ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΗ ΟΓΚΟΥ ΣΤΟΥΣ 15 ^{O}C ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΔΟΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ

ZVARYCH VITA

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Φ. ΖΑΝΝΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2016

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ 7
ABSTRACT 10
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 12
1.1. Αργό Πετρέλαιο 12
1.1.1. Ιστορικά στοιχεία 14
1.1.2. Διαδικασία Διύλισης Αργού Πετρελαίου 16
1.1.3. Κύρια Προϊόντα 18
1.2. Βιοντίζελ 22
1.2.1. Εισαγωγή στο Βιοντίζελ 22
1.2.2. Φυτικά έλαια 24
1.2.3. Παραγωγή βιοντίζελ 26
1.2.4. Ιδιότητες και προδιαγραφές βιοντήζελ 28
1.2.5. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα από τη Χρήση Βιοντίζελ 30
1.2.6. Σύγκριση του Βιοντήζελ με το Ντίζελ 33
1.3. Βιοαιθανόλη 36
1.3.1. Εισαγωγή στην Βιοαιθανόλη 37
1.3.2. Μέθοδος Παραγωγής 37
1.3.3. Ιδιότητες Βιοαιθανόλης 39
1.3.4. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Βιοαιθανόλης 43
1.3.5. Σύγκριση της Βιοαιθανόλης με την Βενζίνη 44
1.4. Μέτρηση και Ποιότητα Μέτρησης 46
1.4.1. Εισαγωγικά 46
1.4.2. Στατιστικός χαρακτηρισμός οργάνων μέτρησης 47
1.4.3. Χαρακτηρισμός και επικύρωση μεθόδων μέτρησης 49
Βιβλιογραφία 50
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 53
2. Σκοπός 53
2.1. Εισαγωγή 53
2.2. Πρότυπος οδηγός για τη Χρήση των Πινάκων Μετρήσεων Πετρελαίου (ASTM D 1250) 54

2.2.1. Στόχος ... 55
2.3. Συντελεστής Διόρθωσης για τον υπολογισμό της πυκνότητας των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) ... 55
2.4. Έννοια και Σημασία του Ειδικού Βάρους του Βιοντήζελ και τα Μίγματά του με Προσθήκη Ντίζελ ... 57
2.5. Εξοπλισμός ... 60
2.6. Παρασκευή Δειγμάτων – Πρώτες Ύλες ... 63
2.7. Διεξαγωγή Μετρήσεων ... 65
Βιβλιογραφία ... 67
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ... 69
3. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων ... 69
3.1. Αποτελέσματα Δειγμάτων Ντίζελ – Βιοντίζελ ... 71
3.1.1. Δείγμα B0 (καθαρό Diesel) ... 71
3.1.2. Δείγμα B4 ... 75
3.1.3. Δείγμα B5 ... 78
3.1.4. Δείγμα B7 ... 82
3.1.5. Δείγμα B8 ... 85
3.1.6. Δείγμα B10 ... 89
3.1.7. Δείγμα B15 ... 92
3.1.8. Δείγμα B20 ... 95
3.1.9. Δείγμα B100 (καθαρό Biodiesel) ... 98
3.2. Συγκριτικά Αποτελέσματα για τα δείγματα ανάμειξης με Biodiesel ... 102
3.2.1. Πυκνότητα ... 102
3.2.2. Δρ15 ... 106
3.2.3. Συντελεστές διόρθωσης ... 107
3.3. Αποτελέσματα δειγμάτων Αιθανόλης – Βενζίνης ... 108
3.3.1. Δείγμα E0 (καθαρή βενζίνη) ... 108
3.3.2. Δείγμα E5 ... 112
3.3.3. Δείγμα E10 ... 115
3.3.4. Δείγμα E100 (καθαρή αιθανόλη) ... 118
3.4. Συγκριτικά Αποτελέσματα για τα δείγματα ανάμειξης με αιθανόλη ... 121
3.4.1. Πυκνότητα ... 121
3.4.2. Δρ15 ... 123
3.4.3. Συντελεστές Διόρθωσης ... 124

3.5. Automotive Diesel 125
3.6. Heating Diesel 129
3.7. Στατιστικά αποτελέσματα με την Ανάλυση Διασποράς (ANOVA): 131
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ 141
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α 144
Αβεβαιότητα 144
I. Εισαγωγικά 144
II. Από το σφάλμα στην αβεβαιότητα 145
III. Κατηγοριοποίηση αβεβαιοτήτων (Τύπου Α & Τύπου Β) 148
Ανάλυση Διακύμανσης (ANOVA) 150
I. Εισαγωγή 150
II. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΜΕ ΕΝΑΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ (ANOVA one-way) 153
i. Συνολική Διασπορά 153
Ανάλυση Συνολικής Διασποράς σε Επιμέρους Συνιστώσες 154
ii. ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ 156
iii. ΔΙΑΣΤΗΜΑΤΑ ΕΜΠΙΣΤΟΣΥΝΗΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 157
iv. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΥΓΚΡΙΣΕΩΝ 158
III. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΜΕ ΔΥΟ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ (ANOVA two-way) 158
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β 164
Πίνακες οι οποίοι παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων πυκνότητας ανά κατηγορία για κάθε δείγμα. 164
I. Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων Βιοντήζελ – Ντήζελ. 164
II. Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων Αιθανόλη – Βενζίνη. 172
III. Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων Automotive Diesel, Heating Diesel 174

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2014 – 2016 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στόχος ήταν η επιβεβαίωση και έλεγχος του Συντελεστή Διόρθωσης Όγκου εξαρτώμενου της θερμοκρασίας και της πίεσης, για τα προϊόντα Αργού Πετρελαίου και συγκεκριμένα για τα μίγματα Ντήζελ με προσθήκη Βιοντήζελ, όπως και για την Βενζίνη με προσθήκη Αιθανόλης. Επίσης πραγματοποιήθηκε και ο προσδιορισμός της πυκνότητας στους 15 ^{o}C με πολλαπλές επαναλήψεις. Οι μετρήσεις έγιναν με βάση τους Πίνακες Μετρήσεων Πετρελαίου, με τη μέθοδο ASTM – D1250.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή Φ. Ζαννίκο για την ανάθεση της εργασίας καθώς και για τις γνώσεις που αποκόμισα από αυτόν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Χημικό Μηχανικό κ. Θεοδώρου Δημήτριο για την προθυμία του και την βοήθεια που μου πρόσφερε. Επιπλέον ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Χημικό Μηχανικό Δέσποινα Χείλαρη για την πολύτιμη βοήθεια στην απόκτηση σημαντικών γνώσεων καθώς και για την καθοδήγηση στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Ένα ευχαριστώ στον Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα Αλέξανδρο Δεληγιάννη για την βοήθεια και την στήριξή του σε αυτήν την προσπάθεια. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για την συνεργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και όλους όσους στάθηκαν δίπλα μου για την υποστήριξη και την συμπαράσταση τους.

.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πετρέλαιο εξακολουθεί στις μέρες μας να αποτελεί το σημαντικότερο ορυκτό για την παγκόσμια οικονομία, καθώς αποτελεί την κύρια πρωτογενή πηγή ενέργειας και την κύρια πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία. Εντούτοις ο σημερινός επισφαλής ενεργειακός τομέας επιζητά ολοένα και περισσότερες εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Η Ευρωπαϊκή Ένωση προσδοκώντας στην ενεργειακή της απεξάρτηση αλλά και στην βελτίωση του περιβάλλοντος, προέβη στην υποχρεωτική κατανάλωση βιοντίζελ από όλα τα κράτη μέλη της.

Το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη είναι δύο από τα σημαντικότερα είδη βιοκαυσίμων. Χρησιμοποιούνται είτε σε καθαρή μορφή, είτε σε μίγματα με ντίζελ ή βενζίνη. Γενικά ως βιοντίζελ ορίζεται το ανανεώσιμο υποκατάστατο του ντίζελ που περιέχει μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων που προέρχονται από φυτικά έλαια.

Το ποσοστό της ανάμειξης του βιοντίζελ διαρκώς αυξάνεται τα τελευταία χρόνια. Αρχικά το 2005 η περιεκτικότητα σε βιοντίζελ ήταν 2.5% κ.ο. αλλά σύντομα αυξήθηκε σε 4.5% κ.ο. για να φτάσει στις αρχές του 2010 στο 6.5% κ.ο. Στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια το βιοντίζελ προστίθεται σε ένα μικρό ποσοστό στο πετρέλαιο κίνησης. Στις αρχές του 2013, διατίθεται στην ελληνική αγορά το καύσιμο B7, το οποίο είναι ένα πετρέλαιο κίνησης, αποτελούμενο από καθαρό βιοντίζελ σε ποσοστό που φτάνει το 7%.

Όταν παραδίδεται μια ποσότητα καυσίμου στα πρατήρια, θα πρέπει είτε να ζυγίζεται (κάτι δύσκολο που συνήθως δεν εφαρμόζεται) είτε θα πρέπει να μετράται ο όγκος, η πυκνότητα και η θερμοκρασία την στιγμή της παράδοσης ώστε να γίνεται σωστός υπολογισμός της μάζας από τον τύπο:

Πυκνότητα = Μάζα / Όγκος

ή / και η αναγωγή από κατάλληλους Πίνακες στην θερμοκρασία των 15 ^{0}C.

Ο συντελεστής διόρθωση είναι αναγκαίος αν η θερμοκρασία του δείγματος δεν είναι στους 15 ^{0}C (θερμοκρασία αναφοράς) και γίνεται με τον ***Πίνακα Αναγωγή αποτελεσμάτων στους 15 ^{0}C.***

Σκοπός της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας ήταν ο πειραματικός έλεγχος του συντελεστή διόρθωσης όγκου για τα προϊόντα αργού πετρελαίου με βάση τους Πίνακες μετρήσεων Πετρελαίου (Petroleum Measurement Tables) και τη μέθοδο ASTM-D1250. Ειδικότερα για το σκοπό αυτό έγιναν μετρήσεις πυκνότητας σε Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000 σε διαφορετικές θερμοκρασίες (από 0 έως 100 ^{o}C).

Οι μετρήσεις έγιναν σε δείγματα Ντίζελ – Βιοντίζελ και Βενζίνης – Αιθανόλης που παρασκευάστηκαν σε περιεκτικότητες;

- Βιοντίζελ – Ντίζελ : 0%, 4%, 5%, 7%, 8, 10%, 15%, 20%, 100% κ.ο.
- Αιθανόλης – Βενζίνης : 0%, 5%, 10%, 100% κ.ο.

Επίσης ανάλογες μετρήσεις πυκνότητας πραγματοποιήθηκαν σε εμπορικά δείγματα Automotive Diesel και Heating Diesel.

Η διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής της πυκνότητας στους 15 ^{o}C από την αντίστοιχα υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας προσδιορίζεται βάση της σχέσης :

$$\rho - \rho_{15} = \pm \text{Σ.Δ.} (15-T)$$

όπου

ρ: η πυκνότητα του δείγματος σε θερμοκρασία T

ρ_{15} :η πυκνότητα του δείγματος σε 15°C

Σ.Δ. : Συντελεστής διόρθωσης

Η διαφορά αυτή (Δρ15) αποτελεί για κάθε δείγμα και σε κάθε θερμοκρασία, μία εκτίμηση της ορθής χρήσης των συντελεστών διόρθωσης. Η διαφορά αυτή θα επιβεβαιώνει σωστή τιμή συντελεστών διόρθωσης όταν λαμβάνει μηδενική τιμή, ενώ όσο αποκλίνει από το μηδέν το αντίθετο.

Τα αποτελέσματα για τα δείγματα ***Biodiesel σε Diesel*** σε κάθε αναλογία από αυτές που μελετήθηκαν παρουσίασαν σχετικά καλή προσαρμογή των συντελεστών διόρθωσης σε θερμοκρασίες μικρότερες των 60°C ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφονται αποκλίσεις. Τα δείγματα Αιθανόλη σε Βενζίνη σε κάθε αναλογία παρουσίασαν απόκλιση των τιμών των συντελεστών διόρθωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες των 15°C) ενώ φαίνεται να προσαρμόζονται σε θερμοκρασία 20°C και άνω.

Στην περίπτωση του δείγματος ***Automotive Diesel*** η διαφορά Δρ15 παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις από την μηδενική τιμή για θερμοκρασίες μικρότερες των 60 ^{o}C ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η απόκλιση αυξάνεται προοδευτικά.

Για το δείγμα ***Heating Diesel*** η συμπεριφορά της τιμής Δρ15 φαίνεται να παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις από την μηδενική τιμή στο μεγαλύτερο εύρος τιμών θερμοκρασίας με εξαίρεση θερμοκρασίες γύρω από τους 15°C.

Η περιεκτικότητα του δείγματος ***Automotive Diesel*** προσδιορίστηκε μεταξύ του 7 – 8% κ.ο. με βάση την ανάλογη συμπεριφορά της μεταβολής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία με τα δείγματα B7 και B8. Έτσι έγινε επαλήθευση του συντελεστή διόρθωσης όπως αυτός υπολογίστηκε από τα δείγματα B7, B8 για τις θερμοκρασίες 60 ^{o}C και 100 ^{o}C. Οι τιμές που επαληθεύτηκαν ήταν ***0.695 kg/m^3*** και ***0.71 kg/m^3*** αντίστοιχα. Στους 60 ^{o}C η επαλήθευση πιστοποίησε αμελητέα απόκλιση στη πυκνότητα ενώ στους 100 ^{o}C μεγαλύτερη. Εκτιμάται πως οι συντελεστές διόρθωσης όπως αυτοί υπολογίστηκαν για τα δείγματα B7, B8 σε θερμοκρασίες μεταξύ των 60 ^{o}C και 100 ^{o}C θα αποδίδουν σωστά τη πυκνότητα του πετρελαίου κίνησης.

ABSTRACT

Crude Oil continues nowadays to remain the most important mineral for the global economy, as the main primary energy source and the main raw material in the chemical industry. However, daily precarious energy sector seeks increasing and moreover alternative sources of energy. The European Union expecting not only the energy independence but also the environment improvement proceeded to the mandatory biodiesel consumption from all its Member States.

Biodiesel and Bioethanol are two of the major types of Biofuels. They are used either in pure form or in blends with diesel or gasoline. Generally, as biodiesel defines a renewable substitute of diesel, which contains methyl esters of fatty acids derive from vegetable oils.

The rate of mixing of biodiesel is increasing in recent years. Initially in 2005 the biodiesel content was 2.5% by volume but soon grew to 4.5% by volume to arrive in early 2010 to 6.5% by volume. In Greece in recent years, biodiesel is added to a small percentage of diesel oil. In early 2013, allocated on the Greek market, B7 fuel, which is one of diesel oil, consisted on pure biodiesel at a rate which reaches 7%.

When a certain amount of fuel is delivered to stations, it should either be weighed (something difficult that usually is not applicable) or the volume to be measured, the density and temperature at the time of delivery to become a correct calculation of the Mass from a type:

Density = Mass / Volume

or / and reduction of suitable tables at the temperature of 15^0C.

The correction factor is necessary if the sample temperature is not at 15^0C (reference temperature) and is appropriate with the ***Table Reduction results at 15 ^{0}C.***

The purpose of this thesis was the experimental verification of the volume correction factor for crude oil products based on measurements Paintings Oil (Petroleum Measurement Tables) and the ASTM-D1250 method. Specifically for this purpose became appropriate density measurements Viscometer Stabinger SVM 3000 at different temperatures (0 to 100 ° C). The measurements were made on samples Diesel - Biodiesel and Gasoline – Ethanol which has been prepared in strengths:

- Biodiesel - Diesel: 0%, 4%, 5%, 7%, 8 10%, 15%, 20%, 100% by volume

• Ethanol - Gasoline: 0%, 5%, 10%, 100% by volume

Also similar density measurements were performed on samples of Automotive Diesel and Heating Diesel.

The difference between the average prices of the density at 15 ° C from the respective calculated density value is determined by the basis on the relationship:

$$\rho - \rho_{15} = \pm \Sigma.\Delta. (15-T)$$

where

ρ: density of the sample at temperature T

ρ_{15}: the density of the sample at 15 ° C

Σ.Δ. : Correction factor

This difference (Δρ15) represents for each sample and at each temperature, an estimate of the correct use of the correction coefficients. This difference will confirm correct price correction factor when receives zero value while both deviate from zero otherwise.

The results for the samples Biodiesel in Diesel in any proportion of those that have been tested, presented relatively with good fit of correction coefficients at temperatures below 60°C while deviations are recorded at higher temperatures. The samples of Ethanol in Gasoline in all proportions presented undercutting of correction coefficients at low temperatures (less than 15°C) meanwhile it appears to be adjusted at 20°C.

In the case of the Automotive Diesel sample the difference Dr15 represents small deviations from zero for temperatures below 60°C, while at higher temperatures the deviation progressively increases.

For Heating Diesel sample the behavior of Δρ15 price seems to represent significant deviations from the zero value to the largest temperature range excluding temperatures around 15°C.

The content of the Automotive Diesel sample has been determined between 7-8% by volume based on the analogue behavior of the density variation within the temperature as samples B7 and B8. By the indicated method the verification of correction coefficient has been fulfilled as it has been calculated from the samples B7, B8 for temperatures 60°C and 100°C. The values that have been verified were 0.695 kg /m^3 and 0.71 kg/m^3 respectively. At 60°C the verification has been testified insignificant deviation in density, while at 100°C greater. It is estimated that the correction factors as it has been calculated for samples B7, B8 at temperatures between 60°C and 100°C will properly perform the diesel oil density.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

1.1. Αργό Πετρέλαιο

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από την Ελληνική λέξη 'πέτρα' και τη λατινική 'Oleum', που σημαίνει λάδι. Μερικές φορές στη καθημερινή γλώσσα αποκαλείται και Μαύρος Χρυσός ή τσάι του Τέξας.

Είναι γενικά αποδεκτό ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε με την αποσύνθεση θαλάσσιων, κυρίως, ζώων και φυτών, που θάφτηκαν κάτω από διαδοχικές στιβάδες λάσπης, πριν από 400 – 500 εκατομμύρια χρόνια. Η αρχική προϋπόθεση για μια τέτοια γένεση πετρελαίου είναι μια ρηχή θάλασσα (όπως είναι ο Κόλπος του Μεξικού), με νερά πλούσια σε χλωρίδα και πανίδα. Η δεύτερη προϋπόθεση είναι ότι πεθαίνοντας οι οργανισμοί, βουλιάζουν στο βυθό και θάβονται σε λάσπη ποταμών (όπως του Μισισιπή). Το οξυγόνο στο βυθό πρέπει να είναι περιορισμένο ώστε η αποσύνθεση των οργανισμών να είναι αργή. Με την πάροδο του χρόνου λάσπη και πηλός κάθονται πάνω σε αυτές τις αποθέσεις, δημιουργώντας τεράστιες πιέσεις. Κάτω από αυτές τις συνθήκες χημικές διεργασίες, πιθανόν ανεξάρτητες από βακτηριακή δράση, μετατρέπουν τους οργανισμούς σε πετρέλαιο και αέριο.

Αυτή η θεωρία στηρίζεται βασικά σε ορισμένες ουσίες που βρίσκονται στο πετρέλαιο όπως είναι το ιώδιο και οι πορφυρίνες. Οι τελευταίες βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες στο πετρέλαιο είναι προϊόντα της χλωροφύλλης και της αμίνης και στους 250°C καταστρέφονται. Αυτό σημαίνει ότι το πετρέλαιο σχηματίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

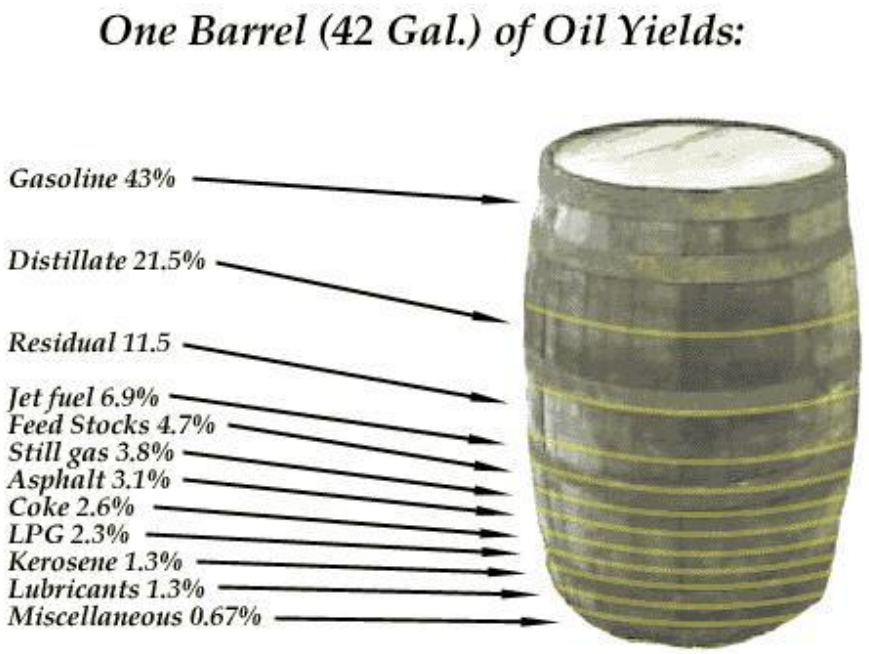
Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μίγμα εκατοντάδων των διαφορετικών ενώσεων υδρογονανθράκων που παγιδεύονται στο υπέδαφος, έχει χαρακτηριστική οσμή, είναι αδιάλυτο στο νερό και ελαφρύτερο από αυτό. Είναι ορυκτό που αποτελεί κυρίως μείγμα υδρογονανθράκων στους οποίους είναι διαλυμένοι αέριοι και στερεοί υδρογονάνθρακες σε κυμαινόμενες αναλογίες που συνοδεύονται από συστατικά που περιέχουν ετερροάτομα όπως θείο, άζωτο και φώσφορος. Συστατικά σε μικρότερες αναλογίες είναι πορφυρίνες, μεταλλικά συστατικά που δημιουργούν τέφρα (συνήθως σουλφίδια βαναδίου, νικελίου, χαλκού, κοβαλτίου μολυβδαινίου,

μολύβδου, χρωμίου και αρσενικού), καθώς και ανόργανα άλατα, υδρόθειο και ως τυπικό συστατικό του αργού πετρελαίου – νερό σε διάφορα ποσοστά. Τα βασικά συστατικά του πετρελαίου είναι παραφίνες, ναφθένια και αρωματικά. Σε κάποιες περιπτώσεις υπάρχουν και προϊόντα οξείδωσης όπως ταρπένια, ναφθενικά οξέα και φαινόλες. Η αναλογία των αργών πετρελαίων σε παγκόσμια βάση περιλαμβάνει πάνω από 30% παραφίνες, τουλάχιστον 40% ναφθένια, και περίπου 25% αρωματικά. Τα ναφθενικά βάσης πετρέλαια – που περιέχουν ρητινούχα και ασφαλτικά συστατικά – βρίσκονται συχνά στα ανώτερα στρώματα του φλοιού της Γης, τα μικτής βάσης στα μεσαία στρώματα, ενώ τα παραφινικής βάσης πετρέλαια στα βαθύτερα στρώματα.

Το πετρέλαιο αποτελεί το σημαντικότερο ορυκτό για την παγκόσμια οικονομία, καθώς αποτελεί την κύρια πρωτογενή πηγή ενέργειας και την πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία από την οποία παράγεται ένας τεράστιος αριθμός προϊόντων (πλαστικά, φάρμακα, καλλυντικά, απορρυπαντικά, φιλμ, μαγνητοταινίες, εκρηκτικά κλπ.). Για δεκαετίες, το αργό πετρέλαιο χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων κινητήρων, λιπαντικών, και καυσίμων θερμικών εγκαταστάσεων.

Ένα βαρέλι αργού πετρελαίου δίνει:

43% βενζίνη, 21.5% απόσταγμα πετρελαίου, 11.5% υπολείμματα πετρελαίου, 6.9% καύσιμο κινητήρα αεροσκαφών, 4.7% πρώτες ύλες για την παρασκευή προϊόντων γενικής χρήσης (π.χ. καθαριστικά, πλαστικά, υφαντικές ίνες κτλ), 3.8% φυσικό αέριο, 3.1% άσφαλτος, 2.6% κοκ, 2.3% υγραέριο(LPG), 1.3%κηροζίνη,1.3% λιπαντικά, 0.67% άλλα.



Σχήμα 1.1: Ένα βαρέλι αργού πετρελαίου και τα περιεχόμενά του.

Σε ένα βαρέλι αναλογούν 159 λίτρα (42 αμερικανικά γαλόνια) πετρέλαιο. Αφού επεξεργαστεί ένα βαρέλι πετρελαίου προσφέρει περίπου 72 λίτρα (19 αμερικανικά γαλόνια) βενζίνης.

Η τρέχουσα κατανάλωση αργού πετρελαίου παγκοσμίως είναι 85 εκατομμύρια βαρέλια ανά ημέρα. Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων πέντε ετών η κατανάλωση πετρελαίου αυξήθηκε κατά 2% ετησίως. Οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι η καθημερινή κατανάλωση πετρελαίου θα ανέρθει σε 118 εκατομμύρια βαρέλια ανά ημέρα μέχρι το 2030, ενώ μόνο η Κίνα και η Ινδία θα ευθύνονται για την αύξηση στο 43% της συνολικής χρήσης παγκόσμιου πετρελαίου.

1.1.1. Ιστορικά στοιχεία

Η ζωή πολλών ανθρώπων θα ήταν εντελώς διαφορετική χωρίς το πετρέλαιο και τα προϊόντα που παράγονται από αυτό. Ας αναφερθούμε στο παρελθόν και στη χρήση του πετρελαίου.

Η Αγία Γραφή μάς λέει ότι δύο χιλιάδες και πλέον χρόνια πριν από τον Χριστό, ο Νώε, ακολουθώντας θεϊκές οδηγίες, κατασκεύασε ένα γιγάντιο σκάφος και χρησιμοποίησε πίσσα — πιθανότατα μια ουσία που σχετίζεται με το πετρέλαιο — για να το στεγανοποιήσει (Γένεση 6:14). Τέτοιες ουσίες χρησιμοποιούσαν οι Βαβυλώνιοι στους ψημένους πλίθους τους, οι Αιγύπτιοι στις μεθόδους ταρίχευσης

και άλλοι αρχαίοι λαοί για ιατρικούς σκοπούς. Ο Ηρόδοτος επίσης αναφέρει ότι στη Ζάκυνθο υπήρχε ένα πηγάδι με άσφαλτο. Πριν από 5.000 τουλάχιστον χρόνια, οι Σουμέριοι, οι Ασσύριοι και οι Βαβυλώνιοι χρησιμοποίησαν τις μεγάλες επιφανειακές διαρροές πετρελαίου στο Χιτ του Ευφράτη ποταμού, ενώ χρήση παρόμοιων διαρροών είναι γνωστή σε πολλά μέρη της Μεσοποταμίας και των γειτονικών περιοχών που περιβάλλουν την ανατολική Μεσόγειο.

Στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλίτης Λίμνη, λόγω του ημιστερεού πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποβρύχιες διαρροές. Οι ανασκαφές στα Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν ότι οι κάτοικοι ανακάτευαν στερεά παράγωγα του πετρελαίου με άμμο και ινώδη υλικά για την κατασκευή αρδευτικών τάφρων. Είναι γνωστό ότι γινόταν χρήση του πετρελαίου στο καλαφάτισμα των πλοίων, στην κατασκευή δρόμων, στην κατασκευή αδιάβροχης ψάθας και 6 καλαθιών και ως συγκολλητικό στα μωσαϊκά. Επίσης το χρησιμοποιούσαν στην ιατρική σαν καθαρτικό, σαν υγρό εντριβών και σαν απολυμαντικό.

Οι αρχαίοι Έλληνες ήξεραν καλά τις πολλές χρήσεις του, αλλά δεν τις μετέδωσαν σους Ρωμαίους κατακτητές. Πολλοί αρχαίοι συγγραφείς έχουν περιγράψει φυσικές εμφανίσεις πετρελαίου και αερίων, ιδιαίτερα στην περιοχή του Μπακού, στη σημερινή ΕΣΣΔ (Ένωση Σοβιωτικών Σοσιαλιστικών Δημοκρατιών).

Στους πρώτους χριστιανικούς χρόνους, οι Άραβες και οι Πέρσες ενδιαφέρθηκαν για το αργό πετρέλαιο και τη διύλισή του σε φωτιστικό πετρέλαιο. Είναι πιθανόν αυτές οι γνώσεις να μεταφέρθηκαν από τους Άραβες στη δυτική Ευρώπη κατά τον 12^{ο} αιώνα. Επίσης το «υγρό πυρ» των Βυζαντινών είχε κατά πάσα πιθανότητα ως βάση το πετρέλαιο.

Μέχρι τις αρχές του 19^{ου} αιώνα η χρήση του φωτιστικού πετρελαίου στις ΗΠΑ βρισκόταν στο ίδιο επίπεδο που την είχαν αφήσει οι αρχαίοι Έλληνες και οι Ρωμαίοι. Η πρώτη γεώτρηση ειδικά για την αναζήτηση πετρελαίου έγινε από τον Έντγουιν Ντρέικ στην δυτική Πενσυλβάνια τον Αύγουστο του 1859 και σε βάθος 21 μέτρων. Έτσι άνοιξε ο δρόμος για τη βιομηχανία πετρελαίου. Την ίδια περίπου περίοδο πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή.

Με την αρχή του 20^{ου} αιώνα η Βιομηχανική Επανάσταση, που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση του αυτοκινήτου, είχε προχωρήσει τόσο πολύ ώστε το επεξεργασμένο πετρέλαιο για φωτιστική χρήση έπαυε να έχει την πρώτη σημασία και η πετρελαϊκή βιομηχανία έγινε η πρώτη πηγή ενέργειας στον κόσμο.

Έτσι ενώ το 1870 η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου ήταν μικρότερη από 1.000.000 τόνους το χρόνο στα χρόνια έφτασε να ξεπερνά τους 3.000.000.000

τόνους. Σήμερα το πετρέλαιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη στην βιομηχανία των πετροχημικών, αλλά την μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας.

Οι πρώτες μονάδες απόσταξης ήταν διαλείποντος (batch) έργου και παρήγαγαν ένα μικρό αριθμό κλασμάτων πετρελαίου. Η διαλείπουσας λειτουργίας απόσταξη συνδυάστηκε αργότερα με ένα στάδιο θερμικής πυρόλυσης προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή αποστάγματος.

1.1.2. Διαδικασία Διύλισης Αργού Πετρελαίου

Σχεδόν κάθε πλευρά του σύγχρονου τρόπου ζωής μας επηρεάζεται από το Πετρέλαιο. Το πετρέλαιο χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία των οχημάτων μας, για την δημιουργία των φαρμάκων, επίσης για την δημιουργία πλαστικών, καλλυντικών, και άλλων προσωπικών προϊόντων που βελτιώνουν την καθημερινή ζωή μας. Ωστόσο, κανένα από αυτά τα προϊόντα δεν θα υπήρχε χωρίς την διαδικασία διύλισης.

Σήμερα, το αργό πετρέλαιο διυλίζεται σε όλο το κόσμο. Το μεγαλύτερο διυλιστήριο πετρελαίου είναι το διυλιστήριο Jamnagar, με παραγωγή 1,24 εκατ. βαρελιών ανά ημέρα, και η χωρητικότητά του ανέρχεται στα 62 εκατ. τόνους ετησίως. Η μονάδα παράγει το 1,6% της παγκόσμιας παραγωγής και καλύπτει το ένα τρίτο της κατανάλωσης της Ινδίας. Στην πραγματικότητα, οι μεγαλύτερες εγκαταστάσεις διυλιστηρίων βιομηχανίας πετρελαίου βρίσκονται στην Ασία και στη Νότια Αμερική. Ωστόσο, η πρακτική της διύλιση πετρελαίου δημιουργήθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες, όπου συνεχίζεται να είναι ένα σημαντικό μέρος της εθνικής οικονομίας.

Το αργό πετρέλαιο εισάγεται σε αποστακτική στήλη η οποία ονομάζεται μονάδα απόσταξης του αργού πετρελαίου Crud Distillation Unit (CDU). Στην ουσία είναι η πρώτη μονάδα επεξεργασίας σε όλα τα διυλιστήρια πετρελαίου. Η συγκεκριμένη μονάδα αποστάζει το εισερχόμενο αργό πετρέλαιο σε διάφορα κλάσματα διαφορετικών περιοχών βρασμού, που καθεμία τους επεξεργάζεται παραπέρα σε άλλες μονάδες επεξεργασίας του διυλιστηρίου. Αυτή μονάδα (CDU) αναφέρεται συχνά ως μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης επειδή λειτουργεί σε ελαφρά μεγαλύτερη πίεση από την ατμοσφαιρική πίεση.

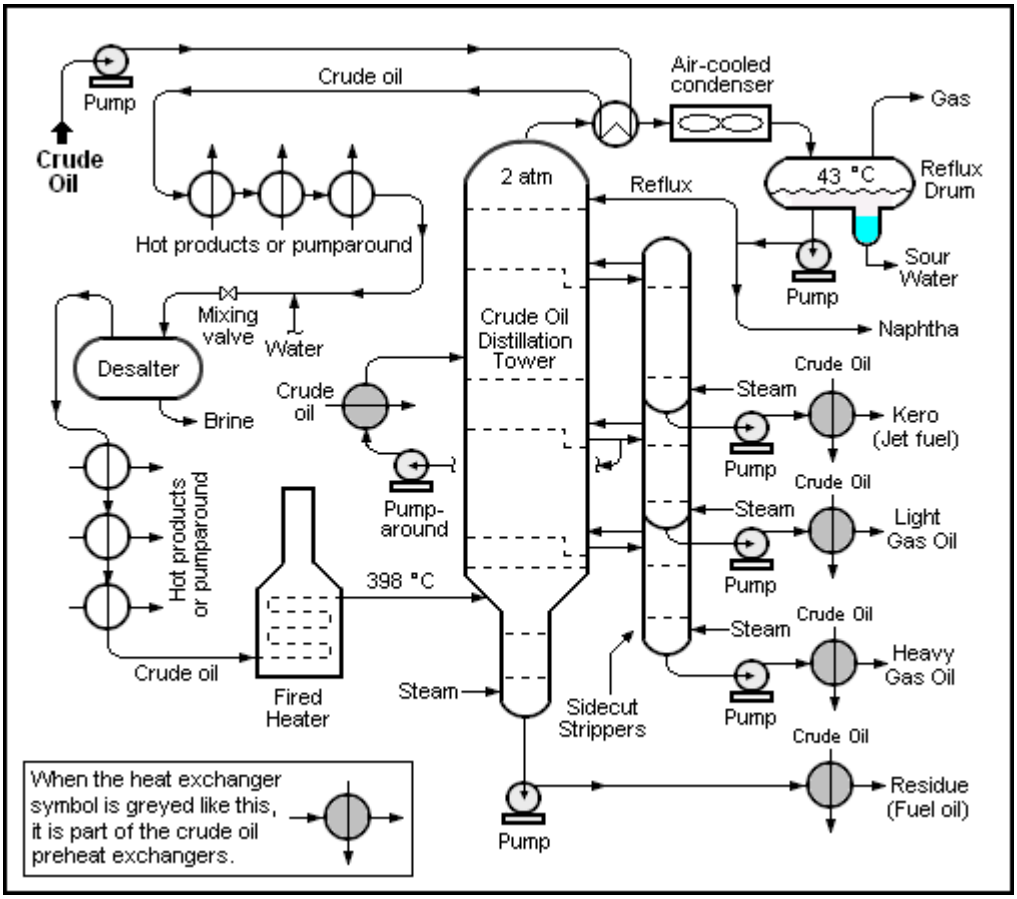
Παρακάτω παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής μιας τυπικής μονάδας απόσταξης αργού πετρελαίου. Το εισερχόμενο αργό πετρέλαιο προθερμαίνεται ανταλλάσσοντας θερμότητα με κάποιο από τα θερμά, αποσταγμένα κλάσματα και

άλλα ρεύματα. Στη συνέχεια αφαλατώνεται για να αφαιρεθούν τα ανόργανα άλατα (κυρίως το χλωριούχο νάτριο).

Μετά την αφαλάτωση, το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται παραπέρα ανταλλάσσοντας θερμότητα με κάποιο θερμό απεσταγμένο κλάσμα και με άλλα ρεύματα. Έπειτα θερμαίνεται σε έναν φούρνο σε μια θερμοκρασία περίπου 398 °C και παροχετεύεται στον πυθμένα της αποστακτικής μονάδας.

Η ψύξη και η συμπύκνωση του πύργου απόσταξης της κορυφής απόσταξης παρέχεται μερικώς με ανταλλαγή θερμότητας με το εισερχόμενο αργό πετρέλαιο και μερικώς από έναν αερόψυκτο ή υδρόψυκτο συμπυκνωτή. Πρόσθετη θερμότητα αφαιρείται από την αποστακτική στήλη με ένα σύστημα άντλησης όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα ροής, το κορυφαίο κλάσμα απόσταξης από την αποστακτική στήλη είναι νάφθα. Τα κλάσματα αφαιρούνται πλευρικά από την στήλη απόσταξης σε διάφορα σημεία μεταξύ της κεφαλής και του πυθμένα της στήλης και λέγονται πλευρικά κλάσματα. Καθένα από τα πλευρικά κλάσματα (δηλαδή, η κηροζίνη, ελαφρύ αεριέλαιο και βαρύ αεριέλαιο) ψύχεται ανταλλάσσοντας θερμότητα με το εισερχόμενο αργό πετρέλαιο. Όλα τα κλάσματα (δηλαδή , η νάφθα κορυφής, τα πλευρικά κλάσματα και το υπόλειμμα του πυθμένα) στέλνονται σε ενδιάμεσες δεξαμενές αποθήκευσης πριν να επεξεργαστούν παραπέρα.



Σχήμα 1.2: Σχηματικό διάγραμμα ροής μιας τυπικής μονάδας απόσταξης αργού πετρελαίου όπως χρησιμοποιείται σε διυλιστήρια αργού πετρελαίου.

1.1.3. Κύρια Προϊόντα

Η αγορά χρειάζεται ορισμένα πετρελαϊκά υλικά με επακριβώς καθορισμένα χαρακτηριστικά και για το σκοπό αυτό το πετρέλαιο διυλίζεται για να πάρουμε τα τελικά προϊόντα του. Τα προϊόντα διύλισης καλούνται **κλάσματα** πετρελαίου και είναι υλικά πολύ γνωστά σε όλους μας: υγραέρια, βενζίνη, ντίζελ, μαζούτ, ορυκτέλαια, παραφίνη, άσφαλτος, κ.α.

Τα κυριότερα προϊόντα που προκύπτουν από τις διάφορες διεργασίες διύλισης πετρελαίου είναι τα εξής:

Βενζίνη. Μίγμα υδρογονανθράκων με σημεία ζέσεως που κυμαίνονται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 200 ^{o}C. Χρησιμοποιείται ευρέως στις μηχανές εσωτερικής καύσης και είναι το σημαντικότερο προϊόν της διύλισης. Οι σημαντικότερες ιδιότητες της βενζίνης είναι ο αριθμός οκτανίων (αντικροτικό), η πτητικότητα και η τάση των ατμών (για περιβαλλοντικό έλεγχο). Συχνά γίνεται

τοποθέτηση πρόσθετων ουσιών για να αυξηθεί η απόδοση και για βελτίωση κατά της οξείδωσης και της δημιουργίας σκουριάς.

Κηροζίνη. Η κηροζίνη είναι ένα ενδιάμεσο απόσταγμα το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμο αεροσκαφών αλλά και για οικιακή χρήση (θέρμανση κ.λπ.). η χρήση της ως αεροπορικό καύσιμο οφείλεται στις σημαντικές της ιδιότητες: το σημείο πήξης, το σημείο ανάφλεξης και το σημείο καπνού. Το εμπορικό αεροπορικό καύσιμο κηροζίνης έχει σημείο ζέσεως που κυμαίνεται μεταξύ 190° – 275 ^{o}C ενώ το αντίστοιχο για στρατιωτική χρήση μεταξύ 55° – 290 ^{o}C. Η κηροζίνη που προορίζεται για οικιακή χρήση έχει λιγότερο αυστηρές προδιαγραφές.

Υγροποιημένα πετρελαϊκά αέρια (LPG).Αποτελούνται κυρίως από προπάνιο και βουτάνιο. Οι σημαντικότερες ιδιότητες τους είναι η τάση ατμών και ο έλεγχος των ακαθαρσιών.

Ελαφρά κλάσματα πετρελαίου (πετρέλαιο κίνησης και θέρμανσης – diesel). Οι σημαντικότερες ιδιότητες τους είναι το σημείο ανάφλεξης, η ελάχιστη θερμοκρασία ροής, η καθαρότητα της καύσης και η μη δημιουργία ιζημάτων στις δεξαμενές, καθώς και η απόδοση αναφορικά με το βαθμό συμπίεσης και καύσης.

Βαρέα κλάσματα πετρελαίου. Πολλά μηχανήματα (παραγωγής ενέργειας, θαλάσσιων μεταφορών, κ.λπ.) χρησιμοποιούν βαρέα κλάσματα πετρελαίου ή και μίγματα με diesel. Οι σημαντικότερες ιδιότητες των υπολειμμάτων καυσίμου είναι το ιξώδες και η περιεκτικότητα σε θείο για περιβαλλοντικούς λόγους.

Άνθρακας και άσφαλτος. Ο άνθρακας χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς (από την κατασκευή ηλεκτροδίων μέχρι την παραγωγή μπρικετών από κάρβουνο). Η άσφαλτος χρησιμοποιείται για δρόμους, στεγανοποιήσεις κ.λπ. και θα πρέπει να είναι αδρανής στα περισσότερα χημικά και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Διαλύτες. Υπάρχει ποικιλία προϊόντων των οποίων τα σημεία ζέσεως και η σύσταση των υδρογονανθράκων ελέγχεται με μεγάλη ακρίβεια, όπως το βενζόλιο, το τολουένιο και το ξυλένιο.

Πετροχημικά. Πολλά από τα προϊόντα διύλισης, όπως το αιθυλένιο, το προπυλένιο, το βουτυλένιο και το ισοβουτυλένιο, χρησιμοποιούνται κυρίως ως πρότη ύλη για παραγωγή πετροχημικών, όπως πλαστικά, συνθετικές ίνες, ελαστικά κ.λπ.

Λιπαντικά. Με ιδικές διεργασίες γίνεται παραγωγή διαφόρων ειδών λιπαντικών. Πρόσθετα. Όπως αντιαφριστικά, αντιοξειδωτικά και βελτιωτικά του δείκτη ιξώδους κ.λπ. αναμειγνύονται με τα βασικά έλαια με σκοπό την παραγωγή ειδικών προϊόντων όπως γράσα, λάδια μηχανών, υδραυλικά λάδια, υγρά κοπής κ.λπ. η

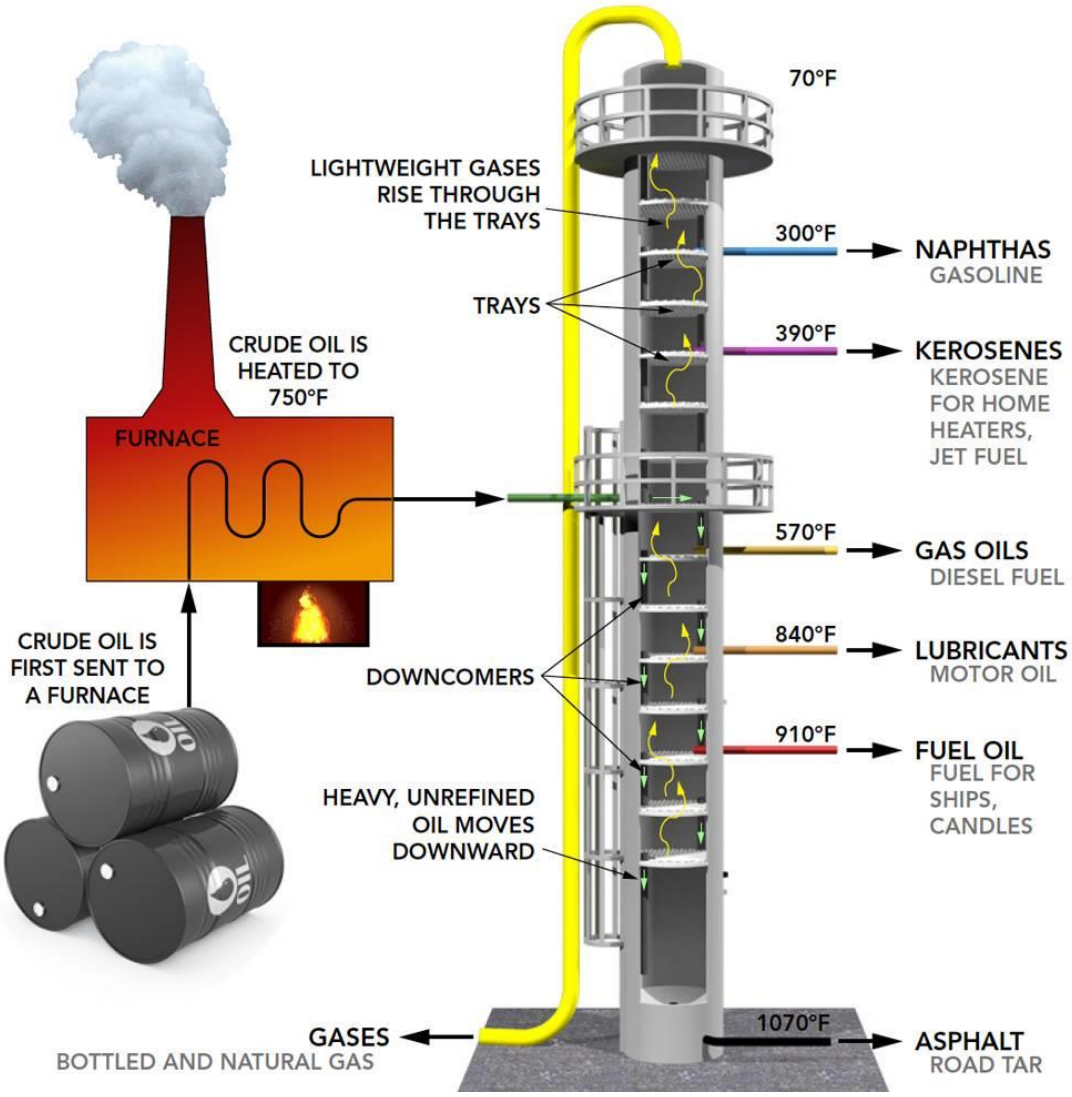
σημαντικότερη ιδιότητα σε ένα λιπαντικό είναι ο μεγάλος δείκτης ιξώδους, που μεταφράζεται σε σταθερότητα ιδιοτήτων σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται ορισμένες ιδιότητες βασικών προϊόντων διύλισης πετρελαίου.

Πίνακας 1.1:

Ιδιότητες βασικών προϊόντων διύλισης πετρελαίου

	Κλάσματα	***Εύρος σημείου ζέσεως (^oC) (σε ατμοσφαιρική πίεση)***	***Αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο***	***% κατ' όγκο***
Αργό Πετρέλαιο	Αέρια	< 20	1 – 4	1 – 2
	Ελαφρές βενζίνες ή ελαφριά νάφθα	20 – 70	5 – 6	20 – 40
	Νάφθα (ενδιάμεσης βαθμίδας)	70 – 170	6 – 10	
	Κηροζίνη	170 – 250	10 – 14	10 – 15
	Gas Oil	250 – 340	14 – 19	15 – 20
	Απόσταγμα – πρώτες ύλες λιπαντικών/κεριών ή βαρέα καύσιμα	340 – 500	19 – 35	40 – 50
	Άσφαλτος	>500	> 35	



Σχήμα1.3:Διαδικασία Διύλισης Αργού Πετρελαίου

1.2. Βιοντίζελ

Η εξάντληση των αποθεμάτων του πετρελαίου, η ανάγκη για οικολογικές και οικονομικές μετακινήσεις καθώς και οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, έχει οδηγήσει σε μια ραγδαία αύξηση του ενδιαφέροντος για αναζήτηση νέων ειδών καυσίμου φιλικά για το περιβάλλον και πιο οικονομικά. Καύσιμα που να μπορεί ως επί των πλείστων να τα παράγει μόνος του, να είναι ανανεώσιμα και όχι προνόμιο κάποιων συγκεκριμένων κρατών όπως τα ορυκτά καύσιμα. Τέτοια είναι και τα βιοκαύσιμα.

Το βιοντήζελ και η βιοαιθανόλη είναι δύο από τα σημαντικότερα είδη βιοκαυσίμων. Χρησιμοποιούνται είτε σε καθαρή μορφή, είτε σε μίγματα με ντήζελ ή βενζίνη. Τα πιο διαδεδομένα μίγματα είναι τα B5, B20, E10, E85.

Σήμερα το βιοντήζελ χρησιμοποιείται σε πετρελαιοκινητήρες, μόνο του ή σε μίγμα με πετρέλαιο κίνησης. Τα μίγματα μέχρι 20% βιοντήζελ με πετρέλαιο κίνησης (B20) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σχεδόν σε όλες τις μηχανές ντήζελ και είναι συμβατά με τον υπάρχοντα εξοπλισμό αποθήκευσης και διανομής. Αυτά τα χαμηλά μίγματα (5-20%) γενικά δεν απαιτούν τροποποιήσεις των μηχανών. Τα υψηλότερα μίγματα, ακόμη και το καθαρό βιοντήζελ (βιοντήζελ100%, ή B100), μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μηχανές που κατασκευάστηκαν την τελευταία δεκαετία, με ελάχιστη ή καμία τροποποίηση.

1.2.1. Εισαγωγή στο Βιοντίζελ

Το βιοντήζελ (FAME: fatty acid methyl ester) παράγεται από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, διάφορες ενεργειακές καλλιέργειες, φύκια, αλλά και ποικίλα ανακυκλωμένα λάδια. Το βιοντήζελ ανήκει στη μεγάλη οικογένεια των ανανεώσιμων καυσίμων και είναι το πλέον γνωστό και διαδεδομένο από τα βιοκαύσιμα. Η συνήθης χρήση του είναι ως καύσιμο σε ντηζελοκινητήρες και τούτο διότι η χημική του σύσταση είναι παραπλήσια με αυτή του ορυκτού ντήζελ, δηλαδή του πετρελαίου κίνησης που προέρχεται από την διύλιση του αργού πετρελαίου.

Η καύση του σε κινητήρες οχημάτων υποκαθιστά το πετρέλαιο κίνησης στις μεταφορές, με ευεργετικές για τους κινητήρες, την ατμόσφαιρα και το περιβάλλον επιδράσεις. Θεωρείται το καθαρότερο καύσιμο μετά το αέριο, λόγω των μειωμένων ρύπων που εκλύονται με την καύση του. Χρησιμοποιείται ως πρόσμικτο στο πετρέλαιο κίνησης, με απόλυτη ασφάλεια για το κινητήρα. Η αυξημένη διαλυτική του ιδιότητα έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των κατάλοιπων καύσης και των

επικαθίσεων στον κινητήρα. Η μείξη συνεπώς σε χαμηλό ποσοστό είναι ευεργετική για τη λειτουργία των κινητήρων και την απόδοσή τους. Εν γένει δρα ως βελτιωτικό καύσης.

Οι νεώτερης τεχνολογίας ντηζελοκινητήρες, ανάλογα με τις προδιαγραφές της χώρας, μπορεί να είναι σχεδιασμένοι και για καύση αυτούσιου βιοντίζελ, αλλά καλό είναι αυτό να επιβεβαιώνεται από τον κατασκευαστή. Υπάρχουν χώρες στις οποίες διατίθεται αυτούσιο βιοντίζελ, κανονικά, ως προϊόν, σε πρατήρια υγρών καυσίμων.

Συγκρίνοντας το βιοντήζελ και το ντήζελ κίνησης, από πλευράς ενεργειακού περιεχομένου διαπιστώνουμε ότι πρακτικά τα δύο καύσιμα, βρίσκονται στα ίδια επίπεδα, του βιοντήζελ υπολειπόμενου κατ' ελάχιστο. Συνεπώς η εναλλακτική καύση βιοντήζελ αντί πετρελαίου κίνησης δεν είναι εις βάρος της ενεργειακής απόδοσης του κινητήρα.

Από τη σκοπιά της ποιοτικής σταθερότητας των καυσίμων, το βιοντήζελ μπορεί, σε κάποιες περιπτώσεις, να παρουσιάσει κάποια μειονεκτική συμπεριφορά, εξ αιτίας και της μεγαλύτερης υγροσκοπικής και οξειδωτικής του συμπεριφοράς. Αλλά και πάλι, η ανάπτυξη βακτηρίων ή η δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια μεγάλων χρονικών διαστημάτων αποθήκευσης που μπορεί να συμβεί κάτω από ειδικές συνθήκες, είναι αντιμετωπίσιμη.

Το μέγεθος των απαιτούμενων καλλιεργητικών εκτάσεων, δεν είναι η μόνη ερμηνεία στο γιατί το βιοντήζελ δεν διεισδύει με ταχύτερους ρυθμούς στην αγορά. Το βιοντίζελ, παρά την άνοδο της τιμής του αργού, εξακολουθεί να είναι πολύ ακριβότερο από το πετρέλαιο, ακόμα κι όταν αυτό παράγεται από τα λιγοστά διαθέσιμα ανακυκλωμένα λίπη και έλαια.

Τα τελευταία χρόνια στην Ελλάδα, το βιοντήζελ είναι προαναμεμειγμένο σε ένα μικρό ποσοστό σε όλες ανεξαίρετα τις ποσότητες του διατιθέμενου στη χώρα πετρελαίου κίνησης. Οι απαιτούμενες ετήσια ποσότητες προέρχονται κατά προτεραιότητα από ελληνικές ενεργειακές καλλιέργειες και πρώτες ύλες, οι οποίες απορροφούνται στο σύνολό τους και μετατρέπονται σε βιοντήζελ στις μεταποιητικές μονάδες που λειτουργούν στη χώρα. Οι επιπλέον αυτών ποσότητες παράγονται είτε από εισαγόμενες πρώτες ύλες σε εγχώριες μονάδες είτε εισάγονται ως έτοιμο τελικό προϊόν από άλλα Κράτη Μέλη.

Το ποσοστό της ανάμειξης του βιοντήζελ διαρκώς αυξάνεται τα τελευταία χρόνια. Αρχικά το 2005 η περιεκτικότητα σε βιοντήζελ ήταν 2.5% κ.ο. αλλά σύντομα αυξήθηκε σε 4,5% κ.ο. για να φτάσει στις αρχές του 2010 στο 6.5% κ.ο. Στις αρχές του 2013, διατίθεται στην ελληνική αγορά το καύσιμο B7, το οποίο είναι ένα

πετρέλαιο κίνησης, αποτελούμενο από αυτούσιο βιοντήζελ σε ποσοστό που φτάνει το 7%. Το B7, διατίθεται από κάθε αντλία σε οποιοδήποτε πρατήριο υγρών καυσίμων εντός της ελληνικής επικράτειας. Η ανάμειξη, γίνεται είτε από τα διυλιστήρια είτε από τις εταιρίες που εισάγουν πετρέλαιο κίνησης, πριν τη διάθεση του στη χονδρική εγχώρια αγορά. Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του βιοντήζελ το οποίο διακινείται στην ευρωπαϊκή αγορά προδιαγράφονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214.

Στην Ελλάδα ξεκίνησε ένα μικρό πρόγραμμα πειραματικής χρήσης του βιοντίζελ. Κατ' αρχήν με τέσσερα λεωφορεία του Δήμου Αμαρουσίου τα οποία «έτρεξαν» κάπου 3.000 χιλιόμετρα με γαλάκτωμα, σε σύγκριση με το κανονικό πετρέλαιο και τα αποτελέσματα ήταν παρά πολύ καλά.

Επίσης, διεξήχθη ένα ερευνητικό πρόγραμμα με την επίβλεψη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων (και αποτελούν τις πρώτες εφαρμογές της χρήσης βιοντήζελ στην Ελλάδα), αποσκοπούσε στην διερεύνηση των εκπομπών (CO, υδρογονάνθρακες, NO_X, καπνός) από τη χρήση βιοντήζελ παραγόμενο από διάφορες πρώτες ύλες.

Η κύρια δραστηριότητα περιλάμβανε τον έλεγχο της απόδοσης ενός στόλου 9 οχημάτων (3 φορτηγά, 4 ταξί, 1 minibus, 1 επιβατικό) που χρησιμοποιούσαν κανονικό καύσιμο και μίγματα με βιοντήζελ σε διάφορες αναλογίες. Τα είδη βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από ηλιέλαιο, καλαμποκέλαιο, χαμηλής ποιότητας ελαιόλαδο και προτηγανισμένα έλαια. Κατά την χρονική περίοδο του προγράμματος τα οχήματα κυκλοφορούσαν στην ευρύτερη περιοχή Αθηνών εκτελώντας τις τυπικές τους χρήσεις. Τα οχήματα χρησιμοποιούσαν πετρέλαιο κίνησης ή μίγματα πετρελαίου κίνησης με βιοντήζελ σε διάφορες αναλογίες.

Τα προγράμματα χρηματοδοτήθηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση στο πλαίσιο του Προγράμματος Altener.

1.2.2. Φυτικά έλαια

Η χρήση των φυτικών ελαίων ως εναλλακτικό καύσιμο δεν αποτελεί πρόσφατη καινοτομία, αφού η χρήση τους γράφει πάνω από ένα αιώνα.

Παγκοσμίως, η ευαισθητοποίηση για ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την καύση ορυκτών καυσίμων έχει ενθαρρύνει πολλούς ερευνητές να μελετήσουν την δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας στην θέση του πετρελαίου και των παραγώγων του.

Αρχικά μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης φυτικών ελαίων στην θέση του ορυκτού ντίζελ. Η χημική σύσταση των φυτικών ελαίων διαφέρει πολύ από αυτή του ορυκτού ντίζελ. Τα φυτικά έλαια αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια (TAG, triacylglycerols). Χημικά τα TAG είναι εστέρες λιπαρών οξέων (FA) με γλυκερόλη (1,2,3-propanetriol). Τα TAG των φυτικών και ζωικών ελαίων τυπικά περιέχουν πολλά διαφορετικά λιπαρά οξέα. Έτσι, διαφορετικά λιπαρά οξέα μπορούν να είναι συνδεδεμένα με ένα μόριο γλυκερόλης. Τα διαφορετικά λιπαρά οξέα των TAG αποτελούν το προφίλ λιπαρών οξέων του ελαίου. Επειδή διαφορετικά λιπαρά οξέα έχουν και διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, το προφίλ των λιπαρών οξέων είναι η πιο σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τις αντίστοιχες ιδιότητες του ελαίου. Στον Πίνακα 1.2 φαίνεται η χημική δομή των πιο συνηθισμένων λιπαρών οξέων που απαντώνται σε TAG.

Πίνακας 1.2:

Χημική δομή συνηθέστερων λιπαρών οξέων

Fatty acid	**Structure**	**Systematic name**	**Chemical structure**
Lauric	(12:0)	Dodecanoic	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Myristic	(14:0)	Tetradecanoic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitic	(16:0)	Hexadecanoic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Stearic	(18:0)	Octadecanoic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Oleic	(18:1)	cis–9–Octadecenoic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linoleic	(18:2)	cis–9–cis–12–Octadecenoic	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7$ COOH
Linolenic	(18:3)	cis – 9 – cis – 12	$CH_3CH_2CH=CHCH_2$
Arachidic	(20:0)	Eicosanoic	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Behenic	(22:0)	Docosanoic	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Erucic	(22:1)	cis –13-Docosenoic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$
Lignoceric	(24:0)	Tetracosanoic	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$

Τα κύρια πλεονεκτήματα των φυτικών ελαίων, ως καύσιμο ντίζελ, είναι η άμεση διαθεσιμότητα, η ανανεωσιμότητα τους, το χαμηλότερο περιεχόμενο θείου και αρωματικών υδρογονανθράκων και η βιοδιασπασιμότητα τους.

Τα κύρια μειονεκτήματα φυτικών ελαίων ως καυσίμου ντήζελ είναι το υψηλό ιξώδες, η χαμηλή πτητικότητα τους καθώς και η ικανότητα τους να αντιδρούν με τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες.

Τα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως καύσιμα κινητήρων ντίζελ, αλλά λόγω του υψηλότερου ιξώδες από αυτό των κοινών καύσιμο ντίζελ, απαιτείται η τροποποίηση των κινητήρων . Η άμεση χρήση φυτικών ελαίων μπορεί να αντικαταστήσει μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα των καυσίμων μεταφορών.

1.2.3. Παραγωγή βιοντίζελ

Έχουν αναπτυχθεί τέσσερις μέθοδοι για την μείωση του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, ώστε να είναι δυνατή η χρήση τους σε κοινούς κινητήρες ντήζελ χωρίς λειτουργικά προβλήματα:

- ανάμιξη με πετρελαϊκό ντίζελ
- πυρόλυση
- μικρογαλακτωματοποίηση
- μετεστεροποίηση

Η μέθοδος παραγωγής βιοντήζελ που εφαρμόζεται παγκόσμια σε βιομηχανικό επίπεδο συνίσταται στην αντίδραση (μετεστεροποίηση) των τριγλυκεριδίων με κάποια αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους λόγω του χαμηλού κόστους και την απλότητάς της. Ο γενικός όρος μετεστρεροποίηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την σημαντική κατηγορία οργανικών αντιδράσεων όπου ένας εστέρας μετασχηματίζεται σε άλλο μέσω της ανταλλαγής ομάδας αλκοξυλίου. Όταν ο αρχικός εστέρας αντιδρά με μια αλκοόλη, η διαδικασία μετεστεροποίησης καλείται αλκοόλυση και πραγματοποιείται κατά το σχήμα 1.4

$$\text{RCOOR'} + \text{R''OH} \xrightleftharpoons{\textit{Καταλύτης}} \text{RCOOR''} + \text{R'OH}$$

Σχήμα 1.4: Αλκοόλυση

Σε αυτή τη περίπτωση, ο όρος μετεστεροποίηση είναι συνώνυμος της αλκοόλυσης των καρβοξυλικών εστέρων.

Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση που καταλήγει σε ισορροπία και ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται ουσιαστικά με τη μίξη των αντιδραστηρίων. Εντούτοις, η παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως ένα ισχυρό οξύ ή μια βάση) επιταχύνει αρκετά την διαδικασία. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης και επομένως να επιτευχθεί υψηλή παραγωγή του εστέρα, η αλκοόλη πρέπει να είναι σε περίσσεια.

