



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΤΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ



ΑΡΓΥΡΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

Επιβλέπων: ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ – Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2015

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2014-2015 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή του θέματός μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη που μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με το εν λόγω θέμα και συνέβαλε σημαντικά στη διεκπεραίωσή του με την επιστημονική του καθοδήγηση.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το μηχανολόγο μηχανικό και υποψήφιο διδάκτορα Ηρακλή Ζάχο, που με βοήθησε σε πολύ μεγάλο βαθμό στην πραγμάτωση της συγκεκριμένης εργασίας. Η συμβολή του ήταν πραγματικά καθοριστική στη διεκπεραίωση τόσο του πειραματικού μέρους όσο και της συγγραφής της εργασίας.

Ακόμη, θερμές ευχαριστίες απευθύνω στη χημική μηχανικό και υποψήφια διδάκτορα Μαρία Ατζέμη, η οποία συνέβαλε και αυτή σε μεγάλο βαθμό τόσο στην πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους όσο και σε συμβουλευτικό επίπεδο στην πορεία της εργασίας.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου καυσίμων για την καλή συνεργασία και τις συμβουλές τους επί της εργασίας μου.

Αργύρης Παναγιώτης Αλέξανδρος, Αθήνα 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, ήταν η μέτρηση και αξιολόγηση των ιδιοτήτων των μέσων κλασμάτων του πετρελαίου που αφορούν σε κύριο βαθμό στο καύσιμο ντήζελ.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του ντήζελ συσχετίζονται μεταξύ τους με ποικίλους τρόπους. Η βασική πηγή διαμόρφωσης των ιδιοτήτων του ντήζελ, προέρχεται αποκλειστικά από τη χημική του σύσταση. Το ντήζελ είναι ένα καύσιμο που περιέχει ένα μεγάλο πλήθος υδρογονανθράκων μεταξύ των οποίων παραφίνες, ολεφίνες, αρωματικά και ναφθένια σε ποικίλα μοριακά βάρη και δομές. Επίσης είναι δυνατόν να περιέχει ποσότητες ετεροατομικών υδρογονανθράκων που περιέχουν άζωτο, θείο ή οξυγόνο. Κάθε μία από τις ενώσεις που περιέχονται στο ντήζελ συμβάλει διαφορετικά στις ιδιότητες του ανάλογα με τη δομή της και το μοριακή της βάρος. Κατά καιρούς έχουν δημοσιευθεί πάρα πολλές συσχετίσεις μεταξύ των ιδιοτήτων του ντήζελ. Με εξαίρεση ελάχιστες που βρίσκουν κοινή παραδοχή (όπως ο δείκτης κετανίου), οι περισσότερες συσχετίσεις φαίνεται να έχουν αποκλίσεις μεταξύ τους. Η απόκλιση αυτή προέρχεται από το γεγονός ότι κάθε καύσιμο ντήζελ έχει πολύ μεγάλο εύρος ενώσεων που επιδρούν διαφορετικά με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να παρατηρηθεί κάποιος σαφής συσχετισμός. Σκοπός της εργασίας ήταν να μελετηθεί το κατά πόσο βρίσκουν εφαρμογή οι συσχετίσεις αυτές σε ένα δείγμα καυσίμων με ιδιότητες που αποκλίνουν σε μεγάλο βαθμό μεταξύ τους.

Στην παρούσα εργασία μετρήθηκαν 26 διαφορετικά καύσιμα, με μεγάλο εύρος τιμών των ιδιοτήτων τους, εκ των οποίων τα 8 ήταν καύσιμα βάσης και τα υπόλοιπα 18 ήταν μείγματα μεταξύ των 8 καυσίμων βάσης.

Ένα από τα 8 καύσιμα βάσης ήταν το HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) ένα καύσιμο που προέρχεται από την υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων. Το HVO είναι ένα παραφινικό καύσιμο του οποίου οι ιδιότητες διαφέρουν αισθητά από εκείνες των συμβατικών ντήζελ της αγοράς. Η απουσία αρωματικών και ο πολύ μεγάλος αριθμός κετανίου του το καθιστούν άκρως δελεαστικό στην πρόσμιξή του με καύσιμα χαμηλής ποιότητας ώστε να προκύψει ένα τελικό προϊόν εντός των προδιαγραφών του ισχύουν για το EN 590.

Επίσης στην παρασκευή των μειγμάτων χρησιμοποιήθηκε κηροζίνη κυρίως για να φανεί ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζει τις ιδιότητες των ντήζελ καυσίμων αλλά και για να παραχθούν ντήζελ καύσιμα χαμηλών προδιαγραφών τα οποία στη συνέχεια αναμείχθηκαν με HVO.

Στα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν όσον αφορά τις καμπύλες απόσταξης, φάνηκε πως η κηροζίνη επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη μετωπική πτητικότητα του καυσίμου ντήζελ με το οποίο αναμειγνύεται αλλά σε πολύ μικρό βαθμό την πτητικότητα ουράς, που είναι και αυτή που παρουσιάζει ενδιαφέρον αναφορικά με το ντήζελ.

Αναφορικά με τους συσχετισμούς ιδιοτήτων του ντήζελ, από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προκύπτει πως δεν είναι ασφαλές να θεωρούνται δεδομένες οι διάφορες δημοσιευμένες συσχετίσεις όσον αφορά καύσιμα με μεγάλη απόκλιση στις ιδιοτητές τους. Πολλά από τα δείγματα παρουσίασαν μεγάλη απόκλιση από τις αναμενόμενες τάσεις σε διάφορους συσχετισμούς των ιδιοτήτων τους. Εστιάζοντας τις μετρήσεις σε ένα εύρος κοντά στις ιδιοτητές που επιτάσσει το πρότυπο EN 590 παρουσιάστηκε πολύ μεγαλύτερος συσχετισμός ιδιοτήτων που συμφωνούν και με τη θεωρία.

Η κύρια αιτία απόκλισης από τις αναμενόμενες τάσεις ήταν οι περιεκτικότητες σε αρωματικά, οι οποίες δίνουν ποικίλα αποτελέσματα και δεν επιτρέπουν να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα όσον αφορά την επιρροή τους στις υπόλοιπες ιδιοτητές του καυσίμου.

Επίσης από τα αποτελέσματα των τιμών που έδωσε ο δείκτης κετανίου της μεθόδου EN ISO 4264, φάνηκε πως υπάρχει σαφές περιθώριο βελτίωσής του. Επίσης κρίνεται απαραίτητο να διεξαχθούν ερευνητικές διαδικασίες ως προς τον προσδιορισμό του δείκτη κετανίου καυσίμων που περιέχουν HVO μιας και ο πρότυπος δείκτης κετανίου έδωσε μεν καλά αποτελέσματα για τα περισσότερα από τα μείγματα με HVO, αλλά παρουσίασε μεγάλη απόκλιση στο καθαρό HVO.

Όσον αφορά γενικότερα τη μελέτη του HVO ως προϊόν βελτίωσης των ιδιοτήτων των καυσίμων ντήζελ, τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ενθαρρυντικά όπως αναμένονταν κιόλας. Σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη HVO βελτίωσε αισθητά τον αριθμό κετανίου και μείωσε τα αρωματικά και την πτητικότητα ουράς του τελικού καυσίμου.

ABSTRACT

The purpose of this thesis was the measurement and evaluation of the properties of middle oil fractions that mainly refers to diesel fuel.

The physical and chemical properties of diesel interrelate in various ways. The main source of configuration of the properties of diesel, derive exclusively from its chemical composition. Diesel is a fuel that contains a large number of hydrocarbons including paraffins, olefins, aromatics and naphthenes in a variety of molecular weights and structures. Also it may contain amounts of heteroatom-containing hydrocarbon nitrogen, sulfur or oxygen. Each of the compounds present in the diesel contribute differently on its properties depending on structure and molecular weight. At times, numerous correlations between the properties of diesel have been published. Only a few conclude to common assumption (as cetane index for example), most correlations appear to be divergent. The discrepancy comes from the fact that any diesel fuel has a very wide range of compounds that affect different its properties, making it difficult to observe a clear correlation. Aim of this study was to investigate whether it can be applied these associations in a sample fuel with properties that differ greatly among themselves.

Regarding the correlations of the properties of diesel, from the measurement results it is safe to anticipate the various published correlations regarding fuels with great variations in their properties. Many of the samples showed a large deviation from the expected trends in various correlations of their properties. Focusing the measurements in a range close to the characteristics prescribed by the standard EN 590, much higher correlation between the properties have been presented, a fact which agrees with theory.

Also the results of the values given by the cetane index of the method EN ISO 4264, showed that there is clear room for improvement. Also it is necessary to conduct research procedures to determine the cetane index fuel containing a HVO, as the standard cetane index gave good results although for most of the mixtures with HVO, but showed a large variation in net HVO.

Regarding general study of HVO as a product improvement of diesel fuel properties, the results were quite encouraging as expected already. In all cases the addition of HVO substantially improved cetane number and reduced aromatics and volatility queue to the final fuel.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 –Γενικά για το ντήζελ.....	8
1.1 Ορισμός ντήζελ.....	8
1.2 Σύσταση ντήζελ.....	8
1.3 Τρόποι Παραγωγής του ντήζελ.....	12
1.4 Είδη ντήζελ.....	14
1.5 Κινητήρες ντήζελ.....	15
1.6 Καυσαέρια κινητήρα ντήζελ.....	15
Κεφάλαιο 2 - Κρίσιμες Ιδιότητες ντήζελ.....	18
2.1 Πυκνότητα – Ιξώδες.....	18
2.2 Αρωματικά.....	22
2.3 Καμπύλη Απόσταξης.....	31
2.4 Αριθμός Κετανίου.....	37
2.5 Flash point- Σημείο Ανάφλεξης.....	54
2.6 Εξισώσεις και μέθοδοι που συσχετίζουν τις ιδιότητες του ντήζελ.....	54
2.7 Πρότυπο EN 590:2013.....	58
Κεφάλαιο 3 – HVO.....	61
Ιδιότητες HVO.....	61
3.1 Πυκνότητα και Ενεργειακό Περιεχόμενο.....	61
3.2 Καμπύλη Απόσταξης.....	62
3.3 Ψυχρές Ιδιότητες.....	63
3.4 Αριθμός Κετανίου.....	63
3.5 Σταθερότητα.....	64
3.6 Περιεκτικότητα σε Θείο.....	64
3.7 Περιεκτικότητα σε τέφρα και μέταλλα.....	64
3.8 Περιεκτικότητα σε νερό.....	64
3.9 Εμφάνιση και Οσμή.....	64
3.10 Σύγκριση ιδιοτήτων του HVO.....	65
3.11 Εκπομπές Καυσαερίων για το HVO.....	65
3.12 Πρότυπο CEN/TS 15940:2012.....	68
Κεφάλαιο 4 – Πειραματική Διαδικασία.....	70
4.1 Καμπύλη Απόσταξης.....	70

4.2 Πυκνότητα και ιξώδες.....	73
4.3 Αριθμός κετανίου.....	73
4.4 Ιδιότητες ψυχρής ροής.....	78
4.5 Περιεκτικότητα σε αρωματικά.....	80
Κεφάλαιο 5 – Επεξεργασία Πειραματικού μέρους.....	82
5.1 Πρώτες ύλες.....	82
5.2 Προετοιμασία μειγμάτων.....	83
5.3 Καμπύλες Απόσταξης.....	85
5.4 Συσχετισμοί ιδιοτήτων.....	93
5.4.1 Πυκνότητα - Αριθμός Κετανίου.....	94
5.4.2 Αρωματικότητα - Αριθμός κετανίου.....	96
5.4.3 Αρωματικότητα – Πυκνότητα.....	99
5.4.4 Πυκνότητα – Πτητικότητα.....	101
5.4.5 Πτητικότητα - Αριθμός κετανίου.....	104
5.4.6 Αρωματικότητα – Πτητικότητα.....	108
5.5 Δείκτης Κετανίου.....	113
5.6 Ανάλυση Παλινδρόμησης (Regression Analysis).....	120
5.7 Καύσιμα που πληρούν τις προδιαγραφές του EN 590.....	129
5.8 Πίνακες μετρήσεων.....	133
Κεφάλαιο 6 – Συμπεράσματα.....	139
Βιβλιογραφία.....	144

Κεφάλαιο 1 –Γενικά για το ντήζελ

1.1 Ορισμός ντήζελ

Το ντήζελ είναι το υγρό καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες ντήζελ στους οποίους η ανάφλεξη του καυσίμου λαμβάνει χώρα όχι με σπινθήρα όπως στους βενζινοκινητήρες αλλά με την μεγάλη συμπίεση του αέρα εισαγωγής και στη συνέχεια με έκχυση του καυσίμου μέσα σε αυτόν.

1.2 Σύσταση ντήζελ

Το ντήζελ αποτελείται από υδρογονάνθρακες κυρίως παραφινικούς, αρωματικούς και ναθφενικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς καθώς και ενώσεις που περιέχουν άζωτο ή θείο.

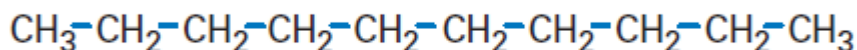
Παραφίνες

Οι παραφίνες έχουν τον γενικό τύπο C_nH_{2n+2} , όπου το "n" είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο. Υπάρχουν δύο υποκατηγορίες παραφινών, οι κανονικές παραφίνες και οι ισοπαραφίνες.

Οι κανονικές παραφίνες έχουν τα άτομα του άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους και σχηματίζουν μόρια αλυσίδας, με κάθε άτομο άνθρακα εκτός από εκείνα στα άκρα συνδεδεμένο με δύο άλλα, ένα σε κάθε πλευρά.

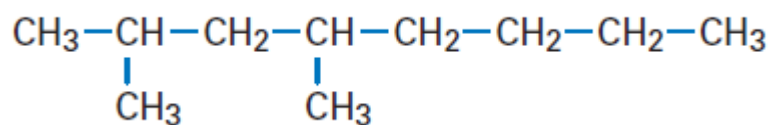
Οι ισοπαραφίνες έχουν παρόμοιο σκελετό άνθρακα, αλλά έχουν επίσης έναν ή περισσότερους άνθρακες να διακλαδίζεται από τον σκελετό.

Μερικά παραδείγματα παραφινών



Κανονικό δεκάνιο – $C_{10}H_{22}$

Ισοπαραφίνη

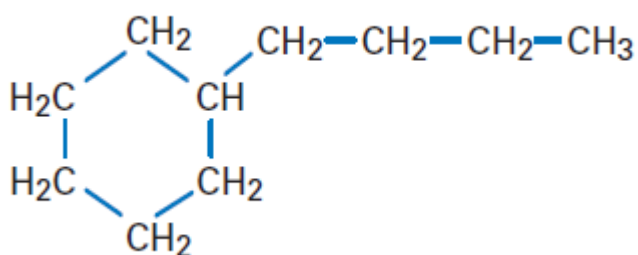


2,4-Διμεθυλοκτάνιο - C₁₀H₂₂

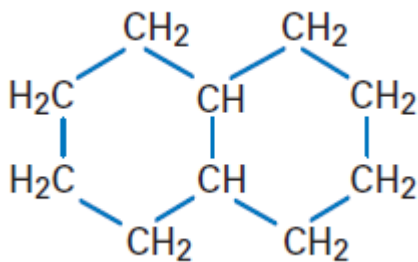
Ναφθένια

Τα ναφθένια έχουν μερικά από τα άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε ένα δακτύλιο. Τα ναφθένια στα καύσιμα ντήζελ έχουν δακτυλίους με πέντε ή έξι άτομα άνθρακα. Μερικές φορές δύο ή περισσότεροι δακτύλιοι είναι συγχωνευμένοι μαζί, με ορισμένους άνθρακες να μοιράζονται στους γειτονικούς δακτυλίους. Ναφθένια με ένα δακτύλιο έχουν το γενικό τύπο C_nH_{2n}.

Παραδείγματα Ναφθενίων



Βουτυλοκυκλοεξάνιο - C₁₀H₂₀

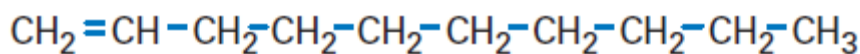


Δεκαλίνη - $C_{10}H_{18}$

Ολεφίνες

Οι ολεφίνες είναι παρόμοιες με τις παραφίνες αλλά έχουν λιγότερα άτομα υδρογόνου και περιέχουν τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό μεταξύ ενός ζεύγους ατόμων άνθρακα. Οι ολεφίνες σπάνια υπάρχουν εξαρχής στο αργό πετρέλαιο και σχηματίζονται σε ορισμένες διεργασίες του διυλιστηρίου. Όπως και οι παραφίνες, οι ολεφίνες με τέσσερα ή περισσότερα άτομα άνθρακα μπορεί να υφίστανται ως δομικά ισομερή. Οι ολεφίνες με ένα διπλό δεσμό έχουν το γενικό τύπο C_nH_{2n} , όπως και τα ναφθένια.

Παράδειγμα ολεφίνης



1-Δεκένιο - $C_{10}H_{20}$

Αρωματικά

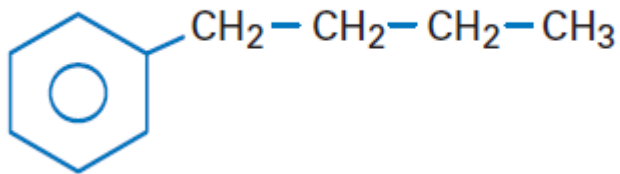
Τα άτομα των αρωματικών ενώσεων είναι διατεταγμένα σε δακτύλιο όπως στα ναφθένια, με την διαφορά ότι οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων δεν είναι απλοί αλλά αρωματικοί. Οι δακτύλιοι των αρωματικών υδρογονανθράκων αποτελούνται από 6 άτομα άνθρακα. Η απλούστερη αρωματική ένωση είναι το βενζόλιο. Η δομή βενζολίου ήταν αρχικά αντιληπτή ως δύο ισοδύναμες δομές με απλούς και διπλούς δεσμούς εναλλάξ. Κάθε δομή συνεχώς μετατρέπεται από την μία στην άλλη εναλλάσσοντας συνεχώς τις θέσεις των διπλών και των απλών δεσμών αντίστοιχα. Τώρα πλέον, γνωρίζουμε ότι όλοι οι δεσμοί άνθρακα προς άνθρακα στο βενζόλιο είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους.

Αρωματικά ενός δακτυλίου έχουν τη γενική μορφή C_nH_{2n-6} . Οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις είναι ενώσεις με δύο ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Αυτοί οι δακτύλιοι συντήκονται μαζί, με ορισμένους άνθρακες να μοιράζονται στους γειτονικούς δακτυλίους.

Οι παραφίνες και τα ναφθένια ταξινομούνται ως κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, διότι δεν μπορεί να προστεθεί περισσότερο υδρογόνο χωρίς να σπάσει την ανθρακική αλυσίδα. Τα αρωματικά και οι ολεφίνες ταξινομούνται ως ακόρεστοι υδρογονάνθρακες. Περιέχουν διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα ή αρωματικούς δεσμούς που μπορούν να μετατραπούν

σε απλούς δεσμούς με την προσθήκη υδρογόνου. Όταν στις ολεφίνες προστίθεται υδρογόνο γίνονται παραφίνες. Όταν τα αρωματικά κορεστούν πλήρως με υδρογόνο, γίνονται ναφθένια ενώ όταν είναι μερικώς κορεσμένα, γίνονται κυκλικές ολεφίνες.

Παραδείγματα Αρωματικών Ενώσεων



Βουτυλοβενζόλιο - C₁₀H₁₄

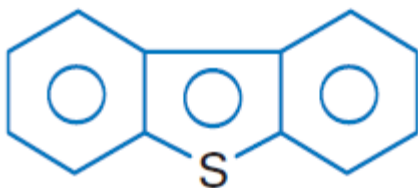


2-μεθυλοναφθαλίνη - C₁₀H₁₄

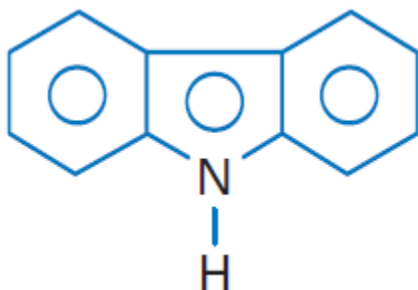
Ετεροατομικά

Παρόλο που ο άνθρακας και το υδρογόνο είναι τα κυρίαρχα συστατικά στο αργό πετρέλαιο, συναντάμε και την παρουσία θείου αζώτου και οξυγόνου. Τα στοιχεία αυτά στο πετρέλαιο αναφέρονται ως ετεροάτομα. Αν και αυτές οι ενώσεις βρίσκονται σε μικρό αριθμό μέσα στο πετρέλαιο παίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στις ιδιότητες του εκάστοτε καυσίμου που προκύπτει.

Μερικά παραδείγματα Ετεροατομικών



Διβενζοθειοφένιο



Καρβαζόλιο

1.3 Τρόποι Παραγωγής του ντήζελ

Το καύσιμο ντήζελ προέρχεται από επεξεργασία του αργού πετρελαίου. Ο κύριος τρόπος παραγωγής ντήζελ καυσίμου είναι μέσω της δύλισης του αργού πετρελαίου. Τρεις είναι οι βασικές διεργασίες μέσω των οποίων παραλαμβάνουμε το ντήζελ από το δυλιστήριο:

- Διαχωρισμού
- Αναβάθμισης
- Μετατροπής

Διεργασίες Διαχωρισμού – Απόσταξη

Η απόσταξη είναι η πιο σημαντική και η πιο διαδεδομένη διεργασία διαχωρισμού στο δυλιστήριο. Χρησιμοποιείται αρχικά για τον διαχωρισμό του αργού πετρελαίου σε

μικρότερα κλάσματα με μικρότερο εύρος θερμοκρασιών βρασμού. Το αργό πετρέλαιο τροφοδοτείται αρχικά σε στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης και ανάλογα με τα σημεία βρασμού λαμβάνουμε το εκάστοτε προϊόν από συγκεκριμένο ύψος της στήλης. Το ντήζελ λαμβάνεται μαζί με την κηροζίνη από τα κατώτερα επίπεδα της αποστακτικής στήλης λόγω του ότι είναι κλάσματα με υψηλά σημεία βρασμού. Το ντήζελ που λαμβάνεται απευθείας από την ατμοσφαιρική αποστακτική στήλη ονομάζεται straight run ντήζελ. Διαχωρίζεται σε δύο κυρίως κλάσματα, το heavy και το light gasoil από τα οποία με περαιτέρω επεξεργασία λαμβάνουμε το ντήζελ κίνησης και θέρμανσης. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης, δηλαδή το μέρος του αργού πετρελαίου το οποίο δεν δύναται να βράσει σε ατμοσφαιρικές συνθήκες χωρίς να έχουμε πυρόλυσή του, διέρχεται από μία δεύτερη απόσταξη μειωμένης πίεσης. Η διεργασία αυτή ονομάζεται απόσταξη υπό κενό και το προϊόν κορυφής που λαμβάνουμε ονομάζεται gasoil κενού (VGO) ενώ το προϊόν πυθμένα είναι το υπόλειμμα.

Διεργασίες Αναβάθμισης

Η υδρογονοεπεξεργασία είναι ένας όρος που περιγράφει μία σειρά από διεργασίες που χρησιμοποιούν υδρογόνο με παρουσία του κατάλληλου καταλύτη με σκοπό την απομάκρυνση συγκεκριμένων ανεπιθύμητων ουσιών από ένα ρεύμα του διυλιστηρίου. Οι διεργασίες αυτές εκτείνονται από ήπιες όπου γίνεται απομάκρυνση ολεφινών, ποσότητας θείου και ενώσεων αζώτου και οξυγόνου, μέχρι πιο σοβαρές περιπτώσεις όπως τον κορεσμό αρωματικών δακτύλιων και την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση ενώσεων θείου και αζώτου.

Διεργασίες Μετατροπής

Οι υδρογονάνθρακες με υψηλά σημεία βρασμού μπορούν να διασπαστούν σε κλάσματα με μικρότερα σημεία βρασμού μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης. Στην πορεία στη θερμική πυρόλυση προστέθηκε καταλύτης με σκοπό την παραγωγή καλύτερων προϊόντων. Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της καταλυτικής πυρόλυσης με κυριότερη όμως την καταλυτική πυρόλυση ρευστού (FCC). Το κυρίως προϊόν από το FCC είναι βενζίνη, υπάρχει όμως ένα κλάσμα το light cycle oil (LCO) το οποίο χρησιμοποιείται στην ανάμειξη του ντήζελ.

Η υδρογονοπυρόλυση είναι άλλη μία βασική διεργασία μετατροπής. Είναι παρόμοια με την καταλυτική πυρόλυση μιας και χρησιμοποιεί και αυτή καταλύτη με τη διαφορά ότι οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε υψηλές πιέσεις υδρογόνου. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιείται είναι το VGO και ο σκοπός της διεργασίας είναι η απομάκρυνση ατόμων θείου και αζώτου και κορεσμού αρωματικών δακτύλιων. Τα κύρια προϊόντα της διεργασίας αυτής είναι η κηροζίνη και το ντήζελ τα οποία περιέχουν πολύ μικρές ποσότητες θείου και αζώτου.

Ανάμιξη Προϊόντων

Το καύσιμο ντήζελ που παράγεται από ένα διυλιστήριο είναι ένα μίγμα από όλα τα κατάλληλα διαθέσιμα ρεύματα: Straight-run ντήζελ, FCC cycle oil και υδρογονοπυρολυμένο gasoil. Το straight-run ντήζελ μπορεί να γίνει αποδεκτό ως έχει, ή μπορεί να χρειάζονται μικρές αναβάθμιση για τη χρήση του ως καυσίμου ντήζελ. Για την επίτευξη του ορίου 15 ppm θείου, όλα τα ρεύματα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του καυσίμου ντήζελ πρέπει να υποστούν υδρογονοκατεργασία για να μειωθεί η συγκέντρωση του θείου. Η τελική μείξη των ρευμάτων γίνεται με σκοπό να πληρούνται οι προδιαγραφές για ένα καλής ποιότητας ντήζελ.

1.4 Είδη ντήζελ

Ντήζελ από το Πετρέλαιο

Το πετρελαϊκό ντήζελ είναι το ντήζελ καύσιμο που λαμβάνεται από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου και είναι το ντήζελ που είναι πιο ευρέως διαδεδομένο.

Συνθετικό Ντήζελ

Το συνθετικό ντήζελ μπορεί να παραχθεί από βιομάζα, βιοαέριο, φυσικό αέριο, λιγνίτη και πολλά άλλα. Η πρώτη ύλη αεριοποιείται και στη συνέχεια με τη μέθοδο Fischer-Tropsch μετατρέπεται σε συνθετικό ντήζελ.

Η διαδικασία αυτή αναφέρεται συνήθως ως βιομάζα-προς-υγρό (BTL) αερίου προς υγρό (GTL) ή άνθρακα-προς-υγρό (CTL), ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε.

Βιοντήζελ

Ο μεθυλεστέρας λιπαρού οξέος (FAME), ευρύτερα γνωστός ως βιοντήζελ, λαμβάνεται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη (BIOLIPIDS) τα οποία έχουν μετεστεροποιηθεί με μεθανόλη. Μπορεί να παραχθεί από πολλούς τύπους ελαίων, με πιο κοινό το έλαιο κράμβης (μεθυλεστέρας ελαιοκράμβης, RME) στην Ευρώπη και το σογιέλαιο (μεθυλεστέρας σόγιας, MME) στις ΗΠΑ.

Υδρογονωμένα λάδια και λιπαρά

Τα συγκεκριμένα καύσιμα προκύπτουν με την διύλιση και υδρογόνωση τριγλυκεριδίων που βρίσκονται σε φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, σε αλκάνια. Ένα τέτοιο καύσιμο είναι το HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) το οποίο είναι ένα κυρίως παραφινικό καύσιμο.

1.5 Κινητήρες ντήζελ

Οι κινητήρες ντήζελ φημίζονται για την μεγάλη ροπή τους, την ανθεκτικότητά τους και την μεγάλη οικονομία καυσίμου σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες. Βρίσκουν σχεδόν αποκλειστική εφαρμογή σε φορτηγά, στη γεωργία καθώς και στη βιομηχανία γενικότερα. Επίσης χρησιμοποιούνται σε γεννήτριες, σε μικρά πλοία και ολοένα και περισσότερα σε επιβατικά αυτοκίνητα.

Λειτουργία κινητήρα ντήζελ

Αρχικά εισάγεται στον κύλινδρο μόνο αέρας ο οποίος συμπιέζεται από το έμβολο με σχέση συμπίεσης που κυμαίνεται από 15:1 μέχρι 22:1. Λόγω της πολύ μεγάλης συμπίεσης ο αέρας θερμαίνεται περίπου στους 550 °C. Στη συνέχεια ψεκάζεται το καύσιμο σε σταγονίδια μέσα στο καυτό συμπιεσμένο αέρα και αναφλέγεται λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας.

Οι κινητήρες ντήζελ έχουν το μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης εξαιτίας της μεγάλης σχέσης συμπίεσης που έχουν αλλά και λόγω της απαγωγής θερμότητας από την περίσσεια αέρα που χρησιμοποιείται κατά τη λειτουργία.

1.6 Καυσαέρια κινητήρα ντήζελ

Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (Volatile Organic Compounds – VOCs)

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις δεν είναι ακριβές κριτήριο για τη μόλυνση του αέρα, υπάρχουν όμως συγκεκριμένες ενώσεις που θεωρούνται τοξικές. Όλοι οι υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα θεωρούνται πτητικές οργανικές ενώσεις και το κύριο πρόβλημα με αυτούς είναι ότι επιδρούν στον σχηματισμό όζοντος. Συνήθως οι ολεφίνες και τα αρωματικά είναι πιο επιδραστικά στον σχηματισμό όζοντος απ' ό τι οι παραφίνες. Η τοξικότητα των υδρογονανθράκων εξαρτάται από τη δομή τους.

Οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες είναι μη τοξικοί σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μερικές αλδεύδες χαμηλού μοριακού βάρους είναι καρκινογόνες, και κάποιοι μονοκυκλικοί και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), είναι ύποπτοι ή γνωστοί ως καρκινογόνοι.

Το ντίζελ έχει μεγάλο εύρος βρασμού και κατά συνέπεια μικρή πτητικότητα οπότε οι πτητικές οργανικές ενώσεις είναι αρκετά περιορισμένες.

CO και HC

Το CO παράγεται κυρίως από την καύση. Στο ντίζελ επειδή υπάρχει πάντα περίσσεια αέρα κατά την καύση, οι εκπομπές CO και άκαυστων υδρογονανθράκων είναι πολύ μικρές.

NOx

Όσον αφορά τα NOx, κυρίως αναφερόμαστε σε NO και σε NO₂. Το NO δεν είναι τοξικό αλλά συμβάλει αρνητικά στο σχηματισμό όζοντος. Το NO₂ μπορεί να ερεθίσει τους πνεύμονες και να ρίξει τις αντιστάσεις ενός οργανισμού σε αναπνευστικές μολύνσεις.

Οι κινητήρες ντίζελ παράγουν οξειδία του αζώτου κυρίως με την καύση ποσότητας του αζώτου που βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό αέρα που εισάγεται κατά την καύση. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που υπάρχουν στον θάλαμο καύσης ενός κινητήρα ντίζελ, το άζωτο ενώνεται με το οξυγόνο και σχηματίζουν NOx. Επίσης εκπομπές NOx μπορεί να προέρχονται από αυτό καθαυτό το καύσιμο αν περιέχει οργανικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο.

Διοξείδιο του Θείου – SO₂

Το διοξείδιο του θείου παράγεται κυρίως από την καύση καυσίμων που περιέχουν θείο. Το διοξείδιο του θείου είναι ένας μέτριος μολυντής του πνεύμονα. Επίσης μαζί με τα NOx ευθύνονται για την όξινη αποθέσεις που οδηγούν σε όξινη βροχή.

Αιωρούμενα Σωματίδια (Particulate Matter – PM)

Οι εκπομπές αιωρούμενων σωματιδίων είναι αποτέλεσμα της μη ομοιογενούς καύσης του ντίζελ. Όταν το καύσιμο εκχέεται εντός του θαλάμου καύσης, μπορεί να σχηματιστούν περιοχές πλούσιες σε καύσιμο αλλά με ανεπάρκεια οξυγόνου. Λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας και πίεσης, το καύσιμο αρχίζει και πυρολύεται πριν προλάβει να αναμιχθεί με τον θερμό αέρα και καεί. Αυτές οι αντιδράσεις πυρόλυσης οδηγούν στο σχηματισμό ανθρακούχων σωματιδίων αιθάλης. Τέλος, τα σωματίδια αυτά μπορούν να κολλήσουν μεταξύ τους σε συσσωματώματα και να δημιουργηθούν μόρια με μεγαλύτερες αλυσίδες, τα οποία μπορούν να γίνουν αντιληπτά ως ορατός καπνός.

Οι εκπομπές NOx και PM στο diesel συνδέονται μεταξύ τους λόγω της φύσης της καύσης του ντίζελ. Οι προσπάθειες για να μειωθούν τα PM με την αύξηση της απόδοσης καύσης οδηγούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες καύσης και συνεπώς σε υψηλότερες εκπομπές NOx.

Η μείωση του σχηματισμού NOx με τη μείωση της θερμοκρασίας καύσης οδηγεί σε λιγότερο πλήρη καύση και, ως εκ τούτου, υψηλότερες εκπομπές σωματιδίων. [1]

Κεφάλαιο 2 - Κρίσιμες Ιδιότητες ντήζελ

2.1 Πυκνότητα – Ιξώδες

Πυκνότητα

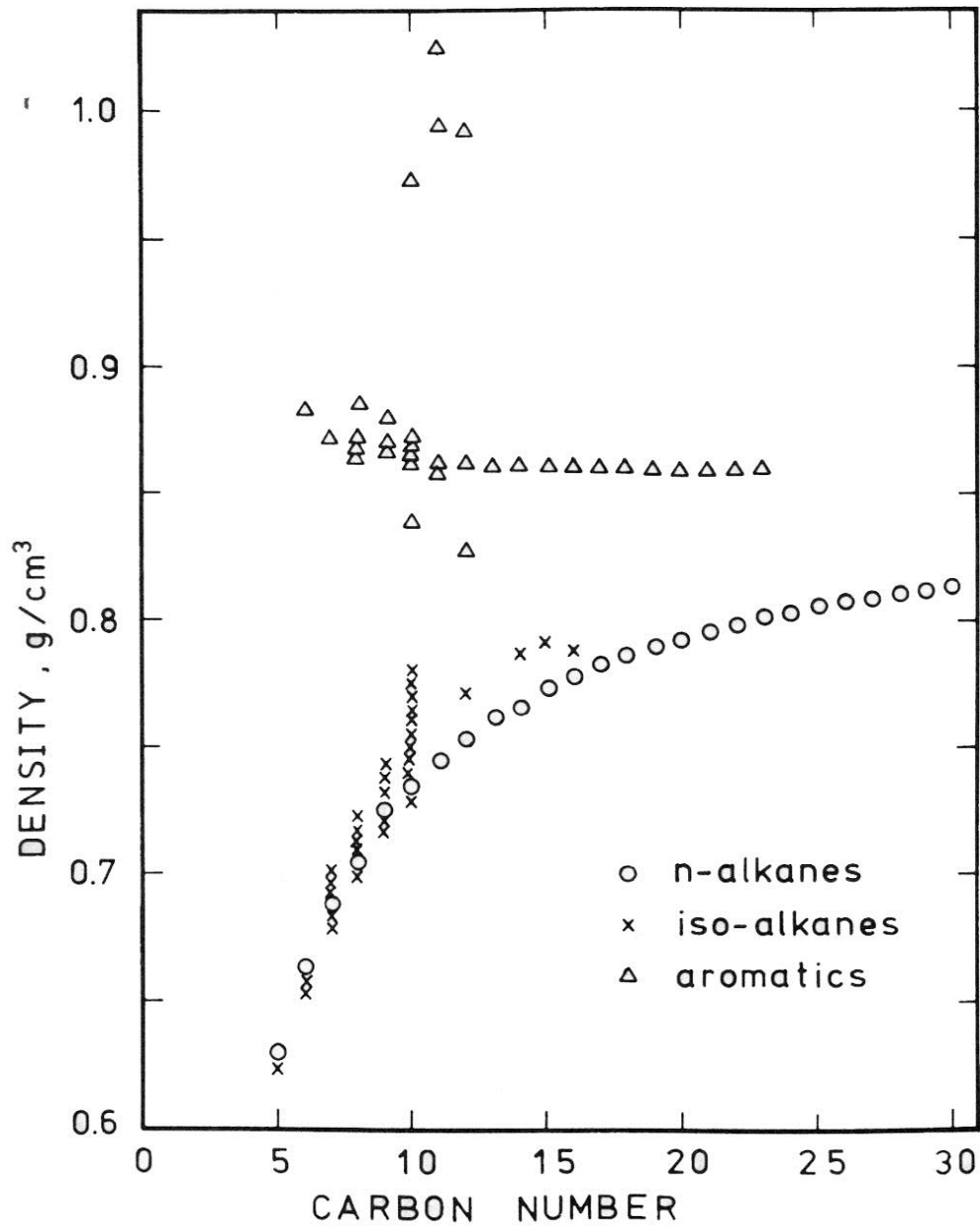
Η πυκνότητα είναι μία ιδιότητα που μπορεί να μας δώσει αρκετές χρήσιμες πληροφορίες για το ντήζελ. Εξαρτάται από άμεσα από τη θερμοκρασία και για τα καύσιμα ντήζελ η θερμοκρασία αναφοράς της είναι οι 15 °C. Μέσω της πυκνότητας μπορούμε να λάβουμε στοιχεία αναφορικά με τη σύσταση του καυσίμου ντήζελ, την οικονομία του καυσίμου, τις ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και την τάση για σχηματισμό καπνού.

Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που βρίσκονται καθώς και με τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα των μορίων. Για τις ενώσεις της ίδιας κατηγορίας υδρογονανθράκων, η πυκνότητα αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των μορίων. Για ενώσεις με τον ίδιο αριθμό ανθράκων, η πυκνότητα αυξάνεται ως εξής

Παραφινικοί < Ναφθενικοί < Αρωματικοί

Οι διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα του καυσίμου επηρεάζουν άμεσα το ενεργειακό περιεχόμενο του ιδίως όταν το καύσιμο εισέρχεται μέσω των μπεκ ψεκασμού σε σταθερή ροή. Σε παλαιότερης τεχνολογίας ντήζελοκινητήρες, η μείωση της πυκνότητας του καυσίμου επέφερε μείωση και στις εκπομπές NOx. Εν αντιθέσει στους σύγχρονους κινητήρες, όπου το καύσιμο εισέρχεται με ηλεκτρονικό ψεκασμό μέσω υπολογιστή, οι εκπομπές δεν επηρεάζονται ανάλογα με την πυκνότητα.

Στο διάγραμμα 2.1 φαίνεται η μεταβολή της πυκνότητας για τα κανονικά αλκάνια, τα ισοαλκάνια και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Όσον αφορά τα αλκάνια φαίνεται ξεκάθαρα πως με αύξηση του αριθμού ανθράκων επέρχεται και αύξηση της πυκνότητας. Αντιθέτως τα αρωματικά ενώ έχουν σαφώς μεγαλύτερη πυκνότητα από τις παραφίνες, δεν ακολουθούν την ίδια τάση. Το διάγραμμα βέβαια είναι ενδεικτικό συγκεκριμένων ομάδων οπότε το μόνο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί ασφαλώς είναι αυτό του αφορά τις παραφίνες.



Διάγραμμα 2.1: Επίδραση του αριθμού ανθράκων στην πυκνότητα [2]

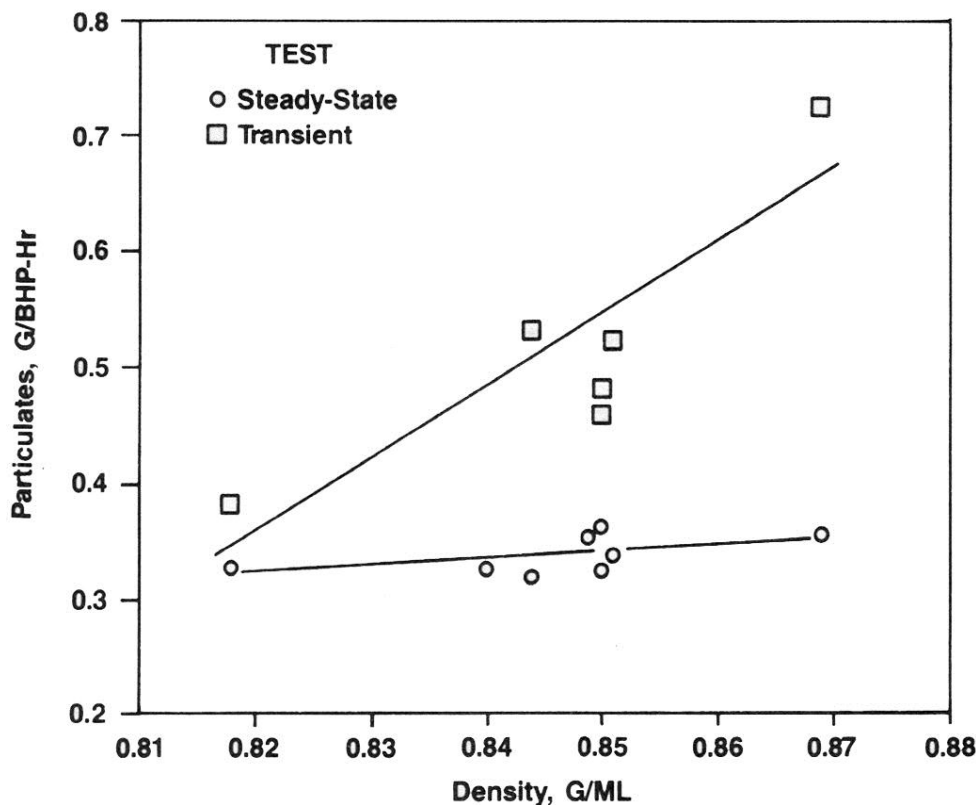
Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζεται ένα δείγμα ενώσεων και πως επηρεάζει η ομάδα υδρογονανθράκων που ανήκουν καθώς και ο αριθμός ανθράκων που περιέχουν την πυκνότητα και την θερμογόνο δύναμη. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζεται συγκριτικά η πυκνότητα και η θερμογόνος ανάμεσα στο ντήζελ, τη βενζίνη και την κηροζίνη.

Πίνακας 2.1: Πυκνότητα και θερμογόνος δύναμη για αντιπροσωπευτικούς υδρογονάνθρακες στο ντήζελ [1]

Ένωση	Τάξη Υδρογονανθράκων	Αριθμός Ανθράκων	Πυκνότητα 20°C, g/cm ³	Κατώτερη θερμογόνος δύναμη 25°C, kJ/kg	Κατώτερη θερμογόνος δύναμη 25°C, Btu/gal
Naphthalene	Aromatic	10	1.175	38,854	163,800
Tetralin	Aromatic	10	0.9695	40,524	140,960
1,3-Diethylbenzene	Aromatic	10	0.8639	41,384	128,270
n-Butylcyclohexane	Naphthene	10	0.7992	43,717	124,500
n-Pentylcyclopentane	Naphthene	10	0.7912	43,585	123,720
Decane	n-Paraffin	10	0.7301	44,236	115,880
2,2-Dimethyloctane	Isoparaffin	10	0.7245	44,145	114,750
Anthracene	Aromatic	14	1.251	38,412	172,410
n-Nonylbenzene	Aromatic	15	0.8558	42,147	129,410
n-Nonylcyclohexane	Naphthene	15	0.816	43,431	127,150
n-Decylcyclopentane	Naphthene	15	0.811	43,545	126,710
n-Pentadecane	n-Paraffin	15	0.7684	43,980	121,250
n-Tetradecylbenzene	Aromatic	20	0.8549	42,482	130,310
n-Tetradecylcyclohexane	Naphthene	20	0.825	43,445	128,590
n-Pentadecylcyclopentane	Naphthene	20	0.8213	43,524	128,260
Eicosane	n-Paraffin	20	0.7843	43,852	123,400

Πίνακας 2.2: Πυκνότητες και θερμογόνος δύναμη διαφορετικών καυσίμων [1]

Καύσιμο	Πυκνότητα, 15°C, g/cm ³	Θερμογόνος Δύναμη			
		Btu/lb	Btu/gal	kJ/kg	kJ/L
Regular Gasoline	0.735	18,630	114,200	43,330	31,830
Premium Gasoline	0.755	18,440	116,200	42,890	32,390
Jet Fuel	0.795	18,420	122,200	42,850	34,060
Diesel Fuel	0.850	18,330	130,000	42,640	36,240



Διάγραμμα 2.2: Επίδραση Πυκνότητας Καυσίμου στην εκπομπή Σωματιδίων [3]

Σύμφωνα με έρευνες [3] όταν καταστρώθηκε το διάγραμμα της πυκνότητας του καυσίμου ντήζελ φάνηκε να σχετίζεται άμεσα με την εκπομπή σωματιδίων Στο διάγραμμα 2.2 με κύκλους φαίνεται η σταθερή λειτουργία ενώ με τετράγωνα η μεταβατική. Παρατηρείται ότι και στις 2 περιπτώσεις η πυκνότητα επιδρά στην εκπομπή σωματιδίων με εμφανέστερη μεταβολή στην μεταβατική λειτουργία. Η μεγαλύτερη επίδραση στην μεταβατική λειτουργία μπορεί να οφείλεται σε αλλαγές στην πυκνότητα που οδηγούν σε υπερπαροχή καυσίμου λόγω της φύσης του κύκλου μεταβατικής λειτουργίας.

Ιξώδες

Το ιξώδες είναι η ένδειξη για το πόση αντίσταση παρουσιάζει ένα καύσιμο κατά την ροή του. Στο ντήζελ είναι μία αρκετά σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει άμεσα την λειτουργία του κινητήρα ντήζελ όσον αφορά την παροχή καυσίμου στον θάλαμο καύσης. Πολύ μεγάλο ή πολύ μικρό ιξώδες δημιουργούν προβλήματα για την ομαλή ροή του καυσίμου.

Το ιξώδες σχετίζεται περισσότερο με το μοριακό βάρος των ενώσεων του καυσίμου και όχι τόσο με το είδος των υδρογονανθράκων. Παρόλα αυτά για δεδομένο ανθρακικό αριθμό, τα ναφθένια τείνουν να έχουμε υψηλότερο ιξώδες από τις παραφίνες και τα αρωματικά. [1]

2.2 Αρωματικά

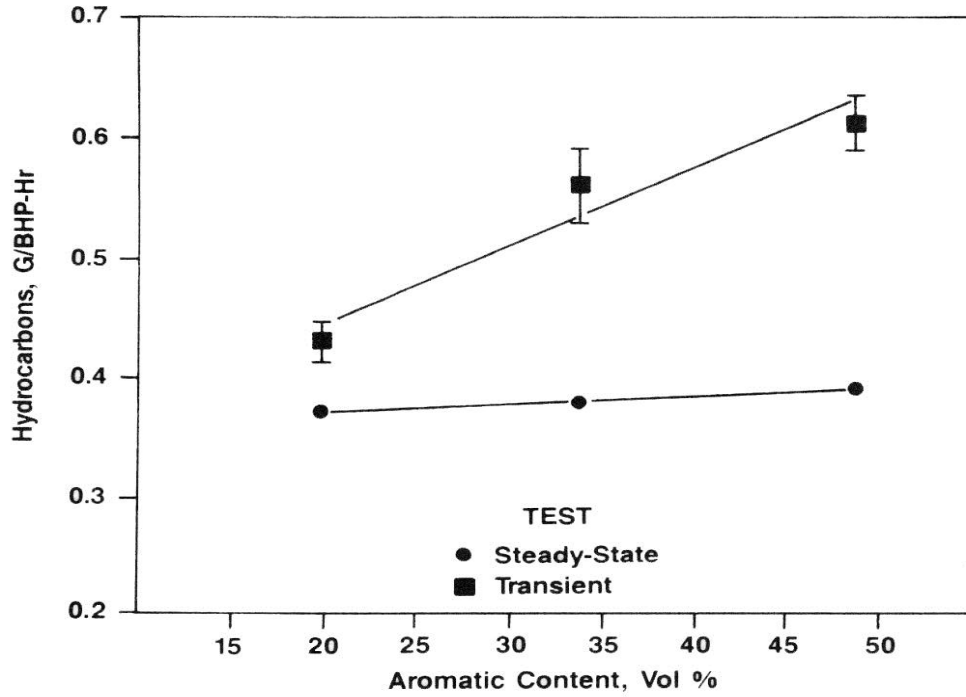
Αρωματικά στο ντήζελ

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας των αρωματικών ενώσεων στο ντήζελ χρησιμοποιείται ο όρος αρωματικότητα. Με τον όρο αυτό εννοούμε το σύνολο των ενώσεων που υπάρχουν στο ντήζελ και περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο στο μόριό τους. Γενικά στα ντήζελ καύσιμα έχουμε υδρογονάνθρακες με 10 έως 20 άτομα άνθρακα οπότε τις αρωματικές ενώσεις τις συναντάμε συνδεδεμένες με ένα μη αρωματικό μέρος συνήθως παραφινικό ή ναφθενικό. Σε μικρότερες αναλογίες συναντάμε τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες που είναι μόρια με δύο ή και με τρεις δακτύλιους ενωμένους μεταξύ τους. Η ανίχνευση των αρωματικών στο ντήζελ γίνεται είτε με HPLC είτε με χρωματογραφία με ρευστό σε υπερκρίσιμες συνθήκες.

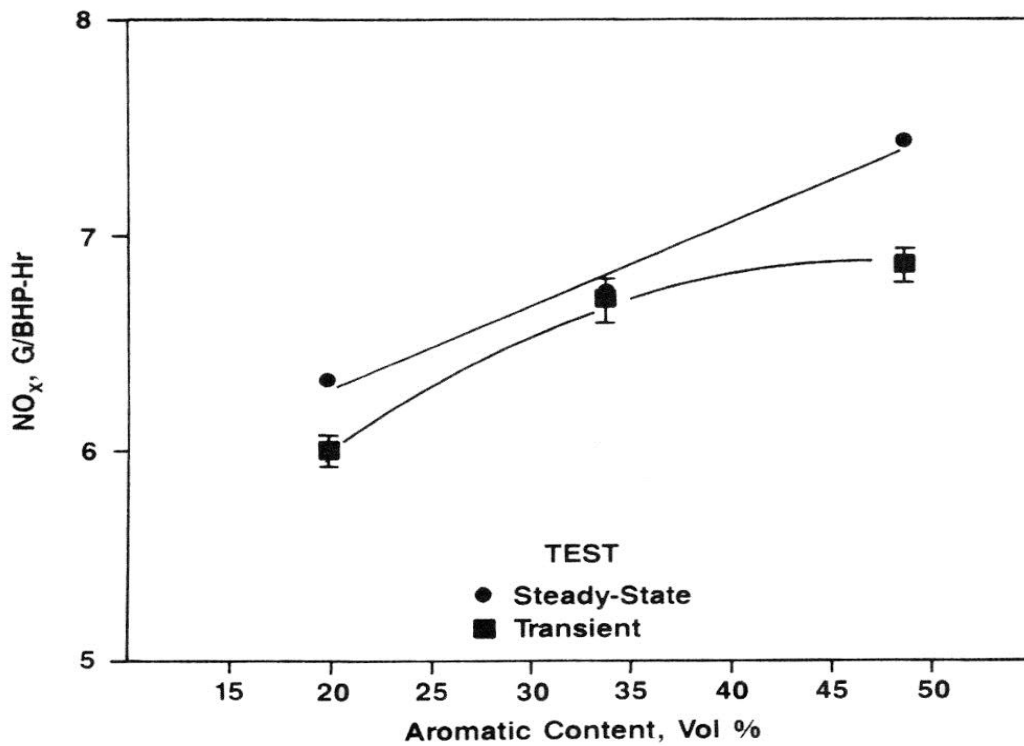
Τρεις είναι οι κύριες κατηγορίες αρωματικών στο ντήζελ

- Μονοαρωματικά
 - Μονο-υποκατεστημένα -> n-Αλκυλοβενζόλια με το αλκύλιο να κυμαίνεται στην περιοχή C3 έως C11
 - Δι και Τρι-υποκατεστημένα -> Υποκατεστημένα βενζόλια με αλκύλια διαφορετικού μήκους, Αλκυλο-ινδάνια, Αλκυλο-τετραλίνες
- Δι-αρωματικά
 - Ναφθαλένια -> Αλκυλο-ναφθένια με το αλκύλιο να κυμαίνεται στην περιοχή C1 έως C4
 - Διφαινύλια -> Αλκυλο-διφαινύλια με το αλκύλιο να κυμαίνεται στην περιοχή C1 έως C4
- Τρι-αρωματικά
 - Φλουορένιο
 - Φαινανθρένιο
 - Ανθρακένιο

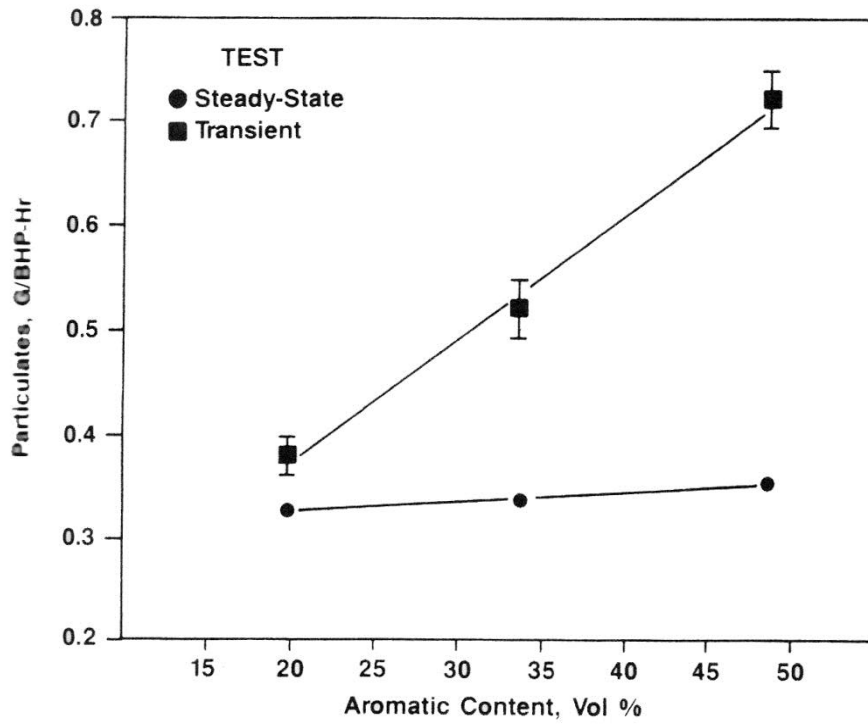
Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζεται η επίδραση των αρωματικών στις εκπομπές καυσαερίων



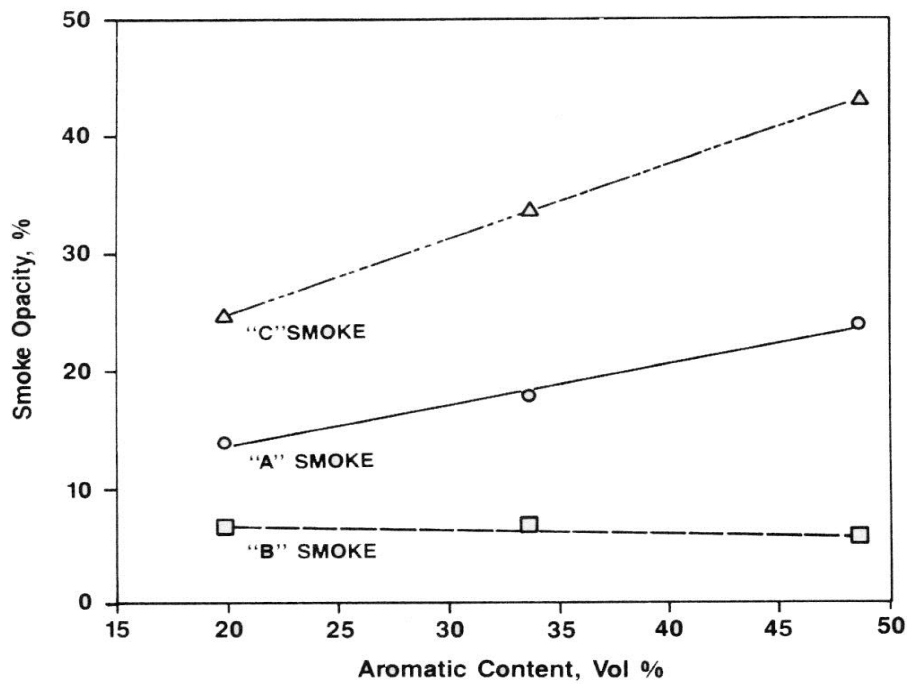
Διάγραμμα 2.3: Επίδραση αρωματικών στην εκπομπή HC [3]



Διάγραμμα 2.4: Επίδραση αρωματικών στην εκπομπή NOx [3]



Διάγραμμα 2.5: Επίδραση αρωματικών στην εκπομπή σωματιδίων [3]



Διάγραμμα 2.6: Επίδραση αρωματικών στην εκπομπή καπνού [3]

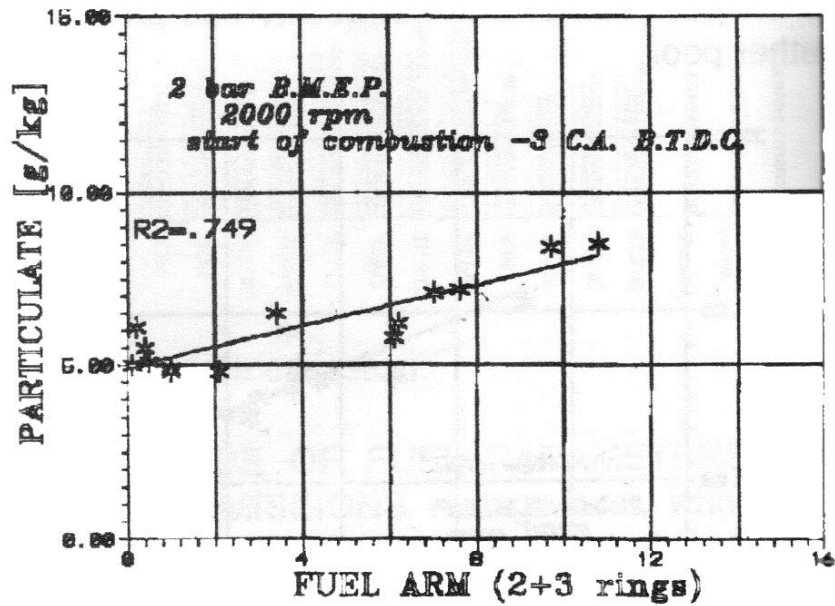
Από το διάγραμμα 2.3 παρατηρείται ότι κατά τη σταθερή λειτουργία του κινητήρα η εκπομπή HC δεν μεταβάλλεται αισθητά με την αύξηση του αρωματικού περιεχομένου. Στη μεταβατική λειτουργία παρατηρείται μεγάλη αύξηση εκπομπών HC με αύξηση των αρωματικών. Η αιτία της μεγάλης αύξησης βέβαια μπορεί να οφείλεται και σε μηχανικούς λόγους, για παράδειγμα σε σποραδική υπερτροφοδοσία καυσίμου οπότε απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τα ακριβή αίτια της αύξησης αυτής.

Όσον αφορά τις εκπομπές NOx όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.4, και στους 2 κύκλους υπάρχει αύξηση των εκπομπών με αύξηση των αρωματικών. Στη θεωρία η εκπομπή NOx συνδέεται με τη θερμοκρασία της αδιαβατικής φλόγας κατά την καύση. Επίσης το αρωματικό περιεχόμενο δύναται να αυξήσει την θερμοκρασία της φλόγας και την μεταφορά θερμότητας ασχέτως του κύκλου οδήγησης. Παρόλα αυτά η θερμοκρασία αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την μεταφορά θερμότητα μεταξύ του αερίου καύσης, του πιστονιού και του τοιχώματος του κυλίνδρου. Οπότε η μεταβολή των εκπομπών NOx συναρτίζεται των αρωματικών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον εκάστοτε κινητήρα.

