

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



**Σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές ελέγχου καυσίμων
ναυτιλίας, στο πλαίσιο της εφαρμογής της συνθήκης
MARPOL Annex VI**



*Υποβλήθηκε σε εκπλήρωση των απαιτήσεων για την απονομή του πτυχίου του “Μηχανικού
Ορυκτών Πόρων”*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αναστασία Παλιγγίνη

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ν.Πασαδάκης

Επιβλέπων Καθηγητής Π.Κ

Ν.Καλλίθρακας

Καθηγητής Π.Κ

Δ.Καρώνης

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΧΑΝΙΑ 2019

Ευχαριστίες

Ένας πολύ σημαντικός κύκλος της ζωής μου ολοκληρώθηκε πραγματοποιώντας την παρούσα διπλωματική εργασία και αποκτώντας το πτυχίο του Μηχανικού Ορυκτών Πόρων.

Θα ήθελα να εκφράσω την μεγάλη ευγνωμοσύνη μου στον καθηγητή μου κύριο Νικόλαο Πασαδάκη που ήταν υπεύθυνος αυτής της έρευνας. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την αρμονική και ιδιαίτερα επαγγελματική συνεργασία που αναπτύξαμε όλο αυτό το χρονικό διάστημα, αλλά και για την συνεχή στήριξη του στην προσπάθειά μου.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στην Σοφία Θερμελάρου του τμήματος FOBAS (Fuel Oil Bunker Analysis and Advisory Service) της Lloyd's Register S.A για την υπέροχη συνεργασία, καθώς επίσης και τους καθηγητές, κύριο Νικόλαο Καλλίθρακα και κύριο Δημήτρη Καρώνη που με την εξίσου πολύτιμη βοήθεια τους κατάφερα να φέρω εις πέρας την διπλωματική μου εργασία.

Τέλος, νιώθω ότι θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, στα αδέρφια μου και στους φίλους μου, για την αγάπη τους, την αδιάκοπη στήριξη τους και την πίστη τους σε μένα και τις δυνατότητες μου.

*Μόρφωση δεν είναι η εκμάθηση διαφόρων γραμμάτων,
αλλά η εκπαίδευση του νού, ώστε να μισεί να εκείνεται.*

Άλμπερτ Αϊνστάιν

Συντομογραφίες

N = Naphthalene	Ναφθαλένιο
MN = Methylnaphthlene	Μεθυλ-Ναφθαλένιο
EN = Ethylnaphthalene	Εθυλ-Ναφθαλένιο
DMN = Dimethylnaphthalene	Διμεθυλ-Ναφθαλένιο
TMN = Trimethylnaphthalene	Τριμεθυλ-Ναφθαλένιο
TeMN = Tetramethylnaphthalene	Τετραμέθυλ-Ναφθαλένιο
MDBT = Methyl-dibenzothiophene	Μεθυλο-διβενζοθειοφαίνιο
P = Phenanthrene	Φενανθρένιο
An = Anthracene	Ανθρακένιο
MP = Methylphenanthrene	Μεθυλ-Φενανθρένιο
Man = Methylanthracene	Μεθυλ-Ανθρακένιο
EP = Ethylphenanthrene	Εθυλ-Φενανθρένιο
DMP = Dimethylphenanthrene	Διμεθυλ-Φενανθρένιο
DM = Distillate Marine Fuels	Αποστασταγματικά καύσιμα ναυτιλίας
RM = Residual Marine Fuels	Υπολειμματικά καύσιμα ναυτιλίας
DF = Distillate FAME	Αποσταγματικά Λιπαρά οξέα μεθυλεστέρων
FAME = Fatty Acid Methyl Esters	Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων
D₅₀ = Density	Πυκνότητα
V₅₀ = Viscosity	Ιξώδες
PP = Pour Point	Σημείο Ροής
CP = Cloud Point	Σημείο Θόλωσης
TSA = Total Sediment – Aged	Ολικό Ίζημα
CCI (A.K) = Cetane Index	Αριθμός Κετανίου
V, Na = Vanadium plus Sodium	Βανάδιο, Νάτριο
Al, Si = Aluminium plus Silicon	Αλουμίνιο, Πυρίτιο
ULO (Zn, P, Ca) = Used Lubricating Oil (Zinc, Phosphorus, calcium)	Χρησιμοποιημένο Λιπαντικό (Ψευδάργυρος, Φώσφορος, Ασβέστιο)
SE = Specific Energy	Ειδική Ενέργεια
TSP = Total Sediment Potential	Ολικό Δυναμικό Ίζηματος
MCR = Micro Carbon Residue	Υπόλειμμα Μικροανθράκων
NSE / GSE = Net Specific Energy / Gross Specific Energy	Καθαρή Ειδική Ενέργεια/ Ακαθάριστη Ειδική Ενέργεια
TAN = Total Acid Number	Ολικός Αριθμός Οξέος
CFPP = Colf Filter Plugging Point	Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου
IMO = International Maritime Organization	Διεθνής Οργανισμός Ναυτιλίας
IBIA = International Bunker Industry Associaton	Διεθνής Ένωση Εφοδιαστών
EGCS = Exhaust Gas Cleaning System	Σύστημα καθαρισμού καυσαερίων
VLSFO = Very-low sulphur fuel oil	Καύσιμο πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο
LSHFO = Low Sulphur Heavy Fuel Oil	Χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο βαρύ μαζούτ
HFO = Heavy Fuel Oil	Βαρύ μαζούτ
LNG = Liquefied Natural Gas	Υγροποιημένο φυσικό αέριο
ECA = Emission Control Area	Περιοχή Ελέγχου Εκπομπών
EEDI = Energy Efficiency Design Index	Σχεδιασμός Ενεργειακής Απόδοσης
DESFA = Hellenic Gas Transmission System Operator	ΔΕΣΦΑ = Διαχείριση εθνικού συστήματος φυσικού αερίου
ISO = International Organization for Standardization	Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης
IP = international standard test methods	Διεθνείς πρότυπες μέθοδοι δοκιμών

BTEX = benzene, toluene, ethylbenzene, and o-, m-, and p-xylenes	Βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, και o-, m- και p-ξυλόλια
HSSA = Hellenic ShortSea Shipowners Association	Ελληνική Ένωση Εφοπλιστών Μικρών Θαλάσσιων Μεταφορών
ECSA = European Community Shipowners' Associations	Ένωση Εφοπλιστών της Ευρωπαϊκής Κοινότητας
SOLAS = International Convention for the safety of life at Sea	Διεθνής σύμβαση για την ασφάλεια της ζωής στη θάλασσα
COA = Contract of Affreightment	Σύμβαση παρακράτησης
MGO = Marine Gasoil	Ελαφρά Αποστάγματα
MEPC = Marine Environment Protection Committee SPEC = Standard Performance Corporation	Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος
CCR = Corradson Carbon	
DIN = DIN standards	DIN πρότυπα
MARPOL = International Convention for the Prevention of Pollution from Ships	Διεθνής σύμβαση για την πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία
ATR = Attenuated Total Reflectance	Εξασθενημένη Συνολική Αντανεκλαστικότητα
C.I.M.A.C = International Council on Combustion Engines	Διεθνές Συμβούλιο Μηχανών Καύσης
B.S.I = British Standards Institute	Βρετανικό Ινστιτούτο Προτύπων
IFO = Intermediate fuel Oil	Ενδιάμεσο Καύσιμο
HVO = Hydrotreated Vegetable Oil	Υδρογονοακατέργαστο φυτικό καύσιμο
BTL = Biomass to Liquid	Καύσιμο από βιομάζα σε υγρό
TIC = Total Ion Current	Ολικό Ιόν
SIM = Secondary Ion Mass	Δευτερεύουσα Μάζα Ιόντος
I.Q.T = Ignition Quality Tester	Έλεγχος Ποιότητας Ανάφλεξης
HPLC = High Performance Liquid Chromatography	Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης
PPR = Pollution, Prevention, Response	Ρύπανση, πρόληψη, αντίδραση
OPEC = Organization of the Petroleum Exporting Countries	ΟΠΕΚ = Οργανισμός Εξαγωγών Πετρελαιοπαραγωγών Χωρών
TBM = Tunnel Boring Machine	Μηχανή Γεώτρησης Σήραγγας
PAS = Publicly Available Specifications	Δημοσια Διαθέσιμη Προδιαγραφή

Πίνακας δειγμάτων

samples	Samples name
S1	Μαζούτ
S2	Μαζούτ
S3	Μαζούτ
S4	Μαζούτ
S5	Μαζούτ
S6	Μαζούτ
S7	Μαζούτ
S8	Ντήζελ
S9	Ντήζελ
S10	Μαζούτ
S11	Μαζούτ
S12	Μαζούτ
S13	Μαζούτ
S14	Μαζούτ
S15	Μαζούτ
S16	Μαζούτ
S17	Μαζούτ
S18	Μαζούτ
S19	Μαζούτ
S20	Ντήζελ
S21	Ντήζελ
S22	Ντήζελ
S23	Ντήζελ
S24	Ντήζελ
S25	Ντήζελ
S26	Ντήζελ
S27	Ντήζελ
S28	Ντήζελ
S29	Ντήζελ

S30	Ντήζελ
S31	Ντήζελ
S32	Ντήζελ
S33	Ντήζελ
S34	Ντήζελ
S35	Ντήζελ
S36	Ντήζελ
S37	Ντήζελ

Περιεχόμενα Σχημάτων

<u>Σχήμα 1.1: Πετρελαϊκή κρίση 1973.</u>	9
<u>Σχήμα 1.2: Παραγωγή αργού πετρελαίου (Mb)3.</u>	11
<u>Σχήμα 1.3: Κλάσματα κλασματικής απόσταξης αργού πετρελαίου [4].</u>	13
<u>Σχήμα 2.1: Δίκτυο εισαγωγής πετρελαίου στην κύρια μηχανή και στις ηλεκτρογεννήτριες.</u>	18
<u>Σχήμα 2.2: Δίκτυο Καυσίμου πλοίου [12].</u>	19
<u>Σχήμα 2.3: Τυπικό σύστημα καθαρισμού καυσίμου [12].</u>	20
<u>Σχήμα 2.4: Τυπικό σύστημα επεξεργασίας και τροφοδότησης καυσίμου</u>	21
<u>Σχήμα 2.5: Σύστημα συντήρησης πετρελαίου [12].</u>	21
<u>Σχήμα 2.6: Τυπική καμπύλη απόσταξης ενός ντήζελ [9].</u>	22
<u>Σχήμα 2.7: Μεταβολή του Ιξώδους με τη θερμοκρασία για Μαζούτ Νο.1 και Νο.3 [9].</u> ...	26
<u>Σχήμα 2.8: Νομογράφημα υπολογισμού της Θερμογόνου Δύναμης των Μαζούτ [9].</u>	26
<u>Σχήμα 2.9: Μεταβολή του κινηματικού ιξώδους με την θερμοκρασία [9].</u>	31
<u>Σχήμα 2.10: Κατανομή Τέφρας στα Καύσιμα Ναυτιλίας [9].</u>	35
<u>Σχήμα 2.11: Κατανομή Νερού στα Καύσιμα Ναυτιλίας [9].</u>	36
<u>Σχήμα 2.12: Κατανομή Θείου στα Καύσιμα Ναυτιλίας [9].</u>	40
<u>Σχήμα 2.13: Κατανομή Βαναδίου στα Καύσιμα Ναυτιλίας [9].</u>	41
<u>Σχήμα 2.14: Θερμοκρασίες Τήξης Ενώσεων Βαναδίου- Νατρίου [9].</u>	41
<u>Σχήμα 2.15: Κατανομή Αλουμινίου και Πυριτίου στα καύσιμα Ναυτιλίας [9].</u>	42
<u>Σχήμα 2.16: Διάγραμμα για υπολογισμό της θερμογόνου Δύναμης (MJ/kg) από την πυκνότητα (975-990 kg/m³) και την περιεκτικότητα σε Θείο(2-4% β/β) [9].</u>	45
<u>Σχήμα 2.17: Διακύμανση του Δείκτη CCAI από την Πυκνότητα κα το Ιξώδες. [9].</u>	52
<u>Σχήμα 2.18: Νομογράφημα υπολογισμού των Δεικτών CCAI και CCI από την πυκνότητα και το ιξώδες [4].</u>	53
<u>Σχήμα 2.19: Περιεκτικότητα σε θείο [24].</u>	61
<u>Σχήμα 2.20: Χάρτης επιλογής ελέγχου εκπομπών [24].</u>	65
<u>Σχήμα 3.1: Διάγραμμα απόσταξης υπο κενό [28].</u>	78
<u>Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης [29].</u>	79
<u>Σχήμα 3.3: Διάγραμμα μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης [30].</u>	81
<u>Σχήμα 3.4: Διάγραμμα μονάδας ιξωδολυσης [31].</u>	81
<u>Σχήμα 3.6: Τυπικό σύστημα επεξεργασίας και τροφοδότησης καυσίμου [31].</u>	84
<u>Σχήμα 4.1: Συχνότητες χαρακτηριστικών οργανικών ομάδων [37].</u>	89
<u>Σχήμα 4.2: Διάταξη φασματογράφου υπέρυθρης φασματοσκοπίας IR.</u>	96

<u>Σχήμα 4.3: Τυπικό Φάσμα διαπερατότητας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος σε cm – 1.</u>	97
<u>Σχήμα 4.4: Περιοχές ταυτοποίησης χαρακτηριστικών ομάδων</u>	97
<u>Σχήμα 4.5: Διάγραμμα δομής ενός φασματόμετρου FT-IR [34].</u>	100
<u>Σχήμα 4.6: Σχηματική απεικόνιση του συμβολόμετρου Michelson [34].</u>	101
<u>Σχήμα 4.7: (α) Ιντερφερόγραμμα μονοχρωματικού φωτός, β) το φάσμα του [34].</u>	101
<u>Σχήμα 6.1: Κελί μέτρησης ιξώδους</u>	119
<u>Σχήμα 7.1: Φάσματα που λήφθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας FTIR για 37 συνολικά ναυτιλιακά δείγματα (20 ντήζελ και 18 μαζούτ) καθώς και τα επαναληπτικά των δειγμάτων S1 και S3.</u>	140
<u>Σχήμα 7.2: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S1 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	140
<u>Σχήμα 7.3: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S2 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	141
<u>Σχήμα 7.4: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S3 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	141
<u>Σχήμα 7.5: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S4 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	142
<u>Σχήμα 7.6: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S5 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	142
<u>Σχήμα 7.7: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S6 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	143
<u>Σχήμα 7.8: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S7 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	143
<u>Σχήμα 7.9: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S10 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	144
<u>Σχήμα 7.10: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S11 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	144
<u>Σχήμα 7.11: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S12 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	145
<u>Σχήμα 7.12: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S13 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	145
<u>Σχήμα 7.13: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S14 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	146
<u>Σχήμα 7.14: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S15 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	146
<u>Σχήμα 7.15: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S16 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	147
<u>Σχήμα 7.16: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S17 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	147
<u>Σχήμα 7.17: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S18 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	148
<u>Σχήμα 7.18: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S19 (μαζούτ) στο FTIR.</u>	148
<u>Σχήμα 7.19: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S8 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	149
<u>Σχήμα 7.20: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S9 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	149
<u>Σχήμα 7.21: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S20 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	150
<u>Σχήμα 7.22: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S21 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	150
<u>Σχήμα 7.23: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S22 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	151
<u>Σχήμα 7.24: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S23 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	151
<u>Σχήμα 7.25: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S24 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	152
<u>Σχήμα 7.26: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S25 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	152
<u>Σχήμα 7.27: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S26 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	153
<u>Σχήμα 7.28: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S27 (ντήζελ) στο FTIR.</u>	153

<u>Σχήμα 7.29: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S28 (ντήζελ) στο FTIR</u>	154
<u>Σχήμα 7.30: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S29 (ντήζελ) στο FTIR</u>	154
<u>Σχήμα 7.31: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S30 (ντήζελ) στο FTIR</u>	155
<u>Σχήμα 7.32: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S31 (ντήζελ) στο FTIR</u>	155
<u>Σχήμα 7.33: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S32 (ντήζελ) στο FTIR</u>	156
<u>Σχήμα 7.34: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S33 (ντήζελ) στο FTIR</u>	156
<u>Σχήμα 7.35: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S34 (ντήζελ) στο FTIR</u>	157
<u>Σχήμα 7.36: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S35 (ντήζελ) στο FTIR</u>	157
<u>Σχήμα 7.37: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S36 (ντήζελ) στο FTIR</u>	158
<u>Σχήμα 7.38: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S37 (ντήζελ) στο FTIR</u>	158
<u>Σχήμα 7.39: 1^ο επαναληπτικό φάσμα απορρόφησης δείγματος S3 (μαζούτ) στο FTIR</u> ..	159
<u>Σχήμα 7.40: 2^ο επαναληπτικό φάσμα απορρόφησης δείγματος S3 (μαζούτ) στο FTIR</u> ..	159
<u>Σχήμα 7.41: 3^ο επαναληπτικό φάσμα απορρόφησης δείγματος S3 (μαζούτ) στο FTIR</u> ..	160
<u>Σχήμα 7.42: Επαναληπτικό φάσμα απορρόφησης δείγματος S13 (μαζούτ) στο FTIR</u>	160
<u>Σχήμα 7.43: Clustering όλων των δειγμάτων (Μαζούτ και ντήζελ)</u>	161
<u>Σχήμα 7.44: Clustering των δειγμάτων μαζούτ</u>	161
<u>Σχήμα 7.45: Φάσματα όλων των προς ανάλυση δειγμάτων υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων</u>	162
<u>Σχήμα 7.46: Φάσματα όλων των προς ανάλυση δειγμάτων αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων</u>	164
<u>Σχήμα 7.47: Χρωματογραφήματα συνολικού ιόντος (Total Ion Current, TIC) των δειγμάτων μαζούτ S1-S7</u>	166
<u>Σχήμα 7.48: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 85 των δειγμάτων μαζούτ S1-S7</u> ..	167
<u>Σχήμα 7.49: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 91 των δειγμάτων μαζούτ S1-S7</u> ..	167
<u>Σχήμα 7.50: Χρωματογραφήματα συνολικού ιόντος (Total Ion Current, TIC) των δειγμάτων ντήζελ S8 και S9 και του δείγματος μαζούτ S1</u>	168
<u>Σχήμα 7.51: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 85 των δειγμάτων ντήζελ S8 και S9 και του δείγματος μαζούτ S1</u>	168
<u>Σχήμα 7.52: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 91 των δειγμάτων ντήζελ S8 και S9 και του δείγματος μαζούτ S1</u>	169
<u>Σχήμα 7.53: Χρωματογραφήματα συνολικού ιόντος (Total Ion Current, TIC) των δειγμάτων μαζούτ S10-S19</u>	169
<u>Σχήμα 7.54: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 85 των δειγμάτων μαζούτ S10-S19</u>	170
<u>Σχήμα 7.55: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 91 των δειγμάτων μαζούτ S10-S19</u>	170
<u>Σχήμα 7.56: Διάγραμμα κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων μεθυλιωμένων PAHs των δειγμάτων S1-S19</u>	174

Περιεχόμενα Πινάκων

<u>Πίνακας 2.1: Βασικά χαρακτηριστικά καυσίμων ναυτιλίας και ακρωνύμια τους.....</u>	27
<u>Πίνακας 2.2: Ακρίβεια Αριθμού Κετανίου [14].....</u>	38
<u>Πίνακας 2.3: Κατάταξη ναυτιλιακών καυσίμων με βάση τον δείκτη αρωματικότητας.....</u>	52
<u>Πίνακας 2.4: Table 1 – Προδιαγραφές φυσικών ιδιοτήτων για αποσταγματικά καύσιμα Ναυτιλίας (Distillate marine fuels) σύμφωνα με το ISO 8217-2017 [23].....</u>	56
<u>Πίνακας 2.5: Table 2 – Προδιαγραφές φυσικών ιδιοτήτων για υπολειμματικά καύσιμα Ναυτιλίας (Residual marine fuels) σύμφωνα με το ISO 8217-2017 [23].....</u>	57
<u>Πίνακας 2.6: Ενημερωμένες ορολογίες καυσίμων λόγω αλλαγής καυσίμου από το 2020 [24].....</u>	68
<u>Πίνακας 2.7: S 2020-Επιχειρησιακές εκτιμήσεις εντός ECA-SOx και εκτός ECA-SOx [24].....</u>	71
<u>Πίνακας 3.1: Ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων διύλισης (ναυτιλιακών καυσίμων) με πηγή το αργό πετρέλαιο.....</u>	76
<u>Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά ναυτιλιακών καυσίμων τα οποία επηρεάζονται από τις διαδικασίες διύλισης.....</u>	77
<u>Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων [39, 40].....</u>	92
<u>Πίνακας 4.2: Προσεγγιστικές θέσεις ορισμένων ζωνών απορρόφησης [42].....</u>	98
<u>Πίνακας 4.3: Πλεονεκτήματα του μετασχηματισμού Fourier σε φασματομετρία συνεχών κυμάτων [34].....</u>	102
<u>Πίνακας 5.1: Πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το SPME σε σχέση με άλλες τεχνικές προετοιμασίας δείγματος.....</u>	106
<u>Πίνακας 5.2: Ίνες, στατική φάση και χρήσεις για τις οποίες συνιστώνται.....</u>	108
<u>Πίνακας 5.3: Ενώσεις, ίνες συμβατές για ανίχνευση τους και χρήσεις.....</u>	109
<u>Πίνακας 6.1: Μάζες δειγμάτων που μετρήθηκαν στον εργαστήριο.....</u>	124
<u>Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα φυσικών Ιδιοτήτων για τα επτά δείγματα υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ).....</u>	128
<u>Πίνακας 7.2: Περιεκτικότητες στοιχείων των 7 υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ).....</u>	128
<u>Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα πυκνότητας, ιξώδους και κινηματικού ιξώδους για τα δύο δείγματα αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων (ντήζελ).....</u>	128
<u>Πίνακας 7.4: Συμβατότητα καυσίμων (μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την συγκέντρωσή τους σε H₂O (νερό).....</u>	133
<u>Πίνακας 7.5: Συμβατότητα καυσίμων (μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την περιεκτικότητά τους σε τέφρα (ash).....</u>	133
<u>Πίνακας 7.6: Συμβατότητα καυσίμων (μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την συγκέντρωσή τους σε V (βανάδιο).....</u>	134

<u>Πίνακας 7.7: Συμβατότητα καυσίμων (μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την συγκέντρωση τους σε AlSi.....</u>	135
<u>Πίνακας 7.8: Συμβατότητα καυσίμων(μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την περιεκτικότητα τους σε MCR(Micro Carbon Residue).</u>	136
<u>Πίνακας 7.9: Συγκεντρώσεις των στοιχείων που προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X των δειγμάτων S1-S7</u>	138
<u>Πίνακας 7.10: Επαναληπτικές μετρήσεις δειγμάτων S3 και S13.....</u>	165
<u>Πίνακας 7.11: Ομάδες συστατικών ανάλογα με τα μήκη κύματος εμφάνισης.</u>	165
<u>Πίνακας 7.12: Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες που ανιχνεύτηκαν σε κάθε δείγμα σε συνδιασμό με τα εμβαδά τους.</u>	172
<u>Πίνακας 7.13: Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) που ανιχνεύτηκαν σε κάθε δείγμα σε συνδιασμό με τα εμβαδά τους.</u>	173
<u>Πίνακας 7.14: Κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις μεθυλιωμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs).....</u>	175
<u>Πίνακας 7.15: Επιμολύνσεις που ανιχνεύτηκαν από την NIST 14 και δεν αποτελούν υδρογονάνθρακες.</u>	176
<u>Πίνακας 7.16: Κοινά καρβοξυλικά οξέα που εντοπίστηκαν μεταξύ του προγράμματος και των αναφορών της Lloyd's.....</u>	177
<u>Πίνακας 7.17: Κοινά καρβοξυλικά οξέα που εντοπίστηκαν μεταξύ του προγράμματος και των αναφορών της Lloyd's.....</u>	177

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 5.1: Headspace μικροεκχύλιση στερεής φάσης	107
Εικόνα 5.2: Απορρόφηση των αναλυτών στην στήλη.....	107
Εικόνα 5.3: Χρόνος συγκράτησης.....	110
Εικόνα 5.4: Λογισμικό ποιοτικής ανάλυσης	113
Εικόνα 5.5: Βιβλιοθήκη NIST 14 - Ποιοτική Ανάλυση.....	114
Εικόνα 6.1: Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000 του Εργαστηρίου Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.....	118
Εικόνα 6.2: Όργανο υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) του Εργαστηρίου Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμειυτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.....	121
Εικόνα 6.3: Κελί ATR.....	122
Εικόνα 6.4: Υδρόλουτρο	123
Εικόνα 6.5: Φιαλίδιο δείγματος με μαγνητάκι.....	123
Εικόνα 6.6: Θερμοστάτηση δείγματος	124
Εικόνα 6.7: Ρόφηση με SPME.....	124
Εικόνα 6.8: Εκρόφηση στην στήλη GC.....	125

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	iii
Συντομογραφίες.....	v
Πίνακας δειγμάτων.....	viii
Περιεχόμενα	xx
Περίληψη.....	1
Abstract	3
Κεφάλαιο 1°.....	5
Πετρέλαιο	5
1.1 Εισαγωγή.....	5
1.2 Ιστορική Αναδρομή στο Πετρέλαιο	5
1.3 Πετρελαϊκή αγορά.....	8
1.4 Επεξεργασία-Διύλιση Πετρελαίου	12
1.4.1 Παραγωγή ντήζελ.....	13
1.4.2 Παραγωγή Μαζούτ.....	14
Κεφάλαιο 2°.....	16
Κάυσιμα Ναυτιλίας – Ιδιότητες – Προδιαγραφές	16
2.1 Εισαγωγή.....	16
2.2 Εισαγωγή στην κίνηση των πλοίων.....	16
2.3 Περιγραφή του δικτύου καυσίμου του πλοίου	17
2.3.1 Εισαγωγή.....	17
2.3.2 Σύστημα.....	17
2.4 Ναυτιλιακά Κάυσιμα.....	22
2.5 Αποσταγματικά καύσιμα Ναυτιλίας (ντήζελ)	23
2.5.1 Γενικά	23
2.5.2 Τύποι Ναυτιλιακών αποσταγματικών καυσίμων (ντήζελ)	24
2.6 Υπολειμματικά καύσιμα Ναυτιλίας (μαζούτ)	24
2.6.1 Γενικά	24
2.6.2 Τύποι υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ)	25
2.7 Βασικά χαρακτηριστικά καυσίμων Ναυτιλίας	26
2.7.1 Γενικά	26
2.7.2 Ιδιότητες Ναυτιλιακών Καυσίμων	28
2.8 Εμπειρικοί τύποι.....	50

2.8.1 Δείκτης κετανίου (CCI, Calculated Cetane Index)	50
2.8.2 Δείκτης Αρωματικότητας (CCAI Calculated Aromatic Index).....	51
2.9 Προβλήματα που δημιουργούνται από τις ιδιότητες των καυσίμων	53
2.10 Προδιαγραφές - Απαιτήσεις ποιότητας Καυσίμων Πετρελαίου κατά ISO 8217-2017	54
2.10.1 Εισαγωγή.....	54
2.10.2 Ταξινόμηση	55
2.10.3 Διεθνείς κανονιστικές απαιτήσεις	55
2.10.4 Πεδίο εφαρμογής.....	55
2.10.5 ISO 8217: 2017, Παράγραφος 5 Γενικές απαιτήσεις - Προσδιορισμός των ρύπων των καυσίμων	57
2.10.6 Σκοπός της εφαρμογής ενός καυσίμου με βάση τα πρότυπα ISO	58
2.10.7 Ρόλος της FOBAS (Fuel Oil Bunker Analysis and Advisory Service) της Lloyd's Register στην προσαρμογή καυσίμου	59
2.10.8 Παραβίαση του Διεθνούς Προτύπου Θαλάσσιου Καυσίμου ISO 8217, Τμήματα 5.1 έως 5.5	59
2.10.9 Συνήθης συστάσεις μετά την παραβίαση των άρθρων 5.2 έως 5.5	60
2.11 Μελλοντικοί στόχοι - Μείωση περιεκτικότητας θείου των καυσίμων ναυτιλίας.....	61
2.11.1 Εισαγωγή.....	61
2.11.2 Επιπτώσεις στη ναυτιλιακή οικονομία και βιομηχανία.....	61
2.11.3 Οδηγός IMO	65
2.11.4 Επισκόπηση των επιλογών συμμόρφωσης.....	66
2.11.5 Συμβατικό Καύσιμο 0.50%	66
2.11.6 Συνέπειες για τα διωλιστήρια.....	67
2.11.7 Είδος καυσίμων που μπορούμε να περιμένουμε για μέγιστο όριο θείου 0.50% ..	67
2.11.8 Θεωρήσεις πλοιοκτητών για καύσιμα που παραδίδονται στο πλοίο	68
2.11.9 Στόχοι φορέων εκμετάλλευσης	71
Κεφάλαιο 3 ^ο	74
Σύσταση και Παραγωγή Ναυτιλιακών Καυσίμων	74
3.1 Εισαγωγή.....	74
3.2 Συστατικά Ναυτιλιακών Καυσίμων	74
3.2.1 Παραφινικοί Υδρογονάνθρακες.....	74
3.2.2 Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	75
3.2.3 Ναφθενικοί Υδρογονάνθρακες.....	75
3.2.4 Ολεφινικοί Υδρογονάνθρακες.....	75
3.3 Ασφαλτένια	76
3.4 Κατηγορίες Αργού Πετρελαίου.....	76
3.5 Διαδικασία Δύλωσης - Κατεργασίας.....	77

