



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ
ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία:

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΟΓΚΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΕ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Αλέξανδρος Τρύφωνας

Επιβλέπων: Φανούριος Ζαννίκος, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στον τομέα των μεταφορών, τα καύσιμα παραδοσιακά παράγονται αποκλειστικά από ορυκτές πρώτες ύλες. Η ταχεία μείωση των αποθεμάτων αργού πετρελαίου, σε συνδυασμό 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/ΕΚ και 2009/30/ΕΚ, κρίνεται υποχρεωτική η προσθήκη βιοκαυσίμων στα καύσιμα μεταφορών με σκοπό τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και του περιβαλλοντικού αντίκτυπου των καυσίμων.

Τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται στη χώρα μας είναι το βιοντίζελ (FAME), η βιοαιθανόλη και το ETBE που παράγεται από βιοαιθανόλη. Το ποσοστό ανάμιξης βιοντίζελ αυξάνεται διαρκώς τα τελευταία χρόνια, με τη μέγιστη περιεκτικότητα αυτή τη στιγμή να φτάνει το 7% (κ.ο).

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της ανταπόκρισης των συντελεστών διόρθωσης όγκου για την αναγωγή της πυκνότητας πετρελαϊκών προϊόντων (ντίζελ με βιοντίζελ, βενζίνη με βιοαιθανόλη και ETBE και ναυτιλιακό ντίζελ) σε θερμοκρασία αναφοράς 15°C και των συντελεστών διόρθωσης όγκου στη θερμοκρασία αναφοράς. Για τον σκοπό αυτό, συλλέχθηκαν συνολικά 40 δείγματα ντίζελ κίνησης, 45 δείγματα βενζίνης και 13 δείγματα ναυτιλιακού ντίζελ. Τα δείγματα βενζίνης και diesel προέρχονταν από πρατήρια της ελληνικής αγοράς και δεν ήταν διαφοροποιημένα ως προς την περιεκτικότητα σε οξυγονούχα συστατικά ή FAME αντίστοιχα. Τα marine diesel προέρχονταν από δεξαμενες εγκαταστάσεων που τα διακινούν σε αντίστοιχους καταναλωτές.

Για το σύνολο των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πυκνότητας με τη συσκευή Stabinger SVM 3000 της εταιρείας Anton Paar, η οποία συμμορφώνεται με την πρότυπη μέθοδο μέτρησης πυκνότητας EN ISO 12185 (ASTM D4052-22), σε θερμοκρασίες 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C και 30°C. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τέσσερις επαναλήψεις.

Για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων, έγινε έλεγχος της ορθότητας των μετρήσεων της συσκευής SVM 3000 με τη χρήση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών των υλικών αναφοράς έδειξαν πως η ορθότητα των μετρήσεων είναι αποδεκτή για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

Μέσω σύγκρισης των μετρημένων πειραματικά και των υπολογισμένων θεωρητικά πυκνοτήτων συμπεραίνεται ότι η ανταπόκριση των συντελεστών διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B διαφέρει ανάμεσα σε δείγματα βενζίνης και δείγματα ντίζελ. Ειδικότερα, οι τιμές πυκνότητας στους 15 °C που υπολογίστηκαν για τα δείγματα ντίζελ (κίνησης και ναυτιλίας) είναι όλες σε επιτρεπτά όρια (εντός των ορίων επαναληψιμότητας της μεθόδου που εξετάστηκε) ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία παρατήρησης, σε αντίθεση με τα δείγματα βενζίνης όπου οι τιμές πυκνότητας στους 15 °C που υπολογίστηκαν από τις αντίστοιχες τιμές πυκνοτήτων σε θερμοκρασίες 5,20,25 °C είναι εκτός των ορίων επαναληψιμότητας. Αναφορικά με τις τιμές των πινάκων ASTM 54B, αυτές ανταποκρίνονται ικανοποιητικά για κάθε τύπο καυσίμου ντίζελ, ενώ παρουσιάζουν πρόβλημα μόνο στις πυκνότητες των βενζινών στους 30°C.

Οι συντελεστές VCF του πίνακα ASTM 54B ανταποκρίνονται πολύ καλύτερα στα μείγματα βενζίνης/ETBE από ότι στα βενζίνης/ETBE/αιθανόλης, ενώ οι τιμές του πίνακα ASTM 53B παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και για τους δύο τύπους προσθέτων στις βενζίνες.

Abstract

In the field of transportation, fuels have traditionally been produced exclusively from fossil raw materials. The rapid depletion of crude oil reserves, coupled with environmental concerns regarding climate change, has created the need for renewable and sustainable energy sources. According to the Kyoto Protocol and European Directives 2009/28/EC and 2009/30/EC, the addition of biofuels to transportation fuels is mandatory to reduce greenhouse gas emissions and the environmental impact of fuels.

The biofuels used in our country are biodiesel (FAME), bioethanol, and ETBE produced from bioethanol. The percentage of biodiesel blending has been steadily increasing in recent years, with the current maximum content reaching 7% (v/v).

The purpose of this thesis is to investigate the response of volume correction factors for the conversion of the density of petroleum products (diesel with biodiesel, gasoline with bioethanol and ETBE, and marine diesel) to a reference temperature of 15°C and the volume correction factors at the reference temperature. For this purpose, a total of 40 diesel fuel samples, 45 gasoline samples, and 13 marine diesel samples were collected. The gasoline and diesel samples were sourced from Greek market gas stations and were not differentiated concerning their oxygenate or FAME content, respectively. The marine diesel samples were sourced from tanks of facilities distributing them to respective consumers.

Density measurements were conducted for all samples using the Stabinger SVM 3000 device from Anton Paar, which complies with the standard density measurement method EN ISO 12185 (ASTM D4052-22), at temperatures of 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, and 30°C. Four repetitions were performed for each sample.

To assess the quality of the results, the accuracy of the SVM 3000 measurements was verified using certified reference material. The results of the reference material calculations showed that the accuracy of the measurements is acceptable for all the examined temperatures.

By comparing the experimentally measured and theoretically calculated densities, it is concluded that the response of the volume correction factors for converting density to the reference temperature of the ASTM 53B table differs between gasoline and diesel samples. Specifically, the density values at 15°C calculated for diesel samples (both automotive and marine) are all within acceptable limits (within the repeatability limits of the method examined) regardless of the observation temperature, in contrast to gasoline samples where the density values at 15°C calculated from the respective density values at temperatures of 5, 20, 25°C are outside the repeatability limits. Regarding the values of the ASTM 54B tables, they satisfactorily correspond to each type of diesel fuel, while they present a problem only for gasoline densities at 30°C.

The VCF coefficients of the ASTM 54B table correspond much better to gasoline/ETBE mixtures than to gasoline/ETBE/ethanol mixtures, while the values of the ASTM 53B table exhibit similar behavior for both types of additives in gasolines.

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 2023-2024.

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 το θέμα, που συνεισέφερε στον εμπλουτισμό των γνώσεων μου στον τομέα των καυσίμων.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Δημήτριο Καρώνη, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την επιστημονική καθοδήγησή του και για την έμπνευση που μου έδωσε να ασχοληθώ με τον τομέα της ενέργειας.

Θερμές ευχαριστίες απευθύνω επίσης στην κα. Μαρία Κομμιώτου, μέλος ΕΔΙΠ του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, για την πολύτιμη βοήθειά της, 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 σε προβλήματα που μου παρουσιάζονταν.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τα μέλη του εργαστηρίου Βασίλη, Δημοσθένη, Αντώνη και άλλους, για την πολύτιμη βοήθεια και την υποστήριξή τους.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
Abstract	4
Ευχαριστίες.....	5
Κατάλογος Πινάκων.....	9
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	10
Κατάλογος Εικόνων	11
Θεωρητικό μέρος.....	12
1. Διαχείριση και Διανομή Πετρελαιοειδών	12
1.1 Διύλιση και προϊόντα αργού πετρελαίου	12
1.2 Διανομή πετρελαιοειδών	12
1.2.1 Μεταφορά πετρελαιοειδών σε δεξαμενές [46],[47]	12
1.2.2 Διαδικασία προμέτρησης δεξαμενών καυσίμων	13
1.2.2 Διαδικασία επιμέτρησης δεξαμενών καυσίμων	14
1.2.3 Διαδικασία προσδιορισμού ύψους στάθμης υγρού καυσίμου στη δεξαμενή [4]...	14
1.2.4 Καταγραφή μετρήσεων [4]	15
1.2.5 Μεταφορά πετρελαιοειδών στα πρατήρια [4].....	16
1.2.6 Σύστημα εισροών-εκροών [5],[6]	16
1.2.7 Σημασία επαλήθευσης συντελεστών VCF	18
2. Πρόσθετα.....	19
2.1 Σημαντικές εξελίξεις στη χρήση πρόσθετων στη βενζίνη.....	19
2.2 Σημαντικές εξελίξεις στη χρήση προσθέτων ντίζελ.....	19
3. Οξυγονούχα συστατικά	20
3.1 Οι αλκοόλες ως οξυγονούχα συστατικά καυσίμων	23
3.1.1 Ιστορική αναδρομή των αλκοολών	23
3.1.2 Παραγωγή αιθανόλης [1]	23
3.2 Οι αιθέρες ως οξυγονούχα συστατικά καυσίμων	24
3.2.1 Ιστορική αναδρομή των αιθέρων	24
3.2.2 Παραγωγή του ETBE	24
3.3.Επίδραση οξυγονούχων συστατικών στις ιδιότητες βενζινών	24
3.3.1 Αριθμός Οκτανίου	24
3.3.2 Τάση ατμών.....	25
3.3.3 Διαλυτότητα στο νερό	28
3.3.4 Θερμογόνος δύναμη	28
3.4. Άλλες επιδράσεις από την χρήση οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη	30

3.4.1 Εκπομπές οχημάτων/ποιότητα αέρα	30
3.4.2 Συμβατότητα υλικών	30
3.4.3 Επιπτώσεις στο νερό	31
3.4.4 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία	31
5. Το FAME ως πρόσθετο στο καύσιμο ντίζελ	32
5.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα [30]	32
5.2 Παραγωγή και ιδιότητες FAME	33
5.3 Επίδραση του FAME στις εκπομπές ρύπων	35
5.4 Επίδραση βιοντίζελ σε άλλα χαρακτηριστικά του κινητήρα	36
5.5 Μικροβιακή ανάπτυξη στο βιοντίζελ.....	36
6..Πυκνότητα.....	37
6.1 Ορισμός πυκνότητας	37
6.2 Πρότυπες μέθοδοι μέτρησης πυκνότητας καυσίμων [52],[53],[31]	37
6.3 Σημασία της πυκνότητας του καυσίμου.....	39
6.4 Σημασία της πυκνότητας για την βενζίνη	40
6.5 Σημασία για το πετρέλαιο κίνησης.....	40
6.6 Σημασία για το ναυτιλιακό πετρέλαιο	41
6.7 Επίδραση προσθήκης βιοκαυσίμων στην πυκνότητα του καυσίμου:	42
7 Μέτρηση – Σφάλμα – Αβεβαιότητα – Επικύρωση μεθόδου	45
7.1 Μετρήσεις και όργανα μετρήσεων	45
7.2 Σφάλμα – Αβεβαιότητα μετρήσεων	46
7.3 Επικύρωση μεθόδων μέτρησης.....	49
Πειραματικό μέρος	54
8.Πειραματική διαδικασία.....	54
8.1 Εξοπλισμός.....	54
8.2 Συλλογή δειγμάτων	57
8.3 Έλεγχος ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση υλικού αναφοράς	57
8.4 Διεξαγωγή των μετρήσεων	59
9. Αποτελέσματα	60
9.1 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	60
9.2 Πίνακες μετρήσεων πετρελαίου ASTM.....	60
9.2.1 Πίνακας ASTM 53B.....	60
9.2.2 Έλεγχος ορθότητας Πίνακα ASTM 53B: έλεγχος ρ15.....	62
9.2.3 Πίνακας ASTM 54B.....	62
9.2.4 Έλεγχος ορθότητας Πίνακα ASTM 54B: έλεγχος VCF.....	63

10. Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων	64
10.1 Ντίζελ κίνησης	64
10.2 Βενζίνη.....	68
10.3 Ναυτιλιακό ντίζελ.....	74
11. Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία.....	76
11.1 Συμπεράσματα.....	76
11.2 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία.....	78
12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΕΣ	79
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.....	83
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.....	84
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.....	85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.....	86

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών [1]	21
Πίνακας 2 Περιεκτικότητα οξυγονούχων συστατικών στις βενζίνες της ελληνικής αγοράς (Ο: 2.7% κ.β.) σύμφωνα με το EN228 [8]	21
Πίνακας 3 Περιεκτικότητα οξυγονούχων συστατικών στις βενζίνες της ελληνικής αγοράς (Ο: 3.7% κ.β.) σύμφωνα με το EN228 [8]	22
Πίνακας 4 Αριθμός οκτανίου ανάμιξης οξυγονούχων συστατικών[1].....	25
Πίνακας 5 Επίδραση προσθήκης οξυγονούχων στο RVP βενζινών	26
Πίνακας 6 Φυσικοχημικές ιδιότητες FAME [31]	34
Πίνακας 7 Προδιαγραφές FAME σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 [32]	34
Πίνακας 8 Χαρακτηριστικά μιγμάτων βενζίνης-αιθανόλης	42
Πίνακας 9 Χαρακτηριστικά μιγμάτων βενζίνης-μεθανόλης	42
Πίνακας 10 Προδιαγραφές πιστοποιημένων υλικών αναφοράς	57
Πίνακας 11 Αποτελέσματα υπολογισμών του υλικού αναφοράς δωδεκανίου στους 20°C.....	57
Πίνακας 12 Αποτελέσματα υπολογισμών του λαδιού ιξώδους 30cSt στους 40oC ως υλικό αναφοράς στους 20°C	58
Πίνακας 13 Εύρη πυκνοτήτων και θερμοκρασιών για τη χρήση του πίνακα ASTM 53B.....	60
Πίνακας 14 Τιμές συντελεστή διόρθωσης λόγω μέτρησης σε όργανο που δεν εμπίπτει στην πρότυπη μέθοδο μέτρησης πυκνότητας.....	61
Πίνακας 15 Εύρος θερμοκρασιών ανά πυκνότητα στους 15oC για το συντελεστή διόρθωσης όγκου (VCF).....	62
Πίνακας 16 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας (στους 15oC) ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τις τιμές του πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα ντίζελ πρατηρίων	64
Πίνακας 17 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές αναγωγής όγκου του πίνακα ASTM 54B για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων	66
Πίνακας 18 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας (στους 15oC) ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τις τιμές του πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων	68
Πίνακας 19 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές αναγωγής όγκου του πίνακα ASTM 54B για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων	70
Πίνακας 20 Αριθμός και ποσοστό δειγμάτων UN95 (με και χωρίς EtOH) που είναι εκτός ορίων επαναληψιμότητας	73
Πίνακας 21 Αποκλίσεις των πειραματικών από τις θεωρητικές πυκνότητες που παρουσιάζουν τα δείγματα βενζινών UN95 (με και χωρίς EtOH)	74
Πίνακας 22 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας (στους 15oC) ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τις τιμές του πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα ναυτιλιακού ντίζελ	75
Πίνακας 23 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές αναγωγής όγκου του πίνακα ASTM 54B για τα δείγματα ναυτιλιακού ντίζελ	75
Πίνακας 24 Αποτελέσματα ελέγχου ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση δωδεκανίου ως υλικό αναφοράς.....	83

Πίνακας 25 Αποτελέσματα ελέγχου ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση λαδιού ιξώδους 30cst στους 40oC ως υλικό αναφοράς.....	83
Πίνακας 26 Μετρήσεις πυκνότητας δειγμάτων ντίζελ κίνησης ανά θερμοκρασία.....	84
Πίνακας 27 Μετρήσεις πυκνότητας δειγμάτων βενζίνης ανά θερμοκρασία.....	85
Πίνακας 28 Μετρήσεις πυκνότητας ναυτιλιακού ντίζελ ανά θερμοκρασία.....	86

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Παγκόσμια παραγωγή οξυγονούχων συστατικών της βενζίνης.....	22
Διάγραμμα 2 RVPs μειγμάτων αλκοολών (C1-C3) με συμβατική βενζίνη.....	26
Διάγραμμα 3 Παραδείγματα καμπυλών απόσταξης βενζίνης και προσαρμοσμένων μειγμάτων βενζίνης/αιθανόλης. [19].....	27
Διάγραμμα 4 Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη του συνολικού κλάσματος όγκου για τα δοκιμασθέντα μείγματα. Τα σημεία είναι ο μέσος όρος τριών μετρήσεων. το μέσο τυπικό σφάλμα για όλα τα σημεία δεδομένων είναι 0,37 kJ/g.....	29
Διάγραμμα 5 Σχετική πυκνότητα της συμβατικής βενζίνης με προσθήκη οξυγονούχων (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20 %(v/v)).....	43
Διάγραμμα 6 Μεταβολή της πυκνότητας του βιοκαυσίμου ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του βιοντίζελ για διάφορα είδη βιοντίζελ. WPOB: waste palm oil biodiesel (βιοντίζελ από απόβλητα φοινικέλαιου) SFOB: sunflower oil biodiesel: (βιοντίζελ από ηλιέλαιο) SOB: soybean oil biodiesel: (βιοντίζελ από σογιέλαιο) CROB: corn oil biodiesel: (βιοντίζελ από καλαμποκέλαιο) COB: canola oil biodiesel: (βιοντίζελ από έλαιο κανόλα) CSOB: cottonseed oil biodiesel: (βιοντίζελ από βαμβακέλαιο).....	43
Διάγραμμα 7 Περιεκτικότητα σε FAME των δειγμάτων πετρελαίου των ελληνικών πρατηρίων που αναλύθηκαν.....	68
Διάγραμμα 8 Περιεκτικότητα σε ETBE των δειγμάτων βενζινών (παρουσίας EtOH) των ελληνικών πρατηρίων που αναλύθηκαν.....	72
Διάγραμμα 9 Περιεκτικότητα σε ETBE των δειγμάτων βενζινών (απουσίας EtOH) των ελληνικών πρατηρίων που αναλύθηκαν.....	73

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Τα υποσυστήματα και οι δυνατότητες που προσφέρει το σύστημα εισροών-εκροών	17
Εικόνα 2 Εξοπλισμός συστήματος εισροών-εκροών	17
Εικόνα 3 Σύστημα εισροών- εκροών	18
Εικόνα 4 Τύποι πρόσθετων και χρονολογία εισαγωγής των στα καύσιμα	20
Εικόνα 5 Ανάγνωση κλίμακας υδρομέτρου	38
Εικόνα 6 Υοειδής σωλήνας ηλεκτρονικού μετρητή πυκνότητας.....	39
Εικόνα 7 Ηλεκτρονικό ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000 της Anton Paar	39
Εικόνα 8 Σχηματική απεικόνιση της διαφοράς μεταξύ ορθότητας και πιστότητας	52
Εικόνα 9 Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000.....	54
Εικόνα 10 Εσωτερική διάταξη συσκευής SVM 3000	55
Εικόνα 11 Συσκευή IROX 2000 DIESEL	55
Εικόνα 12 Συσκευή ERASPEC.....	56
Εικόνα 13 Σχηματική αναπαράσταση πυκνοτήτων και θερμοκρασιών για τη χρήση του πίνακα ASTM 53B	61
Εικόνα 14 Εύρος θερμοκρασιών ανά πυκνότητα στους 15οC για το συντελεστή διόρθωσης όγκου (VCF).....	62

Θεωρητικό μέρος

1. Διαχείριση και Διανομή Πετρελαιοειδών

1.1 Διύλιση και προϊόντα αργού 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, πετρέλαιο 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. [2]

1.2 Διανομή πετρελαιοειδών

Η διανομή των πετρελαιοειδών πραγματοποιείται μεταξύ των διυλιστηρίων ή των λιμένων εισαγωγής και του τελικού καταναλωτή και μπορεί να γίνει μέσω "πολλαπλών καναλιών". [3]

Η *πρωτογενής διανομή* περιλαμβάνει τη μεταφορά προϊόντων πετρελαίου από τα διυλιστήρια σε ενδιάμεσες εγκαταστάσεις αποθήκευσης, όπου σε μεταγενέστερο στάδιο τα πετρελαιοειδή παραλαμβάνονται από διάφορους φορείς και παραδίδονται στους καταναλωτές. Η πρωτογενής διανομή γίνεται κυρίως μέσω αγωγών, αλλά και μέσω φορηγίδων και βυτιοφόρων, και σε ορισμένες περιπτώσεις με δεξαμενόπλοια [3]

Η *δευτερογενής διανομή* περιλαμβάνει τη διανομή πετρελαιοειδών στον τελικό καταναλωτή μέσω πολλαπλών καναλιών (π.χ. βυτιοφόρα, φορηγίδες και φορηγά) για τον εφοδιασμό πρατηρίων, βιομηχανιών, πλοίων ή αεροπλάνων. [3]

1.2.1 Μεταφορά πετρελαιοειδών σε δεξαμενές [46],[47]

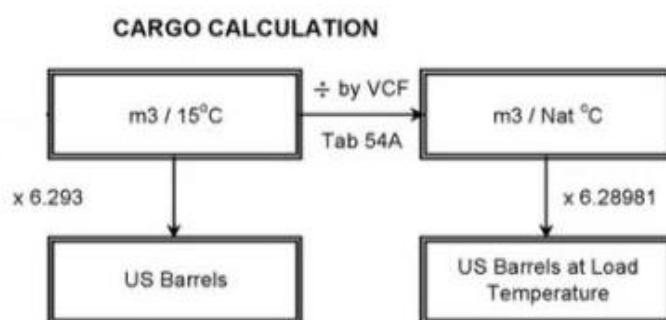
Η φόρτωση και η εκφόρτωση του καυσίμου γίνονται με τη βοήθεια αντλιών και βαλβίδων, με αυστηρά μέτρα ασφαλείας λόγω της επικινδυνότητας των καυσίμων. Γίνεται έλεγχος των σφραγίδων και της πιστοποίησης του καυσίμου πριν από τη μεταφορά του. Κατά τη μεταφορά των καυσίμων, είναι σημαντικό να γίνει διόρθωση του όγκου τους. Αυτή η διαδικασία μετατρέπει τον όγκο καυσίμου που μετρήθηκε σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία στον όγκο που θα είχε το καύσιμο αν ήταν στους 15°C. Η θερμοκρασία 15°C είναι η καθιερωμένη από καιρό παγκόσμια τυπική θερμοκρασία αναφοράς για τη μέτρηση και την πώληση υγρών καυσίμων όπως η βενζίνη και το ντίζελ. Η χρήση μιας κοινής θερμοκρασίας διασφαλίζει τη

συνέπεια και επιτρέπει στους λιανοπωλητές να πωλούν στην ίδια βάση με αυτή που αγόρασαν το καύσιμο καθώς η θερμοκρασία επηρεάζει τον όγκο του καυσίμου: όταν θερμαίνεται, διαστέλλεται, και όταν ψύχεται, συστέλλεται.

Σχετικά ,τώρα με την μεταφορά ναυτιλιακού ντίζελ σε δεξαμενή πλοίου προκειμένου να υπολογιστεί η ποσότητα ναυτιλιακού καυσίμου στη δεξαμενή πλοίου απαιτείται η γνώση της στάθμης του υγρού καυσίμου στη δεξαμενή και η θερμοκρασία του προϊόντος στη δεξαμενή. Το επίπεδο στάθμης του καυσίμου μπορεί να προσδιοριστεί είτε καταγράφοντας το βάθος του καυσίμου στη δεξαμενή ή την απόσταση της στάθμης του μέχρι την κορυφή της δεξαμενής.

Θα πρέπει να εξασφαλιστεί δε ότι κατά τη διαδικασία υπολογισμού της ποσότητας του καυσίμου δεν υπάρχει άντληση ή μεταφορά προϊόντων που πραγματοποιείται εκείνη τη στιγμή. Επίσης πρέπει να καταγραφεί και η θερμοκρασία της δεξαμενής.Πρέπει να γίνουν αρχικές μετρήσεις πριν από την έναρξη της παροχής και τελικές μετρήσεις λαμβάνονται αφού ολοκληρωθεί η μεταφορά του καυσίμου από τη δεξαμενή του πλοίου.

Το βάθος του υγρού καθορίζει τον παρατηρούμενο όγκο του προϊόντος και με τη χρήση του συντελεστή διόρθωσης όγκου (VCF) αυτό μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί για να δώσει το πρότυπο όγκο του προϊόντος. Ο προμηθευτής θα πρέπει να παρέχει την πυκνότητα του προϊόντος που επιτρέπει να προσδιοριστεί η μάζα του καυσίμου.



1.2.2 Διαδικασία προμέτρησης δεξαμενών καυσίμων

Κατά τη διαδικασία της προμέτρησης, δηλαδή του προσδιορισμού της ποσότητας του υγρού που πρόκειται να εκφορτωθεί από μία δεξαμενή καυσίμου σε μία άλλη, ο όγκος του καυσίμου στους 15 °C (θερμοκρασία όπου γίνονται οι αγοροπωλησίες) προκύπτει από τον τύπο $V_{15} = VCF \times V_{\theta}$. Ο VCF είναι συντελεστής διόρθωσης όγκου και περιλαμβάνεται στον πίνακα ASTM D54B ,ενώ εξαρτάται από την παρατηρούμενη θερμοκρασία ,δηλαδή την θερμοκρασία παράδοσης, και την πυκνότητα στους 15°C. Η πυκνότητα του καυσίμου στους 15 °C , d_{15} (σε kg/m^3) ,είναι ήδη γνωστή και καταγεγραμμένη από τον αποστολέα .Ο όγκος V_{θ} ,δηλαδή ο όγκος του περιεχόμενου στο βυτίο καυσίμου ,σε θερμοκρασία παράδοσης θ , προκύπτει από πίνακες συγκεκριμένους για κάθε βυτίο, που συσχετίζουν το ύψος στάθμης υγρού καυσίμου στη δεξαμενή με τον περιεχόμενο όγκο. Η διαδικασία προσδιορισμού ύψους στάθμης υγρού καυσίμου στη δεξαμενή περιλαμβάνεται στην υποενότητα 1.2.3 .

