



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία:

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΟΥΣ
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΗΣ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Σοφία Κοντού

Επιβλέπων: Φανούριος Ζαννίκος, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

Περίληψη

Στον τομέα των μεταφορών, τα καύσιμα παραδοσιακά παράγονται αποκλειστικά από ορυκτές πρώτες ύλες. Η ταχεία μείωση των αποθεμάτων του αργού πετρελαίου παράλληλα με τις περιβαλλοντικές ανησυχίες για την κλιματική αλλαγή δημιούργησαν την ανάγκη για ανανεώσιμες και βιώσιμες πηγές ενέργειας. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Κιότο και τις Ευρωπαϊκές Οδηγίες 2009/28/EK και 2009/30/EK κρίνεται υποχρεωτική η προσθήκη βιοκαυσίμων ως πρόσθετα στα καύσιμα μεταφορών με σκοπό τη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και του περιβαλλοντικού αντίκτυπου των καυσίμων. Τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται στην χώρα μας είναι το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη και το ETBE που παράγεται από βιοαιθανόλη. Το ποσοστό της ανάμιξης βιοντίζελ αυξάνεται διαρκώς τα τελευταία χρόνια με τη μέγιστη περιεκτικότητα αυτή τη στιγμή να φτάνει το 7% κ.ο. έναντι του ορίου 2,5% που εφαρμοζόταν το 2005. Αντίστοιχα, τα οξυγονούχα συστατικά προστίθενται στη βενζίνη σε περιεκτικότητες τέτοιες ώστε το ολικό οξυγόνο να βρίσκεται στο 3,7% κατά μάζα έναντι του 2,7% που ίσχυε έως το 2012.

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της επίπτωσης της προσθήκης βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλης, ETBE, FAME-βιοντίζελ) στους συντελεστές διόρθωσης για τον υπολογισμό του όγκου και την αναγωγή της πυκνότητας πετρελαιοειδών σε θερμοκρασία αναφοράς. Στο πλαίσιο της εργασίας, συλλέγονται συνολικά πενήντα δείγματα ντίζελ κίνησης και σαράντα πέντε δείγματα βενζινών με διάφορες περιεκτικότητες σε βιοκαύσιμα, προερχόμενα από ελληνικά πρατήρια. Δείγματα βενζίνης και ντίζελ με διαφοροποιημένη περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμα παρασκευάζονται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, ώστε να προσομοιάζουν τις ιδιότητες των καυσίμων πρατηρίων. Για το σύνολο των δειγμάτων πραγματοποιούνται μετρήσεις πυκνότητας σε συσκευή Stabinger SVM 3000 της εταιρείας Anton Paar, που εμπίπτει στην πρότυπη μέθοδο μέτρησης της πυκνότητας με ηλεκτρονικό μετρητή EN ISO 12185 (ASTM D4052-22) σε θερμοκρασίες 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C. Για κάθε δείγμα ντίζελ κίνησης πραγματοποιούνται τέσσερις επαναλήψεις, ενώ για κάθε δείγμα βενζίνης τρεις. Για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων γίνεται έλεγχος ορθότητας των μετρήσεων της συσκευής SVM 3000, με χρήση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς. Τα αποτελέσματα υπολογισμών των υλικών αναφοράς δείχνουν πως η ορθότητα των μετρήσεων είναι αποδεκτή για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

Μέσω σύγκρισης των μετρημένων πειραματικά και των υπολογισμένων θεωρητικά πυκνοτήτων διερευνώνται οι συντελεστές διόρθωσης όγκου που περιέχονται στους Πίνακες Μετρήσεων Πετρελαίου, συγκεκριμένα στους ASTM 53B και ASTM 54B που εμπίπτουν στη μέθοδο ASTM D1250, η οποία αποτελεί τυπικό οδηγό για τη χρήση των παραπάνω πινάκων. Η ανταπόκριση των συντελεστών διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B διαφέρει σημαντικά ανάμεσα σε δείγματα βενζίνης και δείγματα ντίζελ. Στα δείγματα ντίζελ, οι αποκλίσεις των θεωρητικά υπολογισμένων και πειραματικών τιμών πυκνοτήτων είναι χαμηλές. Η περιεκτικότητα σε βιοντίζελ, τουλάχιστον όσο η τιμή της βρίσκεται στο 7% κ.ο., δεν επηρεάζει τους συντελεστές διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς. Ωστόσο, οι συντελεστές διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς (πίνακας ASTM 53B) δεν οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για δείγματα βενζινών

σε οποιαδήποτε περιεκτικότητα σε βιοαιθανόλη και ΕΤΒΕ, με τις αποκλίσεις των πειραματικών από τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές να μεγαλώνουν όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα τους.

Η χρήση των συντελεστών VCF στον υπολογισμό των θεωρητικών πυκνοτήτων ανταποκρίνεται ικανοποιητικά και για τα δύο είδη καυσίμων. Οι αποκλίσεις που εμφανίζουν οι πειραματικές με τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές δεν ξεπερνούν το 0,04% σε καμία των περιπτώσεων. Αναφορικά με την επίδραση των βιοκαυσίμων, δε φαίνεται να επηρεάζουν ιδιαίτερα την ανταπόκριση των συντελεστών αυτών γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μπορούν να χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς των όγκων κατά την παράδοση – παραλαβή των καυσίμων προσδίδοντας μεγάλη ακρίβεια στα αποτελέσματα.

Abstract

In the transport sector, fuels are traditionally produced exclusively from fossil resources. The rapid oil reserve depletion alongside environmental concerns about climate change have created the urge for a shift towards renewable and sustainable energy sources. Under the Kyoto Protocol and European Directives 2009/28/EC and 2009/30/EC, the addition of biofuels as additives to transport fuels is considered mandatory to reduce greenhouse gas emissions and the environmental impact of fuels. The biofuels used in Greece are biodiesel, bioethanol and ETBE. The percentage of biodiesel blending has been steadily increasing in recent years with the maximum content currently reaching 7% v/v compared to the 2.5% limit applied in 2005. Similarly, oxygenates are added to petrol in such proportions that the total oxygen content is 3.7% w/w compared to 2.7% w/w until 2012.

The scope of the present thesis is to investigate the impact of the addition of biofuels (bioethanol, ETBE, FAME-biodiesel) on the correction factors for volume calculation and density reduction of petroleum products, at reference temperature. In the framework of the study, a total of fifty samples of diesel fuel and forty-five samples of gasoline with different biofuel contents, coming from Greek service stations, are collected. Samples of gasoline and diesel with different biofuel content are prepared in the Laboratory of Fuels and Lubricant Technology of the School of Chemical Engineering, NTUA, in order to simulate the properties of filling station fuels. For all samples, density measurements are carried out on a Stabinger SVM 3000 device from Anton Paar, which falls under the standard method of density measurement with an electronic density meter EN ISO 12185 (ASTM D4052-22) at temperatures of 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C. Four replicates shall be carried out for each sample of diesel fuel and three replicates for each sample of petrol. In order to assess the quality of the results, the measurements of the SVM 3000 device are checked for accuracy using certified reference material. The results of the reference material calculations show that the accuracy of the measurements is acceptable for all temperatures tested.

Through comparison of the experimentally measured and theoretically calculated densities, the volume correction factors contained in the Petroleum Measurement Tables, specifically ASTM 53B and ASTM 54B based on ASTM D1250, which is a standard guide for the use of these tables, are investigated. The response of the volume correction factors for density reduction to reference temperature of the ASTM 53B table differs significantly between gasoline and diesel samples. In diesel samples, the deviations of theoretically calculated and experimental density values are low. The biodiesel content, at least as long as its value is at 7 % v/v, does not affect the volume correction factors for density reduction to reference temperature. However, the volume correction factors for density reduction at reference temperature (ASTM Table 53B) do not lead to satisfactory results for petrol samples at any bioethanol and ETBE content, with the deviations of the experimental values from the theoretically calculated values increasing with increasing content.

The use of VCF coefficients in the calculation of theoretical densities responds well for both fuel types. The discrepancies between the experimental and theoretically calculated values do not exceed 0.04% in either case. Regarding the effect of biofuels, they do not seem to have a particular influence on the response of these coefficients which leads to the conclusion that they can be used in the calculations of the volumes at the time of fuel delivery giving high accuracy to the results.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και αποτελεί απόρροια βιβλιογραφικής και πειραματικής έρευνας υπό την επίβλεψη του καθηγητή Φανούριου Ζαννίκου το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στον κ. Φανούριο Ζαννίκο, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, που συνεισέφερε στον εμπλουτισμό των γνώσεων μου στον τομέα των καυσίμων. Η άρτια επιστημονική καθοδήγηση, καθώς και η την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας είναι λίγα από τα χαρακτηριστικά της συνεισφοράς του, για τα οποία είμαι ευγνώμων.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Δημήτριο Καρώνη, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την εποικοδομητική συνεργασία, την επιστημονική καθοδήγηση και την προθυμία να συζητήσει μαζί μου τους προβληματισμούς μου, δίνοντας μου πάντα εύστοχες κατευθύνσεις για την εξέλιξη της έρευνας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Μαρία Κομιώτου, μέλος ΕΔΙΠ του εργαστηρίου Καυσίμων και Λιπαντικών για την πολύτιμη βοήθεια της, την ακαδημαϊκή και ψυχολογική υποστήριξη, την καθοδήγηση και τις γνώσεις που μου παρείχε σε οποιαδήποτε απορία μου για την εκπόνηση της εργασίας μου, καθώς και την κα. Υπατία Ζαννίκου, μέλος ΕΤΕΠ του εργαστηρίου για την συνεχή συνεισφορά της στην προσπάθεια μου και την ευγενική συμμετοχή της με ιδέες και εναλλακτικές προσεγγίσεις στα προβλήματα που παρουσιάζονταν.

Επιπροσθέτως, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους φίλους μου που στιγμάτισαν και έδωσαν νόημα στην ακαδημαϊκή μου πορεία από την πρώτη μέχρι και την τελευταία μέρα της. Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω αυτήν την διπλωματική εργασία στους γονείς μου Ράνια Γιάννη για την αγάπη τους, την υπομονή τους, τη στήριξή τους και την ενθάρρυνσή τους σε κάθε μου βήμα, και στην αδερφή μου Βάνα η οποία πέρα από τις επιστημονικές της συμβουλές, με στηρίζει και είναι πάντα δίπλα μου με όλη της την αγάπη και κατανόηση.

Περιεχόμενα

Περίληψη	iii
Abstract.....	v
Ευχαριστίες	vi
Περιεχόμενα	vii
Κατάλογος Πινάκων	ix
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	xi
Κατάλογος Εικόνων.....	xii
Θεωρητικό Μέρος.....	1
1 Υγρά Καύσιμα	1
1.1 Αργό πετρέλαιο.....	1
1.1.1 Προέλευση.....	1
1.1.2 Διύλιση Πετρελαίου.....	1
1.2 Βενζίνη	5
1.2.1 Παρασκευή και προδιαγραφές των βενζινών	5
1.3 Πετρέλαιο Κίνησης.....	10
1.3.1 Παρασκευή και προδιαγραφές των καυσίμων ντίζελ	10
1.4 Βιοκαύσιμα	12
2 Πρόσθετα Καυσίμων.....	14
2.1 Οξυγονούχα συστατικά	16
2.1.1 Αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας	18
2.1.2 Αιθανόλη.....	19
2.1.3 Επίδραση οξυγονούχων συστατικών στις ιδιότητες βενζινών	21
2.2 FAME.....	27
2.2.1 Παραγωγή και ιδιότητες FAME.....	27
2.2.2 Επίδραση του FAME στις εκπομπές ρύπων.....	31
2.2.3 Επίδραση βιοντίζελ σε άλλα χαρακτηριστικά του κινητήρα	32
2.2.4 Μικροβιακή ανάπτυξη στο βιοντίζελ.....	32
3 Παράδοση και αποθήκευση υγρών καυσίμων.....	34
3.1 Διαδικασία προμέτρησης – επιμέτρησης δεξαμενών καυσίμων.....	34
4 Πυκνότητα καυσίμων.....	38
4.1 Πρότυπες μέθοδοι μέτρησης πυκνότητας καυσίμων	39

4.2	Πυκνότητα μιγμάτων	43
4.3	Σημασία πυκνότητας	43
5	Μέτρηση – Σφάλμα – Αβεβαιότητα – Επικύρωση μεθόδου	45
5.1	Μετρήσεις και όργανα μετρήσεων.....	45
5.2	Σφάλμα – Αβεβαιότητα μετρήσεων	46
5.3	Επικύρωση μεθόδων μέτρησης.....	50
	Πειραματικό Μέρος.....	54
6	Πειραματική διαδικασία.....	54
6.1	Εξοπλισμός.....	54
6.2	Συλλογή και Παρασκευή δειγμάτων	57
6.3	Έλεγχος ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση υλικού αναφοράς	58
6.4	Διεξαγωγή των μετρήσεων	60
7	Αποτελέσματα	61
7.1	Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	61
7.1.1	Πίνακες μετρήσεων πετρελαίου ASTM	61
7.2	Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων	67
7.2.1	Ντίζελ Κίνησης	67
7.2.2	Βενζίνες	75
8	Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία	85
8.1	Συμπεράσματα.....	85
8.2	Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία.....	86
9	Βιβλιογραφία	87
	Παράρτημα Ι	89

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Στοιχειακή ανάλυση αργού πετρελαίου	1
Πίνακας 2 Μονάδες επεξεργασίας σύγχρονων διυλιστηρίων και προϊόντα	4
Πίνακας 3 Προδιαγραφές βενζινών ελληνικής αγοράς (O: 2,7% κ.β.)	6
Πίνακας 4 Προδιαγραφές βενζινών ελληνικής αγοράς (O: 3,7% κ.β.)	8
Πίνακας 5 Επίδραση του τύπου αργού πετρελαίου στις ιδιότητες του ντίζελ	10
Πίνακας 6 Προδιαγραφές ντίζελ κίνησης της ελληνικής αγοράς	11
Πίνακας 7 Βασικότερες ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών	17
Πίνακας 8 Περιεκτικότητα οξυγονούχων συστατικών στις βενζίνες της ελληνικής αγοράς (O: 2.7% κ.β.)	17
Πίνακας 9 Περιεκτικότητα οξυγονούχων συστατικών στις βενζίνες της ελληνικής αγοράς (O: 3.7% κ.β.)	17
Πίνακας 10 Βασικά χαρακτηριστικά ETBE	18
Πίνακας 11 Βασικές ιδιότητες αιθανόλης	20
Πίνακας 12 Αριθμός οκτανίου ανάμιξης οξυγονούχων συστατικών	21
Πίνακας 13 Πηγές φυτικών ελαίων για την παραγωγή FAME	28
Πίνακας 14 Φυσικοχημικές ιδιότητες FAME	29
Πίνακας 15 Προδιαγραφές FAME σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214.....	30
Πίνακας 16 Εκπομπές μιγμάτων B100 και B20 συγκριτικά με αυτές του συμβατικού ντίζελ κίνησης	31
Πίνακας 17 Τεχνικές μέτρησης πυκνότητας καυσίμων	42
Πίνακας 18 Συστατικά διεργασιών και περιεκτικότητες βενζίνης βάσης	57
Πίνακας 19 Φασματοσκοπική ανάλυση βενζίνης βάσης	57
Πίνακας 20 Φασματοσκοπική ανάλυση δείγματος βάσης ντίζελ κίνησης	58
Πίνακας 21 Προδιαγραφές πιστοποιημένων υλικών αναφοράς	58
Πίνακας 22 Αποτελέσματα υπολογισμών του υλικού αναφοράς δωδεκανίου στους 20°C.....	59
Πίνακας 23 Αποτελέσματα υπολογισμών του λαδιού ιξώδους 30cSt στους 40°C ως υλικό αναφοράς στους 20°C	59
Πίνακας 24 Εύρη πυκνοτήτων και θερμοκρασιών για τη χρήση του πίνακα ASTM 53B	61
Πίνακας 25 Συντελεστές διόρθωσης ανά 1°C για αναγωγή αποτελεσμάτων στους 15°C	62
Πίνακας 26 Τιμές συντελεστή διόρθωσης λόγω μέτρησης σε όργανο που δεν εμπίπτει στην πρότυπη μέθοδο μέτρησης πυκνότητας	63
Πίνακας 27 Εύρος θερμοκρασιών ανά πυκνότητα στους 15 °C για το συντελεστή διόρθωσης όγκου (VCF).....	65
Πίνακας 28 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα ντίζελ πρατηρίων...	68
Πίνακας 29 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα ντίζελ πρατηρίων ..	71
Πίνακας 30 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα S1,S2,S3	72
Πίνακας 31 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα S1,S2,S3.	73

Πίνακας 32 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα βενζινών πρατηρίων με ΕΤΒΕ..... 76

Πίνακας 33 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα νίζελ πρατηρίων .. 79

Πίνακας 34 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα βενζινών πρατηρίων με ΕΤΒΕ και αιθανόλη 81

Πίνακας 35 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων με ΕΤΒΕ και αιθανόλη 82

Πίνακας 36 Περιεκτικότητες παραχθέντων δειγμάτων βενζίνης βάσης σε βιοσυστατικά..... 83

Πίνακας 37 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα G1-G6..... 83

Πίνακας 38 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα νίζελ πρατηρίων .. 84

Πίνακας 39 Αποτελέσματα ελέγχου ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση δωδεκανίου ως υλικό αναφοράς 89

Πίνακας 40 Αποτελέσματα ελέγχου ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση λαδιού ιξώδους 30cSt στους 40°C ως υλικό αναφοράς..... 90

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Μερίδια ενεργειακής προσφοράς βιοκαυσίμων ανά τύπο (πηγή: ΕΕΑ)	12
Διάγραμμα 2 Ετήσια παραγωγή προσθέτων καυσίμων παγκοσμίως σε εκατομμύρια δολάρια	15
Διάγραμμα 3 Παγκόσμια κατανάλωση οξυγονούχων συστατικών ανά είδος, 2021	16
Διάγραμμα 4 Επίδραση προσθήκης αιθανόλης/ETBE σε βενζίνη στον αριθμό οκτανίου (RON)	22
Διάγραμμα 5 Μεταβολή τάσης ατμών βενζινών λόγω της προσθήκης αιθανόλης.....	23
Διάγραμμα 6 Μεταβολή τάσης ατμών βενζινών λόγω της προσθήκης οξυγονούχων συστατικών....	23
Διάγραμμα 7 Μεταβολή τάσης ατμών μείγματος βενζίνης/αιθανόλης/ETBE σε διαφορετικές αναλογίες.....	24
Διάγραμμα 8 Μεταβολή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης λόγω της προσθήκης αιθανόλης ...	24
Διάγραμμα 9 Επίδραση προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης.....	25
Διάγραμμα 10 Παγκόσμια κατανάλωση βιοντίζελ ετησίως (2010-2026)	27
Διάγραμμα 11 Σχέση πυκνότητας/ θερμοκρασίας σε δείγματα υγρών καυσίμων (ISO 19441).....	38
Διάγραμμα 12 Περιεκτικότητα σε FAME των δειγμάτων των ελληνικών πρατηρίων	67
Διάγραμμα 13 Πειραματική και θεωρητικές πυκνότητες που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για το δείγμα 42 ντίζελ πρατηρίων.....	69
Διάγραμμα 14 Πειραματική και θεωρητικές πυκνότητες ανάμεσα προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για το ντίζελ δείγμα 24	70
Διάγραμμα 15 Διαφορά πυκνοτήτων Δρ για τα δείγματα S0,S1,S2 ανά θερμοκρασία κατά τον έλεγχο του πίνακα ASTM 53B.....	73
Διάγραμμα 16 Διαφορά πυκνοτήτων Δρ για τα δείγματα S0,S1,S2 ανά θερμοκρασία κατά τον έλεγχο του VCF.....	74
Διάγραμμα 17 Περιεκτικότητες σε ETBE για τα δείγματα βενζινών, χωρισμένα με βάση το είδος τους	75
Διάγραμμα 18 Πειραματική και θεωρητικές πυκνότητες που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για το δείγμα 10 βενζίνης πρατηρίων	77
Διάγραμμα 19 Δρ για τυχαία δείγματα βενζίνης με ETBE των πρατηρίων.....	78
Διάγραμμα 20 Περιεκτικότητες σε ETBE και αιθανόλη για τα δείγματα βενζινών πρατηρίων, χωρισμένα με βάση το είδος τους.....	80
Διάγραμμα 21 Διαφορές πυκνοτήτων Δρ για τα παραχθέντα δείγματα βενζίνης στις πειραματικές και θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B	84

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 Κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου	2
Εικόνα 2 Μικροβιακή ανάπτυξη σε φίλτρο καυσίμου	33
Εικόνα 3 Διαδρομή πετρελαίου από την εξόρυξη έως την κατανάλωση.....	34
Εικόνα 4 Ανάγνωση κλίμακας υδρομέτρου.....	40
Εικόνα 5 Υοειδής σωλήνας ηλεκτρονικού μετρητή πυκνότητας.....	40
Εικόνα 6 Ηλεκτρονικό ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000 της Anton Paar	41
Εικόνα 7 Σχηματική απεικόνιση της διαφοράς μεταξύ ορθότητας και πιστότητας	52
Εικόνα 8 Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000.....	54
Εικόνα 9 Εσωτερική διάταξη συσκευής SVM 3000	55
Εικόνα 10 Συσκευή IROX 2000 DIESEL	55
Εικόνα 11 Συσκευή ERASPEC	56
Εικόνα 12 Σχηματική αναπαράσταση πυκνοτήτων και θερμοκρασιών για τη χρήση του πίνακα ASTM 53B	62
Εικόνα 13 Εύρος θερμοκρασιών ανά πυκνότητα στους 15 °C για το συντελεστή διόρθωσης όγκου (VCF).....	65

Θεωρητικό Μέρος

1 Υγρά Καύσιμα

1.1 Αργό πετρέλαιο

Ως υγρά καύσιμα ορίζονται τα καύσιμα που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος και αποτελούν προϊόντα της διύλισης του αργού πετρελαίου.

Το αργό πετρέλαιο είναι ορυκτός πόρος που βρίσκεται σε γεωλογικούς σχηματισμούς στο υπέδαφος και αποτελεί μίγμα υδρογονανθράκων διαφόρων μοριακών μαζών, ενώσεων οξυγόνου, αζώτου και θείου και ελαχίστων ποσοτήτων μετάλλων και νερού. Το αργό πετρέλαιο έχει χαρακτηριστική οσμή, καστανό – κίτρινη απόχρωση, δε διαλύεται στο νερό και λαμβάνει τιμές πυκνότητας 0,80 – 0,95 g/cm³. Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες καθώς και η σύσταση του εξαρτώνται από την περιοχή προέλευσης. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1) παρουσιάζεται η περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου σε χαρακτηριστικά στοιχεία.

Πίνακας 1 Στοιχειακή ανάλυση αργού πετρελαίου

Στοιχεία	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
Άνθρακας	83,90 – 86,80
Υδρογόνο	11,40 – 14,00
Θείο	0,06 – 8,00
Άζωτο	0,11 – 1,70
Οξυγόνο	0,50
Μέταλλα (Fe, V, Ni, κ.α.)	0,03

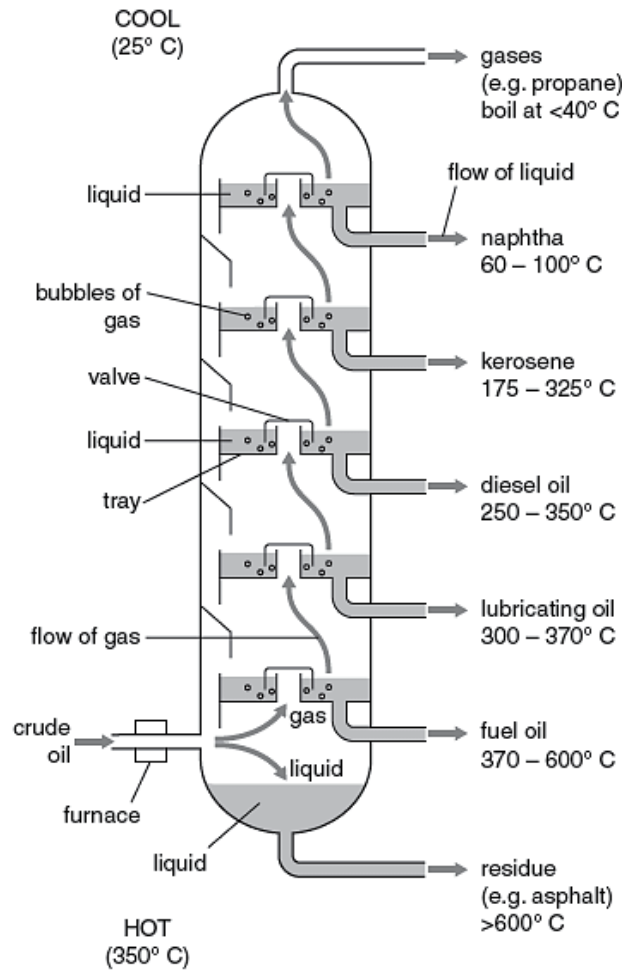
1.1.1 Προέλευση

Η επικρατέστερη θεωρία για την προέλευση του πετρελαίου είναι πως σχηματίστηκε εκατομμύρια χρόνια πριν, από τα απολιθώματα αρχαίων ζωικών και φυτικών οργανισμών με κυριότερο το πλαγκτόν που θάφτηκαν κάτω από διαδοχικές στοιβάδες λάσπης, πριν από 400-500 εκατομμύρια χρόνια. Με το πέρασμα του χρόνου, στον πυθμένα των θαλασσών, το πλαγκτόν καθώς και άλλοι φυτικοί και ζωικοί οργανισμοί αποσυντίθενται, βουλιάζουν στο βυθό και θάβονται. Εικάζεται ότι σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, φυσικά μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και πίεσης κατά τις μετατοπίσεις το φλοιού της γης και τις προσχωματώσεις με το πέρασμα των χρόνων, η αρχική οργανική ύλη απουσία οξυγόνου και αζώτου με την πιθανή συμβολή βακτηριακών αποσυνθέσεων και ραδιενεργής ακτινοβολίας συνθέτουν το λεγόμενο «μαύρο χρυσό»[1].

1.1.2 Διύλιση Πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο, υπό τη μορφή που λαμβάνεται κατά την εξόρυξη του, αποτελεί ένα πολύπλοκο μίγμα αερίων, υγρών και στερεών υδρογονανθράκων, κυρίως παραφινικών, κυκλοπαραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών. Για να καταλήξει στα τελικά προϊόντα υφίσταται μια σειρά από χημικές και φυσικές διεργασίες που είναι γνωστή ως η διύλιση του πετρελαίου [1].

Τα προϊόντα της διύλισης του πετρελαίου αξιοποιούνται κατά κύριο λόγο ως καύσιμα μεταφορών (βενζίνη, κηροζίνη, ντίζελ) και ως καύσιμα θέρμανσης (LPG, πετρέλαια θέρμανσης), αλλά και ως τροφοδοσία για την πετροχημική βιομηχανία (νάφθα, LPG), για εξειδικευμένες εφαρμογές (ορυκτέλαια, γράσα - λίπανση), καθώς και την παραγωγή ειδικών προϊόντων (π.χ. διαλύτες). Στην πλειονότητά τους τα προϊόντα αυτά συνιστούν μίγματα υδρογονανθράκων, ενώ ελάχιστα παράγονται ως καθαρά συστατικά, π.χ. προπάνιο, θείο, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα κύρια προϊόντα της κλασματικής απόσταξης του αργού πετρελαίου συνοδευόμενα από τη θερμοκρασία απόληψής τους (Εικόνα 1) [2].



Εικόνα 1 Κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου

Η δομή των εγκαταστάσεων διύλισης του αργού πετρελαίου εξαρτάται από τις απαιτήσεις της αγοράς για τα προϊόντα που πωλούνται καθώς και από τους διαθέσιμους τύπους του. Αμφότεροι οι παράγοντες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη προκειμένου να αποφευχθεί η πλεονάζουσα παραγωγή μη εμπορεύσιμων ή ανεπιθύμητων προϊόντων να καθοριστεί η πολυπλοκότητα των εγκαταστάσεων αυτών.

Τα σύγχρονα διυλιστήρια λειτουργούν συνεχώς και σε υψηλό βαθμό αυτοματισμού. Οι δυναμικότητες επεξεργασίας είναι υψηλότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες άλλων χημικών βιομηχανιών. Μέσου μεγέθους διυλιστήρια μπορούν να λειτουργούν σε δυναμικότητες πλησίον των 10.000 τόνων ανά ημέρα (που αντιστοιχεί σε δυναμικότητα της τάξης των 73.000 βαρελιών ανά ημέρα). Αξίζει να σημειωθεί ότι η μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης προσδιορίζει και τη συνολική δυναμικότητα του διυλιστηρίου. Ανάλογα με την επιλεγείσα γραμμή παραγωγής του διυλιστηρίου, στα σύγχρονα διυλιστήρια μπορούν να υπάρχουν μερικές από τις ακόλουθες μονάδες επεξεργασίας (Πίνακας 2) [3].

Πίνακας 2 Μονάδες επεξεργασίας σύγχρονων διυλιστηρίων και προϊόντα

Διεργασία	Προϊόντα /Στόχος
Ατμοσφαιρική απόσταξη αργού	Διαχωρισμός αργού σε αέρια, βενζίνη, κηροζίνη, gasoil και ατμοσφαιρικό υπόλειμμα
Αφαλάτωση αργού (όπου απαιτείται)	Απομάκρυνση αλάτων και αιωρούμενων στερεών από το αργό
Απόσταξη υπό κενό	Διαχωρισμός ατμοσφαιρικού υπολείμματος σε gasoil κενού και υπόλειμμα κενού
Υδρογονοεπεξεργασία νάφθας	Αποθείωση νάφθας, βενζίνης
Υδρογονοεπεξεργασία κηροζίνης	Αποθείωση κηροζίνης
Υδρογονοαποθείωση gasoil	Αποθείωση ντίζελ και πετρελαίου θέρμανσης
Καταλυτική αναμόρφωση	Μετατροπή αποθειωμένης νάφθας σε βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου, LPG, υδρογόνο και καύσιμο αέριο
Επεξεργασία και διαχωρισμός αερίων	Καθαρισμός LPG, καυσίμου αερίου (απομάκρυνση υδρόθειου)
Καταλυτική πυρόλυση	Μετατροπή gasoil κενού ή υπολείμματος σε καύσιμο αέριο, LPG, βενζίνη και gasoil
Ιξωδόλυση	Θερμική πυρόλυση υπολείμματος κενού σε καύσιμο αερίου, νάφθα, gasoil και βαρύ μαζούτ
Υδρογονοπυρόλυση	Μετατροπή gasoil κενού ή υπολείμματος σε καύσιμο αέριο, βενζίνη, κηροζίνη και gasoil
Εξανθράκωση	Θερμική πυρόλυση υπολείμματος κενού σε καύσιμο αέριο, βενζίνη, gasoil και κοκ
Απασφάλτωση	Εκχύλιση υπολείμματος υπό κενό με διαλύτη προς απασφαλτωμένο έλαιο και άσφαλτο
Αλκυλίωση C ₃ /C ₄	Παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
Πολυμερισμός C ₃ /C ₄	Παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
Ισομερισμός C ₅ /C ₆	Παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
Μονάδα αρωματικών	Εκχύλιση με διαλύτη προϊόντος αναμόρφωσης για παραγωγή αρωματικών διαλυτών ΒΤΧ
Μονάδα λιπαντικών	Εκχύλιση, αποπαραφίνωση και υδρογονοεπεξεργασία κενού προς παραγωγή ορυκτελαίων – λιπαντικών
Εμφύσηση αέρα διαμέσου της ασφάλτου	Οξειδωση υπολείμματος κενού προς άσφαλτο
Ανάκτηση θείου	Μετατροπή υδρόθειου σε θείο
Μονάδα υδρογόνου	Παραγωγή και καθαρισμός υδρογόνου

1.2 Βενζίνη

Η βενζίνη αποτελεί το σημαντικότερο προϊόν της διύλισης του αργού πετρελαίου και είναι ένα άχρωμο, αχυροκίτρινο υγρό με έντονη και αντιπροσωπευτική οσμή. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της είναι ότι εξατμίζεται εύκολα, είναι εξαιρετικά εύφλεκτη και μπορεί να δημιουργήσει εκρηκτικά μίγματα όταν αναμιγνύεται με τον αέρα. Ένα τυπικό μίγμα βενζίνης απαρτίζεται από περίπου 150 υδρογονάνθρακες με 4 έως 11 άτομα άνθρακα και εύρος σημείων βρασμού από τους 15 έως τους 180 °C. (Σχήμα). Στα συστατικά της βενζίνης περιλαμβάνονται βουτάνιο, πεντάνιο, ισοπεντάνιο και μίγματα βενζολίου, αιθυλοβενζολίου, τολουολίου και ξυλολίου. Επιπλέον, στη βενζίνη συναντώνται σε μικρές ποσότητες χημικές ουσίες, όπως αντικροτικά, αντιοξειδωτικά και αντιψυκτικά συστατικά, με σκοπό να παρέχουν ή να ενισχύουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στη λειτουργία του κινητήρα [4].

Μέχρι τη δεκαετία του 1980, χρησιμοποιούσαν τετρα-αιθυλιούχο μόλυβδο ως αντικροτικό πρόσθετο. Η χρήση του προσθέτου μολύβδου, ωστόσο, προκαλούσε εκτεταμένη ρύπανση στον αέρα και δημιουργούσε ανησυχίες για τη δημόσια υγεία, με αποτέλεσμα σταδιακά να αποσυρθεί και να καθιερωθεί η αμόλυβδη βενζίνη. Τη θέση του μολύβδου ως πρόσθετο κατέχουν πια οξυγονούχα συστατικά με κυριότερα την αιθανόλη και το ΕΤΒΕ που συντελούν στην αποδοτικότερη λειτουργία των κινητήρων και παράλληλα είναι λιγότερο ρυπογόνα για το περιβάλλον.

1.2.1 Παρασκευή και προδιαγραφές των βενζινών

Οι βενζίνες παράγονται μέσω ανάμιξης προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο. Οι μονάδες από τις οποίες προκύπτουν αυτά τα συστατικά είναι κυρίως αυτή της καταλυτικής μετατροπής της νάφθας και σε μικρότερο βαθμό από ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού. Δεδομένου ότι η βενζίνη αποτελεί μίγμα συστατικών προερχόμενων από επιμέρους διεργασίες του διυλιστηρίου, στόχος είναι να τηρηθούν οι σωστές αναλογίες ώστε το τελικό προϊόν να εμπίπτει στις ισχύουσες προδιαγραφές και να ικανοποιεί τον επιθυμητό αριθμό οκτανίου.