3.5.1 Αφαλάτωση	77
3.5.2 Απόσταξη υπό κενό	78
3.5.3 Ατμοσφαιρική απόσταξη	79
3.5.4 Πυρόλυση	79
3.5.4.2 Καταλυτική πυρόλυση	80
3.5.5 Ιξωδόλυση	81
3.5.6 Υδρογονοπυρόλυση - υδρογονοεπεξεργασία	82
3.5.7 Αποθείωση	82
3.6 Διαδικασία ανάμιξης και αποθήκευσης καυσίμου	83
Κεφάλαιο 4°	86
Αξιολόγηση βασικών ιδιοτήτων με φασματοσκοπία FT-IR	86
4.1 Εισαγωγή	86
4.2 Ορισμός Υπέρυθρου Φάσματος	88
4.2.1 Mid- IR	88
4.3 Οργανολογία Υπερύθρου	92
4.3.1 Αρχή λειτουργίας	92
4.3.2 Πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας	93
4.3.3 Μονοχρωμάτωρας	93
4.3.4 Κελί δείγματος (Attenuated Total Reflectance (ATR))	93
4.3.5 Ανιχνευτές	96
4.4 Ερμηνεία Φάσματος	96
4.5 Φασματόμετρα FT-IR	98
4.5.1 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα φασματόμετρου FT-IR	98
4.5.2 Το περιεχόμενο των φασματόμετρων FT-IR	100
4.5.3 Μετασχηματισμός Fourier του ιντερφερογράμματος σε φάσμα	101
4.5.4 Μετασχηματισμός Fourier	102
Κεφάλαιο 5°	104
Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME) / Αέρια χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)	104
5.1 Εισαγωγή	104
5.2 Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME)	105
5.2.1 Πλεονεκτήματα μεθόδου SPME	105
5.2.2 Headspace Μικροεκχύλιση στερεής φάσης	106
5.2.3 Βάση στήριξης SPME	107
5.2.4 Επιλογή Ίνας	108
5.3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)	109

5.3.1 Αναγνώριση των PAHs	110
5.4 MassHunter Software	112
5.4.1 Ποιοτική ανάλυση	112
5.4.2 Ολικό Χρωματογράφημα Ιόντων (TIC)	114
5.4.3 Μάζα Δευτερογενούς Ιόντος (SIM)	114
5.4.4 m/z	115
Κεφάλαιο 6°	117
Περιγραφή πειραματικών μεθοδολογιών	117
6.1 Εισαγωγή	117
6.2 Παραλαβή Καυσίμων	117
6.3 Περιγραφή των μεθοδολογιών που πραγματοποιήθηκαν	118
6.3.1 Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας	118
6.3.2 Ποιοτικός έλεγχος με Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier με κελί ATR	120
6.3.3 Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) και ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας (GC-MS)	122
Κεφάλαιο 7°	127
Αποτελέσματα και Ανάλυση Αποτελεσμάτων	127
7.1 Φυσικές Ιδιότητες	127
7.1.1 Εισαγωγή	127
7.1.2 Αποτελέσματα	127
7.1.3 Ανάλυση Αποτελεσμάτων	128
7.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ	136
7.2.1 Εισαγωγή	136
7.2.2 Αποτελέσματα	137
7.2.3 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων	139
7.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού FT-IR	139
7.3.1 Εισαγωγή	139
7.3.2 Αποτελέσματα – Φάσματα	139
7.3.3 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων	160
7.4 Αξιολόγηση ναυτιλιακών καυσίμων με αέρια χρωματογραφία φασματομετρία μάζας (GC-MS) με σύστημα μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME).	165
7.4.1 Εισαγωγή	165
7.4.2 Αποτελέσματα	166
7.4.3 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων - Ταυτοποίηση ενώσεων	171
Κεφάλαιο 8°	179
Συμπεράσματα	179

8.1 Εισαγωγή.....	179
8.2 Φυσικές Ιδιότητες ναυτιλιακών καυσίμων (Πυκνότητα–Ιξώδες)	179
8.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ.....	180
8.4 Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	180
8.5 Χρωματογραφία–Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) /Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME).....	180
Βιβλιογραφία.....	183

Περίληψη

Η μελέτη αυτή επικεντρώνεται στις σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές ελέγχου καυσίμων ναυτιλίας, στο πλαίσιο της εφαρμογής της Διεθνούς Σύμβασης MARPOL Annex VI. Οι αναλυτικές τεχνικές ελέγχου που αναπτύχθηκαν με σκοπό τον ποιοτικό έλεγχο των καυσίμων ήταν η μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας με την συσκευή Stabinger SVM 3000, η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR), η αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS) με σύστημα μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME), καθώς και ο φθορισμός Ακτίνων Χ (XRF). Οι τεχνικές αυτές εφαρμόστηκαν σε ένα σύνολο 37 δειγμάτων ναυτιλιακών καυσίμων, 17 υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ) και 20 αποσταγματικών (ντήζελ). Επιμολύνσεις στα καύσιμα ταυτοποιήθηκαν με βάση τα MS χρωματογραφήματα και τα IR φάσματα τους, χρησιμοποιώντας βιβλιοθήκες της Agilent (NIST 14) και της Lloyd's Register S.A. Μία σειρά από 72 αρωματικές ενώσεις ταυτοποιήθηκαν επίσης και αξιολογήθηκαν. Οι σημαντικότερες επιμολύνσεις που εντοπίστηκαν ήταν οι βενζοδιόλες, οι φαινόλες, το στυρένιο και τα λιπαρά οξέα μεθυλεστέρων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρηθέντων φυσικών ιδιοτήτων των καυσίμων και των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν, πραγματοποιήθηκε κατάταξη των καυσίμων σύμφωνα με τις προδιαγραφές κατά ISO 8217.

Abstract

This study focuses on modern analytical techniques for marine fuels control as part of the implementation of the International Marpol Annex VI Convention. Analytical control techniques developed for fuel quality control were the viscosity and density measurement with Stabinger SVM 3000, Infrared Spectroscopy (FTIR), GC-MS with solid-phase micro-extraction (SPME), as well as X-ray fluorescence (XRF). These techniques were applied to a total of 37 samples of marine fuels, 17 residual marine fuels (fuel oil) and 20 distillate marine fuels (diesel). Fuel transfections were identified based on MS chromatograms and IR spectra using Agilent libraries (NIST 14) and Lloyd's Register S.A. A series of 72 aromatic compounds were also identified and evaluated. The most important contaminants identified were benzodiols, phenols, styrene and fatty acid methyl esters. According to the results of the measured physical properties of the fuels and the compounds identified, a fuel classification was carried out according to ISO 8217 specifications.

Κεφάλαιο 1^ο

Πετρέλαιο

1.1 Εισαγωγή

Ο όρος πετρέλαιο αναφέρεται στα υγρά μίγματα υδρογονανθράκων που παράγονται από υπόγειους σχηματισμούς παρ'όλο που ο ίδιος όρος χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει συνολικά τους παραγόμενους υδρογονάνθρακες ανεξαρτήτου φυσικής κατάστασης. Οι δύο λόγοι για τους οποίους το πετρέλαιο έχει καθιερωθεί ως κύριος ενεργειακός πόρος είναι:

- Υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο συγκρινόμενο με τα άλλα συμβατικά καύσιμα (άνθρακας)
- Είναι υγρό με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η μεταφορά, η διακίνηση και η αποθήκευσή του.

Η χρήση του πετρελαίου είναι άρρηκτα συνυφασμένη με την ανάπτυξη της οικονομίας. Όμως η εξάρτηση από την χρήση του δημιουργεί αρκετά προβλήματα οικονομικοπολιτικού περιεχομένου. Το πετρέλαιο είναι σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων άνθρακα και υδρογόνου που περιέχουν επιπλέον άζωτο, θείο, οξυγόνο και άτομα μετάλλων. Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στα μόρια των συστατικών μπορεί να φτάσει τα 80-100, με πιο συνηθισμένο όριο το 35. Τα σημεία βρασμού των βαρέων συστατικών του πετρελαίου ξεπερνούν τους 1000°C.

Το πετρέλαιο χρησιμοποιείται σήμερα κατά 90% ως καύσιμο ενώ μόνο το 10% σαν πρώτη ύλη από την πετροχημική βιομηχανία και την παραγωγή δομικών υλικών και λιπαντικών [1].

1.2 Ιστορική Αναδρομή στο Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο αναφλέγεται και παράγει φλόγα με μεγάλη λάμψη. Η δεύτερη αυτή ιδιότητά του, δηλαδή η παραγωγή ισχυρής θερμότητας, έδωσε στο πετρέλαιο τεράστιες δυνατότητες να χρησιμοποιηθεί για πηγή ενέργειας. Το ονόμασαν ρευστό χρυσό και μαύρο χρυσό [2].

Αν και ήταν γνωστό στον άνθρωπο από την 4^η π.Χ χιλιετία, απέκτησε εμπορικό ενδιαφέρον σαν καύσιμο στα μέσα του 19^{ου} αιώνα. Αρχικά χρησιμοποιούνταν για αιώνες σαν φαρμακευτική πρώτη ύλη και σαν δομικό υλικό, σε περιοχές πλούσιες σε πετρέλαιο όπως είναι η Κίνα και η Μεσοποταμία. Η πρώτη γεώτρηση και παραγωγή πετρελαίου πραγματοποιήθηκε

τον Αύγουστο του 1859 στην Πενσυλβάνια από τον Edwin Drake. Η γεώτρηση αυτή είχε βάθος 21 μέτρων. Στην ίδια περίπου περίοδο πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή [3]. Το παραγόμενο πετρέλαιο χρησιμοποιούνταν για παραγωγή κηροζίνης. Με την πάροδο των χρόνων και την εμφάνιση των μηχανών εσωτερικής καύσης κατάφερε να είναι η πλέον διαδεδομένη πηγή ενέργειας [1].

Στους δύο μεγάλους πολέμους του 20^{ου} αιώνα, ιδιαίτερα όμως στο Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο το πετρέλαιο έπαιξε πρωτεύοντα ρόλο σαν πηγή κινητικής ενέργειας για τις θαλάσσιες, επίγειες και εναέριες μαχητικές δυνάμεις. Στην καθημερινή μας ζωή το πετρέλαιο τροφοδοτεί εκατομμύρια κινητήρες εσωτερικής καύσεως, που κινούν κυρίως τα μέσα συγκοινωνίας στην ξηρά, στον αέρα και στη θάλασσα. Η εισαγωγή του πετρελαίου στη βιομηχανική ζωή έχει ιστορία μόλις 100 χρόνων, κι όμως υπάρχει στην επιφάνεια της Γης τουλάχιστον από τότε που υπάρχει κι ο άνθρωπος. Τα κοιτάσματα του πετρελαίου προήλθαν, κατά τη γνώμη που επικρατεί σήμερα, από φυτικό και ζωικό γενετικό υλικό θαλασσών, που καταχώθηκε σε παλαιότατες γεωλογικές εποχές και με την επίδραση της πίεσεως και της θερμότητας έγινε υδρογονάνθρακας.

Οι μεγαλύτερες πετρελαιοπηγές του κόσμου υπάρχουν στη Β. Αμερική, στη Βενεζουέλα, στον Καύκασο, στην Περσία, στο Μεξικό, στην Αραβία, στο Ιράκ, στην Ινδονησία και στη Ρωσία. Η πρώτη μνεία χρησιμοποίησης του γίνεται στη Βίβλο, όπου αναφέρεται ότι ο Νώε πραγματοποίησε επάλειψη της Κιβωτού, πριν από τον κατακλυσμό με κάποιο υλικό ασφατικής σύστασης. Ο Ηρόδοτος επίσης αναφέρει ότι στη Ζάκυνθο υπήρχε ένα πηγάδι με άσφαλτο. Πριν από 5.000 τουλάχιστον χρόνια, οι Σουμέριοι, οι Ασσύριοι και οι Βαβυλώνιοι χρησιμοποίησαν τις μεγάλες επιφανειακές διαρροές πετρελαίου στο Χιτ του Ευφράτη ποταμού, ενώ χρήση παρόμοιων διαρροών είναι γνωστή σε πολλά μέρη της Μεσοποταμίας και των γειτονικών περιοχών που περιβάλλουν την ανατολική Μεσόγειο. Στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλίτις Λίμνη, λόγω του ημιστερεού πετρελαίου που έβγαινε στις ακτές της από υποβρύχιες διαρροές. Οι ανασκαφές στα Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν ότι οι κάτοικοι ανακάτευαν στερεά παράγωγα του πετρελαίου με άμμο και ινώδη υλικά για την κατασκευή αρδευτικών τάφρων. Είναι γνωστό ότι γινόταν χρήση του πετρελαίου στο καλαφάτισμα των πλοίων, στην κατασκευή δρόμων, στην κατασκευή αδιάβροχης ψάθας και καλαθιών και ως συγκολλητικό στα μωσαϊκά. Επίσης το χρησιμοποιούσαν στην ιατρική σαν καθαρτικό, σαν υγρό εντριβών και σαν απολυμαντικό. Πολλοί αρχαίοι συγγραφείς έχουν περιγράψει φυσικές εμφανίσεις πετρελαίου και αερίων, ιδιαίτερα στην περιοχή του Μπακού, στη σημερινή πρωτεύουσα του Αζερμπαϊτζάν. Στους πρώτους χριστιανικούς χρόνους, οι Άραβες και οι Πέρσες ενδιαφέρθηκαν για το αργό πετρέλαιο και τη διύλισή του σε φωτιστικό πετρέλαιο. Είναι πιθανόν αυτές οι γνώσεις να μεταφέρθηκαν από τους Άραβες στη δυτική Ευρώπη κατά τον 12ο αιώνα. Επίσης το «υγρό

πυρ» των Βυζαντινών είχε κατά πάσα πιθανότητα ως βάση το πετρέλαιο. Μέχρι τις αρχές του 19ου αιώνα η χρήση του φωτιστικού πετρελαίου στις ΗΠΑ βρισκόταν στο ίδιο επίπεδο που την είχαν αφήσει οι αρχαίοι Έλληνες και οι Ρωμαίοι.

Με την αρχή του 20ου αιώνα η Βιομηχανική Επανάσταση, είχε προχωρήσει τόσο πολύ ώστε το επεξεργασμένο πετρέλαιο για φωτιστική χρήση έπαυε να έχει την πρώτη σημασία και η πετρελαϊκή βιομηχανία έγινε η πρώτη πηγή ενέργειας στον κόσμο. Έτσι ενώ το 1870 η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου ήταν μικρότερη από 1.000.000 τόνους το χρόνο, τώρα ξεπερνά τους 3.000.000.000 τόνους. Σήμερα το πετρέλαιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη στην βιομηχανία των πετροχημικών, αλλά την μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτάται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας.

Η αναζήτηση κοιτασμάτων πετρελαίου απαιτεί ειδικές γεωλογικές και γεωφυσικές μελέτες, οι οποίες εντοπίζουν περιοχές με μεγάλη πιθανότητα παρουσίας πετρελαιοφόρου κοιτάσματος. Η πιθανότητα βέβαια να βρεθεί πετρέλαιο μετά από γεώτρηση είναι 1 προς 10. Η έρευνα για πετρέλαιο διενεργείται σε δύο φάσεις :

- η πρώτη αποτελείται από τις γεωλογικές (πχ. χαρτογράφηση πετρωμάτων) και γεωφυσικές μελέτες. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η σεισμική, η σταθμική¹, η μαγνητική, η ηλεκτρική κ.α. Η πιο γνωστή και η πιο χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η σεισμική. Η σεισμική μελέτη ενός πεδίου γίνεται με μια σειρά μικρών εκρήξεων, κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Σεισμόμετρα καταγράφουν τα κύματα που φτάνουν σε αυτά με ανάκλαση, πάνω στα πετρώματα. Με βάση το χρόνο που έκαναν τα κύματα να διανύσουν τις αποστάσεις και τις διαφορετικές ταχύτητες με τις οποίες διαπερνούν στρώματα με διαφορετική πυκνότητα, γίνεται χαρτογράφηση του υπεδάφους.
- η δεύτερη περιλαμβάνει μία ή περισσότερες ερευνητικές γεωτρήσεις.

Το πετρέλαιο και τα αέρια μπορούν να συγκεντρωθούν σε κοιτάσματα αν υπάρχουν ορισμένες γεωλογικές συνθήκες [3].

1) Η παρουσία ενός σχηματισμού που χρησιμεύει ως αποθήκη και έχει πόρους συνδεδεμένους μεταξύ τους ή ρωγμές και κενά.

2) Η παρουσία ενός αδιαπέρατου σχηματισμού, πάνω από το βραχώδη σχηματισμό που λειτουργεί ως παγίδα (δηλαδή ενός γεωλογικού σχηματισμού που εμποδίζει τη διαφυγή υγρών και αερίων).

¹ <http://users.auth.gr/kallery/thepetroleum.pdf>

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους ερευνητές παρουσιάζουν οι περιθωριακές ημίκλειστες θάλασσες, όπως η Βόρεια Θάλασσα, ο Περσικός κόλπος, η Θάλασσα της Ιρλανδίας, ο Κόλπος του Χάντσον, ο Κόλπος του Αγίου Λαυρεντίου, ο Εύξεινος Πόντος, η Κασπία, η Ερυθρά Θάλασσα, η Αδριατική και η Θάλασσα των Βαλεαρίδων. Όλες αυτές οι θάλασσες παρουσιάζουν κατάλληλες ιζηματοδομές για την παγίδευση του πετρελαίου και έχουν σχετικά μικρά βάθη. Η περιορισμένη τους τοπογραφία ευνοεί τη συγκέντρωση και διατήρηση του οργανικού υλικού των πετρελαίων. Τα περιβάλλοντα είναι επίσης ευνοϊκά για απόθεση εβαπορίτων και σε μερικές από αυτές έχουν ήδη χαρτογραφηθεί διαπυρικές δομές αλατιού και αργιλικών σχιστόλιθων, ενώ και άλλες περιθωριακές λεκάνες χαρακτηρίζονται από την συνέχιση των πτυχώσεων των γειτονικών χέρσων. Το σκηνικό λοιπόν της έρευνας για πετρέλαιο μεταφέρεται στα υποθαλάσσια ηπειρωτικά περιθώρια και στις εσωτερικές θάλασσες που αναμένεται να δώσουν μεγάλο αριθμό νέων παραγωγικών πετρελαιοφόρων περιοχών τα επόμενα χρόνια. Η τεχνική της γεώτρησης για τη διάνοιξη πηγαδιών αναφέρεται για πρώτη φορά σε αρχαία κινέζικα χειρόγραφα. Ο τρόπος είναι βασικά ο ίδιος με τις πρώτες γεωτρήσεις που έγιναν στη σύγχρονη εποχή. Η πρώτη γεώτρηση στην Πενσυλβανία το 1859 έγινε χρησιμοποιώντας ένα βάρος ενωμένο με καλώδιο που ανεβοκατέβαινε και διαπερνούσε σιγά σιγά στο έδαφος. Μια αρκετά χρονοβόρα διαδικασία και με το μειονέκτημα αν το βάρος συναντήσει κοίτασμα υπό πίεση, τα αέρια και το πετρέλαιο να εκτοξευθούν δημιουργώντας σημαντική οικονομική επιβάρυνση και οικολογική ρύπανση στη γύρω περιοχή.

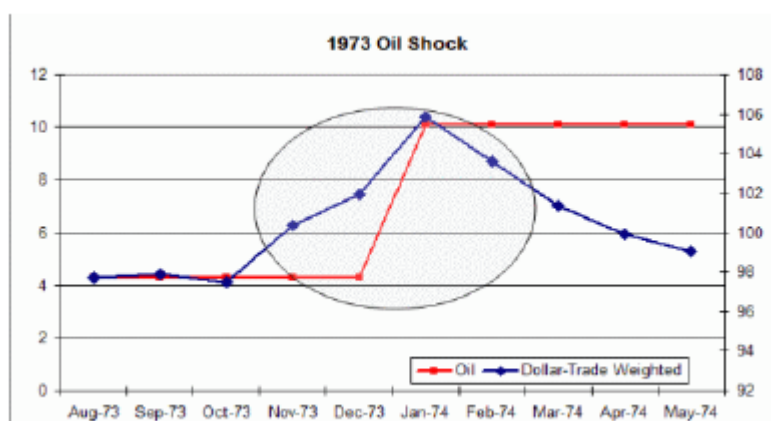
Σήμερα χρησιμοποιείται η περιστροφική μέθοδος, στην οποία το βάρος, αντί να κινείται πάνω κάτω, συνδέεται με την περιστρεφόμενη βάση ενός συστήματος ατσάλινων σωλήνων. Ο κεντρικός σωλήνας, γεωτρήπανο, περιστρέφεται με τη βοήθεια μιας μηχανής που βρίσκεται στην επιφάνεια του εδάφους. Η ταχύτητα περιστροφής μπορεί να κυμαίνεται από 30 μέχρι και 500 στροφές ανά λεπτό και η ταχύτητα διείσδυσης από λίγα εκατοστά μέχρι και πολλά μέτρα ανά ώρα, ανάλογα με την σκληρότητα των πετρωμάτων. Τα βάθη γεώτρησης συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 1.500 και 3.500 μέτρων. Οι ίδιες τεχνικές χρησιμοποιούνται στη θάλασσα, με την διαφορά ότι οι χειρισμοί γίνονται από εξέδρα, υπερυψωμένη από την επιφάνεια της θάλασσας.

1.3 Πετρελαϊκή αγορά

Η πετρελαϊκή αγορά χαρακτηρίζεται από έντονες αυξομειώσεις στην τιμή του αγαθού και από συνεχόμενη αυξητική τάση σε σχέση με τη ζήτηση των ορυκτών καυσίμων (fossil fuels). Γενικότερα η αγορά πετρελαίου είναι ασυνήθιστη, επειδή βραχυπρόθεσμα τόσο η ζήτηση όσο και η προσφορά είναι ιδιαίτερα ανελαστικές.

Ανεξάρτητα από το κόστος της βενζίνης π.χ., το αυτοκίνητο δεν μπορεί εύκολα να στραφεί σε άλλο καύσιμο. Τα πλοία και τα αεροπλάνα δεν έχουν άλλες βιώσιμες και οικονομικές επιλογές από το πετρέλαιο ντίζελ και την κηροζίνη αντίστοιχα. Η προμήθεια του συμβατικού πετρελαίου είναι επίσης σχετικά ανελαστική, αν και για διαφορετικό λόγο.

Το πραγματικό κόστος της άντλησης ενός οριακού βαρελιού πετρελαίου είναι σχετικά χαμηλό, αφού οι δαπάνες κεφαλαίου της αναζήτησης και της οικοδόμησης μίας εξέδρας άντλησης πετρελαίου (και των συναφών υποδομών) έχουν ήδη γίνει. Η λειτουργία μίας πετρελαιοπηγής θα κοστίσει περίπου το ίδιο είτε λειτουργώντας στο 50% της παραγωγικής της ικανότητας είτε σε πλήρη δυναμικότητα. Δεδομένου αυτού, από την στιγμή που υπάρχει μία πετρελαιοπηγή, οι παραγωγοί θα τείνουν να αντλούν στο μέγιστο βαθμό. Βέβαια, υπάρχει πάντα κάποια ευελιξία π.χ., η προγραμματισμένη συντήρηση μπορεί να αναβληθεί, και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αερίου μπορούν να αντληθούν στο πηγάδι. Αλλά αυτά έχουν κόστος, και οι ιδιοκτήτες των κοιτασμάτων πετρελαίου είναι απρόθυμοι να τα κάνουν, εάν η τιμή του πετρελαίου δεν είναι αρκετά υψηλή για να το αιτιολογήσει. Το αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η αγορά του πετρελαίου είναι ένας τομέας όπου οι μικρές αλλαγές στην καμπύλη προσφοράς ή ζήτησης προκαλούν μεγάλες αλλαγές στην τιμή εκκαθάρισης ή αλλιώς στην τιμή ισορροπίας.



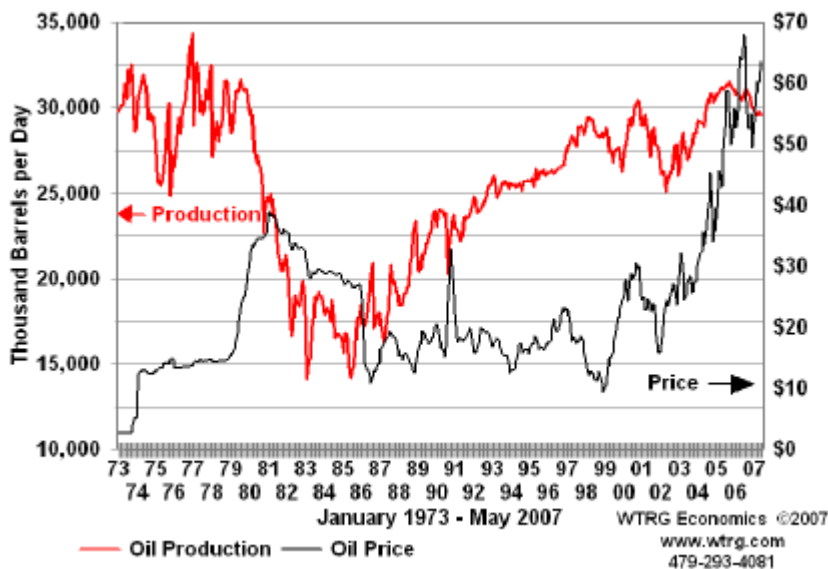
Σχήμα 1.1: Πετρελαϊκή κρίση 1973.

Αντίστοιχα εξηγείται και η πετρελαϊκή κρίση του 1973 (Σχήμα 1.1). Μετά την υποστήριξη των ΗΠΑ προς το Ισραήλ στον πόλεμο του Γιόμ Κιπούρ, ο νεοϊδρυθέντας ΟΠΕΚ (Κράτη Μέλη του ΟΠΕΚ σήμερα: Αγκόλα, Αλγερία, Γκαμπόν, Ισημερινός, Ιράκ, Ιράν, Κατάρ, Κουβέιτ, Λιβύη, Νιγηρία, Σαουδική Αραβία και Βενεζουέλα) ανακοίνωσε ότι θα σταματούσε την πώληση του πετρελαίου προς τις ΗΠΑ, και θα περιορίζε την συνολική παραγωγή του σε πετρέλαιο. Επειδή ο ΟΠΕΚ προμηθεύει μεγάλο μέρος του πετρελαίου παγκοσμίως, το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του σχήματος της καμπύλης προσφοράς. Συνεπώς, για οποιοδήποτε επίπεδο τιμών, θα υπήρχε μικρότερη παροχή πετρελαίου. Ο περιορισμός του

εφοδιασμού μετακίνησε την καμπύλη προσφοράς προς τα αριστερά, και η τιμή ανέβηκε στα ύψη. Η τιμή του πετρελαίου της Saudi Light Oil εκτινάχθηκε από λιγότερα από 3\$ το βαρέλι που κόστιζε το 1971 σε σχεδόν 40\$ μέχρι το 1980. Δεν είναι μόνο τα καρτέλ που επηρεάζουν την τιμή του πετρελαίου. Αντίστοιχα όταν ο τυφώνας Κατρίνα χτύπησε την παραγωγή στον Κόλπο του Μεξικού, επέφερε ένα ανάλογο αποτέλεσμα, η καμπύλη προσφοράς μετατοπίστηκε προς τα αριστερά και οι τιμές αυξήθηκαν.

Η δυναμική της προσφοράς και της ζήτησης έχει αλλάξει από την άνοδο των αναδυόμενων αγορών. Καθώς η Κίνα, η Ινδία και άλλες χώρες βιομηχανοποιούνται και η αναδυόμενη μεσαία τάξη τους αγοράζει αυτοκίνητα, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση της καμπύλης ζήτησης προς τα δεξιά. Το γεγονός αυτό, έχει ακριβώς τις ίδιες επιπτώσεις στην τιμή εκκαθάρισης του πετρελαίου όπως και όταν μειώνεται η προσφορά δηλαδή υπάρχει απότομη μετακίνηση της τιμής. Η προσφορά και ζήτηση του πετρελαίου μπορεί να είναι ανελαστικές βραχυπρόθεσμα, αλλά μακροπρόθεσμα, είναι εξαιρετικά ελαστικές. Ο τυφώνας Κατρίνα για παράδειγμα σαν φαινόμενο δεν προκαλεί μια μακροπρόθεσμη αλλαγή στη συμπεριφορά των καταναλωτών, αλλά αν οι μακροπρόθεσμες προσδοκίες για τις τιμές του πετρελαίου αυξάνονται, τότε, τόσο οι καμπύλες της προσφοράς και της ζήτησης θα μετατοπίζονται. Αυτό φαίνεται από την μελέτη των αποτελεσμάτων της δεκαετίας του 1970 για τις πετρελαϊκές κρίσεις. Στις ΗΠΑ, η κυβέρνηση απάντησε με την εισαγωγή του ορίου των 56 μιλίων / ώρα ως εθνικό ορίου ταχύτητας, και με την επιβολή αυστηρών νέων προτύπων αποδοτικότητας. Το 1975, το αυτοκίνητο του μέσου Αμερικάνου είχε 136 ίππους, το 1982, ο αριθμός είχε μειωθεί σε λιγότερο από 100. Οι καταναλωτές στράφηκαν σε αυτοκίνητα που εξοικονομούν καύσιμα (όφελος για τους Ιάπωνες κατασκευαστές, και όλεθρος για το Ντιτρώιτ), και η καμπύλη της ζήτησης μετακινήθηκε προς τα αριστερά. Ομοίως, οι παραγωγοί ηλεκτρικής ενέργειας επέλεξαν να κατασκευάσουν σταθμούς πυρηνικής ενέργειας ή άνθρακα και όχι πετρελαίου. Στα τρία χρόνια που ακολούθησαν την πρώτη πετρελαϊκή κρίση του 1973, η κατανάλωση πετρελαίου συνέχισε να αυξάνεται παρά τη ραγδαία αύξηση των τιμών. Ωστόσο, μετά από την κορύφωση του 1976, η κατανάλωση άρχισε να μειώνεται, πέφτοντας τελικά από το 15% των υψηλών της. Και πάλι, η κατανάλωση συνέχισε να μειώνεται για τρία χρόνια, ακόμα και όταν οι τιμές του πετρελαίου κορυφώθηκαν το 1980 και αφού η παγκόσμια οικονομία άρχισε να ανακάμπτει. Οι κινήσεις για αποτελεσματικότερη ενεργειακή απόδοση και εναλλακτικές πηγές ενέργειας είναι αργές, αλλά η επίδρασή τους στην καμπύλη της ζήτησης, δεν μπορεί να υπερτιμηθεί. Η αύξηση των τιμών είχε άλλο ένα αποτέλεσμα στη δεκαετία του 1970, έδωσε ώθηση σε επενδύσεις στην έρευνα και την παραγωγή σε τομείς που προηγουμένως δεν ήταν αποδοτικοί. Εξέδρες πετρελαίου στα εχθρικά ύδατα της Βόρειας Θάλασσας, ή στην άγρια φύση της Αλάσκας, ήταν άνευ σημασίας, όταν η τιμή του Σαουδαραβικού αργού πετρελαίου ήταν 3\$ το βαρέλι. Αλλά ο περιορισμός του πετρελαίου της Σαουδικής Αραβίας, και η εκτόξευση της τιμής στα 40\$ το βαρέλι, έκανε το νέο πετρέλαιο ανταγωνιστικό. Η καμπύλη προσφοράς

άρχισε και πάλι να μετακινείται προς τα δεξιά. Ο αντίκτυπος μιας καμπύλης προσφοράς που κινείται δεξιά (μεγαλύτερη προσφορά σε οποιαδήποτε δεδομένη τιμή), και η καμπύλη της ζήτησης που κινείται προς τα αριστερά (μικρότερη ζήτηση σε οποιαδήποτε δεδομένη τιμή) επέφερε κατάρρευση της τιμής εκκαθάρισης της αγοράς. Μέχρι το 1985, η τιμή του πετρελαίου είχε πέσει στα 10\$ το βαρέλι. Εάν η τιμή αυτή προσαρμοσθεί στον πληθωρισμό τότε διαπιστώνεται ότι το πετρέλαιο ήταν τόσο φθηνό όσο ήταν πριν την πετρελαϊκή κρίση του 1973. Επομένως υπάρχει μόνο η τιμή εκκαθάρισης του πετρελαϊκού προϊόντος και δεν υπάρχει "υπερβάλλουσα" ή "μη" προσφορά.