1.2.2 Διαδικασία επιμέτρησης δεξαμενών καυσίμων

Κατά τη διάρκεια της επιμέτρησης, δηλαδή τον προσδιορισμό της ποσότητας του καυσίμου που περιέχεται στην τελική δεξαμενή στην οποία έχει εκφορτωθεί το καύσιμο, είναι απαραίτητο να προσδιορισθεί η πυκνότητα του καυσίμου στους 15 °C, d_{15} . Για το σκοπό αυτό γίνεται επί τόπου δειγματοληψία ώστε να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα του περιεχομένου της δεξαμενής και να προσδιορισθεί επί τόπου -με πυκνόμετρο - η πυκνότητα του στην παρατηρούμενη θερμοκρασία. Με γνωστή, πλέον, την πυκνότητα στην θερμοκρασία εκφόρτωσης, γίνεται χρήση του πίνακα ASTM D53B για να προσδιορισθεί η πυκνότητα στους d_{15} (σε kg/m^3). Τελικά, υπολογίζεται ο όγκος του καυσίμου στους 15 °C από τη σχέση $V_{15} = VCF \times V_{\theta}$. Ο VCF βρίσκεται από τον πίνακα ASTM D54B ενώ το V_{θ} από πίνακες που συσχετίζουν το ύψος στάθμης υγρού καυσίμου στη δεξαμενή αποθήκευσης με τον περιεχόμενο όγκο.

1.2.3 Διαδικασία προσδιορισμού ύψους στάθμης υγρού καυσίμου στη δεξαμενή [4]

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 διαγραμμώσεις 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 °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 διαγραμμώσεις 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.

1.2.4 Καταγραφή μετρήσεων [4]

Στα παραστατικά στοιχεία (δελτία αποστολής, τιμολόγια), που συνοδεύουν το καύσιμο, πρέπει να αναγράφονται:

- i. Η ώρα φόρτωσης.
- ii. Η θερμοκρασία του καυσίμου κατά τη φόρτωση, σε βαθμούς κελσίου ($^{\circ}\text{C}$).
- iii. Ο όγκος του καυσίμου σε λίτρα στη θερμοκρασία του καυσίμου κατά τη φόρτωση.
- iv. Ο όγκος του καυσίμου σε λίτρα που έχουν αναχθεί σε θερμοκρασία 15°C .
- v. Η πυκνότητα του καυσίμου σε θερμοκρασία 15°C .
- vi. Οι αριθμοί των σφραγίδων που χρησιμοποιήθηκαν στο βυτίο.

1.2.5 Μεταφορά πετρελαιοειδών στα πρατήρια [4]

Η παράδοση των υγρών καυσίμων από τις εταιρείες εμπορίας πετρελαιοειδών προς κάθε πρατήριο, γίνεται υποχρεωτικά από σφραγισμένα διαμερίσματα των βυτιοφόρων, με τα οποία γίνεται η διακίνηση αυτών. Η σφράγιση των παραπάνω διαμερισμάτων θα γίνεται κατά τη φόρτωση του βυτιοφόρου, με ευθύνη των εταιρειών εμπορίας πετρελαιοειδών και με ειδική σφραγίδα που θα εξασφαλίζει το απαραβίαστο του διαμερίσματος του βυτίου.

Οι πρατηριούχοι υποχρεούνται, προ της παραλαβής των υγρών καυσίμων, να ελέγχουν το απαραβίαστο και τους αριθμούς των σφραγίδων των διαμερισμάτων του βυτιοφόρου, που αντιστοιχεί στην παραγγελία τους, ως και την ποσότητα του καυσίμου που περιέχεται στα διαμερίσματα αυτά, δια του μετρικού κανόνα (βέργας) του βυτιοφόρου.

Οι εταιρείες εμπορίας πετρελαιοειδών υποχρεούνται να παραδίδουν στα πρατήρια πώλησης υγρά καύσιμα σε όγκο (λίτρα) θερμοκρασίας περιβάλλοντος, να χρεώνουν δε αυτά με αναγωγή του όγκου τους σε θερμοκρασία 15 °C. Αυτό γίνεται πλέον ηλεκτρονικά με το σύστημα εισροών- εκροών, όπως αναγράφεται στην παρακάτω υποενότητα.

1.2.6 Σύστημα εισροών-εκροών [5],[6]

Σύμφωνα με το Ν. 3784 (ΦΕΚ 137Α / 07-08-2009) της πολιτείας, είναι υποχρεωτική η εγκατάσταση αυτόματων συστημάτων Εισροών-Εκροών σε όλα τα πρατήρια της χώρα. Το σύστημα εισροών εκροών είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα ελέγχου της λειτουργίας των πρατηρίων υγρών καυσίμων, το οποίο ελέγχει και καταγράφει όλες τις κινήσεις των καυσίμων, και τις συναλλαγές του πρατηρίου. Το λογισμικό του συστήματος Εισροών – Εκροών προσφέρει τον πλήρη έλεγχο στον χρήστη για τις πωλήσεις, τα ημερήσια έσοδα, τα αποθέματα καυσίμων και όλες τις απαραίτητες πληροφορίες που χρειάζεται, σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία. Συνδέεται με όλα τα περιφερειακά του πρατηρίου και τα ελέγχει, εκτυπώνει αποδείξεις συνδέεται με φορολογικό μηχανισμό και στέλνει τα στοιχεία στο υπουργείο, όπως ορίζεται από το νόμο.

Ειδικότερα, το σύστημα παρακολουθεί οποιαδήποτε μεταβολή καυσίμου στις δεξαμενές σε φυσική θερμοκρασία και ανοιγμένη στους 15°C (όπως παραλαβή καυσίμου, εκροή δεξαμενών λόγω πώλησης καυσίμου από αντλία, διαρροή δεξαμενής) και τις εκροές των αντλιών βάσει της τρέχουσας θερμοκρασίας της συνδεδεμένης δεξαμενής. Συγκρίνει τις διαφορές κατά τη παραλαβή μεταξύ του συστήματος παρακολούθησης δεξαμενών και του παραστατικού παραλαβής, σε φυσική θερμοκρασία και μετά από αναγωγή σε 15°C και τις διαφορές εκροών μεταξύ των δεξαμενών και των αντλιών, με βάση τις μετρήσεις του συστήματος ή τα παραστατικά παραλαβής (πάλι σε φυσική θερμοκρασία και ανοιγμένη στους 15°C). Τα στοιχεία του παραστατικού αποστολής κατά την παραλαβή, καταχωρούνται στο σύστημα προκειμένου να μπορούν να συγκριθούν στη συνέχεια με τις μετρήσεις του συστήματος στις δεξαμενές και με αυτές των εκροών των αντλιών.

Στην Εικόνα 1 φαίνονται τα υποσυστήματα και οι δυνατότητες που προσφέρει το σύστημα εισροών-εκροών, ενώ στην Εικόνα 2 ο απαραίτητος εξοπλισμός.

ΑΠΟΤΕΛΕΙΤΑΙ ΑΠΟ:

- Υποσύστημα μέτρησης στάθμης και θερμοκρασίας των καυσίμων στις δεξαμενές.
- Υποσύστημα παρακολούθησης εκροών των καυσίμων από τις ηλεκτρονικές αντλίες.
- Κεντρική μονάδα (κονσόλα) ελέγχου και επεξεργασίας δεδομένων των υποσυστημάτων.
- Πρόγραμμα ενημέρωσης και αποστολής των στοιχείων στις δημόσιες αρχές (Γ.Γ.Π.Σ).

ΠΡΟΣΦΕΡΕΙ:

- Αδιάλειπτη μέτρηση στάθμης-όγκου καυσίμου, μέσα σε κάθε δεξαμενή.
- Παρακολούθηση –καταγραφή όλων των κινήσεων των αντλιών.
- Σύγκριση με τις αντίστοιχες μεταβολές των δεξαμενών.
- Υποσύστημα εισροών – Παραλαβή καυσίμου και ανίχνευση διαρροών.
- Συλλογή και διασφάλιση δεδομένων μετρήσεων.
- Παραγωγή δελτίων, αποστολή σε βάση παρακολούθησης.
- Σύνδεση με κατάλληλο τύπο εγκεκριμένου φορολογικού μηχανισμού.

Εικόνα 1: Τα υποσυστήματα και οι δυνατότητες που προσφέρει το σύστημα εισροών-εκροών

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΙΣΡΟΩΝ – ΕΚΡΟΩΝ



Υπολογιστής - Κονσόλα



Controller Αντλιών



Controller Βεργών



Βυθομετρική Βέργα



Φορολογικός Μηχανισμός



Εκτυπωτής Αποδείξεων

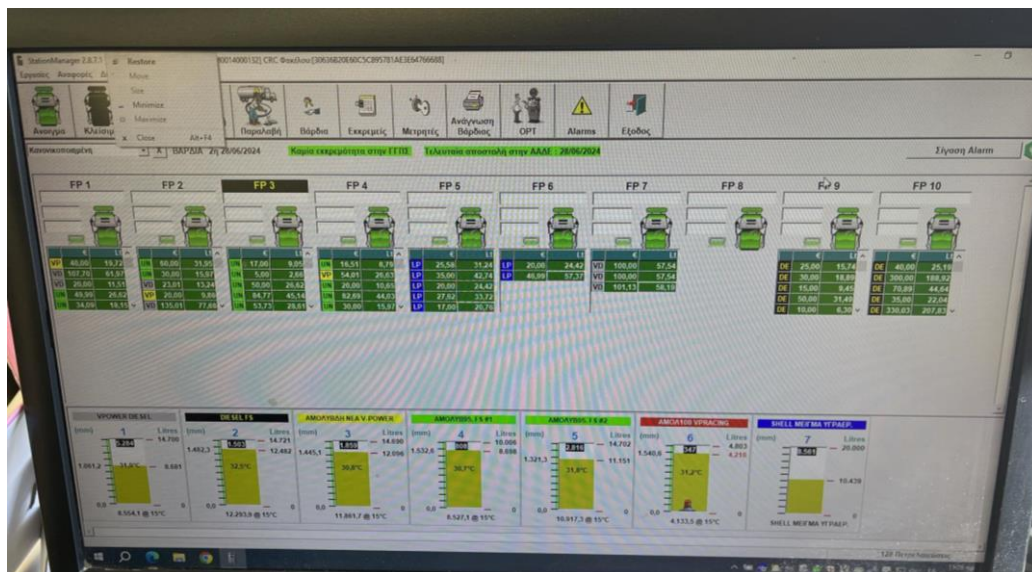
Εικόνα 2 Εξοπλισμός συστήματος εισροών-εκροών

Συμπεραίνεται, ότι το σύστημα εισροών-εκροών αποτελεί την πλέον ασφαλή και αποτελεσματική διαδικασία για τη μεταφορά των καυσίμων από το πρατήριο προς τα οχήματα των πελατών. Η διαχείριση του συστήματος είναι σημαντική για την αποφυγή απώλειας καυσίμων και τη διασφάλιση της ασφάλειας και της αποτελεσματικότητας των διαδικασιών.

1.2.7 Σημασία επαλήθευσης συντελεστών VCF

Η Εικόνα 3 απεικονίζει την οθόνη ενός υπολογιστή με το σύστημα εισροών-εκροών ενός πρατηρίου. Για κάθε δεξαμενή, αναγράφονται ο όγκος του καυσίμου στη θερμοκρασία της δεξαμενής και ο όγκος του καυσίμου στη θερμοκρασία των 15°C. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι το σύστημα εισροών-εκροών έχει ενσωματωμένους στο λογισμικό του τους πίνακες-και άρα τους συντελεστές- για την αναγωγή του όγκου σε θερμοκρασία αναφοράς. Έτσι, η σημασία της γνώσης των συντελεστών, επεκτείνεται και στη παράδοση καυσίμων από βυτία σε πρατήρια.

Η γνώση των ορθών και ακριβείς τιμών των συντελεστών VCF, είναι υψίστης σημασίας για την διαδικασία παράδοσης καυσίμων σε κάθε περίπτωση, αφού 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.



Εικόνα 3 Σύστημα εισροών- εκροών

2. Πρόσθετα

Τα πρόσθετα καυσίμων είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές ποσότητες στα καύσιμα για να βελτιώσουν την απόδοσή τους ή να προσθέσουν ιδιότητες που δεν υπήρχαν στο βασικό καύσιμο. Η ανάγκη χρήσης προσθέτων ξεκίνησε για να μετριάσει το πρόβλημα της αυτανάφλεξης της βενζίνης στον κινητήρα, που εμφανίζεται ως αποτέλεσμα υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Το γεγονός αυτό ονομάζεται "χτύπημα" (ή κρότος) και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στον κινητήρα. Έτσι, τα πρόσθετα "κατά του κρότου" ή "αντικροτικά πρόσθετα" εισήχθησαν στα καύσιμα στα τέλη της δεκαετίας του 1920. Επρόκειτο για οργανομεταλλικές ενώσεις με βάση το μόλυβδο που πρόσδιδαν στο καύσιμο την επιθυμητή αντικροτική συμπεριφορά. Ωστόσο, οι ανησυχίες για τη περιβαλλοντική υποβάθμιση που επέφεραν, οδήγησαν σε αλλαγές στη νομοθεσία, με τις οργανικές ενώσεις να είναι οι πλέον χρησιμοποιούμενες στον ανεπτυγμένο κόσμο. [7]

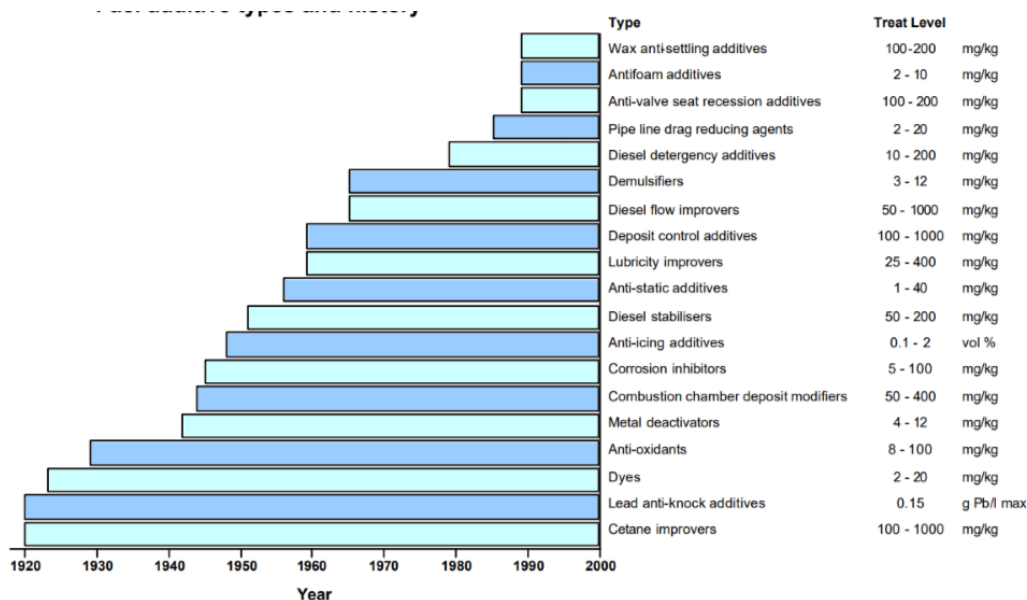
2.1 Σημαντικές εξελίξεις στη χρήση πρόσθετων στη βενζίνη

Οι συνεχείς εξελίξεις στο σχεδιασμό και την τεχνολογία των **βενζινοκινητήρων** και η αναβάθμιση των διυλιστηρίων στο πέρασμα των χρόνων, οδήγησε σε αύξηση της χρήσης πρόσθετων στη βενζίνη, πέρα των αντικροτικών προσθέτων. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί πρόσθετα που λειτουργούν και σε περιοχές εκτός του θαλάμου καύσης, για την αντιμετώπιση προβλημάτων που προκύπτουν από φθορά ή αστοχία των εξαρτημάτων του συστήματος παροχής καυσίμου λόγω φθοράς ή συσσώρευσης ιζημάτων κ.α. Τα **αντιοξειδωτικά** πρόσθετα, για παράδειγμα, εισήχθησαν τη δεκαετία του 1930 για να καταπολεμήσουν την τάση των συστατικών των βενζινών, που προήλθαν από πυρόλυση, να οξειδώνονται και να δημιουργούν κομμωδεις ουσίες. Τα προϊόντα αυτά έγιναν πιο σημαντικά τη δεκαετία του 1970, όταν η αυξημένη χρήση της καταλυτικής πυρόλυσης, για την αύξηση των επιπέδων παραγωγής βενζίνης και ντίζελ στα διυλιστήρια, αύξησε τα επίπεδα των ασταθών ολεφινικών ενώσεων στα καύσιμα αυτά. Πιο πρόσφατα, τα **καθαριστικά** και τα **διασκορπιστικά** πρόσθετα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για τη μείωση της συσσώρευσης εναποθέσεων στο σύστημα εισαγωγής του κινητήρα και την εξάλειψη των πιθανών προβλημάτων απόδοσης και εκπομπών που μπορεί να προκαλέσουν αυτές οι εναποθέσεις. [7]

2.2 Σημαντικές εξελίξεις στη χρήση προσθέτων ντίζελ

Και πάλι, η αυξανόμενη ζήτηση καυσίμων ντίζελ και η εξέλιξη της τεχνολογίας των κινητήρων ντίζελ οδήγησε στην αύξηση της χρήσης προσθέτων ντίζελ. Η εισαγωγή των προσθέτων **βελτιωτικών ροής** ήταν το κλειδί για την αύξηση της διαθεσιμότητας του καυσίμου ντίζελ καθώς - χωρίς αυτά τα πρόσθετα - είναι πιθανό ότι το χειμώνα οι επιδόσεις των πετρελαιοκίνητων οχημάτων δεν θα μπορούσαν να διατηρηθούν χωρίς επιπρόσθετο κόστος είτε των διυλιστηρίων, είτε κόστος που αφορά το σύστημα καυσίμων των οχημάτων. Η ανάγκη παραγωγής αυξημένων ποσοτήτων καυσίμου ντίζελ από μειωμένες ποσότητες ακατέργαστου πετρελαίου, στα τέλη της δεκαετίας του 1970, σήμαινε ότι έπρεπε να αναμιχθεί καύσιμο ντίζελ υψηλού αριθμού κετανίου με ντίζελ χαμηλού αριθμού κετανίου. Τα **βελτιωτικά αριθμού κετανίου** ήταν τότε απαραίτητα για τη διατήρηση ή την αύξηση του αριθμού κετανίου, του βασικού δείκτη της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου ντίζελ. Πιο πρόσφατα, η περιβαλλοντική νομοθεσία ενίσχυσε την ανάγκη για **καθαριστικά πρόσθετα** για να διατηρείται ο κινητήρας καθαρός και να διατηρείται μακροπρόθεσμα η απόδοση των εκπομπών ρύπων. Επίσης, μέσω της εισαγωγής καυσίμων πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, οδήγησε στην ανάγκη για **βελτιωτικά πρόσθετα λιπαντικής ικανότητας**. [7]

Μια ένδειξη των κατά προσέγγιση ημερομηνιών εισαγωγής των κυριότερων τύπων πρόσθετων καυσίμων δίνεται στην Εικόνα 4. Φαίνεται ότι νέοι τομείς εφαρμογής εξακολουθούν να αναδύονται καθώς οι κατασκευαστές αναπτύσσουν νέους κινητήρες. [7]



Εικόνα 4 Τύποι πρόσθετων και χρονολογία εισαγωγής των στα καύσιμα

3. Οξυγονούχα συστατικά

Τα οξυγονούχα συστατικά πρωτοεμφανίστηκαν στη βενζίνη ως αντικροτικά 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, αντικαθιστώντας τα τοξικά πρόσθετα που περιείχαν μόλυβδο, και έκτοτε κυριαρχούν ως πρόσθετα στην αμόλυβδη πια βενζίνη. 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. Μερικές από τις ιδιότητες των οξυγονούχων συστατικών εμφανίζονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί. [1]

Πίνακας 1 Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών [1]

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

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. Τα **μειονεκτήματα** τους, που περιορίζουν την χρήση τους εντός συγκεκριμένων ορίων, είναι ότι ελαττώνουν τη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου λόγω της παρουσίας οξυγόνου, επιδρούν στην πτητικότητα, μεταβάλλουν την επίδραση της υγρασίας με τη βενζίνη και αλληλοεπιδρούν με τα υλικά του συστήματος τροφοδοσίας και αποθήκευσης [1]. Οι επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις τους σε βενζίνες της ελληνικής αγοράς σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 228 εμφανίζονται στους παρακάτω Πίνακας 2.

Πίνακας 2 Περιεκτικότητα οξυγονούχων συστατικών στις βενζίνες της ελληνικής αγοράς (O: 2.7% κ.β.) σύμφωνα με το EN228 [8]

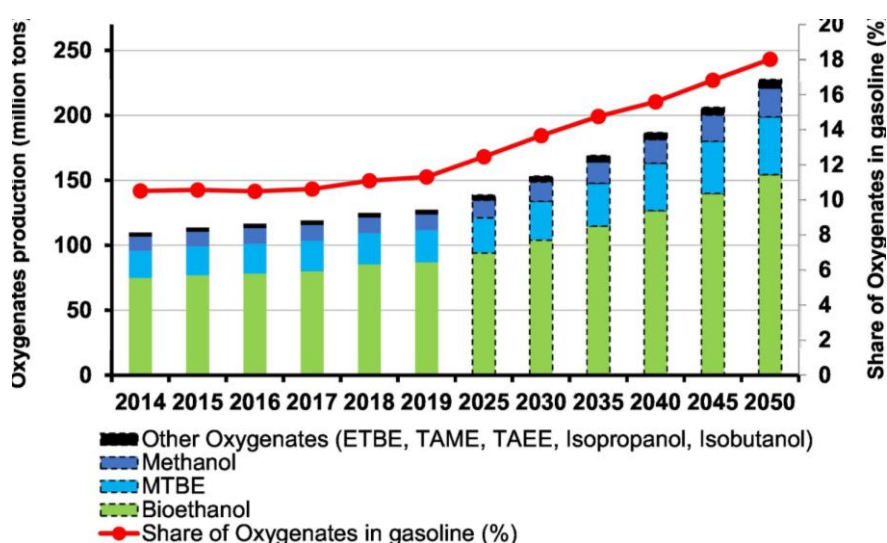
Οξυγονούχο συστατικό	Μέγιστη περιεκτικότητα (% κ.ο.)	Μέθοδος Ελέγχου
Μεθανόλη	3,0	EN 1601 EN 13132 EN 14517
Αιθανόλη	5,0	
Ισοπροπανόλη	} Τόσα ώστε η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο να είναι κάτω από 2,7% κ.β.	
ι-βουτανόλη		
τ-βουτανόλη		
Αιθέρες (με τουλάχιστον 5 άτομα άνθρακα)		
Λουπά οξυγονούχα		

Πίνακας 3 Περιεκτικότητα οξυγονούχων συστατικών στις βενζίνες της ελληνικής αγοράς (O: 3.7% κ.β.) σύμφωνα με το EN228 [8]

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		

Αξίζει να σημειωθεί ότι απαιτούνται μεγάλες ποσότητες οξυγονούχων συστατικών (έως 15% vol. οξυγονούχων για την αύξηση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης, σε αντίθεση με τα πρόσθετα που αντικατέστησαν στα οποία απαιτούνται πολύ μικρές ποσότητες (~100 ppm). Επομένως, αυτές οι οργανικές ενώσεις δεν είναι πρόσθετα ,αλλά στην ουσία αποτελούν συστατικά της βενζίνης.[9]

Στο Διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται παραγωγή οξυγονούχων συστατικών της βενζίνης παγκοσμίως καθώς και μια πρόβλεψη έως το 2050. Στον οριζοντα σχεδιασμού έως το 2050, προβλέπεται σημαντική μείωση του ρυθμού αύξησης της ζήτησης για βενζίνη κινητήρων, λόγω των τάσεων προς την ηλεκτροκίνηση και την αύξηση της απόδοσης των κινητήρων εσωτερικής καύσης, καθώς και της δυνατότητας αυξημένης παραγωγής οξυγονούχων ενώσεων βενζίνης.[10]



Διάγραμμα 1 Παγκόσμια παραγωγή οξυγονούχων συστατικών της βενζίνης.

3.1 Οι αλκοόλες ως οξυγονούχα συστατικά καυσίμων

3.1.1 Ιστορική αναδρομή των αλκοολών

Ιστορικά, η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο σε κινητήρες εσωτερικής καύσης αυτοκινήτων από τον Γερμανό εφευρέτη Nikolaus August Otto το 1876 [9]. Ωστόσο, η βενζίνη ήταν το πιο δημοφιλές καύσιμο εκείνη την εποχή και η βιομηχανία δεν αποδέχθηκε ένα εναλλακτικό καύσιμο που θα λειτουργούσε ανταγωνιστικά. Όταν ξεκίνησε το εμπόριο πετρελαίου του 1973, οι τιμές των καυσίμων αυξήθηκαν και υπήρξαν και ελλείψεις. Αυτό έφερε το ενδιαφέρον για τα ανανεώσιμα καύσιμα όπως η αιθανόλη, η οποία είχε σκοπό να αυξήσει την διαθεσιμότητα της βενζίνης και να μειώσει την εξάρτηση από το εισαγόμενο πετρέλαιο. Η ανώτερη αποδεκτή περιεκτικότητα EtOH σε βενζίνη στην Ευρώπη είναι 10% v/v. [11]

3.1.2 Παραγωγή αιθανόλης [1]

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** (syngas).

