

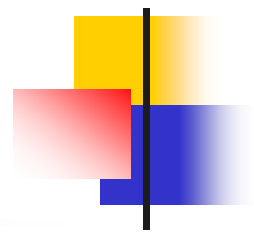
Τεχνολογίες Εκμετάλλευσης και Αξιοποίησης Υδρογονανθράκων

Εργαστήριο 5^ο

*Αριθμός Οκτανίου (RON – MON)
Αέρια Χρωματογραφία (Άσκηση 18)*

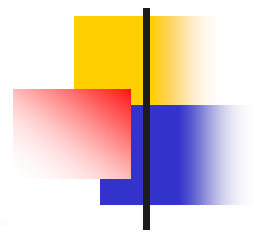
Δρ. Στέλλα Μπεζεργιάννη

Κτύπημα του Κινητήρα (Knock)



- Από το 1912 που εμφανίστηκαν οι κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα εσωτερικής καύσης παρουσιάστηκε περιορισμός στον λόγο συμπίεσης αέρα καυσίμου
 - Ένας ανεπιθύμητος χτύπος (knock) που μπορεί γρήγορα να καταστρέψει την μηχανή
- Ο ήχος που ακούγεται σαν «νοκ-νοκ» ακούγεται από τις μηχανές όπου η καύση δεν είναι ομαλή λόγω της ποιότητας του καυσίμου
 - Ανεπιθύμητη αυτανάφλεξη καυσίμου
- Όταν ένα καύσιμο περιέχει μικρή περιεκτικότητα οκτανίου, παρουσιάζεται «knocking» στη μηχανή
- Οι μηχανικοί αυτοκινήτων επικεντρώθηκαν στην ελάττωση του «knock» στοχεύοντας στην αύξηση της απόδοσης και αποτελεσματικότητας του κινητήρα

Αξιολόγηση Αριθμού Οκτανίου



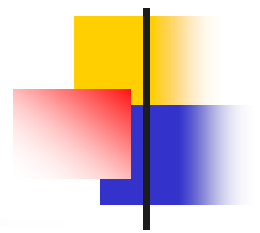
- Το 1927 ο Graham Edgar πρότεινε δύο υδρ/κες που θα μπορούσαν να παραχθούν σε επαρκής ποσότητες και με αρκετή καθαρότητα
 - κ-επτάνιο και ισο-οκτάνιο (2,4,4 τριμέθυλο-πεντάνιο)
 - Το ισο-οκτάνιο παρουσίασε αυξημένες αντικροτικές ιδιότητες
- Προτάθηκε η χρήση ενός μεγέθους που θα χαρακτήριζε τα καύσιμα με τους δύο υδρ/κες ως αναφορές της ελάχιστης και μέγιστης αντικροτικότητας
 - Έδειξε ότι η καύση όλων των εμπορικών βενζινών μπορούσαν να χαρακτηριστούν μεταξύ 60:40 και 40:60 μίγματα κ-επτανίου:ισο-οκτανίου (κ.ο.)

κ-Επτάνιο & Ίσο-οκτάνιο

- Οι δύο υδρ/κες επιλέχθηκαν λόγω των παρόμοιων χαρακτηριστικών πτητικότητας και κυρίως του σ.ζ.
 - Τα καύσιμα με κυμαινόμενους λόγους μεταξύ 0:100 και 100:0 κ.ο. δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στην πτητικότητα που θα επηρεάζει το τεστ
- Χρησιμοποιώντας τα δύο καύσιμα αναφοράς (κ-επτάνιο και ίσο-οκτάνιο) αναπτύχθηκαν πολλές μηχανές και πρωτόκολλα εξέτασης
- RON & MON

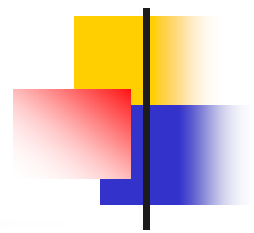
	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο ζέσεως (°C)	Πυκνότητα (g/ml)	Θερμότητα εξάτμισης (MJ/kg)
Κ-επτάνιο	-90.7	98.4	0.684	0.365
Ίσο-οκτάνιο	-107.45	99.3	0.6919	0.308