Από το διάγραμμα 2.5, για την εκπομπή σωματιδίων βλέπουμε ότι κατά την μόνιμη λειτουργία του κινητήρα δεν υπήρξε αλλαγή αυξάνοντας τα αρωματικά. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την εκπομπή B καπνού (καπνός ημιμόνιμης κατάστασης) συναρτίζεται των αρωματικών. Στην μεταβατική λειτουργία παρατηρείται αύξηση της εκπομπής σωματιδίων συναρτίζεται των αρωματικών, κάτι που επιβεβαιώνεται από το διάγραμμα για τις εκπομπές καπνού A και C που αφορούν στη μεταβατική λειτουργία. Μιάς και στην εκπομπή σωματιδίων και καπνού, μεγάλο ρόλο παίζουν και άλλοι παράγοντες όπως για παράδειγμα η πυκνότητα του καυσίμου και των ποσοστών ανάμειξης του καυσίμου, είναι λίγο δύσκολο να γίνει ο άμεσος συσχετισμός σωματιδίων με αρωματικά [3]

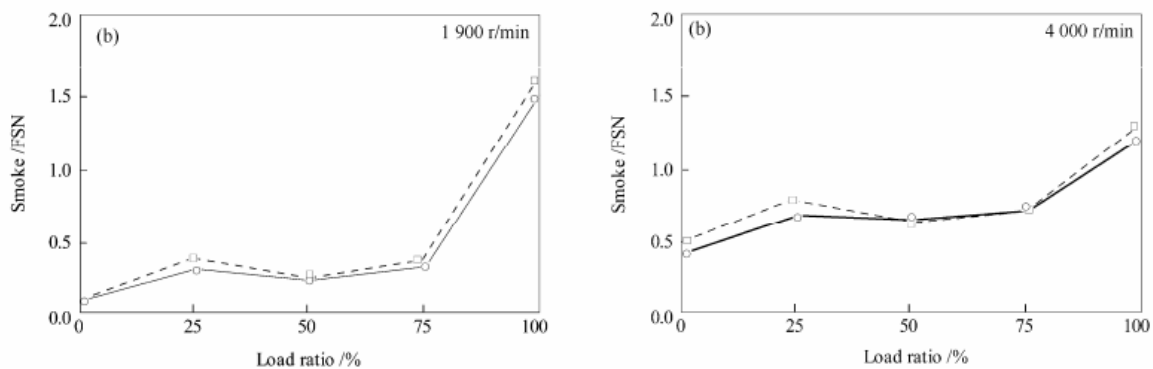
Σύμφωνα με έρευνα [2] που πραγματοποιήθηκε πάνω σε 134 δείγματα καυσίμων ντήζελ, είναι αρκετά δύσκολο να παρατηρηθεί εμφανής συσχετισμός του αρωματικού περιεχομένου με τον αριθμό κετανίου. Για να γίνει κάτι τέτοιο θα πρέπει η αναλογία των ισοπαραφινικών ομάδων σε σχέση με τις παραφινικές να είναι σταθερή σε όλα τα καύσιμα.

Σύμφωνα με έρευνες επίσης [4], οι εκπομπές σωματιδίων αυξάνονται όταν αυξάνονται οι αρωματικές ενώσεις στο καύσιμο, στις οποίες περιέχονται 2 και 3 αρωματικοί δακτύλιοι



Διάγραμμα 2.7: Συσχετισμός εκπομπών σωματιδίων με αρωματικές ενώσεις με 2 και 3 αρωματικούς δακτύλιους [4]

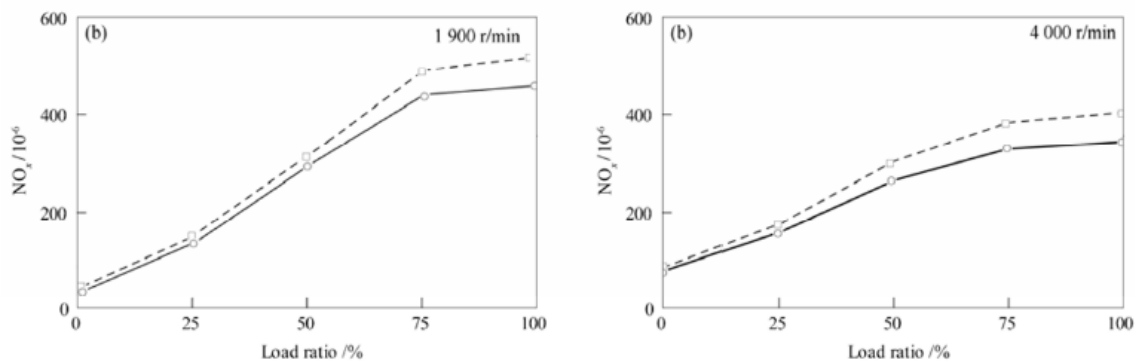
Πιο πρόσφατες έρευνες [5] επιβεβαιώνουν την γενικότερη τάση αύξησης των εκπομπών με την αύξηση του αρωματικού περιεχομένου. Τα καύσιμα που επιλέχθηκαν έχουν πολύ κοντινές τιμές στις υπόλοιπες ιδιότητές τους, όπως στον αριθμό κετανίου και το περιεχόμενο σε θείο ώστε να είναι πιο σαφής η διαφοροποίηση με την αλλαγή του αρωματικού περιεχομένου. Τα AR5 και AR30 αντιστοιχούν σε αντίστοιχα 5% και 30% αρωματικό περιεχόμενο στο καύσιμο. Τα καύσιμα μετρήθηκαν σε 2 ταχύτητες 1900 και 4000 στροφών ανά λεπτό.



Διάγραμμα 2.8: Εκπομπές καπνού συναρτήσεως της αναλογίας φορτίου O: A5, □: A30 [5]

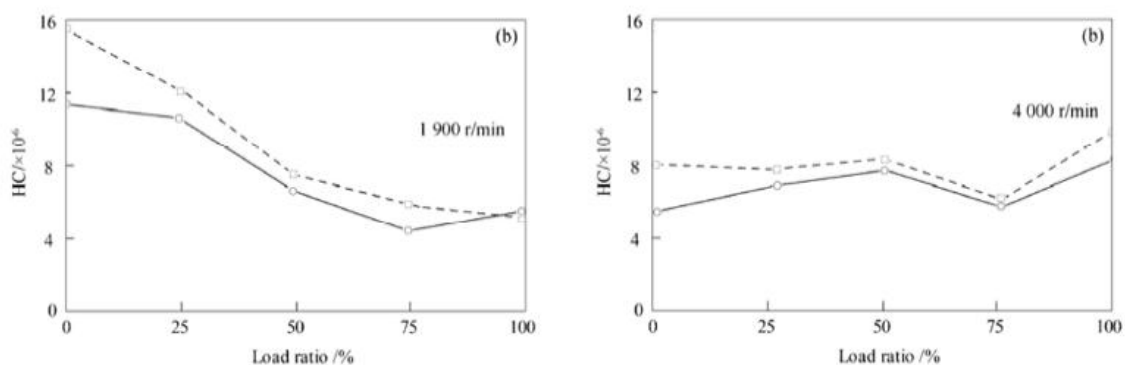
Από το διάγραμμα 2.8, παρατηρείται ότι οι εκπομπές καπνού ελαττώνονται ελαφρώς με την μείωση των αρωματικών. Η αναλογία μάζας άνθρακα-υδρογόνου είναι μεγαλύτερη για τις αρωματικές ενώσεις απ' ότι για τις παραφινικές με αποτέλεσμα ένα καύσιμο με μεγαλύτερο αρωματικό περιεχόμενο να έχει μεγαλύτερη αναλογία άνθρακα-υδρογόνου. Οι αρωματικές

ενώσεις έχουν πιο σταθερή δομή και καίγονται δύσκολα με αποτέλεσμα να παράγονται σωματίδια αιθάλης πιο εύκολα τα οποία οδηγούν στην εκπομπή καπνού.



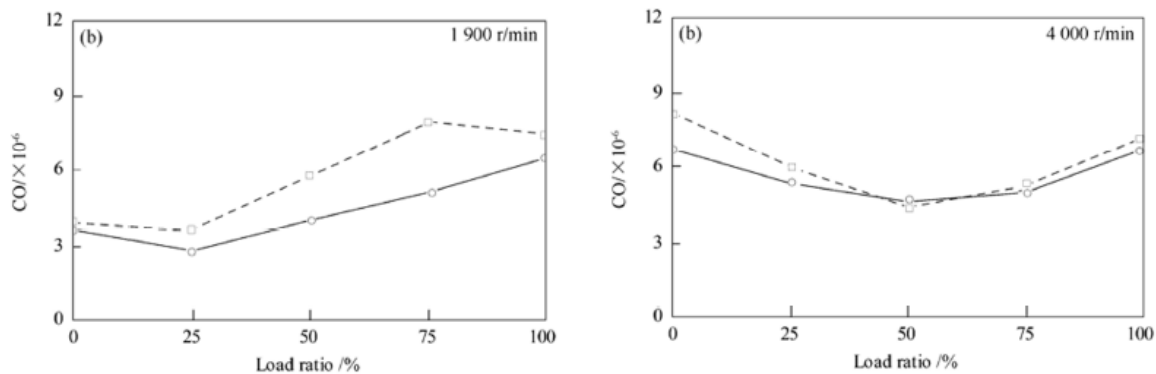
Διάγραμμα 2.9: Εκπομπές NOx συναρτήσει της αναλογίας φορτίου O: A5, □: A30 [5]

Από το διάγραμμα 2.9, παρατηρείται ότι οι εκπομπές NOx μειώνονται με τη μείωση των αρωματικών όπως αναμενόταν. Η μείωση αυτή οφείλεται στις μικρότερες εκπομπές θερμότητας με το μικρότερο αρωματικό περιεχόμενο.



Διάγραμμα 2.10: Εκπομπές HC συναρτήσει της αναλογίας φορτίου O: A5, □: A30 [5]

Από το διάγραμμα 2.10, παρατηρείται ότι οι εκπομπές HC μειώνονται με τη μείωση των αρωματικών όπως αναμενόταν. Με το αρωματικό περιεχόμενο να μειώνεται, η περίοδος καθυστέρησης ανάφλεξης του κινητήρα μικραίνει και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες κατά την περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης μειώνονται, με αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών HC.

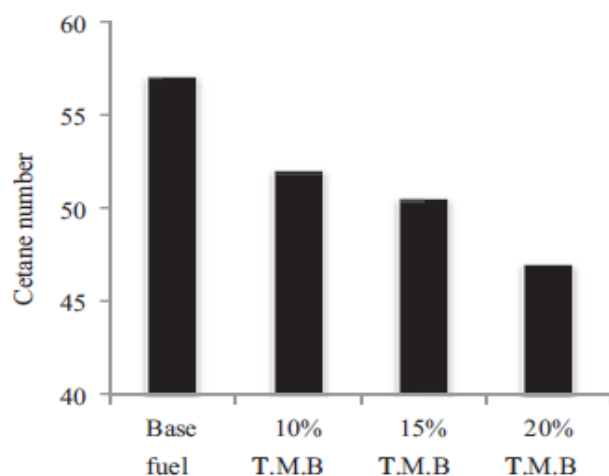


Διάγραμμα 2.11: Εκπομπές CO συναρτήσει της αναλογίας φορτίου O: A5, □: A30 [5]

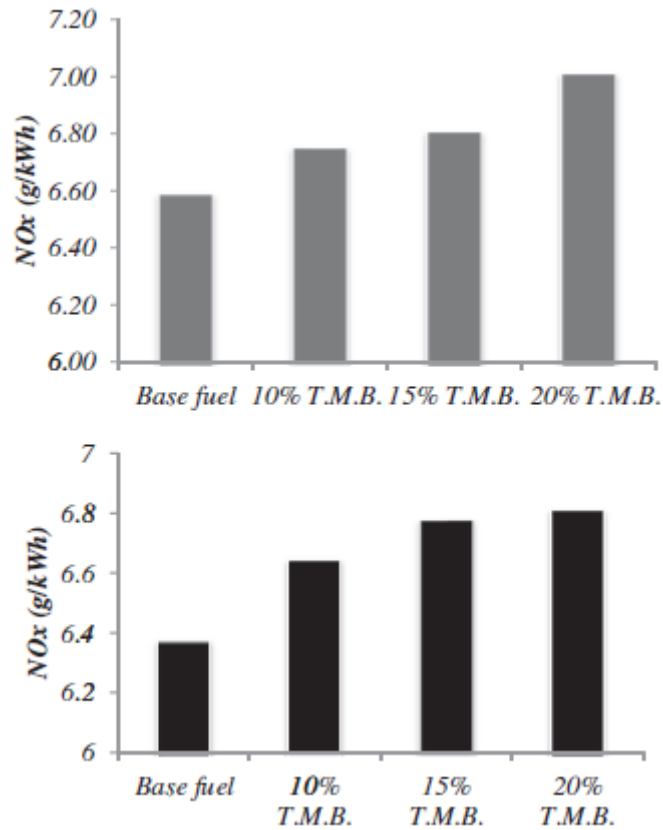
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 2.11, οι εκπομπές CO του κινητήρα μειώνονται με το καύσιμο μικρότερου αρωματικού περιεχομένου. Η υψηλή αρωματική περιεκτικότητα των καυσίμων οδηγεί σε επιμήκυνση της περιόδου καθυστέρησης ανάφλεξης, και αύξηση των άκαυστων υδρογονανθράκων στην καθυστέρηση ανάφλεξης περιόδου. Επιπλέον, τα εξαιρετικά αρωματικά καύσιμα έχουν υψηλότερη αναλογία μάζας άνθρακα-υδρογόνου και η ανάφλεξη και καύση του βενζολίου είναι δύσκολη, κάτι που οδηγεί σε μεγαλύτερη διάρκεια της καύσης. Όλα τα παραπάνω οδηγούν σε αύξηση εκπομπών CO.

Η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ειδικά δι- και τρι-αρωματικών φαίνεται από πολλές έρευνες ότι επηρεάζει σημαντικά την εκπομπή την εκπομπή σωματιδίων. Σε γενικές γραμμές, η μείωση Δι- και τρι-αρωματικών περιεχομένων του καυσίμου οδηγεί σε χαμηλότερες εκπομπές σωματιδίων και μείωση της πυκνότητας, ενώ ο αριθμός κετανίου και το ιζώδες του καυσίμου μπορεί να μεταβάλλεται ποικιλοτρόπως με την αρωματικότητα.

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε [6] σε συμβατικό ντήζελ καλής ποιότητας προστέθηκε ποσότητα τρι-μεθυλοβενζολίου (Tri-methyl benzene) σε ποσοστά 10%, 15% και 20% κατ όγκο. Τα αποτελέσματα από των εκπομπών και της απόδοσης του κινητήρα παρουσιάζονται παρακάτω.



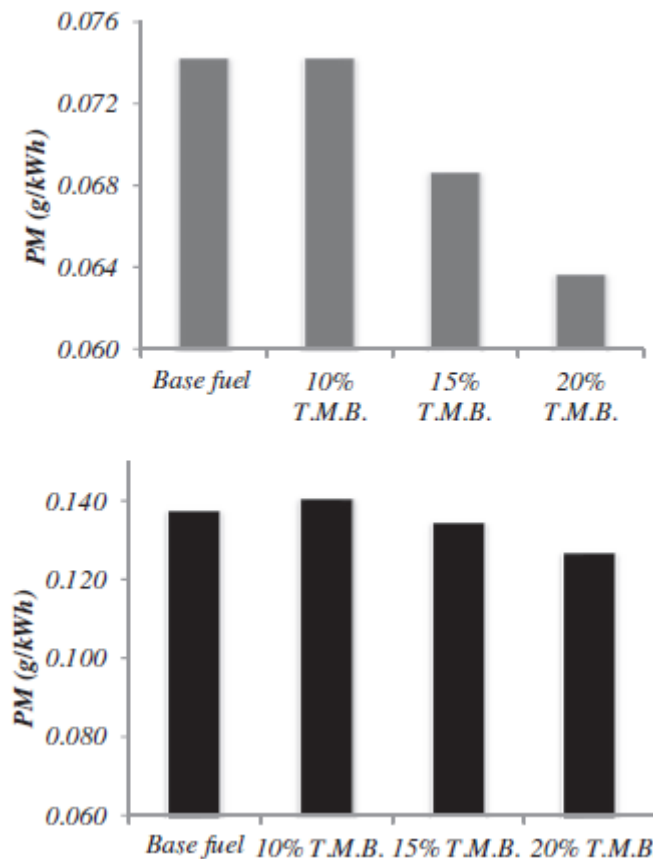
Διάγραμμα 2.12: Επίδραση του τρι-μεθυλοβενζολίου στον αριθμό κετανίου [6]



Διάγραμμα 2.13: Επίδραση του τρι-μεθυλοβενζολίου στην εκπομπή NOx για 2 διαφορετικές λειτουργίες του κινητήρα [6]

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.12, με αύξηση του ποσοστού τρι-μεθυλοβενζολίου, επέρχεται σαφής μείωση του αριθμού κετανίου του καυσίμου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό μιας και όπως έχει αναφερθεί οι πολυαρωματικές ενώσεις προσδίδουν χαμηλούς αριθμούς κετανίου λόγω της δυσκολίας τους να αναφλεγούν.

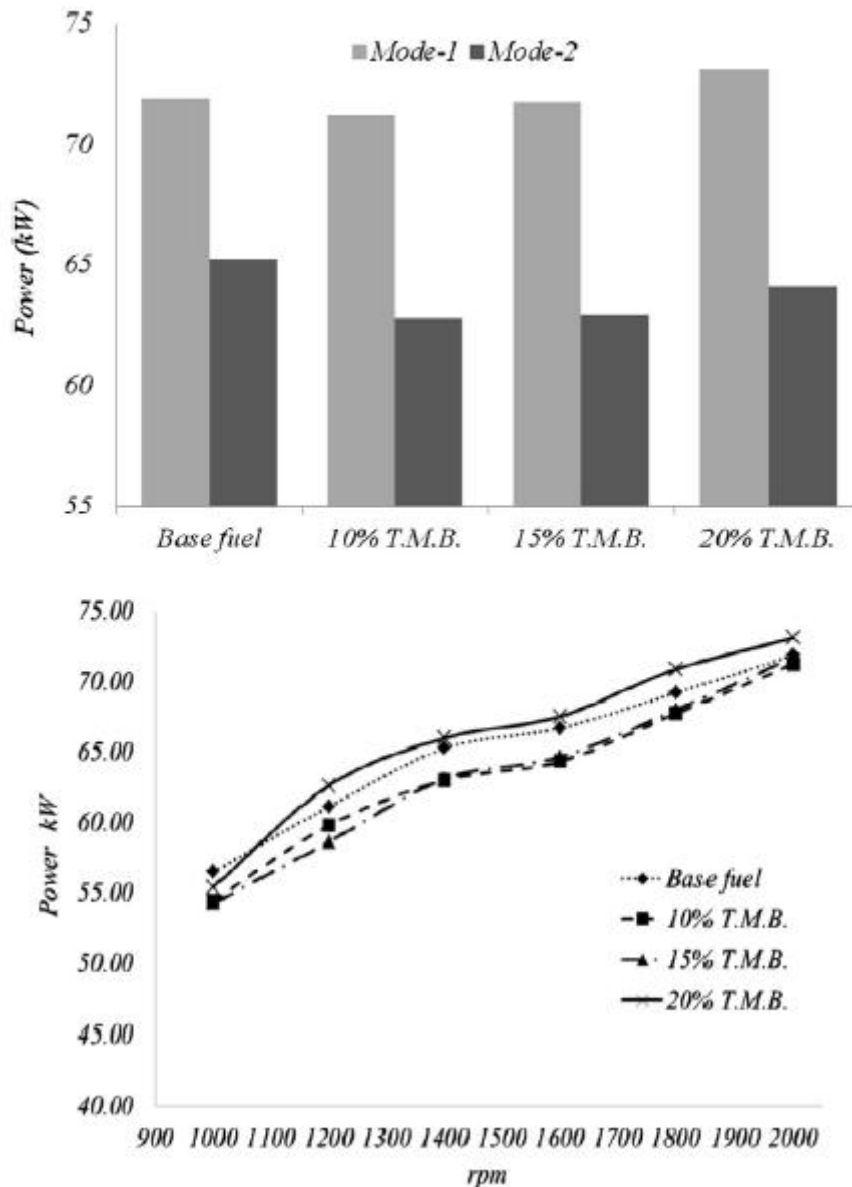
Όπως ήταν αναμενόμενο και όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 2.13. όταν προστίθεται τρι-αρωματική ένωση στο καύσιμό οι εκπομπές NOx αυξάνονται.



Διάγραμμα 2.14: Επίδραση του τρι-μεθυλοβενζολίου στην εκπομπή σωματιδίων για 2 διαφορετικές λειτουργίες του κινητήρα [6]

Παρά την αναμενόμενη τάση, παρατηρείται από τα διαγράμματα 2.14 ότι όσο αυξάνεται η προσθήκη του τρι-αρωματικού περιεχομένου η εκπομπή σωματιδίων μειώνεται.

Η αύξηση του τρι-μεθυλοβενζολίου έχει ως αποτέλεσμα μια μεγαλύτερη περίοδο ανάμειξης ελεγχόμενης καύσης. Δεδομένου ότι το μεγαλύτερο μέρος της αιθάλης σχηματίζεται κατά την διάρκεια της ανάμειξης ελεγχόμενης καύσης, μια αύξηση των εκπομπών σωματιδίων μπορεί να αναμένεται όταν αυξάνεται ο αριθμός κετανίου χωρίς να αλλάζει ο χρονισμός ψεκασμού. Η χρήση καυσίμων με υψηλότερους αριθμούς κετανίου έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερες πιέσεις καύσης στα μεταγενέστερα τμήματα της περιόδου καύσης. Αυτό σημαίνει χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσης με αποτέλεσμα χαμηλότερα ποσοστά οξείδωσης της αιθάλης και ως εκ τούτου υψηλότερα επίπεδα σωματιδίων.



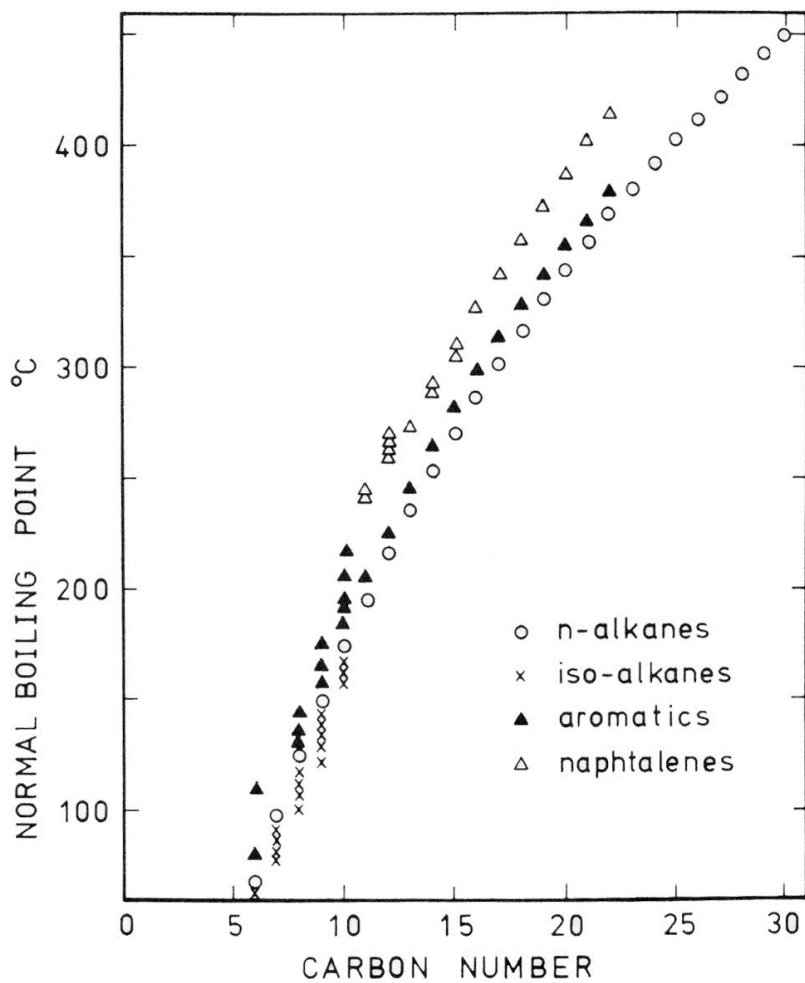
Διάγραμμα 2.15: Επίδραση του τρι-μεθυλοβενζολίου στην ισχύ και την απόδοση για 2 διαφορετικές λειτουργίες του κινητήρα [6]

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.15, παρατηρείται ότι το μείγμα 20% TMB δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην ισχύ και την απόδοση του κινητήρα. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται παράλογη μιας και το TMB ρίχνει αισθητά τον αριθμό κετανίου.

2.3 Καμπύλη Απόσταξης

Ο χαρακτηρισμός της πτητικότητας ενός καυσίμου ντήζελ γίνεται με τη βοήθεια απόσταξης που πραγματοποιείται σε συγκεκριμένη συσκευή και με ελεγχόμενη θέρμανση. Η λήψη των διάφορων θερμοκρασιών σε συγκεκριμένα σημεία της απόσταξης δίνουν τις απαραίτητες πληροφορίες για την πτητικότητα του καυσίμου. Η περιοχή βρασμού στην απόσταξη ενός καυσίμου ντήζελ είναι αλληλοσυνδεδεμένη με άλλες ιδιότητες του καυσίμου όπως η

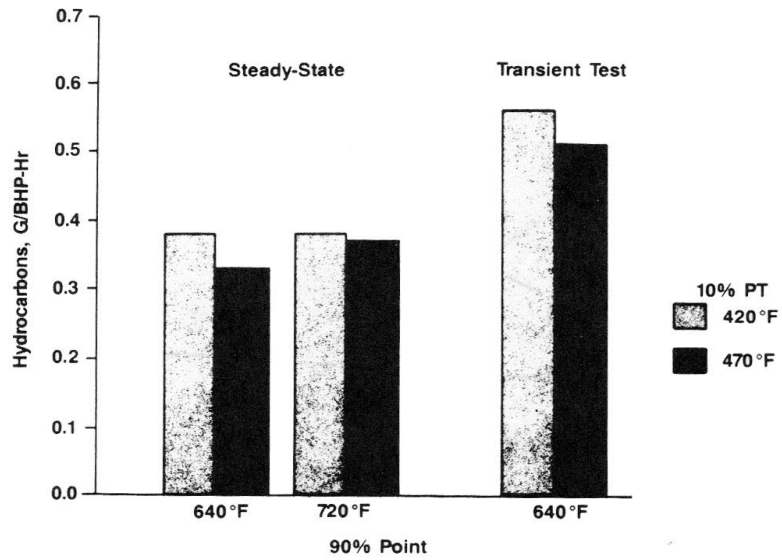
πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, η θερμοκρασία αυτανάφλεξης και ο αριθμός κετανίου. Η απόσταξη πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους, με πιο συνηθισμένη την ASTM D-86 η οποία πλέον έχει αντικατασταθεί από την EN ISO 3405.



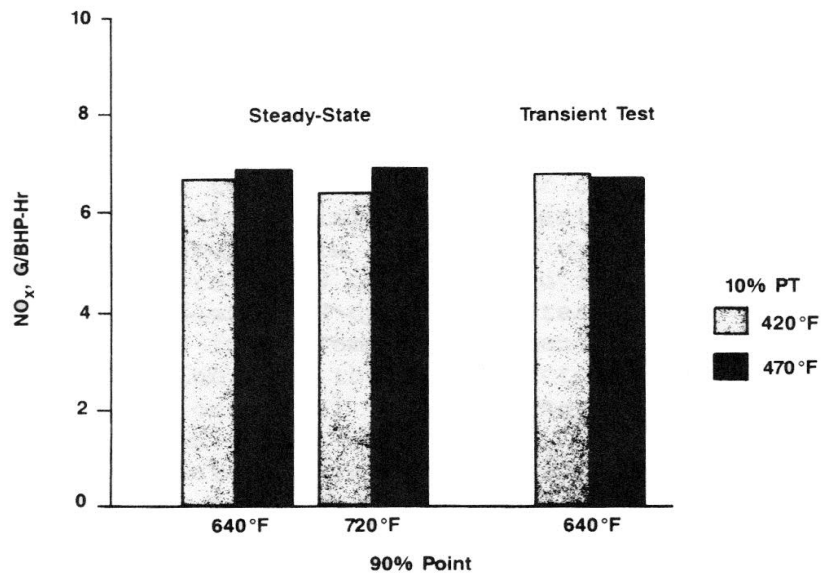
Διάγραμμα 2.16: Μεταβολή του σημείου βρασμού συναρτήσει του ανθρακικού αριθμού [2]

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.16, όσο αυξάνεται ο αριθμός των ανθράκων σε μία ένωση οποιασδήποτε ομάδας υδρογονανθράκων, τόσο αυξάνεται και το σημείο βρασμού της.

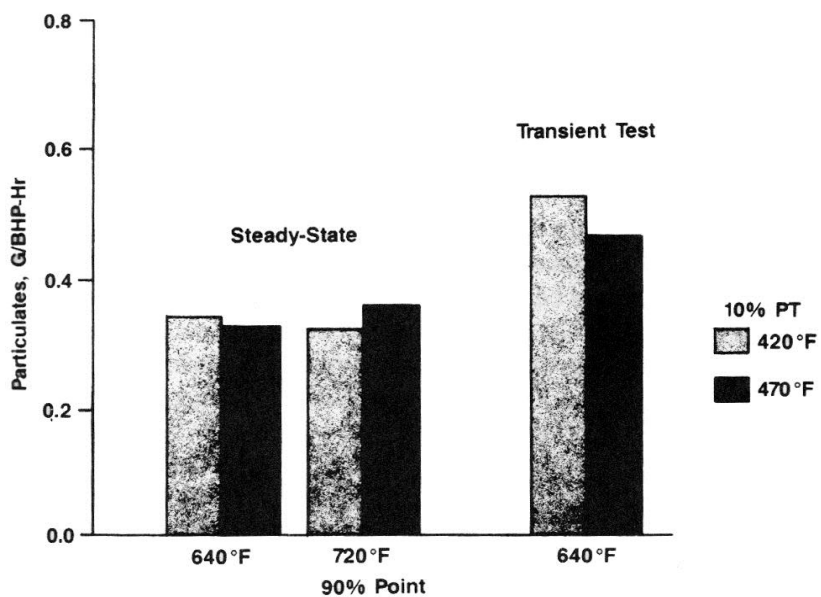
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η επίδραση της αλλαγής στην θερμοκρασία βρασμού για το σημείο 10% της απόσταξης.



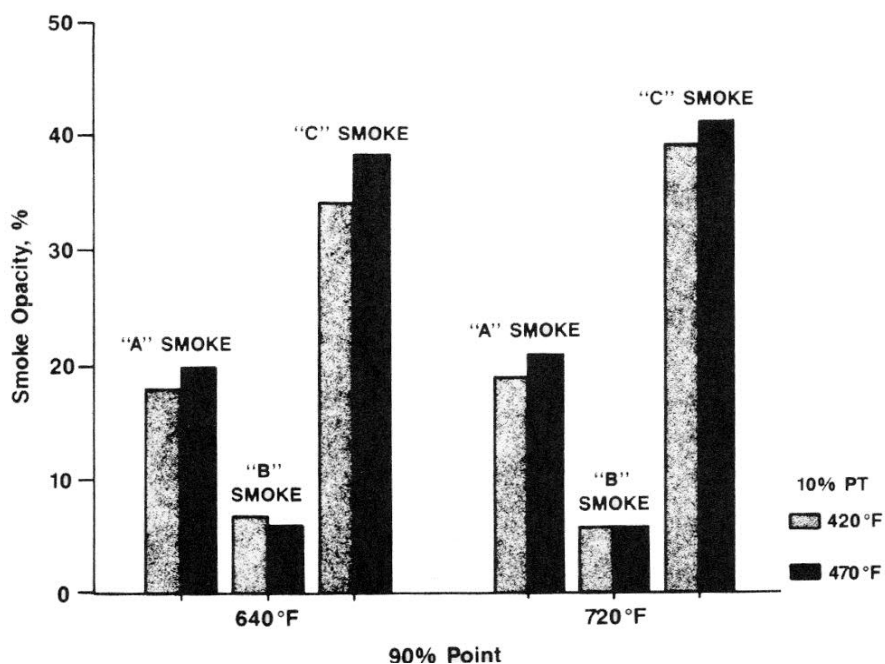
Διάγραμμα 2.17: Επίδραση 10% απόσταξης στην εκπομπή HC [3]



Διάγραμμα 2.18: Επίδραση 10% απόσταξης στην εκπομπή NOx [3]



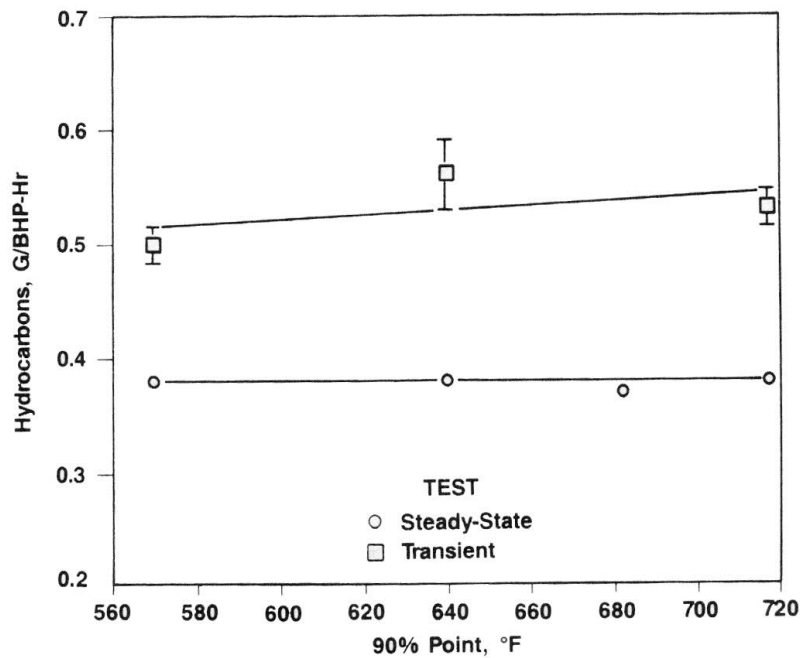
Διάγραμμα 2.19: Επίδραση 10% απόσταξης στην εκπομπή σωματιδίων [3]



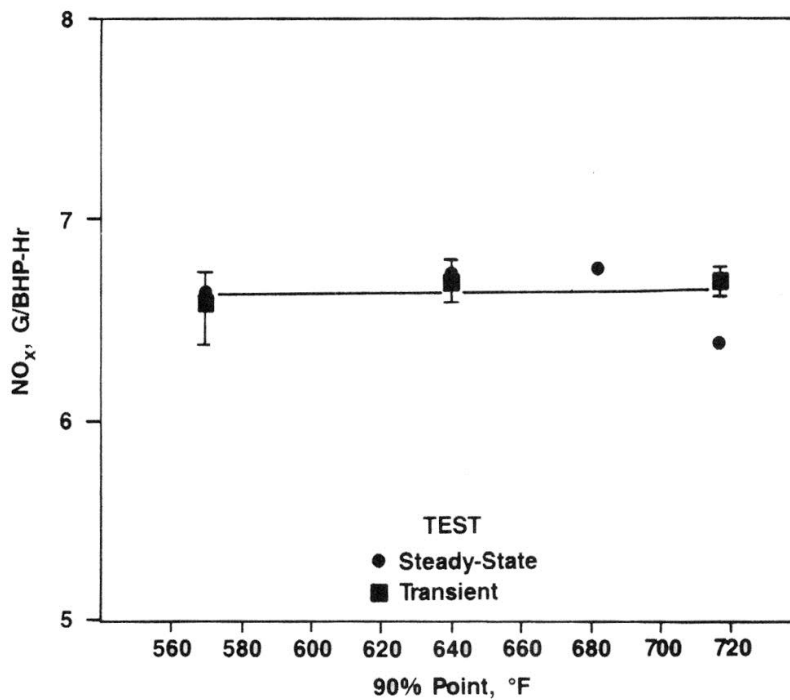
Διάγραμμα 2.20: Επίδραση 10% απόσταξης στην εκπομπή καπνού [3]

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα 2.17-2.20, η αλλαγή της θερμοκρασίας στο 10% της ανάκτησης δεν έχει σημαντική επίδραση στην εκπομπή αέριων ρύπων.

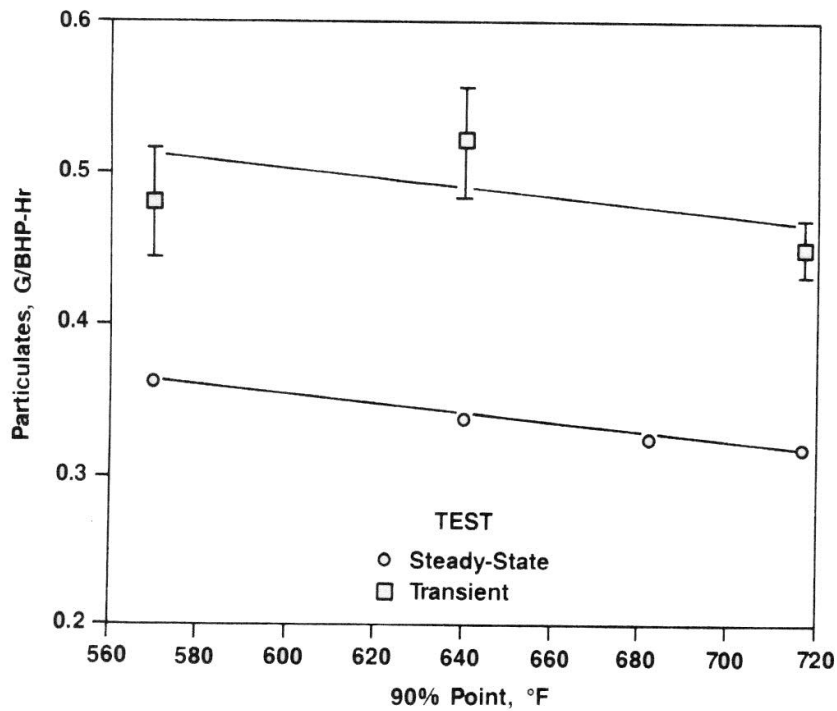
Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η επίδραση της αλλαγής στην θερμοκρασία βρασμού για το σημείο 90% της απόσταξης.



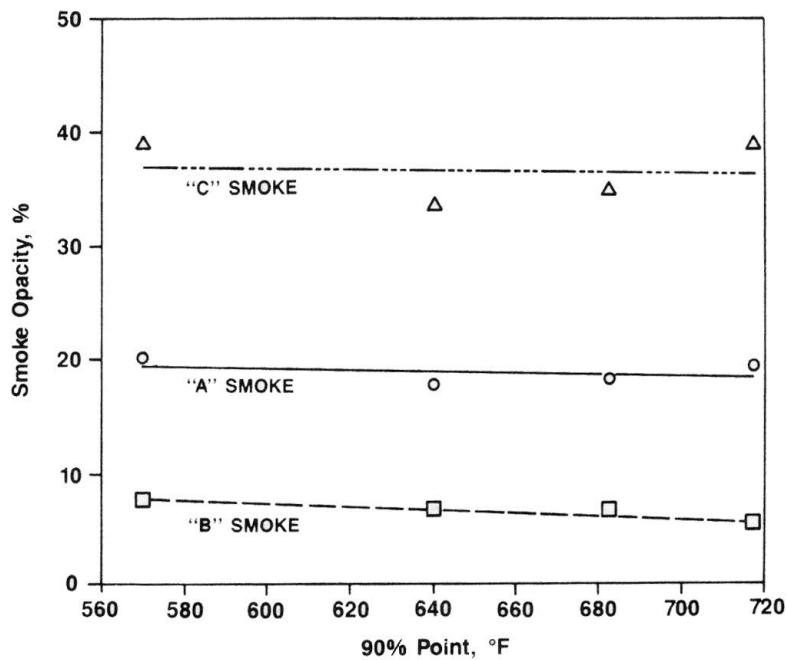
Διάγραμμα 2.21: Επίδραση 90% απόσταξης στην εκπομπή HC [3]



Διάγραμμα 2.22: Επίδραση 90% απόσταξης στην εκπομπή NOx [3]



Διάγραμμα 2.23: Επίδραση 90% απόσταξης στην εκπομπή σωματιδίων [3]



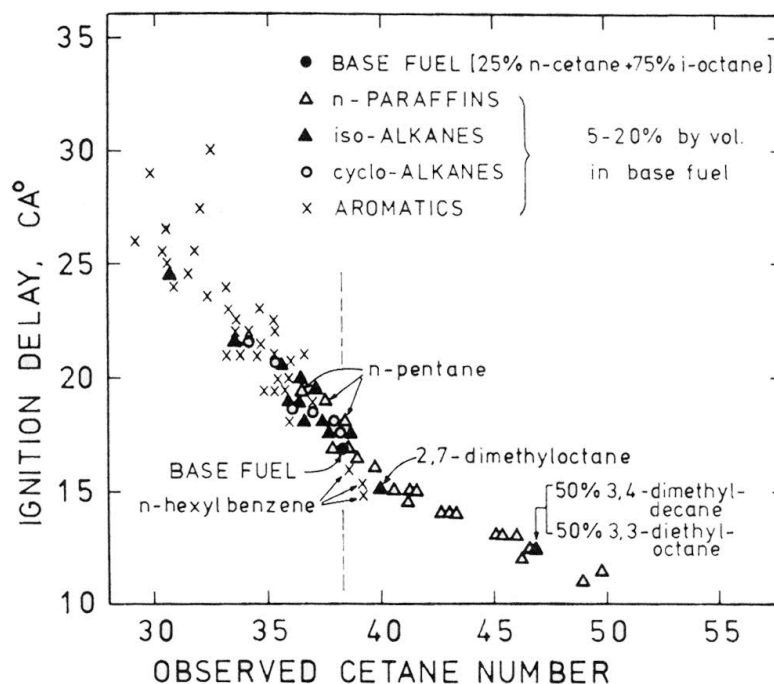
Διάγραμμα 2.24: Επίδραση 90% απόσταξης στην εκπομπή καπνού [3]

Από τα διαγράμματα 2.21-2.24, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας στο σημείο 90% της ανάκτησης έχει πάλι μικρή επίδραση στις εκπομπές ρύπων. Η μόνη παρατήρηση γίνεται στην εκπομπή σωματιδίων όπου παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας του σημείου 90%, έχουμε μείωση στις εκπομπές τους.

Σύμφωνα με άλλες έρευνες [1], μειώνοντας την θερμοκρασία στην οποία αποστάζει το 95% του καυσίμου ντήζελ, λαμβάνει χώρα μία μικρή μείωση στις εκπομπές NOx αλλά ταυτόχρονη αύξηση στις εκπομπές HC και CO.

2.4 Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου είναι ένα μέτρο της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου ντήζελ και καθορίζεται από ένα τυποποιημένο κινητήρα που ορίζεται από τη μέθοδο EN ISO 5165 (αντίστοιχη η ASTM D613). Η ποιότητα ανάφλεξης προσδιορίζεται με τη μέτρηση της καθυστέρησης της ανάφλεξης, η οποία είναι η περίοδος μεταξύ του χρόνου έγχυσης και την έναρξη της καύσης (ανάφλεξη) του καυσίμου. Ένα καύσιμο με υψηλό αριθμό κετανίου έχει μικρή περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης και έτσι η καύση αρχίζει γρήγορα μετά την έκχυση του καυσίμου στο θάλαμο καύσης. Ο αριθμός κετανίου ενός ντήζελ καυσίμου εξαρτάται εξίσου από τις φυσικές όσο και από τις χημικές του ιδιότητες. Τα φυσικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν το χρόνο που χρειάζεται το καύσιμο να αεριοποιηθεί και να αναμειχθεί με τον καυτό συμπιεσμένο αέρα. Η ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου ντήζελ εξαρτάται επίσης από τη μοριακή του σύνθεση. Μερικά από τα απλούστερα μοριακά συστατικά όπως οι n-παραφίνες μπορούν να προκαλέσουν ανάφλεξη σε μία μηχανή ντήζελ με σχετική ευκολία αλλά άλλες ενώσεις όπως τα αρωματικά, που έχουν πιο σταθερές δομές δακτυλίου, απαιτούν υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση ώστε να αναφλεγούν.



Διάγραμμα 2.25: Επίδραση της σύστασης του καυσίμου στην ποιότητα ανάφλεξης [2]

Στο διάγραμμα 2.25 φαίνεται η επιρροή των διάφορων υδρογονανθράκων στο αριθμό κετανίου.

Γενικά η προσθήκη αλκανίων στο καύσιμο αυξάνει τον αριθμό κετανίου με εξαίρεση το κανονικό πεντάνιο και τα αλκάνια μικρότερου ανθρακικού αριθμού. Όσο μεγαλύτερη είναι η ανθρακική αλυσίδα, τόσο μεγαλύτερη βελτίωση παρατηρείται στον αριθμό κετανίου. Στα ισοαλκάνια όσο αυξάνονται οι διακλαδώσεις τόσο υποβαθμίζεται ο αριθμός κετανίου εκτός αν η διακλάδωση είναι συγκεντρωμένη στο ένα άκρο του μορίου και το υπόλοιπο είναι μεγάλη ανθρακική αλυσίδα. Τα κυκλοαλκάνια και τα αρωματικά έχουν την τάση να μειώνουν αισθητά τον αριθμό κετανίου εκτός αν και αυτά βρίσκονται μόνο στο άκρο μορίου με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα. Η επίδραση αυτή των κυκλοαλκανίων και των αρωματικών οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι δακτύλιοι είναι πιο σταθερές δομές, οπότε και είναι δύσκολο να διασπαστούν και να αναφλεγούν. [7]

Η μέθοδος EN ISO 5165 καθορίζει τον αριθμό κετανίου του ντήζελ ως ποσοστό του όγκου του κανονικού κετανίου ($C_{16}H_{34}$), σε ένα μείγμα με 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane (μερικές φορές αποκαλείται HMN ή ισοκετάνιο), το οποίο αντιστοιχεί στην ποιότητα ανάφλεξης του ντήζελ που αξιολογείται σύμφωνα με τις καθορισμένες συνθήκες δοκιμής. Βάση ορισμού, το κανονικό κετάνιο έχει αριθμό κετανίου 100, ενώ το HMN έχει 15. [8]

Η μέθοδος EN ISO 5165 περιλαμβάνει την καύση του καυσίμου σε ένα μονοκύλινδρο κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση με μια συνεχώς μεταβαλλόμενη αναλογία συμπίεσης κάτω από ένα σταθερό σύνολο συνθηκών. Μολονότι υπήρξε η παραδοσιακή μέθοδος δοκιμής για τον αριθμό κετανίου, σύντομα παρατηρήθηκε ότι η δοκιμή υποφέρει από πολλά μειονεκτήματα, μερικά από τα οποία περιλαμβάνουν μία σχετικά μεγάλη απαίτηση όγκου δείγματος καυσίμου (1 λίτρο), μεγάλο χρόνο περάτωσης της δοκιμής και ένα σχετικά υψηλό σφάλμα αναπαραγωγισιμότητας. Πολλές μέθοδοι προτάθηκαν για την μέτρηση του αριθμού κετανίου με καλύτερη την Ignition Quality Tester (IQT) που χρησιμοποιεί μικρότερα δείγματα (<50ml), απαιτεί σαφώς λιγότερο χρόνο (<10min) και έχει μεγαλύτερη ακρίβεια στις μετρήσεις.

Πολυάριθμες προσπάθειες έχουν γίνει στο παρελθόν για να συσχετιστεί ο αριθμός κετανίου με τις διάφορες φυσικές και χημικές ιδιότητες του ντήζελ. Αυτές περιλαμβάνουν συσχετίσεις με βάση είτε ιδιότητες όπως το βάρος API, τα σημεία ζέσεως και τα σημεία ανιλίνης ή με βάση τη μοριακή του σύνθεση που πραγματοποιείται με χρωματογραφία αερίου (GC) ή από διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους όπως υπέρυθη φασματοσκοπία, φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (1H NMR, ^{13}C NMR), κλπ.

Από τους διάφορους συσχετισμούς, ο πιο διάσημος δίδεται από την εξίσωση της μεθόδου EN ISO 4264. Η εξίσωση μεθόδου EN ISO 4264 συσχετίζει το βάρος API και τα T10, T50 και T90 σημεία της καμπύλης απόσταξης με τον αριθμό κετανίου του καυσίμου.

$$CN = 45.2 + 0.0892T_{10N} + (0.131 + 0.901B_N)T_{50N} + (0.0523 - 0.42B_N)T_{90N} + [0.00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2)] + 107B_N + 60B_N^2$$

όπου d = specific gravity στους 60 °F, $B_N = e^{-3.5(d-0.85)} - 1$, $T_{10N} = T_{10} - 215$, $T_{50N} = T_{50} - 260$, $T_{90N} = T_{90} - 310$, και T_x είναι η θερμοκρασία (σε °C) στην οποία x % κ.ο. δείγματος έχει αποστάξει.

Παρά την εμπειρική της φύση η εξίσωση μεθόδου EN ISO 4264 χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία. Ωστόσο, με τις αυξανόμενες τάσεις προς τα καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και την προσθήκη βελτιωτικών κετανίου στο ντήζελ, τα αποτελέσματα αυτής της εξίσωσης έχουν προοδευτικά καταστεί λιγότερο ικανοποιητικά με αποτέλεσμα να αναζητούνται νεότερα και καλύτερα μοντέλα.

Κατά καιρούς έχουν προταθεί αρκετές εξισώσεις που συσχετίζουν τον αριθμό κετανίου με τις φυσικές ιδιότητες του ντήζελ. Ενδεικτικά αναφέρονται κάποιες:

Equation 1²

$$CI = 0.49083 + (1.06577X) - (0.0010552X^2)$$

where

$$X = 97.833(\log TT50)^2 + (2.2088G \log TT50) + (0.01247G^2) - (423.51 \log TT50) - (4.78008G) + 419.59$$

Equation 2^{2,5,7,9,10}

$$CI = [65.01(\log TT50)^2] + (0.192G \log TT50) + (0.016G^2) - (0.0001809TT50^2) - 420.34$$

Equation 3^{2,5,7,10}

$$CI = 77.7628 + (0.1765AP) + (0.003867AP^2) - (11.615KC) + (0.5844KC^2) - (0.635V)$$

Equation 4^{2,5}

$$CI = 21.8443 - (0.33924Y) + (0.018669Y^2)$$

where

$$Y = [65.01(\log TT50)^2] + (0.192G \log TT50) + (0.016G^2) - (0.0001809TT50^2) - 420.34$$

Equation 9^{5,10}

$$CI = 44.9 + (0.0376T_{10N}) + [0.0637 + (0.620BN)]T_{50N} + [0.0118 - (0.2416BN)]T_{90N} - (0.00074T_{90N}^2) + (50.7BN) + (132BN^2) + [0.382 + (0.00238VN)]APN$$

Note: this equation is stated correctly in ref. 10 but incorrectly in ref. 5.

Equation 10⁷

$$CI = G + (0.19APP) + (0.07TT50) - 50.8$$

Equation 11¹¹

$$CI = 9.6493 + (0.11381APP) + (0.000927APP^2)$$

Equation 12⁷

$$CI = 49.31 - (0.3508APP) + (0.00226APP^2)$$

Equation 13⁷

$$CI = 10.263 + (0.13327AP) + (0.0073184AP^2)$$

Equation 14⁷

$$CI = 0.5[4.941 + (0.2465APP) + (0.002372APP^2)]$$

Note: as given in ref. 7, this equation overpredicts by 100%. This has been rectified by the inclusion of the factor 0.5, which is used in all the analysis here.

$$CI = 24.949 + (0.001297APP^2) - (2.279V) + (0.05796CPP)$$

Equation 5²

$$CI = (-358.67/F) + (174.578F^{0.5}) + (0.11533AP) - (74.5485B) - (0.118852R) + (2.19894R^{0.5}) + 47.06$$

Equation 6¹⁰

$$CI = 45.5 e^{0.015APN} - 0.611$$

Equation 7^{10,24}

$$CI = 45.2 + (0.0892T10N) + (0.131 + 0.901BN)T50N + (0.0523 - 0.42BN)T90N + [0.00049(T10N^2 - T9N^2)] + (107BN) + 60BN^2$$

Note: this is the 1993 ASTM cetane index equation²⁴. It is also the Institute of Petroleum CCI equation (IP380).

Equation 8⁵

$$CI = (11.113X_1) - (0.3175X_2^2) - (391.644/X_2) + (269.14D^2) + [10.881(X_4/D)^2] - [719.41(D/X_4)] + (612.473/X_3^2) + (1727.94/X_4) - (949.466/X_4^2) + (0.0223V) + (11.425/V) + [8.19 \ln(X_3 - X_4)^2] + 5.181[X_3D/X_4]^2 + 15.365(AP/50) + 4.23(AP/50)^2 - 595.3$$

where

$$X_1 = Tm/D^2, \quad X_2 = Tm^2/D$$

$$X_3 = T90/(100D), \quad X_4 = T10/(100D)$$

Equation 22^{2,5}

$$CI = (21.56 \ln T50) - [59.346(D - 0.835)] + (75.455 \ln M\%H) - 265.2$$

Όπου:

AP	aniline point (°C)
APP	aniline point (°F)
CI	cetane index (predicted cetane number)
CN	cetane number
CP	cloud point (°C)
CPP	cloud point (°F)
D	density at 15°C (kg l ⁻¹)
EBP	end boiling point (°C)
FP	flash point (°C)
G	API gravity (°API)
g	specific gravity
gHEAT	gross heat of combustion (kJ kg ⁻¹)
IBP	initial boiling point (°C)
M%X	mass concentration of element X (% of total fuel)
nHEAT	net heat of combustion (kJ kg ⁻¹)
PP	pour point (°C)
ppmN	parts per million by volume of nitrogen
RI	refractive index
SP	smoke point (mm)
Tn	temperature (°C) at which n% distills
V	viscosity at 40°C (mm s ⁻¹)
V20	viscosity at 20°C (mm s ⁻¹)
V100	viscosity at 100°C (mm s ⁻¹)
V%XXX	volume concentration of component XXX (ARO, aromatics; OLE, olefins; PAR, paraffins; SAT, saturates) (% of total fuel)

Equation 16⁷

$$CI = 258.694 + (0.003319AP^2) - (0.51V) - (47.918KC) + (2.481KC^2)$$

Equation 17⁷

$$CI = 185.551 + (2.358KC^2) - (39.157KC) + [0.000276(e^{M\%H}/100)]$$

Equation 18⁷

$$CI = 183.229 + (2.437KC^2) - (39.678KC)$$

Equation 19⁷

$$CI = 17.8445 + (0.1934AP) + (0.004AP^2)$$

Note: this equation is apparently given incorrectly in ref. 7, with the first term negative. Here, all the analysis is with the first term positive.

Equation 20⁷

$$CI = 88.1302 + (0.2706AP) + (0.002723AP^2) - (14.6937KC) + (0.7538KC^2)$$

Equation 21⁷

$$CI = 59.6921 + (0.218AP) + (0.0033AP^2) - (8.6002KC) + (0.4417KC^2)$$

Note: this equation is apparently given incorrectly in ref. 7, with the fourth term as 0.86002KC. Here, all the analysis is with 8.6002KC.

$$APN = AP - 70$$

$$B = \frac{(T10 + T50 + T90)}{300}$$

$$BN = e^{-3.5DN} - 1$$

$$DN = D = 0.85$$

$$F = \frac{(T10 + T50 + T90)}{300D}$$

$$KC = \frac{(T10 + T50 + T90 + 820)}{200D^2}$$

$$R = \frac{EBP}{D}$$

$$Tm = (T10 + T50 + T90)/300$$

$$T10N = T10 - 215$$

$$T50N = T50 - 260$$

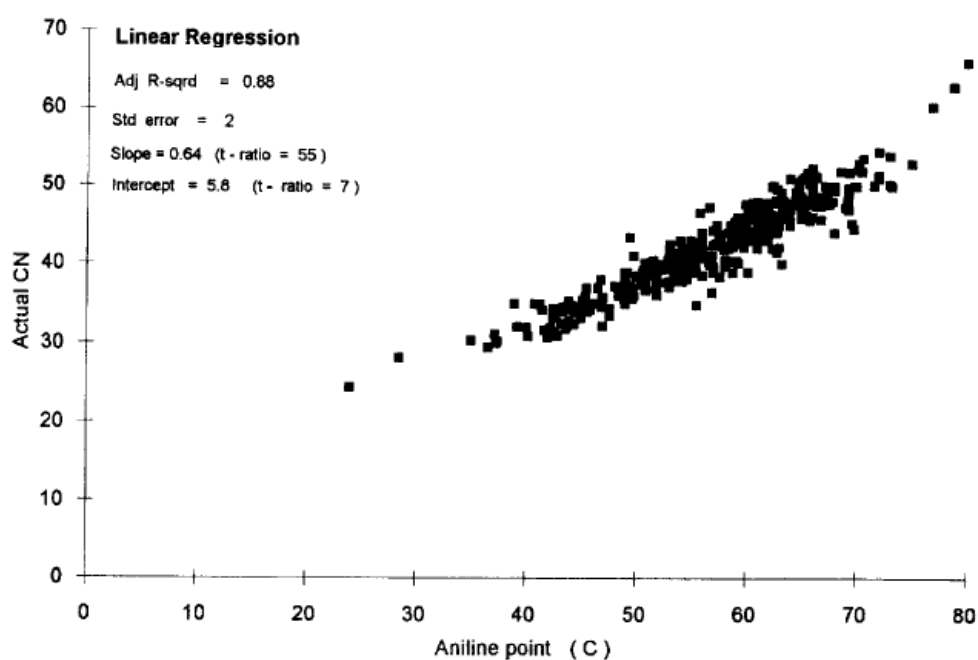
$$T90N = T90 - 310$$

$$VN = \frac{(T10 + T50 + T90)}{3} - 260$$

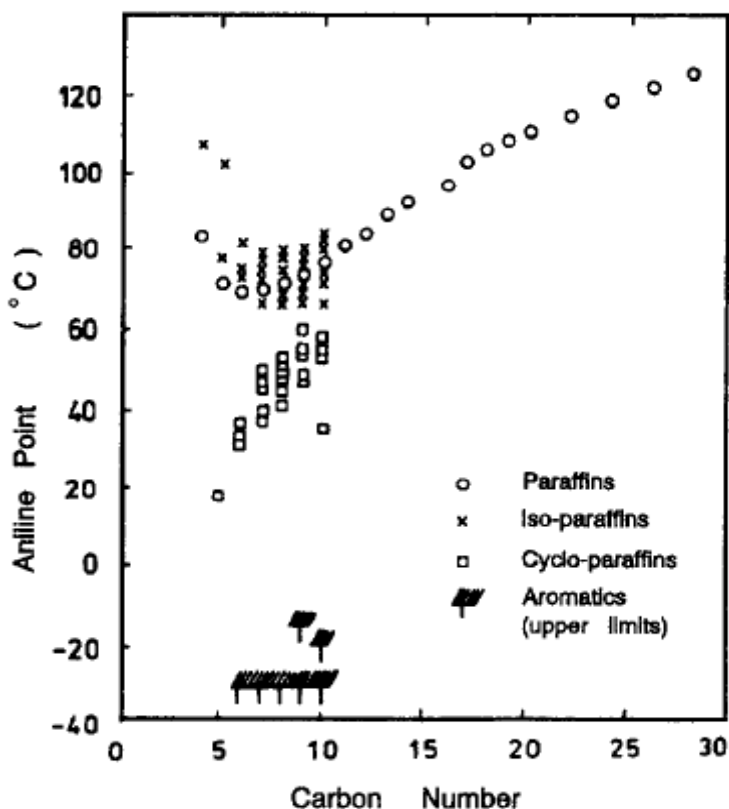
Από αυτές 8 είναι σε θέση να προβλέψουν τον αριθμό κετανίου με περιθώριο λάθους <1,91 μονάδων. Συγκεκριμένα οι 3,16, 20, 17, 9, 21, 11 και 19. Παρατηρείται ότι μέσα σε αυτές δεν περιλαμβάνεται η μέθοδος μεθόδου EN ISO 4264. Παρατηρείται επίσης ότι οι εξισώσεις 11 και 19 χρησιμοποιούν μόνο μία φυσική μεταβλητή, το σημείο ανιλίνης. [7]

Το σημείο ανιλίνης ορίζεται ως η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία ίσοι όγκοι ανιλίνης ($C_6H_5NH_2$) και δείγματος είναι αναμίξιμα, δηλαδή σχηματίζουν μια ενιαία φάση κατά την ανάμιξη. [9]

Ο ισχυρός συσχετισμός του σημείου ανιλίνης με τον αριθμό κετανίου δείγματος 408 καυσίμων παρουσιάζεται στα επόμενα διαγράμματα 2.26 και 2.27:



Διάγραμμα 2.26: Συσχετισμός αριθμού κετανίου και σημείου ανιλίνης [7]



Διάγραμμα 2.27: Σημεία ανιλίνης για διάφορες οργανικές ενώσεις [7]

Καμία άλλη φυσική ιδιότητα δεν έχει τόσο υψηλό συσχετισμό με τον αριθμό κετανίου όπως το σημείο ανιλίνης. Ο ισχυρός αυτός συσχετισμός οφείλεται στο ότι αυτή η φυσική ιδιότητα είναι ένας καλός δείκτης της μοριακής δομής διαφόρων υδρογονανθρακικών ενώσεων.

Οι διάφορες εξισώσεις που προβλέπουν τον αριθμό κετανίου αναφέρονται ως δείκτες κετανίου. Επίσης να αναφερθεί ότι οι παραπάνω εξισώσεις δεν έχουν εφαρμογή σε καύσιμα ντήζελ που περιέχουν βελτιωτικά κετανίου, σε βιοντήζελ, βιοκαύσιμα και συνθετικά ντήζελ.

Επίσης έρευνες [10] έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό να δείχθει ο βαθμός αξιοπιστίας των επίσημα δημοσιευμένων εξισώσεων για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου.