Η αιθανόλη που παράγεται μέσω της αναερόβιας ζύμωσης είναι γνωστή ως βιοαιθανόλη. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται απλά σάκχαρα που περιέχονται σε βιομάζα όπως το καλαμπόκι (κριθάρι ή σιτάρι) και με την βοήθεια της ζυμάσης- ένα ένζυμο της ζύμης- μετατρέπει τα απλά σάκχαρα σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Ο ζυμωμένος πολτός περιέχει περίπου 10% αλκοόλη καθώς επίσης και τα μη-ζυμώσιμα στερεά από το καλαμπόκι και τα κτύπα ζύμης. Με απόσταξη θα διαχωριστεί η αλκοόλη από τα στερεά και το νερό, αφήνοντας ένα τελικό προϊόν με περιεκτικότητα περίπου 96% αιθανόλη και 4% νερό. Το υπόλοιπο νερό θα αφαιρεθεί μέσω συστήματος αφύγρανσης.

Η πρώτη χώρα που χρησιμοποίησε τη βιοαιθανόλη σαν καύσιμο MEK σε ευρεία εμπορική κλίμακα ήταν η Βραζιλία, από πρώτη ύλη ζαχαροκάλαμο. Σταδιακά η χρήση της επεκτάθηκε και σε άλλες χώρες με πρωταγωνιστή τις ΗΠΑ από πρώτη ύλη παραγωγής το καλαμπόκι, ενώ σημαντικός χρήστης αναδεικνύεται και η ΕΕ, με πρώτες ύλες από σιτηρά, ζαχαρότευτλα. Πέραν της καθαρής βιοαιθανόλης (E100), στην ευρωπαϊκή αγορά αλλά και στην Βραζιλία ή ΗΠΑ υπάρχει και ο δεύτερος τύπος βιοαιθανόλης γνωστός και ως (E85), ο οποίος αποτελείται από μίγμα βιοαιθανόλης 85% (v/v) και 15% (v/v) αμόλυβδη βενζίνη. Υπάρχει συνεχής έρευνα για την εμπορική αξιοποίηση της βιοαιθανόλης από άλλες καλλιέργειες, καθώς και από κυτταρινούχα υλικά όπως απόβλητα ξύλου ή χαρτιού.

3.2 Οι αιθέρες ως οξυγονούχα συστατικά καυσίμων

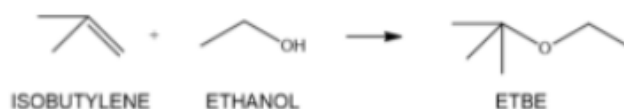
3.2.1 Ιστορική αναδρομή των αιθέρων

Ο πρώτος αιθέρας που χρησιμοποιήθηκε ευρέως από τη δεκαετία του 1990 στην ανάμειξη βενζίνης ήταν ο μεθυλο-τ-βουτυλαιθέρας (MTBE). Αρχικά, το MTBE χρησιμοποιήθηκε σε χαμηλό ποσοστό ως ενισχυτικό του αριθμού οκτανίου και αργότερα αναμείχθηκε σε υψηλότερη συγκέντρωση (10-15 % w/w) ως οξυγονούχο για να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις του Clean Air Act (Environmental Protection Agency, US 1990). Λόγω της αυξημένης ευαισθητοποίησης για τα περιβαλλοντικά προβλήματα, από το 2000, διάφορα κράτη περιόρισαν ή απαγόρευαν τη χρήση του MTBE. [12]

Άλλοι αιθέρες που χρησιμοποιούνται ως οξυγονούχα, όπως το ETBE, το TAME και το TAAE, εισήχθησαν ως πρόσθετα βενζίνης στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Το ETBE παρουσιάζεται ως "πράσινη" εναλλακτική λύση του MTBE, δεδομένου ότι παράγεται από ανανεώσιμη πηγή, τη βιοαιθανόλη.

3.2.2 Παραγωγή του ETBE

Η παρασκευή του αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρα (ETBE) γίνεται βιομηχανικά μέσω όξινα καταλυόμενης αντίδρασης αιθεροποίησης του ισοβουτυλενίου με αιθανόλη (Εξ. 1).



Εξ. 1: Αντίδραση παραγωγής ETBE

Η αντίδραση είναι εξώθερμη και ως καταλύτης χρησιμοποιείται όξινη ιονοεναλλακτική ρητίνη [13]. 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. [14]

3.3 Επίδραση οξυγονούχων συστατικών στις ιδιότητες βενζινών

3.3.1 Αριθμός Οκτανίου

Ο αριθμός οκτανίου αποτελεί μια κρίσιμη ιδιότητα καυσίμου σε μία Μ.Ε.Κ για την αντοχή στα χτυπήματα του κινητήρα. Κατά τη διάρκεια ενός κανονικού κύκλου καύσης (χωρίς χτυπήματα), ένα μέτωπο φλόγας ταξιδεύει ομαλά από το σημείο ανάφλεξης (μπουζί) προς τα τοιχώματα του κυλίνδρου. Ο αριθμός οκτανίου διαφόρων υδρογονανθράκων σχετίζεται με την ικανότητά

τους να αντέχουν σε προ-αναφλέξιμες συνθήκες χωρίς να διασπαστούν σε είδη που θα μπορούσαν να αυταναφλεγούν πριν φτάσει η φλόγα στο συγκεκριμένο σημείο. [15]

Τα οξυγονούχα συστατικά έχουν υψηλό αριθμό οκτανίων, γι αυτό και ήταν κατάλληλα υποκατάστατα του μολύβδου. Η ακριβής πρόβλεψη του αριθμού οκτανίου των μιγμάτων βενζίνης, ωστόσο, καθίσταται δύσκολη καθώς εξαρτώνται και από την ποιότητα του καυσίμου στο οποίο προστίθενται. Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί εμφανίζονται οι προβλεπόμενες τιμές αριθμού οκτανίου ανάμιξης για τα συνηθέστερα οξυγονούχα συστατικά. [1]

Πίνακας 4 Αριθμός οκτανίου ανάμιξης οξυγονούχων συστατικών[1]

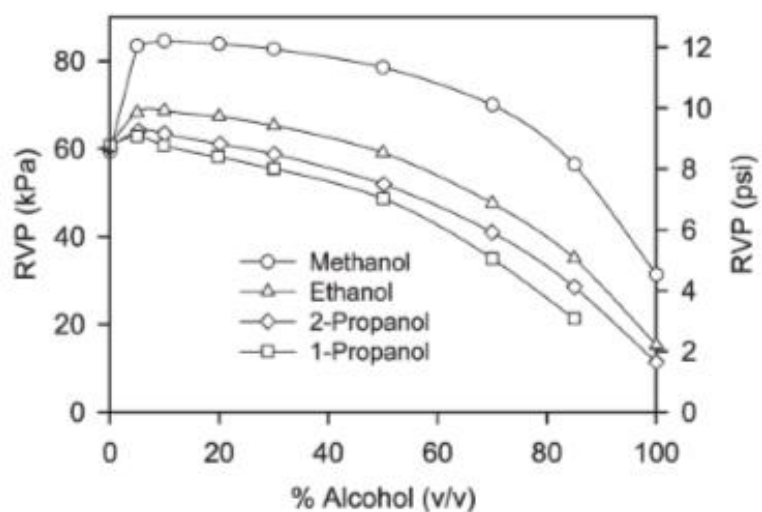
	BRON	BMON
Μεθανόλη	127-136	99-104
Αιθανόλη	120-135	100-106
Ισοπροπανόλη	117-133	93-97
T-βουτανόλη	104-110	90-98
Μεθανόλη/TBA 50/50	115-123	96-104
MTBE	115-123	98-105
ETBE	110-115	85-96
TAME	111-116	108-103

3.3.2 Τάση ατμών

Η τάση ατμών - αναφέρεται στην τάση μιας ουσίας να εξατμίζεται ή να μεταβαίνει από την υγρή φάση στην αέρια. Χρησιμοποιείται ως μέτρο της πτητικότητας και αποτελεί σημαντική ιδιότητα των καυσίμων βενζίνης αυτοκινήτων. Η τάση ατμών μπορεί να επηρεάσει την ορθή εκκίνηση του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, την τάση ατμόφραξης αντλιών καυσίμου σε παλαιότερους κινητήρες χωρίς ψεκασμό καυσίμου και την ποιότητα της εκκίνησης σε κινητήρες με ψεκασμό καυσίμου. Είναι επίσης κρίσιμος παράγοντας για την τήρηση των απαιτήσεων σε εκπομπές. [16], [17]

Η παρουσία **αλκοολών** στη βενζίνη συνήθως αυξάνει αρχικά την τάση ατμών και στη συνέχεια τη μειώνει καθώς αυξάνεται το ποσοστό της αλκοόλης. Αυτή η συμπεριφορά εξαρτάται από τον τύπο της αλκοόλης που προστίθενται (βλ. Διάγραμμα 2). Ειδικότερα:

- Τα μείγματα **μεθανόλης-βενζίνης** και **αιθανόλης-βενζίνης** έχουν RVP υψηλότερα από τη βασική βενζίνη σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων. Οι υψηλότερες τιμές RVP παρατηρήθηκαν με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (5-10%, v/v) αυτών των αλκοολών και αυτό διότι όταν αυτές οι αλκοόλες, αναμιγνύονται 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. [16]
- Οι **προπανόλες** και η **τ-βουτανόλη** έχουν RVP υψηλότερα από τη βασική βενζίνη μόνο σε συγκέντρωση 5-10% (v/v).
- Τα **άλλα τρία ισομερή βουτανόλης** μειώνουν το RVP όταν προστίθενται στη βασική βενζίνη σε οποιαδήποτε συγκέντρωση.



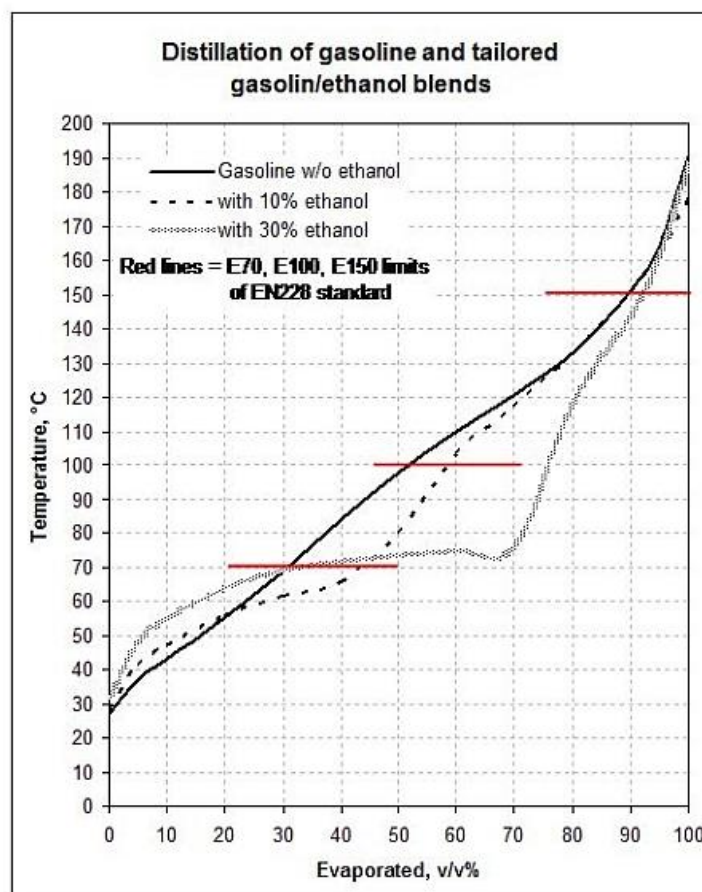
Διάγραμμα 2 RVPs μειγμάτων αλκοολών (C1-C3) με συμβατική βενζίνη

Οι παρούσα των **αιθέρων** ελαττώνει την τελική τάση ατμών του μίγματος. Η προσθήκη αιθέρων στη βενζίνη με αναλογίες μεταξύ 4 και 15 % κατ' όγκο MTBE οδηγεί σε ελαφριά αύξηση της τάσης ατμών Reid ,ενώ στην περίπτωση των οξυγονούχων TAME ή ETBE, η τάση ατμών κατά Reid μειώνεται ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα σε αιθέρα.(βλ.Πίνακας 5) [18]

Πίνακας 5 Επίδραση προσθήκης οξυγονούχων στο RVP βενζινιών

%V/V OXYGENATE	MTBE	TAME	ETBE
0	55.90	55.90	55.90
4	55.93	54.54	54.85
7	55.97	53.65	54.23
10	56.03	52.70	53.58
15	56.17	50.95	52.39

Στο Διάγραμμα 3 παρουσιάζεται η μεταβολή καμπύλης απόσταξης λόγω της προσθήκης αιθανόλης σε συγκεντρώσεις 0%, 10% και 30%. Ειδικότερα, το «μέτωπο» της απόσταξης αυξάνεται περισσότερο από το αναμενόμενο όταν η αιθανόλη αναμιγνύεται με βενζίνη, λόγω της αζεοτροπικής συμπεριφοράς του μίγματος. Όταν η αιθανόλη προστίθεται στη βενζίνη σε ποσοστό έως και 30% κατ' όγκο, η αύξηση του όγκου που εξατμίζεται στους 70 °C (E70) μπορεί να φτάσει έως και το 30%. Η επίδραση της αιθανόλης στα υπόλοιπα τμήματα της καμπύλης απόσταξης είναι μικρότερη. Όταν η αιθανόλη προστίθεται στη βενζίνη σε ποσοστό 10% κατά όγκο, το κλάσμα του μίγματος βενζίνης που εξατμίζεται στους 70 °C (E70) αυξάνεται κατά 10% κατ' όγκο σε σχέση με το αντίστοιχο κλάσμα εξατμησης στους 70 °C (E70) της συμβατικής βενζίνης. Αυτή είναι και η μέγιστη παρατηρούμενη διαφορά. [19]



Διάγραμμα 3 Παραδείγματα καμπυλών απόσταξης βενζίνης και προσαρμοσμένων μειγμάτων βενζίνης/αιθανόλης. [19]

Σε αντίθεση με τις αλκοόλες, οι αιθέρες δεν επηρεάζουν σημαντικά συγκεκριμένο τμήμα της καμπύλης απόσταξης. Επομένως, το ΕΤΒΕ αναμιγνύεται με τη βενζίνη με ομαλό, προβλέψιμο τρόπο όπως κάθε άλλος υδρογονάνθρακας που βράζει στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας [20]

3.3.3 Διαλυτότητα στο νερό

Το νερό μπορεί να εισέλθει στους βενζινοκινητήρες με δύο τρόπους: **σε διάλυμα με το καύσιμο** που απλώς το “αραιώνει” , μειώνοντας το ενεργειακό του περιεχόμενο (η επακόλουθη μείωση της οικονομίας καυσίμου είναι πολύ μικρή δεδομένου ότι άλλοι παράγοντες επιδρούν σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό) ή ως **ξεχωριστή φάση από τη βενζίνη** οι επιπτώσεις του οποίου σκιαγραφούνται παρακάτω. Ο διαχωρισμός φάσεων συμβαίνει συνήθως όταν υγρό νερό εισέρχεται στο σύστημα καυσίμου, όχι όταν υπάρχουν υδρατμοί. Αυτό μπορεί να συμβεί εάν οι εξαεριστήρες της δεξαμενής καυσίμου του αυτοκινήτου παραμείνουν ανοιχτοί, επιτρέποντας την είσοδο νερού από τη βροχή, την υγρασία του αέρα ή από τυχόν διαρροές. **Πώς όμως δημιουργείται αυτή η διακριτή φάση; [21]**

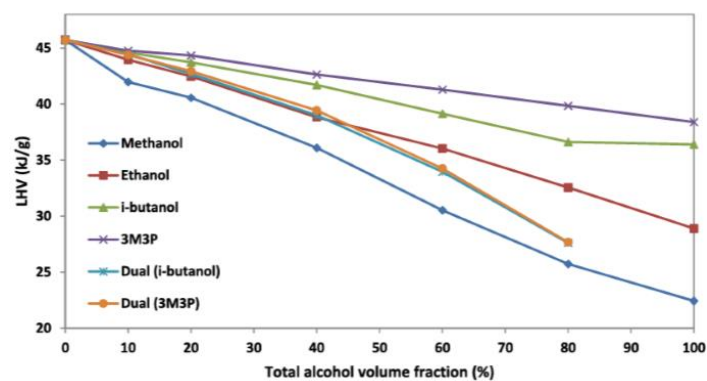
Χημικά, η αιθανόλη και το ETBE συμπεριφέρονται διαφορετικά. Η αιθανόλη, για παράδειγμα, θεωρείται απεριόριστα διαλυτή στο νερό, ενώ το ETBE έχει μικρή συγγένεια με το νερό. Επομένως, τα μείγματα **αιθανόλης/βενζίνης** μπορούν να διαλύσουν πολύ περισσότερο νερό από τη συμβατική βενζίνη, ενώ τα μείγματα **βενζίνης/ETBE** συμπεριφέρονται πολύ όπως η συμβατική βενζίνη όταν βρίσκονται παρουσία νερού. Ως εκ τούτου, όταν το νερό φτάσει στη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να διαλύσει το μείγμα βενζίνης, κάθε επιπλέον νερό θα διαχωριστεί από τη βενζίνη. Η ποσότητα του νερού που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί αυτός ο διαχωρισμός φάσεων ποικίλλει ανάλογα με τη θερμοκρασία και τον τύπο του οξυγονούχου. **Ποιές είναι όμως οι συνέπειες του φαινομένου;**

Ο διαχωρισμός φάσεων στη βενζίνη με μείγμα αιθανόλης μπορεί να είναι πιο επιζήμιος από ό,τι στα μείγματα ETBE και στην απλή βενζίνη. Όταν συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων σε μια βενζίνη με μείγμα αιθανόλης, η αιθανόλη τείνει να μεταναστεύσει στην υδατική φάση επειδή είναι περισσότερο εκλεκτική με το νερό από ότι είναι με την βενζίνη. Ως εκ τούτου, η δεύτερη φάση που μπορεί να εμφανιστεί στα μείγματα αιθανόλης περιέχει τόσο αιθανόλη όσο και νερό, σε αντίθεση με την περίπτωση των μειγμάτων MTBE και των συμβατικών βενζινών όπου η δεύτερη φάση είναι το νερό. **Συνεπώς**, αφού η αλκοόλη διαχωρίζεται από τη βενζίνη, δεν της προσδίδει τα ευεργετικές ιδιότητες για τις οποίες προστέθηκε, δηλαδή την αύξηση του αριθμού οκτανίου ,οπότε το τελικό καύσιμο έχει χαμηλότερο αριθμό οκτανίου με μειωμένη ποιότητα καύσης και κίνδυνο να τεθεί ακόμη και εκτός προδιαγραφών. Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, το μίγμα αιθανόλης-νερού που σχηματίζεται έχει χαμηλότερη πυκνότητα από την βενζίνη με αποτέλεσμα να εισέρχεται ευκολότερα στη δεξαμενή καυσίμου του οχήματος από το σύστημα διανομής καυσίμου ,και άρα μπορεί να τροφοδοτηθεί πρώτα αυτό στον κινητήρα προκαλώντας διακοπή στη λειτουργία του. Η "ανοχή της βενζίνης στο νερό", όπως ορίζεται στο D4814-10, μετράται ως η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φάσεων και εξαρτάται από την σύσταση του καυσίμου, την θερμοκρασία και την παρουσία συνδιαλύτη. [21],[1]

3.3.4 Θερμογόνος δύναμη

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4 παρατηρείται μια περίπου γραμμική τάση μείωσης της κατώτερης θερμογόνου δύναμης (LHV) με την αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγονούχα ,η οποία είναι εντονότερη όσο μειώνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα των αλκοολών, λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

Αν και η χαμηλότερη LHV σε συνδυασμό με την υψηλότερη στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου αυτών των αλκοολών - σε σύγκριση με τη βενζίνη - μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την οικονομία καυσίμου, τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά των αλκοολών αυτών κατά του κτυπήματος, καθώς και η δυνατότητα ψύξης /μείωσης της θερμοκρασίας του μίγματος αέρα-καυσίμου που εισέρχεται στον θάλαμο καύσης του κινητήρα, μπορούν να επιτρέψουν στον κινητήρα να λειτουργήσει με υψηλότερες σχέσεις συμπίεσης και μέγιστες πιέσεις, γεγονός που αυξάνει σημαντικά την απόδοση ισχύος. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη την υψηλότερη θερμότητα εξάτμισης, την πληρέστερη καύση και την υψηλότερη τιμή οκτανίων αυτών των αλκοολών, είναι δυνατόν να αντισταθμιστεί η μειωμένη οικονομία καυσίμου (λόγω μείωσης του LHV) ή ακόμη να επιτευχθεί καλύτερη απόδοση καυσίμου με τη χρήση αυτών των μειγμάτων [22]. Επιπρόσθετα, η αυξημένη πυκνότητα ανάμιξης των οξυγονούχων συστατικών εξισορροπεί εν μέρει τη μειωμένη οικονομία καυσίμου για οχήματα που δεν έχουν υποστεί μεταβολή προκειμένου να χρησιμοποιούν βενζίνη που περιέχει οξυγονούχα. [1]



Διάγραμμα 4 Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη του συνολικού κλάσματος όγκου για τα δοκιμασθέντα μείγματα. Τα σημεία είναι ο μέσος όρος τριών μετρήσεων. το μέσο τυπικό σφάλμα για όλα τα σημεία δεδομένων είναι 0,37 kJ/g

3.3.5 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 [1]. Στην υποενότητα «Επίδραση προσθήκης βιοκαυσίμων στην πυκνότητα του καυσίμου» δίνεται περισσότερη έμφαση στην επίδραση της προσθήκης βιοκαυσίμων στην τελική πυκνότητα του καυσίμου.

3.4 Άλλες επιδράσεις από την χρήση οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη

3.4.1 Εκπομπές οχημάτων/ποιότητα αέρα

Όσον αφορά τις εκπομπές των οχημάτων, οι κύριες επιπτώσεις της προσθήκης οξυγονούχων είναι [23]:

- Οι εκπομπές **μονοξειδίου του άνθρακα** είναι χαμηλότερες για τα οξυγονούχα καύσιμα. Η μείωση των εκπομπών CO είναι γενικά μικρότερη σε οχήματα με νεότερη τεχνολογία και μεγαλύτερη σε παλαιότερα οχήματα (καρμπυρατέρ, καταλύτες οξειδωσης).
- Οι εκπομπές **υδρογονανθράκων** από τα οχήματα μειώνονται γενικά όταν χρησιμοποιούνται οξυγονούχα καύσιμα. Τα οφέλη είναι μικρότερα σε οχήματα νέας τεχνολογίας και μεγαλύτερα σε παλαιότερα οχήματα με υψηλότερες εκπομπές.
- Οι εκπομπές **οξειδίων του αζώτου** δεν μεταβάλλονται σημαντικά από τις χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγονούχων, αλλά ορισμένες μελέτες δείχνουν αύξηση των εκπομπών NOx με τη χρήση οξυγονούχων.
- Τα οξυγονούχα καύσιμα μειώνουν τις **μη ρυθμιζόμενες εκπομπές**, όπως το βενζόλιο και το 1,3-βουταδιένιο, ενώ οι εκπομπές φορμαλδεΐδης δεν μεταβάλλονται σημαντικά, εκτός από λίγες περιπτώσεις. Οι εκπομπές τοξικών αλδευδών αυξάνονται όταν χρησιμοποιούνται οξυγονούχα.

3.4.2 Συμβατότητα υλικών

Τα υλικά διακρίνονται σε τρεις μεγάλες βασικές κατηγορίες: τα μέταλλα ,τα πολυμερή και τα κεραμικά, γι αυτό και θα αναλυθεί η συμβατότητα της βενζίνης με κάθε μια κατηγορία ξεχωριστά.

