



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών ΕΜΠ

Διπλωματική Εργασία:

Συσχέτιση Ποιότητας Ανάφλεξης και Σύστασης
Ναυτιλιακών Gasoil

Επιβλέπων: Δ. Καρώνης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Φοιτητής: Πετικίδης Άγισ-Γεώργιος

Αθήνα, Ιανουάριος 2018

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια με βάση τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις για περιορισμό των ρύπων των ναυτιλιακών καυσίμων θεσπίστηκαν οδηγίες για υποχρεωτική χρήση των ναυτιλιακών ντήζελ (Marine Diesel Oil, Marine Gasoil) αντί του μαζούτ. Λόγω του υψηλού τους κόστους σε σχέση με τα υπολειμματικά καύσιμα, τα ναυτιλιακά ντήζελ είχαν περιορισμένες εφαρμογές.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η συσχέτιση μεταξύ της ποιότητας ανάφλεξης και της σύστασης των ναυτιλιακών Gasoil, καθώς και η περιεκτικότητά τους σε θείο και η συμπεριφορά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Στο θεωρητικό μέρος αρχικά περιγράφονται τα είδη ναυτιλιακών καυσίμων, καθώς και οι κατηγορίες των αποσταγμάτων σύμφωνα με το πρότυπο ISO-8217 του 2012 για τις προδιαγραφές των ναυτιλιακών καυσίμων. Ακολουθεί η παρουσίαση των κυρίων ιδιοτήτων των Diesel και στη συνέχεια παρατίθενται αναλυτικότερα οι προδιαγραφές για τα ναυτιλιακά αποστάγματα. Τέλος, εξετάζονται οι εξελίξεις που αφορούν τον περιορισμό των εκπομπών οξειδίων του θείου στη ναυτιλία και τα όρια που έχουν τεθεί από τον Διεθνή Οργανισμό Ναυσιπλοΐας (IMO), την Ευρωπαϊκή Ένωση και το Συμβούλιο Αέριων Πόρων της πολιτείας της Καλιφόρνια στις ΗΠΑ (CARB).

Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την εξέταση οκτώ δειγμάτων ναυτιλιακού Gasoil και δεκαοχτώ μειγμάτων που δημιουργήθηκαν από ανάμειξη επτά δειγμάτων σε τρεις αναλογίες για κάθε ζεύγος. Για τα δείγματα αυτά μετρήθηκαν η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες, ο αριθμός κετανίου, η περιεκτικότητα σε θείο, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, σχηματίστηκε η καμπύλη απόσταξης, ενώ υπολογίστηκαν ο δείκτης κετανίου και ο δείκτης αρωματικότητας. Το σημείο ροής μετρήθηκε πολύ χαμηλότερο από τις άλλες ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι που πιθανότατα οφείλεται σε χρήση προσθέτων. Η ποιότητα ανάφλεξης που μετρήθηκε με τον αριθμό κετανίου μπορεί να προσεγγιστεί τόσο με τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου (με τη μέθοδο ISO 4264) όσο και με το δείκτη αρωματικότητας, παρόλο που ο συγκεκριμένος δείκτης αναφέρεται σε υπολειμματικά καύσιμα. Αποδεικνύεται ότι η περιεκτικότητα του καυσίμου σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ειδικότερα σε μόνοαρωματικούς) σχετίζεται άμεσα και με γραμμικό τρόπο με την ποιότητα ανάφλεξης. Η πυκνότητα, που σχετίζεται με την περιεκτικότητα ενός δείγματος σε αρωματικά, αποτελεί δείκτη της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου, ενώ από το κινηματικό ιξώδες δε μπορούν να προκύψουν άμεσα ανάλογα συμπεράσματα. Στο τέλος ελέγχθηκαν κάποιες προτεινόμενες σχέσεις ως προς τη δυνατότητα να προβλέψουν τον αριθμό κετανίου των παραπάνω δειγμάτων.

Οι σειρές μετρήσεων και αναλύσεων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν αρχικά στα διυλιστήρια Ελευσίνας και το κύριο μέρος αυτών στο εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Abstract

The present Diploma Thesis studies the correlation between the ignition quality and the composition of marine gasoil fuels, as well as their sulfur content and cold flow properties.

The theoretical part begins with a description of the types of marine fuels and of the categories of distillate fuels according to ISO-8217:2012 marine fuels specifications. Then, the main properties of diesel are presented, followed by a more detailed description of the specifications for marine distillate fuels. Finally, the latest decisions regarding the restriction of sulfur oxides (SO_x) emissions from shipping are examined, as well as the limits set by the International Maritime Organization (IMO), the European Union and the California Air Resources Board (CARB).

In the experimental part 8 samples of marine gasoil and 18 blends created from 7 samples in different proportions were examined. The density, the kinematic viscosity, the cetane number, the sulfur content, the cold flow properties, the aromatic hydrocarbon content, the distillation curve, the cetane index and the aromaticity index of these samples were measured or calculated. Pour point measurements are far below cloud point and CFPP, which is most likely the result of additives' usage. The ignition quality, which is measured with the cetane number, can be estimated both by the cetane index (using method ISO 4264) and by the aromaticity index, although the specific index was developed for residual fuels. Aromatic content (specifically monoaromatic) shows direct and linear correlation with the ignition quality. The density of the sample, which is connected with the aromatic content of it, is an indicator of the ignition quality. There is no apparent similar connection between the viscosity and the ignition quality. Finally, the DCN prediction performance of various semi-empirical models was evaluated by using this thesis' samples.

Finally, the series of measurements and analyzes of samples originally performed in Elefsina refineries and the main part of them at the Technology Laboratory of Fuels and Lubricants of NTUA Chemical School.

Πίνακας περιεχομένων

1.Θεωρητικό Μέρος

1.0 Εισαγωγή	1
1.1 Ναυτιλιακά καύσιμα: ιδιότητες, προδιαγραφές και κανονισμοί	3
1.1.1 Τύποι ναυτιλιακών καυσίμων	3
1.1.2 Μαζούτ	3
1.1.3 Προϊόντα απόσταξης	3
1.1.4 Νέου τύπου καύσιμα χαμηλού θείου (Hybrid Fuels)	4
1.2 Κύριες ιδιότητες του Diesel	5
1.2.1 Πυκνότητα	5
1.2.2 Απόσταξη	5
1.2.3 Σύσταση	5
1.2.4 Περιεκτικότητα σε αρωματικά	5
1.2.5 Σημείο ανιλίνης	6
1.2.6 Περιεκτικότητα σε θείο	6
1.2.7 Σημείο ανάφλεξης (Flash point)	6
1.2.8 Τέφρα	6
1.2.9 Εξανθράκωμα	7
1.2.10 Νερό και υπόστημα	7
1.2.11 Λιπαντική ικανότητα	7
1.2.12 Ιξώδες	7
1.2.13 Θερμογόνος Δύναμη	8
1.2.14 Ιδιότητες Ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες	8
1.2.14.1 Σημείο θόλωσης	9
1.2.14.2 Σημείο ροής	9
1.2.14.3 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	10
1.2.14.4 Low Temperature Flow Test (LTFT)	10
1.2.15 Ποιότητα ανάφλεξης	12
1.2.15.1 Αριθμός κετανίου	12
1.2.15.2 Δείκτης κετανίου	14
1.2.15.3 Derived Cetane Number (DCN)	15
1.2.15.4 ECN	15
1.2.15.5 Φασματοσκοπία στο Εγγύς Υπέρυθρο (NIR-Near Infrared)	15
1.2.15.6 CCAI	15
1.2.16 Οξειδωτική Σταθερότητα	16
1.2.17 Αριθμός Οξύτητας	16
1.2.18 Περιεκτικότητα σε υδρόθειο (H ₂ S)	16
1.3 Προδιαγραφές ναυτιλιακών Diesel	17
1.4 Κανονισμοί για εκπομπές οξειδίων του θείου (SO _x)	19
1.4.1 Πλαίσιο και αίτια θέσπισης κανονισμών	19
1.4.2 Κανονισμοί IMO (International Maritime Organisation)	19
1.4.3 Κανονισμοί Ευρωπαϊκής Ένωσης	23
1.4.4 Κανονισμοί του Air Resource Board της Καλιφόρνια (CARB)	23
2.Πειραματικό μέρος	25
2.0 Εισαγωγή	25
2.1 Μέθοδος μέτρησης ιξώδους και πυκνότητας	26

2.2 Μέθοδος μέτρησης DCN	28
2.3 Μέθοδοι μέτρησης περιεκτικότητας σε θείο	29
2.4 Πρότυπη μέθοδος για την απόσταση προϊόντων πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση	30
2.5 Μέθοδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης	31
2.6 Σημείο θόλωσης (ISO 3015 ASTM D 2500):	31
2.7 Σημείο ροής: (ISO 3016, ASTM D 97)	31
2.8 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου:	32
3. Παρουσίαση αποτελεσμάτων	33
3.0 Εισαγωγή	33
3.1 Καμπύλες Αποστάξεων	34
3.2 Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες	41
3.3 Περιεκτικότητα σε θείο	46
3.4 DCN - Cetane Index (ISO 4264)	47
3.5 DCN - CCAI	52
3.6 CCI (ISO 4264) - CCAI	53
3.7 DCN - Πυκνότητα	54
3.8 CCI - Πυκνότητα	55
3.9 CCAI - Πυκνότητα	56
3.10 DCN - Κινηματικό Ιξώδες	57
3.11 CCI - Κινηματικό Ιξώδες	58
3.12 CCAI - Κινηματικό Ιξώδες	59
3.13 Συσχέτιση Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Μονοαρωματικούς Υδρογονάνθρακες	60
3.14 Συσχέτιση Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Διαρωματικούς Υδρογονάνθρακες	62
3.15 Συσχέτιση Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Τριαρωματικούς Υδρογονάνθρακες	64
3.16 Συσχέτιση Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Πολυκυκλικούς Υδρογονάνθρακες	66
3.17 Διαγράμματα Συσχέτισης Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες συνολικά	68
3.18 Κινηματικό Ιξώδες - Πυκνότητα	70
3.19 Περιεκτικότητα (m/m) σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες - Πυκνότητα	71
3.20 Περιεκτικότητα (m/m) σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες - Κινηματικό Ιξώδες	72
3.21 Έλεγχος επαληθευσιμότητας διαφόρων μοντέλων για την πρόβλεψη του αριθμού κετανίου ..	76
4. Συμπεράσματα	81
5. Ευχαριστίες	83
6. Βιβλιογραφικές αναφορές	85

1.Θεωρητικό Μέρος

1.0 Εισαγωγή

Στη σημερινή εποχή, τα ναυτιλιακά καύσιμα και οι ιδιότητες τους αποτελούν συνεχές αντικείμενο επιστημονικής έρευνας. Οι έρευνες έχουν ως στόχο τη μελέτη και την εξασφάλιση των διαφόρων προδιαγραφών που απαιτούνται για την τήρηση διεθνών κανονισμών αλλά και την αποδοτικότερη καύση και συντήρηση του μηχανολογικού εξοπλισμού του πλοίου.

Τα ναυτιλιακά καύσιμα και οι ιδιότητές τους είναι ένα ζήτημα που απασχολεί διαχρονικά τη ναυτιλία, αφού η ικανοποίηση των διαφόρων προδιαγραφών απαιτείται τόσο για την τήρηση των κανονισμών των διεθνών οργανισμών και των τοπικών νομοθεσιών κάθε χώρας, όσο και για τη συντήρηση και αποφυγή φθοράς του μηχανολογικού εξοπλισμού του πλοίου.

Τα προηγούμενα χρόνια στο μεγαλύτερο εύρος των θαλάσσιων διαδρομών χρησιμοποιείτο ως κύριο καύσιμο το μαζούτ. Αντιθέτως τελευταία χρόνια οι κανονισμοί οδηγούν σε υποχρεωτική χρήση των ναυτιλιακών Diesel (Marine Diesel Oil, Marine Gasoil) αντί του μαζούτ σε συγκεκριμένες περιοχές, γεγονός που οδηγεί σε μεγάλες αλλαγές στην ποντοπόρο ναυτιλία. Η συγκεκριμένη κατηγορία καυσίμων δεν συγκέντρωνε έντονο ενδιαφέρον μέχρι πρόσφατα λόγω του υψηλού κόστους συγκριτικά με τα βαρέα υπολειμματικά καύσιμα και για αυτό δεν έχει μελετηθεί στο ίδιο εύρος.

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας μετρήθηκαν βασικές ιδιότητες από 8 διαφορετικά δείγματα ναυτιλιακών gasoil και από 16 μίγματα από κάποια από τα βασικά δείγματα σε διάφορες αναλογίες, με σκοπό να εκτιμηθεί η ποιότητα ανάφλεξης, η συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ικανοποίηση ή όχι των νέων απαιτήσεων περιεκτικότητας σε θείο αυτών των δειγμάτων, αλλά και να εξεταστεί η συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων που περιγράφουν αυτές τις ιδιότητες.

1.1 Ναυτιλιακά καύσιμα: ιδιότητες, προδιαγραφές και κανονισμοί.

1.1.1 Τύποι ναυτιλιακών καυσίμων

Τα υγρά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην ναυτιλία διαχωρίζονται αρχικά σε προϊόντα απόσταξης (Distillate Fuels) και σε αυτά που αποτελούν υπολείμματα της απόσταξης (μαζούτ, Residual Fuels).

1.1.2 Μαζούτ

Το μαζούτ είναι ένα μαύρο παχύρρευστο καύσιμο, ιδιαίτερα δύσκολο στη διανομή και τη χρήση του. Διαχρονικά το μαζούτ έβρισκε χρήση στη ναυτιλία, μιας και η συνεχής λειτουργία των κύριων μηχανών όσο το πλοίο ταξιδεύει και των ηλεκτρομηχανών και λεβήτων και στο λιμάνι δημιουργούν μεγάλη εξοικονόμηση στο κόστος λειτουργίας με την κατανάλωση ενός πιο φθηνού καυσίμου. Επίσης, μιας και τα πλοία είναι εξοπλισμένα με όλα τα βοηθητικά μηχανήματα που απαιτούνται για την λειτουργία με τέτοιο καύσιμο (Purifiers, Heaters), δεν υπάρχουν λειτουργικοί λόγοι για να προτιμηθεί κάποιο άλλο καλύτερης ποιότητας υγρό καύσιμο. Ωστόσο, με τη σταδιακή υιοθέτηση κανονισμών για καλύτερης ποιότητας καύσιμο η χρήση αποσταγμάτων κερδίζει έδαφος.

Το μαζούτ αποτελεί το υπόλειμμα της κλασματικής απόσταξης του αργού πετρελαίου. Ωστόσο το μεγαλύτερο μέρος του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης υφίσταται περαιτέρω διεργασίες για την παραγωγή λευκών προϊόντων. Κύρια πηγή λοιπόν του μαζούτ είναι το επεξεργασμένο υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό, που συχνά αναμιγνύεται με ελαφρύτερα προϊόντα, όπως Marine Gasoil ή Marine Diesel Oil, για να μπορεί να ικανοποιήσει τις λειτουργικές απαιτήσεις. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης χρησιμοποιείται για την παραγωγή μαζούτ μόνο όταν πρόκειται για αργό πετρέλαιο χαμηλού θείου για την παραγωγή μαζούτ χαμηλού θείου LSFO. ^{[1],[2],[3]}

1.1.3 Προϊόντα απόσταξης

Τα ελαφρύτερα και καλύτερης ποιότητας ναυτιλιακά καύσιμα είναι προϊόντα της ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου, προϊόντα διεργασιών αναβάθμισης του υπολείμματος και μίγματά τους. Για τη χρήση τους δεν απαιτείται θέρμανση και απαιτείται μικρή ή καθόλου επεξεργασία πριν την χρήση τους. Σύμφωνα με το πρότυπο ISO-8217 του 2017 για τις προδιαγραφές των ναυτιλιακών καυσίμων διακρίνονται επτά είδη αποσταγμάτων: Το DMX, το DMA, το DMZ, το DMB και DFA, DFZ, DFB. ^{[1],[3]}

- DMX: Καθαρά προϊόν απόσταξης που λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης του μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να αποθηκευθεί μόνο εκτός του μηχανοστασίου του πλοίου. Στη ναυτιλία χρησιμοποιείται συνήθως για χρήση στην ηλεκτρομηχανή εκτάκτου ανάγκης και στους κινητήρες των σωσίβιων λέμβων.
- DMA: Επίσης καθαρό απόσταγμα με διαυγή ανοιχτόχρωμη εμφάνιση. Χαρακτηρίζεται και Marine Gasoil (ναυτιλιακό Gasoil, MGO).
- DMZ: Απόσταγμα καλής ποιότητας με υψηλότερη τιμή ελάχιστου ιξώδους από το DMA.

- DMB: Παρόμοιο με το DMA, μπορεί όμως να περιέχει ίχνη υπολειμματικών καυσίμων. Συνήθως ο όρος Marine Diesel Oil χρησιμοποιείται για το DMB.
- Τα DFA, DFZ, DFB εισήχθησαν με την αναθεώρηση του προτύπου το 2017 και πρόκειται για ανάλογα αποστάγματα των DMA, DMZ, DMB με κοινές προδιαγραφές, όμως επιτρέπεται να περιέχουν μέχρι 7% ανα όγκο μεθυλεστέρες λιπαρού οξέος (FAME).

1.1.4 Νέου τύπου καύσιμα χαμηλού θείου (Hybrid Fuels)

Από την αρχή του έτους 2015, τέθηκαν σε εφαρμογή στις ζώνες ελεγχόμενων εκπομπών (ECA) αυστηρά όρια όσων αφορά την περιεκτικότητα του θείου στα ναυτιλιακά καύσιμα καθώς ζητείται περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη του 0,1%. Οι πετρελαικές εταιρίες για να καλύψουν τη νέες αυτές προδιαγραφές δημιούργησαν νέου τύπου καύσιμο χαμηλού θείου, με χαρακτηριστική ονομασία «υβριδικά» (Hybrid fuels). Τα προϊόντα αυτά προέρχονται από ανάμιξη διαφόρων παραγώγων των διυλιστηρίων και οι εταιρίες δε δίνουν λεπτομέρειες για τη σύνθεσή τους ώστε να χαρακτηριστούν με ξεκάθαρο τρόπο είτε ως αποστάγματα είτε ως υπολειμματικά καύσιμα. Τα καύσιμα αυτά παρουσιάζουν υψηλότερο ιξώδες σε σχέση με τα αποστάγματα και θεωρητικά είναι πιο φιλικά στη χρήση σε μια ναυτική μηχανή, ενώ έχουν μικρότερο κόστος από τα αντίστοιχα marine gasoil χαμηλού θείου. Ωστόσο, όντας κάτι νέο και σε συνδυασμό με τα στοιχεία που περιγράφονται παρακάτω, δεν έχουν κερδίσει ακόμα την εμπιστοσύνη όλων όσων θα μπορούσαν να τα χρησιμοποιήσουν.^[4]

Αν και κάθε προϊόν έχει τα δικά του ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, οι παράγοντες που συνεχίζουν να θέτουν υπό αμφισβήτηση την χρήση τους είναι συνοπτικά οι ακόλουθοι:

- Κάποια από αυτά τα προϊόντα είναι ιδιαίτερα παραφινικά και έχουν υψηλό σημείο ροής (έως και 27°C). Ταυτόχρονα έχουν σημείο ανάφλεξης σε θερμοκρασίες μεταξύ 60°C και 70°C, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα στην ασφαλή αποθήκευση του ώστε να μη δημιουργηθούν παραφινικοί κρύσταλλοι.
- Σε πολλά από τα προϊόντα οι παραγωγοί δεν δίνουν στοιχεία για το δείκτη κετανίου του καυσίμου αλλά τον δείκτη αρωματικότητας. Δεδομένου πως δεν πρόκειται για υπολειμματικά καύσιμα υπάρχουν αμφιβολίες για την αξία αυτής της πληροφορίας και τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν για την ποιότητα των συγκεκριμένων καυσίμων.
- Ορισμένα από τα προϊόντα δεν μπορούν να αντιστοιχηθούν με πλήρη συμμόρφωση σε καμία κατηγορία των προδιαγραφών ISO-8217, γεγονός που δημιουργεί δυσχέρειες στην τήρηση των ναυλοσυμφώνων.
- Έχει παρατηρηθεί πως η ανάμιξη ορισμένων προϊόντων με υπολειμματικά καύσιμα δημιουργεί μεγάλες ποσότητες ιζήματος (sludge) με αποτέλεσμα να βουλώνουν τα φίλτρα του δικτύου άντλησης και διακίνησης του καυσίμου.

1.2 Κύριες ιδιότητες του Diesel ^[1]

1.2.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα ορίζεται ως ο λόγος της μάζας μιας ουσίας προς τον όγκο αυτής. Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο SI είναι τα kg/m^3 . Η ιδιότητα αυτή μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για την σύσταση του καυσίμου, την ποιότητα ανάφλεξης καθώς και για την δυνατότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η τιμή 991 kg/m^3 στα περισσότερα καύσιμα είναι το άνω όριο ώστε να γίνει διαχωρισμός του νερού από το καύσιμο. Ο διαχωρισμός γίνεται με φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες (purifier). Πάντως η τεχνολογία σήμερα έχει επιτρέψει ακόμα και τον διαχωρισμό του νερού σε καύσιμα πυκνότητας έως 1010 kg/m^3 .

Η πυκνότητα των υπολειμματικών καυσίμων μετριέται μεταξύ 50°C και 60°C και έπειτα διορθώνεται και αναφέρεται στους 15°C . Η διόρθωση γίνεται με συντελεστές διόρθωσης που έχουν δημοσιευτεί από τους επίσημους φορείς τυποποίησης (ASTM, IP, ISO). Η πυκνότητα των Diesel μετριέται απευθείας στους 15°C . Το είδος των υδρογονανθράκων και ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο επηρεάζουν την πυκνότητα. Η μέτρηση πραγματοποιείται σύμφωνα με το ISO 3675.

1.2.2 Απόσταξη

Η καμπύλη απόσταξης ενός δείγματος καυσίμου Diesel προκύπτει από τις θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες του δείγματος υπό ελεγχόμενη θέρμανση, σε προτυποποιημένη συσκευή και με συγκεκριμένη μέθοδο, συνήθως την ISO 3405 (ASTM D 86). Οι τιμές αυτές εκφράζουν την πτητικότητα του καυσίμου, ενώ το εύρος της περιοχής βρασμού δίνει στοιχεία για την ποιότητα του καυσίμου καθώς και για την ασφάλεια αποθήκευσής του (συσχέτιση με σημείο ανάφλεξης). Μιας και από την σύνθεση του καυσίμου εξαρτώνται οι ιδιότητές του, η καμπύλη απόσταξης σχετίζεται και με άλλα χαρακτηριστικά, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η θερμοκρασία αυτανάφλεξης και ο αριθμός κετανίου.

1.2.3 Σύσταση

Το Diesel αποτελείται από υδρογονάνθρακες με 10 ως 22 άτομα άνθρακα στο μόριο. Από την αναλογία των υδρογονανθράκων (παραφινικοί, ναφθениκοί, αρωματικοί και κατά ένα μικρό ποσοστό ολεφινικοί) προκύπτουν οι ιδιότητες του καυσίμου.

1.2.4 Περιεκτικότητα σε αρωματικά^[5]

Αποτελεί το ποσοστό της μάζας (ή του όγκου) των μορίων ενός δείγματος που περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο. Η πλειοψηφία των υδρογονανθράκων στα καύσιμα Diesel αποτελείται από 10-20 άτομα άνθρακα, επομένως οι ενώσεις με αρωματικό δακτύλιο περιέχουν και μη αρωματικό μέρος. Σε μικρό ποσοστό συναντώνται και μόρια με περισσότερους από έναν δακτυλίους. Ο προσδιορισμός των αρωματικών ενώσεων στα Diesel γίνεται με τη μέθοδο υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης κατά EN 12916 (IP 391). Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν αυξημένη θερμική σταθερότητα στην αέρια φάση. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε προβληματική καύση,

αφού η αυτανάφλεξη του καυσίμου καθυστερεί. Η περιεκτικότητά τους είναι χαρακτηριστικό της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου.

1.2.5 Σημείο ανιλίνης ^[6]

Το σημείο ανιλίνης, που προσδιορίζεται με τη μέθοδο ASTM D 611, είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να αναμιχθεί πλήρως κατά 50:50 v/v καύσιμο και ανιλίνη, και συγκεκριμένα 5 mL από το καθένα. Το σημείο ανιλίνης οδηγεί σε μια προσέγγιση της αρωματικότητας του καυσίμου. Συγκεκριμένα, χαμηλό σημείο ανιλίνης υποδεικνύει υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά. Η μέθοδος δε χρησιμοποιείται πλέον στις προδιαγραφές λόγω της τοξικότητας της ανιλίνης.

1.2.6 Περιεκτικότητα σε θείο ^[9]

Η περιεκτικότητα σε θείο ενός καυσίμου εξαρτάται από το αργό πετρέλαιο από το οποίο προέρχεται. Οι μέθοδοι μέτρησής του βασίζονται σε φθορισμό ακτίνων X (ISO 8754, ASTM D 4294) και φθορισμό στο υπεριώδες (UVF) (ISO 20846, ASTM D 5453). Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο επιτυγχάνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης. Όσο χαμηλότερη είναι η επιθυμητή περιεκτικότητα τόσο πιο δύσκολη είναι η κατεργασία.

Το αργό πετρέλαιο μιας πηγής περιγράφεται στα αγγλικά ως γλυκό (sweet) ή όξινο (sour) ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε θείο. Λέγεται πως παλιά δοκίμαζαν τη γεύση του πετρελαίου για μια αρχική εκτίμηση της ποιότητας του κοιτάσματος, με το χαμηλό σε θείο να έχει γλυκιά γεύση. Γλυκό θεωρείται αυτό με περιεκτικότητα μικρότερη του 0,5%. Το αργό πετρέλαιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο έχει υψηλότερη τιμή αφού είναι πιο εύκολη η διύλισή του, προκαλεί μικρότερη φθορά στο δίκτυο μεταφοράς και τον εξοπλισμό του διυλιστηρίου, ικανοποιεί κάποιες απαιτήσεις για το θείο χωρίς αποθείωση, ενώ είναι λιγότερο επικίνδυνο λόγω μικρότερης ποσότητας υδρόθειου.

1.2.7 Σημείο ανάφλεξης (Flash point)

Σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου κατά τη θέρμανσή του σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 2719 (ASTM D 93) κατά Pensky Martens. Για ναυτιλιακά καύσιμα με σημείο ανάφλεξης κάτω από τους 40°C χρησιμοποιείται η μέθοδος Tag (ASTM D 56). Για ένα καύσιμο Diesel το σημείο ανάφλεξης έχει μεγάλη σημασία όσον αφορά την ασφάλεια αποθήκευσης και μεταφοράς του. Επίσης χαμηλές τιμές του αποτελούν ένδειξη επιμόλυνσής του με πιο πτητικά συστατικά.

1.2.8 Τέφρα

Η τέφρα είναι ανόργανα στερεά συστατικά που εμπεριέχονται μέσα στο αργό πετρέλαιο και παραμένουν μέσα σε αυτό μετά την διαδικασία της απόσταξης. Αποτελούνται από βανάδιο, νάτριο, αργίλιο, πυρίτιο νικέλιο. Για τον προσδιορισμό της τέφρας του καυσίμου χρησιμοποιείται η μέθοδος ISO 6245 (ASTM D 482), κατά την οποία το δείγμα αναφλέγεται και καίγεται μέχρι να απομείνουν μόνο τα άκαυστα ανόργανα συστατικά. Αυτά ζυγίζονται και εκφράζονται ως ποσοστό επί της μάζας του καυσίμου (% m/m).

Η τέφρα είναι ανεπιθύμητη καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου. Επιπροσθέτως, η τέφρα εναποτίθεται στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας με συνέπεια να μειωθεί και ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης.

1.2.9 Εξανθράκωμα

Το εξανθράκωμα είναι ανθρακούχες αποθέσεις οι οποίες δημιουργούνται κατά την καύση του καυσίμου. Τα βαρύτερα από τα συστατικά του πετρελαίου δεν οξειδώνονται άλλα πυρολύονται, και επικάθονται μέσα στον κύλινδρο και στις βαλβίδες. Τα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υπόλειμμα άνθρακα προκαλούν αυξανόμενη φθορά των αεραγωγών της μηχανής, ειδικά των λεβήτων και των στροβιλοϋπερπληρωτών

Για τη μέτρηση του εξανθρακώματος χρησιμοποιείται η μέθοδος Micro carbon residue κατά ISO 10370 (ASTM D4530).

1.2.10 Νερό και υπόστημα

Το νερό μετά την εισαγωγή του κατά τις διεργασίες παραγωγής ή κατά τη μεταφορά και αποθήκευση του Diesel παραμένει σε κάποιο ποσοστό στο καύσιμο. Το υπόστημα είναι κυρίως ανόργανης προέλευσης (σκουριά και σωματίδια μετάλλων). Μπορούν να προκαλέσουν φραγή των φίλτρων, των δικτύων και του συστήματος ψεκασμού του καυσίμου. Μετρούνται με φυγοκέντρηση κατά ISO 3734 (ASTM D 1796), ενώ η μέτρηση του νερού μπορεί να γίνει με απόσταξη, που είναι η επίσημη μέθοδος κατά ISO 3733 (ASTM D 95) και του υποστήματος με τη μέθοδο ISO 10307-1 (ASTM D4870).

1.2.11 Λιπαντική ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα είναι μια ιδιότητα με ιδιαίτερη σημασία για την απόδοση της μηχανής, καθώς και των βοηθητικών μηχανημάτων. Τα καύσιμα με μειωμένη περιεκτικότητα σε θείο λόγω αποθείωσης έχουν μειωμένη λιπαντική ικανότητα. Η μέτρησή της γίνεται με τις μεθόδους HFRR (High Frequency Reciprocating Rig)- ISO 12156-1 (ASTM D 6079), που εξετάζει τη φθορά που προκαλείται μετά από προτυποποιημένη διαδικασία σε μια χαλύβδινη σφαίρα και SLBOCLE (Scuffing load ball on cylinder lubricity evaluator) ASTM D 6078, που μετράει τη δύναμη τριβής που προκαλείται από την επαφή υπό φορτίο σε χαλύβδινο περιστρεφόμενο δίσκο.

1.2.12 Ιξώδες

Το ιξώδες ορίζεται ως η αντίσταση του ρευστού σε διάτμηση ή ροή και αποτελεί ένα μέτρο των δυνάμεων συνεκτικότητας ή τριβών που παρουσιάζει το καύσιμο. Η τιμή του εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται το ιξώδες μειώνεται, ενώ όσο αυξάνεται η πίεση το ιξώδες αυξάνεται. Ορίζονται 2 είδη μέτρησης του ιξώδους: Το δυναμικό και το κινηματικό.

- Το δυναμικό ιξώδες αναφέρεται και ως απόλυτο ιξώδες και είναι η εφαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφανείας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζόντιου επιπέδου ως προς ένα άλλο σταθερό σε σταθερή ταχύτητα αφού το ρευστό έχει διανύσει κάποια απόσταση. Η μονάδα του δυναμικού ιξώδους είναι το Poise (P)

το οποίο ισούται με $\text{g/cm}^*\text{s}$. Οι μονάδες του δυναμικού ιξώδους στο SI είναι $\text{Pa}*\text{s}=10\text{P}$. Στην πράξη χρησιμοποιείται μια υποδιαίρεση του Poise το centiPoise (cP).

- Το κινηματικό ιξώδες ορίζεται ως ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα, μετρημένα στην ίδια θερμοκρασία, με μονάδα μέτρησης τα Stokes (S).

Για τα μαζούτ, η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους ορίζεται στους 50°C , ενώ για τα καύσιμα Diesel ως θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους ορίζονται οι 40°C . Η μέτρηση του γίνεται κατά ISO 3104, μέθοδο αντίστοιχη της ASTM D 445.

1.2.13 Θερμογόνος Δύναμη^[1]

Θερμογόνος δύναμη είναι η ιδιότητα που δίνει το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται από την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Εκφράζει την ενέργεια που περιέχει το καύσιμο. Η θερμογόνος δύναμη εκφράζεται ως ανώτερη και κατώτερη θερμογόνος δύναμη ανάλογα με το αν το νερό στα καυσαέρια είναι σε υγρή κατάσταση (στην ανώτερη) ή όχι. Στην πραγματικότητα το νερό στα καυσαέρια βρίσκεται σε μορφή ατμού, οπότε η κατώτερη θερμογόνος δύναμη είναι πιο σημαντική σε υπολογισμούς για ενεργειακή απόδοση. Για ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα η αύξουσα σειρά ανά κατηγορία υδρογονάνθρακα είναι: αρωματικοί > ναφθενικοί > παραφινικοί, όταν υπολογίζεται η θερμογόνος δύναμη ανά μάζα. Για την τιμή ανά όγκο έχουμε την αντίστροφη σειρά.

1.2.14 Ιδιότητες Ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες^[7]

Η παρουσία παραφινικών ενώσεων στο Diesel, ενώ δρα θετικά στην ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου, προκαλεί δυσκολίες σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω του διαχωρισμού των μεγαλομορίων παραφίνης. Ο διαχωρισμός αυτός προκαλεί προβλήματα τόσο στην διανομή του καυσίμου όσο και στην λειτουργία της μηχανής. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται στατικές και δυναμικές μέθοδοι, με τις δυναμικές να έχουν μεγαλύτερη αξιοπιστία. Η ευρύτερη χρήση αποσταγμάτων στη ναυτιλία τον τελευταίο καιρό και ειδικά στις βόρειες περιοχές ECA το χειμώνα μπορεί να προκαλέσει προβλήματα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, αφού αν και έχουν καλύτερη συμπεριφορά από το μαζούτ στις χαμηλές θερμοκρασίες πολλά πλοία δεν έχουν κάποιο σύστημα θέρμανσης για τις δεξαμενές και το δίκτυο Diesel.



Εικόνα 1: Μπλοκαρισμένο φίλτρο λόγω διαχωρισμού παραφίνης στο καύσιμο.^[7]

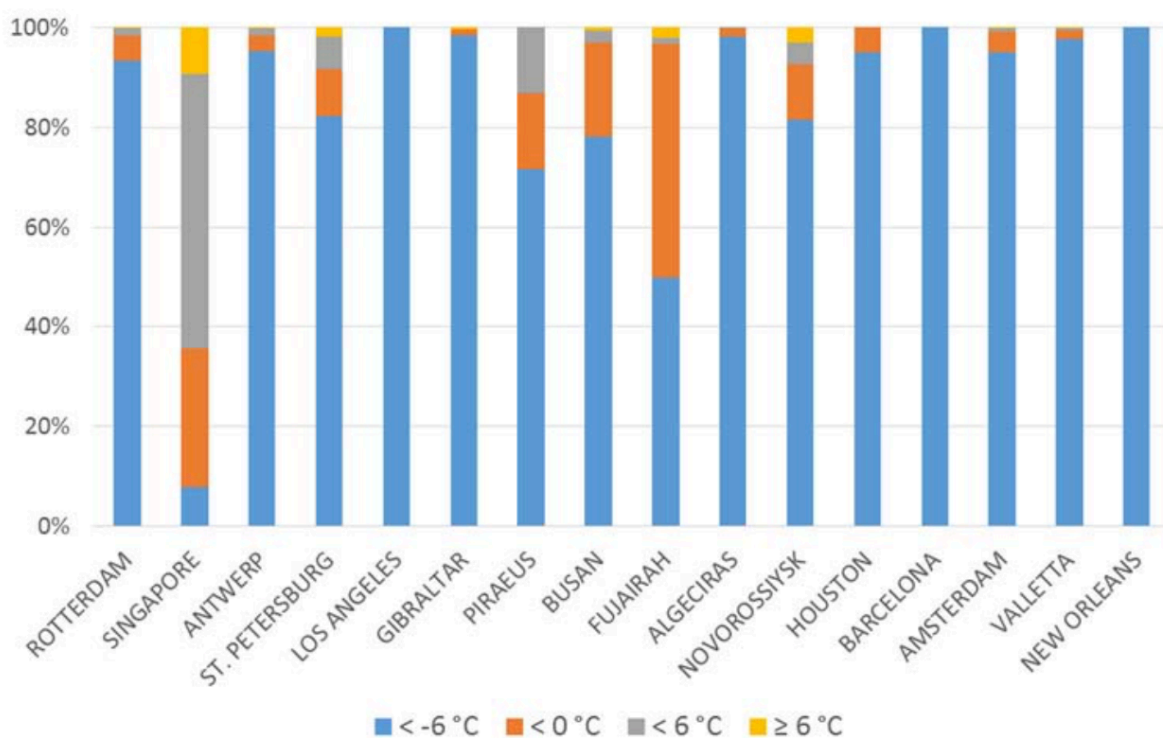
1.2.14.1 Σημείο θόλωσης

Η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο κατά την ψύξη του σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 3015 (ASTM D 2500) είναι το σημείο θόλωσης. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν υψηλό δείκτη ασφαλείας αφού η εμφάνιση των κρυστάλλων δεν εμποδίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου.

1.2.14.2 Σημείο ροής

Η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο δεν είναι πια ρευστό, ενώ ψύχεται κατά τη μέθοδο ISO 3016 (ASTM D 97), είναι το σημείο ροής. Είναι μια μέθοδος με μικρή ακρίβεια και ευρέα όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας. Το σημείο ροής δίνει χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές στις οποίες το καύσιμο παύει να είναι λειτουργικό. Αφορά κυρίως τη λειτουργία του συστήματος διανομής.

Το σημείο ροής μπορεί να έχει μεγάλες διαφορές μεταξύ καυσίμων ανάλογα με την προέλευση του καυσίμου και την περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου σε παραφίνες. Στο διάγραμμα που ακολουθεί δίνεται η κατανομή του σημείου ροής σε δείγματα DMA από μερικά μεγάλα λιμάνια μεταξύ Αυγούστου 2013 και Αυγούστου 2014.

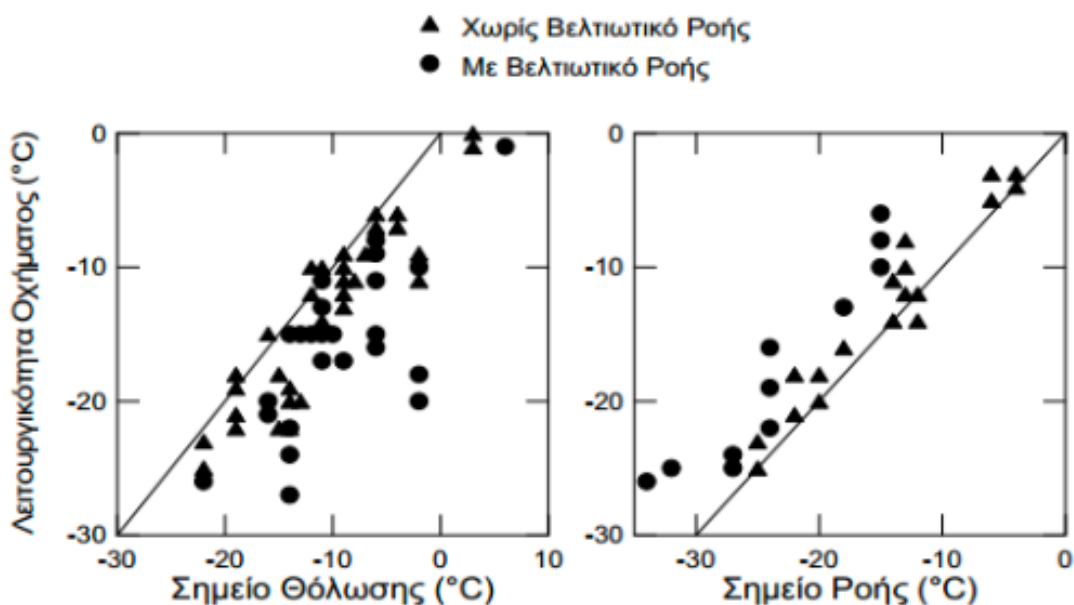


Σχήμα 1: Κατανομή τιμών σημείου ροής από μετρήσεις δειγμάτων DMA σε μεγάλα λιμάνια παγκοσμίως μεταξύ Αυγούστου 2013 και Αυγούστου 2014. ^[7]

Το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής δίνουν μια πολύ απαισιόδοξη και μια πολύ αισιόδοξη αντίστοιχα πρόβλεψη για τη λειτουργικότητα του κινητήρα, με χαμηλότερο θεωρούμενο όριο αυτό στο οποίο ο κινητήρας μπορεί να λειτουργήσει κανονικά. Όπως φαίνεται και στο σχήμα το σημείο θόλωσης είναι σε υψηλότερη θερμοκρασία από το όριο λειτουργικότητας στις περισσότερες περιπτώσεις και το σημείο ροής σε χαμηλότερη.