Μέτρηση Αριθμού Οκτανίου



- Μετριέται σε μία ειδικά σχεδιασμένη μηχανή ενός κυλίνδρου ή CFR (Cooperative Fuels Research)
 - Δυνατότητα μεταβολής του λόγου συμπίεσης αέρα-καυσίμου
 - Προσαρμοσμένη στο θάλαμο καύσης συσκευή μέτρησης της διαφοράς πίεσης από την παρουσία χτύπων καθώς και με ένα όργανο μέτρησης των χτύπων (knockameter)

RON και MON



- RON ή Research Octane Number
 - Μετριέται στην πρότυπη μηχανή CFR (ASTM D2699-92)
 - Συνθήκες μέτρησης που προσομοιάζουν μέση οδήγηση χωρίς υπερβολική πίεση στη μηχανή
 - Χαρακτηρισμός βενζινών σε αντλίες βενζινάδικων
- MON ή Motor Octane Number
 - Μετριέται στην πρότυπη μηχανή CFR (ASTM D2700-92)
 - Συνθήκες μέτρησης αντιπροσωπεύουν έντονη λειτουργία του κινητήρα δηλαδή υψηλές ταχύτητες, μεγάλο φορτίο
- Για τα περισσότερα μίγματα υδρ/κων συμπεριλαμβανομένου οξυγονούχων ενώσεων και με μόλυβδο ισχύει: $MON < RON$

Άλλα Μεγέθη Αριθμού Οκτανίου

- RON – MON: Ευαισθησία
 - Δείχνει την ευαισθησία ενός καυσίμου στις αλλαγές στις συνθήκες οδήγησης
 - Τα περισσότερα σύγχρονα καύσιμα έχουν τιμές ευαισθησίας γύρω στο 10
- Προδιαγραφές ευαισθησίας
 - Η αμόλυβδη βενζίνη US 87 δηλαδή $(RON+MON)/2=87$ συνίσταται να έχει $MON=82+$ για να περιορίζεται η ευαισθησία του καυσίμου
- Κάθε μηχανή έχει συγκεκριμένες προδιαγραφές RON/MON
 - Εξασφαλίζει οικονομία καυσίμου και δύναμη κινητήρα



Αριθμοί Οκτανίου Καθαρών Ενώσεων

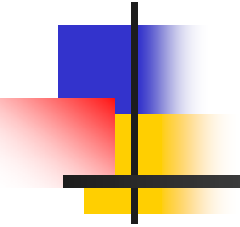
- Η χημική δομή των υδρ/κων επηρεάζει το αριθμό οκτανίου
 - Όσο πιο μακριά αλυσίδα των παραφινών τόσο μικρότερος ο αριθμός οκτανίου
 - Όσο μεγαλύτερος το μέγεθος δακτυλίου κυκλικών ενώσεων, τόσο μικρότερος ο αριθμός οκτανίου
 - Η διακλάδωση ανθρακικής αλυσίδας αυξάνει τον αριθμό οκτανίου
 - Όταν ελαττώνεται το τελικό σημείο απόσταξης, αυξάνει ο αριθμός οκτανίου
- Μακροπρόθεσμη αποθήκευση τείνει στην ελάττωση του αριθμού οκτανίου

Κ-ΟΚΤΑΝΙΟ	-10
Κ-ΕΠΤΑΝΙΟ	0
2-μέθυλο εππτάνιο	23
κ-εξάνιο	25
2-μέθυλο εξάνιο	44
1-επτένιο	60
κ-πεντάνιο	62
1-πεντένιο	84
κ-βουτάνιο	91
κυκλοεξάνιο	97
ΪΣΟ-ΟΚΤΑΝΙΟ	100
βενζένιο	101
E85 αιθανόλη	105
Μεθάνιο	107
Αιθάνιο	108
Τολουόλιο	114
Ξυλόλιο	117
Υδρογόνο	130

