

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΞΑΜΗΝΟ: 10<sup>ο</sup>



**Επιπτώσεις της προσθήκης ανανεώσιμων υποκατάστατων  
στην λιπαντική ικανότητα ναυτιλιακών καυσίμων**

**Φοιτητής:** Ηλιόπουλος Ηλίας

**Επιβλέπων:** Ζαννίκος Φανούριος  
**Καθηγητής Ε.Μ.Π**

**Σεπτέμβριος 2017**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία, που εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016 – 2017 στα πλαίσια των ερευνητικών δραστηριοτήτων του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών που υπάγεται στον Τομέα IV: «Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου πραγματοποιείται τη διερεύνηση της λιπαντικής ικανότητας αποσταγμάτων ναυτιλιακών καυσίμων με την προσθήκη ανανεώσιμων υποκατάστατων.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας έρευνας, ολοκληρώνονται και οι σπουδές μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Ζαννίκο Φανούριο, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και για την δυνατότητα ενασχόλησής μου με αυτό το αντικείμενο, καθώς και το ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω εξίσου την υποψήφια διδάκτορα Τυροβολά Θεοδώρα για την συνεχή καθοδήγηση, επίβλεψη και βοήθεια καθ' όλη την πορεία της έρευνας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες αποδίδω στο προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών για την συνολική βοήθεια που μου παρείχε.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ όλους εκείνους που μου συμπαραστάθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και την συγγραφή της εργασίας.

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	7
ABSTRACT .....	8
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στην Ναυτιλία.....	10
1.1 Ο Ρόλος της Ναυτιλίας.....	10
Κεφάλαιο 2: Τα Συμβατικά Καύσιμα Ναυτιλίας.....	12
2.1 Εισαγωγή στα καύσιμα ναυτιλίας.....	12
2.2 Υπολειμματικά Καύσιμα.....	13
2.3 Ναυτιλιακά Αποσταγματικά Καύσιμα.....	14
2.4 Οι Ιδιότητες των Ναυτιλιακών Καυσίμων και το Διεθνές Πρότυπο ISO 8217 .....	14
2.4.1 Η Πυκνότητα.....	17
2.4.2 Το Ιξώδες .....	17
2.4.3 Οι Ιδιότητες Ψυχρής Ροής.....	17
2.4.4 Η Οξειδωτική Σταθερότητα .....	18
2.4.5 Η Περιεκτικότητα σε Θείο .....	18
2.4.6 Η Λιπαντική Ικανότητα .....	19
Κεφάλαιο 3. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των εκπεμπόμενων ρύπων από τα πλοία .....	21
3.1 Τα περιβαλλοντικά προβλήματα από την κατανάλωση καυσίμων.....	21
3.2 Οι κυριότεροι Ατμοσφαιρικοί Ρύποι.....	21
3.2.1 Διοξείδιο του Άνθρακα (CO <sub>2</sub> ) .....	21
3.2.2 Διοξείδιο του Θείου (SO <sub>2</sub> ) .....	22
3.2.3 Οξείδια του Αζώτου (NO <sub>x</sub> ).....	23
3.2.4 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC <sub>s</sub> ).....	23
3.2.5 Όζον (O <sub>3</sub> ).....	24
3.2.6 Σωματίδια (PM).....	24
Κεφάλαιο 4. Οι Περιβαλλοντικοί Κανονισμοί και Περιορισμοί στην Ναυτιλία.....	26
4.1 Περιβαλλοντικές Ρυθμίσεις σε Παγκόσμιο Επίπεδο .....	26
4.2 Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) .....	27
4.3 Η Διεθνής Σύμβαση MARPOL.....	28
4.3.1 Το παράρτημα VI για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα πλοία. ....	28

Κεφάλαιο 5: Εναλλακτικά και Ανανεώσιμα Καύσιμα Ναυτιλίας.....	32
5.1 Η Εισαγωγή των Βιοκαυσίμων στην Ναυτιλία .....	32
5.1.1 Βιοκαύσιμα 1 <sup>ης</sup> γενιάς .....	33
5.1.2 Βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> γενιάς .....	34
5.1.3 Βιοκαύσιμα 3 <sup>ης</sup> γενιάς .....	34
5.2 Οι Μεθυλεστέρες των Λιπαρών Οξέων (Βιοντήζελ) .....	35
5.2.1 Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Βιοντήζελ .....	37
5.2.2 Το Βιοντήζελ ως Λιπαντικό Μέσον.....	37
5.3 Τα συνθετικά Βιοκαύσιμα .....	38
5.3.1 Το υδρογονωμένο Φυτικό Έλαιο (HVO).....	39
5.3.2. Βιομάζα σε Υγρό (BTL).....	41
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	43
Κεφάλαιο 6. Εργαστηριακή Μελέτη και Πειραματική Διαδικασία .....	44
6.1 Σκοπός της Μελέτης.....	44
6.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός.....	44
6.2.1 Διάταξη Προσδιορισμού Πυκνότητας-Ιξώδους .....	45
6.2.2 Διατάξεις Προσδιορισμού Ιδιοτήτων Ψυχρής Ροής.....	46
6.2.3 Μέθοδος Προσδιορισμού της Οξειδωτικής Σταθερότητας .....	48
6.2.4 Πρότυπη Μέθοδος Προσδιορισμού της Λιπαντικής Ικανότητας (HFRR).....	49
6.2.5 Μέθοδος Προσδιορισμού της Περιεκτικότητας των Καυσίμων σε Θείο.....	53
6.3 πειραματική διαδικασία .....	54
Κεφάλαιο 7. Σχολιασμός αποτελεσμάτων .....	62
7.1 Λιπαντική ικανότητα .....	62
7.2 Περιεκτικότητα σε θείο .....	68
7.3 Οξειδωτική σταθερότητα .....	71
7.4 Ιδιότητες ψυχρής ροής.....	75
Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα- Μελλοντικές προτάσεις.....	77
Κεφάλαιο 9. Βιβλιογραφία.....	79
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	84

## Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1:: Το Παγκόσμιο θαλάσσιο οδικό δίκτυο .....	10
Εικόνα 2: Απεικόνιση δειγμάτων για τις δύο διαφορετικές κατηγορίες ναυτιλιακών καυσίμων.(πηγή: <a href="http://www.bluebird-electric.net">http://www.bluebird-electric.net</a> ).....	13
Εικόνα 3: Περιοχές ελέγχου εκπομπών (ECA) στον κόσμο (Πηγή: World Ports Climate Initiative) .....	29
Εικόνα 4: Περίληψη των οδών για την παραγωγή συμβατικών και προηγμένων βιοκαυσίμων ( Adapted from Ecofys, 2012) .....	33
Εικόνα 5: Χημική ανάλυση HVO. [51].....	40
Εικόνα 6: SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar .....	45
Εικόνα 7: Εσωτερική διάταξη ιξωδόμετρου.[63] .....	46
Εικόνα 8: Σημείο θόλωσης .....	47
Εικόνα 9: Σημείο ροής.....	47
Εικόνα 10: Συσκευή PetroOxy της Petrotest .....	49
Εικόνα 11: Συσκευή HFRR της PCS.....	49
Εικόνα 12: Άνω σφαιρικό δοκίμιο και κάτω επίπεδο δοκίμιο. [72] .....	51
Εικόνα 13: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της LEICA.....	52
Εικόνα 14: Ultrasonic cleaner.....	52
Εικόνα 15: Συσκευή XRF Spectro XEPOS της Ametek .....	53
Εικόνα 16: Ναυτιλιακό καύσιμο T-706.....	56
Εικόνα 17: Ναυτιλιακό καύσιμο T771 .....	56
Εικόνα 18: Βιοντήζελ FAME1 .....	57
Εικόνα 19: Βιοντήζελ FAME 2 .....	57
Εικόνα 20: Βιοκαύσιμο HVO .....	57
Εικόνα 21: Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που δείχνουν την φθορά που υπέστη το μεταλλικό σφαιρίδιο. ....	86

## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Διεθνές θαλάσσιο εμπόριο, ανά έτη(UNCTAD, Review of Maritime Transport) .....	11
Διάγραμμα 2. Η συνεισφορά της Ναυτιλίας στις παγκόσμιες εκπομπές CO <sub>2</sub> . [62] .....	22
Διάγραμμα 3. Διεθνείς οργανισμοί και συμβάσεις σχετικά με τον έλεγχο των εκπομπών στον αέρα. (Unpublished, master's dissertation, Malmo, World Maritime University).....	26
Διάγραμμα 4. Όρια εκπομπών NOx κινητήρων ντίζελ (Πηγή: IMO) .....	31
Διάγραμμα 5: Επιτρεπτά όρια Υγρασίας και Θερμοκρασίας.....	50
Διάγραμμα 6. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 στο T-706.....	63
Διάγραμμα 7. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME2 στο T-706.....	63
Διάγραμμα 8. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME στο T-706 .....	64

Διάγραμμα 9. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 στο T-771.....	64
Διάγραμμα 10. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME2 στο T-771 .....	65
Διάγραμμα 11. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME στο T-771.....	65
Διάγραμμα 12. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1&HVO στο T-706.....	66
Διάγραμμα 13. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1&HVO στο T-771.....	67
Διάγραμμα 14. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME2&HVO στο T-771.....	67
Διάγραμμα 15. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME&HVO στο T-771 .....	68
Διάγραμμα 16. Η επίδραση στην περιεκτικότητα θείου της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 και FAME2 στο T-706 .....	69
Διάγραμμα 17. Η επίδραση στην περιεκτικότητα θείου της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 και FAME2 στο T-771 .....	69
Διάγραμμα 18. Η επίδραση στην περιεκτικότητα θείου της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1&HVO στο T-706.....	70
Διάγραμμα 19. Η επίδραση στην περιεκτικότητα θείου της ποσοστιαίας προσθήκης FAME&HVO στο T-771.....	71
Διάγραμμα 20. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 και FAME2 στο T-706 .....	72
Διάγραμμα 21. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα της ποσοστιαίας προσθήκης T-706-FAME&HVO.....	73
Διάγραμμα 22. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 και FAME2 στο T-771 .....	74
Διάγραμμα 23. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα της ποσοστιαίας προσθήκης T-771-FAME&HVO.....	74
Διάγραμμα 24. Η επίδραση στο σημείο ροής της ποσοστιαίας προσθήκης FAME, FAME&HVO στο καύσιμο T-706.....	75
Διάγραμμα 25. Η επίδραση στο σημείο ροής της ποσοστιαίας προσθήκης FAME, FAME&HVO στο καύσιμο T-771.....	76
Διάγραμμα 26. Η επίδραση στο σημείο θόλωσης της ποσοστιαίας προσθήκης FAME, FAME&HVO στο καύσιμο T-771 .....	76

## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Επιπτώσεις διοξειδίου του θείου στην ανθρώπινη υγεία. [61].....	22
Πίνακας 2: Επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου στην ανθρώπινη υγεία. [61] .....	23
Πίνακας 3: MARPOL Παράρτημα VI όρια θαλάσσιων περιοχών SOx ECAS [22] .....	30
Πίνακας 4: MARPOL Παράρτημα IV όρια εκπομπών NOx (Πηγή: <a href="http://www.Dieselnets.com">http://www.Dieselnets.com</a> ) .....	30
Πίνακας 5: Πιστοποίηση του παραγόμενου βιοντίζελ σύμφωνα με το EN-14214 .....	37
Πίνακας 6: Επεξήγηση εικόνας 5. ....	40
Πίνακας 7: Βασικές Ιδιότητες του Ναυτιλιακού Καυσίμου Βάσης (T-706) .....	54
Πίνακας 8: Βασικές Ιδιότητες του Ναυτιλιακού Καυσίμου Βάσης (T-771) .....	54
Πίνακας 9: Βασικές Ιδιότητες του βιοκαυσίμου FAME1.....	55

Πίνακας 10: Βασικές Ιδιότητες του βιοκαυσίμου FAME2.....	55
Πίνακας 11: Βασικές Ιδιότητες του βιοκαυσίμου ΗVΟ.....	56
Πίνακας 12: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-706-FAME1 .....	58
Πίνακας 13: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-706-FAME2 .....	58
Πίνακας 14: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-706-FAME1-ΗVΟ.....	59
Πίνακας 15: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-771-FAME1 .....	59
Πίνακας 16: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-771-FAME2 .....	60
Πίνακας 17: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-771-FAME1-ΗVΟ.....	60
Πίνακας 18: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-771-FAME2-ΗVΟ.....	61
Πίνακας 19: Οξειδωτική Σταθερότητα των Μιγμάτων T-706-FAME1 και T-706-FAME2 .....	72
Πίνακας 20: Οξειδωτική Σταθερότητα των Μιγμάτων T-771-FAME και T-771-FAME&ΗVΟ..	73
Πίνακας 21: Προδιαγραφές ναυτιλιακών αποσταγματικών καυσίμων σύμφωνα με το ISO 8217 :2017 .....	84
Πίνακας 22: Προδιαγραφές ναυτιλιακών υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με το ISO 8217 :2017 .....	85

## Περίληψη

Η βιομηχανία της ναυτιλίας τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται σταθερά και η παγκόσμια ζήτηση για μεταφορές αυξάνεται με εκθετικό ρυθμό, προκαλώντας ταυτόχρονα την αύξηση σε κατανάλωση καυσίμων και εκπομπών. Βάσει στοιχείων που προέκυψαν από έρευνες πολλών παγκοσμίων οργανισμών, η χρήση συμβατικών καυσίμων (υπολειμματικά και αποστάγματα) από φορτηγά και εμπορικά πλοία επιβαρύνει συνολικά το περιβάλλον και την ατμόσφαιρα. Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO), ο οποίος ορίζει τα παγκόσμια όρια εκπομπών θείου για τα ναυτιλιακά καύσιμα σύμφωνα και με τις διατάξεις της Διεθνούς Σύμβασης MARPOL, αναγνωρίζει το συγκεκριμένο πρόβλημα και επιβάλλει την συνεχή ανανέωση και επικαιροποίηση του διεθνούς προτύπου ISO 8217 για την πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα πλοία. Μέχρι πρότινος, η χρήση βιοκαυσίμων στην ναυτιλία ήταν πολύ περιορισμένη, ωστόσο η ζήτηση για χρήση ναυτιλιακών αποσταγμάτων καυσίμων με εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο έχει οδηγήσει στην προσθήκη μιας νέας σειράς κατηγοριών αποσταγμάτων που περιέχουν βιοκαύσιμα έως και 7% κατ' όγκον FAME. Με την αύξηση ποσοστού βιοκαυσίμου, αντιμετωπίζεται και η εν γένει μείωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου που προκύπτει από την εκτεταμένη επεξεργασία για να επιτευχθεί η μείωση περιεκτικότητας σε θείο.

Εν όψει των επικείμενων αλλαγών στις προδιαγραφές των ναυτιλιακών αποσταγμάτων καυσίμων, σκοπός αυτής της εργασίας είναι να εξετασθεί η επίδραση της ανάμειξης των ανανεώσιμων εναλλακτικών καυσίμων με ναυτιλιακό πετρέλαιο στις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου. Διαφορετικά δείγματα συμβατικών ναυτιλιακών καυσίμων κατηγορίας DMA αναμιγνύονται είτε με μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME) είτε με υδρογονοκατεργασμένο φυτικό έλαιο (HVO) σε διαφορετικές περιεκτικότητες και εξετάζονται τα προκύπτοντα μείγματα όσον αφορά τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται σε παραμέτρους όπως η αντοχή στην οξείδωση, οι ιδιότητες ψυχρής ροής, η περιεκτικότητα θείου και η λιπαντική ικανότητα.

Από την διεξαγωγή της έρευνας αυτής προέκυψαν σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά την επίδραση των εναλλακτικών καυσίμων στα συμβατικά καύσιμα ναυτιλίας. Τα καύσιμα που προέκυψαν μετά την ανάμειξη συμβατικού καυσίμου ναυτιλίας με βιοκαύσιμα, παρουσιάζουν ιδιαίτερα βελτιωμένη λιπαντική ικανότητα (έως και 35%) και σημαντικά περιορισμένη περιεκτικότητα σε θείο (έως και 23%). Όσον αφορά τις ιδιότητες ψυχρής ροής τα αποτελέσματα διέφεραν ανάλογα με το είδος του βιοκαυσίμου που χρησιμοποιήθηκε. Τέλος, η οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων που μελετήθηκαν επιδεικνύει σταδιακή μείωση με την προσθήκη βιοκαυσίμων.



## ABSTRACT

The shipping industry has grown steadily over the last few years and global demand for transport is growing at an exponential rate, while at the same time increasing fuel and emissions consumption. Based on research findings from global organizations, the use of conventional fuels (residual and distillate) from cargo and merchant ships contaminate the environment and the atmosphere. The International Maritime Organization (IMO), which sets global sulfur emission limits for marine fuels, in line with the provisions of the International MARPOL Convention, recognizes this problem and requires the constant renewal and updating of international standard ISO 8217 for the prevention of air pollution from ships. The use of biofuels in shipping has been very limited, but the demand for the use of ultra low sulfur marine fuel distillates has led to the addition of a new range of categories of distillates containing biofuels of up to 7% by volume FAME. By increasing the percentage of biofuel, the overall reduction in fuel lubrication capacity resulting from extensive treatment is also addressed to achieve a reduction in sulfur content.

In view of the forthcoming changes in marine distillate fuel specifications, the purpose of this work is to examine the effect of blending renewable fuels with marine fuel on the physicochemical properties of fuel. Different samples of conventional DMA grade marine fuels are mixed with either fatty acid methyl esters (FAME) or hydrotreated vegetable oil (HVO) at different levels and the resulting mixtures are examined for their physicochemical properties. Particular attention is paid to parameters such as oxidation stability, cold flow properties, sulfur content and lubricating performance.

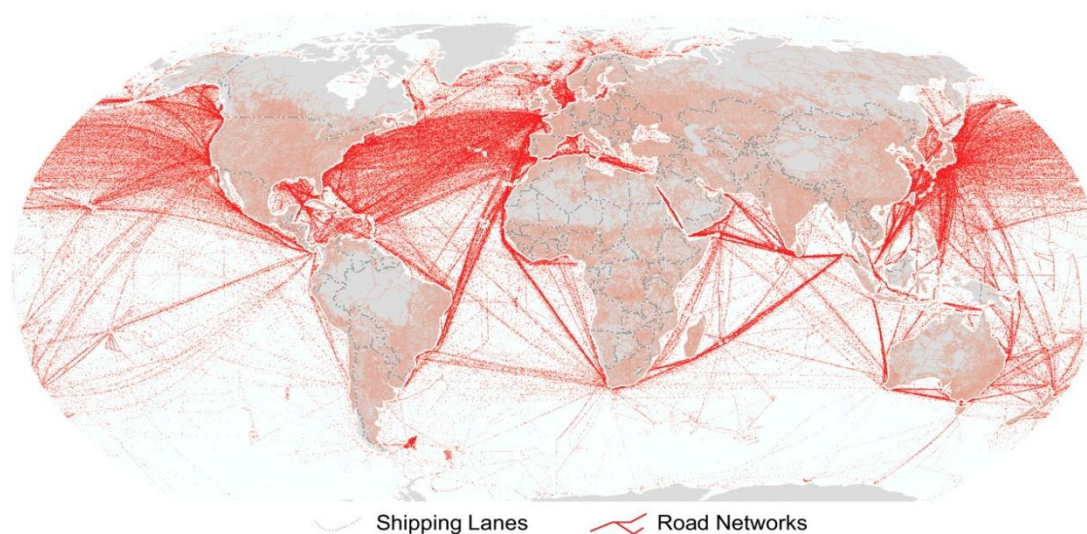
This research has produced significant results regarding the impact of alternative fuels on conventional marine fuels. Fuels resulting from the blending of conventional marine fuels and biofuels have particularly improved lubricity (up to 35%) and significantly reduced sulfur content (up to 23%). In regards to cold flow properties, the results varied according to the type of biofuel used. Finally, the oxidative stability of the studied fuels shows a gradual reduction with the addition of biofuels.

# **I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

# Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στην Ναυτιλία

## 1.1 Ο Ρόλος της Ναυτιλίας

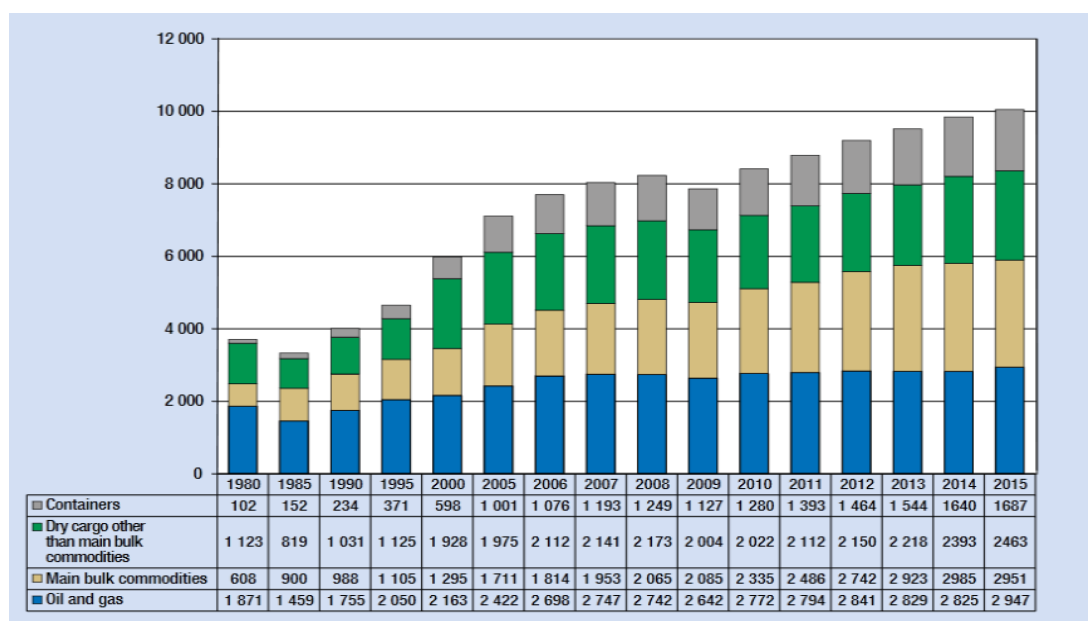
Η διεθνής ναυτιλιακή βιομηχανία είναι υπεύθυνη για την μεταφορά πάνω από το 90% του παγκόσμιου εμπορίου και με αυτόν τον τρόπο έχει διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της παγκόσμιας οικονομίας. Η ναυτιλία παρείχε πάντα τη μόνη πραγματικά οικονομικά αποδοτική μέθοδο μεταφοράς εμπορίου σε οποιαδήποτε μεγάλη απόσταση. Η ανάπτυξη της και η καθιέρωση ενός παγκόσμιου συστήματος εμπορίου έχουν προχωρήσει μαζί. Κατά την διάρκεια του περασμένου αιώνα, η ναυτιλία παρουσίασε μια γενική αυξητική τάση του συνολικού εμπορικού όγκου. Η αυξανόμενη εκβιομηχάνιση και η απελευθέρωση των εθνικών οικονομιών έχουν τροφοδοτήσει το ελεύθερο εμπόριο και την αυξανόμενη ζήτηση για καταναλωτικά προϊόντα. Επίσης, οι τεχνολογικές εξελίξεις έχουν καταστήσει την ναυτιλία ολοένα και πιο ταχεία μέθοδο μεταφοράς εμπορευμάτων σε παγκόσμιο επίπεδο.[1]



Εικόνα 1: Το Παγκόσμιο θαλάσσιο οδικό δίκτυο

Χωρίς την ναυτιλία, η εισαγωγή και η εξαγωγή των αγαθών με την κλίμακα που είναι απαραίτητη για τον σύγχρονο κόσμο δεν θα ήταν δυνατή. Χάρη στην αυξανόμενη αποτελεσματικότητα της ναυτιλίας ως τρόπου μεταφοράς και στην αυξημένη οικονομική απελευθέρωση, οι προοπτικές για περαιτέρω ανάπτυξη του κλάδου εξακολουθούν να είναι ισχυρές. Υπάρχουν περίπου 50.000 φορτηγά πλοία διεθνώς, μεταφέροντας κάθε είδος φορτίου. Ο παγκόσμιος στόλος που είναι εγγεγραμμένος σε πάνω από 150 έθνη έχει

επανδρωθεί με πάνω από ένα εκατομμύριο ναυτικούς σχεδόν κάθε εθνικότητας. Τα παγκόσμια στοιχεία για το εμπόριο στη θάλασσα, δηλαδή η ποσότητα των εμπορευμάτων που φορτώθηκαν πραγματικά στα πλοία έδειξαν ότι έχουν αυξηθεί σημαντικά από τη δεκαετία του '70 και το 2008, έφθασαν σε 8,2 δισεκατομμύρια τόνους εμπορευμάτων. Όμως όπως συμβαίνει με όλους τους βιομηχανικούς κλάδους, η ναυτιλία υπέστη οικονομική επιβράδυνση και το 2009 σημειώθηκε η χειρότερη παγκόσμια ύφεση σε διάστημα επτά δεκαετιών και η μεγαλύτερη μείωση του όγκου του παγκόσμιου εμπορίου εμπορευμάτων. Παράλληλα με την κατάρρευση της οικονομικής ανάπτυξης και του εμπορίου, ο διεθνής όγκος των ναυτιλιακών εμπορικών συναλλαγών υποχώρησε κατά 4,5% και το σύνολο των εμπορευμάτων που φορτώθηκαν μειώθηκε σε 7,8 δις. τόνους το 2009. Ωστόσο, το ναυτιλιακό εμπόριο αναρριχήθηκε και το 2010 αυξήθηκε κατά περίπου 7% λαμβάνοντας το σύνολο των εμπορευμάτων που φορτώθηκαν σε 8,4 δισεκατομμύρια τόνους. Εκτιμάται ότι αν συνεχιστεί η τάση ανάπτυξης των τελευταίων 150 ετών, περίπου 23 δις. τόνοι φορτίου θα μεταφερθούν με πλοίο μέχρι το 2060, σε σύγκριση με 8,4 δις. τόνους το 2010. [2][3]



Διάγραμμα 1. Διεθνές θαλάσσιο εμπόριο, ανά έτη(UNCTAD, Review of Maritime Transport)

## Κεφάλαιο 2: Τα Συμβατικά Καύσιμα Ναυτιλίας

### 2.1 Εισαγωγή στα καύσιμα ναυτιλίας

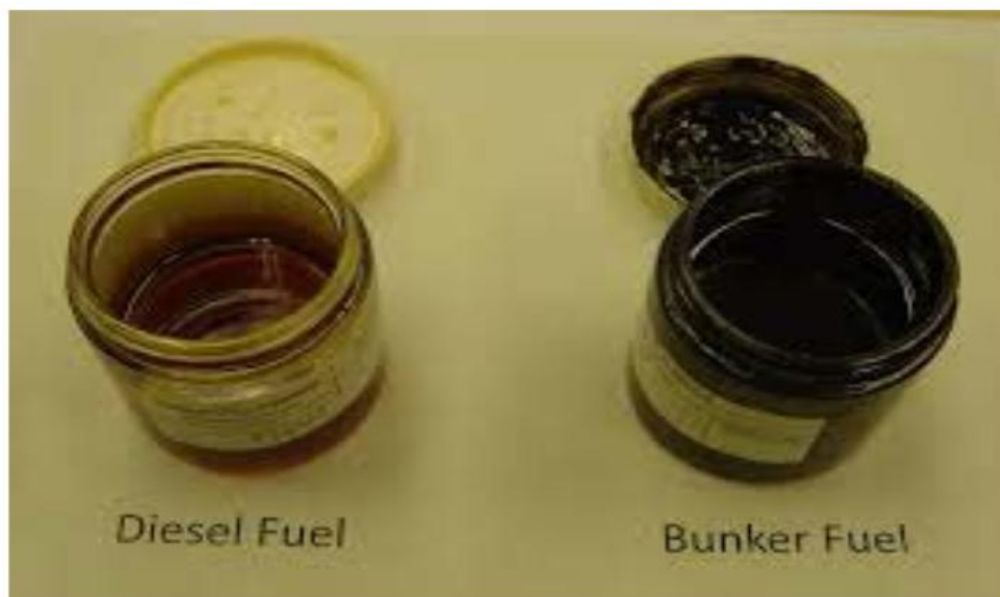
Η ανάπτυξη της αγοράς ναυτιλιακών καυσίμων είναι ανάλογη με την ανάπτυξη του παγκόσμιου εμπορίου. Παράλληλα, ο όγκος διακίνησης των καυσίμων στα λιμάνια που το προμηθεύουν αυξάνεται γρηγορότερα από το μέσο όρο ανάπτυξης και αυτό οφείλεται στις αυξανόμενες ανάγκες των πλοίων για καύσιμα. [4]

Οι κυριότερες χώρες οι οποίες προμηθεύουν και παράγουν πετρέλαιο είναι : η Ρωσία, το Μεξικό, η Βενεζουέλα, η Λιβύη, η Σαουδική Αραβία και το Ιράν.[4]

Ως ναυτιλιακό καύσιμο ( marine fuel oils ) αναφέρουμε κάθε υγρό καύσιμο το οποίο είναι παράγωγο του πετρελαίου και χρησιμοποιείται από τα πλοία. Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται συνήθως στην ναυτιλία διακρίνονται σε βαριά υπολειμματικά καύσιμα (residual fuel) και σε ελαφριά αποστάγματα αργού πετρελαίου (marine gas oil – marine diesel oil ). Η ποιότητα των καυσίμων καθορίζονται κυρίως από την προέλευση του αργού πετρελαίου, τον τρόπο διύλισης αλλά και τον βαθμό ανάμειξης με ελαφρύτερα προϊόντα. [4]

Υπάρχουν και άλλες κατηγορίες καυσίμων που αποτελούν προσμίξεις των δύο παραπάνω:

- IFO ( Intermediate fuel oil )  
Περιέχει 98% πετρέλαιο μαζούτ και 2% diesel.
- MDO (Marine diesel oil )  
Περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου diesel και μερικά κατάλοιπα μαζούτ.
- HFO ( Heavy fuel oil )  
Είναι παρόμοιο με το βαρύ residual oil που καταναλώνουν τα εργοστάσια για την παραγωγή τους αλλά δεν χρησιμοποιείται αυτούσιο παρά αναμειγνύεται με άλλα ναυτιλιακά καύσιμα.
- MFO ( Medium fuel oil ) [5]



Εικόνα 2: Απεικόνιση δειγμάτων για τις δύο διαφορετικές κατηγορίες ναυτιλιακών καυσίμων. (πηγή: <http://www.bluebird-electric.net>).