Σχήμα 1.2: Παραγωγή αργού πετρελαίου (Mb)³.

Μακροπρόθεσμα, οι υψηλές τιμές του πετρελαίου θα τείνουν να ενθαρρύνουν τους καταναλωτές να μειώσουν είτε την κατανάλωση ενέργειας είτε να στραφούν σε άλλες μορφές ενέργειας. Ομοίως, οι επενδύσεις είτε σε αφιλόξενες περιοχές είτε στην ανάπτυξη τεχνολογιών θα οδηγήσει σε μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαίου ή συνθετικού αργού. Κάθε έκρηξη της τιμής του πετρελαίου σπέρνει την ίδια την καταστροφή του. Ωστόσο ο ΟΠΕΚ προσπαθεί να διατηρήσει την τιμή του πετρελαίου μέσα σε μια «ζώνη-στόχο» αλλάζοντας το πλαφόν παραγωγής, όταν η τιμή είναι κοντά στο όριο. Μελέτες όπως αυτή των, Wirl και Kujundzic (2004) τεκμηρίωσαν την επίδραση των αποφάσεων του ΟΠΕΚ στη διαμόρφωση των τιμών του πετρελαίου, και ο De Santis (2003) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι σημαντικές διακυμάνσεις των τιμών του πετρελαίου προκαλούνται από τα πρότυπα παραγωγής της Σαουδικής Αραβίας. Ο Kaufmann στην δική του μελέτη (2004) υποστήριξε ότι ο ΟΠΕΚ μπορεί να χειραγωγήσει τις τιμές του πετρελαίου μέσω της διαχείρισης της ποσόστωσης², της παραγωγής και της

² el.wikipedia.org/wiki/Ποσόστωση_(οικονομία)

λειτουργικής ικανότητας. Από καιρό έχει τεκμηριωθεί ότι οι διακυμάνσεις των τιμών του πετρελαίου είναι υπεύθυνες και για τις διακυμάνσεις των συναλλαγματικών ισοτιμιών. Η συμπεριφορά των συναλλαγματικών ισοτιμιών επηρεάζει σημαντικές μακροοικονομικές μεταβλητές όπως είναι ο πληθωρισμός, το διεθνές εμπόριο και η προσφορά χρήματος.

1.4 Επεξεργασία-Διύλιση Πετρελαίου

Με τον όρο πετρέλαιο εννοούμε συνήθως τα υγρά αποθέματα που περιλαμβάνουν το αργό πετρέλαιο, αέρια (φυσικά αέρια) και στερεά (άσφαλτο ή πίσσα). Η πρώτη επεξεργασία μετά την εξόρυξή του, είναι ο διαχωρισμός των συστατικών του δηλαδή η διύλισή του. Με τη διύλιση παραλαμβάνουμε διάφορα μίγματα υδρογονανθράκων, οι οποίοι όμως έχουν ίδιες φυσικές ιδιότητες. Έτσι, κάθε μίγμα προϊόν της διύλισης, όπως το ντήζελ ή η βενζίνη, περιέχει υδρογονάνθρακες με παραπλήσιο αριθμό ανθράκων και σημεία βρασμού [4].

Για τη διύλιση του πετρελαίου εκμεταλευόμαστε τις διαφορετικές θερμοκρασίες βρασμού των υδρογονανθράκων. Έτσι, θερμαίνουμε το πετρέλαιο σε υψηλή θερμοκρασία ώστε να εξαερωθεί. Στη συνέχεια αρχίζουμε να ψύχουμε το αέριο μίγμα. Η ομάδα των υδρογονανθράκων με τα πιο ψηλά σημεία βρασμού θα υγροποιηθεί πρώτη, ενώ αυτοί με τα χαμηλά σημεία βρασμού τελευταίοι. Η μέθοδος καλείται κλασματική απόσταξη, και πραγματοποιείται στα διυλιστήρια [4].

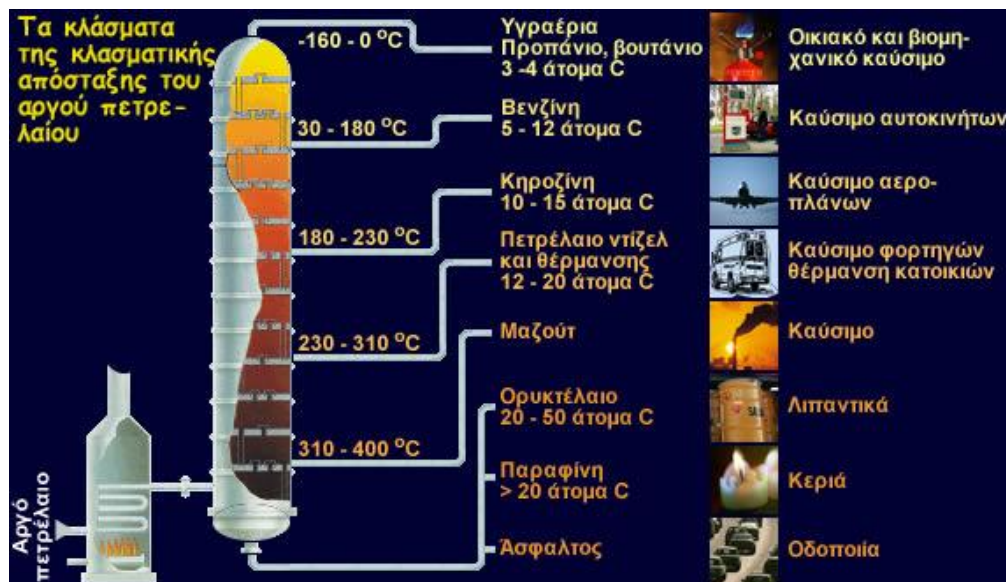
Τα διυλιστήρια πετρελαίου είναι βαριές, μεγάλες εγκαταστάσεις όπου επεξεργάζονται αργό πετρέλαιο το οποίο διυλίζεται σε πιο χρήσιμα προϊόντα. Ουσιαστικά είναι βιομηχανικά συγκροτήματα με εκτεταμένες σωληνώσεις που μεταφέρουν ρευστά μεταξύ μεγάλων μονάδων χημικής επεξεργασίας. Ένα διυλιστήριο πετρελαίου θεωρείται ως βασικό τμήμα της καθετοποιημένης πετρελαϊκής βιομηχανίας [5].

Τα κύρια προϊόντα πετρελαίου που λαμβάνουμε από μία διύλιση ονομάζονται κλάσματα και είναι:

- Υγραέριο (LPG)
- Βενζίνη
- Νάφθα
- Κηροζίνη και σχετικά καύσιμα αεριοθεωμένων
- Καύσιμο ντήζελ
- Καύσιμα έλαια

- Κερί παραφίνης
- Λιπαντικά
- Πετρελαϊκός οπτάνθρακας
- Θείο
- Άσφαλτος και πίσσα
- Μαζούτ

Παρακάτω (Σχήμα 1.3) απεικονίζονται αναλυτικά η κλασματική στήλη και τα κλάσματα της κλασματικής απόσταξης του αργού πετρελαίου.



Σχήμα 1.3: Κλάσματα κλασματικής απόσταξης αργού πετρελαίου [4].

1.4.1 Παραγωγή ντίζελ

Το καύσιμο ντίζελ προέρχεται από πειράματα που έκανε ο Γερμανός επιστήμονας και εφευρέτης Ρούντολφ Ντίζελ για τον ντιζελοκινητήρα που ανακάλυψε το 1892. Ο Ντίζελ αρχικά σχεδίασε τον κινητήρα του για να χρησιμοποιηθεί με καύσιμο σκόνη άνθρακα [6] και πειραματίστηκε με άλλα καύσιμα συμπεριλαμβανομένων εδωδίων ελαίων [7], όπως φυσιτικό έλαιο, που χρησιμοποιήθηκε για τους κινητήρες που εξέθεσε στην Έκθεση στο Παρίσι το 1900 και το 1911.

Το ντήζελ είναι σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων που αποτελεί μίγμα προϊόντων διαφόρων διεργασιών. Επίσης αποτελεί κλάσμα απόσταξης μεταξύ των θερμοκρασιών 150-380°C και είναι στόχος για να ικανοποιούνται οι προδιαγραφές.

Παράγεται κυρίως από ατμοσφαιρική απόσταξη αλλά και από άλλες μονάδες μετατροπής. Ωστόσο ο τύπος του αργού πετρελαίου επηρεάζει την ποιότητα και ποσότητα παραγόμενου ντήζελ. Η εξισορρόπηση της παραγωγής με τη ζήτηση επιτυγχάνεται με διεργασίες μετατροπής [8].

- Θερμική πυρόλυση
- Ιξωδόλυση
- Εξανθράκωση
- Καταλυτική πυρόλυση
- Υδρογονοπυρόλυση

1.4.2 Παραγωγή Μαζούτ

Οπως αναφέρεται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο, το μαζούτ είναι υπόλειμμα απόσταξης του αργού πετρελαίου και όχι απόσταγμα. Τα βασικά συστατικά παρασκευής του είναι τα βαρία υπολείμματα από όλες τις διεργασίες.

Κεφάλαιο 2^ο

Κάυσια Ναυτιλίας – Ιδιότητες – Προδιαγραφές

2.1 Εισαγωγή

Ως καύσιμα Ναυτιλίας σήμερα χρησιμοποιούνται πολλοί τύποι πετρελαίων, που παράγονται από ανάμιξη διαφόρων προϊόντων από τα διάφορα στάδια της επεξεργασίας του αργού πετρελαίου. Για την ανάμιξη η οποία γίνεται με κριτήρια την πυκνότητα, το ιξώδες και την συμβατότητα, χρησιμοποιούνται κυρίως υπολείμματα (residues) αλλά και αποστάγματα (distillates).

Τα Ναυτιλιακά καύσιμα ταξινομούνται από διάφορους οργανισμούς, όπως ISO (International Standard Organization), C.I.M.A.C. (International Council on Combustion Engines), B.S.I. (British Standards Institute), σύμφωνα με τις ιδιότητες τους, τα χαρακτηριστικά τους και την ποιότητα. Ωστόσο οι κανονισμοί διαφόρων χωρών ορίζουν τις βασικές ιδιότητες των διαφόρων τύπων καυσίμων με πίνακες και οι κατασκευαστές των μηχανών προδιαγράφουν με λεπτομέρεια, τις επιτρεπόμενες για χρήση ιδιότητες των καυσίμων, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση των μηχανών και να αποφεύγονται άσκοπες φθορές. Στη συνέχεια αναφέρεται αναλυτικά η παρουσίαση αυτών των ταξινομήσεων. Παρακάτω θα γίνει επίσης αναφορά στις κυριότερες κατηγορίες των καυσίμων ναυτιλίας και ειδικότερα στις κατηγορίες των ενδιάμεσων καυσίμων (Intermediate Fuel Oil-IFO), που αποτελούν την νέα και την πλέον διαδεδομένη κατηγορία [9].

2.2 Εισαγωγή στην κίνηση των πλοίων

Τα πρώτα αξιόπλοα σκάφη που κατασκευάστηκαν εξ'ολοκλήρου από ανθρώπους τοποθετούνται περίπου γύρω στο 9000 π.Χ και πρόκειται για σχεδίες. Αυτές οι κατασκευές κινούνται είτε με κουπιά είτε με τα ρεύματα των υδάτων [10].

Οι Φοίνικες και οι Αιγύπτιοι κατασκεύαζαν τα πρώτα πλοία. Την περίοδο της αρχαιότητας η εφεύρεση των πανιών για την αξιοποίηση της δύναμης του αέρα ως κινητήρια δύναμη

οδήγησε στην κατασκευή μεγάλων πλοίων. Την περίοδο κατασκευής των πρώτων μηχανών (ατμομηχανή) (1837) έκαναν την εμφάνιση τους τα πρώτα ατμόπλοια που χρησιμοποιούσαν ως καύσιμη ύλη το κάρβουνο. Τα ιστιοφόρα με αποκλειστικό μέσο πρόωσής τότε την αιολική ενέργεια (τον άνεμο) επί των ιστίων τους (πανιά), σιγά σιγά άρχισαν να εκτοπίζονται από μεγαλύτερα κατασκευασμένα από ατσάλι. Τα υγρα καύσιμα του πλοίου δηλαδή το πετρέλαιο (fuel oil), καθιερώθηκαν να λέγονται «μπάνκερς» (bunkers) από την αγγλική ονομασία της δεξαμενής καυσίμων (bunker) [11]. Από τότε τα πλοία ξεκίνησαν να αποκτούν τεράστιες διαστάσεις. Τα θωρικά κυριαρχούσαν. Τα δεξαμενόπλοια (tankers) διασχίζουν όλη την υφήλιο, καταμαράν και στροβιλοκινητήρες (jet) χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο, ενώ τα κρουαζιερόπλοια θεωρούνται πλωτές πόλεις. Τέλος σήμερα τα υποβρύχια και τα αεροπλανοφόρα κινούνται με πυρηνική ενέργεια.

2.3 Περιγραφή του δικτύου καυσίμου του πλοίου

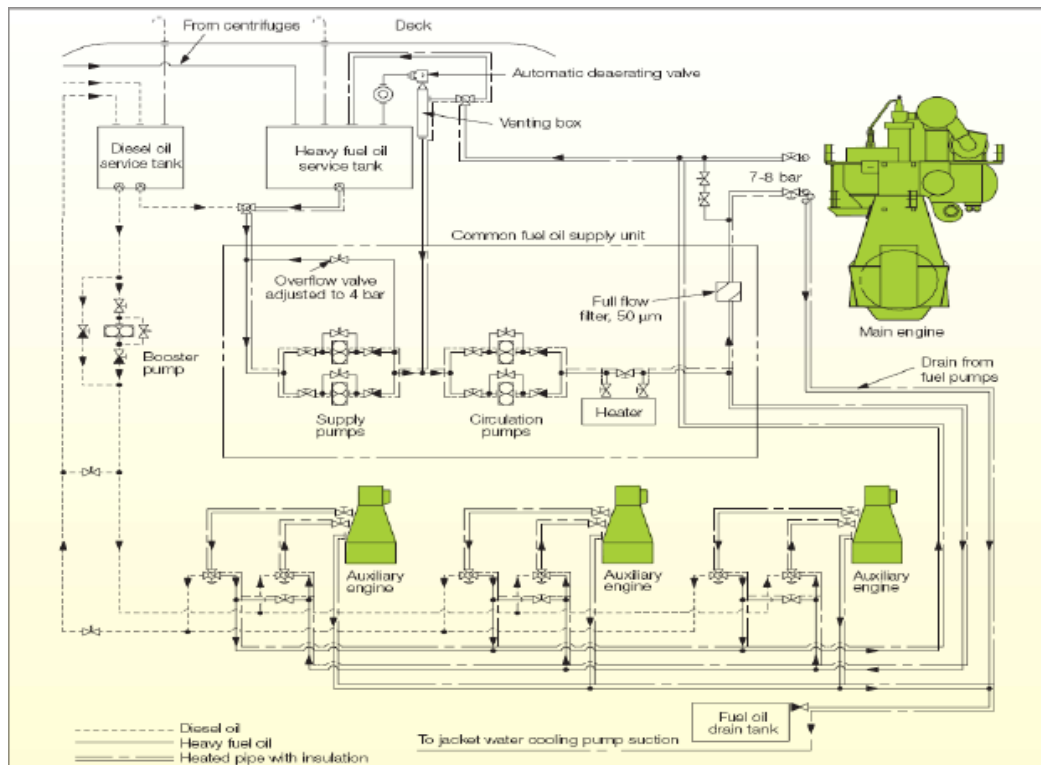
2.3.1 Εισαγωγή

Τα πλοία διαθέτουν ένα πολύπλοκο δίκτυο πετρελαίου, καθώς το καύσιμο που παραλαμβάνεται από την εγκατάσταση ξηράς ή από το πλοίο ανεφοδιασμού στο λιμάνι, δεν είναι κατάλληλο για την καύση στον κινητήρα χωρίς κατάλληλη επεξεργασία.

Χαρακτηρίζεται από υψηλό ιξώδες και από την ύπαρξη ποσοτήτων ακαθαρσιών και νερού που πρέπει να απομακρυνθούν.

2.3.2 Σύστημα

Ως καύσιμο στα πλοία χρησιμοποιείται το μαζούτ για την κύρια μηχανή και το ντήζελ για τις ηλεκτρογεννήτριες. Υπάρχουν δύο ξεχωριστά δίκτυα διανομής, ένα για κάθε καύσιμο που μοιάζουν αρκετά μεταξύ τους επειδή αποτελούνται από τα ίδια συστήματα. Παρακάτω (Σχήμα 2.1) παρουσιάζεται το δίκτυο εισαγωγής πετρελαίου στην κύρια μηχανή, καθώς και στις ηλεκτρογεννήτριες.



Σχήμα 2.1: Δίκτυο εισαγωγής πετρελαίου στην κύρια μηχανή και στις ηλεκτρογεννήτριες.

2.3.2.1 Συστήματα πλήρωσης και μεταφοράς

Η πλήρωση των δεξαμενών καυσίμου γίνεται από αντλίες καυσίμου εγκατεστημένες στο λιμάνι ή σε φορτηγίδα καυσίμου. Η ελάχιστη δυνατή ανάμιξη του νέου καυσίμου με το καύσιμο που βρίσκεται ήδη στο πλοίο πρέπει να επιτρέπεται από την διάταξη του συστήματος. Τέλος η μεταφορά καυσίμου από το πλοίο στην εγκατάσταση στεριάς ή φορτηγίδας θα πρέπει να είναι εφικτή.

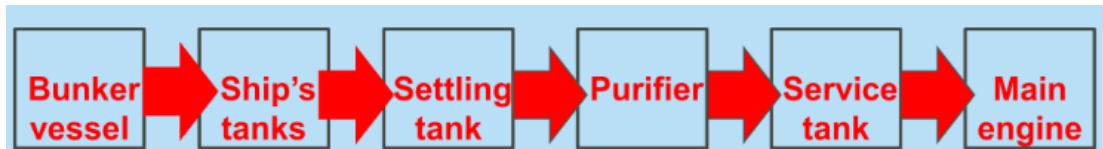
2.3.2.2 Δεξαμενές αποθήκευσης (storage tanks)

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

2.3.2.3 Δεξαμενές καθίζησης του κινητήρα (settling tank)

Με τον όρο δεξαμενή καθίζησης εννοούμε εγκαταστάσεις στις οποίες εισέρχονται τα λύματα αφού αεριστούν. Εκεί καθιζάνει η βιομάζα ενώ τα διαυγή υγρά οδηγούνται προς την δεξαμενή απονιτροποίησης. Η λάσπη ανακυκλώνεται με άντληση πίσω στην δεξαμενή αερισμού ώστε η περιεκτικότητα του συστήματος σε ενεργό ιλύ να διατηρείται σε επιθυμητά επίπεδα.

- Η δεξαμενή καθίζησης του θαλάμου του μηχανήματος θερμαίνεται και τα ρεύματα μεταφοράς μετατρέπουν ήπια ροή του καυσίμου στη δεξαμενή.
- Ταυτόχρονα, το νερό και τα στερεά διαχωρίζονται με βάση τη βαρύτητα.
- Το νερό και η λάσπη αποστραγγίζονται στη δεξαμενή ιλύος του πλοίου.
- Τα ιζήματα πρέπει να αφαιρεθούν με το χέρι. Συνήθως κατά την προγραμματισμένη συντήρηση ή έρευνα [12].



Σχήμα 2.2: Δίκτυο Καυσίμου πλοίου [12].

2.3.2.4 Φυγοκεντρικοί Διαχωριστήρες

Οι φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες είναι εγκαταστάσεις οι οποίες διαχωρίζουν το νερό από το πετρέλαιο ενώ ταυτόχρονα απομακρύνουν τις στερεές ακαθαρσίες

Το ελαφρύ καθαρισμένο καύσιμο, δηλαδή το μεγαλύτερο μέρος του μίγματος, τροφοδοτείται στην καθημερινή δεξαμενή σέρβις [12].

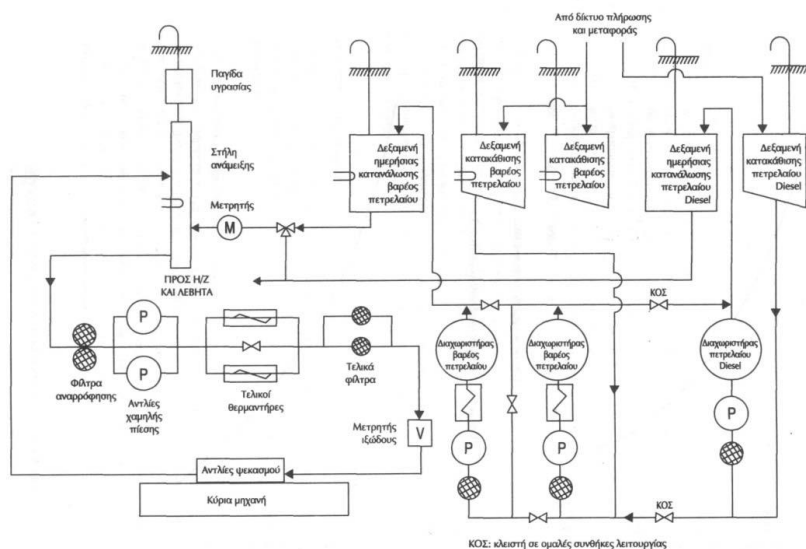
Απαιτούνται τουλάχιστον δυο φυγοκεντρικοί διαχωριστές (1 ανά καύσιμο) που να μπορούν να συνδεθούν παράλληλα ή σε σειρά. Η ονομαστική ικανότητα κάθε διαχωριστήρα πρέπει να ικανοποιεί τουλάχιστον την κατανάλωση της κύριας μηχανής στην ονομαστική ισχύ λειτουργίας έχοντας ένα περιθώριο του 10%. Η απαίτηση 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 ντήζελ 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 ντήζελ [13].

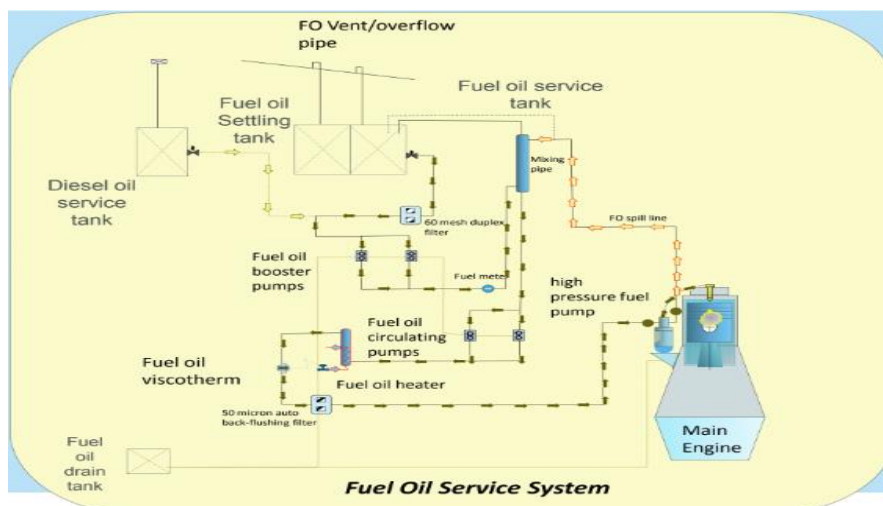
Σε περίπτωση που οι δεξαμενές ημερήσιας κάυσης είναι εφοδιασμένες με γραμμές υπερχειλίσας προς τις δεξαμενές καθίζησης τότε οι διαχωριστήρες μπορούν να λειτουργούν συνεχώς ανεξάρτητα από την κατανάλωση της κύριας μηχανής. Ένα τυπικό σύστημα λειτουργίας ενός διαχωριστήρα φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 2.3).

προθερμασμένου καυσίμου, πρέπει όμως να 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 [13]. Το σχεδιάγραμμα του συστήματος επεξεργασίας και τροφοδότησης καυσίμου όπως αναφέρθηκε παραπάνω, παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Τυπικό σύστημα επεξεργασίας και τροφοδότησης καυσίμου

Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζεται σχηματικά το δίκτυο συντήρησης του καυσίμου πλοίου.



Σχήμα 2.5: Σύστημα συντήρησης πετρελαίου [12].

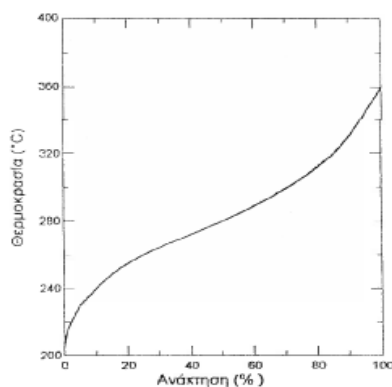
2.4 Ναυτιλιακά Καύσιμα

Το καύσιμο των πλοίων γνωστό και ως βαρύ πετρέλαιο, είναι κλάσμα που λαμβάνεται από απόσταξη πετρελαίου, είτε ως απόσταγμα είτε ως υπολείμμα. Τα καύσιμα ναυτιλίας (marine fuel oil) βασίζονται στα υπολείμματα απόσταξης του αργού πετρελαίου, τα οποία έχουν την χαμηλότερη τιμή πώλησης και παρουσιάζουν φθίνουσα ζήτηση με την πάροδο του χρόνου καθώς οι προδιαγραφές της αγοράς θέτουν περιορισμούς κυρίως στο ιξώδες και την περιεκτικότητα σε θείο. Η επιθυμητή ποιότητα και η προμήθεια καυσίμων από την ναυτιλία συμπυκνώνεται στο πρότυπο ISO 8217, το οποίο παρέχει προδιαγραφές τόσο για την σειρά των ενδιάμεσων, υπολλειμματικών καυσίμων όσο και για τα καύσιμα προϊόντα διύλισης αργού πετρελαίου (distillate marine fuels). Με δεδομένο ότι η κατανάλωση καυσίμων στις κύριες και βοηθητικές μηχανές αποτελούν περίπου το 50-60% του κόστους λειτουργίας ενός σύγχρονου πλοίου, έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για τον περιορισμό του κόστους αυτού μέσω της βελτιστοποίησης της γεωμετρίας της γάστρας, της σύγχρονης κατασκευής, έχοντας ως απώτερο στόχο την μειωμένη αντίσταση πρόωσης, τη συνεργασία σκάφους-έλικας, τη διατήρηση καθαρών υφάλων με χρήση εξειδικευμένων, πολυμερών χρωμάτων, τη βελτίωση των μηχανών πρόωση με μείωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου, κ.α. Τα ναυτιλιακά καύσιμα σύμφωνα με το σχετικό ISO 8217 διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: αποσταγματικά (distillate type) και υπολλειμματικά (residual oil) [14].

Πιο συγκεκριμένα οι 2 κατηγορίες είναι:

Αποσταγματικά

Είναι τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης στο διυλιστήριο και είναι κυρίως ντήζελ (Gasoil, Diesel oil) το οποίο αποστάζει κυρίως σε θερμοκρασίες 200 έως 360°C (Σχήμα 2.6). Είναι θαλάσσιο πετρέλαιο εσωτερικής καύσης και χαρακτηρίζεται από χαμηλό ιξώδες. Έχει διαυγές χρώμα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς θέρμανση.



Σχήμα 2.6: Τυπική καμπύλη απόσταξης ενός ντήζελ [9].

Υπολειμματικά

Πρόκειται για 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 απόσταξης [9]. Ουσιαστικά είναι βαρυ μαζούτ, έχει μαύρο χρώμα και χαρακτηρίζεται από υψηλό ιξώδες. Τέλος απαιτείται θέρμανση πριν από την χρήση του [12].

2.5 Αποσταγματικά καύσιμα Ναυτιλίας (ντήζελ)

2.5.1 Γενικά

Το πετρέλαιο ντήζελ, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, χαρακτηρίζεται ως το καύσιμο (οποιοδήποτε καύσιμο χρησιμοποιείται σε ντηζελοκινητήρες), του οποίου η ανάφλεξη λαμβάνει χώρα ως αποτέλεσμα της συμπίεσης του εισερχόμενου αερίου μίγματος (χωρίς σπινθήρα) και έγχυσης του καυσίμου. Οι ντηζελοκινητήρες έχουν ευρεία χρήση [15].