Οι εξισώσεις αυτές είναι οι εξής 6:

1. EN ISO 4264 (ASTM D4737-87 – η αντικαταστάτρια της ASTM D976-80)
2. ASTM D976-80 – η παλιά μέθοδος ASTM για το δείκτη κετανίου
3. Ethyl equation – μία βελτιωμένη έκδοση της ASTM D976-80
4. Ο δείκτης κετανίου <National Research Council of Canada (NRCC)>, η οποία φέρεται να είναι μία σημαντική βελτίωση σε σχέση με τους ισχύοντες δείκτες.
5. Ο δείκτης κετανίου <Canadian General Standards Board (CGSB)>, ο οποίος φαίνεται ότι προβλέπει τον αριθμό κετανίου καλύτερα από την ASTM D976-80 και αναφέρθηκε ότι ισχύει για τα καύσιμα ντήζελ που περιέχουν συνθετικά αποστάγματα καθώς και για τα συμβατικά αποστάγματα πετρελαίου.
6. Ο δείκτης modified calculated carbon aromaticity index (CCAI)

Τα αποτελέσματα για δείγμα 63 καυσίμων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3

Πίνακας 2.3: Συγκριτική εκτίμηση των δεικτών κετανίου [10]

Cetane index	Parameters	Predictability (%)			R ² values	Standard error of the Y est.
		Predict	Overpredict	Underpredict		
Modified CCAI eqn. ^b	Density, viscosity	73	16	11	0.601	3.9
ASTM D976-80	T ₅₀ , density	71	18	11	0.579	3.9
Canadian General Standards Board (CGSB)	T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , density aniline point, viscosity	70	6	24	0.551	4.3
ASTM D4737-87 (replacement of D976-80)	T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , density	70	25	5	0.649	4.1
National Research Council of Canada (NRCC)	T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀ , density aniline point, viscosity	65	10	25	0.572	4.3
Ethyl equation	T ₅₀ , density	25	70	5	0.572	5.7

^a The 63 fuel set includes only those fuels that meet the application range specified by this index and comprise: 29 MGOs, 28 F-76s, 3 HMGOs, and 3 MDFs

^b Modified CCAI eqn. = $-(0.3656 \times \text{CCAI}) + 345.0875$; where $\text{CCAI} = D - 81 - 141 \log_{10}(\text{visc} + 0.85)$; D = density in mg l^{-1} at 15°C; and visc = kinematic viscosity (cSt) at 50°C

Παρατηρείται ότι η εξίσωση ASTM D4737-87 δίνει χειρότερα αποτελέσματα για το συγκεκριμένο δείγμα καυσίμων από την ASTM D976-80 που αποτελούσε τον παλιό δείκτη κετανίου της ASTM. Επίσης πολύ καλά αποτελέσματα δίνει η τροποποιημένη CCAI.

Εκτός από τις συσχετίσεις φυσικών ιδιοτήτων, πολλά μοντέλα πρόβλεψης με βάση την μοριακή σύνθεση έχουν επίσης προταθεί με σκοπό την πρόβλεψη του αριθμού κετανίου.

Αυτές περιλαμβάνουν μοντέλα που βασίζονται σε φάσματα NMR και FTIR και η μοριακή σύνθεση μετράται από ένα συνδυασμό υγρής χρωματογραφίας GC και φασματοσκοπίας μάζας (MS). Αν και βασισμένα στη μοριακή σύνθεση, τα περισσότερα από αυτά μοντέλα είναι συνήθως γραμμικά πράγμα που αποτελεί κύριο συστατικό για τα μοντέλα παλινδρόμησης με τα αποτελέσματα να δείχνουν αρκετά ικανοποιητικά στην πρόβλεψη του αριθμού κετανίου. Για την πρόβλεψη του αριθμού κετανίου από τη μοριακή σύνθεση του ντίζελ, μία από τις προτεινόμενες εξισώσεις είναι η ακόλουθη [8] :

$$\text{CN} = \frac{\sum_i v_i \beta_i \text{CN}_i}{\sum_i v_i \beta_i} = \frac{\sum_{\text{lumps}} v_i \beta_i \text{CN}_i}{\sum_{\text{lumps}} v_i \beta_i}$$

CN_i = αριθμός κετανίου καθαρού συστατικού του κάθε μορίου i στο καύσιμο.

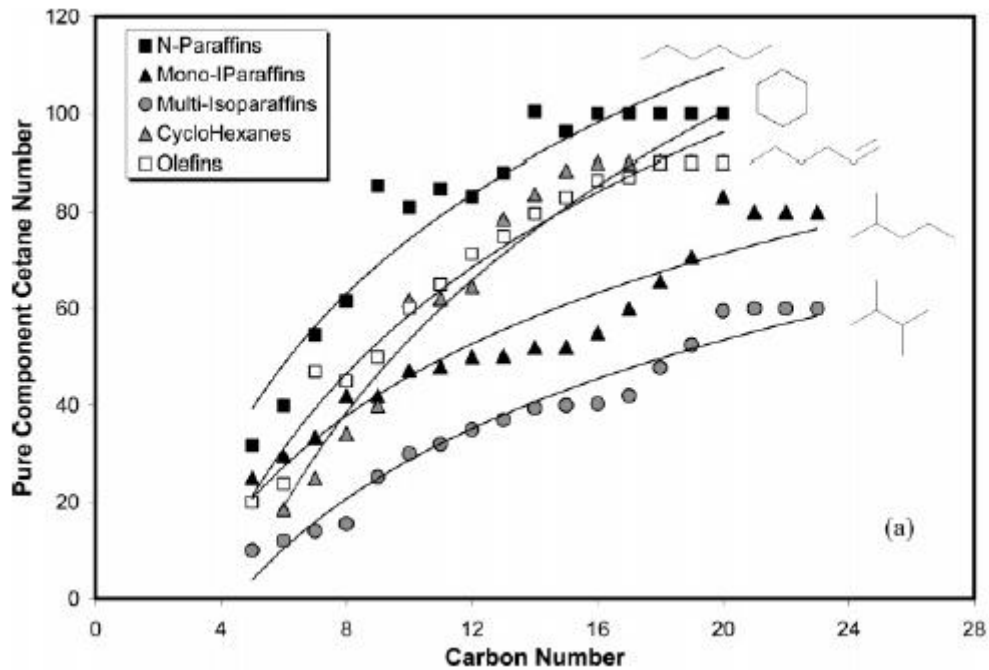
v_i = το κλάσμα όγκου του μορίου i στο καύσιμο

β_i = είναι οι ρυθμιζόμενες παράμετροι του μοντέλου και αντιπροσωπεύουν αν ένα μόριο συμβάλλει ευεργετικά ή αρνητικά στον αριθμό κετανίου του καυσίμου.

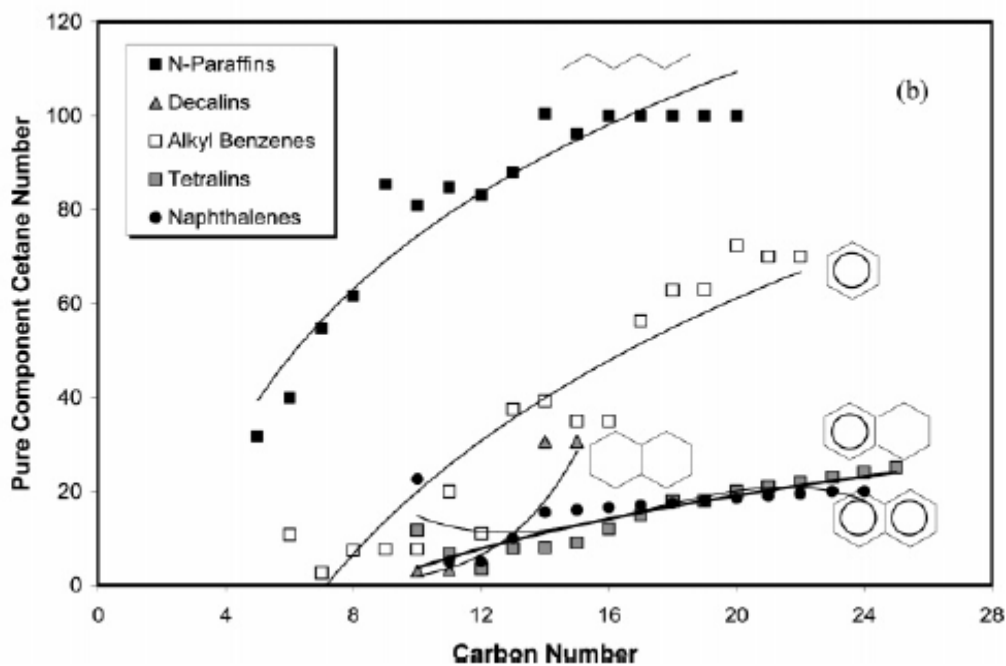
Παρόλα αυτά, ένα τυπικό καύσιμο ντήζελ περιέχει αναρίθμητα διαφορετικά μόρια υδρογονανθράκων. Ως εκ τούτου, κάποια ποσότητα μοριακών συσσωματωμάτων είναι απαραίτητα για να οικοδομηθεί ένα ρεαλιστικό μοντέλο. Αυτό αντανακλάται στο δεύτερο μέρος της εξίσωσης που προαναφέρθηκε, όπου αντικαθιστάται η μεταβλητή i με «συσσωματώματα» (lumps) για να δειχθεί ότι το άθροισμα τρέχει πάνω μόνο τα μοριακά συσσωματώματα που αφορούν το μοντέλο πρόβλεψης. Ένα συσσωμάτωμα θα μπορούσε να είναι ένα μόνο μόριο, όπως το n -κετανίου ή μία ομάδα παρόμοιων μορίων όπως οι C18 i -παραφίνες.

Πίνακας 2.4: αριθμός κετανίου καθαρών ουσιών για τα διάφορα μόρια που συμπεριλαμβάνονται στο μοντέλο [8]

lump	CN _{<i>l</i>}	lump	CN _{<i>l</i>}	lump	CN _{<i>l</i>}
nC ₅	31.72	multi-iC ₁₈	60	benzene	10.7
nC ₆	39.97	multi-iC ₁₉	60	C ₁ benzene	2.6
nC ₇	54.61	multi-iC ₂₀	60	C ₂ benzene	7.4
nC ₈	61.56	multi-iC ₂₁	60	C ₃ benzene	7.6
nC ₉	85.4	multi-iC ₂₂	62	C ₄ benzene	10
nC ₁₀	80.91	multi-iC ₂₃	64	C ₅ benzene	9
nC ₁₁	84.74	multi-iC ₂₄	65	C ₆ benzene	9
nC ₁₂	83.15	multi-iC ₂₅₊	70	C ₇ benzene	37.5
nC ₁₃	88			C ₈ benzene	39.2
nC ₁₄	100.4			C ₉ benzene	50.1
nC ₁₅	96.3	cyclohexane	18.5	C ₁₀ benzene	56.8
nC ₁₆₊	100	C ₁ cyclohexane	24.9	C ₁₁ benzene	56.3
		C ₂ cyclohexane	34.1	C ₁₂ benzene	62.8
mono-iC ₅	25	C ₃ cyclohexane	40	C ₁₃ benzene	50.5
mono-iC ₆	29.5	C ₄ cyclohexane	61.8	C ₁₄₊ benzene	40
mono-iC ₇	33.4	C ₅ cyclohexane	62		
mono-iC ₈	41.9	C ₆ cyclohexane	64.5	tetralin	11.7
mono-iC ₉	42	C ₇ cyclohexane	78.5	C ₁ tetralin	6.7
mono-iC ₁₀	47.3	C ₈ cyclohexane	83.7	C ₂ tetralin	3.5
mono-iC ₁₁	48	C ₉ cyclohexane	90	C ₃ tetralin	7.9
mono-iC ₁₂	50	C ₁₀₊ cyclohexane	90	C ₄ tetralin	8
mono-iC ₁₃	50.2			C ₅ tetralin	9
mono-iC ₁₄	52			C ₆ tetralin	12
mono-iC ₁₅	52	decalin	40	C ₇ tetralin	15
mono-iC ₁₆	55	C ₁ decalin	40	C ₈ tetralin	17.9
mono-iC ₁₇	60	C ₂ decalin	35	C ₉ tetralin	18
mono-iC ₁₈	65.6	C ₃ decalin	35	C ₁₀ tetralin	20
mono-iC ₁₉	70.7	C ₄₊ decalin	30.6	C ₁₁ tetralin	21
mono-iC ₂₀	83.1			C ₁₂ tetralin	22
mono-iC ₂₁	80			C ₁₃ tetralin	23
mono-iC ₂₂	80	naphthalene	22.6	C ₁₄ tetralin	24
mono-iC ₂₃	80	C ₁ naphthalene	0	C ₁₅₊ tetralin	25
mono-iC ₂₄	80	C ₂ naphthalene	5		
mono-iC ₂₅₊	80	C ₃ naphthalene	10	C ₅ olefin	20
		C ₄ naphthalene	14	C ₆ olefin	23.8
multi-iC ₅	10	C ₅ naphthalene	16	C ₇ olefin	47
multi-iC ₆	12	C ₆ naphthalene	16.5	C ₈ olefin	45
multi-iC ₇	14	C ₇ naphthalene	17	C ₉ olefin	50
multi-iC ₈	15.5	C ₈ naphthalene	17.5	C ₁₀ olefin	60.2
multi-iC ₉	35	C ₉ naphthalene	18	C ₁₁ olefin	65
multi-iC ₁₀	40	C ₁₀ naphthalene	18.5	C ₁₂ olefin	71.3
multi-iC ₁₁	45	C ₁₁ naphthalene	19	C ₁₃ olefin	75
multi-iC ₁₂	50	C ₁₂ naphthalene	19.5	C ₁₄ olefin	79.7
multi-iC ₁₃	54	C ₁₃₊ naphthalene	20	C ₁₅ olefin	83
multi-iC ₁₄	56			C ₁₆ olefin	86.5
multi-iC ₁₅	57.5			C ₁₇ olefin	87
multi-iC ₁₆	60			C ₁₈₊ olefin	90
multi-iC ₁₇	60				



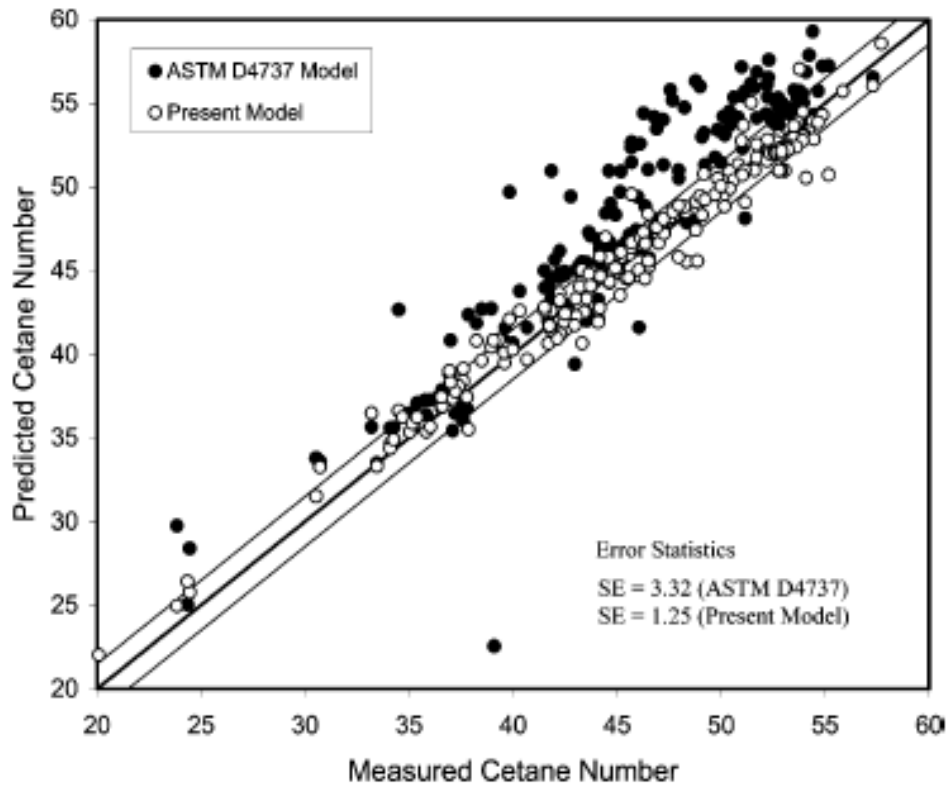
Διάγραμμα 2.28: Αριθμός κετανίου καθαρής ουσίας συναρτήσει αριθμού ανθράκων [8]



Διάγραμμα 2.29: Αριθμός κετανίου καθαρής ουσίας συναρτήσει αριθμού ανθράκων [8]

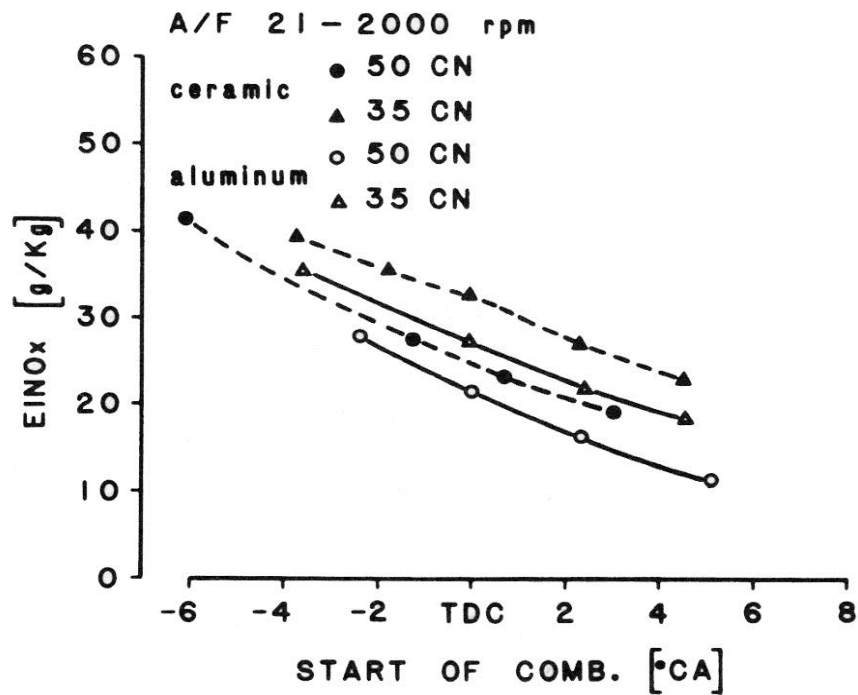
Από τα διαγράμματα 2.28 και 2.29, παρατηρείται ότι αυξανόμενου του αριθμού ανθράκων, αυξάνεται ο αριθμός κετανίου. Επίσης φαίνεται και η διακύμανση του αριθμού κετανίου όσον αφορά τις οργανικές ομάδες με καλύτερη αυτή των παραφινών και χειρότερη αυτή των αρωματικών.

Γενικά η μέθοδος αυτή δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου με περιθώριο λάθους ± 1.25 μονάδων. Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η ακρίβεια της μεθόδου σε σχέση με την ASTM D4737.

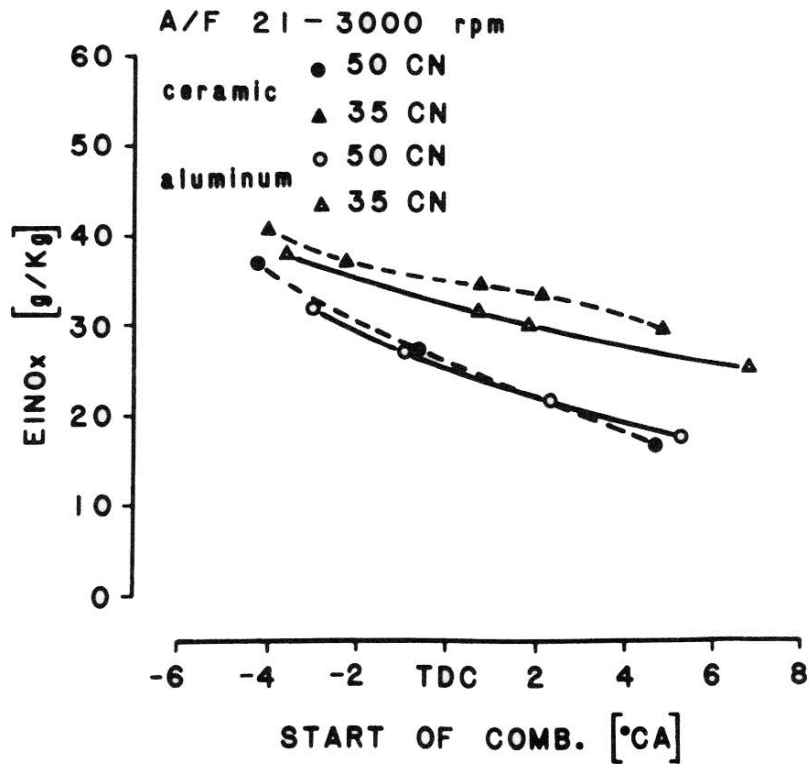


Διάγραμμα 2.30: Σύγκριση των προβλέψεων των μοντέλων του προαναφερθέντος μοντέλου με την εξίσωση ASTM D4737. [8]

Αριθμός Κετανίου – Εκπομπές NOx



Διάγραμμα 2.31: Εκπομπές NOx σε σχέση με την αρχή της ανάφλεξης στις 2000 σαλ. [11]

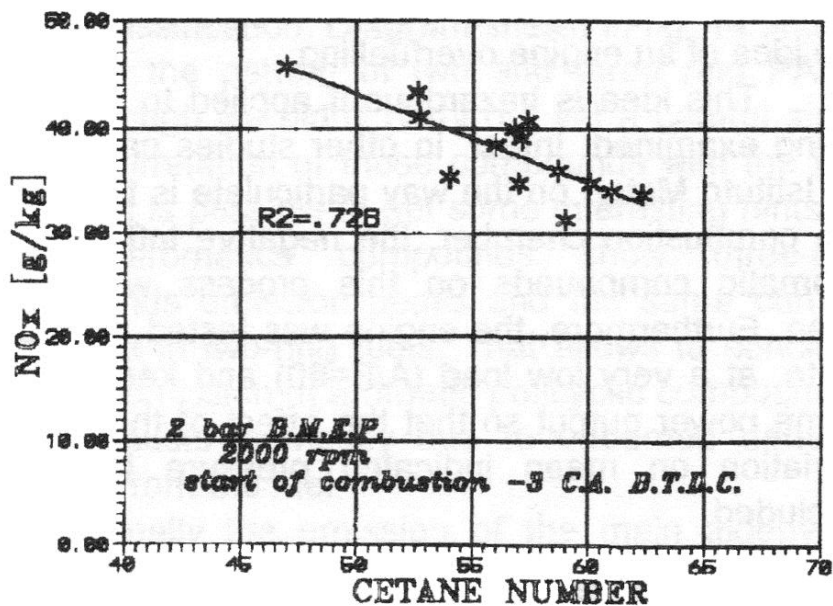


Διάγραμμα 2.32: Εκπομπές NOx σε σχέση με την αρχή της ανάφλεξης στις 3000 σαλ. [11]

Στις παραπάνω μετρήσεις, το aluminum και ceramic δείχνουν τη διαφορά ανάμεσα στο στεφάνι του πιστονιού του κυλίνδρου που στη μία περίπτωση ήταν από αλουμίνιο ενώ στην άλλη κεραμικό.

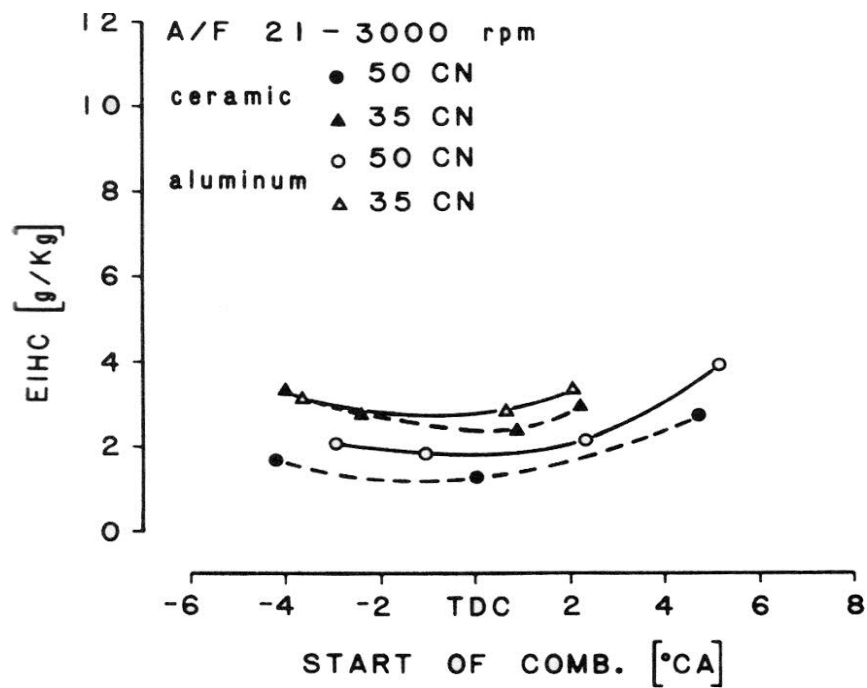
Τα διαγράμματα 2.31 και 2.32, δείχνουν την επίδραση της έναρξης της καύσης στην εκπομπή NOx. Παρατηρείται γενικά ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι εκπομπές NOx είναι υψηλότερες για το καύσιμο με το χαμηλότερο αριθμό κετανίου. [11]

Έρευνες [4] επίσης έδειξαν τον ίδιο συσχετισμό όσον αφορά στον αριθμό κετανίου και τις εκπομπές NOx.

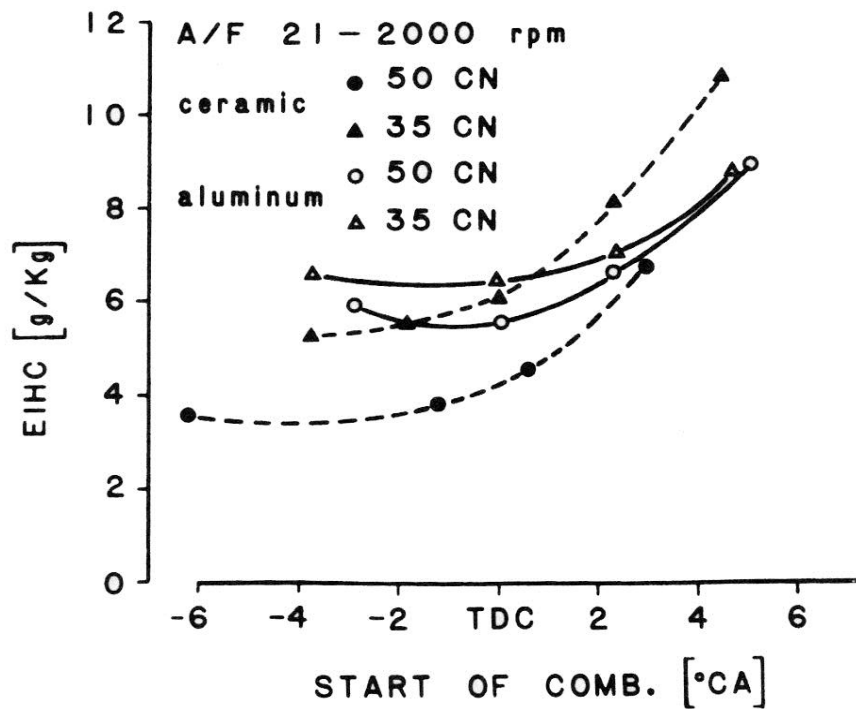


Διάγραμμα 2.33: Συσχετισμός εκπομπών NOx και αριθμού κετανίου [4]

Αριθμός Κετανίου – Εκπομπές HC



Διάγραμμα 2.34: Εκπομπές HC σε σχέση με την αρχή της ανάφλεξης στις 3000 σαλ. [11]

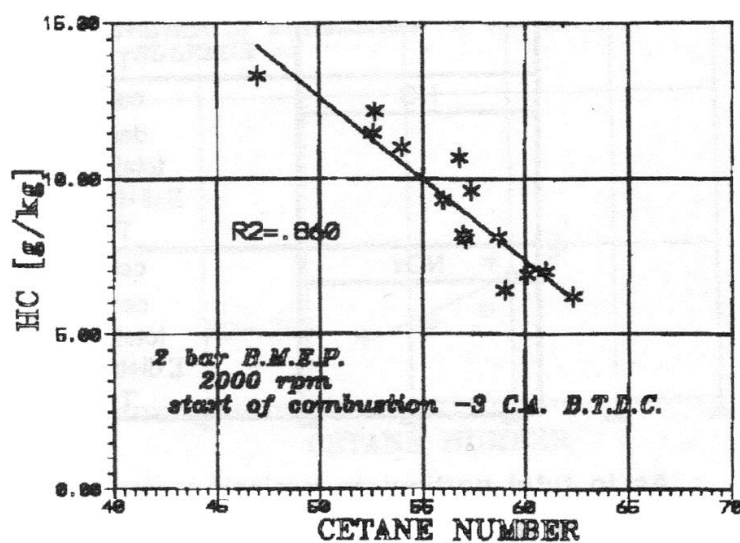


Διάγραμμα 2.35: Εκπομπές HC σε σχέση με την αρχή της ανάφλεξης στις 2000 σαλ. [11]

Στις παραπάνω μετρήσεις, το aluminum και ceramic δείχνουν τη διαφορά ανάμεσα στο στεφάνι του πιστονιού του κυλίνδρου που στη μία περίπτωση ήταν από αλουμίνιο ενώ στην άλλη κεραμικό.

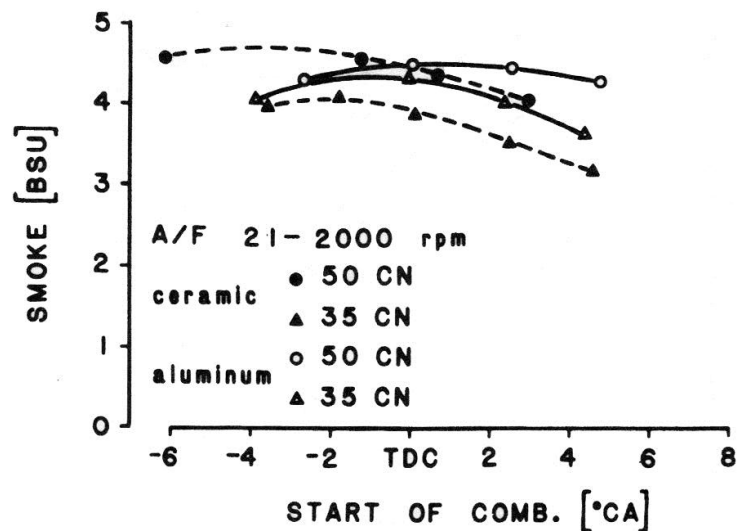
Τα διαγράμματα 2.34 και 2.35 δείχνουν την επίδραση της αρχής της καύσης στην εκπομπή HC. Παρατηρείται γενικά ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι εκπομπές HC είναι υψηλότερες για το καύσιμο με το χαμηλότερο αριθμό κετανίου. [11]

Άλλες έρευνες [4] έδειξαν ακριβώς την ίδια τάση για το συσχετισμό εκπομπών HC και αριθμού κετανίου.

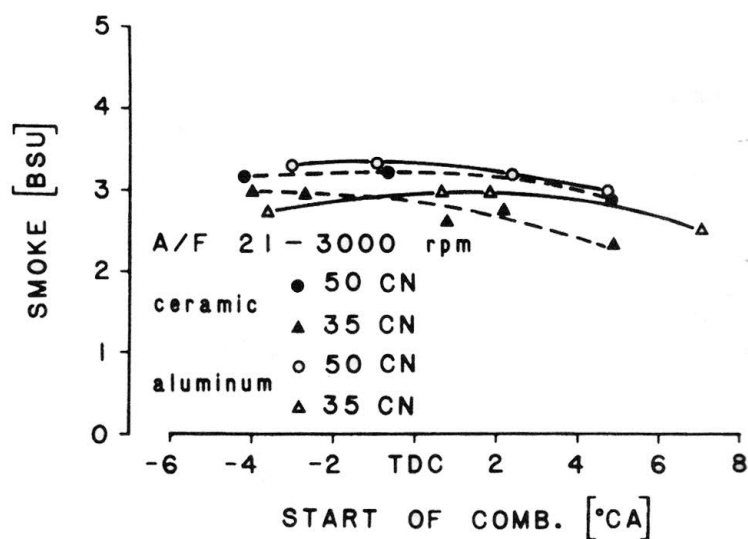


Διάγραμμα 2.36: Συσχετισμός εκπομπών HC και αριθμού κετανίου [4]

Αριθμός Κετανίου – Καπνός



Διάγραμμα 2.37: Εκπομπές καπνού σε σχέση με την αρχή της ανάφλεξης στις 2000 σαλ. [11]

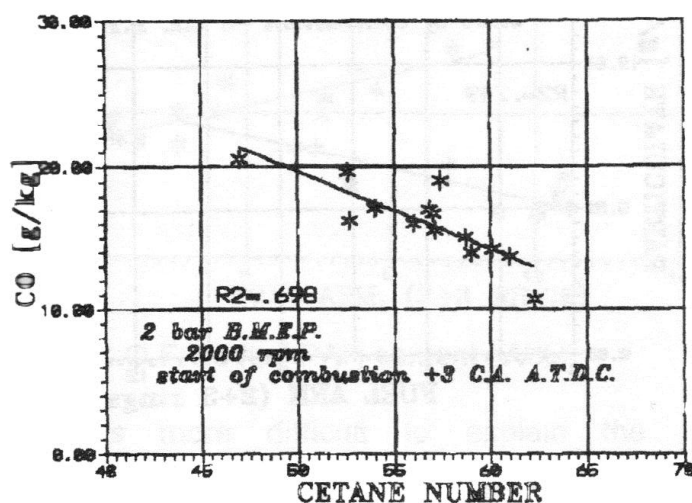


Διάγραμμα 2.38: Εκπομπές καπνού σε σχέση με την αρχή της ανάφλεξης στις 3000 σαλ. [11]

Στις παραπάνω μετρήσεις, το aluminum και ceramic δείχνουν τη διαφορά ανάμεσα στο στεφάνι του πιστονιού του κυλίνδρου που στη μία περίπτωση ήταν από αλουμίνιο ενώ στην άλλη κεραμικό.

Τα διαγράμματα 2.37 και 2.38 δείχνουν την επίδραση της αρχής της καύσης στην εκπομπή καπνού. Παρατηρείται γενικά ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι εκπομπές καπνού δεν επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από τον αριθμό κετανίου. [11]

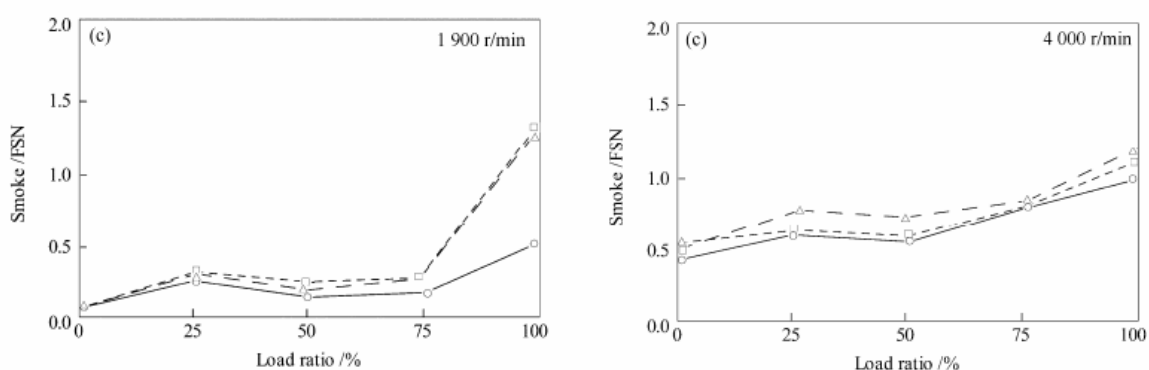
Αριθμός Κετανίου – Εκπομπές CO



Διάγραμμα 2.39: Συσχετισμός αριθμού κετανίου με εκπομπές CO [4]

Σύμφωνα με έρευνες [4] και όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.39, υπάρχει συσχετισμός μεταξύ του αριθμού κετανίου και των εκπομπών CO μιας και όσο αυξάνεται ο αριθμός κετανίου μειώνονται οι εκπομπές.

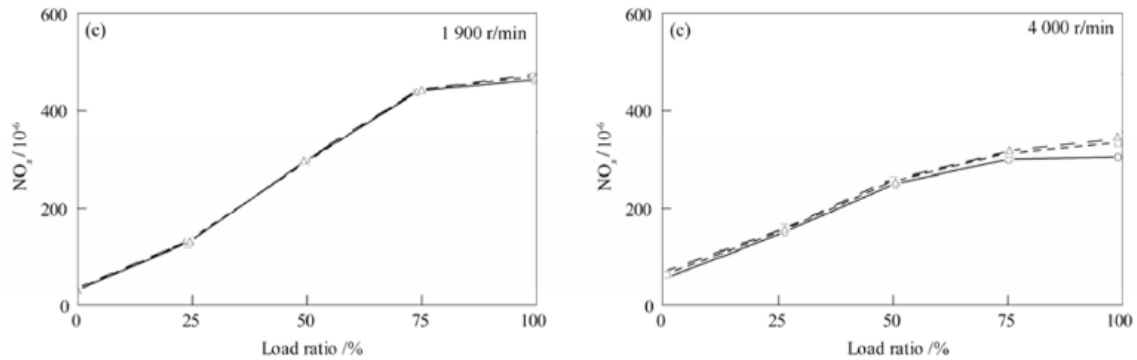
Πιο πρόσφατες έρευνες [5] παρουσιάζουν το συσχετισμό του αριθμού κετανίου με τις εκπομπές ρύπων. Τα καύσιμα που επιλέχθηκαν έχουν πολύ κοντινές τιμές στις υπόλοιπες ιδιότητές τους, όπως στο αρωματικό περιεχόμενο και το περιεχόμενο σε θείο ώστε να είναι πιο σαφής η διαφοροποίηση με την αλλαγή του αριθμού κετανίου. Τα C63, C55 και C50 αντιστοιχούν σε αντίστοιχα 63, 55 και 50 αριθμό κετανίου στο καύσιμο. Τα καύσιμα μετρήθηκαν σε 2 ταχύτητες 1900 και 4000 στροφών ανά λεπτό.



Διάγραμμα 2.40: Εκπομπές καπνού συναρτήσει της αναλογίας φορτίου O: C63, □: C55, Δ: C50 [5]

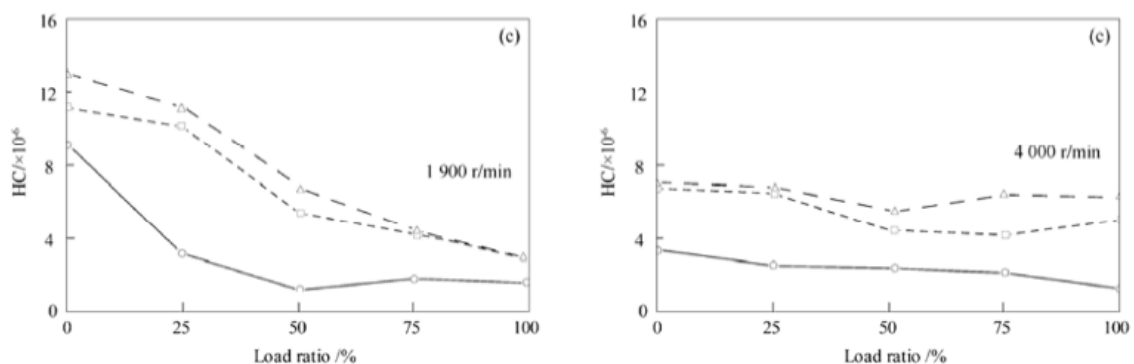
Είναι γνωστό ότι η τιμή της αιθάλης των καυσαερίων δείχνει κυρίως μια τάση μείωσης όταν ο αριθμός κετανίου αυξάνεται. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου των καυσίμων,

τόσο καλύτερη είναι η απόδοση της ανάφλεξης και τόσο μικρότερη είναι η περίοδος καθυστέρησης ανάφλεξης, η οποία βοηθά στη μείωση των εκπομπών καπνού.



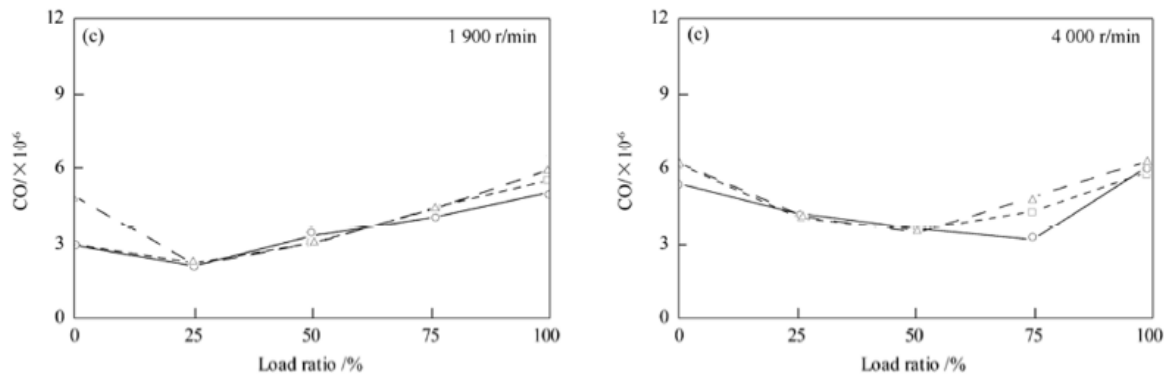
Διάγραμμα 2.41: Εκπομπές NOx συναρτήσει της αναλογίας φορτίου O: C63, □:C55, Δ:C50 [5]

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.41, η επίδραση του αριθμού κετανίου του καυσίμου στις εκπομπές NOx κατά την ταχύτητα 1900 r / min είναι μικρή, αλλά στην ταχύτητα 4000 r / min, επειδή ο χρόνος λειτουργίας σε κάθε κύκλο του κινητήρα μικραίνει, η επίδραση του αριθμού κετανίου του καυσίμου γίνεται προφανής, και οι εκπομπές NOx δείχνουν τάση μείωσης με την αύξηση του αριθμού κετανίου. Αυτό συμβαίνει για τον εξής λόγο. Έχοντας τον αριθμό κετανίου του καυσίμου να αυξάνεται, το διάστημα καθυστέρησης ανάφλεξης μικραίνει, και ο ανώτατος ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας κατεβαίνει. Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία στον κύλινδρο μειώνεται, και αναστέλλει το σχηματισμό NOx.



Διάγραμμα 2.42: Εκπομπές HC συναρτήσει της αναλογίας φορτίου O: C63, □:C55, Δ:C50 [5]

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.42, οι εκπομπές HC μειώνονται σημαντικά με την αύξηση του αριθμού κετανίου του καυσίμου. Ο αριθμός κετανίου επηρεάζει άμεσα τη διαδικασία της καύσης. Ο υψηλότερος αριθμός κετανίου βοηθάει στην απόδοση της ανάφλεξης, και οδηγεί σε μικρότερη περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης. Έτσι, οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες στην περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης μειώνονται.



Διάγραμμα 2.43: Εκπομπές CO συναρτήσει της αναλογίας φορτίου O: C63, □: C55, Δ: C50 [5]

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.43, Οι εκπομπές CO του κινητήρα μειώνονται με την αύξηση του αριθμού κετανίου του καυσίμου. Καύσιμα με υψηλό αριθμό κετανίου έχουν μικρότερη περίοδο καθυστέρησης ανάφλεξης και έχουν καλύτερη απόδοση καύσης, οπότε, περισσότερο CO μπορεί να μετατραπεί σε CO₂ και έτσι οι εκπομπές CO μειώνονται.

2.5 Flash point- Σημείο Ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης ορίζεται ως η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το προϊόν παράγει το ποσό του ατμού που απαιτείται για να αναφλεγεί σε ελεγχόμενες συνθήκες. Αυτό το χαρακτηριστικό συσχετίζεται με την ευφλεκτότητα των καυσίμων και δείχνει την προληπτικά μέτρα που πρέπει να ληφθούν κατά το χειρισμό, τη μεταφορά, την αποθήκευση και τη χρήση του προϊόντος. Επιπλέον, αυτή η παράμετρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ανιχνεύσει μόλυνση δείγματος καυσίμου που δεν περιέχει με πτητικές ουσίες ή εύφλεκτα υλικά.

2.6 Εξισώσεις και μέθοδοι που συσχετίζουν τις ιδιότητες του ντήζελ

Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση (multiple linear regression)

Στη στατιστική, γραμμική παλινδρόμηση είναι μια προσέγγιση μοντελοποίησης της σχέσης μιας απλής εξαρτημένης (dependent) μεταβλητής Y με μια ή περισσότερες ανεξάρτητες (independent) / μη ερμηνευτικές (explanatory) μεταβλητές $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$. Η μεταβλητή/ες x_i δεν θεωρείται/ούνται τυχαία/ες ενώ η Y θεωρείται τυχαία μεταβλητή. Στην περίπτωση που έχουμε μια μόνο ανεξάρτητη / ερμηνευτική μεταβλητή x τότε η μοντελοποίηση ονομάζεται απλή γραμμική παλινδρόμηση. [12]

Η πολύ απλή περίπτωση μιας ενιαίας βαθμωτής μεταβλητής πρόβλεψης x και μιας βαθμωτής μεταβλητής απόκρισης y είναι γνωστή ως απλή γραμμική παλινδρόμηση. Η επέκταση σε πολλαπλές διανυσματικές μεταβλητές πρόβλεψης (συμβολίζονται με κεφαλαίο X) είναι γνωστή ως πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση. Σχεδόν όλα τα μοντέλα παλινδρόμησης του πραγματικού κόσμου περιλαμβάνουν πολλαπλούς προγνωστικούς παράγοντες. [13]

Σύμφωνα με έρευνες [14], είναι δυνατόν να συσχετιστούν οι ιδιότητες ενός καυσίμου ντήζελ ή κηροζίνης με τη σύστασή τους με γραμμικό τρόπο. Ο όρος της σύστασης ορίζεται με δύο παραμέτρους με τη βοήθεια της ^{13}C N.M.R. σπεκτροσκοπίας, το C_n δηλαδή το κλάσμα των κανονικών αλκυλομάδων και C_{ar} το κλάσμα των αρωματικών στο καύσιμο.

Η σχέση που αναπτύχθηκε είναι της μορφής : $P = \alpha_1 C_n + \alpha_2 C_{ar} + \sum (b_i T_i) + k$ όπου P είναι η ιδιότητα που προσδιορίζεται, τα α_1 , α_2 , b_i και k είναι σταθερές που προσδιορίζονται από τη μέθοδο πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και T_i η θερμοκρασία, σε βαθμού Κελσίου, μέχρι την οποία το $i\%$ του καυσίμου βράζει. Οι πληροφορίες για τις θερμοκρασίες που απαιτούνται λαμβάνονται δεδομένα αέριας χρωματογραφίας. Τα όρια ισχύος της συγκεκριμένης εξίσωσης είναι για την κηροζίνη, με αρχικό σημείο βρασμού στο εύρος 150-190°C και τελικό σημείο βρασμού στο εύρος 230-250 °C και για το ντήζελ, αρχικό σημείο βρασμού στο εύρος 190-230 °C και τελικό σημείο βρασμού στο εύρος 320-370 °C.

Οι ιδιότητες που προσδιορίστηκαν περιλαμβάνουν το αρωματικό περιεχόμενο, το περιεχόμενο σε υδρογόνο, πυκνότητα και σημείο ροής για την κηροζίνη και σημείο θόλωσης, σημείο ροής, σημείο ανιλίνης, περιεχόμενο σε υδρογόνο, πυκνότητα, δείκτη κετανίου και αριθμό κετανίου για το ντήζελ. Εκτός των ιδιοτήτων ψυχρής ροής, η εξίσωση $P = \alpha_1 C_n + \alpha_2 C_{ar} + k$ έδωσε εξίσου καλά αποτελέσματα.

Παλινδρόμηση PLS

Έρευνες [15] έχουν δείξει ότι είναι εφικτό να συσχετιστεί και να προβλεφθεί ο δείκτης κετανίου και το σημείο ανάφλεξης ενός καυσίμου μέσω των καμπυλών απόσταξης με πολυμεταβλητή βαθμονόμηση. Συγκριμένα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος μερικής παλινδρόμησης ελαχίστων τετραγώνων PLS (partial least squares regression) για να προβλέψει το σημείο ανάφλεξης και δείκτης κετανίου του ντήζελ που χρησιμοποιώντας καμπύλες απόσταξης (ASTM-D86). Οι χαμηλές τιμές RMSEP (root mean squared error of prediction) που λαμβάνονται, σε σύγκριση με άλλα μοντέλα χημειομετρικών που έχουν ως βάση φασματομετρικές μεθόδους, και οι υψηλοί συντελεστές συσχέτισης μεταξύ τιμών αναφοράς και προβλεπόμενων τιμών έδειξαν ότι η μέθοδος PLS ήταν εξαιρετικά αποτελεσματική στο να καθορίσει το σημείο ανάφλεξης και το δείκτη κετανίου. Επιπλέον, η προτεινόμενη μέθοδος έχει δύο πλεονεκτήματα: το χαμηλό κόστος και την εύκολη εφαρμογή, εφόσον χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα μιας δοκιμής ρουτίνας για την αξιολόγηση της ποιότητας του ντήζελ.

Η μέθοδος αυτή στοχεύει στην εξεύρεση ενός μικρού αριθμού σχετικών παραγόντων που είναι προγνωστικοί για την Y (σημείο ανάφλεξης και δείκτης κετανίου) χρησιμοποιώντας το X (καμπύλες απόσταξης) με αποτελεσματικό τρόπο. [16]

Η μέθοδος περιέγραψε με αρκετά μεγάλη ακρίβεια και το σημείο στο εύρος 34.3–74.3 °C καθώς και το δείκτη κετανίου στο εύρος 41.2-50.8 ανεξαρτήτως της προέλευσης και του τύπου ντήζελ που μετρήθηκε.

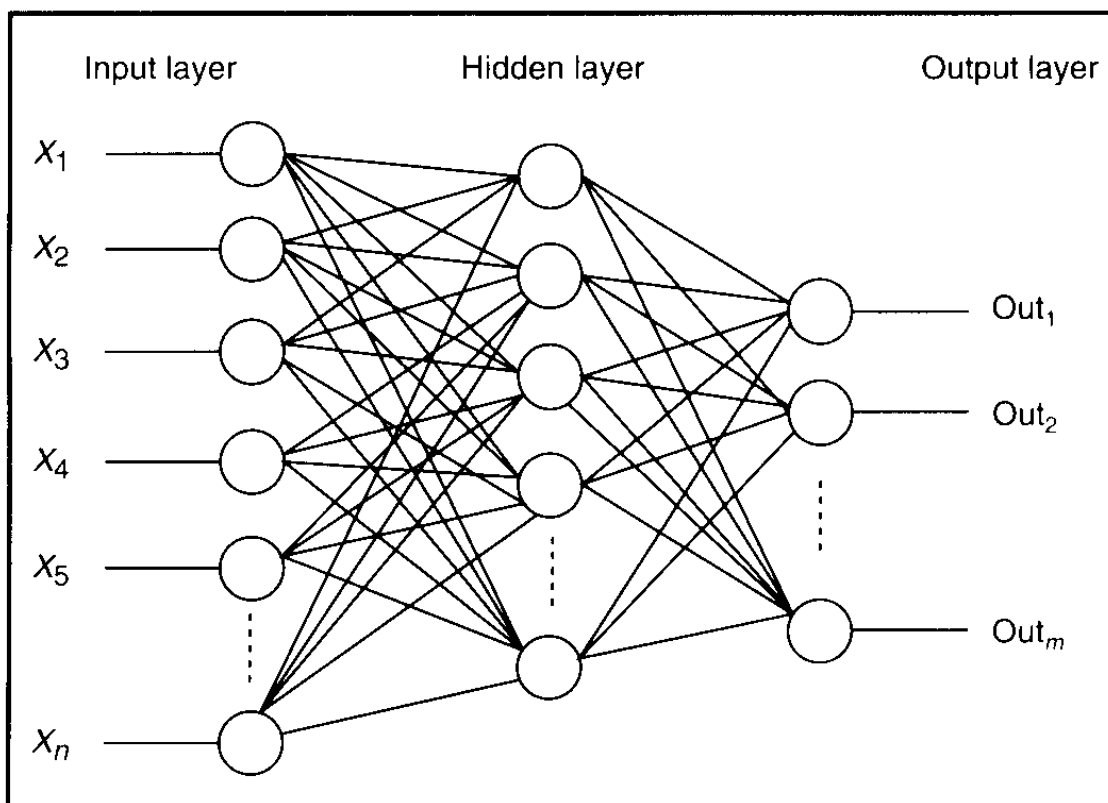
Με την ίδια μέθοδο είναι δυνατόν να προβλεφθούν η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες μέσω των καμπυλών απόσταξης με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. [17]

Νευρωνικά Δίκτυα

Μία άλλη σύγχρονη μέθοδος πρόβλεψης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ντήζελ είναι η μέθοδος που χρησιμοποιεί νευρωνικά δίκτυα.

Το νευρωνικό δίκτυο είναι ένα δίκτυο από απλούς υπολογιστικούς κόμβους (νευρώνες, νευρώνια), διασυνδεδεμένους μεταξύ τους. Είναι εμπνευσμένο από το Κεντρικό Νευρικό Σύστημα (ΚΝΣ), το οποίο προσπαθεί να προσομοιώσει.

Οι νευρώνες είναι τα δομικά στοιχεία του δικτύου. Κάθε τέτοιος κόμβος δέχεται ένα σύνολο αριθμητικών εισόδων από διαφορετικές πηγές (είτε από άλλους νευρώνες, είτε από το περιβάλλον), επιτελεί έναν υπολογισμό με βάση αυτές τις εισόδους και παράγει μία έξοδο. Η εν λόγω έξοδος είτε κατευθύνεται στο περιβάλλον, είτε τροφοδοτείται ως είσοδος σε άλλους νευρώνες του δικτύου. Υπάρχουν τρεις τύποι νευρώνων: οι νευρώνες εισόδου, οι νευρώνες εξόδου και οι υπολογιστικοί νευρώνες ή κρυμμένοι νευρώνες. Οι νευρώνες εισόδου δεν επιτελούν κανέναν υπολογισμό, μεσολαβούν απλώς ανάμεσα στις περιβαλλοντικές εισόδους του δικτύου και στους υπολογιστικούς νευρώνες. Οι νευρώνες εξόδου διοχετεύουν στο περιβάλλον τις τελικές αριθμητικές εξόδους του δικτύου. Οι υπολογιστικοί νευρώνες πολλαπλασιάζουν κάθε είσοδό τους με το αντίστοιχο συναπτικό βάρος και υπολογίζουν το ολικό άθροισμα των γινομένων. Το άθροισμα αυτό τροφοδοτείται ως όρισμα στη συνάρτηση ενεργοποίησης, την οποία υλοποιεί εσωτερικά κάθε κόμβος. Η τιμή που λαμβάνει η συνάρτηση για το εν λόγω όρισμα είναι και η έξοδος του νευρώνα για τις τρέχουσες εισόδους και βάρη. [18]



Διάγραμμα 2.44: Σχηματική παρουσίαση της δομής ενός νευρωνικού δικτύου [19]

Σύμφωνα με έρευνες [20] τα νευρωνικά δίκτυα χρησιμοποιήθηκαν για να συσχετίσουν και να προβλέψουν τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα του ντήζελ καυσίμου από την χημική του σύσταση. Ο αριθμός κετανίου και η πυκνότητα συσχετίστηκαν με 12 ομάδες υδρογονανθράκων στο ντήζελ καύσιμο, οι οποίες προσδιορίστηκαν με υγρή χρωματογραφία (LC) και αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπεία μάζας (GC-MS). Το μοντέλο που επιλέχθηκε συγκεκριμένα για το σκοπό αυτό ήταν το μοντέλο παλινδρόμησης νευρωνικών δικτύων (GRNN). Συγκριτικά με το μοντέλο πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (multiple linear regression) το μοντέλο των νευρωνικών δικτύων έδωσε καλύτερα αποτελέσματα για τον αριθμό κετανίου, ενώ όσον αφορά την πυκνότητα και τα 2 μοντέλα έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα μιάς και η πυκνότητα είναι μία ιδιότητα που είναι εύκολο να συσχετιστεί βάση της χημικής σύστασης.

Εκτός από τις πρότυπες μεθόδους, αρκετές μελέτες έχουν αναπτυχθεί με σκοπό να παράσχουν φυσικο-χημικές παραμέτρους που σχετίζονται με την ευφλεκτότητα του ντήζελ που συνδέουν διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές με χημειομετρικά εργαλεία, όπως η Βηματική Πολλαπλή Γραμμική Παλινδρόμηση SMLR (Stepwise Multiple Linear Regression), η παλινδρόμηση κύριων συνιστωσών PCR (Principal Component Regression) και η γενετική πολυπαραγοντική βαθμονόμηση GILS (Genetic Multivariate Calibration).

2.7 Πρότυπο EN 590:2013

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 έχει ως σκοπό τον καθορισμό των απαιτήσεων και των μεθόδων δοκιμής του πετρελαίου κίνησης (ντήζελ) που χρησιμοποιείται στο εμπόριο. Εφαρμόζεται επίσης σε ντήζελ κίνησης για χρήση σε κινητήρες ντήζελ που έχουν σχεδιαστεί να λειτουργούν με ντήζελ που περιέχει μέχρι και 7% κ.ο. FAME.

Το EN 590 εισήχθη μαζί με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα εκπομπών. Σε κάθε νέα του έκδοση μειωνόταν σταδιακά το περιεχόμενο θείου ώσπου το 2007 ονομάστηκε ως ντήζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας θείου (ULSD) καθώς η χρήση του θείου ως λιπαντικό είχε αντικατασταθεί με άλλα πρόσθετα.

Οι βασικότερες διαφορές του EN 590:2013 με το EN 590:2009 βρίσκονται στη μείωση του περιεχομένου πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα 8 % wt καθώς και η προσθήκη της μεθόδου EN 16144 η οποία χρησιμοποιεί τον FIT, στις μεθόδους μέτρησης του αριθμού κετανίου. Στους περιορισμούς για το FAME δεν συμπεριλαμβάνονται καύσιμα όπως το HVO ή καύσιμα από την GTL και BTL διεργασία καθώς πρόκειται για κυρίως παραφινικά καύσιμα. Οπότε τέτοια συστατικά δεν υπόκεινται σε κάποιον περιορισμό όσον αφορά τα μείγματα τους αρκεί το τελικό καύσιμο να πληροί τις προδιαγραφές EN 590.

Πίνακας 2.5: Πρότυπο προδιαγραφών ντήζελ κίνησης EN 590:2007 [21]

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο	
Αριθμός Κετανίου	-	51.0	-	EN ISO 5165 EN 16144 EN 15795
Δείκτης Κετανίου	-	46.0	-	EN ISO 4264
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	820.0	845.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Απόσταξη % κ.ο. ανάκτηση στους 250 °C % κ.ο. ανάκτηση στους 350 °C 95% κ.ο. συμπύκνωμα στους	%κ.ο. %κ.ο. °C	85	<65 360	EN ISO 3405 EN ISO 3924
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	%κ.β.	-	8.0	EN ISO 12916
Περιεκτικότητα Θείου	mg/kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Περιεκτικότητα Μαγγανίου Μέχρι 31/12/2013 Από 1/1/2014 και μετά	mg/l	- -	6.0 2.0	prEN 16576
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>55	-	EN ISO 2419
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί του 10% υπολείμματος αποστάξεως)	%κ.β.	-	0.30	EN ISO 10370
Περιεχόμενο Τέφρας	%κ.β.	-	0.010	EN ISO 6245
Περιεχόμενο νερού	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Συνολική επιμόλυνση	mg/kg	-	24	EN ISO 12662
Διάβρωση Χάλκινου ελάσματος (3h, 50 °C)	Ταξινόμηση	Class 1		EN ISO 2160
Αντοχή στην Οξείδωση	g/m ³ h	- 20	25 -	EN ISO 12205 EN 15751
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60 °C	μm	-	460	EN ISO 12156-1
Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	2.000	4.500	EN ISO 3104
Περιεκτικότητα FAME	%κ.ο.	-	7.0	EN 14078

Το EN 590 ταξινομεί τα ντήζελ καύσιμα σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το κλιματικό περιβάλλον στο οποίο χρησιμοποιούνται. Για την εύκρατη κλιματική ζώνη, στην οποία ανήκει και η Ελλάδα, υπάρχουν έξι κλάσεις από το A μέχρι το F ενώ για την αρκτική ζώνη υπάρχουν 5 κλάσεις από το 0 έως το 4. Ανάλογα με τη χώρα και την περίοδο του χρόνου, ισχύουν και οι αντίστοιχες προδιαγραφές που ορίζει η κάθε κλάση.