Τα τριγλυκερίδια είναι τριεστέρες της γλυκερόλης, δηλ. της 1,2,3-προπανοτριόλης, με λιπαρά οξέα (μονοκαρβοξυλικά οξέα μεγάλης ανθρακικής

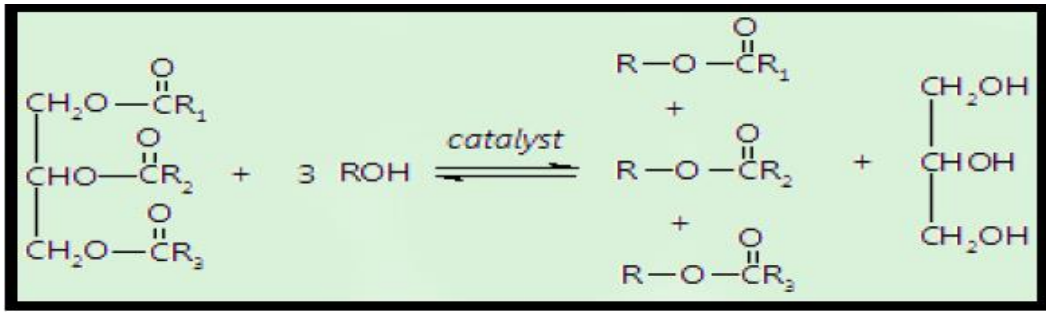
αλυσίδας) και αποτελούν το κύριο συστατικό (σε ποσοστό μέχρι και 98% κ.β.) των φυτικών ελαίων και ζωικών λίπων. Στον Πίνακα 1.3 δίνεται η σύσταση των τριγλυκεριδίων ορισμένων γνωστών φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών.

Πίνακας 1.3:

Τυπική σύσταση διαφόρων ελαίων και λιπών.

Έλαια και Λίπη	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:1
Σογιέλαιο	-	6-10	2-5	20-30	50-60	5-11	-	-
Καλαμποκέλαιο	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	Ίχνη	-	-
Φυστικέλαιο	-	8-9	2-3	50-65	20-30	-	-	-
Ελαιόλαδο	-	9-10	2-3	73-84	10-12	Ίχνη	-	-
Βαμβακέλαιο	0-2	20-25	1-2	23-35	40-50	Ίχνη	-	-
Safflower (1)	-	5.9	1.5	8.8	83.8	-	-	-
Safflower (2)	-	4.8	1.4	74.1	19.7	-	-	-
Κραμβέλαιο (2)	-	4.3	1.3	59.9	21.1	13.2	-	-
Κραμβέλαιο (3)	-	3.0	0.8	13.1	14.1	9.7	7.4	50.7
Βούτυρο	7-10	24-26	10-13	28-31	1-2.5	2-5	-	-
Λαρδί	1-2	28-30	12-18	40-50	7-13	0-1	-	-
Tallow	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3	-	-	-
Linseed Oil	-	4-7	2-4	25-40	35-40	25-60	-	-
Κίτρινο Λίπος	2.43	23.24	12.96	44.32	6.97	0.67	-	-

Ως αλκοόλη χρησιμοποιείται συνήθως η μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους και των φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει. Ειδικοί καταλύτες (βάσεις, οξέα και ένζυμα) βοηθούν την αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης τα λιπαρά τμήματα του τριγλυκεριδίου αντικαθίστανται από το υδροξύλιο της αλκοόλης οπότε παράγονται αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων και ως ενδιάμεσα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια, τα οποία με τη σειρά τους δίνουν νέους αλκυλεστέρες. Στο τέλος, της αντίδρασης έχουν παραχθεί οι αλκυλεστέρες των λιπαρών οξέων (μεθυλεστέρες εφόσον ως αλκοόλη έχει χρησιμοποιηθεί η μεθανόλη), οι οποίοι αποτελούν το βιοντίζελ, και γλυκερίνη ως παραπροϊόν. Ακολουθεί κατάλληλος διαχωρισμός των προϊόντων και καθαρισμός του παραγόμενου βιοντίζελ. Στο Σχήμα 1.5 φαίνεται συνοπτική η αντίδραση μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίου με αλκοόλη.



Τριγλυκερίδιο Αλκοόλη Εστέρες Γλυκερίνη

Σχήμα 1.5: Αντίδραση Μετεστεροποίησης Τριγλυκεριδίου

Κατάλυση Μετεστεροποίηση

Στην αντίδραση μετεστεροποίησης το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται είναι σημαντικός παράγοντας, αφού καθορίζει την ποιότητα που πρέπει να έχουν οι πρώτες ύλες. Οι συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση και αναλογίες των ποσοτήτων των αντιδραστηρίων) καθώς και τα στάδια διαχωρισμού των προϊόντων επίσης καθορίζονται από την ποιότητα των πρώτων υλών σε συνδυασμό με το είδος του καταλύτη. Οι διεργασίες στις οποίες βασίζεται η έως τώρα ανάπτυξη των μονάδων παραγωγής βιοντήζελ πρώτης γενιάς σε ολόκληρο τον κόσμο χρησιμοποιούν ως καταλύτες κυρίως ισχυρές βάσεις (NaOH ή KOH, CH_3Na κ.α.), οι οποίες διαλύονται στη μεθανόλη, σπανίως δε ισχυρά οξέα (πυκνό H_2SO_4).

1.2.4. Ιδιότητες και προδιαγραφές βιοντήζελ

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα οι προδιαγραφές για το βιοντήζελ ορίζονται με το EN 14214:2012. Οι προδιαγραφές κατά EN 14214 φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 1.4

Πίνακα 1.4: Προδιαγραφές κατά EN 14214

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ	
		MIN	MAX	EN/ISO	ASTM
Περιεκτικότητα σε εστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103	
Πυκνότητα, 15 ^oC	kg/m^3	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185	D – 1298 D – 4052
Ιξώδες, 40 ^oC	mm^2/s	3,50	5,00	EN ISO 3104	D – 445
Σημείο Ανάφλεξης	^oC	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679	D – 93
Αριθμός Κετανίου	-	51,0	-	EN ISO 5165	D – 613
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h, 50 ^oC)	-	ΚΛΑΣΗ 1		EN ISO 2160	D – 130
Οξειδωτική Σταθερότητα, (110 ^oC)	h	8,0	-	EN 14112 EN 15751	D – 2274
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104	D – 664
Αριθμός Ιωδίου	g ιωδίου/ 100g	-	120	EN 14111 PrEN 16300	
Μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% (m/m)	-	12,0	EN 14103	
Πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες (≥4 διπλοί δεσμοί)	% (m/m)	-	1,00	EN 15779	
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% (m/m)	-	0,20	EN 14110	
Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,70	EN 14105	D – 6584
Περιεκτικότητα σε διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20		
ΙΔΙΟΤΗΤΑ	**ΜΟΝΑΔΕΣ**	**ΟΡΙΑ**		**ΜΕΘΟΔΟΣ**	
		MIN	**MAX**	**EN/ISO**	**ASTM**
Περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20		
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,25		
Ελεύθερη	% (m/m)	-	0,02	EN 14105	

γλυκερόλη				EN 14106	
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937	
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032	D – 4294
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/kg	-	4,0	EN 14107	D – 4951
Περιεκτικότητα σε θειούχο τέφρα	mg/kg	-	0,02	ISO 3987	D – 874
Μέταλλα: ομάδας I(Na, K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538	
Μέταλλά: ομάδας II (Ca, Mg)	mg/kg	-	5,0		

1.2.5. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα από τη Χρήση Βιοντίζελ

Πλεονεκτήματα:

Τα πλεονεκτήματα από την χρήση του βιοντήζελ είναι αρκετά και υπολογίσιμα. Καταρχήν, το βιοντήζελ είναι οικονομικό, εάν παραχθεί βιοντήζελ στο σπίτι, μπορεί να μειώσει περισσότερο από 80% τις δαπάνες για πετρέλαιο. Το γεγονός ότι η παραγωγή βιοντήζελ είναι μια εύκολη διαδικασία ενθαρρύνει όλο και περισσότερους ανθρώπους να το χρησιμοποιήσουν.

Επίσης, οι πόροι βιοντήζελ είναι αναπαραγώγιμοι, το βιοντήζελ παράγεται από φυτικά έλαια ή ζωικό λίπος. Αυτοί οι πόροι μπορούν να καλλιεργηθούν εκ νέου και είναι ανεξάντλητοι, σε αντίθεση με το αργό πετρέλαιο που είναι περιορισμένο και χρειάζεται εκατομμύρια χρόνια για να παραχθεί. Όταν χρησιμοποιείται το βιοντήζελ αντί του πετρελαίου, η ζήτηση για προϊόντα αργού πετρελαίου μειώνεται και κατά συνέπεια μειώνονται και οι τιμές τους. Η χρήση του βιοντίζελ, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον σε σύγκριση με άλλες εναλλακτικές πηγές ενέργειας.

Χρησιμοποιώντας βιοντήζελ η εκπομπή καυσαερίων είναι σημαντικά λιγότερο ρυπογόνος. Σύμφωνα με μελέτες, υπάρχουν διάφορα παράγωγα, όπως οι υδρογονάνθρακες και το διοξείδιο του άνθρακα, που μειώνονται με τη χρήση βιοντήζελ σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Μείωση της εξάρτησης από τις επιχειρήσεις πετρελαίου και καυσίμων.

Όσο περισσότερο χρησιμοποιείτε το βιοντήζελ αντί του πετρελαίου, τόσο λιγότερη γίνεται η εξάρτησή του από έναν περιορισμένο πόρο (το ορυκτέλαιο). Αυτό σημαίνει, ότι οι εταιρίες πετρελαίου και, σε πολλές περιπτώσεις, οι χώρες που παράγουν πετρέλαιο, θα ασκούν μικρότερη κυριαρχία στις υπόλοιπες χώρες στο θέμα των ενεργειακών πόρων. Αυτό θα οδηγήσει σε έναν πιο ισορροπημένο κόσμο.

Παρουσιάζονται συνοπτικά και συγκεντρωμένα πλέον τα πλεονεκτήματα του ίδιου του βιοντίζελ:

- Παρέχει τη δυνατότητα για χαμηλότερη εξάρτηση στο ακατέργαστο πετρέλαιο
- Είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας
- Επιτρέπει τη δυνατότητα σε μειωμένες εκπομπές του αερίου του θερμοκηπίου λόγω του κλειστού κύκλου του CO^2
- Έχει μειωμένες εκπομπές καύσης (ειδικά για SO_X)
- Παρέχει τη δυνατότητα για την αύξηση των αγροτικών οικονομιών
- Μπορεί να είναι βιοδιασπάσιμο
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς τροποποιήσεις μηχανών
- Η βελτιωμένη καύση εκτίθεται λόγω της περιεκτικότητας σε οξυγόνο.
- Παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα
- Έχει τη δυνατότητα να συνδυάζεται με οποιαδήποτε αναλογία με το συμβατικό βιοδιασπάσιμο πετρέλαιο στο καύσιμα diesel.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα του βιοντήζελ έναντι των υπολοίπων εναλλακτικών καυσίμων είναι η απόδοση σε χιλιόμετρα ανά λίτρο. Είναι σημαντικό να αναφερθεί μια μικρή πτώση στην ιπποδύναμη της μηχανής, όταν συγκρίνεται με το πετρέλαιο. Το βιοντήζελ προκαλεί μια πτώση στη ιπποδύναμη της τάξης του 1-5% περίπου, την οποία περισσότεροι οδηγοί δεν παρατηρούν καθόλου.

Ως προϊόν ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, το βιοντήζελ είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών οξειδίων του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθανόλης που προέρχονται από την καύση του στις μηχανές ντήζελ είναι πολύ χαμηλές. Η παρουσία του θείου στα καύσιμα ευθύνεται για τα οξείδια του θείου (SO_X) στα καυσαέρια, τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του ντίζελ. Στο βιοντήζελ η περιεκτικότητα σε θείο είναι πάρα πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική.

Επίσης, το βιοντήζελ περιέχει αρκετό οξυγόνο (περίπου 10% κ.β.), που καθιστά την καύση λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), σε άκαυστους υδρογονάνθρακες (H/C) και σε αιθάλη να είναι πολύ μικρότερη απ' ότι στο συμβατικό ντίζελ. Επιπλέον, η καύσης του βιοντήζελ δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του

άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο θερμοκηπίου), αφού η ποσότητα του CO_2 που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης αφομοιώνεται στη συνέχεια από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση.

Μειονεκτήματα:

Υπάρχουν δύο βασικά μειονεκτήματα τα οποία ενδεχομένως να αποτρέψουν τη χρήση καθαρού βιοντήζελ στους κινητήρες.

Το πρώτο μειονέκτημα συνίσταται στο ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 4 ^{o}C, το βιοντήζελ στερεοποιείται και μετατρέπεται σε ένα είδος πηκτώματος (gel) γεγονός που οφείλεται στους εστέρες που περιέχει. Αν και ακόμα δεν έχει βρεθεί κάποιο πρόσθετο το οποίο να ελαττώνει τη θερμοκρασία στερεοποίησης του, παρόλα αυτά ένα μίγμα από βιοντίζελ, πετροντήζελ – του οποίου δεν έχουν αφαιρεθεί τα θειώδη συστατικά – και κηροζίνης φαίνεται να αμβλύνει αυτό το φαινόμενο. Οι ακριβείς περιεκτικότητες του κάθε συστατικού ποικίλλουν ανάλογα με την περιοχή όπου χρησιμοποιείται και τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν σε αυτήν.

Το δεύτερο μειονέκτημα του βιοντήζελ είναι η υδροφιλικότητά του, δηλαδή η τάση του να προσλαμβάνει μόρια νερού. Το νερό μπορεί να εμφανιστεί είτε ως κατάλοιπο της διαδικασίας παραγωγής του βιοντήζελ – οπότε να προσροφηθεί απευθείας από αυτό – είτε κατά την αποθήκευσή του, από τη συμπύκνωση των υδρατμών στο εσωτερικό των δοχείων. Η παρουσία του νερού δημιουργεί μια σειρά από προβλήματα. Αρχικά μειώνει τη θερμότητα ανάφλεξης με συνέπεια τη μείωση της απόδοσης του καυσίμου, τη δυσκολία έναρξης της λειτουργίας του κινητήρα και την εκπομπή περισσότερης αιθάλης (καπνού). Επίσης, οι υδρατμοί ενδέχεται να διαβρώσουν το σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου στο όχημα ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή κοντά στους 0 ^{o}C, οι κρύσταλλοι νερού που σχηματίζονται αποτελούν πυρήνες συσσώρευσης των μορίων των εστέρων και συνεπώς διευκολύνουν τη στερεοποίηση του καυσίμου.

Συνοπτικά από τα προβλήματα του βιοντίζελ:

- Η υψηλή τιμή του
- Έχει 12% χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το ντίζελ, αυτό οδηγεί σε αύξηση κατανάλωσης 2-10%
- Εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της νωρίτερης έναρξης της καύσης παράγονται ελαφρά περισσότερα NOx
- Η οξειδωτική του σταθερότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του ντίζελ.

- Το βιοντήζελ όταν έρθει σε επαφή με τον αέρα οξειδώνεται προς λιπαρά οξέα και μπορεί να προκαλέσει διάβρωση
- Έχει υψηλότερο σημείο θόλωσης και ροής
- Η χαμηλότερη πτητικότητα του βιοντήζελ μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό αποθέσεων στον κινητήρα λόγω ατελούς καύσης.

Η υψηλότερη τιμή του θα μπορούσε να μετριαστεί από την χρήση λιγότερο ακριβών πρώτων υλών, γεγονός που έχει οδηγήσει σε μεγάλο ενδιαφέρον για πρώτες ύλες όπως τα χρησιμοποιημένα τηγανέλαια και τα μη εδώδιμα έλαια.

Τέλος, δεδομένου ότι η υγρασία συμβάλει στην ανάπτυξη μικροβίων και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το βιοντήζελ προέρχεται από φυσικές πρώτες ύλες, άρα μπορεί να αποτελέσει τροφή για μικροοργανισμούς, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι το σύστημα τροφοδοσίας θα ήταν μια εν δυνάμει εστία μικροβίων.

Πάντως, τα μειονεκτήματα αυτά είναι δυνατόν να ξεπεραστούν με κατάλληλες έρευνες, έτσι ώστε τελικά το βιοντήζελ να αντικαταστήσει επάξια το πετροντήζελ τα επόμενα χρόνια.

1.2.6. Σύγκριση του Βιοντήζελ με το Ντίζελ

Η δυνατότητα του βιοντήζελ να υποκαταστήσει το συμβατικό ντήζελ σε κινητήρες εσωτερικής καύσης είναι γνωστή εδώ και δύο δεκαετίες. Το βιοντήζελ προτάθηκε σαν εναλλακτική λύση ως προς τα σκέτα φυτικά έλαια τα οποία τις περισσότερες φορές παρουσιάζουν χαρακτηριστικά που θα καθιστούν ακατάλληλα για χρήση στους κινητήρες αυτούς.

Το βιοντήζελ εμφανίζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες (Πίνακας 1.5) με το συμβατικό ντίζελ, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό, όπως μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης οπότε είναι ασφαλέστερο στη χρήση, μικρότερη ποσότητα θείου αλλά μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του οξυγόνου που περιέχει και μεγαλύτερο αριθμό κετανίου. Το κετάνιο είναι κορεσμένος υδρογονάνθρακας και συγκεκριμένα το n-δεκαεξάνιο ($C_{16}H_{34}$). Ο αριθμός κετανίου μετρά πόσο γρήγορα ένα καύσιμο (αυτοαναφλέγεται) κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν σε ένα κινητήρα ντίζελ. Επομένως, το βιοντήζελ αναφλέγεται γρήγορα.

Η μείωση του περιεχομένου θείου που επιβάλλεται στα ορυκτά καύσιμα έχει αρνητική επίδραση στη λίπανση του κινητήρα γιατί μειώνονται οι λιπαντικές ενώσεις του θείου. Έτσι, τα διυλιστήρια κάνουν χρήση πανάκριβων και ταυτόχρονα

μη βιοαποικοδομήσιμων πρόσθετων για την επαναφορά της λιπαντικότητας του καυσίμου. Η προσθήκη του βιοντήζελ στο πετρέλαιο κίνησης, ακόμα και σε περιεκτικότητες μικρότερες από 1% κ.β., επαναφέρει τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, οπότε με τη χρήση του βιοντήζελ παρατείνεται η ζωή του πετρελαιοκινητήρα και τα διυλιστήρια εξοικονομούν αρκετά χρήματα. Ο μεγαλύτερος αριθμός κενατίου που παρουσιάζει το βιοντήζελ έναντι του συμβατικού ντήζελ αντισταθμίζει το γεγονός ότι κατά την καύση του το βιοντήζελ απελευθερώνει ενέργεια μικρότερη από την ενέργεια που απελευθερώνει το συμβατικό ντίζελ. Έτσι η απόδοση ενός πετρελαιοκινητήρα που κινείται με καθαρό βιοντήζελ κυμαίνεται τουλάχιστον στα επίπεδα του συμβατικού ντίζελ.

Στον παρακάτω Πίνακα 1.5 συγκεντρώνονται οι ιδιότητες για το ντήζελ και το βιοντίζελ.

Πίνακας 1.5: Σύγκριση ιδιοτήτων ντήζελ με βιοντίζελ

Ιδιότητες καυσίμου	Ντίζελ	Βιοντίζελ
Στάνταρ	ASTM D975	ASTM PS121
Σύνθεση Καυσίμου	C10-C21 HC	C12-C22 FAME
Ελάχιστη Θερμαντική Αξία (Btu/gal)	131,295	117,093
Κινηματικό Ιξώδες σε 40°C	1.3 – 4.1	1.9 – 6.0
Ειδικό Βάρος σε 60°F (kg/l)	0.85	0.88
Πυκνότητα σε 15 °C (lb/gal)	7.079	7.328
Νερό (ppm κ.β.)	161	.05 % max
Άνθρακας % κ.β.	87	77
Υδρογόνο % κ.β.	13	12
Οξυγόνο % κ.β.	0	11
Ιδιότητες καυσίμου	Ντίζελ	Βιοντίζελ
Θείο % κ.β.	0.05 max	0.0 – 0.0024
Σημείο Ζέσης °C	188 – 343	182 – 338
Σημείο Ανάφλεξης °C	60 – 80	100 – 170
Σημείο Θόλωσης°C	-15 έως 5	-3 έως 12
Σημείο Απόχυσης°C	-35 έως -15	-15 έως 10
Αριθμός Κετανίου	40 – 55	48 – 65
Στοιχειομετρική αναλογία αέρα / καυσίμου κ.β.	15	13.8

Σημείο Θόλωσης (CloudPoint):είναι η θερμοκρασία στην οποία το κερί παραφίνης (ή άλλες στερεές που υπάρχουν στο πετρέλαιο) αρχίζει να κρυσταλλώνεται ή να διαχωρίζεται από το διάλυμα όταν ψύχεται το πετρέλαιο υπό ορισμένες συνθήκες. Για να καθοριστεί το σημείο θόλωσης, ένα δείγμα του πετρελαίου απαλλαγμένο από υγρασία τοποθετείται σε δοκιμαστική φιάλη και ψύχεται προοδευτικά. Όταν παρατηρηθεί μια ελαφρά θόλωση στο κατώτατο σημείο της φιάλης, η θερμοκρασία καταγράφεται ως σημείο θόλωσης. Το σημείο θόλωσης είναι χρήσιμο για τον καθορισμό της θερμοκρασίας στην οποία φράζουν τα πλέγματα των φίλτρων στα συστήματα εισαγωγής καυσίμων των μηχανών ντήζελλόγω του χωρισμού των κεριών.

Σημείο Απόχυσης (PourPoint): είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το πετρέλαιο μπορεί να ρεύσει υπό ορισμένες συνθήκες όταν ψύχεται προοδευτικά χωρίς ανάμιξη. Για να καθοριστεί το σημείο απόχυσης, ένα δείγμα του πετρελαίου ψύχεται σε ένα δοκιμαστικό ποτήρι υπό καθορισμένες συνθήκες, η θερμοκρασία στην οποία δεν παρατηρείται προφανής μετακίνηση στη επιφάνεια του πετρελαίου όταν τοποθετηθεί το δοκιμαστικό ποτήρι σε μια οριζόντια θέση για 5 δευτερόλεπτα είναι το σημείο πήξης. Εξ' ορισμού το Pourσημείο απόχυσης είναι 5°F (2,7 ^{o}C) επάνω από αυτή την θερμοκρασία. Το σημείο απόχυσης είναι σημαντικό στην καθιέρωση της χαμηλώτερης θερμοκρασίας στην οποία καύσιμα ντήζελ είναι ακόμα αρκετά ρευστά για να αντληθούν ή να μεταφερθούν.

Στο παρακάτω πίνακα 1.6 παρατηρείται η διαφορά στο ενεργειακό περιεχόμενο μεταξύ του ντήζελ πετρελαίου και του βιοντίζελ.

Πίνακας 1.6:

Ενεργειακό περιεχόμενο ανάμεσα στο βιοντήζελ και το ντήζελ πετρελαίου

Ντήζελ Πετρελαίου	129.500 Btu/gal	Ντήζελ Πετρελαίου	129.500 Btu/gal
Βιοντήζελ από ζωικά λίπη	115.720 Btu/gal	Βιοντήζελ από φυτικά έλαια	119.216 Btu/gal
Διαφορά	- 10.6 %		- 7.9 %

Ο παρακάτω Πίνακας 1.7 συνοψίζει το τυπικό προφίλ εκπομπών από την καύση του *καθαρού βιοντίζελ(B100)*, αλλά και ενός από τα πλέον συνηθισμένα μίγματα του με συμβατικό ντήζελ το οποίο αποτελείται από *20% βιοντήζελ και 80% ντίζελ(B20)*, χρησιμοποιώντας ως αναφορά τις εκπομπές από την καύση του πετρελαίου ντίζελ.

Πίνακας 1.7:

Εκπομπές % για B100 και B20 σε σύγκριση με του συμβατικού ντίζελ

Εκπομπή	B100	B20
Μονοξείδιο του άνθρακα	-48%	-12%
Άκαυστοι υδρογονάνθρακες	-67%	-20%
Σωματίδια	-47%	-12%
Οξείδια του αζώτου	+10%	+ 2%
Οξείδια του Θείου	-100%	-20%
Τοξικά αέρια	-60% έως -90%	-12% έως -20%

Οικονομία καυσίμου:

- Οχήματα που χρησιμοποιούν καύσιμο B20 παρουσιάζουν οικονομία καυσίμου μέχρι και 2% συγκριτικά με εκείνα που χρησιμοποιούν συμβατικό diesel.
- Οχήματα που χρησιμοποιούν καύσιμο B100 παρουσιάζουν οικονομία καυσίμου μέχρι και 10% συγκριτικά με εκείνα που χρησιμοποιούν συμβατικό diesel.

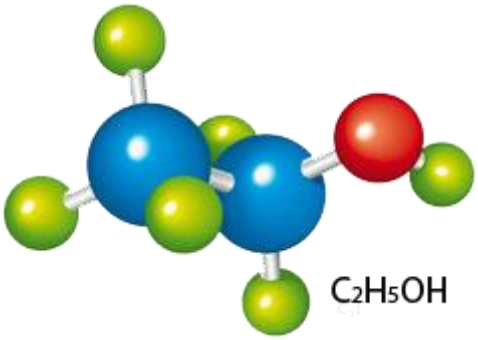
1.3. Βιοαιθανόλη

Η σύγχρονη «μόδα» λέγεται πρόσμειξη βενζίνης με αιθανόλη. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά διαδεδομένη και προτιμάται ακριβώς γιατί η αιθανόλη δεν φορολογείται με ειδικό φόρο κατανάλωσης (ΕΦΚ) και άρα το κόστος για τον πρατηριούχο είναι χαμηλό. Έτσι ο οδηγός πληρώνει βενζίνη αλλά αγοράζει μαζί και... αιθανόλη, που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία χημικών και χρωμάτων.

Η πρόσμειξη αιθανόλης στη βενζίνη μπορεί να προκαλέσει ζημιές στον κινητήρα, εφόσον γίνει σε υψηλό ποσοστό. Όλα τα αυτοκίνητα μπορούν να κάψουν χωρίς πρόβλημα αμόλυβδη βενζίνη, που περιέχει βιοαιθανόλη σε ποσοστό έως 5%, ενώ περίπου το 90% των Ι.Χ. ανταποκρίνεται άριστα ακόμη και όταν αυξηθεί το ποσοστό της αιθανόλης στο 10%. Σε πολλά σύγχρονα μοντέλα με καταλύτη είναι δυνατή η χρήση καυσίμου με 75% βενζίνη και 25% αιθανόλη, καθώς αναλαμβάνει τον έλεγχο και τη ρύθμιση της ανάφλεξης ο αισθητήρας λάμδα. Αν νοθευτεί πάντως η βενζίνη με υψηλότερο ποσοστό αιθανόλης ή δεν διαθέτει ο κινητήρας ανάλογες προδιαγραφές, τότε θα αρχίσει να λειτουργεί ακανόνιστα και ενδεχομένως να πάθουν μεγάλη βλάβη το καπάκι, τα έμβολα, οι βαλβίδες, η αντλία και τα

σωληνάκια βενζίνης. Η πρόσμειξη αιθανόλης στη βενζίνη αυξάνει θεαματικά την κατανάλωση έως και 30%, ταυτόχρονα όμως αυξάνεται και η ισχύς του κινητήρα. Ορισμένες από τις χώρες με εκτεταμένη χρήση βιοαιθανόλης είναι η Βραζιλία, όπου παράγεται κυρίως από ζαχαροκάλαμο, η Σουηδία (προέρχεται μεταξύ άλλων από κομποστοποίηση των σκουπιδιών) και οι ΗΠΑ. Στο εξωτερικό κυκλοφορούν εργοστασιακά μοντέλα με προδιαγραφές χρήσης του καυσίμου Ε85 (85% βιοαιαθανόλη, 15% βενζίνη), που κοστίζουν περίπου 1.000 ευρώ ακριβότερα από τα συμβατικά.

1.3.1. Εισαγωγή στην Βιοαιθανόλη



Το πρώτο καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο της βενζίνης σε κινούμενα οχήματα είναι η **Βιοαιθανόλη.** Η ιστορία της βιοαιθανόλης ως καυσίμου κίνησης ξεκινά το 1908 όταν ο Χένρυ Φορντ κατασκεύασε το πρώτο αυτοκίνητο, το αλκοολοκίνητο μοντέλο Ford T, δηλώνοντας ότι τα καύσιμα του μέλλοντος θα προέρχονται από μήλα, ζιζάνια ή ροκανίδια.

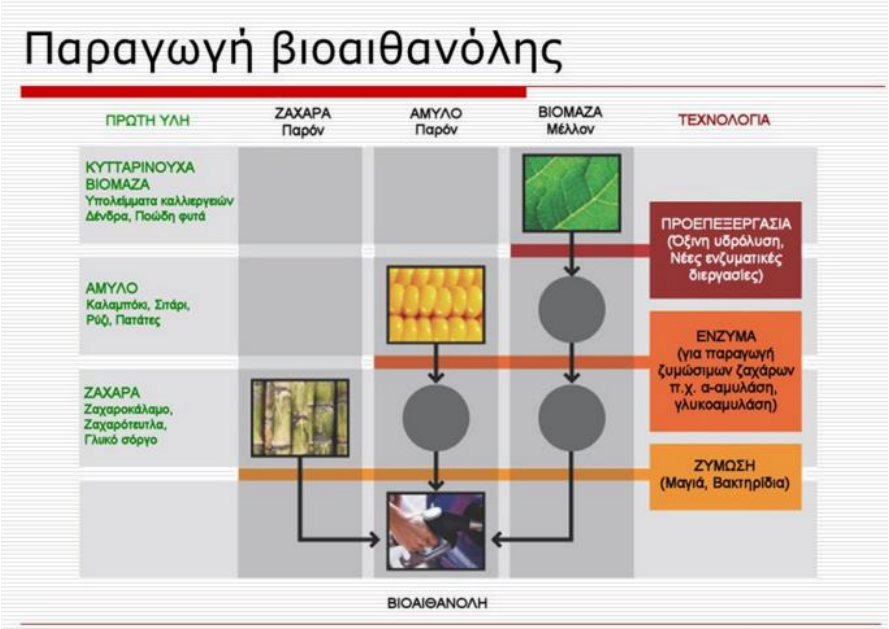
1.3.2. Μέθοδος Παραγωγής

Η βιοαιθανόλη παράγεται από τη διεργασία της ζύμωσης των σακχάρων με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Οι πρώτες ύλες παραγωγής βιοαιθανόλης περιλαμβάνουν σακχαρούχα, αμυλούχα και κυτταρινούχα φυτά. Τα σάκχαρα εξάγονται από την βιομάζα με σύνθλιψη, ανάμιξη με νερό και μικροοργανισμούς καθώς και παραμονή σε μεγάλους θερμαινόμενους αντιδραστήρες. Οι μικροοργανισμοί διασπούν και μεταβάλλουν τα σάκχαρα σε αιθανόλη. Στη συνέχεια

απαιτείται απόσταξη για την απομάκρυνση του νερού και των άλλων ακαθαρσιών από το αραιωμένο αλκοολούχο προϊόν (10-15% αιθανόλη). Η συμπυκνωμένη αιθανόλη (95% κ.ο.) αφαιρείται και υγροποιείται για χρήση σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Το υπόλοιπο του φυτού μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως εξωτερική θερμότητα για την όλη διεργασία. Το στάδιο της απόσταξης διακρίνεται από μεγάλη ενεργειακή απώλεια, ιδιαίτερα το σύνθετο δευτερογενές στάδιο της απόσταξης που απαιτείται για την επίτευξη αιθανόλης με συμπύκνωση 99% ή μεγαλύτερη. Αυτό όμως αντισταθμίζεται με το γεγονός ότι το υγρό καύσιμο είναι εύκολο στη χρήση και η απαιτούμενη τεχνολογία σχετικά φθηνή και ώριμη προς χρήση.

Μπορεί επίσης να συντεθεί βιομηχανικά από την χημική αντίδραση του αιθυλενίου με ατμό.

Οι κύριες **πηγές ζάχαρης** που απαιτούνται για την παραγωγή αιθανόλης προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες, δηλ από καλλιέργειες που αναπτύσσονται ειδικά για ενεργειακούς σκοπούς. Οι καλλιέργειες αυτές μπορεί να είναι το σόργο, τα τεύτλα, το καλαμπόκι, το σιτάρι, τα άχυρα, το ξύλο ιτιάς και άλλων δέντρων, το πριονίδι, ο μίσχανθος, η αγριαγκινάρα και άλλες. Παράλληλα, βρίσκονται σε εξέλιξη έρευνες σχετικά με την αξιοποίηση των δημοτικών στερεών αποβλήτων για την παραγωγή βιοαιθανόλης.



Σχήμα 1.6: Παραγωγό Βιοαιθανόλης

Στην Ελλάδα η βιοαιθανόλη μπορεί να παραχθεί από σιτηρά, αραβόσιτο, ζαχαρότευτλα και γλυκό σόργο.

1.3.3. Ιδιότητες Βιοαιθανόλης

- Η θερμογόνος δύναμη της βιοαιθανόλης είναι περίπου το 67% της θερμογόνου δύναμης της βενζίνης ανά μονάδα όγκου.

- Η βιοαιθανόλη έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό.

- Το διάλυμα βιοαιθανόλης – βενζίνης έχει ένα σχετικά αδύναμο δεσμό.

- Η διαλυτότητα του νερού σε ένα μείγμα αιθανόλης – βενζίνης είναι ανάλογη της θερμοκρασίας.

- Η βιοαιθανόλη για ανάμειξη με τη βενζίνη θα πρέπει να είναι άνυδρη, για να αποφευχθεί ο διαχωρισμός φάσης βενζίνης – αιθανόλης. Ο διαχωρισμός φάσης μπορεί να συμβεί σε περιεκτικότητα νερού πάνω από περίπου 0.05% στους 15 ^{o}C για 1% βιοαιθανόλη, αυξανόμενης της περιεκτικότητας νερού σε περίπου 0,2% για ένα μείγμα το οποίο περιέχει 5% αιθανόλη.

- Η βιοαιθανόλη, προκειμένου να διατεθεί στην ελληνική αγορά, μετουσιώνεται, σύμφωνα με την απόφαση ΑΧΣ 314/2010 (ΦΕΚ 69/Β/27-1-12), με:

    a) αίθυλο-τριτοταγή-βουτυλαιθέρα (ETBE) ποιότητας που προορίζεται για καύσιμο (fuel grade), σε ποσοστό 1% κατ' όγκον ή/και

    b) αμόλυβδη βενζίνη σύμφωνη με το πρότυπο ΕΛΟΤ ΕΝ 228, σε ποσοστό 1% κατ' όγκον.

- Η ανάμειξη βιοαιθανόλης με βενζίνη είναι ενδόθερμη διεργασία, με αποτέλεσμα ο όγκος του τελικού μείγματος να είναι μεγαλύτερος από το άθροισμα των όγκων της βιοαιθανόλης και της βενζίνης.

- Η ανάμειξη βιοαιθανόλης σε χαμηλά ποσοστά (κάτω από 10%) με βενζίνη ανυψώνει σημαντικά την τάση ατμών.

- Η βιοαιθανόλη έχει χαμηλή τοξικότητα.

- Είναι εύκολα βιοδιασπώμενη είτε αεροβικά είτε αναερόβια στο νερό και στο χώμα.

- Τυπικά στο έδαφος ή στα υπόγεια ύδατα, η ημιζωή της βιοαιθανόλης είναι μεταξύ λίγων ωρών έως λίγων ημερών.

Προβλήματα που δημιουργούνται από τη βιοαιθανόλη και κατά την ανάμειξη βενζίνης – βιοαιθανόλης καθώς και κατά την αποθήκευση και διακίνηση μειγμάτων βενζίνης – βιοαιθανόλης:

1. Υδροφιλία της βιοαιθανόλης

Η παρουσία νερού στο μείγμα βενζίνης – βιοαιθανόλης μπορεί εύκολα να αποδεσμεύσει την βιοαιθανόλη από το μείγμα, να την κατακρατήσει και να την διαχωρίσει από το καύσιμο. Η διαδικασία του διαχωρισμού φάσης της βιοαιθανόλης από τη βενζίνη είναι ανεπίστρεπτη.

Ο διαχωρισμός φάσης μπορεί να συμβεί σε περιεκτικότητα νερού πάνω από περίπου 0.05% στους 15 ^{o}C για 1% βιοαιθανόλη, αυξανόμενης της περιεκτικότητας νερού σε περίπου 0,2% για ένα μείγμα το οποίο περιέχει 5% αιθανόλη. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται όλα τα συστήματα διακίνησης μειγμάτων βιοαιθανόλης να είναι «ξηρά», δηλαδή χωρίς την παρουσία υγρασίας.

Η βιοαιθανόλη και τα μείγματά της δεν συνιστάται να αποθηκεύονται σε δεξαμενές με εξωτερική πλωτή οροφή, εξαιτίας του κινδύνου εισροής βρόχινου νερού.

Προβλήματα που προκύπτουν εξαιτίας του διαχωρισμού της φάσης:

• Με την απομάκρυνση της βιοαιθανόλης από το μείγμα, το καύσιμο δε θα πληροί τις προδιαγραφές.

• Σε μείγμα που έχει υποστεί διαχωρισμό φάσης, η υδατική φάση κατακάθεται στον πυθμένα και επειδή είναι πλούσια σε βιοαιθανόλη προκαλεί αυξημένη διάβρωση.

• Η παρουσία νερού στον πυθμένα ευνοεί επίσης τη μικροβιακή ανάπτυξη (βακτήρια, μύκητες) η οποία με τη σειρά της ενισχύει τη διάβρωση και οδηγεί σε προβλήματα φραγής των φίλτρων στις εγκαταστάσεις και τα οχήματα.

2. Υψηλή διαλυτική ικανότητα της βιοαιθανόλης

Επειδή η βιοαιθανόλη είναι πάρα πολύ καλός διαλύτης, έχει την ικανότητα να διαλύει βαφές, σκουριές και κολλώδεις επικαθίσεις των συστημάτων αποθήκευσης και διακίνησης, τα οποία μεταφέρονται με το καύσιμο στα φίλτρα, δημιουργώντας σοβαρά προβλήματα. Ως εκ τούτου συνιστάται, υφιστάμενα δίκτυα διακίνησης να καθαρίζονται πριν τη διακίνηση βιοαιθανόλης.

3. Ρηγμάτωση λόγω διάβρωσης υλικού υπό τάση (Stress corrosion cracking)

Γενικά τα μείγματα βιοαιθανόλης δεν δημιουργούν σημαντικό πρόβλημα όταν έρχονται σε επαφή με μεταλλικές επιφάνειες. Όταν όμως οι επιφάνειες αυτές είναι υπό τάση (tensile stress) μπορούν να δημιουργηθούν, σε σημεία που ήδη υπάρχει σχετική διάβρωση (pitting), ρηγματώσεις (cracking).

4. Οξύτητα της βιοαιθανόλης

Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία βιοαιθανόλης μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της διάβρωσης, τούτο οφείλεται στην μεγαλύτερη αγωγιμότητά της σε σχέση με την βενζίνη, τη συνάφεια με το νερό, την τάση να αποκολλάει βρωμιές και χρώματα λόγω της δράσης της ως διαλυτικό με αποτέλεσμα έτσι να αυξάνεται η ηλεκτρολυτική διάβρωση.

Εξαιτίας της υψηλής οξύτητας της βιοαιθανόλης, τα μείγματά της δεν πρέπει να μεταφέρονται με δεξαμενόπλοια που χρησιμοποιούν καυσαέρια σαν αδρανή αέρια (inerting gas), γιατί αυτά απορροφώνται από τη βιοαιθανόλη και αυξάνουν πολύ την οξύτητά της.

Οι δεξαμενές αποθήκευσης καθαρής βιοαιθανόλης θα πρέπει να είναι βαμμένες με κατάλληλες επιστρώσεις (βαφές) σε όλες τις βρεχόμενες επιφάνειες όπως και στην οροφή.

5. Συμβατότητα υλικών με βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη παρουσιάζει ασυμβατότητα με μερικά μέταλλα και ελαστομερή. Η βιοαιθανόλη είναι δυνητικά διαβρωτική με τον ψευδάργυρο, αλουμίνιο (ανάλογα με τον τύπο του αλουμινίου), χαλκό και ορείχαλκο, όπως ενδεικτικά αναφέρεται στο CONCAWE report 3/08.

6. Συμπεριφορά σε μονάδες ανάκτησης ατμών (VRU)

Η περιεχόμενη, στους ατμούς των καυσίμων, βιοαιθανόλη επηρεάζει τη λειτουργία των μονάδων ανάκτησης ατμών, είτε γιατί ανεβάζει τη θερμοκρασία τοπικά στις κλίνες ενεργού άνθρακα, είτε γιατί διαλυόμενη στη γλυκόλη σταδιακά απενεργοποιεί την ικανότητα απορρόφησης των ατμών. Ως εκ τούτου οι υφιστάμενες μονάδες θα πρέπει να ελεγχθούν ως προς τις νέες συνθήκες λειτουργίας, οι δε νέες να σχεδιαστούν ανάλογα.

7. Ασφάλεια

- Μέσα σε μία δεξαμενή βιοαιθανόλης η ατμόσφαιρα πάνω από τη στάθμη θα πρέπει να θεωρείται πάντοτε ότι είναι αναφλέξιμη περιοχή.
- Η βιοαιθανόλη συνιστάται να αποθηκεύεται σε δεξαμενές εσωτερικού πλωτού διαφράγματος. Λόγω της παρουσίας των εύφλεκτων ατμών συνιστάται να εισάγεται άζωτο στον κενό χώρο της δεξαμενής για την εξασφάλιση αδρανούς ατμόσφαιρας.
- Οι φλόγες βιοαιθανόλης είναι πολύ δύσκολο να γίνουν ορατές στο φως της ημέρας.
- Οι ατμοί βιοαιθανόλης είναι βαρύτεροι από τον αέρα.
- Τα μείγματα βιοαιθανόλης – βενζίνης είναι ηλεκτρικά αγώγιμα και δεν παρατηρείται δημιουργία στατικού ηλεκτρισμού. Παρόλα αυτά οι ατμοί της βιοαιθανόλης μπορούν να αναφλεγούν από κάποιο σπινθήρα από άλλες πηγές (ηλεκτροστατικές εκκενώσεις και σπινθήρες).

- Πρέπει να δίνεται προσοχή κατά τη φόρτωση με μη αγώγιμα καύσιμα, τα οποία προηγουμένως μετέφεραν μείγματα βιοαιθανόλης, εξαιτίας της ανάπτυξης στατικών φορτίων.

8. Τρόποι ανάμειξης

Η ανάμειξη βιοαιθανόλης – βενζίνης για την παραγωγή μειγμάτων με περιεκτικότητα σε βιοαιθανόλη έως 10%, λόγω των προαναφερθέντων προβλημάτων, συνιστάται να γίνεται στις εγκαταστάσεις διανομής, ήτοι στις εγκαταστάσεις διακίνησης (Terminals & Depots) των εταιρειών εμπορίας πετρελαιοειδών ή στους Σταθμούς φόρτωσης βυτιοφόρων των Διυλιστηρίων, ώστε να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο σημείο πώλησης. Ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθοι τρόποι ανάμειξης:

- Μέσα στη δεξαμενή αποθήκευσης (δεν συνιστάται όταν η δεξαμενή έχει εξωτερική πλωτή οροφή)
- Μέσα στο βυτίο μεταφοράς
- Κατά τη φόρτωση στα γεμιστήρια.

1.3.4. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Βιοαιθανόλης

Πλεονεκτήματα:

Επίλυση γεωργικών προβλημάτων

- ✓ Αύξηση καλλιεργούμενων εκτάσεων
- ✓ Βελτίωση γεωργικού εισοδήματος
- ✓ Αύξηση θέσεων εργασίας
- ✓ Συγκράτηση αγροτικού πληθυσμού
- ✓ Κοινωνικό – οικονομικό ανάπτυξης

Μειονεκτήματα:

1. <u>Παραγωγή από γεωργικά προϊόντα και υποπροϊόντα</u>

Προϊόντα:

- Υψηλό κόστος σακχαρούχων και αμυλούχων προϊόντων (καλαμπόκι, τεύτλα, κ.ά.) τα οποία χρησιμοποιούνται ανταγωνίστηκα για την παραγωγή τροφίμων (καύσιμα αντί για τρόφιμα).

Υποπροϊόντα:

- Λιγνοκυτταρινούχα κατάλοιπα.
- Δυσκολίες υδρόλυσης λιγνοκυττανίνης.
- Υψηλό κόστος συλλογής, μεταφοράς και αποθήκευσης τους (ογκώδη).

2. <u>Τεχνολογικά χαρακτηριστικά:</u>

- Μεγαλύτερη τάση ατμών από αυτή της βενζίνης.

1.3.5. Σύγκριση της Βιοαιθανόλης με την Βενζίνη

Η αιθανόλη ή αιθυλική αλκοόλη (C_2H_5OH) είναι ένα άχρωμο διαυγές υγρό. Είναι βιοαποικοδομήσιμη, χαμηλής τοξικότητας και προκαλεί πολύ μικρή περιβαλλοντική μόλυνση αν χυθεί στο περιβάλλον. Κατά την τέλεια καύση της παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αιθανόλη είναι ένα καύσιμο υψηλού αριθμού οκτανίων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο αύξησης του αριθμού οκτανίου της βενζίνης. Με τη ανάμιξή της με τη βενζίνη επιτυγχάνουμε επίσης τον εμπλουτισμού του καυσίμου μίγματος σε οξυγόνο, με αποτέλεσμα μια πιο ολοκληρωμένη καύση, άρα και μειωμένες εκπομπές επικίνδυνων καυσαερίων.

Σήμερα, όλα τα αυτοκίνητα μπορούν να χρησιμοποιήσουν Ε5 ή Ε10, δηλαδή μείγμα βενζίνης με 5 ή 10% αιθανόλη. Η αιθανόλη έχει 113 οκτάνια και χρησιμοποιείται για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης και για τη βελτίωση της ποιότητάς της δηλαδή ως βελτιωτικό καυσίμου (πχ ETBE, METBE). Το πιο συνηθισμένο μίγμα είναι αυτό που αποτελείται από 10% αιθανόλη και 90%

βενζίνη **(Ε10)** . Οι κινητήρες των συμβατικών οχημάτων δεν απαιτούν μετατροπή για να κινηθούν με **Ε10** , επιπλέον η χρήση Ε10 δεν έχει καμία επίπτωση στην εγγύηση του οχήματος. Μόνο ευέλικτα οχήματα μπορούν να κινηθούν με καύσιμο μίγμα 85% αιθανόλης και 15% βενζίνης **(Ε85)**.

Όσον αφορά το **ενεργειακό περιεχόμενο μεταξύ της βενζίνης και της βιοαιθανόλης, η διαφορά** μεταξύ τους είναι αρκετά υψηλή (38,4%) και περίπου τετραπλάσια από τη διαφορά μεταξύ ντήζελ και βιοντίζελ.

Πίνακας 1.8:

Ενεργειακό Περιεχόμενο (Kcal/gr)

Βενζίνη	10.444 kcal/gr
Βιοαιθανόλη	6.429 kcal/gr
Διαφορά	**- 38,4%**

Τέλος, η χρήση βιοαιθανόλης παρουσιάζει σημαντικά περιβαλλοντικά και κοινωνικό – οικονομικά οφέλη όπως:

<u>Περιβαλλοντικά:</u>

- Θετική συνεισφορά σχετικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- Θετική συνεισφορά σχετικά με την όξινη βροχή.
- Προστασία έναντι της διάβρωσης του εδάφους.
- Διαχείριση του νερού.
- Χαμηλές εισροές σε λιπάσματα.
- Μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων και εκμετάλλευση εδαφών χαμηλής γονιμότητας.

<u>Κοινωνικό – Οικονομικά</u>

- Προσφορά εναλλακτικών καλλιεργητικών λύσεων.
- Ενδυνάμωση γεωργικού χώρου.

- Αύξηση αγροτικού εισοδήματος.
- Μείωση των περιφερειακών ανισοτήτων και αναζωογόνηση των λιγότερο ανεπτυγμένων γεωργικών οικονομιών.
- Εξασφάλιση αειφόρου περιφερειακής ανάπτυξης και μείωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο.

Οικονομία καυσίμου:

- Οχήματα που χρησιμοποιούν καύσιμο E10 παρουσιάζουν οικονομία καυσίμου μέχρι και 3% συγκριτικά με εκείνα που χρησιμοποιούν βενζίνη.
- Οχήματα που χρησιμοποιούν καύσιμο E85 παρουσιάζουν οικονομία καυσίμου μέχρι και 25,56% συγκριτικά με εκείνα που χρησιμοποιούν βενζίνη. (EPAtests, 2006)

1.4. Μέτρηση και Ποιότητα Μέτρησης

1.4.1. Εισαγωγικά

Τα σφάλματα και η ποιότητα μέτρησης σχετίζονται με τη συμπεριφορά συγκεκριμένων μετρητικών διατάξεων και διαδικασιών, σε συγκεκριμένες συνθήκες χρήσης.

Ένα όργανο μέτρησης αποτελεί στην πράξη λειτουργικό σύνολο από ένα ή περισσότερα διακριτά στοιχεία, με σκοπό την παραγωγή μιας ένδειξης, η οποία είναι συνάρτηση του μετρούμενου φυσικού μεγέθους. Βασικό στοιχείο του συστήματος είναι ο αισθητήρας που δέχεται την επίδραση του μετρούμενου μεγέθους και μεταφράζει την επίδραση αυτή σε άμεσα ή έμμεσα αναγνώσιμη πληροφορία. Άλλα συνήθη στοιχεία είναι ο μετατροπέας ή διαμορφωτής σήματος, ο οποίος μετατρέπει την πληροφορία στην έξοδο του αισθητήρα σε μια άλλη πληροφορία πιο εύκολα εκμεταλλεύσιμη, ένα στοιχείο αναλογικής ή ψηφιακής επεξεργασίας σήματος και ένα στοιχείο απεικόνισης της μέτρησης.

Τα όργανα μέτρησης διακρίνονται σε αναλογικά ή ψηφιακά, παθητικά ή ενεργητικά (ανάλογα με το εάν η παρεχόμενη ένδειξη παράγεται κατευθείαν από το μετρούμενο μέγεθος ή εάν το μετρούμενο μέγεθος διαμορφώνει κατάλληλα ένα άλλο μέγεθος) και μηδενισμού ή απόκλισης (ανάλογα με το εάν το όργανο χρησιμεύει στο να εξισορροπήσει την επίδραση του άγνωστου μετρούμενου μεγέθους με ένα άλλο ομοειδές και γνωστό ή απεικονίζει μια μεταβαλλόμενη ένδειξη).

Στην προσπάθεια για εναρμόνιση σε διεθνές επίπεδο των εννοιών στον τομέα των μετρήσεων χρησιμοποιείται μια τυποποιημένη ορολογία και κωδικοποίηση του χαρακτηρισμού οργάνων, συστημάτων και υλικών μέτρησης. Οι κυριότεροι όροι είναι: όργανο μέτρησης, σύστημα μέτρησης (σύνολο οργάνων συνδεδεμένων μεταξύ τους σε ένα ενιαίο σύνολο), υλικά μέτρησης και υλικά αναφορά (υλικά για τα οποία οι τιμές μιας ή περισσοτέρων ιδιοτήτων είναι ομογενείς και καλά γνωστές, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διακρίβωση μιας συσκευής, για την αξιολόγηση μιας μεθόδου μέτρησης ή για να αποδοθούν τιμές σε άλλα υλικά), πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (υλικό αναφοράς συνοδευόμενο από ένα πιστοποιητικό, μία ή περισσότερες ιδιότητες του οποίου είναι κατάλληλα πιστοποιημένες), πρωτεύον πρότυπο, διεθνές πρότυπο, εθνικό πρότυπο, πρότυπα αναφοράς, πρότυπο μεταφοράς (χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο για συγκρίσεις μεταξύ προτύπων), μετακινούμενο πρότυπο (προορίζεται για μεταφορά από μια τοποθεσία σε μια άλλη), πρότυπο εργασίας.

1.4.2. Στατιστικός χαρακτηρισμός οργάνων μέτρησης

Τα στατικά χαρακτηριστικά αναφέρονται στην τεκμηρίωση που συνοδεύει το όργανο και λαμβάνονται υπόψη όταν πρόκειται να κριθεί η καταλληλότητα του για μια συγκεκριμένη χρήση. Ο στατικός χαρακτηρισμός ισχύει μόνο όταν η συσκευή χρησιμοποιείται ικανοποιώντας τις προδιαγραφόμενες τυπικές απαιτήσεις διακρίβωσης. Τα βασικά στατικά χαρακτηριστικά είναι :

■ **Ορθότητα**: Αποτελεί μέτρο του «πόσο ορθά μετράει» το όργανο και ορίζεται ως το μισό του διαστήματος που περιέχει την ένδειξη του οργάνου και μέσα στο οποίο

αναμένεται να περιέχεται η ορθή τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Η ορθότητα χαρακτηρίζει τη μετρολογική ποιότητα του οργάνου και όχι την ποιότητα μιας συγκεκριμένης μέτρησης.

■ **Ανοχή:** Ορίζει το μέγιστο αναμενόμενο σφάλμα στην τιμή μιας μέτρησης ή ακόμα τη μέγιστη επιτρεπτή απόκλιση ενός μεγέθους από μια προδιαγεγραμμένη τιμή.

■ **Πιστότητα:** Αποτελεί χαρακτηριστικό ενός οργάνου ή μιας μεθόδου μέτρησης και όχι του αποτελέσματος της μέτρησης. Η πιστότητα περιγράφει ποιοτικά και όχι ποσοτικά τη διασπορά των ενδείξεων ενός οργάνου ή των αποτελεσμάτων μιας διαδικασίας μέτρησης για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.

■ **Επαναληψιμότητα** (ή πιστότητα επαναληψιμότητας): Περιγράφει την εγγύτητα των αποτελεσμάτων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, όταν εφαρμόζεται για μια σύντομη χρονική περίοδο ή ίδια τιμή στην είσοδο του οργάνου, διατηρώντας ταυτόχρονα σταθερές τις συνθήκες μέτρησης.

■ **Αναπαραγωγιμότητα** (ή πιστότητα αναπαραγωγιμότητας): Περιγράφει την εγγύτητα των ενδείξεων για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος, αλλά με διαφορετικά όργανα ή με μεταβολές στις συνθήκες μέτρησης.

■ **Διακριτότητα:** Ορίζεται ως η μικρότερη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μια ανιχνεύσιμη μεταβολή της ένδειξης ενός οργάνου.

■ **Εύρος:** Αντιπροσωπεύει την ελάχιστη και τη μέγιστη τιμή του μετρούμενου μεγέθους.

■ **Μετατόπιση (ή συστηματικό σφάλμα):** Αντιστοιχεί σε ένα σφάλμα το οποίο υφίσταται σε όλο το εύρος μέτρησης ενός οργάνου.

■ **Ολίσθηση:** Περιγράφει την επίδραση της μεταβολής των περιβαλλοντικών συνθηκών τόσο σε μια συγκεκριμένη ένδειξη όσο και στην ευαισθησία ενός οργάνου.

■ **Γραμμικότητα:** Αναφέρεται στη γραμμική μεταβολή της εξόδου ενός οργάνου ως συνάρτηση του μετρούμενου μεγέθους.

■ **Ευαισθησία:** Ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής των ενδείξεων λόγω μεταβολής του μετρούμενου μεγέθους προς τη μεταβολή αυτή του μετρούμενου μεγέθους.

■ **Υστέρηση:** Χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά των οργάνων, η ένδειξη των οποίων για την ίδια τιμή του μετρούμενου μεγέθους είναι διαφορετική, ανάλογα με το αν η μέτρηση εντάσσεται σε μια αλληλουχία σταδιακά αυξανόμενων ή σταδιακά μειούμενων τιμών.

1.4.3. Χαρακτηρισμός και επικύρωση μεθόδων μέτρησης

Σε αντίθεση με το όργανο μέτρησης, όπου η διαδικασία μέτρησης είναι προκαθορισμένη, η μέθοδος μέτρησης υπόκειται σε περισσότερο και λιγότερο ελεγμένες παραμέτρους επιρροής που επιδρούν στο αποτέλεσμα. Για το λόγο αυτό, σημαντική πηγή πληροφορίας για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων αποτελεί η επικύρωση των χρησιμοποιούμενων μεθόδων. Ο όρος επικύρωση μεθόδου αναφέρεται στη διαδικασία αξιολόγησης της καταλληλότητας μιας μεθόδου μέτρησης για το σκοπό για τον οποίο χρησιμοποιείται, και στην ποσοτική εκτίμηση των επιδόσεων της, ως συνάρτηση των παραγόντων που επιδρούν στην αβεβαιότητα του τελικού αποτελέσματος. Η επικύρωση αποσκοπεί στον προσδιορισμό ορισμένων παραμέτρων, οι οποίες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον υπολογισμό αβεβαιοτήτων στο αποτέλεσμα. Οι κυριότερες από τις παραμέτρους αυτές είναι:

■ Η **επαναληψιμότητα** της μεθόδου, εκφραζόμενη ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων, με χρήση του ίδιου εξοπλισμού.

■ Η **αναπαραγωγιμότητα** της μεθόδου, εκφραζόμενη ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων, με χρήση του ίδιου υλικού.

■ Η **ενδιάμεση πιστότητα,** εκφραζόμενη ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων, όταν μεταβάλλονται μία ή περισσότερες παράμετροι επιρροής.

■ Η **γραμμικότητα** και το **συστηματικό σφάλμα.**

■ Το **όριο ανίχνευσης**, το οποίο προσδιορίζει τα όρια αποτελεσματικότητας της μεθόδου, πέρα από τα οποία η μέθοδος θεωρείται αναποτελεσματική.

■ Η **ευστάθεια,** η οποία εκφράζει τις μεταβολές στην απόκριση μιας μεθόδου όταν μεταβάλλονται μία ή περισσότερες παράμετροι επιρροής.

Βιβλιογραφία

- Ν. Λαζαρίδου, “Η Αγορά των Πετρελαίων Προϊόντων στην Ελληνική Οικονομία”.
- Ιστοσελίδα: http://oil-evolution.blogspot.gr/2007/11/blog-post_23.html
- Ιστοσελίδα: http://wol.jw.org/el/wol/h/r11/lp-g
- Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος: "Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου", ΕΜΠ, Αθήνα 2011.
- Gary, J.H. and Handwerk, «Petroleum Refining Technology and Economics» (2nd Edition). Marcel Dekker, Inc. G.E. (1984).
- Leffler W.L., « Petroleum refining for the nontechnical person» (2nd Edition), Penn Well Books, 1985.
- Kister, Henry Z., «Distillation Design» (1st Edition), McGraw-Hill, 1992.
- “Μελέτη εκτίμησης επαγγελματικού κινδύνου στον κλάδο προϊόντων διύλισης πετρελαίου”, Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και Ασφάλειας της Εργασίας, 2008.
- A. Heaton, «An introduction to industrial chemistry» (3rd Edition), 1996.
- Δρ. Γιώργος Αγερίδης, «Βιοκαύσιμα και περιβάλλον σε όλο τον κόσμο ζωής», (2006).
- Green dream, Πράσινη Ενέργεια – Βιώσιμη Ανάπτυξη – Περιβάλλον, 2008

  Ιστοσελίδα: (http://bioenergynews.blogspot.com/2008/04/blog-post_03.html)

  Green dream Πράσινη Ενέργεια – Βιώσιμη Ανάπτυξη – Περιβάλλον, 2008
  Ιστοσελίδα: http://bioenergynews.blogspot.com/2008/03/blog-post_21.html
- Ιστοσελίδα: http://ypeka.gr/Default.aspx?tabid=292
- Κ.Π.Παππή, «Προγραμματισμός Παραγωγής» , Εκδ. Α. Σταμούλη, Αθήνα 2006

- «Pilot actions aimed at introducing liquid fuels derived biomass in place of petroleum in the transport sector», Altener Project XVII/4.1030/AL/103/95/ GR, Final Report, October 1998
- Atabani, A.E., et al., «A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics». Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012, 16, pp. 2070-2093.
- Knothe, G., Van Gerpen, J. and Krahl, J. «The Biodiesel Handbook», Illinois : AOCS Press, 2005.
- Νάστος, Χ. Παραγωγή μεθυλεστέρων από φυτικά έλαια με στερεούς καταλύτες. Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ. Αθήνα : s.n., 2007. Διπλωματική Εργασία.
- Fangrui Ma, Milford A. Hanna, «Biodiesel production: a review», (1999).
- Gerhard Knothe, Jürgen Krahl, John Van Gerpen, «The biodiesel handbook» (2nd ed.), 2010.
- Comité Européen de Normalisation, EN 14214:2012. «Liquid petroleum products – Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications – Requirements and test methods.
- M.E. Starr, «Influence on transient emissions at various injections timings, using cetane improvers, bio-diesel and low aromatic fuels», SAE 972904, 2007.
- M.E. Starr, “Influence on transient emissions at various injections timings, using cetane improvers, bio-diesel and low aromatic fuels”, SAE 972904, 2007.
- Α. ΔΑΡΣΙΝΟΥ, «Βιοκαύσιμα. Η βιώσιμη εναλλακτική λύση στο πετρέλαιο», Περιοδικό «ΠΕΡΙΣΚΟΠΙΟ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ», Τεύχος 305, 2006
- K. Shaine Tyson, «Biodiesel Handling and Use Guidelines», National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004, September 2001
- A. Comprehensive, «Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions», EPA420-P-02-001, October 2002
- Στέργιος Α. Πασιάς, Δρ. Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ, «Σημασία στο περιβάλλον».
- Ιστοσελίδα: http://www.tanea.gr/news/greece/article/4685119/?iid=2

- Ιστοσελίδα: http://www.alphagreenconstruction.com/CWE%20Greek%20News%202.htm
- Δ. Α. Χαραλαμπόπουλος, σημειώσεις, «Βιομάζα», Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστημίου Αιγαίου, 2009.
- Ιστοσελίδα: http://www.opengov.gr/minenv/?p=4366
- Ιστοσελίδα: http://www.biofuels.gr/bioethanol/bioethanol/
- Μανώλης Ε. Μαθιουλάκης, «Μέτρηση, ποιότητα μέτρησης και αβεβαιότητα», Ελληνική Έκδοση Εργαστηρίων
- Άρθρο του Δρ. Α. Λευκόπουλου, Διευθυντή τομέα διακρίβωσης & διευθυντή εργαστηρίου θερμοκρασίας της C3T, «Αβεβαιότητα μετρήσεων»
- S L R Ellison, M Rosslein, A Williams, «Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement», EURACHEM/CITAC Guide 2nd edition.
- Ιστοσελίδα του εργαστηρίου φυσικής του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, http://pliyslab.phvs.uoa.gr
- 36. JCGM 100:2008 «Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement», Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1), 1st edition September 2008.
- Guide to the expression of uncertainty in measurement, 1993, International Committee for Weights and Measures, ISO Γενεύη
- M3003 «The Expression of Uncertainty and Confidence in Measurement», edition 2nd January 2007, United Kingdom Accreditation Service (UKAS)
- LAB 34, «The Expression of Uncertainty in EMC Testing», Edition 1, United Kingdom Accreditation Service, Αύγουστος 2002

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2. Σκοπός

Ο σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν ο έλεγχος και η επαλήθευση του Συντελεστή Διόρθωσης Όγκου, θερμοκρασίας και πίεσης για τα προϊόντα του αργού πετρελαίου με βάση τους Πίνακες Μετρήσεων Πετρελαίου και τη μέθοδο ASTM – D1250.