Μέταλλα

Μελέτες που αφορούν αιθέρες δείχνουν ότι δεν υπάρχουν επιζήμιες διαβρωτικές επιδράσεις στα μέταλλα που είναι κοινά στα συστήματα παροχής βενζίνης και ανεφοδιασμού καυσίμων. Αναφορικά με τις αλκοόλες, τα μείγματα βενζίνη/αιθανόλη και ιδίως μείγματα βενζίνη/μεθανόλη παρουσιάζουν προβλήματα συμβατότητας υλικών που είναι γνωστά στη βιομηχανία συστημάτων καυσίμου. Αυτά περιλαμβάνουν γενική και τοπική διάβρωση των ενεργών μετάλλων, γαλβανική διάβρωση, ηλεκτρολυτική διάβρωση, φθορά και διαχωρισμό υδατικών φάσεων. [24]

Πολυμερή

Ορισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται στα συστήματα καυσίμου τείνουν να υποβαθμίζονται με την πάροδο του χρόνου, όπως τα ελαστομερή υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των σωλήνων και των βαλβίδων. Η υποβάθμιση των ελαστομερών μπορεί να συμβεί για πολλούς λόγους. Η σύνθεση των ελαστομερών επηρεάζει επίσης τους ρυθμούς φθοράς τους και η υποβάθμιση ορισμένων παλαιότερων εξαρτημάτων διανομής καυσίμου μπορεί να επιταχυνθεί από την έκθεση σε οξυγονούχες ενώσεις. [23]

Κεραμικά

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει καμία αναφορά σε θέματα συμβατότητας ή διαπερατότητας των κεραμικών υλικών σε μείγματα καυσίμων με οξυγόνο. Ούτε υπάρχει κανένας λόγος να υποπτευόμαστε τέτοιου είδους προβλήματα. [25]

Το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου έχει δημοσιεύσει έγγραφα που προσδιορίζουν τα μέταλλα και πολυμερή που συνιστώνται και δεν συνιστώνται για χρήση με οξυγονούχα καύσιμα. [24]

3.4.3 Επιπτώσεις στο νερό

Τα οξυγονωμένα καύσιμα μπορεί να εισχωρήσουν στο υπέδαφος κατά τη διύλιση, διανομή και αποθήκευση των καυσίμων. Σε σύγκριση με άλλα πετρελαϊκά συστατικά, οι οξυγονούχες ενώσεις των καυσίμων είναι σημαντικά πιο υδατοδιαλυτές και δεν προσροφώνται τόσο εύκολα στα σωματίδια του εδάφους, επιτρέποντάς τους να κινούνται μακρύτερα και ταχύτερα στα υπόγεια ύδατα. Επιπλέον, εν μέρει λόγω της μοριακής τους δομής, οι αιθέρες, συμπεριλαμβανομένου του MTBE, έχει αποδειχθεί ότι, μόλις βρεθούν στα υπόγεια ύδατα, βιοδιασπώνται αργά και είναι πιο ανθεκτικές από άλλες ενώσεις που σχετίζονται με τη βενζίνη. Η ανθεκτικότητα και η κινητικότητα του MTBE στο υπόγειο περιβάλλον, σε συνδυασμό με τη σχετικά μεγάλη περιεκτικότητά του στο καύσιμο, καθιστούν συχνή την ανίχνευσή του σε υπόγεια υδατικά συστήματα. Το σχετικά χαμηλό όριο οσμής και γεύσης του MTBE καθιστά πολλά από αυτά τα αποθέματα πόσιμου νερού άχρηστα, ακόμη και αν τα επίπεδα μόλυνσης από MTBE είναι χαμηλά. [26]

Οι ανησυχίες σχετικά με την πιθανή μόλυνση των υπόγειων υδάτων από το MTBE οδήγησαν αρκετές πολιτείες της **Αμερικής** να εξετάσουν ή να θεσπίσουν απαγορεύσεις του MTBE. Ως αποτέλεσμα, το ενδιαφέρον για τη χρήση εναλλακτικών οξυγονούχων έχει αυξηθεί σημαντικά. Ωστόσο, μέχρι σήμερα, οι γνώσεις μας για την περιβαλλοντική υποβάθμιση των οξυγονούχων DIPE, ETBE, TAME και TBA εξακολουθεί να είναι αρκετά περιορισμένη, λόγω των δυσκολιών στην οριοθέτηση των επιπτώσεων τους στο περιβάλλον, της έλλειψης οργανωμένων και συστηματικών μελετών και της έλλειψης νομικής υποχρέωσης για την ανάλυσή τους. [26]

Η νομοθεσία της **Ε.Ε**, για τους οξυγονούχους αιθέρες της βενζίνης, δεν προβλέπει κάποιον γενικό κανονισμό, παρά μόνο λίγους περιορισμούς που αφορούν στην περιεκτικότητά του MTBE στο πόσιμο νερό και τα υπόγεια ύδατα. Ο κύριος λόγος για την έλλειψη ρυθμιστικών ορίων και ιδίως προτύπων ποιότητας του πόσιμου νερού σχετίζεται με το γεγονός ότι ο Π.Ο.Υ αποφάσισε να μην καταρτίσει κατευθυντήρια γραμμή για το MTBE δεδομένου ότι τα γνωστά όρια οσμής και γεύσης είναι 4 έως 5 τάξεις μεγέθους χαμηλότερα από τη συγκέντρωση εκείνη που είναι ικανή να προκαλέσει προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία, όπως προκύπτει από διάφορες τοξικολογικές μελέτες. Μόνο η Δανία έχει ένα νομικά επιβαλλόμενο πρότυπο ποιότητας πόσιμου νερού για το MTBE, με όριο 5 μg/l (BEK, 2007). [27]

3.4.4 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Ο κίνδυνος από τις επιπτώσεις στην υγεία που επιφέρει η έκθεση του ανθρώπου σε οξυγονούχα, όπως συμβαίνει με όλες τις χημικές ουσίες, εξαρτάται κυρίως από την τοξικότητα του ρύπου και το βαθμό έκθεσης. Μπορεί επίσης να επηρεαστεί από τα ατομικά χαρακτηριστικά ενός ατόμου, όπως η ηλικία, το φύλο, η γενική υγεία και το γενετικό προφίλ. [28]

Τα οξυγονούχα για τα οποία έχουμε τις περισσότερες πληροφορίες για την υγεία είναι η αιθανόλη και το MTBE. Η έκθεση του ανθρώπου σε υψηλά επίπεδα αιθανόλης ή MTBE στον αέρα μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό των ματιών και της αναπνευστικής οδού και επιπτώσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Οι επιδράσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα μπορεί να περιλαμβάνουν πονοκεφάλους, ζάλη, ναυτία και αίσθημα αποπροσανατολισμού ή σύγχυσης. Οι βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις στην υγεία από την έκθεση σε υψηλό επίπεδο στον αέρα σε άλλα οξυγονούχα είναι πιθανώς παρόμοιες. [28]

Μελέτες σε πειραματόζωα έχουν αξιολογήσει τις επιπτώσεις στην υγεία από τη μακροχρόνια έκθεση (δηλαδή μήνες έως χρόνια) μέσω της κατάποσης και της εισπνοής υψηλών επιπέδων οξυγονούχων ενώσεων. Οι μελέτες αυτές δείχνουν ότι η μακροχρόνια έκθεση σε υψηλά επίπεδα οξυγονούχων ενώσεων προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στο ήπαρ, τα νεφρά και το κεντρικό νευρικό σύστημα των πειραματόζωων. Δύο οξυγονούχα, το MTBE και το TAME, προκαλούν καρκίνο σε πειραματόζωα που εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα για το μεγαλύτερο μέρος ή το σύνολο της ζωής τους. Δεν είναι γνωστό αν αυτά ή άλλα οξυγονούχα προκαλούν καρκίνο στον άνθρωπο. [28]

5. Το FAME ως πρόσθετο στο καύσιμο ντίζελ

Στην παρούσα έκθεση, το βιοντίζελ αναφέρεται στο καύσιμο (συνήθως αποκαλούμενο μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων - FAME) που παράγεται από ανανεώσιμα λίπη, έλαια ή/και γράσα και πληροί το πιο πρόσφατο διεθνές πρότυπο ASTM D6751. Το βιοντίζελ μπορεί να αντικαταστήσει άμεσα ή να αναμιχθεί με αποσταγμένα και υπολειμματικά μαζούτ, όπως το πετρέλαιο ντίζελ ή το πετρέλαιο θέρμανσης. [29]. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 590 (2009), το βιοντίζελ αναμειγνύεται με το πετρέλαιο κίνησης με μέγιστη περιεκτικότητα το 7% κατ' όγκο. [45]

5.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα [30]

Το βιοντίζελ έχει πολλά διακριτά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το πετροντίζελ, εκτός του ότι είναι πλήρως ανταγωνιστικό με το πετροντίζελ στις περισσότερες τεχνικές πτυχές:

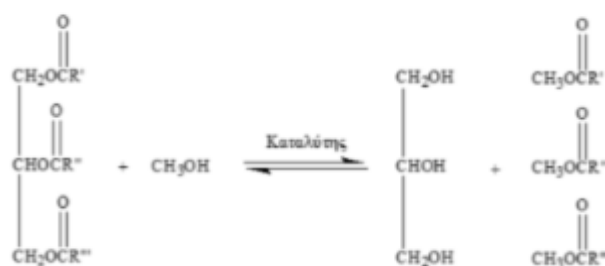
- Παραγωγή από έναν ανανεώσιμο εγχώριο πόρο, μειώνοντας έτσι την εξάρτηση από το πετρέλαιο και διατηρώντας το.
- Βιοδιασπασιμότητα.
- Μείωση των περισσότερων εκπομπών καυσαερίων (με εξαίρεση τα οξείδια του αζώτου, NOx).
- Υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, που οδηγεί σε ασφαλέστερο χειρισμό και αποθήκευση.
- Εξαιρετική λιπαντική ικανότητα, γεγονός που αποκτά συνεχώς μεγαλύτερη σημασία με την έλευση των καυσίμων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, τα οποία έχουν μειώσει σημαντικά τη λιπαντική ικανότητα. Η προσθήκη βιοντίζελ σε χαμηλά επίπεδα (1-2%) αποκαθιστά τη λιπαντικότητα.

Ορισμένα προβλήματα που σχετίζονται με το βιοντίζελ είναι η εγγενής **υψηλότερη τιμή** του, η οποία σε πολλές χώρες αντισταθμίζεται από νομοθετικά και κανονιστικά κίνητρα ή επιδοτήσεις

με τη μορφή μειωμένων ειδικών φόρων κατανάλωσης, οι **ελαφρώς αυξημένες εκπομπές NOx** καυσαερίων (όπως αναφέρθηκε παραπάνω), η **οξειδωτική σταθερότητα** όταν εκτίθεται στον αέρα και οι ιδιότητες **ψυχρής ροής** που είναι ιδιαίτερα σημαντικές σε περιοχές όπως η Βόρεια Αμερική. Η υψηλότερη τιμή μπορεί επίσης να αντισταθμιστεί (εν μέρει) από τη χρήση φθινοτέρων πρώτων υλών, γεγονός που έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον για υλικά όπως τα χρησιμοποιημένα έλαια (π.χ. χρησιμοποιημένα τηγανέλαια).

5.2 Παραγωγή και ιδιότητες FAME

Η μέθοδος **παραγωγής** βιοντίζελ που εφαρμόζεται παγκόσμια σε βιομηχανικό επίπεδο είναι αυτή της αλκοόλυσης (μετεστεροποίησης) των τριγλυκεριδίων. Κατά την αντίδραση αυτή, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μία αλκοόλη παρουσία καταλύτη, παράγοντας ένα μίγμα αλκυλεστέρων των λιπαρών οξέων και γλυκερίνης, σύμφωνα με την παρακάτω γενική χημική εξίσωση [1]



Εξ. 2: Αντίδραση σχηματισμού FAME

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι οι ακόλουθοι:

1. Η χρησιμοποιούμενη αλκοόλη και μοριακή αναλογία
2. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση
3. Ο τύπος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη και η συγκέντρωσή του
4. Η καθαρότητα των αντιδρώντων (περιεχόμενα λιπαρά οξέα και υγρασία)
5. Η ανάμιξη

Ειδικότερα, η μέγιστη απόδοση σε εστέρες συμβαίνει σε θερμοκρασία 60-80°C, υπό ατμοσφαιρική πίεση σε μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου 6:1 (περίσσεια 100% για να αυξηθεί η απόδοση παραγωγής μεθυλεστέρα). Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αλειφατικές αλκοόλες που έχουν από 1 έως 8 άτομα άνθρακα στο μόριο τους με τις πιο συνηθισμένες να είναι η αιθανόλη αλλά και η μεθανόλη. Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες κατηγοριοποιούνται σε όξινους, βασικούς και ένζυμα. Όσον αφορά τη συγκέντρωση του καταλύτη, έχει αναφερθεί ότι με συγκέντρωση μεταξύ 0,5% και 1% αλκαλικού καταλύτη, παίρνουμε απόδοση σε εστέρες 94-99%. Υπό τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, ακατέργαστα έλαια δίνουν αποδόσεις της τάξεως του 67-84%, ενώ επεξεργασμένα δίνουν 94-97%. Αυτό συμβαίνει διότι τα περιεχόμενα λιπαρά οξέα αντιδρούν με τον αλκαλικό καταλύτη σχηματίζοντας σάπωνες. Οι τελευταίοι δημιουργούνται επίσης σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας του ελαίου. Τέλος η ανάμιξη αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς αποτρέπει τον σχηματισμό δύο αδιάλυτων φάσεων [1]

Οι **ιδιότητες** των FAME διαφέρουν ανάλογα την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τους. Αυτές οι πρώτες ύλες περιλαμβάνουν τα πιο κοινά φυτικά έλαια (π.χ. σόγια, βαμβακόσπορος, φοίνικας, φυστίκι, ελαιοκράμβη/κανόλα, ηλιάνθος, κρόκος, καρύδα) και ζωικά λίπη (συνήθως ταλγός), καθώς και απόβλητα έλαια (π.χ. χρησιμοποιημένα έλαια τηγανίσματος) ή διάφορους συνδυασμούς αυτών των πρώτων υλών. Η επιλογή της πρώτης ύλης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωγραφία. Ανάλογα με την προέλευση και την ποιότητα της πρώτης ύλης, ενδέχεται να απαιτούνται αλλαγές στη διαδικασία παραγωγής [30]. Στον Πίνακα 6 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα βασικότερα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ.

Πίνακας 6 Φυσικοχημικές ιδιότητες FAME

Πρώτη Ύλη	Σημείο Τήξης	Ασαπνοποίηση + Νερό	Πυκνότητα (15)	Ιξώδες (40)	Αριθμός κετανίου	Ανώτερη Θερμογόνος δύναμη	Σημείο ανάφλεξης	Αριθμός σαπυνοποίησης	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
Φοινκέλαιο	42-45	0,03	918	44,79	42		267	208,63	48 - 58
Φυστικέλαιο	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	-

Ωστόσο σε κάθε περίπτωση το σύνολο των τεχνικών προδιαγραφών και μεθόδων ελέγχου για τους εμπορικά διαθέσιμους FAME που προορίζονται για καύσιμα κινητήρων αυτανάφλεξης πρέπει να βρίσκονται εντός προδιαγραφών, όπως ορίζει το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214, οι απαιτήσεις του οποίου παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 7.

Πίνακας 7 Προδιαγραφές FAME σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 [32]

Ιδιότητα	Μονάδα Μέτρησης	Όρια		Μέθοδος Ελέγχου
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	% (m/m)	-	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	8	-	EN 14112
Αριθμός Οξέος	mgKOH/gr	-	0,50	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)	-	0,20	EN 14110
Περιεκτικότητα σε Μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,7	EN 14105
Περιεκτικότητα σε Διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Περιεκτικότητα σε Τριγλυκερίδι	% (m/m)	-	0,20	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	-	5,0	EN 14108 EN 14109
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/kg	-	4	EN 14107

5.3 Επίδραση του FAME στις εκπομπές ρύπων

Το βιοντίζελ είναι βιοαποικοδομήσιμο, μη τοξικό καύσιμο και δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις. Επίσης περιέχει πολύ μικρή ποσότητα θείου, σχεδόν μηδενική, γεγονός που μηδενίζει τις εκπομπές οξειδίων του θείου (SO_x) στα καυσαέρια την στιγμή που αποτελεί έναν από τους κυριότερους ρύπους του συμβατικού ντίζελ κίνησης. 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 (NO_x), 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. [1]

5.4 Επίδραση βιοντίζελ σε άλλα χαρακτηριστικά του κινητήρα

Έπειτα από μελέτη της συμπεριφοράς του βιοντίζελ σε διάφορα χαρακτηριστικά του κινητήρα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: [1]

- 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.
- 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.
- Το FAME δεν είναι συμβατό με ορισμένα ελαστομερή και φυσικά καουτσούκ με αποτέλεσμα να προκαλεί προβλήματα στο σύστημα διανομής καυσίμου ιδίως όταν χρησιμοποιείται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε μείγματα με πετρελαϊκό ντίζελ.

5.5 Μικροβιακή ανάπτυξη στο βιοντίζελ

Υπάρχουν είδη ενζύμων, μυκήτων και βακτηρίων που αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια μεταξύ του καυσίμου και οποιουδήποτε αδέσμευτου νερού που έχει συσσωρευτεί στο κατώτατο μέρος της δεξαμενής. Αυτοί οι οργανισμοί δημιουργούν λάσπη και γλίτσα, που μπορούν να προκαλέσουν απόφραξη των φίλτρων. Επιπλέον, κάποια είδη οργανισμών μετατρέπουν το θείο που περιέχεται στο καύσιμο σε θειικό οξύ, το οποίο μπορεί να διαβρώσει τις μεταλλικές δεξαμενές.

Τη λύση στο πρόβλημα της μικροβιακής ανάπτυξης στο βιοντίζελ δίνουν τα βιοκτόνα. Αυτές οι χημικές ουσίες καταστρέφουν τα βακτήρια και αναστέλλουν την ανάπτυξη του μικροβιακού φορτίου στις δεξαμενές καυσίμων για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να επηρεάζουν την καύση του ντίζελ ή την απόδοση της μηχανής. Ωστόσο, τα προϊόντα αυτά είναι πολύ τοξικά, και απαιτείται μόνο μικρή ποσότητα για να αναστείλουν την ανάπτυξη των μικροβίων. Πρέπει να χρησιμοποιούνται αυστηρά σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. [1]

6. Πυκνότητα

6.1 Ορισμός πυκνότητας

Η πυκνότητα αποτελεί μια φυσική ιδιότητα των υλικών σωμάτων και ορίζεται ως το ποσό της μάζας που περιέχεται σε μια μονάδα όγκου. Συμβολίζεται συνήθως με το γράμμα «ρ» και μπορεί να μετρηθεί σε διάφορες μονάδες, όπως κιλά ανά κυβικό μέτρο (kg/m^3) ή γραμμάρια ανά κυβικό εκατοστόμετρο (g/cm^3 ή ισοδύναμα g/mL). Στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων (S.I.) μονάδα μέτρησης της πυκνότητας είναι το 1 kg/m^3 . Μαθηματικά, η πυκνότητα (ρ) μπορεί να οριστεί ως:

$$\rho = m/V$$

όπου, ρ: η πυκνότητα του δείγματος m: η μάζα του δείγματος V: ο όγκος του δείγματος

Η θέρμανση μιας ουσίας προκαλεί την επιτάχυνση των μορίων και την ελαφρά μεγαλύτερη διασπορά μεταξύ τους, καταλαμβάνοντας μεγαλύτερο όγκο που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας. Αντίστοιχα η ψύξη μιας ουσίας προκαλεί την επιβράδυνση των μορίων και την ελαφρά προσέγγιση/σύγκλιση μεταξύ τους, καταλαμβάνοντας μικρότερο όγκο που οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η πυκνότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία. Επειδή η πυκνότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, απαιτείται η συνοδεία κάθε τιμής πυκνότητας με τη θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση.

[33]

6.2 Πρότυπες μέθοδοι μέτρησης πυκνότητας

καυσίμων [52],[53],[31]

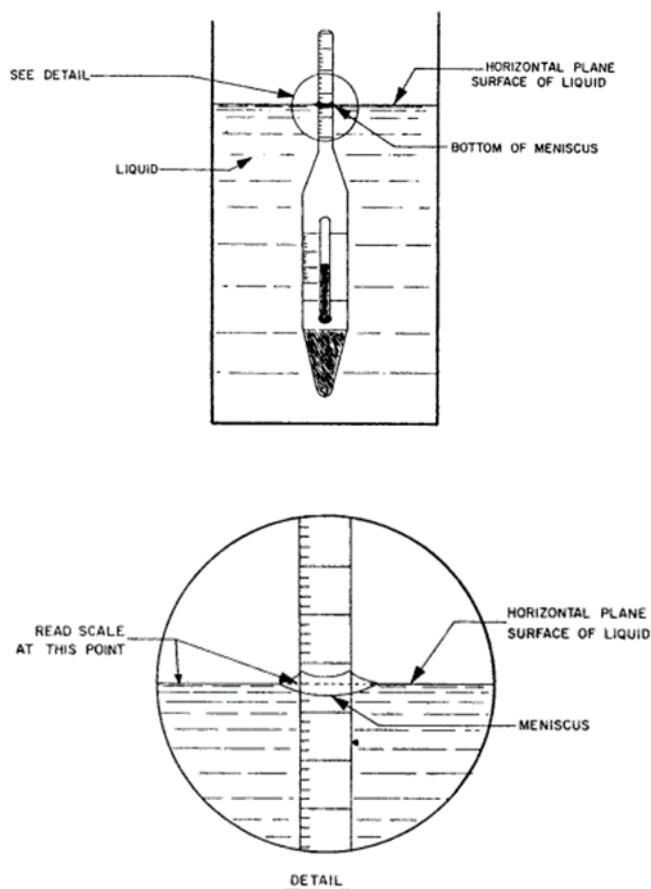
Οι πρότυπες μέθοδοι μέτρησης πυκνότητας υγρών καυσίμων είναι συγκεκριμένες τεχνικές διαδικασίες που καθορίζουν πώς πρέπει να πραγματοποιείται η μέτρηση της πυκνότητας των υγρών καυσίμων, όπως του αργού πετρελαίου και των παραγωγών του. Οργανισμοί τυποποίησης όπως η ASTM (American Society for Testing and Materials) και η ISO (International Organization for Standardization) έχουν θεσπίσει κατευθυντήριες γραμμές και διαδικασίες προκειμένου να διασφαλίσουν την ομοιομορφία και ακρίβεια στις μετρήσεις πυκνότητας. Η συμμόρφωση σε αυτά τα πρότυπα επιτρέπει την ακριβή και συνεπή μέτρηση της πυκνότητας σε διάφορα εργαστήρια και βιομηχανίες, προσφέροντας εγγυήσεις σχετικά με την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, διευκολύνει τη σύγκριση δεδομένων και προάγει τη διαφάνεια στον κλάδο.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι προσδιορισμού της πυκνότητας, καθένας από τους οποίους χρησιμοποιεί διαφορετικά χαρακτηριστικά για να επιτύχει τον προσδιορισμό. Η πρότυπη μέθοδος για τον προσδιορισμό της πυκνότητας αργού πετρελαίου και υγρών προϊόντων πετρελαίου συνιστά τη χρήση υδρομέτρου/αραιόμετρου και περιγράφεται στην προδιαγραφή ISO 3675 (ASTM D1298). Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, ωστόσο, η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο πρότυπο ISO 12185 (ASTM D4052). Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο, ο προσδιορισμός της πυκνότητας πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας έναν ταλαντούμενο υοειδή σωλήνα. Όλες οι

περιγραφόμενες και εφαρμοζόμενες μέθοδοι είναι επικαιροποιημένες με βάση την τελευταία έκδοση των προτύπων.

Υδρόμετρο / Αραιόμετρο

Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της πυκνότητας σύμφωνα με την ISO 3675 είναι κατάλληλη για χρήση σε εργαστήρια και περιλαμβάνει την χρήση ενός γυάλινου υδρομέτρου. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη μεταφορά ποσότητας 50-60 mL δείγματος σε κατάλληλο κύλινδρο, όπου το υδρόμετρο (ένας γυάλινος βαθμονομημένος πλωτήρας) βυθίζεται. Η θέση ισορροπίας του υδρομέτρου καθορίζει την πυκνότητα του δείγματος. Στη συνέχεια, καταγράφεται η θερμοκρασία του δείγματος με χρήση θερμομέτρου. Αν απαιτείται, ο κύλινδρος μπορεί να τοποθετηθεί σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας για να αποφευχθούν μεγάλες μεταβολές θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Τέλος, μετρώντας την ένδειξη στο σημείο ισορροπίας του κύλινδρου, καταγράφεται η πυκνότητα.

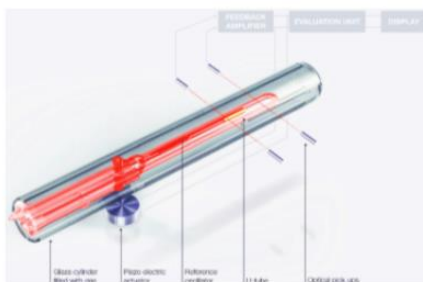


Εικόνα 5 Ανάγνωση κλίμακας υδρομέτρου

Ταλαντούμενος υοειδής σωλήνας

Στην παρούσα μελέτη, εφαρμόστηκε η μέθοδος του ταλαντούμενου υοειδούς σωλήνα όπως καθορίζεται από το πρότυπο ISO 12185. Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο, μια μικρή ποσότητα δείγματος (1-2ml) εισάγεται σε ένα κελί με ελεγχόμενη θερμοκρασία. Το δείγμα διεγείρεται ηλεκτρονικά για να ταλαντωθεί το υγρό. Η συχνότητα των ταλαντώσεων σχετίζεται άμεσα με

την πυκνότητα του υγρού. Η πυκνότητα υπολογίζεται χρησιμοποιώντας σταθερές που έχουν ήδη προσδιοριστεί μέσω μετρήσεων συχνοτήτων ταλαντώσεων προτύπων βαθμονόμησης με γνωστή πυκνότητα. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται απευθείας σε μονάδες μέτρησης πυκνότητας σε ειδική οθόνη, η ακρίβεια του οποίου 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 δομή του υοειδούς σωλήνα (Εικόνα 6) και ένα ηλεκτρονικό όργανο μέτρησης πυκνότητας βασισμένο σε αυτήν τη μέθοδο (Εικόνα 7).



Εικόνα 6 Υοειδής σωλήνας ηλεκτρονικού μετρητή πυκνότητας



Εικόνα 7 Ηλεκτρονικό ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000 της Anton Paar

6.3 Σημασία της πυκνότητας του καυσίμου

Για το **διεθνές εμπόριο** είναι ζωτικής σημασίας η ακριβής γνώση της πυκνότητας του καυσίμου ή πιο συγκεκριμένα της φαινόμενης πυκνότητάς του, η οποία αντιπροσωπεύει το βάρος επί τον όγκο καθώς: Όταν διακινούνται μεγάλες ποσότητες καυσίμων, δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί το βάρος π.χ. ενός ολόκληρου βυτιοφόρου, παρόλο που το βάρος του προϊόντος είναι αυτό που χρησιμοποιείται για την τιμολόγηση. Ωστόσο, ο όγκος ενός τέτοιου βυτιοφόρου είναι γνωστός και συνεπώς η σχέση βάρους προς όγκο (ισούται με φαινόμενη

πυκνότητα) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της επιθυμητής παραμέτρου (βάρος) με βάση τη γνωστή παράμετρο (όγκος).[34]

Αυτό λειτουργεί και αντίστροφα: όταν ένα φορτηγό με καύσιμα ζυγίζεται σε μια γεφυροπλάστιγγα πριν και μετά την πλήρωσή του με καύσιμα. Η διαφορά μεταξύ των βαρών μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του γεμισμένου όγκου χάρη στη γνωστή φαινόμενη πυκνότητα

Η σημασία της γνώσης της πυκνότητας του καυσίμου δεν περιορίζεται μόνο στον τομέα των αγοροπωλησιών. Η πυκνότητα είναι μια βασική ιδιότητα του καυσίμου, η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή του προϊόντος και για τον υπολογισμό περαιτέρω χαρακτηριστικών του καυσίμου. Παρακάτω παρατίθενται περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την σημασία της στην βενζίνη, το πετρέλαιο κίνησης και το ναυτιλιακό πετρέλαιο.