Τα καύσιμα ντήζελ έχουν όρια απόσταξης στην περιοχή 150-380°C. Είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων με 14-20 άτομα άνθρακα που περιέχουν παραφινικούς, αρωματικούς και ολεφινικούς υδρογονάνθρακες σε μικρές συγκεντρώσεις [9]. Επίσης περιέχουν ενώσεις άλλων ατόμων, περισσότερο του αζώτου και του θείου. Οι ιδιότητες τους όπως αναφέρεται παρακάτω εξαρτώνται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και από την περιεκτικότητα σε κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων.

Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο τα καύσιμα ντήζελ παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil. Γίνεται χρήση διάφορων ρευμάτων του διυλιστηρίου, τα οποία προέρχονται κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης. Υπάρχει όμως η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε σύνθετα διυλιστήρια, συστατικά από άλλες μονάδες, με απώτερο σκοπό την αύξηση της παραγωγής του ντήζελ. Για να ικανοποιεί το τελικό ντήζελ τις αντίστοιχες προδιαγραφές, τα διάφορα συστατικά αναμιγνύονται [16].

Αρχικά το πετρέλαιο ντήζελ ήταν το μόνο καύσιμο που χρησιμοποιούσαν οι μηχανές ντήζελ στη θάλασσα, λόγω του χαμηλού ιξώδους που επέτρεπε καλό διασκορπισμό και του υψηλού βαθμού καθαρότητας, ο οποίος εξασφάλιζε καύση χωρίς την ύπαρξη επιβλαβών κατάλοιπων. Στις ναυτικές κατηγορίες μηχανών ντήζελ μεγάλης ισχύος, χρησιμοποιούνται πιο βαριά καύσιμα, κατά πλειοψηφία, όπως το μαζούτ.

2.5.2 Τύποι Ναυτιλιακών αποσταγματικών καυσίμων (ντήζελ)

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 το πρότυπο ISO 8217 υπάρχουν τέσσερα είδη ναυτιλιακών ντήζελ.

- *DMX*: Είναι καύσιμο ελαφρύ που προορίζεται αποκλειστικά για χρήση σε κινητήρες έκτακτης ανάγκης, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης (min 43°C).
- *DMA*: (Συνήθως ονομάζεται και MGO, Marine Gas Oil) Πρόκειται για καθαρό πετρέλαιο υψηλής ποιότητας και χρησιμοποιείται μόνο σε μικρού μεγέθους μηχανές με όγκο εμβολισμού³ 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.
- *DMZ*: Είναι το αποστακτήριο υψηλότερης ποιότητας που κανονικά διατίθεται για θαλάσσια χρήση και παραδίδεται σε ειδικούς αγωγούς ή φορτηγίδες. Παλαιότερα υπήρχε η κατηγορία *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).

2.6 Υπολειμματικά καύσιμα Ναυτιλίας (μαζούτ)

2.6.1 Γενικά

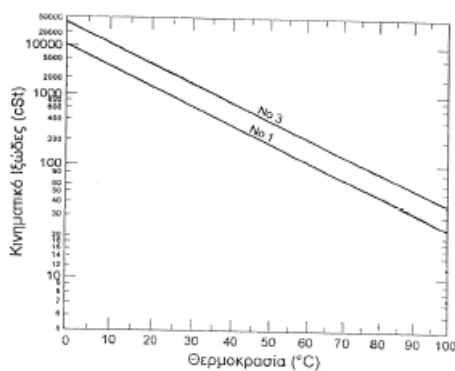
Ο όρος μαζούτ (προέρχεται από το γαλλικό mazout) ή πετρέλαιο εξωτερικής καύσης (fuel oil) αναφέρεται σε βαριά προϊόντα τα οποία είναι υπολείμματα της απόσταξης του αργού

³ http://users.ntua.gr/vgiakms/pdf/EAKY_Cover_TOC.pdf

πετρελαίου. Γενικά, το μαζούτ είναι ένα μαύρο παχύρευστο σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας υγρό, που χρησιμοποιείται κυρίως σαν καύσιμο σε μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής ατμού ή ηλεκτρισμού και για την κίνηση των πλοίων. Τα μαζούτ, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα προϊόντα του αργού πετρελαίου είναι υπολείμματα απόσταξης κι όχι αποστάγματα. Τα βασικά συστατικά για την παρασκευή των μαζούτ, είναι τα βαριά υπολείμματα από όλες τις διεργασίες. Στα σύγχρονα διυλιστήρια το υπόλειμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης είναι σπάνιο επειδή υφίσταται περαιτέρω διεργασίες για την αύξηση της παραγωγής λευκών προϊόντων. Το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό είναι πολύ βαρύ και δε μπορεί να ικανοποιήσει τις προδιαγραφές της αγοράς. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται εν μέρει με ιξωδόλυση των βαρέων υπολειμμάτων. Η πιο συνήθης πρακτική όμως είναι η ανάμιξη των βαρέων υπολειμμάτων με ελαφρά συστατικά, ώστε το τελικό προϊόν να έχει το επιθυμητό ιξώδες. Προτιμάται η χρήση gasoil που προέρχονται από πυρολυτικές διεργασίες, λόγω της κακής τους ποιότητας για την παραγωγή ντίζελ. Για λόγους ασφαλείας αποκλείεται η χρήση ελαφρών συστατικών, της κλάσης της βενζίνης και της κηροζίνης. Επειδή το κόστος αποθείωσης των υπολειμμάτων είναι πολύ υψηλό και η τιμή του τελικού προϊόντος είναι χαμηλή, για την παρασκευή μαζούτ χαμηλού θείου χρησιμοποιείται υπόλειμμα απόσταξης αργού πετρελαίου χαμηλού θείου [18].

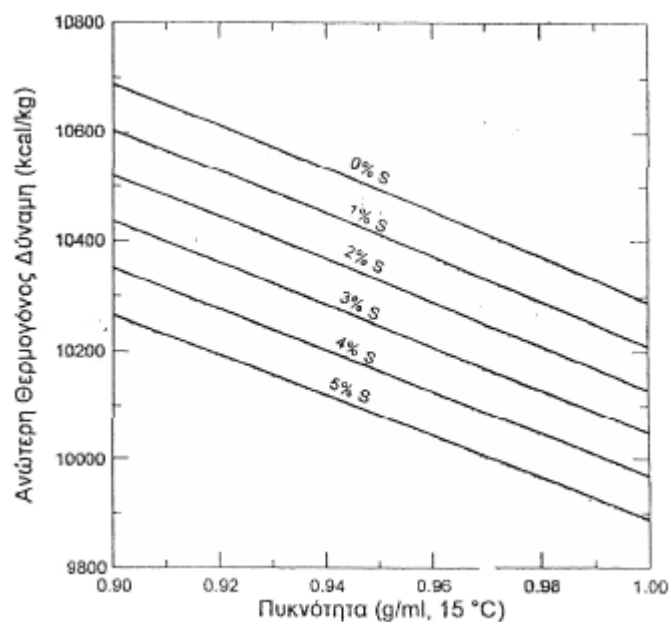
2.6.2 Τύποι υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ)

Στην Ελλάδα διατίθενται δύο τύποι μαζούτ, το No.1 και το No.3. Η διαφορά των δύο τύπων είναι η ρευστότητα τους. Το No.1 είναι χαμηλού ιξώδους και το No.3 υψηλού. Και οι δύο τύποι διατίθενται στην αγορά με δύο περιεκτικότητες σε θείο, χαμηλού θείου και υψηλού θείου. Οι δύο τύποι μαζούτ είναι ακόμη γνωστοί στην αγορά και ως μαζούτ 1500 και μαζούτ 3500. Οι ονομασίες αυτές προέρχονται από την προδιαγραφή του ιξώδους τους σύμφωνα με τη μέθοδο Redwood η οποία όμως δε χρησιμοποιείται πλέον επίσημα [9]. Με βάση το ISO 8217 2017 προδιαγράφονται 11 τύποι ναυτιλιακών μαζούτ. Η ονομασία αυτών των καυσίμων είναι της μορφής: RMX-00 όπου το X είναι ένα γράμμα από το A έως το K και το 00 ένας αριθμός που δείχνει το μέγιστο ιξώδες του συγκεκριμένου τύπου στους 50°C και σε μονάδες cSt. Το κινηματικό ιξώδες για Μαζούτ No.1 και No.3 μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Μεταβολή του Ιξώδους με τη θερμοκρασία για Μαζούτ No.1 και No.3 [9].

Στο Σχήμα 2.8 δίνεται ένα τυπικό νομογράφημα με το οποίο μπορεί να γίνει εκτίμηση της θερμογόνου δύναμης των μαζούτ, όταν είναι γνωστή η περιεκτικότητα σε θείο και η πυκνότητα τους.



Σχήμα 2.8: Νομογράφημα υπολογισμού της Θερμογόνου Δύναμης των Μαζούτ [9].

2.7 Βασικά χαρακτηριστικά καυσίμων Ναυτιλίας

2.7.1 Γενικά

Η ποιότητα του καυσίμου επηρεάζει άμεσα ή έμμεσα την καύση στα διάφορα μέρη της μηχανής (όπως τις βαλβίδες εξαγωγής, τις βαλβίδες εισαγωγής, τις αντλίες, τους υπερπληρωτές και το

σύστημα εξαγωγής καυσαερίων) και έχει σχέση με το χειρισμό του καυσίμου. Τα βασικά χαρακτηριστικά της ποιότητας των καυσίμων ναυτιλίας είναι (Πίνακας 2.1):

Πυκνότητα	Density	D_{50}
Ιξώδες	Viscosity	V_{50}
Σημείο Ανάφλεξης	Flash Point	
Σημείο Καύσεως	Combustion Point	
Σημείο Αυτανάφλεξης	Self-ignition Point	
Σημείο Ροής	Pour Point	
Σημείο Θόλωσης	Cloud Point	
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	Ash (%)	
Περιεκτικότητα σε Νερό	Water (%)	
Εξανθράκωμα	carbohydrate	
Ολικό Ίζημα	Total Sediment –Aged	TSA
Αριθμός Κετανίου	Cetane Index	CCI
Περιεκτικότητα σε Θείο	Sulphur	S
Περιεκτικότητα σε Βανάδιο και Νάτριο	Vanadium plus Sodium	V, Na
Περιεκτικότητα σε Αλουμίνιο και Πυρίτιο	Aluminum plus Silicon	Al, Si
Ψευδάργυρος, Φώσφορος, Ασβέστιο	Zinc, Phosphorus, calcium	ULO (Zn, P, Ca)
Σταθερότητα και Συμβατότητα	Stability, compatibility	
Θερμογόνος Δύναμη	Specific Energy	SE
Αδιάλυτα Υπολείμματα	Insoluble residues	
Ολικό Δυναμικό Ιζήματος	Total Sediment Potential	TSP
Υπόλειμμα μικροανθράκων	Micro Carbon Residue	MCR
Καθαρή Ειδική Ενέργεια / Ακαθάριστη Ειδική Ενέργεια	Net Specific Energy / Gross Specific Energy	NSE / GSE
Ολικός Αριθμός Οξέος	Total Acid Number	TAN
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	Cold Filter Plugging Point	CFPP

Πίνακας 2.1: Βασικά χαρακτηριστικά καυσίμων ναυτιλίας και ακρωνύμια τους.

2.7.2 Ιδιότητες Ναυτιλιακών Καυσίμων

2.7.2.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα (density) είναι η σχέση μεταξύ της μάζας και του όγκου σε μια δηλωμένη θερμοκρασία. Η μονάδα πυκνότητας στο S.I είναι kg/m^3 και αναφέρεται στους 15°C . Συχνά χρησιμοποιείται παραλλαγή: kg/l .

Η πυκνότητα (ASTM D-1298, IP 160) είναι μια σημαντική ιδιότητα των πετρελαϊκών προϊόντων, επειδή τα πετρελαϊκά προϊόντα συνήθως αγοράζονται και πωλούνται σε αυτή τη βάση ή, σε βάση όγκου, στη συνέχεια μετατρέπονται σε βάση μάζας μέσω μετρήσεων πυκνότητας.

Οι όροι πυκνότητα στο κενό (density in vacuo) ή πυκνότητα στον αέρα (density in air) χρησιμοποιούνται μερικές φορές στις αποδείξεις παραλαβής ή παράδοσης. Δεδομένου ότι η πυκνότητα είναι η σχέση μεταξύ της μάζας και του όγκου και όχι του βάρους και του όγκου, εξ'ορισμού προκύπτει ότι η πυκνότητα “density in air”, που χρησιμοποιείται συχνά, είναι ανακριβής και πρέπει να αναφέρεται ως συντελεστής βάρους (weight factor). Κατά συνέπεια το βάρος ενός υγρού στον αέρα είναι ελαφρώς μικρότερο από το βάρος του στο κενό (vacuo). Δεν υπάρχει καμία απλή σχέση μεταξύ της πυκνότητας και του συντελεστή βάρους αλλά για bunker fuels η διαφορά προσεγγίζει το $1,1 \text{ kg/m}^3$. Οπότε για να μετατρέψουμε την πυκνότητα στο κενό ενός καυσίμου (density in vacuo) σε συντελεστή βάρους (density in air) πρέπει να αφαιρεθούν 1.1 kg/m^3 . Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας ή της ειδικής βαρύτητας χρησιμοποιείται συνήθως πυκνόμετρο⁴ ή πιο σύγχρονος ψηφιακός μετρητής πυκνότητας [19].

Στην πιο συνηθισμένη μέθοδο (ASTM D-1298, IP 160), το δείγμα φέρεται στην προδιαγεγραμμένη θερμοκρασία και μεταφέρεται σε έναν κύλινδρο περίπου στην ίδια θερμοκρασία. Το κατάλληλο πυκνόμετρο επιβραδύνεται στο δείγμα και αφήνεται να κατακαθίσει και αφού επιτευχθεί η ισορροπία της θερμοκρασίας, διαβάζεται η κλίμακα του υδρόμετρου και μετρίεται η θερμοκρασία του δείγματος [20].

Η πυκνότητα χρησιμοποιείται τόσο κατά την παραλαβή των καυσίμων ναυτιλίας όσο και για την εκτίμηση κάποιων ποιοτικών χαρακτηριστικών τους. Μας παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον χειρισμό, την καύση, την ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου (δείκτες CCAI και CII) και χρησιμεύει για τον έμμεσο υπολογισμό της θερμογόνου δύναμης του. Συνοπτικά η ιδιότητα

⁴ (el.wikipedia.org/wiki/Αραιόμετρο)

αυτή μπορεί να δώσει στην ουσία χρήσιμες ενδείξεις για την σύσταση του καυσίμου, την ποιότητα ανάφλεξης καθώς και για την δυνατότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η αυξανόμενη πυκνότητα χειροτερεύει το καύσιμο τόσο στο χειρισμό όσο και στην καύση διότι με την αύξηση της πυκνότητας αυξάνεται και το ποσοστό των αρωματικών στοιχείων του καυσίμου που όπως είναι γνωστό δεν αναφλέγονται εύκολα. Επιπλέον η πυκνότητα είναι αναγκαία στην επιλογή του δίσκου βαρύτητας (πρόκειται για δίσκο ο οποίος σε κατάσταση καθαρισμού, τοποθετείται ώστε να ληφθεί η σωστή θέση διασύνδεσης στο διαχωριστή του δοχείου, θέτοντας το όριο μεταξύ του ελαίου και του ύδατος. Το μέγεθος του δίσκου βαρύτητας πρέπει να ταιριάζει με την πυκνότητα του πετρελαίου, το ιξώδες, τη θερμοκρασία και την ταχύτητα τροφοδοσίας καυσίμου στο διαχωριστή) στον φυγοκεντρικό διαχωριστή. Όταν η πυκνότητα του καυσίμου πλησιάζει την πυκνότητα του νερού η δυνατότητα διαχωρισμού του νερού από τους φυγοκεντρικούς διαχωριστές δυσκολεύει. Για καύσιμα με πυκνότητα πάνω από 0.991 η απομάκρυνση του νερού με φυγοκέντρηση είναι ανεπαρκής.

Η τιμή 991 kg/m³ στα περισσότερα καύσιμα είναι το ανώτατο όριο ώστε να γίνει διαχωρισμός του νερού από το καύσιμο. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω 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/m³.

Η πυκνότητα μετριέται συνήθως για ευκολία, στην θερμοκρασία στην οποία τα καύσιμα αποθηκεύονται και στη συνέχεια διορθώνεται στην θερμοκρασία αναφοράς των 15°C. Περίπου το 40% των καυσίμων ναυτιλίας έχουν μια πυκνότητα μεταξύ 985-991 kg/m³ ή 0.985 -0.991 kg/l στους 15°C και μόνο περίπου το 2% έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 0,991 kg/l.

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 ντήζελ μετριέται κατευθείαν στους 15°C.

2.7.2.2 Ιξώδες

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 μειώνεται, ενώ όσο αυξάνεται η πίεση το ιξώδες αυξάνεται. Ορίζονται 2 μεγέθη μέτρησης του ιξώδους: Το δυναμικό και το κινηματικό.

Το δυναμικό ιξώδες αναφέρεται και ως απόλυτο ιξώδες και είναι η εφαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας. Απαιτείται σταθερή ταχύτητα για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζόντιου επιπέδου ως προς ένα άλλο σταθερό, αφού το ρευστό έχει διανύσει ορισμένη απόσταση. Η μονάδα του δυναμικού ιξώδους είναι το Poise (P) το οποίο ισούται με $\text{gr/cm}^2\cdot\text{sec}$. Στο S.I οι μονάδες του δυναμικού ιξώδους είναι $\text{Pa}\cdot\text{sec}$ $= 10 \text{ P}$. Στην πραγματικότητα χρησιμοποιείται το centiPoise (cP) το οποίο είναι υποδιαίρεση του Poise.

$$1\text{cP} = 10^{-2} \text{ P} = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$$

Ως κινηματικό ιξώδες ορίζεται ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα, μετρημένα στην ίδια θερμοκρασία. Μετριέται σε Stokes (S).

$$1\text{S} = \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} = 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}} \cdot \text{Η υποδιαίρεση είναι τα cSt.}$$

$$1\text{cS} = 10^{-2} \text{ S} = 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{sec}} \cdot$$

Για τα μαζούτ η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους είναι οι 50°C . Για τα καύσιμα ντίζελ η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους είναι οι 40°C . Η μέτρηση του ιξώδους και για τα δύο γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D 445.

Για τα καύσιμα ναυτιλίας συνηθίζεται να χρησιμοποιείται το κινηματικό ιξώδες. Μερικές φορές το ιξώδες αναφέρεται σε μονάδες Engler, Saybolt, ή ακόμα και Redwood και η μετατροπή γίνεται με την βοήθεια νομογραφήματος.

Επειδή το ιξώδες μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη θερμοκρασία, πρέπει πάντα να αναφέρεται η θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση του.

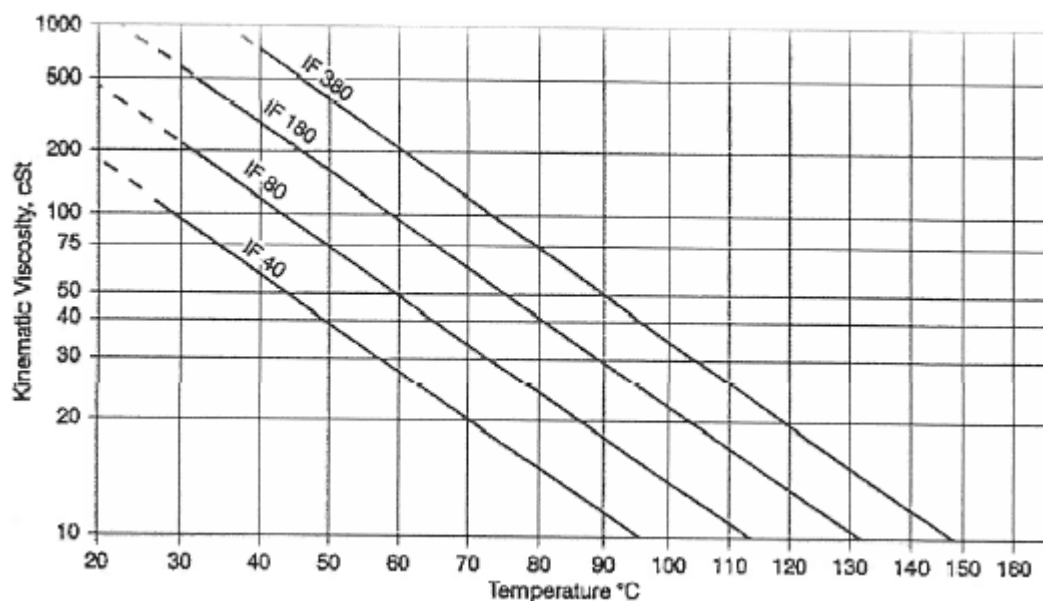
Από το ιξώδες του καυσίμου εξαρτάται η ευκολία κυκλοφορίας του μέσα στο δίκτυο καυσίμου, η επιλογή και η λειτουργία των αντλιών και των εγχυτήρων του καυσίμου, ο καλός διασκορπισμός στον θάλαμο καύσης και γενικά η αποδοτικότητα της καύσης.

Τα καταλληλότερα όρια ιξώδους, που επιλέγονται ανάλογα με τα εξαρτήματα (πχ.αντλία τροφοδοσίας, αντλία έγχυσης, διαχωριστής καυσίμου κ.λ.π.) και τον τύπο της κάθε κατασκευής είναι:

- Στο σύστημα έγχυσης (δηλ. λίγο πριν την είσοδο στην αντλία έγχυσης- injection viscosity) από 7 μέχρι 18 cSt και όχι μεγαλύτερο από 27 cSt στους 40°C .
- Στους φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες καυσίμου από 13 μέχρι 49 cSt στους 40°C .
- Στις αντίες τροφοδοσίας και μετάγγισης από 740 μέχρι 1000 cSt στους 40°C .

Η τιμή του ιξώδους έχει ιδιαίτερη σημασία για τον καθορισμό της θερμοκρασίας προθέρμανσης του καυσίμου με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής μείωσης της τιμής του στα επιθυμητά όρια. Η αναγκαία θερμοκρασία προθέρμανσης για την μείωση του ιξώδους

εξαρτάται από την ποιότητα του καυσίμου. Για τον καθορισμό της θερμοκρασίας προθέρμανσης στην οποία το κάθε καύσιμο αποκτά το επιθυμητό ιξώδες χρησιμοποιούνται διαγράμματα που δίνουν την σχέση ιξώδους / θερμοκρασίας για διάφορους τύπους IF (Intermediate Fuel Oil) (Σχήμα 2.9). Στα διαγράμματα αυτά στον οριζόντιο άξονα δίνεται η θερμοκρασία και στον κατακόρυφο το κινηματικό ιξώδες. Οι ευθείες κεκλιμένες γραμμές παριστάνουν καύσιμα ορισμένου τύπου.



Σχήμα 2.9: Μεταβολή του κινηματικού ιξώδους με την θερμοκρασία [9].

Από το σχήμα προκύπτει οι το IF-180 έχει κινηματικό ιξώδες 50 cSt στους 75°C και 30 cSt στους 90°C.

Ωστόσο είναι καλό να τονισθεί ότι η προθέρμανση πάνω από τα όρια προκαλεί ανεπιθύμητα αποτελέσματα διότι πέρα από το διαφορετικό ιξώδες οδηγεί σε ατμόφραξη των αντλιών από τη δημιουργία ατμών εξαιτίας θέρμανσης του καυσίμου. Επίσης χημικά πρόσθετα που περιορίζουν το εξανθράκωμα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν όταν η προθέρμανση, στα όρια που επιτρέπονται, δεν μειώνει το ιξώδες στα επιθυμητά επίπεδα [9].

Κάθε καύσιμο έχει την δική του σχέση κινηματικού ιξώδους / θερμοκρασίας. Οι προμηθευτές πετρελαίου δίνουν τα διαγράμματα ιξώδους / θερμοκρασίας παρόλα ταύτα πρέπει να εκτιμηθεί ότι τα διαγράμματα αυτά είναι βασισμένα στα μέσα στοιχεία ενός μεγάλου αριθμού αντιπροσωπευτικών καυσίμων. Δεδομένου ότι η σχέση ιξώδους / θερμοκρασίας εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου και τις διαδικασίες εγκαταστάσεων καθαρισμού που χρησιμοποιούνται, οι εκτιμήσεις που γίνονται από τα διαγράμματα αυτά δεν μπορούν να

θεωρηθούν ως ακριβείς. Γενικά η διαφορά είναι μικρή για τα καύσιμα χαμηλότερου ιξώδους αλλά γίνεται ευρύτερη καθώς το ιξώδες των καυσίμων αυξάνει.

Όταν δεν επιτυγχάνεται το σωστό ιξώδες τα προβλήματα που παρουσιάζονται είναι:

- Στην *έγχυση* καθώς με μικρότερο ιξώδες από το κανονικό, έχουμε κακή διείσδυση στο θάλαμο καύσης, όπου κατά την στιγμή της έγχυσης επικρατούν υψηλές πιέσεις. Έτσι η ανάμιξη με τον αέρα δεν είναι καλή και οδηγείται σε ατελή καύση με όλα τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα όπως μαύρος καπνός, ρύπανση των κυλίνδρων από κατάλοιπα άνθρακα και μειωμένη απόδοση. Επίσης το πολύ χαμηλό ιξώδες πιθανόν να προκαλέσει επιστροφή της φλόγας και ακανόνιστη καύση, που μπορεί να φθάσει μέχρι την έμφραξη του εκνεφωτή.
- Στην *άντληση* διότι, με ιξώδες μεγαλύτερο από το κανονικό, έχουμε δυσχέρειες στην άντληση και διακίνηση του πετρελαίου, αλλά και μειωμένο διασκορπισμό που οδηγεί σε χονδρά σταγονίδια, που επιρρεάζουν άμεσα την επαφή αέρα-καυσίμου και κατά συνέπεια την πληρότητα της καύσης, με αποτέλεσμα την ατελή καύση. Επίσης προκαλεί μετάκαυση, επαφή πετρελαίου με την επιφάνεια του χιτωνίου με συνέπεια την καταστροφή της λιπαντικής μεμβράνης.

Για την διατήρηση σταθερής τιμής ιξώδους τοποθετούνται στο δίκτυο του καυσίμου ιξωδόμετρα που λειτουργούν ως ρυθμιστές ιξώδους. Η λειτουργία τους στηρίζεται στην αρχή ότι το ιξώδες εξαρτάται από την πίεση του καυσίμου. Μείωση του ιξώδους εξαιτίας θέρμανσης προκαλεί αντίστοιχη μείωση της πίεσης, που επενεργεί αυτόματα στην παροχή ατμού στον προθερμαντήρα ή στην ενεργοποίηση της αντίστασης θέρμανσης, ώστε η τελική θερμοκρασία να τηρείται στα όρια που εξασφαλίζουν το επιθυμητό ιξώδες.

2.7.2.3 Σημείο Ανάφλεξης (FLASH POINT)

Το σημείο ανάφλεξης είναι ένα περιγραφικό χαρακτηριστικό που χρησιμοποιείται για τη διάκριση μεταξύ εύφλεκτων καυσίμων, όπως βενζίνης (βενζίνη στις ΗΠΑ), και καυσίμων όπως το ντήζελ.

Χρησιμοποιείται επίσης για τον χαρακτηρισμό των κινδύνων πυρκαγιάς των καυσίμων κατά την διάρκεια της αποθήκευσης και του χειρισμού τους. Όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία ανάφλεξης του, τόσο πιο ασφαλές είναι το καύσιμο. Τα καύσιμα που έχουν σημείο ανάφλεξης μικρότερο από 37.8°C (100.0°F) ονομάζονται εύφλεκτα, ενώ τα καύσιμα που έχουν σημείο ανάφλεξης μεγαλύτερο από αυτή τη θερμοκρασία καλούνται επίσης εύφλεκτα. Για λόγους χειρισμού, κατά την θέρμανση του καυσίμου, στις δεξαμενές καθίζησης, αποθήκευσης και

ιδιαίτερα όπου οι συνθήκες ευνοούν το σχηματισμό ατμού του καυσίμου και μπορεί να υπάρξει φλόγα, η θερμοκρασία θέρμανσης πρέπει να είναι δέκα βαθμούς μικρότερη από την θερμοκρασία ανάφλεξης του καυσίμου [9].

Ουσιαστικά το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι το κατώτερο όριο θερμοκρασίας για το οποίο το καύσιμο αναφλέγεται όταν έρθει σε επαφή με φλόγα και ξανασβήνει όταν η φλόγα απομακρυνθεί. Η μέτρηση του γίνεται όπως ορίζεται από την πρότυπη μέθοδο ASTM D. Σύμφωνα με τη διεθνή νομοθεσία για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στο μηχανοστάσιο ενός εμπορικού σκάφους το ελάχιστο σημείο ανάφλεξης είναι 60°C. Για τα καύσιμα έκτακτης ανάγκης που χρησιμοποιούνται έξω από το μηχανοστάσιο, το σημείο ανάφλεξης πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 43°C [9].

2.7.2.4 Σημείο Καύσεως

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.

2.7.2.5 Σημείο Αυτανάφλεξης

Είναι η θερμοκρασία κατά την οποία το καύσιμο αναφλέγεται μόνο του υπο ατμοσφαιρική πίεση.

2.7.2.6 Σημείο Ροής (Pour point)

Όταν πέφτει η θερμοκρασία και το καύσιμο ψύχεται, ορισμένα συστατικά του όπως η παραφίνη, αρχίζουν να πήζουν και τότε αυξάνεται σημαντικά το ιξώδες του και σε κάποια θερμοκρασία σταματά η ροή του.

Το σημείο ροής (pour point) δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-97 [4].

Εάν ένα καύσιμο βρίσκεται κάτω από την θερμοκρασία του σημείου ροής θα υπάρχει πρόβλημα άντλησης του. Επίσης η παραφίνη θα συγκεντρωθεί στους πυθμένες των δεξαμενών

και στις σπείρες θέρμανσης. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος απαιτείται θέρμανση 10°C πάνω από το σημείο ροής. Σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να είναι απαραίτητος ο χειρωνακτικός καθαρισμός των δεξαμενών.

