιηηήηα. Οι Ελληνικές ηροδιαγραφές όηίζουν ηεηιεκηηικόηηηα ηείου ηο ηεηρέλαιο Diesel 0.5% κατά βάρος για όλη ηη χώρα εκτός από ηο Λεκαινοπέδιο Αηηικής όπου ηο η αντίστοιχη ηιμή είναι 0.3%.

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου απ' το οποίο προήλθε. Οι κατηγορίες θειούχων ενώσεων στο diesel είναι μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, θειοφένια, βενζοθειοφαίνια και διβενζοθειοφαίνια. Η μέτρηση του βασίζεται σε φθορισμό ακτίνων X (XRF). Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης (hydrodesulfurization). Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της λιπαντικής τους ικανότητας.

3.11 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ

Οι Ελληνικές προδιαγραφές ορίζουν μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό 0.1% κατ' όγκο. Αυξημένη περιεκτικότητα σε νερό μπορεί να προκαλέσει:

- Οξειδώσεις στο σύστημα τροφοδοσίας. Αυτό μπορεί να προκαλέσει επίσης φράξιμο του φίλτρου με μικροσωματίδια οξείδωσης.
- Πάγωμα του συστήματος τροφοδοσίας. Αν υπάρχει σημαντική ποσότητα νερού μέσα στο πετρέλαιο τότε σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να σχηματιστεί πάγος μέσα στο πετρέλαιο με αποτέλεσμα το φράξιμο των γραμμών και την εκτεταμένη ζημιά αυτών.
- Ανεπαρκή λίπανση της αντλίας έγχυσης και των μπεκ γιατί το νερό δε διαθέτει καλές λιπαντικές ιδιότητες.
- Δημιουργία βακτηριδίων μέσα στο πετρέλαιο. Αυτοί οι μικροοργανισμοί σχηματίζουν μια ζελατινοειδή ουσία η οποία είναι κολλώδης και έχει μεγάλο ιξώδες. Η ουσία αυτή όχι μόνο φράζει τις σωληνώσεις και το φίλτρο αλλά επίσης παράγει ένα οξύ αρκετά οξειδωτικό το οποίο προσβάλλει τα εξαρτήματα του συστήματος τροφοδοσίας.

Στην πράξη χρησιμοποιούνται κατάλληλοι διαχωριστές νερού-καυσίμου (υδατοπαγίδες) οι οποίοι καθαρίζουν το πετρέλαιο από την

υγρασία που περιέχει. Αυτοί είναι συνήθως εγκατεστημένοι μεταξύ του φίλτρου και του ρεζερβουάρ. αποτελούνται από ένα κατάλληλο φίλτρο που συγκρατεί το νερό. Το νερό καταλήγει στον πυθμένα του διαχωριστή. Ένας κατάλληλος αισθητήρας ανιχνεύει τη στάθμη του νερού και όταν αυτή είναι σε ένα συγκεκριμένο σημείο που έχει προκαθοριστεί από τον κατασκευαστή ανάβει η προειδοποιητική λυχνία ή ηχεί το buzzer. Τότε ο ιδιοκτήτης του αυτοκινήτου θα πρέπει να προχωρήσει σε συντήρηση του συστήματος, προκειμένου να αποφύγει δαπανηρές επισκευές. Η συντήρηση του συστήματος τροφοδοσίας καυσίμου περιλαμβάνει καθαρισμό του συστήματος και τοποθέτηση νέου φίλτρου ή απλά εκκένωση του νερού από το διαχωριστή.

3.12 ΤΕΦΡΑ

Τα πετρέλαια Diesel είναι δυνατόν να περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις. Η τέφρα παράγεται στο θάλαμο καύσης μετά την καύση. Το πετρέλαιο το οποίο έχει χαμηλή πτητικότητα ή υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα σχηματίζει ευκολότερα τέφρα. Η τέφρα μπορεί να φράξει τα ακροφύσια των μπεκ και να προκαλέσει κόλλημα των ελατηρίων του εμβόλου. Ακόμη, η επικάθιση της τέφρας στα φίλτρα σωματιδίων αιθάλης επηρεάζει την αντοχή και την αξιοπιστία τους. Οι Ελληνικές προδιαγραφές περιορίζουν το επιτρεπόμενο ποσοστό τέφρας σε 0.02% κατά βάρος.

3.13 ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Τα πρόσθετα είναι χημικές ουσίες που βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά του καυσίμου Diesel.

Τα πιο γνωστά πρόσθετα είναι:

- Βελτιωτικό ανάφλεξης (Ignition improver). Αυξάνει τον αριθμό κετανίων.

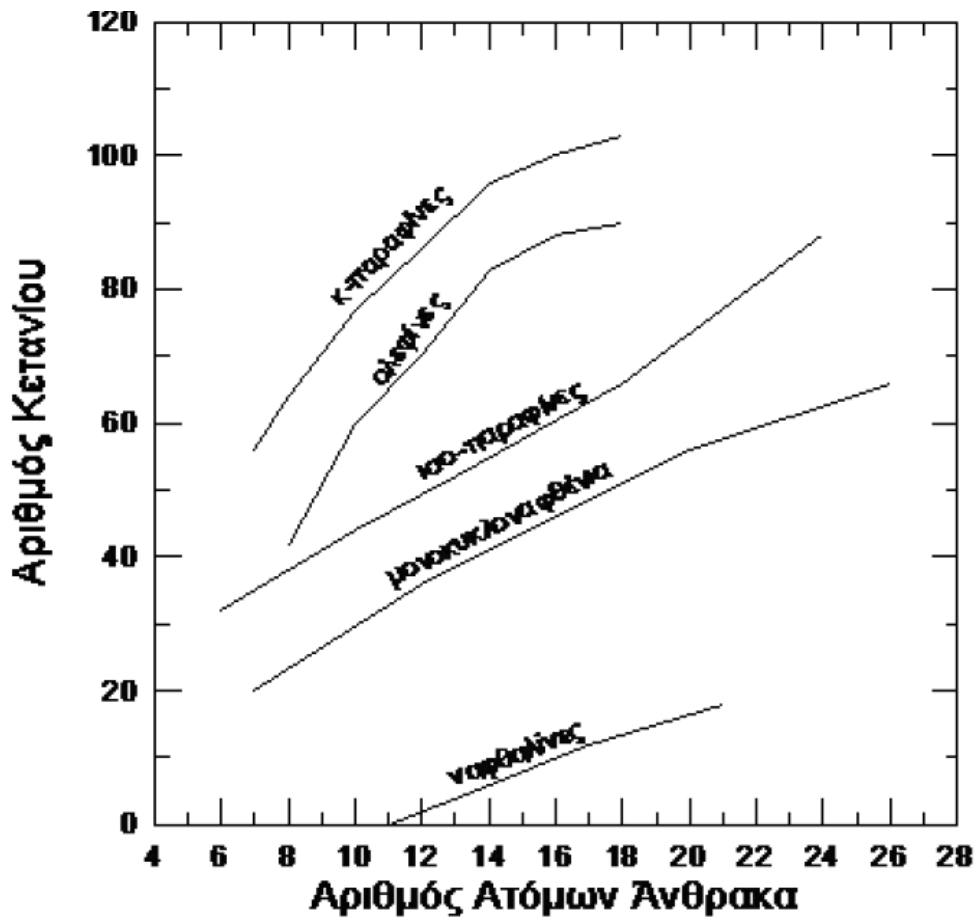
- Επιβραδυντικό Οξείδωσης (Oxidation inhibitor). Βελτιώνει την αντοχή.
- Αποφυγή δημιουργίας αφρού (Anti-foam). Η δημιουργία αφρού είναι ανεπιθύμητη κατά τον ανεφοδιασμό του ρεζερβουάρ.
- Αποφυγή δημιουργίας καπνού (Anti-smoke). Πιο ολοκληρωμένη καύση των σωματιδίων του άνθρακα.
- Απορρυπαντικό/ Διαλυτικό (Detergents/ dispersants). Μείωση καταλοίπων στο σύστημα ψεκασμού.

Για τη βελτίωση του αριθμού κετανίου χρησιμοποιούνται βελτιωτικά πρόσθετα και χημικές διεργασίες, ακριβώς γιατί καύσιμα με πολύ καλή ποιότητα ανάφλεξης οδηγούν σε ομαλότερη λειτουργία του κινητήρα και χαμηλότερες εκπομπές.

Σαν πρόσθετα, χρησιμοποιούνται ενώσεις που αποσυντίθενται γρήγορα και βοηθούν στην έναρξη των αλυσιδωτών αντιδράσεων της καύσης. Οι ενώσεις αυτές είναι συνήθως νιτροεστέρες, οι οποίοι λειτουργούν ως επιταχυντές της ανάφλεξης (Ignition Accelerators). Επίσης, σημαντική βελτίωση του αριθμού κετανίου μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλες χημικές μεθόδους στο διωλιστήριο. Γενικά ένα Diesel που είναι πλούσιο σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες (παραφίνες) παρουσιάζει καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης. Η κατάταξη των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων (σχήμα 4) σε αύξουσα σειρά με βάση την ποιότητα ανάφλεξης είναι η εξής:

αρωματικοί < ναφθενικοί < ισοπαραφινικοί < παραφινικοί

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι όσο περισσότερα άτομα άνθρακα έχει το μόριο του υδρογονάνθρακα τόσο μεγαλύτερη είναι και η τάση του για ανάφλεξη. Σήμερα το τυπικό Diesel κίνησης έχει αριθμό κετανίου περίπου 50 με 55.