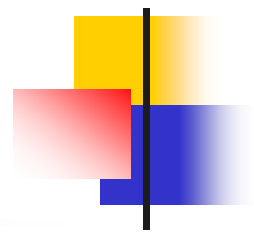
RON



*Ανάλυση Υγραερίων και
Συμπυκνωμάτων Προπενίου με
Αέρια Χρωματογραφία*

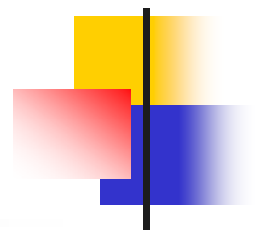


Σύσταση Υγραερίων



- Υγραέρια
 - C₂-C₅ και σ.ζ. -32-0°C
- Μέθοδος ASTM D-2163
 - Προσδιορισμός σύστασης υγραερίων με αέρια χρωματογραφία
 - Διαχωρισμός συστατικών βάση του σ.ζ.
- Εφαρμόζεται για ανάλυση προπανίου, προπενίου και βουτανίου
 - Συγκεντρώσεις > 0.1%
 - Συμπύκνωμα προπενίου: συμπύκνωμα που περιέχει πάνω από 50% προπένιο

Σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας



- Χρωματογραφική μέθοδος στις οποίες η κινούμενη φάση είναι αέριο
- Χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ουσιών που μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν
- Η διαδικασία διαχωρισμού συστατικών είναι ανάλογη με εκείνη της κλασματικής απόσταξης

Αέριος Χρωματογράφος

- Φέρον αέριο

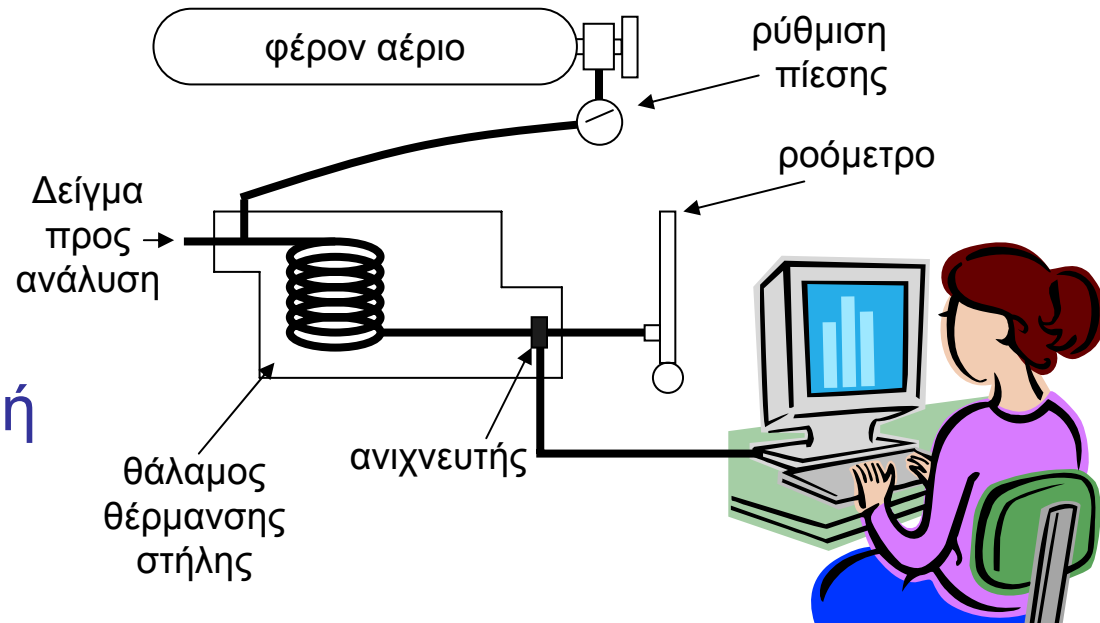
- N_2 , He, Ar

- Στήλη

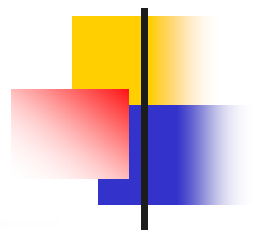
- Διαχωρισμός συστατικών
- Γεμισμένες (packed) ή τριχοειδείς (capillary) στήλες
- Ρύθμιση θερμοκρασία στήλης

- Ανιχνευτής

- Προσδιορίζει ποσοτικά τα συστατικά δείγματος
- Ιονισμού με φλόγα (FID) ή θερμικής αγωγιμότητας (TCD)