6.4 Σημασία της πυκνότητας για την βενζίνη

Η **οικονομία καυσίμου** των μηχανοκίνητων οχημάτων εκφράζεται συνήθως σε μίλια ανά γαλόνι (mpg). Ωστόσο, τα (mpg) δεν παρέχουν ακριβή ένδειξη της οικονομίας των οχημάτων, αν δεν ληφθεί υπόψη η πυκνότητα της βενζίνης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμογόνος δύναμη ανά μονάδα όγκου της βενζίνης αυξάνεται με την πυκνότητά της. Από όλες τις μεταβολές στα χαρακτηριστικά της βενζίνης που επηρεάζουν την οικονομία καυσίμου, οι μεταβολές στην πυκνότητα είναι από τις πιο σημαντικές.[35]

Οι σημαντικότερες μεταβλητές που ελέγχουν την αυτοανάφλεξη είναι η σύνθεση του καυσίμου και οι ακόλουθοι παράγοντες που επηρεάζουν το μίγμα καύσης: θερμοκρασία, πυκνότητα, καθυστέρηση ανάφλεξης, αναλογία καυσίμου-αέρα και ομοιογένεια. Με την αυτοανάφλεξη η διαδικασία καύσης γίνεται ανεξέλεγκτη και μπορεί να εμφανιστεί απότομη αύξηση της πίεσης. Αυτή η τοπική αύξηση της πίεσης μπορεί να προκαλέσει κραδασμούς στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης ή σε άλλα μέρη του κινητήρα, με αποτέλεσμα να ακούγεται ένας ήχος κτυπήματος. Ως αποτέλεσμα μειώνεται **ισχύ του κινητήρα**, αυξάνεται η **πιθανότητα βλάβης στον κινητήρα** καθώς και οι **εξατμίστες εκπομπές** λόγω ατελούς καύσης.[35]

6.5 Σημασία για το πετρέλαιο κίνησης

Πολλά χαρακτηριστικά επιδόσεων του κινητήρα, όπως ο **αριθμός κετανίου** και η **θερμογόνος δύναμη**, σχετίζονται με την πυκνότητα. Ακόμη, τα συστήματα έγχυσης καυσίμου ντίζελ μετρούν το καύσιμο κατ' όγκο. Έτσι, οι αλλαγές στην πυκνότητα του καυσίμου θα επηρεάσουν την **ισχύ εξόδου του κινητήρα** λόγω διαφορετικής μάζας καυσίμου που εγχέεται. Η πυκνότητα και το ιξώδες των καυσίμων επηρεάζουν την έναρξη της έγχυσης, την πίεση έγχυσης και τη χαρακτηριστικά του ψεκασμού του καυσίμου, έτσι ώστε να επηρεάζουν την **απόδοση του κινητήρα**, την **καύση** και τις **εκπομπές καυσαερίων** [36]. Ειδικότερα καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του καυσίμου, οι εκπομπές **NOx** παρουσιάζουν αυξητική τάση. Οι εκπομπές **αιθάλης** παρουσιάζουν μικρή αυξητική τάση με την αύξηση της πυκνότητας του καυσίμου. Οι εκπομπές **CO** παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα και δεν παρουσιάζουν εμφανείς μεταβολές σε μεσαία και υψηλά φορτία, ενώ αυξάνονται εμφανώς με την αύξηση της πυκνότητας καυσίμου σε χαμηλό φορτίο. Τέλος, καθώς αυξάνεται η πυκνότητα, οι εκπομπές **HC** αυξάνονται αντίστοιχα. [37]

6.6 Σημασία για το ναυτιλιακό πετρέλαιο

Η πυκνότητα διαδραματίζει καθοριστικό παράγοντα για την εξασφάλιση **ικανοποιητικής ποιότητας ανάφλεξης** για κατηγορίες καυσίμων χαμηλού ιξώδους. [38] Η «Calculated Carbon Aromaticity Index (CCAI)» είναι μία παράμετρος που χαρακτηρίζει την ποιότητα ανάφλεξης του βαρέος marine diesel. Πειράματα σε κινητήρα δοκιμαστικής κλίνης έδειξαν ότι τα καύσιμα με το ίδιο ιξώδες αλλά με διαφορετικές πυκνότητες έχουν διαφορετική ποιότητα ανάφλεξης, με τα καύσιμα υψηλότερης πυκνότητας να έχουν χειρότερη ποιότητα ανάφλεξης (υψηλότερο CCAI). [39] Ωστόσο, όπως είναι γνωστό, η καθυστέρηση ανάφλεξης επηρεάζει με την σειρά της την **απόδοση ενός κινητήρα ντίζελ**, καθώς επηρεάζει το χρονοδιάγραμμα και την ποιότητα της διαδικασίας καύσης. Η μεγαλύτερη καθυστέρηση ανάφλεξης μπορεί να οδηγήσει σε ατελή καύση, με δυνητικές **επιπτώσεις στις εκπομπές**. [40]

Η πυκνότητα είναι ακόμα σημαντική για την διασφάλιση της **καλής λειτουργίας των διαχωριστών**. Για να διατηρηθεί μια αποτελεσματική καύση σε μια ναυτική μηχανή απαιτείται καύσιμο καλής ποιότητας. Το βαρύ πετρέλαιο που χρησιμοποιείται στις μηχανές δεν είναι της πιο καθαρής μορφής. Προκειμένου να καθαριστεί αυτό το μολυσμένο καύσιμο, αποστέλλεται σε ειδικό εξοπλισμό καθαρισμού, πριν φτάσει στον κινητήρα. Οι συσκευές καθαρισμού καλύπτονται από τον όρο διαχωριστές. Υπάρχουν δύο τύποι διαχωριστών:

Καθαρισμός καυσίμου με χρήση βαρύτητας (settled tank): Ο ευκολότερος τρόπος φιλτραρίσματος και επομένως καθαρισμού των καυσίμων είναι ο διαχωρισμός με τη βαρύτητα. Η βαρύτητα χρησιμοποιείται σε αυτή τη μέθοδο για τον διαχωρισμό των ρυπογόνων υγρών ή/και στερεών που είναι βαρύτερα από το καύσιμο. Οι ακαθαρσίες βυθίζονται στον πυθμένα της δεξαμενής, ενώ το καύσιμο επιπλέει στην κορυφή. Το καύσιμο ρέει μέσα από ένα άνοιγμα στην κορυφή της δεξαμενής και αφήνει όλα τα υπόλοιπα πίσω στη δεξαμενή. Το νερό και άλλες ακαθαρσίες μπορούν να απομακρυνθούν με την αποστράγγιση της δεξαμενής.

Φυγοκεντρικός καθαρισμός (purifiers/clarifiers): Η φυγοκέντριση είναι η διαδικασία που χρησιμοποιείται για τον ταχύτερο και αποτελεσματικότερο καθαρισμό των καυσίμων. Η αρχή λειτουργίας της φυγοκέντρισης είναι εύκολα κατανοητή. Λειτουργούν περιστρέφοντας γρήγορα ένα «κύπελλο» που περιέχει το υγρό. Η περιστροφική κίνηση παράγει την απαιτούμενη φυγοκεντρική δύναμη για τον διαχωρισμό των υγρών ή/και των στερεών μεταξύ τους. Η φυγόκεντρος δύναμη ωθεί οτιδήποτε έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το καύσιμο προς την περιφέρεια του δοχείου. Με αυτόν τον τρόπο το καύσιμο παραμένει στο κέντρο της λεκάνης και μπορεί να φτάσει στον κινητήρα. Οι «purifiers» διαχωρίζουν δύο υγρά διαφορετικής πυκνότητας, ενώ οι «clarifiers» χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό στερεών ακαθαρσιών. [41]

Σε κάθε περίπτωση όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά πυκνότητας μεταξύ νερού και καυσίμου, τόσο καλύτερος είναι ο διαχωρισμός που πραγματοποιείται.

6.7 Επίδραση προσθήκης βιοκαυσίμων στην πυκνότητα του καυσίμου:

BENZINH

Σε μείγματα καυσίμου **αιθανόλης-βενζίνης** και **μεθανόλης-βενζίνης** που δημιουργήθηκαν με ανάμειξη αντίστοιχα 0%,10%, 20%, 30%, 40%, 50% αιθανόλης σε βενζίνη και μεθανόλης σε βενζίνη, διαπιστώθηκε αύξηση της πυκνότητας του μίγματος με αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοκαύσιμο όπως υποδυκνύεται στους πίνακες Πίνακας 8 και Πίνακας 9. [42]

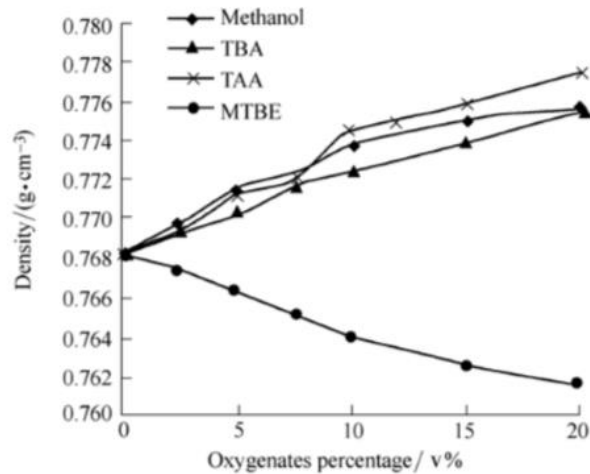
Πίνακας 8 Χαρακτηριστικά μιγμάτων βενζίνης-αιθανόλης

Fuel % composition by volume	Lower Heating value (MJ/kg)	Density (g/cm ³)	Stoichiometric Air/Fuel Ratio
100% gasoline + 0% ethanol	43.995	0.703	14.90
90% gasoline + 10% ethanol	42.277	0.7123	14.31
80% gasoline + 20% ethanol	38.841	0.7212	13.72
70% gasoline + 30% ethanol	40.559	0.7303	13.13
60% gasoline + 40% ethanol	37.123	0.7394	12.54
50% gasoline + 50% ethanol	35.406	0.7485	11.95

Πίνακας 9 Χαρακτηριστικά μιγμάτων βενζίνης-μεθανόλης

Fuel % composition by volume	Lower Heating value (MJ/kg)	Density (g/cm ³)	Stoichiometric Air/Fuel Ratio
100% gasoline + 0% methanol	43.995	0.703	14.90
90% gasoline + 10% methanol	41.606	0.7123	14.05
80% gasoline + 20% methanol	36.826	0.7212	13.21
70% gasoline + 30% methanol	39.216	0.7303	12.36
60% gasoline + 40% methanol	34.437	0.7394	11.52
50% gasoline + 50% methanol	32.048	0.7485	10.67

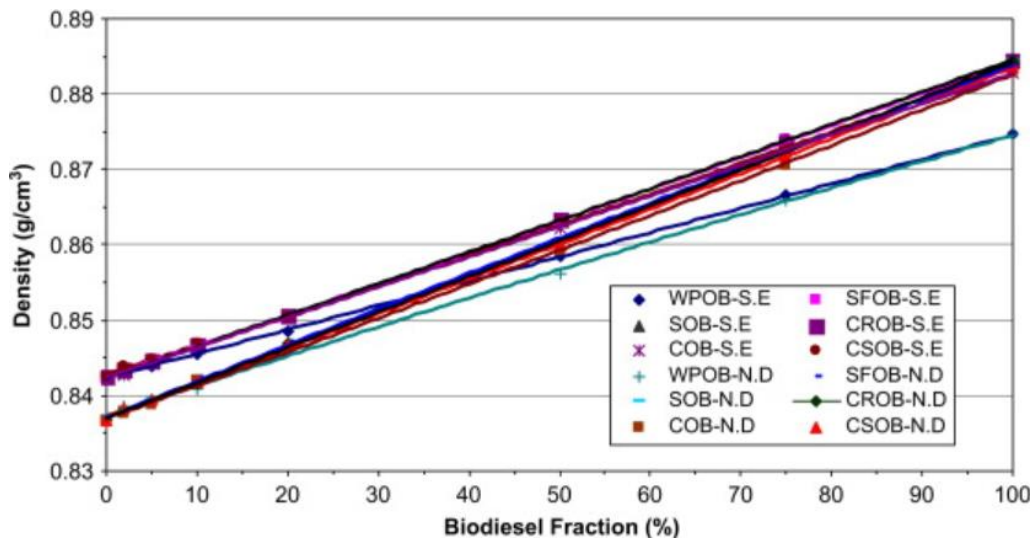
Ακόμα το TBA (Tertiary butyl alcohol) και το TAA (Tertiary amyl alcohol) αναφέρεται ότι αυξάνουν την πυκνότητα των μειγμάτων καυσίμων, ενώ το MTBE φαίνεται να την μειώνει.



Διάγραμμα 5 Σχετική πυκνότητα της συμβατικής βενζίνης με προσθήκη οξυγονούχων (2.5 ,5 ,7.5, 10, 15, 20 %(v/v))

ΝΤΙΖΕΛ ΚΙΝΗΣΗΣ

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [36], η πυκνότητα των μειγμάτων καυσίμων αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας βιοντίζελ στο μείγμα. Εξετάστηκαν τα εξής έλαια: φοινικέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο, καλαμποκέλαιο, βαμβακέλαιο και κανόλα, τα οποία και παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6



Διάγραμμα 6 Μεταβολή της πυκνότητας του βιοκαυσίμου ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του βιοντίζελ για διάφορα είδη βιοντίζελ. WPOB: waste palm oil biodiesel (βιοντίζελ από απόβλητα φοινικέλαιου) SFOB: sunflower oil biodiesel: (βιοντίζελ από ηλιέλαιο) SOB: soybean oil biodiesel: (βιοντίζελ από σογιέλαιο) CROB: corn oil biodiesel: (βιοντίζελ από καλαμποκέλαιο) COB: canola oil biodiesel: (βιοντίζελ από έλαιο κανόλα) CSOB: cottonseed oil biodiesel: (βιοντίζελ από βαμβακέλαιο)

ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΟ ΝΤΙΖΕΛ [43], [44]

Σχετικά με το ναυτιλιακό ντίζελ, δεν προστίθενται σήμερα σε αυτό βιοντίζελ. Ωστόσο, τα βιοκαύσιμα εξετάζονται ως μεταβατική λύση για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG) στον τομέα της ναυτιλίας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ναυτιλιακές μηχανές ντίζελ με μικρή αλλαγή στις τρέχουσες λειτουργίες του πλοίου και η χρήση τους αναμένεται να αυξηθεί λόγω της δυναμικής ομοιότητάς τους με το ναυτιλιακό πετρέλαιο και της ευκολίας διανομής, αποθήκευσης και ανεφοδιασμού. Τα οφέλη των βιοκαυσίμων περιλαμβάνουν επίσης μειωμένες εκπομπές καυσαερίων, βελτιωμένη λιπαντικότητα, ενισχυμένες ιδιότητες ανάφλεξης και αυξημένο αριθμό κετανίου. Λόγω της συμβατότητάς τους με τον υπάρχοντα εξοπλισμό χωρίς να απαιτούνται πρόσθετες τροποποιήσεις, τα μείγματα FAME 35-50% αποτελούν μια ελκυστική επιλογή για τους χειριστές πλοίων.

Πολλοί πλοιοκτήτες έχουν ήδη διεξάγει επιτυχημένες δοκιμές με βιοκαύσιμα και η αγορά είναι έτοιμη να δει μια εισροή προμηθευτών καθώς η ζήτηση αυξάνεται σε απάντηση στις νέες ρυθμίσεις.

Ένα από τα κύρια ζητήματα σχετικά με τη χρήση βιοκαυσίμων σε πλοία είναι η έλλειψη μακροπρόθεσμων δεδομένων δοκιμών καυσίμων για να εγγυηθεί την ασφάλεια και τη συνεχή αξιοπιστία του επιλεγμένου καυσίμου. Τα βιοκαύσιμα παράγονται από διαφορετικές πρώτες ύλες και διαδικασίες και ως εκ τούτου απαιτείται σημαντική ποσότητα δοκιμών και τυποποίησης ώστε ο τομέας των ανανεώσιμων καυσίμων να αναπτύξει κατάλληλα βιοκαύσιμα που είναι πλήρως συμβατά και εξίσου αποτελεσματικά ως εναλλακτική λύση στα συμβατικά καύσιμα. Υπάρχει ανάγκη να αντιμετωπιστεί, μεταξύ άλλων, η σταθερότητα του καυσίμου προς την οξείδωση, η ελάχιστη περιεκτικότητα σε νερό για την αποτροπή της ανάπτυξης μικροβίων και οι ιδιότητες ροής σε χαμηλή θερμοκρασία των βιοκαυσίμων.

Τέλος, η τιμή του καυσίμου και η διαθεσιμότητα των βιοκαυσίμων αποτελεί ανησυχία, καθώς οι σημερινοί ρυθμοί παραγωγής ενδέχεται να μην επαρκούν για την κάλυψη της παγκόσμιας ναυτιλιακής ζήτησης.

7 Μέτρηση – Σφάλμα – Αβεβαιότητα – Επικύρωση μεθόδου

7.1 Μετρήσεις και όργανα μετρήσεων

Το αποτέλεσμα μιας μέτρησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως οι περιβαλλοντικές συνθήκες, ο χειριστής του οργάνου και οι μεταβολές στη συμπεριφορά του οργάνου. Συνεπώς, το αποτέλεσμα της μέτρησης αποτελεί μια εκτίμηση της "πραγματικής" αλλά άγνωστης τιμής της μετρούμενης ποσότητας.

Η επικύρωση των χρησιμοποιούμενων μεθόδων είναι σημαντική για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Η επικύρωση μεθόδου αναφέρεται στην καταλληλότητα μιας μεθόδου μέτρησης για τον συγκεκριμένο σκοπό και στην εκτίμηση των επιδόσεών της. Η διαδικασία επικύρωσης αποσκοπεί στον προσδιορισμό παραμέτρων που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον υπολογισμό των αβεβαιοτήτων στο αποτέλεσμα.

Οι κυριότερες παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στον τομέα των μετρήσεων, που αφορούν όργανα και μεθόδους μέτρησης, είναι οι εξής:

- **Ορθότητα:** Χαρακτηρίζει τη μετρολογική ποιότητα του οργάνου και όχι την ποιότητα μιας συγκεκριμένης μέτρησης.
- **Ανοχή οργάνου:** Ορίζει το μέγιστο αναμενόμενο σφάλμα στην τιμή μιας μέτρησης ή τη μέγιστη επιτρεπτή απόκλιση από μια προδιαγεγραμμένη τιμή.
- **Πιστότητα:** Περιγράφει ποιοτικά τη διασπορά των ενδείξεων ενός οργάνου ή των αποτελεσμάτων μιας διαδικασίας μέτρησης για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.
- **Επαναληψιμότητα οργάνου:** Περιγράφει την εγγύτητα των αποτελεσμάτων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων σε σταθερές συνθήκες μέτρησης, σε σύντομο χρονικό διάστημα.
- **Επαναληψιμότητα μεθόδου:** Εκφράζεται ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων με χρήση του ίδιου εξοπλισμού.
- **Όριο επαναληψιμότητας (Repeatability Limit "r"):** Αποτελεί τη μέγιστη απόλυτη διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων δοκιμών σε συνθήκες επαναληψιμότητας.
- **Αναπαραγωγιμότητα οργάνου:** Περιγράφει την εγγύτητα των αποτελεσμάτων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος, με μεταβολές στις συνθήκες μέτρησης.
- **Αναπαραγωγιμότητα μεθόδου:** Εκφράζεται ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων με χρήση του ίδιου υλικού κάτω από διαφορετικές συνθήκες.
- **Όριο αναπαραγωγιμότητας (Reproducibility Limit "R"):** Ορίζεται ως η μέγιστη απόλυτη διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων δοκιμών σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας.
- **Διακριτότητα οργάνου:** Ορίζεται ως η μικρότερη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους που μπορεί να οδηγήσει σε ανιχνεύσιμη μεταβολή της ένδειξης του οργάνου.
- **Εύρος:** Αντιπροσωπεύει την ελάχιστη και τη μέγιστη τιμή του μετρούμενου μεγέθους.
- **Μετατόπιση (συστηματικό σφάλμα) οργάνου:** Αντιστοιχεί σε σφάλμα που υφίσταται σε όλο το εύρος μέτρησης ενός οργάνου.
- **Ολίσθηση οργάνου:** Περιγράφει την επίδραση της μεταβολής των περιβαλλοντικών συνθηκών στην ένδειξη και στην ευαισθησία του οργάνου.

- **Γραμμικότητα οργάνου:** Αναφέρεται στη γραμμική μεταβολή της εξόδου του οργάνου ως συνάρτηση του μετρούμενου μεγέθους.
- **Ευαισθησία οργάνου:** Ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής των ενδείξεων λόγω μεταβολής του μετρούμενου μεγέθους προς τη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους.
- **Υστέρηση:** Χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά των οργάνων όταν η ένδειξη για την ίδια τιμή του μετρούμενου μεγέθους είναι διαφορετική ανάλογα με το αν η μέτρηση αυξάνεται ή μειώνεται.
- **Ενδιάμεση πιστότητα μεθόδου:** Εκφράζεται ως τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων όταν μεταβάλλονται μία ή περισσότερες παράμετροι επιρροής.
- **Γραμμικότητα και συστηματικό σφάλμα μεθόδου.**
- **Όριο ανίχνευσης:** Προσδιορίζει τα όρια αποτελεσματικότητας της μεθόδου πέρα από τα οποία θεωρείται αναποτελεσματική.
- **Ευστάθεια:** Εκφράζει τις μεταβολές στην απόκριση μιας μεθόδου όταν μεταβάλλονται μία ή περισσότερες παράμετροι επιρροής.
- **Έλεγχος αξιοπιστίας οργάνου μέτρησης:** Γίνεται από άλλο όργανο μεγαλύτερης πιστοποιημένης ακρίβειας. Η σύγκριση των μετρήσεων μεταξύ των δύο οργάνων αποκαλύπτει την απόκλιση των μετρήσεων. [48]

7.2 Σφάλμα – Αβεβαιότητα μετρήσεων

Για να είναι πλήρης η μέτρηση ενός μεγέθους, πρέπει να περιλαμβάνει το αποτέλεσμα της μέτρησης και μια αναφορά στην αβεβαιότητα που το συνοδεύει. Η συμπερίληψη της αβεβαιότητας στις πληροφορίες ποσοτικού προσδιορισμού ενός μεγέθους καλύπτει δύο βασικές ανάγκες. Πρώτον, επισημαίνει στον μετρολόγο την πιθανότητα ύπαρξης σφαλμάτων. Δεύτερον, παρέχει μια ποσοτική εκτίμηση του διαστήματος μέσα στο οποίο περιέχεται η «πραγματική» τιμή του μετρούμενου μεγέθους, καθώς και της πιθανότητας να βρίσκεται αυτή η τιμή σε συγκεκριμένη περιοχή του διαστήματος αυτού [48], [49].

Το σφάλμα ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του αποτελέσματος μιας μέτρησης και της «πραγματικής» τιμής του μετρούμενου μεγέθους. Το σφάλμα μπορεί να είναι συστηματικό ή τυχαίο. 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.

Η αβεβαιότητα της μέτρησης λαμβάνει υπόψη την αβεβαιότητα του οργάνου/προτύπου, τη σταθερότητα του υλικού και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Το σφάλμα, αν και αφηρημένη έννοια, εκφράζει τη διαφορά της «πραγματικής» τιμής από μια μέτρηση, για την αξιοπιστία της οποίας δεν υπάρχει καμία ένδειξη που μπορεί να αναλυθεί ποσοτικά. Αντίθετα, η αβεβαιότητα περιγράφει ένα εύρος τιμών .

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. [48],[49],[50]

Ένα αποτέλεσμα μέτρησης μπορεί να εμπεριέχει μικρό σφάλμα αλλά να χαρακτηρίζεται από μεγάλη αβεβαιότητα, ή αντίστροφα, να έχει μικρή αβεβαιότητα αλλά μεγάλο σφάλμα. Είναι απαραίτητη η διατύπωση ενός διαστήματος ΔΧ, εντός του οποίου βρίσκεται η «πραγματική» τιμή με μια συγκεκριμένη πιθανότητα ρ, γνωστή ως πιθανότητα κάλυψης (coverage probability) ή επίπεδο εμπιστοσύνης (confidence level). Για τις συνήθεις κατανομές πιθανοτήτων, η επιλογή ενός διαστήματος ΔΧ εκατέρωθεν της αναμενόμενης τιμής χ_ε, οδηγεί σε χαμηλά επίπεδα εμπιστοσύνης. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία GUM, για μεγαλύτερη πιθανότητα κάλυψης, είναι απαραίτητη η αύξηση του διαστήματος, πολλαπλασιάζοντας την τυπική αβεβαιότητα u(x) με έναν συντελεστή κάλυψης k, του οποίου η τιμή εξαρτάται από το είδος της κατανομής f(x) και το επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης. Για ένα συγκεκριμένο επίπεδο εμπιστοσύνης ρ, ο συντελεστής κάλυψης k προκύπτει από την κατανομή t-Student για συγκεκριμένο αριθμό βαθμών ελευθερίας ν. Το γινόμενο U_χ = k * u(x) ονομάζεται διευρυμένη αβεβαιότητα, και το τελικό αποτέλεσμα διατυπώνεται ως χ_ε ± U_χ. [48],[49],[51]

Εκτός από την πιθανότερη τιμή, απαιτείται η γνώση της τυπικής απόκλισης σ_χ των πιθανών τιμών και πληροφορίες για το είδος της κατανομής f(x), έτσι ώστε να προσδιοριστεί η τυπική αβεβαιότητα U_χ = σ_χ και το διάστημα (χ_ε - kU_χ, χ_ε + kU_χ), εντός του οποίου περιέχεται η ορθή αλλά άγνωστη τιμή για ένα δεδομένο επίπεδο εμπιστοσύνης, καθοριζόμενο από τον συντελεστή κάλυψης k, που εξαρτάται από το επιθυμητό επίπεδο εμπιστοσύνης. [50], [51]

Η αβεβαιότητα στο αποτέλεσμα μιας μέτρησης αποτελείται γενικά από πολλές συνιστώσες, οι οποίες κατηγοριοποιούνται σε δύο είδη ανάλογα με τον τρόπο υπολογισμού τους: αβεβαιότητες τύπου A, που υπολογίζονται με στατιστικές μεθόδους, και αβεβαιότητες τύπου B, που υπολογίζονται με άλλες μεθόδους. Αυτή η κατηγοριοποίηση δεν αντιστοιχεί στη διάκριση μεταξύ τυχαίων και συστηματικών αβεβαιοτήτων [48],[49],[50]. Οι συνιστώσες τύπου A προκύπτουν από την τυπική απόκλιση και τους βαθμούς ελευθερίας του αποτελέσματος, ενώ συχνά απαιτείται και η γνώση της συνδιακύμανσης. Οι συνιστώσες τύπου B, παρά το ότι δεν προκύπτουν απευθείας από στατιστική επεξεργασία, πρέπει να παρουσιάζονται με όρους τυπικής αβεβαιότητας. Η τυπική αβεβαιότητα μπορεί να θεωρηθεί ως προσέγγιση της αντίστοιχης μεταβλητότητας. Η τελική συνδυασμένη αβεβαιότητα προκύπτει από το συνδυασμό όλων των επιμέρους συνιστωσών, εκφραζόμενων ως τυπικές αποκλίσεις.