2.1. Εισαγωγή

Όταν παραδίδεται μια ποσότητα καυσίμου στα πρατήρια, θα πρέπει είτε να ζυγίζεται (κάτι δύσκολο που συνήθως δεν εφαρμόζεται) είτε θα πρέπει να μετράται ο όγκος, η πυκνότητα και η θερμοκρασία την στιγμή της παράδοσης ώστε να γίνεται σωστός υπολογισμός της μάζας από τον τύπο:

Πυκνότητα = Μάζα / Όγκος

ή/και η αναγωγή από κατάλληλους Πίνακες στην θερμοκρασία των 15 ^{0}C.

Η διόρθωση της ανάγνωσης του όγκου είναι αναγκαία αν η θερμοκρασία του δείγματος δεν είναι η θερμοκρασία αναφοράς των 15 ^{0}C και γίνεται με τον ***Πίνακα 2.1*** της παραγράφου 2.3.

<u>Στην περίπτωση των πρατηρίων καυσίμων:</u>

1. Γίνεται ογκομέτρηση όταν παραλαμβάνουν καύσιμο από τα βυτιοφόρα. Ο όγκος καυσίμου υπολογίζεται με μέτρηση της μάζας του παραλαμβανόμενου καυσίμου, λαμβάνοντας υπόψη την θερμοκρασία παραλαβής (συνήθως γράφεται κατ' εκτίμηση μια θερμοκρασία κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος) και την πυκνότητα του.

2. Το σύστημα, υπολογίζει τον όγκο του καυσίμου στη θερμοκρασία που είχε κατά την έξοδο του από την αντλία, ώστε ο υπολογιζόμενος όγκος να είναι άμεσα συγκρίσιμος με αυτόν που μετρήθηκε από την ελεγχόμενη αντλία.

3. Οι ελεγκτές, μετά τον έλεγχο, συντάσσουν Έκθεση, η οποία, συνοδευόμενη από την εκτύπωση των αποτελεσμάτων της μέτρησης και την απόδειξη εσόδου (απόδειξη λιανικής πώλησης πρατηρίου) υποβάλλεται αμελλητί στη Δ/νση Μετρολογίας.

4. Στην περίπτωση που το ποσοστό σφάλματος, συνυπολογιζόμενης και της διευρυμένης αβεβαιότητας μέτρησης κατά τη χρήση, είναι εκτός των νόμιμων ορίων, επιβάλλονται στον εκμεταλλευτή του πρατηρίου, με απόφαση του Προϊσταμένου της Διεύθυνσης Μετρολογίας, οι διοικητικές κυρώσεις που προβλέπονται στο άρθρο 20 του ν. 4177/2013 (ΦΕΚ 173/Α/2013), όπως ισχύει, καθώς και οι λοιπές διοικητικές κυρώσεις που προβλέπονται στην κείμενη νομοθεσία.

2.2. Πρότυπος οδηγός για τη Χρήση των Πινάκων Μετρήσεων Πετρελαίου (ASTM D 1250)

Ο συντελεστής διόρθωσης όγκου, στη βασική του μορφή, είναι το αποτέλεσμα ενός συνόλου εξισώσεων που προέρχονται από, και βασίζονται στα, εμπειρικά δεδομένα που σχετίζονται με την ογκομετρική μεταβολή των υδρογονανθράκων σε ένα εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Οι συντελεστές οι οποίοι έχουν εισαχθεί σε μορφή πίνακα ονομάζονται Πίνακες Μετρήσεων Πετρελαίου (Petroleum Measurement Tables) και δημοσιεύτηκαν ως Πρότυπο API/επιπρόσθετο στη IP 200/ επιπρόσθετο στη μέθοδο ASTMD1250.Ωστόσο, από την αναθεώρηση το 1980, το πραγματικό πρότυπο αποτέλεσε ένα σύνολο διεργασιών υλοποίησης, όχι εκτυπωμένους πίνακες, ούτε απλά ένα σύνολο εξισώσεων.

Το αναθεωρημένο πρότυπο ASTM D1250 καθιερώνει τις διεργασίες για το αργό πετρέλαιο, υγρά προϊόντα διύλισης, και λιπαντικά έλαια, με τις οποίες λαμβάνονται οι μετρήσεις όγκου σε οποιαδήποτε θερμοκρασία και πίεση (εντός της φάσμα του προτύπου) μπορεί να διορθωθεί με ένα ισοδύναμο όγκο σε βασικές/κανονικές συνθήκες, συνήθως στους 15°C, 60°F ή 20°C, με τη χρήση ενός συντελεστή διόρθωσης όγκο (VCF). Επίσης, παρέχει μεθόδους για τη μετατροπή σε αναπληρωματικές συνθήκες από τις βασικές συνθήκες και σε αναπληρωματικές βασικές θερμοκρασίες. Οι πυκνότητες μπορούν να διορθωθούν χρησιμοποιώντας την αντίστροφη του VCF.

2.2.1. Στόχος

- Το API σε ASTM D1250 για τον συντελεστή διόρθωσης όγκου θερμοκρασίας και πίεσης για γενικευμένα ακατέργαστα πετρέλαια, διυλισμένα προϊόντα, καθώς και τα λιπαντικά έλαια, παρέχει το αλγόριθμο και διαδικασία υλοποίησης για τη διόρθωση της θερμοκρασίας και πίεσης, επιπτώσεις στην πυκνότητα και τον όγκο των υγρών υδρογονανθράκων.

- Περιλαμβανόμενη διόρθωση πίεσης στο API στο ASTM D 1250 αντιπροσωπεύει μία σημαντική αλλαγή από την "θερμοκρασία μόνο" συντελεστές διόρθωσης που δίνονται στα 1980 Πίνακες Μέτρησης Πετρελαίου.

- Δύο είδη διαδικασιών περιλαμβάνονται για τον υπολογισμό του συντελεστή διόρθωσης όγκου ανάλογα του μετρητικού συστήματος:

- ένα σύνολο για τα δεδομένα που εκφράζονται σε συνήθεις μονάδες (θερμοκρασία σε ^{o}F, πίεση σε psig),
- για το μετρικό σύστημα μονάδων (θερμοκρασία σε ^{o}C, πίεση σε kPa ή bar).

Σε αντίθεση με τους Πίνακες Μετρήσεων Πετρελαίου του 1980, οι μετρικές διαδικασίες απαιτούν τη διαδικασία για συνήθεις μονάδες να χρησιμοποιείται πρώτα για τον υπολογισμό της πυκνότητας στους 60 ^{o}F. Αυτή τιμή έπειτα διορθώνεται περαιτέρω να δώσει τη μετρική εξόδου. Οι μετρικές διαδικασίες τώρα ενσωματώνουν τη βάση θερμοκρασίας στους 20°C εκτός από 15 ^{o}C.

- Οι διαδικασίες αναγνωρίζουν τρείς ξεχωριστές ομάδες των βασικών προϊόντων: αργού πετρελαίου, προϊόντων διύλισης, και τα λιπαντικά έλαια.

2.3. Συντελεστής Διόρθωσης για τον υπολογισμό της πυκνότητας των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME)

Ο συντελεστής μετατροπής για τη διόρθωση της πυκνότητας, καθορίζεται από το EN ISO 3675 πέρα από μια σειρά των θερμοκρασιών από 20^{0}C μέχρι 60^{0}C, για την πυκνότητα σους 15^{0}C βασίζεται σε στοιχεία που δημοσιεύθηκαν στο Διεθνές Συνέδριο για την Τυποποίηση και την Ανάλυση του Βιοντίζελ, Βιέννη, Νοέμβριος 1995.

Η πυκνότητα των έξη δειγμάτων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) μετρήθηκε με **Ιξωδόμετρο Stabinger** σε 6 θερμοκρασίες πάνω από το φάσμα από 20^0C έως 60^0C. Ο μέσος διορθωτικός παράγοντας πάνω από το φάσμα υπολογίστηκε ως 0,707 kg/(m^3 ^{0}C). Η μέση πυκνότητα των δειγμάτων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) στους 15 ^{0}C υπολογίστηκε ως 881,51 kg/m^3.

Ο ακόλουθος τύπος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της πυκνότητας των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) στους 15 ^{0}C ($\rho_{(15)}$, δίνεται σε g/cm^3 και kg/m^3), χρησιμοποιώντας την πυκνότητα ($\rho_{(T)}$ σε μια ορισμένη θερμοκρασία (T)), που καθορίζεται από το EN ISO 3675 πάνω από το φάσμα των θερμοκρασιών από 20^0C έως 60^0C :

$$\rho_{(15)} = \rho_{(T)} \pm 0{,}707\ (T - 15) \qquad (1)$$

όμως, για τον υπολογισμό της πυκνότητας των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) στους 15^0C $\rho_{(15)}$ χρησιμοποιείται Συντελεστής Διόρθωσης δεδομένος για καύσιμα από το Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Αναγωγή αποτελεσμάτων στους 15 ^{0}C

Πυκνότητα $\rho_{(T)}$σε g/cm^3	**Συντελεστής διόρθωσης ανά 1^0C**	**Πυκνότητα $\rho_{(T)}$σε g/cm^3**	**Συντελεστής διόρθωσης ανά 1^0C**
0,5967 – 0,6049	0,00103	0,7422 – 0,7534	0,00079
0,6050 – 0,6133	0,00101	0,7535 – 0,7646	0,00077
0,6134 – 0,6219	0,00099	0,7647 – 0,7757	0,00076
0,6220 – 0,6319	0,00097	0,7758 – 0,7866	0,00074
0,6320 – 0,6418	0,00095	0,7867 – 0,7984	0,00072
0,6419 – 0,6529	0,00094	0,7985 – 0,8020	0,00070
0,6530 – 0,6648	0,00092	0,8021 – 0,8279	0,00068
0,6649 – 0,6773	0,00090	0,8280 – 0,8594	0,00067
0,6774 – 0,6897	0,00088	0,8595 – 0,9245	0,00065

0,6898 – 0,7023	0,00086	0,9246 – 1,0243	0,00063
0,7024 – 0,7164	0,00085	1,0244 – 1,0742	0,00061
0,7165 – 0,7298	0,00083	1,0743 – 1,1241	0,00059
0,7299 – 0,7421	0,00081		

Οπότε ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της πυκνότητας των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) στους 15 ^{0}C ($\rho_{(15)}$, δίνεται σε g/cm^3 και kg/m^3), χρησιμοποιώντας την πυκνότητα ($\rho_{(T)}$ σε μια ορισμένη θερμοκρασία (T)), που καθορίζεται από το EN ISO 3675 πάνω από το φάσμα των θερμοκρασιών από 20 ^{0}C έως 60 ^{0}C ήταν:

$$\rho_{(15)} = \rho_{(T)} \pm A^* (T - 15) \qquad (2)$$

όπου A: Ο Συντελεστής Διόρθωσης ανά 1 ^{0}C.

2.4. Έννοια και Σημασία του Ειδικού Βάρους του Βιοντήζελ και τα Μίγματά του με Προσθήκη Ντίζελ

Τα τελευταία χρόνια έχουν διενεργηθεί πολλές έρευνες που είχαν σκοπό τη διερεύνηση εναλλακτικών καυσίμων για μεταφορές. Ανανεώσιμοι πόροι βιομάζας, όπως τα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη θα μπορούσαν να διαδραματίσουν ένα ρόλο στην επίτευξη των μελλοντικών ενεργειακών αναγκών της κοινωνίας μας με περιβαλλοντολογικό ορθό τρόπο. Το υψηλό ιξώδες των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών τείνει να προκαλέσει προβλήματα όταν χρησιμοποιείται άμεσα σε πετρελαιοκινητήρες (1-4), ενώ αν τα έλαια και τα λίπη μετεστεροποιούνται χρησιμοποιώντας μικρής αλυσίδας αλκοόλες, οι μονοεστέρες που προκύπτουν έχουν ιξώδες που είναι πιο κοντά με βάση το πετρέλαιο ντίζελ (5-7). Αυτοί οι μονοεστέρες είναι γνωστοί ως βιοντίζελ.

Το ειδικό βάρος του βιοντήζελ και των μιγμάτων B4, B5, B7, B8, B10, B15 και B20 N°1 και N°2 Ντήζελ καύσιμα μετρήθηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας από την έναρξη της κρυστάλλωσης στους 100° C. Τα αποτελέσματα έδειχναν ότι το βιοντήζελ και τα μίγματα έχουν άμεση Θέρμο - εξαρτώμενη συμπεριφορά, που είναι ποιοτικά παρόμοια με αυτά των καυσίμων ντίζελ. Η εξάρτηση θερμοκρασίας, του ειδικού βάρους του βιοντήζελ και τα μίγματα συγκρίθηκαν με τη διαδικασία του

πρότυπου ASTM D1250 για τη διόρθωση της θερμοκρασίας των καυσίμων υδρογονανθράκων, και η διαδικασία βρέθηκε να παρέχει ακριβείς διορθώσεις. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα ένα μίγμα εξισώσεων που επιτρέπει στο ειδικό βάρος μιγμάτων να υπολογίζεται από τις ειδικές πυκνότητες του βιοντήζελ και των καυσίμων ντίζελ.

Το ειδικό βάρος του βιοντήζελ εξαρτάται από τη σύνθεση λιπαρών οξέων των μικτών εστέρων και την καθαρότητά τους. Με παρόμοιο τρόπο, το ειδικό βάρος, με βάση το πετρέλαιο – ντήζελ ποικίλλει ανάλογα με την πρώτη ύλη του διυλιστηρίου και τη καθημερινή μεταβλητότητα των αναμίξιμων ροών στο καύσιμο ντήζελ στην περιοχή βρασμού. Το ειδικό βάρος του καυσίμου ντήζελ πρέπει να παρακολουθείται συνεχώς και πολλοί δείκτες απόδοσης, όπως είναι ο αριθμός κετανίων και ο βαθμός θερμότητας (θερμοκρασία βρασμού) να συσχετίζονται με αυτό. Ωστόσο, το ειδικό βάρος υδρογονανθράκων επηρεάζεται έντονα από τη θερμοκρασία. Και δεδομένου ότι, οι μετρήσεις του ειδικού βάρους που γίνονται έξω από το εργαστήριο, είναι συνήθως, σε μη τυχαιοποιημένες θερμοκρασίες, το πρότυπο ASTM D1250 αναπτύχθηκε για να διορθώσει μετρούμενο ειδικό βάρος πίσω, σε μια θερμοκρασία αναφοράς. Το πρότυπο αποτελείται από μια σειρά πινάκων που σχετίζουν το ειδικό βάρος και τη θερμοκρασία.

Οι ιδιότητες των καυσίμων που αναμίχθηκαν φαίνονται στον πίνακα 2.2 και 2.3. Η δεύτερη σειρά ήταν μίγματα του εμπορικού gasoil με προσθήκη της ethanol.

Πίνακας 2.2:

Φυισκοχημικές ιδιότητες του καυσίμου Βιοντίζελ που χρησιμοποιήθηκε

Ιδιότητες	Βιοντίζελ
Άνθρακας (%)	76.14
Υδρογόνο (%)	11.75
Θείο (%)	< 0.005
Θερμότητα καύσης (kJ/kg)	37.272
Ελεύθερη γλυκερίνη (%)	0.002
Τριγλυκερίδια (%)	0.140
Διγλυκερίδια (%)	0.125
Μονογλυκερίδια (%)	0.432
Συνολική γλυκερίνη (%)	0.147
Λιπαρά οξύ (Fatty acids) (%)	
Παλμιτικό	10.83
Στεατικό	4.31
Ελαϊκό	24.22

Λινελαϊκό	54.67
Λινολενικό	6.78
Τιμή οξέων	0.53
Τιμή υπεροξειδίου	50.4
Κινηματικό ιξώδες	4.48
Βιταμίνη Ε (IU/kg)	7.3
Αριθμός Κετανίου	51.1

Πίνακας 2.3:

Φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου Ντίζελ που χρησιμοποιήθηκε

Ιδιότητες	Νούμερο 1 Diesel	Νούμερο 2 Diesel
Άνθρακας (%)	86.31	86.23
Υδρογόνο (%)	13.27	13.14
Θείο (%)	0.039	0.034
Θερμότητα καύσης (kJ/kg)	42.992	42.715
Κινηματικό ιξώδες	1.89	2.67
Αρωματικά (%)	27.7	31.0
Παραφίνες (%)	69.7	64.1
Ολεφίνες (%)	2.6	4.9
Απόσταξη (% ανακτημένο)	**ºC**	
ΑΣΜ*	165	185
5	187.2	207.2
10	193.8	219.16
20	202.2	231.6
30	211.2	239.4
40	219.4	247.7
50	227.7	255.5
60	236.6	263.8
70	247.7	273.8
80	260	285
90	280	301.6
95	297.7	315

*ΑΣΜ, Αρχικό Σημείο Βρασμού.

2.5. Εξοπλισμός

Η μέτρηση της πυκνότητας έγινε με βάση τις μεθόδους EN 14214 και EN 228 αντίστοιχα, με την χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει την τιμή της πυκνότητας σε g/cm^3, την τιμή του δυναμικού ιξώδους σε mPa˙s (cP) και μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα στην ίδια θερμοκρασία. Η συσκευή μπορεί να μετρήσει ιξώδη από 1 έως 20.000 mPa˙s και πυκνότητα από 0,65 έως 3 g/cm^3.

Σχήμα 2.1: Stabinger Viscometer SVM 3000

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή που χρησιμοποιεί ταλαντούμενο σωλήνα σχήματος U, μέσα στον οποίο εισέρχεται το δείγμα, και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με την βοήθειας χάλκινου περιβλήματος που περιβάλει τους σωλήνες μέτρησης πυκνότητας και ιξώδους.

Για την μέτρηση της πυκνότητας χρησιμοποιήθηκαν περίπου 5 ml δείγματος. Για το κάθε δείγμα μετρήθηκε η πυκνότητα στους 15 ^{o}C.

Συσκευή (Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000)

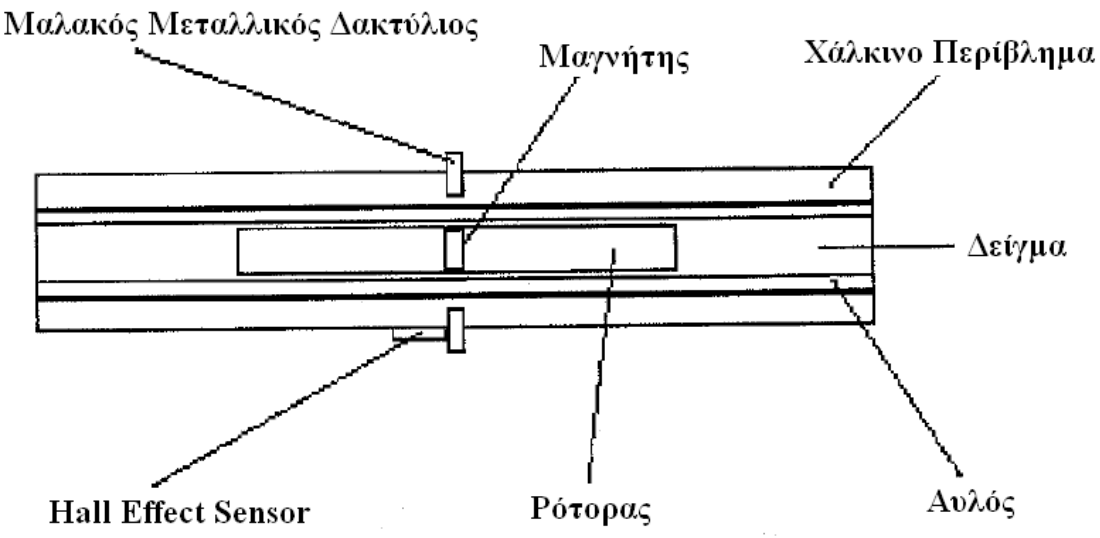
Το δείγμα εισάγεται στις μετρητικές κυψέλες οι οποίες είναι αυστηρώς ελεγχόμενες και σε γνωστή θερμοκρασία. Οι μετρητικές αυτές κυψέλες αποτελούνται από ένα ζεύγος περιστρεφόμενων ομόκεντρων κυλίνδρων και έναν αιωρούμενο αυλό σχήματος U. Το δυναμικό ιξώδες προσδιορίζεται από την

εξισορρόπηση της περιστροφικής ταχύτητας του εσωτερικού κυλίνδρου κάτω από την επίδραση των διατμητικών δυνάμεων του υπό εξέταση δείγματος, η περιστροφή του κυλίνδρου σταματά με τον συνδυασμό εισαγωγής ενός ρεύματος δινών και της επιθυμητής τιμής μέτρησης δυναμικού ιξώδες. Η πυκνότητα προσδιορίζεται με βάση την συχνότητα ταλάντωσης του αυλού σχήματος U σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή ρύθμισης. Το δε κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται όπως αναφέραμε από την διαίρεση του δυναμικού ιξώδες με την πυκνότητα. Πιο αναλυτικά :

Μέτρηση του Ιξώδους:

Το ιξωδόμετρο της Stabinger χρησιμοποιεί ένα περιστροφικό ομοαξονικό κυλινδρικό σύστημα μέτρησης. Ο εξωτερικός κύλινδρος (αυλός) κινείται από ένα κινητήρα με μια σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα. Ο χαμηλού ιξώδους εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) συγκρατείται στον άξονα περιστροφής από τις φυγόκεντρες δυνάμεις του υψηλότερης πυκνότητας δείγματος και ή κατά το διάμηκες θέση του εξασφαλίζεται με την ύπαρξη ενός μαγνήτη και ενός δακτυλίου από μαλακό σίδηρο. Συνεπώς, η όλη διάταξη λειτουργεί χωρίς την χρήση εδράνων τριβής.

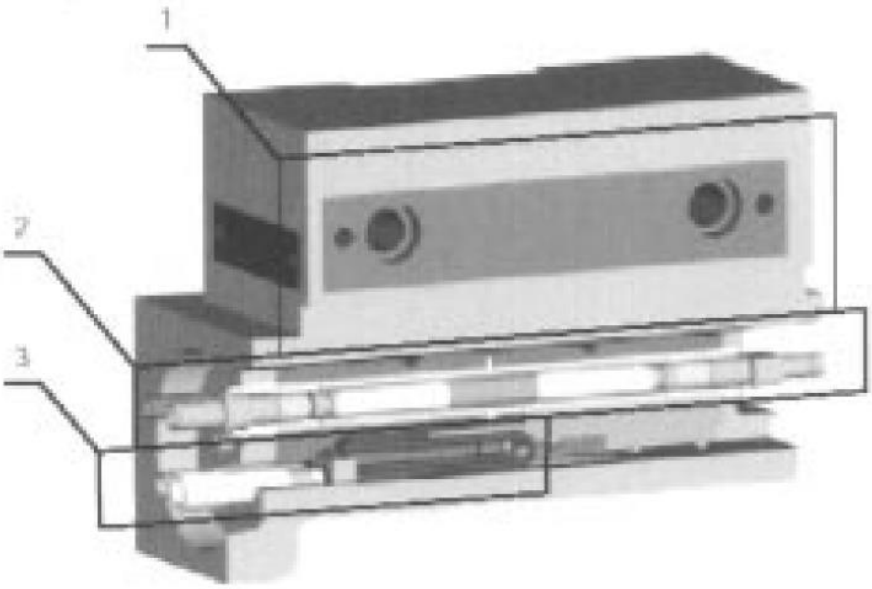
Ο μόνιμος μαγνήτης εισάγει ένα ρεύμα δινών στο χάλκινο περίβλημα. Η περιστροφική ταχύτητα του εσωτερικού κυλίνδρου αναπτύσσεται ως αποτέλεσμα της εξισορρόπησης ανάμεσα στην ασκούμενη, από τις εσωτερικές δυνάμεις, ροπή και την ροπή του επιβραδυντικού ρεύματος δινών. Αυτή η περιστροφική ταχύτητα μετράται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (HalleffectSensor) το οποίο μετράει την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 2.2: Κυψέλη Μέτρησης του Ιξώδους

Μέτρηση Πυκνότητας:

Ο ψηφιακός αναλυτής πυκνότητας χρησιμοποιεί έναν ταλαντούμενο αυλό σχήματος U στον οποίο εισάγεται το δείγμα και ένα σύστημα ηλεκτρονική διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας.



Σχήμα 2.3: Συνολικό Μπλοκ Κυψελών Μέτρησης Δυναμικού Ιξώδους και Πυκνότητας

Έλεγχος θερμοκρασίας:

Ένα χάλκινο μπλοκ περιβάλει τις μετρητικές κυψέλες κατά τέτοιο τρόπο ώστε και οι δύο κυψέλες να διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία. Ένα θερμοηλεκτρικό σύστημα θέρμανσης και ψύξης (Σχήμα 9 Νο.1) εξασφαλίζει την σταθερότητα θερμοκρασίας του χάλκινου περιβλήματος-μπλοκ στο οποίο περιέχονται οι δύο μετρητικές κυψέλες με απόκλιση από την επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας ±0,005 °C σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Η απόκλιση από την επιθυμητή θερμοκρασία δεν μπορεί να ξεπέρνα τους ±0,03 °C στο εύρος των θερμοκρασιών μεταξύ 15-100 °C. Η απόκλιση εκτός του συγκεκριμένου θερμοκρασιακού εύρους δεν μπορεί να ξεπερνά τους ±0,05 °C.

2.6. Παρασκευή Δειγμάτων – Πρώτες Ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα :

Πίνακας 2.4:

Καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων

Καύσιμο	***Προέλευση***	***Ονομασία***
Gasoil (% κ.ο.)	Μονάδα U4000, ΕΛΠΕ	MHT Gasoil
Ethanol (% κ.ο.)		
Ντήζελ κίνησης	Μονάδα U34, ΕΛΠΕ	Diesel II
FAME από ηλιέλαιο	Παύλος Ν. Πέττας ΑΒΕΕ	SOME

Παρασκευάσθηκαν δείγματα που ταξινομήθηκαν σε δύο κύριες κατηγορίες. Η μία σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει μίγματα Ντήζελ κίνησης με το εμπορικό βιοντίζελ ενώ η άλλη σειρά δειγμάτων περιλαμβάνει μίγματα Gasoil με αιθανόλη. Επίσης δείγματα των καθαρών πρώτων υλών προετοιμάστηκαν για μετρήσεις πυκνότητας ανεξάρτητα της διαδικασίας παρασκευής των παραπάνω μιγμάτων.

Τα δείγματα που παρασκευαστήκαν με ανάμιξη Ντήζελ με Βιοντίζελ και Βενζίνης αιθανόλης με τις αντίστοιχες αναλογίες τους παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.5 και 2.6 αντίστοιχα.

Πίνακας 2.5.

Δείγματα Ντήζελ – Βιοντίζελ

% κ.ο. περιεκτικότητα σε Biodiesel	**Δείγμα**
0	***B0***
4	***B4***
5	***B5***
7	***B7***
8	***B8***
10	***B10***
15	***B15***
20	***B20***
100	***B100***

Πίνακας 2.6.

Δείγματα Βενζίνης – Αιθανόλης

% κ.ο. περιεκτικότητα σε *Αιθανόλη*	**Δείγμα**
0	***E0***
5	***E5***
10	***E10***
100	***E100***

Τα δείγματα B0 και E0 αντιστοιχούν σε καθαρό ντήζελ και καθαρή Βενζίνη αντίστοιχα ενώ τα B100 και E100 σε καθαρό βιοντίζελ και καθαρή αιθανόλη.

2.7. Διεξαγωγή Μετρήσεων

Προετοιμασία – εισαγωγή δειγμάτων

Τα προς μέτρηση δείγματα φυλάσσονται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος από όπου και εισάγονται στο δειγματοφορέα της συσκευής (κυψέλες ιξωδόμετρου). Η διαδικασία εισαγωγής γίνεται μέσω της ειδικά διαμορφωμένης οπής του ιξωδομέτρου με χρήση σύριγγας εμπορικού τύπου . Αναλυτικότερα η προετοιμασία του μετρητικού οργάνου και τα βήματα εισαγωγής των δειγμάτων είναι :

1. *Καθαρισμός των κελιών:*

- Έκπλυση με ακετόνη
- Ενεργοποίηση άντλησης ζεστού ρεύματος αέρα από τη συσκευή στο κελί έως ότου απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη δειγμάτων και διαλυτών.
- Η τιμή της πυκνότητας που υποδεικνύει η συσκευή πριν την έναρξη νέας μέτρησης δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 0,0020g/ml.

2. Ρύθμιση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό ανάλογα με το προς μέτρηση δείγμα.
3. Ανάδευση του προς μέτρηση δείγματος ώστε να γίνει ομοιογενές.
4. Εισαγωγή δείγματος καυσίμου με σύριγγα, περίπου 4 ml, η οποία παραμένει στο άνοιγμα εισαγωγής της συσκευής μέχρι το τέλος της μέτρησης.
5. Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής.

Μετρήσεις

Μετά την διαδικασία εισαγωγής του κάθε δείγματος στην συσκευή γίνεται εκκίνηση της διαδικασίας λήψης μετρήσεων. Η διαδικασία αυτή ήταν ίδια για κάθε δείγμα και είχε σκοπό την καταγραφή των τιμών της πυκνότητας του δείγματος σε ένα εύρος θερμοκρασιών καθώς αυτές μεταβάλλονται.

Πίνακας 2.7:

Χαρακτηρίστηκα μετρήσεων δειγμάτων Βιοντήζελ και Αιθανόλης

Μετρούμενο μέγεθος	**ρ (g/cm^3)**
Πλήθος επαναλήψεων ανά δείγμα	**3 ή 6**
Εύρος θερμοκρασιών	**0 – 100°Cανά 5 ^{o}C ή 10 ^{o}C για κάθε μέτρηση**
Σφάλμα θερμοκρασίας συσκευής	**± 0,03 °C σε όλο το εύρος θερμοκρασιών**

Το εύρος των θερμοκρασιών ήταν από 0 έως 100°C για τα δείγματα ντίζελ – βιοντίζελ και 0 έως 20°C για τα δείγματα βενζίνης – αιθανόλης. Ελήφθησαν μετρήσεις με βήμα 5°C, δηλ. σε θερμοκρασίες 0 ^{o}C, 5°C, 10 ^{o}C κ.ο.κ . Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 3 ή 6 επαναλήψεις σε κάθε θερμοκρασία. Για την θερμοκρασία των 15°C ειδικά έγιναν 15 επαναλήψεις μιας και όπως θα γίνει σαφές παρακάτω θεωρείται κρίσιμη μέτρηση για τους υπολογισμούς.

Βιβλιογραφία

- Yuan W, Hansen AC, Zhang Q. «The specific gravity of biodiesel fuels and their blends with diesel fuel» Agri Eng Int, CIGR J Scientific Res Dev 2004; Manuscript EE 04 004. VI:1–11.

- ASTM D1250 – 04. Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables, West Conshohocken, May 2004.

- ASTM D1298 – 99. «Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method», West Conshohocken, 2003.

- EN 228. Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods, Brussels, July 2008.

- EN 590. Automotive fuels – Diesel - Requirements and test methods, Brussels, April 2009.

- Dr. H.T. Feuerhelm and Dr. J. Haupt, «Estimation of FAME Density as Function of Temperature and FAME Composition», 2007/2008.

- FprEN 14214. «Liquid petroleum product – Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating application – Requirements and test methods», Brussels, April 2012.

- John Clinton Scheider, Fuel Composition and Quality Sensing for Diesel Engines, Urbana – Champaign, Illinois, 2011.

- Mustafa E. Tat and Jon H. Van Gerpen, The Specific Gravity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel, Iowa State University, Ames, September 1999.

- Pedro Benjumea, John Agudelo and Andreas Agudelo, Basic properties of palm oil biodiesel – diesel blends , 21 December 2007

- Κωνσταντίνου Η. Ευσταθίου, «Στατιστική Επεξεργασία Αναλυτικών Αποτελεσμάτων», Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

- Γ. Παπαδόπουλος, «Ανάλυση Διασποράς», Εργαστήριο Μαθηματικών & Στατιστικής.

- Φωτεινή Μαχαίρα-Κολυβά και Ευθυμία Μπόρα-Σέντα, «Στατιστική: θεωρία και εφαρμογές», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1998.

- Paul Moore and John Cobby, «Introduction statistics for environmentalists», Εκδόσεις Prentice Hall, 1998.

- Ελευθέριος Αγγελής, «Ανάλυση Δεδομένων», Τμήμα Πληροφορικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

- **Comité Europeén de Normalisation**. EN ISO 3104:1996. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids, The Calculation of Dynamic Viscosity.

- *Laboratory for Thermophysical Properties. Viscosities and Rheology. [Online]* http://www.ltp-oldenburg.de/index.php/viscosities.html

- Ιστοσελίδα: http://www.statsoft.com/Textbook/ANOVA-MANOVA

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Το ASTM D1250 Πρότυπος οδηγός για Πίνακες Μέτρησης Πετρελαίου χρησιμοποιούνται για να βρουν το ειδικό βάρος, API βάρος, και την πυκνότητα του αργού πετρελαίου και πετρελαϊκών προϊόντων σε οποιαδήποτε θερμοκρασία εάν αυτή η ιδιότητα είναι διαθέσιμη στη θερμοκρασία αναφοράς, που είναι 15°C. Πιο συχνά, αυτοί οι πίνακες χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση μετρούμενων τιμών ειδικού βάρους σε άλλες θερμοκρασίες πίσω με την τυποποιημένη θερμοκρασία 15°C και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να συγκρίνει συμπεριφορά της εξάρτησης θερμοκρασίας του βιοντήζελ και των μιγμάτων με τη συμπεριφορά των πετρελαιοειδών.

3. Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Στους Πίνακες οι οποίοι βρίσκονται στο Παράρτημα Β παρουσιάζονται ανά κατηγορία και για κάθε δείγμα τα αποτελέσματα των μετρήσεων πυκνότητας στο ιξωδόμετρο. Στα περισσότερα δείγματα διεξήχθησαν 6 επαναλήψεις. Η πυκνότητα καταγράφεται σε g/cm^3 και με πλήθος σημαντικών ψηφίων 4, αντίστοιχα με τον τρόπο με τον οποίο το ιξωδόμετρο απέδιδε τις μετρήσεις.

Τα αποτελέσματα ταξινομήθηκαν για κάθε δείγμα ξεχωριστά και έγινε επεξεργασία τους στη βάση υπολογισμού και ελέγχου του συντελεστή διόρθωσης όγκου. Ο συντελεστής διόρθωσης όγκου συσχετίζει την πυκνότητα ενός δείγματος με την θερμοκρασία λαμβάνοντας υπόψη ως αναφορά την αντίστοιχη πυκνότητα για την θερμοκρασία των 15 ^{o}C. Η σχέση στη βάση της οποίας πραγματοποιήθηκε η επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι :

$$\rho_T = \rho_{15} \pm Σ.Δ. (15 – T)$$

Σφάλματα

Από τη μαθηματική θεωρία ορίζονται τα μεγέθη της μέσης τιμής μίας μετρούμενης ποσότητας ***x*** και του απόλυτου σφάλματος της μέσης τιμής μετά από ***n*** αριθμό επαναλήψεων των μετρήσεων ως εξής:

Μέση τιμή

$$\bar{x} = \frac{\sum_1^n x_i}{n}$$

Απόλυτο σφάλμα μέσης τιμής

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}}$$

Οι σχέσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μέσης τιμής της πυκνότητας για κάθε δείγμα σε κάθε θερμοκρασία καθώς και για τον υπολογισμό του απόλυτου σφάλματος της μέσης τιμής πυκνότητας. Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας αποτελεί και μέτρο του σφάλματος μέτρησης πυκνότητας στο ιξωδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές.

Διάδοση σφαλμάτων

Τις περισσότερες φορές στα ερευνητικά τύπου πειράματα, η άμεση μέτρηση κάποιων μεγεθών χρησιμεύει στον έμμεσο υπολογισμό κάποιων άλλων μεγεθών. Έστω ότι η ποσότητα λ=f(x,y,z,…) όπου τα μεγέθη x,,y,z,… έχουν σφάλματα αντίστοιχα δx, δy, δz,…. Ισχύει:

$$\delta\lambda = \sqrt{\left(\frac{\partial\lambda}{\partial x}\right)^2 (\partial x)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right)^2 (\partial y)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial z}\right)^2 (\partial z)^2 + \cdots}$$

Η σχέση αυτή χρησιμοποιήθηκε στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον καθορισμό των σφαλμάτων υπολογισμού της διαφοράς πυκνότητας στους 15 ^oC μεταξύ της μέσης τιμής και της υπολογιζόμενης μέσω των συντελεστών διόρθωσης που ελήφθησαν βιβλιογραφικά.

σφάλμα μεταβολής Δρ15$_{manual\text{-}calculated}$

$$\Delta\rho_{15,manual-calculated} = [\rho \mp \Sigma.\Delta.(15 - T)] - \rho_{15,manual} = f(\rho, T)$$

$$\delta(\Delta\rho_{15,manual-calculated}) = \sqrt{\left(\frac{\partial f(\rho,T)}{\partial \rho}\right)^2 (\delta\rho)^2 + \left(\frac{\partial f(\rho,T)}{\partial T}\right)^2 (\delta T)^2}$$

$$\delta(\Delta\rho_{15,manual-calculated}) = \sqrt{(\delta\rho)^2 + (\Sigma.\Delta.)^2(\delta T)^2}$$

Επίσης με ανάλογο τρόπο η υπολογίστηκαν τα σφάλματα υπολογισμού της μέσης τιμής του συντελεστή διόρθωσης (Σ.Δ.) για κάθε δείγμα. Εδώ το σφάλμα δ(Σ.Δ.) είναι :

Σφάλμα συντελεστή διόρθωσης

$$\Sigma.\Delta. = \mp\frac{\rho_T - \rho_{15}}{15 - T}$$

$$\delta(\Sigma.\Delta.) = \sqrt{\left(\frac{\partial(\Sigma.\Delta.)}{\partial \rho_T}\right)^2 (\delta\rho_T)^2 + \left(\frac{\partial(\Sigma.\Delta.)}{\partial \rho_{15}}\right)^2 (\delta\rho_{15})^2 + \left(\frac{\partial(\Sigma.\Delta.)}{\partial T}\right)^2 (\delta T)^2}$$

$$\delta(\Sigma.\Delta.) = \sqrt{\left(\mp\frac{1}{15 - T}\right)^2 (\delta\rho_T)^2 + \left(\pm\frac{1}{15 - T}\right)^2 (\delta\rho_{15})^2 + \left(\mp\frac{\rho_T - \rho_{15}}{(15 - T)^2}\right)^2 (\delta T)^2}$$

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της επεξεργασίας για κάθε δείγμα ξεχωριστά καθώς και συγκριτικά αποτελέσματα.

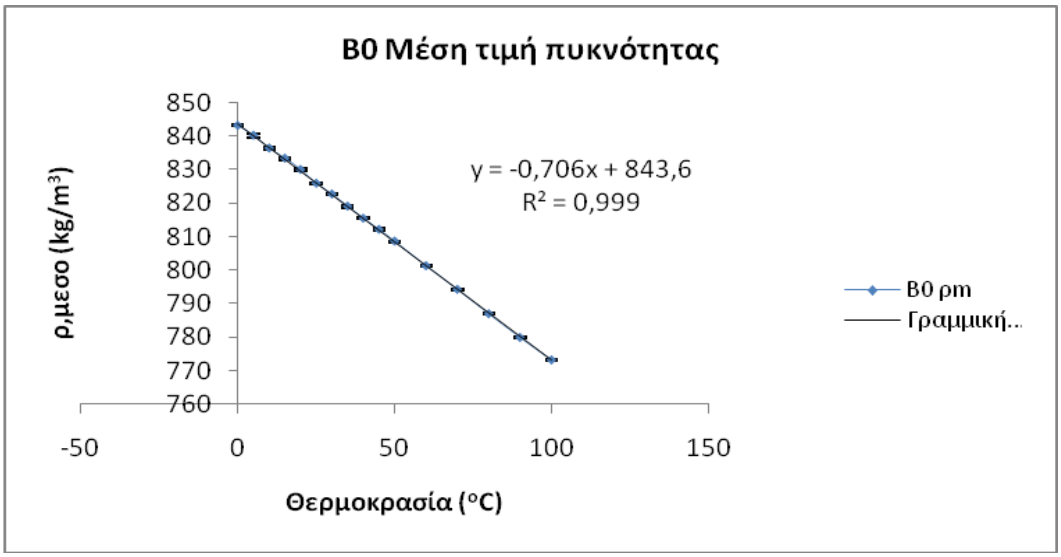
Επίσης, έγινε επεξεργασία αποτελεσμάτων με την Ανάλυση Διακύμανσης ANOVA και την Αβεβαιότητα, για τις οποίες οι περισσότερες πληροφορίες βρίσκονται στο Παράρτημα Α.

3.1. Αποτελέσματα Δειγμάτων Ντίζελ – Βιοντίζελ

3.1.1. Δείγμα B0 (καθαρό Diesel)

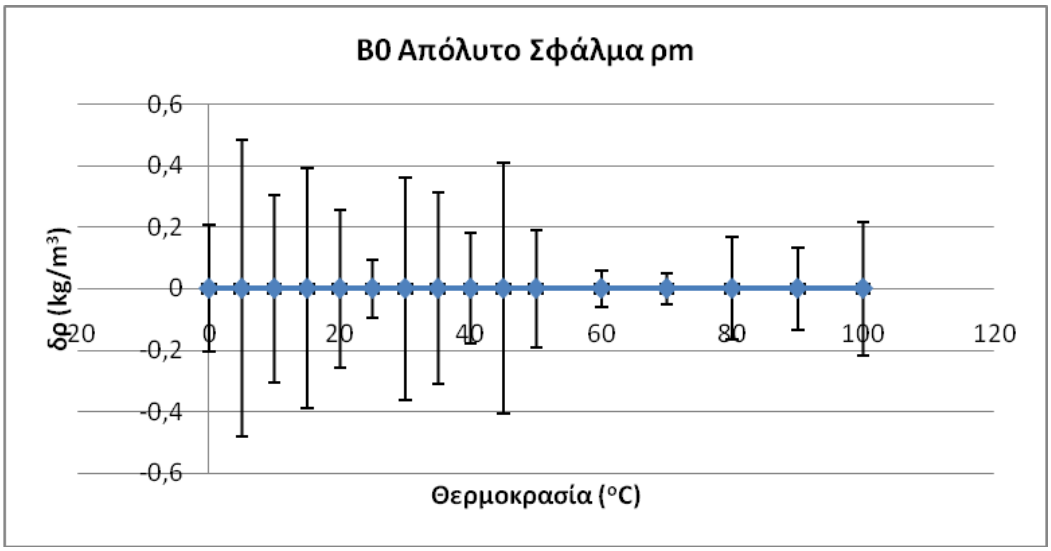
Οι μετρήσεις της πυκνότητας επεξεργάστηκαν ώστε να προκύψει η μεταβολή της μέσης τιμής στην πυκνότητας ως προς την θερμοκρασία. Από το γράφημα που προέκυψε φαίνεται η πυκνότητα να μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία. Η

γραμμική προσαρμογή είναι υψηλή (R=0.9999) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.7065\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$.



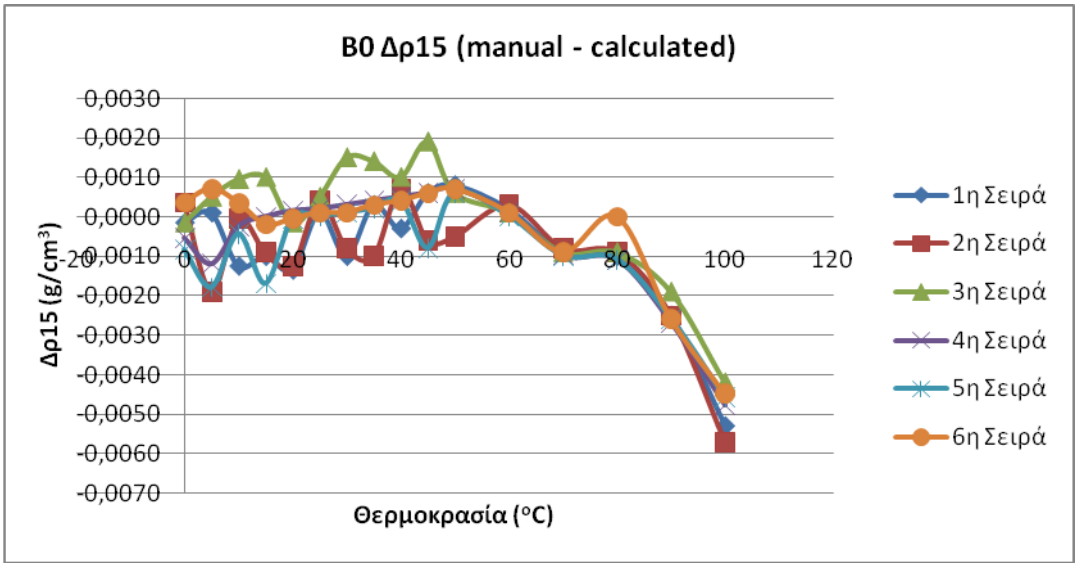
Διάγραμμα 3.1 : Δείγμα B0 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Το σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας είναι μικρό και μεταβάλλεται χωρίς μεγάλες αυξομειώσεις σε κάθε θερμοκρασία. Η απόκλιση της μέσης τιμής της πυκνότητας για κάθε τιμή θερμοκρασίας φαίνεται στο Διάγραμμα 3.2



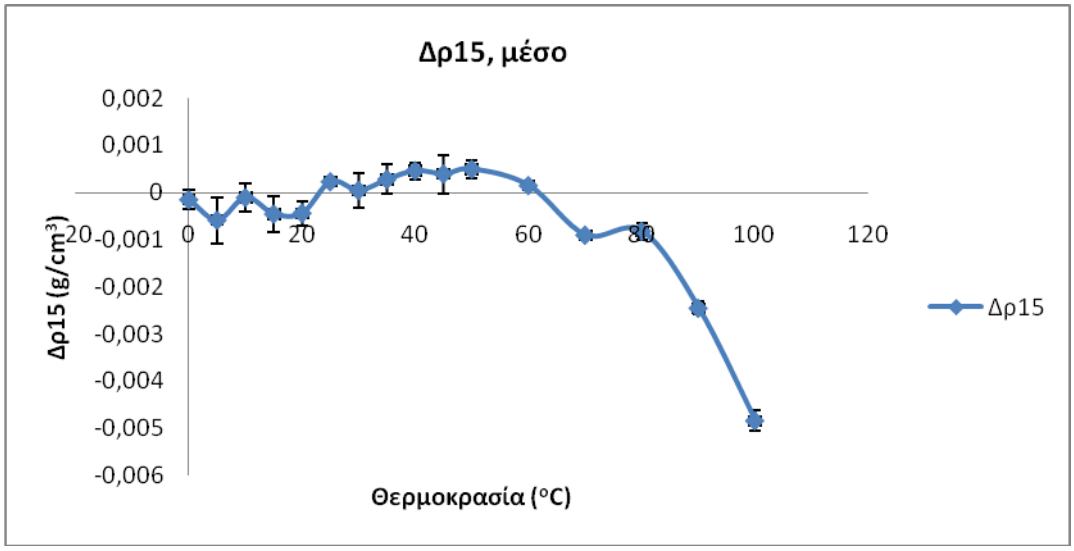
Διάγραμμα 3.2 : Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας Δρ για το δείγμα B0

Στο Διάγραμμα 3.3 παρουσιάζεται η μεταβολή της τιμής της διαφοράς ρ_{15}, manual – calculated ως προς τη θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι η διαφορά παρουσιάζει παραπλήσια συμπεριφορά και για τα 6 δείγματα B0 που υπολογίστηκε. Κυμαίνεται μεταξύ ***+ 0.0010 gr/cm³και - 0.0010 gr/cm³*** για ένα εύρος τιμών θερμοκρασίας μέχρι τους 80°C ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες φτάνει μέχρι ***- 0.0050 g/cm³***.



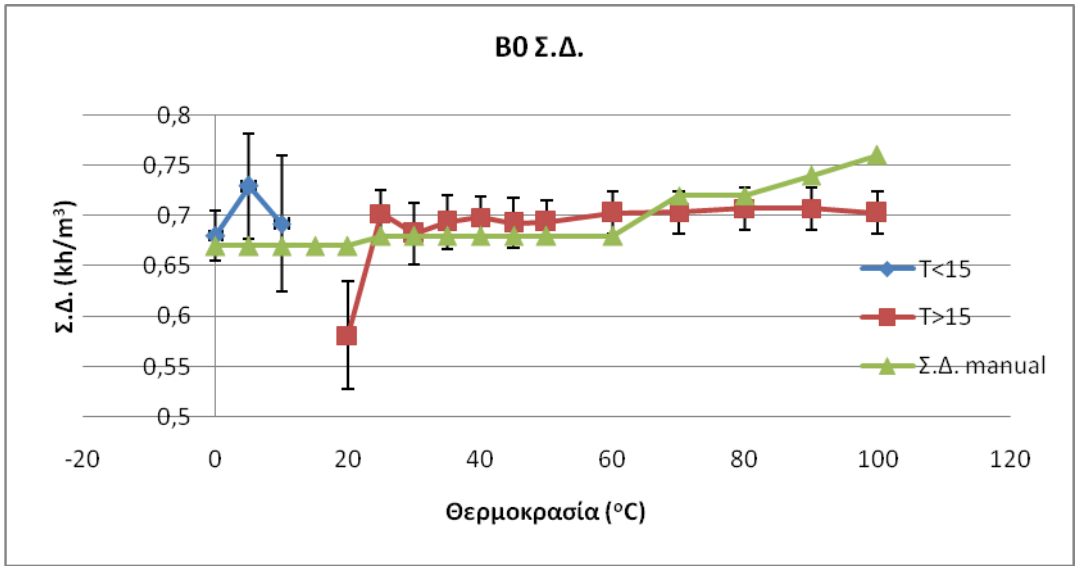
Διάγραμμα 3.3 : Μεταβολή Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα B0

Με τις τιμές του Διαγράμματος 3.3 προέκυψε η μέση τιμή της διαφοράς Δρ,15 για κάθε θερμοκρασία. Στο Διάγραμμα 3.4 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της μέσης τιμής Δρ,15 με το αντίστοιχο σφάλμα σε κάθε θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε.



Διάγραμμα 3.4 : Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

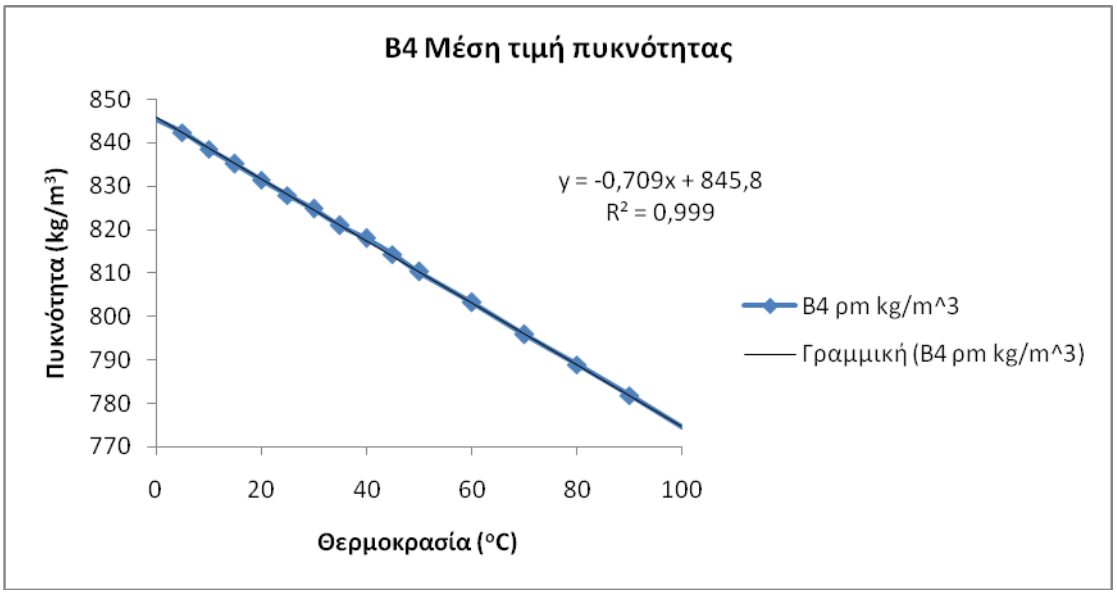
Η εκτίμηση του συντελεστή διόρθωσης για το δείγμα Β0 έγινε για τις θερμοκρασίες ***T < 15°C*** και ***T > 15°C***. Παρουσιάζει σχεδόν σταθεροποιημένη τιμή για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 20°C ενώ μεγαλύτερη αστάθεια και απόκλιση από τις βιβλιογραφικές τιμές για θερμοκρασίες μικρότερες από 20°C.



Διάγραμμα 3.5 : Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα Β0

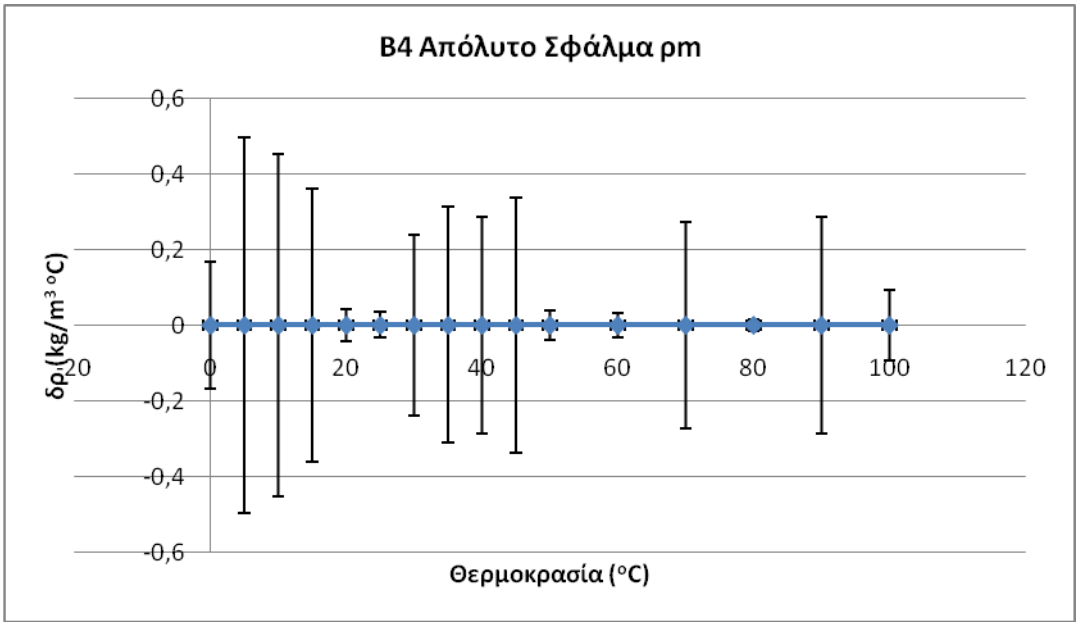
3.1.2. Δείγμα Β4

Για το δείγμα Β4 έγιναν 6 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Από το γράφημα που προέκυψε φαίνεται η πυκνότητα να μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία. Η γραμμική προσαρμογή είναι υψηλή (R2=0.9998) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.7099\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$



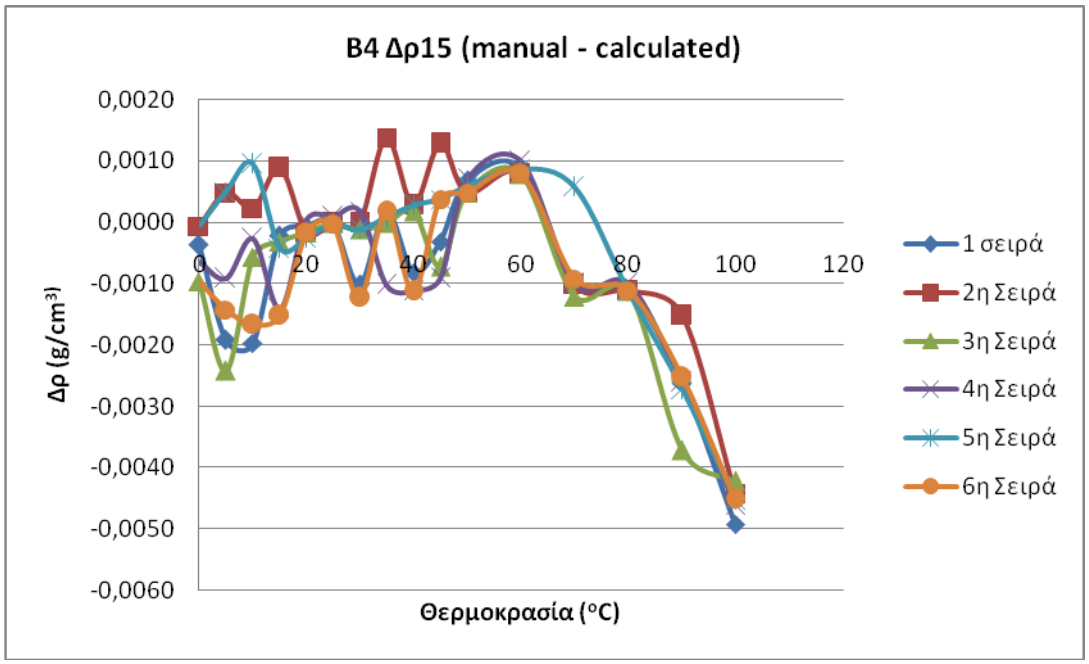
Διάγραμμα 3.6 : Δείγμα Β4 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Το σφάλμα της μέσης τιμής πυκνότητας για το δείγμα Β4 παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3.7. Το σφάλμα υπολογίζεται σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και γενικά δεν ξεπερνά την τιμή 0.6 kg/m^3. Από τις αυξομειώσεις που παρατηρούνται στον υπολογισμό εμφανίζεται η τάση μείωσης του σφάλματος με την αύξηση της θερμοκρασίας.



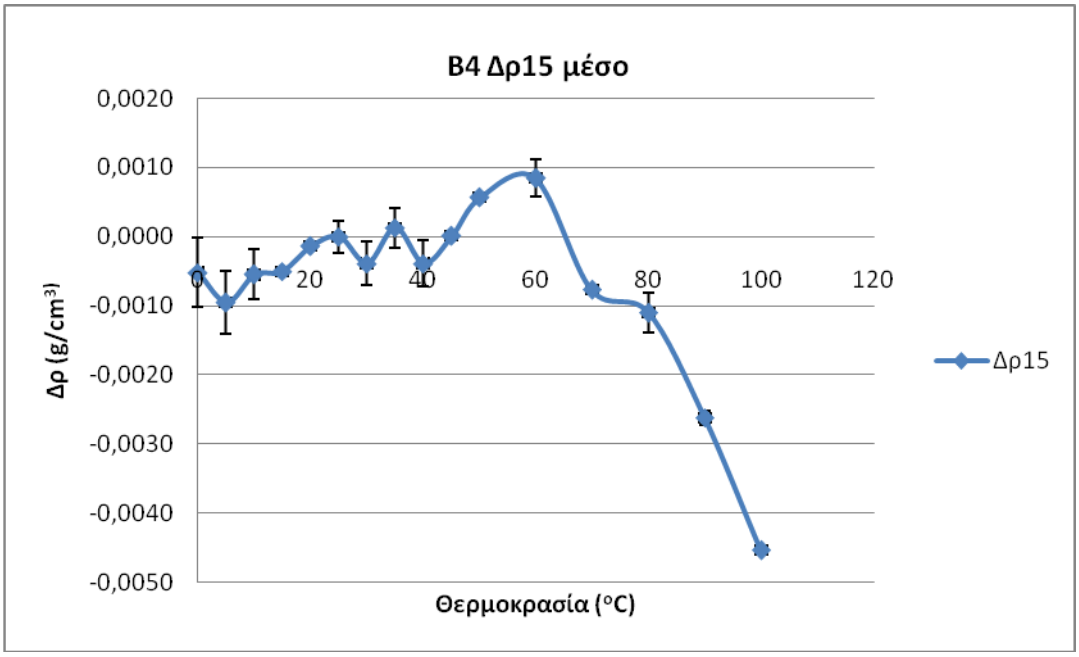
Διάγραμμα 3.7 : Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας Δρ για το δείγμα Β4

Στο Διάγραμμα 3.8 παρουσιάζεται για το δείγμα Β4 η μεταβολή της τιμής της διαφοράς ρ_{15}, manual - ρ_{15}, calculated ως προς τη θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι η διαφορά παρουσιάζει παραπλήσια συμπεριφορά και για τα 6 δείγματα Β4 που υπολογίστηκε. Κυμαίνεται μεταξύ ***+ 0.0020 gr/cm³ και - 0.0020 gr/cm³*** για ένα εύρος τιμών θερμοκρασίας μέχρι τους 60°C ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες φτάνει μέχρι ***- 0.0050 g/cm³***.