Πίνακας 2.6: Προδιαγραφές EN 590 για τις ψυχρές ιδιότητες, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες για εύκρατες περιοχές [22] [23]

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια						Μέθοδος
		Grade A	Grade B	Grade C	Grade D	Grade E	Grade F	
CFPP	°C, μέγιστο	+5	0	-5	-10	-15	-20	EN 116 EN 16329
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	820 - 860	820 - 860	820 - 860	820 - 860	820 - 860	820 - 860	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	2 - 4,5	2 - 4,5	2 - 4,5	2 - 4,5	2 - 4,5	2 - 4,5	EN ISO 3104
Αριθμός Κετανίου	-	49	49	49	49	49	49	EN ISO 5165 EN 16144 EN 15795
Δείκτης Κετανίου	-	46	46	46	46	46	46	EN ISO 4264

Πίνακας 2.7: Προδιαγραφές EN 590 για τις ψυχρές ιδιότητες, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες για αρκτικές περιοχές [22] [23]

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια					Μέθοδος
		Class 0	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	
CFPP	°C, μέγιστο	-20	-26	-32	-38	-44	EN 116 EN 16329
Σημείο Θόλωσης	°C, μέγιστο	-10	-16	-22	-28	-34	EN 23015
Πυκνότητα στους 15°C	Kg/m ³	800 - 845	800 - 845	800 - 845	800 - 840	800 - 840	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	1,5 - 4,0	1,5 - 4,0	1,5 - 4,0	1,4 - 4,0	1,2 - 4,0	EN ISO 3104
Αριθμός Κετανίου	-	47	47	46	45	45	EN ISO 5165 EN 16144 EN 15795
Δείκτης Κετανίου	-	46	46	45	43	43	EN ISO 4264

Κεφάλαιο 3 – HVO

Η υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων ή των ζωικών λιπών είναι μια εναλλακτική διαδικασία αντί της εστεροποίησης που αποσκοπεί στην παραγωγή βιολογικής προέλευσης καύσιμα ντήζελ. Τα υδρογονοκατεργασμένα προϊόντα που προκύπτουν ονομάζονται επίσης και ανανεώσιμα καύσιμα ντήζελ.

Τα υδρογονοκατεργασμένα φυτικά έλαια (HVO) δεν έχουν τις επιζήμιες επιπτώσεις του βιοντήζελ που προκύπτει από την εστεροποίηση, όπως οι αυξημένες εκπομπές NOx, ο σχηματισμός των αποθέσεων, η μειωμένη σταθερότητα κατά την αποθήκευση, η ταχύτερη γήρανση του λαδιού του κινητήρα ή οι κακές ψυχρές ιδιότητες. Το HVO αποτελείται κυρίως από παραφινικούς υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας, έχει μηδενικά αρωματικά, οξυγονούχες και θειούχες ενώσεις και έχει ιδιαίτερα υψηλό αριθμό κετανίου.

Ο αριθμός κετανίου του πράσινου ντήζελ, όπως επίσης ονομάζεται το HVO, κυμαίνεται μεταξύ 80 και 99 δηλαδή αρκετά υψηλότερο συγκριτικά με τα πρότυπα του ντήζελ που κυμαίνονται στο 51. Αυτό δίνει στο πράσινο ντήζελ ένα μεγάλο πλεονέκτημα μιάς και ο αριθμός κετανίου είναι δείκτης της ταχύτητας ανάφλεξης του καυσίμου. Η πυκνότητα του κυμαίνεται στο εύρος 0.77-0.83 g/ml ελαφρώς κατώτερο από το πρότυπο EN-590 για το ντήζελ που ισχύει αυτή τη στιγμή και είναι 0.820-0.845 g/ml. Μιας και το πράσινο ντήζελ θα χρησιμοποιηθεί σε μίγματα με συμβατικό καύσιμο και μιας και η πυκνότητα μεταβάλλεται γραμμικά είναι εύκολο να περιοριστεί το μείγμα εντός προδιαγραφών.

Ιδιότητες HVO

Οι ιδιότητες του HVO έχουν πολλές ομοιότητες με το υψηλής ποιότητας αποθειωμένο ντήζελ και με το συνθετικό ντήζελ GTL (Gas To Liquid) παρά με αυτές του FAME.

3.1 Πυκνότητα και Ενεργειακό Περιεχόμενο

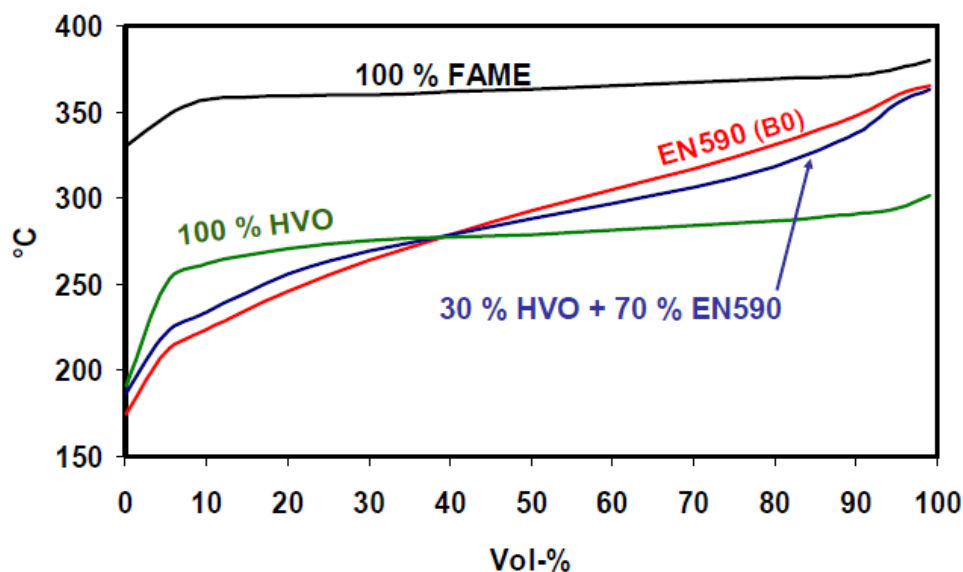
Όπως αναφέρθηκε και πριν, η πυκνότητα του HVO κυμαίνεται στο εύρος 0.77-0.83 g/ml. Το HVO είναι κυρίως παραφινικό καύσιμο με χαμηλό τελικό σημείο βρασμού, κάτι που δικαιολογεί την χαμηλότερη πυκνότητα σε σχέση με τα ντήζελ που προκύπτουν από το αργό πετρέλαιο. Η πυκνότητα επηρεάζει άμεσα το ενεργειακό περιεχόμενο ενός καυσίμου μιας και μετριέται ογκομετρικά, οπότε χαμηλότερη πυκνότητα σημαίνει μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου για την ίδια ενεργειακή απόδοση. Στο HVO όμως έχουμε μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο κατά μάζα κάτι που αντισταθμίζει το μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο λόγω μικρότερης πυκνότητας.

Πίνακας 3.1: Συγκριτικός πίνακας HVO με FAME και τυπικό ντίζελ όσον αφορά την πυκνότητα και τη θερμογόνο.

	Τυπικό diesel καύσιμο	HVO	FAME
Πυκνότητα (kg/m ³)	835	780	880
Θερμογόνο (MJ/Kg)	43.1	44.1	37.2
Θερμογόνο (MJ/l)	36.0	34.4	32.7
Διαφορά με diesel		-5%	-9%

3.2 Καμπύλη Απόσταξης

Η περιοχή απόσταξης του HVO βρίσκεται στα πλαίσια του πετρελαϊκού ντίζελ. Παρόλα όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 3.1, η μορφή της καμπύλης διαφοροποιείται αισθητά σε σχέση με εκείνη του καυσίμου που πληροί τις προδιαγραφές του EN 590. Η κλίση της καμπύλης είναι εμφανώς μικρότερη και θα μπορούσε να λεχθεί ότι είναι σχεδόν παράλληλο στον άξονα x στο μεγαλύτερο κομμάτι της. Εξαιτίας της κλίσης αυτής παρατηρείται η σαφώς μεγαλύτερη μετωπική πτητικότητα του HVO σε σχέση με το καύσιμο EN 590 και επίσης σαφώς μικρότερη πτητικότητα ουράς. Στο μείγμα 30% HVO με 70% καυσίμου προδιαγραφών EN 590, παρατηρείται μικρή επιρροή της καμπύλης απόσταξης από το HVO. Η καμπύλη απόσταξης του μείγματος δηλαδή δείχνει να επηρεάζεται από την προσθήκη του HVO, όμως ακολουθεί τη μορφή του καυσίμου EN 590.



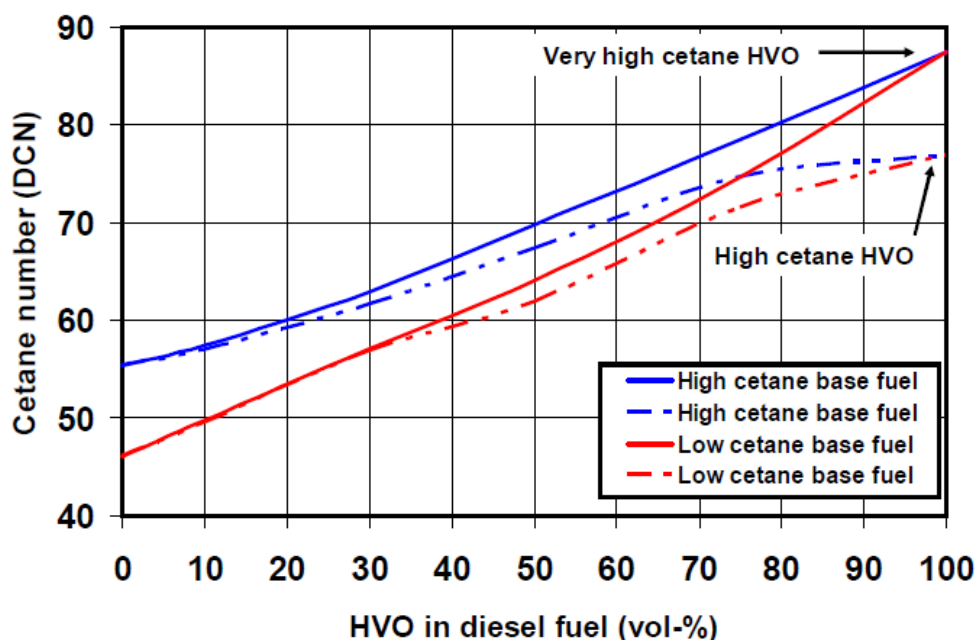
Διάγραμμα 3.1: Καμπύλες απόσταξης ενός τυπικού καυσίμου ντίζελ χωρίς βιοσυστατικά (καύσιμο που πληροί το EN 590), FAME, HVO και ντίζελ που περιέχει 30% κ.ό. HVO. [24]

3.3 Ψυχρές Ιδιότητες

Οι ψυχρές ιδιότητες του καθαρού HVO όπως το σημείο θόλωσης μπορεί να φτάσουν ανάλογα και το βαθμό του ισομερισμού μέχρι και τους -40°C . Το στενό εύρος της απόσταξης και το μικρή διασπορά της ανθρακικής αλυσίδας ($\text{C}_{15} - \text{C}_{18}$) παραφινικών υδρογονανθράκων αποτελεί πλεονέκτημα για το HVO με σκοπό να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο για βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής. Αυτό σημαίνει πως στο HVO, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) μπορεί να είναι μόνο μερικούς βαθμούς καλύτερο από το σημείο θόλωσης. Κοινώς μπορεί να υποθεθεί ότι η τιμή για το CFPP είναι ίδια με αυτή του σημείου θόλωσης. Το σημείο ροής μπορεί να είναι κάποιους βαθμούς χαμηλότερη από ότι το σημείο θόλωσης αλλά λόγω της ανακρίβειας της μέτρησης του σημείου ροής, είναι ασφαλές να λεχθεί μόνο ότι το σημείο ροής είναι χαμηλότερο από το σημείο θόλωσης.

3.4 Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου του πράσινου ντήζελ κυμαίνεται μεταξύ 80 και 99 δηλαδή αρκετά υψηλότερος συγκριτικά με τα πρότυπα του ντήζελ που κυμαίνονται στο 51. Αυτό δίνει στο πράσινο ντήζελ ένα μεγάλο πλεονέκτημα μιας και ο αριθμός κετανίου είναι δείκτης της ταχύτητας ανάφλεξης του καυσίμου. Ο μεγάλος αριθμός κετανίου στο HVO οφείλεται κυρίως στην έντονη παραφινική φύση του.



Διάγραμμα 3.2: Ο αριθμός κετανίου δύο διαφορετικών HVOs (υψηλού και πολύ υψηλού κετανίου) αναμεμιγμένα με δύο διαφορετικά καύσιμα ντήζελ (χαμηλού και υψηλού κετανίου).

[24]

3.5 Σταθερότητα

Το ΗVΟ αποτελείται αποκλειστικά από υδρογονάνθρακες οπότε η σταθερότητα του συμβαδίζει με αυτήν του ντήζελ από ορυκτά καύσιμα. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να μείνει αποθηκευμένο για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να υποστεί καμία αλλοίωση.

3.6 Περιεκτικότητα σε Θείο

Η περιεκτικότητα του ΗVΟ σε θείο είναι εξαιρετικά μικρή (<1 mg/kg) γι αυτό και χρησιμεύει σε μείγματα με ντήζελ ορυκτής προέλευσης που ξεπερνούν ελαφρώς το όριο για την περιεκτικότητα σε θείο (< 5.0 mg/kg)

3.7 Περιεκτικότητα σε τέφρα και μέταλλα

Η περιεκτικότητα σε τέφρα του ΗVΟ είναι πολύ χαμηλή, <0,001%. Το σύνολο των ενώσεων που προέρχονται από την παροχή του φυτικού ελαίου, όπως ενώσεις φωσφόρου, ασβεστίου και μαγνησίου, είναι χαμηλότερο από τα όρια ανίχνευσης αναλυτικών μεθόδων (<1 mg / kg) μιας και οι προσμείξεις στο ΗVΟ πρέπει να απομακρυνθούν από την πρώτη ύλη στη μονάδα προεπεξεργασίας, ώστε οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του ΗVΟ να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Η απουσία τέφρας στην καύση του ΗVΟ συμβάλλει σημαντικά στη μακρά διάρκεια ζωής στα συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίων που απαντώνται στους διάφορους σύγχρονους ντήζελ κινητήρες.

3.8 Περιεκτικότητα σε νερό

Το νερό είναι πολικό ενώ το ΗVΟ μη-πολικό όπως και οι ορυκτοί υδρογονάνθρακες. Λόγω αυτού η διαλυτότητα του νερού στο ΗVΟ είναι παρόμοια με τα παραδοσιακά καύσιμα ντήζελ ή και ακόμη χαμηλότερα.

3.9 Εμφάνιση και Οσμή

Σε θερμοκρασίας πάνω από το σημείο θόλωσης, το ΗVΟ είναι διάφανο και διαυγές σχεδόν σαν το νερό. Σε αντίθεση με το συμβατικό ντήζελ δεν έχει άσχημη οσμή.

3.10 Σύγκριση ιδιοτήτων του HVO

Στον πίνακα 3.2, παρουσιάζονται οι ιδιότητες του HVO συγκριτικά με ένα τυπικό καύσιμο που πληροί τις προδιαγραφές EN 590, σε σχέση με το GTL και σε σχέση με το FAME. Παρατηρείται ότι το καύσιμο με το οποίο παρουσιάζει τις περισσότερες ομοιότητες είναι το GTL πράγμα λογικό μιας και το GTL αλλά και το HVO είναι κατά κύρια βάση παραφινικά καύσιμα προερχόμενα από την ίδια σχεδόν διαδικασία παραγωγής, την υδρογονοεπεξεργασία.

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες HVO, European EN 590:2004 diesel fuel, GTL, FAME [25]

	HVO	EN 590 (summer grade)	GTL	FAME (from rape seed oil)
Density at 15 °C (kg/m ³)	775 ... 785	≈ 835	770 ... 785	≈ 885
Viscosity at 40 °C (mm ² /s)	2.5 ... 3.5	≈ 3.5	3.2 ... 4.5	≈ 4.5
Cetane number	≈ 80 ... 99	≈ 53	≈ 73 ... 81	≈ 51
Distillation range (°C)	≈ 180 ... 320	≈ 180 ... 360	≈ 190 ... 330	≈ 350 ... 370
Cloud point (°C)	-5 ... -25	≈ -5	-0 ... -25	≈ -5
Heating value, lower (MJ/kg)	≈ 44.0	≈ 42.7	≈ 43.0	≈ 37.5
Heating value, lower (MJ/l)	≈ 34.4	≈ 35.7	≈ 34.0	≈ 33.2
Total aromatics (wt-%)	0	≈ 30	0	0
Polyaromatics (wt-%) ⁽¹⁾	0	≈ 4	0	0
Oxygen content (wt-%)	0	0	0	≈ 11
Sulfur content (mg/kg)	< 10	< 10	< 10	< 10
Lubricity HFRR at 60 °C (μm)	< 460 ⁽²⁾	< 460 ⁽²⁾	< 460 ⁽²⁾	< 460
Storage stability	Good	Good	Good	Very challenging

⁽¹⁾ European definition including di- and tri+ -aromatics

⁽²⁾ With lubricity additive

3.11 Εκπομπές Καυσαερίων για το HVO

Τα καύσιμα που εξετάστηκαν σύμφωνα με την συγκεκριμένη έρευνα [25] ήταν ένα 100% HVO και ένα μίγμα, το οποίο περιείχε 30vol-% HVO και 70vol-% καύσιμο βάσης (ντίζελ προδιαγραφής EN 590-30). Το καύσιμο βάσης ήταν ένα μηδενικού θείου (S <10 mg / kg) ντίζελ καύσιμο εμπορίου που πληροί την προδιαγραφή EN590: 2004. Στον πίνακα 3.3 δίνονται αναλυτικά οι ιδιότητες των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.3: Ανάλυση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν [25]

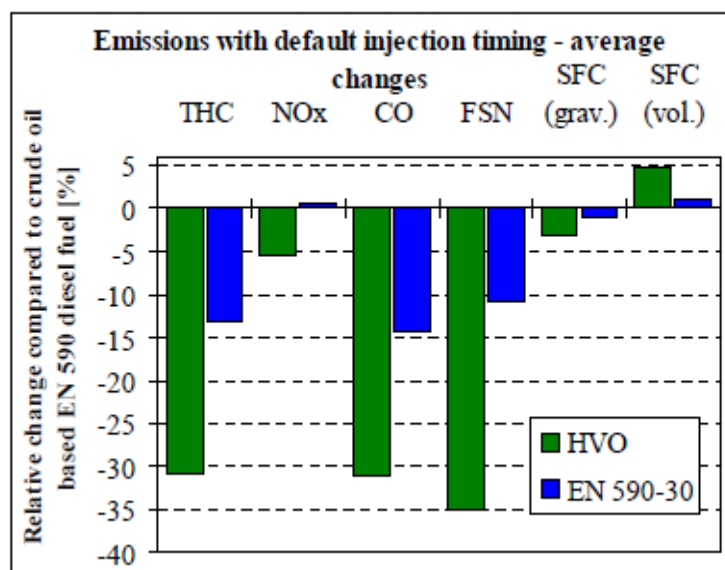
Quantity	Unit	EN 590	HVO	EN 590-30
EN 590 diesel fuel	vol-%	100	0	70
HVO	vol-%	0	100	30
Carbon	wt-%	85.9	84.8	85.8
Hydrogen	wt-%	13.5	15.2	14.0
C/H-ratio ⁽¹⁾		6.4	5.6	6.1
Sulfur	mg/kg	5	<3	3
Nitrogen	mg/kg	28	1.5	20
Total aromatics	wt-%	18.9	0.2	13.6 ⁽²⁾
Monoaromatics	wt-%	17.2	<0.2	12.4 ⁽²⁾
Diaromatics	wt-%	1.5	<0.1	1.1 ⁽²⁾
Triaromatics	wt-%	0.20	<0.10	0.17 ⁽²⁾
Polyaromatics ⁽³⁾	wt-%	1.6	<0.1	1.2 ⁽²⁾
Paraffins	wt-%	29	100	49 ⁽²⁾
Naphthenics	wt-%	52	0	37 ⁽²⁾
Ash	wt-%	<0.001	<0.001	<0.001 ⁽²⁾
Water	mg/kg	20	7	18
Density (at 15°C)	kg/m ³	843.0	779.7	824.0
Flash point	°C	68	99	74
Cloud point	°C	-5	7 ⁽⁴⁾	-6
Viscosity (at 40°C)	mm ² /s	3.208	3.087	3.165
Lubricity (HFRR)	µm	324	360	300
Cal. heating value	MJ/kg	45.99	47.27	46.35 ⁽²⁾
Eff. heating value	MJ/kg	43.13	44.04	43.38 ⁽²⁾
	MJ/l	36.35	34.34	35.75 ⁽²⁾
Cetane number		54.6	>70	>65
Cetane number (IQT™)		57	95	71.9
Cetane index		52.1	>56.5	>56.5
Distillation				
5 vol-%	°C	206	269	219
50 vol-%	°C	282	286	285
90 vol-%	°C	343	298	332
95 vol-%	°C	358	302	352
Final boiling point	°C	363	313	358

⁽¹⁾ Calculated from carbon and hydrogen content

⁽²⁾ Calculated from the analysis of components (EN 590 and HVO)

⁽³⁾ Sum of di- and tri+ aromatics according to the European regulation

⁽⁴⁾ Can be adjusted from -5 to -25 °C for different climate zones



Διάγραμμα 3.3: Εκπομπές HVO και μίγματος EN590-30 συγκριτικά με το καθαρό EN590. Μέσος όρος όλων των ταχυτήτων και φορτίων με τον προεπιλεγμένο χρόνο ψεκασμού. [25]

Από το διάγραμμα 3.3 παρατηρούνται σαφείς μειωμένες εκπομπές με το 100% HVO. Η πιο σημαντική μείωση είναι της τάξης του 35% όσον αφορά την εκπομπή καπνού. Με το 100% HVO οι εκπομπές NOx μειώνονται περίπου 5% ενώ στο EN590-30 παρατηρείται μείωση περίπου 11% στην εκπομπή καπνού αλλά οι εκπομπές NOx βρέθηκαν να είναι περίπου οι ίδιες με το καύσιμο αναφοράς (EN 590). Οι αλλαγές σε THC και εκπομπές CO δεν είναι πολύ σημαντικές σε απόλυτους όρους λόγω των ήδη αρκετά χαμηλών τιμών τους. Τα αποτελέσματα αυτά είναι λογικά μιας και το HVO ένα κατά κύριο λόγο παραφινικό καύσιμο.

Σε σύγκριση με το καύσιμο αναφοράς, η σταθμική ειδική κατανάλωση καυσίμου (SFC) μειώνεται με το 100% HVO καθώς και με το EN 590 - 30, λόγω της υψηλότερης θερμογόνου κατά μάζα του HVO. Η ογκομετρική κατανάλωση του καυσίμου αυξάνεται με το 100% HVO καθώς και με το EN 590-30 λόγω της μικρότερης θερμογόνου κατ όγκο του HVO από το ντήζελ EN590.

3.12 Πρότυπο CEN/TS 15940:2012

Το πρότυπο CEN/TS 15940 αντικαθιστά το CWA 15940:2009 και περιέχει προδιαγραφές για συνθετικά καύσιμα ντήζελ με βάση το αέριο σύνθεσης (προερχόμενο από φυσικό αέριο, άνθρακα ή βιομάζα) ή από υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Το CEN/TS 15940 ορίζει δύο κλάσεις παραφινικών καυσίμων. Την κλάση A που αφορά τα παραφινικά καύσιμα υψηλού αριθμού κετανίου και την κλάση B που αφορά αντίστοιχα τα χαμηλού αριθμού κετανίου.

Η συγκεκριμένη προδιαγραφή εγκρίθηκε από την CEN (European Committee for Standardization) στις 9/7/2012 για προσωρινή χρήση. Η διάρκεια ισχύος της αρχικά έχει περιοριστεί στα τρία χρόνια.

Τα παραφινικά καύσιμα δεν συμφωνούν προσωρινά με τις προδιαγραφές EN 590 του ντήζελ. Οι κυριότερες διαφορές παρουσιάζονται στην πυκνότητα, στην καμπύλη απόσταξης, στο θείο, στα αρωματικά καθώς και στον αριθμό κετανίου. [26]

Το HVO βρίσκεται εντός προδιαγραφών του CEN/TS 15940:2012 που ισχύει αυτή τη στιγμή για την κλάση A.

Πίνακας 3.4: Απαιτήσεις και μέθοδοι ελέγχου του CEN/TS 15940:2012 και σύγκριση με HVO [26] [24]

Ιδιότητα	Μονάδες	HVO	CEN/TS 15940:2012 Κλάση A		Μέθοδος
			Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο	
Αριθμός Κετανίου	-	>70.0	70.0	-	EN ISO 5165 EN 16144 EN 15795
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	770.0-790.0	765.0	800.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
95% κ.ο. συμπύκνωμα στους	°C	<320	-	360	EN ISO 3405 EN ISO 3924
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	%κ.β.	<0.1	-	-	EN ISO 12916
Περιεκτικότητα Θείου	mg/kg	<5.0	-	5.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>61	>55	-	EN ISO 2419
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί του 10% υπολείμματος αποστάξεως)	%κ.β.	<0.10	-	0.30	EN ISO 10370
Περιεχόμενο Τέφρας	%κ.β.	0,001	-	0.01	EN ISO 6245
Περιεχόμενο νερού	mg/kg	<200	-	200	EN ISO 12937
Συνολική επιμόλυνση	mg/kg	<10	-	24	EN ISO 12662
Διάβρωση Χάλκινου ελάσματος (3h, 50 °C)	Ταξινόμηση	Class 1	Class 1		EN ISO 2160
Αντοχή στην Οξείδωση	g/m ³	<25	-	25	EN ISO 12205 EN 15751
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60 °C	μm	<460	-	460	EN ISO 12156-1
Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	2.000-4.000	2.000	4.500	EN ISO 3104
Περιεκτικότητα FAME	%κ.ο.	0	-	7.0	EN 14078

Κεφάλαιο 4 – Πειραματική Διαδικασία

Κατά την πειραματική διαδικασία μετρήθηκαν 26 δείγματα εκ των οποίων 8 ήταν καύσιμα βάσης και 18 ήταν μείγματα σε διαφορετικές αναλογίες των 8 καυσίμων βάσης. Οι αναλογίες μειγμάτων καθώς και ο σκοπός παραγωγής τους αναφέρεται αναλυτικά παρακάτω. Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν ήταν η καμπύλη απόσταξης, η πυκνότητα και το ιξώδες, ο αριθμός κετανίου, η περιεκτικότητα σε αρωματικά καθώς και οι ψυχρές ιδιότητες σημείο θόλωσης, σημείο ροής και CFPP. Όλες οι ιδιότητες μετρήθηκαν σύμφωνα με τα πρότυπα που ορίζονται από το EN 590:2013.

4.1 Καμπύλη Απόσταξης

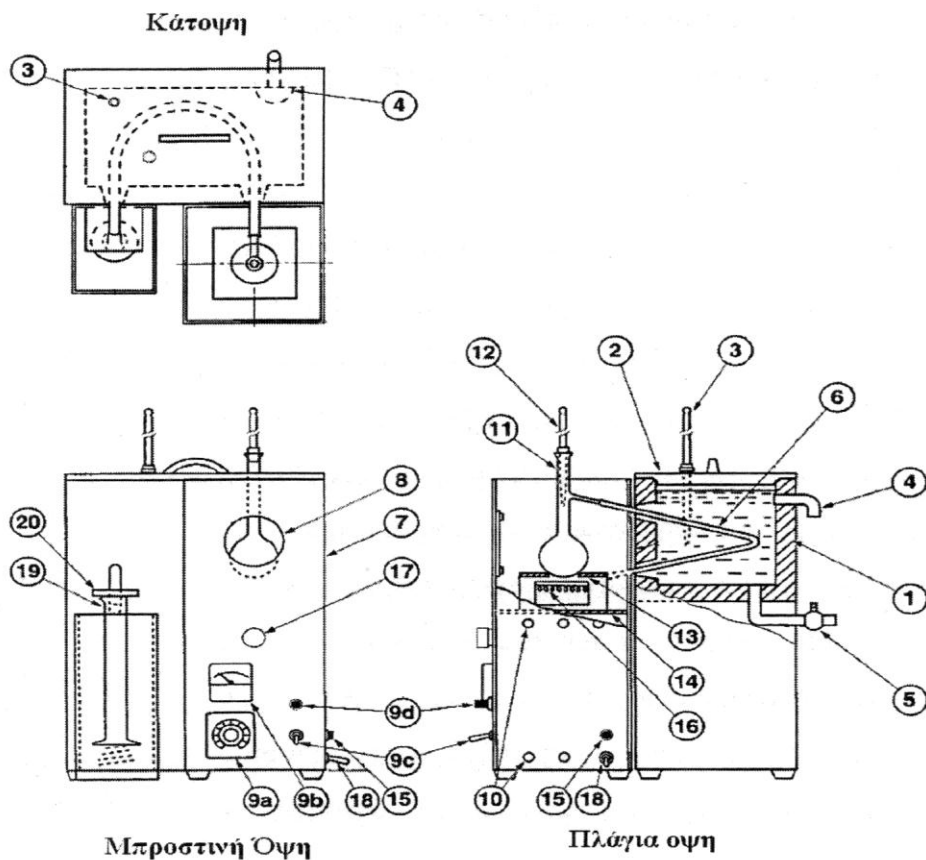
Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την ατμοσφαιρική απόσταξη ντήζελ καυσίμων είναι η EN ISO 3405 η οποία είναι ισοδύναμη με τη μέθοδο ASTM D-86. [27] [28]

Μέσω της μεθόδου αυτής, καταστρώνεται η καμπύλη απόσταξης δηλαδή η σχέση της θερμοκρασίας με την επί τοις εκατό ανάκτηση του καυσίμου. Για το ντήζελ οι σημαντικότερες θερμοκρασίες είναι οι T85, T90, και T95 δηλαδή οι θερμοκρασίες στο άνω άκρο της απόσταξης μιας και είναι καλή ένδειξη για το ποσοστό των βαρύτερων ενώσεων του ντήζελ και κυρίως των αρωματικών. Διευκρινίζεται ότι με το T85, T90 και τα λοιπά, αναφερόμαστε στην θερμοκρασία που σημειώνεται όταν έχει ανακτηθεί το 85% του δείγματος που αποστάζεται.

Στη μέθοδο EN ISO 3405 η απόσταξη πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση. Το δείγμα θερμαίνεται μέσω κατάλληλης παροχής και στη συνέχεια οι ατμοί του συμπυκνώνονται και συλλέγονται σε ογκομετρικό κύλινδρο. Η θέρμανση σταματά όταν το δείγμα αρχίζει να αποσυντίθεται ή να πυρολύεται και δεν αποστάζει πλέον. Αν το υπόλειμμα είναι αρκετό η μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοστεί. Επίσης η μέθοδος αυτή μπορεί να διεξαχθεί χειροκίνητα αλλά και σε αυτοματοποιημένο μηχάνημα όπου όλη η διαδικασία της απόσταξης πραγματοποιείται μηχανικά και λαμβάνεται κατευθείαν η καμπύλη απόσταξης. Οι όποιες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν, ήταν με τη χειροκίνητη μέθοδο.

Όργανα και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν

- Κλασματήρας Απόσταξης
- Συσκευή απόσταξης
- Πώματα από φελλό και σιλικόνη
- Ογκομετρικός κύλινδρος 100 ml
- Θερμόμετρο που προδιαγράφει η μέθοδος (έως 400 °C)
- Βραστήρας νερού



Σχήμα 4.1: Τμήματα και εξαρτήματα της συσκευής απόσταξης

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1. Λουτρό Συμπυκνώματος | 10. Οπές Εξαερισμού |
| 2. Κάλυμμα Λουτρού | 11. Κλασματήρας Απόσταξης |
| 3. Θερμόμετρο Λουτρού | 12. Θερμόμετρο ατμών Αποστάγματος |
| 4. Υπερχείλιση Λουτρού | 13. Στήριγμα Φλάσκας Στη βάση της |
| 5. Κρουνός Εκκένωσης Λουτρού | 14. Πλατφόρμα Στηρίξεως Φλάσκας |
| 6. Αυλός Συμπυκνωτή | 15. Σύνδεση Γείωσης |
| 7. Προστατευτικό Περίβλημα | 16. Ηλεκτρική Αντίσταση Θέρμανσης Δείγματος |
| 8. Παράθυρο Παρακολούθησης | 17. Ρυθμιστής Θέσης Στηρίγματος Φλάσκας |
| 9a. Ρυθμιστής Τάσης Ρεύματος | 18. Καλώδιο Παροχής Ρεύματος |
| 9b. Βολτόμετρο | 19. Ογκομετρικός Κύλινδρος Συλλογής Αποστάγματος |
| 9c. Ενδεικτική Λυχνία Λειτουργίας | 20. Κάλυμμα |

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά παρασκευάζονται τα 100 ml δείγματος που απαιτούνται για την απόσταξη σε ογκομετρικό κύλινδρο 100 ml. Στη συνέχεια μεταγγίζεται το δείγμα από τον ογκομετρικό κύλινδρο στον κλασματήρα απόσταξης με προσοχή ώστε να υπάρξουν όσο το δυνατόν λιγότερες απώλειες κατά τη μετάγγιση από το αρχικό δείγμα των 100 ml. Στον αυλό απορροής ατμών του κλασματήρα έχει ήδη τοποθετηθεί φελλός ο οποίος θα μονώσει την επαφή κλασματήρα στον αυλό απορροής με τον σωλήνα εισαγωγής ατμών του συμπυκνωτήρα. Το εν λόγω σημείο τυλίγεται με αλουμινόχαρτο για επιπλέον μόνωση. Στην κορυφή του κλασματήρα τοποθετείται φελλός με προσαρμοσμένο θερμόμετρο στο κέντρο του. Το θερμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν σύμφωνο με τη μέθοδο. Στις περισσότερες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε πλαστικός φελλός ο οποίος είναι πιο αποτελεσματικός στην αποφυγή απωλειών δείγματος κατά την απόσταξη. Το θερμόμετρο που χρησιμοποιήσαμε είναι αυτό που προδιαγράφει η μέθοδος με ένδειξη έως τους 400 °C μιας και τα περισσότερα ντήζελ γύρω στους 370 °C αρχίζουν να πυρολύονται ενώ η μέγιστη θερμοκρασία που παρατηρείται να φτάνουν κατά την απόσταξη είναι οι 400 βαθμοί. Προσέχουμε το θερμόμετρο να μην εφάπτεται στα τοιχώματα του κλασματήρα διότι επηρεάζεται η πραγματική θερμοκρασία των ατμών. Το ύψος του θερμομέτρου ρυθμίζεται έτσι ώστε ο βολβός του να βρίσκεται ακριβώς στο σημείο που ξεκινά ο αυλός απορροής ατμών του κλασματήρα. Πριν τοποθετηθεί ο κλασματήρας στη συσκευή απόσταξης, τοποθετείται στην επιφάνεια του θερμαντικού μέσου η μονωτική πλάκα με ειδική οπή για αποστάξεις καυσίμων στην περιοχή του ντήζελ. Σε πολλά δείγματα αναμένονταν μεγάλες θερμοκρασίες απόσταξης οπότε θερμάνθηκε νερό με τον βραστήρα για να χρησιμοποιηθεί σαν ψυκτικό μέσο έτσι ώστε να αποφευχθεί το πάγωμα του ντήζελ στους αυλούς απορροής του συμπυκνωτήρα. Στη συνέχεια τοποθετείται ο αυλός απορροής στον σωλήνα απαγωγής αερίων του συμπυκνωτήρα ώστε να εφαρμόσει ο φελλός και σταδιακά ανυψώνεται η βάση για τον κλασματήρα ώστε να εφαρμόσει. Σε αυτό το σημείο απαιτείται προσοχή ώστε να μην προσδοθεί παραπάνω ένταση στον κλασματήρα γιατί προκαλείται εύκολα θραύση του λαιμού του.

Εφόσον σταθεροποιηθεί ο κλασματήρας, τοποθετείται ο ογκομετρικός κύλινδρος των 100 ml στην απορροή του συμπυκνωτήρα και ανοίγει η θέρμανση ώστε να ξεκινήσει η απόσταξη. Η πρώτη θερμοκρασία που σημειώνεται είναι το αρχικό σημείο βρασμού (IBP) και συμβαίνει όταν πέσει η πρώτη σταγόνα στον ογκομετρικό κύλινδρο. Ρυθμίζεται η παροχή θερμότητας έτσι ώστε να υπάρχει μία παροχή 5 ml ανά λεπτό. Να σημειωθεί ότι στις συνθήκες υπό τις οποίες διεξάγεται η απόσταξη οι ατμοί και το υγρό του δείγματος γύρω από το θερμόμετρο δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με αποτέλεσμα ο ρυθμός απόσταξης να έχει σημαντική επίδραση στις θερμοκρασίες που λαμβάνουμε. Μετά το IBP λαμβάνονται θερμοκρασίες στα εξής ποσοστά ανάκτησης στον κύλινδρο: 5 (προσεγγιστικά), 10, 20, 30, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 85, 90, 95. Μετά το 95 τοις εκατό δίνεται προσοχή στο θερμόμετρο ώστε να παρατηρηθεί σε ποια θερμοκρασία θα σταματήσει η απόσταξη και θα αρχίσει η πτώση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία αυτή σημειώνεται και είναι το τελικό σημείο βρασμού (FBP). Οι θερμοκρασίες στο 10% και στο 90 και 95% χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά αντί του αρχικού και τελικού σημείου βρασμού ως πιο ρεαλιστικές ενδείξεις για την μετωπική πτητικότητα και την πτητικότητα ουράς του καυσίμου. Αμέσως μόλις σημειωθεί

και η τελευταία θερμοκρασία σβήνουμε την παροχή θέρμανσης και αφήνεται ο κλασματήρας να κρυώσει. Στον ογκομετρικό κύλινδρο σημειώνεται το ποσοστό που τελικά αποστάχθηκε και στην συνέχεια απορρίπτουμε το δείγμα στα απόβλητα.

Εφόσον ο κλασματήρας κρυώσει, αφαιρείται από την συσκευή απόσταξης με προσοχή. Για να μετρήσουμε το υπόλειμμα χρησιμοποιείται ένας ογκομετρικός κύλινδρος 10 ml και τολουόλιο. Προστίθεται στο υπόλειμμα γνωστή ποσότητα τολουολίου ώστε να διαλυτοποιήσει το υπόλειμμα και στη συνέχεια το αδειάζεται στον ογκομετρικό κύλινδρο των 10 ml. Από τη διαφορά βρίσκεται η ποσότητα του υπολείμματος.

4.2 Πυκνότητα και ιξώδες

Για τη μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar με τις μεθόδους EN ISO 12185 [29] και ASTM D7042 (ισοδύναμη της EN ISO 3104) [30]. Από τη συσκευή λαμβάνεται άμεσα η τιμή της πυκνότητας του δείγματος που επιθυμείται σε g/cm^3 και την τιμή του δυναμικού ιξώδους σε $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cP) στην θερμοκρασία που επιθυμείται. Επίσης λαμβάνεται και ένδειξη για το κινηματικό ιξώδες σε mm^2/s (cSt) έμμεσα με βάση την εξίσωση $\nu=n/\rho$.

Πειραματική Διαδικασία

Ανοίγοντας τη συσκευή εφαρμόζεται στην υποδοχή που τοποθετείται το δείγμα το σωληνάκι με την παροχή αέρα ώστε να βεβαιωθεί ότι η συσκευή είναι τελείως καθαρή από τυχόν υπολείμματα προηγούμενων δειγμάτων. Με σύριγγα των 5 ml λαμβάνεται γύρω στα 4 ml δείγματος η οποία τοποθετείται στην ειδική οπή για τα δείγματα. Πιέζοντας τη σύριγγα, το δείγμα περνάει μέσα στη συσκευή. Στη συνέχεια ρυθμίζεται η συσκευή να λάβει θερμοκρασία 15°C και μόλις σταθεροποιηθεί πραγματοποιείται η μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας. Αντίστοιχα λαμβάνεται η μέτρηση και για τους 40°C . Εφόσον ολοκληρωθούν οι μετρήσεις, καθαρίζονται τα σωληνάκια εκχέοντας τολουόλιο και στη συνέχεια με σύριγγα 10 ml με αέρα περνώντας αέρα, ώστε να καθαριστεί όσο το δυνατόν η συσκευή από υπολείμματα.

4.3 Αριθμός κετανίου

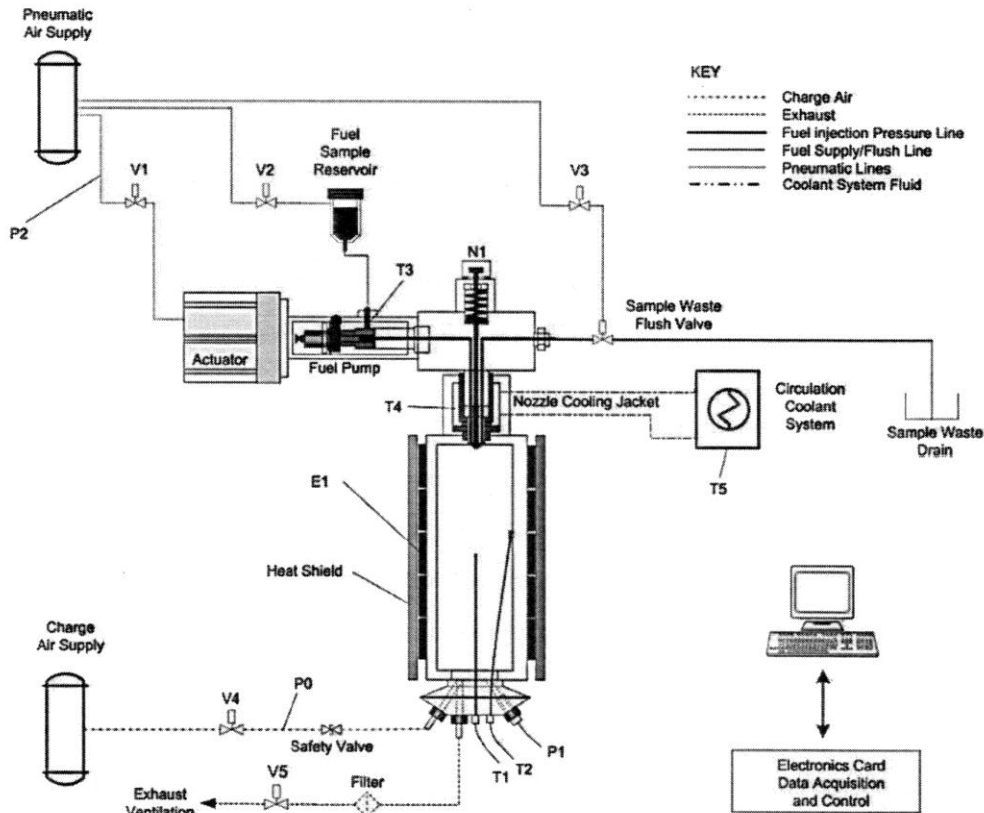
Μέθοδος EN 16144 (Ισοδύναμη της ASTM D7170-08)

Με τη μέθοδο αυτή μετράται και υπολογίζεται ο προκύπτον αριθμός κετανίου (DCN) ενός καυσίμου [31] [32]. Στηρίζεται στην έκχυση καυσίμου σε θάλαμο καύσης σταθερού όγκου με ρυθμιζόμενο ρυθμό έκχυσης και ουσιαστικά μέσω κατάλληλων αισθητήρων μετράται η καθυστέρηση ανάφλεξης ID (Ignition Delay) του καυσίμου. Ο υπολογισμός του DCN από το ID γίνεται μέσω μίας απλής εξίσωσης που θα αναφερθεί παρακάτω. Χρησιμοποιείται για τον

προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ανάφλεξης των συμβατικών ντήζελ, των ντήζελ καυσίμων που περιέχουν βελτιωτικά αριθμού κετανίου καθώς και για μείγματα που περιέχουν βιοντήζελ ή άλλα συστατικά ανάμιξης για ντήζελ καύσιμα.

Αναλυτής Καύσης FIT (Fuel Ignition Tester)

Η μέθοδος EN 16144 χρησιμοποιεί έναν αυτόματο αναλυτικό σύστημα μέτρησης που παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα.



Σχήμα 4.2: Σχηματική παρουσίαση των τμημάτων και των εξαρτημάτων του FIT μετρητή [33]

Ψηφιακά σήματα	Αναλογικά σήματα
V1: Βαλβίδα Αέρα Ενεργοποίησης	T1: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Αέρα του Θαλάμου
V2: Βαλβίδα Δεξαμενής του Δείγματος	T2: Αισθητήρας Εσωτερικού Τοιχώματος Θαλάμου Καύσης
V3: Βαλβίδα Ξεπλύματος για το Υπόλειμμα Δείγματος	T3: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Εγχυόμενου Καυσίμου
V4: Βαλβίδα Αέρα Θαλάμου	T4: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Ψυκτικού του Περιβλήματος Ακροφυσίου Ψεκασμού
V5: Βαλβίδα Καυσαερίων	T5: Θερμοκρασία Επανακυκλοφορούντος Ψυκτικού
E1: Ρυθμιστής Ισχύος Θέρμανσης Θαλάμου	P0: Αισθητήρας Στατικής Πίεσης Θαλάμου
N1: Αισθητήρας Κίνησης Ακροφυσίου Ψεκασμού	P1: Αισθητήρας Δυναμικής Πίεσης Θαλάμου
P2: Μετρητής Πίεσης Αέρα Ενεργοποίησης Έγχυσης	

Τα στοιχεία του FIT:

- Θάλαμος καύσης: Κυλινδρικός θάλαμος όγκου 0.60 lt, με εξωτερικά στοιχεία θέρμανσης, προστατευτικό θερμότητας και βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής που ενεργοποιούνται ηλεκτρονικά. Υπάρχει μία οπή στην μία άκρη του θαλάμου για την εισαγωγή του ακροφυσίου ψεκασμού και ένα άλλο άνοιγμα στην άλλη άκρη για τα καυσαέρια και τους διάφορους αισθητήρες.
- Δεξαμενή/Δοχείο καυσίμου: Χωρητικότητας 100 ml
- Σύστημα ψεκασμού καυσίμου: Ενεργοποιείται πνευματικώς έχοντας μία αντλία έγχυσης, ένα ακροφύσιο ψεκασμού και συνδεδεμένη την δεξαμενή καυσίμου.
- Σύστημα ψύξης: Είναι ένα κλειστό σύστημα ψύξης που επανακυκλοφορεί το ψυκτικό μέσο κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία του ακροφυσίου ψεκασμού. Το σύστημα περιλαμβάνει ένα βοηθητικό εναλλάκτη θερμότητας.
- Αισθητήρες μέτρησης:
 - Στατικής πίεσης θαλάμου (P0): Μετρά την στατική πίεση του θαλάμου πριν και μετά κάθε κύκλου καύσης.
 - Δυναμικής πίεσης θαλάμου (P1): Μετρά την πίεση του θαλάμου κατά την διάρκεια κάθε κύκλου καύσης. Ο αισθητήρας πίεσης έχει ενσωματωμένο αισθητήρα θερμοκρασίας με σκοπό να καταγράφεται η θερμοκρασία λειτουργίας.
 - Ρυθμιστής πίεσης αέρα ενεργοποίησης (P2): Είναι ένας βαθμονομημένος ρυθμιστής πίεσης εγκατεστημένος μεταξύ της πνευματικής παροχής αέρα και του ενεργοποιητή έγχυσης της αντλίας.
 - Εσωτερικού τοιχώματος θαλάμου καύσης (T2): Ένα θερμοστοιχείο τύπου K με περίβλημα ανοξείδωτου χάλυβα, τοποθετημένο σε μια ρωγμή της εσωτερικής επιφάνειας του θαλάμου.
 - Θερμοκρασίας αέρα του θαλάμου (T1): Ένα θερμοστοιχείο τύπου K με περίβλημα ανοξείδωτου χάλυβα τοποθετημένο στο εσωτερικό του θαλάμου.
 - Θερμοκρασίας εγχυόμενου καυσίμου (T3): Ένας αισθητήρας θερμοκρασίας τύπου PT100 με περίβλημα από ανοξείδωτο χάλυβα τοποθετημένος στην αντλία έγχυσης καυσίμου.
 - Θερμοκρασίας ψυκτικού στο περίβλημα ακροφυσίου ψεκασμού (T4): Ένας αισθητήρας τύπου PT100 με περίβλημα από ανοξείδωτο χάλυβα, τοποθετημένος κατά τη διέλευση του ψυκτικού του ακροφυσίου.
 - Κίνησης ακροφυσίου ψεκασμού (N1): Ένας αισθητήρας κίνησης που μπορεί να προσαρμοστεί έτσι ώστε να παρέχει το κατάλληλο κενό μεταξύ της επιφάνειας αναφοράς και του τέλους της βελόνας του ακροφυσίου ψεκασμού.
 - Ρυθμιστής πίεσης αέρα για τον θάλαμο: Είναι ένας ρυθμιστής δύο σταδίων ικανός να ελέγξει την πίεση στην ελάχιστη τιμή των 2.40 MPa.
 - Ρυθμιστής πνευματικού αέρα: Είναι ένα ρυθμιστής δύο σταδίων ικανός να ελέγξει την πίεση στην ελάχιστη τιμή των 0.75 MPa.

- Υπολογιστική μονάδα ελέγχου, Απόκτηση και ανάλυση δεδομένων και Σύστημα αναφοράς: Ένα σύστημα ελεγχόμενο από μικροεπεξεργαστή, συνδεδεμένο σε έναν υπολογιστή για την εισαγωγή των συνθηκών λειτουργίας. Από το σύστημα αυτό έχουμε τον αυτόματο έλεγχο του αναλυτή καύσης και των λειτουργιών των υποσυστημάτων καθώς και τη συλλογή και την επεξεργασία όλων των σημάτων από την αντλία έγχυσης, τα θερμοστοιχεία και τα μανόμετρα.

Πρότυπες συνθήκες λειτουργίας

- Η μέση τιμή της στατικής πίεσης του θαλάμου (P0) για τους 25 κύκλους καύσης πρέπει να είναι 2.40 ± 0.02 MPa.
- Η θερμοκρασία του αέρα του θαλάμου (T1) θα πρέπει να είναι 510 ± 50 °C.
- Η θερμοκρασία του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου (T2) παρακολουθείται και ελέγχεται από τον υπολογιστή σύμφωνα με τις αρχικές ρυθμίσεις του κατασκευαστή.
- Η διαφορά θερμοκρασίας $T2_{\max} - T2_{\min}$ που καταγράφεται από τον υπολογιστή θα πρέπει να είναι μικρότερη από 2.5 °C κατά τη διάρκεια μίας σειράς 25 κύκλων καύσης.
- Η θερμοκρασία του εγχυόμενου καυσίμου (T3) θα πρέπει να είναι 35 ± 2 °C.
- Η θερμοκρασία ψύξης του περιβλήματος του ακροφυσίου ψεκασμού (T4) θα πρέπει να είναι 30 ± 0.5 °C. Η T4 ρυθμίζεται μέσω καθορισμού της θερμοκρασίας του ψυκτικού στη δεξαμενή του (T5).
- Πίεση του αέρα ενεργοποίησης της έγχυσης $P2 = 0.75 \pm 0.05$ MPa.
- Ο χρόνος έγχυσης (IP) θα πρέπει να έχει μέση τιμή 5.00 ± 0.25 ms σε ένα κύκλο 25 καύσεων. Ακόμα, για κάθε καύση ξεχωριστά θα πρέπει $IP = 5.00 \pm 1.00$ ms. Όλα τα IP κάθε καύσης αλλά και η προκύπτουσα νέα μέση τιμή, ελέγχεται και καταγράφεται στον υπολογιστή. Έτσι, αν η τιμή του χρόνου έγχυσης ξεφεύγει από τα όρια προδιαγραφών, πρέπει να επανέλθει μέσω της ρύθμισης βίδας που βρίσκεται στην αντλία έγχυσης

Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά τοποθετείται ο διακόπτης στη θέση ON. Η βαλβίδα του αέρα του θαλάμου πρέπει να ανοιχθεί και να ρυθμιστεί η πίεση στις απαραίτητες τιμές βάση προδιαγραφών. Στη συνέχεια ενεργοποιείται ο υπολογιστής, το σύστημα ψύξης και η πνευματική παροχή αέρα. Τίθεται σε λειτουργία η αυτόματη διαδικασία προθέρμανσης χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες εντολές του υπολογιστή. Ο αναλυτής είναι έτοιμος προς χρήση αφού διεξαχθεί μία δοκιμή ποιοτικού ελέγχου. Η δοκιμή ποιότητας ελέγχου γίνεται με τον καθορισμό της καθυστέρησης ανάφλεξης για το επτάνιο και ένα γνωστό δείγμα.

Στη συνέχεια προετοιμάζεται ένα δείγμα τουλάχιστον 220 ml, απομακρύνεται το καπάκι του δοχείου καυσίμου, γεμίζει το δοχείο και επανασφραγίζεται το καπάκι. Ξεβγάζεται όλο το δείγμα μέσω της αντλίας έγχυσης πιέζοντας το κατάλληλο κουμπί. Έτσι ξαναγεμίζουμε το δοχείο καυσίμου με τα επιθυμητό δείγμα και ξεβγάζουμε την αντλία έγχυσης με λίγο δείγμα πιέζοντας για 3 s το αρμόδιο κουμπί. Στη συνέχεια προσθέτουμε και άλλο δείγμα στο δοχείο μέχρι η στάθμη να φτάσει στο ανώτερο σημείο.

Τίθεται σε λειτουργία μία αυτοματοποιημένη μέτρηση της καθυστέρησης ανάφλεξης χρησιμοποιώντας την κατάλληλη εντολή από τον υπολογιστή. Μετά τις δύο προ-εγχύσεις, παρακολουθείται το αν ο μέσος όρος της καθυστέρησης ανάφλεξης είναι 5.00 ± 0.25 ms και οι χρόνοι έγχυσης κυμαίνονται μεταξύ 4.0-6.0 ms. Αν χρειαστεί ρύθμιση της αντλίας έγχυσης μέσω της βίδας της για να επιτευχθούν οι απαραίτητες προδιαγραφές, επαναλαμβάνεται η μέτρηση της καθυστέρησης ανάφλεξης αφού ξαναγεμίσουμε το δοχείο καυσίμου με το ίδιο δείγμα μέχρι το επιθυμητό σημείο.

Στο τέλος της δοκιμής, το αποτέλεσμα αποθηκεύεται αυτομάτως στο σκληρό δίσκο και εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή. Η αναφορά του αποτελέσματος περιέχει πληροφορίες για κάθε έναν από τους 25 κύκλους καύσης συμπεριλαμβανομένου του ID, DCN, IP, καθώς και κάποιες από τις βασικότερες παραμέτρους λειτουργίας. Στο τέλος της αναφοράς παρουσιάζονται οι μέσες τιμές, οι ελάχιστες, οι μέγιστες, οι διακυμάνσεις και οι αποκλίσεις από τις πρότυπες τιμές των βασικότερων μετρήσεων.

Το αποτέλεσμα του ID που εμφανίζεται στην αναφορά της μέτρησης προκύπτει από το μέσο όρο των 25 κύκλων καύσης. Ο DCN που φαίνεται στο τέλος της σελίδας αναφοράς υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση: $DCN=171/ID$

Το υπόλειμμα του δείγματος στο δοχείο καυσίμου απομακρύνεται πιέζοντας το κουμπί ξεπλύματος, έως ότου το δοχείο αδειάσει. Για την απενεργοποίηση του FIT γίνεται έλεγχος ότι το δοχείο καυσίμου είναι άδειο και πρέπει να κλείσει η βαλβίδα παροχής του αέρα θαλάμου. Έπειτα χρησιμοποιείται η εντολή του υπολογιστή που απενεργοποιεί τον αναλυτή καύσης (αποσυμπίεση του θαλάμου καύσης και σβήσιμο των θερμαντικών του στοιχείων). Τέλος απενεργοποιείται ο υπολογιστής, το ανατροφοδοτούμενο σύστημα ψύξης, η παροχή πνευματικού αέρα και τοποθετείται ο διακόπτης του FIT στη θέση OFF. [33]

Υπενθυμίζεται πως κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε δύο φορές και σαν τελικό αποτέλεσμα λήφθηκε ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων.

Ακρίβεια – Επαναληψιμότητα – Αναπαραγωγισιμότητα

Επαναληψιμότητα είναι η διαφορά μεταξύ διαδοχικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τον ίδιο χρήστη στην ίδια μηχανή, υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας, σε πανομοιότυπα δείγματα, σε μακροπρόθεσμη βάση και υπό κανονική και σωστή λειτουργία της μεθόδου. Για τον αναλυτή FIT η επαναληψιμότητα είναι 1/20, δηλαδή η περίπτωση να είναι η διαφορά μεταξύ διαδοχικών αποτελεσμάτων εκτός των τιμών του πίνακα 4.1 είναι μία φορά στις είκοσι.

Η αναπαραγωγισιμότητα, δηλαδή η διαφορά μεταξύ δύο ανεξάρτητων αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από πανομοιότυπο δείγμα, υπό επαναλαμβανόμενες συνθήκες, σε μακροπρόθεσμη βάση και υπό κανονική και σωστή λειτουργία της μεθόδου είναι 1/20. Άρα η πιθανότητα της διαφοράς δύο αποτελεσμάτων να λάβει τιμή εκτός των ορίων του πίνακα 4.1 είναι μία φορά στις 20.

Πίνακας 4.1: Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότητα για τον FIT

	ID (ms)	DCN
Επαναληψιμότητα (r)	0,023*ID	0,072*DCN ^{0,7}
Αναπαραγωγισιμότητα (R)	0,082*ID	0,262*DCN ^{0,7}

4.4 Ιδιότητες ψυχρής ροής

Σημείο Θόλωσης

Το σημείο θόλωσης (Cloud Point) είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο βρίσκεται στην αρχή σχηματισμού παραφινικών κρυστάλλων. Προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D2500 [34] και EN 23015 [35]. Τα αποτελέσματα που δίνονται βέβαια πέρα από μειωμένη ακρίβειας δεν επαρκούν για τον χαρακτηρισμό του καυσίμου μιας και το καύσιμο μπορεί να ρέει ακόμα και με τον σχηματισμό των πρώτων κρυστάλλων παραφίνης.

Πειραματική Διαδικασία.

Αρχικά τίθεται σε λειτουργία το ψυγείο τοποθετώντας το στην πρίζα. Από το ψυγείο χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι δύο πρώτες υποδοχές εκ των οποίων η μία παρείχε θερμοκρασία ψύξης -17 °C ενώ η δεύτερη -34°C. Εφόσον το ψυγείο φτάσει στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες, τότε μπορούν να ξεκινήσουν οι μετρήσεις. Το δείγμα αφού διηθηθεί, τοποθετείται σε ειδικό ποτήρι μέχρι την αναγραφόμενη χαραγή. Στη συνέχεια τοποθετείται θερμομότρο, το οποίο ήταν σύμφωνο με τη μέθοδο, με τη βοήθεια πλαστικού φελλού στην κορυφή του ποτηριού. Το ύψος του θερμομέτρου ρυθμίζεται έτσι ώστε ο βολβός του να βρίσκεται οριακά εμβαπτισμένος στο δείγμα. Κατόπιν το ποτήρι τοποθετείται στην πρώτη υποδοχή του ψυγείου. Το δείγμα ελέγχεται ανά 5 λεπτά μέχρις ότου να παρατηρηθεί θόλωση στο δείγμα, δηλαδή το σημείο που έχει δημιουργηθεί ο πρώτος κρύσταλλος. Αν τυχόν έχει ξεπεραστεί το όριο των -17 °C το ποτήρι με το δείγμα τοποθετείται στη δεύτερη υποδοχή κ.ο.κ.

Σημείο Ροής

Το σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την οποία το καύσιμο δύναται να ρέει. Προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 23015 και την ASTM 2500. Η συγκεκριμένη ιδιότητα παίζει σημαντικό ρόλο στα καύσιμα που πρέπει να χρησιμοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συνήθως για την επιλογές των καυσίμων σε χαμηλές θερμοκρασίες είθισται να επιλέγονται καύσιμα με σημείο ροής 10 βαθμούς κελσίου κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Πειραματική Διαδικασία.

Το δείγμα αφού διηθηθεί, τοποθετείται σε ειδικό ποτήρι μέχρι την αναγραφόμενη χαραγή. Στη συνέχεια τοποθετείται θερμόμετρο, το οποίο ήταν σύμφωνο με τη μέθοδο, με τη βοήθεια πλαστικού φελλού στην κορυφή του ποτηριού. Το ύψος του θερμομέτρου ρυθμίζεται έτσι ώστε ο βολβός του να βρίσκεται οριακά λίγο πιο πάνω από τον κάτω του ποτηριού. Κατόπιν το ποτήρι τοποθετείται στην πρώτη υποδοχή του ψυγείου. Το δείγμα ελέγχεται ανά 5 λεπτά μέχρις ότου με κίνηση του ποτηριού να μην υπάρχει καμιά ροή του δείγματος. Αν υπάρχει έστω και η παραμικρή ροή η διαδικασία πρέπει να συνεχιστεί. Όταν το δείγμα έχει παγώσει ολοκληρωτικά τότε καταγράφεται η θερμοκρασία.

Και στο σημείο ροής αλλά και στο σημείο θάλωσης, μετά την πραγματοποίηση της μέτρησης, αφήνεται το δείγμα να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου, αφαιρείται το θερμόμετρο κ καθαρίζεται και στη συνέχεια ξεπλένεται το ποτήρι από το δείγμα.