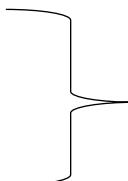
Το κύριο συστατικό του μίγματος, ποσότητα που φτάνει έως και το 50%, αποτελεί η νάφθα που προέρχεται από τη μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης. Η νάφθα αυτή έχει πολύ καλή αντικροτική ικανότητα, ωστόσο η χρήση της περιορίζεται εντός ορίων επειδή περιέχει τοξικές αρωματικές ενώσεις, όπως το βενζόλιο. Σε αντίθεση με τη νάφθα της καταλυτικής αναμόρφωσης, η νάφθα που προέρχεται από την ατμοσφαιρική απόσταξη (straight run naphtha) έχει πολύ κακή αντικροτική συμπεριφορά. Για το λόγο αυτό, προστίθεται μια μικρή ποσότητα στο τελικό μίγμα, η οποία ωστόσο είναι απαραίτητη για τη ρύθμιση της πτητικότητας στα επιθυμητά επίπεδα. Επιπλέον προϊόντα διεργασιών που συντελούν το τελικό μίγμα της βενζίνης είναι αυτά που προέρχονται από μονάδες πυρόλυσης. Τα συστατικά αυτά έχουν υψηλό αριθμό οκτανίου και μπορούν να αντικαταστήσουν σε μεγάλο βαθμό τα προϊόντα της αναμόρφωσης. Το μειονέκτημα τους είναι πως περιέχουν μεγάλες ποσότητες ακόρεστων ενώσεων (ολεφίνες) που επηρεάζουν τη σταθερότητα της βενζίνης, λόγω αυξημένης τάσης για συμπύκνωση και πολυμερισμό και δημιουργίας αδιάλυτων κομμιώδων ενώσεων. Τα προϊόντα των μονάδων ισομερείωσης και αλκυλίωσης καλούνται να ελαττώσουν τα

προβλήματα του μίγματος, καθώς περιέχουν κυρίως ισοπαραφίνες, οι οποίες είναι μη τοξικές, προσφέρουν καλή αντικροτική ικανότητα και σταθερότητα. Η παρουσία των ισοπαραφίνων περιορίζει και την περιεκτικότητα του τελικού καυσίμου σε αρωματικά. Βέβαια δεν μπορούν να αντικαταστήσουν τα άλλα συστατικά ανάμιξης σε μεγάλο ποσοστό λόγω χαμηλής διαθεσιμότητας. Τέλος, τους χειμερινούς μήνες, στο μίγμα προστίθεται μικρή ποσότητα βουτανίου, ένωση με υψηλό αριθμό οκτανίου, αλλά υψηλή τάση ατμών [4].

Οι προδιαγραφές των βενζινών στοχεύουν στην επίτευξη της ομαλής λειτουργίας των μηχανών εσωτερικής καύσης στις οποίες χρησιμοποιούνται ως καύσιμο. Τα όρια μπορούν να διαφέρουν ανάλογα με τη γεωγραφική θέση αλλά και τις κλιματολογικές συνθήκες της χώρας στην οποία εφαρμόζονται, ενώ σε αρκετές χώρες, όπως η Ελλάδα, διαφοροποιούνται τους χειμερινούς και θερινούς μήνες. Στην ελληνική αγορά διατίθενται τρεις τύποι αμόλυβδων βενζινών, η απλή αμόλυβδη (Unleaded 95 RON), η αμόλυβδη 98 οκτανίων (98 RON) και η σούπερ αμόλυβδη (Super Unleaded 100 RON). Τις προδιαγραφές των αμόλυβδων βενζινών της εγχώριας αγοράς ορίζει το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228. Η βενζίνη με πρόσθετο μολύβδου έχει καταργηθεί από την αγορά από την 1/1/2002. Με την τελευταία αναθεώρηση του προτύπου EN 228, επιτρέπονται δύο κατηγορίες βενζινών, μια με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου στο 2,7% κατά βάρος και μια με μέγιστη περιεκτικότητα οξυγόνου στο 3,7% κατά βάρος. Οι προδιαγραφές των βενζινών της ελληνικής αγοράς διαφοροποιημένες ως προς τη μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 3, Πίνακας 4) [5].

Πίνακας 3 Προδιαγραφές βενζινών ελληνικής αγοράς (Ο: 2,7% κ.β.)

Ιδιότητες	95 RON	98 RON	100 RON	Μέθοδος Ελέγχου
Πυκνότητα (kg/m ³ , 15°C)	720,0 – 775,0	720,0 – 775,0	Μέγιστο 790,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Τάση ατμών Reid (kPa, 100 °F), μέγιστο α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9 β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4		45,0 – 60,0 50,0 – 80,0		EN 13016-1
Απόσταξη (% κ.ο.) Ανάκτηση στους 70°C (% κ.ο) α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9 β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4 Ανάκτηση στους 100 °C (% κ.ο.) Ανάκτηση στους 150 °C (% κ.ο.), ελάχιστο		20,0 – 48,0 22,0 – 50,0 46,0 – 71,0 75,0		EN ISO 3405
Τέλος απόσταξης (°C), μέγιστο		210		
Υπόλειμμα απόσταξης (% κ.ο.), μέγιστο		2		

Δείκτης ατμόφραξης (VLI), μέγιστο α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9 β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4	- 1050			
Θείο (mg/kg), μέγιστο	10,0			EN ISO 20846 EN ISO 20884
Αριθμός Οκτανίου (ελάχιστο) RON MON	95 85	98 86	100 87,5	EN 5164 EN5163
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50°C), μέγιστο	1			EN ISO 2160
Υπάρχοντα Κομμιώδη (g/100ml), μέγιστο	5,0			EN ISO 6246
Οξειδωτική σταθερότητα (min), ελάχιστη	360			EN ISO 7536
Βενζόλιο (% κ.ο.), μέγιστο	1,0			EN 238 EN 13132 EN 14517
Αρωματικά (% κ.ο.), μέγιστο	42s,0			EN 14517 EN 15553
Ολεφίνες (% κ.ο.) μέγιστο	18,0			EN 14517 EN 15553
Κινηζαρίνη (mg/L)	3,0	-	-	
Οξυγόνο (% κ.β.), μέγιστο	2,7			EN 1601 EN 13132 EN14517
Οξυγονούχο συστατικό (% κ.ο.), μέγιστο Μεθανόλη Αιθανόλη Ισοπροπανόλη ι-βουτανόλη τ-βουτανόλη Αιθέρες (με τουλάχιστον 5 άτομα άνθρακα) Λοιπά οξυγονούχα	3,0 5,0			EN 1601 EN 13132 EN14517
		<p>Τόσα ώστε η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο να είναι κάτω από 2,7% κ.β.</p>		

Πίνακας 4 Προδιαγραφές βενζινών ελληνικής αγοράς (Ο: 3,7% κ.β.)

Ιδιότητες	95 RON	98 RON	100 RON	Μέθοδος Ελέγχου
Πυκνότητα (kg/m ³ , 15°C)	720,0 – 775,0	720,0 – 775,0	Μέγιστο 790,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Τάση ατμών Reid (kPa, 100 °F), μέγιστο α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9 β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4		45,0 – 60,0 50,0 – 80,0		EN 13016-1
Απόσταξη (% κ.ο.) Ανάκτηση στους 70°C (% κ.ο) α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9 β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4 Ανάκτηση στους 100 °C (% κ.ο.) Ανάκτηση στους 150 °C (% κ.ο.), ελάχιστο		20,0 – 48,0 22,0 – 50,0 46,0 – 71,0 75,0		EN ISO 3405
Τέλος απόσταξης (°C), μέγιστο		210		
Υπόλειμμα απόσταξης (% κ.ο.), μέγιστο		2		
Δείκτης ατμόφραξης (VLI), μέγιστο α. Κλάση 1: 1/5 έως 30/9 β. Κλάση 3: 1/10 έως 30/4		- 1050		
Θείο (mg/kg), μέγιστο		10,0		EN ISO 20846 EN ISO 20884
Αριθμός Οκτανίου (ελάχιστο) RON MON	95 85	98 86	100 87,5	EN 5164 EN5163
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50°C), μέγιστο		1		EN ISO 2160
Υπάρχοντα Κομμώδη (g/100ml), μέγιστο		5,0		EN ISO 6246
Οξειδωτική σταθερότητα (min), ελάχιστη		360		EN ISO 7536
Βενζόλιο (% κ.ο.), μέγιστο		1,0		EN 238 EN 13132 EN 14517
Αρωματικά (% κ.ο.), μέγιστο		35,0		EN 14517 EN 15553

Ολεφίνες (% κ.ο.) μέγιστο	18,0			EN 14517 EN 15553
Κινιζαρίνη (mg/L)	3,0	-	-	
Οξυγόνο (% κ.β.), μέγιστο	3,7			EN 1601 EN 13132 EN14517
Οξυγονούχο συστατικό (% κ.ο.), μέγιστο				
Μεθανόλη	3,0			
Αιθανόλη	10,0			
Ισοπροπανόλη	12,0			EN 1601
ι-βουτανόλη	15,0			EN 13132
τ-βουτανόλη	15,0			EN14517
Αιθέρες (με τουλάχιστον 5 άτομα άνθρακα)	22,0			
Λοιπά οξυγονούχα	15,0			

1.3 Πετρέλαιο Κίνησης

Το πετρέλαιο κίνησης ή πετρέλαιο ντίζελ αποτελεί προϊόν της απόσταξης του αργού πετρελαίου (150 – 360 °C) και περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες με 10 έως 20 άτομα άνθρακα. Η ονομασία ‘ντίζελ’ προέρχεται από τις ομώνυμες μηχανές εσωτερικής καύσης, με κύριο εφευρέτη το Γερμανό μηχανικό Ρούντολφ Ντίζελ, στις οποίες η ανάφλεξη προκαλείται μέσω συμπίεσης του καυσίμου. Το πετρέλαιο κίνησης αποτέλεσε το ιδανικό καύσιμο για αυτούς τους κινητήρες καθώς το χαμηλό ιξώδες του επιτρέπει καλό διασκορπισμό και ο βαθμός καθαρότητας του επιτυγχάνει καλή ποιότητα καύσης [6].

1.3.1 Παρασκευή και προδιαγραφές των καυσίμων ντίζελ

Το καύσιμο ντίζελ είναι ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων και παράγεται μέσω ανάμιξης τουλάχιστον δυο ρευμάτων του διυλιστηρίου με όρια απόσταξης στην περιοχή των 150 – 380 °C. Για να αντιμετωπιστεί η μεγάλη ζήτηση σε πετρέλαιο ντίζελ, στα σύγχρονα διυλιστήρια πραγματοποιούνται διεργασίες μετατροπής ενδιάμεσων ρευμάτων όπως αυτές της ατμοσφαιρικής απόσταξης (απόσταξη υπό κενό) και πυρόλυσης των ανεπιθύμητων βαρέων κλασμάτων. Τα διάφορα συστατικά του καυσίμου διαφέρουν σημαντικά στα χαρακτηριστικά τους και αναμιγνύονται με τέτοιο τρόπο, ώστε το τελικό προϊόν να ικανοποιεί τις προδιαγραφές που έχουν καθιερωθεί από το πρότυπο EN 590 (Πίνακας 6)[7]. Οι προδιαγραφές προκύπτουν από τα χαρακτηριστικά των συστατικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ντίζελ καθώς και τις απαιτήσεις των κατασκευαστών κινητήρων με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και αξιοπιστίας. Στην ελληνική αγορά κυκλοφορούν δύο τύποι ντίζελ, το ντίζελ κίνησης και το πετρέλαιο θέρμανσης. Τα δυο αυτά καύσιμα διαφέρουν στις προδιαγραφές τους, γεγονός που οφείλεται στο ότι οι ντιζελοκινητήρες για να λειτουργήσουν ομαλά και αποτελεσματικά απαιτούν καύσιμο με σταθερές ιδιότητες, ενώ οι καυστήρες θερμικών εγκαταστάσεων, με μια απλή ρύθμιση μπορούν να λειτουργήσουν και με καύσιμο χαμηλής ποιότητας.

Το τελικό προϊόν εξαρτάται επίσης και από την προέλευση της πρώτης ύλης του αργού πετρελαίου. Για παράδειγμα, ένα αργό πετρέλαιο με υψηλή περιεκτικότητα σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες θα παραγάγει ντίζελ με καλή ποιότητα καύσης αλλά χαμηλή θερμογόνο δύναμη και μικρή ρευστότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως, ένα αργό πετρέλαιο με υψηλή περιεκτικότητα σε ναφθενικούς ή αρωματικούς υδρογονάνθρακες θα δώσει ντίζελ με μέση έως κακή ποιότητα καύσης, αλλά σχετικά υψηλή θερμογόνο δύναμη και μέση ρευστότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η επίδραση της προέλευσης αργού πετρελαίου στις ιδιότητες του καυσίμου παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5). Επειδή οι αποδόσεις των διαφόρων τύπων πετρελαίων διαφέρουν σημαντικά από τις απαιτήσεις της αγοράς, κάθε διυλιστήριο θα πρέπει να επεξεργάζεται ποικιλία αργών πετρελαίων ώστε να επιτύχει την βέλτιστη ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Πίνακας 5 Επίδραση του τύπου αργού πετρελαίου στις ιδιότητες του ντίζελ

Προέλευση αργού πετρελαίου	Τύπος υδρογονανθράκων	Αριθμός κετανίου	Περιεκτικότητα σε θείο	Σημείο θόλωσης	Θερμογόνος δύναμη
Μ. Βρετανία/ Νορβηγία	Παραφινικοί	Υψηλός	Χαμηλή/ Μέση	Υψηλό	Χαμηλή
Δανία	Ναφθενικοί	Μέσος	Χαμηλή	Μέσο	Μέση

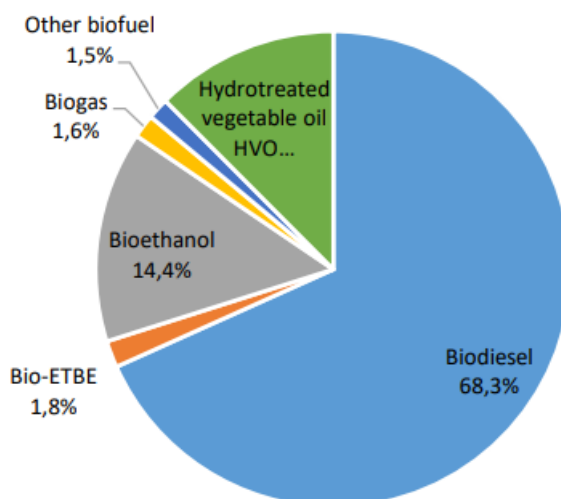
Μέση Ανατολή	Παραφινικοί	Υψηλός	Υψηλή	Υψηλό	Χαμηλή
Νιγηρία	Ναφθενικοί	Χαμηλός	Χαμηλή	Μέσο	Μέση
Βενεζουέλα/ Μεξικό	Ναφθενικοί/ Αρωματικοί	Πολύ Χαμηλός	Χαμηλή/ Μέση	Μέσο	Υψηλή
Αυστραλία	Παραφινικοί	Υψηλός	Χαμηλή	Υψηλό	Χαμηλή
Ινδονησία	Παραφινικοί	Υψηλός	Χαμηλή	Υψηλό	Χαμηλή

Πίνακας 6 Προδιαγραφές ντίζελ κίνησης της ελληνικής αγοράς

Ιδιότητες	Επιτρεπόμενα Όρια	Μέθοδος Ελέγχου
Πυκνότητα (kg/m ³ , 15°C)	820,0 – 845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Σημείο ανάφλεξης (°C), ελάχιστο	55,0	EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε θείο (mg/kg), μέγιστη	10,0	EN ISO 20846
Απόσταξη (% κ.ο.) Απόσταγμα στους 250 °C, μέγιστο Απόσταγμα στους 350 °C, ελάχιστο Απόσταγμα στο 95%, μέγιστο	65,0 85,0 360,0	EN ISO 3405
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (°C), μέγιστο α. 1/10 ως 15/9 β. 16/3 ως 30/9	-5 +5	EN 116
Κινηματικό Ιξώδες (cSt, 40 °C)	2,00 – 4,50	EN ISO 3104
Περιεκτικότητα σε Νερό (mg/kg), μέγιστο	200	EN ISO 12937
Συνολική επιμόλυνση (mg/kg), μέγιστο	24	EN 12662
Τέφρα (%κ.β.), μέγιστο	0,010	EN ISO 6245
Αριθμός κετανίου, ελάχιστο	51,0	EN ISO 5165
Δείκτης κετανίου, ελάχιστο	46,0	EN ISO 4264
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (%κ.β.), μέγιστο	8,0	EN 12196
Λιπαντική Ικανότητα (WSD 1.4,60 °C), μέγιστο	460	EN ISO 12156
Αντοχή στην οξείδωση (g/m ³), μέγιστη (h), ελάχιστη	25 20	EN ISO 12205 EN 15751
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες (%κ.ο.), μέγιστη	7,0	EN 14078

1.4 Βιοκαύσιμα

Ένας σημαντικός παράγοντας για τη μείωση της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων, και συνεπώς για τον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, είναι η χρήση ανανεώσιμων ή εναλλακτικών καυσίμων. Τα βιοκαύσιμα είναι καύσιμα που παράγονται από οργανικά υλικά -βιομάζα- όπως φυτά, άγλη, απόβλητα και ζωικά λίπη, αντί για ορυκτά καύσιμα όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τα βιοκαύσιμα θεωρούνται ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς τα οργανικά υλικά μπορούν να αναγεννηθούν. Η αιθανόλη που παράγεται από βιομάζα (συχνά από απορριπτόμενη βλάστηση καλλιέργειών τροφίμων), είναι ένα τέτοιο ανανεώσιμο συστατικό, που προστίθεται στη βενζίνη, με οφέλη στη μειωμένη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων. Ομοίως, για κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση, οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) που παράγονται από φυτικά έλαια (που συχνά προέρχονται από σπόρους), έχουν προστεθεί στο καύσιμο ντίζελ για την εξοικονόμηση καυσίμων που προέρχονται από το αργό πετρέλαιο [8]. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1 το βιοντίζελ αποτελεί το πιο διαδεδομένο βιοκαύσιμο αυτή τη στιγμή στην Ευρώπη.



Διάγραμμα 1 Μερίδια ενεργειακής προσφοράς βιοκαυσίμων ανά τύπο (πηγή: ΕΕΑ)

Τα καύσιμα που περιέχουν βιοσυστατικά παρουσιάζουν ειδικές προκλήσεις στην τελική χρήση, για τις οποίες μια σειρά από πρόσθετα παρέχει πολύτιμα οφέλη. Τα πιθανά προβλήματα περιλαμβάνουν:

1. Βενζίνη στην οποία έχει προστεθεί βιοαιθανόλη:
 - Διάβρωση παραδοσιακών υλικών στα συστήματα καυσίμου
 - Πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση του ελέγχου των εναποθέσεων
 - Τάση να παρουσιάζονται προβλήματα στη βαλβίδα εισαγωγής
 - Μειωμένη οικονομία καυσίμου

2. Ντίζελ στο οποίο έχει προστεθεί FAME [9]:

- Μειωμένη σταθερότητα οξείδωσης
- Πιθανότητα αυξημένου σχηματισμού εναποθέσεων εγχυτήρα
- Διάβρωση σε μακροχρόνια αποθήκευση
- Δυσμενείς επιπτώσεις στις ιδιότητες ψυχρής ροής
- Αυξημένη μικροβιακή μόλυνση

Και στις δύο περιπτώσεις, τα βιοκαύσιμα διαδραματίζουν πολύτιμο ρόλο και αποτελούν οικονομική λύση στη μείωση των πιθανών λειτουργικών προβλημάτων και στην εκπλήρωση των απαιτήσεων προδιαγραφών καυσίμου, οι οποίες διαφορετικά θα μπορούσαν να αποδειχθούν προβληματικές ή άγονες χωρίς τη χρήση τους. Επιπλέον, τα βιοκαύσιμα έχουν γίνει η κύρια πηγή βιοενέργειας, παρέχοντας μια εναλλακτική λύση στη συμβατικά χρησιμοποιούμενη ενέργεια που μπορεί να καλύψει την αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση παγκοσμίως, μειώνοντας παράλληλα τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [10].

2 Πρόσθετα Καυσίμων

Τα πρόσθετα καυσίμου εκτελούν ποικίλες λειτουργίες και αποτελούν πλέον απαραίτητα συστατικά των καυσίμων αυτοκίνησης. Γενικά, τα πρόσθετα καυσίμου χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ποιότητας του βασικού καυσίμου ή για την προσθήκη νέων απαιτούμενων επιδόσεων. Μερικές φορές το κίνητρο για τη χρήση τους είναι να φέρει ένα μη ικανοποιητικό προϊόν σε ένα βιομηχανικό πρότυπο, ενώ σε άλλες περιπτώσεις η χρήση ενός πρόσθετου μπορεί να επιτρέψει τη συμμόρφωση με τις καθιερωμένες προδιαγραφές. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα πρόσθετα μπορεί να παρέχουν οφέλη που δεν παρουσιάζει καθόλου το βασικό καύσιμο.

Τα οφέλη των προσθέτων μπορεί να εκτιμηθούν από διαφορετικά μέρη της βιομηχανίας και της κοινωνίας με διαφορετικούς τρόπους. Η εξοικονόμηση κόστους θα είναι πιο σημαντική για το διυλιστήριο και στην αγορά για τον καταναλωτή. Η προστιθέμενη ποιότητα θα εκτιμηθεί πρώτα από την αυτοκινητοβιομηχανία και εν συνεχεία από τον καταναλωτή. Τα περιβαλλοντικά οφέλη από τη χρήση τους θα εκτιμηθούν από το κοινωνικό σύνολο.

Η ποιότητα των ευρωπαϊκών καυσίμων αυτοκίνησης καθορίζεται από τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN 228 (βενζίνη) και EN 590 (ντίζελ). Αυτά τα πρότυπα, παραδοσιακά δεν περιλάμβαναν τα περισσότερα χαρακτηριστικά «απόδοσης» που παρέχονται από πρόσθετα, αλλά έχουν συμπεριλάβει σημαντικές ιδιότητες όπως ο αριθμός οκτανίου (βενζίνη), ο αριθμός κετανίου και το σημείο απόφραξης του ψυχρού φίλτρου (ντίζελ), που μπορεί να επηρεάζονται από πρόσθετα.

- Σημαντικές εξελίξεις στη χρήση προσθέτων βενζίνης

Η αύξηση της χρήσης πρόσθετων βενζίνης αντανακλά σε μεγάλο βαθμό τις εξελίξεις στον σχεδιασμό των κινητήρων και στις λειτουργίες του διυλιστηρίου [8].

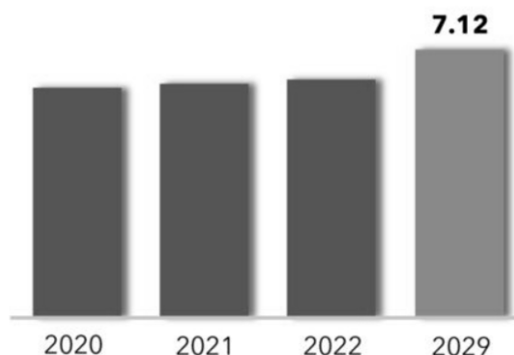
- Τα αντικροτικά πρόσθετα εισήχθησαν στα τέλη της δεκαετίας του 1920/αρχές της δεκαετίας του 1930 για να παρέχουν τον απαιτούμενο αριθμό οκτανίου για να επιτρέψουν στους σχεδιαστές οχημάτων να αυξήσουν τους λόγους συμπίεσης του κινητήρα, σε επίπεδα που δίνουν αποδεκτή απόδοση και λειτουργία.
- Τα αντιοξειδωτικά εισήχθησαν τη δεκαετία του 1930 για να καταπολεμήσουν την τάση των πυρολυμένων συστατικών ανάμειξης να οξειδώνονται και να σχηματίζουν κομμιώδη. Αυτά τα προϊόντα έγιναν πιο σημαντικά στη δεκαετία του 1970 όταν η αυξημένη χρήση της καταλυτικής πυρόλυσης, για την αύξηση των επιπέδων παραγωγής βενζίνης και ντίζελ στα διυλιστήρια, αύξησε επίσης τα επίπεδα ασταθών ολεφινικών ενώσεων σε αυτά τα καύσιμα.
- Πιο πρόσφατα, τα απορρυπαντικά και τα πρόσθετα διασποράς χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για να μειώσουν τη συσσώρευση εναποθέσεων στο σύστημα εισαγωγής του κινητήρα και να εξαλείψουν τα πιθανά προβλήματα απόδοσης και εκπομπών που μπορεί να προκαλέσουν αυτές οι εναποθέσεις.

- Σημαντικές εξελίξεις στη χρήση προσθέτων ντίζελ

Η χρήση προσθέτων ντίζελ αντανακλά τον αντίκτυπο της αυξανόμενης ζήτησης καυσίμου ντίζελ και της μεταβαλλόμενης τεχνολογίας των κινητήρων ντίζελ. Η εισαγωγή των βελτιωτικών ροής ήταν το κλειδί για την αύξηση της διαθεσιμότητας του καυσίμου ντίζελ. Χωρίς αυτά τα πρόσθετα, είναι πιθανό ότι το χειμώνα η απόδοση των πετρελαιοκίνητων οχημάτων δεν θα μπορούσε να διατηρηθεί χωρίς πρόσθετο κόστος στα διυλιστήρια ή στα συστήματα καυσίμων οχημάτων. Το μεταβαλλόμενο πρότυπο της διύλισης στα τέλη της δεκαετίας του 1970/αρχές της δεκαετίας του 1980 είχε επίσης αντίκτυπο στην ποιότητα του καυσίμου ντίζελ. Η ανάγκη παραγωγής αυξημένων όγκων καυσίμου ντίζελ από μειωμένους όγκους αργού πετρελαίου σήμαινε ότι λιπαντικά LCO από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης αναμειγνύονταν σε καύσιμο ντίζελ. Στη συνέχεια χρειάστηκαν βελτιωτικά αριθμού κετανίου για τη διατήρηση ή την αύξηση του αριθμού κετανίου, τον βασικό δείκτη της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου ντίζελ, και η χρήση τους έγινε πιο συνήθης [8].

Ένα πρόσθετο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μεμονωμένο αυτόνομο προϊόν για την επίλυση ενός συγκεκριμένου ζητήματος (για παράδειγμα στο διυλιστήριο) ή συχνά μπορεί να συνδυαστεί με άλλα προϊόντα για να δημιουργήσει ένα πολυλειτουργικό πρόσθετο, για χρήση σε τελικά καύσιμα αυτοκίνησης. Τα επίπεδα επεξεργασίας προσθέτων καυσίμου είναι γενικά χαμηλά, με ορισμένα πρόσθετα να χορηγούνται σε μονοψήφια επίπεδα mg/kg (ppm). Άλλα χρησιμοποιούνται σε επίπεδα που κυμαίνονται από 50-500 mg/kg, ενώ ένα πολυλειτουργικό πρόσθετο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περιοχή 350-3500 mg/kg (0,035-0,35 %) ανάλογα με την έκταση και το εύρος των επιθυμητών οφελών. Τα επίπεδα προσθήκης που χρησιμοποιούνται, δεν προσεγγίζουν εκείνα των συστατικών ανάμειξης καυσίμου (όπως η αιθανόλη για χρήση στη βενζίνη ή οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, FAME στο ντίζελ), όπου τα επίπεδα χρήσης είναι συνήθως 3-20 % του όγκου του καυσίμου βάσης.

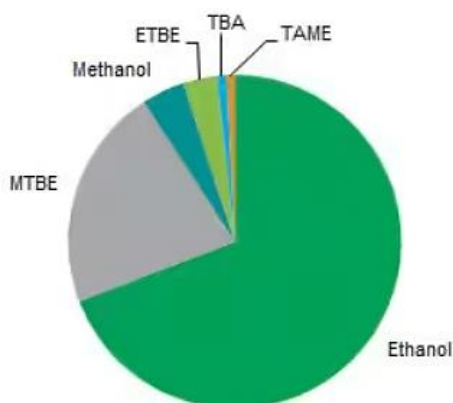
Η παγκόσμια αγορά παραγωγής προσθέτων εξελίσσεται ραγδαία τα τελευταία χρόνια και υπολογίζεται πως έως το 2029 η παραγωγή θα φτάνει τα 7,12 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως, σημειώνοντας αύξηση 17,2% από το 2020 (Διάγραμμα 2) [11].



Διάγραμμα 2 Ετήσια παραγωγή προσθέτων καυσίμων παγκοσμίως σε εκατομμύρια δολάρια

2.1 Οξυγονούχα συστατικά

Τα οξυγονούχα συστατικά πρωτοεμφανίστηκαν στη βενζίνη ως πρόσθετα με τη μορφή αλκοολών, τη δεκαετία του 1920, ωστόσο η χρήση τους μειώθηκε σημαντικά κατά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο. Τελικά, αναβίωσαν έπειτα από τις πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του '70 μαζί με τη χρήση αιθέρων και έκτοτε κυριαρχούν ως πρόσθετα στην αμόλυβδη πια βενζίνη. Μετά την κατάργηση των προσθέτων που περιείχαν μόλυβδο, για λόγους υψηλής τοξικότητας, δημιουργήθηκε η ανάγκη χρήσης ενός νέου συστατικού, το οποίο να αναμιγνύεται με τη βενζίνη και να λειτουργεί ως αντικροτικό. Για τον παραπάνω λόγο, καθιερώθηκε η προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων στη βενζίνη με κυριότερες τις αλκοόλες και τους αιθέρες. Οι αλκοόλες που αξιοποιούνται πιο συχνά είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και μίγματα τους, ενώ οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE), ο τριτοταγής άμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME), ο αίθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) και μίγματα αυτών. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται η κατανάλωση οξυγονούχων συστατικών παγκοσμίως (Διάγραμμα 3δι) [12].



Διάγραμμα 3 Παγκόσμια κατανάλωση οξυγονούχων συστατικών ανά είδος, 2021

Οι περισσότερες βενζίνες που παράγονται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) περιέχουν πτητικές ολεφίνες όπως το ισοβουτυλένιο και το ισοπεντένιο, ενώσεις που συντελούν στο σχηματισμό όζοντος όταν εξατμίζονται. Η αντίδραση των ολεφινών με τις αλκοόλες παράγει αιθέρες, που λειτουργούν ως αντικροτικά και μειώνουν την πτητικότητα των βενζινών. Τα πλεονεκτήματα των οξυγονούχων συστατικών ως πρόσθετα στη βενζίνη συνοψίζονται στον αυξημένο αριθμό οκτανίου του τελικού μίγματος, τη δυνατότητα παραλαβής τους από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και την καλύτερη ποιότητα καύσης στον κινητήρα, που οδηγεί σε μειωμένες εκπομπές καυσαερίων. Μερικές από τις ιδιότητες των οξυγονούχων συστατικών εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7).

Πίνακας 7 Βασικότερες ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών

Ιδιότητες/Συστατικά	MeOH	EtOH	IPA	TBA	MTBE	ETBE	TAME
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,796	0,794	0,789	0,791	0,747	0,746	0,770
Διαλυτότητα στο Νερό	100	100	100	100	1,4	0,6	0,4
Τάση ατμών (kPa)	31,7	17,2	8,8	8,8	55,0	30,2	10,3
RON	112	112	99	117	110	112	108
MON	91	95	90	105	101	97	96
Θερμογόνος Δύναμη (kJ/kg)	19934	26749	30936	33215	35122	36495	36495

Βέβαια, η χρήση των οξυγονούχων συστατικών περιορίζεται σε συγκεκριμένες αναλογίες, καθώς έχει παρατηρηθεί πως ελαττώνουν τη θερμογόνου δύναμη του καυσίμου, λόγω της παρουσίας οξυγόνου, επιδρούν στην πτητικότητα, επηρεάζουν την υγρασία στη βενζίνη και αλληλοεπιδρούν με τα υλικά του συστήματος τροφοδοσίας και αποθήκευσης [8]. Οι επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις τους σε βενζίνες της ελληνικής αγοράς σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 228 εμφανίζονται στους παρακάτω Πίνακες 8,9.

Πίνακας 8 Περιεκτικότητα οξυγονούχων συστατικών στις βενζίνες της ελληνικής αγοράς (Ο: 2.7% κ.β.)

Οξυγονούχο συστατικό	Μέγιστη περιεκτικότητα (% κ.ο.)	Μέθοδος Ελέγχου
Μεθανόλη	3,0	EN 1601 EN 13132 EN 14517
Αιθανόλη	5,0	
Ισοπροπανόλη	Τόσα ώστε η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο να είναι κάτω από 2,7% κ.β.	
ι-βουτανόλη		
τ-βουτανόλη		
Αιθέρες (με τουλάχιστον 5 άτομα άνθρακα)		
Λοιπά οξυγονούχα		

Πίνακας 9 Περιεκτικότητα οξυγονούχων συστατικών στις βενζίνες της ελληνικής αγοράς (Ο: 3.7% κ.β.)

Οξυγονούχο συστατικό	Μέγιστη περιεκτικότητα (% κ.ο.)	Μέθοδος Ελέγχου
Μεθανόλη	3,0	EN 1601 EN 13132 EN 14517
Αιθανόλη	10,0	
Ισοπροπανόλη	Τόσα ώστε η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο να είναι κάτω από 3,7% κ.β.	
ι-βουτανόλη		
τ-βουτανόλη		
Αιθέρες (με τουλάχιστον 5 άτομα άνθρακα)		
Λοιπά οξυγονούχα		

Αν ήθελε κανείς να χρησιμοποιήσει τα οξυγονούχα αυτά συστατικά σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από αυτές των προδιαγραφών θα έπρεπε να γίνουν τροποποιήσεις στα βενζινοκίνητα οχήματα. Πιο συγκεκριμένα, κατά την κατασκευή των συστημάτων τροφοδοσίας πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η παρουσία του οξυγόνου ώστε να αποφεύγονται βλάβες ή να αναπτυχθούν τρόποι που θα επιτύχουν την εναλλαγή των συμβατικών καυσίμων με καύσιμα που περιέχουν οξυγονούχα συστατικά, γεγονός που απαιτεί περαιτέρω έρευνα.

2.1.1 Αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας

Ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (Ethyl Tertiary Butyl Ether - ETBE), με μοριακό τύπο $C_6H_{14}O$, γνωστός και ως ETBE είναι ένα οξυγονούχο πρόσθετο των βενζινών που προέρχεται από την αντίδραση του ισοβουτυλενίου με αιθανόλη. Οι αιθέρες αναμιγνύονται πλήρως με τη βενζίνη και χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τα τελευταία 30 χρόνια, ενώ ο ETBE εμφανίστηκε για πρώτη φορά στη Γαλλία το 1992 και έκτοτε η εφαρμογή του ως πρόσθετο στις βενζίνες είναι εκτεταμένη. Ο ETBE χρησιμοποιείται κυρίως ως συστατικό για την αύξηση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης [13].

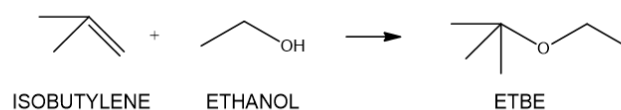
2.1.1.1 Ιδιότητες και παραγωγή αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρα

Είναι μια διαυγής, ελαφρώς κίτρινη ένωση με χαρακτηριστική οσμή, χαμηλό μοριακό βάρος. Ανήκει στην κατηγορία των βιοκαυσίμων και η σύσταση του είναι 47% κ.ο. αιθανόλη και 53% κ.ο. ισοβουτυλένιο. Λόγω του σημείου βρασμού ($73,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) και του σημείου ανάφλεξης ($-19\text{ }^{\circ}\text{C}$) του ETBE, χαρακτηρίζεται ως πολύ εύφλεκτο υγρό με βάση το Παγκοσμίως Εναρμονισμένο Σύστημα ταξινόμησης των χημικών προϊόντων (Globally Harmonized System, GHS). Μερικά ακόμα χαρακτηριστικά του ETBE παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 10).