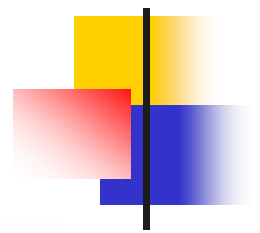


Μέθοδος ASTM D-2163

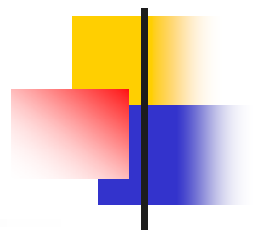


- Τα συστατικά ενός δείγματος LPG διαχωρίζονται με φυσικό τρόπο μέσω αέριας χρωματογραφίας
- Συγκρίνονται τα συστατικά με αυτά ενός προτύπου δείγματος αναφοράς, συγκεκριμένης σύστασης που διαχωρίστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες στον ίδιο χρωματογράφο

Σύστημα GC για ASTM D-2163

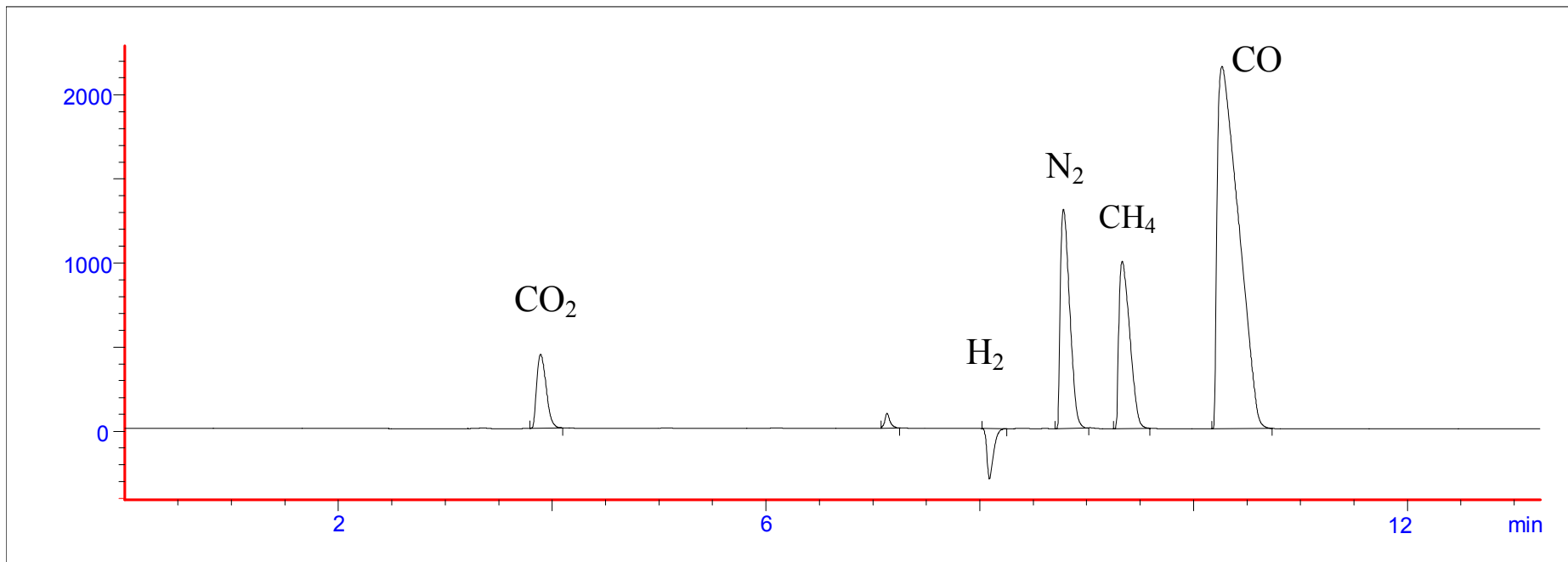
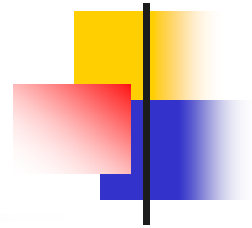


