



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ
ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ BIODIESEL
ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΩΝ
ΚΑΥΣΙΜΩΝ DIESEL***

ΔΙΟΝΥΣΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη διερεύνηση της επίδρασης της προσθήκης βιοντήζελ, σε ποσοστά προσθήκης από 0,5% έως 5%, σε ναυτιλιακά καύσιμα ντήζελ των κατηγοριών DMX και DMA, όπως αυτές ορίζονται από το ISO 8217:2010.

Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται οι ιδιότητες των ναυτιλιακών ντήζελ, οι προδιαγραφές τους και η κατηγοριοποίηση τους σύμφωνα με το ISO 8217:2010. Στο επόμενο κεφάλαιο αναλύονται οι βασικές ιδιότητες του βιοντήζελ, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του ως καυσίμου. Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια συνοπτική περιγραφή του δικτύου πετρελαίου του πλοίου. Ενώ στο επόμενο κεφάλαιο περιγράφεται συνοπτικά η λειτουργία ενός ναυτικού κινητήρα ντήζελ. Από το επόμενο κεφάλαιο ξεκινά το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας. Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται οι πρότυποι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια πειράμάτων για τον προσδιορισμό των μετρήσεων των ιδιοτήτων των μιγμάτων που μελετήθηκαν από την παρούσα διπλωματική εργασία. Έπειτα στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται αναλυτικά και γραφικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν και στο έβδομο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων και τη σύγκριση αυτών με τις προδιαγραφές του ISO 8217:2010.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου κύριο Δημήτριο Καρώνη για την έμπνευση του παραπάνω θέματος και τη βοήθεια του για την περάτωση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1ο Ιδιότητες και προδιαγραφές ναυτιλιακών καυσίμων

- 1.1 Ναυτιλιακά καύσιμα
- 1.2 Τύποι ναυτιλιακών καυσίμων
- 1.3 Ιδιότητες ναυτιλιακών καυσίμων
 - 1.3.1. Πυκνότητα
 - 1.3.2. Λιπαντική ικανότητα
 - 1.3.2.1. Ιξώδες
 - 1.3.3. Πτητικότητα
 - 1.3.4. Σημείο ανάφλεξης
 - 1.3.5. Σημείο καύσεως
 - 1.3.6. Σημείο αυτανάφλεξης
 - 1.3.7. Σημείο ροής
 - 1.3.8. Σημείο θόλωσης
 - 1.3.9. Περιεκτικότητα σε τέφρα
 - 1.3.10. Περιεκτικότητα σε νερό
 - 1.3.11. Εξανθράκωμα
 - 1.3.12. Ολικό ίζημα
 - 1.3.13. Αριθμός κετανίου
 - 1.3.14. Δείκτης κετανίου
 - 1.3.15. Περιεκτικότητα σε θείο
 - 1.3.16. Προδιαγραφές κατά ISO

Κεφάλαιο 2ο Βιοκαύσιμα

- 2.1 Βιοντήζελ
- 2.2 Πλεονεκτήματα χρήσης βιοντήζελ
- 2.3 Μειονεκτήματα χρήσης βιοντήζελ

Κεφάλαιο 3ο Περιγραφή του δικτύου πετρελαίου του πλοίου

- 3.1 Εισαγωγή
- 3.2 Συστήματα πλήρωσης και μεταφοράς
- 3.3 Δεξαμενές αποθήκευσης (Storage tanks)
- 3.4 Δεξαμενές καθιζήσεως (Settling tank).
- 3.5 Φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες
- 3.6 Δεξαμενές ημερήσιας κατανάλωσης (Service tanks)
- 3.7 Φίλτρα
- 3.8 Αντλίες

Κεφάλαιο 4

Κινητήρες Diesel. Λειτουργία και Καύση

- 4.1 Εισαγωγή
- 4.2 Τετράχρονοι κινητήρες (4-X)
- 4.3 Δίχρονοι κινητήρες (2-X)
- 4.4 Σύγκριση των 2-X με τους 4-X κινητήρες.
- 4.5 Η καύση στον κύλινδρο.

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 5ο

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

- 5.1 Πρότυπη μέθοδος για την απόσταξη προϊόντων πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση (ASTM D 86)
- 5.2 Πρότυπη μέθοδος μέτρησης δυναμικού ιξώδους και πυκνότητας με το ιξωδόμετρο της Stabinger και υπολογισμός του κινηματικού ιξώδους (ASTM D7042)
- 5.3 Πρότυπη μέθοδος για τον υπολογισμό το δείκτη κετανίου σε αποσταγμένα καύσιμα (ASTM D 976-06 και ASTM D 4737-04)
- 5.4 Πρότυπη μέθοδος για τον υπολογισμό του Micro Carbon Residue. (ASTM D 4530)
- 5.5 Πρότυπη μέθοδος για τον υπολογισμό περιεκτικότητας σε θείο (ASTM D 4294)
- 5.6 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού περιεκτικότητας σε νερό (ASTM D-95)
- 5.7 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Σημείου Θόλωσης (ASTM D-2500)
- 5.8 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Σημείου Ροής (ASTM D-97)
- 5.9 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Λιπαντικής ικανότητας (HFRR) (ASTM D-6079)
- 5.10 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Οξύτητας (prEn 14104:2001)
- 5.11 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Οξειδωτικής σταθερότητας για μίγματα ντήζελ και βιοντήζελ (EN 15751:2009)

Κεφάλαιο 6ο

Αποτελέσματα-Παρατηρήσεις Μετρήσεων

- 6.1 Ατμοσφαιρική Απόσταξη
- 6.2 Πυκνότητα - Ιξώδες
- 6.3 Δείκτης κετανίου
- 6.4 Micro Carbon Residue (Εξανθράκωμα)
- 6.5 Μέτρηση Θείου
- 6.6 Μέτρηση Νερού
- 6.7 Μέτρηση Σημείου Θόλωσης και Σημείου Ροής
- 6.8 Μέτρηση Λιπαντικής ικανότητας

- 6.9 Μέτρηση Οξύτητας
- 6.10 Μέτρηση Οξειδωτικής σταθερότητας

Κεφάλαιο 7ο

Συμπεράσματα

- 7.1 Εισαγωγή
- 7.2 Συμπεράσματα για την απόσταξη
- 7.3 Συμπεράσματα για το ιξώδες και την πυκνότητα
- 7.4 Συμπεράσματα για δείκτη κετανίου
- 7.5 Συμπεράσματα για το εξανθράκωμα
- 7.6 Συμπεράσματα για το θείο
- 7.7 Συμπεράσματα για το νερό
- 7.8 Συμπεράσματα για το σημείο θόλωσης
- 7.9 Συμπεράσματα για το σημείο ροής
- 7.10 Συμπεράσματα για τη λιπαντική ικανότητα
- 7.11 Συμπεράσματα για την οξύτητα
- 7.12 Συμπεράσματα για οξειδωτική σταθερότητα
- 7.13 Γενικό Συμπέρασμα
- 7.14 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1ο

Ιδιότητες και Προδιαγραφές Ναυτιλιακών Καυσίμων

1.1 Ναυτιλιακά Καύσιμα

Τα ναυτιλιακά καύσιμα διακρίνονται σε 2 βασικές κατηγορίες

- Τα αποστάγματα (distillate type)
- Τα υπολείμματα αποστάξεως (residual oil)

Αποστάγματα

Είναι τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης στο διυλιστήριο. Είναι κυρίως Diesel (Gasoil, Diesel oil) που αποστάζει σε θερμοκρασίες 200 έως 360 °C.

Υπολείμματα αποστάξεως

Είναι τα προϊόντα τα οποία δεν μπόρεσαν να αποσταχθούν κατά την διεργασία της κλασματικής απόσταξης. Αποτελούνται από τα βαρύτερα συστατικά του αργού πετρελαίου τα οποία συγκεντρώνονται στην βάση του πύργου της απόσταξης.

Η κατάταξη των ναυτιλιακών καυσίμων γίνεται με βάση το πρότυπο ISO 8217-2010. Η πρώτη τυποποίηση για τα καύσιμα έγινε το 1982 από τον B.S.I. (British Standards Institute) και ακολούθησαν και οι υπόλοιποι οργανισμοί τυποποίησης. Το πρότυπο ISO 8217-2010 είναι αναθεώρηση του προηγούμενου ISO 8217-2005. [5]

Οι διαφορές που παρουσιάζονται ανάμεσα στις δυο εκδόσεις του ISO 8217, του 2005 και του 2010, στα αποσταγματικά καύσιμα που μας ενδιαferουν:

- Έχει προστεθεί μία επιπλέον κατηγορία, DMZ, με ελάχιστο ιξώδες των 3,000 mm² / s στους 40 °C, αλλά κατά τα άλλα είναι ίδια με τα χαρακτηριστικά του DMA
- Η προηγούμενη κατηγορία DMC έχει τροποποιηθεί και περιλαμβάνεται στα υπολειμματικά καύσιμα (Πίνακας 2) ως RMA10
- Οι προδιαγραφές για τα ακόλουθα χαρακτηριστικά έχουν προστεθεί στον Πίνακα 1: υδρόθειο, οξύτητα, αντοχή στην οξείδωση και λιπαντική ικανότητα.
- Η ελάχιστη απαίτηση ιξώδους για DMA έχει αυξηθεί σε 2.000 mm² / s
- Μια ελάχιστη απαίτηση ιξώδους των 2,000 mm² / s έχει προστεθεί για τα DMB.
- Οι προδιαγραφές για τα χαρακτηριστικά «εμφάνισης» στον Πίνακα 1 έχουν τροποποιηθεί.

1.2 Τύποι Ναυτιλιακών Diesel

Ονοματολογία: Το γράμμα D στην αρχή της ονομασίας υποδηλώνει πως το καύσιμο αυτό είναι προϊόν απόσταξης (Distillate fuel). Το γράμμα R στην αρχή της ονομασίας υποδηλώνει πως το καύσιμο είναι υπόλειμμα (Residual fuel). Το γράμμα M δηλώνει πως πρόκειται για ναυτιλιακό καύσιμο (Marine fuel).

Με βάση με το πρότυπο ISO 8217 υπάρχουν τέσσερα είδη ναυτιλιακών Diesel.

- DMX. Είναι καύσιμο ελαφρύ που προορίζεται αποκλειστικά για χρήση σε κινητήρες έκτακτης ανάγκης και όχι στο μηχανοστάσιο, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης (min 43 °C)

- DMA (Συνήθως ονομάζεται και MGO, Marine GasOil) Πρόκειται για καθαρό πετρέλαιο υψηλής ποιότητας και χρησιμοποιείται μόνο σε μικρού μεγέθους μηχανές, με όγκο εμβολισμού κάτω από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- DMB Είναι καύσιμο που μπορεί να περιέχει μικρή ποσότητα μαζούτ. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες που έχουν όγκο εμβολισμού μεγαλύτερο από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.
- DMC. Είναι καύσιμο που περιέχει σημαντική ποσότητα μαζούτ. Παράγεται στα διυλιστήρια από ελαφρύτερα κλάσματα του υπολείμματος ατμοσφαιρικής απόσταξης. Μπορεί επίσης να παραχθεί στους τερματικούς σταθμούς των ναυτιλιακών καυσίμων με ανάμιξη DMA και μαζούτ. Πολλές μηχανές δεν μπορούν να λειτουργήσουν αξιόπιστα με αυτό το καύσιμο. [5]

1.3 Ιδιότητες των Ναυτιλιακών Καυσίμων [1],[4]

1.3.1 Πυκνότητα (Density)

Η πυκνότητα ορίζεται ως ο λόγος της μάζας μιας ουσίας προς τον όγκο αυτής. Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο SI είναι τα kg/m^3 .

Η ιδιότητα αυτή μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για την σύσταση του καυσίμου, την ποιότητα ανάφλεξης, την ισχύ, την οικονομία, την τάση για σχηματισμό καπνού καθώς και για την δυνατότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η γνώση της πυκνότητας του ναυτιλιακού καυσίμου είναι καθοριστικής σημασίας για το εμπόριο, καθώς αυτά παραλαμβάνονται με βάση τον όγκο τους και πωλούνται με βάση τη μάζα τους. Για τα καύσιμα πρέπει να δηλώνεται η θερμοκρασία αναφοράς, καθώς η πυκνότητα μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία αυτή είναι συνήθως 15°C . Στην πράξη η πυκνότητα των καυσίμων μετριέται στη θερμοκρασία αποθήκευσης και στη συνέχεια διορθώνεται από πρότυπους πίνακες στη θερμοκρασία αναφοράς.

Η πυκνότητα αποτελεί έναν από τους παράγοντες που εισέρχονται στις εμπειρικές εξισώσεις, τόσο για το ενεργειακό περιεχόμενο όσο και για τον δείκτη αρωματικότητας (CCAI).

Οι όροι πυκνότητα στον αέρα και πυκνότητα στο κενό συναντώνται μερικές φορές στις αποδείξεις των ναυτιλιακών καυσίμων. Η πυκνότητα όπως ορίστηκε παραπάνω συμπίπτει με την πυκνότητα σε κενό.

Ο όρος πυκνότητα στον αέρα είναι λανθασμένος και θα πρέπει να αναφέρεται ως συντελεστής βάρους. Αυτό, επειδή μια ουσία όταν ζυγίζεται σε αέρα υφίσταται μια μικρή εκτόπιση, λόγω της άνωσης του αέρα που δρα πάνω σε αυτήν, για αυτό και το βάρος ενός υγρού στον αέρα είναι ελαφρώς μικρότερο από το βάρος σε κενό.

Η σχέση μεταξύ της πυκνότητας και του συντελεστή βάρους δεν είναι απλή και καθορισμένη. Πάντως για τα ναυτιλιακά καύσιμα με πυκνότητα ανάμεσα στα $800\text{-}1000 \text{ kg/m}^3$ στους 15°C , η μετατροπή υπολογισμού είναι περίπου $1,1 \text{ kg/m}^3$. Αυτό σημαίνει ότι για να μετατραπεί η πυκνότητα σε συντελεστή βάρους στους 15°C , πρέπει να αφαιρεθούν $1,1 \text{ kg/m}^3$.

Το ειδικό βάρος είναι το πηλίκο της μάζας μιας ουσίας σε συγκεκριμένο όγκο προς τη μάζα του νερού σε ισοδύναμο όγκο και στην ίδια θερμοκρασία. Ως αναλογία δεν έχει μονάδες αλλά δηλώνεται ο λόγος των θερμοκρασιών, π.χ. $15/15^\circ\text{C}$.

Η τιμή 991 kg/m^3 στα περισσότερα καύσιμα είναι το άνω όριο ώστε να γίνει διαχωρισμός του νερού από το καύσιμο. Ο διαχωρισμός γίνεται με φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες (purifier). Πάντως η τεχνολογία σήμερα έχει επιτρέψει ακόμα και τον διαχωρισμό του νερού σε καύσιμα πυκνότητας έως 1010 kg/m^3 .

Τα πλοία που κινούνται με ατμό κυρίως LNG (Liquified Natural Gas, Πλοία Υγροποιημένου Φυσικού Αερίου) δεν έχουν ανάγκη φυγοκέντρισης του καυσίμου καθώς οι λέβητες έχουν την δυνατότητα να λειτουργήσουν με πολύ βαρύ πετρέλαιο.

Τα συγκεκριμένα πλοία δεν έχουν κάποιο περιορισμό στην πυκνότητα του καυσίμου που πρόκειται να χρησιμοποιήσουν.

Η πυκνότητα των μαζούτ μετριέται μεταξύ 50 °C και 60 °C και έπειτα διορθώνεται και αναφέρεται στους 15 °C. Η διόρθωση γίνεται με συντελεστές διόρθωσης που έχουν δημοσιευτεί από τους επίσημους φορείς τυποποίησης (ASTM, IP, ISO). Η πυκνότητα των Diesel μετριέται κατευθείαν στους 15 °C (ISO 12185).

1.3.2 Λιπαντική Ικανότητα (Lubricity)

Η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς το καύσιμο θα πρέπει να λιπαίνει κατά κύριο λόγο τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού. Η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου μετριέται με το ιξώδες του και τη μέση διάμετρο φθοράς (lubricity).

Όλα, τα συστήματα έγχυσης καυσίμου ντήζελ έχουν κάποια εξάρτηση από το πετρέλαιο κίνησης ως λιπαντικό. Η φθορά λόγω υπερβολικής τριβής με αποτέλεσμα την μείωση της διάρκειας ζωής των εξαρτημάτων του κινητήρα, όπως αντλίες και μπεκ ψεκασμού καυσίμου ντήζελ, μερικές φορές έχει αποδοθεί στην έλλειψη λίπανσης από το καύσιμο.

Η μείωση της περιεκτικότητας του ντήζελ σε θείο είχε ως επακόλουθο τη μείωση της λιπαντικής του ικανότητας (αφαίρεση αρωματικών ενώσεων κατά την αποθείωση) και κατέστησε επιτακτική την καθιέρωση μεθόδου μέτρησης της λιπαντικής ικανότητας.

Χρησιμοποιείται η μέθοδος ISO 12156 (ASTM D 6079), όπου μια χαλύβδινη σφαίρα ταλαντώνεται για 75 λεπτά πάνω σε χαλύβδινη πλάκα, υπό καθορισμένο φορτίο. Το σημείο επαφής της σφαίρας και της πλάκας είναι εμβυθισμένο μέσα στο δείγμα του καυσίμου. Η διάμετρος φθοράς της σφαίρας αποτελεί ένδειξη της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου.

1.3.2.1 Ιξώδες (Viscosity)

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

Ορίζονται 2 είδη μέτρησης του ιξώδους: Το δυναμικό και το κινηματικό.

Το δυναμικό ιξώδες αναφέρεται και ως απόλυτο ιξώδες και είναι η εφαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζοντίου επιπέδου ως προς ένα άλλο σταθερό σε σταθερή ταχύτητα αφού το ρευστό έχει διανύσει κάποια απόσταση. Η μονάδα του δυναμικού ιξώδους είναι το Poise (P) το οποίο ισούται με g/cm²·sec. Οι μονάδες του δυναμικού ιξώδους στο SI είναι **Pa·s** = 10 P. Στην πράξη χρησιμοποιείται μια υποδιαίρεση του Poise το centiPoise. (cP). **1cP = 10⁻² P = 10⁻³ Pa·s**

Το κινηματικό ιξώδες είναι ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα, μετρημένα στην ίδια θερμοκρασία. Οι μονάδες του έχουν ονομαστεί Stokes (St). **1 St = cm²/s = 10⁻⁴ m²/s**
Η υποδιαίρεση του είναι τα cSt. **1cSt = 10⁻² St = 10⁻⁶ m²/s**

Για τα μαζούτ η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους είναι οι 50 °C. Για τα καύσιμα Diesel η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους είναι οι 40 °C. Η μέτρηση του γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο ISO 3104 (ASTM D 445).

1.3.3 Πητικότητα

Τα χαρακτηριστικά πητικότητας ενός καυσίμου Diesel, εκφράζονται σε όρους θερμοκρασίας στην οποία αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες από ένα δείγμα του καυσίμου, υπό ελεγχόμενη θέρμανση και εντός προτυποποιημένης συσκευής. Η απόσταξη μπορεί να γίνει με πολλές μεθόδους, με πιο συνηθισμένη την *ASTM D-86 (ISO 12185)*. Η απόσταξη, ή περιοχή βρασμού του καυσίμου επηρεάζει και άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες, το σημείο αναφλέξης, τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Καθώς η απόσταξη είναι ο δρόμος με τον οποίο το διυλιστήριο ξεχωρίζει τα ρεύματα με τα οποία με ανάμιξη παρασκευάζει τα τελικά προϊόντα, είναι ένας σημαντικός παράγοντας ελέγχου της ποιότητας του καυσίμου.

1.3.4 Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)

Ως σημείο ανάφλεξης καυσίμων ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί των καυσίμων αναφλέγονται όταν εφαρμόζεται εξωτερική φλόγα υπό διευκρινισμένου όρους δοκιμής. Το σημείο ανάφλεξης καθορίζεται για να ελαχιστοποιήσει τον κίνδυνο φωτιάς κατά τη διάρκεια κανονικής αποθήκευσης και χειρισμού. Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η *ASTM D-93 (ISO 2719)* κατά Pensky-Martens. Επίσης χρησιμοποιείται και η μέθοδος *ASTM D-92* κατά Cleveland. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μια προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, και αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά (βενζίνη).

Το ελάχιστο αποδεκτό σημείο ανάφλεξης για τα καύσιμα στα πλαίσια εντός των μηχανημάτων εμπορικού σκάφους ορίζεται από τη διεθνή νομοθεσία στους 60°C. Για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για λόγους έκτακτης ανάγκης, σε χώρους εκτός των μηχανημάτων (π.χ. Ναυαγιοσωστικές λέμβοι), το σημείο ανάφλεξης πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 43°C.

Τα υπολειμματικά καύσιμα ακόμα και όταν είναι σε θερμοκρασία κάτω από το μετρούμενο σημείο ανάφλεξης τους, είναι σε θέση να παράγουν ελαφρούς υδρογονάνθρακες στο άνω μέρος των δεξαμενών, έτσι ώστε η σύνθεση ατμού να είναι πλησίον ή εντός της περιοχής αναφλεξιμότητας. Ως εκ τούτου όλο το καύσιμο που υπάρχει σε δεξαμενή πρέπει να θεωρηθεί ενδεχομένως εύφλεκτο. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί έγκυρο δείκτη του κινδύνου εκδήλωσης φωτιάς που τίθεται από το καύσιμο, αλλά δεν είναι αξιόπιστος δείκτης των συνθηκών αναφλεξιμότητας στους χώρους που υπάρχουν οι ατμοί των καυσίμων. Το καύσιμο έχει τη δυνατότητα να παράγει εύφλεκτη ατμόσφαιρα στους άνω χώρους των δεξαμενών, ακόμα κι όταν είναι αποθηκευμένο σε θερμοκρασία κάτω από το μετρούμενο σημείο ανάφλεξης. Συνεπώς τα καύσιμα πρέπει να θεωρηθούν ενδεχομένως επικίνδυνα και ικανά να παράγουν ελαφρούς υδρογονάνθρακες που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν στους άνω χώρους των δεξαμενών ατμόσφαιρα στα όρια του εύφλεκτου.

Το όριο του σημείου ανάφλεξης τίθεται ως προστασία έναντι πυρκαγιάς και είναι η μόνη παράμετρος καυσίμων ναυτιλίας που έχει νομική σημασία. Αντίθετα με άλλες παραμέτρους των ναυτιλιακών καυσίμων, όπου κατά διαστήματα μπορούν να χορηγηθούν εξαιρέσεις υπό τη συμμόρφωση με ορισμένες περιοριστικές τιμές προδιαγραφών, στο σημείο ανάφλεξης δεν μπορεί να υπάρξει καμιά εξαίρεση που να ανταποκριθεί στην ελάχιστη προδιαγραφή των 60°C κάτω από οποιοδήποτε περιστασίες. Πάντα οι θερμοκρασίες στο σύστημα καυσίμων πρέπει να προσαρμοστούν με τους αναγνωρισμένους κώδικες συμπεριφοράς και οι υπερβολικές τοπικές θερμοκρασίες πρέπει να αποφευχθούν. Πρέπει να ληφθεί ιδιαίτερη προσοχή για να εξασφαλίσει ότι οποιοδήποτε ανιχνευτής φλόγας είναι σε καλή κατάσταση στους διάφορους σωλήνες διεξόδου στις δεξαμενές καυσίμων πετρελαίου και ότι δεν υπάρχει καμιά πηγή ανάφλεξης στην περιοχή που να περιβάλλει το σύστημα εξαερισμού.

1.3.5 Σημείο Καύσεως

Είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αναφλέγεται όταν το πλησιάσει φλόγα και εξακολουθεί να φλέγεται όταν η φλόγα απομακρυνθεί. Το σημείο αυτό είναι μεγαλύτερο του σημείου αναφλέξεως μέχρι και κατά 60 °C.

1.3.6 Σημείο Αυτανάφλεξης

Είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αναφλέγεται μόνο του υπό ατμοσφαιρική πίεση.

1.3.7 Σημείο Ροής (Pour Point)

Σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία για την οποία το καύσιμο μπορεί να ρέει. Κάτω από αυτή την θερμοκρασία η ροή του καυσίμου είναι πολύ δύσκολη ή ακόμα και αδύνατη. Οι απαιτήσεις είναι αυστηρότερες για την περίοδο Οκτώβριο έως Μάιο λόγω των μειωμένων θερμοκρασιών περιβάλλοντος που επικρατούν στο Βόρειο ημισφαίριο εκείνη την περίοδο. Η μέτρηση του γίνεται με βάση με την μέθοδο *ASTM D 97 (ISO 3016)*.

Η πρακτική σημασία του σημείου ροής των μαζούτ είναι πολύ μικρή. Το μαζούτ ακόμη και πολλούς βαθμούς πάνω από το σημείο ροής του δεν πληρεί τις προδιαγραφές του κατασκευαστή του κινητήρα για την έγχυση στον θάλαμο. Η θέρμανση του μαζούτ είναι απολύτως απαραίτητη για να οδηγηθεί στους εγχυτήρες όπου θα ψεκαστεί στους κυλίνδρους.

Η σημασία του σημείου ροής στο Diesel είναι μεγάλη καθώς το καύσιμο δεν θερμαίνεται προ της εισαγωγής του στον κινητήρα. Η θερμοκρασία στην οποία το diesel σταματάει να ρέει είναι πολύ σημαντική για πλοία τα οποία πλέουν στα πιο ψυχρά γεωγραφικά πλάτη της Γης όπως για παράδειγμα τα παγοθραυστικά.

1.3.8 Σημείο Θόλωσης (Cloud Point)

Σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο γίνεται θολό ή νεφελώδες λόγω εμφάνισης κρυστάλλων. Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι οι πρώτοι που παγώνουν λόγω του υψηλού σημείου ροής τους, δημιουργώντας κρυστάλλους. Αξίζει να σημειωθεί πως η εμφάνιση των κρυστάλλων δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής του καυσίμου.

Η προδιαγραφή για το σημείο θόλωσης υπάρχει **μόνο για το καύσιμο DMX** και είναι -16 °C. Η πρακτική σημασία αυτής της απαίτησης είναι πως το καύσιμο πρέπει να είναι κατάλληλο για χρήση σε θερμοκρασίες έως -16 °C χωρίς την θέρμανση του. Η μέτρηση του σημείου θόλωσης γίνεται με βάση την πρότυπη μέθοδο *ASTM D-2500 (ISO 3015)*.

1.3.9 Περιεκτικότητα σε Τέφρα (Ash)

Ως τέφρα ορίζεται το ανόργανο στερεό υπόλειμμα που μένει μετά από την καύση. Αποτελεί ένδειξη της τάσης των καυσίμων να σχηματίζουν ανόργανες αποθέσεις μετά την καύση.

Τα μαζούτ μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση, όπως αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις. Η τέφρα προσδιορίζεται με τη μέθοδο *ASTM D-482 (ISO 6245)*. Με τη μέθοδο αυτή καίγεται σε ελεγχόμενες συνθήκες μια ποσότητα καυσίμου στους 775°C μέχρι να καταναλωθεί όλη η ποσότητα του καυσίμου και να απομείνουν μόνο τα άκαυστα ανόργανα συστατικά. Εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό στη συνολική μάζα του καυσίμου. Για τα καύσιμα πετρελαίου, η αναφερόμενη περιεκτικότητα σε τέφρα είναι αυτή που λαμβάνεται από την απλή καύση σε υψηλή θερμοκρασία, αποκαλούμενη πολλές φορές και ως “τέφρα οξειδίων”.

Η τέφρα αντιπροσωπεύει τους στερεούς μολυσματικούς παράγοντες καθώς επίσης και τα μέταλλα που βρίσκονται στις διαλυτές ενώσεις των καυσίμων (βανάδιο κλπ). Μέρος της τέφρας μπορεί να απομακρυνθεί από τα μόρια των καταλυτών με καθαρισμό. Τέτοια μόρια αυξάνουν την τριβή στις διεπιφάνειες. Για αυτό το λόγο η στερεά τέφρα πρέπει να απομακρυνθεί όσο το δυνατόν καλύτερα. Συνήθης τρόπος απομάκρυνσης είναι η φυγοκέντρωση.

Το πιο κοινό μέταλλο στα καύσιμα είναι το βανάδιο. Πιθανή μόλυνση από εξωτερικές πηγές περιλαμβάνει το αργίλιο (αλουμίνιο) και το πυρίτιο από τα υπολείμματα καταλυτών, το νάτριο από το θαλασσινό νερό, οξείδια σιδήρου υπό τη μορφή σκουριάς, χρησιμοποιημένα λιπαντικά, άμμο και ρύπους.

Η τέφρα του ακατέργαστου πετρελαίου συγκεντρώνεται στα υπολειμματικά καύσιμα (residual fuels). Η συγκέντρωση εξαρτάται από τις διεργασίες καθαρισμού που υιοθετούνται κατά την παραγωγή. **Για τα απεσταγμένα καύσιμα το επίπεδο τέφρας, που ορίζεται ως το υπόλειμμα, εφόσον έχουν καεί όλα τα καύσιμα συστατικά, είναι αμελητέο.** Το πραγματικό επίπεδο της τέφρας εξαρτάται από τη συνολική στοιχειακή σύνθεση του καυσίμου και τα συστατικά του.

1.3.10 Περιεκτικότητα σε Νερό (Water)

Το νερό είναι ο πιο κοινός μολυσματικός παράγοντας ναυτιλιακών καυσίμων και το επίπεδο παρουσίας του είναι πολύ χαμηλό. Η εισροή ύδατος μπορεί να προέλθει από διάφορες πηγές που περιλαμβάνουν τη συμπύκνωση δεξαμενών και τη διαρροή δεξαμενών και μπορεί γενικά να αποφευχθεί με την καλή διαχείριση. Όπου χρησιμοποιείται ατμός για λόγους θέρμανσης δεξαμενών η πίεση στις σπείρες είναι συνήθως μεγαλύτερη από την πίεση στη δεξαμενή, ως εκ τούτου οποιαδήποτε διαρροή θα οδηγήσει σε μια αυξανόμενη περιεκτικότητα σε νερό στα καύσιμα.

Ο προσδιορισμός του νερού γίνεται με απόσταξη (*ASTM D 123, ISO 3733*) με διαλύτη που είναι μίγμα τουλουολίου-ξυλολίου που βοηθά την απομάκρυνση του νερού από το καύσιμο.

Τα βαμμένα καύσιμα μπορεί να περιέχουν αρκετό νερό, γλυκό ή θαλασσινό, σε ελεύθερη ή γαλακτωματοποιημένη μορφή. Το νερό υπάρχει στα καύσιμα από την εξής κυρίως αιτία:

Η συνεχής μεταβολή θερμοκρασίας στις δεξαμενές αποθήκευσης (θερμή μέρα, ψυχρή νύχτα) δημιουργεί συμπύκνωση των υδρατμών του αέρα και συγκέντρωση τους στον πυθμένα της δεξαμενής. Το φαινόμενο μεγεθύνεται όταν οι δεξαμενές είναι άδειες ειδικά σε περιοχές με υψηλό δείκτη υγρασίας.

Το νερό στα καύσιμα πρέπει να αφαιρεθεί με φυγοκέντρωση των καυσίμων πριν από τη χρήση. Αυτό ισχύει ειδικά για το θαλασσινό νερό δεδομένου ότι η περιεκτικότητά του σε νάτριο μπορεί να οδηγήσει σε αποθέσεις στις βαλβίδες και τους στροβιλοσυμπιεστές. Το νερό αφαιρείται από το καύσιμο με εκμετάλλευση της διαφοράς πυκνότητας η οποία υπάρχει ανάμεσα στα δύο υγρά. Ενώ στα καύσιμα η σχέση θερμοκρασίας πυκνότητας είναι γραμμική, στο νερό δεν είναι κάτω από τους 60°C. Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι αυτό το σημείο οξύνει τη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στο καύσιμο και το νερό. Επίσης μειώνεται το ιξώδες και η πυκνότητα του καυσίμου κάνοντας έτσι ευκολότερο τον καθαρισμό. Το νερό κανονικά επειδή είναι πιο βαρύ από το καύσιμο όταν θερμανθεί στους 50°C στη δεξαμενή κατακάθισης θα διαχωριστεί και θα κατακάθισουν μαζί του κι άλλες ακαθαρσίες. Όσο περισσότερο νερό περιέχει το καύσιμο τόσο μεγαλύτερη προσπάθεια χρειάζεται για να αποβληθεί. Απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο για κατακάθιση και περισσότερη ενέργεια για θέρμανση.

1.3.11 Εξανθράκωμα (Carbon Residue)

Το εξανθράκωμα είναι η τάση να διαμορφωθούν αποθέσεις άνθρακα σε συνθήκες υψηλής

θερμοκρασίας σε αδρανή ατμόσφαιρα. Επίσης προσδιορίζει την ποσότητα των βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο και κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως αλλά πυρολύονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης και επικάθονται μέσα στον κύλινδρο και στις βαλβίδες. Τα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υπόλειμμα άνθρακα προκαλούν αυξανόμενη φθορά των αεραγωγών της μηχανής, ειδικά των λεβήτων και των στροβιλοϋπερπληρωτών.

Η μέτρηση του εξανθρακώματος γίνεται με 2 μεθόδους. Είτε με την μέθοδο *Micro Carbon Residue (ASTM D 4530, ISO 10370)* είτε με την *Ramsbottom Carbon Residue (ASTM D-524)*. Για τα diesel η μέτρηση του εξανθρακώματος δεν γίνεται στο καύσιμο αλλά στο υπόλειμμα 10% της απόσταξης. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ποσοστό % κατά βάρος.

1.3.12 Ολικό Ίζημα (Total Sediment)

Ίζηματα είναι τα αδιάλυτα υπολείμματα όπως άμμος ρύποι και σκουριά που δεν προέρχονται από το καύσιμο. Το ίζημα είναι σημαντικό στο καύσιμο και στην σταθερότητα του καθώς την επηρεάζει αρνητικά.

Σταθερότητα ενός καυσίμου μπορεί να οριστεί η ως η δυνατότητα να παραμένει αμετάβλητο παρά τις καταστάσεις που μπορούν να προκαλέσουν την αλλαγή του.

Ένα μίγμα θεωρείται πως είναι ομοιογενές δηλαδή έχει τις ίδιες ιδιότητες σε κάθε σημείο του αμέσως μετά την παρασκευή του και παραμένει το ίδιο μετά την αποθήκευση του. Αντίθετα ένα μη σταθερό καύσιμο είναι αυτό που κατά την πάροδο του χρόνου ή με την αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζει ασφαλτικά ή ανθρακούχα αποθέματα.

Η μέτρηση του ιζήματος πραγματοποιείται με την μέθοδο TSP (Total Sediment Potential) ή όποια όμως έχει χρόνο προετοιμασίας 24 ώρες. Αντί της TSP χρησιμοποιείται συχνά η μέθοδος TSA (Total Sediment Accelerated) η οποία είναι πιο γρήγορη. (*ISO 10307-2*)

1.3.13 Αριθμός Κετανίου (Cetane Number)

Ο αριθμός κετανίου είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει την ετοιμότητα ανάφλεξης του Diesel κατά την έγχυση του στον κύλινδρο. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου τόσο ευκολότερη είναι η αναφλεξη. Όσο μεγαλύτερη είναι η καθυστέρηση έναυσης τόσο περισσότερο άκαυστο πετρέλαιο συσσωρεύεται στον κύλινδρο. Αυτό θα καεί απότομα, με αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Οι απότομες μεταβολές προκαλούν τους λεγόμενους κτύπους στην μηχανή και φθείρουν τα εξαρτήματα της. Επιθυμητό είναι να υπάρχει όσο το δυνατό μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης μέσα τον κύλινδρο δηλαδή καύσιμο με μεγάλο αριθμό κετανίου.

Ο αριθμός κετανίου κυμαίνεται από 0 έως 100. Χρησιμοποιούνται 2 χημικές ενώσεις που έχουν ως αριθμό κετανίου τα παραπάνω όρια. Η α-μεθυλο-ναφθαλίνη ($C_{10}H_7-CH_3$) έχει πολύ μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης και θεωρήθηκε αριθμός κετανίου ίσος με 0 ενώ το κ-δεκαεξάνιο (κετάνιο, $C_{16}H_{34}$) έχει αριθμό κετανίου 100. Η χημική ένωση επταμεθυλο-εννεάνιο ($C_{16}H_{34}$) έχει αριθμό κετανίου 15 και έχει αντικαταστήσει την α-μεθυλο-ναφθαλίνη.

Ο προσδιορισμός του αριθμού κετανίου γίνεται σε πρότυπο μονοκύλινδρο κινητήρα (CFR Cetane Engine, *ASTM D-613, ISO 5165*).

1.3.14 Δείκτης Κετανίου (Cetane Index)

Η ανάγκη χρήσης κινητήρα για τον προσδιορισμό της ποιότητας αναφλεξης των καυσίμων Diesel, έχει κάνει τη μέθοδο του αριθμού κετανίου να μην είναι ιδιαίτερα ελκυστική. Ο δείκτης κετανίου είναι μια προσπάθεια πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπυλη απόσταξης με αρκετά καλή ακρίβεια. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η *ASTM D-4737 (ISO 4264)* και χρησιμοποιεί τρία σημεία της καμπύλης

απόσταξης και την πυκνότητα του καυσίμου.

Η σχέση που την διέπει είναι:

$$\text{Δείκτης Κετανίου Από Υπολογισμό} = 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 107(B) + 60(B)^2$$

όπου,

D : πυκνότητα στους 15° C (g/ml),

$D_n = D - 0,85,$

$B = [e^{(-3,5)(DN)}] - 1$

T₁₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 10% του δείγματος

T_{10N} = T₁₀-215

T₅₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 50% του δείγματος

T_{50N} = T₅₀-260

T₉₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 90% του δείγματος

T_{90N} = T₉₀-310

1.3.15 Περιεκτικότητα σε Θείο (Sulfur)

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο σαν ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο.

Το ποσοστό του θείου στα ναυτιλιακά καύσιμα εξαρτάται κυρίως από την πηγή ακατέργαστου πετρελαίου και σε μικρότερη έκταση από τη διαδικασία επεξεργασίας. Για τα υπολλειματικά καύσιμα σε παγκόσμια βάση η τιμή είναι κατά παραγγελία ή περίπου 1,5 – 4% m/m.

Τα ακατέργαστα πετρέλαια έχουν ένα φυσικό επίπεδο συγκέντρωσης θείου που αποτελεί και το βασικό γνώρισμα που καθορίζει το επίπεδο θείου σε οποιοδήποτε μίγμα καυσίμων πετρελαίου. Η αυστηρότητα καθαρισμού έχει μόνο δευτεροβάθμια επίδραση. Τα ακατέργαστα με χαμηλό επίπεδο θείου είναι γνωστά ως “sweet” ενώ εκείνα με πιο υψηλό επίπεδο αναφέρονται ως “sour”.

Το θείο είναι ανεπιθύμητο επειδή κατά την καύση του μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου που είναι όξινο και διαβρωτικό, ενώ επίσης συμβάλλει και στο φαινόμενο της όξινης βροχής. Το πρόβλημα γίνεται οξύτερο όταν σχηματιστεί τριοξείδιο του θείου που με τους υδρατμούς των καυσαερίων γίνεται θειικό οξύ που επιτείνει τα προβλήματα διάβρωσης ενώ μειώνει και το βαθμό απόδοσης της εγκατάστασης, επειδή τα καυσαέρια εγκαταλείπουν την εγκατάσταση σε υψηλή θερμοκρασία για να αποφευχθεί η συμπύκνωση όξινων καυσαερίων. Στους κινητήρες diesel η διαβρωτική επίδραση του θειικού οξέως κατά τη διάρκεια της καύσης αντιμετωπίζεται με τη χρήση αλκαλικών λιπαντικών.

Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί από τους κατασκευαστές κινητήρων στο να εξασφαλιστεί η περίπτωση οι επιφάνειες των κυλίνδρων να μην πλησιάζουν το σημείο δρόσου, δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία τα αέρια συμπυκνώνονται σε υγρό. Σε έναν κινητήρα diesel, το θείο που περιέχεται στα καύσιμα καίγεται αρχικά προς SO₃, κατόπιν συνδυάζεται με περίσσεια οξυγόνου για να διαμορφώσει SO₃. Παρουσία υδρατμών το SO₃ μετατρέπεται σε θειικό οξύ. Εάν η θερμοκρασία των τοιχωμάτων των κυλίνδρων είναι κατώτερη από αυτή του σημείου δρόσου, το οξύ θα αποτεθεί στα τοιχώματα. Μόνο σχετικά μικρό ποσοστό του θείου μετατρέπεται στο οξύ και τα εναπομείναντα οξείδια περνούν από τον κύλινδρο προς τα έξω μαζί με τα αέρια εξάτμισης. Όταν η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο είναι χαμηλή (mg/kg ή ppm) μετρίεται σε ppm χρησιμοποιούνται ειδικοί αναλυτές προσδιορισμού θείου με φθορισμό στο υπεριώδες (UVF). Η μέτρηση του βασίζεται σε φθορισμό ακτίνων X (ASTM D-4294, ISO 8754).

Τα επίπεδα θείου στα ναυτιλιακά καύσιμα αυξάνουν συνεχώς σαν αποτέλεσμα της χρήσης βαρύτερων αργών πετρελαίων με υψηλότερα περιεχόμενα σε θείο και πιο εκλεπτυσμένων

δευτερευόντων διεργασιών, όπως η απόσταξη υπό κενό και η ισχυρή διάσπαση (έντονη πυρόλυση), οι οποίες συγκεντρώνουν περισσότερο θείο στο υπόλειμμα, το οποίο αναμιγνύεται, για την παραγωγή βαρέων ναυτιλιακών καυσίμων.

1.3.16 Προδιαγραφές κατά ISO [5]

ISO 8217:2010

Distillate marine fuels

Πίνακας 1.1

Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Όριο	DMX	DMA	Μέθοδος
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	max	5,5	6	ISO 3104
		min	1,4	2	
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m ³	max	-	890	ISO 3675, ISO 12185
Δείκτης κετανίου	-	min	45	40	ISO 4264
Θείο	mass %	max	1	1,5	ISO 8754 ISO 14596
Σημείο Ανάφλεξης	°C	min	43	60	ISO 2719
Υδροθείο	mg/kg	max	2,00	2,00	IP570
Οξύτητα	mgKOH/g	max	0,5	0,5	ASTM D 664
Οξειδωτική σταθερότητα	g/m ³	max	25	25	ISO 12205
Εξανθράκωμα (micro method on the 10% volume distillation residue)	mass %	max	0,3	0,3	ISO 10370
Σημείο θόλωσης	°C	max	-16	-	ISO 3015
Σημείο ροής (χειμώνας)	°C	max	-6	-6	ISO 3016
Σημείο ροής (καλοκαίρι)	°C	max	0	0	
Εμφάνιση	-	-	Clear and bright		
Νερό	volume %	max	-	-	ISO 3733
Τέφρα	mass %	max	0,01	0,01	ISO 6245
Λιπαντική ικανότητα	μm	max	520	520	ISO 12156-1

Υπενθυμίζεται:

$$1\text{mm}^2/\text{s} = 1\text{cSt}$$

Το όριο της λιπαντικής ικανότητας εφαρμόζεται μόνο αν το καύσιμο έχει θείο μικρότερο από 500 mg/kg (0,05 mass%).

Το όριο του νερού σε βαμμένα καύσιμα είναι 200 mg/kg (0,02 mass%).

Κεφάλαιο 2ο

Βιοκαύσιμα

2.1 Βιοντήζελ

Τα βιο-καύσιμα και τα μείγματα βιοκαυσίμων που προέρχονται από πετρελαιοειδή, περιλαμβάνονται εντός του εύρους των πιθανών εναλλακτικών πηγών ενέργειας, που εξετάζεται από ορισμένα τμήματα της θαλάσσιας βιομηχανίας, δεδομένου ότι είναι ανανεώσιμα και μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και των εκπομπών διοξειδίου του θείου.