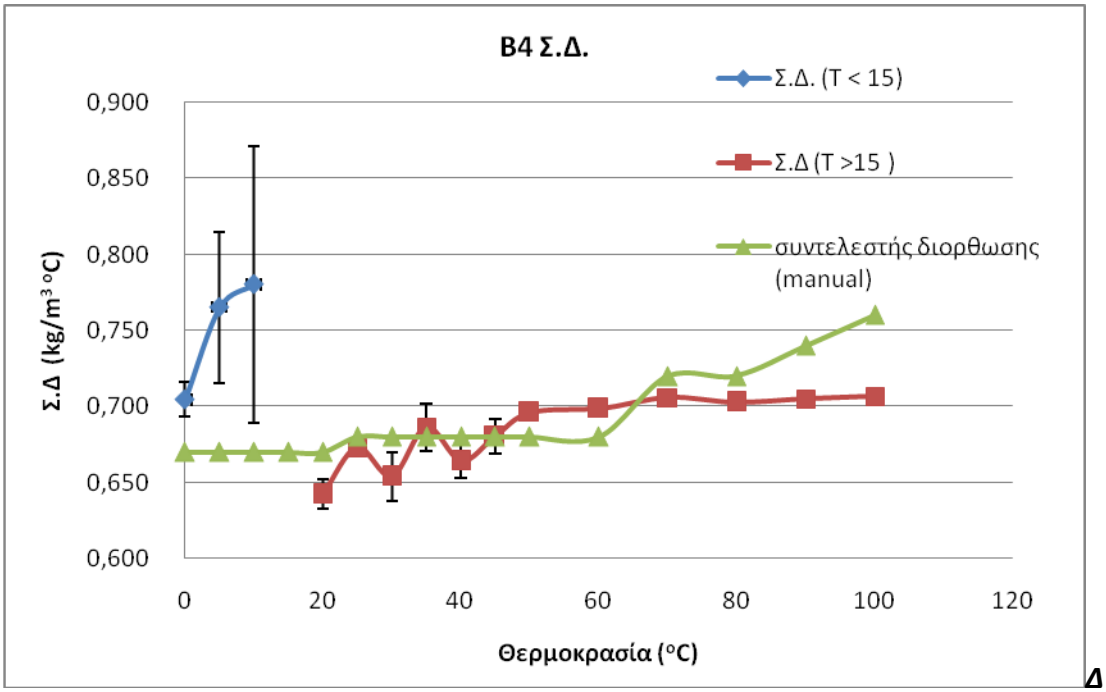
Διάγραμμα 3.8: Μεταβολή Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Β4

Με επεξεργασία των υπολογισμών της διαφοράς Δρ15 για κάθε επανάληψη προέκυψε η μέση τιμή της διαφοράς Δρ,15 σε κάθε θερμοκρασία. Στο Διάγραμμα 3.9 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της μέσης τιμής Δρ,15 με το αντίστοιχο σφάλμα σε κάθε θερμοκρασία. Παρατηρείται καλύτερη προσαρμογή σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ μεγαλύτερες αποκλίσεις καθώς προοδευτικά μεταβάλλεται η θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3.9 : Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας – Δείγμα Β4

Η εκτίμηση του συντελεστή διόρθωσης για το δείγμα Β4 παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3.10. Παρατηρείται μεγαλύτερη απόκλιση από τις βιβλιογραφικά αναφερόμενες τιμές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ καλύτερη προσαρμογή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 20°C. Η τιμή του φαίνεται να σταθεροποιείται περίπου στο Σ.Δ. = 0.700 για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 50°C. Το απόλυτο σφάλμα είναι μεγαλύτερο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ περιορίζεται σε υψηλότερες.

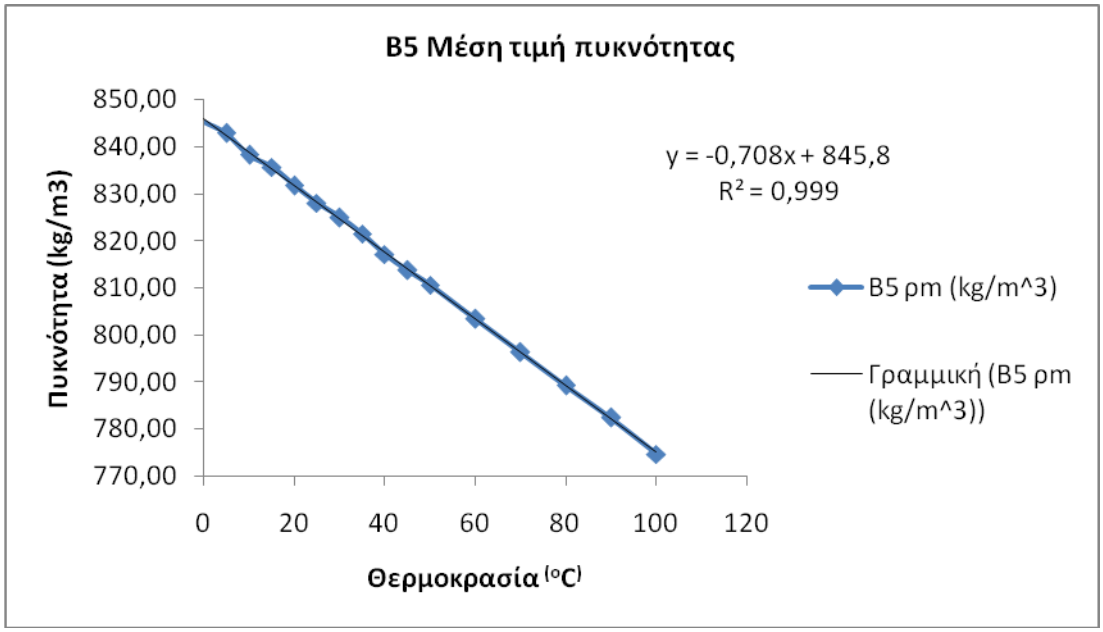


Διάγραμμα 3.10 : Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα Β4.

3.1.3. Δείγμα Β5

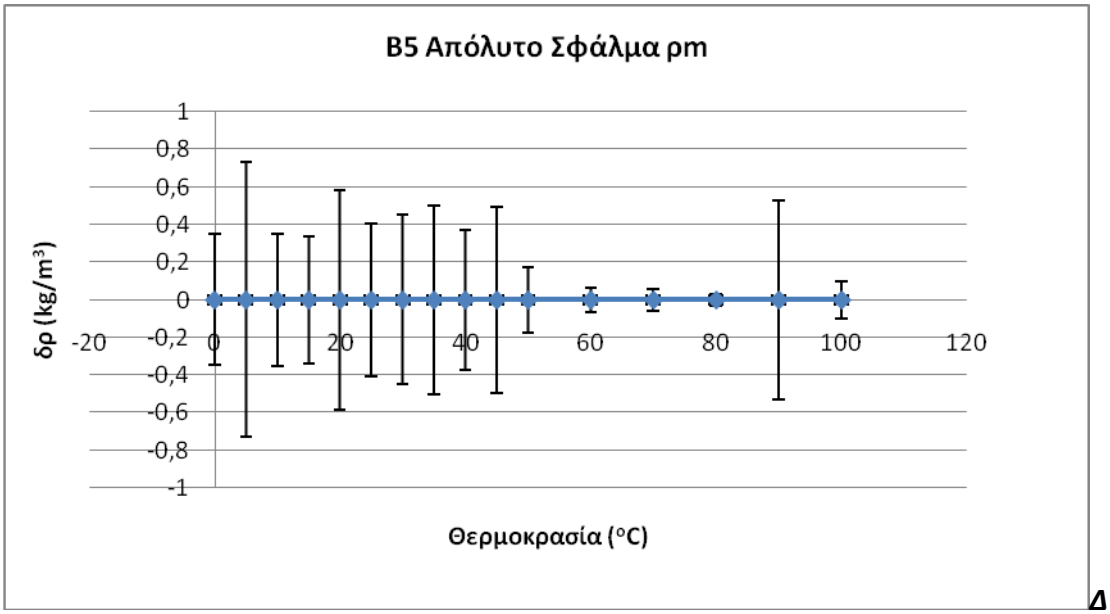
Για το δείγμα Β5 έγιναν 3 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Από το γράφημα που προέκυψε φαίνεται ότι η πυκνότητα μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία. Η γραμμική προσαρμογή είναι υψηλή (R=0.9997) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.7083\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει γραμμική συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -\ 0.7083x + 845.88$$



Διάγραμμα 3.6 : Δείγμα B5 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

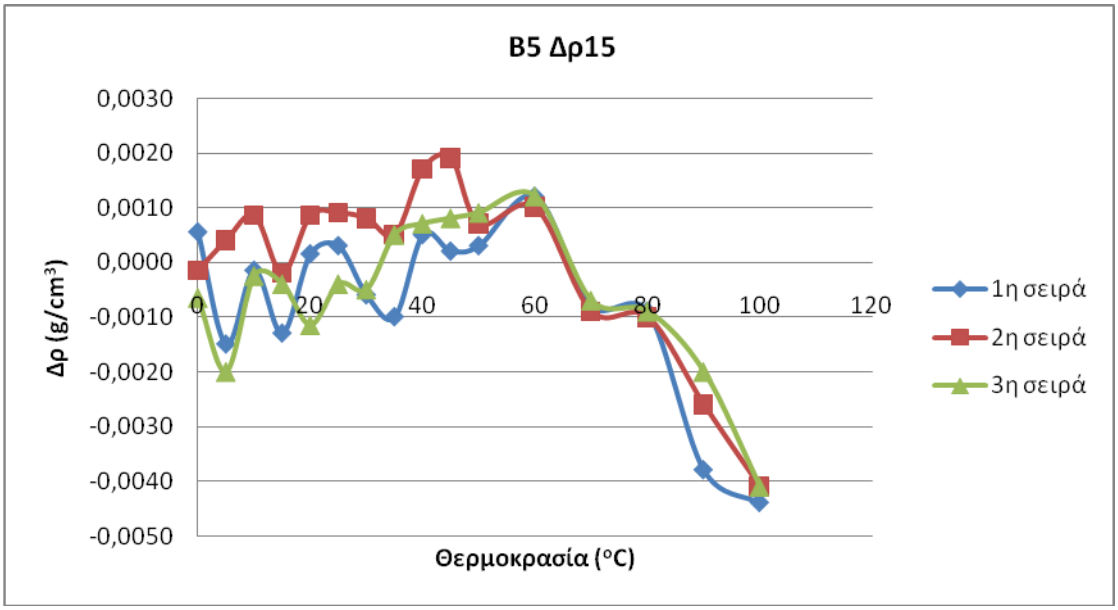
Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας για το δείγμα B5 εμφανίζεται με σημαντικές αυξομειώσεις για το εύρος των θερμοκρασιών που έγιναν οι δοκιμές. Η αστάθεια των υπολογισμών του σφάλματος ενδέχεται να οφείλεται στο μικρό πλήθος δοκιμών που έγιναν ανά θερμοκρασία για το δείγμα αυτό (3 επαναλήψεις για κάθε θερμοκρασία). Το σφάλμα παρουσιάζεται σχεδόν σταθεροποιημένο σε θερμοκρασίες μικρότερες των 40°C κυμαινόμενο μεταξύ ***± 0.7 kg/m³*** ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται να ελαχιστοποιείται.



Δ

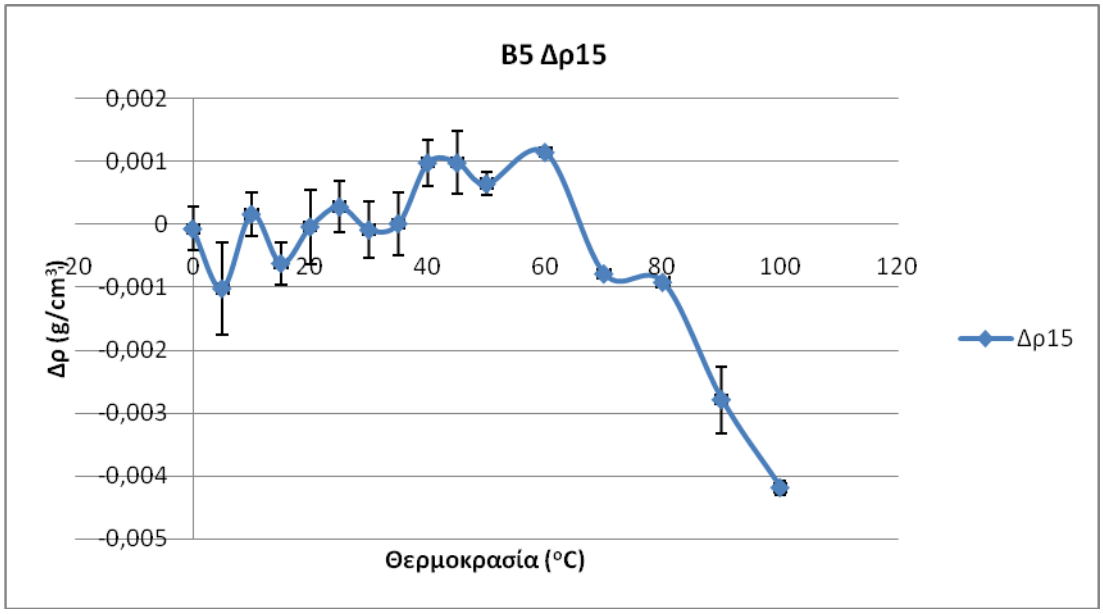
Διάγραμμα 3.12 : Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας Δρ για το δείγμα B5

Η μεταβολή της διαφοράς Δρ15 εμφανίζει για κάθε επανάληψη για το δείγμα Β5 παρόμοια συμπεριφορά. Σε θερμοκρασίες μικρότερες από 60°C συντηρεί κατά κύριο λόγο θετικό πρόσημο ***(ρ15,manual – ρ15,calculated > 0)***



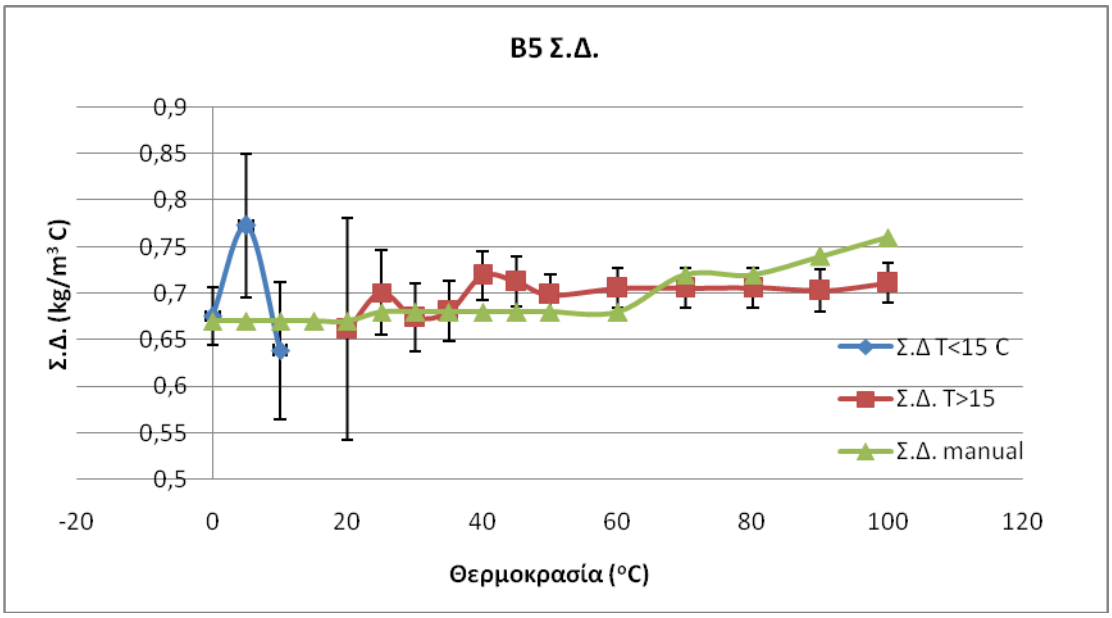
Διάγραμμα 3.13 : Μεταβολή Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Β5

Η μεταβολή της μέσης τιμής Δρ15 παρουσιάζει μικρές αυξομειώσεις γύρω από την μηδενική τιμή. Η απόκλιση αυτή φαίνεται να είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες που φτάνει σε ***Δρ15 = - 0.004 g/cm³*** σε θερμοκρασία 100°C. Το σφάλμα της μέσης τιμής παρουσιάζει μικρότερη τιμή καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και ειδικότερα πάνω από τους 50°C



Διάγραμμα 3.14 : Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας – Δείγμα Β4

Η εκτίμηση του συντελεστή διόρθωσης για το δείγμα Β5 παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3.15. Παρατηρείται μεγαλύτερη απόκλιση από τις βιβλιογραφικά αναφερόμενες τιμές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ καλύτερη προσαρμογή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 20°C. Η τιμή του φαίνεται να σταθεροποιείται περίπου στο Σ.Δ. = 0.700 για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 50°C. Το απόλυτο σφάλμα είναι μεγαλύτερο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ περιορίζεται σε υψηλότερες.



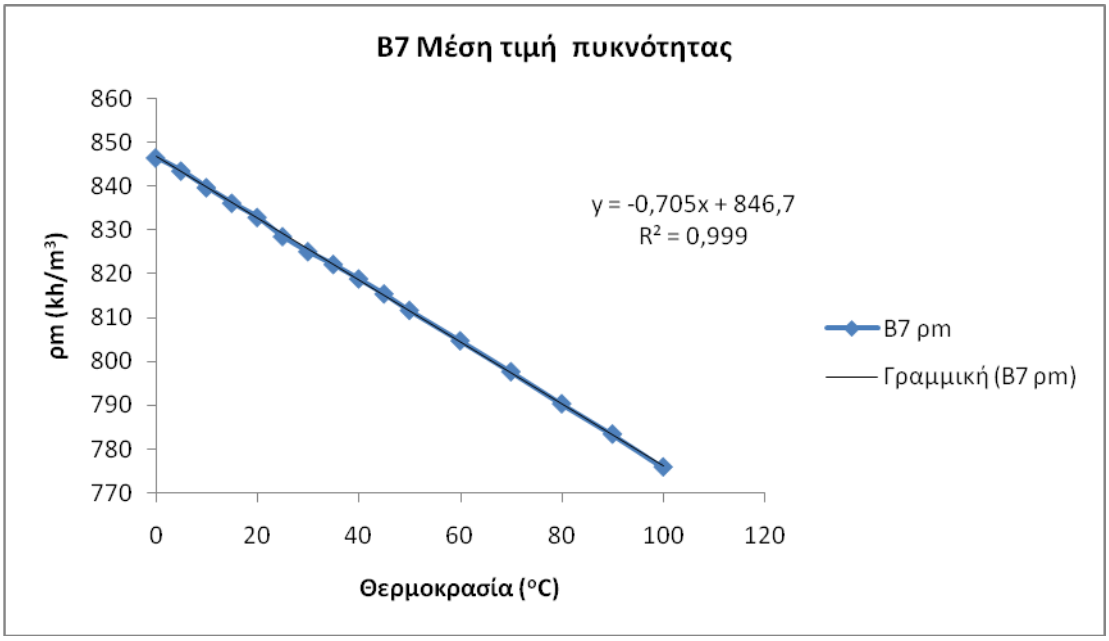
Διάγραμμα 3.15 : Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα Β5

3.1.4. Δείγμα Β7

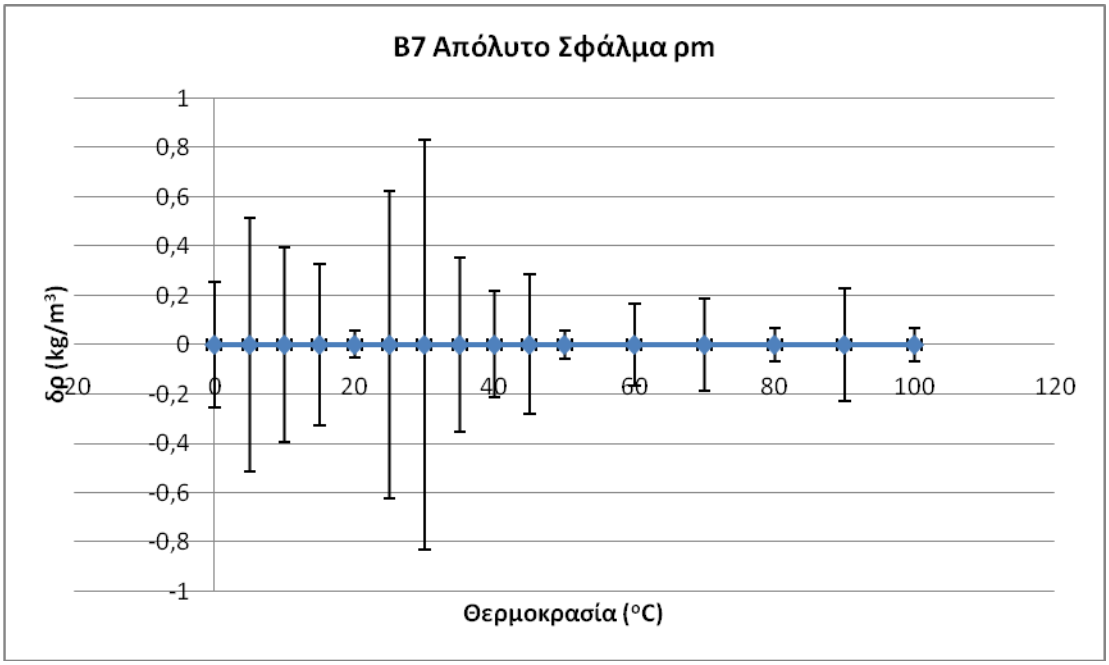
Για το δείγμα Β7 έγιναν 6 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Παρατηρείται και σε αυτό το δείγμα πολύ καλή προσαρμογή της μέσης τιμής της πυκνότητας στην εξάρτηση της από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο γράφημα η προσαρμογή είναι υψηλή (R=0.9998) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.705\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -\ 0.705x + 846.77$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας για το δείγμα Β7 παρουσιάζει μέγιστο εύρος για την θερμοκρασία των 25°C με τιμή $\delta\rho = \pm 0.82\ kg/m^3$. Γενικά παρουσιάζεται σταθεροποιημένο σε υψηλότερες θερμοκρασίες ενώ με μικρές αυξομειώσεις σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C.

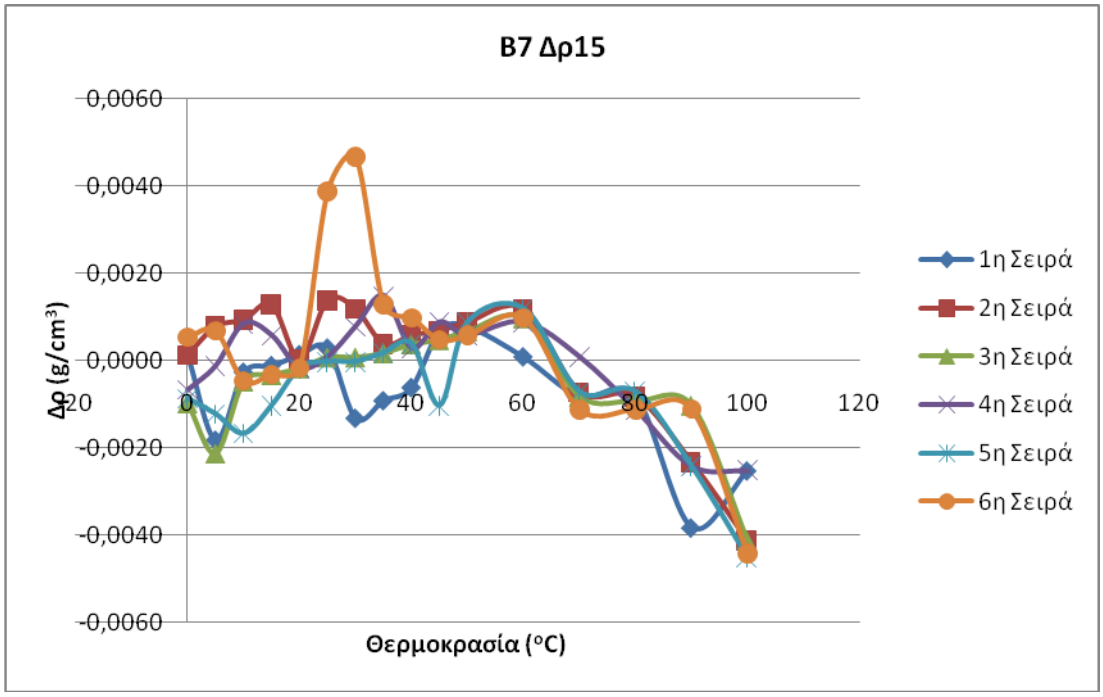


Διάγραμμα 3.16 : Δείγμα Β7 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



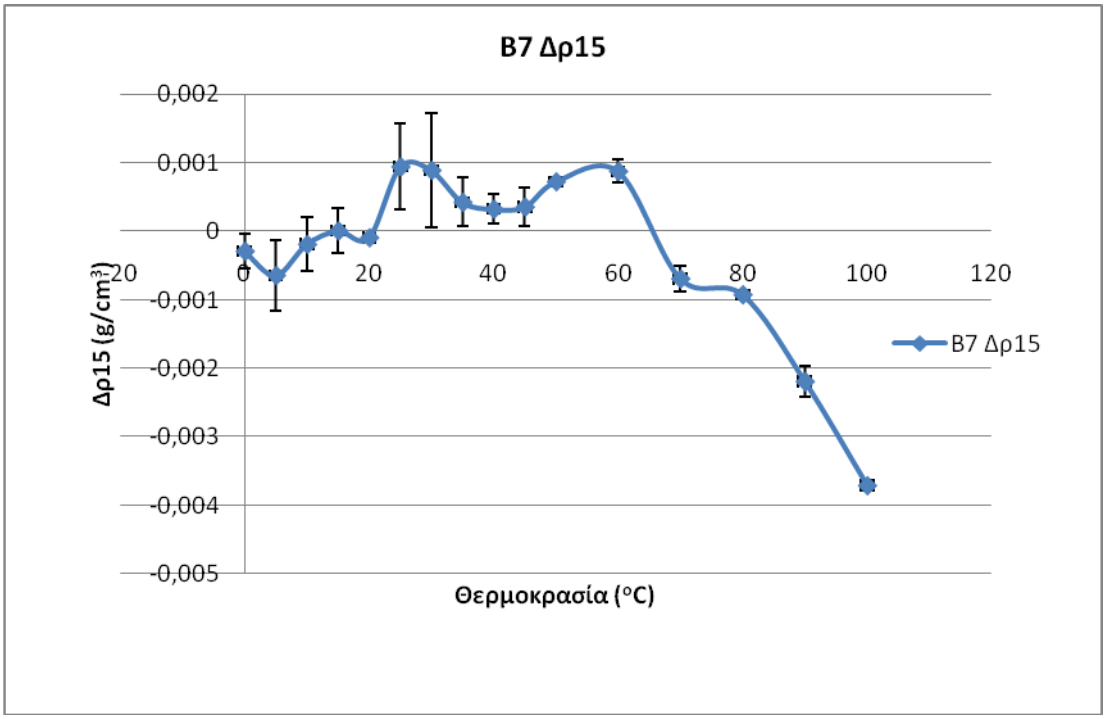
Διάγραμμα 3.17 : Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας Δρ για το δείγμα B7

Η μεταβολή της Δρ15 ως προς τη θερμοκρασία για το δείγμα B7 και για κάθε μία από τις επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.18. Εμφανίζεται περίπου κοινή συμπεριφορά σε κάθε επανάληψη εκτός της 6^{ης} επανάληψης που εμφανίζεται αστάθεια γύρω από τους 25°C. Η διαφορά συντηρεί μικρές τιμές σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ εμφανίζεται ενισχυμένη σε υψηλότερες.

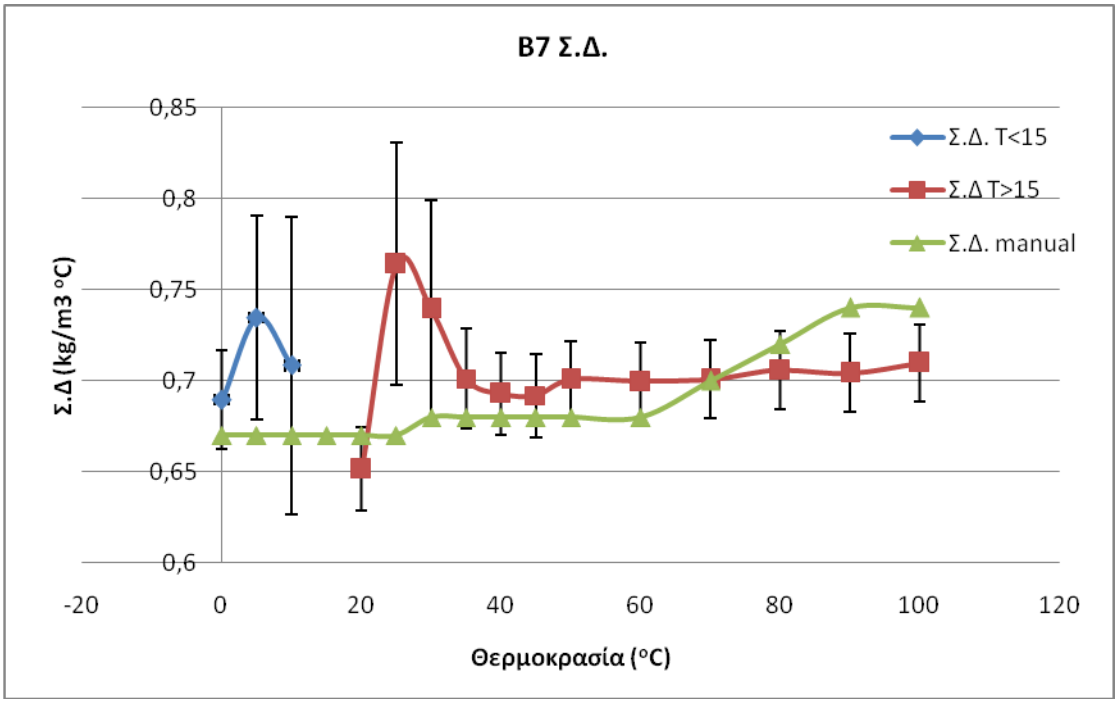


Διάγραμμα 3.18 : Μεταβολή Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα B7

Από τα αποτελέσματα των 6 επαναλήψεων του υπολογισμού της διαφοράς Δρ15 προέκυψε η μέση τιμή της Δρ15. Στο διάγραμμα 3.19 παρουσιάζεται η συμπεριφορά της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας καθώς και το αντίστοιχο σφάλμα του υπολογισμού. Το σφάλμα του υπολογισμού εμφανίζεται μικρό σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε ασφαλέστερα συμπεράσματα για την εκτίμηση της καταλληλότητας του συντελεστή διόρθωσης (Σ.Δ.). Είναι σαφές πως η διαφορά Δρ15 είναι πολύ μικρότερη σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε συνδυασμό με τον υπολογισμό του Σ.Δ και του αντίστοιχου σφάλματος (Διάγραμμα 3.19) οδηγεί στο συμπέρασμα της καλής προσαρμογής σε ένα εύρος θεοκρασιών μεταξύ 30 ~ 70°C .



Διάγραμμα 3.19: Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας – Δείγμα Β7



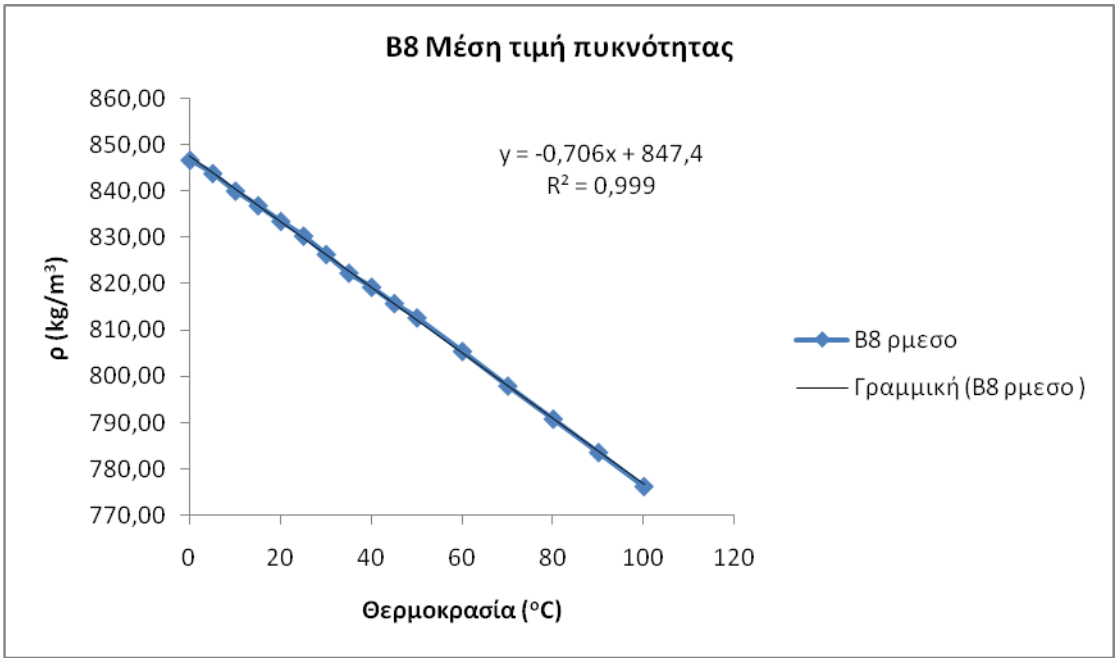
Διάγραμμα 3.20 : Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα B7

3.1.5. Δείγμα B8

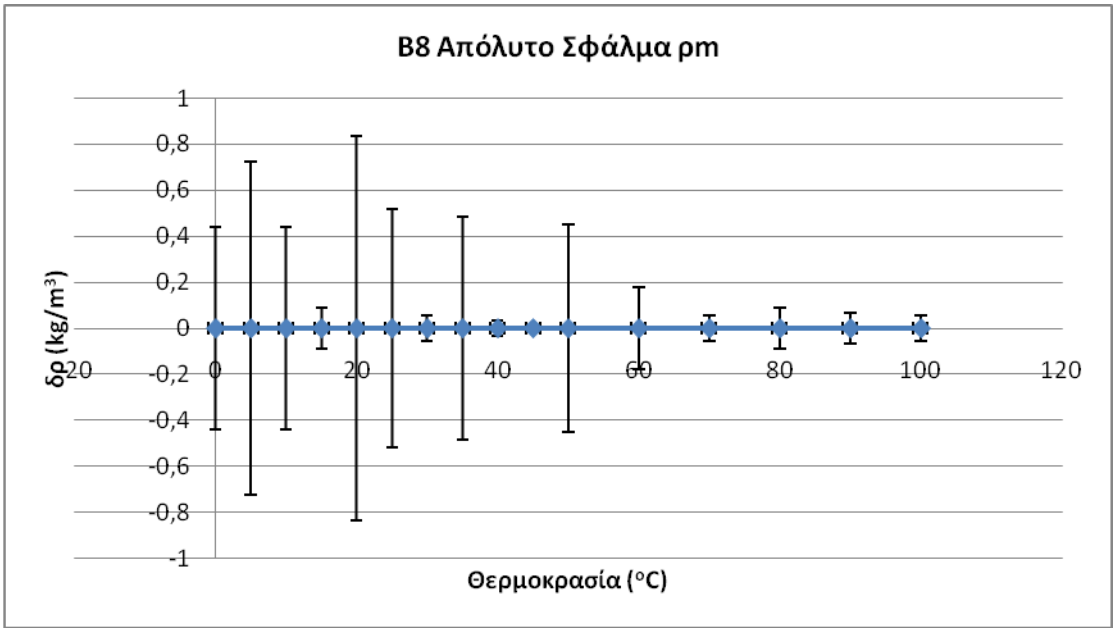
Στο δείγμα B8 πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις των μετρήσεων πυκνότητας που επεξεργάστηκαν κατάλληλα για τον προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Τα αποτέλεσμα αντιστοιχούν σε γραμμική συσχέτιση της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο γράφημα η προσαρμογή είναι υψηλή (R=0.9997) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.7068\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -\ 0.7068x + 847.47$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας εμφανίζει μικρές αυξομειώσεις ανά θερμοκρασία μέτρησης. Το μέγιστο εύρος υπολογίστηκε για την θερμοκρασία των 20°C με τιμή $\delta\rho = \pm 0.82\ kg/m^3$. Γενικά για τις περισσότερες θερμοκρασίες του εύρους που έγινε η μέτρηση ο υπολογισμός του απόλυτου σφάλματος οδήγησε σε χαμηλές τιμές γεγονός που αντιστοιχεί σε καλή αξιοπιστία των μετρήσεων για το δείγμα.



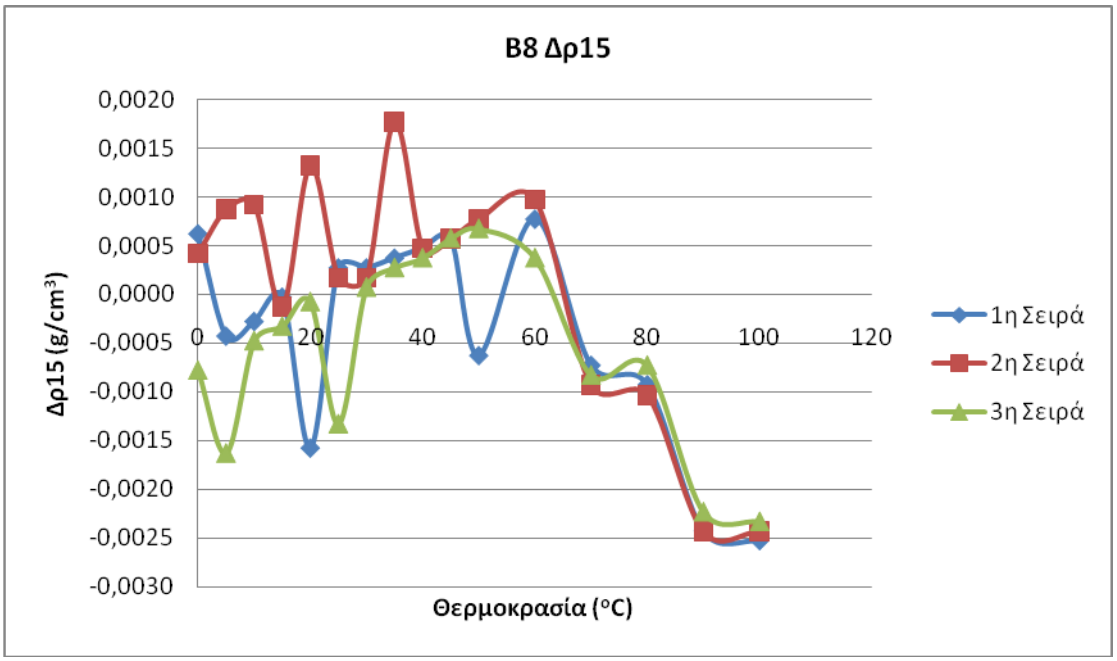
Διάγραμμα 3.21 : Δείγμα B8 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



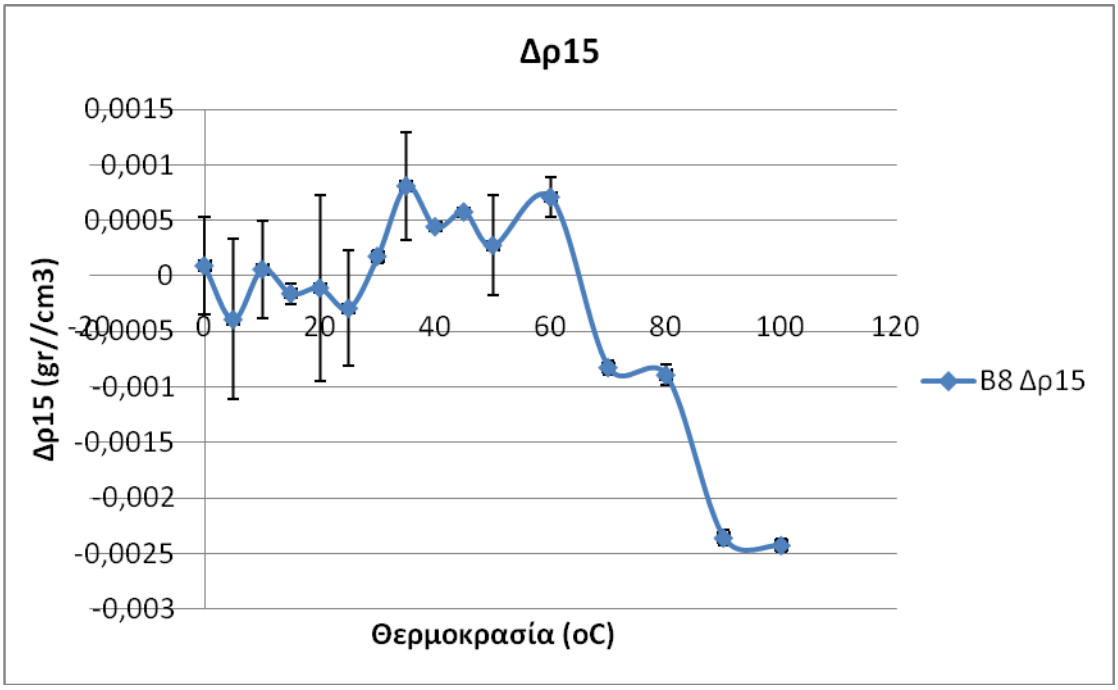
Διάγραμμα 3.22 : Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας δρ για το δείγμα B8

Η μεταβολή της Δρ15 ως προς τη θερμοκρασία για το δείγμα B8 και για κάθε μία από τις επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.23. Ο υπολογισμός της τιμής Δρ15 για κάθε μία από τις σειρές των μετρήσεων φαίνεται να παρουσιάζει κοινή μεταβολή καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πέραν

των 60ºC. Σε μικρότερες θερμοκρασίες το γράφημα για κάθε επανάληψη όπως φαίνεται παρουσιάζει σημαντικές αυξομειώσεις. Η καλή προσαρμογή στον Σ.Δ. που λαμβάνεται από την βιβλιογραφία θα οδηγούσε την τιμή Δρ15 να τείνει στο μηδέν. Αυτό δεν φαίνεται να συμβαίνει για ένα εύρος θερμοκρασιών αλλά μεμονωμένα η κάθε επανάληψη έχει θερμοκρασίες που πλησιάζουν την μηδενική τιμή της Δρ15. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα οδηγείται κάποιος λαμβάνοντας υπόψη το γράφημα της μεταβολής της μέσης τιμής Δρ15 ως προς τη θερμοκρασία. Λαμβάνοντας υπόψη το υπολογιζόμενο σφάλμα της μέσης τιμής του Δρ15, μπορεί να διαπιστωθεί ότι η απόκλιση της τιμής Δρ15 από την μηδενική τιμή σε θερμοκρασίες άνω των 60ºC είναι ασφαλές συμπέρασμα.

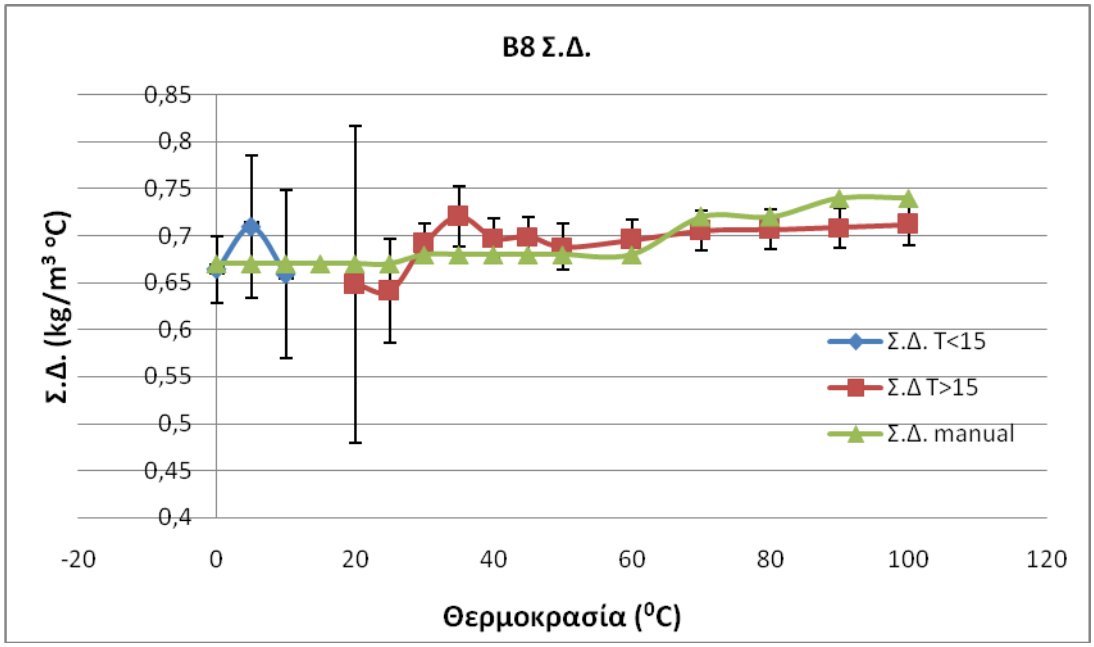


Διάγραμμα 3.23 : Μεταβολή Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα B8



Διάγραμμα 3.24: Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας – Δείγμα Β8

Ο συντελεστής διόρθωσης για το δείγμα Β8 υπολογίστηκε για το πλήθος των 3 επαναλήψεων. Παρατηρείται ότι η τιμή του υπολογιζόμενου Σ.Δ. είναι πολύ κοντά με τις με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές για ένα εύρος θερμοκρασιών 30°C έως 60°C. Για το εύρος αυτό το αποτέλεσμα είναι ασφαλές αφού το σφάλμα είναι πολύ περιορισμένο. Για υψηλότερες θερμοκρασίες και για μικρό και πάλι σφάλμα φαίνεται ο υπολογιζόμενος Σ.Δ. να διαφέρει σταθερά από τον χρησιμοποιούμενο από την βιβλιογραφία.



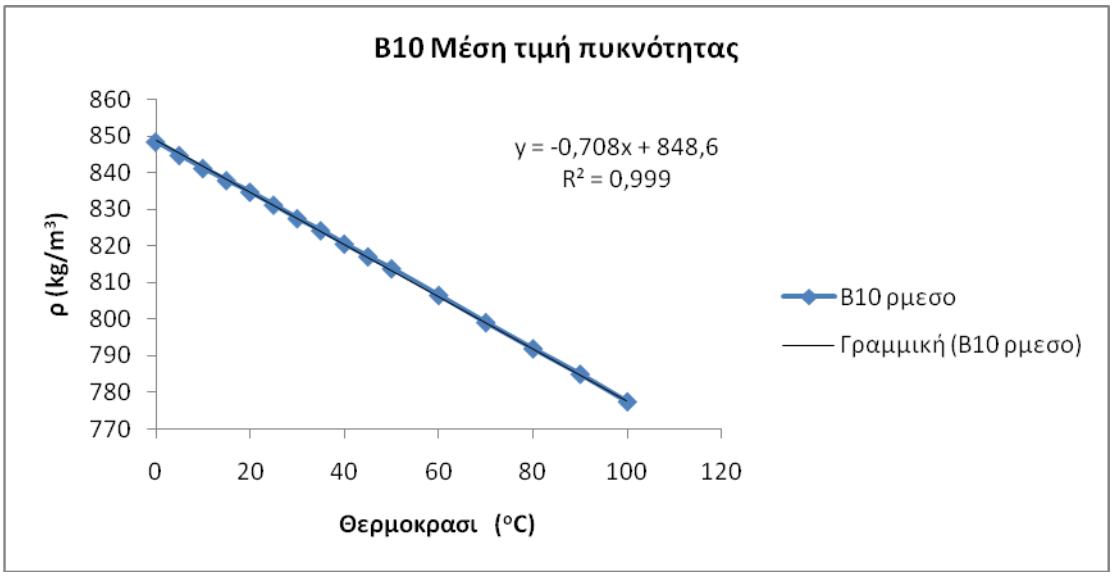
Διάγραμμα 3.25 : Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα Β8

3.1.6. Δείγμα B10

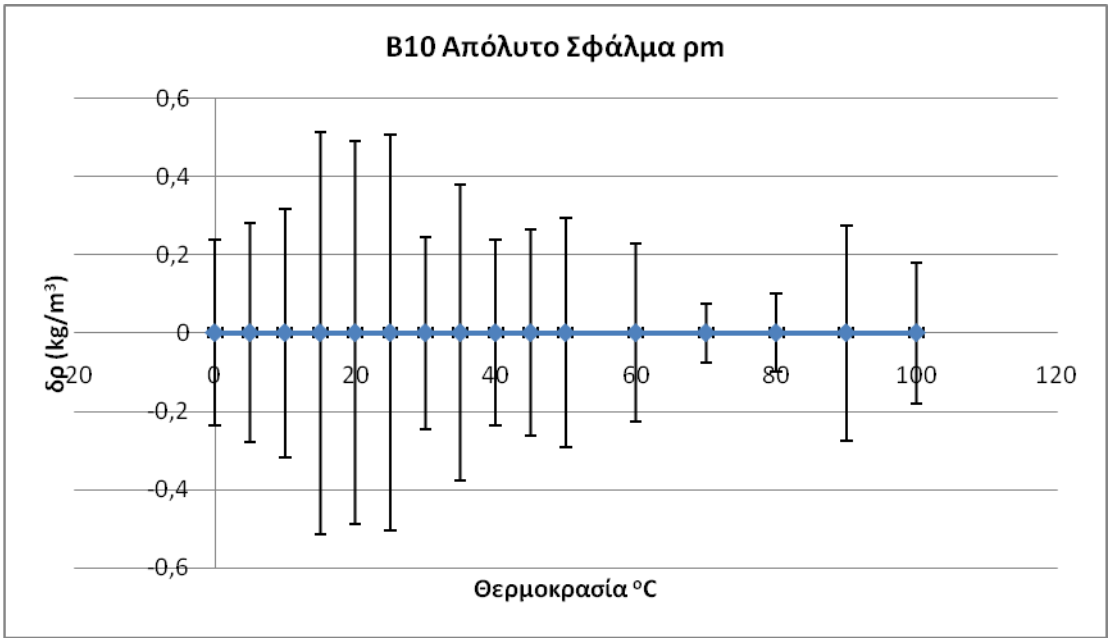
Για το δείγμα B10 πραγματοποιήθηκαν 6 επαναλήψεις των μετρήσεων της πυκνότητας. Η μέση τιμή που προέκυψε για κάθε θερμοκρασία εμφανίζεται στο διάγραμμα 3.25. Τα αποτελέσματα αντιστοιχούν σε γραμμική εξάρτηση της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Η προσαρμογή είναι πολύ υψηλή (R=0.998) (ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.7082\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει εξάρτηση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -\ 0.7082x + 848.66$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας εμφανίζεται συγκριτικά με τις προηγούμενες περιπτώσεις δειγμάτων (περιεκτικότητα σε Biodiesel< 10%) μικρότερο χωρίς να ξεπερνά στη μέγιστη τιμή του το ***- 0.6 < δρ < 0.6 kg/m³*** για θερμοκρασίες γύρω από τους 20ºC. Η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να περιορίζει ακόμα περισσότερο το σφάλμα για θερμοκρασίες άνω των 60ºC. Γενικά για τις περισσότερες θερμοκρασίες του εύρους που έγινε η μέτρηση ο υπολογισμός του απόλυτου σφάλματος οδήγησε σε χαμηλές τιμές γεγονός που αντιστοιχεί σε καλή αξιοπιστία των μετρήσεων για το δείγμα.

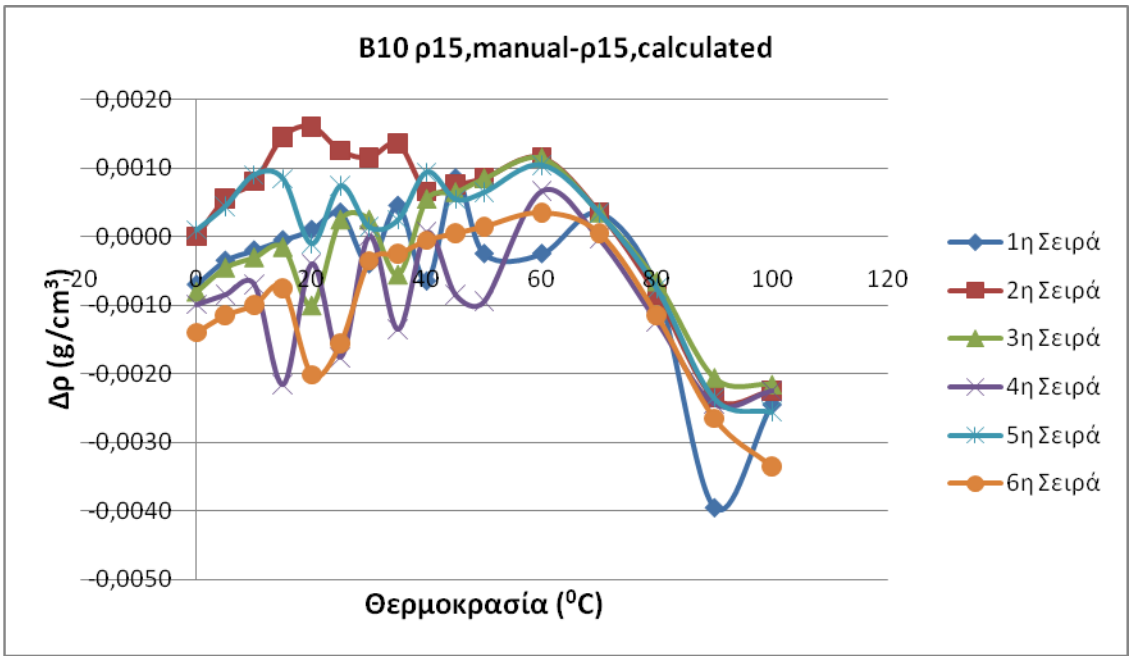


Διάγραμμα 3.26 : Δείγμα B10 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3.27 : Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας Δρ για το δείγμα Β10

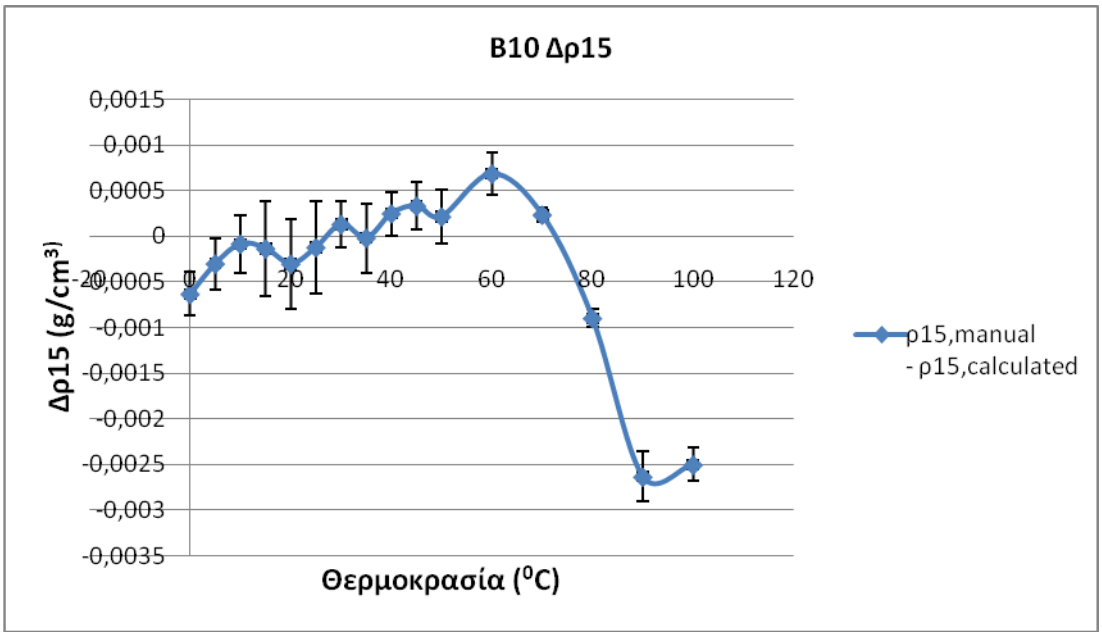
Το διάγραμμα 3.28 εμφανίζει την μεταβολή της διαφοράς Δρ15 ως προς την θερμοκρασία και για τις 6 επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν για το δείγμα Β10. Παρατηρείται μία κοινή συμπεριφορά ως προς την μεταβολή της τιμής, ειδικότερα παρατηρούνται μεγαλύτερες αποκλίσεις από την μηδενική τιμή καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες κάτω από τους 60°C η διαφορά Δρ15 για κάθε επανάληψη φαίνεται να είναι πλησιέστερη στη μηδενική τιμή.



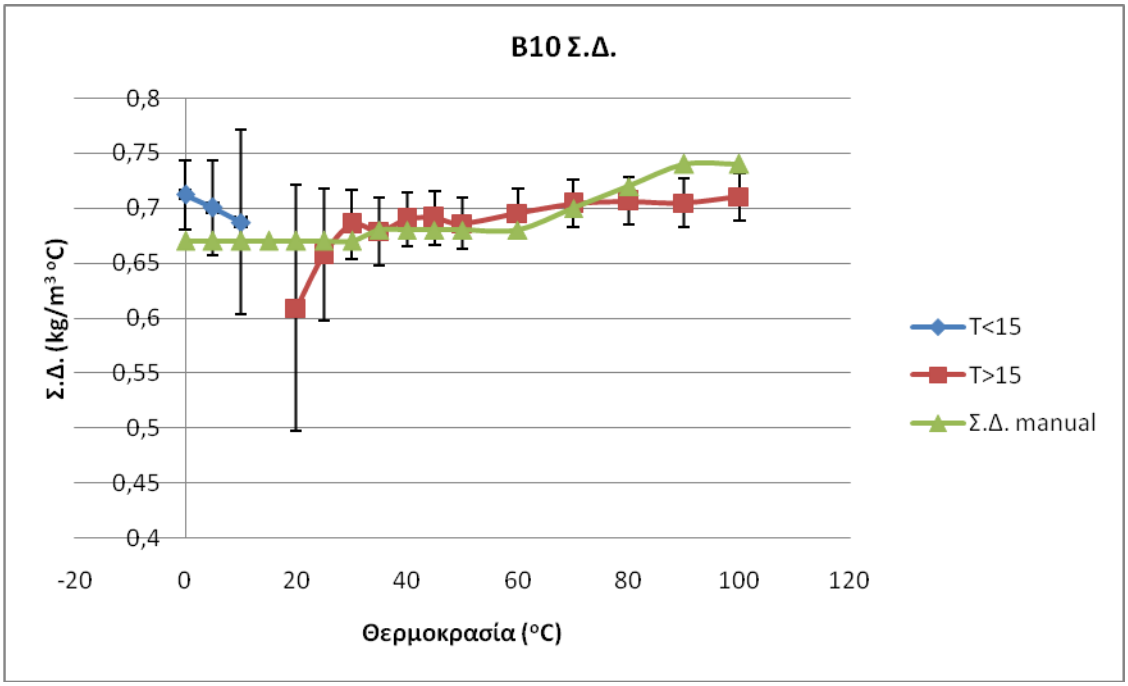
Διάγραμμα 3.28 : Μεταβολή Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Β10

Περαιτέρω και με υπολογισμό της μέσης τιμής των 6 επαναλήψεων για την διαφορά Δρ15 και του αντίστοιχου σφάλματος στο διάγραμμα 3.29 παρουσιάζεται η μεταβολή αυτή ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το σφάλμα υπολογίζεται πολύ μικρότερο καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαφορά Δρ15 εμφανίζει με αξιοπιστία στον υπολογισμό αρνητικές αποκλίσεις από την μηδενική τιμή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 70°C.

Παράλληλα ο υπολογισμός του συντελεστή διόρθωσης υπολογίστηκε για το εύρος των θερμοκρασιών που διεξήχθησαν οι μετρήσεις. Παρατηρείται καλή προσαρμογή του συντελεστή με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές για το εύρος 30°C έως 60°C ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες ο υπολογισμός του Σ.Δ. φαίνεται να συντηρεί σταθερή τιμή 0.70kg/m^3 ^{o}C όταν οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές είναι κοντά στη τιμή 0.74kg/m^3 ^{o}C.



Διάγραμμα 3.29: Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας – Δείγμα Β10



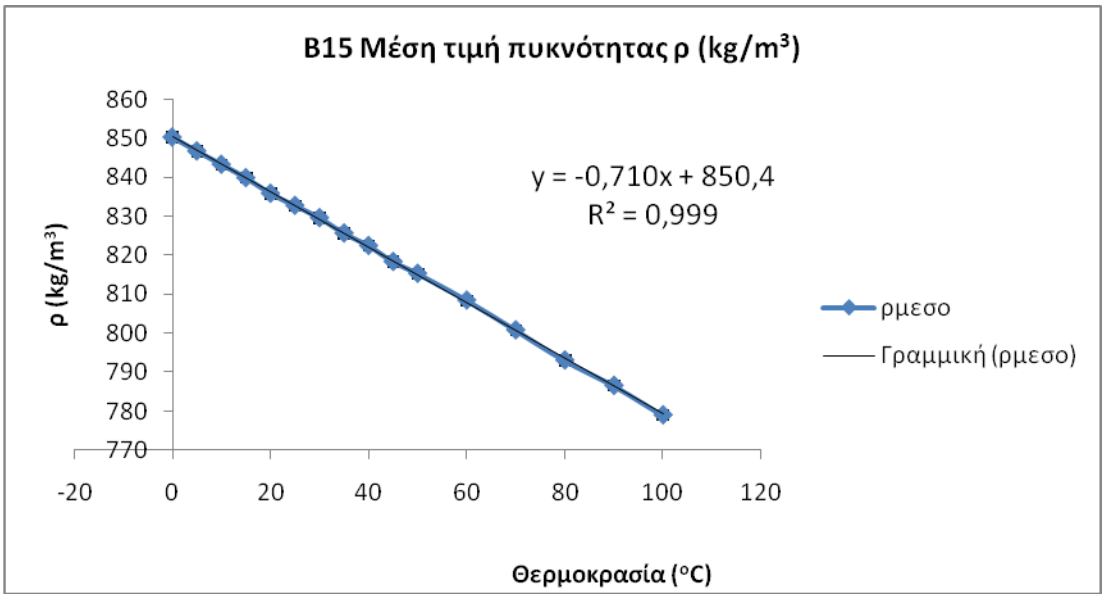
Διάγραμμα 3.30: Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα B10

3.1.7. Δείγμα B15

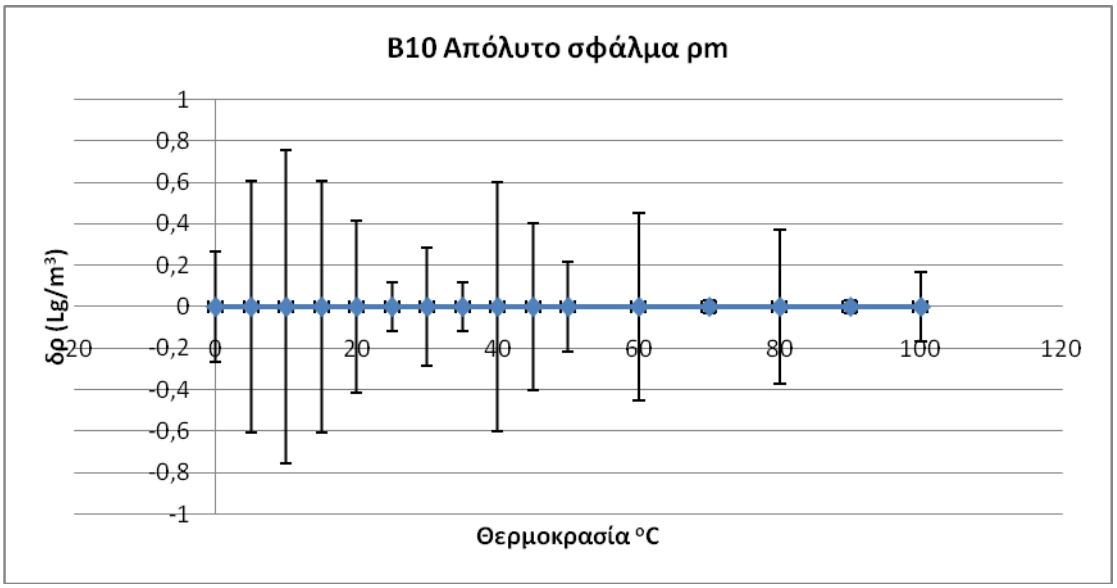
Για το δείγμα B15 έγιναν 3 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Παρατηρείται και σε αυτό το δείγμα πολύ καλή προσαρμογή της μέσης τιμής της πυκνότητας στην εξάρτηση της από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο γράφημα η προσαρμογή είναι υψηλή (R=0.9998) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.7109\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -\ 0.7109x + 850.44$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας για το δείγμα B15 παρουσιάζει ως προς τις τιμές του, ανάλογη συμπεριφορά με τα δείγματα μικρότερης περιεκτικότητας σε Biodiesel με μέγιστο εύρος για την θερμοκρασία των 10°C με τιμή $\delta\rho = \pm 0.0.79\ kg/m^3$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές ενώ αντίστοιχα σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C παρουσιάζει αυξομειώσεις.