1.2.14.3 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

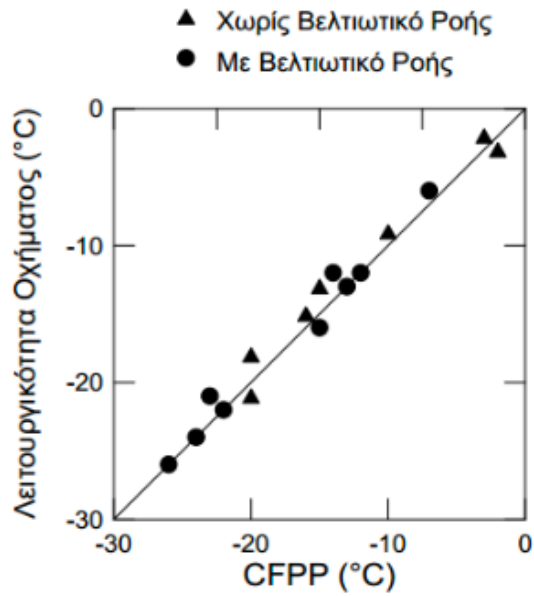
Η ανάγκη για την πιο ακριβή πρόβλεψη του ορίου λειτουργίας των καυσίμων σε χαμηλές θερμοκρασίες οδήγησε στην δημιουργία δυναμικών μεθόδων. Στην Ευρώπη χρησιμοποιείται ευρέως η μέθοδος απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) (EN 116, IP 309). Κατά τη μέθοδο αυτή το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει μέσα από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. Η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την οποία 20 mL καύσιμο περνάει μέσα από το φίλτρο σε λιγότερο από 60 δευτερόλεπτα αποτελεί το σημείο. Στο σχήμα φαίνεται η σχέση του με τα όρια λειτουργικότητας.



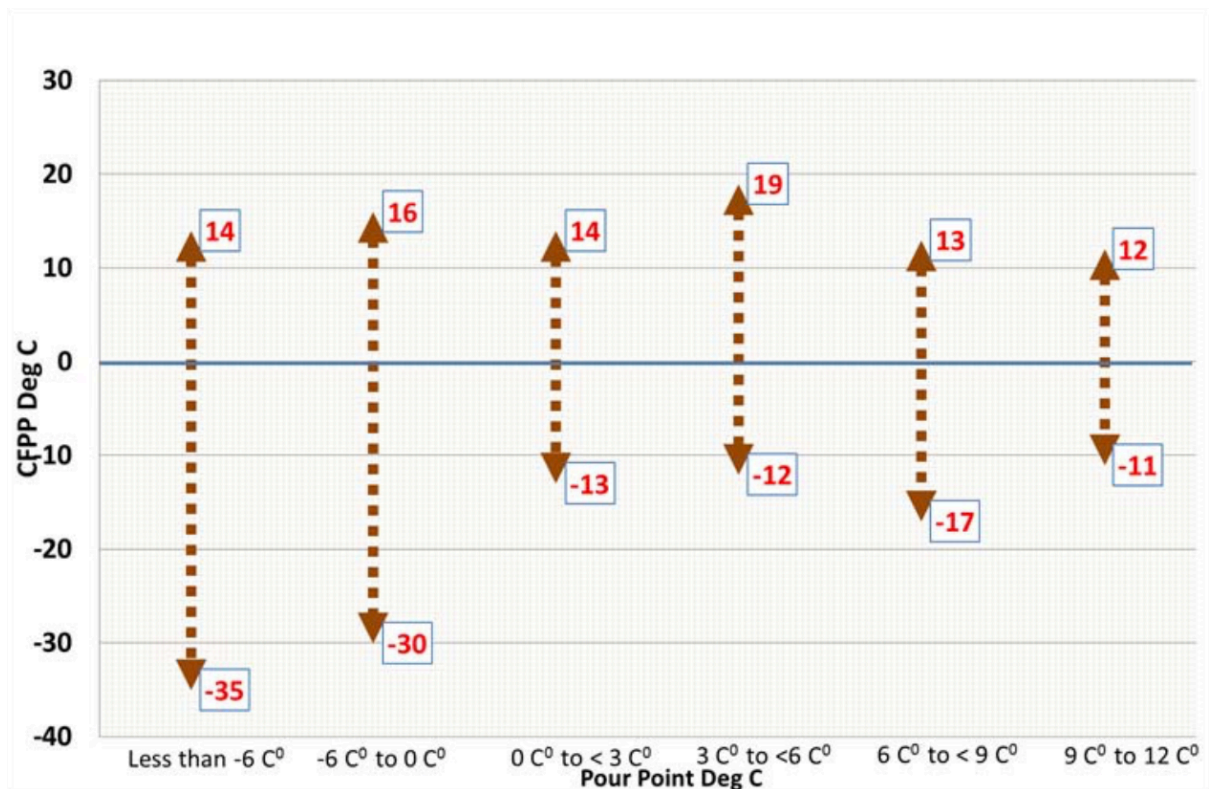
Σχήμα 2: Σύγκριση σημείου θόλωσης και σημείου ροής με το όριο λειτουργικότητας. ^[1]

1.2.14.4 Low Temperature Flow Test (LTFT)

Στην Αμερική η δυναμική μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η ASTM D 4539 ή Low Temperature Flow Test (LTFT). Η βασική διαφορά της μεθόδου με αυτή του CFPP είναι πως ο ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας είναι σταθερά ένας βαθμός °C ανά ώρα για να προσομοιάσει το ρυθμό ψύξης του ρεζερβουάρ ενός φορτηγού. Αυτό οδηγεί σε μακρόχρονη διάρκεια για κάθε μέτρηση, όμως τα αποτελέσματα έχει βρεθεί πως είναι πολύ κοντά στα όρια λειτουργικότητας.



Σχήμα 3: Σύγκριση σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου με το όριο λειτουργικότητας^[1]



Σχήμα 4: Εύρος τιμών CFPP ανά σημείο ροής από μετρήσεις δειγμάτων DMA παγκοσμίως (2013/14)^[3]

1.2.15 Ποιότητα ανάφλεξης

Η ποιότητα αναφλέξεως του πετρελαίου ντήζελ καθορίζεται από την ταχύτητα με την οποία αναφλέγεται μέσα στον κύλινδρο της μηχανής μετά την εκτόξευση από τον εγχυτήρα (καυστήρα). Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ εκτοξεύσεως και εναύσεως πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Η επιβράδυνση της εναύσεως θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του πετρελαίου στον θάλαμο καύσης του οποίου η απότομη ανάφλεξη θα δημιουργήσει απότομη αύξηση της πίεσης δημιουργώντας κρουστικά φαινόμενα τα οποία γίνονται αντιληπτά σαν κτύπημα (Knocking) επιδρώντας καταστρεπτικά στη μηχανή με επικείμενη μείωση της απόδοσής της. Ο χρόνος μεταξύ εκτοξεύσεως και εναύσεως που είναι γνωστός σαν χρόνος υστέρησης (delay period) εξαρτάται από μηχανικές και λειτουργικές συνθήκες, όπως τη θερμοκρασία του αέρα, την ομοιογένεια του μίγματος αέρα καυσίμου και το μέγεθος των σταγονιδίων του καυσίμου αλλά και την ποιότητα του καυσίμου. Όταν το καύσιμο έχει χαμηλή ποιότητα η περίοδος υστέρησης ανάφλεξης αυξάνεται. Με τις ίδιες λειτουργικές και μηχανικές συνθήκες, η εξέλιξη του φαινομένου της καύσεως εξαρτάται από το καύσιμο και την ιδιότητα του που χαρακτηρίζεται σαν ποιότητα αναφλέξεως, η οποία μετράται με τον αριθμό κετανίου.

1.2.15.1 Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου ενός καυσίμου μετράται σε ειδικό πρότυπο κινητήρα CFR κατά τη μέθοδο ISO 5165 (ASTM D 613). Ο πρώτος κινητήρας CFR κατασκευάστηκε και τέθηκε σε λειτουργία το 1929^[9]. Ο μονοκύλινδρος κινητήρας λειτουργεί υπό μεταβαλλόμενους λόγους συμπίεσης ώσπου να παρατηρηθεί η ταχύτερη καύση και η συμπεριφορά του καυσίμου συγκρίνεται με πρότυπα μίγματα από καύσιμα αναφοράς με γνωστό αριθμό κετανίου. Αυτά είναι:

- το κ-δεκαεξάνιο (n-C₁₆H₃₄ n-cetane) με αριθμό κετανίου = 100 (καλής ποιότητας καύσιμο)
- το επταμέθυλο-εννεάνιο (2,2,4,4,6,8,8 C₁₆H₃₄) με αριθμό κετανίου = 15 (κακής ποιότητας καύσιμο)

Αντί του επταμέθυλο-εννεανίου χρησιμοποιείται και η α-μέθυλο-ναφθαλίνη (C₁₀H₇-CH₃), που έχει πολύ μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης και αριθμό κετανίου ίσο με 0.

- $AK = \% \text{ κ-δεκαεξάνιο} + 0 \cdot (\% \text{ α-μέθυλο-ναφθαλίνη})$

Αντίστοιχα για μείγμα με επταμέθυλο-εννεάνιο υπολογίζεται ως εξής:

- $AK = \% \text{ κ-δεκαεξάνιο} + 0.15 \cdot (\% \text{ επταμέθυλο-εννεάνιο})$

Ο αριθμός προκύπτει από συγκρίσεις με δύο μείγματα των καυσίμων αναφοράς, των οποίων ο αριθμός κετανίου τους πρέπει να μην απέχει πάνω από 5.^[10]



Εικόνα 2: Ο πρότυπος κινητήρας CFR

Ο αριθμός κετανίου ποικίλλει ανάλογα με την κατηγορία υδρογονανθράκων του καυσίμου. Κατά φθίνουσα ποιότητα η κατάταξή τους είναι: Κανονικοί παραφινικοί > Ολεφινικοί > Ναφθενικοί > Ισοπαραφινικοί > Αρωματικοί ^[1]

Πίνακας 1: Όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας αριθμού κετανίου. (Ισχύει 19/20 φορές). ^[10]

Average Cetane Number Level ^A	Repeatability Limits, Cetane Number	Reproducibility Limits Cetane Number
40	0.8	2.8
44	0.9	3.3
48	0.9	3.8
52	0.9	4.3
56	1.0	4.8

^A Values for cetane numbers intermediate to those listed above, may be obtained by linear interpolation.

1.2.15.2 Δείκτης κετανίου^[11]

Η μικρή ακρίβεια των μετρήσεων αριθμού κετανίου, η χρονοβόρα διαδικασία και το κόστος συντήρησης της πρότυπης μηχανής CFR οδήγησαν στην ανάπτυξη υπολογιστικών μεθόδων προσέγγισης του αριθμού κετανίου από άλλες, εύκολα μετρήσιμες, ιδιότητες όπως η πυκνότητα και συγκεκριμένα σημεία της καμπύλης απόσταξης. Η τιμή που υπολογίζεται ονομάζεται δείκτης κετανίου, και τα αποτελέσματα των μεθόδων υπολογισμού του δε συνυπολογίζουν τη δράση βελτιωτικών αριθμού κετανίου αλλά σχετίζονται κατά βάση με την περιεκτικότητα σε αρωματικά του καυσίμου. Οι μέθοδοι επίσης δεν έχουν καλά αποτελέσματα σε καύσιμα με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στην Καλιφόρνια (κανονισμοί CARB).

Υπάρχουν δύο μέθοδοι υπολογισμού του δείκτη κετανίου:

1) ASTM D 976

Ο τύπος που εφαρμόζεται είναι:

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

Όπου D=Πυκνότητα (g/ml, 15°C)

T₅₀ = θερμοκρασία ανάκτησης 50% (°C)

Η μέθοδος χρησιμοποιεί 2 μεταβλητές και έχει καλή συσχέτιση με τον αριθμό κετανίου μεταξύ των τιμών 30 και 60 (+/-2 για το 75% μεταξύ αυτών των τιμών).

2) ISO 4264 (ASTM D 4737)

Ο τύπος που εφαρμόζεται είναι:

$$CCI = 45.2 + 0.0892 \times (T_{10} - 215) + 0.131 \times (T_{50} - 260) + 0.0523 \times (T_{90} - 310) \\ + 0.901 \times B \times (T_{50} - 260) - 0.420 \times B \times (T_{90} - 310) \\ + 0.00049 \times (T_{10} - 215)^2 - 0.00049 \times (T_{90} - 310)^2 + 107.0 \times B + 60.0 \times B^2$$

όπου B = $\exp[-3.5 \times (D - 0.85)] - 1$

Όπου D = Πυκνότητα (g/ml, 15°C)

T_i = θερμοκρασία ανάκτησης (°C) (i=10%, 50%, 90%)

Η μέθοδος ASTM D 4737 είναι πιο πρόσφατη και δίνει καλύτερη προσέγγιση του αριθμού κετανίου σε σχέση με την ASTM D 976, χρησιμοποιώντας 4 μεταβλητές. Το εύρος συσχέτισης της μεθόδου είναι για αριθμό κετανίου 32,5 ως 56,5.

1.2.15.3 Derived Cetane Number (DCN)^[12]

Η μέθοδος υπολογισμού του αριθμού κετανίου με τον πρότυπο κινητήρα CFR έχει πλέον σε μεγάλο βαθμό υποκατασταθεί από νέες διατάξεις για την εκτίμηση της ποιότητας ανάφλεξης που μετρούν το DCN (Derived Cetane Number). Οι δύο μέθοδοι κατά ASTM και ο αντίστοιχος εξοπλισμός που έχουν επικρατήσει περιγράφονται παρακάτω.

i) Fuel Ignition Tester (FIT)

Με τη μέθοδο αυτή (EN 16144, ASTM D 7170) εκτιμάται η ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου βάσει της υστέρησης ανάφλεξης που παρουσιάζει κατά την έγχυσή του σε θάλαμο σταθερού όγκου υπό συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες κατά την έγχυση του καυσίμου σε έναν κινητήρα Diesel. Η υστέρηση ανάφλεξης σε ms προκύπτει από το μέσο όρο 25 επαναλήψεων. Από την τιμή αυτή προκύπτει ο αριθμός κετανίου DCN. Η μέθοδος καλύπτει το εύρος DCN από 35 ως 59.6.

ii) Ignition Quality Tester (IQT)

Η μέθοδος ASTM D 6890 (prEN 15195) έχει την ίδια αρχή λειτουργίας με την D 7170. Βασικές διαφορές τους ο διαφορετικός εξοπλισμός και ότι η μέτρηση προκύπτει από 32 επαναλήψεις.

1.2.15.4 ECN^[13]

Ανάλογα με τις μεθόδους υπολογισμού του DCN έχει αναπτυχθεί η μέθοδος υπολογισμού του Estimated Cetane Number (ECN) για υπολειμματικά καύσιμα. Ο αναλυτής καύσης FIA-100 με τη μέθοδο IP541/06 εκτιμά τις ιδιότητες ανάφλεξης και καύσης σε ένα θάλαμο καύσης σταθερού όγκου. Ο ECN δεν υπολογίζεται από την υστέρηση ανάφλεξης, αλλά από την υστέρηση κύριας καύσης (MCD, Main Combustion Delay), το χρόνο δηλαδή μέχρι η αύξηση της πίεσης από την αρχική να φτάσει στο 10% της μέγιστης που καταγράφεται κατά την ολοκλήρωση της καύσης.

1.2.15.5 Φασματοσκοπία στο Εγγύς Υπέρυθρο (NIR-Near Infrared)^[14]

Η φασματική ανάλυση NIR σε συνδυασμό με την χημειομετρία έχει εφαρμογή στην πρόβλεψη ιδιοτήτων πετρελαιοειδών. Η μέθοδος αυτή μπορεί να κάνει μια καλή προσέγγιση της σύστασης του καυσίμου γιατί οι δεσμοί υδρογονανθράκων εντοπίζονται εύκολα στο φάσμα αυτό. Η μέθοδος μπορεί να κάνει εκτίμηση του αριθμού κετανίου για καύσιμα Diesel.

1.2.15.6 CCAI^[15]

Η καθιέρωση μιας απλής και αξιόπιστης μεθόδου μέτρησης της ποιότητας των υπολειμματικών καυσίμων δεν έχει ακόμη επιτευχθεί. Ο δείκτης αρωματικότητας (Calculated Carbon Aromaticity Index) είναι ένας εμπειρικός δείκτης που αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1980 από ερευνητές της Shell και δημοσιεύτηκε στη CIMAC (The International Council on Combustion Engines) το 1983. Υπολογίζεται από την πυκνότητα και το ιξώδες του καυσίμου και εκφράζει την ποιότητα ανάφλεξης. Ο υπολογισμός του βασίστηκε σε μετρήσεις της υστέρησης ανάφλεξης σε εργαστηριακούς κινητήρες και βασίστηκε στα ακόλουθα δεδομένα:

- α) Οι εύκολα μετρήσιμες ιδιότητες πυκνότητα και ιξώδες συσχετίζονται με την περιεκτικότητα σε αρωματικά ενός καυσίμου.
- β) Η υστέρηση ανάφλεξης σχετίζεται με την αρωματικότητα του καυσίμου. Αυτό συμβαίνει γιατί οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες εμφανίζουν αυξημένη θερμική σταθερότητα στην αέρια φάση.

Αν και ο δείκτης δίνει καλά αποτελέσματα για ελαφρά επεξεργασμένα καύσιμα, η συμπεριφορά για προϊόντα διεργασιών που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια μπορεί να μην περιγράφεται τόσο καλά.

Η σχέση που δίνει το δείκτη αρωματικότητας είναι η εξής:

$$CCAI = d - 80.6 - 140.6 \times \log \log(v + 0.85) - 483 \times \log \left(\frac{T}{323} \right)$$

όπου:

- d: πυκνότητα (kg/m^3) στους 15°C
- v: κινηματικό ιξώδες (cSt)
- T: θερμοκρασία μέτρησης του κινηματικού ιξώδους (K)

1.2.16 Οξειδωτική Σταθερότητα ^{[16],[17]}

Η οξειδωτική σταθερότητα περιγράφει την τάση ενός καυσίμου να αντιδρά με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και έχει να κάνει με την ποιότητα του καυσίμου μετά από αποθήκευση για κάποιο χρονικό διάστημα. Το βιοντήζελ είναι λόγω της χημικής του σύστασης πιο ευαίσθητο από το Diesel σε οξείδωση ή αυτοοξείδωση κατά την αποθήκευσή του. Η κατάταξη των υδρογονανθράκων κατά φθίνουσα ευπάθεια στην οξείδωση είναι: ολεφινικοί > αρωματικοί > ναφθενικοί > παραφινικοί.

Οι μέθοδοι για μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας μεσαίων κλασμάτων απόσταξης είναι οι κατά ISO 12205 και κατά ASTM D2274. Η μειωμένη οξειδωτική σταθερότητα στα ναυτιλιακά καύσιμα τα τελευταία χρόνια, λόγω του αυξημένου ποσοστού προϊόντων διεργασιών πυρόλυσης στα καύσιμα, οδήγησε στην δημιουργία προδιαγραφής για την οξειδωτική σταθερότητα των ναυτιλιακών καυσίμων κατά ISO-8217 το 2010. Η ενέργεια αυτή έγινε και με την προοπτική πιθανής εμφάνισης μικρής ποσότητας βιοντήζελ στα ναυτιλιακά καύσιμα.

1.2.17 Αριθμός Οξύτητας ^[1]

Είναι η ποσότητα (mg) KOH που απαιτείται για την εξουδετέρωση 1gr του δείγματος. Εκφράζει την οξύτητα του δείγματος. Υψηλές τιμές οξύτητας στο καύσιμο μπορούν να προκαλέσουν φθορά στον κινητήρα.

1.2.18 Περιεκτικότητα σε υδρόθειο (H_2S) ^[3]

Το υδρόθειο είναι ένα πολύ τοξικό αέριο, η έκθεση στο οποίο είναι επιβλαβής και σε ακραίες περιπτώσεις και θανατηφόρα. Συναντάται στο αργό πετρέλαιο και μπορεί να σχηματιστεί και

κατά τη διύλιση, ακόμα και στις δεξαμενές αποθήκευσης. Τα όρια περιεκτικότητάς του υπάρχουν για λόγους ασφαλείας. Η μέθοδος αναφοράς για τη μέτρησή του είναι η IP570.

1.3 Προδιαγραφές ναυτιλιακών Diesel ^{[1],[3],[18]}

Για τον χαρακτηρισμό των ναυτιλιακών καυσίμων με βάση τις ιδιότητές του χρησιμοποιείται το πρότυπο ISO 8217, με τελευταία αναθεώρηση το 2017, το οποίο περιγράφει ανά τύπο καυσίμου τις απαιτούμενες προδιαγραφές για το καύσιμο κατά την πετρέλευση, πριν δηλαδή την εν πλω επεξεργασία του για χρήση. Έχουν δημοσιευθεί έξι εκδόσεις των προδιαγραφών, το 1987, το 1996, το 2005, το 2010, το 2012 και η πιο πρόσφατη το 2017. Σε ότι αφορά τα αποστάγματα η αναθεώρηση του 2010 είχε σημαντικές αλλαγές:

- Εισήχθη ο τύπος καυσίμου DMZ με ίδιες ιδιότητες με το DMA εκτός του ελάχιστου ιξώδους που είναι στα 3 cSt στους 40°C.
- Αυξήθηκε η ελάχιστη τιμή ιξώδους των DMA και DMB στα 2 cSt στους 40°C.
- Εισήχθησαν όρια για την λιπαντική ικανότητα, την οξύτητα και την οξειδωτική σταθερότητα.
- Εισήχθη το υδρόθειο, που θα συμπεριλαμβανόταν στις προδιαγραφές από το 2012.
- Έγιναν αλλαγές στις προδιαγραφές για την εμφάνιση.

Η αναθεώρηση του 2012 ορίζει τη μέθοδο IP 570 σα μέθοδο αναφοράς για τη μέτρηση του υδρόθειου.

Με την αναθεώρηση του προτύπου το 2017 εισήχθησαν τα DFA, DFZ και DFB τα οποία είναι ανάλογα αποστάγματα των DMA, DMZ, DMB με κοινές προδιαγραφές, όμως επιτρέπεται να περιέχουν μέχρι 7% ανα όγκο μεθυλεστέρες λιπαρού οξέος (FAME). Αυτά τα αποστάγματα εισήχθησαν με σκοπό να επιτρέψουν την χρήση του diesel αυτοκινήτων ως ναυπηγικό καύσιμο η οποία αναμένεται να βελτιώσει τη διαθεσιμότητα του καυσίμου σε ορισμένους λιμένες οι οποίοι διαφορετικά θα έρχονταν σε μεγάλη δυσκολία να προμηθεύσουν σε ικανοποιητικό βαθμό καύσιμα τα οποία πληρούν το όριο θείου 0.10%.

Πίνακας 2: Προδιαγραφές κατά ISO 8217-2017 για προϊόντα απόσταξης (Distillate fuels)^[18]

Ιδιότητα	Μονάδα	Όρια	DMX	DMA	DFA	DMZ	DFZ	DMB	DFB
Κινηματικό ιξώδες (40C)	mm ² /s	max	5.500	6.000		6.000		11.000	
Κινηματικό ιξώδες (40C)	mm ² /s	min	1.400	2.000		3.000		2.000	
Εξανθράκωμα (στο 10% υπόλειμμα κατά όγκο από απόσταξη)	mass %	max	0.30	0.30		0.30		-	
Πυκνότητα (15C)	kg/m ³	max	-	890.0		890.0		900.0	
Εξανθράκωμα	mass %	max	-	-		-		0.30	
Θείο	mass %	max	1.00	1.00		1.00		1.50	
Νερό	Volume %	max	-	-		-		0.30	
Ολικό υπόστημα	mass %	max	-	-		-		0.10	
Τέφρα	mass %	max	0.010	0.010		0.010		0.010	
Σημείο ανάφλεξης	C	min	43.0	60.0		60.0		60.0	
Σημείο ροής (ανώτερο) χειμερινό	C	max	-	-6		-6		0	
Σημείο ροής (ανώτερο) θερινό	C	max	-	0		0		6	
Σημείο θόλωσης (χειμερινό)	C	max	-16	Report		Report		-	
Σημείο θόλωσης (θερινό)	C	max	-16	-		-		-	
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	C	max	-	Report		Report		-	
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (θερινό)	C	max	-	-		-		-	
Δείκτης Κετανίου	-	min	45	40		40		35	
Οξύτητα	mg KOH/g	max	0.5	0.5		0.5		0.5	
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λιπαρού οξέος	Volume %	max	-	-	7.0	-	7.0	-	7.0
Λιπαντική ικανότητα (ε)	μm	max	520	520		520		520	
Υδροθείο	mg/kg	max	2.00	2.00		2.00		2.00	
Εμφάνιση	-	-	καθαρό & διαυγές						-

1.4 Κανονισμοί για εκπομπές οξειδίων του θείου (SOx)

1.4.1 Πλαίσιο και αίτια θέσπισης κανονισμών^[19]

Στα πλαίσια της λήψης μέτρων κατά της ρύπανσης του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα του περιορισμού των αέριων ρύπων στη ναυτιλία τα τελευταία χρόνια έχουν θεσπιστεί κανονισμοί από διάφορους οργανισμούς, όπως ο ΟΗΕ μέσω του IMO (International Maritime Organization), η Ευρωπαϊκή Ένωση, αλλά και τοπικοί φορείς με χαρακτηριστικό παράδειγμα την πολιτεία της Καλιφόρνια.

Από τις κατηγορίες ρύπων που ελέγχονται από τους κανονισμούς αυτή η οποία έχει επηρεάσει πιο πολύ την αγορά και τη βιομηχανία υγρών καυσίμων είναι οι περιορισμοί για τις εκπομπές οξειδίων του θείου και για αυτό θα εξεταστεί το θέμα.

Τα οξείδια του θείου και συγκεκριμένα το διοξείδιο του θείου, που είναι η κύρια μορφή στην οποία συναντώνται στην κατώτερη ατμόσφαιρα, είναι επιβλαβή τόσο για την υγεία όσο και για το περιβάλλον. Έκθεση σε διοξείδιο του θείου στον αέρα έχει σχετιστεί με μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων, αυξημένη εμφάνιση συμπτωμάτων στο αναπνευστικό, ενοχλήσεις στα μάτια, τη μύτη και το λαιμό και πρόωπους θανάτους. Οι συνέπειες αφορούν κυρίως σύντομη έκθεση σε συγκεντρώσεις πάνω από 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ωστόσο επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει πως και μακρόχρονη έκθεση σε μικρότερες συγκεντρώσεις είναι επιβλαβής. Έχει παρατηρηθεί ότι τα όξινα θειικά αερολύματα που σχηματίζονται και είναι επίσης πολύ βλαβερά για την υγεία αποτελούν περίπου το 40% των αιωρούμενων σωματιδίων σε περιοχές που χρησιμοποιούνται συχνά καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο.

Οι συνέπειες παρουσίας οξειδίων του θείου στην ατμόσφαιρα στη χλωρίδα ποικίλλουν ανάλογα με το είδος. Έχουν παρατηρηθεί μείωση στην απόδοση καλλιεργειών και διαταραχή του οικοσυστήματος σε δάση. Η όξινη βροχή μπορεί να διαταράξει τη ζωή σε λίμνες και ποτάμια, αφού οδηγεί σε μείωση του pH του νερού που πολλά είδη ψαριών δε μπορούν να αντιμετωπίσουν. Τα όξινα θειικά αερολύματα σε συνδυασμό με υγρασία μπορούν να συμβάλουν στη δημιουργία νέφους σε μεγάλη έκταση.

1.4.2 Κανονισμοί IMO (International Maritime Organisation) ^[20]

Ο IMO είναι υπηρεσία του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών με κύρια αρμοδιότητα να θέτει ένα πλαίσιο κανονισμών για την εμπορική ναυτιλία που να έχει καθολική αποδοχή και εφαρμογή. Στα πλαίσια αυτού του οργανισμού υιοθετήθηκε το 1973 η Παγκόσμια Σύμβαση για την Αποφυγή της Ρύπανσης από Πλοία (MARPOL). Μετά από μια αναθεώρηση το 1978 η εφαρμογή της ξεκίνησε στις 2 Οκτωβρίου του 1983. Τα πέντε τεχνικά παραρτήματα της σύμβασης αναφέρονταν σε ρύπανση από απόρριψη πετρελαίου, φορτίου, απορριμμάτων και λυμάτων στη θάλασσα. Το θέμα των αέριων ρύπων από τα καυσαέρια ήταν υπό συζήτηση αλλά δεν είχε περιληφθεί στη σύμβαση. Σύμφωνα με μελέτες που κατέθεσε η Νορβηγία στα πλαίσια των συζητήσεων της αρμόδιας επιτροπής το 1990, οι εκπομπές θείου από πλοία ανέρχονταν σε 4.5 ως 6.5 εκατομμύρια τόνους το χρόνο, περίπου 4% των παγκόσμιων εκπομπών. Σύμφωνα με τις ίδιες μελέτες οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου ανέρχονταν στο 7% των συνολικών παγκοσμίως και από 1 ως 3% των υδροχλωρανθράκων (CFC).

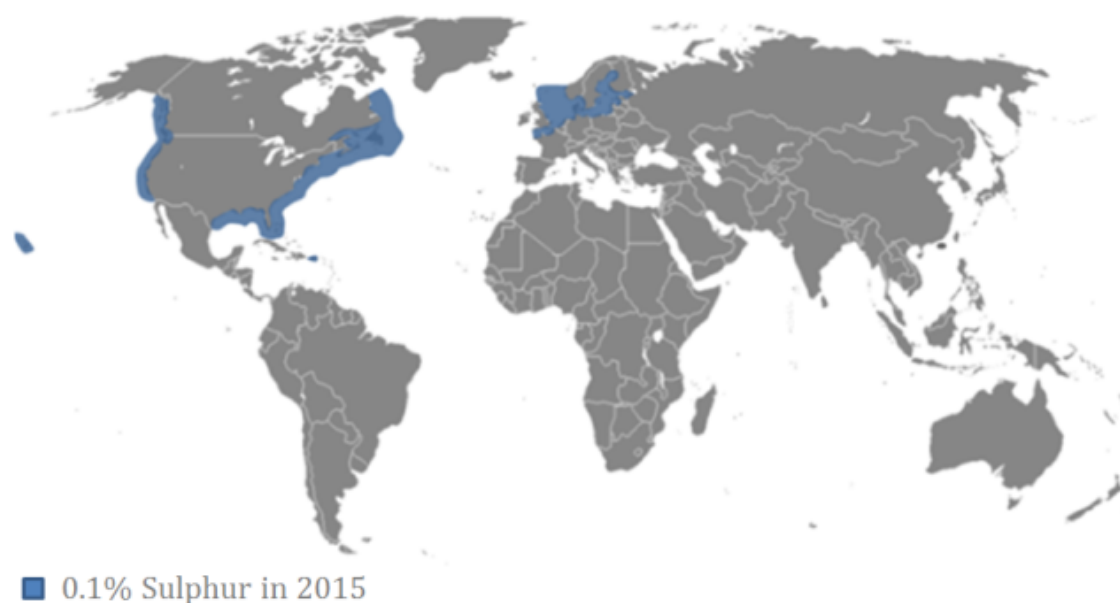
Έτσι το 1997 προστέθηκε στη σύμβαση MARPOL το έκτο παράρτημα (Annex VI), με ρυθμίσεις για περιορισμό των κύριων ρύπων που περιέχονται στα καυσαέρια των πλοίων, όπως τα οξείδια του θείου και του αζώτου (SOx και NOx), απαγόρευση της ηθελημένης εκπομπής ουσιών που καταστρέφουν το όζον (ODS, ozon depleting substances), ρύθμιση των προϋποθέσεων για αποτέφρωση στο πλοίο και των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων από δεξαμενόπλοια.

Τον Οκτώβριο του 2008 αποφασίστηκε η αναθεώρηση του παραρτήματος VI με ισχύ από την 1η Ιουλίου 2010. Οι αλλαγές αφορούσαν τη σταδιακή μείωση των εκπομπών SOx και NOx και τη θέσπιση περιοχών ελεγχόμενης εκπομπής (Emission Control Areas-ECAs) για την περαιτέρω μείωση αυτών των εκπομπών σε συγκεκριμένες θαλάσσιες περιοχές. Ακολουθεί πίνακας και χάρτης των περιοχών ECA όσον αφορά το παράρτημα VI.

Πίνακας 3: Ημερομηνίες θέσπισης και εφαρμογής για περιοχές ελεγχόμενων εκπομπών (ECA Areas).

Παράρτημα VI: Αποφυγή ρύπανσης του αέρα από πλοία - Περιοχές ελεγχόμενων εκπομπών (ECA)			
Περιοχές	Ορίστηκαν στις:	Ημερομηνία έναρξης ισχύος	Σε πλήρη εφαρμογή από:
Baltic Sea (SOx)	26-Sep-97	19-May-05	19-May-06
North Sea (SOx)	22-Jul-05	22-Nov-06	22-Nov-07
North American ECA (SOx and PM)	26-Mar-10	1-Aug-11	1-Aug-12
(NOx)		1-Aug-11	***
United States Caribbean Sea ECA (SOx and PM)	26-Aug-11	1-Jan-13	1-Jan-14
(NOx)		1-Jan-13	***
***Πλοία κατασκευασμένα από 1 Ιανουαρίου 2016 που δραστηριοποιούνται στις περιοχές αυτές πρέπει να τηρούν τις απαιτήσεις του NOx Tier III.			

SOx – THE WORLD IN 2015



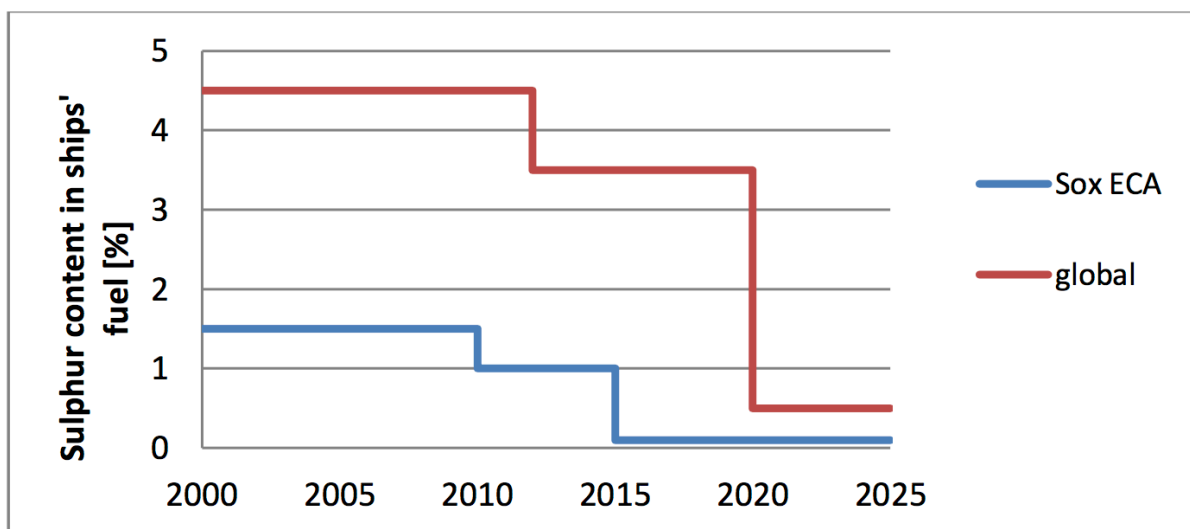
Εικόνα 3: Παρουσίαση περιοχών ECA στον παγκόσμιο χάρτη. ^[21]

Η ρύθμιση 14 σχετικά με το θείο αναφέρεται τόσο στην κύρια μηχανή του πλοίου όσο και στις ηλεκτρομηχανές, καθώς και στα βοηθητικά μηχανήματα. Τα όρια για τα οξείδια του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια εκτός και εντός των περιοχών ECA ελέγχονται με τις ακόλουθες απαιτήσεις για περιεκτικότητα θείου στο καύσιμο:

Πίνακας 4: Απαιτήσεις κατά IMO για τη μέγιστη περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο.

Όρια περιεκτικότητας σε θείο για καύσιμα εκτός ECA	Όρια περιεκτικότητας σε θείο για καύσιμα εντός ECA
4.50% m/m πριν την 1η Ιανουαρίου 2012	1.50% m/m πριν την 1η Ιουλίου 2010
3.50% m/m από την 1η Ιανουαρίου 2012	1.00% m/m μετά την 1η Ιουλίου 2010
0.50% m/m από την 1η Ιανουαρίου 2020*	0.10% m/m από την 1η Ιανουαρίου 2015

*ανάλογα με τα αποτελέσματα έρευνας που θα ολοκληρωθεί το 2018 σχετικά με τη διαθεσιμότητα των απαιτούμενων καυσίμων, η ημερομηνία αυτή μπορεί να μετατεθεί στις 1 Ιανουαρίου 2025.



Σχήμα 5: Παρουσίαση της μεταβολής των ορίων περιεκτικότητας σε θείο την τελευταία δεκαετία στα καύσιμα εντός και εκτός ECA. ^[21]

Δεδομένου πως πολλά πλοία δραστηριοποιούνται τόσο εντός όσο και εκτός των περιοχών ECA και δεδομένου του κόστους και των λειτουργικών δυσκολιών από τη χρήση καυσίμου με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, προτιμάται η χρήση διαφορετικών ειδών καυσίμου εντός και εκτός των περιοχών. Για αυτό το λόγο υπάρχουν αυστηροί κανονισμοί για τη διαδικασία εναλλαγής καυσίμου κατά την είσοδο και έξοδο. Το πλοίο πρέπει κατά την είσοδο του στην ECA να έχει ολοκληρώσει τη διαδικασία και να καταναλώνει μόνο το επιτρεπόμενο καύσιμο. Οι κανονισμοί απαιτούν να υπάρχουν στο πλοίο γραπτές διαδικασίες για την εναλλαγή αυτή. Αντίστοιχα κατά την έξοδο από την περιοχή η διαδικασία εναλλαγής πρέπει να ξεκινήσει μετά την έξοδο. Στα νεότερα πλοία πολλές φορές προβλέπεται να υπάρχουν ξεχωριστές δεξαμενές χρήσεως και καθιζήσεως (Service and Settling tanks) και αντίστοιχο δίκτυο για το Diesel χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, κάτι το οποίο επισπεύδει πολύ τη διαδικασία εναλλαγής. Όταν η διαδικασία πρέπει να γίνει με χρήση της ίδιας δεξαμενής χρήσεως, η διαδικασία πρέπει να έχει ξεκινήσει έγκαιρα και με κάποιο περιθώριο ασφαλείας ώστε το πλοίο κατά την είσοδό του να καίει το κατάλληλο καύσιμο. Ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του χρόνου που θα χρειαστεί είναι ο υπολογιστής του FOBAS (Fuel Oil Bunkering Analysis and Advisory Service), τμήματος του Lloyds Register. Εισάγοντας την περιεκτικότητα σε θείο των δύο καυσίμων, τις ποσότητες που περιέχονται στις δεξαμενές (Service, Settling) και στο δίκτυο και την κατανάλωση του πλοίου υπολογίζει τις απαιτούμενες ώρες για πλήρη εναλλαγή. Όλη η διαδικασία θα πρέπει να καταγράφεται σε κάποιο αρχείο του πλοίου.