Το **βιοντήζελ** παράγεται από φυτικά έλαια από τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων των ελαίων σε μεθυλο (ή αιθυλο) εστέρες με μια διαδικασία γνωστή ως μετεστεροποίηση. Στη διαδικασία της μετεστεροποίηση αντιδρούν η αλκοόλη με το λάδι για να απελευθερώσει τρεις "αλυσίδες εστέρα" από το σκελετό της γλυκερίνης κάθε τριγλυκεριδίων. Η αντίδραση απαιτεί θερμότητα και ένα ισχυρό βασικό καταλύτη (π.χ., υδροξείδιο), για να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή των φυτικών ελαίων σε χωριστούς εστέρες και γλυκερίνη. Η γλυκερίνη μπορεί να καθαριστεί επιπλέον για πώληση σε φαρμακευτικές και βιομηχανίες καλλυντικών. Οι μονο-αλκυλεστέρες γίνονται βιοντήζελ, με το ένα όγδοο του ιξώδους των αρχικών φυτικών ελαίων. Κάθε αλυσίδα εστέρα, συνήθως 18 άτομα άνθρακα μήκους για εστέρες σόγιας, διατηρεί δύο άτομα οξυγόνου που σχηματίζουν τον "εστέρα" και δίνοντας τις μοναδικές ιδιότητες των προϊόντων καύσης του ως οξυγονωμένη φυτική βάση καυσίμων. Το βιοντήζελ περιέχει σχεδόν 10% κατά βάρος οξυγόνο.[10]

Προτεινόμενες αναλογίες ανάμιξης για το βιοντήζελ καυσίμων σε πλοία

Το βιοντήζελ αναμιγνύεται εύκολα με ντήζελ ως πρόσθετο καυσίμου για χρήση σε μίγματα μέχρι 20% με κανονικό πετρέλαιο ντήζελ (B20). Το βιοντήζελ είναι λίγο βαρύτερο από το πετρέλαιο, έχει πυκνότητα 0,88 g/cm³ σε σύγκριση με 0,82 - 0,86 g/cm³ τυπικές τιμές των πετρελαϊκών ντήζελ.

Στη ναυτιλία παρατηρείται η χρήση μιγμάτων έως 5% περιεκτικότητας σε βιοντήζελ (B5) σε μικρά σκάφη ανά τον κόσμο. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα μελετηθούν μίγματα έως 5% περιεκτικότητας σε βιοντήζελ.[13]

2.2 Πλεονεκτήματα χρήσης βιοντήζελ [11],[12]

- **Μείωση των εκπομπών με βιοντήζελ**

Επειδή το βιοντήζελ είναι κατασκευασμένο εξ ολοκλήρου από φυτικό έλαιο, δεν περιέχει καθόλου θείο, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, μέταλλα ή υπολείμματα αργού πετρελαίου. Η απουσία του θείου σημαίνει μείωση στο σχηματισμό της όξινης βροχής με θεικές εκπομπές που παράγουν θειικό οξύ στην ατμόσφαιρά μας. Το μειωμένο θείου στο μείγμα θα μειώσει επίσης τα επίπεδα του διαβρωτικού θειικού οξέος που συσσωρεύεται στο στροφαλοθάλαμο του κινητήρα με την πάροδο του χρόνου.

Η έλλειψη των τοξικών και καρκινογόνων αρωματικών ουσιών (πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες) στο βιοντήζελ σημαίνει ότι το μίγμα αερίων καύσεως των καυσίμων θα έχει περιορισμένες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Ο υψηλός αριθμός κετανίου του βιοντήζελ (εύρος 49 - 62) είναι ένα άλλο μέτρο της ικανότητας του βιοντήζελ για τη βελτίωση της απόδοσης καύσης.

- ***Χαμηλότερες εκπομπές υδρογονανθράκων***

Ως εστέρας που περιέχει οξυγόνο, το βιοντήζελ καίγεται καθαρά, αλλά βελτιώνει επίσης την αποδοτικότητα της καύσης σε μείγματα με καύσιμο πετρέλαιο. Ως αποτέλεσμα των καθαρότερων εκπομπών, θα υπάρξει μείωση της ρύπανσης του αέρα και της ρύπανσης των υδάτων από πλοία που λειτουργούν με μείγματα βιοντήζελ. Σε ένα μείγμα με βιοντήζελ κατά 20%, θα υπάρξει μια αισθητή αλλαγή στην οσμή και την όψη των καυσαερίων εξάτμιση. Παλαιότεροι κινητήρες θα πρέπει να εκπέμπουν επίσης λιγότερη αιθάλη με φορτίο και λιγότερη αιθάλη κατά την εκκίνηση.

- ***Το βιοντήζελ βοηθά στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου***

Σε αντίθεση με άλλες πηγές "καθαρών καυσίμων", όπως το συμπιεσμένο φυσικό αέριο (CNG), το βιοντήζελ και άλλα βιοκαύσιμα παράγονται από ανανεώσιμες γεωργικές καλλιέργειες οι οποίες έχουν αφομοιώσει το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα για να γίνουν τα φυτά και τα φυτικά έλαια. Η καύση ορυκτών καυσίμων, αντιπροσωπεύει το 70% της συνολικής συνεισφοράς ανθρωπογενών εκπομπών CO₂. Συμπληρώνοντας, στην φθίνουσα ποσότητα αποθεμάτων σε ορυκτά καύσιμα, με τα καύσιμα με βάση τη βιομάζα (το βιοντήζελ), βοηθά στη μείωση της συσσώρευσης των εκπομπών CO₂.

- ***Μικρότερες επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον***

Η ρύπανση των υδάτων θα πρέπει επίσης να μειωθεί με τη χρήση βιοντήζελ σε κινητήρες πλοίων, αφού θα υπάρχει πιο αποτελεσματική καύση του μείγματος καυσίμου, μικρότερη συσσώρευση διοξειδίου του άνθρακα και των εκπομπών σωματιδίων. Γρηγορότερη εκκίνηση και ομαλή λειτουργία, επίσης, θα πρέπει να μειώσουν την απόρριψη άκαυστου καυσίμου. Οποιαδήποτε τυχαία απόρριψη μικρών ποσοτήτων βιοντήζελ θα πρέπει να έχει σχετικά μικρή επίπτωση στο περιβάλλον σε σύγκριση με το πετρέλαιο ντήζελ, το οποίο περιέχει τις πλέον τοξικές και λιγότερο υδατοδιαλυτές αρωματικές ενώσεις. Παρ' όλα αυτά, οι μεθυλεστέρες θα μπορούσαν επίσης να προκαλέσουν βλάβη.

- ***Βιοδιασπασιμότητα του βιοντήζελ στο υδάτινο περιβάλλον***

Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης του βιοντήζελ ελαιοκράμβης σε φιάλες με φρέσκο νερό βρέθηκε να είναι συγκρίσιμη με τη δεξτρόζη (δοκιμή ζάχαρης) και περίπου δύο φορές συντομότερα από το πετρέλαιο ντήζελ.

- ***Καλές ιδιότητες ανάφλεξης και λιπαντικής ικανότητας***

2.3 Μειονεκτήματα χρήσης βιοντήζελ [11],[12]

- ***Η τάση για οξείδωση και τα μακροπρόθεσμα ζητήματα αποθήκευσης***

Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση έχει αναγνωριστεί ως κύρια πηγή ανησυχίας για το βιοντήζελ. Η σταθερότητα αναφέρεται σε δύο ζητήματα για τα καύσιμα: μακροπρόθεσμης σταθερότητας κατά την αποθήκευση ή τη γήρανση και τη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες ή / και πιέσεις, καθώς το καύσιμο επανακυκλοφορεί μέσω του συστήματος καυσίμου του κινητήρα. Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση περιλαμβάνει τη διαμόρφωση σωματιδίων τα οποία αποφράσσουν τα φίλτρα. Η χρήση των φίλτρων μπορεί να αυξηθεί δραματικά όταν επιχειρείται η καύση ασταθών καυσίμων. Και οι δύο, κινητήρες ντήζελ και αεριοστρόβιλοι, είναι ευάλωτοι σε βλάβες αν ασταθή σωματίδια καυσίμου καταφέρουν να περάσουν το σύστημα φιλτραρίσματος του πλοίου. Οι αντλίες έγχυσης καυσίμου μπορεί να κολλήσουν και να οδηγήσουν σε βλάβες που να

απαιτούν γενικότερη επισκευή της μηχανής. Οι αεριοστροβίλοι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε βλάβες στο ζεστό τμήμα τους από την καύση ασταθών καυσίμων.

Στο βιοντήζελ, η γήρανση του καυσίμου και η οξειδωση μπορεί να οδηγήσει σε:

- α) υψηλούς αριθμούς οξυττητας, οι οποίες μπορεί να βλάψουν τις δεξαμενές καυσίμου από αλουμίνιο,
- β) υψηλό ιξώδες και το σχηματισμό σωματιδίων και ιζημάτων που να φράζουν τα φίλτρα. Κρατώντας το οξυγόνο μακριά από το καύσιμο μειώνεται ή εξαλείφεται η οξειδωση του καυσίμου και αυξάνεται η διάρκεια αποθήκευσης. Αυτό δεν είναι δυνατόν για θαλάσσιες δραστηριότητες, όπου όλες οι δεξαμενές πλοίων αερίζονται.

Όπως το βιοντήζελ υποβαθμίζεται με το χρόνο, σε οποιοδήποτε μείγμα, σχηματίζει υπεροξειδία και οξέα. Οι ενώσεις αυτές γενικά πιστεύεται ότι είναι πρόδρομες ουσίες για το σχηματισμό των σωματιδίων. Αυτά τα σωματίδια ξεχωριστά ή σε συνδυασμό με άλλα προϊόντα υποβάθμισης και ενώσεις, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρή βλάβη στην επιστρώσεις δεξαμενών καυσίμου, στα υλικά της δεξαμενής καυσίμου, στα φίλτρα, στα συστήματα καυσίμου, και τους κινητήρες.

Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση έχει μοναδικές συνέπειες επί του πλοίου, ανάλογα με το μέγεθος του πλοίου, το προφίλ της αποστολής του και τις δυνατότητες του συστήματος καυσίμου. Μεγάλα πλοία έχουν μεγάλες δυνατότητες αποθήκευσης καυσίμου (πάνω από τέσσερα εκατομμύρια λίτρα) και διατηρούν καύσιμο επί του σκάφους για σημαντικό χρόνο. Μεγάλα πλοία τείνουν επίσης να έχουν μεγαλύτερο αριθμό δεξαμενών καυσίμου και είναι καλύτερα εξοπλισμένα για να απομονώσουν τις δεξαμενές που αναπτύσσουν προβλήματα με την ποιότητα καυσίμου. Έχουν, επίσης, κάπως καλύτερη δυνατότητα καθαρισμού του καυσίμου για την καλύτερη διαχείριση του καυσίμου τους πριν την καύση. Τα μικρότερα σκάφη από την άλλη πλευρά έχουν μεγαλύτερη απόδοση καυσίμου και κύκλο εργασιών. Ωστόσο, έχουν λιγότερες δεξαμενές για να μπορέσουν να απομονώσουν ένα πρόβλημα στο καύσιμο και μόνο βασικές δυνατότητες για φιλτράρισμα / διαχωρισμό νερού. Αυτά τα βασικά χαρακτηριστικά του πλοίου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν εξετάζουν το ενδεχόμενο χρησιμοποίησης του βιοντήζελ.

- ***Χημική συγγένεια με το νερό και ο κίνδυνος της μικροβιακής ανάπτυξης***

Το βιοντήζελ είναι υδρόφιλο και είναι ένα εξαιρετικό μέσο για μικροβιακή μόλυνση. Στο βαθμό που το νερό επιταχύνει την ανάπτυξη μικροβίων και που φυσικά είναι πιο διαδεδομένη στα καύσιμα βιοντήζελ σε σχέση με καύσιμα με βάση το πετρέλαιο, πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για την απομάκρυνση του νερού από τις δεξαμενές καυσίμου. Εάν η βιολογική μόλυνση είναι ένα πρόβλημα, η μόλυνση του νερού πρέπει να ελέγχεται δεδομένου ότι οι αερόβιοι μύκητες και τα βακτήρια αναπτύσσονται συνήθως στη διεπιφάνεια καυσίμου-νερού. Τα βιοκτόνα που λειτουργούν με το ντήζελ θα πρέπει να λειτουργούν εξίσου καλά με το βιοντήζελ. Πρότυπα ή συνιστώμενες ποσοότητες στη χρήση, όμως δεν έχουν αναπτυχθεί. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις διακυμάνσεις στην χημική σύνθεση και την περιεκτικότητα σε οξυγόνο των καυσίμων βιοντήζελ. Ο έλεγχος της μόλυνσης του νερού είναι ένα πρόβλημα σε θαλάσσιες εφαρμογές, καθώς όλες οι δεξαμενές καυσίμων επικοινωνούν με την ατμόσφαιρα και αναπνέουν λόγω των μεταβολών του όγκου και τις αλλαγές της θερμοκρασίας.

- ***Υποβαθμισμένες ιδιότητες ροής σε χαμηλή θερμοκρασία***

Επειδή το βιοντήζελ είναι υδρόφιλο μπορεί να κατακρατήσει έως και 2,5 φορές πιο πολύ νερό από την προδιαγραφή των 0,05% κατ' όγκο. Συνεπώς αυτό επηρεάζει τις ιδιότητες του καυσίμου όπως το σημείο ροής και το σημείο θόλωσης.

- *Εναπόθεση λιπαρών οξέων-μεθυλ-εστέρων σε εκτεθειμένες επιφάνειες, συμπεριλαμβανομένων των στοιχείων του φίλτρου.*

Όπως αναφερθήκαμε παραπάνω, ο σχηματισμός σωματιδίων και ιζημάτων και η εναπόθεση τους σε επιφάνειες όπως τα φίλτρα μπορούν να προκαλέσουν ζημιές στα φίλτρα και κατ' επέκταση να χρειαστούν γενικευμένες και δαπανηρές επισκευές στη μηχανή.

Κεφάλαιο 3ο

Περιγραφή του Δικτύου Πετρελαίου του Πλοίου

3.1 Εισαγωγή

Το δίκτυο πετρελαίου του σκάφους είναι αρκετά πολύπλοκο και αυτό οφείλεται στο ότι το καύσιμο όπως παραλαμβάνεται από την εγκατάσταση ξηράς ή από το πλοίο ανεφοδιασμού στο λιμάνι, δεν είναι κατάλληλο για την καύση στον κινητήρα χωρίς την κατάλληλη επεξεργασία. Το ιξώδες του είναι πολύ υψηλό, και υπάρχουν ποσότητες νερού και ακαθαρσιών που πρέπει να απομακρυνθούν. Στο πλοίο ως καύσιμο χρησιμοποιείται μαζούτ για την κύρια μηχανή και diesel για τις ηλεκτρογεννήτριες. Υπάρχουν δυο ξεχωριστά δίκτυα διανομής, ένα για κάθε καύσιμο. Τα δυο αυτά δίκτυα μοιάζουν πολύ μεταξύ τους, καθώς αποτελούνται από τα ίδια συστήματα.

3.2 Συστήματα Πλήρωσης και Μεταφοράς

Το σύστημα πλήρωσης και μεταφοράς επιτρέπει την πλήρωση των δεξαμενών καυσίμου από αντλίες εγκατεστημένες στο λιμάνι ή σε φορτηγίδα καυσίμου. Η διάταξη του συστήματος πρέπει να επιτρέπει την παραλαβή του νέου καυσίμου με την ελάχιστη δυνατή ανάμειξη αυτού με το καύσιμο που είναι ήδη στο πλοίο. Επίσης θα πρέπει να μπορεί να μεταφερθεί το καύσιμο από το πλοίο στην εγκατάσταση στεριάς ή στην φορτηγίδα.

3.3 Δεξαμενές Αποθήκευσης (Storage Tanks)

Οι δεξαμενές αποθήκευσης είναι κωνικές και έχουν επαρκή όγκο για την θερμική διαστολή του καυσίμου. Όλες είναι εφοδιασμένες με συστήματα προθέρμανσης του καυσίμου με ατμό ή λάδι.

3.4 Δεξαμενές Καθίξεως (Settling Tank).

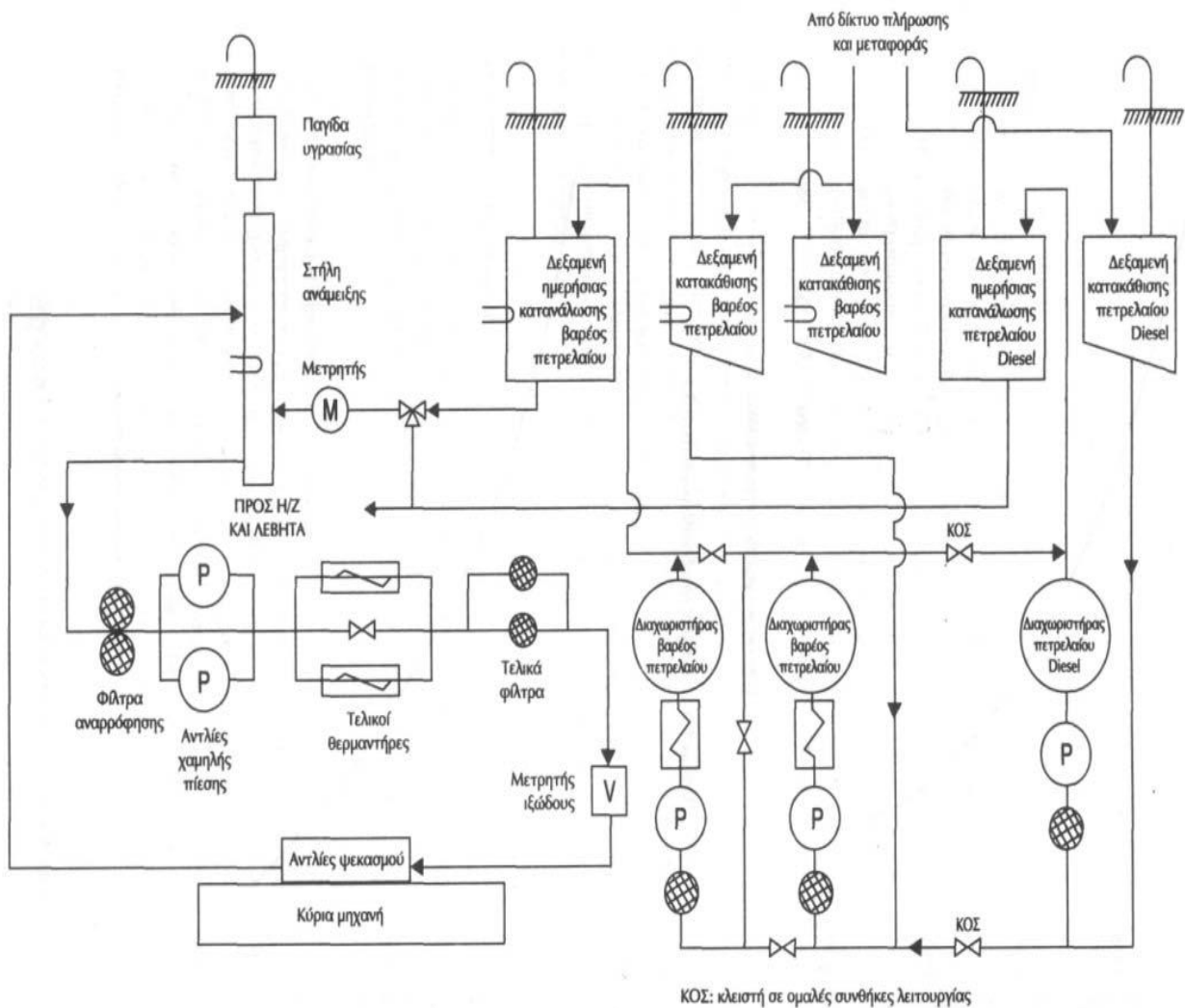
Είναι ο επόμενος σταθμός του πετρελαίου. Σε αυτές μεταφέρεται το πετρέλαιο από τις δεξαμενές αποθήκευσης. Ονομάζονται δεξαμενές καθίξεως γιατί εκεί παραμένει το καύσιμο για αρκετό χρόνο ώστε τα βαρύτερα συστατικά του να κατακαθίσουν στον πυθμένα όπου και απομακρύνονται με ειδική βαλβίδα. Όταν υπάρχει χώρος πρέπει αν εγκαθίστανται δυο δεξαμενές καθίξεως κάθε μια 24ωρου χωρητικότητας ώστε το καύσιμο να παραμένει σε ηρεμία για καθίζηση επί αρκετό χρονικό διάστημα

3.5 Φυγοκεντρικοί Διαχωριστήρες

Οι διαχωριστήρες είναι συσκευές που απομακρύνουν το νερό και τα ξένα σώματα από το καύσιμο. Η απαίτηση από τους νηογνώμονες είναι να υπάρχουν τουλάχιστον δυο φυγοκεντρικοί διαχωριστές που να μπορούν να συνδεθούν παράλληλα ή σε σειρά. Η ονομαστική ικανότητα κάθε διαχωριστήρα πρέπει να ικανοποιεί τουλάχιστον την κατανάλωση της κύριας μηχανής στην ονομαστική ισχύ λειτουργίας έχοντας ένα περιθώριο του 10%. Η απαίτηση αυτή υπάρχει για να μπορεί να γίνει καθαρισμός ή συντήρηση ή επιδιόρθωση του ενός διαχωριστήρα ενώ η κύρια μηχανή είναι σε λειτουργία.

Πριν την εισαγωγή στους διαχωριστήρες το πετρέλαιο θερμαίνεται κοντά στο σημείο βρασμού του νερού ώστε να είναι ευκολότερος ο διαχωρισμός. Η θέρμανση γίνεται είτε με ατμό είτε με ηλεκτρική αντίσταση. Το diesel παρόλο που είναι πιο καθαρό καύσιμο από το μαζούτ θα περάσει από ξεχωριστό διαχωριστήρα ώστε να απομακρυνθούν όλες οι προσμίξεις που μπορεί να περιέχει. Ο ένας από τους διαχωριστήρες του βαρέος πετρελαίου συνήθως χρησιμοποιείται ως εφεδρικός του μοναδικού διαχωριστήρα του diesel. Σε περίπτωση που οι δεξαμενές ημερήσιας κατανάλωσης είναι

εφοδιασμένες με γραμμές υπερχειλίσσης προς τις δεξαμενές καθιζήσεως τότε οι διαχωριστήρες μπορούν να λειτουργούν συνεχώς ανεξάρτητα από την κατανάλωση της κύριας μηχανής.



Σχήμα 3.1 Τυπικό σύστημα επεξεργασίας και τροφοδότησης καυσίμου [16]

3.6 Δεξαμενές Ημερήσιας Κατανάλωσης (Service Tanks)

Αυτή η δεξαμενή είναι ο τελευταίος αποθηκευτικός χώρος καυσίμου πριν την εισαγωγή του στον κινητήρα. Το καύσιμο που προέρχεται από τον διαχωριστήρα βρίσκεται σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου ανάφλεξης. Για αυτόν τον λόγο σε ορισμένα πλοία μετά τον καθαρισμό τοποθετείται ψυγείο καυσίμου.

3.7 Φίλτρα

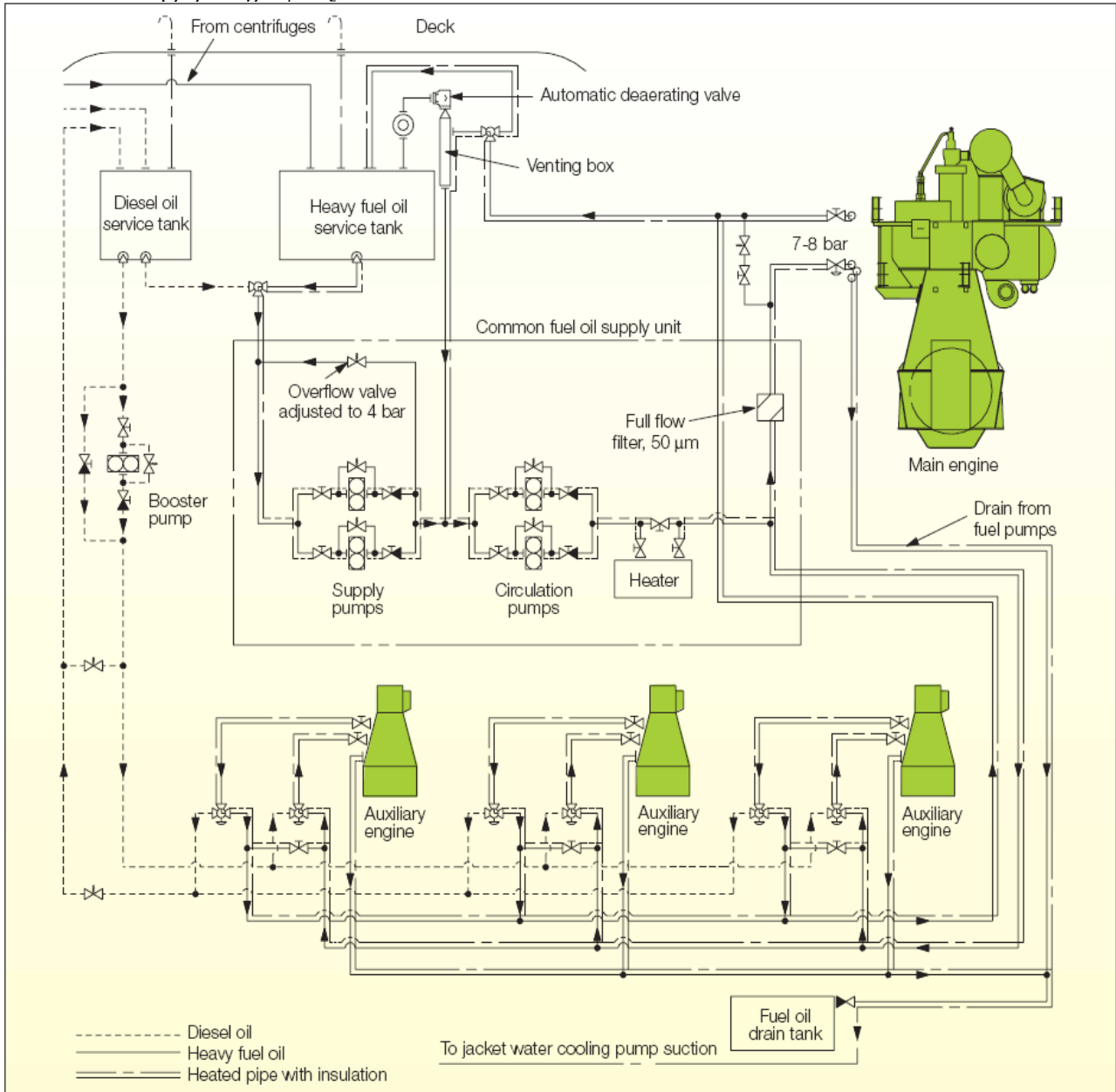
Εκτός από τον καθαρισμό με την αρχή της φυγοκέντρισης, χρησιμοποιούνται και φίλτρα για την απομάκρυνση όλων των ανεπιθύμητων προσμίξεων. Με τα φίλτρα μπορούν να απομακρυνθούν μόνο στερεές προσμίξεις. Φίλτρα τοποθετούνται συνήθως πριν από τους διαχωριστήρες, πριν τις αντλίες και πριν την εισαγωγή στην μηχανή.

3.8 Αντλίες

Οι τροφοδοτικές αντλίες καυσίμου χαμηλής πίεσης εγκαθίστανται σε ζεύγη και είναι συνήθως περιστροφικές. Οι αντλίες αυτές κανονικά λειτουργούν για την κυκλοφορία μερικώς

προθερμασμένου καυσίμου, πρέπει όμως έχουν την δυνατότητα κυκλοφορίας και ψυχρού βαρέως πετρελαίου κατά το μεταβατικό στάδιο, έως ότου το δίκτυο φθάσει σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας. Εγκαθίστανται μετά τις δεξαμενές αποθήκευσης, πριν τους διαχωριστήρες και πριν τους τελικούς θερμαντήρες.

Για περισσότερες λεπτομέρειες πάνω στο θέμα του παρόντος κεφαλαίου ο αναγνώστης μπορεί να απευθυνθεί στη βιβλιογραφία [2],[3].



Σχήμα 3.2 Δίκτυο εισαγωγής πετρελαίου στην κύρια μηχανή και στις Ηλεκτρογεννήτριες[16]

Κεφάλαιο 4ο

Κινητήρες Diesel. Λειτουργία και Καύση

4.1 Εισαγωγή

Ο κινητήρας Diesel είναι θερμική μηχανή εσωτερικής καύσης. Θερμικές μηχανές, ονομάζονται οι μηχανές οι οποίες παράγουν μηχανικό έργο από την θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση υγρών καυσίμων. Μηχανές εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ) θεωρούνται οι μηχανές στις οποίες το εργαζόμενο μέσο για την παραγωγή της μηχανικής ισχύος είναι τα προϊόντα της καύσης του αέρα με το καύσιμο δηλαδή τα καυσαέρια.

Στα πλοία σήμερα χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά μηχανές Diesel οι οποίες εκτόπισαν τον ατμοστρόβιλο και δεν έδωσαν ευκαιρίες ανάπτυξης στον αεριοστρόβιλο. Ο λόγος είναι πως ο θερμοδυναμικός βαθμός απόδοσης του κινητήρα Diesel είναι ανώτερος του ατμοστρόβιλου και του αεριοστρόβιλου, και πως μπορεί να λειτουργήσει με φθηνά καύσιμα πολύ χαμηλής ποιότητας. Η κατακόρυφη αύξηση της τιμής του αργού πετρελαίου από το 1973 που φτάνει μέχρι σήμερα οδήγησαν τον κινητήρα Diesel ως την μοναδική επιλογή προωστήριας εγκατάστασης ενός πλοίου. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στο πλοίο γίνεται με νηξελογεννήτριες.

Διαχωρισμός κινητήρων Diesel

Οι κινητήρες Diesel με βάση τον κύκλο λειτουργίας τους χωρίζονται σε 2 κατηγορίες. Τετράχρονοι και δίχρονοι κινητήρες. Οι τετράχρονοι κινητήρες χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρογεννήτριες στα εμπορικά πλοία και ως κύρια προωστήρια εγκατάσταση στα επιβατικά και στα πλοία RO-RO (Roll-on Roll-off). Οι δίχρονοι κινητήρες είναι εγκατεστημένοι ως κύριες μηχανές στα εμπορικά πλοία πλην των RO-RO.

4.2 Τετράχρονοι Κινητήρες (4-X)

Ως τετράχρονη μηχανή ορίζεται η μηχανή που ο πλήρης θερμικός της κύκλος ολοκληρώνεται σε τέσσερις χαρακτηριστικές φάσεις που ονομάζονται διαδρομές ή χρόνοι. Μια περίοδος λειτουργίας διαρκεί 2 περιστροφές ή 720° της στροφαλοφόρου ατράκτου.

Το έμβολο κατά την κίνηση του θα σταματήσει σε 2 θέσεις προκειμένου να αναστραφεί η κίνηση του. Αυτά τα σημεία ορίζονται ως Άνω Νεκρό Σημείο (ΑΝΣ) και Κάτω Νεκρό Σημείο (ΚΝΣ). Ο χρόνος ή διαδρομή που ορίστηκε παραπάνω είναι η απόσταση που διανύει το έμβολο από το ένα νεκρό σημείο στο άλλο.

Ο κύκλος λειτουργίας της τετράχρονης μηχανής είναι:

1ος χρόνος. (Αναρρόφηση αέρα)

Το έμβολο κινείται από το ΑΝΣ προς το ΚΝΣ. Η βαλβίδα εισαγωγής είναι ανοιχτή ενώ η βαλβίδα εξαγωγής είναι κλειστή. Λόγω της κίνησης του εμβόλου δημιουργείται κενό στον κύλινδρο, οπότε αυτός πληρώνεται με ατμοσφαιρικό αέρα που εισέρχεται μέσα από την ανοιχτή βαλβίδα.

2ος χρόνος. (Συμπύεση αέρα)

Το έμβολο κινείται στην αντίθετη κατεύθυνση με τον προηγούμενο χρόνο δηλαδή από το ΚΝΣ στο ΑΝΣ. Οι βαλβίδες παραμένουν κλειστές καθόλη την διάρκεια του κύκλου. Ο αέρας στον κύλινδρο συμπιέζεται επομένως έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας.

3ος χρόνος (Καύση)

Λίγο πριν το ΑΝΣ ψεκάζεται το καύσιμο από τους εγχυτήρες. Το καύσιμο βρίσκεται σε μορφή λεπτών σταγονιδίων που μόλις έρθουν σε επαφή με τον θερμό λόγω της προηγούμενης συμπίεσης αέρα αυταναφλέγονται και καίγονται. Τα καυσαέρια που δημιουργούνται ωθούν το έμβολο προς τα κάτω. Σε αυτόν τον χρόνο παράγεται το μηχανικό έργο για την κίνηση της στροφαλοφόρου ατράκτου.

4ος χρόνος. (Εξαγωγή καυσαερίων)

Το έμβολο ακολουθεί πορεία από το ΚΝΣ στο ΑΝΣ και ωθεί τα καυσαέρια που παρήχθησαν στον προηγούμενο χρόνο έξω από τον κύλινδρο μέσω της βαλβίδας εξαγωγής η οποία είναι ανοιχτή.

Συνοψίζοντας, από τις 4 διαδρομές οι 2 είναι αφιερωμένες στην εναλλαγή των αερίων. Στην πρώτη διαδρομή γίνεται η αναρρόφηση και στην τέταρτη γίνεται η εξαγωγή των καυσαερίων. Η μια διαδρομή είναι αφιερωμένη στην συμπίεση του αέρα και μόνο μια διαδρομή παράγει το ωφέλιμο έργο για την κίνηση του στροφαλοφόρου.

4.3 Δίχρονοι Κινητήρες (2-X)

1ος χρόνος.

Το έμβολο βρίσκεται στο άνω νεκρό σημείο. Ο αέρας έχει συμπιεστεί από τον προηγούμενο χρόνο και ψεκάζεται καύσιμο. Το καύσιμο αυταναφλέγεται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατεί στον κύλινδρο. Τα καυσαέρια ωθούν το έμβολο προς το ΚΝΣ. Καθώς το έμβολο κατεβαίνει αποκαλύπτει την θυρίδα εξαγωγής και τα καυσαέρια εξέρχονται από τον κύλινδρο. Στο ίδιο ύψος ή λίγες μοίρες στροφαλοφόρου αργότερα αποκαλύπτεται και η θυρίδα εισαγωγής όπου εισέρχεται ο υπερπληρωμένος αέρας με την βοήθεια μιας αντλίας σαρώσεως. Ένα μέρος του αέρα αυτού θα χρησιμοποιηθεί για να παρασύρει τα καυσαέρια έξω από τον κύλινδρο.

2ος χρόνος.

Το έμβολο έχει φτάσει το ΚΝΣ και κατευθύνεται προς τα άνω. Καθώς κινείται θα κλείσει τις θυρίδες εισαγωγής και εξαγωγής. Ο αέρας που απέμεινε στον κύλινδρο θα συμπιεστεί.

4.4 Σύγκριση των 2-X με τους 4-X Κινητήρες

Το κύριο πλεονέκτημα του δίχρονου κινητήρα είναι πως το αποδιδόμενο ωφέλιμο έργο είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με τετράχρονο κινητήρα με τις ίδιες διαστάσεις. Αυτό συμβαίνει καθώς στην δίχρονη μηχανή παράγεται ωφέλιμο έργο κάθε 2ο χρόνο ενώ στην τετράχρονη κάθε 4ο χρόνο. Στην τετράχρονη μηχανή ο καθαρισμός του κυλίνδρου από τα καυσαέρια είναι πιο αποδοτικός καθώς αφιερώνεται μια ολόκληρη διαδρομή, ενώ στην δίχρονη συμβαίνει παράλληλα με την εκτόνωση. Αυτό οδηγεί σε 2 σημαντικά μειονεκτήματα. Από την μια δεν γίνεται πλήρης εκμετάλλευση της θερμική ισχύς των καυσαερίων και από την άλλη χάνεται μια ποσότητα αέρα, που έχει περάσει μέσα από στροβιλοϋπερπληρωτή, για τον καθαρισμό του κυλίνδρου από τα καυσαέρια.

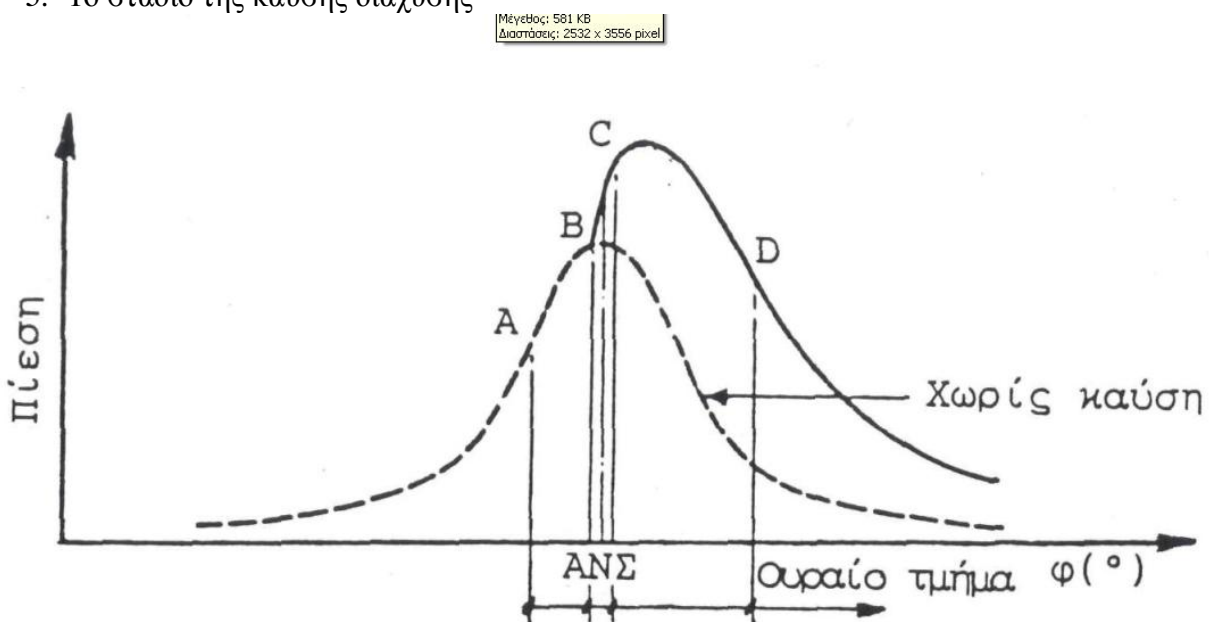
4.5 Η Καύση στον Κύλινδρο

Η καύση στον κινητήρα είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο και η μεταβολή της πίεσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως την χρονική στιγμή της έγχυσης, τον αριθμό των εγχυτήρων, τον αριθμό κετανίου του καυσίμου κ.λ.π.

Η καύση χρειάζεται σε ένα χρονικό διάστημα που λαμβάνει χώρα το οποίο μεταφράζεται σε ένα εύρος μοιρών περιστροφής του στροφαλοθάλαμου. Η μέγιστη πίεση θέλουμε να αναπτυχθεί λίγες μοίρες μετά το ΑΝΣ, ώστε να λάβουμε το μεγαλύτερο μηχανικό έργο και κατ' επέκταση μεγαλύτερο ωφέλιμο έργο. Η έναρξη της καύσης, τοποθετείται χρονικά λίγες μοίρες πριν το έμβολο φτάσει το ΑΝΣ. Η έναρξη της καύσης καθορίζεται από την έγχυση του καυσίμου στον κύλινδρο. Κατά την καύση έχουμε πολύ έντονη εναλλαγή θερμότητας με τα τοιχώματα του κυλίνδρου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας των αερίων. Ένα ποσοστό της θερμότητας απάγεται αμέσως δια των τοιχωμάτων λόγω της ψύξης τους από ψυκτικό μέσο. Η απώλεια αυτής της θερμότητας οδηγεί σε ελαττωμένο έργο και βαθμό απόδοσης. Η ανάπτυξη πιέσεων στον κύλινδρο δείχνεται στο δυναμομετρικό διάγραμμα του κάθε κινητήρα. Σε αυτό παριστάνεται η κατανομή των πιέσεων συναρτήσει της γωνίας στροφαλοφόρου. Το δυναμομετρικό διάγραμμα κινητήρα σε λειτουργία με καύσιμο είναι διαφορετικό.

Διακρίνουμε 3 στάδια.

1. Το στάδιο της καθυστέρησης ανάφλεξης
2. Το στάδιο της καύσης προανάμιξης
3. Το στάδιο της καύσης διάχυσης



Σχήμα 4.1 Στάδια της καύσης σε δυναμομετρικό διάγραμμα κινητήρα Diesel [16]

Στο στάδιο της καθυστέρησης ανάφλεξης δεν έχουμε εμφανή απόκλιση της γραμμής πίεσεως από την γραμμή συμπίεσης χωρίς καύση. Η καθυστέρηση αυτή της αναφλέξεως οφείλεται στον απαραίτητο χρόνο που πρέπει να παρέλθει για την φυσική και χημική προετοιμασία του καυσίμου μέχρι να γίνει ανάφλεξη. Η διάρκεια αυτού του σταδίου είναι 1 με 4 ms.

Κατά το στάδιο της ανεξέλεγκτης καύσης έχουμε μια πολύ απότομη αύξηση της πίεσης, που προκαλείται από την καύση του ήδη προετοιμασμένου καυσίμου. Εάν η διάρκεια του προηγούμενου σταδίου είναι πολύ μεγάλη τότε λόγω της μεγάλης ποσότητας του προετοιμασμένου καυσίμου η ανύψωση της πίεσης μπορεί να φτάσει σε απαγορευτικές τιμές (κρουστική καύση του κινητήρα Diesel). Η μείωση της χρονικής διάρκειας του σταδίου της καθυστέρησης καύσης μπορεί να γίνει είτε με βελτίωση των συνθηκών καύσεως είτε χρήση καυσίμου υψηλότερου αριθμού κετανίου. Κατά το τελευταίο στάδιο, αυτό της ελεγχόμενης καύσης, το εγχυόμενο καύσιμο βρίσκεται ιδανικές συνθήκες στον θάλαμο καύσης οπότε καίγεται χωρίς καθυστέρηση.

Για περισσότερες λεπτομέρειες πάνω στο θέμα του παρόντος κεφαλαίου ο αναγνώστης μπορεί να απευθυνθεί στη βιβλιογραφία [2],[3].

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5ο

Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας

Σκοπός της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης βιοντήζελ στις ιδιότητες των ναυτιλιακών καυσίμων και σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα όρια του προτύπου ISO 8217:2010, ώστε να παρατηρηθούν τυχόν εκτροπές. Μελετήθηκαν μίγματα δυο βασικών ναυτιλιακών καυσίμων ντήζελ με ένα βιοντήζελ σε αναμίξεις με περιεκτικότητες απο 0,5% έως 5% σε βιοντήζελ. Κατά την διεξαγωγή της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις σε συνολικά 11 δείγματα. Χρησιμοποιήθηκαν τρία βασικά καύσιμα. Ένα πετρέλαιο ντήζελ κατηγορίας DMA, ένα πετρέλαιο ντήζελ κατηγορίας DMX και βιοκαύσιμο (biodiesel). Στα ντήζελ προστέθηκε βιοντήζελ σε περιεκτικότητες τις οποίες μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, δηλαδή σε ποσοστά 0,5%, 1%, 2%, 5% περιεκτικότητας σε βιοντήζελ. Τα μίγματα που δημιουργήθηκαν είναι στις εξής αναλογίες:

Βασικά καύσιμα:

- DMX (Motor Oil)
- DMA (ΕΛΠΕ)
- Biodiesel

Μίγματα που δημιουργήθηκαν:

- 99,5% DMA + 0,5% Biodiesel
- 99% DMA + 1% Biodiesel
- 98% DMA + 2% Biodiesel
- 95% DMA + 5% Biodiesel

- 99,5% DMX + 0,5% Biodiesel
- 99% DMX + 1% Biodiesel
- 98% DMX + 2% Biodiesel
- 95% DMX + 5% Biodiesel

Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν οι εξής μετρήσεις σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους όπως αυτές καθορίζονται από το ISO ή/και τον ASTM ή/και τον EN.