## 2.2 Υπολειμματικά Καύσιμα

Τα υπολειμματικά καύσιμα ονομάζονται έτσι γιατί εξέρχονται από την βάση του πύργου αποστάξεως του διυλιστηρίου. Από τη δεκαετία του 1960, το βαρύ μαζούτ ήταν ο βασιλιάς των ναυτιλιακών καυσίμων. Φθινό και ευρέως διαθέσιμο το βαρύ μαζούτ προκάλεσε μια μακρά περίοδο ισχυρής ανάπτυξης στη διεθνή ναυτιλία, η οποία μεταφέρει πάνω από το 90% του διηπειρωτικού εμπορίου κατ'όγκο κάθε χρόνο. Για πολλούς, είναι η ψυχή της ναυτιλιακής βιομηχανίας. Αλλά η χαμηλή τιμή του δεν αντικατοπτρίζει τις επιπτώσεις του στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Η περιεκτικότητά του σε θείο μπορεί να φθάσει τα 35.000 ppm. Το καύσιμο αυτό καταναλώνεται κυρίως από μεγάλα πλοία μεταφοράς φορτίου. [6]

Με βάση το ISO 8217 προδιαγράφονται 10 τύποι ναυτιλιακών μαζούτ. Η ονομασία αυτών των καυσίμων έχει τη μορφή: RMX-00 όπου το X είναι ένα γράμμα από το A έως το K και το 00 ένας αριθμός που δείχνει το μέγιστο ιξώδες του συγκεκριμένου τύπου στους 50 °C και σε μονάδες cSt. Το γράμμα R στην αρχή της ονομασίας υποδηλώνει πως το καύσιμο είναι υπόλειμμα (Residual fuel). [7]

## 2.3 Ναυτιλιακά Αποσταγματικά Καύσιμα

Τα ναυτιλιακά αποστάγματα είναι τα καύσιμα τα οποία προέρχονται από τα συστατικά του αργού πετρελαίου που εξατμίζονται με κλασματική απόσταξη και στη συνέχεια συμπυκνώνονται από την αέρια φάση σε υγρά κλάσματα. Τα ναυτιλιακά αποστάγματα συνήθως αποτελούνται από ένα μίγμα διαφόρων αποσταγμάτων. Το καύσιμο αυτό είναι παρόμοιο με το πετρέλαιο ντήζελ, αλλά έχει μεγαλύτερη πυκνότητα. [8]

Υπάρχουν τέσσερα είδη ναυτιλιακών Diesel, με βάση με το πρότυπο ISO 8217 :

- **DMX:** Πρόκειται για ελαφρύ καύσιμο που προορίζεται αποκλειστικά για χρήση σε κινητήρες έκτακτης ανάγκης και όχι στο μηχανοστάσιο, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης (43 °C)
- **DMA:** (ονομάζεται ακόμα και MGO, Marine GasOil) Πρόκειται για καθαρό πετρέλαιο υψηλής ποιότητας και χρησιμοποιείται μόνο σε μικρού μεγέθους κινητήρες με όγκο εμβολισμού κάτω από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- **DMB:** Πρόκειται για καύσιμο που μπορεί να περιέχει και μικρή ποσότητα μαζούτ. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες που έχουν όγκο εμβολισμού μεγαλύτερο από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- **DMC:** Πρόκειται για καύσιμο που περιέχει σημαντική ποσότητα μαζούτ. Παράγεται στα διυλιστήρια από ελαφρύτερα κλάσματα του υπολείμματος ατμοσφαιρικής απόσταξης. Μπορεί επίσης να παραχθεί στους τερματικούς σταθμούς των ναυτιλιακών καυσίμων με ανάμιξη DMA και μαζούτ. Πολλές μηχανές, ωστόσο, δεν μπορούν να λειτουργήσουν αξιόπιστα με αυτό το καύσιμο.(7)

## 2.4 Οι Ιδιότητες των Ναυτιλιακών Καυσίμων και το Διεθνές Πρότυπο ISO 8217

Οι διεθνείς προδιαγραφές των ναυτιλιακών καυσίμων έχουν θεσμοθετηθεί από το διεθνές πρότυπο ISO 8217 με στόχο να διασφαλίσουν την παροχή καυσίμων για χρήση σε πετρελαιοκινητήρες και λέβητες πλοίων με συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά. [12]

Υπάρχουν και άλλοι οργανισμοί οι οποίοι συμμετέχουν στην διαμόρφωση των προδιαγραφών των ναυτιλιακών καυσίμων όπως η ASTM ( American Society for Tests and Materials), η SAE ( Society of Automotive Engineers ) και το IP ( Institute of Petroleum ). Οι περισσότεροι βέβαια προμηθευτές ναυτιλιακών καυσίμων υπακούουν στις προδιαγραφές που έχει θεσπίσει ο διεθνής οργανισμός ISO. [12]

Το 1982 ξεκίνησε η πρώτη κατηγοριοποίηση των ναυτιλιακών καυσίμων και με την πάροδο του χρόνου εκσυγχρονίστηκε έως την τελευταία έκδοση του ISO 8217: 2017. Τα πρότυπα

των καυσίμων κάθε χρόνο γίνονται όλο και πιο αυστηρά όσον αφορά σε θέματα περιβάλλοντος όπως η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο. [10]

Η τελευταία έκτη έκδοση του ISO 8217: 2017 που δημοσιεύθηκε πρόσφατα στον ιστότοπο του Διεθνούς Οργανισμού Τυποποίησης (ISO) ακυρώνει και αντικαθιστά την πέμπτη έκδοση ISO 8217: 2012. Στην έκτη έκδοση του ISO 8217 υπάρχουν αρκετές σημαντικές αλλαγές για την συμμόρφωση με τις νέες περιβαλλοντολογικές απαιτήσεις στην ναυτιλιακή βιομηχανία. Μια από τις πιο σημαντικές αλλαγές, είναι η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο στα καύσιμα απόσταξης. Ακόμα, περιλαμβάνει την προσθήκη μιας νέας κατηγορίας αποσταγμάτων που επιτρέπουν τα μείγματα με βιοκαύσιμα. [11]

Αναλυτικά οι αλλαγές που προέκυψαν στην έκτη έκδοση του ISO 8217: 2017

- **Νέα προσέγγιση στο FAME**

Η έκτη έκδοση του ISO 8217 εισήγαγε τις βαθμίδες DFA, DFZ και DFB DF (Distillate FAME) που επιτρέπουν την περιεκτικότητα σε FAME έως και 7% v/v. Εκτός από το επιτρεπόμενο όριο FAME 7%, οι βαθμίδες αυτές είναι ίδιες με τις παραδοσιακές βαθμίδες DMA, DMZ και DMB για όλες τις άλλες παραμέτρους. [11]

Οι βαθμίδες DF εισήχθησαν για να επιτρέψουν μεγαλύτερη χρήση του πετρελαίου ντήζελ στην δεξαμενή των θαλάσσιων αποσταγμάτων, η οποία αναμένεται να βελτιώσει τη διαθεσιμότητα του πετρελαίου σε ορισμένους λιμένες που διαφορετικά θα προσπαθούσαν να παράσχουν καύσιμα που να πληρούν τα όρια περιεκτικότητας σε θείο 0,10% στα πλοία. Το ανώτατο όριο 7% είναι σύμφωνο με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε πετρέλαιο ντήζελ στις περισσότερες χώρες και το FAME στις βαθμίδες DF είναι σύμφωνο με τις απαιτήσεις του EN 14214 ή ASTM D6751 κατά την ανάμειξη. [11]

Οι βαθμοί DMA, DMZ, DMB και RM (υπολειμματικά) δεν περιλαμβάνουν το FAME εκτός από το επίπεδο "de minimis", ενώ το DMX πρέπει να είναι απαλλαγμένο από FAME. «De minimis» θεωρείται η ποσότητα του βιοκαυσίμου που καθιστά το καύσιμο κατάλληλο για χρήση σε θαλάσσιες εφαρμογές. Στην προηγούμενη έκδοση, το όριο "de minimis" υποδείχθηκε ότι δεν υπερβαίνει το 0,1% περίπου. Αυτό έχει αυξηθεί στο 0,5%, επειδή η ομάδα εργασίας που είναι επιφορτισμένη με την ανάπτυξη των προτύπων για τα καύσιμα πλοίων ISO / TC28 / SC4 / WG6 ήταν πεπεισμένη ότι αυτό το επίπεδο δεν προκαλεί επιχειρησιακά ζητήματα που βασίζονται στην εμπειρία πεδίου. Το όριο εξακολουθεί να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να αποφευχθεί η σκόπιμη ανάμειξη του FAME σε καύσιμα πλοίων. [11]

- **Έλεγχος της ψυχρής ροής**

Έχουν συμπεριληφθεί επιπρόσθετες απαιτήσεις στα καύσιμα απόσταξης για την προστασία των πλοίων από ζητήματα σχετικά με τη λειτουργικότητα του ψυχρού κλίματος που έχουν προκύψει από τη θέσπιση του ορίου περιεκτικότητας σε θείο 0,10% στις περιοχές ελέγχου εκπομπών (ECA) το 2015. [11]

Ανταποκρινόμενη στις ανησυχίες αυτές, η έκτη έκδοση εισήγαγε την απαίτηση να αναφερθούν βαθμοί σημείου θόλωσης (CP) και ψυχρού φίλτρου (CFPP) στις χειμερινές



βαθμίδες DMA / DFA και DMZ / DFZ. Δεν υπάρχει καθορισμένο όριο. Μόνο μια απαίτηση για αναφορά ώστε να ενημερώνεται ο χειριστής εκ των προτέρων εάν το καύσιμο θα χρειάζεται θέρμανση. Μόνο το DMX, ένα ειδικό εξειδικευμένο προϊόν που προορίζεται κυρίως για γεννήτριες έκτακτης ανάγκης έχει καθορισμένα όρια για CP. [11]

Για τις καλοκαιρινές βαθμίδες αποσταγμάτων (DMA / DFA και DMZ / DFZ) η μόνη καθορισμένη ιδιότητα ψυχρής ροής είναι το σημείο ροής (PP). Τα υπολειπόμενα καύσιμα (RF) έχουν επίσης συγκεκριμένα όρια PP, αλλά αυτό δεν είναι πρόβλημα καθώς αυτά κρατούνται σε θερμαινόμενες δεξαμενές αποθήκευσης. [11]

- **Πεδίο εφαρμογής & γενικές απαιτήσεις**

Το πεδίο εφαρμογής έχει επεκταθεί ώστε να περιλαμβάνει καύσιμα που περιέχουν όχι μόνο "υδρογονάνθρακες από παράγωγα πετρελαίου", αλλά και υδρογονάνθρακες από συνθετικές ή ανανεώσιμες πηγές. Αυτό τροποποιήθηκε για να αντιμετωπιστεί η εξελισσόμενη σύνθεση των καυσίμων. Οι υδρογονάνθρακες από συνθετικές και ανανεώσιμες πηγές έχουν παρόμοια σύνθεση και στην πράξη δεν διαφέρουν πολύ από τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες. [11]

- **Όρια θείου**

Τα όρια θείου έχει μειωθεί σε αρκετές βαθμίδες απόσταξης. Το όριο θείου για DMA και DMZ μειώθηκε από 1,50% σε 1,00% m/m. Τα ίδια όρια ισχύουν για το DFA και DFZ. Το DMX παραμένει αμετάβλητο σε μέγιστο θείο 1,00%. Το όριο θείου για το DMB και το DFB έχει μειωθεί από 2,00% σε 1,50% m/m. [11]

Η μείωση των ορίων σε θείο είναι κυρίως σε αναγνώριση των τάσεων της αγοράς, καθώς αυτά τα καύσιμα σπάνια υπερέβησαν τα νέα ανώτατα όρια. Τα νέα όρια δεν αντιστοιχούν σε κανένα ισχύον νόμιμο όριο, με εξαίρεση το DMB, το οποίο στο 1,50% m/m είναι σύμφωνο με το ισχύον όριο για τα επιβατικά πλοία που εκτελούν τακτικά δρομολόγια μεταξύ λιμένων της Ευρωπαϊκής Ένωσης (εκτός των ECA) μέχρι το 2020. [11]

Τα υπολειμματικά καύσιμα (RM) όπως και στις εκδόσεις 2010 και 2012, δεν έχουν καθορισμένα όρια θείου. Αυτά πρέπει να καθορίζονται από τον αγοραστή σύμφωνα με τους εκ του νόμου περιορισμούς. [11]

Οι κύριες ιδιότητες των ναυτιλιακών καυσίμων, που απασχολούν και μελετώνται από τους ερευνητές, είναι:

Η πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, η λιπαντική ικανότητα, ο δείκτης κετανίου, ο αριθμός κετανίου, η οξειδωτική σταθερότητα, η περιεκτικότητα σε θείο, η πτητικότητα, η τέφρα, το νερό, δείκτη αρωματικότητας (CCAI), ολικό υπόστγμα, περιεκτικότητα σε βανάδιο, η περιεκτικότητα σε αργίλιο και πυρίτιο.

### **2.4.1 Η Πυκνότητα**

Η πυκνότητα χρησιμοποιείται για να υπολογίσει την ποσότητα του παραδιδόμενου καυσίμου αλλά αποτελεί και μια πρώτη ένδειξη για την σύσταση του. Η επίσημη μονάδα της πυκνότητας στο SI είναι χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο ( $\text{kg} / \text{m}^3$ ) στους  $15^\circ\text{C}$ . [12]

Ακόμα η πυκνότητα συνδέεται και με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο. Δηλαδή οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες έχουν μικρότερη πυκνότητα από τους ναφθηνικούς, ενώ την μεγαλύτερη πυκνότητα και από τα δύο προηγούμενα είδη υδρογονανθράκων έχουν οι αρωματικοί. Η πυκνότητα των υπολειμματικών καυσίμων επηρεάζει την ικανότητα των διαχωριστών να το καθαρίσουν. Έτσι για διάφορες πυκνότητες του καυσίμου η θέση του εμβόλου των αντλιών μεταβάλλεται ώστε να επιτευχθεί σταθερή ισχύς στον κινητήρα. [12][13]

Η πυκνότητα των ναυτιλιακών μπορεί να μετρηθεί με την μέθοδο ISO 3675 με την χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar.

### **2.4.2 Το Ιξώδες**

Το ιξώδες είναι ένα μέτρο που δείχνει την ρευστότητα του προϊόντος σε ορισμένη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται το ιξώδες ενός ρευστού, τόσο αυξάνεται και η αντίσταση που εμφανίζει στην ροή του. Το ιξώδες επίσης αποτελεί έναν πρόχειρο δείκτη του εξανθρακώματος και των περιεχομένων ασφαλενίων στο καύσιμο. Τα καύσιμα με υψηλό ιξώδες απαιτούν κατάλληλη θέρμανση ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη ρευστότητα πριν την έγχυση ώστε να γίνει ο βέλτιστος διασκορπισμός του καυσίμου. [13][15]

Η μέτρηση του ιξώδους μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μέθοδο ISO 3104 και με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar (ASTM D 7042)

### **2.4.3 Οι Ιδιότητες Ψυχρής Ροής**

Η ροή καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ένα πρόβλημα που παρατηρείται σε πλοία που κινούνται σε περιοχές που επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες. Το πρόβλημα αυτό οφείλεται κυρίως στους παραφινικούς υδρογονάνθρακες που περιέχονται στα καύσιμα, όπου σε χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργούν κρυστάλλους. Το φαινόμενο αυτό δημιουργεί προβλήματα στο σύστημα διανομής καυσίμου του κινητήρα, επηρεάζοντας έτσι την λειτουργικότητα του πλοίου. Για να μπορέσουν να βελτιωθούν οι ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου γίνεται χρήση διαφόρων προσθέτων. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ψυχρής ροής ενός καυσίμου χρησιμοποιείται το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου. [13]

Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία, στην οποία αρχίζει να παρατηρείται η δημιουργία κρυστάλλων παραφίνης στο καύσιμο. Η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν εμποδίζει την ροή του καυσίμου. [12]

Το σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο ρέει, όταν αυτό αρχίζει να ψύχεται. Η πρακτική σημασία του είναι μικρή όμως για να καεί ένα καύσιμο θα πρέπει αυτό να διαθέτει την κατάλληλη ρευστότητα. Έτσι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τα καύσιμα χρειάζονται προθέρμανση ώστε να εξασφαλίσουν την ρευστότητα αυτή. [12]

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου αποτελεί την ενδιάμεση τιμή του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής και δείχνει την θερμοκρασία κατά την οποία ο διαχωρισμός της παραφίνης από το καύσιμο εμποδίζει την ροή στο σύστημα τροφοδοσίας. [12]

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του σημείου θόλωσης είναι το ISO 3015, του σημείου ροής το ISO 3016 και του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου το IP 309,IP 612.

#### **2.4.4 Η Οξειδωτική Σταθερότητα**

Η οξειδωτική σταθερότητα δείχνει την τάση που έχει το καύσιμο να αντιδρά με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Στην πράξη η οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου μελετάται για να δείξει την σταθερότητα που παρουσιάζει το καύσιμο κατά την αποθήκευσή του. Η σταθερότητα επηρεάζεται από παράγοντες όπως η υγρασία, η θερμοκρασία, η ηλιακή ακτινοβολία, το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και από μικροοργανισμούς. [13][14]

Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας ενός καυσίμου μπορεί να μετρηθεί με την μέθοδο ASTM D7545 και με την χρήση της συσκευής Petrotest PetrOXY.

#### **2.4.5 Η Περιεκτικότητα σε Θείο**

Το θείο στο καύσιμο περιέχεται στους υδρογονάνθρακες και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Τα ναυτιλιακά καύσιμα παραδοσιακά έχουν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο από τα υπόλοιπα καύσιμα μεταφορών. Η μεγάλη περιεκτικότητα θείου δημιουργεί προβλήματα τόσο στο περιβάλλον (εκπομπές διοξειδίου του θείου στην ατμόσφαιρα) όσον και στον κινητήρα του πλοίου καθώς οι θειούχες ενώσεις έχουν διαβρωτική δράση στα μεταλλικά εξαρτήματα. [12][15]

## 2.4.6 Η Λιπαντική Ικανότητα

Ως λιπαντική ικανότητα (lubricity) σε ένα υγρό ορίζεται η δυνατότητα του υγρού να μειώνει την τριβή μεταξύ των κινούμενων μεταλλικών μερών σε ένα μηχανισμό ή μια μηχανή. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα ντήζελ καύσιμο η λιπαντική ικανότητα αναφέρεται στην ικανότητα του καυσίμου να δημιουργεί ένα οριακό στρώμα λίπανσης το οποίο συμβάλλει στην μείωση της φθοράς των κινούμενων μεταλλικών μερών του κινητήρα. Συνεπώς όσο μικρότερη είναι η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου ντήζελ τόσο μεγαλύτερη είναι η φθορά στους κινητήρες. [16]

Η λιπαντική ικανότητα έχει αναγνωριστεί ως πιθανό πρόβλημα ποιότητας όταν πρόκειται για καύσιμα αποστάξεως χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και ως εκ τούτου έχει εισαχθεί ένα όριο στην έκδοση του προτύπου ISO8217: 2010 ταξινόμηση και προδιαγραφή θαλάσσιων καυσίμων. Το καθορισμένο όριο είναι το μέγιστο 520μm WSD (διάμετρος φθοράς) όπως μετράται με τη μέθοδο HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με το πρότυπο ISO12156.01. [17]

Για πολλά χρόνια, η λιπαντικότητα του καυσίμου ντήζελ ήταν επαρκής για να παρέχει την απαιτούμενη προστασία για τη διατήρηση επαρκούς απόδοσης. Οι πρόσφατες αλλαγές στη σύνθεση του καυσίμου ντήζελ (από το 1993 και μετά), κυρίως η ανάγκη μείωσης των επιπέδων θείου και αρωματικών καυσίμων και η κοινή χημική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση αυτών των αλλαγών, προκάλεσαν κατά λάθος την απομάκρυνση ορισμένων ενώσεων που παρέχουν λίπανση στο καύσιμο. [18]

Σε γενικές γραμμές, η λιπαντικότητα παραμένει ελάχιστα κατανοητή στον ναυτιλιακό τομέα, με πολλές παρανοήσεις που υπάρχουν μετά τη δημοσίευση της προδιαγραφής. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, όταν τα καύσιμα ντήζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο εισήχθησαν στην αγορά αυτοκινήτων, η λιπαντικότητα ήταν επίσης ελάχιστα κατανοητή και ακολούθησαν άμεσα ζητήματα που αφορούσαν την υπερβολική και γρήγορη φθορά της αντλίας καυσίμου. Συνολικά, αναφέρθηκαν ζημιές σε περίπου 65 εκατομμύρια αντλίες εκείνη τη περίοδο. Μετά από πολλές έρευνες σχετικά με τη λιπαντικότητα, οι προδιαγραφές καυσίμων ντήζελ αυτοκινήτων παγκοσμίως εισήγαγαν όρια λιπαντικότητας με τη χρήση της μεθόδου HFRR.. Όπως συμβαίνει με τις αντλίες καυσίμων αυτοκινήτων, οι αντλίες καυσίμων πλοίων βασίζονται επίσης στο καύσιμο ως μέσο λίπανσης. [18]

Η απαίτηση του ISO8217: 2010 ότι το όριο λιπαντικότητας ισχύει μόνο για τα καύσιμα με λιγότερα από 500 ppm θείου είναι αμφισβητήσιμη, με βάση το γεγονός ότι πολλά δείγματα με σημαντικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο ελέγχθηκαν και έδωσαν αποτελέσματα κοντά στο όριο. Παρόλο που αυτή η μελέτη δεν βρήκε αποτυχίες σε καύσιμα με περιεκτικότητα άνω των 500 ppm θείου, είναι γνωστό από την εμπειρία των καυσίμων αυτοκινήτων ότι μια τέτοια κατάσταση μπορεί να προκύψει σε ακραίες περιπτώσεις. Πρέπει να σημειωθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι αγοραστές καυσίμων εξακολουθούν να καθορίζουν τις συμφωνίες με βάση το ISO8217: 2005 και όχι τις νέες προδιαγραφές του 2010. [17]

Από την μεριά τους, οι πετρελαϊκές βιομηχανίες για να μπορέσουν να εξασφαλίσουν τις προδιαγραφές που απαιτούνται στα καύσιμα ντίζελ τα επεξεργάζονται μέσω διεργασιών υδρογονοκατεργασίας και υδρογοπυρόλυσης. [19]

Οι διεργασίες υδρογονοκατεργασίας εφαρμόζονται με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας του θείου στο τελικό καύσιμο ντίζελ. Στις διεργασίες αυτές με την απομάκρυνση του θείου απομακρύνονται πολυαρωματικές, οξυγονούχες, αζωτούχες ενώσεις και ακόρεστα συστατικά του καυσίμου. Η φυσική λιπαντικότητα όμως παρέχεται από τα πολικά είδη του καυσίμου όπως το άζωτο και το οξυγόνο. Για αυτό και τα καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, όπου απαιτείται περεταίρω υδρογονοεπεξεργασία οδηγούν σε καύσιμα με κακή φυσική λιπαντικότητα. [20]

Επομένως, για να μπορέσει να επιλυθεί το ζήτημα αυτό έχουν βρεθεί μοντέλα επίλυσης όπως η προσθήκη πρόσθετων στα καύσιμα που βελτιώνουν την ιδιότητα αυτή ή ακόμα και με την προσθήκη βιοντίζελ, έστω και σε πολύ μικρές ποσότητες. [21]

Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα λιπαντικότητας περιλαμβάνουν ένα εύρος επιφανειοδραστικών χημικών ουσιών. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες σχηματίζουν οριακές μεμβράνες που εμποδίζουν την επαφή μετάλλου-μέταλλο, οι οποίες διαφορετικά θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε φθορά κάτω από ελαφρά έως μέτρια φορτία. Όμως, όταν υπάρχουν ταυτόχρονα διάφορα πρόσθετα σε ένα καύσιμο, οι επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να αντιδρούν ανταγωνιστικά με το μέταλλο των επιφανειών τριβής. Τα επιφανειοδραστικά των άλλων προσθέτων μπορούν να απορροφηθούν στις επιφάνειες τριβής, σχηματίζοντας οριακές στρώσεις ικανές να εμποδίσουν το μέταλλο να αντιδράσει με το πρόσθετο κατά της φθοράς. [21]

Όλα τα πρόσθετα δεν έχουν την ίδια αποτελεσματικότητα για παράδειγμα η 1-αμινογλυκερόλη που αναμιγνύεται με καύσιμο ντίζελ ως πρόσθετο δίνει λιγότερες ουλές φθοράς από εκείνες των ενώσεων γλυκερόλης. Επιπλέον, οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα κατά της φθοράς, τα πολικά τους μέρη διαλύονται στα καύσιμα υδρογονανθράκων έτσι ώστε τα πολικά / μη-πολικά μέρη να είναι ισορροπημένα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η μικτή ένωση να προσκολλάται στις επιφάνειες τριβής μετάλλου με τη μορφή οριακής λίπανσης για τη μείωση της φθοράς. [21]

## **Κεφάλαιο 3. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των εκπεμπόμενων ρύπων από τα πλοία**

### **3.1 Τα περιβαλλοντικά προβλήματα από την κατανάλωση καυσίμων**

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των ναυτιλιακών επιχειρήσεων είτε στη θάλασσα είτε στον λιμένα είναι γνωστές εδώ και δεκαετίες. Η βιομηχανία της ναυτιλίας αντιμετωπίζει σήμερα μια περίοδο ταχείας αύξησης της παγκόσμιας ζήτησης για μεταφορές, με αντίστοιχη αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων και των εκπομπών. Η παγκόσμια προσφορά υγρών καυσίμων στον κόσμο ανέρχεται σήμερα σε περίπου 4.000 Megatons (MT) ετησίως. Τα θαλάσσια υγρά καύσιμα αντιπροσωπεύουν σημαντικό ποσοστό των 300-400 τόνων ετησίως, όπου σχεδόν το 90% του θαλάσσιου καυσίμου παγκοσμίως χρησιμοποιείται από φορτηγά πλοία. Τα επιβατηγά πλοία, τα αλιευτικά σκάφη, τα ρυμουλκά, τα ναυτικά πλοία και άλλα διάφορα σκάφη καταναλώνουν το υπόλοιπο 10%. Η συντριπτική πλειοψηφία των πλοίων σήμερα χρησιμοποιούν κινητήρες ντήζελ παρόμοιους κατ 'αρχήν με αυτούς σε αυτοκίνητα, φορτηγά και ατμομηχανές. Ωστόσο, τα καύσιμα πλοίων διαφέρουν σε πολλά σημεία από τα καύσιμα κινητήρων για αυτοκίνητα. [22]

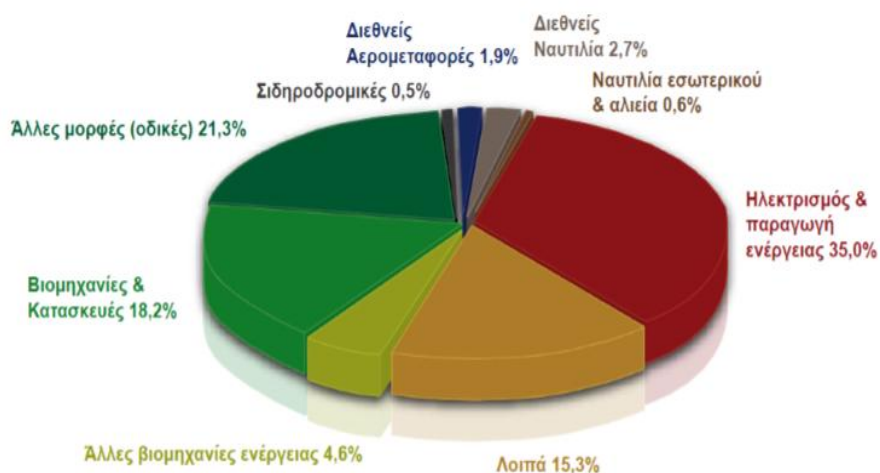
Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η λειτουργία των πλοίων να συμβάλλει στην μόλυνση του περιβάλλοντος κυρίως μέσω των αερίων του θερμοκηπίου (κυρίως CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) καθώς και αερίων που συμβάλλουν στον ευτροφισμό (NO<sub>x</sub>) και στην όξινη βροχή (SO<sub>x</sub>) καθώς και στην ανθρωπίνη υγεία (PM). [22]

### **3.2 Οι κυριότεροι Ατμοσφαιρικοί Ρύποι**

#### **3.2.1 Διοξείδιο του Άνθρακα (CO<sub>2</sub>)**

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι υποπροϊόν το οποίο παράγεται από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Η ναυτιλία εκπέμπει, κατά προσέγγιση το 3% των παγκόσμιων εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. Η πρόσφατη συγκέντρωση του στη ατμόσφαιρα ανέρχεται στα 380 ppm και έχει ολοένα αυξητική τάση. Το CO<sub>2</sub> είναι το πιο σημαντικό αέριο που διατηρεί ζεστή την ατμόσφαιρα και ευθύνεται για το 69% του ενισχυμένου φαινομένου των αερίων του θερμοκηπίου, για τα 2/3 της παγκόσμιας υπερθέρμανσης και μέχρι το 2050 πρέπει να επιτευχθεί μείωση των εκπομπών του παγκοσμίως κατά 60-80%. Η Ελλάδα βρίσκεται στην 40η θέση σε σύνολο 207 χωρών, με τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα να ανέρχονται σε 96,695 τόνους. Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) αποτελεί επίσης ένα παγκόσμιο σημαντικό ρύπο, αλλά οι πετρελαιοκινητήρες παράγουν πολύ λίγη ποσότητα

μονοξειδίου του άνθρακα, καθώς πραγματοποιείται η καύση του καυσίμου σε περίσσεια αέρα, ακόμη και με πλήρες φορτίο. [23]



Διάγραμμα 2. Η συνεισφορά της Ναυτιλίας στις παγκόσμιες εκπομπές CO<sub>2</sub>. [62]

### 3.2.2 Διοξείδιο του Θείου (SO<sub>2</sub>)

Η εκπομπή οξειδίων του θείου οφείλεται στην παρουσία ενώσεων θείου στα ορυκτά καύσιμα τα οποία εκλύονται στην ατμόσφαιρα κατά την καύση τους. Τα ναυτιλιακά καύσιμα είναι καύσιμα τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις θείου. Ευθύνονται για τις όξινες εναποθέσεις που είναι επιβλαβείς για το περιβάλλον καθώς και για το υλικό σωματιδιακού χαρακτήρα που βλάπτει την υγεία. Τα επίπεδα επιτρεπόμενων εκπομπών SO<sub>2</sub>, βρίσκονται στο 4.5% παγκοσμίως και 1.5% κατά μάζα στις περιοχές SECA (Sulphur Emission Control Areas/Περιοχές Ελέγχου Εκπομπών Θείου). Το SO<sub>2</sub> είναι ένας από τους κύριους ρύπους της ατμόσφαιρας (αέριο, άχρωμο, με χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή) και βασικός παράγοντας σχηματισμού της όξινης βροχής (μαζί με τα NO<sub>x</sub>). [24]

Πίνακας 1: Επιπτώσεις διοξειδίου του θείου στην ανθρώπινη υγεία. [61]

