



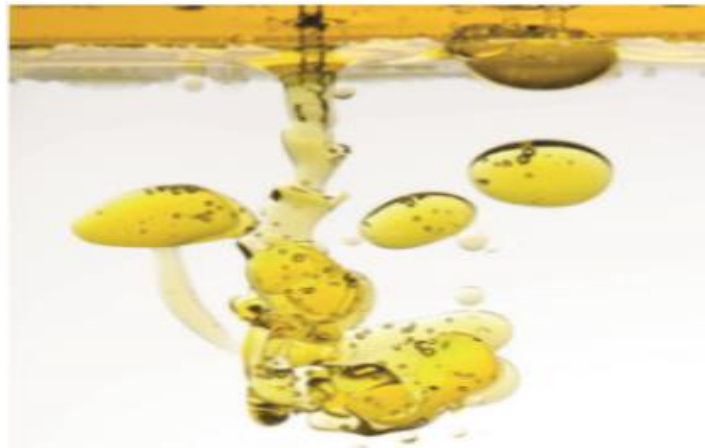
**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ**



**ΝΙΚΟΛΕΤΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΧΑΙΔΩ-ΣΤΕΦΑΝΙΑ ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ**

**ΑΘΗΝΑ 2017**

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Με την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας ολοκληρώνεται ο κύκλος σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών. Υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που συνέβαλαν στο να πραγματοποιηθεί η παρούσα εργασία, τους οποίους αξίζει να τους αναφέρω ξεχωριστά.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επιβλέπουσα Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη τόσο για την ανάθεση του παρόντος θέματος όσο και για την ανιδιοτελή της προσφορά σε πνευματικό, επιστημονικό, ηθικό και ανθρώπινο επίπεδο.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Δημήτριο Καρώνη για την ουσιαστική βοήθεια και καθοδήγηση την οποία μου παρείχε για την διεκπεραίωση του παρόντος θέματος.

Επιπροσθέτως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα Ηρακλή Ζάχο-Σιάγκο για την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη του, καθώς και για την άψογη συνεργασία την οποία είχαμε σε ολόκληρη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Πρίνο Νίκο και Κανέλλο Γεράσιμο για την από κοινού μελέτη καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλη μου την οικογένεια και τους φίλους μου για την υποστήριξη και την αγάπη τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, Ιούνιος 2017

## Περίληψη

Η επιφανειακή τάση αποτελεί μια πολύ σημαντική φυσικοχημική ιδιότητα όλων των υγρών. Πολλές επιστημονικές μελέτες υποδεικνύουν ότι η επιφανειακή τάση είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για την ποιότητα της καύσης αφού επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την διαδικασία ψεκασμού του καυσίμου. Όπως είναι γνωστό καύσιμα ντηζελ τα οποία παρουσιάζουν μικρή πυκνότητα, ιξώδες και επιφανειακή τάση έχουν μικρότερη μέση σταγόνα σε σύγκριση με καύσιμα ντηζελ που παρουσιάζουν αυξημένες τις παραπάνω ιδιότητες. Η μικρότερη μέση σταγόνα του καυσίμου προάγει την καλύτερη έγχυση του καυσίμου στο κινητήρα και την καλύτερη καύση. Οι εκπομπές και οι επιδόσεις ενός κινητήρα ντηζελ σχετίζονται άμεσα με τον ψεκασμό και τον λόγο αέρα καυσίμου και κατά συνέπεια με την οικονομία του καυσίμου. Έτσι συμπεραίνεται ότι η επιφανειακή τάση παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στις παραπάνω διεργασίες.

Η παρούσα μελέτη αποτελείται από ένα θεωρητικό μέρος το οποίο χωρίζεται σε δύο υποενότητες. Στην πρώτη υποενότητα παρουσιάζεται ο ορισμός της επιφανειακής τάσης των υγρών, ο ρόλος της σε φυσικά φαινόμενα καθώς και οι μέθοδοι προσδιορισμού της. Στην δεύτερη υποενότητα παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ιδιότητες των καυσίμων οι μέθοδοι με τις οποίες προσδιορίζονται και ο ρόλος της επιφανειακής τάσης στα καύσιμα.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης με τον ζυγό DuNouy (ASTM D-1331). Περιγράφεται η οργανολογία και η πειραματική διαδικασία. Ακολουθεί η περιγραφή της ανάλυσης παλινδρόμησης πολλών μεταβλητών η οποία χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Η επιφανειακή τάση μειώνεται γραμμικά με την θερμοκρασία σε όλες τις καθαρές ουσίες και στα δείγματα τα οποία προσδιορίστηκαν σε κάθε θερμοκρασιακό βήμα 25°C, 40 °C, 60 °C. Οι καθαρές ουσίες ο οποίες προσδιορίστηκαν ήταν αρωματικές, διαρωματικές αλειφατικές και αλεικυκλικές. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση των ατόμων άνθρακα σε κάθε καθαρή ένωση αυξάνει την επιφανειακή τάση. Στη συνέχεια περιγράφεται η σχέση της επιφανειακής τάσης των δειγμάτων με άλλες ιδιότητες των καυσίμων όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η περιεκτικότητα αρωματικών υδρογονανθράκων. Τέλος ακολουθεί η ανάλυση παλινδρόμησης πολλών μεταβλητών για τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης από τις ιδιότητες των καυσίμων (πυκνότητα, ιξώδες, υπολογιζόμενος δείκτης κετανίου (CCI) θερμοκρασίες ανάκτησης ( $T_{10}, T_{50}, T_{90}$ ), %περιεκτικότητα σε Μονοαρωματικά, Διαρωματικά, Τριαρωματικά, Πολυαρωματικά, Ολικά). Για την πρόβλεψη της επιφανειακής τάσης στους 25 °C έγινε η προσομοίωση 17 μοντέλων εκ των οποίων παρουσιάζεται αυτό που εμφανίζει τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης (μοντέλο N.6  $R^2=0.54$ ). Ακολουθεί η πρόβλεψη της επιφανειακής τάσης για τους 40°C για την οποία χρησιμοποιήθηκαν 22 μοντέλα και παρουσιάζεται αυτό με τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης (μοντέλο N.10  $R^2=0.62$ ). Τέλος προβλέπεται η επιφανειακή τάση για τους 60°C για την οποία χρησιμοποιήθηκαν 17 μοντέλα και παρουσιάζεται αυτό που εμφανίζει τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης (μοντέλο N.6  $R^2=0.61$ ).

## Abstract

Surface tension is a very important physiochemical property of all liquids. Many scientific studies suggest that surface tension is a detrimental factor for combustion quality, since it greatly affects the spraying process of the fuel. It is known that diesel fuels with lower density, viscosity and surface tension have a smaller mean fuel drop size compared to diesel fuels that present the previously mentioned physiochemical properties in greater values. The smaller mean size of a fuel drop promotes better fuel injection into the engine and better combustion. The emissions and the efficiency of a diesel engine are directly related to the spraying and the ratio of gaseous fuel to liquid fuel, and as a result to fuel efficiency. Thus, it is concluded that surface tension does play a very important role in the previously mentioned processes.

This study consists of two sections; an experimental and a theoretical. The theoretical section is divided into two subdivisions. The first division presents the definition of liquid surface tension, its detrimental role in natural phenomena, as well as the methods of quantifying it. In the second division the most important properties of fuels are presented, as well as the methods through which surface tension is quantified in fuels.

In the experimental section, the method of quantifying surface tension using the DuNoy (ASTM D-1331) tension meter is presented. The experimental process as well as the mechanical equipment are described. Following that, the theory behind the multi-variable regression used in the analysis of the findings is outlined.

Surface tension decreases linearly with temperature in all pure substances provided and the samples that were measured at three (3) temperature increments: twenty-five degrees Celsius (25 °C), forty degrees Celsius (40°C) and sixty degrees Celsius (60°C). The pure substances provided were determined to be aromatic, dialytic aliphatic and alicyclic. It was observed that increasing carbon atoms in every pure substance increases surface tension. Next, the relationship between the surface tension of the pure substances and their other respective fuel physiochemical properties, such as density, viscosity and aromatic hydrocarbon content is described.

Finally, the multi-variable regression analysis is reported, in order to determine surface tension from other fuel properties [density, viscosity, Calculated Cetane Index (CCI), recovery temperatures ( $T_{10}, T_{50}, T_{90}$ ), percentage content of monoaromatic, dialytic, triaromatic and total aromatic compounds]. In order to estimate surface tension at twenty-five degrees Celsius (25 °C), seventeen (17) model simulations were conducted, of which the one with the best correlation coefficient (Model #6,  $R^2=0.54$ ) is presented. At forty degrees Celsius 40 °C, twenty-two (22) model simulations were conducted, of which the one with the best correlation coefficient (Model #10,  $R^2= 0.62$ ) is presented. Finally, at sixty degrees Celsius (60 °C), seventeen model simulations were conducted, of which the one with the best correlation coefficient (Model #6,  $R^2= 0.61$ ) is presented.

## Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	2
Περίληψη .....	3
Abstract.....	4
Κεφάλαιο 1.....	8
1.1 Επιφανειακά φαινόμενα.....	8
1.2 Επιφανειακή Τάση .....	10
1.2.1 Ορισμός.....	10
1.2.2 Μονάδες Μέτρησης-Επιφανειακή Τάση Κοινών Υγρών .....	11
1.2.3 Θερμοδυναμική προσέγγιση .....	12
1.2.4 Μηχανολογική Προσέγγιση .....	13
1.2.5 Τάση ατμών και Επιφανειακή Τάση .....	13
1.3 Επιφανειακή Τάση – Γωνία Επαφής – Νόμος του Young – Διαβρεκτικότητα .....	14
1.4 Διαμοριακές Δυνάμεις-Επιφανειακή Τάση .....	17
1.4.1 Δυνάμεις Van der Waals-Επιφανειακή τάση.....	17
1.5 Φυσαλίδες, κοιλότητες και σταγόνες.....	18
1.6 Τριχοειδής Αναρρίχηση .....	19
1.7 Το φαινόμενο Marangoni .....	20
1.8 Μέθοδοι Προσδιορισμού .....	22
1.8.1 Μέθοδος Πίπτουσας Σταγόνας .....	22
1.8.2 Προσδιορισμός Γωνίας Επαφής .....	23
1.8.2.1 Στατική Μέθοδος .....	23
1.8.2.2 Δυναμική Μέθοδος .....	24
1.8.3 Προσδιορισμός Γωνίας Επαφής με το Πλατό Wilhelmy .....	25
1.9 Μέθοδος Τριχοειδούς Αναρρίχησης .....	26
1.10 Μέθοδος Πίεσης Φυσαλίδας.....	27
1.10.1 Προσδιορισμός Μέγιστης Πίεσης Φυσαλίδας .....	28
1.11 Προσδιορισμός με την Μέθοδο Δακτυλίου με τον ζυγό DuNouy.....	29
1.12 Επιφανειακή Τάση και Αναμιξιμότητα .....	31
Κεφάλαιο 2.....	33
2.1 Επιφανειακή Τάση-Ανάκτηση Πετρελαίου.....	33
2.2 Επιφανειακή Προσρόφηση και Διαβρεξιμότητα.....	34
2.3 Ιστορική Αναδρομή.....	34
2.4 Γενικά Στοιχεία.....	35
2.5 Οι χρήσεις του νηζελ .....	35

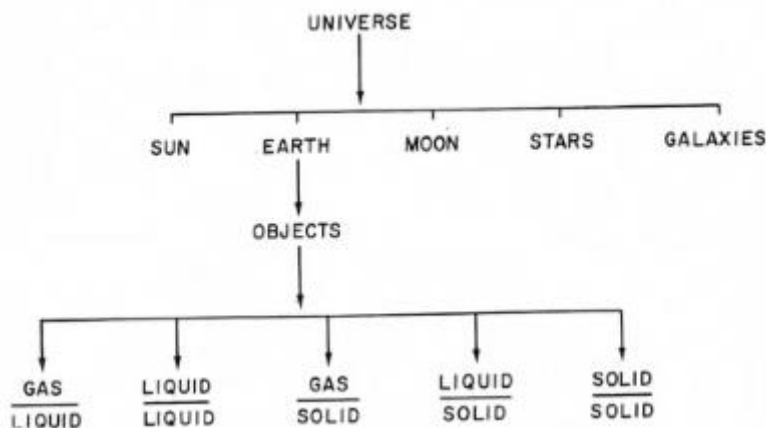
2.6 Η σύσταση του καυσίμου Ντηζελ.....	36
2.7 Ιδιότητες του Ντηζελ.....	38
2.7.1 Αριθμός Κετανίου .....	38
2.7.2 Δείκτης Κετανίου .....	40
2.7.3 Πυκνότητα.....	40
2.7.4 Ιξώδες.....	42
2.7.5 Επιφανειακή Τάση .....	43
2.7.6 Απόσταξη .....	43
2.7.7 Εξανθράκωμα-Ανθρακούχο Υπόλειμμα .....	45
2.7.8 Διαβρωτικότητα.....	45
2.7.9 Οξειδωτική Σταθερότητα.....	45
2.7.10 Τέφρα.....	45
2.7.11 Νερό και Υπόστημα .....	46
2.7.12 Θερμογόνος Δύναμη.....	46
2.7.13 Περιεκτικότητα σε Αρωματικά .....	46
2.7.14 Περιεκτικότητα σε θείο .....	47
2.7.15 Ιδιότητες Ροής Σε Χαμηλές Θερμοκρασίες.....	48
2.7.16.1 Σημείο Θόλωσης.....	48
2.7.16.2 Σημείο Ροής .....	49
2.7.16.3 Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου.....	50
2.7.16.4 Σημείο Εμφάνισης Παραφίνης .....	51
2.7.17 Προδιαγραφές Ντηζελ Κίνησης .....	52
2.8 Επιφανειακή Τάση – Έγχυση Ντηζελ. ....	53
Κεφάλαιο 3.....	54
Πειραματικό Μέρος.....	54
3.1 Εισαγωγή.....	54
3.2 Ζυγός DuNouy.....	54
3.3 Καθαρισμός του δακτυλίου, δειγματοφορέα .....	54
3.4 Πειραματική Διαδικασία.....	55
3.5 Δείγματα καυσίμων .....	58
3.6 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων .....	59
3.6.1 Κριτήρια αποδοχής Σχέσεων .....	60
3.6.2 Μέθοδος Ελαχίστων Τετραγώνων.....	61
3.6.3 Συντελεστής Γραμμικής Συσχέτισης .....	61
3.6.4 Συνδιακύμανση.....	62

3.6.5 Ανάλυση Διασποράς .....	62
3.6.6 Ανάλυση Πολλαπλής Παλινδρόμησης.....	64
3.6.7 Αξιολόγηση δεδομένων παλινδρόμησης .....	65
3.6.8 Έλεγχος των Υπολοίπων .....	67
Κεφάλαιο 4.....	67
4.1 Προσδιορισμός της Επιφανειακής Τάσης Συναρτήσεως της Θερμοκρασίας για Καθαρές Ουσίες. .....	67
4.2 Προσδιορισμός Επιφανειακής Τάσης Συναρτήσεως της Θερμοκρασίας για δείγματα Ντήζελ. .	73
4.3 Επιφανειακή Τάση- Ιδιότητες Του Ντήζελ.....	73
4.3.1 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως της Πυκνότητας για τα δείγματα Ντήζελ.....	74
4.3.2 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως του Ιξώδους για τα δείγματα Ντήζελ. ....	76
4.3.3 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως της Περιεκτικότητας Αρωματικών Ενώσεων των Δειγμάτων Ντήζελ. ....	77
4.4 Αποτελέσματα Συσχετίσεων Επιφανειακής Τάσης Και των Ιδιοτήτων του Ντήζελ Με Ανάλυση Πολλαπλής Παλινδρόμησης. ....	82
Κεφάλαιο 5.....	87
Συμπεράσματα -Προτάσεις .....	87
Βιβλιογραφία .....	89
<b>Παράρτημα Π1 .....</b>	<b>94</b>
<b>Πίνακας Π1.1 Πρωτογενείς Μετρήσεις Καθαρών Ουσιών στους 25°C .....</b>	<b>94</b>
<b>Πίνακας Π1.2 Πρωτογενείς Μετρήσεις Καθαρών Ουσιών στους 40°C .....</b>	<b>95</b>
<b>Πίνακας Π1.3 Πρωτογενείς Μετρήσεις Καθαρών Ουσιών στους 60°C .....</b>	<b>96</b>
<b>Πίνακας Π1.4 Πρωτογενείς Μετρήσεις Δειγμάτων στους 25°C .....</b>	<b>97</b>
<b>Πίνακας Π1.5 Πρωτογενείς Μετρήσεις Δειγμάτων στους 40°C .....</b>	<b>102</b>
<b>Πίνακας Π1.6 Πρωτογενείς Μετρήσεις Δειγμάτων στους 60°C .....</b>	<b>107</b>
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π2.....	113
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΙΣΗΣ ΠΟΛΛΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ .....	119
ΠΙΝΑΚΑΣ Π2.1-ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 25°C ΜΟΝΤΕΛΟ Ν.6 .....	119
ΠΙΝΑΚΑΣ Π2.2-ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 40°C ΜΟΝΤΕΛΟ Ν.10 .....	120
ΠΙΝΑΚΑΣ Π2.3-ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 60°C ΜΟΝΤΕΛΟ Ν.6 .....	122

# Κεφάλαιο 1

## 1.1 Επιφανειακά φαινόμενα

Ο τομέας της επιστήμης των επιφανειών ίσως αποτελεί ένα από τα πιο διεπιστημονικά πεδία της σύγχρονης επιστήμης και τεχνολογίας.<sup>[1]</sup> Όλες οι έννοιες και τα επιστημονικά εργαλεία που χρησιμοποιούνται στο συγκεκριμένο επιστημονικό πεδίο προέρχονται από τις θεμελιώδεις αρχές της φυσικοχημείας. Το πρώτο κύμα διερεύνησης ξεκίνησε την δεκαετία του 1960 όταν υπήρξε η ανάγκη περιγραφής φαινομένων όπως η σκέδαση ηλεκτρονίων για τον χαρακτηρισμό μιας επιφάνειας. Στην συνέχεια αναπτύχθηκαν οι βασικές τεχνικές για τον προσδιορισμό και την δομή μιας επιφάνειας σε πολύ απλά συστήματα όπως καθαρές κρυσταλλικές ενώσεις.<sup>[2]</sup> Οι μηχανολογικές εφαρμογές των επιφανειακών φαινομένων εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα τομέων όπως τα γεωργικά spray, η ανάκτηση πετρελαίου, οι καταλυτικές διεργασίες, οι επιστρώσεις, οι διασπορές και τα ηλεκτρονικά είδη. Πλην όμως όλων των παραπάνω τα επιφανειακά φαινόμενα έχουν σημαντικό ρόλο και στις βιολογικές-βιοφυσικές επιστήμες όπως η αναισθησιολογία, οι βιομεμβράνες, η φαρμακολογία και η οφθαλμολογία.



Εικόνα 1.1 Ταξινόμηση του σύμπαντος με βάση τις πέντε διεπιφάνειες που εμφανίζονται στην φύση.

Ξεκινώντας με μια παροιμία η οποία προέρχεται από την ανατολή η οποία λέει : “Το χρώμα του κόσμου το οποίο βλέπεται εξαρτάται από το χρώμα του γυαλιού μέσα από το οποίο κοιτάτε”. Έτσι όλες οι διεπιφάνειες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε πέντε μεγάλες κατηγορίες οι οποίες είναι :

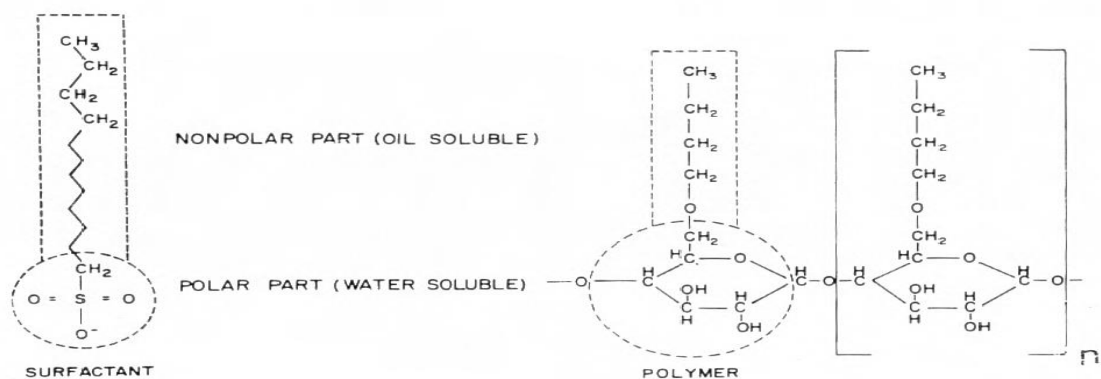
- Αέρια/Υγρά
- Υγρά/Υγρά
- Στερεά/Υγρά
- Στερεά/Αέρια
- Στερεά/Στερεά

Όλα τα φυσικά αντικείμενα της γης περικλείονται από τουλάχιστον μια ή παραπάνω, από αυτές τις πέντε βασικές διεπιφάνειες. Το σύνολο αυτών των επιφανειών έχει μια κοινή ιδιότητα την επιφανειακή τάση ή την επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια.<sup>1</sup> Επίσης στην φύση υπάρχει και μια ξεχωριστή κατηγορία ενώσεων που καλούνται επιφανειοδραστικές, (surfactants) οι οποίες

<sup>1</sup> Ορισμός και πλήρης διερεύνηση στο κεφάλαιο 2



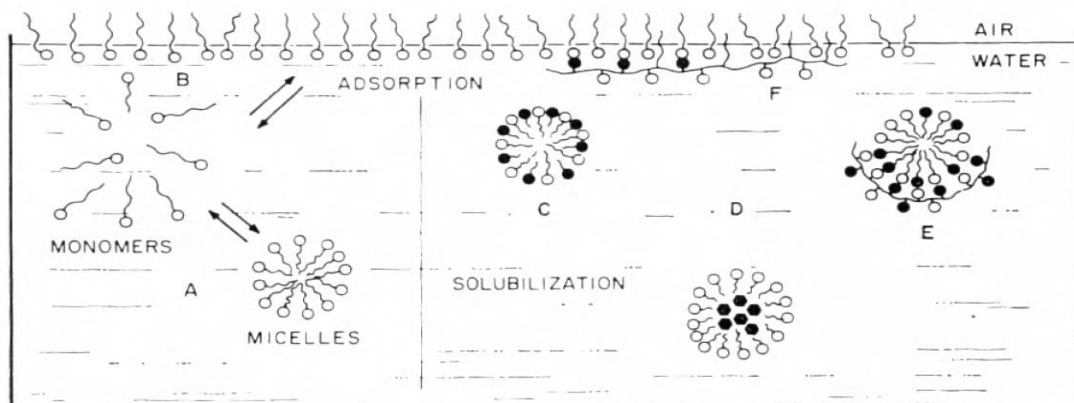
μειώνουν εντυπωσιακά την επιφανειακή τάση. Ένα επιφανειοδραστικό μόριο έχει δύο λειτουργικές ομάδες δηλαδή ένα υδρόφιλο, ή υδατοδιαλυτό, ή πολικό μέρος και ένα λιπόφιλο, ή λιποδιαλυτό μη πολικό μέρος. Συνήθως το λιπόφιλο μέρος είναι μια μεγάλη υδρογονανθρακική αλυσίδα. Οι ιδιότητες ενός επιφανειοδραστικού<sup>2</sup> μορίου καθορίζονται από την ισορροπία των υδρόφιλων και λιπόφιλων χαρακτηριστικών. Αν το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας είναι σχετικά μικρό δηλαδή μικρότερο από δώδεκα άτομα άνθρακα -C-C- σε σειρά ονομάζονται υδατοδιαλυτές ή υδρόφιλες και το πολικό μέρος ενσωματώνει ολόκληρο το μόριο στο νερό. Αντιθέτως αν το μόριο έχει μήκος υδρογονανθρακικής αλυσίδας μεγαλύτερο των δεκατεσσάρων ή δεκαέξι δεσμών άνθρακα σε σειρά -C-C- καλείται λιπόφιλο και μη διαλυτό στο νερό. [1]



Εικόνα 1.2. Η δομή των επιφανειοδραστικών μορίων. Οι διακεκομμένες γραμμές απεικονίζουν τον διαχωρισμό του πολικού και του μη πολικού τμήματος του μορίου.

Αν η συγκέντρωση μιας υδατοδιαλυτής τασιενεργής ουσίας στο νερό αυξηθεί σταδιακά μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή οι ιδιότητες του διαλύματος όπως η επιφανειακή τάση, το ιξώδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η πυκνότητα θα αλλάξουν ακαριαία. Η συγκέντρωση στην οποία επιτυγχάνεται το παραπάνω φαινόμενο ονομάζεται κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (CMC). Έχει διαπιστωθεί τόσο από θεωρητικές εκτιμήσεις όσο και από πειραματικούς προσδιορισμούς ότι τα τασιενεργά μόρια προκύπτουν από την μετατροπή αρχικώς αδρανών μορίων των μικκυλίων, όταν αυτά ξεπεράσουν την κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση. Η κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση εξαρτάται από την δομή των τασιενεργών μορίων, καθώς επίσης και από τις φυσικοχημικές συνθήκες όπως την θερμοκρασία, το pH και την ιοντική σύσταση του διαλύματος. Αν μια τασιενεργή ουσία είναι διαλυτή στο νερό έχει την τάση να απορροφάται από διεπιφάνειες αερίου/υγρού, υγρού/υγρού, στερεού/υγρού. Το φαινόμενο της απορρόφησης οφείλεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση των τασιενεργών μορίων στην διεπιφάνεια εν συγκρίσει με την κύρια μάζα του διαλύματος.

<sup>2</sup> Ο όρος επιφανειοδραστικός αναφέρεται και ως τασιενεργός.



Εικόνα 1.2 Η σχηματική απεικόνιση της απορρόφησης, της δημιουργίας μικκυλίων και της διαλυτοποίησης, σε επιφανειοδραστικά διαλύματα.

## 1.2 Επιφανειακή Τάση

### 1.2.1 Ορισμός

Η επιφανειακή τάση είναι αποκλειστικά ιδιότητα των υγρών και είναι αυτή που διακρίνει/ διαχωρίζει τα υγρά από τα άλλα ρευστά και αέρια. Τα μόρια του υγρού που βρίσκονται στην επιφάνεια έρχονται σε επαφή και επομένως και σε αλληλεπίδραση με τα μόρια τα οποία βρίσκονται στην κύρια μάζα του ρευστού, και έχουν την τάση να μεταφερθούν προς το εσωτερικό. Δηλαδή αν θεωρήσουμε το υγρό αυτό κάθε αυτό διαπιστώνουμε, ότι ένα μόριο που βρίσκεται στο εσωτερικό του υγρού περιβάλλεται ομοιόμορφα από όλες τις διευθύνσεις από όμοιά του μόρια. Έτσι συμπεραίνουμε, ότι στην επιφάνεια δύο μη αναμίξιμων υγρών δημιουργείται πάντοτε ένα φιλμ που οφείλεται αποκλειστικά στις ελκτικές δυνάμεις συνοχής και συνάφειας μεταξύ των μορίων. Παρόλα αυτά σε ομογενή μίγματα όπως το νερό η επιφανειακή τάση δεν εξαρτάται από τον τανυσμό που έχει υποστεί η επιφάνεια και πάντα παραμένει η ίδια. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η επιφανειακή τάση αλλάζει δραματικά αν υγρό περιέχει τασιενεργές ουσίες, και αυτό διότι οι τασιενεργές ουσίες σχηματίζουν ένα ελαστικό φιλμ στην επιφάνεια το οποίο αντιστέκεται στον τανυσμό ο οποίος εφαρμόζεται πάνω σε αυτήν.[3] [4]

Έστω ότι πραγματοποιείται ένα πείραμα κατά το οποίο η επιφάνεια A ενός υγρού αυξάνεται κατά ένα απειροστό ποσό  $dA$ , θα υπήρχε μια αύξηση  $d\sigma$  η οποία σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση μπορεί να εκφραστεί από την σχέση (1):

$$d\sigma = \gamma \cdot dA \quad (1.1)$$

όπου  $\gamma$ , είναι η επιφανειακή τάση και είναι πάντα θετική ποσότητα και έχει μονάδες ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας δηλαδή  $J/m^2$ . Λόγω των συγκεκριμένων μονάδων θα μπορούσαμε να πούμε ότι τα μόρια της επιφάνειας έλκονται προς το εσωτερικό. Αυτό δημιουργεί μια δύναμη στην επιφάνεια που τείνει να την μικρύνει.[3]

Από την εξίσωση (1.1) προκύπτει ότι η επιφανειακή τάση είναι μια θερμοδυναμική ιδιότητα ενός συστήματος και η μέτρησή της δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες των καθαρών

υγρών και των διαλυμάτων. Είναι δε ιδιαίτερα σημαντική στις περιπτώσεις εκείνες που το υγρό χρησιμοποιείται σε διεπιφανειακές εφαρμογές, όπως σαν λιπαντικό ή σαν επικάλυψη.

### 1.2.2 Μονάδες Μέτρησης-Επιφανειακή Τάση Κοινών Υγρών

Οι μονάδες της επιφανειακής τάσης είναι συνήθως μονάδες δύναμης ανά μέτρο. Στο διεθνές σύστημα (SI) η μονάδα μέτρησης είναι το N/m, ενώ στο σύστημα μήκος, μάζα, χρόνος (cgs) η πιο διαδεδομένη μονάδα μέτρησης είναι dynes/cm. Οι παρακάτω προτάσεις που προκύπτουν είναι ισοδύναμες.

$$\gamma = 1 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = 1 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 1 \frac{\text{mN}}{\text{m}} = 0.001 \frac{\text{N}}{\text{m}} = 0.001 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

### Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis

Name	CAS Ref.-No.	Surface tension @ 20 °C in mN/m	Temperature coefficient in mN/(m K)
1,2-Dichloro ethane	107-06-2	33.30	-0.1428
1,2,3-Tribromo propane	96-11-7	45.40	-0.1267
1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene)	108-67-8	28.80	-0.0897
1,4-Dioxane	123-91-1	33.00	-0.1391
1,5-Pentanediol	111-29-5	43.30	-0.1161
1-Chlorobutane	109-69-3	23.10	-0.1117
1-Decanol	112-30-1	28.50	-0.0732
1-nitro propane	108-03-2	29.40	-0.1023
1-Octanol	111-87-5	27.60	-0.0795
Acetone (2-Propanone)	67-64-1	25.20	-0.1120
Aniline 22°C (AN)	62-53-3	43.40	-0.1085
2-Aminoethanol	141-43-5	48.89	-0.1115
Anthranilic acid ethylester 22°C	87-25-2	39.30	-0.0935
Anthranilic acid methylester 25 °C	134-20-3	43.71	-0.1152
Benzene	71-43-2	28.88	-0.1291
Benzylalcohol	100-51-6	39.00	-0.0920
Benzylbenzoate (BNBZ)	120-51-4	45.95	-0.1066
Bromobenzene	108-86-1	36.50	-0.1160
Bromoform	75-25-2	41.50	-0.1308
Butyronitrile	109-74-0	28.10	-0.1037
Carbon disulfid	75-15-0	32.30	-0.1484
Quinoline	91-22-5	43.12	-0.1063
Chloro benzene	108-90-7	33.60	-0.1191

Εικόνα 1.3 Επιφανειακή Τάση Κοινών Υγρών στους 20°C.

### 1.2.3 Θερμοδυναμική προσέγγιση

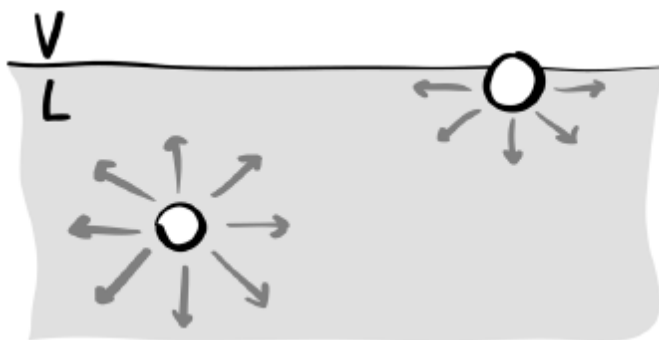
Ακλουθώντας το πρωτοποριακό έργο του Gibbs ορίζουμε την επιφανειακή τάση ως την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας η οποία προέρχεται από την διεπιφάνεια μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων. Μια εντροπική δύναμη δρα στο σύστημα, το οποίο αποτελείται από το ρευστό και τον αέρα. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δίνεται από την σχέση (2):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.2)$$

όπου  $H$ ,  $T$ ,  $S$  είναι η ενθαλπία, η θερμοκρασία, και η εντροπία του συστήματος αντίστοιχα. Τα μόρια του νερού σχηματίζουν έναν κλωβό γύρω από έναν υδρόφοβο μη πολικό μόριο το οποίο συνήθως είναι υδρογονάνθρακας με έναν μέσο αριθμό δεσμών υδρογόνου στον κλωβό μεγαλύτερο από αυτόν που υπάρχει στον κύριο όγκο του ρευστού. Η άσκηση μιας εντροπικής δύναμης στο προαναφερθέν σύστημα έχει ως αποτέλεσμα την αποτροπή της διάλυσης υδρόφοβων μορίων στο νερό. Κατά συνέπεια η ενθαλπία σχηματισμού του συστήματος μειώνεται διότι σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου χαμηλότερης ενέργειας από το γινόμενο  $T\Delta S$ , το οποίο είναι μεγαλύτερο από το  $\Delta H$  λόγω της τακτικότητας της δομής γύρω από τα υδρογονανθρακικά μόρια. Έτσι συμπεραίνουμε ότι οι κλωβοί που δημιουργούνται είναι ενεργειακά μη αποδοτικοί και οδηγούν στην αποτελεσματική έλξη των υδρόφοβων μορίων στο νερό. Έχει υποστηριχτεί ότι έναν παρόμοιο εντροπικό φαινόμενο λαμβάνει χώρα και στην διεπιφάνεια ρευστού αέρα και είναι υπεύθυνο για την προέλευση της επιφανειακής τάσης.[5] [6]

Έτσι ορίζεται η επιφανειακή τάση λόγω της ενέργειας Gibbs από τον τύπο (1.3):

$$\gamma_{LV} = \frac{\partial G}{\partial A_{T,V,n}} \quad (3)$$

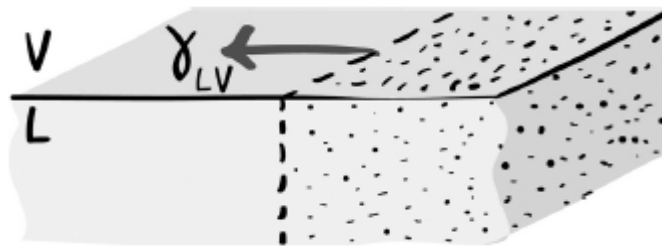


Εικόνα 1.5. Οι απουσία διαμοριακών δυνάμεων στην διεπιφάνεια υγρού-ατμού, προκαλεί μια αύξηση στην ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας, δηλαδή στην επιφανειακή τάση.

Ο παραπάνω τύπος διαβάζεται ως εξής: η επιφανειακή τάση είναι η απαιτούμενη ενέργεια η οποία χρησιμοποιείται για να αυξηθεί η διεπιφάνεια κατά μια μονάδα με σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας, όγκου και ποσότητας της ουσίας.

### 1.2.4 Μηχανολογική Προσέγγιση

Στην ρευστομηχανική η επιφανειακή τάση δεν ορίζεται με όρους επιφανειακής ενέργειας αλλά σαν δύναμη ανά μονάδα μήκους. Χωρίζουμε την κύρια μάζα του ρευστού όταν αυτό βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας σε δύο υποτμήματα τα οποία ασκούν απωθητική δύναμη το ένα στο άλλο, η οποία καλείται πίεση. Αν η επιφάνεια η οποία χωρίζει αυτά τα δύο υποτμήματα ξεπεράσει την διεπιφάνεια υγρού-ατμού πρέπει να λάβουμε υπόψη μας και μια επιπρόσθετη δύναμη, την επιφανειακή τάση. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6 η επιφανειακή τάση είναι μια δύναμη εφαπτόμενη προς την επιφάνεια και κάθετη προς το περίγραμμα που χωρίζει τα δύο υποσυστήματα. Η συνολική δύναμη είναι ανάλογη με το πλάτος του περιγράμματος. Σε αντίθεση με την πίεση η επιφανειακή τάση είναι μια ελκτική δύναμη.[5]



Εικόνα 1.6. Η επιφανειακή τάση ως δύναμη ανά μονάδα μήκους που ασκείται από το ένα υποσύστημα στο άλλο. Το σύστημα στο οποίο δρουν οι δυνάμεις είναι η διακεκομμένη περιοχή. Η δύναμη είναι παράλληλη με την διεπαφή και κάθετη προς την διαχωριστική γραμμή.

### 1.2.5 Τάση ατμών και Επιφανειακή Τάση

Εάν μικρά σταγονίδια και μια πολύ μεγαλύτερη σταγόνα νερού τοποθετηθούν σε ένα κλειστό δοχείο κορεσμένο με υδρατμούς, τα μικρά σταγονίδια θα εξαφανιστούν και η μεγάλη σταγόνα θα γίνει μεγαλύτερη. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα της τάσης ατμών γιατί τα σταγονίδια έχουν μεγαλύτερη τάση ατμών απ' ό τι η μεγάλη σταγόνα. Όταν το νερό ή οποιαδήποτε άλλη ουσία βρίσκεται σε λεπτό διαμερισμό, η επίδραση είναι σημαντική και πρέπει να περιληφθεί και ο όρος  $\gamma dA$  στην έκφραση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας που συνδέεται με την αλλαγή μεγέθους των σταγονιδίων, έτσι ενώ για τον κυρίως όγκο του υγρού ισχύει η εξίσωση (1.4)

$$d\sigma = -SdT + Vdp + \mu_{H_2O} \cdot d_{H_2O} \quad (1.4)$$

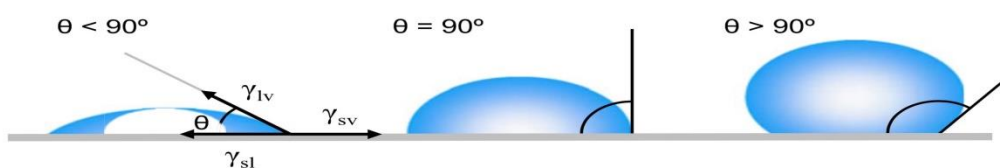
Για τα μικρά σταγονίδια νερού η (1.4) μετασχηματίζεται στην (1.5)

$$d\sigma = -SdT + Vdp + \mu_{H_2O} \cdot d_{H_2O} + \gamma dA \quad (1.5)$$

Όπου  $\gamma dA$  η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας όταν μεταβάλλεται η επιφάνεια. Η ελεύθερη ενέργεια/mol νερού στο εσωτερικό του υγρού είναι  $\mu_{H_2O}$ . Η εξίσωση (1.5) δείχνει ότι η ελεύθερη ενέργεια ενός υγρού αυξάνει με την αύξηση της επιφάνειάς του. Επίσης από την (1.5) προκύπτει ότι ο συνδυασμός των όρων  $\mu_{H_2O} \cdot d_{H_2O} + \gamma dA$  επιτρέπει τον υπολογισμό του ολικού χημικού δυναμικού του υγρού νερού. Επειδή η επιφανειακή τάση είναι αποτέλεσμα των διαμοριακών δυνάμεων είναι προφανές ότι θα εξαρτάται από την θερμοκρασία. Πράγματι επειδή πρέπει να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις όταν αυξάνει η επιφάνεια ( $\Delta\sigma > 0$  για  $dA > 0$ ) η επιφανειακή τάση ελαττώνεται όταν η θερμοκρασία αυξάνει. Έτσι ένα υγρό μειώνει την ελεύθερη ενέργειά του ελαττώνοντας την επιφάνειά του. Αυτό σημαίνει ότι ένα υγρό θα πάρει σφαιρικό σχήμα (απουσία άλλων πεδίων και επιφανειών) δηλαδή θα σχηματίσει μια σταγόνα, διότι όταν ενωθούν δύο σταγόνες σε μια ελαττώνεται η ολική επιφάνεια άρα και η ολική ελεύθερη ενέργεια.[3]

### 1.3 Επιφανειακή Τάση – Γωνία Επαφής – Νόμος του Young – Διαβρεκτικότητα

Ας σκεφτούμε ένα υγρό το οποίο πέφτει σταγόνα-σταγόνα σε μια σε μια οριζόντια στερεή επίπεδη επιφάνεια (Εικόνα 1. 7). Η γωνία επαφής ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζεται από την τομή της διεπαφής στερεού-υγρού και υγρού-ατμού. Η διεπιφάνεια όπου συνυπάρχουν το στερεό, το υγρό, και οι ατμοί ονομάζεται ως τριφασική γραμμή επαφής. Από την εικόνα 1.7 αντιλαμβανόμαστε ότι όταν το υγρό απλώνεται στην επιφάνεια παρατηρείται μικρή γωνία επαφής, αντιθέτως όταν το υγρό υπάρχει σε μικρά σφαιρίδια πάνω στην επιφάνεια παρατηρείται μεγάλη γωνία επαφής. Πιο συγκεκριμένα μια γωνία επαφής μικρότερη των  $90^\circ$  οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επιφάνεια είναι ευνοϊκή στην διαβροχή και ότι το υγρό το οποίο βρίσκεται σε αυτήν θα λάβει ένα μεγάλο μέρος της. Σε αντίθεση με τα παραπάνω όταν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη των  $90^\circ$  η επιφάνεια δεν είναι ευνοϊκή στην διαβροχή και το υγρό θα ελαχιστοποιήσει την επαφή του με την επιφάνεια και θα σχηματίσει ένα συμπαγές μικρό σφαιρίδιο. Επί παραδείγματι πλήρης διαβροχή θα επιτευχθεί όταν η γωνία επαφής είναι  $0^\circ$ , ενώ όταν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη από  $150^\circ$  τότε δεν επιτυγχάνεται επαφή μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας.[7]



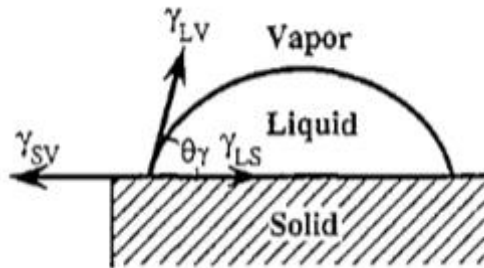
Εικόνα 1.7. Χαρακτηρισμός διαβρεκτικότητας μιας στερεής επιφάνειας από την γωνία επαφής.

Ιδανικά το σχήμα ενός σταγονιδίου καθορίζεται από την επιφανειακή τάση του υγρού. Σε ένα καθαρό υγρό το κάθε μόριο που βρίσκεται στην κύρια μάζα του υγρού δέχεται ίσες δυνάμεις από τα γειτονικά μόρια με αποτέλεσμα η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκείται σε αυτό να είναι μηδέν. Έτσι όπως προαναφέρθηκε τα μόρια που εκτίθενται στην επιφάνεια έχουν την τάση να εισέλθουν στο εσωτερικό δημιουργώντας κατά κάποιο τρόπο μια εσωτερική πίεση. Η δύναμη η οποία αντιστέκεται στο φαινόμενο αυτό είναι η επιφανειακή τάση.

Όπως περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Thomas Young (1805) η γωνία επαφής που σχηματίζεται από την πρόσπτωση μιας υγρής σταγόνας σε μια ιδανική στερεή επιφάνεια, ορίζεται από την μηχανική ισορροπία μεταξύ των τριών φάσεων και περιγράφεται από την εξίσωση (1.6).

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1.6)$$

όπου  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$ ,  $\theta_Y$  είναι η επιφανειακή τάση μεταξύ υγρού-ατμού, η επιφανειακή τάση μεταξύ στερεού-ατμού, η επιφανειακή τάση μεταξύ στερεού-υγρού και η γωνία επαφής αντίστοιχα.



Εικόνα 1.8. Σταγόνα υγρού η οποία επικάθεται σε επιφάνεια στερεού. Απεικόνιση των διεπιφανειών στερεού/αερίου, υγρού αερίου και στερεού υγρού και των αντίστοιχων επιφανειακών τάσεων καθώς και της γωνίας επαφής.

Όπως περιγράφηκε προηγουμένως η εξίσωση Young δίνει μια πάρα πολύ απλή σχέση μεταξύ των επιφανειακών τάσεων του τριφασικού συστήματος και της γωνίας επαφής. Σαν αποτέλεσμα αυτής της ανάλυσης ο Dupre συνδύασε με μια εξίσωση το έργο το οποίο απαιτείται για την προσρόφηση του υγρού από το στερεό στη διεπιφάνεια με την επιφάνεια και τις επιφανειακές τάσεις μεταξύ των διεπιφανειών στερεού-υγρού, υγρού-ατμού και στερεού ατμού.

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{sl} + \gamma_{vl} \quad (1.7)$$

Η εξίσωση Dupre ισοδυναμεί με την διατήρηση της συνολικής ενέργειας σε μια αντιστρεπτή διαδικασία προσρόφησης μεταξύ δύο φάσεων. Ο συνδυασμός της εξίσωσης Dupre με την εξίσωση Young η οποία δίνεται από την εξίσωση (1.6) αποτελεί ένα τρόπο συσχέτισης μεταξύ της επιφανειακής τάσης, της γωνίας επαφής και της ενέργειας λόγω προσρόφησης.[8]

$$\gamma_{lv} \cdot (1 + \cos\theta_Y) = W_{sl} \quad (1.8)$$

Επίσης η επιφανειακή τάση μπορεί να μετρηθεί (συνήθως έναντι του αέρα) και να εκφραστεί και ως το άθροισμα των δυνάμεων διασποράς  $\gamma^d$  (dispersion forces) και των πολικών δυνάμεων  $\gamma^p$  (polar forces).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1.9)$$

Η επιφανειακή τάση μεταξύ στερεών και υγρών εκφράζεται από τα δύο συστατικά για κάθε φάση από τη σχέση:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (1.10)$$

Δεδομένου ότι για τα συνηθισμένα υγρά, οι τιμές των επιφανειακών τάσεων ( $\gamma_L$ ) είναι καταγεγραμμένα στην βιβλιογραφία καθίστανται δυνατή η χρήση των τιμών των γωνιών επαφής για δύο υγρά με διαφορετική πολικότητα, προκειμένου να καθορίσουμε την επιφανειακή τάση για οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια. Ωστόσο, δεν είναι αρκετά αξιόπιστο να υπολογίζεται η επιφανειακή τάση από δύο μόνο δοκιμαστικά υγρά. Επιπλέον πολλές προσεγγίσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για να διαχωρισθεί η ελεύθερη ενέργεια του υγρού και της στερεής επιφάνειας σε ανεξάρτητες συνιστώσες. Μια από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους είναι αυτή των C. Van Oss και R. Good οι οποίοι έχουν αποδείξει την ύπαρξη δύο κυρίων συνιστωσών της επιφανειακής τάσης τη μη πολική Lifshitz-Van der Waals  $\gamma^{LW}$  και την πολική οξεοβασική συνιστώσα  $\gamma^{AB}$ . Έτσι η διεπιφανειακή τάση μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα των δύο αυτών συνιστωσών.

$$\gamma = \gamma^{AB} + \gamma^{LW} \quad (1.11)$$

Η πρώτη συνιστώσα περιλαμβάνει τη συμβολή λόγω διασποράς (δυνάμεις London) λόγω επαγωγής αλλά και λόγω των αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου (Keesom) οι οποίες είναι συνήθως μικρές, συγκρινόμενες με τις αλληλεπιδράσεις διασποράς. Η δεύτερη συνιστώσα περιλαμβάνει την συνεισφορά του δέκτη ηλεκτρονίων,  $\gamma^+$  και του δότη ηλεκτρονίων,  $\gamma^-$  που αποτελούν επίσης παραμέτρους της επιφανειακής τάσης. Άρα :

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+}\sqrt{\gamma^-} \quad (1.12)$$

Η συνολική επιφανειακή τάση μεταξύ των δύο φάσεων i,j θα είναι :

$$\gamma_{ij} = (\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}})^2 + 2(\sqrt{\gamma_i^+}\sqrt{\gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+}\sqrt{\gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^+}\sqrt{\gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^-}\sqrt{\gamma_j^+})^2 \quad (1.13)$$

Από την εξίσωση (1.6) και την εξίσωση (1.15) προκύπτει η εξίσωση :

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW}}\sqrt{\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+}\sqrt{\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^-}\sqrt{\gamma_L^+} \right) \quad (1.14)$$

Έτσι μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας ενός υγρού μπορεί να εκτιμηθεί από τις γωνίες επαφής ενός συνόλου τουλάχιστον τριών υγρών, από τα οποία τουλάχιστον δύο πρέπει να είναι πολικά με γνωστές επιφανειακές τάσεις των συστατικών τους. Ο C. Van Oss έχει προτείνει, για την εκτίμηση της επιφανειακής τάσης ενός στερεού, ένα σύνολο τιμών για τους συντελεστές ελεύθερης ενέργειας των δοκιμαστικών υγρών. Ωστόσο, οι Della, Volpe και Saboni επισήμαναν πρόσφατα ότι οι συντελεστές της επιφανειακής τάσης, που επιλέγονται για τα υγρά που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο Van Oss δηλαδή το  $\gamma_{s+}$ , το οποίο παίρνει πολύ μικρές τιμές και το  $\gamma_{s-}$ , το οποίο παίρνει πολύ μεγάλες τιμές, δεν συμπίπτουν με τις ήδη γνωστές τιμές των συντελεστών της επιφανειακής τάσης διάφορων στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στις μελέτες τους όπως παραδείγματος χάρη των πολυμερών. Επίσης πιστεύεται ότι η επιλογή του C. Van Oss να χρησιμοποιήσει ίδιες τιμές για τις παραμέτρους  $\gamma_{L+}$  και  $\gamma_{L-}$  του νερού επηρεάζουν τα μεγέθη των τιμών των υπόλοιπων δοκιμαστικών υγρών. Έτσι χρησιμοποιώντας, τις πραγματικές τιμές για όλα τα υγρά, κατάφεραν να παράγουν πιο ακριβή αποτελέσματα για τους παράγοντες της ελεύθερης ενέργειας διάφορων επιφανειών κυρίως από πολυμερικές ενώσεις. [9] [10]



## 1.4 Διαμοριακές Δυνάμεις-Επιφανειακή Τάση

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να εδραιώνεται μια σύγχρονη αντίληψη η οποία ταυτίζει τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ στερεού-υγρού, υγρού-υγρού οι οποίες προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των μορίων τα οποία βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση με την επιφανειακή τάση. Επιπλέον αυτές οι δυνάμεις οι οποίες είναι πολύ μικρής εμβέλειας μπορεί να ευθύνονται για πολύ σημαντικά φαινόμενα όπως η τριχοειδής αναρρίχηση.