1. Μέτρηση πυκνότητας
2. Μέτρηση ιξώδους
3. Υπολογισμός δείκτη κετανίου
4. Απόσταξη
5. Μέτρηση εξαθρακωματος
6. Μέτρηση θείου
7. Μέτρηση νερού
8. Μέτρηση σημείου ροής
9. Μέτρηση σημείου θόλωσης
10. Μέτρηση λιπαντικής ικανότητας
11. Μέτρηση οξύτητας
12. Μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας

Αναλυτικότερα στοιχεία για την κάθε μια από τις παραπάνω μεθόδους θα αναφερθούν παρακάτω. Στοιχεία όπως τον σκοπό, περιγραφή της διαδικασίας, της συσκευής που χρησιμοποιείται καθώς και τη προετοιμασία του δείγματος που πραγματοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση.

5.1 Πρότυπη μέθοδος για την απόσταξη προϊόντων πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση (ASTM D 86, ISO 12185)

Σκοπός

Η συγκεκριμένη μέθοδος καλύπτει την απόσταξη προϊόντων πετρελαίου με την χρήση εργαστηριακής συσκευής απόσταξης για τον ποσοτικό προσδιορισμό του εύρους των χαρακτηριστικών βρασμού σε ελαφριά ή μεσαίου τύπου αποστάγματα όπως είναι τα καύσιμα κίνησης για κινητήρες με σπινθηριστή (βενζίνες), ναυτιλιακά καύσιμα, αεροπορικά καύσιμα, καύσιμα αεριοστρόβιλων, ντήζελ, καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, ειδικά πετρελαιοειδή προϊόντα, αλκοολούχα διαλύματα, κηροζίνες και καύσιμα καυστήρων 1ης και 2ης κατηγορίας.

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι σχεδιασμένη για την ανάλυση αποσταγμένων καυσίμων και δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε προϊόντα τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες υπολείμματος.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να διεξαχθεί χειροκίνητα με την παρουσία χρήστη ο οποίος και παίζει σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα που θα εξαχθούν αλλά και με αυτοματοποιημένη συσκευή στην οποία η όλη διαδικασία πραγματοποιείται μηχανικά. Στην δική μας περίπτωση το σύνολο των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε χειροκίνητα.

Ορολογία

Για να γίνει κατανοητή η όλη διαδικασία τόσο ως προς τον τρόπο διεξαγωγής της όσο και ως προς τα εξαχθέντα αποτελέσματα και το νόημα τους είναι χρήσιμο να δώσουμε τους ορισμούς κάποιων από τους χρησιμοποιούμενους όρους. Έτσι λοιπόν έχουμε:

Όγκος πλήρωσης (Charge Volume): ο όγκος του δείγματος με το οποίο γεμίζεται ο κλασματήρας σε θερμοκρασία όχι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Αποσύνθεση (Decomposition): η πυρόλυση ή η διάσπαση ενός μορίου υδρογονάνθρακα σε επιμέρους μικρότερα μόρια τα οποία παρουσιάζουν κατ' αντιστοιχία χαμηλότερα σημεία βρασμού σε σχέση με το σημείο βρασμού του αρχικού μορίου. Χαρακτηριστικές ενδείξεις της θερμικής αποσύνθεσης είναι η ανάπτυξη αναθυμιάσεων και ασυνήθιστων θερμοκρασιών οι οποίες εμφανίζονται μετά από κάθε προσπάθεια ρύθμισης της θέρμανσης του δείγματος κατά την διεξαγωγή της απόσταξης.

Σημείο Αποσύνθεσης (Decomposition Point): πρόκειται για την θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται και παρατηρούμε τις πρώτες ενδείξεις θερμικής αποσύνθεσης του υγρού δείγματος μέσα στον κλασματήρα. Θα πρέπει να σημειωθεί πως το συγκεκριμένο σημείο αποσύνθεσης όπως ορίζεται στην συγκεκριμένη μέθοδο δεν συμπίπτει εν γένει με το σημείο αποσύνθεσης και για άλλες μεθόδους, ο εδώ ορισμός του αφορά στην συγκεκριμένη μέθοδο και μόνο.

Σημείο ξηρού (Dry Point): η διορθωμένη θερμοκρασία την στιγμή που η τελευταία σταγόνα εξατμίζεται από το κατώτερο σημείο του κλασματήρα.

Μια διαφοροποίηση του ξηρού σημείου βρασμού (Dry Point) είναι το *τελικό σημείο βρασμού (Final Boiling Point)* το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία και γενικότερα χρήζει ευρύτερης εφαρμογής από το σημείο ξηρού.

Το τελικό σημείο βρασμού στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε αντί του σημείου ξηρού λόγω του ότι δεν μπορεί να υπάρξει επαρκώς ακριβής τρόπος προσδιορισμού του σημείου ξηρού με τέτοιο επίπεδο ακρίβειας που να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις της συγκεκριμένη πρότυπης μεθόδου.

Αρχικό Σημείο Βρασμού (Initial Boiling Point): Η θερμοκρασία που καταγράφουμε ακριβώς τη στιγμή που πέφτει η πρώτη σταγόνα συμπυκνώματος στον υποδοχέα.

Τελικό Σημείο ή Τελικό Σημείο Βρασμού (End Point or End Boiling Point – EBP): Είναι η μέγιστη θερμοκρασία που καταγράφουμε κατά την διεξαγωγή της απόσταξης, η θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί το μεγαλύτερης ποσοστό ανακτήσεως δείγματος.

Δυναμική Κατακράτηση (Dynamic Holdup): πρόκειται για την ποσότητα δείγματος που παραμένει στον λαιμό του κλασματήρα στην πλευρά του βραχίονα στήριξης και στον αυλό συμπύκνωσης κατά την διεξαγωγή της απόσταξης.

Μετωπική Απώλεια (Front End Loss): Πρόκειται για τις απώλειες που έχουμε κατά την μετάγγιση του δείγματος από τον ογκομετρικό κύλινδρο (υποδοχέα) στον κλασματήρα απόσταξης, επίσης τις απώλειες που παρουσιάζονται κατά την διάρκεια της απόσταξης λόγω διαρροών, ακόμα τις απώλειες λόγω μη συμπυκνωμένων ατμών στον κλασματήρα.

Επί Τοις Εκατό Ποσοστό εξατμίσεως (Percent Evaporated):: Το άθροισμα του ποσοστού που ανακτήθηκε και του αντίστοιχου ποσοστού απωλειών.

Επί τοις Εκατό Ποσοστό Απωλειών ή Παρατηρούμενες απώλειες (Percent Loss or Observed Loss): Εκατό μείον το ποσοστό ανάκτησης του δείγματος.

Ποσοστό Ανάκτησης (Percent Recovered): Ο όγκος του συμπυκνώματος που έχει συλλεχθεί στον ογκομετρικό κύλινδρο εκφρασμένος σε επί τοις εκατό ποσοστό του όγκου πλήρωσεως (Charge Volume) συσχετιζόμενο με την αντίστοιχη καταγεγραμμένη θερμοκρασία.

Επί Τοις Εκατό Ποσοστό Υπολείμματος (Percent Residue): Ο όγκος υπολείμματος στον κλασματήρα. Για την μέτρηση του όγκου αυτού ψύχουμε επαρκώς τον κλασματήρα και στην συνέχεια την αποσυνδέουμε από τον συμπυκνωτή. Το περιεχόμενο του κλασματήρα αδειάζεται σε ένα βαθμονομημένο ογκομετρικό κύλινδρο των 5 ml. Ο κλασματήρας στερεώνεται πάνω από τον ογκομετρικό αυτό κύλινδρο και αφήνεται να αδειάσει μέχρις ότου να μην παρατηρείται πλέον σημαντική μεταβολή στην στάθμη του συγκεντρωμένου υγρού εντός του ογκομετρικού κυλίνδρου. Η ένδειξη στην οποία τελικώς καταλήγουμε στον ογκομετρικό κύλινδρο, με απόκλιση της τάξεως του 0,1 ml την καταγράφουμε ως υπόλειμμα δείγματος.

Το όργανο μέτρησης θερμοκρασίας (*Temperature measurement device*) που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν γυάλινο υδραργυρικό θερμοόμετρο με αδρανές αέριο βαθμονομημένο στο στέλεχος του και θερμοκρασιακό εύρος 0-400 °C . Το συγκεκριμένο θερμοόμετρο πληρεί τις προδιαγραφές των πρότυπων μεθόδων ανάλυσης E1 και IP και δοκιμών πετρελαιοειδών και συναφών προϊόντων όπως ορίζεται από την ASTM. Σε ότι αφορά την ανάγνωση της θερμοκρασίας από το μετρητικό όργανο η θερμοκρασία αυτή είναι η θερμοκρασία του κεκορεσμένου ατμού του δείγματος στο λαιμό του κλασματήρα κάτω από τον σωλήνα ατμών όπως καθορίζεται από την μέθοδο.

Περίληψη

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην σύνθεση του δείγματος την πίεση ατμοποίησης του και τον προσδιορισμό του εσωτερικού ή τελικού σημείου βρασμού ή συνδυασμό και των δύο.

Η απόσταξη διεξάγεται σε μια εργαστηριακή συσκευή απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση και με βάση τις προδιαγραφόμενες συνθήκες που παρέχουν μια θεωρητική βαθμίδα κλασμάτωσης.

Οι συστηματικές παρατηρήσεις και ο τρόπος καταγραφής θερμοκρασιών καθώς και οι αντίστοιχοι όγκοι ανακτώμενου δείγματος εξαρτώνται από τις ανάγκες του χρήστη της συσκευής και το πλήθος πληροφοριών που θέλει να συγκεντρώσει. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν καταγράφηκαν θερμοκρασίες για ποσοστά ανάκτησης: 0% (Αρχικό Σημείο Βρασμού), 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95% (Τελικό Σημείο Βρασμού). Επίσης καταγράφηκαν σύμφωνα με την μέθοδο ο όγκος υπολείμματος και το αντίστοιχο ποσοστό απωλειών.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου για το πλήθος των μειγμάτων που την εφαρμόσαμε εκφράζονται ως επί τοις εκατό ποσοστό εξάτμισης ή αντίστοιχα ανάκτησης κατ' αντιστοιχία των θερμοκρασιών για κάθε ποσοστό σε ένα πίνακα και γραφικά ως η καμπύλη απόσταξης όπως φαίνεται στις επόμενες σελίδες.

Σημασία Και Χρήση Της Μεθόδου

Αξίζει να αναφερθεί πως η βασική μέθοδος προσδιορισμού του εύρους των χαρακτηριστικών βρασμού ενός προϊόντος πετρελαίου με την διεξαγωγή απόσταξης είναι από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία πετρελαιοειδών από τότε που υπάρχει. Πρόκειται για μια από τις παλαιότερες μεθόδους που βρίσκεται κάτω από την δικαιοδοσία της επιτροπής D02 της ASTM και χρονολογείται από τότε που ακόμα αναφερόταν ως απόσταξη του Engler.

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης (χαρακτηριστικά πτητικότητας) των υδρογονανθράκων έχουν σημαντική επίδραση στην ασφάλεια και προετοιμασία ιδιαίτερα για τις περιπτώσεις διαλυτών και καυσίμων. Το εύρος βρασμού τους δίνει πληροφορίες σχετικά με την σύσταση, τις ιδιότητες, την συμπεριφορά του κατά την αποθήκευση και την χρήση τους. Η πτητικότητα είναι ο κύριος παράγοντας της τάση ενός μείγματος υδρογονανθράκων να παράγουν εκρηκτικούς ατμούς.

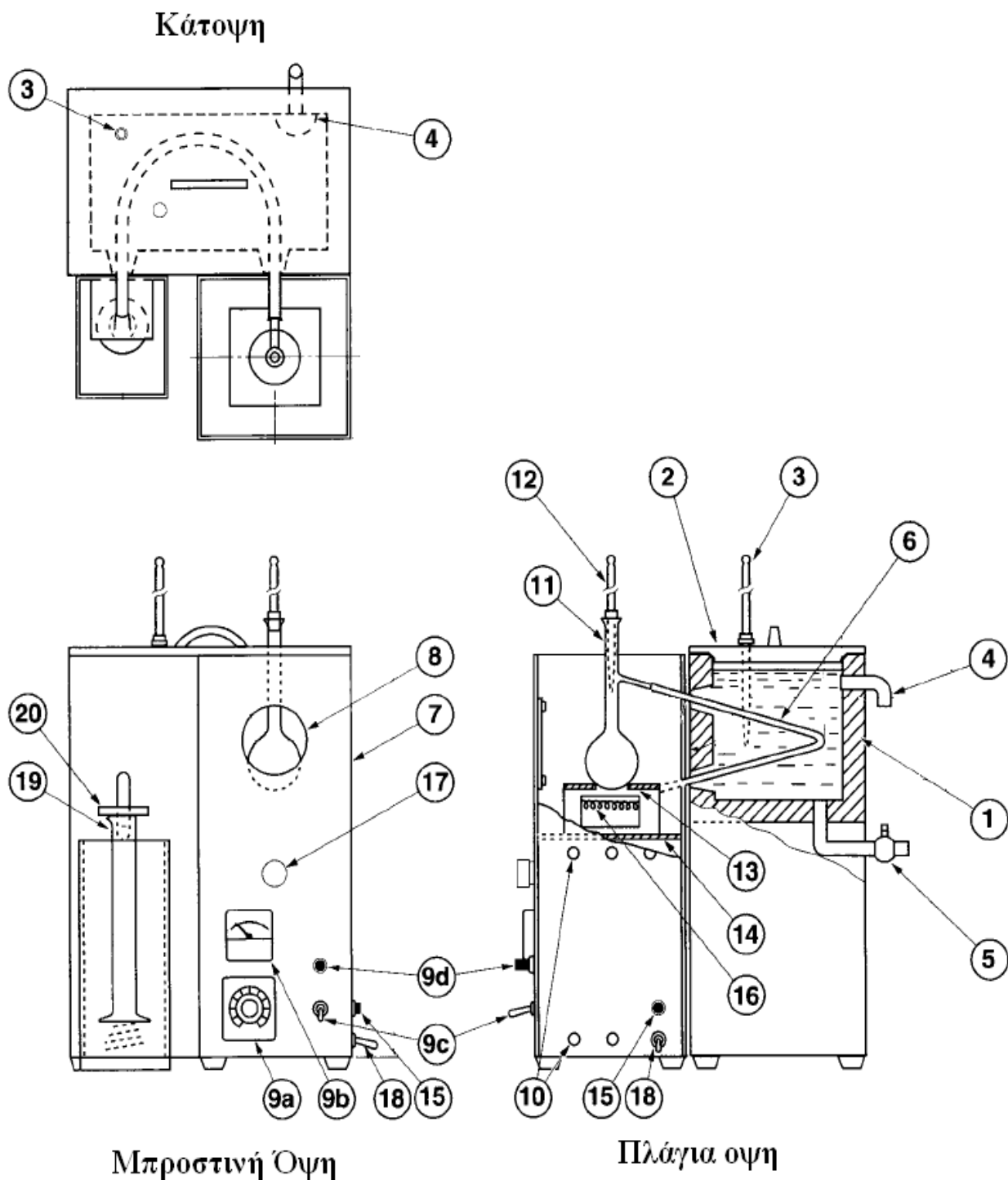
Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των καυσίμων, ναυτιλιακών καυσίμων, καυσίμων αυτοκινήτων και αεροπορικών καυσίμων είναι κρίσιμης σημασίας αφού επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την εκκίνηση, προθέρμανση και τάση ατμόφραξης σε υψηλά επίπεδα λειτουργίας, μεγάλα υψόμετρα ή συνδυασμό και των δύο. Η ύπαρξη συστατικών με υψηλό σημείο βρασμού στα καύσιμα μπορεί σε σημαντικό βαθμό να επηρεάσει το επίπεδο σχηματισμού στερεών σωματιδίων καύσης. Τα όρια απόσταξης συχνά περιλαμβάνονται στις προδιαγραφές πετρελαιοειδών προϊόντων, σε συμβόλαια συμφωνιών, διαδικασίες διύλισης, εφαρμογές ελέγχου και συμφωνίας με βάση ρυθμιστικούς κανονισμούς.

Συσκευή

Τα βασικά μέρη της συσκευής απόσταξης που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι:

- Κλασματήρας απόσταξης
- Συμπυκνωτής και το αντίστοιχο λουτρό ψύξης
- Μεταλλικό περίβλημα για τον κλασματήρα απόσταξης
- Πηγή θέρμανσης (ηλεκτρική)
- Θερμόμετρο
- Ογκομετρικός κύλινδρος συλλογής αποστάγματος (υποδοχέας)

Στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 5.1) φαίνονται όλα τα τμήματα-εξαρτήματα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 5.1 Εξαρτήματα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε

Η συσκευή απόσταξης που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Stanhope Seta και πληρεί τις προϋποθέσεις της πρότυπης μεθόδου.

1. Λουτρό Συμπυκνώματος
2. Κάλυμα Λουτρού
3. Θερμόμετρο Λουτρού
4. Υπερχείλιση Λουτρού
5. Κρουνός Εκκένωσης Λουτρού
6. Αυλός Συμπυκνωτή
7. Προστατευτικό Περίβλημα
8. Παράθυρο Παρακολούθησης

- 9a.Ρυθμιστής Τάσης Ρεύματος
- 9b.Βολτόμετρο
- 9c.Διακόπτης Συσκευής
- 9d.Ενδεικτική Λυχνία Λειτουργιάς
- 10.Οπές Εξαερισμού
- 11.Κλασματήρας Απόσταξης
- 12.Θερμόμετρο Ατμών Αποστάγματος
- 13.Στήριγμα Φλάσκας Στην Βάση Της
- 14.Πλατφόρμα Στηρίξεως Φλάσκας
- 15.Σύνδεση Γείωσης
- 16.Ηλεκτρική Αντίσταση Θέρμανσης Δείγματος
- 17.Ρυθμιστής Κατακόρυφης Θέσης Στηρίγματος Φλάσκας
- 18.Καλώδιο Παροχής Ρεύματος
- 19.Ογκομετρικός Κύλινδρος Συγκέντρωσης Αποστάγματος
- 20.Κάλυμα Συλλέκτη

Δειγματοληψία, Αποθήκευση και Αερισμός Δειγμάτων

Η συλλογή όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε δοχεία τα οποία έκλειναν αεροστεγώς όπως άλλωστε ορίζεται από την από την πρότυπη μέθοδο.

Η αποθήκευση των δειγμάτων λόγω του ότι όλες οι μετρήσεις δεν πραγματοποιήθηκαν σε μια μέρα αλλά σε ένα χρονικό διάστημα συνολικά 4 μηνών γινόταν σε χώρο κλειστό μακριά από πηγές θερμότητας και την ηλιακή ακτινοβολία.

Επίσης, η παρασκευή του κάθε δείγματος γινόταν σε θερμοκρασία ίση ή μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος.

Περιγραφή της διαδικασίας

Το πρώτο που γίνεται πριν ξεκινήσει το οτιδήποτε είναι να εξεταστεί αν η θερμοκρασία των δειγμάτων είναι ανάλογη της ατμοσφαιρικής. Στην συνέχεια προκειμένου να προετοιμαστεί το μίγμα που θα γίνει απόσταξη τοποθετούνται στον ογκομετρικό κύλινδρο οι αντίστοιχες ποσότητες δειγμάτων καυσίμου που απαιτούνται έτσι ώστε να παρασκευάσει το μίγμα με την επιθυμητή σύνθεση. Η συνολική ποσότητα του παρασκευαζόμενου μίγματος-δείγματος δεν θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να ξεπέρνα σε όγκο τα 100 ml.

Έχοντας ετοιμαστεί το δείγμα που θα γίνει απόσταξη μεταγγίζεται η αντίστοιχη ποσότητα από τον ογκομετρικό κύλινδρο στον κλασματήρα. Κατά την μετάγγιση θα πρέπει να δωθεί μεγάλη προσοχή έτσι ώστε να μην διαφύγει ποσότητα του δείγματος στον αγωγό ατμών.

Το επόμενο βήμα είναι η τοποθέτηση του μετρητικού οργάνου θερμοκρασίας, που στην περίπτωση αυτή όπως έχει αναφερθεί παραπάνω είναι γυάλινο υδραργυρικό θερμόμετρο το οποίο τοποθετείται έτσι ώστε οι βολβός να βρίσκεται στο κέντρο του λαιμού του κλασματήρα και το κατώτερο ακραίο σημείο του τριχοειδούς να είναι στο ίδιο επίπεδο με το εσωτερικό τοίχωμα του αυλού ατμών. Θα πρέπει να σημειωθεί πως η στεγανοποίηση μεταξύ θερμομέτρου και κλασματήρα γίνεται με την χρήση κατάλληλα διαμορφωμένου φελλού για τον περιορισμό των απωλειών.

Στην συνέχεια τοποθετείται ο αυλός ατμών του κλασματήρα, χρησιμοποιώντας και εδώ για στεγανοποίηση φελλό, εσωτερικά στον αυλό του συμπυκνωτή κατά τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής στεγανότητα. Τοποθετείται ο κλασματήρας κατά τρόπο τέτοιο ώστε αυτός και το θερμόμετρο να είναι σε κατακόρυφη θέση. Εν συνεχεία ανυψώνεται και ρυθμίζεται το στήριγμα

του κλασματήρα στην βάση του έτσι ώστε να έχουμε άνετη εφαρμογή του κλασματήρα και της πλατφόρμας στήριξης του. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι αποφεύγεται η υπερβολική ανύψωση της βάσης του κλασματήρα γιατί οδηγεί σε θραύση του λαιμού του.

Ο ογκομετρικός κύλινδρος που αρχικά χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του δείγματος τοποθετείται χωρίς να σκουπιστεί από τυχόν κατάλοιπα του δείγματος, πριν την απόσταξη του, κάτω από το κατώτερο σημείο του αυλού συμπύκνωσης. Ο ογκομετρικός κύλινδρος τοποθετείται έτσι ώστε το άκρο του αυλού συμπύκνωσης να βρίσκεται στο κέντρο του ογκομετρικού κύλινδρο και να εισέρχεται σε αυτόν για τουλάχιστον 25 mm αλλά όχι πιο κάτω από την ένδειξη των 100 ml.

Για να μειωθεί το ποσοστό απωλειών εξάτμισης της απόσταξης καλύπτεται του ανοικτό πάνω άκρο του ογκομετρικού κύλινδρο με ένα διηθητικό χαρτί το οποίο διαμορφώνεται έτσι ώστε να εφαρμόζει άνετα στον αυλό συμπύκνωσης .

Η διαδικασία αρχίζει παρέχοντας θερμότητα στο δείγμα, ρυθμίζεται η συσκευή έτσι ώστε ο χρόνος ανάμεσα στην έναρξη παροχής θερμότητας στο δείγμα και την στιγμή καταγραφής του αρχικού σημείου βρασμού του (Initial Boiling Point) να κυμαίνεται μεταξύ 60 έως 100 sec ανά 5 ml. Ομοίως ρυθμίζεται η παρεχόμενη θερμότητα μεταξύ του εσωτερικού σημείου βρασμού και των ποσοστών ανάκτησης 5% και 10% ο χρόνος να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Συνεχίζοντας την απόσταξη του δείγματος και καθώς αυξάνεται το ποσοστό ανάκτησης εξακολουθείται να ρυθμίζεται η παρεχόμενη θερμότητα έτσι ώστε ο ρυθμός ανάκτησης να διατηρείται στα 4-5 ml το λεπτό.

Θα πρέπει να αναφερθεί πως λόγω διαμόρφωσης του κλασματήρα και των συνθηκών κάτω από τις οποίες διεξάγεται η απόσταξη οι ατμοί και υγρό του δείγματος γύρω από το θερμομέτρο δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία και αυτό έχει ως συνέπεια ο ρυθμός απόσταξης να έχει σημαντική επίδραση στις καταγραφόμενες θερμοκρασίες. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει ο ρυθμός απόσταξης του δείγματος να διατηρείται σταθερός σε όλη την διάρκεια της απόσταξης.

Προς το τέλος της απόσταξης παρατηρείται με προσοχή το θερμομέτρο και καταγράφεται η αντίστοιχη θερμοκρασία του τελικού σημείου βρασμού. Αφού καταγραφεί η θερμοκρασία του τελικού σημείου βρασμού κλείνει η παροχή θερμότητας στο δείγμα και θέτεται σε λειτουργία η διάταξη ψύξεως του κλασματήρα, παράλληλα δεν μετακινείται ο ογκομετρικός κύλινδρος από την θέση του ώστε να στραγγίσει όλη η ποσότητα του δείγματος που υπάρχει μέσα στον αυλό συμπύκνωσης.

Κατά την διάρκεια του στραγγίσματος παρατηρείται η στάθμη του αποστάγματος στον ογκομετρικό κύλινδρο και καταγράφονται οι αντίστοιχες τιμές που εμφανίζονται για 2 λεπτά μέχρι να παρατηρηθεί ότι οι καταγραφόμενες τιμές συγκλίνουν ή συμπίπτουν με μια.

Τερματίζοντας την διαδικασία της απόσταξης καταγράφεται ο όγκος αποστάγματος που τελικά έχει συλλεχθεί στον ογκομετρικό κύλινδρο ως επί τοις εκατό ποσοστό ανάκτησης. Έχοντας αφεθεί ο κλασματήρας να ψυχθεί επαρκώς έτσι ώστε να μην παρατηρούνται πλέον ατμοί στο εσωτερικό του αποσυνδέεται ο κλασματήρας από τον συμπυκνωτή και αδειάζεται το περιεχόμενο του σε ένα ογκομετρικό κύλινδρο 5 ml. Διατηρείται ο κλασματήρας πάνω από τον ογκομετρικό κύλινδρο μέχρις ότου να μην παρατηρείται μεταβολή στην στάθμη του όγκου του υγρού. Εν συνεχεία καταγράφεται ο όγκος που υπάρχει εντός του κυλίνδρου με επιτρεπτή ακρίβεια $\pm 0,1$ ml ως υπόλειμμα απόσταξης του συγκεκριμένου δείγματος.

Για τις περιπτώσεις όπου ο όγκος υπολείμματος ξεπερνάει τα 5 ml πραγματοποιείται έλεγχος αν η παρεχόμενη θερμότητα κατά την διεξαγωγή της μεθόδου ήταν αφενός επαρκής αφετέρου σύμφωνη με τα όσα προδιαγράφονται από την μέθοδο. Στις περιπτώσεις όπου διαπιστώθηκαν αποκλίσεις επαναλήφθηκε η όλη διαδικασία της απόσταξης από την αρχή με μεγαλύτερη προσοχή ώστε να τηρηθούν όλες οι προϋποθέσεις.

5.2 Πρότυπη μέθοδος μέτρησης δυναμικού ιξώδους και πυκνότητας με το ιξωδόμετρο Stabinger και υπολογισμός του κινηματικού ιξώδους (ASTM D 7042)[14]

Σκοπός

Η συγκεκριμένη μέθοδος καθορίζει την διαδικασία για την παράλληλη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους η και της πυκνότητας ρ υγρών προϊόντων πετρελαίου και ακατέργαστων πετρελαίων διαφανών και αδιάφανων.

Το κινηματικό ιξώδες ν μπορεί να προσδιοριστεί από την διαίρεση του δυναμικού ιξώδους η από την πυκνότητα ρ στην ίδια θερμοκρασία αναφοράς: $\nu = \eta/\rho$

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

Πριν από την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου το εύρος προσδιορισμού του ιξώδους για τα βασικά καύσιμα ήταν μεταξύ 2,05–456 mPa*s στην θερμοκρασία των 40°C και μεταξύ 0,83-31,6 mPa*s στην θερμοκρασία των 100 °C. Αντίστοιχα το εύρος προσδιορισμού της πυκνότητας ήταν στα 0,82-0,92 g/ml στην θερμοκρασία των 15 °C . Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα μεγαλύτερο εύρος υλικών, ιξώδους, πυκνότητας και θερμοκρασιών.

Οι τιμές που προκύπτουν από την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου αναφέρονται σε μονάδες του διεθνούς συστήματος και θα πρέπει να λαμβάνονται ως πρότυπες. Οι αποδεκτές μονάδες μέτρησης της πυκνότητας είναι g/ml ή kg/m³.

Ορολογία

Δίνονται οι ορισμοί των μετρούμενων ή υπολογίσιμων μεγεθών ώστε στην συνέχεια να είναι κατανοητή η όλη διαδικασία τόσο ως προς τον τρόπο διεξαγωγής της όσο και ως προς τα εξαχθέντα αποτελέσματα και το νόημα τους.

Δυναμικό Ιξώδες (Dynamic Viscosity): είναι η αναλογία μεταξύ των ασκούμενων διατμητικών δυνάμεων και του βαθμού διατμήσεως του υγρού. Συνήθως ο όρος δυναμικό ιξώδες καλείται συντελεστής δυναμικού ιξώδους ή απλά ιξώδες. Το ιξώδες είναι το μέτρο αντίστασης της ροής ή παραμόρφωσης του υγρού κάτω από την επίδραση διατμητικών δυνάμεων.

Κινηματικό Ιξώδες (Kinematic Viscosity): Η αναλογία του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα ενός υγρού.

Πυκνότητα (Density): Μάζα ανά μονάδα όγκου.

Περίληψη

Το δείγμα εισάγεται στις μετρητικές κυψέλες οι οποίες είναι αυστηρώς ελεγχόμενες και σε γνωστή θερμοκρασία. Οι μετρητικές αυτές κυψέλες αποτελούνται από ένα ζεύγος περιστρεφόμενων ομόκεντρων κυλίνδρων και έναν αιωρούμενο αυλό σχήματος U. Το δυναμικό ιξώδες προσδιορίζεται από την εξισορρόπηση της περιστροφικής ταχύτητας του εσωτερικού κυλίνδρου κάτω από την επίδραση των διατμητικών δυνάμεων του υπό εξέταση δείγματος, η περιστροφή του κυλίνδρου σταματά με τον συνδυασμό της εισαγωγής ενός ρεύματος δινών και της επιθυμητής τιμής. Η πυκνότητα προσδιορίζεται με βάση την συχνότητα ταλάντωσης του αυλού

σχήματος U σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή ρύθμισης. Το δε κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται όπως αναφέραμε από την διαίρεση του δυναμικού ιξώδες με την πυκνότητα.

Σημασία και Χρήση της Μεθόδου

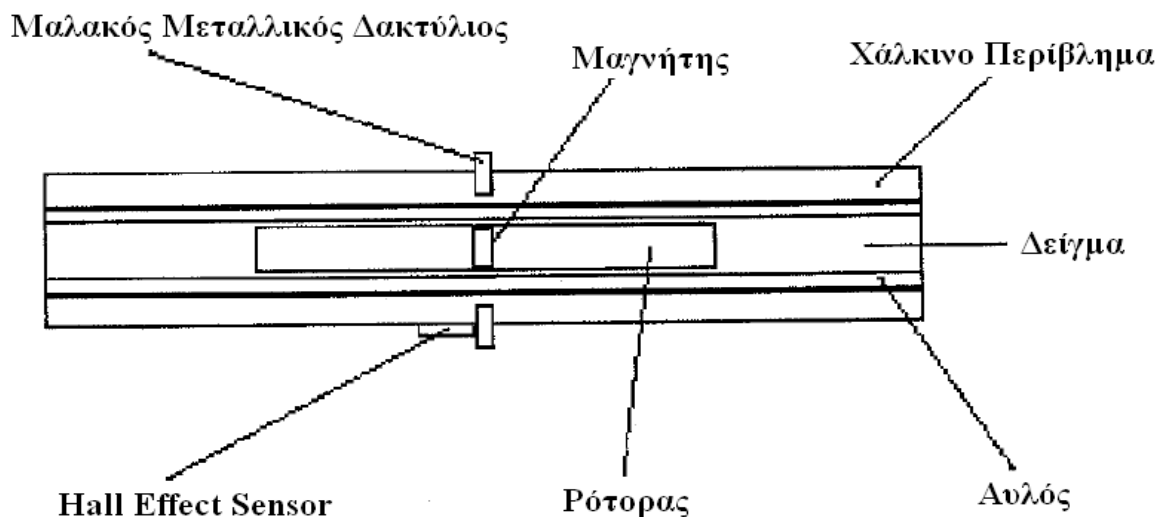
Πολλά από τα πετρελαιοειδή αλλά και ορισμένα μη πετρελαιοειδή προϊόντα χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά και η σωστή λειτουργία του εξοπλισμού στον οποίο χρησιμοποιούνται εξαρτάται από το σωστό ιξώδες του χρησιμοποιούμενου υγρού. Επιπλέον, το ιξώδες σε ορισμένα πετρελαιοειδή καύσιμα είναι σημαντικό για τον προσδιορισμό του βέλτιστου τρόπου αποθήκευσης και συνθηκών χρήσης. Για αυτό ο ακριβής καθορισμός του ιξώδους είναι ουσιώδης στις προδιαγραφές πολλών προϊόντων.

Το ιξώδες είναι μια βασική φυσική ιδιότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητες για να χαρακτηρίσει τόσο τα ελαφριά όσο και τα βαριά κλάσματα του πετρελαίου.

Ο καθορισμός της πυκνότητας και της σχετικής πυκνότητας ενός πετρελαιοειδούς προϊόντος είναι απαραίτητα για την τροποποίηση μετρούμενων όγκων στους αντίστοιχους όγκους για την πρότυπη θερμοκρασία των 15°C .

Συσκευή (Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 300)

Μέτρηση του Ιξώδους: Το ιξωδόμετρο της Stabinger χρησιμοποιεί ένα περιστροφικό ομοαξονικό κυλινδρικό σύστημα μέτρησης. Ο εξωτερικός κύλινδρος (αυλός) κινείται από ένα κινητήρα με μια σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα. Ο εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) συγκρατείται στον άξονα περιστροφής από τις φυγόκεντρες δυνάμεις του υψηλότερης πυκνότητας δείγματος και ή κατά το διάμηκες θέση του εξασφαλίζεται με την ύπαρξη ενός μαγνήτη και ενός δακτυλίου από μαλακό σίδηρο. Συνεπώς, η όλη διάταξη λειτουργεί χωρίς την χρήση εδράνων τριβής.

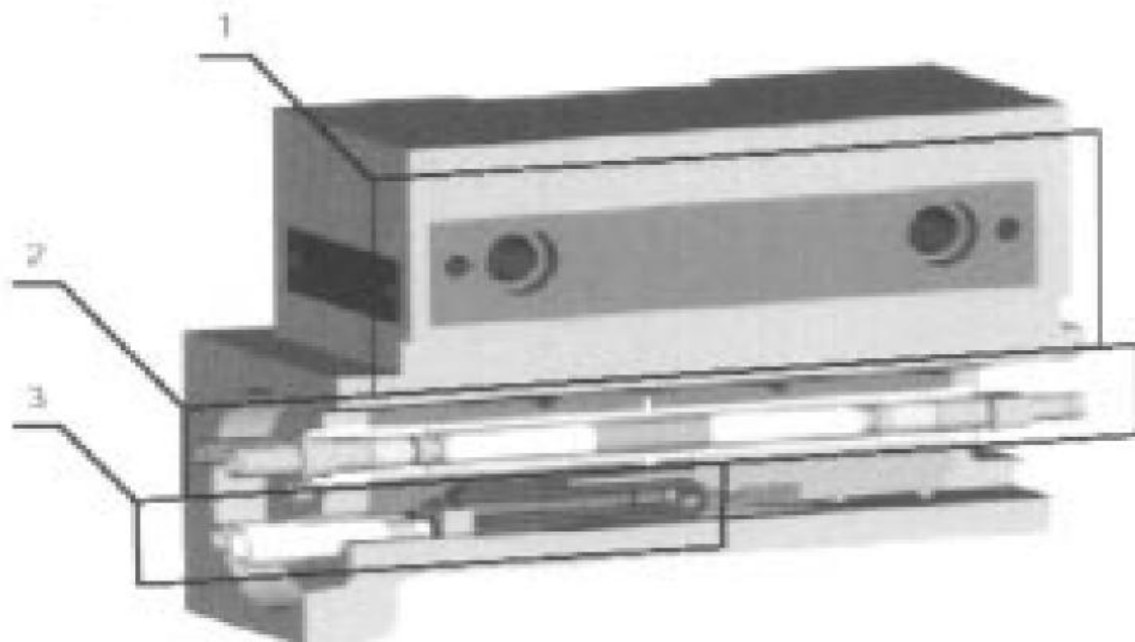


Σχήμα 5.2 Μέρη της κυψέλης προσδιορισμού του ιξώδους

Ο μόνιμος μαγνήτης εισάγει ένα ρεύμα δινών στο χάλκινο περίβλημα. Η περιστροφική ταχύτητα του εσωτερικού κυλίνδρου αναπτύσσεται ως αποτέλεσμα της εξισορρόπησης ανάμεσα στην ασκούμενη, από τις εσωτερικές δυνάμεις, ροπή και την ροπή του επιβραδυντικού ρεύματος δινών. Αυτή η περιστροφική ταχύτητα μετράται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (Hall effect Sensor) το οποίο μετράει την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. Τα μέρη της κυψέλης προσδιορισμού του ιξώδους φαίνονται στο Σχήμα 2.

Μέτρηση Πυκνότητας: Ο ψηφιακός αναλυτής πυκνότητας χρησιμοποιεί έναν ταλαντούμενο αυλό σχήματος U στον οποίο εισάγεται το δείγμα και ένα σύστημα ηλεκτρονική διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας.

Έλεγχος θερμοκρασίας: Ένα χάλκινο μπλοκ περιβάλλει τις μετρητικές κυψέλες κατά τέτοιο τρόπο ώστε και οι δύο κυψέλες να διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία. Ένα θερμοηλεκτρικό σύστημα θέρμανσης και ψύξης (Σχήμα 5.3) εξασφαλίζει την σταθερότητα θερμοκρασίας του χάλκινου περιβλήματος-μπλόκ στο οποίο περιέχονται οι δύο μετρητικές κυψέλες με απόκλιση από την επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$ σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Η απόκλιση από την επιθυμητή θερμοκρασία δεν μπορεί να ξεπερνά τους $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$ στο εύρος των θερμοκρασιών μεταξύ $15-100^{\circ}\text{C}$. Η απόκλιση εκτός του συγκεκριμένου θερμοκρασιακού εύρους δεν μπορεί να ξεπερνά τους $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.3 Θερμοηλεκτρικό σύστημα θέρμανσης-ψύξης

Ο χρόνος θερμικής εξισορρόπησης εξαρτάται από την θερμοχωρητικότητα και την αγωγιμότητα του υγρού καθώς επίσης και από την διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στην θερμοκρασία εισαγωγής του δείγματος στις μετρητικές κυψέλες και την θερμοκρασία για την οποία επιθυμούμε μέτρηση του δυναμικού ιζώδες και της πυκνότητας. Η επαρκής θερμοκρασιακή εξισορρόπηση του δείγματος εξασφαλίζεται αυτόματα από την συσκευή όταν επιτευχθούν οι επιθυμητές τιμές ιζώδες με επιτρεπτή απόκλιση $\pm 0,007\%$ για πάνω από ένα λεπτό.

Αντίστοιχα για την πυκνότητα όταν επιτυγχάνονται οι επιθυμητές τιμές και παραμένουν σταθερές με μια απόκλιση $\pm 0,00003 \text{ g/ml}$ για χρόνο μεγαλύτερο του ενός λεπτού.

Δειγματοληψία

Το προς μέτρηση δείγμα λαμβάνεται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, πριν από την εισαγωγή του στις κυψέλες του ιζωδόμετρου προκειμένου να εξασφαλιστεί ομοιογένεια του, υφίσταται ανάδευση σε ένα δοχείο. Στην συνέχεια με την χρήση σύριγγας εμπορικού τύπου της

οποίας το υλικό κατασκευής να είναι συμβατό με το δείγμα εισάγεται το δείγμα μέσω της ειδικά διαμορφωμένης οπής του ιξωδόμετρου στις μετρητικές κυψέλες.

Περιγραφή της διαδικασίας

Αρχικά τίθεται το ιξωδόμετρο στην επιθυμητή θερμοκρασία για την οποία θα πραγματοποιηθούν οι αντίστοιχες μετρήσεις. Στην συνέχεια βεβαιώνεται πως οι μετρητικές κυψέλες είναι καθαρές και στεγνές πριν εισαχθεί το προς μέτρηση δείγμα. Σε περίπτωση όπου οι κυψέλες χρειάζονται καθαρισμό και αφύγρανση καθαρίζονται χρησιμοποιώντας αμόλυβδη βενζίνη η οποία εισάγεται από την οπή πληρώσεως των κυψελών, όπως ακριβώς εισάγεται το δείγμα, με την μόνη διαφορά πως εδώ εισάγεται μια αρκετά μεγάλη ποσότητα βενζίνης ώστε να ξεπλυθούν επαρκώς οι κυψέλες και να αφαιρεθούν τυχόν κατάλοιπα προηγούμενων δειγμάτων. Στην συνέχεια προκειμένου να στεγνώσουν οι κυψέλες και να αφαιρεθεί η βενζίνη χρησιμοποιείται η αεραντλία με την οποία είναι εφοδιασμένο το ιξωδόμετρο και εισάγεται αέρας από την οπή. Εισάγεται αέρας μέχρι την στιγμή που η ένδειξη της πυκνότητας του αέρα γίνει μικρότερη από 0,0020 g/ml.

Έτσι έχοντας καθαρό το ιξωδόμετρο εισάγεται το δείγμα και περιμένουμε μέχρις ότου το ιξωδόμετρο να πετύχει σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του δείγματος, εντός των προαναφερθέντων ορίων.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε δείγμα της συγκεκριμένης εργασίας ήταν στους 15 °C, 40 °C και καταγράφηκαν αντίστοιχα το δυναμικό ιξώδες, η πυκνότητα και το εξαχθέν κινηματικό ιξώδες.

5.3 Πρότυπη μέθοδος για τον υπολογισμό το δείκτη κετανίου σε αποσταγμένα καύσιμα (ASTM D 976-06 και ASTM D 4737-04, ISO 4264)

Σκοπός

Η συγκεκριμένη μέθοδος καλύπτει την σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου ο οποίος αντιπροσωπεύει ένα τρόπο άμεσης εκτίμησης του δείκτη κετανίου της ASTM για τα αποσταγμένα καύσιμα από την πυκνότητα και το από χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης. Η τιμή του δείκτη όπως υπολογίζεται από την σχέση ορίζεται ως «Υπολογιστικός Δείκτης Κετανίου».

Ο δείκτης κετανίου από υπολογισμό δεν είναι μια προαιρετική μέθοδος έκφρασης του αριθμού κετανίου κατά ASTM είναι ένα συμπληρωματικό εργαλείο για τον υπολογισμό του αριθμού κετανίου.

Η σχέση του δείκτη κετανίου από υπολογισμό χρησιμοποιείται για gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης, καταλυτικής πυρόλυσης ή και μείγματα των δύο αυτών κατηγοριών.

Σημασία και Χρήση της Μεθόδου

Ο υπολογιστικός δείκτης κετανίου είναι ένα διαθέσιμο εργαλείο υπολογισμού του αριθμού κετανίου κατά ASTM στις περιπτώσεις όπου δεν είναι διαθέσιμος πρότυπος κινητήρας για τον προσδιορισμό αυτής της ιδιότητας του καυσίμου. Μπορεί να χρησιμοποιείται ως προσεγγιστική εκτίμηση του αριθμού κετανίου στις περιπτώσεις όπου η ποσότητα του δείγματος του καυσίμου είναι ανεπαρκής για την κατάταξη του καυσίμου με την χρήση πρότυπου κινητήρα.

Για τις περιπτώσεις των καυσίμων όπου ο αριθμός κετανίου ενός καυσίμου έχει αρχικά προσδιοριστεί, ο δείκτης κετανίου είναι χρήσιμος για την πραγματοποίηση ελέγχου μεταγενέστερα σε δείγματα από το ίδιο καύσιμο.