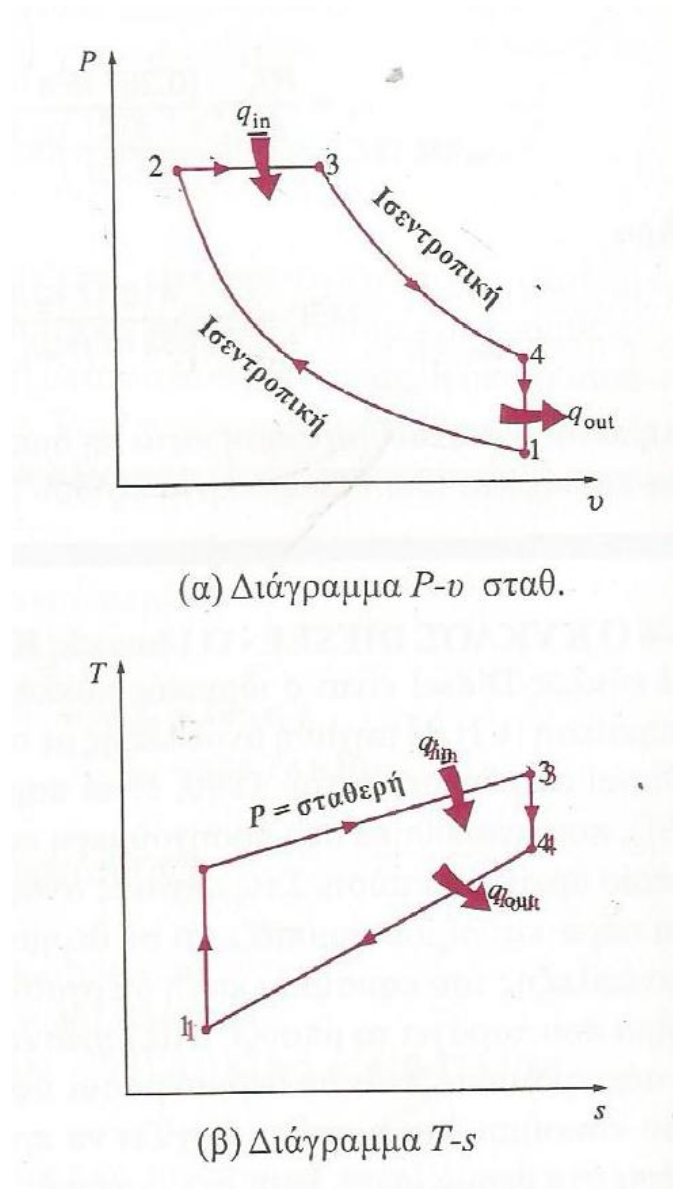
Σχήμα 3.5 Αριθμός κετανίου για διάφορες κατηγορίες υδρογονανθράκων[9].

3.14 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΙΝΗΤΗΡΑΣ

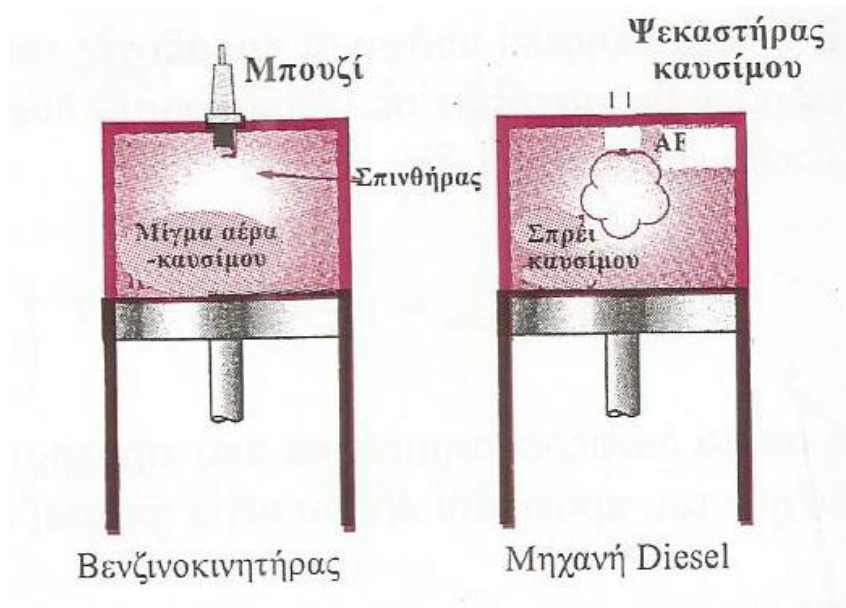
Οι πετρελαιοκινητήρες χρησιμοποιούν το θερμοδυναμικό κύκλο Diesel που φαίνεται στο σχήμα 3.6. Στους πετρελαιοκινητήρες το μπουζί που παράγει το σπινθήρα αντικαθίσταται από ένα ψεκαστήρα καυσίμου (σχήμα 3.7) και κατά τη διάρκεια της διεργασίας συμπίεσης, συμπιέζεται μόνο αέρας.

Ο λόγος συμπίεσης ορίζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στον κύκλο Otto. Επιπλέον, ορίζουμε το λόγο αποκοπής (cutoff ratio) r_c , με τη σχέση:

$$r_c = \frac{v_3}{v_2} \quad (3.1)$$



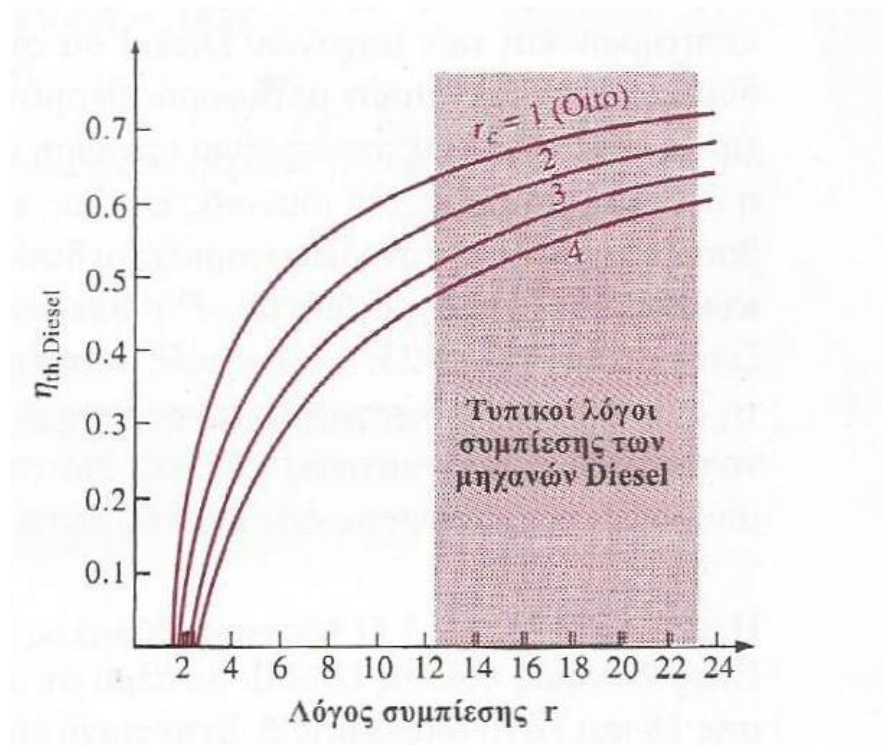
Σχήμα 3.6 Διαγράμματα $P-v$ και $T-s$ του ιδανικού κύκλου Diesel [17].



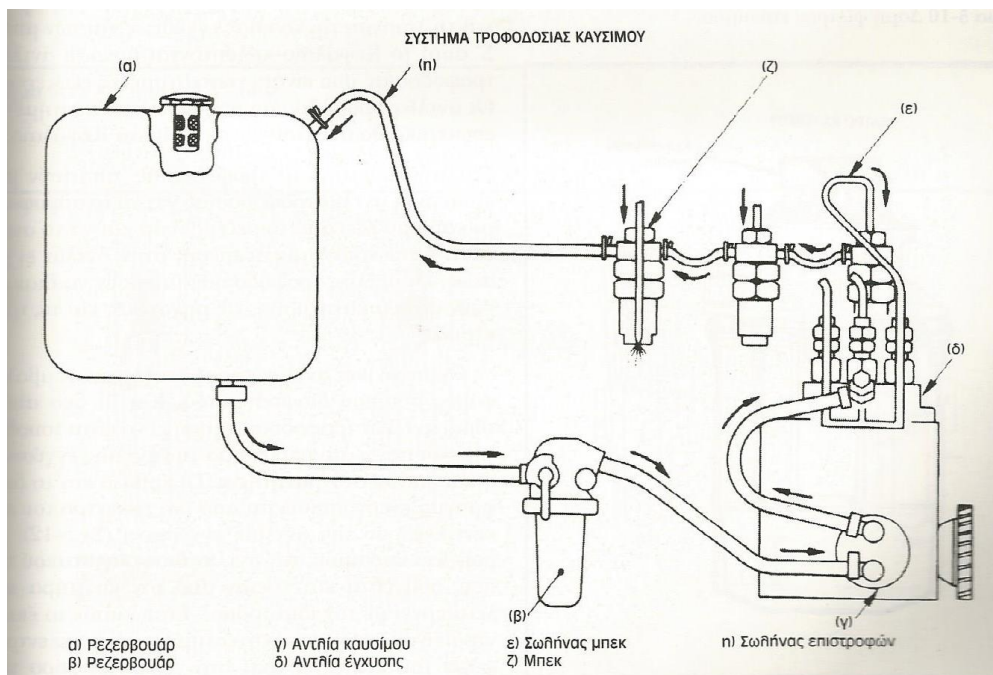
Σχήμα 3.7 Ψεκαστήρας καυσίμου στη μηχανή Diesel [17].



Σχήμα 3.8 Η δομή ενός πετρελαιοκινητήρα [16].



Σχήμα 3.9 Η θερμική απόδοση ενός ιδανικού κύκλου Diesel συναρτήσει των λόγων συμπίεσης και αποκοπής [17].



Σχήμα 3.10 Σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου πετρελαιοκινητήρα [14].

3.15 ΛΟΓΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η στοιχειομετρική αναλογία αέρα/πετρελαίου Diesel είναι 14.6:1. Αυτό σημαίνει ότι για την πλήρη καύση 1kg πετρελαίου Diesel απαιτούνται 14.6kg αέρα.

Οι μηχανές Diesel λειτουργούν με αναλογία αέρα/καυσίμου μεταξύ 100 (στο ρελαντί) και 20 (στην επιτάχυνση), δηλαδή πάντα με $\lambda > 1$ (φτωχό μείγμα).