2.7.2.7 Σημείο Θόλωσης (Cloud Point)

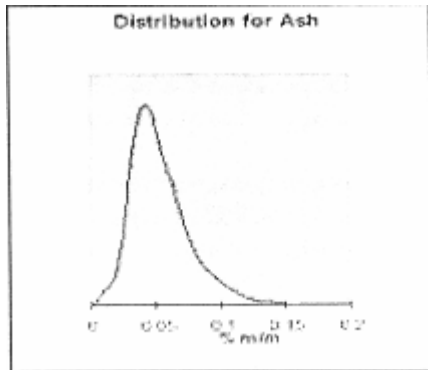
Σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο γίνεται θολό ή νεφελώδες λόγω εμφάνισης κρυστάλλων. Λόγω του υψηλού σημείου ροής τους, εκείνοι που παγώνουν πρώτοι δημιουργώντας κρυστάλλους είναι οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες. Αξιοσημείωτο θεωρείται πως η εμφάνιση των κρυστάλλων δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής του καυσίμου. Προδιαγραφή για το σημείο θόλωσης υπάρχει μόνο για το καύσιμο DMX και είναι -16°C. Η σημασία αυτού 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.

2.7.2.8 Περιεκτικότητα σε Τέφρα (Ash)

Η τέφρα (ash) αποτελείται από άκαυστα υπολείμματα του καυσίμου και του λιπαντικού. Είναι ανόργανα στερεά συστατικά που εμπεριέχονται μέσα στο αργό πετρέλαιο και παραμένουν μέσα σε αυτό μετά την διαδικασία της απόσταξης. Οι ανόργανες αυτές ουσίες που εισέρχονται στο καύσιμο κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας και μεταφοράς και προέρχονται από πιθανή μόλυνση από άμμο, ρύπους και σκουριά. Για τον προσδιορισμό της τέφρας καίγεται μια ποσότητα καυσίμου μέχρι να καταναλωθεί όλη η ποσότητα του καυσίμου και να απομείνουν μόνο τα άκαυστα ανόργανα συστατικά. Αποτελούνται από βανάδιο, νάτριο, αργίλιο, πυρίτιο, νικέλιο. Τέφρα επίσης δημιουργείται από την ύπαρξη θαλάσσιου νερού στο καύσιμο ή σημαντικής ποσότητας χρησιμοποιούμενου λιπαντικού μέσα σε αυτό. Μετριέται σε ποσοστό % m/m με την μέθοδο ASTM D 482. Για τα καύσιμα ναυτιλίας το επίπεδο της τέφρας κυμαίνεται μεταξύ 0.03-0.07% m/m (Σχήμα 2.10).

Η τέφρα είναι ανεπιθύμητη καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου, διάβρωση στο έμβολο, στα χιτώνια, στα ελατήρια και στις βαλβίδες. Τέλος η τέφρα εναποτίθεται στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας, με συνέπεια να μειώνεται και ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης. Η αποβολή της τέφρας πραγματοποιείται με φυγοκεντρικό καθαρισμό και φιλτράρισμα. Η αντιμετώπιση προβλημάτων που σχετίζονται με

επικαθίσεις γίνεται με την χρήση χημικών πρόσθετων, σχηματίζοντας εύθραυστη τέφρα εύκολα αποβαλλόμενη.



Σχήμα 2.10: Κατανομή Τέφρας στα Καύσιμα Ναυτιλίας [9].

2.7.2.9 Περιεκτικότητα σε Νερό

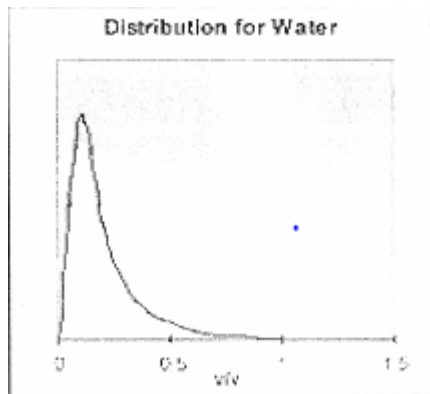
Το νερό προυπάρχει στο αργό πετρέλαιο από την φάση άντλησης του από τις γεωτρήσεις και δεν δύναται να διαχωριστεί ολόκληρη η ποσότητα του στον πύργο απόσταξης. Επίσης μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο και κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από διαρροές που υπάρχουν στο σύστημα θέρμανσης των δεξαμενών με ατμό. Η ύπαρξη του δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα στο κινητήρα αλλά και προβλήματα οικονομικής φύσεως. Τα λειτουργικά προβλήματα στον κινητήρα είναι πως το νερό συμβάλλει στο σχηματισμό ιζήματος, διαβρώνει τις δεξαμενές, τις σωληνώσεις καθώς και τους εγχυτήρες. Επιπλέον προκαλεί καθυστέρηση στην ταχύτητα της καύσης με συνέπεια τα μόρια να καίγονται όταν χτυπούν στα τοιχώματα και την κορώνα των εμβόλων, προκαλώντας κρουστικά φορτία.

Τα καύσιμα περιέχουν νερό σε ελεύθερη μορφή ή γαλακτοποιημένο. Το νερό θα διαχωριστεί και θα απομακρυνθεί, αφού απομακρυνθούν μαζί του και άλλες πιθανές ακαθαρσίες, με θέρμανση στους 50°C στη δεξαμενή καθίζησης ή στους 85-90°C στον φυγοκεντρικό διαχωριστή. Το γαλακτοποιημένο νερό αφαιρείται πιο δύσκολα καθώς απαιτεί απογαλακτωματοποιητικά πρόσθετα που προκαλούν την διάσπαση των γαλακτομάτων και την συγκέντρωση του νερού στον πυθμένα των δεξαμενών από όπου απομακρύνεται εύκολα. Τα ασφαλένια προκαλούν μεγαλύτερη γαλακτοποίηση του νερού που απαιτεί ιδιαίτερη προσπάθεια καθαρισμού στους διαχωριστές για να διασπαστεί και να αποβληθεί [9].

Τα προβλήματα οικονομικής φύσεως είναι η μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου που ως επακόλουθο είναι η μείωση της αποδιδόμενης ισχύος της μηχανής. Με την αγορά του

καυσίμου αγοράζεται και ένα ποσοστό του νερού το οποίο είναι ανεπιθύμητο και για το οποίο πρέπει να ξοδευτεί ενέργεια πάνω στο πλοίο για να απομακρυνθεί.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του νερού μπορεί να γίνει με ειδική συσκευή όπου ανάλογα με την ποσότητα του υδρογόνου που ελευθερώνεται όταν επέλθει η διασπαση του με κατάλληλο χημικό αντιδραστήριο, προσδιορίζεται το νερό, αφού το καύσιμο έχει αραιωθεί με κηροζίνη. Στο Σχήμα 2.11 απεικονίζεται η κατανομή του νερού στα καύσιμα ναυτιλίας.



Σχήμα 2.11: Κατανομή Νερού στα Καύσιμα Ναυτιλίας [9].

2.7.2.10 Εξανθράκωμα

Το εξανθράκωμα είναι ανθρακούχες αποθέσεις οι οποίες δημιουργούνται κατά την καύση του καυσίμου. Τα βαρύτερα από τα συστατικά του πετρελαίου δεν οξειδώνονται αλλά πυρολύονται, και επικάθονται μέσα στον κύλινδρο και στις βαλβίδες. Τα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υπολείμματα άνθρακα προκαλούν αυξανόμενη φθορά των αεραγωγών της μηχανής, ειδικά των λεβητών και των στροβιλουπερπληρωτών [9].

Η μέτρηση του εξανθρακώματος παραγματοποιείται με δύο μεθόδους, είτε με την μέθοδο Micro Carbon Residue (ASTM D-4530) είτε με την Pamsbottom Carbon Residue (ASTM D-524). Για τα ντήζελ η μέτρηση του εξανθρακώματος δεν γίνεται στο καύσιμο αλλά στο υπόλειμμα 10% της απόσταξης. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ποσοστό % κατά βάρος. Τα μεγάλα εξανθρακώματα μειώνουν την απόδοση των ακροφυσίων ψεκασμού μειώνοντας την απόδοση του κινητήρα, ενώ ταυτόχρονα εντείνουν τη φθορά τους. Επίσης προκαλούν φθορές στα χιτώνια, ακινητοποιούν τα ελατήρια, τις βαλβίδες και ρυπαίνουν τους κλύνδρους, τις θυρίδες σάρωσης κ.λ.π.

2.7.2.11 Ολικό Ίζημα (Total Sediment)

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

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

Ένα μίγμα το οποίο διατηρεί τις ίδιες ιδιότητες σε κάθε σημείο του αμέσως μετά την παρασκευή του και παραμένει αμετάβλητο μετά την αποθήκευση του, χαρακτηρίζεται ως ομοιογενές. Αντίθετα ένα καύσιμο όπου με την πάροδο του χρόνου και την μεταβολή της θερμοκρασίας σχηματίζει ασφατικά και ανθρακούχα αποθέματα αποτελεί ένα μη σταθερό καύσιμο.

Η μέτρηση του ιζήματος πραγματοποιείται με τη μέθοδο TSP (Potential Total Sediment) η οποία απαιτεί προετοιμασία 24 ωρών. Αντι της TSP χρησιμοποιείται συχνά η μέθοδος TSA (Accelerated Total Sediment) η οποία είναι πιο γρήγορη.

2.7.2.12 Αριθμός Κετανίου (A.K)

Ο αριθμός Κετανίου για το πετρέλαιο είναι η πιο σημαντική ιδιότητα. Αποτελεί το μέτρο της ποιότητας ανάφλεξης του ντήζελ.

Μεγαλύτερος αριθμός κετανίου (η μικρότερη αποδεκτή τιμή είναι 51) σημαίνει μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης (ignition delay), ηπιότερους και ελεγχόμενους ρυθμούς αύξησης θερμοκρασίας και πίεσης, βελτιωμένη συμπεριφορά του κινητήρα σε συνθήκες ψυχρής εκκίνησης, με σημαντικό αποτέλεσμα την μείωση του καπνού και των μικροσωματιδίων, λιγότερο θόρυβο, λιγότερες εκπομπές σε όλα τα αέρια που ενδιαφέρουν (NO_x, HC, CO) και μειωμένη κατανάλωση καυσίμου.

Ο ικανοποιητικός αριθμός κετανίου του πετρελαίου είναι βασική προϋπόθεση για την αξιοποίηση όλων των τεχνολογικών αλλαγών στα συστήματα εισαγωγής, ανάμιξης, καύσης καθώς και της κατεργασίας των καυσαερίων.

Στο εργαστήριο χρησιμοποιείται η μέθοδος προσδιορισμού αριθμού κετανίου ASTM D-613. Η μέθοδος περιλαμβάνει πρότυπη μονοκύλινδρη μηχανή ντήζελ με δυνατότητα μεταβολής του λόγου συμπίεσης (compression ratio), η οποία χρησιμοποιεί συγκεκριμένη ροή και χρόνο εισαγωγής καυσίμου τόσο για το προς ανάλυση δείγμα όσο και για τα δύο καύσιμα αναφοράς.

Ο λόγος συμπίεσης ρυθμίζεται για κάθε δείγμα ώστε να δημιουργείται μια συγκεκριμένη καθυστέρηση ανάφλεξης (ignition delay).

Ο αριθμός κετανίου υπολογίζεται με παρεμβολή (interpolation) των λόγων συμπίεσης που προκύπτουν.

Καύσιμα αναφοράς είναι το n-κετάνιο (n-δεκαεξάνιο, k-δεκαεξάνιο) που είναι υψηλής ποιότητας καύσιμο (αριθμός κετανίου 100) και το heptamethyl nonane με αριθμό κετανίου 15.

Στην πράξη πολλά δευτερογενή πρότυπα χρησιμοποιούνται. Η ακρίβεια του αριθμού κετανίου αναφέρεται αναλυτικά στον Πίνακα 2.2. Παρ'όλα αυτά όμως η μέθοδος δεν έχει ικανοποιητική ακρίβεια.

Precision of Cetane Number Determination		
Cetane Number Repeatability and Reproducibility Limits		
Average Cetane Number Level	Repeatability Limits Cetane Number	Reproducibility Limits Cetane Number
40	0.8	2.8
44	0.9	3.3
48	0.9	3.8
52	0.9	4.3
56	1.0	4.8

Reproduced from ASTM D613/95. Other editions of the method may vary numerically.

Πίνακας 2.2: Ακρίβεια Αριθμού Κετανίου [14].

Η μέθοδος ASTM D-613 ήδη αντικαθίσταται με απλούστερη σε χρήση, φθηνότερη και ακριβέστερη μέθοδο. Πρόκειται για τον ελεγκτή ποιότητας καύσης Ignition Quality Tester (I.Q.T.) σύμφωνα με τη μέθοδο IP-498.

Η συσκευή αυτή μετράει άμεσα τον χρόνο της καθυστέρησης της ανάφλεξης σε πρότυπο θάλαμο καύσης, πολλές φορές σε μικρό χρονικό διάστημα, δίνοντας με συσχέτιση (correlation) τον αριθμό κετανίου.

Ο αριθμός κετανίου εξαρτάται από φυσικές ιδιότητες του καυσίμου, όπως το ιξώδες, η πυκνότητα και το μέσο σημείο ζέσεως (mid boiling point). Η σύσταση των υδρογονανθράκων είναι επίσης πολύ σημαντική.

Οι κανονικοί παραφινικοί υδρογονάνθρακες έχουν τις υψηλότερες τιμές Α.Κ. Όσο μεγαλώνει το μοριακό βάρος, τόσο αυξάνει ο Α.Κ. Οι διακλαδισμένοι παραφινικοί υδρογονάνθρακες έχουν μικρότερες τιμές, ενώ οι περισσότερες διακλαδώσεις δίνουν μικρότερο Α.Κ.

Οι ολεφινικοί και οι ναφθενικοί υδρογονάνθρακες έχουν κατά σειρά χαμηλότερο Α.Κ. με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες να έχουν εν τέλη τις χαμηλότερες τιμές.

Η χημεία του Α.Κ. είναι ακριβώς αντίθετη από την χημεία του αριθμού οκτανίων στη βενζίνη. Προφανώς η υδρογόνωση με τον κορεσμό αρωματικών και ολεφινικών υδρογονανθράκων αυξάνει τον Α.Κ. [14].

2.7.2.13. Περιεκτικότητα σε Θείο

Το θείο (sulphur) είναι ένα φυσικό στοιχείο στο αργό πετρέλαιο το οποίο συγκεντρώνεται στα υπολείμματα ατμοσφαιρικής απόσταξης. Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Η μέτρηση του γίνεται με φθορισμό ακτινών X (ASTM D 4294).

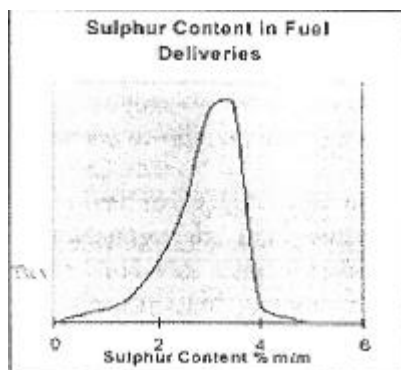
Το θείο στα καύσιμα καίγεται σχηματίζοντας διοξείδιο του θείου (SO_2). Το αέριο αυτό είναι όξινο και διαβρωτικό ενώ συμβάλλει και στο φαινόμενο της όξινης βροχής. Το πρόβλημα γίνεται μεγαλύτερο όταν σχηματιστεί τριοξείδιο του θείου (SO_3) που με τους υδρατμούς των καυσαερίων θα μετατραπεί σε θειϊκό οξύ (H_2SO_4). Το θειϊκό οξύ που είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό συμπυκνώνεται στα τοιχώματα κυλίνδρων και γενικά στα εξαρτήματα καύσης τα οποία έχουν θερμοκρασία μικρότερη από τη θερμοκρασία δρόσου του θειϊκού οξέος, που είναι γωστή και ως σημείο δρόσου (Acid Dew Point). Όσο πιο χαμηλά πέφτει η θερμοκρασία στα τοιχώματα, τόσο περισσότερο οξύ συμπυκνώνεται. Η θερμοκρασία δρόσου του θειϊκού οξέος εξαρτάται από την πίεση και αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης [9]. Το θειϊκό οξύ θα επιτείνει τα προβλήματα διάβρωσης στην έξοδο των καυσαερίων και στους λέβητες. Η συμπύκνωση του θειϊκού οξέος πραγματοποιείται στους 140°C . Η θερμοκρασία των καυσαερίων δεν πρέπει να είναι μικρότερη από αυτήν για να μην υγροποιηθεί το οξύ. Ο σχεδιασμός του λέβητα καυσαερίων γίνεται με θερμοκρασία εξόδου καυσαερίων υψηλότερη των 140°C . Εξαιτίας όμως την υψηλής θερμοκρασίας χάνεται σημαντική θερμική ισχύς και μειώνεται ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης.

Ήδη από το 2006 εφαρμόζεται ανώτατο όριο 1.5% κ.β. περιεκτικότητα σε θείο για όλα τα πλοία που προσεγγίζουν τα λιμάνια της Βόρειας Θάλασσας και της Βαλτικής, ενώ από το 2010 το όριο έγινε 0.1%κ.β. για όλα τα λιμάνια της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Σχήμα 2.12).

Η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο στο καύσιμο μπορεί να αντιμετωπιστεί:

1. Με τη σωστή επιλογή ενός κυλινδρέλαιου λιπαντικού και μηχανέλαιου που περιέχουν ανάλογη αλκαλικότητα (TBM), για να εξουδετερώσει τα οξέα.

2. Με τη διατήρηση του νερού ψύξης σε θερμοκρασίες που αποκλείουν τη συμπύκνωση των ατμών και το σχηματισμό του θειϊκού οξέος. Η θερμοκρασία αυτή πρέπει να είναι επάνω απ' το σημείο δρόσου του θειϊκού οξέος, δηλαδή την θερμοκρασία συμπύκνωσης των ατμών του και να μη γίνεται υπέρψυξη των εξαρτημάτων.
3. Με επιχρωμίωση των χιτωνίων με κατάλληλη ηλεκτροχημική επιχρωμίωση που να οδηγεί, σε καλύτερη συγκράτηση του λιπαντικού μεσου στα τοιχώματα του χιτωνίου, με πορώδες στρώμα επιμετάλλωσης.



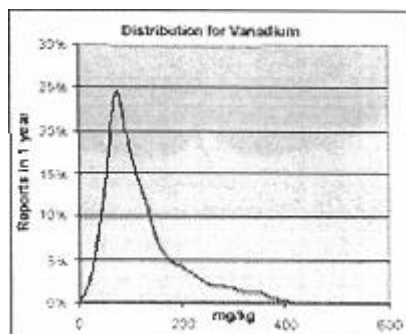
Σχήμα 2.12: Κατανομή Θείου στα Καύσιμα Ναυτιλίας [9].

2.7.2.14 Περιεκτικότητα σε Βανάδιο-Νάτριο

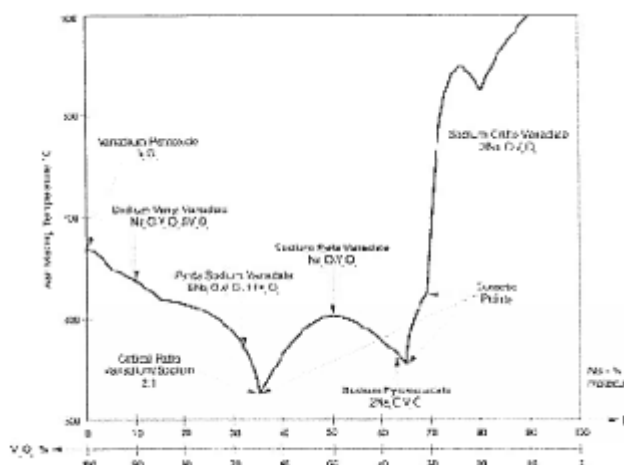
Το Βανάδιο (vanadium) και το Νάτριο (sodium) είναι μέταλλα που υπάρχουν σε όλα τα ακατέργαστα πετρέλαια και φυσικά παραμένουν και στα υπολείμματα. Τα επίπεδα του Βαναδίου και του Νατρίου εξαρτώνται κυρίως από την πηγή του ακατέργαστου πετρελαίου (τα πετρέλαια του Μεξικού και της Βενεζουέλας έχουν υψηλά επίπεδα) και από τις διαδικασίες καθαρισμού που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή [4]. Τα επίπεδα βαναδίου στα περισσότερα υπολείμματα είναι λιγότερα από 150 mg/kg. Παρ' όλα αυτά ορισμένα καύσιμα έχουν επίπεδο βαναδίου μεγαλύτερο από 400 mg/kg (Σχήμα 2.13). Το βανάδιο βρίσκεται στο αργό πετρέλαιο. Το νάτριο βρίσκεται στο θαλασσινό νερό που συνοδεύει το αργό πετρέλαιο. Ένα μέρος του Νατρίου απομακρύνεται με την ασφάλτωση που υφίσταται το αργό πετρέλαιο. Ολόκληρη η ποσότητα του Βαναδίου θα βρεθεί στο υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης, διότι το βανάδιο δεν μπορεί να απομακρυνθεί από το αργό πετρέλαιο.

Οι ενώσεις αυτές κρίνονται ανεπιθύμητες για το καύσιμο καθώς το βανάδιο οξειδώνεται σε V_2O_5 και το νάτριο μετατρέπεται σε Na_2SO_4 με την παρουσία SO_2 . Η ταυτόχρονη παρουσία αυτών των δύο ενώσεων σε θερμοκρασίες 550°C και άνω, προκαλεί διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών λόγω της δημιουργίας ευτηκτικών αλάτων. Τα προβλήματα παρουσιάζονται κυρίως στην κορώνα των εμβόλων και στις βαλβίδες εξαγωγής. Η εύτηκτη ένωση παρασύρεται ως σκόνη, χωρίς να είναι δυνατή η τήξη της με τα καυσαέρια, όταν με βάση τη σωστή

λειτουργία και σχεδιασμό των μηχανών εξασφαλίζεται ότι η θερμοκρασία στις βαλβίδες εξαγωγής είναι κάτω από τους 550 °C, περίπου στο επίπεδο 450°C. Ένας επιπλέον τρόπος ώστε να αντιμετωπίζονται οι διαβρώσεις υψηλής θερμοκρασίας, είναι η χρήση χημικών πρόσθετων που αυξάνουν το σημείο τήξης της εύτηκτης ένωσης στους 1300°C. Οι θερμοκρασίες τήξης των ενώσεων Βαναδίου και Νατρίου απεικονίζονται παρακάτω (Σχήμα 2.14).



Σχήμα 2.13: Κατανομή Βαναδίου στα Καύσιμα Ναυτιλίας [9].



Σχήμα 2.14: Θερμοκρασίες Τήξης Ενώσεων Βαναδίου- Νατρίου [9].

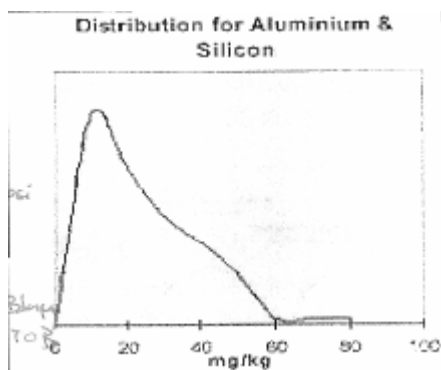
2.7.2.15 Περιεκτικότητα σε Αλουμίνιο και Πυρίτιο

Το αλουμίνιο (aluminium) και το πυρίτιο (silicon) περιέχονται στα βαρέα καύσιμα τα οποία προέρχονται από τους καταλύτες που προσθέτονται κατά την καταλυτική πυρόλυση [9]. Κατά τη μέθοδο της καταλυτικής πυρόλυσης, σωματίδια του καταλύτη με διάμετρο μικρότερη από 20μm, ξεφεύγουν και εισέρχονται στα βαριά κλάσματα της μεθόδου. Έτσι τα υπολείμματα αλουμινίου-πυριτίου προκαλούν μηχανικές φθορές στα χιτώνια της μηχανής, στα έμβολα, στο

σύστημα έγχυσης καυσίμου, λόγω μεγάλης σκληρότητας, όταν ο καθαρισμός του καυσίμου είναι ανεπαρκής.

Οι προδιαγραφές για τα βαριά καύσιμα καθορίζουν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητα του αλουμινίου δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 80 mg/kg και υπάρχουν μέθοδοι που μπορούν να ανιχνεύσουν το επίπεδο αυτό παρ'όλο που είναι χαμηλό. Το Αλουμίνιο και το Πυρίτιο στα καύσιμα Ναυτιλίας κατανέμονται σύμφωνα με το Σχήμα 2.15.

Όσον αφορά τα προβλήματα που προκαλούνται από την ύπαρξη αλουμινίου και πυριτίου συνιστάται η τοποθέτηση κατάλληλων φίλτρων, που συγκρατούν τα στοιχεία αυτά και ο βαθύτερος καθαρισμός του καυσίμου. Το αφαιρούμενο ποσό εξαρτάται από την πυκνότητα, το μέγεθος σωματιδίων και την περιεκτικότητα σε νερό. Βέβαια τα προβλήματα είναι δυνατόν να περιοριστούν με καλύτερη λίπανση των κυλίνδρων με ενισχυμένα λιπαντέλαια.



Σχήμα2.15: Κατανομή Αλουμινίου και Πυριτίου στα καύσιμα Ναυτιλίας [9].

2.7.2.16 Ψευδάργυρος, Φώσφορος, Ασβέστιο

Η προδιαγραφή για αυτά τα τρία στοιχεία εισήλθε στην τελευταία αναθεώρηση του προτύπου 8217 και εξετάζει την επιμόλυνση του καυσίμου από το χρησιμοποιημένο λιπαντικό ULO, (Used Lubricating Oil). Σύμφωνα με την προδιαγραφή αυτή ένα καύσιμο θεωρείται ότι δεν έχει επιμολυνθεί όταν ένα ή περισσότερα στοιχεία είναι κάτω από αυτά τα όρια. Ένα καύσιμο για να θεωρηθεί επιμολυσμένο με χρησιμοποιημένο λιπαντικό πρέπει οι συγκεντρώσεις των τριών στοιχείων να είναι μεγαλύτερες από τα καθορισμένα όρια.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των τριών παραπάνω στοιχείων έχουν προταθεί τρεις μέθοδοι:

- IP 470/03 Προσδιορισμός αργιλίου, πυριτίου, βαναδίου, νικελίου, σιδήρου, ασβεστίου και ψευδαργύρου με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης
- Προσδιορισμός αργιλίου, IP 500/03. Προσδιορισμός του φωσφόρου με φασματομετρία υπεριώδους
- IP Προσδιορισμός αργιλίου, πυριτίου, βαναδίου, νικελίου, σιδήρου, ασβεστίου, ψευδαργύρου και φωσφόρου με φασματομετρία πλάσματος.

Ωστόσο ακόμα και αν γίνει ανίχνευση των παραπάνω στοιχείων σε ένα καύσιμο, δεν σημαίνει αυτόματα πως το καύσιμο είναι ακατάλληλο για χρήση.

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των στοιχείων στο καύσιμο δεν μας δίνει καμία πληροφορία για το ποσοστό επιμόλυνσης του με χρησιμοποιημένο λιπαντικό. Μια εμπειρική σχέση που έχει αναπτυχθεί είναι πως 10 ppm ψευδαργύρου αντιστοιχούν σε 1% ποσοστό επιμόλυνσης από ULO.

2.7.2.17 Σταθερότητα και Συμβατότητα

Στα υπολείμματα καυσίμων τα ασφαλένια διανέμονται ομοιόμορφα στην υγρή φάση και συνεχίζουν να βρίσκονται διασκορπισμένα σε ισορροπία, σε κολλοειδή μορφή, χωρίς να παρουσιάζουν τάση διαχωρισμού και κατακρήμνισης καθώς διαταράσσεται η φυσική τους ηρεμία.

Η δυνατότητα των ασφαλενίων να παραμένουν διασκορπισμένα σε κολλοειδή μορφή εντός του καυσίμου χωρίς να παρουσιάζουν τάση κατακρήμνισης ή διαχωρισμού ονομάζεται σταθερότητα (stability). Η έννοια της σταθερότητας αναφέρεται στην παράδοση και αποθήκευση του καυσίμου. Η κατακρήμνιση των ασφαλενίων εξαρτάται από την σταθερότητα του καυσίμου. Όσο πιο ασταθές είναι ένα καύσιμο, τόσο πιο έντονη είναι η κατακρήμνιση των ασφαλενίων.

Η δυνατότητα ανάμιξης δύο καυσίμων διαφορετικής προέλευσης, χωρίς τον διαχωρισμό των ασφαλενίων και τον σχηματισμό ίζηματος (λάσπης) ονομάζεται συμβατότητα (compatibility). Η συμβατότητα αναφέρεται στην ανάμιξη με άλλο καύσιμο στις εγκαταστάσεις ή στο πλοίο. Η ανάμιξη γίνεται χρησιμοποιώντας κυρίως υπολείμματα όπου το ποσοστό των ασφαλενίων είναι αυξημένο, αλλά και αποστάγματα, με βάση την πυκνότητα το ιξώδες και άλλες ιδιότητες. Κατά την ανάμιξη υπάρχει πάντα ο κίνδυνος τα συστατικά του καυσίμου να μην είναι συμβατά μεταξύ τους με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται και να κατακάθονται τα ασφαλένια.

Το προϊόν που δεν διατηρεί την συνοχή του και δημιουργεί λασπώδεις κατακαθίσεις λέγεται ασύμβατο ή μη αναμίξιμο (incompatible). Το φαινόμενο σχηματισμού της λάσπης είναι πιο

έντονο ανάλογα με το βάρος του καυσίμου, καθώς η ανάμιξη επιτείνει την αστάθεια που προυπάρχει στα καύσιμα εξαιτίας της σύστασης τους.