Εκτός της χρήσης καυσίμων με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο ο κανονισμός επιτρέπει εναλλακτικές μεθόδους μείωσης των εκπομπών, είτε πρωτογενείς (τέτοιες που να αποτρέπουν το σχηματισμό του ρύπου) είτε δευτερογενείς (που να αφαιρούν τους ρύπους πριν την εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα). Χρήση τέτοιων μεθόδων θα επέτρεπε την πετρέλευση καυσίμων με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε θείο.

1.4.3 Κανονισμοί Ευρωπαϊκής Ένωσης^[22]

Με την οδηγία 2012/33/ΕΕ του ευρωπαϊκού κοινοβουλίου για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/32/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την περιεκτικότητα των καυσίμων πλοίων σε θείο με ισχύ από τις 17 Δεκεμβρίου 2012 υιοθετούνται τα όρια για τις περιοχές ECA με όριο 1% περιεκτικότητα σε θείο ως τις 31 Δεκεμβρίου 2014 και 0.1% από 1η Ιανουαρίου 2015.

Το όριο 0.5% εκτός των ECA θα είναι υποχρεωτικό στην Ευρώπη από το 2020 και θα ισχύσει και για τα επιβατηγά πλοία για τα οποία ως τότε ισχύει το όριο 1.5%. Επίσης υιοθετείται το όριο του 3.5% για τις ευρωπαϊκές περιοχές εκτός ECA, με εξαίρεση τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται από πλοία που έχουν εξοπλισμό καθαρισμού των καυσαερίων τους. Η οδηγία προτρέπει τα κράτη μέλη να διασφαλίσουν την διαθεσιμότητα των απαιτούμενων ναυτιλιακών καυσίμων.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει υιοθετήσει από την 1η Ιανουαρίου του 2010 αυστηρά όρια περιεκτικότητας 0.1% σε θείο για τα καύσιμα που καταναλώνουν τα πλοία όσο βρίσκονται σε ευρωπαϊκά λιμάνια.

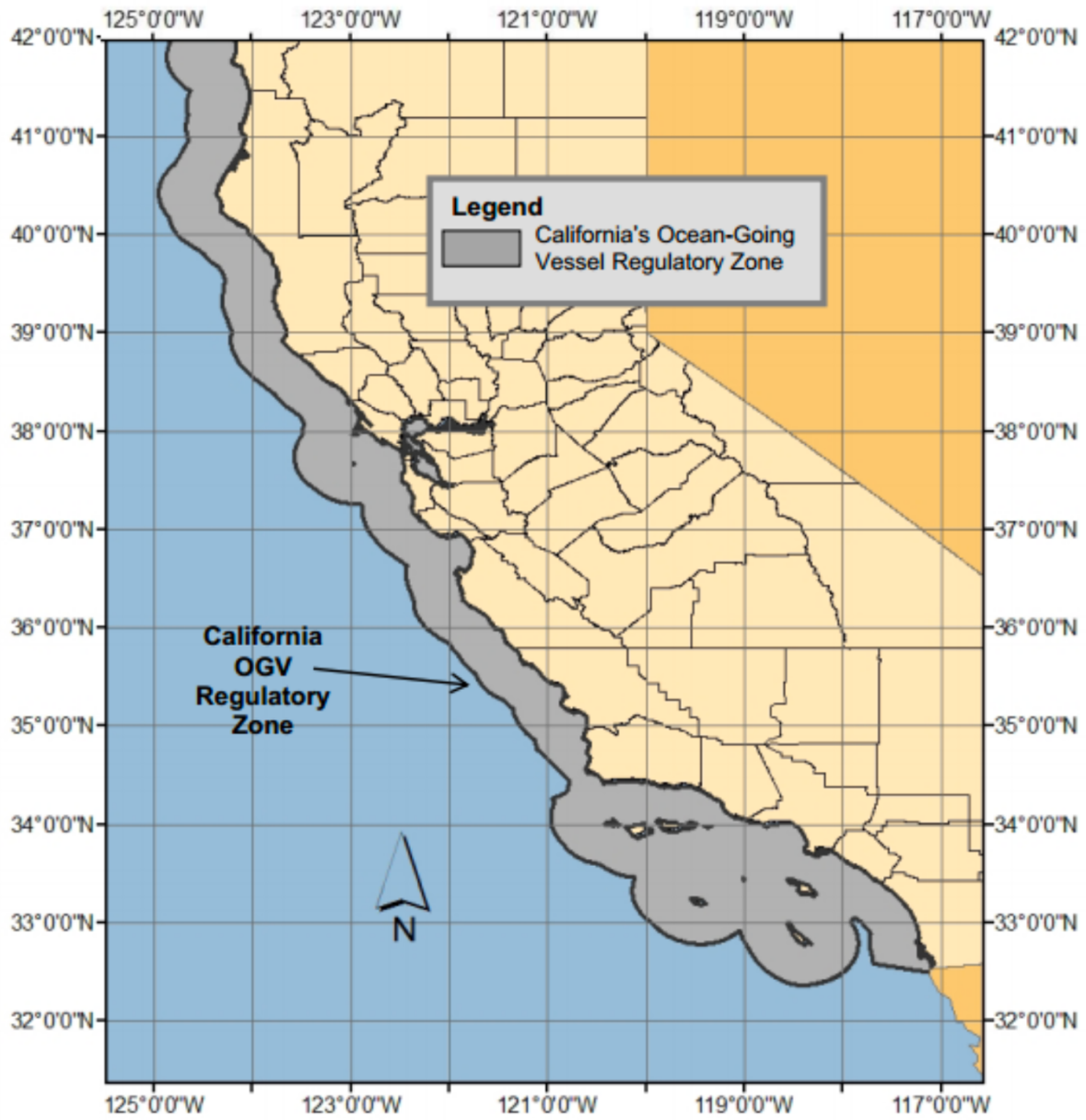
1.4.4 Κανονισμοί του Air Resource Board της Καλιφόρνια (CARB)^[22]

Ένας άλλος οργανισμός με αυστηρούς κανονισμούς για τα ναυτιλιακά καύσιμα είναι το Συμβούλιο Αέριων Πόρων (Air Resource Board) της πολιτείας της Καλιφόρνια στις ΗΠΑ.

Πίνακας 5: Απαιτήσεις για τα καύσιμα ποντοπόρων πλοίων κατά CARB:

	Ημερομηνία Εφαρμογής	Όριο ποσοστού περιεκτικότητας θείου στο καύσιμο
Φάση I	1η Ιουλίου 2009	Marine Gasoil (DMA) έως 1,5% θείο ή Marine Diesel Oil (DMB) έως 0,5% θείο
	1η Αυγούστου 2012	Marine Gasoil (DMA) έως 1,0% θείο ή Marine Diesel Oil (DMB) έως 0,5% θείο
Φάση II	1η Ιανουαρίου 2014	Marine Gasoil (DMA) και Marine Diesel Oil (DMB) έως 0,1% θείο

Πλέον οι απαιτήσεις στην περιοχή της Καλιφόρνια έχουν εναρμονιστεί με αυτές των περιοχών ECA κατά IMO. Η ιδιαιτερότητα των κανονισμών της Καλιφόρνια ήταν ότι καθορίζουν με μεγάλη λεπτομέρεια το καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί (δεν επιτρέπεται η χρήση κάποιου καυσίμου που ικανοποιεί τα όρια του θείου αλλά δεν πληροί τις προδιαγραφές DMA DMB όπως τα νέα hybrid fuels) και μέχρι πρόσφατα δεν επέτρεπαν εναλλακτικές μεθόδους περιορισμού των εκπομπών οξειδίων του θείου, κάτι που άλλαξε με ανακοίνωση του συμβουλίου τον Αύγουστο του 2014.



Εικόνα 4: Χάρτης της περιοχής της Καλιφόρνια όπου ισχύουν οι ρυθμίσεις για ποντοπόρα πλοία.^[22]

2. Πειραματικό μέρος

2.0 Εισαγωγή

Με σκοπό την εκτίμηση της ποιότητας ανάφλεξής τους, της συμπεριφοράς τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, της καταλληλότητάς τους για χρήση στις ζώνες ελεγχόμενων εκπομπών θειούχων ενώσεων και την εξέταση των συσχετίσεων μεταξύ διαφόρων ιδιοτήτων τους πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε 17 δείγματα marine gasoil και σε 6 μίγματα από κάποια από τα βασικά δείγματα σε διάφορες αναλογίες. Σε κάθε δείγμα μετρήθηκαν ή υπολογίστηκαν με πρότυπες μεθόδους κατά ISO ή ASTM οι ακόλουθες ιδιότητες:

- 1) Πυκνότητα
- 2) Κινηματικό ιξώδες
- 3) Derived Cetane Number (DCN)
- 4) Δείκτης Κετανίου
- 5) Δείκτης αρωματικότητας CCAI
- 6) Καμπύλη απόσταξης
- 7) Περιεκτικότητα σε θείο
- 8) Σημείο θόλωσης
- 9) Σημείο Ροής
- 10) Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)
- 11) Περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες

2.1 Μέθοδος μέτρησης ιξώδους και πυκνότητας [22]

Πρότυπη μέθοδος μέτρησης δυναμικού ιξώδους και πυκνότητας με το ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000 και υπολογισμός του κινηματικού ιξώδους (ASTM D 7042):

Η μέθοδος ASTM D 7042 καθορίζει την διαδικασία για την παράλληλη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους η και της πυκνότητας ρ υγρών προϊόντων πετρελαίου και ακατέργαστων διαφανών και μη διαφανών πετρελαίων. Το κινηματικό ιξώδες ν μπορεί να προσδιοριστεί από το λόγο του δυναμικού ιξώδους η προς την πυκνότητα ρ , με τις τιμές να αναφέρονται στην ίδια θερμοκρασία:

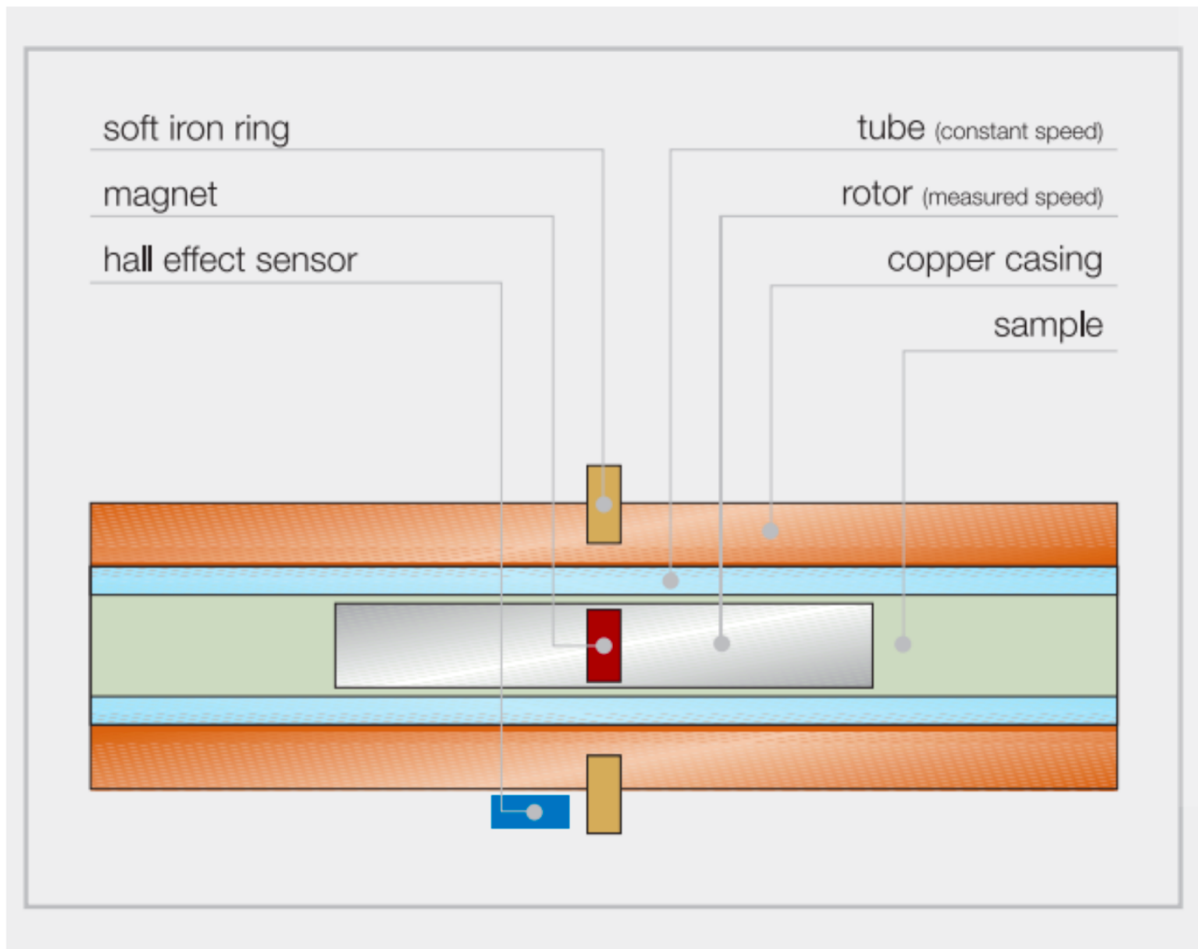
$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την συγκεκριμένη μέθοδο εξαρτώνται από την συμπεριφορά του δείγματος για αυτό είναι προτιμότερο η μέθοδος αυτή να εφαρμόζεται σε υγρά στα οποία οι διατμητικές τάσεις είναι αναλογικές (συμπεριφορά Νευτώνιου ρευστού).



Εικόνα 5: SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar

Μέτρηση του ιξώδους: Το ιξωδόμετρο Stabinger χρησιμοποιεί ένα περιστροφικό ομοαξονικό κυλινδρικό σύστημα μέτρησης. Ο εξωτερικός κύλινδρος (αυλός) κινείται από ένα κινητήρα με μια σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα. Ο εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) συγκρατείται στον άξονα περιστροφής από τις φυγόκεντρες δυνάμεις του υψηλότερης πυκνότητας δείγματος και η κατά το διάμηκες θέση του εξασφαλίζεται με την ύπαρξη ενός μαγνήτη και ενός δακτυλίου από μαλακό σίδηρο. Ο μόνιμος μαγνήτης εισάγει ένα ρεύμα δινών στο χάλκινο περίβλημα. Η περιστροφική ταχύτητα του εσωτερικού κυλίνδρου αναπτύσσεται ως αποτέλεσμα της εξισορρόπησης ανάμεσα στην ασκούμενη, από τις εσωτερικές δυνάμεις, ροπή και την ροπή του επιβραδυντικού ρεύματος δινών. Αυτή η περιστροφική ταχύτητα μετράται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (hall effect sensor) το οποίο μετράει την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου.



Εικόνα 6: Μέρη της κυψέλης προσδιορισμού του ιξώδους

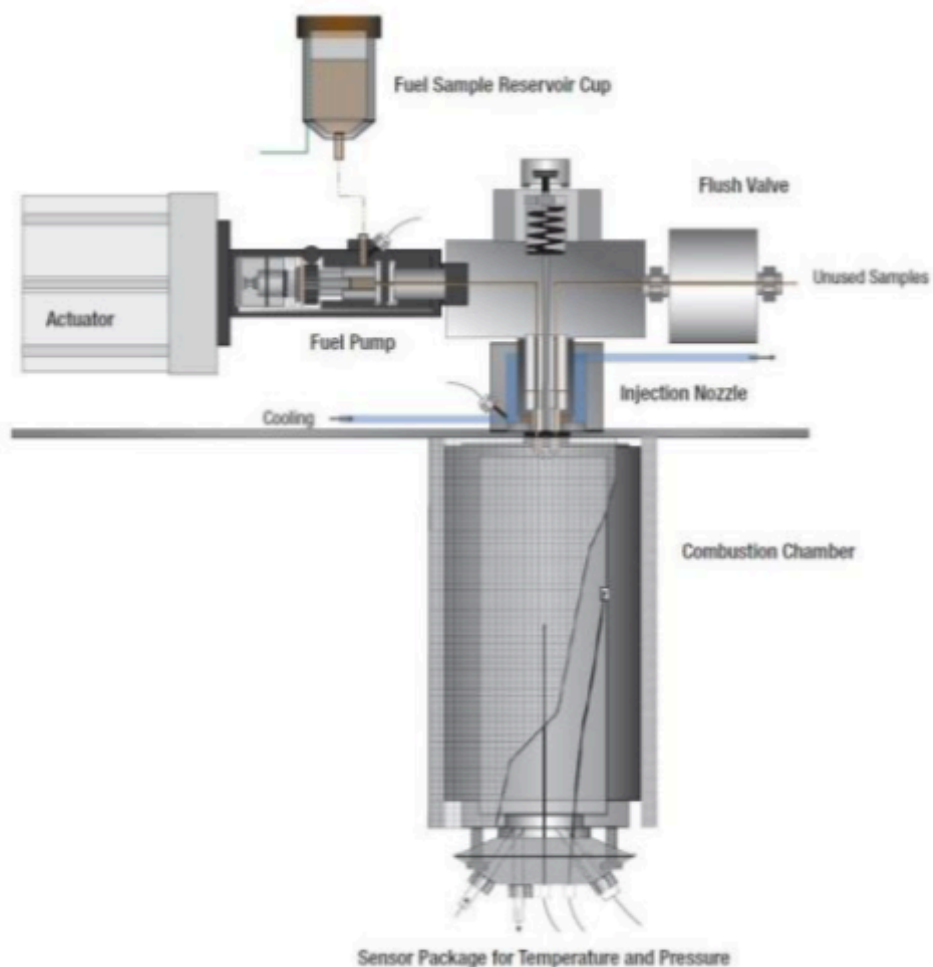
Μέτρηση Πυκνότητας: Η μέτρηση γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 12185 (ASTM D 4052). Ο ψηφιακός αναλυτής πυκνότητας χρησιμοποιεί έναν ταλαντούμενο αυλό σχήματος U στον οποίο εισάγεται το δείγμα και προκαλείται μια ηλεκτρομαγνητική διέγερση. Από μετρήσεις της συχνότητας και της διάρκειας της ταλάντωσης προκύπτει η τιμή της πυκνότητας.

2.2 Μέθοδος μέτρησης DCN^{[22],[24]}



Εικόνα 7: Η συσκευή FIT^[22]

Για τον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου DCN με τη μέθοδο EN 16144 (ASTM D 7170) χρησιμοποιείται η συσκευή FIT (Fuel Ignition Tester) που διαθέτει ένα θάλαμο καύσης σταθερού όγκου. Στο θάλαμο επικρατούν πίεση και θερμοκρασία αντίστοιχες με αυτές που επικρατούν στον κύλινδρο μιας μηχανής Diesel κατά τη φάση της συμπίεσης. Στον θάλαμο έχει εισαχθεί τυποποιημένος ατμοσφαιρικός αέρας. Όταν διαπιστωθεί από το λογισμικό ότι όλες οι συνθήκες που απαιτούνται ικανοποιούνται (θερμοκρασία θαλάμου και δείγματος, πίεση θαλάμου κ.ά.) γίνεται η πρώτη έγχυση, που ακολουθείται από άλλες 24. Οι συνθήκες που επικρατούν στο θάλαμο προκαλούν την αυτανάφλεξη του δείγματος. Με κατάλληλους αισθητήρες υπολογίζεται η χρονική στιγμή της ανάφλεξης και από την υστέρηση ανάφλεξης, που είναι το χρονικό διάστημα μεταξύ της έγχυσης και της ανάφλεξης προκύπτει ο αριθμός κετανίου DCN (Derived Cetane Number). Ο αριθμός υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των 25 μετρήσεων.



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση όπως φαίνονται τα στοιχεία της συσκευής FIT.^[24]

2.3 Μέθοδοι μέτρησης περιεκτικότητας σε θείο ^[25]

Για την μέτρηση της περιεκτικότητας σε θείο χρησιμοποιήθηκαν ο αναλυτής ANTEK 9000NS. Ο οποίος λειτουργεί με τη μέθοδο ISO 20846 (ASTM D 5453), που αξιοποιεί το φαινόμενο της οξείδωσης των συστατικών του καυσίμου σε υψηλές θερμοκρασίες. Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε θείο το δείγμα θερμαίνεται στους 1050°C ώστε να παραχθούν SO₂ και άλλα οξείδια. Το SO₂ εκτίθεται σε UV ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, την απορροφά και μεταβαίνει σε μια ενεργειακά ασταθή κατάσταση λόγω της μετακίνησης ηλεκτρονίων σε στοιβάδες υψηλότερης ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια στην συνέχεια επανέρχονται στην αρχική τους ενεργειακή κατάσταση αποβάλλοντας την ενέργεια που είχαν απορροφήσει με τη μορφή φωτονίων. Αυτή η εκπεμπόμενη δευτερογενής ακτινοβολία έχει συγκεκριμένο μήκος κύματος, είναι χαρακτηριστική για το θείο και η έντασή της είναι ανάλογη της συγκέντρωσής του στο δείγμα καυσίμου. Συγκρίνοντας τις μετρήσεις με καμπύλες βαθμονόμησης που έχουν κατασκευαστεί με πρότυπα δείγματα γνωστής συγκέντρωσης θείου ο ανιχνευτής μπορεί να προσδιορίσει την περιεκτικότητα σε θείο άγνωστου δείγματος και παρουσιάζει τα αποτελέσματα σε περιβάλλον ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η συσκευή μπορεί να προσδιορίσει και συγκεντρώσεις αζώτου. Η συσκευή ANTEK χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε θείο των δειγμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο.



Εικόνα 9: Η συσκευή ANTEK ^[25]

2.4 Πρότυπη μέθοδος για την απόσταξη προϊόντων πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση

Μέθοδος (ISO 3405, ASTM D 86)

Η απόσταξη ενός καυσίμου σε ατμοσφαιρική πίεση οδηγεί σε χρήσιμα συμπεράσματα για τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά του. Στη μέθοδο αυτή θερμαίνονται σε κατάλληλη διάταξη ελαφρά και μέσα αποστάγματα με αρχικό σημείο βρασμού άνω των 0 °C και τελικό σημείο βρασμού κάτω των 400 °C και καταγράφονται οι θερμοκρασίες του κορεσμένου ατμού του δείγματος για συγκεκριμένα ποσοστά ανάκτησης. Το δείγμα καθώς θερμαίνεται και ατμοποιείται περνά από κατάλληλη διάταξη συμπύκνωσης και καταλήγει σε ογκομετρικό κύλινδρο ώστε να ελέγχεται η ανακτημένη ποσότητα. Χρησιμοποιήθηκαν 100 ml δείγματος και καταγράφηκαν τα σημεία 0% (Αρχικό Σημείο Βρασμού), 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95% ανάκτησης και το Τελικό Σημείο Βρασμού. Επίσης καταγράφηκε το αντίστοιχο ποσοστό απωλειών και υπολείμματος. Η πηγή θερμότητας κατά τη διάρκεια της απόσταξης ρυθμίζεται ανάλογα ώστε ο ρυθμός ανάκτησης να είναι 5ml το λεπτό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά σε καμπύλη απόσταξης ενώ χρησιμεύουν και για τον προσδιορισμό του δείκτη κετανίου.

2.5 Μέθοδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (EN 12916, IP 391):^[5]

Για τον προσδιορισμό των ποσοστών κατά μάζα κάθε κατηγορίας αρωματικών υδρογονανθράκων σε ένα δείγμα γίνεται αραίωση μιας γνωστής ποσότητας δείγματος σε επτάνιο έτσι ώστε να προκύψει ένας καθορισμένος όγκος διαλύματος ο οποίος στη συνέχεια εισάγεται σε ένα υγρό χρωματογράφο υψηλής αποδόσεως που είναι εξοπλισμένος με μια πολική στήλη. Η στήλη αυτή παρουσιάζει μια σχετικά μικρή έλξη για τους μη αρωματικούς υδρογονάνθρακες ενώ δείχνει μια εξαιρετικά μεγάλη εκλεκτικότητα προς τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ως αποτέλεσμα αυτής της εκλεκτικότητας οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες διαχωρίζονται από τους μη αρωματικούς σε μια ευδιάκριτη λωρίδα σύμφωνα με την δομή του αρωματικού δακτύλιου. Η πολική στήλη αυτή συνδέεται σε έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης ο οποίος ανιχνεύει τα συστατικά όπως αποχωρούν από την στήλη. Το ηλεκτρονικό σήμα του ανιχνευτή είναι συνεχώς υπό παρακολούθηση από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Τα πλάτη σημάτων των αρωματικών του δείγματος συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πλάτη πρότυπων δειγμάτων με βάση τα οποία έχει βαθμονομηθεί η συσκευή έτσι ώστε να υπολογίζει την κλασματική μάζα των μονοαρωματικών, διαρωματικών και τριαρωματικών υδρογονανθράκων. Το εύρος ακρίβειας της μεθόδου για κάθε κατηγορία αρωματικών υδρογονανθράκων είναι:

- περιεκτικότητα από 6% έως 30% m/m για τους μονοαρωματικούς
- περιεκτικότητα από 1% έως 10% m/m για τους διαρωματικούς
- περιεκτικότητα από 0% έως 2% m/m για τριαρωματικούς και πάνω
- περιεκτικότητα από 1% έως 12% m/m για τους πολυκυκλικούς
- περιεκτικότητα από 7% έως 42% m/m για το σύνολο των αρωματικών υδρογονανθράκων

2.6 Σημείο θόλωσης (ISO 3015 ASTM D 2500):^[26]

Το δείγμα θερμαίνεται τουλάχιστον 15°C πάνω από το εκτιμώμενο σημείο θόλωσης, και το νερό απομακρύνεται με διήθηση σε αυτή τη θερμοκρασία. Στη συνέχεια εισάγεται σε κατάλληλο δοκιμαστικό σωλήνα και αυτός σε λουτρό ψύξης που βρίσκεται σε κατάλληλη θερμοκρασία που εξαρτάται από τη θερμοκρασία του δείγματος. Το δείγμα ελέγχεται ανά 1°C μέχρι να παρατηρηθεί το πρώτο σαφές θόλωμα ή ομίχλη στο υγρό, προς τη βάση του δοκιμαστικού σωλήνα. Η θερμοκρασία όπου παρατηρείται αυτό το θόλωμα είναι το σημείο θόλωσης. Ανάλογα με την πτώση της θερμοκρασίας του δείγματος ο δοκιμαστικός σωλήνας μεταφέρεται σε λουτρό χαμηλότερης θερμοκρασίας σύμφωνα με τη μέθοδο.

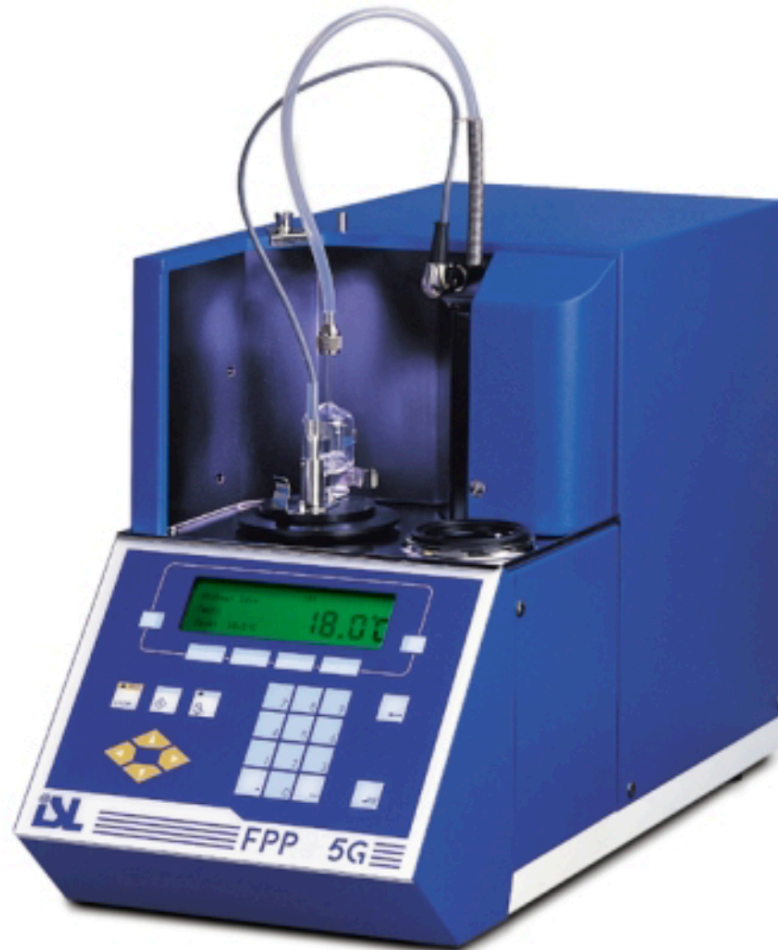
2.7 Σημείο ροής: (ISO 3016, ASTM D 97)^[27]

Σε θερμοκρασία 11°C άνω του εκτιμώμενου σημείου ροής ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται σε λουτρό ψύξης. Ανά 3°C ελέγχεται αν το δείγμα ρέει με μικρή κλίση του δοκιμαστικού σωλήνα. Όσο κατεβαίνει η θερμοκρασία το δείγμα τοποθετείται σε λουτρό με χαμηλότερη θερμοκρασία σύμφωνα με τη μέθοδο. Σημείο ροής είναι η θερμοκρασία στην οποία το δείγμα δεν ρέει με τον δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετημένο σε οριζόντια θέση για 5 δευτερόλεπτα.

Για ακριβή αποτελέσματα στις μετρήσεις των σημείων θόλωσης και ροής απαιτούνται προσεκτικές και γρήγορες κινήσεις κατά τον περιοδικό έλεγχο του δείγματος.

2.8 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου:^[8]

Η μέτρηση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (EN 116, IP 309) έγινε στον αυτόματο μετρητή FPP 5GS. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία εκκίνησης και το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται κατά ένα βαθμό ανά δοκιμή. Η τελευταία θερμοκρασία στην οποία ποσότητα 20 ml καυσίμου μπορεί να περάσει μέσω του φίλτρου σε λιγότερο από 60 sec καταγράφεται ως το σημείο CFPP.



Εικόνα 10: Η συσκευή FPP 5GS^[28]

3. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

3.0 Εισαγωγή

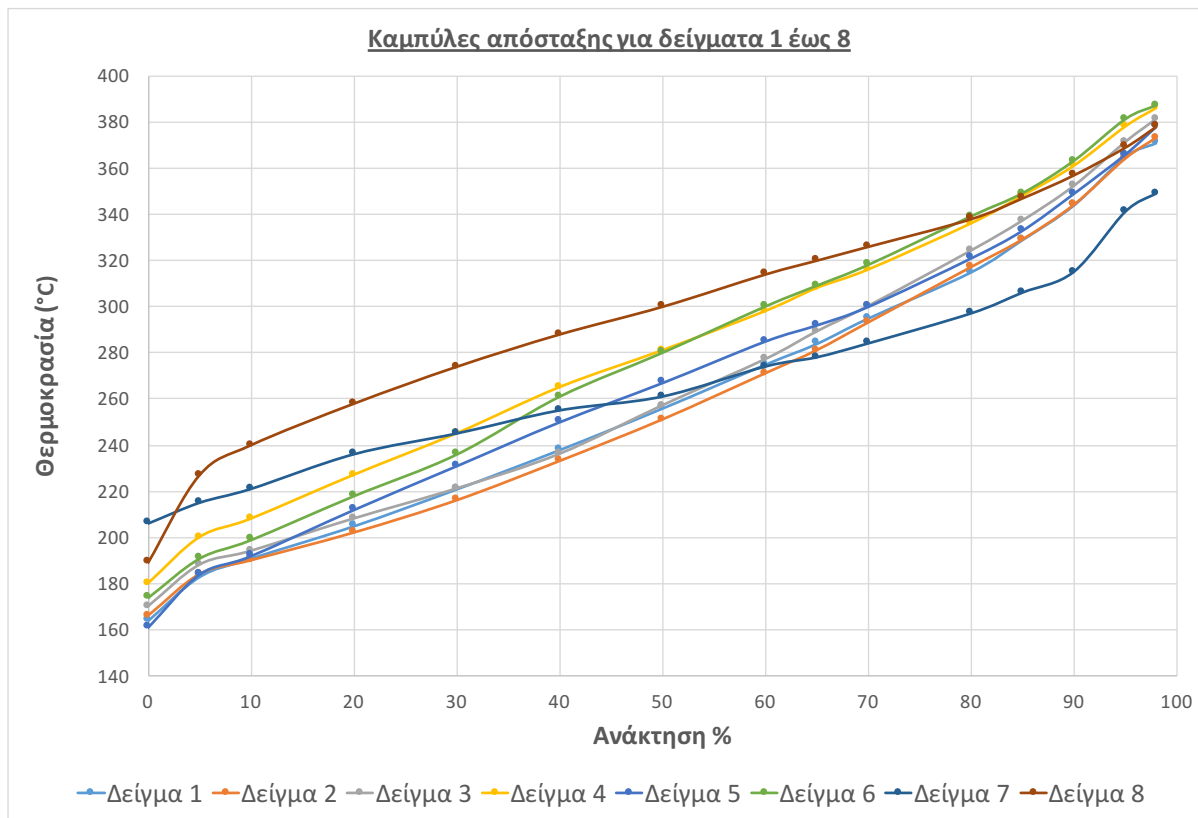
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε μορφή πινάκων και σε διαγράμματα συσχέτισης μεταξύ των ιδιοτήτων που μετρήθηκαν. Στα διαγράμματα που αφορούν την πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες, τους δείκτες ποιότητας ανάφλεξης, την περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και την κλασματική απόσταξη επιλέχθηκε να χωριστούν τα δείγματα σε επτά κατηγορίες:

- Τα οχτώ δείγματα που μετρήθηκαν.
- Μείγματα μεταξύ του δείγματος 4 και του δείγματος 7 σε αναλογίες 25/75, 50/50, 75/25 (v/v).
- Μείγματα μεταξύ του δείγματος 3 και του δείγματος 7 σε αναλογίες 25/75, 50/50, 75/25 (v/v).
- Μείγματα μεταξύ του δείγματος 2 και του δείγματος 6 σε αναλογίες 25/75, 50/50, 75/25 (v/v).
- Μείγματα μεταξύ του δείγματος 6 και του δείγματος 5 σε αναλογίες 25/75, 50/50, 75/25 (v/v).
- Μείγματα μεταξύ του δείγματος 8 και του δείγματος 4 σε αναλογίες 25/75, 50/50, 75/25 (v/v).
- Μείγματα μεταξύ του δείγματος 8 και του δείγματος 5 σε αναλογίες 25/75, 50/50, 75/25 (v/v).

Ο δείκτης αρωματικότητας CCAI αν και είναι κατά κύριο λόγο χαρακτηριστικό για την περιγραφή υπολειμματικών καυσίμων υπολογίστηκε και παρουσιάζεται για να εξεταστεί σε τι βαθμό μπορεί να περιγράψει την ποιότητα των gasoil.

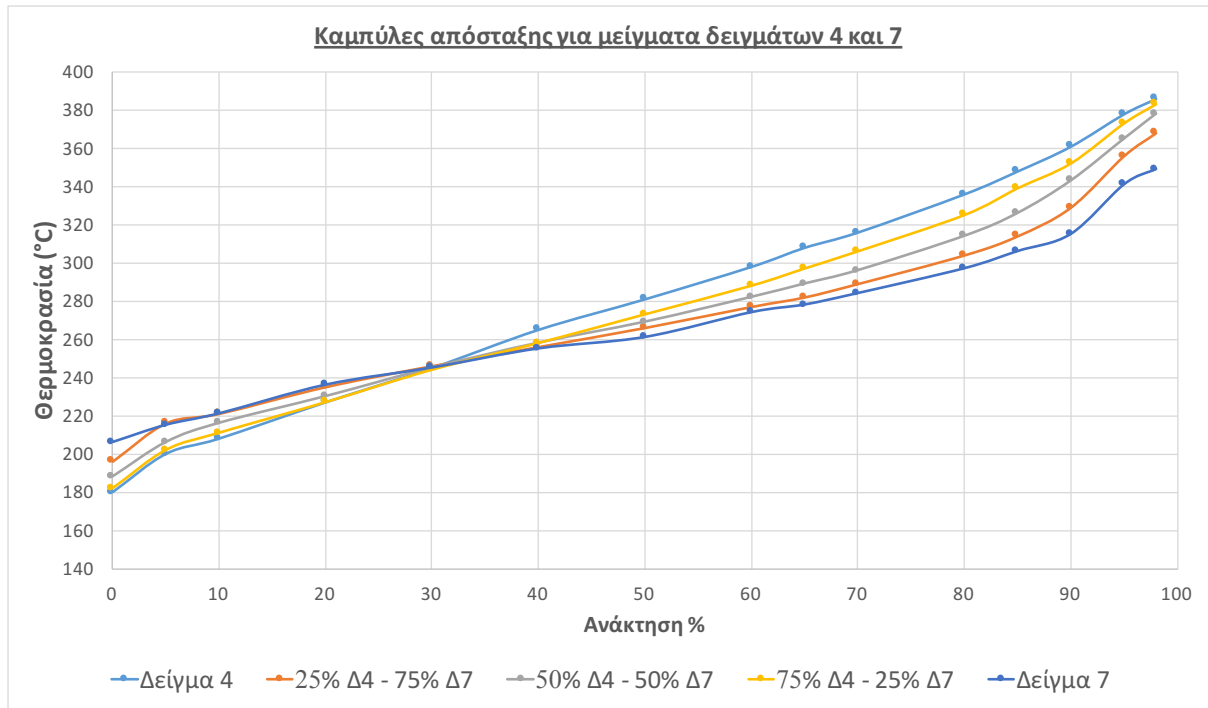
3.1 Καμπύλες Αποστάξεων

Ακολουθούν οι καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων όπως προέκυψαν από μετρήσεις με τη μέθοδο ISO 3405:



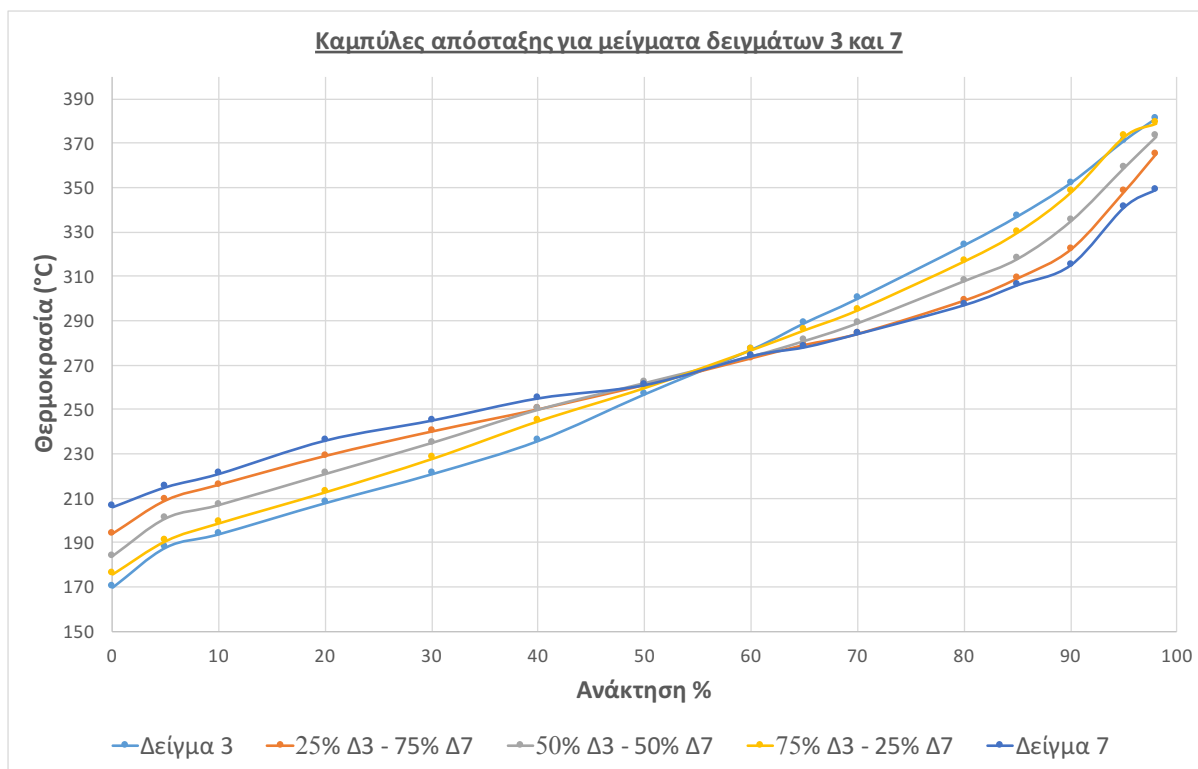
Σχήμα 6: Καμπύλες απόσταξης δειγμάτων 1 έως 8.