Σημείο Απόφραξης Ψυχρού φίλτρου (CFPP)

Το CFPP (Cloud Filter Plugging Point), είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την οποία ένα καύσιμο μπορεί να διέλθει μέσω τυποποιημένου φίλτρου υπό συγκεκριμένες συνθήκες ψύξης. Το CFPP είναι αρκετά ακριβές και αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο χαρακτηρισμού του καυσίμου όσον αφορά τις ψυχρές ιδιότητές του. Το CFPP μετρήθηκε με τη μέθοδο EN 116 [36].

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά τοποθετείται στο ειδικό ποτήρι του CFPP την ποσότητα που ενδείκνυται από την ειδική χαραγή (γύρω στα 60 ml). Τοποθετώντας το θερμόμετρο, το οποίο είναι σύμφωνο με τη μέθοδο, ρυθμίζεται η συσκευή του CFPP ώστε να εκκινήσει η διαδικασία. Το δείγμα ξεκινά να ψύχεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες και σε διαστήματα του ενός βαθμού

κελσίου, αναρροφάται μέσα σε σιφόνι υπό ελεγχόμενο κενό διαμέσου ενός τυποποιημένου φίλτρου συρμάτινου πλέγματος. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται καθώς το δείγμα συνεχίζει να ψύχεται για κάθε ένα βαθμό κελσίου χαμηλότερα από την πρώτη θερμοκρασία αναρρόφησης. Η μέτρηση συνεχίζεται μέχρι το ποσό των κρυστάλλων κεριού που έχουν ξεχωριστεί από το μίγμα, να είναι επαρκές για να σταματήσει η να επιβραδύνει τη ροή έτσι ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για να γεμίσει το σιφόνι να ξεπερνά τα 60 δευτερόλεπτα ή το καύσιμο να μην έχει επανέλθει τελείως στο δοκιμαστικό δοχείο πριν η θερμοκρασία του εναπομείναντος καυσίμου στο δοκιμαστικό δοχείο να έχει ελαττωθεί κατά ένα βαθμό κελσίου.

4.5 Περιεκτικότητα σε αρωματικά

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε αρωματικά έγινε με τη μέθοδο EN 12196 [37]

Αυτό το Ευρωπαϊκό Πρότυπο καθορίζει μια μέθοδο δοκιμής για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε μονο-αρωματικούς, δι-αρωματικούς και τρι + -αρωματικούς υδρογονάνθρακες στο ντήζελ κίνησης σεκαύσιμα τα οποία μπορεί να περιέχουν μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) έως 5% (V / V) και αποσταγμάτων πετρελαίου με περιοχή βρασμού από 150 °C έως 400 °C. Η περιεκτικότητα πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων υπολογίζεται από το άθροισμα των δι-αρωματικών και των τρι+ αρωματικών υδρογονανθράκων και η συνολική περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις υπολογίζεται από το άθροισμα όλων των επιμέρους αρωματικών υδρογονανθράκων.

Ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο μπορεί να επηρεάσουν τον προσδιορισμό, τα μονο-αλκένια δεν επηρεάζουν, αλλά τα συζευγμένα δι-αλκένια και πολυαλκένια, εάν υπάρχουν, μπορούν να επηρεάσουν και αυτά τον προσδιορισμό.

Πειραματική Διαδικασία

Μια γνωστή μάζα του δείγματος αραιώνεται με επτάνιο και ένα διάλυμα σταθερού όγκου αυτού εγχέεται σε έναν υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης εφοδιασμένο με μια πολική στήλη. Αυτή η στήλη έχει μικρή συνάφεια με μη αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ εμφανίζει μια ισχυρή εκλεκτικότητα για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Σαν αποτέλεσμα αυτής της επιλεκτικότητας, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες διαχωρίζονται από τους μη-αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε διακριτές ζώνες, σύμφωνα με τη δομή του δακτυλίου τους, δηλαδή σε μονοαρωματικές, διαρωματικές και τρι+-αρωματικές ενώσεις.

Η στήλη συνδέεται με έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης που ανιχνεύει τα συστατικά που εκλούνται από τη στήλη. Το ηλεκτρονικό σήμα από τον ανιχνευτή, παρακολουθείται συνεχώς από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Τα πλάτη των σημάτων από τις αρωματικές ενώσεις στο δείγμα συγκρίνονται με εκείνα που λαμβάνονται από τα πρότυπα βαθμονόμησης, προκειμένου να υπολογιστεί το κλάσμα μάζας των μονοαρωματικών, διαρωματικών και τρι+-αρωματικών ενώσεων.

Ακρίβεια - Αναπαραγωγισιμότητα – Επαναληψιμότητα

Πίνακας 4.2: Πίνακας επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας για την μέτρηση αρωματικών με τη μέθοδο EN 12196

Αρωματικός τύπος	Εύρος (m/m%)	Επαναληψιμότητα	Αναπαραγωγισιμότητα
Μονοαρωματικά	6 - 30	0,032 X - 0,161	0,144 X - 0,344
Διαρωματικά	1 - 10	0,151 X - 0,036	0,363 X - 0,087
Τρι+-αρωματικά	0 - 2	0,092 X + 0,098	0,442 X + 0,471
Πολυκυκλικά αρωματικά	1 - 12	0,074 X + 0,186	0,185 X + 0,465
Σύνολο αρωματικών	7 - 42	0,040 X - 0,070	0,172 X - 1,094

Σημείωση: X είναι το μέσο δύο αποτελεσμάτων που συγκρίνονται

Η τιμή και για την αναπαραγωγισιμότητα αλλά και για την επαναληψιμότητα είναι 1/20. Δηλαδή η περίπτωση να είναι η διαφορά μεταξύ διαδοχικών αποτελεσμάτων εκτός των τιμών του πίνακα 4.2 είναι μία φορά στις είκοσι.

Κεφάλαιο 5 – Επεξεργασία Πειραματικού μέρους

Στην επεξεργασία του πειραματικού μέρους, δόθηκε έμφαση στα αποτελέσματα των μειγμάτων στις καμπύλες απόσταξης, στον συσχετισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων που επιλέχθηκαν για τα καύσιμα που μετρήθηκαν και τέλος στον έλεγχο συμβατότητας των καυσίμων που μετρήθηκαν με το πρότυπο EN 590.

5.1 Πρώτες ύλες

Ως καύσιμα βάσης για τις μετρήσεις που ακολούθησαν, χρησιμοποιήθηκαν 8 καύσιμα βάσης. Τρία καύσιμα από τα ΕΛΠΕ Ελευσίνας εκ των οποίων το ένα ήταν κηροζίνη, 2 καύσιμα από τα ΕΛΠΕ Ασπρόπυργου, 2 καύσιμα από τη Motor Oil καθώς και το HVO από τη Neste Oil στη Φινλανδία.

- **HVO:** Προϊόν υδρογονοκατεργασίας φυτικών ελαίων (Hydrotreated vegetable oil) από τη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας της Neste Oil στη Φινλανδία. Το HVO παράγεται από υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται όπως και στην παραγωγή του FAME, έλαια από σπόρους ελαιοκράμβης, σόγιας καθώς και φοινικέλαιο.
- **HT S100:** Gasoil από τη Μονάδα Υδρογονοκατεργασίας Gasoil (Hydrotreater, 70 bar) ΕΛΠΕ Ελευσίνα. Δέχεται ως τροφοδοσία gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης κι ελαφρύ gasoil (light coker gasoil LKGO) από τη μονάδα εξανθράκωσης (Flexicoker).
- **HC S101:** Gasoil από τη Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker, 175 bar) ΕΛΠΕ Ελευσίνα. Δέχεται ως τροφοδοσία gasoil απόσταξης υπό κενό (vacuum gasoil VGO) και βαρύ gasoil (heavy coker gasoil HKGO) από τη μονάδα εξανθράκωσης (Flexicoker).
- **HC S103:** Κηροζίνη από τη Μονάδα Υδρογονοπυρόλυσης (Hydrocracker, 175 bar) ΕΛΠΕ Ελευσίνα. Δέχεται ως τροφοδοσία gasoil απόσταξης υπό κενό (vacuum gasoil VGO) και βαρύ gasoil (heavy coker gasoil HKGO) από τη μονάδα εξανθράκωσης (Flexicoker).

- **U4000:** Gasoil από τη Μονάδα Ήπιας Υδρογονοπυρόλυσης (Mild Hydrocracker, 120 bar) ΕΛΠΕ Ασπρόπυργος. Δέχεται ως τροφοδοσία gasoil απόσταξης υπό κενό (vacuum gasoil VGO) με στόχο την αποθείωσή του για να τροφοδοτήσει τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης FCC του Ασπροπύργου. Κατά την επεξεργασία γίνεται και ήπια πυρόλυση που παράγει gasoil.
- **U3400:** Gasoil από τη Μονάδα Υδρογονοκατεργασίας Gasoil (Hydrotreater, 40 bar) ΕΛΠΕ Ασπρόπυργος. Δέχεται ως τροφοδοσία gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης.
- **U1500:** Gasoil από τη Μονάδα Υδρογονοκατεργασίας Gasoil (Hydrotreater, 40 bar) Motor Oil. Δέχεται ως τροφοδοσία gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης, light Cycle Oil (LCO) από τη μονάδα FCC και gasoil από μονάδα ιξωδόλυσης (visbreaker gasoil VBGO).
- **T779:** Δεξαμενή αποθειωμένου gasoil από το διυλιστήριο της Motor Oil. Δέχεται προϊόν από τη Μονάδα υδρογονοκατεργασίας gasoil υψηλής πίεσης (70 bar) που δέχεται ως τροφοδοσία gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης.

5.2 Προετοιμασία μειγμάτων

Τα διάφορα μείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, ετοιμάστηκαν με σκοπό να μελετηθούν τέσσερις διαφορετικοί τομείς.

1. Πως και αν επηρεάζονται οι ιδιότητες του ντήζελ (αριθμός κετανίου, πτητικότητα, αρωματικά, πυκνότητα) μεταξύ τους.
2. Πως συμπεριφέρονται οι καμπύλες απόσταξης σε μείγματα δύο καυσίμων σε διαφορετικά ποσοστά ανάμειξης
3. Πως συμπεριφέρεται και επιδρά το HVO σε μείγματα με συμβατικά ντήζελ σε διάφορα ποσοστά αναλογίας.
4. Να φτιαχτούν μείγματα χαμηλών προδιαγραφών και στη συνέχεια να αναμιχθούν με HVO ώστε το τελικό καύσιμο να πληροί τις προδιαγραφές EN 590.

Για το λόγο αυτό ετοιμάστηκαν και μετρήθηκαν 18 διαφορετικά δείγματα που παρατίθενται παρακάτω.

- **HTS100 - HCS101 (50%-50%)**

Το μείγμα αυτό ετοιμάστηκε με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά ανάμειξης δύο καυσίμων με διαφορετική διαδικασία παραγωγής. Επίσης το καύσιμο HCS101 είναι οριακά εκτός προδιαγραφών όσον αφορά την προδιαγραφή για την πτητικότητα

ουράς του EN 590 (90% κ.ο. απόσταγμα <360 °C) οπότε αναμιχθηκε με το HTS100 ώστε το τελικό καύσιμο να είναι εντός προδιαγραφών.

- **HCS101 – HCS103 (90%-10%, 80%-20%)**

Η προετοιμασία αυτών των μειγμάτων έγινε με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά της καμπύλης απόσταξης σε μείγματα ενός καυσίμου με υψηλές θερμοκρασίες απόσταξης όπως το HCS101 με την κηροζίνη που έχει σαφώς διαφορετική μορφή καμπύλης απόσταξης με πολύ μικρότερες θερμοκρασίες και μικρότερη κλίση.

- **U4000-HVO (50%-50%, 75%-25%)**

Τα μείγματα αυτά ετοιμάστηκαν με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά του HVO σε μείγμα με ένα καύσιμο αρκετά βαρύ, με πολύ μεγάλες θερμοκρασίες απόσταξης και μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικά, όπως το U4000, ώστε να φανεί το πώς επηρεάζει και σε τι βαθμό.

- **HTS100 – HCS103 (70%-30% - A, 60%-40% - B)**

Τα μείγματα αυτά ετοιμάστηκαν με σκοπό να φτιαχτεί ένα καύσιμο με χαμηλό αριθμό κετανίου, εξ ου και η προσθήκη κηροζίνης, το οποίο στη συνέχεια θα αναμιχθεί με HVO το οποίο θα βελτιώσει τον αριθμό κετανίου και το τελικό καύσιμο να πληροί τις προδιαγραφές του EN590. Από δω και στο εξής με A θα συμβολίζεται το μείγμα HTS100-HCS103(70-30) και με B το μείγμα HTS100-HCS103(60-40).

- **A-HVO (95%-5%, 90%-10%, 85%-15%, 80%-20%), B-HVO (80%-20%)**

Τα μείγματα αυτά ετοιμάστηκαν με σκοπό να μελετηθεί η προσθήκη του HVO σε ένα καύσιμο με χαμηλό αριθμό κετανίου καθώς και ποιο είναι το μέγιστο ποσοστό προσθήκης HVO ώστε το καύσιμο να είναι εντός προδιαγραφών EN 590.

- **U4000 – HCS103 (90%-10%, 80%-20%, 70%-30%)**

Τα μείγματα αυτά ετοιμάστηκαν με σκοπό με μελετηθεί η προσθήκη κηροζίνης σε ένα πολύ βαρύ καύσιμο όπως το U4000 και το κατά πόσο επηρεάζει η αύξηση του ποσοστού της σε αυτό το τελικό καύσιμο που προκύπτει.

- **U1500 – HCS103 (85%-15% - C, 80%-20% - D)**

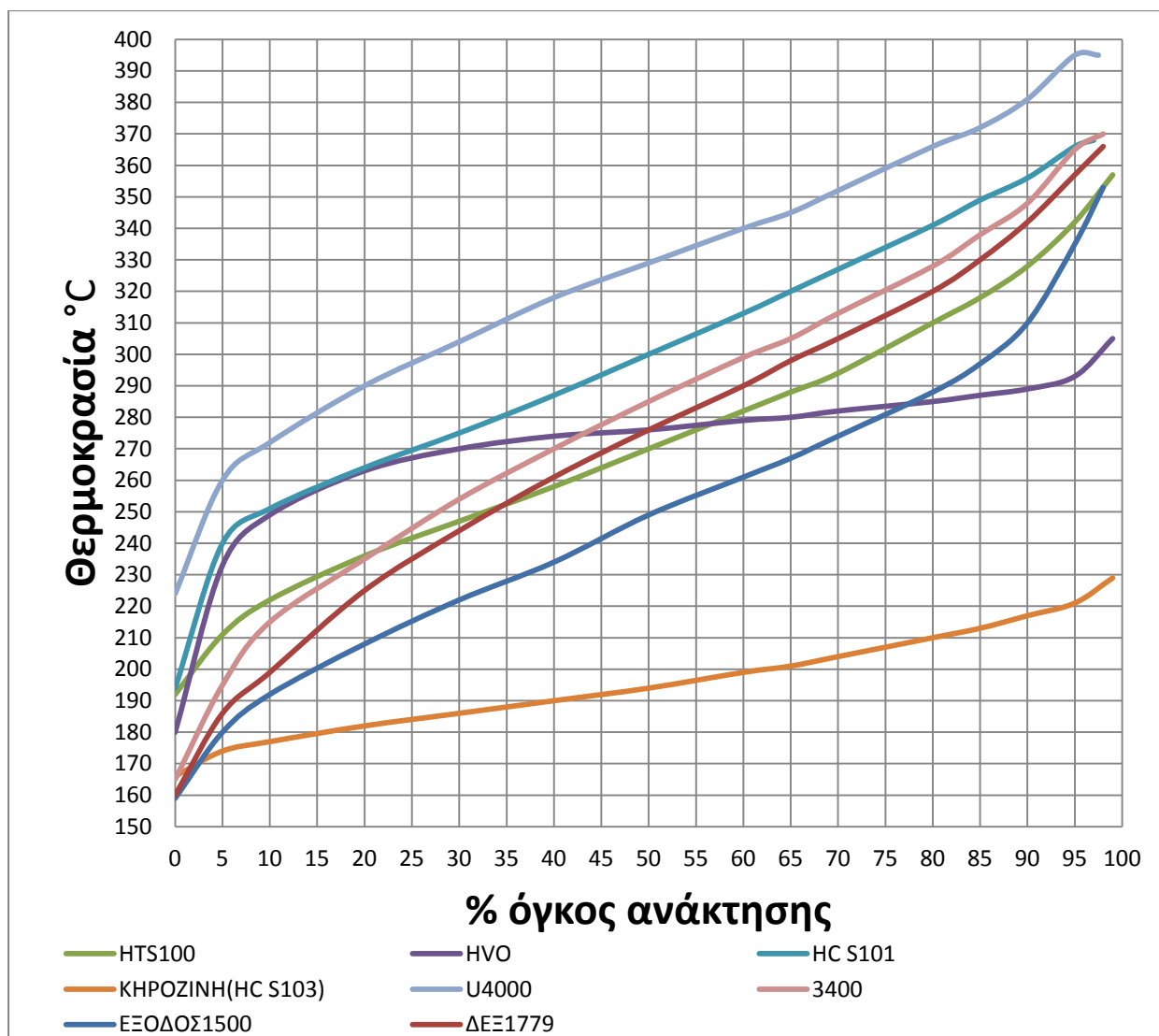
Ο σκοπός της προετοιμασίας αυτών των μειγμάτων ήταν να φτιαχτεί ένα καύσιμο με χαμηλό αριθμό κετανίου, μιας και το U1500 βρίσκεται κάτω από το όριο που θέτει το EN 590 για τον αριθμό κετανίου, το οποίο στη συνέχεια θα αναμιχθεί με HVO ώστε να βελτιωθεί ο αριθμός κετανίου. Από δω και στο εξής με C θα συμβολίζεται το μείγμα U1500-HCS103(85-15) και με D το μείγμα U1500-HCS103(80-20).

- **C – HVO (80%-20%)**

Το μείγμα αυτό ετοιμάστηκε ώστε να φτιαχτεί ένα καύσιμο που θα περιέχει HVO σε σημαντική ποσότητα και θα βρίσκεται εντός προδιαγραφών του EN 590.

5.3 Καμπύλες Απόσταξης

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι καμπύλες απόσταξης όλων των δειγμάτων καθώς και διαγράμματα ώστε να παρατηρηθεί πως επηρεάζονται όταν αναμειγνύονται σε διάφορες αναλογίες μεταξύ των καυσίμων.



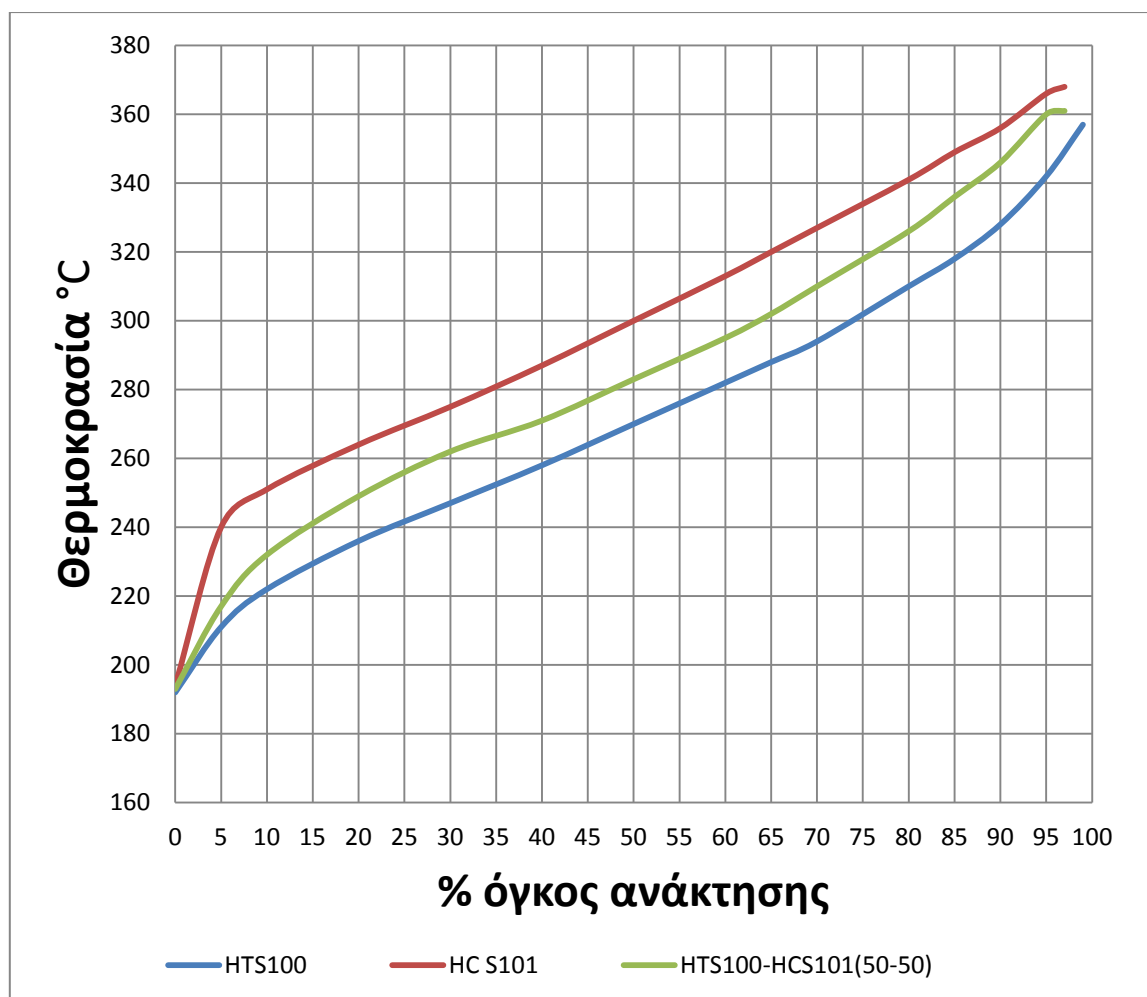
Διάγραμμα 5.1 Καμπύλες απόσταξης καυσίμων βάσης

Στο διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες απόσταξης όλων των καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις. Τα περισσότερα καύσιμα έχουν την κλαστική σιγμοειδή μορφή καμπύλης απόσταξης που παρατηρείται στα ντήζελ καύσιμα. Εξάιρεση αποτελεί η καμπύλη απόσταξης της κηροζίνης καθώς και του HVO. Στην περίπτωση της κηροζίνης παρατηρείται ότι η καμπύλη είναι μία σχεδόν ευθεία γραμμή με αρκετά μικρότερη κλίση από τα υπόλοιπα ντήζελ. Αυτό υποδεικνύει ότι η κηροζίνη πέρα από το ότι περιέχει υδρογονάνθρακες με χαμηλότερο μοριακό βάρος από αυτών του ντήζελ, περιέχει κυρίως

ενώσεις με μοριακά βάρη μικρότερου εύρους από τη ντήζελ. Επίσης η κηροζίνη έχει αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες απόσταξης από το ντήζελ μιας και περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε σχεδόν μηδενικό βαθμό.

Μεγάλο ενδιαφέρον παρατηρείται στην καμπύλη απόσταξης του ΗVΟ. Μετά το 25% του αποσταζόμενου όγκου η καμπύλη απόσταξης αποκτά μορφή ευθείας σχεδόν παράλληλη με τον άξονα x μέχρι περίπου το 95%. Το ΗVΟ είναι κυρίως παραφινικό καύσιμο που απ' ότι φαίνεται περιέχει πολλούς υδρογονάνθρακες με πολύ κοντινό μεταξύ τους μοριακό βάρος.

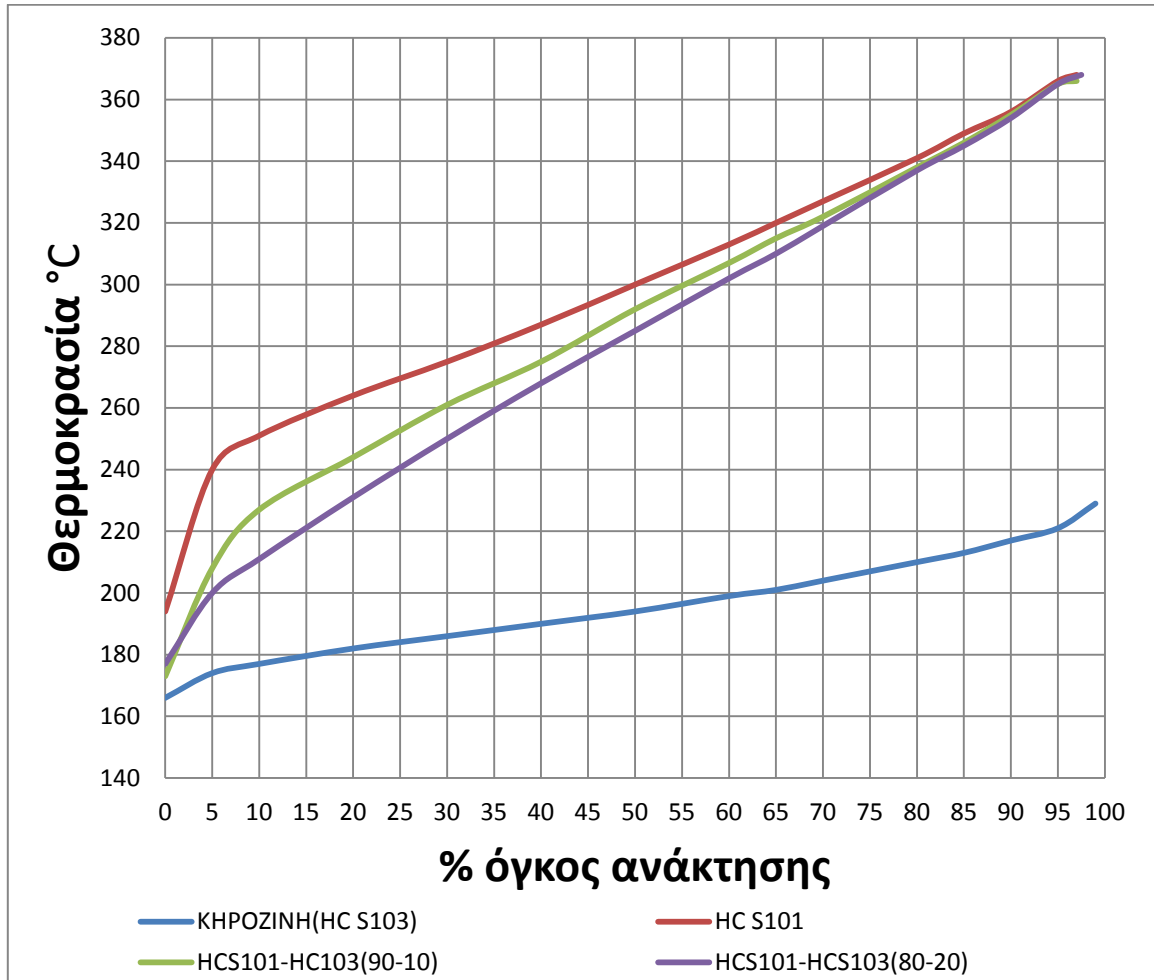
Από τα καύσιμα βάσης που μετρήθηκαν, τρία είναι εκτός των προδιαγραφών του EN 590. Τα καύσιμα U4000, HC101 και 3400 δεν ικανοποιούν την προδιαγραφή για την πτητικότητα ουράς, δηλαδή την προδιαγραφή στην οποία το 95% αποστάγματος θα πρέπει να βρίσκεται κάτω από τους 360 °C. Ειδικά το U4000 υπερβαίνει κατά πολύ την προδιαγραφή με το 95% να βρίσκεται στους 395 °C.



Διάγραμμα 5.2 Καμπύλες απόσταξης μειγμάτων HT, HC χωρίς κηροζίνη

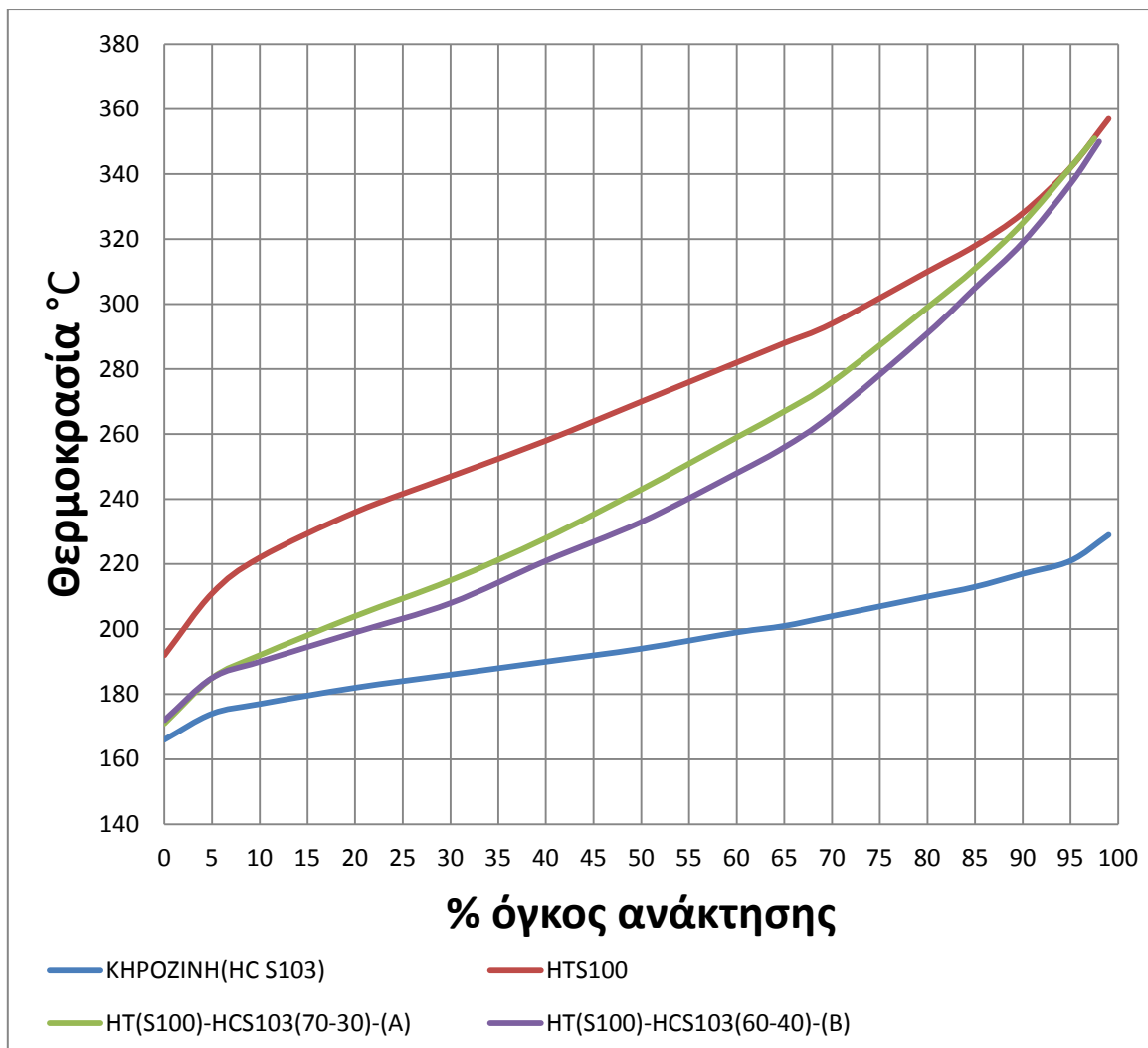
Στο διάγραμμα 5.2 παρουσιάζονται τα καύσιμα HTS100, HCS101 καθώς και το μείγμα των δύο σε 50% αναλογία το καθένα. Θα μπορούσε να ειπωθεί πως η καμπύλη απόσταξης του μείγματος είναι κοντά στο μέσο όρο των καμπυλών απόσταξης των δύο καυσίμων βάσεως που χρησιμοποιήθηκαν. Μόνη διαφορά αποτελεί η πτητικότητα ουράς, όπου φαίνεται πως το

μείγμα έχει τη μορφή του HC S101 σε ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία. Φαίνεται πάντως πως το μείγμα βρίσκεται οριακά εντός προδιαγραφών (360 °C) του EN590 για την πτητικότητα ουράς.



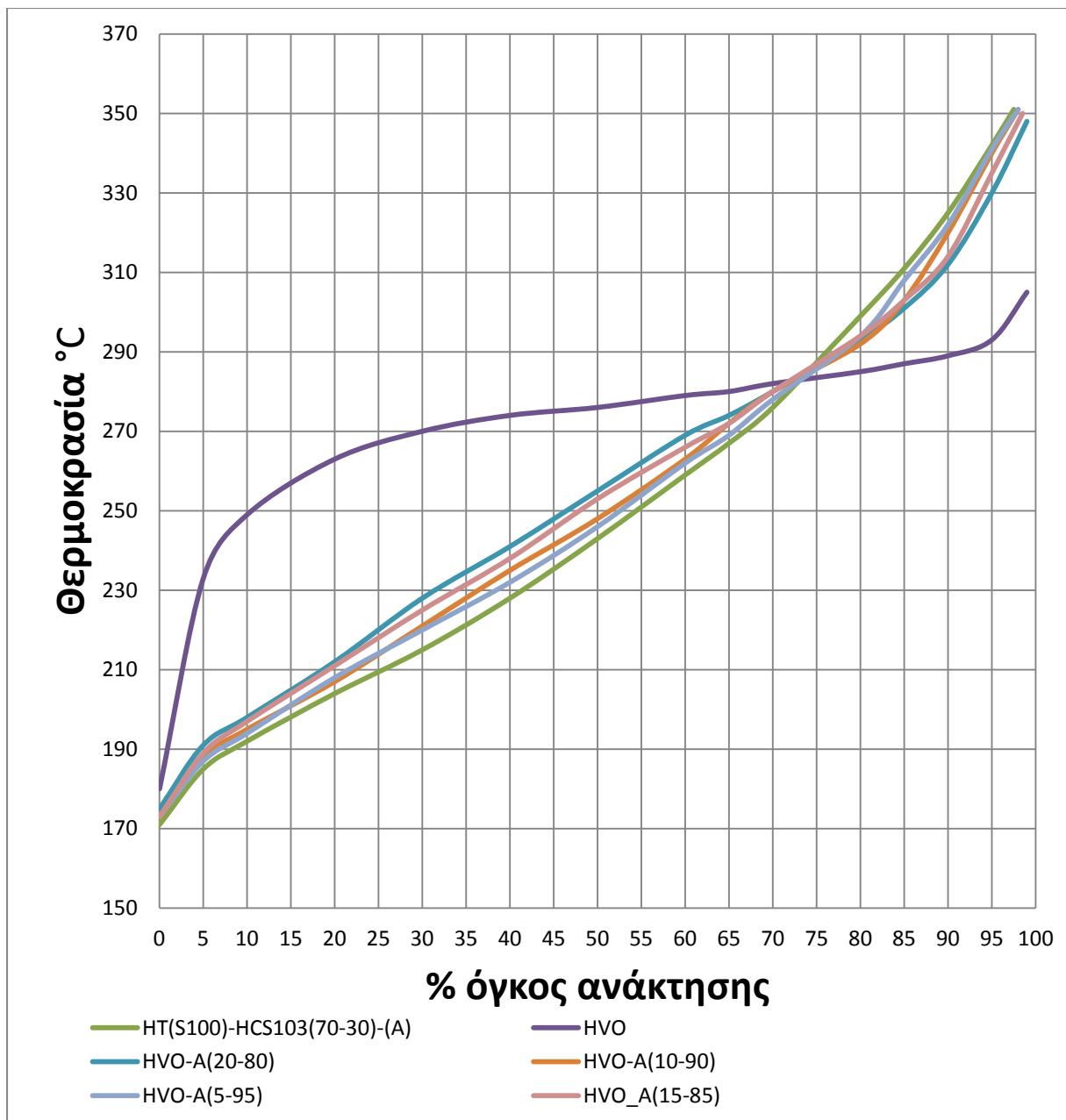
Διάγραμμα 5.3 Καμπύλες απόσταξης μειγμάτων HT, HC με κηροζίνη

Στο διάγραμμα 5.3 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες απόσταξης της κηροζίνης, του HCS101 και δύο μεταξύ τους μειγμάτων σε αναλογίες 20-80 και 10-90 κ.ο.. Παρατηρείται ότι η προσθήκη κηροζίνης στο HCS101 επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη μετωπική πτητικότητα ενώ επηρεάζει σε μηδενικό βαθμό την πτητικότητα ουράς. Τα μείγματα είναι ακόμα εκτός προδιαγραφών όσον αφορά την πτητικότητα ουράς.



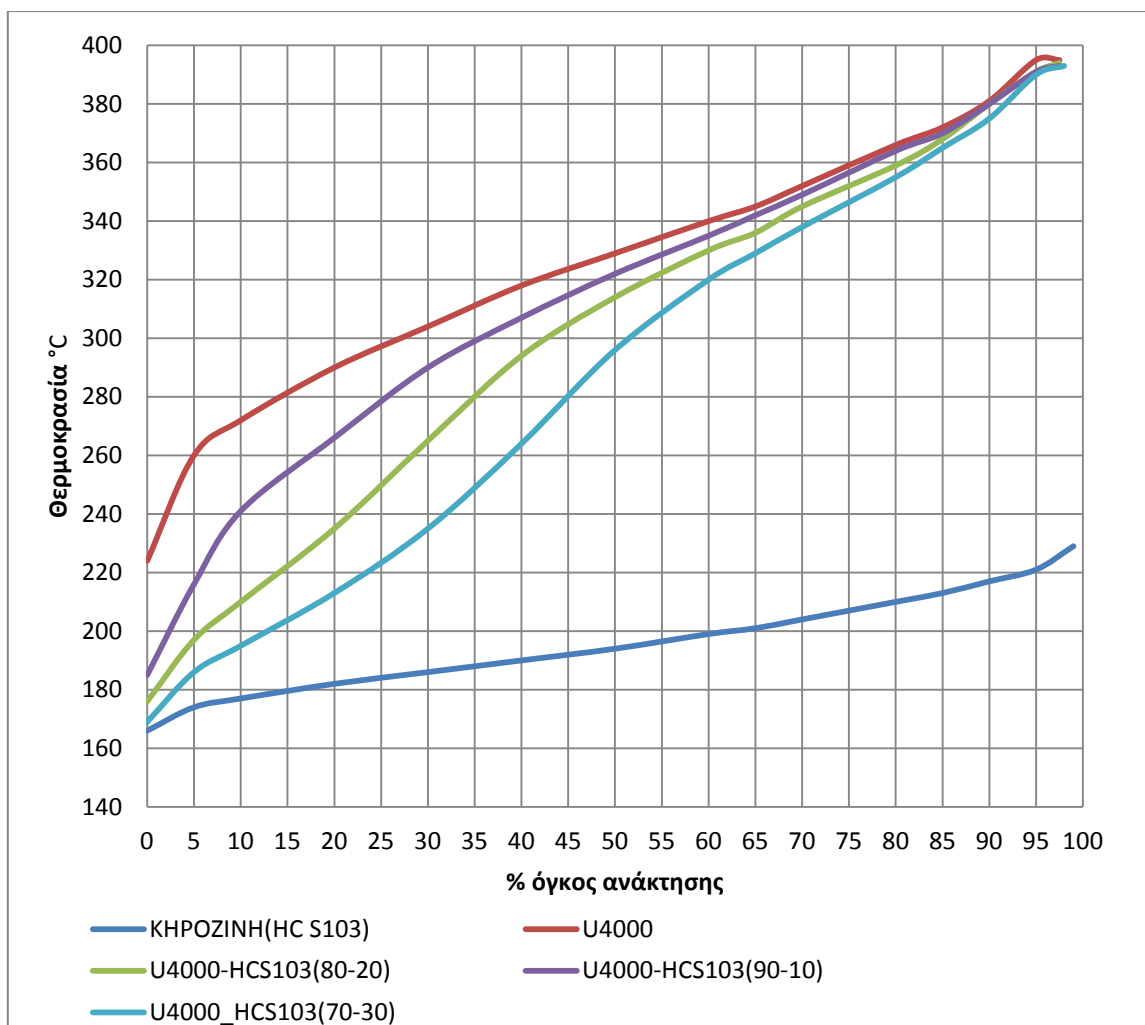
Διάγραμμα 5.4 Καμπύλες απόσταξης μειγμάτων HT, HC χωρίς κηροζίνη (για μείγματα με HVO)

Στο διάγραμμα 5.4 παρουσιάζονται τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για την μετέπειτα ανάμειξή τους με HVO. Κηροζίνη προστέθηκε στο HTS100 ώστε το τελικό καύσιμο να είναι χαμηλότερου αριθμού κετανίου. Και σε αυτήν την περίπτωση η κηροζίνη επηρεάζει μόνο την μετωπική πτητικότητα σε μεγάλο βαθμό και ελάχιστα την πτητικότητα ουράς.



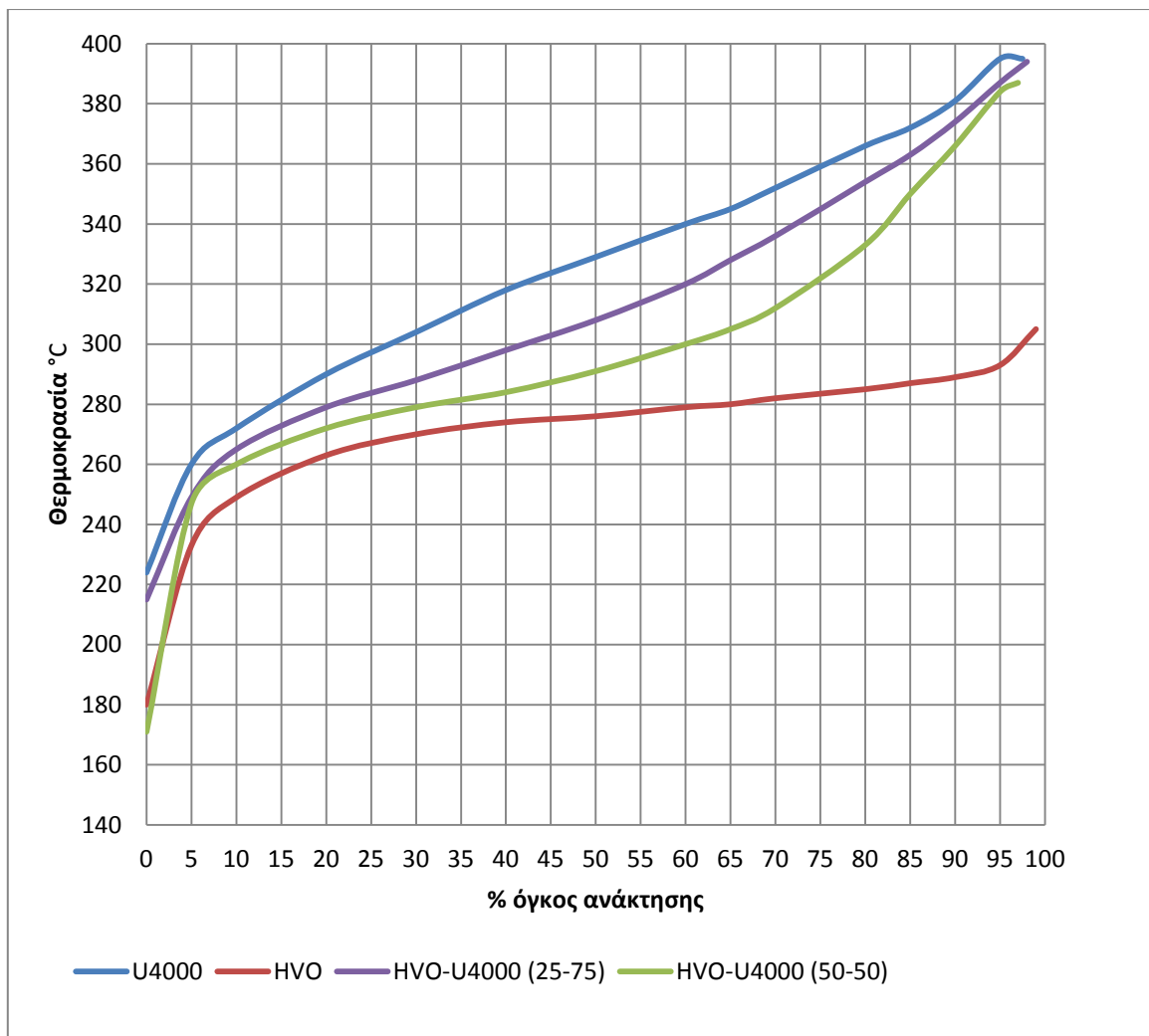
Διάγραμμα 5.5 Καμπύλες απόσταξης μειγμάτων HT, HC με HVO

Στο διάγραμμα 5.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες απόσταξης του μείγματος A που ετοιμάστηκε με το HVO. Όπως φαίνεται, παρόλο που το HVO έχει πολύ διαφορετική καμπύλη απόσταξης από το καύσιμο με το οποίο αναμείχθηκε, επηρέασε ελάχιστα τις καμπύλες απόσταξης των μεταξύ τους μειγμάτων. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει και από τα προαναφερθέντα στο κεφάλαιο 4.2, όπου HVO 30% αναμείχθηκε με καύσιμο προδιαγραφών EN 590 και επηρέασε σε σχετικά μικρό βαθμό την καμπύλη απόσταξης.



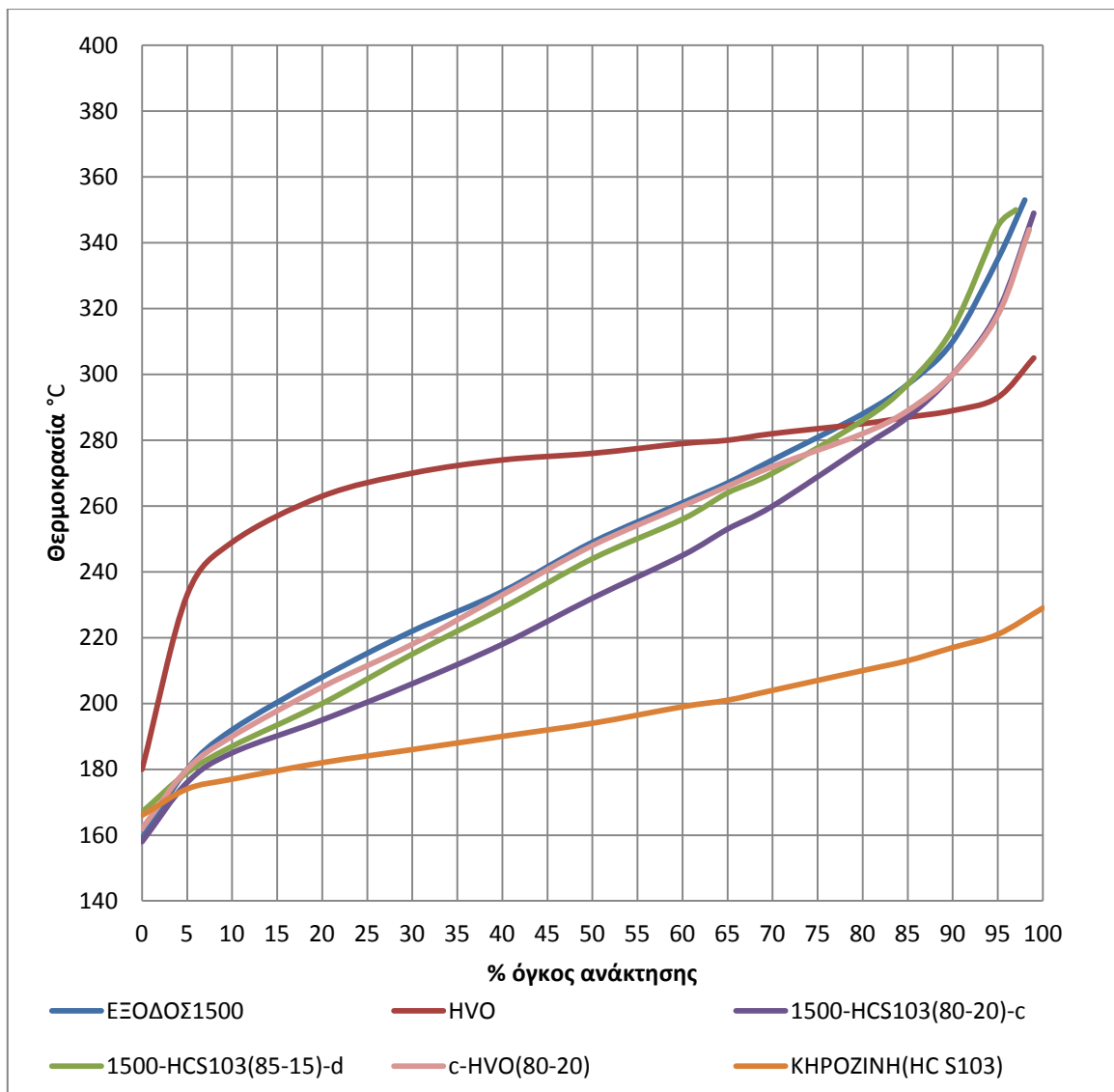
Διάγραμμα 5.6 Καμπύλες απόσταξης μειγμάτων με U4000

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.6, παρατηρείται ότι πάλι με την προσθήκη κηροζίνης επηρεάζεται η μετωπική πτητικότητα σε πολύ μεγάλο βαθμό αλλά η πτητικότητα ουράς η οποία αποτελεί και πρόβλημα για το U4000 δεν επηρεάζεται καθόλου. Ενδιαφέρον βέβαια παρουσιάζει το γεγονός ότι ενώ η κηροζίνη αποστάζει μέχρι τους 230 °C, στα μείγματα με το U4000 παρατηρείται ότι μέχρι και τους 340 °C έχουμε αισθητά μειωμένες θερμοκρασίες στα αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης.



Διάγραμμα 5.7 Καμπύλες απόσταξης μειγμάτων U4000 με HVO

Στην ανάμειξη HVO με το U4000, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.7, δεν επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό η μετωπική πτητικότητα και η πτητικότητα ουράς. Η σημαντική επιρροή του HVO παρατηρείται στις θερμοκρασίες ανάκτησης από το 50% μέχρι και το 80%. Σε αντίθεση με την κηροζίνη όμως, το HVO φαίνεται να επηρέασε ελάχιστα περισσότερο την πτητικότητα ουράς του U4000 που βρίσκεται αρκετά προδιαγραφών του EN 590 όσον αφορά την θερμοκρασία ανάκτησης στο 95%. Δεν μπορεί βεβαίως να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα καθότι οι αναλογίες που επιλέχθηκαν στις δύο περιπτώσεις ήταν διαφορετικές.



Διάγραμμα 5.8 Καμπύλες απόσταξης μειγμάτων με U1500

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.8, παρατηρείται ότι με την προσθήκη του ΗΥΟ στο μείγμα C ανέβηκαν μεν οι θερμοκρασίες των ενδιάμεσων αποσταγμάτων αλλά η μετωπική πτητικότητα και η πτητικότητα ουράς παρέμειναν ίδιες.

5.4 Συσχετισμοί ιδιοτήτων

Οι συσχετισμοί που εξετάστηκαν είναι οι εξής:

- Πυκνότητα – Αριθμός κετανίου
- Αρωματικότητα – Αριθμός κετανίου
- Αρωματικότητα – Πυκνότητα
- Πυκνότητα – Πτητικότητα
- Πτητικότητα – Αριθμός κετανίου
- Αρωματικότητα – Πτητικότητα

Ο σκοπός για τον οποίο επιλέχθηκε να εξεταστεί ο συσχετισμός των συγκεκριμένων ιδιοτήτων είναι για να εξεταστούν τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από ένα εύρος καυσίμων με μεγάλες αποκλίσεις στις ιδιότητές τους. Επίσης εξετάζεται το κατά πόσο τα αποτελέσματα που βρέθηκαν, είναι σύμφωνα με τη θεωρία και τις διάφορες έρευνες που εξετάστηκαν στο θεωρητικό κομμάτι. Οι κύριες διαφοροποιήσεις απαντώνται στο ότι στα δείγματα που εξετάστηκαν, περιέχονται μείγματα με ΗVΟ και κηροζίνη σε διάφορες αναλογίες καθώς και καύσιμα που αποκλίνουν αισθητά από το τις προδιαγραφές που θέτει το πρότυπο EN 590.

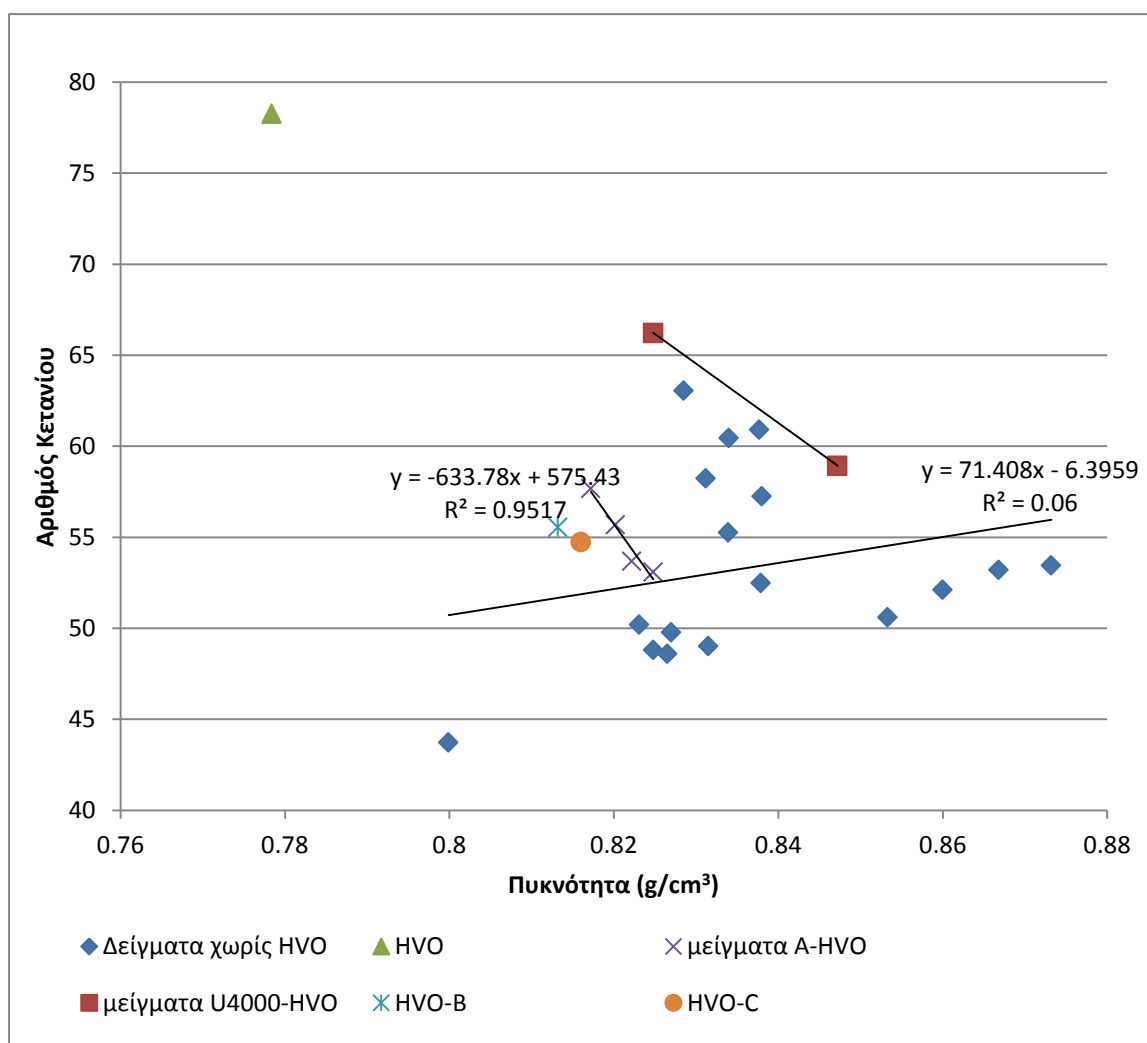
Η επιλογή των συγκεκριμένων τεσσάρων ιδιοτήτων που επιλέχθηκαν να συσχετιστούν έγινε με αφορμή τις συσχετίσεις που δίνονται από αρκετές βιβλιογραφικές πηγές.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν τα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο βασικές κατηγορίες. Στα δείγματα που περιέχουν ΗVΟ και σε αυτά που δεν περιέχουν. Τα δείγματα που περιέχουν ΗVΟ σε μείγματα, χωρίστηκαν σε επιμέρους ομάδες ανάλογα με το καύσιμο ανάμειξής τους. Ο διαχωρισμός αυτός έγινε εφόσον το ΗVΟ είναι ένα καύσιμο αρκετά διαφορετικών ιδιοτήτων από τα συμβατικά ντήζελ οπότε και εξετάστηκε ξεχωριστά και μόνο του αλλά και τα μείγματά του με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά του σε ανάμειξη με άλλα καύσιμα.

Σε κάθε διάγραμμα αναφέρεται η προσέγγιση γραμμικής εξίσωσης των σημείων καθώς και ο βαθμός γραμμικότητας με σκοπό να προσδιοριστεί αν υπάρχει συσχετισμός μεταξύ των εκάστοτε ιδιοτήτων που εξετάζονται.

5.4.1 Πυκνότητα - Αριθμός Κετανίου

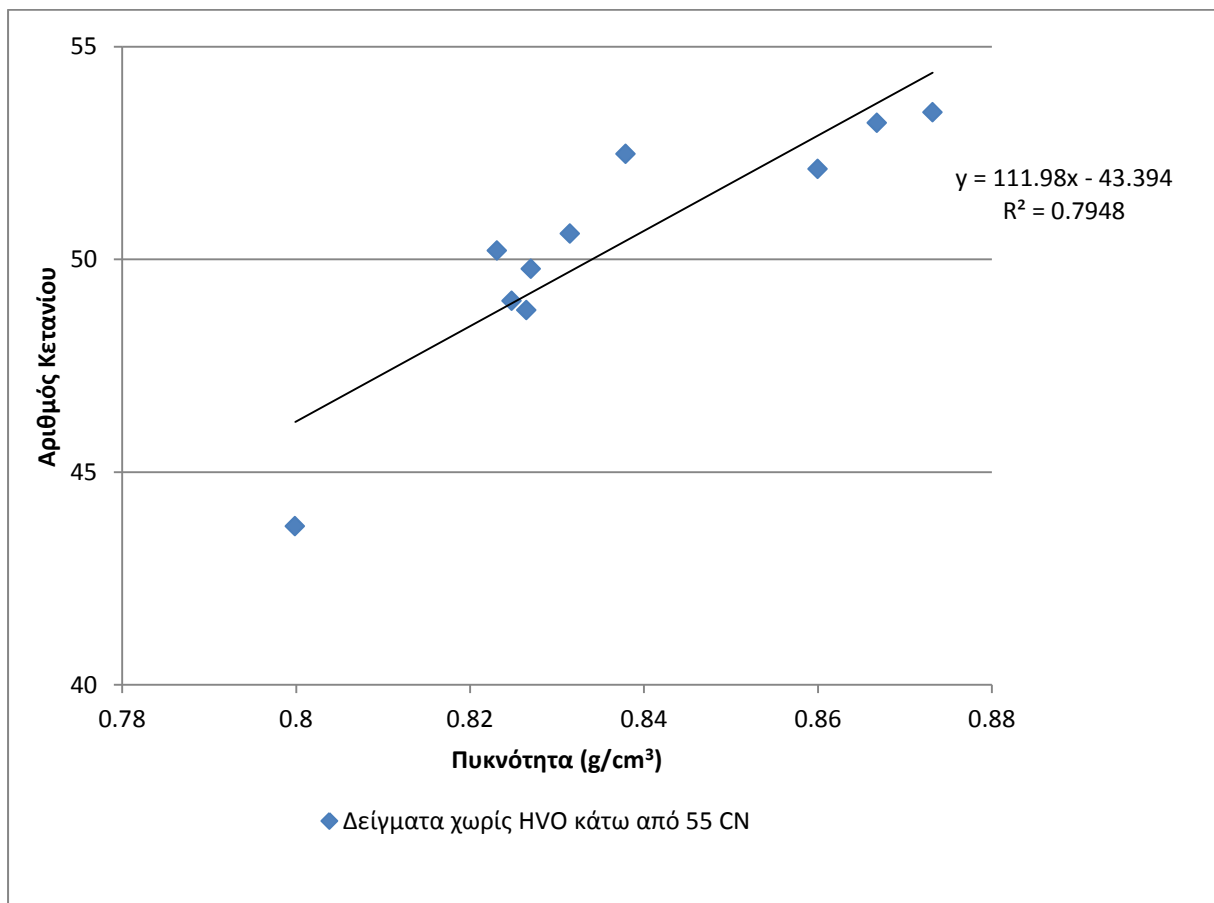
Η αναμενόμενη συμπεριφορά στο συσχετισμό αυτό είναι ότι με αύξηση της πυκνότητας θα επέλθει και αύξηση του αριθμού κετανίου. Όπως προαναφέρθηκε όσο αυξάνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα σε μία παραφινική ένωση, τόσο υψηλότερο αριθμό κετανίου δίνει. Αυτό δείχνει πως μία τάση αύξησης της πυκνότητας, δηλαδή ενώσεων με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, δίνει μεγαλύτερους αριθμούς κετανίου. Το ίδιο βέβαια δεν ισχύει για τις αρωματικές ενώσεις όπου δίνουν μικρούς αριθμούς κετανίου έχοντας μεγάλο μοριακό βάρος, εκτός αν πρόκειται για αρωματικό δακτύλιο στο άκρο μεγάλης παραφινικής αλυσίδας. Σε κάθε δείγμα νηζέλ βρίσκεται ένας πολύ μεγάλος αριθμός ενώσεων που προσδίδουν διαφορετικά στην πυκνότητα και στον αριθμό κετανίου.