Συγκέντρωση	Επιπτώσεις στην υγεία
0,06 mg/m <sup>3</sup>	Πιθανά επεισόδια βρογχίτιδας και θωρακικές λοιμώξεις
0.03 mg/m <sup>3</sup>	Πιθανές βλάβες στο αναπνευστικό
0.8-2.6 mg/m <sup>3</sup>	Οσφρητική αίσθηση της ουσίας (διεγείρει αναζήτηση για αντιασφυξιγόνα μάσκα και καταφύγιο)

### 3.2.3 Οξείδια του Αζώτου (NO<sub>x</sub>)

Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Το NO<sub>x</sub> είναι ένας γενικός όρος για το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>) όσον αφορά στο καθεστώς ρύπανσης του αέρα. Παράγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες κινητήρων. Μικρές ποσότητες NO<sub>2</sub> εκπέμπονται κατευθείαν από την καύση. Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> που οφείλονται στα επίγεια μέσα μεταφοράς (οδικές μεταφορές) ακολουθούν μια σχετικά πτωτική πορεία από το έτος 1990, ενώ στην ναυτιλία παρατηρείται αύξηση των εκπομπών NO<sub>x</sub> (από 16 εκατ. τόνους το 2000 σε 20 εκατ. τόνους το 2010). Έχει υπολογιστεί ότι το 15% των παγκόσμιων εκπομπών προέρχονται από την ναυτιλία. Τα NO<sub>x</sub> ανήκουν στους πρωτογενείς αέριους ρύπους γιατί παράγονται άμεσα. Το άζωτο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα υπό μορφή 1. Αμμωνίας (NH<sub>3</sub>), 2. Αμμωνίου (NH<sub>4</sub>), 3. Υποξειδίου του αζώτου (N<sub>2</sub>O), 4. Μονοξειδίου του αζώτου (NO), 5. Διοξειδίου του αζώτου (NO<sub>2</sub>), 6. Νιτρώδους οξέος (HNO<sub>2</sub>), 7. Νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>), 8. Ελεύθερων ριζών (NO-3). [25]

Πίνακας 2: Επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου στην ανθρώπινη υγεία. [61]

Συγκέντρωση	Επιπτώσεις στην υγεία
50-100 <i>mg/m<sup>3</sup></i>	Πιθανή βλάβη στους πνεύμονες
100 <i>mg/m<sup>3</sup></i>	Σοβαρές βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα
300-400 <i>mg/m<sup>3</sup></i>	Θανατηφόρα

### 3.2.4 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC<sub>s</sub>)

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο και υπάγονται στην κατηγορία των υδρογονανθράκων. Τα περισσότερα συστατικά την βενζίνης και των πετρελαϊκών προϊόντων είναι υδρογονάνθρακες (αλειφατικοί και αρωματικοί). Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες περιέχουν τα αλκάνια, τα αλκύνια και τα αλκένια. Τα αλκάνια (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) είναι αδρανή και δεν λαμβάνουν μέρος στις ατμοσφαιρικές φωτοχημικές αντιδράσεις. Τα αλκένια (ολεφίνες) είναι ακόρεστα και πολύ ενεργά στην ατμοσφαιρική φωτοχημεία. Τα αλκύνια, αν και πολύ ενεργά είναι σπάνια και δεν απασχολούν την ατμοσφαιρική ρύπανση. Η ομάδα των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι βιολογικά και βιοχημικά ενεργή και μερικοί από αυτούς είναι καρκινογόνοι. Όλα τα αρωματικά παράγονται από βενζόλιο και συνήθως εκπέμπονται από τις εξατμίσεις αυτοκινήτων και την βιομηχανία. Το βενζόλιο είναι μια ιδιαίτερα τοξική χημική ένωση και όταν εισπνέεται σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί



ζαλάδες, ταχυκαρδία, πονοκεφάλους, αναισθησία, ακόμα και θάνατο. Μακροχρόνια έκθεση σε βενζόλιο προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και κυρίως στο αίμα (αναιμία και καταστροφή του μυελού των οστών), καθώς θεωρείται καρκινογόνο και προκαλεί λευχαιμία. [26]

### **3.2.5 Όζον (O<sub>3</sub>)**

Το όζον αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου και συντελεί στις παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές αφού αυξάνει την μέση παγκόσμια θερμοκρασία. Το όζον δεν εκπέμπεται άμεσα στην ατμόσφαιρα από τις μηχανές πετρελαίου ντήζελ, αλλά διαμορφώνεται στην ατμόσφαιρα μέσω μιας σειράς σύνθετων φωτοχημικών αντιδράσεων. Είναι το προϊόν της φωτόλυσης του διοξειδίου του αζώτου. Η παρουσία των VOCs έχει επιπτώσεις στην αποδοτικότητα με την οποία το NO<sub>x</sub> διαμορφώνει το όζον. Τα VOCs έχουν επιπτώσεις στον σχηματισμό του όζοντος μέσω μιας αλυσίδας των αντιδράσεων οξείδωσης. Αυτές οι αλυσιδωτές αντιδράσεις καταναλώνουν VOCs ανακυκλώνοντας ενώ ταυτόχρονα μετατρέπουν το NO σε NO<sub>2</sub>, το οποίο στην συνέχεια έχει την δυνατότητα να παράγει περισσότερο όζον. [27]

### **3.2.6 Σωματίδια (PM)**

Τα σωματίδια που προκύπτουν από τις διαδικασίες καύσης χωρίζονται σε καπνό και ιπτάμενη τέφρα. [57]

Καπνός: μικρά στερεά σωματίδια που προκύπτουν από την ατελή καύση υλών (π.χ. κάρβουνο), με τυπικό μέγεθος 0.5-1 μm. [57]

Ιπτάμενη τέφρα: μικρά ορυκτά σωματίδια που διαφεύγουν από τις καπνοδόχους, κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από το είδος του καυσίμου (τυπικό μέγεθος σωματιδίων 1-100 μm). [57]

Με βάση την ταξινόμηση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων κατά μέγεθος (σε χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα), και σε συσχέτιση με την διεισδυτικότητα τους στον ανθρώπινο οργανισμό, γίνεται η εισαγωγή δυο νέων ρυπαντικών παραμέτρων, των σωματιδίων PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub>. Τα σωματίδια PM<sub>10</sub> ταυτίζονται με την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων που έχουν διάμετρο έως 10 μm και τα σωματίδια PM<sub>2.5</sub> ταυτίζονται με την κατηγορία των αναπνεύσιμων σωματιδίων που έχουν διάμετρο ως και 2.5 μm. [57]

Οι κύριες πηγές εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων από τα οχήματα είναι τα καυσαέρια των οχημάτων και η φθορά από την χρήση των ελαστικών και των ζαντών. Οι εκπομπές των σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερες στους νηζελοκινητήρες σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες (όσο βαρύτερο είναι το κλάσμα πετρελαίου που καίγεται τόσο μεγαλύτερη είναι η παραγωγή σωματιδίων). Οι εκπομπές από τις μηχανές ντήζελ περιέχουν

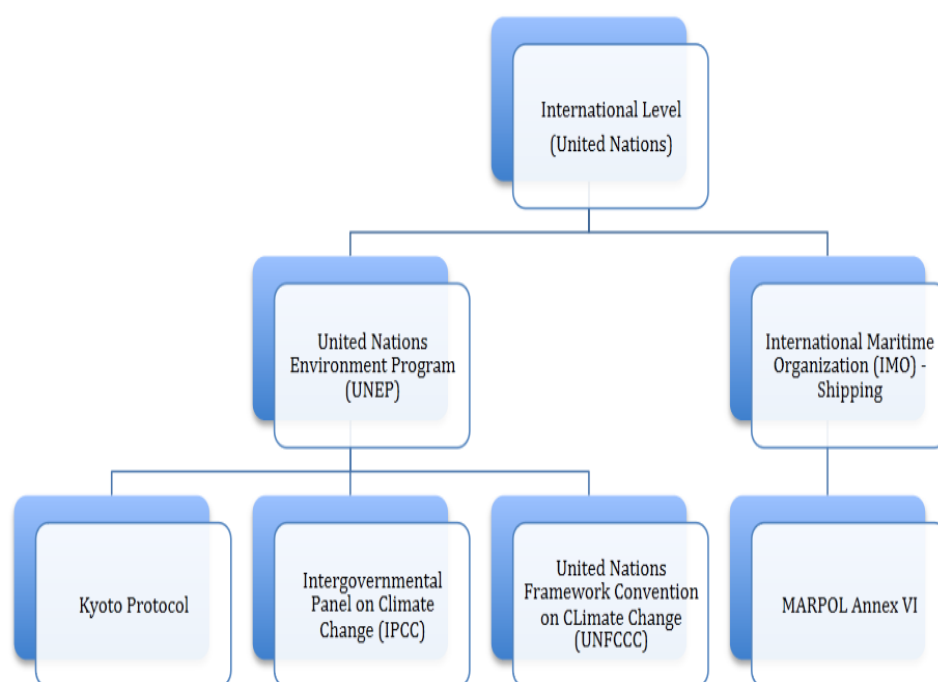
κυρίως αιθάλη, πτητικές οργανικές ενώσεις και μερικά θειικά αιωρούμενα σωματίδια. Ο σχηματισμός αιθάλης σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, γίνεται στο πρώτο στάδιο καύσης που υπάρχει φλόγα διάχυσης. Στην περίοδο αυτή η φλόγα είναι πολύ φωτεινή ένδειξη ύπαρξης ελεύθερου άνθρακα. Τα πολύ μικρά σωματίδια αιθάλης που δημιουργούνται κατά την καύση λειτουργούν ως πυρήνες συσσωμάτωσης δημιουργώντας έτσι τα σωματίδια που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. [56]

Τα σωματίδια προκαλούν σοβαρά προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου, καρδιοαγγειακές παθήσεις, βλάβη στους ιστούς των πνευμόνων, καρκινογενέσεις και πρόωρο θάνατο. Όσον αφορά στο οικοσύστημα, τα φυτά εκτίθενται σε σωματιδιακή μόλυνση είτε μέσω του φυλλώματος τους είτε μέσω της αναρρόφησης από τις ρίζες τους. Όσον αφορά την επίδραση των σωματιδίων στα υλικά, τα σωματίδια είναι από την φύση τους είτε χημικά αδρανή είτε χημικά ενεργά, συνεπώς ανάλογα με την χημική τους σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες τους, τα σωματίδια μπορούν να καταστρέψουν τα μεταλλικά υλικά πάνω στα οποία επικάθονται. Τα αιωρούμενα σωματίδια PM, αποτελούν τους πιο επικίνδυνους και αυξανόμενους ρύπους που εκπέμπονται από τις νηζελοκίνητες μηχανές. [56]

## Κεφάλαιο 4. Οι Περιβαλλοντικοί Κανονισμοί και Περιορισμοί στην Ναυτιλία

### 4.1 Περιβαλλοντικές Ρυθμίσεις σε Παγκόσμιο Επίπεδο

Με τα χρόνια έχουν καταβληθεί προσπάθειες για την αντιμετώπιση τοπικών μορφών ρύπανσης, όπως ο καπνός, ο θόρυβος και η ρύπανση των υδάτων. Όμως, μόλις η ρύπανση έγινε παγκόσμιο πρόβλημα, τα πρώτα πραγματικά μέτρα που λήφθηκαν για την προστασία του περιβάλλοντος εμφανίστηκαν κατά το δεύτερο μισό του 20ου αιώνα. Οι πολιτικές που εφαρμόζονται έως και τώρα μπορούν να χωριστούν σε τρία κύρια επίπεδα, δηλαδή σε διεθνές, περιφερειακό και εθνικό επίπεδο. Το ακόλουθο διάγραμμα ιεραρχίας δείχνει τις σχέσεις των οργανώσεων, των διασκέψεων και της σύμβασης που αναπτύχθηκαν για να ρυθμίσουν τα ζητήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε διάφορα επίπεδα. [28]



Διάγραμμα 3. Διεθνείς οργανισμοί και συμβάσεις σχετικά με τον έλεγχο των εκπομπών στον αέρα. (Unpublished, master's dissertation, Malmo, World Maritime University)

Σε διεθνές επίπεδο, ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ) είναι το κύριο όργανο διοίκησης για θέματα σχετικά με τις ατμοσφαιρικές εκπομπές. Διατυπώνει στρατηγικές πολιτικές και αρχές στους τομείς των ανθρωπίνων δικαιωμάτων, της εργασίας, του περιβάλλοντος κλπ. Στον τομέα του περιβάλλοντος, ενεργεί επίσης ως διεθνής οργανισμός για τη θέσπιση μέτρων και κανονισμών για τον μετριασμό των επιπτώσεων της αλλαγής του κλίματος μέσω σχεδίων νομοθεσιών που πρόκειται να εφαρμοστούν από τα κράτη μέλη. [29]

## 4.2 Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (ΙΜΟ)

Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (ΙΜΟ) είναι μέρος του ΟΗΕ που φροντίζει τον ναυτιλιακό τομέα. Θεσπίζεται ως μόνιμο διεθνές όργανο για την προώθηση της ασφάλειας στη θάλασσα. Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (ΙΜΟ) και οι εθνικές περιβαλλοντικές υπηρεσίες πολλών χωρών έχουν εκδώσει κανόνες που μειώνουν δραστικά τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και εκπομπών που προέρχονται από θαλάσσιες πηγές. Αυτοί οι νέοι κανόνες επηρεάζουν τα πλοία που ασχολούνται με το διεθνές και παράκτιο ναυτιλιακό εμπόριο, τη βιομηχανία κρουαζιερόπλοιων, τους πλοιοκτήτες και τους φορείς εκμετάλλευσης. [30]

Ο διεθνής ναυτιλιακός οργανισμός αποτελείται από μια σειρά επιτροπών που η καθεμία έχει αναλάβει τις δικές τις αρμοδιότητες

- Η Επιτροπή Ναυτικής Ασφάλειας (MSC)
- Η επιτροπή προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος (MEPC)
- Η Νομική Επιτροπή
- Η Επιτροπή Τεχνικής Συνεργασίας, για την ανάπτυξη ικανοτήτων
- Η Επιτροπή Διευκόλυνσης, για την απλούστευση της τεκμηρίωσης και των διατυπώσεων που απαιτούνται στη διεθνή ναυτιλία. [31]

Προκειμένου να διασφαλισθεί η ενεργητική στάση για να προστατευθούν και να διαφυλαχθούν τα συμφέροντα του θαλάσσιου περιβάλλοντος του οικοσυστήματος, ο ΙΜΟ δημιούργησε την Επιτροπή Προστασίας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (MEPC). Το MEPC συγκαλείται κάθε εννέα μήνες και διαρκεί 5 μέρες ώστε να συζητήσει και να καταλήξει σε συναίνεση σχετικά με τα πιο πιεστικά θέματα όσον αφορά στην προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος. [32]

Μέχρι στιγμής έχουν συγκληθεί 71 τέτοια συνέδρια και το τελευταίο που πραγματοποιήθηκε ήταν από 3-7 Ιουλίου 2017. Η επιτροπή διευκρίνισε το χρονοδιάγραμμα διαχείρισης υδάτων, προχώρησε σε θέματα εκπομπών αερίων θερμοκηπίου και ατμοσφαιρικής ρύπανσης, υιοθέτησε νέες περιοχές ελέγχου των εκπομπών ΝΟx, χαρακτήρισε μια ακόμη ιδιαίτερα ευαίσθητη θαλάσσια περιοχή και συμφώνησε να εργαστεί για την εφαρμογή του ορίου παγκόσμιου θείου στο 0,50%. [33]

### 4.3 Η Διεθνής Σύμβαση MARPOL

Η MARPOL είναι η κύρια διεθνής σύμβαση που καλύπτει την πρόληψη της ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος από τα πλοία από επιχειρησιακά ή τυχαία αίτια. Η σύμβαση της MARPOL εγκρίθηκε στις 2 Νοεμβρίου 1973 στον IMO.

Η σύμβαση περιλαμβάνει σήμερα έξι τεχνικά παραρτήματα. Στα παραρτήματα αυτά υπάρχουν ειδικά πεδία με αυστηρούς ελέγχους των λειτουργικών απορρίψεων. Η MARPOL ενημερώθηκε με τροποποιήσεις κατά την διάρκεια των ετών.[34]

Στην συνέχεια παρατίθενται τα παραρτήματα :

- Παράρτημα I : Κανονισμοί για την πρόληψη της ρύπανσης από πετρέλαιο (τέθηκε σε ισχύ στις 2 Οκτωβρίου 1983)
- Παράρτημα II : Κανονισμοί για τον έλεγχο της ρύπανσης από επιβλαβείς υγρές ουσίες σε χύδην μορφή (τέθηκε σε ισχύ στις 2 Οκτωβρίου 1983)
- Παράρτημα III : Πρόληψη της ρύπανσης από επιβλαβείς ουσίες που μεταφέρονται δια θαλάσσης σε συσκευασμένη μορφή (τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουλίου 1992)
- Παράρτημα IV : Πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία (τέθηκε σε ισχύ στις 27 Σεπτεμβρίου 2003)
- Παράρτημα V : Πρόληψη της ρύπανσης από σκουπίδια από πλοία (τέθηκε σε ισχύ στις 31 Δεκεμβρίου 1988)
- Παράρτημα VI : Πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα πλοία (τέθηκε σε ισχύ στις 19 Μαΐου 2005) [34]

#### 4.3.1 Το παράρτημα VI για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα πλοία.

Το Παράρτημα VI που αφορά κυρίως στην ατμοσφαιρική ρύπανση των πλοίων, ορίζει τα όρια των εκπομπών οξειδίων του θείου, οξειδίων του αζώτου, των σωματιδίων PM και του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Οι ρυπογόνες αυτές εκπομπές επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, επηρεάζοντας όχι μόνο τους πληθυσμούς που ζουν κοντά σε λιμάνια και στις ακτογραμμές, αλλά και εκείνους που ζουν στην ενδοχώρα. [34]

Υπάρχουν βέβαια και οι καθορισμένες περιοχές ελέγχου εκπομπών που θέτουν αυστηρότερα πρότυπα για SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> και σωματίδια. Οι περιοχές ελέγχου εκπομπών (Emission Control Areas) ECAs περιλαμβάνουν τα ύδατα σε απόσταση 200 ναυτικών μιλίων από την ακτή των ΗΠΑ και Καναδά που τέθηκε σε ισχύ το 2012, τη Βαλτική Θάλασσα, τη Βόρεια Θάλασσα και τα αγγλικά κανάλια από το 2006 και το 2007, αντίστοιχα. Μελλοντικά στις περιοχές ελέγχου εκπομπών υπάρχει ενδεχόμενο να προστεθούν και άλλες περιοχές όπως η Μεσόγειος, η Ιαπωνία κ.α. [35]

Στην συνέχεια έχουμε τον χάρτη στον οποίο παρουσιάζονται οι περιοχές που ανήκουν στις ECAs αλλά και αυτές που πρόκειται να προστεθούν.



Εικόνα 3: Περιοχές ελέγχου εκπομπών (ECA) στον κόσμο (Πηγή: World Ports Climate Initiative)

Τα πλοία που εκτελούν δρομολόγια στις ECAs πρέπει να χρησιμοποιούν καύσιμα χαμηλότερης περιεκτικότητας σε θείο ή να προσθέτουν φίλτρα καυσαερίων. Το επιτρεπτό όριο περιεκτικότητας θείου που ισχύει από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2012 σε παγκόσμιο επίπεδο είναι στο 3,5% m/m αφού μειώθηκε από 4,5% m/m όπου βρισκόταν. Από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2020, η περιεκτικότητα αυτή μειώνεται σε 0,5% m/m. Υπάρχει πιθανότητα βέβαια, η μείωση να ισχύσει από το 2025 αν και αυτό θα αποφασιστεί με αναθεώρηση το 2018. [35]

Τα όρια των περιοχών ECAs εμφανίζονται στο παρακάτω πίνακα

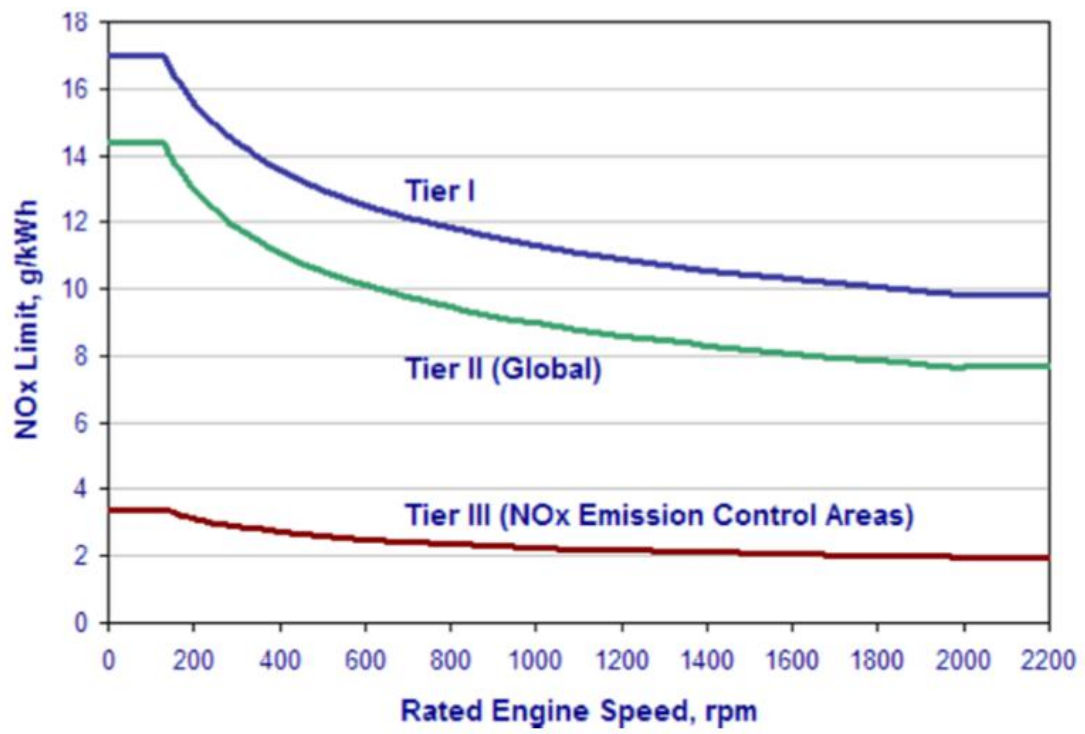
Πίνακας 3: MARPOL Παράρτημα VI όρια θαλάσσιων περιοχών SOx ECAs [22]

	Year	Fuel Sulfur (ppm)	Fuel Sulfur (%)
<b>European SECAs</b>			
North Sea, English Channel	Current Limits	10,000	1
	2015	1,000	0.1
Baltic Sea	Current Limits	10,000	1
	2015	1,000	0.1
<b>North American ECAs</b>			
United States, Canada	2012	10,000	1
	2015	1,000	0.1
<b>Global</b>	2012	35,000	3.5
	2020 <sup>a</sup>	5,000	0.5

Όσον αφορά στις εκπομπές διοξειδίου του αζώτου (NOx) ο παράρτημα VI αποσκοπεί στη μείωση των εκπομπών από θαλάσσιους πετρελαιοκινητήρες σε φάσεις. Τα όρια εκπομπών καθορίζονται για τους κινητήρες ντήζελ σύμφωνα με τη μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας του κινητήρα (n, στροφές ανά λεπτό), όπως φαίνεται στον πίνακα 4 και παρουσιάζονται γραφικά στο διάγραμμα 4. Η αρχική φάση Tier I εισήχθη από το 2000. Οι αυστηρότερες απαιτήσεις, ο κινητήρας Tier II εισήχθη το 2011. Οι απαιτήσεις κινητήρα Tier III θα ισχύουν μόνο στις ECAs από το έτος 2016 και θα περιλαμβάνουν όλα τα πλοία που κατασκευάστηκαν την ή μετά την 1η Ιανουαρίου 2016, με κινητήρες άνω των 130 kW.. Τα όρια της κατηγορίας Tier I και Tier II είναι συνολικά, ενώ τα πρότυπα Tier III ισχύουν μόνο για NECAs. [36]

Πίνακας 4: MARPOL Παράρτημα IV όρια εκπομπών NOx (Πηγή: <http://www.Dieselnets.com>)

Tier	Date	NOx Limit, g/kWh		
		n < 130	130 ≤ n < 2000	n ≥ 2000
Tier I	2000	17.0	45 n <sup>-0.2</sup>	9.8
Tier II	2011	14.4	44 n <sup>-0.23</sup>	7.7
Tier III	2016 <sup>a</sup>	3.4	9 n <sup>-0.2</sup>	1.96



Διάγραμμα 4. Όρια εκπομπών NOx κινητήρων ντήζελ (Πηγή: IMO)



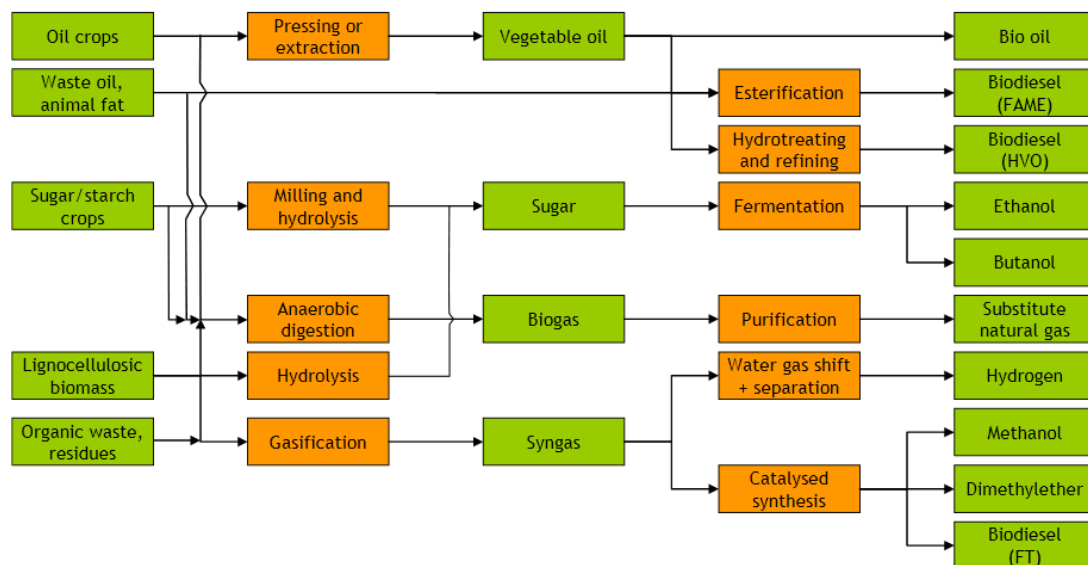
# Κεφάλαιο 5: Εναλλακτικά και Ανανεώσιμα Καύσιμα Ναυτιλίας

## **5.1 Η Εισαγωγή των Βιοκαυσίμων στην Ναυτιλία**

Η ανάγκη για μείωση των επιβλαβών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και εκπομπών που προέρχονται από θαλάσσιες πηγές οδήγησε τα Διεθνή ρυθμιστικά όργανα, όπως ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) και οι εθνικές περιβαλλοντικές υπηρεσίες πολλών χωρών να εκδώσουν κανονισμούς που μειώνουν τις εκπομπές αυτές. Πολλοί φορείς εκμετάλλευσης πλοίων, με τους σημερινούς κινητήρες και τα καύσιμα που χρησιμοποιούν, δεν μπορούν να τηρήσουν αυτούς τους νέους κανονισμούς χωρίς να εγκαταστήσουν ακριβό εξοπλισμό μετεπεξεργασίας καυσαερίων ή να στραφούν σε ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, υπολειμματικά καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο ή εναλλακτικά καύσιμα με ιδιότητες που μειώνουν τις εκπομπές κινητήρων κάτω από τα όρια, χωρίς να επηρεάζουν τα κέρδη. Ο αντίκτυπος αυτών των νέων εθνικών και διεθνών κανονισμών στις ναυτιλιακές βιομηχανίες σε όλο τον κόσμο έχει φέρει τα εναλλακτικά καύσιμα στο προσκήνιο ως μέσο για την πραγματοποίηση της συμμόρφωσης. Η βιομηχανία εναλλακτικών καυσίμων έχει αυξηθεί δραματικά τόσο για τα υγρά όσο και για τα αέρια καύσιμα. Μέχρι το 2030, τα βιοκαύσιμα αναμένεται να διαδραματίσουν μεγαλύτερο ρόλο, υπό την προϋπόθεση ότι μπορούν να παραχθούν βιώσιμες και σε ελκυστικές τιμές σημαντικές ποσότητες (DNV GL, 2014). Η Maersk προβλέπει ότι το 10% των ναυτιλιακών στόλων παγκοσμίως θα μπορούσε να τροφοδοτηθεί με βιοκαύσιμα μέχρι το 2030. [37][55]

Βιοκαύσιμα (biofuels) ονομάζονται τα καύσιμα εκείνα -στερεά, υγρά ή αέρια - τα οποία προέρχονται από την επεξεργασία της βιομάζας, το βιοδιασπώμενο δηλαδή κλάσμα προϊόντων ή αποβλήτων διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων. Ως ανανεώσιμα καύσιμα έχουν το χαρακτηριστικό των χαμηλότερων εκπομπών CO<sub>2</sub> στο συνολικό κύκλο ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, στοιχείο που εξαρτάται άμεσα από την προέλευση τους, τη χρήση τους αλλά και τον τρόπο παραγωγής και διανομής τους. [38][39]

Τα βιοκαύσιμα όπως το FAME, HVO κ.α είναι σήμερα διαθέσιμα σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι τρόποι με τους οποίους μπορούν να παραχθούν τα βιοκαύσιμα ποικίλουν όπως και οι βιομάζες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη. [58] Η παρακάτω εικόνα δίνει μια γρήγορη επισκόπηση στις πιο σημαντικές τρέχουσες και μελλοντικές οδούς παραγωγής



Εικόνα 4: Περίληψη των οδών για την παραγωγή συμβατικών και προηγμένων βιοκαυσίμων ( Adapted from Ecofys, 2012)