Πίνακας 10 Βασικά χαρακτηριστικά ETBE

Χημικός τύπος	$C_6H_{14}O$
Μοριακό βάρος	102,18
Πυκνότητα (25°C)	$0,7519\text{ g/cm}^3$
Σημείο Τήξης	$-94\text{ }^{\circ}\text{C}$
Σημείο Ζέσεως	$72\text{ }^{\circ}\text{C}$
Τάση Ατμών ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	12,8 kPa
Σημείο Ανάφλεξης	$-19\text{ }^{\circ}\text{C}$

Η παρασκευή του αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρα γίνεται βιομηχανικά μέσω όξινα καταλυόμενης αντίδρασης αιθεροποίησης του ισοβουτυλενίου με αιθανόλη παρουσία καταλύτη (Εξ. 1). Η αντίδραση είναι εξώθερμη και ως καταλύτης χρησιμοποιείται όξινη ιονεναλλακτική ρητίνη. Κατάλληλους αντιδραστήρες για την παραπάνω σύνθεση αποτελούν οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης όπως δέσμης αυλών ή ανακυκλοφορίας, όπου η αναρροή μπορεί



Εξ. 1 Αντίδραση παραγωγής αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρα

εναλλακτικά να ψυχθεί [14]. Το ισοβουτυλένιο προέρχεται από τη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης του διυλιστηρίου, ή παράγεται από φυσικό αέριο. Λόγω της εκτεταμένης χρήσης του ισοβουτυλενίου, τόσο στην παραγωγή των βουτυλαιθέρων, όσο στην παραγωγή πλαστικών και ελαστομερών, συγκολλητικών, στεγανωτικών κ.α. είναι πιθανό στο μέλλον να μην υπάρχουν επαρκείς διαθέσιμες ποσότητες για να ικανοποιήσουν τη συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση παραγωγής ETBE. Για αυτό το λόγο, ήδη αναζητούνται εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής όπως μέσω της τριτοταγούς – βουτυλικής αλκοόλης (TBA), η οποία μπορεί να προέλθει από βιομάζα. Με σκοπό τη μείωση του κόστους εγκατάστασης νέων μονάδων επεξεργασίας στα διυλιστήρια, σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες οι μονάδες παραγωγής του ETBE, αποτελούν μετατροπή των ήδη εγκατεστημένων μονάδων MTBE. Η Ευρώπη αποτελεί τη μεγαλύτερη παραγωγό ETBE με τη Βραζιλία, τις ΗΠΑ και την Ιαπωνία να ακολουθούν [13].

Ο ETBE έχει αντικαταστήσει τον τριτο-βουτυλο-μεθυλαιθέρα (MTBE) ως οξυγονούχο πρόσθετο των βενζινών, καθώς έχει αναφερθεί ότι ο δεύτερος δημιουργεί προβλήματα ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα. Ο ETBE αναμιγνύεται με τη βενζίνη σε ποσότητα έως και 10% κατ' όγκο (όταν το ολικό οξυγόνο βρίσκεται σε περιεκτικότητα έως και 2.7% κατά βάρος) ή έως και 22% κατ' όγκο (όταν το ολικό οξυγόνο έχει περιεκτικότητα 3.7% κατά βάρος), ενώ η χρήση του μειώνει την ποσότητα καθαρής αιθανόλης που προστίθεται στο καύσιμο. Τα πλεονεκτήματα του ETBE σε σχέση με τον MTBE συνοψίζονται στη μειωμένη διαλυτότητα του πρώτου στο νερό, καθώς και τη μεγαλύτερη συγκριτικά αναμιξιμότητα του με τη βενζίνη. Αναφορικά με την αιθανόλη, το βασικό προτέρημα του αιθέρα είναι πως δεν εμφανίζει αζεότροπο κατά την ανάμιξη του με το καύσιμο και δεν επηρεάζει την τάση ατμών, μειώνοντας την πιθανότητα ατμόσφαιρας. Τέλος, η χρήση του ως πρόσθετο στη βενζίνη ελαχιστοποιεί την ανάγκη προσθήκης βενζολίου και ως αποτέλεσμα μειώνει τους εκπεμπόμενους ρύπους που επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα [15].

2.1.2 Αιθανόλη

Η αιθανόλη, ή εναλλακτικά αιθυλική αλκοόλη, αποτελεί το δεύτερο μέλος των άκυκλων κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών. Ως εκ τούτου, συνίσταται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Το μόριο σχηματίζεται από μία αλυσίδα δύο ανθράκων (αιθάνιο), όπου ένα υδρογόνο έχει αντικατασταθεί από μία ομάδα υδροξυλίου (-OH). Η χρήση της στη βιομηχανία είναι πολύπλευρη αφού λειτουργεί ως διαλύτης, παρασιτοκτόνο, αντιπηκτικό, χρησιμοποιείται εκτενώς στη ζυθοποιία και βιομηχανία ποτών και ως καύσιμο. Στον τομέα των καυσίμων, πρωτοεμφανίστηκε για την εκκίνηση ενός κινητήρα το 1826 και το 1876 ο Nicolaus Otto, εφευρέτης του σύγχρονου τετράχρονου κινητήρα εσωτερικής καύσης, τη χρησιμοποίησε επίσης για την εκκίνηση μιας πρώιμης μηχανής. Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί η παρουσία της ως συστατικό των βενζινών προς αύξηση του αριθμού οκτανίου και μείωση των αερίων ρύπων [16].

2.1.2.1 Ιδιότητες και παραγωγή αιθανόλης

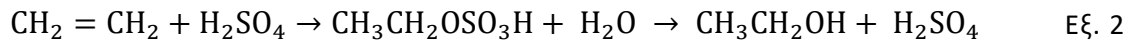
Η αιθανόλη είναι μια διαυγής άχρωμη ένωση που βρίσκεται υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας σε υγρή κατάσταση. Είναι εύφλεκτη, έχει έντονη οσμή και καθίσταται πόσιμη από τον ανθρώπινο οργανισμό. Η αιθανόλη είναι πλήρως αναμιξιμη με το νερό σε κάθε αναλογία και κατά την ανάμειξη τους παρατηρείται ελάττωση όγκου, ενώ απελευθερώνεται θερμότητα. Μερικές από τις βασικότερες ιδιότητες της αιθανόλης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11).

Σημαντικές παρατηρήσεις αποτελούν η χαμηλή τάση ατμών της καθαρής ουσίας και η τιμή του σημείου βρασμού [1].

Πίνακας 11 Βασικές ιδιότητες αιθανόλης

Χημικός Τύπος	C ₂ H ₆ O
Μοριακό Βάρος	46,07
Πυκνότητα (20°C)	0,789 g/cm ³
Σημείο Βρασμού	78,37 °C
Σημείο Τήξης	-114 °C
Τάση ατμών (20 °C)	5,95 kPa
Σημείο Ανάφλεξης	12 °C

Η αιθανόλη παράγεται στη βιομηχανία είτε συνθετικά μέσω ενυδάτωσης του αιθυλενίου, είτε μέσω βιοχημικών διεργασιών όπως η αναερόβια ζύμωση σακχάρων. Μπορεί επίσης να προκύψει ως παραπροϊόν διαφόρων αντιδράσεων, όπως για παράδειγμα μέσω του αερίου σύνθεσης. Στην πρώτη περίπτωση η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι μια όξινα καταλυόμενη προσθήκη ύδατος σε αιθυλένιο (Εξ. 2). Η πρώτη συνθετική αιθανόλη από αιθυλένιο έγινε το 1828 στο εργαστήριο του Michael Faraday στο Cambridge. Τα οξέα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το θειικό οξύ (H₂SO₄), το φωσφορικό οξύ (H₃PO₄), ή συνηθέστερα, το οξειδίο του αργιλίου (Al₂O₃). Η ενυδάτωση μπορεί να γίνει είτε άμεσα είτε έμμεσα [17].



Η αιθανόλη που παράγεται μέσω της αναερόβιας ζύμωσης είναι γνωστή ως βιοαιθανόλη [18]. Οι ανανεώσιμες πηγές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης μπορούν να ταξινομηθούν σε σακχαρούχα, αμυλούχα και λιγνοκυτταρινική βιομάζα [19]. Η παραγωγή βασίζεται στην μετατροπή βιομάζας σε σάκχαρα, τα οποία στη συνέχεια με ζύμωση μετατρέπονται σε αιθανόλη. Η χημική εξίσωση που συνοψίζει τη διαδικασία της ζύμωσης εμφανίζεται παρακάτω (Εξ. 3) [20].



Το τελικό στάδιο παραγωγής αποτελεί το διαχωρισμό του μίγματος νερό - αιθανόλη, μέσω απόσταξης, αφήνοντας ένα τελικό προϊόν με περιεκτικότητα περίπου 95% αιθανόλη και 5% νερό.

2.1.3 Επίδραση οξυγονούχων συστατικών στις ιδιότητες βενζινών

Η επίδραση των οξυγονούχων συστατικών στις ιδιότητες της βενζίνης συνοψίζεται παρακάτω:

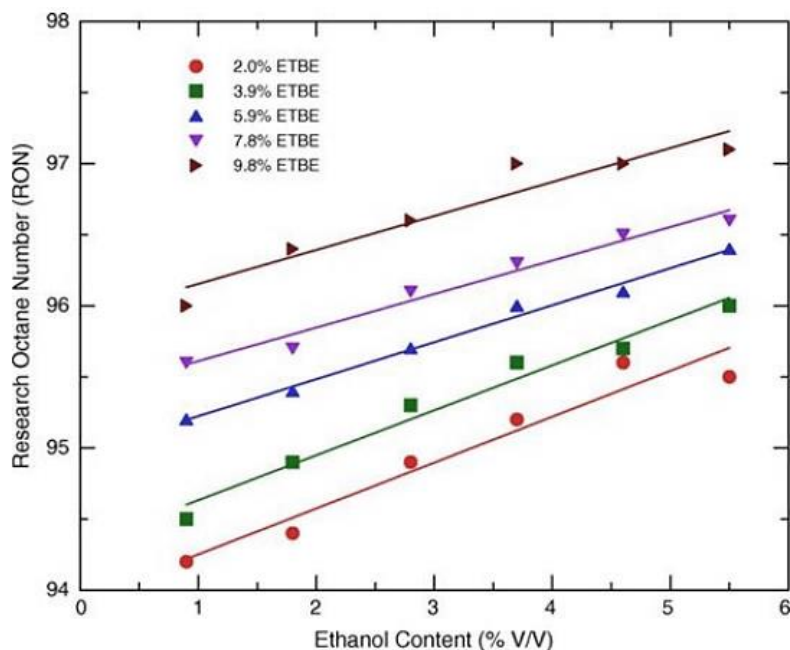
- Αριθμός Οκτανίου:

Ο αριθμός οκτανίου είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα των βενζινών και αποτελεί μέτρο της αντικροτικότητας τους. Τα οξυγονούχα πρόσθετα εμφανίστηκαν πρώτη φορά στην αγορά ως αντικατάστατα των οργανομεταλλικών ενώσεων του μολύβδου, με σκοπό την αύξηση αυτού του αριθμού και επομένως την διατήρηση της βενζίνης εντός προδιαγραφών για τις υψηλές σχέσεις συμπίεσης των κινητήρων. Τα οξυγονούχα συστατικά έχουν υψηλούς αριθμούς οκτανίου, ωστόσο καθίσταται δύσκολη η ακριβής πρόβλεψη των τιμών τους καθώς εξαρτώνται και από την ποιότητα του καυσίμου στο οποίο προστίθενται ως συστατικά. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 12) εμφανίζονται οι προβλεπόμενες τιμές αριθμού οκτανίου ανάμιξης για τα συνηθέστερα οξυγονούχα συστατικά[1].

Πίνακας 12 Αριθμός οκτανίου ανάμιξης οξυγονούχων συστατικών

	BRON	BMON
Μεθανόλη	127-136	99-104
Αιθανόλη	120-135	100-106
Ισοπροπανόλη	117-133	93-97
T-βουτανόλη	104-110	90-98
Μεθανόλη/TBA 50/50	115-123	96-104
MTBE	115-123	98-105
ETBE	110-115	85-96
TAME	111-116	108-103

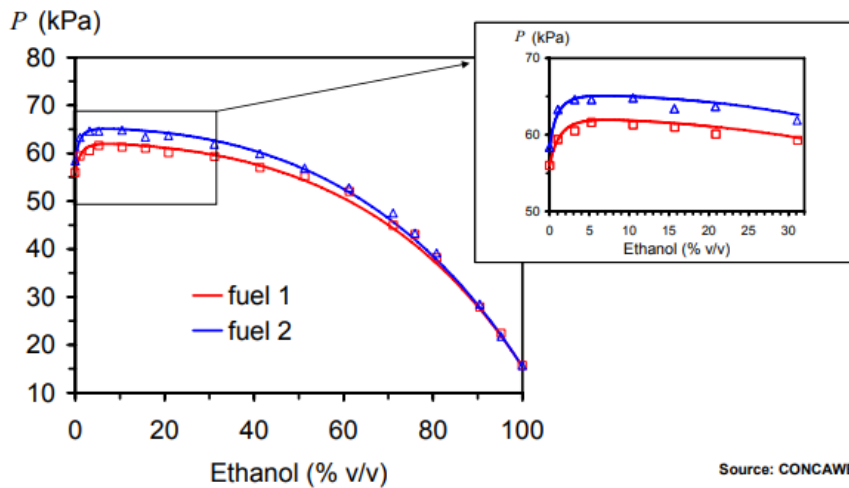
Παρατηρείται ότι οι τιμές RON και MON εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η τήρηση των ορίων που ορίζουν οι προδιαγραφές. Επίσης, η απόσταση μεταξύ των τιμών RON και MON κυρίως στις αλκοόλες είναι μεγάλη επειδή κατά τη μέτρηση του MON παραμένει σταθερή η θερμοκρασία τροφοδοσίας του μίγματος, γεγονός που δεν επιτρέπει να φανούν τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η ταχεία εξάτμιση τους. Είναι σαφές ότι η προσθήκη μίγματος αιθανόλης/ETBE έχει θετική επίδραση στον αριθμό οκτανίου της βενζίνης βάσης, έχοντας τη συμπεριφορά ενισχυτή οκτανίων. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα αιθανόλης και ETBE στο μίγμα, ο τελικός αριθμός οκτανίου αυξάνεται, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4. Η αιθανόλη φαίνεται να είναι το συστατικό που έχει την ισχυρότερη τάση να ευνοεί τον αριθμό οκτανίου στα μίγματα σε σχέση με το ETBE [21].



Διάγραμμα 4 Επίδραση προσθήκης αιθανόλης/ETBE σε βενζίνη στον αριθμό οκτανίου (RON)

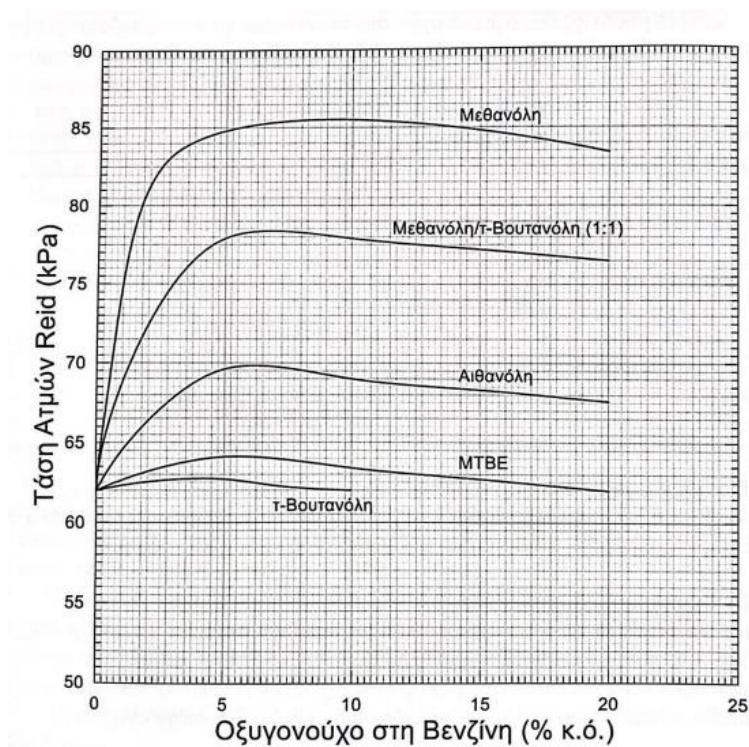
- Τάση Ατμών

Η προσθήκη των οξυγονούχων συστατικών ως πρόσθετα φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την τάση ατμών των βενζινών. Συγκεκριμένα, οι αλκοόλες παρόλο που έχουν χαμηλότερο μοριακό βάρος σε σχέση με τους περισσότερους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στη βενζίνη, συμπεριφέρονται περισσότερο σαν υγρά σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος παρά σαν αέρια, λόγω των ισχυρών διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Στα μίγματα υδρογονανθράκων, οι δεσμοί αυτοί είτε είναι πολύ αδύναμοι, είτε δεν υπάρχουν. Κατά συνέπεια, η καθαρή αιθανόλη έχει πολύ χαμηλότερη τάση ατμών (15-20kPa) σε σχέση με τη βενζίνη. Ωστόσο, όταν η αιθανόλη αναμιγνύεται με ένα μίγμα υδρογονανθράκων, όπως η βενζίνη, σχηματίζεται πλήθος αζεότροπων μιγμάτων τα οποία είναι και αυτά που αυξάνουν την πτητικότητα του τελικού μίγματος, κυρίως σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης. Για παράδειγμα, η μέγιστη αύξηση της τάσης ατμών της βενζίνης συμβαίνει όταν η αιθανόλη προστίθεται σε περιεκτικότητα 1-5% κατ' όγκο (Διάγραμμα 5). Το γεγονός αυτό συμβαίνει επειδή οι διαμοριακοί δεσμοί μεταξύ μορίων αιθανόλης και υδρογονανθράκων είναι λιγότερες από αυτές στα καθαρά συστατικά καθιστώντας ευκολότερη την εξάτμιση των μορίων [21].



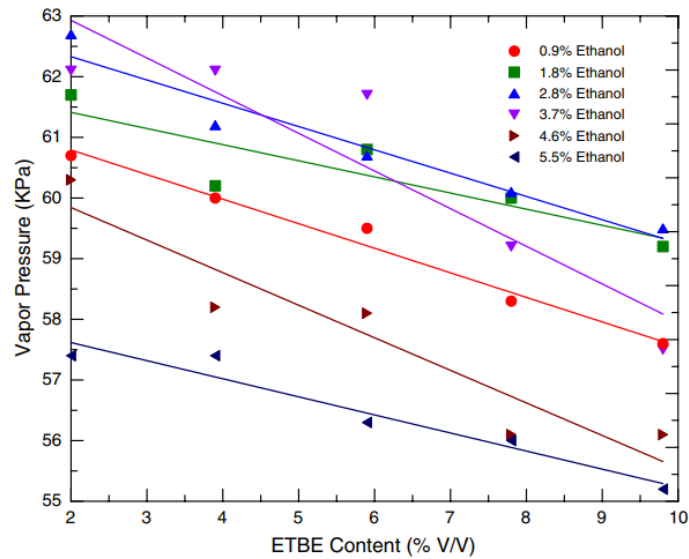
Διάγραμμα 5 Μεταβολή τάσης ατμών βενζινών λόγω της προσθήκης αιθανόλης

Η μεθανόλη αυξάνει τόσο πολύ την τάση ατμών, που καθιστά απαγορευτική τη χρήση του βουτανίου – ένωση με αρκετά καλή αντικροτική ικανότητα που παράγεται κατά την ατμοσφαιρική απόσταξη. Η χρήση τριτοταγούς βουτανόλης (TBA) σαν συνδιαλύτης με την μεθανόλη μπορεί να μειώσει σε κάποιο βαθμό την τελική τάση ατμών, αλλά όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Διάγραμμα 6) επιδρά εξίσου σημαντικά. Οι παρουσιά των αιθέρων ελαττώνει την τελική τάση ατμών του μίγματος.



Διάγραμμα 6 Μεταβολή τάσης ατμών βενζινών λόγω της προσθήκης οξυγονούχων συστατικών

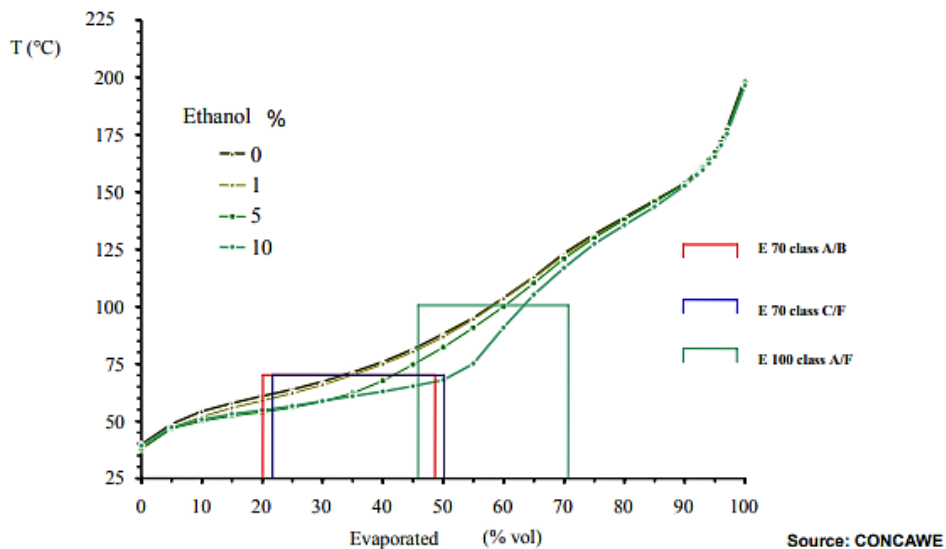
Σε αντίθεση με τις αλκοόλες, η προσθήκη του ETBE στο καύσιμο μειώνει ομαλά την τάση ατμών της βενζίνης, αλλά και μίγματος βενζίνης/αιθανόλης (Διάγραμμα 7), γεγονός που διευκολύνει και τη χρήση βουτανίου .



Διάγραμμα 7 Μεταβολή τάσης ατμών μείγματος βενζίνης/αιθανόλης/ETBE σε διαφορετικές αναλογίες

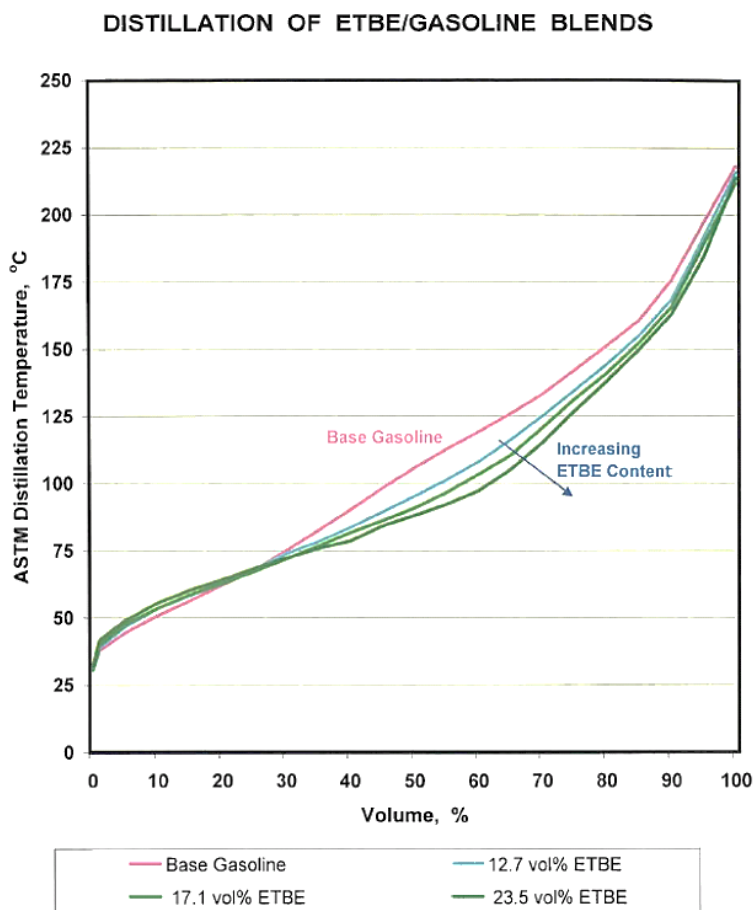
- Καμπύλη απόσταξης

Η χρήση οξυγονούχων συστατικών μεταβάλλει και την καμπύλη απόσταξης του καυσίμου. Η αιθανόλη επιπρόσθετα με την επίδραση της στην τάση ατμών, επηρεάζει την καμπύλη απόσταξης του μίγματος αιθανόλη/βενζίνη και κυρίως το εξατμισμένο κλάσμα στους 70°C. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Διάγραμμα 8), το απόσταγμα στους 70°C αυξάνεται κατά 8% κατ' όγκο όταν αναμιγνύεται 5% κατ' όγκο αιθανόλης στη βενζίνη βάση [1].



Διάγραμμα 8 Μεταβολή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης λόγω της προσθήκης αιθανόλης

Κατά την προσθήκη 10% κατ' όγκο αιθανόλης, παρατηρείται 18% κατ' όγκο αύξηση του αποστάγματος. Παρατηρείται ότι σημειώνεται σημαντική μεταβολή στην ποσότητα του εξατμισμένου κλάσματος, έναντι του θερμοθετημένου ορίου των 28% κατ' όγκο στους 70 °C από το πρότυπο EN 228 που ορίζει τις προδιαγραφές των βενζινών της αγοράς. Σε αντίθεση με τις αλκοόλες, οι αιθέρες δεν επηρεάζουν σημαντικά συγκεκριμένο τμήμα της καμπύλης απόσταξης [22]. Επομένως, το ETBE αναμειγνύεται με τη βενζίνη με ομαλό, προβλέψιμο τρόπο όπως κάθε άλλος υδρογονάνθρακας που βράζει στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας (Διάγραμμα 9).



Διάγραμμα 9 Επίδραση προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης

Εξαιτίας του ευνοϊκού σημείου βρασμού του (72°C) το ETBE, το ποσοστό αποστάγματος στους 70°C αναμένεται να είναι χαμηλό, όπως αντίστοιχα και το απόσταγμα στους 50°C, προσθέτοντας ευελιξία στην παραγωγή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου και/η χαμηλής τάσης ατμών. Βέβαια, λόγω της εγγύτητας του σημείου βρασμού του στους 70 °C το άλλα συστατικά του μείγματος, όπως η αιθανόλη έχουν μεγάλη επίδραση.

- Διαλυτότητα στο νερό

Οι αλκοόλες είναι πλήρως αναμίξιμες με το νερό και διαχωρίζονται από τη βενζίνη, εάν έρθουν σε επαφή με αυτό. Η κάτω φάση του διαχωρισμού αυτού είναι πλούσια σε αλκοόλη, ενώ η πάνω φάση αποτελείται μόνο από βενζίνη. Το γεγονός αυτό έχει, μεταξύ άλλων, δύο ανεπιθύμητα αποτελέσματα: τη μείωση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης, που μπορεί να τη θέσει εκτός προδιαγραφών και την πρόκληση προβλημάτων στον κινητήρα, καθώς το μίγμα αιθανόλης – νερού λόγω χαμηλότερης πυκνότητας από τη βενζίνη μπορεί να εισέλθει στη δεξαμενή καυσίμου ευκολότερα και να καταλήξει στον κινητήρα και να αναστείλει τη λειτουργία του. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανοχή της βενζίνης σε νερό αποτελούν η σύσταση του καυσίμου, η θερμοκρασία και η παρουσία συνδιαλύτη [1]. Αναλυτικότερα:

- Τα μίγματα αιθανόλης/βενζίνης έχουν μεγαλύτερη ανοχή από αυτά μεθανόλης/βενζίνης
- Υψηλότερη θερμοκρασία σημαίνει λιγότερη ανοχή στο νερό
- Αυξημένη περιεκτικότητα σε αρωματικά αυξάνει την ανοχή σε νερό
- Η παρουσία συνδιαλύτη έχει επίσης θετική επίδραση (αιθέρες)
- Η αύξηση του μίγματος σε αρωματικά αυξάνει την ανοχή σε νερό

Από τα οξυγονούχα που χρησιμοποιούνται στη βενζίνη, το ETBE και οι αιθέρες γενικά διαφέρουν πολύ σε υδατοδιαλυτότητα από τις αλκοόλες. Το ETBE έχει σχετικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό που επιτρέπει στο διυλιστήριο να αναμειγνύει και να χειρίζεται μίγματα βενζίνης/ETBE με τον ίδιο σχεδόν τρόπο όπως οι βενζίνες μόνο με υδρογονάνθρακες. Ωστόσο, δεδομένου ότι το καθαρό ETBE μπορεί να διαλύσει έως και 5000ppm νερού, είναι σημαντικό να διατηρείται όσο το δυνατόν πιο ξηρό γίνεται [23]. Επομένως, η αποθήκευση και μεταφορά του σε αγωγούς θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να μη μολυνθεί με νερό.

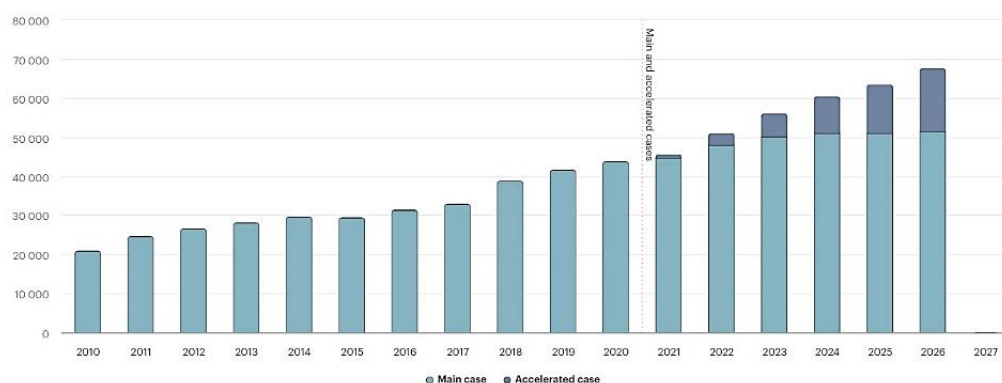
- Πυκνότητα

Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την προσθήκη μερικών αλκοολών στις βενζίνες, ο όγκος του τελικού μίγματος μπορεί να είναι μεγαλύτερος από το άθροισμα των επιμέρους όγκων με αποτέλεσμα η τελική πυκνότητα να είναι μικρότερη από την αναμενόμενη γραμμικά. Στους αιθέρες δεν παρατηρείται τέτοιο φαινόμενο και η τελική πυκνότητα του μίγματος προκύπτει από την γραμμική προσθήκη των επιμέρους όγκων [24].

2.2 FAME

Οι μεθυλεστέρες των ελεύθερων λιπαρών οξέων (Fatty Acid Methyl Esters - FAME) συνιστούν κατηγορία ελαιοχημικών εστέρων που παράγονται μέσω της μεθανόλυσης φυτικών ελαίων ή ζωικών λιπών. Οι FAME αξιοποιούνται κατά κόρον σαν ανανεώσιμο υποκατάστατο καύσιμο του πετρελαϊκού ντίζελ, αποτελώντας το γνωστό βιοντίζελ. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της αξιοποίησης των FAME αντί των αντίστοιχων λιπαρών οξέων συνοψίζονται στην αποφυγή διάβρωσης του ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού λόγω του ελαφρώς όξινου χαρακτήρα τους, αλλά και του συγκριτικά υψηλότερου αριθμού κετανίου (βελτιωμένη ποιότητα αυτανάφλεξης κατά περίπου 12 με 15 μονάδες αριθμού κετανίου) που παρουσιάζουν οι FAME [9]. Σύμφωνα με το νόμο 3054/2002, από το 2005 στην Ελλάδα, το βιοντίζελ αναμειγνύεται με το πετρέλαιο κίνησης με μέγιστη περιεκτικότητα το 7% κατ' όγκο με βάση το πρότυπο EN 590. Η παγκόσμια κατανάλωση βιοντίζελ αυξήθηκε από 20.908,0 εκατομμύρια λίτρα ετησίως το 2002 σε 50.102,0 το 2021 και αναμένεται να συνεχίσει να εξελίσσεται με μία εκτίμηση 67.183,0 εκατομμύρια λίτρων ετησίως έως το 2026 (Διάγραμμα 10).

Biodiesel consumption, World, 2010-2026
M litres/year



Διάγραμμα 10 Παγκόσμια κατανάλωση βιοντίζελ ετησίως (2010-2026)

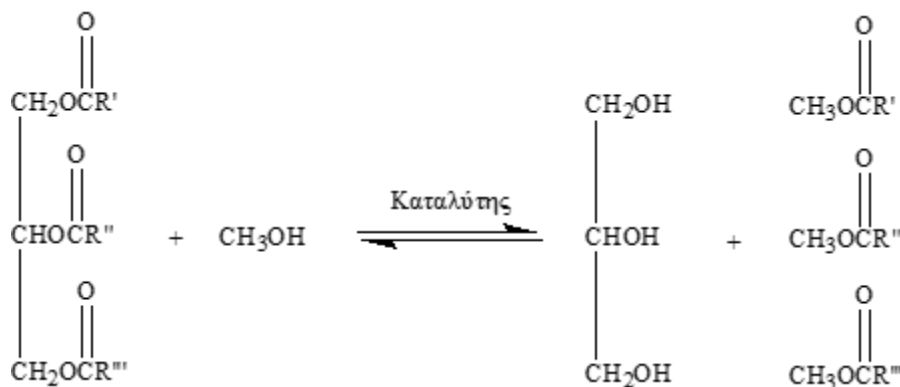
2.2.1 Παραγωγή και ιδιότητες FAME

Το βιοντίζελ μπορεί να παραχθεί από πληθώρα πρώτων υλών. Αυτές περιλαμβάνουν τα πιο κοινά φυτικά έλαια (σογιέλαιο, βαμβακέλαιο, φοινικέλαιο, κραμβέλαιο canola κ.α.) καθώς και απόβλητα έλαια, όπως χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Η επιλογή της πρώτης ύλης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωγραφική θέση και την διαθεσιμότητα των ελαίων. Ανάλογα με την προέλευση και την ποιότητα της πρώτης ύλης, μπορεί η διαδικασία παραγωγής να διαφέρει. Στον Πίνακα 13, δίνονται τα πιο δημοφιλή ελαιώδη φυτά που χρησιμοποιούνται στην παγκόσμια βιομηχανία παραγωγής βιολιπαντικών.

Πίνακας 13 Πηγές φυτικών ελαίων για την παραγωγή FAME

Φυτικό Έλαιο	Φυτό
Κραμβέλαιο (Rapeseed oil)	Brassica napus
Σογιέλαιο (Soybean oil)	Glycine max
Ηλιέλαιο (Sunflower oil)	Helianthus anuus
Φοινικέλαιο (Palm oil)	Elaeis guineensis
Έλαιο Κράμβης (Crambe oil)	Crambe abyssinica
Βαμβακέλαιο (Cottonseed oil)	Gossypium

Η διεργασία παραλαβής των FAME αποτελεί μία ειδικού τύπου μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων των λιπαρών οξέων με μεθανόλη, η οποία πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο καταλύομενη από αλκαλικούς καταλύτες όπως το KOH, το NaOH και το CH₃ONa σύμφωνα με τη γενική χημική εξίσωση του σχήματος που ακολουθεί (Εξ. 4).



Εξ. 4 Αντίδραση σχηματισμού FAME

Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία πλησίον του σημείου ζέσεως της μεθανόλης (στους 65°C) και ατμοσφαιρική πίεση. Με σκοπό την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας η αναλογία μεθανόλης-ελαίου διαμορφώνεται σε 6:1 (περίσσεια 100% βάσει της αρχής του Le Chatellier), ενώ η συγκέντρωση καταλύτη μπορεί να κυμανθεί συνήθως σε επίπεδα μεταξύ 0,5 και 0,75% κ.β. επί της ποσότητας των τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων. Στις βιομηχανικές πρακτικές η εφαρμογή της μεθόδου αυτής προσφέρει σημαντικά υψηλές αποδόσεις σε επιθυμητό προϊόν (εστέρες) σε μικρούς μάλιστα χρόνους παραμονής (30min περίπου) και με σημαντικά χαμηλό κόστος καταλυτών [25].

Οι ιδιότητες των FAME διαφέρουν ανάλογα την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τους. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα βασικότερα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ (Πίνακας 14).