Παρατηρείται πως οι καμπύλες των δειγμάτων 4 και 6 έχουν παρόμοια μορφή, το ίδιο ισχύει και για τις καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων 1, 2 και 3. Το δείγμα 8 περιέχει πιο βαριά κλάσματα που ατμοποιούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Τα κλάσματα του μείγματος 5 έχουν το μικρότερο εύρος όσον αφορά την πτητικότητα τους μιας και έχουν το υψηλότερο αρχικό σημείο βρασμού και το χαμηλότερο τελικό σημείο βρασμού.



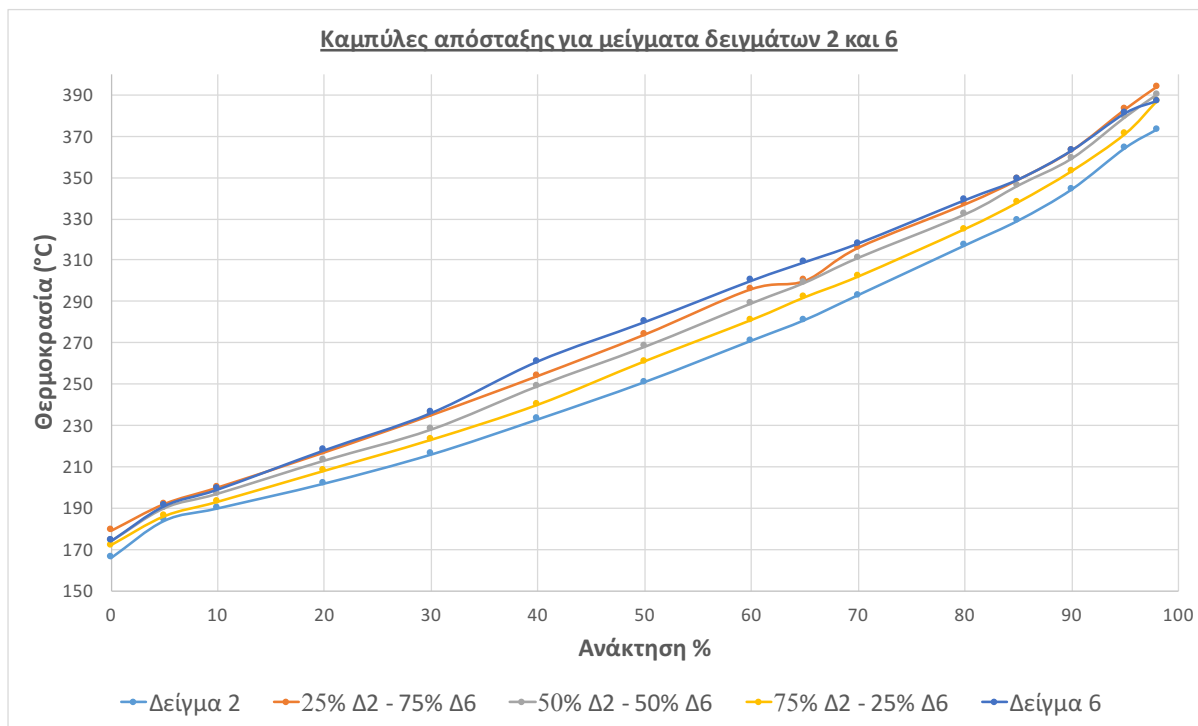
Σχήμα 7: Καμπύλες απόσταξης για τα δείγματα 4 και 7 και τα μείγματα τους.

Παρατηρείται πως τα κλάσματα του δείγματος 4 καλύπτουν μεγαλύτερο εύρος από του δείγματος 7 όσον αφορά την πτητικότητά τους, μιας και το αρχικό σημείο βρασμού του είναι χαμηλότερο και το τελικό υψηλότερο από του δείγματος 7. Τα μείγματα έχουν μια ενδιάμεση αναλογική συμπεριφορά.



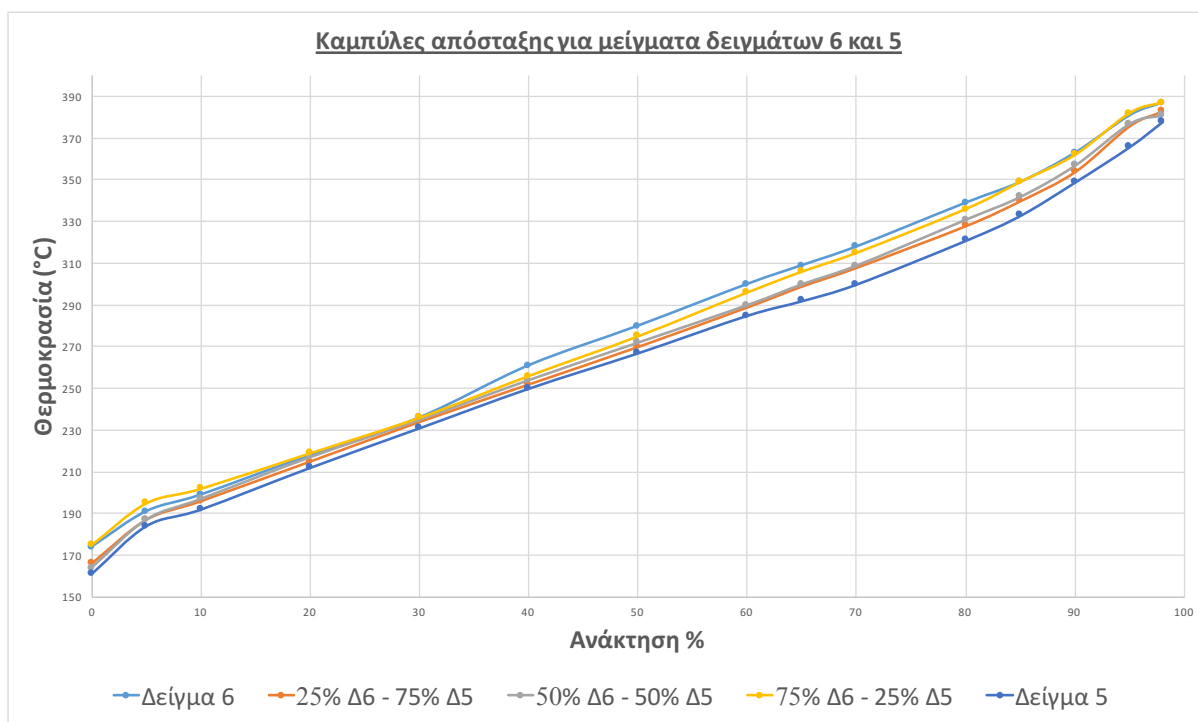
Σχήμα 8: Καμπύλες απόσταξης για τα δείγματα 3 και 7 και τα μείγματα τους.

Παρατηρείται πως τα κλάσματα του δείγματος 3 καλύπτουν μεγαλύτερο εύρος από του δείγματος 7 όσον αφορά την πτητικότητα τους, μιας και το αρχικό σημείο βρασμού του είναι χαμηλότερο και το τελικό υψηλότερο από του δείγματος 7. Τα μείγματα έχουν μια ενδιάμεση αναλογική συμπεριφορά.



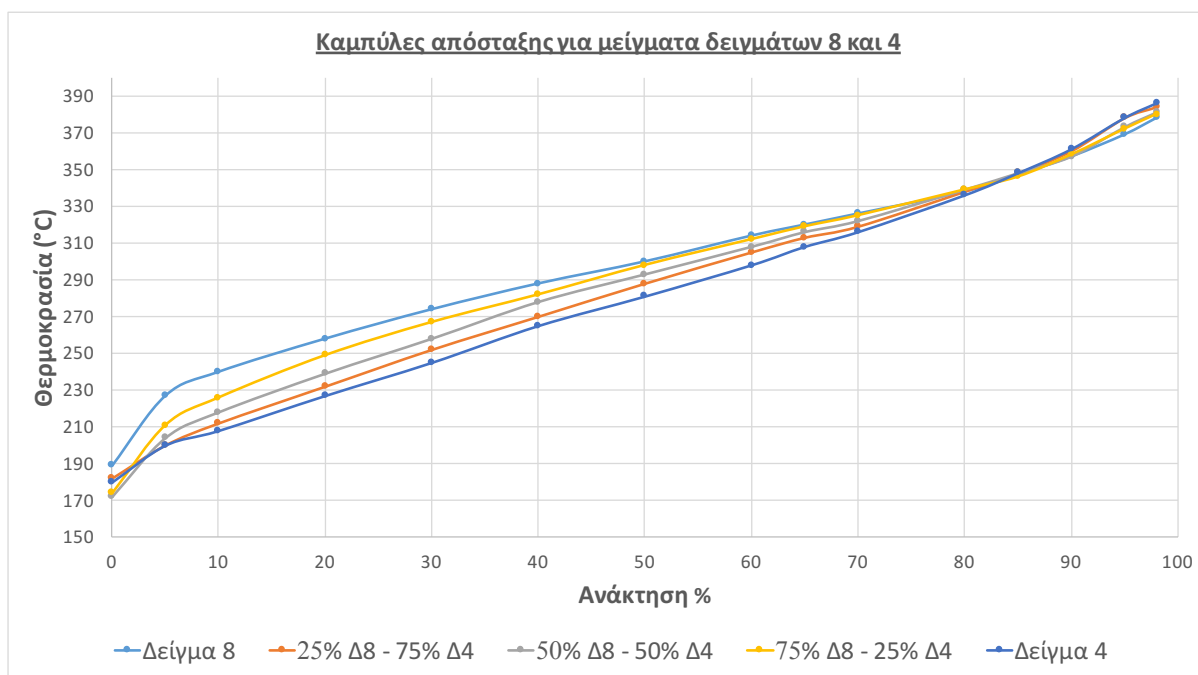
Σχήμα 9: Καμπύλες απόσταξης για τα δείγματα 2 και 6 και τα μείγματα τους.

Το δείγμα 6 περιέχει βαρύτερα κλάσματα από το δείγμα 2 σε όλο το εύρος της καμπύλης απόσταξης. Τα μείγματα των δύο δειγμάτων παρουσιάζουν αναμενόμενη αναλογική συμπεριφορά.



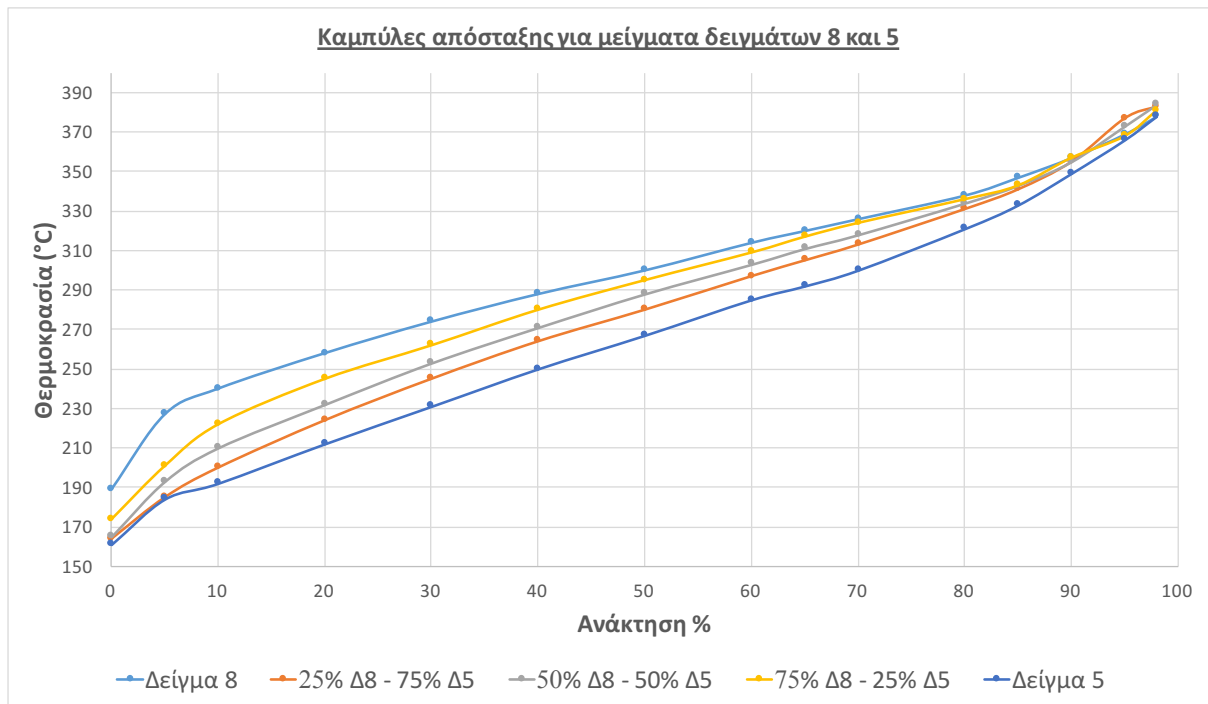
Σχήμα 10: Καμπύλες απόσταξης για τα δείγματα 6 και 5 και τα μείγματα τους.

Το δείγμα 6 περιέχει βαρύτερα κλάσματα από το δείγμα 5 σε όλο το εύρος της καμπύλης απόσταξης. Τα μείγματα των δύο δειγμάτων παρουσιάζουν αναμενόμενη αναλογική συμπεριφορά.



Σχήμα 11: Καμπύλες απόσταξης για τα δείγματα 8 και 4 και τα μείγματα τους.

Τα δείγματα 8 και 4 έχουν παραπλήσιο τελικό σημείο βρασμού όμως το δείγμα 4 είναι πιο ελαφρύ και πιο πτητικό καύσιμο από το δείγμα 8. Οι καμπύλες των μειγμάτων παρουσιάζουν αναμενόμενη αναλογική συμπεριφορά.



Σχήμα 12: Καμπύλες απόσταξης για τα δείγματα 8 και 5 και τα μείγματα τους.

Ομοίως με πριν, τα δείγματα 8 και 5 έχουν παραπλήσιο τελικό σημείο βρασμού όμως το δείγμα 5 είναι πιο ελαφρύ και πιο πτητικό καύσιμο από το δείγμα 8. Οι καμπύλες των μειγμάτων παρουσιάζουν αναμενόμενη αναλογική συμπεριφορά.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα μετρήσεων κλασματικής απόσταξης με τη μέθοδο ISO 3405. Παρατίθενται επίσης η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες κάθε δείγματος.

	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$\Delta 4$	$\Delta 5$	$\Delta 6$	$\Delta 7$	$\Delta 8$	25% $\Delta 4$ - 75% $\Delta 7$	50% $\Delta 4$ - 50% $\Delta 7$	75% $\Delta 4$ - 25% $\Delta 7$	25% $\Delta 3$ - 75% $\Delta 7$	50% $\Delta 3$ - 50% $\Delta 7$	75% $\Delta 3$ - 25% $\Delta 7$
Πυκνότητα 15 °C (g/cm³)	0.8449	0.8376	0.8496	0.8669	0.8303	0.8652	0.8617	0.8579	0.8636	0.8648	0.8658	0.8591	0.8559	0.8528
Ιξώδες 40 °C (mm²/s)	2.4144	2.3677	2.4678	3.1629	2.7999	3.2018	2.7798	4.1955	2.9229	2.9892	3.0848	2.7201	2.636	2.5512
Απόσταξη (°C)														
ΑΣΖ	164	166	170	180	161	174	206	189	196	188	182	194	184	176
5%	183	184	188	200	184	191	215	227	216	206	202	209	201	191
10%	191	190	194	208	192	199	221	240	221	216	211	216	207	199
20%	205	202	208	227	212	218	236	258	235	230	227	229	221	213
30%	221	216	221	245	231	236	245	274	246	245	244	240	235	228
40%	238	233	236	265	250	261	255	288	256	258	258	250	250	245
50%	256	251	257	281	267	280	261	300	266	269	273	261	262	260
60%	275	271	277	298	285	300	274	314	277	282	288	273	274	277
65%	284	281	289	308	292	309	278	320	282	289	297	279	281	286
70%	295	293	300	316	300	318	284	326	289	296	306	284	289	295
80%	315	317	324	336	321	339	297	338	304	314	325	299	308	317
85%	329	329	337	348	333	349	306	347	314	326	339	309	318	330
90%	344	344	352	361	349	363	315	357	329	343	352	322	335	348
95%	365	364	371	378	366	381	341	369	356	365	373	348	359	373
ΤΣΖ	371	373	381	386	378	387	349	378	368	378	383	365	373	379
Ανάκτηση	97%	98%	97%	97%	97%	98%	97%	98%	98%	98%	98%	98%	98%	97%
Υπόλειμμα (%)	1.80%	1.80%	1.80%	1.40%	2.20%	1.80%	1.40%	0.60%	1.00%	0.80%	1.00%	1.20%	1.20%	1.20%
Απώλειες	1.20%	0.20%	1.20%	1.60%	0.80%	0.20%	1.60%	1.40%	1.00%	1.20%	1.00%	0.80%	0.80%	1.80%

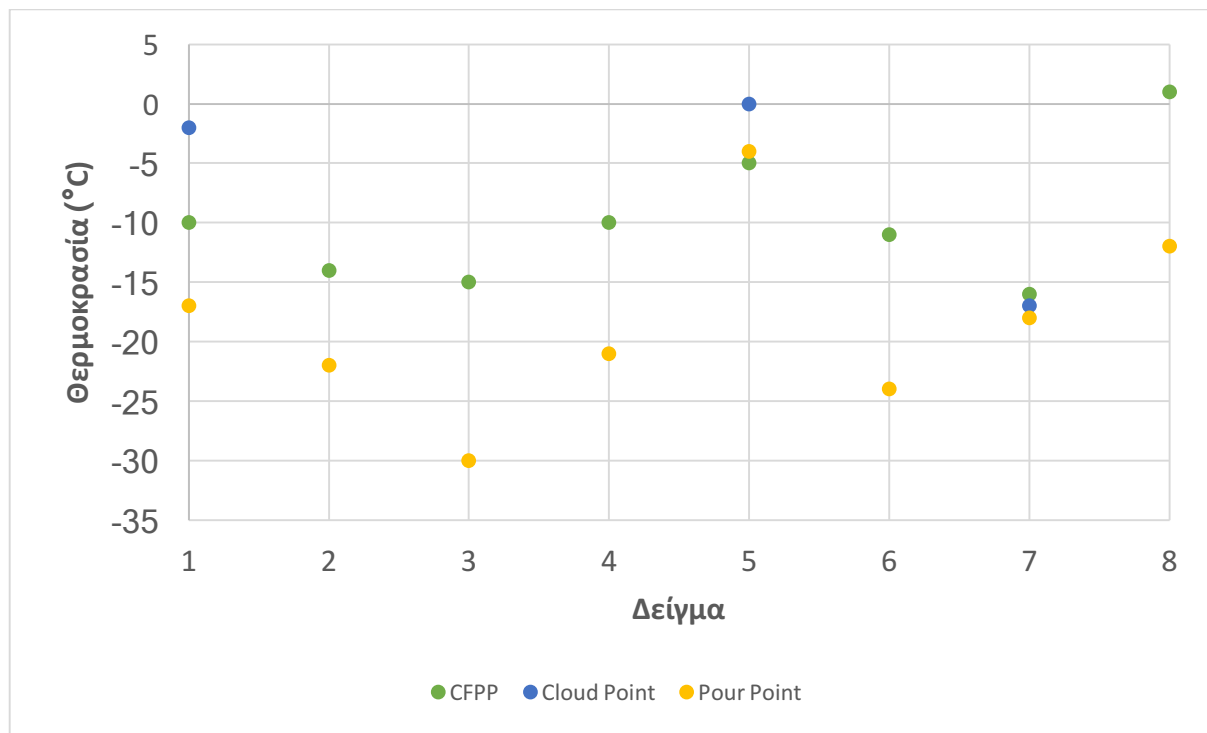
	25% Δ2 - 75% Δ6	50% Δ2 - 50% Δ6	75% Δ2 - 25% Δ6	25% Δ6 - 75% Δ5	50% Δ6 - 50% Δ5	75% Δ6 - 25% Δ5	25% Δ8 - 75% Δ4	50% Δ8 - 50% Δ4	75% Δ8 - 25% Δ4	25% Δ8 - 75% Δ5	50% Δ8 - 50% Δ5	75% Δ8 - 25% Δ5
Πυκνότητα 15 °C (g/cm³)	0.8585	0.8517	0.8448	0.8396	0.8489	0.854	0.8647	0.8625	0.8602	0.8378	0.844	0.851
Ιξώδες 40 °C (mm²/s)	2.949	2.7007	2.5398	2.8913	2.9612	2.9914	3.4466	3.6571	3.9045	3.0945	3.3974	3.7685
Απόσταξη (°C)												
ΑΣΖ	179	174	172	166	164	175	182	172	174	164	165	174
5%	192	190	186	187	187	195	200	204	211	185	193	201
10%	200	197	193	196	197	202	212	218	226	200	210	222
20%	217	213	208	215	217	219	232	239	249	224	232	245
30%	235	228	223	234	235	236	252	258	267	245	253	262
40%	254	249	240	252	254	256	270	278	282	264	271	280
50%	274	268	261	270	272	275	288	293	298	280	288	295
60%	296	289	281	289	290	296	305	308	312	297	303	309
65%	300	299	292	299	300	306	313	316	319	305	311	317
70%	316	311	302	308	309	315	319	322	325	313	318	324
80%	337	332	325	328	331	336	338	339	339	331	334	336
85%	349	346	338	340	342	349	348	348	346	341	343	343
90%	363	359	353	354	357	362	360	357	358	355	355	357
95%	383	379	371	376	377	382	378	373	372	377	373	368
ΤΣΖ	394	390	387	383	381	387	384	381	380	383	384	381
Ανάκτηση	98%	98%	98%	98%	97%	97%	97%	98%	98%	97%	98%	98%
Υπόλειμμα (%)	1.80%	1.80%	0.80%	1.80%	2.60%	2.40%	1.80%	1.80%	1.80%	2.00%	1.60%	1.60%
Απώλειες	0.20%	0.20%	1.20%	0.20%	0.40%	0.60%	1.20%	0.20%	0.20%	1.00%	0.40%	0.40%

3.2 Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες

Πίνακας 7: Αποτελέσματα μετρήσεων των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε δείγματα που δεν ήταν διαυγή δε μετρήθηκε το σημείο θόλωσης.

Δείγμα	CFPP	Σημείο Θόλωσης	Σημείο Ροής
	(°C)		
Δ1	-10	-2	-17
Δ2	-14	-	-22
Δ3	-15	-	-30
Δ4	-10	-	-21
Δ5	-5	0	-4
Δ6	-11	-	-24
Δ7	-16	-17	-18
Δ8	1	-	-12
25% Δ4 - 75% Δ7	-18	-5	-15
50% Δ4 - 50% Δ7	-15	-2	-21
75% Δ4 - 25% Δ7	-14	-2	-15
25% Δ3 - 75% Δ7	-21	-5	-18
50% Δ3 - 50% Δ7	-20	-4	-24
75% Δ3 - 25% Δ7	-16	-4	-27
25% Δ2 - 75% Δ6	-11	-	-24
50% Δ2 - 50% Δ6	-12	-	-24
75% Δ2 - 25% Δ6	-15	-	-24
25% Δ6 - 75% Δ5	-5	0	-6
50% Δ6 - 50% Δ5	-11	0	-9
75% Δ6 - 25% Δ5	-11	0	-15
25% Δ8 - 75% Δ4	-11	-	-15
50% Δ8 - 50% Δ4	-11	-	-12
75% Δ8 - 25% Δ4	-6	-	-12
25% Δ8 - 75% Δ5	-4	-	-4
50% Δ8 - 50% Δ5	-2	-	-7
75% Δ8 - 25% Δ5	0	-	-10

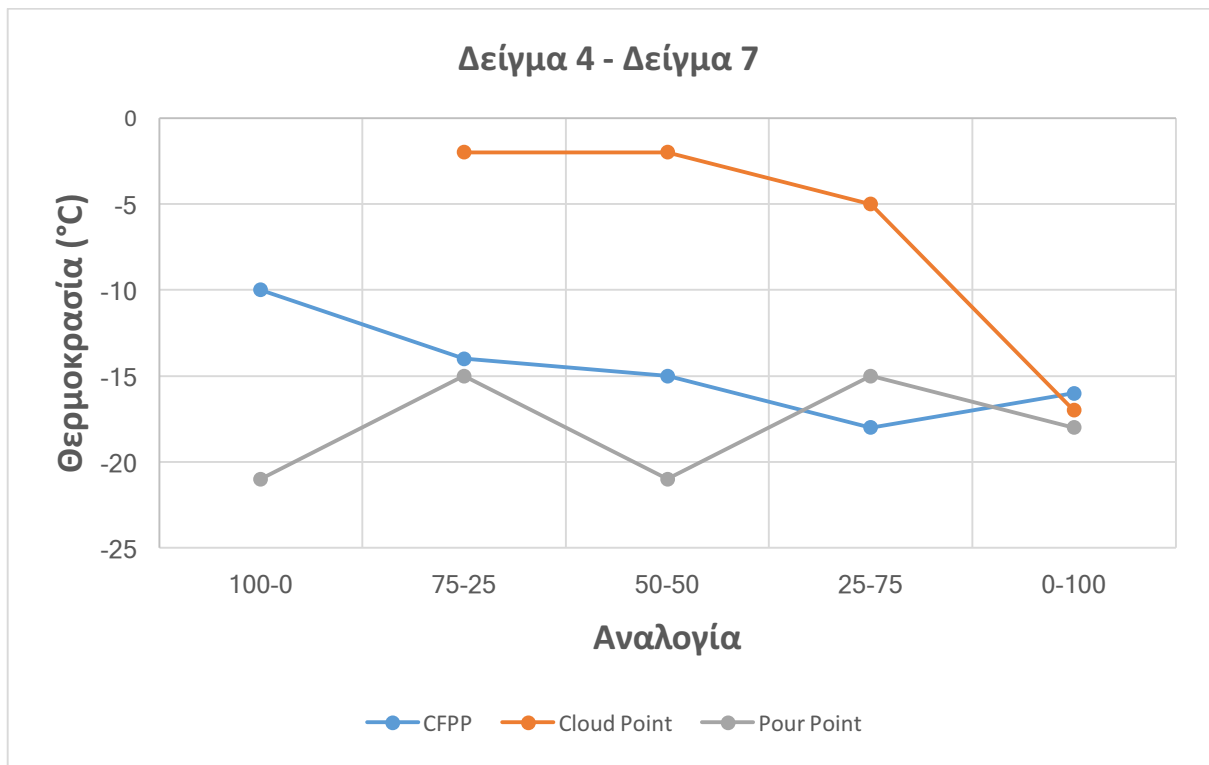
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των τριών ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες για τα 8 δείγματα:



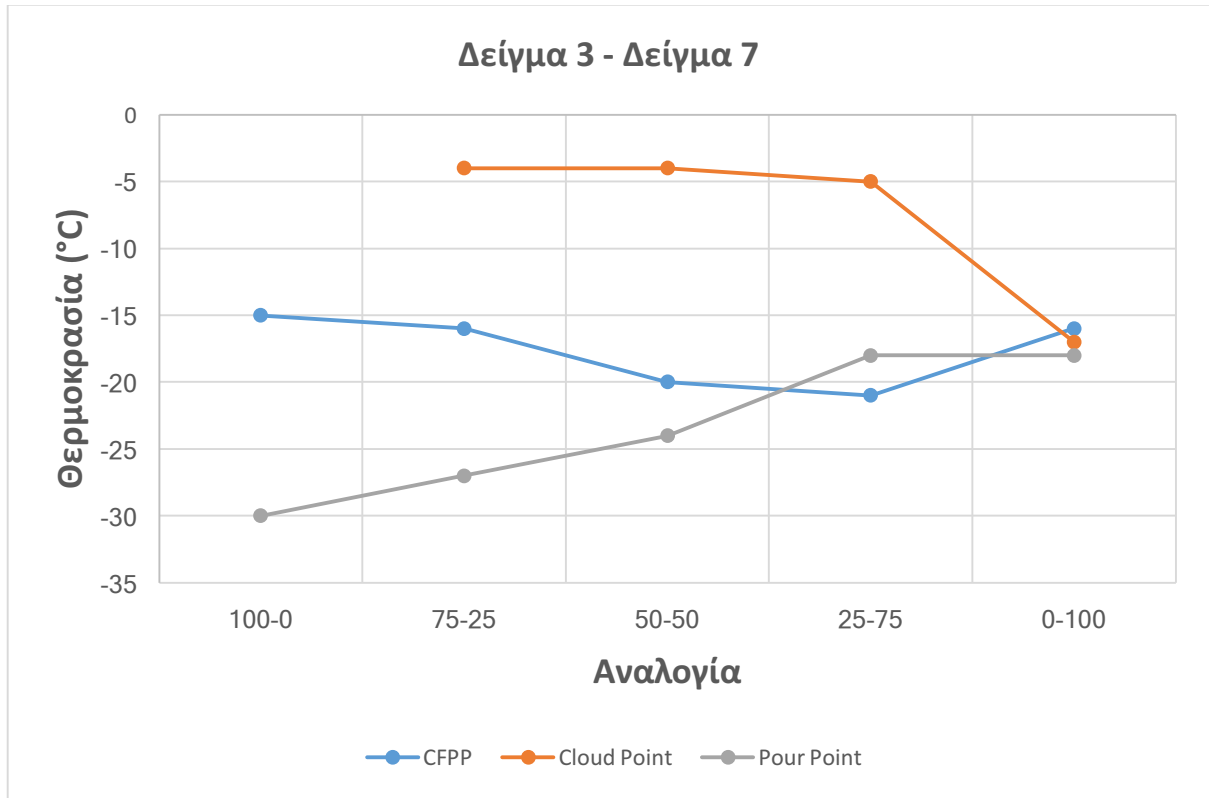
Σχήμα 13: Μετρήσεις ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Παρατηρείται πως οι τιμές των τριών ιδιοτήτων δεν παρουσιάζουν κάποια σταθερή ή αναλογική απόκλιση μεταξύ τους στο σύνολο των δειγμάτων. Το σημείο ροής στα περισσότερα δείγματα διαφέρει κατά πολύ από το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP), που είναι πιο αντιπροσωπευτικό της λειτουργικότητας του καυσίμου. Παρατηρήθηκαν διαφορές μέχρι και της τάξεως των 10°C-15°C, με το σημείο ροής να μετριέται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Οι αποκλίσεις οφείλονται στην ύπαρξη προσθέτων στα δείγματα για τη βελτίωση του σημείου ροής, που είναι και η προδιαγραφή για τα ναυτιλιακά καύσιμα. Τα πρόσθετα αυτά μειώνουν σημαντικά το σημείο ροής, ενώ δεν επηρεάζουν το σημείο θόλωσης και σε πολλές περιπτώσεις δε μειώνουν σημαντικά το σημείο CFPP. Αντίστοιχα για το Diesel κίνησης χρησιμοποιούνται πρόσθετα για τη μείωση του CFPP.

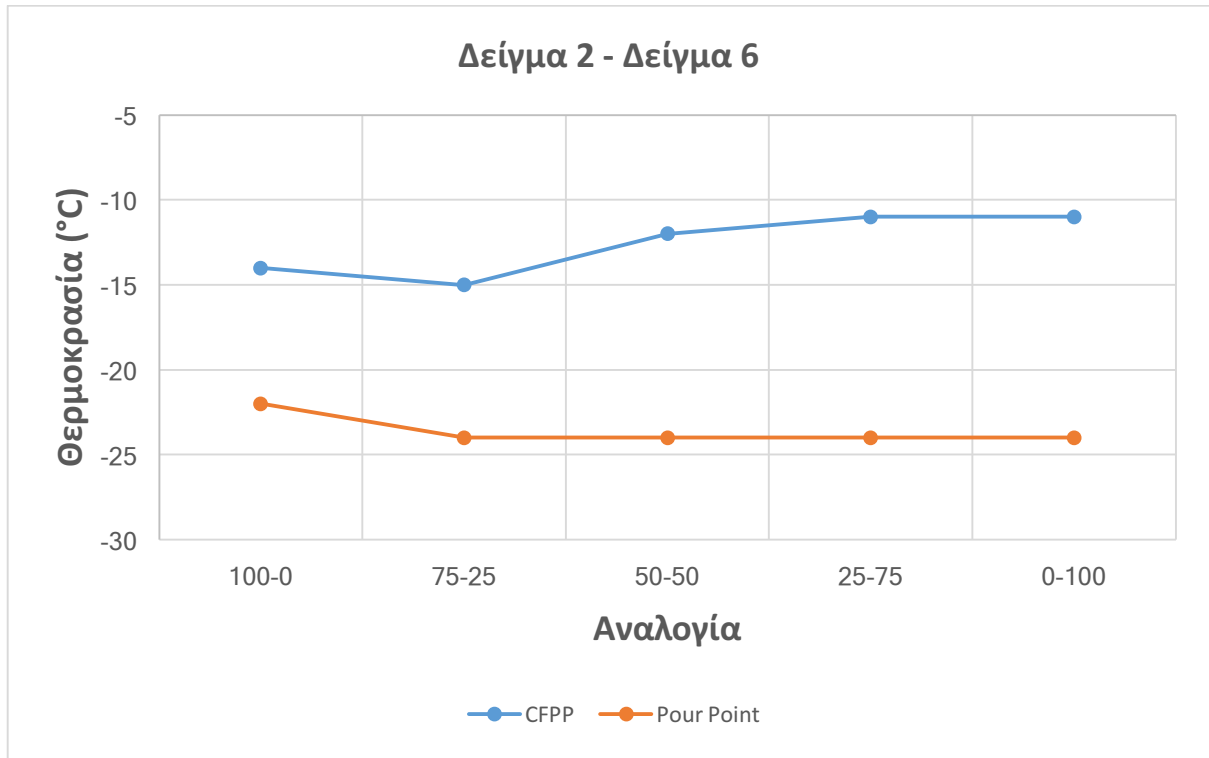
Παρακάτω παρουσιάζονται διαγράμματα στα οποία καταγράφονται οι τιμές των τριών ψυχρών ιδιοτήτων μεταξύ των μειγμάτων των διαφόρων δειγμάτων.



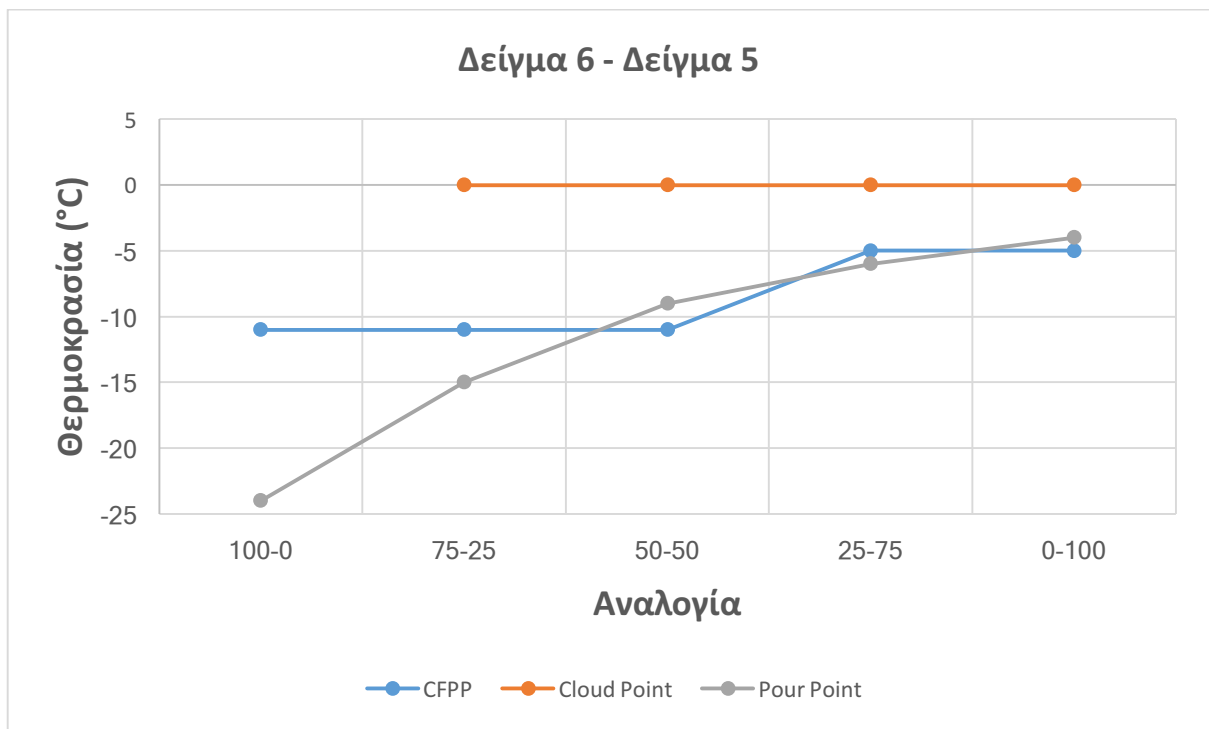
Σχήμα 14: Ψυχρές ιδιότητες για τα δείγματα 4 και 7 και τα μείγματα τους.