Τα βασικά χαρακτηριστικά της καύσης του φτωχού μείγματος είναι:

- Μέσα σε ένα θάλαμο καύσης όπου ο αέρας είναι περισσότερος από τον απαραίτητο για πλήρη καύση έχουμε πολύ περισσότερες πιθανότητες για πλήρη καύση όλης της μάζας του καυσίμου με αποτέλεσμα τη μείωση της κατανάλωσης του καυσίμου.
- Λόγω της πλήρους καύσης του καυσίμου οι εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων (HC) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO) είναι μειωμένες αλλά είναι γενικά αυξημένες οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x).
- Λόγω της χαμηλής ταχύτητας της καύσης του φτωχού μείγματος οι κινητήρες φτωχού μείγματος δεν μπορούν να αναπτύξουν μεγάλο αριθμό στροφών.

3.16 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΥΣΗΣ ΣΤΟΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΙΝΗΤΗΡΑ

Η διαδικασία της καύσης στον πετρελαιοκινητήρα διαιρείται σε τρεις περιόδους. Η πρώτη περίοδος ονομάζεται χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης ή χρόνος υστέρησης και αρχίζει κοντά στο τέλος του χρόνου συμπίεσης, όταν πρωτοψεκάζεται το καύσιμο στον κύλινδρο και μέχρι να αρχίσει να καίγεται. Κατά προσέγγιση απαιτείται ένα χιλιοστό του δευτερολέπτου για να επιτραπεί στο καύσιμο να ατμοποιηθεί και να αναμιχθεί με το ζεστό αέρα. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης.

Πίνακας 3.1. Δημιουργία μείγματος και έναρξη της καύσης

Το καύσιμο ψεκάζεται (είναι ακόμη υγρό) μέσα στο θερμό αέρα
Το καύσιμο σαν ομίχλη θερμαίνεται στη θερμοκρασία βρασμού
Το καύσιμο εξατμίζεται στη θερμοκρασία βρασμού
Οι ατμοί του καυσίμου αναμιγνύονται με το θερμό αέρα
Οι ατμοί του καυσίμου θερμαίνονται στη θερμοκρασία ανάφλεξης
Ανάφλεξη των ατμών του καυσίμου
Απελευθέρωση της καύσης

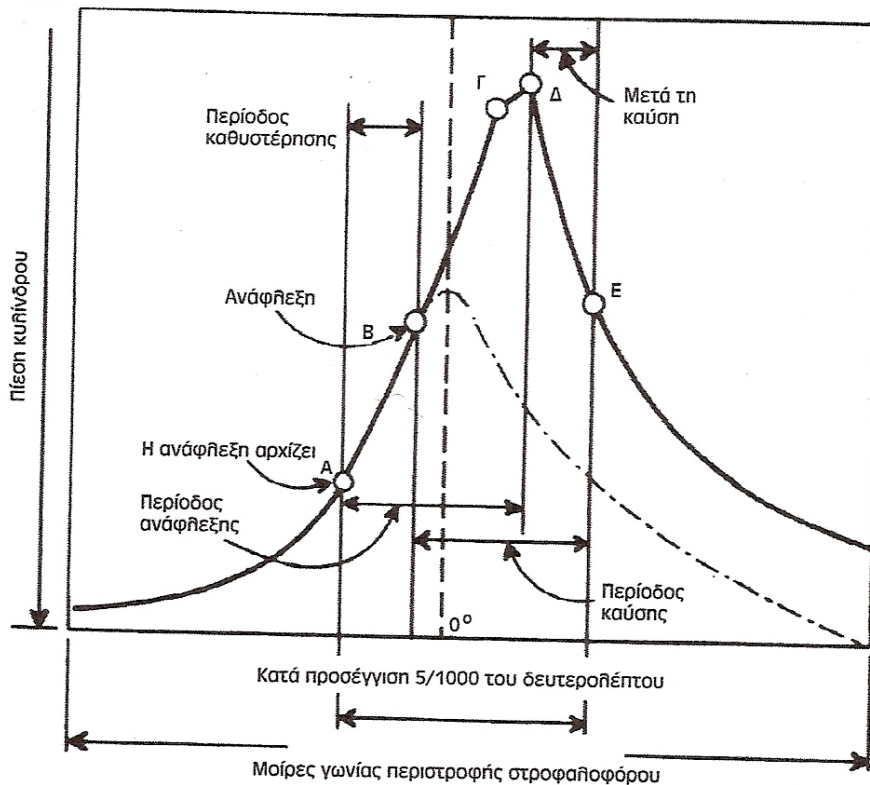
Το χρονικό εύρος της καθυστέρησης ανάφλεξης εξαρτάται από:

- Την αναφλεξιμότητα του καυσίμου. Αυτή δίνεται από τον αριθμό κετανίου.
- Τη θερμοκρασία (του κινητήρα και του αέρα αναρρόφησης)
- Το βαθμό σταγονοποίησης κατά την έγχυση (πίεση έγχυσης, κατάσταση των ακροφυσίων των εγχυτήρων)
- Την τελική θερμοκρασία συμπίεσης (π.χ. λόγω φθοράς του κινητήρα).

Η δεύτερη περίοδος, που ονομάζεται περίοδος απότομης καύσης, αρχίζει όταν το καύσιμο μείγμα βρίσκεται στη σωστή αναλογία και η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή για να αρχίσει η αυτανάφλεξη. Όταν καεί το πρώτο μέρος του καυσίμου, η πίεση του καυσίμου αυξάνεται ξαφνικά, προκαλώντας το γνωστό χτύπημα του πετρελαιοκινητήρα.

Κατά τη διάρκεια της τρίτης περιόδου, που ονομάζεται περίοδος ελεγχόμενης καύσης, το μπεκ συνεχίζει να ψεκάζει πετρέλαιο μέσα στο θάλαμο καύσης, αλλά αυτός ο πλούσιος πυρήνας καυσίμου δεν αναφλέγεται μέχρι να ενωθεί με τον αέρα. Το μείγμα που έχει ήδη καεί προκαλεί έναν ισχυρό στροβιλισμό, αναγκάζοντας τον υπόλοιπο αέρα να αναμιχθεί με το καύσιμο. Η αύξηση στην πίεση του καυσίμου είναι πιο μικρή από ότι στην προηγούμενη περίοδο. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου απελευθερώνεται μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας καθώς αυξάνεται ο όγκος του κυλίνδρου. Η διαδικασία της καύσης στον πετρελαιοκινητήρα είναι πιο αργή από ότι στον βενζινοκινητήρα

προκειμένου να υπάρξει ο κατάλληλος χρόνος για την ανάμειξη του πετρελαίου με τον αέρα, αλλά και για τον καλύτερο έλεγχο της καύσης αυτού. Καθώς αυξάνονται οι στροφές του κινητήρα, ο χρόνος που διατίθεται για την καύση είναι πολύ περιορισμένος. Λόγω της αργοπορίας της καύσης, ο πετρελαιοκινητήρα δε μπορεί να αναπτύξει μεγάλο αριθμό στροφών, όπως συμβαίνει με το βενζινοκινητήρα.



Σχήμα 3.11 Γραφική παράσταση της διαδικασίας της καύσης και της μεταβολής της πίεσης στον κύλινδρο [14].

Οι σχεδιαστές κινητήρων δίνουν πολύ ιδιαίτερη προσοχή σ' αυτές τις τρεις περιόδους καύσης του πετρελαιοκινητήρα λόγω της επίδρασής τους στην απόδοση του κινητήρα. Ένας μεγάλος χρόνος αργοπορίας (περίπου δύο χιλιοστά του δευτερολέπτου) επιτρέπει σε περισσότερο καύσιμο να εισέλθει στο θάλαμο καύσης. Όταν καίγεται το καύσιμο αυτό γρήγορα, προκαλείται το χαρακτηριστικό χτύπημα των

πετρελαιοκινητήρων (κρουστική καύση). Αυτό έχει αναφερθεί ότι οφείλεται στην απότομη αύξηση της πίεσης μέσα στον κύλινδρο και μάλιστα όσο μεγαλύτερη είναι η αύξηση αυτή τόσο ισχυρότερο είναι το χτύπημα. Οι μεγάλες πιέσεις που δημιουργούνται μπορούν να προκαλέσουν ζημιές στο σύστημα διωστήρα-στροφάλου. Αφού το χτύπημα εμφανίζεται στην αρχή της διαδικασίας της καύσης, οποιοσδήποτε παράγοντας αυξάνει το χρόνο υστέρησης αυξάνει και το θόρυβο από το χτύπημα αυτό.

Η ένταση του χτυπήματος αυξάνεται:

- Όταν ο αέρας εισαγωγής και η αρχική θερμοκρασία του κινητήρα είναι χαμηλές.
- Όταν έχουμε κακή ανάμειξη του καυσίμου μείγματος.
- Με τη χρήση θαλάμων καύσης άμεσου ψεκασμού.
- Όταν το καύσιμο έχει χαμηλό αριθμό κετανίου.

Η ισχύς εξόδου (ιπποδύναμη) και οι στροφές του πετρελαιοκινητήρα ελέγχονται από την ποσότητα του καυσίμου που ψεκάζεται μέσα στον κύλινδρο. Το σύστημα τροφοδοσίας του πετρελαιοκινητήρα ψεκάζει αρκετό καύσιμο προκειμένου να ανταποκριθεί στις ανάγκες αυτού. Στο ρελαντί η ποσότητα του καυσίμου που ψεκάζεται μέσα στον κύλινδρο είναι πολύ μικρή. Όταν οι απαιτήσεις για καύσιμο μεγαλώνουν, όπως για παράδειγμα η κίνηση σε ανηφόρα με φορτίο, η ποσότητα του καυσίμου που ψεκάζεται είναι μεγαλύτερη και η διάρκεια της καύσης είναι μεγαλύτερη. Στη μέγιστη ισχύ του κινητήρα, η μέγιστη ποσότητα καυσίμου που θα ψεκαστεί καθορίζεται από το σύστημα ψεκασμού. Αν ψεκαστεί περισσότερο καύσιμο σ' αυτό το σημείο ή αν δεν είναι αρκετός ο αέρας, η παραμένουσα άκαυστη ποσότητα πετρελαίου θερμαίνεται και μετατρέπεται σε άνθρακα. Τα καυσαέρια εμφανίζονται σαν καπνός με μαύρο χρώμα που αποτελείται από μικροσωματίδια αιθάλης. Η αιθάλη είναι αλλοτροπική μορφή του άνθρακα σε άμορφη (μη κρυσταλλική) μορφή. Τότε ο κινητήρας έχει φτάσει στο όριο καπνού. Στο σημείο αυτό ο κινητήρας σταματά την προσπάθεια να βγάλει περισσότερη ιπποδύναμη. Το σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου είναι ρυθμισμένο για να ψεκάσει τη σωστή ποσότητα καυσίμου στο σωστό χρόνο προκειμένου να αποτραπεί η εμφάνιση του ορίου καπνού.