Πίνακας 14 Φυσικοχημικές ιδιότητες FAME

Πρώτη Ύλη	Σημείο Τήξης	Ασαπωνοποίητα + Νερό	Πυκνότητα (15)	Ιξώδες (40)	Αριθμός κετανίου	Ανώτερη Θερμογόνος δύναμη	Σημείο ανάφλεξης	Αριθμός σαπωνοποίησης	Αριθμός Ιωδίου
	(°C)	(% m/m)	(kg/m ³)	(mm ² /s)		(MJ/kg)	(°C)		
Canola	-	0,85	911,5	34,72	37,6	39,7	246	189,8	-
Σογιέλαιο	22 - 27	0,77	913,8	28,87	37,9	39,6	254	195,3	128-143
Ηλιέλαιο	16-20	0,65	916,1	35,84	37,1	39,6	274	193,14	125-140
Φοινικέλαιο	42-45	0,03	918	44,79	42		267	208,63	48 - 58
Φυσιτέλαιο	26-32	-	902,6	39,6	41,8	39,8	271	191,5	84-100
Αραβοσιτέλαιο	14 21	1,67	909,5	30,75	37,6	39,5	277	183,06	103-128
Rice bran	24-28	2,73	918,5	36,68	-	-	-	201,27	90-108
Σησαμέλαιο	21-24	-	913,3	36	41,8	39,4	260	196,5	103-116
Βαμβακέλαιο	32-38	-	914,8	33,5	-	39,4	234	198,5	103-115
Jatropha	31	0,16	940	33,9	-	38,65	225	200,8	82-98
Λινέλαιο	19-21	0,64	923,6	25,75	34,6	39,3	241	187,63	-
Φοινικοπυρηνέλαιο	20-24	2,74	918	27,26	-	-	-	267,56	7,5-10,5
Καστορέλαιο	3	0,41	955	251,2	42,3	37,4	-	191,08	83 - 86
Καπνέλαιο	16-18	-	917,5	27,7	-	-	-	191,5	125-154
Βοδινό Λίπος	-	0,84	-	45,34	-	-	-	198	-
Υπόλειμμα μαργαρίνης	41	0,68	-	132,1	-	-	-	198,36	-

Το σύνολο των τεχνικών προδιαγραφών και μεθόδων ελέγχου για τους εμπορικά διαθέσιμους FAME που προορίζονται για καύσιμα κινητήρων αυτανάφλεξης καθορίζονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214, οι απαιτήσεις του οποίου παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 15).

Πίνακας 15 Προδιαγραφές FAME σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214

Ιδιότητα	Μονάδα Μέτρησης	Όρια		Μέθοδος Ελέγχου
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% (m/m)	96,5		EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /sec	3,5	5,0	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>101	—	ISO/CD 3679
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	—	10	
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (στο 10% του υπολείμματος απόσταξης)	% (m/m)	—	0,3	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51,0		EN ISO 5165
Περιεκτικότητα σε Θεϊκή Τέφρα	% (m/m)	—	0,02	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	—	500	EN ISO 12937
Ολική Μόλυνση	mg/kg	—	24	EN 12662
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h στους 50°C)	Βαθμίδα	κατηγορία 1		EN ISO 2160
Θερμική σταθερότητα				
Οξειδωτική Σταθερότητα, στους 110°C	ώρες	6	—	EN 14112
Αριθμός Οξέος	mgKOH/gr	-	0,5	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου		-	120	EN 14111
Μεθυλεστέρας του Λινολενικού οξέος	% (m/m)	-	12	EN 14103
Μεθυλεστέρες των Πολυακόρεσων Οξέων (>= 4 διπλούς δεσμούς)	% (m/m)	-	1	
Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη	% (m/m)	-	0,2	EN 14110
Περιεκτικότητα σε Μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,8	EN 14105
Περιεκτικότητα σε Διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
Περιεκτικότητα σε Τριγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερίνη	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Ολική Γλυκερίνη	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Αλκαλικά Μέταλλα (Na+K)	mg/kg	-	5	EN 14108 EN 14109
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/kg	-	10	EN 14107

2.2.2 Επίδραση του FAME στις εκπομπές ρύπων

Το βιοντίζελ είναι βιοαποικοδομήσιμο, μη τοξικό καύσιμο και δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις. Τα οξείδια του θείου (SOx) στα καυσαέρια αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του ντίζελ κίνησης και οφείλονται στην παρουσία θείου στο καύσιμο. Στα βιοντίζελ περιέχεται πολύ μικρή ποσότητα θείου, σχεδόν μηδενική. Επιπλέον, το βιοντίζελ περιέχει αρκετό οξυγόνο – περίπου 10% κατά βάρος – που καθιστά την καύση λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), άκαυστους υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH), νιτρικούς πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (N – PAH), αλδεΐδες και αιθάλη να είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με το συμβατικό πετρέλαιο ντίζελ. Αναφορικά με τα οξείδια του αζώτου (NOX), η ποσότητα που εκπέμπεται εξαρτάται από τον κύκλο οδήγησης, τον κινητήρα και την απόδοση του καταλυτικού μετατροπέα, επομένως δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα αναφορικά με την επίδραση του βιοντίζελ πάνω σε αυτό [26]. Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται οι εκπομπές από την καύση του καθαρού βιοντίζελ B100 αλλά και μίγματος βιοντίζελ 20%- ντίζελ 80% (B20) συγκριτικά με τις εκπομπές του συμβατικού ντίζελ κίνησης (Πίνακας 16) [1].

Πίνακας 16 Εκπομπές μιγμάτων B100 και B20 συγκριτικά με αυτές του συμβατικού ντίζελ κίνησης

Εκπομπές	B100	B20
Μονοξείδιο του άνθρακα	- 48%	- 12%
Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες	- 67%	- 20%
Σωματίδια	- 47%	- 12%
Οξείδια του Αζώτου	+ 10%	+ 2%
Οξείδια του Θείου	- 100%	- 20%
Τοξικά αέρια	- 60% έως - 90%	-12% έως - 20%
Μεταλλαξιγόνα	- 80% έως - 90%	- 20%
Διοξείδιο του άνθρακα	- 78,3%	-15,7 %

2.2.3 Επίδραση βιοντίζελ σε άλλα χαρακτηριστικά του κινητήρα

Έπειτα από μελέτη της συμπεριφοράς του βιοντίζελ σε διάφορα χαρακτηριστικά του κινητήρα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η παρουσία του βιοντίζελ ως πρόσθετο σε συγκεντρώσεις 1-2% προκαλεί αύξηση της λιπαντικής ικανότητας του μίγματος, μειώνοντας σημαντικά τη φθορά λόγω τριβής στην αντλία του καυσίμου, τα ακροφύσια, τις βαλβίδες έγχυσης, τα έμβολα και τις φλάντζες των εμβόλων. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι σε περιεκτικότητες βιοντίζελ άνω των 10-20% εμφανίζονται προβλήματα λίπανσης με σημάδια φθοράς λόγω διάβρωσης και έχουν ανιχνευτεί αποθέσεις άνθρακα στους εγχυτήρες και τα έμβολα του κινητήρα.
- Με την πάροδο του χρόνου οι μεθυλεστέρες των φυτικών ελαίων επιδρούν διαβρωτικά σε ορισμένους τύπους ελαστομερών και φυσικού καουτσούκ. Οι κατασκευαστές συνιστούν ότι φυσικά καουτσούκ ή καουτσούκ βουτυλενίου δεν πρέπει να έρχονται σε άμεση επαφή με το βιοντίζελ καθώς θα οδηγήσει σε αποικοδόμηση των υλικών αυτών
- Η απόδοση και η ισχύς της μηχανής δεν επηρεάζεται από μικρές ποσότητες βιοντίζελ, ωστόσο όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα παρατηρείται μια μικρή μείωση της απόδοσης και ισχύος του κινητήρα.
- Το βιοντίζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να αποφράξει τα φίλτρα και το δίκτυο τροφοδοσίας, με το πρόβλημα να εντείνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του στο καύσιμο.
- Το βιοντίζελ έχει υψηλότερο σημείο ζέσης σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ, συνεπώς άκαυστη ποσότητα καυσίμου μπορεί να εισχωρήσει μεταξύ των εμβόλων του κυλίνδρου και από εκεί να καταλήξει στο λιπαντικό του κινητήρα. Για το λόγο αυτό η στάθμη του λιπαντικού θα πρέπει να ελέγχεται τακτικά, ενώ σε μεγάλους κινητήρες θα πρέπει να αντικαθίσταται πιο συχνά από ότι το προβλεπόμενο.

2.2.4 Μικροβιακή ανάπτυξη στο βιοντίζελ

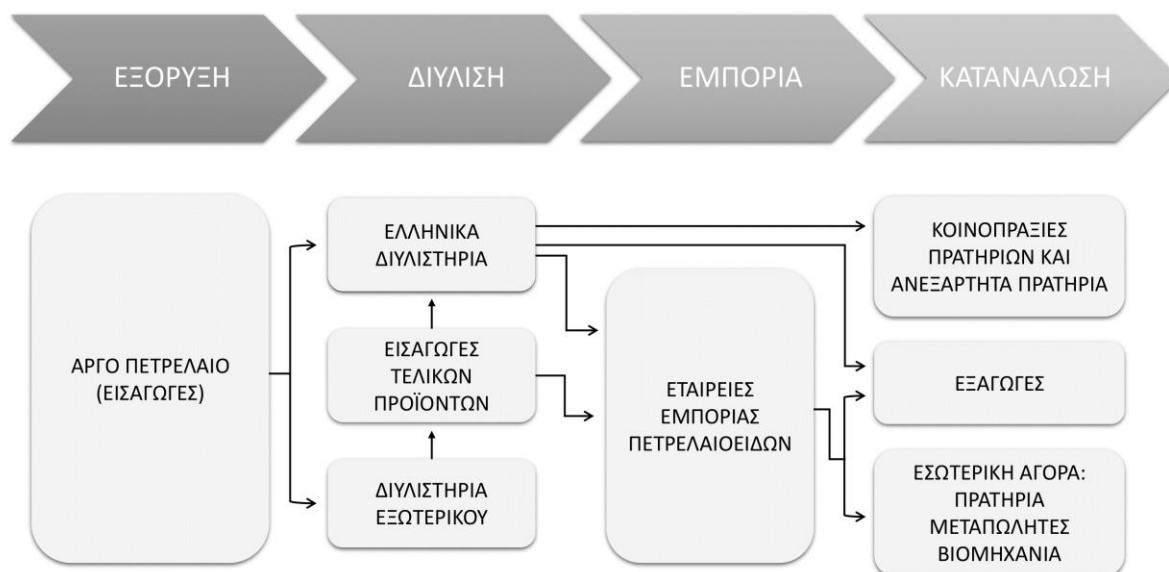
Έχει διαπιστωθεί ότι στο συμβατικό ντίζελ έχουν εντοπιστεί έως και 147 είδη μυκήτων και βακτηρίων, εκ των οποίων έως και 27 από αυτά είναι υπεύθυνα για την πλειονότητα των προβλημάτων στους κινητήρες ντίζελ και την απόδοσή τους. Από την άλλη, η εισαγωγή του βιοντίζελ ως υποκατάστατο καύσιμο του συμβατικού ντίζελ όχι μόνο δε δίνει λύση στο πρόβλημα, αλλά φαίνεται να το επιδεινώνει κίολας, καθώς από το αρκετά μεγάλο ποσοστό υγρασίας που περιέχει μπορεί να μολυνθεί σχεδόν δέκα φορές περισσότερο από δεκαπλάσιους μικροοργανισμούς σε σύγκριση με το ντίζελ [27]. Οι οργανισμοί αυτοί δημιουργούν λάσπη και γλίτσα τα οποία μπορούν να επιφέρουν απόφραξη των φίλτρων (Εικόνα 2 Μικροβιακή ανάπτυξη σε φίλτρο καυσίμου). Κάποια είδη μικροοργανισμών επιτυγχάνουν τη μετατροπή του θείου σε θειικό οξύ, το οποίο μπορεί να διαβρώσει τις μεταλλικές δεξαμενές. Τη λύση στο πρόβλημα της μικροβιακής ανάπτυξης στο βιοντίζελ δίνουν τα βιοκτόνα. Τα βιοκτόνα είναι χημικές ουσίες που καταστρέφουν τα βακτηρίδια, αναστέλλουν την ανάπτυξη της μούχλας στις δεξαμενές καυσίμων για μεγάλο χρονικό διάστημα,

χωρίς να παρεμποδίζουν την καύση του ντίζελ ή την απόδοση της μηχανής. Τα προϊόντα αυτά, ωστόσο, είναι πολύ τοξικά, απαιτείται μικρή ποσότητα για να αναστείλουν την ανάπτυξη των μικροβίων και πρέπει να χρησιμοποιούνται όπως ορίζει ο κατασκευαστής.



Εικόνα 2 Μικροβιακή ανάπτυξη σε φίλτρο καυσίμου

3 Παράδοση και αποθήκευση υγρών καυσίμων



Εικόνα 3 Διαδρομή πετρελαίου από την εξόρυξη έως την κατανάλωση

3.1 Διαδικασία προμέτρησης – επιμέτρησης δεξαμενών καυσίμων

- Όργανα Μέτρησης

Τα απαραίτητα όργανα για την πραγματοποίηση της προσμέτρησης του όγκου καυσίμου είναι [28]:

- Μετροταινία κατασκευασμένη από χαλύβδινο έλασμα πλάτους από 1 έως 1,3 cm και πάχους από 0,2 μέχρι 0,3 mm, που φέρει διαγραμμίσεις ανά 1 mm και έχει μήκος από 10 έως 50 μέτρα αναλόγως την εφαρμογή. Από το άκρο της μετροταινίας στηρίζεται βαρίδιο από ανοξείδωτο χάλυβα ή ορείχαλκο που φέρει διαγραμμίσεις ανα 1 mm. Το βαρίδιο έχει κωνικό ή πεπλατυσμένο σχήμα, ανάλογα με το είδος της μέτρησης και μήκος που κυμαίνεται από 15 έως 30 εκατοστά.
- Γυάλινο θερμόμετρο υδραργύρου για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας του καυσίμου μέσα στη δεξαμενή. Το εύρος θερμοκρασιών και η διακρίβωση του οργάνου πρέπει να είναι κατάλληλα για την εκάστοτε μέτρηση. Προτείνονται θερμόμετρα IP 64C ή ASTM 12C εύρους θερμοκρασίας από -20 °C έως 102 °C και μήκους 424 mm.
- Αραιόμετρο για τον προσδιορισμό της πυκνότητας του καυσίμου που προδιαγράφεται από τη μέθοδο ISO 3675.

Για την ακρίβεια της μέτρησης είναι καθοριστική η διακρίβωση των οργάνων όπως επίσης και η καλή φυσική τους κατάσταση. Παραμορφωμένα βαρίδια ή μετροταινίες που είναι παραμορφωμένες ή οξειδωμένες με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η ανάγνωση δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται.

- Διαδικασία προσδιορισμού ύψους στάθμης υγρού καυσίμου στη δεξαμενή[28]

Εφαρμόζονται δυο μέθοδοι για τον καθορισμό του ύψους της στάθμης του καυσίμου, ο απευθείας προσδιορισμός και ο έμμεσος προσδιορισμός.

Κατά τον άμεσο προσδιορισμό, γίνεται χρήση της μετροταινίας που διαθέτει βαρίδιο με κωνική απόληξη. Τα βήματα που ακολουθούνται έχουν ως εξής:

1. Στην κορυφή της δεξαμενής υπάρχει άνοιγμα για τη βύθιση της ταινίας και χαραγή που ορίζει το σημείο αναφοράς του μέγιστου ύψους της δεξαμενής, καθώς επίσης μια πινακίδα στην οποία αναγράφεται το ύψος της δεξαμενής σε mm. Η μετροταινία πρέπει να τοποθετηθεί κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στο ανώτατο σημείο αναφοράς της δεξαμενής και οι διαγραμμίσεις της να αντιστοιχούν στη χαραγή. Η ταινία αφήνεται να ξετυλιχτεί κατακόρυφα έως ότου το βαρίδιο ακουμπήσει την πλάκα της αναφοράς, γεγονός που μπορεί να γίνει αντιληπτό από τον χειριστή της διαδικασίας.
2. Η ταινία ανασύρεται με περιέλιξη μέχρι να φανεί το σημείο που αρχίζει η διαβροχή της με το υγρό και αφού σκουπιστεί με στυπί αλείφεται με ειδική αλοιφή πέντε εκατοστά εκατέρωθεν του σημείου που παρατηρήθηκε η διαβροχή. Η αλοιφή αυτή με το που έρθει σε επαφή με καύσιμο αλλάζει χρώμα, επομένως το ύψος διακρίνεται αμέσως λόγω αυτής της αλλαγής.
3. Η ταινία αφήνεται ξανά μέσα στη δεξαμενή ακολουθώντας την ίδια διαδικασία και τελικά καταγράφεται η ένδειξη της ταινίας που αντιστοιχεί στο ύψος της στάθμης από την πλάκα αναφοράς.
4. Το θερμόμετρο, βυθίζεται στο ίδιο άνοιγμα από το οποίο αφέθηκε η ταινία και θα πρέπει να έχει τοποθετηθεί σε σημείο ώστε ο βολβός και μέρος του στελέχους του να είναι βυθισμένα στο καύσιμο. Μόλις το θερμόμετρο ανασυρθεί, διαβάζεται και καταγράφεται η θερμοκρασία θ σε $^{\circ}\text{C}$. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει κατάλληλη διάταξη βύθισης θερμομέτρου, λαμβάνεται δείγμα από τη δεξαμενή και προσδιορίζεται και καταγράφεται η θερμοκρασία του, όσο πιο σύντομα γίνεται, ώστε να μην προλάβει να μεταβληθεί.

Στον έμμεσο προσδιορισμό, η στάθμη του καυσίμου μετριέται μέσω της απόστασης της από το ανώτατο σημείο αναφοράς. Για τον καθορισμό της χρησιμοποιείται η μετροταινία που διαθέτει βαρίδιο με πεπλατυσμένη απόληξη. Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

1. Στις διαγραμμίσεις του βαριδίου που φέρει η μετροταινία αλείφεται η ειδική αλοιφή αποχρωματισμού.
2. Η μετροταινία εισάγεται από την ειδική θυρίδα στο πάνω μέρος της δεξαμενής και αφήνεται να ξετυλιχτεί κατακόρυφα και εντεταμένη με ελεγχόμενη ταχύτητα έως ότου το βαρίδιο βυθιστεί κατά ένα μέρος στο καύσιμο.

3. Καταγράφονται η ένδειξη της ταινίας (Y) σε mm που αντιστοιχεί στη χαραγή που ορίζει το ανώτατο σημείο αναφοράς και το ύψος (B) σε mm στο οποίο έχει βυθιστεί εν μέρει το βαρίδιο, που αναγνωρίζεται λόγω της αλλαγής χρώματος της αλοιφής.
4. Το ύψος της στάθμης του καυσίμου υπολογίζεται αφαιρώντας το ύψος του κενού χώρου, δηλαδή Y + B, από το συνολικό ύψος της δεξαμενής που αναγράφεται στην πινακίδα.
5. Η θερμοκρασία προσδιορίζεται με διακεκριμένο θερμόμετρο τοποθετημένο κατάλληλα στο πάνω μέρος της δεξαμενής, σε σημείο ώστε ο βολβός και μέρος του στελέχους του να είναι βυθισμένα στο καύσιμο, και καταγράφεται.

Και οι δυο τρόποι προσδιορισμού στάθμης θεωρούνται έγκυροι. Με βάση την πρότυπη μέθοδο, η διαδικασία επαναλαμβάνεται μετά την πρώτη μέτρηση. Εάν οι δύο πρώτες μετρήσεις ταυτίζονται, το αποτέλεσμα δίνεται στο πλησιέστερο χιλιοστό. Εάν οι δύο πρώτες μετρήσεις διαφέρουν, λαμβάνεται και τρίτη. Εάν και οι τρεις μετρήσεις βρίσκονται σε εύρος τριών χιλιοστών (3 mm), το αποτέλεσμα συντελεί ο μέσος όρος μετά από στρογγυλοποίηση στο χιλιοστό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται από την αρχή μέχρι να ικανοποιηθεί ένα από τα δύο κριτήρια.

Κατά τη διαδικασία της **προμέτρησης**, δηλαδή του προσδιορισμού της ποσότητας του υγρού πριν την παράδοση ή παραλαβή από τη δεξαμενή η πυκνότητα του καυσίμου d_{15} (σε kg/m^3) στους 15°C είναι ήδη γνωστή και καταγεγραμμένη. Ο όγκος του καυσίμου στους 15°C προκύπτει από τον τύπο $V_{15} = VCF \times V_0$. Οι VCF είναι συντελεστές διόρθωσης όγκου και περιλαμβάνονται στον πίνακα ASTM 54B.

Κατά τη διάρκεια της **επιμέτρησης**, δηλαδή τον προσδιορισμό της ποσότητας του καυσίμου αμέσως μετά την παράδοση ή παραλαβή του, είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η πυκνότητα του καυσίμου στους 15°C , d_{15} . Για το σκοπό αυτό γίνεται δειγματοληψία ώστε να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα του περιεχομένου της δεξαμενής και προσδιορίζεται η πυκνότητα του.

Η πυκνότητα d_{15} προσδιορίζεται με βάση τη μέθοδο αραιομετρίας ISO 3675:1998 (ή και η ισοδύναμή της ASTM D1298 - 12b(2017)), ή τη μέθοδο του υοειδούς σωλήνα ISO 12185:1996/Cor 1:2001, (ή ASTM D 4052-18) με προσοχή να εφαρμόζεται κάθε φορά η ισχύουσα έκδοση της μεθόδου. Όργανα που εμπίπτουν στη μέθοδο του υοειδούς σωλήνα δίνουν απευθείας ως αποτέλεσμα την πυκνότητα στους 15°C . Όταν εκτελείται η μέθοδος της αραιομετρίας χρησιμοποιείται ο Πίνακας ASTM 53 B όπως υποδεικνύεται σ' αυτήν. Όταν εφαρμόζεται η μέθοδος του υοειδούς σωλήνος, η d_{15} δίνεται απευθείας από τη συσκευή. Με γνωστή, πλέον, πυκνότητα d_{15} (σε kg/m^3) υπολογίζεται ο όγκος του καυσίμου στους 15°C από τη σχέση $V_{15} = VCF \times V_0$.

- Καταγραφή μετρήσεων

Το τελευταίο βήμα κάθε προσμέτρησης ή επιμέτρησης αποτελεί η καταγραφή των στοιχείων της διαδικασίας. Σε αυτά περιλαμβάνονται, η μέρα, η ώρα, το είδος μέτρησης, το είδος καυσίμου και λεπτομέρειες προέλευσης ή προορισμού, η ταυτότητα δεξαμενής, το ύψος στάθμης, η θερμοκρασία του καυσίμου στη δεξαμενή κατά τη μέτρηση, ο όγκος του καυσίμου σε λίτρα σε θερμοκρασία

μέτρησης, η πυκνότητα του καυσίμου στους 15°C και ο συντελεστής διόρθωσης όγκου (VCF). Τα δεδομένα αυτά συλλέγονται και συντάσσεται πρωτόκολλο προσμέτρησης – επιμέτρησης το οποίο τηρείται στη χημική υπηρεσία.

4 Πυκνότητα καυσίμων

Η πυκνότητα αποτελεί μια φυσική ιδιότητα των υλικών σωμάτων και ορίζεται ως το κλάσμα μάζας προς όγκο όπως φαίνεται στην εξίσωση (Εξ. 5). Μονάδα πυκνότητας στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων (S.I.) είναι το 1 kg/m^3 . Μια εύχρηστη και πρακτική μονάδα πυκνότητας είναι και το 1 g/cm^3 ή 1 g/mL .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Εξ. 5}$$

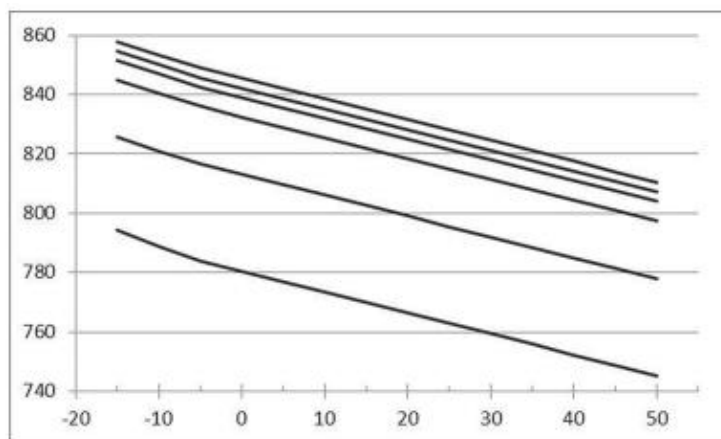
Όπου,

ρ : η πυκνότητα του δείγματος

m : η μάζα του δείγματος

V : ο όγκος του δείγματος

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η πυκνότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία του δείγματος και για αυτό το λόγο όταν αναγράφεται τιμή πυκνότητας σε κάποια ουσία θα πρέπει να συνοδεύεται και από τη θερμοκρασία στην οποία μετρήθηκε. Συγκεκριμένα, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία προκαλείται έντονη κινητικότητα μεταξύ των μορίων, γεγονός που αυξάνει τον όγκο και κατά συνέπεια η πυκνότητα μειώνεται. Η σχέση πυκνότητας - θερμοκρασίας έξι δειγμάτων υγρών καυσίμων παρουσιάζεται γραφικά στο παρακάτω διάγραμμα όπου στον οριζόντιο άξονα έχουμε τη θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου και στον κάθετο άξονα έχουμε την πυκνότητα σε kg/m^3 (Διάγραμμα 11).



Διάγραμμα 11 Σχέση πυκνότητας/ θερμοκρασίας σε δείγματα υγρών καυσίμων (ISO 19441)

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 170 ετών παρουσίας των καυσίμων οι κοινές πρακτικές μέτρησης πυκνότητας έχουν τυποποιηθεί διαφορετικά από χώρα σε χώρα. Επειδή η πυκνότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, απαιτείται η συνοδεία κάθε τιμής πυκνότητας με τη θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση. Οι σύγχρονοι ψηφιακοί μετρητές πυκνότητας, χωρίς την ανάγκη ειδικής προετοιμασίας του δείγματος, μπορούν να μετρήσουν την πυκνότητα σε οποιαδήποτε θερμοκρασία επιλέξουν από την οθόνη της συσκευής και λαμβάνουν άμεσα το αποτέλεσμα. Τα πυκνόμετρα και τα υδρόμετρα απαιτούν χειροκίνητη μετατροπή των

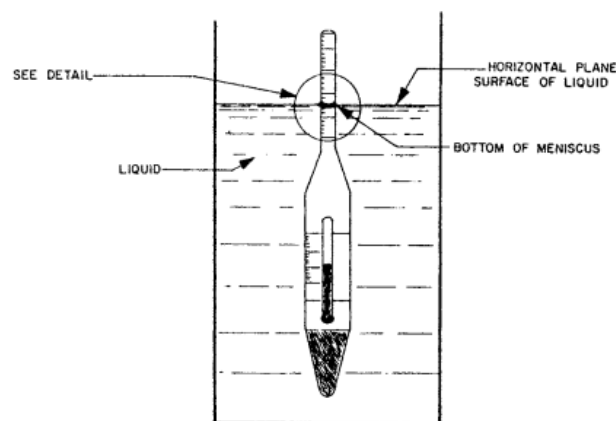
αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας πίνακες, αφού μπορούν να μετρήσουν πυκνότητα μόνο στη θερμοκρασία που έχει το δείγμα τη στιγμή της μέτρησης.

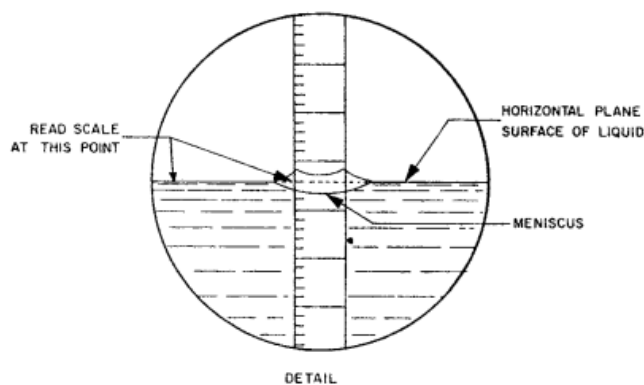
4.1 Πρότυπες μέθοδοι μέτρησης πυκνότητας καυσίμων

Οι τυποποιημένες τεχνικές μέτρησης είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση συνεπούς και αξιόπιστου προσδιορισμού της πυκνότητας σε διάφορα εργαστήρια και βιομηχανίες. Οι ρυθμιστικοί φορείς και οι οργανισμοί τυποποίησης, όπως η ASTM International, έχουν θεσπίσει κατευθυντήριες γραμμές και διαδικασίες για να εξασφαλίσουν ομοιομορφία και ακρίβεια στις μετρήσεις πυκνότητας. Η συμμόρφωση σε αυτά τα πρότυπα συντελεί στη διατήρηση της ακεραιότητας των δεδομένων, διευκολύνει τη σύγκριση δεδομένων και προάγει τη διαφάνεια στον κλάδο.

Υπάρχουν ποικίλοι τρόποι προσδιορισμού της πυκνότητας με τον κάθε ένα από αυτούς να χρησιμοποιεί διαφορετικά χαρακτηριστικά για την επίτευξη του προσδιορισμού. Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της πυκνότητας αργού πετρελαίου και υγρών προϊόντων πετρελαίου συστήνει τη χρήση υδρομέτρου/αραιόμετρου και περιγράφεται στην ISO 3675 (ASTM D1298 [29]). Στην παρούσα διπλωματική εργασία η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο που ορίζει το πρότυπο ISO 12185: Προσδιορισμός της πυκνότητας με ταλαντούμενο υοειδή σωλήνα [30](ASTM D4052). Όλες οι μέθοδοι που περιγράφονται και εφαρμόζονται είναι επικαιροποιημένες με βάση την τελευταία έκδοση.

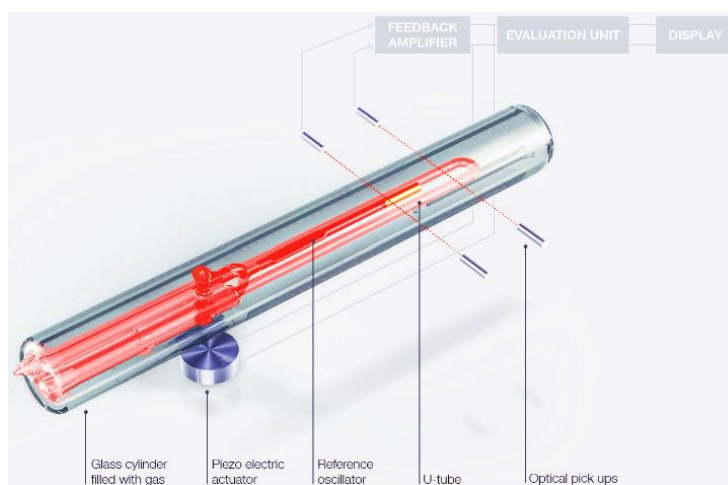
Η ISO 3675 [31] που αποτελεί την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού της πυκνότητας για ακατέργαστο πετρέλαιο και υγρά προϊόντα πετρελαίου, καλύπτει τον εργαστηριακό προσδιορισμό με χρήση ενός γυάλινου υδρομέτρου. Σε αυτή τη μέθοδο, ποσότητα 50-60mL δείγματος μεταφέρεται σε κατάλληλο κύλινδρο και το υδρόμετρο, που είναι ένας γυάλινος βαθμονομημένος πλωτήρας, αφήνεται να βυθιστεί σε αυτόν. Η θέση στην οποία ισορροπεί το υδρόμετρο ορίζει την πυκνότητα του δείγματος. Τότε διαβάζεται η κλίμακα και λαμβάνεται η θερμοκρασία του δείγματος με τη χρήση θερμομέτρου. Εάν κριθεί απαραίτητο, ο κύλινδρος μπορεί να τοποθετηθεί σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας για να αποφευχθούν μεγάλες μεταβολές θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, στο σημείο που ισορροπεί ο κύλινδρος μπορούμε να διαβάσουμε την ένδειξη και να καταγράψουμε την πυκνότητα (Εικόνα 4) [29].





Εικόνα 4 Ανάγνωση κλίμακας υδρομέτρου

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος του ταλαντούμενου υοειδή σωλήνα που ορίζει η ISO 12185 [30]. Σύμφωνα με αυτή, μια μικρή ποσότητα δείγματος (1-2ml) εισάγεται σε κελί ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Το δείγμα διεγείρεται ηλεκτρονικά έτσι ώστε το υγρό να ταλαντώνεται. Η συχνότητα ταλάντωσης σχετίζεται άμεσα με την πυκνότητα του υγρού. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα υπολογίζεται μέσω σταθερών που έχουν ήδη προσδιοριστεί μέσω μέτρησης των συχνοτήτων ταλάντωσης προτύπων βαθμονόμησης με γνωστή πυκνότητα. Το αποτέλεσμα εμφανίζεται απευθείας σε μονάδες μέτρησης πυκνότητας σε ειδική οθόνη. Η ακρίβεια της μέτρησης εξαρτάται από την ικανότητα του οργάνου να αντισταθμίζει το ιξώδες του δείγματος, να διατηρεί σταθερή θερμοκρασία και να διορθώνει την επίδραση διαφόρων παραμέτρων του οργάνου. Παρακάτω παρουσιάζεται η μορφή του υοειδούς σωλήνα (Εικόνα 5) και ένα ηλεκτρονικό όργανο μέτρησης της πυκνότητας με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται (Εικόνα 6).



Εικόνα 5 Υοειδής σωλήνας ηλεκτρονικού μετρητή πυκνότητας




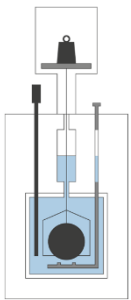

Εικόνα 6 Ηλεκτρονικό ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000 της Anton Paar

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου ταλαντούμενου σωλήνα συνοψίζονται στα εξής:

- Μετράται η πραγματική πυκνότητα – Δεν υπάρχει επίδραση της άνωσης του αέρα και της βαρύτητας
- Απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος, περίπου 1-2 mL, που χρησιμεύει και στη διασφάλιση σταθερής θερμοκρασίας
- Έχει υψηλότερη ακρίβεια
- Είναι εξαιρετικά γρήγορη

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 17 Τεχνικές μέτρησης πυκνότητας καυσίμων συνοψίζονται τα κυριότερα μέσα μέτρησης πυκνότητας υγρών καυσίμων συνοδευόμενα από τη μέθοδο στην οποία εμπίπτουν και τα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους [32].

Πίνακας 17 Τεχνικές μέτρησης πυκνότητας καυσίμων

Συσκευή μέτρησης	Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<p>Υδρόμετρο</p> 	<p>ISO 3675- ASTM D1298</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Χαμηλό κόστος - Μικρό μέγεθος 	<ul style="list-style-type: none"> - Καταστρέφεται εύκολα - Απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος - Απαιτείται μεγάλη ποσότητα διαλύτη για τον καθαρισμό - Χρονοβόρος καθαρισμός - Σφάλματα κατά την ανάγνωση του αποτελέσματος
<p>Πυκνόμετρο</p> 	<p>ISO 1675 - ASTM D1217</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Χαμηλό κόστος - Μικρό μέγεθος 	<ul style="list-style-type: none"> - Καταστρέφεται εύκολα - Απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος - Απαιτείται μεγάλη ποσότητα διαλύτη για τον καθαρισμό - Χρονοβόρος καθαρισμός - Σφάλματα κατά την ανάγνωση του αποτελέσματος
<p>Υδροστατικοί ζυγοί</p> 	<p>ISO 901, ISO 758</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Υψηλή ακρίβεια 	<ul style="list-style-type: none"> - Μεγάλο μέγεθος εξοπλισμού - Απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος - Υψηλή ευαισθησία στη θερμοκρασία - Χρονοβόρα διαδικασία - Απαιτεί εξειδικευμένο χειριστή
<p>Ηλεκτρονικοί μετρητές πυκνότητας</p> 	<p>ISO 12185- ASTM D4052</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Υψηλή ακρίβεια - Ευκολία στη χρήση - Απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος - Ευκολία καθαρισμού - Δυνατότητα αυτόματης έγχυσης δείγματος - Μεταφορά και αποθήκευση δεδομένων 	<p>Υψηλό κόστος αγοράς</p>

4.2 Πυκνότητα μιγμάτων

Μίγματα ονομάζονται οι ουσίες που προκύπτουν από την ανάμειξη χημικών στοιχείων ή χημικών ενώσεων. Συνήθως, η πυκνότητα μιγμάτων ακολουθεί γραμμική σχέση [33]. Για παράδειγμα, για ένα δυαδικό μίγμα η πυκνότητα/όγκος μπορεί να προβλεφθεί όταν οι όγκοι ανάμειξης και οι πυκνότητες για τα δύο συστατικά είναι γνωστές στην απαιτούμενη (ίδια) θερμοκρασία. Υπάρχουν εξαιρέσεις σε αυτό τον κανόνα που καθιστούν τον υπολογισμό της πυκνότητας αδύνατο, όπως σε περιπτώσεις που η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ανάμειξης, η σύσταση και δομή των συστατικών του μίγματος διαφέρουν σημαντικά ή κατά την ανάμειξη πραγματοποιούνται φυσικές μεταβολές όπως τροποποίηση των διαμοριακών δεσμών.