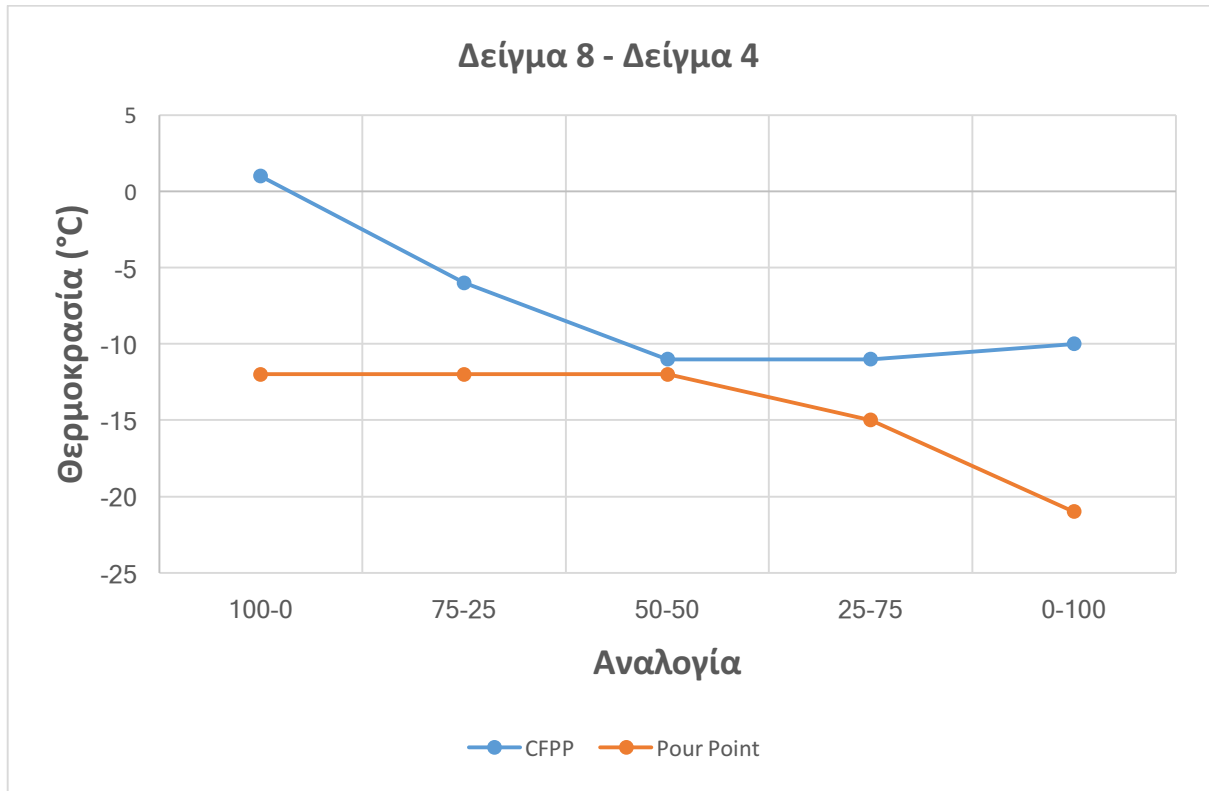
Σχήμα 15: Ψυχρές ιδιότητες για τα δείγματα 3 και 7 και τα μείγματα τους.



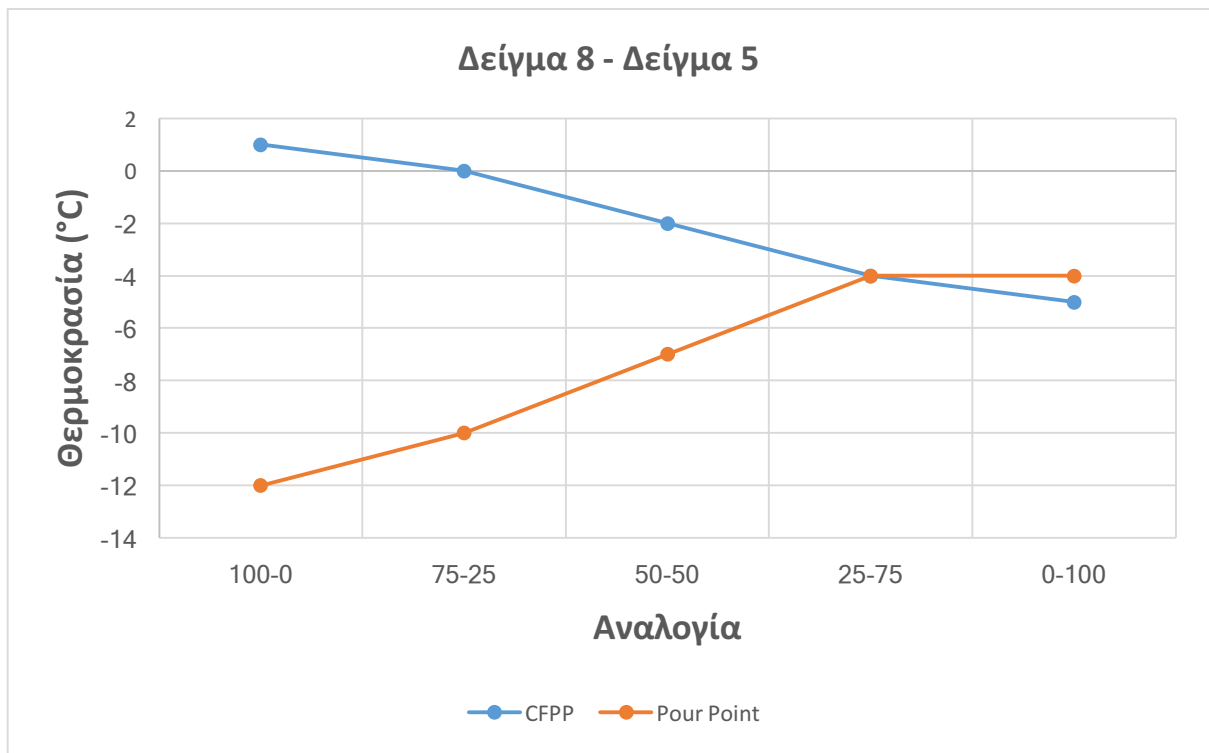
Σχήμα 16: Ψυχρές ιδιότητες για τα δείγματα 2 και 6 και τα μείγματα τους.



Σχήμα 17: Ψυχρές ιδιότητες για τα δείγματα 6 και 5 και τα μείγματα τους.



Σχήμα 18: Ψυχρές ιδιότητες για τα δείγματα 8 και 4 και τα μείγματα τους.



Σχήμα 19: Ψυχρές ιδιότητες για τα δείγματα 8 και 5 και τα μείγματα τους.

3.3 Περιεκτικότητα σε Θείο

Πίνακας 8: Αποτελέσματα μετρήσεων περιεκτικότητας σε θείο.

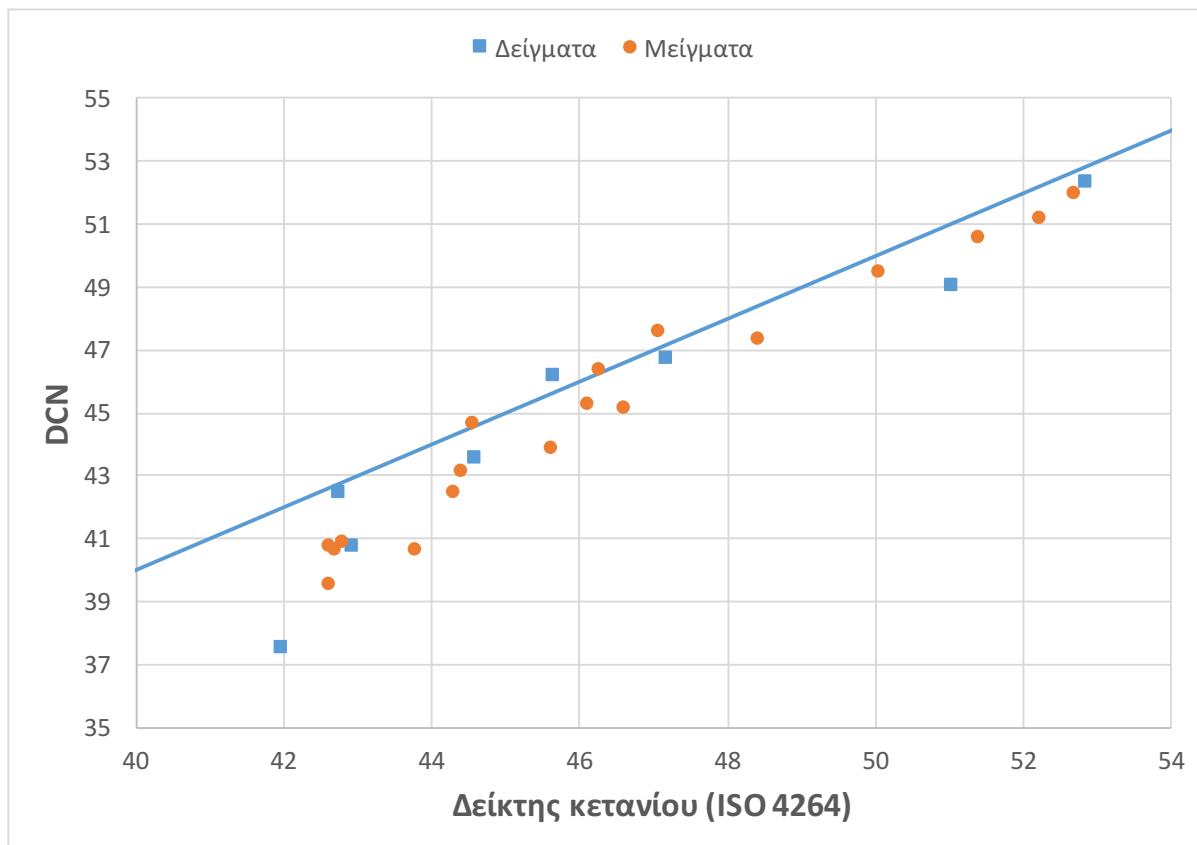
Δείγμα	Περιεκτικότητα σε Θείο (ppm)
Δ1	986
Δ2	1026
Δ3	987
Δ4	994
Δ5	992
Δ6	957
Δ7	276
Δ8	865
25% Δ4 - 75% Δ7	557
50% Δ4 - 50% Δ7	659
75% Δ4 - 25% Δ7	762
25% Δ3 - 75% Δ7	454
50% Δ3 - 50% Δ7	632
75% Δ3 - 25% Δ7	809
25% Δ2 - 75% Δ6	464
50% Δ2 - 50% Δ6	651
75% Δ2 - 25% Δ6	838
25% Δ6 - 75% Δ5	984
50% Δ6 - 50% Δ5	975
75% Δ6 - 25% Δ5	966
25% Δ8 - 75% Δ4	908
50% Δ8 - 50% Δ4	895
75% Δ8 - 25% Δ4	883
25% Δ8 - 75% Δ5	907
50% Δ8 - 50% Δ5	895
75% Δ8 - 25% Δ5	882

Στις περιπτώσεις που το ποσοστό είναι χαμηλότερο του 0.1% η περιεκτικότητα σε θείο εκφράζεται σε ppm (parts per million). Τα καύσιμα αυτά είναι και αυτά που πληρούν τις προδιαγραφές για χρήση σε ζώνες ECA, στα λιμάνια της Ευρωπαϊκής Ένωσης και στην Καλιφόρνια.

Πλην του δείγματος 2 τα υπόλοιπα δείγματα ικανοποιούν την απαίτηση για μέγιστη περιεκτικότητα 0.1%.

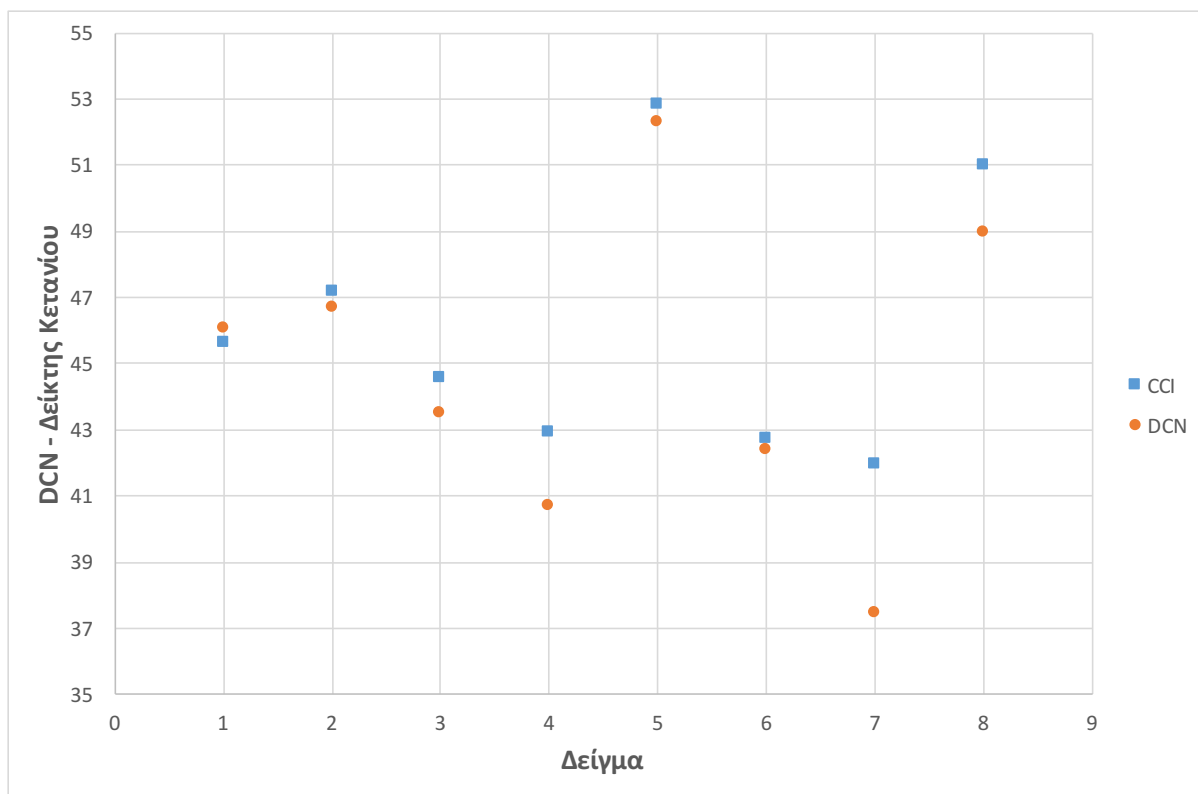
3.4 DCN - Cetane Index (ISO 4264)

Το ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζει τις τιμές του αριθμού κετανίου που μετρήθηκαν σε σχέση με αυτές του δείκτη κετανίου που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο ISO 4264.

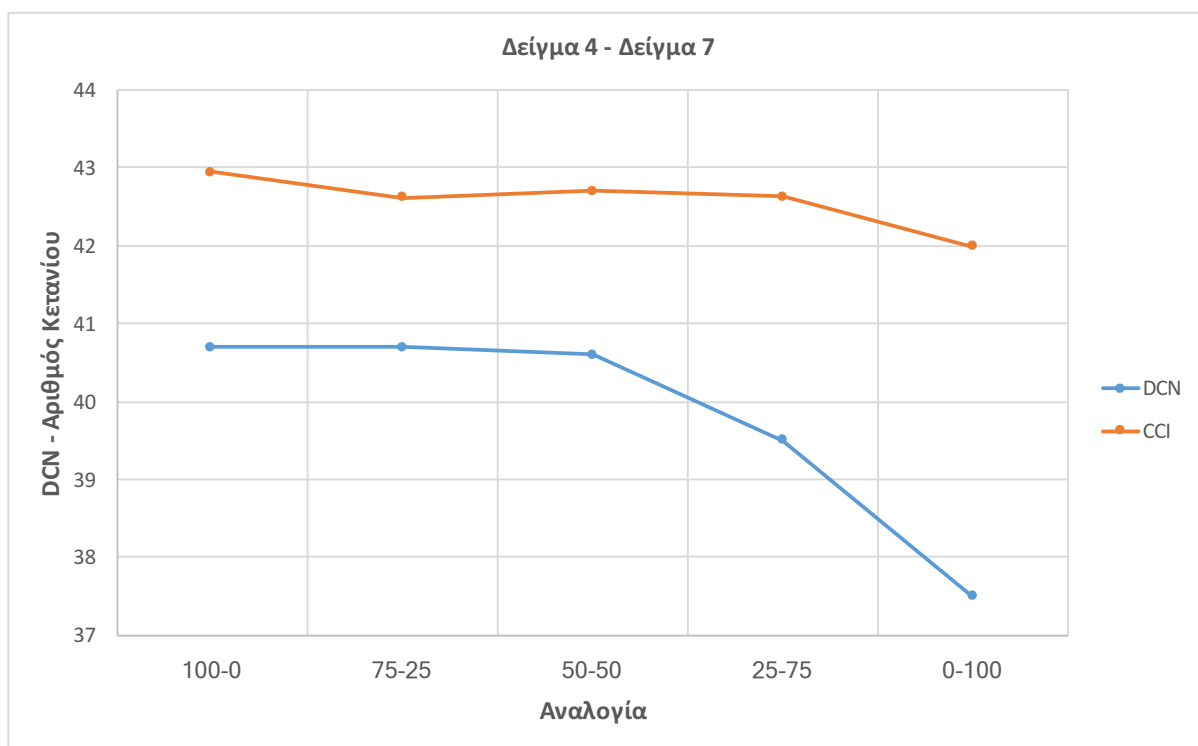


Σχήμα 20: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη κετανίου (ASTM D 976)

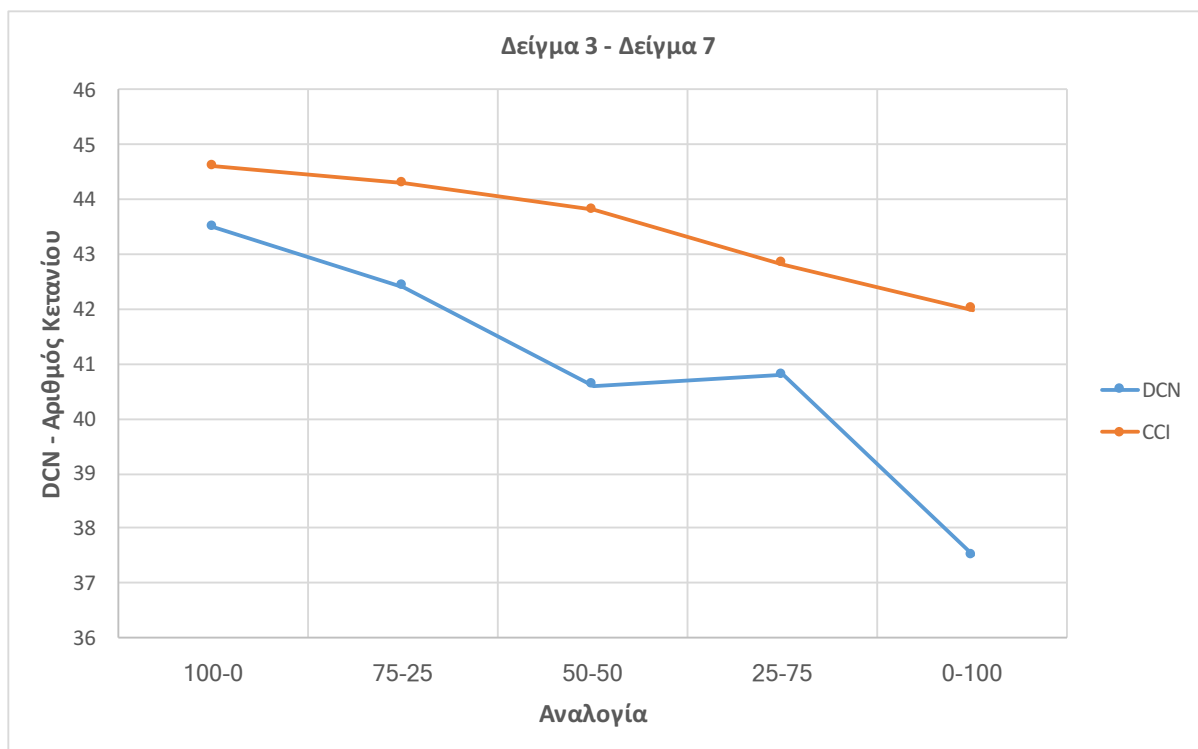
Παρατηρείται πως ο δείκτης κετανίου κατά ISO 4264 δίνει ελαφρώς υψηλότερες τιμές από τις μετρηθείσες με την μεγαλύτερη διαφορά να προκύπτει στο δείγμα 7 όπου ο δείκτης κετανίου υπολογίστηκε 41.98 ενώ ο αριθμός κετανίου υπολογίστηκε 37.5.



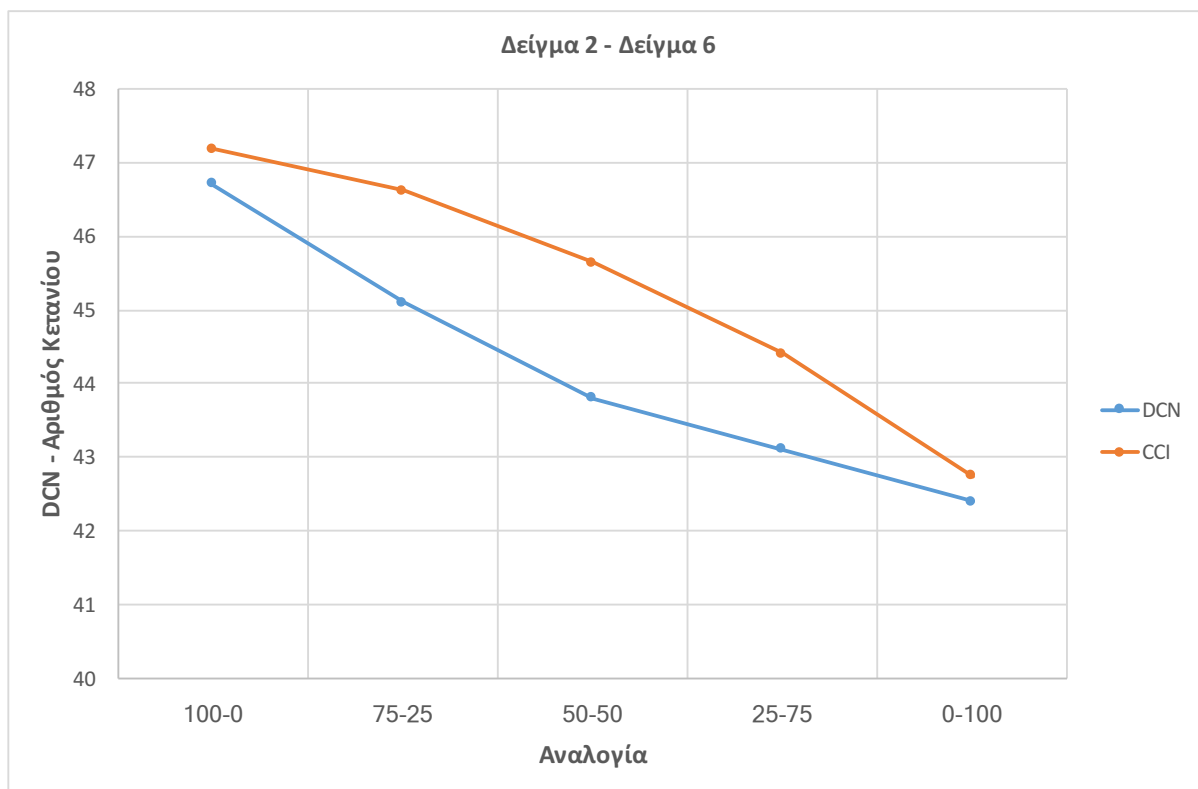
Σχήμα 21: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη κετανίου (ISO 4264)



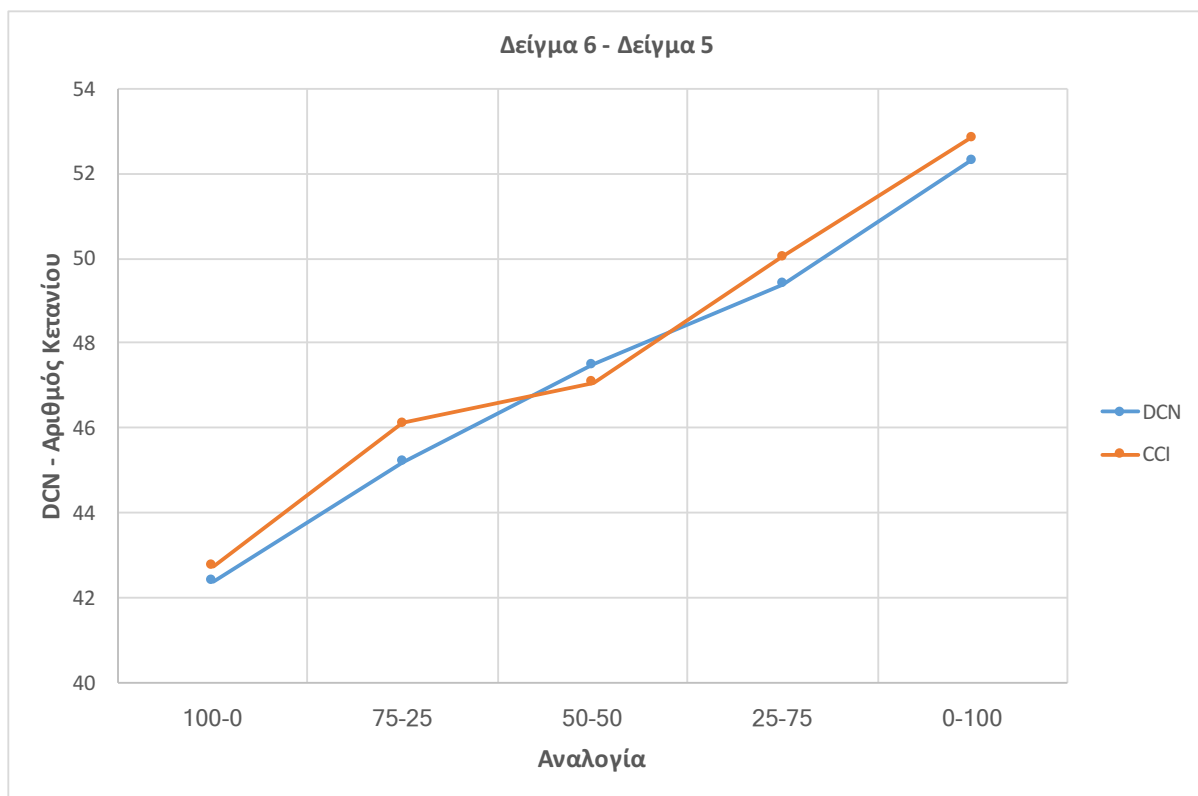
Σχήμα 22: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη κετανίου (ISO 4264) για τα δείγματα 4, 7 και τα μείγματα τους.



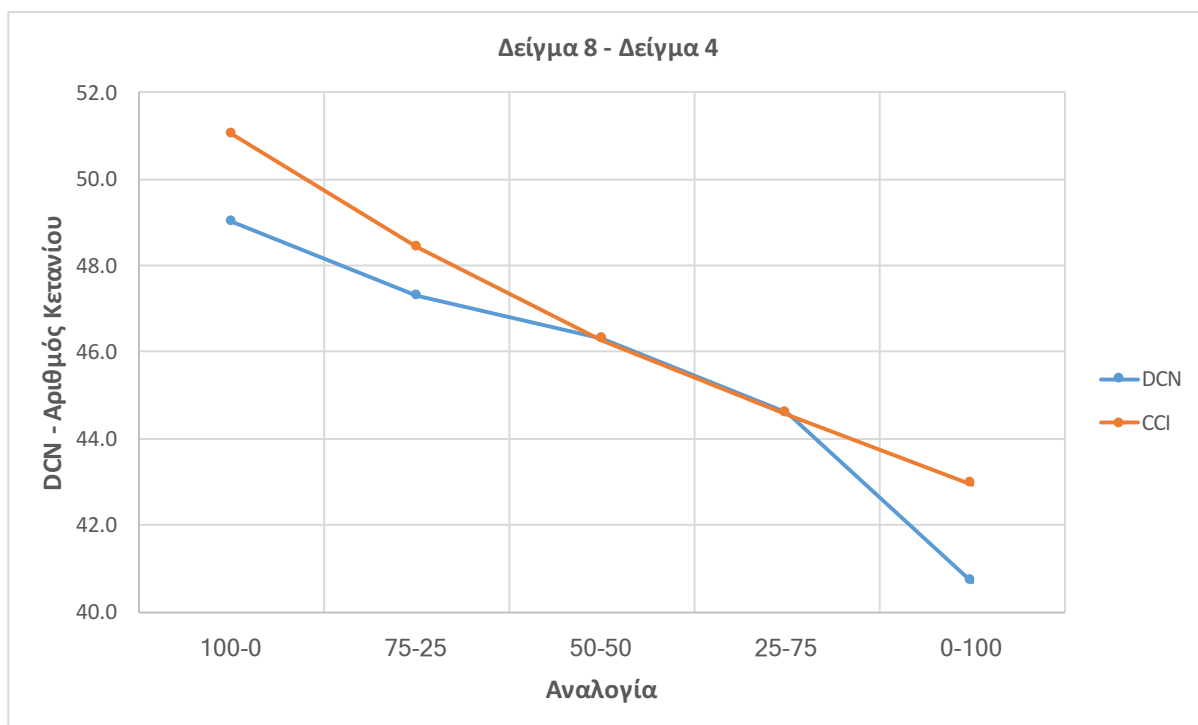
Σχήμα 23: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη κετανίου (ISO 4264) για τα δείγματα 3, 7 και τα μείγματα τους.



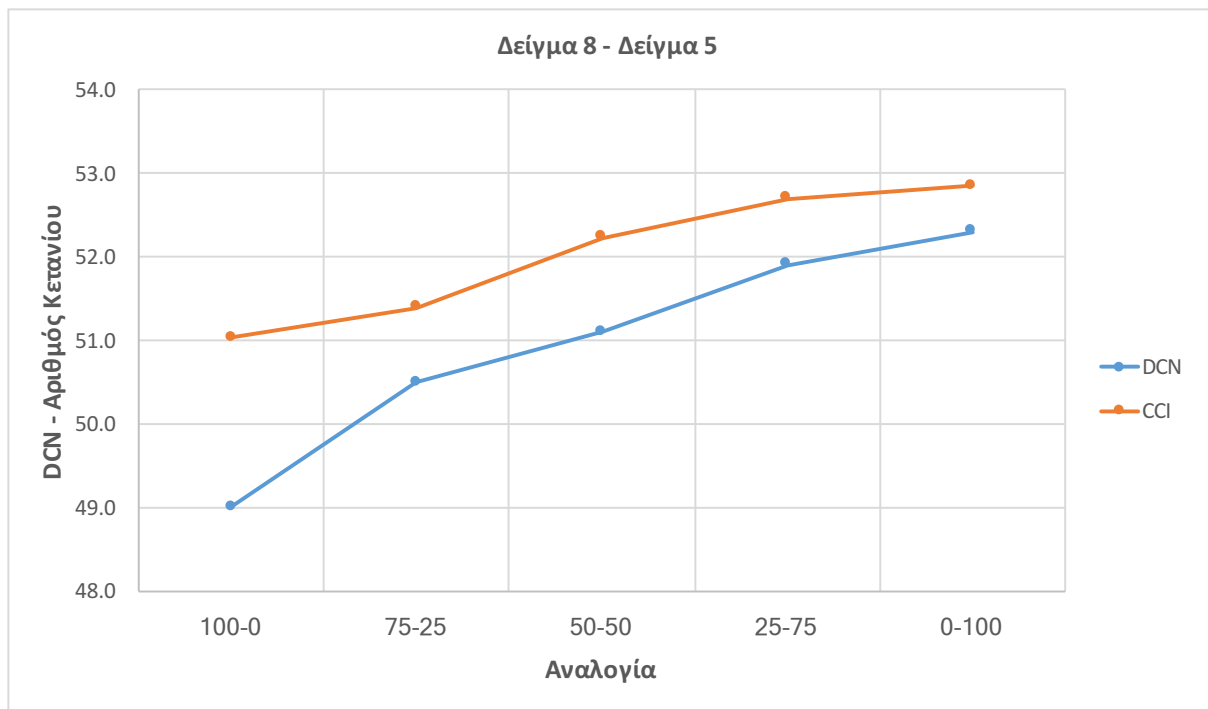
Σχήμα 24: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη κετανίου (ISO 4264) για τα δείγματα 2, 6 και τα μείγματα τους.



Σχήμα 25: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη κετανίου (ISO 4264) για τα δείγματα 6, 5 και τα μείγματα τους.



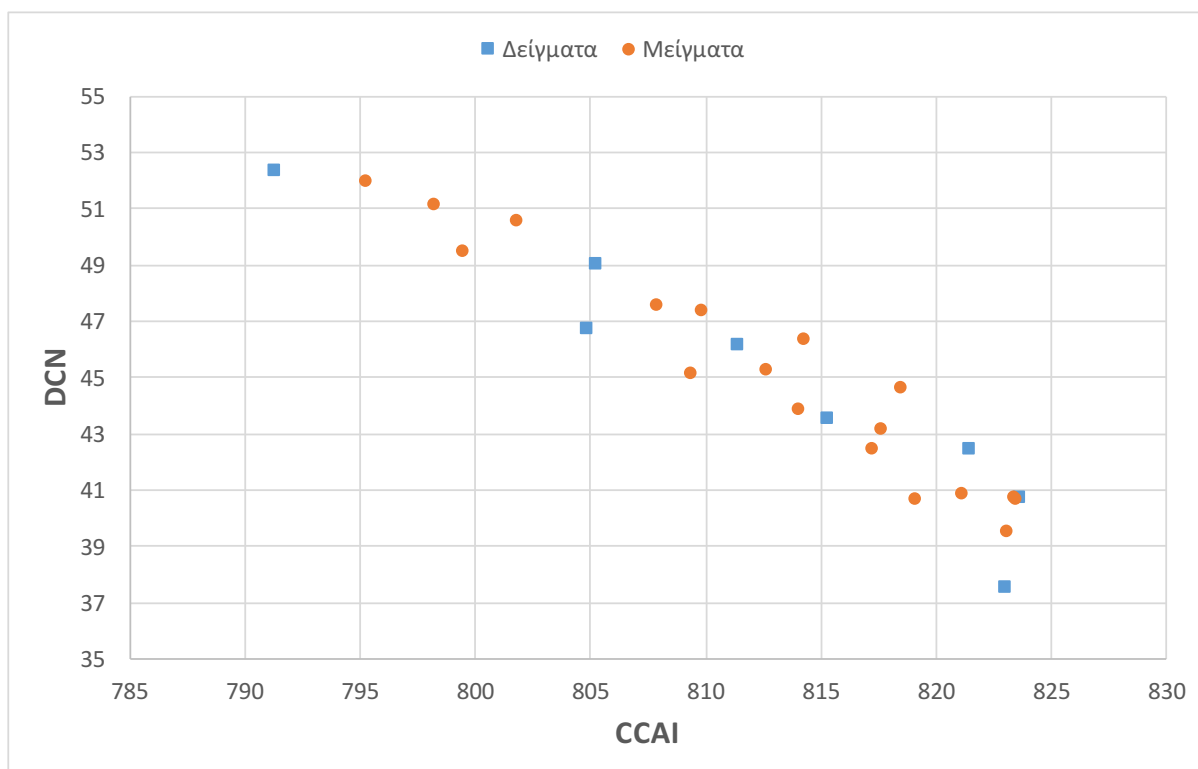
Σχήμα 26: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη κετανίου (ISO 4264) για τα δείγματα 8, 4 και τα μείγματα τους.



Σχήμα 27: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη κετανίου (ISO 4264) για τα δείγματα 8, 5 και τα μείγματα τους.

3.5 DCN - CCAI

Παρουσιάζεται γραφικά η σχέση μεταξύ του αριθμού κετανίου και του δείκτη αρωματικότητας για τα δείγματα που εξετάστηκαν.

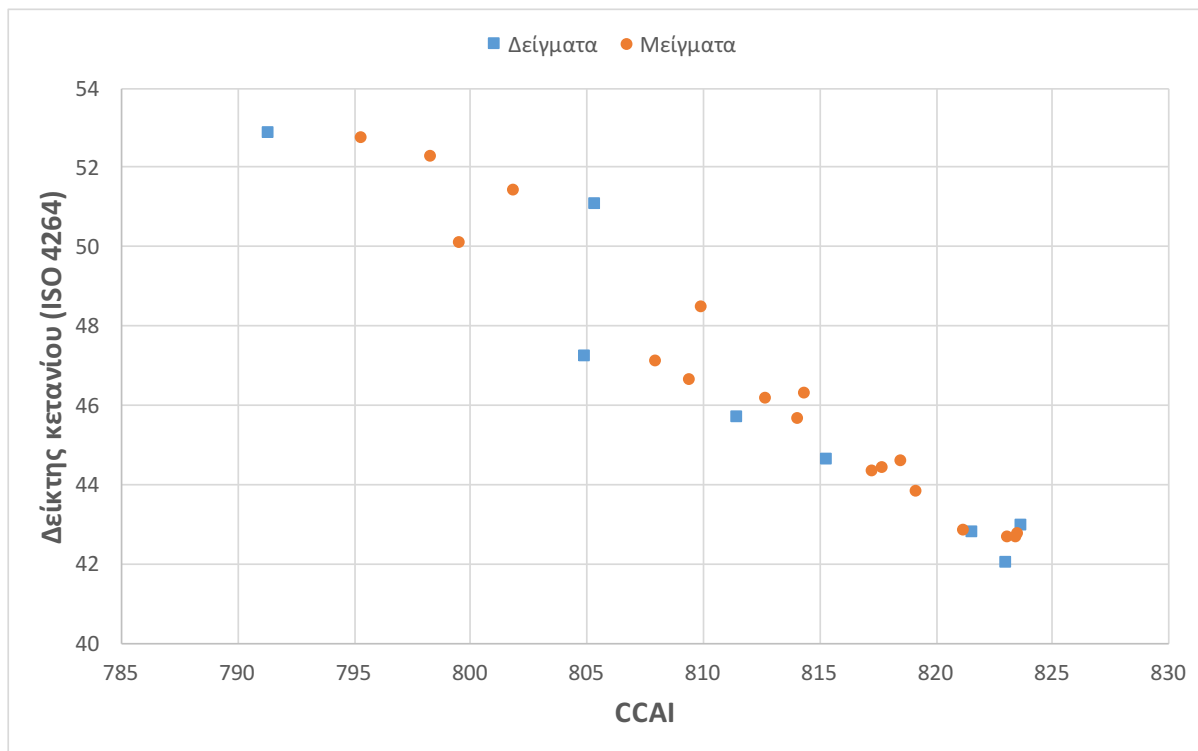


Σχήμα 28: Μεταβολή του αριθμού κετανίου σε σχέση με τον δείκτη αρωματικότητας.

Παρατηρείται μια γραμμική σχέση μεταξύ των παραμέτρων για τιμές μέτριας και χαμηλής ποιότητας ανάφλεξης. Σε αυτή την περιοχή μπορεί να γίνει μια εκτίμηση του αριθμού κετανίου από τον δείκτη αρωματικότητας. Αύξηση της τιμής του αριθμού κετανίου αντιστοιχεί σε μείωση του δείκτη αρωματικότητας αφού ο δείκτης αρωματικότητας έχει φθίνουσα σχέση με την ποιότητα ανάφλεξης.