- Φέρον αέριο: μεταβολές $< 1\%$
- Εισαγωγή δείγματος
 - Μέχρι 0.5ml δείγματος
- Στήλη: χωρίς περιορισμό
 - Να δίνει απαραίτητη ακρίβεια μέτρησης
- Θερμοκρασία: Μεταβολές $< 0.3^{\circ}\text{C}$
- Ανιχνευτής: τύπου θερμικής αγωγιμότητας
 - Δυνατότητα ανίχνευσης συγκεντρώσεων $> 0.1\%$
- Καταγραφικό
 - 10mV ή λιγότερο + ολοκληρωτή

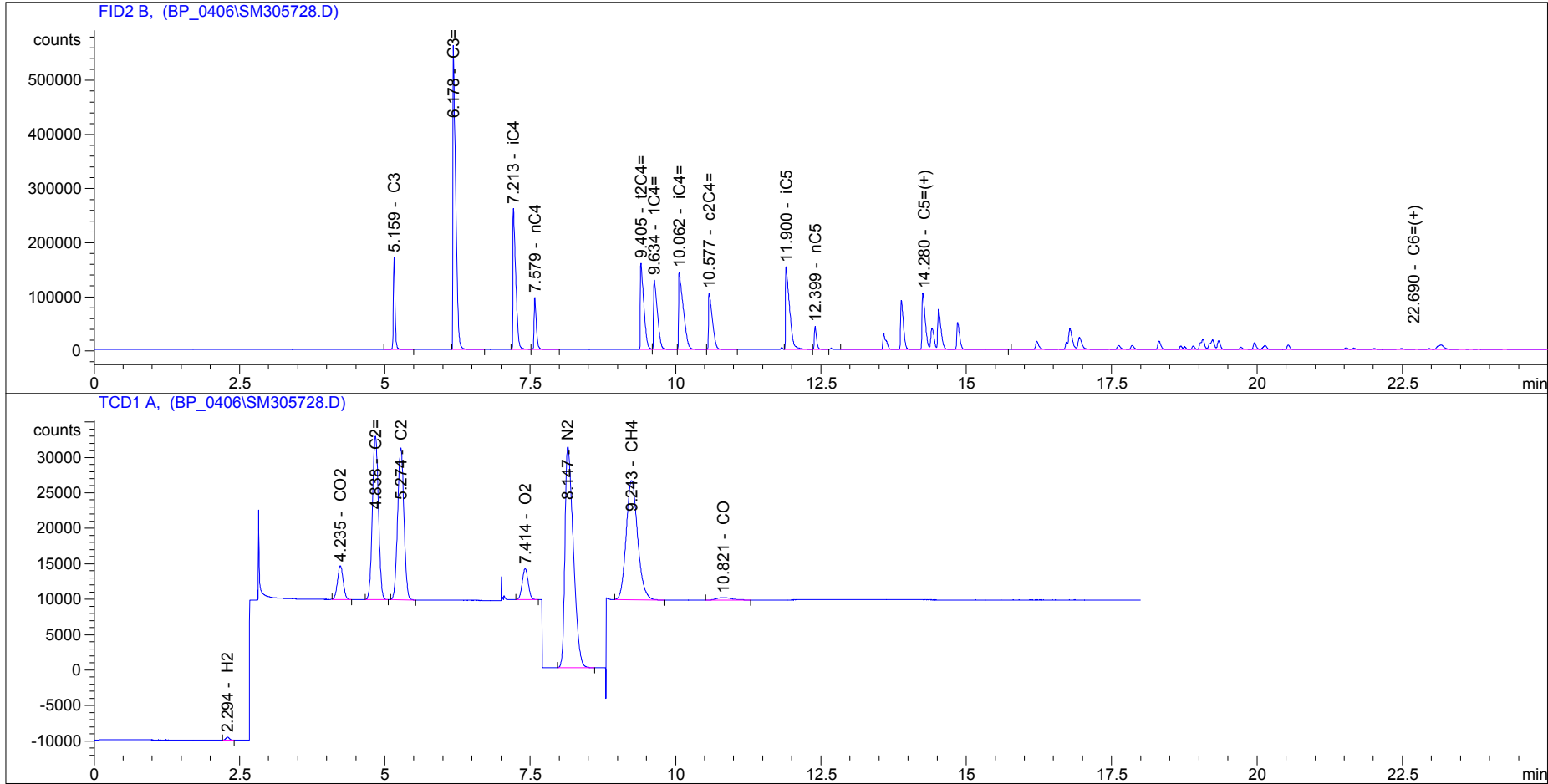
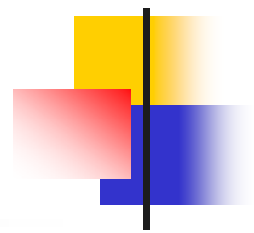