4.3 Σημασία πυκνότητας

Η γνώση της πυκνότητας ενός υγρού εξυπηρετεί πολλούς σκοπούς και μπορεί να παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη λήψη αποφάσεων. Η κατανόηση του τι είναι η πυκνότητα, τι επηρεάζει την πυκνότητα και πώς η πυκνότητα επηρεάζει άλλες φυσικές ιδιότητες είναι σημαντική για τη χρήση και τη μετάφραση αυτών των πληροφοριών σε ένα καθημερινό χρήσιμο εργαλείο.

Η πυκνότητα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο ποιότητας για τη βενζίνη και το πετρέλαιο κίνησης. Χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του προϊόντος και για τον υπολογισμό περαιτέρω φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του. Στον τομέα των διεθνών εμπορευματικών συναλλαγών, είναι καθοριστικής σημασίας να είναι γνωστή η πυκνότητα του καυσίμου που αντιπροσωπεύει τη μάζα προς όγκο. Αναλυτικότερα, η μάζα του καυσίμου χρησιμοποιείται στη διαδικασία της τιμολόγησης. Όταν γίνεται εμπόριο μεγάλων ποσοτήτων από πετρελαϊκά προϊόντα, είναι ανέφικτο να μετρηθεί η μάζα παραδείγματος χάριν ενός ολόκληρου δεξαμενόπλοιου. Επομένως, δεδομένου ότι ο όγκος των δεξαμενών του φορτηγού πλοίου θεωρείται γνωστός, καθίσταται εύκολος ο προσδιορισμός της μάζας χρησιμοποιώντας τη σχέση της πυκνότητας (μάζα προς όγκο). Το ίδιο ισχύει και αντίστροφα, όταν ένα φορτηγό βυτιοφόρο ζυγίζεται σε γεφυροπλάστιγγα (ζυγοπλάστιγγα) πριν και αφού πληρωθεί με καύσιμο. Η διαφορά μεταξύ των δυο αυτών ζυγίσεων προσδίδει τη μάζα του καυσίμου και μέσω της γνωστής πυκνότητας μπορούμε να υπολογίσουμε τον όγκο του.

Εξίσου σημαντική είναι και η γνώση της πυκνότητας κατά την παράδοση των υγρών καυσίμων στους πρατηριούχους για λόγους αποφυγής φαινομένων αθέμιτης κερδοφορίας. Όπως αναφέρεται στο άρθρο 109: Παράδοση υγρών καυσίμων από εταιρείες προς πρατήρια στα παραστατικά στοιχεία (δελτία αποστολής, τιμολόγια), που συνοδεύουν το καύσιμο, πρέπει να αναγράφονται μεταξύ άλλων:

- Η θερμοκρασία του καυσίμου κατά τη φόρτωση, σε °C.
- Ο όγκος του καυσίμου σε λίτρα που έχουν αναχθεί σε θερμοκρασία 15 °C.
- Η πυκνότητα του καυσίμου σε θερμοκρασία 15 °C.

Οι πρατηριούχοι υποχρεούνται, προ της παραλαβής των υγρών καυσίμων, να ελέγχουν τους αριθμούς των σφραγίδων των διαμερισμάτων του βυτιοφόρου, που αντιστοιχεί στην παραγγελία τους, αλλά και την ποσότητα του καυσίμου που περιέχεται στα διαμερίσματα αυτά, μέσω του μετρικού κανόνα (βέργας) του βυτιοφόρου. Με αυτό τον τρόπο, κάνοντας μια αναγωγή του όγκου στην εκάστοτε θερμοκρασία μέσω των συντελεστών VCF μπορούν να διασταυρώσουν τις πληροφορίες των παραστατικών στοιχείων με αυτές που μετρούνται σε πραγματικό χρόνο κατά την παράδοση και να διασφαλίσουν την αξιοπιστία της συναλλαγής [28].

Επιπλέον, στα πλαίσια μείωσης του περιβαλλοντικού αποτυπώματος, εάν ένα καύσιμο έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από ένα άλλο, σημαίνει ότι περισσότερη μάζα εισέρχεται στο θάλαμο καύσης σε ίσο όγκο, αφού τα νέας γενιάς ακροφύσια έγχυσης καυσίμου που προμηθεύουν το θάλαμο με καύσιμο για παραγωγή ενέργειας ρυθμίζουν την ποσότητα καυσίμου κατά όγκο και όχι κατά μάζα. Η είσοδος πολύ περισσότερου καυσίμου στον κύλινδρο συνεπάγεται αύξηση των εκπομπών [34].

5 Μέτρηση – Σφάλμα – Αβεβαιότητα – Επικύρωση μεθόδου

5.1 Μετρήσεις και όργανα μετρήσεων

Το αποτέλεσμα μιας μέτρησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι οι περιβαλλοντικές συνθήκες, ο χειριστής οργάνου, μεταβολές της συμπεριφοράς οργάνου κλπ. Συνεπώς, το αποτέλεσμα της μέτρησης αποτελεί μία εκτίμηση της «πραγματικής» αλλά άγνωστης τιμής μιας μετρούμενης ποσότητας.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, σημαντική πηγή πληροφορίας αποτελεί η επικύρωση των χρησιμοποιούμενων μεθόδων. Ο όρος επικύρωση μεθόδου αναφέρεται στην καταλληλότητα μιας μεθόδου μέτρησης, για το σκοπό για τον οποίο χρησιμοποιείται και στην εκτίμηση των επιδόσεων της. Η επικύρωση αποσκοπεί στον προσδιορισμό ορισμένων παραμέτρων, οι οποίες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον υπολογισμό αβεβαιοτήτων στο αποτέλεσμα.

Οι κυριότερες από τις παραμέτρους που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στον τομέα των μετρήσεων, που αφορούν όργανα και μεθόδους μέτρησης αναφέρονται στη συνέχεια.

- Η **ορθότητα**, που χαρακτηρίζει τη μετρολογική ποιότητα του οργάνου και όχι την ποιότητα μιας συγκεκριμένης μέτρησης.
- Η **ανοχή οργάνου**, ορίζει το μέγιστο αναμενόμενο σφάλμα στην τιμή μιας μέτρησης ή ακόμα τη μέγιστη επιτρεπτή απόκλιση ενός μεγέθους από μια προδιαγεγραμμένη τιμή.
- Η **πιστότητα** περιγράφει ποιοτικά και όχι ποσοτικά τη διασπορά των ενδείξεων ενός οργάνου ή των αποτελεσμάτων μιας διαδικασίας μέτρησης για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.
- Η **επαναληψιμότητα του οργάνου** περιγράφει την εγγύτητα των αποτελεσμάτων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, όταν εφαρμόζεται για μια σύντομη χρονική περίοδο, σε σταθερές συνθήκες μέτρησης.
- Η **επαναληψιμότητα της μεθόδου**, εκφραζόμενη ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων, με χρήση του ίδιου εξοπλισμού.
- Το **Όριο επαναληψιμότητας** (Repeatability Limit “r”) αποτελεί τη μέγιστη απόλυτη διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων δοκιμών με συνθήκες επαναληψιμότητας.
- Η **αναπαραγωγιμότητα** του οργάνου, περιγράφει την εγγύτητα των αποτελεσμάτων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος, αλλά με μεταβολές στις συνθήκες μέτρησης.
- Η **αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου**, εκφραζόμενη ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων, με χρήση του ίδιου υλικού κάτω από διαφορετικές συνθήκες.
- Το **Όριο αναπαραγωγιμότητας** (Reproducibility Limit “R”), ορίζεται ως η μέγιστη απόλυτη διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων δοκιμών με συνθήκες αναπαραγωγιμότητας.
- Η **διακριτότητα** οργάνου, που ορίζεται ως η μικρότερη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μια ανιχνεύσιμη μεταβολή της ένδειξης ενός οργάνου.
- Το **Εύρος**, που αντιπροσωπεύει την ελάχιστη και τη μέγιστη τιμή του μετρούμενου μεγέθους.

- Η **Μετατόπιση** (ή συστηματικό σφάλμα) οργάνου, που αντιστοιχεί σε ένα σφάλμα το οποίο υφίσταται σε όλο το εύρος μέτρησης ενός οργάνου.
- Η **Ολίσθηση οργάνου**, που περιγράφει την επίδραση της μεταβολής των περιβαλλοντικών συνθηκών τόσο σε μια συγκεκριμένη ένδειξη όσο και στην ευαισθησία ενός οργάνου.
- Η **Γραμμικότητα του οργάνου**, που αναφέρεται στη γραμμική μεταβολή της εξόδου ενός οργάνου ως συνάρτηση του μετρούμενου μεγέθους.
- Η **Ευαισθησία οργάνου**, ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής των ενδείξεων λόγω μεταβολής του μετρούμενου μεγέθους προς τη μεταβολή αυτή του μετρούμενου μεγέθους.
- Η **Υστέρηση**, χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά των οργάνων, η ένδειξη των οποίων για την ίδια τιμή του μετρούμενου μεγέθους είναι διαφορετική, ανάλογα με το αν η μέτρηση εντάσσεται σε μια αλληλουχία σταδιακά αυξανόμενων ή σταδιακά μειούμενων τιμών.
- Η **ενδιάμεση πιστότητα της μεθόδου**, εκφραζόμενη ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων, όταν μεταβάλλονται μία ή περισσότερες παράμετροι επιρροής.
- Η **γραμμικότητα και το συστηματικό σφάλμα** της μεθόδου.
- Το **όριο ανίχνευσης**, το οποίο προσδιορίζει τα όρια αποτελεσματικότητας της μεθόδου, πέρα από τα οποία η μέθοδος θεωρείται αναποτελεσματική.
- Η **ευστάθεια**, η οποία εκφράζει τις μεταβολές στην απόκριση μιας μεθόδου όταν μεταβάλλονται μία ή περισσότερες παράμετροι επιρροής [35].
- Ο έλεγχος της αξιοπιστίας ενός οργάνου μέτρησης μπορεί να γίνει από άλλο όργανο μεγαλύτερης πιστοποιημένης ακρίβειας. Η σύγκριση των μετρήσεων μεταξύ των δύο οργάνων αποκαλύπτει την **απόκλιση μετρήσεων**.

5.2 Σφάλμα – Αβεβαιότητα μετρήσεων

Η μέτρηση ενός μεγέθους για να είναι πλήρης πρέπει να περιλαμβάνει, το αποτέλεσμα της μέτρησης και μια αναφορά στην αβεβαιότητα που συνοδεύει το αποτέλεσμα αυτό. Το να συμπεριληφθεί η αβεβαιότητα στις πληροφορίες ποσοτικού προσδιορισμού ενός μεγέθους καλύπτει μια διπλή αναγκαιότητα. Αφενός επισημαίνεται στο μετρολόγο η πιθανότητα ύπαρξης σφαλμάτων, αφετέρου δίνεται μια ποσοτική εκτίμηση του διαστήματος μέσα στο οποίο περιέχεται η «πραγματική» τιμή του μετρούμενου μεγέθους, καθώς και της πιθανότητας να βρίσκεται η τιμή αυτή σε μια συγκεκριμένη περιοχή του διαστήματος αυτού [35], [36].

Ως σφάλμα ορίζεται η διαφορά μεταξύ αποτελέσματος μιας μέτρησης και της «πραγματικής» τιμής του μετρούμενου μεγέθους [77]. Τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται στην κακή βαθμονόμηση ή χρήση των οργάνων μέτρησης, σε μη ελεγχόμενες συνθήκες δοκιμής, στον χειριστή ή σε άλλα εξωτερικά αίτια. Τα τυχαία σφάλματα έχουν άγνωστη αιτία και μελετώνται στην θεωρία σφαλμάτων [78].

Σε μια μέθοδο δοκιμής, η εκτίμηση της αβεβαιότητας της μέτρησης χαρακτηρίζει την ποιότητα του αποτελέσματος, η οποία επηρεάζεται τόσο από συστηματικά όσο και τυχαία σφάλματα [72]. Με την αβεβαιότητα προσδιορίζεται το εύρος των τιμών, μέσα στο οποίο βρίσκεται η «πραγματική» τιμή του μετρούμενου μεγέθους και σε συγκεκριμένο επίπεδο εμπιστοσύνης.

Η έννοια του σφάλματος αναφέρεται στην αβεβαιότητα των μετρήσεων η οποία δεν μπορεί να διορθωθεί. Ακόμα και αν επαναληφθούν οι μετρήσεις δεν μπορεί να εξαλειφθεί, μπορεί όμως να περιγραφεί σε μια κατανομή των μετρούμενων μεγεθών που μπορούν να αναλυθούν στατιστικά. Η έννοια του σφάλματος αναφέρεται στην αβεβαιότητα των μετρήσεων την οποία δεν μπορούμε να διορθώσουμε. Ακόμα και αν επαναλάβουμε τις μετρήσεις δεν μπορεί να εξαλειφθεί, μπορεί όμως να οδηγήσει σε μια κατανομή των μετρούμενων μεγεθών που μπορούν να αναλυθούν στατιστικά.

Η αβεβαιότητα της μέτρησης λαμβάνει υπόψη την αβεβαιότητα οργάνου/προτύπου, τη σταθερότητα του υλικού και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Το σφάλμα δεν έχει ιδιαίτερα πρακτική χρησιμότητα, αφού εκφράζει τη διαφορά της «πραγματικής» τιμής, που δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί, από μια μέτρηση, για την αξιοπιστία της οποίας δε διατίθεται καμία ένδειξη, που μπορεί να αναλυθεί ποσοτικά. Το σφάλμα αποτελεί μια αφηρημένη έννοια σχετική με ένα σημείο, ενώ η αβεβαιότητα περιγράφει ένα εύρος τιμών [35] [36] [37].

Ένα αποτέλεσμα μέτρησης μπορεί τελικά να εμπεριέχει μικρό σφάλμα και να χαρακτηρίζεται από μεγάλη αβεβαιότητα, όπως και αντίστροφα, μπορεί να χαρακτηρίζεται από μικρή αβεβαιότητα αλλά στην πραγματικότητα το σφάλμα να είναι μεγάλο. Αυτό που απαιτείται είναι η διατύπωση ενός διαστήματος ΔΧ, μέσα στο οποίο περιέχεται η «πραγματική» τιμή με μια λιγότερο ή περισσότερο σημαντική πιθανότητα ρ, αποκαλούμενη πιθανότητα κάλυψης (coverage probability) ή επίπεδο εμπιστοσύνης (confidence level). Για τις συνήθεις κατανομές πιθανοτήτων η επιλογή ενός διαστήματος ΔΧ εκατέρωθεν της αναμενόμενης τιμής x_e , οδηγεί σε χαμηλά επίπεδα εμπιστοσύνης. Με βάση την μεθοδολογία GUM, εάν επιζητείται μεγαλύτερη πιθανότητα κάλυψης, είναι αναγκαία η αύξηση του διαστήματος, πολλαπλασιάζοντας αντίστοιχα την τυπική αβεβαιότητα $u(x)$ με ένα συντελεστή κάλυψης k , η τιμή του οποίου εξαρτάται από το είδος της κατανομής $f(x)$ και από το επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης. Για κάποιο επιζητούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης ρ, ο συντελεστής κάλυψης k προκύπτει από την κατανομή t-student για συγκεκριμένο αριθμό βαθμών ελευθερίας ν . Το γινόμενο $U_x = k \cdot u(x)$ ονομάζεται διευρυμένη αβεβαιότητα και το τελικό αποτέλεσμα διατυπώνεται ως $x_e \pm U_x$ [35], [36] [38].

Πέρα λοιπόν από την πιθανότερη τιμή, απαιτείται η γνώση της τυπικής απόκλισης σ_x των πιθανών τιμών, αλλά και πληροφορίες για το είδος της κατανομής $f(x)$, έτσι ώστε να είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η τυπική αβεβαιότητα $U_x = \sigma_x$ και το διάστημα $(x_e - kU_x, x_e + kU_x)$, μέσα στο οποίο περιέχεται η ορθή αλλά άγνωστη τιμή για ένα δεδομένο επίπεδο εμπιστοσύνης, το οποίο ορίζεται με τη βοήθεια του συντελεστή κάλυψης k , που εξαρτάται με τη σειρά του από την επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης [37] [38].

Η αβεβαιότητα στο αποτέλεσμα μιας μέτρησης αποτελείται γενικά από πολλές συνιστώσες, οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο είδη ανάλογα με τον τρόπο υπολογισμού τους: οι αβεβαιότητες τύπου Α, που υπολογίζονται με στατιστικές μεθόδους, και οι αβεβαιότητες τύπου Β, που υπολογίζονται με άλλα μέσα εκτός στατιστικής. Η κατηγοριοποίηση αυτή δεν αντιστοιχεί στη διάκριση μεταξύ «τυχαίων» και «συστηματικών» αβεβαιοτήτων [37] [36] [35]. Οι συνιστώσες τύπου Α προκύπτουν από την τυπική απόκλιση (Standard deviation) και τους βαθμούς ελευθερίας του αποτελέσματος, ενώ είναι συχνά απαραίτητη και η γνώση της συνδιακύμανσης (covariance). Οι συνιστώσες τύπου Β, παρά το ότι δεν προκύπτουν απευθείας από κάποια στατιστική επεξεργασία, οφείλουν να παρουσιάζονται με όρους τυπικής αβεβαιότητας. Η τυπική αβεβαιότητα μπορεί να

θεωρηθεί ως προσέγγιση της αντίστοιχης μεταβλητότητας, η ύπαρξη της οποίας υφίσταται ως υπόθεση. Η τελική συνδυασμένη αβεβαιότητα (combined uncertainty) προκύπτει από το συνδυασμό όλων των επιμέρους συνιστωσών, εκφραζόμενων με τη μορφή τυπικών αποκλίσεων.

Για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας προσδιορίζονται και καταγράφονται οι πιθανές πηγές αβεβαιότητας και γίνεται ποσοτικοποίηση των παραγόντων που εισάγουν αβεβαιότητα.

Καταγράφονται οι σημαντικοί παράγοντες που εισάγουν συστηματικά σφάλματα (αβεβαιότητα τύπου Β).

Ο υπολογισμός της τυπικής αβεβαιότητας για κάθε συστηματικό παράγοντα αβεβαιότητας, προκύπτει από την εξίσωση (Εξ. 6) για ορθογώνια κατανομή:

$$u(q) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Εξ. 6}$$

όπου a η τιμή του εύρους των ανοχών που αναφέρεται για παράδειγμα σε πιστοποιητικά διακριβώσεων και σε πιστοποιητικά υλικών αναφοράς ως αριθμός.

Δεδομένα τα οποία παραμένουν σταθερά κατά τη μεταβολή άλλων παραμέτρων (π.χ. θερμοκρασία, χρόνου, κτλ.), υπακούνε στην ορθογώνια κατανομή σύμφωνα με τη θεωρία της στατιστικής (π.χ. αβεβαιότητα από πιστοποιητικά διακρίβωσης), ή την Εξ. 7 για τριγωνική κατανομή.

$$u(q) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad \text{Εξ. 7}$$

Δεδομένα των οποίων η τιμή μεταβάλλεται εξαιτίας άλλων παραμέτρων (π.χ. αν η θερμοκρασία αυξάνεται και επηρεάζει χαρακτηριστικό του εξοπλισμού) υπακούνε στην τριγωνική κατανομή.

Για τα τυχαία σφάλματα εκτελούνται πειραματικές μετρήσεις και υπολογισμοί, για να προσδιοριστεί εάν οι τυχαίοι παράγοντες αβεβαιότητας είναι σημαντικοί, συγκρινόμενοι με την επίδραση των συστηματικών παραγόντων αβεβαιότητας.

Διενεργούνται επαναλαμβανόμενες (n) μετρήσεις και υπολογίζεται ο μέσος όρος (\bar{q}) από την εξίσωση (Εξ. 8):

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j \quad \text{Εξ. 8}$$

Υπολογίζεται η τυπική αβεβαιότητα των τυχαίων παραγόντων από την εξίσωση προσδιορισμού της τυπικής απόκλισης από την εξίσωση (Εξ. 9):

$$s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad \text{Εξ. 9}$$

Γίνεται στατιστική διόρθωση της τιμής της τυπικής απόκλισης από την Εξ. 10 , όπου προκύπτει η τυπική στατιστική αβεβαιότητα τύπου A:

$$u(q) = \frac{s(\bar{q})}{\sqrt{n}} \quad \text{Εξ. 10}$$

Υπολογίζεται η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα $u_c(q)$ για τους ανεξάρτητους παράγοντες αβεβαιότητας, εάν δεν υπάρχει κυρίαρχος παράγοντας, χρησιμοποιώντας την Εξ. 11:

$$u_c(q) = \sqrt{\sum_{j=1}^N c_j^2 \cdot u^2(q_j)} \quad \text{Εξ. 11}$$

όπου c_i , είναι η μερική παράγωγος $\frac{\partial f}{\partial x_i}$, ή ένας γνωστός συντελεστής ευαισθησίας.

Αφού συγκεντρωθούν το $u(q)$ της αβεβαιότητας τύπου A (έστω $u(q)_A$) και το ή τα $u(q)$ της αβεβαιότητας τύπου B (έστω $u(q)_{B1}, u(q)_{B2}$) εφ' όσον τα συστηματικά σφάλματα είναι περισσότερα από ένα, τότε χρησιμοποιείται ο τύπος (Εξ. 12) για τη συνδυασμένη αβεβαιότητα:

$$u_c(q) = \sqrt{(c_1 \cdot u(q_A))^2 + (c_2 \cdot u(q_{B1}))^2 + (c_3 \cdot u(q_{B2}))^2} \quad \text{Εξ. 12}$$

όπου $c_1, c_2, c_3 = 1$. Μόνο αν υπάρχουν πληροφορίες από τη βιβλιογραφία θεωρείται ο παράγοντας αυτός διάφορος από τη μονάδα.

Υπολογίζεται η διευρυμένη αβεβαιότητα U από την Εξ. 13. Στην έκφραση του αποτελέσματος της διευρυμένης αβεβαιότητας πρέπει να αποφεύγεται η χρήση πλεονάζοντος αριθμού σημαντικών ψηφίων.

$$U = k \cdot u_c(q) \quad \text{Εξ. 13}$$

Όταν χρησιμοποιηθεί συντελεστής κάλυψης $k = 2$, παρέχεται ένα επίπεδο εμπιστοσύνης περίπου 95%. Για επίπεδο εμπιστοσύνης περίπου 99.7%, ο συντελεστής κάλυψης είναι $k = 3$. Εάν δεν υπάρχει συγκεκριμένη απαίτηση συνήθως λαμβάνεται συντελεστής κάλυψης $k = 2$.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα πιστοποιητικά εκφράζονται με την διευρυμένη αβεβαιότητα για διάστημα εμπιστοσύνης 95% (δηλαδή $k = 2$), εκτός εάν απαιτείται διαφορετικός συντελεστής κάλυψης.

5.3 Επικύρωση μεθόδων μέτρησης

Σημαντική πηγή πληροφορίας για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων αποτελεί η επικύρωση των χρησιμοποιούμενων μεθόδων. Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμοί και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται κατά την επαλήθευση μεθόδων μέτρησης.

- Υλικό αναφοράς (Reference Material, RM): υλικό ή ουσία του οποίου μία ή περισσότερες ιδιότητες είναι σταθερές και καθορισμένες, έτσι ώστε αυτό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διακρίβωση ενός οργάνου, την αξιολόγηση μιας μεθόδου ή την απόδοση τιμών σε υλικά.
- Πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (Certified Reference Material, CRM): υλικό αναφοράς, που συνοδεύεται από πιστοποιητικό και του οποίου μία ή περισσότερες ιδιότητες είναι πιστοποιημένες μέσω μιας διαδικασίας που παρέχει ιχνηλασιμότητά σε εθνικό ή διεθνές πρότυπο και συνοδεύεται από μια αβεβαιότητα σε ένα δηλωμένο επίπεδο εμπιστοσύνης.

Οι παράμετροι που πρέπει να καθορισθούν για την επαλήθευση και επικύρωση σε μεθόδους μετρήσεων περιλαμβάνουν:

- Την ορθότητα (Trueness-Measurement Accuracy)
- Εάν υπάρχουν διαθέσιμα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς, επιλέγονται τουλάχιστον τρία σημεία (χαμηλές, μεσαίες και υψηλές συγκεντρώσεις) στο εύρος εφαρμογής της μεθόδου και γίνονται πολλαπλές μετρήσεις σε αυτά υπό συνθήκες επαναληψιμότητας (αριθμός μετρήσεων $N > 10$). Η ορθότητα μπορεί να υπολογιστεί μέσω της επαναληψιμότητας με χρήση CRM, της σύγκρισης της μεθόδου με άλλη επίσημη μέθοδο, της συμμετοχής του εργαστηρίου σε διεργαστηριακές συγκρίσεις.

Για να είναι αποδεκτή η ορθότητα της μεθόδου με χρήση CRM θα πρέπει να ικανοποιεί τη σχέση:

$$|C_m - C_{CRM}| \leq U_{\Delta} \quad \text{Εξ. 14}$$

Όπου,

- C_m : ο μέσος όρος των μετρούμενων τιμών
- C_{CRM} : η πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς και
- U_{Δ} : η διευρυμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (για το διάστημα εμπιστοσύνης 95%)

Η U_{Δ} υπολογίζεται ως εξής:

$$U_{\Delta} = 2 \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} = 2 \sqrt{\left(\frac{SD}{\sqrt{n}}\right)^2 + u_{CRM}^2} \quad \text{Εξ. 15}$$

Όπου,

- u_m : η αβεβαιότητα του αποτελέσματος της μέτρησης
- u_{CRM} : η τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς
- SD : η τυπική απόκλιση των μετρήσεων
- n : ο αριθμός των μετρήσεων

Για τον υπολογισμό της επαναληψιμότητας επιλέγονται περιοχές στο εύρος εφαρμογής της μεθόδου (χαμηλές, μεσαίες και υψηλές) και γίνονται μετρήσεις (αριθμός μετρήσεων $n > 10$) χρησιμοποιώντας CRM, δείγματα ελέγχου ποιότητας. Γίνεται υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) των αποτελεσμάτων των μετρήσεων και ακολούθως προσδιορίζονται η επαναληψιμότητα (r) και η σχετική τυπική απόκλιση (RSD).

- Η τυπική απόκλιση δίνεται από τον τύπο:

$$SD_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad \text{Εξ. 16}$$

Όπου:

- x_i : οι πειραματικές τιμές
- \bar{x} : η μέση πειραματική τιμή των μετρήσεων
- n : ο αριθμός των μετρήσεων ($n > 10$)

- Η επαναληψιμότητα (r) δίνεται από τον τύπο:

$$r = 2,8 SD_r \quad \text{Εξ. 17}$$

και η σχετική σταθερή απόκλιση (RSD) δίνεται από τον τύπο:

$$RSD_r \% = \frac{100 \cdot SD_r}{\bar{x}} \quad \text{Εξ. 18}$$

Ως κριτήρια για την αξιολόγηση της υπολογισθείσας επαναληψιμότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα εξής:

- α) βιβλιογραφικά δεδομένα για την συγκεκριμένη μέθοδο,
- β) η εμπειρία του εργαστηρίου από τη συστηματική εφαρμογή της μεθόδου.

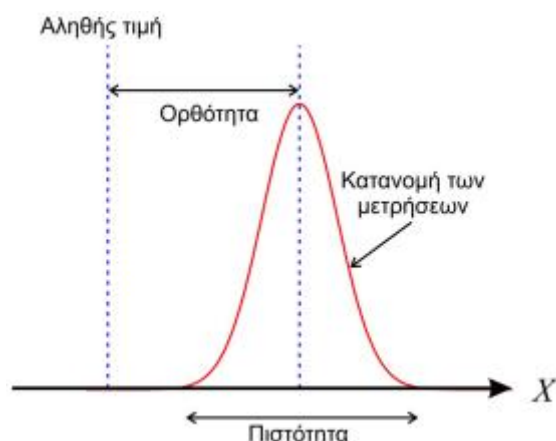
- Η αναπαραγωγιμότητα εκφράζεται ως τυπική απόκλιση, η οποία προκύπτει από την επανάληψη της ανάλυσης σε μεταβαλλόμενες συνθήκες.

Ο υπολογισμός της γίνεται όπως και παραπάνω (Εξ. 19, Εξ. 20):

$$R = 2,8 SD_R \quad \text{Εξ. 19}$$

$$RSD_R \% = \frac{100 \cdot SD_R}{\bar{x}} \quad \text{Εξ. 20}$$

- Η Ακρίβεια (πιστότητα) μετρήσεων (Precision): εκφράζει τη διασπορά των τιμών γύρω από μια μέση τιμή και ποσοτικοποιείται μέσω υπολογισμού αναπαραγωγιμότητας και επαναληψιμότητας. Η Εικόνα 7 δείχνει τη διαφορά μεταξύ ορθότητας και πιστότητας μετρήσεων.



Εικόνα 7 Σχηματική απεικόνιση της διαφοράς μεταξύ ορθότητας και πιστότητας

- Η Γραμμικότητα-Καμπύλη αναφοράς (Linearity and Calibration Curve): Είναι η ικανότητα της μεθόδου να παρουσιάζει καλή γραμμικότητα (αναλογικότητα) σε όλο το εύρος συγκέντρωσης μιας ουσίας ή κατά τις αραιώσεις.

Η γραμμικότητα προσδιορίζεται κατά τη μέτρηση δειγμάτων με συγκέντρωση που καλύπτουν όλο το εύρος μετρήσεων της μεθόδου. Τα αποτελέσματα χρησιμεύουν για την κατασκευή μιας καμπύλης αναφοράς για τη συγκέντρωση της μετρούμενης ουσίας χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Είναι χρήσιμη εφόσον η μέθοδος παρουσιάζει γραμμικότητα για ένα συγκεκριμένο εύρος αλλά δεν είναι απόλυτη απαίτηση. Χρησιμοποιούνται πρότυπα δείγματα τουλάχιστον έξι (6) συγκεντρώσεων σε όλο το εύρος και ενός λευκού (κατά προτίμηση τα δείγματα δεν πρέπει να προκύπτουν από αραιώσεις του ίδιου αρχικού). Σχεδιάζεται η καμπύλη ελαχίστων τετραγώνων και υπολογίζεται ο συντελεστής συσχέτισης (R^2).

- Όριο ανίχνευσης (limit of detection, LoD): Το όριο ανίχνευσης προσδιορίζεται με συνεχόμενη ανάλυση ενός λευκού δείγματος και είναι η συγκέντρωση της ουσίας που ισοδυναμεί με τη μέση τιμή του λευκού δείγματος συν το τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης ($LoD = \bar{x} + 3SD$)

Η τιμή του λευκού είναι πιθανό να διαφέρει για διαφορετικούς τύπους δειγμάτων. Απαιτούνται τουλάχιστον 10 επαναλήψεις των μετρήσεων και προσδιορισμός της τυπικής τους απόκλισης SD. Για τις αναλύσεις που εμφανίζουν γραμμικότητα όριο ανίχνευσης προκύπτει από την εξίσωση:

$$LoD = \frac{3,3 \cdot SD}{b} \quad \text{Εξ. 21}$$

όπου:

- SD : η τυπική απόκλιση των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων,
- b : η κλίση της καμπύλης αναφοράς.

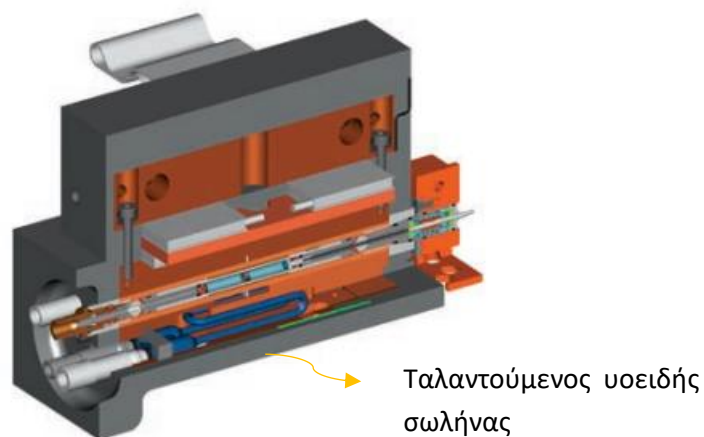
Στις περιπτώσεις που οι μετρήσεις του τυφλού δίνουν μηδενικά αποτελέσματα οπότε δεν μπορεί να υπολογιστεί η τυπική απόκλιση χρησιμοποιείται δείγμα πολύ χαμηλής συγκέντρωσης (εμβολιασμένο ή αραιωμένο).

- Όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantitation, LoQ): Είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση της μετρούμενης ποσότητας που μπορεί να προσδιοριστεί με ένα αποδεκτό επίπεδο αβεβαιότητας.

Καθορίζεται χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο υλικό για την ανάλυση (πρότυπο ή δείγμα) π.χ. είναι συνήθως το χαμηλότερο σημείο στην καμπύλη βαθμονόμησης (εκτός από το λευκό). Η τιμή του ισούται με την τιμή του λευκού δείγματος (ή δείγματος χαμηλής συγκέντρωσης) συν το δεκαπλάσιο της τυπικής απόκλισης ($LoQ = \bar{x} + 10SD$). Απαιτούνται τουλάχιστον 10 επαναλήψεις των μετρήσεων. Εναλλακτικά ο προσδιορισμός του ορίου ποσοτικοποίησης μπορεί να γίνει με τη χρήση τουλάχιστον τριών δειγμάτων με συγκεντρώσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Κάθε δείγμα μετριέται τουλάχιστον 10 φορές και υπολογίζεται η προκύπτουσα τυπική απόκλιση. Ακολούθως κατασκευάζεται διάγραμμα δύο αξόνων στο οποίο ο άξονας x' εμφανίζει τιμές συγκεντρώσεων και ο άξονας yy' εμφανίζει τιμές τυπικής απόκλισης. Υπολογίζεται με τη βοήθεια της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων εξίσωση πρώτης τάξης της μορφής $Y = aX + b$ και προσδιορίζεται η τιμή της τυπικής απόκλισης (SD_0) για μηδενική συγκέντρωση ($Y = b$). Το όριο ποσοτικοποίησης τελικά προκύπτει από την εξίσωση $LoQ = 3SD_0$. Σε κάθε περίπτωση το υπολογιζόμενο LoQ θα πρέπει να επαληθευτεί με πραγματικό δείγμα και να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα.