### 5.1.1 Βιοκαύσιμα 1<sup>ης</sup> γενιάς

Στην πρώτη γενιά βιοκαυσίμων, η πηγή άνθρακα προέρχεται από ζάχαρη, λιπίδια ή άμυλα, τα οποία εκπέμπονται απευθείας από ένα φυτό. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα εξής: βιοντήζελ, φυτικά λίπη, βιοαέριο, βιο-αλκοόλες και συνθετικό αέριο. Τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται εμπορικά είναι το βιοντήζελ (μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων), η αιθανόλη και το βιοαέριο των οποίων έχουν παραχθεί μέχρι στιγμής μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως και για τις οποίες η παραγωγική διαδικασία θεωρείται καθιερωμένη τεχνολογία. Το βιοντήζελ αποτελεί υποκατάστατο του πετρελαίου ντήζελ και παράγεται μέσω της διεστεροποίησης φυτικών ελαίων και υπολειμματικών ελαίων και λιπών με μικρές τροποποιήσεις του κινητήρα. Μπορεί να χρησιμεύσει και ως πλήρες υποκατάστατο. Η βιοαιθανόλη είναι ένα υποκατάστατο της βενζίνης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε οχήματα ευέλικτων. Προέρχεται από ζάχαρη ή άμυλο μέσω ζύμωσης. Το βιοαέριο ή το βιομεθάνιο είναι ένα καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οχήματα βενζίνης με μικρές προσαρμογές. Μπορεί να παραχθεί μέσω αναερόβιας χώνευσης υγρής κοπριάς και άλλων εύπεπτων ζωοτροφών. [40]

Η παραγωγή βιοκαυσίμων της πρώτης γενιάς είναι εμπορική σήμερα, με παραγωγή σχεδόν 50 δισεκατομμυρίων λίτρων ετησίως. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς μπορούν να προσφέρουν σημαντικά οφέλη για το CO<sub>2</sub> και μπορούν να συμβάλουν στη βελτίωση της ενεργειακής ασφάλειας στην εγχώρια αγορά. [41]

Ωστόσο, τα βιοκαύσιμα της πρώτης γενιάς φαίνεται να δημιουργούν μεγάλες ανησυχίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τις ισορροπίες άνθρακα, λόγοι που θέτουν

αξιοσημείωτα όρια στην παραγωγή τους. Το κύριο μειονέκτημα των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς αποτελεί η αύξηση των τιμών των τροφίμων που οφείλεται στην αύξηση της παραγωγής αυτών των καυσίμων, δεδομένου ότι η πλειονότητα των βιοκαυσίμων αυτών παράγονται απευθείας από καλλιέργειες τροφίμων. Επιπλέον οι εκτιμήσεις του κύκλου ζωής των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς έχουν δείξει ότι θα αυξήσουν τα «καθαρά ενεργειακά κέρδη» σε σχέση με τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. [42]

### **5.1.2 Βιοκαύσιμα 2<sup>ης</sup> γενιάς**

Βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς έχουν αναπτυχθεί για να ξεπεράσουν τους περιορισμούς των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς μπορούν ευρέως να ομαδοποιηθούν σε εκείνα που παράγονται είτε βιοχημικώς είτε θερμοχημικά, είτε με τη χρήση καλλιεργειών που δεν προέρχονται από φυτά, ιδιαίτερα από λιγνοκυτταρινούχα ζωοτροφεία που προέρχονται από υπολείμματα καλλιεργειών, δασών ή ξυλείας, είτε από πολυετή φυτά ή δέντρα. Οι καλλιέργειες αυτές είναι πιθανό να είναι πιο παραγωγικές από τις περισσότερες καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται για την 1η γενιά. Στη δεύτερη γενιά βιοκαυσίμων ανήκουν τα ακόλουθα: μεθυλεστέρες που προέρχονται από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, βιο-έλαιο, βουτανόλη, μικτές αλκοόλες, λιγνοκυτταρινική αλκοόλη και υδρογονωμένα έλαια φυτικής προέλευσης (HVO). Αναμένεται ότι τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς θα μπορούσαν να μειώσουν σημαντικά τις εκπομπές CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, δεν ανταγωνίζονται τις καλλιέργειες τροφίμων και κάποια από αυτά μπορούν να προσφέρουν καλύτερες επιδόσεις στον κινητήρα. Στο πλαίσιο της παραγωγής βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς το λιγνοκυτταρινικό υλικό, αποτελεί την πλειονότητα των φθηνών και άφθονων μη φυτικών υλικών που διατίθενται από τα φυτά. Επί του παρόντος η παραγωγή τέτοιων καυσίμων δεν αποτελεί κόστος. [43][44]

### **5.1.3 Βιοκαύσιμα 3<sup>ης</sup> γενιάς**

Η τρίτη γενιά βιοκαυσίμων βασίζεται σε βελτιώσεις στην παραγωγή βιομάζας. Επωφελείται από ειδικά σχεδιασμένες ενεργειακές καλλιέργειες όπως τα φύκια σαν ενεργειακή πηγή. Τα φύκια καλλιεργούνται για να λειτουργούν ως πρώτες ύλες χαμηλού κόστους, υψηλής ενέργειας και πλήρως ανανεώσιμες. Προβλέπεται ότι τα φύκια θα έχουν τη δυνατότητα να παράγουν περισσότερη ενέργεια ανά στρέμμα από τις συμβατικές καλλιέργειες. Τα φύκια μπορούν επίσης να καλλιεργηθούν χρησιμοποιώντας γη και νερό ακατάλληλο για την παραγωγή τροφίμων, μειώνοντας έτσι την ένταση στις ήδη εξαντλημένες πηγές νερού. Ένα άλλο πλεονέκτημα των βιοκαυσίμων με βάση τα άλγη είναι ότι το καύσιμο μπορεί να κατασκευαστεί σε ένα ευρύ φάσμα καυσίμων όπως ντίζελ, πετρέλαιο. [45]

## 5.2 Οι Μεθυλεστέρες των Λιπαρών Οξέων (Βιοντήζελ)

Το βιοντήζελ, χημικά γνωστό και ως μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, είναι ο πιο κοινός τύπος βιοκαυσίμου που χρησιμοποιείται στις ευρωπαϊκές χώρες. Το βιοντήζελ, το οποίο ορίζεται ως οι μονοαλκυλεστέρες, κυρίως μεθυλεστέρες (FAME), παράγεται από την διαδικασία μετεστεροποίησης των λιπαρών οξέων μακράς αλύσου που προέρχονται από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές, όπως φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη ή απόβλητα μαγειρικών ελαίων με βάση τα τριγλυκερίδια. Θεωρείται ως πιθανό υποκατάστατο ή συμπλήρωμα του συμβατικού καυσίμου ντήζελ. Εκτός από την παραγωγή μονογλυκεριδίων, η διαδικασία παράγει επίσης γλυκερίνη ως παραπροϊόν, το οποίο χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για τα καλλυντικά. [59][60]

Η ιδέα της χρήσης φυτικών ελαίων στους κινητήρες ντήζελ δεν είναι καινούργια. Ήδη από το 1900, στην Παγκόσμια Έκθεση του Παρισιού, μόλις πέντε χρόνια μετά την κατοχύρωση του κινητήρα από τον Rudolph Diesel, αποδείχθηκε ότι ο κινητήρας μπορούσε να λειτουργήσει με φυσικόλαιο. Ωστόσο, η έτοιμη προμήθεια φθηνού ορυκτού καυσίμου από τότε μέχρι σήμερα έχει αποτρέψει σε μεγάλο βαθμό τις μεγαλύτερες προσπάθειες για τη χρήση του βιοντήζελ. [59]

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση βιοντήζελ είναι:

- Διαθεσιμότητα : Το βιοντήζελ διατίθεται στο εμπόριο σε τιμές συγκρίσιμες με εκείνες του καυσίμου ντήζελ πλοίων. Για τον ποιοτικό έλεγχο, παράγεται σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Αμερικανικής Εταιρείας Δοκιμών και Υλικών (ASTM) και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ). Έχει χαρακτηριστεί ως προηγμένο βιοκαύσιμο
- Ασφάλεια : Το βιοντήζελ είναι εξίσου ασφαλές με το καύσιμο ντήζελ. Έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης από το ντήζελ, είναι βιοαποικοδομήσιμο και υποβαθμίζεται γρήγορα στο νερό. Το σημείο ανάφλεξης του B100 είναι περίπου 149 ° C, σε σύγκριση με το πετρέλαιο ντήζελ 49-77 ° C.
- Κατώτερες εκπομπές : Το καθαρό βιοντήζελ περιέχει σχεδόν κανένα θείο, επομένως οι εκπομπές SOx είναι σχεδόν μηδενικές. Η ανάμειξη με κανονικό ντήζελ μειώνει αναλογικά την περιεκτικότητα σε θείο. Παρέχει σημαντικά μειωμένες εκπομπές CO, PM, άκαυστων υδρογονανθράκων και θειικών αλάτων σε σύγκριση με το πετρέλαιο ντήζελ [46]

Το βιοντήζελ όμως αντιμετωπίζει ορισμένες προκλήσεις καθώς η συγκέντρωσή του αυξάνεται, όπως, η σταθερότητα αποθήκευσης, ο σχηματισμός επικαθίσεων στο καύσιμο, η συμβατότητα με το καύσιμο έλαιο του κινητήρα και η διάρκεια ζωής των συστημάτων μετεπεξεργασίας των καυσαερίων. Πιο αναλυτικά έχουμε:

- Λειτουργία χαμηλής θερμοκρασίας: Το βιοντήζελ έχει υψηλό σημείο θόλωσης σε σύγκριση με το πετρέλαιο ντήζελ που μπορεί να προκαλέσει απόφραξη φίλτρου και κακή ροή καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες (δηλ. 32 ° F ( 0 ° C και χαμηλότερες). Η

πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοντήζελ έχει ισχυρή επίδραση στο σημείο θόλωσης. Τα πρόσθετα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση του σημείου θόλωσης.

- Σύστημα καυσίμου και συμβατότητα κινητήρα: Το βιοντήζελ, ειδικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, μπορεί να διαλύσει ορισμένα μη μεταλλικά υλικά όπως σφραγίδες, ελαστικούς σωλήνες και φλάντζες. Μπορεί επίσης να αλληλεπιδράσει με ορισμένα μεταλλικά υλικά, όπως ο χαλκός και ο ορείχαλκος. Για τα υπάρχοντα πλοία, ενδέχεται να χρειαστεί να τροποποιηθεί το σύστημα καυσίμου και οι κινητήρες δηλαδή αλλάζοντας τα ευπαθή εξαρτήματα με εξαρτήματα συμβατά με βιοντήζελ για πιο ικανοποιητική λειτουργία.
- Καθαριστικό αποτέλεσμα: Το βιοντήζελ ειδικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις έχει τη δράση διαλύτη που καθαρίζει / αφαιρεί τα υπολείμματα που υπάρχουν στα τοιχώματα των σωληνώσεων με αποτέλεσμα να τα συμπαρασύρει και να φράζουν τα φίλτρα καυσίμου. Το σύστημα καυσίμου θα πρέπει να καθαρίζεται προσεκτικά, αφαιρώντας όλες τις εναποθέσεις πριν χρησιμοποιηθεί το βιοντήζελ.
- Μακροπρόθεσμη σταθερότητα αποθήκευσης: Το βιοντήζελ μπορεί να υποβαθμιστεί με την πάροδο του χρόνου, σχηματίζοντας μολυσματικές ουσίες με τη μορφή υπεροξειδίων, οξέων και άλλων αδιάλυτων σωματιδίων. Η ευαισθησία στην οξείδωση του βιοντήζελ εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης και από την παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών στο αρχικό έλαιο. Επομένως, οι μεθυλεστέρες με πλούσια περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα οξέα παρουσιάζουν ως βασικό μειονέκτημα την υψηλή ευπάθεια στην οξείδωση. Εάν το βιοντήζελ αποθηκεύεται για περισσότερο από δύο μήνες, το καύσιμο πρέπει να παρακολουθείται στενά και να ελέγχεται ώστε να διαπιστώνεται ότι παραμένει εντός των προδιαγραφών [46]

## 5.2.1 Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Βιοντήζελ

Πίνακας 5: Πιστοποίηση του παραγόμενου βιοντήζελ σύμφωνα με το EN-14214

Ιδιότητα	Μονάδα	Όρια		Μέθοδος
		min	max	
Περιεκτικότητα σε εστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Πυκνότητα στους 15°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104, EN ISO 14105
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	-	10	EN ISO 20846, EN ISO 20884
Περιεχόμενο σε νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,70	EN 14105
Διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Τριγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,02	EN 14105, EN 14106
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
CFPP	oC	5		EN 116
Οξειδωτική Σταθερότητα	h	8	-	EN 14112
Αριθμός κετανίου		51	-	EN ISO 5165
Υπόλειμμα άνθρακα ( στο 10% του υπολείμματος απόσταξης)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε θειϊκή τέφρα	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987

## 5.2.2 Το Βιοντήζελ ως Λιπαντικό Μέσον

Το βιοντήζελ αποτελεί ένα από τα εναλλακτικά καθαρά καύσιμα μεταφοράς που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μη τροποποιημένους κινητήρες ντήζελ. Βέβαια, οι τριβολογικές ιδιότητες ενός καυσίμου δεν είναι οι μοναδικές παράμετροι για τη συνολική αξιολόγηση της ποιότητας του καυσίμου. Όμως, εάν το καύσιμο έχει χαμηλό επίπεδο λίπανσης, δεν είναι ενθαρρυντικό να χρησιμοποιείται το καύσιμο αυτό για κινητήρες εσωτερικής καύσης χωρίς περαιτέρω χημική επεξεργασία. Από έρευνα που πραγματοποιήθηκε παρατηρήθηκε ότι τα μονογλυκερίδια (MG, <0,8% w/w) και οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME, > 96% w/w) επιβεβαιώνουν το επίπεδο λιπαρότητας του τυποποιημένου βιοντήζελ. Επίσης, η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA, <0,4% w/w) και διγλυκερίδια (DG, <0,4% w/w) μπορεί να έχουν μέτρια επίδραση στην λιπαντικότητα του βιοντήζελ, ενώ τα τριγλυκερίδια (TG, <0.4% w/w) δεν έχουν αυτή την ικανότητα. [47]

Αν και η ποσότητα των μονογλυκεριδίων είναι πολύ μικρή στο βιοντήζελ, η μεταβολή της συγκέντρωσής τους μπορεί να μεταβάλει σημαντικά την λιπαντικότητα των βιοκαυσίμων που παράγονται από διάφορες πρώτες ύλες. Μόνο τα ακατέργαστα βιοντήζελ μπορούν να

διατηρήσουν αυτά τα γλυκερίδια, βελτιώνοντας έτσι την λιπαντικότητα στα μείγματα ντήζελ-βιοντήζελ. [47]

Δεδομένου ότι το βιοντήζελ είναι πλούσιο σε οξυγόνο καύσιμο, τα τμήματα οξυγόνου στο βιοντήζελ έχουν την ικανότητα λιπαντικότητας της τάξης  $\text{COOH} > \text{CHO} > \text{OH} > \text{COOCH}_3 > \text{C} = \text{O} > \text{C-O-C}$ . Τα λιπαρά οξέα στο βιοντήζελ περιέχουν πολωτικά άτομα οξυγόνου, τα οποία προσφέρουν καλύτερη λιπαντικότητα του καυσίμου. [48]

Η ανάγκη για μείωση της περιεκτικότητας του θείου στα ναυτιλιακά καύσιμα οδήγησαν στην απώλεια ενώσεων μειώνοντας έτσι το επίπεδο λιπαντικότητας. Η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας βιοντήζελ ακόμη και της τάξεως του 1% δείχνει τη σημαντική βελτίωση της λιπαντικότητας του καυσίμου. Η χρήση του βιοντήζελ εμποδίζει, χάρη στον σχηματισμό φιλμ, την μηχανική επαφή μεταξύ δυο μεταλλικών τμημάτων. Κατά αυτό τον τρόπο, παρατείνεται η διάρκεια ζωής του συστήματος έγχυσης καυσίμου του κινητήρα, εφόσον μειώνεται η φθορά στα μεταλλικά μέρη του κινητήρα. Η ιδιότητα λίπανσης του βιοντήζελ μπορεί να μειώσει μακροχρόνια τη φθορά του κινητήρα κατά 50% σε σύγκριση με καθαρό καύσιμο ULSD. Πολλοί κατασκευαστές θαλάσσιων κινητήρων έχουν πιστοποιήσει τους κινητήρες τους για λειτουργία σε βιοντήζελ ή μείγμα βιοντήζελ και ντήζελ. [48][49]

### 5.3 Τα συνθετικά Βιοκαύσιμα

Τα συνθετικά βιοκαύσιμα ορίζονται ως καύσιμα τα οποία συντίθενται κυρίως από αέριο σύνθεσης που παράγεται από καθαρισμένο και τροποποιημένο αέριο μετά από θερμική αεριοποίηση (όπως μερική οξείδωση) βιομάζας. Τα συνθετικά καύσιμα έχουν πολλά πλεονεκτήματα επειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς τροποποίηση στις υπάρχουσες μηχανές και την παροχή καυσίμου. Επιπλέον, τα συνθετικά βιοκαύσιμα θεωρούνται καθαρότερα από τα παραδοσιακά καύσιμα εξαιτίας της απομάκρυνσης όλων των ρύπων, ώστε να αποφευχθεί η δηλητηρίαση των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία. Υπάρχουν διάφορες θερμικές και χημικές διεργασίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή συνθετικών υδρογονανθράκων. [50][53] Οι κύριες διαδρομές είναι οι εξής:

- Η διαδικασία Fischer-Tropsch είναι μια διαδικασία που εφευρέθηκε από τον Franz Fischer και τον Hans Tropsch το 1925 στη Γερμανία. Η διαδικασία μετατρέπει ένα μίγμα αερίων που αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο σε ένα υγρό καύσιμο. Η διαδικασία για τη βιομάζα χρησιμοποιεί καταλύτη, σε περίπτωση βιομάζας, με βάση το κοβάλτιο. Με την οξείδωση της βιομάζας απουσία οξυγόνου δημιουργείται μονοξείδιο του άνθρακα. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας προστίθεται ατμός που περνάει μέσα από τον καταλύτη, ώστε να σχηματιστεί το αέριο. Αυτό το συνθετικό αέριο μπορεί στη συνέχεια να καθαριστεί περαιτέρω σε νάφθα, βιοντήζελ και μεθανόλη.

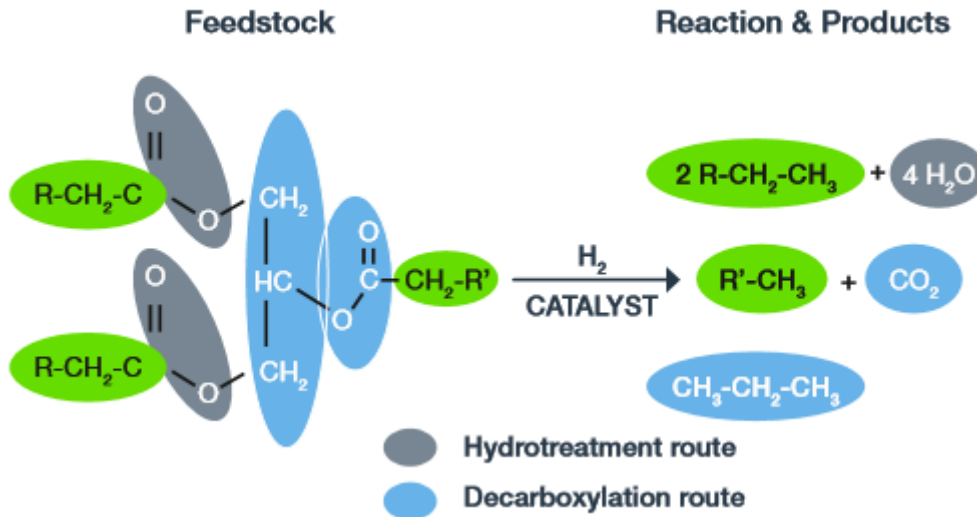
- Η αεριοποίηση είναι μια διαδικασία που μετατρέπει τη βιομάζα σε μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (συνθετικό αέριο ή συγγένεια). Αυτό γίνεται με το να αντιδράσει το υλικό σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 700 βαθμούς Κελσίου.
- Η υδροθερμική αναβάθμιση ή HTU είναι μια διαδικασία που μετατρέπει τη βιομάζα σε χρήσιμα καύσιμα. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα απουσία νερού και οξυγόνου σε υψηλή θερμοκρασία 330 βαθμών Κελσίου και σε πιέσεις μεταξύ 150-180 bar. Το σχηματισμένο υγρό είναι σχεδόν πανομοιότυπο με το βαρύ μαζούτ και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις τρέχουσες μηχανές που λειτουργούν με βαρύ μαζούτ. Χρησιμοποιώντας ένα στάδιο υδρογόνωσης αυτό το υγρό μπορεί να μετατραπεί στο απαιτούμενο τελικό προϊόν. [50]

### **5.3.1 Το υδρογονωμένο Φυτικό Έλαιο (HVO)**

Η υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων αποτελεί έναν σύγχρονο τρόπο παραγωγής βιοκαυσίμων ντήζελ υψηλής ποιότητας χωρίς να διακυβεύονται οι κινητήρες, οι συσκευές μετεπεξεργασίας καυσαερίων ή οι εκπομπές καυσαερίων. Η υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων καθώς και τα κατάλληλα κλάσματα αποβλήτων και υπολειμμάτων λίπους για την παραγωγή HVO, είναι αρκετά νέα, αλλά ήδη ώριμη διαδικασία παραγωγής εμπορικής κλίμακας. Σε αυτή τη διαδικασία, το υδρογόνο χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του οξυγόνου από τα μόρια των φυτικών ελαίων τριγλυκεριδίων και τη διάσπαση του τριγλυκεριδίου σε τρεις ξεχωριστές αλυσίδες, δημιουργώντας υδρογονάνθρακες που είναι παρόμοια με τα πετρελαϊκά συστατικά καυσίμου ντήζελ. [51][52]

Το HVO είναι ουσιαστικά απαλλαγμένο από αρωματικά και η σύνθεσή του είναι αρκετά παρόμοια με τα καύσιμα ντήζελ ,GTL και BTL που παρασκευάζονται με σύνθεση Fischer Tropesch από φυσικό αέριο και αεριοποιημένη βιομάζα. [51]





Εικόνα 5: Χημική ανάλυση ΗΒΟ. [51]

Πίνακας 6: Επεξήγηση εικόνας 5.

τροφοδοσία	ΗΒΟ
<ul style="list-style-type: none"> <li>• τριγλυκερίδιο <math>R = C_xH_y</math></li> <li>• ευθεία αλυσίδα <math>HC</math>, <math>R</math> τυπικά <math>C_{12} \dots C_{20}</math></li> <li>• ο αριθμός των διπλών δεσμών εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• καύσιμο ντήζελ <math>C_nH_{2n} + 2</math></li> <li>• πλήρως κορεσμένος παραφινικός υδρογονάνθρακας</li> </ul>

Τα στοιχεία που δημοσιεύονται στην οδηγία 2009/28 / ΕΚ για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ("RED") δείχνουν ότι οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους είναι ελαφρώς χαμηλότερες από τις εκπομπές FAME εάν και οι δύο προέρχονται από την ίδια πρώτη ύλη, με σημαντικά υψηλό αριθμό κετανίου και καλή σταθερότητα οξείδωσης. Στις περιπτώσεις αυτές, περιλαμβάνεται ένα στάδιο ισομερισμού. Το ΗΒΟ δεν έχει προβλήματα ψυχρής λειτουργίας σε πολύ χαμηλούς βαθμούς το χειμώνα. Από την άλλη πλευρά, σε σύγκριση με το FAME, υπάρχουν λίγες εταιρείες που έχουν επενδύσει για να παράγουν πετρέλαιο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές υδρογόνωσης, οπότε η τρέχουσα διαθεσιμότητα είναι ακόμη χαμηλή. Η ΗΒΟ καθώς και η ΒΤΛ πρέπει να πληρούν τις προδιαγραφές που περιέχονται στο ISO8217-2017. [51][58]

### **Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει το ΗVO:**

- Σύστημα καυσίμου και συμβατότητα κινητήρα: Το ΗVO παράγεται για να ικανοποιεί την τρέχουσα προδιαγραφή καυσίμου ASTM D 975 και EN 15940 για τα παραφινικά καύσιμα ντήζελ. Η ομοιότητά του με τα καύσιμα ντήζελ επιτρέπει την ανάμιξη του σε οποιαδήποτε επιθυμητή αναλογία χωρίς καμία ανησυχία σχετικά με τις ιδιότητες των καυσίμων. Έχει χαμηλή τάση σχηματισμού αποθέσεων στο σύστημα έγχυσης καυσίμου. Καλύτερη λειτουργικότητα χαμηλών θερμοκρασιών από το βιοντήζελ σημείο ροής περίπου στους -40 °C . Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ψυχρότερα κλίματα χωρίς τη διόγκωση ή το φράξιμο των φίλτρων.
- Ασφάλεια : Το βιοκαύσιμο ΗVO πληροί τις προδιαγραφές του καυσίμου ντήζελ και είναι εξίσου ασφαλές με το καύσιμο ντήζελ.
- Κατώτερες εκπομπές SOx: Τα χημικά υδρογονοκατεργασμένα φυτικά έλαια (ΗVOs) είναι μείγματα παραφινικών υδρογονανθράκων, είναι απαλλαγμένα από θείο επομένως οι εκπομπές καυσαερίων SOx είναι σχεδόν μηδενικές. Η ανάμιξη με κανονικό ντήζελ μειώνει αναλογικά την περιεκτικότητα σε θείο. [52]

### **Ένα μεγάλο πρόβλημα του ΗVO αποτελεί η διαθεσιμότητά του:**

- Διαθεσιμότητα: Η τρέχουσα διαθεσιμότητα ΗVO είναι περιορισμένη. Υπάρχουν μόνο λίγες εταιρείες που έχουν επενδύσει για την παραγωγή ανανεώσιμων ντήζελ υδρογόνωσης. Η Neste Renewable Diesel Europe με έδρα το Ηνωμένο Βασίλειο είναι ο αποκλειστικός αντιπρόσωπος στην Ευρώπη για την αυτόνομη τεχνολογία ανανεώσιμου ντήζελ που αναπτύχθηκε από την Cetane Energy.

Άλλες εταιρείες που έχουν σχεδιάσει να παράγουν ή παράγουν ανανεώσιμα καύσιμα ντήζελ μέσω της υδρογόνωσης, περιλαμβάνουν την Nirpon Oil στην Ιαπωνία, την BP στην Αυστραλία, τη Syntroleum και την Tyson Foods στις Ηνωμένες Πολιτείες (Dynamic Fuels) και την UOP-Eni στην Ιταλία και τις Ηνωμένες Πολιτείες. [52]

### **5.3.2. Βιομάζα σε Υγρό (BTL)**

Η βιομάζα σε υγρό ή το BTL είναι μια διαδικασία που μετατρέπει τη βιομάζα σε μια χρήσιμη μορφή βιοκαυσίμου. Η διαδικασία που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το είδος της βιομάζας που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αυτού του βιοκαυσίμου. Το καύσιμο παράγεται μέσω σύγχρονων βιολογικών διεργασιών, όπως η αναερόβια χώνευση. Το BTL μπορεί να αναμιχθεί με ναυτιλιακό καύσιμο απόσταξης σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 8217-2017, αλλά υπάρχει περισσότερη πειραματική έρευνα σχετικά με τη βέλτιστη

αναλογία καυσίμου – βιοκαυσίμου, που θα ευθυγραμμιστεί με τις απαιτήσεις του προτύπου EN ISO 8217. [50][54]

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα του BTL είναι το γεγονός ότι όταν καίγεται δεν παράγει μη ανανεώσιμο διοξείδιο του άνθρακα. Ως εκ τούτου, το BTL είναι ουδέτερο ως προς το διοξείδιο του άνθρακα και δεν έχει καμία επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επίσης εάν υπάρχει μεγάλη ποσότητα βιοκαυσίμου σε μια συγκεντρωμένη περιοχή (π.χ. βύθιση ενός θαλάσσιου σκάφους), είναι πιθανό να σκοτωθούν ζωντανοί οργανισμοί και να μολυνθεί το περιβάλλον, έδαφος ή νερό, αλλά ο αντίκτυπος θα ήταν μικρότερης κλίμακας σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, λόγω ότι το βιοκαύσιμο είναι βιοαποικοδομήσιμο. Οι οργανισμοί και τα άλλα βακτήρια είναι σε θέση να χρησιμοποιήσουν αυτό το βιοκαύσιμο ως πηγή ενέργειας και συνεπώς να το διαλύσουν σε αβλαβές παραπροϊόν. Στην περίπτωση των ορυκτών καυσίμων, η περιοχή θα ήταν ακατοίκητη για μεγάλο χρονικό διάστημα και θα προκαλούσε επίσης βλάβες στο περιβάλλον [50][54]

## **II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **Κεφάλαιο 6. Εργαστηριακή Μελέτη και Πειραματική Διαδικασία**

### **6.1 Σκοπός της Μελέτης**

Όπως περιγράφηκε και στο Θεωρητικό μέρος της εργασίας η ταχεία αύξηση της ναυτιλιακής δραστηριότητας συνέβαλε στην μόλυνση του περιβάλλοντος μέσω των εκπομπών ατμοσφαιρικών ρύπων που προέρχονται από την καύση των ναυτιλιακών καυσίμων. Το περιβαλλοντολογικό πρόβλημα οδήγησε τους οργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος να λάβουν μέτρα. Τα μέτρα αυτά προέβλεπαν αυστηρότερες προδιαγραφές στην ποιότητα του καυσίμου και κυρίως στην μείωση της περιεκτικότητας του θείου.

Για να μπορέσει να επέλθει η μείωση της περιεκτικότητας του θείου στα καύσιμα τα διυλιστήρια καυσίμων τα επεξεργάζονται περαιτέρω μέσω διεργασιών υδρογονοπυρόλυσης και υδρογονοκατεργασίας. Στις διεργασίες αυτές εκτός από την μείωση του θείου, απομακρύνονται και ενώσεις οι οποίες λειτουργούν ως μέσα λίπανσης στους κινητήρες. Ταυτόχρονα, εξαιτίας και της αναθεώρησης του παγκόσμιου προτύπου EN ISO 8217:2017 το οποίο επιτρέπει την είσοδο των εναλλακτικών καυσίμων στην ναυτιλία σε ποσοστό έως 7% v/v, είναι σημαντική η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Κύριος στόχος της παρούσας εργασίας αποτελεί η προσθήκη ανανεώσιμων εναλλακτικών καυσίμων (βιοντήζελ [x2] και HVO) σε συμβατικό ναυτιλιακό καύσιμο DMA με σκοπό τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τόσο του καυσίμου βάσης, των βιοκαυσίμων όσο και τον προκυπτόντων μιγμάτων τους των προαναφερθέντων. Δίδεται βάση στον προσδιορισμό της λιπαντικής ικανότητας, κατά πόσο δηλαδή η προσθήκη βιοκαυσίμου οδήγησε σε βελτίωση της λιπαντικότητας.

### **6.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός**

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για να μετρηθούν στα δείγματα η πυκνότητα, το ιξώδες, η περιεκτικότητα σε θείο, η οξειδωτική σταθερότητα, το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής και η λιπαντική ικανότητα είναι SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar, Petrotest PetrOXY, High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) της PCS.