Μια σημαντική πρόοδος στον τομέα της καύσης στους πετρελαιοκινητήρες είναι η διαδικασία καύσης κλειστού βρόχου που επιτεύχθηκε πρόσφατα από την GM μετά από πολλά χρόνια προσπαθειών. Στην καύση κλειστού βρόχου ένας αισθητήρας στο θάλαμο καύσης μέτρα τις συνθήκες πίεσης σε πραγματικό χρόνο, και οι μετρήσεις ενσωματώνονται στο σύστημα ελέγχου για τον ψεκασμό.

Αυτή η διαδικασία κλειστού βρόχου εμφανίστηκε για πρώτη φορά στην αγορά το 2009 σε ένα πετρελαιοκίνητο αυτοκίνητο V6 που παρέχει 184kW/250Hp και μέγιστη ροπή 550Nm. Η διαδικασία του κλειστού βρόχου δείχνει πολύ ελπιδοφόρα και έτσι η GM Powertrain Europe εργάζεται για μια νέα γενιά πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων που θα αναδείξουν την τεχνολογία αυτή έχοντας αξιοσημείωτη απόδοση.

Η καινοτομική τεχνολογία cleantech που ελέγχει την καύση μέσω ενός ηλεκτρονικού συστήματος κλειστού βρόχου εμφανίστηκε για πρώτη φορά σε τετρακύλινδρο κινητήρα στο Opel Insignia Sports Tourer που κυκλοφόρησε πρόσφατα. Αισθητήρες πίεσης χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση των πιέσεων της καύσης στα 180 bar σε κάθε κύλινδρο μέχρι ένα εκατομμύριο φορές το λεπτό, με ακρίβεια 98%. Τα δεδομένα αποστέλλονται στο κεντρικό σύστημα ελέγχου του κινητήρα και ο ψεκασμός καυσίμου ρυθμίζεται συνεχώς. Αυτό το σύστημα κλειστού βρόχου διασφαλίζει ότι ο κινητήρας παραμένει πάντα εντός ενός ιδανικού εύρους λειτουργίας, για μέγιστη απόδοση ισχύος και ελάχιστες εκπομπές καυσαερίων, βελτιώνοντας την κατανάλωση και μειώνοντας το θόρυβο καύσης.

Η σταθερότητα της διαδικασίας καύσης σε βάθος χρόνου είναι ένα ακόμα πλεονέκτημα της μέτρησης πίεσης με πιεζοηλεκτρικούς αισθητήρες. Σε όλη τη διάρκεια ζωής του κινητήρα, αντισταθμίζει παράγοντες φθοράς, όπως ανακρίβειες στη μέτρηση καυσίμου, ανοχές εξαρτημάτων, διαφορετικές ποιότητες καυσίμου και συνθήκες λειτουργίας.

Η ευκολία εκκίνησης του πετρελαιοκινητήρα μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία στο τέλος της συμπίεσης μπορεί να μειωθεί σημαντικά λόγω τριβών και λόγω απωλειών στην πίεση με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εκκίνηση χωρίς πρόσθετες διατάξεις θέρμανσης. Επιπλέον, στις χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχει ο κίνδυνος παραγωγής αυξημένων ρύπων όπως λευκός καπνός και ψυχρός καπνός (άκαυστοι υδρογονάνθρακες).

3.17 ΝΟΘΕΥΣΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΙΝΗΣΗΣ

Στην Ελληνική αγορά έχουν παρατηρηθεί οι παρακάτω τρόποι νόθευσης του πετρελαίου κίνησης:

Νόθευση πετρελαίου κίνησης με πετρέλαιο θέρμανσης

Όπως και στην βενζίνη οι νοθευτές εκμεταλλεύονται την διαφορά στην τιμή μεταξύ πετρελαίου κίνησης και θέρμανσης. Ειδικά μέχρι το 2013 όπου υπήρχε διαφορετική φορολόγηση η διαφορά στην τιμή των δύο καυσίμων ήταν σημαντική και το οικονομικό όφελος από τη νοθεία πολύ μεγάλο.

Νόθευση πετρελαίου κίνησης με ναυτιλιακό πετρέλαιο

Είναι περίπτωση νοθείας παρόμοια με την προηγούμενη. Το ναυτιλιακό πετρέλαιο έχει χαρακτηριστικά ίδια σχεδόν με το πετρέλαιο θέρμανσης ούτως ώστε με τον αποχρωματισμό του και τον επαναχρωματισμό του σε κόκκινο να μην μπορεί να γίνει αντιληπτή η διαφορά. Η Ελληνική Επιτροπή Ανταγωνισμού το 2006 το έχει κατατάξει ως την πλέον προσοδοφόρα μορφή λαθρεμπορίας και νόθευσης με κέρδη άνω του ενός δις ευρώ.

4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο αριθμός οκτανίου (ή οκτανίων ή απλώς οκτάνια) είναι ένας γενικός όρος που περιγράφει την ικανότητα μιας βενζίνης να μειώνει το κτύπημα σε ένα βενζινοκινητήρα. Όμως η ενεργειακή απόδοση ενός καυσίμου μπορεί να εκτιμηθεί με περισσότερους από έναν αριθμούς οκτανίου. Γι αυτόν το λόγο χρησιμοποιούνται περισσότεροι από έναν δείκτες οι οποίοι προσδιορίζονται με διαφορετικούς τρόπους.

4.2 ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΝΤΙΚΡΟΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

Οι δείκτες που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της αντικροτικής ικανότητας της βενζίνης είναι:

Αριθμός οκτανίου κινητήρα (Motor Octane Number, MON)

Ο αριθμός οκτανίων μετράται σε δοκιμαστική μηχανή ενός κυλίνδρου με μεταβλητό λόγο συμπίεσης (CR 4:1 έως 18:1) σε υψηλές ταχύτητες και σε έντονες γενικά συνθήκες. Ο αισθητήρας μετράει τις μικρές μεταβολές πίεσης από το «κτύπημα» που καταγράφεται σε ειδικό όργανο με κλίμακα 0-100 (0 για το κανονικό επτάνιο και 100 για το ισοοκτάνιο).

Ερευνητικός Αριθμός οκτανίου (Research Octane Number, RON)

Ο αριθμός οκτανίων ελέγχεται σε μονοκυλινδρική μηχανή δοκιμών σε ήπιες συνθήκες (χαμηλές στροφές). Ο RON ενός καυσίμου είναι πάντα υψηλότερος από τον MON.

Αντικροτικός δείκτης (Pump Octane ή Antiknock index)

Ο αντικροτικός δείκτης χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον αριθμό οκτανίων στα βενζινάδικα. Είναι ο μέσος όρος του MON και του RON. Δηλαδή:

$$\text{Αντικροτικός δείκτης} = \frac{RON + MON}{2} \quad (4.1)$$

Ο σχεδιασμός της μηχανής και του οχήματος επηρεάζει τις απαιτήσεις τόσο σε RON, όσο και σε MON του καυσίμου, με τις περισσότερες μηχανές σήμερα να εμφανίζουν τον λεγόμενο περιορισμό του ενός βαθμού οκτανίων, που σημαίνει μία μεταβολή ενός βαθμού RON είναι ασφαλής αν συνοδεύεται από ίση και αντίθετη μεταβολή του MON.

Το μηδέν σε όλους τους δείκτες αντιστοιχεί στο κανονικό επτάνιο και το εκατό στο ισοοκτάνιο. Η κλίμακα οκτανίου μπορεί να επεκταθεί προς τιμές υψηλότερες από 100, αφού το ισοοκτάνιο δεν είναι τελικά η ουσία με τη μεγαλύτερη αντικροτική ικανότητα όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1.

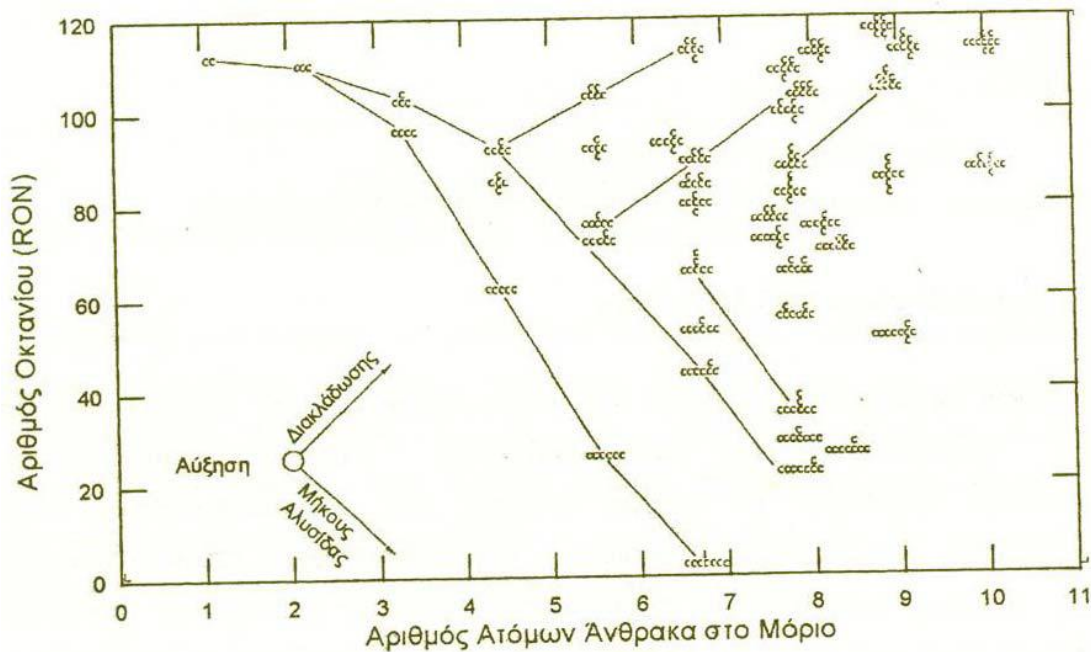
Ο αριθμός οκτανίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μοριακή δομή της οργανικής ένωσης. Γενικά, ο αριθμός οκτανίου μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα για ενώσεις της ίδιας κατηγορίας, ενώ οι διακλαδισμένες παραφίνες, οι ολεφίνες και κυρίως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες εμφανίζουν υψηλό αριθμό οκτανίου.