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

Καταγράφονται οι σημαντικοί παράγοντες που εισάγουν **συστηματικά σφάλματα (αβεβαιότητα τύπου B)**. Ο υπολογισμός της τυπικής αβεβαιότητας για κάθε συστηματικό παράγοντα αβεβαιότητας, προκύπτει από την εξίσωση (Εξ. 3) για ορθογώνια κατανομή

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

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

Ή από την Εξ. 4 για τριγωνική κατανομή.

$$u(q) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (\text{εξ. 4})$$

Σύμφωνα με τη θεωρία της στατιστικής, δεδομένα τα οποία παραμένουν σταθερά κατά τη μεταβολή άλλων παραμέτρων (π.χ. θερμοκρασίας, χρόνου, κτλ.), υπακούνε στην ορθογώνια κατανομή σύμφωνα (π.χ. αβεβαιότητα από πιστοποιητικά διακρίβωσης), ενώ 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 (αβεβαιότητα τύπου A)** 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

$$q = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j \quad (\text{εξ. 5})$$

Υπολογίζεται η τυπική αβεβαιότητα των τυχαίων παραγόντων από την εξίσωση προσδιορισμού της τυπικής απόκλισης από την εξίσωση:

$$s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (\text{εξ. 6})$$

Γίνεται στατιστική διόρθωση της τιμής της τυπικής απόκλισης από την εξ.7, όπου προκύπτει η τυπική στατιστική αβεβαιότητα τύπου A:

$$u(q) = \frac{s(\bar{q})}{\sqrt{n}} \quad (\text{εξ. 7})$$

Υπολογίζεται η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα $u_c(q)$ για τους ανεξάρτητους παράγοντες αβεβαιότητας, εάν δεν υπάρχει κυρίαρχος παράγοντας, χρησιμοποιώντας την εξ.8:

$$u_c(q) = \sqrt{\sum_{j=1}^N c_j^2 \cdot u^2(q_j)} \quad (\text{εξ.8})$$

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

Αφού συγκεντρωθούν οι αβεβαιότητες τύπου A (έστω $u(q)_A$) και οι αβεβαιότητες τύπου B (έστω $u(q)_{B1}, u(q)_{B2}$) εάν υπάρχουν περισσότερα από ένα συστηματικά σφάλματα, χρησιμοποιείται η εξίσωση για τη συνδυασμένη αβεβαιότητα

$$u_c(q) = \sqrt{(c_1 \cdot u(q_A))^2 + (c_2 \cdot u(q_{B1}))^2 + (c_3 \cdot u(q_{B2}))^2} \quad (\text{εξ.9})$$

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 u_c . Στην έκφραση του αποτελέσματος της διευρυμένης αβεβαιότητας πρέπει να αποφεύγεται η χρήση πλεονάζοντος αριθμού σημαντικών ψηφίων.

$$U = k \cdot u_c(q) \quad (\text{εξ.10})$$

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.

7.3 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:

$$|C_m - C_{CRM}| \leq U_{\Delta} \quad (\text{εξ. 11})$$

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:

$$U_{\Delta} = 2 \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} = 2 \sqrt{\left(\frac{SD}{\sqrt{n}}\right)^2 + u_{CRM}^2} \quad (\text{εξ. 12})$$

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:

$$SD_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (\text{εξ. 13})$$

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:

$$r = 2,8 SD_r \quad (\text{εξ. 14})$$

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

$$RSD_r \% = \frac{100 \cdot SD_r}{\bar{x}} \quad (\text{εξ. 15})$$

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.

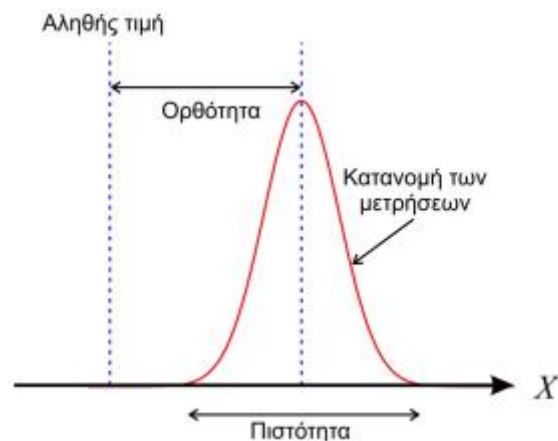
- Η **αναπαραγωγιμότητα** εκφράζεται ως τυπική απόκλιση, η οποία προκύπτει από την επανάληψη της ανάλυσης σε μεταβαλλόμενες συνθήκες.

Ο υπολογισμός της γίνεται όπως και παραπάνω (**Error! Reference source not found., Error! Reference source not found.**):

$$R = 2,8 SD_R \quad (\text{εξ. 16})$$

$$RSD_R \% = \frac{100 \cdot SD_R}{\bar{x}} \quad (\text{εξ. 17})$$

- Η **Ακρίβεια** (πιστότητα) μετρήσεων (Precision): εκφράζει τη διασπορά των τιμών γύρω από μια μέση τιμή και ποσοτικοποιείται μέσω υπολογισμού αναπαραγωγιμότητας και επαναληψιμότητας. Η *Εικόνα 8* δείχνει τη διαφορά μεταξύ ορθότητας και πιστότητας μετρήσεων.



Εικόνα 8 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:

$$LoD = \frac{3,3 \cdot SD}{b} \quad (\text{εξ. 18})$$

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 y' 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.

Πειραματικό μέρος

8. Πειραματική διαδικασία

Οι πίνακες μετρήσεων πετρελαίου καθιερώθηκαν από την Αμερικάνικη Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών (ASTM International) και εμπίπτουν στην πρότυπη μέθοδο ASTM D1250 (Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables), που αποτελεί τυπικό οδηγό για την εύρεση της πυκνότητας προϊόντων πετρελαίου στους 15°C (ASTM 53) και των συντελεστών διόρθωσης όγκου στη θερμοκρασία αναφοράς (ASTM 54). Όταν δημιουργήθηκαν δεν γινόταν προσθήκη βιοκαυσίμων στα καύσιμα. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της επίπτωσης της προσθήκης βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλης, ETBE, FAME-βιοντίζελ) στην αναγωγή της πυκνότητας των πετρελαιοειδών σε θερμοκρασία αναφοράς (15°C) και στους συντελεστές διόρθωσης για τον υπολογισμό του όγκου τους.

8.1 Εξοπλισμός

- **Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000**

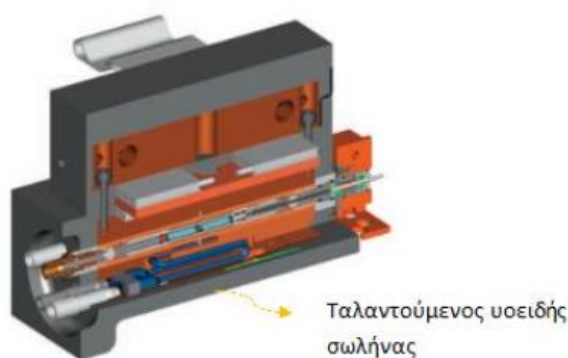
Η μέτρηση της πυκνότητας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στη συσκευή Stabinger SVM 3000 της εταιρείας Anton Paar σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ανάλυσης EN ISO 12185 (ASTM D4052). Με μόλις 2,5mL δείγματος το ιξωδόμετρο SVM 3000 μετράει την τιμή της πυκνότητας σε g/cm^3 , το δυναμικό ιξώδες (η) σε $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cP) και μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του κινηματικού ιξώδους σε mm^2/s (cSt) διαιρώντας την τιμή του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα στην ίδια θερμοκρασία. Η συσκευή μπορεί να μετρήσει ιξώδη από 1 έως 20.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ και πυκνότητα από 0,65 έως 3 g/cm^3 των πετρελαϊκών προϊόντων σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Εικόνα 9 Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000

Τα ιξωδόμετρα SVM 3000 βασίζονται σε μια τροποποιημένη μορφή της αρχής μέτρησης Couette και αποτελούνται από ένα κελί πυκνότητας και ένα κελί ιξώδους. Η μέτρηση της πυκνότητας διεξάγεται μέσω της τεχνικής της ταλάντωσης ενός γυάλινου σωλήνα σε σχήμα U. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στον νόμο της αρμονικής ταλάντωσης και χρησιμοποιεί έναν

σωλήνα σε σχήμα U που γεμίζεται με το προς ανάλυση δείγμα. Ο σωλήνας ταλαντώνεται με την επιβολή ηλεκτρομαγνητικής δύναμης και μετριέται η συχνότητα και η διάρκεια της ταλάντωσης. Η συχνότητα της ταλάντωσης εξαρτάται από τη μάζα του δείγματος, ενώ ο όγκος του δείγματος που την επηρεάζει είναι πάντα ίδιος και ρυθμίζεται από την κατασκευή του σωλήνα. Το όργανο επιτρέπει τη ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας στην οποία γίνεται η κάθε μέτρηση. Τελικά, η μετρημένη πυκνότητα εμφανίζεται στην οθόνη της συσκευής σε μονάδες g/cm^3 συνοδευόμενη από τη ρυθμισμένη από το χρήστη θερμοκρασία.



Εικόνα 10 Εσωτερική διάταξη συσκευής SVM 3000

- **IROX**

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



Εικόνα 11 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. Το ειδικό σωληνάκι της συσκευής τοποθετείται στο καύσιμο που επιθυμούμε να προσδιοριστεί και πατιέται το 'RUN' ώστε να ξεκινήσει η μέτρηση. Χαρακτηριστικά του δείγματος όπως ο αριθμός κετανίου, ο δείκτης κετανίου, τα συνολικά αρωματικά και πολυαρωματικά και η ποσότητα του βιοντίζελ που περιέχεται στο δείγμα υπολογίζονται και εμφανίζονται στην κεντρική οθόνη από τη συσκευή μέσω βιβλιοθηκών που έχουν οριστεί από τον χρήστη.

- **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 12 Συσκευή ERASPEC

8.2 Συλλογή δειγμάτων

Κατά την περίοδο Νοεμβρίου 2023 – Μαΐου 2024, συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν 40 δείγματα βενζίνης, 40 δείγματα ντίζελ κίνησης και 13 δείγματα ναυτιλιακού ντίζελ που κυκλοφορούσαν στην ελληνική αγορά. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι όλα τα δείγματα είχαν περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμα εντός των ορίων που καθορίζουν τα πρότυπα EN 228 και EN 590.

8.3 Έλεγχος ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση υλικού αναφοράς

Για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων έγινε έλεγχος ορθότητας της μεθόδου στην οποία βασίζεται η συσκευή 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 πυκνότητάς τους, που προσομοιάζει τα εύρη πυκνοτήτων των προς ανάλυση βενζινών και ντίζελ κίνησης. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι προδιαγραφές των υλικών αναφοράς που επιλέχθηκαν.

Πίνακας 10 Προδιαγραφές πιστοποιημένων υλικών αναφοράς

	Δωδεκάνιο	Λάδι 30 cST στους 40°C
Πυκνότητα στους 20°C (g/cm ³)	0.7495	0.8300
Διευρυμένη αβεβαιότητα (g/cm ³)	0.0003	0.0004

Όπως αναφέρεται στην υποενότητα ... «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 11 Αποτελέσματα υπολογισμών του υλικού αναφοράς δωδεκανίου στους 20°C

Θερμοκρασία μέτρησης, T(°C)	20
Αριθμός μετρήσεων, n	12
Τυπική απόκλιση μετρήσεων, SDr	0.0001
Επαναληψιμότητα, r	0.0004
Αβεβαιότητα αποτελέσματος μέτρησης, U_m	0.0000
Τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς, U_{CRM}	0.0003

Διευρευμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (διάστημα εμπιστοσύνης 95%), U_{Δ}	0.0006
Μέσος όρος μετρούμενων τιμών, C_m	0.7455
Πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς C_{CRM}	0.7456
$C_m - C_{CRM}$	0.0001

Τελικά προκύπτει $C_m - C_{CRM} = 0.0001 \leq 0.0006$. Επομένως, η ορθότητα της μεθόδου είναι αποδεκτή. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών του δωδεκανίου στις θερμοκρασίες 5, 10, 15, 25 και 30 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα του παραρτήματος (σελ. ..). 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 12 Αποτελέσματα υπολογισμών του λαδιού ιξώδους 30cSt στους 40oC ως υλικό αναφοράς στους 20°C

Θερμοκρασία μέτρησης, $T(^{\circ}C)$	20
Αριθμός μετρήσεων, n	12
Τυπική απόκλιση μετρήσεων, SDr	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
Διευρευμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (διάστημα εμπιστοσύνης 95%), U_{Δ}	0.0008
Μέσος όρος 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 και 30 °C παρουσιάζονται στον πίνακα του παραρτήματος 1. Η ορθότητα της μεθόδου με χρήση υλικού αναφοράς είναι αποδεκτή για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

8.4 Διεξαγωγή των μετρήσεων

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

I. Καθαρισμός των κυψελίδων

- Εισάγεται εξάνιο στη θύρα εισαγωγής δείγματος.
- Τοποθετείται ο σωλήνας παροχής αέρα στην είσοδο δείγματος της συσκευής και ενεργοποιείται από την κεντρική οθόνη μέχρι να απομακρυνθούν όλα τα υπολείμματα δείγματος και διαλύτη.
- Η αναγραφόμενη τιμή πυκνότητας μετά τον καθαρισμό στους 15°C δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,0020 g/cm³.

II. Ρύθμιση της θερμοκρασίας

- Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή (πχ στους 5°C) μέσω της κεντρικής οθόνης.

III. Εισαγωγή δείγματος

- Ανακινείται το δοχείο που περιέχει το δείγμα για την ομογενοποίηση του.
- Για κάθε δείγμα, λαμβάνεται ποσότητα 5 mL με σύριγγα και εισάγεται στην καθορισμένη οπή από τον κατασκευαστή. Η σύριγγα παραμένει στην οπή μέχρι το τέλος της μέτρησης.

IV. Πραγματοποίηση μέτρησης

- Πατώντας το κουμπί 'START' πραγματοποιείται μέτρηση και καταγράφεται η τιμή πυκνότητας σε g/cm³ που εμφανίζεται στην οθόνη της συσκευής.
- Η θερμοκρασία επαναρυθμίζεται στους 10, 15, 20 και 25°C αντίστοιχα και πραγματοποιείται μία μέτρηση για κάθε θερμοκρασία.
- Μετά την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας, η χρησιμοποιημένη σύριγγα απορρίπτεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται από την αρχή.

Συνολικά πραγματοποιούνται 4 σειρές μετρήσεων ανά δείγμα για κάθε ένα από τα 40 δείγματα βενζίνης UN95, τα 40 δείγματα ντίζελ κίνησης και τα 13 δείγματα ναυτιλιακού ντίζελ με κάθε σειρά μετρήσεων να περιλαμβάνει 6 επιμέρους μετρήσεις, μία για κάθε θερμοκρασία (5, 10, 15, 20, 25, 30 °C).

9. Αποτελέσματα

9.1 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.

9.2 Πίνακες μετρήσεων πετρελαίου ASTM

Οι πίνακες αυτοί προορίζονται για χρήση στον υπολογισμό ποσοτήτων αργού πετρελαίου και προϊόντων πετρελαίου σε συνθήκες αναφοράς, ανεξάρτητα από το σημείο προέλευσης, τον προσρισμό ή τις μονάδες μέτρησης που έχουν χρησιμοποιηθεί. Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικές πληροφορίες για τον πίνακα ASTM 53B και τον πίνακα ASTM 54B.

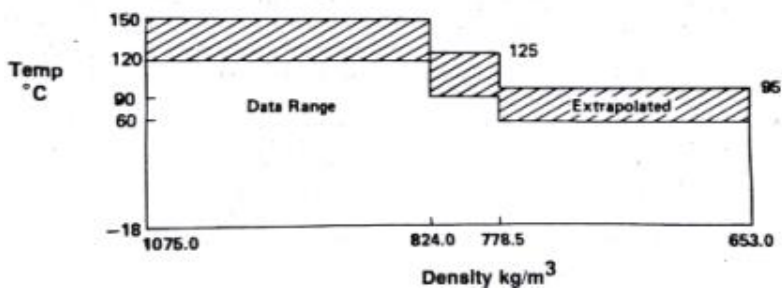
9.2.1 Πίνακας ASTM 53B

Ο Πίνακας ASTM 53B είναι ένας από τους πίνακες που χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση της πυκνότητας υγρών καυσίμων σε θερμοκρασία αναφοράς. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για να υπολογίζει την πυκνότητα πετρελαίου στους 15°C, με βάση την πυκνότητά του σε μια άλλη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα δίνονται σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο.

Τα εύρη των πυκνοτήτων και θερμοκρασιών που μπορούν να υπολογιστούν μέσω του πίνακα ASTM 53B παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 και στην Εικόνα 13 .

Πίνακας 13 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 13 Σχηματική αναπαράσταση πυκνοτήτων και θερμοκρασιών για τη χρήση του πίνακα ASTM 53B

Εικόνα:

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 αριθμό που προκύπτει από τον τύπο:

$$\text{Hydrometer correction} = 1 - 0.000023 \cdot (T-15) - 0.00000002 \cdot (T-15)^2$$

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 6 διαφορετικοί συντελεστές, ένας για κάθε θερμοκρασία (Πίνακας 14).

Πίνακας 14 Τιμές συντελεστή διόρθωσης λόγω μέτρησης σε όργανο που δεν εμπίπτει στην πρότυπη μέθοδο μέτρησης πυκνότητας

Παρατηρούμενη θερμοκρασία °C	Διόρθωση
5	1,000228
10	1,000115
15	1
20	0,999885
25	0,999768
30	0,999651

9.2.2 Έλεγχος ορθότητας Πίνακα ASTM 53B: έλεγχος ρ15

Σε κάθε δείγμα υπολογίζεται ο μέσος όρος των πυκνοτήτων των τεσσάρων σειρών μετρήσεων για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά και ενσωματώνεται η διόρθωση του υδρομέτρου, όπως περιγράφεται στην προηγούμενη υποενότητα, με τη βοήθεια του πίνακα. Στην περίπτωση ελέγχου των αποτελεσμάτων αναγωγής της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς 15°C του πίνακα ASTM 53B, χρησιμοποιείται ο πίνακας από τον οποίο προκύπτουν 6 θεωρητικά υπολογισμένες τιμές πυκνότητας στους 15°C (μια ανά θερμοκρασία παρατήρησης). Αυτές συγκρίνονται με την υπολογισμένη από το SVM πυκνότητα στους 15°C και καταγράφονται οι απόλυτες διαφορές Δρ (Θεωρητική: που προκύπτει από πίνακες – Πειραματική: που υπολογίστηκε από το SVM), ανά δείγμα και θερμοκρασία και γίνεται έλεγχος αν είναι εντός των ορίων επαναληψιμότητας της μεθόδου ISO 3675 (1998).

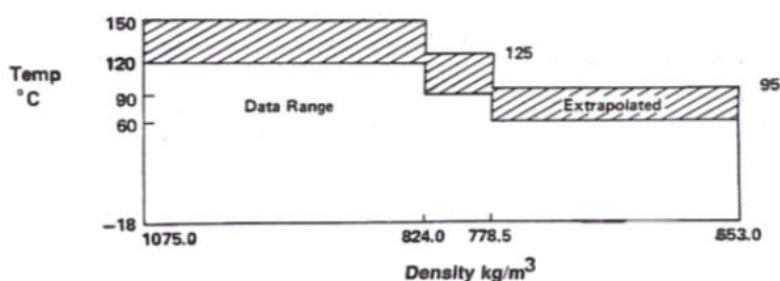
9.2.3 Πίνακας ASTM 54B

Ο πίνακας ASTM 54B περιλαμβάνει τους συντελεστές διόρθωσης όγκου VCF (Volume Correction Factor) οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την διόρθωση του όγκου του καυσίμου στους 15°C (θερμοκρασία αγοροπωλησιών) όπως περιγράφεται στην υποενότητα 6.3. Ο VCF εξαρτάται από την πυκνότητα του δείγματος στους 15°C και τη θερμοκρασία στην οποία θέλουμε να λάβουμε πληροφορίες.

Κάθε συντελεστής αφορά σε συγκεκριμένη πυκνότητα στους 15°C και συγκεκριμένη θερμοκρασία σε °C με εύρος θερμοκρασιών που παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 15) και σχήμα (Εικόνα 14).

Πίνακας 15 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 14 Εύρος θερμοκρασιών ανά πυκνότητα στους 15°C για το συντελεστή διόρθωσης όγκου (VCF)

Και πάλι αν η παρατηρούμενη πυκνότητα έχει μετρηθεί με κάποιο όργανο που δε βασίζεται στη διαστολή της υάλου, πραγματοποιείται διόρθωση στην τιμή της πυκνότητας.

9.2.4 Έλεγχος ορθότητας Πίνακα ASTM 54B: έλεγχος VCF

Αρχικά, όπως εξηγήθηκε πριν, σε κάθε δείγμα και θερμοκρασία υπολογίζεται ο μέσος όρος των πυκνοτήτων των τεσσάρων σειρών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν και ύστερα ενσωματώνεται η διόρθωση του υδρομέτρου. Στην περίπτωση ελέγχου των συντελεστών διόρθωσης όγκου του πίνακα ASTM 54B, προκύπτουν από τον πίνακα 6 πειραματικά υπολογισμένες τιμές συντελεστή διόρθωσης όγκου (μια ανά θερμοκρασία παρατήρησης). Ο ορθόδοξος τρόπος αντιμετώπισης θα περιλάμβανε την σύγκριση αυτής της θεωρητικής τιμής (του πίνακα) με αυτήν που προκύπτει πειραματικά από την σχέση $\rho_{\theta} = VCF \cdot \rho_{15}$ (όπου ρ_{θ} και ρ_{15} υπολογισμένα από το SVM). Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό μιας και δεν βρέθηκαν όρια επαναληψιμότητας για συντελεστές διόρθωσης όγκου. Σύνεπως, ο έλεγχος της ορθότητας του πίνακα έγινε έμμεσα συγκρίνοντας τελικά τις πυκνότητες ρ_{θ} , όπως αυτές υπολογίζονται από ~~από~~ την ανωτέρω σχέση (όπου VCF πάρθηκε από τον πίνακα και ρ_{15} από το SVM) με την τιμή που μετρήθηκε στο SVM. Η τιμή αυτή συγκρίθηκε με την πειραματική καταστρώνοντας την απόλυτες διαφορές πυκνότητας $\Delta\rho$ (Θεωρητική– Πειραματική), ανά δείγμα και θερμοκρασία και έγινε έλεγχος αν είναι εντός των ορίων επαναληψιμότητας της μεθόδου.

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:

$$m_{\theta} = m_{15}$$

$$\rho_{\theta} \cdot V_{\theta} = \rho_{15} \cdot V_{15}$$

Όμως ισχύει:

$$V_{15} = VCF \cdot V_{\theta}$$

Επομένως:

$$\rho_{\theta} = VCF \cdot \rho_{15}$$

10. Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, δηλαδή των απόλυτων διαφορών πυκνοτήτων $\Delta\rho$, έγινε με βάση τα όρια επαναληψιμότητας που επιβάλλει το πρότυπο ISO 3675 (1998), σύμφωνα με το οποίο τα διαφανή καύσιμα χαμηλού ιξώδους θα πρέπει να μην ξεπερνάνε την τιμή 0.0005 g/ml (ή ισοδύναμα 0.0005 g/cm³) σε θερμοκρασιακό εύρος -2 – 24.5°C. Στην παρούσα εργασία, ως παραδοχή, επεκτάθηκε το εύρος αυτό και στους 30°C. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν χωρίζονται σε τρία κεφάλαια, χωρισμένα με βάση το είδος του καυσίμου.

Στα παραρτήματα 2,3 και 4 φαίνονται οι τιμές πυκνότητας για κάθε θερμοκρασία όπως ακριβώς υπολογίστηκαν από το πυκνόμετρο SVM 3000.

10.1 Ντίζελ κίνησης

ASTM 53B

Στην περίπτωση του ελέγχου συντελεστών διόρθωσης όγκου για αναγωγή της πυκνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς του πίνακα ASTM 53B υπολογίζονται οι απόλυτες διαφορές πυκνότητας $\Delta\rho$ (Θεωρητική – Πειραματική), σε κάθε δείγμα όπως περιγράφηκε στην υποενότητα «Έλεγχος ορθότητας Πίνακα ASTM 53B: έλεγχος ρ15». Τα αποτελέσματα για το ντίζελ κίνησης φαίνονται στον Πίνακα 16. 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, πέμπτη και έκτη στήλη προκύπτουν από την αναγωγή από τους 20°C, 25°C και 30°C αντίστοιχα. Τέλος, η τελευταία στήλη περιλαμβάνει την περιεκτικότητα (%κ.ο) κάθε δείγματος σε βιοντίζελ. Όσο πιο πράσινο είναι το χρώμα του κελιού τόσο πιο μικρή είναι απόκλιση, ενώ όσο κοκκινίζει, η απόκλιση μεγαλώνει.