### 6.2.1 Διάταξη Προσδιορισμού Πυκνότητας-Ιξώδους

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με τις μεθόδους ISO 12185 και EN ISO 3104 αντίστοιχα, μέσω της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar (εικόνα 6). Το SVM 3000 Stabinger μετρά το δυναμικό ιξώδες ( $\eta$ ) σε MPa·s (cP) και την πυκνότητα ( $\rho$ ) σε g/cm<sup>3</sup> (kg/m<sup>3</sup>) στην ίδια θερμοκρασία. Από αυτά τα αποτελέσματα, το ιξωδόμετρο υπολογίζει αυτόματα το κινητικό ιξώδες ( $\nu$ ) σε mm<sup>2</sup>/s (cSt).[63]

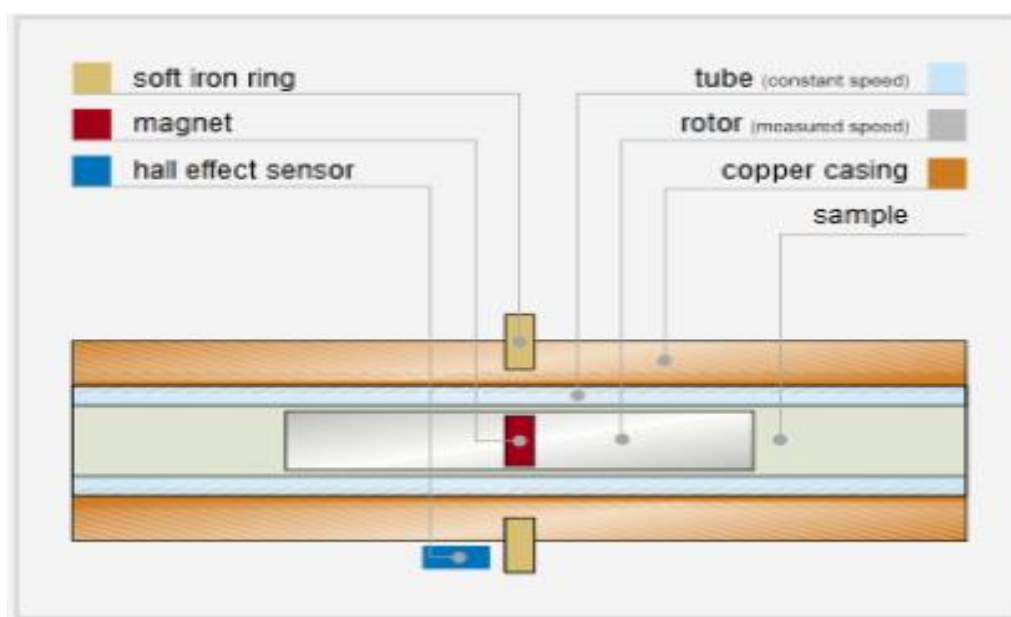


Εικόνα 6: SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar

Η συσκευή (εικόνα 7) περιλαμβάνει μία κυψελίδα μέτρησης του ιξώδους που αποτελείται από δύο περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους. Ο εξωτερικός κύλινδρος (tube) είναι γεμισμένος με δείγμα και περιστρέφεται με μια σταθερή ταχύτητα, ενώ μέσα βρίσκεται ο εσωτερικός κύλινδρος ένας ρότορας (rotor) χαμηλής πυκνότητας. Ο ρότορας παραμένει σταθερός στον κάθετο άξονα λόγω των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται στο δείγμα, και στον οριζόντιο άξονα με την βοήθεια ενός σιδερένιου δακτυλίου (soft iron ring) και ενός μαγνήτη (magnet). Κατά συνέπεια, η τριβή είναι μηδέν, ενώ ο ρότορας φθάνει σε σταθερή ταχύτητα μετά την έναρξη της μέτρησης, που διαμορφώνεται από τη ροπή πέδησης των δινορευμάτων και από τις διατμητικές δυνάμεις, που δημιουργούνται από το δείγμα και τον μαγνήτη. Το ιξώδες μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (hall effect sensor) που μετρά την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. [63]

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται μέσω της ταλάντωσης ενός σωλήνα με σχήμα U. Στον σωλήνα στον οποίο έχει εισαχθεί το δείγμα ταλαντώνεται και με την επιβολή ηλεκτρομαγνητικής δύναμης μετρείται η συχνότητα και η διάρκεια της ταλάντωσης. Η

Θερμοκρασία ελέγχεται με την μέσω ενός χάλκινου περιβλήματος (copper casing) που περιβάλλει τους σωλήνες μέτρησης.[63]

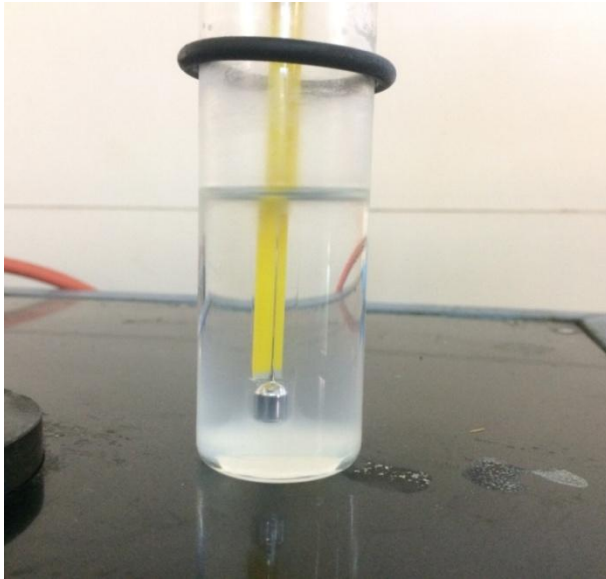


Εικόνα 7: Εσωτερική διάταξη ιξωδόμετρου.[63]

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν περίπου 4-5 mL από το προς εξέταση δείγμα, το οποίο εγχύθηκε στην συσκευή μέσω μιας απλής σύριγγας των 5 mL. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 15 °C για την πυκνότητα και στους 40 °C για το κινηματικό ιξώδες. Ανάμεσα στις μετρήσεις των διάφορων δειγμάτων που μετρήθηκαν, η συσκευή καθαριζόταν με διαδοχικές εγχύσεις τολουόλιου και εξανίου.

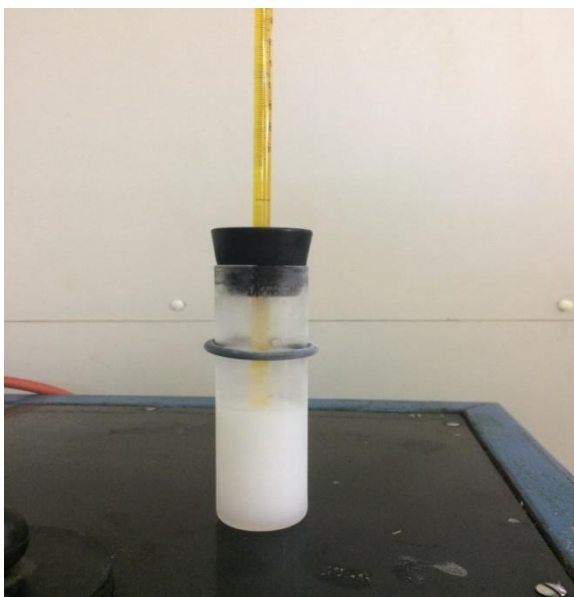
## 6.2.2 Διατάξεις Προσδιορισμού Ιδιοτήτων Ψυχρής Ροής

Το σημείο θόλωσης μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 3015. Το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ένα γυάλινο σκεύος το οποίο γεμίζεται ως την χαραυγή. Στο σκεύος αυτό τοποθετείται ένα πώμα για να καλύψει το άνοιγμα που έχει. Το πώμα διαθέτει υποδοχή για την εισαγωγή του θερμομέτρου που χρησιμοποιείται στην δοκιμή το οποίο τοποθετείται κάθετα και παραμένει καθ' όλη την διάρκεια της μέτρησης ενώ η κεφαλή του θερμομέτρου οδηγείται κοντά στον πυθμένα του σκεύους χωρίς όμως να ακουμπά. Στην συνέχεια, το γυάλινο σκεύος τοποθετείται στο ψυγείο, στις υποδοχές που διαθέτει. Το δείγμα ελέγχεται κάθε 1°C και ως σημείο θόλωσης ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η θόλωση στον πυθμένα (εικόνα 8) .[64]



Εικόνα 8: Σημείο θόλωσης

Το σημείο ροής μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 3016. Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται τα ίδια σκεύη και το ίδιο ψυγείο που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση του σημείου θολώματος. Η διαφορά που υπάρχει στις μετρήσεις είναι το θερμόμετρο που τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε η κεφαλή του να βρίσκεται βυθισμένη ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του δείγματος. Για το γυάλινο σκεύος επιλέγεται υποδοχή που έχει υψηλότερη ψύξη. Το δείγμα ελέγχεται κάθε 3°C και παρατηρείται αν υπάρχει ροή. Στην θερμοκρασία στην οποία δεν παρατηρείται ροή προστίθενται 3°C και αυτή ορίζεται ως το σημείο ροής (εικόνα 9).[65]



Εικόνα 9: Σημείο ροής



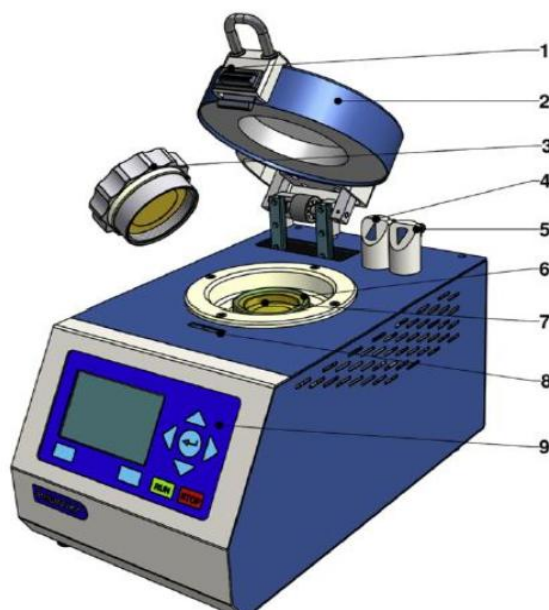
Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point, CFPP) μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο IP 309, IP 612, με την χρήση της συσκευής ISL FFP 5Gs,. Το προς εξέταση δείγμα (45 mL) ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και αναρροφάται σε μια πιπέτα με ελεγχόμενο κενό, διαμέσου τυποποιημένου φίλτρου με κυψελωτό πλέγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε 1 °C μείωσης της θερμοκρασίας του δείγματος. Όταν η ποσότητα των παραφινικών κρυστάλλων, που διαχωρίζονται από το καύσιμο, είναι ικανή να σταματήσει ή να επιβραδύνει την ροή, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να γεμίσει η πιπέτα ξεπερνά τα 60 s ή όταν το καύσιμο δεν προλάβει να επιστρέψει εξ ολοκλήρου στο δοχείο ελέγχου, προτού ψυχθεί κατά ακόμη 1 °C, η διαδικασία σταματά. [66]

### 6.2.3 Μέθοδος Προσδιορισμού της Οξειδωτικής Σταθερότητας

Η οξειδωτική σταθερότητα μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D7545 με την χρήση της συσκευής PetroXY της Petrotest. Η κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας δοκιμή μικρής κλίμακας ταχείας οξειδώσεως (RSSOT) παρέχει πλήρη ανάλυση της οξειδωτικής σταθερότητας των προϊόντων πετρελαίου, αυτόματα σε πολύ σύντομο χρόνο (εικόνα 10)

Πιο συγκεκριμένα το δείγμα τοποθετείται σε έναν θάλαμο το οποίο σφραγίζεται και στην συνέχεια πληρώνεται με οξυγόνο, σε πίεση 700 kPa και σε θερμοκρασία 140°C. Στην παρούσα, διπλωματική η θερμοκρασία καθορίστηκε στους 160°C για άμεσα και ακριβή αποτελέσματα.. Οι συνθήκες αυτές ξεκινούν μια γρήγορη διαδικασία γήρανσης, η οποία μετράται από την πτώση πίεσης που γίνεται μέσα στο θάλαμο και έχει προσδιοριστεί ότι ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί μια σταθερή πτώση πίεσης συνδέεται με την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου.[67]

Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα η συσκευή αποτελείται από ένα κυκλικό θάλαμο ανοξείδωτο (7) στον οποίο η ποσότητα του δείγματος που εισάγεται είναι 5 mL. Ο θάλαμος αυτός σφραγίζεται με ένα πώμα (3) και ένα κάλυμμα ασφαλείας (2). Ο ατμοσφαιρικός αέρα που βρίσκεται στο θάλαμο απομακρύνεται μέσω το συστήματος εξαγωγής (4) και αντικαθίσταται από το οξυγόνο το οποίο εισέρχεται στο θάλαμο μέσω του συστήματος τροφοδοσίας (5). Στην συνέχεια στην οθόνη (9) αναγράφονται η θερμοκρασία και η πίεση στην οποία έχει ρυθμιστεί. Το πείραμα ολοκληρώνεται μόλις η πτώση πίεσης φτάσει το 10% της μέγιστης πίεσης.[68]



Εικόνα 10: Συσσκευή PetroOxy της Petrotest

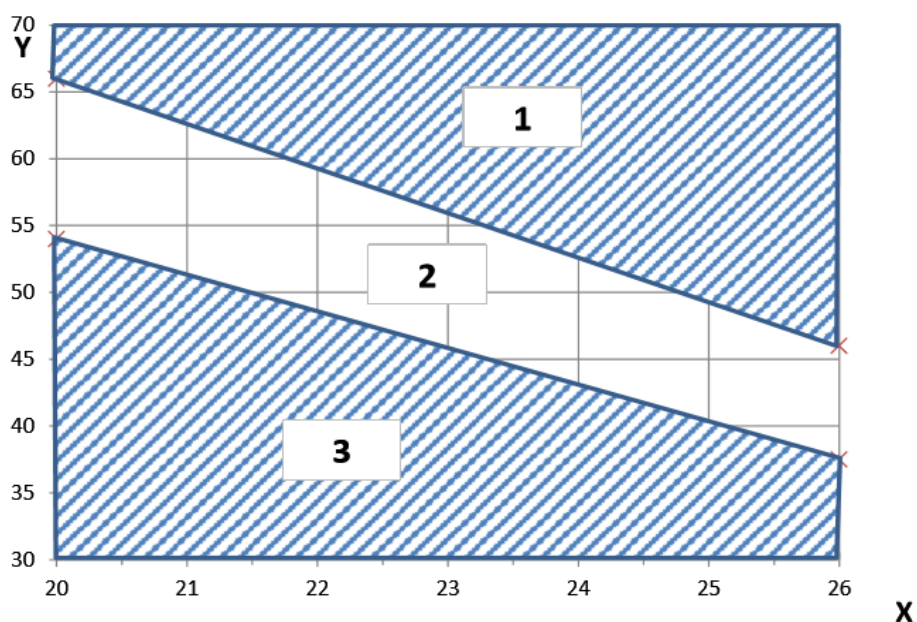
#### 6.2.4 Πρότυπη Μέθοδος Προσδιορισμού της Λιπαντικής Ικανότητας (HFRR)

Η λιπαντική ικανότητα μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 12156-1 με την χρήση της συσκευής High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) της PCS (εικόνα 11). Η συσκευή αποτελεί ένα σύστημα παλινδρομικής τριβής και φθοράς που παρέχει μια γρήγορη αξιολόγηση της λιπαντικότητας του καυσίμου.



Εικόνα 11: Συσσκευή HFRR της PCS

Η συσκευή χρησιμοποιεί μια ηλεκτρομαγνητική κίνηση όπου μια χάλκινη σφαίρα κινείται πάνω σε στατικό χάλκινο δισκίο. Η συχνότητα της παλινδρόμησης και το μήκος διαδρομής ρυθμίζονται σε 50 Hz και 1 mm και ο χρόνος πειράματος σε 75 min. Στην βάση της συσκευής όπου είναι το σημείο επαφής των δοκιμίων, τοποθετείται το προς εξέταση δείγμα (2 mL) και διατηρείται στην θερμοκρασία των 60 °C. Το άνω σφαιρικό δοκίμιο για να μπορέσει να έρθει σε επαφή με το κάτω δοκίμιο συγκρατείται με την βοήθεια ενός βαριδίου 200 g. Όλοι οι παράμετροι μπορούν να ρυθμίζονται και να ελέγχονται μέσω ενός προγράμματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Για να μπορέσει να ξεκινήσει η διαδικασία του πειράματος θα πρέπει οι συνθήκες που επικρατούν στον περιβάλλοντα χώρο να είναι εντός των προδιαγραφών (διάγραμμα 5). Οι συνθήκες αυτές καταγράφονται στην αρχή και μετά το πέρας της μέτρησης. [69]



Διάγραμμα 5: Επιτρεπτά όρια Υγρασίας και Θερμοκρασίας.

1. Μη επιτρεπτή περιοχή συνθηκών - πολύ υγρή
  2. Επιτρεπτή περιοχή συνθηκών
  3. Μη επιτρεπτή περιοχή συνθηκών – πολύ ξερή
- X : άξονας θερμοκρασίας  
Y : άξονας υγρασίας

Μόλις ολοκληρωθεί η μέτρηση ο βραχίονας με το σφαιρικό δοκίμιο αποσπώνται και καθαρίζονται με τολουόλιο και ακετόνη. Στην συνέχεια με την βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μετρώνται οι διαστάσεις της φθοράς στον κάθετο και στον οριζόντιο άξονα (εικόνα 13). Αφού συνυπολογιστούν οι αρχικές και οι τελικές συνθήκες που επικρατούν στον χώρο (υγρασία – θερμοκρασία ) προκύπτει η τελική φθορά, η οποία ονομάζεται διορθωμένη διάμετρος φθοράς  $ws_{1,4}$ . [70]

#### 6.2.4.1 Δοκίμια HFRR

##### Άνω σφαιρικό δοκίμιο

Το άνω σφαιρικό δοκίμιο (εικόνα 12) είναι μία μεταλλική σφαίρα διαμέτρου 6 mm, με βαθμό 28 ( G28) σύμφωνα με το πρότυπο ISO 3290 του χάλυβα. Ο αριθμός σκληρότητας στην κλίμακα Rockwell “C” (HRC) πρέπει να είναι από 58 έως 66 σύμφωνα με το ISO 6508 και το τελείωμα της επιφάνειάς του μικρότερο από 0,05 μm Ra

##### Κάτω επίπεδο δοκίμιο

Η δοκιμαστική επίπεδη πλάκα (εικόνα 12) που τοποθετείται στην βάση φτιάχνεται από χάλυβα με ανόπτηση ράβδου, με σκληρότητα Vickers “HV 30 “ αριθμού κλίμακας από 190 έως 210 σύμφωνα με το ISO 6507. Πρέπει να επικαλύπτεται και να γυαλίζεται σε επιφανειακό φινίρισμα μικρότερο του 0,02 μm Ra



Εικόνα 12: Άνω σφαιρικό δοκίμιο και κάτω επίπεδο δοκίμιο. [72]

#### 6.2.4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Leica

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Leica M165C της Leica στο οποίο μετράται η φθορά στο σφαιρικό δοκίμιο (εικόνα 13). Το συγκεκριμένο μοντέλο, διαθέτει 16:5:1 zoom και μέγιστο 906 lp/mm όπου διακρίνεται η φθορά και μέσω του προγράμματος LAS στον ηλεκτρονικό υπολογιστή μετράται με ακρίβεια.[73]



Εικόνα 13: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της LEICA

#### 6.2.4.3 Ultrasonic cleaner

Το Ultrasonic cleaner (εικόνα 14) αποτελεί μια συσκευή καθαρισμού υπερηχητικού τύπου. Στην συσκευή αυτή καθαρίζονται τα εξαρτήματα του HFRR αλλά και τα δοκίμια πριν την χρήση τους. [74]



Εικόνα 14: Ultrasonic cleaner

## 6.2.5 Μέθοδος Προσδιορισμού της Περιεκτικότητας των Καυσίμων σε Θείο

Η περιεκτικότητα σε θείο μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 8754 με την χρήση της συσκευής XRF Spectro XEPOS της Ametek (εικόνα 15). Το υπό εξέταση δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X από μια πηγή χαμηλής ενέργειας, οπότε το προς μέτρηση στοιχείο διεγείρεται, μεταπίπτοντας στην αρχική του κατάσταση εκπέμποντας ακτινοβολία (φθορίζει). Για κάθε στοιχείο η ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι διαφορετική και η ένταση της ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου. [75]



Εικόνα 15: Συσκευή XRF Spectro XEPOS της Ametek

### 6.3 πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα καύσιμα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των προς εξέταση δειγμάτων/μειγμάτων είναι τα ακόλουθα:

- **Καύσιμο Βάσης (T-706):** Ναυτιλιακό Αποσταγματικό Καύσιμο (MDF-Marine Distillate Fuel) κατηγορίας DMA/Προδιαγραφές κατά ISO 8217:2017, χρώμα μαύρο (δεν προσδιορίζεται το σημείο θάλωσης) (εταιρίας MOTOR OI HELLAS)(εικόνα 16)

Πίνακας 7: Βασικές Ιδιότητες του Ναυτιλιακού Καυσίμου Βάσης (T-706)

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ		ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΟ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ- DMA (T-706)				
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Όριο	DMA	DFA	ΜΕΘΟΛΟΣ	ΜΕΤΡΗΣΗ
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	max. min.	6,000	2,000	ISO 3104	3,5851
Πυκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	max.	890,0		ISO 3675 or ISO 12185	845,5
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	max.	1,00		ISO 8754 , ISO 14596, D 4294	0,0850
Σημείο Θάλωσης (Cloud point)	χειμερινή ποιότητα	oC	max.	report	ISO 3015	-
	εαρινή ποιότητα	oC	max.	-		
Σημείο Ροής (Pour point)	χειμερινή ποιότητα	oC	max.	-6	ISO 3016	-16
	εαρινή ποιότητα	oC	max.	0		
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)	χειμερινή ποιότητα	oC	max.	report	IP 309 or IP 612	-11
	εαρινή ποιότητα	oC	max.	-		
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	max.	520		ISO 12156-1	450

- **Καύσιμο Βάσης (T-771):** Ναυτιλιακό Αποσταγματικό Καύσιμο (MDF-Marine Distillate Fuel) κατηγορίας DMA/Προδιαγραφές κατά ISO 8217:2017, χρώμα υπό-κίτρινο (εταιρίας MOTOR OI HELLAS) (εικόνα 17).

Πίνακας 8: Βασικές Ιδιότητες του Ναυτιλιακού Καυσίμου Βάσης (T-771)

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ		ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΟ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ- DMA (T-771)				
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Όριο	DMA	DFA	ΜΕΘΟΛΟΣ	ΜΕΤΡΗΣΗ
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	max. min.	6,000	2,000	ISO 3104	3,6615
Πυκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	max.	890,0		ISO 3675 or ISO 12185	860,4
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	max.	1,00		ISO 8754 , ISO 14596, D 4294	0,0970
Σημείο Θάλωσης (Cloud point)	χειμερινή ποιότητα	oC	max.	report	ISO 3015	3
	εαρινή ποιότητα	oC	max.	-		
Σημείο Ροής (Pour point)	χειμερινή ποιότητα	oC	max.	-6	ISO 3016	-7
	εαρινή ποιότητα	oC	max.	0		
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)	χειμερινή ποιότητα	oC	max.	report	IP 309 or IP 612	-4
	εαρινή ποιότητα	oC	max.	-		
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	max.	520		ISO 12156-1	482

- **Βιοκαύσιμο 1 (FAME1):** Βιοντήζελ προερχόμενο από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (2<sup>ης</sup> γενιάς Βιοντήζελ), απλής απόσταξης (κίτρινου χρώματος) / Προδιαγραφές κατά EN 14214 (εικόνα 18).

Πίνακας 9: Βασικές Ιδιότητες του βιοκαυσίμου FAME1

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			FAME1	
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	EN 14214	ΜΕΤΡΗΣΗ
Περιεκτικότητα σε εστέρες	% (m/m)	EN 14103	min 96,5	98,40
Ποκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860-900	884,9
Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104, EN ISO 14105	3,5-5,0	4,194
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	EN ISO 20846, EN ISO 20884	max 10	4,2
Περιεχόμενο σε νερό	mg/kg	EN ISO 12937	max 500	270
Μονογλυκερίδια	% (m/m)	EN 14105	max 0,70	0,070
Διγλυκερίδια	% (m/m)	EN 14105	max 0,20	0,112
Τριγλυκερίδια	% (m/m)	EN 14105	max 0,20	0,066
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	EN 14105, EN 14106	max 0,02	0,0007
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	EN 14105	max 0,25	0,049
CFPP	oC	EN 116	5	-2
Οξειδωτική Σταθερότητα	h	EN 14112	min 8	16

- **Βιοκαύσιμο 2 (FAME2):** Βιοντήζελ προερχόμενο από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (2<sup>ης</sup> γενιάς Βιοντήζελ), διπλής απόσταξης (διαυγές) / Η προδιαγραφή της οξειδωτικής σταθερότητας δεν είναι σύμφωνη με τα πρότυπα EN 14112/EN 15751 (Oxidation stability @ 110°C < 8 hours), εκτός των προδιαγραφών του προτύπου EN ISO 14214 (εικόνα 19).

Πίνακας 10: Βασικές Ιδιότητες του βιοκαυσίμου FAME2

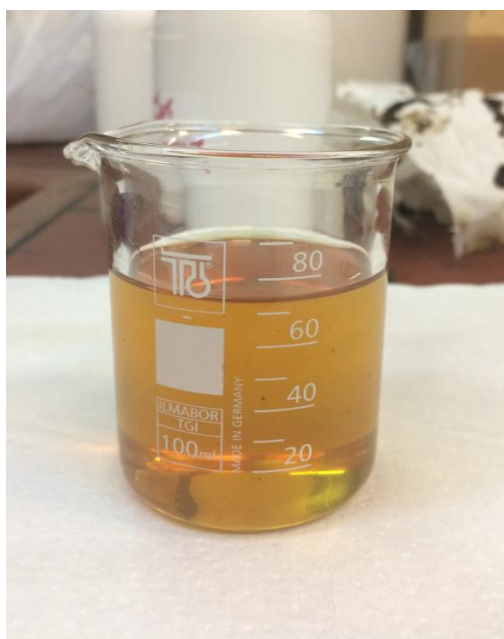
ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			FAME2	
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	EN 14214	ΜΕΤΡΗΣΗ
Περιεκτικότητα σε εστέρες	% (m/m)	EN 14103	min 96,5	97,09
Ποκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860-900	881,0
Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104, EN ISO 14105	3,5-5,0	4,247
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	EN ISO 20846, EN ISO 20884	max 10	5,0
Περιεχόμενο σε νερό	mg/kg	EN ISO 12937	max 500	175
Μονογλυκερίδια	% (m/m)	EN 14105	max 0,70	0,068
Διγλυκερίδια	% (m/m)	EN 14105	max 0,20	0,119
Τριγλυκερίδια	% (m/m)	EN 14105	max 0,20	0,061
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	EN 14105, EN 14106	max 0,02	0,009
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	EN 14105	max 0,25	0,041
CFPP	oC	EN 116	5	1
Οξειδωτική Σταθερότητα	h	EN 14112	min 8	7



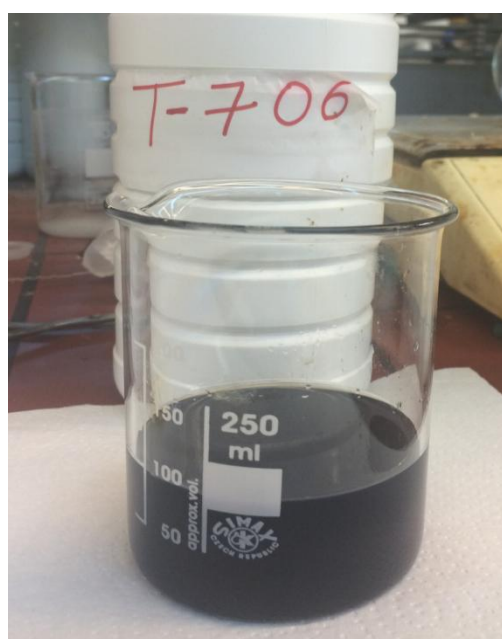
- **Βιοκαύσιμο 3 HVO-NEXBTL™**: Προδιαγραφές κατά EN 15940:2016 για τα παραφινικά καύσιμα ντήζελ (εικόνα 20) .

Πίνακας 11: Βασικές Ιδιότητες του βιοκαυσίμου HVO

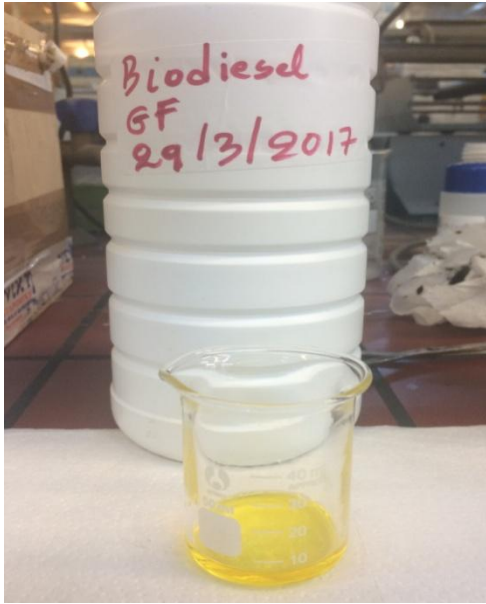
ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	HVO	
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΜΕΤΡΗΣΗ
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	2,92
Ποκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	779,6
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	6,30
Σημείο Θάλωσης (CP)	oC	-20
Περιεχόμενο σε νερό	mg/kg	13,5
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	635
CFPP	oC	-20



Εικόνα 17: Ναυτιλιακό καύσιμο T771



Εικόνα 16: Ναυτιλιακό καύσιμο T-706



Εικόνα 18: Βιοντήζελ FAME1



Εικόνα 19: Βιοντήζελ FAME 2



Εικόνα 20: Βιοκαύσιμο HVO

Οι διαφορετικοί τύποι μειγμάτων προετοιμάστηκαν σε ποσότητες των 100 ml. Οι ποσότητες των βιοκαυσίμων που προστέθηκαν έγινε με βάση τα όρια που ορίζει το ISO 8217:2017. Στην συνέχεια μετρήθηκαν και μελετήθηκαν ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες. Τα μίγματα αυτά αναλύονται παρακάτω:

### 1.T-706 –FAME1 (ανάμειξη με 2% v/v, 5% v/v και 7% v/v FAME1)

Πίνακας 12: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-706-FAME1

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			T-706	FAME1 (2%)	FAME1 (5%)	FAME1 (7%)
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Μέθοδος	Μέτρηση			
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	3,5851	3,6333	3,6346	3,6433
Πυκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	ISO 3675 or ISO 12185	845,5	846,6	847,3	848,1
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	ISO 8754 , ISO 14596	0,0850	0,0780	0,0750	0,0740
Σημείο Θόλωσης (CP)	oC	ISO 3015	-	-	-	-
Σημείο Ροής (PP)	oC	ISO 3016	-16	-14	-12	-12
Σημείο Απόφραξης Ψυγρού Φίλτρου (CFPP)	oC	IP 309, IP 612	-11	-10	-8	-8
Εμφάνιση	-		BC	BC	BC	BC
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	ISO 12156-1	450	368	334	310

### 2.T-706 –FAME2 (ανάμειξη με 2% v/v, 5% v/v και 7% v/v FAME2)

Πίνακας 13: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-706-FAME2

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			T-706	FAME2 (2%)	FAME2 (5%)	FAME2 (7%)
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Μέθοδος	Μέτρηση			
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	3,5851	3,6338	3,6344	3,6376
Πυκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	ISO 3675 or ISO 12185	845,5	846,4	847,5	848,3
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	ISO 8754 , ISO 14596	0,0850	0,0810	0,0800	0,0750
Σημείο Θόλωσης (CP)	oC	ISO 3015	-	-	-	-
Σημείο Ροής (PP)	oC	ISO 3016	-16	-15	-13	-13
Σημείο Απόφραξης Ψυγρού Φίλτρου (CFPP)	oC	IP 309, IP 612	-11	-11	-9	-9
Εμφάνιση	-		BC	BC	BC	BC
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	ISO 12156-1	450	356	316	298

**3.T-706 - 20% v/v μίγμα δύο βιοκαυσίμων–FAME1&HVO** (ποσοστά ανάμειξης: 80% v/v T-706 - 2% v/v FAME<sub>1</sub> - 18% v/v HVO, 80% v/v T-706 - 5% v/v FAME<sub>1</sub> - 15% v/v HVO, 80% v/v T-706 - 7% v/v FAME<sub>1</sub>- 13% v/v HVO).