Διάγραμμα 5.9 Σχέση πυκνότητας και αριθμού κετανίου

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 5.9, δεν υπάρχει κάποιος σαφής συσχετισμός μεταξύ της πυκνότητας και του αριθμού κετανίου στα δείγματα καυσίμων που μετρήθηκαν. Αυτό είναι απολύτως λογικό μιας και το ντήζελ περιέχει πάρα πολλές διαφορετικές ενώσεις με διαφορετικά μοριακά βάρη που συμβάλουν διαφορετικά ανάλογα με τη δομή τους στον αριθμό κετανίου και το εύρος των ιδιοτήτων των καυσίμων που μετρήθηκαν είναι αρκετά μεγάλο.

Μία δεύτερη προσέγγιση έγινε για τα καύσιμα που είχαν αριθμό κετανίου μικρότερο από 55.



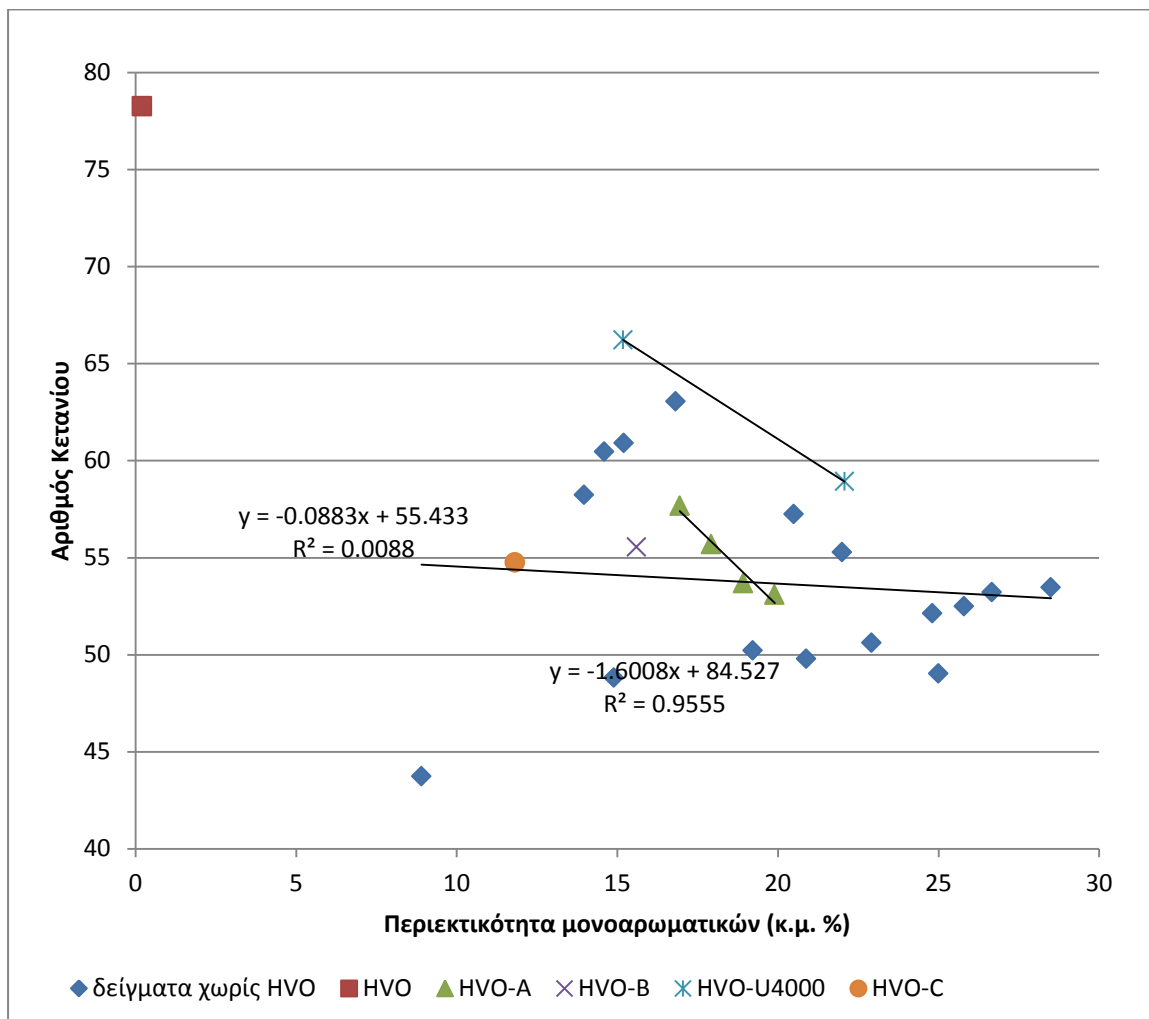
Διάγραμμα 5.10 Σχέση πυκνότητας και αριθμού κετανίου

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.10, για τα καύσιμα τα οποία είχαν αριθμό κετανίου μικρότερο από 55 παρουσιάζεται πολύ μεγαλύτερη γραμμικότητα (από $R^2=0,04$ σε $R^2=0,7948$). Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την πλειοψηφία των διάφορων ερευνών που έχουν γίνει σχετικά με τον συσχετισμό της πυκνότητας και του αριθμού κετανίου. Μπορεί να θεωρηθεί λοιπόν πως για καύσιμα μικρότερου αριθμού κετανίου και όσο πλησιάζουν στο πρότυπο του EN 590 (CN 51.0) υπάρχει ένας καλός βαθμός γραμμικότητας ανάμεσα στην πυκνότητα και στον αριθμό κετανίου στα δείγματα που μελετήθηκαν.

Όσον αφορά τα μείγματα του ΗVO, παρατηρείται γραμμικότητα όταν αυτό αναμειγνύεται με ένα συγκεκριμένο καύσιμο. Με αύξηση του ποσοστού ανάμειξης του ΗVO, παρατηρείται μείωση της πυκνότητας και αύξηση του αριθμού κετανίου κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο μιας και το ΗVO είναι καύσιμο χαμηλής πυκνότητας και πολύ υψηλού αριθμού κετανίου σε σχέση με τα συμβατικά ντήζελ καύσιμα.

5.4.2 Αρωματικότητα - Αριθμός κετανίου

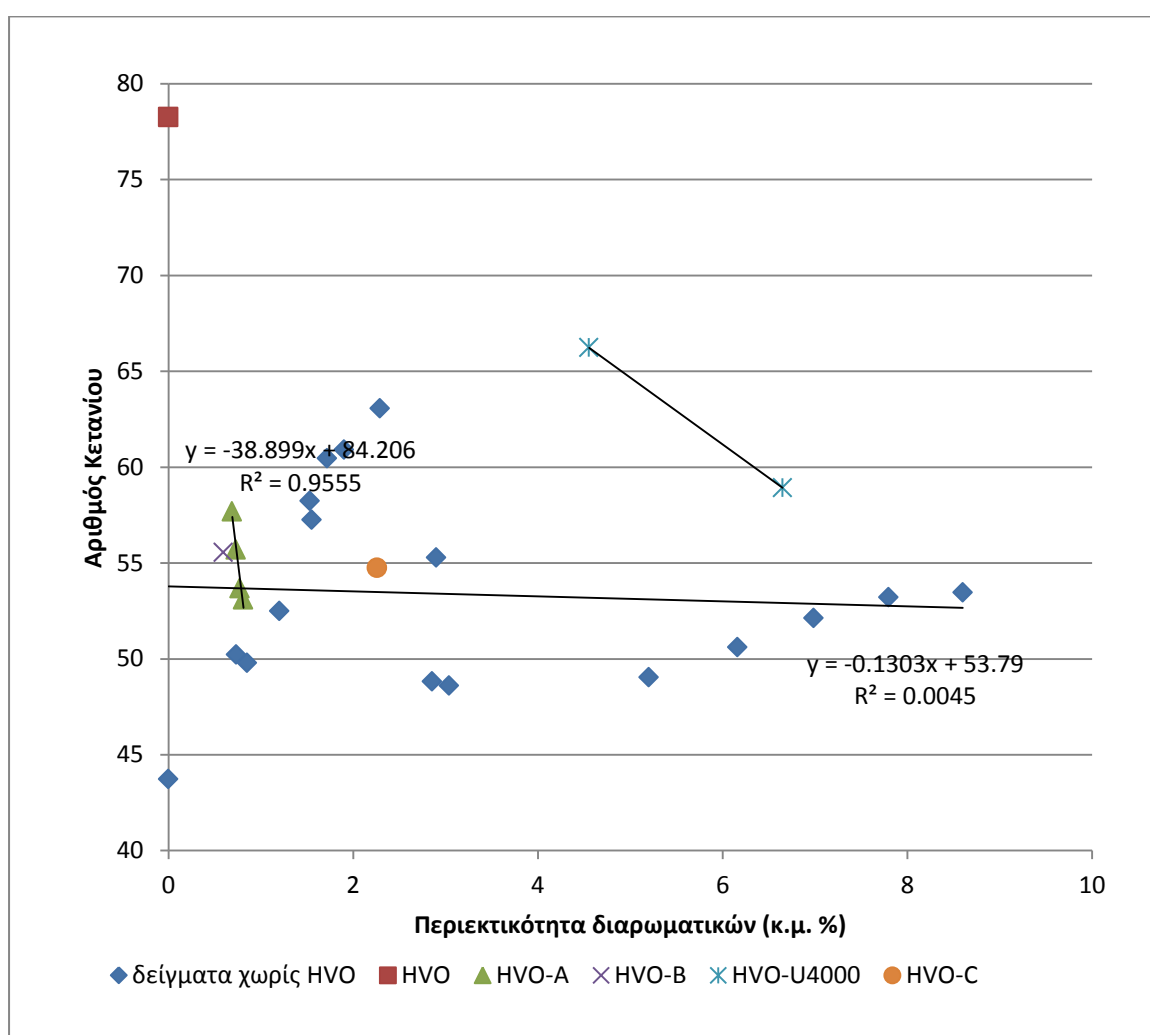
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται ο συσχετισμός της περιεκτικότητας των αρωματικών με τον αριθμό κετανίου. Η τάση συσχέτισης αριθμού κετανίου και αρωματικών, υποδεικνύει πως με αύξηση των αρωματικών επέρχεται μείωση του αριθμού κετανίου. Όσο δε αυξάνεται ο βαθμός αρωματικότητας, δηλαδή σε πολυαρωματικά, τόσο μειώνεται ο αριθμός κετανίου. Εξάιρεση αποτελούν τα αρωματικά στα οποία οι δακτύλιοί τους συνδέονται με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες.



Διάγραμμα 5.11 Σχέση περιεκτικότητας μονοαρωματικών και αριθμού κετανίου

Από το διάγραμμα 5.11 δεν παρατηρείται κάποιος σαφής συσχετισμός μεταξύ της περιεκτικότητας μονοαρωματικών και του αριθμού κετανίου. Ακόμα και δείγματα τα οποία φαίνεται να έχουν αρκετά υψηλή περιεκτικότητα σε μονοαρωματικά (U4000: 28,5 κ.μ. %), ο αριθμός κετανίου βρίσκεται σε αρκετά ικανοποιητικά επίπεδα που μάλιστα πληρούν και τις προδιαγραφές του EN 590 (DCN U4000: 53,36). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκει λογική στο γεγονός ότι υπάρχει η πιθανότητα η πλειονότητα των μονοαρωματικών υδρογονανθράκων να είναι της μορφής όπου ένας αρωματικός δακτύλιος είναι συνδεδεμένος με μακριά παραφινική αλυσίδα. Τέτοιες ενώσεις δίνουν υψηλούς αριθμούς κετανίου παρά την παρουσία του αρωματικού δακτυλίου.

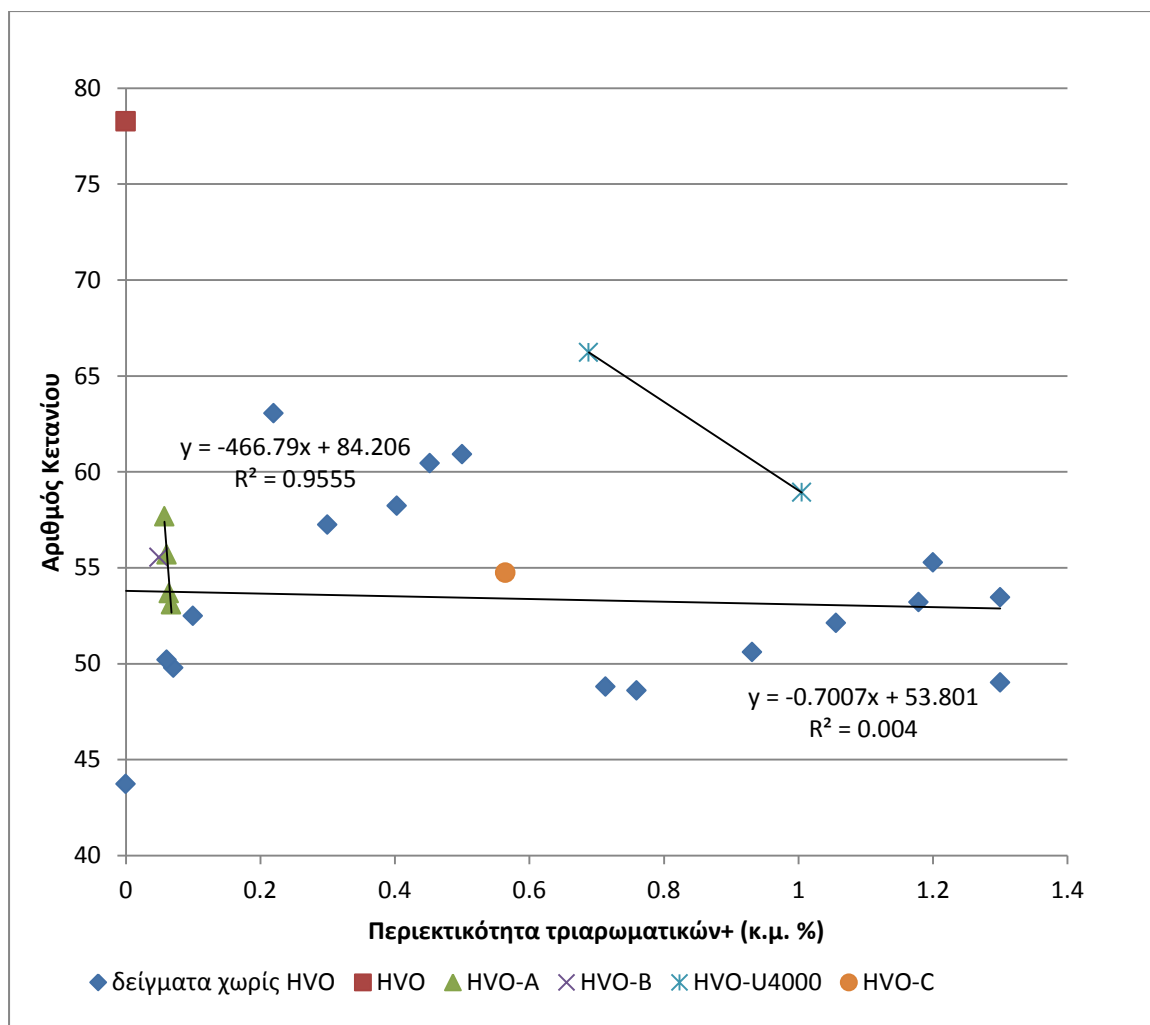
Όσον αφορά το HVO, φαίνεται πως μειώνει το αρωματικό περιεχόμενο όχι όμως σε μεγάλο βαθμό μιας και είναι καύσιμο με μικρή πυκνότητα και τα καύσιμα έχουν ετοιμαστεί με ογκομετρικές αναλογίες.



Διάγραμμα 5.12 Σχέση περιεκτικότητας διαρωματικών και αριθμού κετανίου

Περνώντας στα πολυαρωματικά, δηλαδή σε περιεκτικότητα διαρωματικών και άνω ενώσεων, αναμένουμε με αύξηση της περιεκτικότητάς τους να έχουμε μειωμένους αριθμούς κετανίου.

Παρόλα αυτά στο διάγραμμα 5.12 δεν διαφαίνεται κάτι τέτοιο. Ένας λόγος που μπορεί να οφείλεται στην απόδοση τέτοιου αποτελέσματος είναι πως οι περιεκτικότητες των καυσίμων που εξετάστηκαν είναι σχετικά μικρές, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζουν σε τόσο μεγάλο βαθμό τον αριθμό κετανίου.



Διάγραμμα 5.13 Σχέση περιεκτικότητας τριαρωματικών και αριθμού κετανίου

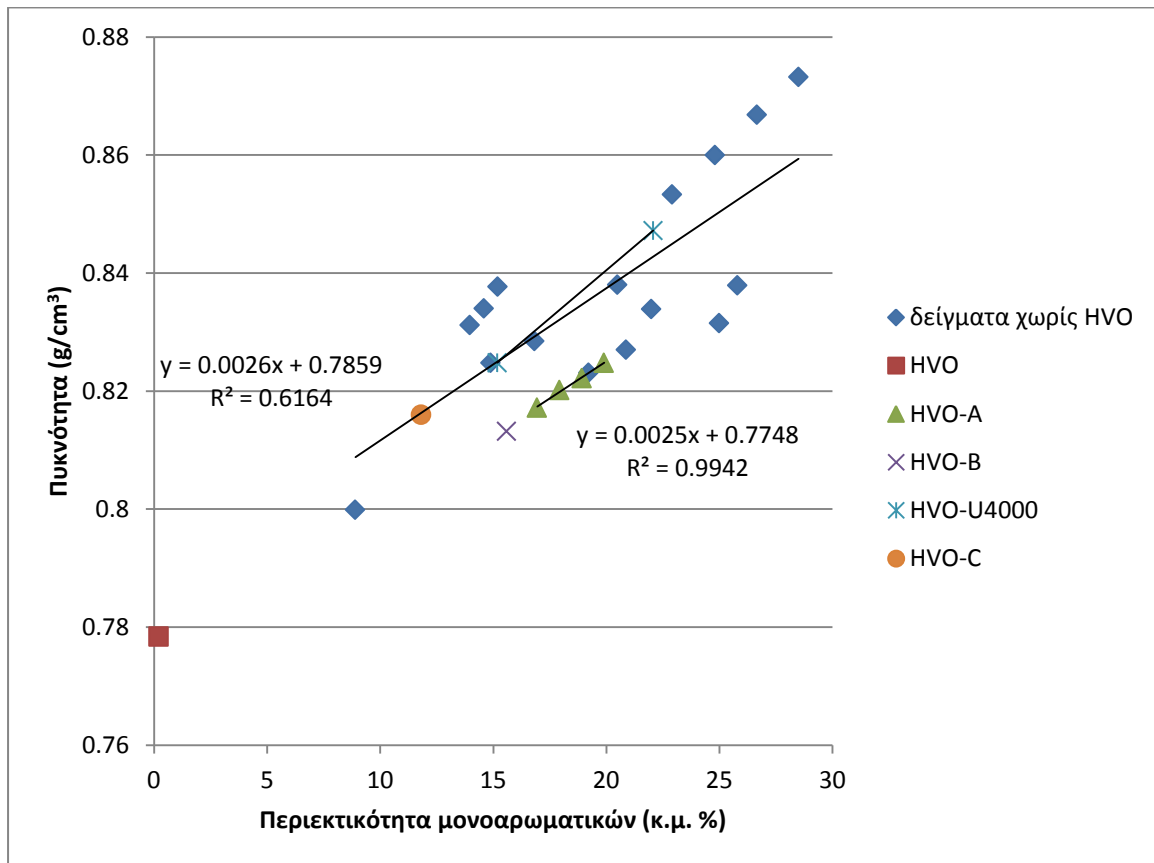
Όπως και στο διάγραμμα των διαρωματικών έτσι και στο διάγραμμα της περιεκτικότητας τριαρωματικών σε σχέση με τον αριθμό κετανίου (διάγραμμα 5.13) δεν φαίνεται καμία συσχέτιση. Θα ήταν αναμενόμενο με αύξηση της περιεκτικότητας των πολυαρωματικών να έχουμε μείωση του αριθμού κετανίου, αλλά οι περιεκτικότητες φαίνεται είναι αρκετά μικρές για να τον επηρεάσουν.

Μία άλλη ερμηνεία στα αποτελέσματα που προέκυψαν που φαίνονται κάπως αντιφατικά με τη θεωρία, μπορεί να δοθεί από σφάλματα αναπαραγωγισιμότητας και επαναληψιμότητας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις και ειδικά στη μέτρηση των αρωματικών.

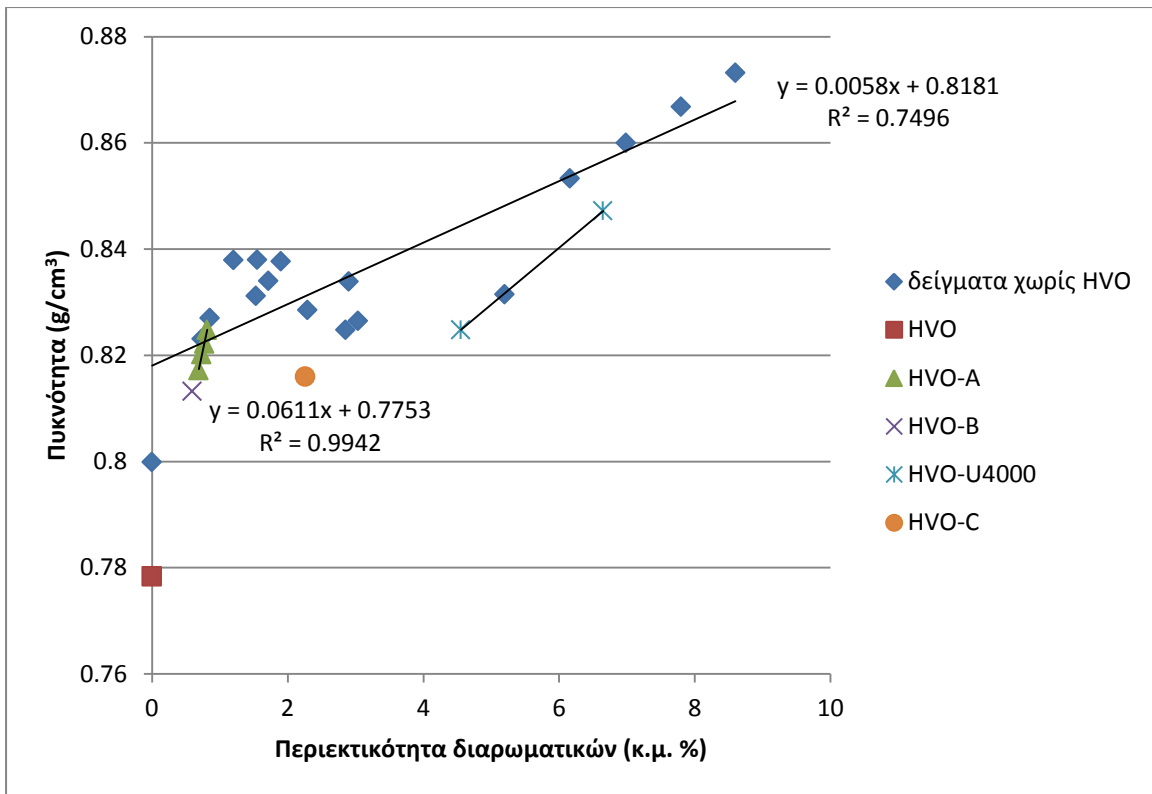
Όσον αφορά τα μείγματα του ΗVO, όπως αναμενόταν με αύξηση του ποσοστού ΗVO παρατηρείται ταυτόχρονη μείωση του αρωματικού περιεχομένου, μιας και το ΗVO έχει μηδενικά αρωματικά και αύξηση του αριθμού κετανίου.

5.4.3 Αρωματικότητα – Πυκνότητα

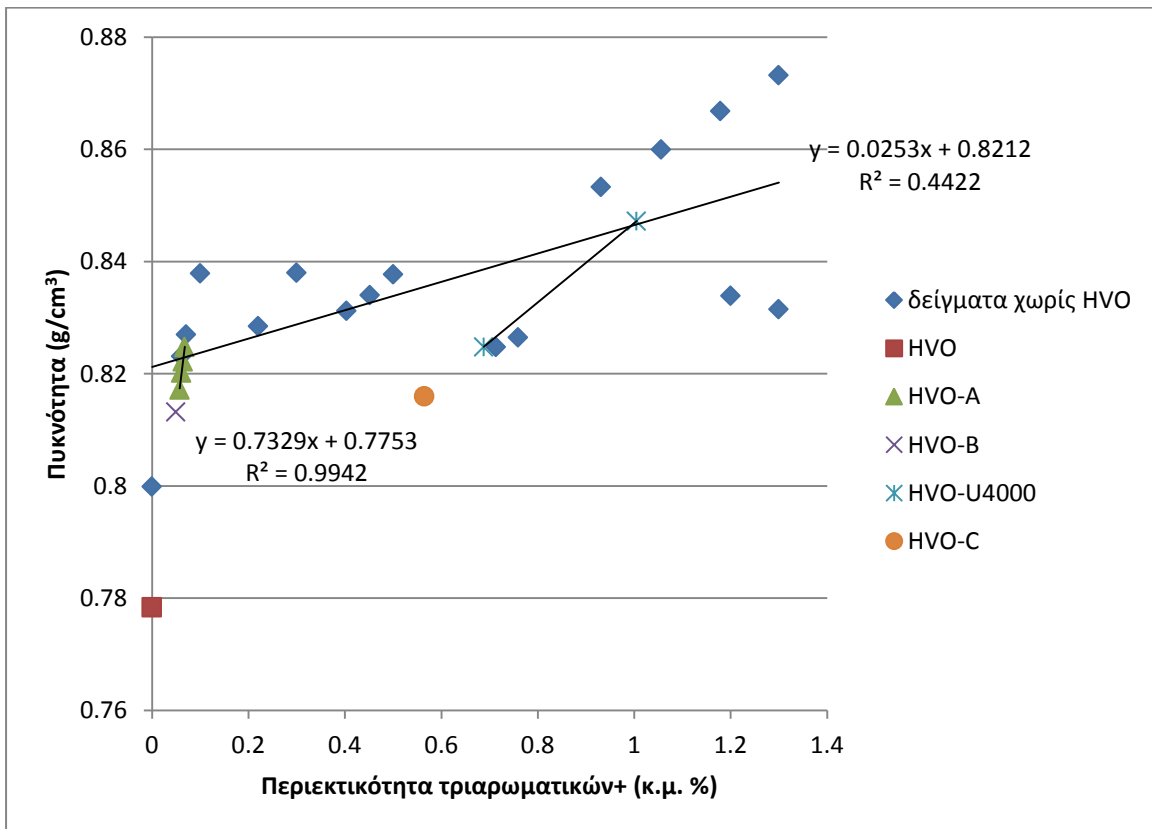
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται ο συσχετισμός της περιεκτικότητας των αρωματικών με την πυκνότητα.



Διάγραμμα 5.14 Σχέση περιεκτικότητας μονοαρωματικών και πυκνότητας



Διάγραμμα 5.15 Σχέση περιεκτικότητας διαρωματικών και πυκνότητας

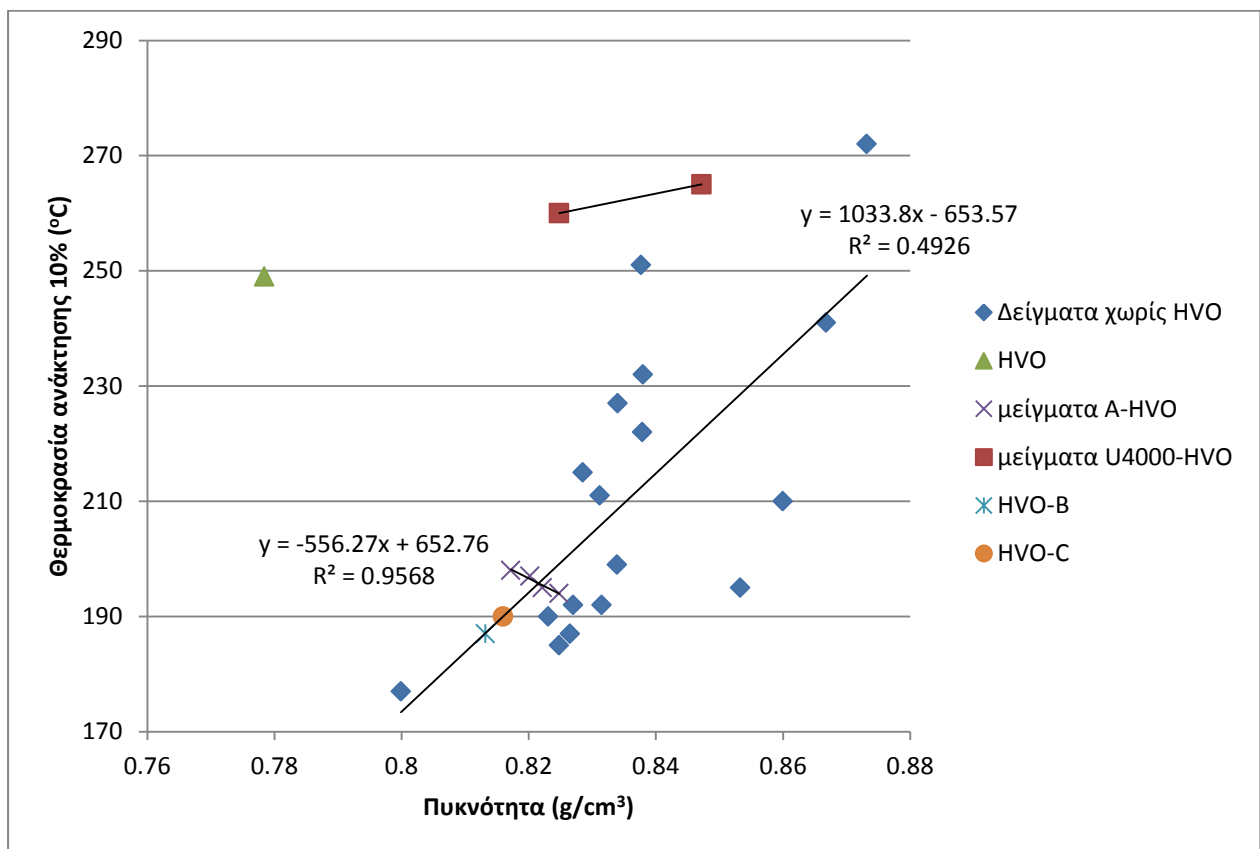


Διάγραμμα 5.16 Σχέση περιεκτικότητας τριαρωματικών και πυκνότητας

Οι αρωματικές ενώσεις, μιας και έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άτομα άνθρακα από τις παραφίνες, τα ναφθένια και τις ολεφίνες, έχουν και το μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Ως εκ τούτου η αύξηση των αρωματικών σε ένα καύσιμο συνεπάγεται και αύξηση της πυκνότητάς του. Όπως φαίνεται και από τα τρία διαγράμματα (5.14-5.16) η τάση δείχνει πως με αύξηση των αρωματικών έχουμε αύξηση και της πυκνότητας. Οι τιμές γραμμικότητας που προκύπτουν είναι ικανοποιητικές. Παρόλα αυτά παρατηρείται πως κάποια δείγματα αποκλίνουν εμφανώς από την τάση αυτή ιδιαίτερα στο διάγραμμα των τριαρωματικών+. Μιας και συνυπάρχουν πάρα πολλές ενώσεις σε κάθε δείγμα ένα τέτοιο αποτέλεσμα δεν είναι απίθανο. Θα μπορούσε για παράδειγμα ένα καύσιμο με σχετικά υψηλό αριθμό αρωματικών να περιείχε ταυτόχρονα και ταυτόχρονα μεγάλο αριθμό σχετικά ελαφρών παραφινών με αποτέλεσμα η τελική πυκνότητα να μην είναι τόσο μεγάλη. Επίσης στην περίπτωση των τριαρωματικών+, επειδή οι τιμές που υπεισέρχονται είναι αρκετά μικρές η επιρροή τους στη συνολική πυκνότητα του καυσίμου δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό.

5.4.4 Πυκνότητα – Πτητικότητα

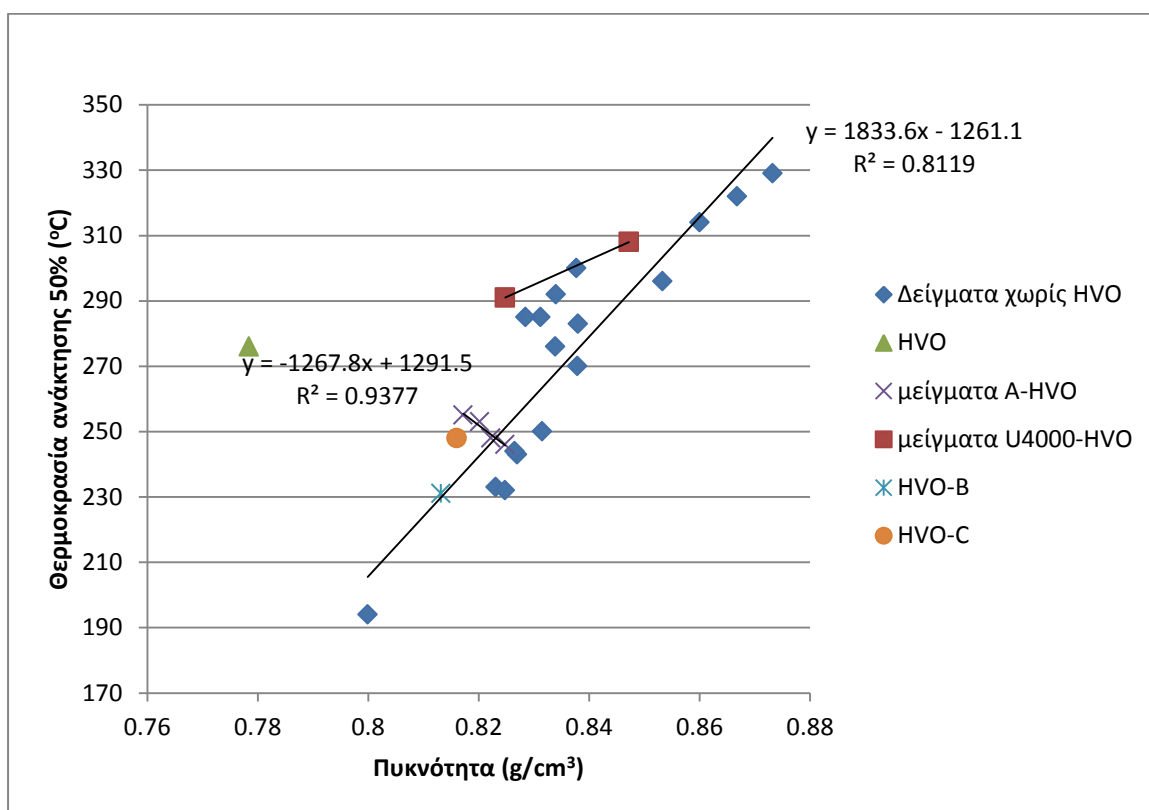
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται ο συσχετισμός της πυκνότητας και της πτητικότητας.



Διάγραμμα 5.17: Σχέση πυκνότητας και θερμοκρασίας ανάκτησης 10% κ.ο.

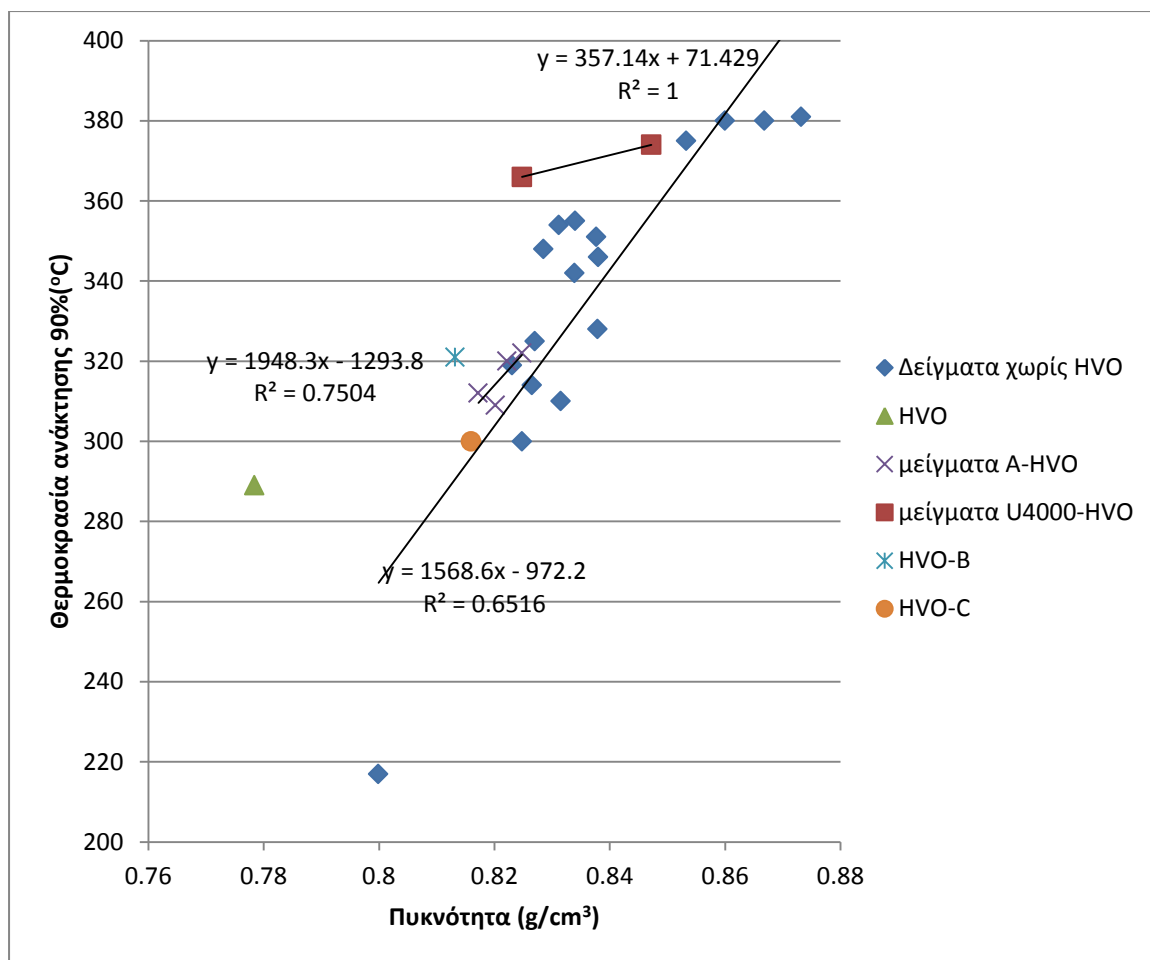
Όσον αφορά την πτητικότητα, ισχύει πως οι βαρύτερες ενώσεις αποστάζουν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Οπότε αναμένεται με αύξησης της πυκνότητας να υπάρχει μία τάση αύξησης της θερμοκρασίας.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.17, ο συσχετισμός της πυκνότητας με τη θερμοκρασία στο 10% κ.ο. αποστάγματος δείχνει μία τάση αύξησης της πυκνότητας με αύξηση της θερμοκρασίας. Στα μείγματα A-HVO, φαίνεται πως η προσθήκη HVO δεν επηρέασε σημαντικά τη θερμοκρασία στο 10% παρά με μία μικρή άνοδο της θερμοκρασίας με αύξηση του ποσοστού του. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι το HVO έχει αρκετά μεγαλύτερη μετωπική πτητικότητα από τα υπόλοιπα καύσιμα όπως φαίνεται και παρακάτω στις καμπύλες απόσταξης.



Διάγραμμα 5.18: Σχέση πυκνότητας και θερμοκρασίας ανάκτησης 50% κ.ο.

Στο διάγραμμα 5.18 παρατηρείται η μεγαλύτερη γραμμική συμπεριφορά ανάμεσα στην πυκνότητα και στη θερμοκρασία ανάκτησης. Αντιθέτως στα μείγματα HVO-A η θερμοκρασία φαίνεται να υπόκειται μία σχετική άνοδο με αύξηση του ποσοστού του HVO και άρα με μείωση της πυκνότητας. Η αιτιολόγηση αντλείται από το ότι το HVO ακόμα και στο 50% της ανάκτησης έχει μεγαλύτερη θερμοκρασίες από τα περισσότερα καύσιμα.



Διάγραμμα 5.19: Σχέση πυκνότητας και θερμοκρασίας ανάκτησης 90% κ.ο.

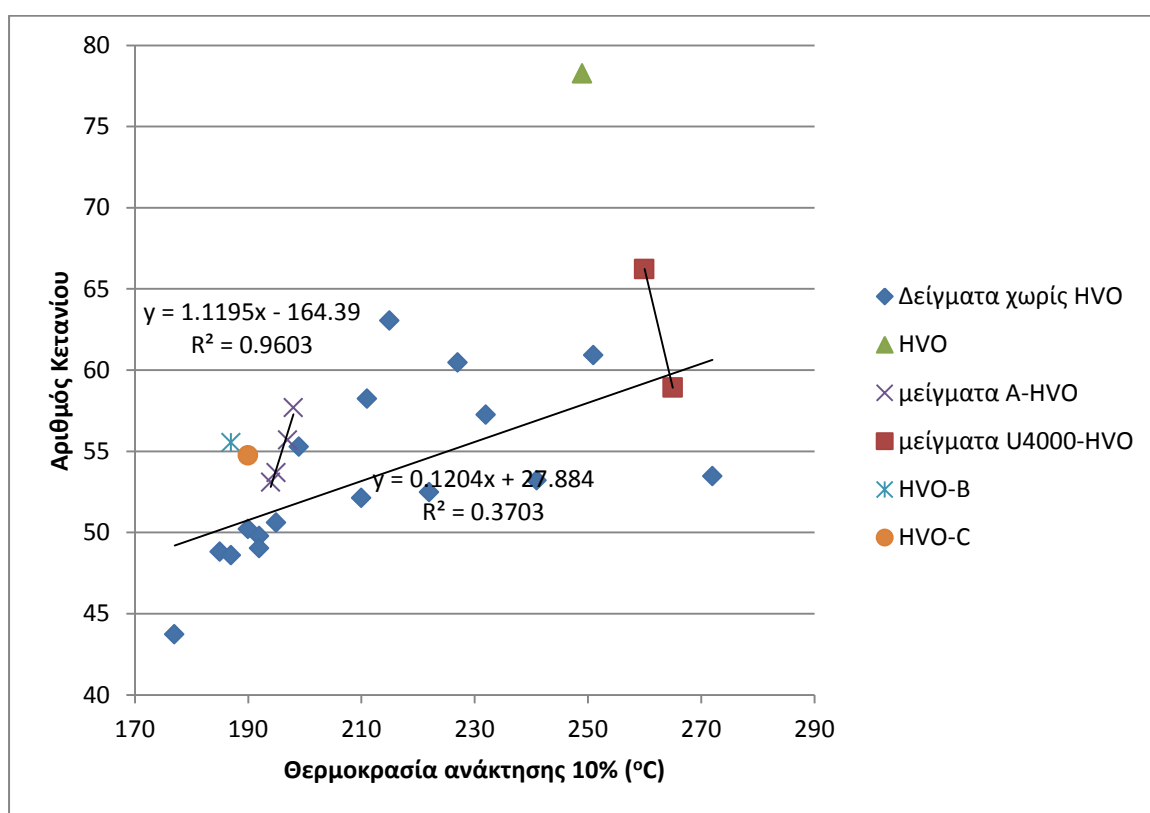
Στο συσχετισμό με τη θερμοκρασία στο 90% κ.ο. αποστάγματος διαφαίνεται πάλι μία ικανοποιητική σχέση γραμμικότητας κατά την οποία με αύξηση της πυκνότητας επέρχεται και αύξηση της θερμοκρασίας (διάγραμμα 5.19). Τα αποτελέσματα αυτά έχουν λογική μιας και οι βαρύτερες ενώσεις αποστάζουν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ένα άλλο επίσης ενδιαφέρον στοιχείο στο διάγραμμα αυτό είναι πως τα μείγματα A-HVO πλέον έχουν θετική κλίση, δηλαδή με αύξηση της πυκνότητας υπάρχει αύξηση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με τα προηγούμενα στα οποία είχαν αρνητική. Αυτό οφείλεται κυρίως στη φύση της καμπύλης απόσταξης του HVO, που έχει σαφώς μικρότερη πτητικότητα ουράς από τα υπόλοιπα καύσιμα και ταυτόχρονα στη μικρή του πυκνότητα.

Καταλήγοντας, παρατηρείται μία τάση αύξησης της θερμοκρασίας και στα τρία ποσοστά ανάκτησης με αύξηση της πυκνότητας όπως αναμενόταν, με την καλύτερη συσχέτιση να εντοπίζεται για τις θερμοκρασίες ανάκτησης 50% κ.ο.

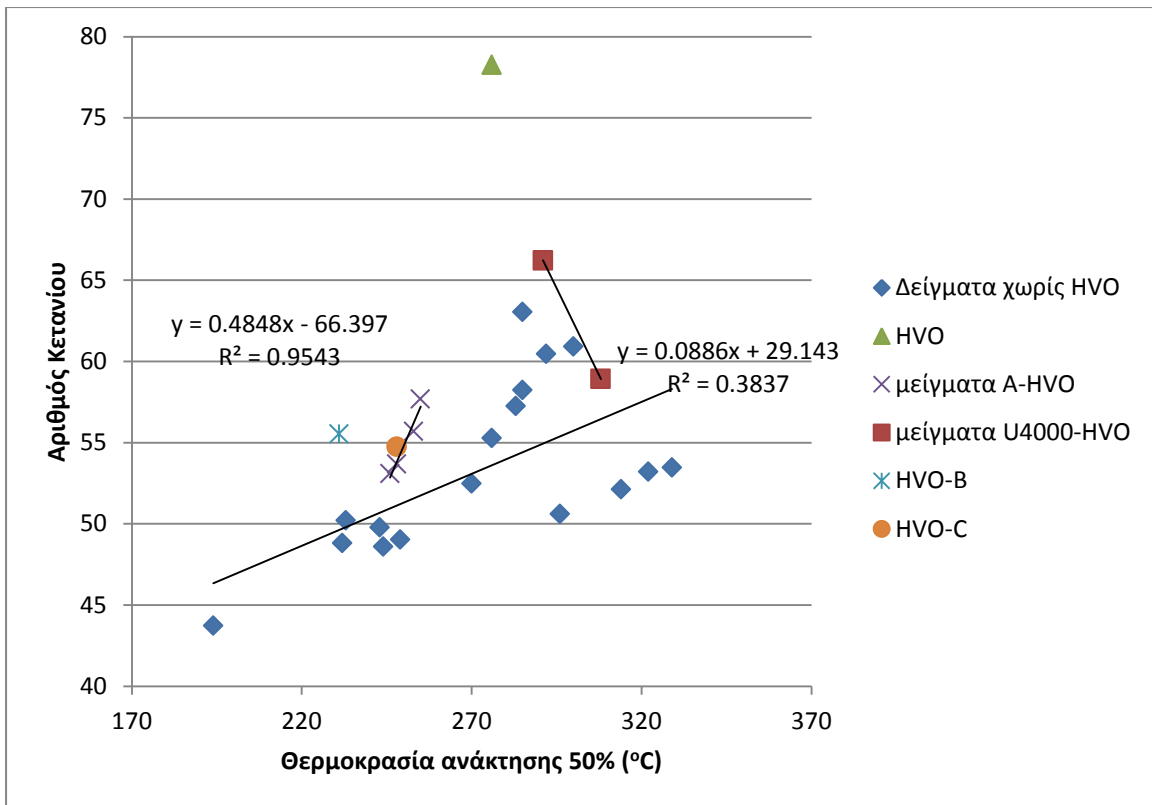
5.4.5 Πτητικότητα - Αριθμός κετανίου

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται ο συσχετισμός της πτητικότητας και αριθμού κετανίου.

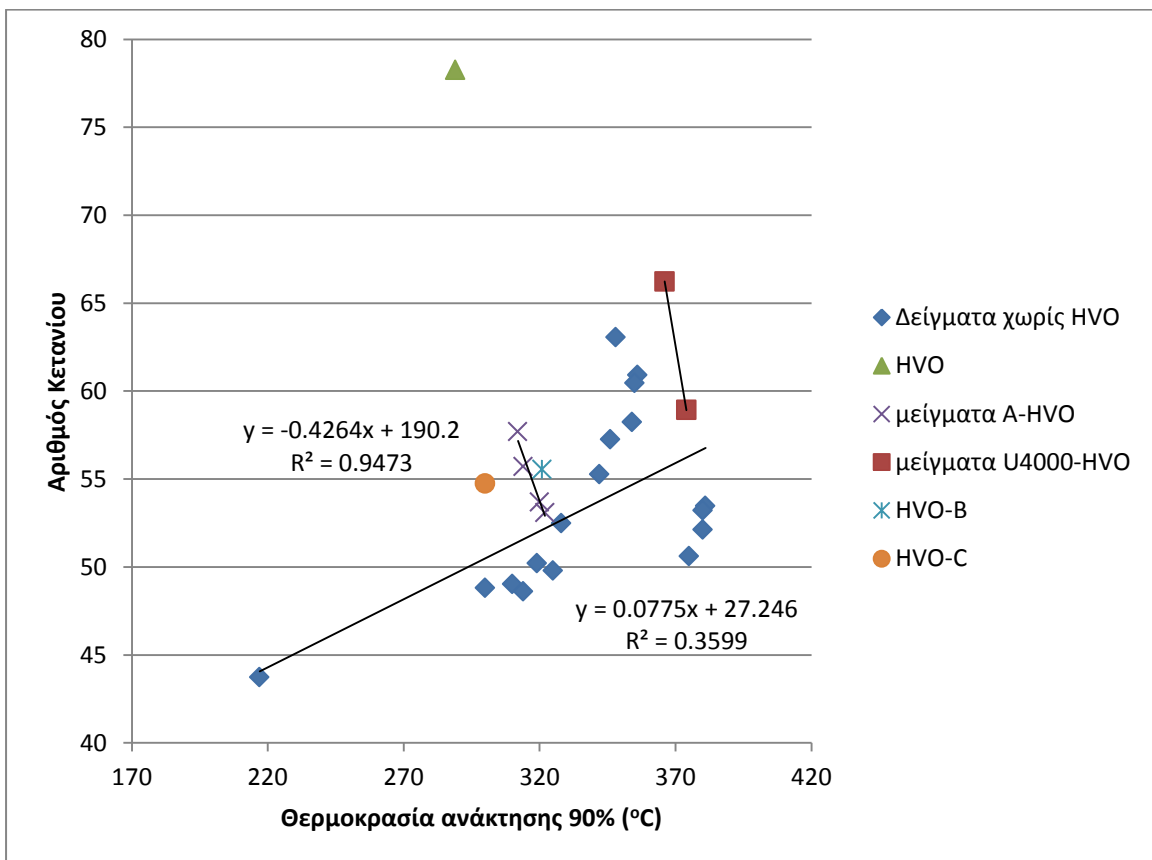
Αναμένεται με αύξηση της θερμοκρασίας ανάκτησης να παρατηρούνται και υψηλότεροι αριθμοί κετανίου μιας και οι μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες δίνουν καλύτερους αριθμούς κετανίου. Όπως όμως έχει προαναφερθεί οι ενώσεις που περιέχονται σε κάθε δείγμα είναι πολλές με πολλές διαφορετικές δομές που συνεισφέρουν διαφορετικά στον αριθμό κετανίου.



Διάγραμμα 5.20: Σχέση θερμοκρασίας ανάκτησης 10% κ.ο. και αριθμού κετανίου

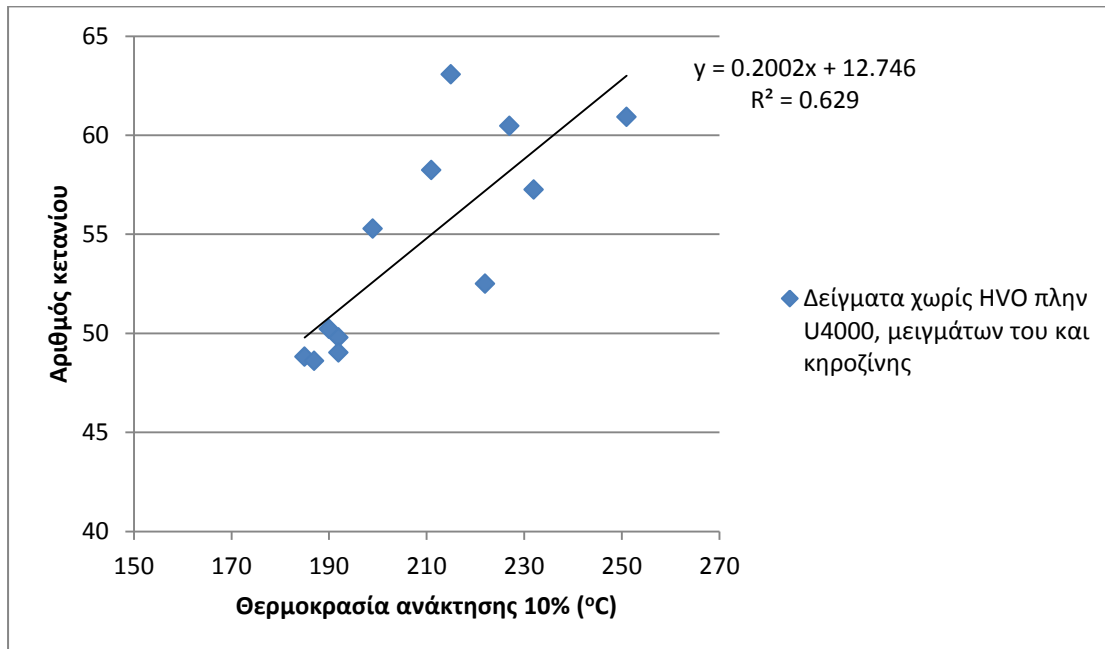


Διάγραμμα 5.21: Σχέση θερμοκρασίας ανάκτησης 50% κ.ο. και αριθμού κετανίου

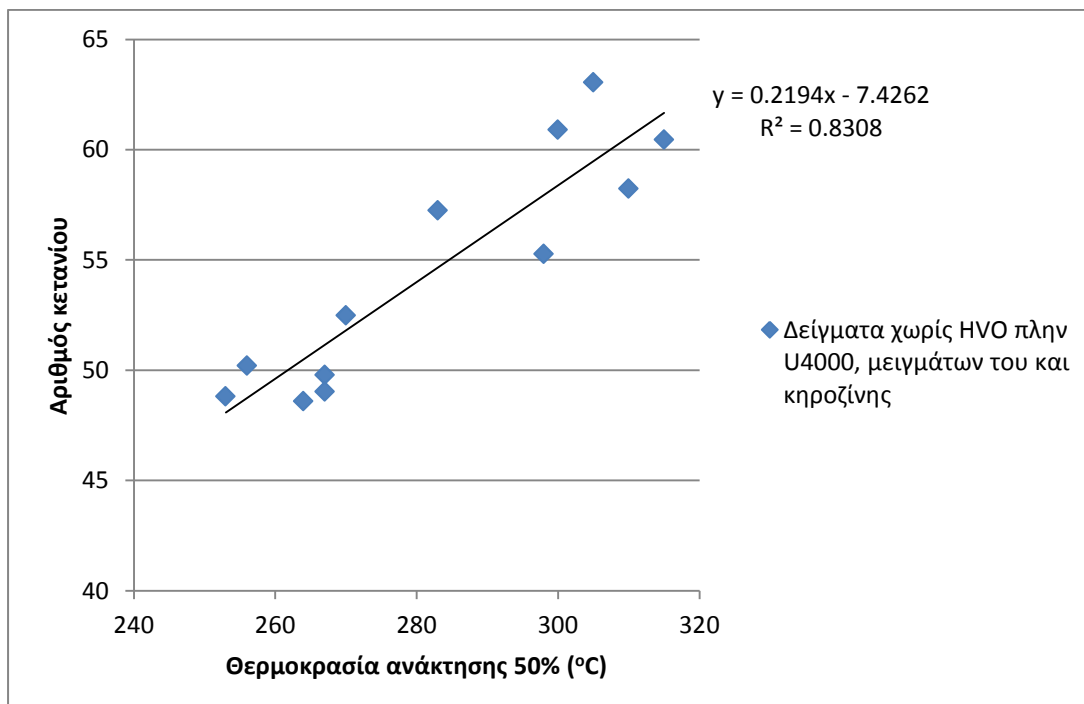


Διάγραμμα 5.22: Σχέση θερμοκρασίας ανάκτησης 90% κ.ο. και αριθμού κετανίου

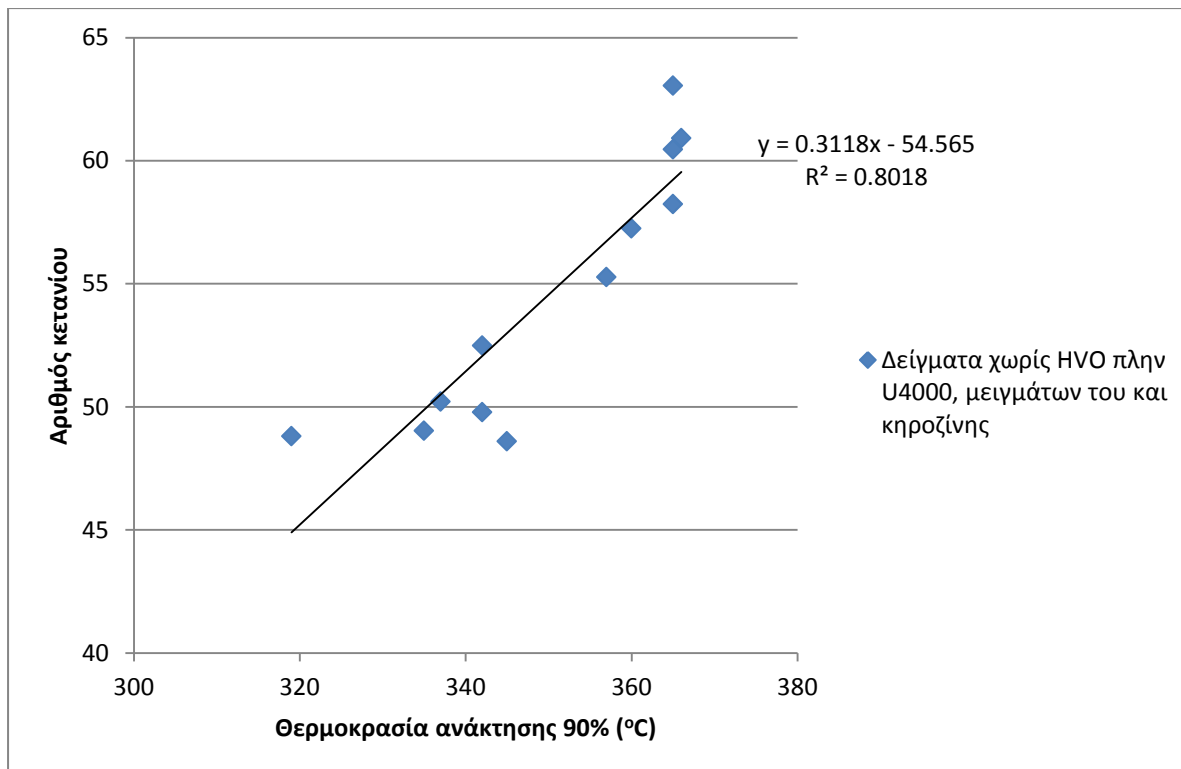
Αναλύοντας με μία πρώτη ματιά τα διαγράμματα 5.20-5.22 φαίνεται να μην υπάρχει κάποια σαφής τάση αύξησης του αριθμού κετανίου με την αύξηση της θερμοκρασίας στα διάφορα ποσοστά ανάκτησης. Με μία δεύτερη ματιά όμως παρατηρείται ένας σαφής συσχετισμός των δειγμάτων αν από το σύνολό τους υπεξαιρεθούν τα καύσιμα U4000 και τα μείγματά του με κηροζίνη καθώς και η κηροζίνη.



Διάγραμμα 5.23: Σχέση θερμοκρασίας ανάκτησης 10% κ.ο. και αριθμού κετανίου



Διάγραμμα 5.24: Σχέση θερμοκρασίας ανάκτησης 50% κ.ο. και αριθμού κετανίου



Διάγραμμα 5.25: Σχέση θερμοκρασίας ανάκτησης 90% κ.ο. και αριθμού κετανίου

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 5.23-5.25, η θερμοκρασία στο εκάστοτε ποσοστό ανάκτησης έχει σαφώς μεγαλύτερη γραμμικότητα με τον αριθμό κετανίου.