Η μέθοδος ASTM D 4737 υπολογισμού του δείκτη κετανίου μπορεί να εφαρμοστεί σε καύσιμα diesel.

Η μέθοδος D 4737 έχει αναπτυχθεί ως αποτέλεσμα διεύρυνσης των ορίων εφαρμογής της μεθόδου D 976.

Γενικώς, έχει βρεθεί πως η χρήση της μεθόδου D 4737 δίνει αποτελέσματα με μικρότερες αποκλίσεις από την μέθοδο D 976 χωρίς όμως αυτό να είναι απόλυτο γιατί υπάρχουν και περιπτώσεις δειγμάτων όπου αυτό το γενικό συμπέρασμα καταρρίπτεται ή ακόμα και αντιστρέφεται.

Εξισώσεις για τον υπολογισμό του Δείκτη Κετανίου με τις μεθόδους ASTM D 976-06 και ASTM D 4737-04

Ο υπολογισμός του δείκτη κετανίου μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

ASTM D 976-06

$$\text{Δείκτης Κετανίου} = -420,34 + 0,016G^2 + 0,192G(\log M) + 65,01(\log M)^2 - 0,0001809 M^2$$

$$\text{Δείκτης Κετανίου} = 454,74 - 1641,416D - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2$$

όπου,

G : API βάρος

M : θερμοκρασία μέσου σημείου βρασμού °F

D : πυκνότητα στους 15° C (g/ml)

B : θερμοκρασία μέσου σημείου βρασμού °C

ASTM D 4737-04

$$\text{Δείκτης Κετανίου} = 45,2 + (0,0892)(T_{10}N) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50}N] + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90}N] + [0,00049][(T_{10}N)^2 - (T_{90}N)^2] + 107(B) + 60(B)^2$$

όπου,

D : πυκνότητα στους 15° C (g/ml)

DN = D - 0,85

B = $[e^{(-3,5)(DN)}] - 1$

T₁₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 10% του δείγματος

T₁₀N = T₁₀-215

T₅₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 50% του δείγματος

T₅₀N = T₅₀-260

T₉₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 90% του δείγματος

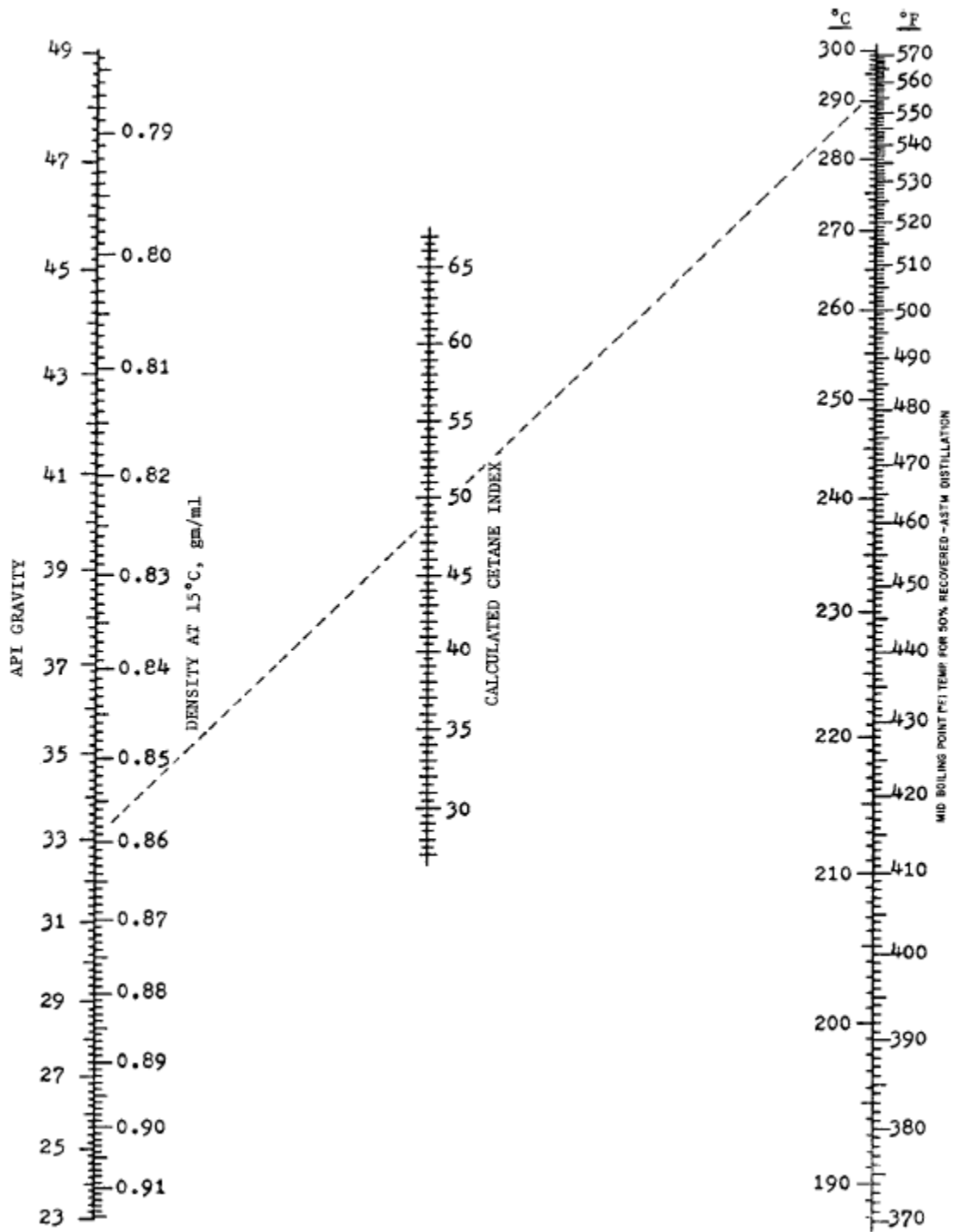
T₉₀N = T₉₀-310

Ένας εύκολος τρόπος προσδιορισμού του δείκτη κετανίου για αποσταγμένα καύσιμα είναι χρησιμοποιώντας το νομογράφημα του (Διάγραμμα 5.1) όπου δεν χρειάζεται να πραγματοποιηθεί κανένας υπολογισμός χρειάζεται να είναι γνωστές οι τιμές του API βάρους και του μέσου σημείου βρασμού του καυσίμου.

Οι συγκεκριμένες εξισώσεις έχουν ορισμένους περιορισμούς ως προς την εφαρμογή τους:

- Δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε καύσιμα τα οποία περιέχουν πρόσθετα βελτίωσης του αριθμού κετανίου τους.
- Δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό δείκτη κετανίου καθαρών

υδρογονανθράκων και συνθετικών καυσίμων.



Διάγραμμα 5.1 Νομογράφημα δείκτη κετανίου

5.4 Πρότυπη μέθοδος για τον υπολογισμό του Micro Carbon Residue (ASTM D 4530, ISO 10370)

Πρόκειται για την πιο σύγχρονη μέθοδος μέτρησης εξανθρακώματος η οποία αντικατέστησε την παλαιότερη Conradson, είναι η Micro Carbon Residue.

Το δείγμα τοποθετείται σε μικρά φιαλίδια. Υπάρχουν 2 ειδών φιαλίδια. Φιαλίδια χωρητικότητας 2 ml και φιαλίδια χωρητικότητας 15 ml. Η επιλογή του κατάλληλου φιαλιδίου θα γίνει σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα.

Περιγραφή Δείγματος	Αναμενόμενο Ποσοστό Εξανθρακώματος (m/m) %	Ενδεδειγμένη μάζα δείγματος	Φιαλίδιο
Μαύρο, ημίρρευστο η στερεό	>5	0,15 ± 0,05	Μικρό
Καφέ ημίρρευστο	01/05/11	0,5 ± 0,1	Μικρό
Πυκνότητας ή εμφάνισης λιπαντικού ή 10% υπολείμματος απόσταξης.	0,2-1	1,5 ± 0,5	Μικρό
Μικρό φιαλίδιο	<0,2	1,5± 0,5	Μικρό
Μεγάλο φιαλίδιο	<0,2	3,0± 1,0	Μεγάλο

Περιγραφή της διαδικασίας

Τα άδεια φιαλίδια πρώτα θα ζυγιστούν. Ακολουθεί η τοποθέτηση του δείγματος στο φιαλίδιο και η ζύγιση του. Η διαφορά των 2 βαρών είναι η μάζα του δείγματος. Έπειτα τα φιαλίδια με τα μίγματα θα τοποθετηθούν στην συσκευή.

Τα βήματα για την καύση των δειγμάτων είναι τα ακόλουθα.

1. Για 10 λεπτά η θερμοκρασία ανεβαίνει μέχρι τους 100 °C με παροχή αζώτου 600 ml/λεπτό.
2. Στα επόμενα 27 με 40 λεπτά η θερμοκρασία θα ανέβει στους 500 °C με παροχή αζώτου 150 ml/λεπτό. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας σε αυτό το στάδιο πρέπει να είναι 10 με 15 °C/λεπτό.
3. Η θερμοκρασία σταθεροποιείται στους 500 °C για 15 λεπτά με την ίδια παροχή αδρανούς αερίου (150 ml/λεπτό).
4. Η συσκευή απενεργοποιείται και τα δείγματα αφήνονται να κρυώσουν με παροχή αζώτου 600 ml/λεπτό. Όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 250 °C ο θάλαμος καύσης ανοίγει και τα δείγματα εξέρχονται του θαλάμου και αφήνονται να κρυώσουν στον εξαεριστήρα. Όταν η θερμοκρασία τους φτάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος γίνεται μέτρηση του βάρους των φιαλιδίων.

Η σχέση υπολογισμού του εξανθρακώματος είναι:

$$\% \text{ εξανθράκωμα} = ((B_{\text{τελικό}} - B_{\text{φιαλιδίου}}) / B_{\text{δείγματος}}) * 100$$

5.5 Πρότυπη μέθοδος για τον υπολογισμό περιεκτικότητας σε θείο (ASTM D 4294, ISO 8754)

Η μέτρηση του θείου έγινε στην συσκευή ASOMA 200T. Η μέθοδος αυτή προσδιορίζει την περιεκτικότητα ενός δείγματος σε θείο με φθορισμό ακτίνων X. Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X από μια πηγή χαμηλής ενέργειας. Το προς μέτρηση στοιχείο διεγείρεται και καθώς μεταπίπτει στην αρχική του κατάσταση εκπέμπει ακτινοβολία (φθορίζει). Η ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και η ένταση της είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στο μίγμα.

Περιγραφή της διαδικασίας

Σε έναν καθαρό υποδοχέα τοποθετείται το μίγμα. Η ποσότητα του μίγματος θα είναι περίπου 75% του όγκου του υποδοχέα. Ένας δακτύλιος μικρού ύψους θα χρησιμοποιηθεί για να κλείσει το ανοιχτό άκρο του υποδοχέα όταν τοποθετηθεί μια διαφανής μεμβράνη. Ο υποδοχέας θα αναστραφεί για να γίνει επιθεώρηση για τυχόν διαρροές. Εάν δεν παρατηρηθούν διαρροές ο υποδοχέας μαζί με το μίγμα τοποθετείται στην συσκευή. Έπειτα δίνεται εντολή για την εκκίνηση της μέτρησης η οποία θα κρατήσει 120 δευτερόλεπτα ή 2 λεπτά. Στο τέλος της μέτρησης τα αποτελέσματα θα εκτυπωθούν.

Η εύρεση του ποσοστού του θείου θα βρεθεί με έμμεσο τρόπο. Στα αποτελέσματα που δίνονται από την συσκευή είναι οι χτύποι που δίνει το δείγμα όταν ακτινοβολείται με τις ακτίνες X. Στο εργαστήριο υπάρχουν πρότυπα δείγματα τα οποία καλύπτουν ένα εύρος τιμών από 0,046% έως 5% κατά βάρος θείο.

Γίνεται μέτρηση των χτύπων που έχουν τα πρότυπα δείγματα και έπειτα με γραμμική παρεμβολή ανάμεσα στις πλησιέστερες τιμές θα βρεθεί το ποσοστό του θείου στο προς μέτρηση δείγμα.



Σχήμα 5.4 Συσκευή ASOMA 200T

5.6 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού περιεκτικότητας σε νερό (ASTM D-95, ISO 3733)

Σκοπός

Αυτή η μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό του νερού σε εύρος από 0 έως 25% όγκου των προϊόντων πετρελαίου, και ασφαλούχων υλικών με τη μέθοδο της απόσταξης.

Περίληψη

Το υλικό που πρόκειται να δοκιμαστεί θερμαίνεται υπό αναρροή με πτητικό διαλύτη, ο οποίος συν-αποστάζει με το νερό στο δείγμα. Ο συμπυκνωμένος διαλύτης και το νερό διαρκώς διαχωρίζονται στο μια παγίδα, το νερό εγκαθίσταται στο ογκομετρική τμήμα της παγίδας και ο διαλύτης επιστρέφει στη φιάλη απόσταξης.

Σημασία της μεθόδου

Η γνώση της περιεκτικότητας σε νερό των προϊόντων πετρελαίου είναι σημαντική για τη διύλιση, την αγορά, πώληση και μεταφορά προϊόντων. Η ποσότητα του νερού που προσδιορίζεται με τη μέθοδο δοκιμής (δηλαδή στο πλησιέστερο 0,05 ή 0,1% όγκου, ανάλογα με το παγίδας μέγεθος που χρησιμοποιείται) μπορούν να χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση του όγκου που εμπλέκεται στην μεταφορά των πετρελαιοειδών και ασφαλικών υλικών. Η επιτρεπόμενη ποσότητα του νερού, μπορεί να καθορίζεται με συμβάσεις.

Διαλύτης

Ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης εκλέγεται ανάλογα με τη φύση του εξεταζόμενου προϊόντος. Συνήθης διαλύτης είναι το ξυλόλιο.

Δείγμα

1. Το δείγμα πρέπει να είναι απολύτως αντιπροσωπευτικό του προϊόντος και η ποσότητα του προς δοκιμή δείγματος πρέπει να είναι απολύτως αντιπροσωπευτική του δείγματος.
2. Η ποσότητα του προς δοκιμή δείγματος πρέπει να είναι τόση ώστε το νερό το οποίο θα προκύψει να μην υπερβαίνει τη χωρητικότητα της παγίδας.

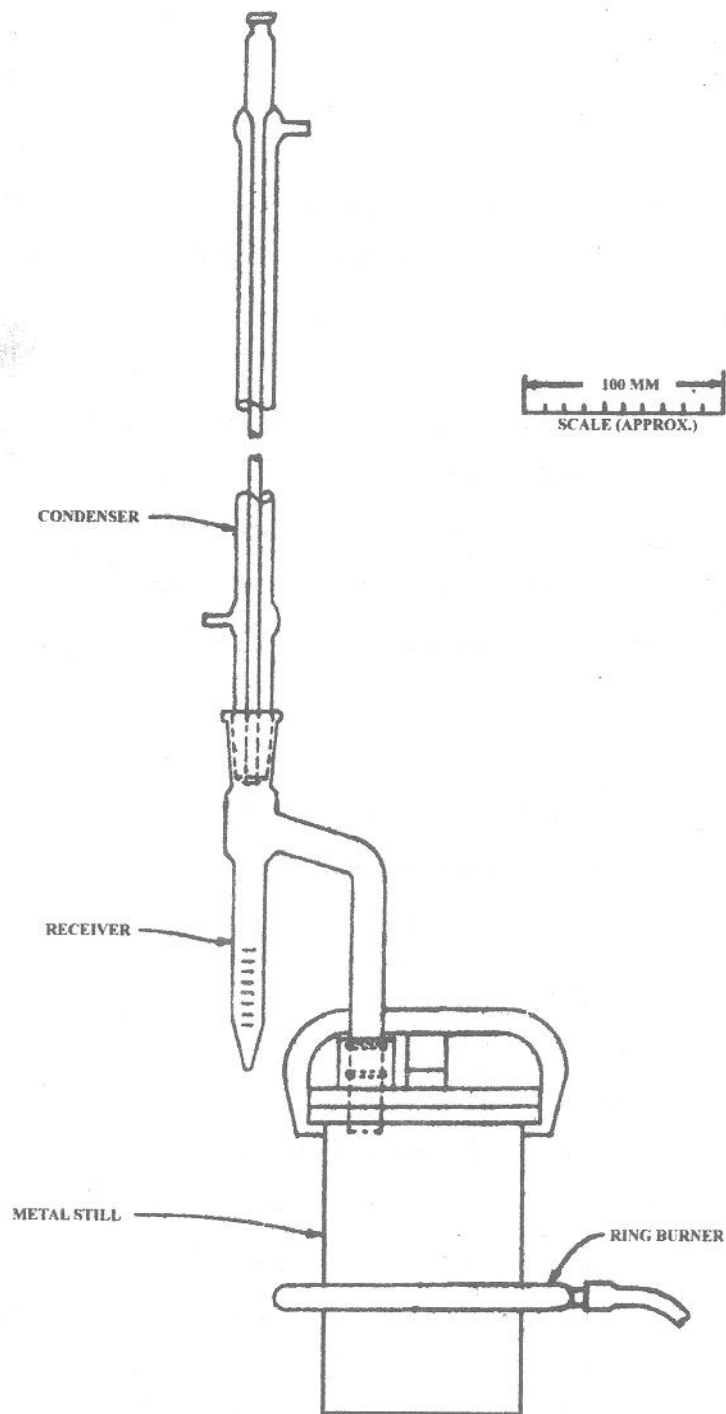
Περιγραφή της διαδικασίας

Εισάγεται στη φιάλη ζέσεως η κατάλληλη ποσότητα δείγματος, η οποία έχει μετρηθεί με ακρίβεια 1%. Αν η μέτρηση του υλικού γίνεται κατ' όγκο, χρησιμοποιείται ακριβής ογκομετρικός κύλινδρος και μετρώνται 100 cm³. Μεταφέρεται το περιεχόμενο του κυλίνδρου στη φιάλη, επιτρέπεται στον κύλινδρο να αποστραγγίσει και με τον ίδιο μετράται ο διαλύτης. Την πρώτη φορά μετριούνται 50 cm³ διαλυτικού κι άλλες δύο φορές από 25cm³. Με αυτόν το τρόπο καθαρίζεται ο κύλινδρος και μεταφέρεται όλη η ποσότητα δείγματος στη φιάλη. Οι συνδέσεις μεταξύ σφαιρικής φιάλης, υποδοχέα και ψυκτήρα πρέπει να είναι στεγανές. Ξεκινά η θέρμανση και συνεχίζεται η απόσταξη μέχρι να μην υπάρχει νερό σε κανένα μέρος της συσκευής, παρά μόνο στο κάτω μέρος του υποδοχέα. Στη συνέχεια διακόπτεται η θέρμανση, όταν ο υποδοχέας παγίδα πάρει τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος διαβάζεται ο όγκος του ύδατος προς την πλησιέστερη χαραγή.

Αναφέρεται η περιεκτικότητα σε νερό % κατ' όγκο (ή κατά βάρος αν το δείγμα ζυγιστεί και δε μετρηθεί σε κύλινδρο).

$$\text{Νερό \%} = [(\text{όγκος ύδατος υποδοχέα})/(\text{όγκος ύδατος δείγματος})] * 100$$

Αν στο δείγμα υπάρχουν πτητικά υδατοδιαλυτά συστατικά συνυπολογίζονται ως νερό.



Note : Trap shall be 15 to 16mm in inside diameter

Σχήμα 5.5 Συσκευή προσδιορισμού ύδατος σε προϊόντα πετρελαίου[1]

5.7 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Σημείου Θόλωσης (ASTM D-2500, ISO 3015)

Σκοπός

Αυτή η μέθοδος προορίζεται για προϊόντα πετρελαίου και βιοκαύσιμα που είναι διαφανή σε

στρώσεις 40 mm πάχος και έχουν σημείο θόλωσης κάτω από 49 °C.

Ορισμός

Σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία το δείγμα εμφανίζει θόλωμα όταν ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και το οποίο οφείλεται στο σχηματισμό κρυστάλλων παραφίνης στον πυθμένα του δοκιμαστικού σωλήνα.

Περίληψη

Το δείγμα ψύχεται κάτω από καθορισμένες συνθήκες και εξετάζεται περιοδικά. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το πρώτο θόλωμα στον πυθμένα του δοκιμαστικού σωλήνα αναφέρεται ως σημείο θόλωσης.

Σημασία της μεθόδου

Για τα προϊόντα πετρελαίου και τα καύσιμα βιοντήζελ, το σημείο θόλωσης ενός προϊόντος πετρελαίου είναι ένας δείκτης της χαμηλότερης θερμοκρασίας στην οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ορισμένες εφαρμογές.

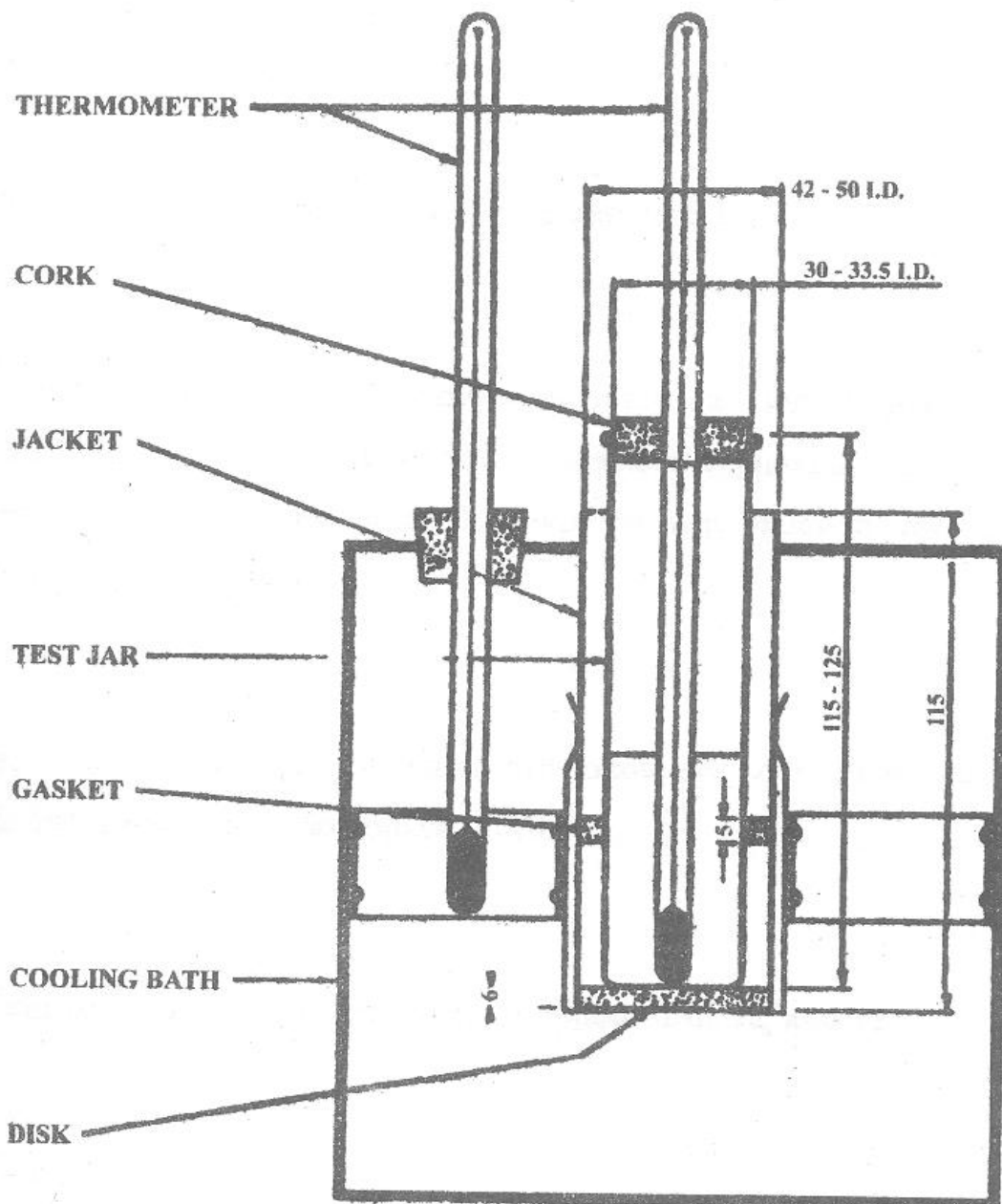
Περιγραφή της διαδικασίας

Το δείγμα που θα δοκιμαστεί πρέπει να θερμανθεί τουλάχιστον 15 °C πάνω από το κατά προσέγγιση σημείο θόλωσης. Εάν υπάρχει υγρασία θα πρέπει να απομακρυνθεί με κάποια από τις κατάλληλες μεθόδους ώστε το δείγμα να γίνει διαυγές. Το διαυγές δείγμα πρέπει να μπει μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα της συσκευής μέχρι ύψος 51-57mm. Ο δοκιμαστικός σωλήνας, θα μπορούσε να χαραχθεί ώστε να δείχνει την επιθυμητή στάθμη. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πρέπει να κλείσει καλά με το πώμα από φελλό, το οποίο θα πρέπει να φέρει το θερμόμετρο κατακόρυφα και κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αγγίζει τον πυθμένα του δοκιμαστικού σωλήνα.

Η θερμοκρασία του ψυκτικού λουτρού πρέπει να διατηρείται από -1 °C έως -2 °C. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πρέπει να στηρίζεται σταθερά σε κατακόρυφη θέση μέσα στο λουτρό και έτσι ώστε να μην προεξέχει πάνω από 25mm από την επιφάνεια του ψυκτικού μέσου.

Διαβάζεται η θερμοκρασία περίπου ανά 1 °C . Βγαίνει ο δοκιμαστικός σωλήνας γρήγορα και χωρίς ανατάραξη από το λουτρό, παρατηρείται για θόλωμα και επανατοποθετείται μέσα στο λουτρό. Η όλη διαδικασία πρέπει να ολοκληρώνεται σε 3 sec. Εάν δεν παρατηρηθεί θόλωμα όταν η θερμοκρασία του δείγματος φτάσει τους 10 °C , θα πρέπει να τοποθετηθεί το δείγμα στο δεύτερο λουτρό που έχει θερμοκρασία -18 °C έως -15 °C . Εάν το δείγμα δεν παρουσιάσει θόλωμα όταν η θερμοκρασία του φτάσει στους -7 °C , τότε πρέπει να τοποθετηθεί το δείγμα στο τρίτο λουτρό που έχει θερμοκρασία -34 °C έως -32 °C.

Όταν παρατηρηθεί το πρώτο σαφές θόλωμα στο δείγμα, προς τη βάση του δοκιμαστικού σωλήνα, τότε αυτήν τη θερμοκρασία αναφέρεται ως Σημείο Θόλωσης.



Σχήμα 5.6 Συσκευή μέτρησης Σημείου θόλωσης και σημείου ροής[1]

5.8 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Σημείου Ροής (ASTM D-97, ISO 3016)

Σκοπός

Η δοκιμή του σημείου ροής εκτελείται σε όλα τα προϊόντα πετρελαίου.

Ορισμός

Σημείο ροής είναι η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία το δείγμα εξακολουθεί να ρέει όταν ψύχεται χωρίς διαταραχή, υπό καθορισμένες συνθήκες.

Περίληψη

Το δείγμα, αφού προηγουμένως θερμανθεί, ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και δοκιμάζεται κατά διαστήματα που αντιστοιχούν σε πτώση θερμοκρασίας κατά 3 °C, για να διαπιστωθεί αν ρέει. Η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία το δείγμα εξακολουθεί να ρέει, αναφέρεται σαν σημείο ροής.

Περιγραφή της διαδικασίας

Η παρακάτω διαδικασία αφορά την εξέταση δειγμάτων με σημείο ροής μεταξύ -34 °C και 32° C : Εισάγεται το δείγμα στο δοκιμαστικό σωλήνα της συσκευής μέχρι ύψους 51 mm έως 57 mm. Ο σωλήνας πωματίζεται με φελλό που φέρει θερμόμετρο σε κατακόρυφη θέση στο κέντρο του. Ο υδραργυρος του θερμομέτρου βυθίζεται τόσο στο δείγμα ώστε η αρχή του τριχοειδούς να βρίσκεται 3 mm κάτω από την επιφάνεια του δείγματος.

Το δείγμα θερμαίνεται χωρίς ανάδευση μέχρι θερμοκρασία 46 °C μέσα σε λουτρό που βρίσκεται σε θερμοκρασία το πολύ 48 °C. Στη συνέχεια, ψύχεται στους 35 °C , είτε στον αέρα, είτε σε υδατικό λουτρό 25 °C.

Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται μέσα σε λουτρό ψύξης. Όταν το δείγμα έχει ψυχθεί αρκετά και έχει αρχίσει ο σχηματισμός κρυστάλλων παραφίνης, πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή ώστε να μην αναταραχθεί το δείγμα, ούτε να κουνηθεί το θερμόμετρο. Οποιαδήποτε ανατάραξη του σπογγώδους πλέγματος της παραφίνης οδηγεί σε ανακριβή αποτελέσματα.

Αρχίζοντας από θερμοκρασία 11 °C πάνω από το αναμενόμενο σημείο ροής και παρατηρώντας το σωλήνα κάθε 3 °C , βγαίνει με προσοχή ο σωλήνας από το λουτρό και γέρνεται ελαφρά για να παρατηρηθεί εάν το δείγμα εξακολουθεί να ρέει. Όλη αυτή η διαδικασία πρέπει να γίνεται σε λιγότερο από 3 sec. Εάν το δείγμα δεν έχει σταματήσει να ρέει σε θερμοκρασία 10 °C , τότε τοποθετείται ο δοκιμαστικός σωλήνα στο δεύτερο λουτρό που έχει θερμοκρασία -18 °C έως -15 °C.

Εάν το δείγμα εξακολουθεί να ρέει στους -7 °C , τότε πρέπει να τοποθετηθεί το δείγμα στο τρίτο λουτρό που έχει θερμοκρασία -34 °C έως -30 °C.

Σε κάθε περίπτωση, ο δοκιμαστικός σωλήνας πρέπει να μεταφέρεται σε ψυχρότερο λουτρό, όταν η θερμοκρασία του δείγματος διαφέρει κατά 28 °C από τη θερμοκρασία του νέου λουτρού. Σε καμία όμως περίπτωση δεν πρέπει να τοποθετηθεί το δείγμα κατευθείαν στο πιο ψυχρό λουτρό.

Μόλις το δείγμα σταματήσει να ρέει καθώς γέρνουμε το σωλήνα, τότε κρατείται οριζόντιο για 5 sec και παρατηρείται προσεκτικά. Εάν το δείγμα κινηθεί μέσα στα 5 sec, τότε επανατοποθετείται ο δοκιμαστικός σωλήνας μέσα στο λουτρό και επαναλαμβάνεται η δοκιμή μόλις η θερμοκρασία πέσει κατά 3 °C .

Η δοκιμή επαναλαμβάνεται κατά αυτόν το τρόπο μέχρι το δείγμα να σταματήσει τελείως να κινείται, καθώς κρατείται ο σωλήνας σε οριζόντια θέση για 5 sec ακριβώς. Τότε καταγράφεται η ένδειξη του θερμομέτρου και αναφέρεται ως σημείο ροής η θερμοκρασία που είναι κατά 3 °C μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία που καταγράφηκε.

5.9 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Λιπαντικής ικανότητας (ASTM D-6079, ISO 12156-1)

Σκοπός

Αυτή η μέθοδος δοκιμής καλύπτει την αξιολόγηση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμων ντήζελ με χρήση της συσκευής HFRR.

Ορισμός

Λιπαντική ικανότητα είναι ένας ποιοτικός όρος που περιγράφει την ικανότητα ενός υγρού να επηρεάσει την τριβή μεταξύ, και τη φθορά σε, επιφάνειες, σε σχετική κίνηση υπό φορτίο.

Περίληψη

Ένα δείγμα 2 mL του προς εξέταση καυσίμου, τοποθετείται στη δοκιμαστική δεξαμενή της συσκευής HFRR και προσαρμόζεται σε μία από τις πρότυπες θερμοκρασίες (25 ή 60 °C). Η προτιμώμενη θερμοκρασία δοκιμής είναι 60 °C, εκτός εάν υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με την απώλεια καυσίμου λόγω πτητικότητάς του ή την υποβάθμιση του καυσίμου λόγω της θερμοκρασίας.

Όταν η θερμοκρασία του καυσίμου έχει σταθεροποιηθεί, ένας βραχίονας δόνησης που κρατά μια μη περιστρεφόμενη σφαίρα χάλυβα και φορτωμένο με 200 g μάζας χαμηλώνεται έως ότου έρθει σε επαφή με ένα δίσκο δοκιμής εντελώς βυθισμένο στο καύσιμο. Η σφαίρα αυτή εξαναγκάζεται σε τριβή πάνω στο δίσκο με 1-mm διαδρομή με συχνότητα 50 Hz για 75 λεπτά.

Η σφαίρα απομακρύνεται από το βραχίονα δόνησης και καθαρίζεται. Οι διαστάσεις των κύριων και δευτερευόντων αξόνων του ίχνους φθοράς στη σφαίρα μετρούνται υπό μεγέθυνση x100 και καταγράφονται.

Σημασία και χρήση της μεθόδου

Το σύστημα έγχυσης καυσίμου πετρελαιοκινητήρων έχει κάποια εξάρτηση από τις λιπαντικές ιδιότητες του καυσίμου ντήζελ. Η μείωση της διάρκειας ζωής των εξαρτημάτων των κινητήρων, όπως αντλίες έγχυσης καυσίμου ντήζελ και μπεκ, μερικές φορές αποδίδεται στην έλλειψη λιπαντικής ικανότητας σε ένα καύσιμο ντήζελ.

Η συσκευή HFRR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της σχετικής αποτελεσματικότητας καυσίμων ντήζελ για την πρόληψη της φθοράς κάτω από τις προβλεπόμενες συνθήκες δοκιμής. Σύσχέτιση των αποτελεσμάτων των δοκιμών HFRR με επιδόσεις στον τομέα των συστημάτων ψεκασμού καυσίμου diesel δεν έχουν ακόμη καθοριστεί. Αυτή η μέθοδος δοκιμής έχει σχεδιαστεί για να αξιολογήσει τα όρια των ιδιοτήτων λίπανσης. Ενώ οι επιδράσεις του ιξώδους στη λιπαντική ικανότητα σε αυτή τη μέθοδο δοκιμής δεν έχουν εξαλειφθεί πλήρως, έχουν ελαχιστοποιηθεί.

Περιγραφή της διαδικασίας

Καταρχήν πρέπει να ακολουθηθεί σχολαστικά η διαδικασία καθαρισμού πριν από κάθε μέτρηση. Ο δίσκος δοκιμής τοποθετείται, πλήρως βυθισμένος σε αναλυτικό τολουόλιο, πάνω σε συσκευή καθαρισμού με υπερήχους για 7 λεπτά. Έπειτα βυθίζεται σε ακετόνη και γίνεται η ίδια διαδικασία για 2 λεπτά. Αφού βγει, στεγνώνεται με τη βοήθεια ξηραντήρα. Χρησιμοποιώντας λαβίδα τοποθετείται ο δίσκος δοκιμής στη δεξαμενή δοκιμής. Στερεώνεται ο δίσκος δοκιμής στη δεξαμενή δοκιμής και η δεξαμενή δοκιμής στη συσκευή μέτρησης. Χρησιμοποιώντας λαβίδες δοκιμής τοποθετείται η σφαίρα δοκιμής σε θήκη και προσαρμόζεται η θήκη στο βραχίονα που δονείται. Τοποθετούνται 2 ml δείγματος στο λουτρό. Ρυθμίζεται ο ρυθμιστής θερμοκρασίας στους 60 °C και ενεργοποιείται ο θερμαντήρας. Έπειτα ρυθμίζεται το μήκος διαδρομής στο 1 mm και η συχνότητα δόνησης στα 50 Hz.

Όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία, κατεβαίνει ο βραχίονας και κρεμιέται σε αυτόν βάρος

200 g και ξεκινά η δόνηση. Λειτουργεί η δοκιμή για 75 λεπτά. Με την ολοκλήρωση της δοκιμής, απενεργοποιείται η συσκευή δόνησης και ο θερμαντήρας. Σηκώνεται ο βραχίονας δόνησης και αφαιρείται η θήκη της σφαίρας δοκιμής. Ξεπλένεται η σφαίρα δοκιμής με διαλύτη και σημειώνεται η διάμετρο φθοράς στη σφαίρα. Τοποθετείται έπειτα η σφαίρα δοκιμής κάτω από μικροσκόπιο και με x100 μεγέθυνση μετριέται η διάμετρος φθοράς σε μm .

5.10 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Οξύτητας (prEN 14104:2001)

Σκοπός

Αυτό το Ευρωπαϊκό Πρότυπο προδιαγράφει μία ογκομετρική μέθοδο για τον προσδιορισμό της οξύτητας σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, δηλαδή βιοντήζελ, ελαφρώς χρωματισμένων. Στην παρούσα εργασία μετρήθηκαν μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ.

Ορισμός

Οξύτητα ορίζεται ο αριθμός των χιλιοστόγραμματων (mg) υδροξειδίου του καλίου (KOH) που χρειάζεται για να εξουδετερώσει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που υπάρχουν σε 1 γραμμάριο δείγματος. Μονάδα μέτρησης της οξύτητας είναι το χιλιοστόγραμμο KOH ανά γραμμάριο δείγματος.

Περίληψη

Το δείγμα δοκιμής διαλύεται σε μεικτό διαλύτη και ογκομετρείται με διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, χρησιμοποιώντας ως δείκτη φαινολοφθαλείνη, προκειμένου να εντοπιστεί το τελικό σημείο ογκομέτρησης.

Περιγραφή της διαδικασίας

Ζυγίζονται αρχικά 10 γραμμάρια δείγματος που θα μετρηθεί και τοποθετείται σε κωνική φιάλη. Έπειτα διαλύεται το ζυγισμένο δείγμα σε 50 ml μεικτού διαλύτη. Ο μεικτός διαλύτης αποτελείται από διαιθυλαιθέρα και αιθανόλη σε μείγμα 1 προς 1 κατ' όγκο.

Στη συνέχεια προστίθενται στο δείγμα δοκιμής, καθώς ανακινείται, σταγόνες από διάλυμα υδροξειδίου του καλίου το οποίο βρίσκεται μέσα σε προχοΐδα. Η διαδικασία σταματά όταν το δείγμα δοκιμής αλλάξει χρώμα για τουλάχιστον 15 δευτερόλεπτα. Όταν αυτό συμβεί μετριέται πόσο διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, με τη βοήθεια της προχοΐδας μέσα στην οποία βρίσκεται, χρειάστηκε να προστεθεί στο δείγμα για να αλλάξει χρώμα.

Έπειτα με τη βοήθεια του τύπου $\text{Acid number} = 56,1 \cdot V \cdot c / m$ υπολογίζεται η οξύτητα. Το V είναι ο όγκος του διαλύματος υδροξειδίου του καλίου που χρησιμοποιήθηκε. Το c είναι η συγκέντρωση, σε moles ανα λίτρο, του διαλύματος υδροξειδίου του καλίου που χρησιμοποιήθηκε. Το m είναι η μάζα του δείγματος δοκιμής που μετρήθηκε. Το αποτέλεσμα έχει μονάδα μέτρησης τα χιλιοστόγραμμο υδροξειδίου του καλίου προς γραμμάριο δείγματος, $\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$.

Η δοκιμή επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα κατά τον ίδιο τρόπο.

5.11 Πρότυπη μέθοδος υπολογισμού Οξειδωτικής σταθερότητας για μίγματα ντήζελ και βιοντήζελ (EN 15751:2009)

Σκοπός

Αυτό το Ευρωπαϊκό πρότυπο καθορίζει μια μέθοδο δοκιμής για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του ντήζελ. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε βιοντήζελ που προορίζονται για χρήση ως βιοκαύσιμο ή σε μίγματα βιοντήζελ με ντήζελ, τα οποία περιέχουν τουλάχιστον 2% βιοντήζελ.

Ορισμός

Σε αυτή τη μέθοδο μετριέται η περίοδος επώασης, δηλαδή η χρονική περίοδος που ξεκινά όταν ξεκινήσει η μέτρηση και τελειώνει όταν ο σχηματισμός προϊόντων οξείδωσης αρχίζει να αυξάνεται γρήγορα. Αυτή η περίοδος επώασης καλείται οξειδωτική σταθερότητα μετρούμενη με τη συγκεκριμένη μέθοδο σε ώρες.

Η σταθερότητα στην οξείδωση είναι μια σημαντική ιδιότητα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων γιατί καθορίζει τις πιθανότητες αποθήκευσης του καυσίμου. Λόγω της διαφορετικής χημικής δομής και της υψηλής δραστηριότητας του βιοντήζελ σε σχέση με τα μεσαία αποστάγματα του πετρελαίου, οι μεθυλεστέρες υπόκεινται περισσότερο σε οξείδωση και κυρίως αυτοοξείδωση.

Περιγραφή της διαδικασίας

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ονομάζεται Rancimat και η μέθοδος καλείται και μέθοδος Rancimat. Δείγματα 10 g υφίστανται γήρανση σε σταθερή θερμοκρασία (95 °C, 110 °C, 120 °C) διαπερνώντας ροή αέρα με ρυθμό 10 l/h. Η ροή αέρα περνάει μέσω ενός κελιού μέτρησης που είναι γεμάτο με απεσταγμένο νερό. Εκεί προσδιορίζεται συνεχώς η αγωγιμότητα και καταγράφεται αυτόματα. Κατά τη διεργασία της οξείδωσης σχηματίζονται πτητικά οξέα. Στο τέλος της περιόδου γήρανσης η αγωγιμότητα αυξάνει γρήγορα. Η περίοδος έως αυτό το σημείο ονομάζεται “περίοδος επώασης Rancimat”. Οι τιμές RIP (Rancimat Induction Period) αντιπροσωπεύουν την σταθερότητα του δείγματος στην οξείδωση και όσο μεγαλύτερες είναι τόσο δυσκολότερα οξειδώνεται αυτό.[15]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο

Αποτελέσματα Μετρήσεων

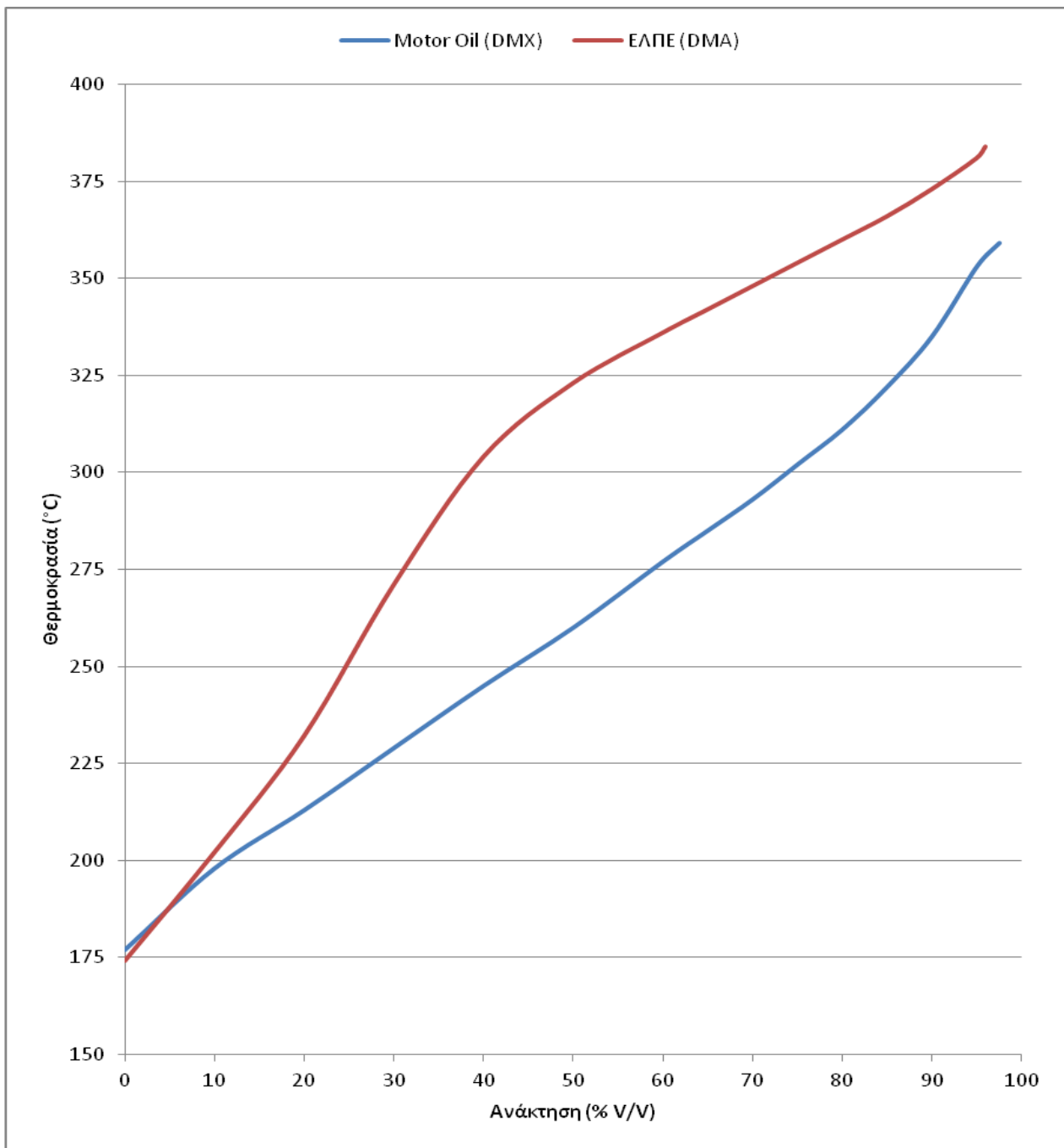
6.1 Ατμοσφαιρική Απόσταξη ASTM D-86, ISO 12185

Στα παρακάτω διαγράμματα και πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόσταξης στα δύο καύσιμα βάσης (Motor oil και ΕΛΠΕ), καθώς και στα μίγματα που εξετάστηκαν με περιεκτικότητες 0,5%, 1%, 2%, 5% σε biodiesel. Έγιναν 2 μετρήσεις, με απόσταση 11 μηνών μεταξύ τους, σε όλα τα δείγματα.