- Βαθμονόμηση του οργάνου (GC)
 - Πρότυπα μίγματα (standard)
- Ρυθμίζουμε συνθήκες στήλης ανάλογα με πληρωτικό υλικό στήλης
- Προσθήκη δείγματος στη βαλβίδα δειγματοληψίας
 - Ως υγρό μέσω βαλβίδας υγρού ή με εξάτμιση υγρού
 - Ως εξατμισμένο υγρό για συμπυκνώματα προπενίου με ποσοστό προπενίου $> 80\%$

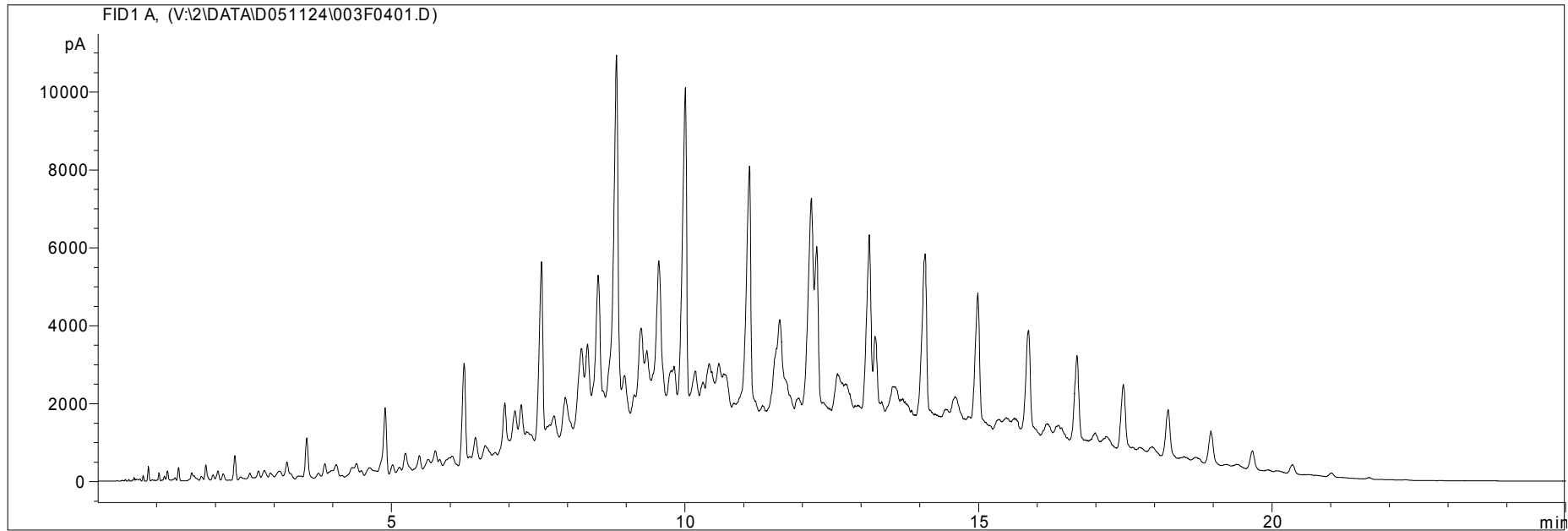
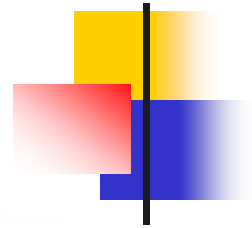
Χρωματογράφημα – Φυσικό Αέριο