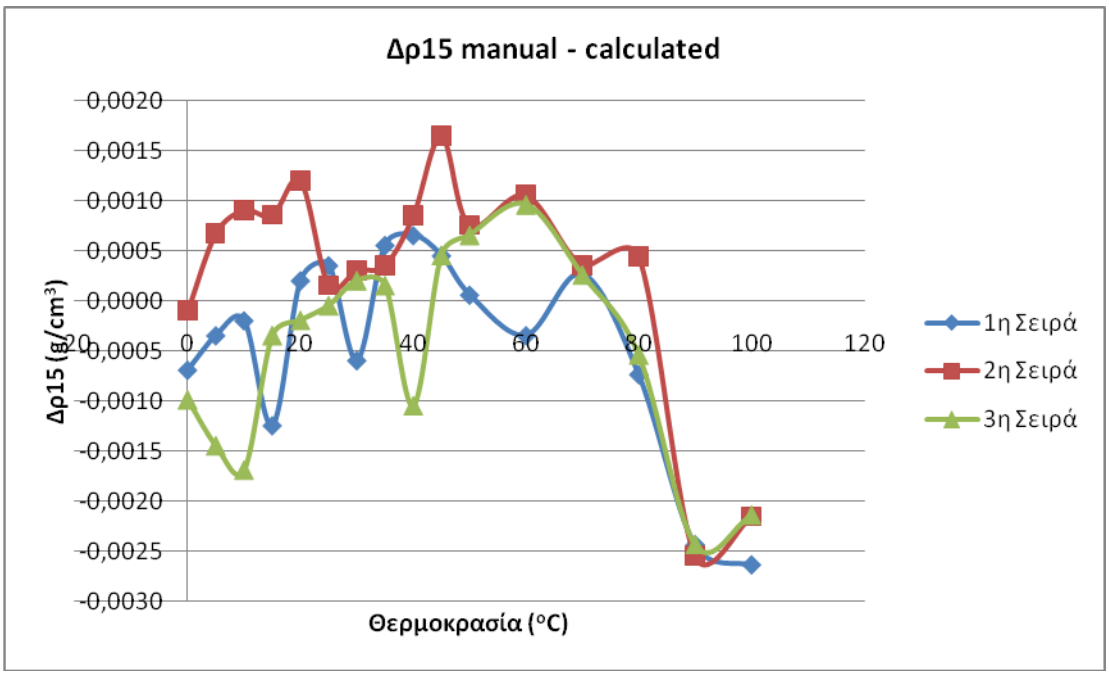
Διάγραμμα 3.31: Δείγμα Β15 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



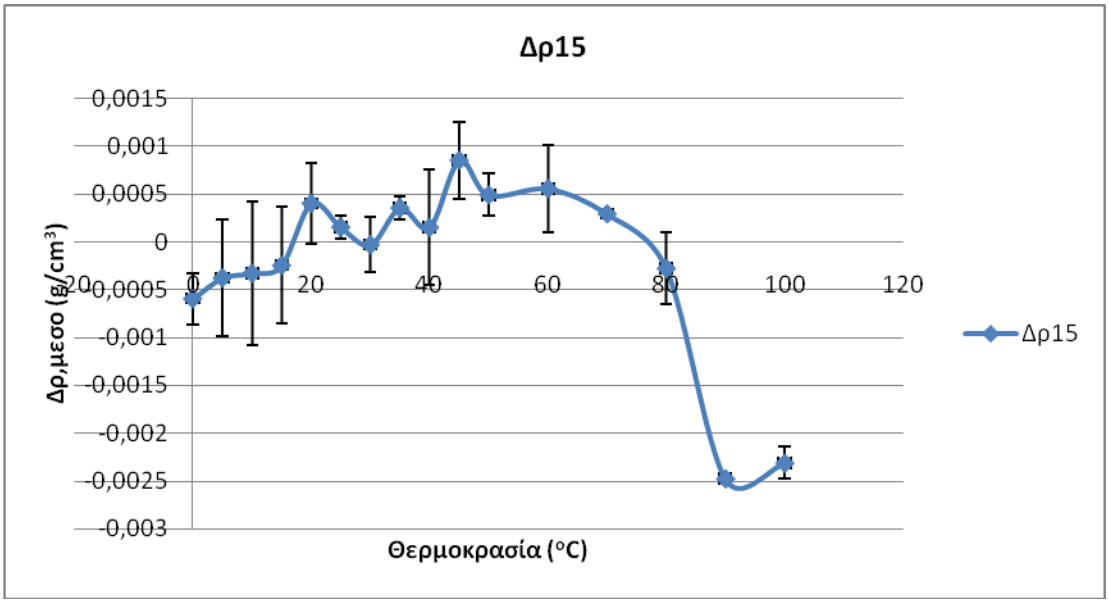
Διάγραμμα 3.32: Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας Δρ για το δείγμα Β15

Στο διάγραμμα 3.33 παρουσιάζεται η μεταβολή της Δρ15 για το δείγμα σε κάθε μία από τις 3 επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν. Η τιμή της Δρ15 φαίνεται να από τα αρνητικό πρόσημο σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ σε μικρότερες κυμαίνεται σε κάθε δείγμα κοντά στη μηδενική τιμή. Ειδικότερα η εξάρτηση αυτή

της Δρ15 γίνεται σαφέστερη στη μέση τιμή της η οποία παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.34 όπου έχει γίνει και ο υπολογισμός του αντίστοιχου σφάλματος σε κάθε θερμοκρασία. Για υψηλές θερμοκρασίες ο υπολογισμός παρουσιάζει μικρότερο σφάλμα γεγονός που πιστοποιεί την αρνητική απόκλιση της Δρ15 από την μηδενική τιμή.

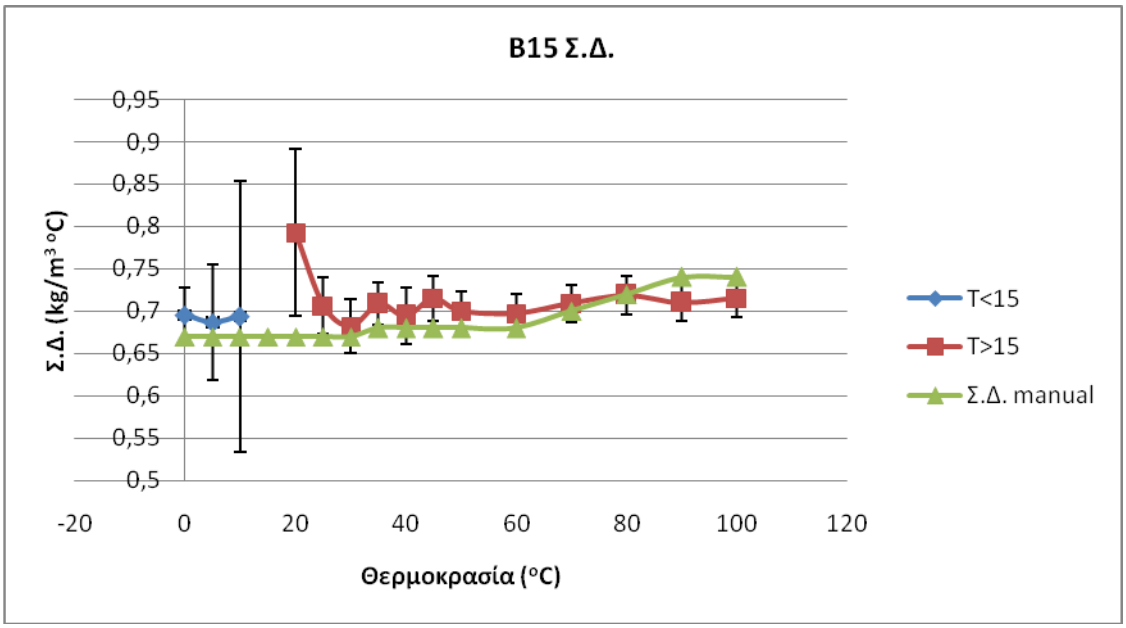


Διάγραμμα 3.33: Μεταβολή Δρ15 (manual -calculated) για το δείγμα Β15



Διάγραμμα 3.34: Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας – Δείγμα Β15

Ο υπολογισμός του Σ.Δ. για το δείγμα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.35 με το αντίστοιχο σφάλμα για κάθε θερμοκρασία. Ο συντελεστής διόρθωσης εμφανίζει σταθεροποιημένη τιμή λίγο πάνω από 0.70 kg/m^3 ^{o}C για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 30°C και είναι πολύ κοντά στις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές, ενώ για θερμοκρασίες άνω των 80°C είναι σαφές πως οι βιβλιογραφικές τιμές είναι μεγαλύτερες των αντιστοίχων τιμών του υπολογισμού.

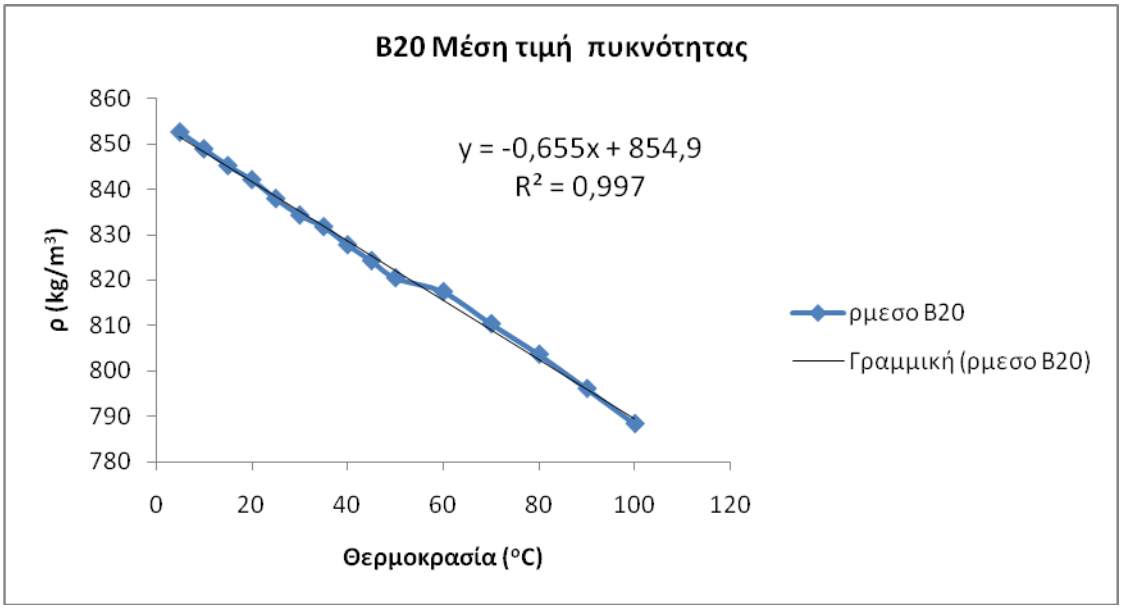


Διάγραμμα 3.35: Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα B15

3.1.8. Δείγμα B20

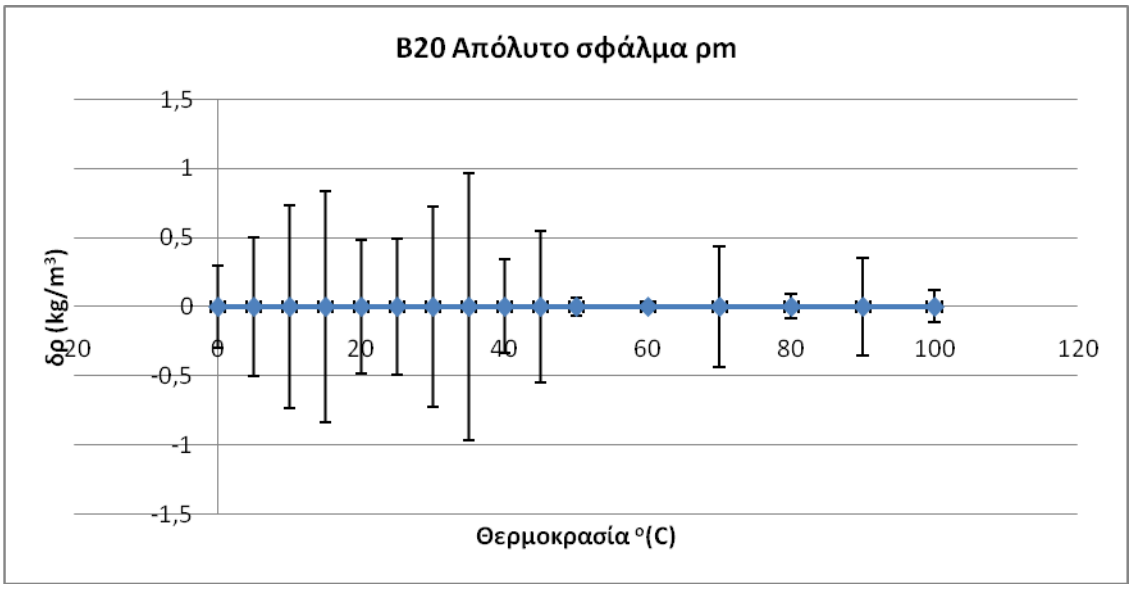
Στο δείγμα B20 πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Παρατηρείται όπως και στα προηγούμενα δείγματα γραμμική εξάρτηση της μέσης τιμής της πυκνότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, συγκριτικά η προσαρμογή στην γραμμική παλινδρόμηση παρουσιάζεται ασθενέστερη γεγονός που πιθανά να οφείλεται σε αστάθεια των μετρήσεων για το δείγμα σε κάποιες επαναλήψεις γύρω από τους 60°C. Ειδικότερα όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο γράφημα η προσαρμογή είναι (R=0.9971) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.6552\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει εξάρτηση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -\ 0.6552x + 854.91$$



Διάγραμμα 3.36: Δείγμα B20 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

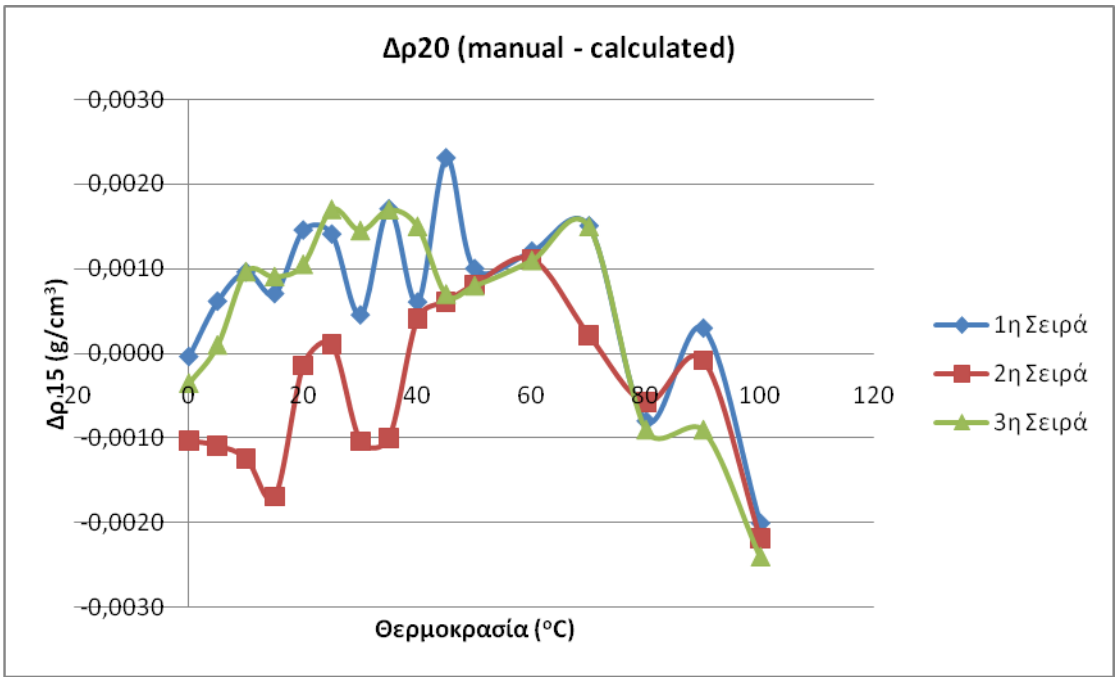
Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας για το δείγμα B20 υπολογίστηκε συγκριτικά αυξημένο με τα δείγματα χαμηλότερης περιεκτικότητας. Ειδικότερα το σφάλμα στους 35°C φτάνει την τιμή $\delta\rho = \pm 1\ kg/m^3$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπολογίστηκαν χαμηλότερες τιμές ενώ αυξομειώσεις παρουσιάζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C .



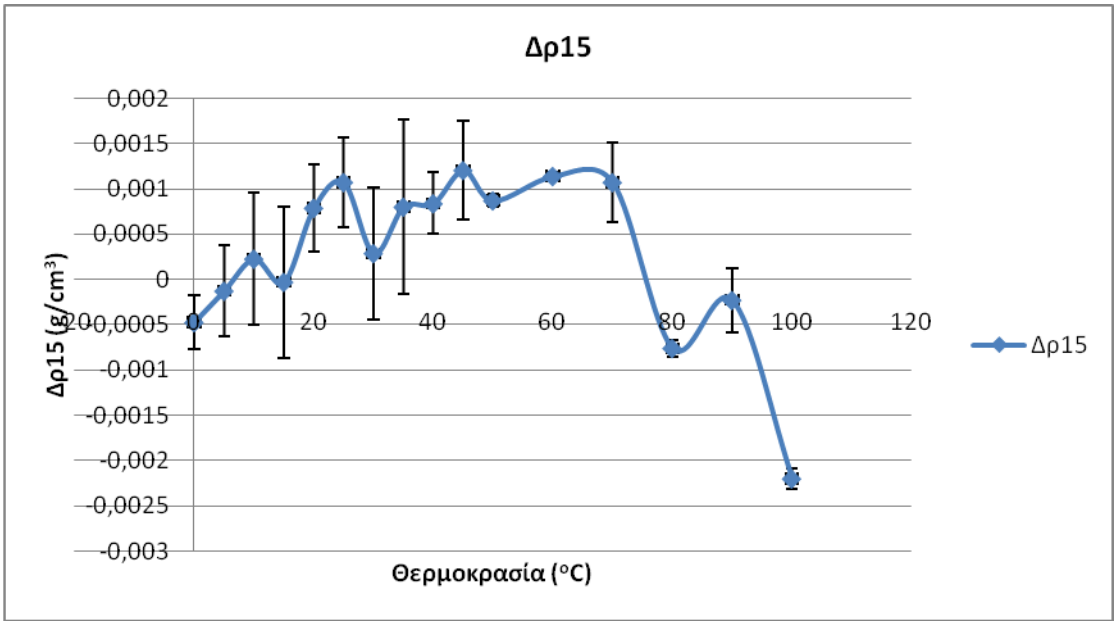
Διάγραμμα 3.37: Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας Δρ για το δείγμα B15

Στο διάγραμμα 3.38 παρουσιάζεται η μεταβολή της Δρ20 για το δείγμα σε κάθε μία από τις 3 επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν. Η τιμή της Δρ20 φαίνεται να μην παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά για κάθε μία από τις επαναλήψεις. Η απόκλιση από την μηδενική τιμή φαίνεται αυξημένη συγκριτικά με τα δείγματα χαμηλότερης περιεκτικότητας σε Biodiesel. Ειδικότερα η εξάρτηση αυτή της Δρ15 γίνεται σαφέστερη στη μέση τιμή της η οποία παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.39 όπου έχει γίνει και ο υπολογισμός του αντίστοιχου σφάλματος σε κάθε θερμοκρασία. Η απόκλιση από την μηδενική τιμή μπορεί να οφείλεται είτε στο χαμηλό πλήθος των μετρήσεων που έγιναν για αυτό το δείγμα και ίσως σε παρασκευαστικό λάθος του δείγματος καθώς και το σφάλμα φαίνεται να είναι χαρακτηριστικά ενισχυμένο.

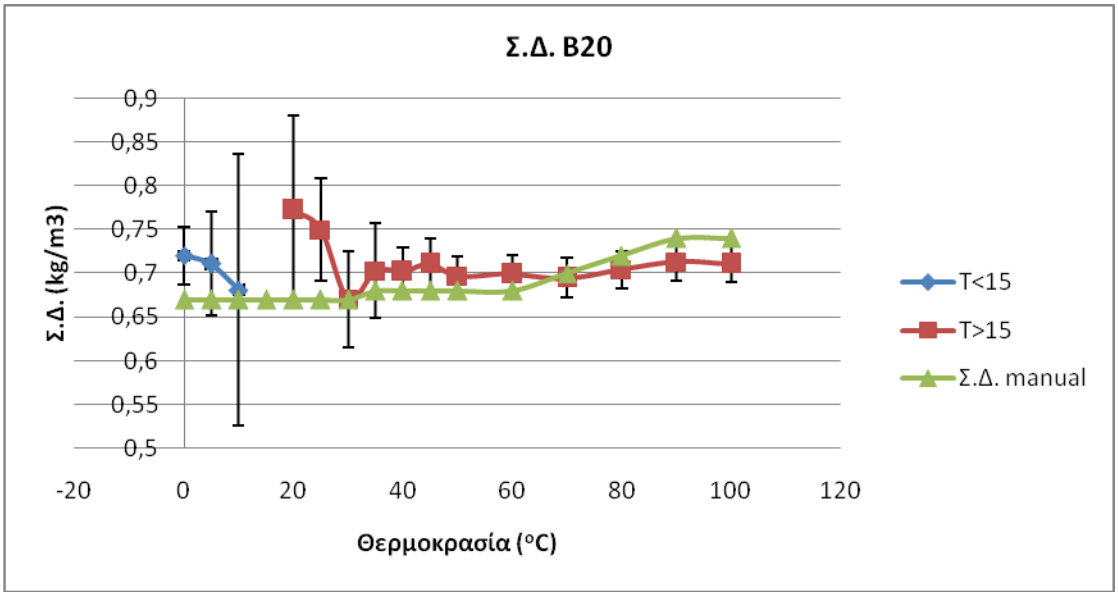
Ο συντελεστής διόρθωσης για το δείγμα υπολογίστηκε σε κάθε θερμοκρασία και παρουσιάζεται με το αντίστοιχο σφάλμα του υπολογισμού στο διάγραμμα 3.40. Οι τιμές όπως υπολογίστηκαν δεν φαίνονται ιδιαίτερα διαφοροποιημένες ως προς τη μορφή της αντίστοιχου καμπύλης, παρόλα αυτά το σφάλμα του υπολογισμού είναι αυξημένο ιδιαίτερα για θερμοκρασίες μικρότερες των 40°C. Οι βιβλιογραφικές τιμές συγκρινόμενες παρουσιάζουν μικρή απόκλιση από τις υπολογιζόμενες όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο γράφημα.



Διάγραμμα 3.38: Μεταβολή Δρ15 (manual - calculated) για το δείγμα B20



Διάγραμμα 3.39: Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας – Δείγμα B20



Διάγραμμα 3.40: Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα B20

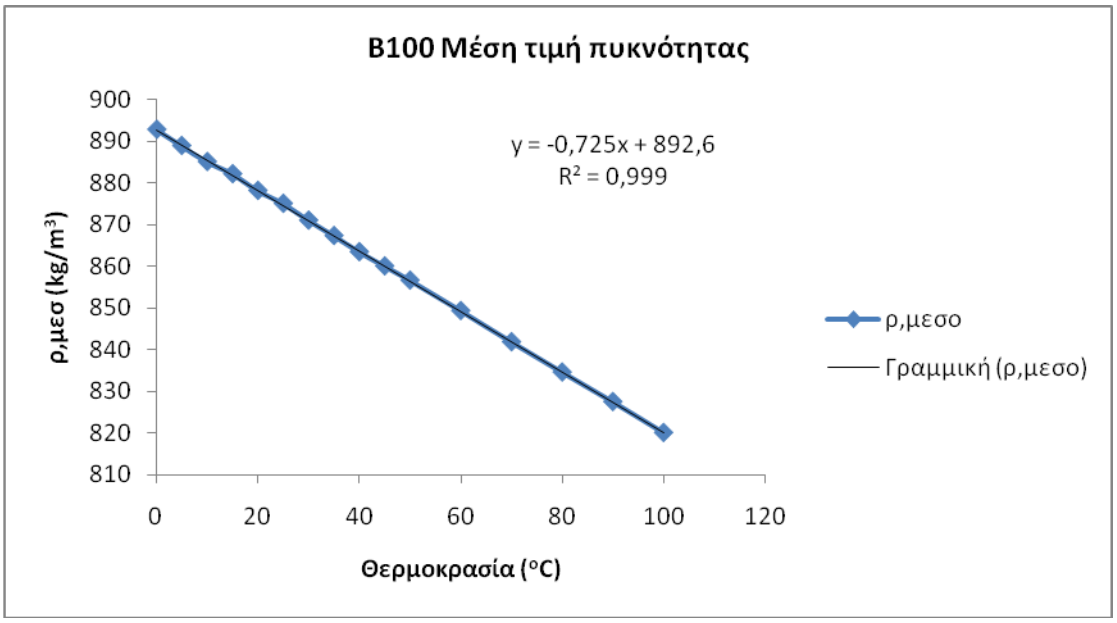
3.1.9. Δείγμα B100 (καθαρό Biodiesel)

Για το δείγμα B100 έγιναν 6 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Παρατηρείται πολύ καλή γραμμική προσαρμογή της μέσης τιμής της πυκνότητας ως προς την εξάρτηση της από τη θερμοκρασία ενώ παράλληλα η πυκνότητα στο

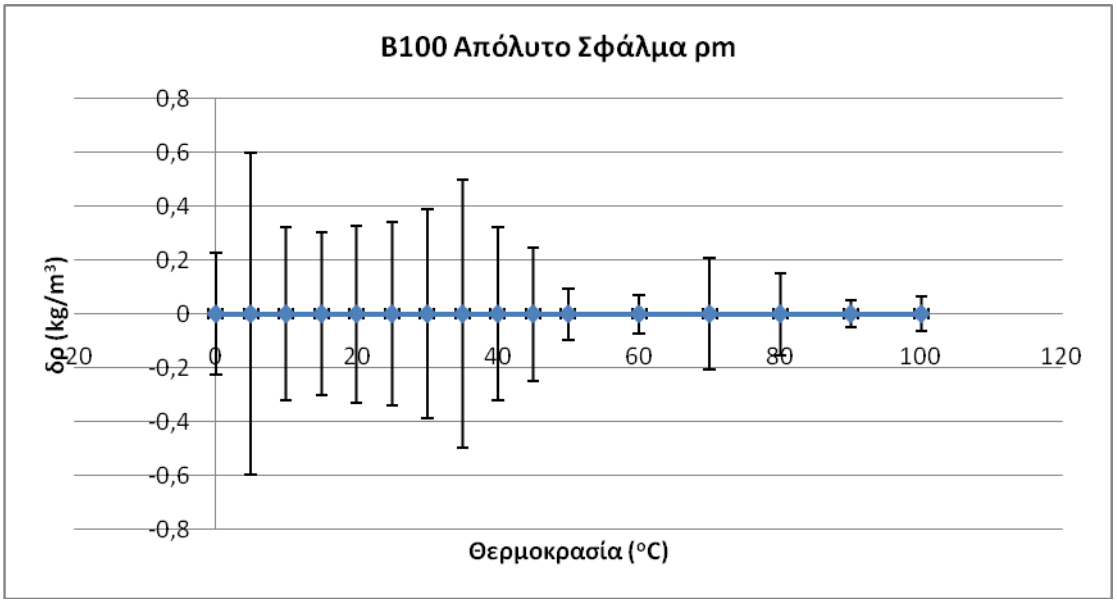
σύνολο των τιμών της για το εύρος των θερμοκρασιών είναι αυξημένη σε σχέση μετά δείγματα ανάμειξης. Η παραπάνω παρατήρηση είναι αναμενόμενη καθώς πρόκειται για δείγμα καθαρού Biodiesel. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο γράφημα η προσαρμογή είναι υψηλή (R=0.9999) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.7254\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -0.7254x + 892.62$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας για το δείγμα B100 παρουσιάζει ως προς τις τιμές του, ανάλογη συμπεριφορά με τα δείγματα μικρότερης περιεκτικότητας σε Biodiesel με μέγιστο εύρος για την θερμοκρασία των 35°C με τιμή $\delta\rho = \pm 0.0.68\ kg/m^3$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές ενώ αντίστοιχα σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C παρουσιάζει αυξομειώσεις.



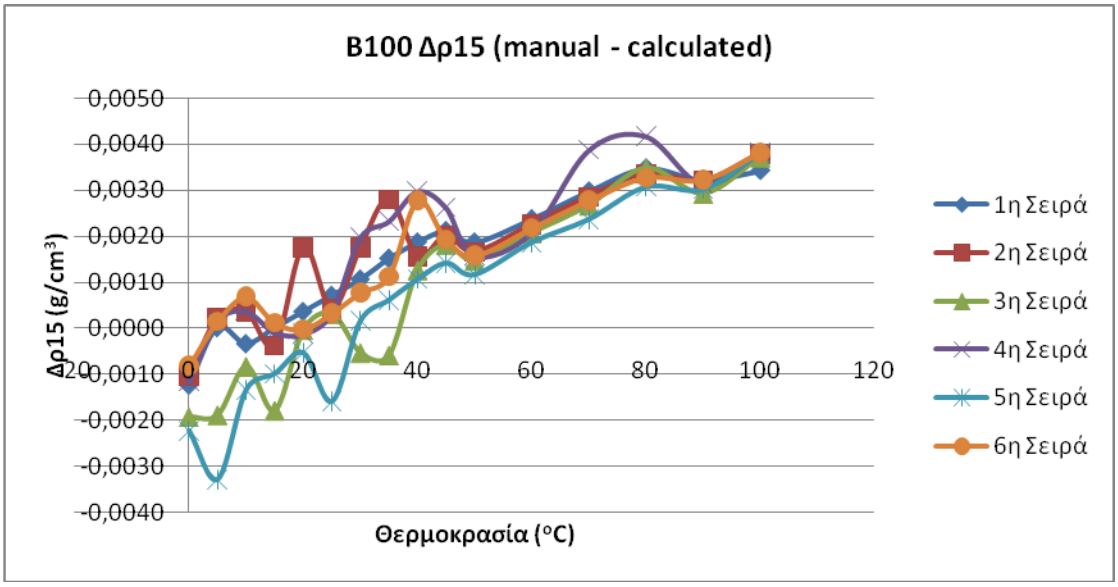
Διάγραμμα 3.41: Δείγμα B100 - Μέση τιμή πυκνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



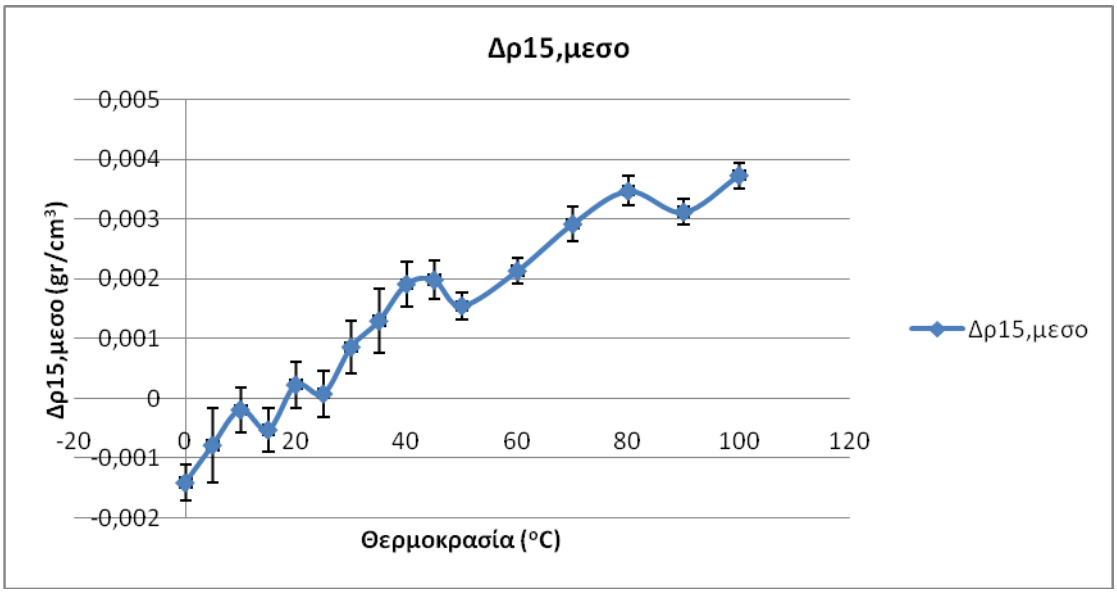
Διάγραμμα 3.42 : Απόλυτο σφάλμα πυκνότητας Δρ για το δείγμα B100

Για κάθε μία από τις επαναλήψεις των μετρήσεων για το δείγμα, υπολογίστηκε η διαφορά Δρ15. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.43. Είναι πολύ έντονη η διαφοροποίηση του δείγματος ως προς τις αντίστοιχες καμπύλες που προέκυψαν για τα δείγματα ανάμειξης. Σε κάθε επανάληψη παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά στη μεταβολή της Δρ15 ως προς τη θερμοκρασία, η οποία είναι αύξουσα και αποκλίνει διαρκώς από τη μηδενική τιμή. Το συμπέρασμα αυτό είναι σαφέστερο από το γράφημα της μέσης τιμής της Δρ15 στο οποίο αναγράφονται και τα αντίστοιχα σφάλματα του υπολογισμού. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς το είδος του δείγματος (Biodiesel) δεν επαληθεύει εξ αρχής τους συντελεστές διόρθωσης. Το σφάλμα που υπολογίστηκε είναι ιδιαίτερα χαμηλό αυξάνοντας την αξιοπιστία των υπολογισμών.

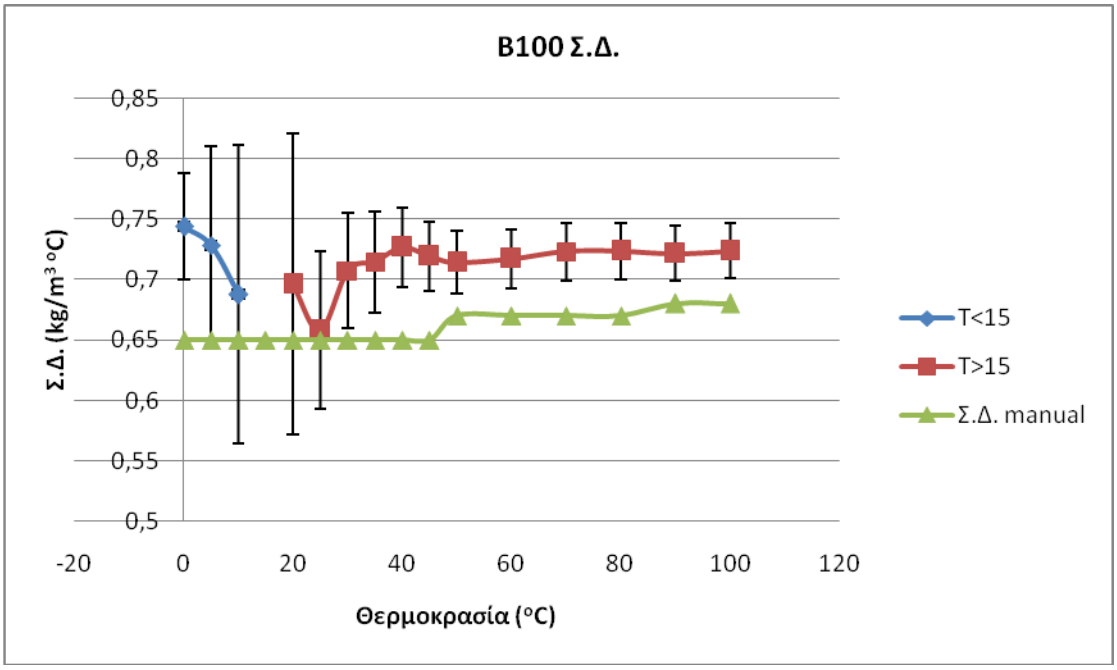
Ανάλογα είναι τα συμπεράσματα και από τον υπολογισμό της μέσης τιμής του Σ.Δ. που παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από τις βιβλιογραφικές τιμές. Το σφάλμα παρουσιάζεται μικρότερο για υψηλότερες θερμοκρασίες ενώ μεγαλύτερο για χαμηλές θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 3.43 : Μεταβολή Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα B100



Διάγραμμα 3.44: Μεταβολή της μέσης τιμής διαφοράς Δρ,15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας



Διάγραμμα 3.45: Μέση τιμή του Σ.Δ. για το δείγμα B100

3.2. Συγκριτικά Αποτελέσματα για τα δείγματα ανάμειξης με Biodiesel

3.2.1. Πυκνότητα

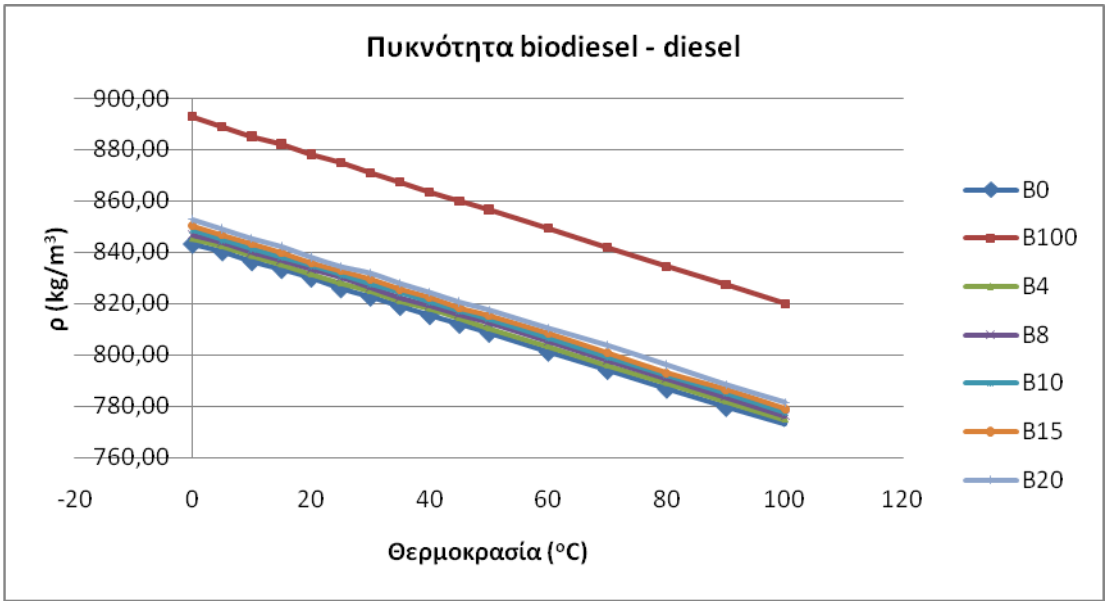
Από τα αποτελέσματα της μέσης τιμής της πυκνότητας που προέκυψαν για κάθε δείγμα κατασκευάζονται συγκριτικά διαγράμματα μέσης τιμής πυκνότητας για το κάθε είδος δείγματος. Τα γραφήματα αυτά δείχνουν την επίδρασης στην πυκνότητα της περιεκτικότητας του καυσίμου σε Biodiesel. Είναι σαφές πως το καθαρό Biodiesel έχει την υψηλότερη πυκνότητα για όλο το εύρος των θερμοκρασιών συγκρινόμενο με τις αντίστοιχες τιμές των μιγμάτων του. Επίσης όπως αναμένεται η ευθεία που αντιστοιχεί σε καθαρό Diesel όπως είναι φανερό έχει την χαμηλότερη τιμή πυκνότητας. Τα δείγματα ανάμειξης παρουσιάζονται σχεδόν ως παράλληλες μετατοπίσεις των ευθειών καθώς η περιεκτικότητα σε Biodiesel αυξάνεται. Αν ληφθεί υπόψη το αποτέλεσμα της γραμμική παλινδρόμησης για κάθε μία από τις περιπτώσεις είναι δυνατόν να καταλήξουμε σε μία προτεινόμενη γραμμική σχέση για την μεταβολή της πυκνότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για κάθε περίπτωση ανάμειξης (Πίνακας 3.1)

Πίνακας 3.1

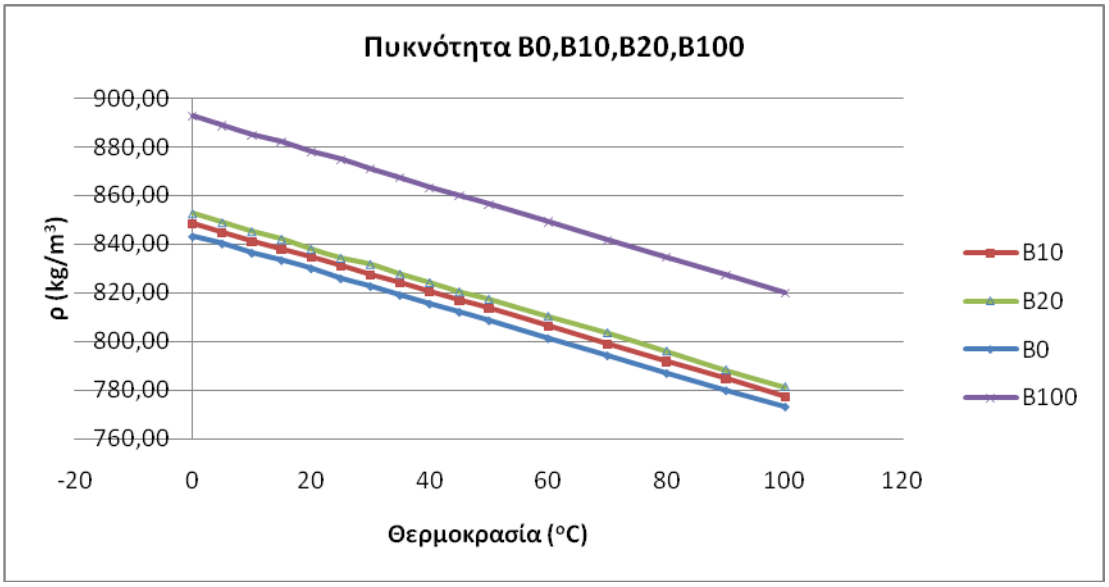
Προτεινόμενες σχέσεις μεταβολής πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία

Δείγμα	**Γραμμική σχέση ρ(T) (kg/m³)**	**Προσέγγιση παλινδρόμησης (R)**
B0	y=-0.7065x+845.65	0.9999
B4	y=-0.7099x+845.8	0.9998
B5	y=-0.7083x+845.88	0.9997
B7	y=-0.705x+846.77	0.9998
B8	y=-0.7086x+847.47	0.9997
B10	y=-0.7083x+846.66	0.9998
B15	y=-0.7109x+850.44	0.9998
B20	y=-0.6552x+854.91	0.9971
B100	y=-0.7254x+892.62	0.9999

Η τιμή της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία για κάθε δείγμα φαίνεται να μεταβάλλεται περίπου με σταθερό ρυθμό (παράλληλες ευθείες) που κυμαίνεται μεταξύ ***- 0.7050 έως - 0.7109 kg/m³ °C***.

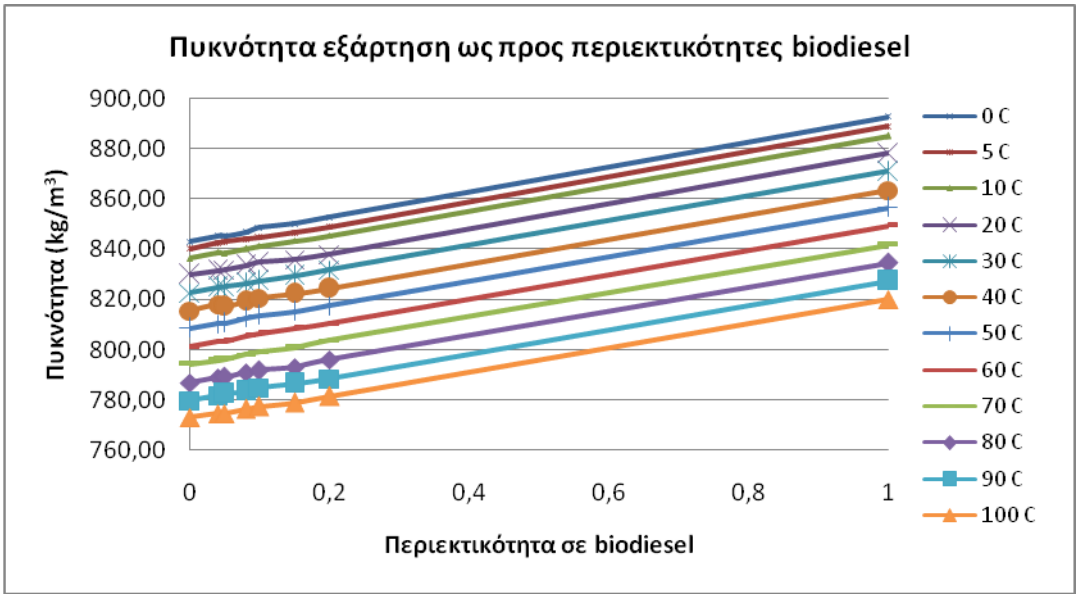


Διάγραμμα 3.46 : Μεταβολή πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία – Σύνολο δειγμάτων



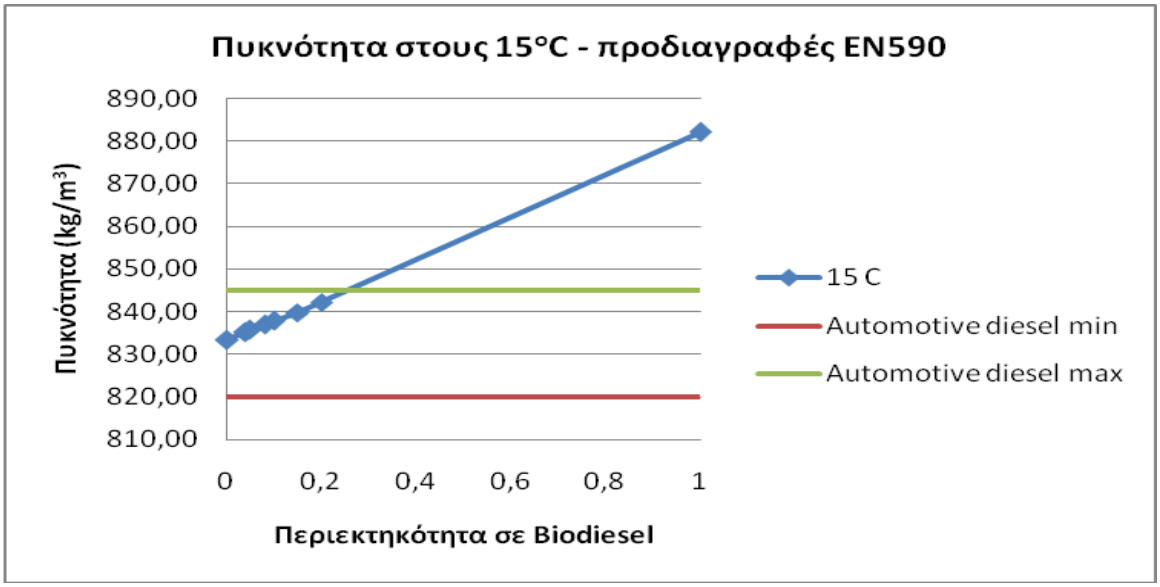
Διάγραμμα 3.47: Μεταβολή πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία – Συγκριτικά B100, B0, B10, B20

Για τα καθαρά δείγματα B0, B100 (Diesel,Biodiesel αντίστοιχα) προέκυψαν πυκνότητες στο εύρος των θερμοκρασιών που είναι εντός των αναμενομένων τιμών για αυτές τις ουσίες βάση της οδηγίας EN540. Στο Διάγραμμα 3.48 παρουσιάζεται συγκριτικά η μεταβολή της πυκνότητας για κάθε θερμοκρασία ως συνάρτηση της περιεκτικότητας. Παρατηρείται η ανάλογη γραμμική συμπεριφορά με παράλληλες ευθείες που καταγράφουν αύξηση της πυκνότητας καθώς η περιεκτικότητα σε Biodiesel αυξάνεται.



Διάγραμμα 3.48 : Μεταβολή της πυκνότητας ως προς την περιεκτικότητα σε Biodiesel σε διάφορες θερμοκρασίες

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της περιεκτικότητας σε Biodiesel και το πώς επηρεάζει τη πυκνότητα του μίγματος στους 15°C καθώς οι προδιαγραφές πυκνότητας πετρελαίου κίνησης είναι καθορισμένοι σε αυτή τη θερμοκρασία (EN590). Στο διάγραμμα 3.49 παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας στα δείγματα για τους 15°C σε συνδυασμό με τα όρια που έχουν καθοριστεί για την τιμή της πυκνότητας που είναι 820 έως 845 kg/m^3. Φαίνεται πως σε περιεκτικότητες μέχρι 20 % Biodiesel θα μπορούσε να καλύπτεται η προδιαγραφή. Η εκτίμηση αυτή είναι συνάρτηση και του είδους τουBiodiesel που έρχεται σε ανάμειξη με το πετρέλαιο. Γενικά η εκτίμηση είναι πως η περιεκτικότητα σε Biodiesel δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 10 % κ.ο. παρόλα αυτά περαιτέρω μελέτη θα έκανε σαφέστερα τα όρια της ανάμειξης στα πλαίσια των κανονισμών.

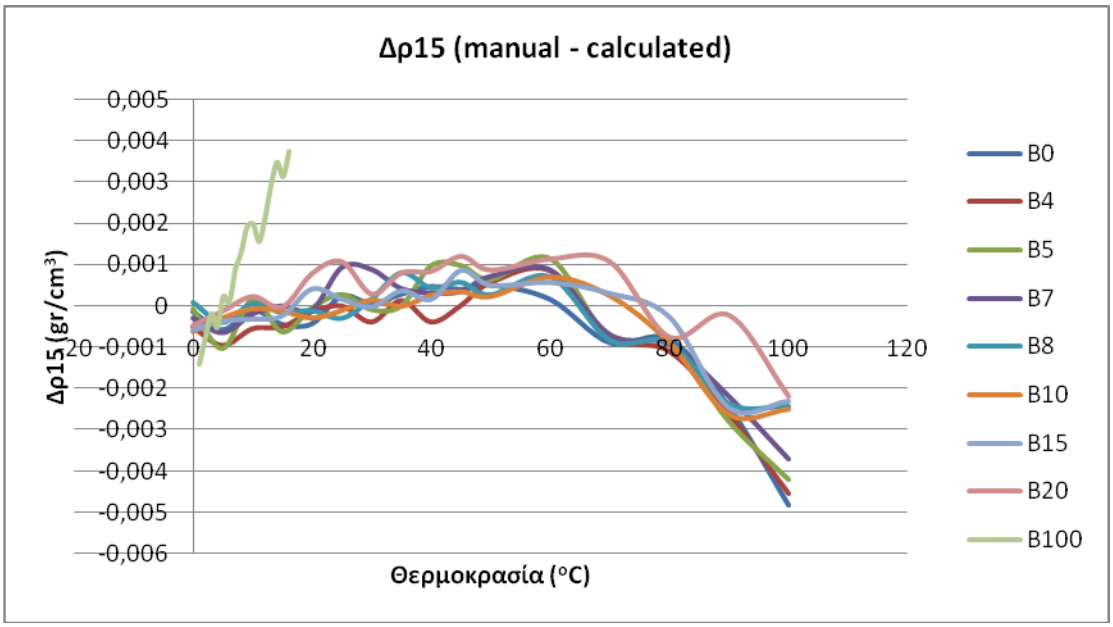


Διάγραμμα 3.48 : Πυκνότητας στους 15 °C σε σύγκριση με τα όρια πυκνότητας πετρελαίου κίνησης.

3.2.2. Δρ15

Η διαφορά της πυκνότητας στους 15 °C μεταξύ της τιμής που προκύπτει ως μέση τιμή μετρήσεων σε αυτή τη θερμοκρασία και της υπολογιζόμενης τιμής που προκύπτει από την χρήση των βιβλιογραφικών συντελεστών διόρθωσης εκφράζει το μέσω την απόκλισης της από το μηδέν το μέτρο της απόκλισης των συντελεστών διόρθωσης που χρησιμοποιήθηκαν. Έτσι αν μελετήσουμε τη μορφή της καμπύλης της μέσης τιμής της διαφοράς για κάθε δείγμα προκύπτει ότι η συμπεριφορά ως προς τη θερμοκρασία είναι πανομοιότυπη. Συγκεκριμένα φαίνεται με μικρές διακυμάνσεις να κυμαίνεται γύρω από το μηδέν όσο η θερμοκρασία δεν ξεπερνά τους 60°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες και με δεδομένα το σφάλμα των υπολογισμών όπως παρουσιάστηκε προηγούμενα, μπορεί να γίνει η εκτίμηση ότι οι συντελεστές διόρθωσης αποκλίνουν περιορισμένα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε κάθε δείγμα παρουσιάζεται μία αρνητική διαφορά που εξελίσσεται αρνητικότερη καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (***ρ15,manual < ρ15,calculated***), αυτό προδίδει μία συνολική διαφοροποίηση μεταξύ των συντελεστών διόρθωσης που χρησιμοποιήθηκαν και των «πραγματικών». Με βάση και το σφάλμα των υπολογισμών που παρουσιάστηκε για κάθε δείγμα μπορούμε να φτάσουμε με αξιοπιστία στο αποτέλεσμα πως οι βιβλιογραφικοί συντελεστές διόρθωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν αντιπροσωπεύουν σε κανένα δείγμα την ανάμειξης Diesel – Biodiesel τις πραγματικές τους τιμές. Περαιτέρω μελέτη στο πεδίο αυτό θα ήταν σκόπιμη προκειμένου να προταθούν και διευρυνθούν τρόποι υπολογισμού

συντελεστών διόρθωσης αξιόπιστων για την εφαρμογή τους στα μείγματα αυτά. Στο πλαίσιο αυτό έγινε ο προσδιορισμός των συντελεστών διόρθωσης στην παρούσα εργασία.



Διάγραμμα 3.49 : Μεταβολή της διαφοράς Δρ15 για το σύνολο των δειγμάτων

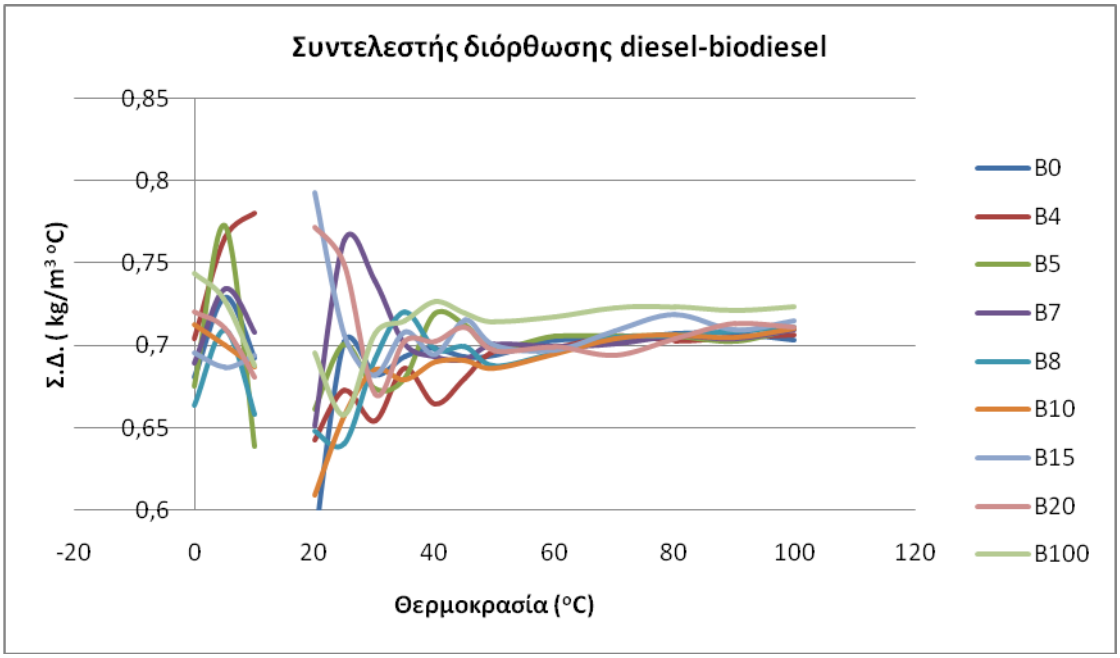
3.2.3. Συντελεστές διόρθωσης

Ο υπολογισμός των συντελεστών διόρθωσης για κάθε δείγμα στηρίζεται στα πειραματικά δεδομένα και στη σχέση ορισμού του συντελεστή :

$$\Sigma.\Delta. = \mp \frac{\rho_T - \rho_{15}}{(15 - T)}$$

όπου $\boldsymbol{\rho_T}$ μέση τιμή της πυκνότητας όπως αυτή έχει υπολογιστεί από τις επαναλήψεις των πειραματικών μετρήσεων στο ιξωδόμετρο σε κάθε θερμοκρασία T και ρ_{15} η μέση τιμή της πυκνότητας στους 15°C για κάθε δείγμα μετά από ικανό αριθμό επαναλήψεων της μέτρησης στους 15°C. Η προσέγγιση αυτή δίνει προφανώς τιμές που αφορούν θερμοκρασίες μικρότερες και μεγαλύτερες των 15°C αφού ως υπολογισμός δεν έχει νόημα στους 15°C. Τα αποτελέσματα της μέσης τιμής του Σ.Δ. από κάθε δείγμα σε κάθε θερμοκρασία παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.50. Η εκτίμηση με βάση τα αποτελέσματα αυτά είναι πως για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών ο υπολογισμός παρουσιάζει αστάθεια στο αποτέλεσμα. Αυτό το εύρος ξεκινά από τους 0°C και φτάνει γύρω στους 60°C όπου

εκεί φαίνεται να συγκλίνει κάθε δείγμα κοντά στη τιμή 0.70 kg/m^3 ^{o}C. Θα ήταν δυνατόν να ισχυριστεί κανείς πως αυτή η τιμή είναι λειτουργική για θερμοκρασίες υψηλές ενώ χρειάζεται περαιτέρω μελέτη για την ανάδειξη τιμών για χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 3.50 : Συντελεστής διόρθωσης για όλα τα δείγματα

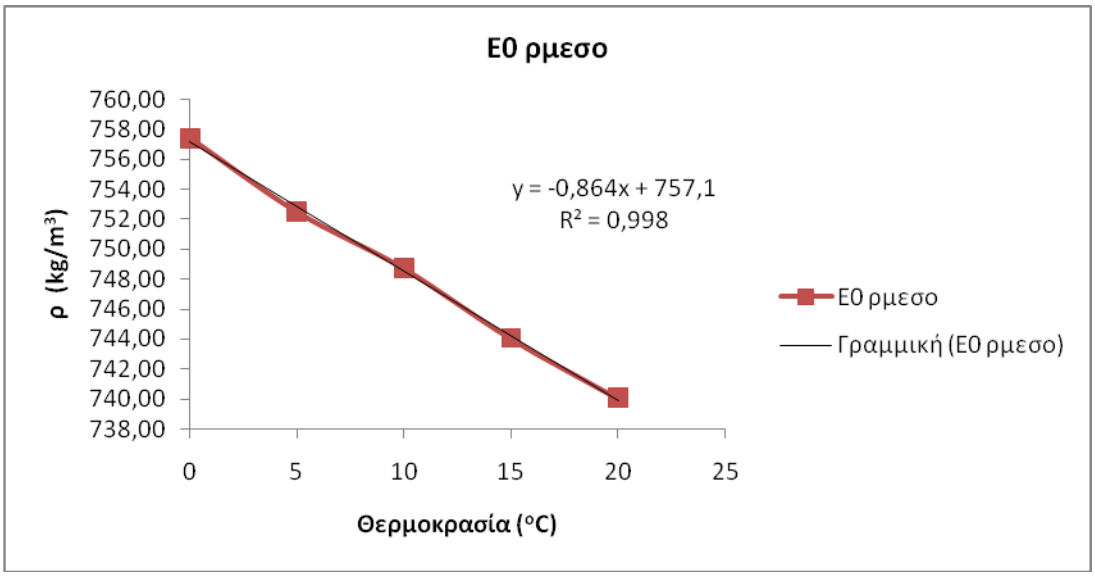
3.3. Αποτελέσματα δειγμάτων Αιθανόλης – Βενζίνης

3.3.1. Δείγμα Ε0 (καθαρή βενζίνη)

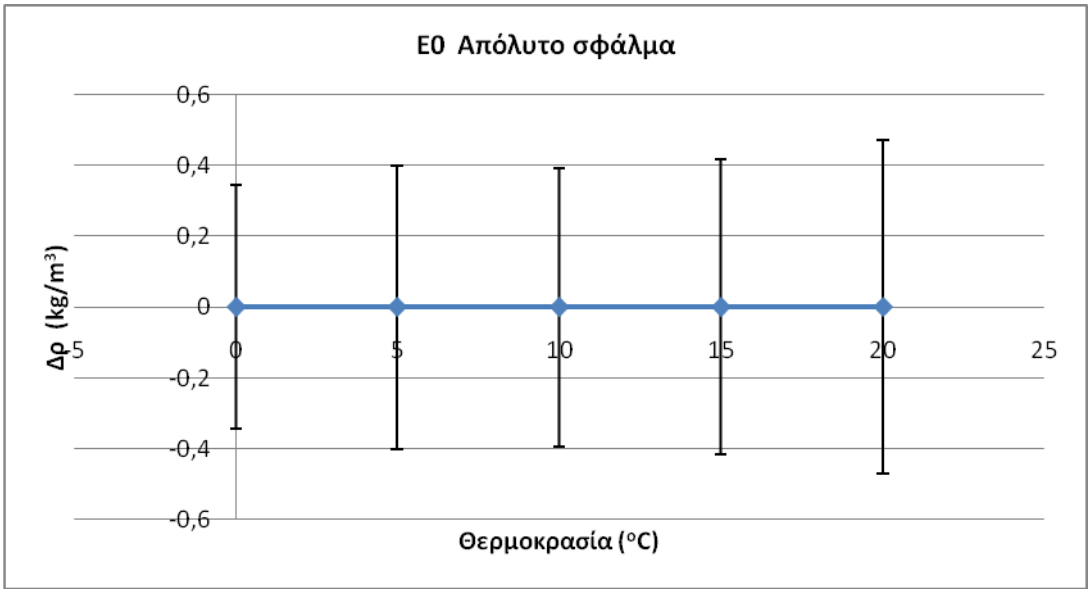
Για το δείγμα Ε0 έγιναν 6 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Καταγράφεται μείωση της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασίας που αντιστοιχεί σε γραμμική συνάρτηση. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο γράφημα η προσαρμογή είναι ικανοποιητική (R=0.9989) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.8647\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -0.8647x + 757.19$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας εμφανίζει σταθεροποιημένες τιμές στο εύρος των θερμοκρασιών. Δεν ξεπερνά τα ***± 0.4 kg/m³*** έτσι θεωρείται ότι η εκτίμηση των τιμών της πυκνότητας είναι ασφαλής.