Πίνακας 16 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας (στους 15oC) ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τις τιμές του πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα ντίζελ πρατηρίων

$\Delta\rho_{15}$ (ASTM 53B)						%FAME (κ.ο)
5	10	15	20	25	30	
0,0004	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	7,2
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	6,5
0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	7
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0004	6,7
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0002	0,0003	6,9
0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	6,9
0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0003	6,8
0,0002	0,0002	0,0000	0,0002	0,0002	0,0003	6,8
0,0003	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	6,7
0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004	6,6
0,0003	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	6,8
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	0,0004	6,8

0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	0,0004	6,9
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0004	7
0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001	6,9
0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004	0,0005	6,9
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	0,0005	6,9
0,0003	0,0002	0,0000	0,0002	0,0001	0,0004	7,1
0,0005	0,0001	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004	6,7
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	7,2
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	6,8
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	7
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	5,8
0,0006	0,0002	0,0000	0,0002	0,0003	0,0003	6,8
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0002	7,2
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0003	0,0003	6,7
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	6,8
0,0003	0,0004	0,0000	0,0004	0,0004	0,0006	6,6
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	6,4
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	6,9
0,0001	0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	7
0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	6,8
0,0004	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	6,7
0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	6,9
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	6,4
0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0003	7
0,0002	0,0002	0,0000	0,0002	0,0001	0,0004	7,1
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0004	5,8
0,0003	0,0001	0,0000	0,0002	0,0005	0,0003	6,9

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι:

-Όλες οι μετρήσεις είναι εντός των ορίων επαναληψιμότητας ,σύμφωνα με το πρότυπο ISO 3675 (1998), ανεξαρτήτως παρατηρούμενης θερμοκρασίας.

-Ειδικότερα, παρόλο που συνολικά οι μετρήσεις είναι εντός των απαιτούμενων ορίων ,μία μέτρηση στους 30°C (μια εκ των 40 ή ισοδύναμα 2.5%) και 2 στους 5°C (δύο εκ των 40 ή ισοδύναμα 5%) είναι εκτός των ορίων ,χωρίς όμως να καθίστανται μη αποδεκτές, καθώς όπως υποδυνκνύει το πρότυπο, η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τον ίδιο χειριστή με την ίδια συσκευή υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας σε πανομοιότυπο υλικό δοκιμής, μπορεί να υπερβαίνει τις τιμές αναπαραγωγιμότητας μόνο σε μία περίπτωση στις 20, κατά την κανονική και ορθή λειτουργία αυτής της δοκιμής μεθόδου.

-Πιο συγκεκριμένα η επί τοις εκατό απόκλιση από την θεωρητική τιμή είναι κατά μέσο όρο 0.023 στους 5°C, 0.012 στους 10°C, 0.013 στους 20°C ,0.022 στους 25°C και 0.032 στους 30°C γεγονός που υποδικνύει ότι οι αποκλίσεις είναι μικρές ,αλλά συγρόνως αυξάνονται όσο απομακρυνόμαστε από τους 15°C ,ενώ η μέγιστη απόκλιση διαφέρει κατά 165% από την ελάχιστη.

ASTM 54B

Στην περίπτωση του ελέγχου συντελεστών διόρθωσης όγκου (VCF) υπολογίζονται οι απόλυτες διαφορές πυκνότητας Δρ (Θεωρητική – Πειραματική) ανά δείγμα και θερμοκρασία και γίνεται έλεγχος αν είναι εντός των ορίων επαναληψιμότητας της μεθόδου, όπως περιγράφηκε στην υποενότητα «Έλεγχος ορθότητας Πίνακα ASTM 54B: έλεγχος VCF». Τα αποτελέσματα για το ντίζελ κίνησης φαίνονται στον Πίνακα 17. 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, πέμπτη και έκτη στήλη προκύπτουν από την αναγωγή από τους 20°C , 25°C και 30°C αντίστοιχα. Τέλος,η τελευταία στήλη περιλαμβάνει την περιεκτικότητα (%κ.ο) κάθε δείγματος σε βιοντίζελ. Όσο πιο πράσινο είναι το χρώμα του κελιού τόσο πιο μικρή είναι απόκλιση, ενώ όσο κοκκινίζει, η απόκλιση μεγαλώνει.

Πίνακας 17 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές αναγωγής όγκου του πίνακα ASTM 54B για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων

Δρ (ASTM 54B)						%FAME (κ.ο)
5	10	15	20	25	30	
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	7,2
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	6,5
0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	7
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0001	6,7
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	6,9
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	6,9
0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	6,8
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	6,8
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	6,7
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	6,6
0,0002	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	0,0001	6,8
0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0001	6,8
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	6,9
0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	6,9
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0001	6,9
0,0002	0,0002	0,0000	0,0002	0,0001	0,0003	6,9

0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0006	7,1
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	6,7
0,0003	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	7,2
0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,8
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	7
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	5,8
0,0003	0,0002	0,0000	0,0002	0,0002	0,0001	6,8
0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	7,2
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000	6,7
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0002	7
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,8
0,0004	0,0005	0,0000	0,0004	0,0002	0,0003	6,6
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	6,4
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0001	6,9
0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0002	7
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	0,0003	6,8
0,0001	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	6,7
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	6,9
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	6,4
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	7
0,0001	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	7,1
0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001	0,0001	5,8
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0003	0,0000	6,9

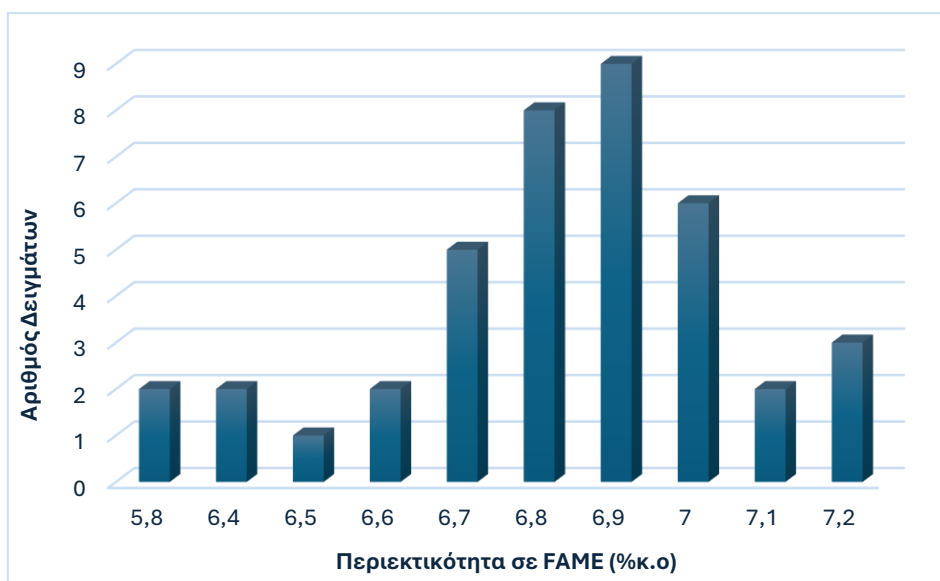
Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι:

-Όλες οι μετρήσεις είναι εντός των ορίων επαναληψιμότητας ,σύμφωνα με το πρότυπο ISO 3675 (1998), ανεξαρτήτως παρατηρούμενης θερμοκρασίας.

-Ειδικότερα, παρόλο που συνολικά οι μετρήσεις είναι εντός των απαιτούμενων ορίων ,μία μέτρηση στους 30°C (μια εκ των 40 ή 2.5%) είναι εκτός των ορίων ,χωρίς όμως να καθίσταται μη αποδεκτή, καθώς η συχνότητα εμφάνισης είναι μικρότερη του 5% (μία περίπτωση στις 20)

-Η επί τοις εκατό απόκλιση από την θεωρητική τιμή είναι κατα μέσο όρο 0.012 στους 5°C, 0.011 στους 10°C, 0.009 στους 20°C ,0.015 στους 25°C και 0.016 στους 30 °C. γεγονός που υποδηλώνει ότι οι αποκλίσεις παραμένουν μικρές και σταθερές για τους 5°C,10°C και 20°C και, ενώ έχουν μια ήπια αύξηση στους 25°C και 30°C (έως ~41% διαφορά στις τιμές)

Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα αποτελέσματα περιεκτικότητας πετρελαίων σε FAME δεν μπορούμε να έχουμε κάποιο συμπέρασμα που να σχετίζει τυχούσες αποκλίσεις πυκνότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγονούχα μιας και τα δείγματα ήταν όλα εμπορικά και ως εκ τούτου οι τιμές σε βιοντίζελ είναι παραπλήσιες. Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε βιοντίζελ/ FAME (%κ.ο) των καυσίμων πετρελαίου που αναλύθηκαν καθώς και ο αριθμός των δειγμάτων που εμφανίζει την εκάστοτε περιεκτικότητα.



Διάγραμμα 7 Περιεκτικότητα σε FAME των δειγμάτων πετρελαίου των ελληνικών πρατηρίων που αναλύθηκαν

10.2 Βενζίνη

ASTM 53B

Η διαδικασία είναι αυτή που περιγράφηκε παραπάνω και οι απόλυτες διαφορές πυκνότητας $\Delta\rho$ (Θεωρητική – Πειραματική) ανά δείγμα και θερμοκρασία παρουσιάζονται στον **Error! Reference source not found.** 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, πέμπτη και έκτη στήλη προκύπτουν από την αναγωγή από τους 20°C, 25°C και 30°C αντίστοιχα. Τέλος, οι τελευταίες δύο στήλες περιλαμβάνουν την περιεκτικότητα (%κ.ο) κάθε δείγματος σε οξυγονούχα ETBE και αιθανόλη (EtOH). Όσο πιο πράσινο είναι το χρώμα του κελιού τόσο πιο μικρή είναι απόκλιση, ενώ όσο κοκκινίζει, η απόκλιση μεγαλώνει.

Πίνακας 18 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας (στους 15οC) ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τις τιμές του πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων

$\Delta\rho_{15}$ (ASTM 53B)						EtOH	ETBE
5	10	15	20	25	30		
0,0004	0,0001	0,0000	0,0003	0,0006	0,0008	0,61	9,61
0,0006	0,0003	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004	0,65	9,73

0,0001	0,0002	0,0000	0,0003	0,0007	0,0009	1,24	9,14
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0008	1,26	9,19
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0007	1,2	8,97
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0006	1,19	8,95
0,0005	0,0005	0,0000	0,0001	0,0001	0,0004	1,19	8,9
0,0006	0,0004	0,0000	0,0005	0,0001	0,0002	0	9,37
0,0005	0,0003	0,0000	0,0000	0,0003	0,0004	0,62	9,12
0,0001	0,0002	0,0000	0,0003	0,0003	0,0010	1,02	8,34
0,0003	0,0001	0,0000	0,0002	0,0005	0,0006	0,69	8,98
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	0,0007	-	11,3
0,0003	0,0001	0,0000	0,0003	0,0007	0,0008	-	11,5
0,0003	0,0001	0,0000	0,0004	0,0004	0,0006	-	11,6
0,0005	0,0002	0,0000	0,0003	0,0005	0,0007	-	11,4
0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0005	0,0007	0,96	9,95
0,0003	0,0001	0,0000	0,0003	0,0005	0,0005	0,67	9,86
0,0000	0,0001	0,0000	0,0003	0,0006	0,0007	0,61	9,67
0,0004	0,0002	0,0000	0,0000	0,0005	0,0004	0,64	9,77
0,0005	0,0002	0,0000	0,0002	0,0004	0,0005	0,59	9,58
0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0007	0,0008	0,99	9,95
0,0003	0,0001	0,0000	0,0003	0,0006	0,0006	0,74	9,77
0,0003	0,0005	0,0000	0,0002	0,0002	0,0006	0,9	9,86
0,0004	0,0001	0,0000	0,0002	0,0003	0,0004	0,8	9,65
0,0000	0,0001	0,0000	0,0003	0,0006	0,0006	0,65	9,51
0,0006	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001	0,0005	-	11,4
0,0003	0,0001	0,0000	0,0002	0,0004	0,0005	-	11,3
0,0000	0,0001	0,0000	0,0004	0,0006	0,0007	0,85	8,04
0,0001	0,0002	0,0000	0,0002	0,0004	0,0008	0,96	9,02
0,0003	0,0002	0,0000	0,0001	0,0004	0,0003	0,99	8,68
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0004	0,0006	1,05	8,56
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0005	0,0007	1,07	9,46
0,0006	0,0002	0,0000	0,0002	0,0004	0,0003	1,05	9,29
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0003	0,76	9,24
0,0004	0,0002	0,0000	0,0003	0,0004	0,0006	-	11,8
0,0004	0,0003	0,0000	0,0002	0,0004	0,0005	-	11,7
0,0004	0,0002	0,0000	0,0001	0,0007	0,0008	-	11,6
0,0004	0,0003	0,0000	0,0002	0,0005	0,0006	-	11,9
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	0,0005	0,81	8,2
0,0005	0,0004	0,0000	0,0001	0,0005	0,0005	0,8	8,6

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι:

-Οι μετρήσεις στους 10°C και 20°C είναι εντός των ορίων αναπαραγωγισιμότητας ,ωστόσο όσο απομακρυνόμαστε περισσότερο από τους 15°C (δηλ. στους 5,25,30°C) είναι εκτός των ορίων.

-Ειδικότερα, παρόλο που συνολικά οι μετρήσεις είναι εντός των απαιτούμενων ορίων ,μία μέτρηση στους 10°C (μια εκ των 38 ή 2.63%) είναι εκτός των ορίων ,χωρίς να καθίστανται μη αποδεκτή, καθώς η συχνότητα εμφάνισης είναι μικρότερη του 5% (μία περίπτωση στις 20). Συνολικά 4 στα 40 δείγματα (10%) είναι εκτός ορίων στους 5°C, 12 στα 40 δείγματα (30%) στους 25°C και 27 στα 40 δείγματα (67.50%) στους 30°C καθιστώντας τις μετρήσεις σε αυτές τις θερμοκρασίες μη αποδεκτές.

-Η επί τοις εκατό απόκλιση από την θεωρητική τιμή είναι κατά μέσο όρο 0.040 στους 5°C, 0.025 στους 10°C, 0.029 στους 20°C ,0.058 στους 25°C και 0.081 στους 30 °C, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι αποκλίσεις αυξάνονται δραματικά όσο απομακρυνόμαστε από τους 15°C. Η μέγιστη απόκλιση στους 30°C είναι αυξημένη κατά περίπου 225% σε σύγκριση με την ελάχιστη απόκλιση στους 10°C.

ASTM 54B

Η διαδικασία είναι αυτή που περιγράφηκε παραπάνω και οι απόλυτες διαφορές πυκνότητας Δρ (Θεωρητική – Πειραματική) ανά δείγμα και θερμοκρασία φαίνονται στον Πίνακα 19. 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 , πέμπτη και έκτη στήλη προκύπτουν από την αναγωγή από τους 20°C , 25°C και 30°C αντίστοιχα. Τέλος, οι τελευταίες δύο στήλες περιλαμβάνουν την περιεκτικότητα (%κ.ο) κάθε δείγματος σε οξυγονούχα ΕΤΒΕ και αιθανόλη (EtOH). Όσο πιο πράσινο είναι το χρώμα του κελιού τόσο πιο μικρή είναι απόκλιση, ενώ όσο κοκκινίζει, η απόκλιση μεγαλώνει.

Πίνακας 19 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές αναγωγής όγκου του πίνακα ASTM 54B για τα δείγματα βενζίνης πρατηρίων

Δρ (ASTM 54B)						EtOH	ETBE
5	10	15	20	25	30		
0,0003	0,0001	0,0000	0,0003	0,0004	0,0006	0,61	9,61
0,0004	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,65	9,73
0,0002	0,0002	0,0000	0,0002	0,0005	0,0006	1,24	9,14
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0005	1,26	9,19
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	1,2	8,97
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0003	1,19	8,95
0,0003	0,0005	0,0000	0,0002	0,0001	0,0001	1,19	8,9
0,0005	0,0004	0,0000	0,0005	0,0003	0,0001	0	9,37

0,0003	0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,62	9,12
0,0003	0,0003	0,0000	0,0002	0,0001	0,0008	1,02	8,34
0,0001	0,0000	0,0000	0,0002	0,0003	0,0004	0,69	8,98
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004	-	11,3
0,0002	0,0001	0,0000	0,0003	0,0004	0,0005	-	11,5
0,0000	0,0001	0,0000	0,0003	0,0003	0,0004	-	11,6
0,0002	0,0001	0,0000	0,0003	0,0003	0,0004	-	11,4
0,0000	0,0001	0,0000	0,0002	0,0004	0,0006	0,96	9,95
0,0001	0,0001	0,0000	0,0003	0,0003	0,0003	0,67	9,86
0,0002	0,0001	0,0000	0,0003	0,0003	0,0005	0,61	9,67
0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0003	0,0002	0,64	9,77
0,0003	0,0002	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	0,59	9,58
0,0001	0,0001	0,0000	0,0004	0,0005	0,0007	0,99	9,95
0,0001	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004	0,0004	0,74	9,77
0,0002	0,0005	0,0000	0,0002	0,0001	0,0004	0,9	9,86
0,0002	0,0001	0,0000	0,0002	0,0001	0,0002	0,8	9,65
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0003	0,0004	0,65	9,51
0,0004	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0003	-	11,4
0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0003	0,0004	-	11,3
0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	0,0005	0,0005	0,85	8,04
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0006	0,96	9,02
0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0002	0,0002	0,99	8,68
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0004	1,05	8,56
0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	0,0005	1,07	9,46
0,0004	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	0,0001	1,05	9,29
0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002	0,76	9,24
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0004	-	11,8
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0003	0,0002	-	11,7
0,0003	0,0002	0,0000	0,0001	0,0004	0,0004	-	11,6
0,0001	0,0001	0,0000	0,0003	0,0004	0,0003	-	11,9
0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0003	0,81	8,2
0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,8	8,6

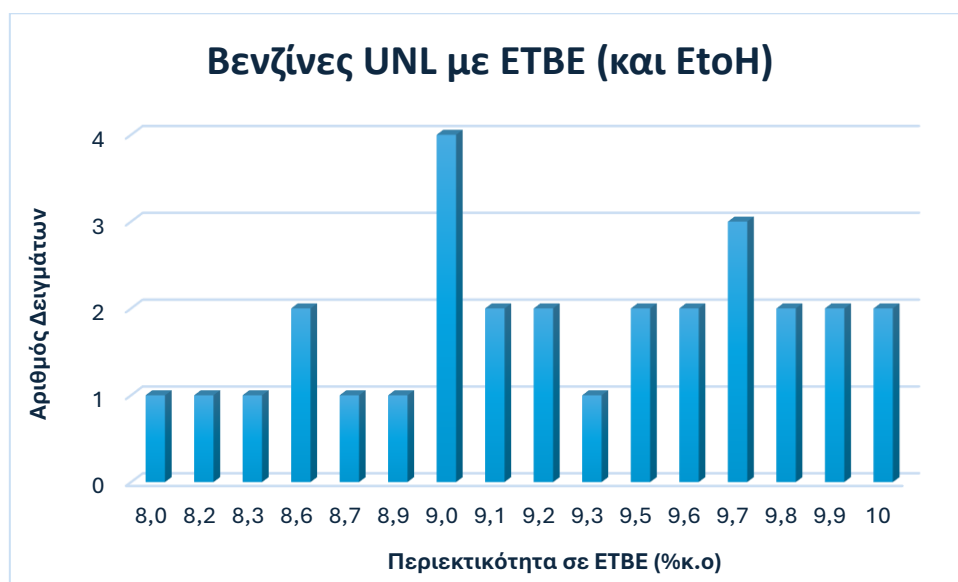
Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι:

-Όλες οι μετρήσεις -εκτός από τους 30°C- είναι εντός των ορίων αναπαραγωγισιμότητας.

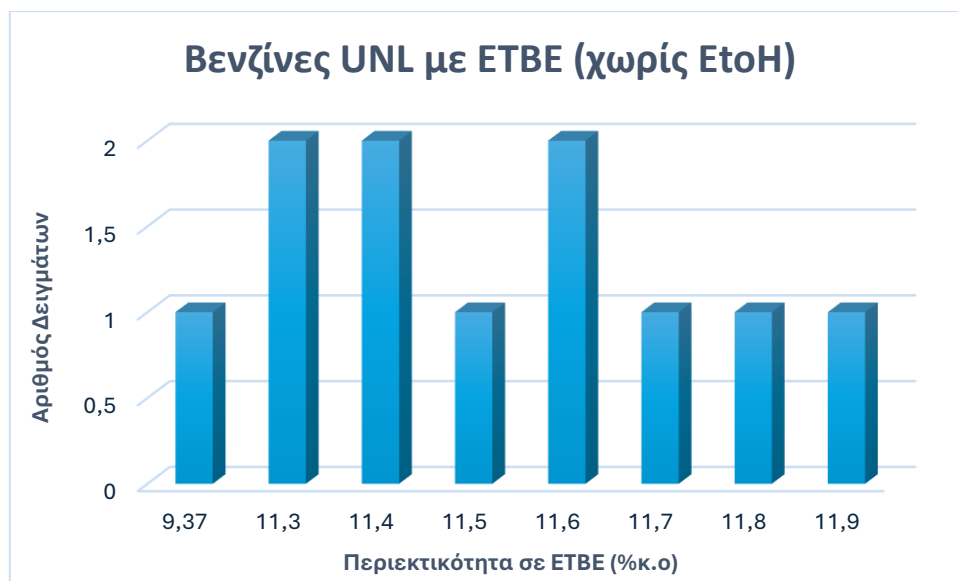
-Ειδικότερα, στους 30°C μόλις 8 στις 40 (20%) είναι εκτός ορίων αναπαραγωγισιμότητας για παραπάνω από 1 στις 20 περιπτώσεις καθιστώντας τις μετρήσεις σε αυτή τη θερμοκρασία μη αποδεκτή. Αναφορικά με τους 20°C και 25°C μόλις το 2.5% και 5% των δειγμάτων αντίστοιχα είναι εκτός ορίων, ενώ στις υπόλοιπες θερμοκρασίες κανένα καθιστώντας τις μετρήσεις αποδεκτές σε κάθε περίπτωση.

-Η επί τοις εκατό απόκλιση από την θεωρητική τιμή είναι κατά μέσο όρο 0.025 στους 5°C, 0.018 στους 10°C, 0.023 στους 20°C, 0.034 στους 25°C και 0.053 στους 30°C γεγονός που υποδηλώνει ότι οι αποκλίσεις αυξάνονται όσο απομακρυνόμαστε από τους 15°C, με την μεγαλύτερη απόκλιση να παρατηρείται στους 30°C. (~180% διαφορά η μεγαλύτερη με την μικρότερη απόκλιση)

Αξίζει να σημειωθεί ότι, από τα δείγματα βενζινών που αναλύθηκαν τα 29 από τα 40 περιείχαν ETBE και EtOH, ενώ μόλις 11 δεν είχαν καθόλου EtOH. Σε κάθε περίπτωση από τα αποτελέσματα περιεκτικότητας βενζινών σε οξυγονούχα δεν μπορούμε να έχουμε κάποιο συμπέρασμα που να σχετίζει τυχούσες αποκλίσεις πυκνότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγονούχα μιας και τα δείγματα ήταν όλα εμπορικά και ως εκ τούτου οι τιμές σε ETBE είναι παραπλήσιες. Στο διαγράμματα Διάγραμμα 8 και Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε ETBE (%κ.ο) των καυσίμων βενζινών που αναλύθηκαν καθώς και ο αριθμός των δειγμάτων που εμφανίζει την εκάστοτε περιεκτικότητα.



Διάγραμμα 8 Περιεκτικότητα σε ETBE των δειγμάτων βενζινών (παρουσίας EtOH) των ελληνικών πρατηρίων που αναλύθηκαν



Διάγραμμα 9 Περιεκτικότητα σε ETBE των δειγμάτων βενζινών (απουσίας EtOH) των ελληνικών πρατηρίων που αναλύθηκαν

Διαφορές στις πυκνότητες των βενζινών που περιέχουν μόνο ETBE από αυτές που περιέχουν και αιθανόλη (EtOH)

Συγκρίνοντας τα δείγματα βενζινών που περιέχουν ETBE και EtOH με εκείνα που περιέχουν αποκλειστικά ETBE είναι φανερό ότι δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά το ποσοστό των δειγμάτων που τίθενται εκτός **ορίων επαναληψιμότητας** για τον πίνακα ASTM 53B, σε αντίθεση με τον πίνακα ASTM 54B των οποίων οι διαφορές είναι εμφανώς σημαντικές, όπως υποδεικνύει ο Πίνακας 20 .