Χρωματογράφημα – Αέριο Δείγμα

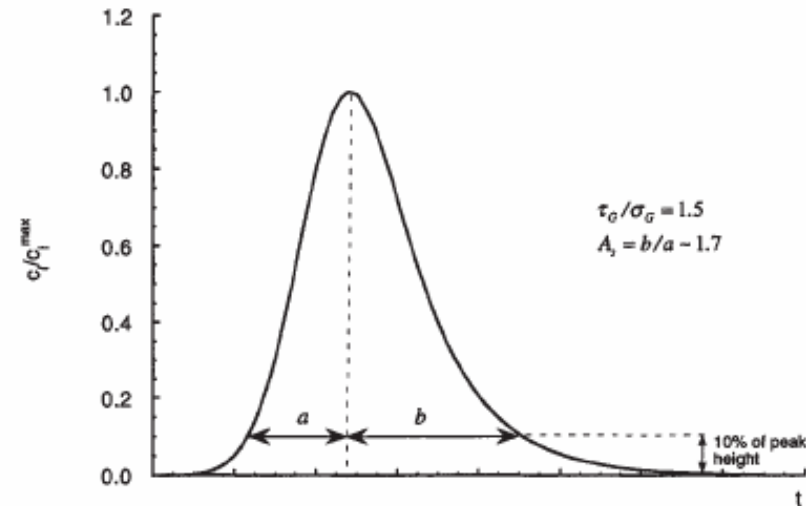


Χρωματογράφημα – Ντίζελ



Μέθοδος Α: Μέτρηση Ύψους Κορυφών

- Μέτρηση του ύψους της κορυφής του κάθε συστατικού
- Αναγωγή της παραπάνω τιμής στην ένδειξη του χρωματογραφήματος του ίδιου συστατικού στο πρότυπο μίγμα



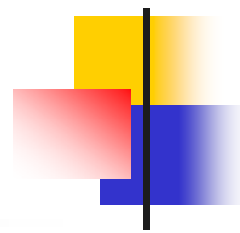
$$\text{Συγκέντρωση}(\% \text{κο ή } \% \text{mole}) = \left(\frac{P_s}{P_0} \right) \times S$$

P_s : ύψος κορυφής συστατικού στο δείγμα

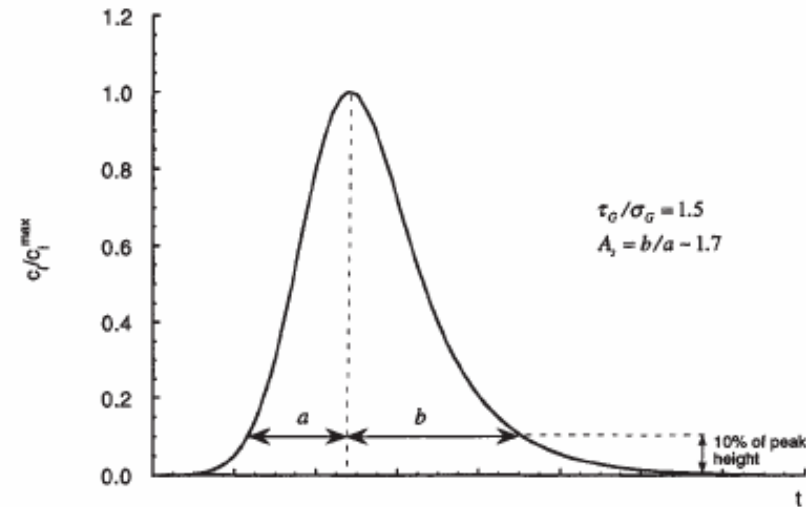
P_0 : ύψος κορυφής συστατικού στο πρότυπο μίγμα αναφοράς

S : ποσοστό %mole ή %όγκου υγρού του συστατικού στο πρότυπο μίγμα αναφοράς

Μέθοδος Β: Μέτρηση Επιφάνειες



- Μέτρηση της επιφάνειας που περικλείει την κορυφή του κάθε συστατικού
 - (ύψος) x (πλάτος) / 2
- Αναγωγή της παραπάνω τιμής στην ένδειξη του χρωματογραφήματος του ίδιου συστατικού στο πρότυπο μίγμα



$$\text{Συγκέντρωση}(\% \text{κο ή } \% \text{mole}) = \left(\frac{A_s}{A_0} \right) \times S$$