- Ευαισθησία (Sensitivity): Είναι η ικανότητα της μεθόδου να ανιχνεύει μικρές μεταβολές στη συγκέντρωση της ουσίας μέσα σε δεδομένο υπόστρωμα. Αντιπροσωπεύεται από την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης.
- Επιλεκτικότητα (selectivity) και εξειδίκευση (specificity): Είναι η ικανότητα της μεθόδου να προσδιορίζει ουσίες, χωρίς να επηρεάζεται από άλλες ουσίες, και παρεμβολές. Χρησιμοποιούνται στρατηγικές για την άρση τυχόν παρεμποδίσεων από άλλες ουσίες ή από το μητρικό υλικό και συνδυάζονται αναλυτικές μέθοδοι και διαδικασίες για επίτευξη επαρκούς εξειδίκευσης.
- Ανθεκτικότητα (robustness or ruggedness): Εκφράζει την ικανότητα της μεθόδου να δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα κάτω από προσχεδιασμένες μεταβολές των πειραματικών συνθηκών. Η ανθεκτικότητα αξιολογείται από το εργαστήριο που αναπτύσσει μια μέθοδο, εισάγοντας μικρές διακυμάνσεις στη διαδικασία και εκτιμώντας την επιρροή στην απόδοση (ορθότητα και ακρίβεια) της μεθόδου.

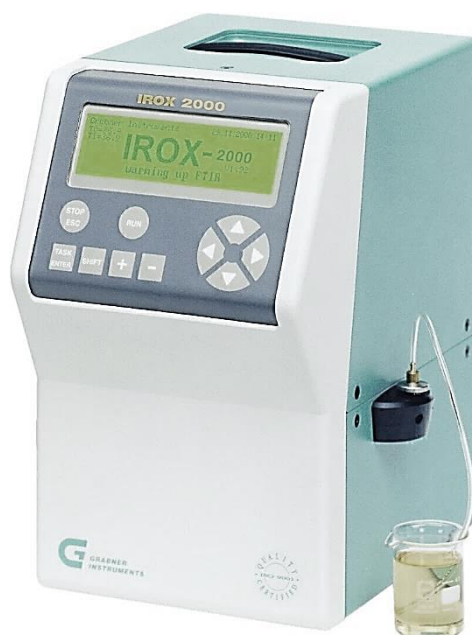
εμφανίζεται στην οθόνη της συσκευής σε μονάδες g/cm^3 συνοδευόμενη από τη ρυθμισμένη από το χρήστη θερμοκρασία [39].



Εικόνα 9 Εσωτερική διάταξη συσκευής SVM 3000

- IROX

Η μέτρηση της περιεκτικότητας σε FAME των δειγμάτων ντίζελ πραγματοποιήθηκε στη συσκευή IROX της εταιρείας Grabner Instruments (Εικόνα 10).



Εικόνα 10 Συσκευή IROX 2000 DIESEL

Το IROX είναι ένας φασματογράφος υπέρυθρου (FTIR). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται, δημιουργώντας δονήσεις. Οι δονήσεις αυτές, που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπέρυθρου μπορούν να μας δώσουν την ταυτότητα των χημικών ειδών, που υπάρχουν στο δείγμα. Συνήθως μετράται η απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σε σχέση με συχνότητα η οποία εκφράζεται από το νόμο των Lambert-Beer. Το IROX, μεταξύ άλλων, μπορεί να προσδιορίσει την περιεκτικότητα κ.ο. σε FAME των δειγμάτων ντίζελ με απαιτούμενη ποσότητα 7ml καυσίμου. Η συσκευή εμπίπτει στην πρότυπη μέθοδο ISO EN 14078 που αφορά στον προσδιορισμό της ποσότητας FAME σε δείγματα ντίζελ. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι απλή και διαρκεί μόλις τρία λεπτά. Τοποθετούμε το ειδικό σωληνάκι της συσκευής στο καύσιμο που επιθυμούμε να προσδιορίσουμε και πατάμε το 'RUN' ώστε να ξεκινήσει η μέτρηση. Η συσκευή μέσω βιβλιοθηκών που έχουν οριστεί από το χρήστη υπολογίζει και εμφανίζει στην κεντρική οθόνη χαρακτηριστικά του δείγματος όπως ο αριθμός κετανίου, ο δείκτης κετανίου, τα συνολικά αρωματικά και πολυαρωματικά και η ποσότητα του βιοντίζελ που περιέχεται στο δείγμα [40].

- ERASPEC

Η φασματοσκοπική ανάλυση της βενζίνης βάσης πραγματοποιήθηκε στη συσκευή ERASPEC της εταιρείας Eralytics. Το ERASPEC της είναι ένας φασματογράφος υπέρυθρου (FTIR). Κατά ανάλυση καυσίμου FTIR ένα φάσμα του αναλυόμενου καυσίμου καταγράφεται στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier. Ανάλογα με την επιλεγμένη μέθοδο, μια μεμονωμένη μέτρηση μπορεί να ανιχνεύσει περισσότερες από 40 παραμέτρους μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Για μετρήσεις βενζίνης προσδιορίζονται RON, MON, AKI, ιδιότητες απόσταξης, συγκεντρώσεις εστέρων, αλκοολών και αρωματικών.



Εικόνα 11 Συσκευή ERASPEC

6.2 Συλλογή και Παρασκευή δειγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν χωρίζονται σε δείγματα βενζινών και δείγματα ντίζελ κίνησης. Στην πρώτη περίπτωση συλλέχθηκαν συνολικά σαράντα πέντε (45) δείγματα βενζινών που κυκλοφορούσαν στην ελληνική αγορά κατά την περίοδο Σεπτεμβρίου 2022 – Ιουνίου 2023. Ταυτόχρονα, παρασκευάστηκε μίγμα βενζίνης βάσης στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών και στη συνέχεια προστέθηκε σε αυτό αιθανόλη και ΕΤΒΕ σε διάφορες αναλογίες. Τα προϊόντα διεργασιών που συνέθεσαν τη βενζίνη βάσης καθώς και οι περιεκτικότητες τους εμφανίζονται στον Πίνακα 18.

Πίνακας 18 Συστατικά διεργασιών και περιεκτικότητες βενζίνης βάσης

Διεργασία	Περιεκτικότητα στο τελικό μίγμα %
Αναμόρφωση	35
Καταλυτική πυρόλυση	30
Ισομερισμός	25
Αλκυλίωση	5
Πολυμερισμός	5

Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή του μίγματος βάσης της βενζίνης καθώς και η βίο-αιθανόλη και το ΕΤΒΕ προήλθαν από το Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 19) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής ανάλυσης για το μίγμα βάσης της βενζίνης.

Πίνακας 19 Φασματοσκοπική ανάλυση βενζίνης βάσης

RON	94,9
MON	84
Οξυγόνο	0
ο-ξυλόλιο	5,95
ρ-ξυλόλιο	4,71
m-ξυλόλιο	3,43
Τολουόλιο	11,6
Ολεφίνες	10,8
Κορεσμένα	50,9
Αρωματικά	38,4
Βενζόλιο	0,92

Αντίστοιχα, συλλέχθηκαν πενήντα (50) δείγματα ντίζελ κίνησης των πρατηρίων της ελληνικής αγοράς, ενώ παρασκευάστηκαν μίγματα ντίζελ – βιοντίζελ σε περιεκτικότητες 10% και 20% κ.ο σε FAME. Ακολουθεί πίνακας με τη φασματοσκοπική ανάλυση στη συσκευή IROX που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα ντίζελ κίνησης που προήλθε από ελληνικά διυλιστήρια, πριν την προσθήκη του βιοντίζελ.

Πίνακας 20 Φασματοσκοπική ανάλυση δείγματος βάσης ντίζελ κίνησης

Συνολικά αρωματικά	15,2 % κ.ο.
Συνολικά πολυαρωματικά	1,8 % κ.ο.
Αριθμός κετανίου	65,7
Δείκτης κετανίου	72,5
Βελτιωτικά αριθμού κετανίου	507 ppm
FAME	0 % κ.ο.

6.3 Έλεγχος ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση υλικού αναφοράς

Για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων έγινε έλεγχος ορθότητας των μετρήσεων της συσκευής SVM 3000 με χρήση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς. Ως υλικά αναφοράς επιλέχθηκαν το κ-δωδεκάνιο και ένα λάδι ιξώδους 30cST στους 40°C που προτείνονται από τον κατασκευαστή της συσκευής και εμπίπτουν στη μέθοδο ISO 17034 η οποία καθορίζει τις απαιτήσεις σύμφωνα με τις οποίες παράγονται τα υλικά αναφοράς. Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών έγινε βάσει της πυκνότητας τους, που προσομοιάζει τα εύρη πυκνοτήτων των προς ανάλυση βενζινών και ντίζελ κίνησης. Στον Πίνακας 21 παρουσιάζονται οι προδιαγραφές των υλικών αναφοράς που επιλέχθηκαν.

Πίνακας 21 Προδιαγραφές πιστοποιημένων υλικών αναφοράς

	Δωδεκάνιο	Λάδι 30cST στους 40°C
Πυκνότητα στους 20°C	0,7495 gr/cm ³	0,8300 gr/cm ³
Διευρυμένη αβεβαιότητα	0,0003 gr/cm ³	0,0004 gr/cm ³

Όπως αναφέρεται στην ενότητα 5.3 Επικύρωση μεθόδων μέτρησης για να είναι αποδεκτή η ορθότητα της μεθόδου με χρήση υλικού αναφοράς θα πρέπει να ικανοποιείται η σχέση:

$$|C_m - C_{CRM}| \leq U_\Delta$$

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν για το δωδεκάνιο στη θερμοκρασία των 20°C.

Πίνακας 22 Αποτελέσματα υπολογισμών του υλικού αναφοράς δωδεκανίου στους 20°C

Θερμοκρασία μέτρησης	T(°C)	20
Αριθμός Μετρήσεων	n	12
Τυπική απόκλιση των μετρήσεων	SD _r	0,0002
Επαναληψιμότητα	r	0,0005
Αβεβαιότητα αποτελέσματος μέτρησης	u _m	2,29E-09
Τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς	u _{CRM}	0,0003
Διευρυμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (διάστημα εμπιστοσύνης 95%)	U _Δ	0,0006
Μέσος όρος των μετρούμενων τιμών	C _m	0,7496
Πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς	C _{CRM}	0,7495
	C _m - C _{CRM}	0,0001

Τελικά προκύπτει

$$0.0001 \leq 0.0006$$

Επομένως, η ορθότητα της μεθόδου είναι αποδεκτή. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών του δωδεκανίου στις θερμοκρασίες 5, 10, 15, 25 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 39 του παραρτήματος (σελ. 89). Οι ορθότητες είναι όλες αποδεκτές.

Κατά τον έλεγχο της ορθότητας με υλικό αναφοράς το λάδι ιξώδους 30cSt στους 40°C σε θερμοκρασία 20°C προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Πίνακας 23 Αποτελέσματα υπολογισμών του λαδιού ιξώδους 30cSt στους 40°C ως υλικό αναφοράς στους 20°C

Θερμοκρασία μέτρησης	T(°C)	20
Αριθμός Μετρήσεων	n	12
Τυπική απόκλιση των μετρήσεων	SD _r	0,0001
Επαναληψιμότητα	r	0,0003
Αβεβαιότητα αποτελέσματος μέτρησης	u _m	8,84E-10
Τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς	u _{CRM}	0,0004
Διευρυμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (διάστημα εμπιστοσύνης 95%)	U _Δ	0,0008
Μέσος όρος των μετρούμενων τιμών	C _m	0,8371
Πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς	C _{CRM}	0,8370
	C _m - C _{CRM}	0,0001

Η ορθότητα κρίνεται αποδεκτή και σε αυτή την περίπτωση καθώς:

$$0.0001 \leq 0.0008$$

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών του λαδιού 30cSt στους 40°C ως υλικό αναφοράς σε θερμοκρασίες 5, 10, 15, 25 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 40 του παραρτήματος (σελ. 90). Η ορθότητα της μεθόδου με χρήση υλικού αναφοράς είναι αποδεκτή για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

6.4 Διεξαγωγή των μετρήσεων

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη μέτρηση των πυκνοτήτων των συνολικών δειγμάτων, πετρελαίων ντίζελ και βενζινών έχει ως εξής:

- I. Καθαρισμός των κελιών
 - Εισάγεται στη θύρα εισαγωγής δείγματος διαλύτης, συγκεκριμένα εξάνιο.
 - Τοποθετείται ο σωλήνας παροχής αέρα στη θέση εισαγωγής δείγματος της συσκευής και ενεργοποιείται η λειτουργία της από την κεντρική οθόνη έως ότου να απομακρυνθούν τα τελευταία ίχνη δείγματος και διαλύτη.
 - Η αναγραφόμενη τιμή πυκνότητας μετά τον καθαρισμό δε θα πρέπει να ξεπερνάει τα 0,0020g/cm³.
- II. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 5°C, μέσω της κεντρικής οθόνης.
- III. Ανακινείται το δοχείο που περιέχεται το δείγμα με σκοπό την ομογενοποίηση του.
- IV. Για κάθε δείγμα, λαμβάνεται με σύριγγα ποσότητα 5ml και εισάγεται στην ορισμένη οπή από τον κατασκευαστή. Η σύριγγα παραμένει στην οπή μέχρι το τέλος της μέτρησης.
- V. Πατώντας το κουμπί 'START' διεξάγεται μέτρηση και καταγράφεται η τιμή πυκνότητας σε g/cm³ που εμφανίζεται στην οθόνη της συσκευής.
- VI. Επαναρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 10, 15, 20 και 25 °C αντίστοιχα και διεξάγεται μια μέτρηση ανά θερμοκρασία.
- VII. Μετά την πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας απορρίπτεται η χρησιμοποιημένη σύριγγα και επαναλαμβάνεται η διαδικασία από την αρχή.

Συνολικά πραγματοποιούνται 4 σειρές μετρήσεων ανά δείγμα για 50 δείγματα ντίζελ κίνησης με την κάθε σειρά μετρήσεων να περιλαμβάνει 5 επιμέρους μετρήσεις, μια ανά θερμοκρασία (5, 10, 15, 20, 25°C). Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, διεξάγονται 3 σειρές μετρήσεων ανά δείγμα, σε συνολικά 45 δείγματα βενζίνης της ελληνικής αγοράς με κάθε σειρά μετρήσεων να περιλαμβάνει 5 επιμέρους μετρήσεις, μια ανά θερμοκρασία.

Οι μέσοι όροι των τιμών πυκνοτήτων των δειγμάτων ντίζελ κίνησης των πρατηρίων που μετρήθηκαν, συνοδευόμενες από την περιεκτικότητα σε FAME παρουσιάζονται στον Πίνακα 43 του παραρτήματος. Αντίστοιχα, οι τιμές για τα παραχθέντα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 44.

Οι μέσοι όροι των τιμών των πυκνοτήτων που μετρήθηκαν ανά δείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 41 και τον Πίνακα 42, με τον πρώτο να περιέχει τις πυκνότητες των δειγμάτων βενζινών πρατηρίων που έχουν μόνο ETBE, και τον δεύτερο να περιέχει τις πυκνότητες των δειγμάτων βενζινών πρατηρίων που έχουν ETBE και αιθανόλη. Αντίστοιχα, οι τιμές για τα παραχθέντα δείγματα βενζινών με διάφορες περιεκτικότητες σε αιθανόλη και ETBE εμφανίζονται στον Πίνακα 45.

7 Αποτελέσματα

7.1 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει τους προς έλεγχο συντελεστές διόρθωσης όγκου προερχόμενους από τους πίνακες ASTM 53B,54B καθώς και τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εκτίμηση της αξιοπιστίας τους.

7.1.1 Πίνακες μετρήσεων πετρελαίου ASTM

Οι πίνακες μετρήσεων πετρελαίου καθιερώθηκαν από την Αμερικάνικη Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών (ASTM International) και εμπίπτουν στην πρότυπη μέθοδο ASTM D1250 που αποτελεί τυπικό οδηγό για τη χρήση συντελεστών διόρθωσης όγκου, θερμοκρασίας και πίεσης για πετρελαϊκά προϊόντα. Οι πίνακες αυτοί προορίζονται για χρήση στον υπολογισμό ποσοτήτων αργού πετρελαίου και προϊόντων πετρελαίου σε συνθήκες αναφοράς, ανεξάρτητα από το σημείο προέλευσης, τον προορισμό ή τις μονάδες μέτρησης που έχουν χρησιμοποιηθεί. Οι πίνακες μετρήσεων πετρελαίου στοχεύουν στην αναγνώριση της παρούσας και μελλοντικής θέσης των υπολογιστών στη βιομηχανία. Το πραγματικό πρότυπο που αντιπροσωπεύεται από τους πίνακες μέτρησης πετρελαίου δεν είναι ούτε οι έντυποι πίνακες ούτε το σύνολο των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται για την αναπαράσταση των δεδομένων πυκνότητας, αλλά είναι μια διαδικασία με σκοπό την ανάπτυξη υπολογιστικών εργαλείων για τους Πίνακες ASTM 5, 6, 23, 24, 53 και 54 [41].

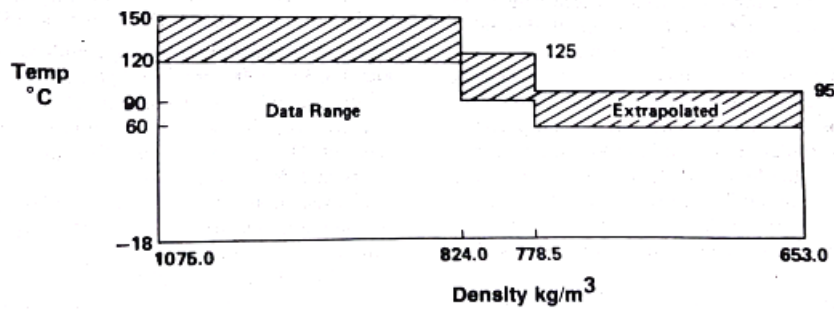
7.1.1.1 Πίνακας ASTM 53B

Ο πίνακας ASTM 53 B δίνει τιμές πυκνότητας σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο στους 15°C για ένα προϊόν πετρελαίου. Κάθε τιμή πυκνότητας στους 15°C αντιστοιχεί σε πυκνότητα (σε kg/m³) του ίδιου καυσίμου μετρημένη σε θερμοκρασία διαφορετική των 15°C. Ο πίνακας αυτός, επομένως, καθιστά εύκολο και γρήγορο τον προσδιορισμό της πυκνότητας ενός καυσίμου στους 15°C όταν είναι γνωστή η πυκνότητα του σε κάποια άλλη θερμοκρασία. Τα εύρη των πυκνοτήτων και θερμοκρασιών που μπορούν να υπολογιστούν μέσω του πίνακα ASTM 53B παρουσιάζονται στον

Πίνακα 24 και στην Εικόνα 12. Θεωρείται ότι οι παρατηρούμενες πυκνότητες έχουν μετρηθεί με υδρόμετρο. Οι μετρήσεις πυκνότητας σε θερμοκρασία διαφορετική από τους 15 °C απαιτούν δύο διορθώσεις: Η πρώτη είναι λόγω της αλλαγής του όγκου του υδρομέτρου λόγω θερμοκρασίας και η δεύτερη για την αλλαγή του όγκου του υγρού λόγω θερμοκρασίας. Και οι δυο διορθώσεις είναι ενσωματωμένες στον πίνακα.

Πίνακας 24 Εύρη πυκνοτήτων και θερμοκρασιών για τη χρήση του πίνακα ASTM 53B

Πυκνότητα στους 15°C σε kg/m ³	Θερμοκρασιακό εύρος σε °C
653 – 778	-18 – 95
778 – 824	-18 – 125
824 – 1075	-18 – 150



Εικόνα 12 Σχηματική αναπαράσταση πυκνοτήτων και θερμοκρασιών για τη χρήση του πίνακα ASTM 53B

Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών και τη συντόμευση των διαδικασιών έχει καθιερωθεί ο Πίνακας 25 [1] που βασίζεται στον πίνακα ASTM 53B και δίνει το συντελεστή διαστολής του όγκου του καυσίμου. Ο συντελεστής αυτός ορίζεται ως:

$$\alpha = \frac{dV/V}{dt} = \frac{dV}{V \cdot dt} \cong \frac{\Delta V}{V \cdot \Delta t} \quad \text{Εξ. 22}$$

Όπου V ο ειδικός όγκος και t η θερμοκρασία σε °C.

Αν ο όγκος μιας ορισμένης μάζας καυσίμου σε θερμοκρασία T_1 είναι V_1 , τότε στη νέα θερμοκρασία T_2 δίνεται από τη σχέση:

$$V_2 = V_1 \cdot [1 + a \cdot (T_2 - T_1)] \quad \text{Εξ. 23}$$

Η ίδια εξίσωση συνδέει και τους ειδικούς όγκους στις δυο καταστάσεις, v_1, v_2 . Για τις πυκνότητες ισχύει $d = 1/v$, οπότε η σχέση γράφεται:

$$d_2 = \frac{d_1}{1 + a \cdot (T_2 - T_1)} \quad \text{Εξ. 24}$$

Πίνακας 25 Συντελεστές διόρθωσης ανά 1°C για αναγωγή αποτελεσμάτων στους 15°C

Πυκνότητα στους 15°C σε gr/cm ³	Συντελεστής διόρθωσης ανά 1°C	Πυκνότητα στους 15°C σε gr/cm ³	Συντελεστής διόρθωσης ανά 1°C
0,5697 – 0,6049	0,00103	0,7422 – 0,7534	0,00079

0,6050 – 0,6133	0,00101	0,7535 – 0,7646	0,00077
0,6134 – 0,6219	0,00099	0,7647 – 0,7757	0,00076
0,6220 – 0,6319	0,00097	0,7758 – 0,7866	0,00074
0,6320 – 0,6418	0,00095	0,7867 – 0,7984	0,00072
0,6419 – 0,6529	0,00094	0,7985 – 0,8020	0,00070
0,6530 – 0,6648	0,00092	0,8021 – 0,8279	0,00068
0,6649 – 0,6773	0,00090	0,8280 – 0,8594	0,00067
0,6774 – 0,6897	0,00088	0,8595 – 0,9245	0,00065
0,6898 – 0,7023	0,00086	0,9246 – 1,0243	0,00063
0,7024 – 0,7164	0,00085	1,0244 – 1,0742	0,00061
0,7165 – 0,7298	0,00083	1,0743 – 1,1241	0,00059
0,7299 – 0,7421	0,00081		

Εάν η παρατηρούμενη πυκνότητα έχει μετρηθεί με κάποιο όργανο που δε βασίζεται στη διαστολή της υάλου για να μπορεί να γίνει χρήση του πίνακα ASTM 53B θα πρέπει να γίνει διόρθωση στην τιμή της πυκνότητας. Η διόρθωση αυτή πραγματοποιείται πολλαπλασιάζοντας την παρατηρούμενη πυκνότητα με τον αντίστροφο του αριθμού που προκύπτει από τον τύπο (Εξ. 25) [30], [41]:

Hydrometer correction

Εξ. 25

$$= 1 - 0,000\ 023(t - 15) - 0,000\ 000\ 02(t - 15)$$

Όπου t θερμοκρασία σε βαθμούς κελσίου.

Διαπιστώνεται από την παραπάνω εξίσωση πως ότι η διόρθωση εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία, επομένως για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτουν 5 διαφορετικοί συντελεστές, ένας για κάθε θερμοκρασία (Πίνακας 26).

Πίνακας 26 Τιμές συντελεστή διόρθωσης λόγω μέτρησης σε όργανο που δεν εμπίπτει στην πρότυπη μέθοδο μέτρησης πυκνότητας

Παρατηρούμενη θερμοκρασία °C	Διόρθωση	1/Διόρθωση
5	1,000228	0,999772
10	1,000115	0,999886
15	1	1
20	0,999885	1,000116
25	0,999768	1,000232

Δεδομένου ότι όλες οι μετρήσεις στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιούνται σε ηλεκτρονική συσκευή μέτρησης πυκνότητας, που δε βασίζεται στη διαστολή της υάλου, διορθώθηκαν, όπως ορίζεται παραπάνω ώστε να μπορούν να συγκριθούν με τις τιμές του πίνακα ASTM 53B.

7.1.1.2 Πίνακας ASTM 54B

Ο πίνακας ASTM 54B περιλαμβάνει τους συντελεστές διόρθωσης όγκου VCF (Volume Correction Factor). Οι συντελεστές αυτοί αφορούν στη διόρθωση όγκου λόγω θερμοκρασίας των πετρελαϊκών προϊόντων σε σχέση με την πυκνότητα στους 15°C. Ο VCF εξαρτάται από την πυκνότητα του δείγματος στους 15°C και τη θερμοκρασία στην οποία θέλουμε να λάβουμε πληροφορίες και υπολογίζεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση (Εξ. 26):

$$VCF = e^{(-ALPHA \cdot dT \cdot (1 + 0.8 \cdot ALPHA \cdot dT))} \quad \text{Εξ. 26}$$

Όπου:

$dT = DEGC - 15^{\circ}C$
$ALPHA = \frac{K0 + K1 \cdot DEN15}{DEN15^2}$
$ALPHA \text{ (In Transition Zone)} = \frac{A + B}{DEN15^2}$
$e = 2,71828$
DEN15 <= 770 K0 = 346,42278 K1 = 0,43884
DEN15 > 770 and < 778 (Transition Zone) A = -0,0033612 B = 2680,32
DEN15 >= 778 and < 839 K0 = 594,5418 K1 = 0
DEN15 >= 839 K0 = 186,9696 K1 = 0,48618

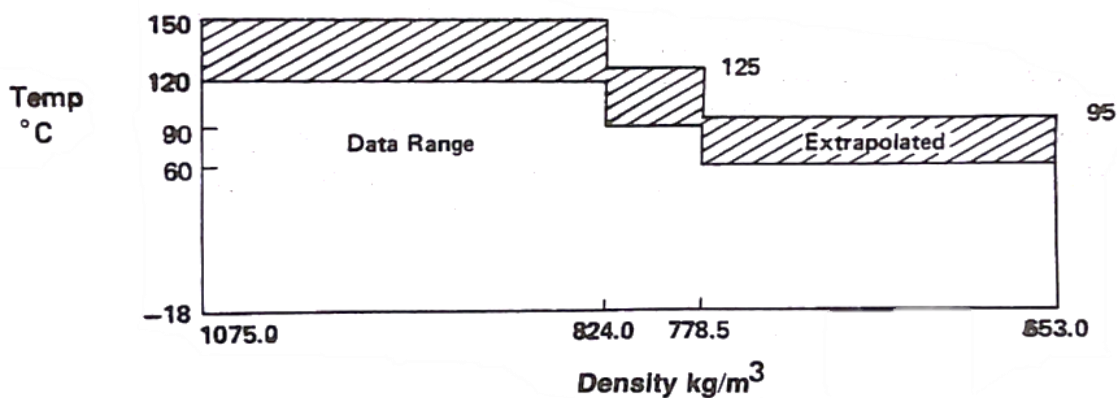
Όπου,

DEN15	Πυκνότητα στους 15°C
DEGC	Παρατηρούμενη Θερμοκρασία, °C
ALPHA	Συντελεστής Θερμικής Διαστολής
VCF	Συντελεστής Διόρθωσης Όγκου

Κάθε συντελεστής αφορά σε συγκεκριμένη πυκνότητα στους 15°C και συγκεκριμένη θερμοκρασία σε °C με εύρος θερμοκρασιών που παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 27) και σχήμα (Εικόνα 13).

Πίνακας 27 Εύρος θερμοκρασιών ανά πυκνότητα στους 15 °C για το συντελεστή διόρθωσης όγκου (VCF)

Πυκνότητα στους 15°C σε kg/m ³	Θερμοκρασιακό εύρος σε °C
653 – 778	-18 – 95
778 – 824	-18 – 125
824 – 1075	-18 – 150



Εικόνα 13 Εύρος θερμοκρασιών ανά πυκνότητα στους 15 °C για το συντελεστή διόρθωσης όγκου (VCF).

Δεδομένου ότι η μάζα του καυσίμου παραμένει σταθερή με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, η λογική που ακολουθήθηκε για τον έλεγχο του VCF μέσω των πυκνοτήτων έχει ως εξής:

$$m_{\theta} = m_{15} \quad \text{Εξ. 27}$$

$$\rho_{\theta} \cdot V_{\theta} = \rho_{15} \cdot V_{15} \quad \text{Εξ. 28}$$

Όμως ισχύει:

$$V_{15} = VCF \cdot V_{\theta} \quad \text{Εξ. 29}$$

Επομένως:

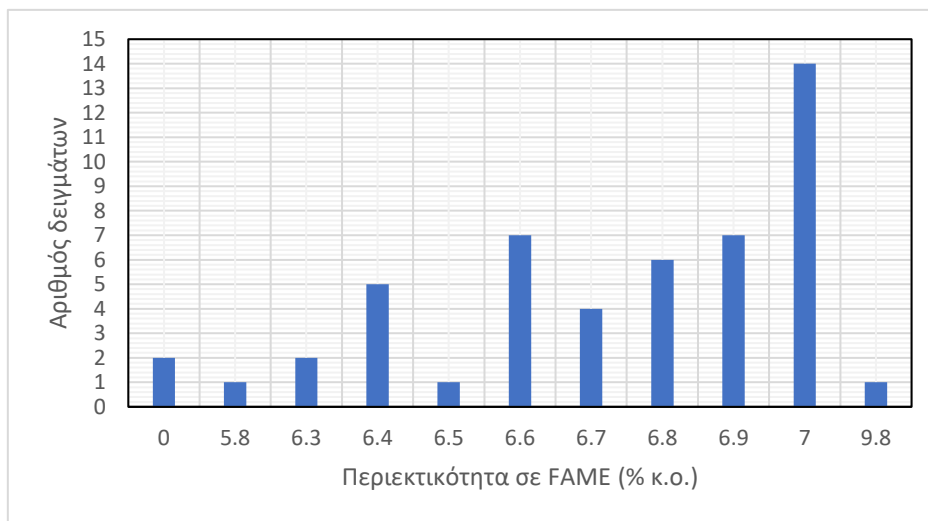
$$\rho_{\theta} = VCF \cdot \rho_{15} \quad \text{Εξ. 30}$$

7.2 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν χωρίζονται σε δυο κεφάλαια, χωρισμένα με βάση το είδος του καυσίμου.

7.2.1 Ντίζελ Κίνησης

- Τα πενήντα δείγματα ντίζελ κίνησης που συλλέχθηκαν, προερχόμενα από ελληνικά πρατήρια, είχαν διάφορες περιεκτικότητες σε FAME, με τις περισσότερες να εντοπίζονται ανάμεσα στις 6 με 7 μονάδες τοις εκατό κατ' όγκο. Παρακάτω διατυπώνεται σχηματικά (Διάγραμμα 12) το πλήθος των δειγμάτων ανά περιεκτικότητα σε βιοντίζελ, με επικρατέστερο το 7% που εμφανίζεται στο 28% των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Υπενθυμίζεται ότι το ανώτατο επιτρεπτό όριο που έχει θεσπίσει το πρότυπο EN 590 για την περιεκτικότητα των ντίζελ κίνησης σε FAME είναι 7% κ.ο.



Διάγραμμα 12 Περιεκτικότητα σε FAME των δειγμάτων των ελληνικών πρατηρίων

- Στην περίπτωση του ελέγχου συντελεστών διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B, προκύπτουν 4 θεωρητικά υπολογισμένες τιμές πυκνότητας στους 15°C (μια ανά θερμοκρασία παρατήρησης) για κάθε σειρά μετρήσεων. Σε κάθε δείγμα και θερμοκρασία υπολογίζεται ο μέσος όρος των τεσσάρων σειρών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν. Όλα τα ντίζελ κίνησης που αναλύθηκαν είχαν πυκνότητα στους 15°C μέσα στο εύρος 0,8280 – 0,8594 gr/cm³ επομένως ο συντελεστής που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς με βάση τον Πίνακα 25 είναι ο 0,00067. Στον Πίνακα 28 παρουσιάζονται οι απόλυτες διαφορές πυκνότητας Δρ (Θεωρητική – Πειραματική), ανά δείγμα, καταταγμένες με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε FAME. Υπενθυμίζεται ότι στις θεωρητικές τιμές έχει ενσωματωθεί η διόρθωση του υδρομέτρου. Η πρώτη στήλη αποτελείται από τιμές που προκύπτουν από την αναγωγή της πυκνότητας από τους 5°C, η δεύτερη στήλη από τους 10°C και η τέταρτη και πέμπτη στήλη προκύπτουν από την αναγωγή από τους 20°C και 25°C αντίστοιχα. Όσο πιο πράσινο είναι το χρώμα του κελιού τόσο πιο μικρή είναι απόκλιση, ενώ όσο κοκκινίζει, η απόκλιση μεγαλώνει.

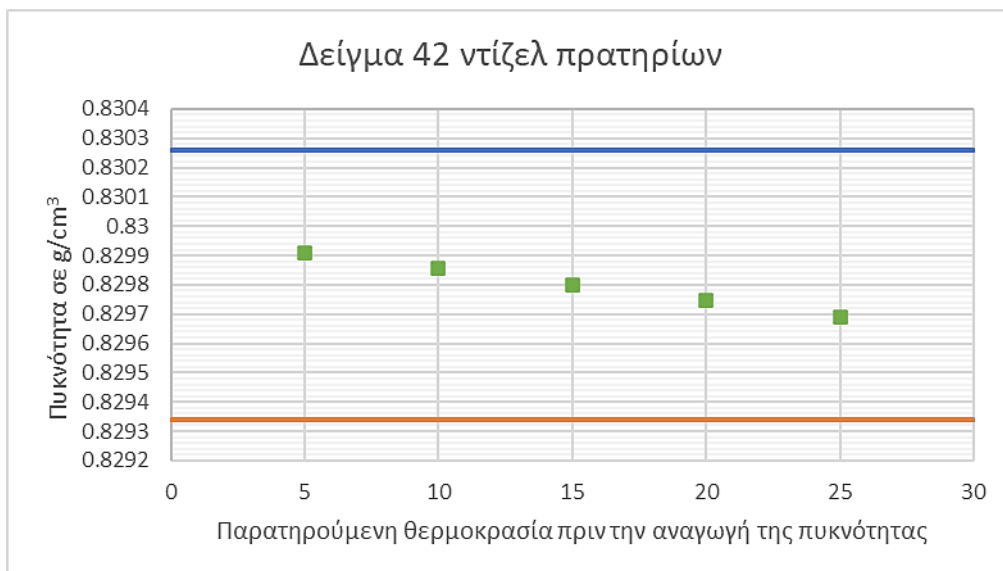
Πίνακας 28 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα ντίζελ πρατηρίων

5 → 15 °C	10 → 15 °C		20 → 15 °C	25 → 15 °C	FAME %κ.ο.
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	5,8
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	6,3
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	6,3
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,4
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	6,4
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	6,4
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,4
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,4
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	6,5
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,6
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	6,6
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	6,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	6,7
0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	6,7
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	6,7
0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001	6,7
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	6,8
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,8
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,8
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	6,8
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	6,8
0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001	6,8
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,9
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,9
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	6,9
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	6,9
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,9
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,9
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,9
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	7,0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	7,0

0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	7,0
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	7,0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	7,0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	9,8

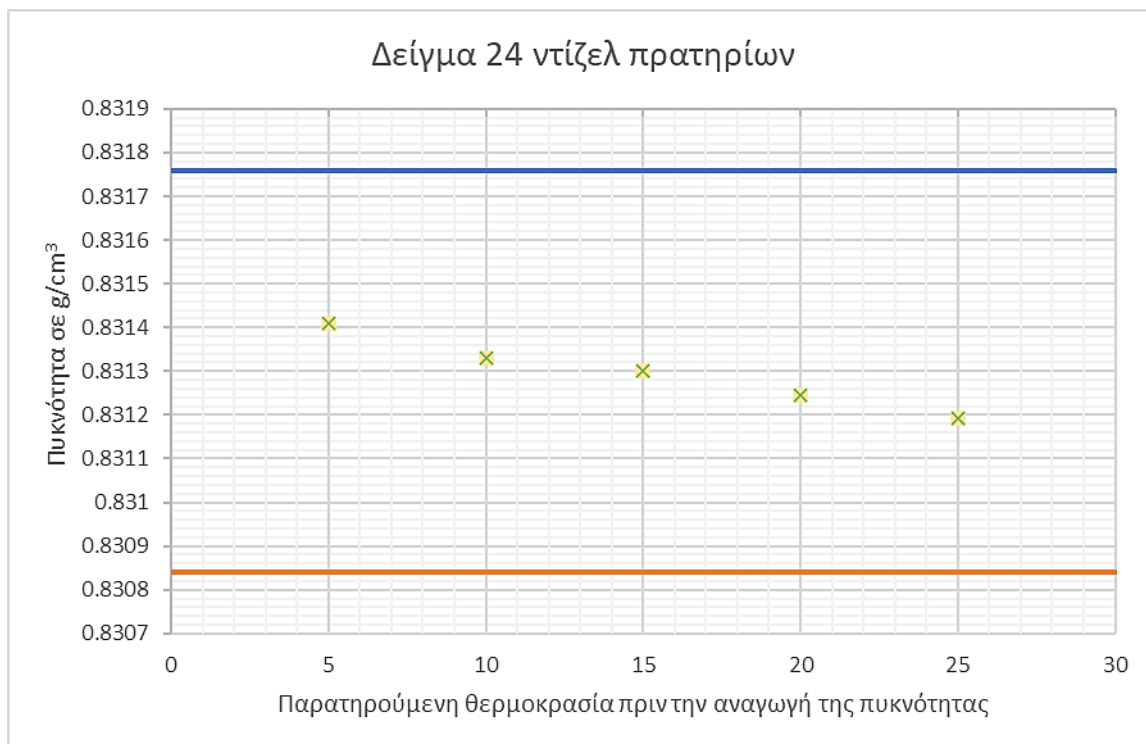
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- Η απόκλιση των πειραματικών με τις θεωρητικές τιμές πυκνότητας είναι πολύ μικρή, με μέγιστη απόκλιση να είναι της τάξης του 0,02%.
- Οι τιμές των πυκνοτήτων που υπολογίστηκαν βρίσκονται μέσα στα όρια της επαναληψιμότητας της μεθόδου στους 15°C.
- Ως γενική εικόνα, ο συντελεστής φαίνεται να δίνει καλύτερα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται σε παρατηρούμενες θερμοκρασίες κοντά στους 15°C, ενώ η απόκλιση μεγαλώνει όταν αυξάνεται η διαφορά θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό παρουσιάζεται σχηματικά στο Διάγραμμα 13 με το δείγμα 42 με περιεκτικότητα σε βιοντίζελ 7%κ.ο. Οι δυο ευθείες, μπλε και πορτοκαλί χρώματος ορίζουν το πάνω και κάτω όριο επαναληψιμότητας της πειραματικής τιμής.