Ας θεωρήσουμε δύο διακριτές επιφάνειες A σε ένα υγρό B. Μπορούμε να εξισώσουμε την ενέργεια ή καλύτερα το έργο που απαιτείται για να φέρουμε αυτές τις δύο επιφάνειες σε συνεκτική επαφή στο μέσο του υγρού. Έτσι αυτό το έργο ορίζεται ως το διπλάσιο της επιφανειακής ενέργειας  $\gamma_{AB}$  της A-B διεπιφάνειας:

$$\Delta W = -2\gamma_{AB} \quad (1.15)$$

Έστω, επίσης ότι έχουμε n δεσμούς σε κάθε διακριτή επιφάνεια. Έτσι θα επηρεαστεί ο παράγοντας του έργου που απαιτείται και θα γίνει  $nW_{AB}$  και εκφράζει το ποσό ενέργειας το οποίο απαιτείται για να έρθουν σε συνοχή η επιφάνεια A με την επιφάνεια B. Ο όρος αυτός, ονομάζεται επίσης και ως ενέργεια συνοχής, ή έργο λόγω συνοχής. Έτσι μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση (1.15) και στην μορφή της εξίσωσης (1.16):

$$\gamma_A = -\frac{1}{2} \cdot n \cdot W_{AA} \quad (1.16)$$

Επίσης η επιφανειακή τάση μεταξύ των δύο αυτών επιφανειών μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση (1.17):

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - |W_{AB}| \text{ για κάθε επιφάνεια} \quad (1.17)$$

Η εξίσωση (1.17) είναι μια αρκετά σημαντική θερμοδυναμική σχέση η οποία ισχύει τόσο για στερεές όσο και για υγρές διεπιφάνειες.[11]

### 1.4.1 Δυνάμεις Van der Waals-Επιφανειακή τάση

Ύστερα από την μηχανολογική θεμελίωση της επιφανειακής τάσης από τους Young, Gauss και Laplace και από την θερμοδυναμική θεμελίωση του J.W.Gibbs, ο Van der Waals προσπάθησε να θεμελιώσει τον όρο της επιφανειακής τάσης σε μοριακό επίπεδο για ένα ομογενές σύστημα με όρους στατιστικής μηχανικής. Βασικό πρόβλημα αποτελεί η ανεπαρκής φυσική περιγραφή της αλληλεπίδρασης μεταξύ της διεπιφάνειας και της κύριας μάζας του ρευστού σε ένα ομογενές μίγμα. Κάθε θεωρία έχει να αντιμετωπίσει το προφίλ της πυκνότητας της διεπιφάνειας, και η επιτυχία της βασίζεται στο μοντέλο που αναπτύσσεται για να την περιγράψει.[12]

Έτσι η σχέση που ανέπτυξε ο Van der Waals για την επιφανειακή τάση δίνεται από τον παρακάτω τύπο (1.18):

$$\gamma_{vdw} = \int_0^{\infty} \left\{ F(n) + \frac{1}{2} m \left( \frac{dn^2}{dr} \right) \right\} dr \quad (1.18)$$

όπου  $F(n)$  είναι η περίσσεια ελεύθερης ενέργειας ανά όγκο κατά Gibbs όπως αυτή προκύπτει από την διαφορά του χημικού δυναμικού στην συνύπαρξη των δύο φάσεων σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία  $T$  (εξίσωση (1.19)),  $m$  ένας παράγοντας και  $dn/dr$  η μεταβολή των mol με την απόσταση από την κύρια μάζα του ρευστού.

$$F(n) = \int_{n_l}^{n_v} [M(n, T) - \mu(T)] dn \quad (1.19)$$

$\mu(T) = \mu_l(T) = \mu_v(T)$  και  $M(n, T)$  το χημικό δυναμικό εντός του κλωβού των μορίων. Οι υπολογισμοί της επιφανειακής τάσης μπορούν να προκύψουν από την αξιοποίηση των μετρήσεων της βαθμίδας πυκνότητας της διεπιφάνειας και εκμεταλλεύονται το γεγονός ότι ελεύθερη ενέργεια ελαχιστοποιείται όταν οι δύο όροι του δεξιού μέλους της εξίσωσης (1.18) συνεισφέρουν ισόποσα. Έτσι δεν είναι απαραίτητη η γνώση του συντελεστή  $m$ . Οπότε η εξίσωση (1.18) μετασχηματίζεται στην εξίσωση (1.20).

$$\gamma_{vdw} = \frac{2\delta}{n_l - n_v} \int_{n_v}^{n_l} F(n) dn \quad (1.20)$$

όπου  $\delta$  είναι το πάχος της διεπιφάνειας  $n_l$  τα mol της υγρής φάσης και  $n_v$  τα mol της αέριας φάσης.

Η σχέση (1.20) δίνει πολύ ακριβή αποτελέσματα για πειραματικά δεδομένα που ακολουθούν την εξίσωση του Laplace για την επιφανειακή τάση. [13]

## 1.5 Φυσαλίδες, κοιλότητες και σταγόνες

Λέγοντας φυσαλίδες εννοούμε περιοχές όπου ο αέρας και ο ατμός έχουν παγιδευτεί από ένα λεπτό υμένιο. Οι κοιλότητες είναι οπές μέσα σε ένα υγρό γεμάτες με ατμό. Με βάση αυτούς τους ορισμούς οι λεγόμενες φυσαλίδες μέσα σε ένα υγρό είναι στην πραγματικότητα κοιλότητες. Οι πραγματικές φυσαλίδες έχουν δύο επιφάνειες ενώ οι κοιλότητες μια. Ο τρόπος μελέτης και των δύο είναι παρόμοιος αλλά στις φυσαλίδες χρειάζεται η προσθήκη ενός παράγοντα 2 για ληφθεί υπόψη η διπλή επιφάνεια. Οι σταγόνες είναι σφαίρες υγρού σε ισορροπία με τον ατμό του. Οι κοιλότητες σε ένα υγρό βρίσκονται σε ισορροπία, όταν η τάση για μείωση της επιφάνειας εξισορροπείται από την αύξηση της εσωτερικής πίεσης που επακολουθεί. Αν η πίεση στο εσωτερικό μιας κοιλότητας είναι  $p_{εξ}$  και η ακτίνα της  $r$ , τότε η δύναμη διαστολής είναι  $4\pi r^2 p_{εξ}$ . Η δύναμη συστολής είναι αποτέλεσμα της συνεισφοράς δύο παραγόντων : της εξωτερικής πίεσης  $p_{εξ}$  και της επιφανειακής τάσης. Η ενέργεια μιας επιφάνειας με εμβαδόν  $\sigma$  είναι  $\gamma\sigma$  ή  $4\pi r^2 \gamma$  αν η κοιλότητα είναι σφαιρική. Το έργο που απαιτείται για την διαστολή της επιφάνειας κατά  $dr$  είναι  $d\gamma\sigma$  ή  $8\pi r \gamma dr$ . Επειδή το έργο είναι (δύναμη)\*(απόσταση) η δύναμη που αντιδρά στη διαστολή κατά  $dr$  όταν η ακτίνα είναι  $r$ , θα είναι  $8\pi r \gamma$ . Η συνθήκη ισορροπίας λοιπόν θα δίνεται στην εξίσωση (1.21)

$$4\pi r^2 p_{εξ} = 4\pi r^2 p_{εξ} + 8\pi r \gamma \quad (1.21)$$

η οποία αναδιατάσσεται στην εξίσωση (1.22) η οποία αποτελεί την εξίσωση Laplace.

$$p_{\varepsilon\sigma} = p_{\varepsilon\xi} + \frac{2\gamma}{r} \quad (1.22)$$

Η εξίσωση Laplace δείχνει ότι η πίεση στο εσωτερικό μιας καμπύλης επιφάνειας είναι πάντοτε μεγαλύτερη από την πίεση στο εξωτερικό και αυτή η διαφορά τείνει στο 0 καθώς η ακτίνα καμπυλότητας τείνει στο άπειρο (επίπεδη επιφάνεια). Λέγοντας εσωτερικό εννοούμε την κοίλη πλευρά της διεπιφάνειας. Οι μικρές κοιλότητες έχουν μικρή ακτίνα καμπυλότητας, και έτσι οι διαφορές πίεσης θα είναι αρκετά μεγάλες.[14]

## 1.6 Τριχοειδής Αναρρίχηση

Η άνοδος ή η κάθοδος σε έναν τριχοειδή σωλήνα εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των μορίων του υγρού, καθώς και των δυνάμεων συνάφειας μεταξύ του υγρού και των τοιχωμάτων του σωλήνα. Από τις δυνάμεις συνάφειας εξαρτάται η γωνία  $\theta$ , που δημιουργεί το υγρό με τα τοιχώματα του σωλήνα. Αν αυτή η γωνία είναι μικρότερη των  $90^\circ$  δηλαδή οξεία το υγρό διαβρέχει την επιφάνεια του σωλήνα και σχηματίζει έναν κοίλο μηνίσκο. Η γωνία επαφής όταν είναι  $90^\circ$  αντιστοιχεί σε επίπεδο μηνίσκο, ενώ γωνία επαφής μεγαλύτερη των  $90^\circ$  δηλαδή αμβλεία, αντιστοιχεί στην εμφάνιση ενός κυρτού μηνίσκου που οδηγεί σε τριχοειδή ανύψωση του υγρού. Επίσης η διαφορά πίεσης μεταξύ της κυρτής διεπιφάνειας επηρεάζει σημαντικά το φαινόμενο της τριχοειδούς αναρρίχησης. Όταν η πίεση στην κοίλη πλευρά της επιφάνειας είναι μεγαλύτερη κατά ένα ποσό το οποίο εξαρτάται από την ακτίνα καμπυλότητας και την επιφανειακή τάση του υγρού, τότε εμφανίζεται η διαφορά πίεσης που προαναφέρθηκε. Για μια σταγόνα η οποία έχει ημισφαιρικό σχήμα και βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα και έχει ακτίνα καμπυλότητας  $R$ , η διαφορά πίεσης θα δίνεται από την εξίσωση Young-Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.23)$$

όπου  $\Delta P$ : είναι η διαφορά πίεσης μεταξύ του υγρού και του αερίου όταν η διεπιφάνεια τείνει να μετατραπεί προς αέριο, ή η διαφορά πίεσης μεταξύ αερίου και υγρού όταν η διεπιφάνεια τείνει να μετατραπεί σε υγρό,  $\gamma$ : η επιφανειακή τάση και  $R$ : η ακτίνα καμπυλότητας της σταγόνας. Σε πολλές περιπτώσεις η σταγόνα μπορεί να μην είναι σφαιρική, ή κάποια μόρια του υγρού μπορεί να περιοριστούν σε δύο ή περισσότερες ακτίνες καμπυλότητας. Όταν ισχύουν τα παραπάνω η εξίσωση Young-Laplace μετασχηματίζεται στην εξίσωση 1.24:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.24)$$

Παρατηρούμε ότι η εξίσωση (1.24) δίνει την εξίσωση (1.23) για σφαιρική γεωμετρία δηλαδή για  $R_1=R_2$ . Το πρόσημο της ακτίνας καμπυλότητας είναι αρνητικό όταν υπάρχουν κυρτές διεπιφάνειες

( $R_2 < 0$ ), και είναι θετικό όταν υπάρχουν κοίλες διεπιφάνειες ( $R_1 > 0$ ). Για μια διεπιφάνεια η οποία σχηματίζεται από μια γραμμική σχισμή μπορούμε να θεωρήσουμε ότι  $R_2 \rightarrow \infty$ . Έτσι η εξίσωση (1.24) μετασχηματίζεται στην εξίσωση (1.25):

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R_1} \quad (1.25)$$

όπου  $R_1$ : είναι η ακτίνα καμπυλότητας που αντιστοιχεί στο ήμισυ της σχισμής.[15]

## 1.7 Το φαινόμενο Marangoni

Το φαινόμενο που δημιουργείται όταν ένα υγρό ρέει κατά μήκος μιας διεπιφάνειας από περιοχές με χαμηλή επιφανειακή τάση σε περιοχές με υψηλή επιφανειακή τάση ονομάζεται φαινόμενο Marangoni, προς τιμή του Ιταλού φυσικού Carlo Giuseppe Marangoni (1840-1925). Ο Marangoni μελέτησε την εξάπλωση ενός υγρού σε ένα άλλο. Από τα πειράματα τα οποία πραγματοποίησε συμπέρανε ότι όταν ένα υγρό Α εξαπλώνεται σε ένα υγρό Β, το άθροισμα της διεπιφανειακής τάσης και της επιφανειακής τάσης του υγρού Α είναι μικρότερο από την επιφανειακή τάση του υγρού Β. Ο όρος «φαινόμενο Marangoni» χρησιμοποιείται συχνά για την περιγραφή του φαινομένου το οποίο δεν επιταχύνει την κίνηση των μορίων στην διεπιφάνεια αλλά αντιθέτως την επιβραδύνει. Οι διεπιφάνειες συνήθως περιέχουν ίχνη δηλαδή πολύ μικρές συγκεντρώσεις από τασιενεργές ουσίες οι οποίες όπως έχει προαναφερθεί μειώνουν δραστικά την επιφανειακή τάση. Σε γενικές γραμμές η επιφανειακή τάση μειώνεται όσο οι διαλυμένες ουσίες προσροφούνται εκλεκτικά στην διεπιφάνεια (προσρόφηση κατά Gibbs). Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος αναδιάταξης μιας διαλυμένης ουσίας η οποία βρίσκεται μεταξύ της διεπιφάνειας και της κύριας μάζας του υγρού τόσο πιο επιφανειοδραστική γίνεται. Όταν για οποιοδήποτε λόγο μια διεπιφάνεια επεκτείνεται τοπικά, οι επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν την τάση να κινηθούν προς την εξωτερική πλευρά της διεπιφάνειας δημιουργώντας έτσι μια βαθμίδα συγκέντρωσης. Αυτή η βαθμίδα συγκέντρωσης συνεπάγεται με μια κλίση της επιφανειακής τάσης η οποία ενεργεί αντίθετα προς την κίνηση. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ονομάζεται και ως «Ελαστικότητα κατά Gibbs» ή πλατό Gibbs-Marangoni. Πλην όμως όλων των παραπάνω το φαινόμενο Marangoni μπορεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους να επηρεάσει τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας σε συστήματα υγρού-αερίου. Όταν παρατηρείται το φαινόμενο Marangoni σε μια διεπιφάνεια αυξάνεται η μεταφορά μάζας από και προς αυτήν καθώς και ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας λόγω συναγωγής. Επίσης το φαινόμενο Marangoni μπορεί να επηρεάζει το σχήμα και το μέγεθος στο οποίο πραγματοποιείται η μεταφορά μάζας Η πρωταρχική μελέτη του φαινομένου αποδίδεται στους Zuiderweg και Harmens. Η μελέτη αυτή εστίασε στην επίδραση των βαθμίδων της επιφανειακής τάσης στην διεπιφάνεια από δείγματα τα οποία προέρχονται από απόσταξη και από δείγματα τα οποία δεν προέρχονται από απόσταξη. Κατά την μελέτη τους κατηγοριοποίησαν τα δείγματα σε τρεις βασικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται σε θετικά δείγματα, δείγματα δηλαδή τα οποία παρουσιάζουν κατά την αντιρροή αύξηση της επιφανειακής τάσης, η

δεύτερη κατηγορία αναφέρεται σε αρνητικά δείγματα, δείγματα δηλαδή τα οποία κατά την αντιρροή παρουσιάζουν μείωση της επιφανειακή τάσης και ουδέτερα δείγματα, δείγματα δηλαδή τα οποία δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική μεταβολή στην τιμή της επιφανειακής τάσης. Πιο γενικά ένα θετικό δείγμα μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα δείγμα του οποίου η επιφανειακή τάση αυξάνεται λόγω της μεταφοράς μάζας, ένα αρνητικό δείγμα χαρακτηρίζεται από μείωση της επιφανειακής τάσης λόγω της μεταφοράς μάζας και ένα ουδέτερο δείγμα χαρακτηρίζεται από τη σταθερή τιμή της επιφανειακής τάσης λόγω της μεταφοράς μάζας. Επίσης το φαινόμενο « πλατό Gibbs-Marangoni» μελετήθηκε κατά την απόσταξη διαλυμάτων σε διάτρητους δίσκους. Στα διαλύματα προστέθηκαν τασιενεργές ουσίες σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, για να μελετηθεί αν μπορεί να υπάρξει δημιουργία αφρού σε αυτά λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας του φιλμ συγκέντρωσης μεταξύ των δύο φάσεων. Η σταθερότητα του φιλμ αποτελεί αυτό κάθε αυτό ξεχωριστό θέμα έρευνας. Σε αποστακτικές στήλες η μεταφορά μάζας μελετήθηκε από τους Moens, Van der Klooster, Patberg και αργότερα από τον Dijkistra. Ο Moens διεξήγαγε πρώτος την απόσταξη διαφόρων διαλυμάτων και χρησιμοποίησε έναν δείκτη σταθεροποίησης για τον προσδιορισμό της μεταφοράς μάζας στα συγκεκριμένα διαλύματα. Με τα πειραματικά δεδομένα που συγκέντρωσε κατασκεύασε γραφικές παραστάσεις μεταξύ του αριθμού μονάδων μεταφοράς έναντι του δείκτη σταθεροποίησης, και εξήγαγε το συμπέρασμα ότι σε θετικά δείγματα ο αριθμός μονάδων μεταφοράς αυξάνει λόγω μιας κινητήριας δύναμης, της επιφανειακής τάσης. Εν αντιθέσει όμως με τα θετικά δείγματα στα αρνητικά δείγματα, δεν παρατηρείται κάποια αύξηση στην μεταφορά μάζας των διαλυμάτων. Έτσι η αύξηση της μεταφοράς μάζας στην παραπάνω ανάλυση αποδίδεται στην επίδραση του φαινομένου Marangoni τόσο στην επιφάνεια διεπαφής αέρα-υγρού όσο και στον συντελεστή μεταφοράς μάζας. Ο αριθμός Marangoni εκφράζεται από την εξίσωση (1.25) :

$$Ma = \frac{(-\frac{\partial \gamma}{\partial c})c_o H}{\mu D} \quad (1.25)$$

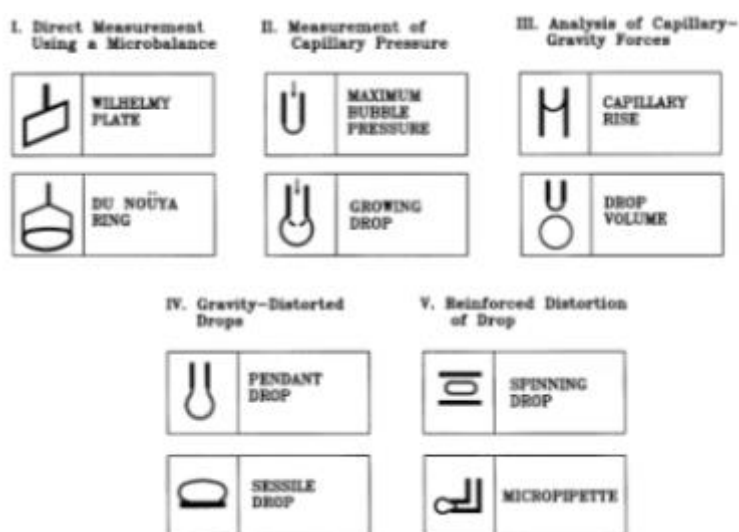
όπου  $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$  : είναι η εξάρτηση της επιφανειακής τάσης από την συγκέντρωση,  $c_o$  : η χαρακτηριστική συγκέντρωση,  $H$ : το χαρακτηριστικό μήκος του φιλμ της διεπιφάνειας και το γινόμενο  $\mu D$  εκφράζει την δαιχυτότητα της διαλυμένης ουσίας στην φάση ενδιαφέροντος. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές παράμετροι οι οποίες μπορούν να ποσοτικοποιήσουν την επίδραση των βαθμίδων της επιφανειακής τάσης σε ένα σύστημα υγρού-αερίου. Εκτός από τον ορισμό του αριθμού Marangoni και όπως ορίζεται στην εξίσωση (1.25), έχουν βρεθεί πολλοί διαφορετικοί ορισμοί, οι οποίοι εκφράζονται από μια άλλη παράμετρο παρόμοια του αριθμού Marangoni τον δείκτη σταθεροποίησης  $M$ . Στην εξίσωση (1.26) ορίζεται ο δείκτης σταθεροποίησης :

$$M = \frac{d\gamma}{dx}(x - x_i) \quad (1.26)$$

όπου  $\frac{d\gamma}{dx}$  : είναι η μεταβολή της επιφανειακής τάσης με την απόσταση  $x$  από την κύρια μάζα του υγρού,  $x$  : το μοριακό κλάσμα της κάθε ουσίας και  $x_i$  : το γραμμομοριακό κλάσμα κάθε ουσίας η οποία βρίσκεται στην διεπιφάνεια υγρού-αερίου.

## 1.8 Μέθοδοι Προσδιορισμού

Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι προσδιορισμού της επιφανειακής τάσης είναι: η μέθοδος της πίπτουσας σταγόνας, η μέθοδος τροχοειδούς πίεσης, ο προσδιορισμός της γωνίας επαφής, η μέγιστη πίεση φυσαλίδας και η μέθοδος δακτυλίου με τον ζυγό DuNouy. Είναι εφικτό να ταξινομηθούν οι παραπάνω μέθοδοι σε κλασικές και σύγχρονες όπως παρουσιάζεται στην εικόνα (9). Στην εικόνα (9) η πρώτη ομάδα αντιπροσωπεύει παραδείγματα τεχνικών που χρησιμοποιούνται συνήθως για άμεσο προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης μέσω ενός μικροζυγού. Οι τεχνικές της δεύτερης ομάδας είναι αυτές στις οποίες η επιφανειακή τάση μπορεί να προσδιοριστεί από άμεσες μετρήσεις της τριχοειδούς πίεσης. Στην τρίτη και την τέταρτη ομάδα μεθόδων προσδιορισμού υπάγονται οι τεχνικές οι οποίες βασίζονται στην ισορροπία μεταξύ τριχοειδών δυνάμεων και βαρυτικών δυνάμεων. Οι τεχνικές της τρίτης ομάδας βασίζονται στην ισορροπία μεταξύ της επιφανειακής τάσης και του μεταβλητού όγκου του υγρού, ενώ οι τεχνικές της τέταρτης ομάδας βασίζονται σε καθορισμένη ποσότητα υγρού η οποία πίπτει υπό την επίδραση της βαρύτητας. Τέλος η πέμπτη ομάδα, περιλαμβάνει σχήματα των σταγόνων του υγρού τα οποία στρεβλώνονται από φυγόκεντρες δυνάμεις και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό πολύ μικρών επιφανειακών τάσεων.[25]



Εικόνα 1.9, Ταξινόμηση Μεθόδων Προσδιορισμού της Επιφανειακής Τάσης.

### 1.8.1 Μέθοδος Πίπτουσας Σταγόνας

Η βασική αρχή της μεθόδου της πίπτουσας σταγόνας εκφράστηκε για πρώτη φορά από τον Tate, ο οποίος θεώρησε ότι το βάρος μιας αποκολλημένης σταγόνας, ήταν ανάλογο με την διάμετρο του άκρου από το οποίο εκρέει, και του βάρους του υγρού το οποίο θα αναρριχηθεί σε έναν σωλήνα

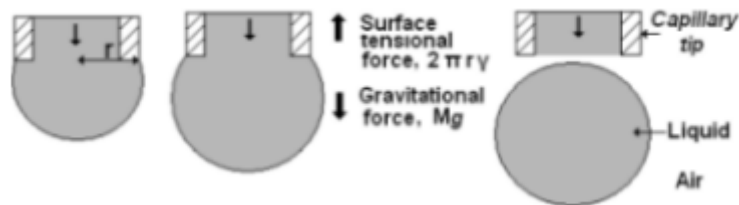
ίδιας διαμέτρου με τριχοειδή δράση. Κατά συνέπεια τα αποτελέσματα του Tate εκφράζονται μέσω της εξίσωσης (1.27) η οποία και αποτελεί τον νόμο του Tate:

$$mg = 2\pi r\gamma \quad (1.27)$$

Με άλλα λόγια ο νόμος του Tate βασίζεται σε μια ισορροπία δυνάμεων πάνω στην σταγόνα. Εάν ένα υγρό αφήνεται να ρεύσει από το κάτω μέρος ενός άκρου δημιουργεί μια σταγόνα αν και εφόσον, βρεθεί σε μια κρίσιμη απόσταση από το άκρο του ή αν η βαρυτική δύναμη δεν βρίσκεται σε ισορροπία με την επιφανειακή τάση. Μετριέται το βάρος της πύπτουσας σταγόνας και η επιφανειακή τάση προσδιορίζεται από τον τύπο:

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r} \quad (1.28)$$

Ωστόσο ο νόμος του Tate, δίνει μια κακή προσέγγιση για την επιφανειακή τάση. Αυτό συμβαίνει διότι μόνο ένα μέρος του υγρού αποσπάται από το ελεύθερο άκρο, και ένα υπόλειμμα μένει στο άκρο μετά την αποκόλληση. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τις περισσότερες φορές δεν χρησιμοποιείται η συγκεκριμένη μέθοδος για τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης.[21]



Εικόνα 1.10. Ισοζύγιο δυνάμεων στην πύπτουσα σταγόνα με βάση τον νόμο του Tate.

## 1.8.2 Προσδιορισμός Γωνίας Επαφής

Οι δύο κυριότερες μέθοδοι προσδιορισμού της γωνίας επαφής είναι αυτές της στατικής και της δυναμικής θέσης της σταγόνας. Στην στατική μέθοδο η στερεά επιφάνεια βρίσκεται σε οριζόντια θέση ενώ στην δυναμική μέθοδο προσδιορίζεται είτε η γωνία επαφής μεταξύ υγρού και στερεού έχοντας δώσει μια κλίση στην στερεή επιφάνεια, είτε να χρησιμοποιηθεί τη μέθοδο της υποχωρούσας και προωθούμενης γωνίας. Και στις δύο περιπτώσεις της δυναμικής μεθόδου παρατηρείται το φαινόμενο της υστέρησης. Η γωνία υστέρησης για την πρώτη περίπτωση ορίζεται ως η απόλυτη διαφορά μεταξύ της δεξιάς και της αριστερής γωνίας επαφής η οποία οφείλεται στην κλίση της επιφάνειας, ενώ στην δεύτερη περίπτωση ως η διαφορά μεταξύ της προωθούμενης και της υποχωρούσας γωνίας.[22]

### 1.8.2.1 Στατική Μέθοδος

Η στατική μέθοδος αποτελεί μια βασική μέθοδο μετρήσεως γωνιών επαφής. Για την λήψη των μετρήσεων είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μέσα εκ των οποίων το κυριότερο είναι το γωνιόμετρο. Το γωνιόμετρο χρησιμοποιεί ένα οπτικό σύστημα που αποτυπώνει το προφίλ της γωνίας του στερεού, του υγρού και του αερίου. Η γωνία με κορυφή το σημείο επαφής στερεού, υγρού και αερίου και σκέλη της διεπαφής υγρού/στερεού, και υγρού/αερίου ορίζεται ως η γωνία επαφής.

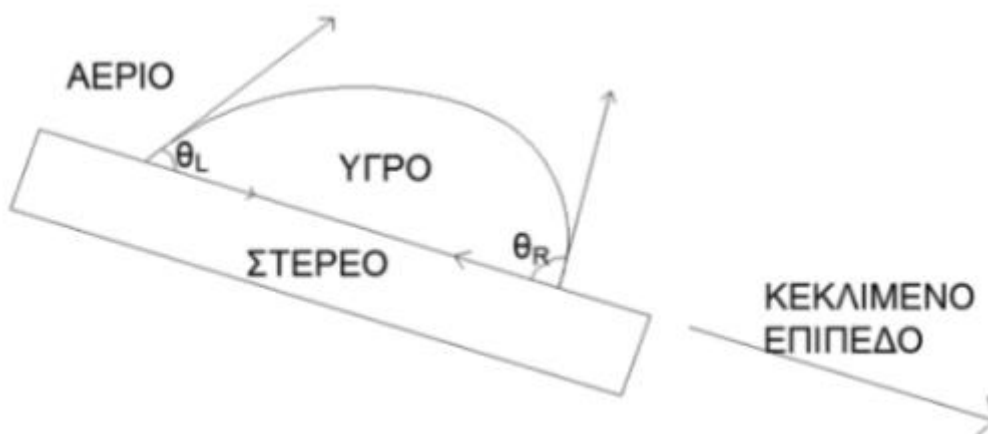


Εικόνα 1.11. Στατική γωνία επαφής.

## 1.8.2.2 Δυναμική Μέθοδος

### 1.8.2.2.1 Μέθοδος Κεκλιμένου Επιπέδου

Η δυναμική μέθοδος είναι παρόμοια με την στατική μέθοδο καθώς χρησιμοποιείται η ίδια διάταξη με την μόνη διαφορά ότι η στερεή επιφάνεια βρίσκεται σε κατάλληλη κεκλιμένη θέση, ώστε η σταγόνα του υγρού να έχει τη μεγαλύτερη δυνατή γωνία επαφής χωρίς να κυλίεται στην επιφάνεια στην οποία επικάθεται.

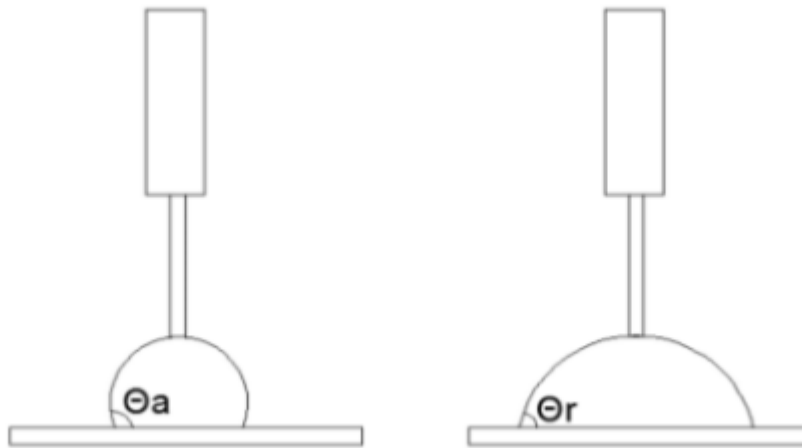


Εικόνα 1.12. Προσδιορισμός της αριστερής  $\theta_L$  και της δεξιάς  $\theta_R$  γωνίας επαφής με την μέθοδο κεκλιμένου επιπέδου.



### 1.8.2.2 Μέθοδος Υποχωρούσας και Προωθούμενης Γωνίας Επαφής

Η δεύτερη μέθοδος δυναμικής μετρήσεως των γωνιών επαφής είναι μέσω της προωθούμενης (advancing) και υποχωρούσας (receding) γωνίας. Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται το μεγάλο εύρος των ενδιάμεσων καταστάσεων που μπορεί να παρατηρηθούν καθώς η σταγόνα του υγρού επικάθεται στην στερεή επιφάνεια ή απομακρύνεται από αυτήν. Η προωθούμενη γωνία επαφής μετράται στο σύστημα υγρού, στερεού και αέρα κατά την φάση εναπόθεσης της σταγόνας στην επιφάνεια μέσω μιας σύριγγας. Στη φάση αυτή η σταγόνα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με τη σύριγγα και τη στερεή επιφάνεια, εάν υπάρχει συνεχής εκροή υγρού. Στην αντίθετη περίπτωση καθώς η σύριγγα έχει εναποθέσει ένα συγκεκριμένο όγκο υγρού πάνω στη στερεά επιφάνεια και ξεκινά να αναρροφά πίσω στη σύριγγα το υγρό, μετράται η υποχωρούσα γωνία. Η τραχύτητα της επιφάνειας έχει πολύ μεγάλη επίδραση στην μετρούμενη γωνία υστέρησης ( διαφορά προωθούμενης και υποχωρούσας γωνίας επαφής ). Χαμηλές τιμές της γωνίας υστέρησης δείχνουν ότι το υλικό είναι ομοιογενές και κάθε σταγόνα που έρχεται σε επαφή με αυτό μπορεί να ολισθήσει ευκολότερα στην επιφάνεια του υλικού.[22]

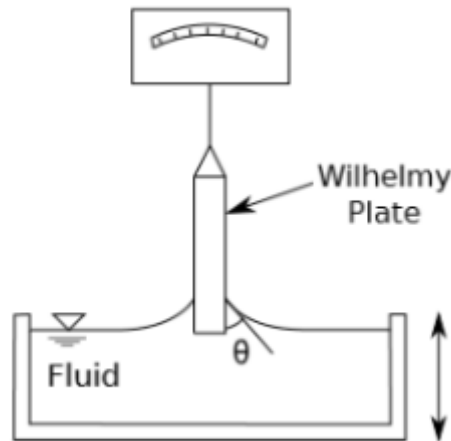


Εικόνα 1.13. Προωθούμενη  $\theta_a$  και υποχωρούσας  $\theta_r$  γωνίας.

### 1.8.3 Προσδιορισμός Γωνίας Επαφής με το Πλατό Wilhelmy

Η συγκεκριμένη μέθοδος προσδιορισμού γωνίας επαφής, ονομάστηκε έτσι προς τιμήν του Γερμανού χημικού Ludwig Wilhelmy. Κατά την μέθοδο αυτή είναι γνωστή η επιφανειακή τάση και μέσω αυτής προσδιορίζεται η γωνία επαφής. Ομοίως, και αντιστρόφως όταν η γωνία επαφής μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού είναι γνωστή υπολογίζεται η επιφανειακή τάση. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι αρκετά απλή και βασίζεται στην γωνία σχηματισμού μεταξύ του υγρού το οποίο βρίσκεται σε έναν κατάλληλο δειγματοφορέα και μιας ορθογώνιας πλάκας που βρίσκεται πάνω από αυτό. Για την μέτρηση της γωνίας ο δειγματοφορέας υψώνεται μέχρι να έρθει σε επαφή το υγρό με την πλάκα. Κατά την επαφή πλάκας-υγρού, παρατηρείται μια αλλαγή στο βάρος της πλάκας λόγω της προσκόλλησης του υγρού σε αυτήν. Η αλλαγή βάρους μετριέται με την γνώση της διαβρεχόμενης περιμέτρου (P) και της γωνίας επαφής ( $\theta$ ). Η εξίσωση Wilhelmy δίνεται από τον τύπο (29) : [23] [24]

$$\gamma = \frac{P}{F \cos \theta} \quad (1.29)$$



Εικόνα 1.14. Προσδιορισμός Γωνίας επαφής με το πλατό Wilhelmy.

## 1.9 Μέθοδος Τριχοειδούς Αναρρίχησης

Η άνοδος ή η κάθοδος σε έναν τριχοειδή σωλήνα εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των μορίων του υγρού καθώς και των δυνάμεων συνάφειας μεταξύ του υγρού και των τοιχωμάτων του σωλήνα. Κατά την πειραματική διαδικασία, τριχοειδής σωλήνας με ομοιόμορφη εσωτερική ακτίνα  $r$ , εμβαπτίζεται σε δοχείο το οποίο περιέχει υγρό. Το υγρό διαβρέχει το γυαλί, και με την δράση αυτή ελαττώνει την ελεύθερη ενέργειά του, συνεπώς για να ανέλθει στον τριχοειδή σωλήνα θα πρέπει να αυξήσει την επιφάνειά του. Η διεργασία σταματά, όταν η δύναμη της επιφανειακής τάσης που έχει διεύθυνση προς τα πάνω, γίνει ίση με την δύναμη που οφείλεται στο βάρος της στήλης του υγρού και δρα προς τα κάτω. Οι δύο δυνάμεις που περιγράφονται από τις εξισώσεις (1.30) και (1.31).

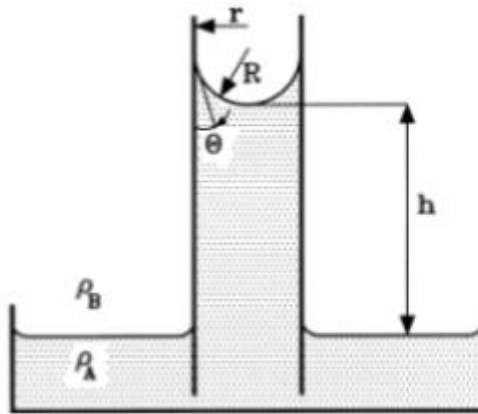
$$F_1 = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad (1.30)$$

$$F_2 = \pi r^2 h g \Delta \rho \quad (1.31)$$

Σε συνθήκες ισορροπίας οι παραπάνω εξισώσεις είναι ίσες:

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g h r}{2 \cos \theta} \quad (1.32)$$

Από την εξίσωση (1.32) είναι προφανές ότι η επιφανειακή τάση εξαρτάται από την γωνία επαφής. Το  $r$  είναι δεδομένο για κάθε σωλήνα το  $h$  εξαρτάται από το υγρό δηλαδή από την επιφανειακή τάση.



Εικόνα 1.15. Μέθοδος Τριχοειδούς Αναρρίχησης.

Σε περίπτωση που το σχήμα του μηνίσκου είναι μη σφαιρικό η εξίσωση (32) αντικαθίστανται από την εξίσωση (1.33):

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g r h \left( 1 + \frac{3}{rh} - 0.1288 \frac{r^2}{h^2} + 0.1312 \frac{r^3}{h^3} \right) \quad (1.33)$$

Η μέθοδος τριχοειδούς αναρρίχησης αποτελεί μια πολύ ακριβή μέθοδο προσδιορισμού της επιφανειακής τάσης. Ωστόσο παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα όπως η σταθερότητα της εσωτερικής ακτίνας σε όλο το μήκος του σωλήνα και ο ακριβής εντοπισμός της στάθμης στο δοχείο.[25]

### 1.10 Μέθοδος Πίεσης Φυσαλίδας

Στο άκρο ενός τριχοειδούς σωλήνα ο οποίος είναι βυθισμένος σε υγρό με άσκηση πίεσης δημιουργείται φυσαλίδα. Για να ελευθερωθεί η φυσαλίδα από τον σωλήνα απαιτείται μια πίεση που είναι ίση με την πίεση στο εσωτερικό του σωλήνα και εκείνης που οφείλεται στη στήλη του υγρού που σχηματίζεται μεταξύ της φυσαλίδας και της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού που σχηματίζεται μεταξύ της φυσαλίδας και της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού. Η πίεση στο εσωτερικό του σωλήνα και στην ελεύθερη επιφάνεια του υγρού δίνεται από τους τύπους (1.34), (1.35):

$$P_{\sigma} = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.34)$$

$$P_v = h\rho g \quad (1.35)$$

Η ολική πίεση που δημιουργείται δίνεται από τον τύπο (1.36):

$$P = P_{\sigma} + P_v \quad (1.36)$$

Έτσι η επιφανειακή τάση με την μέθοδο πίεσης φυσαλίδας προσδιορίζεται από τον τύπο (1.37):

### 1.10.1 Προσδιορισμός Μέγιστης Πίεσης Φυσαλίδας

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό της μέγιστης πίεσης  $p^*$  η οποία αναγκάζει μια φυσαλίδα αερίου να διέλθει από τον τριχοειδή σωλήνα σε ένα υγρό. Η μετρούμενη πίεση είναι το άθροισμα της τριχοειδούς πίεσης ( $\Delta P$ ) η οποία προκαλείται από την διεπιφανειακή τάση και της υδροστατικής πίεσης ( $\rho_A g h_A$ ) η οποία προκαλείται από την στήλη υγρού πάνω από το στόμιο του τριχοειδούς.

$$\Delta P = p^* - \rho_A g h_A \quad (1.37)$$

Η πίεση μπορεί να εκφραστεί ως το ύψος ( $h$ ) της στήλης ενός υγρού πυκνότητας  $\Delta \rho$  ( $=\rho_A - \rho_B$ ) από τον τύπο (1.38):

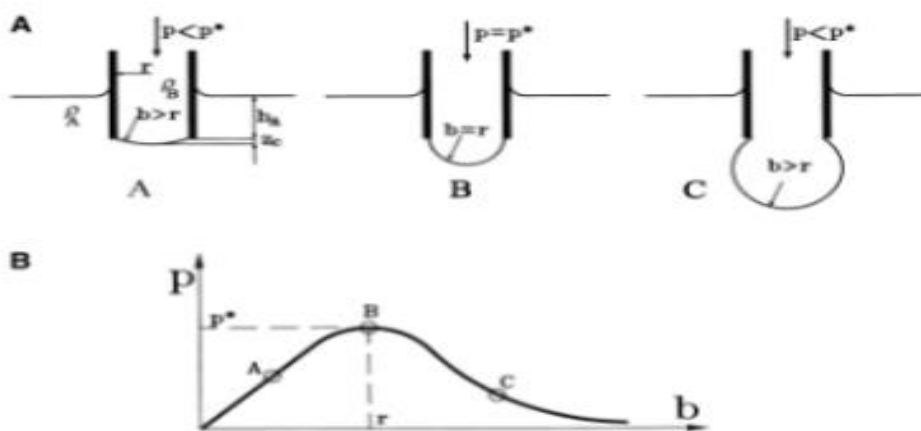
$$h = \frac{\Delta P}{\Delta \rho g} \quad (1.38)$$

Ο Sugden κατέληξε σε μια πρόταση η οποία συνδέει το ύψος της στήλης του υγρού με την σταθερά του Laplace ( $\alpha = 2\gamma/\Delta \rho g$ ) για την τριχοειδή δράση και τον μηνίσκο της φυσαλίδας στον τύπο (1.39):

$$\frac{r}{X} = \frac{r}{b} + \left(\frac{r}{\alpha}\right) \left(\frac{z_c}{\beta}\right) \frac{1}{2} \quad (1.39)$$

Όπου  $X = \alpha^2/h$ ,  $\beta = 2b^2/\alpha^2$ ,  $z_c$ : είναι το ύψος της φυσαλίδας και  $b$ : είναι η ακτίνα καμπυλότητας στο χαμηλότερο σημείο της φυσαλίδας. Συνοψίζονται οι ελάχιστες τιμές του λόγου  $X/r$  ως εξαρτημένες από μια δεδομένη τιμή του λόγου  $r/\alpha$  όταν αυτός βρίσκεται στο διάστημα  $0 < \frac{r}{\alpha} \leq 1.5$ . Πιο άμεσος και εύκολος αλλά λιγότερο ακριβής τρόπος υπολογισμού της επιφανειακής τάσης δίνεται από τον τύπο (1.40) :[26]

$$\gamma = \frac{\Delta P r}{2} \left(1 - \frac{2r g \Delta \rho}{3 \Delta P} - \frac{(r \Delta \rho g)^2}{6 \Delta P^2}\right) \quad (1.40)$$



Εικόνα 1.16. Α. Αλληλουχία εικόνων που παρουσιάζει τα τρία διαφορετικά στάδια ανάπτυξης φυσαλίδων. Β. Σχέση μεταξύ της πίεσης εντός της φυσαλίδας και της ακτίνας καμπυλότητάς της.

## 1.11 Προσδιορισμός με την Μέθοδο Δακτυλίου με τον ζυγό DuNouy

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στον προσδιορισμό της μέγιστης δύναμης που απαιτείται για να αποκολληθεί ένας κυκλικός δακτύλιος από την επιφάνεια ενός υγρού όταν ο δακτύλιος και η επιφάνεια του υγρού σχηματίζουν μηδενική γωνία επαφής. Ο DuNouy ήταν ο πρώτος που προσδιόρισε την επιφανειακή τάση με την μέθοδο δακτυλίου με μια πολύ απλή συσκευή και από τότε και στο εξής το όνομά του έχει μένει ανεξίτηλο από την μέθοδο αυτή. Η συσκευή αρχικά σχεδιάστηκε ως ένας ζυγός στρέψης. Έτσι αντί να μετράται η τάση που προκαλείται λόγω της δύναμης της βαρύτητας, χρησιμοποιείται η στρέψη του σύρματος που απαιτείται για να εξουδετερώσει την τάση του υγρού φιλμ και να το σπάσει (Du Nouy 1919).[27]

Η στοιχειώδης θεωρία της μεθόδου του δακτυλίου βασίζεται στο ότι η μέγιστη δύναμη η οποία απαιτείται για να αποκολληθεί ο δακτύλιος από την επιφάνεια του υγρού είναι ίση με την συνολική περίμετρο του δακτυλίου επί την επιφανειακή τάση του υγρού.

$$mg = 4\pi r\gamma \quad (1.41)$$

όπου  $m$  : είναι η μάζα του δακτυλίου (g)

$\gamma$ : η επιφανειακή τάση του υγρού (dyne/cm=mN/m)

$g$ : η επιτάχυνση της βαρύτητας (cm/sec<sup>2</sup>)

$r$  : η ακτίνα του δακτυλίου (cm)

Τα συνήθη αποτελέσματα της εξίσωσης (1.41) εμπεριέχουν και ένα σφάλμα. Οι Harkins και Jordan ανέπτυξαν έναν συντελεστή διόρθωσης ο οποίος δίνει πολύ ακριβέστερα αποτελέσματα. Η εξίσωση (1.41) μετασχηματίζεται στην εξίσωση (1.42) όπου εμπεριέχει και τον συντελεστή διόρθωσης.

$$\gamma = \left( \frac{F}{4\pi R_r} \right) f \quad (1.42)$$

Ο συντελεστής διόρθωσης εμφανίζεται εξαιτίας του πολύπλοκου σχήματος του μηνίσκου κατά την αποκόλληση του δακτυλίου, της πυκνότητας του υγρού, της ακτίνας του δακτυλίου ( $R_r$ ), και της ακτίνας του σύρματος ( $r_w$ ) από το οποίο είναι κατασκευασμένος ο δακτύλιος. Οι Zuidema και Waters (1941) διατύπωσαν μια προσεγγιστική σχέση για τον υπολογισμό του συντελεστή διόρθωσης η οποία είναι αρκετά ακριβής για πειραματικές τιμές μικρότερες από 35 mN/m και για πυκνότητα δείγματος μεγαλύτερη από 0.1 kg/m<sup>3</sup>.

$$f = 0.725 + \left[ \frac{0.00363\gamma_{exp}}{\pi^2 R_r^2 \Delta\rho} + 0.04534 - 1.679 \left( \frac{r_w}{R_r} \right) \right]^{1/2} \text{ για } \gamma_{exp} < 35 \text{ mN/m και } \Delta\rho > 0.1 \text{ kg/m}^3 \quad (1.43)$$

όπου  $R_r, r_w$  : είναι οι ακτίνες του δακτυλίου και του σύρματος αντίστοιχα εκφρασμένες σε (cm).