1η Μέτρηση-Καύσιμα βάσης

	Motor Oil (DMX)	ΕΛΠΕ (DMA)
V (ml)	T (°C)	T (°C)
IBP	177	174
10	198	202
20	213	232
30	229	271
40	245	304
50	260	323
60	277	336
65	285	342
70	293	348
75	302	354
80	311	360
85	322	366
90	335	373
95	353	381
FBP	359	384
Όγκος αποστάγματος	97,5	96
Υπόλειμμα	1,6	3,8
Απώλειες	0,9	0,2

Οι καμπύλες απόσταξης της πρώτης μέτρησης των βασικών καυσίμων παρατίθενται στο διάγραμμα 6.1.

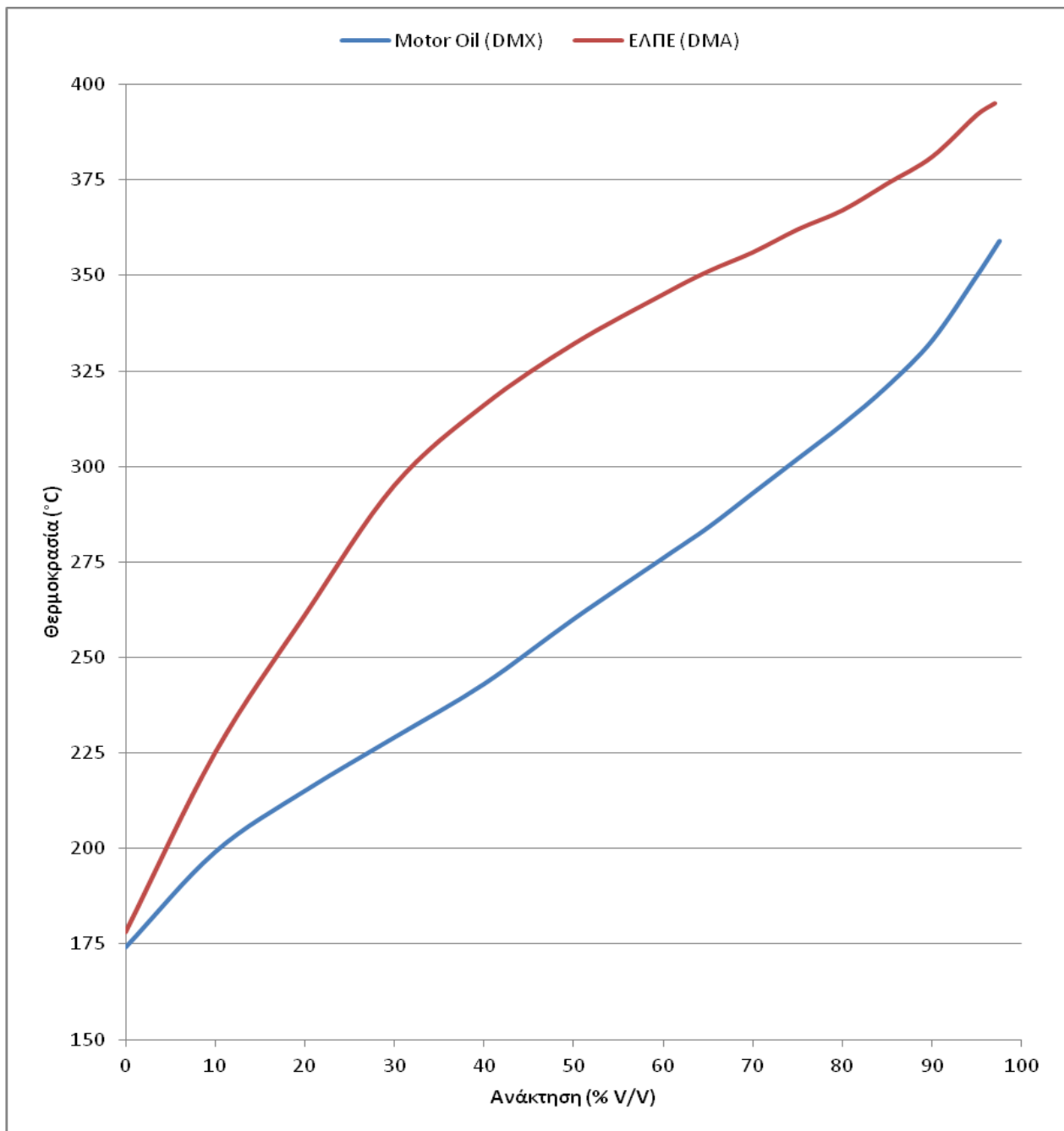


Διάγραμμα 6.1 Καμπύλη απόσταξης βασικών καυσίμων (1^η μέτρηση)

2η Μέτρηση-Καύσιμα βάσης

	Motor Oil (DMX)	ΕΛΠΕ (DMA)
V (ml)	T (°C)	T (°C)
IBP	174	178
10	199	225
20	215	261
30	229	295
40	243	316
50	260	332
60	276	345
65	284	351
70	293	356
75	302	362
80	311	367
85	321	374
90	333	381
95	350	392
FBP	359	395
Όγκος αποστάγματος	97,5	97
Υπόλειμμα	2	2,6
Απώλειες	0,5	0,4

Οι καμπύλες απόσταξης της δεύτερης μέτρησης των βασικών καυσίμων παρατίθεται στο διάγραμμα 6.2



Διάγραμμα 6.2 Καμπύλη απόσταξης βασικών καυσίμων (2^η μέτρηση)

Από τις καμπύλες απόσταξης των βασικών καυσίμων παρατηρείται το DMX να ανεβάζει θερμοκρασία γραμμικά και να αποστάζει σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια της απόσταξης και από την άλλη το DMA να ξεκινάει από το ίδιο σχεδόν αρχικό σημείο ζέσης και να ανεβαίνει γρήγορα η θερμοκρασία απόσταξης μέχρι να αποστάζει το 40% περίπου του δείγματος. Έπειτα συνεχίζει γραμμικά και αυτό. Επίσης παρατηρούνται μικρές διαφορές ανάμεσα στις μετρήσεις του DMX καυσίμου, ενώ λίγο πιο αισθητές διαφορές ανάμεσα σε αυτές του DMA.

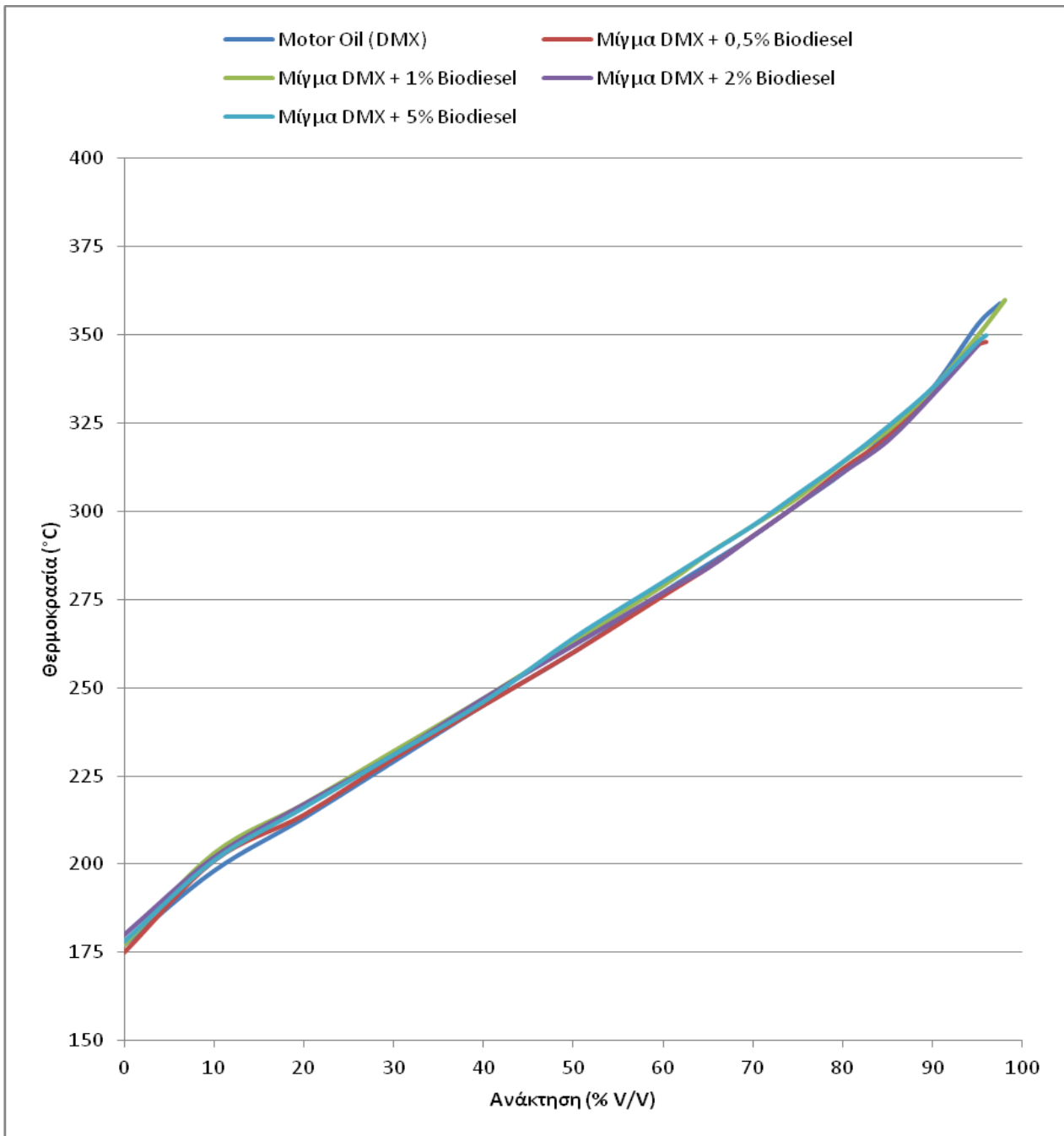
Μετρήσεις του DMX με προσθήκη βιοντίζελ.

1η Μέτρηση Μίγματα DMX - Biodiesel

	Μίγμα Motor oil + 0,5% Biodiesel	Μίγμα Motor oil + 1% Biodiesel	Μίγμα Motor oil + 2% Biodiesel	Μίγμα Motor oil + 5% Biodiesel
V (ml)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
IBP	175	177	180	178
10*	201	203	202	201
20	214	217	217	216
30	230	232	231	231
40	245	247	247	246
50*	260	263	262	264
60	276	279	277	280
65	284	288	284	288
70	293	296	293	296
75	302	304	302	305
80	312	314	311	314
85	321	323	320	324
90*	334	335	333	335
95	347	350	347	348
FBP	348	360	360	350
Όγκος αποστάγματος	96	98	98	96
Υπόλειμμα	1,8	1,8	1,8	2,2
Απώλειες	2,2	0,2	0,2	1,8

**Με έντονα γράμματα έχουν σημειωθεί τα ποσοστά ανάκτησης στα οποία μετρείται η θερμοκρασία για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου.*

Οι καμπύλες απόσταξης της πρώτης μέτρησης του βασικού DMX καυσίμου μαζί με τα μίγματα αυτού παρατίθεται στο διάγραμμα 6.3



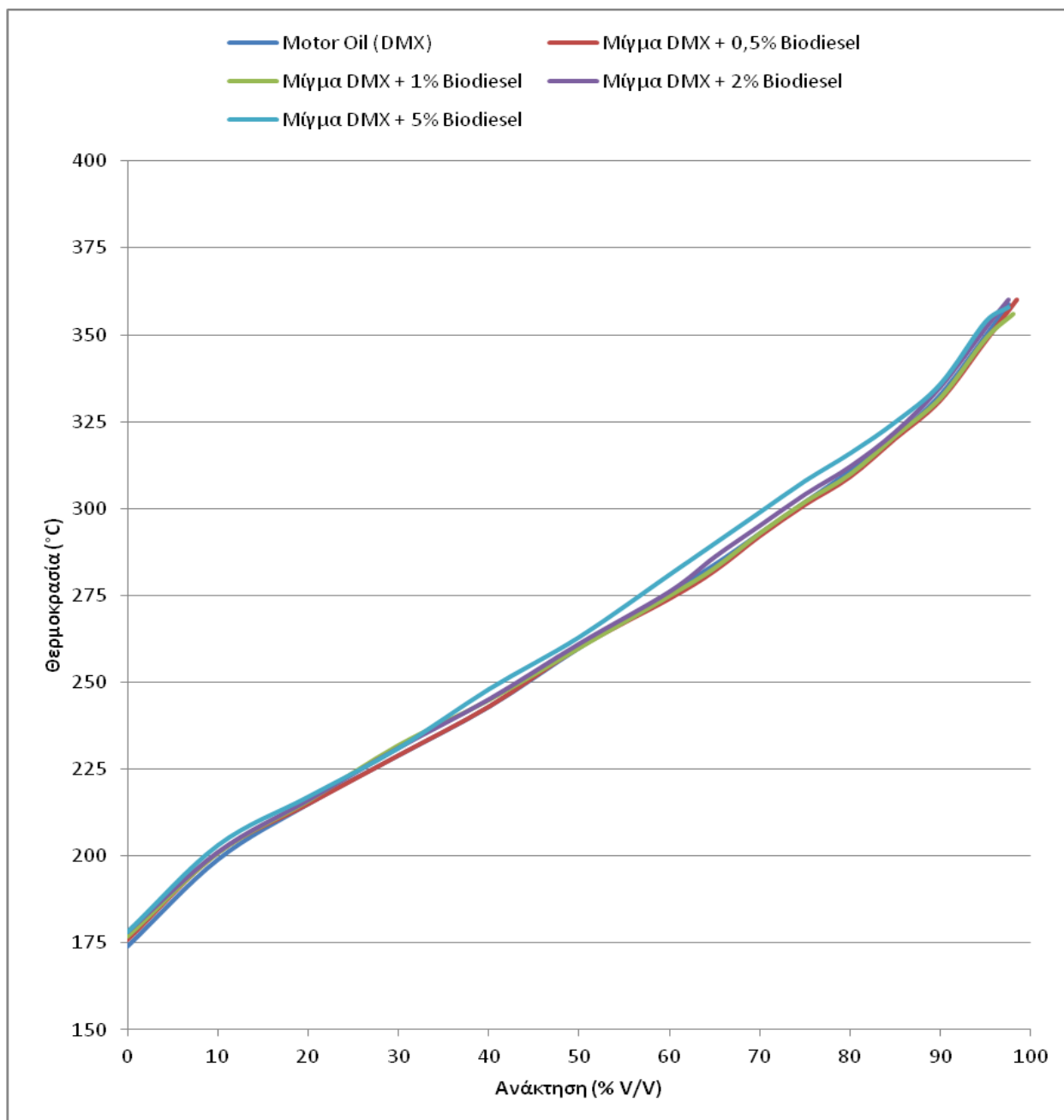
Διάγραμμα 6.3 Καμπύλη απόσταξης DMX καυσίμου και των μιγμάτων του (1^η μέτρηση)

2η Μέτρηση Μίγματα DMX - Biodiesel

	Μίγμα Motor oil + 0,5% Biodiesel	Μίγμα Motor oil + 1% Biodiesel	Μίγμα Motor oil + 2% Biodiesel	Μίγμα Motor oil + 5% Biodiesel
V (ml)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
IBP	176	177	178	178
10*	201	201	201	203
20	215	216	216	217
30	229	232	231	231
40	243	245	245	248
50*	260	260	264	263
60	274	275	276	281
65	282	283	286	290
70	292	293	295	299
75	301	302	304	308
80	309	310	312	316
85	320	321	322	325
90*	331	332	335	336
95	348	349	352	354
FBP	360	356	360	358
Όγκος αποστάγματος	98,5	98	97,5	97,5
Υπόλειμμα	1,4	1,9	2	1,9
Απώλειες	0,1	0,1	0,5	0

**Με έντονα γράμματα έχουν σημειωθεί τα ποσοστά ανάκτησης στα οποία μετρίεται η θερμοκρασία για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου.*

Οι καμπύλες απόσταξης της δεύτερης μέτρησης του βασικού DMX καυσίμου μαζί με τα μίγματα αυτού παρατίθεται στο διάγραμμα 6.4.



Διάγραμμα 6.4 Καμπύλη απόσταξης DMX καυσίμου και των μιγμάτων του (2^η μέτρηση)

Παρατηρήσεις στην απόσταξη των μιγμάτων DMX με βιοντήζελ.

Όσον αφορά το αρχικό σημείο ζέσης παρατηρούνται ελάχιστες διαφορές. Παρατηρείται μια αυξητική τάση και στις δύο μετρήσεις καθώς αυξάνεται η προσθήκη βιοντήζελ, η οποία ξεκινά από 174 °C με μηδενική προσθήκη και φτάνει τους 178 °C με 2% και 5% προσθήκη.

Όσον αφορά το τελικό σημείο ζέσης παρατηρείται μια σταθερή κατάσταση με εξαίρεση 2 αποτελέσματα της 1ης μέτρησης όπου σταμάτησε η απόσταξη στο 96% με τελικό σημείο ζέσης τους 350 °C περίπου. Σε γενικές γραμμές όμως δεν παρατηρείται αξιόλογη μεταβολή όπως φαίνεται καθαρότερα από τα αποτελέσματα της δεύτερης μέτρησης στο τελικό σημείο ζέσης, σε σχέση με αυτό της μηδενικής προσθήκης. Δηλαδή έχουμε 359 °C τελικό σημείο ζέσης για το καύσιμο βάσης και 360 °C για το καύσιμο με προσθήκη 5% βιοντήζελ.

Γενικότερα παρατηρείται ότι οι διαφορές στις θερμοκρασίες μεταξύ των μετρήσεων σε όλα τα ποσοστά προσθήκης βιοντήζελ για το DMX καύσιμο είναι μέσα στα όρια επαναληψιμότητας της μεθόδου και συνεπώς δεν υπάρχει μεταβολή στα χαρακτηριστικά της απόσταξης λόγω της προσθήκης βιοντήζελ σε ποσοστά έως 5%.

Από τις καμπύλες παρατηρείται μια γραμμικότητα που τις χαρακτηρίζει και ένας σχετικά σταθερός ρυθμός απόσταξης. Επίσης παρατηρούνται, ιδιαίτερα από την καμπύλη της δεύτερης μέτρησης, ελάχιστες διαφορές μεταξύ των προσθηκών 0%-0,5%-1%-2%. Και μια μικρή διαφορά με την καμπύλη της προσθήκης με 5% βιοντήζελ. Αποστάζει λίγο υψηλότερα από τις άλλες, οι οποίες δείχνουν πιο ανεπηρέαστες από την παρουσία βιοντήζελ στη σύνθεσή τους.

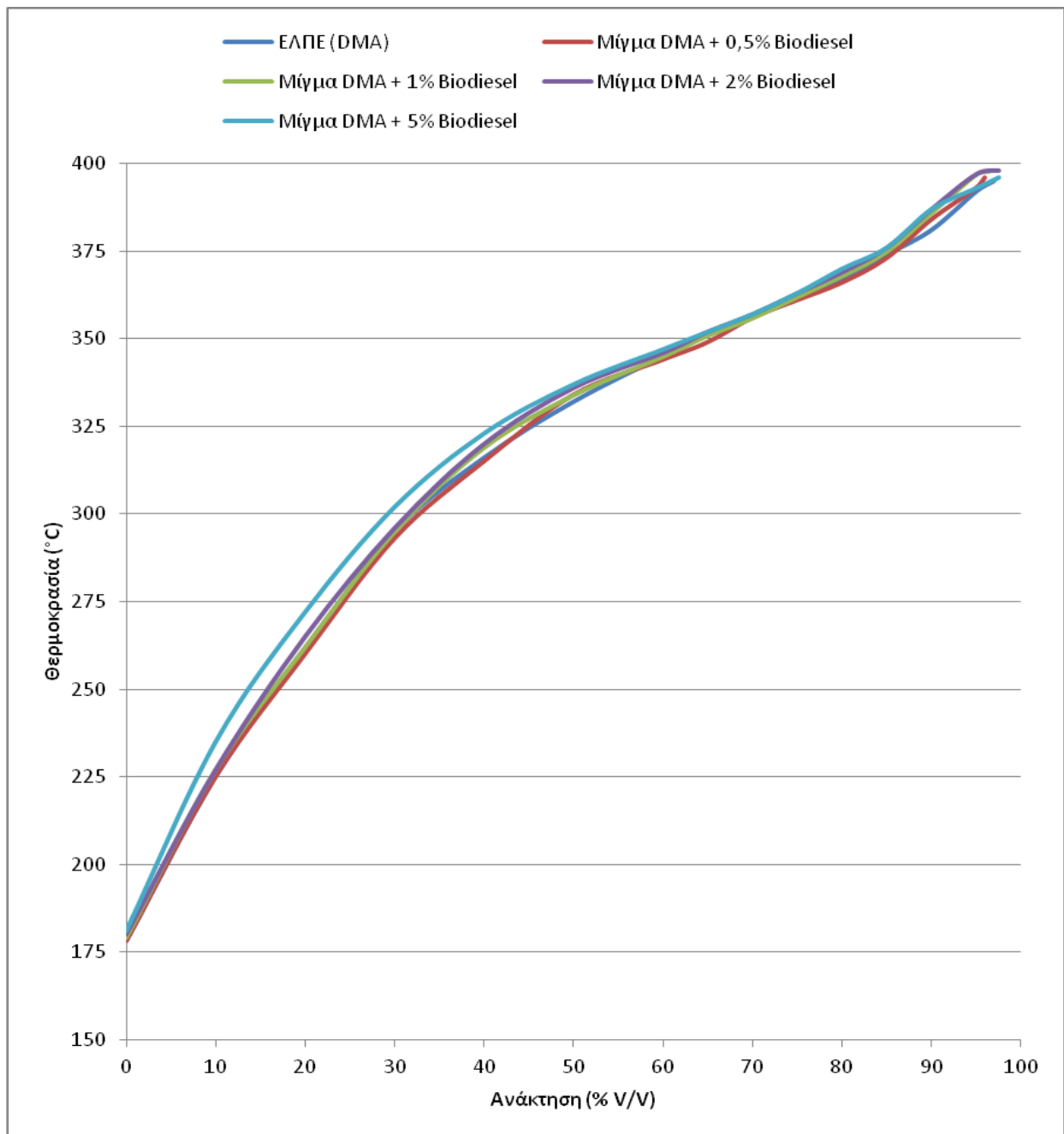
Ακολούθως παρατίθενται οι μετρήσεις των μιγμάτων με την προσθήκη του δεύτερου καυσίμου (DMA).

1η Μέτρηση Μίγματα DMA - Biodiesel

	Μίγμα ΕΛΠΕ + 0,5% Biodiesel	Μίγμα ΕΛΠΕ + 1% Biodiesel	Μίγμα ΕΛΠΕ + 2% Biodiesel	Μίγμα ΕΛΠΕ + 5% Biodiesel
V (ml)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
IBP	178	179	180	181
10	225	227	227	235
20	260	262	265	272
30	293	295	296	302
40	315	319	320	323
50	334	334	336	337
60	344	345	346	347
65	349	351	352	352
70	356	356	357	357
75	361	362	363	363
80	366	368	369	370
85	373	375	376	376
90	384	386	387	387
95	393	397	397	393
FBP	396	398	398	396
Όγκος αποστάγματος	96	96,5	97,5	95,5
Υπόλειμμα	3	2,4	2	3,3
Απώλειες	1	1,1	0,5	1,2

**Με έντονα γράμματα έχουν σημειωθεί τα ποσοστά ανάκτησης στα οποία μετρείται η θερμοκρασία για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου.*

Οι καμπύλες της πρώτης μέτρησης του βασικού DMA καυσίμου μαζί με τα μίγματα αυτού παρατίθενται στο διάγραμμα 6.5.

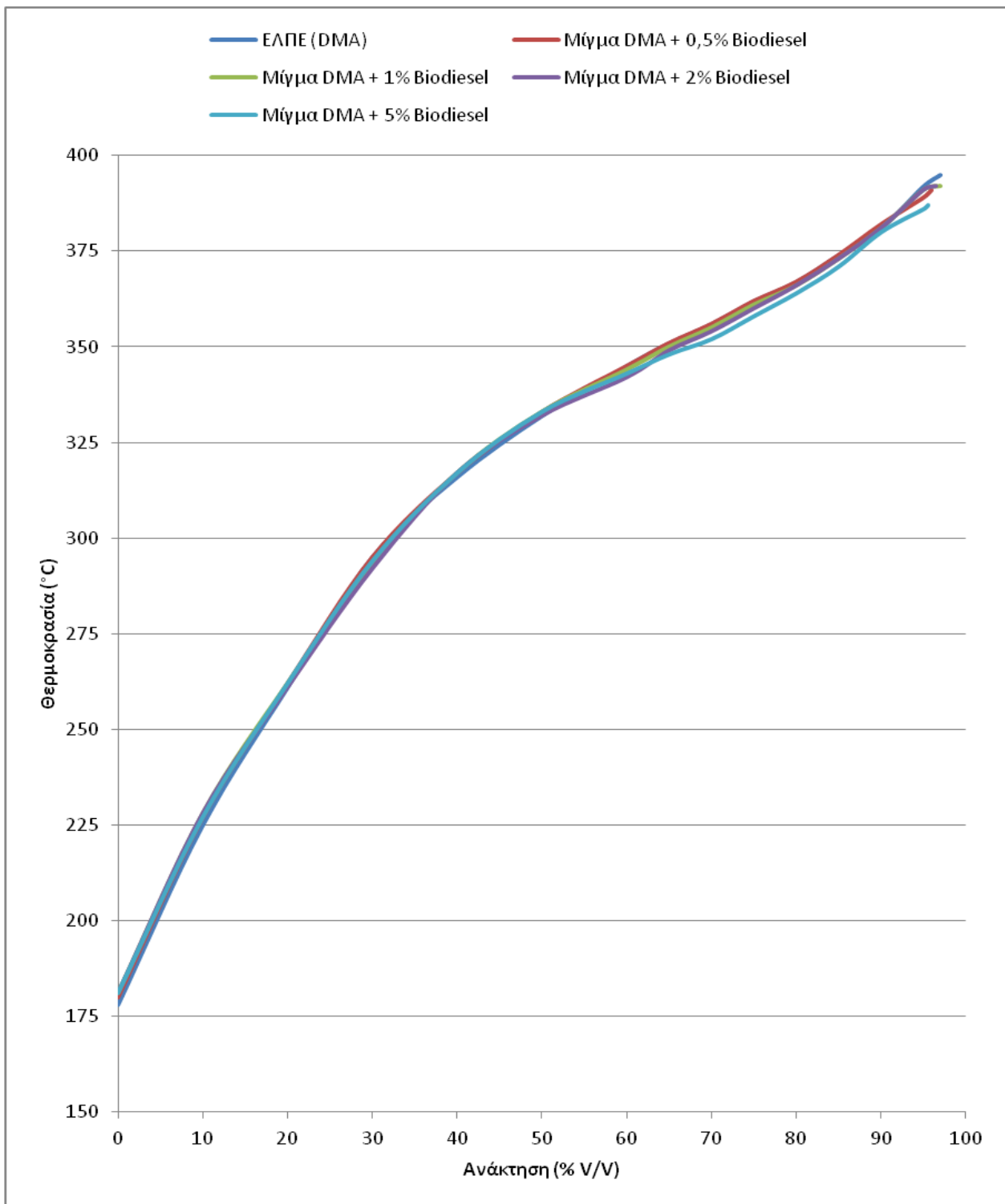


Διάγραμμα 6.5 Καμπύλη απόσταξης DMA καυσίμου και των μιγμάτων του (1^η μέτρηση)

2η Μέτρηση Μίγματα DMA - Biodiesel

	Μίγμα ΕΛΠΕ + 0,5% Biodiesel	Μίγμα ΕΛΠΕ + 1% Biodiesel	Μίγμα ΕΛΠΕ + 2% Biodiesel	Μίγμα ΕΛΠΕ + 5% Biodiesel
V (ml)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
IBP	180	181	181	181
10	227	228	228	227
20	262	262	261	262
30	295	293	292	294
40	317	317	317	317
50	333	333	332	333
60	345	344	342	343
65	351	350	349	348
70	356	355	354	352
75	362	361	360	358
80	367	366	366	364
85	374	373	373	371
90	382	381	381	380
95	389	391	391	386
FBP	391	392	392	388
Όγκος αποστάγματος	96	97	96,5	95,5
Υπόλειμμα	3,9	2,8	3,3	4,4
Απώλειες	0,1	0,2	0,2	0,1

Οι καμπύλες της δεύτερης μέτρησης του βασικού DMA καυσίμου μαζί με τα μίγματα αυτού παρατίθεται στο διάγραμμα 6.6.



Διάγραμμα 6.6 Καμπύλη απόσταξης DMA καυσίμου και των μιγμάτων του (2^η μέτρηση)

Παρατηρήσεις στην απόσταξη των μιγμάτων DMA με βιοντήζελ.

Στην πρώτη μέτρηση παρατηρείται αρχικό σημείο ζέσης αυξανόμενο ανάλογα με την αύξηση της προσθήκης και διαφορά περίπου 3°C της μηδενικής προσθήκης (της δεύτερης μέτρησης μηδενικής προσθήκης καθώς τη θεωρήσαμε πιο αντιπροσωπευτική) από αυτήν του 5% (178°C – 181°C). Στο τελικό σημείο ζέσης παρατηρείται μια ελάχιστη μεταβολή από τη μηδενική προσθήκη της τάξεως των 2 °C σε όλες περίπου τις μη μηδενικές προσθήκες. Οι όγκοι αποστάγματος είναι περίπου ίδιοι με της μηδενικής προσθήκης συνεπώς δικαιολογείται η σύγκριση και η διαφορά που παρουσιάζουν στο τελικό σημείο ζέσης.

Στη δεύτερη μέτρηση στα μίγματα παρατηρείται περαιτέρω άνοδος του αρχικού σημείου ζέσης για την προσθήκη με 0,5% και με 1% βιοντήζελ στους 180 °C και 181 °C αντίστοιχα αλλά σταθεροποίηση αυτών με 2% και 5% προσθήκη στους 181 °C, σε σχέση με την πρώτη μέτρηση. Σε σχέση λοιπόν με τη μηδενική προσθήκη υπάρχει σταθερή διαφορά σχεδόν 3 °C στο αρχικό σημείο ζέσης. Για το τελικό σημείο ζέσης παρατηρούνται ίδιες τιμές ανάμεσα στα μίγματα αλλά μικρότερες σε σχέση με την προηγούμενη μέτρηση της τάξης των 8-10 °C. Σε σχέση με τη μηδενική προσθήκη παρατηρούνται λίγο μικρότερες θερμοκρασίες σημείου τελικής ζέσης. Όμως παρατηρείται μικρότερος όγκο αποστάγματος από τη μηδενική προσθήκη πράγμα που δικαιολογεί τα μικρότερα τελικά σημεία ζέσης.

Γενικότερα δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στις μετρήσεις των θερμοκρασιών ανάμεσα στο βασικό DMA καύσιμο και τα μίγματα με προσθήκη βιοντήζελ έως και 5%. Οι διαφορές που υπάρχουν βρίσκονται μέσα στα όρια επαναληψιμότητας της μεθόδου και δεν προκαλούν μεταβολή στα χαρακτηριστικά της απόσταξης.

Όσον αφορά τις καμπύλες παρατηρείται ότι και στις δύο μετρήσεις υπάρχουν ελάχιστες διαφορές ανάμεσα στα μίγματα. Στο πρώτο διάγραμμα ξεχωρίζει ελάχιστα η καμπύλη του 5% προσθήκης. Ακολουθούν όλες την ίδια μορφή με τη μηδενική ανεβάζοντας πιο γρήγορα τη θερμοκρασία στην αρχή έως περίπου να αποσταχθεί το 60% του δείγματος και έπειτα συνεχίζουν πιο σταθερά.

6.2 Πυκνότητα - Ιξώδες

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μετρήσεις κινηματικού ιξώδους στους 40 °C και πυκνότητας στους 15 °C για τα καύσιμα βάσης και για μίγματα με τα ποσοστά προσθήκης που μελετήθηκαν.

Οι μετρήσεις έγιναν τέσσερις φορές σε διαστημα 15 μηνών για να παρατηρηθεί και η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στην πυκνότητα και το ιξώδες των μίγμάτων ντήζελ - βιοντήζελ. Η πρώτη μέτρηση έγινε το Φεβρουάριο 2011, η επόμενη το Μάιο 2011, η τρίτη τον Ιούλιο 2011 και η τελευταία, 10 μήνες μετά την τρίτη, το Μάιο 2012.

1η Μέτρηση

	Πυκνότητα (g/cm ³)	Κινηματικό Ιξώδες (mm ² / s)
Καύσιμο βάσης Motor oil (DMX)	0,8365	2,57
Καύσιμο βάσης ΕΛΠΕ (DMA)	0,8506	5,93
Βιοντήζελ	0,8849	4,24
Μίγμα Motor oil + 0,5% Βιοντήζελ	0,8365	2,55
Μίγμα Motor oil + 1% Βιοντήζελ	0,8373	2,55
Μίγμα Motor oil + 2% Βιοντήζελ	0,8375	2,56
Μίγμα Motor oil + 5% Βιοντήζελ	0,8381	2,6
Μίγμα ΕΛΠΕ + 0,5% Βιοντήζελ	0,8509	5,91
Μίγμα ΕΛΠΕ + 1% Βιοντήζελ	0,8514	5,89
Μίγμα ΕΛΠΕ + 2% Βιοντήζελ	0,8517	5,86
Μίγμα ΕΛΠΕ + 5% Βιοντήζελ	0,8525	5,76

2η Μέτρηση

	Πυκνότητα (g/cm ³)	Κινηματικό Ιξώδες (mm ² / s)
Καύσιμο βάσης Motor oil (DMX)	0,8366	2,55
Καύσιμο βάσης ΕΛΠΕ (DMA)	0,8510	5,93
Βιοντήζελ	0,8850	4,24
Μίγμα Motor oil + 0,5% Βιοντήζελ	0,8366	2,56
Μίγμα Motor oil + 1% Βιοντήζελ	0,8371	2,56
Μίγμα Motor oil + 2% Βιοντήζελ	0,8374	2,57
Μίγμα Motor oil + 5% Βιοντήζελ	0,8388	2,61
Μίγμα ΕΛΠΕ + 0,5% Βιοντήζελ	0,8511	5,91
Μίγμα ΕΛΠΕ + 1% Βιοντήζελ	0,8514	5,89
Μίγμα ΕΛΠΕ + 2% Βιοντήζελ	0,8515	5,87
Μίγμα ΕΛΠΕ + 5% Βιοντήζελ	0,8526	5,79

3η Μέτρηση

	Πυκνότητα (g/cm ³)	Κινηματικό Ιξώδες (mm ² / s)
Καύσιμο βάσης Motor oil (DMX)	0,8366	2,56
Καύσιμο βάσης ΕΛΠΕ (DMA)	0,8511	5,93
Βιοντήζελ	0,8850	4,24
Μίγμα Motor oil + 0,5% Βιοντήζελ	0,8365	2,57
Μίγμα Motor oil + 1% Βιοντήζελ	0,8366	2,59
Μίγμα Motor oil + 2% Βιοντήζελ	0,8368	2,61
Μίγμα Motor oil + 5% Βιοντήζελ	0,8379	2,63
Μίγμα ΕΛΠΕ + 0,5% Βιοντήζελ	0,8511	5,89
Μίγμα ΕΛΠΕ + 1% Βιοντήζελ	0,8512	5,88
Μίγμα ΕΛΠΕ + 2% Βιοντήζελ	0,8514	5,87
Μίγμα ΕΛΠΕ + 5% Βιοντήζελ	0,8518	5,79

4η Μέτρηση

	Πυκνότητα (g/cm ³)	Κινηματικό Ιξώδες (mm ² / s)
Καύσιμο βάσης Motor oil (DMX)	0,8359	2,55
Καύσιμο βάσης ΕΛΠΕ (DMA)	0,8513	5,95
Βιοντήζελ	0,8849	4,24
Μίγμα Motor oil + 0,5% Βιοντήζελ	0,8364	2,57
Μίγμα Motor oil + 1% Βιοντήζελ	0,8373	2,57
Μίγμα Motor oil + 2% Βιοντήζελ	0,8381	2,6
Μίγμα Motor oil + 5% Βιοντήζελ	0,8382	2,62
Μίγμα ΕΛΠΕ + 0,5% Βιοντήζελ	0,8511	5,89
Μίγμα ΕΛΠΕ + 1% Βιοντήζελ	0,8512	5,89
Μίγμα ΕΛΠΕ + 2% Βιοντήζελ	0,8515	5,88
Μίγμα ΕΛΠΕ + 5% Βιοντήζελ	0,8519	5,79

Παρατηρήσεις στις μετρήσεις του ιξώδους και της πυκνότητας.

Σύμφωνα με την θεωρία η πυκνότητα ενός μίγματος θα ισούται με τα γινόμενα των πυκνοτήτων των επιμέρους συστατικών του με την κατά βάρος συγκέντρωσή τους.

$$\rho_{12} = x \cdot \rho_1 + (1-x) \rho_2$$

Γνωρίζοντας την κατά βάρος σύσταση των μιγμάτων καθώς και τις πυκνότητες των καυσίμων βάσης μπορεί να υπολογιστεί η θεωρητική πυκνότητα όλων των μιγμάτων. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ της πειραματικής και της υπολογισθείσας πυκνότητας ήταν πολύ μικρές. Επιβεβαιώθηκε πως τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την συσκευή μέτρησης δεν είχαν κάποια σημαντική απόκλιση.

Σε σχέση με τις επιταγές του ISO 8217:2010 σε όλες τις μετρήσεις και σε όλα τα μίγματα

καθώς και τα καύσιμα βάσης δεν υπάρχουν αποκλίσεις από τα όρια των κατηγοριών DMX-DMA.

Για τα DMX καύσιμα το άνω όριο του κινηματικού ιξώδους είναι $5,5 \text{ mm}^2 / \text{sec}$ και το κάτω όριο είναι $1,4 \text{ mm}^2 / \text{sec}$. Το βασικό DMX καύσιμο μετρήθηκε όλες τις φορές μέσα στα όρια και τα μίγματα με βιοντήζελ επίσης.

Όταν αύξανε το ποσοστό προσθήκης παρατηρήθηκε αύξηση κινηματικού ιξώδους για το DMX καύσιμο. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς το βιοκαύσιμο που χρησιμοποιήθηκε έχει σαφώς μεγαλύτερο κινηματικό ιξώδες από το βασικό καύσιμο.

Για τα DMA καύσιμα το άνω όριο του κινηματικού ιξώδους είναι $6,0 \text{ mm}^2 / \text{sec}$ και το κάτω όριο είναι $2,0 \text{ mm}^2 / \text{sec}$. Το βασικό DMA καύσιμο και τα μίγματα μετρήθηκαν όλες τις φορές μέσα στα όρια.

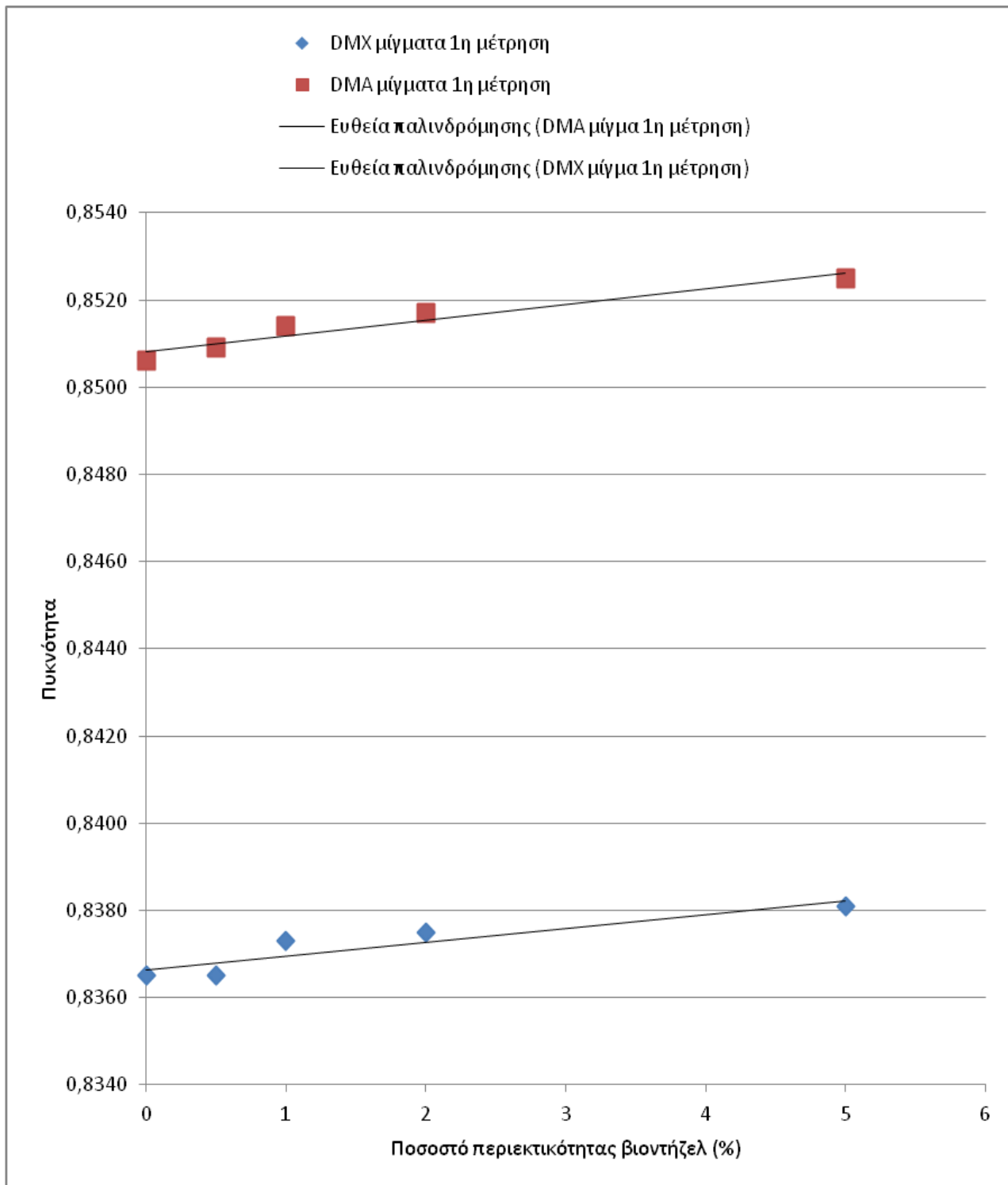
Όσο αύξανε το ποσοστό προσθήκης τόσο μειωνόταν το κινηματικό ιξώδες. Αυτό είναι αποδεκτό καθώς το κινηματικό ιξώδες του βιοκαυσίμου μετρήθηκε μικρότερο αυτού του DMA καυσίμου βάσης.