Τα προβλήματα που προκύπτουν από την κατακρήμνιση των ασφαλενίων είναι φράξιμο των φίλτρων, υπερφόρτωση των διαχωριστών και των αντλιών, με αποτέλεσμα να χρειάζονται καθαρισμός, δημιουργία στρώματος άκαυστου άνθρακα στους προθερμαντήρες με αποτέλεσμα την φράξη των εγχυτήρων, την κακή καύση και την μείωση της ισχύος της μηχανής.

Όταν δεν διαθέτονται πληροφορίες σχετικά με την σταθερότητα και την συμβατότητα, οι προφυλάξεις που πρέπει να πάρει ο μηχανικός είναι οι ακόλουθες :

- Θα πρέπει να αποφεύγεται η ανάμιξη καυσίμων διαφορετικής προέλευσης στην ίδια δεξαμενή, κυρίως όταν το καύσιμο έχει υψηλό σημείο ροής.
- Στην περίπτωση που πρέπει να γίνει ανάμιξη καυσίμων, κρίνεται απαραίτητο η ποσότητα του ενός από τα δύο καύσιμα να περιοριστεί σε ποσοστό λιγότερο από 25%.
- Θα πρέπει να αποφεύγεται η ανάμιξη δύο διαφορετικών προϊόντων διαφορετικής πυκνότητας. Προϊόντα με παρόμοιο ιξώδες και πυκνότητα μπορούν να αναμειχθούν χωρίς να προκύψει πρόβλημα.

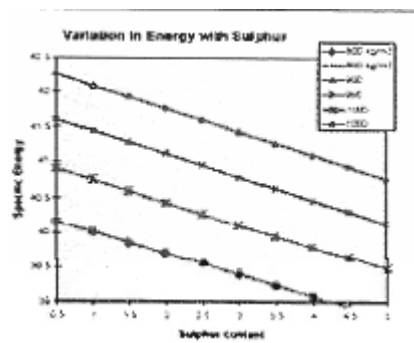
Τα προβλήματα που είναι δυνατόν να προκύψουν αντιμετωπίζονται με την προσθήκη χημικών πρόσθετων στις δεξαμενές πετρελαίου σε ποσοστό 0.25%.

2.7.2.18 Θερμογόνος Δύναμη

Μία βασική ιδιότητα του καυσίμου είναι το θερμικό περιεχόμενο. Η μέτρηση της ενέργειας που ελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου και αποτελεί την βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης, ονομάζεται θερμογόνος δύναμη (specific energy) και ο προσδιορισμός της γίνεται με τη χρήση ειδικού θερμιδομέτρου με τη μέθοδο ASTM D-240.

Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση, η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται ως ανώτερη και κατώτερη. Στην πράξη κυρίως λαμβάνεται η κατώτερη. Η διαφορά της ανώτερης και της κατώτερης εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο από το οποίο παράγεται ένα ποσοστό νερού το οποίο δεν αποδίδει θερμότητα.

Η θερμογόνος δύναμη επηρεάζεται και από την περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο, νερό και τέφρα εκτός από την περιεκτικότητα σε άνθρακα και υδρογόνο. Επομένως στην περίπτωση που ο πειραματικός προσδιορισμός δεν είναι δυνατός, η θερμογόνος δύναμη προσδιορίζεται με τη χρήση εμπειρικών σχέσεων και διαγραμμάτων (Σχήμα 2.16).



Σχήμα 2.16: Διάγραμμα για υπολογισμό της θερμογόνου δύναμης (MJ/kg) από την πυκνότητα (975-990 kg/m³) και την περιεκτικότητα σε Θείο(2-4% β/β) [9].

Για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης στις ντηζελομηχανές Q_n (MJ/kg), και στους λέβητες Q_g (MJ/kg), ισχύουν οι παρακάτω εμπειρικές σχέσεις:

$$Q_n = (46.704 - 8.802d^2 \cdot 10^4 + 3.167d^4)[1 - 0.01(x + y + s)] + 0.01(9.420s - 2.449x)$$

$$Q_g = (52.190 - 8.802d^2 \cdot 10^4)[1 - 0.01(x + y + s)] + 9.420(0.01s)$$

Όπου d η πυκνότητα στους 15°C (kg/m³), x η περιεκτικότητα σε νερό (%β/β), y η περιεκτικότητα σε τέφρα (%β/β) και s η περιεκτικότητα σε θείο (%β/β).

2.7.2.19 Αδιάλυτα υπολείμματα

Τα αδιάλυτα υπολείμματα (sediment) που εμφανίζονται στα καύσιμα ναυτιλίας είναι κυρίως ανόργανης προέλευσης και δημιουργούνται μετά από την επεξεργασία που υφίσταται το πετρέλαιο στα διυλιστήρια [9].

Τα προβλήματα που δημιουργούνται από τα αδιάλυτα υπολείμματα είναι λάσπη, φραγή των φίλτρων των δικτύων διανομής, διάβρωση και φθορά του συστήματος ψεκασμού.

Τα αδιάλυτα υπολείμματα απομακρύνονται με φίλτρα, με φυγοκεντρικό καθαρισμό, στις δεξαμενές καθίζησης και αποθήκευσης.

2.7.2.20 Ολικό Δυναμικό Ιζήματος (TSP)

Τα ιζήματα με εκχύλιση ορίζουν τα αδιάλυτα υπολείμματα που απομένουν μετά την εκχύλιση με τολουόλιο. Τα υπολείμματα είναι μολυσματικά όπως η άμμος, η βρωμιά και η κλίμακα σκουριάς και δεν προέρχονται από το καύσιμο. Ο ορισμός και η μέθοδος δοκιμής είναι

κατάλληλα για καθαρά αποσταγματικά καύσιμα, αλλά δεν ισχύουν για υπολειμματικά καύσιμα. Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει η συνολική περιεκτικότητα σε ιζήματα του καυσίμου, συμπεριλαμβανομένου του υδρογονανθρακικού υλικού, που σχετίζεται με τη σταθερότητα. Η σταθερότητα του υπολειπόμενου καυσίμου μπορεί να οριστεί ως η ικανότητα ενός καυσίμου να παραμείνει σε αμετάβλητη κατάσταση παρά τις συνθήκες που ενδέχεται να προκαλέσουν αλλαγή ή πιο απλά, όπως η αντίσταση ενός πετρελαίου στην διάσπαση. Αντιστρόφως, η αστάθεια θα είναι η τάση ενός υπολειπόμενου καυσίμου να παράγει μια απόθεση ασφάλτου της ιλύος ως συνάρτηση του χρόνου ή και της θερμοκρασίας.

Στη δεκαετία του 1980 αναπτύχθηκαν τρεις μέθοδοι δοκιμών ιζήματος, οι οποίες σχετίζονται με διάφορες πτυχές των ιζημάτων. Πρόκειται για το σύνολο των υπαρχόντων ιζημάτων (TSE), των συνολικών μεθόδων επιταχυνόμενης καθίζησης (TSA) και των δυνατοτήτων ολικού δυναμικού ιζημάτων (Total Sediment Potential - TSP). Κάθε μέθοδος χρησιμοποιείται μέσω ενός διπλού χάρτινου φίλτρου και αυτό που διαφέρει μεταξύ κάθε μεθόδου είναι η επεξεργασία του δείγματος καυσίμου πριν από τη διήθηση. Στην περίπτωση της διαδικασίας TSE δεν υπάρχει συγκεκριμένη προετοιμασία δείγματος και τα αποτελέσματα ιζημάτων σχετίζεται με τη βρωμιά στο δείγμα. Για τη διαδικασία TSA το δείγμα αναμειγνύεται με 10% κετάνιο και θερμαίνεται για 1 ώρα στους 100°C πριν από τη διήθηση. Στην περίπτωση της δοκιμής TSP, το δείγμα θερμαίνεται για 24 ώρες στους 100°C για να προσομοιωθεί η θερμική γήρανση του καυσίμου [15]. Στην περίπτωση που υπάρξει οποιαδήποτε δυσκολία στην ταυτοποίηση της φύσης αυτού του υλικού, για την αναγνώριση του ένα μικρό τμήμα πρέπει να τοποθετηθεί σε ανοικτό περιέκτη και να αφεθεί να επιπλέει σε δοχείο που περιέχει νερό σε θερμοκρασία 60-70°C. Ένα κηρώδες υλικό θα λιώσει, αλλά μια ασφαλτενική ιλύς όχι.

2.7.2.21 Υπολείμματα Μικροανθράκων (MCR)

Τα υπολείμματα άνθρακα του πετρελαίου και των προϊόντων αυτού χρησιμεύουν ως ένδειξη της τάσης του δείγματος για σχηματισμό ανθρακικών αποθέσεων (θερμικός οπτάνθρακας) υπό την επίδραση της θερμότητας. Δοκιμές για ύπαρξη μικροανθράκων είναι η (ASTM-D 4530) και η (ASTM D 189 IP 13) οι οποίες περιλαμβάνονται στα δεδομένα επιθεώρησης για το πετρέλαιο.

Τα δεδομένα δίνουν μία ένδειξη της ποσότητας οπτάνθρακα που θα σχηματιστεί κατά την θερμική επεξεργασία, όπως και μία ένδειξη της ποσότητας των συστατικών με υψηλή θερμοκρασία βρασμού στο πετρέλαιο [17].

Ο προσδιορισμός του ανθρακικού υπολείμματος πετρελαίου ή πετρελαϊκού προϊόντος εφαρμόζεται σε σχετικά μη πτητικά δείγματα που αποσυντίθενται κατά την απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση. Δείγματα τα οποία περιέχουν συστατικά που σχηματίζουν τέφρα, δεν είναι σωστό ότι θα παρουσιάζουν ένα υψηλό υπόλειμμα άνθρακα ανάλογα με την ποσότητα τέφρας που σχηματίζεται. Οι δοκιμές είναι αυτές που εφαρμόζονται σε σχετικά μη πτητικά προϊόντα πετρελαίου που αποσυντίθενται κατά ένα μέρος κατά την απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση.

Τα ακατέργαστα καύσιμα (crude oils) που διαθέτουν χαμηλό υπόλειμμα άνθρακα έχουν την δυνατότητα να καθιστούν αποσταγμένα σε συγκεκριμένο υπόλειμμα, εφαρμόζοντας επιλεγμένη δοκιμή υπολειμμάτων άνθρακα.

Κατά τη δοκιμή υπολειμμάτων μικροανθράκων (ASTM D 4530, D 398), μια ζυγισμένη ποσότητα του δείγματος το οποίο τοποθετείται σε γυάλινο φιαλίδιο, θερμένεται στους 500°C (392°F), υπό ατμόσφαιρα αζώτου με ελεγχόμενο τρόπο, για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και το ανθρακικό υπόλειμμα (υπόλειμμα άνθρακα (μικρό)) αναφέρεται ως ποσοστό (% β/β) του αρχικού δείγματος.

Τα δεδομένα που παράγονται από τη δοκιμή μικροανθράκων (ASTM D 4530, IP 398) ισοδυναμούν με εκείνα της μεθόδου υπολείμματος άνθρακα Conradson (ASTM D 189 IP 13) [17]. Ωστόσο αυτή η μέθοδος δοκιμής μικροανθράκων απαιτεί μικρότερη ποσότητα δείγματος, και προσφέρει καλύτερο έλεγχο των συνθηκών δοκιμής. Επίσης δίνεται η δυνατότητα εκτέλεσης ταυτόχρονα μέχρι και 20 δείγματα. Η συγκεκριμένη μέθοδος δοκιμής εφαρμόζεται στο πετρέλαιο και στα πετρελαϊκά προϊόντα που αποσυντίθεται κατά ένα μέρος, κατά την απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση και βρίσκει εφαρμογή σε μία ποικιλία δειγμάτων, από τα οποία παράγεται ένα εύρος αποδόσεων (0.01% β/β έως 30% β/β) θερμικού οπτάνθρακα.

Τα προϊόντα που σχηματίζουν τέφρα ή μη πτητικά πρόσθετα που παρουσιάζονται στο δείγμα, θα περιλαμβάνονται στο συνολικό υπόλειμμα άνθρακα που αναφέρθηκε παραπάνω, με αποτέλεσμα οι τιμές υπολειμάτων να οδηγούνται σε υψηλότερο άνθρακα και λάθος συμπεράσματα όσον αφορά την τάση σχηματισμού οπτάνθρακα του δείγματος.

Επίσης σε όλες τις μεθόδους για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε ασφαλένιο, το πετρέλαιο ή τα προϊόντα αυτού υπόκεινται σε ανάμιξη με μεγάλη περίσσεια αέρα (>30 όγκοι H/C ανά όγκο δείγματος) με χαμηλό σημείο ζέσεως όπως το n-pentane και το n-heptane.

Στην περίπτωση ενός δείγματος υψηλού ιξώδους μπορεί να γίνει χρήση διαλύτη όπως το τολουόλιο πριν από την προσθήκη υδρογονάνθρακα χαμηλού σημείου ζέσεως. Επίσης μπορεί να γίνει χρήση διαλύτη προκειμένου να πραγματοποιηθεί αντιστάθμιση της παρουσίας του διαλύτη και μεγαλύτερη ποσότητα υδρογονάνθρακα (>30 όγκοι H/C ανά όγκο διαλύτη).

Αφού ολοκληρωθεί συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, το αδιάλυτο υλικό (ασφαλτένιο) διαχωρίζεται με διήθηση και αποξηράνεται. Η απόδοση αναφέρεται σαν ποσοστό (%w/w) του αρχικού δείγματος.

2.7.2.22 Καθαρή Ειδική Ενέργεια – Ακαθάριστη Ειδική Ενέργεια (NSE –GSE)

Η ειδική ενέργεια δεν ελέγχεται κατά την παραγωγή του καυσίμου, εκτός από ένα δευτερεύοντα τρόπο, από τις προδιαγραφές άλλων ιδιοτήτων.

Υπολειμματικά καύσιμα

Για τα υπολειμματικά καύσιμα η καθαρή (Q_{Rnp}) και η ακαθάριστη ειδική ενέργεια (Q_{Rgv}) εκφράζονται σε megajoules ανά χιλιόγραμμα και μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια βαθμού (degree) αποδεκτή για κανονικούς σκοπούς :

$$Q_{Rnp} = (46.704 - 8,802 \rho 15^2 * 10^{-6} + 3.167 * 10^{-3})$$

$$[1 - 0.01(w_w + w_a + w_s)] + 0.0942 w_s - 0.02449 w_w$$

$$Q_{Rgv} = (52.190 - 8.802 \rho 15^2 * 10^{-6}) * [1 - 0.01(w_w + w_a + w_s)] + 0.0942 w_s$$

Όπου:

$\rho 15$ είναι η πυκνότητα στους 15°C, εκφράζεται σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο.

w_w είναι το περιεχόμενο νερό, εκφρασμένο σε ποσοστό μάζας.

w_a είναι το περιεχόμενο σε τέφρα, εκφρασμένο σε ποσοστό μάζας.

w_s είναι το περιεχόμενο σε θείο, εκφρασμένο σε ποσοστό μάζας.

Αποσταγματικά

Για αποσταγματικά καύσιμα, η καθαρή (Q_{Rnp}) και η ακαθάριστη ειδική ενέργεια (Q_{Rgv}) και οι δύο εκφράζονται σε megajoules ανά χιλιόγραμμα και μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια βαθμού (degree) αποδεκτή για κανονικούς σκοπούς :

$$Q_{Rnp} = (46.423 - 8,792 \rho 15^2 * 10^{-6} + 3.170 * 10^{-3})$$

$$[1 - 0.01(w_w + w_a + w_s)] + 0.0942 w_s - 0.02449 w_w$$

$$Q_{Rgv} = (51.916 - 8.792 \rho 15^2 * 10^{-6}) * [1 - 0.01(w_w + w_a + w_s)] + 0.0942 w_s$$

Όπου:

ρ_{15} είναι η πυκνότητα στους 15 °C, εκφράζεται σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο.

w_w είναι το περιεχόμενο νερό, εκφρασμένο σε ποσοστό μάζας.

w_a είναι το περιεχόμενο σε τέφρα, εκφρασμένο σε ποσοστό μάζας.

w_s είναι το περιεχόμενο σε θείο, εκφρασμένο σε ποσοστό μάζας [8].

2.7.2.23 Ολικός Αριθμός Οξέος (TAN)

Ο ολικός αριθμός οξέος ή TAN είναι η ικανότητα ενός καυσίμου να αντιδρά με ένα αντιδραστήριο βάσης που υποδικνύει την οξύτητα. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε χιλιοστόγραμμα (milligrams) υδροξειδίου του καλίου (KOH) που απαιτείται για την εξουδετέρωση ενός γραμμαρίου δείγματος καυσίμου για το TAN. Αποτελεί μια σημαντική ποιοτική μέτρηση του αργού πετρελαίου. Η τιμή αυτή στην ουσία υποδικνύει στο διυλιστήριο το δυναμικό των προβλημάτων διάβρωσης. Οι ενώσεις που προκαλούν συνήθως προβλήματα διάβρωσης είναι τα ναφθενικά οξέα. Αυτός ο τύπος διάβρωσης αναφέρεται ως NAC (διάβρωση ναφθενικού οξέος).

Οι τιμές TAN είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στην ναυτιλιακή βιομηχανία όπου τα καύσιμα χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά για τον προσδιορισμό της οξειδωσης και της φυσικής συνέπειας αυτής, δηλαδή του κινδύνου διάβρωσης των μηχανημάτων [18].

2.7.2.24 Σημείο Αποφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία, εκφρασμένη σε βαθμούς Κελσίου (°C), κατά την οποία ένας δεδομένος όγκος καυσίμου πετρελαίου εξακολουθεί να διέρχεται μέσω τυποποιημένης συσκευής διήθησης σε καθορισμένο χρόνο όταν ψύχεται υπό ορισμένες συνθήκες. Αυτή η δοκιμή δίνει μια εκτίμηση για τη χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία ένα καύσιμο μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην ελεύθερη ροή σε ορισμένα συστήματα καυσίμων. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, όπως σε ψυχρές εύκρατες χώρες, ένα κρύο φίλτρο μπορεί να φράξει τους κινητήρες των οχημάτων πιο εύκολα.

Η δοκιμή είναι σημαντική σε σχέση με τη χρήση πρόσθετων που επιτρέπουν την εξάπλωση της χρήσης του ντήζελ τον χειμώνα σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο νέφωσης. Οι δοκιμές σύμφωνα με το EN 590⁵ που αποτελεί πρότυπο το οποίο δημοσιεύτηκε από την ευρωπαϊκή

⁵ en.wikipedia.org/wiki/EN_590

επιτροπή τυποποίησης, δείχνουν ότι ένα CloudPoint +1 ° C μπορεί να έχει CFPP -10 ° C. Τα τρέχοντα πρόσθετα επιτρέπουν ένα CFPP -20 ° C να βασίζεται στο πετρέλαιο ντήζελ με CloudPoint -7 ° C.

Η αξιοπιστία του EN 590 έχει κριθεί ως υπερβολικά χαμηλή για τους σύγχρονους κινητήρες ντήζελ, και για αυτό το λόγο η γερμανική ADAC (Γενική Γερμανική Λέσχη) έχει δοκιμάσει μια σειρά δοκιμών για τα συνήθη ντήζελ τον χειμώνα σε ψυχρό θάλαμο. Όλες οι μάρκες ντήζελ ξεπέρασαν το νόμιμο ελάχιστο κατά 3 με 11 μοίρες στο εργαστήριο σύμφωνα με τη νόμιμη δοκιμή DIN. Ωστόσο, ένας από τους πραγματικούς κινητήρες ντήζελ σταμάτησε να λειτουργεί ακόμα και πριν επιτευχθεί το νόμιμο ελάχιστο. Συγκεκριμένα, τα πειράματα δεν έδειξαν άμεση συσχέτιση μεταξύ της τιμής CFPP του ορυκτελαίου και της δυνατότητας εκκίνησης εν ψυχρώ των κινητήρων ντήζελ. Επομένως η ADAC προτείνει τη δημιουργία ενός νέου προτύπου δοκιμής.

2.8 Εμπειρικοί τύποι

2.8.1 Δείκτης κετανίου (CCI, Calculated Cetane Index)

Η μέθοδος μετρησης του αριθμού κετανίου στον κινητήρα CFR είναι χρονοβόρα και με χαμηλή ακρίβεια μέτρησης. Για αυτόν τον λόγο έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι προσδιορισμού της αντικροτικότητας⁶. Μια από αυτές είναι ο δείκτης κετανίου.

Ο δείκτης Κετανίου CCI (Calculated Cetane Index) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Αποτελεί μια προσπάθεια πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης.

Η αρχική σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου δεν έδινε ικανοποιητικά αποτελέσματα σε προϊόντα πυρόλυσης. Για αυτόν τον λόγο καθιερώθηκε μια νέα σχέση η οποία λαμβάνει τρία σημεία από την καμπύλη απόσταξης [4].

Η πρώτη σχέση που προτάθηκε (ASTM D-976) είναι:

$$CCI = 454,74 - 1641,416 \cdot D + 774,74 \cdot D^2 - 0,554 \cdot T_{50} + 97.803 \cdot (\log T_{50})^2$$

Η αναθεωρημένη σχέση (ASTM D-4737) είναι:

⁶ http://www.greek-language.gr/greekLang/modern_greek/tools/lexica/search.html?lq=%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%81%CE%BF%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8C&dq=

$$CCI=4502+0.0892*(T_{10}-215)+0.131*(T_{50}-260)+0.0523*(T_{90}-310)+0.901*B*(T_{50}-260)-0.420*B*(T_{90}-310)+0.00049*(T_{10}-215)^2-0.00049*(T_{90}-310)^2+107*B+60*B^2 \quad [8].$$

Όπου:

$$B=e^{[-3.5(D-0.85)]-1}$$

D=πυκνότητα (g/ml στους 15°C)

T₁₀=θερμοκρασία στο 10% της απόσταξης

T₅₀=θερμοκρασία στο 50% της απόσταξης

T₉₀=θερμοκρασία στο 90% της απόσταξης

2.8.2 Δείκτης Αρωματικότητας (CCAI Calculated Aromatic Index)

Η καθυστέρηση ανάφλεξης σχετίζεται με την αρωματικότητα του καυσίμου. Αρωματικότητα είναι μία ένδειξη του ποσοστού των αρωματικών υδρογονανθράκων που εμπεριέχονται στο καύσιμο. Η μέτρηση της αρωματικότητας των καυσίμων απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και είναι ιδιαίτερα ακριβή [4].

Για αυτόν τον λόγο έχει προταθεί μία σχέση η οποία συσχετίζει την αρωματικότητα με άμεσα μετρούμενα μεγέθη του καυσίμου, την πυκνότητα και το ιξώδες. Ο τύπος είναι ο ακόλουθος:

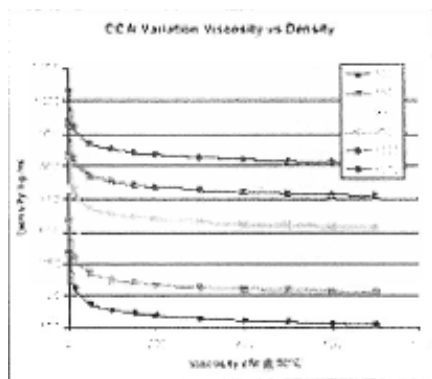
$$CCAI=d-80.6-140.7*\log\log(v+0.85)$$

Όπου:

d=πυκνότητα (g/ml στους 15°C)

v=κινηματικό ιξώδες (mm²/sec, στους 50°C) [8]

Ο δείκτης Αρωματικότητας (CCAI) επηρεάζεται από την πυκνότητα και το ιξώδες με αποτέλεσμα να παρουσιάζει διακυμάνσεις (Σχήμα 2.17).



Σχήμα 2.17: Διακύμανση του Δείκτη CCAI από την Πυκνότητα και το Ιξώδες. [9].

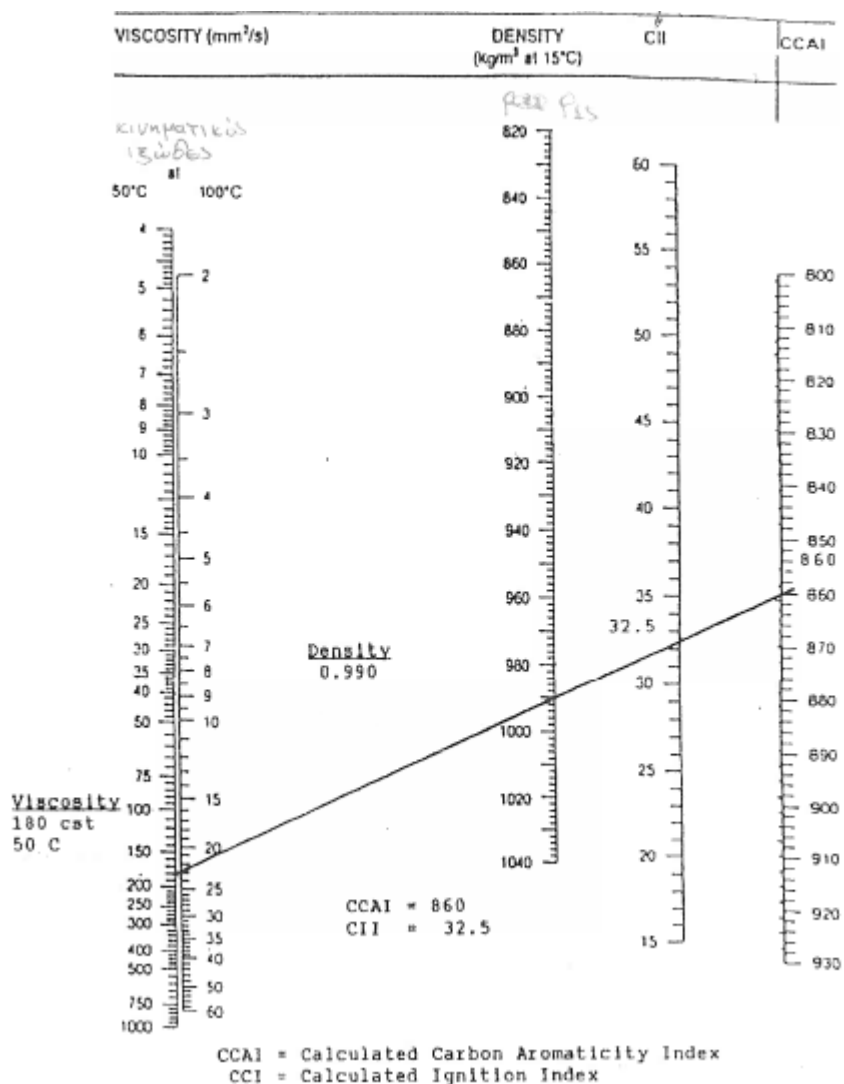
Η κατάταξη των ναυτιλιακών καυσίμων με βάση τον δείκτη αρωματικότητας έχει ως εξής (Πίνακας 2.3):

Δείκτης CCAI	Ποιότητα Ανάφλεξης
790-830	Πολύ καλή έως καλή
830-850	Καλή έως ικανοποιητική
850-870	Μέτρια έως κακή
870-950	Κακή έως μη αποδεκτή

Πίνακας 2.3: Κατάταξη ναυτιλιακών καυσίμων με βάση τον δείκτη αρωματικότητας.

Όταν η τιμή του δείκτη CCAI υπερβαίνει το 850-870 χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή διότι θα έχουμε επιβράδυνση της ανάφλεξης, χειροτέρευση της ποιότητας ανάφλεξης με συνέπεια την μείωση της ισχύος, τη θορυβώδη λειτουργία και την υψηλή πίεση. Ο συνδιασμός μικρού ιξώδους και υψηλής πυκνότητας αυξάνει το δείκτη CCAI στα καύσιμα.

Οι δείκτες CII και CCAI εκτός από τους εμπειρικούς τύπους οι οποίοι αναφέρθηκαν, υπολογίζονται και από το ακόλουθο νομογράφημα (Σχήμα 2.18) με βάση την πυκνότητα και το ιξώδες του καυσίμου.



Σχήμα 2.18: Νομογράφημα υπολογισμού των Δεικτών CCAI και CII από την πυκνότητα και το ιξώδες [4].

Από το νομογράφημα προκύπτει ότι καύσιμο με κινηματικό ιξώδες 180 cSt στους 50°C και πυκνότητα 0.990 gr/cm³ έχει CCAI= 860 και CII = 32.5.

Σημαντικό να αναφερθεί είναι ότι οι δείκτες CCAI και CII δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως απόλυτα αξιόπιστη μέθοδος για τον χαρακτηρισμό του καυσίμου καθώς δίνουν απλά μία ένδειξη της ποιότητας ανάφλεξης.

2.9 Προβλήματα που δημιουργούνται από τις ιδιότητες των καυσίμων

Παρακάτω αναφέρονται τα προβλήματα που δημιουργούνται στο πλοίο από τις ιδιότητες των καυσίμων [12]. Οι ιδιότητες που σχετίζονται με τα προβλήματα αυτά είναι:

- 1.Υψηλό ιξώδες
- 2.Υψηλό ειδικό βάρος
- 3.Υψηλό υπόλειμμα Conradson carbon (τιμή CCR)
- 4.Υψηλή περιεκτικότητα σε θείο
- 5.Υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα
- 6.Υψηλή περιεκτικότητα σε βανάδιο
- 7.Νάτριο (αλμυρό νερό)
- 8.Συμβατότητα
9. Χαμηλό σημείο ανάφλεξης

Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να προκαλέσουν σε ένα πλοίο:

- Υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο / πυρίτιο (δημιουργία προβλημάτων στον καταλύτη).
- ταχεία και υπερβολική φθορά των:
 - δακτυλίων εμβόλου & αυλακώσεων δακτυλίων
 - κυλινδρικών επενδύσεων
 - αντλιών ψεκασμού καυσίμου και των εγχυτήρων

2.10 Προδιαγραφές - Απαιτήσεις ποιότητας Καυσίμων Πετρελαίου κατά ISO 8217-2017

2.10.1 Εισαγωγή

Το ISO 8217-2017 αποτελεί διεθνές πρότυπο το οποίο περιλαμβάνει τις προδιαγραφές-απαιτήσεις ποιότητας των καυσίμων πετρελαίου και συγκεκριμένα των ναυτιλιακών καυσίμων. Οι προδιαγραφές αυτές συντάχθηκαν σε συνεργασία με τους πλοιοκτήτες, τις ναυτιλιακές ενώσεις, τους εθνικούς οργανισμούς τυποποίησης, τους νηογνώμονες, τις υπηρεσίες δοκιμών καυσίμων, τους σχεδιαστές κινητήρων, τους προμηθευτές καυσίμων πλοίων, τους προμηθευτές πρόσθετων καυσίμων και τη βιομηχανία πετρελαίου. Οι αυξανόμενες απαιτήσεις της περιβαλλοντικής νομοθεσίας οδηγούν σε μια μετάβαση στη φύση των καυσίμων πλοίων που τροφοδοτούνται από παραδοσιακά προϊόντα πετρελαίου, που προέρχονται από την επεξεργασία ακατέργαστου πετρελαίου, συμπεριλαμβανομένων των προϊόντων που προέρχονται από ανανεώσιμες ή και εναλλακτικές πηγές. Αυτό το διεθνές πρότυπο λαμβάνει υπόψη τον ποικίλο χαρακτήρα αυτών των καυσίμων και ενσωματώνει έναν αριθμό κατηγοριών αποσταγμάτων ή υπολειμμάτων καυσίμων, ακόμη και αν δεν είναι διαθέσιμες όλες οι κατηγορίες σε κάθε θέση προμήθειας [21].