$\Delta\rho$  : η διαφορά πυκνότητας αέρα και διαλύματος σε (kg/m<sup>3</sup>).

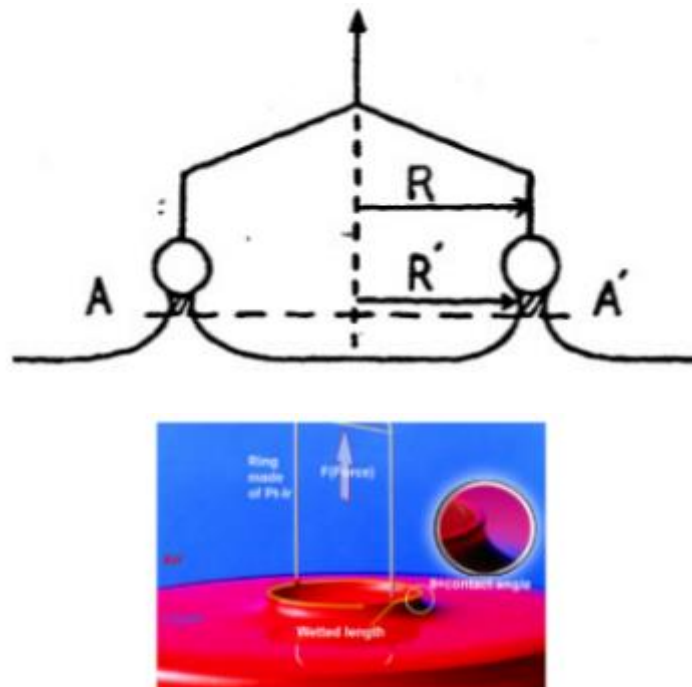
Οι εξισώσεις , προϋποθέτουν ότι η γωνία επαφής ( $\theta$ ) είναι μηδέν, δηλαδή ο δακτύλιος πρέπει να διαβρέχεται πλήρως.[24] [27]

Στην θέση της μέγιστης έλξης όπως φαίνεται και από την Εικόνα 16 η θραύση της επιφάνειας λαμβάνει χώρα στο επίπεδο AA' και αφήνει έναν μικρό αλλά σημαντικό όγκο υγρού προσαρτημένο στον δακτύλιο. Για τον λόγο αυτό η δύναμη η οποία ασκείται για να ανυψώσει τον δακτύλιο είναι ίση με το βάρος του δακτυλίου και το βάρος του υγρού που έχει ανυψωθεί. Ο συντελεστής διόρθωσης  $f$ , λαμβάνει υπόψη τόσο τη επίδραση του όγκου όσο και την απόκλιση μεταξύ μετρούμενης ακτίνας  $R$  από την ακτίνα του μηνίσκου στο σημείο θραύσης  $R'$ . Η μέθοδος δακτυλίου με τον ζυγό DuNouy ανήκει στις στατικές μεθόδους προσδιορισμού της επιφανειακής τάσης. Ωστόσο είναι λιγότερο ακριβής από την μέθοδο τριχοειδούς αναρρίχησης. Επιπλέον έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως ότι είναι μια ταχύτατη μέθοδος, πολύ απλή στην εφαρμογή και δεν είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση της με χρήση διαλυμάτων γνωστής επιφανειακής τάσης. Εντούτοις όταν εφαρμόζεται σε καθαρά υγρά υπάρχει ένα σφάλμα της τάξης του  $\pm 0,25\%$ .

Όσο τηρούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις τόσο μεγαλύτερη ακρίβεια παρουσιάζει η μέθοδος.

- Το επίπεδο του δακτυλίου πρέπει να είναι οριζόντιο προς την επιφάνεια του υγρού.
- Ο λόγος των ακτινών μεταξύ του δοχείου μετρήσεως και του δακτυλίου δεν πρέπει να είναι πολύ μικρός. ( Η διάμετρος του δοχείου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 8 cm.)
- Ο δακτύλιος πρέπει να είναι τελείως εμβαπτισμένος στο υγρό.
- Οι δονήσεις και οι μετακινήσεις της συσκευής πρέπει να αποφεύγονται.

Το μόνο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν είναι κατάλληλη για επιφανειοδραστικά διαλύματα διότι οι μετρήσεις αυτών παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις.[27]



Εικόνα 1.17. Η θέση του δακτυλίου του ζυγού DuNouy πριν ακριβώς από την στιγμή της αποκόλλησης.

## 1.12 Επιφανειακή Τάση και Αναμιξιμότητα

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί ένα έντονο ενδιαφέρον για την επίδραση της επιφανειακής τάσης σε μη αναμίξιμα υγρά, σε υγρά που έρχονται σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια ή ακόμα και σε υγρά τα οποία υπόκεινται σε ένα δυναμικό. Η αιτία διερεύνησης του παραπάνω φαινομένου είναι ότι μπορούν να παρθούν συμπεράσματα αναφορικά με την ανομοιογένεια του συστήματος και την πρόβλεψη ιδιοτήτων αυτών. Πλην όμως της επιφανειακής τάσης ιδιότητες όπως η προσρόφηση, η διεπιφανειακή τάση κρίνονται απαραίτητες για τον χαρακτηρισμό των παραπάνω φαινομένων. Οι διαμοριακές δυνάμεις για τα περισσότερα πραγματικά ρευστά είναι συνήθως άγνωστες γεγονός που δυσχεραίνει ακόμη περισσότερο την εξαγωγή κάποιου μοντέλου που να περιγράφει με ακρίβεια την συμπεριφορά αυτών. Η μελέτη των ρευστών των δύο φάσεων όπως για παράδειγμα υγρού-υγρού και υγρού-ατμού είναι αρκετά πιο πολύπλοκη. Για τον λόγο αυτό λίγα θεμελιώδη αποτελέσματα είναι διαθέσιμα σε αυτόν τον τομέα. Έτσι για την πρόβλεψη της επιφανειακής τάσης δύο συστημάτων δύο είναι οι εμπειρικοί τύποι που χρησιμοποιούνται ευρέως:

- 1) Ο τύπος του Macleod και διάφορες παραλλαγές του που χρησιμοποιούνται σε συστήματα υγρού-ατμού και
- 2) Στην περίπτωση δύο μερικώς αναμιξιμων υγρών  $a, b$  ο τύπος των Girifalco και Good έχει μεγάλη αποδοχή. Η εξίσωση που περιγράφει το φαινόμενο βασίζεται στην παραδοχή ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων ακολουθούν τον λεγόμενο κανόνα Berthelot. Κατά αυτόν τον κανόνα το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο διαφορετικών μορίων είναι ίσο με τον γεωμετρικό μέσο δύο πανομοιότυπων μορίων. Έτσι η επιφανειακή τάση περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση (1.43):

$$\gamma = \gamma_a + \gamma_b - 2K\gamma_a\gamma_b^{\frac{1}{2}} \quad (1.43)$$

όπου  $\gamma_a$  και  $\gamma_b$  είναι οι επιφανειακές τάσεις των καθαρών υγρών  $a, b$  και  $K$  μια σταθερά η οποία εξαρτάται από την φύση του συστήματος.

Οι τύποι των Macleod, Girifalco και Good δίνουν σχετικά απλές αναλυτικές λύσεις και καλή συμφωνία με πειραματικά δεδομένα για πολλά υγρά. Ο τύπος του Macleod προκύπτει από την θερμοδυναμική εξίσωση (1.44) η οποία συσχετίζει την επιφανειακή τάση με την εσωτερική ενέργεια του συστήματος:

$$u_a = S(\gamma_A - T\partial_T\gamma_a) \quad (1.44)$$

Όσον αφορά την εξίσωση (1.43) πρέπει να διευκρινιστούν ορισμένα ζητήματα. Παρά το γεγονός ότι σε συστήματα υγρού-ατμού και υγρού-υγρού η εξίσωση (1.43) έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα πρέπει να διευκρινιστεί ότι υπάρχει η παραδοχή πως τα μόρια του υγρού έχουν την ίδια πυκνότητα. Τα ζητήματα τα οποία δεν έχουν διευκρινιστεί και χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής είναι τα παρακάτω:

- 1) Πως στα υγρά στα οποία τα μόρια αλληλεπιδρούν μέσω ανάλογων διαμοριακών δυνάμεων μπορούν να είναι πλήρως ή μερικώς αναμίξιμα;
- 2) Πως μπορούν να συσχετιστούν οι επιφανειακές τάσεις δύο ή και παραπάνω αναμιξιμων ή μη υγρών τα οποία δεν γνωρίζεται αν έχουν τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας;
- 3) Ποια είναι η θεμελιώδης προσέγγιση που οδηγεί στην εξίσωση (1.43);

4) Πως επηρεάζεται η επιφανειακή τάση ενός συστήματος υγρού-υγρού όταν η αναμιξιμότητα αυτού αυξάνεται;

Από τα παραπάνω κρίσιμα ερωτήματα προκύπτει ότι οι επιφανειακές τάσεις δεν μπορούν να συσχετιστούν με κάποιο φυσικό τρόπο αλλά με την διατύπωση ενός μαθηματικού μοντέλου το οποίο θα λαμβάνει υπόψη όλες τις σταθερές και τις μεταβλητές τις οποίες μπορεί να επεξεργαστεί. Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα αναπτύξει ένα τέτοιο μοντέλο αλλά, θίγει τα ερωτήματα σχετικά με την επίδραση της επιφανειακής τάσης στην αναμιξιμότητα των υγρών.[28]

Όταν μια σταγόνα κρασιού διαλύεται σε ένα ποτήρι νερό, αναπόφευκτα λαμβάνουν χώρα υδροδυναμικά φαινόμενα στα οποία περιλαμβάνονται οι δυνάμεις της άνωσης, η αναμιξιμότητα μεταξύ των μορίων νερού και κρασιού και ο χρόνος διάλυσης του κρασιού στο νερό. Σε αρκετά πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν για το σύστημα αυτό (κρασιού-νερού) παρατηρήθηκε ότι η σταγόνα του κρασιού πριν διαλυθεί διατηρούσε ένα συμπαγές και δακτυλιοειδές σχήμα. Μεταξύ των δύο ουσιών παρατηρήθηκε ότι ήταν σαν να μην υπήρχε επιφανειακή τάση και στις δύο ουσίες γεγονός το οποίο τις έκανε εντελώς αναμίξιμες την μια στην άλλη. Από την μηχανική προσέγγιση η επιφανειακή τάση μπορεί να υπολογιστεί ως το ολοκλήρωμα των μη ισορροπημένων εφαπτομενικών τάσεων στο πάχος της διεπιφάνειας. Δεν αποτελεί έκπληξη λοιπόν ότι στο πλαίσιο της παραδοχής της μεταβατικής ισορροπίας μια τέτοια τάση μπορεί να αποδοθεί στην διεπαφή δύο αναμίξιμων υγρών και έχει μη μηδενική τιμή. Η θεώρηση αυτή αποδόθηκε αρχικά από τον Korteweg και αναφέρεται σε διαλύματα τα οποία έχουν ομοιογενείς συγκεντρώσεις. Ο προσδιορισμός της μεταβατικής επιφανειακής τάσης παίζει καθοριστικό ρόλο σε πολλές εφαρμογές της ρευστομηχανικής και ειδικότερα κατά την ανάμιξη δύο ρευστών σε μικρές ποσότητες. Η μεταβατική επιφανειακή τάση μεταξύ δύο αναμίξιμων υγρών αποτελεί μια απαραίτητη μεταβλητή εισόδου σε πολλές αριθμητικές μεθόδους προσομοίωσης αναμίξιμων ρευστών όπως το μοντέλο Rayleigh-Taylor. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες, με διαφορετικές τεχνικές για να προσδιοριστεί η μεταβατική επιφανειακή τάση. Ακολουθώντας μια πρωτοποριακή μέθοδο η οποία είχε εφαρμοστεί σε γεοφυσικά ρευστά από τον Mungall, πολλές πειραματικές μέθοδοι χρησιμοποιούν την μέθοδο της περιστρεφόμενης πτώσης, η οποία φέρει σε απευθείας επαφή δύο ρευστά για την μέτρηση της επιφανειακής τάσης. Για τον προσδιορισμό όμως της επιφανειακής τάσης είναι απαραίτητη η ακριβής γνώση της μεταβολής της πυκνότητας των αναμίξιμων φάσεων η οποία σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι γνωστή. Άλλες προσπάθειες έγιναν φωτομετρικές μετρήσεις όπου το φως διασπείρεται από μια επίπεδη επιφάνεια, η οποία συνδέει τα μερικώς αναμίξιμα υγρά και ξαφνικά αποσβένεται από την διφασική περιοχή στην μονοφασική. Το θερμοκρασιακό βήμα και στις δύο περιπτώσεις διέφερε αρκετούς βαθμούς από την κρίσιμη θερμοκρασία. Η παραπάνω δράση οδηγεί σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες δεδομένου ότι η επιφανειακή τάση μεταβάλλεται έντονα με την θερμοκρασία όσο πλησιάζεται το κρίσιμο σημείο της κάθε ουσίας. Επιπλέον η προέλευση του διάσπαρτου φωτός μπορεί να αποδοθεί τόσο στα θερμικούς ενεργοποιημένα τροχοειδή κύματα (δίνοντας πρόσβαση στην επιφανειακή τάση όσο και στις μη ισορροπημένες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης στην κύρια μάζα του ρευστού (η οποία οφείλεται στην πλάτυνση της διεπιφάνειας). Στην περιοχή της μιας φάσης οι διακυμάνσεις στην κύρια μάζα τείνουν να κυριαρχήσουν πάνω από ένα σημείο διεπαφής μετατρέποντας έτσι το σήμα της επιφάνειας ευαίσθητο για ανίσχευση.[29] [30]



## Κεφάλαιο 2

### 2.1 Επιφανειακή Τάση-Ανάκτηση Πετρελαίου

Όπως είναι ευρέως γνωστό το πετρέλαιο που υπάρχει στο υπέδαφος δεν μπορεί να ανακτηθεί εξ ολοκλήρου. Κατά το πρώτο στάδιο το οποίο αναφέρεται και ως πρωτογενής ανάκτηση, το πετρέλαιο και το αέριο εξάγονται από το κοίτασμα κάτω από την επίδραση ισχυρών πιέσεων. Στην φάση αυτή ανακτάται το 15% του πετρελαίου. Στο κοίτασμα εισάγεται νερό ή αέριο, έτσι ώστε να επέλθει μια τεχνητή αύξηση της πίεσης η οποία θα οδηγήσει σε περεταίρω ανάκτηση. Το νερό ή το αέριο πρέπει να ανακυκλοφορεί εντός του κοιτάσματος για να διατηρείται η τεχνητή πίεση και να συνεχίζεται η ανάκτηση. Το παραπάνω στάδιο ονομάζεται δευτερογενής ανάκτηση και με αυτό μπορεί να ανακτηθεί ένα επιπλέον 15-20% του κοιτάσματος. Με τις δύο αυτές μεθόδους ανακτάται περίπου τα 1/3 του αρχικού κοιτάσματος. Για τον λόγο αυτό υπάρχουν πολλές καινούργιες μέθοδοι οι οποίες καλούνται να αυξήσουν την ανάκτηση του πετρελαίου. Σε αυτές τις μεθόδους είναι αναγκαίο να υπάρχει η γνώση της επιφάνειας και της μικροδομής του κοιτάσματος καθώς και οι φυσικοχημικές παράμετροι που θα επηρεάσουν την ανάκτηση. Το στάδιο αυτό πραγματοποιείται μετά από την δευτερογενή ανάκτηση και ονομάζεται τριτογενής ανάκτηση ή (βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου, enhanced oil recovery (EOR)). Στην βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου οφείλεται το 3% της συνολικής παραγωγής πετρελαίου. Ανάμεσα στις μεθόδους τριτογενούς ανάκτησης συμπεριλαμβάνονται οι χημικές μέθοδοι κατά τις οποίες εισάγονται στο κοίτασμα υδατικά διαλύματα τασιενεργών ουσιών, πολυμερών ή αλκαλίων οι οποίες δημιουργούν επιφανειακά ενεργές ουσίες. Οι θερμικές μέθοδοι στις οποίες χρησιμοποιείται ατμός ή επί τόπου καύση για τη θέρμανση του πετρελαίου του κοιτάσματος ώστε να μειωθεί το ιξώδες του και να διευκολυνθεί η ανάκτησή του. Οι μέθοδοι διαλυμένου αερίου όπου ένα ρευστό συνήθως αέριο εισάγεται στο κοίτασμα για να μειώσει το ιξώδες του πετρελαίου και την διεπιφανειακή τάση ρευστού/πετρελαίου διευκολύνοντας έτσι την αντικατάσταση του πετρελαίου στους πόρους του πετρώματος και την εξώθηση του στην επιφάνεια των φρεατίων παράγωγης. Τα χρησιμοποιούμενα αέρια είναι συνήθως υδρογονάνθρακες όπως (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο) διοξείδιο του άνθρακα ή αδρανή αέρια όπως άζωτο ή καυσαέρια).

Στις χημικές μεθόδους τα πολυμερή συστατικά μπορούν να βελτιώσουν τον λόγο ροής του νερού στο πετρέλαιο, τα αλκαλικά συστατικά μπορούν να αντιδράσουν με το κλάσμα του πετρελαίου που περιέχει οξέα και το αποτέλεσμα της αντίδρασης να είναι η δημιουργία μιας ενεργής επιφάνειας. Παρατηρήθηκε ότι το ένα δέκατο των επιφανειοδραστικών ουσιών με ποσοτικούς όρους μπορεί να συγκριθεί με τα μικρογαλακτώματα των πολυμερών ουσιών τα οποία είναι υπεύθυνα για την δραστική μείωση της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ του πετρελαίου και του νερού, και βοηθούν στην αποτελεσματικότητα της ανάκτησης του πετρελαίου. Για τους παραπάνω λόγους το κόστος των χημικών που χρησιμοποιούνται για το «πλημμύρισμα» του κοιτάσματος είναι αρκετά υψηλό και καθιστά το σύνθετο χημικό πλημμύρισμα αρκετά κοστοβόρο. Αν και η επίδραση της διαβρεξιμότητας του κοιτάσματος κατά την ανάκτηση του πετρελαίου έχει καθολική αναγνώριση, οι μελέτες που είναι σχετικές με το φαινόμενο είναι σπάνιες ως επί το πλείστον

ποιοτικά. Υπάρχουν δύο διεπιφάνειες οι οποίες συμμετέχουν στην ανάκτηση του πετρελαίου, η πρώτη είναι η διεπιφάνεια μεταξύ νερού και πετρελαίου, και η δεύτερη είναι η διεπιφάνεια μεταξύ του πετρελαίου και του στερεού που αναφέρεται στην διαβρωτικότητα του κοιτάσματος. [31]

## 2.2 Επιφανειακή Προσρόφηση και Διαβρεξιμότητα

Τα επιφανειοδραστικά μόρια περιέχουν όπως είναι γνωστό ένα υδροφιλικό και ένα υδροφοβικό τμήμα. Μπορούν να προσροφηθούν σε μεγάλο βαθμό ακόμα και όταν βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Επίσης μπορούν να δημιουργήσουν συσσωματώματα τόσο στα διαλύματα όσο και στην διεπιφάνεια μεταξύ στερεού και υγρού λόγω των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες πραγματοποιούνται πάνω από μια συγκέντρωση. Η προσρόφηση των επιφανειοδραστικών ουσιών σε ένα στερεό μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές σε πολλά διεπιφανειακά φαινόμενα όπως για παράδειγμα στην συμπεριφορά της διαβρεξιμότητας (μετατόπιση του πετρελαίου και επίπλευση) και στην κολλοειδή σταθερότητα (διασπορά και κροκίδωση). Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί προσρόφησης όπως η ηλεκτροστατική έλξη/απώθηση, η ιοντοεναλλαγή, η χημειορόφηση, οι αλυσιδωτές αντιδράσεις. Η φύση των επιφανειοδραστικών ουσιών, ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων του κοιτάσματος, παίζουν καθοριστικό ρόλο στον χαρακτηρισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών στοιχείων του κοιτάσματος και των εξωτερικών αντιδραστηρίων που προστίθεται (επιφανειοδραστικές ουσίες, πολυμερή) οι οποίες επηρεάζουν την διεπιφάνεια μεταξύ στερεού και υγρού και τις επιφανειακές ιδιότητες όπως η επιφανειακή τάση και η διαβρεξιμότητα.[32]

## 2.3 Ιστορική Αναδρομή

Η ανακάλυψη του αργού πετρελαίου από τον «συνταγματάρχη» Edwin Drake στην Titusville της Pennsylvania το 1859, έδωσε μια νέα σημαντική πηγή ενέργειας για την ανθρωπότητα. Αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα για την αλματώδη τεχνολογική ανάπτυξη που παρουσιάστηκε τον 20 αιώνα. Τα χρόνια εκείνα ήταν επιτακτική η ανάγκη παραγωγής καυσίμου εναλλακτικού των φαιλαιών που χρησιμοποιούσαν στις λάμπες φωτισμού. Η παραγωγή αυτών των ελαίων δεν επαρκούσε για να καλύψει τις ανάγκες του τότε κόσμου. Η απόσταση του αργού πετρελαίου έδωσε την κηροζίνη που ήταν το απαιτούμενο για την εποχή εναλλακτικό καύσιμο. Η κηροζίνη όμως αποτελεί ένα μικρό ποσοστό του αργού πετρελαίου γύρω στο 15%. Τα υπόλοιπα πλεονάζοντα κλάσματα του αργού πετρελαίου είτε καίγονταν (βενζίνη) είτε πετιούνταν (υπόλειμμα), προκαλώντας έτσι τεράστια ρύπανση, είτε χρησιμοποιούνταν για εμπλουτισμό του αερίου πόλης (μέσα αποστάγματα. Το πετρέλαιο ντήζελ, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης που η ανάφλεξη προκαλείται από τη

συμπύεση του καυσίμου. Οι κινητήρες αυτοί ονομάζονται κινητήρες ντήζελ από το όνομα του γερμανού Rudolf Diesel που πρώτος κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία τον πρώτο κινητήρα ανάφλεξης με συμπύεση. Από τους κινητήρες στους οποίους χρησιμοποιείται το καύσιμο, οφείλει και την ονομασία του. Η άλλη κύρια χρήση του ντήζελ είναι σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης (καλοριφέρ) ή θερμάστρες πετρελαίου.[33]

## 2.4 Γενικά Στοιχεία.

Το πετρέλαιο ντηζελ ή αλλιώς πετρέλαιο εσωτερικής καύσης ορίζεται ως το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης όπου η ανάφλεξη προκαλείται από την συμπύεση του καυσίμου. Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο, το ντηζελ παρασκευάζεται μέσω της ανάμιξης των διαθέσιμων ρευμάτων gasoil με όρια απόσταξης από 170 έως 350°C. Το βασικό ρεύμα gasoil παράγεται από τη μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης ενώ δευτερεύοντα θεωρούνται τα ρεύματα των gasoil υδρογονοπυρόλυσης, gasoil θερμικής πυρόλυσης και gasoil καταλυτικής πυρόλυσης. Το τελικό προϊόν δεν αποτελείται από αποκλειστικά από gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης, καθώς το βασικό ρεύμα gasoil εμπλουτίζεται διαρκώς με συγκεκριμένες αναλογίες με τα δευτερεύοντα ρεύματα gasoil. Η ανάμιξη των ρευμάτων gasoil πραγματοποιείται έτσι ώστε το τελικό ντηζελ να ικανοποιεί τις αντίστοιχες προδιαγραφές που απαιτούνται. Ειδικότερα το καύσιμο ντηζελ είναι ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων δίχως ακριβή σύσταση καθώς αυτή διαφοροποιείται ανάλογα με βάση το είδος του αργού πετρελαίου (παραφινικής, ασφαλτούχου βάσης) που είναι διαθέσιμο ως πρώτη ύλη αλλά και με βάση τις τεχνικές διαχωρισμού και καθαρισμού κατά την παραγωγή και την επεξεργασία αντίστοιχα του πετρελαίου. Γενικότερα το ντηζελ αποτελείται από κορεσμένους, ακόρεστους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες με εύρος αριθμού ανθράκων στη ανθρακική αλυσίδα από C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, ενώ περιέχει με μικρές αναλογίες θειούχες, αζωτούχες και οξυγονούχες οργανικές ενώσεις. Οι ιδιότητες του ντηζελ δεν είναι ακριβείς και μεταβάλλονται με βάση την περιεκτικότητα του στις διάφορες ενώσεις υδρογονανθράκων και στις ενώσεις ετεροατόμων.[33]

## 2.5 Οι χρήσεις του ντηζελ

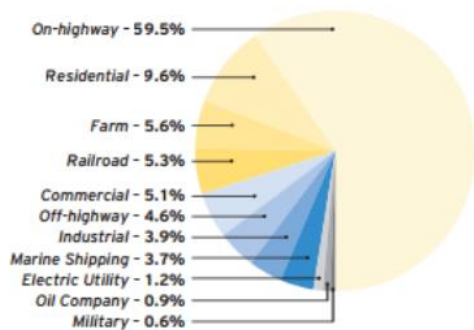
Το καύσιμο ντηζελ αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο η οποία κάνει την οικονομία να κινείται. Από τα καταναλωτικά αγαθά τα οποία μεταφέρονται σε όλο τον κόσμο, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και για την αύξηση της αποδοτικότητας στις γεωργικές καλλιέργειες, το ντηζελ παίζει έναν αναγκαίο ρόλο για την ενίσχυση της παγκόσμιας οικονομίας και της ποιότητας ζωής. Οι κύριες χρήσεις του ντηζελ είναι οι ακόλουθες:

- Οδικές Μεταφορές.
- Σιδηροδρομικές Μεταφορές.
- Ναυτιλία.
- Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας.
- Μη οδικές χρήσεις (όπως για παράδειγμα εξορύξεις).
- Στρατιωτικές Μεταφορές.

- Πετρέλαιο Θέρμανσης.

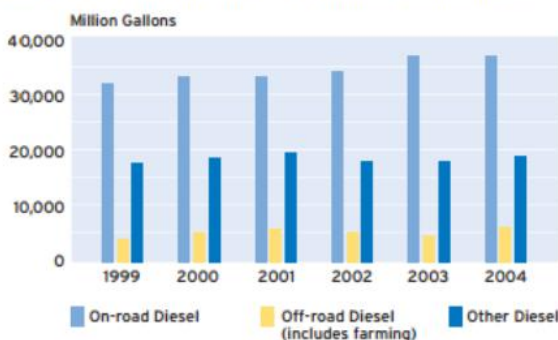
Σε κάθε μια από τις παραπάνω περιπτώσεις οι προδιαγραφές είναι διαφορετικές και οφείλονται στην χρήση για την οποία προορίζεται το καύσιμο και αφορούν είτε την απόδοση του κινητήρα είτε περιβαλλοντικούς περιορισμούς. Έτσι για παράδειγμα άλλες απαιτήσεις έχει ένα αυτοκίνητο το οποίο έχει μεγάλες απαιτήσεις σε ισχύ ώστε να μπορέσει να ανταγωνιστεί την απόδοση ενός βενζινοκίνητου αυτοκινήτου και άλλες απαιτήσεις έχει ναυτιλιακό καύσιμο το οποίο καλείται να είναι οικονομικό και ταυτόχρονα οικολογικό δηλαδή να προστατεύει τόσο το υδροφόρο ορίζοντα όσο και το περιβάλλον της ατμόσφαιρας. Έτσι όπως φαίνεται και από την εικόνα 2.1 και όπως προκύπτει από στατιστικά στοιχεία του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ το πετρέλαιο κίνησης που καταναλώνεται από τις οδικές μεταφορές είναι περίπου το 60% των συνολικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται. Το ντηζελ χρησιμοποιείται για την μεταφορά αγαθών από τις παραγωγικές μονάδες στην κατανάλωση, έτσι οι πωλήσεις του συνδέονται με την δύναμη της οικονομίας. Επιπλέον παρατηρείται μια αύξηση του πετρελαίου κίνησης από τα 32 δισεκατομμύρια γαλόνια για το 1999 στα 37 δισεκατομμύρια γαλόνια το 2004 που αντιστοιχεί σε μια αύξηση της τάξης του 30% ετησίως, σε σύγκριση με την βενζίνη και την κηροζίνη όπου οι πωλήσεις ήταν 136 δισεκατομμύρια γαλόνια και 24 δισεκατομμύρια γαλόνια αντίστοιχα.[34]

**2004 U.S. Diesel Fuel Sales**  
Source: U.S. Department of Energy, Energy Information Administration



**Trends in U.S. Diesel Fuel Sales 1999 - 2004**

Source: U.S. Department of Energy, Energy Information Administration



Εικόνα 2.1 Στατιστικά στοιχεία για τις πωλήσεις του καυσίμου ντηζελ κατά την χρονική περίοδο 1999-2004 στις ΗΠΑ.

## 2.6 Η σύσταση του καυσίμου Ντηζελ

Στο ντηζελ και γενικότερα στα καύσιμα περιέχονται οι παρακάτω κύριες κατηγορίες υδρογονανθράκων:

- Αλκάνια ή Παραφίνες: Τα αλκάνια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με χημικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$  όπου  $n$  ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του μορίου. Υπάρχουν δύο κατηγορίες παραφινών οι κανονικές παραφίνες και οι ισοπαραφίνες. Οι κανονικές παραφίνες είναι ευθείες αλυσίδες όπου κάθε άνθρακας ενώνεται με έναν άλλο άνθρακα εκτός από τους δύο ακριανούς. Οι ισοπαραφίνες είναι ευθείες παραφίνες μόνο που εμφανίζεται

τουλάχιστον μια διακλάδωση στη δομή, δηλαδή τουλάχιστον ένας άνθρακας συνδέεται με τρεις ακόμη.

- Ολεφίνες ή Αλκένια: Πρόκειται για ακόρεστους υδρογονάνθρακες όπου ο χημικός τους τύπος είναι  $C_nH_{2n}$ , δηλαδή πρόκειται για υδρογονάνθρακες που παρουσιάζουν τουλάχιστον έναν διπλό δεσμό στην αλυσίδα τους.
- Ναφθένια ή Κυκλοαλκάνια: Πρόκειται για υδρογονάνθρακες που σχηματίζουν κυκλικό δακτύλιο με συνδεόμενοι με απλούς δεσμούς. Ο χημικός τους τύπος είναι ίδιος με των αλκενίων, ενώ είναι σύνηθες να υπάρχουν συνδέσεις μεταξύ δύο ή περισσότερων δακτυλίων έχοντας κάποιο κοινό άτομο άνθρακα.
- Αρωματικά: Παρόμοια με τα ναφθένια σχηματίζεται δακτύλιος, μόνο που οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων δεν είναι απλοί αλλά αρωματικοί. Ο χημικός τους τύπος είναι  $C_nH_{2n-6}$ . [35]

Όπως προαναφέρθηκε το ντηζελ αποτελεί ένα πολυσυστατικό μίγμα. Έτσι τόσο η ταυτοποίηση όσο και ο διαχωρισμός αποτελούν ένα σημαντικό πρόβλημα το οποίο και είναι αντικείμενο έρευνας πολλών εργαστηρίων. Δύο είναι οι κύριες μέθοδοι ανάλυσης και προσδιορισμού των ενώσεων που αποτελούν το ντηζελ. Η πρώτη είναι η μέθοδος με φθορίζοντα δείκτη (Fluorescent Indicator Method (FIM) ASTM D-1319, με την οποία προσδιορίζονται κορεσμένοι, ακόρεστοι και αρωματικοί υδρογονάνθρακες ενώ η δεύτερη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται είναι η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) με την οποία προσδιορίζεται η περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις.[33] [36] [37]

Polarity Group/Area	compound Class	Empirical Formula	Z-Calss	NM-Class	Structures
1	Paraffins	$C_nH_{2n+2}$	+2	+2	
2	One-Ring Naphthenes	$C_nH_{2n+0}$	+0	+0	
2	Two-Ring Naphthenes	$C_nH_{2n-2}$	-2	-2	
3	Three-Ring Naphthenes	$C_nH_{2n-4}$	-4	-4	
3	One-Ring Aromatics	$C_nH_{2n-6}$	-6	-6	
4	Naphthenic One-Ring Aro.	$C_nH_{2n-8}$	-8	-8	
4	Naphthenic One-Ring Aro.	$C_nH_{2n-10}$	-10	-10	
5	Two-Ring Aromatics	$C_nH_{2n-12}$	-12	14-12**+2	
6	Naphthenic Two-Ring Aro.	$C_nH_{2n-14}$	-14	14-14**+0	
6	Naphthenic Two-Ring Aro.	$C_nH_{2n-16}$	-16	14-16** -2	
7	Three-Ring Aromatics	$C_nH_{2n-18}$	-18	14-18** -4	
8	Naphthenic Three-Ring Aro.	$C_nH_{2n-20}$	-20	14-20** -6	

Εικόνα 2.2 Σύσταση ενώσεων Ντηζελ με συνδυασμό αέριας χρωματογραφίας και χρωματογραφίας μάζας (GC-MS).

## 2.7 Ιδιότητες του Ντηζελ

### 2.7.1 Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (Cetane Number) είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα του καυσίμου ντηζελ. Ο αριθμός κετανίου εκφράζει το αριθμητικό αποτέλεσμα της μέτρησης η οποία είναι σχεδιασμένη για να εκτιμά την καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου όταν αυτό εισέρχεται στο θάλαμο καύσης ενός κινητήρα. Για το καθορισμό του αριθμού κετανίου οποιουδήποτε καυσίμου η καθυστέρηση ανάφλεξης συγκρίνεται σε πρότυπο κινητήρα ο οποίος περιέχει ένα μίγμα καυσίμων αναφοράς. Όταν η τιμή του αριθμού κετανίου είναι υψηλή ευνοείται εύκολη ανάφλεξη δηλαδή μικρή καθυστέρηση ανάφλεξης. Για τον ορισμό της κλίμακας του αριθμού κετανίου έχουν επιλεγεί δύο καύσιμα αναφοράς. Το πρώτο είναι το κανονικό δεκαεξάνιο (κετάνιο)  $C_{16}H_{34}$  το οποίο έχει πολύ καλή ποιότητα ανάφλεξης και αποδίδεται αυθαίρετα η τιμή της κλίμακας να είναι 100, ενώ το δεύτερο είναι το επτά-μέθυλο-εννιάνιο (HMN) το οποίο έχει πολύ κακή ποιότητα ανάφλεξης στον πρότυπο κινητήρα και του αποδίδεται αυθαίρετα η τιμή 15. Σαν αριθμός κετανίου καυσίμου ντήζελ ορίζεται ο αριθμός που είναι πλησιέστερος στην τιμή που καθορίζεται από τον υπολογισμό του ποσοστού του όγκου κετανίου (αριθμός κετανίου 100) σε μίγμα με επτα-μεθυλο-εννιάνιο (αριθμός κετανίου 15) που ταιριάζει με την ποιότητα ανάφλεξης του εξεταζόμενου δείγματος. Τα αντίστοιχα ποσοστά του μίγματος με ακρίβεια ενός δεκαδικού αντικαθίστανται στην σχέση 2.1 για τον υπολογισμό του αριθμού κετανίου:

$$\text{Αριθμός Κετανίου} = (\% \text{κετάνιο}) + 0.15 (\% \text{επταμέθυλοεννιάνιο}) \quad (2.1)$$

Ο αριθμός κετανίου όπως και ο αριθμός οκτανίου καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την σύσταση του καυσίμου. Έτσι οι κανονικές παραφίνες έχουν μεγάλο αριθμό κετανίου που αυξάνεται όσο αυξάνεται το μοριακό τους βάρος. Οι ισοπαραφίνες εμφανίζουν αντίστοιχα μεγάλο αριθμό κετανίου(100-80) ο οποίος εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος και τον βαθμό των διακλαδισμένων αλυσίδων. Τα ναφθένια έχουν χαμηλότερο αριθμό κετανίου(40-70) ο οποίος αυξάνεται με το μοριακό τους βάρος και ακολουθεί τις ισοπαραφίνες σε ότι αφορά τον βαθμό των διακλαδώσεων. Τα αρωματικά έχουν ακόμη μικρότερο αριθμό κετανίου (0-70) ο οποίος αυξάνεται

με την ύπαρξη ενός μόνο αρωματικού δακτυλίου στο μόριο και ακολουθεί την τάση των παραφινών όσον αφορά τον βαθμό διακλαδώσεων. Ο αριθμός αγνώστων καυσίμων υπολογίζεται με παρεμβολή μεταξύ της υψηλότερης και της χαμηλότερης σχέσης συμπίεσης. Τα προβλήματα, πάντως, που συνδέονται με τη μέτρηση αυτή, καθώς και η μικρή της ακρίβεια, έχουν οδηγήσει τους ερευνητές στην ανάπτυξη νέων μεθόδων προσδιορισμού του αριθμού κετανίου χωρίς κινητήρα. Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο επιτρέπει τη χρήση τέτοιων μεθόδων, αρκεί να συσχετίζονται με την πρότυπη μέθοδο. Η προδιαγραφή για τον αριθμό κετανίου του ντηζελ που διακινείται στα κράτη-μέλη ΕΕ αυξήθηκε το 2000 από 49 σε 51. [33] [38] [39]

Χημική Ένωση	Υδρογονάνθρακας	Χημικός Τύπος	Αριθμός Κετανίου
Κ-Δεκάνιο	Κ-Παραφίνη	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	76
Κ-Δεκαπεντάνιο	Κ-Παραφίνη	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	95
Κ-Δεκαεξάνιο	Κ-Παραφίνη	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	10
Κ-Εικοσάνιο	Κ-Παραφίνη	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	110
3-Αίθυλο-Δεκάνιο	Ισοπαραφίνη	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	48
4,5-Διαίθυλο-Οκτάνιο	Ισοπαραφίνη	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	20
Επταμέθυλοεννιάνιο	Ισοπαραφίνη	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	15
8-Προπυλο-Δεκαπεντάνιο	Ισοπαραφίνη	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	48
7,8-Διαίθυλο-δεκατετράνιο	Ισοπαραφίνη	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	67
9,10 Διμέθυλο Δεκαοκτάνιο	Ισοπαραφίνη	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	59
Δεκαλίνη	Ναφθένιο	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	48
3-Έξυλο-κυκλοδωδεκάνιο	Ναφθένιο	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	36
2-Μέθυλο-3-έξυλο-κυκλοεννεάνιο	Ναφθένιο	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	70
2-Δεκατετράκυλο-κυκλοεξάνιο	Ναφθένιο	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	57
1-Μέθυλο-ναφθαλίνη	Αρωματικό	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0
Κ-Πέντυλο-βενζόλιο	Αρωματικό	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	8
Διφαινύλιο	Αρωματικό	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	21
1-βούτυλο-ναφθαλίνη	Αρωματικό	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	6
κ-εννυλο-βενζόλιο	Αρωματικό	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	50
2-όκτυλο-ναφθαλίνη	Αρωματικό	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	18
κ-δεκατετράκυλο-βενζόλιο	Αρωματικό	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub>	72

Εικόνα 2.3 Αριθμός Κετανίου Καυσίμων Ντηζελ.

## 2.7.2 Δείκτης Κετανίου

Λόγω του ότι ο αριθμός κετανίου με χρήση πρότυπων κινητήρων απαιτεί ειδικό εξοπλισμό ο οποίος είναι ακριβός και χρονοβόρος έχει αναπτυχθεί μια εναλλακτική μέθοδος προσδιορισμού του αριθμού κετανίου, ο δείκτης κετανίου. Ο υπολογιζόμενος δείκτης κετανίου (Calculated Cetane Index) αποτελεί μια μέθοδο υπολογισμού του αριθμού κετανίου η οποία χρησιμοποιεί άλλες ιδιότητες του καυσίμου όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης. Ο δείκτης κετανίου δε χρησιμοποιείται σε καύσιμα που περιέχουν πρόσθετα για την βελτίωση του αριθμού κετανίου. Επίσης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καθαρούς υδρογονάνθρακες, καύσιμα που προέρχονται από λιγνίτη, σε υπολειμματικά καύσιμα ή σε αργό πετρέλαιο. Ο δείκτης κετανίου προσδιορίζεται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-4737 και δίνεται από την παρακάτω σχέση: [31] [36]

$$CCI = 45.5 + 0.0892 \cdot T_{10N} + [0.131 + (0.901 \cdot B)] \cdot T_{50N} + [0.0523 - (0.420 \cdot B)] \cdot T_{90N} + 0.00049 \cdot [T_{10N}^2 - T_{90N}^2] + 107 \cdot B + 60B^2 \quad (2.2)$$

όπου :  $T_{10N}=T_{10}-215$

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

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

$T_{10}$ : Η θερμοκρασία ανάκτησης του 10% ASTM D-86.

$T_{50}$ : Η θερμοκρασία ανάκτησης του 50% ASTM D-86.

$T_{90}$ : Η θερμοκρασία ανάκτησης του 90% ASTM D-86.

$B=EXP(-3.5 \cdot DN)-1$

$DN=D-0.85$

$D$ : Η πυκνότητα στους  $15^{\circ}C$  [ $g/cm^3$ ]

## 2.7.3 Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός καυσίμου είναι ο λόγος της μάζας αυτού ως προς τον αντίστοιχο όγκο του. Αντίστοιχα ορίζεται και το ειδικό βάρος των βενζινών ως ο λόγος της πυκνότητας τους προς την πυκνότητα του νερού. Οι περισσότερες βενζίνες έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 0.72-0.78 g/mL. Η πυκνότητα του καυσίμου επιδρά στην διεισδυτικότητα του κατά την έγχυσή του στο θάλαμο καύσης καθώς και στην διασπορά του στον πεπιεσμένο αέρα. Έτσι ένα καύσιμο που έχει χαμηλή πυκνότητα θα έχει μικρότερη διείσδυση στον



αέρα του θαλάμου καύσης αλλά μεγαλύτερη διασπορά. Από μόνη της η πυκνότητα δεν αποτελεί σημαντική παράμετρο της ποιότητας του καυσίμου αλλά σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητες του καυσίμου μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες. Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, καθώς και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Η σχέση για την πυκνότητα από την χειρότερη προς την καλύτερη κατηγορία είναι:

Παραφινικοί<Ναφθениκοί<Αρωματικοί.

Η αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο, αυξάνει την πυκνότητα του υδρογονάνθρακα. Η μονάδα πυκνότητας στο SI είναι τα χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο ( $\text{kg/m}^3$ ), άρα όσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα τόσο βαρύτερο είναι το υλικό. Η πυκνότητα προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-1298 όπου ένα υγρόμετρο, το οποίο είναι ένας βαθμονομημένος και ζυγισμένος πλωτήρας τοποθετείται στο υγρό για να δώσει ανάγνωση στο σημείο στο οποίο η κλίμακα συναντά την επιφάνεια του υγρού. Η διόρθωση της ανάγνωσης είναι αναγκαία αν η θερμοκρασία του δείγματος δεν είναι η θερμοκρασία αναφοράς των  $15^\circ\text{C}$  και γίνεται βάση της εικόνας 2.4:

Αναγωγή Αποτελεσμάτων στους  $15^\circ\text{C}$

Πυκνότητα σε $15^\circ\text{C}$ $\text{gr / cm}^3$	Συντελεστής Διόρθωσης ανά $1^\circ\text{C}$	Πυκνότητα σε $15^\circ\text{C}$ $\text{gr / cm}^3$	Συντελεστής Διόρθωσης ανά $1^\circ\text{C}$
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		

Εικόνα 2.4. Συντελεστές Διόρθωσης της Πυκνότητας.

Η πυκνότητα του νηζελ μπορεί να εκφραστεί είτε ως ειδικό βάρος (σχετική πυκνότητα), που είναι ο λόγος της πυκνότητας του καυσίμου προς την πυκνότητα ίσου όγκου νερού στην ίδια θερμοκρασία ( $60^\circ\text{F}=15,5^\circ\text{C}$ ) είτε ως βάρος API που είναι μια κλίμακα του αμερικάνικου ινστιτούτου πετρελαίου (American Petroleum Institute). Το βάρος API υπολογίζεται από την σχέση 2.4:

$$API = \frac{141,5}{SG_{60^\circ F}} - 131,5 \quad (2.4)$$

Από την σχέση 2.4 παρατηρούμε ότι όσο υψηλότερο είναι το βάρος API τόσο μικρότερη είναι η πυκνότητα του καυσίμου.

[33],[38]

#### 2.7.4 Ιξώδες

Το ιξώδες ορίζεται ως το μέτρο της αντίστασης ενός ρευστού στην ροή και αποτελεί ένα μέτρο των δυνάμεων συνεκτικότητας ή τριβών που παρουσιάζει το καύσιμο. Η τιμή του ιξώδους εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία. Καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει το ιξώδες μειώνεται ενώ όσο αυξάνεται η πίεση το ιξώδες αυξάνεται. Ορίζονται δύο είδη ιξώδους το κινηματικό και το δυναμικό. Υψηλό ιξώδες και μικρή ρευστότητα παρουσιάζουν τα παχύρρευστα υγρά ενώ αντίθετα χαμηλό ιξώδες και μεγάλη ρευστότητα παρουσιάζουν τα λεπτόρρευστα υγρά. Το δυναμικό ιξώδες το οποίο αναφέρεται και ως απόλυτο ιξώδες είναι η εφαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζόντιου επιπέδου ως προς ένα άλλο σταθερό σε σταθερή ταχύτητα και αφού διανύσει μια κάποια απόσταση. Η μονάδα του δυναμικού ιξώδους είναι το Poise το οποίο ισούται με  $1 \text{ dyne} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2 = 1 \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$ . Στο SI η μονάδα του ιξώδους είναι  $1 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$  το οποίο είναι ισοδύναμο με 10 Poise. Στην πράξη χρησιμοποιείται μια υποδιαίρεση του Poise το cP. Το ιξώδες είναι πολύ σημαντικό λόγω της επίδρασής του στο σύστημα άντλησης και ψεκασμού του καυσίμου. Κατά τον ψεκασμό ένα καύσιμο με υψηλό ιξώδες μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό μεγάλων σταγονιδίων που σχηματίζουν ένα πίδακα αντί για νέφος αποτελούμενο από μικρά σταγονίδια. Ως αποτέλεσμα, το καύσιμο δεν αναμιγνύεται σωστά με τον αέρα στον θάλαμο καύσης και επιτυγχάνεται έτσι κακή καύση που συνοδεύεται με απώλεια ισχύος και μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμου.

Το κινηματικό ιξώδες είναι ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα μετρημένα στην ίδια θερμοκρασία. Οι μονάδες μέτρησης του ιξώδους είναι το Stokes (St). Το 1 St ισοδυναμεί με  $10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ . Για ένα συγκεκριμένο ιξωδόμετρο ο χρόνος ροής καθορισμένου όγκου του υγρού είναι ανάλογος του κινηματικού ιξώδους. Ισχύει δηλαδή μια σχέση της μορφής (2.5):

$$v = c \cdot t \quad (2.5)$$

όπου  $v$ : το κινηματικό ιξώδες σε cSt.

$c$ : η σταθερά του ιξωδομέτρου σε cSt/sec.