Όσον αφορά την πυκνότητα για την κατηγορία DMA το όριο είναι $0,89 \text{ g/m}^3$, ενώ για την κατηγορία DMX δεν υπάρχει όριο. Και τα δυο καύσιμα βάσης βρίσκονται κάτω από το όριο του ISO. Επίσης και τα μίγματα που μελετήθηκαν βρίσκονται κι αυτά κάτω από το ανώτατο όριο. Συνεπώς πληρούν τις προδιαγραφές του ISO 8217 για την πυκνότητα. ***Η πυκνότητα είχε αυξητικές τάσεις και στις δυο κατηγορίες μιγμάτων ανάλογα το ποσοστό προσθήκης. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η πυκνότητα του βιοκαυσίμου το οποίο προσθέσαμε είναι μεγαλύτερη.***

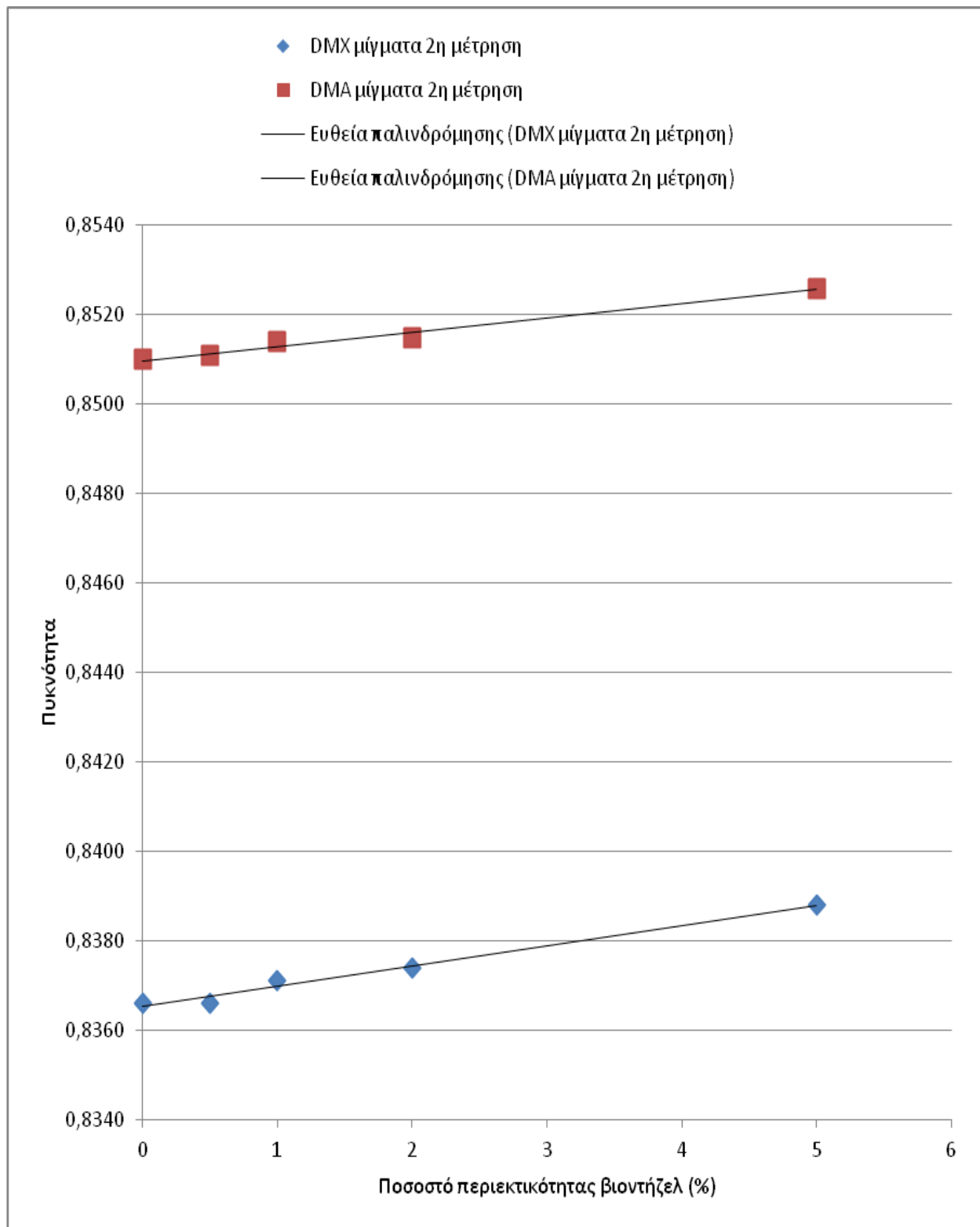
Συνεπώς η προσθήκη βιοντήζελ στα συγκεκριμένα ποσοστά δεν επηρέασε την κατηγοριοποίησή τους. Τα μίγματα DMX - biodiesel ανήκουν στην DMX κατηγορία και τα μίγματα DMA - biodiesel στην κατηγορία DMA, για τα ποσοστά προσθήκης που μελετήθηκαν, όσον αφορά το ιξώδες και την πυκνότητα.

Όσον αφορά την επίδραση του χρόνου στα μίγματα παρατηρείται μια ελάχιστη μεταβολή και στις πυκνότητες και στα ιξώδη που μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

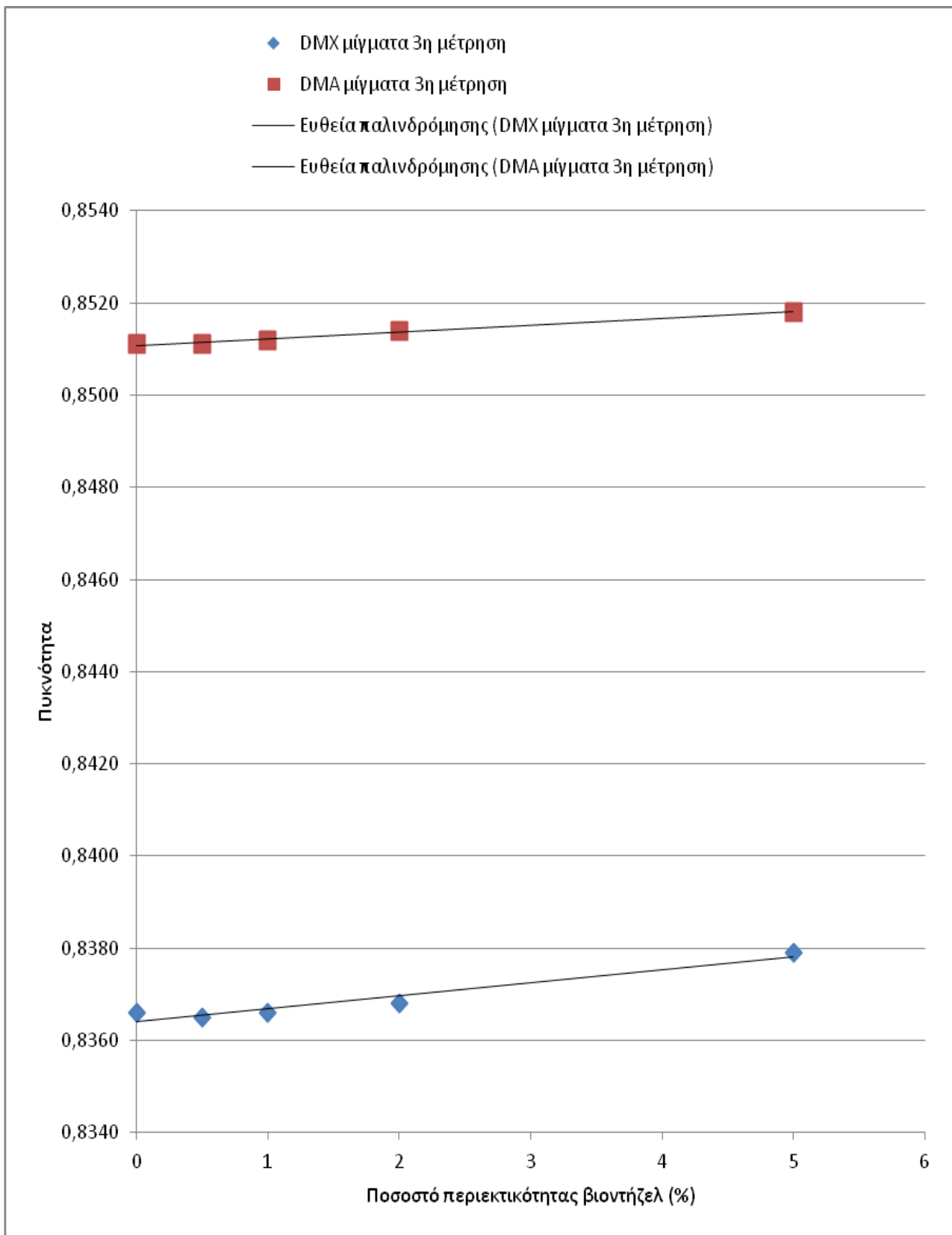
Παρακάτω παρατίθενται σε διαγράμματα (6.7α-δ, 6.8α-δ) οι μεταβολές πυκνότητας και ιξώδους ανάλογα με το ποσοστό προσθήκης και μπορούν να φανούν καλύτερα και γραφικά οι τάσεις ανόδου της πυκνότητας και για τα δύο καύσιμα και αντίστοιχα οι τάσεις για το ιξώδες μέσω των καμπυλών παλινδρόμησης.



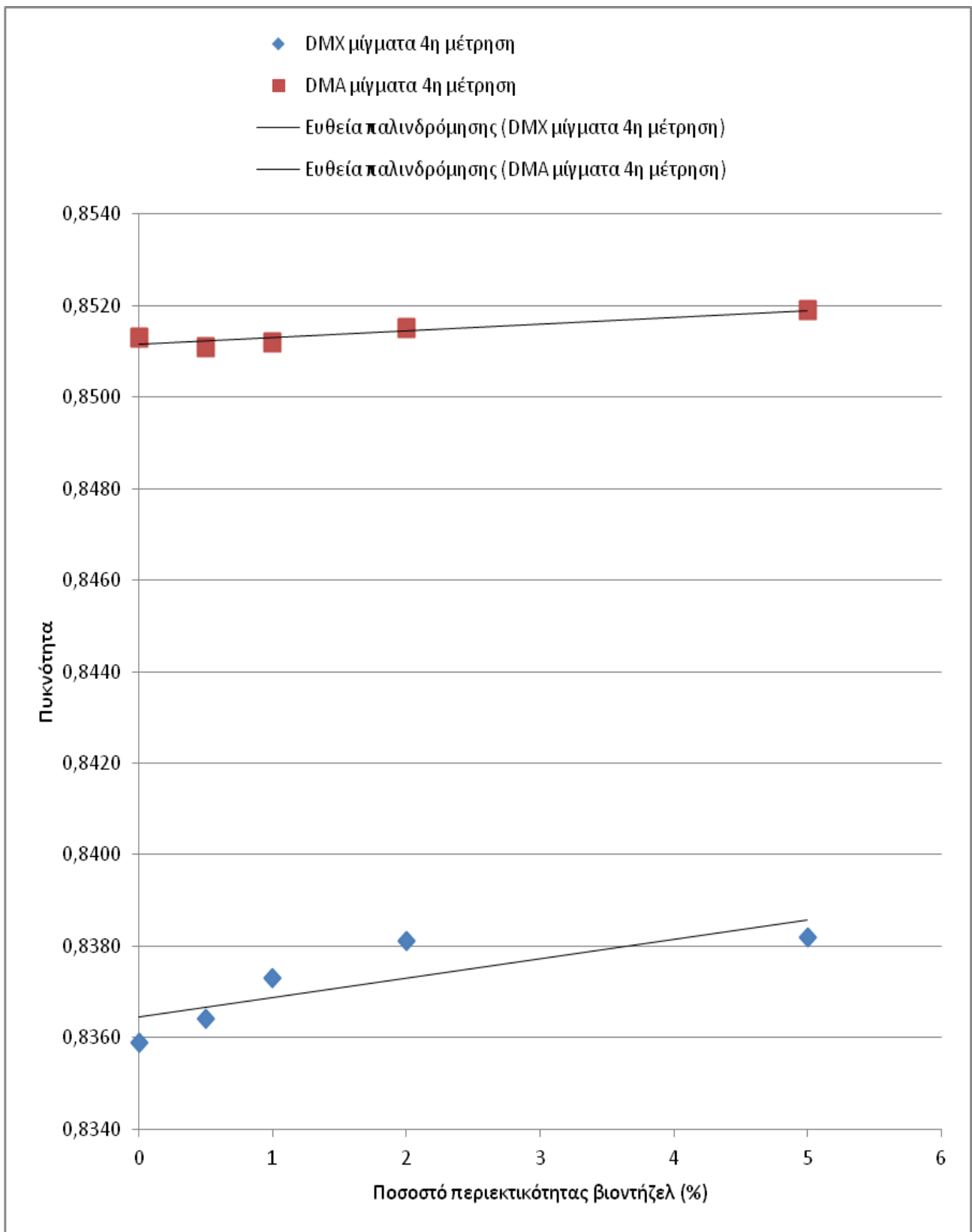
Διάγραμμα 6.7α Μεταβολή πυκνότητας ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ



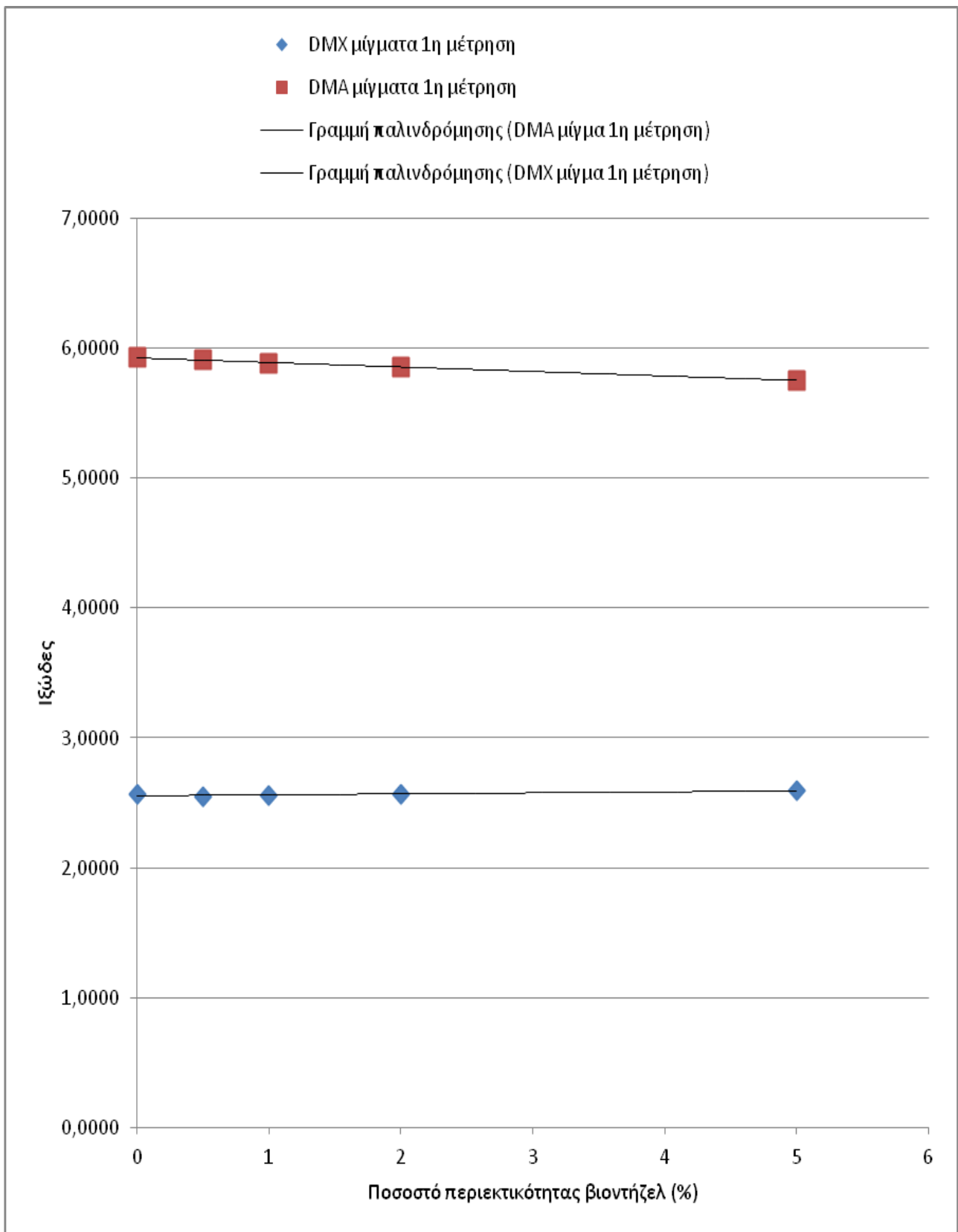
Διάγραμμα 6.7β Μεταβολή πυκνότητας ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ



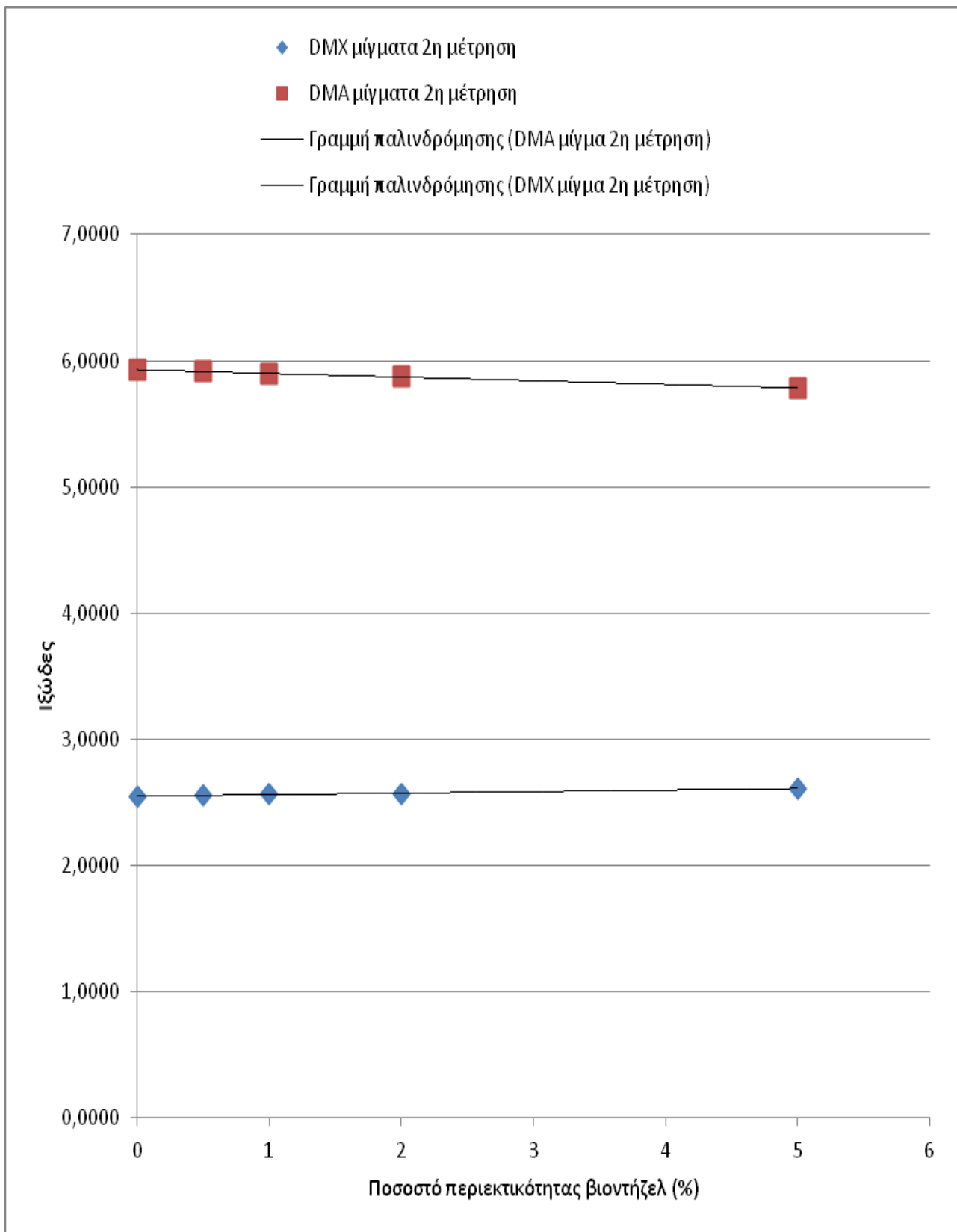
Διάγραμμα 6.7γ Μεταβολή πυκνότητας ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ



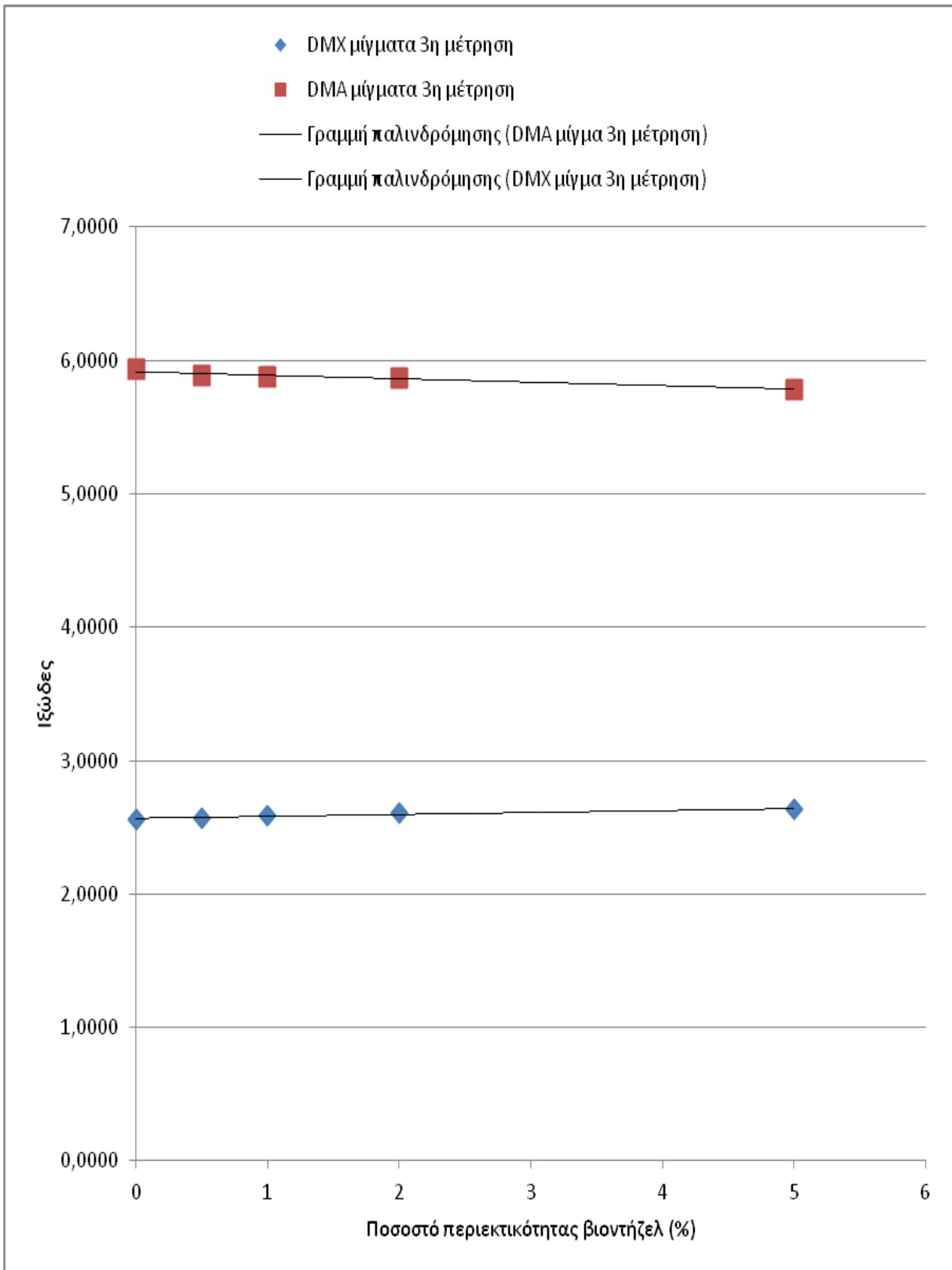
Διάγραμμα 6.7δ Μεταβολή πυκνότητας ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ



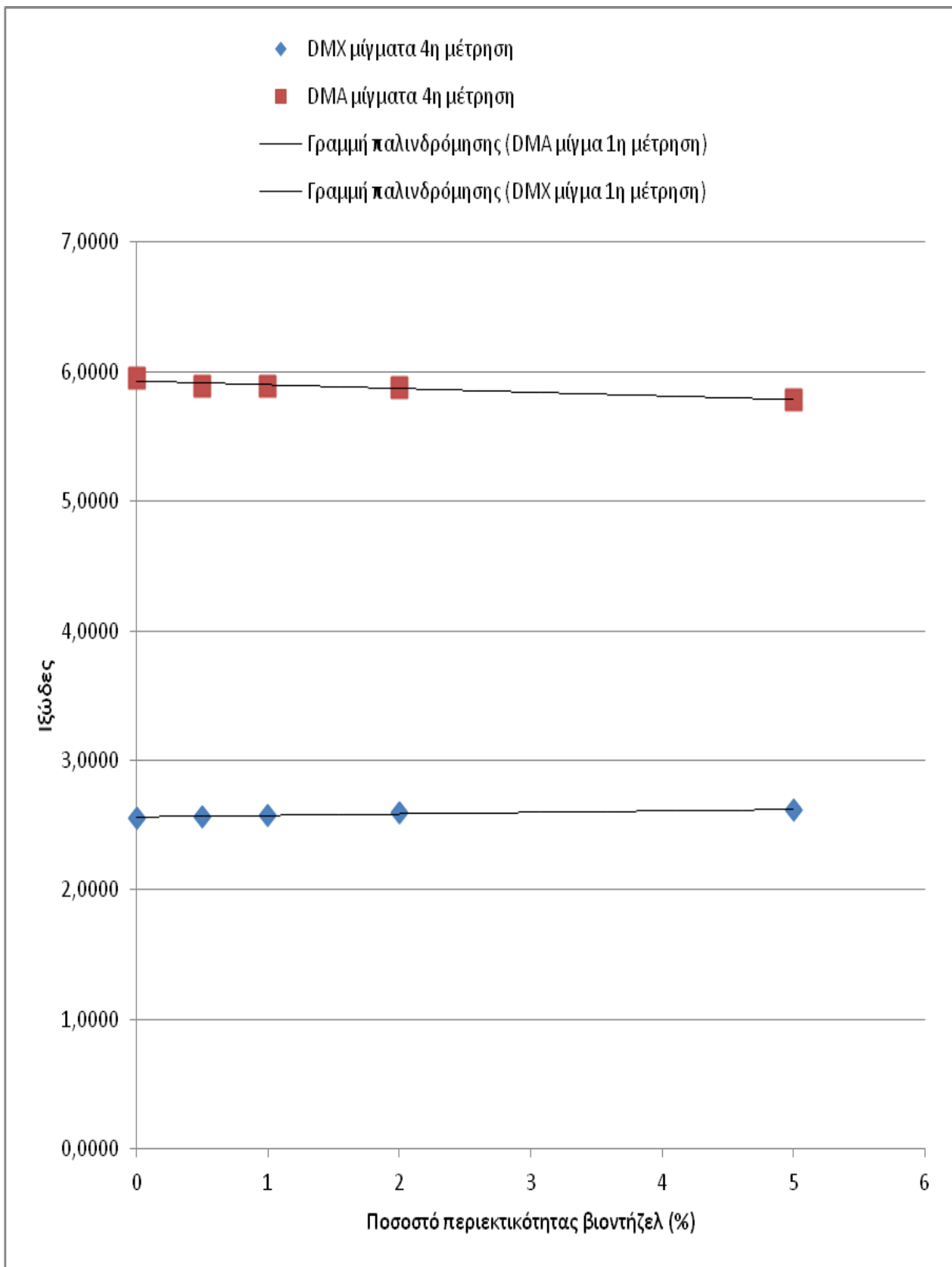
Διάγραμμα 6.8α Μεταβολή ιζώδους ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ



Διάγραμμα 6.8β Μεταβολή ιξώδους ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ



Διάγραμμα 6.8γ Μεταβολή ιξώδους ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ



Διάγραμμα 6.8δ Μεταβολή ιξώδους ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

6.3 Δείκτης Κετανίου

Για να υπολογιστεί ο δείκτης κετανίου σύμφωνα με το πιο πρόσφατο πρότυπο (ASTM D 4737) πρέπει να είναι γνωστή η πυκνότητα και οι θερμοκρασίες ανάκτησης σε 3 ποσοστά της απόσταξης, 10%, 50%, 90%.

$$\text{Δείκτης Κετανίου Από Υπολογισμό} = 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 107(B) + 60(B)^2$$

όπου,

D : πυκνότητα στους 15° C (g/ml),

$$D_n = D - 0,85,$$

$$B = [e^{(-3,5)(D_n)}] - 1$$

T₁₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 10% του δείγματος

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

T₅₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 50% του δείγματος

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

T₉₀ : Θερμοκρασία στην οποία έχει ανακτηθεί το 90% του δείγματος

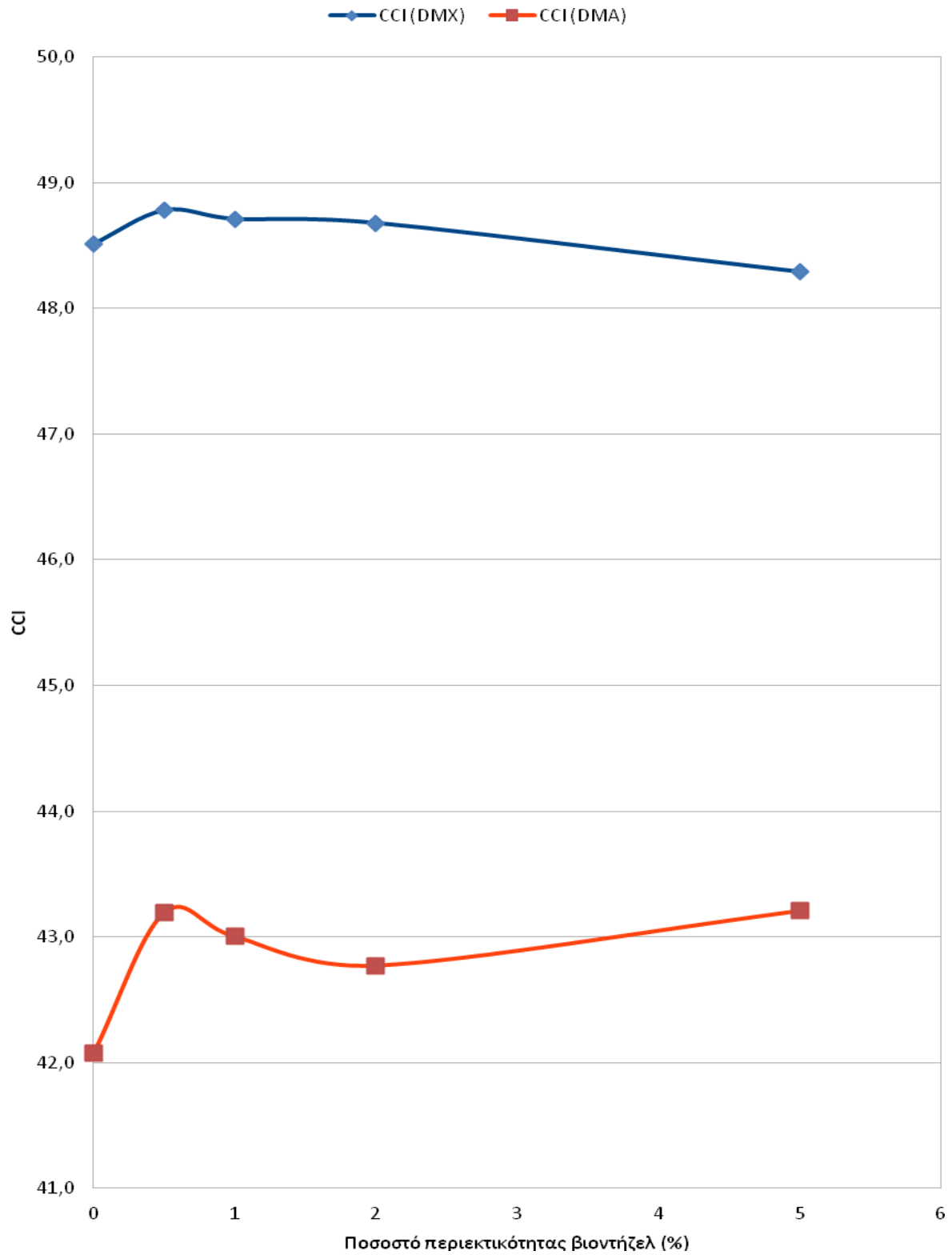
$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

Για την πρώτη απόσταξη που έγινε:

	Καύσιμο βάσης DMX	DMX-0,5% biodiesel	DMX-1% biodiesel	DMX-2% biodiesel	DMX-5% biodiesel
T _{10n}	-17	-14	-12	-13	-14
T _{50n}	0	0	3	2	4
T _{90n}	25	24	25	23	25
D _n	-0,014	-0,014	-0,013	-0,013	-0,012
B	0,048	0,048	0,045	0,045	0,043
CCI	48,5	48,8	48,7	48,7	48,3

	Καύσιμο βάσης DMA	DMA-0,5% biodiesel	DMA-1% biodiesel	DMA-2% biodiesel	DMA-5% biodiesel
T _{10n}	-13	10	12	12	20
T _{50n}	63	74	74	76	77
T _{90n}	63	74	76	77	77
D _n	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003
B	-0,002	-0,003	-0,005	-0,006	-0,009
CCI	42,1	43,2	43,0	42,8	43,2

Στο διάγραμμα 6.9 παρακάτω αποτυπώνονται τα αποτελέσματα της πρώτης μέτρησης.



Διάγραμμα 6.9 Μεταβολή δείκτη κετανίου ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

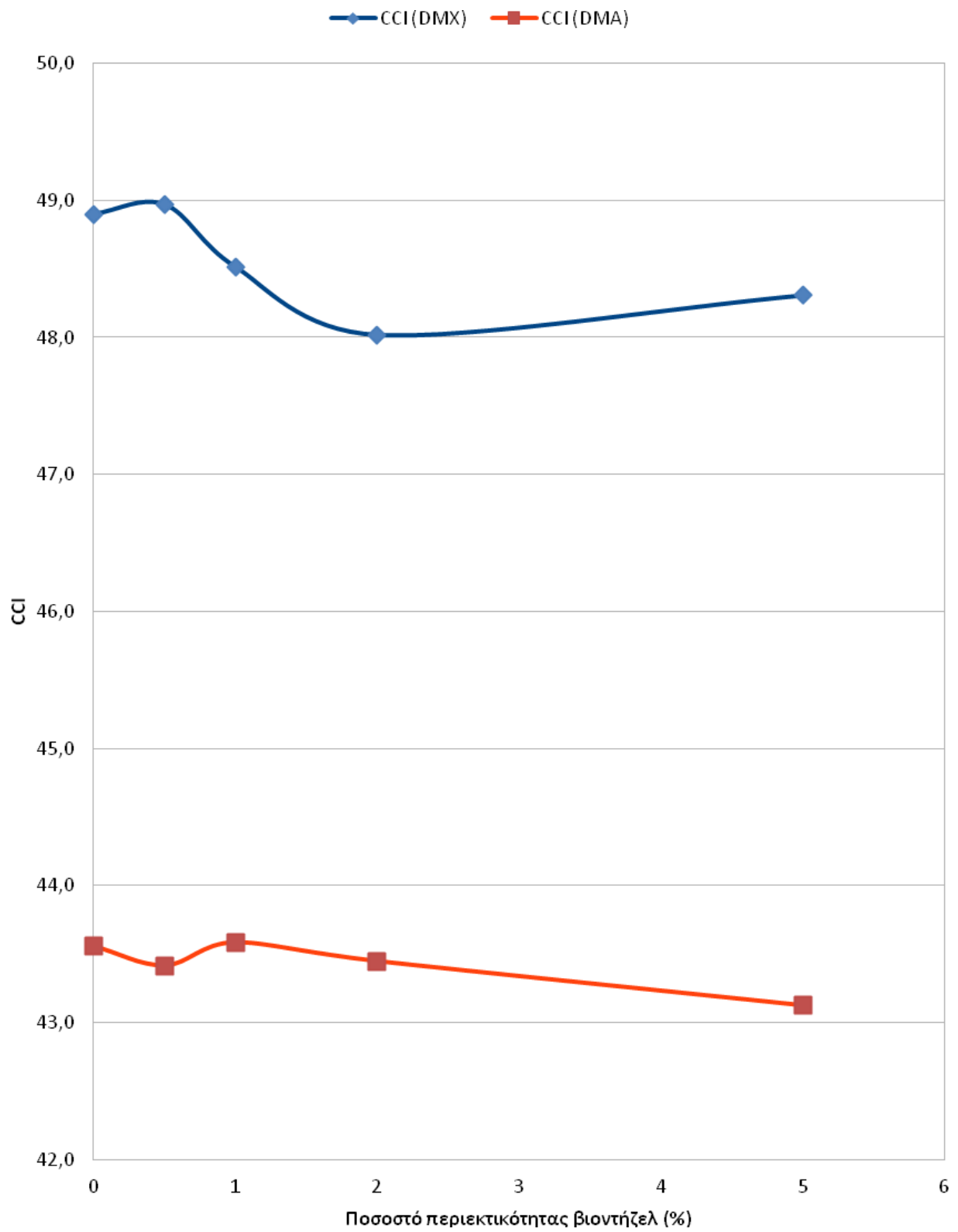
Για τη δεύτερη απόσταξη:

	Καύσιμο βάσης DMX	DMX-0,5% biodiesel	DMX-1% biodiesel	DMX-2% biodiesel	DMX-5% biodiesel
T _{10n}	-16	-14	-14	-14	-12
T _{50n}	0	0	0	1	3
T _{90n}	23	21	22	25	26
Dn	-0,014	-0,014	-0,013	-0,012	-0,012
B	0,051	0,049	0,045	0,043	0,042
CCI	48,9	49,0	48,5	48,0	48,3

	Καύσιμο βάσης DMA	DMA-0,5% biodiesel	DMA-1% biodiesel	DMA-2% biodiesel	DMA-5% biodiesel
T _{10n}	10	12	13	13	12
T _{50n}	72	73	73	72	73
T _{90n}	71	72	71	71	70
Dn	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
B	-0,005	-0,004	-0,004	-0,005	-0,007
CCI	43,6	43,4	43,6	43,5	43,1

** Οι πυκνότητες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν για την πρώτη μέτρηση απο την πρώτη μέτρηση πυκνοτήτων και για τη δεύτερη απο την τελευταία για να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά χρονικά η απόσταξη με τη μετρηση πυκνότητας.*

Στο διάγραμμα 6.10 αποτυπώνονται τα αποτελέσματα της δεύτερης μέτρησης.



Διάγραμμα 6.10 Μεταβολή δείκτη κετανίου ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

Παρατηρήσεις στον δείκτη κετανίου

Το καύσιμο βάσης DMX, στην πρώτη μέτρηση, είχε δείκτη κετανίου 48,5 και τα μίγματα αυτού ήταν πολύ κοντά με διασπορά από 48,7 έως 48,3. Στη δεύτερη μέτρηση το καύσιμο βάσης είχε δείκτη κετανίου 48,9 με διασπορά των μιγμάτων από 48,0 έως 49,0. Το ελάχιστο CCI για την κατηγορία DMX, σύμφωνα με το ISO 8217:2010, είναι 45. Συνεπώς και στις δύο μετρήσεις το καύσιμο βάσης καθώς και τα μίγματα είναι εντός ορίου. Η προσθήκη βιοντήζελ δείχνει να μειώνει οριακά το δείκτη κετανίου όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε βιοντήζελ αλλά όχι σημαντικά για το DMX καύσιμο.

Το καύσιμο βάσης DMA, στην πρώτη μέτρηση, είχε δείκτη κετανίου 42,1 και τα μίγματα αυτού με βιοντήζελ είχαν λίγο μεγαλύτερο γύρω στο 43. Στη δεύτερη μέτρηση το βασικό καύσιμο είχε 43,6 με τα μίγματα να διαφέρουν από αυτό ελάχιστα με μεγαλύτερη διαφορά αυτή του 5% προσθήκης, το οποίο είχε 43,1. Οι διαφορές κι εδώ είναι ελάχιστες, ουσιαστικά ασήμαντες. Η προσθήκη βιοντήζελ δε δείχνει να επηρεάζει σημαντικά. Στην πρώτη μέτρηση αυξάνει ελάχιστα ο δείκτης κετανίου όσο αυξάνει η προσθήκη του βιοκαυσίμου, ενώ στη δεύτερη δείχνει μένει στα ίδια επίπεδα με ελάχιστη μείωση. Το ελάχιστο CCI για την κατηγορία DMA, σύμφωνα με το ISO 8217:2010, είναι 40. ***Συνεπώς βρίσκεται και το βασικό καύσιμο και τα μίγματα μέσα στα όρια.***

Άρα η προσθήκη βιοντήζελ δεν επηρεάζει το δείκτη κετανίου σε κανένα από τα δύο καύσιμα που εξετάστηκαν και σε κανένα ποσοστό προσθήκης βιοντήζελ που εξετάστηκε.

6.4 Micro Carbon Residue (Εξανθράκωμα)

Χρησιμοποιήθηκαν μικρά φιαλίδια 1,5 γραμμαρίου στα οποία τοποθετήθηκε 0,5 g περίπου δείγματος. Το δείγμα είναι από το τελευταίο 10% κατ' όγκο αποστάγματος του καυσίμου.