Πίνακας 14: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-706-FAME1-HVO

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			T-706	T-706-FAME1 2%-HVO18%	T-706-FAME1 5%-HVO15%	T-706-FAME1 7%-HVO13%
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Μέθοδος	Μέτρηση			
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	3,5851	3,4704	3,5145	3,5249
Πυκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	ISO 3675 or ISO 12185	845,5	834,0	837,1	840,1
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	ISO 8754, ISO 14596	0,0850	0,0670	0,0660	0,0650
Σημείο Θάλλωσης (CP)	oC	ISO 3015	-	-	-	-
Σημείο Ροής (PP)	oC	ISO 3016	-16	-17	-16	-14
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)	oC	IP 309, IP 612	-11	-12	-11	-10
Εμφάνιση	-		BC	BC	BC	BC
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	ISO 12156-1	450	460	390	330

**4.T-771 –FAME1** (ανάμειξη με 2% v/v, 5% v/v και 7% v/v)

Πίνακας 15: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-771-FAME1

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			T 771	FAME 1 (2%)	FAME 1 (5%)	FAME 1 (7%)
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Μέθοδος	Μέτρηση			
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	3,6615	3,8256	3,8315	3,8377
Πυκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	ISO 3675 or ISO 12185	860,4	861,0	861,8	862,5
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	ISO 8754, ISO 14596	0,0970	0,0940	0,0920	0,0890
Σημείο Θάλλωσης (Cloud point)	oC	ISO 3015	3	3	4	4
Σημείο Ροής (Pour point)	oC	ISO 3016	-8	-7	-6	-6
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)	oC	IP 309, IP 612	-4	-2	-1	-1
Εμφάνιση	-		CB	CB	CB	CB
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	ISO 12156-1	482	400	362	342

### 5.T-771 –FAME2 (ανάμειξη με 2% v/v, 5% v/v και 7% v/v)

Πίνακας 16: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-771-FAME2

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			T 771	FAME 2 (2%)	FAME 2 (5%)	FAME 2 (7%)
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Μέθοδος	Μέτρηση			
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	3,6615	3,7547	3,7601	3,7696
Ποκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	ISO 3675 or ISO 12185	860,4	860,6	860,7	861,9
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	ISO 8754 , ISO 14596	0,0970	0,0950	0,0940	0,0910
Σημείο Θόλωσης (Cloud point)	oC	ISO 3015	3	3	3	4
Σημείο Ροής (Pour point)	oC	ISO 3016	-8	-8	-7	-7
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)	oC	IP 309, IP 612	-4	-4	-3	-3
Εμφάνιση	-		CB	CB	CB	CB
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	ISO 12156-1	482	341	313	302

**6.T-771 - 20% v/v μίγμα δύο βιοκαυσίμων–FAME1&HVO** (ποσοστά ανάμειξης: 80% v/v T-706 - 2% v/v FAME<sub>1</sub> - 18% v/v HVO, 80% v/v T-706 - 5% v/v FAME<sub>1</sub> - 15% v/v HVO, 80% v/v T-706 - 7% v/v FAME<sub>1</sub>- 13% v/v HVO).

Πίνακας 17: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-771-FAME1-HVO

ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			T-771	T-771-FAME1 2%-HVO18%	T-771-FAME1 5%-HVO15%	T-771-FAME1 7%-HVO13%
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Μέθοδος	Μέτρηση			
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	3,6615	3,5550	3,5691	3,6844
Ποκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	ISO 3675 or ISO 12185	860,4	845,2	848,3	851,2
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	ISO 8754 , ISO 14596	0,0970	0,0810	0,0800	0,0790
Σημείο Θόλωσης (CP)	oC	ISO 3015	3	0	2	1
Σημείο Ροής (PP)	oC	ISO 3016	-8	-11	-10	-10
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)	oC	IP 309, IP 612	-4	-4	-5	-5
Εμφάνιση	-		BC	BC	BC	BC
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φθοράς (WSD 1,4) @60oC	μm	ISO 12156-1	482	485	402	352

**7. T-771 - 20% v/v μίγμα δύο βιοκαυσίμων–FAME2&HVO** (ποσοστά ανάμειξης: 80% v/v T-706 - 2% v/v FAME<sub>2</sub> - 18% v/v HVO, 80% v/v T-706 - 5% v/v FAME<sub>2</sub> - 15% v/v HVO, 80% v/v T-706 - 7% v/v FAME<sub>2</sub>- 13% v/v HVO).

Πίνακας 18: Οι Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Μιγμάτων T-771-FAME2-HVO

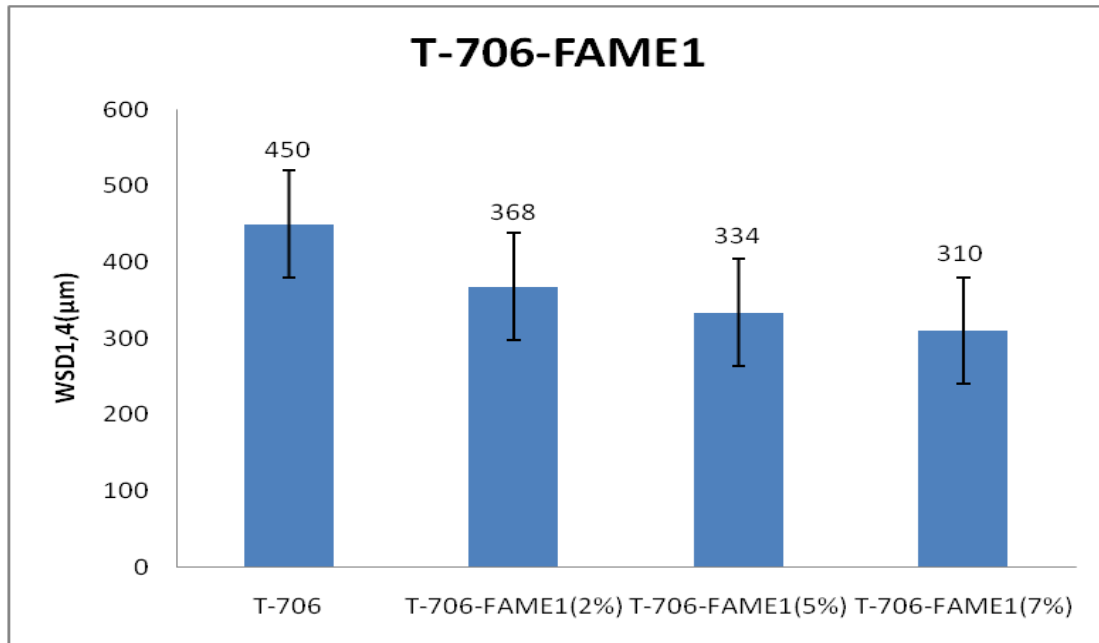
ΤΥΠΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ			T-771	T-771-FAME2 2%-HVO18%	T-771-FAME2 5%-HVO15%	T-771-FAME2 7%-HVO13%
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Μονάδα	Μέθοδος	Μέτρηση			
Κινηματικό Ιξώδες @40oC	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104	3,6615	3,5430	3,5645	3,6658
Πυκνότητα @15oC	kg/m <sup>3</sup>	ISO 3675 or ISO 12185	860,4	840,4	848,4	850,8
Περιεκτικότητα σε θείο	mass%	ISO 8754, ISO 14596	0,0970	0,0800	0,0770	0,0750
Σημείο Θάλλωσης (CP)	oC	ISO 3015	3	1	0	0
Σημείο Ροής (PP)	oC	ISO 3016	-8	-12	-12	-12
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)	oC	IP 309, IP 612	-4	-5	-5	-6
Εμφάνιση	-		BC	BC	BC	BC
Λιπαντική Ικανότητα, διορθ. D φοθράς (WSD 1,4) @60oC	μm	ISO 12156-1	482	355	321	300

## Κεφάλαιο 7. Σχολιασμός αποτελεσμάτων

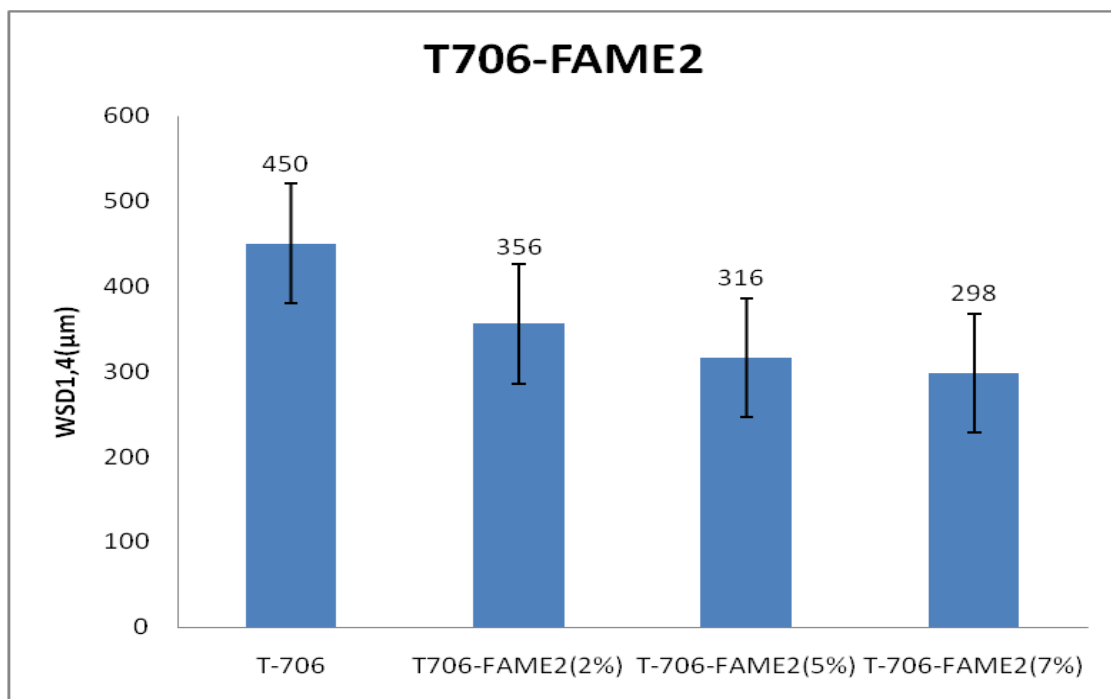
### 7.1 Λιπαντική ικανότητα

Τα συμβατικά καύσιμα βάσης T-706 και T-771 αποτελούν ναυτιλιακά αποστάγματα καυσίμων (marine distillate fuels) των οποίων οι φυσικοχημικές ιδιότητες εμπίπτουν στο διεθνές πρότυπο ISO 8217:2017, τα καύσιμα αυτά είναι απαλλαγμένα από βελτιωτικά πρόσθετα λιπαντικής ικανότητα και ιδιοτήτων ψυχρής ροής. Παρατηρείται και στα δύο ότι η λιπαντική τους ικανότητα είναι μικρότερη από το επιτρεπόμενο όριο των 520  $\mu\text{m}$ . Ωστόσο η λιπαντική ικανότητα των καυσίμων T-706 και T-771 όπως διαφαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα βελτιώνεται περαιτέρω με την σταδιακή προσθήκη βιοκαυσίμων FAME1 και FAME2 στο ναυτιλιακό καύσιμο. Σημειώνεται σημαντική επίδραση των βιοντήζελ στα ναυτιλιακά καύσιμα ακόμα και με την προσθήκη μικρού ποσοστού όπως 2% v/v, όπου η μέση διάμετρος φθοράς (WSD 1,4) είναι διορθωμένη σε πίεση 1,4 kPa. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου με βάση την τεχνική της οπτικής παρατήρησης που χρησιμοποιήθηκε (Visual Observation-Method B) κατά ISO 12156-1 είναι (+-) 70 $\mu\text{m}$  και σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί έχει ληφθεί υπόψη. Η φθορά που υπέστη το μεταλλικό σφαιρίδιο διαφαίνεται στις εικόνες που υπάρχουν στο παράρτημα.

Στα διαγράμματα 6 και 7, παρουσιάζεται η επίδραση που έχει η σταδιακή προσθήκη βιοντήζελ FAME1 και FAME2 στο ναυτιλιακό καύσιμο T-706. Η προσθήκη βιοντήζελ με ποσοστό 2% FAME1 εμφανίζει βελτίωση στη μέση διάμετρο φθοράς κατά 82  $\mu\text{m}$  μικρότερη σε σχέση με την αρχική μέση διάμετρο φθοράς του αρχικού καυσίμου που είναι 480 $\mu\text{m}$ , ενώ στην περίπτωση ανάμειξης με βιοντήζελ 2% FAME2 είναι κατά 94  $\mu\text{m}$  μικρότερη από την αρχική του. Ωστόσο, στη μέγιστη προσθήκη βιοντήζελ με ποσοστό 7% v/v, παρατηρείται σημαντική μείωση της μέσης διαμέτρου φθοράς κατά 140  $\mu\text{m}$  στην περίπτωση της προσθήκης FAME1 και 150  $\mu\text{m}$  στην περίπτωση του FAME2.

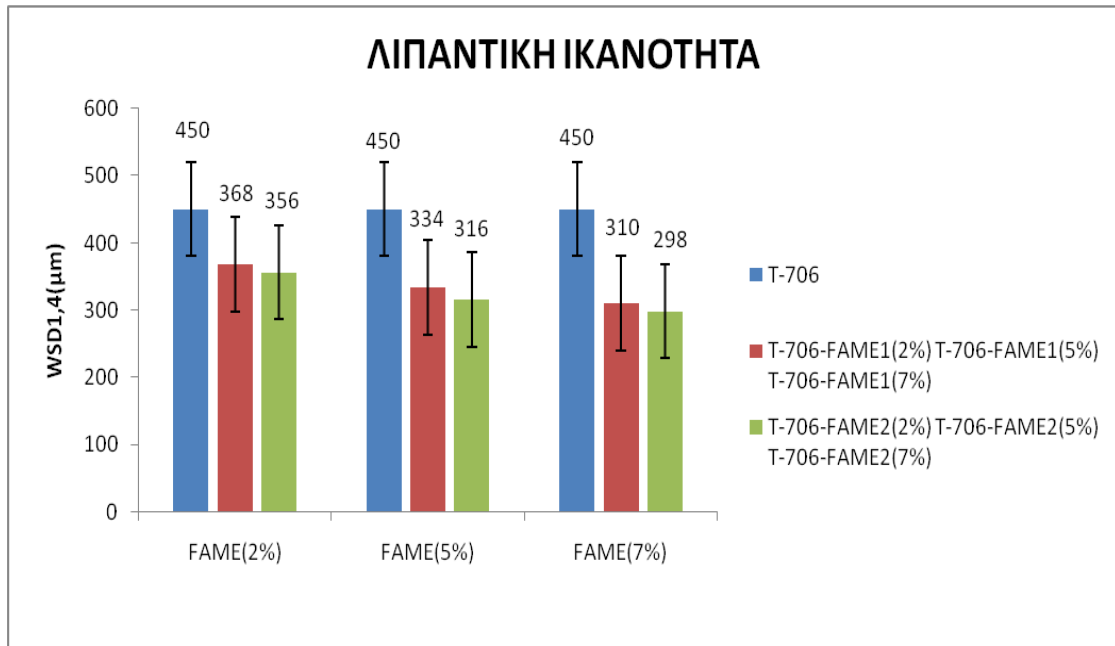


Διάγραμμα 6. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 στο T-706



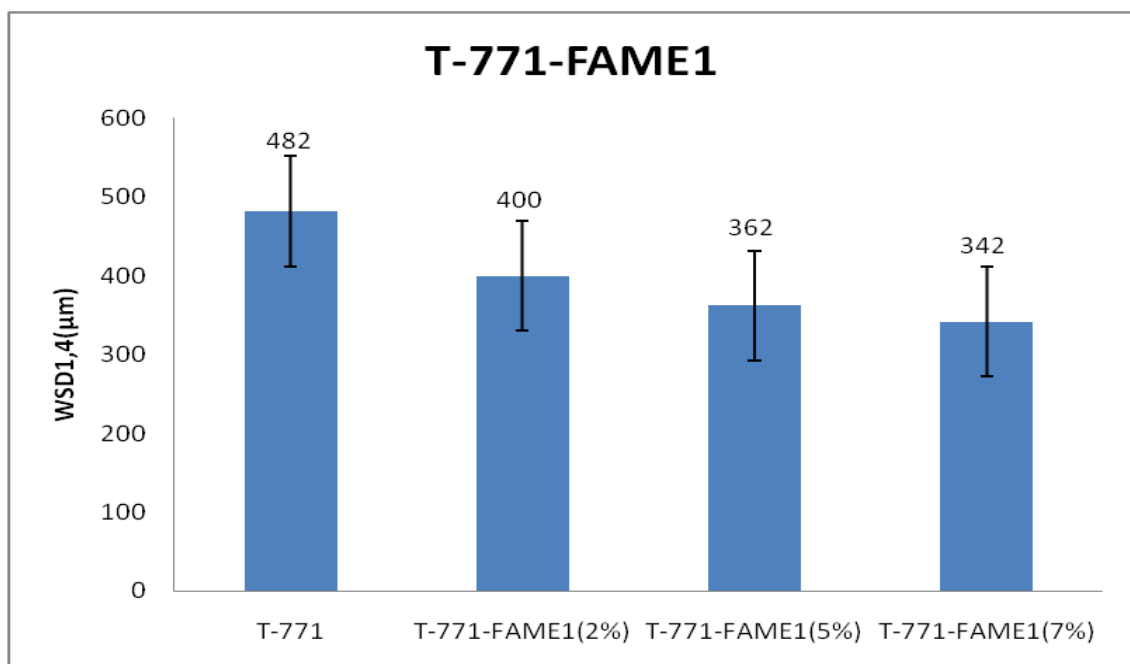
Διάγραμμα 7. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME2 στο T-706



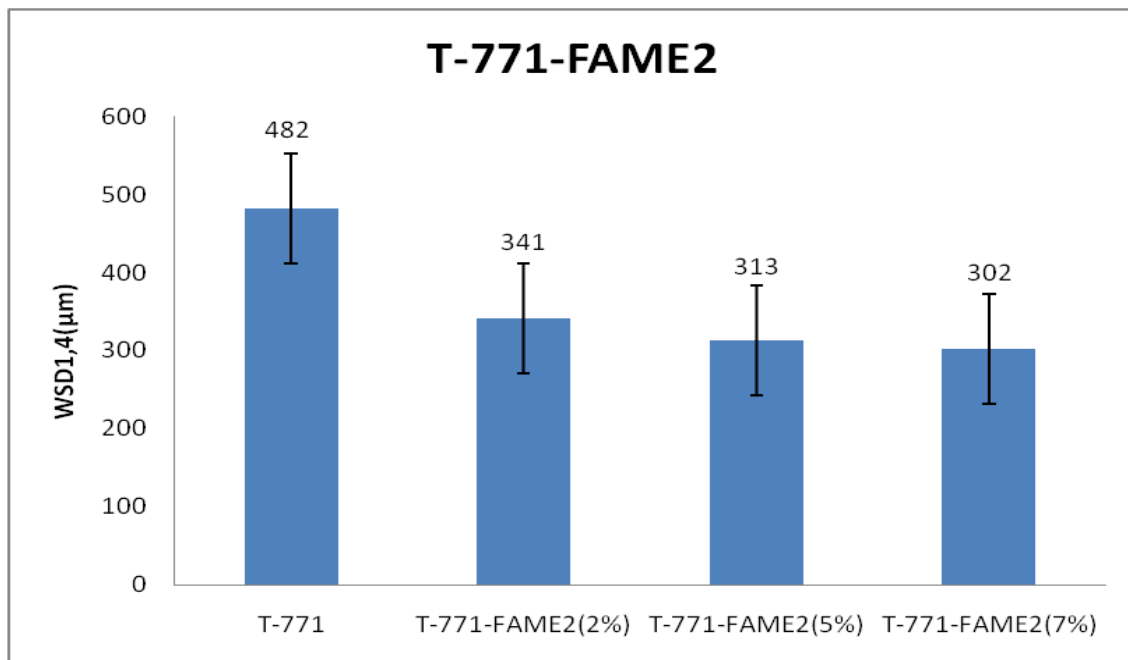


Διάγραμμα 8. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME στο T-706

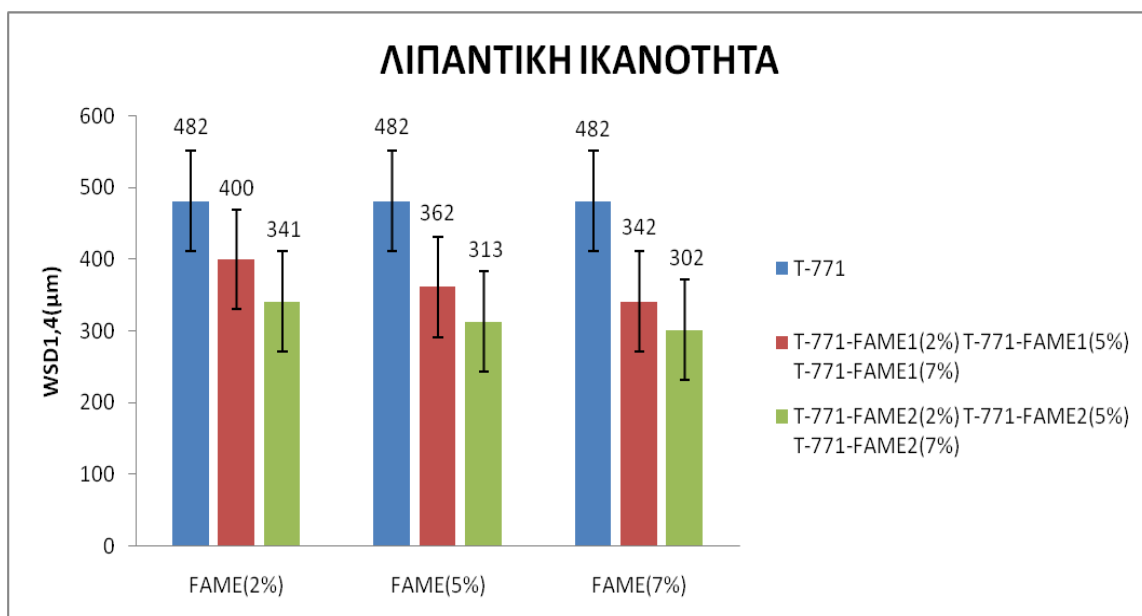
Αντίστοιχα στα διαγράμματα 9 και 10, παρατηρείται ότι στο ναυτιλιακό καύσιμο T-771 με την προσθήκη 2% FAME1 είναι μικρότερη κατά 82 μm και στην περίπτωση 2% FAME2 είναι κατά 141 μm μικρότερη. Όπως και στο καύσιμο T-706, όταν η προσθήκη του βιοντίζελ είναι μέγιστη στο 7% v/v, η μέση διάμετρος φθοράς στο καύσιμο T-771 βελτιώνεται κατά 140 μm στην περίπτωση του FAME1 και κατά 180 μm στην περίπτωση προσθήκης FAME2.



Διάγραμμα 9. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 στο T-771



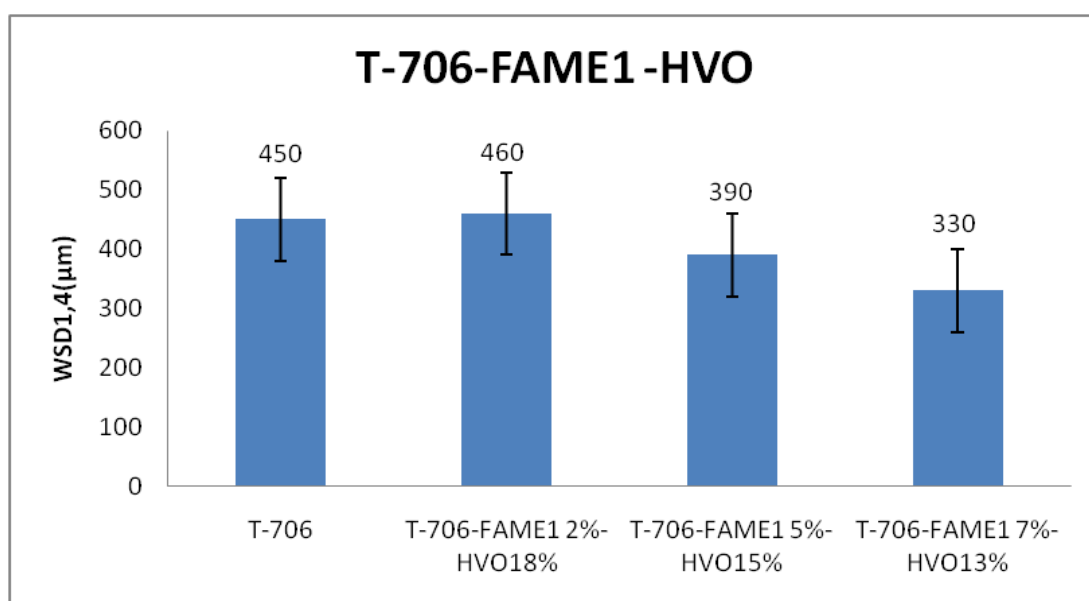
Διάγραμμα 10. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME2 στο T-771



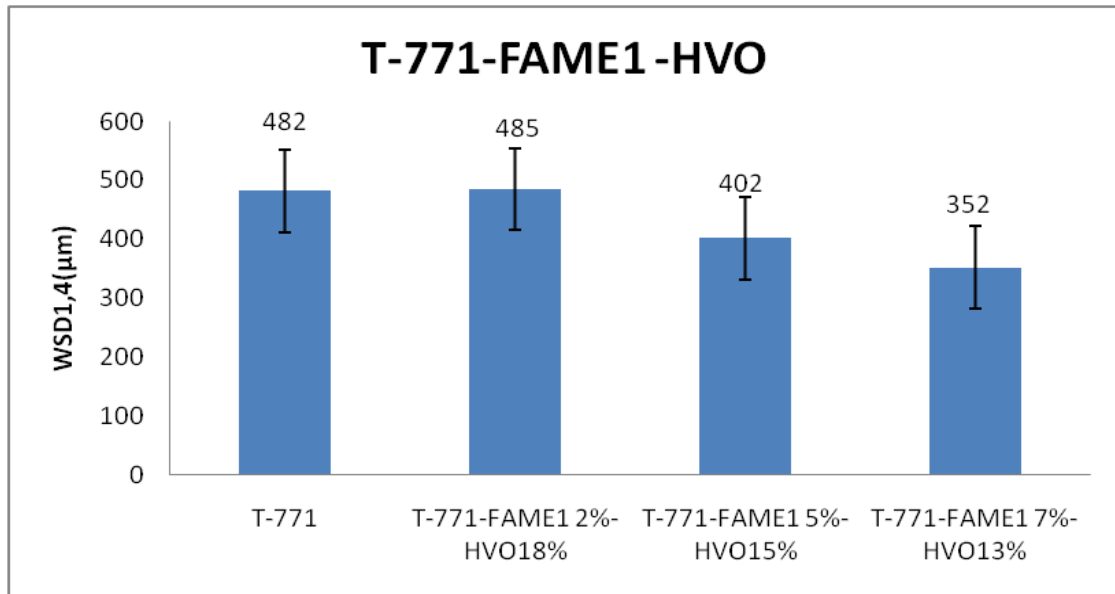
Διάγραμμα 11. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME στο T-771

Η λιπαντική ικανότητα στα καύσιμα T-706 και T-771 όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα 12 και 13, με την προσθήκη βιοκαυσίμου HVO δεν επηρεάζεται τόσο όταν αυτό βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία από τα βιοντήζελ FAME1 και FAME2. Η λιπαντική ικανότητα του βιοκαυσίμου HVO δεν είναι καλή καθώς το βιοκαύσιμο απαλλαγμένο από αρωματικά και οξυγόνο. Παρατηρείται, τόσο στο καύσιμο T-706, όσο και στο T-771 ότι στην προσθήκη βιοκαυσίμων με αναλογία 18% HVO-2% FAME1 η μέση διάμετρος φθοράς αυξάνεται κατά 10 μm και 3 μm αντίστοιχα. Όταν όμως, η προσθήκη του βιοντήζελ αυξάνεται και η αναλογία βιοκαυσίμων στα ναυτιλιακά καύσιμα γίνεται 13% HVO-7% FAME1 η μέση διάμετρος φθοράς μειώνεται 120 μm στο T-706 και 130 μm στο T-771.