$t$ : ο χρόνος ροής σε sec.

Το κινηματικό ιξώδες των διαφανών και αδιαφανών υγρών μετρείται με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-445.[33] [40]

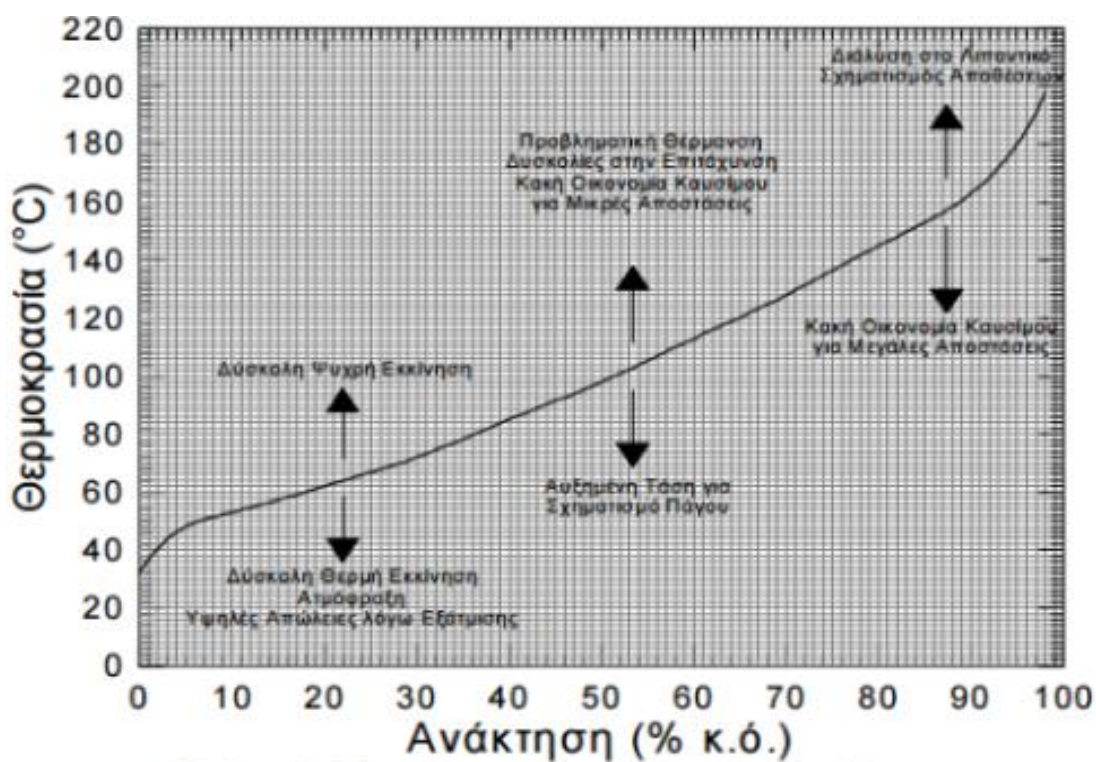
### 2.7.5 Επιφανειακή Τάση

Η επιφανειακή τάση επηρεάζει την ροή μέσω των ακροφυσίων καθώς απαιτείται μεγαλύτερη αναρρόφηση από τον σωλήνα venturi για την υπερνίκηση της. Η αύξηση της επιφανειακής τάσης μειώνει τη ροή μάζας και τη σχέση αέρα-καυσίμου. Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την επιφανειακή τάση. Ο ατομισμός του καυσίμου εξαρτάται από την επιφανειακή τάση καθώς η μέση διάμετρος και η κατανομή της μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά αν αλλάξει η επιφανειακή τάση του καυσίμου. Υπάρχουν δύο κύριες μέθοδοι προσδιορισμού της επιφανειακής τάσης, η πρώτη είναι η ASTM D-971 και η δεύτερη η ASTM D-3825. Κατά την πρώτη μέθοδο (ASTM D-971) μετράται η διεπιφανειακή τάση μεταξύ του νητζελ και του νερού κάτω από συνθήκες μη ισορροπίας. Η διεπιφανειακή τάση ορίζεται από την δύναμη εκείνη η οποία απαιτείται για να αποκολληθεί ένας δακτύλιος ο οποίος φέρεται σε επαφή με την διεπιφάνεια του υγρού. Για τον υπολογισμό της διεπιφανειακής τάσης είναι απαραίτητη η διόρθωση με έναν εμπειρικό συντελεστή ο οποίος εξαρτάται από την δύναμη η οποία ασκείται, τις πυκνότητες της βενζίνης και του νερού και τις διαστάσεις του δακτυλίου. Οι μετρήσεις γίνονται κάτω από συνθήκες μη ισορροπίας, όπου η διάρκεια της μέτρησης κρατά 60 δευτερόλεπτα. Κατά την δεύτερη μέθοδο (ASTM D-3825) μετράται η ειδική ελεύθερη ενέργεια μιας επιφάνειας υγρού-ατμού ύστερα από τον σχηματισμό της επιφάνειας. Οι συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε καθαρά υγρά, αλλά είναι σχεδιασμένη για μίγματα στα οποία παραπάνω από ένα συστατικό μπορεί να «μεταναστεύσει» στην επιφάνεια. Τα δεδομένα από την συγκεκριμένη μέθοδο είναι πολύ χρήσιμα καθώς χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό εξοπλισμού (π.χ όπως αποστακτικές στήλες) ο οποίος επεξεργάζεται αναμίξιμα υγρά. Στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται ο προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης μέσω της πρότυπης μεθόδου ASTM D-1331 η οποία χρησιμοποιεί τον ζυγό DuNouy (παράγραφος 1.11) [33] [41] [12]

### 2.7.6 Απόσταξη

Η απόσταξη αποτελεί την βασική διεργασία μέσω της οποίας γίνεται ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε προϊόντα. Στην περίπτωση της εξέτασης των αργών πετρελαίων χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D-2892 όπου το αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται σε κλάσματα συγκεκριμένης περιοχής βρασμού. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται απόσταξη αληθούς σημείου ζέσης (true boiling point TBP). Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με την χρήση κλασματήρα πολλών θεωρητικών βαθμίδων ισορροπίας και με την χρησιμοποίηση μεγάλου λόγου αναρροής. Με την απόσταξη αληθούς σημείου ζέσης γίνεται ουσιαστικά η προσομοίωση της αποστακτικής στήλης του διωλιστηρίου. Με βάση τα δεδομένα της TBP γίνεται εκτίμηση της ποσότητας κάθε προϊόντος που μπορεί να αποληφθεί από την συγκεκριμένη χρήση του συγκεκριμένου τύπου αργού πετρελαίου.

Η απόσταξη προχωρά μέχρι ένα σημείο σε ατμοσφαιρική πίεση και στην συνέχεια σε χαμηλή πίεση (κενό) για να αποφευχθεί η πυρόλυση των βαρύτερων υδρογονανθράκων λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας. Η απόσταξη που γίνεται με την μέθοδο ASTM D-86 είναι μια απλούστερη απόσταξη, κατά την οποία υπάρχει μόνο μια θεωρητική βαθμίδα ισορροπίας και καθόλου εξαναγκασμένη ροή. Με την απόσταξη αυτή επιτυγχάνεται φτωχός μόνο διαχωρισμός. Η απόσταξη ASTM εφαρμόζεται στα προϊόντα πετρελαίου και όχι στα αργά πετρέλαια. Η απόσταξη στιγμιαίας ισορροπίας (Equilibrium flash point, EFV) είναι παρόμοια με την ASTM, με τη διαφορά ότι ατμοί και υγρό διατηρούνται σε επαφή μέχρι να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός ατμοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο διαχωρισμός να είναι φτωχότερος αυτού που επιτυγχάνεται με την απόσταξη ASTM.



Εικόνα 2.5 Τυπική Καμπύλη Απόσταξης

### 2.7.7 Εξανθράκωμα-Ανθρακούχο Υπόλειμμα

Το ανθρακούχο υπόλειμμα ενός πετρελαϊκού προϊόντος είναι ένας δείκτης που εκφράζει την τάση του δείγματος για σχηματισμό ανθρακούχων κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας. Τα βαριά συστατικά τα οποία εμπεριέχονται στο καύσιμο δεν οξειδώνονται πλήρως κατά την καύση, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Δύο είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ανθρακούχου υπολείμματος. Η πρώτη είναι η κατά Conradson (ASTM D-189) και η δεύτερη η κατά Ramsbottom (ASTM D-524). [33]

### 2.7.8 Διαβρωτικότητα

Τα πετρελαϊκά προϊόντα ακόμα και μετά από τις διεργασίες γλύκανσης και την αποθείωση τους περιέχουν μικρές ποσότητες θειούχων ενώσεων οι οποίες παραμένουν στο καύσιμο και το καθιστούν δύσοσμο και διαβρωτικό. Η διαβρωτικότητα δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τις θειούχες ενώσεις στο καύσιμο αλλά και από άλλα χημικά είδη που είναι παρόντα. Η διαβρωτικότητα σε ένα καύσιμο προσδιορίζεται με την μέθοδο του χάλκινου ελάσματος (ASTM D-130) και είναι σχεδιασμένη να εκτιμά την σχετική διαβρωτικότητα του καυσίμου. Σύμφωνα με την μέθοδο, χάλκινο έλασμα εμβαπτίζεται σε δείγμα καυσίμου και θερμαίνεται στους 100°C για μία ώρα. Στο τέλος το χάλκινο έλασμα αφαιρείται, καθαρίζεται και το χρώμα του και ο βαθμός διάβρωσης ταξινομούνται σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM.[33]

### 2.7.9 Οξειδωτική Σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα χαρακτηρίζει ένα καύσιμο το οποίο ως προς την τάση του να αντιδρά με οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Η οξειδωτική σταθερότητα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση του καυσίμου. Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση επηρεάζεται με την σειρά της από την υγρασία, την ηλιακή ακτινοβολία, τους μικροοργανισμούς, τη θερμοκρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας ενός καυσίμου μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μέθοδο EN 16091 (ASTM D-7525).[33]

### 2.7.10 Τέφρα

Τα καύσιμα ντηζελ περιέχουν μικρές ποσότητες ουσιών όπως αιωρούμενα στερεά, οργανομεταλλικές ενώσεις κ.α που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση. Τα προβλήματα που ακολουθούν αφορούν τον σχηματισμό των αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου, καθώς και φθορές στις βαλβίδες ή στα ελατήρια του κινητήρα.[33]

### 2.7.11 Νερό και Υπόστημα

Το νερό το οποίο ανιχνεύεται στο ντηζελ μπορεί να έχει προέλθει είτε από το διυλιστήριο είτε από την αποθήκευση του καυσίμου. Η επίδραση του νερού στον κινητήρα είναι σημαντική καθώς είναι υπαίτιο για την ανάπτυξη μικροοργανισμών που φράζουν τα φίλτρα του καυσίμου και έχει διαβρωτική δράση στα συστήματα του συστήματος έγχυσης. Η μόλυνση του καυσίμου από το υπόστημα πραγματοποιείται συνήθως κατά την αποθήκευση και διαχείριση του καυσίμου ιδίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Το νερό και το υπόστημα συμβάλλουν στην διάβρωση και την φθορά του συστήματος έγχυσης, δημιουργώντας προβλήματα στον χρονισμό του κινητήρα. Ο σχηματισμός γαλακτωμάτων του καυσίμου με το νερό μπορεί να δώσει μια θολερότητα στην εμφάνιση του καυσίμου κάτι που προκαλεί προβλήματα διάθεσής του στην αγορά. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων. Η πιο απλή μέθοδός τους είναι με φυγοκέντρηση (ASTM D-1796). Η μέθοδος με φυγοκέντρηση δεν μπορεί να ανιχνεύσει ίχνη αρκετών ουσιών που μπορούν να φράξουν τα φίλτρα και έτσι χρησιμοποιείται το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 το οποίο απαιτεί μέτρηση της συνολικής επιμόλυνσης σύμφωνα με την μέθοδο EN 12662 που πρέπει να είναι μικρότερη των 24 mg/kg. Ο προσδιορισμός του νερού γίνεται με την κουλομετρική μέθοδο Karl-Fischer σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 12937 (ASTM D-6304).[33]

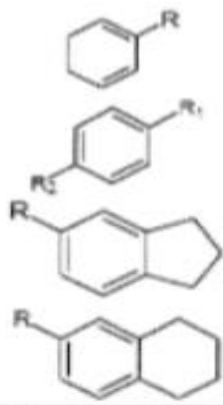
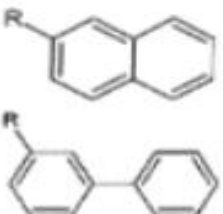
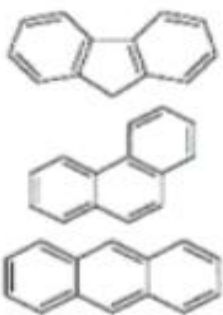
### 2.7.12 Θερμογόνος Δύναμη

Το θερμικό (ενεργειακό περιεχόμενο) είναι μια βασική ιδιότητα ενός καυσίμου. Είναι μια μέτρηση της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης. Ο όρος που χρησιμοποιείται είναι θερμογόνος δύναμη και μετριέται με χρήση ειδικού θερμιδομέτρου (ISO 1928, ASTM D-240). Εκφράζεται σε μονάδες ενέργειας ανά μάζα ή όγκο καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται σαν ανώτερη και σαν κατώτερη ανάλογα με την φυσική κατάσταση των υδρατμών (υγρή και αέρια αντίστοιχα). Συνήθως προσδιορίζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη με την μέθοδο ASTM D-2015. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη ορίζεται ως το ποσό θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση της μονάδας βάρους άνθρακα, υπό σταθερό όγκο, εντός όλμου θερμιδομέτρου παρουσία οξυγόνου υπό αρχική πίεση 20-40 atm, τελική θερμοκρασία 20-30°C και με προϊόντα καύσης τέφρα, νερό σε υγρή κατάσταση και CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, και N<sub>2</sub> σε αέρια κατάσταση.[33] [43]

### 2.7.13 Περιεκτικότητα σε Αρωματικά

Η περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις δηλαδή σε ενώσεις που στα μόρια τους υπάρχει τουλάχιστον ένας αρωματικός δακτύλιος, επηρεάζει τον αριθμό κετανίου και τις εκπομπές σε ρύπους. Η ανίχνευση των αρωματικών ενώσεων γίνεται χρωματογραφικά. Στις ενώσεις εκτός από

το αρωματικό τμήμα υπάρχει και παραφινικό και ναφθενικό. Επίσης σε μικρό ποσοστό υπάρχουν και μόρια με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους.[31]

Κατηγορία	Τύπος ενώσεων	Χημικός τύπος
<b>Μono-αρωματικά</b>  Μono-υποκατεστημένα  Δι και τρι-υποκατεστημένα	n-Αλκυλο βενζόλια  Βένζόλια με αλκύλια διαφορετικού μήκους  Αλκυλο-ινδάνια  Αλκυλο-τετραλίνες	
<b>Δι-αρωματικά</b>  Ναφθαλένια  Διφαινύλια	Αλκυλο-ναφθαλένια  Αλκυλο-διφαινύλια	
<b>Τρι-αρωματικά</b>	Φλουορένιο  Φαινανθρένιο  Ανθρακένιο	

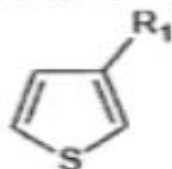
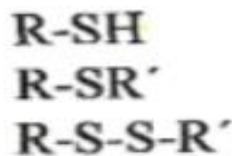
Εικόνα 2.6 Αρωματικές ενώσεις στο καύσιμο Ντηζελ.

#### 2.7.14 Περιεκτικότητα σε θείο

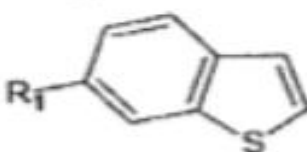
Η σημασία της περιεκτικότητας σε θείο είναι μεγάλη, λόγω της παραγωγής οξειδίων του θείου(SO<sub>x</sub>) κατά την καύση του ντηζελ. Η περιεκτικότητα σε θείο του ντηζελ εξαρτάται από το αργό πετρέλαιο από το οποίο έχει προέλθει. Το θείο μπορεί να περιέχεται στο ντηζελ σαν ετεροάτομο σε υδρογονάνθρακες και να είναι ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Η σωστή διαχείριση του θείου στα καύσιμα είναι ζωτικής σημασίας για τον εξοπλισμό

καθώς οι θειούχες ενώσεις είναι πολύ διαβρωτικές. Η αποθείωση γίνεται όλο και δυσκολότερη όσο χαμηλότερη είναι η επιθυμητή περιεκτικότητα σε θείο στο τελικό προϊόν. Αυτό οφείλεται σε ενώσεις όπως τα διβενζοθειοφαίνια οι οποίες εμφανίζουν μικρό βαθμό μετατροπής σε ήπιες συνθήκες κατεργασίας.[33]

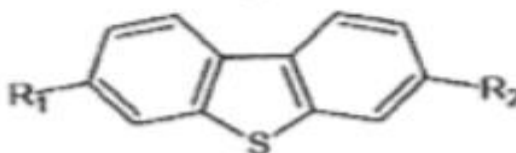
Μερκαπτάνες  
Σουλφίδια  
Δισουλφίδια  
Θειοφαίνια



Βενζοθειοφαίνια



Διβενζοθειοφαίνια



Εικόνα 2.7 Οι θειούχες ενώσεις του Ντηζελ.

### 2.7.15 Ιδιότητες Ροής Σε Χαμηλές Θερμοκρασίες

Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στα ντηζελ λόγω της πολύ καλής ποιότητας ανάφλεξής τους. Η ύπαρξη όμως μεγαλομορίων παραφίνης παρουσιάζει το πρόβλημα του διαχωρισμού της σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός αυτός προκαλεί προβλήματα στο σύστημα διανομής του καυσίμου και είναι ανεπιθύμητος. Η λειτουργικότητα ενός οχήματος ακόμη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη και γι' αυτό το λόγο, το πρόβλημα της ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες αντιμετωπίζεται με χρήση καταλλήλων προσθέτων. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχουν τόσο στατικές όσο και δυναμικές μέθοδοι μέτρησης.[33]

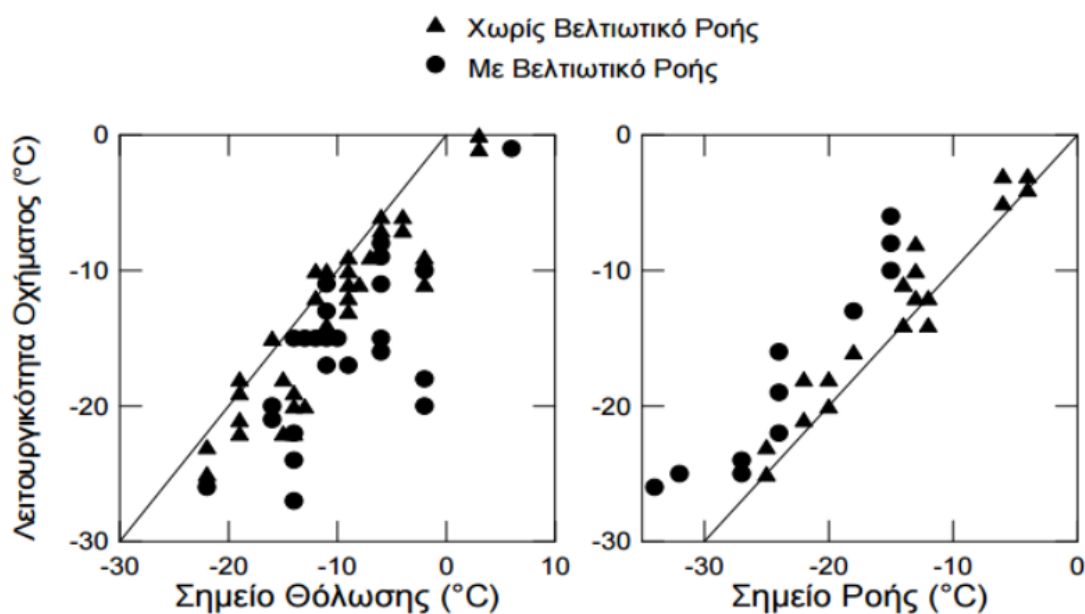
#### 2.7.16.1 Σημείο Θόλωσης



Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμό κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D-2500, EN 23015). Η μέθοδος δίνει τα πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου.

### 2.7.16.2 Σημείο Ροής

Το σημείο ροής δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D-97 ISO 3016 ). Η μέθοδος έχει πολύ μικρή ακρίβεια και ευρέα όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας. Το πρόβλημα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι ότι δίνουν δύο ακραίες θερμοκρασίες. Το σημείο θόλωσης υποεκτιμά τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου, ενώ αντίθετα το σημείο ροής τις υπερεκτιμά. Αυτό μπορεί να φανεί στην εικόνα 2.8, όπου φαίνεται ότι τα καύσιμα ήταν λειτουργικά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου θόλωσης, αλλά έπαυαν να είναι σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου ροής. Σαν όριο λειτουργικότητας ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ικανοποιητική λειτουργία του κινητήρα.



Εικόνα 2.8 Λειτουργικότητα του οχήματος συναρτήσει του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής.

Για τον υπολογισμό του σημείου ροής των μιγμάτων χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση (2.6)

$$PP_B = \frac{\sum x_i \cdot PPBI_i \cdot PP_i}{\sum x_i \cdot PPBI_i} \quad (2.6)$$

όπου :

PP<sub>i</sub>: σημείο ροής συστατικού i (°C).

PPBI<sub>i</sub>: συντελεστής ανάμιξης σημείου ροής συστατικού i.

x<sub>i</sub>: αναλογία ανάμιξης του συστατικού i στι μίγμα.

PP<sub>B</sub>: σημείο ροής μίγματος (°C).

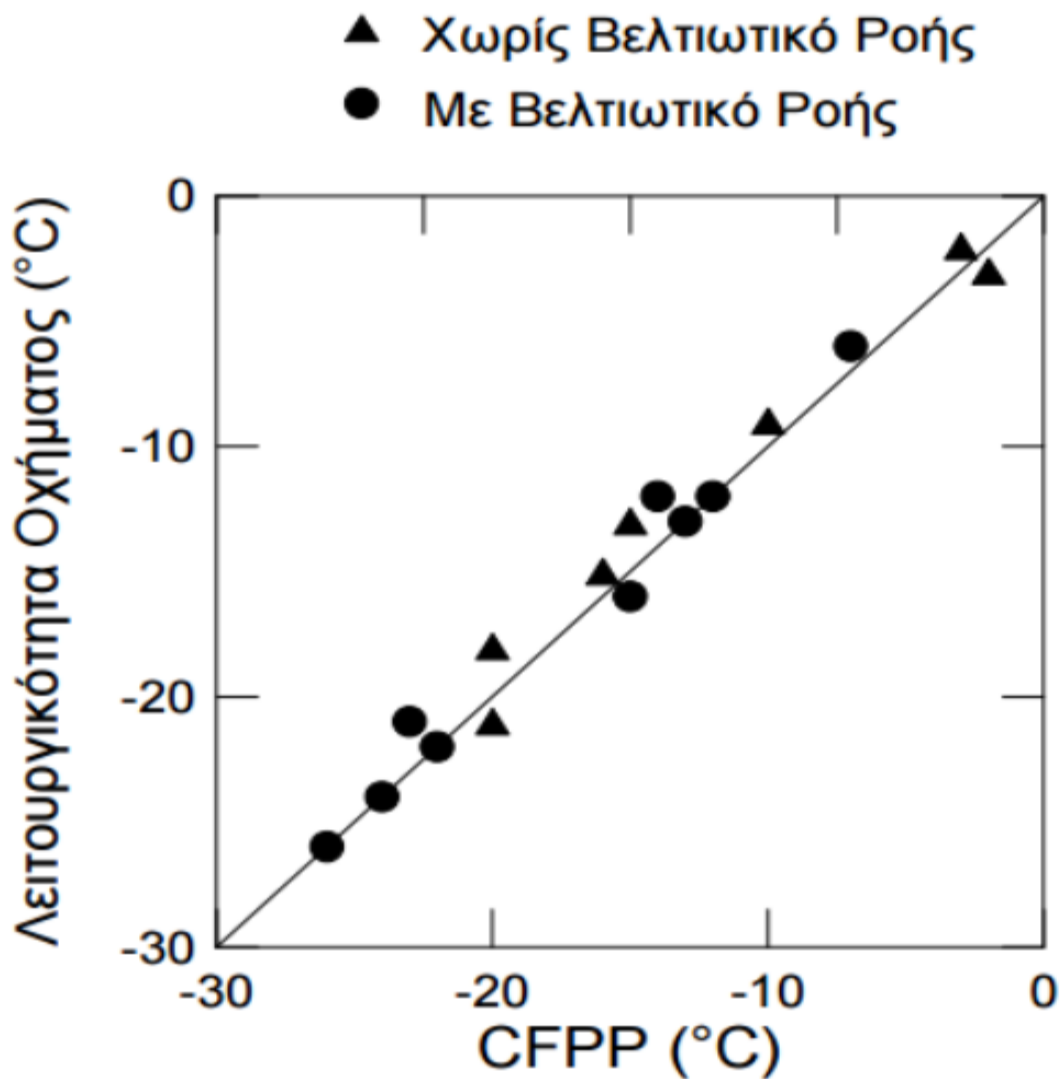
Οι συντελεστές ανάμιξης προκύπτουν από την σχέση 2.7 για το ντηζελ:

$$PPBI = EXP(-4.55486 + 0.0178427 \cdot PP) \quad (2.7)$$

όπου PP: το σημείο ροής σε Kelvin.(K=(°C)+273).[44]

### 2.7.16.3 Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου

Η αδυναμία του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής να προβλέψουν την ικανότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες έκανε επιτακτική την ανάγκη ύπαρξης μίας δυναμικής μεθόδου δοκιμής που θα προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point, CFPP) χρησιμοποιείται ευρέως στην Ευρώπη γι' αυτό το σκοπό (IP 309, EN 116). Στη μέθοδο αυτή, το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. Μετριέται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία ποσότητα 20 ml καυσίμου μπορεί να περάσει μέσω του φίλτρου σε λιγότερο από 60 sec, κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου. Η σχέση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου με τη λειτουργικότητα δίνεται στην επόμενη εικόνα:



Εικόνα 2.9 Λειτουργικότητα του οχήματος συναρτήσει του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου.

#### 2.7.16.4 Σημείο Εμφάνισης Παραφίνης

Το σημείο εμφάνισης παραφίνης είναι μια δυναμική δοκιμή. Το καύσιμο ψύχεται σε δοχείο τύπου Dewar υπό ταυτόχρονη ανάδευση και σημειώνεται η θερμοκρασία στην οποία γίνεται εμφανής η περιστροφή των κρυστάλλων παραφίνης που διαχωρίστηκαν (ASTM D-3117). Η μέθοδος αυτή έχει καλύτερη ακρίβεια από το σημείο θόλωσης αλλά δεν μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα για την συμπεριφορά σε πραγματικές συνθήκες.

## 2.7.17 Προδιαγραφές Ντηζελ Κίνησης

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΙΝΗΣΗΣ AUTOMOTIVE GAS-OIL	
			OPIO Min	OPIO Max
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185 EN ISO 3675	820	845
ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ	°C	EN 2719	65	-
CFRP, 1/10 - 31/3 1/04 - 30/9	°C	EN 116 EN 16329	-	-5 +5
ΝΕΡΟ	mg/kg	EN ISO 12937	-	200
ΑΙΔΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	mg/kg	EN 12662	-	24
ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ	% (m/m)	EN ISO 10370	-	0,30
ΑΠΟΣΤΑΣΗ 250 °C	% (V/V)	EN ISO 3405	-	< 65
ΑΠΟΣΤΑΣΗ 350 °C	% (V/V)	EN ISO 3824	85	-
ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ 95 % (V/V)	°C		-	360
ΙΞΩΔΕΣ 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104	2,000	4,500
ΘΕΙΟ	mg/kg	EN ISO 20884  EN ISO 20846  EN ISO 13032	-	10,0
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΛΚΙΝΟΥ ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ (3 h σε 50 °C)	διαβάθμιση	EN ISO 2160	ΚΛΑΣΗ 1	
ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ		EN ISO 5165  EN ISO 15195  EN ISO 16144	61,0	-
ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ		EN ISO 4264	46,0	-
ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	g/m <sup>3</sup> h	EN ISO 12205 EN 15751	- 20	25 -
ΤΕΦΡΑ	% (m/m)	EN ISO 6245	-	0,010
ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	% (m/m)	EN 12916	-	8,0
ΛΙΠΑΝΤΙΚΟΤΗΤΑ διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1.4) στους 60 °C	µm	ISO 12156-1	-	460

Εικόνα 2.10 Προδιαγραφές Ντηζελ κίνησης.

## 2.8 Επιφανειακή Τάση – Έγχυση Ντηζελ.

Η καύση σε έναν κινητήρα ντηζελ πραγματοποιείται όταν το καύσιμο εγχέεται υπό πολύ μεγάλη πίεση (200MPa) μέσα από ένα μικρό ακροφύσιο, ή από πολλαπλά στόμια των ακροφυσίων έγχυσης στον θάλαμο καύσης οποίος περιέχει συμπιεσμένο αέρα σε πολύ υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Η έγχυση υπό υψηλή πίεση έχει ως αποτέλεσμα την διάσπαση των πιδάκων του καυσίμου σε μικρά σταγονίδια γεγονός που οφείλεται στην υψηλή ταχύτητα και τις δυνάμεις διάτμησης οι οποίες αναπτύσσονται στον θάλαμο καύσης. Τα σταγονίδια του καυσίμου, αποτελούμενα από σταγόνες μεγέθους που κυμαίνονται από 10μm έως κάποια εκατοντάδες μm διασχίζουν το θάλαμο καύσης με πολύ υψηλή ταχύτητα. Τα σταγονίδια θερμαίνονται και εξατμίζονται λόγω της μεταφοράς θερμότητας από τον θερμό αέρα. Η εξάτμιση οδηγεί στην εξάλειψη ορισμένων σταγονιδίων και την ταχεία ανάμιξη του εξατμιζόμενου καυσίμου με τον αέρα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός πλούσιου μίγματος αέρα-καυσίμου. Η μεγάλη πρόκληση για τον σχεδιασμό κινητήρων ντηζελ είναι να ταιριάζει το μέγεθος και το σχήμα του θαλάμου καύσης με τα χαρακτηριστικά του συστήματος έγχυσης. Οι πίδακες καυσίμου πρέπει να διασχίσουν το θάλαμο καύσης για να αντιδράσουν με τον αέρα σε όλο τον όγκο του θαλάμου. Ταυτόχρονα το καύσιμο πρέπει να εξατμιστεί και να αντιδράσει με τον αέρα. Αν ο πίδακας καυσίμου διεισδύσει τον θάλαμο καύσης ακαριαία, το καύσιμο δεν αντιδρά όλο με τον αέρα σχηματίζοντας φτωχό μίγμα, μικρή θερμοκρασία καύσης στα τοιχώματα και υψηλές εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων. Αν το καύσιμο εξατμιστεί και αναμιχθεί κοντά στο ακροφύσιο, το μίγμα θα είναι υπερβολικά πλούσιο οδηγώντας σε υψηλές εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων. Οι ιδιότητες του καυσίμου που έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στην έγχυση του καυσίμου είναι η επιφανειακή τάση, η πυκνότητα και το ιξώδες. Το ιξώδες είναι ένα μέτρο της αντίστασης του καυσίμου στην ροή, το οποίο επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της ροής στις οπές των ακροφυσίων και κατ' επέκταση το σύστημα έγχυσης. Το υψηλό ιξώδες οφείλεται κυρίως σε μειωμένες ταχύτητες ροής για ίση πίεση έγχυσης και υποβαθμισμένη ατομοποίηση (ή υποβαθμισμένο ψεκασμό) . Τα συστήματα έγχυσης των κινητήρων ντηζελ είναι σχεδιασμένα για την ακριβή μέτρηση του απαιτούμενου όγκου καυσίμου εντός του θαλάμου καύσης, σε κάθε φάση συμπίεσης κατά την διάρκεια κάθε κύκλου καύσης. Όλα τα συστήματα έγχυσης των κινητήρων ντηζελ υπολογίζουν το καύσιμο σε μονάδες όγκου και έτσι η πυκνότητα του καυσίμου επηρεάζει την μάζα η οποία πρόκειται να εγχυθεί. Η αυξημένη πυκνότητα, η οποία ξεπερνά τις προδιαγραφές οδηγεί σε υψηλότερο από τον σχεδιασμένο ρυθμό έγχυσης του καυσίμου λόγω της άμεσης σχέσης της μάζας, του όγκου και της πυκνότητας. Η επιφανειακή τάση, ή αλλιώς η τάση του καυσίμου να προσκολλάται στην διεπιφάνεια αέρα-καυσίμου επηρεάζει την τάση του καυσίμου να σχηματίζει σταγόνες στην διεπιφάνεια με τον αέρα. Η αυξημένη επιφανειακή τάση τείνει να υποβαθμίζει τον ρυθμό του ψεκασμού. Πρέπει να τονιστεί ότι η επιφανειακή τάση στους περισσότερους υδρογονάνθρακες είναι παραπλήσια. Έτσι η επιφανειακή τάση δεν είναι η κρισιμότερη παράμετρος για την διάσπαση του πίδακα καυσίμου και την διαδικασία ψεκασμού αλλά καθίστανται πολύ σημαντική στην σύγκριση των αποτελεσμάτων.[45]

Η επιφανειακή τάση είναι η φυσικοχημική εκείνη ιδιότητα η οποία είναι στενά συνδεδεμένη με την μοριακή δομή. Τόσο το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας όσο και ο αριθμός των μη κορεσμένων δεσμών επηρεάζουν την επιφανειακή τάση. Γενικώς έχει παρατηρηθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή τάση. Επίσης για μια υδρογονανθρακική για τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα αλλά για περισσότερους ακόρεστους δεσμούς η επιφανειακή τάση αυξάνεται.[46] Έτσι είναι σύνηθες να συναντάται στην βιβλιογραφία η συνολική επιφανειακή τάση για ένα δείγμα καυσίμου ντηζελ, αλλά λιγότερο

σύνηθες να συναντάται η επιφανειακή τάση για τα επιμέρους του συστατικά και αυτό διότι η συνεισφορά των διαμοριακών δυνάμεων δεν είναι γνωστή. Επιπλέον η επιφανειακή τάση σε διαφορετικά σημεία του κινητήρα νηζελ δεν έχει εξεταστεί υπό το πρίσμα διαφόρων ειδών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Όπως είναι γνωστό η διαβρεκτικότητα και η λιπαντική ικανότητα δεν εξαρτώνται από αυτήν κάθε αυτήν επιφανειακή τάση τόσο της υγρής όσο και της στερεής επιφάνειας του καυσίμου αλλά από τα συστατικά και τις παραμέτρους που προκύπτουν από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις η επιφανειακή τάση του στερεού δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί πολλές ανεξάρτητες προσεγγίσεις η οποίες προσπαθούν να την υπολογίσουν. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η εξίσωση Young (κεφάλαιο 1.3).[47]

## Κεφάλαιο 3

### Πειραματικό Μέρος

#### 3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διάταξη του ζυγού DuNouy K10T, της εταιρίας Kruss και παρουσιάζονται τα μίγματα καυσίμων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

#### 3.2 Ζυγός DuNouy

Ο ζυγός είναι ένα ευαίσθητο σύστημα μέτρησης δυνάμεων (δυναμόμετρο) το οποίο δεν πρέπει να κινείται κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Για τον λόγο αυτό το τραπέζι του εργαστηρίου στο οποίο θα είναι τοποθετημένο θα πρέπει να είναι μια ισχυρή και σταθερή κατασκευή. Η συσκευή δεν πρέπει να είναι εκτεθειμένη σε ακτινοβολία διότι το φως του ηλίου το οποίο πέφτει στην επιφάνεια του δείγματος μπορεί να προκαλέσει θερμοκρασιακές μεταβολές οι οποίες επηρεάζουν τις μετρήσεις της επιφανειακής τάσης. Επιπλέον η ατμόσφαιρα του εργαστηρίου πρέπει διατηρείται όσο το δυνατόν καθαρότερη από τις πτητικές ουσίες οι οποίες με την σειρά τους μπορούν να επηρεάσουν τη μέτρηση του δείγματος.

#### 3.3 Καθαρισμός του δακτυλίου, δειγματοφορέα

Πριν από κάθε μέτρηση και ειδικότερα όταν τα δείγματα είναι διαφορετικά, ο δακτύλιος πρέπει να καθαρίζεται με έναν οργανικό διαλύτη ή με την χρήση λύχνου Bunsen. Στις παρούσες μετρήσεις ο δακτύλιος καθαρίζονταν μετά από κάθε σειρά μετρήσεων με εξάνιο. Ο δειγματοφορέας καθαρίζεται επίσης μετά από κάθε σειρά μετρήσεων με διάλυμα χρωμικού-θειικού οξέος και στην συνέχεια καίγεται με λύχνο Bunsen. Οι δειγματοφορείς είναι κατασκευασμένοι από πυρίμαχο γυαλί. Χημικές ακαθαρσίες οι οποίες οφείλονται στον μη σωστό καθαρισμό των δειγματοφορέων, είναι η πιο συχνή αιτία των σφαλμάτων.

### 3.4 Πειραματική Διαδικασία

Κατά τη πειραματική διαδικασία ένα θερμοστατούμενο υδατόλουτρο αφήνεται να φθάσει σε προκαθορισμένη θερμοκρασία και συνδέεται με μια είσοδο και με μια έξοδο από την συσκευή (Εικόνα 3.2). Στο λουτρό υπάρχει μια αντλία με τη βοήθεια της οποίας το θερμό νερό έρχεται στην είσοδο του ζυγού. Το νερό εισέρχεται στον ζυγό, θερμαίνει τις σωληνώσεις που συνδέονται με την τράπεζα και στην συνέχεια εξέρχεται από αυτό και επανέρχεται εντός του λουτρού. Πριν από την έναρξη κάθε εργαστηριακής ημέρας μετράται η πρότυπη ουσία η οποία είναι νερό στους 25 °C του οποίου η επιφανειακή τάση είναι ίση με 72 mN/m. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα υπάρχει μια σημαντική απόκλιση ανάμεσα στην θερμοκρασία του λουτρού και την θερμοκρασία του ζυγού που οφείλεται στην ευαισθησία κάθε συσκευής. Έτσι όταν η θερμοκρασία του ζυγού φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία τοποθετείται το δείγμα όγκου 40 mL στον δειγματοφορέα. Ο δειγματοφορέας ανυψώνεται με την τράπεζα και παραμένει για 60 δευτερόλεπτα μέχρις ότου αποκτήσει την θερμοκρασία του ζυγού. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας εντός του δειγματοφορέα γίνεται με ένα ηλεκτρονικό θερμόμετρο (Εικόνα 3.3). Στην συνέχεια η τράπεζα ανυψώνεται μέχρις ότου συναντήσει τον δακτύλιο. Ο δακτύλιος εμβαπτίζεται στον δειγματοφορέα κατά 2 έως 5 mm και αφήνεται εντός του δείγματος για ένα λεπτό, και καταγράφεται η πρώτη μέτρηση. Ακολουθούν άλλες τρεις μετρήσεις για καλύτερη επαναληψιμότητα. Ακολουθεί ο καθαρισμός όπως αναφέρεται στην παράγραφο 3.3. Καταγράφονται τα αποτελέσματα και επαναλαμβάνεται η διαδικασία για το επόμενο δείγμα.[48]



Εικόνα 3.1 Ο ζυγός DuNouy της Kruss.





Εικόνα 3.2 Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο που συνδέεται με τον ζυγό DuPont.



Εικόνα 3.3 Ηλεκτρονικό θερμομέτρο ελέγχου της θερμοκρασίας εντός του δειγματοφορέα.

### 3.5 Δείγματα καυσίμων

Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται εξ ολοκλήρου από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών. Πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκε η επιφανειακή τάση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες στους 25 °C, στους 40 °C και στους 60 °C σε 77 δείγματα και 8 καθαρές ουσίες. Τα δείγματα τα οποία προσδιορίστηκαν ήταν κλάσματα του πετρελαίου ντηζελ από διαφορετικά τμήματα του διυλιστηρίου όπως για παράδειγμα τα light cycle oil (LCO) και μίγματα αυτών που προέρχονται από τις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης. Επίσης προσδιορίστηκαν και ορισμένα πιο βαριά ντηζελ και μίγματα αυτών τα οποία χρησιμοποιούνται ως ναυτιλιακά καύσιμα. Επιπλέον προσδιορίστηκε η επιφανειακή τάση δειγμάτων τα οποία περιείχαν τετραλίνη ( $C_{10}H_{12}$ ) και διάφορα μείγματα αυτής και σε δείγματα τα οποία προέρχονται από υδρογονοκατεργασία φυτικών και ζωικών ελαίων (HVO) και μιγμάτων αυτών με άλλα καύσιμα ντηζελ.

Οι καθαρές ενώσεις οι οποίες μετρήθηκαν ήταν οι ακόλουθες: το επταμέθυλο-εννιάνιο (HMN) ( $C_{16}H_{34}$ ) το οποίο έχει αριθμό κετανίου 15, το κανονικό δεκαεξάνιο ( $C_{16}H_{34}$ ) το οποίο έχει αριθμό κετανίου 100, τετραλίνη ( $C_{10}H_{12}$ ) με αριθμό κετανίου ίση με το 0, δεκαλίνη ( $C_{10}H_{18}$ ), το όκτυλοβενζόλιο ( $C_6H_5(CH_2)_7CH_3$ ), το φαινυλοδωδεκάνιο ( $C_6H_5(CH_2)_{10}CH_3$ ), το 2-6-10-14 τετραμέθυλοπενταδεκάνιο ( $C_{19}H_{40}$ ) και το 1-μεθυλοναφθαλένιο ( $C_{11}H_{10}$ )

### 3.6 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Τα πειραματικά αποτελέσματα, επεξεργάστηκαν με πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση στο λογισμικό του Microsoft Excel. Οι γραμμικές παλινδρομήσεις στηρίζονται στην μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και έχουν ως βασικό κριτήριο αξιοπιστίας την τιμή του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$ . Ο συντελεστής αυτός εκφράζει το πόσο αξιόπιστο είναι το πρότυπο που δημιουργήθηκε με την παλινδρόμηση και το ποσοστό της εξαρτημένης μεταβλητής που μπορεί να εξηγηθεί από τη σχέση που προκύπτει. Στην περίπτωση της απλής παλινδρόμησης ο συντελεστής αυτός εκφράζει το βαθμό της προσαρμογής της ευθείας παλινδρόμησης στις τιμές του δείγματος. Εάν πρόκειται για πολλαπλή παλινδρόμηση τότε ο ίδιος συντελεστής εκφράζει το βαθμό προσαρμογής της επιφάνειας παλινδρόμησης στα δεδομένα των δειγμάτων. Ο συντελεστής  $R^2$  υπολογίζεται από το πηλίκο της παλινδρομικής μεταβολής προς τη συνολική μεταβολή. Παλινδρομική μεταβολή είναι το άθροισμα των αποκλίσεων των τιμών που προέκυψαν από την παλινδρόμηση από το μέσο όρο του δείγματος. Ουσιαστικά πρόκειται για την εξηγούμενη απόκλιση από το μοντέλο αφού μπορούν να εξηγηθούν με βάση την ευθεία παλινδρόμησης και τείνουν να ακολουθήσουν μία ορισμένη συμπεριφορά. Η συνολική μεταβολή είναι το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων των τιμών του δείγματος από το μέσο όρο του δείγματος. Η διαφορά της παλινδρομικής μεταβολής από τη συνολική μεταβολή καλείται υπόλοιπη μεταβολή και ισούται με το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων των τιμών του δείγματος από τις αντίστοιχες τιμές που δίνει η ευθεία παλινδρόμησης.

Το πεδίο τιμών της ποσότητας  $R^2$  είναι από 0 μέχρι και 1. Η τιμή 0 αντιστοιχεί στην περίπτωση που δεν υπάρχει καμία γραμμική συσχέτιση, ενώ όταν η τιμή φτάσει τη μονάδα, τότε υπάρχει απόλυτη γραμμική συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών.

Ο συντελεστής  $R^2$  διαφοροποιείται σε περιπτώσεις όπου η απόκλιση μιας τιμής που προέκυψε από την αντίστοιχη τιμή του δείγματος είναι σημαντική. Σφάλμα απόκλισης καλείται η διαφορά της πραγματικής από την εκτιμώμενη τιμή. Πρόκειται δηλαδή για σημεία τα οποία είναι απομακρυσμένα από την ευθεία παλινδρόμησης σε σχέση με τα υπόλοιπα που είναι ομοιόμορφα διασπαρμένα γύρω από την ευθεία. Τέτοια σημεία, τα οποία καλούνται (outliers), χρήζουν προσεκτικής μελέτης ούτως ώστε να δικαιολογηθεί η παρουσία τους.

Βασική προϋπόθεση της μεθόδου είναι πως οι ανεξάρτητες μεταβλητές σε μία εξίσωση δεν πρέπει να σχετίζονται μεταξύ τους, δηλαδή να είναι μεταξύ τους γραμμικώς ανεξάρτητες. Η συνθήκη αυτή πρέπει να τηρείται απαραίτητα γιατί διαφορετικά προκύπτουν σφάλματα αφού είναι δύσκολο να εξακριβωθεί η αποκλειστική επίδραση κάθε μεταβλητής στο τελικό αποτέλεσμα.

Στην περίπτωση που είναι συνέπεια σφαλμάτων κατά τις μετρήσεις των στοιχείων, την κωδικοποίηση ή τον υπολογισμό των μεταβλητών, τότε απλά γίνεται η κατάλληλη διόρθωση και υπολογίζεται η νέα εξίσωση παλινδρόμησης. Εάν μία τέτοια επεξήγηση δεν είναι εφικτή, θα πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο να μην έχει ληφθεί υπόψη η επιρροή παραγόντων η οποία είναι καθοριστική στην εξαρτημένη μεταβλητή στα σημεία εκείνα.

Είναι σημαντικό να δίνεται η κατάλληλη προσοχή τόσο στον εντοπισμό όσο και στην επεξεργασία των σημείων αυτών, καθώς τείνουν να έλκουν την ευθεία παλινδρόμησης και συνεπώς να οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα.

### 3.6.1 Κριτήρια αποδοχής Σχέσεων

Η κάθε σχέση παλινδρόμησης που προκύπτει πρέπει να ελέγχεται κατά πόσο παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα και λογικά συμπεράσματα. Ο έλεγχος αποδοχής ή όχι μιας εξίσωσης παλινδρόμησης πραγματοποιείται με τη βοήθεια των ακόλουθων κριτηρίων:

1. Της τιμής του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$ . Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η εξαρτημένη και οι ανεξάρτητες μεταβλητές βρίσκονται σε ισχυρή συσχέτιση μόνο για υψηλές τιμές του  $R^2$ . Συνεπώς εξίσωση με χαμηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης οδηγεί σε απόρριψη της σχέσης ως προσεγγιστικής και αναξιόπιστης.
2. Των πρόσημων στους μερικούς συντελεστές παλινδρόμησης. Η ορθή εισαγωγή της κάθε μεταβλητής στην εξίσωση ελέγχεται από το πρόσημο με το οποίο εμφανίζεται σε αυτή, ώστε να παρέχει συμπεράσματα που να μην αντικρούονται με τις επικρατούσες αντιλήψεις και λογική.