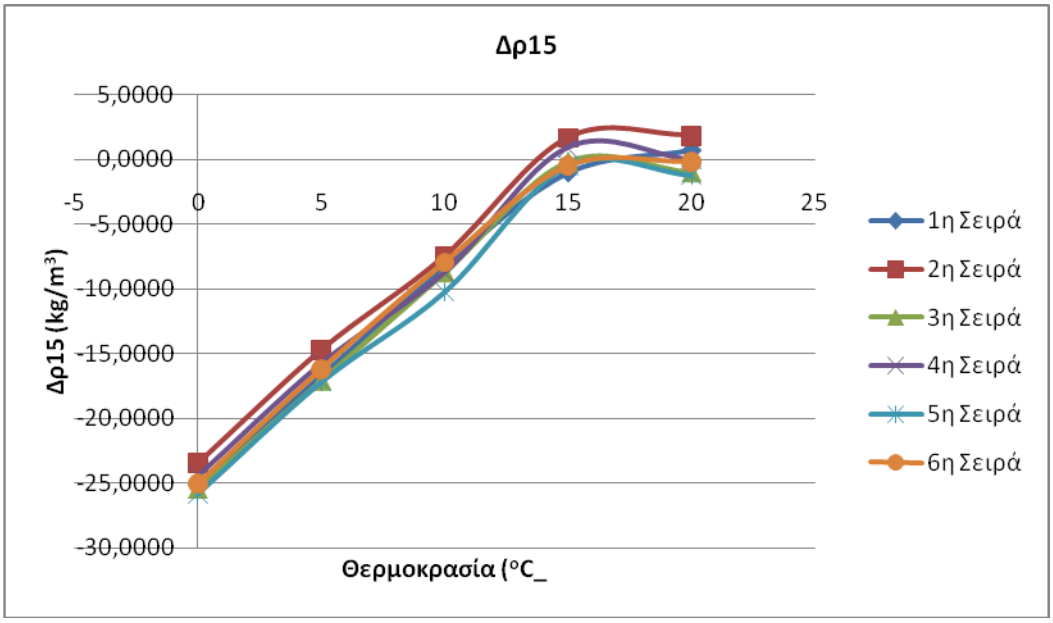


Διάγραμμα 3.51 : Μέση τιμή πυκνότητας για το δείγμα Ε0

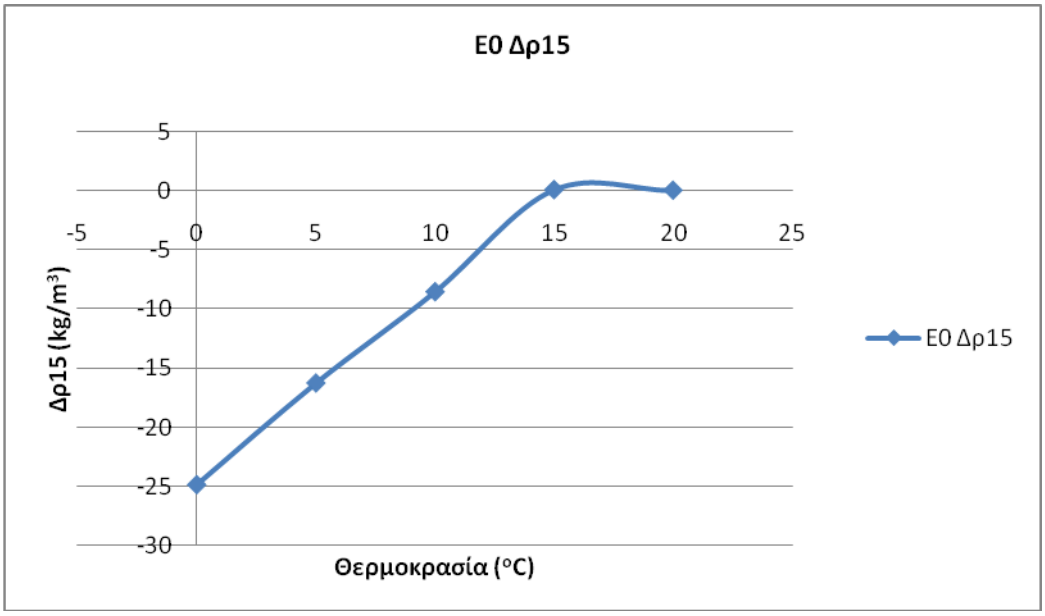


Διάγραμμα 3.52 : Απόλυτο σφάλμα μέσης τιμής πυκνότητας για το δείγμα Ε0

Στο Διάγραμμα 3.53 παρουσιάζεται η μεταβολή της υπολογιζόμενης διαφοράς Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Ε0 και για κάθε σειρά μετρήσεων. Τα γραφήματα παρουσιάζουν παρόμοια μορφή με μεγαλύτερες τιμές για μικρές θερμοκρασίες και σχεδόν μηδενική τιμή για θερμοκρασίες 15 και 20°C. Από τις σειρές των μετρήσεων προέκυψε η μέση τιμή της διαφοράς Δρ15ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (Διάγραμμα). Η διαφορά αυτή όπως ήδη έχει αναφερθεί είναι ένα μέτρο εκτίμησης της ορθής χρήσης των συντελεστών διόρθωσης της υπάρχουσας βιβλιογραφίας για το δείγμα αυτό. Παρατηρείται απόκλιση από τη μηδενική διαφορά (Δρ15 = 0)σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C. Η απόκλιση αυτή διευρύνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία και η εξάρτιση αυτή εκτιμάται γραμμική. Η τιμή της διαφοράς στους 0°C γίνεται ***Δρ15 = - 25 kg/m^3*** ενώ το αντίστοιχο σφάλμα σε όλο το εύρος των τιμών των θερμοκρασιών είναι ιδιαίτερα μικρά.



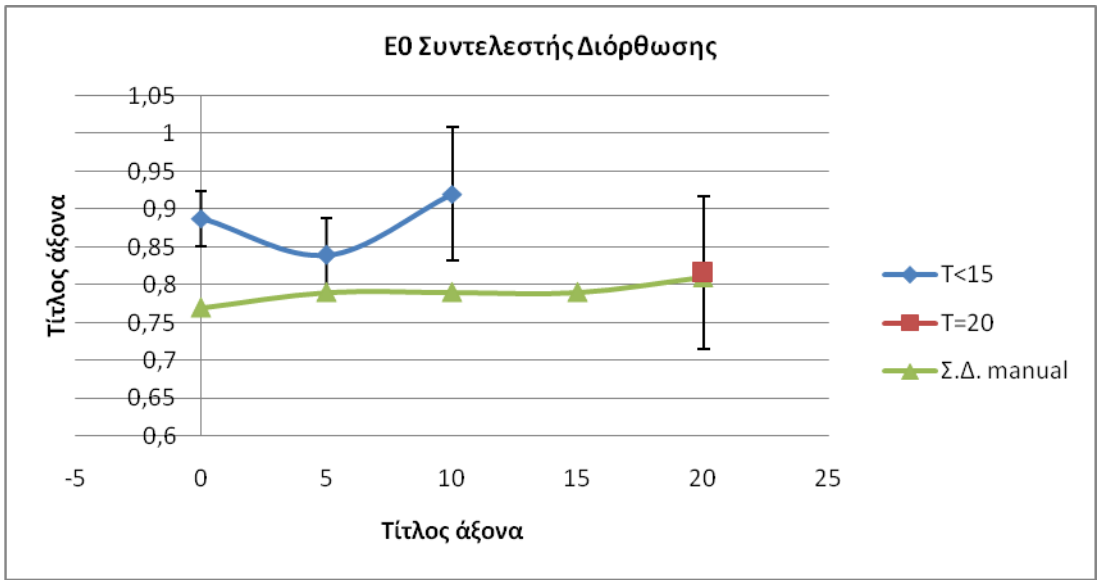
Διάγραμμα 3.53 : Διαφορά Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Ε0



Διάγραμμα 3.54: Μέση τιμής της διαφοράς Δρ15 για το δείγμα Ε0

Από τα γραφήματα αυτά είναι προφανές πως οι συντελεστές διόρθωσης της βιβλιογραφίας για το δείγμα της καθαρής βενζίνης φαίνονται να μην προσαρμόζονται, ειδικότερα για χαμηλές θερμοκρασίες ενώ για υψηλότερες φαίνεται να εξομαλύνεται η διαφορά αυτή παρόλα αυτά περαιτέρω μελέτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες να επαλήθευε αυτή την υπόθεση.

Στα πλαίσια του προσδιορισμού συντελεστών διόρθωσης, υπολογίστηκαν με βάση τα δεδομένα των μετρήσεων συντελεστές διόρθωσης για το δείγμα Ε0. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται ο συντελεστής διόρθωσης όπως υπολογίστηκε σε σύγκριση με τις τιμές του συντελεστή διόρθωσης βιβλιογραφικά.



Διάγραμμα 3.55 : Συντελεστής διόρθωσης για το δείγμα Ε0

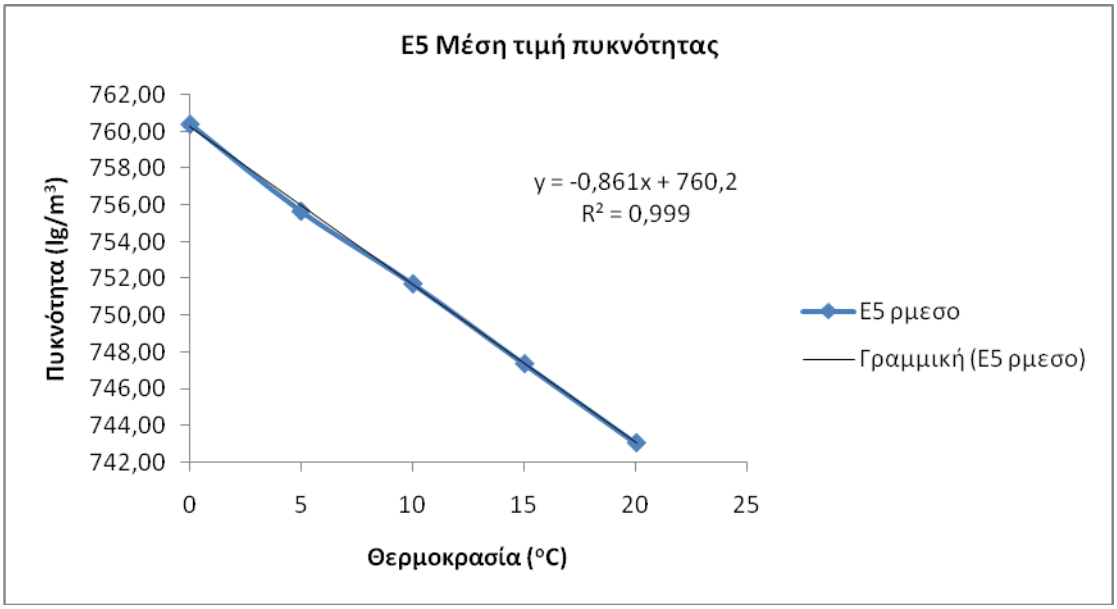
Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών δεν θα ήταν εφικτό να δοθεί μία συγκεκριμένη συσχέτιση τιμών συντελεστή διόρθωσης με την θερμοκρασία. Είναι σαφές πως στις χαμηλές θερμοκρασίες που υπάρχει απόκλιση, ο συντελεστής διόρθωσης που βιβλιογραφικά αντιστοιχεί είναι σαφώς μικρότερος από τον συντελεστή διόρθωσης που υπολογίστηκε ενώ στους 20°C φαίνεται ταύτιση των τιμών χωρίς όμως αυτό να μπορεί να αποτελέσει εκτίμηση που θα προέβλεπε την ταύτιση και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

3.3.2. Δείγμα Ε5

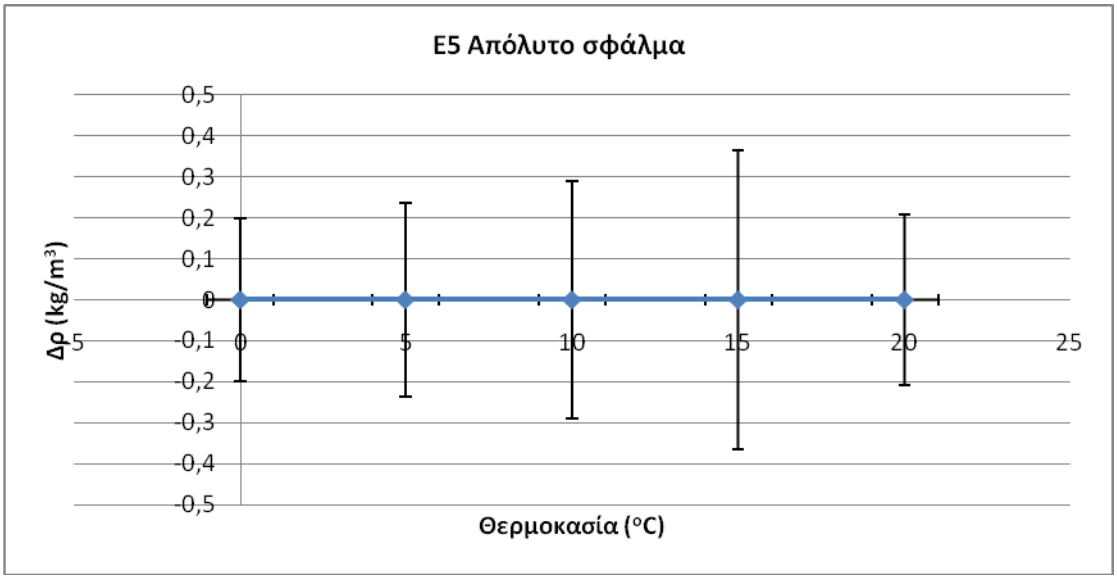
Για το δείγμα Ε5 έγιναν 6 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Παρατηρείται μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασίας που και σε αυτό το δείγμα φαίνεται ότι αντιστοιχεί σε γραμμική συνάρτηση. Ειδικότερα και όπως είναι σαφές και στο Διάγραμμα 3.56 η προσαρμογή είναι πολύ καλή (R=0.9994) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.8617 \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -0.8617x+760.26$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας υπολογίζεται σε ιδιαίτερα χαμηλές τιμές σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Η διαπίστωση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι μετρήσεις που λαμβάνονται είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες για το δείγμα. Το σφάλμα δεν ξεπερνά τα ***± 0.4 kg/m³*** ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες εκτιμάται ότι μπορεί να είναι ακόμα μικρότερο.



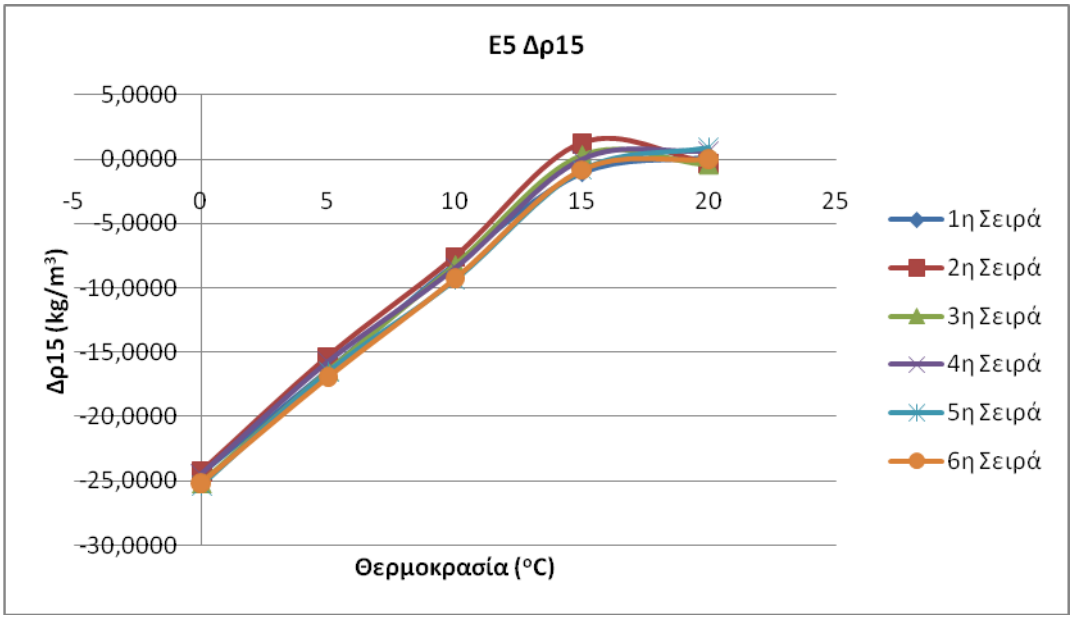
Διάγραμμα 3.56 : Μέση τιμή της πυκνότητας για το δείγμα Ε5



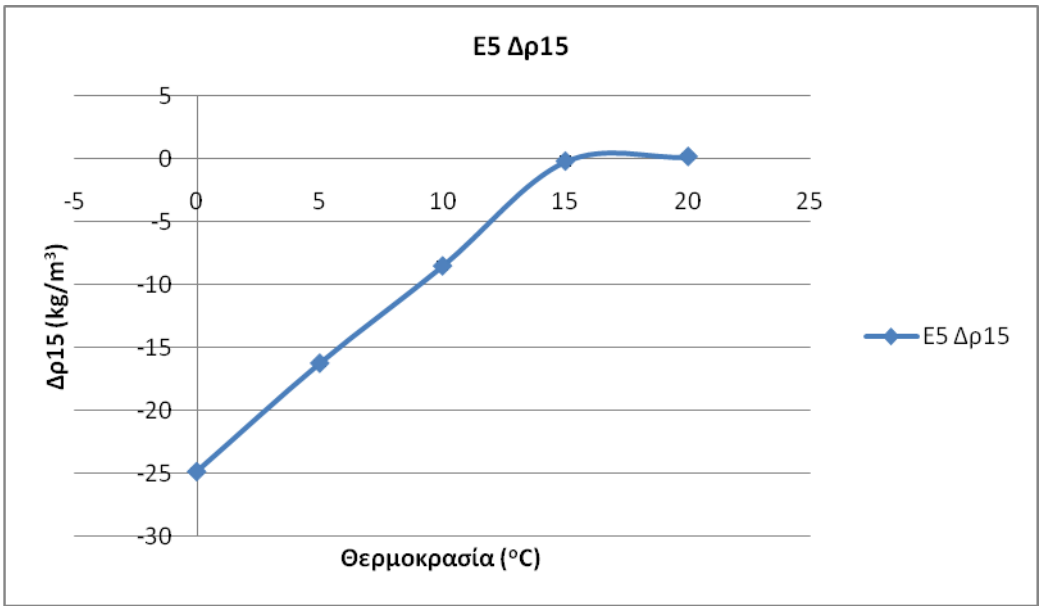
Διάγραμμα 3.57 : Απόλυτο σφάλμα μέσης τιμής πυκνότητας για το δείγμα Ε5

Στο Διάγραμμα 3.58 παρουσιάζεται η μεταβολή της υπολογιζόμενης διαφοράς Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Ε5 και για κάθε σειρά μετρήσεων. Η συμπεριφορά και σε αυτό το δείγμα για κάθε σειρά μέτρησης φαίνεται να είναι παρόμοια. Τα διαγράμματα πιστοποιούν το Δρ15 με μεγαλύτερες τιμές για μικρές θερμοκρασίες και σχεδόν μηδενική τιμή για θερμοκρασίες 15 και 20°C. Από τις σειρές των μετρήσεων προέκυψε η μέση τιμή της διαφοράς Δρ15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (Διάγραμμα). Παρατηρείται απόκλιση από τη μηδενική διαφορά (Δρ15 = 0)σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20°C. Η απόκλιση αυτή διευρύνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία και η εξάρτιση αυτή εκτιμάται γραμμική. Η τιμή της διαφοράς στους 0°C γίνεται ***Δρ15 = -25 kg/m^{3}*** περίπου ενώ το

αντίστοιχο σφάλμα σε όλο το εύρος των τιμών των θερμοκρασιών είναι ιδιαίτερα μικρά.



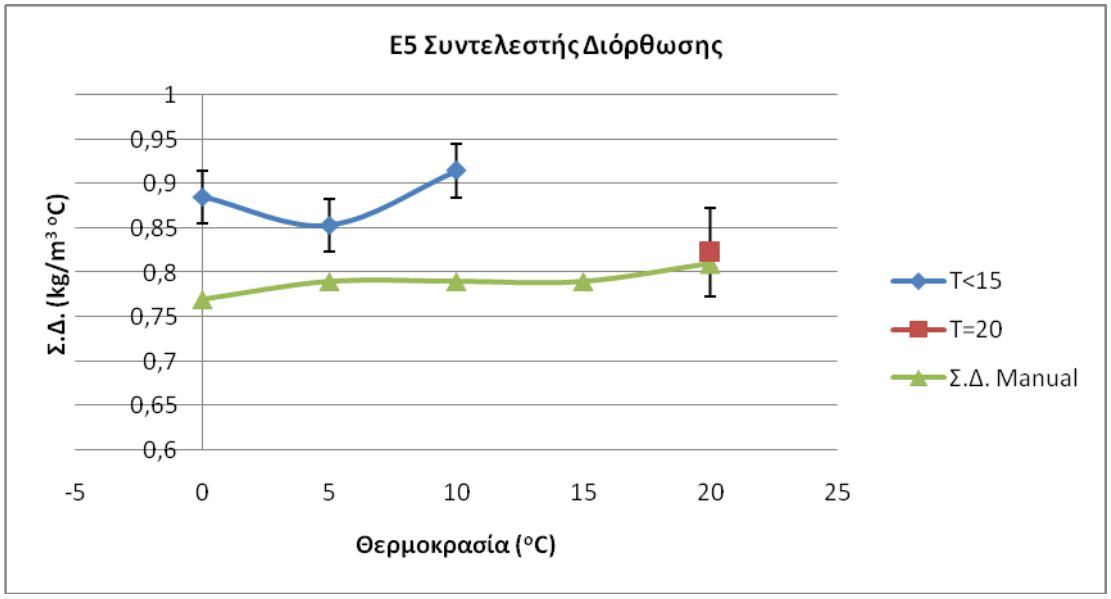
Διάγραμμα 3.58 : Διαφορά Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Ε5



Διάγραμμα 3.59 : Διαφορά Δρ15 μέση τιμή για το δείγμα Ε5

Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και στον υπολογισμό του συντελεστή διόρθωσης. Παρατηρείται σαφής διαφοροποίηση από τις τιμές που αναφέρονται βιβλιογραφικά για θερμοκρασίες μικρότερες των 15°C ενώ στους 20°C φαίνεται ότι υπάρχει ταύτιση που όμως δεν θα μπορούσε να αποτελέσει κριτήριο για την

εξομάλυνση της διαφοράς σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο συντελεστής διόρθωσης που υπολογίστηκε είναι αυξημένος για τις χαμηλές θερμοκρασίες και κυμαίνεται από 0.85 kg/m^3 ^{o}C έως και 0.93 kg/m^3 ^{o}C και με σφάλμα υπολογισμού που δεν ξεπερνά το 0.05 kg/m^3 ^{o}C.



Διάγραμμα 3.60 : Συντελεστή διόρθωσης για το δείγμα Ε5

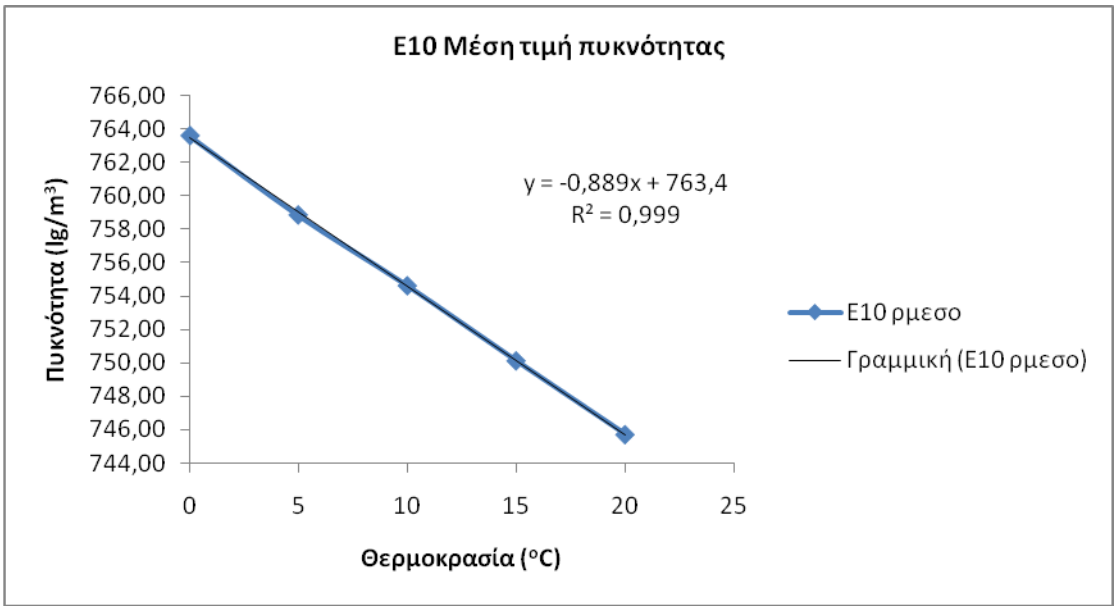
3.3.3. Δείγμα Ε10

Για το δείγμα Ε10 έγιναν 6 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα αντιστοιχούν σε μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασίας που και σε αυτό το δείγμα φαίνεται ότι αντιστοιχεί σε γραμμική συνάρτηση. Από το Διάγραμμα 3.61 παρατηρείται μείωση της πυκνότητας από 763.47 kg/m^3 στους 0°C μέχρι 745 kg/m^3 στους 20°C. Η γραμμική προσαρμογή είναι πολύ καλή (R=0.9997) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε $\frac{d\rho}{dT} = -0.8617\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

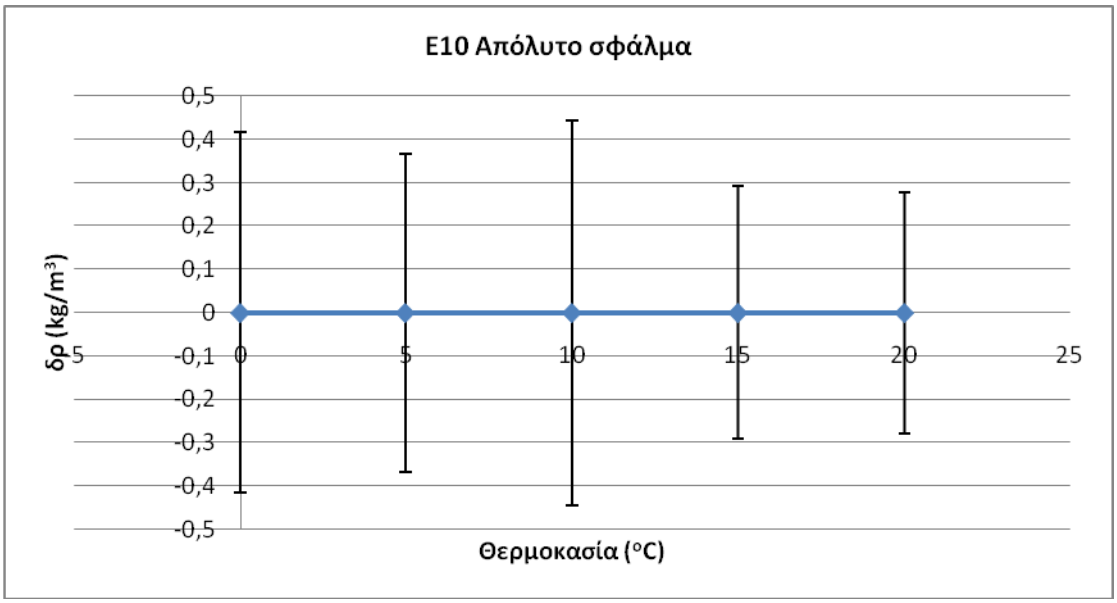
$$Y = -\ 0.8896x + 763.47$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας υπολογίζεται σε ιδιαίτερα χαμηλές τιμές σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Η διαπίστωση αυτή

οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι μετρήσεις που λαμβάνονται είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες για το δείγμα. Το σφάλμα δεν ξεπερνά τα ***± 0.4 kg/m³***.



Διάγραμμα 3.61 : Μέση τιμή της πυκνότητας για το δείγμα Ε10

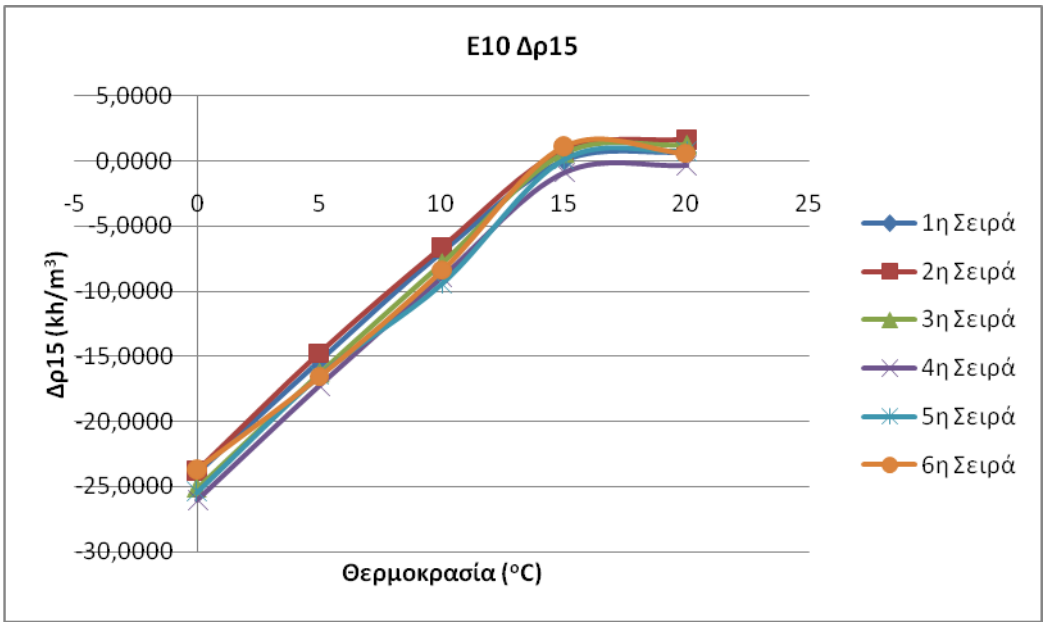


Διάγραμμα 3.62 : Απόλυτο σφάλμα μέση τιμής πυκνότητας για το δείγμα Ε10

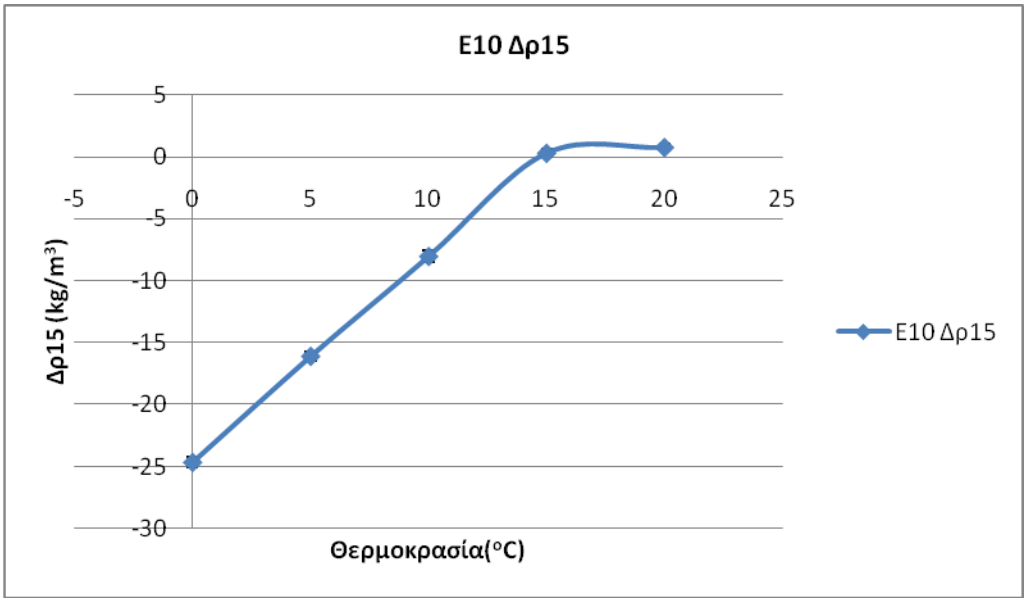
Η διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής της πυκνότητας στους 15°C και της υπολογιζόμενης πυκνότητας στους 15°C μέσω των συντελεστών διόρθωσης για το δείγμα Ε10 και για κάθε σειρά μετρήσεων παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3.63. Η μεταβολή της διαφοράς Δρ15 σε κάθε σειρά μέτρησης παρουσιάζει παρόμοια

συμπεριφορά που έχει ως χαρακτηριστικό τη απόκλιση από την μηδενική τιμή όσο η θερμοκρασία μειώνεται κάτω από τους 15°C ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται να ομαλοποιείται και σχεδόν να είναι μηδέν.

Τα αποτελέσματα για κάθε σειρά μέτρησης οδήγησαν στην κατασκευή του αντίστοιχου διαγράμματος για τη μέση τιμή της διαφοράς. Στους 0°C η διαφορά είναι κοντά στα ***-25 kg/m³***, η τιμή αυτή είναι ανάλογη της διαφοροποίησης που υπάρχει στη τιμή του συντελεστή διόρθωσης που χρησιμοποιήθηκε.

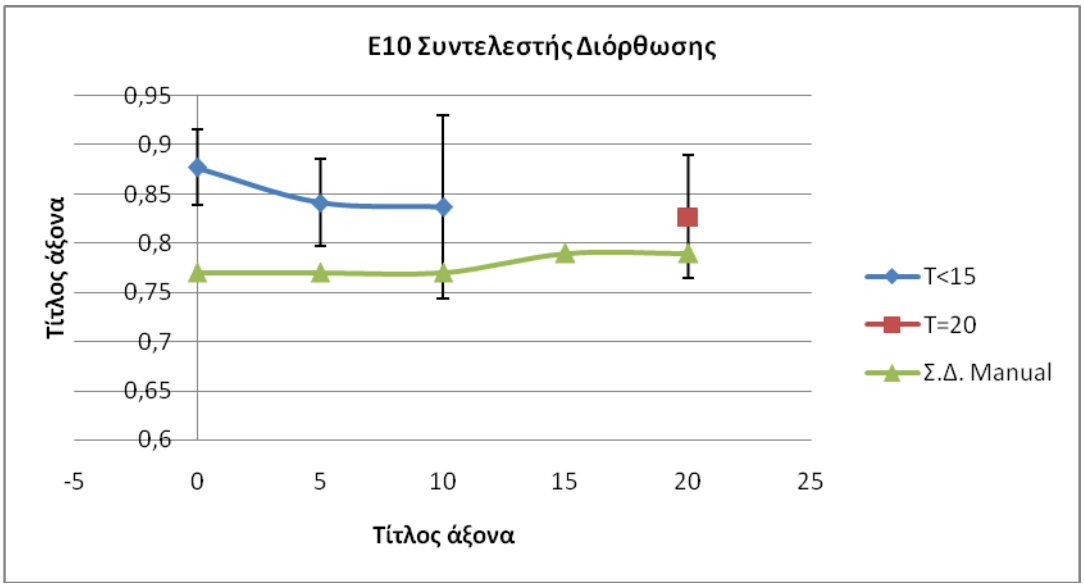


Διάγραμμα 3.63: Διαφορά Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Ε10



Διάγραμμα 3.64: Διαφορά Δρ15 μέση τιμή για το δείγμα Ε10

Τα αποτελέσματα της διαφοράς Δρ15 είναι ανάλογα τα αποτελεσμάτων του συντελεστή διόρθωσης που υπολογίστηκε. Έτσι παρατηρείται ότι ο συντελεστής διόρθωσης απέχει από τις βιβλιογραφικές τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για θερμοκρασίες μικρότερες των 15°C με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0.84 kg/m^3 ^{o}C έως και 0.87 kg/m^3 ^{o}C. Στους 20°C φαίνεται εξομάλυνση της διαφοράς αυτής που όμως δεν μπορεί να αποτελεί κανόνα για υψηλότερες θερμοκρασίες. Το σφάλμα του υπολογισμού συγκριτικά με τις προηγούμενες περιπτώσεις δειγμάτων Αιθανόλης – Βενζίνης εμφανίζεται λίγο αυξημένο χωρίς όμως ουσιαστικά να ανατρέπει τα συμπεράσματα που είναι ανάλογα των προηγούμενων δειγμάτων.



Διάγραμμα 3.65: Συντελεστής διόρθωσης για το δείγμα Ε10

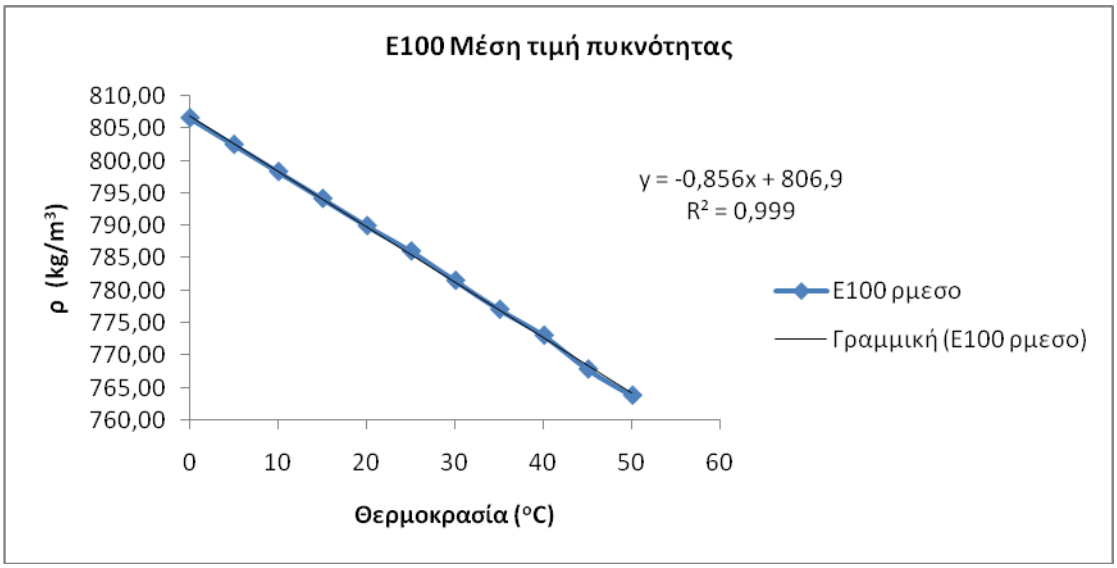
3.3.4. Δείγμα Ε100 (καθαρή αιθανόλη)

Για το δείγμα Ε100 έγιναν 6 επαναλήψεις των μετρήσεων που οδήγησαν στο προσδιορισμό της μέση τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία. Το δείγμα παρουσιάζει αυξημένες τιμές πυκνότητας κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο αφού πρόκειται για καθαρό δείγμα αιθανόλης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.66 και αντιστοιχούν σε γραμμική μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασίας. Από το Διάγραμμα 3.66 παρατηρείται μείωση της πυκνότητας από 806 kg/m^3 στους 0°C μέχρι 762 kg/m^3 στους 50 ^{o}C. Η γραμμική προσαρμογή είναι πολύ καλή (R=0.9995) ενώ ο ρυθμός μεταβολής υπολογίζεται σε

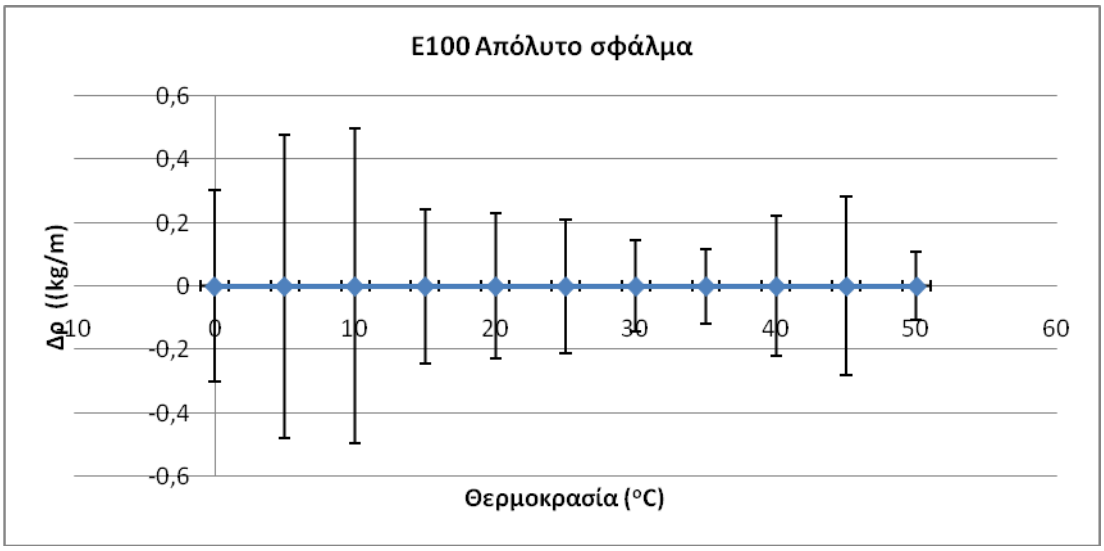
$\frac{d\rho}{dT} = -0.8566\ \frac{kg}{m^3\ {}^oC}$. Η γραμμική παλινδρόμηση για τα δεδομένα της πυκνότητας δίνει συσχέτιση με τη θερμοκρασία ανάλογη της εξίσωσης :

$$Y = -\ 0.8566x + 806.95$$

Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής της πυκνότητας υπολογίζεται σε ιδιαίτερα χαμηλές τιμές σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Η διαπίστωση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι μετρήσεις που λαμβάνονται είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες για το δείγμα. Το σφάλμα δεν ξεπερνά τα ± 0.6kg/m^3.

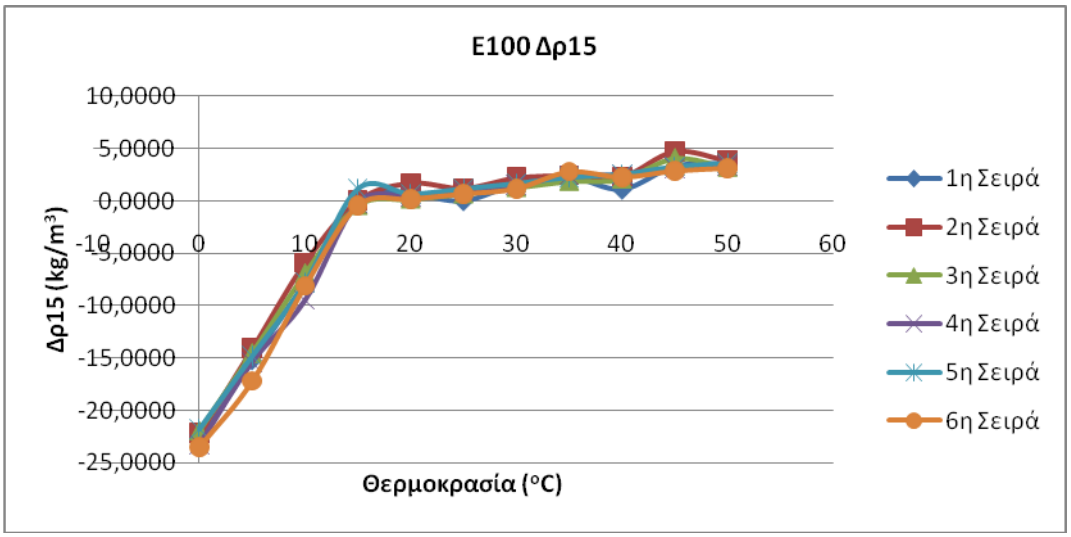


Διάγραμμα 3.66 : Μέση τιμή πυκνότητας για το δείγμα E100

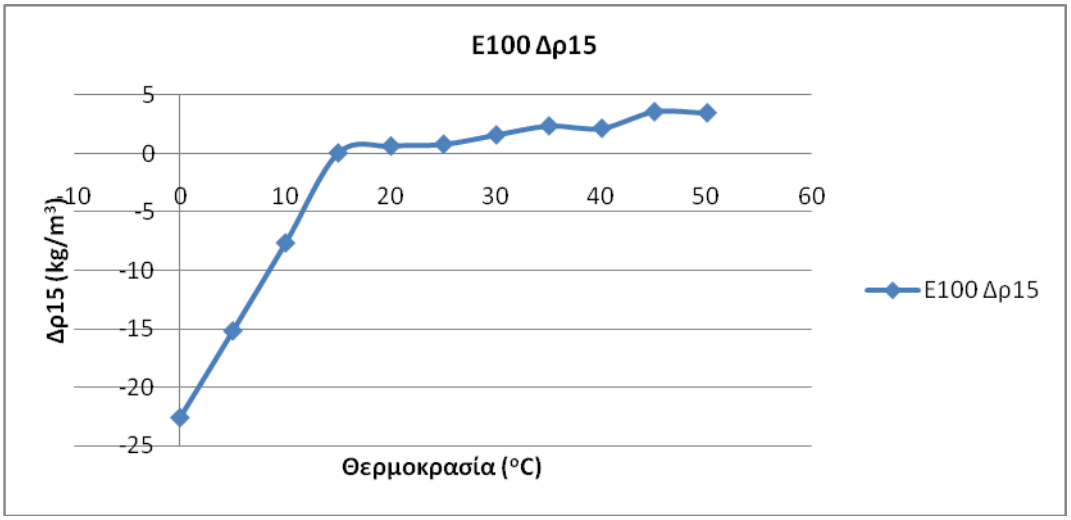


Διάγραμμα 3.67 : Απόλυτο σφάλμα μέσης τιμής πυκνότητας για το δείγμα E100

Η διαφορά μεταξύ της βιβλιογραφικής τιμής της ρ15 και της υπολογιζόμενης παρουσιάζει για το δείγμα Ε100 κοινή συμπεριφορά ως προς τη θερμοκρασία για κάθε μία από τις σειρές των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν Διάγραμμα 3.68. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων οδήγησαν στη κατασκευή του διαγράμματος της μέσης τιμής της Δρ15. Έτσι σε θερμοκρασίες κάτω των 20°C η τιμή του Δρ15 απέχει από την μηδενική και όσο μειώνεται η θερμοκρασία η απόκλιση αυτή διευρύνεται. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η τιμή δείχνει σταθεροποιημένη αλλά μεγαλύτερη από την μηδενική.

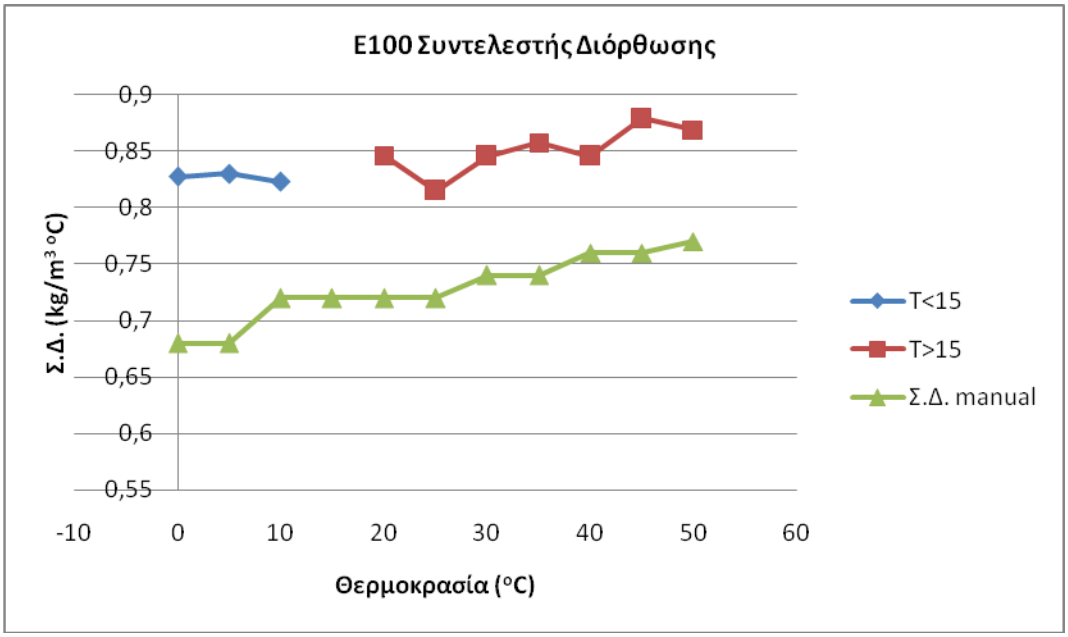


Διάγραμμα 3.68: Διαφορά Δρ15 (manual – calculated) για το δείγμα Ε100



Διάγραμμα 3.69: Διαφορά Δρ15 μέση τιμή για το δείγμα Ε100

Τα αποτελέσματα της διαφοράς Δρ15 είναι ανάλογα με τα αποτελέσματα του υπολογισμού του συντελεστή διόρθωσης. Φαίνεται να παρουσιάζει αποκλίσεις από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και ειδικότερα σε όλη την έκταση των τιμών των θερμοκρασιών ο συντελεστής διόρθωσης είναι αυξημένος.



Διάγραμμα 3.70 : Συντελεστής διόρθωσης για το δείγμα E100

3.4. Συγκριτικά Αποτελέσματα για τα δείγματα ανάμειξης με αιθανόλη

3.4.1. Πυκνότητα

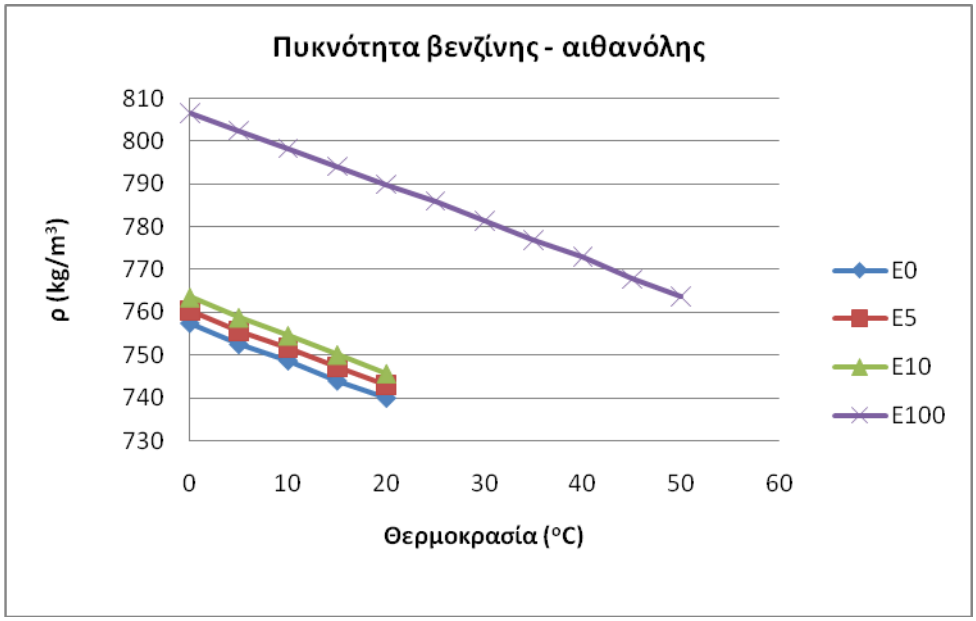
Από τα αποτελέσματα της μέσης τιμής της πυκνότητας που προέκυψαν για κάθε δείγμα κατασκευάζονται συγκριτικά διαγράμματα μέσης τιμής πυκνότητας για το κάθε είδος δείγματος. Στα διαγράμματα αυτά καταγράφεται η επίδραση της περιεκτικότητας της αιθανόλης στη πυκνότητα για όλο το εύρος των θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές. Παρατηρείται πως η καθαρή αιθανόλη έχει υψηλότερες τιμές πυκνότητας σε όλες τις θερμοκρασίες από τα δείγματα ανάμειξης και από την καθαρή βενζίνη. Σε κάθε δείγμα η μεταβολή της πυκνότητας είναι γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας με τις ευθείες των δειγμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε αιθανόλη να βρίσκονται ψηλότερα και σχεδόν παράλληλα σε σχέση με τις ευθείες με τις χαμηλότερες περιεκτικότητες. Η εκτίμηση της γραμμικής

παλινδρόμησης για κάθε δείγμα είναι υψηλή γεγονός που μας επιτρέπει να καταλήξουμε σε προτεινόμενες γραμμικές σχέσεις μεταβολής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία για τις περιεκτικότητες που μελετήθηκαν. Το σφάλμα του υπολογισμού σε κάθε δείγμα ως αναφορά την μέση τιμή της πυκνότητας δεν ξεπέρασε τα 0.6 kg/m^3 (μέγιστο πιθανό σφάλμα). Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται συνολικά οι προτεινόμενες γραμμικές σχέσεις για την πυκνότητα.

Πίνακας 4.2
Προτεινόμενες σχέσεις μεταβολής της πυκνότητας για τα δείγματα Βενζίνης – Αιθανόλης

Δείγμα	**Γραμμική σχέση ρ(T) (kg/m^3)**	**Προσέγγιση παλινδρόμησης (R)**
E0	y=-0.8647x+757.19	0.9985
E5	y=-0.8617x+760.26	0.9994
E10	y=-0.8896x+763.47	0.997
E100	y=-0.8586x+806.95	0.9995

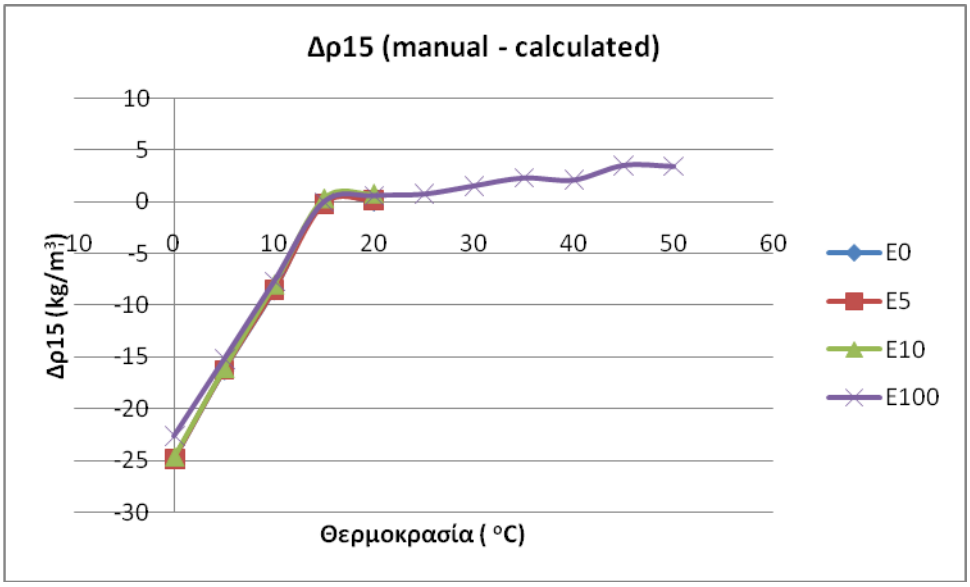
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι χαρακτηριστικά για τη ανάμειξη της αιθανόλης σε βενζίνη. Παρατηρείται αναλογική αύξηση της πυκνότητας καθώς αυξάνονται η περιεκτικότητα σε αιθανόλη και η θερμοκρασία. Οι τιμές της πυκνότητας για την αιθανόλη μεταβάλλονται από τα 807 kg/m^3 στους 0°C έως τα 763 kg/m^3 στους 50°C, ενώ το δείγμα της καθαρής βενζίνης καταγράφει τιμές πυκνότητας 758 kg/m^3 στους 0°C και 740 kg/m^3 στους 20°C.



Διάγραμμα 3.71: Μεταβολή πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία – Σύνολο δειγμάτων

3.4.2. Δρ15

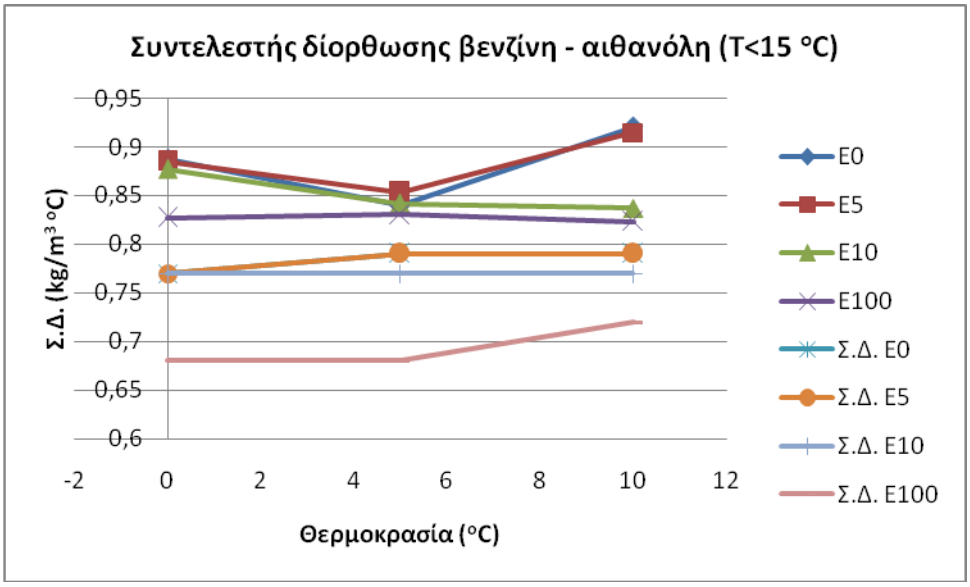
Όπως έχει ήδη αναφερθεί η διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής της πυκνότητας στους 15°C και της υπολογιζόμενης τιμής πυκνότητας μέσω των συντελεστών διόρθωσης για την ίδια θερμοκρασία αποτελεί ένα μέτρο της αποτελεσματικότητας της χρήσης των συντελεστών διόρθωσης. Στα δείγματα της αιθανόλης με βενζίνη φαίνεται μία πανομοιότυπη συμπεριφορά της μεταβολής της διαφοράς Δρ15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ανεξάρτητα της περιεκτικότητας (Διάγραμμα …). Η διαφορά Δρ15 παρουσιάζει αρνητικές τιμές (***ρ15,manual < ρ15,calculated***) για θερμοκρασίες μικρότερες των 15 ^{o}C και γραμμική εξάρτηση η οποία καταλήγει σε θερμοκρασία 0°C να παίρνει τιμές γύρω από ***Δρ = - 25 kg/m^3*** για κάθε δείγμα. Σε θερμοκρασίες γύρω από τους 20^{0}C φαίνεται η προσαρμογή των συντελεστών διόρθωσης που χρησιμοποιήθηκαν να είναι καλύτερη και με δεδομένο πως γενικά το σφάλμα των υπολογισμών εντοπίστηκε μικρό θα μπορούσε να προταθεί η χρήση των συντελεστών μόνο για αυτές τις θερμοκρασίες. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω περιορισμού των αποτελεσμάτων δεν μπορούν να προκύψουν ανάλογα συμπεράσματα. Από την μορφή της καμπύλης Δρ15 για το δείγμα της καθαρής αιθανόλης φαίνεται μία σταθεροποίηση της διαφοράς που φαίνεται να φθάνει μέχρι και 5 kg/m^{3}σε θερμοκρασία 50°C.