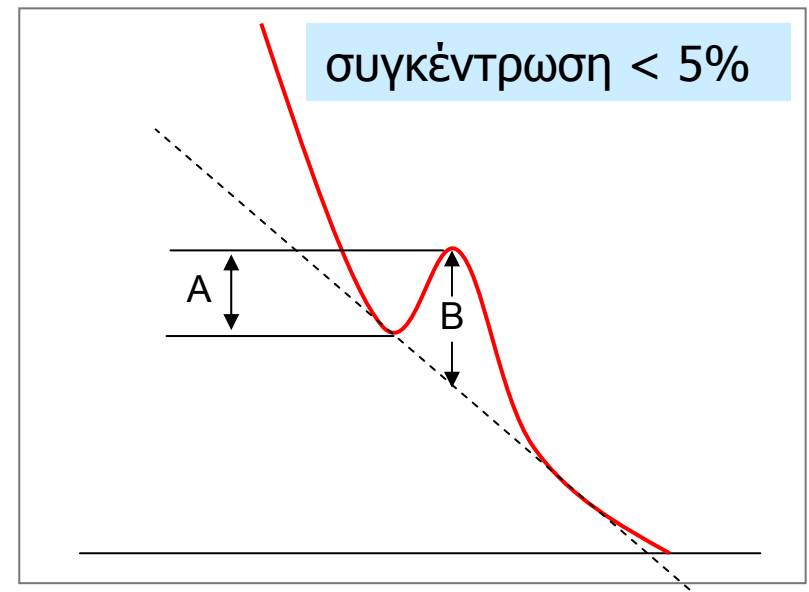
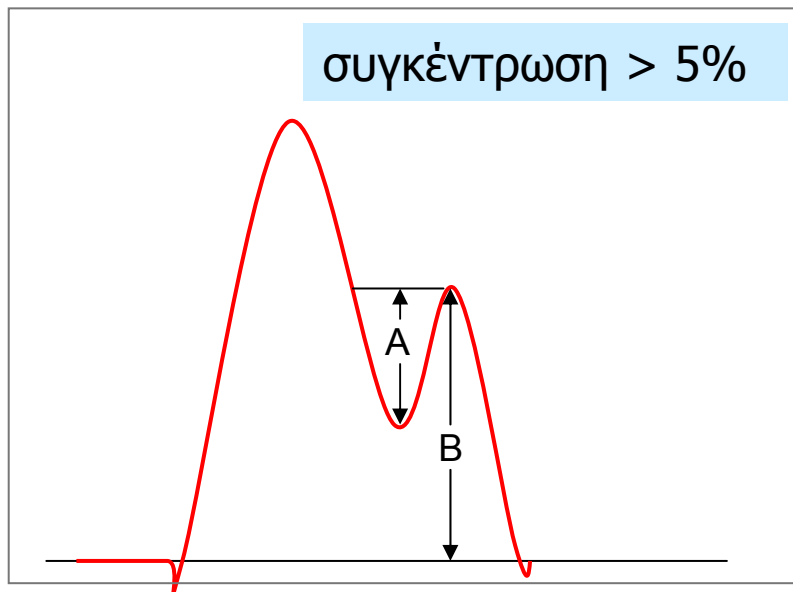
A_s : επιφάνεια που περικλείει την κορυφή συστατικού στο δείγμα

A_0 : επιφάνεια που περικλείει την κορυφή συστατικού στο πρότυπο μίγμα αναφοράς

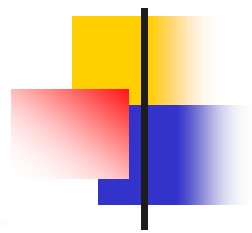
S : ποσοστό %mole ή %όγκου υγρού του συστατικού στο πρότυπο μίγμα αναφοράς

Επιλογή Στήλης Χρωματογράφου

- Συστατικά με συγκεντρώσεις πάνω από 5% θα ανάγονται ώστε ο λόγος $A/B < 0.8$
 - A: βάθος κοιλάδας σε οποιαδήποτε πλευρά της κορυφής
 - B: ύψος από τη γραμμή βάσης της μικρότερης από τις δύο παρακείμενες κορυφές
- Για συστατικά συγκέντρωση $< 5\%$ ο λόγος $A/B > 0.4$



Συσκευή Αέριας Χρωματογραφίας



*Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων
Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών / ΕΚΕΤΑ*