Επιπροσθέτως σημαντικό ρόλο όσον αφορά την καταλληλότητα του μαθηματικού προτύπου στο οποίο καταλήγει η μέθοδος της γραμμικής παλινδρόμησης διαδραματίζει ο στατιστικός δείκτης t-test, (αναφέρεται και ως ελεγχοσυνάρτηση) ο οποίος παρέχει πληροφορίες σχετικά με το αν πρέπει μια μεταβλητή να συμπεριληφθεί στο πρότυπο ή όχι. Ο δείκτης t-test αναφέρεται σε καθεμία από τις μεταβλητές ξεχωριστά και είναι το αποτέλεσμα της διαίρεσης της εκτιμώμενης για το συντελεστή τιμής με την τυπική απόκλιση της. Η τυπική απόκλιση είναι ένα μέγεθος που παρουσιάζει τη συνέπεια με την οποία έχει υπολογιστεί η τιμή του συγκεκριμένου συντελεστή. Αυτό σημαίνει ότι η πραγματική τιμή του συντελεστή για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% βρίσκεται στο διάστημα με κέντρο την υπολογιζόμενη τιμή του συντελεστή και άκρα την τιμή αυτή συν ή πλην την τυπική απόκλιση. Ο δείκτης t-test στην ουσία δείχνει αν η πραγματική τιμή του συγκεκριμένου συντελεστή διαφέρει σημαντικά από το μηδέν ή όχι. Αν η επιρροή αυτή είναι σημαντική τότε η συγκεκριμένη μεταβλητή πρέπει να συμπεριληφθεί στην ανάπτυξη του

μαθηματικού προτύπου. Σε αντίθετη περίπτωση πρέπει να αποκλειστεί. Οι τιμές που μπορεί να λάβει κυμαίνονται από μείον άπειρο έως συν άπειρο.

Όσο μεγαλύτερη είναι η απόλυτη τιμή του t-test τόσο μεγαλύτερη είναι η επιρροή της συγκεκριμένης μεταβλητής στο τελικό αποτέλεσμα. Ανάλογα με το επίπεδο σημαντικότητας στο οποίο μας ενδιαφέρει να βρίσκονται τα αποτελέσματα της έρευνας υπάρχουν πίνακες που δίνουν την τιμή του t-test πάνω από την οποία η συγκεκριμένη μεταβλητή πρέπει να συμπεριληφθεί στο μαθηματικό πρότυπο. Προκύπτει ότι για διάστημα εμπιστοσύνης 95% μία μεταβλητή μπορεί να παραμείνει στο πρότυπο αν η απόλυτη τιμή του δείκτη t του συντελεστή της είναι μεγαλύτερη από 1,645.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω ο πειραματιστής είναι πλέον σε θέση να αξιολογήσει τα αποτελέσματα της έρευνάς του και να ελέγξει την αξιοπιστία τους. Αν συμβαίνει αυτό, τότε η στατιστική ανάλυση έχει ολοκληρωθεί. Σε αντίθετη περίπτωση πρέπει να συνεχιστεί μέχρις ότου οδηγήσει σε αποτελέσματα που να περνούν με επιτυχία όλους τους στατιστικούς ελέγχους που προαναφέρθηκαν.

### 3.6.2 Μέθοδος Ελαχίστων Τετραγώνων

Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζονται οι συντελεστές  $\alpha, \beta$  από τους τύπους 3.1 και 3.2:

$$\beta = \frac{v \sum_{i=1}^v x_i y_i - (\sum_{i=1}^v x_i) (\sum_{i=1}^v y_i)}{v \sum_{i=1}^v x_i^2 - v (\sum_{i=1}^v x_i)^2} \quad (3.1)$$

$$\text{και } \alpha = y - \beta x \quad (3.2)$$

Άρα η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων θα είναι η:

$$y = ax + \beta \quad (3.3)$$

Όπου το  $\alpha$  είναι η τεταγμένη του σημείου στον οποίο η ευθεία τέμνει τον άξονα γγ' ενώ το  $\beta$  είναι ο συντελεστής διεύθυνσης της ευθείας εκφράζει τη μεταβολή της μεταβλητής Y όταν η μεταβλητή X μεταβληθεί κατά μια μονάδα.

### 3.6.3 Συντελεστής Γραμμικής Συσχέτισης

Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης είναι το μέτρο το οποίο εκφράζει την συγκέντρωση των σημείων ενός διαγράμματος διασποράς γύρω από την ευθεία παλινδρόμησης. Αν  $x, y$  δύο μεταβλητές μεγέθους η τότε ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης είναι ο εξής:

$$r(X, Y) = r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x')(y_i - y')}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - x')^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - y')^2}} \quad (3.4)$$

1. Αν  $0 < r < 1$  τότε οι  $X$  και  $Y$  είναι θετικά γραμμικά συσχετισμένες.
2. Αν  $-1 < r < 0$  τότε οι  $X$  και  $Y$  είναι αρνητικά γραμμικά συσχετισμένες.
3. Αν  $r=1$  τότε υπάρχει τέλεια θετική γραμμική συσχέτιση και όλα τα σημεία βρίσκονται πάνω από την ευθεία  $y=ax+\beta$ .
4. Αν  $r=0$  τότε δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών  $X$  και  $Y$  οπότε λέμε ότι είναι γραμμικά ασυσχέτιστες.

Έτσι το εργαλείο ανάλυσης συσχέτιση μετρά την σχέση μεταξύ συνόλων δεδομένων τα οποία έχουν κλιμάκωση ώστε να είναι ανεξάρτητα από μονάδα μετρήσεως. Ο υπολογισμός της συσχέτισης πληθυσμού επιστρέφει τη συνδιακύμανση του συνόλου των δεδομένων διαιρούμενη δια του γινομένου των τυπικών τους αποκλίσεων βάσει των ακόλουθων τύπων. Η συσχέτιση χρησιμοποιείται για να καθοριστεί το κατά πόσο κάποιες περιοχές δεδομένων μεταβάλλονται μαζί, δηλαδή το κατά πόσο μεγάλες τιμές του ενός συνόλου σχετίζονται με μεγάλες τιμές ενός άλλου συνόλου (θετική συσχέτιση) και κατά πόσο μικρές τιμές του ενός συνόλου σχετίζονται με μεγάλες τιμές του άλλου (αρνητική συσχέτιση).

#### 3.6.4 Συνδιακύμανση

Η συνδιακύμανση αποτελεί ένα μέτρο της σχέσης μεταξύ δύο περιοχών δεδομένων. Η συνδιακύμανση αποτελεί το εργαλείο εκείνο το οποίο αποδίδει το μέσο όρο του γινομένου των αποκλίσεων των σημείων δεδομένων από τις αντίστοιχες μέσες τιμές τους βάση του τύπου 3.5:

$$cov(X, Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x')(y_i - y') \quad (3.5)$$

Η συνδιακύμανση καθορίζει κατά πόσο δύο περιοχές δεδομένων μεταβάλλονται μαζί δηλαδή κατά πόσο μεγάλες τιμές του ενός συνόλου σχετίζονται με μεγάλες τιμές του άλλου (θετική συνδιακύμανση) και κατά πόσο μικρές τιμές του ενός συνόλου συσχετίζονται με μεγάλες τιμές του άλλου (αρνητική συνδιακύμανση).

#### 3.6.5 Ανάλυση Διασποράς

Η ανάλυση διασποράς (Anova) εξετάζει τη σχέση μεταξύ της εξαρτημένης μεταβλητής με την ανεξάρτητη, υπολογίζοντας ουσιαστικά, αν η μεταβλητότητα των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής  $Y$  εξηγείται από την ανεξάρτητη μεταβλητή  $X$ . Η ανάλυση διασποράς για ένα απλό γραμμικό μοντέλο παρουσιάζεται στην εικόνα 3.3

Πηγή Μεταβλητότητας	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο Τετράγωνο	F-test
Παλινδρόμηση	1	$SSR = \sum_{i=1}^v (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$MSR = \frac{SSR}{1}$	$F = \frac{MSR}{MSE}$
Σφάλματα	$v - 2$	$SSE = \sum_{i=1}^v (y_i - \hat{y}_i)^2$	$MSE = S^2 = \frac{SSE}{v-2}$	
Ολική	$v - 1$	$SST = \sum_{i=1}^v (y_i - \bar{y})^2$		

Εικόνα 3.4 Απλή Γραμμική Παλινδρόμηση-Ανάλυση Διασποράς

Σε κάθε άθροισμα τετραγώνων αντιστοιχεί ορισμένοι βαθμοί ελευθερίας που ισοδυναμούν με το πλήθος των ανεξάρτητων συναρτήσεων  $y_i$  οι οποίοι απαιτούνται για τον υπολογισμό του αθροίσματος.

Οπότε το ολικό άθροισμα τετραγώνων (SST) έχει  $v-1$  βαθμούς ελευθερίας διότι:  $\sum_{i=1}^v (y_i - \bar{y}) = 0$

Το υπόλοιπο του αθροίσματος τετραγώνων (SSR) έχει έναν βαθμό ελευθερίας διότι μπορεί να υπολογιστεί από μια συνάρτηση των  $y_i$  την  $\beta$  δοθέντος ότι :

$$SSR = \sum_{i=1}^n (y_i - y')^2 = \beta^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - x')^2 \quad (3.6)$$

Ενώ το άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων (SSE) έχει  $v-2$  βαθμούς ελευθερίας διότι:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - y'_i) = 0 \text{ και } \sum_{i=1}^n x_i (y_i - y'_i) = 0 \quad (3.7)$$

Η θεμελιώδης ισότητα που χρησιμοποιείται για την απλή και τη πολλαπλή παλινδρόμηση είναι η 3.8:

$$SST=SSE+SSR \quad (3.8)$$

### 3.6.6 Ανάλυση Πολλαπλής Παλινδρόμησης

Ο γενικός σκοπός της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης είναι η αναζήτηση για τη γραμμική σχέση μιας εξαρτημένης μεταβλητής και πολλών ανεξάρτητων μεταβλητών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα γραμμικό μοντέλο για να διερευνηθεί η εξάρτηση μιας μεταβλητής  $Y$  όπου στην παρούσα διπλωματική εργασία αυτή θα είναι η επιφανειακή τάση στους 25,40,60 °C από περισσότερες ανεξάρτητες μεταβλητές  $X_1, X_2, \dots, X_{p-1}$ . Έτσι αυτό το μοντέλο μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση (3.9)

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_{p-1} X_{p-1} + \varepsilon \quad (3.9)$$

Για κάποιες παραμέτρους  $b_0, b_1, b_{p-1}$ . Για να διερευνηθεί η σχέση μεταξύ της  $Y$  και των  $X_1, X_2, X_{p-1}$  λαμβάνεται ένα δείγμα μεγέθους  $n$  και για κάθε άτομο του δείγματος καταγράφονται οι τιμές των συγκεκριμένων μεταβλητών και εφαρμόζεται ξανά η 3.9 :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_{p-1} X_{p-1} + \varepsilon_i \quad (3.10)$$

όπου  $\varepsilon_i$  ο αριθμός των σφαλμάτων οι οποίες θεωρούνται ανεξάρτητες τιμές.

Έτσι αν υπάρχει ένα δείγμα  $n$  ανεξάρτητων παρατηρήσεων με  $k$  ανεξάρτητες μεταβλητές η προηγούμενη εξίσωση (3.10) για την  $i$ - παρατήρηση γίνεται με τη μορφή της 3.11

$$y_i = \beta_0 + x_{i1}\beta_1 + x_{i2}\beta_2 + \dots + \beta_k x_{ik} + \varepsilon_i \quad (3.11)$$

όπου:  $y_i$ : η  $i$  τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής (response)  $Y$  για  $1 \leq i \leq n$

$x_{ij}$ : η τιμή της ανεξάρτητης μεταβλητής  $X_j$  για την  $i$ -παρατήρηση με  $1 \leq i \leq n$  και  $1 \leq j \leq k$

$\varepsilon_i$ : το τυχαίο σφάλμα της  $i$  παρατήρησης από την αναμενόμενη τιμή της ( $y_i$ )

Επίσης η σχέση (3.11) μπορεί να γραφεί και σε μορφή πίνακα ως εξής:

$$y = X \beta + \varepsilon \quad (3.12)$$

Με  $y = (y_1, y_2, \dots, y_n)'$ ,  $\beta = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k)'$ ,  $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n)'$  και  $X$  ο πίνακας  $n \times (k+1)$  που είναι της μορφής:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & \dots & x_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$



Όπου ο πίνακας 3.13 ονομάζεται και πίνακας σχεδιασμού. Τα τυχαία σφάλματα  $\varepsilon_i$  επίσης, ως τυχαίες μεταβλητές θα πρέπει να ακολουθούν την Κανονική κατανομή με:

1.  $E(\varepsilon_i) = 0$
2.  $V(\varepsilon_i) = \sigma^2$  (δηλαδή να έχουν σταθερή διασπορά ή όπως λέμε να ισχύει η υπόθεση της ομοσκεδαστηκότητας)
3.  $Cov(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$  όπου  $1 \leq i, j \leq n$ . Εδώ θα πρέπει να τονιστεί ότι ο όρος «γραμμικός» αναφέρεται στους άγνωστους συντελεστές  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$  και όχι στις ανεξάρτητες μεταβλητές  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$ . Γίνεται κατανοητό ότι ο υπολογισμός ενός γραμμικού μοντέλου αρχικά πραγματοποιείται με την εκτίμηση των παραμέτρων  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$  των ανεξάρτητων μεταβλητών.

#### Εκτίμηση των παραμέτρων $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$

Για την εκτίμηση των παραμέτρων  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$  εφαρμόζεται η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων έτσι ώστε το άθροισμα των τετραγώνων των τυχαίων σφαλμάτων να ελαχιστοποιείται (3.14)

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon' \varepsilon \quad (3.14)$$

Οι εκτιμήτριες των ελαχίστων τετραγώνων  $\beta = \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$  υπολογίζονται από την λύση της εξίσωσης (3.15)

$$\beta = (X'X)^{-1}X'y \quad (3.15)$$

Όπου ο πίνακας  $X'X$  είναι αντιστρέψιμος δηλαδή οι γραμμές του γίνονται στήλες και οι στήλες γραμμές. Έτσι το γραμμικό μοντέλο δίνεται από την σχέση 3.16:

$$y = X \cdot \beta \quad (3.16)$$

και τα υπόλοιπα που προκύπτουν από τις n-παρατηρήσεις από την σχέση (3.17):

$$e = y - \hat{y} \quad (3.17)$$

Έτσι βρίσκοντας την εκτιμήτρια του διανύσματος  $\beta$  δηλαδή τους συντελεστές των ανεξάρτητων μεταβλητών θα πρέπει να εξεταστεί αν το μοντέλο στο οποίο κατέληξε ο πειραματιστής είναι κατάλληλο ή όχι. Η αξιολόγηση γίνεται στην παρακάτω υποενότητα.

#### 3.6.7 Αξιολόγηση δεδομένων παλινδρόμησης

Για την αξιολόγηση των δεδομένων παλινδρόμησης θα πρέπει να εισαχθούν αρχικά οι όροι του μέσου τετραγώνου επεμβάσεων και (Mean Square of Treatments  $MS_T$ ) και του μέσου τετραγώνου του πειραματικού σφάλματος (Mean Square of Errors  $MS_e$ ).

Επίσης πρέπει να οριστεί και το πηλίκο  $F$  το οποίο είναι ο λόγος του μέσου τετραγώνου των επεμβάσεων προς το μέσο τετράγωνο του πειραματικού σφάλματος.

Όπως και στην απλή παλινδρόμηση έτσι και στην ανάλυση παλινδρόμησης πολλών μεταβλητών για τον έλεγχο της καλής προσαρμογής του μοντέλου ορίζεται ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  από τον τύπο (3.18):

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (3.18)$$

το οποίο εκφράζει το ποσοστό της ολικής μεταβολής της μεταβλητής  $Y$  και παίρνει τιμές από 0 έως 1. Αν  $R^2=0$  σημαίνει ότι η εξαρτημένη μεταβλητή δεν μπορεί να προβλεφθεί από τις ανεξάρτητες μεταβλητές  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k=0$ . Ενώ αν  $R^2 = 1$  σημαίνει ότι όλες οι εκτιμημένες τιμές συμπίπτουν με τις πραγματικές τιμές (τέλεια προσαρμογή). Επομένως γίνεται φανερό ότι ο συντελεστής συσχέτισης είναι θεμιτό να πλησιάζει το 1. Το  $R^2$  όπως αναφέρεται παρακάτω χρησιμοποιείται και για την επιλογή των κατάλληλων επεξηγηματικών μεταβλητών. Για τους συντελεστές  $\beta$  πραγματοποιούνται οι έλεγχοι  $t$  και  $F$  προκειμένου να διαπιστωθεί αν κάποιοι από τους συντελεστές είναι μηδέν. Αυτό θα σημαίνει ότι οι τιμές της εξαρτημένης μεταβλητής (response) δεν επηρεάζονται από τις μεταβλητές (regressors) εκείνες, των οποίων οι συντελεστές είναι μηδέν. Με δεδομένο πάντα ότι τα τυχαία σφάλματα  $\varepsilon$  ακολουθούν την πολυδιάστατη Κανονική κατανομή,  $\varepsilon \sim Nn(0, \sigma^2)$  τότε οι τιμές  $\mathbf{y} = \mathbf{X} \cdot \boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}$  ακολουθούν και αυτές την πολυδιάστατη Κανονική κατανομή,  $\mathbf{y} \sim Nn(\mathbf{X} \cdot \boldsymbol{\beta}, \sigma^2 \mathbf{I})$  όπως και οι εκτιμήσεις των συντελεστών  $\boldsymbol{\beta}$  δηλαδή  $\boldsymbol{\beta} \sim Nk+1(\boldsymbol{\beta}, \sigma^2(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1})$ . Αυτό σημαίνει ότι και η κατανομή των στοιχείων του διανύσματος  $\boldsymbol{\beta}$  ακολουθούν τη μονοδιάστατη Κανονική κατανομή δηλαδή  $\beta_j \sim N(\beta_j, \sigma^2 d_{jj})$  όπου  $d_{jj}$  το  $j$ -οστό διαγώνιο στοιχείο του πίνακα  $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$ .

Για τον έλεγχο  $t$  εξετάζονται οι εξής δύο υποθέσεις:

$H_0: \beta_j=0$  έναντι της  $H_1: \beta_j \neq 0$  με συνάρτηση ελέγχου  $t = \beta_j / S \cdot (d_{jj})^{1/2}$

Για τον έλεγχο  $F$  εξετάζονται οι παρακάτω υποθέσεις :

$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$  έναντι της  $H_1$  για την οποία τουλάχιστον ένα από τα :  $\beta_j \neq 0$  με συνάρτηση ελέγχου την εξίσωση 3.19:

$$F = \frac{\frac{SSR}{k}}{S^2} \quad (3.19)$$

Έτσι ελέγχεται αν κάποιος συντελεστής είναι μηδέν (έλεγχος  $t$ ) ή αν υπάρχει τουλάχιστον ένας συντελεστής διάφορος του μηδενός (έλεγχος  $F$ ). Οι έλεγχοι  $t$  δεν θεωρούνται αξιόπιστοι, διότι ο έλεγχος για το αν ένας συντελεστής είναι μηδέν, γίνεται με δεδομένο ότι οι υπόλοιποι είναι διαφορετικοί του μηδενός. Αυτό συμβαίνει όταν δύο συντελεστές έχουν σημαντική συσχέτιση με την εξαρτημένη μεταβλητή αλλά και μεταξύ τους. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη, ότι οι έλεγχοι  $t$  μπορεί να μην δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα και αν απορριφθεί η μηδενική υπόθεση στον έλεγχο  $F$ , είναι θεμιτό να προσδιοριστούν ποιοι από τους συντελεστές είναι διάφοροι του μηδενός. Κάτι τέτοιο βοηθά στην επιλογή των καταλληλότερων εξηγηματικών μεταβλητών.

### 3.6.8 Έλεγχος των Υπολοίπων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία ενός αξιόπιστου γραμμικού μοντέλου είναι να τηρούνται οι τρεις συνθήκες για τα σφάλματα. Δηλαδή:

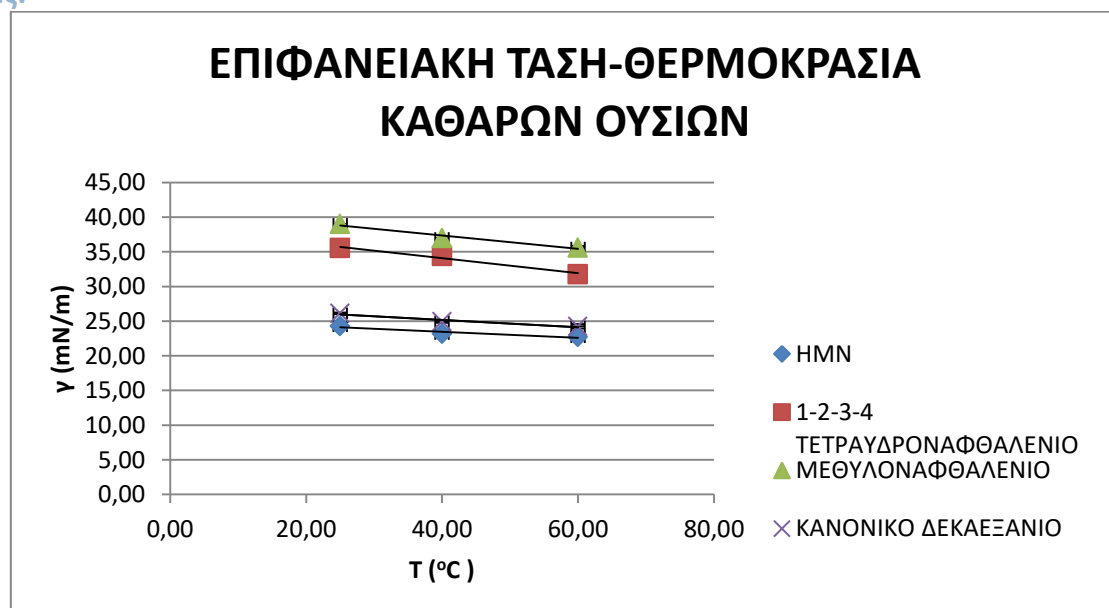
1.  $E(\varepsilon_i) = 0$
2.  $V(\varepsilon_i) = \sigma^2$
3.  $Cov(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$  όπου  $1 \leq i, j \leq n$

Και γενικότερα θα πρέπει  $\varepsilon \sim Nn(0, \sigma^2)$  Επειδή, το διάνυσμα των σφαλμάτων  $\varepsilon$  είναι άγνωστο ελέγχονται τα υπόλοιπα  $e = y - \hat{y}$  τα οποία μπορούμε να υποθέσουμε ότι αποτελούν μια εκτίμηση των σφαλμάτων  $\varepsilon$ . [49] [50].

## Κεφάλαιο 4

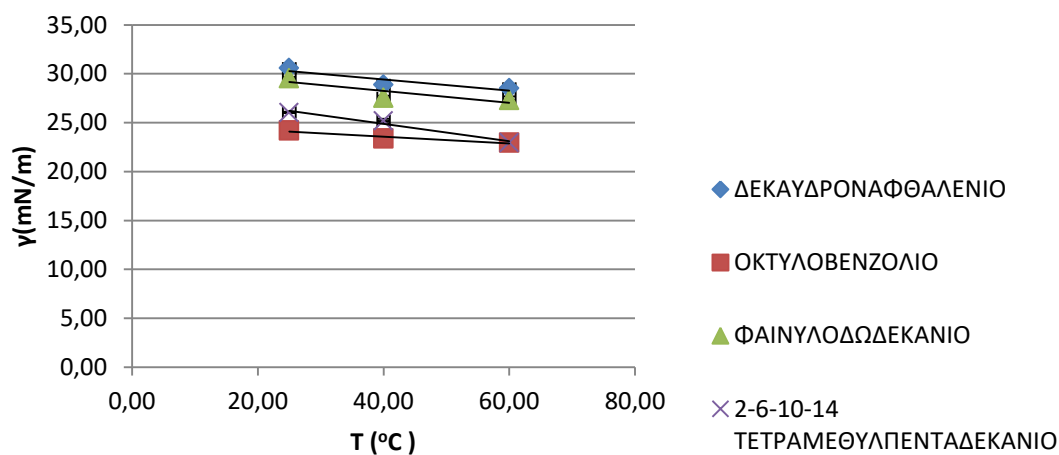
Σε αυτό κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις της επιφανειακής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας τόσο για καθαρές ουσίες όσο και για άγνωστες ουσίες (μίγματα).

### 4.1 Προσδιορισμός της Επιφανειακής Τάσης Συναρτήσει της Θερμοκρασίας για Καθαρές Ουσίες.



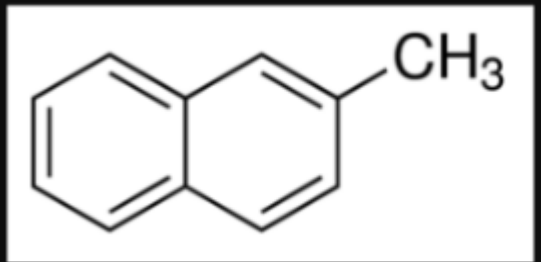
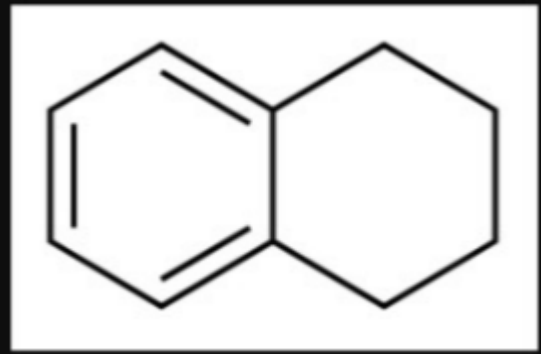
Σχήμα 4.1 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσει της Θερμοκρασίας για το Επταμεθυλοεπταένιο, το κανονικό Δεκαεξάνιο, το Μεθυλοναφθαλένιο, 1-2-3-4 Τετραυδρόναφθαλένιο.

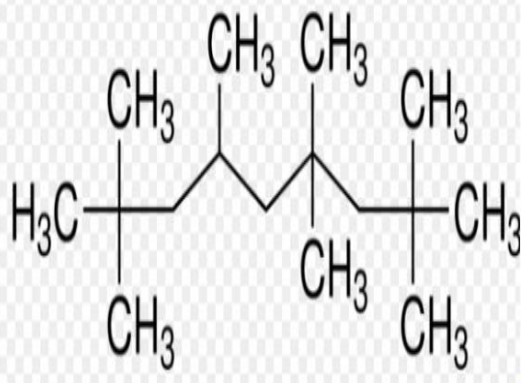
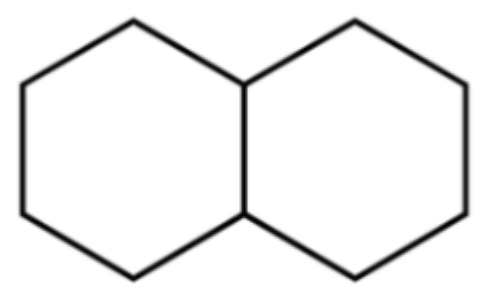

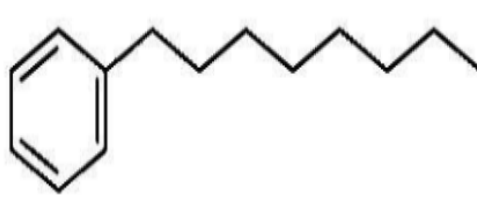
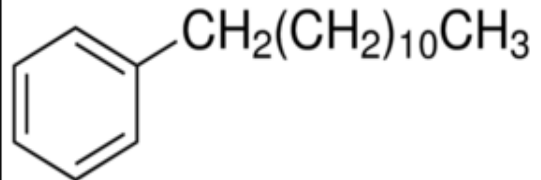
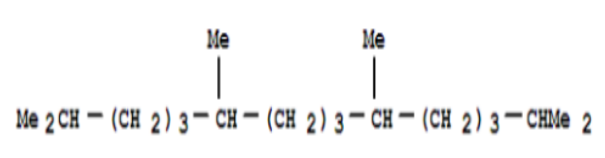
## ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ-ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ



Σχήμα 4.2 Επιφανειακή Τάση Συνάρτησει της Θερμοκρασίας για το Δεκαυδρωναφθαλένιο, το Οκτυλοβενζόλιο, το Φαινυλοδωδεκάνιο και 2-6-10-14 Τετραμεθυλπενταδεκάνιο.

Πίνακας 4.1 Καθαρές Ουσίες Μοριακός και Συντακτικός Τύπος.

Καθαρές Ουσίες		
Ένωση	Συντακτικός Τύπος	Μοριακός Τύπος
Μεθυλοναφθαλένιο	$C_{11}H_{10}$	
Τετραλίνη	$C_{10}H_{12}$	

Επταμέθυλοεννιανιο	$C_{16}H_{34}$	
Δεκαλίνη	$C_{10}H_{18}$	
Κ-Δεκαεξάνιο	$C_{16}H_{34}$	
Οκτυλοβενζόλιο	$C_6H_5(CH_2)_7CH_3$	
Φαινυλοδωδεκάνιο	$C_6H_5(CH_2)_{10}CH_3$	
2-6-10-14 Τετραμέθυλοπενταδεκάνιο (Πριστάνιο)	$C_{19}H_{40}$	

### Αλειφατικές Ενώσεις

Αρχικά συγκρίνονται οι αλειφατικές ενώσεις, επταμέθυλοεννιανιο, κανονικό δεκαεξάνιο και το 2,-6,-10,-14, τετραμέθυλοπενταδεκάνιο. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των ενώσεων είναι η σταθερότητα η οποία προέρχεται από τους ισχυρούς δεσμούς C-C. Για τους 25°C η ένωση με την μεγαλύτερη επιφανειακή τάση είναι το κανονικό δεκαεξάνιο (26,13 mN/m) η αμέσως μεγαλύτερη είναι το 2-6-10-14 τετραμέθυλοπενταδεκάνιο (26,05 mN/m) και τέλος η χαμηλότερη τιμή λαμβάνεται από το επταμεθυλεννιανιο. Το κύριο χαρακτηριστικό των παραπάνω ενώσεων είναι η

ευθεία υδρογονανθρακική αλυσίδα η οποία περιέχει πλευρικές ρίζες μεθυλίου. Παρατηρείται, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή τάση (κανονικό δεκαεξάνιο > 2-6-10-14 τετραμέθυλοπενταδεκάνιο > επταμέθυλοεννιανιο) αλλά όταν παρεμβάλλονται πλευρικές ομάδες ελαττώνεται επιφανειακή τάση (επταμεθυλεννεάνιο < 2-6-10-14 τετραμέθυλοπενταδεκάνιο < κανονικό δεκαεξάνιο). Για τους 40 °C το 2-6-10-14 τετραμέθυλοπενταδεκάνιο παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφανειακή τάση από το κανονικό δεκαεξάνιο αντίθετα με την παραπάνω διαπίστωση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται οι δεσμοί που συγκρατούν τα μόρια γίνονται όλο και πιο ασθενείς με αποτέλεσμα τα μόρια με τις μεγαλύτερες υδρογονανθρακικές αλυσίδες να προσβάλλονται λιγότερο. Έτσι η επιφανειακή τάση του 2-6-10-14 τετραμέθυλοπενταδεκάνιο είναι μεγαλύτερη από το κανονικό δεκαεξάνιο και μεγαλύτερη από το επταμεθυλεννεάνιο. Στους 60 °C ακολουθείται η πορεία που περιγράφεται για τους 25°C γεγονός το οποίο αποδίδεται σε πειραματικό σφάλμα καθώς όπως προαναφέρθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται πτώση της επιφανειακής τάσης και πιο συγκεκριμένα η μεγαλύτερη πτώση θα υφίστανται στα μόρια τα οποία εμφανίζουν μικρότερη υδρογονανθρακική αλυσίδα.

#### Αρωματικές-Αλεικυκλικές Ενώσεις

Οι αρωματικές και οι αλεικυκλικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν είναι το δεκαυδ로나φθαλένιο (δεκαλίνη) το 1-2-3-4 τετραυδ로나φθαλένιο (τετραλίνη), το μεθυλοναφθαλένιο, το όκτυλοβενζόλιο, το φαινυλοδωδεκάνιο και το φαινυλοκτάνιο. Από τις παραπάνω ενώσεις η μόνη που είναι αλεικυκλική είναι η δεκαλίνη, ενώ οι υπόλοιπες είναι αρωματικές. Πιο συγκεκριμένα οι ενώσεις οκτυλοβενζόλιο (φαινυλοκτάνιο) και φαινυλοδωδεκάνιο είναι αρωματικές ενώσεις οι οποίες στη θέση 1 του αρωματικού δακτυλίου παρουσιάζουν υδρογονανθρακική αλυσίδα, για το οκτυλοβενζόλιο η αλυσίδα αυτή περιέχει 8 άτομα άνθρακα ενώ για το φαινυλοδωδεκάνιο 12 άτομα άνθρακα. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα όπου συνδέεται με τον αρωματικό δακτύλιο τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή τάση. Το φαινυλοδωδεκάνιο παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφανειακή τάση και στις τρεις θερμοκρασίες (25,40,60 °C) αντίστοιχα (29.55 mN/m, 27.55 mN/m, 27.33 mN/m) σε σύγκριση με το οκτυλοβενζόλιο (24,20 mN/m, 23.38 mN/m, 22.98 mN/m). Από όλες τις καθαρές ουσίες που προσδιορίστηκαν την μεγαλύτερη τιμή και στις τρεις θερμοκρασίες την παρουσίασε το μεθυλοναφθαλένιο (39 mN/m, 36.98 mN/m, 35.60 mN/m) και η τετραλίνη ( 35,55 mN/m, 34,38 mN/m 31,78 mN/m) γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι οι διαρωματικές ενώσεις έχουν την μεγαλύτερη προσδιορισθείσα τιμή σε σύγκριση με τις μονοαρωματικές και τις αλεικυκλικές. Τέλος η μόνη αλεικυκλική ένωση (ναφθένιο) η οποία προσδιορίστηκε ήταν η δεκαλίνη (30,88mN/m, 28,88 mN/m, 28.53 mN/m) η οποία παρουσίασε μεγαλύτερη τιμή τόσο από τις αρωματικές ενώσεις όσο και από τις αλειφατικές αλλά μικρότερη από τις διαρωματικές.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται, ότι οι διαρωματικές ενώσεις εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές επιφανειακής τάσης σε κάθε θερμοκρασιακό σκαλοπάτι ακολουθεί, η μόνη αλεικυκλική ένωση η οποία είναι η δεκαλίνη, στην συνέχεια οι αρωματικές ενώσεις και οι

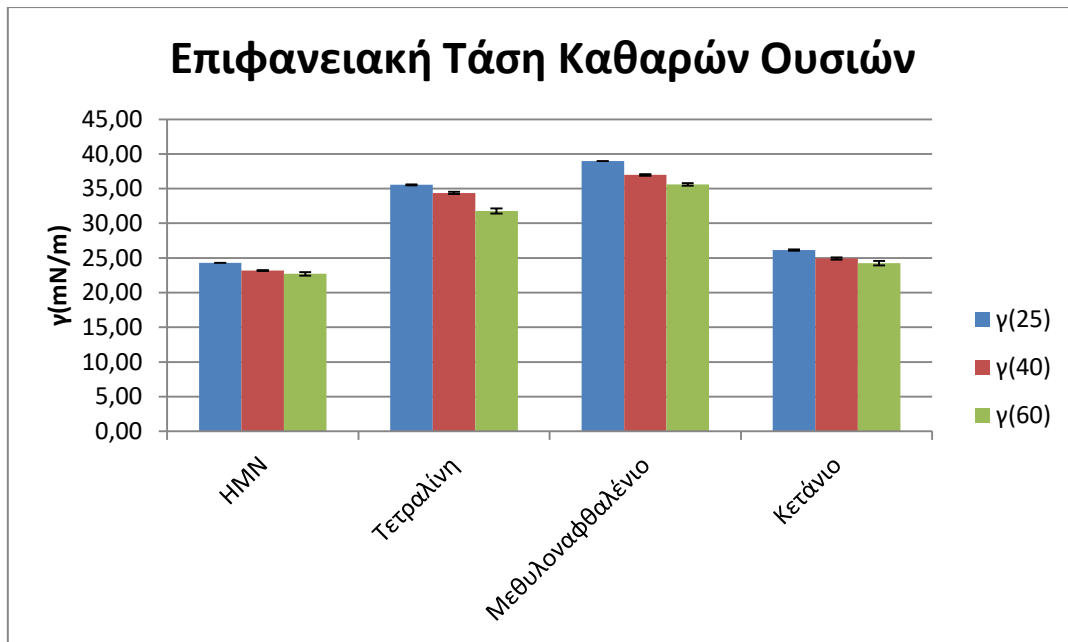
αλειφατικές ενώσεις. Για τις συγκεκριμένες αρωματικές ενώσεις όσο αυξάνεται η υδρογονανθρακική αλυσίδα αυξάνει και η επιφανειακή τάση καθώς επίσης και για τις αλειφατικές ενώσεις όσο μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή τάση εκτός και αν παρεμβάλλονται πλευρικές ομάδες κατά μήκος αυτής γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από την βιβλιογραφία.[45][47]

**Πίνακας 4.2-Σύγκριση των υπολογισμένων τιμών της επιφανειακής τάση με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τους 25 °C.**

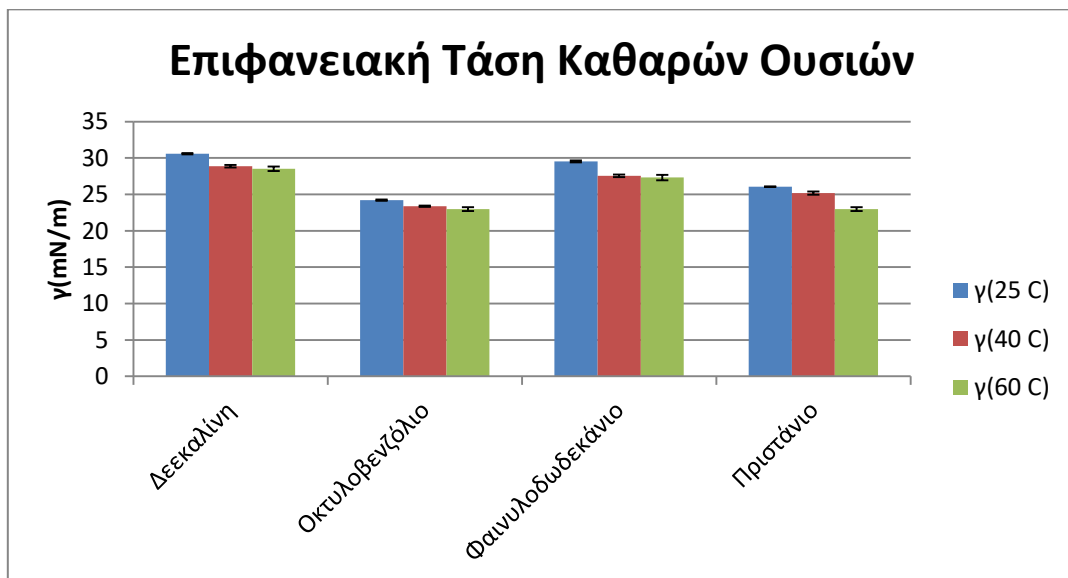
25 °C			
Ουσία	γ <sub>calc</sub>	γ <sub>lit</sub>	σφάλμα %
Κετάνιο	26,13	27,47	5,15
Φαινυλοδωδεκάνιο	29,55	30,12	1,93
Μεθυλοναφθαλένιο	39,00	38,6	1,03
Δεκαλίνη	30,58	30,12	1,49
Τετραλίνη	35,55	35,5	0,14
2-6-10-14 Τετραμεθυλοπενταδεκάνιο	26,05	26,2	0,58

$$^3 ((\gamma_{lit}-\gamma_{calc})/\gamma_{lit})*100$$

Για τις θερμοκρασίες των 40 °C και των 60 °C δεν βρέθηκαν τιμές στην βιβλιογραφία. Το σφάλμα προκύπτει από το ότι οι τιμές της βιβλιογραφίας αναφέρονται στους 20 °C ενώ οι υπολογιζόμενες στους 25 °C. Επίσης πάντα υπάρχει και το πειραματικό σφάλμα των μετρήσεων το οποίο αναφέρεται στους πίνακες των παραρτημάτων.[51]



(α)



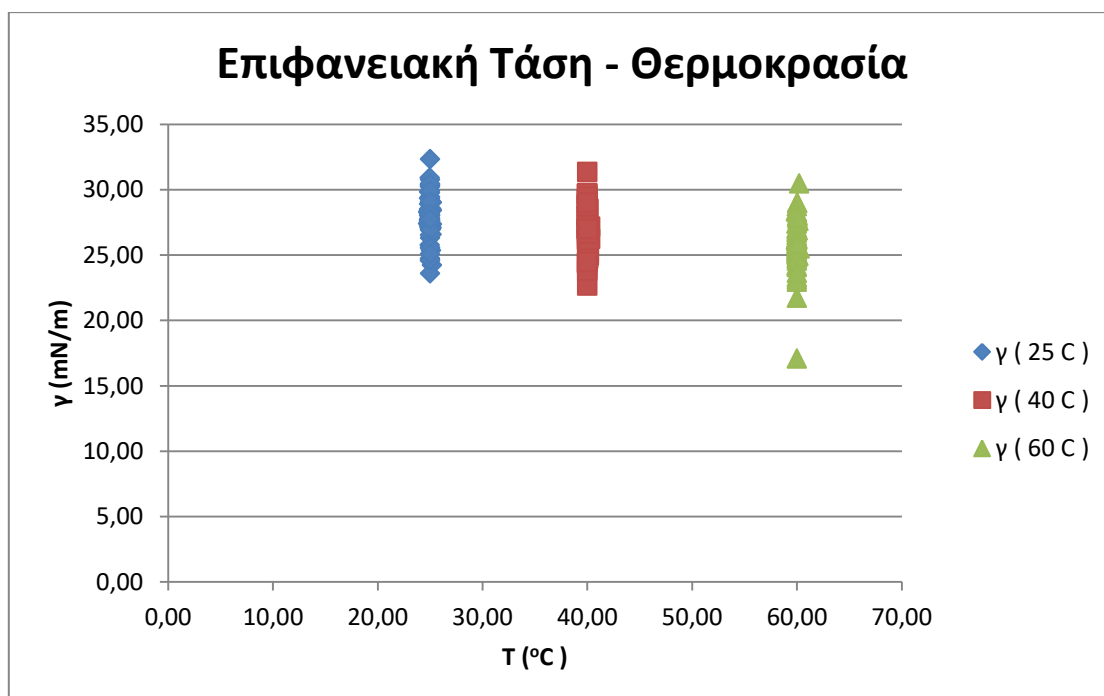
(β)

Σχήμα 4.3 (α),(β) Ιστογράμματα των μετρήσεων των καθαρών Ουσιών Επιφανειακής Τάσης για τους 25, 40, 60 °C.



## 4.2 Προσδιορισμός Επιφανειακής Τάσης Συναρτήσεως της Θερμοκρασίας για Δείγματα Ντήζελ.

Προσδιορίστηκε η επιφανειακή τάση 77 δειγμάτων καυσίμων ντήζελ στις θερμοκρασίες των 25, 40, 60 °C. Στο διάγραμμα 4.4 απεικονίζονται οι τιμές της επιφανειακής τάσης για το προαναφερθέν θερμοκρασιακό εύρος



Σχήμα 4.4 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως της Θερμοκρασίας για 78 δείγματα.

Όπως παρατηρείται από το σχήμα 4.4 το εύρος τιμών της επιφανειακής τάσης κυμαίνεται σε μια στενή περιοχή από 17.08 mN/m η ελάχιστη τιμή έως 32,33 mN/m μέγιστη τιμή. Αναλυτικά όλες οι τιμές των μετρήσεων βρίσκονται στο Παράρτημα Π1.

## 4.3 Επιφανειακή Τάση- Ιδιότητες Του Ντήζελ

Στη συγκεκριμένη παράγραφο, γίνεται η συσχέτιση της επιφανειακής τάσης με τις ιδιότητες του ντήζελ (πυκνότητα, ιξώδες, δείκτης κετανίου, περιεκτικότητα σε αρωματικά). Συγκεκριμένα από τα 77 δείγματα

στα οποία προσδιορίστηκε η επιφανειακή τάση χρησιμοποιήθηκαν τα 48 ,στα οποία είχαν προσδιοριστεί οι παραπάνω ιδιότητες.

#### 4.3.1 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσει της Πυκνότητας για τα Δείγματα Ντηζελ.

Τόσο η επιφανειακή τάση όσο και η πυκνότητα μεταβάλλονται με την θερμοκρασία. Η πυκνότητα των καυσίμων προσδιορίζεται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-1298 και η επιφανειακή τάση σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-1331. Η πυκνότητα προσδιορίζεται πάντα σύμφωνα με το πρότυπο στους 15°C (παράγραφος 2.7.3). Η πυκνότητα μεταβάλλεται γραμμικά με την θερμοκρασία, οπότε υπάρχει μια σχέση η οποία μπορεί μέσω της πυκνότητας αναφοράς να υπολογίζει την πυκνότητα στη θερμοκρασία στην οποία αναζητείται. Η σχέση αυτή δίνεται από την εξίσωση 4.1:

$$d_T = d_{15} + C(T - 15) \quad (4.1)$$

Όπου  $d_T$  : η πυκνότητα σε μια άγνωστη θερμοκρασία (  $\text{g}/\text{cm}^3$  )

$d_{15}$ : η πυκνότητα στη θερμοκρασία αναφοράς ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

T: η θερμοκρασία σε °C.

C: Σταθερά  $C=0.00067$ ,  $C=0.00065$  αν  $d_{15}>0.92 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Όπως προαναφέρθηκε τόσο η πυκνότητα όσο και η επιφανειακή μειώνονται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας για τα καύσιμα Ντήζελ οπότε είναι εύκολο να βρεθεί μια μαθηματική σχέση μεταξύ τους. Σαφώς υπάρχουν πολλά μαθηματικά μοντέλα για την εκτίμηση της επιφανειακής τάσης μέσω της πυκνότητας για πολλά υγρά, αλλά ελάχιστα για δείγματα ντηζελ. Ένα καλά δομημένο μαθηματικό μοντέλο μπορεί να επιδείξει όχι μόνο τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης αλλά μπορεί επίσης να δώσει πληροφορίες σχετικά με την χημική δομή της μετρηθείσας ουσίας και την περεταίρω ανάπτυξη του μοντέλου. Η επιφανειακή τάση ενός καθαρού υγρού μπορεί να προσδιοριστεί από τη κλασική εξίσωση του Macleod γνωρίζοντας τις πυκνότητες του υγρού και του ατμού στην ισορροπία.

$$\gamma = K(\rho_L - \rho_V)^4 \quad (4.2)$$

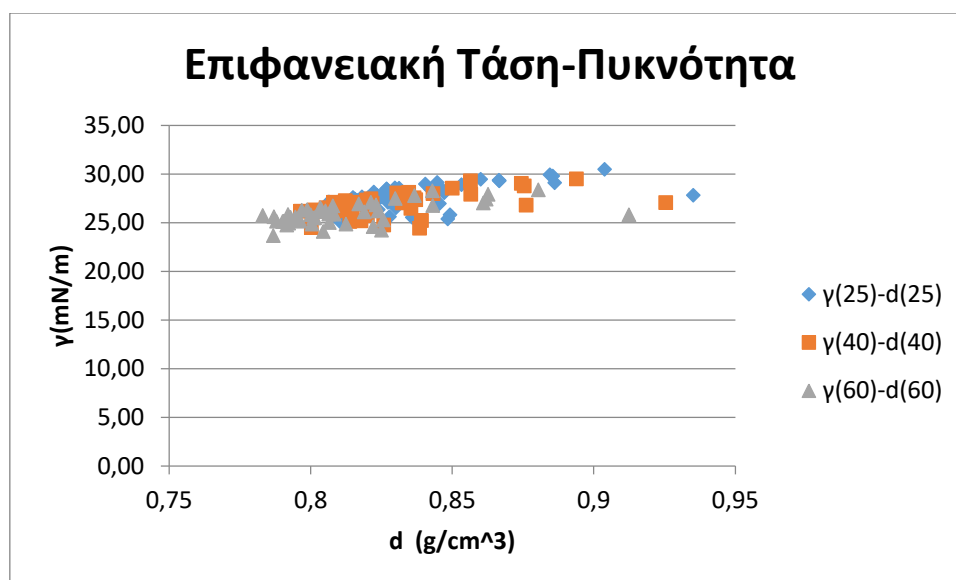
Όπου K : η σταθερά Macleod μια σταθερά η οποία είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, αλλά εξαρτάται από την σύσταση.