3.6 CCI (ISO 4264) - CCAI

Ακολουθεί διάγραμμα με τις τιμές του δείκτη κετανίου που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο ISO 4264 σε σχέση με αυτές του δείκτη αρωματικότητας:

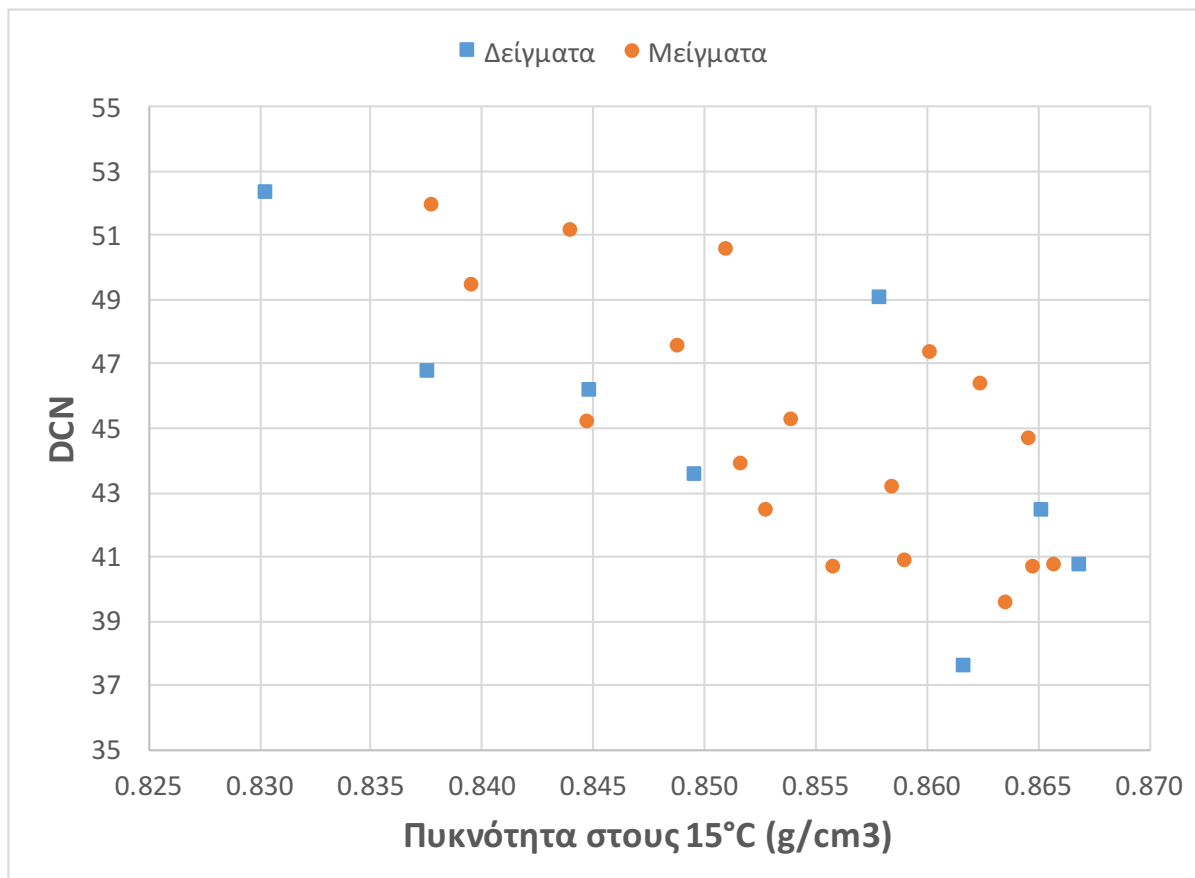


Σχήμα 29: Μεταβολή του δείκτη κετανίου (ISO 4264) σε σχέση με τον δείκτη αρωματικότητας.

Αντίστοιχα με το σχήμα 28 (μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με το δείκτη αρωματικότητας) και στο σχήμα 29 παρατηρείται γραμμική συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων για δείγματα μεσαίας και χαμηλής ποιότητας ανάφλεξης.

3.7 DCN - Πυκνότητα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τιμές του αριθμού κετανίου σε σχέση με την πυκνότητα στους 15°C για τα δείγματα που εξετάστηκαν:

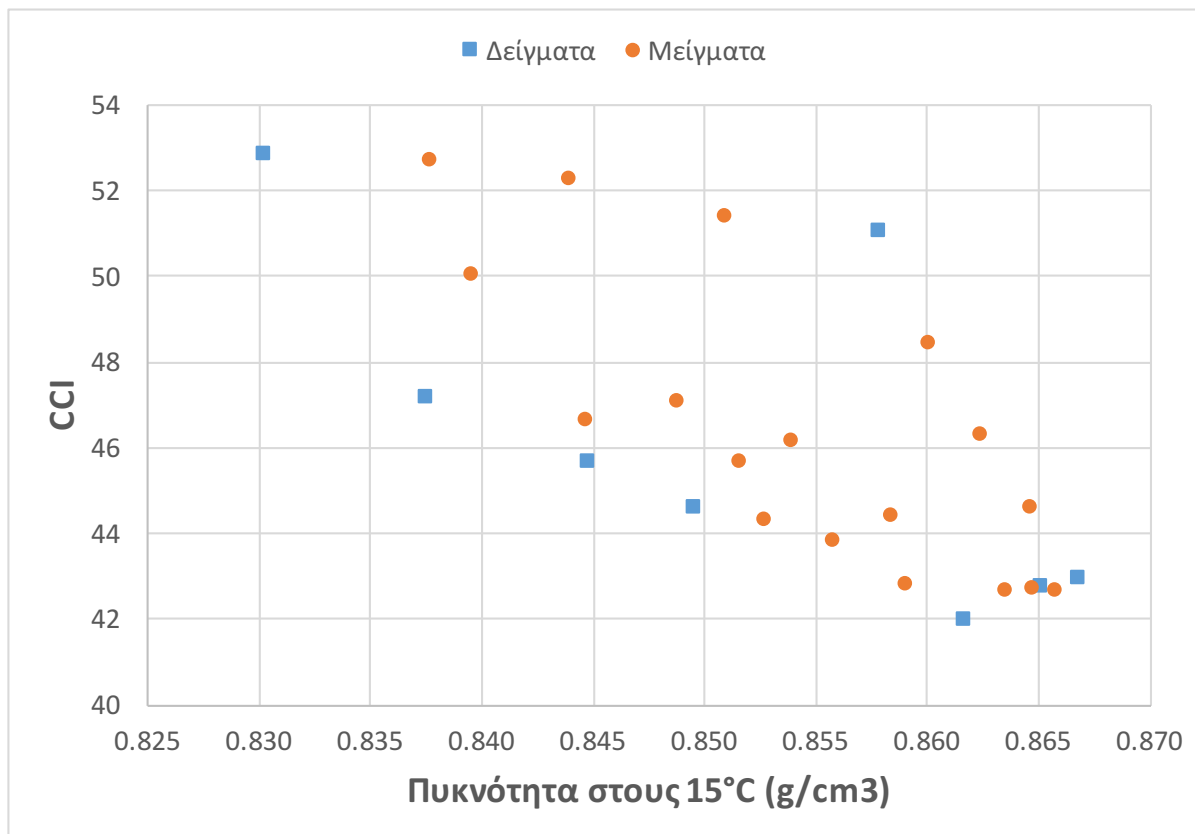


Σχήμα 30: Μεταβολή του αριθμού κετανίου σε σχέση με την πυκνότητα.

Παρατηρείται πως τα δείγματα με υψηλή πυκνότητα έχουν μικρότερο αριθμό κετανίου και τα ελαφρύτερα δείγματα υψηλότερο αριθμό κετανίου, άρα καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης. Ωστόσο αν και παρατηρείται ελαφρώς γραμμική σχέση, αυτή δεν είναι απόλυτη και η πυκνότητα δεν μπορεί να οδηγήσει σε μια καλή εκτίμηση του αριθμού κετανίου.

3.8 CCI - Πυκνότητα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τιμές του δείκτη κετανίου σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 4264 σε σχέση με την πυκνότητα στους 15°C για τα δείγματα που εξετάστηκαν:

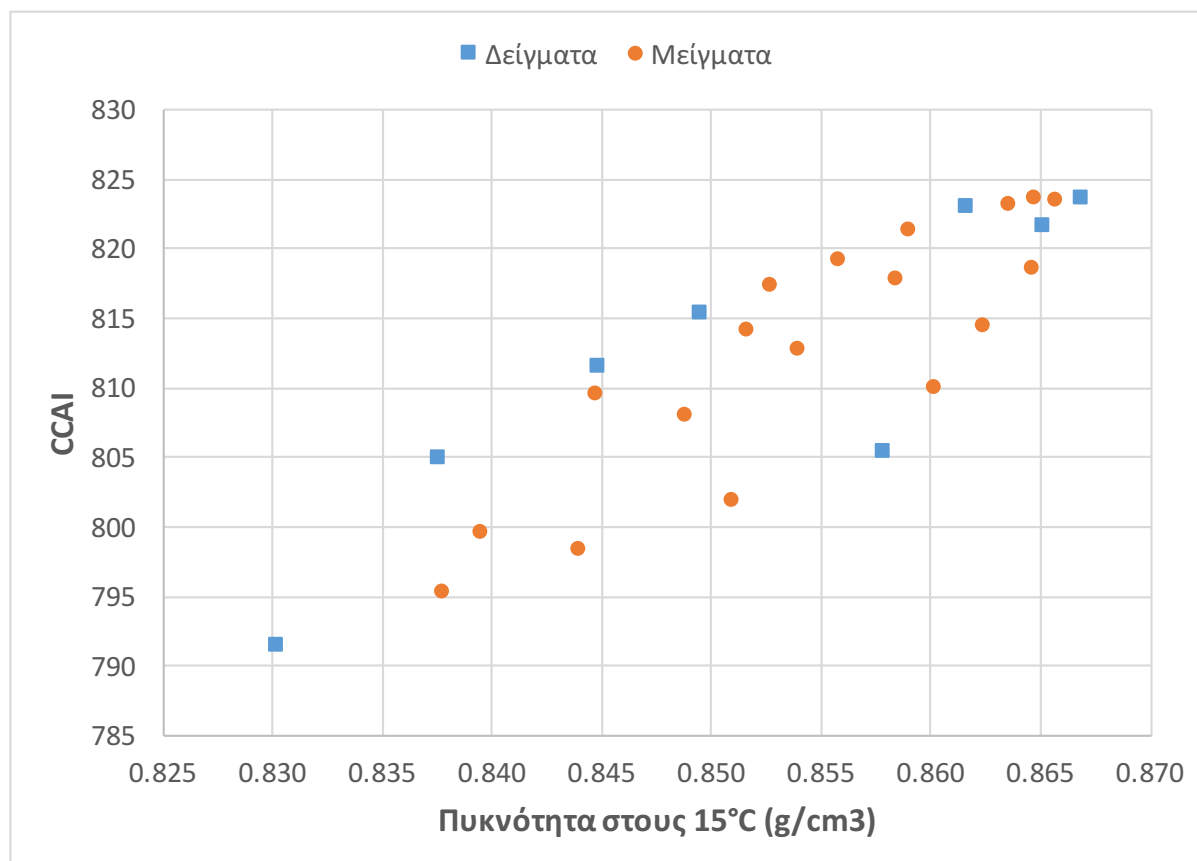


Σχήμα 31: Μεταβολή του δείκτη κετανίου (ISO 4264) σε σχέση με την πυκνότητα.

Στο σχήμα 31 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ δεικτών κετανίου και πυκνότητας. Παρατηρούνται ανάλογες συσχετίσεις όπως στο σχήμα 30 για τον αριθμό κετανίου. Η εκτίμηση του δείκτη κετανίου δεδομένης της πυκνότητας μπορεί να γίνει μόνο ποιοτικά.

3.9 CCAI - Πυκνότητα

Στο ακόλουθο διάγραμμα διακρίνεται η μεταβολή του δείκτη αρωματικότητας σε σχέση με την πυκνότητα στους 15°C για τα δείγματα που εξετάστηκαν:

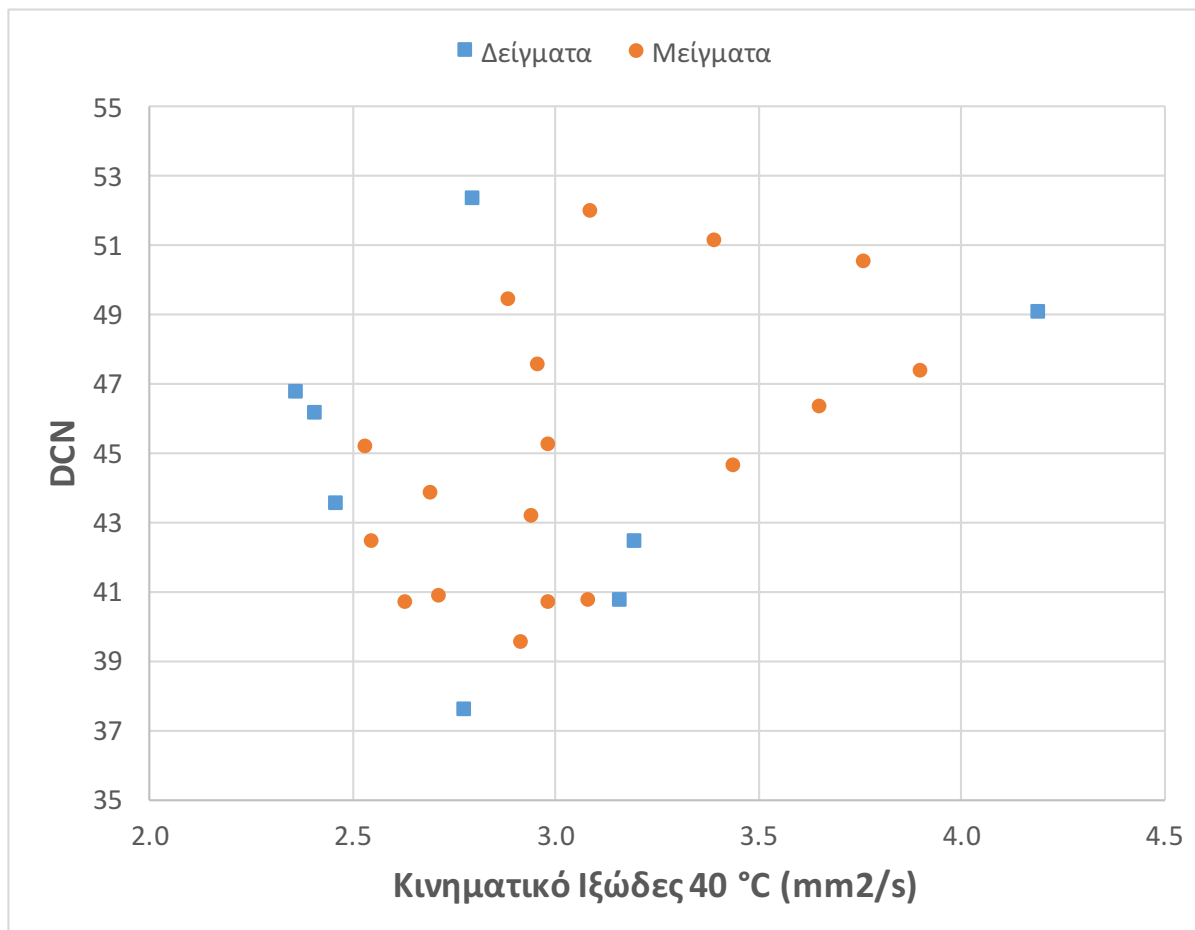


Σχήμα 32: Μεταβολή του δείκτη αρωματικότητας σε σχέση με την πυκνότητα.

Παρατηρείται για το δείκτη αρωματικότητας γραμμική σχέση με την πυκνότητα. Η γραμμικότητα είναι έντονη, συμπεριφορά που αναμενόταν λόγω της συμμετοχής της πυκνότητας στον υπολογισμό του δείκτη αρωματικότητας. Εδώ η τιμή της μίας ιδιότητας μπορεί να οδηγήσει σε μια εκτίμηση της τιμής της άλλης, με λιγότερο καλή προσέγγιση στα δείγματα καλής ποιότητας ανάφλεξης.

3.10 DCN - Κινηματικό Ιξώδες

Ακολουθεί διάγραμμα των τιμών αριθμού κετανίου των δειγμάτων που μετρήθηκαν σε σχέση με το κινηματικό ιξώδες στους 40°C:

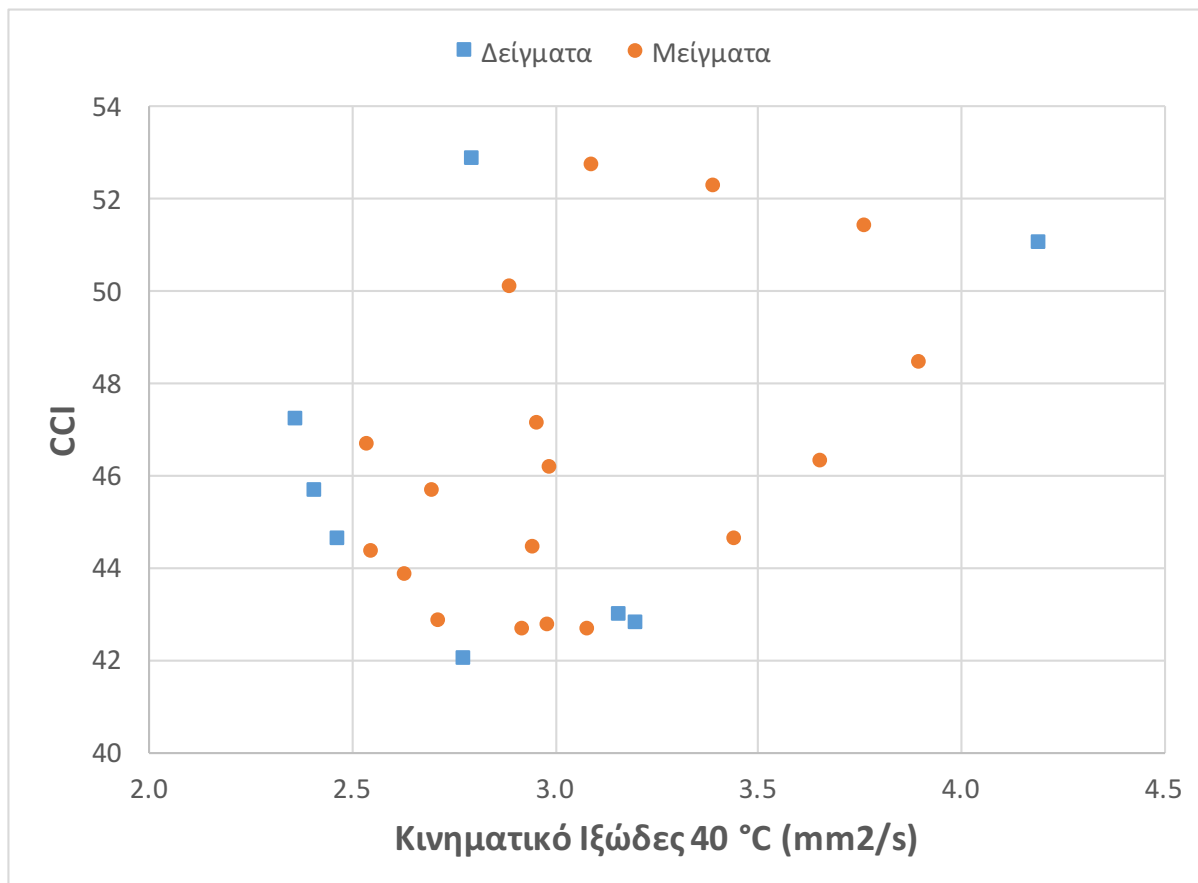


Σχήμα 33: Μεταβολή του αριθμού κετανίου σε σχέση με το κινηματικό ιξώδες.

Παρατηρείται εκτεταμένη διασπορά στις τιμές DCN και κινηματικού ιξώδους. Η τιμή του κινηματικού ιξώδους των δειγμάτων που μετρήθηκαν, παρότι είναι γνωστό πως σχετίζεται με την ποιότητα ανάφλεξης και εξαρτάται από τη σύσταση του καυσίμου, δε παρουσιάζει συσχέτιση με την ποιότητα ανάφλεξής τους.

3.11 CCI - Κινηματικό Ιξώδες

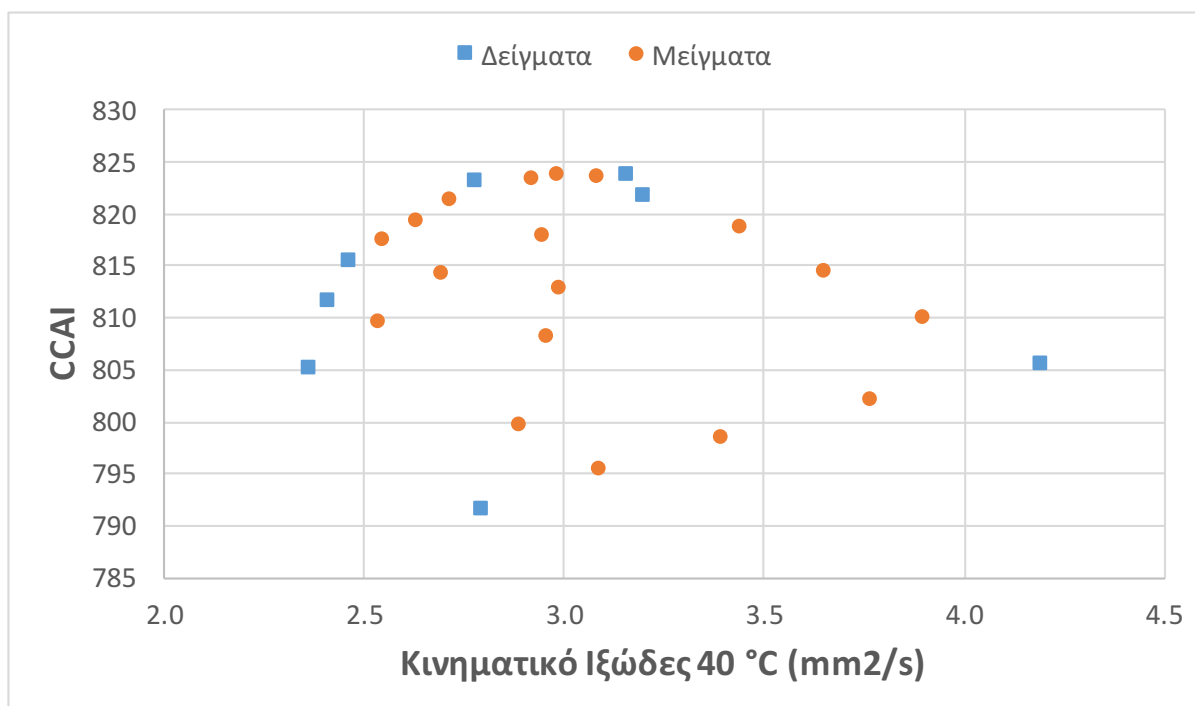
Ακολουθούν οι τιμές του δείκτη κετανίου σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 4264 σε σχέση με τις τιμές κινηματικού ιξώδους στους 40°C για τα δείγματα που εξετάστηκαν:



Σχήμα 34: Μεταβολή του δείκτη κετανίου (ISO 4264) σε σχέση με το κινηματικό ιξώδες.

3.12 CCAI - Κινηματικό Ιξώδες

Το ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζει τις τιμές του δείκτη αρωματικότητας των δειγμάτων σε σχέση με το κινηματικό ιξώδες τους στους 40°C:

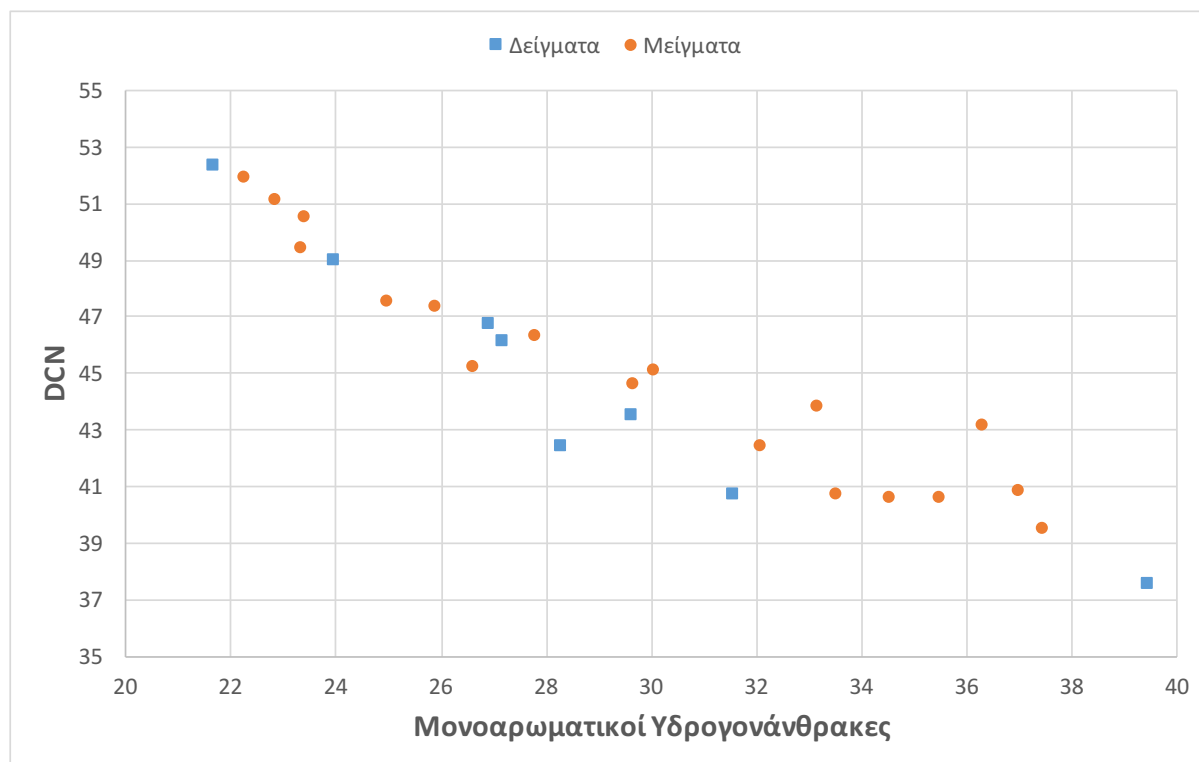


Σχήμα 35: Μεταβολή του δείκτη αρωματικότητας σε σχέση με το κινηματικό ιξώδες.

Στα σχήματα 33, 34 και 35 παρουσιάζεται η μεταβολή των δεικτών ποιότητας ανάφλεξης (δείκτες κετανίου, δείκτης αρωματικότητας) σε σχέση με τη μεταβολή του κινηματικού ιξώδους. Παρατηρείται πως, όπως και με τον αριθμό κετανίου, δεν υπάρχει κάποια εμφανής σχέση μεταξύ των ιδιοτήτων. Ακόμα και στην περίπτωση του δείκτη αρωματικότητας, του οποίου η σχέση υπολογισμού περιέχει την τιμή του ιξώδους, η διασπορά είναι εκτεταμένη.

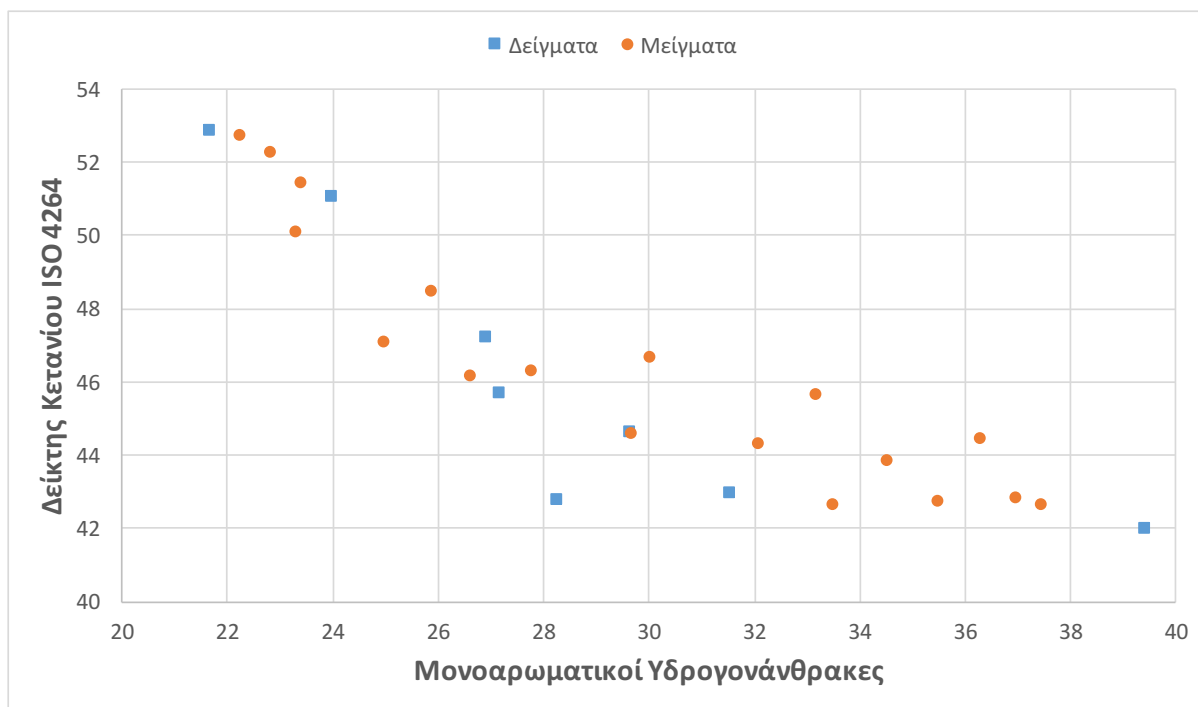
3.13 Συσχέτιση Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Μονοαρωματικούς Υδρογονάνθρακες.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ο αριθμός κετανίου, ο δείκτης κετανίου υπολογισμένος με τη μέθοδο ISO 4264 και ο δείκτης αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες:

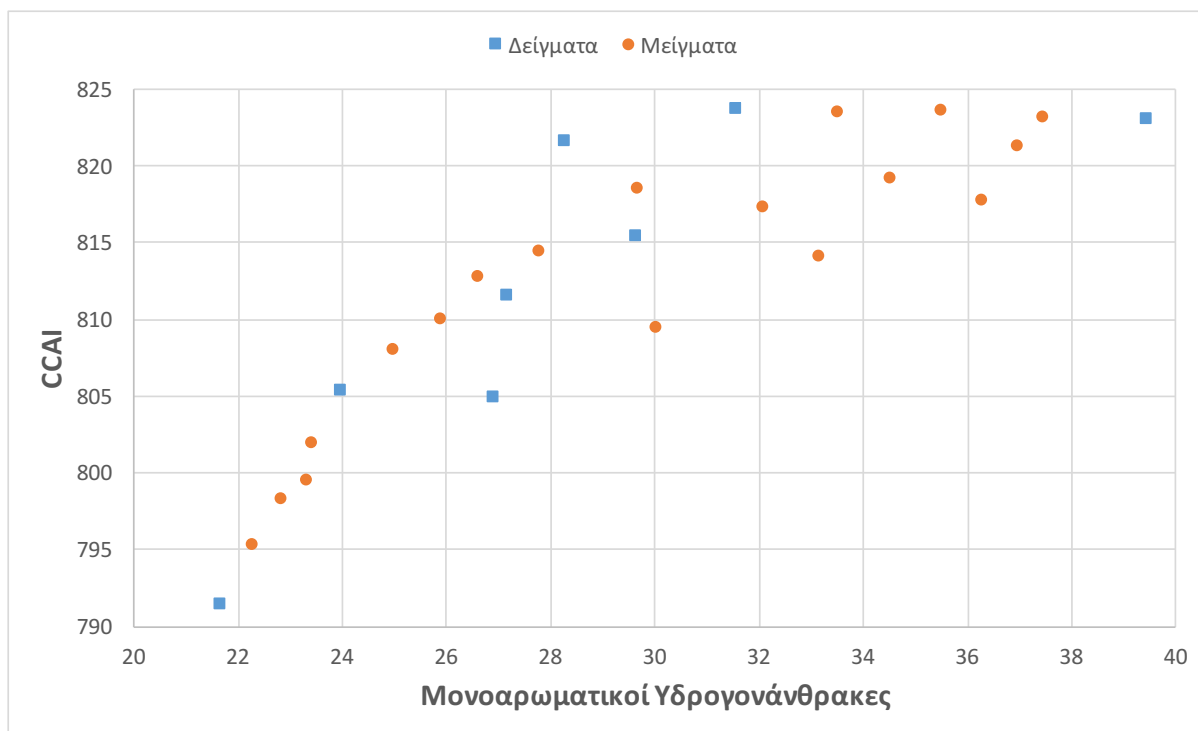


Σχήμα 36: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με την περιεκτικότητα σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Παρατηρείται γραμμικότητα μεταξύ του αριθμού κετανίου και της περιεκτικότητας σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες (Σχήμα 36). Για τους δείκτες κετανίου η γραμμικότητα είναι πιο έντονη, κάτι που εξηγείται λόγω της εξάρτησής τους από την πυκνότητα. Η πυκνότητα είναι ένδειξη παρουσίας αρωματικών υδρογονανθράκων. Από το σύνολο των μετρήσεων φαίνεται πως η περιεκτικότητα σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες αποτελεί ενδεικτική τιμή της ποιότητας ανάφλεξης και μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα για την περιοχή στην οποία θα βρίσκεται ο αριθμός κετανίου. Αυξημένη περιεκτικότητα σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες αντιστοιχεί σε μειωμένη ποιότητα ανάφλεξης.



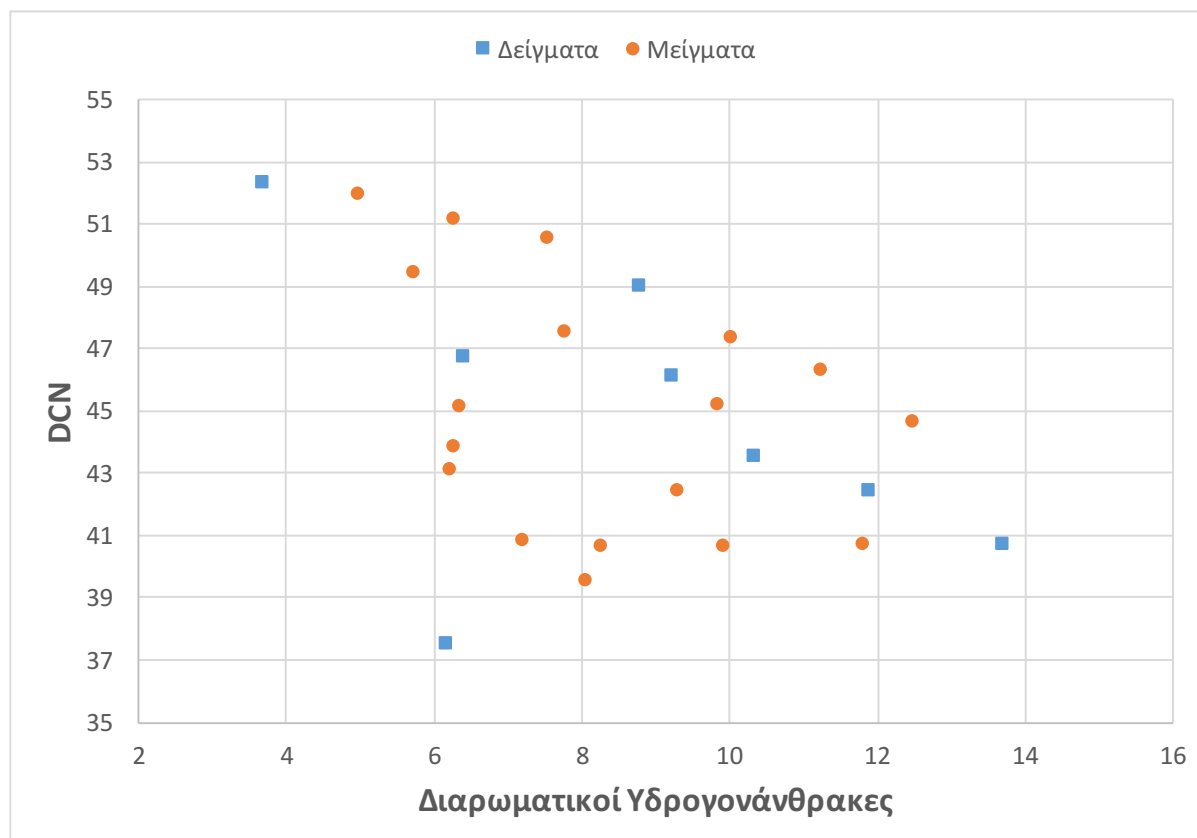
Σχήμα 37: Μεταβολή δείκτη κετανίου (ISO 4264) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 38: Μεταβολή δείκτη αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

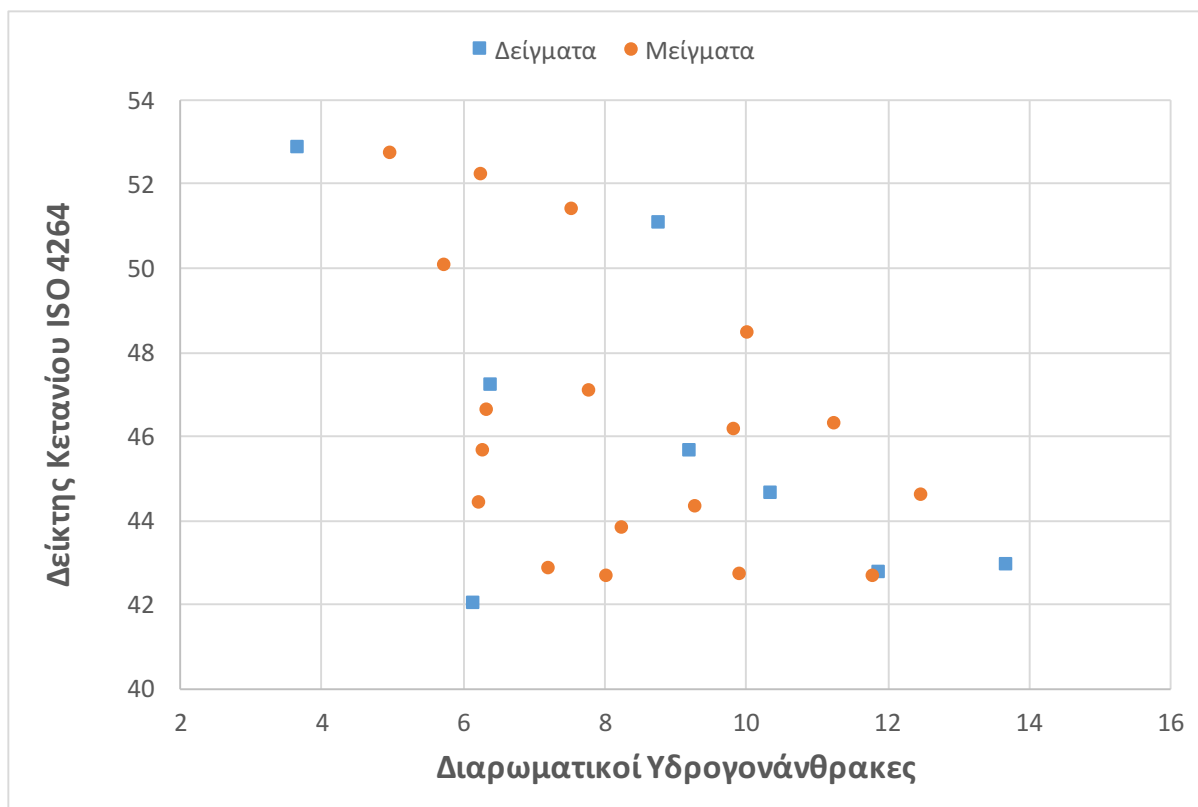
3.14 Συσχέτιση Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Διαρωματικούς Υδρογονάνθρακες

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ο αριθμός κετανίου, ο δείκτης κετανίου υπολογισμένος με τη μέθοδο ISO 4264 και ο δείκτης αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε διαρωματικούς υδρογονάνθρακες:

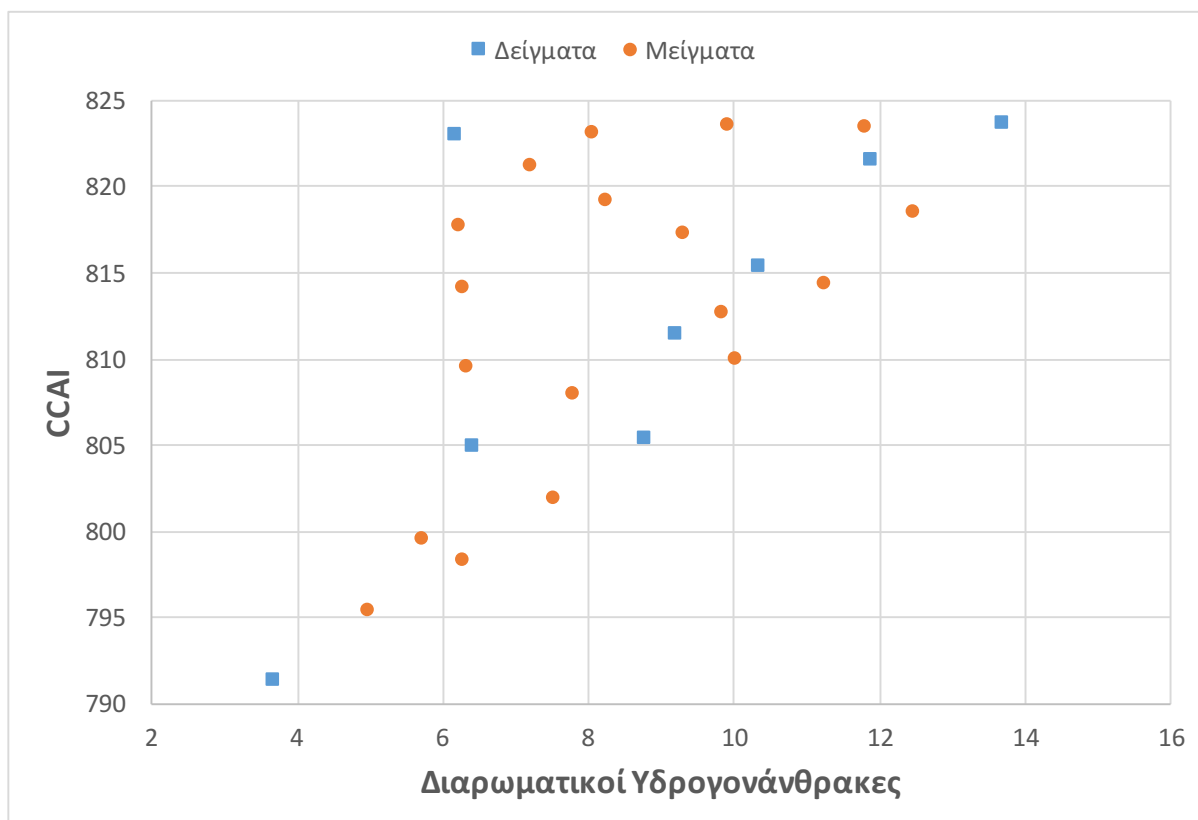


Σχήμα 39: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με την περιεκτικότητα σε διαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Παρατηρείται έντονη διασπορά μεταξύ των δεικτών και της περιεκτικότητας σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Αυτό οφείλεται στις σχετικά μεγάλες τιμές περιεκτικότητας που παρατηρούνται στα περισσότερα δείγματα αλλά και στην μεγάλη διαφοροποίηση που μπορεί να έχει το μόριο ως προς την επιρροή του στην ποιότητα ανάφλεξης ανάλογα με το μέγεθος του υποκαταστάτη. Για παράδειγμα ένα μόριο με έναν αρωματικό δακτύλιο και έναν παραφινικό υποκαταστάτη με 12 άτομα άνθρακα έχει πολύ καλές ιδιότητες ανάφλεξης και συμβάλει στην ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου σε αντίθεση με έναν με 7 άτομα άνθρακα.