Πίνακας 4.1 Αριθμός οκτανίου κινητήρα για διάφορα καύσιμα [1].

Υδρογονάνθρακας	Χημικός τύπος	MON
n-Επτάνιο	C ₇ H ₁₆	0
2-μεθυλο-επτάνιο	C ₈ H ₁₈	13
n-Εξάνιο	C ₆ H ₁₄	26
1-οκτένιο	C ₈ H ₁₆	35
2,5-διμεθυλο-εξάνιο	C ₈ H ₁₈	56
n-Πεντάνιο	C ₅ H ₁₂	62
1-εξένιο	C ₆ H ₁₂	63
Κυκλοεξάνιο	C ₆ H ₁₂	77
1,2-διμεθυλο-κυκλοεξάνιο	C ₈ H ₁₆	79
Βουτάνιο	C ₄ H ₁₀	90
2,2,4-τριμεθυλο-πεντάνιο (ισοοκτάνιο)	C ₈ H ₁₈	100
Τολουόλιο	C ₆ H ₁₂	103
Βενζόλιο	C ₆ H ₆	115

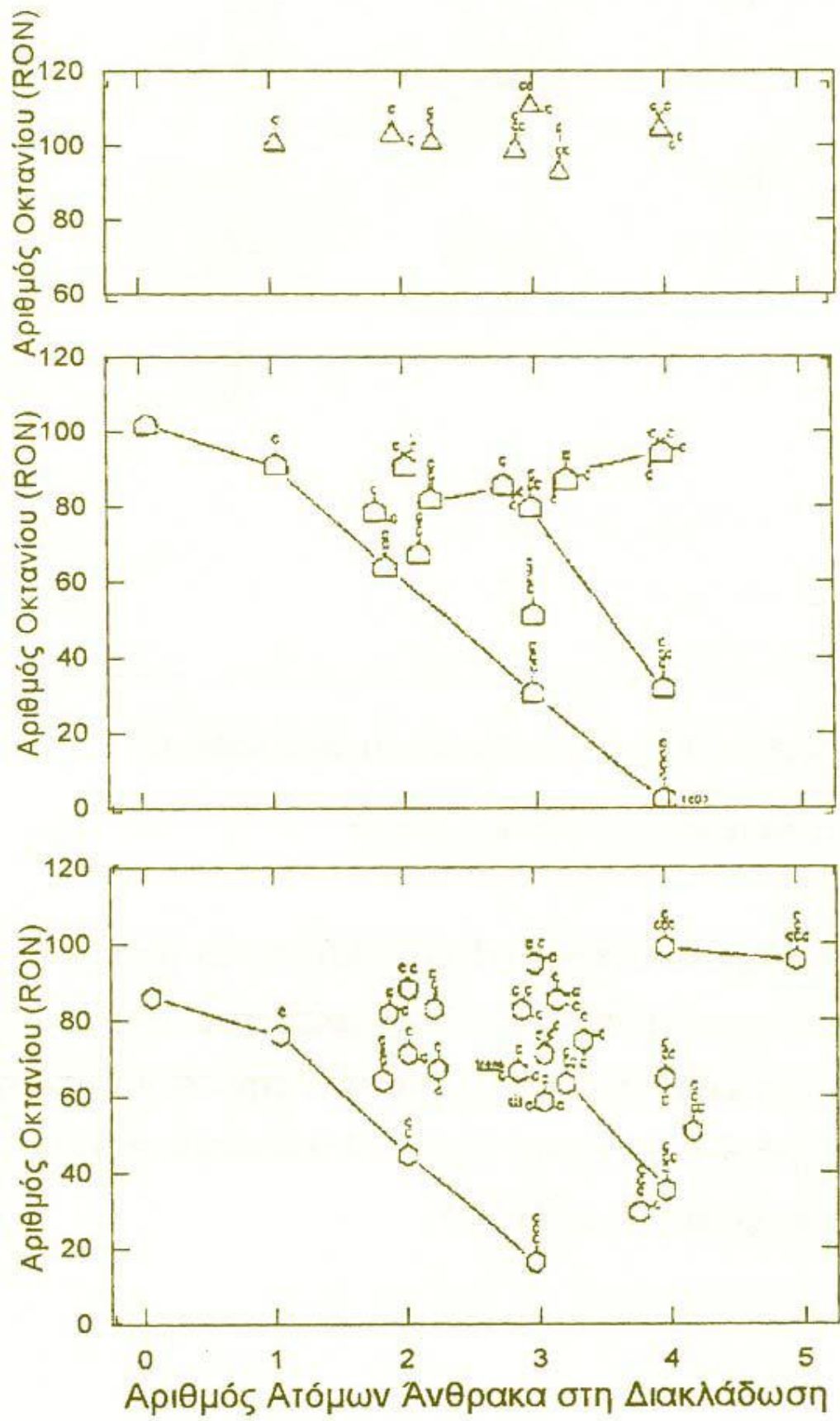
Η αντικροτική ικανότητα των παραφινικών ενώσεων φαίνεται στο σχήμα 4.1. Η αύξηση του μεγέθους του μορίου έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αντικροτικής ικανότητας για ίδιο βέβαια βαθμό διακλάδωσης.

Παράλληλα, οι διακλαδισμένες και συντακτικά συμπαγείς παραφίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντικροτική ικανότητα από τις λιγότερο διακλαδισμένες και τις ευθείας αλυσίδας ισομερείς τους. Επιπλέον η παρουσία μεθυλίου αντί άλλου αλκυλίου στις διακλαδώσεις προκαλεί αύξηση του αριθμού οκτανίου.



Σχήμα 4.1 Αριθμός οκτανίου των παραφινικών ενώσεων [7].

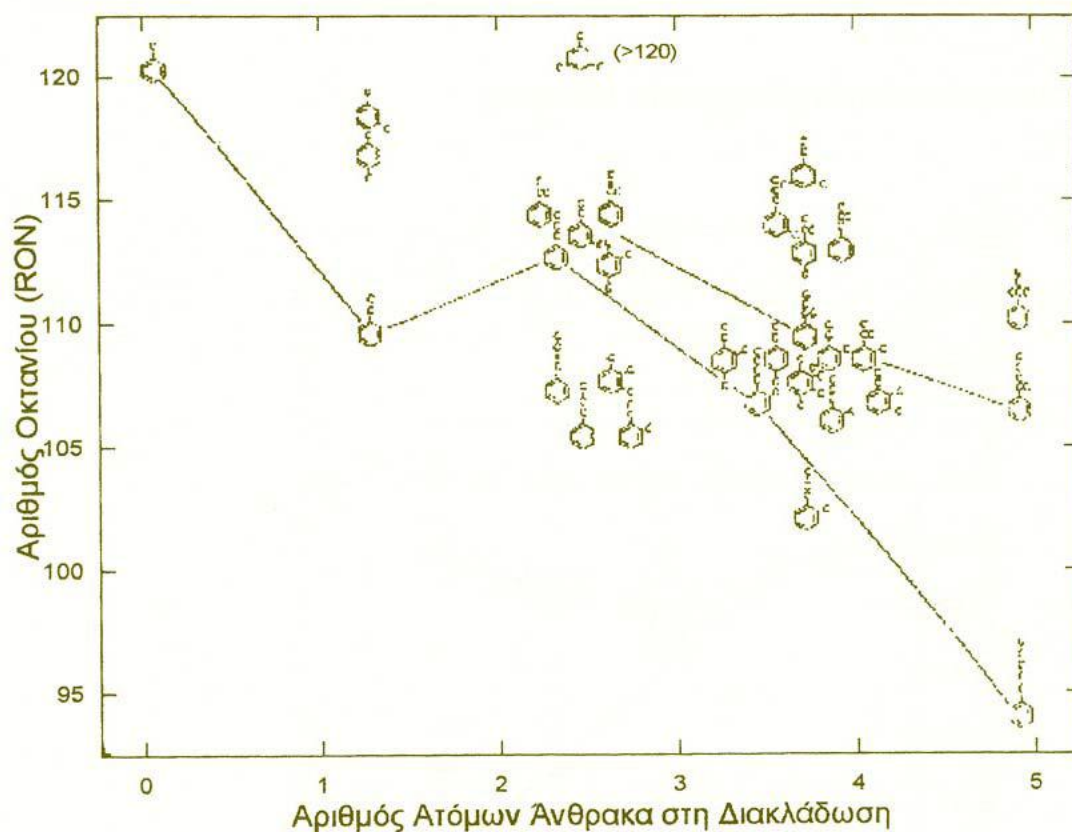
Η αντικροτική ικανότητα των ολεφινών εξαρτάται σημαντικά από το βαθμό διακλάδωσης τους. Για ισομερείς ολεφίνες, αυτές που έχουν τη μεγαλύτερη κύρια ανθρακική αλυσίδα παρουσιάζουν τη χαμηλότερη αντικροτική ικανότητα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2. Αύξηση του μήκους της αλυσίδας συνεπάγεται αύξηση του αριθμού οκτανίου. Στις διολεφίνες φαίνεται ότι οι συζυγείς διπλοί δεσμοί προσδίδουν μεγαλύτερη αντικροτική ικανότητα από ότι οι διαδοχικοί ή οι μεμονωμένοι διπλοί δεσμοί.