$\rho_L, \rho_V$  : οι πυκνότητες του υγρού και του ατμού αντίστοιχα στην ισορροπία. Η εξίσωση 4.2 τροποποιήθηκε από τον Sugden στην εξίσωση 4.3:

$$\gamma = (P(\rho_L - \rho_V))^4 \quad (4.3)$$

Όπου  $P=K^{1/4}$ .

Οι συντελεστές P,K έχουν προσδιορισθεί από τον Quayle για πάνω από 50 χαρακτηριστικές ομάδες. Η επιφανειακή τάση στην εξίσωση 4.3 είναι πολύ ευαίσθητη στις μεταβολές της τιμής του συντελεστή K και της πυκνότητας διότι βρίσκονται στην τέταρτη δύναμη. Η εξίσωση 4.3 είναι πολύ αξιόπιστη για τη θεωρητική πρόβλεψη της επιφανειακής τάσης για πολλές οργανικές ενώσεις.[52] [53]



Σχήμα 4.5 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως της Πυκνότητας στους 25, 40, 60 °C για 48 δείγματα.

Για την εξαγωγή του σχήματος 4.5 χρησιμοποιείται ο τύπος 4.1 όπου δίνει την πυκνότητα στους 25,40,60 °C μέσω της πυκνότητας αναφοράς η οποία προσδιορίζεται στους 15 °C. Το σχήμα 4.4 αναφέρεται σε μίγματα καυσίμων νηζελ των οποίων η ακριβής σύσταση είναι άγνωστη. Έτσι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο τύπος του Macleod διότι αναφέρεται σε καθαρές ουσίες. Αν ήταν γνωστή η σύσταση των δειγμάτων θα υπήρχε η δυνατότητα να εξαχθεί μια προβλεπόμενη επιφανειακή τάση από τις πυκνότητες του υγρού και του ατμού αντίστοιχα (αναφερόμενες φυσικά στην ίδια θερμοκρασία) και να συγκριθεί με την πειραματική προσδιορισθείσα επιφανειακή τάση. Επίσης όπως προαναφέρθηκε, τόσο η επιφανειακή τάση όσο και η πυκνότητα μειώνονται γραμμικά με τη θερμοκρασία οπότε θα αναμενόταν μια γραμμική σχέση μεταξύ τους. Ωστόσο όπως παρατηρείται από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας υπάρχει ένα πολύ στενό εύρος τιμών τόσο της επιφανειακής τάσης όσο και της πυκνότητας το οποίο απαγορεύει την γραμμική συσχέτιση. Στο παράρτημα Π2 παρουσιάζονται ξεχωριστά τα διαγράμματα επιφανειακής τάσης – πυκνότητας για κάθε θερμοκρασιακό βήμα. Τόσο η επιφανειακή τάση όσο και η πυκνότητα λαμβάνουν τις χαμηλότερες τιμές τους στην μεγαλύτερη θερμοκρασία (60 °C) και τις μεγαλύτερες τιμές τους στην μικρότερη θερμοκρασία τους 25 °C.

### 4.3.2 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως του Ιξώδους για τα Δείγματα Ντηζελ.

Το κινηματικό ιξώδες των ντηζελ προσδιορίζεται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-445. Το ιξώδες μεταβάλλεται με την θερμοκρασία σύμφωνα με τον τύπο του Walter :

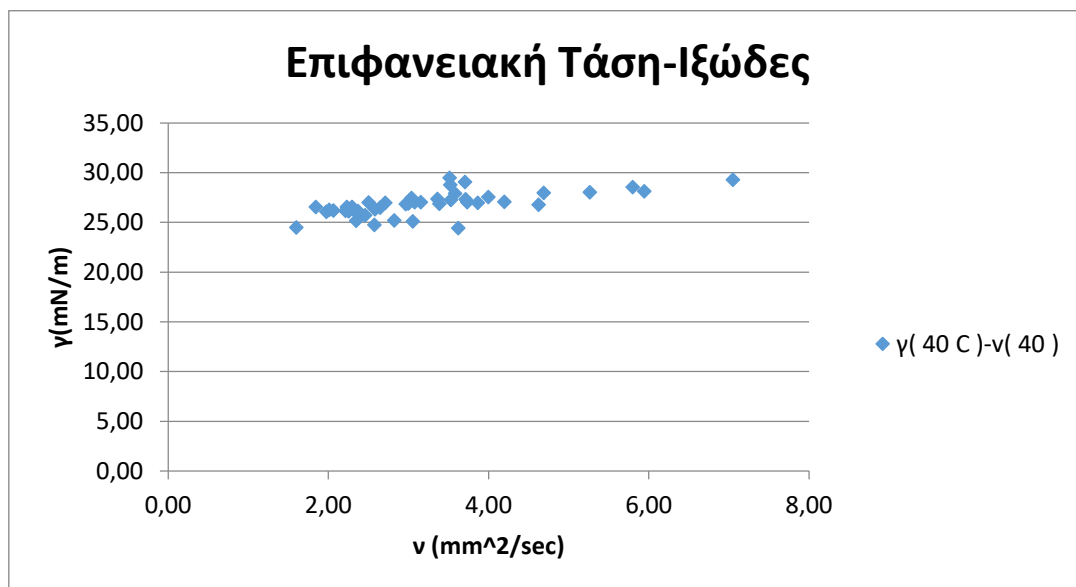
$$\log \log(\nu + 0,7) = A + B \log(T) \quad (4.4)$$

Όπου  $\nu$  : το κινηματικό ιξώδες σε cST,

A,B : σταθερές

T: θερμοκρασία σε Kelvin.

Όπως αναφέρεται στη πρότυπη μέθοδο το κινηματικό ιξώδες προσδιορίζεται στους 40 °C και τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν έχουν προσδιοριστεί μόνο στους 40 °C. Στην περίπτωση όπου τα δείγματα είχαν προσδιοριστεί σε μια οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία θα ήταν εφικτός ο προσδιορισμός των σταθερών A, B και στην συνέχεια ο προσδιορισμός του ιξώδους στους 25 και 60 °C. Στη παρούσα εργασία υπάρχουν δεδομένα για το ιξώδες μόνο στην θερμοκρασία που ορίζει η προδιαγραφή δηλαδή στους 40 °C και συσχετίζονται με την επιφανειακή τάση στους 40 °C.



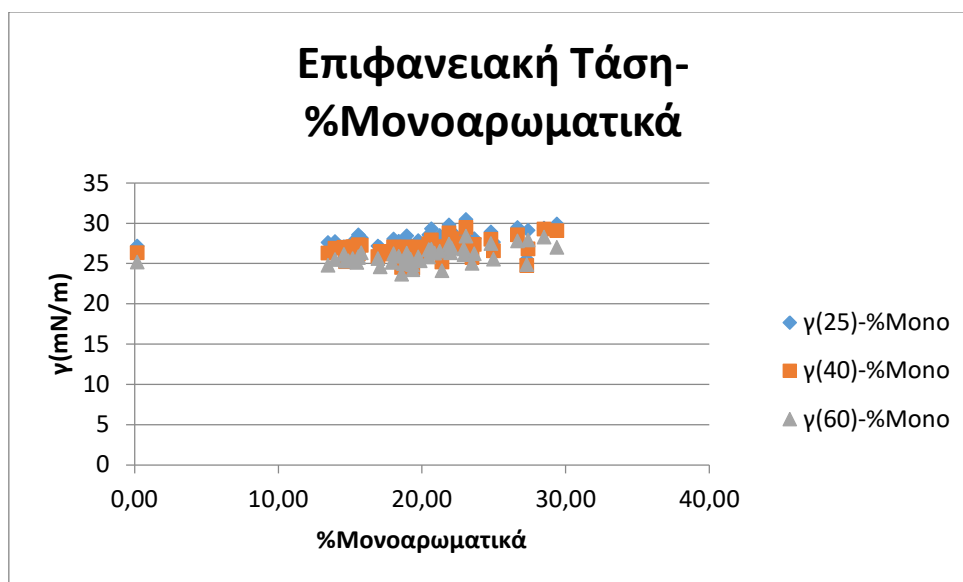
Σχήμα 4.6 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως του Ιξώδους για τους 40 °C.

Τόσο το ιξώδες όσο και η επιφανειακή τάση εξαρτώνται από τις διαμοριακές δυνάμεις ενός υγρού. Ωστόσο δεν υπάρχει μια ακριβής αναλογική σχέση μεταξύ τους όπου θα περιγράψει ότι η αύξηση του ιξώδους θα οδηγεί στην αύξηση της επιφανειακής τάσης και αντίστροφα ότι η μείωση του ιξώδους θα οδηγεί στη μείωση της επιφανειακής τάσης. Η παραπάνω παρατήρηση οφείλεται στο ότι και οι δύο ιδιότητες είναι διαμοριακής φύσης αλλά είναι τελείως διαφορετικές. Η επιφανειακή τάση είναι η ίδια είτε όταν το υγρό κινείται είτε όταν βρίσκεται σε ακινησία αρκεί το μέσο με το οποίο είναι σε επαφή (π.χ αέρας) να μην αλλάζει. Αντιθέτως το ιξώδες είναι η κύρια ιδιότητα του ρευστού όταν κινείται. Από το σχήμα 4.6 παρατηρείται ότι τα δείγματα με μεσαίες τιμές ιξώδους

εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές επιφανειακής τάσης σε σύγκριση με τα δείγματα χαμηλού και υψηλού ιξώδους για την ίδια θερμοκρασία.[54]

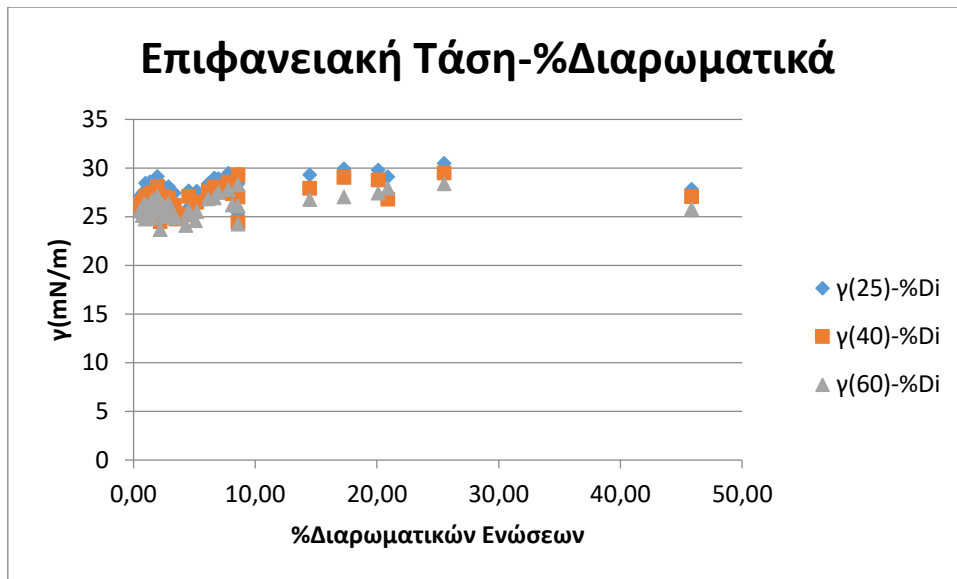
#### 4.3.3 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως της Περιεκτικότητας Αρωματικών Ενώσεων των Δειγμάτων Ντήζελ.

Οι αρωματικές ενώσεις του ντήζελ προσδιορίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-6591 με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC). Γίνεται ο προσδιορισμός μονοαρωματικών, διαρωματικών, τριαρωματικών, πολυαρωματικών ενώσεων, οι οποίες είναι το άθροισμα των διαρωματικών, των τριαρωματικών, και των ολικών αρωματικών ενώσεων στην περιοχή βρασμού των 150-400 °C. Η περιεκτικότητα των μονοαρωματικών ενώσεων κυμαίνεται από 4-40% βάρος κατά βάρος, των διαρωματικών από 0-20% βάρος κατά βάρος, των τριαρωματικών από 0-6% βάρος κατά βάρος, των πολυαρωματικών από 0-26% βάρος κατά βάρος και των ολικών από 4-65% βάρος κατά βάρος.



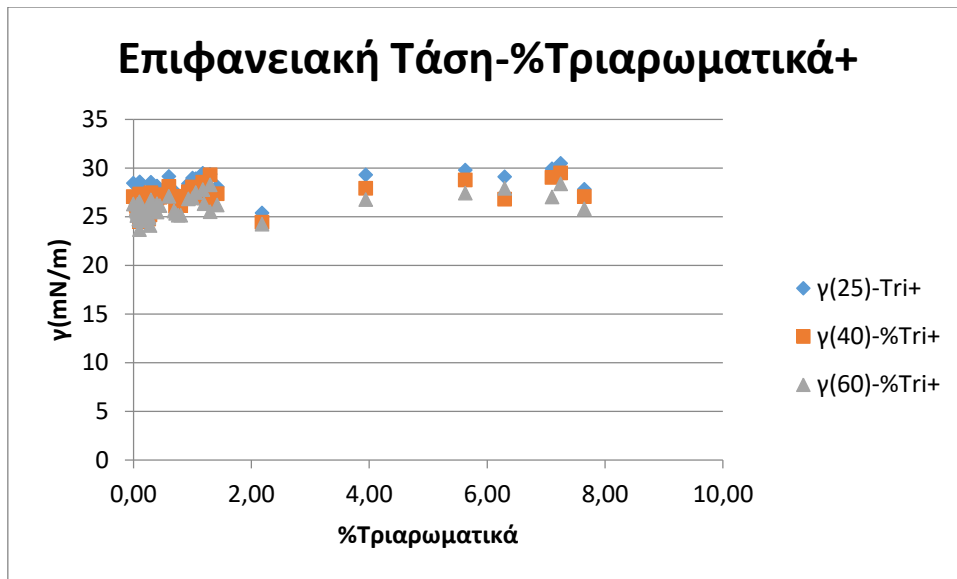
Σχήμα 4.7 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως της Περιεκτικότητας Μονοαρωματικών Ενώσεων

Από το σχήμα 4.7 φαίνεται ότι η % περιεκτικότητα σε μονοαρωματικές ενώσεις και η επιφανειακή τάση κυμαίνονται σε ένα πολύ στενό εύρος. Η επιφανειακή τάση κυμαίνεται από 24.83 mN/m έως 30.45 mN/m και η περιεκτικότητα σε αρωματικά από 0.19% κατά βάρος έως 29,40% κατά βάρος. Λόγω του στενού εύρους στο οποίο κυμαίνονται όλα τα δείγματα δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τη συσχέτισή τους. Παρατηρείται επίσης ότι υπάρχει μεγάλη αλληλοεπικάλυψη των σημείων στις προσδιορισθείσες τιμές της επιφανειακής τάσης γεγονός το οποίο δυσχεράνει ακόμη περισσότερο την εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος. Επίσης δεν μπορεί κάποια σύγκριση με το κεφάλαιο 4.1 διότι δεν υπάρχει κάποια καθαρή μονοαρωματική ένωση η οποία έχει προσδιορισθεί.



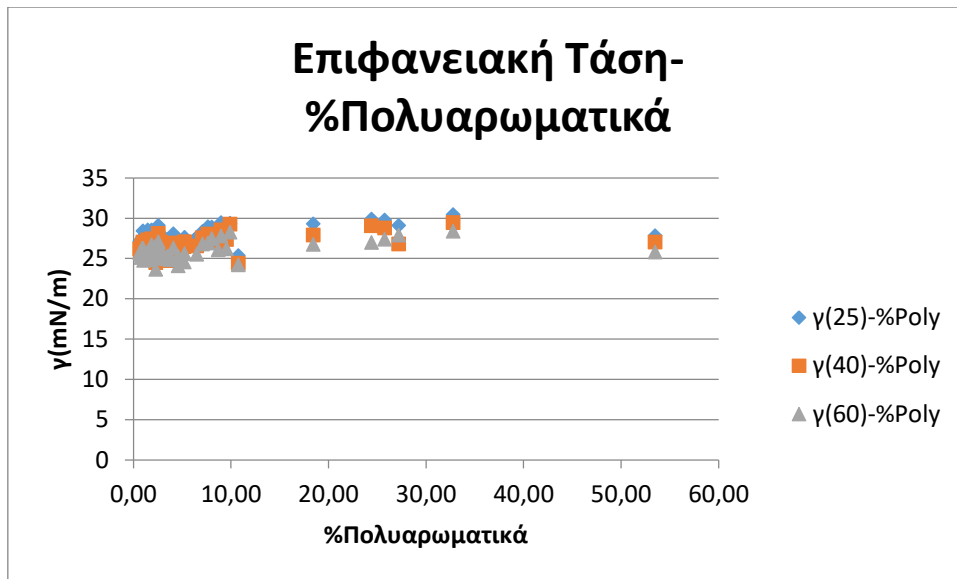
**Σχήμα 4.8 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσει της Περιεκτικότητας Διαρωματικών Ενώσεων**

Οι διαρωματικές ενώσεις προσδιορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D-6591. Το εύρος της περιεκτικότητας στο οποίο κυμαίνονται είναι από 0-45.84% βάρος κατά βάρος. Όπως παρατηρείται από το σχήμα 4.8 υπάρχει μεγάλη συσσώρευση των σημείων στο εύρος της περιεκτικότητας μεταξύ του 1% και του 10% και η επιφανειακή τάση βρίσκεται ακριβώς στο ίδιο εύρος με αυτό των μονοαρωματικών ενώσεων για κάθε θερμοκρασιακό βήμα. Όπως παρατηρήθηκε από την παράγραφο 4.1 και για τις καθαρές ενώσεις οι οποίες προσδιορίστηκαν, οι διαρωματικές ενώσεις (μεθυλοναφθαλένιο) εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές της επιφανειακής τάσης για κάθε θερμοκρασιακό βήμα. Ωστόσο στο σχήμα 4.8 κάθε σημείο αποτελεί και ένα διαφορετικό δείγμα οπότε δεν μπορεί να εξαχθεί ένα ακριβές συμπέρασμα σχετικά με τη συνολική συμπεριφορά των διαρωματικών ενώσεων. Για παράδειγμα ένα δείγμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε διαρωματικές ενώσεις (45.84%) εμφανίζει μικρότερη επιφανειακή τάση (27.03 mN/m) από ένα δείγμα με μικρότερη περιεκτικότητα διαρωματικών (14,48%, 29.28 mN/m). Από την παραπάνω παρατήρηση συμπεραίνουμε ότι δεν μπορεί μόνο η περιεκτικότητα των διαρωματικών ενώσεων να είναι καθοριστικός παράγοντας στην αύξηση ή στη μείωση της επιφανειακής τάσης σε ένα μίγμα ουσιών όπως τα καύσιμα ντηζελ.



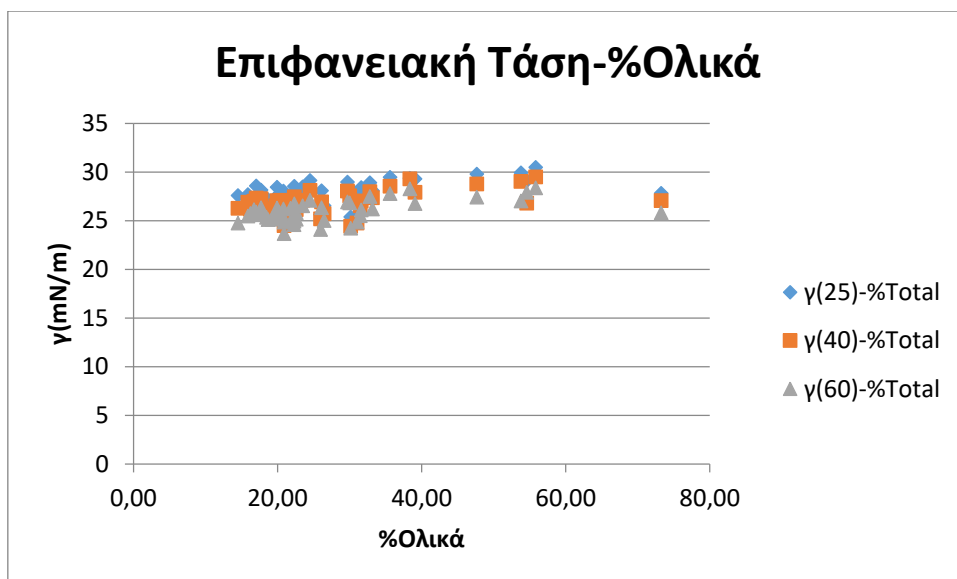
**Σχήμα 4.9 Επιφανειακή Τάση συναρτήσει της περιεκτικότητας των Τριαρωματικών Ενώσεων**

Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η επιφανειακή τάση συναρτήσει των τριαρωματικών ενώσεων. Στις καθαρές ουσίες οι οποίες προσδιορίστηκαν δεν υπήρχε κάποια τριαρωματική ένωση η οποία θα συγκρίνονταν στην συνέχεια με το αποτέλεσμα του σχήματος 4.9. Οι τριαρωματικές ενώσεις προσδιορίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-6591 με όρια από 0-6% βάρος κατά βάρος. Το εύρος των τιμών είναι πολύ μικρό ιδιαίτερα σε περιεκτικότητες από 0.19% έως 2.18% βάρος κατά βάρος. Παρατηρείται μια διακύμανση στη συμπεριφορά των δειγμάτων. Δείγματα με περιεκτικότητα τριαρωματικών της τάξης του 7.25% παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιφανειακή τάση (29.47 mN/m) από δείγματα μικρότερης περιεκτικότητας, της τάξης του (6.30%,29.08 mN/m). Ωστόσο συγκρίνοντας το ίδιο δείγμα (7.25%,29.47 mN/m) με ένα άλλο μεγαλύτερης περιεκτικότητας 7.65% παρατηρούμε ότι έχει μικρότερη επιφανειακή τάση (29,47mN/m)>(27.03 mN/m). Έτσι συμπεράνουμε ότι η περιεκτικότητα των τριαρωματικών ενώσεων δεν μπορεί να αποτελεί από μόνη της ένα καθοριστικό παράγοντα για τον καθορισμό της επιφανειακής τάσης ενός καυσίμου ντηζελ.



**Σχήμα 4.10. Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως της Περιεκτικότητας των Πολυαρωματικών Ενώσεων**

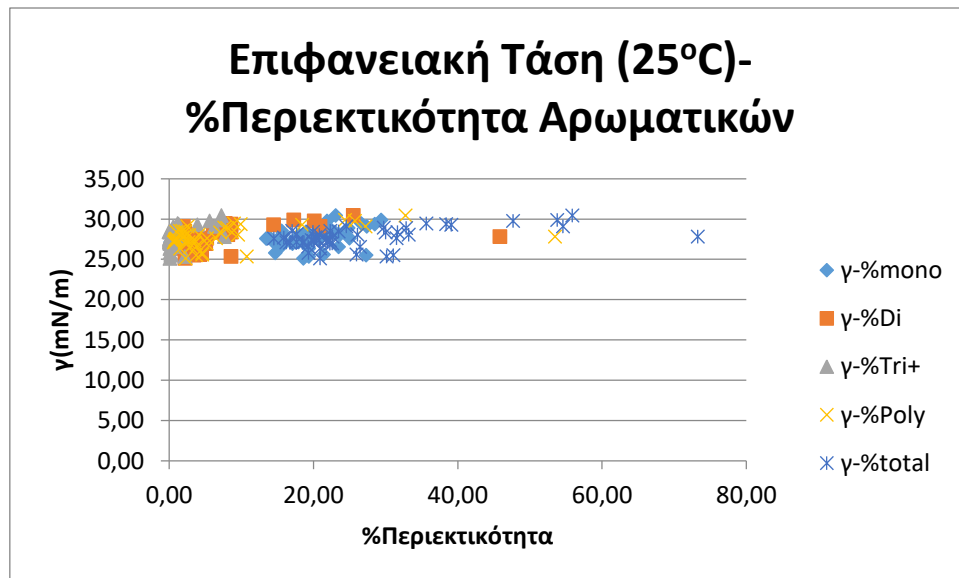
Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η επιφανειακή τάση συναρτήσεως των πολυαρωματικών ενώσεων. Οι πολυαρωματικές ενώσεις αποτελούν το άθροισμα των διαρωματικών και των τριαρωματικών ενώσεων ενός καυσίμου. Το εύρος στο οποίο κυμαίνονται είναι από 0-26% βάρος κατά βάρος. Τα περισσότερα καύσιμα όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.9 έχουν περιεκτικότητα η οποία κυμαίνεται από 0.92% έως 11% βάρος κατά βάρος. Υπάρχει μόνο μια ακραία τιμή η οποία λαμβάνει την τιμή του 53.49%. Τα καύσιμα τα οποία έχουν περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις από 9.90% έως 32.78% εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές επιφανειακής τάσης.



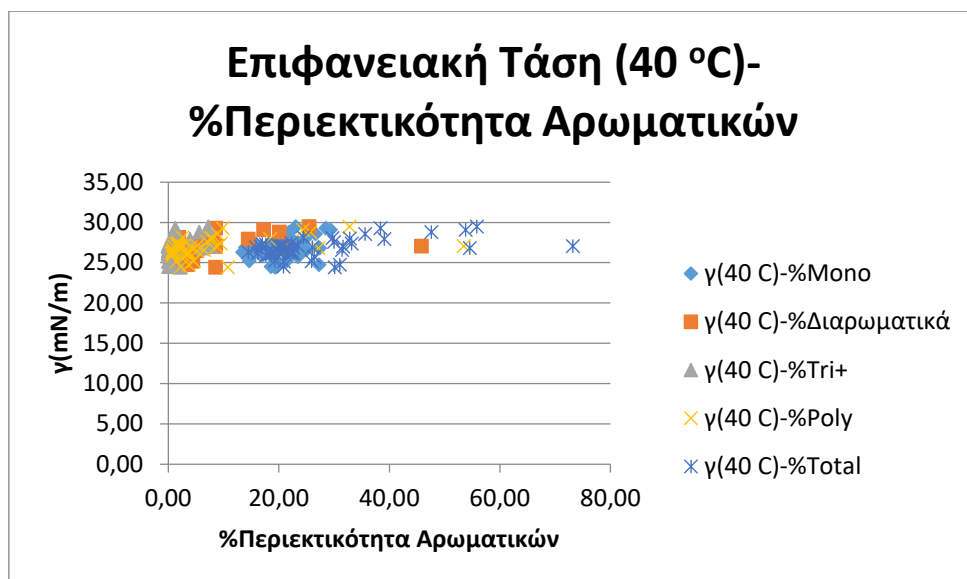
**Σχήμα 4.11 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως της Περιεκτικότητας των Ολικών Αρωματικών Ενώσεων.**



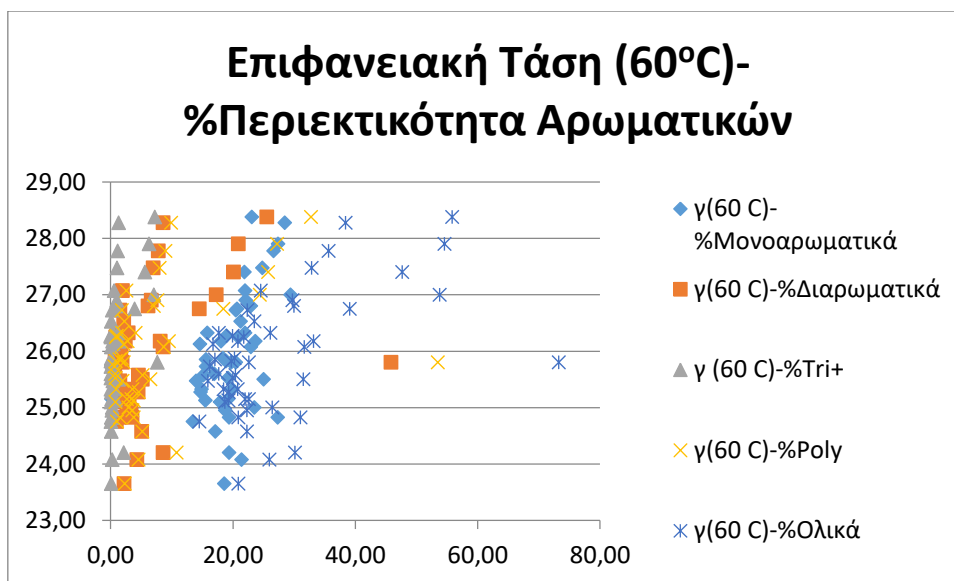
Στο σχήμα 4.11 απεικονίζεται η περιεκτικότητα των ολικών αρωματικών ενώσεων για τα δείγματα ντηζελ συναρτήσει της επιφανειακής τάσης. Οι ολικές αρωματικές ενώσεις περιλαμβάνουν τις μονοαρωματικές, τις διαρωματικές, τις τριαρωματικές και τις πολυαρωματικές ενώσεις. Το εύρος στο οποίο κυμαίνονται είναι από 0-65% βάρος κατά βάρος. Εκτός του σημείου (73.25%) παρατηρείται ότι τα δείγματα τα οποία εμφανίζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικά εμφανίζουν αντίστοιχα και μεγάλη επιφανειακή τάση.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4.12 (α),(β),(γ). Συγκεντρωτικά διαγράμματα Επιφανειακής τάσης Αρωματικών Ενώσεων του Νητζελ για τους 25,40,60 °C.

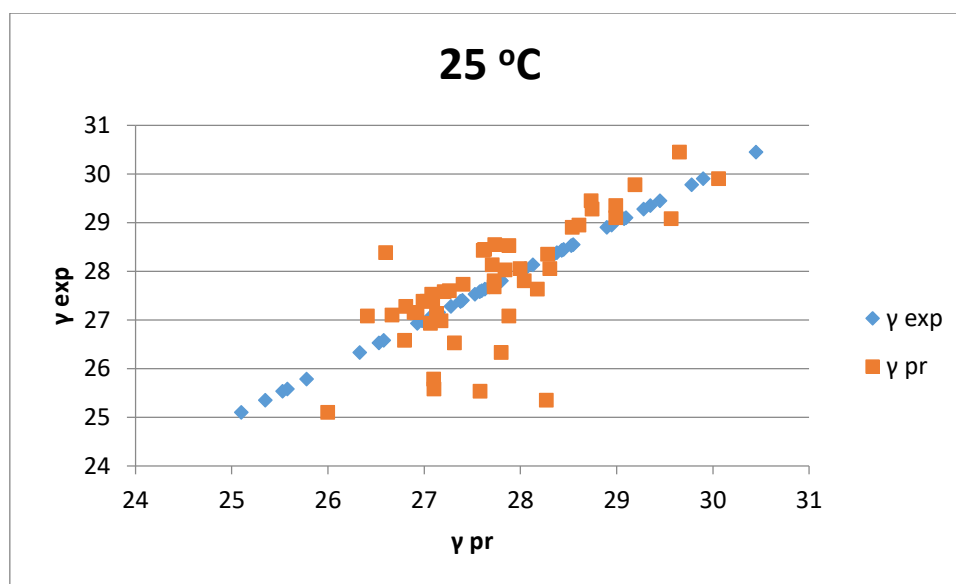
#### 4.4 Αποτελέσματα Συσχετίσεων Επιφανειακής Τάσης Και των Ιδιοτήτων του Νητζελ Με Ανάλυση Πολλαπλής Παλινδρόμησης.

Οι γενικές αρχές της ανάλυσης πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης έχουν αναφερθεί στη παράγραφο 3.6. Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται αναφέρονται σε 48 δείγματα στα οποία έχει προσδιοριστεί η επιφανειακή τάση και οι υπόλοιπες ιδιότητες. Αρχικά γίνεται η συσχέτιση για τον χαρακτηρισμό της επιφανειακής τάσης (εξαρτημένης μεταβλητής) στους 25 °C από τις υπόλοιπες ανεξάρτητες μεταβλητές στην συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία με την μόνη διαφορά ότι προστίθεται η μεταβλητή του κινηματικού ιξώδους στους 40 °C και τέλος επαναλαμβάνεται για τρίτη φορά ο προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης στους 60 °C.

**Πίνακας 4.3 Συσχέτιση Της Επιφανειακής Τάσης στους 25 °C με την πυκνότητα, τον αριθμό κετανίου, τις θερμοκρασίες ανάκτησης ( $T_{10}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ ), και την περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις ,( %Μονοαρωματικά, %Διαρωματικά, % Τριαρωματικά, % Ολικά).**

Επιφανειακή Τάση (γ) 25 °C				
Αριθμός Μοντέλου	Μεταβλητές	$R^2$	Τυπικό Σφάλμα	
1	d	0,29	1,03	
2	d,cci	0,40	0,95	
3	d,cci,T10	0,40	0,96	
4	d,cci,T10,T50	0,42	0,96	

5	d,cci,T10,T50,T90	0,46	0,93
6	d,cci,T10,T50,T90,%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά,% Ολικά	0,54	0,91
7	d,dcn	0,37	0,97
8	d,dcn,% ,%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά,% Ολικά	0,49	0,92
9	%Μονοαρωματικά	0,14	1,13
10	%Διαρωματικά	0,16	1,20
11	%Τριαρωματικά	0,26	1,04
12	%Ολικά	0,24	1,06
13	%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά	0,23	1,08
14	%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά	0,30	1,02
15	%Διαρωματικά,%Τριαρωματικά	0,24	1,02
16	% Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά	0,33	1,02
17	%Mono,%Di,%Tri,%Total	0,34	1,02



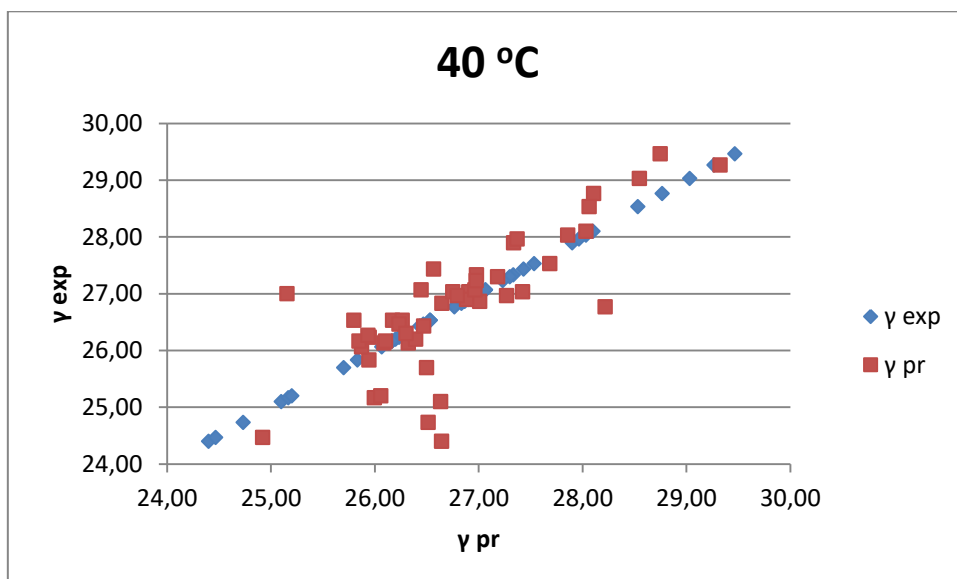
**Σχήμα 4.13 Πειραματική Επιφανειακή Τάση vs Προβλεπόμενη Επιφανειακή Τάση για τους 25 °C για το μοντέλο 6 το οποίο εμφανίζει τη καλύτερη συσχέτιση.**

Στο σχήμα 4.13 παρουσιάζεται η πειραματική επιφανειακή τάση με τη προβλεπόμενη από το μοντέλο παλινδρόμησης επιφανειακή τάση. Τα δεδομένα τα οποία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της προβλεπόμενης επιφανειακής τάσης είναι αυτά τα οποία παρουσιάζουν την καλύτερη συσχέτιση (πίνακας 4.3 μοντέλο 6). Στο σχήμα 4.13 τα γαλάζια σημεία είναι η εξίσωση  $\gamma=f(x)$ , η ένωση των σημείων των πειραματικών προσδιορισθέντων τιμών. Τα πορτοκαλί σημεία, προκύπτουν από την ένωση των πειραματικών τιμών, με τις τιμές του μοντέλου. Τα σημεία τα οποία βρίσκονται πάνω από ευθεία γραμμή είναι σημεία τα οποία υπερεκτιμά το μοντέλο ενώ τα σημεία τα οποία βρίσκονται κάτω από τη ευθεία γραμμή τα υποεκτιμά το μοντέλο. Ο συντελεστής συσχέτισης του μοντέλου 6 είναι μέτριας συσχέτισης ( $R^2=0.54$ ). Στην περίπτωση της τέλει

συσχέτισης τα σημεία του μοντέλου θα βρίσκονταν πάνω ακριβώς στην ευθεία των πειραματικών σημείων. Από την παραπάνω ανάλυση συμπεραίνεται ότι το μοντέλο 6 δίνει την πιο ικανοποιητική προσέγγιση της επιφανειακής τάσης σε σχέση με τα υπόλοιπα μοντέλα αλλά και αυτό κάθε αυτό το μοντέλο παρουσιάζει μέτρια συσχέτιση. Αυτό οφείλεται στο ότι η επιφανειακή τάση των καυσίμων θα εξαρτάται και από άλλες ιδιότητες, πέραν από τις προσδιορισθείσες οι οποίες σε μια μελλοντική διπλωματική αξίζει να διερευνηθούν. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παλινδρόμησης πολλών μεταβλητών βρίσκονται στο παράρτημα Π2.

**Πίνακας 4.4 Συσχέτιση Της Επιφανειακής Τάσης στους 40 °C με την πυκνότητα, τον αριθμό κετανίου, το κινηματικό ιξώδες, τις θερμοκρασίες ανάκτησης (T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>), και την περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις, (%Μονοαρωματικά, %Διαρωματικά, % Τριαρωματικά, % Ολικά).**

Επιφανειακή Τάση (γ) 40 °C				
Αριθμός Μοντέλου	Μεταβλητές	R <sup>2</sup>	Τυπικό Σφάλμα	
1	d	0,29	0,97	
2	v	0,43	0,88	
3	d,v	0,50	0,82	
4	d,cci	0,43	0,88	
5	d,v,cci	0,50	0,83	
6	d,cci,T10	0,40	0,96	
7	d,cci,T10,T50	0,46	0,88	
8	d,cci,T10,T50,T90	0,51	0,85	
9	d,v,cci,T10,T50,T90	0,55	0,82	
10	d,v,cci,T10,T50,T90, ,%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά,% Ολικά	0,62	0,79	
11	d,dcn	0,41	0,89	
12	d,v,dcn	0,51	0,83	
13	d,v,dcn, ,%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά,% Ολικά	0,56	0,82	
14	%Μονοαρωματικά	0,13	1,08	
15	%Διαρωματικά	0,15	1,07	
16	%Τριαρωματικά	0,23	1,02	
17	%Ολικά	0,22	1,02	
18	%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά	0,21	1,04	
19	%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά	0,26	1,00	
20	%Διαρωματικά,%Τριαρωματικά	0,24	1,02	
21	% Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά	0,28	1,01	
22	% Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά,%Ολικά	0,29	1,01	

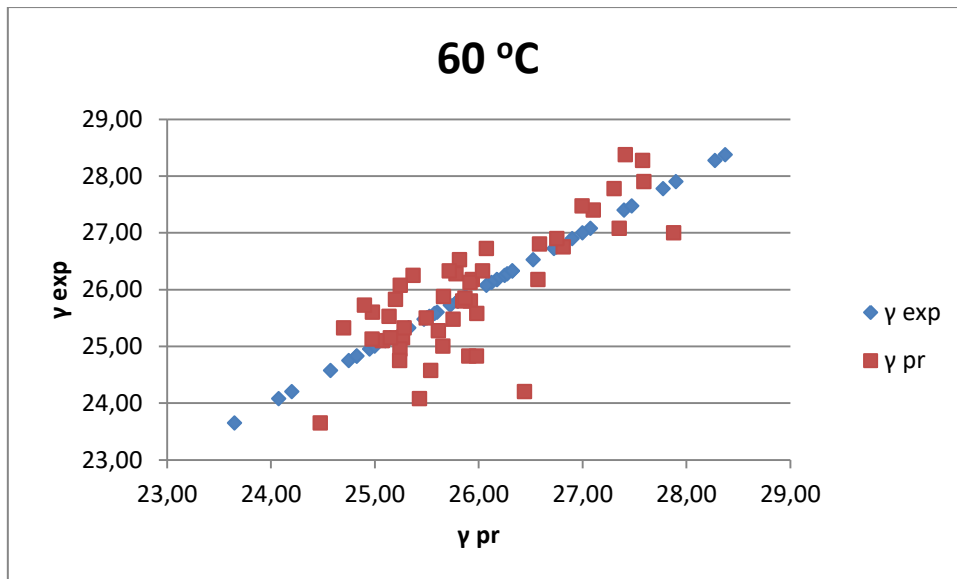


**Σχήμα 4.14** Πειραματική Επιφανειακή Τάση vs Προβλεπόμενη Επιφανειακή Τάση για τους 40 °C για το μοντέλο 10 το οποίο εμφανίζει τη καλύτερη συσχέτιση.

Στο σχήμα 4.14 παρουσιάζεται η πειραματική επιφανειακή τάση με τη προβλεπόμενη από το μοντέλο παλινδρόμησης επιφανειακή τάση για τους 40°C. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως και στη πρόβλεψη της επιφανειακής τάσης στους 25 °C με τη μόνη διαφορά ότι στους 40 °C υπεισέρχεται ακόμη μια μεταβλητή, αυτή του ιζώδους. Από τα 22 μοντέλα τα οποία προσομοιώθηκαν αυτό τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης ήταν το μοντέλο 10 ( $R^2=0.62$ ). Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.14 τα σημεία του μοντέλου (κόκκινα σημεία) παρουσιάζουν καλύτερη προσαρμογή στις πειραματικά προσδιορισθείσες τιμές σε σύγκριση με την προσέγγιση της επιφανειακής τάσης στους 25 °C. Όπως και στο σχήμα 4.13 έτσι και στο σχήμα 4.14 παρουσιάζεται υπερεκτίμηση μερικών πειραματικών τιμών από το μοντέλο και υποεκτίμηση μερικών πειραματικών τιμών από το μοντέλο. Η καλύτερη προσέγγιση σε σύγκριση με τη πρόβλεψη στους 25 °C οφείλεται στο γεγονός ότι υπεισέρχεται μια ακόμη αποκλειστική μεταβλητή των καυσίμων το ιζώδες. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παλινδρόμησης πολλών μεταβλητών βρίσκονται στο παράρτημα Π2.

**Πίνακας 4.5** Συσχέτιση Της Επιφανειακής Τάσης στους 60 °C με την πυκνότητα, τον αριθμό κετανίου, τις θερμοκρασίες ανάκτησης (T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>), και την περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις ,( %Μονοαρωματικά, %Διαρωματικά, % Τριαρωματικά, % Ολικά).

Επιφανειακή Τάση (γ) 60 °C			
Αριθμός Μοντέλου	Μεταβλητές	R <sup>2</sup>	Τυπικό Σφάλμα
1	d	0,32	0,88
2	d,cci	0,44	0,81
3	d,cci,T10	0,44	0,81
4	d,cci,T10,T50	0,53	0,76
5	d,cci,T10,T50,T90	0,56	0,74
6	d,cci,T10,T50,T90,% %Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά,% Ολικά	0,61	0,73
7	d,dcn	0,46	0,79
8	d,dcn,%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά,% Ολικά	0,59	0,72
9	%Μονοαρωματικά	0,23	0,94
10	%Διαρωματικά	0,15	0,99
11	%Τριαρωματικά	0,26	0,94
12	%Ολικά	0,23	0,92
13	%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά	0,29	0,91
14	%Μονοαρωματικά, %Τριαρωματικά	0,34	0,88
15	%Διαρωματικά,%Τριαρωματικά	0,25	0,93
16	%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,%Τριαρωματικά	0,35	0,88
17	%,%Μονοαρωματικά,%Διαρωματικά,% Τριαρωματικά,% Ολικά	0,37	0,87



**Σχήμα 4.15** Πειραματική Επιφανειακή Τάση vs Προβλεπόμενη Επιφανειακή Τάση για τους 60 °C για το μοντέλο 6 το οποίο εμφανίζει τη καλύτερη συσχέτιση.

Στο σχήμα 4.15 παρουσιάζεται η πειραματική επιφανειακή τάση με τη προβλεπόμενη από το μοντέλο παλινδρόμησης επιφανειακή τάση. Τα δεδομένα τα οποία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της προβλεπόμενης επιφανειακής τάσης είναι αυτά τα οποία παρουσιάζουν την καλύτερη συσχέτιση (πίνακας 4.5 μοντέλο 6). Στο σχήμα 4.15 τα γαλάζια σημεία είναι η εξίσωση  $\gamma=f(x)$ , η ένωση των σημείων των πειραματικών προσδιορισθέντων τιμών. Τα σημεία τα οποία βρίσκονται πάνω από ευθεία γραμμή είναι σημεία τα οποία υπερεκτιμά το μοντέλο ενώ τα σημεία τα οποία βρίσκονται κάτω από τη ευθεία γραμμή τα υποεκτιμά το μοντέλο. Ο συντελεστής συσχέτισης του μοντέλου 6 είναι μέτριας συσχέτισης ( $R^2=0.61$ ). Στην περίπτωση της τέλει συσχέτισης τα σημεία του μοντέλου θα βρίσκονταν πάνω ακριβώς στην ευθεία των πειραματικών σημείων. Από την παραπάνω ανάλυση συμπεραίνεται ότι το μοντέλο 6 δίνει την πιο ικανοποιητική προσέγγιση της επιφανειακής τάσης σε σχέση με τα υπόλοιπα μοντέλα αλλά και αυτό κάθε αυτό το μοντέλο παρουσιάζει μέτρια συσχέτιση. Αυτό οφείλεται στο ότι η επιφανειακή τάση των καυσίμων θα εξαρτάται και από άλλες ιδιότητες, πέραν από τις προσδιορισθείσες οι οποίες σε μια μελλοντική διπλωματική αξίζει να διερευνηθούν. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παλινδρόμησης πολλών μεταβλητών βρίσκονται στο παράρτημα Π2.