2.10.2 Ταξινόμηση

Οι κατηγορίες καυσίμων του ISO 8217-2017 έχουν ταξινομηθεί σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8216-1⁷. Κατά την προετοιμασία αυτού του εγγράφου έχουν προσφερθεί στην αγορά ορισμένα μη συμβατικά καύσιμα, τα οποία δεν είναι σύμφωνα με τις προδιαγραφές για τα αποστάγματα και τα υπολειμματικά καύσιμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις συνιστάται να συμφωνούν τα χαρακτηριστικά ή τα όρια του καυσίμου που δίνονται από τον αγοραστή και τον προμηθευτή και να ορίζονται τόσο από τις κατηγορίες που δίνονται από το ISO, όσο και από τα διαφορετικά ή πρόσθετα χαρακτηριστικά καυσίμου ή τα όρια που απαιτούνται για τον επαρκή προσδιορισμό του.

2.10.3 Διεθνείς κανονιστικές απαιτήσεις

Το ISO 8217 καθορίζει τα επιτρεπόμενα ελάχιστα όρια σημείου ανάφλεξης σύμφωνα με τις διατάξεις της διεθνούς σύμβασης θαλάσσιας ζωής (SOLAS)⁸. Η διεθνής ναυτιλιακή οργάνωση (MARPOL Annex VI)⁹, που ελέγχει την ατμοσφαιρική ρύπανση από τα πλοία, περιλαμβάνει τον κανονισμό είτε ότι το καύσιμο δεν πρέπει να υπερβαίνει μια καθορισμένη μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο είτε ότι πρέπει να χρησιμοποιείται εγκεκριμένο ισοδύναμο εναλλακτικό καύσιμο. Κατά τη διάρκεια του παρόντος προτύπου, οι περιφερειακοί ή και εθνικοί φορείς μπορούν να εισάγουν τις δικές τους τοπικές απαιτήσεις εκπομπών, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την επιτρεπόμενη περιεκτικότητα, για παράδειγμα οι οδηγίες που έχουν δοθεί από την Ε.Ε για την περιεκτικότητα σε θείο.

2.10.4 Πεδίο εφαρμογής

Το ISO 8217 καθορίζει τις απαιτήσεις ποιότητας για τα καύσιμα πετρελαίου που χρησιμοποιούνται σε θαλάσσιους κινητήρες ντίζελ (αποσταγματικά ναυτιλιακά καύσιμα) και μαζούτ (υπολειμματικά ναυτιλιακά καύσιμα). Αυτό το Διεθνές Πρότυπο καθορίζει τις απαιτούμενες ιδιότητες για τα καύσιμα αυτά [22]. Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες των

⁷ ISO 8216-1, Petroleum products— Fuels (class F) classification — Part1: Categories of marine fuels

⁸ INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION (IMO).International Convention for safety of Life at Sea (SOLAS),1974,as amended, Chapter II-2,Part B, Regulation 4,Section 2.1

⁹ International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (Marpol). Annex VI – Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships, as amended.

προδιαγραφών των φυσικών ιδιοτήτων των αποσταγματικών (Πίνακας 2.4) και υπολειμματικών (Πίνακας 2.5) ναυτιλιακών καυσίμων αντίστοιχα.

Characteristic		Unit	Limit	Category ISO-F-							Test method(s) and references
				DMX	DMA	DFA	DMZ	DFZ	DMB	DFB	
Kinematic viscosity at 40 °C		mm²/s *	Max	5,500	6,000		6,000		11,00		ISO 3104
			Min	1,400	2,000		3,000		2,000		
Density at 15 °C		kg/m³	Max	–	890,0		890,0		900,0		ISO 3675 or ISO 12185; see 6.1
Cetane index		–	Min	45	40		40		35		ISO 4264
Sulfur ^b		mass %	Max	1,00	1,00		1,00		1,50		ISO 8754 or ISO 14596, ASTM D4294; see 6.3
Flash point		°C	Min	43,0	60,0		60,0		60,0		ISO 2719; see 6.4
Hydrogen sulfide		mg/kg	Max	2,00	2,00		2,00		2,00		IP 570; see 6.5
Acid number		mg KOH/g	Max	0,5	0,5		0,5		0,5		ASTM D664; see 6.6
Total sediment by hot filtration		mass %	Max	–	–		–		0,10 ^c		ISO 10307-1; see 6.8
Oxidation stability		g/m³	Max	25	25		25		25 ^d		ISO 12205
Fatty acid methyl ester (FAME) *		volume %	Max	–	–	7,0	–	7,0	–	7,0	ASTM D7963 or IP 579; see 6.10
Carbon residue – Micro method on the 10 % volume distillation residue		mass %	Max	0,30	0,30		0,30		–		ISO 10370
Carbon residue – Micro method		mass %	Max	–	–		–		0,30		ISO 10370
Cloud point ^f	winter	°C	Max	–16	report		report		–		ISO 3015; see 6.11
	summer	°C	Max	–16	–		–		–		
Cold filter plugging point ^f	winter	°C	Max	–	report		report		–		IP 309 or IP 612; see 6.11
	summer	°C	Max	–	–		–		–		
Pour point (upper) ^f	winter	°C	Max	–	– 6		– 6		0		ISO 3016; see 6.11
	summer	°C	Max	–	0		0		6		
Appearance				Clear and Bright ^g					^e		see 6.12
Water		volume %	Max	–	–		–		0,30 ^c		ISO 3733
Ash		mass %	Max	0,010	0,010		0,010		0,010		ISO 6245
Lubricity, corrected wear scar diameter (WSD) at 60 °C ^h		µm	Max	520	520		520		520 ^d		ISO 12156-1

^a 1 mm²/s = 1 cSt.

^b Notwithstanding the limits given, the purchaser shall define the maximum sulfur content in accordance with relevant statutory limitations. See Introduction.

^c If the sample is not clear and bright, the total sediment by hot filtration and water tests shall be required, see 6.8 and 6.12.

^d If the sample is not clear and bright, the test cannot be undertaken and therefore, compliance with this limit cannot be shown.

^e See 5.1 and Annex A.

^f Pour point cannot guarantee operability for all ships in all climates. The purchaser should confirm that the cold flow characteristics (pour point, cloud point, cold filter, plugging point) are suitable for the ship's design and intended voyage. See 6.11.

^g If the sample is dyed and not transparent, then the water limit and test method as given in 6.12 shall apply.

^h This requirement is applicable to fuels with a sulfur content below 500 mg/kg (0,050 mass %).

Πίνακας 2.4: Table 1 – Προδιαγραφές φυσικών ιδιοτήτων για αποσταγματικά καύσιμα Ναυτιλίας (Distillate marine fuels) σύμφωνα με το ISO 8217-2017 [23].

Characteristic	Unit	Limit	Category ISO-F-											Test method reference	
			RMA	RMB	RMD	RME	RMG				RMK				
			10	30	80	180	180	380	500	700	380	500	700		
Kinematic viscosity at 50 °C	mm ² /s ^a	Max	10,00	30,00	80,00	180,0	180,0	380,0	500,0	700,0	380,0	500,0	700,0	ISO 3104	
Density at 15 °C	kg/m ³	Max	920,0	960,0	975,0	991,0	991,0				1010,0			ISO 3675 or ISO 12185; see 6.1	
CCAI	–	Max	850	860	860	860	870				870			see 6.2	
Sulfur ^b	mass %	Max	Statutory requirements											ISO 8754 or ISO 14596 or ASTM D4294; see 6.3	
Flash point	°C	Min	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0				60,0			ISO 2719; see 6.4	
Hydrogen sulfide	mg/kg	Max	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00				2,00			IP 570; see 6.5	
Acid number ^c	mg KOH/g	Max	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5				2,5			ASTM D664; see 6.6	
Total sediment – Aged	mass %	Max	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10				0,10			ISO 10307-2; see 6.9	
Carbon residue – Micro method	mass %	Max	2,50	10,00	14,00	15,00	18,00				20,00			ISO 10370	
Pour point (upper) ^d	winter	°C	Max	0	0	30	30	30				30			ISO 3016
	summer	°C	Max	6	6	30	30	30				30			
Water	volume %	Max	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50				0,50			ISO 3733	
Ash	mass %	Max	0,040	0,070	0,070	0,070	0,100				0,150			ISO 6245	
Vanadium	mg/kg	Max	50	150	150	150	350				450			IP 501, IP 470 or ISO 14597; see 6.14	
Sodium	mg/kg	Max	50	100	100	50	100				100			IP 501, IP 470; see 6.15	
Aluminium plus silicon	mg/kg	Max	25	40	40	50	60				60			IP 501, IP 470 or ISO 10478; see 6.16	
Used lubricating oil (ULO): – Calcium and zinc; or – Calcium and phosphorus	mg/kg	–	Calcium > 30 and zinc > 15 or Calcium > 30 and phosphorus > 15											IP 501 or IP 470, IP 500; see 6.17	

a 1 mm²/s = 1 cSt.

b The purchaser shall define the maximum sulfur content in accordance with relevant statutory limitations. See Introduction.

c See Annex E.

d Purchasers should confirm that this pour point is suitable for the ship's intended area of operation.

Πίνακας 2.5: Table 2 – Προδιαγραφές φυσικών ιδιοτήτων για υπολειμματικά καύσιμα Ναυτιλίας (Residual marine fuels) σύμφωνα με το ISO 8217-2017 [23].

2.10.5 ISO 8217: 2017, Παράγραφος 5 Γενικές απαιτήσεις - Προσδιορισμός των ρύπων των καυσίμων

5.1 Το καύσιμο πρέπει να είναι σύμφωνο με τα χαρακτηριστικά και τα όρια που αναφέρονται στον Πίνακα 1 (βλ. Πίνακα 2.4) ή στον Πίνακα 2 (βλ. Πίνακα 2.5), κατά περίπτωση, όταν δοκιμάζεται σύμφωνα με τις προδιαγραφόμενες μεθόδους. Πρέπει να είναι ένα ομοιογενές μίγμα υδρογονανθράκων που προέρχεται από διύλιση πετρελαίου. Το καύσιμο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από ανόργανα οξέα και χρησιμοποιημένα λιπαντικά καύσιμα.

Η σύνθεση του καυσίμου αποτελείται κατά κύριο λόγο από υδρογονάνθρακες που προέρχονται κυρίως από πηγές πετρελαίου ενώ επίσης μπορεί να περιέχει υδρογονάνθρακες από:

- Συνθετικές ή ανανεώσιμες πηγές όπως υδρογονοακατέργαστο φυτικό καύσιμο (HVO), αέριο σε υγρό ή καύσιμα από βιομάζα σε υγρό (BTL)
- Επεξεργασία ανανεώσιμων πρώτων υλών σε διυλιστήρια με πετρελαϊκή πρώτη ύλη.
- Οι βαθμοί DF (distillate FAME) όπως ορίζονται στο ISO 8216, πρέπει να περιλαμβάνουν 7.0% λιπαρά οξέα μεθυλεστέρων (fatty acid methyl esters: FAME)
- DMX πρέπει να είναι απαλλαγμένο από FAME.
- Το καύσιμο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από βιολογικά παράγωγα υλικά εκτός των ορίων "*de minimis*" των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME), όπου τα FAME πρέπει να είναι σύμφωνα με τις απαιτήσεις του EN 14214 ή ASTM D6751. Οι βαθμοί DMA, DMZ, DMB και RM δεν πρέπει να περιλαμβάνουν FAME (fatty acid methyl esters). Στο πλαίσιο αυτού του διεθνούς προτύπου, "*de minimis*" σημαίνει ένα ποσό που δεν καθιστά το καύσιμο απαράδεκτο για χρήση σε θαλάσσιες εφαρμογές. Η ανάμιξη των FAME δεν επιτρέπεται.

5.2 Τα καύσιμα πρέπει να είναι απαλλαγμένα από οποιοδήποτε υλικό που καθιστά το καύσιμο απαράδεκτο για χρήση σε θαλάσσιες εφαρμογές. Δεν πρέπει να περιέχεται στο καύσιμο οποιαδήποτε προστιθέμενη ουσία ή χημικά απόβλητα διότι:

- α) θέτει σε κίνδυνο την ασφάλεια του πλοίου ή επηρεάζει δυσμενώς την απόδοση των μηχανών, ή
- β) είναι επιβλαβές για το προσωπικό, ή
- γ) συνεισφέρει συνολικά στην πρόσθετη ατμοσφαιρική ρύπανση.

5.3 Με την επιφύλαξη των απαιτήσεων των παραγράφων 5.1 και 5.2 δεν αποκλείεται η ενσωμάτωση πρόσθετων που αποσκοπούν στη βελτίωση ορισμένων χαρακτηριστικών και επιδόσεων του καυσίμου [21].

2.10.6 Σκοπός της εφαρμογής ενός καυσίμου με βάση τα πρότυπα ISO

Σκοπός της εφαρμογής ενός καυσίμου είναι να πληρούνται οι προδιαγραφές που ορίζονται με βάση το ISO. Εάν ένα υπολειμματικό θαλάσσιο καύσιμο RMG 380 αποκτήθηκε σύμφωνα με τις προδιαγραφές που δίνονται στον Πίνακα 2 (βλ. Πίνακας 2.4), δεν σημαίνει απαραίτητα ότι δεν μπορεί να προκαλέσει κάποιο πρόβλημα. Η συμμόρφωση με τους Πίνακες 1 & 2 (βλ. Πίνακας 2.4, 2.5) δεν εγγυάται ότι ένα καύσιμο είναι κατάλληλο για χρήση. Η ύπαρξη ρύπων

στα καύσιμα πλοίων αντιβαίνει στις προδιαγραφές του αναθεωρημένου κανονισμού MARPOL του παραρτήματος VI 18.3 και στις προδιαγραφές σε οποιαδήποτε από τις παραγράφους 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, του Διεθνούς Προτύπου Θαλάσσιου Καυσίμου ISO 8217 [21].

2.10.7 Ρόλος της FOBAS (Fuel Oil Bunker Analysis and Advisory Service) της Lloyd's Register στην προσαρμογή καυσίμου

Ο ρόλος της FOBAS είναι να πραγματοποιεί ελέγχους στα καύσιμα πλοίων προκειμένου να περιοριστεί η κακή ποιότητα καυσίμων που μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ασφάλεια και την επιχειρησιακή και περιβαλλοντική απόδοση των πλοίων. Σύμφωνα με του ελέγχους αυτούς έχει αποδειχθεί ότι:

- Τα περισσότερα καύσιμα είναι κατάλληλα για χρήση (πληρούν τις προδιαγραφές) εάν διαχειρίζονται σωστά
- Λίγα καύσιμα όπως είναι φορτωμένα είναι απλά άχρηστα
- Περίπου το 5% των καυσίμων υπερέβη τουλάχιστον μία παράμετρο ISO 8217
- 95% των καυσίμων είναι σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8217: 2012 πίνακας 1 ή 2 (βλ. Πίνακας 2.4, 2.5)
- 99.5% των περιπτώσεων η τυπική ανάλυση μπορεί να προβλέψει την ποιότητα των καυσίμων σύμφωνα με τα πρότυπα
- <0.5% έδειξε ότι όλα τα αποτελέσματα πέρασαν SPEC & λειτουργικό εμπειρικό πρόβλημα

2.10.8 Παραβίαση του Διεθνούς Προτύπου Θαλάσσιου Καυσίμου ISO 8217, Τμήματα 5.1 έως 5.5

- Ακόμη και αν το καύσιμο που αποκτήθηκε ήταν σύμφωνο με τους πίνακες 1 ή 2 (Πίνακας 2.4, Πίνακας 2.5), δηλαδή φαινομενικά δεν υπήρχε παραβίαση, μπορεί ακόμα να θεωρηθεί προβληματικό ή και ακατάλληλο για χρήση.
- Όταν εντοπίζονται ή υπάρχουν υπόνοιες για απρόβλεπτες επιχειρησιακές παραβιάσεις, διενεργείται έρευνα ποιότητας καυσίμου για τον εντοπισμό των βασικών αιτίων της παραβίασης.

- Όταν η παραβίαση απορρέει από την πραγματική ποιότητα των καυσίμων και όχι από τις συνθήκες λειτουργίας, έχει υπάρξει ενδεχόμενη παραβίαση των παραγράφων 5.2 έως 5.5 του ISO 8217.

Τα πιο κοινά προβλήματα λόγω παραβίασης του ISO 8217, που παρατηρούνται από ελέγχους της Lloyd's Register είναι:

- Βλάβη διήθησης
- Λανθασμένη λειτουργία καθαρισμού
- Βλάβη / μπλοκάρισμα / διάβρωση αντλιών καυσίμου
- Υπερβολική λάσπη
- Σπασμένα δαχτυλίδια εμβόλου
- Κύρια πτώση RPM (στρωφών) του κινητήρα
- Καταθέσεις στεφάνης σκληρού εμβόλου [21]

2.10.9 Συνήθης συστάσεις μετά την παραβίαση των άρθρων 5.2 έως 5.5

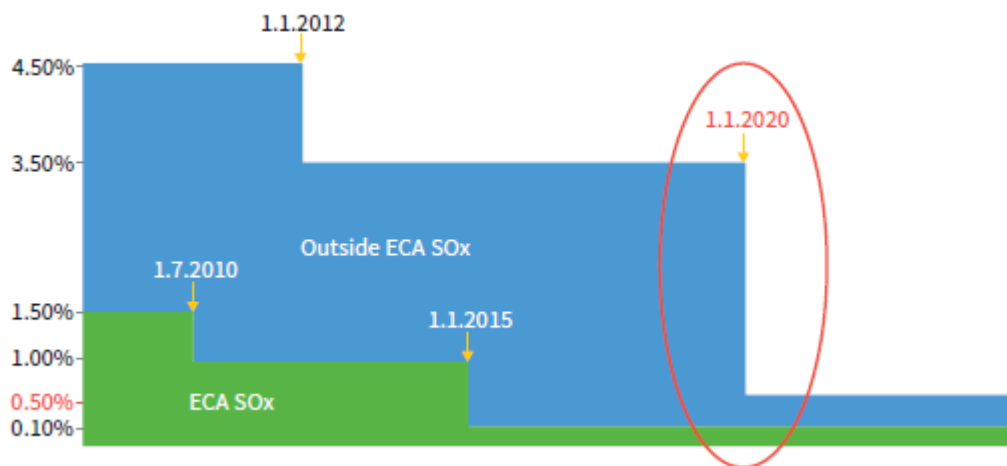
1. Συνιστάται να τεθεί σε λειτουργία αυτό το καύσιμο, διασφαλίζοντας ταυτόχρονα ότι υπάρχουν και άλλα γνωστά καύσιμα καλής ποιότητας.
2. Το πλήρωμα συνιστάται να δίδει ιδιαίτερη προσοχή στις λειτουργίες και τις επιδόσεις του κινητήρα, εξασφαλίζοντας ότι οι λεπτομερείς καταχωρήσεις στο ημερολόγιο διατηρούνται και ότι η μηχανή παρακολουθείται στενά κατά τη χρήση του καυσίμου.
3. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην απόδοση και την κατάσταση της επιφάνειας των αντλιών καυσίμου και των εγχυτήρων.
4. Θα πρέπει να ζητηθεί από τους προμηθευτές μια εξήγηση σχετικά με την πιθανή πηγή των εξωτερικών ρύπων που βρέθηκαν σε αυτό το καύσιμο.
5. Οι κατασκευαστές κινητήρων θα πρέπει να διαθέτουν μεγαλύτερη γνώση σχετικά με τον συγκεκριμένο τύπο κινητήρα, το σύστημα καυσίμου του και τη σύνθεση υλικού κυλίνδρου / χιτωνίου καθώς και την αντοχή τους σε τυχόν δυσμενείς επιπτώσεις από τη χρήση αυτού του καυσίμου.

2.11 Μελλοντικοί στόχοι - Μείωση περιεκτικότητας θείου των καυσίμων ναυτιλίας

2.11.1 Εισαγωγή

Τον Οκτώβρη του 2016 αποφασίστηκε κατά την 70η σύνοδο της επιτροπής προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος (MEPC), ότι η 1^η Ιανουαρίου του 2020 θα αποτελέσει την ημερομηνία έναρξης για την απαίτηση μεγίστης περιεκτικότητας σε θείο 0.50% κ.β βάσει του κανονισμού 14.1.13 της MARPOL Annex VI. Θα καλύπτει όλα τα πετρέλαια εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούνται από πλοία εκτός του υφιστάμενου ECA για τις εκπομπές SO_x (Βαλτική, Βόρεια Θάλασσα, Βόρεια Αμερική και Καραϊβική των ΗΠΑ) όπου από την 1^η Ιανουαρίου του 2015 το όριο διατηρείται σε επίπεδο 0.10% μεγίστου θείου.

Πρέπει να γίνει κατανοητό ότι η συμμόρφωση με την πρώτη Ιανουαρίου 2020 είναι μονόδρομος, δεδομένου ότι η MEPC έχει πλέον επιβεβαιώσει την απόφαση της και τα χρονοδιαγράμματα των τροποποιήσεων της MARPOL. Ενώ η MEPC και η Pollution, Prevention, Response (PPR) εξετάζουν τρόπους για να βοηθήσουν, στην όσο το δυνατόν πιστή εφαρμογή του ορίου μεγίστου θείου 0.50%, αυτό δεν μπορεί να αλλάξει την ημερομηνία αυτή [24].



Σχήμα 2.19: Περιεκτικότητα σε θείο [24].

2.11.2 Επιπτώσεις στη ναυτιλιακή οικονομία και βιομηχανία

Για τα τελευταία εξήντα χρόνια, το μαζούτ (HFO) ήταν το κυρίαρχο καύσιμο των εμπορικών πλοίων. Όλα αυτά τα χρόνια, οι ναυτικοί κινητήρες κατασκευάζονται και εξελίσσονται γύρω από αυτό το καύσιμο. Οι βελτιώσεις των κινητήρων είναι πολύ πιο βαθιές και ευρείες από τις

αλλαγές του ίδιου του καυσίμου. Στην ουσία χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες ντήζελ συμπληρωματικά. Παρ'όλα τα προβλήματά του (ρυπαίνει το θαλάσσιο περιβάλλον και η υψηλή περιεκτικότητά του σε θείο), το μαζούτ παραμένει φθηνό, υψηλής θερμιδικής αξίας καύσιμο, που η διακίνησή του και η τροφοδοσία των πλοίων δεν απαιτούν νέες υποδομές στους διανομείς ή στα λιμάνια.

Παρ'όλα αυτά, οι εκπεμπόμενοι ρύποι πρέπει να μειωθούν. Στις Περιοχές Ελέγχου Εκπομπών (ECA) τα πλοία θα επιτρέπεται να χρησιμοποιούν καύσιμο που περιέχει 0.1% θείο. Η Μεσόγειος δεν έχει οριστεί ακόμη τέτοια περιοχή, όμως νέοι παγκόσμιοι κανόνες για τις εκπομπές θείου τίθενται σε ισχύ το 2020, με το όριο περιεκτικότητας σε θείο να κατεβαίνει στο 0.50%. Έμφαση πλέον δίνεται και στην ενεργειακή εξοικονόμηση μέσω του σχεδιασμού των πλοίων και των συστημάτων τους. Ο Δείκτης Σχεδιασμού Ενεργειακής Απόδοσης (EEDI) τέθηκε σε ισχύ το 2013 ως μέρος της υποχρεωτικής δέσμης μέτρων του IMO για τη μείωση των εκπομπών CO₂ μέσω των αντίστοιχων τροποποιήσεων στο παράρτημα VI της MARPOL όπως αναφέρθηκε παραπάνω[25].

Ως κύριες λύσεις για την επίτευξη των στόχων της μετά το 2020 προβάλλονται νέες τεχνολογίες και νέα καύσιμα όπως Εγκατάσταση Scrubbers, Υγροποιημένο Φυσικό Αέριο (LNG) και Χαμηλού Θείου Μαζούτ (LSHFO). Όμως όλα αυτά δημιουργούν και σοβαρά προβλήματα, αυξάνοντας συγχρόνως σημαντικά το κόστος μεταφοράς. Τα καύσιμα υψηλότερης ποιότητας είναι είτε πιο ακριβά από το HFO που χρησιμοποιείται σήμερα, είτε απαιτούν υψηλές επενδύσεις για να χρησιμοποιηθούν. Επομένως θα είναι ιδιαίτερα δύσκολο για τις ναυτιλιακές εταιρείες να τηρήσουν τους νέους κανονισμούς για τις εκπομπές χωρίς κόστος.

Τα βασικά ερωτήματα όμως που τίθεται είναι κατα πόσο μπορεί η ναυτιλία να απορροφήσει τόσο υψηλές επενδύσεις και ακριβά καύσιμα, κατά πόσο μπορεί να μετακυλίσει το κόστος στους φορτωτές και επομένως στους καταναλωτές. Και στις δύο περιπτώσεις, ο κλάδος θα αντιμετωπίσει σημαντικά προβλήματα καθώς δεν πρέπει να αγνοείται ότι η Ναυτιλία μόλις «απεγκλοβίστηκε» από μια κρίση που κράτησε σημαντικά περισσότερο από αντίστοιχες του παρελθόντος.

Εξετάζοντας τις λύσεις παρατηρούμε ότι παρουσιάζονται ταυτόχρονα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Έτσι, το LNG καθίσταται πρωταρχική λύση για την ECA. Γι'αυτό άλλωστε αναπτύσσεται ταχύτατα στη Βόρεια Ευρώπη, σε πλοία που δραστηριοποιούνται στο ShortSea¹⁰, καθώς αποτελεί ένα εναλλακτικό καύσιμο, φθηνό, με μηδενικό θείο και εξαιρετική καύση. Παρ'όλα αυτά η επέκταση της χρήσης του εξαρτάται από μια σειρά από σημαντικούς παράγοντες. Έτσι, απαιτεί μεγάλες επενδύσεις τόσο στο πλοίο όσο και στις απαιτούμενες υποδομές υγροποίησης, αποθήκευσης, μεταφοράς και εφοδιασμού. Εξάλλου η κρυογενική

¹⁰<http://www.shortsea.info/definition.html>

τεχνολογία που χρησιμοποιείται όπου το καύσιμο αποθηκεύεται και διακινείται στους - 167 °C συνεπάγονται ειδικά υλικά και εξοπλισμό, εξειδικευμένους τεχνικούς και σοβαρή επικινδυνότητα, επομένως και υψηλότερες απαιτήσεις ασφάλειας, ενώ νέα πρότυπα και κανονισμοί πρέπει να υιοθετηθούν. Ωστόσο δεν υπάρχουν επαρκείς σταθμοί LNG για μια παγκόσμια αλυσίδα εφοδιασμού, επομένως οι πλοιοκτήτες δεν τολμούν να επενδύσουν στο νέο καύσιμο. Από την άλλη, δεν υπάρχουν αρκετά πλοία που κινούνται με LNG ώστε οι εφοδιαστικές εταιρείες καυσίμων να επενδύσουν σε υποδομές. Η λύση στο πρόβλημα αυτό μπορεί να επέλθει μόνο με την κατασκευή των υποδομών. Πράγματι, τα μεγάλα λιμάνια, αξιοποιούν τις υποδομές αποθήκευσης LNG και παρέχουν τροφοδοσία του νέου καυσίμου κυρίως μέσω βυτιοφόρων. Παράλληλα, παρέχουν εκπτώσεις στα βασικά λιμενικά τέλη για τα πλοία που κινούνται με LNG. Στην Ελλάδα, ο ΔΕΣΦΑ προχωρεί στον διαγωνισμό για την κατασκευή σταθμού φόρτωσης βυτιοφόρων στις εγκαταστάσεις της Ρεβυθούσας, έργο που αναμένεται να ολοκληρωθεί στα τέλη του 2019.

Τα συστήματα καθαρισμού θείου στα καυσάερια (Scrubbers) προβάλλονται σαν καλή λύση για τη μείωση των εκπομπών θείου (SOx) και των σωματιδίων (PM) από λέβητες, κινητήρες πλοίων και γεννήτριες. Επιτρέπουν στα πλοία να πληρούν τα όρια εκπομπών θείου όπως απαιτείται από τους κανονισμούς του IMO και του παραρτήματος VI της MARPOL, καταναλώνοντας καύσιμα υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Μπορούν να εγκατασταθούν σε οποιοδήποτε πλοίο, από δεξαμενόπλοια και φορτηγά μέχρι πορθμεία και κρουαζιερόπλοια, σε νέες κατασκευές ή σε υπάρχοντα πλοία. Θεωρητικά η απόσβεση του υψηλού κόστους τους μπορεί να πραγματοποιηθεί χάρη στη χρήση φθηνών καυσίμων.