Σχήμα 4.3 Αριθμός οκτανίου των ναφθενικών ενώσεων [7].

Οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν γενικά μικρή τάση εμφάνισης κτυπήματος. Αυτό συμβαίνει λόγω της σταθερότητας του αρωματικού δακτυλίου και της αντίστασης που παρουσιάζει αυτός στην αυτανάφλεξη λόγω συμπίεσης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4, η αύξηση του μήκους του υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο έχει σαν αποτέλεσμα μείωση του αριθμού οκτανίου. Αντίθετα, αύξηση του βαθμού διακλάδωσης του υποκαταστάτη προκαλεί αύξηση του αριθμού οκτανίου. Στην περίπτωση αρωματικών με δύο υποκαταστάτες, ενώσεις με διάταξη μετα-παρα- παρουσιάζουν υψηλότερη αντικροτική ικανότητα από τις ορθο- και παρα- ισομερείς τους.



Σχήμα 4.4 Αριθμός οκτανίου των αρωματικών ενώσεων [7].

4.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ ΟΚΤΑΝΙΟΥ

Ο προσδιορισμός του αριθμού οκτανίου μιας βενζίνης γίνεται με τη βοήθεια ενός πρότυπου κινητήρα, στον οποίο αρχικά μπαίνει η εξεταζόμενη βενζίνη και μετριέται η συμπίεση στην οποία ακούγεται το κτύπημα. Έπειτα, μπαίνει κανονικό επτάνιο στο οποίο προστίθεται ισοοκτάνιο μέχρι να ακουστεί το κτύπημα στην ίδια πίεση με εκείνη της εξεταζόμενης βενζίνης. Το επί της εκατό ποσοστό του ισοοκτανίου που υπάρχει εκείνη τη στιγμή στο μείγμα είναι ο αριθμός οκτανίου της βενζίνης.

Επειδή, όπως αναφέρθηκε, η ενεργειακή απόδοση ενός καυσίμου μπορεί να εκτιμηθεί με περισσότερους από έναν αριθμούς οκτανίου είναι εύκολο να προκληθεί σύγχυση. Για την αποφυγή τέτοιων φαινομένων έχουν αναπτυχθεί δύο μέθοδοι προσδιορισμού του αριθμού οκτανίου:

- η **μέθοδος ερευνητικής δοκιμασίας (Research Test Method)** που δίνει τον **αριθμό οκτανίου έρευνας (RON)** και
- η **μέθοδος δοκιμασίας κινητήρα (Motor Test Method)** που δίνει τον **αριθμό οκτανίου κινητήρα (MON)**.

Και οι δύο μέθοδοι είναι εργαστηριακές και διαφέρουν στις συνθήκες δοκιμασίας του καυσίμου, δηλαδή στην θερμοκρασία προθέρμανσης του αέρα, στο χρόνο ανάφλεξης του μίγματος καυσίμου-αέρα και στην ταχύτητα του κινητήρα. Γενικά, η μέθοδος δοκιμασίας κινητήρα χρησιμοποιεί εντονότερες συνθήκες από τη μέθοδο ερευνητικής δοκιμασίας. Γι αυτό το λόγο ο RON ενός καυσίμου είναι πάντα υψηλότερος από τον MON.

Η διαφορά μεταξύ των δύο δεικτών χρησιμοποιείται ως **δείκτης ευαισθησίας** του καυσίμου και επιτρέπει μια εκτίμηση της ανταπόκρισης του καυσίμου σε μεταβολές της μηχανής και σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Ο RON χαρακτηρίζει την απόδοση της βενζίνης για οδήγηση στην πόλη ενώ ο MON για κίνηση σε υψηλές ταχύτητες.

Τέλος, οι εταιρίες πετρελαιοειδών διαθέτουν δύο πρόσθετες δοκιμασίες οι οποίες γίνονται είτε φέρνοντας το αυτοκίνητο απευθείας

στο δρόμο είτε τοποθετώντας το πάνω σε σασί-δυναμόμετρο. Οι τιμές που λαμβάνονται με αυτές τις δοκιμασίες ονομάζονται **οδικοί αριθμοί οκτανίου** (Road octane numbers, RdON). Επειδή οι οδικοί αριθμοί οκτανίου είναι δυσκολότερο και δαπανηρότερο να ληφθούν, πολλές φορές προτιμάται η εκτίμησή του ως ο μέσος όρος των RON και MON.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το ισοοκτάνιο δεν είναι η ένωση με τη μεγαλύτερη αντικροτική ικανότητα. Για παράδειγμα η αιθανόλη έχει RON ίσο με 129. Για να είναι δυνατή η μέτρηση αριθμών οκτανίου μεγαλύτερων του 100 χρησιμοποιούνται ως καύσιμα σύγκρισης μίγματα ισοοκτανίου και τετρααιθυλο-μολύβδου.

5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΚΕΤΑΝΙΟΥ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ποιότητα ανάφλεξης του πετρελαίου Diesel, δηλαδή η ευκολία με την οποία αναφλέγεται μέσα στο θάλαμο καύσης, εκφράζεται με τον αριθμό κετανίου και είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των καυσίμων Diesel, αφού επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα και τις εκπομπές ρύπων. Αυξημένος αριθμός κετανίου έχει θετική επίδραση στην ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα και βοηθά στη μείωση του θορύβου καύσης. Επιπλέον, η αύξηση του αριθμού κετανίου οδηγεί σε μικρότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και σωματιδίων, χωρίς όμως κάποια αυστηρή συσχέτιση, αφού αυτοί οι ρύποι φαίνεται ότι εξαρτώνται περισσότερο από τον κινητήρα.

Η επίδραση του αριθμού κετανίου είναι πιο σημαντική για τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων. Οι επιδράσεις της μεταβολής του αριθμού κετανίου φαίνεται επίσης ότι δεν είναι γραμμικές, με την έννοια ότι η θετική επίδραση της αύξησης του αριθμού κετανίου μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός κετανίου.

Τη δεκαετία του 1920 συστάθηκε η επιτροπή Συνεργατικής Έρευνας Καυσίμων (Cooperative Fuel Research, CFR) για να ανταποκριθεί στην ανάγκη των διυλιστηρίων και των κατασκευαστών κινητήρων, ώστε να αναπτυχθεί ένας τρόπος μέτρησης και ο καθορισμός χαρακτηριστικών καύσης των καυσίμων.

Ο αριθμός κετανίου προσδιορίζεται σε κινητήρα CFR, χρησιμοποιώντας ως πρότυπα κ-δεκαεξάνιο ή κετάνιο (αριθμός κετανίου 100) και επτα-μεθυλο-εννεάνιο (αριθμός κετανίου 15). Η κλίμακα του

αριθμού κετανίου είχε αρχικά οριστεί με βάση το κετάνιο και το α-μεθυλο-ναφθαλένιο (αριθμός κετανίου 0), αλλά το τελευταίο αντικαταστάθηκε το 1964 γιατί παρουσίαζε προβλήματα στην ανάφλεξη στον πρότυπο κινητήρα. Ο αριθμός κετανίου προκύπτει επομένως από τη σχέση:

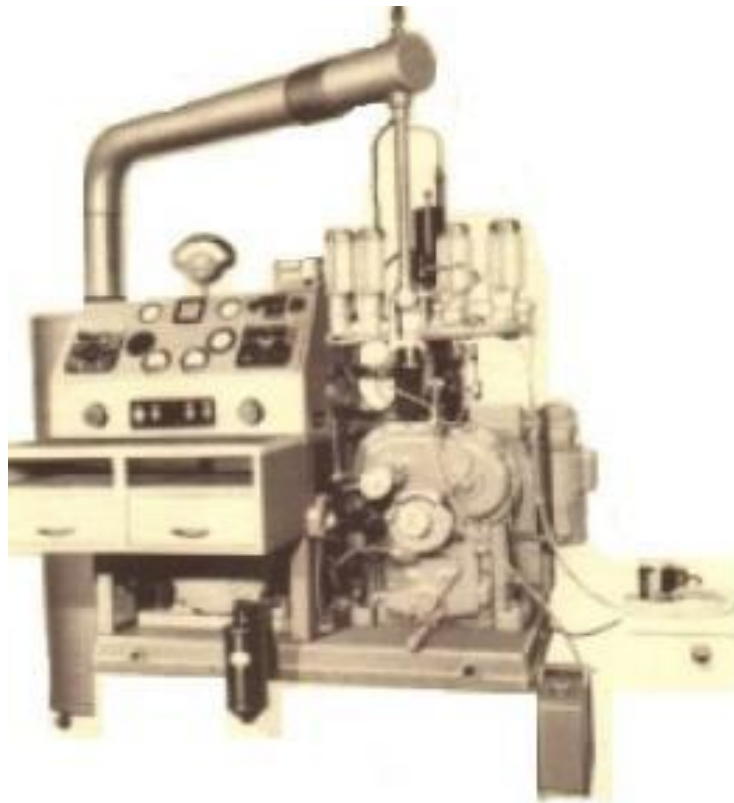
$$[\text{Αριθμός Κετανίου}] = [\% \text{ κετάνιο}] + 0,15 \times [\% \text{επτα-μεθυλο-εννεάνιο}]$$



Εικόνα 5.1 Ο πρώτος κινητήρας CFR κατασκευασμένος το 1929 [11]

Στην πράξη, η σχέση συμπίεσης του κινητήρα μεταβάλλεται για να δώσει περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης του υπό δοκιμή καυσίμου ανάμεσα σε περιόδους ανάφλεξης από δύο μίγματα των προτύπων αναφοράς, υψηλότερης και χαμηλότερης ποιότητας ανάφλεξης από το καύσιμο δοκιμής, τα οποία διαφέρουν λιγότερο από 5 μονάδες αριθμού κετανίου. Ο αριθμός κετανίου αγνώστων καυσίμων υπολογίζεται με

παρεμβολή μεταξύ της υψηλότερης και της χαμηλότερης σχέσης συμπίεσης. Τα προβλήματα, πάντως, που συνδέονται με τη μέτρηση αυτή, καθώς και η μικρή της ακρίβεια, έχουν οδηγήσει τους ερευνητές στην ανάπτυξη νέων μεθόδων προσδιορισμού του αριθμού κετανίου χωρίς κινητήρα. Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο επιτρέπει τη χρήση τέτοιων μεθόδων, αρκεί να συσχετίζονται με την πρότυπη μέθοδο.