## Κεφάλαιο 5

### Συμπεράσματα -Προτάσεις

Τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία παρατίθενται ακολούθως:

- Η επιφανειακή τάση τόσο των καθαρών ουσιών όσο και των δειγμάτων νητζελ μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και το πειραματικό σφάλμα.
- Για τις καθαρές ουσίες: Όσο αυξάνεται η υδρογονανθρακική αλυσίδα των αλκανίων αυξάνεται η επιφανειακή τάση. Ωστόσο η παρεμβολή πλευρικών ομάδων και συγκεκριμένα μεθυλίων μειώνει την επιφανειακή τάση της καθαρής ουσίας. Για τις αλεικυκλικές ενώσεις (ναφθένια) παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή της επιφανειακής τάσης σε σχέση με τα αλκάνια. Οι αλεικυκλικές ενώσεις παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές μετά από τις διαρωματικές ενώσεις. Για τις αρωματικές ενώσεις παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα στη θέση όρθο του αρωματικού δακτυλίου τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή τάση. Οι διαρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν την μεγαλύτερη τιμή.
- Για τα δείγματα καυσίμων νητζελ το εύρος των τιμών της επιφανειακής τάσης κυμαίνεται από 17.08 mN/m έως 30.35 mN/m για τις θερμοκρασίες των 25,40,60 °C τιμές οι οποίες επιβεβαιώνονται από τη βιβλιογραφία.
- Τόσο η πυκνότητα όσο και η επιφανειακή τάση μειώνονται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας για τα καύσιμα, όποτε θεωρητικά θα υπήρχε η δυνατότητα μιας γραμμικής σχέσης η οποία θα συνέδεε τις δύο αυτές ιδιότητες. Ωστόσο στη παρούσα διπλωματική δεν μπορεί να εξαχθεί μια τέτοια σχέση διότι το εύρος των τιμών και των δύο μεταβλητών είναι αρκετά μικρό. Στις προτάσεις για το μέλλον αναφέρεται ένας τρόπος σύνδεσης των δύο μεταβλητών.
- Το ιξώδες αποτελεί μια από τις χαρακτηριστικότερες ιδιότητες των καυσίμων νητζελ. Στην παρούσα διπλωματική υπήρχαν δεδομένα μόνο για μια τιμή ιξώδους στους 40°C η οποία συσχετίζεται με την επιφανειακή τάση στους 40°C. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα τα οποία είχαν μεσαίες τιμές ιξώδους εμφάνιζαν τις μεγαλύτερες τιμές επιφανειακής τάσης.
- Η περιεκτικότητα των αρωματικών ενώσεων αποτελεί μια πολύ σημαντική ιδιότητα των καυσίμων νητζελ διότι δίνει πληροφορίες τόσο για ύπαρξη επικίνδυνων ενώσεων (βενζόλιο) όσο και για τις εκπομπές ρύπων του κινητήρα. Στην παρούσα διπλωματική και για τα συγκεκριμένα δείγματα νητζελ δεν βρέθηκε κάποιου είδους συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας των αρωματικών και της επιφανειακής τάσης.
- Από την ανάλυση παλινδρόμησης πολλών μεταβλητών παρατηρήθηκαν τα εξής:
  1. Την καλύτερη συσχέτιση ( $R^2=0.54$ ) για την πρόβλεψη της επιφανειακής τάσης στους 25 °C την έδωσε το μοντέλο 6 το οποίο προβλέπει την επιφανειακή τάση από τις ακόλουθες μεταβλητές: πυκνότητα, υπολογιζόμενο αριθμό κετανίου, θερμοκρασίες ανάκτησης  $T_{10}, T_{50}, T_{90}$  και περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις (μονοαρωματικά, διαρωματικά, τριαρωματικά, πολυαρωματικά, ολικά)
  2. Την καλύτερη συσχέτιση ( $R^2=0.62$ ) την πρόβλεψη της επιφανειακής τάσης στους 40 °C την έδωσε το μοντέλο 10 το οποίο προβλέπει την επιφανειακή τάση από τις ακόλουθες μεταβλητές: πυκνότητα, ιξώδες, υπολογιζόμενο αριθμό κετανίου, θερμοκρασίες ανάκτησης  $T_{10}, T_{50}, T_{90}$  και περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις (μονοαρωματικά, διαρωματικά, τριαρωματικά, πολυαρωματικά, ολικά)



3. Την καλύτερη συσχέτιση ( $R^2=0.61$ ) την πρόβλεψη της επιφανειακής τάσης στους 60 °C την έδωσε το μοντέλο 6 το οποίο προβλέπει την επιφανειακή τάση από τις ακόλουθες μεταβλητές: πυκνότητα, υπολογιζόμενο αριθμό κετανίου, θερμοκρασίες ανάκτησης T10,T50,T90 και περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις (μονοαρωματικά,διαρωματικά,τριαρωματικά,πολυαρωματικά,ολικά).

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα επί του αντικειμένου:

- Δημιουργία δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων καυσίμων νητζελ συγκεκριμένης συγκέντρωσης, προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος και συσχέτιση της επιφανειακής τάσης με την συγκέντρωση κάθε μίγματος καυσίμου.
- Χρήση των προσδιορισθέντων τιμών της επιφανειακής τάσης ως παράμετροι οι οποίες θα χρησιμοποιούνταν για τον προσδιορισμό άλλων ιδιοτήτων των καυσίμων.
- Δημιουργία δυαδικών μιγμάτων γνωστού ιξώδους στη θερμοκρασία των 40°C και προσδιορισμός της μεταβολής της επιφανειακής τάσης συναρτήσει του ιξώδους.
- Βιβλιογραφική έρευνα για τις τιμές της σταθεράς K της εξίσωσης Macload (εξιιώσεις 4.2-4.3). Δημιουργία μιγμάτων τα οποία θα περιέχουν τις χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αναφέρεται η σταθερά K, γνώση της πυκνότητας του μίγματος στη υγρή και ατμώδη φάση. Πειραματικός προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης του μίγματος το οποίο περιέχει τις χαρακτηριστικές ομάδες και σύγκριση με το θεωρητικό.
- Συσχέτιση της επιφανειακής τάσης με εντατικές μεταβλητές όπως η θερμοκρασία και η πίεση. Προσομοίωση των συνθηκών που υπάρχουν στο κινητήρα. Προϋπόθεση για τον πειραματικό προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης από την πίεση και την θερμοκρασία είναι ένα πολύ καλός εξοπλισμός ο οποίος θα ανταπεξέρχεται στις συνθήκες των πειραμάτων. Εφαρμογή της εξίσωσης Young-Laplace (1.24) για τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης από την πτώση πίεσης. Εξαγωγή πειραματικού μοντέλου το οποίο θα παρουσιάζει την γραμμική συσχέτιση της επιφανειακής τάσης από την πίεση και τη θερμοκρασία.

## Βιβλιογραφία

[1] D.O. Shah, «The World of Surface Sciences», University of Florida, Gainesville Florida.

- [2] C.B. Duke, «The birth and evolution of surface science and technology» Xerox Wilson center for research and technology, 800 Phillips Road, 114-38D, Webster NY.
- [3] Χ.Σ. Καραγιάννη, Κοντονάσιος Λουκάς, «Φυσικοχημεία | Επιφανειακή Τάση» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών.
- [4] Physics of Continuous Matter «Surface Tension».
- [5] Antonin Marchand, Joost H. Weijs and Jacco H. Snoeijer, Bruno Andreotti «Why is surface tension a force parallel to the interface?».
- [6] Michael Nosonovsky \* and Rahul Ramachandran «Geometric Interpretation of Surface Tension Equilibrium in Superhydrophobic Systems».
- [7] Y. Yuan ·T.R. Lee, Department of Chemistry, University of Houston, 4800 Calhoun Road, Houston, TX 77204-5003, USA, «G. Bracco, B. Holst (eds.), Surface Science Techniques.»
- [8] Manoj K. Chaudhury Department of Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015, USA, «Interfacial interaction between low-energy surfaces».
- [9] Ευσταθίου Ε., «Προσρόφηση / Προσκόλληση Νέων Προσθετικών Λιπαντικών από Δωδεκάνιο σε Στερεές Επιφάνειες», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Hull Ηνωμένου Βασιλείου, Σχολή Φυσικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, 2007.
- [10] Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Ναυτικής Μηχανολογίας Διπλωματική Εργασία Δημήτριος Πέππας, «Πειραματικός Προσδιορισμός Ιδιοτήτων Διαβροχής Μεταλλικών Επιφανειών».
- [11] Jacob N. Israelachvili UNIVERSITY OF CALIFORNIA SANTA BARBARA, CALIFORNIA, USA «Intermolecular and Surface Forces» σελίδες 196-197.
- [12] Aibrecht Eisner Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Boltzmannstrasse 2, W-8046 Garching near Munich, Germany «Calculation of the surface tension according to van der Waals» σελίδα 147.
- [13] Nicolas G. Hadjiconstantinou, Alejandro L. Garcia, Berni J. Aldera, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551, USA, Center for Computational Sciences and Engineering, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA «The surface properties of a van der Waals fluid» σελίδες 344-345.
- [14] P.W. Atkins «Φυσικοχημεία Τόμος |» σελίδα 188.
- [15] Dani Or, Department of Civil and Environmental Engineering University of Connecticut, Storrs, Connecticut, USA, Markus Tuller, Department of Plant, Soil & Entomological Sciences University of Idaho, Moscow, Idaho, USA, «Capillarity».
- [16] C.G.M. Marangoni, «Sull' espansione delle gocce di un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido», Tipografia dei fratelli Fusi, Pavia, 1865.
- [17] F.J. Zuiderweg, A. Harmens, «The influence of surface phenomena on the performance of distillation columns», Chem. Eng. Sci., 9 (2/3), σελίδες 89-103, 1958.

- [18] F.P. Moens, «The effect of composition and driving force on the performance of packed distillation columns-I», Chem. Eng. Sci., 27, σελίδες 275-284, 1972.
- [19] W.B. Patberg, A.Koers, W.D.E. Steenge, A.A.H. Drinkenburg, «Effectiveness of mass transfer in a packed distillation column in relation surface tension gradients», Chem. Eng. Sci., 38 (6), σελίδες 917-923, 1983.
- [20] H.A. Dijkstra, A.A.H. Drinkenburg, «Enlargement of wetted area and mass transfer due to surface tension gradients: the creeping film phenomenon», Chem. Eng. Sci., 45 (4), σελίδες 1079-1088, 1990.
- [21] PogakuRavindra, University of Malaysia Sabah (UMS), Boon-Beng Lee, University of Malaysia Perlis, «A critical review: Surface and interfacial Tension measurement by the drop weight method».
- [22] Crick C., Ivan P., «Preparation and Characterization of Super-Hydrophobic Surfaces», Chemistry - A European Journal, 16(12), σελίδες 3568 – 3588, 2011.
- [23] Vinaykumar Konduru, «Static and Dynamic Contact Angle Measurement on Rough Surfaces Using Sessile Drop Profile Analysis with Application to Water Management in Low Temperature Fuel Cells», MICHIGAN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY, 2010.
- [24] Dr. Pallab Ghosh, «Surface Tension», Department of Chemical Engineering IIT Guwahati, Guwahati-781039, India.
- [25] Jaroslaw Drelich, Calvin Lamont White, «Measurement of interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems», Michigan Technology University.
- [26] Sugden S. «The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles», J.Chem.Doc 1922, 121 σελίδες 858-866.
- [27] Tai L. Huo, «The Effect of Dynamic Surface Tension on Oxygen Transfer Coefficient in Fine Bubble Aeration System», UNIVERSITY OF CALIFORNIA Los Angeles, 1998.
- [28] M.-E. BOUDH-HIR and G.A. MANSOORI Department of Chemical Engineering University of Illinois at Chicago 810 S. Clinton Street, Chicago, Illinois USA 60607-7000 «Theory of Interfacial Tension of Partially Miscible Liquids».
- [29] Laurent Lacaze,<sup>1,2</sup> Patrick Guenoun,<sup>2,\*</sup> Daniel Beysens,<sup>1,3</sup> Michel Delsanti,<sup>2</sup> Philippe Petitjeans,<sup>1</sup> and Pascal Kurowski Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes (PMMH) <sup>1</sup> Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI), 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 5, <sup>2</sup> France 2 IRAMIS, LIONS, UMR SIS2M 3299 CEA-CNRS, CEA-Saclay, F-91191 Gif-Sur-Yvette Cedex, <sup>3</sup> France 3 CEA, INAC, Service des Basses Températures, F-38042 Grenoble, France «Transient surface tension in miscible liquids».
- [30] S. Rowlinson and B. Widom, Oxford University Press, Oxford, 1982 «Molecular Theory of Capillarity».
- [31] Zhichu Bi, Zenshu Zhang, Fei Xu, Yueying Qian and Jiayong You, «Wettability, oil recovery and Interfacial Tension with an SDBS-Dodecane-Kaolin System» Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101, China.

- [32] P.Sosasundaran, L.Zhang «Absorption of Surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes» Langmuir Center for Colloids and Interfaces, Columbia University, New York.
- [33] Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος, Δ.Καρώνης, «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών» Αθήνα 2014.
- [34] Fuels and Energy Division Office of Mobile Sources United States Environmental Protection Agency 401 M Street SW Washington, D.C.
- [35] J.McMurry, «Οργανική χημεία», τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- [36] S.G.Thomas, J.P.Kleiman and V.O.Brandt, “Analysis of commercial diesel fuels by preparative high performance liquid chromatography and gas chromatography – mass spectrometry”, Ethyl Corporation.
- [37] Frank Cheng-Yu Wang, «Comprehensive three-dimensional gas chromatography mass spectrometry separation of diesel», Analytical Sciences Laboratory, Research Development Support Services, ExxonMobil Research Engineering Company, Annandale, NJ 08801, USA.
- [38] Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών Εργαστηριακή Άσκηση «Ποιότητα Ανάφλεξης Μεσαίων Αποσταγμάτων» Παπαγιάννης Αναστάσιος, Αθήνα 2007.
- [39] Chevron Corporation – Diesel Fuels Technical Review, 2007.
- [40] Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών Εργαστηριακή Άσκηση «Κινηματικό Ιξώδες διαφανών και αδιαφανών υγρών ASTM D-445, IP 71»
- [41] ASTM «Standard Test Method for Dynamic Surface Tension by the Fast-Bubble Technique».
- [42] ASTM «Standard Test Method for Interfacial Tension of Oil Against Water by the Ring Method».
- [43] Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών Εργαστηριακή Άσκηση «Υπολογισμός Ανωτέρα Θερμογόνου Δύναμης (ΑΘΔ) ASTM D-2015.
- [44] Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών Εργαστηριακή Άσκηση «Ιδιότητες Ψυχρής Ροής Προϊόντων Πετρελαίου» Γ.Αναστόπουλος.
- [45] George E. Totten, Steven R Westbrook, Rajesh E. Shah «Fuel and Lubricants Handbook Technology, Properties, Performance and Testing ASTM.
- [46] Qing Shu, Jinfu Wang, Baoxiang Peng, Dezheng Wang, Guangrun Wang «Predicting the surface tension of biodiesel fuels by mixture topological index method at 313 K», Department of Chemical Engineering Tsinghua University Beijing.
- [47] Anna Zdziennicka, Katarzyna Szymczyk, Bronislaw Janczuk, Rafal Longwic «Adhesion of canola and diesel oils to some parts of diesel engine in the light of surface tension components and parameters of these substrates» Lublin Technological University, Lublin Poland.
- [48] Kruss Tensiometers.
- [49] «Μεθοδολογία Αποκριτικών Επιφανειών-Σχεδιασμοί Υποσυνόλου». Πέτρος-Παύλος Δ. Υψηλάντης Διπλωματική Εργασία Επιβλέπων Καθηγητής: Χρήστος Κουκουβίνος

[50] «Introduction to Multivariate Regression Analysis» Alexopoulos EC Department of Public Health, Medical School, University of Patras, Rio Patras, Greece.

[51] Αναζήτηση από τους ιστότοπους:  
<http://www.surfacetension.de/>,[http://www.engineeringtoolbox.com/surface-tension-d\\_962.html](http://www.engineeringtoolbox.com/surface-tension-d_962.html),[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1\\_2\\_3\\_4Tetrahydronaphthalene#section=Heat-of-Vaporization](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2_3_4Tetrahydronaphthalene#section=Heat-of-Vaporization),<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.21428537.html>

[52] «Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines» Bernat Esteban, Jordi-Roger Riba , Grau Baquero, Rita Puig, Antoni Rius Escola Universitària d'Igualada (EUETII-Escola d'Adoberia), Universitat Politècnica de Catalunya, Plaça del Rei 15, 08700 Igualada, Catalunya, Spain

[53] «Estimation of surface tension of fatty acid methyl ester and biodiesel at different temperatures» Suriya Phankosol , Kaokanya Sudaprasert a, Supathra Lilitchan b, Kornkanok Aryusuk, Kanit Krisnangkura Division of Energy Technology, School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand Department of Nutrition, Faculty of Public Health, Mahidol University, Rachathewi, Bangkok 10400, Thailand Division of Biochemical Technology, School of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi (Bangkhuntien), Bangkok 10150, Thailand.

[54] «Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects» C.E. Ejim, B.A. Fleck, A. Amirfazli Department of Mechanical Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alta., Canada T6G 2G8

## Παράρτημα Π1

Πίνακας Π1.1 Πρωτογενείς Μετρήσεις Καθαρών Ουσιών στους 25°C

Καύσιμο	Τ λουτρού ( °C )	1	2	3	ΜΕΣ ΟΣ ΟΡΟΣ	Τ ζυγού (°C )	1	2	3	ΜΕΣ ΟΣ ΟΡΟΣ	γ (mN/ m)	1	2	3	ΜΕΣ ΟΣ ΟΡΟΣ	Τυπική Απόκλιση
<b>1-methylnaphthalene 97%</b>	27,50	27,5 0	27,4 0	27,4 0	27,45	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	39,00	39,0 0	39,0 0	39,0 0	39,00	0,00
<b>1,2,3,4 tetrahydronaphthelene</b>	27,40	27,4 0	27,4 0	27,4 0	27,40	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	35,60	35,6 0	35,5 0	35,5 0	35,55	0,06
<b>HMN</b>	27,30	27,4 0	27,4 0	27,4 0	27,38	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	24,30	24,3 0	24,3 0	24,3 0	24,30	0,00
<b>T-26</b>	27,40	27,4 0	27,4 0	27,4 0	27,40	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	26,80	26,8 0	26,7 0	26,7 0	26,75	0,06
<b>U-19</b>	27,40	27,4 0	27,4 0	27,4 0	27,40	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	23,90	23,9 0	23,7 0	23,7 0	23,80	0,12
<b>C16</b>	27,70	27,6 0	27,5 0	27,5 0	27,58	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	26,20	26,1 0	26,2 0	26,0 0	26,13	0,10
<b>decahydronaphthelene</b>	26,60	26,6 0	26,6 0	26,7 0	26,63	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	30,70	30,6 0	30,5 0	30,5 0	30,58	0,10
<b>1-phenyloctane 99%</b>	27,20	27,1 0	27,1 0	27,1 0	27,13	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	24,30	24,2 0	24,2 0	24,1 0	24,20	0,08
<b>1-phenyldodecane 97%</b>	26,70	26,7 0	26,7 0	26,7 0	26,70	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	29,70	29,6 0	29,5 0	29,4 0	29,55	0,13
<b>2-6-10-14 tetramethylpentadecane 98%</b>	27,80	27,7 0	27,6 0	27,5 0	27,65	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,0 0	25,00	26,10	26,1 0	26,0 0	26,0 0	26,05	0,06

Πίνακας Π1.2 Πρωτογενείς Μετρήσεις Καθαρών Ουσιών στους 40°C

Καύσιμο	Τ λουτρο ύ ( C )	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	Τ ζυγο ύ ( C )	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	γ (mN /m)	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	Τυπική Απόκλιση
<b>1-methylnaphthalene 97%</b>	42,40	42,4 0	42,6 0	42,6 0	42,50	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	37,1 0	37,0 0	36,9 0	36,9 0	36,98	0,10
<b>1,2,3,4 tetrahydronaphthalene</b>	42,70	42,5 0	42,5 0	42,5 0	42,55	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	34,5 0	34,5 0	34,3 0	34,2 0	34,38	0,15
<b>HMN</b>	42,50	42,5 0	42,5 0	42,5 0	42,50	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	23,2 0	23,2 0	23,2 0	23,1 5	23,19	0,03
<b>T-26</b>	42,60	42,6 0	42,7 0	42,8 0	42,68	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	26,0 0	25,9 0	25,8 0	25,7 0	25,85	0,13
<b>U-19</b>	42,60	42,7 0	42,7 0	42,7 0	42,68	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	22,6 0	22,6 0	22,6 0	22,6 0	22,60	0,00
<b>C16</b>	42,90	42,9 0	42,7 0	42,6 0	42,78	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	25,1 0	25,0 0	24,7 0	24,9 0	24,93	0,17
<b>decahydronaphthalene</b>	42,60	42,6 0	42,6 0	42,7 0	42,63	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	29,1 0	28,9 0	28,8 0	28,7 0	28,88	0,17
<b>1-phenyloctane 99%</b>	42,70	42,7 0	42,7 0	42,8 0	42,73	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	23,5 0	23,4 0	23,3 0	23,3 0	23,38	0,10
<b>1-phenyldodecane 97%</b>	42,70	42,7 0	42,7 0	42,8 0	42,73	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	27,8 0	27,6 0	27,4 0	27,4 0	27,55	0,19
<b>2-6-10-14 tetramethylpentadecane 98%</b>	42,80	42,9 0	42,9 0	43,0 0	42,90	40,00	40,0 0	40,0 0	40,0 0	40,00	25,5 0	25,2 0	25,0 0	25,0 0	25,18	0,24

Πίνακας Π1.3 Πρωτογενείς Μετρήσεις Καθαρών Ουσιών στους 60°C

Καύσιμο	Τ λουτρο ύ ( C )	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	Τ ζυγο ύ ( C )	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	γ (mN /m)	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	Τυπική Απόκλιση
<b>1-methylnaphthalene 97%</b>	63,50	63,4 0	63,4 0	63,0 0	63,33	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	35,8 0	35,7 0	35,5 0	35,4 0	35,60	0,18
<b>1,2,3,4 tetrahydronaphthel ene</b>	62,90	62,7 0	62,7 0	62,7 0	62,75	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	32,2 0	31,9 0	31,6 0	31,4 0	31,78	0,35
<b>HMN</b>	63,50	63,6 0	63,7 0	63,9 0	63,68	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	23,0 0	22,8 5	22,6 0	22,4 0	22,71	0,27
<b>T-26</b>	63,00	63,1 0	63,2 0	63,3 0	63,15	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	26,0 0	25,7 0	25,4 0	25,1 0	25,55	0,39
<b>U-19</b>	63,50	63,2 0	63,1 0	62,9 0	63,18	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	23,2 0	22,7 0	22,4 0	22,1 0	22,60	0,47
<b>C16</b>	62,80	63,0 0	63,0 0	63,1 0	62,98	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	24,6 5	24,3 0	24,1 0	23,9 0	24,24	0,32
<b>decahydronaphthele ne</b>	63,60	63,7 0	63,8 0	63,9 0	63,75	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	28,9 0	28,6 0	28,4 0	28,2 0	28,53	0,30
<b>1-phenyloctane 99%</b>	63,50	63,7 0	63,7 0	63,8 0	63,68	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	23,3 0	23,0 0	22,9 0	22,7 0	22,98	0,25
<b>1-phenyldodecane 97%</b>	62,80	62,8 0	62,7 0	62,7 0	62,75	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	27,8 0	27,4 0	27,2 0	26,9 0	27,33	0,38
<b>2-6-10-14 tetramethylpentade cane 98%</b>	62,70	62,5 0	62,5 0	62,5 0	62,55	60,00	60,0 0	60,0 0	60,0 0	60,00	23,3 0	23,0 0	22,9 0	22,7 0	22,98	0,25



Πίνακας Π1.4 Πρωτογενείς Μετρήσεις Δειγμάτων στους 25°C

Καύσιμο	T ( C ) λουτρώ	1	2	3	ΜΕΣ ΟΣ ΟΡΟΣ	T ( C ) ζυγού	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	γ (m N/ m)	1	2	3	ΜΕΣ ΟΣ ΟΡΟΣ	Τυπική απόκλι ση
<b>E1500</b>	26,90	26,9 0	26, 90	26, 90	26,90	24,9 0	24,9 0	24, 90	24, 90	24,90	27, 70	27, 60	27, 70	27, 40	27,60	0,14
<b>50 HVO/50U4000</b>	27,20	27,2 0	27, 20	27, 20	27,20	25,0 0	25,0 0	25, 00	25, 00	25,00	27, 60	27, 60	27, 60	27, 70	27,63	0,05
<b>30 S103/70 S100 (A)</b>	27,00	27,0 0	27, 00	27, 00	27,00	24,9 0	24,9 0	24, 90	24, 90	24,90	27, 70	27, 50	27, 50	27, 40	27,53	0,13
<b>1779</b>	27,20	27,2 0	27, 20	27, 20	27,20	25,0 0	25,0 0	25, 00	25, 00	25,00	28, 10	28, 10	27, 90	28, 10	28,05	0,10
<b>30 S103/70 4000</b>	27,20	27,2 0	27, 20	27, 20	27,20	25,0 0	25,0 0	25, 00	25, 00	25,00	28, 60	28, 30	28, 30	28, 20	28,35	0,17
<b>50 HT S100/50 HC S101</b>	26,90	26,9 0	26, 90	26, 90	26,90	24,9 0	24,9 0	24, 90	24, 90	24,90	28, 50	28, 50	28, 50	28, 60	28,53	0,05
<b>40 S101/ 60 S100 (B)</b>	27,00	27,0 0	27, 00	27, 00	27,00	24,9 0	24,9 0	24, 90	24, 90	24,90	27, 20	27, 40	27, 20	27, 30	27,28	0,10
<b>20 ΚΗΡΟΖΙΝΙ HC S103/80 HC S101</b>	27,00	27,0 0	27, 00	27, 00	27,00	24,9 0	24,9 0	24, 90	24, 90	24,90	27, 60	27, 70	27, 60	27, 80	27,68	0,10
<b>10 HC S103/ 90 HC S101</b>	27,20	27,2 0	27, 20	27, 20	27,20	25,0 0	25,0 0	25, 00	25, 00	25,00	27, 00	26, 90	26, 90	27, 50	27,08	0,29
<b>10 S103/ 90 4000</b>	27,20	27,2 0	27, 20	27, 20	27,20	25,0 0	25,0 0	25, 00	25, 00	25,00	29, 50	29, 50	29, 30	29, 50	29,45	0,10
<b>15 S103/ 85 1500</b>	27,20	27,2 0	27, 20	27, 20	27,20	25,3 0	25,2 0	25, 00	25, 10	25,15	26, 70	26, 60	26, 50	26, 50	26,58	0,10
<b>20 S103/ 80 S100</b>	27,20	27,2	27, 27,	27, 27,	27,20	25,0	24,9	24, 24,	24, 24,	24,93	28, 28,	28, 28,	28, 28,	28, 28,	28,03	0,05

		0	20	20		0	0	90	90		00	10	00	00		
<b>A 95/ 5 HVO</b>	26,70	26,7	26,	26,	26,73	24,9	24,9	24,	24,	24,90	27,	27,	27,	27,	27,38	0,15
		0	70	80		0	0	90	90		50	20	50	30		
<b>4000</b>	27,50	27,5	27,	27,	27,50	24,9	24,9	24,	24,	24,90	29,	29,	29,	29,	29,35	0,06
		0	50	50		0	0	90	90		40	30	40	30		
<b>25 HVO/75 U4000</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	29,	29,	28,	28,	28,95	0,06
		0	20	20		0	0	00	00		00	00	90	90		
<b>(A) (80 1500/20 S103) 80/20 HVO</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,25	24,9	25,0	25,	25,	24,98	27,	27,	27,	27,	27,15	0,06
		0	30	30		0	0	00	00		20	10	20	10		
<b>20 S103/ 80 1500</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,08	0,05
		0	20	20		0	0	00	00		10	10	10	00		
<b>20 S103/ 80 4000</b>	27,00	27,0	27,	27,	27,00	24,9	24,9	24,	24,	24,90	29,	28,	28,	28,	28,90	0,14
		0	00	00		0	0	90	90		10	80	90	80		
<b>15 HVO/ 85 A</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,15	0,10
		0	20	20		0	0	00	00		20	20	20	00		
<b>FLL</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	29,	28,	28,	28,	28,90	0,08
		0	20	20		0	0	00	00		00	90	90	80		
<b>4000 BLUE</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	30,	30,	30,	30,	30,35	0,06
		0	30	30		0	0	00	00		40	30	40	30		
<b>10 HVO/ 90 A</b>	28,00	27,9	27,	27,	27,85	25,2	25,1	25,	25,	25,18	27,	27,	27,	27,	27,38	0,17
		0	80	70		0	0	20	20		60	40	30	20		
<b>20 HVO / (40-60) 80</b>	27,40	27,3	27,	27,	27,30	25,2	25,1	25,	25,	25,15	27,	27,	27,	27,	27,10	0,08
		0	30	20		0	0	20	10		20	10	10	00		
<b>20 S103 / 80 1500</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,08	0,05
		0	20	20		0	0	00	00		10	10	10	00		
<b>5 KHPOZINH S103/ 95 HC S101</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	28,	28,	28,	28,	28,40	0,08
		0	20	20		0	0	00	00		50	40	30	40		
<b>20 HVO / (30-70) 80</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	24,9	24,9	24,	25,	24,93	27,	27,	27,	27,	27,38	0,10
		0	20	20		0	0	90	00		50	40	30	30		
<b>U4000/LCCOr 10%</b>	27,20	27,1	27,	27,	27,13	25,0	25,0	25,	25,	25,00	30,	30,	30,	30,	30,40	0,14
		0	10	10		0	0	00	00		60	40	30	30		
<b>TK47AM/LCCOr 40%</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	30,	30,	30,	30,	30,28	0,10

		0	20	20		0	0	00	00		40	20	30	20		
<b>TK47AM/LCCOr 30%</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,15	25,0	25,0	25,	25,	25,00	30,	30,	30,	30,	30,23	0,19
		0	10	10		0	0	00	00		50	20	10	10		
<b>TK47AM/LCCOr 20 %</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	24,9	24,9	24,	24,	24,90	30,	29,	29,	29,	29,85	0,17
		0	20	20		0	0	90	90		10	80	80	70		
<b>TK47AM/LCCOr 10%</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	29,	29,	29,	29,	29,43	0,10
		0	20	20		0	0	00	00		50	50	40	30		
<b>LCO</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	32,	32,	32,	32,	32,33	0,05
		0	20	20		0	0	00	00		40	30	30	30		
<b>U4000/LCCOr 20%</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	30,	30,	30,	30,	30,78	0,10
		0	20	20		0	0	00	00		90	80	70	70		
<b>U4000/LCCOr 30%</b>	27,10	27,1	27,	27,	27,15	24,9	25,0	25,	25,	24,98	31,	30,	30,	30,	30,93	0,13
		0	20	20		0	0	00	00		10	90	90	80		
<b>T-771</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,2	25,2	25,	25,	25,18	29,	28,	29,	28,	29,03	0,26
		0	30	30		0	0	20	10		40	80	00	90		
<b>CKL</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,15	25,0	25,0	25,	25,	25,00	28,	28,	28,	28,	28,38	0,17
		0	10	10		0	0	00	00		60	40	20	30		
<b>T-775</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,25	25,2	25,2	25,	25,	25,20	28,	28,	28,	28,	28,43	0,15
		0	20	20		0	0	20	20		60	50	30	30		
<b>779 B</b>	27,10	27,2	27,	27,	27,18	24,9	24,9	24,	24,	24,90	28,	28,	28,	28,	28,45	0,26
		0	20	20		0	0	90	90		80	50	30	20		
<b>S-101 MIT BEE 2015</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,23	25,1	25,1	25,	25,	25,13	28,	28,	28,	28,	28,55	0,21
		0	20	30		0	0	10	20		80	60	50	30		
<b>S-100 U-100</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,40	0,14
		0	20	20		0	0	00	00		60	40	30	30		
<b>5% TETRALINE 1500</b>	27,00	27,0	27,	27,	27,00	24,9	24,9	24,	24,	24,90	28,	28,	28,	28,	28,18	0,17
		0	00	00		0	0	90	90		40	20	10	00		
<b>10% TETRALINE 1500</b>	27,00	27,0	27,	27,	27,00	24,9	24,9	24,	24,	24,90	28,	28,	28,	28,	28,45	0,26
		0	00	00		0	0	90	90		70	60	40	10		
<b>10% HMN 1500</b>	27,00	27,0	27,	27,	27,00	24,8	24,8	24,	24,	24,83	27,	27,	27,	27,	27,43	0,05
		0	00	00		0	0	80	90		50	40	40	40		
<b>5% HMN 5%TETRALINE</b>	27,00	27,0	27,	27,	27,00	24,8	24,8	24,	24,	24,83	28,	28,	28,	28,	28,30	0,16

<b>90% 1500</b>		0	00	00		0	0	80	90		50	30	30	10		
<b>5% HMN-1500</b>	27,00	27,0	27,	27,	27,00	24,9	24,9	24,	24,	24,90	28,	27,	27,	27,	27,75	0,21
		0	00	00		0	0	90	90		00	80	70	50		
<b>MOH EV -327 3/2015</b>	27,10	27,1	27,	27,	27,10	25,0	25,0	24,	25,	24,98	27,	27,	27,	27,	27,58	0,10
		0	10	10		0	0	90	00		70	50	60	50		
<b>EtOH 15/ HVO 85</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,2	25,2	25,	25,	25,20	24,	24,	24,	24,	24,23	0,17
		0	30	30		0	0	20	20		30	40	20	00		
<b>MOH</b>	26,70	26,9	26,	26,	26,85	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,05	0,06
		0	90	90		0	0	00	00		10	00	10	00		
<b>marine blend 1:120</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,80	0,00
		0	30	30		0	0	00	00		80	80	80	80		
<b>FCC U3200 LCO (3)</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	30,	30,	30,	30,	30,45	0,06
		0	30	30		0	0	00	00		50	40	40	50		
<b>250 g DIESEL 0,5 LCCO</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,80	0,00
		0	30	30		0	0	00	00		80	80	80	80		
<b>BEE HDS R/D STR-RMN (6)</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	28,	28,	28,	28,	28,03	0,05
		0	30	30		0	0	00	00		10	00	00	00		
<b>AUTOMARINE 47 (4)</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,1	25,	25,	25,08	29,	29,	29,	29,	29,10	0,08
		0	30	30		0	0	10	10		20	10	10	00		
<b>25 BEE 75 LCO U3200 STR RUN</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	29,	29,	29,	29,	29,78	0,10
		0	20	20		0	0	00	00		80	90	70	70		
<b>MDH MHC DIESEL</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	26,	26,	26,	26,	26,33	0,13
		0	20	20		0	0	00	00		50	30	30	20		
<b>50% LCO U3200 50% BEE STR.RUN</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	29,	29,	29,	29,	29,28	0,05
		0	30	30		0	0	00	00		30	30	20	30		
<b>25% U3200 LCO 75% BEE STR.RUN</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,1	25,1	25,	25,	25,10	25,	25,	25,	25,	25,35	0,06
		0	30	30		0	0	10	10		40	40	30	30		
<b>TK 47</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	29,	29,	30,	29,	29,90	0,08
		0	20	20		0	0	00	00		90	90	00	80		
<b>TK 57</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,1	25,1	25,	25,	25,10	27,	27,	27,	26,	26,98	0,05
		0	30	30		0	0	10	10		00	00	00	90		
<b>TK 80</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	29,	29,	29,	29,	29,08	0,10

		0	30	30		0	0	00	00		20	10	00	00		
<b>TK 47 NEW MARINE</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	28,	28,	28,	28,	28,05	0,06
		0	30	30		0	0	00	00		10	10	00	00		
<b>DIESEL TK 75</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,60	0,00
		0	30	30		0	0	00	00		60	60	60	60		
<b>S102-U34</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	28,	28,	28,	28,	28,13	0,05
		0	30	30		0	0	00	00		20	10	10	10		
<b>RID U-100</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,13	0,05
		0	30	30		0	0	00	00		10	20	10	10		
<b>DO TK-77</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,58	0,10
		0	30	30		0	0	00	00		70	50	50	60		
<b>D-OIL TK 49</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,70	0,00
		0	30	30		0	0	00	00		70	70	70	70		
<b>DIESEL TK 51</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	27,	27,	27,	27,60	0,00
		0	30	30		0	0	00	00		60	60	60	60		
<b>SAMPLE 24 WHITE SPIRIT S24-G4 D86 GROUP 4</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	23,	23,	23,	23,	23,60	0,00
		0	30	30		0	0	00	00		60	60	60	60		
<b>SAMPLE 21 JET S21-G4 D86 GROUP 4</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	24,	24,	24,	24,	24,75	0,06
		0	30	30		0	0	00	00		80	80	70	70		
<b>SAMPLE 20 JET S20-G4 D86 GROUP 4</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	24,	24,	24,	24,	24,58	0,10
		0	30	30		0	0	00	00		50	60	50	70		
<b>SAMPLE 13 DIESEL S13-G4 D86 GROUP 4</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	26,	26,	26,	26,	26,53	0,13
		0	30	30		0	0	00	00		70	50	50	40		
<b>SAMPLE 11 DIESEL S11-G4 D86 GROUP 4</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	25,	25,	25,	25,	25,58	0,15
		0	30	30		0	0	00	00		70	70	50	40		
<b>SAMPLE 15 DIESEL S15-G4 D86 GROUP 4</b>	27,20	27,2	27,	27,	27,20	25,0	25,0	25,	25,	25,00	27,	26,	26,	26,	26,93	0,13
		0	20	20		0	0	00	00		10	90	90	80		
<b>SMAPLE 18 JET S18-G4 D86 GROUP 4</b>	27,30	27,3	27,	27,	27,30	25,0	25,0	25,	25,	25,00	24,	24,	24,	24,	24,63	0,05
		0	30	30		0	0	00	00		70	60	60	60		
<b>SAMPLE 16 DIESEL S16-G4 D86 GROUP 4</b>	27,00	27,0	27,	27,	27,00	25,0	25,0	24,	25,	24,98	25,	25,	25,	25,	25,78	0,10
		0	00	00		0	0	90	00		90	80	70	70		

<b>SAMPLE 22 DIESEL S22-G4 D86 GROUP 4</b>	27,30	27,30	27,30	27,30	27,30	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,70	25,50	25,40	25,50	25,53	0,13
<b>SAMPLE 14 DIESEL S14-G4 D86 GROUP 4</b>	27,00	27,20	27,20	27,20	27,15	24,90	25,00	25,00	25,00	24,98	27,80	27,70	27,70	27,70	27,73	0,05
<b>SAMPLE 10 DIESEL S10-G4 D86 GROUP 4</b>	27,30	27,30	27,30	27,30	27,30	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,20	25,10	25,10	25,10	25,10	0,08

### Πίνακας Π1.5 Πρωτογενείς Μετρήσεις Δειγμάτων στους 40°C

Καύσιμο	Τ λουτρού C	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	Τ ζυγού C	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	γ mN /m	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ
<b>E1500</b>	43,30	43,00	43,00	43,10	43,03	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,70	26,60	26,50	26,50	26,53	0,06
<b>50 HVO/50U4000</b>	43,00	43,00	43,00	43,00	43,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,20	27,10	27,10	27,00	27,07	0,06
<b>30 S103/70 S100 (A)</b>	43,10	43,20	43,20	43,10	43,17	40,10	40,10	40,10	40,10	40,10	26,60	26,60	26,50	26,50	26,53	0,06
<b>1779</b>	43,10	42,90	42,90	42,90	42,90	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,90	26,90	26,90	26,90	26,90	0,00
<b>30 S103/70 4000</b>	42,90	42,90	42,90	42,90	42,90	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,80	27,60	27,60	27,40	27,53	0,12
<b>50 HT S100/50 HC S101</b>	42,90	42,90	42,80	42,80	42,83	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,40	27,50	27,40	27,40	27,43	0,06
<b>40 S101/ 60 S100 (B)</b>	42,80	42,90	42,90	43,00	42,93	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,40	26,20	26,20	26,20	26,20	0,00
<b>20 ΚΗΡΟΖΙΝΙ HC S103/80 HC S101</b>	43,10	43,00	43,00	42,90	42,97	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,80	26,80	26,90	26,90	26,87	0,06
<b>10 HC S103/ 90 HC S101</b>	43,20	43,20	43,20	43,20	43,20	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,00	27,10	26,90	26,90	26,97	0,12
<b>10 S103/ 90 4000</b>	43,20	43,20	43,20	43,20	43,20	40,00	40,00	40,00	40,00	40,13	28,28	28,28	28,28	28,28	28,53	0,06

		20	20	20		0	00	10	30		70	60	50	50		
<b>15 S103/ 85 1500</b>	43,30	43,40	43,40	43,50	43,43	40,20	40,20	40,30	40,30	40,27	26,30	26,20	26,30	26,20	26,23	0,06
<b>20 S103/ 80 S100</b>	43,30	43,40	43,40	43,60	43,47	40,20	40,20	40,20	40,40	40,27	27,40	27,20	27,20	27,10	27,17	0,06
<b>A 95/ 5 HVO</b>	42,90	42,90	43,00	43,10	43,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,60	26,50	26,40	26,40	26,43	0,06
<b>4000</b>	43,20	43,20	43,20	42,90	43,10	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	29,30	29,30	29,30	29,20	29,27	0,06
<b>25 HVO/75 U4000</b>	43,20	43,20	43,20	42,80	43,07	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	28,20	28,10	28,00	28,00	28,03	0,06
<b>(A) (80 1500/20 S103) 80/20 HVO</b>	43,10	43,10	43,20	43,20	43,17	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,00	25,90	25,80	25,80	25,83	0,06
<b>20 S103/ 80 1500</b>	43,20	43,10	43,00	42,90	43,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,20	26,10	26,10	26,00	26,07	0,06
<b>20 S103/ 80 4000</b>	42,80	42,00	43,00	43,10	42,70	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	28,10	28,00	28,00	27,90	27,97	0,06
<b>15 HVO/ 85 A</b>	42,90	42,90	42,80	42,80	42,83	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,20	26,10	26,20	26,10	26,13	0,06
<b>FLL</b>	42,90	43,00	43,10	43,20	43,10	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	28,10	28,00	28,00	28,00	28,00	0,00
<b>4000 BLUE</b>	43,20	43,20	43,20	43,10	43,17	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	29,30	29,20	29,10	29,10	29,13	0,06
<b>10 HVO/ 90 A</b>	43,00	43,00	42,90	42,90	42,93	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,60	26,60	26,50	26,50	26,53	0,06
<b>20 HVO / (40-60) 80</b>	42,80	42,90	42,90	43,10	42,97	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,20	26,20	26,20	26,10	26,17	0,06
<b>20 S103 / 80 1500</b>	42,90	42,80	42,80	42,80	42,80	40,10	40,10	40,10	40,10	40,10	26,50	26,30	26,20	26,20	26,23	0,06
<b>5 KHPOZINH S103/ 95 HC S101</b>	42,80	42,80	42,90	42,90	42,87	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,70	27,50	27,50	27,40	27,47	0,06
<b>20 HVO / (30-70) 80</b>	42,90	43,00	43,00	43,00	43,07	40,00	40,00	40,00	40,00	40,03	26,26	26,26	26,26	26,26	26,33	0,06

		00	10	10		0	00	10	00		40	40	30	30		
<b>U4000/LCCOr 10%</b>	43,00	43,00	43,10	43,10	43,07	40,00	39,90	40,00	40,00	39,97	29,80	29,70	29,70	29,70	29,70	0,00
<b>TK47AM/LCCOr 40%</b>	42,90	42,90	43,00	43,00	42,97	40,10	40,00	40,00	39,90	39,97	29,40	29,30	29,20	29,30	29,27	0,06
<b>TK47AM/LCCOr 30%</b>	43,00	43,00	43,00	43,10	43,03	39,90	39,90	40,00	40,00	39,97	29,10	29,00	28,90	28,90	28,93	0,06
<b>TK47AM/LCCOr 20 %</b>	43,10	43,10	43,10	43,10	43,10	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	28,90	28,80	28,80	28,70	28,77	0,06
<b>TK47AM/LCCOr 10%</b>	43,20	43,20	43,10	43,00	43,10	39,90	40,00	40,00	40,00	40,00	28,60	28,60	28,50	28,40	28,50	0,10
<b>LCO</b>	42,80	42,80	42,80	42,80	42,80	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	31,40	31,40	31,40	31,30	31,37	0,06
<b>U4000/LCCOr 20%</b>	42,80	42,80	42,80	42,80	42,80	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	29,80	29,70	29,70	29,70	29,70	0,00
<b>U4000/LCCOr 30%</b>	42,90	42,80	42,80	42,90	42,83	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	29,90	29,80	29,70	29,70	29,73	0,06
<b>T-771</b>	42,80	42,80	42,90	43,00	42,90	39,90	40,00	39,90	40,00	39,97	28,10	28,00	28,00	27,80	27,93	0,12
<b>CKL</b>	43,20	43,10	43,00	42,80	42,97	40,00	40,00	40,00	39,90	39,97	27,10	27,00	27,10	26,90	27,00	0,10
<b>T-775</b>	42,90	43,00	43,10	43,10	43,07	39,90	40,00	40,00	40,00	40,00	27,20	27,10	27,00	27,00	27,03	0,06
<b>779 B</b>	43,00	43,00	43,10	43,20	43,10	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,20	27,10	27,00	27,10	27,07	0,06
<b>S-101 MIT BEE 2015</b>	43,10	43,20	43,30	43,20	43,23	39,90	40,00	40,00	40,00	40,00	27,40	27,30	27,30	27,30	27,30	0,00
<b>S-100 U-100</b>	43,20	43,10	43,00	42,90	43,00	40,00	40,10	40,10	40,00	40,07	26,30	26,20	26,20	26,10	26,17	0,06
<b>5% TETRALINE 1500</b>	43,10	43,00	42,90	42,90	42,93	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,00	26,90	26,90	26,80	26,87	0,06
<b>10% TETRALINE 1500</b>	43,10	43,10	43,10	42,90	42,97	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,27	27,27	27,27	27,27	27,07	0,06



		00	00	90		0	00	00	00		20	10	10	00		
<b>10% HMN 1500</b>	42,90	42,90	42,90	42,90	42,90	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,50	26,30	26,30	26,20	26,27	0,06
<b>5% HMN 5%TETRALINE 90% 1500</b>	42,90	42,90	42,90	42,90	42,90	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,90	26,80	26,70	26,70	26,73	0,06
<b>5% HMN-1500</b>	43,00	43,00	43,10	43,20	43,10	40,00	40,00	40,00	40,10	40,03	26,50	26,40	26,40	26,40	26,40	0,00
<b>MOH EV -327 3/2015</b>	43,20	43,20	43,30	43,30	43,23	40,00	40,00	40,00	40,10	40,03	26,30	26,20	26,30	26,30	26,27	0,06
<b>EtOH 15/ HVO 85</b>	43,20	43,30	43,30	43,20	43,27	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	24,30	24,30	24,20	24,20	24,23	0,06
<b>MOH</b>	43,30	43,30	43,20	43,10	43,20	40,10	40,10	40,00	40,10	40,07	26,30	26,30	26,20	26,30	26,27	0,06
<b>marine blend 1:120</b>	42,80	42,90	43,10	43,10	43,03	39,90	40,00	40,10	40,10	40,07	26,90	26,90	26,80	26,80	26,83	0,06
<b>FCC U3200 LCO (3)</b>	42,80	42,90	43,00	43,10	43,00	39,90	40,00	40,00	40,10	40,03	29,60	29,50	29,50	29,40	29,47	0,06
<b>250 g DIESEL 0,5 LCCO</b>	43,00	42,90	42,80	42,80	42,83	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,20	27,10	27,00	27,00	27,03	0,06
<b>BEE HDS R/D STR-RMN (6)</b>	43,00	42,90	42,80	42,80	42,83	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,20	27,10	27,00	27,00	27,03	0,06
<b>AUTOMARINE 47 (4)</b>	43,20	43,00	42,90	42,90	42,93	40,10	40,10	40,10	40,00	40,07	28,20	28,10	28,10	28,10	28,10	0,00
<b>25 BEE 75 LCO U3200 STR RUN</b>	42,80	42,90	42,90	43,00	42,93	39,90	39,90	40,00	40,00	39,97	28,80	28,80	28,80	28,70	28,77	0,06
<b>MDH MHC DIESEL</b>	43,20	43,20	43,10	43,00	43,10	40,10	40,10	40,10	40,10	40,10	25,40	25,20	25,10	25,00	25,10	0,10
<b>50% LCO U3200 50% BEE STR.RUN</b>	42,80	42,80	42,80	42,90	42,83	40,00	39,90	40,00	40,00	39,97	28,00	27,90	27,90	27,90	27,90	0,00
<b>25% U3200 LCO 75% BEE STR.RUN</b>	42,90	42,90	43,00	43,10	43,00	39,90	39,90	40,00	40,00	39,97	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	0,00
<b>TK 47</b>	43,00	43,00	43,00	43,00	43,13	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	29,00	29,00	29,00	29,00	29,03	0,06