Πίνακας 20 Αριθμός και ποσοστό δειγμάτων UN95 (με και χωρίς EtOH) που είναι εκτός ορίων επαναληψιμότητας

ASTM 53B				
T (°C)	Αριθμός δειγμάτων UNL (με EtOH) εκτός ορίων επαναληψιμότητας	Αριθμός δειγμάτων UNL(χωρίς EtOH) εκτός ορίων επαναληψιμότητας	Ποσοστό δειγμάτων UNL (με EtOH) εκτός ορίων επαναληψιμότητας	Ποσοστό δειγμάτων UNL (χωρίς EtOH) εκτός ορίων επαναληψιμότητας
5	2	2	6,9%	18,2%
10	1	0	3,4%	0,0%
20	0	0	0,0%	0,0%
25	9	3	31,0%	27,3%
30	19	8	65,5%	72,7%
ASTM 54B				

T (°C)	Αριθμός δειγμάτων UNL (με EtOH) εκτός ορίων επαναληψιμότητας	Αριθμός δειγμάτων UNL (χωρίς EtOH) εκτός ορίων επαναληψιμότητας	Ποσοστό δειγμάτων UNL (με EtOH) εκτός ορίων επαναληψιμότητας	Ποσοστό δειγμάτων UNL (χωρίς EtOH) εκτός ορίων επαναληψιμότητας
5	0	0	0,0%	0,0%
10	0	0	0,0%	0,0%
20	1	0	3,4%	0,0%
25	2	0	6,9%	0,0%
30	8	0	27,6%	0,0%

Αναφορικά με τις αποκλίσεις των πειραματικών από τις θεωρητικές πυκνότητες που παρουσιάζουν τα δείγματα βενζινών που περιέχουν ETBE και EtOH καθώς και εκείνα που περιέχουν αποκλειστικά ETBE, τόσο στον πίνακα ASTM 53B όσο και στον ASTM 54B φαίνεται να μην διαφέρουν πολύ. (Πίνακας 21)

Πίνακας 21 Αποκλίσεις των πειραματικών από τις θεωρητικές πυκνότητες που παρουσιάζουν τα δείγματα βενζινών UN95 (με και χωρίς EtOH)

ASTM 53B						
T(°C)	5	10	15	20	25	30
%αποκλιση πυκνοτήτων UN with EtOH	0,024%	0,019%	0,000%	0,021%	0,033%	0,053%
%αποκλιση πυκνοτήτων UN without EtOH	0,027%	0,016%	0,000%	0,031%	0,037%	0,046%
ASTM 54B						
T(°C)	5	10	15	20	25	30
%αποκλιση πυκνοτήτων with EtOH	0,036%	0,024%	0,000%	0,027%	0,059%	0,082%
%αποκλιση πυκνοτήτων without EtOH	0,052%	0,026%	0,000%	0,035%	0,057%	0,080%

10.3 Ναυτιλιακό ντίζελ

ASTM53B AND ASTM 54B

Η διαδικασία είναι αυτή που περιεγράφηκε παραπάνω και οι απόλυτες διαφορές πυκνότητας Δρ (Θεωρητική – Πειραματική) ανά δείγμα και θερμοκρασία φαίνονται στους πίνακες Πίνακας

16 και Πίνακας 23. 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, πέμπτη και έκτη στήλη προκύπτουν από την αναγωγή από τους 20°C, 25°C και 30°C αντίστοιχα. Όσο πιο πράσινο είναι το χρώμα του κελιού τόσο πιο μικρή είναι απόκλιση, ενώ όσο κοκκινίζει, η απόκλιση μεγαλώνει.

Πίνακας 22 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας (στους 15oC) ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τις τιμές του πίνακα ASTM 53B για τα δείγματα ναυτιλιακού ντίζελ

Δρ15 (ASTM 53B)					
5	10	15	20	25	30
0,0004	0,0002	0,0000	0,0001	0,0001	0,0004
0,0002	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	0,0004
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0004
0,0004	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0004
0,0003	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0004
0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0004
0,0004	0,0001	0,0000	0,0000	0,0003	0,0005
0,0004	0,0002	0,0000	0,0002	0,0002	0,0005
0,0004	0,0003	0,0000	0,0001	0,0003	0,0003
0,0000	0,0001	0,0000	0,0002	0,0001	0,0003
0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0004	0,0005
0,0004	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002

Πίνακας 23 Απόλυτη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στις πειραματικά μετρημένες τιμές και στις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από τους συντελεστές αναγωγής όγκου του πίνακα ASTM 54B για τα δείγματα ναυτιλιακού ντίζελ

Δρ (ASTM 54B)					
5	10	15	20	25	30
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001
0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0002
0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0002
0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001

0,0002	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001
0,0002	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002
0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι:

-Όλες οι μετρήσεις είναι εντός των ορίων αναπαραγωγιμότητας ,για κάθε έναν από τους δύο πίνακες, ανεξαρτήτως παρατηρούμενης θερμοκρασίας.

-Η επί τοις εκατό απόκλιση για τον πίνακα ASTM 53B από την θεωρητική τιμή είναι κατα μέσο όρο 0.034 στους 5°C, 0.014 στους 10°C, 0.013 στους 20°C ,0.022 στους 25°C και 0.043 στους 30 °C. Έτσι , οι αποκλίσεις αυξάνονται όσο απομακρυνόμαστε από τους 15°C, με την μεγαλύτερη απόκλιση να παρατηρείται στους 30°C.

-Η επί τοις εκατό απόκλιση για τον πίνακα ASTM 54B από την θεωρητική τιμή είναι κατα μέσο όρο 0.016 στους 5°C, 0.008 στους 10°C, 0.005 στους 20°C ,0.011 στους 25°C και 0.015 στους 30 °C. Έτσι , συμπεραίνεται ότι οι αποκλίσεις είναι μικρές ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά η διαφορά της μεγαλύτερης με την μικρότερη απόκλιση είναι περίπου 193%.

11. Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

11.1 Συμπεράσματα

- Στο πλαίσιο της διερεύνησης της ανταπόκρισης των των τιμών των πινάκων ASTM 53B και ASTM 54B για την αναγωγή της πυκνότητας πετρελαϊκών προϊόντων (ντίζελ με βιοντίζελ (FAME), βενζίνης με βιοαιθανόλη και ETBE και marine diesel) σε θερμοκρασία αναφοράς 15°C και για την εύρεση των κατάλληλων συντελεστών διόρθωσης όγκου στη θερμοκρασία αναφοράς συλλέχθηκαν και μετρήθηκαν οι πυκνότητες 93 δειγμάτων του εμπορίου σε θερμοκρασίες 5, 10, 15, 20, 25 και 30°C. Τα δείγματα αυτά ως προς τα χαρακτηριστικά που ελέγχθηκαν ήταν εντός των αντίστοιχων προδιαγραφών.
- Για την εκτίμηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων έγινε έλεγχος ορθότητας των μετρήσεων της συσκευής SVM 3000, με χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, η οποία ορθότητα είναι αποδεκτή για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν

- Οι τιμές πυκνότητας στους 15 °C που υπολογίστηκαν για τα δείγματα ντίζελ (κίνησης και ναυτιλίας), σύμφωνα με τον πίνακα ASTM 53B , είναι όλες εντός των ορίων επαναληψιμότητας της μεθόδου ... ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία παρατήρησης.
- Αντίθετα, στα δείγματα βενζίνης οι τιμές πυκνότητας στους 15 °C που υπολογίστηκαν από τις αντίστοιχες τιμές πυκνοτήτων σε θερμοκρασίες 5,25,30 °C το 10%, 30% και 67,5% των δειγμάτων αντίστοιχα είναι εκτός των ορίων επαναληψιμότητας καθιστώντας τις μετρήσεις σε αυτές τις θερμοκρασίες μη αποδεκτές.
- Οι τιμές πυκνότητας που υπολογίστηκαν με βάση τους VCF στον πίνακα ASTM 54B είναι όλες εντός των ορίων επαναληψιμότητας και για τους τρεις τύπους καυσίμων. Εξαιρεση αποτελούν οι τιμές πυκνότητας στους 30°C για τις βενζίνες.
- Συνεπώς οι τιμές των πινάκων ανταποκρίνονται ικανοποιητικά για κάθε τύπο καυσίμου ντίζελ, ενώ παρουσιάζουν πρόβλημα σχετικά με τις πυκνότητες των βενζινών ιδιαίτερα στους 30°C.
- Συγκεκριμένα διαφοροποιούνται οι τιμές των πυκνοτήτων σε θερμοκρασία αναφοράς 15°C, όταν προέρχονται από τις τιμές πυκνοτήτων στους 5,25,30°C (πίνακας ASTM 53B) και οι τιμές πυκνοτήτων στην θερμοκρασία των 30°C, όταν προέρχονται από υπολογισμούς με βάση τους VCF του πίνακα ASTM 54B.Αρα δεν χρησιμοποιούνται οι κατάλληλοι VCF , που απαιτούνται για την αναγωγή του όγκου του καυσίμου στους 30°C.
- Οι αποκλίσεις των πειραματικών από τις θεωρητικές πυκνοτήτες που παρουσιάζουν τα δείγματα βενζινών είναι συγκριτικά μεγαλύτερες από ντίζελ κίνησης και ναυτιλιακό ντίζελ. Στους δύο τελευταίους τύπους καυσίμων οι αποκλίσεις είναι παραπλήσιες.
- Σε κάθε περίπτωση σημαντική παρατήρηση αποτελεί, ότι οι συντελεστές των πινάκων ASTM 53B,54B φαίνεται να ανταποκρίνονται καλύτερα σε θερμοκρασίες κοντά στους 15°C, καθώς οι αποκλίσεις μεγαλώνουν όσο μεγαλώνει η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στην παρατηρούμενη και τη θερμοκρασία αναφοράς (15°C) για κάθε τύπο καυσίμου.
- Από τα αποτελέσματα περιεκτικότητας των καυσίμων σε βιοκαύσιμα δεν μπορούμε να έχουμε κάποιο συμπέρασμα που να σχετίζει τυχούσες αποκλίσεις πυκνότητας με την περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμα μιας και τα δείγματα ήταν όλα εμπορικά και ως εκ τούτου οι τιμές περιεκτικότητας βιοκαυσίμων είναι παραπλήσιες.
- Στα οξυγονούχα συστατικά των βενζινών που αναλύθηκαν υπήρχαν είτε μείγμα ETBE/EtOH είτε αποκλειστικά ETBE. Οι συντελεστές VCF του πίνακα ASTM 54B ανταποκρίνονται πολύ καλύτερα στα δείγματα που δεν περιέχουν αιθανόλη από εκείνα που έχουν. Αντίθετα, οι τιμές του πίνακα ASTM 53B παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και για τους δύο τύπους προσθέτων στις βενζίνες, μιας και δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές ως προς το ποσοστό των δειγμάτων που τίθενται εκτός ορίων επαναληψιμότητας. Αναφορικά με τις αποκλίσεις των πειραματικών από τις θεωρητικές πυκνοτήτες που παρουσιάζουν τα δείγματα βενζινών που περιέχουν ETBE και EtOH καθώς και εκείνα που περιέχουν αποκλειστικά ETBE , τόσο στον πίνακα ASTM 53B όσο και στον ASTM 54B φαίνεται να μην διαφέρουν πολύ .

11.2 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 2017 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. Επιπροσθέτως, δεδομένου των οφελών από την χρήση βιοκαυσίμων στις ναυτιλιακές μηχανές-και ιδιαίτερα των μειωμένων εκπομπών- θα μπορούσε να γίνει μελέτη των τιμών των πινάκων και για μείγματα ναυτιλιακού ντίζελ/ βιοκαύσιμα.

Βάσει της μη ικανοποιητικής απόδοσης των συντελεστών στις βενζίνες, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες, προτείνεται να εκπονηθεί μια μελέτη σε μεταγενέστερο χρόνο για την αναθεώρηση των υφιστάμενων πινάκων υπό αυτές τις συνθήκες.

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΕΣ

- [1] Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, and Δ. Καρώνης (2014), “Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών”, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [2] A. Ashraf and A. Aftab (2012), “Distillation process of Crude oil”, Qatar University
- [3] E.Alvarez, E.Brabo, B.Jimenez (2018) “The Oil and Gas value chain: a focus on oil refining”, Instituto Vasco de Competitividad
- [4] Άρθρο 109: Παράδοση υγρών καυσίμων από εταιρείες προς πρατήρια- Υπουργείο Ανάπτυξης (**Available:** <http://www.opengov.gr/γροιαν/?p=2734>- **Date accessed:** July 2, 2024)
- [5] GVR PETROLEUM EQUIPMENT, «ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΙΣΡΟΩΝ-ΕΚΡΟΩΝ» (**Available:** <https://gvrtank.gr/%CE%B5%CE%B9%CF%83%CF%81%CE%BF%CF%89%CE%BD-%CE%B5%CE%BA%CF%81%CE%BF%CF%89%CE%BD/> - **Date accessed:** July 2, 2024)
- [6] Ν. 3784 (ΦΕΚ 137Α / 07-08-2009)
- [7] K. Barnes, W. D. Byfleet, S. King, H. Mach, N. J. Tilling, T. Russell and H. P. Sengers, (2004) “Fuel Additives and the Environment,” Fuel Additives Group
- [8] UNE EN 228:2013+A1:2017 Automotive fuels- Unleaded petrol- Requirements and test methods (Available: <https://www.en-standard.eu/une-en-228-2013-a1-2017-automotive-fuels-unleaded-petrol-requirements-and-test-methods/>- **Date accessed:** July 2, 2024)
- [9] Groysman, A.,(2014) “*Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels*”, SpringerLink
- [10] M.A. Ershov, E.V. Grigorieva, T.M.M. Abdellatief, et al. (2020) ,”Hybrid Low-carbon High-Octane Oxygenated Gasoline Based on Low-Octane Hydrocarbon Fractions”, Science of the Total Environment
- [11] The History Of Octane Additives (Besides Lead) In The United States – Kendrick Oil (Available: <https://kendrickoil.com/the-history-of-octane-additives-besides-lead-in-the-united-states/>- **Date accessed:** July 2, 2024)
- [12] McGarity, T. O. (2004). Mtbe: precautionary tale. Harvard Environmental Law Review, 28(2), 281-342.
- [13] 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
- [14] PubChem, ‘tert-Butyl ethyl ether’. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12512> (accessed July 2, 2024).
- [15] Babazadeh Shayan, S., Seyedpour, S. M., & Ommi, F. (2012) “*Effect of oxygenates blending with gasoline to improve fuel properties*”, *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 25(4), 792–797
- [16] Green Car Congress, “Study of Vapor Pressures of Gasoline-Alcohol Blends That Dual alcohol Blends Can Result in RVPs Identical to That of Gasoline” - Date accessed: July 2, 2024)

- [17] Σημειώσεις Εργαστήριο “Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών”, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [18] M.N. PETRE , P. ROSCA, R.E. DRAGOMI ,”The Effect of Bio-ethers on the Volatility Properties of Oxygenated Gasoline”, 2011
- [19] Ethanol properties, Technology Collaboration Programme on Advanced Motor Fuels (Available:[https://www.iea-amf.org/content/fuel information/fuel info home/ethanol/e10/ethanol properties](https://www.iea-amf.org/content/fuel%20information/fuel%20info%20home/ethanol/e10/ethanol%20properties) - **Date accessed:** July 2, 2024)
- [20] Tanaka, H., Kaneko, T., Matsumoto, T., Kato, T., & Takeda, H. (2006). “*Effects of Ethanol and ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions*”. SAE Technical Paper Series.
- [21] D.Korotney, (1995) "Water Phase Separation in Oxygenated Gasoline- Corrected version of Kevin Krause memo"
- [22] Aghahosseini Shirazi, S., Abdollahipoor, B., Martinson, J., Windom, B., Foust, T. D., & Reardon, K. F. (2019). *Effects of dual-alcohol gasoline blends on physiochemical properties and volatility behavior. Fuel, vol 252, 542–552.*
- [23] Arteconi, A., Mazzarini, A., & Di Nicola, G. (2011). *Emissions from Ethers and Organic Carbonate Fuel Additives: A Review. Water, Air, & Soil Pollution, vol 221, 405–423.*
- [24] J.L. Bravinder, Paul A.Westbrook, S.Welge , J.White ,” OXYGENATE COMPATIBILITY AND PERMEABILITY REPORT “ JANUARY 1999
- [25] P.A. Westbrook, Shell Oil Company, (1999) “*Compatibility and Permeability of Oxygenated Fuels to Materials in Underground Storage and Dispensing Equipment*”
- [26] T. Shih, Y.Rong , T.Harmon , M. Suffet (2004)” Evaluation of the Impact of Fuel Hydrocarbons and Oxygenates on Groundwater Resources “,Environmental Science and Technology, vol 38, 42-48
- [27] D. Stupp , M. Gass , H. Leiteritz, C. Pijls , S. Thornton (2012) ”Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment “
- [28] Gasoline Oxygenates in Drinking Water, Yew York State, Department of health (available:https://www.health.ny.gov/environmental/water/drinking/oxygenates_in_drinking_water.htm - **Date accessed:** July 2, 2024)
- [29] R. McCormick, K. Moriarty “Biodiesel Handling and Use Guide”
- [30] G.Knothe , J.V.Gerpen , J. Krahl (2005) “The Biodiesel Handbook” Champaign
- [31] 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
- [32] Fame (biodiesel) blends below 7% v/v (available: <https://exolum.com/wp-content/uploads/2022/03/FAME-BLENDS-BELOW-7VV-EN.pdf>- **Date accessed:** July 2, 2024)

- [33] Temperature Affects Density, ACS Chemistry for life (available <https://www.acs.org/middleschoolchemistry/lessonplans/chapter3/lesson6.html> - **Date accessed:** July 2, 2024)
- [34] Measuring the density of fuels when trading and transporting, Anton Paar (available <https://wiki.anton-paar.com/en/density-and-density-measurement/measuring-the-density-of-fuels-when-trading-and-transporting/> - **Date accessed:** July 2, 2024)
- [35] “Impact of gasoline characteristics on fuel economy and its measurement” (1976) ,US EPA
- [36] Alptekin, E., & Canakci, M. (2008). *Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. Renewable Energy, 33(12), 2623–2630*
- [37] Liu, H., Ma, J., Dong, F., Yang, Y., Liu, X., Ma, G., ... Yao, M. (2018). *Experimental investigation of the effects of diesel fuel properties on combustion and emissions on a multi-cylinder heavy-duty diesel engine. Energy Conversion and Management, 171, 1787–1800.*
- [38] M.B. Vermeire (2021) “Everything you need to know about marine fuels” ,published by Chevron Marine Products, Belgium
- [39] Gülder, Ö. L., Glaviñevski, B., & Kassinger, R. (1987). *Ignition Quality Determination of Marine Diesel Fuels. SAE Technical Paper Series.*
- [40] Wu, G.; Umar, J.A.; Li, T.; Zhou, X.; Chen, C.; Li, J.; Chen, B. Recent Research Progress on Black Carbon Emissions from Marine Diesel Engines. *Atmosphere* **2024**, *15*, 22
- [41] KET MARINE SEPARATORS SINCE 1985 „Purifiers” (available: <https://ketmarine.nl/what-are-purifiers/>- **Date accessed:** July 2, 2024)
- [42] A.Datta, B.K.Mandal ,(2012) ”Experimental study on the performances of spark ignition engine with alcohol-gasoline blends as fuel “, International Journal of Energy Engineering
- [43] American Bureau of Shipping (ABS) “BIOFUELS AS MARINE FUEL”, (2021) ,
- [44] C. CHsieh, C.Felby “Biofuels for the marine shipping sector”, Published by IEA Bioenergy
- [45] Hannu Jääskeläinen”Biodiesel Standards & Properties”(available: https://dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php#ester - **Date accessed:** July 2, 2024)
- [46] International Bunker Industry Association (2018),” BUNKERING BIMCO & IBIA GUIDE”
- [47] Cargo Calculations – Tanker Work, cultofsea available:https://cultofsea.com/tanker/cargo-calculations-tanker-work/?utm_content=cmp-true- **Date accessed:** July 2, 2024)
- [48] Μ. Μαθιουλάκης (2015), Μέτρηση, ποιότητα μέτρησης και αβεβαιότητα. in Διδακτικά Κύρια. Αθήνα: Ελληνική Έκδοση Εργαστηρίων.
- [49] United Kingdom Accreditation Service, (1997) The expression of uncertainty and confidence in measurement. United Kingdom: United Kingdom Accreditation Service.
- [50] Joint Committee for Guides in Metrology, (2008) ‘Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement’. JCGM 100.2008

[51] (:Unkn) Unknown, 'Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition.', 2012, doi: 10.25607/OBP-952.

[52] 'EN ISO 12185:2001 Crude petroleum and petroleum products — Determination of density — Oscillating U-tube method'. Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/7419696.

[53] 'ISO 3675:1998 Crude petroleum and liquid petroleum products — Laboratory determination of density — Hydrometer method'.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Πίνακας 24 Αποτελέσματα ελέγχου ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση δωδεκανίου ως υλικό αναφοράς

Θερμοκρασία T(°C)	5	10	15	20	25	30
Αριθμός μετρήσεων, n	12	12	12	12	12	12
Τυπική απόκλιση μετρήσεων, SDr	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	2,89E-05	3,22E-05
Επαναληψιμότητα, r	0,0005	0,0004	0,0002	0,0005	0,0001	0,0001
Αβεβαιότητα αποτελέσματος μέτρησης, u_m	2,95E-09	1,57E-09	5,05E-10	2,29E-09	6,94E-11	6,23E-05
Τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς, u_{CRM}	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Διευρευμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (διάστημα εμπιστοσύνης 95%), U_Δ	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
Μέσος όρος μετρούμενων τιμών, C_m	0,7596	0,7562	0,7528	0,7496	0,7458	0,7426
Πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς C_{CRM}	0,7595	0,7560	0,7526	0,7495	0,7460	0,7428
$C_m - C_{CRM}$	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002

Πίνακας 25 Αποτελέσματα ελέγχου ορθότητας αποτελεσμάτων με χρήση λαδιού ιζώδους 30cst στους 40οC ως υλικό αναφοράς

Θερμοκρασία T(°C)	5	10	15	20	25	30
Αριθμός μετρήσεων, n	12	12	12	12	12	12
Τυπική απόκλιση μετρήσεων, SDr	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Επαναληψιμότητα, r	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003
Αβεβαιότητα αποτελέσματος μέτρησης, u_m	6,57E-10	6,82E-10	6,57E-10	8,84E-10	7,77E-10	7,23E-10
Τυπική αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής του υλικού αναφοράς, u_{CRM}	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
Διευρευμένη αβεβαιότητα του αποτελέσματος και της πιστοποιημένης τιμής (διάστημα εμπιστοσύνης 95%), U_Δ	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
Μέσος όρος μετρούμενων τιμών, C_m	0,8474	0,8440	0,8404	0,8371	0,8336	0,8305
Πιστοποιημένη τιμή του υλικού αναφοράς C_{CRM}	0,8475	0,8440	0,8405	0,8370	0,8335	0,8304
$C_m - C_{CRM}$	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

Πίνακας 28 Μετρήσεις πυκνότητας ναυτιλιακού ντίζελ ανά θερμοκρασία

Α/Α	Regio	Fuel Typ	Μέτρηση 1						Μέτρηση 2						Μέτρηση 3						Μέτρηση 4					
			5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30
1	Χίος	MGO	0,8560	0,8525	0,8489	0,8455	0,8423	0,8385	0,8560	0,8524	0,8489	0,8454	0,8419	0,8384	0,8560	0,8525	0,8489	0,8455	0,8420	0,8384	0,8560	0,8524	0,8489	0,8454	0,8422	0,8385
2	Χίος	MGO	0,8531	0,8497	0,8462	0,8427	0,8392	0,8357	0,8531	0,8496	0,8462	0,8427	0,8393	0,8357	0,8531	0,8496	0,8462	0,8427	0,8392	0,8357	0,8531	0,8497	0,8462	0,8427	0,8393	0,8357
3	Χίος	MGO	0,8649	0,8615	0,8580	0,8545	0,8510	0,8476	0,8649	0,8614	0,8580	0,8546	0,8511	0,8476	0,8649	0,8615	0,8580	0,8545	0,8510	0,8476	0,8649	0,8614	0,8580	0,8546	0,8511	0,8476
4	Χίος	MGO	0,8648	0,8613	0,8578	0,8543	0,8509	0,8474	0,8648	0,8612	0,8578	0,8544	0,8509	0,8474	0,8648	0,8613	0,8578	0,8542	0,8509	0,8474	0,8648	0,8612	0,8578	0,8545	0,8509	0,8474
5	Χίος	MGO	0,8655	0,8620	0,8586	0,8551	0,8517	0,8482	0,8655	0,8621	0,8586	0,8552	0,8517	0,8482	0,8655	0,8620	0,8586	0,8552	0,8517	0,8482	0,8655	0,8621	0,8586	0,8551	0,8517	0,8482
6	Χίος	MGO	0,8655	0,8620	0,8586	0,8553	0,8516	0,8482	0,8655	0,8617	0,8585	0,8551	0,8517	0,8482	0,8655	0,8619	0,8585	0,8552	0,8516	0,8482	0,8655	0,8618	0,8586	0,8552	0,8517	0,8482
7	Χίος	MGO	0,8645	0,8609	0,8575	0,8543	0,8505	0,8470	0,8645	0,8610	0,8575	0,8540	0,8505	0,8470	0,8645	0,8609	0,8575	0,8542	0,8505	0,8470	0,8645	0,8610	0,8575	0,8541	0,8505	0,8470
8	Χίος	MGO	0,8656	0,8621	0,8586	0,8551	0,8516	0,8481	0,8656	0,8621	0,8586	0,8551	0,8517	0,8481	0,8656	0,8620	0,8586	0,8551	0,8517	0,8481	0,8656	0,8622	0,8586	0,8551	0,8516	0,8481
20	Χίος	MGO	0,8660	0,8625	0,8589	0,8554	0,8519	0,8485	0,8658	0,8625	0,8589	0,8556	0,8519	0,8486	0,8660	0,8625	0,8589	0,8555	0,8519	0,8485	0,8658	0,8625	0,8589	0,8555	0,8519	0,8486
71	Χίος	MGO	0,8664	0,8629	0,8598	0,8562	0,8529	0,8493	0,8665	0,8630	0,8597	0,8562	0,8528	0,8495	0,8665	0,8629	0,8598	0,8563	0,8528	0,8494	0,8664	0,8630	0,8597	0,8561	0,8529	0,8494
76	Χίος	MGO	0,8656	0,8624	0,8590	0,8556	0,8522	0,8487	0,8657	0,8623	0,8590	0,8556	0,8523	0,8490	0,8656	0,8624	0,8590	0,8555	0,8523	0,8487	0,8657	0,8623	0,8590	0,8557	0,8522	0,8490
92	Χίος	MGO	0,8619	0,8584	0,8549	0,8516	0,8479	0,8445	0,8617	0,8584	0,8551	0,8515	0,8479	0,8444	0,8618	0,8584	0,8549	0,8516	0,8478	0,8445	0,8618	0,8584	0,8551	0,8515	0,8480	0,8444
93	Χίος	MGO	0,8614	0,8580	0,8545	0,8511	0,8476	0,8442	0,8614	0,8577	0,8543	0,8509	0,8476	0,8442	0,8614	0,8579	0,8545	0,8510	0,8476	0,8442	0,8614	0,8578	0,8543	0,8510	0,8476	0,8442