Εικόνα 5.2 Σύγχρονος κινητήρας CFR, με υδρόψυκτο καρμπυρατέρ [11]

Ο πειραματικός αυτός τρόπος υπολογισμού του αριθμού κετανίου σήμερα έχει παραγκωνιστεί λόγω του αυξημένου κόστους και της πολυπλοκότητας που παρουσιάζει. Έχουν αναπτυχθεί σύγχρονες μέθοδοι, οι οποίες χρησιμοποιούν συσκευές μέτρησης της ποιότητας ανάφλεξης

όπως μετρητής ποιότητας ανάφλεξης (Ignition Quality Tester, IQT) ή μετρητής ανάφλεξης καυσίμου (Fuel Ignition Tester, FIT) που περιγράφονται στη συνέχεια. Οι τεχνικές αυτές δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα αξιολόγησης της ποιότητας ανάφλεξης που περιγράφονται με τον αριθμό DCN (Derived Cetane Number) σε μικρό χρονικό διάστημα.

Πολλές φορές όπου δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια, χρησιμοποιείται και ο Υπολογιστικός Δείκτης Κετανίου (Calculated Cetane Index, CCI) ο οποίος προκύπτει με εμπειρικό τύπο από τον προσδιορισμό της πυκνότητας και χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης του καυσίμου. Παλαιότερα ήταν σε χρήση και ο Δείκτης Diesel (Diesel Index, DI) ο οποίος υπολογίζεται και αυτός εμπειρικά με χρήση της πυκνότητας και του σημείου ανιλίνης. Ο προσδιορισμός του Δείκτη Diesel έχει πλέον εγκαταληφθεί λόγω της τοξικότητας της ανιλίνης.

5.2 ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Ένας αυτοματοποιημένος αναλυτής είναι ο Ignition Quality Tester (IQT) ο οποίος φαίνεται στην εικόνα 5.3. Έχει παντεταρισμένο σύστημα έγχυσης καυσίμου υποστηριζόμενο από πρότυπο αέρα, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να προσδιορίζει την ποιότητα ανάφλεξης ενός δείγματος καυσίμου, γρήγορα, αθόρυβα αλλά και με μικρό οικονομικό κόστος. Το ID και ο DCN του προς εξέταση δείγματος καυσίμου, μπορεί να μετρηθεί γρήγορα και με μεγάλη ακρίβεια..

Ο σχεδιασμός του συγκεκριμένου αναλυτή, όσων αφορά τα λειτουργικά του μέρη, τη διαδικασία ανάλυσης, τις λειτουργικές παραμέτρους αλλά και τα εξαγόμενα αποτελέσματα, είναι βασισμένος στις προδιαγραφές που ορίζονται από τη πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού, των ID και DCN, ASTM-D6890.

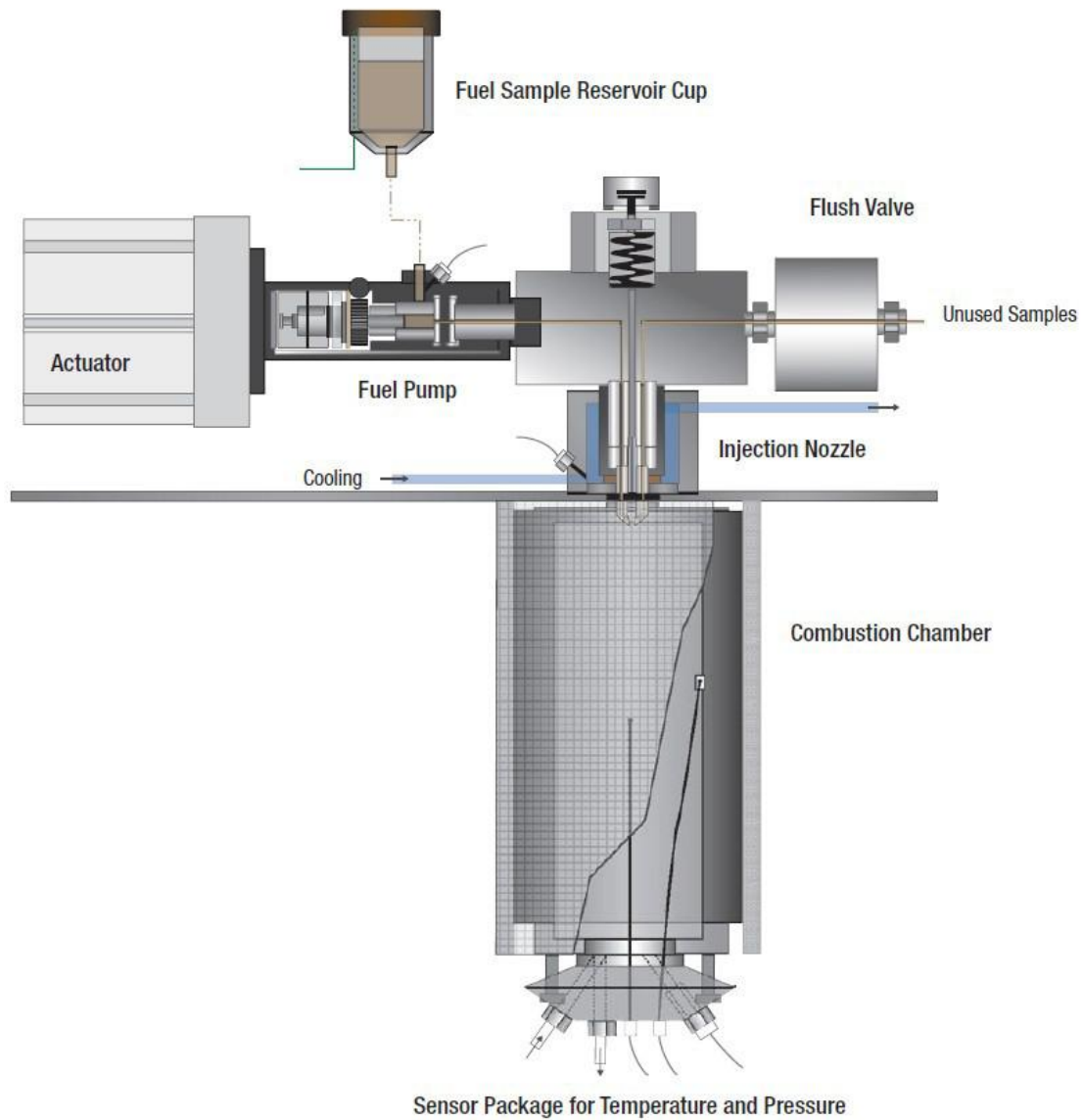


Εικόνα 5.3 Αναλυτής Ποιότητας Ανάφλεξης Καυσίμων IQT [11]

5.3 ΜΕΤΡΗΤΗΣ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

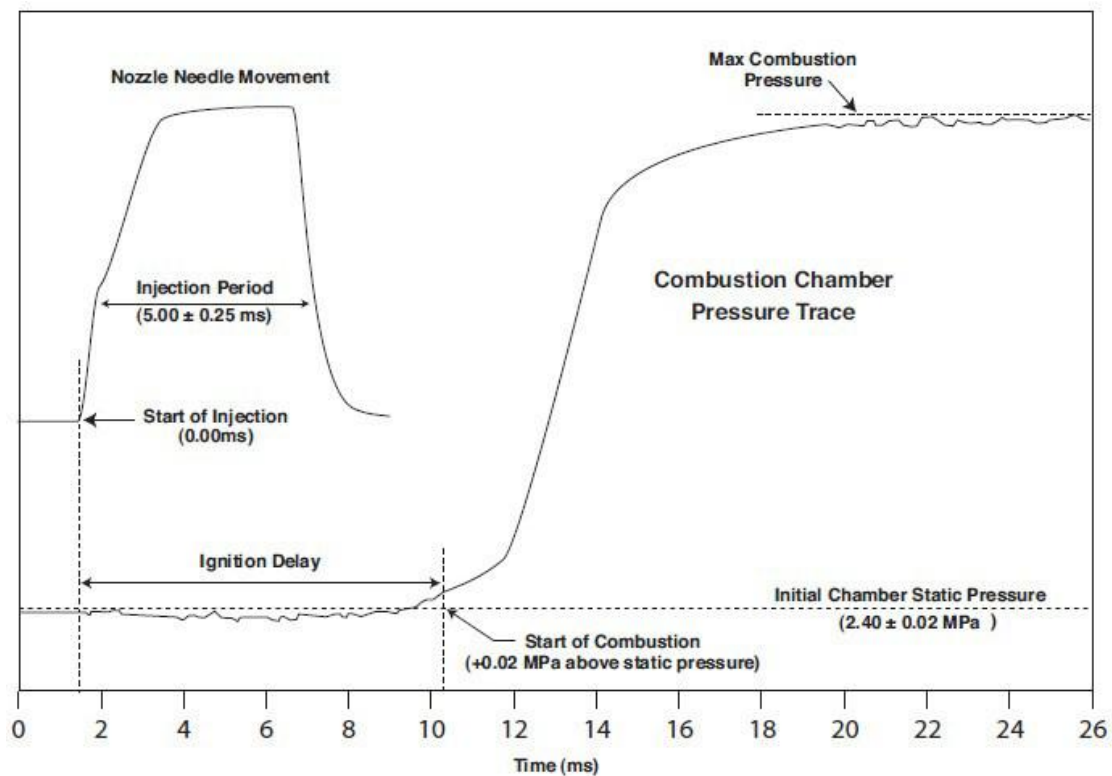
Μία άλλη πειραματική διάταξη προσδιορισμού του DCN εκμεταλλεύεται τη συσκευή FIT (Fuel Ignition Tester). Βασικό στοιχείο της διάταξης αυτής, η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 5.1, είναι ο θάλαμος συγκεκριμένου όγκου, ο οποίος πληρώνεται με τυποποιημένο ατμοσφαιρικό αέρα (συνθετικό αέρα Air Zero) σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Οι συνθήκες αυτές προσομοιάζουν το εσωτερικό ενός

κυλίνδρου μηχανής Diesel κατά τη φάση της συμπίεσης λίγο πριν την έναρξη της έγχυσης καυσίμου.