Διάγραμμα 13 Πειραματική και θεωρητικές πυκνότητες που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για το δείγμα 42 ντίζελ πρατηρίων

- Στα περισσότερα δείγματα οι θεωρητικές τιμές πυκνότητας στους 15°C που προκύπτουν από μετρήσεις σε θερμοκρασίες 20°C και 25°C είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές, ενώ οι τιμές που προκύπτουν από μετρήσεις σε θερμοκρασίες 5°C και 10°C εμφανίζονται μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες πειραματικές. Χαρακτηριστική περίπτωση αποτελεί το δείγμα 24 με περιεκτικότητα σε βιοντίζελ 6,6%κ.ο., που όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 14 οι πυκνότητες στους που προέκυψαν από αναγωγή από θερμοκρασίες 5°C και 10°C είναι υψηλότερες από την πειραματική ενώ οι τιμές πυκνότητων που προέκυψαν από 20°C και 25°C δείχνουν χαμηλότερες. Οι δυο ευθείες, μπλε και πορτοκαλί χρώματος ορίζουν το πάνω και κάτω όριο επαναληψιμότητας της πειραματικής τιμής.



Διάγραμμα 14 Πειραματική και θεωρητικές πυκνότητες ανάμεσα προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για το ντίζελ δείγμα 24

Συνεπώς, ο συντελεστής διόρθωσης όγκου που χρησιμοποιείται για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς με βάση τον πίνακα ASTM 53B ανταποκρίνεται αρκετά ικανοποιητικά για τα δείγματα ντίζελ κίνησης της αγοράς παρουσιάζοντας πολύ χαμηλές αποκλίσεις ανάμεσα στις πειραματικές και θεωρητικές τιμές, οι οποίες βρίσκονται εντός της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων ντίζελ σε FAME δεν επηρεάζει την αποδοτικότητα του συντελεστή.

- Για λόγους επαλήθευσης των συντελεστών VCF η αναγωγή γίνεται από την πυκνότητα στους 15 °C στις πυκνότητες σε θερμοκρασίες 5,10,20,25 °C με βάση τις εξισώσεις Εξ. 27, Εξ. 28, Εξ. 29, Εξ. 30. Από την πυκνότητα στους 15 °C προκύπτουν τέσσερις συντελεστές VCF, ένας ανά θερμοκρασία παρατήρησης, από τους οποίους προκύπτουν οι τιμές πυκνότητας στις αναφερθείσες θερμοκρασίες. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι απόλυτες διαφορές

πυκνότητας $\Delta\rho$ (Θεωρητική – Πειραματική), ανά δείγμα, καταταγμένες με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε FAME. Η πρώτη στήλη αποτελείται από τη διαφορά τιμών πυκνότητας $\Delta\rho$ στους 5°C, η δεύτερη στους 10°C, η τέταρτη στους 20°C και η πέμπτη στους 25°C.

Πίνακας 29 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας $\Delta\rho$, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα ντίζελ πρατηρίων

5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	FAME %κ.ο.
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	5,8
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	6,3
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	6,3
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,4
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,4
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	6,4
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	6,4
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,4
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	6,5
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	6,6
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	6,6
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	6,6
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	6,6
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,6
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,6
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	6,7
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	6,7
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	6,7
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	6,7
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,8
0,0002	0,0001	0,0000	0,0002	0,0001	6,8
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,8
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	6,8
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	6,8
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	6,8
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,9
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	6,9
0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	6,9
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	6,9
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	6,9
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,9

0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,9
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	7,0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	7,0
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,0
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	7,0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	7,0
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	7,0
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	9,8

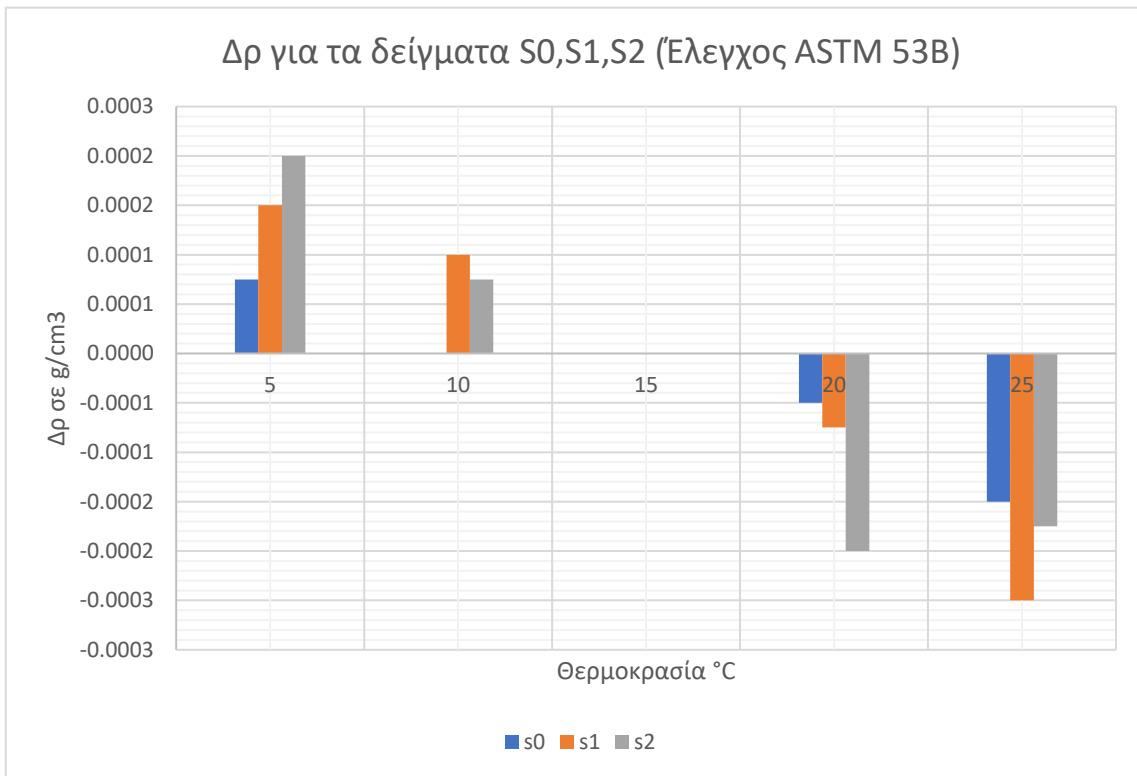
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τον έλεγχο του VCF είναι τα εξής:

- Οι αποκλίσεις που εμφανίζουν οι θεωρητικές με τις πειραματικές τιμές πυκνοτήτων είναι πολύ χαμηλές, με την υψηλότερη απόκλιση να φτάνει το 0,03% σε μια μόνο περίπτωση.
 - Όλες οι τιμές πυκνοτήτων βρίσκονται εντός του ορίου της επαναληψιμότητας της μεθόδου μέτρησης της πυκνότητας, επομένως είναι όλες αποδεκτές.
 - Η περιεκτικότητα σε FAME δεν επηρεάζει τους συντελεστές διόρθωσης όγκου VCF.
- Τα δείγματα ντίζελ που παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών με προσθήκη βιοντίζελ και περιεκτικότητες 0%(S0),10% (S1) και 20%(S2) κατ' όγκο παρουσίασαν τις εξής διαφορές πυκνοτήτων. Υπενθυμίζεται ότι τα δείγματα αυτά διαφέρουν μόνο ως προς την ποσότητα βιοντίζελ που περιέχουν και δεν έχουν προστεθεί σε αυτά άλλα πρόσθετα. Αναφορικά με τους συντελεστές του πίνακα ASTM 53B, οι διαφορές πυκνοτήτων που προκύπτουν παρατίθενται στον Πίνακας 30.

Πίνακας 30 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα S1,S2,S3

	5→15°C	10→15°C	15°C	20→15°C	25→15°C
S0	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
S1	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002
S2	0,0002	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002

Ανάμεσα στα δείγματα αυτά, ο συντελεστής διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B φαίνεται να ανταποκρίνεται καλύτερα όταν η περιεκτικότητα του βιοντίζελ είναι μηδενική, ενώ παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερες αποκλίσεις πυκνοτήτων όσο ανεβαίνει η περιεκτικότητα έως το 20%κ.ο. (Διάγραμμα 15). Οι αποκλίσεις των πυκνοτήτων δεν ξεπερνούν το 0,02% και είναι όλες αποδεκτές με βάση την επαναληψιμότητα της μεθόδου.



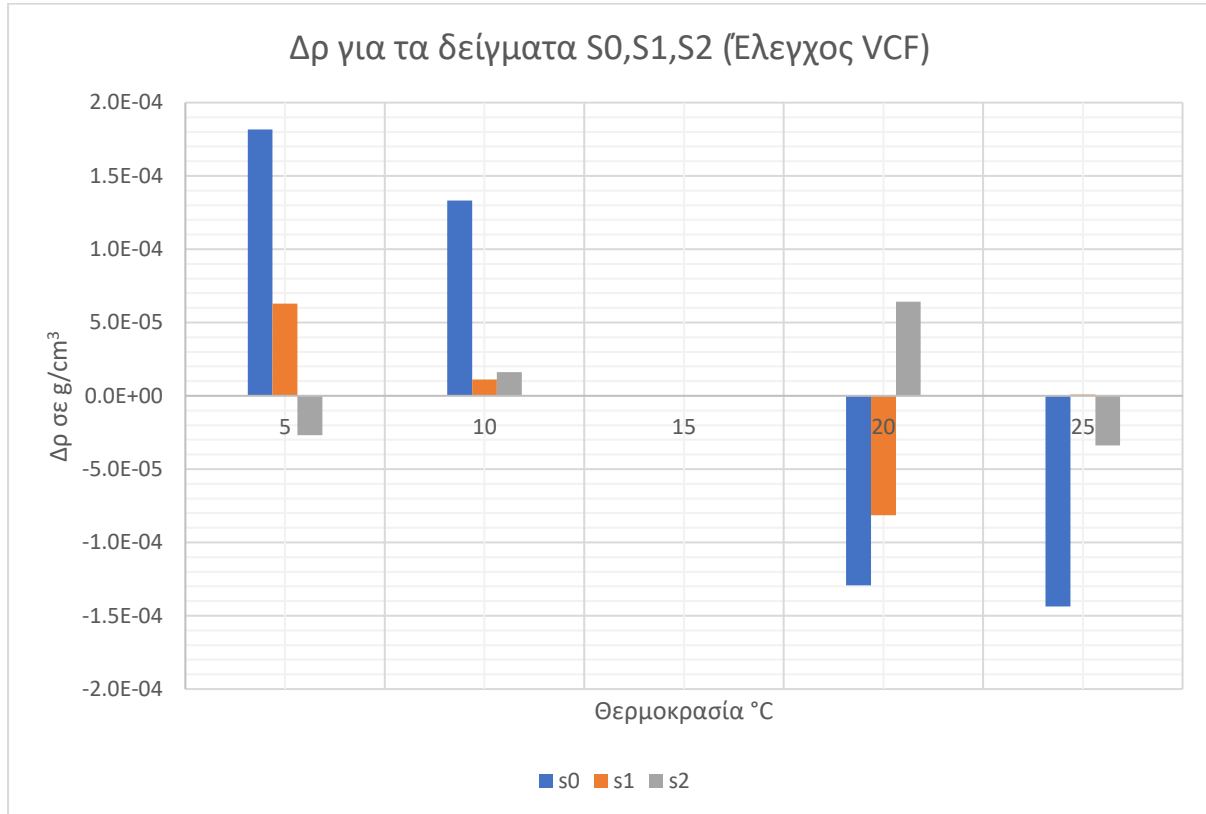
Διάγραμμα 15 Διαφορά πυκνοτήτων Δρ για τα δείγματα S0,S1,S2 ανά θερμοκρασία κατά τον έλεγχο του πίνακα ASTM 53B

Ακολουθεί ο Πίνακας 31 με τις απόλυτες διαφορές πυκνότητας Δρ (Θεωρητική – Πειραματική), ανά δείγμα, από τον έλεγχο του συντελεστή VCF.

Πίνακας 31 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα S1,S2,S3.

	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
S0	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001
S1	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000
S2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000

Παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση οι αποκλίσεις είναι κάτω από 0,02% και όλες αποδεκτές με βάση το όριο της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο συντελεστής VCF φαίνεται να είναι λιγότερο αποδοτικός στο δείγμα 1 που έχει μηδενική περιεκτικότητα σε βιοντίζελ, ενώ οι αποκλίσεις μειώνονται σε περιεκτικότητες 10% και 20%. Οι αποκλίσεις των παραχθέντων δειγμάτων παρουσιάζονται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα.



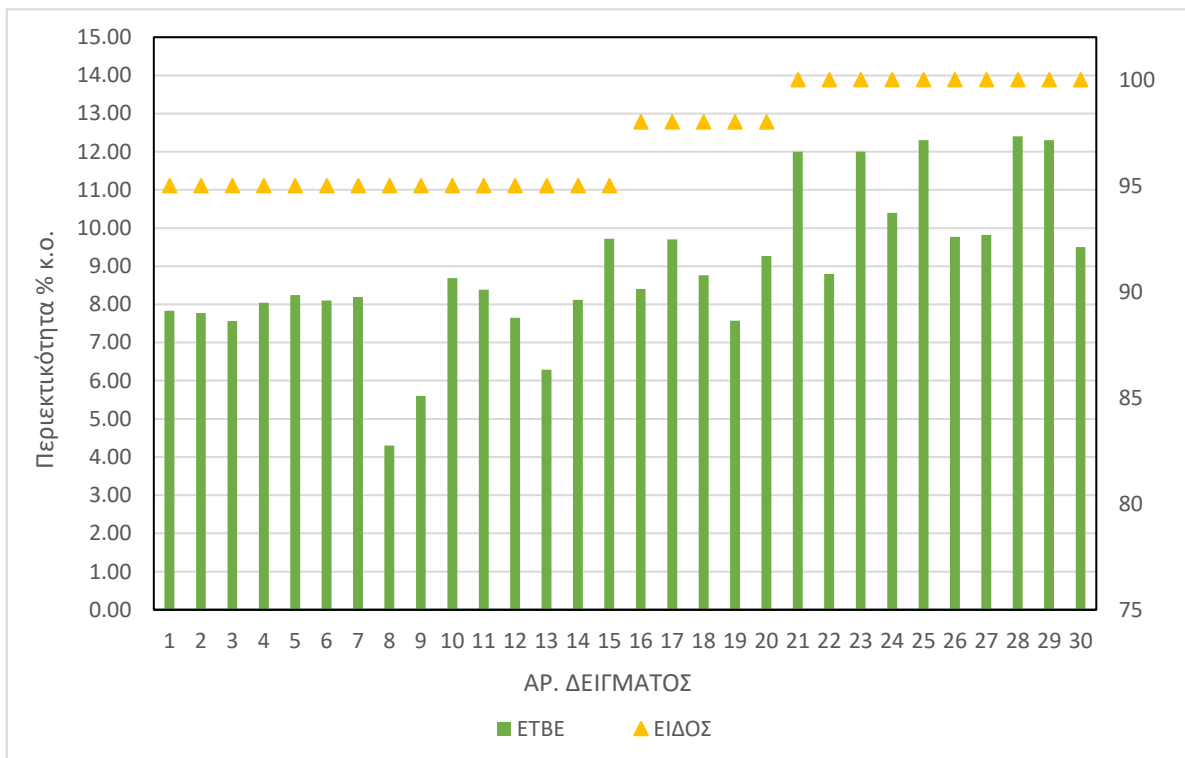
Διάγραμμα 16 Διαφορά πυκνοτήτων Δρ για τα δείγματα S0,S1,S2 ανά θερμοκρασία κατά τον έλεγχο του VCF

Ο πίνακας ASTM 53B φαίνεται να είναι πιο ακριβής ως προς την αναγωγή των πυκνοτήτων σε περιεκτικότητες FAME 10% και 20% κ.ο., αντίθετα ο VCF φαίνεται να ανταποκρίνεται καλύτερα σε μηδενική περιεκτικότητα.

7.2.2 Βενζίνες

Τα σαράντα πέντε (45) δείγματα βενζινών που συλλέχθηκαν, προερχόμενα από ελληνικά πρατήρια, χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Τα δείγματα που περιείχαν μόνο ETBE, 30 στον αριθμό και τα υπόλοιπα 15 δείγματα που είχαν ETBE και αιθανόλη σε διάφορες αναλογίες.

- Στην πρώτη περίπτωση η περιεκτικότητα σε ETBE των δειγμάτων κυμαίνεται στο 4,3 έως 12,4% κ.ο. και παρουσιάζεται σχηματικά στο Διάγραμμα 17. Τα δείγματα είναι χωρισμένα ως προς το είδος τους – αριστερά βενζίνες 95 οκτανίων, στη μέση 98 οκτανίων και δεξιά βενζίνες 100 οκτανίων. Όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός των ορίων που έχει θεσπίσει το πρότυπο EN 290 για την πυκνότητα και την περιεκτικότητα σε αιθέρες των βενζινών της ελληνικής αγοράς.



Διάγραμμα 17 Περιεκτικότητες σε ETBE για τα δείγματα βενζινών, χωρισμένα με βάση το είδος τους

Αναφορικά με τον έλεγχο του πίνακα ASTM 53B υπολογίστηκαν οι διαφορές των πυκνοτήτων ($\Delta\rho$) των μέσων όρων των πειραματικών με τις θεωρητικές τιμές για κάθε δείγμα και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε απόλυτη τιμή στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 32) που έχουν καταταχθεί κατά αύξουσα περιεκτικότητα σε ETBE.

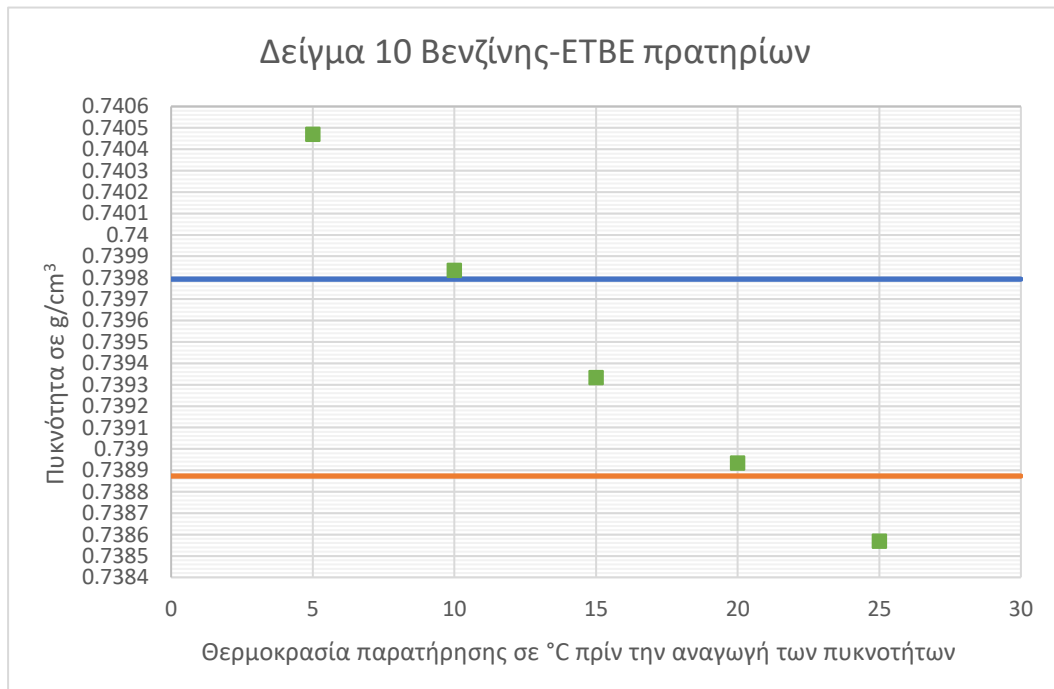
Πίνακας 32 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα βενζινών πρατηρίων με ΕΤΒΕ

5→15°C	10→15°C	15°C	20→15°C	25→15°C	ΕΤΒΕ% κ.ο.
0,0009	0,0006	0,0000	0,0004	0,0008	4,30
0,0007	0,0005	0,0000	0,0005	0,0008	5,60
0,0007	0,0004	0,0000	0,0005	0,0007	6,29
0,0007	0,0004	0,0000	0,0003	0,0008	7,56
0,0007	0,0004	0,0000	0,0005	0,0007	7,57
0,0008	0,0003	0,0000	0,0004	0,0008	7,65
0,0007	0,0004	0,0000	0,0004	0,0007	7,77
0,0009	0,0006	0,0000	0,0003	0,0008	7,83
0,0007	0,0004	0,0000	0,0005	0,0009	8,04
0,0008	0,0004	0,0000	0,0005	0,0011	8,10
0,0008	0,0004	0,0000	0,0002	0,0008	8,12
0,0009	0,0004	0,0000	0,0005	0,0010	8,19
0,0007	0,0002	0,0000	0,0004	0,0009	8,24
0,0009	0,0005	0,0000	0,0005	0,0011	8,39
0,0008	0,0003	0,0000	0,0007	0,0013	8,40
0,0009	0,0004	0,0000	0,0006	0,0012	8,69
0,0009	0,0004	0,0000	0,0005	0,0010	8,76
0,0011	0,0005	0,0000	0,0006	0,0011	8,80
0,0011	0,0005	0,0000	0,0007	0,0013	9,27
0,0013	0,0007	0,0000	0,0006	0,0013	9,50
0,0010	0,0004	0,0000	0,0007	0,0013	9,70
0,0012	0,0006	0,0000	0,0006	0,0011	9,72
0,0012	0,0006	0,0000	0,0006	0,0013	9,77
0,0011	0,0005	0,0000	0,0006	0,0013	9,82
0,0010	0,0005	0,0000	0,0007	0,0013	10,40
0,0010	0,0007	0,0000	0,0007	0,0013	12,00

0,0010	0,0005	0,0000	0,0009	0,0013	12,00
0,0010	0,0006	0,0000	0,0007	0,0013	12,30
0,0010	0,0006	0,0000	0,0008	0,0013	12,30
0,0010	0,0006	0,0000	0,0006	0,0012	12,40

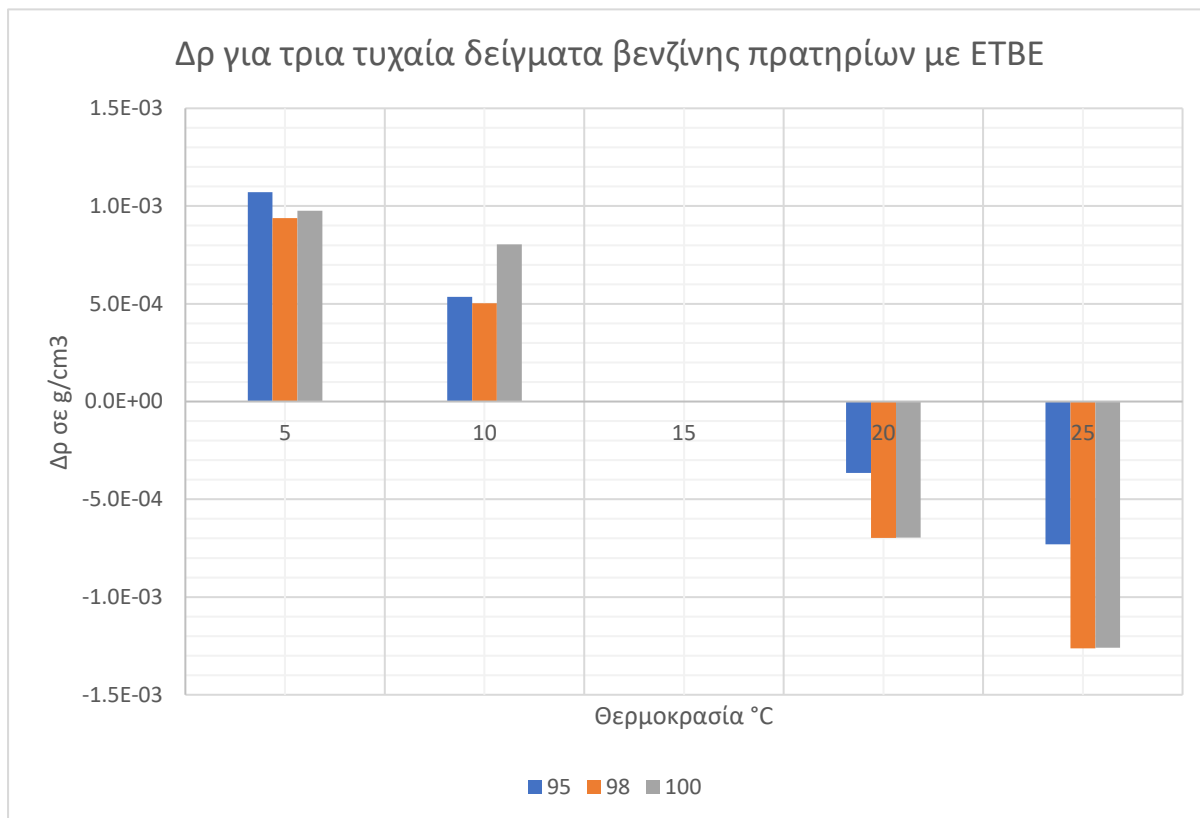
Ακολουθούν τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση των θεωρητικών και πειραματικών πυκνοτήτων:

- Η απόκλιση των πειραματικών με τις θεωρητικές τιμές πυκνότητας διαφέρει ανά θερμοκρασία παρατήρησης, με τις αποκλίσεις να μεγαλώνουν όσο μεγαλώνει η διαφορά θερμοκρασίας (ΔT).
- Οι περισσότερες τιμές πυκνοτήτων βρίσκονται εκτός του ορίου της επαναληψιμότητας της μεθόδου, επομένως δεν είναι αποδεκτές. Αναλυτικότερα, από τις πυκνότητες που προέρχονται από θερμοκρασίες 5 °C και 25 °C σε κανένα δείγμα δεν είναι αποδεκτή η τιμή. Για τις πυκνότητες που προέρχονται από θερμοκρασία 10 °C τα μισά δείγματα εμφανίζουν αποδεκτή τιμή. Τα δείγματα αυτά περιέχουν συγκριτικά με το σύνολο χαμηλές περιεκτικότητες σε ETBE. Από τις πυκνότητες που προέρχονται από τους 20°C, μόλις έξι δείγματα βρίσκονται εντός των ορίων της επαναληψιμότητας και θεωρούνται οι τιμές τους αποδεκτές. Τα δείγματα αυτά βρίσκονται στο πάνω μέρος του Πίνακα 32, με σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες σε ETBE. Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση των πυκνοτήτων για το τυχαίο δείγμα 10. Οι ευθείες γραμμές που εμφανίζονται ορίζουν το ανώτατο και κατώτατο όριο της επαναληψιμότητας για το δείγμα.



Διάγραμμα 18 Πειραματική και θεωρητικές πυκνότητες που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για το δείγμα 10 βενζίνης πρατηρίων

- Οι αποκλίσεις φαίνεται να μεγαλώνουν όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ETBE.
- Οι τιμές πυκνοτήτων που προκύπτουν από τις θερμοκρασίες 20°C και 25°C είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές, ενώ οι τιμές που προκύπτουν από θερμοκρασίες 5°C και 10°C εμφανίζονται μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες πειραματικές. Για να αποτυπωθεί σχηματικά επιλέχθηκαν τυχαία τρία δείγματα, ένα από κάθε τύπο βενζίνης και παρουσιάζονται συγκριτικά στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 19).



Διάγραμμα 19 Δρ για τυχαία δείγματα βενζίνης με ETBE των πρατηρίων

Επομένως, ο συντελεστής διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B δε φαίνεται να ανταποκρίνεται ικανοποιητικά στις βενζίνες του εμπορίου με ETBE καθώς παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στις πειραματικές και θεωρητικές τιμές, κυρίως όσο μεγαλώνει η διαφορά θερμοκρασίας της παρατηρούμενης και της θερμοκρασίας αναφοράς και όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ETBE.

Για την περίπτωση των συντελεστών VCF, παρουσιάζονται οι απόλυτες διαφορές πυκνότητας Δρ (Θεωρητική – Πειραματική), ανά δείγμα, καταταγμένες με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε ETBE (Πίνακας 33). Η πρώτη στήλη αποτελείται από τη διαφορά τιμών πυκνότητας Δρ στους 5°C, η δεύτερη στους 10°C, η τέταρτη στους 20°C και η πέμπτη στους 25°C.

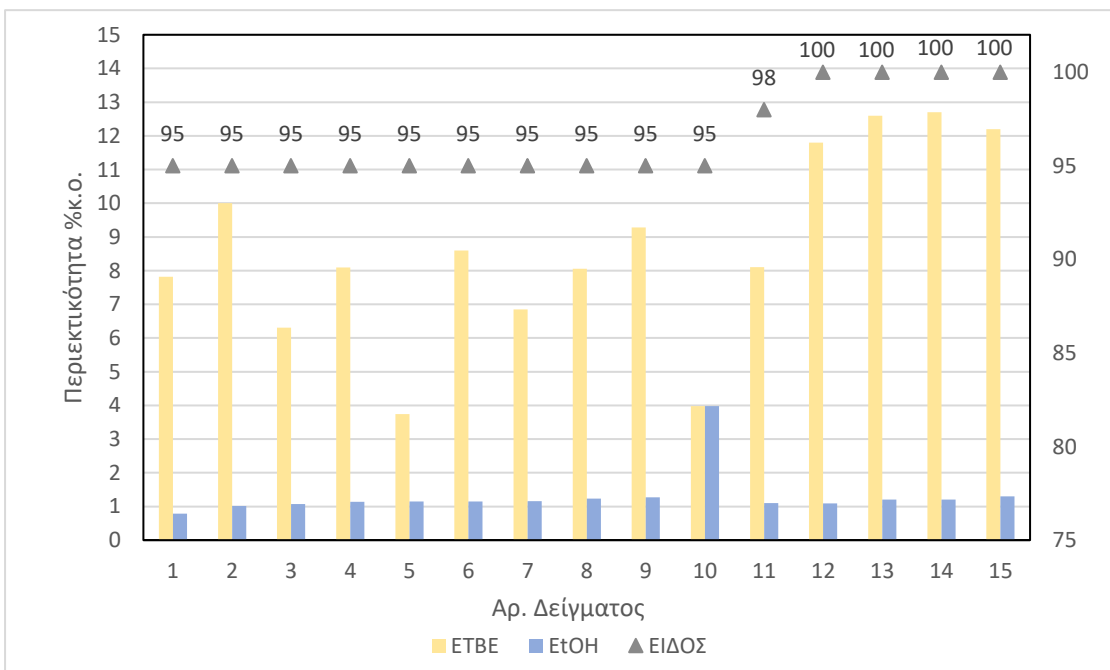
Πίνακας 33 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων με ΕΤΒΕ

5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	ΕΤΒΕ %κ.ο.
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	4,30
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	5,60
0,0001	0,0001	0,0000	0,0003	0,0002	6,29
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	7,56
0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	7,57
0,0004	0,0003	0,0000	0,0002	0,0003	7,65
0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	7,77
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	7,83
0,0003	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	8,04
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	8,10
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	8,12
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	8,19
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	8,24
0,0002	0,0001	0,0000	0,0003	0,0002	8,39
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	8,40
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	8,69
0,0003	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001	8,76
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	8,80
0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	9,27
0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	9,50
0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	9,70
0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0002	9,72
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	9,77
0,0002	0,0001	0,0000	0,0002	0,0000	9,82
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	10,40

0,0003	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	12,00
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	12,00
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	12,30
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	12,30
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	12,40

Το αξιοσημείωτο σε αυτή την περίπτωση είναι ότι οι διαφορές των πυκνοτήτων είναι πολύ μικρές και όλες εντός των ορίων της επαναληψιμότητας της μεθόδου, με τη μέγιστη να φτάνει το 0.04%. Παρατηρούμε ότι ο συντελεστής VCF σε αυτή την περίπτωση φαίνεται να ανταποκρίνεται καλύτερα σε πυκνότητες 10°C και 20°C, ενώ όσο μεγαλώνει η διαφορά θερμοκρασίας από τους 15°C, μεγαλώνουν και οι αποκλίσεις. Με βάση τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα φαίνεται πως οι συντελεστές VCF ανταποκρίνονται καλύτερα σε μεγάλες περιεκτικότητες ETBE σε σχέση με χαμηλότερες, γεγονός που απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

- Τα δεκαπέντε δείγματα βενζινών πρατηρίων που περιέχουν ETBE και αιθανόλη παρουσιάζουν τις περιεκτικότητες που εμφανίζονται στο Διάγραμμα 20. Τα δείγματα είναι χωρισμένα ως προς το είδος τους – αριστερά βενζίνες 95 οκτανίων, στη μέση 98 οκτανίων και δεξιά βενζίνες 100 οκτανίων. Όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός των ορίων που έχει θεσπίσει το πρότυπο EN 228 για την πυκνότητα και την περιεκτικότητα σε αιθανόλη και αιθέρες των βενζινών της ελληνικής αγοράς. Οι περιεκτικότητες σε ETBE βρίσκονται στο εύρος 3,74%-12,7% κ.ο., ενώ η περιεκτικότητα σε αιθανόλη είναι αρκετά χαμηλή, ξεκινώντας από 0,79% και φτάνοντας στο 3,98% κ.ο.