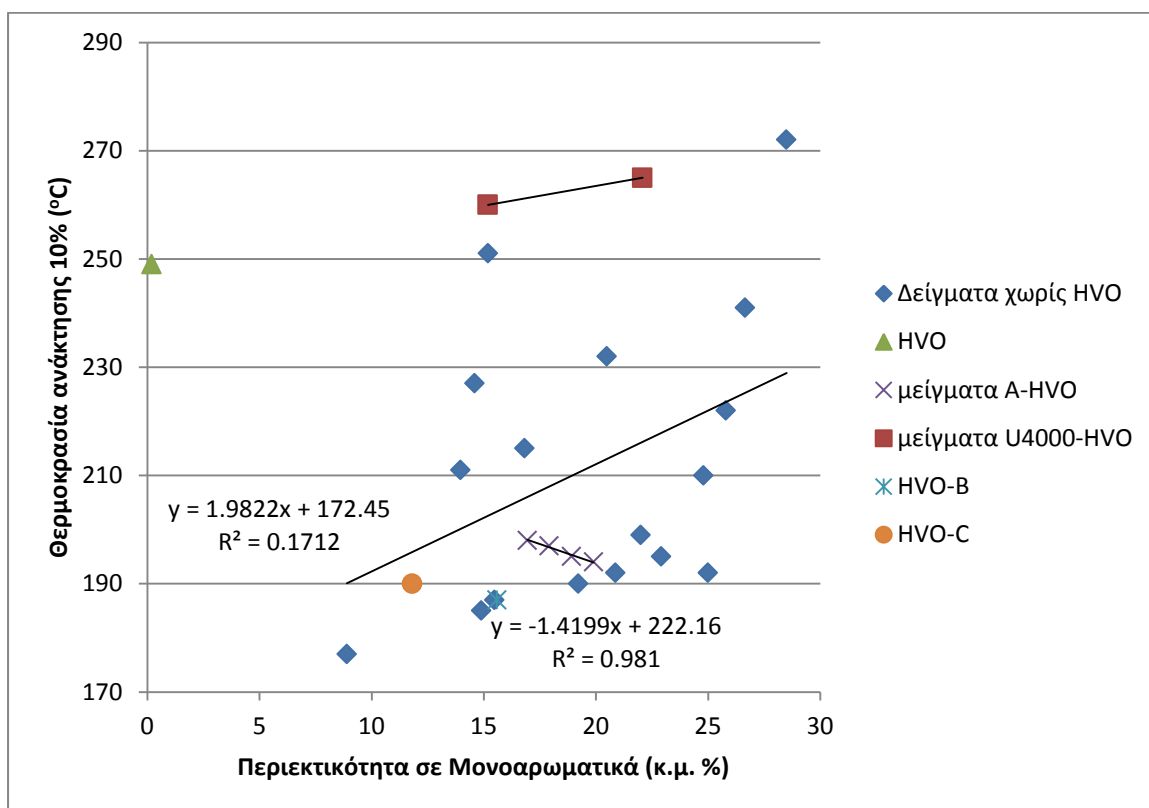
Η παράλειψη των τιμών του U4000, των μειγμάτων του και της κηροζίνης δεν έγινε τυχαία.

Το U4000 είναι ένα καύσιμο με πολύ μεγάλη πυκνότητα και πολύ υψηλές θερμοκρασίες ανάκτησης κοντά στο όριο του εύρους θερμοκρασιών ανάκτησης για το ντήζελ. Η κηροζίνη επίσης εξαιρέθηκε από τις συγκεκριμένα διαγράμματα μιας και η καμπύλη απόσταξης της αλλά και τα χαρακτηριστικά της είναι αρκετά διαφορετικά από αυτά του ντήζελ.

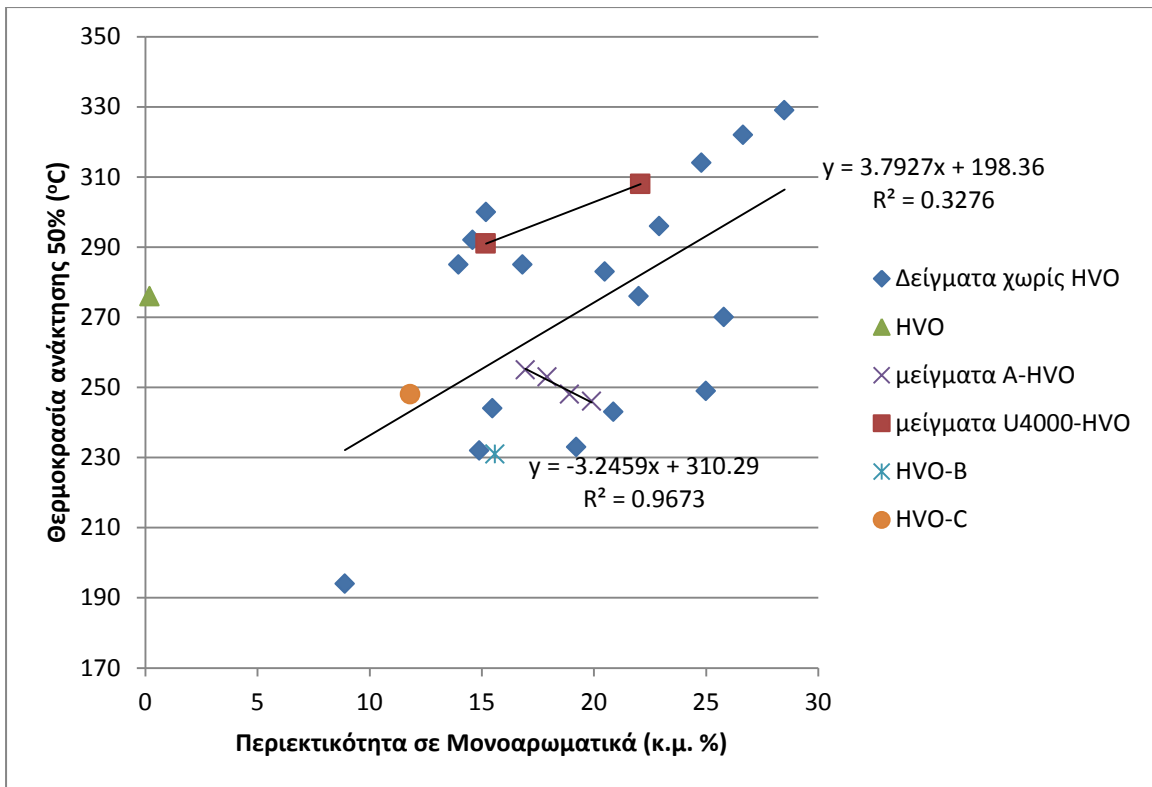
Όπως φαίνεται λοιπόν για ντήζελ καύσιμα με σχετικά παραπλήσιες ιδιότητες, υπάρχει μία τάση αύξησης του αριθμού κετανίου με αύξηση των θερμοκρασιών ανάκτησης. Η τάση αυτή γίνεται πιο εμφανής για τις θερμοκρασίες στην ανάκτηση 50% και 90% κ.ο.

5.4.6 Αρωματικότητα – Πτητικότητα

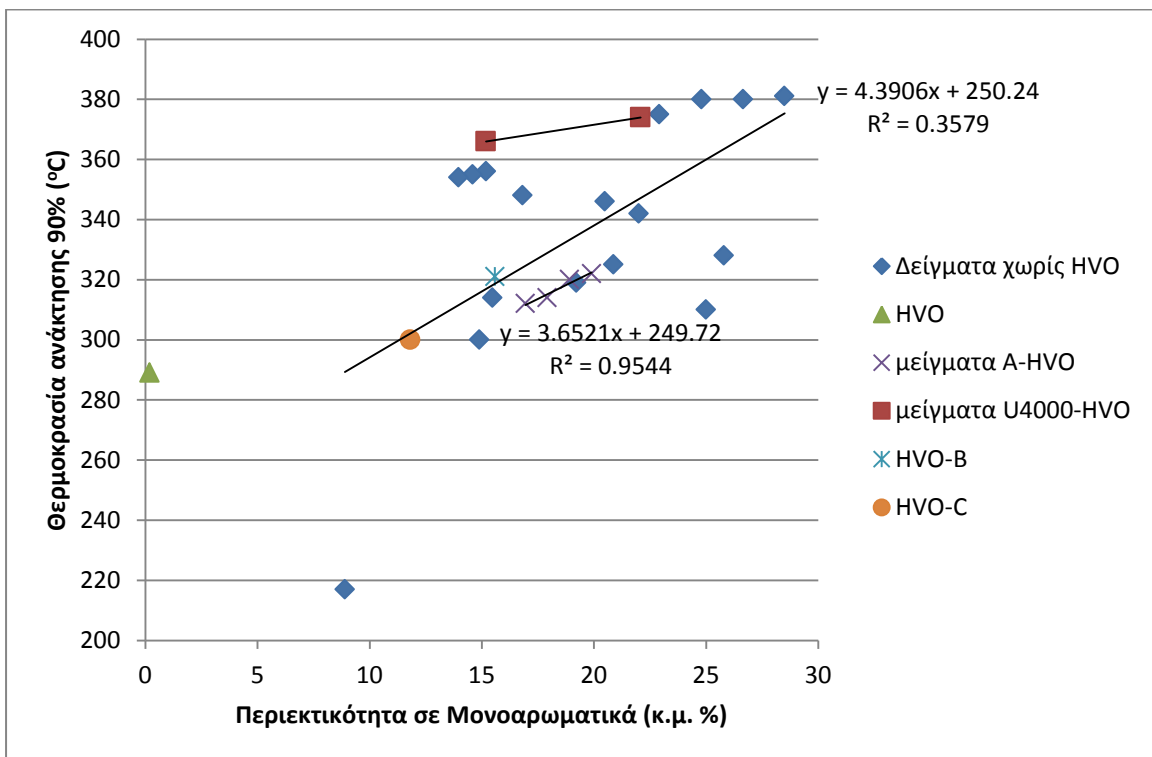
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται ο συσχετισμός της αρωματικότητας και της πτητικότητας.



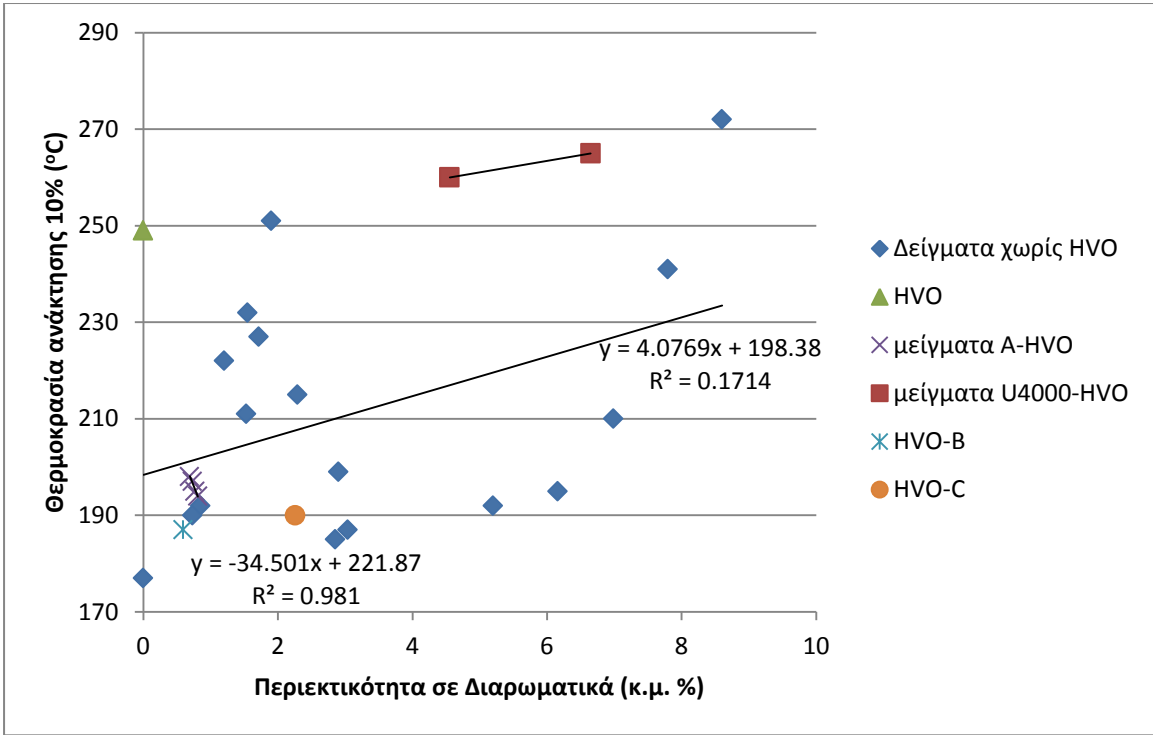
Διάγραμμα 5.26: Σχέση περιεκτικότητας μονοαρωματικών και θερμοκρασίας ανάκτησης 10% κ.ο.



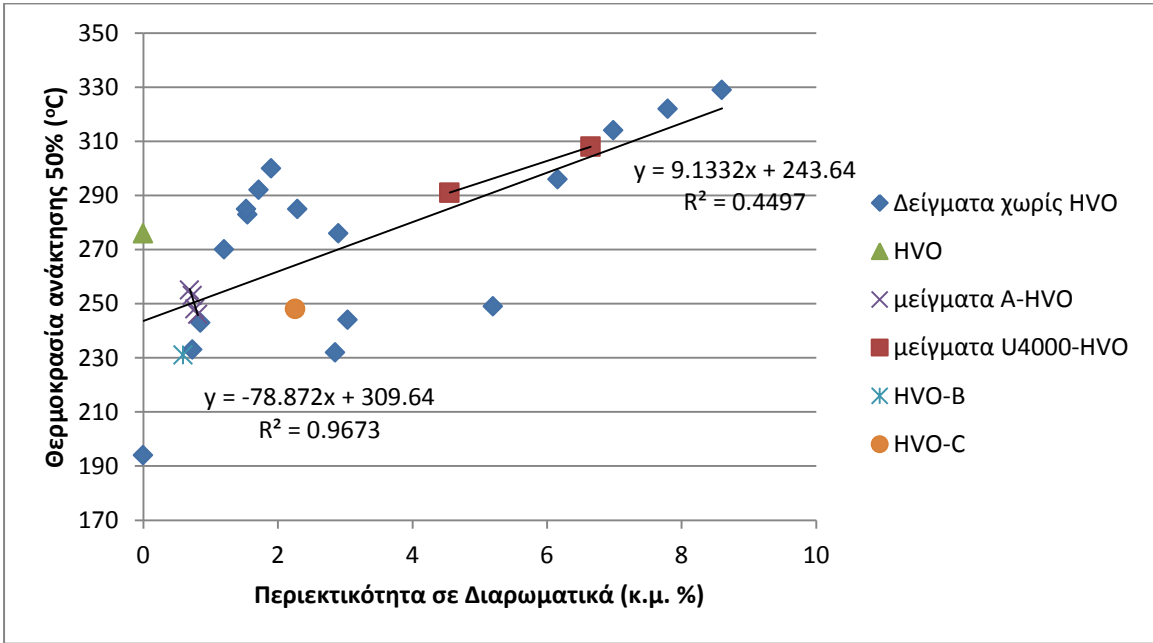
Διάγραμμα 5.27: Σχέση περιεκτικότητας μονοαρωματικών και θερμοκρασίας αποστάγματος 50% κ.ο.



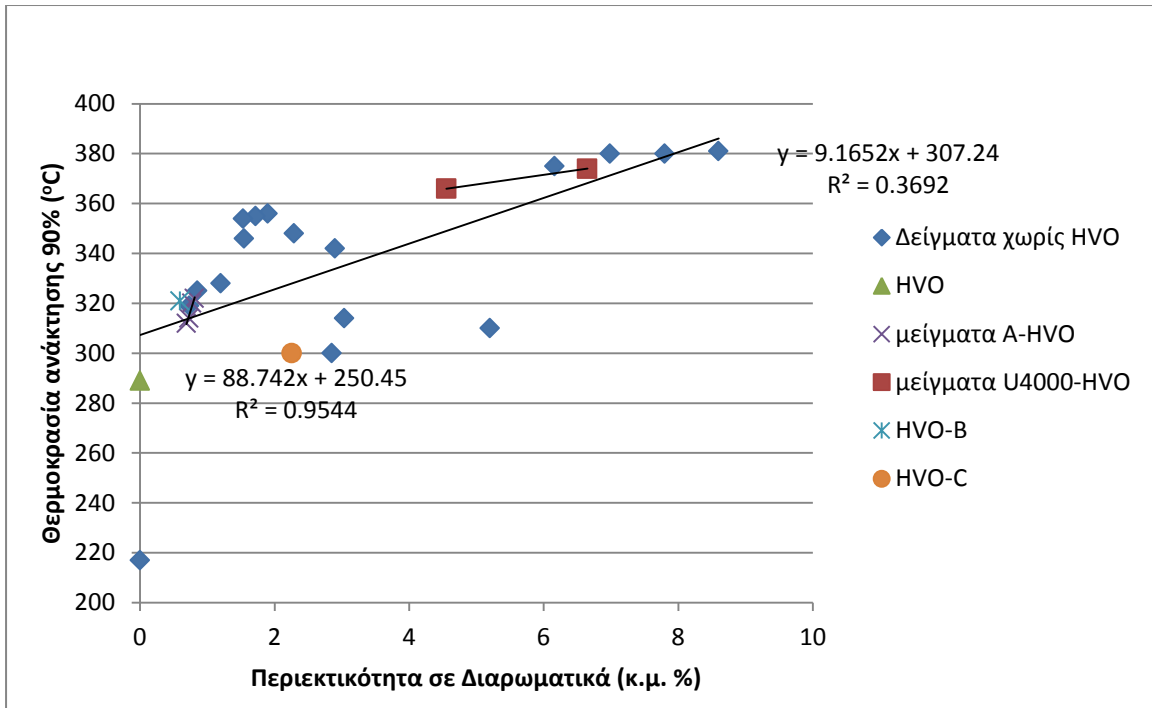
Διάγραμμα 5.28: Σχέση περιεκτικότητας μονοαρωματικών και θερμοκρασίας ανάκτησης 90% κ.ο.



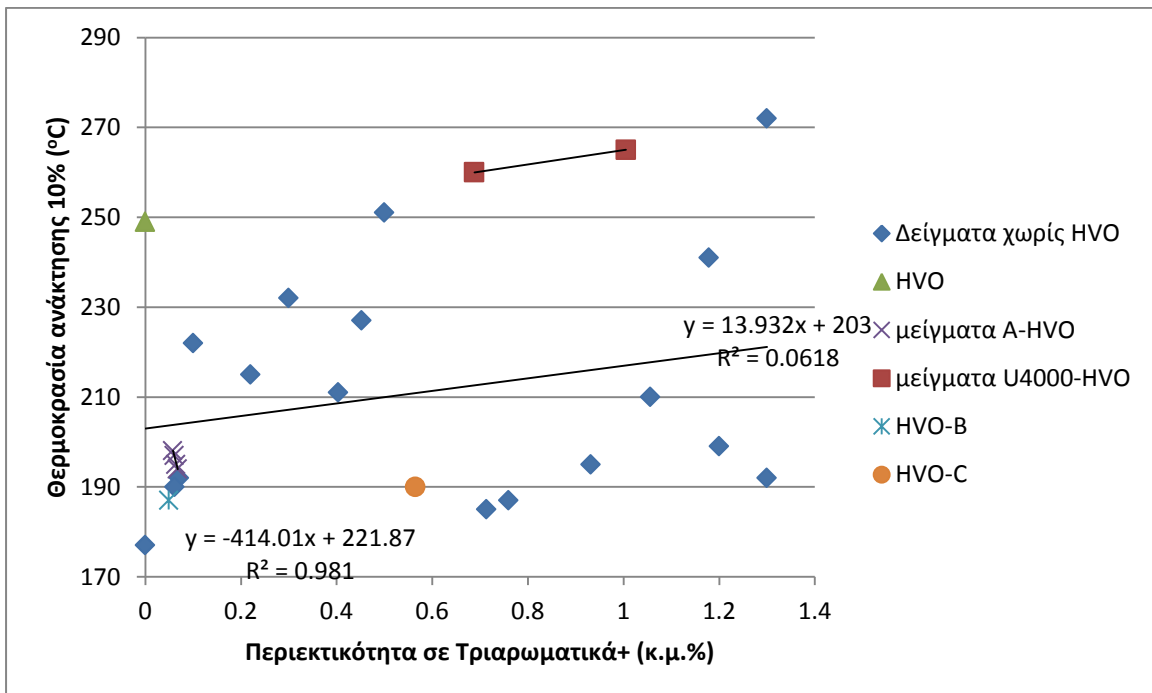
Διάγραμμα 5.29: Σχέση περιεκτικότητας διαρωματικών και θερμοκρασίας αποστάγματος 10% κ.ο.



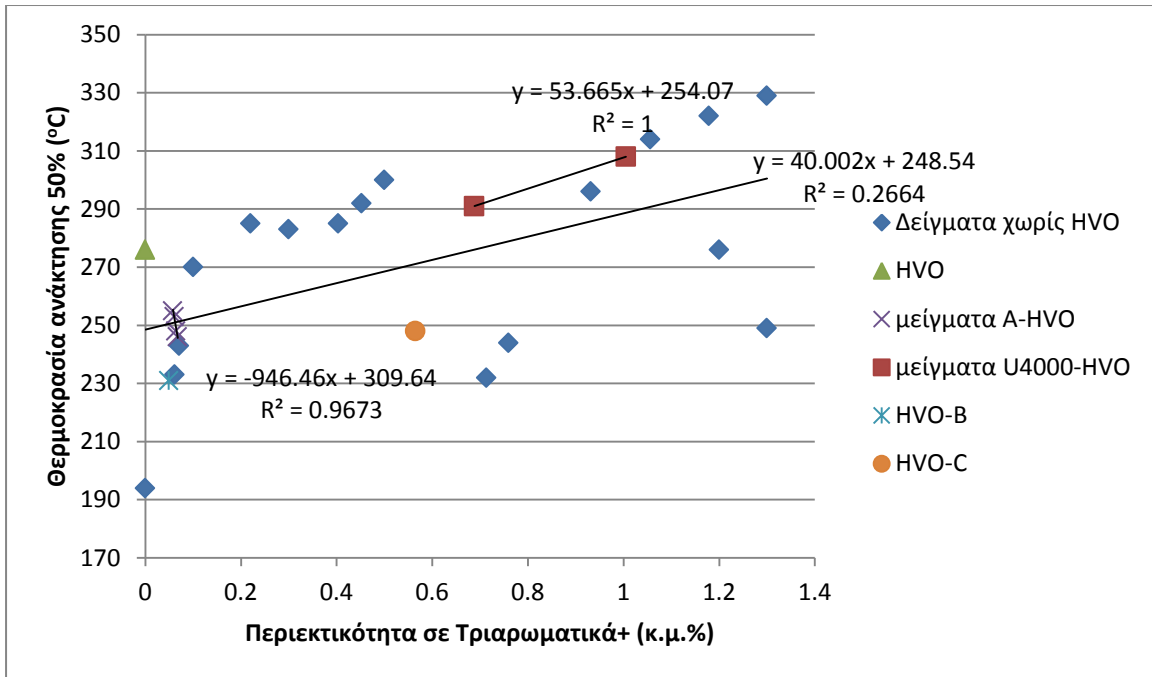
Διάγραμμα 5.30: Σχέση περιεκτικότητας διαρωματικών και θερμοκρασίας ανάκτησης 50% κ.ο.



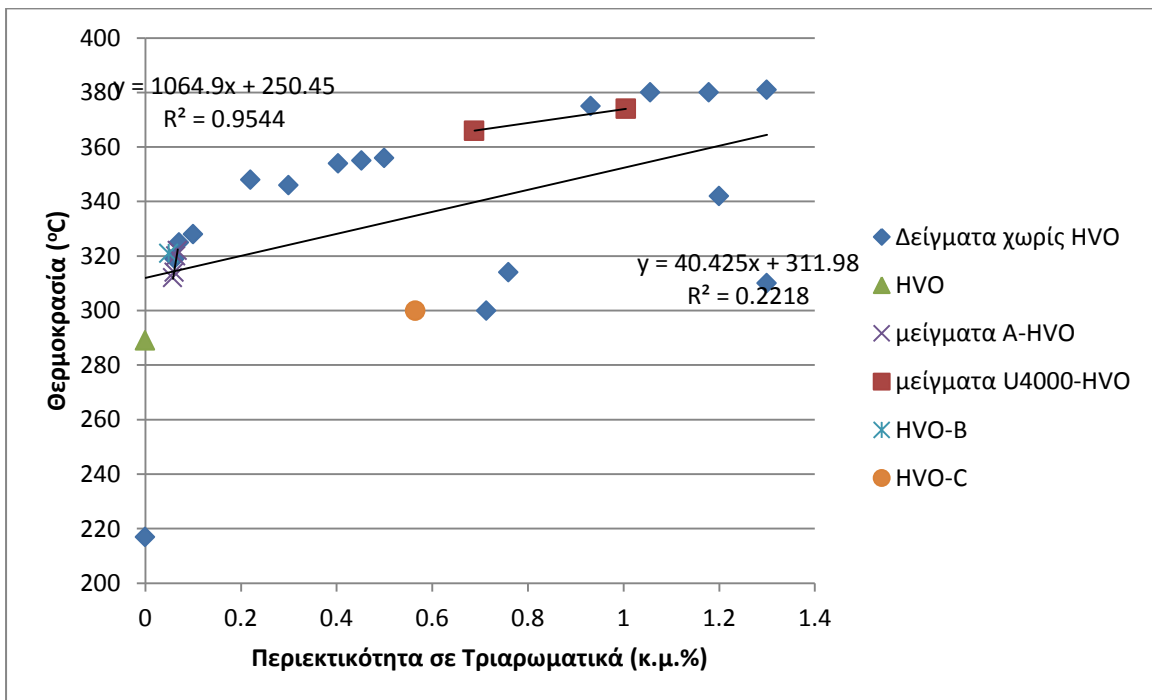
Διάγραμμα 5.31: Σχέση περιεκτικότητας διαρωματικών και θερμοκρασίας ανάκτησης 90% κ.ο.



Διάγραμμα 5.32: Σχέση περιεκτικότητας τριαρωματικών+ και θερμοκρασίας ανάκτησης 10% κ.ο.



Διάγραμμα 5.33: Σχέση περιεκτικότητας τριαρωματικών+ και θερμοκρασίας ανάκτησης 50% κ.ο.



Διάγραμμα 5.34: Σχέση περιεκτικότητας τριαρωματικών+ και θερμοκρασίας ανάκτησης 90% κ.ο.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες λόγω της παρουσίας της δομής αρωματικού δακτυλίου, είναι οι πιο δύσκολοι να διασπαστούν και ως αποτέλεσμα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες αυξάνουν τις εκπομπές σωματιδίων. Γενικά, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες των μέσων κλασμάτων του πετρελαίου έχουν λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες βρασμού σε σχέση με τους αντίστοιχους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Θα αναμενόταν από τα διαγράμματα 5.26-5.34, αρωματικών και θερμοκρασιών απόσταξης, όσο αυξάνονται τα αρωματικά να υπάρχει και αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό βέβαια δεν συμπεραίνεται ξεκάθαρα από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται. Ενώ υπάρχει μία τάση αύξησης της θερμοκρασίας απόσταξης σε συγκεκριμένα ποσοστά ανάκτησης με αύξηση των αρωματικών, υπάρχουν πολλά σημεία που βγαίνουν εκτός της γραμμικότητας αυτής. Όπως έχει προαναφερθεί τα καύσιμα που εξετάστηκαν είχαν μεγάλες διαφορές στις ιδιότητές τους. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στα καύσιμα που μετρήθηκαν, ενώ υπάρχει μία τάση αύξηση των θερμοκρασιών ανάκτησης με αύξηση των αρωματικών, δεν μπορεί να ληφθεί κάποιο σαφές συμπέρασμα που να δείχνει ξεκάθαρα έναν τέτοιο συσχετισμό.

5.5 Δείκτης Κετανίου

Ο δείκτης κετανίου CCI (Calculated Cetane Index), αποτελεί μία πρόβλεψη του αριθμού κετανίου μέσω εξίσωσης που χρησιμοποιεί στοιχεία όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης. Αν η εξίσωση εφαρμοστεί εντός των ορίων που θεσπίζονται από τη μέθοδο, δίνει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα.

EN ISO 4264

Ο δείκτης κετανίου δίνεται από τη μέθοδο EN ISO 4264 και η εξίσωση που χρησιμοποιεί αναφέρεται ως 'εξίσωση τεσσάρων μεταβλητών' ή αλλιώς ως δείκτης κετανίου.

Το Διεθνές Πρότυπο δεν εφαρμόζεται σε καύσιμα που περιέχουν πρόσθετα για την αύξηση του αριθμού κετανίου, ούτε σε καθαρούς υδρογονάνθρακες καθώς ούτε σε αποστάγματα καυσίμων που παράγονται από άνθρακα. Είναι εφαρμόσιμη σε καύσιμα που περιέχουν μη πετρελαϊκά παράγωγα από πίσσα από άμμο και από πετρέλαιο σχιστόλιθου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα προτεινόμενα όρια εφαρμογής της μεθόδου

Ιδιότητα Καυσίμου	Προτεινόμενο Εύρος
Αριθμός Κετανίου	32,5-55,5
Πυκνότητα στους 15°C, kg/m ³	805,0-895,0
10% κ.ο. θερμοκρασία ανάκτησης απόσταξης, °C	171-259
50% κ.ο. θερμοκρασία ανάκτησης απόσταξης, °C	212-308
90% κ.ο. θερμοκρασία ανάκτησης απόσταξης, °C	251-363

Μέσα στα προτεινόμενα όρια για τον αριθμό κετανίου (32,5-55,5), το αναμενόμενο σφάλμα της πρόβλεψης είναι λιγότερο από ± 2 αριθμούς κετανίου. Όσο ο αριθμός κετανίου απομακρύνεται από το προτεινόμενο εύρος, τόσο αυξάνεται και η πιθανότητα μεγαλύτερης απόκλισης. [38]

Στο παρακάτω διάγραμμα έχει καταγραφεί η σχέση του μετρήσιμου αριθμού κετανίου με τη συσκευή FIT σε σχέση με το δείκτη κετανίου όπως αυτός υπολογίστηκε από τη μέθοδο EN ISO 4264 η οποία είναι ουσιαστικά ισοδύναμη με τη μέθοδο ASTM 4737-04.

Ο δείκτης κετανίου της μεθόδου EN ISO 4264 υπολογίζεται από την εξής εξίσωση:

$$CCI=45.2+0.0892T_{10N}+(0.131+0.901B)T_{50N}+0.00049(T_{10N}^2-T_{90N}^2)+107B+60B^2$$

Όπου:

$T_{10N}=T_{10}-215$ (T_{10} : η θερμοκρασία στην οποία έχει αποστάξει το 10% κ.ο. του δείγματος σε $^{\circ}\text{C}$)

$T_{50N}=T_{50}-260$ (T_{50} : η θερμοκρασία στην οποία έχει αποστάξει το 50% κ.ο. του δείγματος σε $^{\circ}\text{C}$)

$T_{90N}=T_{90}-260$ (T_{90} : η θερμοκρασία στην οποία έχει αποστάξει το 90% κ.ο. του δείγματος σε $^{\circ}\text{C}$)

$$B=\exp(-0,0035 D_N)-1$$

D = πυκνότητα στους 15°C σε kg/m^3

$$D_N= D - 850$$

ASTM D976-06

Η μέθοδος ASTM D976-06 [39] η οποία αναφέρεται και ως ‘εξίσωση δύο μεταβλητών’ είναι μία παλαιότερη μέθοδος εκτίμησης του αριθμού κετανίου από την ASTM 4737 και έχει πλέον καταργηθεί. Χρησιμοποιεί την API βαρύτητα του Αμερικάνικου Ινστιτούτου Πετρελαίου καθώς και το σημείο 50% κ.ο. ανάκτηση από την καμπύλη απόσταξης. Αν και ξεπερασμένη μέθοδος, εξακολουθεί να χρησιμοποιείται για παράδειγμα από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος Ηνωμένων Πολιτειών (EPA) ως εναλλακτική μέθοδος για την ικανοποίηση απαίτησης αρωματικού χαρακτήρα για τα καύσιμα ντίζελ.

Συγκεκριμένα προτιμάται να εφαρμόζεται σε προϊόντα από straight-run διεργασίες καθώς και σε προϊόντα προερχόμενα από καταλυτική πυρόλυση αλλά και σε μείγματα των δύο.

Στο εύρος αριθμού κετανίου 30-60, η μέθοδος αυτή δίνει περιθώριο λάθους ± 2 βαθμών.

Οι περιορισμοί εφαρμογής που τίθενται από τη μέθοδο είναι οι εξής:

- δεν εφαρμόζεται σε καύσιμα που περιέχουν πρόσθετα για την αύξηση του αριθμού κετανίου.
- δεν εφαρμόζεται σε καθαρούς υδρογονάνθρακες, σε συνθετικά καύσιμα, όπως και σε ορισμένα προϊόντα που προέρχονται από τα πετρέλαια σχιστόλιου, πίσσα από άμμο, αλκυλινικά και από προϊόντα λιθανθρακόπισσας.

Ο δείκτης κετανίου της μεθόδου ASTM D976-06 υπολογίζεται από τις εξής εξισώσεις:

$$CCI = -420.34 + 0,016 \cdot API^2 + 0,192 \cdot API \cdot \log T_{50} + 65.01 \cdot \log^2 T_{50} - 0.0001809 \cdot T_{50}^2$$

$$CCI = 454.74 - 1641.416 \cdot D + 774.74 \cdot D^2 - 0.554 \cdot T_{50} + 97.803 \cdot \log^2 T_{50}$$

Όπου:

D = πυκνότητα στους 15°C σε kg/m³

T₅₀ : η θερμοκρασία στην οποία έχει αποστάξει το 50% κ.ο. του δείγματος σε °C

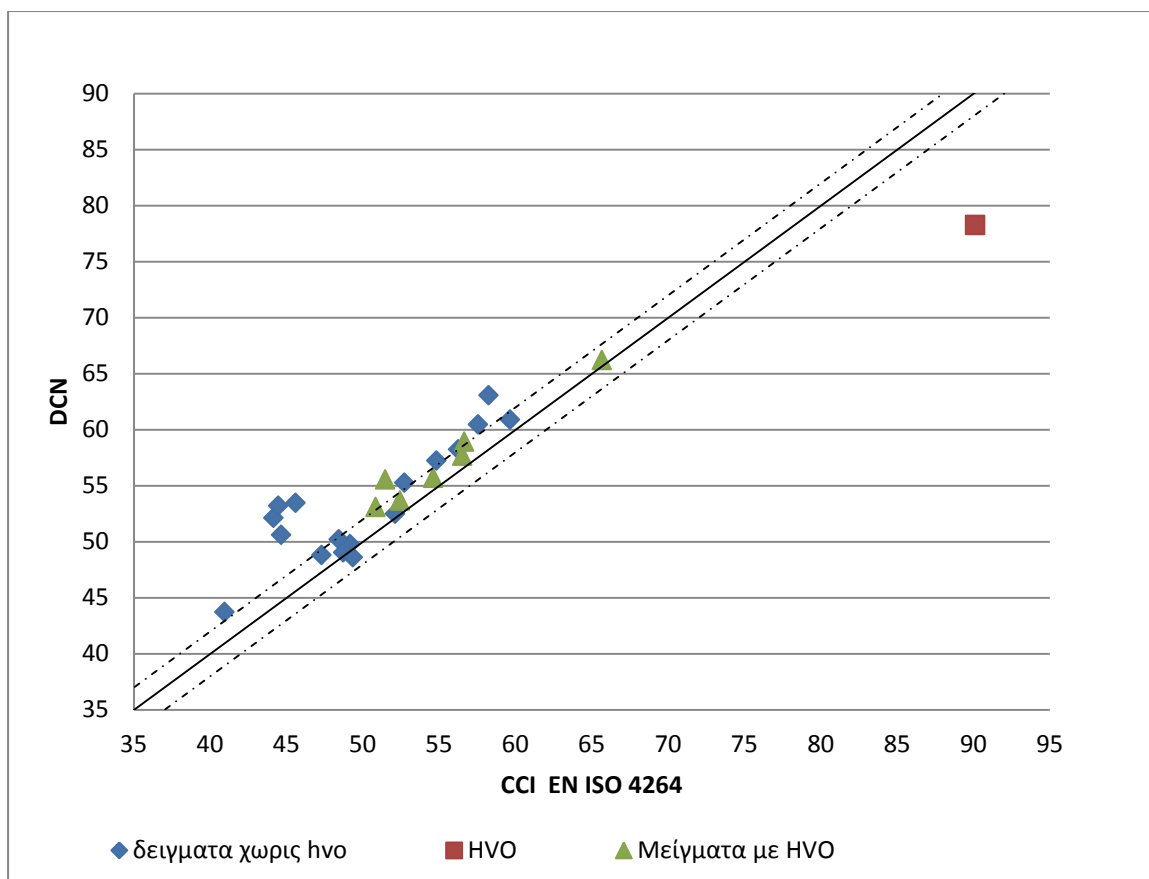
Ο δείκτης κετανίου αποτελεί εργαλείο χρήσιμο για τον υπολογισμό του CCI όταν δεν υπάρχει κάποιος διαθέσιμος τρόπος εύρεσης του αριθμού κετανίου. Σε περιπτώσεις που ο αριθμός κετανίου CN έχει ήδη υπολογιστεί, ο δείκτης κετανίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο ελέγχου των επόμενων δειγμάτων του συγκεκριμένου καυσίμου με την προϋπόθεση ότι οι πρώτες ύλες και ο τρόπος παραγωγής του καυσίμου έχει παραμείνει ο ίδιος.

Λόγω της απλότητας και της ευκολίας διαθεσιμότητας των οργάνων που μετρούν τις φυσικές ιδιότητες που απαιτούνται, οι δύο προαναφερθέντες δείκτες κετανίου χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την εκτίμηση της ποιότητας εκκίνησης τόσο σε βιομηχανικό αλλά και σε ακαδημαϊκό περιβάλλον ανεξαρτήτως του είδους του καυσίμου.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα δεικτών κετανίου και αριθμού κετανίου

Καύσιμο	Αριθμός Κετανίου DCN	Δείκτης Κετανίου CCI EN ISO 4264	Δείκτης Κετανίου CCI ASTM D976
HTS100	52,49	52,13	51,91
HCS101	60,91	59,66	57,32
HTS100-HCS101 (50-50)	57,25	54,82	54,43
ΚΗΡΟΖΙΝΗ(HC S103)	43,73	40,95	41,91
HCS101-HC103(90-10)	60,46	57,56	57,36
HCS101-HCS103(80-20)	58,24	56,26	57,15
HVO	78,26	90,12	76,29
HVO-U4000 (50-50)	66,23	65,68	60,48
HVO-U4000 (25-75)	58,93	56,65	55,25
HTS100-HCS103(70-30)-(A)	49,78	49,18	49,14
HTS100-HCS103(60-40)-(B)	50,21	48,45	47,61
HVO-A(20-80)	57,68	56,52	55,91
HVO-B(20-80)	55,54	51,48	50,69
HVO-A(10-90)	53,68	52,45	52,25
HVO-A(5-95)	53,09	50,85	50,77
HVO-A(15-85)	55,70	54,62	54,29
U4000	53,46	45,62	49,62
U4000-HCS103(80-20)	52,13	44,16	51,93
U4000-HCS103(90-10)	53,22	44,47	50,78
U4000-HCS103(70-30)	50,61	44,66	51,55
3400	63,06	58,26	58,11
U1500	49,03	48,73	49,17
T779	55,28	52,73	54,52
U1500-HCS103(80-20)-C	48,81	47,30	46,68
U1500-HCS103(85-15)-D	48,60	49,36	49,60
C-HVO(80-20)	54,75	54,77	54,56

Ο δείκτης κετανίου υπολογίστηκε για όλα τα καύσιμα και με τις δύο μεθόδους που προαναφέρθηκαν και τα αποτελέσματα σε σχέση με τον μετρούμενο αριθμό κετανίου παρουσιάζονται στα παρακάτω διάγραμματα.



Διάγραμμα 5.35: Σχέση δείκτη κετανίου EN ISO 4264 και DCN

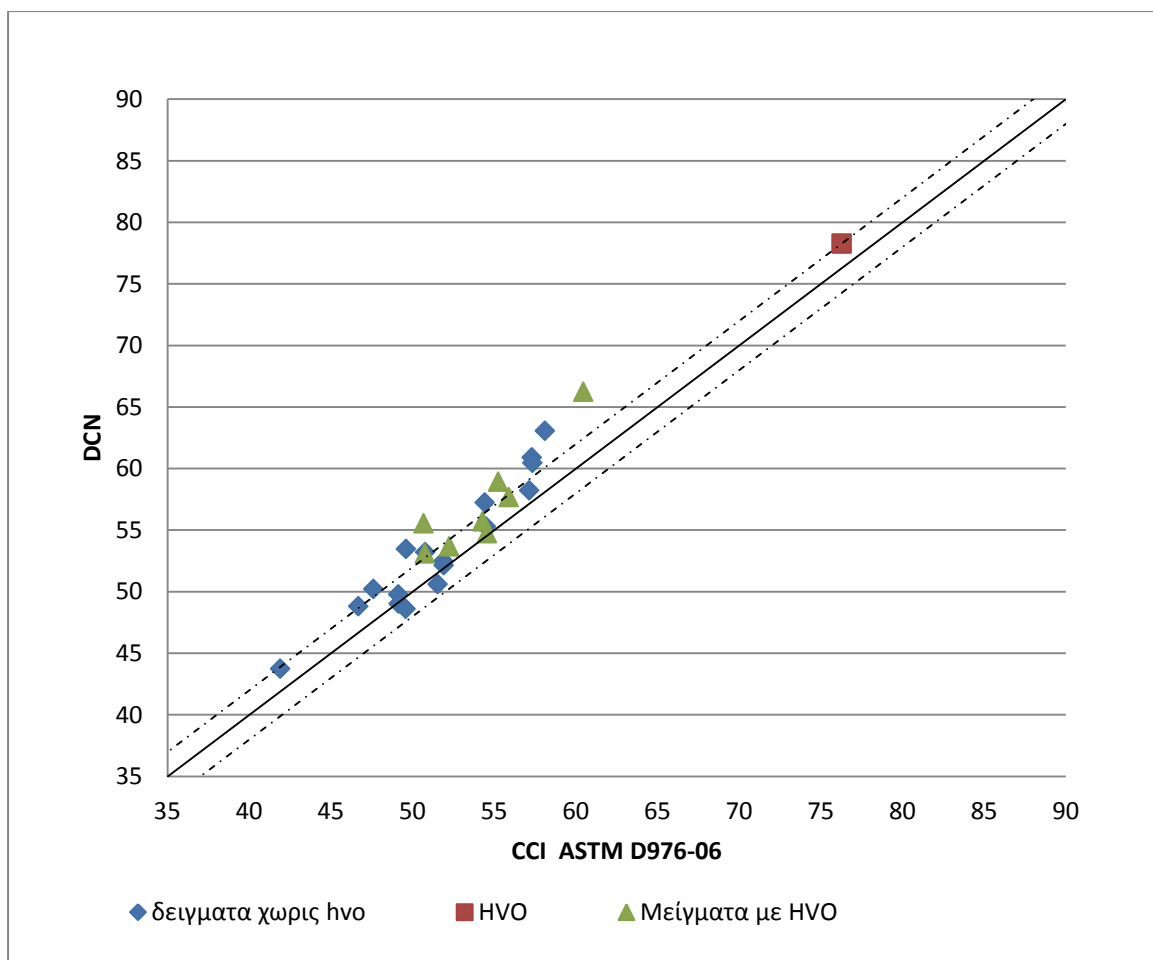
Τα αποτελέσματα χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες. Τα δείγματα που δεν περιείχαν HVO, στα μείγματα που περιείχαν HVO καθώς και το HVO μόνο του. Αυτός ο διαχωρισμός έγινε κυρίως για να εντοπιστεί το κατά πόσο ανταποκρίνεται το HVO στην εξίσωση του δείκτη κετανίου μιάς και πρόκειται για ένα καύσιμο αρκετά διαφορετικό από τα συμβατικά ντήζελ που κυκλοφορούν.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 5.35 ο δείκτης κετανίου έδωσε καλά αποτελέσματα για τα περισσότερα από τα καύσιμα τα οποία μετρήθηκαν.

Για τα δείγματα τα οποία δεν περιείχαν HVO, βλέπουμε ότι τα περισσότερα βρίσκονται αρκετά κοντά στην γραμμή $x=y$ με μερικά να παρεκκλίνουν δίνοντας μικρότερους αριθμούς κετανίου από το πραγματικό μετρήσιμο. Το μόνα καύσιμα στα οποία μπορεί να ειπωθεί πως ξεφεύγουν από την ευθεία αυτή και από το εύρος σφάλματος της μεθόδου, είναι το U4000 καθώς και τα μείγματά του με κηροζίνη και το 3400. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το U4000 αποστάζει μέχρι πολύ μεγάλες θερμοκρασίες (395 °C) και βρίσκεται αρκετά εκτός των προδιαγραφών που θέτει η μέθοδος EN ISO 4264 όσον αφορά το εύρος θερμοκρασιών απόσταξης (μέγιστη θερμοκρασία ανάκτησης 90% κ.ο. 363°C ενώ το U4000 έχει 380°C). Η ίδια αιτιολόγηση καλύπτει και την απόκλιση για το 3400 μιας και αυτό βρίσκεται εκτός των προδιαγραφών της μεθόδου σε μικρότερο βέβαια βαθμό από το U4000. Επίσης κάποια δείγματα βρίσκονται οριακά εκτός του ορίου σφάλματος που δίνει η μέθοδος.

Όσον αφορά το HVO, βλέπουμε ότι η υπολογιζόμενη τιμή από το δείκτη κετανίου απέχει αρκετά από τη μετρούμενη του αριθμού κετανίου (DCN: 78,26, CCI:90,12) με απόκλιση 15,15%. Η ερμηνεία πίσω από αυτή την απόκλιση είναι ότι το HVO έχει αρκετά διαφορετική καμπύλη απόσταξης από τα υπόλοιπα συμβατικά ντήζελ, είναι ένα καύσιμο παραφινικό με πολύ υψηλό αριθμό κετανίου και σχετικά χαμηλή πυκνότητα. Το HVO βρίσκεται αρκετά έξω από τα όρια που θέτει η μέθοδος EN ISO 4265 και για τον αριθμό κετανίου (μέχρι 55,5 ενώ το HVO έχει 78,26) καθώς και για την πυκνότητα (ελάχιστο 805,0 ενώ το HVO έχει 778,4 kg/m³). Για να υπολογιστεί οπότε ο δείκτης κετανίου με καλύτερη προσέγγιση ίσως να χρειάζονται διάφορες τροποποιήσεις στην εξίσωση για να το καλύπτουν. Παρόλα αυτά όπως φαίνεται στο διάγραμμα, τα μείγματα του HVO με συμβατικά καύσιμα εκτός από ένα που βρίσκεται οριακά εκτός του εύρους σφάλματος της μεθόδου, δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα.

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το διάγραμμα 5.36 στο οποίο φαίνεται ο συσχετισμός του μετρήσιμου αριθμού κετανίου με το δείκτη κετανίου της μεθόδου ASTM D976



Διάγραμμα 5.36: Σχέση δείκτη κετανίου ASTM D976-06 και DCN

Παρότι γενικά η μέθοδος EN ISO 4264 δίνει καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το δείκτη κετανίου, παρατηρείται ότι ο δείκτης κετανίου της μεθόδου ASTM D976-06 έδωσε αποτελέσματα πιο κοντά στις μετρήσιμες τιμές του αριθμού κετανίου για τα καύσιμα που εξετάστηκαν. Η μεγάλη διαφορά σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο διαφαίνεται κυρίως στα δείγματα που περιείχαν U4000 του οποίου η καμπύλη απόσταξης ήταν αρκετά εκτός προδιαγραφών για την προηγούμενη μέθοδο καθώς και για το HVO το οποίο ήταν και αυτό αρκετά εκτός ορίων για την εφαρμογή της EN ISO 4264. Με την μέθοδο ASTM D976 φαίνεται πως προσεγγίστηκε πολύ καλύτερα το HVO (DCN: 78,26, CCI:76,29) με απόκλιση μόλις -2,51%. Αν και στην περίπτωση της ASTM D976 πολλά δείγματα βρίσκονται εκτός του εύρους σφάλματος που δίνει η μέθοδος, φαίνεται πως δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

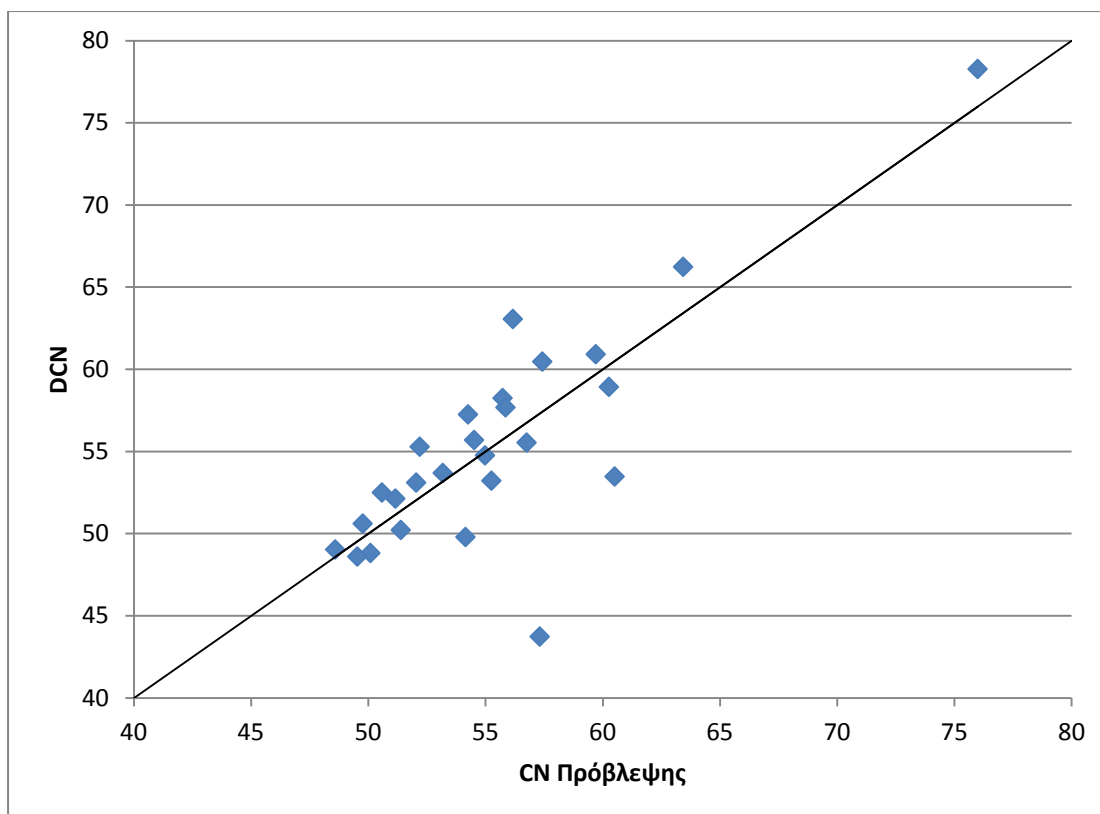
5.6 Ανάλυση Παλινδρόμησης (Regression Analysis)

Η παλινδρόμηση είναι μια ευρέως χρησιμοποιημένη στατιστική τεχνική μοντελοποίησης για την έρευνα της συσχέτισης μεταξύ μίας εξαρτώμενης μεταβλητής και μιας ή περισσότερων ανεξάρτητων μεταβλητών. Χρησιμοποιείται με σκοπό την εκχώρηση δεδομένων σε μία πραγματική μεταβλητή πρόβλεψης, όπως ισχύει και στην περίπτωση της κατηγοριοποίησης όταν είναι διακριτή, αλλιώς καλείται παλινδρόμηση αν η μεταβλητή είναι συνεχής. [40]

Από τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 5.4, δεν προέκυψε κάποιος σαφής συσχετισμός ανάμεσα στις ιδιότητες που επιλέχθηκαν και στον αριθμό κετανίου. Καταλήγοντας μπορεί να ειπωθεί πως δεν αρκεί μία μόνο ιδιότητα ώστε να συσχετιστεί επαρκώς ο αριθμός κετανίου. Για το λόγο αυτό επιχειρήθηκε μία ανάλυση παλινδρόμησης ώστε να προσεγγιστεί η πρόβλεψη του αριθμού κετανίου με περισσότερες από μία ιδιότητες.

1^η προσέγγιση

Σε μία πρώτη προσέγγιση επιλέχθηκαν ως ανεξάρτητες μεταβλητές η πυκνότητα (στους 15°C) και το δυναμικό ιξώδες (στους 40°C). Η επιλογή των δύο αυτών ιδιοτήτων δεν έγινε τυχαία. Όπως προαναφέρθηκε, βάσει της θεωρίας, με αύξηση της πυκνότητας επέρχεται και αύξηση του αριθμού κετανίου. Παρατηρήθηκε βέβαια πως στο δείγμα καυσίμων που εξετάζεται, ο συσχετισμός αυτός δεν ήταν σαφής. Γι αυτό το λόγο επιλέχθηκε και μία δεύτερη μεταβλητή, το δυναμικό ιξώδες. Η λογική πίσω από την επιλογή αυτή, βρίσκεται στο ότι το ιξώδες είναι μία φυσική ιδιότητα που δείχνει εκτός των άλλων πόσο εύκολα το καύσιμο ρέει και σταγονοποιείται και άρα υποβοηθά την έναρξη της καύσης με την καλή διασπορά του καυσίμου. Επίσης η πυκνότητα και το ιξώδες είναι δύο ιδιότητες που μετρούνται πολύ εύκολα και γρήγορα οπότε μία προσέγγιση του αριθμού κετανίου από αυτές θα ήταν πολύ χρήσιμη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.37 και στον πίνακα 5.2 .



Διάγραμμα 5.37 : Πρόβλεψη αριθμού κετανίου με ανεξάρτητες μεταβλητές την πυκνότητα και το δυναμικό ιξώδες

Πίνακας 5.2

R²		Coefficients	P-value	Lower 99.0%	Upper 99.0%
0,6815	Intercept	423,68	7,33E-08	270,2513	577,1086
	X Variable 1	-467,316	6,19E-07	-660,251	-274,381
	X Variable 2	7,432458	1,26E-06	4,218999	10,64592

Όπου:

- Intercept: Σταθερά
- X Variable 1: Συντελεστής της πυκνότητας D (15⁰C)
- X Variable 2: Συντελεστής του δυναμικού ιξώδους *dyn*

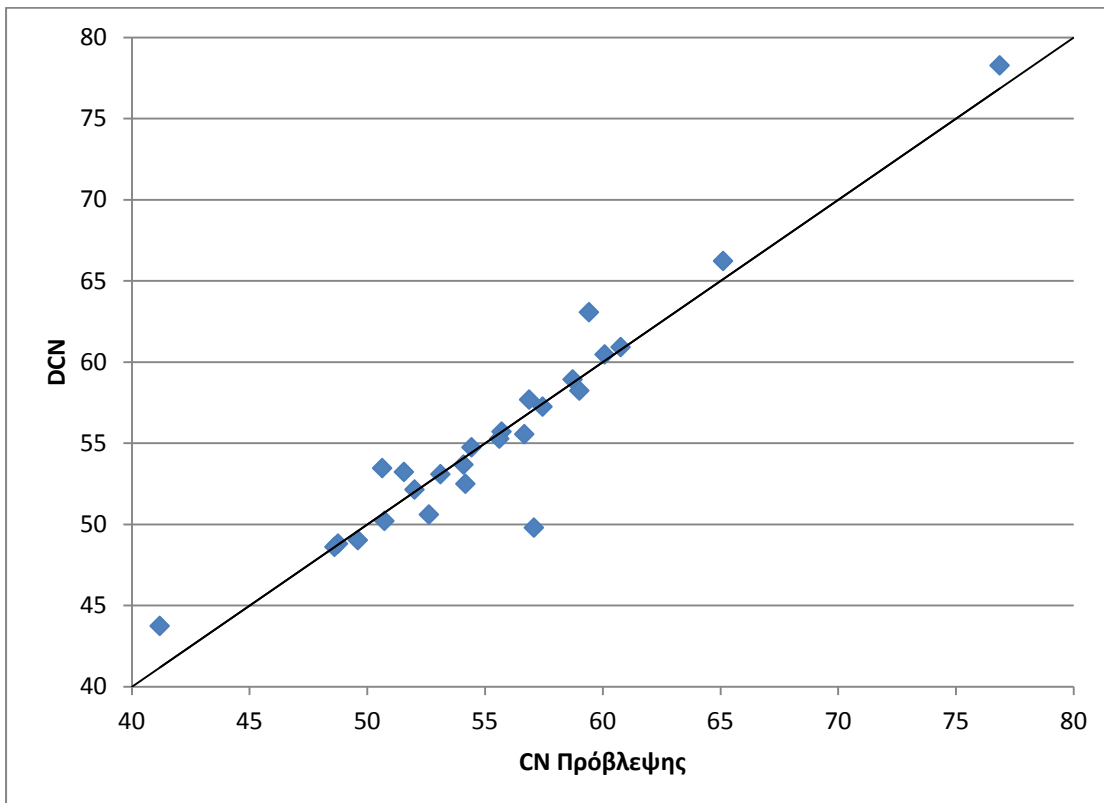
Η εξίσωση πρόβλεψης που προκύπτει είναι η:

$$PCN = -467,316 D + 7,432458 \text{ dyn} + 423,68$$

Παρατηρείται ότι το R² είναι σχετικά μικρό (0,6815) οπότε η χρησιμοποίηση αυτών των δύο μεταβλητών ως έχουν, παρουσιάζουν μεν μία προσέγγιση αλλά με περιθώρια βελτίωσης. Παρόλα αυτά το P-value παρουσιάζεται αρκετά μικρό και στις δύο μεταβλητές πράγμα που δίνει μία ένδειξη για περαιτέρω πειραματισμό με τις συγκεκριμένες μεταβλητές.

2^η Προσέγγιση

Στη δεύτερη προσέγγιση που πραγματοποιήθηκε, οι μεταβλητές που επιλέχθηκαν ήταν οι ίδιες μόνο που αυτή τη φορά το ιξώδες χρησιμοποιήθηκε αντιστρόφως ανάλογα, δηλαδή με τη μορφή $1/dyn$. Εφόσον με αύξηση του ιξώδους αναμένεται μείωση του αριθμού κετανίου (λόγω της δυσχερέστερης φυσικής προετοιμασίας κατά τη φάση της καθυστέρησης ανάφλεξης), είναι προτιμότερο να προσεγγιστεί αντιστρόφως ανάλογα η τιμή του. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.38 και στον πίνακα 5.3 .



Διάγραμμα 5.38 : Πρόβλεψη αριθμού κετανίου με ανεξάρτητες μεταβλητές την πυκνότητα και το δυναμικό ιξώδες με τη μορφή $1/dyn$

Πίνακας 5.3

R²		Coefficients	P-value	Lower 99.0%	Upper 99.0%
0,9166	Intercept	435,1237	2,16E-14	362,2827	507,9647
	X Variable 1	-430,954	5,5E-13	-515,074	-346,835
	X Variable 2	-49,3513	2,21E-13	-58,5727	-40,1299

Όπου:

- Intercept: Σταθερά
- X Variable 1: Συντελεστής της πυκνότητας D (15⁰C)
- X Variable 2: Συντελεστής του δυναμικού ιξώδους με τη μορφή $1/dyn$

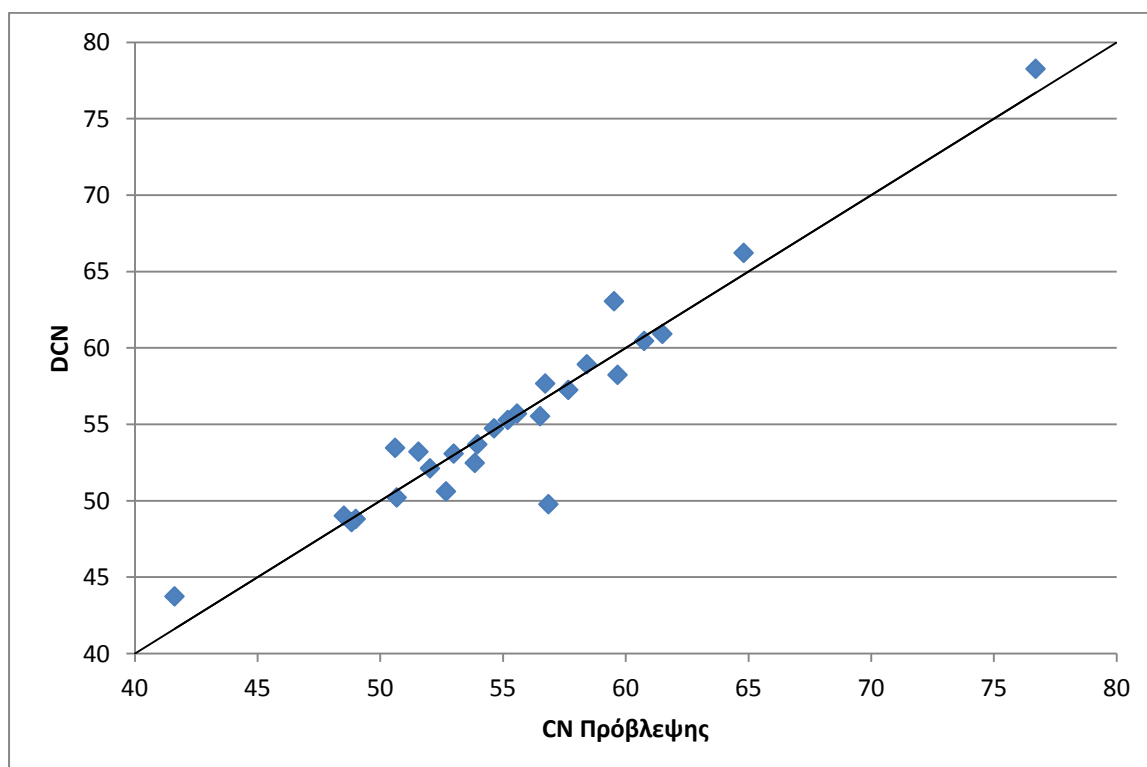
Η εξίσωση πρόβλεψης που προκύπτει είναι η:

$$PCN = -430,954 D + -49,3513(1/dyn) + 435,1237$$

Η πρώτη σημαντική παρατήρηση είναι η εμφανής αύξηση της τιμής του R^2 από την τιμή 0,6815 στην τιμή 0,9166. Η πρόβλεψη που έγινε λοιπόν ότι το δυναμικό ιξώδες στον παρονομαστή θα έδινε καλύτερα αποτελέσματα αποδείχθηκε σωστή. Παρόλα αυτά υπάρχουν τιμές πρόβλεψης που ξεφεύγουν από την γραμμικότητα, οπότε υπάρχει επιπλέον περιθώριο για επιπλέον προσεγγίσεις.