Σχήμα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση, όπου φαίνονται τα βασικά στοιχεία της συσκευής FIT [9].

Το εξεταζόμενο καύσιμο τοποθετείται σε ειδικό δοχείο της συσκευής και την κατάλληλη στιγμή που η θερμοκρασία και πίεση του θαλάμου όπως και η θερμοκρασία του καυσίμου και του συστήματος ψύξης βρίσκονται σε προκαθορισμένα όρια, πραγματοποιείται έγχυση. Η χρονική διάρκεια της έγχυσης βρίσκεται και αυτή μέσα σε προκαθορισμένα όρια. Το καύσιμο αναφλέγεται μέσα στον θάλαμο καύσης σταθερού όγκου και ένας αισθητήρας πίεσης υψηλού ρυθμού δειγματοληψίας μας δίνει το διάγραμμα πίεσης-χρόνου μέσα στο θάλαμο. Ένα τυπικό διάγραμμα πίεσης-χρόνου φαίνεται στο σχήμα 5.2 που ακολουθεί.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα πίεσης-χρόνου που προκύπτει μετά την έγχυση καυσίμου στον θάλαμο καύσης του FIT [9].

Από το διάγραμμα προκύπτει εύκολα η χρονική στιγμή κατά την οποία αρχίζει η καύση, αφού καθώς το καύσιμο αρχίσει να αναφλέγεται η πίεση αυξάνει απότομα. Η χρονική διάρκεια από την έναρξη της έγχυσης μέχρι την έναρξη της καύσης, αποτελεί τη λεγόμενη Καθυστέρηση Ανάφλεξης (Ignition Delay, ID) η οποία μετράται σε ms και από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε το DCN από την εξίσωση:

$$DCN = 171 * ID \text{ (ms)} \quad (5.1)$$

Με σκοπό την εξομάλυνση των αποτελεσμάτων, ως καθυστέρηση ανάφλεξης στην παραπάνω σχέση, χρησιμοποιείται η μέση τιμή του χρόνου ID από 25 μετρήσεις με το ίδιο πάντα καύσιμο.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των αποτελεσμάτων της μεθόδου αυτής με τα αποτελέσματα που μπορούν να εξαχθούν με εμπειρικές μεθόδους όπως ο υπολογισμός του Δείκτη Κετανίου με χρήση της πυκνότητας του καυσίμου και της θερμοκρασίας ανάκτησης του 10%, 50%, 90% του καυσίμου.

5.4 ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ

Η ανάγκη χρήσης κινητήρα για τον προσδιορισμό της ποιότητας ανάφλεξης των καυσίμων Diesel, έχει κάνει τη μέθοδο του αριθμού κετανίου να μην είναι ιδιαίτερα ελκυστική. Με δεδομένο ότι μέχρι τη δεκαετία του 1970 όταν η χρήση προϊόντων πυρόλυσης για την παραγωγή Diesel ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη, δεν υπήρχε ιδιαίτερο πρόβλημα με την ποιότητα ανάφλεξης του Diesel. Ο δείκτης κετανίου είναι μια προσπάθεια πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης με αρκετά καλή ακρίβεια (ASTM D-4737).

Η εξίσωση υπολογισμού του δείκτη κετανίου είναι:

$$[\text{Υπολογισμένος Δείκτης Κετανίου}] = 45,5 + 0,0892 \times (T_{10N})$$

$$\begin{aligned}
& + [0.131 + (0.901 \times B)] \times (T_{50N}) \\
& + [0.0523 - (0.420 \times B)] \times (T_{90N}) \\
& + 0.00049 \times [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] \\
& + (107 \times B) + (60 \times B^2)
\end{aligned}$$

όπου:

D = Πυκνότητα στους 15°C (ASTM D-1298), gr / cm^3

T_{10} = Θερμοκρασία Ανάκτησης του 10% (ASTM D-86), °C.

T_{50} = Θερμοκρασία Ανάκτησης του 50% (ASTM D-86), °C.

T_{90} = Θερμοκρασία Ανάκτησης του 90% (ASTM D-86), °C.

$DN = D - 0,85$

$B = [\exp (-3,5 \times DN)] - 1$

$T_{10N} = T_{10} - 215$

$T_{50N} = T_{50} - 260$

$T_{90N} = T_{90} - 310$

Πρέπει όμως να επισημανθεί ότι η μέθοδος υπολογισμού του δείκτη κετανίου δεν είναι πάντα καλή προσέγγιση του αριθμού κετανίου.

Πιο συγκεκριμένα:

- Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καύσιμα που περιέχουν πρόσθετα για τη βελτίωση του αριθμού κετανίου. Αυτό είναι προφανές, αφού ο προσδιορισμός του δείκτη κετανίου στηρίζεται στην πυκνότητα και την πτητικότητα του καυσίμου, ιδιότητες οι οποίες ουσιαστικά δεν αλλάζουν με την ενσωμάτωση του προσθέτου στο καύσιμο. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί, σε συνδυασμό με τον αριθμό κετανίου, για την εύρεση υπερβολικής ποσότητας βελτιωτικού αριθμού κετανίου ώστε το καύσιμο να πληροί τις προδιαγραφές.
- Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καθαρούς υδρογονάνθρακες ή σε καύσιμα που προέρχονται από λιγνίτη. Αυτό συμβαίνει γιατί η μέθοδος βασίζεται σε μια μήτρα καυσίμων Diesel της αγοράς και διυλιστηριακών καυσίμων.

- Δεν παρέχει ακρίβεια όταν χρησιμοποιείται σε υπολειμματικά καύσιμα ή αργό πετρέλαιο για το λόγο που αναφέρθηκε προηγουμένως.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μηχανές εσωτερικής καύσης πρέπει να έχουν τέτοια χαρακτηριστικά που να εξασφαλίζουν μία ομαλή καύση, να μεγιστοποιούν την απόδοση του κινητήρα και παράλληλα να εκπέμπονται στο περιβάλλον όσο το δυνατόν λιγότεροι ρύποι. Για όλους τους παραπάνω λόγους άρχισαν από πολύ νωρίς οι επιστήμονες να μελετούν τις ιδιότητες των καυσίμων και να αναζητούν τρόπους που να επιτρέπουν τη ποσοτική σύγκριση των καυσίμων.

Για τη μέτρηση των ιδιοτήτων των καυσίμων έχουν αναπτυχθεί εργαστηριακές τεχνικές υψηλής ακρίβειας οι οποίες συνεχώς εξελίσσονται και έχουν προταθεί διάφορες κλίμακες για την εκτίμηση της ποιότητας των καυσίμων.

Ο αριθμός οκτανίων για τη βενζίνη και ο αριθμός κετανίου για το πετρέλαιο Diesel είναι δύο πολύ σημαντικές ιδιότητες οι οποίες καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία της καύσης του καυσίμου. Και οι δύο αυτοί αριθμοί καθορίζονται από τη σύσταση της βενζίνης ή του πετρελαίου Diesel αντίστοιχα. Ο αριθμός οκτανίου καθορίζει την αντικροτική ικανότητα μιας βενζίνης και ο αριθμός κετανίου την ικανότητα ανάφλεξης του πετρελαίου Diesel.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ανδρίτσος Ν., Ενέργεια και Περιβάλλον, Διδακτικές Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών 2008.
2. Αχιλιάς Δ., Ελευθεριάδης Ι. και Νικολαΐδης Ν., Βιομηχανική Οργανική Χημεία, ΣΕΑΒ 2015.
3. Καλογήρου Ι., Γεωργουδάκης Ι. και Μαυρίδης Κ., Εργαστήριο Μηχανών Εσωτερικής Καύσης, εκδόσεις Ίων 2004.
4. Μαυρίδης Κ., Μηχανές Εσωτερικής Καύσης, εκδόσεις Ίων 2007.
5. Τσαπαλιάρης Α., Αυτοκίνητο-Ρύπανση-Καύσιμο, Τμήμα Μηχανολογίας, ΤΕΙ Κρήτης 2012.
6. Αυγερόπουλος Α., Πετρέλαια, Πετροχημικά & Λιπαντικά. Σύσταση του πετρελαίου, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://ecourse.uoi.gr/course/view.php?id=1078>
7. Σφακιανάκη Κ., Σύγχρονες Χημειομετρικές Μέθοδοι Ταυτοποίησης Δειγμάτων Βενζίνης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009.
8. <http://energia.gr>
9. Εργαστηριακός Οδηγός για το μάθημα Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
10. <http://www.4troxoi.gr/>
11. Μουιάνος Α., Αξιολόγηση της Ποιότητας Ανάφλεξης Gasoil Χαμηλού Θείου από Ελληνικά Διυλιστήρια, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ 2015.
12. Φατσής Α., Καύση Βενζινοκινητήρων, Διαλέξεις, Τμήμα Μηχανολογίας, ΤΕΙ Χαλκίδας.
13. Μανιφάβας Α., Η Δομή της Αγοράς Καυσίμου στην Ελλάδα, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Λογιστικής και Χρηματοοικονομικής, ΤΕΙ Πειραιά 2016.

14. Ralbovsky E., Εισαγωγή στους Πετρελαιοκινητήρες Αυτοκινήτων, εκδόσεις Ίων 2003.
15. Συλλογικό έργο, Τεχνολογία Αυτοκινήτου 1: Μηχανές Εσωτερικής Καύσης, Ευρωπαϊκές Τεχνολογικές Εκδόσεις 2004.
16. Περράκης Κ., Πανεπιστημιακές Παραδόσεις Τεχνικής Θερμοδυναμικής, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
17. Cengel Y and Boles M, Θερμοδυναμική για Μηχανικούς, εκδόσεις Τζιόλα 1998.