Το εξανθράκωμα εξαρτάται έντονα από την ποσότητα του μίγματος που θα τοποθετηθεί στα φιαλίδια. Εάν το καύσιμο βάσης είναι καθαρό τότε πρέπει να τοποθετηθεί μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος στο φιαλίδιο. Αντιθέτως εάν το καύσιμο αποτελείται από βαρύτερα συστατικά η ποσότητα πρέπει να είναι μικρότερη. Το εξανθράκωμα αποτελεί μια πολύτιμη εργαστηριακή διαδικασία για τον καθορισμό του ποσοστού της πιθανής επιμόλυνσης του καυσίμου με χρησιμοποιημένο λιπαντικό. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Καύσιμο	Εξανθράκωμα (m/m) %
Καύσιμο βάσης DMX	0,08
DMX + 0,5% Biodiesel	0,10
DMX + 1% Biodiesel	0,12
DMX + 2% Biodiesel	0,12
DMX + 5% Biodiesel	0,14
Καύσιμο βάσης DMA	0,05
DMA + 0,5% Biodiesel	0,04
DMA + 1% Biodiesel	0,04
DMA + 2% Biodiesel	0,04
DMA + 5% Biodiesel	0,05

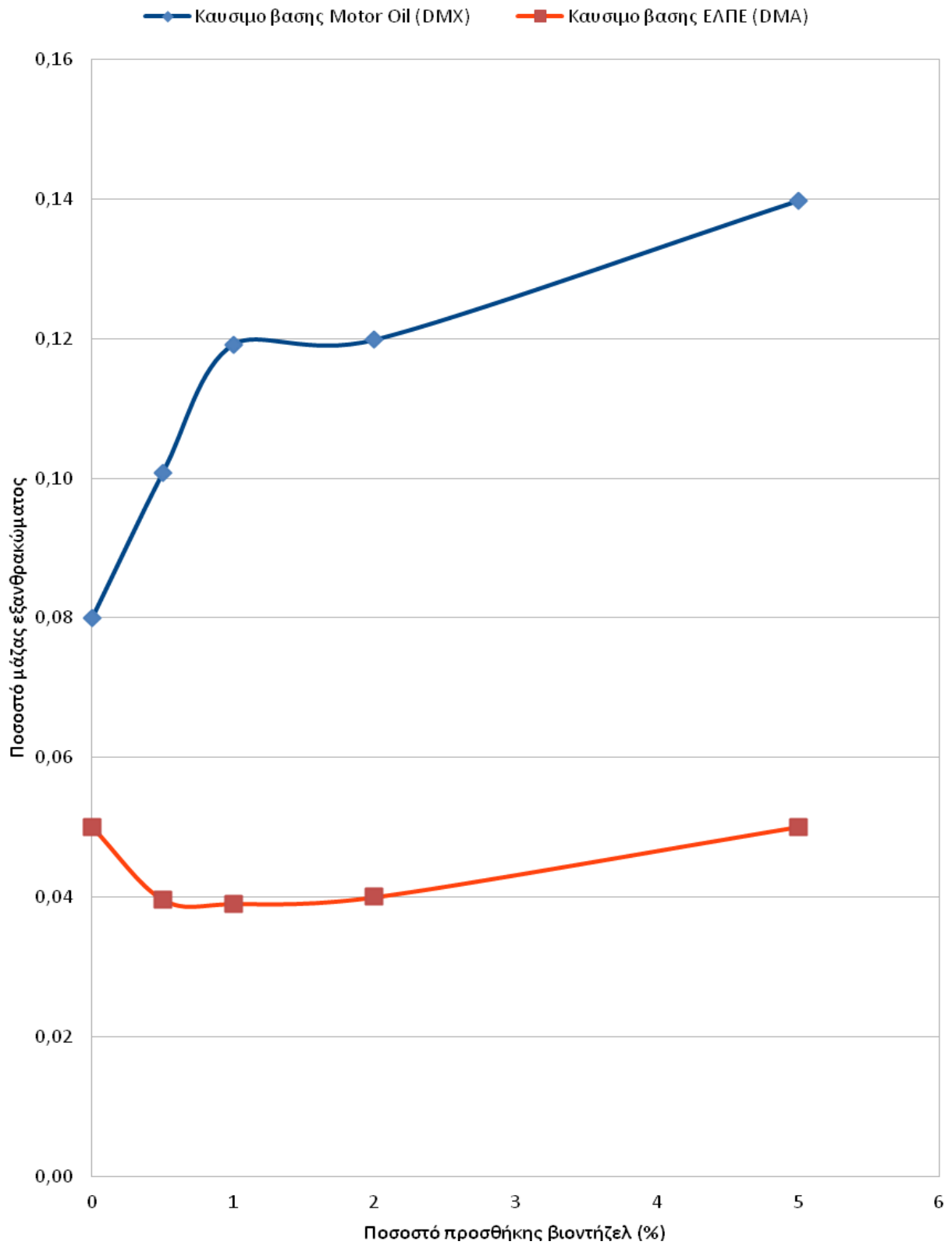
Παρατηρήσεις στα αποτελέσματα μέτρησης του εξανθρακώματος:

Στο καύσιμο βάσης DMX παρατηρείται μικρό ποσοστό εξανθρακώματος το οποίο με τη προσθήκη βιοντήζελ αυξάνει αλλά παραμένει σε ποσοστά γύρω στο 0,1% τα οποία θεωρούνται αμελητέα. Παρουσιάζεται μια γραμμικότητα στην αύξηση του ποσοστού εξανθρακώματος ανάλογα και με την αύξηση του ποσοστού προσθήκης βιοντήζελ.

Στο καύσιμο βάσης DMA παρατηρείται επίσης μικρό ποσοστό εξανθρακώματος και πολύ μικρές μεταβολές όσο αλλάζει η προσθήκη. Οι μεταβολές βρίσκονται μέσα στα όρια επαναληψιμότητας της μεθόδου (0,01%).

Σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα είναι πολύ χαμηλότερα από το όριο του ISO 8217:2010 το οποίο είναι 0,30%(m/m) και για τα βασικά καύσιμα και για τα μίγματα.

Οι μετρήσεις αποτυπώνονται και γραφικά στο παρακάτω διάγραμμα (6.11).



Διάγραμμα 6.11 Μεταβολή εξανθρακώματος ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

6.5 Μέτρηση Θείου

Για να υπολογιστεί το ποσοστό του θείου στα μίγματα πρώτα να μετρήθηκαν οι χτύποι σε πρότυπα δείγματα γνωστού ποσοστού θείου. Έπειτα μετρήθηκαν οι χτύποι στα μίγματα και έγινε γραμμική παρεμβολή μεταξύ των 2 τιμών.

Όνομα δείγματος	Τελικό ποσοστό θείου % (m/m)
DMX	0,08
DMX + 0,5% Biodiesel	0,08
DMX + 1% Biodiesel	0,08
DMX + 2% Biodiesel	0,08
DMX + 5% Biodiesel	0,08
DMA	0,07
DMA + 0,5% Biodiesel	0,07
DMA + 1% Biodiesel	0,07
DMA + 2% Biodiesel	0,07
DMA + 5% Biodiesel	0,07

Παρατηρήσεις στο ποσοστό θείου:

Οι μετρήσεις και για τα δύο βασικά καύσιμα δίνουν περίπου ίδιο και χαμηλό ποσοστό θείου της τάξης του 0,07-0,08 %.

Το DMX καύσιμο ουσιαστικά παρά την προσθήκη δεν αλλάζει ποσοστό θείου. Κάτι το οποίο εξηγείται από το γεγονός ότι το βιοντίζελ δεν περιέχει θείο. Το DMA επίσης δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή και διατηρείται στα ίδια επίπεδα σε όλα τα ποσοστά προσθήκης.

Τα όρια που βάζει το ISO 8217:2010 σχετικά με το ποσοστό θείου είναι για το μεν DMX 1,0% (m/m) και για το DMA 1,5% (m/m). Συνεπώς βλέπουμε ότι όλα τα δείγματα μας είναι πολύ χαμηλότερα των επιτρεπομένων τιμών.

Την 19η Μάη 2005 το παράρτημα VI της MARPOL εισήλθε σε ισχύ. Το αναθεωρημένο το παράρτημα VI της MARPOL υιοθετήθηκε από τον IMO (International Maritime Organization) στις 10 Οκτωβρίου 2008. Τα οξείδια του θείου (SOx) και οι εκπομπές σωματιδίων από τα πλοία, σε γενικές γραμμές, θα ελέγχονται με περιορισμό για την περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων των πλοίων ως εξής. Η περιεκτικότητα σε θείο όλων των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στα πλοία δεν πρέπει να υπερβαίνει τα ακόλουθα όρια: 4,50% m/m πριν από την 1η Ιανουαρίου 2012, 3,50% m/m μετά την 1η Ιανουαρίου, 2012, 0,50% m/m μετά την 1 Γενάρη του 2020. Το καύσιμο που χρησιμοποιείται στη Βαλτική Θάλασσα, τη Βόρεια Θάλασσα και τη Μάγχη, «Περιοχές Ελέγχου των Εκπομπών Θείου» (Sox emission control areas-SECA's) στην Ευρώπη, θα πρέπει να πληρεί το όριο του 1% m/m έως την 1^η Ιουλίου 2015 και το όριο του 0,1% m/m μετά από αυτή την ημερομηνία. Τα όρια μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο ή τεχνολογία όπως αυτή των πλυντρίδων που έχουν ισοδύναμο αποτέλεσμα.[6],[8],[9].

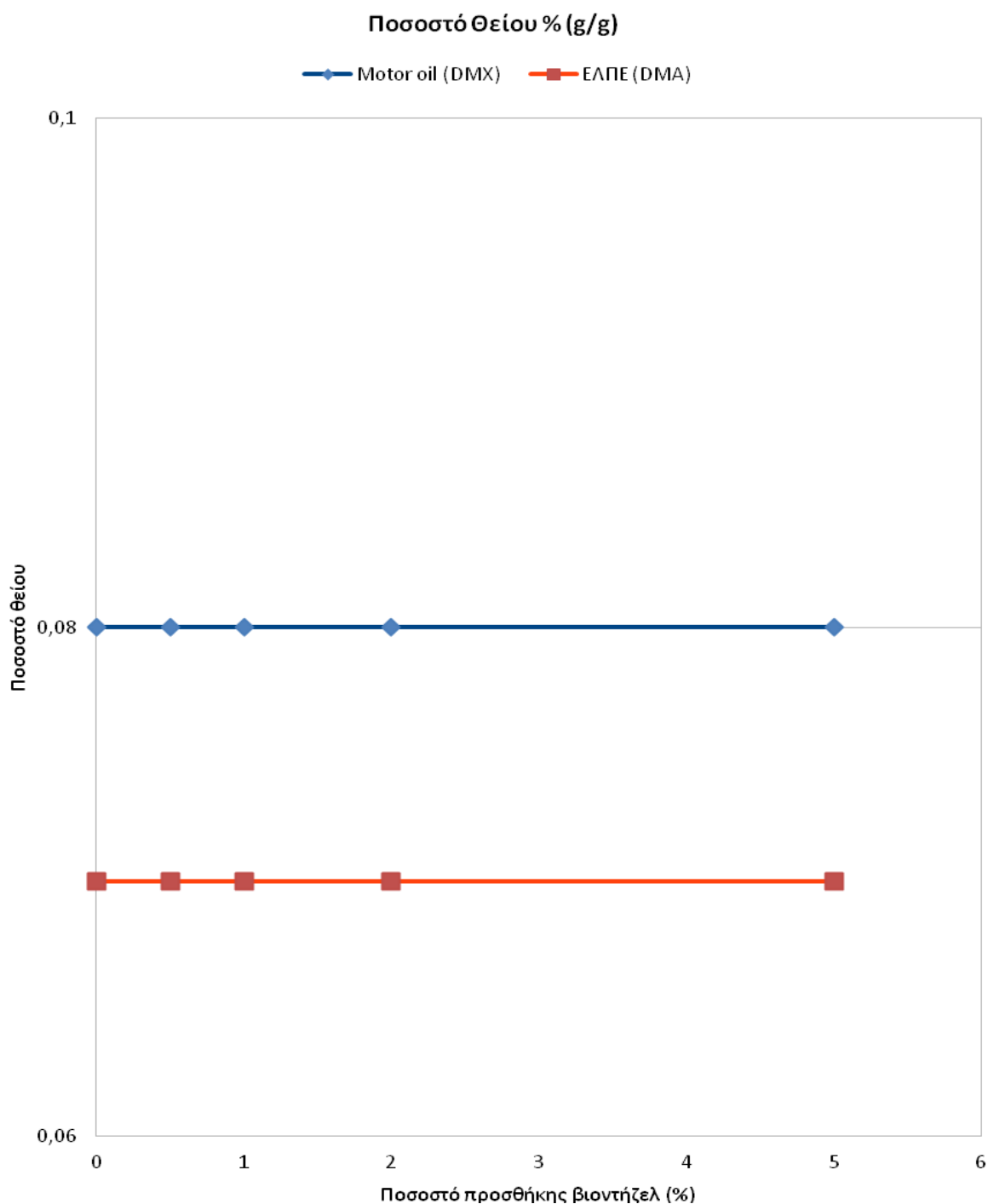
Σε συνδυασμό με το παράρτημα VI της MARPOL δεν μπορεί κανείς να αγνοήσει τις συνεχείς εξελίξεις σε σχέση με τη χρήση καυσίμων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Τη θεσμοθέτηση αυστηρότερου πλαισίου που θα προβλέπει μέχρι το 2020 τη σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας των ναυτιλιακών καυσίμων σε θείο, αποφάσισε το Σεπτέμβριο 2012 η Ευρωβουλή.[7] Το κείμενο της νέας Οδηγίας προβλέπει ανάμεσα σε όλα και:

- ανώτατα επιτρεπόμενα όρια περιεκτικότητας των καυσίμων πλοίων σε θείο που ταυτίζονται με τις αντίστοιχες προβλέψεις της MARPOL και αποφυγή επέκτασης των περιοχών ΠΕΕΘ (SECA's) στο σύνολο των χωρικών υδάτων της Ε.Ε.
- διατήρηση των υφιστάμενων ορίων περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων πλοίων που

χρησιμοποιούνται από επιβατηγά πλοία που εκτελούν τακτικά δρομολόγια προς ή από λιμένες της Ευρ. Ένωσης (ήτοι 1.5%) έως το Δεκέμβριο του 2019.[7]

Παρατηρείται, λοιπόν, ότι τα καύσιμα βάσης και τα μίγματα τους είναι εντός των αυστηρότερων ορίων και της Ευρωπαϊκής ένωσης ακόμα και για τις περιοχές ελέγχου εκπομπών θείου (SECA's).

Παρατίθενται και στο διάγραμμα 6.12 οι μετρήσεις.



Διάγραμμα 6.12 Ποσοστό θείου στα δείγματα ανάλογα με τη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

6.6 Μέτρηση νερού

Ο προσδιορισμός του νερού στα δείγματα έγινε με τη μέθοδο EN ISO 12937:2000 με τη χρήση κουλόμετρου Karl Fischer. Χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη μέθοδος για μεγαλύτερη ακρίβεια λόγω των μικρών ποσοστών υγρασίας των δειγμάτων.

Μια ζυγισμένη ποσότητα μίγματος εγχέεται στο δοχείο ογκομέτρησης της κουλομετρικής συσκευής Karl Fischer στην οποία παράγεται ιώδιο κουλομετρικά στην άνοδο για την αντίδραση Karl Fischer. Όταν όλο το νερό έχει τιτλοδοτηθεί, η περίσσεια του ιωδίου προσδιορίζεται με έναν ηλεκτρομετρικό ανιχνευτή σημείου τέλους και τερματίζεται η τιτλοδότηση. Με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης, ένα mole ιωδίου αντιδρά με ένα mole νερού, για αυτό και η ποσότητα νερού είναι ανάλογη με το συνολικό ρεύμα που περνά σύμφωνα με το νόμο του Faraday.

Η συσκευή αποτελείται από έναν αυτόματο κουλομετρικό τιτλοδότη Karl Fischer, ένα αναδευτήρα κι ένα ογκομετρικό δοχείο των 100 ml χωρίς εξαερισμό.

Για την επαναληψιμότητα της μεθόδου ισχύει ότι, η διαφορά δύο επιτυχημένων αποτελεσμάτων μπορεί να υπερβαίνει την ακόλουθη τιμή μόνο μία φορά στις 20:

$r = 0,018 \times Y^{0,5}$, όπου Y ο μέσος όρος των τιμών που συγκρίνονται.

Για την αναπαραγωγιμότητα ισχύει αντιστοίχως πως η διαφορά δύο ανεξάρτητων αποτελεσμάτων μπορεί να υπερβαίνει την ακόλουθη τιμή μόνο μία φορά στις 20:

$R = 0,06877 \times Y^{0,5}$, όπου Y ο μέσος όρος των τιμών που συγκρίνονται.



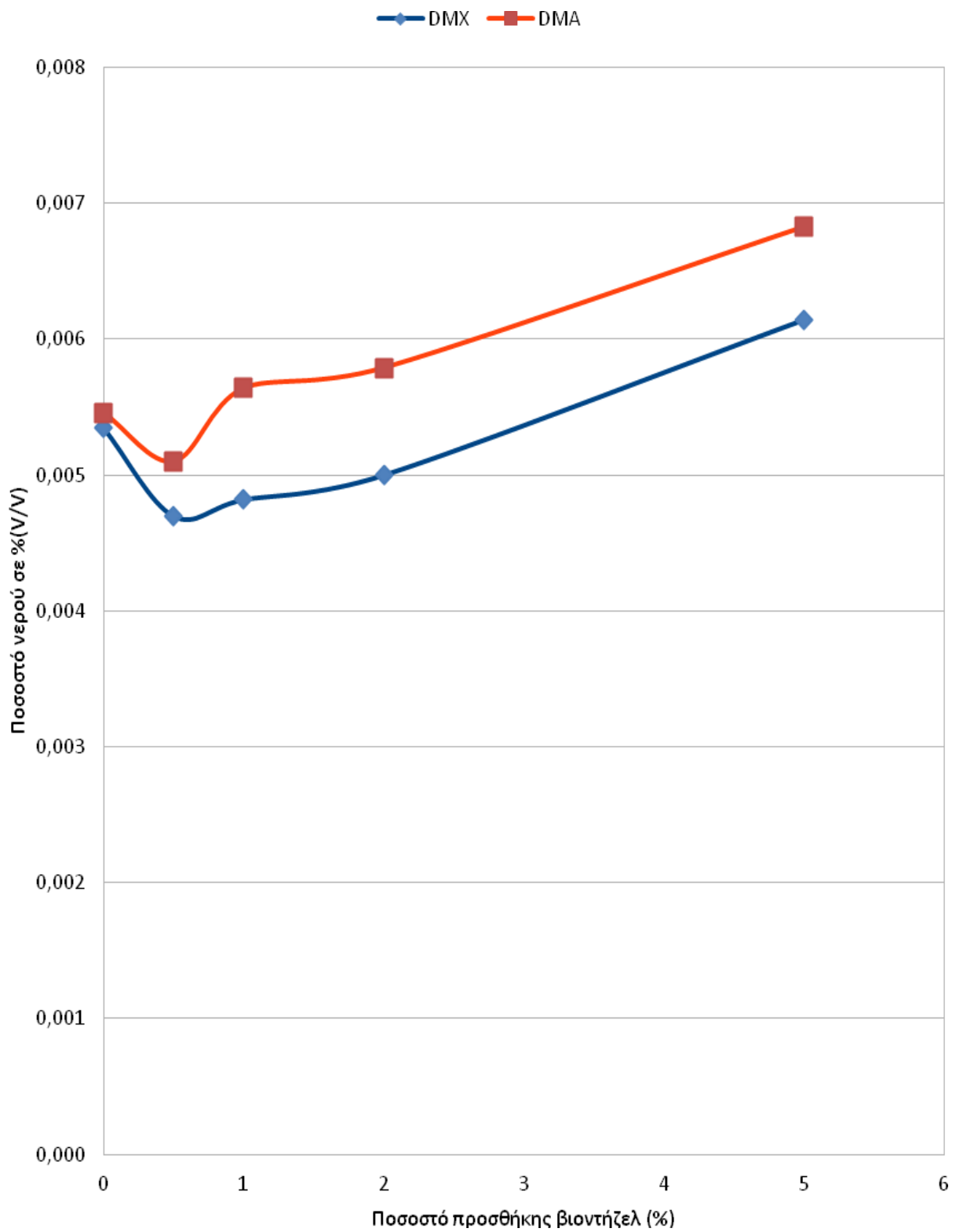
Σχήμα 6.1 Κουλομετρική συσκευή Karl Fischer

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθεται η μέτρηση περιεκτικότητας σε νερό των βασικών καυσίμων και των μιγμάτων.

<i>Όνομα δείγματος</i>	<i>Νερό (ppm)</i>	<i>Νερό (% V/V)</i>
Καύσιμο βάσης DMX	53,5	0,005
Καύσιμο βάσης DMA	56,4	0,005
Βιοντήζελ	58,1	0,006
DMX + 0,5% Biodiesel	47	0,005
DMX + 1% Biodiesel	48,2	0,005
DMX + 2% Biodiesel	50	0,005
DMX + 5% Biodiesel	61,4	0,006
DMA + 0,5% Biodiesel	51	0,005
DMA + 1% Biodiesel	56,4	0,006
DMA + 2% Biodiesel	57,9	0,006
DMA + 5% Biodiesel	68,3	0,007

Όριο δεν υπάρχει και για τις δύο κατηγορίες για διάφανα καύσιμα σύμφωνα με το ISO 8217:2010. Για βαμμένα καύσιμα υπάρχει όριο 0,02% κατά μάζα. Το DMX καύσιμο είναι βαμμένο. Υπολογίστηκαν σχεδόν μηδενικά ποσοστά νερού και στα βασικά καύσιμα και στα μίγματα. Οι μετρήσεις του βαμμένου καυσίμου απέχουν κατά πολύ από το επιτρεπτό όριο συνεπώς δεν παρατηρείται πρόβλημα. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η μεταβολή του ποσοστού του νερού ανάμεσα σε καύσιμο βάσης, είτε DMX είτε DMA, και στα αντίστοιχα με βιοντήζελ δείγματα είναι ελάχιστη και όπου παρατηρείται είναι της τάξης του 0,001%. Στο διάγραμμα φαίνεται η ελάχιστη διακύμανση που έχει η περιεκτικότητα σε νερό ανάμεσα στα δείγματα.

Παρατίθεται και στο διάγραμμα 6.13 η γραφική αποτύπωση της μέτρησης του νερού συναρτήσει της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε βιοντήζελ.



Διάγραμμα 6.13 Ποσοστό υγρασίας ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

6.7 Μέτρηση Σημείου Θόλωσης και Σημείου Ροής

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το σημείο ροής και το σημείο θόλωσης με τις μεθόδους D-97 και D-2500 αντίστοιχα.

Σημείο θόλωσης:

<i>Καύσιμο</i>	<i>Σημείο Θόλωσης (°C)</i>
Βιοντήζελ	14
Καύσιμο βάσης DMX	-8
DMX + 0,5% Biodiesel	-8
DMX + 1% Biodiesel	-7
DMX + 2% Biodiesel	-7
DMX + 5% Biodiesel	-6
Καύσιμο βάσης DMA	6
DMA + 0,5% Biodiesel	10
DMA + 1% Biodiesel	12
DMA + 2% Biodiesel	12
DMA + 5% Biodiesel	13

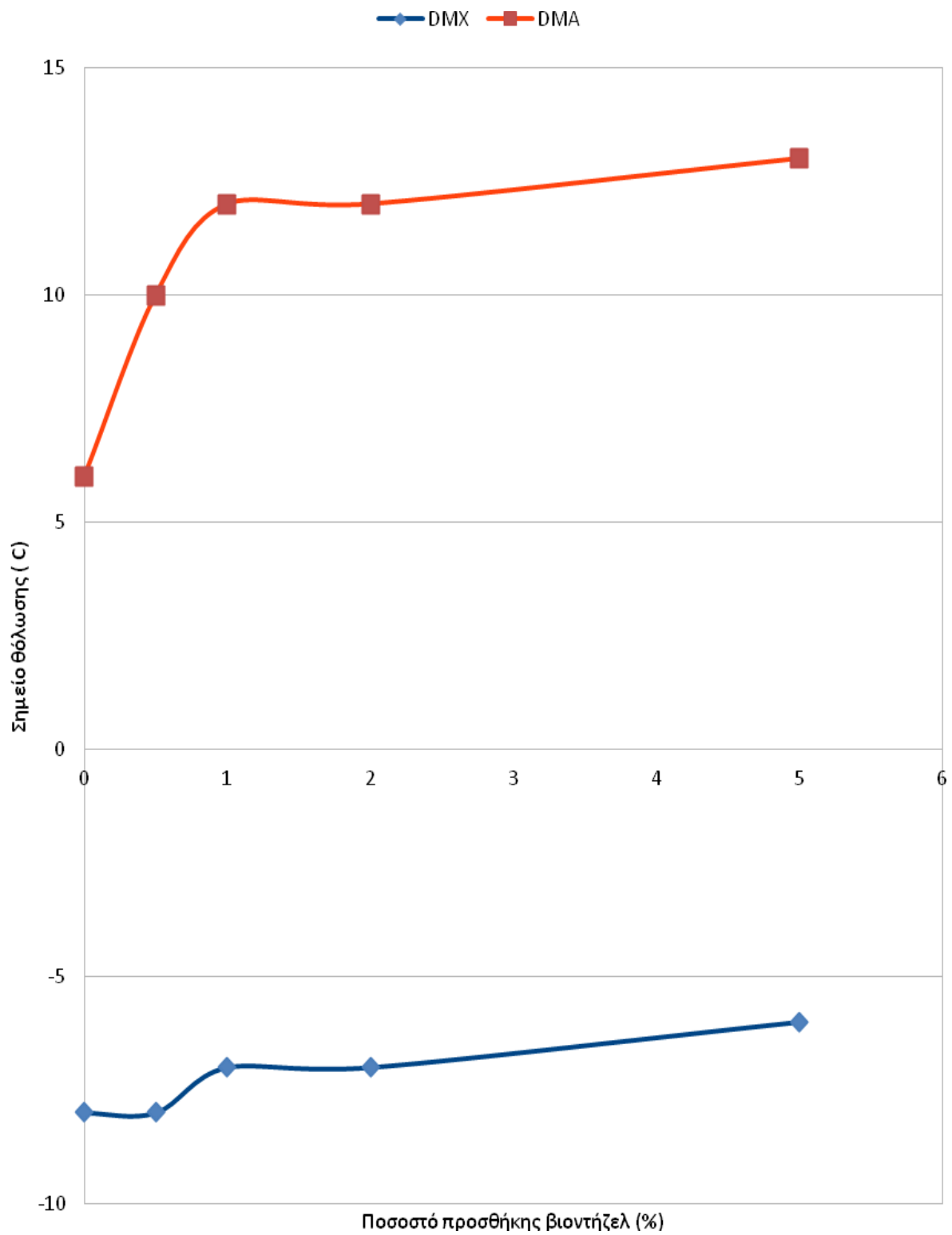
Παρατίθενται σε διαγράμματα (6.14, 6.15) η διακύμανση των σημείων θόλωσης και ροής ανάλογα με το ποσοστό προσθήκης βιοντήζελ.

Παρατηρήσεις πάνω στο Σημείο Θόλωσης:

Στο DMX καύσιμο παρατηρείται ελάχιστη αύξηση όσο αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης σε βιοντήζελ. Στο βασικό καύσιμο μετρήθηκε σημείο θόλωσης $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ στο καύσιμο με τη μεγαλύτερη προσθήκη (5% προσθήκη) από αυτά που μελετήθηκαν μετρήθηκε σημείο θόλωσης $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Παρατηρείται ελάχιστη άνοδος λοιπόν θερμοκρασίας σημείου θόλωσης. Η ακριβεία της μεθόδου είναι $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, κάτι που δείχνει ακόμα περισσότερο ότι δεν επηρεάζει σημαντικά η προσθήκη το σημείο θόλωσης του DMX καυσίμου. Το όριο όμως για το DMX καύσιμο σύμφωνα με το ISO 8217:2010 είναι $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Συνεπώς, το βασικό καύσιμο είναι ήδη εκτός προδιαγραφών ISO ανεξάρτητα από την προσθήκη βιοντήζελ. Μετά την προσθήκη οι μετρήσεις δείχνουν ότι δεν βελτιώνεται το σημείο θόλωσης.**

Στο DMA καύσιμο η διακύμανση είναι λίγο μεγαλύτερη. Το βασικό καύσιμο μετρήθηκε $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ στο μίγμα με τη μεγαλύτερη προσθήκη από αυτά που μελετήθηκαν (5% βιοντήζελ) μετρήθηκε $13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στο DMA καύσιμο είναι πιο ξεκάθαρο ότι επηρεάζει η προσθήκη, λαμβάνοντας υπόψη και την ακριβεία της μεθόδου. Παρατηρείται λοιπόν άνοδος του σημείου θόλωσης μετά την προσθήκη βιοντήζελ. Εδώ δεν υπάρχει όριο με βάση το ISO 8217:2010.

Από τις μετρήσεις και για τα δύο καύσιμα για σημείο θόλωσης μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη βιοντήζελ, ανάλογα με το ποσοστό της, αυξάνει το σημείο θόλωσης. Με δεδομένο ότι το σημείο θόλωσης του βιοντήζελ είναι υψηλότερο από αυτά των βασικών καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν αυτό μπορεί να θεωρηθεί αναμενόμενο. Το DMX καύσιμο είχε μεγαλύτερο σημείο θόλωσης από το DMA και επηρεάστηκε λιγότερο καθώς η ανάπτυξη κρυστάλλων σε αυτό είναι πιο δύσκολη.



Διάγραμμα 6.14 Μεταβολή σημείου θόλωσης ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

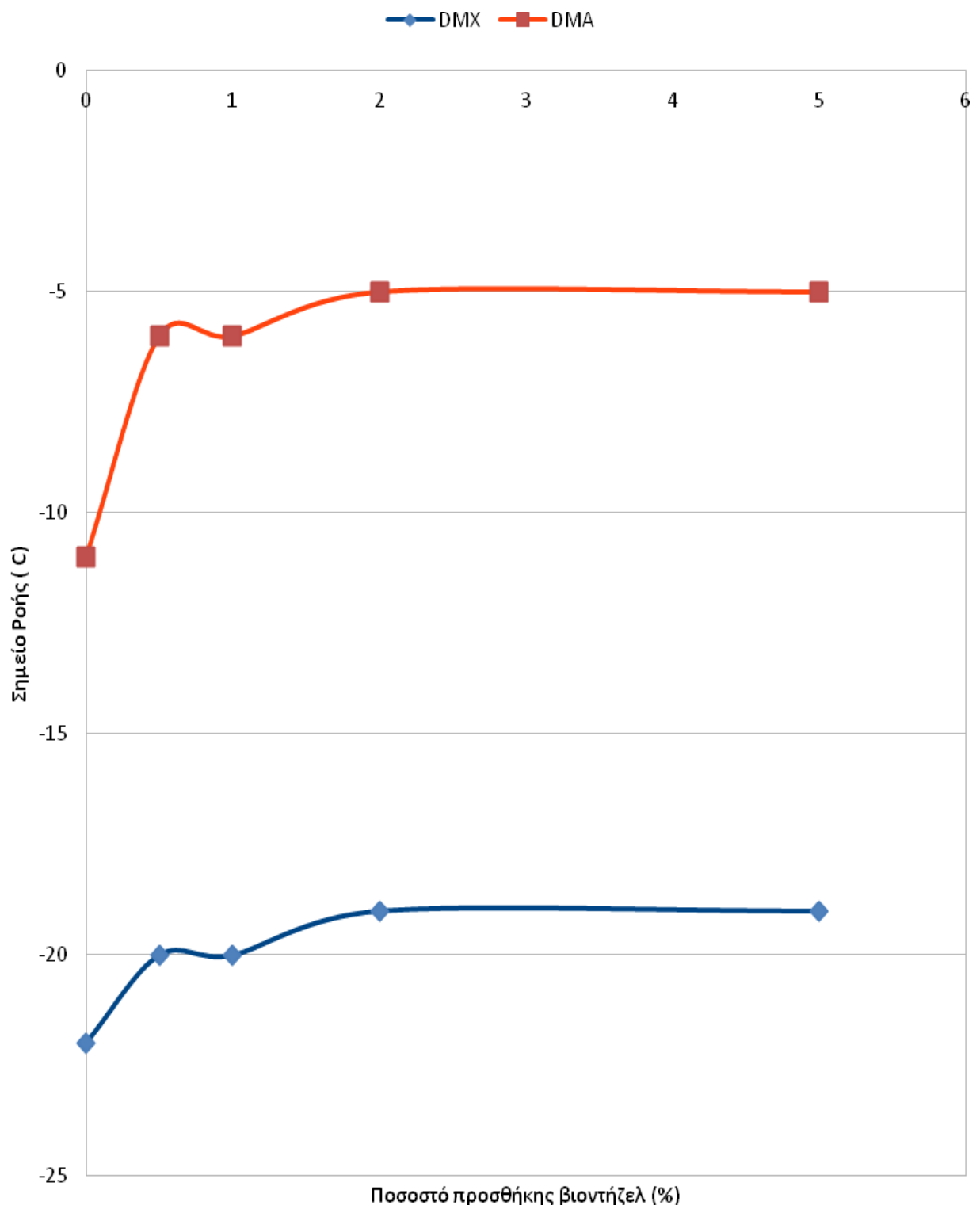
Σημείο Ροής:

<i>Καύσιμο</i>	<i>Σημείο Ροής (°C)</i>
Βιοντήζελ	-1
Καύσιμο βάσης DMX	-22
DMX + 0,5% Biodiesel	-20
DMX + 1% Biodiesel	-20
DMX + 2% Biodiesel	-19
DMX + 5% Biodiesel	-19
Καύσιμο βάσης DMA	-11
DMA + 0,5% Biodiesel	-6
DMA + 1% Biodiesel	-6
DMA + 2% Biodiesel	-5
DMA + 5% Biodiesel	-5

Παρατηρήσεις πάνω στο Σημείο Ροής:

Στο DMX καύσιμο παρατηρείται μικρή διακύμανση και για το σημείο ροής. Μετρήθηκε για το καύσιμο βάσης σημείο ροής -22 °C και στο δείγμα με περισσότερο βιοντήζελ (5% προσθήκη) μετρήθηκε -19 °C σημείο ροής. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι ± 3 °C. Παρατηρείται ότι το σημείο ροής επηρεάζεται, για την ακρίβεια μεγαλώνει ανάλογα με το ποσοστό προσθήκης. Το όριο του ISO 8217:2010 είναι -6 °C για χειμώνα και 0 °C για καλοκαίρι. **Και το βασικό καύσιμο και τα μίγματα με βιοντήζελ βρίσκονται μέσα στα όρια της κατηγορίας λοιπόν και για τις δύο περιόδους.**

Στο DMA καύσιμο παρατηρείται μεγάλη διακύμανση του σημείου ροής. Στο καύσιμο βάσης μετρήθηκε -11 °C σημείο ροής ενώ στο δείγμα με περισσότερο βιοντήζελ που μελετήθηκε (5% προσθήκη βιοντήζελ) φτάνει το -5 °C. Στο DMA καύσιμο παρατηρείται ότι η προσθήκη το επηρεάζει αρκετά και όσον αφορά το σημείο ροής του, εξαιτίας της ύπαρξης ήδη υψηλού σημείου ροής καυσίμου βάσης. **Σε σχέση με το ISO 8217:2010 το καύσιμο βάσης καλύπτει τις απαιτήσεις για χειμώνα και καλοκαίρι, οι οποίες είναι -6 °C και 0 °C αντίστοιχα, αλλά τα μίγματα με βιοντήζελ καλύπτουν τις απαιτήσεις μόνο για το καλοκαίρι και βρίσκονται στο όριο για το χειμώνα.**



Διάγραμμα 6.15 Μεταβολή σημείου ροής ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

6.8 Μέτρηση Λιπαντικής ικανότητας

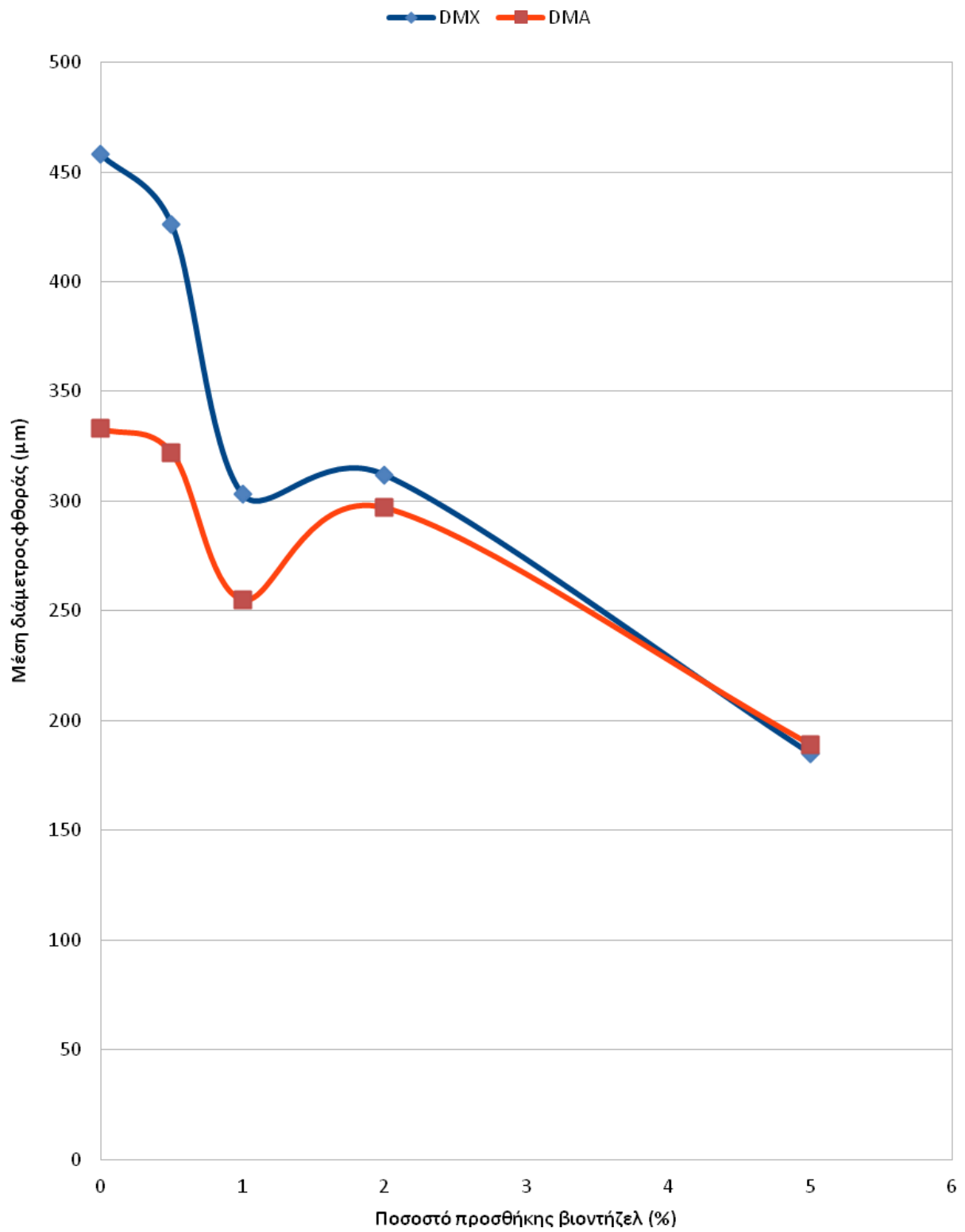
Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν για τη λιπαντική ικανότητα με τη μέθοδο ASTM D-6079 (HFRR) σε πίνακα και γραφικά στο διάγραμμα 6.16.

<i>Καύσιμο</i>	<i>Λιπαντική ικανότητα (μέση διάμετρος φθοράς) (wsd 1,4) μm</i>
Καύσιμο βάσης DMX	458
DMX + 0,5% Biodiesel	426
DMX + 1% Biodiesel	303
DMX + 2% Biodiesel	312
DMX + 5% Biodiesel	185
Καύσιμο βάσης DMA	333
DMA + 0,5% Biodiesel	322
DMA + 1% Biodiesel	255
DMA + 2% Biodiesel	297
DMA + 5% Biodiesel	189

Παρατηρήσεις στη μέτρηση λιπαντικής ικανότητας:

Στο DMX καύσιμο μετρήθηκε μέση διάμετρο φθοράς για το βασικό καύσιμο 458 μm. Όσο αυξάνεται η προσθήκη μετρήθηκαν τιμές μικρότερες του βασικού καυσίμου. Η μέση διάμετρος φθοράς για το καύσιμο με τη μεγαλύτερη προσθήκη (5% προσθήκη) μετρήθηκε 185 μm. Παρατηρείται λοιπόν βελτίωση τις λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου όσο αυξάνουμε την προσθήκη βιοντήζελ. **Το ISO 8217:2010 έχει μέγιστο όριο τα 520 μm, συνεπώς το συμπέρασμα που βγαίνει είναι ότι ικανοποιείται η προδιαγραφή σε όλα τα DMX μίγματα με παράλληλη βελτίωση για υψηλότερες περιεκτικότητες σε βιοντήζελ.**

Στο DMA καύσιμο μετρήθηκε μέση διάμετρος φθοράς για το βασικό καύσιμο 333 μm. Και σε αυτό το καύσιμο παρατηρούμε βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας όσο αυξάνεται η προσθήκη βιοκαυσίμου, αλλά μικρότερης κλίμακας. Το καύσιμο με το μεγαλύτερο ποσοστό βιοντήζελ (5% προσθήκη) μετρήθηκε 189 μm. **Συνεπώς κι εδώ παρατηρείται ότι με την αύξηση της προσθήκης σε βιοντήζελ παρουσιάζεται παράλληλη βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου, ενώ σε σχέση με το ISO 8217:2010, όλα τα δείγματα είναι και πάλι εντός του ορίου, το οποίο είναι και σε αυτή την κατηγορία 520 μm σε όλα τα μίγματα.**



Διάγραμμα 6.16 Μεταβολή λιπαντικής ικανότητας ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ

6.9 Μέτρηση Οξύτητας

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν για την οξύτητα με τη μέθοδο prEN 14104:2001

<i>Καύσιμο</i>	<i>Οξύτητα (mgKOH/g)</i>
Καύσιμο βάσης DMX	0,08
DMX + 0,5% Biodiesel	0,08
DMX + 1% Biodiesel	0,08
DMX + 2% Biodiesel	0,06
DMX + 5% Biodiesel	0,08
Καύσιμο βάσης DMA	0,06
DMA + 0,5% Biodiesel	0,06
DMA + 1% Biodiesel	0,08
DMA + 2% Biodiesel	0,08
DMA + 5% Biodiesel	0,08

Παρατηρήσεις για την οξύτητα:

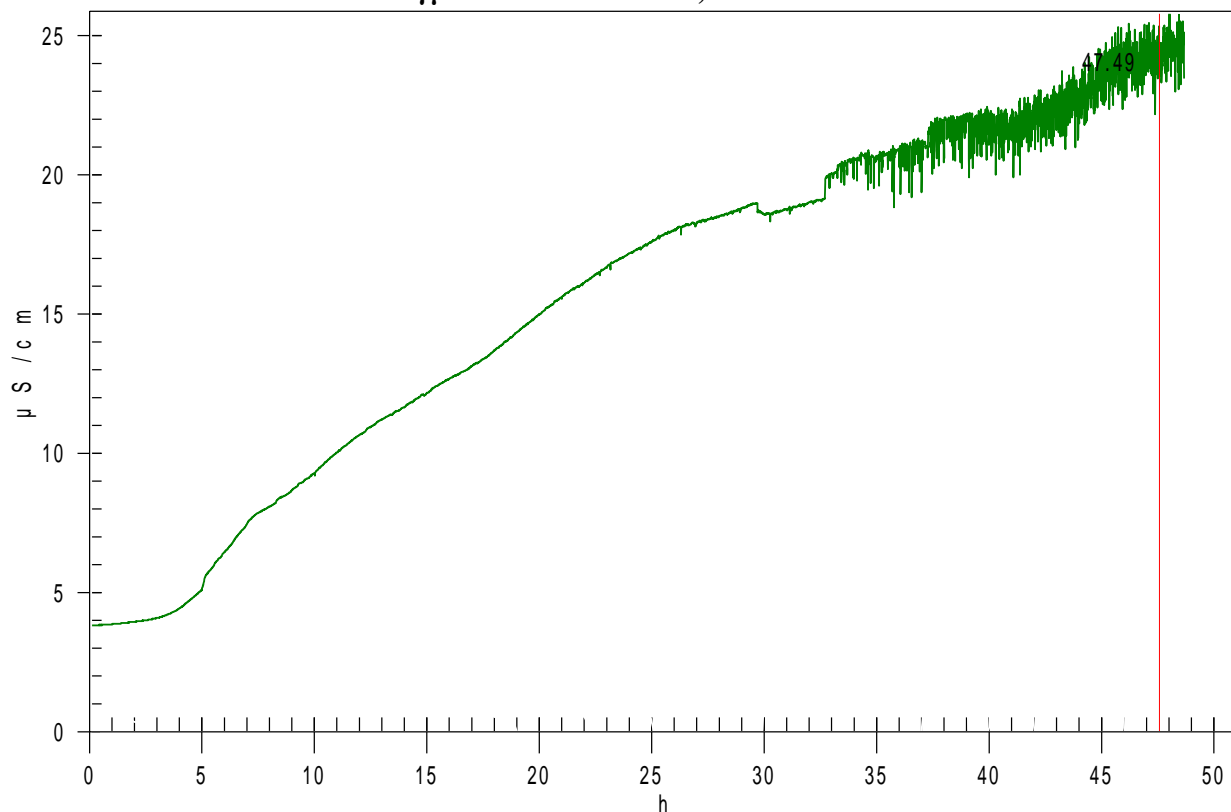
Και στο DMX καύσιμο και στο DMA καύσιμο παρατηρούνται πολύ μικρές μετρήσεις της τάξεως του 0,06-0,08 mgKOH/g και σχεδόν αμετάβλητα αποτελέσματα, καθώς οι διαφορές είναι της τάξεως του 0,02-0,03 mgKOH/g όσο και η επαναληψιμότητα της μεθόδου. **Η προσθήκη βιοντήζελ δείχνει να μην επηρεάζει την οξύτητα. Όσον αφορά το ISO 8217:2010 τα όρια είναι 0,5 mgKOH/g και για τις δύο κατηγορίες καυσίμων, και όπως παρατηρείται βρίσκονται όλα τα μίγματα πολύ χαμηλότερα του ορίου αυτού.**

6.10 Μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν για το προσδιορισμό της σταθερότητας στην οξείδωση με τη μέθοδο Rancimat.