3^η Προσέγγιση

Για την τρίτη προσέγγιση, επιλέχθηκε άλλη μία ιδιότητα ως ανεξάρτητη μεταβλητή μαζί με την πυκνότητα και το δυναμικό ιξώδες, αυτή της συνολικής αρωματικής περιεκτικότητας. Βάσει της θεωρίας όπως προαναφέρθηκε, με αύξηση των αρωματικών ενώσεων στο καύσιμο επέρχεται μείωση του αριθμού κετανίου καθώς οι αρωματικές ενώσεις είναι πιο σταθερές. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.39 και στον πίνακα 5.4 .



Διάγραμμα 5.39 : Πρόβλεψη αριθμού κετανίου με ανεξάρτητες μεταβλητές την πυκνότητα, το δυναμικό ιξώδες με τη μορφή $1/dyn$ και τη συνολική αρωματική περιεκτικότητα κ.μ., ar_{total} .

Πίνακας 5.4

R ²		Coefficients	P-value	Lower 99.0%	Upper 99.0%
0,9196	Intercept	392,5305	2,2E-07	242,5573	542,5037
	X Variable 1	-0,1238	0,368595	-0,50394	0,256343
	X Variable 2	-376,945	9,74E-06	-563,192	-190,698
	X Variable 3	-48,4266	1,82E-12	-58,1415	-38,7117

Όπου:

- Intercept: Σταθερά
- X Variable 1: Συντελεστής της συνολικής αρωματικής περιεκτικότητας κ.μ ar_{total}.
- X Variable 2: Συντελεστής της πυκνότητας D (15⁰C)
- X Variable 3: Συντελεστής του δυναμικού ιξώδους με τη μορφή 1/dyn

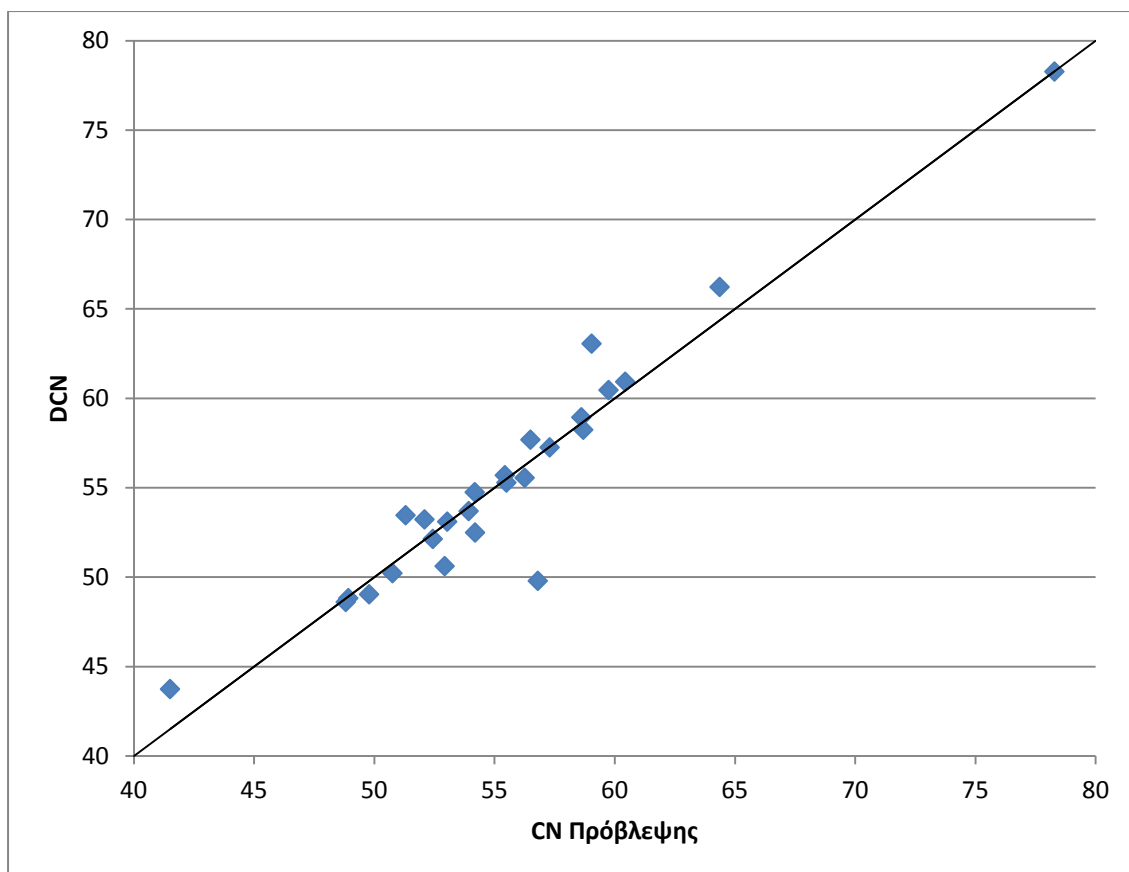
Η εξίσωση πρόβλεψης που προκύπτει είναι η:

$$PCN = -0,1238ar_{total} - 376,945D - 48,4266(1/dyn) + 392,5305$$

Όπως παρατηρείται, αν και προστέθηκε άλλη μία ιδιότητα ως ανεξάρτητη μεταβλητή, το R² δεν μεταβλήθηκε σε σημαντικό βαθμό (από 0,9166 σε 0,9196). Παρατηρείται πως η τιμή P-value για τα αρωματικά είναι αρκετά μεγάλη συγκριτικά με τις υπόλοιπες ιδιότητες (0,368595), κάτι που υποδεικνύει πως τα συνολικά αρωματικά δεν προσφέρουν καλό συσχετισμό με τον αριθμό κετανίου. Όπως φάνηκε και στο κεφάλαιο 5.4, τα αρωματικά αν και αναμένονταν να σχετίζονται με τον αριθμό κετανίου, δεν παρουσίασαν ισχυρή συσχέτιση. Όπως προαναφέρθηκε αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι μπορεί οι αρωματικές ενώσεις που περιέχονται στα καύσιμα να είναι δακτύλιοι συνδεδεμένοι με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα και να αποδίδουν καλούς αριθμούς κετανίου.

4^η Προσέγγιση

Στην προσέγγιση αυτή εξετάστηκε αν η παρουσία των συνολικών αρωματικών στον παρονομαστή θα επέφερε διαφορετικά αποτελέσματα. Δηλαδή αν το σταθερό κομμάτι των αρωματικών ενώσεων, υπερισχύει του δραστηότερου παραφινικού τους. Οι μεταβλητές που επιλέχθηκαν λοιπόν είναι η πυκνότητα D, το αντίστροφο δυναμικό ιξώδες 1/dyn και τη αντίστροφη ολική αρωματική περιεκτικότητα 1/ ar_{total}. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.40 και στον πίνακα 5.5 .



Διάγραμμα 5.40 : Πρόβλεψη αριθμού κετανίου με ανεξάρτητες μεταβλητές την πυκνότητα, το δυναμικό ιξώδες με τη μορφή $1/dyn$ και την αντίστροφη συνολική αρωματική περιεκτικότητα κ.μ., $1/ar_{total}$.

Πίνακας 5.5

R^2		<i>Coefficients</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 99.0%</i>	<i>Upper 99.0%</i>
0,9207	Intercept	403,2054	7,67E-10	292,3401	514,0707
	X Variable 1	0,691624	0,293164	-1,11857	2,501823
	X Variable 2	-394,184	1,45E-08	-522,038	-266,33
	X Variable 3	-46,5983	1,43E-10	-58,3053	-34,8912

Όπου:

- Intercept: Σταθερά
- X Variable 1: Συντελεστής της συνολικής αρωματικής περιεκτικότητας κ.μ με τη μορφή $1/ar_{total}$.
- X Variable 2: Συντελεστής της πυκνότητας D ($15^{\circ}C$)
- X Variable 3: Συντελεστής του δυναμικού ιξώδους με τη μορφή $1/dyn$

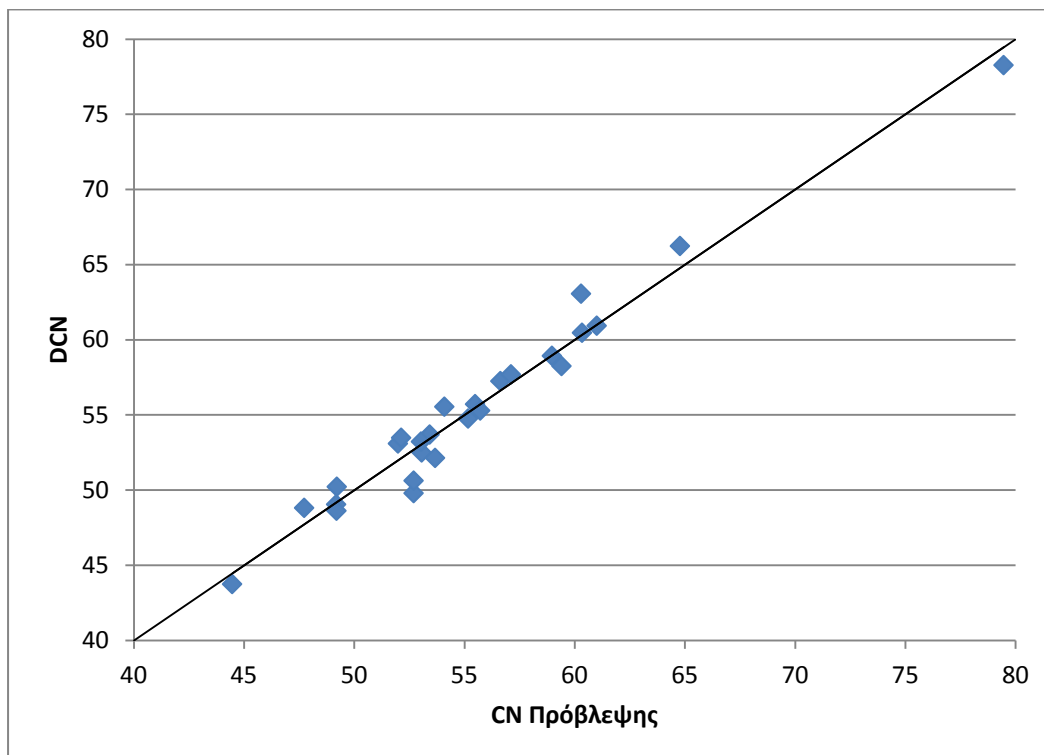
Η εξίσωση πρόβλεψης που προκύπτει είναι η:

$$PCN = 0,691624(1/ar_{total}) - 394,184D - 46,5983 (1/dyn) + 403,2054$$

Όπως φαίνεται, η τιμή του R^2 δεν μεταβλήθηκε αισθητά (αν και παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση) και επίσης η τιμή P-value για τα συνολικά αρωματικά παραμένει ακόμα υψηλή. Ως συμπέρασμα μπορεί να ληφθεί ότι τα αρωματικά δεν αποτελούν μία καλή εξαρτημένη μεταβλητή για την προσέγγιση του αριθμού κετανίου στο δείγμα καυσίμων που εξετάζεται.

5^η Προσέγγιση

Στην προσέγγιση αυτή, ως τρίτη μεταβλητή μαζί με την πυκνότητα και το αντίστροφο δυναμικό ιξώδες επιλέγεται η θερμοκρασία ανάκτησης 50% κ.ο., T_{50} . Όπως έχει αναφερθεί βάσει της θεωρίας, οι θερμοκρασίες ανάκτησης σχετίζονται με τον αριθμό κετανίου γραμμικά. Δηλαδή με αύξηση των θερμοκρασιών ανάκτησης αναμένεται και αύξηση του αριθμού κετανίου. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο κεφάλαιο 5.4, η πιο καλή συσχέτιση από τις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, ήταν αυτή που αφορούσε στη θερμοκρασία ανάκτησης στο 50% κ.ο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.41 και στον πίνακα 5.6 .



Διάγραμμα 5.41 : Πρόβλεψη αριθμού κετανίου με ανεξάρτητες μεταβλητές την πυκνότητα, το δυναμικό ιξώδες με τη μορφή $1/dyn$ και τη θερμοκρασία ανάκτησης στο 50%, T_{50}

Πίνακας 5.6

R²		Coefficients	P-value	Lower 99.0%	Upper 99.0%
0,9678	Intercept	394,144	1,73E-16	343,7399	444,5481
	X Variable 1	0,164689	5,95E-06	0,0862	0,243177
	X Variable 2	-449,524	5,36E-17	-503,91	-395,138
	X Variable 3	-22,1134	0,000242	-36,3653	-7,86147

Όπου:

- Intercept: Σταθερά
- X Variable 1: Συντελεστής της θερμοκρασίας ανάκτησης στο 50% κ.ο., T₅₀
- X Variable 2: Συντελεστής της πυκνότητας D (15⁰C)
- X Variable 3: Συντελεστής του δυναμικού ιξώδους με τη μορφή 1/dyn

Η εξίσωση πρόβλεψης που προκύπτει είναι η:

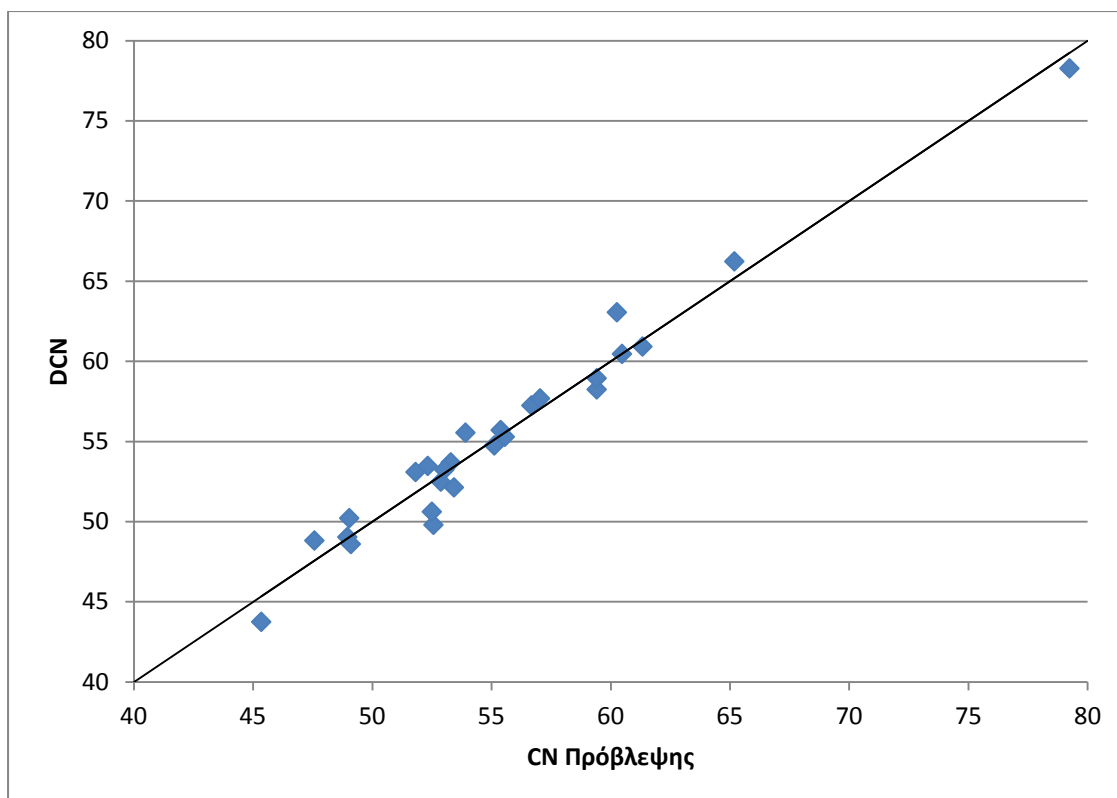
$$PCN = 0,164689 T_{50} - 449,524D - 22,1134 (1/dyn) + 394,144$$

Όπως παρατηρείται, με την προσθήκη του T₅₀ ως εξαρτημένη μεταβλητή, το R² αυξήθηκε σε ένα ικανοποιητικό βαθμό (0,9678) κάνοντας την προσέγγιση αυτή την καλύτερη ως τώρα.

6^η Προσέγγιση

Στην προσέγγιση αυτή, επιλέχθηκαν οι ίδιες εξαρτημένες μεταβλητές με την 5^η προσέγγιση, υψωμένες σε δυνάμεις με σκοπό να αναζητηθεί μια καλύτερη πρόβλεψη του αριθμού κετανίου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν η πυκνότητα με τη μορφή D², το ιξώδες με τη μορφή 1/(dyn^{0,5}) καθώς και η θερμοκρασία ανάκτησης στο 50% με τη μορφή T₅₀^{0,5}.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.42 και στον πίνακα 5.7 .



Διάγραμμα 5.42 : Πρόβλεψη αριθμού κετανίου με ανεξάρτητες μεταβλητές την πυκνότητα με τη μορφή D^2 , το δυναμικό ιξώδες με τη μορφή $1/(dyn^{0,5})$ και τη θερμοκρασία ανάκτησης στο 50%, με τη μορφή $T_{50}^{0,5}$.

Πίνακας 5.7

R^2		<i>Coefficients</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 99.0%</i>	<i>Upper 99.0%</i>
0,9680	Intercept	181,4929	1,75E-06	102,1066	260,8791
	X Variable 1	5,324393	0,000145	2,050935	8,597851
	X Variable 2	-279,101	1,21E-16	-314,194	-244,008
	X Variable 3	-31,7678	0,002824	-58,4125	-5,12303

Όπου:

- Intercept: Σταθερά
- X Variable 1: Συντελεστής της θερμοκρασίας ανάκτησης στο 50% κ.ο. με τη μορφή $T_{50}^{0,5}$
- X Variable 2: Συντελεστής της πυκνότητας D^2 (15°C)
- X Variable 3: Συντελεστής του δυναμικού ιξώδους με τη μορφή $1/(dyn^{0,5})$

Η εξίσωση πρόβλεψης που προκύπτει είναι η:

$$PCN = 5,324393T_{50}^{0,5} - 279,101D^2 - 31,7678 [1/(dyn^{0,5})] + 181,4929$$

Όπως φαίνεται το R^2 βελτιώθηκε ελάχιστα με τη χρήση δυνάμεων στις μεταβλητές που έχουν επιλεχθεί.

5.7 Καύσιμα που πληρούν τις προδιαγραφές του EN 590

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι ιδιότητες του EN 590 και ποια καύσιμα πληρούν αυτές τις προδιαγραφές. Με κόκκινο σημειώνονται όσες τιμές ιδιοτήτων είναι εκτός προδιαγραφών για τα καύσιμα που μετρήθηκαν. Όπως φαίνεται έχουν επιλεγθεί συγκεκριμένες ιδιότητες από το EN590 που θεωρήθηκαν πιο σημαντικές για τα καύσιμα που είχαν επιλεγθεί να μετρηθούν. Για το CFPP επιλέχθηκε η χειμερινή προδιαγραφή για την εύκρατη ζώνη που καλύπτει και την Ελλάδα.

Οι μετρήσεις των καυσίμων και η σύγκρισή τους χωρίστηκε σε δύο πίνακες. Στον πρώτο πίνακα (5.5) παρουσιάζονται στο πάνω μέρος τα καύσιμα που βρίσκονταν εντός των προδιαγραφών του EN 590 ενώ στο κάτω μέρος του τα καύσιμα τα οποία βρέθηκαν οριακά εκτός των προδιαγραφών που εξετάζονται. Η επιλογή των καυσίμων που βρίσκονται οριακά εκτός έγινε με προσωπική εκτίμηση.

Στον πίνακα 5.6 παρουσιάζονται όλα τα καύσιμα τα οποία βρέθηκαν επαρκώς εκτός προδιαγραφών EN 590. Τα δείγματα του CFPP τα οποία έχουν παύλα (-) αντί για κάποια τιμή είναι τα δείγματα για τα οποία δεν μετρήθηκαν οι ψυχρές ιδιότητες. Η παράλειψη της μέτρησής τους δεν έγινε διότι ήταν γνωστό εκ των προτέρων ότι δίνουν αρκετά χαμηλές τιμές θερμοκρασιών στις ψυχρές ιδιότητες, κάτι που θα καθιστούσε ιδιαίτερα δύσκολη και χρονοβόρα την ακριβή μέτρησή τους. Θεωρείται ότι όσα δείγματα έχουν παύλα βρίσκονται επαρκώς εντός προδιαγραφών EN 590 για CFPP στην χειμερινή κλάση που αφορά τις εύκρατες χώρες και την Ελλάδα.

Πίνακας 5.8: Παρουσίαση των ιδιοτήτων των καυσίμων που επιλέχθηκαν για τον έλεγχο συμβατότητας με το πρότυπο EN 590

Καύσιμα εντός προδιαγραφών και οριακά εκτός

Καύσιμο	DCN	CCI	Ποκνότητα στους 15 °C (kg/m ³)	ΡΑΗ (m/m%)	Ιξώδες στους 40°C (mm ²)/s	95% κ.ο. συμπύκνωμα στους (°C)	CFPP(°C)
EN 590	51,0	46,0	820,0-845,0	8,0	2,000-4,500	<360	-5
HTS100	52,49	52,13	837,9	1,3	3,028	342	-6
HTS100-HCS101 (50-50)	57,25	54,82	838,0	1,8	3,037	360	-5
HVO-A(5-95)	53,09	50,85	824,8	0,9	2,302	341	-11
HVO-A(10-90)	53,68	52,45	822,2	0,8	2,298	340	-13
HVO_A(15-85)	55,70	54,62	820,2	0,8	2,370	335	-14
T779	55,28	52,73	833,9	4,1	3,001	357	-7
HC S101	60,91	59,66	837,7	2,4	4,506	366	-3
HCS101-HC103(90-10)	60,46	57,56	834,0	2,2	3,867	365	-5
HCS101-HCS103(80-20)	58,24	56,26	831,2	1,9	3,385	365	-6
HTS100-HCS103(60-40)- (B)	50,21	48,45	823,1	0,8	2,065	337	-9
HVO-A(20-80)	57,68	56,52	817,2	0,7	2,367	330	-15

Πίνακας 5.9: Παρουσίαση των ιδιοτήτων των καυσίμων που επιλέχθηκαν για τον έλεγχο συμβατότητας με το πρότυπο EN 590

Καύσιμα εκτός προδιαγραφών

Καύσιμο	DCN	CCI	Ποκνότητα στους 15 °C (kg/m³)	ΡΑΗ (m/m%)	Ιξώδες στους 40°C (mm²)/s	95% κ.ο. συμπύκνωμα στους (°C)	CFPP(°C)
EN 590	51,0	46,0	820,0-845,0	8,0	2,000-4,500	<360	-5
ΚΗΡΟΖΙΝΗ(HC S103)	43,73	40,95	799,9	0,0	1,283	221	-
HVO	78,26	90,12	778,4	0,0	2,841	293	-
HVO-U4000 (50-50)	66,23	65,68	824,8	5,2	4,197	384	8
HVO-U4000 (25-75)	58,93	56,65	847,2	7,7	5,264	387	11
HTS100-HCS103(70-30)-(A)	49,78	49,18	827,0	0,9	1,846	342	-8
HVO-B(20-80)	55,54	51,48	813,2	0,6	2,215	345	-17
U4000	53,46	45,62	873,2	9,9	7,052	395	15
U4000-HCS103(80-20)	52,13	44,16	860,0	8,0	4,689	391	11
U4000-HCS103(90-10)	53,22	44,47	866,8	9,0	5,801	391	13
U4000_HCS103(70-30)	50,61	44,66	853,3	7,1	3,997	390	9
1500-HCS103(80-20)-(C)	48,81	47,30	824,8	3,6	1,977	319	-
1500-HCS103(85-15)-(D)	48,60	49,36	826,5	3,8	2,012	345	-20
C-HVO(80-20)	54,75	54,77	816,0	2,8	2,129	318	-
U3400	63,06	58,26	828,5	2,5	3,260	365	8
U1500	49,03	48,73	831,5	6,5	2,231	335	-18

Όπως φαίνεται τα μόνα καύσιμα τα οποία ήταν αυστηρά εντός των προδιαγραφών του EN 590 στις ιδιότητες που επιλέχθηκαν ήταν τα εξής έξι:

1. **HTS100**
2. **HTS100-HCS101 (50%-50%)**
3. **HVO-A(10%-90%)**
4. **HVO-A(5%-95%)**
5. **HVO-A(15%-85%)**
6. **T779**

Υπήρξαν άλλα πέντε καύσιμα τα οποία κρίθηκαν εκτός των προδιαγραφών του προτύπου EN 590 αλλά η απόκλισή τους ήταν αρκετά μικρή οπότε αξίζει να αναφερθούν. Τα καύσιμα αυτά ήταν τα εξής:

- HCS101 – Η θερμοκρασία στο 90% της απόσταξης ξεπερνούσε κατά 6 °C την προδιαγραφή και το ιξώδες του μόλις κατά 0,006 (mm²)/s. Επίσης το CFPP βρίσκεται 2 βαθμούς υψηλότερα από την προδιαγραφή.
- HCS101-HC103 (90%-10%) - Η θερμοκρασία στο 90% της απόσταξης ξεπερνούσε κατά 5 °C την προδιαγραφή
- HCS101-HC103 (80%-20%) - Η θερμοκρασία στο 90% της απόσταξης ξεπερνούσε κατά 5 °C την προδιαγραφή
- HTS100-HCS103(60%-40%) – Ο αριθμός κετανίου του ήταν μόλις 0,79 μικρότερος από την προδιαγραφή.
- HVO-A (20%-80%) – Η πυκνότητά του ήταν 2,8 kg/m³ κάτω από το όριο της προδιαγραφής

5.8 Πίνακες μετρήσεων

Πίνακας μετρήσεων 1

Ανάκτηση κ.ο.%	HTS100	HCS101	HTS100-HCS101 (50-50)	ΚΗΡΟΖΙΝΗ (HCS103)	HCS101- HC103(90-10)	HCS101- HCS103(80-20)	HVO	HVO-U4000 (50-50)	HVO-U4000 (25-75)
IBP	192	194	193	166	173	177	180	171	215
5	211	240	217	174	208	200	233	247	249
10	222	251	232	177	227	211	249	260	265
20	236	264	249	182	244	231	263	272	279
30	247	275	262	186	261	250	270	279	288
40	258	287	271	190	275	268	274	284	298
50	270	300	283	194	292	285	276	291	308
60	282	313	295	199	307	302	279	300	320
65	288	320	302	201	315	310	280	305	328
70	294	327	310	204	322	319	282	312	336
80	310	341	326	210	338	337	285	333	354
85	318	349	336	213	346	345	287	350	363
90	328	356	346	217	355	354	289	366	374
95	342	366	360	221	365	365	293	384	387
FBP	357	368	361	229	366	368	305	387	394
ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ (ml)	99	97	97	99	97	97,5	99	97	98
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ (ml)	0,8	1,8	1,8	1,3	2	1,4	1	2,2	1,8
ΑΠΩΛΕΙΕΣ (ml)	0,2	1,2	1,2	-0,3	1	0,1	0	0,8	0,2

Πίνακας μετρήσεων 2

Ανάκτηση κ.ο. %	HT(S100)- HCS103(70-30)- (A)	HT(S100)- HCS103(60- 40)-(B)	HVO- A(20-80)	HVO- B(20-80)	HVO- A(10-90)	HVO-A(5-95)	HVO_A(15-85)	U4000	U4000- HCS103(80-20)
IBP	171	172	175	170	173	173	173	224	176
5	185	185	191	180	188	187	189	260	197
10	192	190	198	187	195	194	197	272	210
20	204	199	212	197	207	208	211	290	235
30	215	208	228	208	221	220	225	304	265
40	228	221	241	219	235	232	238	318	294
50	243	233	255	231	248	246	253	329	314
60	259	248	269	249	263	262	266	340	330
65	267	256	274	255	272	269	272	345	336
70	276	266	280	267	280	278	280	352	345
80	299	291	293	291	292	294	294	366	359
85	311	305	301	306	303	308	303	372	368
90	325	319	312	321	320	322	314	381	380
95	342	337	330	345	340	341	335	395	391
FBP	351	350	348	350	351	351	350	395	394
ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ (ml)	97,5	98	99	97	98	98	98,5	97,5	97,5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ (ml)	1	1,2	0,8	1,2	1,2	1,4	1,4	1,8	1,5
ΑΠΩΛΕΙΕΣ (ml)	1,5	0,8	0,2	1,8	0,8	0,6	0,1	0,7	1

Πίνακας μετρήσεων 3

Ανάκτηση κ.ο.%	U4000- HCS103(90-10)	U4000- HCS103(70-30)	U3400	U1500	T779	U1500- HCS103(80-20)-C	U1500- HCS103(85-15)-D	C-HVO(80-20)
IBP	185	169	165	159	160	158	167	162
5	216	186	195	180	186	176	179	180
10	241	195	215	192	199	185	187	190
20	266	213	235	208	225	195	200	205
30	290	235	254	222	244	206	215	218
40	307	264	270	234	261	218	229	233
50	322	296	285	249	276	232	244	248
60	335	320	299	261	290	245	256	260
65	342	329	305	267	298	253	264	266
70	349	338	313	274	305	260	270	272
80	364	355	328	288	320	278	286	282
85	370	365	338	297	330	287	297	289
90	380	375	348	310	342	300	314	300
95	391	390	365	335	357	319	345	318
FBP	393	393	370	353	366	349	350	344
ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ (ml)	97,5	98	98	98	98	99	97	97,5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ (ml)	2	1,8	1,4	1,5	1,2	1	1,2	2
ΑΠΩΛΕΙΕΣ (ml)	0,5	0,2	0,6	0,5	0,8	0	1,8	0,5

Πίνακας μετρήσεων 4

Ιδιότητα	HTS100	HCS101	HTS100-HCS101 (50-50)	ΚΗΡΟΖΙΝΗ (HCS103)	HCS101- HC103(90-10)	HCS101- HCS103(80-20)	HVO	HVO-U4000 (50-50)	HVO-U4000 (25-75)
Δυναμικό ιξώδες 15°C (mPa·s)	4,635	7,6781	5,8501	1,5128	6,2476	5,2408	3,9246	6,8524	9,6019
Κινηματικό ιξώδες 15°C (mm ² /s)	5,5316	9,1661	6,9812	1,8212	7,4909	6,3047	5,0417	8,3083	11,333
Πυκνότητα 15°C (g/cm ³)	0,8379	0,8377	0,838	0,7999	0,834	0,8312	0,7784	0,8248	0,8472
Δυναμικό ιξώδες 40°C (mPa·s)	2,4861	3,7009	2,986	1,003	3,1612	2,7568	2,1641	3,3913	4,3732
Κινηματικό ιξώδες 40°C (mm ² /s)	3,0281	4,5063	3,0373	1,2833	3,8669	3,3851	2,8412	4,1969	5,2641
Πυκνότητα 40°C (g/cm ³)	0,821	0,8212	0,8209	0,7816	0,8175	0,8144	0,7617	0,8081	0,8308
CFPP (°C)	-6	-3	-5	-	-5	-6	-	8	11
CP (°C)	-7	-3	-4	-	-6	-6	-38	9	16
PP (°C)	-13	-14	-12	-	-15	-21	-	-3	0
DCN 1	52,76	61,00	57,21	43,39	60,23	58,01	78,11	66,05	58,85
DCN 2	52,21	60,82	57,28	44,07	60,68	58,46	78,41	66,40	59,00
M.O. DCN	52,49	60,91	57,25	43,73	60,46	58,24	78,26	66,23	58,93
μονοαρωματικά (κ.β.%)	25,8	15,2	20,5	8,9	14,6	14,0	0,2	15,2	22,1
διαρωματικά (κ.β.%)	1,2	1,9	1,5	0,0	1,7	1,5	0,0	4,6	6,6
τριαρωματικά+ (κ.β.%)	0,1	0,5	0,3	0,0	0,5	0,4	0,0	0,7	1,0

Πίνακας μετρήσεων 5

Ιδιότητα	HT(S100)- HCS103(70-30)- (A)	HT(S100)- HCS103(60- 40)-(B)	HVO- A(20-80)	HVO- B(20-80)	HVO- A(10-90)	HVO-A(5-95)	HVO_A(15-85)	U4000	U4000- HCS103(80-20)
Δυναμικό ιξώδες 15°C (mPa·s)	3,8346	2,7827	3,2824	2,9996	3,1767	3,1681	3,2713	17,295	8,3556
Κινηματικό ιξώδες 15°C (mm ² /s)	3,1714	3,3808	4,0165	3,6886	3,8635	3,8408	3,9888	19,807	9,7159
Πυκνότητα 15°C (g/cm ³)	0,827	0,8231	0,8172	0,8132	0,8222	0,8248	0,8202	0,8732	0,86
Δυναμικό ιξώδες 40°C (mPa·s)	2,2805	1,6632	1,8937	1,763	1,8488	1,8584	1,9021	6,0402	3,9527
Κινηματικό ιξώδες 40°C (mm ² /s)	1,8463	2,0645	2,3665	2,2145	2,2975	2,302	2,3701	7,0515	4,6886
Πυκνότητα 40°C (g/cm ³)	0,8096	0,8056	0,8002	0,7961	0,8047	0,8073	0,8026	0,8566	0,843
CFPP (°C)	-8	-9	-15	-17	-13	-11	-14	15	11
CP (°C)	-9	-10	-13	-19	-11	-9	-12	18	14
PP (°C)	-16	-17	-22	-24	-20	-17	-21	13	11
DCN 1	49,66	50,21	57,84	55,62	53,76	53,28	55,66	53,34	52,37
DCN 2	49,90	50,21	57,52	55,46	53,60	52,90	55,73	53,58	51,88
M.O. DCN	49,78	50,21	57,68	55,54	53,68	53,09	55,70	53,46	52,13
μονοαρωματικά (κ.β.%)	20,9	19,2	16,9	15,6	18,9	19,9	17,9	28,5	24,8
διαρρωματικά (κ.β.%)	0,9	0,7	0,7	0,6	0,8	0,8	0,7	8,6	7,0
τριαρρωματικά+ (κ.β.%)	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	1,3	1,1

Πίνακας μετρήσεων 6

Ιδιότητα	U4000- HCS103(90-10)	U4000- HCS103(70- 30)	U3400	U1500	T779	U1500- HCS103(80-20)-C	U1500- HCS103(85-15)-D	C-HVO(80-20)
Δυναμικό ιξώδες 15°C (mPa·s)	11,15	6,6933	4,9749	3,1201	4,4663	2,6728	2,7231	2,8679
Κινηματικό ιξώδες 15°C (mm ² /s)	12,863	7,0436	6,005	3,7523	5,3558	3,2404	3,2949	3,5147
Πυκνότητα 15°C (g/cm ³)	0,8668	0,8533	0,8285	0,8315	0,8339	0,8248	0,8265	0,816
Δυναμικό ιξώδες 40°C (mPa·s)	4,932	3,3435	2,6462	1,8157	2,451	1,5965	1,6276	1,6997
Κινηματικό ιξώδες 40°C (mm ² /s)	5,8012	3,9974	3,2597	2,2306	3,0011	1,9771	2,0124	2,1291
Πυκνότητα 40°C (g/cm ³)	0,8502	0,8364	0,8118	0,814	0,8167	0,8075	0,8088	0,7983
CFPP (°C)	13	9	8	-18	-7	-	-20	-
CP (°C)	15	12	8	-16	-3	-	-17	-
PP (°C)	11	5	5	-25	-13	-	-27	-
DCN 1	53,14	49,82	63,09	48,72	55,27	48,76	48,71	54,56
DCN 2	53,29	51,39	63,02	49,33	55,28	48,86	48,49	54,93
M.O. DCN	53,22	50,61	63,06	49,03	55,28	48,81	48,60	54,75
μονοαρωματικά (κ.β.%)	26,7	22,9	16,8	25,0	22,0	14,9	15,5	11,8
διαρωματικά (κ.β.%)	7,8	6,2	2,3	5,2	2,9	2,9	3,0	2,3
τριαρωματικά+ (κ.β.%)	1,2	0,9	0,2	1,3	1,2	0,7	0,8	0,6

Κεφάλαιο 6 – Συμπεράσματα

Καμπύλες Απόσταξης

Οι καμπύλες απόσταξης που καταστρώθηκαν για τα 26 καύσιμα που μετρήθηκαν παρουσιάστηκαν σε συγκριτικά διαγράμματα. Σκοπός ήταν να μελετηθεί η μορφή των καμπυλών απόσταξης καθώς και η συμπεριφορά που παρουσιάζουν σε περίπτωση ανάμειξης δύο καυσίμων σε διάφορα ποσοστά.

Στην απλή περίπτωση ανάμειξης δύο τυπικών καυσίμων με παραπλήσιες ιδιότητες, όπως είναι τα καύσιμα HCS101 και HTS100, σε ίσες ποσότητες, η καμπύλη απόσταξης φάνηκε να μεταβάλλεται ομαλά κοντά στο μέσο όρο των δύο καμπυλών απόσταξης των 2 καυσίμων βάσης. Επειδή ήταν τα μοναδικά καύσιμα με παραπλήσιες ιδιότητες που μετρήθηκαν σε μείγμα δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα που να επιβεβαιώνει αυτή τη συμπεριφορά και για άλλα καύσιμα με παραπλήσιες ιδιότητες.

Όσον αφορά τα μείγματα με κηροζίνη παρουσιάστηκαν τρία διαγράμματα, τα 5.3, 5.4 και 5.6. Αντίστοιχα τα καύσιμα που αναμίχθηκαν σε κάθε περίπτωση με την κηροζίνη ήταν το HCS101, το HTS100 και το U4000. Και στις τρεις περιπτώσεις, η κηροζίνη επηρέασε σε αρκετά μεγάλο βαθμό τη μετωπική πτητικότητα και σε πολύ μικρό έως μηδενικό βαθμό την πτητικότητα ουράς, που είναι και αυτή που παρουσιάζει ενδιαφέρον όσον αφορά το ντήζελ. Στην περίπτωση μάλιστα του μείγματος με το HCS101, η κηροζίνη φαίνεται να μην επηρέασε καθόλου την πτητικότητα ουράς.

Σαν συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί πως η κηροζίνη στα μείγματα δεν επηρεάζει αισθητά την πτητικότητα ουράς σε μεγάλο βαθμό, οπότε δεν βρίσκει χρήση η προσθήκη της για να βελτιωθεί η ιδιότητα αυτή.

Όσον αφορά τις καμπύλες των μειγμάτων που προστέθηκε HVO, τα αποτελέσματα αναμένονταν με ενδιαφέρον μιας και το HVO έχει αρκετά διαφορετική μορφή καμπύλης απόσταξης από τα συμβατικά ντήζελ καθώς και διαφορετικές θερμοκρασίες ανάκτησης.

Στο διάγραμμα 5.5, όπου το HVO αναμείχθηκε με το μείγμα A (HTS100 – HCS103,70-30) οι καμπύλες απόσταξης φαίνεται να επηρεάζονται σε σχετικά μικρό βαθμό. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και από το διάγραμμα 5.8. Αυτό βέβαια δεν θεωρείται αρνητικό σε καμία περίπτωση μιας και τα καύσιμα με τα οποία αναμείχθηκε βρίσκονταν εντός προδιαγραφών όσον αφορά την πτητικότητα ουράς. Οπότε το HVO μπορεί να θεωρηθεί ένα καύσιμο το οποίο βελτιώνει τις ιδιότητες του ντήζελ σε πολύ μεγάλο βαθμό, ειδικά όσον αφορά τον αριθμό κετανίου και την αρωματικότητα και επίσης επηρεάζει θετικά τις καμπύλες απόσταξης μιας και έχει μικρή πτητικότητα ουράς. Στο διάγραμμα 5.7 που αναμείχθηκε με ένα αρκετά διαφορετικών ιδιοτήτων καύσιμο όπως το U4000 τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά. Το HVO επηρέασε σε μικρό βαθμό τη μετωπική πτητικότητα και την πτητικότητα ουράς αλλά σε αρκετά μεγάλο βαθμό τις θερμοκρασίες ανάκτησης κοντά στο 50%.

Σαν συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί πως το HVO είναι ένα καύσιμο που δεν επιδρά σε μεγάλο βαθμό στις καμπύλες απόσταξης καυσίμων με ιδιότητες κοντά στο πρότυπο του EN590 αλλά η επίδρασή του είναι μόνο θετική. Επίσης η προσθήκη του προσδίδει στο καύσιμο με το οποίο αναμειγνύεται μεγαλύτερο αριθμό κετανίου και μείωση της περιεκτικότητάς του σε αρωματικά. Όσον αφορά το U4000, αν και βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό την πυκνότητά του, τον αριθμό κετανίου του και την αρωματικότητα του, πετυχαίνει μία μείωση περίπου 11 °C στην πτητικότητα ουράς σε μείγμα του 50% με αυτό, που όμως δεν είναι αρκετή ώστε να τεθεί το καύσιμο εντός προδιαγραφών.

Συσχετισμός Ιδιοτήτων

Ο σκοπός στον συσχετισμό των ιδιοτήτων ήταν να μελετηθεί κατά πόσο ισχύουν οι γενικότερες τάσεις που επικρατούν, σε ένα δείγμα καυσίμων που έχει αρκετά μεγάλες αποκλίσεις τιμών των ιδιοτήτων τους. Τα καύσιμα εξετάστηκαν σε δύο ομάδες. Αυτά που περιείχαν HVO και αυτά που δεν περιείχαν. Στα διαγράμματα έχει δοθεί μεγαλύτερη έμφαση στα δείγματα που δεν περιείχαν HVO, μια και τα δείγματα με HVO ήταν αρκετά λίγα ώστε να εξαχθεί κάποιο σαφές και πλήρες συμπέρασμα.

Καύσιμα χωρίς HVO

Για τους μόνους συσχετισμούς που μπορεί να λεχθεί με μία πρώτη ματιά πως εντοπίζεται εμφανής γραμμικότητα, είναι οι συσχετισμοί αρωματικότητας-πυκνότητας και πυκνότητας-πτητικότητας. Τα αποτελέσματα εδώ έρχονται σύμφωνα με τη θεωρία. Αύξηση της αρωματικότητας προφανώς επιφέρει αύξηση της πυκνότητας, μιας και οι αρωματικές ενώσεις έχουν το μεγαλύτερο μοριακό βάρος από τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο ντήζελ. Επίσης αύξηση της πυκνότητας σημαίνει γενικότερη αύξηση βαρύτερων ενώσεων στο καύσιμο. Οι βαρύτερες ενώσεις αποστάζουν και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες οπότε όπως αναμενόταν με αύξηση της πυκνότητας επήλθε αύξηση των θερμοκρασιών ανάκτησης ειδικά στις θερμοκρασίες για το 50% της ανάκτησης και άνω.

Στο συσχετισμό πυκνότητας-αριθμό κετανίου, παρουσιάστηκε γραμμικότητα μόνο όταν αποκλείστηκαν τα καύσιμα με αριθμό κετανίου μεγαλύτερο του 55. Βάσει της θεωρίας, μεγαλύτερα μοριακά βάρη σε υδρογονάνθρακες δίνουν και μεγαλύτερους αριθμούς κετανίου. Βέβαια αυτό δεν ισχύει στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων που δίνουν μεγάλους αριθμούς κετανίου μόνο όταν ο αρωματικός δακτύλιος βρίσκεται στο άκρο μεγάλης παραφινικής αλυσίδας. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.10 η γραμμικότητα για τα καύσιμα με αριθμό κετανίου κάτω του 55 παρουσιάζεται αρκετά ικανοποιητική ($R^2=0,7948$).

Σαν συμπέρασμα μπορεί να ληφθεί το ότι για καύσιμα κοντά στις ιδιότητες του EN 590 όσον αφορά τον αριθμό κετανίου ο συσχετισμός πυκνότητας και αριθμού κετανίου είναι αισθητός.

Η απόκλιση στα δείγματα που έδιναν αποτελέσματα εκτός γραμμικότητας μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες και κυρίως στο ότι πρόκειται για καύσιμα με ιδιότητες αρκετά μακριά από αυτές του προτύπου EN 590 και των περισσότερων συμβατικών ντίζελ. Επίσης όπως έχει αναφερθεί αρκετές φορές κάθε δείγμα περιέχει ένα πολύ μεγάλο αριθμό διαφορετικών ενώσεων που επηρεάζουν διαφορετικά τις ιδιότητές του.

Στην περίπτωση του συσχετισμού πτητικότητας και αριθμού κετανίου, παρουσιάστηκε συσχετισμός όταν από τις μετρήσεις αποκλείστηκαν το U4000, τα μείγματά του με κηροζίνη καθώς και η κηροζίνη αυτή καθαυτή. Ο αποκλεισμός αυτός έγινε εξ' αιτίας των ακραίων θερμοκρασιών απόσταξης που δίνει το U4000, πολύ κοντά στα άνω όρια για το ντίζελ, και η κηροζίνη εξ' αιτίας της εμφανούς μεγάλης διαφοράς στην καμπύλη απόσταξης από το ντίζελ. Από τα καύσιμα που παρουσιάστηκαν στα διαγράμματα 5.23-5.25 φαίνεται αύξηση του αριθμού κετανίου με αύξηση της πτητικότητας ειδικά για τις θερμοκρασίες ανάκτησης 50% και 90%.

Τέλος για το συσχετισμό της αρωματικότητας με την πτητικότητα, ενώ παρουσιάζεται μία γενικότερη τάση αύξησης των θερμοκρασιών ανάκτησης όπως αναφέρει και η θεωρία, δεν μπορεί να ληφθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα μιας και οι τιμές γραμμικότητας ήταν σχετικά μικρές.

Δείγματα με HVO

Τα δείγματα με HVO που μετρήθηκαν ήταν σχετικά λίγα οπότε δεν είναι ασφαλές να εξαχθεί κάποιο γενικό συμπέρασμα. Σίγουρα όμως, όπως παρατηρήθηκε η προσθήκη HVO στα διάφορα καύσιμα επέφερε τις αναμενόμενες επωφελείς συμπεριφορές σύμφωνα με τις ιδιότητες του HVO. Δηλαδή με αύξηση του HVO επέρχεται σαφής μείωση της πυκνότητας, μιας και έχει τη μικρότερη πυκνότητα από όλα τα καύσιμα, αύξηση του αριθμού κετανίου, μιας και έχει τον μεγαλύτερο από όλα τα καύσιμα και τέλος μείωση των αρωματικών σε κάθε περίπτωση μιας και περιέχει μηδενικά. Όσον αφορά τις καμπύλες απόσταξης, μέχρι το 50% επιδρά αυξητικά και μετά επιδρά μειωτικά λόγω της μορφής της καμπύλης του. Η συμπεριφορά αυτή το καθιστά ένα εξαιρετικό πρόσθετο για την βελτίωση των ιδιοτήτων ενός καυσίμου. Το μόνο πρόβλημα που μπορεί να εντοπιστεί στο HVO είναι η μικρή πυκνότητα του που το περιορίζει σε ένα βαθμό, στο να αναμιχθεί σε μεγάλα ποσοστά μιας και η πυκνότητα είναι γραμμική ιδιότητα.

Σαν γενικό συμπέρασμα μπορεί να ληφθεί το ότι εξετάζονται καύσιμα με μεγάλο εύρος ιδιοτήτων αρκετά μακριά από αυτές των προδιαγραφών, είναι αρκετά δύσκολο να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα όσον αφορά τους συσχετισμούς που προστάζει η θεωρία. Επίσης αρκετά περίπλοκη καθίσταται η εξέταση των αρωματικών στους συσχετισμούς αυτούς από τη στιγμή που δεν είναι γνωστό τι είδους ακριβώς αρωματικές ενώσεις συμμετέχουν. Μπορεί να λεχθεί πως για τα περισσότερα καύσιμα που βρίσκονταν κοντά στις προδιαγραφές του EN 590, τα αποτελέσματα των συσχετισμών βρίσκονται αρκετά κοντά σε αυτά που προστάζει η θεωρία. Όσον αφορά το HVO, η προσθήκη του σε μείγματα έδειξε σαφή βελτίωση όλων των ιδιοτήτων τους.

Δείκτης Κετανίου

Ενδιαφέρον παρουσίασαν τα αποτελέσματα των δύο δεικτών κετανίου που μετρήθηκαν. Ο δείκτης κετανίου της μεθόδου ASTM D976 παρότι έχει εγκαταληφθεί, έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από αυτόν της μεθόδου EN ISO 4264 και μάλιστα προσέγγισε με μεγάλη ακρίβεια τον αριθμό κετανίου του καθαρού HVO σε αντίθεση με την πρότυπη μέθοδο που έδωσε μεγάλη απόκλιση. Αυτό οφείλεται ότι η EN ISO 4264 χρησιμοποιεί τρία σημεία της καμπύλης απόσταξης ενώ η ASTM D976 μόνο ένα και το HVO έχει αρκετά διαφορετική καμπύλη απόσταξης από αυτή του συμβατικού ντήζελ.

Ως γενικό συμπέρασμα προκύπτει πως πρέπει να πραγματοποιηθούν έρευνες γύρω από έναν δείκτη κετανίου που δίνει καλύτερα αποτελέσματα μιας και ο ήδη ισχύον με τη μέθοδο EN ISO 4264 δίνει σε πολλές περιπτώσεις σημαντικές αποκλίσεις από τον πραγματικό αριθμό κετανίου. Επίσης θα μπορούσε να προταθεί κάποια τροποποίηση ώστε να καλύπτει και καύσιμα εκτός των ορίων που δίνει η μέθοδος κυρίως όσον αφορά το εύρος απόσταξης. Για παράδειγμα, στο καύσιμο U4000 που βρίσκεται εκτός του εύρους θερμοκρασιών ανάκτησης της μεθόδου, η απόκλιση ήταν της τάξεως των 8 αριθμών κετανίου χαμηλότερη από το πραγματικό. Τέλος, μιας και το HVO δείχνει να είναι ένα καύσιμο που στο άμεσο μέλλον θα ενταχθεί σε μείγματα με το ντήζελ, κρίνεται απαραίτητο να ευρεθούν νέες εξισώσεις που θα προσεγγίζουν ικανοποιητικά τον αριθμό κετανίου τέτοιων μειγμάτων σε οποιοδήποτε ποσοστό ανάμειξης με HVO.

Ανάλυση Παλινδρόμησης

Από τον συσχετισμό ιδιοτήτων με τον αριθμό κετανίου μία προς μία δεν βρέθηκε κάποια σαφής ένδειξη που να μαρτυρεί ισχυρό συσχετισμό. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση ώστε να συσχετιστούν πάνω από μία ιδιότητες με σκοπό να προβλεφθεί ο αριθμός κετανίου.

Οι ιδιότητες που εξετάστηκαν ήταν η πυκνότητα, το δυναμικό ιξώδες, τα αρωματικά και η θερμοκρασία ανάκτησης στο 50% κ.ο. Θεωρητικά όλες οι ιδιότητες αυτές έχουν επίδραση στον αριθμό κετανίου. Με αύξηση της πυκνότητας και της θερμοκρασίας ανάκτησης έχουμε αύξηση του αριθμού κετανίου, ενώ με αύξηση των αρωματικών έχουμε μείωσή του. Επίσης όσο το δυναμικό ιξώδες μικραίνει τόσο ευνοείται η φάση της φυσικής προετοιμασίας του καυσίμου κατά την έναρξη της καύσης και άρα ο αριθμός κετανίου αυξάνεται.

Πραγματοποιώντας την παλινδρόμηση, παρατηρήθηκε ότι στην επιλογή του ζεύγους πυκνότητας και δυναμικού ιξώδους, το ιξώδες έδωσε πολύ καλύτερα αποτελέσματα στον παρονομαστή, δηλαδή με τη μορφή $1/dyn$. Η λογική πίσω από τη συμπεριφορά αυτή βρίσκεται στο ότι το ιξώδες με τον αριθμό κετανίου μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα. Γι αυτό το λόγο λοιπόν οι δύο αυτές ιδιότητες χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μορφή και στις υπόλοιπες αναλύσεις παλινδρόμησης που πραγματοποιήθηκαν.

Όσον αφορά στα αρωματικά, τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν όταν αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως τρίτη εξαρτημένη μεταβλητή, δεν ήταν αρκετά ικανοποιητικά. Όπως

είχε προκύψει και από τα διαγράμματα στο κεφάλαιο 5.4, η γραμμικότητα ανάμεσα στην αρωματικότητα και στον αριθμό κετανίου στα καύσιμα που μετρήθηκαν ήταν πολύ μικρή.

Η πιο καλή προσέγγιση φάνηκε να είναι αυτή που χρησιμοποιεί σαν ανεξάρτητες μεταβλητές την πυκνότητα, το ιξώδες στον παρονομαστή και τη θερμοκρασία ανάκτησης στο 50% η οποία έδωσε R^2 σχεδόν 0,97. Η τιμή T_{50} όπως προαναφέρθηκε, επιλέχθηκε μιας και έδινε αρκετά καλή σχέση γραμμικότητας μόνη της με τον αριθμό κετανίου.

Στην προσέγγιση όπου οι τρεις αυτές μεταβλητές υψώθηκαν με δυνάμεις με σκοπό την επίτευξη μιας καλύτερης πρόβλεψης, παρατηρήθηκε μια μικρή βελτίωση.

Καύσιμα που πληρούν την προδιαγραφή EN 590

Τα εξής 6 καύσιμα βρέθηκαν εντός προδιαγραφών

HTS100, HTS100-HCS101 (50%-50%), HVO-A(10%-90%), HVO-A(5%-95%), HVO-A(15%-85%), T779

Παρατηρείται επιτυχής η προσπάθεια βελτίωσης ενός καυσίμου χαμηλότερων προδιαγραφών του EN 590 με προσθήκη HVO. Μάλιστα ήταν δυνατή η προσθήκη έως και 15% HVO χωρίς το τελικό καύσιμο να βρεθεί εκτός προδιαγραφών. Στους νεώτερους κινητήρες όπου η παροχή καυσίμου γίνεται με ηλεκτρονικό τρόπο, το πρόβλημα του περιορισμού της μικρής πυκνότητας του HVO μπορεί να ξεπεραστεί.

Βιβλιογραφία

- [1] Chevron Corporation, Diesel Fuels Technical Review, Chevron Corporation, 2007.
- [2] O. L. Gulder, B. Glacincevski και G. F. Burton, «Ignition Quality Methods for Diesel Fuels,» σε *Diesel Fuel Quality and Trends*, Tulsa, Oklahoma, Society of Automotive Engineers, Inc., 1985.
- [3] E. Barry, L. McCabe, D. Gerke και J. Perez, «Heavy-Duty Diesel Engine/Fuels Combustion Performance and Emissions- A cooperative Research Program,» σε *Diesel Fuel Quality and Trends (SP-639)*, Tulsa, Oklahoma, Society of Automotive Engineers, Inc., 1985.
- [4] C. Bertoli, N. D. Giacomo, B. Iorio και M. Prati, «The influence of Fuel Composition on Particulate Emissions of DI Diesel Engines,» σε *Diesel Fuels for the Nineties: Composition and Additives to Meet Emissions and Performance Needs*, Philadelphia, Pennsylvania, SAE, 1993.
- [5] T. Pi-qiang, Z. Jian-yong, H. Zhi-yuan, L. Di-ming και D. Ai-min, «Effects of fuel properties on exhaust emissions from diesel engines,» σε *JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, Shanghai, 2013.
- [6] S. A. Khabbaz και R. Mobasheri, «Experimental investigation of the effects of Tri-aromatic utilization on combustion process, emission characteristics and engine performance of a DI diesel engine,» σε *Fuel 123*, Tabriz, 2014, pp. 26-32.
- [7] N. Ladommatos και J. Goacher, «Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties,» Middlesex, 1994.
- [8] P. Ghosh και S. B. Jaffe, «Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels,» σε *Ind. Eng. Chem. Res.* , 45, New Jersey, 2006, pp. 346-351.
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Aniline_point, «http://en.wikipedia.org/wiki/Aniline_point».
- [10] S. G. Pande και D. R. tiardy, «A practical evaluation of published cetane indices,» Washington, 1989.
- [11] P. Belardini, C. Bertoli, F. Corcione και G. Police, «Effect of Fuel Quality on the Performance of High-Speed Direct Injection Diesel Engines,» σε *Diesel Fuel Quality and Trends - SP-639*, Tulsa, Oklahoma, Society of Automotive Engineers, Inc., 1985.
- [12] https://el.wikipedia.org/wiki/Απλή_γραμμική_παλινδρόμηση.
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Linear_regression.
- [14] D. J. Cookson, P. Iliopoulos και B. E. Smith, «Composition-property relations for jet and diesel

fuels of variable boiling range,» Victoria, Australia, 1994.

- [15] H. G. Aleme και P. J. Barbeira, «Determination of flash point and cetane index in diesel using distillation curves and multivariate calibration,» σε *Fuel* 102, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, 2012, pp. 129-134.
- [16] M. DL, V. BGM, B. LMC, D. J. S, L. PJ και S.-V. J., «Handbook of chemometrics and qualimetrics: part B. 2nd ed.,» The Netherlands: Elsevier Science B.V, 1998.
- [17] H. G. Aleme, R. A. Assunção, M. M. Carvalho και P. J. Barbeira, «Determination of specific gravity and kinematic viscosity of diesel using distillation Determination of specific gravity and kinematic viscosity of diesel using distillation,» σε *Fuel Processing Technology*, 102 , Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, 2012, pp. 90-95.
- [18] https://el.wikipedia.org/wiki/Νευρωνικό_δίκτυο.
- [19] <http://mechanicalforex.com/>.
- [20] H. Yang, Z. Ring, Y. Briker, N. McLean, W. Friezen και C. Fairbridge, «Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS,» σε *Fuel*, 81, Devon, Canada, 2002, pp. 65-74.
- [21] EN 590:2007, «European Standart, Automotive Fuels - Diesel - Requirements and test methods.»
- [22] European Committee For Standarization, «EN 590 - Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods,» 2013.
- [23] https://en.wikipedia.org/wiki/EN_590.
- [24] S. Mikkonen, T. Hartikka, M. Kuronen και P. Saikkonen, σε *HVO, HYDROTREATED VEGETABLE OIL – A PREMIUM RENEWABLE BIOFUEL FOR DIESEL ENGINES*, Neste Oil Proprietary publication, 2012.
- [25] H. Aatola και T. S. S. M. Martti Larmi, «Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine,» σε *SAE Technical Paper 2008-01-2500*, Helsinki, 2008.
- [26] CEN/TS 15940:2012, «Automotive fuels - Paraffinic diesel fuel from synthesis or hydrotreatment -Requirements and test methods,» 2012.
- [27] EN ISO 3405, «Petroleum products — Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure,» 2011.
- [28] ASTM D86, «Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure».

- [29] ISO 12185:1996, «Crude petroleum and petroleum products -- Determination of density -- Oscillating U-tube method».
- [30] EN ISO 3104:1994, «Petroleum products -- Transparent and opaque liquids -- Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity».
- [31] EN 16144, «Liquid petroleum products — Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of middle distillate fuels — Fixed range injection period, constant volume combustion chamber method».
- [32] ASTM D7170-08, «Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method».
- [33] ASTM D7170-08, «Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils-Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method».
- [34] ASTM D2500 - 11, «Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products».
- [35] EN 23015:1994, «Petroleum products. Determination of cloud point».
- [36] EN 116:1981, «Method for determination of cold filter plugging point of diesel and domestic heating fuels».
- [37] EN ISO 12916:2006, «Petroleum products — Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates — High performance liquid chromatography method with refractive index detection».
- [38] EN ISO 4264, «Petroleum products — Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four-variable equation,» 2007.
- [39] ASTM D976-06, «Standard test method for calculated cetane index of distillate fuels,» Philadelphia, ASTM International, 2006.
- [40] [https://el.wikipedia.org/wiki/Παλινδρόμηση_\(στατιστική\)](https://el.wikipedia.org/wiki/Παλινδρόμηση_(στατιστική)).
- [41] S. Z και S. W, «Use of near-infrared (NIR) spectroscopy to predict several physical and operating properties of oil fractions and diesel fuels,» 1996.