Διάγραμμα 3.72: Μεταβολή της διαφοράς Δρ15 για το σύνολο των δειγμάτων

3.4.3. Συντελεστές Διόρθωσης

Οι συντελεστές διόρθωσης για κάθε δείγμα αυτής της κατηγορίας όπως ήδη φάνηκε και από τη διαφορά Δρ15παρουσιάζουν απόκλιση από τις βιβλιογραφικές τιμές τους για θερμοκρασίες μικρότερες των 15°C. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 3.73 οι συντελεστές διόρθωσης υπολογίστηκαν υψηλότεροι για κάθε δείγμα από τους αντίστοιχους βιβλιογραφικούς με τιμές που κυμαίνονται από 0.83 έως 0.93 kg/m^3 ^{o}C ανάλογα το δείγμα και τη θερμοκρασία όταν οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές κατέγραφαν τιμές μεταξύ 0.76 έως 0.80 kg/m^3 ^{o}C περίπου. Για το εύρος θερμοκρασιών T < 15°C και με δεδομένο το σχετικά μικρό σφάλμα των υπολογισμών θα μπορούσε κανείς να καταγράψει στα συμπεράσματα πως οι βιβλιογραφικοί συντελεστές διόρθωσης φαίνεται να μην αποδίδουν σωστά τις μεταβολές της πυκνότητας. Περαιτέρω οι εκτιμώμενοι συντελεστές διόρθωσης όπως υπολογίστηκαν ενώ δεν φαίνεται απόλυτα να παρουσιάζουν μία τυπική εξάρτηση από τη θερμοκρασία παρόλα αυτά φαίνεται πως είναι υψηλότεροι και προς αυτή την κατεύθυνση θα πρέπει να μελετηθούν περισσότερο για να αποδοθούν λεπτομερώς. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 15°C δεν μπορεί να γίνει εκτίμηση καθώς το πλήθος των δειγμάτων δεν επαρκούσε. Έτσι με βάση το δείγμα της καθαρής αιθανόλης και την αναλογική συμπεριφορά ως προς αυτό που εντοπίζεται στα δείγματα της Βενζίνης – Αιθανόλης θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι οι συντελεστές διόρθωσης εξομαλύνουν τις διαφορές τους από του βιβλιογραφικούς παραμένοντας όμως σταθερά υψηλότεροι από αυτούς.



Διάγραμμα 3.73: Συντελεστής διόρθωσης για όλα τα δείγματα

3.5. Automotive Diesel

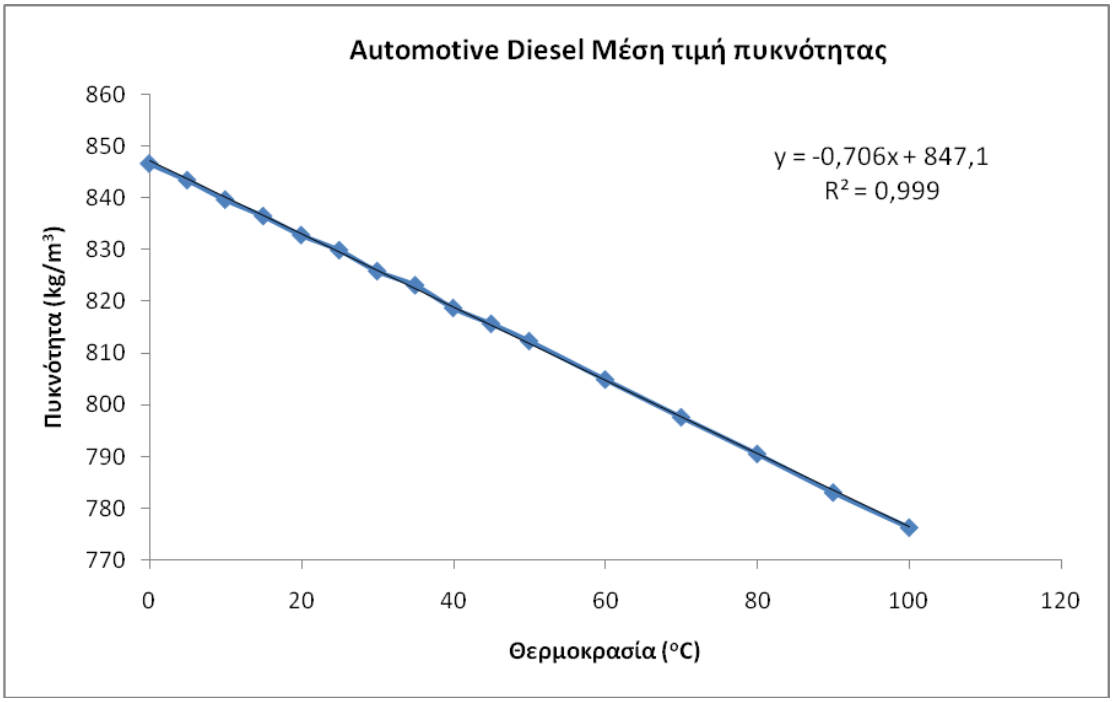
Τα αποτελέσματα της μέσης πυκνότητας για τα δείγματα του πετρελαίου κίνησης (Automotive Diesel) παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.74 και 3.75. Καταγράφεται γραμμική μεταβολή της πυκνότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η πυκνότητα στους 0°C βρέθηκε 847 kg/m^3 με προοδευτική μείωση της τιμής καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται φτάνοντας περίπου τα 775 kg/m^3 στους 100°C. Η γραμμική παλινδρόμηση για την μέση τιμή των μετρήσεων προσαρμόζεται πολύ καλά (R=0.9997) ενώ ο ρυθμός μεταβολής της πυκνότητας είναι σταθερός και ίσος με :

$$\frac{dy}{dx} = -0.7069 \frac{kg}{m^3\ °C}$$

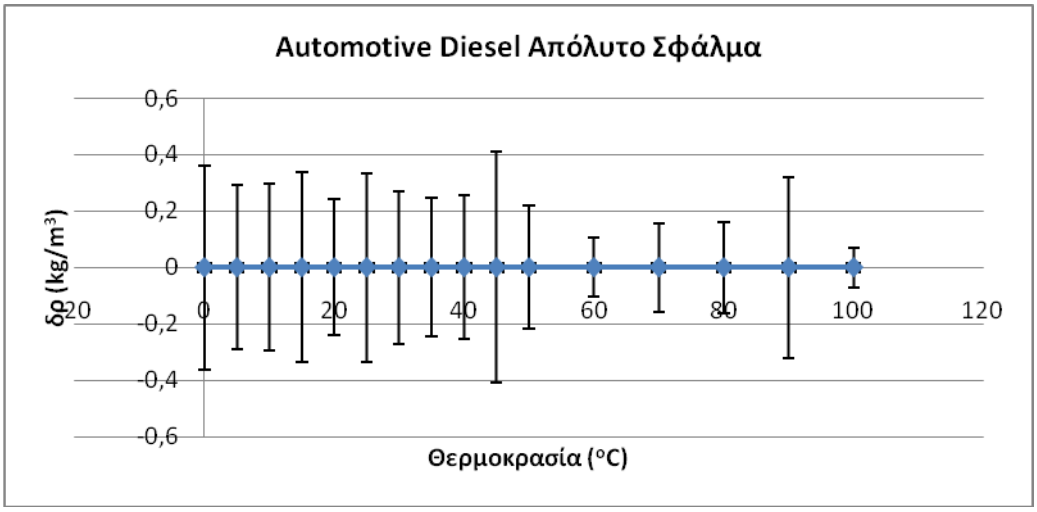
Η συναρτησιακή σχέση πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασίας βρέθηκε :

Y = - 0.7069 + 847.1

Το απόλυτο σφάλμα των μετρήσεων της πυκνότητας για το δείγμα προσδιορίστηκε σε τιμές ιδιαίτερα χαμηλές. Παραμένει περίπου σταθερό και διατηρεί τιμή που κυμαίνεται στο μεγαλύτερο μέρος του εύρους των θερμοκρασιών μεταξύ ± 0.4 kg/m^3. Ο προσδιορισμός του σφάλματος εξασφαλίζει σημαντική αξιοπιστία στον υπολογισμό της πυκνότητας μέσω της παραπάνω σχέσης.



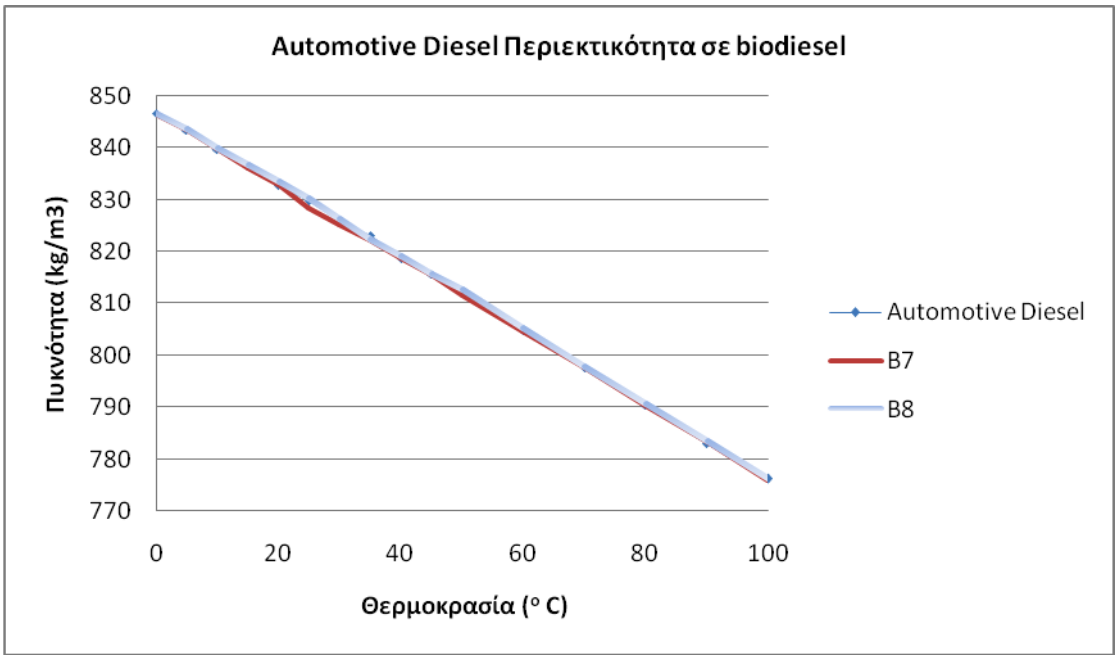
Διάγραμμα 3.74: Μέση τιμή πυκνότητας για το δείγμα Automotive Diesel



Διάγραμμα 3.75: Απόλυτο σφάλμα μέσης τιμής πυκνότητας για το δείγμα Automotive Diesel

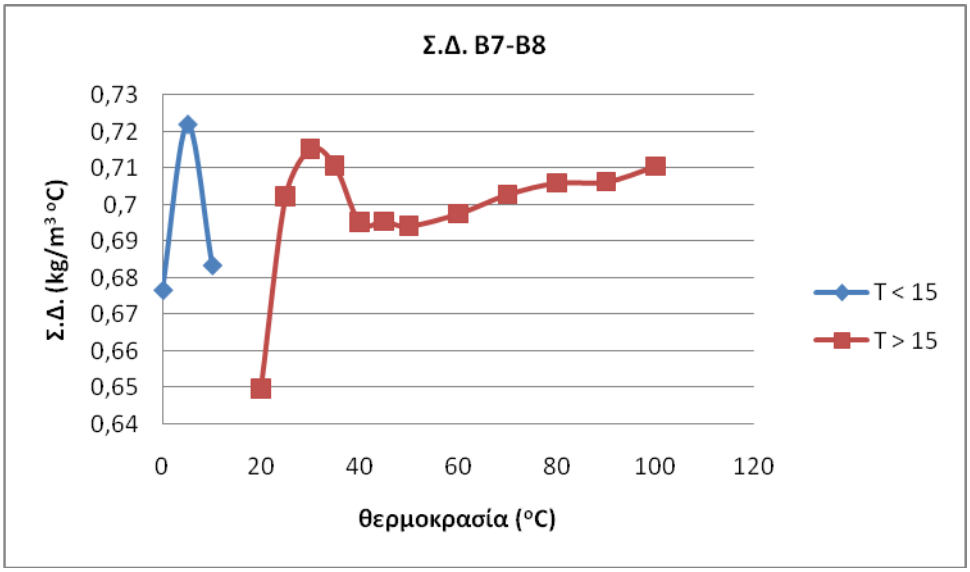
Η μεταβολή της πυκνότητας του δείγματος είναι χαρακτηριστική της περιεκτικότητας σε Biodiesel. Με βάση αυτή την αρχή θα ήταν δυνατόν να προκύψει η περιεκτικότητα του δείγματος σε biodiesel αν συγκριθεί με τα δείγματα Diesel – Biodiesel που έχουμε κάνει τους ανάλογους υπολογισμούς πυκνότητας.

Έτσι φαίνεται και σε συνδυασμό με την προτεινόμενη εξίσωση μεταβολής της πυκνότητας, ότι το δείγμα Automotive Diesel έχει συμπεριφορά ανάλογη των δειγμάτων B7 και B8. Αν φέρουμε σε γράφημα τη μεταβολή της πυκνότητας του δείγματος Automotive Diesel και τις αντίστοιχες μεταβολές για τα δείγματα B7, B8 παρατηρείται σχεδόν πλήρης ταύτιση. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως το πετρέλαιο κίνησης περιέχει περιεκτικότητα σε biodiesel μεταξύ 7 και 8 % κ.ο.



Διάγραμμα 3.76:Περιεκτικότητα Automotive Diesel σε Biodiesel

Περαιτέρω και ως προς τους συντελεστές διόρθωσης, είναι προφανές πως οι συντελεστές διόρθωσης όπως αυτοί υπολογίστηκαν για τα δείγματα B7, B8 θα ήταν ικανοί να χρησιμοποιηθούν στην περίπτωση του Automotive Diesel. Συγκεκριμένα θα ήταν δυνατό σε θερμοκρασίες άνω των 40°C να χρησιμοποιηθεί η αριθμητική μέση τιμή των συντελεστών διόρθωσης των B7, B8. Μέχρι τους 40°C φαίνεται να μην υπάρχει ένας γενικότερος κανόνας για τις τιμές του Σ.Δ., σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μέχρι τους 60°C θα μπορούσε για το Automotive Diesel να χρησιμοποιηθεί Σ***.Δ. = 0.695 kg/m^{3} ^{o}C***.



Διάγραμμα 3.77: Συντελεστής Διόρθωσης για τα μίγματα B7 – B8

Σε θερμοκρασίες άνω των 60 °C οι συντελεστές διόρθωσης αυξάνονται προοδευτικά μέχρι τους 100 °C όπου η τιμή γίνεται 0.71 kg/m^3°C

Ενδεικτικά ο υπολογισμός της πυκνότητας με βάση τον συντελεστή διόρθωσης όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των δειγμάτων Biodiesel B7, B8 σε θερμοκρασία 60°C είναι :

$$\rho_{60} = \rho_{15} + \Sigma.\Delta.(15 - 60)$$

για το δείγμα του automotive diesel η μέση τιμή πυκνότητας στους 15°C είναι :

$$\rho_{15} = 836.17\ kg/m^3$$

έτσι ο υπολογισμός γίνεται:

$$\rho_{60} = 836.17 + 0.695(15 - 60) = \mathbf{804.895\ kg/m^3}$$

ο αντίστοιχος υπολογισμός για το δείγμα Automotive Diesel *αν γίνει μέσω της πειραματικής προσέγγισης* ***y = - 0.7069x + 847.1*** θα είναι:

$$\rho_{60} = -0.7069 * 60 + 847.1$$

$$\boldsymbol{\rho_{60} = 804.686\ kg/m3}$$

Προκύπτει ότι η πυκνότητα προσεγγίζεται ικανοποιητικά με το συντελεστή διόρθωσης που υπολογίστηκε για τα δείγματα B7,B8 στους 60°C. Αν ο υπολογισμός γίνει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία π.χ. στους 100 ^{o}C θα ήταν:

$$\rho_{100} = 836.17 + 0.71(15 - 100) = \mathbf{775.82\ kg/m^3}$$

$$\rho_{100} = -0.7069 * 100 + 847.1 = \mathbf{776.41\ kg/m^3}$$

Προκύπτει μικρή απόκλιση μεταξύ των τιμών γεγονός που οφείλεται όπως έχει αναφερθεί στα σφάλματα του υπολογισμού.

Συμπερασματικά το πετρέλαιο κίνησης φαίνεται να περιέχει ποσότητα Biodiesel που κυμαίνεται μεταξύ 7 έως 8% κ.ο. Οι υπάρχοντες συντελεστές διόρθωσης σε θερμοκρασίας μικρότερες των 20°C εκτιμάται ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αξιόπιστα. Οι υπολογιζόμενοι συντελεστές διόρθωσης από τα δείγματα B7, B8 παρουσιάζουν καλή προσαρμογή γύρω στους 60°C ενώ αποκλίνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

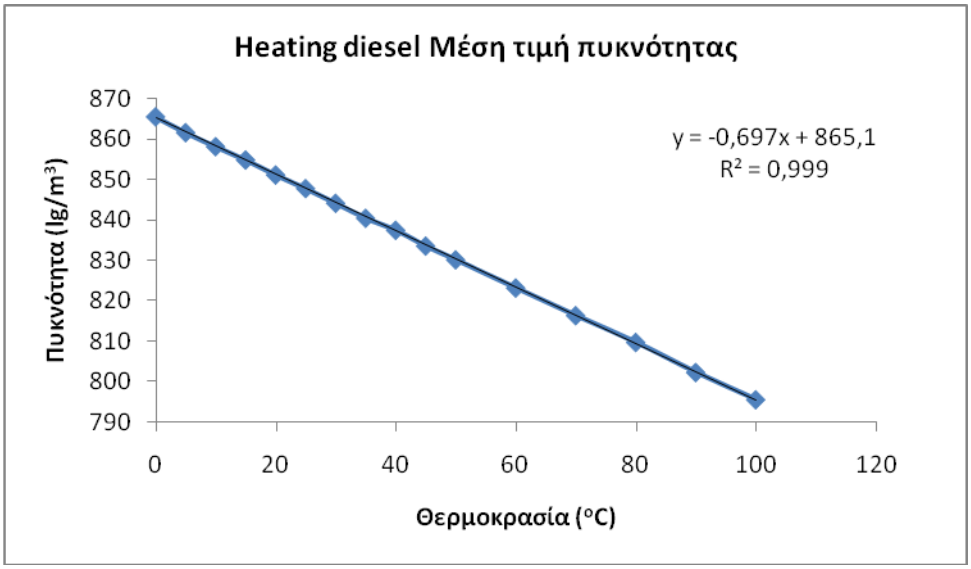
3.6. Heating Diesel

Για το δείγμα του πετρελαίου θέρμανσης έγιναν 3 σειρές μετρήσεων πυκνότητας σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση γραμμική εξάρτηση της μέσης τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία μέτρησης. Ειδικότερα η πυκνότητα μεταβάλλεται από τα 865.12 kg/m^3 στους 0 ^{o}C στα 792 kg/m^3 περίπου, για θερμοκρασία 100 ^{o}C. Η γραμμική παλινδρόμηση της μέσης τιμής της πυκνότητας έχει πολύ καλή προσαρμογή (R=0.9999) ενώ ο ρυθμός μεταβολή υπολογίζεται σταθερός στα $\frac{dy}{dx} = -0.697\ \frac{kg}{m^3\ {}^{o}C}$.

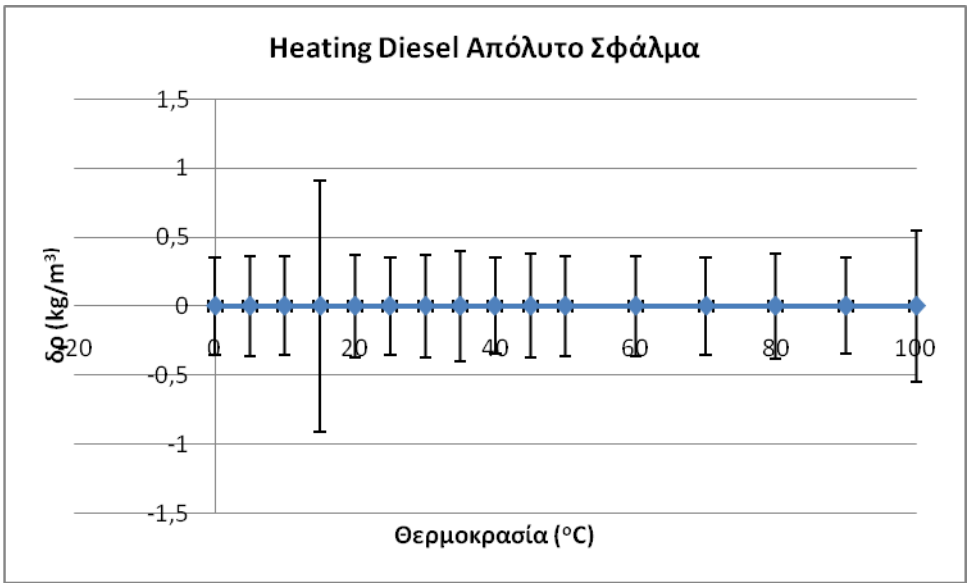
Η συνάρτηση προσδιορισμού της πυκνότητας μέσω της γραμμικής παλινδρόμησης είναι:

$$Y = -0.687x + 865.12$$

Το απόλυτο σφάλμα του υπολογισμού υπολογίζεται μικρό και σχεδόν σταθερό περίπου 0.4 kg/m^3 χαρακτηρίζοντας τις μετρήσεις πυκνότητας αξιόπιστες για το εύρος των θερμοκρασιών και σε δείγματα πετρελαίου κίνησης.

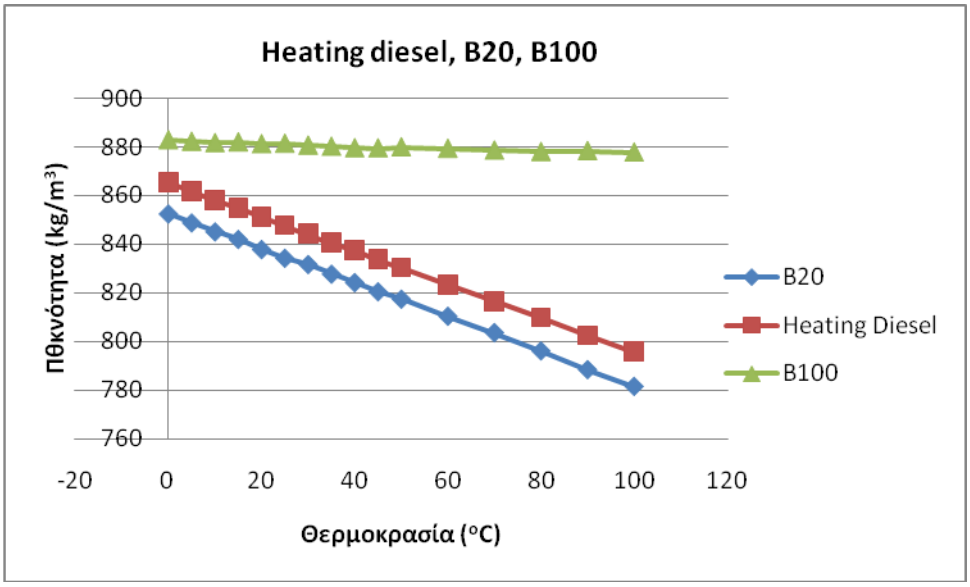


Διάγραμμα 3.78: Μέση τιμή πυκνότητας για το δείγμα Heating Diesel



Διάγραμμα 3.79: Απόλυτο σφάλμα μέσης τιμής πυκνότητας για το δείγμα Heating Diesel

Ανάλογα με την περίπτωση του Automotive Diesel θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί υπολογισμός για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του δείγματος (Heating Diesel) σε αιθανόλη. Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων προκύπτει ότι η συμπεριφορά του δείγματος Heating Diesel προσομοιάζει με δείγμα που εμφανίζει περιεκτικότητα σε αιθανόλη άνω του 20% κ.ο. όπως φαίνεται και στο διάγραμμα.



Διάγραμμα 3.80: Σύγκριση του Heating Diesel με μίγματα B20 και B100

3.7. Στατιστικά αποτελέσματα με την Ανάλυση Διασποράς (ANOVA):

Οι σχετικά επίπονοι υπολογισμοί για την εξαγωγή των συμπερασμάτων αποφεύγονται εφόσον πραγματοποιηθεί η ANOVA με την βοήθεια υπολογιστή. Παρακάτω δείχνονται τα αποτελέσματα όπως παρουσιάζονται με το στατιστικό πρόγραμμα Stat graphics.

- Η επεξεργασία αποτελεσμάτων έγινε στατιστικά με την τεχνική Ανάλυση Διασποράς (ANOVA).
- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων, άριστο θα ήταν οι Calculated μετρήσεις να είναι ίδιες με τις Measurement, δηλαδή M – C να συγκλίνουν στο 0.
- Από τους πίνακες θέλουμε να δούμε, ποιος παράγοντας επηρεάζει σημαντικά, το ποσοστό (percentage) ή η θερμοκρασία (T).

Πρώτη ανάλυση μετρήσεων γίνεται για automotive diesel με έναν παράγοντα (one – way), όπου λαμβάνουμε τα εξής αποτελέσματα:

One – way

Automotive diesel

ANOVA

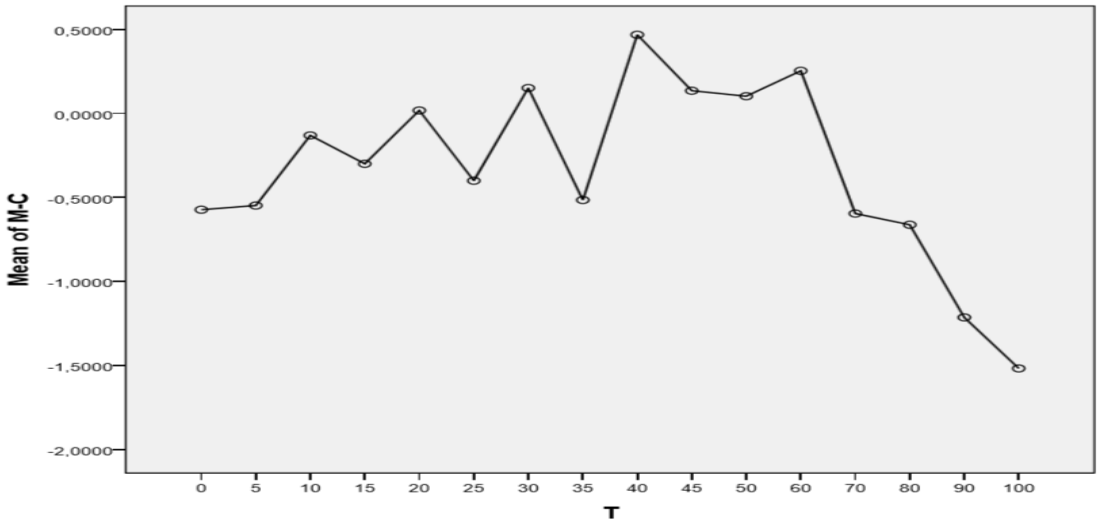
M-C

Πίνακας 3.3:
Έκθεση αποτελεσμάτων ANOVA για Automotive Diesel

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	25,734	15	1,716	2,451	,005
Within Groups	56,000	80	,700		
Total	81,734	95			

Το αποτέλεσμα της ANOVA ουσιαστικά εντοπίζεται στην τιμή που αναγράφεται κάτω από το γράμμα P: (Probability), που δείχνει την τιμή πιθανότητας σφάλματος 1^{ου}. Έτσι, από τον πίνακα 3.3 βλέπουμε ότι η πιθανότητα p – valve (Sig.) ισούνται με ,005. Γεγονός που υποδηλώνει ότι η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται με πιθανότητα 0,5% σφάλματος του 1^{ου} είδους, δηλ. η μηδενική υπόθεση 'δεν αντέχει' σε στάθμη εμπιστοσύνης 95%. Αυτό σημαίνει ότι ο παράγοντας αυτός είναι σημαντικός και επηρεάζει, δηλαδή η επίδραση μεταξύ της θερμοκρασίας και του ποσοστού επηρεάζουν το αποτέλεσμα.

Means Plots



Διάγραμμα 3.81: Αποτελέσματα ANOVA για Automotive Diesel με παράγοντα την θερμοκρασία

Το διάγραμμα δείχνει ότι οι μετρήσεις έχουν αρκετά μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους, ανάλογα την θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες που συγκλίνουν κοντά στο 0 είναι, στους 10, 20, 30 και 50 ^{o}C. Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία που είναι πιο κοντά στο σημείο 0 είναι στους 20°C. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται για θερμοκρασίες από 70 ^{o}C και άνω. Αυτό σημαίνει ότι μεταξύ τους οι παράγοντες επηρεάζονται, δεν είναι ανεξάρτητες, αλλιώς θα ήταν γραμμικά.

Στη συνέχεια ακολουθεί ανάλυση των μετρήσεων για Heating Diesel με έναν παράγοντα (one-way), όπου λαμβάνονται τα εξής αποτελέσματα:

One – way

Heating diesel

ANOVA

M-C

Πίνακας 3.4:

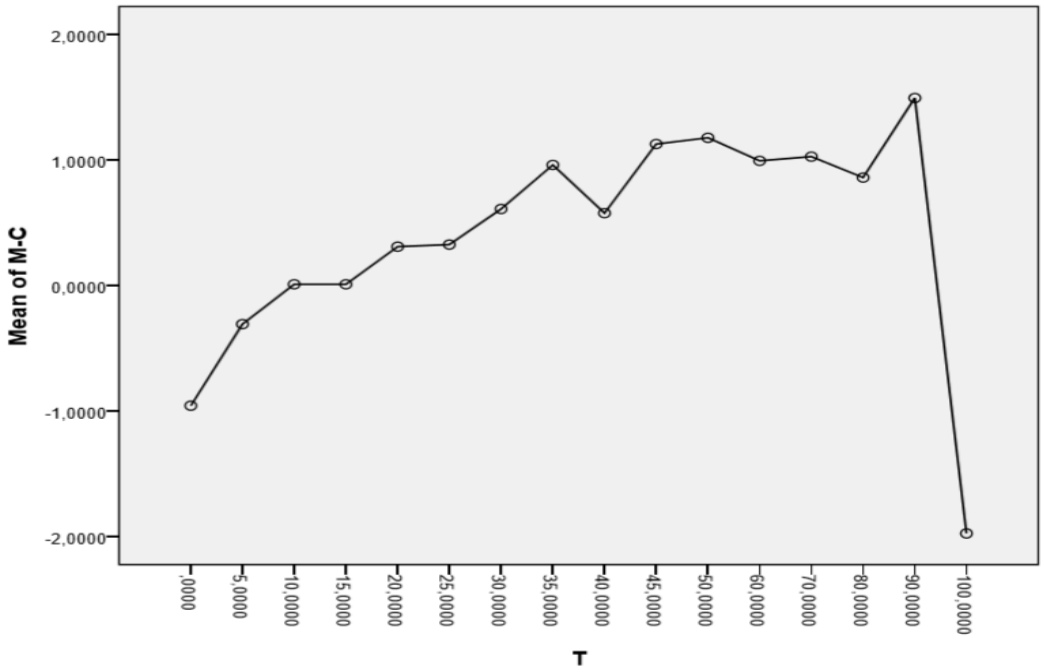
Έκθεση αποτελεσμάτων ANOVA για το Heating Diesel

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	35,882	15	2,392	5,534	,000
Within Groups	13,832	32	,432		
Total	49,714	47			

Επειδή ***p–value=0,000<0,05***, η μηδενική υπόθεση, σε επίπεδο σημαντικότητας 5% απορρίπτεται. Δηλαδή, τα δεδομένα δίνουν στατιστικά σημαντικές αποδείξεις ότι ο μέσος αριθμός του heating diesel δεν είναι ίδιος στις έξη διαφορετικές επαναλήψεις. Η πιθανότητα το συμπέρασμα αυτό να είναι λάθος, είναι το πολύ 0,05 (μάλιστα, επειδή το στατιστικό πακέτο υπολόγισε την p – value, μπορούμε να πούμε ότι αυτή η πιθανότητα είναι το πολύ 0,000).

Όπως και στο προηγούμενο σχήμα βλέπουμε ότι η πιθανότητα p – valve < 0,05, άρα ο παράγοντας αυτός είναι σημαντικός και επηρεάζει.

Means Plots



Διάγραμμα 3.82: Αποτελέσματα ANOVA για το Heating Diesel με παράγοντα την θερμοκρασία

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι στις θερμοκρασίες 10 και 15 ^{o}C η Δρ15 προσεγγίζει στη μηδενική τιμή. Αυτό σημαίνει ότι οι μετρούμενες (measurement) τιμές δεν έχουν απόκλιση από τις υπολογιζόμενες (calculated) τιμές, άρα και ο συντελεστής διόρθωσης για αυτές τις θερμοκρασίες είναι σωστός.

Univariate Analysis of Variance

BIODIESEL

Between – Subjects Factors

		N
%	0	96
	4	96
	5	48
	7	96
	8	48
	10	96
	15	48
	20	48

T	0	36
	5	36
	10	36
	15	36
	20	36
	25	36
	30	36
	35	36
	40	36
	45	36
	50	36
	60	36
	70	36
	80	36
	90	36
	100	36

Tests of Between – Subjects Effects

Dependent Variable: **M–C**

Πίνακας 3.5:

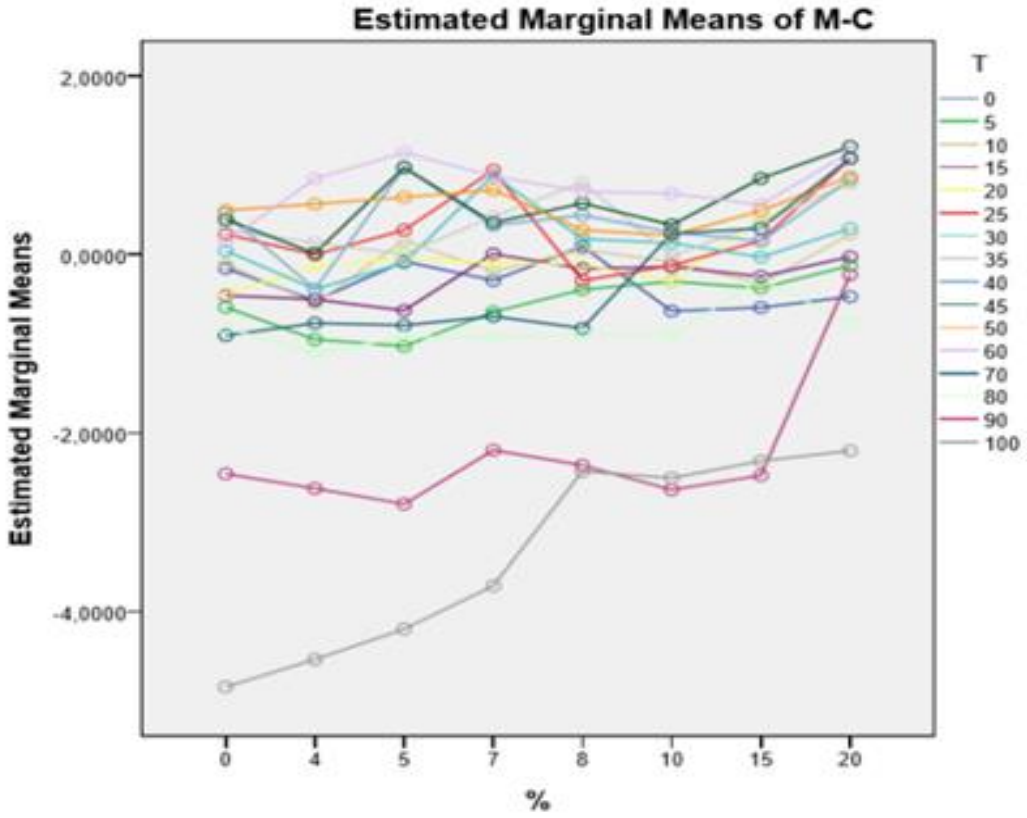
Έκθεση αποτελεσμάτων ANOVA για το Biodiesel

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	773,514[a]	127	6,091	10,705	,000
Intercept	48,264	1	48,264	84,827	,000
percentage	35,482	7	5,069	8,909	,000
T	556,950	15	37,130	65,259	,000
percentage * T	75,050	105	,715	1,256	,060
Error	254,896	448	,569		
Total	1102,712	576			
Corrected Total	1028,410	575			

a, R Squared = ,752 (Adjusted R Squared = ,682)

Από το Πίνακα 3.5 βλέπουμε ότι ο συντελεστής πιθανότητας p – valve < 0,05 για τον παράγοντα της θερμοκρασίας και του ποσοστού. Επομένως, οι παράγοντες αυτοί είναι σημαντικοί και επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Για την (percentage*T) επίδραση ποσοστού και της θερμοκρασίας βλέπουμε ότι το p – valve > 0,05 άρα *δεν είναι σημαντικός παράγοντας* και δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα.

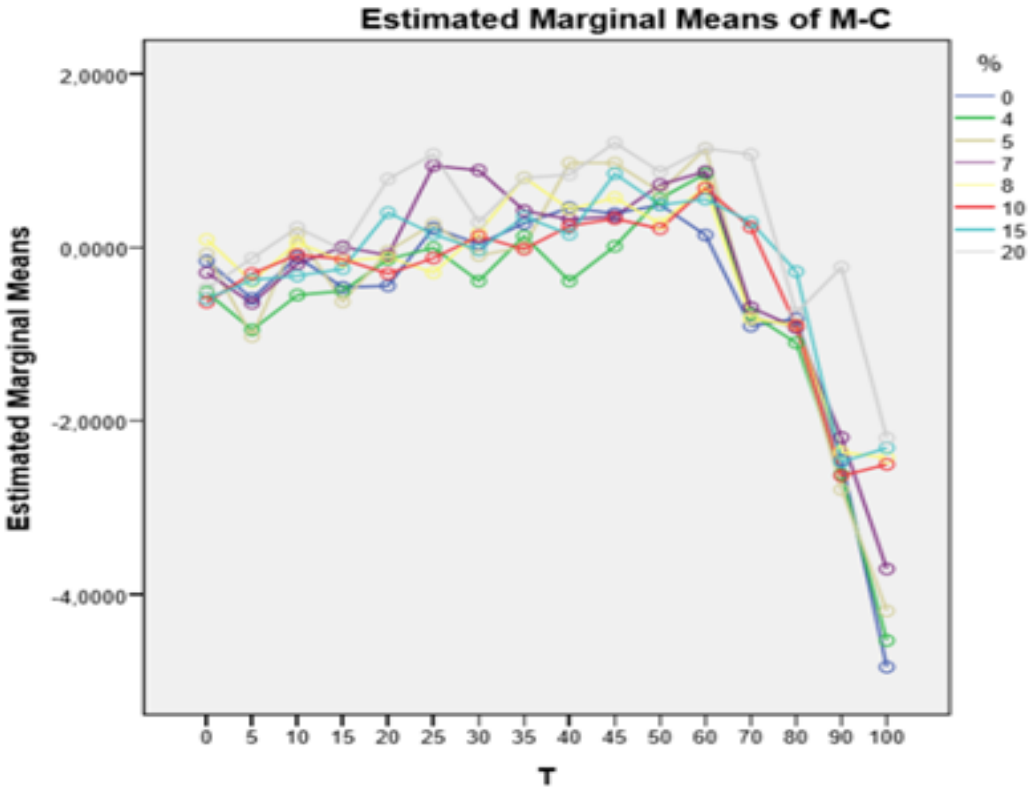
Profile Plots



Διάγραμμα 3.83: Αποτελέσματα ANOVA για το Biodiesel με παράγοντα το ποσοστό

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται, ότι την μεγάλη απόκλιση κάνουν οι θερμοκρασίες στους 90 και 100 ^{o}C . Αυτό σημαίνει ότι η μετρούμενες μετρήσεις δεν συμπίπτουν καθόλου με τις υπολογιζόμενες μετρήσεις. Όμως, την μεγαλύτερη έμφαση δίνουμε στην θερμοκρασία στους 15 ^{o}C (λόγο του ρ_{15}), και όπως φαίνεται από το διάγραμμα, τα ποσοστά ανάμειξης 0%, 4% και 5% βιοντήζελ στο καύσιμο ντήζελ απέχουν αρκετά από το 0 (άξονας (y)) σε σύγκριση με το 7% και το 20%, το οποίο συγκλίνει στο 0 των αποτελεσμάτων M – C. Επίσης, όπως και το ποσοστό μιγμάτων 8%, 10% βρίσκεται αρκετά κοντά στην περιοχή γύρω από το 0.

Το συμπέρασμα που μπορεί να προκύψει είναι ότι για την ανάμειξη 7% και 20% βιοντήζελ στο καύσιμο ντήζελ για την θερμοκρασία στους 15 ^{o}C παρατηρούμε μηδενική απόκλιση M – C, κάτι το οποίο σημαίνει ότι μετρούμενες μετρήσεις δεν απέχουν από τις υπολογιζόμενες μετρήσεις, ο υπολογισμός των οποίων έγινε με τον συντελεστή διόρθωσης. Οπότε, διαπιστώνεται ότι ο συντελεστής διόρθωσης είναι ορθός για το ποσοστό από 7% έως 20% ανάμειξη του βιοντήζελ με καύσιμο ντήζελ στους 15 ^{o}C.



Διάγραμμα 3.83: Αποτελέσματα ANOVA για το Biodiesel με παράγοντα την θερμοκρασία

Στις θερμοκρασίες από 60 ^{o}C έως και 100 ^{o}C παρατηρείται μεγάλη απόκλιση τιμών M – C, για τις οποίες ο συντελεστής διόρθωσης επηρεάζεται πολύ από την θερμοκρασία και προφανώς δεν ισχύει.

Η θερμοκρασία επηρεάζει διαφορετικά κάθε ποσοστό ανάμειξής μιγμάτων, άρα για ακόμη μια φορά υποδεικνύει ότι σαν παράγοντας είναι σημαντικός και επηρεάζει.

Για την θερμοκρασία στους 15 ^{o}C φαίνεται ότι τα ποσοστά ανάμειξης που είναι πιο κοντά στο 0 (άξονας(y)) είναι: 7% < 20% < 8% < 10% < 15%. Συνεπώς το ANOVA υποδεικνύει ότι οι τιμές στην θερμοκρασία 15 ^{o}C για τα ποσοστά αυτά μπορούν να χρησιμοποιούν τους ίδιους Συντελεστές Διόρθωσης.

Univariate Analysis of Variance

ETHANOL

Between – Subjects Factors

		N
%	0	30
	5	30
	10	30
T	0	18
	5	18
	10	18
	15	18
	20	18

Tests of Between – Subjects Effects

Dependent Variable: **M–C**

Πίνακας 3.6:

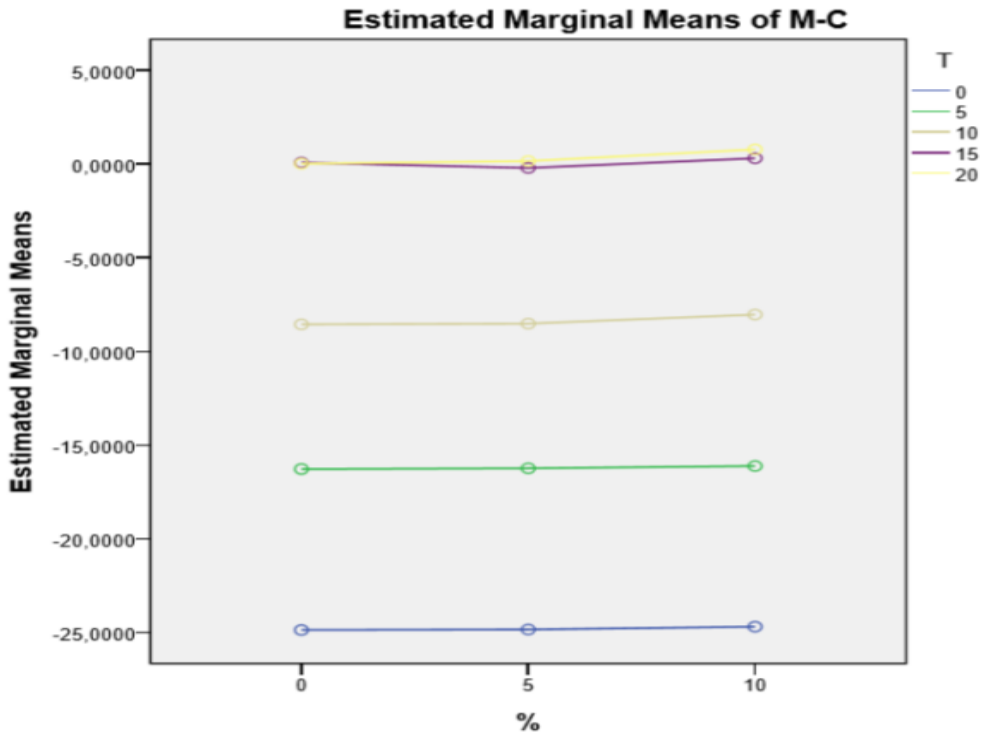
Έκθεση αποτελεσμάτων ANOVA για την Ethanol

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	8432,056[a]	14	602,290	825,641	,000
Intercept	8643,062	1	8643,062	11848,227	,000
percentage	2,811	2	1,406	1,927	,153
T	8428,079	4	2107,020	2888,380	,000
percentage * T	1,166	8	,146	,200	,990
Error	54,711	75	,729		
Total	17129,829	90			
Corrected Total	8486,767	89			

a, R Squared = ,994 (Adjusted R Squared = ,992)

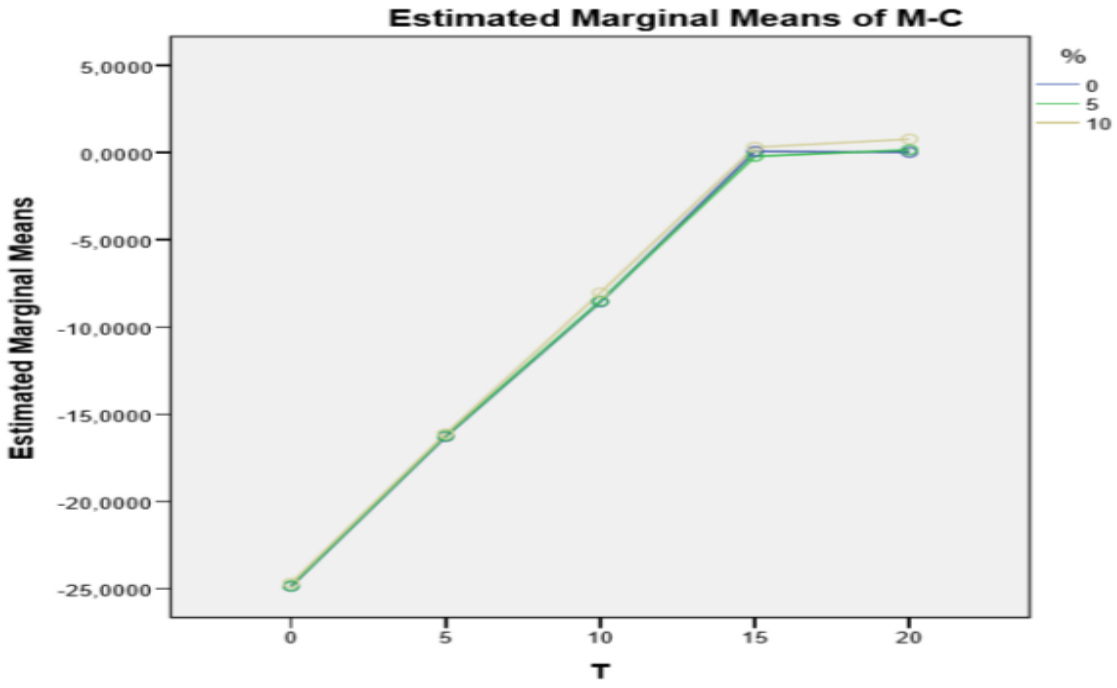
Από τον πίνακα βλέπουμε ότι η πιθανότητα p – valve < 0,05 μόνο για τον παράγοντα τις θερμοκρασίας, άρα είναι σημαντικός και επηρεάζει. Αντίστοιχα για τους άλλους δύο παράγοντες η πιθανότητα είναι μεγαλύτερη του 0,05, οπότε δεν επηρεάζουν.

Profile Plots



Διάγραμμα 3.84: Αποτελέσματα ANOVA για την Ethanol με παράγοντα το ποσοστό

Σ το διάγραμμα φαίνεται ότι για τις θερμοκρασίες 15 ^{o}C και 20 ^{o}C η απόκλιση στο άξονα (y) σταθεροποιείται κοντά στο σημείο 0. Το ποσοστό ανάμειξης δεν επηρεάζει καθόλου, εκτός στο σημείο 5% κάνει ελάχιστη καμπύλη η οποία είναι ελάχιστα σημαντική. Με αποτέλεσμα, οι Υπολογιζόμενες μετρήσεις να ισχύουν με τις Μετρούμενες. Συνεπώς, ο συντελεστής διόρθωσης με τον οποίον έγιναν υπολογισμοί, μπορεί να είναι ορθός για αυτές τις θερμοκρασίες ανεξάρτητα του ποσοστού ανάμειξης. Στην συνέχεια βλέπουμε ότι όσο μειώνεται η θερμοκρασία τόσο έχουμε μεγαλύτερη απόκλιση για την αιθανόλη.



Διάγραμμα 3.85: Αποτελέσματα ANOVA για την Ethanol με παράγοντα την θερμοκρασία

Τα παραπάνω σχόλια επιβεβαιώνονται και στο Διάγραμμα 3.85. Ο παράγοντας ο οποίος είναι σημαντικός και επηρεάζει είναι η θερμοκρασία. Βλέπουμε ότι ο παράγοντας αυτός επηρεάζει θετικά, δηλαδή με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονται οι διαφορές M – C. Τα ποσοστά 0% και 5% σταθεροποιούνται με την θερμοκρασία 15 ^{o}C και 20°C και συγκλίνουν στο 0. Το ποσοστό 10% ελάχιστα αποκλίνει στην θερμοκρασία 20 ^{o}C.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι μετρήσεις της πυκνότητας δειγμάτων πετρελαίου και βενζίνης καθώς και μιγμάτων τους με Biodiesel και Αιθανόλη αντίστοιχα αποτέλεσαν το αντικείμενο της μελέτης της παρούσας εργασίας. Σημαντικής σημασία είναι η επαλήθευση των συντελεστών διόρθωσης προκειμένου να προβλέπεται η πυκνότητα των πετρελαιοειδών σε συνθήκες μόνιμες και αξιόπιστες. Τα κυριότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Οι υπολογισμοί της πυκνότητας στο ιξωδόμετρο στο εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν και για κάθε είδος δείγματος φαίνεται να είναι αξιόπιστοι. **Το απόλυτο σφάλμα** της μέσης τιμής της πυκνότητας σε κάθε δείγμα δεν ξεπέρασε τα 0.6 kg/m^{3}με τα αντίστοιχα σχετικά σφάλματα να κυμαίνονται σε χαμηλές εξίσου τιμές. Οι υπολογισμοί παρουσιάζουν που ακολούθησαν για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρουσιάζουν σφάλματα που ανάγονται στο σφάλμα μέτρησης της θερμοκρασίας της συσκευής που είναι δT = 0.03^{o}C και το αντίστοιχο σφάλμα μέσης τιμής δρ που υπολογίζεται για κάθε δείγμα ξεχωριστά σε κάθε θερμοκρασία

- Τα δείγματα της ανάμειξης Diesel με Biodiesel παρουσιάζουν με μεγάλη ακρίβεια γραμμική μεταβολή της μέσης τιμής της πυκνότητας ως προς τη θερμοκρασία για κάθε περιεκτικότητα Biodiesel. Οι σχέσεις αυτές θα μπορούσαν να αποτελέσουν προτεινόμενες σχέσεις υπολογισμού της πυκνότητας για τις περιεκτικότητες που μελετήθηκαν και με δεδομένο το είδος του Biodiesel ανάμειξης.

Δείγμα	**Γραμμική σχέση ρ(T) (kg/m^3)**	**Προσέγγιση παλινδρόμησης (R)**
B0	y=-0.7065x+845.65	0.9999
B4	y=-0.7099x+845.8	0.9998
B5	y=-0.7083x+845.88	0.9997
B7	y=-0.705x+846.77	0.9998
B8	y=-0.7086x+847.47	0.9997
B10	y=-0.7083x+846.66	0.9998

B15	y=-0.7109x+850.44	0.9998
B20	y=-0.6552x+854.91	0.9971
B100	y=-0.7254x+892.62	0.9999

- **Οι συντελεστές διόρθωσης** που χρησιμοποιήθηκαν στα δείγματα αυτά φαίνεται να **έχουν** σχετικά **καλή προσαρμογή σε θερμοκρασίες μικρότερες των 60 ^oC** όπου η διαφορά της μέσης τιμής της πυκνότητας στους 15 ^oC από την αντίστοιχη υπολογιζόμενη για κάθε δείγμα φαίνεται να κυμαίνεται με αυξομειώσεις γύρω από το μηδέν. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η απόκλιση από το μηδέν διευρύνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

- Οι υπολογισμοί των συντελεστών διόρθωσης για δείγματα Diesel – Biodiesel παρουσιάζουν αστάθεια στις τιμές γύρω από τους 20^oC και φαίνεται να συγκλίνουν αυξανομένης της θερμοκρασίας σε τιμές γύρω στα ***0.70 kg/m^{3o}C***.

- Τα δείγματα της ανάμειξης Βενζίνης με Αιθανόλη παρουσιάζουν με μεγάλη ακρίβεια γραμμική μεταβολή της πυκνότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία. Οι σχέσεις αυτές θα μπορούσαν να αποτελέσουν προτεινόμενες σχέσεις υπολογισμού πυκνότητας για τις περιεκτικότητες που μελετήθηκαν.

Δείγμα	**Γραμμική σχέση ρ(T) (kg/m^3)**	**Προσέγγιση παλινδρόμησης (R)**
E0	y=-0.8647x+757.19	0.9985
E5	y=-0.8617x+760.26	0.9994
E10	y=-0.8896x+763.47	0.997
E100	y=-0.8586x+806.95	0.9995

- Οι συντελεστές διόρθωσης που χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεν επαληθεύτηκαν για το μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές στην περίπτωση των δειγμάτων Βενζίνης – Αιθανόλης. Φαίνεται να απέχουν από τις πραγματικές τιμές ειδικότερα σε θερμοκρασίες μικρότερες των 20 ^oC.

- Οι υπολογισμοί των συντελεστών διόρθωσης για τα δείγματα Βενζίνης – Αιθανόλης κατέγραψαν υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες

βιβλιογραφικές. Με ανάλυση περισσότερων δειγμάτων και σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών είναι δυνατό να προσδιορισθούν συντελεστές διόρθωσης αφού φαίνεται ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την μελέτη στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουν σταθεροποιημένες τιμές ανά περιεκτικότητα αιθανόλης.

- Στην περίπτωση του δείγματος Automotive Diesel είναι σαφές πως η μεταβολή της πυκνότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας είναι γραμμική και ανάλογη των δειγμάτων B7, B8 δηλαδή περιεκτικότητας σε biodiesel μεταξύ 7 και 8 % κ.ο. Αυτό κρίνεται αναμενόμενο για το πετρέλαιο κίνησης αφού τα όρια ανάμειξης κυμαίνονται σε αυτές τις περιεκτικότητες.

- Για το δείγμα του ***Automotive Diesel*** και αφού εντοπίστηκε η περιεκτικότητα του έγινε επαλήθευση του συντελεστή διόρθωσης όπως αυτός υπολογίστηκε από τα δείγματα B7, B8 για τις θερμοκρασίες 60 ^{o}C και 100 ^{o}C. Οι τιμές που επαληθεύτηκαν ήταν ***0.695 kg/m^3 ^{o}C και 0.71 kg/m^3 ^{o}C*** αντίστοιχα. Στους 60°C η επαλήθευση πιστοποίησε αμελητέα απόκλιση στη πυκνότητα ενώ στους 100 ^{o}C μεγαλύτερη. Εκτιμάται πως οι συντελεστές διόρθωσης όπως υπολογίστηκαν για τα δείγματα B7, B8 σε θερμοκρασίες γύρω από τους 60 ^{o}C θα αποδίδουν σωστά τη πυκνότητα του πετρελαίου κίνησης.

- Η μελέτη της πυκνότητας μιγμάτων Diesel – Biodiesel και ειδικότερα ο προσδιορισμός των συντελεστών διόρθωσης αποτελεί αντικείμενο περαιτέρω έρευνας που θα μπορούσε να στηριχθεί στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

- Στην περίπτωση του δείγματος Heating Diesel (πετρέλαιο θέρμανσης) τα πειραματικά δεδομένα μέτρησης πυκνότητας ήταν ανάλογα δείγματος περιεκτικότητας σε αιθανόλη υψηλότερης του 20 % κ.ο. Προκειμένου να επαληθευτεί η διαπίστωση αυτή και με δεδομένο ότι τα όρια ανάμειξης θα πρέπει να κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα προτείνεται η περαιτέρω μελέτη με την λήψη περισσότερων δειγμάτων από πρατήρια και η επανάληψη των μετρήσεων αυτών.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Αβεβαιότητα

I. Εισαγωγικά

Η αξιοπιστία, η εγκυρότητα και η ποιότητα μιας μέτρησης αποτελούσε στο παρελθόν περισσότερο μια αφηρημένη επιδίωξη και λιγότερο μια οργανωμένη προσπάθεια αναζήτησης τρόπων διασφάλισης και συγκεκριμενοποίησης της ποιότητας αυτής. Τις τελευταίες όμως δεκαετίες έγινε επιτακτική η ανάγκη για έναν κοινά αποδεκτό και έγκυρο τρόπο «μέτρησης» της ποιότητας μέτρησης, αφού έχει μεγάλη σημασία τα όργανα όχι μόνο να μετράνε σωστά, αλλά και να είναι γνωστό το πόσο σωστά μετράνε. Το ζητούμενο λοιπόν είναι η αποδοχή ενός ενιαίου μηχανισμού αποτίμησης της ποιότητας μέτρησης, δηλαδή της αβεβαιότητας (uncertainty).

Κάθε μέτρηση, ανεξάρτητα από το πόσο καλά έχει σχεδιαστεί και εκτελεστεί, υπόκειται σε σφάλματα και επομένως το αποτέλεσμα μιας μέτρησης εμπεριέχει κάποιο ποσοστό αβεβαιότητας. Με τον όρο αβεβαιότητα προσδιορίζεται το εύρος τιμών εκατέρωθεν της μετρούμενης τιμής από το όργανο (±) μέσα στο οποίο βρίσκεται η «αληθινή» ή «πραγματική» τιμή του μετρούμενου μεγέθους, με μια συγκεκριμένη πιθανότητα (επίπεδο εμπιστοσύνης). Είναι φανερό ότι βασικό πρόβλημα της μετρολογίας είναι η εύρεση της «αληθινής» τιμής του μετρούμενου μεγέθους. Παλαιότερα, η χρήση του όρου ακρίβεια προσδιόριζε τη μέγιστη απόκλιση της μετρούμενης τιμής από την «αληθινή», ως εάν η «αληθινή» τιμή να ήταν απολύτως γνωστή. Εάν αυτό ήταν αληθές, τα προβλήματα της μετρολογίας θα είχαν επιλυθεί. Αντί για αυτό προσπαθούμε να προσεγγίσουμε το «σύννεφο» που περιβάλλει την «αληθινή» τιμή με όρους στατιστικής.

Επομένως, σήμερα είναι κοινά αποδεκτό μια ποσοτική δήλωση σχετική με οποιοδήποτε μέγεθος δεν μπορεί να είναι πλήρης εάν δεν περιλαμβάνει, εκτός από το αποτέλεσμα της μέτρησης, μια αναφορά στην αβεβαιότητα που συνοδεύει το αποτέλεσμα αυτό. Το να συμπεριληφθεί η αβεβαιότητα στις πληροφορίες

ποσοτικού προσδιορισμού ενός μεγέθους υπακούει σε μια διπλή αναγκαιότητα: αφενός επισημαίνεται στο χρήστη της μέτρησης η πιθανότητα ύπαρξης σφαλμάτων, εφιστώντας την προσοχή του στον πεπερασμένο χαρακτήρα της γνώσης μας για μια συγκεκριμένη ποσότητα, αφετέρου δίνεται μια ποσοτική εκτίμηση του διαστήματος μέσα στο οποίο περιέχεται η αληθής τιμή του μετρούμενου μεγέθους, καθώς και της πιθανότητας να βρίσκεται η αληθής αυτή τιμή σε μια συγκεκριμένη περιοχή του διαστήματος αυτού.

II. Από το σφάλμα στην αβεβαιότητα

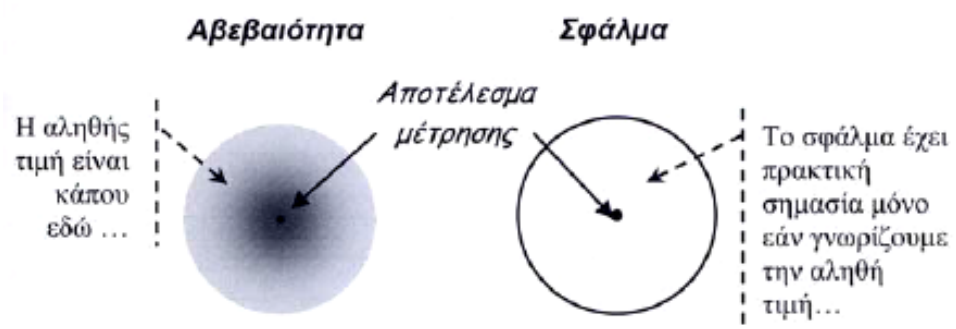
Ως σφάλμα ορίζεται η διαφορά ανάμεσα στο αποτέλεσμα μιας μέτρησης και μιας αληθούς τιμής του μετρούμενου μεγέθους. Πρέπει να σημειωθεί ότι με τη λέξη αληθής χρησιμοποιείται το αόριστο άρθρο «μια» και όχι το οριστικό «η» για να τονιστεί ότι είναι δυνατόν να υπάρχουν περισσότερες από μία τιμές συμβατές με τον ορισμό του μετρούμενου μεγέθους και ότι δεν μπορούμε να ξέρουμε ποια είναι η αληθής τιμή. Δηλαδή το σφάλμα είναι εξ' ορισμού μια μη προσδιορίσιμη αφηρημένη έννοια, που αντιπροσωπεύει τη διαφορά ανάμεσα στη μετρούμενη και την αληθή αλλά άγνωστη τιμή ενός μεγέθους.

Τα σφάλματα διακρίνονται σε συστηματικά και τυχαία. Τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται στην κακή βαθμονόμηση ή χρήση των οργάνων, στην παράβλεψη ορισμένων φαινόμενων, στον μη απόλυτο έλεγχο των συνθηκών του πειράματος, στον παρατηρητή ή σε άλλα εξωτερικά αίτια. Η αιτία των συστηματικών σφαλμάτων είναι γνωστή, όχι και όμως και η τιμή τους, ενώ υπακούουν σε φυσικούς νόμους. Τα τυχαία σφάλματα οφείλονται στην έλλειψη ευαίσθητης απόκρισης του οργάνου ή του παρατηρητή, σε φαινόμενα όπου το ίδιο το σύστημα χαρακτηρίζεται από διακυμάνσεις, σε εξωτερικό «θόρυβο» ή σε στατιστικές διαδικασίες. Τα τυχαία σφάλματα έχουν άγνωστη αιτία και τιμή, δεν υπακούουν σε φυσικούς νόμους, ενώ μελετώνται στη θεωρία σφαλμάτων.