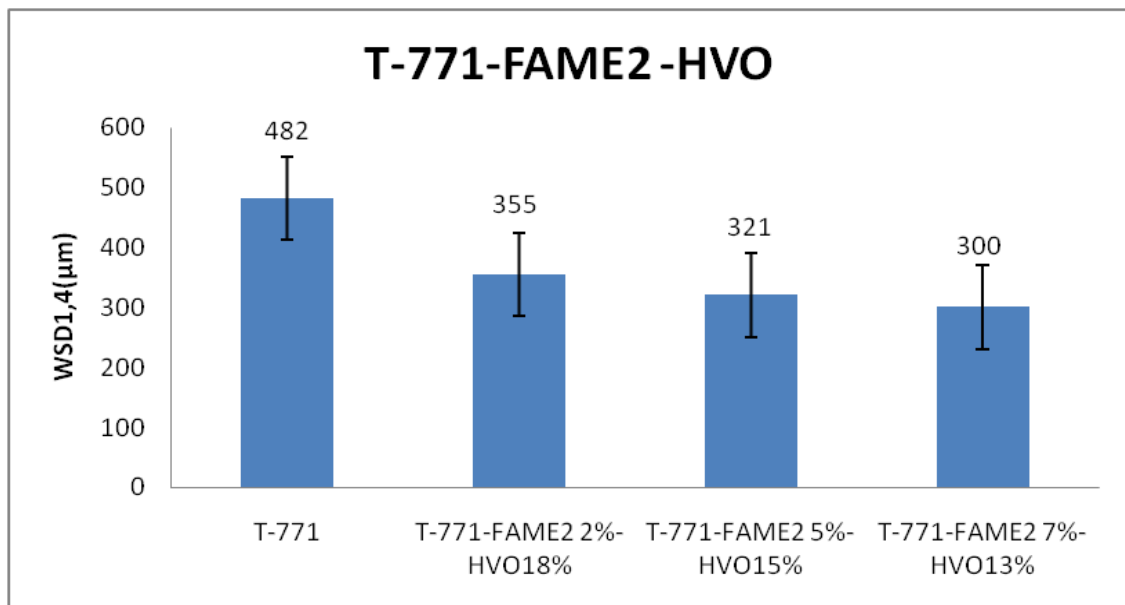
Στην περίπτωση της προσθήκης HVO-FAME2 στο ναυτιλιακό καύσιμο T-771 η μέση διάμετρος φθοράς εμφανίζει μείωση στην αναλογία 18% HVO-2% FAME2. Αυτό συμβαίνει καθώς το βιοντήζελ FAME2 εμφανίζει καλύτερη λιπαντικότητα από το βιοντήζελ FAME1.



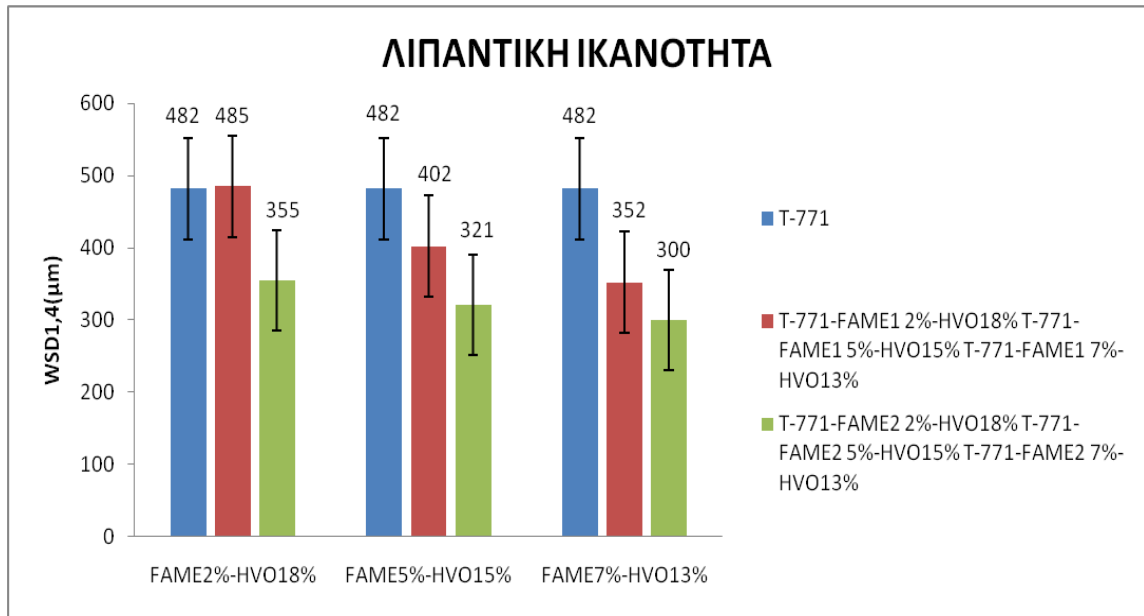
Διάγραμμα 12. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1&HVO στο T-706



Διάγραμμα 13. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1&HVO στο T-771



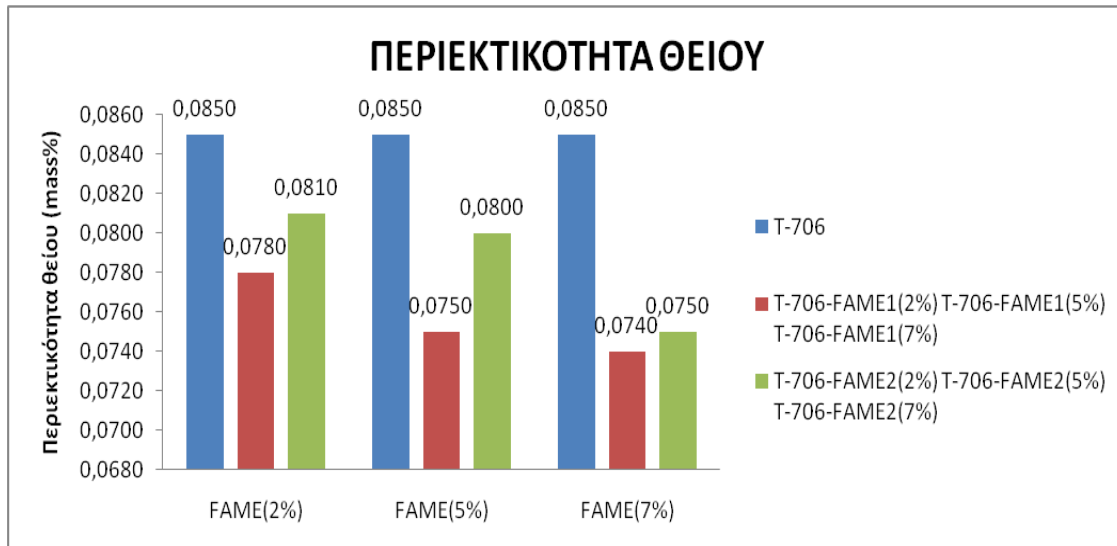
Διάγραμμα 14. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME2&HVO στο T-771



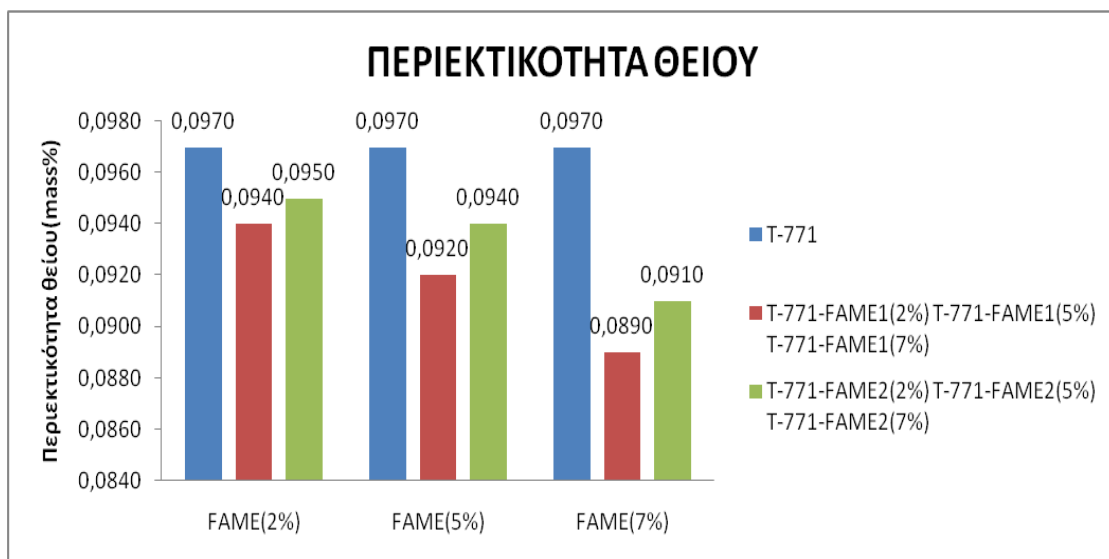
Διάγραμμα 15. Η επίδραση της ποσοστιαίας προσθήκης FAME&HVO στο T-771

## 7.2 Περιεκτικότητα σε θείο

Το ποσοστό του βιοντήζελ που μπορεί να αναμειχθεί με το ναυτιλιακό απόσταγμα ορίζεται βάση προτύπου έως 7% v/v. Το βιοντήζελ (είτε FAME1 είτε FAME2) καθώς αναμειγνύεται με το ναυτιλιακό απόσταγμα καυσίμου σε προκαθορισμένα ποσοστά ανάμειξης (2% v/v, 5% v/v και 7% v/v), μειώνει σημαντικά τη περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο. Όσο αυξάνεται η ποσοστιαία προσθήκη βιοντήζελ στα καύσιμα τόσο μεγαλύτερη είναι και η μείωση, όπως υποδεικνύεται στα παρακάτω διαγράμματα 16 και 17. Αυτό συμβαίνει, καθώς τα βιοντήζελ είναι βιοκαύσιμα με πολύ μικρή περιεκτικότητα σε θείο. Στην περίπτωση του καυσίμου T-706 η μέγιστη μείωση της περιεκτικότητας θείου φθάνει στο 13% με την προσθήκη βιοντήζελ FAME1, όπως και στο καύσιμο T-771 η μέγιστη μείωση φθάνει στο 9%.

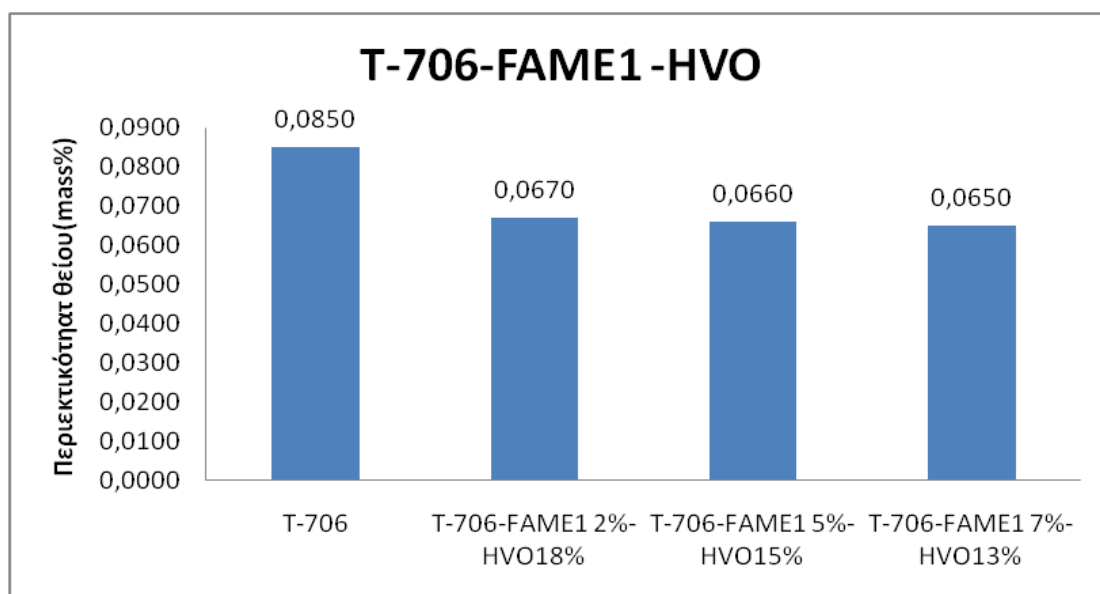


Διάγραμμα 16. Η επίδραση στην περιεκτικότητα θείου της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 και FAME2 στο T-706

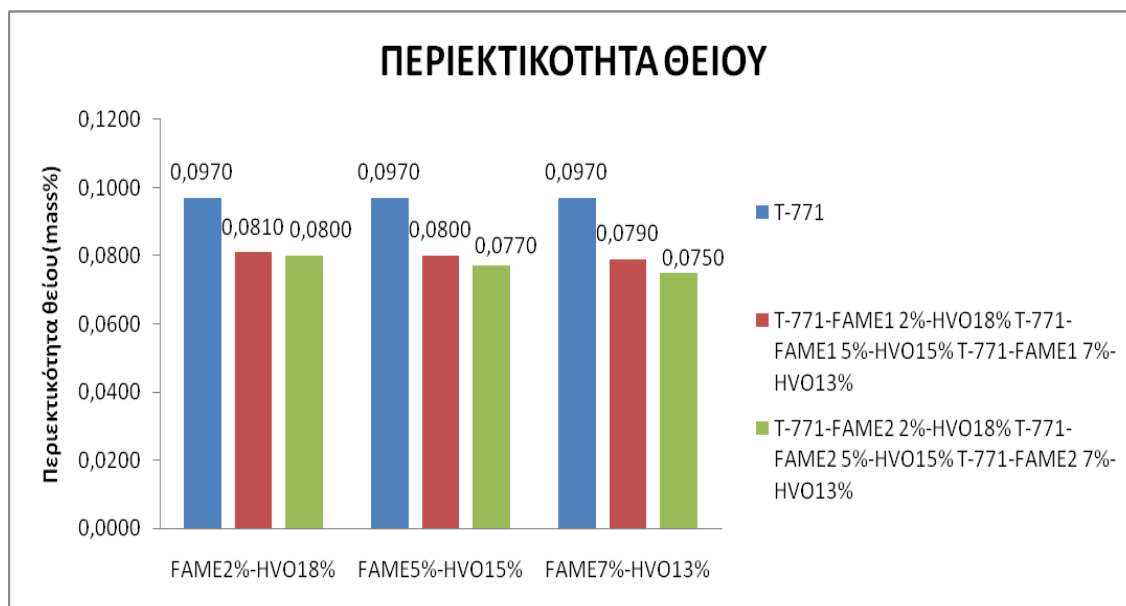


Διάγραμμα 17. Η επίδραση στην περιεκτικότητα θείου της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 και FAME2 στο T-771

Με την προσθήκη του βιοκαυσίμου HVO το οποίο είναι ένα βιοκαύσιμο με πολύ μικρή περιεκτικότητα σε θείο, σχεδόν μηδενική, αυξάνεται η συνολική ποσοστιαία προσθήκη στο ναυτιλιακό καύσιμο. Η μεγαλύτερη ποσοστιαία προσθήκη οδηγεί σε πιο αισθητή μείωση της περιεκτικότητας θείου, όπως παρατηρείται και στα παρακάτω διαγράμματα 18 και 19, σε σχέση με τα καύσιμα στα οποία έχει προστεθεί μόνο βιοντήζελ. Στο καύσιμο T-706 η μέγιστη μείωση της περιεκτικότητας θείου φθάνει το 24%, όπου στο καύσιμο που δεν περιείχε το HVO η μέγιστη μείωση έφθασε το 13%. Αντίστοιχα στο καύσιμο T-771 η μέγιστη μείωση φθάνει το 23%, ενώ στο καύσιμο χωρίς HVO έφθασε στο 9%.



Διάγραμμα 18. Η επίδραση στην περιεκτικότητα θείου της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1&HVO στο T-706



Διάγραμμα 19. Η επίδραση στην περιεκτικότητα θείου της ποσοστιαίας προσθήκης FAME&HVO στο T-771

### 7.3 Οξειδωτική σταθερότητα

Το βιοντίζελ λόγω της χημικής δομής του έχει χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με τα μεσαία κλάσματα πετρελαίου κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση του. Στα ναυτιλιακά καύσιμα παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ανάμιξης η οξειδωτική σταθερότητα των τελικών καυσίμων μειώνεται σημαντικά σε σχέση με τα αρχικά καύσιμα.

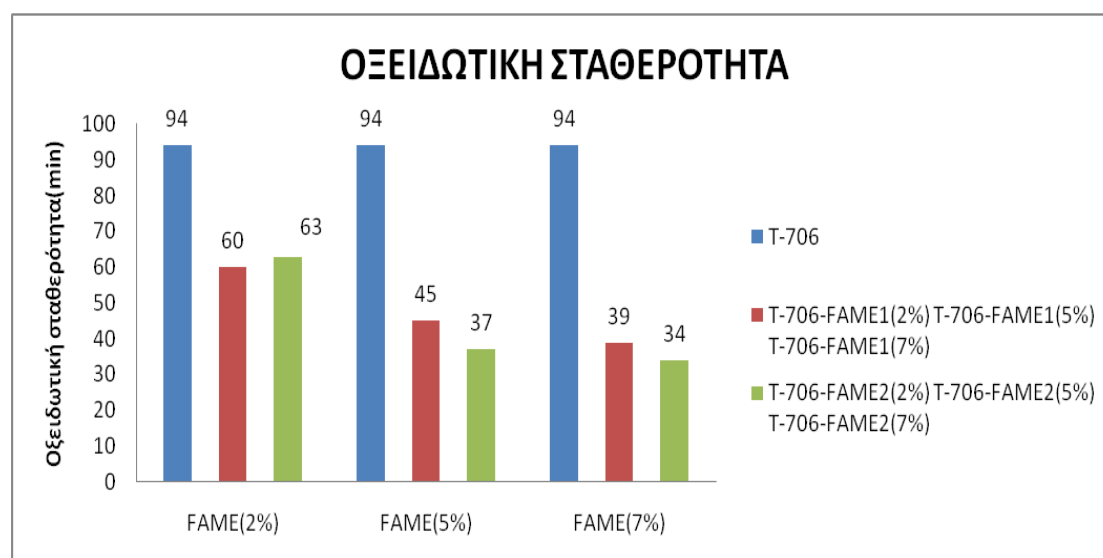
Η προσθήκη με βιοντίζελ FAME2, τόσο στο καύσιμο T-706 όσο και στο καύσιμο T-771, η απουσία οξειδωτικού πρόσθετου είναι φανερή αφού το FAME2 δεν πληροί την προδιαγραφή του ISO 8217:2017. Από την άλλη, η οξειδωτική σταθερότητα των ναυτιλιακών καυσίμων αναμειγμένα με FAME1 είναι αισθητά ελαττωμένη σε σχέση με την οξειδωτική σταθερότητα των ναυτιλιακών καυσίμων αναμειγμένα με FAME2.

Με την προθήκη βιοκαυσίμου HVO, παρατηρούμε ότι ενισχύει την αντοχή στην οξείδωση τους. Η σταθερότητα οξείδωσης των μιγμάτων T-706-FAME1-HVO, T-771-FAME2-HVO, T-771-FAME1-HVO βελτιώνεται σημαντικά σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των μιγμάτων T-706-FAME1, T-706-FAME2, T-771-FAME1, T771-FAME2.

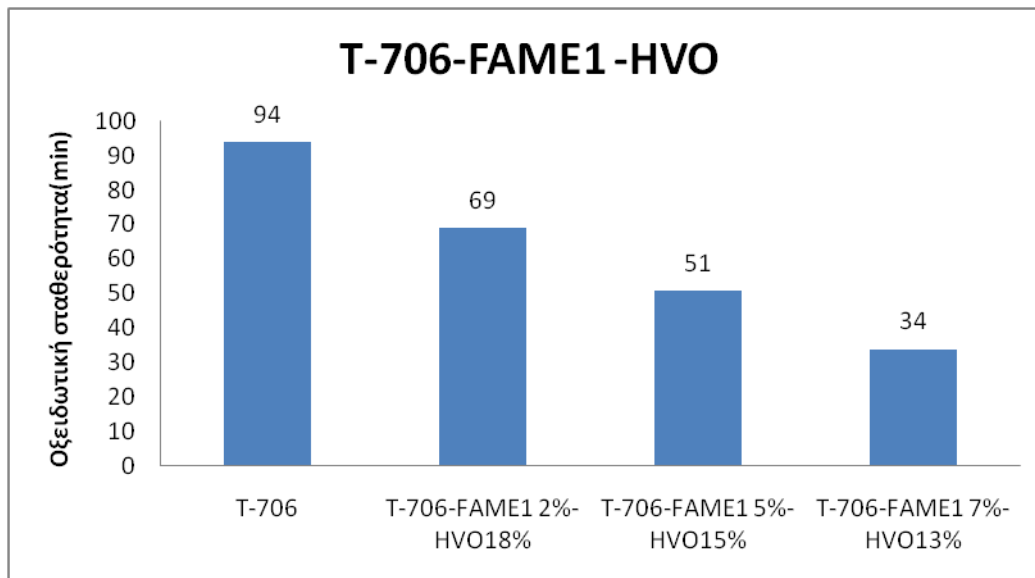


Πίνακας 19: Οξειδωτική Σταθερότητα των Μιγμάτων T-706-FAME1 και T-706-FAME2

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ	min @160oC	ΜΕΘΟΔΟΣ
T-706	94	ASTM D7545
T-706-FAME1 (2%)	60	ASTM D7545
T-706-FAME1 (5%)	45	ASTM D7545
T-706-FAME1 (7%)	39	ASTM D7545
T-706-FAME2 (2%)	62	ASTM D7545
T-706-FAME2 (5%)	37	ASTM D7545
T-706-FAME2 (7%)	34	ASTM D7545
T-706-FAME1 (2%) - HVO (18%)	69	ASTM D7545
T-706-FAME1 (5%) - HVO (15%)	51	ASTM D7545
T-706-FAME1 (7%) - HVO (13%)	34	ASTM D7545



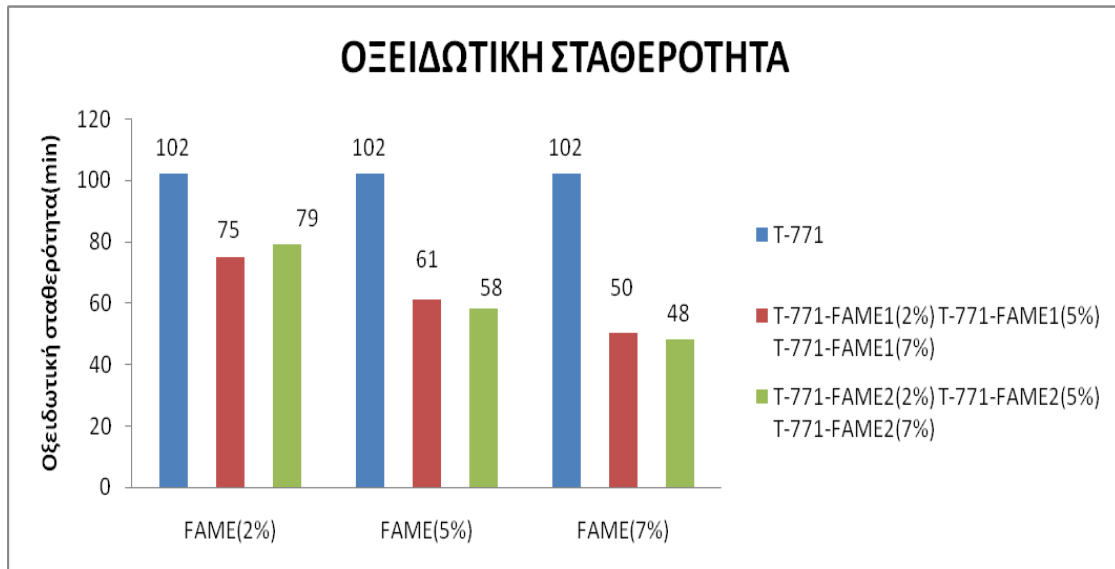
Διάγραμμα 20. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 και FAME2 στο T-706



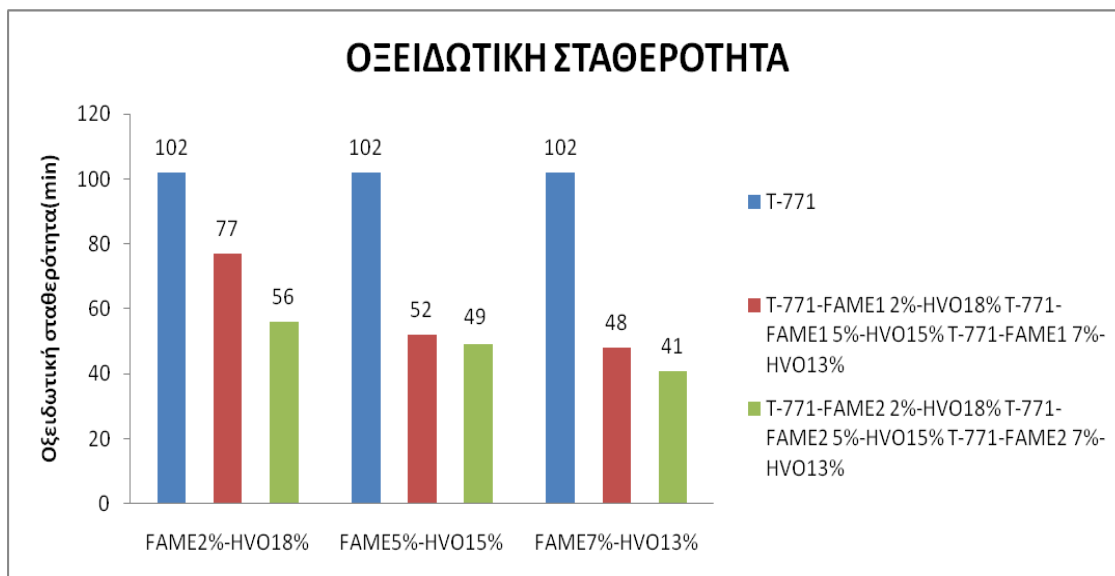
Διάγραμμα 21. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα της ποσοστιαίας προσθήκης T-706-FAME&HVO

Πίνακας 20: Οξειδωτική Σταθερότητα των Μιγμάτων T-771-FAME και T-771-FAME&HVO

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ	min @160oC	ΜΕΘΟΔΟΣ
T-771	102	ASTM D7545
T-771-FAME1 (2%)	75	ASTM D7545
T-771-FAME1 (5%)	61	ASTM D7545
T-771-FAME1 (7%)	50	ASTM D7545
T-771-FAME2 (2%)	79	ASTM D7545
T-771-FAME2 (5%)	58	ASTM D7545
T-771-FAME2 (7%)	48	ASTM D7545
T-771-FAME1 (2%) - HVO (18%)	77	ASTM D7545
T-771-FAME1 (5%) - HVO (15%)	52	ASTM D7545
T-771-FAME1 (7%) - HVO (13%)	48	ASTM D7545
T-771-FAME2 (2%) - HVO (18%)	56	ASTM D7545
T-771-FAME2 (5%) - HVO (15%)	49	ASTM D7545
T-771-FAME2 (7%) - HVO (13%)	41	ASTM D7545



Διάγραμμα 22. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα της ποσοστιαίας προσθήκης FAME1 και FAME2 στο T-771

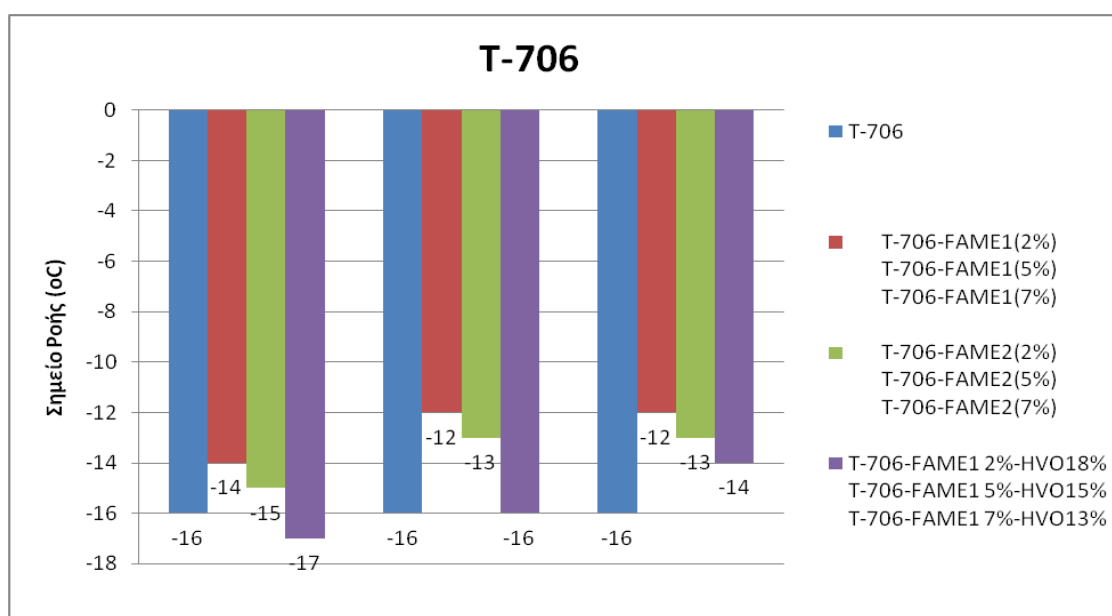


Διάγραμμα 23. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα της ποσοστιαίας προσθήκης T-771-FAME&HVO

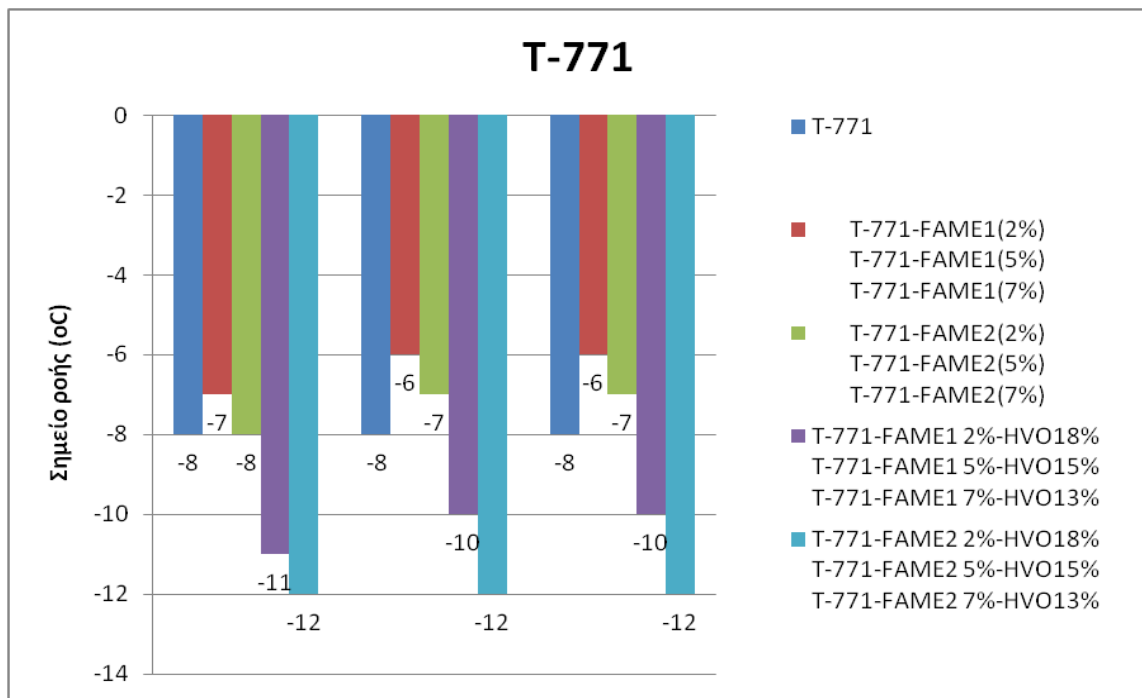
## 7.4 Ιδιότητες ψυχρής ροής

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής των μιγμάτων (Pour Point – PP, Cold Filter Plugging Point – CFPP) δεν επηρεάζονται σημαντικά από την αύξουσα προθήκη βιοντήζελ στα καύσιμα. Σε μικρό βαθμό θα μπορούσαμε να πούμε ότι δυσχεραίνονται καθώς και τα δυο βιοντήζελ FAME έχουν υψηλό σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου. Συνεπώς η αυξανόμενη προθήκη FAME στα καύσιμα, υποβαθμίζει τις ιδιότητες ψυχρής ροής των ναυτιλιακών συμβατικών καυσίμων. Στο ναυτιλιακό καύσιμο T-706, εξαιτίας του μαύρου χρώματος δεν μπορούσε να προσδιοριστεί το σημείο θόλωσης του. Η επίδραση του βιοντήζελ στο σημείο ροής του παρατηρείται στο διάγραμμα 24. Στο ναυτιλιακό καύσιμο T-771 παρατηρείται η αύξηση του σημείου θόλωσης στο διάγραμμα 26 και η αύξηση του σημείου ροής στο διάγραμμα 25.