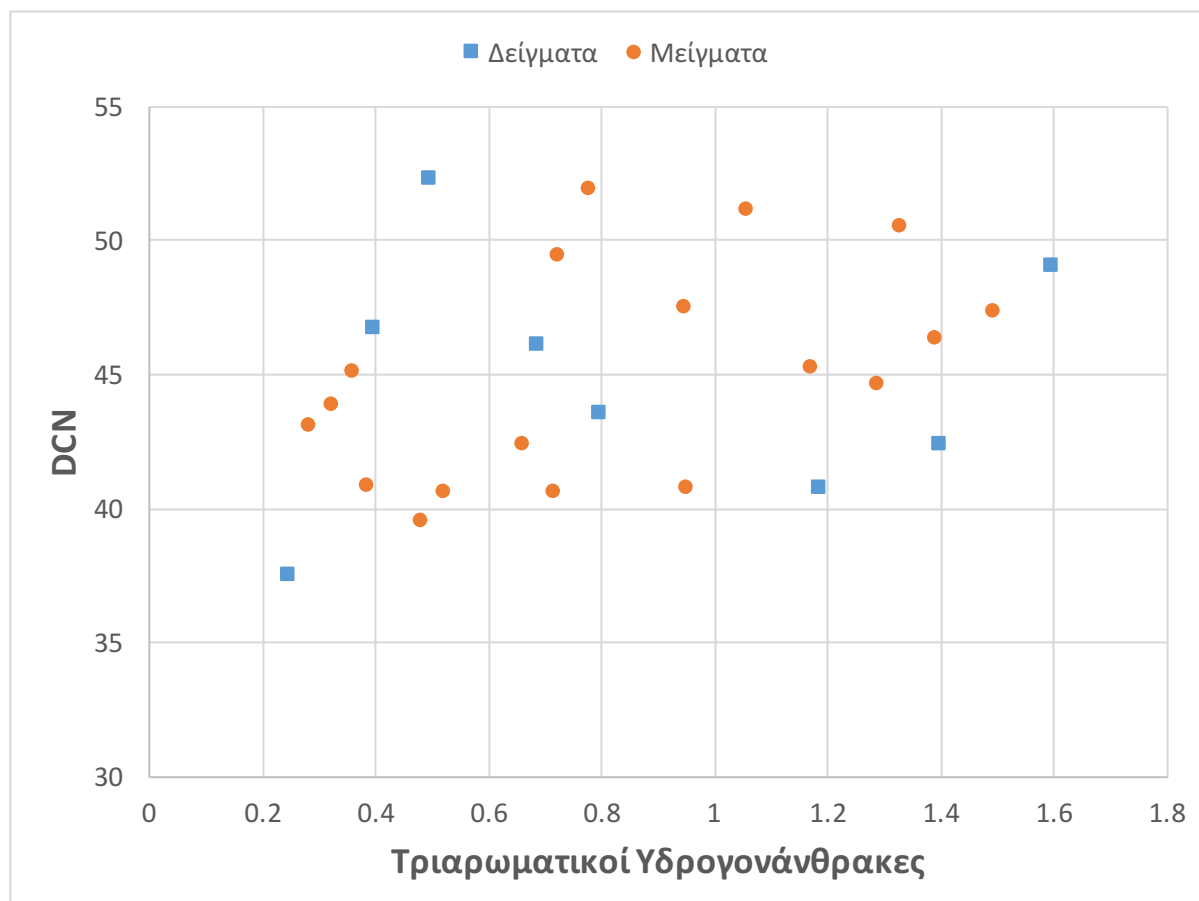
Σχήμα 40: Μεταβολή δείκτη κετανίου (ISO 4264) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε διαρωματικούς υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 41: Μεταβολή δείκτη αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε διαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

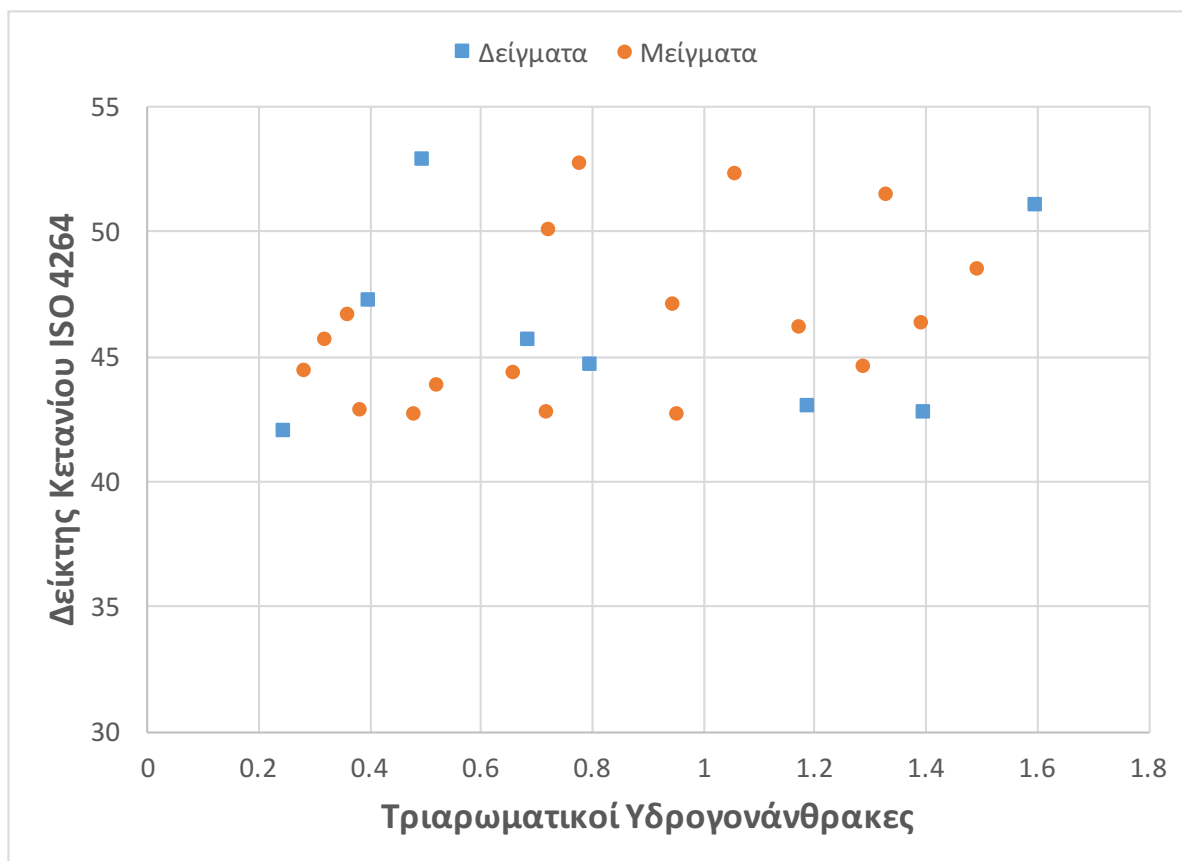
3.15 Συσχέτιση Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Τριαρωματικούς Υδρογονάνθρακες

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ο αριθμός κετανίου, ο δείκτης κετανίου υπολογισμένος με τη μέθοδο ISO 4264 και ο δείκτης αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε τριαρωματικούς υδρογονάνθρακες:

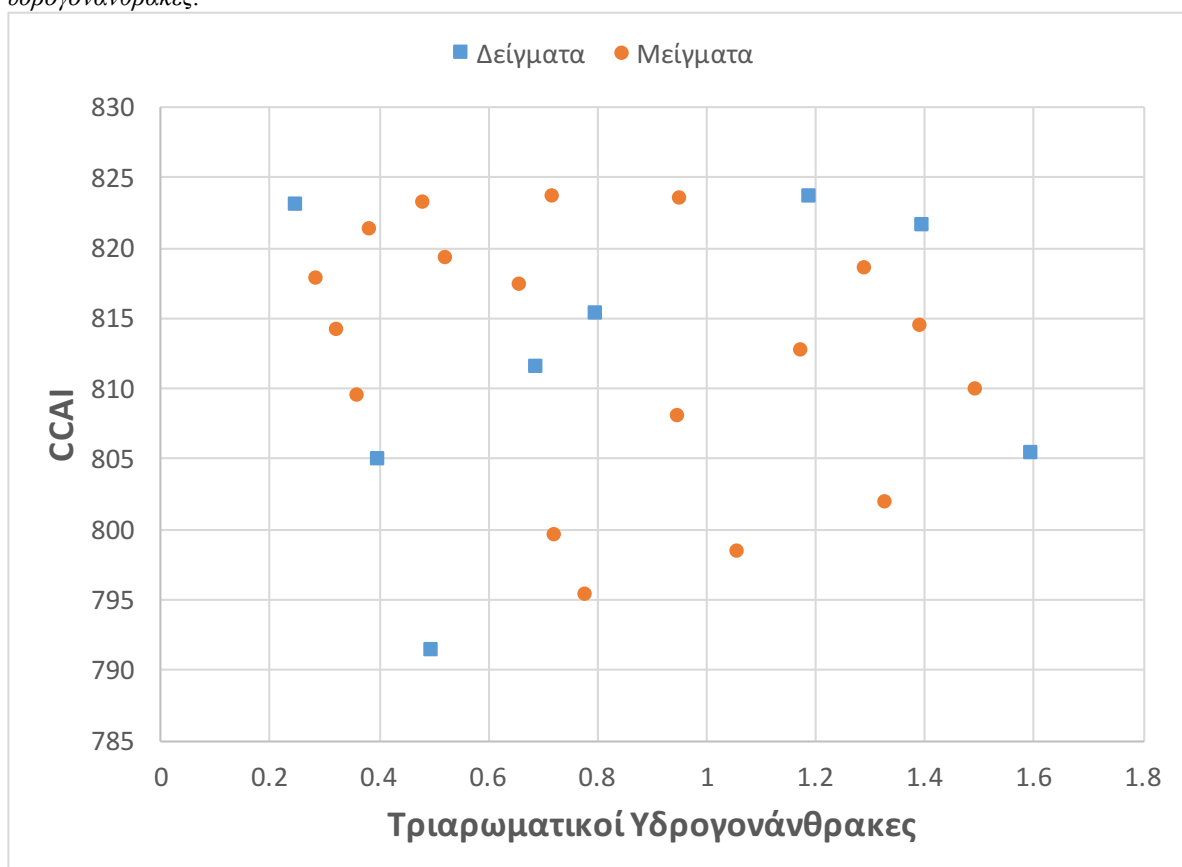


42: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με την περιεκτικότητα σε τριαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Στα σχήματα 42, 43 και 44 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε τριαρωματικούς υδρογονάνθρακες συναρτήσει του αριθμού κετανίου, του δείκτη κετανίου και του δείκτη αρωματικότητας αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε τριαρωματικά στο εύρος καυσίμων που εξετάστηκαν δεν μπορεί να οδηγήσει σε εκτίμηση της ποιότητας ανάφλεξης, μιας και ακόμα και η χαμηλή περιεκτικότητα δεν αντιστοιχεί πάντα σε καλή ποιότητα ανάφλεξης.



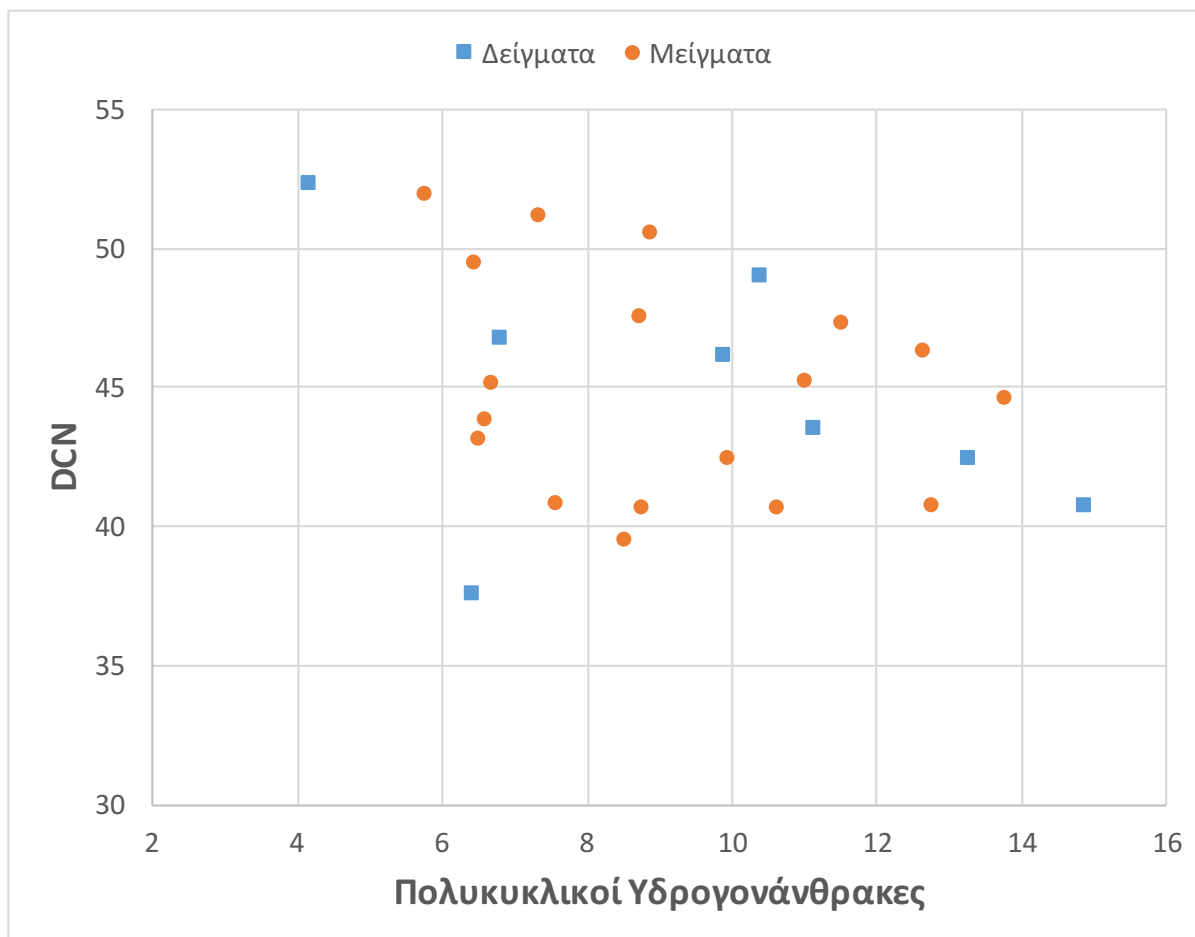
Σχήμα 43: Μεταβολή δείκτη κετανίου (ISO 4264) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε τριαρωματικούς υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 44: Μεταβολή δείκτη αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε τριαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

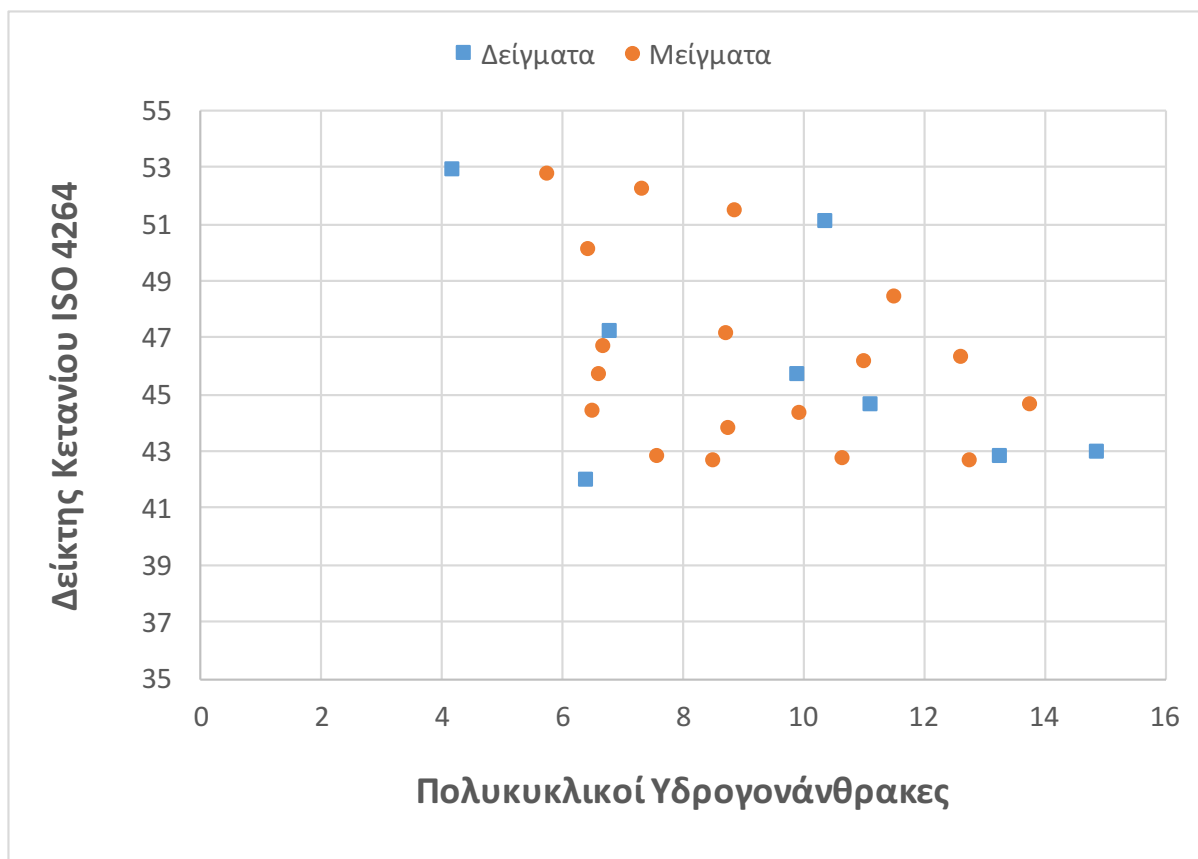
3.16 Συσχέτιση Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Πολυκυκλικούς Υδρογονάνθρακες

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ο αριθμός κετανίου, ο δείκτης κετανίου υπολογισμένος με τη μέθοδο ISO 4264 και ο δείκτης αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες (δηλαδή το σύνολο διαρωματικών και τριαρωματικών υδρογονανθράκων):

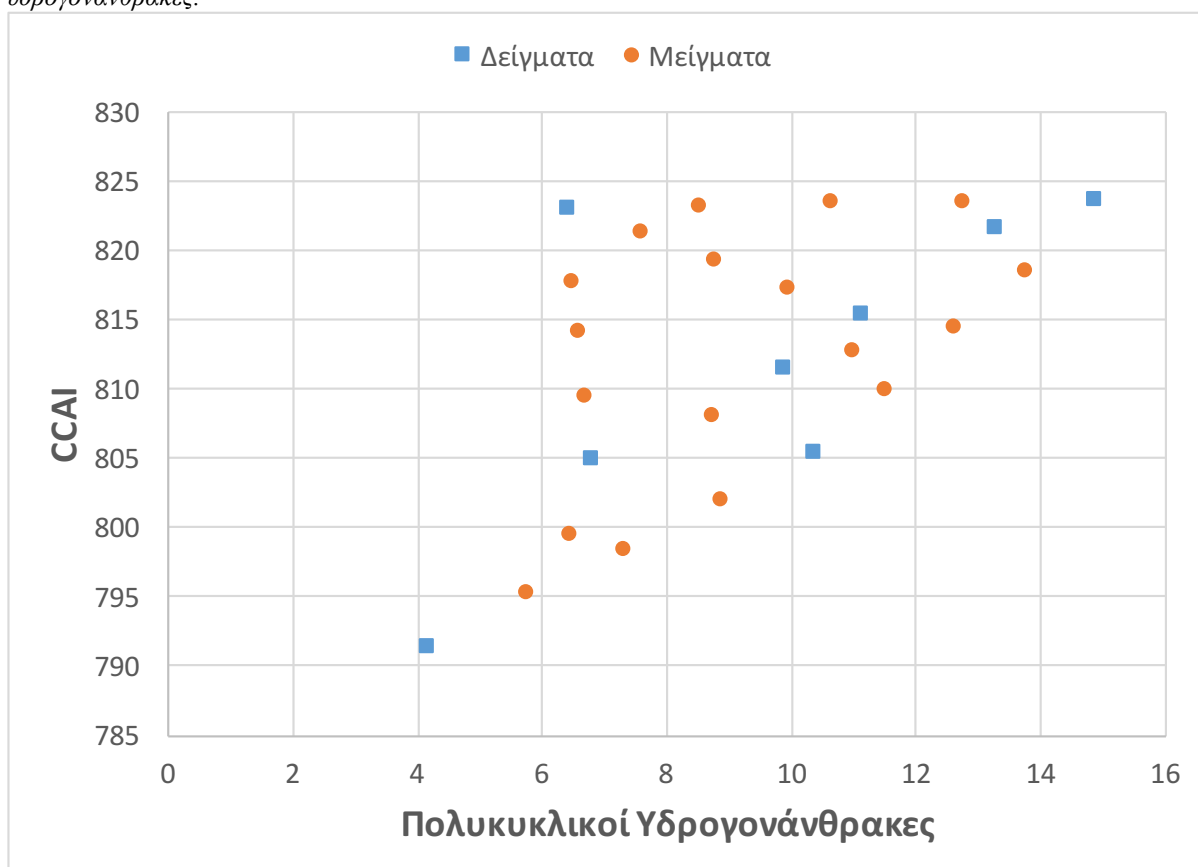


Σχήμα 45: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με την περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες.

Στα σχήματα 45, 46, και 47 παρουσιάζονται οι σχέσεις μεταξύ αριθμού κετανίου, δείκτη κετανίου και δείκτη αρωματικότητας αντίστοιχα με την περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, το σύνολο δηλαδή διαρωματικών και τριαρωματικών υδρογονανθράκων. Παρατηρείται στην περίπτωση των πολυκυκλικών μια ασθενής γραμμική συσχέτιση με συγκέντρωση τιμών στην περιοχή μικρής περιεκτικότητας για δείγματα καλής ποιότητας ανάφλεξης. Ο δείκτης αρωματικότητας, που περιέχει την πυκνότητα γραμμικά στην σχέση υπολογισμού του, παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη συσχέτιση. Γενικά παρατηρείται πως ισχύει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση σε πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες τόσο χαμηλότερης ποιότητας ανάφλεξης είναι το καύσιμο.



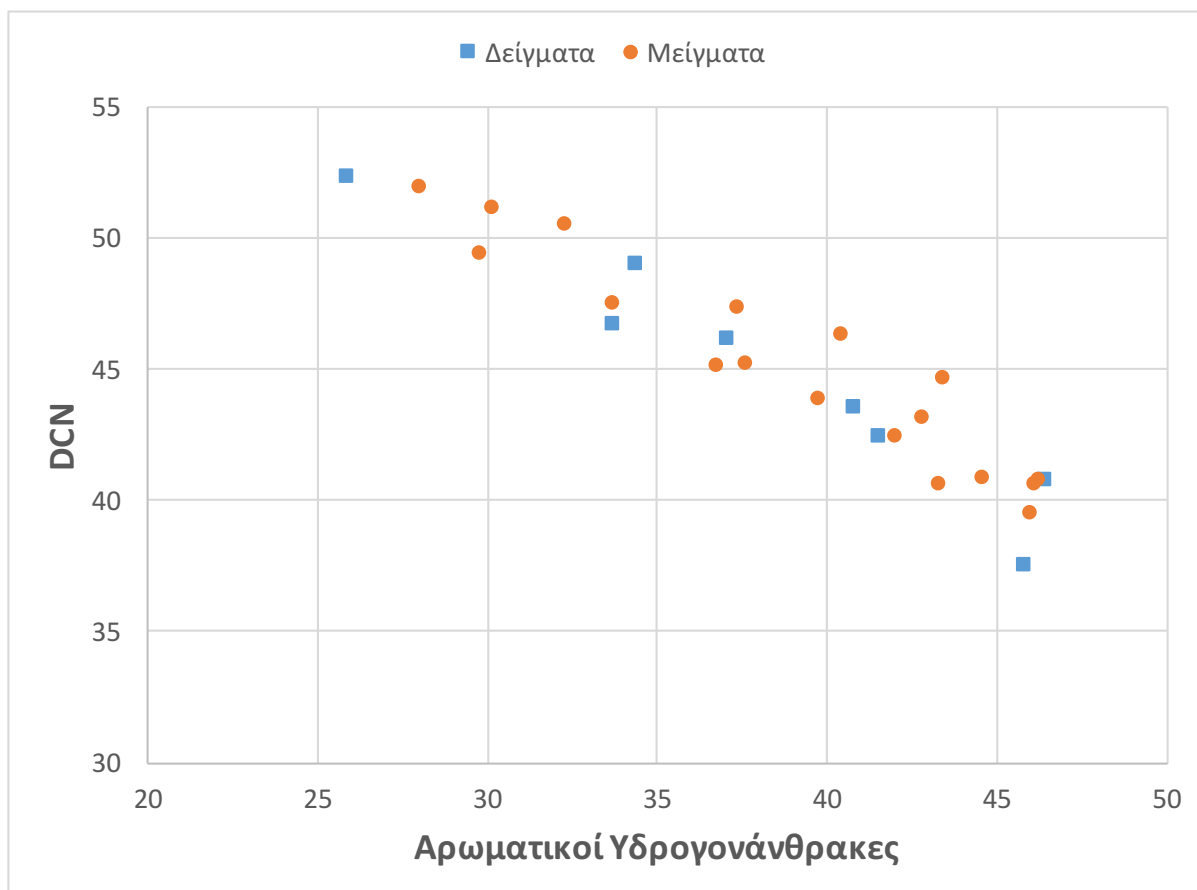
Σχήμα 46: Μεταβολή δείκτη κετανίου (ISO 4264) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες.



Σχήμα 47: Μεταβολή δείκτη αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

3.17 Διαγράμματα Συσχέτισης Δεικτών Ποιότητας Ανάφλεξης - Περιεκτικότητας (m/m) σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες συνολικά

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ο αριθμός κετανίου, ο δείκτης κετανίου υπολογισμένος με τη μέθοδο ISO 4264 και ο δείκτης αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες:



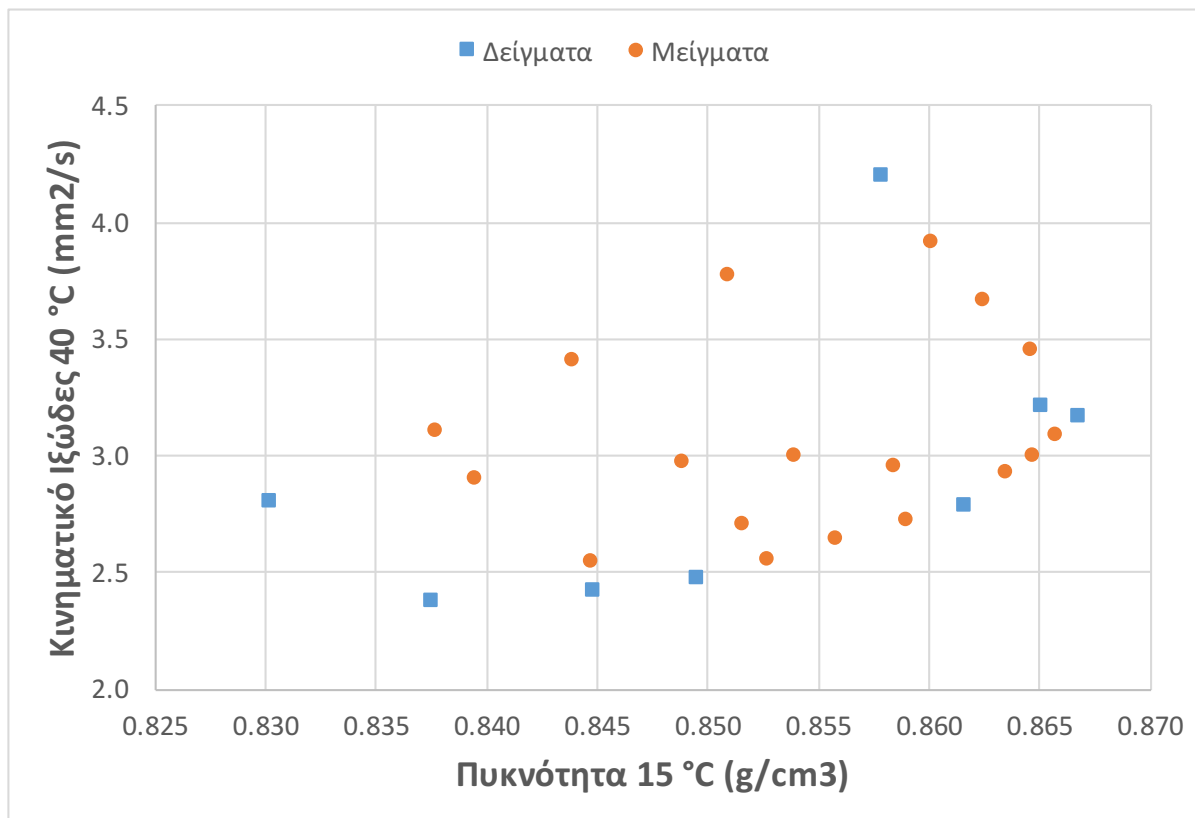
Σχήμα 48: Μεταβολή αριθμού κετανίου σε σχέση με την περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Στα σχήματα 48, 49 και 50 παρουσιάζονται οι τιμές αριθμού κετανίου, δείκτη κετανίου και δείκτη αρωματικότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες συνολικά. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την αρνητική επίδραση της παρουσίας αρωματικών υδρογονανθράκων στην ποιότητα ανάφλεξης ενός καυσίμου. Διαπιστώνεται επίσης η καλή εκτίμηση της ποιότητας ανάφλεξης από τον αριθμό κετανίου και τους δείκτες κετανίου που παρουσιάζουν γραμμική σχέση με την περιεκτικότητα σε αρωματικά.

Όσον αφορά το δείκτη αρωματικότητας, είναι φανερό από τη μορφή του διαγράμματος ότι για την περιοχή στην οποία ανήκουν τα καύσιμα που εξετάστηκαν ο δείκτης μπορεί να οδηγήσει σε μια καλή εκτίμηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά, άρα και της ποιότητας ανάφλεξης.

3.18 Κινηματικό Ιξώδες - Πυκνότητα

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται το κινηματικό ιξώδες των δειγμάτων στους 40 °C σε σχέση με την πυκνότητά τους στους 15 °C:

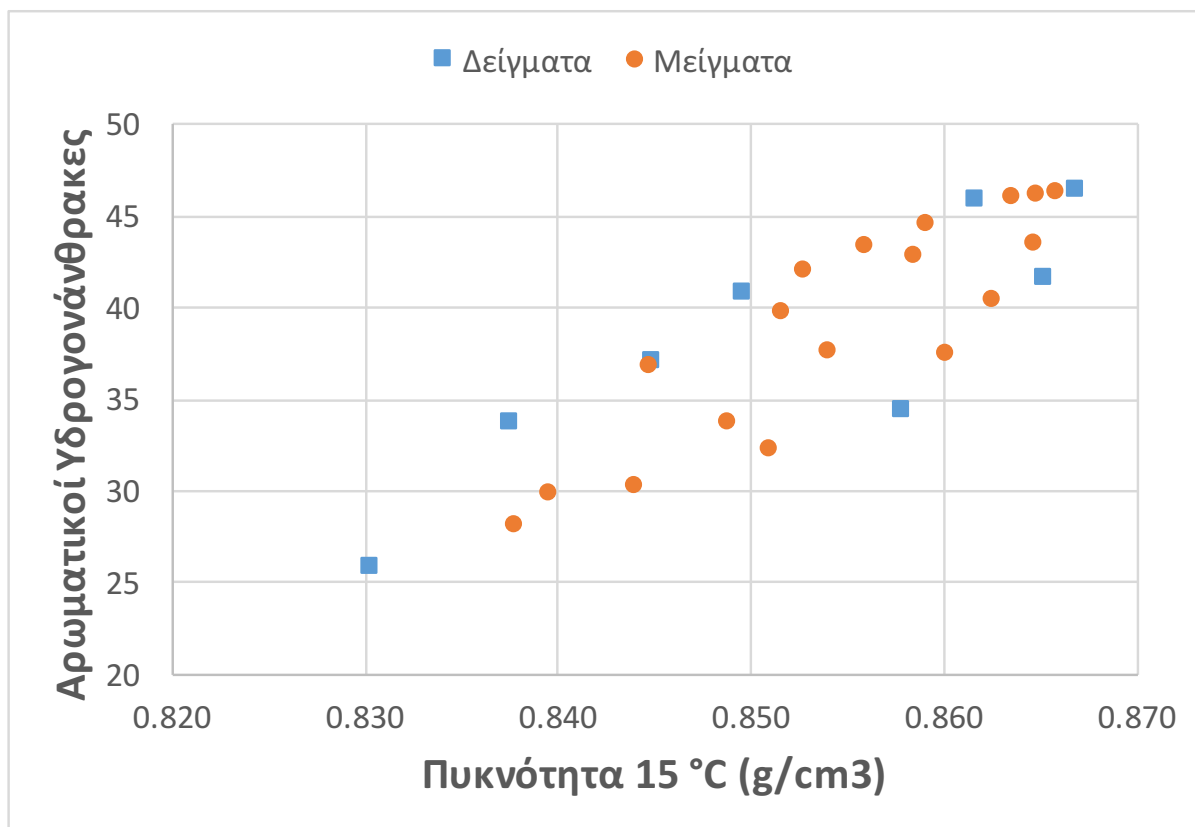


Σχήμα 51: Μεταβολή κινηματικού ιξώδους σε σχέση με την πυκνότητα.

Στο σχήμα 51 παρατίθεται το κινηματικό ιξώδες κάθε δείγματος σε σχέση με την πυκνότητά του. Παρατηρείται πως δεν υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ των δύο ιδιοτήτων, μιας και τα σημεία παρουσιάζουν έντονη διασπορά.

3.19 Περιεκτικότητα (m/m) σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες - Πυκνότητα

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε σχέση με την πυκνότητά τους στους 15 °C:

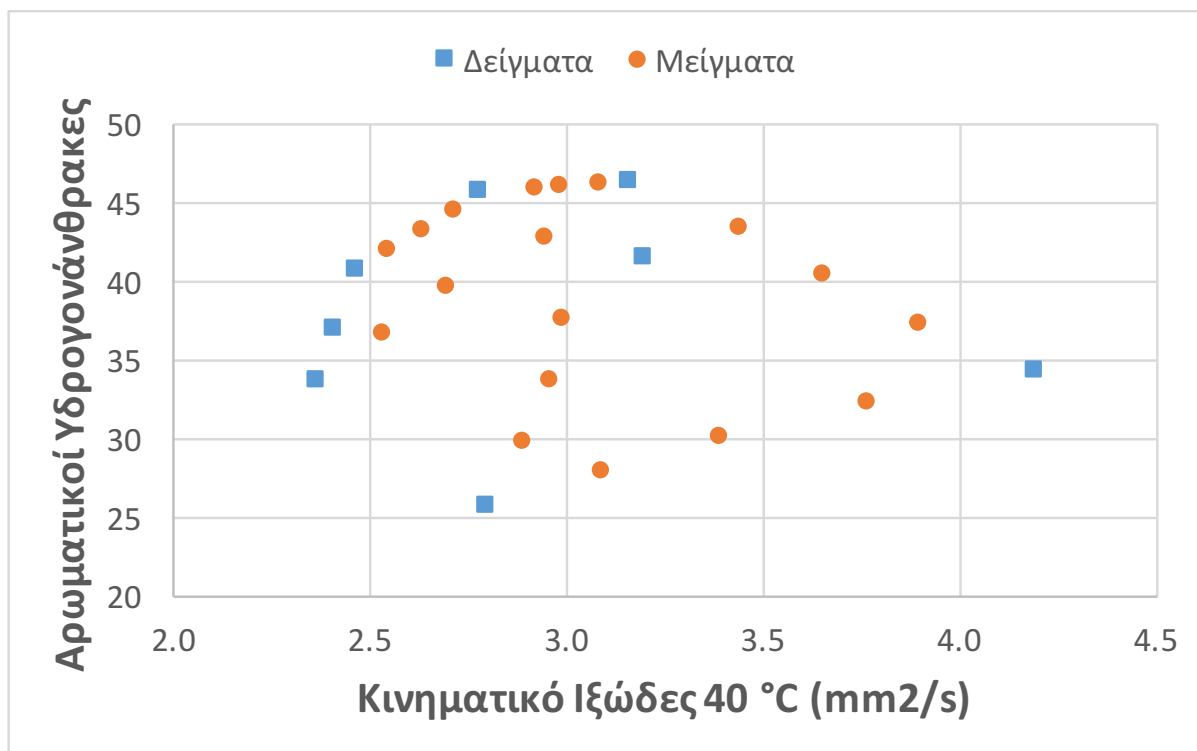


Σχήμα 52: Μεταβολή περιεκτικότητας σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε σχέση με την πυκνότητα.