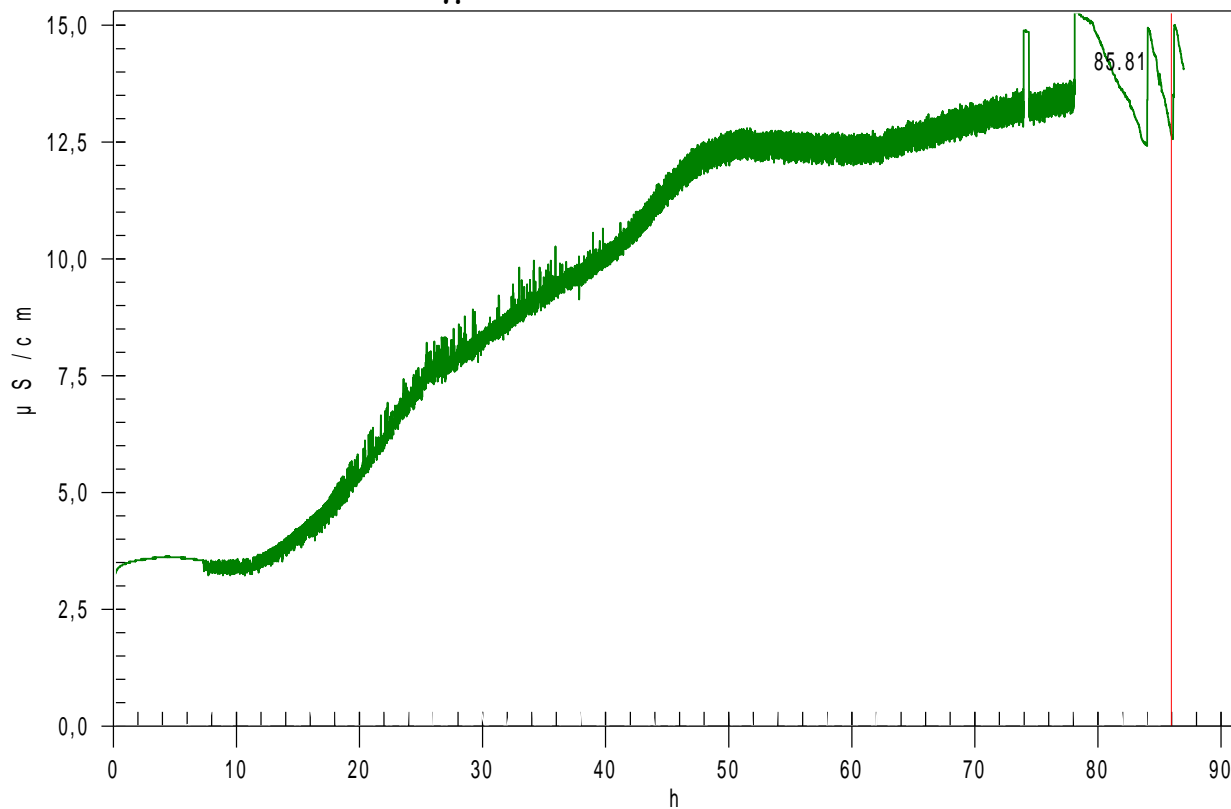
Από τα διαγράμματα που ακολουθούν είναι εμφανές ότι η μέθοδος δε μπόρεσε να δώσει αξιόπιστες μετρήσεις. Οι συνήθεις καμπύλες που δημιουργούνται κατά τη μέτρηση μιγμάτων ντήζελ κίνησης με βιοντήζελ είναι σημαντικά διαφορετικές από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τα συγκεκριμένα κλάσματα. Σε όλες τις περιπτώσεις δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί χρόνος επώασης αφού δεν υπάρχει πουθενά ένα χαρακτηριστικό σημείο καμψής (αύξηση αγωγιμότητας στο νερό λόγω δημιουργίας πτητικών οργανικών οξέων στη φάση της επώασης του δείγματος). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας έγιναν περισσότερες από μία φορές, αλλά σε όλες τις περιπτώσεις οι καμπύλες οξείδωσης που προέκυψαν δε γίνονται αποδεκτές με βάση τα κριτήρια που θέτει η συγκεκριμένη πρότυπη μέθοδος μέτρησης. Ως εκ τούτου και με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν φαίνεται ότι η μέθοδος Rancimat δεν είναι η κατάλληλη για την αξιολόγηση της σταθερότητας σε οξείδωση των μιγμάτων ναυτιλιακού ντήζελ με βιοντήζελ.

Μίγμα 99.5% DMX + 0,5% Biodiesel



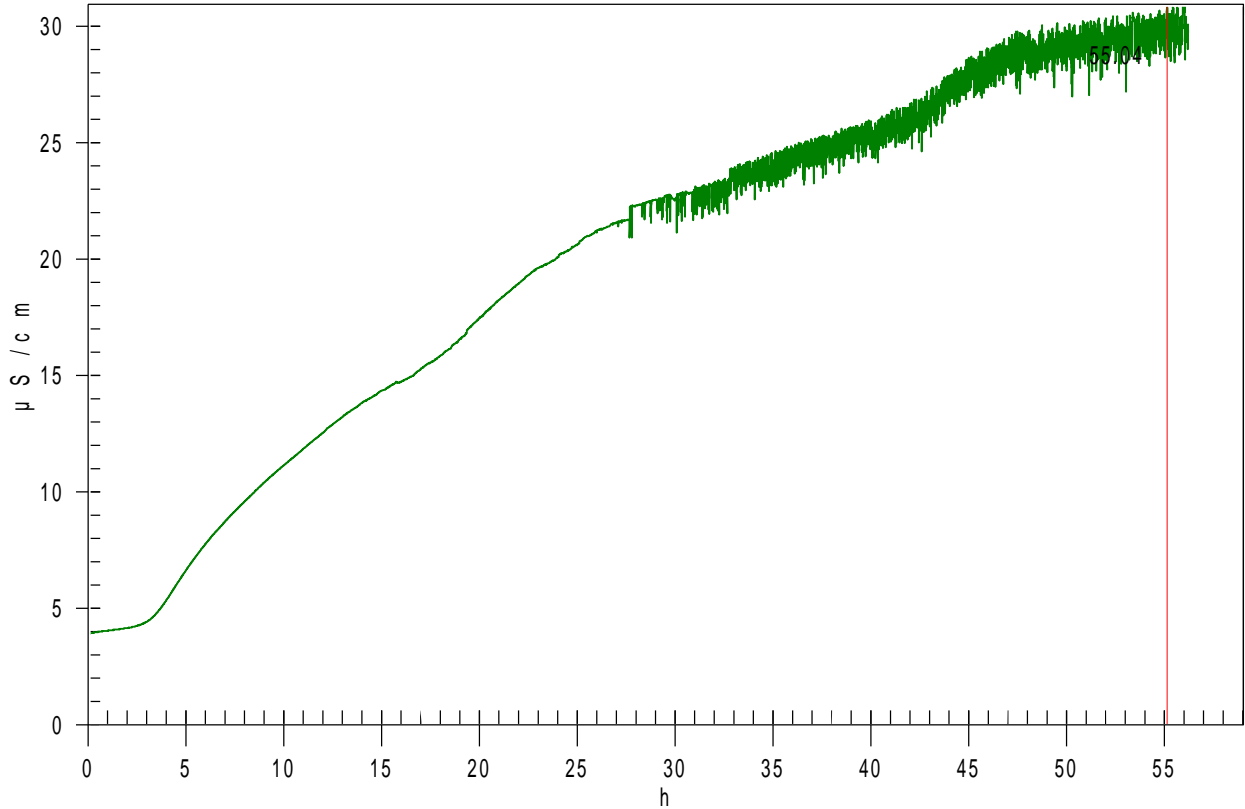
Διάγραμμα 6.17

Μίγμα 99% DMX + 1% Biodiesel



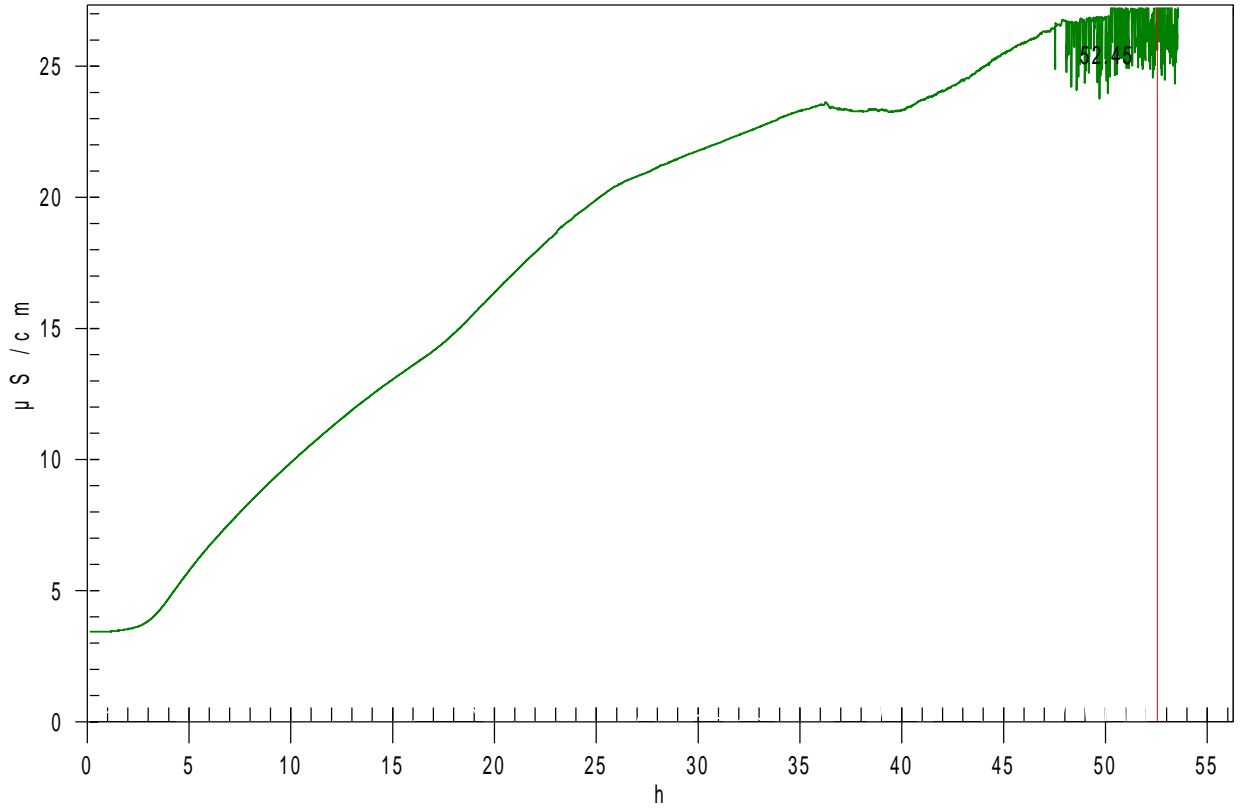
Διάγραμμα 6.18

Μίγμα 98% DMX + 2% Biodiesel



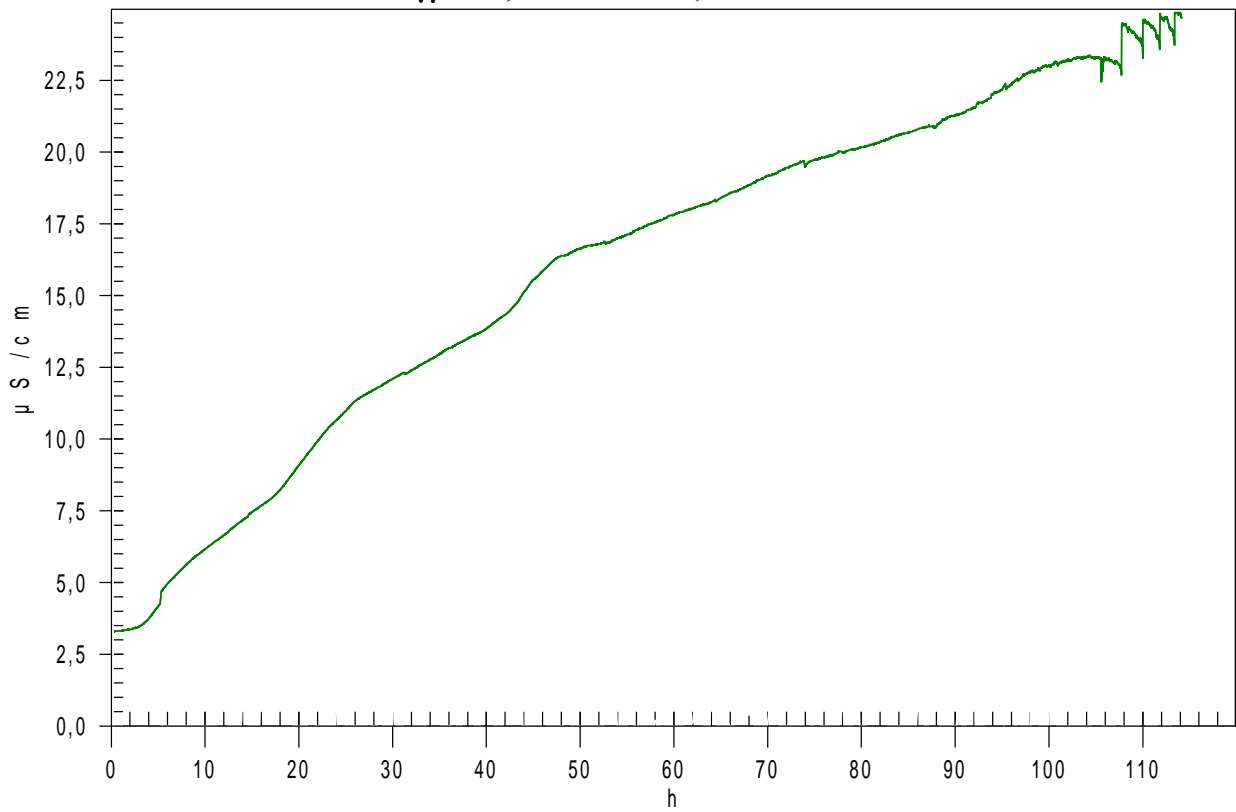
Διάγραμμα 6.19

Μίγμα 95% DMX + 5% Biodiesel



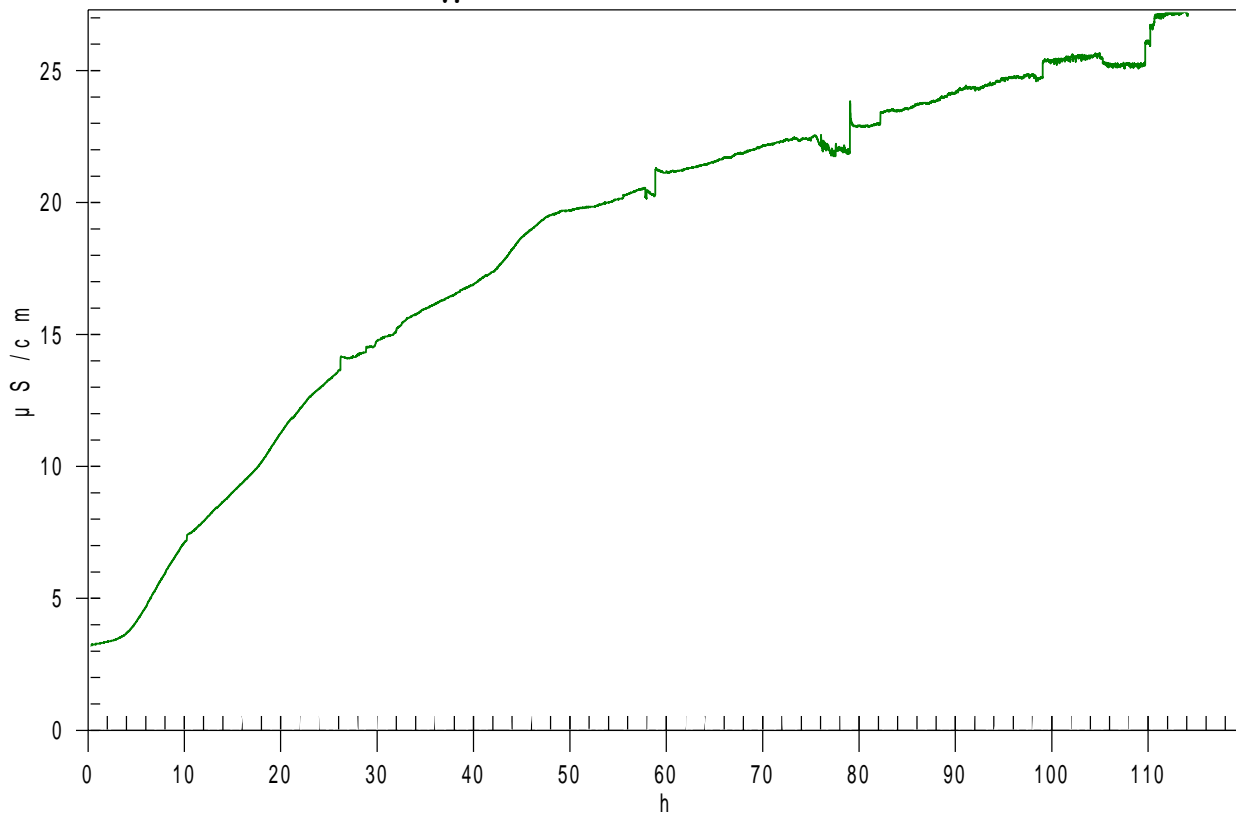
Διάγραμμα 6.20

Μίγμα 99,5% DMA + 0,5% Biodiesel



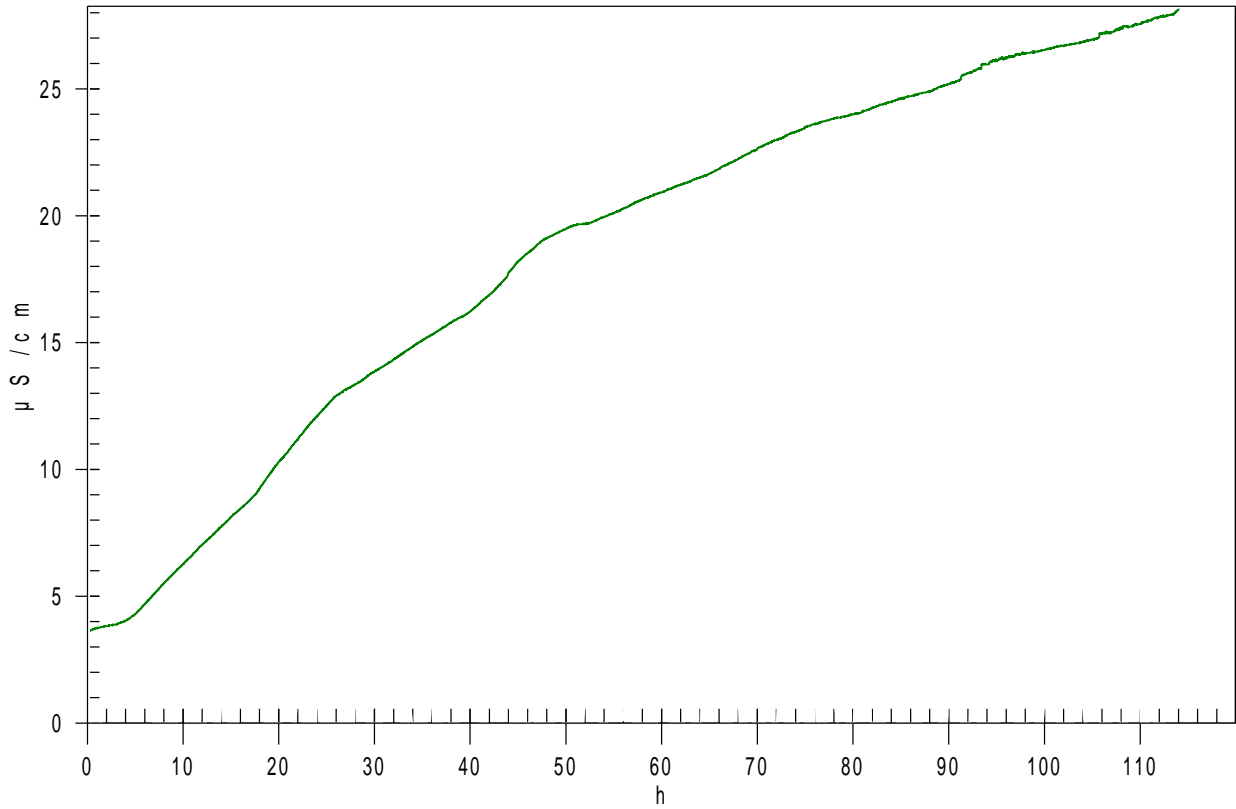
Διάγραμμα 6.21

Μίγμα 99% DMA + 1% Biodiesel



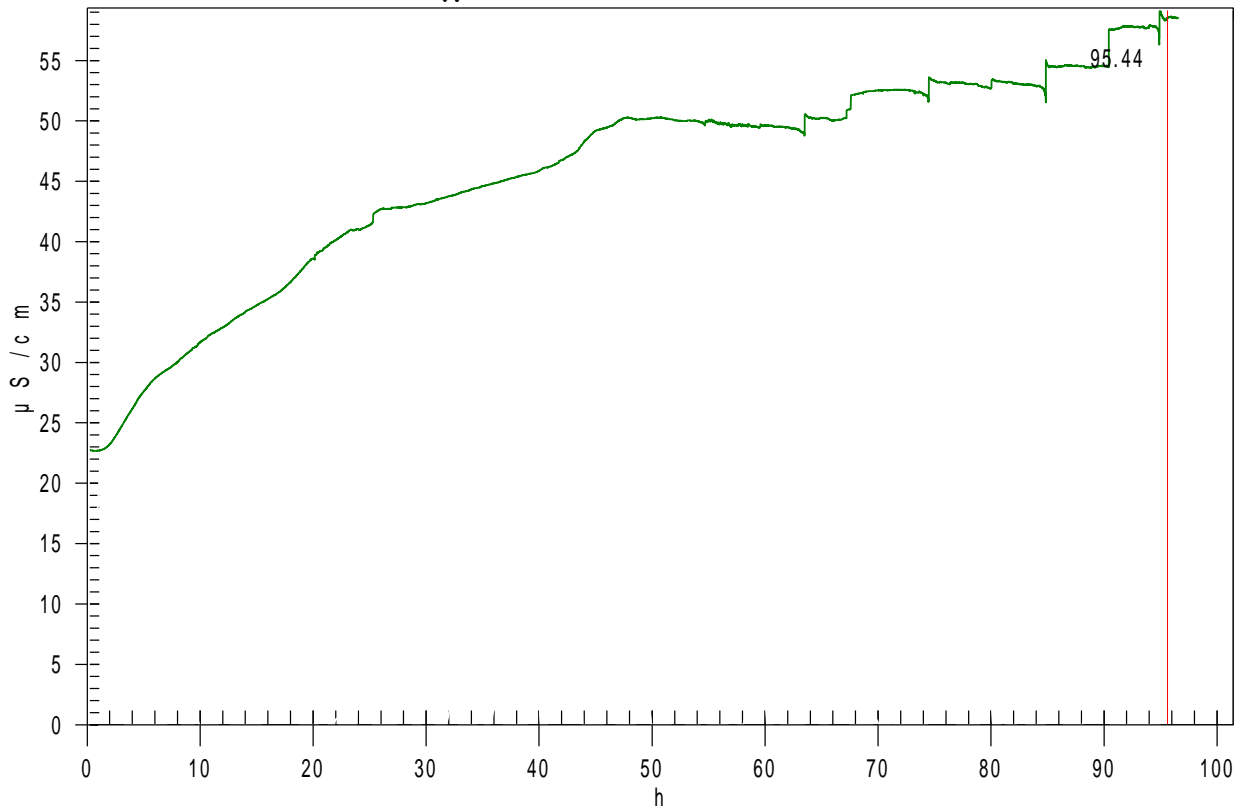
Διάγραμμα 6.22

Μίγμα 98% DMA + 2% Biodiesel



Διάγραμμα 6.22

Μίγμα 95% DMA + 5% Biodiesel



Διάγραμμα 6.22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο

Συμπεράσματα

7.1 Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης βιοντήζελ στις ιδιότητες καυσίμων ντήζελ και σύγκριση τους με τα όρια που θέτει το πρότυπο ISO 8217:2010 για τις κατηγορίες καυσίμων ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν, ώστε να διερευνηθεί κατά πόσο είναι δυνατό να παρατηρηθεί ένα ελάχιστο αποδεκτό όριο (de minimis level) βιοντήζελ σε μίγμα με συμβατικό ναυτιλιακό ντήζελ το οποίο δε θα δημιουργεί προβλήματα. Παρασκευάστηκαν μίγματα δύο βασικών καυσίμων διαφορετικής κατηγορίας κατάταξης (DMX, DMA) με ποσοστά προσθήκης 0,5%-1%-2%-5% σε βιοντήζελ και πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές μετρήσεις. Τα αποτελέσματα συγκεντρώθηκαν, αξιολογήθηκαν και εξήχθησαν ορισμένα συμπεράσματα τα οποία παρουσιάζονται ανά πειραματική διαδικασία.

7.2 Καμπύλες Απόσταξης

Όσον αφορά το καύσιμο DMX παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσότητας του biodiesel στα μίγματά του με το diesel, στις περισσότερες των περιπτώσεων, δεν επιφέρει μεγάλες αλλαγές ως προς τις θερμοκρασίες στις οποίες γίνεται η εκάστοτε ανάκτηση. Όσον αφορά το DMA καύσιμο (marine gasoil) όπως και στο DMX καύσιμο δεν παρατηρούνται μεταβολές ιδιαίτερες στις θερμοκρασίες τις οποίες γίνεται η ανάκτηση ανάλογα με την προσθήκη. Οι μικρές διαφορές στις θερμοκρασίες ανάκτησης των δειγμάτων για τις 2 μετρήσεις είναι μέσα στα όρια ακριβείας της μεθόδου και γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να θεωρηθούν σημαντικές.

Γενικότερα λοιπόν μπορεί να ειπωθεί ότι, για ποσοστό προσθήκης μέχρι και 5% σε βιοντήζελ, ενώ αυξάνεται η προσθήκη, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές στις καμπύλες απόσταξης και για τις δύο κατηγορίες βασικών καυσίμων.

7.3 Πυκνότητα-Ιξώδες

Όσον αφορά το ιξώδες το βασικό DMX καύσιμο μετρήθηκε όλες τις φορές μέσα στα όρια του ISO 8217:2010 και τα μίγματα επίσης. Όσο αυξανόταν το ποσοστό προσθήκης υπήρχε αύξηση κινηματικού ιξώδους για το DMX καύσιμο. Αυτό θεωρείται αναμενόμενο καθώς το βιοκαύσιμο που χρησιμοποιήθηκε έχει σαφώς μεγαλύτερο κινηματικό ιξώδες από το βασικό καύσιμο. Το βασικό DMA καύσιμο και τα μίγματα μετρήθηκαν επίσης όλες τις φορές μέσα στα όρια του ISO 8217:2010. Όσο αυξανόταν το ποσοστό προσθήκης τόσο μειωνόταν το κινηματικό ιξώδες. Αυτό θεωρείται αποδεκτό καθώς το κινηματικό ιξώδες του βιοκαυσίμου μετρήθηκε μικρότερο αυτού του DMA καυσίμου βάσης. Και στις δύο κατηγορίες η προσθήκη μέχρι και το ανώτερο ποσοστό που μελετήθηκε σε βιοντήζελ δεν προκαλεί πρόβλημα στη συμμόρφωση του με τις απαιτήσεις του ISO 8217:2010 για το ιξώδες.

Όσον αφορά την πυκνότητα για την κατηγορία DMA το όριο είναι $0,89 \text{ g/m}^3$, ενώ για την κατηγορία DMX δεν υπάρχει όριο. Όμως και τα δυο καύσιμα βάσης βρίσκονται κάτω από το όριο του ISO 8217:2010. Επίσης και τα μίγματα που μελετήθηκαν βρίσκονται κι αυτά κάτω από το ανώτατο όριο. Συνεπώς πληρούν τις προδιαγραφές του ISO 8217:2010 για την πυκνότητα. Η πυκνότητα είχε αυξητικές τάσεις και σε όλα τα μίγματα ανάλογα το ποσοστό προσθήκης διότι η πυκνότητα του βιοκαυσίμου με το οποίο αναμίχθηκαν τα βασικά καύσιμα είναι μεγαλύτερη.

7.4 Δείκτης κετανίου

Στο DMX καύσιμο όσο αυξάνει η προσθήκη βιοντήζελ παρατηρήθηκε μείωση στον δείκτη κετανίου αλλά όχι σημαντικά. Στο DMA καύσιμο παρατηρήθηκε διαφορετική συμπεριφορά ανάμεσα στις μετρήσεις. Τη μια φορά αυξάνεται οριακά ο δείκτης κετανίου όσο αυξάνεται η προσθήκη και την δεύτερη μειώνεται οριακά, αλλά και στις δύο περιπτώσεις η μεταβολή είναι τόσο μικρή που μπορεί να θεωρηθεί ο δείκτης σχεδόν σταθερός. Σε γενικές γραμμές παρατηρήθηκε μικρή επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ στον δείκτη κετανίου. Στα βασικά καύσιμα και των δύο κατηγοριών και σε όλα τα μίγματα τους με βιοντήζελ παρατηρήθηκαν τιμές εντός των ορίων που ορίζει το ISO 8217:2010.

7.5 Micro Carbon residue (εξανθράκωμα)

Στο DMX καύσιμο παρατηρήθηκε άνοδος στη τιμή του εξανθρακώματος όσο αυξάνει η προσθήκη βιοντήζελ. Στο DMA καύσιμο παρατηρήθηκαν σταθερές τιμές κυρίως ανάμεσα στο βασικό καύσιμο και στο μίγμα με τη μεγαλύτερη προσθήκη βιοντήζελ. Και στις δύο περιπτώσεις οι τιμές εξανθρακώματος είναι πολύ μικρότερες του ορίου που ορίζει το ISO 8217:2010 και συνεπώς η προσθήκη βιοντήζελ δεν επηρεάζει την κατηγοριοποίηση του καυσίμου.

7.6 Θείο

Τα βασικά καύσιμα και των δύο κατηγοριών περιέχουν ελάχιστο θείο όπως φαίνεται στις μετρήσεις. Η προσθήκη βιοντήζελ και στα δύο αυτά καύσιμα σε όλες τις ποσοτώσεις που μελετήθηκαν, έδειξαν σχεδόν μηδενική μεταβολή στο ποσοστό θείου. Συνεπώς το βιοντήζελ όπως αναμενόταν δεν επηρέασε τα ποσοστά θείου των βασικών καυσίμων. Τα όρια του ISO 8217:2010 είναι πολύ μεγαλύτερα από τα ποσοστά που μετρήθηκαν σε όλα τα δείγματα μας και κατά συνέπεια αυτού και τα βασικά καύσιμα μας και όλα τα μίγματα καλύπτουν τις προδιαγραφές του.

7.7 Νερό

Για τις δύο κατηγορίες βασικών καυσίμων που μελετήθηκαν δεν υπάρχει κάποιο όριο στο ISO 8217:2010. Το βαμμένο καύσιμο που μελετήθηκε (DMX) απέχει σημαντικά, το ίδιο και τα μίγματα του, από το όριο για βαμμένα καύσιμα του ISO 8217. Αυτό που παρατηρήθηκε και στα μίγματα με DMX και στα μίγματα με DMA είναι μικρή αύξηση του ποσοστού του νερού όσο αυξάνει η προσθήκη βιοντήζελ και γίνεται πιο διακριτή στο μέγιστο ποσοστό προσθήκης που μελετήθηκε. Η διαφορά είναι της τάξης του 0,1% και συνεπώς δεν παρατηρείται σημαντική επίδραση του βιοντήζελ στη συγκεκριμένη ιδιότητα.

7.8 Σημείο Θόλωσης

Στο DMX καύσιμο παρατηρήθηκε ελάχιστη αύξηση όσο αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης βιοντήζελ. Στο βασικό καύσιμο μετρήθηκε σημείο θόλωσης $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ στο καύσιμο με τη μεγαλύτερη προσθήκη (5% προσθήκη) από αυτά που μελετήθηκαν μετρήθηκε σημείο θόλωσης $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Παρατηρήθηκε ελάχιστη άνοδος λοιπόν θερμοκρασίας. Το όριο όμως για το DMX καύσιμο σύμφωνα με το ISO 8217:2010 είναι $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Συνεπώς, το βασικό καύσιμο είναι ήδη εκτός προδιαγραφών ISO ανεξάρτητα από την προσθήκη βιοντήζελ. Μετά την προσθήκη βιοντήζελ οι μετρήσεις έδειξαν ότι δεν βελτιώθηκε το σημείο θόλωσης. Στο DMA καύσιμο η διακύμανση είναι λίγο μεγαλύτερη. Το βασικό καύσιμο μετρήθηκε $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ το το μίγμα με το περισσότερο βιοντήζελ από αυτά που μελετήθηκαν (5% βιοντήζελ) μετρήθηκε $13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στο DMA καύσιμο είναι πιο ξεκάθαρο ότι επηρεάζει η προσθήκη, λαμβάνοντας υπόψη και την ακρίβεια της μεθόδου. Παρατηρείται λοιπόν άνοδος του σημείου θόλωσης μετά την προσθήκη βιοντήζελ. Εδώ δεν υπάρχει όριο με βάση το ISO 8217:2010. Από τις μετρήσεις και για τα δύο καύσιμα για σημείο

θόλωσης καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη βιοντήζελ, ανάλογα με το μέγεθος της, αυξάνει το σημείο θόλωσης, περισσότερο σε ντήζελ τα οποία έχουν ήδη υψηλό σημείο θόλωσης και λιγότερο σε ντήζελ τα οποία έχουν χαμηλό σημείο θόλωσης, στα οποία η ανάπτυξη κρυστάλλων είναι πιο δύσκολη.

7.9 Σημείο ροής

Στο DMX καύσιμο παρατηρήθηκε ότι το σημείο ροής επηρεάζεται, για την ακρίβεια αυξάνεται, ανάλογα με το ποσοστό προσθήκης βιοντήζελ. Και το βασικό καύσιμο και τα μίγματα βρίσκονται μέσα στα όρια της κατηγορίας και για το καλοκαίρι και το χειμώνα. Στο DMA καύσιμο παρατηρήθηκε μεγάλη διακύμανση του σημείου ροής. Αυξάνεται και πάλι το σημείο ροής ανάλογα με την προσθήκη βιοντήζελ αλλά σε μεγαλύτερο βαθμό από το DMX. Σε σχέση με το ISO 8217:2010 το καύσιμο βάσης καλύπτει τις απαιτήσεις για χειμώνα και καλοκαίρι, οι οποίες είναι -6°C και 0°C αντίστοιχα, αλλά τα μίγματα με βιοντήζελ καλύπτουν τις απαιτήσεις μόνο για το καλοκαίρι και οριακά δεν τις καλύπτουν όλα για το χειμώνα.

Παρατηρείται ότι και το σημείο ροής επηρεάζεται από το ποσοστό προσθήκης βιοντήζελ και στις δύο κατηγορίες. Προκαλείται αύξηση στις θερμοκρασίες σημείου ροής καθώς αυιάνεται το ποσοστό προσθήκης βιοντήζελ. Στο DMX καύσιμο είναι μικρότερη η επιρροή κυρίως λόγω ύπαρξης εξαρχής στο καύσιμο βάσης χαμηλού σημείου ροής ενώ στο DMA είναι σημαντικότερη προκαλώντας στην περίπτωση μας και μη συμμόρφωση με τα όρια του ISO, λόγω κυρίως προϋπαρξης σχετικά υψηλού σημείου ροής στο καύσιμο βάσης.

7.10 Λιπαντική ικανότητα

Και στα δύο καύσιμα βάσης όσο αυξάνει το ποσοστό προσθήκης βιοντήζελ παρατηρείται μείωση της μέσης διαμέτρου φθοράς. Και τα δύο επηρεάζονται σημαντικά από την προσθήκη βιοντήζελ με τρόπο που βελτιώνει σημαντικά τη λιπαντική τους ικανότητα.

Όσον αφορά το ISO 8217:2010 τα βασικά καύσιμα ήταν ήδη εντός προδιαγραφών και με την προσθήκη βιοντήζελ οι τιμές απομακρύνθηκαν ακόμη περισσότερο από το ανώτατο όριο. Συνεπώς παρατηρείται θετική επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ στην λιπαντική ικανότητα των καυσίμων που μελετήθηκαν.

7.11 Οξύτητα

Και στα δύο καύσιμα βάσης, η προσθήκη βιοντήζελ, φαίνεται να μην επηρεάζει σχεδόν καθόλου την οξύτητα των βασικών καυσίμων μας. Σε κάθε περίπτωση και τα βασικά καύσιμα και τα μίγματα με βιοντήζελ βρίσκονται πολύ χαμηλότερα του ορίου του ISO 8217:2010 για την οξύτητα.

7.12 Οξειδωτική σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων επιχειρήθηκε να μετρηθεί σύμφωνα με τη μέθοδο EN 15751 που χρησιμοποιείται για τα μίγματα ντήζελ κίνησης με βιοντήζελ. Η μέθοδος αυτή δεν έδωσε αποδεκτές μετρήσεις, και πιθανόν να είναι ακατάλληλη για την αξιολόγηση της οξειδωτικής σταθερότητας μιγμάτων ναυτιλιακών καυσίμων με βιοντήζελ. Υπενθυμίζεται ότι η μέθοδος EN 15751 δεν είναι μέθοδος μέτρησης της οξειδωτικής σταθερότητας σύμφωνα με το ISO 8217:2010.

7.13 Γενικό συμπέρασμα

Το γενικότερο συμπέρασμα που βγαίνει έπειτα από τις εργαστηριακές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν είναι το εξής: Η προσθήκη βιοντήζελ, στα δύο βασικά καύσιμα ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν, στα συγκεκριμένα ποσοστά (έως 5% προσθήκη) δεν προκαλεί

αξιοσημείωτες μεταβολές στις ιδιότητες των βασικών καυσίμων. Βελτιώνει κάποιες απο αυτές που μελετήθηκαν όπως η λιπαντική ικανότητα. Υποβαθμίζει ελάχιστα κάποιες άλλες όπως το σημείο ροής και το σημείο θόλωσης, στις οποίες όμως τα βασικά καύσιμα είχαν μη αποδεκτές μετρήσεις ήδη πριν την προσθήκη βιοντήζελ. Ενώ τις υπόλοιπες, οι οποίες μετρήθηκαν, δεν τις επηρεάζει καθόλου, όπως το θείο.

Συνεπώς διαπιστώθηκε ότι τα συγκεκριμένα μίγματα καυσίμων ντήζελ με προσθήκη μέχρι και 5% με βιοντήζελ ικανοποιούν τις προδιαγραφές του προτύπου ISO 8217:210 επομένως δεν αναμένεται η ύπαρξη προβλημάτων κατά τη χρήση τους σε ναυτικούς κινητήρες ντήζελ.

7.14 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Θα ήταν δόκιμο, στα πλαίσια της εξαγωγής ασφαλέστερων συμπερασμάτων, ως προς την επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ στις ιδιότητες των ντήζελ, να μελετηθούν κι άλλα βασικά καύσιμα που ανήκουν στις κατηγορίες DMX-DMA έπειτα από προσθήκη σε αυτά βιοντήζελ σε ποσοστά έως 5%. Επίσης θα μπορούσαν να μελετηθούν μίγματα με ποσοστά βιοντήζελ πάνω απο 5% ώστε να βρεθεί μια καλύτερη προσέγγιση στο ελάχιστο αποδεκτό όριο προσθήκης βιοντήζελ για το οποίο δεν δημιουργούνται προβλήματα με τη χρήση του μίγματος σε ναυτικές μηχανές. Τέλος θα μπορούσε να διερευνηθεί η ανοχή σε νερό των μιγμάτων ναυτικού ντήζελ με βιοντήζελ και η τάση τέτοιων μιγμάτων για σχηματισμό γαλακτωμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών», Στούρνας Σ. Καθηγητής ΕΜΠ, Λόης Ε. Καθηγητής ΕΜΠ, Ζαννίκος Φ. Καθηγητής ΕΜΠ, Καρώνης Δ. Καθηγητής ΕΜΠ, εκδόσεις ΕΜΠ Αθήνα 2006
- 2) «Ναυτικοί κινητήρες Diesel», Κυρτάτος Ν. Καθηγητής ΕΜΠ, εκδόσεις Συμμετρία 1993
- 3) «Αρχές εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ.», Ρακόπουλος Δ. Καθηγητής ΕΜΠ, εκδόσεις Φούντας
- 4) «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών» για φοιτητές Σχολών Μηχανολόγων Μηχανικών και Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Στούρνας Σ. Καθηγητής ΕΜΠ, Λόης Ε. Καθηγητής ΕΜΠ, Ζαννίκος Φ. Καθηγητής ΕΜΠ, Καρώνης Δ. Καθηγητής ΕΜΠ, εκδόσεις ΕΜΠ Αθήνα 2003
- 5) ISO 8217:2010 Petroleum products-Fuels (class F)-Specifications of marine fuels
- 6) “European environmental policy and bunker fuels”, Mark Major, Platts European Bunker Fuels Conference, Rotterdam, 14th April 2010
- 7) Directive 2005/33/EC of the European parliament and of the council amending Directive 1999/32/EC
- 8) www.imo.org
- 9) www.dnv.com/binaries/marpol%20brochure_tcm4-383718.pdf
- 10) www.biofuels.gr
- 11) www.cytoculture.com/Biodiesel_Handbook.htm
- 12) www.biodiesel.org
- 13) www.marad.dot.gov/documents/The_Use_of_Biodiesel_Fuels_in_the_US_Marine_Industry.pdf
- 14) «Συσχέτιση ιξώδους θερμοκρασίας σε μίγματα ναυτιλιακών καυσίμων», Νικολάου Α., Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολύτεχνείο, 2005
- 15) «Μελέτη της σταθερότητας στην οξείδωση μιγμάτων Diesel-Biodiesel», Πέττα Α, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007
- 16) «Έλεγχος επιμόλυνσης ναυτιλιακών καυσίμων με χρησιμοποιημένα λιπαντικά», Ζαφείρης Μ., Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2008