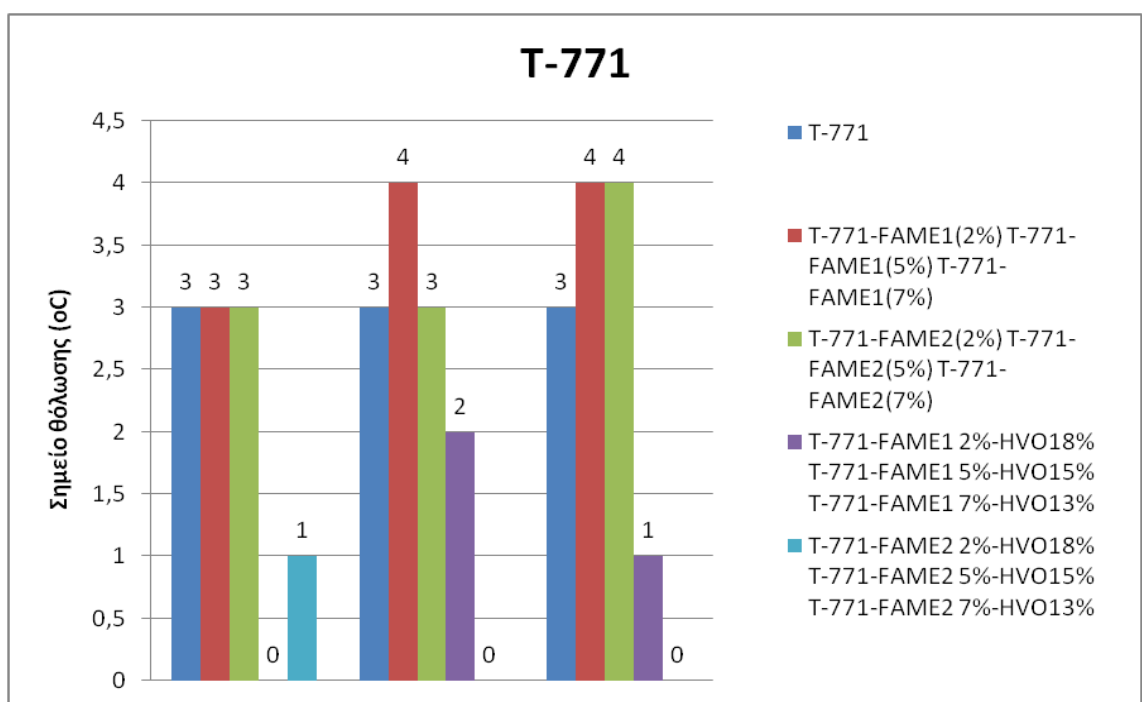
Με την προσθήκη HVO στα μίγματα βιοντήζελ-καυσίμων οι ιδιότητες ψυχρής ροής των μιγμάτων, είναι αξιοσημείωτα βελτιωμένες, καθώς το υδρογονωμένο φυτικό έλαιο HVO έχει εξαιρετικά χαμηλές ιδιότητες ψυχρής ροής όπως φαίνεται και στον πίνακα 11. Έτσι τα μίγματα εμφανίζουν ολοένα καλύτερες ψυχρές ιδιότητες όταν η ποσοστιαία προσθήκη του HVO στα μίγματα είναι μεγαλύτερη και μπορούν πλέον να χρησιμοποιηθούν σε δυσμενείς συνθήκες με αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 24. Η επίδραση στο σημείο ροής της ποσοστιαίας προσθήκης FAME, FAME&HVO στο καύσιμο T-706.



Διάγραμμα 25. Η επίδραση στο σημείο ροής της ποσοστιαίας προσθήκης FAME, FAME&HVO στο καύσιμο T-771.



Διάγραμμα 26. Η επίδραση στο σημείο θόλωσης της ποσοστιαίας προσθήκης FAME, FAME&HVO στο καύσιμο T-771

## Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα- Μελλοντικές προτάσεις

Η ανάμειξη του βιοντίζελ ακόμα και σε μικρή ποσότητα με τα αποστάγματα ναυτιλιακού καυσίμου είχε σημαντική επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών μιγμάτων. Η προσθήκη στα καύσιμα έγινε με βάση τα όρια που ορίζει το πρότυπο ISO 8217:2017. Παρατηρήθηκε, ότι όσο αυξανόταν η ποσοστιαία προσθήκη βιοκαυσίμου FAME1 και FAME2 και HVO τόσο μεταβάλλονταν και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων.

Με την προσθήκη FAME1 και FAME2 στα καύσιμα T-706 και T-771 η λιπαντική ικανότητα βελτιώθηκε περίπου κατά 37% στην μέγιστη προσθήκη βιοντίζελ 7% v/v. Είναι εμφανές δηλαδή ότι με την προσθήκη βιοντίζελ βελτιώνεται η λιπαντικότητα του τελικού καυσίμου και μειώνονται αισθητά οι φθορές στα μεταλλικά εξαρτήματα του κινητήρα. Παρατηρείται πως τα καύσιμα (T-706 & T-771) που περιέχουν βιοντίζελ του οποίου η οξειδωτική σταθερότητα δεν εμπίπτει στο διεθνές πρότυπο EN ISO 8217 (FAME2), σημειώνουν ελαφρώς μικρότερη μέση διάμετρο φθοράς (WSD1,4) σε σχέση με τα αντίστοιχα καύσιμα ναυτιλίας που περιέχουν βιοντίζελ FAME1 κατά EN14214. Αυτό μπορεί να οφείλεται, στις περισσότερες οξυγονούχες ενώσεις που περιέχονται στο βιοντίζελ (FAME2) λόγω της μερικής οξείδωσής του, ενώσεις που ενισχύουν τη φυσική λιπαντική ικανότητα των καυσίμων. Όσον αφορά τις εκπομπές ρύπων, κυρίως την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, στα μίγματα η περιεκτικότητα θείου μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της ποσότητας βιοντίζελ και στην μέγιστη προσθήκη του μειώνεται περίπου κατά 13%. Το ιξώδες των μιγμάτων όπως και η πυκνότητα τους παρουσιάζει μια φθίνουσα πορεία.

Από την άλλη, οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων χαρακτηρίζονται από μια σημαντική ποιοτική παράμετρο, την οξειδωτική σταθερότητα. Το βιοντίζελ λόγω της χημικής δομής του έχει χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση του. Έτσι, με την προσθήκη βιοντίζελ στα καύσιμα η οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων ελαττώνεται. Ακόμα, οι ιδιότητες ψυχρής ροής των ναυτιλιακών καυσίμων υποβαθμίστηκαν με την προσθήκη βιοντίζελ.

Με την προσθήκη μιγμάτων FAME1&HVO και FAME2&HVO στα ναυτιλιακά αποστάγματα T-706 και T-771 η συνολική ποσοστιαία προσθήκη βιοκαυσίμων στο ναυτιλιακό καύσιμο αυξήθηκε, αφού δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός στην ποσοστιαία προσθήκη HVO. Παρατηρήθηκε ότι οι αλλαγές σε ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων ήταν μεγαλύτερες.

Η λιπαντική ικανότητα και η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων δεν παρουσίασε μεγάλη βελτίωση σε σχέση με τα μίγματα χωρίς την προσθήκη HVO. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι όταν η ποσοστιαία προσθήκη HVO ήταν πολύ μεγαλύτερη από την ποσοστιαία προσθήκη FAME η λιπαντική ικανότητα δεν μεταβλήθηκε πολύ. Αυτό δείχνει, ότι το βιοκαύσιμο HVO δεν αποτελεί βελτιωτικό ως προς την λιπαντική ικανότητα.

Τέλος, οι ιδιότητες ψυχρής ροής στην περίπτωση των μιγμάτων αποστάγματος ναυτιλιακού καυσίμου με μίγμα βιοκαυσίμων βιοντήζελ και ΗVO βελτιώνονται αξιοσημείωτα αφού το ΗVO έχει πολύ χαμηλές ιδιότητες ψυχρής ροής. Όπως και η περιεκτικότητα του θείου, καθώς τα βιοντήζελ FAME1, FAME2 και το βιοκαύσιμο ΗVO έχουν πολύ μικρή περιεκτικότητα θείου και η αυξημένη ποσοστιαία προσθήκη στα ναυτιλιακά καύσιμα 20 v/v% , μείωσε την περιεκτικότητα του θείου στα μίγματα περίπου κατά 23%.

#### **Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα:**

- Η μελέτη της λιπαντικής ικανότητας των μιγμάτων ναυτιλιακών καυσίμων με βιοκαύσιμα, μεταβαλλόντας τις παραμέτρους την πρότυπης μεθόδους HFRR, ώστε να γίνει πιο ευαίσθητη στις προδιαγραφές των ναυτιλιακών καυσίμων.
- Η προσθήκη των βιοντήζελ και υδρογονωμένου φυτικού ελαίου σε μεγαλύτερες αναλογίες, ώστε να μελετηθεί η επίδραση τους στην μείωση των εκπεμπόμενων αέριων ρύπων.
- Η χρήση των καυσίμων που μελετήθηκαν σε πραγματικό ναυτικό κινητήρα που θα δώσει ουσιαστικές απαντήσεις ως προς την συνολική δυνατότητα μείωσης των τελικών ρύπων που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα.
- Η καύση των μιγμάτων καυσίμων ναυτιλίας με βιοντήζελ σε κινητήρα πλοίου, ώστε να μελετηθεί σε βάθος χρόνου η επίδραση της χρήσης βιοντήζελ, ως προϊόν ανάμιξης, στα μηχανικά μέρη του κινητήρα και η εξαγωγή πραγματικών αποτελεσμάτων.
- Η καύση των μιγμάτων καυσίμων ναυτιλίας με ΗVO σε κινητήρα πλοίου, ώστε να μελετηθεί η ευεργετική επίδραση της χρήσης ΗVO, ως προϊόν ανάμιξης, στις ιδιότητες ψυχρής ροής σε πολύ ψυχρές συνθήκες, χωρίς να φράσσουν τα φίλτρα καυσίμου.

Τα βιοκαύσιμα αποτελούν την πιο ελπιδοφόρα επιλογή για τον περιορισμό της ενεργητικότητας του άνθρακα στην πρόωση των πλοίων και την μείωση της επίδρασης των αερίων εκπομπών του θερμοκηπίου στην ποιότητα του αέρα. Τα φυτικά έλαια και λίπη μπορούν να μετατραπούν σε καύσιμο κατάλληλο για χρήση σε κινητήρες ντήζελ και έχουν το πλεονέκτημα να είναι απαλλαγμένα από το θείο. Ωστόσο ο τομέας της ναυτιλίας είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο όσον αφορά τον προσανατολισμό προς τα βιοκαύσιμα. Επί του παρόντος δεν πραγματοποιείται σημαντική κατανάλωση βιοκαυσίμων στην ναυτιλία εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Ανάλογα με το είδος του βιοκαυσίμου, η χρήση στον τομέα της ναυτιλίας θα μπορούσε να γίνει εύκολα (drop-in καύσιμα) ή με τεράστιες τροποποιήσεις (νέα κατασκευή). Παρόλο που δεν υπάρχει αρκετή πρακτική εμπειρία με την χρήση βιοκαυσίμων σε πλοία, η τεχνική συμβατότητα των βιοκαυσίμων με τους πετρελαιοκινητήρες θαλάσσης υπολογίζεται να είναι υψηλή και η ενσωμάτωση τους διαχειρίσιμη.

Παρά τα πλεονεκτήματα της χρήσης των βιοκαυσίμων, σημαντικά εμπόδια προκύπτουν όσον αφορά την ευρεία χρήση τους, τα οποία σχετίζονται άμεσα με πολιτικούς και οικονομικούς παράγοντες. Η εισαγωγή των βιοκαυσίμων στην ναυτιλία συνοδεύεται επίσης από επιπρόσθετη πολυπλοκότητα στους εξής τομείς: υποδομές παροχής καυσίμου, κανονισμούς για την ασφαλή χρήση καυσίμων επί του σκάφους και λειτουργία νέων συστημάτων. Για παράδειγμα το επενδυτικό κόστος είναι πολύ υψηλότερο για την παραγωγή ΗVO από ό, τι για την παραγωγή βιοντήζελ, γεγονός που απαιτεί μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής.

## Κεφάλαιο 9. Βιβλιογραφία

- [1]. MARITIME KNOWLEDGE CENTRE «International Shipping Facts and Figures –Information Resources on Trade, Safety, Security, Environment», 6 March 2012 σελ 6- 7
- [2]. MARITIME KNOWLEDGE CENTRE «International Shipping Facts and Figures –Information Resources on Trade, Safety, Security, Environment», 6 March 2012 σελ 8
- [3]. Jeremy Penn, Chief Executive, The Baltic Exchange « Shipping the global economys enabler», 07 September 2017, [http://www.biz-works.net/index.php5?SID&fl=y&pgid=ar&art=0802\\_02&st=shipping-the-global-economys-enabler](http://www.biz-works.net/index.php5?SID&fl=y&pgid=ar&art=0802_02&st=shipping-the-global-economys-enabler)
- [4]. «Bunker Fuel: Supply, Demand and Pricing,» Bunkerworld Business Exchange, Purvin&Gertz, Inc., Houston, Texas, March 10, 2010
- [5]. Monique B. Vermeire, “Everything You Need to Know About Marine Fuels” Published by Chevron Global Marine Products ,June ,2012 σελ 1-6
- [6]. Haifeng Wang «The end of the era of heavy fuel oil in maritime shipping», 07-09-2014. The International Council on Clean Transpotation <http://www.theicct.org/blogs/staff/end-era-heavy-fuel-oil-maritime-shipping>
- [7]. ISO 8217 standard “Petroleum Products – Fuel (class F) – Specifications of marine fuels.
- [8]. <https://www.marquard-bahls.com/en/news-info/glossary/detail/term/marine-gasoil-mgo.html>
- [9]. Florentinus A., Hamelinck C., van den Bos A., Winkel R., Cuijpers M., 2012. «Potential of biofuels for shipping» - Final Report. Prepared by Ecofys for European Maritime Safety Agency (EMSA)
- [10]. International Organization for Standardization. «The ISO story», <https://www.iso.org/the-iso-story.html#12>
- [11]. ISO 8217:2017 –« what’s new and why» , The International Bunker Industry Association <http://ibia.net/iso-82172017-whats-new-and-why/>
- [12]. Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, «Τεχνολογία καυσίμων και Λιπαντικών», Αθήνα 2014, σελ. 214-217
- [13]. Monique B. Vermeire, «Everything You Need to Know About Marine Fuels», Chevron Global Marine Products , 2012 σελ 7-21
- [14]. A.Neumann, T. Jebens, V. Wierzbicki, «A Method for Determining Oxidation Stability of Petrodiesel, Biodiesel, and Blended Fuels»,2008



- [15]. Speight, J. 1949. 140 «JAMA: The Journal of the American Medical Association Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications» <http://jama.jamanetwork.com/article.aspx?doi=10.1001/jama.1949.02900410073036>.
- [16]. Y.C.Liang, C.Y.May, M.A.Ngan, «Determination of lubricity of biodiesel and diesel fuel», ISSN, 2008, σελ 1511-7871
- [17]. ISO8217:2010 – Petroleum Products – Fuels (Class F) – Specification of Marine Fuels
- [18]. “Fuel Lubricity Reviewed”, Paul Lacey, Southwest Research Institute, Steve Howell, MARC-IV Consulting, Inc., SAE paper number 982567, International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, October 19-22, 1998, San Francisco, California.
- [19]. G. Anastopoulos, E. Lois, F. Zannikos, S. Kalligeros, C. Teas, « Influence of aceto acetic esters and di-carboxylic acid esters on diesel fuel lubricity», Tribology International, 34 (2001), σελ749–755
- [20]. G. Anastopoulos, E. Lois, D. Karonis, S. Kalligeros, F. Zannikos, « Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels», Energy, 30 (2005), σελ415–426
- [21]. Danping W, Spikes HA.»The lubricity of diesel fuels. Wear.» 1986, σελ 35-217
- [22]. Ralph McGill, William (Bill) Remley, Kim Winther, «Alternative Fuels for Marine Applications», A Report from the IEA Advanced Motor Fuels Implementing Agreement, May 2013 σελ 9-13
- [23]. Sophie Rahm, «We’re going to need a greener boat» The costly future of green shipping, March 2015
- [24]. «Forest Conditions in Europe», Results of the 1996 Crown Conditions survey: 1997 Technical Report, by UN Economic for Europe and European Union
- [25]. Green ship of the future, «Oxide of nitrogen», <http://greenship.org/about/emission-wiki/oxides-of-nitrogen/>
- [26]. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), «Volatile Organic Compounds Emissions» , Report on the Environment <https://www.epa.gov/roe/>
- [27]. Green ship of the future, «Ozone», <http://greenship.org/about/emission-wiki/ozone/>
- [28]. Ling Ling Jolyn Tay, “Emissions: the effects on the shipping industry and ports : implications for the Port of Singapore”, World Maritime University, Air, 2011 σελ 10
- [29]. Ling Ling Jolyn Tay, “Emissions: the effects on the shipping industry and ports : implications for the Port of Singapore”, World Maritime University, Air, 2011 σελ 11
- [30]. International Maritime Organization, «Introduction to IMO»
- [31]. International Maritime Organization. « Structure of IMO»

- [32]. MI News Network, «The Marine Environment Protection Committee (MEPC) at a Glance», in Maritime Law, July 21, 2016 <http://www.marineinsight.com/maritime-law/the-marine-environment-protection-committee-mepc-at-a-glance/>
- [33]. International Maritime Organization «Marine Environment Protection Committee (MEPC), 71st session 3-7 July 2017», 07/07/2017
- [34]. MARPOL 73/78, «International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, Practical Guide», 2015, σελ 27, 1-57
- [35]. ECAs, «Regional Work shop on the Ratification and Implementation of MARPOL AnnexVI», Athens, Greece, Oct. 2010, RobinMeech. σελ 26–27,
- [36]. International: IMO Marine Engine Regulations, available at <http://www.Dieselnet.com>, accessed August 8, 2013
- [37]. The Royal Society «Sustainable biofuels: prospects and challenges», January 2008, σελ 1-7
- [38]. Anselm Eisentraut, «Sustainable Production of Second Generation Biofuels, Potential and Perspectives in Major Economies and Developing Countries, International Energy Agency (IEA)», Feb. 2010, σελ 69-1221
- [39]. O. A. Opdal and J. F. Hojem, «Biofuels in Ships», A project report and feasibility study into the use of biofuels in the Norwegian domestic fleet, Zero Report, 2007, σελ 10
- [40]. UN Report «Sustainable Bioenergy: A Framework for Decision Makers» April 2007
- [41]. Anouk Florentinus, Carlo Hamelinck, Arno van den Bos, Rob Winkel, Maarten Cuijper, «Potential of biofuels for shipping», Final Report, January 2012 [http://www.ecofys.com/files/files/ecofys\\_2012\\_potential\\_of\\_biofuels\\_in\\_shipping\\_02.pdf](http://www.ecofys.com/files/files/ecofys_2012_potential_of_biofuels_in_shipping_02.pdf)
- [42]. S.N. Naik, Vaibhav V. Goud, PrasantK. Rout, Ajay K. Dalai, «Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review», Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010
- [43]. Review of EU Biofuels Directive, «Public consultation exercise», April- July 2006
- [44]. Zabaniotou A, Ioannidou O, Skoulou V. Rapessed «residues utilization for energy and 2<sup>nd</sup> generation biofuels.» Fuel 2008: σελ 502-1492
- [45]. Chisti Y, «Biodiesel from Microalgae», Biotechnology Advances 25 (2007) 294–306
- [46]. «Biodiesel Handling and Use Guide», Fourth Edition, revised December 2009, σελ 540-43672
- [47]. Hu J, Du Z, Li C, Min E. «Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers.» Fuel. 2005, σελ 6-1601.

- [48]. KnotheG, Steidley KR. « Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity†. Energy & Fuels.» 2005 σελ 200-1192.
- [49]. Sulek MW, Kulczycki A, Malysa A. «Assessment of lubricity of compositions of fuel oil with biocomponents derived from rape-seed.» Wear. 2010, σελ 8-104.
- [50]. Evy Bruining, Rober Elens, Eline Roos, Jan Slingerland, Caper Van der Torre, «Synthetic Fuels for Global Shipping, Rotterdam MainPort University», σελ 1-36
- [51]. Neste Renewable Diesel Handbook, Neste, 2016 σελ 6-10
- [52]. McGill R., Remley W., Winther K., «Alternative Fuels for Marine Applications. Technical report. A Report from the IEA Advanced Motor Fuels Implementing Agreement» 2013. Σελ 36-40
- [53]. Spath PL & Dayton DC (2003) «Preliminary screening – technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas.» National Renewable Energy Laboratory: Colorado, USA σελ510–34929
- [54]. «Fischer-Tropsch catalysts for the biomass to liquid (BTL)process.» Chem Eng Technol 2008:31(5): σελ 60-655
- [55]. Körbitz, W.: «The Biodiesel Market Today and its Future Potential». Proceedings of the Plant Oils as Fuels – Present State of Science and Future Developments Symposium held in Potsdam, Germany, February 16-18, 1997, σελ 3-12.
- [56]. Alastuey, A., Moreno, N., Querol, X., Viana, M., Artinano, B., Luaces, J.A., Basora, J., Guerra, A., 2007. «Contribution of harbor activities to levels of particulate matter in a harbor area: Hada Project-Tarragona Spain». Atmospheric Environment 41, 6366-6378.
- [57]. Moldanova, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccinnetto, A., Focsa, C., 2009. «Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine.» Atmospheric Environment 43, σελ 2631-2632
- [58]. Florentinus A., Hamelinck C., van den Bos A., Winkel R., Cuijpers M., 2012. Potential of biofuels for shipping - Final Report. Prepared by Ecofys for European Maritime Safety Agency (EMSA)
- [59]. AMEC (2007) «Techno-economic evaluation of emerging biodiesel production technologies.» Prepared for National Non-Food Crop Council by AMEC. NFC 07/009, AMEC, 14020075
- [60]. T. Tyrovola, G. Dodos, F. Zannikos. «The Effect of FAME and HVO on Oxidation Stability, Cold Properties and Lubricity of Marine Distillate Fuels», 11<sup>th</sup> International Colloquium Fuels, Technische Akademie Esslingen (TAE).

- [61]. World Health Organization, «Air Quality Guidelines for Europe», second edition, 2000  
σελ 175-194
- [62]. Ø. Buhaug, J. Corbett, J. Winebrake, A. Mjelde, D. Lee, S. Hanayama, H. Lindstad, C. Pålsson, B. Eyring, and D. Lee, “Second IMO GHG study 2009 update of the 2000 GHG study: final report covering phase 1 and phase 2,” London, 2009
- [63]. Anton Paar, “Leaflet SVM 3000 Stabinger Viscometer” [Brochure]
- [64]. ASTM D2500: “Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products”.
- [65]. ASTM D97: “Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products”.
- [66]. ASTM D6371: “Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels”
- [67]. A. Neumann, T. Jebens, V. Wiembicki, «A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels», American Laboratory, 40, (2008), σελ 22–23
- [68]. C. Marteau, F. Ruyffelaere, J.-M. Aubry, C. Penverne, D. Favier, V. Nardello-Rataj, «Oxidative degradation of fragrant aldehydes. Autoxidation by molecular oxygen», Tetrahedron, 69, (2013), σελ 2268-2275
- [69]. Measurement of Diesel Fuel Lubricity (HFRR fuel lubricity tester), CEC Code: CEC F-06-96 (U), 10 September 2007
- [70]. Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants, R. A. Nadkarni, p.157
- [71]. ISO/DIS 12156-1 Diesel fuel – assessment of lubricity using the high- frequency reciprocating rig ( HFRR)
- [72]. <http://pcs-instruments.com/product/hfrr-specimens/>
- [73]. Leica M205 A, M205 C, M165 C & M125, Stereomicroscopes Technical Information, brochure Leica Microsystems
- [74]. Dietz, Ellen Roberta and Raula Badavinac (2002). « *Safety standards and infection control for dental hygienists*». Albany, NY: Delmar Thomson Learning. σελ 129.
- [75]. [http://xrf.spectro.com/wp-content/uploads/brochure\\_spectro-xepos.pdf](http://xrf.spectro.com/wp-content/uploads/brochure_spectro-xepos.pdf)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 21: Προδιαγραφές ναυτιλιακών αποσταγματικών καυσίμων σύμφωνα με το ISO 8217 :2017

Ιδιότητα	Μονάδα	Όρια	Κατηγορία ISO-F				Μέθοδος ελέγχου
			DMX	DMA/DFA	DMZ/DFZ	DMB/DFB	
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	Max Min	5,500 1,400	6,000 2,00	6,000 3,000	11,00 2,000	ISO 3104
Πυκνότητα στους 15°C	Kg/m <sup>3</sup>	Max	-	890,0	890	900	ISO 3675 ή ISO 1285
Δείκτης Κετανίου		Min	45	40	40	35	ISO 4264
Θείο	mass%	Max	1,00	1,00	1,00	1,50	ISO 8754 ISO 14596
Σημείο Ανάφλεξης	°C	Min	43,0	60,0	60,0	60,0	ISO 2719
Υδροθείο	mg/kg	Max	2,00	2,00	2,00	2,00	IP 570
Οξύτητα	mgKOH/g	Max	0,5	0,5	0,5	0,5	ASTM D664
Ολικό Υπόλειμμα μέσω ζεστού φιλτραρίσματος	mass%	Max	-	-	-	0,10	ISO 10307-1
Οξειδωτική σταθερότητα	g/m <sup>3</sup>	Max	25	25	25	25	ISO 12205
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME)	volume%	Max	-	-7,0	-7,0	-7,0	ASTM D7963 ή IP 579
Ανθρακούχο Υπόλειμμα- μικρομέγεθος στο 10%(v/v) του υπολείμματος απόσταξης	mass%	Max	0,3	0,30	0,30	-	ISO 10370
Ανθρακούχο Υπόλειμμα μικρομέγεθος	mass%	Max	-	-	-	0,3	ISO 10670
Σημείο θάλωσης	°C	Max	-16	-	-	-	ISO 3015
Σημείο ροής							ISO 3016
Χειμερινή ποιότητα	°C	Max	-	-6	-6	0	ISO 3016
Καλοκαιρινή ποιότητα	°C	Max	-	0	0	-6	ISO 3016
Οπτικός έλεγχος			Καθαρό και Διαυγές				
Νερό	Volume%	Max	-	-	-	0,30	ISO 3733
τέφρα	Mass%	Max	0,010	0,010	0,010	0,010	ISO 6245
Λιπαντική ικανότητα, Διορθωμένη διάμετρος φθοράς (wsd1,4) στους 60°C	μm	Max	520	520	520	520	ISO 12156-1

Πίνακας 22: Προδιαγραφές ναυτιλιακών υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με το ISO 8217 :2017

Ιδιότητα	Μονάδα	Όρια	Κατηγορία ISO-F							
			RMA 10	RMB 30	RMD 80	RME 180	RMG 180/380/500/700	RMK 380/500/700		
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	Max	10,00	30,00	80,00	180,00	180,0/380,0/500,0/700,0	390,0/500/700,0	ISO 3104	
Πυκνότητα στους 15°C	Kg/m <sup>3</sup>	Max	920,0	960,0	975,0	991,0	991,0	2010,0	ISO 3675 Ή ISO 12185	
CCAI		Max	850	860	860	860	870	870		
Θείο	mass%	Max	Νομοθετικές απαιτήσεις						ISO 8754 ISO 14596	
Σημείο Ανάφλεξης	°C	Min	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	ISO 2719	
Υδροθείο	mg/kg	Max	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	IP570	
Οξύτητα	mgKOH/g	Max	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	ASTM D664	
Total sediment-aged	mass%	Max	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	ISO 10307-2	
Ανθρακούχο Υπόλειμμα - μικρομέγεθος	mass%	Max	2,50	10,00	14,00	15,00	18,00	20,00	ISO 10370	
Σημείο ροής	°C	Max							ISO 3016	
Χειμερινή ποιότητα	°C	Max	0	0	30	30	30	30	ISO 3016	
Καλοκαιρινή ποιότητα	°C	Max	6	6	30	30	30	30	ISO 3016	
Νερό	Volume%	Max	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	ISO 3733	
τέφρα	Mass%		0,040	0,070	0,070	0,070	0,100	0,150	ISO 6245	
Βανάδιο	mg/kg	Max	50	150	150	150	350	450	IP 501, IP 470, ISO 14597	
Νάτριο	mg/kg	Max	50	100	100	50	60	60	IP 501, IP 470	
Αλουμίνιο + πυρίτιο	mg/kg	Max	25	40	40	50	60	60	IP 501, IP 470. ISO 10478	
Χρησιμοποιημένα λιπαντικά λάδια Ασβέστιο + Ψευδάργυρος ή Ασβέστιο + Φώσφορος	mg/kg	Το καύσιμο πρέπει να είναι ελεύθερο από χρησιμοποιημένα λιπαντικά έλαια. Το καύσιμο θα θεωρείται ότι περιέχει χρησιμοποιημένα λιπαντικά έλαια όταν μια από τις παρακάτω συνθήκες ισχύουν Ασβέστιο > 30 και Ψευδάργυρος > 15 Ή Ασβέστιο >30 και Φώσφορος > 15							IP 501, IP 470, IP 500	

Εικόνα 21: Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που δείχνουν την φθορά που υπέστη το μεταλλικό σφαιρίδιο.