		10	10	20		0	00	00	00		20	10	00	00		
<b>TK 57</b>	43,10	42,90	42,80	42,70	42,80	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,30	26,20	26,10	26,10	26,13	0,06
<b>TK 80</b>	42,90	42,90	42,90	42,90	42,90	40,20	40,20	40,20	40,20	40,20	26,90	26,80	26,80	26,70	26,77	0,06
<b>TK 47 NEW MARINE</b>	42,80	42,80	42,80	42,90	42,83	39,90	39,90	40,00	40,00	39,97	27,50	27,40	27,30	27,30	27,33	0,06
<b>DIESEL TK 75</b>	42,80	42,80	42,90	42,90	42,87	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,90	26,90	26,90	26,80	26,87	0,06
<b>S102-U34</b>	42,80	42,80	42,90	43,00	42,90	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,40	27,30	27,20	27,20	27,23	0,06
<b>RID U-100</b>	43,10	43,20	43,20	43,30	43,23	40,00	40,00	40,10	40,00	40,03	26,40	26,40	26,30	26,20	26,30	0,10
<b>DO TK-77</b>	43,10	43,20	43,30	43,30	43,27	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	26,80	26,70	26,70	26,70	26,70	0,00
<b>D-OIL TK 49</b>	43,00	43,10	43,20	43,20	43,17	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,20	27,00	27,00	27,00	27,00	0,00
<b>DIESEL TK 51</b>	42,90	43,00	43,10	43,10	43,07	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	27,10	27,00	26,90	26,90	26,93	0,06
<b>SAMPLE 24 WHITE SPIRIT S24-G4 D86 GROUP 4</b>	43,10	43,20	43,30	43,30	43,27	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	22,70	22,70	22,70	22,60	22,67	0,06
<b>SAMPLE 21 JET S21-G4 D86 GROUP 4</b>	43,10	43,20	43,20	43,30	43,23	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	24,10	24,10	24,00	24,00	24,03	0,06
<b>SAMPLE 20 JET S20-G4 D86 GROUP 4</b>	43,20	43,00	43,00	42,90	42,97	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	23,90	23,80	23,80	23,80	23,80	0,00
<b>SAMPLE 13 DIESEL S13-G4 D86 GROUP 4</b>	43,10	43,20	43,20	43,20	43,20	39,90	40,00	40,00	40,00	40,00	26,00	25,80	25,70	25,60	25,70	0,10
<b>SAMPLE 11 DIESEL S11-G4 D86 GROUP 4</b>	43,00	43,10	43,20	43,30	43,20	40,00	40,00	40,00	40,10	40,03	25,40	25,30	25,10	25,10	25,17	0,12
<b>SAMPLE 15 DIESEL S15-G4 D86 GROUP 4</b>	43,10	43,20	43,20	43,20	43,20	40,00	40,00	40,10	40,20	40,10	26,70	26,60	26,40	26,40	26,47	0,12
<b>SMAPLE 18 JET S18-G4</b>	43,10	43,20	43,20	43,20	43,23	40,00	40,00	40,00	40,00	40,17	24,24	24,24	24,24	26,26	24,97	1,67

<b>D86 GROUP 4</b>		20	20	30		0	00	20	30		20	00	00	90		
<b>SAMPLE 16 DIESEL S16- G4 D86 GROUP 4</b>	43,10	43,00	42,90	42,90	42,93	40,20	40,20	40,20	40,10	40,17	25,50	25,30	25,20	25,10	25,20	0,10
<b>SAMPLE 22 DIESEL S22- G4 D86 GROUP 4</b>	42,90	42,90	42,90	42,90	42,90	40,10	40,10	40,10	40,10	40,10	25,10	24,90	24,70	24,60	24,73	0,15
<b>SAMPLE 14 DIESEL S14- G4 D86 GROUP 4</b>	42,90	43,00	43,00	43,10	43,03	40,00	40,10	40,10	40,10	40,10	27,00	27,00	27,00	26,90	26,97	0,06
<b>SAMPLE 10 DIESEL S10- G4 D86 GROUP 4</b>	42,90	42,90	42,90	43,00	42,93	39,90	40,00	40,00	40,10	40,03	24,60	24,60	24,40	24,40	24,47	0,12

#### Πίνακας Π1.6 Πρωτογενείς Μετρήσεις Δειγμάτων στους 60°C

Καύσιμο	T ( C ) λουτρο ύ	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	T ( C ) ζυγο ύ	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	γ (mN /m)	1	2	3	ΜΕΣΟ Σ ΟΡΟΣ	Τυπική Απόκλι ση
<b>E1500</b>	64,70	64,80	64,90	65,20	64,90	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,90	25,50	25,40	25,20	25,50	0,29
<b>50 HVO/50 U4000</b>	64,70	64,40	64,40	64,30	64,45	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,80	25,60	25,50	25,40	25,58	0,17
<b>30 S103/70 S100 (A)</b>	66,30	66,30	66,10	65,80	66,13	60,10	60,10	60,00	60,08	26,60	26,40	26,00	26,00	26,25	0,30	
<b>1779</b>	65,20	65,10	65,20	65,40	65,23	60,00	60,00	60,00	60,00	27,00	26,30	26,10	25,90	26,33	0,48	
<b>30 S103/70 4000</b>	65,10	65,10	65,20	65,20	65,15	60,00	60,00	60,00	60,00	27,10	26,90	26,70	26,50	26,80	0,26	
<b>50 HT S100/50 HC S101</b>	65,70	65,30	64,90	64,80	65,18	60,00	60,00	60,00	60,00	27,10	26,90	26,60	26,30	26,73	0,35	
<b>40 S101/ 60 S100 (B)</b>	66,00	66,10	66,20	66,30	66,15	60,10	60,10	60,10	60,10	25,80	25,60	25,40	25,30	25,53	0,22	

<b>20 KHPOZINI HC S103/80 HC S101</b>	64,80	64,70	64,70	64,70	64,73	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,90	25,50	25,30	25,20	25,48	0,31
<b>10 HC S103/ 90 HC S101</b>	65,40	65,50	65,70	65,90	65,63	60,00	60,00	60,00	60,10	60,03	26,30	26,10	26,20	25,90	26,13	0,17
<b>10 S103/ 90 4000</b>	65,90	66,00	66,20	66,00	66,03	60,10	60,10	60,10	60,00	60,08	28,10	27,80	27,60	27,60	27,78	0,24
<b>15 S103/ 85 1500</b>	65,00	65,10	65,20	65,40	65,18	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,50	25,20	25,00	24,80	25,13	0,30
<b>20 S103/ 80 S100</b>	66,30	66,00	65,60	65,50	65,85	60,10	60,00	60,00	60,10	60,05	26,60	26,20	26,00	25,80	26,15	0,34
<b>A 95/ 5 HVO</b>	66,20	66,30	66,40	65,90	66,20	60,00	60,10	60,00	60,00	60,03	25,70	25,40	25,20	25,00	25,33	0,30
<b>4000</b>	64,30	64,40	64,40	64,60	64,43	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	28,70	28,30	28,10	28,00	28,28	0,31
<b>25 HVO/75 U4000</b>	64,80	64,90	65,00	65,20	64,98	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	27,20	27,00	26,80	26,60	26,90	0,26
<b>(A) (80 1500/20 S103) 80/20 HVO</b>	66,20	66,20	66,30	66,40	66,28	60,10	60,10	60,10	60,10	60,10	26,00	25,70	25,40	25,30	25,60	0,32
<b>20 S103/ 80 1500</b>	65,30	65,20	65,20	65,20	65,23	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,70	25,50	25,10	25,00	25,33	0,33
<b>20 S103/ 80 4000</b>	64,30	64,30	64,40	64,50	64,38	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	27,80	27,50	27,30	27,30	27,48	0,24
<b>15 HVO/ 85 A</b>	65,60	65,50	64,90	64,60	65,15	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,40	25,10	25,00	24,90	25,10	0,22
<b>FLL</b>	64,50	64,30	64,20	64,30	64,33	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	27,20	27,10	27,00	26,80	27,03	0,17
<b>4000 BLUE</b>	64,60	64,70	64,70	64,70	64,68	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	27,30	27,20	26,90	26,90	27,08	0,21
<b>10 HVO/ 90 A</b>	65,20	65,30	65,40	65,70	65,40	60,00	60,00	60,00	60,10	60,03	26,40	25,90	25,60	25,40	25,83	0,43
<b>20 HVO / (40-60) 80</b>	65,60	65,30	65,20	65,20	65,33	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	26,10	25,80	25,60	25,40	25,73	0,30

<b>20 S103 / 80 1500</b>	65,40	65,40	65,40	65,30	65,38	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,30	25,10	24,90	24,90	25,05	0,19
<b>5 KHPOZINH S103/ 95 HC S101</b>	65,10	65,40	65,50	65,70	65,43	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	26,70	26,40	26,20	26,10	26,35	0,26
<b>20 HVO / (30-70) 80</b>	64,40	64,70	64,90	65,10	64,78	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,80	25,50	25,20	25,10	25,40	0,32
<b>U4000/LCCOr 10%</b>	66,00	65,50	65,30	65,20	65,50	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	29,30	28,90	28,50	28,20	28,73	0,48
<b>TK47AM/LCCOr 40%</b>	66,00	66,00	66,10	66,30	66,10	60,10	60,10	60,00	60,10	60,08	28,30	28,10	27,90	27,90	28,05	0,19
<b>TK47AM/LCCOr 30%</b>	65,70	66,00	66,10	66,30	66,03	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	28,70	28,40	28,10	28,00	28,30	0,32
<b>TK47AM/LCCOr 20 %</b>	65,10	65,10	65,10	65,30	65,15	60,10	60,10	60,00	60,10	60,08	28,30	28,10	27,80	27,70	27,98	0,28
<b>TK47AM/LCCOr 10%</b>	65,10	65,10	65,20	65,50	65,23	60,20	60,20	60,10	60,10	60,15	27,90	27,70	27,50	27,30	27,60	0,26
<b>LCO</b>	65,80	65,90	66,10	65,60	65,85	60,10	60,20	60,30	60,30	60,23	31,10	30,50	30,30	30,00	30,48	0,46
<b>U4000/LCCOr 20%</b>	66,10	65,60	65,30	65,20	65,55	60,10	60,00	60,00	60,10	60,05	29,40	29,00	28,80	28,70	28,98	0,31
<b>U4000/LCCOr 30%</b>	65,30	65,60	65,90	66,20	65,75	60,00	60,00	60,10	60,10	60,05	29,30	29,00	28,90	28,70	28,98	0,25
<b>T-771</b>	66,30	66,00	65,70	65,50	65,88	60,30	60,10	60,00	60,00	60,10	27,30	26,90	26,80	26,60	26,90	0,29
<b>CKL</b>	66,30	66,10	65,50	65,40	65,83	60,00	60,00	59,90	60,00	59,98	26,40	26,10	26,00	25,80	26,08	0,25
<b>T-775</b>	65,20	65,10	65,10	65,40	65,20	60,00	60,00	60,00	60,10	60,03	26,60	26,40	26,20	25,90	26,28	0,30
<b>779 B</b>	66,20	66,30	66,30	65,90	66,18	59,90	60,00	60,00	60,00	59,98	27,10	26,60	26,30	26,10	26,53	0,43
<b>S-101 MIT BEE 2015</b>	65,20	65,30	65,60	65,70	65,45	60,00	60,00	60,00	60,10	60,03	26,10	25,80	25,80	25,70	25,85	0,17

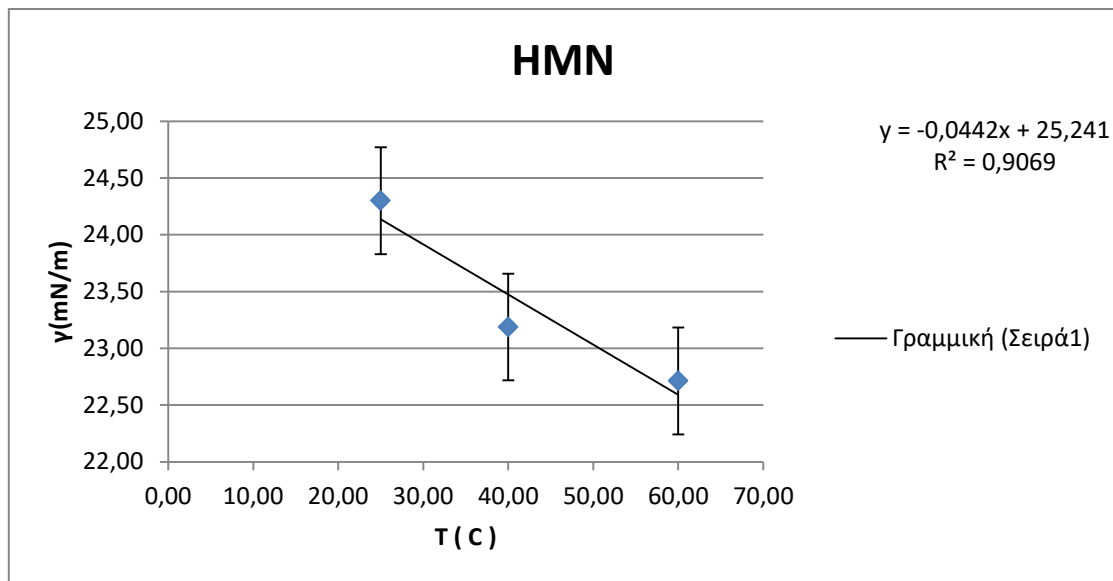
<b>S-100 U-100</b>	66,10	66, 20	66, 40	66, 30	66,25	60,1 0	60, 10	60, 20	60, 20	60,15	25,3 0	25, 10	24, 80	24, 60	24,95	0,31
<b>5% TETRALINE 1500</b>	65,70	65, 90	65, 90	65, 50	65,75	60,1 0	60, 20	60, 40	60, 40	60,28	25,9 0	25, 60	25, 30	25, 20	25,50	0,32
<b>10% TETRALINE 1500</b>	65,80	66, 00	66, 10	66, 10	66,00	60,0 0	60, 00	60, 00	60, 10	60,03	26,4 0	26, 00	25, 80	25, 60	25,95	0,34
<b>10% HMN 1500</b>	65,60	65, 10	65, 00	64, 80	65,13	60,0 0	60, 00	60, 00	60, 00	60,00	25,8 0	25, 50	25, 20	25, 10	25,40	0,32
<b>5% HMN 5%TETRALINE 90% 1500</b>	65,10	65, 10	65, 20	65, 30	65,18	60,0 0	60, 00	60, 00	60, 00	60,00	25,9 0	25, 60	25, 50	25, 30	25,58	0,25
<b>5% HMN-1500</b>	66,40	65, 90	65, 70	65, 40	65,85	60,0 0	60, 00	60, 00	60, 00	60,00	26,2 0	25, 80	25, 50	25, 30	25,70	0,39
<b>MOH EV -327 3/2015</b>	65,50	65, 60	65, 80	65, 80	65,68	60,1 0	60, 00	60, 00	60, 00	60,03	25,1 0	24, 80	24, 60	24, 50	24,75	0,26
<b>EtOH 15/ HVO 85</b>	66,40	66, 30	66, 10	65, 90	66,18	60,0 0	60, 00	60, 00	60, 00	60,00	23,5 0	23, 40	23, 30	23, 10	23,33	0,17
<b>MOH</b>	65,30	65, 10	65, 00	64, 90	65,08	60,0 0	59, 90	60, 00	60, 00	59,98	25,5 0	25, 30	25, 20	25, 10	25,28	0,17
<b>marine blend 1:120</b>	66,00	66, 20	66, 10	66, 00	66,08	60,1 0	60, 00	60, 10	60, 10	60,08	26,6 0	25, 70	25, 50	25, 40	25,80	0,55
<b>FCC U3200 LCO (3)</b>	65,10	65, 30	65, 40	65, 60	65,35	60,2 0	59, 90	59, 80	59, 80	59,93	28,9 0	28, 40	28, 20	28, 00	28,38	0,39
<b>250 g DIESEL 0,5 LCCO</b>	65,20	65, 50	65, 70	65, 90	65,58	60,1 0	60, 00	60, 00	60, 00	60,03	26,4 0	25, 80	25, 60	25, 40	25,80	0,43
<b>BEE HDS R/D STR-RMN (6)</b>	64,90	65, 10	65, 40	65, 50	65,23	59,8 0	59, 90	60, 00	60, 00	59,93	26,5 0	26, 20	26, 00	26, 00	26,18	0,24
<b>AUTOMARINE 47 (4)</b>	65,40	65, 10	64, 60	64, 10	64,80	60,2 0	60, 00	60, 00	59, 80	60,00	27,4 0	27, 10	26, 90	26, 90	27,08	0,24
<b>25 BEE 75 LCO U3200 STR RUN</b>	64,80	64, 90	65, 00	65, 20	64,98	59,9 0	60, 00	60, 00	60, 00	59,98	27,6 0	27, 40	27, 30	27, 30	27,40	0,14
<b>MDH MHC DIESEL</b>	65,10	65, 10	64, 90	65, 00	65,03	60,0 0	60, 00	60, 10	60, 10	60,05	25,2 0	24, 90	24, 70	24, 50	24,83	0,30

<b>50% LCO U3200 50% BEE STR.RUN</b>	65,00	65,30	65,50	66,20	65,50	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	26,90	26,80	26,80	26,50	26,75	0,17
<b>25% U3200 LCO 75% BEE STR.RUN</b>	65,40	65,60	65,70	66,00	65,70	59,90	60,00	60,00	60,00	59,98	24,40	24,30	24,10	24,00	24,20	0,18
<b>TK 47</b>	65,80	65,90	66,20	66,20	66,00	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	27,10	27,00	26,90	27,00	27,00	0,08
<b>TK 57</b>	65,10	65,30	65,60	65,60	65,40	59,90	60,00	60,00	60,00	59,98	25,60	25,20	25,10	24,70	25,15	0,37
<b>TK 80</b>	65,10	64,90	65,20	65,20	65,05	60,20	60,00	60,00	60,00	60,05	28,70	27,70	27,60	27,60	27,90	0,54
<b>TK 47 NEW MARINE</b>	65,50	65,60	65,90	65,90	65,73	60,00	60,00	60,10	60,00	60,03	26,50	26,20	26,00	26,00	26,18	0,24
<b>DIESEL TK-75</b>	65,90	65,90	65,70	65,80	65,83	60,00	60,00	60,00	60,10	60,03	26,10	25,70	25,40	25,30	25,63	0,36
<b>S102-U34</b>	65,30	65,30	65,40	65,40	65,35	60,00	60,00	60,00	60,10	60,03	26,70	26,40	26,20	26,00	26,33	0,30
<b>RID-U100</b>	65,60	65,50	65,50	65,60	65,55	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,70	25,20	24,90	24,80	25,15	0,40
<b>DO TK 77</b>	65,50	65,00	65,20	65,20	65,23	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	25,70	25,60	25,40	25,20	25,48	0,22
<b>DOIL TK 47</b>	65,50	65,60	65,90	65,80	65,70	59,90	60,00	60,10	60,00	60,00	26,30	25,90	25,60	25,40	25,80	0,39
<b>DIESEL TK 51</b>	65,20	65,10	65,20	65,00	65,13	60,10	60,00	60,00	60,00	60,03	26,50	26,10	25,90	25,60	26,03	0,38
<b>SAMPLE 24 WHITE SPIRIT S24-G4 D86 GROUP 4</b>	65,30	65,40	65,40	65,20	65,33	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	22,20	21,90	21,50	21,30	21,73	0,40
<b>SAMPLE 21 JET S21-G4 D86 GROUP 4</b>	65,30	65,40	65,20	65,40	65,33	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	23,30	23,20	23,10	23,00	23,15	0,13
<b>SAMPLE 20 JET S20-G4 D86 GROUP 4</b>	66,10	66,30	66,10	65,80	66,08	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00	23,20	23,00	22,90	22,70	22,95	0,21
<b>SAMPLE 13 DIESEL</b>	65,90	65,90	65,90	66,00	65,88	60,00	60,00	60,00	60,00	60,03	25,40	25,40	24,40	24,40	25,00	0,32

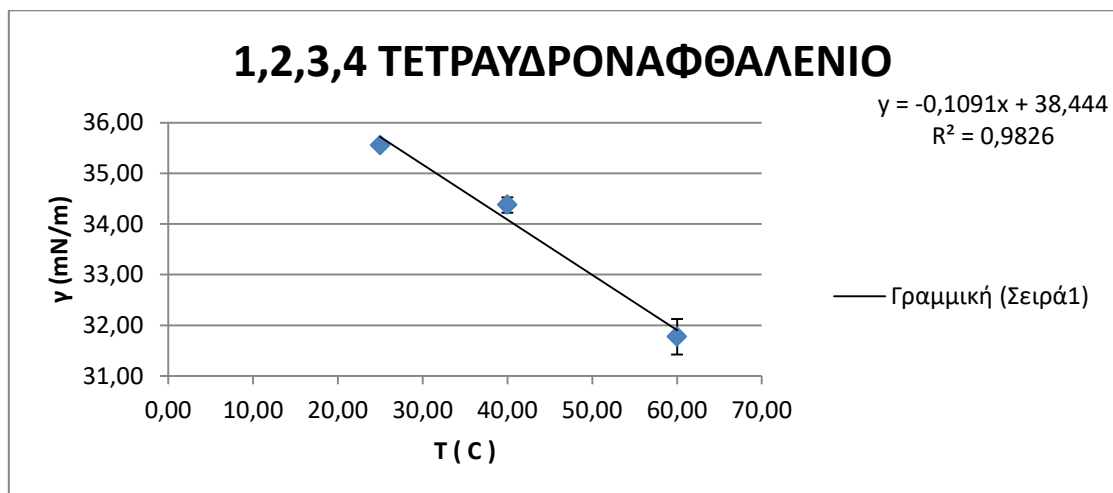
<b>S13-G4 D86 GROUP 4</b>		80	80	00		0	00	00	10		0	10	80	70				
<b>SAMPLE 11 DIESEL</b>	65,20	65,	65,	65,	65,35	60,0	60,	60,	60,	60,00	24,3	24,	24,	23,	24,08	0,17		
<b>S11-G4 D86 GROUP 4</b>		40	40	40		0	00	00	00		0	10	00	90				
<b>SAMPLE 15 DIESEL</b>	65,30	65,	65,	65,	65,53	60,0	60,	60,	60,	60,13	24,7	24,	24,	24,	24,58	0,15		
<b>S15-G4 D86 GROUP 4</b>		40	70	70		0	10	30	10		0	70	50	40				
<b>SMAPLE 18 JET S18-G4 D86 GROUP 4</b>	65,60	65,	65,	65,	65,60	60,0	60,	60,	60,	60,03	26,5	26,	26,	26,	26,18	0,24		
		50	60	70		0	00	00	10		0	20	00	00				
<b>SAMPLE 16 DIESEL</b>	65,70	65,	65,	66,	65,90	60,0	60,	60,	60,	60,03	25,7	25,	25,	24,	25,28	0,35		
<b>S16-G4 D86 GROUP 4</b>		90	90	10		0	00	00	10		0	40	10	90				
<b>SAMPLE 22 DIESEL</b>	65,90	66,	66,	66,	66,03	60,0	60,	60,	60,	60,00	25,3	25,	24,	24,	24,83	0,40		
<b>S22-G4 D86 GROUP 4</b>		00	00	20		0	00	00	00		0	00	60	40				
<b>SAMPLE 14 DIESEL</b>	65,90	65,	65,	65,	65,83	60,0	60,	60,	60,	60,00	26,2	26,	25,	25,	25,88	0,28		
<b>S14-G4 D86 GROUP 4</b>		90	80	70		0	00	00	00		0	00	70	60				
<b>SAMPLE 10 DIESEL</b>	65,50	65,	65,	65,	65,20	60,0	60,	60,	60,	60,00	24,0	23,	23,	23,	23,65	0,26		
<b>S10-G4 D86 GROUP 4</b>		20	10	00		0	00	00	00		0	70	50	40				



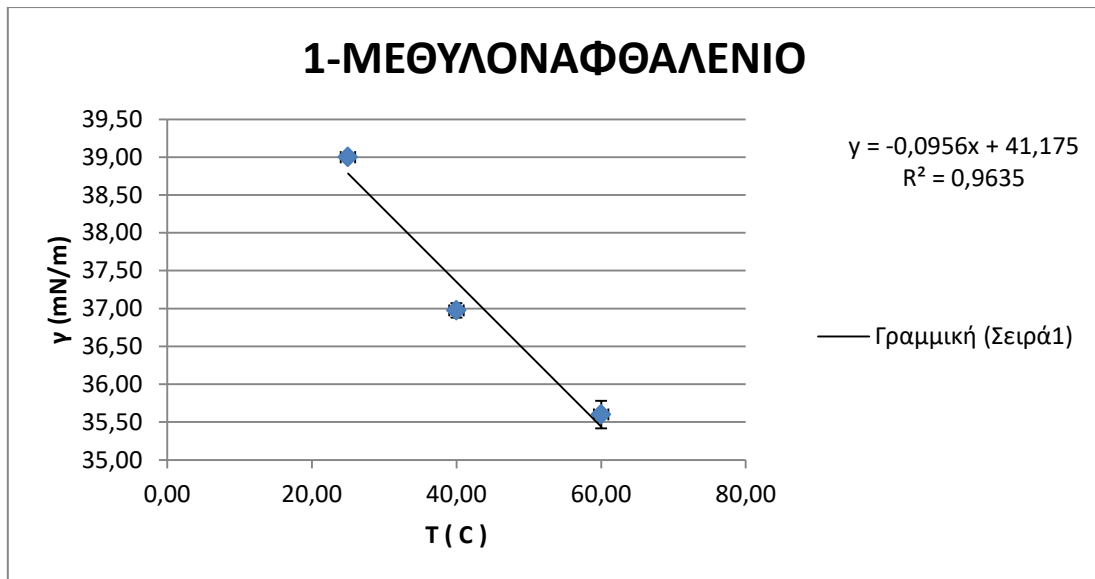
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π2



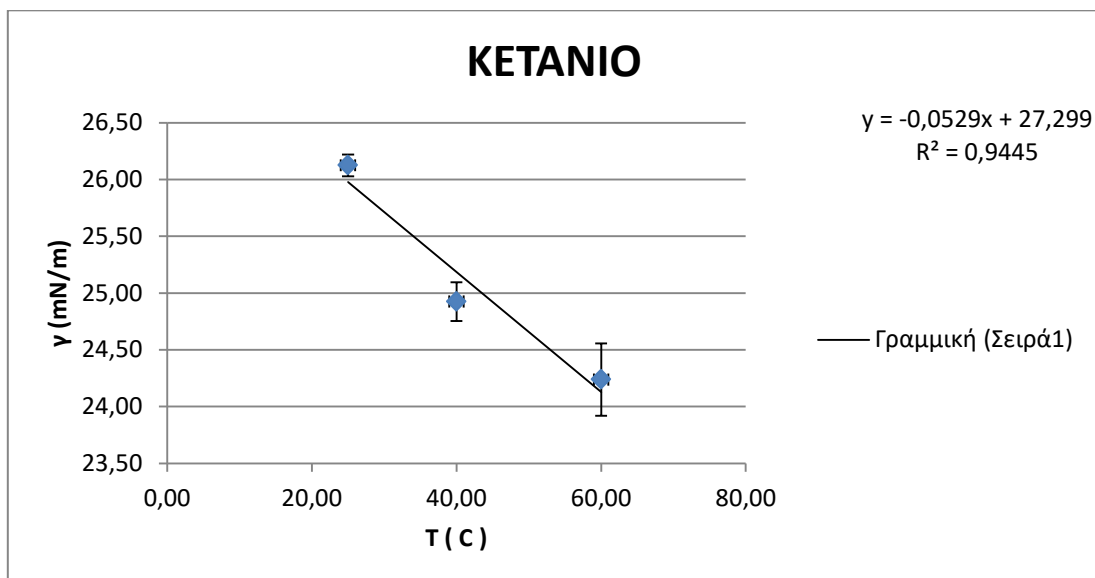
Σχήμα Π2.1 Επιφανειακή Τάση ΣυναρτήσεΙ Θερμοκρασίας για το Επταμέθυλοεννιανιο.



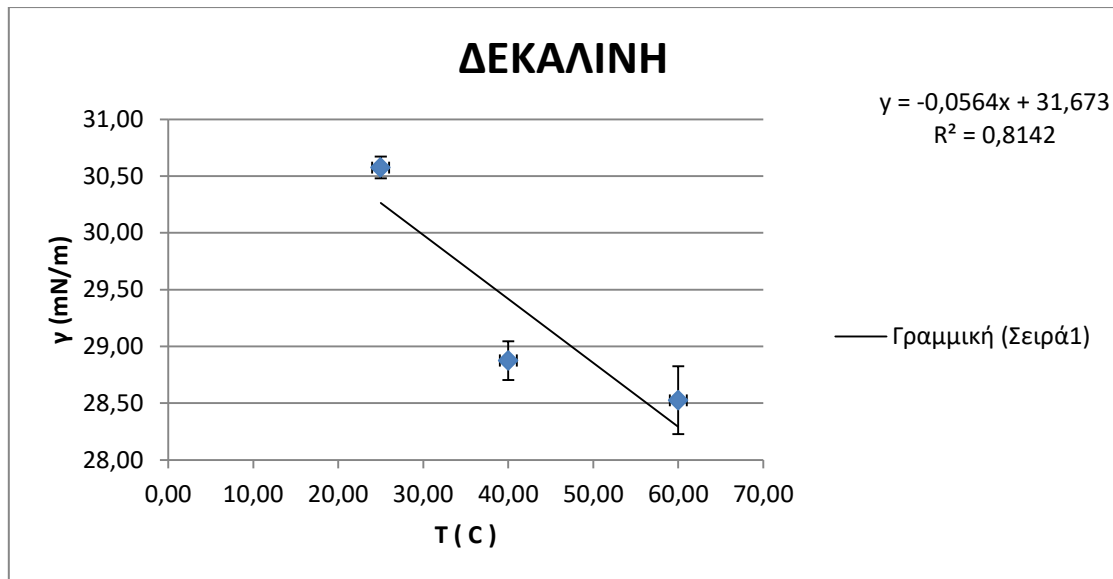
Σχήμα Π2.2 Επιφανειακή Τάση ΣυναρτήσεΙ Θερμοκρασίας για το 1-2-3-4 Τετραυδροναφθαλένιο.



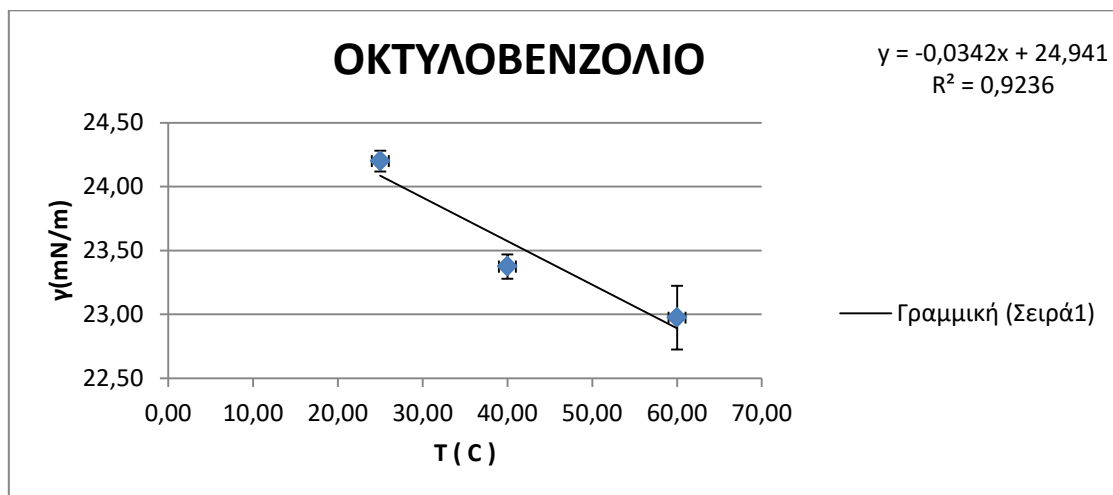
Σχήμα Π2.3 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως Θερμοκρασίας για το 1-Μεθυλοναφθαλένιο.



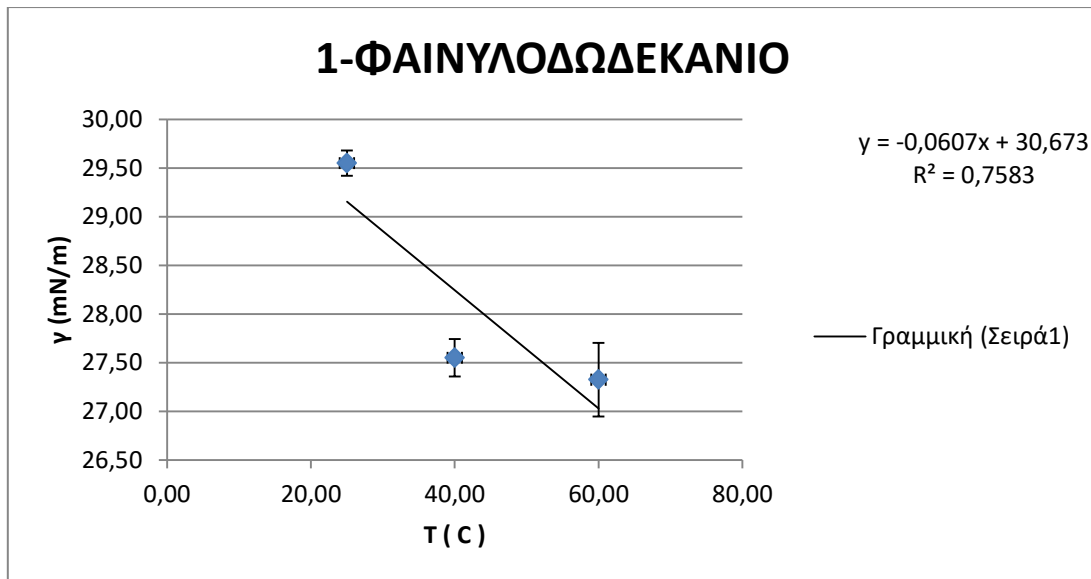
Σχήμα Π2.4 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσεως Θερμοκρασίας για το κανονικό Δεκαεξάνιο (Κετάνιο).



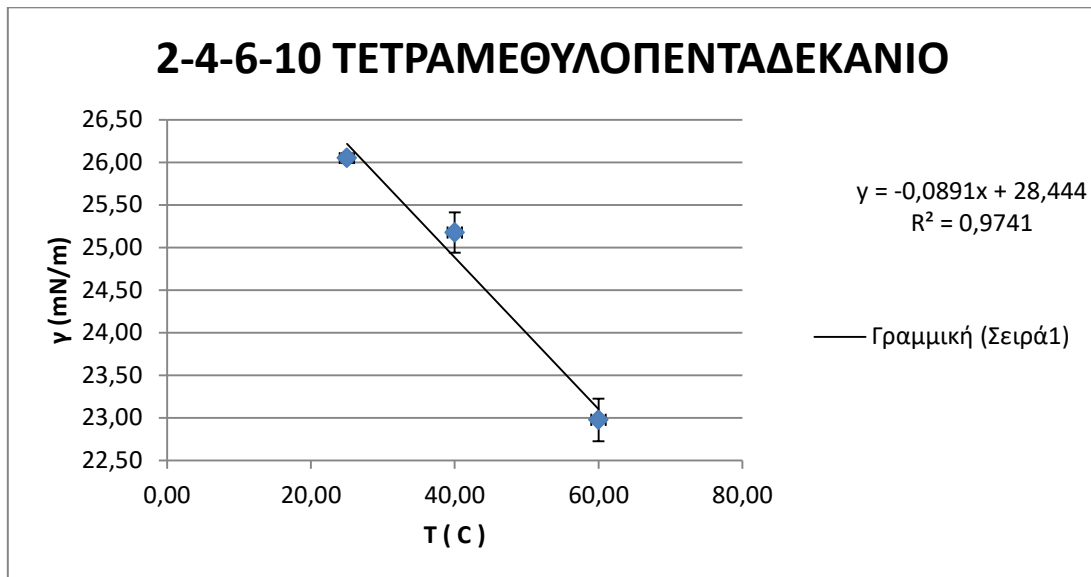
Σχήμα Π2.5 Επιφανειακή Τάση Συνάρτησει Θερμοκρασίας για τη Δεκαλίνη.



Σχήμα Π2.6 Επιφανειακή Τάση Συνάρτησει Θερμοκρασίας για το Οκτυλοβενζόλιο.

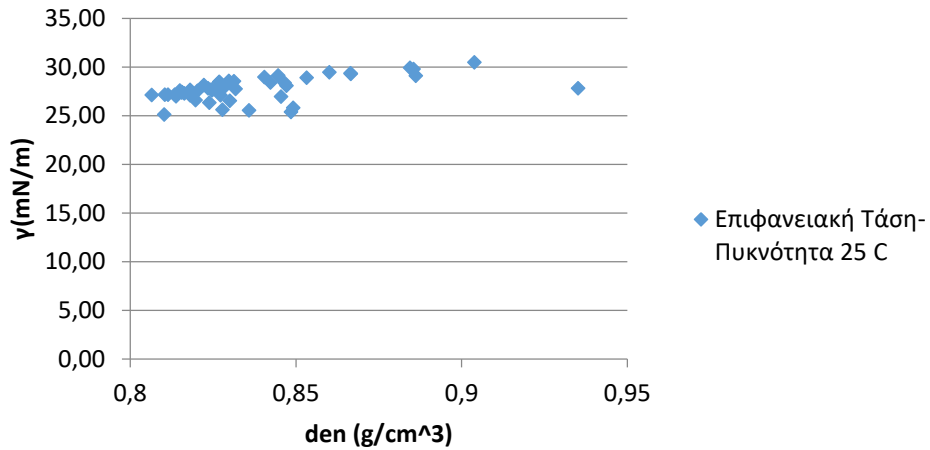


Σχήμα Π2.7 Επιφανειακή Τάση ΣυναρτήσεΙ Θερμοκρασίας για το 1-Φαινυλοδωδεκάνιο.



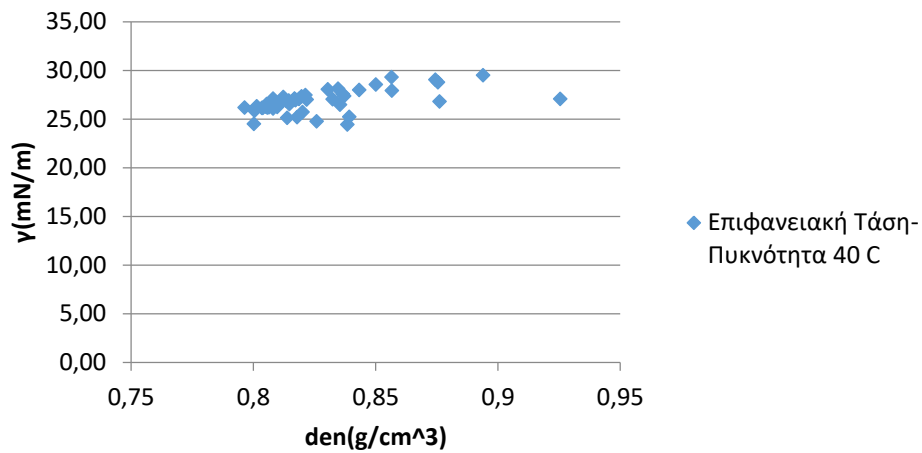
Σχήμα Π2.8 Επιφανειακή Τάση ΣυναρτήσεΙ Θερμοκρασίας για το 2-6-10-14 Τετραμέθυλοπενταδεκάνιο.

### Επιφανειακή Τάση-Πυκνότητα 25 C

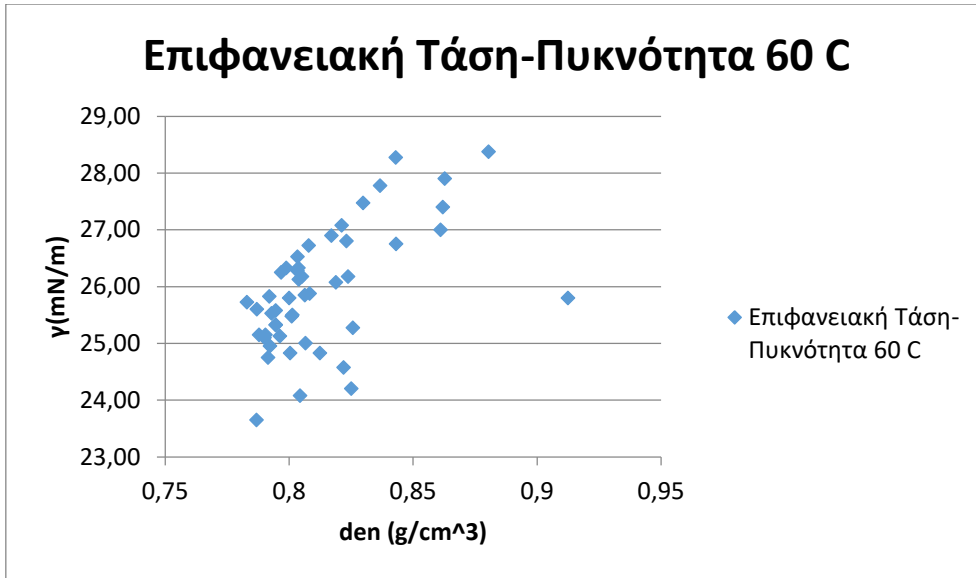


Σχήμα Π2.9 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσσει της Πυκνότητας για τους 25 °C

### Επιφανειακή Τάση-Πυκνότητα 40 C



Σχήμα Π2.10 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσσει Πυκνότητας για τους 40 °C



Σχήμα Π2.14 Επιφανειακή Τάση Συναρτήσει Πυκνότητας για τους 60 °C.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΙΣΗΣ ΠΟΛΛΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

### ΠΙΝΑΚΑΣ Π2.1-ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 25°C ΜΟΝΤΕΛΟ Ν.6

Στατιστικά παλινδρόμησης	
Πολλαπλό R	0,735944119
R Τετράγωνο	0,541613747
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0,406732792
Τυπικό σφάλμα	0,913223242
Μέγεθος δείγματος	48

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ					
	<i>βαθμοί ελευθερίας</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Σημαντικότητα F</i>
Παλινδρόμηση	10	37,44515244	3,744515244	4,988835471	0,000141714
Υπόλοιπο	38	31,69111423	0,83397669		
Σύνολο	48	69,13626667			

	<i>Συντελεστές</i>	<i>Τυπικό σφάλμα</i>	<i>t</i>	<i>τιμή-P</i>	<i>Κατώτερο 95%</i>	<i>Υψηλότερο 95%</i>	<i>Κατώτερο 95,0%</i>	<i>Υψηλότερο 95,0%</i>
Τεταγμένη επί την αρχή	3,34	57,57	0,06	0,95	-113,20	119,88	-113,20	119,88
Μεταβλητή X 1	19,29	72,50	0,27	0,79	-127,48	166,06	-127,48	166,06
Μεταβλητή X 2	0,06	0,16	0,36	0,72	-0,26	0,38	-0,26	0,38
Μεταβλητή X 3	0,00	0,02	-0,09	0,92	-0,04	0,04	-0,04	0,04
Μεταβλητή X 4	0,00	0,03	-0,04	0,97	-0,07	0,07	-0,07	0,07
Μεταβλητή X 5	0,02	0,02	0,90	0,38	-0,02	0,05	-0,02	0,05
Μεταβλητή X 6	0,00	0,05	-0,04	0,97	-0,10	0,10	-0,10	0,10

Μεταβλητή X 7	-0,45	0,22	-2,04	0,05	-0,89	0,00	-0,89	0,00
Μεταβλητή X 8	0,00	0,00	65535,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Μεταβλητή X 9	0,34	0,20	1,68	0	-0,07	0,74	-0,07	0,74
Μεταβλητή X 10	0,05	0,07	0,70	0,49	-0,09	0,18	-0,09	0,18

## ΠΙΝΑΚΑΣ Π2.2-ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 40°C ΜΟΝΤΕΛΟ Ν.10

<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>	
Πολλαπλό R	0,790416267
R Τετράγωνο	0,624757875
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0,496314057
Τυπικό σφάλμα	0,796512683
Μέγεθος δείγματος	48

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ					
	<i>βαθμοί ελευθερίας</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Σημαντικότητα F</i>
Παλινδρόμηση	11	39,08294366	3,552994878	6,160300192	1,41991E-05
Υπόλοιπο	37	23,47400079	0,634432454		
Σύνολο	48	62,55694444			

	<i>Συντελεστές</i>	<i>Τυπικό σφάλμα</i>	<i>t</i>	<i>τιμή-P</i>	<i>Κατώτερο 95%</i>	<i>Υψηλότερο 95%</i>	<i>Κατώτερο 95,0%</i>	<i>Υψηλότερο 95,0%</i>
Τεταγμένη επί την αρχή	-133,2430862	67,73198126	-1,967210817	0,0566909	-270,4811161	3,994943718	-270,4811161	3,994943718
Μεταβλητή X 1	207,9278511	90,32547707	2,301984533	0,027064673	24,91105027	390,944652	24,91105027	390,944652
Μεταβλητή X 2	1,239828215	0,4484598	2,76463572	0,008833	0,331162178	2,14849425	0,33116217	2,148494252



		84		23		2	8	
Μεταβλητή X 3	0,406230971	0,1902864 4	2,13483930 7	0,039462 702	0,020674021	0,79178792 1	0,02067402 1	0,791787921
Μεταβλητή X 4	-0,047746445	0,0245345 93	- 1,94608672	0,059269 226	-0,097458252	0,00196536 2	- 0,09745825 2	0,001965362
Μεταβλητή X 5	-0,108135932	0,0456905 38	- 2,36670295 6	0,023292 131	-0,200713756	- 0,01555810 8	- 0,20071375 6	- 0,015558108
Μεταβλητή X 6	0,012887301	0,0150347 68	0,85716661 4	0,396870 918	-0,017576032	0,04335063 5	- 0,01757603 2	0,043350635
Μεταβλητή X 7	-0,012057264	0,0442400 6	- 0,27254177 4	0,786720 773	-0,10169614	0,07758161 1	- 0,10169614	0,077581611
Μεταβλητή X 8	-0,469230956	0,1994013 46	- 2,35319854 4	0,024037 686	-0,873256459	- 0,06520545 3	- 0,87325645 9	- 0,065205453
Μεταβλητή X 9	0	0	65535	0	0	0	0	0
Μεταβλητή X 10	0,235668532	0,1741214 68	1,35347200 7	0	-0,117135073	0,58847213 8	- 0,11713507 3	0,588472138
Μεταβλητή X 11	0,011993428	0,0579779 52	0,20686187 6	0,837251 96	-0,105481061	0,12946791 7	- 0,10548106 1	0,129467917

**ΠΙΝΑΚΑΣ Π2.3-ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 60°C ΜΟΝΤΕΛΟ Ν.6**

Στατιστικά παλινδρόμησης	
Πολλαπλό R	0,785772413
R Τετράγωνο	0,617438285
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0,500515774
Τυπικό σφάλμα	0,734340716
Μέγεθος δείγματος	48

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ					
	<i>βαθμοί ελευθερίας</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Σημαντικότητα F</i>
Παλινδρόμηση	10	33,07279232	3,307279232	6,814486516	6,47015E-06
Υπόλοιπο	38	20,49173893	0,539256288		
Σύνολο	48	53,56453125			

	<i>Συντελεστές</i>	<i>Τυπικό σφάλμα</i>	<i>t</i>	<i>τιμή-P</i>	<i>Κατώτερο 95%</i>	<i>Υψηλότερο 95%</i>	<i>Κατώτερο 95,0%</i>	<i>Υψηλότερο 95,0%</i>
Τεταγμένη επί την αρχή	24,03745406	44,71688292	0,537547622	0,594023652	-66,48714276	114,5620509	-66,48714276	114,5620509
Μεταβλητή X 1	-8,054373103	58,0185502	-0,138824102	0,89032226	-125,5067875	109,3980413	-125,5067875	109,3980413
Μεταβλητή X 2	-0,042306753	0,126106571	-0,33548413	0,739105106	-0,29759616	0,212982654	-0,29759616	0,212982654
Μεταβλητή X 3	0,00729424	0,014823847	0,492061186	0,625506876	-0,02271507	0,03730355	-0,02271507	0,03730355
Μεταβλητή X 4	0,012593583	0,026434008	0,476415932	0,636506171	-0,04091927	0,066106435	-0,04091927	0,066106435
Μεταβλητή X 5	0,013438822	0,0135429	0,99231350	0,327321	-0,013977386	0,04085503	-	0,04085503

		2	7	596			0,01397738 6	
Μεταβλητή X 6	0,002533218	0,0407738 83	0,06212843 8	0,950786 192	-0,080009193	0,08507562 8	- 0,08000919 3	0,085075628
Μεταβλητή X 7	-0,277870304	0,1764754 08	- 1,57455538 7	0,123649 134	-0,635126089	0,07938548 2	- 0,63512608 9	0,079385482
Μεταβλητή X 8	0	0	65535	0	0	0	0	0
Μεταβλητή X 9	0,179124417	0,1596300 61	1,12212208 7	0	-0,144029747	0,50227858 1	- 0,14402974 7	0,502278581
Μεταβλητή X 10	0,047263405	0,0525644 84	0,89915094 3	0,374234 863	-0,059147829	0,15367463 9	- 0,05914782 9	0,153674639