Με τον όρο σφάλμα, λοιπόν, δεν εννοούμε την απόκλιση της μέτρησης από τη θεωρητικά αποδεκτή τιμή. Η έννοια του σφάλματος αναφέρεται στην αβεβαιότητα των μετρήσεων την οποία δεν μπορούμε να διορθώσουμε. Ακόμα και αν επαναλάβουμε τις μετρήσεις δεν μπορεί να εξαλειφθεί, μπορεί όμως να

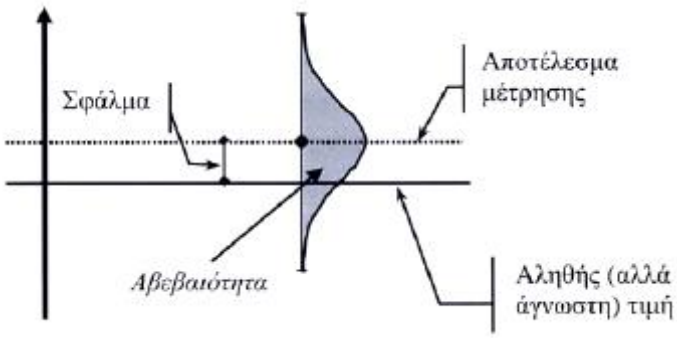
οδηγήσει σε μια κατανομή των μετρούμενων μεγεθών που μπορούν να αναλυθούν στατιστικά. Πρέπει επομένως το σφάλμα να διαφοροποιείται προσεκτικά από την αβεβαιότητα, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποιότητας των γνώσεων που διαθέτουμε για το μετρούμενο μέγεθος. Τελικά το σφάλμα δεν έχει ιδιαίτερα πρακτική χρησιμότητα, αφού εκφράζει τη διαφορά της αληθούς τιμής, που δεν είναι δυνατόν να γνωρίζουμε, από μια μέτρηση, για την αξιοπιστία της οποίας δε διαθέτουμε καμία ένδειξη. Το σφάλμα αποτελεί μια αφηρημένη έννοια σχετική με ένα σημείο, ενώ η αβεβαιότητα περιγράφει ένα εύρος τιμών.

Σε αντιδιαστολή με τον αφηρημένο χαρακτήρα του σφάλματος, η αβεβαιότητα ορίζεται πρακτικά - σύμφωνα με τον τις οδηγίες που προτείνονται από την International Committee for Weights and Measures (CIPM) και περιγράφονται στον Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) - ως παράμετρος συνδεδεμένη με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης, η οποία χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών που θα μπορούσε εύλογα να αποδοθεί στο μετρούμενο μέγεθος.



Σχήμα Α.1: Η αβεβαιότητα, συγκρινόμενη με το σφάλμα, δίνει μια θολή αλλά ρεαλιστική εικόνα για την τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Σχηματικά μπορεί να ειπωθεί ότι η τοποθέτηση του σφάλματος στο επίκεντρο της προσοχής έχει τις ρίζες της σε μια ντετερμινιστική προσέγγιση, ενώ η αβεβαιότητα συνδέεται με μια στοχαστική προσέγγιση.

Η πληροφορία επομένως που διαθέτουμε για το αποτέλεσμα μιας μέτρησης αφορά όχι μόνο στην εκτιμώμενη καλύτερη προσέγγιση της τιμής του μετρούμενου μεγέθους, αλλά και στη διασπορά των πιθανών τιμών που το μέγεθος αυτό θα μπορούσε να έχει, με επίγνωση της αδυναμίας να εντοπιστεί η μία και μοναδική αληθής τιμή.



Σχήμα Α.2: Σφάλμα και αβεβαιότητα

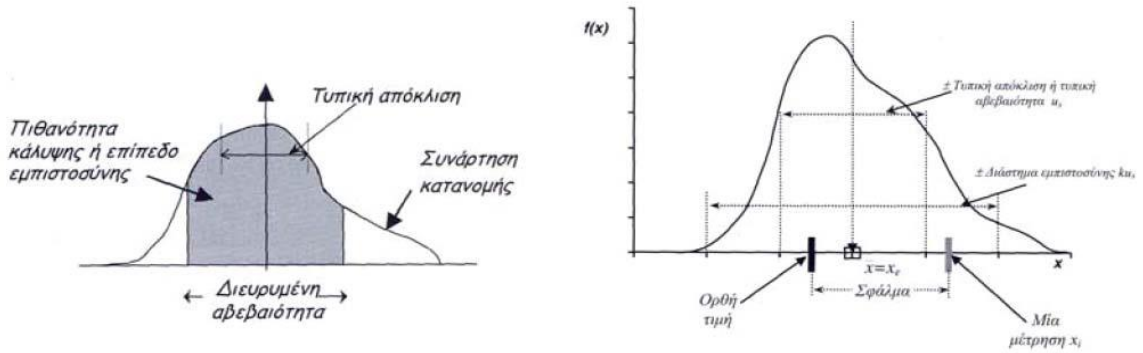
Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι ένα αποτέλεσμα μέτρησης μπορεί τελικά να εμπεριέχει μικρό (αλλά άγνωστο) σφάλμα και να χαρακτηρίζεται από μεγάλη αβεβαιότητα, όπως και αντίστροφα, μπορεί να χαρακτηρίζεται από μικρή αβεβαιότητα αλλά στην πραγματικότητα το σφάλμα να είναι μεγάλο. Αυτό που απαιτείται είναι η διατύπωση ενός διαστήματος ΔΧ = (xa, xb), μέσα στο οποίο περιέχεται η αληθής τιμή με μια λιγότερο ή περισσότερο σημαντική πιθανότητα ρ, αποκαλούμενη πιθανότητα κάλυψης (coverage probability) ή επίπεδο εμπιστοσύνης (confidence level). Για τις συνήθεις κατανομές πιθανοτήτων η επιλογή ενός διαστήματος ΔΧ εκατέρωθεν της αναμενόμενης τιμής xe, οδηγεί σε χαμηλά επίπεδα εμπιστοσύνης. Εάν επιζητείται μεγαλύτερη πιθανότητα κάλυψης, είναι αναγκαία η αύξηση του διαστήματος, πολλαπλασιάζοντας αντίστοιχα την τυπική αβεβαιότητα με ένα συντελεστή κάλυψης k, η τιμή του οποίου εξαρτάται από το είδος της κατανομής f(x) και από το επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης. Το γινόμενο Ux = kux ονομάζεται διευρυμένη αβεβαιότητα και το τελικό αποτέλεσμα διατυπώνεται ως xe + Ux.

Πέρα λοιπόν από την πιθανότερη τιμή, απαιτείται η γνώση της τυπικής απόκλισης σx των πιθανών τιμών, αλλά και πληροφορίες για το είδος της κατανομής f(x), έτσι ώστε να είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η τυπική αβεβαιότητα ux = σx και το διάστημα (xe - kux, xe + kux), μέσα στο οποίο περιέχεται η ορθή αλλά άγνωστη τιμή για ένα δεδομένο επίπεδο εμπιστοσύνης, το οποίο ορίζεται με τη βοήθεια του συντελεστή κάλυψης k, που εξαρτάται με τη σειρά του από την επιθυμητή πιθανότητα εμπιστοσύνης.

III. Κατηγοριοποίηση αβεβαιοτήτων (Τύπου Α & Τύπου Β)

Σύμφωνα με όσα ειπώθηκαν παραπάνω, το αποτέλεσμα μιας μέτρησης δεν περιορίζεται σε καμία περίπτωση στην τιμή του μετρούμενου μεγέθους, αφού πρόκειται για μία στοχαστική μεταβλητή και η αποδιδόμενη τιμή χαρακτηρίζεται από μία αβεβαιότητα. Η αβεβαιότητα αυτή μπορεί να εκφραστεί είτε ως τυπική απόκλιση της συνάρτησης κατανομής που χαρακτηρίζει το αποτέλεσμα, και αποκαλείται τότε τυπική αβεβαιότητα (standard uncertainty), είτε ως διάστημα στο οποίο περιέχεται η αληθής τιμή, με μια ορισμένη στάθμη σιγουριάς ή εμπιστοσύνης, και αποκαλείται διευρυμένη αβεβαιότητα (expanded uncertainty).

Πρέπει να τονιστεί ότι, η αβεβαιότητα χαρακτηρίζει την ποιότητα μίας μέτρησης και πιο συγκεκριμένα το αποτέλεσμα της. Δεν αφορά άμεσα τα παρατηρούμενα μεγέθη, τα οποία είναι δεδομένα και ανεξάρτητα από τη δυνατότητα του παρατηρητή να τα προσεγγίσει. Η αβεβαιότητα αφορά πάντα μια συγκεκριμένη τιμή, όπως αυτή εκτιμήθηκε κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, σύμφωνα με συγκεκριμένη διαδικασία, και χαρακτηρίζει τη γνώση που διαθέτουμε για το μετρούμενο μέγεθος. Είναι επομένως δυνατόν, κάποιος άλλος να δώσει μια άλλη εκτίμηση τόσο για την τιμή του ίδιου μεγέθους όσο και για την αβεβαιότητα που συνοδεύει την τιμή αυτή.



Σχήματα Α.3: Κατανομή πιθανοτήτων των πιθανών τιμών μιας μεταβλητής

Ο υπολογισμός αβεβαιότητας είναι ένας κατάλογος των πιθανών πηγών λάθους με μια εκτίμηση των ορίων αβεβαιότητάς τους και της κατανομής πιθανότητας τους. Είναι πιθανό μερικές συνεισφορές αβεβαιότητας να μην είναι οι ίδιες σε όλη τη διάρκεια της μέτρησης και θα πρέπει να ληφθεί μια απόφαση για την κατάλληλη διακοπή της. Ένας απλός υπολογισμός που καλύπτει όλη τη διάρκεια

της μέτρησης μπορεί να σημαίνει ότι υπάρχει μεγαλύτερη αβεβαιότητα από την απαραίτητη. Εντούτοις, αυτό μπορεί να είναι προτιμότερο σε μερικές περιπτώσεις όπου δεν είναι απαραίτητο να δυσκολέψει υπερβολικά ο υπολογισμός και η παρουσίαση της διαδικασίας. Πρέπει να δοθεί προτεραιότητα στον υπολογισμό της αβεβαιότητας στην περιοχή του ορίου ή των ορίων των προδιαγραφών δοκιμής.

Η αβεβαιότητα στο αποτέλεσμα μιας μέτρησης αποτελείται γενικά από πολλές συνιστώσες, οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο είδη ανάλογα με τον τρόπο υπολογισμού τους: οι αβεβαιότητες τύπου Α, που υπολογίζονται με στατιστικές μεθόδους, και οι αβεβαιότητες τύπου Β, που υπολογίζονται με άλλα μέσα. Η κατηγοριοποίηση αυτή δεν αντιστοιχεί στη διάκριση μεταξύ «τυχαίων» και «συστηματικών» αβεβαιοτήτων.

Οι συνιστώσες τύπου Α προκύπτουν από τη μεταβλητότητα (variance) ή την τυπική απόκλιση (standard deviation) και τους βαθμούς ελευθερίας του αποτελέσματος, ενώ είναι συχνά απαραίτητη και η γνώση της συμμεταβλητότητας (covariance).

Οι συνιστώσες τύπου Β, παρά το ότι δεν προκύπτουν απευθείας από κάποια στατιστική επεξεργασία, οφείλουν να παρουσιάζονται με όρους τυπικής αβεβαιότητας. Η τυπική αυτή αβεβαιότητα μπορεί να θεωρηθεί ως προσέγγιση της αντίστοιχης μεταβλητότητας, η ύπαρξη της οποίας υφίσταται ως υπόθεση.

Η τελική συνδυασμένη αβεβαιότητα (combined uncertainty) προκύπτει από το συνδυασμό όλων των επιμέρους συνιστωσών, εκφραζόμενων με τη μορφή τυπικών αποκλίσεων.

Ανάλυση Διακύμανσης (ANOVA)

I. Εισαγωγή

Πολύ συχνά παρουσιάζεται η ανάγκη σύγκρισης των μέσων τιμών αναλυτικών αποτελεσμάτων για ανεύρεση σημαντικής διαφοράς (σε κάποια δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης) μεταξύ ομάδων μετρήσεων. Τυπικές περιπτώσεις:

α) Σύγκριση μέσων τιμών μετρήσεων που ελήφθησαν από το ίδιο δείγμα αλλά με διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές.

β) Σύγκριση μέσων τιμών μετρήσεων από διαφορετικά δείγματα με την ίδια αναλυτική τεχνική, προκειμένου να διαπιστωθεί ότι τα δείγματα διαφέρουν ή όχι ως προς την περιεκτικότητα του μετρούμενου συστατικού.

Υπενθυμίζεται ότι εάν οι ομάδες μετρήσεων είναι μόνο δύο (με n_1 και n_2 μετρήσεις και αντίστοιχες μέσες τιμές $\bar{x}_1$ και $\bar{x}_2$) και με την προϋπόθεση ότι οι διακυμάνσεις των μετρήσεων δεν διαφέρουν σημαντικά (τούτο διαπιστώνεται με την δοκιμασία F και είναι πολύ πιθανό να μην ισχύει ιδιαίτερα στην (α) περίπτωση), τότε εφαρμόζεται η αντίστοιχη t-δοκιμασία: Υπολογίζεται η συνδυασμένη τυπική απόκλιση $s_{1\text{-}2}$ (pooled standard deviation) από τη σχέση:

$$s_{1\text{-}2}^2 = [\ (n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2\ ] / (n_1 + n_2 - 2)$$

στη συνέχεια υπολογίζεται η πειραματική τιμή t^{exp} από τη σχέση:

$$t^{exp} = \frac{|\bar{x}1 - \bar{x}2|}{s1 - 2\frac{\sqrt{1}}{n_1} + 1/n2}$$

η οποία συγκρίνεται κατά τα γνωστά με την θεωρητική τιμή $\mathbf{t_{theor}}$ για τη δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης και $n_1 + n_2 - 2$ βαθμούς ελευθερίας.

Η κατάσταση φαίνεται πιο πολύπλοκη εάν πρόκειται να συγκριθούν μεταξύ τους μέσες τιμές περισσότερων από δύο ομάδων μετρήσεων. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται μία πανίσχυρη γενική στατιστική δοκιμασία (στην πραγματικότητα οικογένεια δοκιμασιών) γνωστή ως **ανάλυση διακύμανσης** (*ANalysis Of VAriance*), γνωστότερη ως **ANOVA**. Γενικός σκοπός της ANOVA είναι η ανεύρεση και η στατιστική σύγκριση των επιμέρους πηγών διακύμανσης (ή αβεβαιότητας), που συνεισφέρουν στην ολική διακύμανση (ή αβεβαιότητα) αποτελέσματος το οποίο προκύπτει από συνδυασμό ομάδων μετρήσεων.

Η ανάλυση διασποράς (ANOVA) είναι μια στατιστική μέθοδος ανάλυσης δεδομένων που έχει ως στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων για κάποια χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού. Από την ανάλυση των παρατηρήσεων του πληθυσμού ελέγχουμε διάφορες υποθέσεις για ένα ή περισσότερα χαρακτηριστικά και παίρνουμε αποφάσεις στηριζόμενες σε πληροφορίες (δεδομένα) που προέρχονται από ένα ή περισσότερα δείγματα αυτού.

Τυπικές περιπτώσεις εφαρμογής της ANOVA:

- Σύγκριση μέσων συγκεντρώσεων ενός συστατικού σε διάφορα δείγματα.
- Σύγκριση μέσων συγκεντρώσεων ενός συστατικού από ομάδες μετρήσεων που ελήφθησαν από διαφορετικούς αναλυτές ή από διάφορα εργαστήρια (αλλά με την ίδια τεχνική).
- Σύγκριση μέσων συγκεντρώσεων ενός συστατικού σε δείγμα που υπέστη διάφορους τρόπους συντήρησης ή προεπεξεργασίας πριν από το στάδιο της μέτρησης.

Σε όλες τις περιπτώσεις δεχόμαστε ότι οι πηγές που συνεισφέρουν στη διακύμανση των μετρούμενων μέσων τιμών είναι:

1. Τα τυχαία σφάλματα κατά τη συνολική διαδικασία των μετρήσεων.
2. Οι ελεγχόμενοι (controlled) ή καθορισμένου αποτελέσματος (fixed-effect) παράγοντες (factors).

Η πρώτη πηγή είναι η βασική αιτία που προκαλεί τις διαφοροποιήσεις των μετρήσεων στην ίδια ομάδα μετρήσεων και είναι πάντοτε παρούσα. Η δεύτερη πηγή είναι εκείνη που εξετάζεται εάν υπάρχει και επιδρά σημαντικά στις λαμβανόμενες μέσες τιμές, δηλαδή εάν διαφοροποιεί πληθυσμιακά το σύνολο των μετρήσεων. Στις προηγούμενες τυπικές περιπτώσεις εφαρμογής της ANOVA, οι ελεγχόμενοι παράγοντες μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι:

- Η διαφορετικότητα των δειγμάτων οφειλόμενη π.χ. σε δείγματα που ελήφθησαν από ανομοιογενές υλικό ή από διαφορετικές ημερομηνίες παραγωγής.
- Σε διαφορές της ικανότητας κάθε αναλυτή ή στο γενικό πρωτόκολλο ανάλυσης που ακολουθεί κάθε εργαστήριο.
- Ο τρόπος προεπεξεργασίας ή συντήρησης του δείγματος πριν από την ανάλυση.

Είναι προφανές ότι ο ελεγχόμενος παράγοντας δεν είναι κατ'ανάγκη **αριθμήσιμος** (π.χ. τυπικοί μη αριθμήσιμοι παράγοντες είναι: ο αναλυτής, το εργαστήριο, η χρησιμοποιούμενη μμέθοδος, ενώ τυπικοί αριθμήσιμοι παράγοντες είναι: η θερμοκρασία φύλαξης ή ο χρόνος ζωής ενός αντιδραστηρίου, το βάθος λήψης δείγματος).

Η ANOVA επιτρέπει τη διάκριση της διακύμανσης, που οφείλεται στον ελεγχόμενο παράγοντα, από εκείνη που προέρχεται από καθαρά τυχαία σφάλματα. Ακόμη επιτρέπει τη διαπίστωση του εάν μια διαφοροποίηση στον κάθε ελεγχόμενο παράγοντα επιφέρει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση των λαμβανόμενων μέσων τιμών.

Η τεχνική ANOVA μπορεί να επεκταθεί και σε περιπτώσεις που υπάρχει πιθανή αλληλεπίδραση μεταξύ των παραγόντων αυτών, π.χ. διαφορετικός τρόπος συντήρησης δείγματος, σε συνδυασμό με τον τρόπο προεπεξεργασίας του δείγματος και τις συνθέσεις ενός ή περισσότερων από τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια. Η τεχνική που ακολουθείται στις περιπτώσεις αυτές ονομάζεται ***παραγοντική ανάλυση*** (factorial analysis).

Εάν κάθε φορά υπάρχει μόνο ένας ελεγχόμενος παράγοντας η τεχνική ονομάζεται ***μονόδρομη (one-way) ANOVA*** με έναν παράγοντα και αποτελεί την απλούστερη μορφή της δοκιμασίας.

Η ανάλυση διασποράς με έναν παράγοντα είναι η πιο απλή περίπτωση ελέγχου της σημαντικότητας περισσότερων των δύο πληθυσμιακών μέσων τιμών και χρησιμοποιεί αθροίσματα τετραγώνων. Το γενικό πλαίσιο στο οποίο τοποθετείται η χρήση της, αφορά k ανεξάρτητους και κανονικά κατανεμημένους πληθυσμούς με μέση τιμή κάθε πληθυσμού μ_j και τυπική απόκλιση σ_j, όπου j=1,2,..,k. Από κάθε έναν από τους πληθυσμούς αυτούς λαμβάνεται ένα τυχαίο δείγμα μεγέθους n_j με μέση τιμή δείγματος $\bar{x}_j$ και τυπική απόκλιση s_j.

Υπάρχει μια εξαρτημένη ποσοτική μεταβλητή Y τις τιμές της οποίας μπορούμε να παρατηρήσουμε και η οποία μπορεί να εξαρτάται από έναν ή από περισσότερους παράγοντες που ισοδυναμούν με τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Οι τιμές που παίρνει ο κάθε παράγοντας λέγονται στάθμες και είναι πεπερασμένου πλήθους.

Η ανάλυση διασποράς αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος ανάλυσης σε πειραματικές μελέτες και συχνά η ορολογία που χρησιμοποιείται σε αυτήν πηγάζει από την ορολογία των πειραματικών μελετών. Για παράδειγμα, οι k πληθυσμοί από τους οποίους λαμβάνονται με τυχαίο τρόπο οι παρατηρήσεις μιας μελέτης, συχνά

αποτελούν k διαφορετικές μεταχειρίσεις ή θεραπείες ή γενικότερα μεθόδους αντιμετώπισης προβλήματος.

Η μηδενική υπόθεση του ελέγχου των k πληθυσμιακών μέσων τιμών γενικά μπορεί να διατυπωθεί ως H_0 : $\mu_1=\mu_2=\ldots=\mu_k$, ενώ η εναλλακτική υπόθεση H_A : Δύο τουλάχιστον από τις $\mu_1,\mu_2,\ldots\mu_k$ διαφορετικές μεταξύ τους. Η εναλλακτική υπόθεση προκύπτει λογικά από την απόρριψη της μηδενικής υπόθεσης.

Μια πρώτη αντιμετώπιση ενός τέτοιου ελέγχου θα μπορούσε να γίνει με έλεγχο ανά δύο όλων δυνατών συνδυασμών των k μέσων τιμών, χρησιμοποιώντας πολλαπλά t-tests για ανεξάρτητα δείγματα. Σε μια περίπτωση ο αριθμός των συγκρίσεων που θα προέκυπτε είναι συνολικά $\binom{k}{2}$. Το πρόβλημα που δημιουργείται είναι ότι οι πολλαπλοί έλεγχοι μπορούν να οδηγήσουν σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Για να διασφαλίσουμε λοιπόν την ορθότητα των αποτελεσμάτων μας ακολουθούμε την διαδικασία της ανάλυσης διασποράς με έναν παράγοντα.

II. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΜΕ ΕΝΑΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ (ANOVA one-way)

i. Συνολική Διασπορά

Ο όρος ανάλυσης διασποράς προς έναν παράγοντα δηλώνει ότι υπάρχει ένας μόνο παράγοντας ή χαρακτηριστικό ως προς το οποίο διαφοροποιούνται οι πληθυσμοί μεταξύ τους. Η συνολική διασπορά (total variability) των **k** ανεξάρτητων και κανονικά κατανεμημένων πληθυσμών εκτιμάται από την ποσότητα

$$S_T^2 = \frac{\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}\left(x_{ij}-\bar{x}\right)^2}{n-1}$$

όπου $i=1,2,..n_j$,

$n=n_1+n_2+\ldots+n_k$,

x_{ij} είναι η i παρατήρηση του δείγματος j και

$$\bar{X} = \frac{n_1\overline{x_1}+n_2\overline{x_2}+\cdots+n_k\overline{x_k}}{n}$$

είναι η συνολική μέση τιμή των k δειγμάτων.

Οι δύο βασικές παραδοχές που πρέπει να ισχύουν κατά την ανάλυση είναι ότι, όλοι οι πληθυσμοί να έχουν την ίδια διασπορά, δηλαδή $\sigma^2_1=\sigma^2_2=\ldots=\sigma^2_k=\sigma^2$ και η κατανομή τους να είναι κανονική. Βάση της πρώτης παραδοχής, μια εκτίμηση της κοινής διασποράς του πληθυσμού σ^2 , μπορεί να γίνει συνδυάζοντας τις επιμέρους διασπορές των k δειγμάτων, δηλαδή

$$S_w^2 = \frac{(n_1-1)s_1^2+(n_2-1)s_2^2+\cdots+(n_k-1)s_k^2}{n_1+n_2+\cdots+n_k-k}$$

$$= \frac{(n_1-1)s_1^2+(n_2-1)s_2^2+\cdots+(n_k-1)s_k^2}{n-k}$$

$$= \frac{\sum_{j=1}^{k}(n_j-1)s_j^2}{n-k} = \frac{\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(x_{ij}-\bar{x}_j)^2}{n-k}$$

οπότε $S_w^2 = \frac{\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(x_{ij}-\bar{x}_j)^2}{n-k}$

όπου $i=1,2,..n_j$,

$n=n_1+n_2+\ldots+n_k$,

$S_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_j}(x_{ij}-\bar{x}_j)^2}{n_j-1}$ και

$\bar{x}_j$ είναι η δειγματική μέση τιμή κάθε i δείγματος.

Η ποσότητα $\mathbf{s^2_w}$ είναι ένας σταθμισμένος μέσος των επιμέρους διασπορών των **k** δειγμάτων και αποτελεί ένα μέτρο της διασποράς στο εσωτερικό των δειγμάτων (within groups variability).

Η εκτίμηση της διασποράς των επιμέρους πληθυσμιακών μέσων γύρο από τη συνολική πληθυσμιακή μέση τιμή μπορεί να γίνει από τα δειγματικά δεδομένα, θεωρώντας τη μέση τιμή κάθε δείγματος $\bar{x}_j$ ως ατομική παρατήρηση με συχνότητα εμφάνισης n_j (το n_jεκφράζει το μέγεθος του πληθυσμού σε κάθε δείγμα). Στην περίπτωση αυτή η ποσότητα ορίζεται:

$$S^2_B = \frac{n_1(\overline{x_1}-\bar{x})^2+n_2(\overline{x_2}-\bar{x})^2+\cdots+n_k(\overline{x_k}-\bar{x})^2}{k-1} = \frac{\sum_{j=1}^{k} n_j\left(\overline{x_j}-\bar{x}\right)^2}{k-1}$$

οπότε $S^2_B = \frac{\sum_{j=1}^{k} n_j\left(\overline{x_j}-\bar{x}\right)^2}{k-1}$

όπου $\bar{x}$ είναι η συνολική μέση τιμή των k δειγμάτων και $\overline{x_j}$είναι η δειγματική μέση τιμή κάθε i δείγματος. Αποτελεί μέτρο της διασποράς των πληθυσμιακών μέσων τιμών γύρω από τη συνολική μέση τιμή όλων των πληθυσμών. Αυτού του είδους η διασπορά ονομάζεται διασπορά μεταξύ των δειγμάτων (between groups variability).

Αποδεχόμενοι ότι ισχύει η μηδενική υπόθεση H_0 : $\mu_1=\mu_2=\ldots=\mu_k$και υπό την προϋπόθεση ότι οι πληθυσμιακές διασπορές είναι ίσες ($\sigma^2_1=\sigma^2_2=\ldots=\sigma^2_k= \sigma^2$), ουσιαστικά αποδεχόμαστε ότι οι k πληθυσμοί ταυτίζονται σε έναν πληθυσμό με μέση τιμή $\mu= \mu_1=\mu_2=\ldots=\mu_k$ και διασπορά $\sigma^2_1=\sigma^2_2=\ldots=\sigma^2_k= \sigma^2$. Σε περίπτωση αυτή, η ποσότητα S^2_B εκτιμά την κοινή πληθυσμιακή διασπορά σ^2 .

Υπό την προϋπόθεση επομένως, ότι ισχύει η μηδενική υπόθεση προκύπτουν 2 διαφορετικές εκτιμήσεις της σ^2 : μια προερχόμενη από την ποσότητα s^2_w και μια από την s^2_B. Ο λόγος των δύο αυτών ποσοτήτων εκφράζεται ως $F = \frac{S_B^2}{S_W^2}$ και θα πρέπει να ισούνται περίπου με 1. Αν όμως, υπάρχουν διαφορές μεταξύ των πληθυσμιακών μέσων, η διασπορά μεταξύ των δειγμάτων θα τείνει να υπερβαίνει τη διασπορά στο εσωτερικό των δειγμάτων και άρα ο λόγος $F = \frac{S_B^2}{S_W^2}$ θα είναι μεγαλύτερος του 1. Όταν όμως η H_0 είναι αληθής ο λόγος $F = \frac{S_B^2}{S_W^2}$ ακολουθεί την κατανομή F με βαθμούς ελευθερίας που την ορίζουν, $F_{k-1,n-k,1-a}$ με επίπεδο σημαντικότητας 1-α. στην περίπτωση των 2 μέσων τιμών ο έλεγχος με την κατανομή F ταυτίζεται πλήρως με ένα t-test για δύο ανεξάρτητα δείγματα. Η F κατανομή παίρνει μόνο θετικές τιμές, είναι ασύμμετρη και ο βαθμός της ασυμμετρίας που εμφανίζει προσδιορίζεται από τις τιμές των βαθμών ελευθερίας που την χαρακτηρίζουν. Αν η τιμή του λόγου $F = \frac{S_B^2}{S_W^2}$ είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη τιμή της $F_{k-1,n-k}$ η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται. Η εναλλακτική υπόθεση στην οποία οδηγούμαστε είναι H_A : Δύο τουλάχιστον από τις $\mu_1=\mu_2=\ldots=\mu_k$ είναι διαφορετικές μεταξύ τους.

ii. ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΤΕΤΡΑΓΩΝΩΝ

Μια άλλη προσέγγιση της ανάλυσης διασποράς είναι να εξετάσουμε τα αθροίσματα τετραγώνων. Το συνολικό άθροισμα τετραγώνων συμβολίζεται SST (total sum of squares) και δίνεται από τον τύπο SST = $\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(x_{ij}-\bar{x})^2$. Για να αναλύσουμε το συνολικό άθροισμα τετραγώνων χρειάζεται να το χωρίσουμε σε δύο μέρη, προσθέτοντας και αφαιρώντας το $\bar{x}_j$ οπότε προκύπτει

$$SST = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(x_{ij}-\bar{x})^2 = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}\left((x_{ij}-\bar{x}_j)+(x_j-\bar{x})\right)^2 =$$

$$=\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}\left((x_{ij}-\bar{x}_j)^2+(x_j-\bar{x})^2+2(x_{ij}-\bar{x}_j)(x_j-\bar{x})\right) =$$

(όταν η διπλή άθροιση γίνεται ως προς τον τελευταίο όρο το αποτέλεσμα είναι πάντα μηδέν) οπότε

$$\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}\left((x_{ij}-\bar{x}_j)^2+(\bar{x}_j-\bar{x})^2\right) = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(x_{ij}-\bar{x}_j)^2+\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(\bar{x}_j-\bar{x})^2$$

από όπου επίσης προκύπτει ότι το συνολικό άθροισμα ισούνται με το άθροισμα τετραγώνων στο εσωτερικό των δειγμάτων (sum of squares within groups) και το άθροισμα τετραγώνων μεταξύ των δειγμάτων (sum of squares between groups) :

SST = SSW + SSB

όπου

$$SSW = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(x_{ij}-\bar{x})^2$$

και

$$SSB = \sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{n_j}(\bar{x}_j-\bar{x})^2 = \sum_{j=1}^{k} n_j(\bar{x}_j-\bar{x})^2$$

Πίνακας Α.1:

Ανάλυση διασπορών ANOVA.

Πηγή Μεταβλητότητας	**Άθροισμα τετραγώνων**	**Βαθμοί ελευθερίας**	**Μέσο τετράγωνο**	**F**
BETWEEN	SSB	k-1	$S^2_B = \frac{SSB}{k-1}$	$F = \frac{S_B^2}{S_W^2} \sim F_{k-1,n-k}$
WITHIN	SSW	n-k	$S^2_w = \frac{SSW}{n-k}$	
TOTAL	SST	n-1		

iii. ΔΙΑΣΤΗΜΑΤΑ ΕΜΠΙΣΤΟΣΥΝΗΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ο έλεγχος της ανάλυσης διασποράς μας απαντάει μόνο στο αν ο παράγοντας επηρεάζει τα δείγματα ή όχι. Επειδή τα δείγματα εκλέγονται τυχαία και ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, μπορούμε να εκτιμήσουμε διαστήματα εμπιστοσύνης για τη μέση τιμή κάθε δείγματος και για τις διαφορές των μέσων τιμών ανά δύο. Για τον υπολογισμό αυτών των διαστημάτων σαν κοινή διασπορά χρησιμοποιούμε τον εκτιμητή $S^2_w = \frac{SSW}{n-k}$. έτσι λοιπόν τα διαστήματα εμπιστοσύνης για τις μέσες τιμές μ_j είναι $\bar{x}_j \pm \frac{s_w}{\sqrt{n_j}} t_{n-k,a/2}$, όπου $\bar{x}_j$είναι η δειγματική μέση τιμή κάθε j δείγματος. Ενώ τα διαστήματα εμπιστοσύνης για τις διαφορές των μέσων τιμών δύο δειγμάτων i και j είναι

$(\bar{x}_i - \bar{x}_j) \pm t_{n-k,a/2}\sqrt{S_w^2}\left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}\right)$, όπου n_i και n_j είναι τα μεγέθη των δειγμάτων από τον πληθυσμό i και j αντίστοιχα $t_{n-k,a/2}$ η κρίσιμη τιμή της κατανομής t για επίπεδο σημαντικότητας $a^* = a/2$ και βαθμός ελευθερίας ίσος με τους βαθμούς ελευθερίας της S^2_w , δηλαδή n-k.

iv. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΥΓΚΡΙΣΕΩΝ

Στην ανάλυση διασποράς, η απόρριψη της μηδενικής υπόθεσης $H_0 : \mu_1=\mu_2=\ldots=\mu_k$ οδηγεί λογικά στην αποδοχή της εναλλακτικής H_A, σύμφωνα με την οποία δύο τουλάχιστον από τις $\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_k$ είναι διαφορετικές μεταξύ τους. Η διατύπωση αυτής της εναλλακτικής υπόθεσης δεν βοηθά στον ακριβή προσδιορισμό των μέσων τιμών που διαφέρουν μεταξύ τους και, επομένως προκειμένου αυτές να εντοπιστούν είναι απαραίτητο να γίνει χρήση συμπληρωματικών ελέγχων. Οι έλεγχοι οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε μια τέτοια περίπτωση ονομάζονται έλεγχοι πολλαπλών συγκρίσεων (multiple comparison tests).

III. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΜΕ ΔΥΟ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ (ANOVA two-way)

Στην ανάλυση διασποράς με έναν παράγοντα, ο σκοπός είναι η σύγκριση των μέσων τιμών μιας συνεχούς τυχαίας μεταβλητής σε k διαφορετικά επίπεδα ενός παράγοντα. Στην ανάλυση διασποράς με δύο παράγοντες κάθε μια παρατήρηση κατηγοριοποιείται με δύο διαφορετικούς παράγοντες ή γενικότερα ως προς δύο ποιοτικές μεταβλητές. Έστω δύο ποιοτικές μεταβλητές με αριθμό κατηγοριών a και b αντίστοιχα, οι οποίες ονομάζονται και παράγοντες, εφόσον επιδρούν στις τιμές μια Τρίτη συνεχούς μεταβλητής. Οι κατηγορίες κάθε ενός από τους παράγοντες ονομάζονται επίπεδα. Για κάθε συνδυασμό των επιπέδων των δύο παραγόντων υπολογίζονται οι τιμές μιας τρίτης συνεχής μεταβλητής σε ένα τυχαίο δείγμα n παρατηρήσεων.

Σύμφωνα με το μοντέλο που χρησιμοποιείται στην πλήρως τυχαιοποιημένη σχεδίαση ως προς δύο παράγοντες, η τιμή κάθε παρατήρησης μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$x_{ijk} = \mu + a_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

όπου i=1,2,…,a

j=1,2,…,b

k=1,2,…,n

και abn είναι το πλήθος όλων των τιμών.

Στο μοντέλο αυτό:

- μ είναι η συνολική πληθυσμιακή μέση τιμή,
- $\alpha_i = \mu_i - \mu$, είναι η επίδραση του επιπέδου i του παράγοντα A στη διαμόρφωση των τιμών x_{ijk},
- $\beta_j = \mu_j - \mu$, είναι η επίδραση του επιπέδου j του παράγοντα B στη διαμόρφωση των τιμών x_{ijk},
- $(\alpha\beta)_{ij} = \mu_{ij} - \mu_i - \mu_j + \mu$, είναι η αλληλεπίδραση των επιπέδων i και j των δύο παραγόντων A και B στη διαμόρφωση των τιμών x_{ijk},
- $\varepsilon_{ijk} = x_{ijk} - \mu_{ij}$, είναι το σφάλμα κατά την εκτίμηση των x_{ijk}, δηλαδή η επίδραση όλων των άλλων εξωγενών παραγόντων οι οποίοι επιδρούν επί των τιμών x_{ijk} και δεν προσδιορίζονται αναλυτικά στο μοντέλο.

Οι προϋποθέσεις που πρέπει να διασφαλίζονται κατά τη χρήση του παραπάνω μοντέλου είναι οι εξής:

1. Το σύνολο των παρατηρήσεων καθενός από τους ab συνδυασμούς των επιπέδων των δύο παραγόντων αποτελεί τυχαίο και ανεξάρτητο δείγμα μεγέθους n, προερχόμενο από τον αντίστοιχο πληθυσμό.
2. Κάθε ένας από τους ab πληθυσμούς είναι κανονικά κατανεμημένος.
3. Όλοι οι πληθυσμοί έχουν την ίδια διασπορά.

Η εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου γίνεται από τα δειγματικά δεδομένα με τη βοήθεια των ποσοτήτων:

$\bar{x}_{...}$ για την πληθυσμιακή μέση τιμή μ

$\bar{x}_{i..} - \bar{x}_{...}$ για την παράμετρο α_i

$\bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...}$ για την παράμετρο β_j

$[\bar{x}_{ij.} - \bar{x}_{i..} - \bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...}]$ για την παράμετρο $(\alpha\beta)_{ij}$

$x_{ijk} - \bar{x}_{ij.}$ για το σφάλμα ε_{ijk}

Άρα η σχέση $x_{ijk} - \mu = \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$ με τη βοήθεια των δειγματικών δεδομένων μπορεί να γραφτεί

$x_{ijk} - \bar{x}_{...} = (\bar{x}_{i..} - \bar{x}_{...}) + (\bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...}) + [\bar{x}_{ij.} - \bar{x}_{i..} - \bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...}] + x_{ijk} - \bar{x}_{ij.}$ όπου i=1,2,...,α

j=1,2,...,b και k=1,2,...,n προκύπτει:

$$\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}(x_{ijk} - \bar{x}_{...})^2 = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}(\bar{x}_{i..} - \bar{x}_{...})^2 +$$

$$\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(\bar{x}_{.j.}-\bar{x}_{...}\right)^2+\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(\bar{x}_{ij.}-\bar{x}_{i..}-\bar{x}_{.j.}-\bar{x}_{...}\right)^2+$$

$$\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(x_{ijk}-\bar{x}_{ij.}\right)^2=nb\sum_{i=1}^{a}\left(\bar{x}_{i..}-\bar{x}_{...}\right)^2+$$

$$na\sum_{j=1}^{b}\left(\bar{x}_{.j.}-\bar{x}_{...}\right)^2+n\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(\bar{x}_{ij.}-\bar{x}_{i..}-\bar{x}_{.j.}-\bar{x}_{...}\right)^2+$$

$$\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(x_{ijk}-\bar{x}_{ij.}\right)^2 \quad (1)$$

Οι τέσσερεις όροι που υπεισέρχονται στο δεύτερο μέρος της παραπάνω ισότητας αντιπροσωπεύουν, αντίστοιχα, τη μεταβλητότητα την οφειλόμενη στον παράγοντα Α, τη μεταβλητότητα την οφειλόμενη στον παράγοντα Β, τη μεταβλητότητα των που προέρχεται από την αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων και τη μεταβλητότητα των σφαλμάτων. Συμβολίζοντας το συνολικό άθροισμα τετραγώνων SST και τις τέσσερεις άλλης συνιστώσες SSA, SSB, SSAB και SSE αντίστοιχα. Έτσι η σχέση (1) γράφεται ως SST = SSA + SSB + SSAB + SSE (2).

Τα αθροίσματα των τετραγώνων που υπεισέρχονται στη σχέση (2) μπορούν να υπολογιστούν με πολύ απλούστερο τρόπο, χρησιμοποιώντας τους παρακάτω τύπους:

$$SST = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(x_{ijk}\right)^2 - C \quad (3)$$

$$SSA = \frac{\sum_{i=1}^{a} T_{i..}^2}{bn} - C \quad (4)$$

$$SSB = \frac{\sum_{j=1}^{b} T_{.j.}^2}{an} - C \quad (5)$$

$$SSAB = \frac{\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} T_{ij.}^2}{n} - \frac{\sum_{i=1}^{a} T_{i..}^2}{bn} - \frac{\sum_{j=1}^{b} T_{.j.}^2}{an} + C \quad (6)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(x_{ijk}\right)^2 - \frac{\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} T_{ij.}^2}{n} \quad (7)$$

όπου $C = \frac{\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(x_{ijk}\right)^2}{abn}$ (8)

$T_{i..}^2 = \sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n} x_{ijk}$ είναι το σύνολο όλων των τιμών στο επίπεδο i του παράγοντα Α

$T_{.j.}^2 = \sum_{i=1}^{a} \sum_{k=1}^{n} x_{ijk}$ είναι το σύνολο όλων των τιμών στο επίπεδο j του παράγοντα B

$T_{ij.}^2 = \sum_{k=1}^{n} x_{ijk}$ είναι το σύνολο όλων των τιμών στα επίπεδα i και j.

Πίνακας Α.2:

Ανάλυση διασπορών two-way ANOVA.

Πηγή διασποράς	**Άθροισμα τετραγώνων**	**Βαθμοί ελευθερίας**	**Μέσο τετράγωνο**	**F**
Παράγοντας Α	SSA	a-1	$MSA = \frac{SSA}{(a-1)}$	$\frac{MSA}{MSE}$
Παράγοντας Β	SSB	b-1	$MSB = \frac{SSB}{(b-1)}$	$\frac{MSB}{MSE}$
Αλληλεπίδραση ΑΒ	SSAB	(a-1)(b-1)	$MSAB = \frac{SSAB}{(a-1)(b-1)}$	$\frac{MSAB}{MSE}$
Σφάλμα	SSE	ab(n-1)	$MSE = \frac{SSE}{ab(n-1)}$	
Σύνολο	SST	abn-1		

Οι υποθέσεις που ελέγχονται κατά την ανάλυση με δύο παράγοντες είναι τριών ειδών:

a. Έλεγχος των επιδράσεων του παράγοντα Α

$H_0 : \alpha_i = 0$, i=1,2,…,a ή $H_0 : \mu_{1..} = \mu_{2..} = \mu_{\alpha..}$

H_A : τουλάχιστον ένα από τα α_i διάφορο του μηδενός ή H_A : δύο τουλάχιστον διαφέρουν μεταξύ τους.

Με τον έλεγχο αυτό διερευνάται αν η μέση τιμή κάθε επιπέδου του παράγοντα Α διαφοροποιείται σημαντικά από τον συνολικό πληθυσμιακό μέσο. Ουσιαστικά ελέγχεται η επίδραση του παράγοντα Α συνολικά επί των τιμών x_{ijk}.

Ο έλεγχος αυτός γίνεται με τη βοήθεια του κριτήριου F = $\frac{MSA}{MSE}$, το οποίο ακολουθεί την κατανομή F με (a-1) και ab(n-1) βαθμούς ελευθερίας.

b. Έλεγχος των επιδράσεων του παράγοντα Β

$H_0 : \beta_i = 0$, j=1,2,…,b ή $H_0 : \mu_{.1.} = \mu_{.2.} = \mu_{.b.}$

H_A : τουλάχιστον ένα από τα β_i διάφορο του μηδενός ή H_A : δύο τουλάχιστον διαφέρουν μεταξύ τους.

Με τον έλεγχο αυτό διερευνάται αν η μέση τιμή κάθε επιπέδου του παράγοντα Β διαφοροποιείται σημαντικά από τον συνολικό πληθυσμιακό μέσο. Ουσιαστικά ελέγχεται η επίδραση του παράγοντα Β συνολικά επί των τιμών x_{ijk}.

Ο έλεγχος αυτός γίνεται με τη βοήθεια του κριτήριου F = $\frac{MSB}{MSE}$, το οποίο ακολουθεί την κατανομή F με (b-1) και ab(n-1) βαθμούς ελευθερίας.

c. Έλεγχος των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων Α και Β

H_0 : $(\alpha\beta)_{ij}$ = 0, i=1,2,…,a και j=1,2,…,b

H_A : τουλάχιστον ένα από τα $(\alpha\beta)_{ij}$ διάφορο του μηδενός.

Στον έλεγχο αυτό διερευνάται αν η διαφορά της μέσης τιμής των παρατηρήσεων κάθε συνδυασμού (i,j) των επιπέδων των δύο παραγόντων και της μέσης τιμής του ενός επιπέδου π.χ. του i, είναι μεγαλύτερη από τη μέση διαφορά της μέσης τιμής του άλλου επιπέδου, του j και της συνολικής πληθυσμιακής μέσης τιμής. Με άλλα λόγια ελέγχεται αν η επίδραση του επιπέδου j του παράγοντα Β στο επίπεδο i του παράγοντα Α είναι μεγαλύτερη από τη μέση επίδραση του επιπέδου j στα διάφορα επίπεδα του Α. Η διερεύνηση αυτή γίνεται επιπλέον και με εναλλαγή των ρόλων των Α και Β, δηλαδή ελέγχεται αν η επίδραση του επιπέδου i του παράγοντα Α στο επίπεδο j του παράγοντα Β είναι μεγαλύτερη από τη μέση επίδραση του επιπέδου i στα διάφορα επίπεδα του Β.

Ο έλεγχος αυτός γίνεται με τη βοήθεια του κριτηρίου F = $\frac{MSAB}{MSE}$, το οποίο ακολουθεί την κατανομή F με (a-1)(b-1) και ab(n-1) βαθμούς ελευθερίας.

Κατά τη διαδικασία των παραπάνω ελέγχων διερευνάται πρώτα η ύπαρξη αλληλεπιδράσεων, δηλαδή η υπόθεση H_0 : $(\alpha\beta)_{ij}$ = 0. Αν η υπόθεση αυτή δεν απορριφθεί, σημαίνει ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις. Σε αυτή τη περίπτωση η επίδραση του κάθε παράγοντα ελέγχεται ανεξάρτητα της επίδρασης του άλλου. Αν κάποια από τις υποθέσεις H_0 : α_i = 0 και H_0 : β_i = 0 απορριφθεί, τότε είναι δυνατόν με τη χρήση ενός ελέγχου πολλαπλών συγκρίσεων, να προσδιοριστεί μεταξύ ποιων επιπέδων του αντίστοιχου παράγοντα, υπάρχουν σημαντικές διαφορές.

Αν η μηδενική υπόθεση H_0 : $(\alpha\beta)_{ij}$ = 0 απορριφθεί, τότε δεν έχει νόημα να χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων οι έλεγχοι των επιδράσεων του κάθε παράγοντα ξεχωριστά. Έτσι ελέγχω τον συνδυασμό των επιπέδων:

H_0 : $\mu_{11.} = \mu_{12.} = \ldots = \mu_{ab.}$

H_A : δύο τουλάχιστον διαφέρουν μεταξύ τους.

Ο έλεγχος αυτός γίνεται με τη βοήθεια του κριτήριου F = $\frac{MSTR}{MSE}$, το οποίο ακολουθεί την κατανομή F με (ab-1) και ab(n-1) βαθμούς ελευθερίας.

Πίνακας Α.3:

Ανάλυση διασπορών two-way ANOVA (όπου SSTR=SSA+SSB+SSAB)

Πηγή διασποράς	**Άθροισμα τετραγώνων**	**Βαθμοί ελευθερίας**	**Μέσο τετράγωνο**	**F**
Επίπεδο	SSTR	ab-1	$MSTR = \frac{SSTR}{(ab-1)}$	$\frac{MSTR}{MSE}$
Παράγοντας Α	SSA	a-1	$MSA = \frac{SSA}{(a-1)}$	$\frac{MSA}{MSE}$
Παράγοντας Β	SSB	b-1	$MSB = \frac{SSB}{(b-1)}$	$\frac{MSB}{MSE}$
Αλληλεπίδραση ΑΒ	SSAB	(a-1)(b-1)	$MSAB = \frac{SSAB}{(a-1)(b-1)}$	$\frac{MSAB}{MSE}$
Σφάλμα	SSE	ab(n-1)	$MSE = \frac{SSE}{ab(n-1)}$	
Σύνολο	SST	abn-1		

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Πίνακες οι οποίοι παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων πυκνότητας ανά κατηγορία για κάθε δείγμα.

I. Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων Βιοντήζελ – Ντήζελ.

Πίνακας Β.1:
Δείγμα Β0 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	B0					
	1η	2η	3η	4η	5η	6η
0	0,8430	0,8425	0,8430	0,8435	0,8438	0,8426
5	0,8394	0,8414	0,8390	0,8408	0,8414	0,8389
10	0,8374	0,8362	0,8352	0,8365	0,8367	0,8359
15	0,8338	0,8337	0,8318	0,8329	0,8346	0,8331
20	0,8308	0,8307	0,8296	0,8294	0,8296	0,8296
25	0,8259	0,8256	0,8255	0,8259	0,8261	0,8260
30	0,8236	0,8234	0,8211	0,8224	0,8226	0,8226
35	0,8189	0,8202	0,8178	0,8189	0,8191	0,8190
40	0,8161	0,8151	0,8148	0,8154	0,8155	0,8155
45	0,8118	0,8130	0,8105	0,8119	0,8133	0,8119
50	0,8082	0,8095	0,8084	0,8084	0,8085	0,8084
60	0,8011	0,8010	0,8012	0,8013	0,8014	0,8013
70	0,7941	0,7940	0,7941	0,7943	0,7943	0,7942
80	0,7870	0,7869	0,7869	0,7872	0,7872	0,7861
90	0,7798	0,7798	0,7792	0,7801	0,7800	0,7800

100	0,7735	0,7739	0,7724	0,7731	0,7729	0,7728

Πίνακας Β.2:

Δείγμα Β4 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**B4**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,8451	0,8448	0,8457	0,8454	0,8448	0,8457
5	0,8433	0,8409	0,8438	0,8423	0,8409	0,8428
10	0,8400	0,8378	0,8386	0,8383	0,8371	0,8397
15	0,8349	0,8338	0,8350	0,8361	0,8351	0,8362
20	0,8314	0,8315	0,8315	0,8313	0,8316	0,8315
25	0,8279	0,8280	0,8280	0,8278	0,8280	0,8280
30	0,8255	0,8245	0,8246	0,8243	0,8246	0,8257
35	0,8209	0,8197	0,8211	0,8221	0,8210	0,8209
40	0,8185	0,8174	0,8175	0,8188	0,8174	0,8188
45	0,8146	0,8130	0,8150	0,8152	0,8139	0,8139
50	0,8102	0,8104	0,8104	0,8102	0,8103	0,8104
60	0,8032	0,8033	0,8033	0,8031	0,8032	0,8033
70	0,7961	0,7961	0,7963	0,7961	0,7945	0,7960
80	0,7890	0,7890	0,7890	0,7889	0,7890	0,7890
90	0,7818	0,7807	0,7829	0,7818	0,7819	0,7817
100	0,7750	0,7745	0,7743	0,7747	0,7746	0,7746

Πίνακας Β.3:

Δείγμα Β5 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**B5**		
	1η	**2η**	**3η**
0	0,8446	0,8453	0,8458
5	0,8433	0,8414	0,8438
10	0,8386	0,8376	0,8387
15	0,8364	0,8353	0,8355
20	0,8316	0,8309	0,8329
25	0,8281	0,8274	0,8288
30	0,8255	0,8241	0,8254
35	0,8225	0,8210	0,8210
40	0,8176	0,8164	0,8174
45	0,8145	0,8128	0,8139
50	0,8110	0,8106	0,8104
60	0,8033	0,8035	0,8033
70	0,7963	0,7964	0,7962
80	0,7892	0,7893	0,7892
90	0,7834	0,7822	0,7816
100	0,7749	0,7746	0,7746

Πίνακας Β.4:

Δείγμα Β7 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**B7**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,8461	0,8461	0,8472	0,8469	0,8471	0,8457
5	0,8447	0,8421	0,8450	0,8430	0,8441	0,8422
10	0,8398	0,8386	0,8400	0,8387	0,8412	0,8400
15	0,8363	0,8349	0,8365	0,8356	0,8372	0,8365
20	0,8327	0,8328	0,8330	0,8330	0,8330	0,8330
25	0,8292	0,8281	0,8294	0,8294	0,8295	0,8256
30	0,8273	0,8248	0,8259	0,8252	0,8260	0,8213
35	0,8235	0,8222	0,8224	0,8211	0,8224	0,8213
40	0,8198	0,8186	0,8188	0,8189	0,8188	0,8182
45	0,8151	0,8151	0,8153	0,8149	0,8168	0,8153
50	0,8116	0,8115	0,8117	0,8118	0,8115	0,8118
60	0,8055	0,8044	0,8046	0,8047	0,8044	0,8046
70	0,7985	0,7973	0,7974	0,7976	0,7973	0,7977
80	0,7902	0,7902	0,7903	0,7905	0,7901	0,7905
90	0,7845	0,7830	0,7832	0,7831	0,7831	0,7833
100	0,7758	0,7757	0,7757	0,7758	0,7761	0,7760

Πίνακας Β.5:

Δείγμα Β8 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**B8**		
	1η	**2η**	**3η**
0	0,8462	0,8464	0,8476
5	0,8439	0,8426	0,8451
10	0,8404	0,8392	0,8406
15	0,8368	0,8369	0,8371
20	0,8350	0,8321	0,8335
25	0,8298	0,8299	0,8314
30	0,8263	0,8264	0,8265
35	0,8228	0,8214	0,8229
40	0,8193	0,8193	0,8194
45	0,8158	0,8158	0,8158
50	0,8136	0,8122	0,8123
60	0,8054	0,8052	0,8058
70	0,7979	0,7981	0,7980
80	0,7909	0,7910	0,7907
90	0,7837	0,7837	0,7835
100	0,7764	0,7763	0,7762

Πίνακας Β.6:

Δείγμα Β10 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**B10**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,8485	0,8478	0,8486	0,8488	0,8477	0,8492
5	0,8448	0,8439	0,8449	0,8453	0,8440	0,8456
10	0,8413	0,8403	0,8414	0,8418	0,8402	0,8421
15	0,8378	0,8363	0,8379	0,8399	0,8369	0,8385
20	0,8343	0,8328	0,8354	0,8348	0,8345	0,8364
25	0,8307	0,8298	0,8308	0,8328	0,8303	0,8326
30	0,8281	0,8264	0,8273	0,8277	0,8274	0,8279
35	0,8237	0,8228	0,8247	0,8255	0,8239	0,8244
40	0,8214	0,8201	0,8202	0,8207	0,8198	0,8208
45	0,8165	0,8166	0,8167	0,8182	0,8168	0,8173
50	0,8142	0,8131	0,8131	0,8149	0,8133	0,8138
60	0,8074	0,8060	0,8060	0,8065	0,8061	0,8068
70	0,7989	0,7989	0,7989	0,7993	0,7989	0,7992
80	0,7917	0,7918	0,7916	0,7922	0,7917	0,7921
90	0,7862	0,7846	0,7843	0,7847	0,7846	0,7849
100	0,7773	0,7771	0,7770	0,7771	0,7774	0,7782

Πίνακας Β.7:

Δείγμα Β15 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	B15		
	1η	2η	3η
0	0,8503	0,8497	0,8506
5	0,8466	0,8456	0,8477
10	0,8431	0,8420	0,8446
15	0,8408	0,8387	0,8399
20	0,8360	0,8350	0,8364
25	0,8325	0,8327	0,8329
30	0,8301	0,8292	0,8293
35	0,8254	0,8256	0,8258
40	0,8219	0,8217	0,8236
45	0,8187	0,8175	0,8187
50	0,8157	0,8150	0,8151
60	0,8093	0,8079	0,8080
70	0,8008	0,8007	0,8008
80	0,7935	0,7923	0,7933
90	0,7865	0,7866	0,7865
100	0,7793	0,7788	0,7788

Πίνακας Β.8:

Δείγμα Β20 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	B20		
	1η	2η	3η
0	0,8522	0,8532	0,8525

5	0,8482	0,8499	0,8487
10	0,8445	0,8467	0,8445
15	0,8414	0,8438	0,8412
20	0,8373	0,8389	0,8377
25	0,8340	0,8353	0,8337
30	0,8316	0,8331	0,8306
35	0,8268	0,8297	0,8268
40	0,8245	0,8247	0,8236
45	0,8194	0,8211	0,8210
50	0,8173	0,8175	0,8175
60	0,8103	0,8104	0,8104
70	0,8032	0,8045	0,8032
80	0,7961	0,7959	0,7962
90	0,7878	0,7882	0,7890
100	0,7812	0,7814	0,7816

Πίνακας Β.9:

Δείγμα Β100 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**B100**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,8925	0,8923	0,8932	0,8924	0,8935	0,8921
5	0,8880	0,8878	0,8899	0,8879	0,8913	0,8879
10	0,8851	0,8844	0,8856	0,8844	0,8861	0,8841
15	0,8815	0,8819	0,8833	0,8816	0,8825	0,8814
20	0,8779	0,8765	0,8783	0,8784	0,8788	0,8783

25	0,8743	0,8746	0,8747	0,8747	0,8766	0,8747
30	0,8707	0,8700	0,8723	0,8698	0,8716	0,8710
35	0,8670	0,8657	0,8691	0,8662	0,8679	0,8674
40	0,8634	0,8637	0,8640	0,8623	0,8642	0,8625
45	0,8599	0,8600	0,8602	0,8588	0,8606	0,8601
50	0,8562	0,8564	0,8566	0,8565	0,8569	0,8565
60	0,8490	0,8491	0,8493	0,8493	0,8495	0,8492
70	0,8417	0,8418	0,8420	0,8408	0,8423	0,8419
80	0,8345	0,8346	0,8345	0,8338	0,8349	0,8347
90	0,8273	0,8273	0,8276	0,8274	0,8275	0,8273
100	0,8203	0,8199	0,8200	0,8199	0,8199	0,8199

II. Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων Αιθανόλη – Βενζίνη.

Πίνακας Β.10:

ΔείγμαΕ0 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**E0**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,7576	0,7560	0,7580	0,7570	0,7584	0,7576
5	0,7529	0,7509	0,7533	0,7520	0,7536	0,7524
10	0,7484	0,7476	0,7489	0,7489	0,7504	0,7481
15	0,7451	0,7424	0,7443	0,7432	0,7446	0,7446
20	0,7393	0,7382	0,7411	0,7401	0,7413	0,7402

Πίνακας Β.11:

ΔείγμαΕ5 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**E5**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,7600	0,7599	0,7608	0,7601	0,7610	0,7608
5	0,7558	0,7548	0,7559	0,7552	0,7560	0,7564
10	0,7513	0,7508	0,7514	0,7517	0,7526	0,7525
15	0,7482	0,7459	0,7468	0,7472	0,7480	0,7480
20	0,7430	0,7435	0,7436	0,7426	0,7423	0,7432

Πίνακας Β.12:

ΔείγμαΕ10 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**E10**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,7629	0,7627	0,7640	0,7651	0,7643	0,7626
5	0,7581	0,7575	0,7590	0,7600	0,7592	0,7593
10	0,7536	0,7532	0,7544	0,7555	0,7560	0,7550
15	0,7504	0,7496	0,7498	0,7513	0,7503	0,7493
20	0,7458	0,7448	0,7452	0,7468	0,7457	0,7459

Πίνακας Β.13:

Δείγμα Ε100 – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**E100**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,8070	0,8062	0,8059	0,8073	0,8058	0,8075
5	0,8026	0,8013	0,8017	0,8028	0,8020	0,8046
10	0,7984	0,7966	0,7975	0,8002	0,7984	0,7988

15	0,7942	0,7942	0,7946	0,7944	0,7930	0,7946
20	0,7900	0,7889	0,7904	0,7902	0,7899	0,7904
25	0,7870	0,7856	0,7861	0,7859	0,7856	0,7861
30	0,7815	0,7809	0,7818	0,7816	0,7814	0,7819
35	0,7771	0,7770	0,7775	0,7770	0,7771	0,7766
40	0,7741	0,7729	0,7731	0,7727	0,7726	0,7729
45	0,7681	0,7667	0,7673	0,7683	0,7681	0,7685
50	0,7637	0,7634	0,7640	0,7639	0,7636	0,7641

III. Αποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων Automotive Diesel, Heating Diesel

Πίνακας Β.14:

Δείγμα Automotive Diesel – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**Automotive Diesel**					
	1η	**2η**	**3η**	**4η**	**5η**	**6η**
0	0,8454	0,8464	0,8458	0,8475	0,8472	0,8474
5	0,8443	0,8425	0,8433	0,8439	0,8427	0,8438
10	0,8397	0,8387	0,8398	0,8404	0,8389	0,8404
15	0,8362	0,8356	0,8363	0,8379	0,8359	0,8369
20	0,8326	0,8328	0,8328	0,8334	0,8318	0,8334
25	0,8291	0,8293	0,8299	0,8299	0,8296	0,8314
30	0,8256	0,8246	0,8259	0,8264	0,8261	0,8263
35	0,8234	0,8223	0,8236	0,8238	0,8226	0,8228
40	0,8186	0,8187	0,8187	0,8193	0,8176	0,8193
45	0,8151	0,8141	0,8165	0,8169	0,8155	0,8157
50	0,8125	0,8116	0,8132	0,8123	0,8120	0,8122

60	0,8046	0,8046	0,8047	0,8052	0,8049	0,8051
70	0,7976	0,7968	0,7977	0,7978	0,7977	0,7978
80	0,7904	0,7897	0,7906	0,7907	0,7906	0,7908
90	0,7834	0,7819	0,7834	0,7835	0,7821	0,7837
100	0,7760	0,7760	0,7764	0,7763	0,7763	0,7763

Πίνακας Β.15:

Δείγμα Heating Diesel – Μετρήσεις Πυκνότητας (ρ_T) (g/cm^3)

T (°C)	**Heating Diesel**		
	1η	**2η**	**3η**
0	0,8655	0,8656	0,8653
5	0,8618	0,8610	0,8619
10	0,8583	0,8576	0,8584
15	0,8560	0,8535	0,8549
20	0,8514	0,8505	0,8514
25	0,8479	0,8473	0,8480
30	0,8444	0,8435	0,8444
35	0,8409	0,8395	0,8408
40	0,8374	0,8362	0,8387
45	0,8339	0,8340	0,8327
50	0,8304	0,8296	0,8304
60	0,8234	0,8228	0,8233
70	0,8164	0,8164	0,8162
80	0,8093	0,8093	0,8105
90	0,8023	0,8023	0,8022
100	0,7965	0,7951	0,7950