Από το σχήμα 52, που παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ περιεκτικότητας σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και πυκνότητας, φαίνεται η επίδραση που έχει η παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων στην πυκνότητα. Τα βαρύτερα καύσιμα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ αντίθετα τα καύσιμα μικρότερης πυκνότητας παρουσιάζουν μικρότερη περιεκτικότητα σε αρωματικά.

3.20 Περιεκτικότητα (m/m) σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες - Κινηματικό Ιξώδες

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε σχέση με το κινηματικό ιξώδες τους στους 40 °C:



Σχήμα 53: Μεταβολή περιεκτικότητας σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε σχέση με το κινηματικό ιξώδες.

Στο σχήμα 53 παρατίθεται η περιεκτικότητα σε αρωματικά κάθε δείγματος σε σχέση με το κινηματικό ιξώδες του. Παρατηρείται πως δεν υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ των δύο ιδιοτήτων, μιας και τα σημεία παρουσιάζουν έντονη διασπορά.

Πίνακες μετρήσεων

Πίνακας 9: Σύνολο αποτελεσμάτων μετρήσεων πυκνότητας, ιξώδους, δεικτών ποιότητας ανάφλεξης και περιεκτικότητας σε αρωματικά.

Δείγμα	DCN	CCI	CCAI	Πυκνότητα 15°C	Κινηματικό Ιξώδες 40°C	Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες				
				(g/cm ³)	(mm ² /s)	Mono	Di	Tri+	Poly	Total
Δ1	46.1	45.65	811.5	0.8449	2.4144	27.20	9.23	0.69	9.92	37.12
Δ2	46.7	47.18	804.9	0.8376	2.3677	26.93	6.42	0.40	6.82	33.75
Δ3	43.5	44.60	815.3	0.8496	2.4678	29.66	10.36	0.80	11.16	40.82
Δ4	40.7	42.94	823.6	0.8669	3.1629	31.57	13.71	1.19	14.90	46.47
Δ5	52.3	52.84	791.4	0.8303	2.7999	21.70	3.70	0.50	4.20	25.90
Δ6	42.4	42.75	821.5	0.8652	3.2018	28.30	11.90	1.40	13.30	41.60
Δ7	37.5	41.98	823.0	0.8617	2.7798	39.45	6.18	0.25	6.43	45.88
Δ8	49	51.03	805.3	0.8579	4.1955	24.00	8.80	1.60	10.40	34.40
25% Δ4 - 75% Δ7	39.5	42.63	823.1	0.8636	2.9229	37.48	8.06	0.49	8.55	46.03
50% Δ4 - 50% Δ7	40.6	42.70	823.5	0.8648	2.9892	35.51	9.95	0.72	10.67	46.18
75% Δ4 - 25% Δ7	40.7	42.62	823.4	0.8658	3.0848	33.54	11.83	0.96	12.78	46.32
25% Δ3 - 75% Δ7	40.8	42.81	821.2	0.8591	2.7201	37.00	7.23	0.39	7.61	44.62
50% Δ3 - 50% Δ7	40.6	43.80	819.2	0.8559	2.6360	34.56	8.27	0.53	8.80	43.35
75% Δ3 - 25% Δ7	42.4	44.30	817.3	0.8528	2.5512	32.11	9.32	0.66	9.98	42.09

Δείγμα	DCN	CCI	CCAI	Πυκνότητα 15°C	Κινηματικό Ιξώδες 40°C	Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες				
				(g/cm ³)	(mm ² /s)	Mono	Di	Tri+	Poly	Total
25% Δ2 - 75% Δ6	43.1	44.40	817.7	0.8585	2.9490	36.32	6.24	0.29	6.53	42.85
50% Δ2 - 50% Δ6	43.8	45.63	814.1	0.8517	2.7007	33.19	6.30	0.33	6.63	39.82
75% Δ2 - 25% Δ6	45.1	46.62	809.4	0.8448	2.5398	30.06	6.36	0.36	6.72	36.78
25% Δ6 - 75% Δ5	49.4	50.04	799.5	0.8396	2.8913	23.35	5.75	0.73	6.48	29.83
50% Δ6 - 50% Δ5	47.5	47.08	807.9	0.8489	2.9612	25.00	7.80	0.95	8.75	33.75
75% Δ6 - 25% Δ5	45.2	46.12	812.7	0.8540	2.9914	26.65	9.85	1.18	11.03	37.68
25% Δ8 - 75% Δ4	44.6	44.57	818.5	0.8647	3.4466	29.69	12.49	1.29	13.78	43.48
50% Δ8 - 50% Δ4	46.3	46.27	814.3	0.8625	3.6571	27.80	11.27	1.39	12.66	40.47
75% Δ8 - 25% Δ4	47.3	48.43	809.9	0.8602	3.9045	25.91	10.04	1.50	11.53	37.44
25% Δ8 - 75% Δ5	51.9	52.70	795.3	0.8378	3.0945	22.29	5.01	0.78	5.79	28.08
50% Δ8 - 50% Δ5	51.1	52.23	798.3	0.8440	3.3974	22.87	6.29	1.06	7.35	30.22
75% Δ8 - 25% Δ5	50.5	51.39	801.9	0.8510	3.7685	23.44	7.56	1.33	8.89	32.33

Πίνακας 10: Συντελεστής Προσδιορισμού R-squared για τη συσχέτιση μεταξύ των μετρηθέντων ιδιοτήτων.

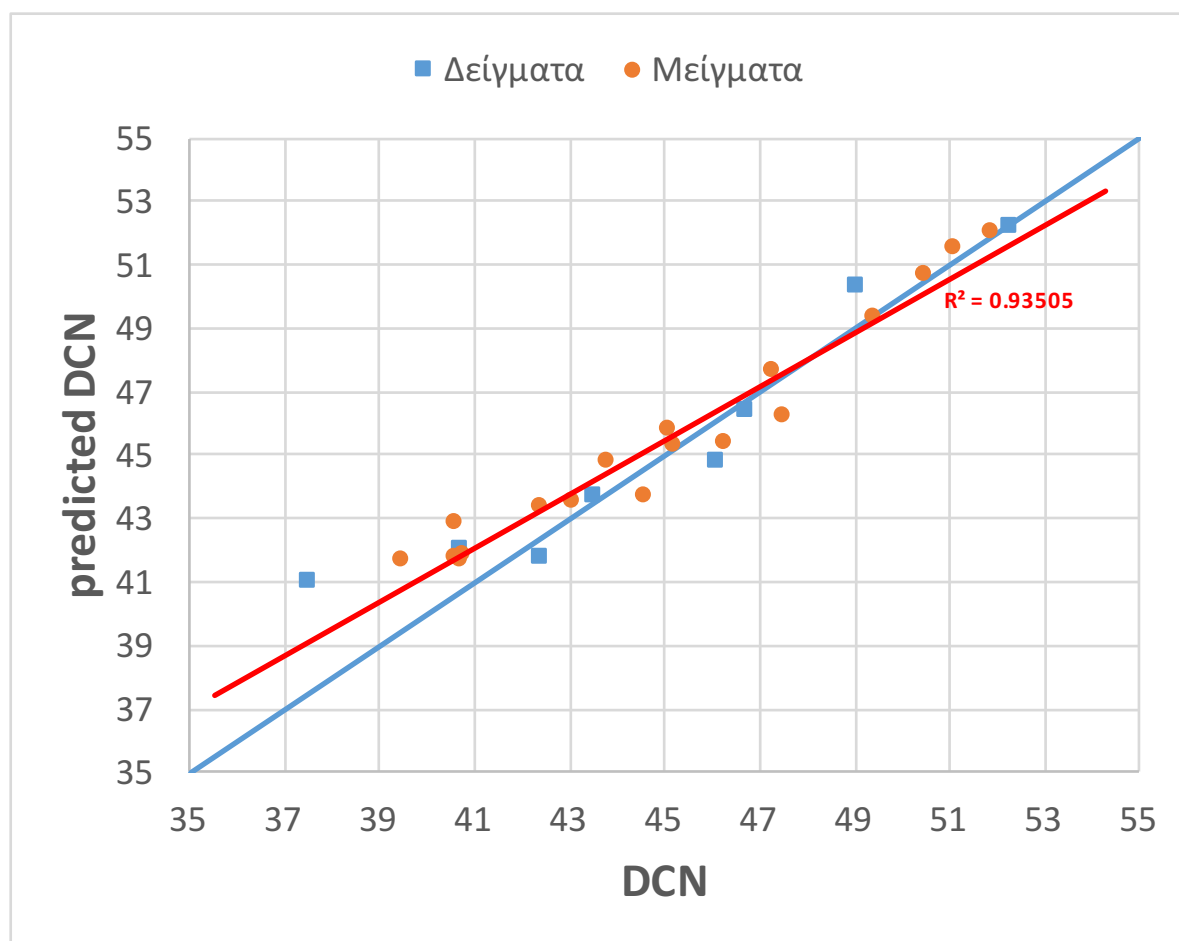
Αριθμός Κετανίου	Δείκτης Κετανίου (ISO 4264)	0.935
Αριθμός Κετανίου	Δείκτης Αρωματικότητας	0.914
Αριθμός Κετανίου	Πυκνότητα στους 15°C	0.524
Αριθμός Κετανίου	Περιεκτικότητα σε Αρωματικά	0.906
Αριθμός Κετανίου	Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C	0.121
Περιεκτικότητα σε Αρωματικά	Δείκτης Κετανίου (ISO 4264)	0.896
Περιεκτικότητα σε Αρωματικά	Δείκτης Αρωματικότητας	0.979
Περιεκτικότητα σε Αρωματικά	Πυκνότητα στους 15°C	0.743
Περιεκτικότητα σε Αρωματικά	Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C	0.019

Όπως σχολιάστηκε και προηγουμένως, ο αριθμός κετανίου και η περιεκτικότητα σε αρωματικά προσεγγίζονται πολύ καλά από το δείκτη κετανίου και από το δείκτη αρωματικότητας. Η περιεκτικότητα σε αρωματικά με τον αριθμό κετανίου έχουν υψηλό βαθμό συσχέτισης, ενώ η πυκνότητα παρουσιάζει μικρό βαθμό συσχέτισης με τον αριθμό κετανίου και υψηλότερο με την περιεκτικότητα σε αρωματικά. Τέλος, όπως φάνηκε και στα διαγράμματα, το ιξώδες δεν εμφανίζει συσχέτιση με την ποιότητα ανάφλεξης στα δείγματα που μετρήθηκαν.

3.21 Έλεγχος δυνατότητας διαφόρων σχέσεων να προβλέψουν τον αριθμό κετανίου.

Σε αυτό το σημείο θα ελέγξω την δυνατότητα διαφόρων προτεινόμενων σχέσεων να προβλέψουν τον αριθμό κετανίου σε δείγματα τα οποία δεν έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη αυτών. Αυτές οι σχέσεις προέκυψαν έπειτα από συσχέτιση μεταξύ πολλαπλών μεταβλητών στην εργασία του κύριου Καρόνη και του Ηρακλή Ζάχου-Σιάγκου.^[29] Φυσικά είναι πολύ λίγα οκτώ δείγματα ώστε να βγούν ασφαλή συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα αυτών των σχέσεων. Τα νέα αυτά δεδομένα όμως μπορούν παρ' όλα αυτά να δώσουν μια ένδειξη για το πως ανταποκρίνονται αυτές οι σχέσεις σε νέα δείγματα.

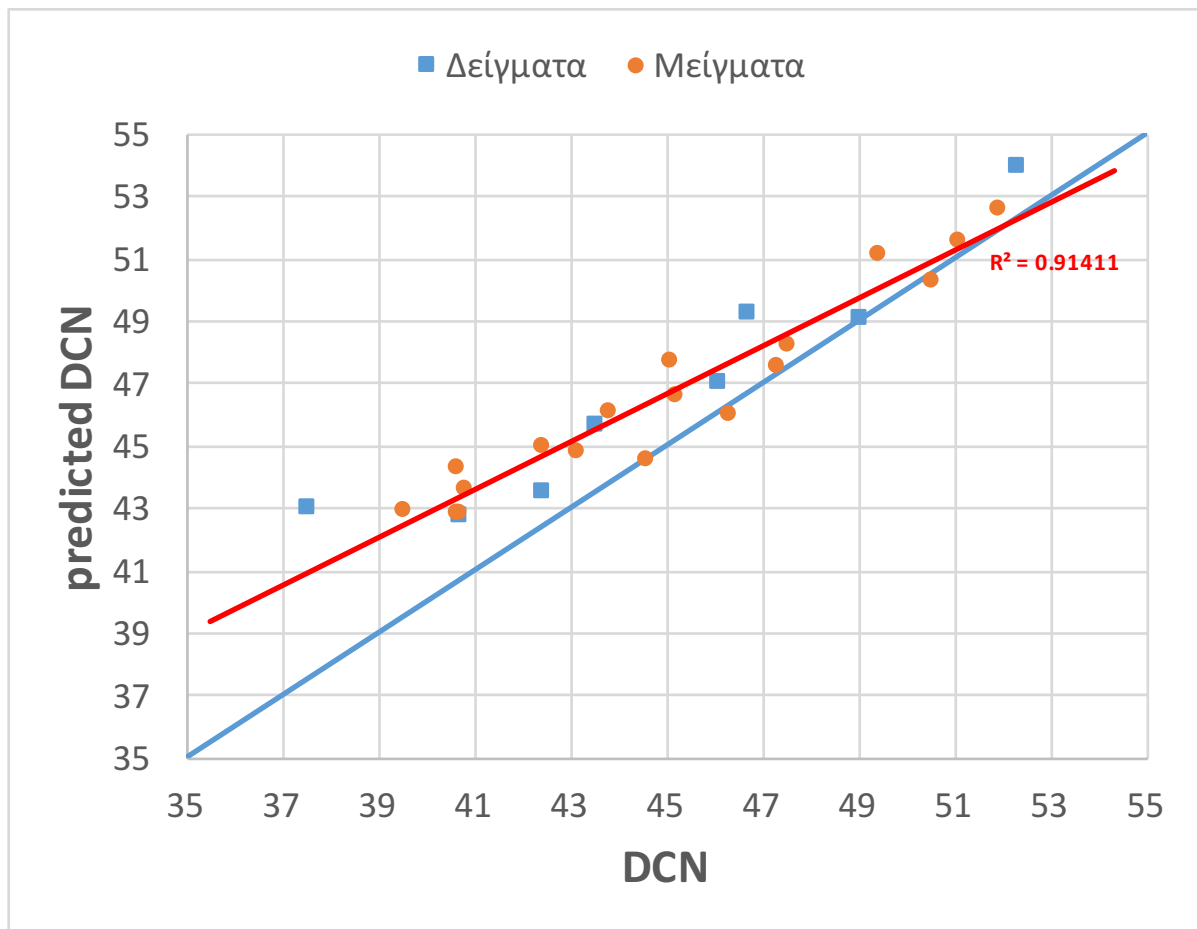
1. Predicted DCN= $-2.246+1.030 \cdot CCI$



Σχήμα 54: Μεταβολή προβλεπόμενου αριθμού κετανίου σε σχέση μετρημένο αριθμό κετανίου.

Η σχέση αυτή χρησιμοποιεί σαν παράμετρο μόνο τον δείκτη κετανίου και αποδεικνύεται αρκετά ακριβής, με τις τιμές του προβλεπόμενου αριθμού κετανίου ισομερώς κατανομημένες χωρίς να είναι εμφανές κάποιο συστηματικό σφάλμα. Το δείγμα 7 έχει την μεγαλύτερη απόκλιση στην πρόβλεψη της σχέσης η οποία υπερέβαλλε στον αριθμό κετανίου κατά 4.5 μονάδες.

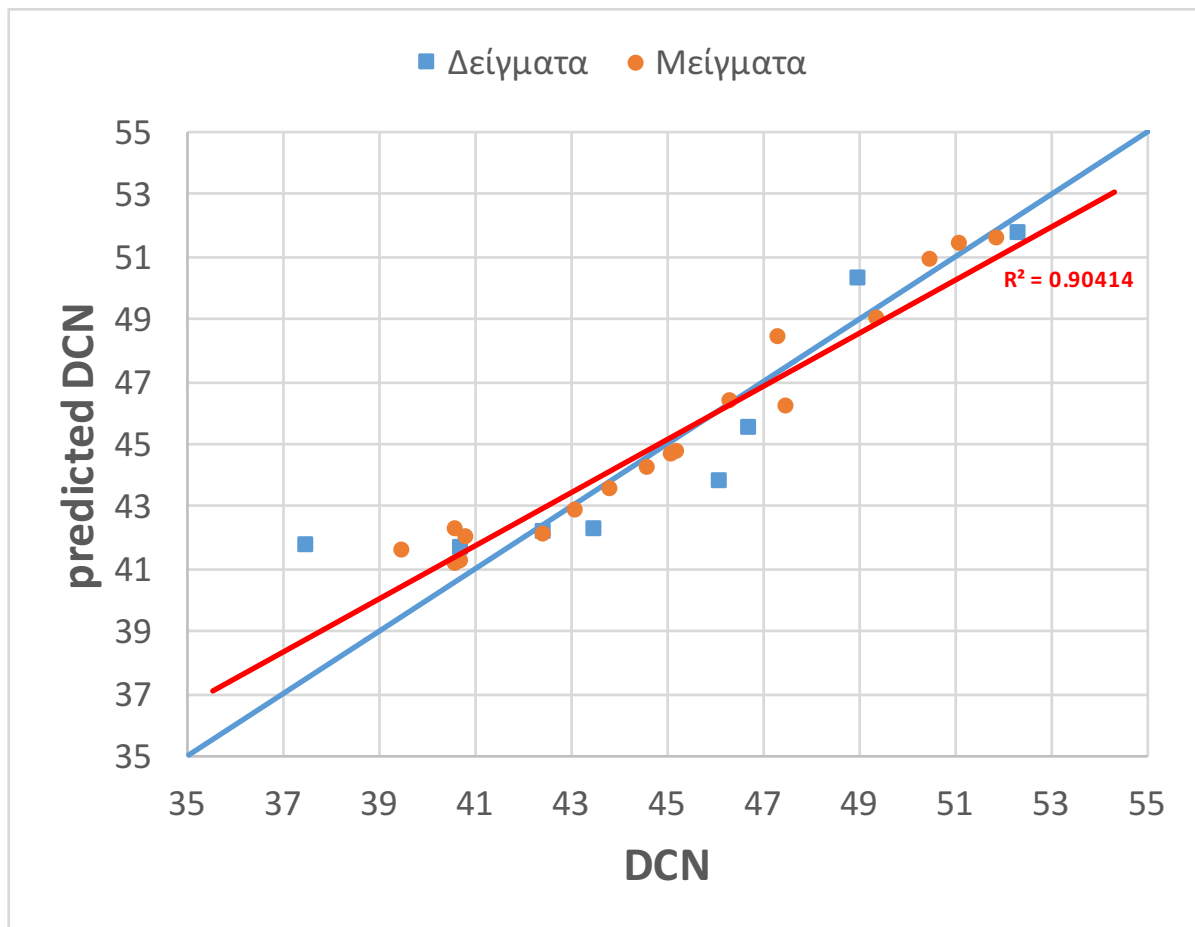
2. $\text{Predicted DCN} = 327.758 - 0.346 \cdot \text{CCAI}$



Σχήμα 55: Μεταβολή προβλεπόμενου αριθμού κετανίου σε σχέση μετρημένο αριθμό κετανίου.

Η σχέση αυτή χρησιμοποιεί σαν παράμετρο τον δείκτη αρωματικότητας. Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της σύγκρισης του προβλεπόμενου αριθμού κετανίου με τον πραγματικό αριθμό κετανίου είναι εμφανές πως η σχέση έχει την τάση να υπερεκτιμά για 1-2 μονάδες τον αριθμό κετανίου. Πάλι το δείγμα 7 εμφανίζει το μεγαλύτερο σφάλμα πρόβλεψης με 4.5 μονάδες σφάλμα.

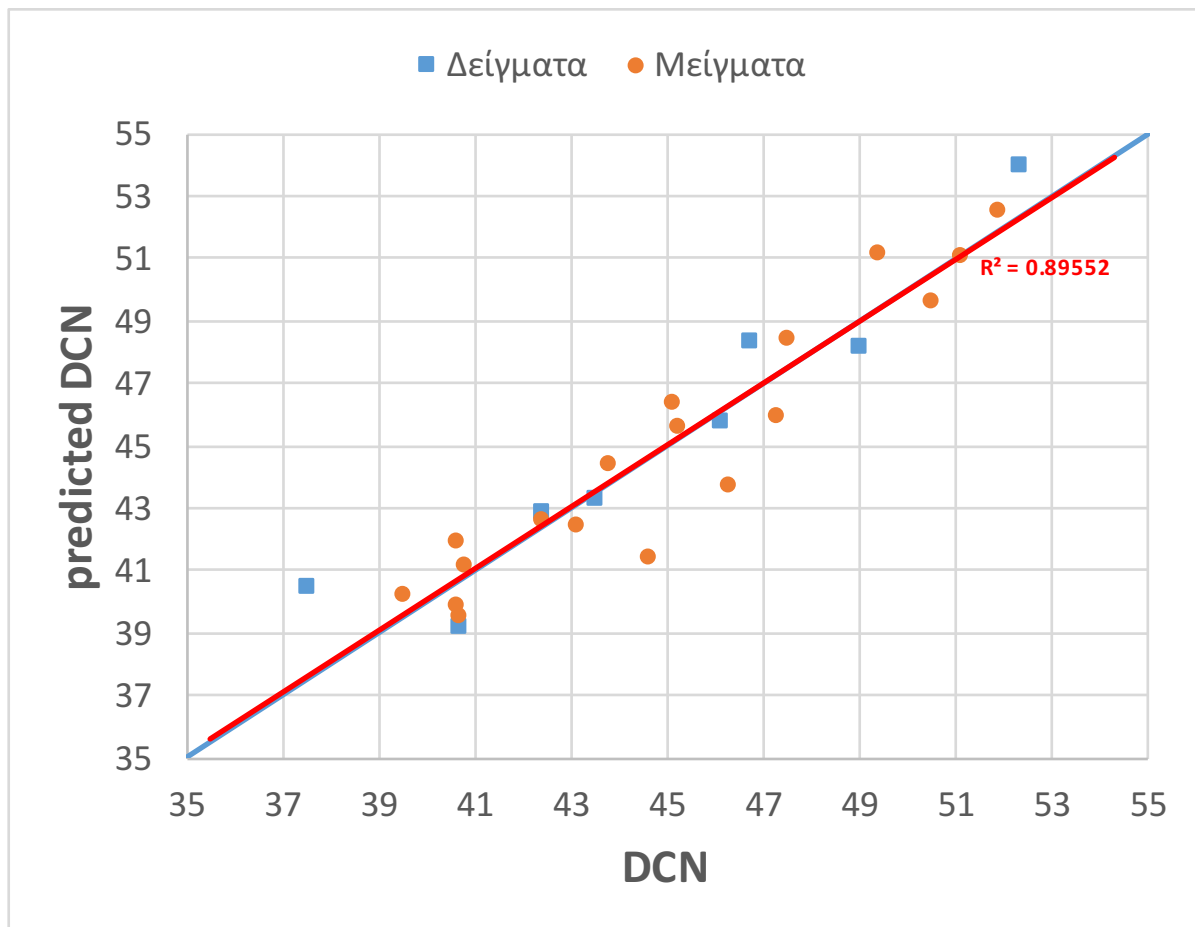
$$3. \text{ Predicted DCN} = 309.845 - 0.344 \cdot \text{CCAI} + 0.113 \cdot T_{50} - 0.046 \cdot T_{90}$$



Σχήμα 56: Μεταβολή προβλεπόμενου αριθμού κετανίου σε σχέση μετρημένο αριθμό κετανίου.

Αυτή η σχέση φαίνεται αρκετά ακριβής με την τάση να υπερεκτιμά ελαφρώς τον αριθμό κετανίου για υψηλότερες τιμές και να τον υποτιμά ελαφρώς για χαμηλότερες τιμές αντίστοιχα. Στο δείγμα 7 και κατά συνέπεια τα μείγματα του υπερεκτιμάται για ακόμα μια φορά ο αριθμός κετανίου κατά 4 μονάδες.

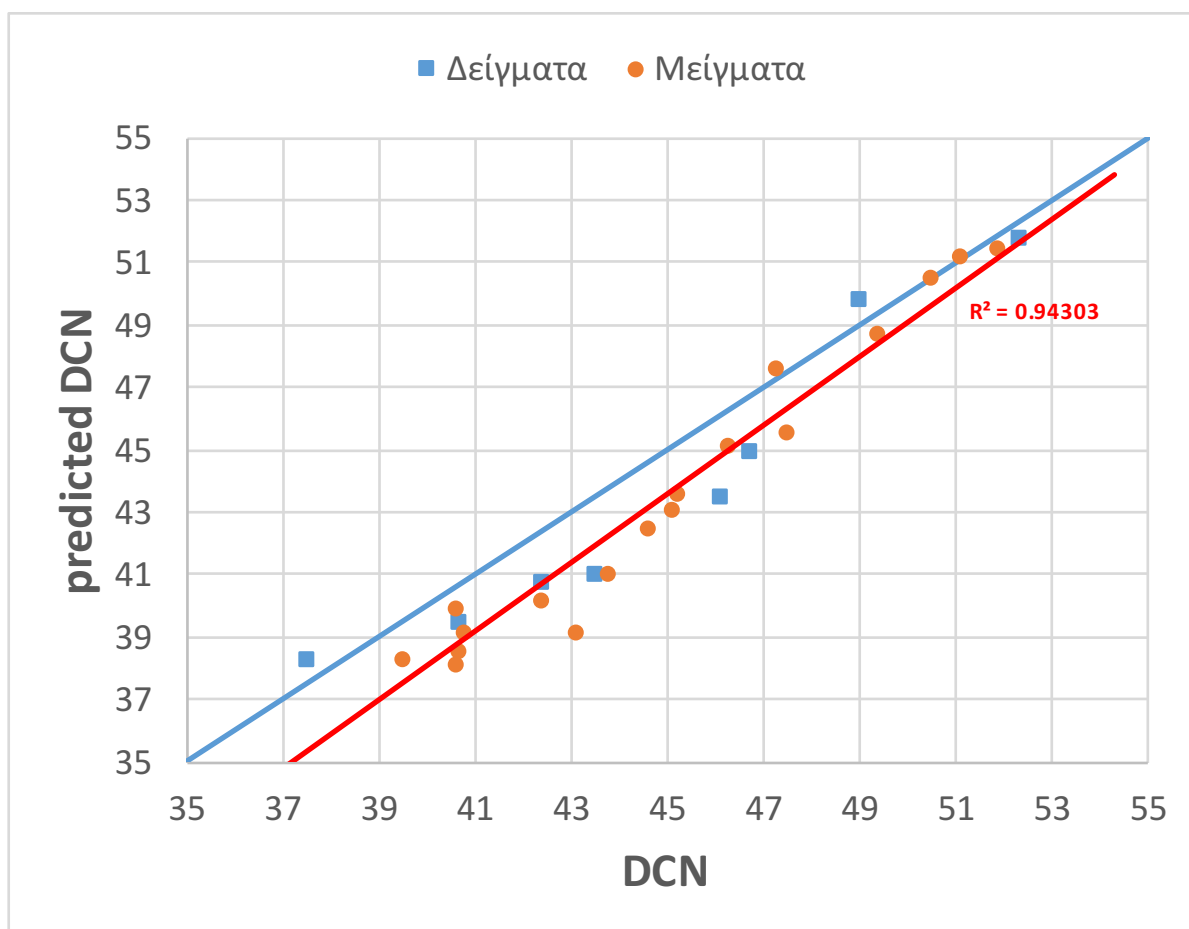
4. Predicted DCN = $70.964 - 0.641 \cdot \text{mono} - 0.843 \cdot \text{di}$



Σχήμα 57: Μεταβολή προβλεπόμενου αριθμού κετανίου σε σχέση μετρημένο αριθμό κετανίου.

Αυτή η σχέση φαίνεται σχετικά ικανοποιητική στην πρόβλεψη του αριθμού κετανίου χρησιμοποιώντας μόνο σαν παραμέτρους τους μονοαρωματικούς και διαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Θετική είναι η ισοκατανομή γύρω από τον πραγματικό αριθμό κετανίου πράγμα που υποδεικνύει την έλλειψη συστηματικού σφάλματος.

5. Predicted DCN=296.639-314.830·D+1.944·V+0.159·T₅₀-0.072·T₉₀-0.289·mono



Σχήμα 58: Μεταβολή προβλεπόμενου αριθμού κετανίου σε σχέση μετρημένο αριθμό κετανίου.

Στη σχέση αυτή είναι εμφανής μια τάση να υποτιμά τον αριθμό κετανίου κατά περίπου δύο μονάδες για τιμές αριθμού κετανίου μικρότερες του 48. Σε γενικές γραμμές όμως η σχέση είναι αρκετά ικανοποιητική.

Πίνακας 11: Αποτελεσματικότητα των παραπάνω σχέσεων στην πρόβλεψη του αριθμού κετανίου των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

#	Equation	R-squared	Std. error
1	$pDCN = -2.246 + 1.030 \cdot CCI$	0.935	0.750
2	$pDCN = 327.758 - 0.346 \cdot CCAI$	0.914	0.742
3	$pDCN = 309.845 - 0.344 \cdot CCAI + 0.113 \cdot T_{50} - 0.046 \cdot T_{90}$	0.904	0.756
4	$pDCN = 70.964 - 0.641 \cdot Mono - 0.843 \cdot Di$	0.896	0.816
5	$pDCN = 296.639 - 314.830 \cdot D + 1.944 \cdot V + 0.159 \cdot T_{50} - 0.072 \cdot T_{90} - 0.289 \cdot Mono$	0.943	0.865

4. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, με στόχο τη διερεύνηση των συσχετίσεων μεταξύ ιδιοτήτων ποιότητας ανάφλεξης και σύστασης ναυτιλιακών gasoil, εξετάστηκαν 8 δείγματα. Από αυτά το δείγμα 4 αναμείχθηκε με το δείγμα 7 και το δείγμα 8, το δείγμα 5 με το δείγμα 6 και το δείγμα 8, το δείγμα 7 με το δείγμα 3, τέλος το δείγμα 6 με το δείγμα 2 σε τρεις διαφορετικές αναλογίες δημιουργώντας 18 μείγματα. Σε αυτά τα 8 δείγματα και 18 μείγματα μετρήθηκαν ο αριθμός κετανίου (DCN), η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες, η περιεκτικότητα σε θείο, η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, σχηματίστηκαν οι καμπύλες απόσταξης και υπολογίστηκαν ο δείκτης κετανίου και ο δείκτης αρωματικότητας. Στη συνέχεια εξετάστηκε η συσχέτιση μεταξύ των ιδιοτήτων που μετρήθηκαν και ελέγχθηκαν κάποιες προτεινόμενες σχέσεις ως προς τη δυνατότητα να προβλέψουν τον αριθμό κετανίου. Οι διαπιστώσεις που έγιναν, συνοπτικά είναι οι εξής:

Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες

Το σημείο ροής παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων. Η μέτρησή του σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι του σημείου θόλωσης και του CFPP μπορεί να οφείλεται σε ύπαρξη προσθέτων βελτίωσης του σημείου ροής.

Περιεκτικότητα σε θείο

Επτά από τα οκτώ δείγματα βάσης που μετρήθηκαν ικανοποιούν την απαίτηση για μέγιστη περιεκτικότητα 0.1%.

Ποιότητα ανάφλεξης

Διαπιστώνεται πως ο δείκτης κετανίου (ISO 4264) δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα συγκριτικά με τον αριθμό κετανίου με μια ελαφριά τάση να τον υποτιμά. Αντίστοιχα, από τη σύγκριση με τον αριθμό και τους δείκτες κετανίου προκύπτει πως ο δείκτης αρωματικότητας δίνει μια αρκετά καλή εκτίμηση της ποιότητας ανάφλεξης των δειγμάτων. Η κατά βάρος περιεκτικότητα σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες για τα δείγματα που εξετάστηκαν εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με τους δείκτες που υπολογίστηκαν και τον αριθμό κετανίου. Αυτό εξηγείται από τις υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις για την διάσπαση τους σε σχέση με τις αλυσίδες υδρογονανθράκων. Από την άλλη πλευρά η κατά βάρος περιεκτικότητα σε διαρωματικούς και πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες δεν παρουσιάζει γραμμικές σχέσεις με τους δείκτες ποιότητας ανάφλεξης των δειγμάτων.

Από τις μετρήσεις της περιεκτικότητας σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες συνολικά παρατηρείται πολύ καλή συσχέτιση με τον αριθμό κετανίου και τον δείκτη αρωματικότητας. Ο δείκτης κετανίου όμως εμφανίζει μεγαλύτερη διασπορά. Συνοπτικά από τις μετρήσεις προκύπτει ότι η γνώση του δείκτη κετανίου ή αρωματικότητας ή του αριθμού κετανίου μπορεί να οδηγήσει σε μια καλή εκτίμηση της συνολικής περιεκτικότητας σε αρωματικά και της περιεκτικότητας σε μόνοαρωματικά.

Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες

Τα δείγματα υψηλής πυκνότητας βρέθηκαν να έχουν δείκτες χαμηλής ποιότητας ανάφλεξης. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητα σε αρωματικά, που όπως έδειξαν οι μετρήσεις σχετίζεται γραμμικά με την πυκνότητα. Τα ελαφριά δείγματα έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και δείκτες καλύτερης ποιότητας ανάφλεξης. Γνωρίζοντας κανείς την πυκνότητα ενός δείγματος μπορεί να κάνει μια πρώτη εκτίμηση για την ποιότητα ανάφλεξής του. Το κινηματικό ιξώδες δεν παρουσίασε συσχέτιση με τους δείκτες ποιότητας ανάφλεξης. Οι τιμές του δε σχετίζονται γραμμικά με την πυκνότητα του δείγματος αλλά ούτε και με την περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες αν και δεν είναι ανεξάρτητες με τις ιδιότητες αυτές αφού το ιξώδες εξαρτάται από τη σύσταση του δείγματος.

Αξιολόγηση μεθόδων πρόβλεψης

Διαπιστώνεται πως οι δείκτες που έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την πρόβλεψη της ποιότητας ανάφλεξης ενός καυσίμου χωρίς την ανάγκη μετρήσεων που απαιτούν εξειδικευμένο εξοπλισμό, όπως αυτή του αριθμού κετανίου ή της περιεκτικότητας σε αρωματικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν με καλή ακρίβεια στα ναυτιλιακά gasoil. Συγκεκριμένα και οι δύο μέθοδοι υπολογισμού του δείκτη κετανίου αλλά και ο δείκτης αρωματικότητας προσεγγίζουν τον αριθμό κετανίου και την περιεκτικότητα σε αρωματικά, ενώ ακόμα και γνωρίζοντας την τιμή της πυκνότητας μπορεί κανείς να βγάλει κάποια συμπεράσματα.

Το ίδιο ισχύει και για τις σχέσεις που έχουν αναπτυχθεί και επαληθεύτηκαν στην παρούσα εργασία, οι οποίες δίνουν μια σχετικά καλή εκτίμηση του αριθμού κετανίου. Αξίζει να σημειωθεί πως τα δείγματα της παρούσας εργασίας ήταν ως επί το πλείστον στην περιοχή 40-50 όσον αφορά το DCN. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των σχέσεων δεν ήταν πολλά οπότε είναι λογικό μια σχέση η οποία δίνει εκτίμηση σε μια πιο ευρεία περιοχή (DCN 22-63) να "δυσκολεύεται" σε μια πιο στενή περιοχή για την οποία δεν υπήρχαν και πολλά στοιχεία διαθέσιμα.

5. Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής θα ήθελα να ευχαριστήσω:

τον καθηγητή μου κύριο Δημήτριο Καρώνη για τη βοήθειά του και τη συνεργασία μας κατά την περίοδο αυτή,

όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών και ιδιαίτερα τον Ηρακλή Ζάχο Σιάγκο, την κυρία Μπέτυ, και τη Μαίρη Ατζέμη για τη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια των μετρήσεων,

το προσωπικό του Χημείου Ελευσίνας των ΕΛΠΕ και του Χημείου της Motor Oil για τις μετρήσεις αρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων που εξετάστηκαν.

6.Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ. & Καρώνης Δ. (2007) Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών για φοιτητές Σχολών Μηχανολόγων Μηχανικών και Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών. Αθήνα: εκδόσεις ΕΜΠ
2. Notes on Heavy Fuel Oil (1984), American Bureau of Shipping
3. M. B. Vermeire (2007). Everything you need to know about Marine Fuels, Ghent, Belgium: Published by Chevron Global Marine Products
4. Lloyd's Register. Working together for a safer world Using hybrid fuels for ECA-SOx compliance.
5. ASTM 6591-06. Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates-high performance liquid chromatography method with refractive index detection. 1–12 (2006).
6. Using Hybrid Fuels for ECA-SOx Compliance - Operational Guidance for Shipowners and Operators (2014), Lloyd's Register Marine
7. Cold Flow Properties of Marine Fuel Oils (2015), CIMAC Guidelines by CIMAC WG7 Fuels
8. IP309 Diesel and domestic heating fuels - Determination of cold filter plugging point .pdf.
9. The Waukesha CFR Fuel Research Engine (1980), Waukesha, Wisconsin: Waukesha Engine Division Dresser Industries Inc.
10. ASTM D613 - Cetane Number. Available at:
<https://www.scribd.com/document/207713440/ASTM-D613-Cetane-Number>.
11. Designation D 976-91 (Reapproved 2016), ASTM International
12. Designation D 7170-08, ASTM International
13. Fuel Quality Guide – Ignition and Combustion, (2011) The International Council on Combustion Engines (CIMAC)
14. F. B. Gonzaga & C. Pasquini, (2010) A low cost short wave near infrared spectrophotometer: Application for determination of quality parameters of diesel fuel, Journal Analytica Chimica Acta 670, pages 92–97
15. Fuel Quality Guide – Ignition and Combustion, (2011) The International Council on Combustion Engines (CIMAC)
16. Guideline for the Operation of Marine Engines on Low Sulphur Diesel (2013), CIMAC
17. Φ.Τσουλούφα (2014). Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων *diesel/biodiesel* με χρήση αντιοξειδωτικών προσθέτων (Διπλωματική Εργασία) Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα
18. ISO 8217 Fuel Standard for marine distillate fuels
19. Sulphur Oxides (1998), Chapter of *Pollution Prevention and Abatement Handbook*, pages 231-234. Washington D.C.: The World Bank Group
20. <http://www.imo.org/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Default.aspx>
21. M. Rozmarynowska & B. Ołdakowski, (2012). General Implications of new regulation regarding sulphur content in ship's fuel on maritime transport sector within Baltic Sea Region, on the basis of Debate: Implications of the IMO regulations on the future pattern of the cargo flow in the Baltic held on 15th June 2012 in Helsinki, Finland. TransBaltic and Baltic Ports Organization

22. <http://www.anton-paar.com/>
23. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ Προσδιορισμός Αριθμού Κετανίου σε Ντήζελ.
24. D7170-14 Derived Cetane Number
25. Προσδιορισμός Θείου σε προϊόντα πετρελαίου (2014), Ιστοσελίδα μαθήματος «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών», Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
26. IP 219/94 (2004) Petroleum products - Determination of cloud point (ISO 3015:1992). 94, (2004).
27. IP 15/95 (2004) ASTM D97-02 Petroleum products - Determination of pour point. 95, (2004).
28. FPP 5G & FPP 5Gs User manual, Instrumentation Scientifique de Laboratoire <http://www.isl-france.com>
29. D. Karonis, I. Zahos-Siagos, D. Filimon, F. Vasileiou (2017). A multivariate statistical analysis to evaluate and predict ignition quality of marine diesel fuel distillates from their physical properties. Elsevier, Fuel Processing Technology 166 (2017) 299–311