Διάγραμμα 20 Περιεκτικότητες σε ETBE και αιθανόλη για τα δείγματα βενζινών πρατηρίων, χωρισμένα με βάση το είδος τους

Για τον έλεγχο του πίνακα ASTM 53B υπολογίστηκαν οι διαφορές των πυκνοτήτων ($\Delta\rho$) των μέσων όρων των πειραματικών με τις θεωρητικές τιμές για κάθε δείγμα και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε απόλυτη τιμή στον παρακάτω πίνακα που έχουν καταταχθεί κατά αύξουσα περιεκτικότητα σε αιθανόλη.

Πίνακας 34 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας $\Delta\rho$, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα βενζινών πρατηρίων με ΕΤΒΕ και αιθανόλη

5→15°C	10→15°C	15°C	20→15°C	25→15°C	EtOH%κ.ο.	ETBE%κ.ο.
0,0009	0,0006	0,0000	0,0005	0,0012	0,79	7,82
0,0010	0,0005	0,0000	0,0005	0,0011	1,01	10,00
0,0010	0,0006	0,0000	0,0006	0,0011	1,07	6,31
0,0010	0,0005	0,0000	0,0005	0,0011	1,09	11,80
0,0010	0,0005	0,0000	0,0005	0,0011	1,10	8,10
0,0010	0,0003	0,0000	0,0007	0,0011	1,14	8,09
0,0011	0,0005	0,0000	0,0005	0,0012	1,15	3,74
0,0012	0,0007	0,0000	0,0006	0,0011	1,15	8,60
0,0011	0,0005	0,0000	0,0005	0,0012	1,16	6,85
0,0010	0,0005	0,0000	0,0005	0,0011	1,20	12,60
0,0012	0,0006	0,0000	0,0007	0,0012	1,20	12,70
0,0014	0,0008	0,0000	0,0007	0,0015	1,23	8,06
0,0013	0,0007	0,0000	0,0007	0,0014	1,27	9,28
0,0013	0,0007	0,0000	0,0007	0,0014	1,30	12,20
0,0014	0,0008	0,0000	0,0008	0,0014	3,98	3,98

Τα αποτελέσματα αυτά, έρχονται να επιβεβαιώσουν πως ο πίνακας ASTM 53B δε δίνει τόσο ακριβή αποτελέσματα για τις βενζίνες και όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αιθανόλη ή/και ΕΤΒΕ οι αποκλίσεις από τις πειραματικές και θεωρητικές τιμές μεγαλώνουν. Αναλυτικότερα:

- Όλες οι τιμές πυκνοτήτων, εκτός από μια, βρίσκονται εκτός του ορίου της επαναληψιμότητας της μεθόδου.
- Η απόκλιση των πειραματικών από τις θεωρητικές τιμές πυκνότητας διαφέρει ανά θερμοκρασία παρατήρησης, με τις αποκλίσεις να μεγαλώνουν όσο μεγαλώνει η διαφορά θερμοκρασίας (ΔT).
- Είναι ακόμα πιο εμφανές πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε οξυγονούχα, οι αποκλίσεις μεγαλώνουν.

Για την περίπτωση των συντελεστών VCF, παρουσιάζονται οι απόλυτες διαφορές πυκνότητας Δρ (Θεωρητική – Πειραματική), ανά δείγμα (Πίνακας 35). Η πρώτη στήλη περιέχει τη διαφορά τιμών πυκνότητας Δρ στους 5°C, η δεύτερη στους 10°C, η τέταρτη στους 20°C και η πέμπτη στους 25°C. Τα δείγματα έχουν καταταχθεί κατά αύξουσα περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ.

Πίνακας 35 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων με ΕΤΒΕ και αιθανόλη

5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	EtOH% κ.ο.	ETBE%κ.ο.
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	1,15	3,74
0,0003	0,0002	0,0000	0,0002	0,0004	3,98	3,98
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	1,07	6,31
0,0003	0,0002	0,0000	0,0001	0,0002	1,16	6,85
0,0003	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,79	7,82
0,0001	0,0000	0,0000	0,0002	0,0003	1,23	8,06
0,0003	0,0002	0,0000	0,0003	0,0002	1,14	8,09
0,0002	0,0003	0,0000	0,0002	0,0000	1,1	8,1
0,0003	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	1,15	8,6
0,0002	0,0002	0,0000	0,0002	0,0002	1,27	9,28
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	1,01	10
0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001	1,09	11,8
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,3	12,2
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	1,2	12,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	1,2	12,7

Οι συντελεστές VCF ανταποκρίνονται ικανοποιητικά με αποκλίσεις κάτω από 0,04%. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτής της περίπτωσης είναι ότι ο συντελεστής φαίνεται να ανταποκρίνεται καλύτερα σε δείγματα με υψηλές περιεκτικότητες ΕΤΒΕ- αιθανόλης, συγκριτικά με τα δείγματα με χαμηλές περιεκτικότητες. Ωστόσο, οι τιμές δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά.

- Οι περιεκτικότητες σε ΕΤΒΕ και αιθανόλη των δειγμάτων βενζίνης που παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Στο δείγμα G0 δεν έχουν προστεθεί οξυγονούχα. Τα δείγματα G1, G2, G3 περιέχουν μόνο αιθανόλη και τα δείγματα G4, G5, G6 περιέχουν μόνο ΕΤΒΕ.

Πίνακας 36 Περιεκτικότητες παραχθέντων δειγμάτων βενζίνης βάσης σε βιοστατικά

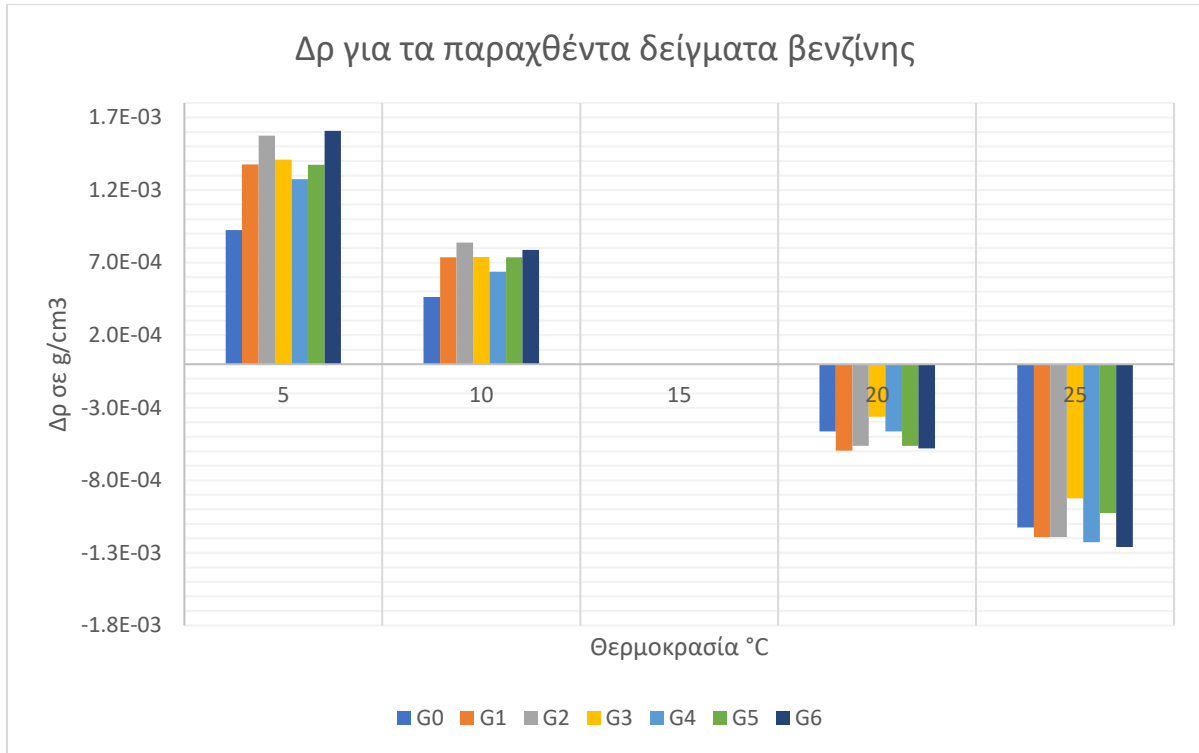
Δείγμα	Περιεκτικότητα σε αιθανόλη (% κ.ο.)	Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ (% κ.ο.)
G0	0	0
G1	5	-
G2	10	-
G3	15	-
G4	-	10
G5	-	15
G6	-	20

Αναφορικά με τον έλεγχο των δεδομένων πίνακα ASTM 53B, οι διαφορές πυκνοτήτων που προκύπτουν παρατίθενται στον Πίνακα 37.

Πίνακας 37 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα G1-G6

	5→15°C	10→15°C	15°C	20→15°C	25→15°C
G0	0.0011	0.0005	0.0000	0.0006	0.0013
G1	0.0012	0.0007	0.0000	0.0007	0.0014
G2	0.0014	0.0008	0.0000	0.0006	0.0014
G3	0.0012	0.0007	0.0000	0.0004	0.0011
G4	0.0011	0.0005	0.0000	0.0006	0.0014
G5	0.0012	0.0007	0.0000	0.0006	0.0012
G6	0.0012	0.0008	0.0000	0.0009	0.0016

σ. Οι τιμές πυκνοτήτων που προκύπτουν από τις θερμοκρασίες 20°C και 25°C είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές, ενώ οι τιμές που προκύπτουν από θερμοκρασίες 5°C και 10°C εμφανίζονται μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες πειραματικές. Οι διαφορές Δρ απεικονίζονται σχηματικά παρακάτω.



Διάγραμμα 21 Διαφορές πυκνοτήτων Δρ για τα παραχθέντα δείγματα βενζίνης στις πειραματικές και θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τον πίνακα ASTM 53B

Η χρήση των συντελεστών VCF δίνουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα με αποκλίσεις κάτω από 0,03%, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα με τις απόλυτες διαφορές πυκνότητας Δρ (Θεωρητική – Πειραματική), ανά δείγμα και θερμοκρασία. Άξιο αναφοράς είναι ότι ο συντελεστής φαίνεται να ανταποκρίνεται καλύτερα σε δείγματα με υψηλές περιεκτικότητες ETBE, συγκριτικά με τα δείγματα με χαμηλές περιεκτικότητες (G0). Ωστόσο οι διαφορές είναι πολύ μικρές.

Πίνακας 38 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας Δρ, ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές VCF για τα δείγματα ντίζελ πρατηρίων

	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
G0	0,0003	0,0002	0,0000	0,0002	0,0002
G1	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
G2	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001
G3	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
G4	0,0003	0,0002	0,0000	0,0002	0,0001
G5	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003
G6	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001

8 Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

8.1 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της διερεύνησης της ανταπόκρισης των συντελεστών διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς σε δείγματα ντίζελ με βιοντίζελ και βενζίνης με βιοαιθανόλη και ETBE, μετρήθηκαν οι πυκνότητες εκατό δειγμάτων του εμπορίου σε θερμοκρασίες 5, 10, 15, 20, 25 °C. Για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων έγινε έλεγχος ορθότητας των μετρήσεων της συσκευής SVM 3000, με χρήση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς, η οποία ορθότητα είναι αποδεκτή για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν έπειτα από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων συνοψίζονται παρακάτω, ταξινομημένα με βάση τους συντελεστές που ελέγχθηκαν.

- Συντελεστές διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς (πίνακας ASTM 53B)

Η ανταπόκριση των συντελεστών διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B διαφέρει σημαντικά ανάμεσα σε δείγματα βενζίνης και δείγματα ντίζελ.

Στα καύσιμα ντίζελ, οι αποκλίσεις των θεωρητικά υπολογισμένων και πειραματικών τιμών πυκνοτήτων είναι χαμηλές, κάτω από 0,03% σε όλα τα δείγματα. Οι συντελεστές διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς δε φαίνεται να επηρεάζονται από την περιεκτικότητα σε βιοντίζελ στα δείγματα ντίζελ των πρατηρίων.

Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο εμφανίζεται μια τάση για μικρότερες αποκλίσεις πυκνοτήτων στο δείγμα S0 (0% κ.ο. FAME) σε σχέση με τις αποκλίσεις στα δείγματα S1, S2 με περιεκτικότητες 10% και 20% αντίστοιχα σε FAME.

Σημαντική παρατήρηση αποτελεί, ότι οι συντελεστές αυτοί φαίνεται να ανταποκρίνονται καλύτερα στην αναγωγή των πυκνοτήτων από θερμοκρασίες κοντά στους 15°C, ενώ οι αποκλίσεις μεγαλώνουν όσο μεγαλώνει η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στην παρατηρούμενη και τη θερμοκρασία αναφοράς (15°C). Ωστόσο, οι διαφορές είναι μικρές και όλα τα αποτελέσματα θεωρούνται αποδεκτά, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η περιεκτικότητα σε βιοντίζελ, τουλάχιστον όσο έχει τιμή γύρω στο 7%, δεν επηρεάζει τους συντελεστές διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B.

Στα δείγματα βενζινών, οι περισσότερες θεωρητικά υπολογισμένες τιμές πυκνοτήτων που προκύπτουν από τους συντελεστές διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς (πίνακας ASTM 53B) βρίσκονται εκτός του ορίου της επαναληψιμότητας της μεθόδου, συγκρινόμενες με την πειραματική τιμή πυκνότητας με ελάχιστες εξαιρέσεις.

Οι συντελεστές διόρθωσης όγκου για αναγωγή των πυκνοτήτων των βενζινών εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με των δειγμάτων ντίζελ, καθώς ανταποκρίνονται καλύτερα όταν η θερμοκρασία παρατήρησης βρίσκεται κοντά στη θερμοκρασία αναφοράς. Σημαντική παρατήρηση, αποτελεί ότι στην περίπτωση των βενζινών που προέρχονται από ελληνικά πρατήρια όσο μεγαλύτερη είναι η

περιεκτικότητα σε ETBE και βιοαιθανόλη/ETBE, τόσο αυξάνονται οι αποκλίσεις των πυκνοτήτων. Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, οι διαφορές των πυκνοτήτων είναι μικρές. Το συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω είναι ότι οι συντελεστές διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B δεν οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για δείγματα βενζινών σε οποιαδήποτε περιεκτικότητα σε βιοαιθανόλη και ETBE, με τις αποκλίσεις των πειραματικών από τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές να μεγαλώνουν εντός ορίων όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα τους.

- Συντελεστές VCF του πίνακα 54B

Η χρήση των συντελεστών VCF στον υπολογισμό των θεωρητικών πυκνοτήτων οδηγεί σε αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα και για τα δύο είδη καυσίμων. Οι αποκλίσεις που εμφανίζουν οι πειραματικές με τις θεωρητικά υπολογισμένες τιμές είναι πολύ μικρές και δεν ξεπερνούν το 0,04% σε καμία των περιπτώσεων. Αναφορικά με την επίδραση των προσθέτων, δε φαίνεται να επηρεάζουν ιδιαίτερα την ανταπόκριση των συντελεστών αυτών γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μπορούν να χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς των όγκων προσδίδοντας μεγάλη ακρίβεια στα αποτελέσματα. Σε κάποιες περιπτώσεις, κυρίως των δειγμάτων που παρήχθησαν στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών, φαίνεται πως οι συντελεστές VCF οδήγησαν σε καλύτερα αποτελέσματα στα δείγματα που είχαν ποσότητες βιοκαυσίμων, ενώ οι αποκλίσεις ήταν μεγαλύτερες στα δείγματα με μηδενική περιεκτικότητα σε αυτά και για τα δυο είδη καυσίμων. Το γεγονός αυτό, βέβαια, πιθανότατα οφείλεται στην σύσταση των βενζινών και ντίζελ βάσης, από την οποία απουσίαζαν άλλα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στα καύσιμα της αγοράς.

8.2 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Η χρήση των βιοκαυσίμων ως πρόσθετα στα καύσιμα αυτοκίνησης αποτελεί έναν συνεχώς εξελισσόμενο τομέα της βιομηχανίας. Στην αναθεώρηση του προτύπου EN 228 το 2012 η προδιαγραφή για το ολικό οξυγόνο αυξήθηκε στις 3,7% μονάδες μάζας έναντι του 2,7% που ίσχυε έως τότε. Ταυτόχρονα, το ποσοστό ανάμιξής του βιοντίζελ στο ντίζελ κίνησης βαίνει αυξανόμενο. Η ανάμιξη ξεκίνησε από το τέλος του 2005 με ένα ποσοστό 2,5% κατ' όγκο σε βιοντίζελ, σύντομα ανέβηκε στο 4,5%, για να αυξηθεί από τις αρχές του 2010 στο 6,5%. Μετά από επτά χρόνια, στις αρχές του 2013, αποκτούμε και στην Ελλάδα το καύσιμο B7, το οποίο είναι ένα πετρέλαιο κίνησης, αποτελούμενο από βιοντίζελ σε ποσοστό που φτάνει το 7% κ.ο.. Έχοντας υπόψη την όλο και αυξανόμενη ανάγκη χρήσης βιοκαυσίμων, θα είχε ενδιαφέρον να διερευνηθεί η επίδραση τους στους συντελεστές διόρθωσης όγκου σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες βιοκαυσίμων.

Επιπλέον, δεδομένου ότι οι θερμοκρασίες παρατήρησης που δοκιμάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία βρίσκονταν αρκετά κοντά στη θερμοκρασία αναφοράς (15°C), θα μπορούσε να γίνει διερεύνηση σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών. Στις βενζίνες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, λόγω της υψηλής πητικότητάς τους και στα ντίζελ σε υψηλότερες, λαμβάνοντας πάντα υπόψη τις θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την παράδοση και αποθήκευση των καυσίμων.

9 Βιβλιογραφία

- [1] Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, and Δ. Καρώνης, *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Αθήνα: Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014.
- [2] A. Ashraf and A. Aftab, 'Distillation process of Crude oil', Qatar University, 2012.
- [3] Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, and Σ. Στούρνας, *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*. Αθήνα: Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2011.
- [4] L. M. Gibbs, 'Gasoline Additives - When and Why.', *SAE Trans.* 99, pp. 618–38, 1990.
- [5] 'DIN EN 228:2017-08'. Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/2669458.
- [6] V. N. Erikh and M. G. Rasina, *Chemistry and technology of petroleum and gas*. USSR, 1988.
- [7] 'DIN EN 590:2022-05'. Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/3337114.
- [8] Fuel Additives Group, 'Document 52: Fuel additives and the environment'. Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe, 2004.
- [9] D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, and A. Westfechtel, 'Fatty Acids', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Ed., 1st ed. Wiley, 2006. doi: 10.1002/14356007.a10_245.pub2.
- [10] K. Wang, S. Yun, T. Xing, B. Li, Y. Abbas, and X. Liu, 'Binary and ternary trace elements to enhance anaerobic digestion of cattle manure: Focusing on kinetic models for biogas production and digestate utilization', *Bioresour. Technol.*, vol. 323, p. 124571, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124571.
- [11] 'Specialty fuel additives market by type, application, region global trends and forecast from 2022 to 2029'. Exactitude Consultancy. [Online]. Available: <https://exactitudeconsultancy.com/reports/4204/specialty-fuel-additives-market/#report-details>
- [12] S&P Global, *MTBE, ETBE and Other Octane Improvers*. in Chemical Economics Handbook. S&P Global'. [Online]. Available: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/gasoline-octane-improvers-chemical-economics-handbook.html>
- [13] PubChem, 'tert-Butyl ethyl ether'. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12512> (accessed Jun. 12, 2023).
- [14] J. Praefke, A. Rix, S. Santiago Fernandez, M. Grömping, U. Peters, and F. Nierlich, 'Process for the preparation of ethyl tert-butyl ether from C4-hydrocarbon cuts', EP 1 813 588 B1
- [15] H. Tanaka *et al.*, 'Effects of Ethanol or ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions for Japanese In-Use Passenger Vehicles', presented at the Powertrain & Fluid Systems Conference and Exhibition, Oct. 2007, pp. 2007-01–4005. doi: 10.4271/2007-01-4005.
- [16] K. Beville, 'Building the "Minnesota model"', 2008.
- [17] C. A. Cardona and Ó. J. Sánchez, 'Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities', *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 12, pp. 2415–2457, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2007.01.002.
- [18] Π. Χριστακόπουλος and Ε. Τόπακας, *Βιοτεχνολογική Παραγωγή Βιοκαυσίμων*. Αθήνα: Kallipos, Open Academic Editions, 2015. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/11419/1721>
- [19] Δ. Οικονομίδης, *Ανανεώσιμες Πρώτες Ύλες Οργανικών Βιομηχανιών - Σημειώσεις*. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2010.
- [20] J. R. Mielenz, 'Ethanol production from biomass: technology and commercialization status', *Curr. Opin. Microbiol.*, vol. 4, no. 3, pp. 324–329, Jun. 2001, doi: 10.1016/S1369-5274(00)00211-3.
- [21] D. Dalli, E. Lois, and D. Karonis, 'Vapor Pressure and Octane Numbers of Ternary Gasoline–Ethanol–ETBE Blends', *J. Energy Eng.*, vol. 140, no. 3, p. A4014002, Sep. 2014, doi: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000153.

- [22] H. Tanaka, T. Kaneko, T. Matsumoto, T. Kato, and H. Takeda, 'Effects of Ethanol and ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions', presented at the Powertrain & Fluid Systems Conference and Exhibition, Oct. 2006, pp. 2006-01-3382. doi: 10.4271/2006-01-3382.
- [23] PetroChemistry, 'ETBE Product Bulletin'. 2006. [Online]. Available: <https://www.petrochemistry.eu/wp-content/uploads/2018/01/ETBE-Product-Bulletin-Jun-2006.pdf>
- [24] L. M. Rodríguez-Antón, F. Gutiérrez-Martín, and Y. Doce, 'Physical properties of gasoline, isobutanol and ETBE binary blends in comparison with gasoline ethanol blends', *Fuel*, vol. 166, pp. 73–78, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.106.
- [25] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, and A. A. Aziz, 'Biodiesel separation and purification: A review', *Renew. Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 437–443, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.renene.2010.07.019.
- [26] N. A. Zainal, N. W. M. Zulkifli, M. Gulzar, and H. H. Masjuki, 'A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 80–102, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.004.
- [27] M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, and H. H. Masjuki, 'Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 2, pp. 1314–1324, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.10.004.
- [28] 'Κανόνες διακίνησης/εμπορίας προϊόντων και παροχής υπηρεσιών - Άρθρο 109: Παράδοση υγρών καυσίμων από εταιρείες προς πρατήρια'. Υπουργείο Οικονομίας Ανταγωνιστικότητας και Ναυτιλίας, 2010. [Online]. Available: <http://www.opengov.gr/γποian/?p=2734>
- [29] D02 Committee, 'Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method', ASTM International. doi: 10.1520/D1298-12BR17E01.
- [30] 'EN ISO 12185:2001 Crude petroleum and petroleum products — Determination of density — Oscillating U-tube method'. Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/7419696.
- [31] 'ISO 3675:1998 Crude petroleum and liquid petroleum products — Laboratory determination of density — Hydrometer method'.
- [32] 'Measuring the density of fuels when trading and transporting | Anton Paar Wiki', *Anton Paar*. <https://wiki.anton-paar.com/en/density-and-density-measurement/measuring-the-density-of-fuels-when-trading-and-transporting/> (accessed Sep. 12, 2023).
- [33] 'ISO/TR 19441:2018 Petroleum products — Density versus temperature relationships of current fuels, biofuels and biofuel components'.
- [34] M. E. Tat and J. H. Van Gerpen, 'The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel', *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 77, no. 2, pp. 115–119, Feb. 2000, doi: 10.1007/s11746-000-0019-3.
- [35] Μ. Μαθιουλάκης, *Μέτρηση, ποιότητα μέτρησης και αβεβαιότητα*. in *Διδακτικά Κύρια*. Αθήνα: Ελληνική Έκδοση Εργαστηρίων, 2015.
- [36] United Kingdom Accreditation Service, *The expression of uncertainty and confidence in measurement*. United Kingdom: United Kingdom Accreditation Service, 1997.
- [37] Joint Committee for Guides in Metrology, 'Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement'. JCGM 100.2008, 2008.
- [38] (:Unkn) Unknown, 'Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition.', 2012, doi: 10.25607/OBP-952.
- [39] Anton Paar, 'SVM 3000 Viscometer Brochure'. Anton Paar. [Online]. Available: https://www.anton-paar.com/corp-en/products/?ref=adwords&utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=HQ_BRAND_EN&utm_content=C-00055630&gad=1&gclid=EAlaIqobChMlj_LmiMalgQMvqZCDBx0RGwDNEAAYASAAEgKSKPD_BwE
- [40] GRABNER INSTRUMENTS, 'IROX 2000 Brochure'. GRABNER INSTRUMENTS, 2010.
- [41] D02 Committee, 'Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables', ASTM International. doi: 10.1520/D1250-80R02.

Παράρτημα Ι

Πίνακας 39 Αποτελέσματα ελέγχου ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση δωδεκανίου ως υλικό αναφοράς

Θερμοκρασία	T (°C)	5	10	15	20	25
Αριθμός Μετρήσεων	n	12	12	12	12	12
Τυπική απόκλιση των μετρήσεων	SD _r	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	2,89E-05
Επαναληψιμότητα	r	0,0005	0,0004	0,0002	0,0005	0,0001
Αβεβαιότητα αποτελέσματος μέτρησης	u _m	2,95E-09	1,57E-09	5,05E-10	2,29E-09	6,94E-11
Τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς	u _{CRM}	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Διευρυμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (διάστημα εμπιστοσύνης 95%)	U _Δ	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
Μέσος των μετρούμενων τιμών	C _m	0,7596	0,7562	0,7528	0,7496	0,7458
Πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς	C _{CRM}	0,7595	0,7560	0,7526	0,7495	0,7460
	C _m - C _{CRM}	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002

Πίνακας 40 Αποτελέσματα ελέγχου ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση λαδιού ιξώδους 30cSt στους 40 °C ως υλικό αναφοράς

Θερμοκρασία	T (°C)	5	10	15	20	25
Αριθμός Μετρήσεων	n	12	12	12	12	12
Τυπική απόκλιση των μετρήσεων	SD _r	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Επαναληψιμότητα	r	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003
Αβεβαιότητα αποτελέσματος μέτρησης	u _m	6,57E-10	6,82E-10	6,57E-10	8,84E-10	7,77E-10
Τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς	u _{CRM}	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
Διευρυμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (διάστημα εμπιστοσύνης 95%)	U _Δ	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
Μέσος των μετρούμενων τιμών	C _m	0,8474	0,8440	0,8404	0,8371	0,8336
Πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς	C _{CRM}	0,8475	0,8440	0,8405	0,8370	0,8335
	C _m - C _{CRM}	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

Πίνακας 41 Μέσοι όροι μετρήσεων πυκνοτήτων ανά δείγμα βενζίνης πρατηρίων με ETBE

A.A.	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	ETBE % κ.ο.	Είδος Βενζίνης
1	0,7507	0,7462	0,7415	0,7370	0,7324	7,83	95
2	0,7509	0,7465	0,7419	0,7373	0,7328	7,77	95
3	0,7494	0,7449	0,7404	0,7358	0,7314	7,56	95
4	0,7507	0,7463	0,7418	0,7373	0,7327	8,04	95
5	0,7491	0,7446	0,7401	0,7355	0,7311	8,24	95
6	0,7484	0,7438	0,7394	0,7348	0,7303	8,10	95
7	0,7490	0,7445	0,7400	0,7355	0,7310	8,19	95
8	0,7416	0,7371	0,7324	0,7280	0,7233	8,69	95
9	0,7479	0,7434	0,7389	0,7343	0,7297	7,65	95
10	0,7367	0,7322	0,7277	0,7229	0,7182	6,29	95
11	0,7495	0,7450	0,7405	0,7361	0,7314	8,12	95
12	0,7591	0,7546	0,7502	0,7456	0,7411	4,30	95
13	0,7596	0,7551	0,7509	0,7464	0,7419	5,60	95
14	0,7521	0,7477	0,7432	0,7386	0,7340	8,39	95
15	0,7512	0,7467	0,7424	0,7376	0,7330	8,40	95
16	0,7526	0,7481	0,7437	0,7390	0,7346	8,76	98
17	0,7513	0,7467	0,7423	0,7378	0,7332	7,57	98
18	0,7536	0,7490	0,7444	0,7398	0,7352	9,27	98
19	0,7624	0,7579	0,7535	0,7488	0,7443	9,72	98
20	0,7628	0,7583	0,7537	0,7491	0,7445	9,70	98
21	0,7694	0,7649	0,7606	0,7559	0,7514	12,00	100
22	0,7691	0,7646	0,7601	0,7555	0,7511	8,80	100
23	0,7646	0,7600	0,7555	0,7510	0,7463	12,00	100
24	0,7646	0,7601	0,7556	0,7511	0,7465	10,40	100
25	0,7708	0,7664	0,7621	0,7573	0,7528	12,30	100
26	0,7628	0,7586	0,7541	0,7493	0,7448	9,77	100
27	0,7631	0,7586	0,7542	0,7493	0,7450	9,82	100
28	0,7704	0,7660	0,7615	0,7568	0,7523	12,40	100
29	0,7694	0,7650	0,7605	0,7558	0,7513	12,30	100
30	0,7685	0,7642	0,7597	0,7551	0,7506	9,50	100

Πίνακας 42 Μέσοι όροι μετρήσεων πυκνοτήτων ανά δείγμα βενζίνης πρατηρίων με ΕΤΒΕ και αιθανόλη

A.A.	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	EtOH % κ.ο.	ΕΤΒΕ % κ.ο.	Είδος Βενζίνης
1	0,7373	0,7329	0,7283	0,7237	0,7190	0,79	7,82	95
2	0,7418	0,7372	0,7327	0,7281	0,7235	1,01	10,00	95
3	0,7368	0,7323	0,7277	0,7231	0,7185	1,07	6,31	95
4	0,7515	0,7470	0,7425	0,7381	0,7334	1,14	8,09	95
5	0,7651	0,7607	0,7562	0,7517	0,7473	1,15	3,74	95
6	0,7518	0,7473	0,7428	0,7383	0,7337	1,15	8,60	95
7	0,7360	0,7315	0,7269	0,7223	0,7177	1,16	6,85	95
8	0,7530	0,7485	0,7439	0,7394	0,7349	1,23	8,06	95
9	0,7425	0,7379	0,7334	0,7289	0,7242	1,27	9,28	95
10	0,7557	0,7512	0,7468	0,7423	0,7378	3,98	3,98	95
11	0,7510	0,7463	0,7419	0,7372	0,7327	1,10	8,10	98
12	0,7654	0,7610	0,7563	0,7518	0,7471	1,09	11,80	100
13	0,7694	0,7650	0,7604	0,7559	0,7513	1,20	12,60	100
14	0,7694	0,7650	0,7604	0,7559	0,7513	1,20	12,70	100
15	0,7659	0,7614	0,7568	0,7522	0,7477	1,30	12,20	100

Πίνακας 43 Μέσοι όροι μετρήσεων πυκνοτήτων ανά δείγμα ντίζελ πρατηρίου

A.A.	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	FAME % κ.ο.
1	0,8366	0,8331	0,8296	0,8261	0,8226	6,80
2	0,8430	0,8395	0,8359	0,8326	0,8291	6,80
3	0,8422	0,8387	0,8352	0,8317	0,8282	6,90
4	0,8420	0,8385	0,8350	0,8314	0,8279	6,70
5	0,8422	0,8387	0,8352	0,8317	0,8282	6,60
6	0,8418	0,8383	0,8348	0,8313	0,8278	7,00
7	0,8444	0,8408	0,8375	0,8339	0,8305	7,00
8	0,8442	0,8407	0,8373	0,8338	0,8304	9,80
9	0,8456	0,8422	0,8387	0,8353	0,8318	6,70
10	0,8483	0,8450	0,8415	0,8381	0,8346	6,90
11	0,8433	0,8397	0,8363	0,8328	0,8293	6,30
12	0,8465	0,8431	0,8397	0,8361	0,8326	6,60
13	0,8455	0,8420	0,8386	0,8351	0,8316	6,30
14	0,8640	0,8605	0,8570	0,8535	0,8500	0,00
15	0,8413	0,8378	0,8344	0,8308	0,8273	6,60
16	0,8387	0,8352	0,8317	0,8282	0,8247	6,40
17	0,8367	0,8332	0,8297	0,8262	0,8227	5,80
18	0,8439	0,8404	0,8370	0,8335	0,8301	6,90
19	0,8392	0,8358	0,8322	0,8288	0,8253	6,40
20	0,8383	0,8346	0,8312	0,8277	0,8243	6,40
21	0,8379	0,8344	0,8309	0,8274	0,8238	6,90
22	0,8353	0,8317	0,8282	0,8247	0,8212	6,80
23	0,8354	0,8319	0,8283	0,8248	0,8213	6,90
24	0,8368	0,8333	0,8298	0,8263	0,8228	6,60
25	0,8331	0,8296	0,8261	0,8227	0,8192	0,00
26	0,8442	0,8407	0,8372	0,8337	0,8302	6,60
27	0,8462	0,8427	0,8392	0,8357	0,8322	6,40
28	0,8380	0,8345	0,8310	0,8275	0,8240	6,90
29	0,8402	0,8367	0,8332	0,8297	0,8262	6,60
30	0,8414	0,8379	0,8344	0,8309	0,8274	6,60
31	0,8344	0,8309	0,8274	0,8240	0,8204	6,80
32	0,8342	0,8307	0,8272	0,8236	0,8201	6,50
33	0,8346	0,8311	0,8275	0,8240	0,8205	7,00
34	0,8343	0,8308	0,8272	0,8237	0,8203	7,00
35	0,8343	0,8308	0,8273	0,8237	0,8202	7,00
36	0,8347	0,8312	0,8277	0,8241	0,8206	6,80
37	0,8342	0,8307	0,8271	0,8237	0,8203	6,80
38	0,8422	0,8387	0,8352	0,8317	0,8281	6,70

39	0,8344	0,8309	0,8273	0,8238	0,8203	6,70
40	0,8351	0,8316	0,8281	0,8246	0,8211	6,90
41	0,8378	0,8343	0,8307	0,8273	0,8238	7,00
42	0,8383	0,8348	0,8313	0,8278	0,8243	7,00
43	0,8380	0,8345	0,8310	0,8275	0,8240	6,40
44	0,8376	0,8341	0,8305	0,8271	0,8236	7,00
45	0,8391	0,8356	0,8321	0,8286	0,8251	7,00
46	0,8382	0,8347	0,8311	0,8277	0,8242	7,00
47	0,8383	0,8348	0,8313	0,8278	0,8243	7,00
48	0,8392	0,8358	0,8322	0,8287	0,8251	7,00
49	0,8419	0,8385	0,8350	0,8316	0,8282	7,00
50	0,8376	0,8341	0,8306	0,8271	0,8237	7,00

Πίνακας 44 Μέσοι όροι μετρημένων τιμών πυκνοτήτων παραχθέντων δειγμάτων ντίζελ

A.A.	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	FAME % κ.ο.
S0	0,8364	0,8330	0,8296	0,8262	0,8228	0
S1	0,8415	0,8381	0,8347	0,8312	0,8277	10,00
S2	0,8461	0,8427	0,8392	0,8357	0,8324	20,00

Πίνακας 45 Μέσοι όροι μετρημένων τιμών πυκνοτήτων παραχθέντων δειγμάτων βενζίνης

A.A.	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	EtOH % κ.ο.	ETBE % κ.ο.
G0	0,7686	0,7642	0,7597	0,7552	0,7507	0	0
G1	0,7708	0,7663	0,7619	0,7574	0,7529	5,00	0
G2	0,7715	0,7671	0,7626	0,7581	0,7536	10,00	0
G3	0,7732	0,7688	0,7643	0,7598	0,7553	15,00	0
G4	0,7689	0,7645	0,7600	0,7555	0,7510	0	10,00
G5	0,7683	0,7639	0,7594	0,7549	0,7504	0	15,00
G6	0,7676	0,7632	0,7587	0,7542	0,7497	0	20,00