Όμως, η παρουσία μειονεκτημάτων είναι και εδώ αισθητή. Τα scrubbers μπορούν να συγκρατήσουν μόνο έναν ρύπο κάθε φορά, δηλαδή οξείδια του θείου ή του αζώτου (NOx). Κατά συνέπεια, δεν θα είναι σε θέση να είναι αποτελεσματικά στις μεσοπρόθεσμες απαιτήσεις της MARPOL για μείωση τόσο των SOx όσο και των NOx. Εάν η περιεκτικότητα σε θείο του καυσίμου είναι μεγαλύτερη από 3.5% τότε η εξάλειψη των SOx δεν είναι πλήρης.

Επιπλέον, τα scrubbers δεν μπορούν να μειώσουν τις εκπομπές CO₂, ενώ μειώνουν τα σωματίδια μόνο κατά 60%. Σαν συνέπεια όλων αυτών, ένα μικρό ποσοστό τέτοιων συστημάτων έχει ήδη εγκατασταθεί σε σχέση με τα αναμενόμενα.

Οι ECA και οι περιορισμοί τους ανησυχούν λιγότερο τα μεγάλα εμπορικά πλοία, σε σχέση με το επερχόμενο ανώτατο όριο θείου 0.50% του IMO στα καύσιμα ναυτιλίας για το 2020 (2020 Sulphur Cap). Ανησυχία προκαλούν όμως μια σειρά από κρίσιμα ερωτήματα που προκύπτουν τα οποία δεν έχουν απαντηθεί και αφορούν την επάρκεια, την ασφάλεια και το κόστος του νέου καυσίμου χαμηλού θείου (LSHFO).

Όσον αφορά τα διυλιστήρια, συνολικά, 3 εκατομμύρια βαρέλια καυσίμων μαζούτ ημερησίως (mbd) υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (HSHFO) θα χρειαστεί να στραφούν σε καύσιμο με μόλις 0.50% θείο. Οι απαιτήσεις θα μπορούσαν να ικανοποιηθούν με στροφή σε «γλυκά»

χαμηλού θείου αργά πετρώλαια που όμως έχουν υψηλή τιμή και περιορισμένη διαθεσιμότητα [25]. Πρόσθετες διαδικασίες αποθείωσης απαιτούν σημαντικές επενδύσεις, που προς το παρόν και συγκεκριμένα για τη Μεσόγειο δεν έχουν υλοποιηθεί. Τέλος, ιδιαίτερα σημαντική είναι η ανάμιξη ενδιάμεσων προϊόντων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, όπως το ντήζελ, με προϊόντα διύλισης υψηλού θείου. Η λύση αυτή όμως είναι πολύ πιο προβληματική απ'ό,τι φαίνεται. Πρώτα απ'όλα, προϊόντα υψηλής αξίας όπως το ντήζελ χαμηλού θείου αρχίζουν να εκλείπουν από την αγορά, με αποτέλεσμα η ναυτιλιακή βιομηχανία να ανταγωνίζεται άλλες βιομηχανίες. Η μεγάλη ζήτηση και η επεξεργασία αργών χαμηλού θείου θα οδηγήσει σε μείωση της παραγωγής μαζούτ και σε άνοδο των τιμών. Η ίδια η Διεθνής Ένωση Εφοδιαστών (IBIA) προειδοποίησε ότι πολλά λιμάνια αλλά και χώρες δεν θα μπορέσουν να αντικαταστήσουν εγκαίρως το τρέχον επίπεδο ανεφοδιασμού τους με χαμηλού θείου μαζούτ [25].

Ως μία αναγκαία αποτελεσματική λύση παρουσιάζεται η ανάμιξη μαζούτ υψηλού θείου με ντήζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό ανώτατο όριο 0.50% θείου στο μίγμα. Όμως το ποσοστό ανάμιξης πρακτικά θα φτάνει το 80%, κι αυτό θα αυξήσει κατά 50% το κόστος του νέου καυσίμου σε σχέση με το σημερινό. Πέρα όμως από το κόστος, η ανάμιξη καυσίμων από διαφορετικές πηγές και με διαφορετικές συνθέσεις μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα όπως αποσταθεροποίηση του τελικού καυσίμου, με σοβαρές επιπτώσεις στην ασφάλεια του πλοίου αλλά και στην συντήρησή του. Επιπλέον, οι ναυτικοί κινητήρες που είναι κατασκευασμένοι για καύση μαζούτ ενδέχεται να αντιμετωπίσουν προβλήματα αν κινηθούν με ντήζελ ή καύσιμο αντίστοιχης σύστασης. Το 2015 ορισμένοι προμηθευτές συμβούλευαν ότι το ULSFO (0.10%) δεν πρέπει να αναμιγνύεται με άλλα καύσιμα, τουλάχιστον μόνο με λιγότερο από 2% ULSFO με το νέο καύσιμο. Οι συνέπειες της ανάμιξης ασυμβίβαστων καυσίμων οδηγούν στη δημιουργία ενός ασταθούς προϊόντος.

Τέλος, νέα καύσιμα χαμηλού θείου όπως η μεθανόλη ή νέες τεχνολογίες όπως η ηλεκτροκίνηση με χρήση συσσωρευτών είναι ακόμη σε πιλοτικό στάδιο και δεν μπορούν να προσφέρουν ουσιαστικές λύσεις μέχρι το 2020.

Συμπερασματικά, το τελικό αποτέλεσμα θα είναι η σημαντική μείωση των εκπομπών SOx των θαλασσών στις ακτές. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει όριο θείου, μόνο ένα όριο εκτός του ECA.

Επιτρέπεται η χρήση πετρελαιοειδών με περιεκτικότητα σε θείο άνω του 0.50% όπως ορίζεται στον κανονισμό 14, υπό την προϋπόθεση ότι το SOx έχει αφαιρεθεί σε ισοδύναμο όριο, όπως μέσω ενός EGCS (Συστήματος καθαρισμού καυσαερίων).

Η σπουδή του IMO να ακολουθήσει την Ευρωπαϊκή Ένωση στην αυστηρή και άμεση εφαρμογή της Sulphur Cap 2020¹¹ δημιουργεί μια σειρά από σοβαρά θέματα που φαίνεται πως

¹¹ <https://www.dnvgl.com/maritime/publications/global-sulphur-cap-2020.html>

θα επηρεάσουν σημαντικά τη ναυτιλιακή οικονομία και βιομηχανία. Στο σύντομο χρονικό διάστημα που απομένει απαιτούνται συντονισμένες ενέργειες και κινητοποίηση ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι συνέπειες και η ναυτιλία να προσαρμοσθεί ομαλά στις νέες απαιτήσεις. Αυτό που διαφαίνεται έντονα είναι πως μια σειρά από καύσιμα και τεχνολογίες θα υποκαταστήσουν εν μέρει τη χρήση του μαζούτ, που αποτέλεσε το κυρίαρχο καύσιμο για μία ολόκληρη εποχή.



Σχήμα 2.20: Χάρτης επιλογής ελέγχου εκπομπών [24].

2.11.3 Οδηγός IMO

Ο IMO ζήτησε από τον διεθνή οργανισμό τυποποίησης (ISO) να αντιμετωπίσει τις ανησυχίες που εκφράζονται σχετικά με την ποιότητα και να διασφαλίσει ότι το πρότυπο καυσίμου ISO 8217 καλύπτει κατάλληλα τα νέα μίγματα καυσίμων. Σε απάντηση, η ISO αναπτύσσει μια δημόσια διαθέσιμη προδιαγραφή (PAS), ως τρέχουσα προσθήκη του ISO 8217: 2017.

Η απαγόρευση της μεταφοράς μη συμμορφούμενων καυσίμων ως μαζούτ (όχι ως φορτίο) αναμένεται να τεθεί σε ισχύ την 1η Μαρτίου 2020, με σκοπό τη διευκόλυνση της επιβολής.

2.11.4 Επισκόπηση των επιλογών συμμόρφωσης

2.11.4.1 Επιλογές συμμόρφωσης

Υπάρχουν τρεις διαδρομές συμμόρφωσης, οι οποίες είναι:

Πρωταρχικές:

- Δημιουργία και χρήση συνθετικών συμμορφούμενων καυσίμων τα οποία θα αποτελούνται από πετρέλαιο καύσης εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSFO) <0.10% και καύσιμο πετρελαίου πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (VLSFO) 0.50%, αποτελούμενο από μίγματα υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (RM), αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων (DM), των αποθεμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και διάφορων άλλων ατμών διυλιστηρίου. Η προεπιλεγμένη επιλογή θα είναι ναυτιλιακά καύσιμα εσωτερικής καύσης που χαρακτηρίζονται σύμφωνα με το ISO 8217: 2017 ως βαθμός DMA (απόσταγμα θαλάσσιας ποιότητας).
- Χρήση εναλλακτικών τύπων ναυτιλιακών καυσίμων, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, τα οποία να ικανοποιούν τις προδιαγραφές της περιεκτικότητας σε θείο, όπως το LNG (βλ. Υποενότητα 2.11.2), η μεθανόλη ή το υδρογόνο, ή διάφορα βιοκαύσιμα και συνθετικά ορυκτά ή μη ορυκτά ναυτιλιακά καύσιμα.

Δευτερεύουσα:

- Για να γίνει χρήση της επιλογής που παρέχεται από την MARPOL παράρτημα VI του κανονισμού VI, για ισοδύναμα μέσα απομάκρυνσης οξειδίων του θείου από τα καυσάεργα εκπομπής μετά την καύση, απαιτείται η χρήση ενός EGCS (χρήση του HSFO με συνύπαρξη ενός EGCS) [24].

2.11.5 Συμβατικό Καύσιμο 0.50%

2.11.5.1 Συνέπειες για πλοιοκτήτες

2.11.5.1.1 Παγκόσμιες δραστηριότητες εκτός του ECA-SOx

Η προηγούμενη μείωση του ορίου περιεκτικότητας του θείου στα καύσιμα ECA από 4.50% σε 3.50% από την 1η Ιανουαρίου 2012 μόνο το 10-15% αυτών των καυσίμων ήταν αμετάβλητο. Αντίθετα, με βάση τα στοιχεία του IMO του 2016, πάνω από 80% (κατά χωρητικότητα) υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων που εφαρμόζονται αυτό το έτος, κυμένεται μεταξύ

2.00- 3.50% περιεκτικότητα σε θείο με συνολικό μέσο όρο το 2.58%. Επιπλέον, αναμένεται ότι σχεδόν όλα τα καύσιμα με μέγιστη περιεκτικότητα 0.50% σε θείο, θα παράγονται και θα παραδίδονται σε αυτό το όριο ή πολύ κοντά σε αυτό.

2.11.5.1.2 Λειτουργία τόσο εντός όσο και εκτός του ECA-SOx

Για τα πλοία που κινούνται τόσο εντός όσο και εκτός από ένα ECA-SOx, θα μπορούσε να είναι φανερό ότι με την εισαγωγή της περιεκτικότητας 0.50% σε θείο, τα όρια δεν θα έχουν το ίδιο αντίκτυπο με αυτά που είναι εκτός ECA. Το προηγούμενο θα έχουν εξικωθεί ήδη με την ανάγκη για τη διατήρηση και των δύο βαθμών (ECA-Sox και μη ECA-Sox). Οι τεχνικές προκλήσεις της μετάβασης και δημιουργίας μηχανημάτων έχουν ήδη καθιερωθεί. Στην πραγματικότητα, η πολύ μειωμένη διαφορά στην περιεκτικότητα σε θείο μεταξύ των δύο καυσίμων θα τείνει να ελαφρύνει τα προβλήματα μετάβασης και θα μειώσει την έκταση με την οποία το καύσιμο ECA-Sox υποβαθμίζεται με ανάμιξη με οποιαδήποτε εναπομείναν μη καύσιμο COA και Sox. Επιπλέον, δεδομένου ότι μεγάλο μέρος του μέγιστο 0.50% αποθέματος θείου δεν είναι το υπόλοιπο του τύπου καυσίμου IFO 380 αλλά είναι προϊόντα χαμηλότερου ιξώδους, ο χρόνος που απαιτείται για την αλλαγή του κινητήρα θα μειωθεί και βάση των δυνατοτήτων του υπάρχει υψηλός κίνδυνος ασταθούς διεπαφής μεταξύ των δύο.

2.11.6 Συνέπειες για τα διωλιστήρια

Κατά την έναρξη του 2020, αναμένεται ότι θα υπάρξει ένα πλεόνασμα υπολειμματικού μαζούτ υψηλής περιεκτικότητας σε θείο με καμία αγορά να μεταβαίνει σε αυτό, η βιομηχανία διύλισης θα είναι σε θέση να υπολογίσει το πραγματικό αντίκτυπο της EGCS και να λάβει μία μετρημένη προσέγγιση ως προς καλύτερες οδούς επενδύσεων. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι για να τεθούν σε εφαρμογή οι εγκαταστάσεις οπτανθρακοποίησης μπορεί να χρειαστούν περίπου εφτά χρόνια και 0.5 δισεκατομμύρια δολάρια σε επενδύσεις [24].

2.11.7 Είδος καυσίμων που μπορούμε να περιμένουμε για μέγιστο όριο θείου 0.50%

Με το τρέχον μέγιστο όριο θείου 3.50%, όλα τα συστήματα πλοίων, θα μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν προϊόντα υπολειμματικής ποιότητας με ιξώδες μέχρι 380 cSt (V₅₀) και σε ορισμένες περιπτώσεις μέχρι 700 cSt. Ωστόσο, αναμένεται ότι καύσιμα όπως εφαρμόζονται, με όριο θείου 0.50%, θα κυμένονται οπουδήποτε, από ελαφρά αποστάγματα (MGO) μέχρι

βαρια υπολείμματα με μία σειρά από διαφορετικές συνθέσεις καυσίμου πετρελαίου όπως το VLSFO.

Η διαδικασία της υδροπυρόλυσης παράγει περισσότερο παραφινικά καύσιμα και στέλνει δύο σήματα:

1. η διαχείριση των ιδιοτήτων της ψυχρής ροής των αποσταγματικών αλλά και των υπολειμματικών καυσίμων, θα πρέπει να εξετάζεται περισσότερο προσεκτικά.
2. θα μπορούσε να παρουσιάσει επιπλέον επιχειρησιακά ζητήματα όσον αφορά την πιθανή ασυμβατότητα δύο ή περισσότερων καυσίμων που προορίζονται για ανάμιξη στις δεξαμενές του πλοίου.

Δεδομένης της κατανομής της χωριτικότητα της διύλισης και των απαιτήσεων άλλων προϊόντων σε μία περιοχή, ορισμένες περιοχές και λιμάνια είναι πιθανό να παρέχουν μόνο ένα συγκεκριμένου τύπου μαζούτ μεγίστης περιεκτικότητας σε θείο 0.50%. Αυτό μπορεί να είναι απόσταγμα ή κάποιας μορφής ενδιάμεσο αναμειγμένο προϊόν, ή ένα υπολειμματικό καύσιμο πετρελαίου υψηλότερου ιξώδους. Οι ορολογίες για τα καύσιμα έχουν ενημερωθεί εν όψη της αλλαγής του καυσίμου από το 2020 και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6.

Table 1: Fuel categories

1 January 2020 fuel categories	Sulphur Content	Residual Marine (RM)	Distillate Marine (DM) (MGO)	Blends of RM + DM and other streams
HSFO Demand will drop right off proportional to EGCS usage RMG grades	>0.50% no maximum	Yes	No	Unlikely except for lower viscosity requirements
VLSFO Price differential to MGO will encourage the use of blended fuels	<0.50%	Yes	Yes	Expected
ULSFO	<0.10%	No	Yes	Yes in 2015 over 20 different specification where brought to market). We expect a wide range in 2020 – but all will still need to meet ISO 8217 as did the 2015 specifications

Πίνακας 2.6: Ενημερωμένες ορολογίες καυσίμων λόγω αλλαγής καυσίμου από το 2020 [24].

2.11.8 Θεωρήσεις πλοιοκτητών για καύσιμα που παραδίδονται στο πλοίο

2.11.8.1 Θέση προμηθευτών

Είναι γνωστό ότι η απαιτούμενη συμμόρφωση των νέων καυσίμων με 0.50% VLSFOs μπορεί να πάρει λίγο χρόνο.

Έχει γίνει γνωστό ότι περίπου 30Mt 0.50% αποθέματος θα βρίσκεται σε δεξαμενές αποθήκευσης σε παγκόσμιο επίπεδο του στόλου στις αρχές του 2020. Ωστόσο υπάρχει μία πιθανότητα τα μικρότερα λιμάνια να μην έχουν διαθέσιμα καύσιμα με την πάροδο του χρόνου λόγω περιορισμένων εγκαταστάσεων αποθήκευσης, παραπέποντας τα πλοία να έχουν καύσιμα 0.10% ULSFO με επιπλέον επιπτώσεις στο κόστος μέρους ναύλωσης.

2.11.8.2 Διαθεσιμότητα καυσίμου 0.50%

Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι για τον εφοδιασμό πρέπει να πραγματοποιηθεί προετοιμασία καθαρισμού του HSFO από τις δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμου, τις φορτηγίδες καθώς και από τους αγωγούς μεταφοράς τους. Με την γνώση ότι μέχρι τον Δεκέμβριο του 2020 θα υπάρχουν ελάχιστα πλοία που θα παραγγέλλουν ακόμα HSFO πρέπει να υπολογιστεί από τους πλοιοκτήτες ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου να έχουν χρησιμοποιηθεί όλα τα HSFO και να έχει γίνει η απαραίτητη προετοιμασία των δεξαμενών για 0.50% VLSFO. Είναι ιδιαίτερα πιθανό να χρειαστεί έγκαιρος έλεγχος όσον αφορά τον βαθμό καθαρισμού που απαιτείται προκειμένου να αποφευχθεί πιθανή μόλυνση.

2.11.8.3 ISO 8217: 2017.

Έχουν διατυπωθεί ερωτηματικά για το IMO MEPC σχετικά με τις αναμενόμενες αλλαγές στα χαρακτηριστικά του καυσίμου που είναι αποτέλεσμα των διυλιστηρίων και των προμηθευτών καθώς αναδιαμορφώνουν τα καύσιμα πλοίων ούτως ώστε να ανταποκρίνονται σε αυτό το χαμηλό όριο θείου. Ως απάντηση ο IMO ζήτησε από την επιτροπή ναυτιλιακών καυσίμων ISO να υποβάλλει έναν οδηγό σχετικά με την αντιμετώπιση των ανησυχιών ποιότητας που έχουν αντίκτυπο στην τεχνολογία και στην ασφάλεια των επιχειρήσεων, καθώς επίσης και καθοδήγηση της ναυτιλιακής βιομηχανίας σχετικά με την εφαρμογή των σημερινών προδιαγραφών και τροποποιήσεων που πιθανόν να ακολουθήσουν στο πρότυπο ISO 8217. Επιτρέπεται ωστόσο χρόνος στο ISO να κατανοήσει τα νέα καύσιμα που θα κυκλοφορήσουν στην αγορά του 2020 και στην συνέχεια να εφαρμόσει περαιτέρω αναθεωρήσεις σύμφωνα με τις προδιαγραφές μεταξύ 2023 και 2025.

Μετά το πέρας του ISO 8217:2017 έκδοση Μαρτίου 2017, έχουν ξεκινήσει ήδη οι προετοιμασίες για την επόμενη έκδοση ώστε να περιλαμβάνει 0.50% VLSFO. Τα καύσιμα των πλοίων πρέπει να παρέχονται σύμφωνα με τις απαιτήσεις SOLAS. Επίσης αναμένεται να αυξηθεί η σταθερότητα που αποτελεί ένα μέσο καθορισμού της συμβατότητας μεταξύ ενός

καυσίμου και τέλος CFPP (περιεχόμενο κερί) σε ελαφρύτερα μίγματα υπολειμματικών καυσίμων (RM). Όλες οι υπόλοιπες παράμετροι απευθύνονται στο σημείο ανάφλεξης το οποίο δεν πρέπει να πέσει κάτω 60°C. Είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψιν οι απαιτήσεις σύμφωνα με τις προδιαγραφές του ISO 8217:2017 τόσο του πίνακα 1 (βλ. Πίνακας 2.4) όσο και του Πίνακα 2 (βλ. Πίνακας 2.5).

2.11.8.4 Συμμόρφωση

Τα πλοία πρέπει να επανεξεταστούν ώστε τα καύσιμα τους να είναι σύμφωνα με τον κανονισμό του παραρτήματος V 14:18. Ο IMO δίνει μία περεταίρω κατευθυντήρια γραμμή (να είναι διαθέσιμη στο δεύτερο τρίμηνο του 2019), η οποία είναι σχετική με τις πτυχές που επιρρεάζουν την εφαρμογή του κανονισμού 14.1.3.

Αυτό περιλαμβάνει:

- Αδυναμία διαθεσιμότητας καυσίμου
- Εκτέλεση και καθοδήγηση για κρατικό έλεγχο στο λιμάνι
- Επί τόπου επαλήθευση της περιεκτικότητας του θείου
- Απαγόρευση μεταφοράς καυσίμων που δεν πληρούν τις προδιαγραφές
- Τροποποιήσεις στο παράρτημα VI, οι οποίες θα διεξάγονται κατά περίπτωση.

2.11.8.5 Παραγγελία bunkers και προμήθεια

Λαμβάνοντας υπόψη την φύση του VLSFO / ULSFO, τα ακόλουθα είναι μια σύνοψη από τα τέσσερα κύρια σενάρια με τα οποία ένα πλοίο είναι αντιμέτωπο σε κάθε δεξαμενή :

- **Σενάριο 1** – 3.5% αντικαθίσταται με VLSFO 0.50% με προδιαγραφές RM (χωρίς ελλείψεις)
- **Σενάριο 2** - χαμηλή διαθεσιμότητα VLSFO (RM) με αποτέλεσμα να απαιτείται η χρήση DM καυσίμου (DMA)
- **Σενάριο 3** - ULSFO (μόνο 0.10%) διαθέσιμο για συμμόρφωση 0.50% (DM ή RM)
- **Σενάριο 4** - Όχι ULSFO ή VLSFO διαθέσιμο, έτσι πρέπει να εισάγεται το HSFO

2.11.8.6 Ιξώδες και πυκνότητα

Ο παρακάτω Πίνακας 2 (Πίνακας 2.7) απεικονίζει τα δεδομένα για το 2017 σε καύσιμα με περιεκτικότητα 0.10% σε θείο (ULSFO), που κυμαίνεται μεταξύ 2.2–116.6 cSt έναντι του μέγιστου ιξώδους 877 cSt για ένα καύσιμο υψηλής περιεκτικότητας σε θείο.

Table 2

2017 data LR FOBAS		Distillate	ULSFO S ≤ 0.10%	Residual grades, S ≥ 0.11%
Density (kg/m³)	Average	860	899	985
	Median	857	902	989
	Max.	949	945	1035
	Min.	811	837	844
Viscosity (cSt) at 40°C dist. at 50°C residuals	Average	3.8	32.8	345
	Median	3.6	30.9	357
	Max.	32	116.7	877
	Min.	1.6	2.2	30
Net specific energy (MJ/kg)	Average	46.2	42.4	40.4
	Median	42.7	42.3	40.3
	Max.	43.2	43.1	43.0
	Min.	37.6	37.8	-

Table 3

2017 data LR FOBAS		Residual grades, 0.24-0.50% S		
Bunkering country		China	Brazil	Argentina
Density (kg/m³)	Average	977	954	953
	Max.	991	968	968
	Min.	963	934	929
Viscosity (cSt) at 50°C	Average	145 (154)	343 (353)	342 (343)
	Max.	179	406	411
	Min.	92	260	96
Net specific energy (MJ/kg)	Average	41,2	41,6	41,6
	Max.	41,4	41,8	41,9
	Min.	40,9	41,3	41,4
Pour point (°C)	Median	19,5	Less than 6	Less than 6
	Max.	32	30	18
	Min.	Less than 6	Less than 6	Less than 6
Comments		RME180	RMG380	RMG380

Πίνακας 2.7: S 2020-Επιχειρησιακές εκτιμήσεις εντός ECA-SOx και εκτός ECA-Sox [24].

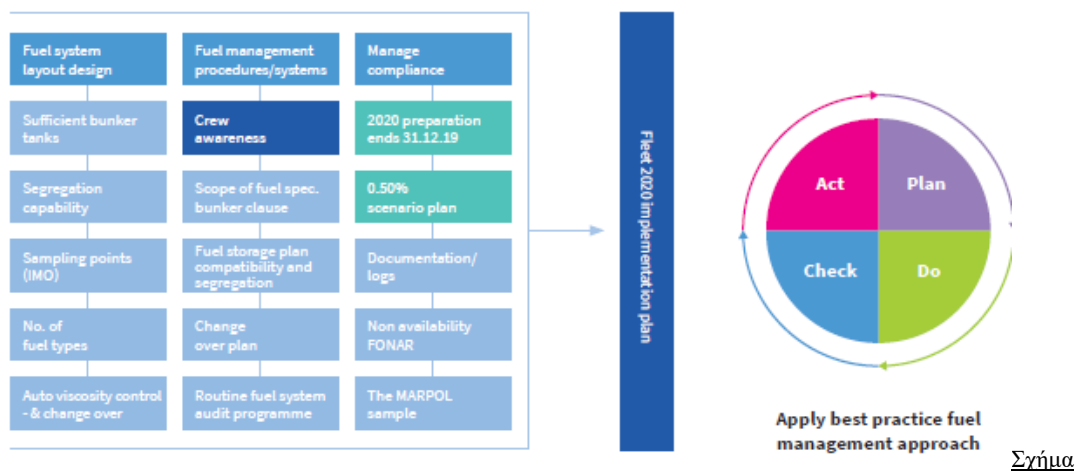
2.11.9 Στόχοι φορέων εκμετάλλευσης

- Τα πλοία θα πρέπει να αναθεωρήσουν τα καύσιμα τους με στρατηγική διαχείριση για να μπορέσουν να διαχειριστούν την αναμενόμενη ποικιλία καυσίμων.
- Λαμβάνοντας υπόψη την αναμενόμενη μεταβλητότητα και τα συμβατικά μίγματα που έρχονται στην αγορά ναυτιλιακών καυσίμων, το πλήρωμα του πλοίου θα πρέπει να

κατανοήσει την πιθανότητα κάθε καυσίμου να έχει φορτωθεί με διαφορετικά χαρακτηριστικά από τα προηγούμενα bunkers. Επομένως απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή.

- Απαιτήσεις αποθήκευσης (ιδιότητες ψυχρής ροής, συμβατότητα και πιθανή ανάγκη διαχωρισμού μεταξύ νέων και παλαιών αποθηκών), χειρισμού και προετοιμασίας (σωστή ρύθμιση καθαρισμού).
- Πρέπει να χρησιμοποιείται σωστός αυτόματος έλεγχος ρύθμισης ιξώδους για να διασφαλιστεί ότι το ιξώδες διατηρείται και ότι το καύσιμο δεν υπερθερμαίνεται.
- Οι πλοιοκτήτες θα πρέπει να εξετάσουν τις ιδιότητες ψυχρής ροής σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8217: 2017 (για παράδειγμα επαρκή θέρμανση στις δεξαμενές απόσταξης καυσίμου).
- Οι πλοιοκτήτες πρέπει να συνεννοηθούν με προμηθευτές όσον αφορά την μεταβατική περίοδος για την εκκίνηση της χρήσης του VLSFO 0.50% που θα μπορούσε να είναι περίπου τον Οκτώβριο / Νοέμβριο 2019.
- Πρέπει να εξακριβωθεί ότι τα πλοία έχουν αποκτήσει εξοικίωση και εμπειρία με την χρήση των ανανεωμένων καυσίμων πριν από την προθεσμία.
- Πρέπει να δοθεί προσοχή σχετική με την προετοιμασία των δεξαμενών για την εισαγωγή 0.50% VLSFO, καθώς είναι πιθανό οι δεξαμενές να χρειάζονται συστηματικό καθαρισμό από το HSFO όπως και ο πυθμένας των δεξαμενών από την ιλύ που κατακάθεται.
- Εγκατάσταση για δειγματοληψία καυσίμου για την διευκόλυνση ενός επιθεωρητή να ζητήσει την λήψη δείγματος για περαιτέρω εξέταση.

Στο Σχήμα 2.21 που ακολουθεί, απεικονίζονται τα βασικά στοιχεία της διαδικασίας διαχείρισης των καυσίμων και προετοιμασίας για το 2020 (0.50%, 0.10% με HSFO).



Σχήμα 2.21: Βασικά στοιχεία διαδικασίας διαχείρισης καυσίμων [24].

Κεφάλαιο 3^ο

Σύσταση και Παραγωγή Ναυτιλιακών Καυσίμων

3.1 Εισαγωγή

Τα πετρελαϊκά προϊόντα, είτε πρόκειται για ντίζελ, ελαφρύ ή βαρύ μαζούτ ή λιπαντικά, αποτελούνται ουσιαστικά από δύο σημαντικά στοιχεία, το υδρογόνο και τον άνθρακα. Ο συνδυασμός αυτών των δύο ονομάζεται υδρογονάνθρακας. Η φυσική τους πηγή είναι το αργό πετρέλαιο σε διάφορους γεωολογικούς σχηματισμούς παγκοσμίως. Το αργό πετρέλαιο αποτελείται από ένα ευρύ φάσμα υδρογονανθράκων με ποικίλες ιδιότητες, όπως διαφορετική πτητικότητα, υπολείμματα κ.ά. Υπολειμματικά καύσιμα είναι στην πραγματικότητα τα βαρέα κατάλοιπα που προκύπτουν από τη διαδικασία της διύλισης. Οι πιο επιθυμητοί υδρογονάνθρακες (καύσιμα) και κάποιοι λιγότερο επιθυμητοί εξάγονται από τη διαδικασία της διύλισης. Παρόμοια μέθοδος χρησιμοποιείται επίσης για την αναμόρφωση υδρογονανθράκων οι οποίοι δεν πληρούν τις προδιαγραφές της αγοράς έτσι ώστε να διατεθούν σε αυτήν.

3.2 Συστατικά Ναυτιλιακών Καυσίμων

.

Στα ναυτιλιακά καύσιμα υπάρχουν οι εξής τέσσερις κατηγορίες υδρογονανθράκων:

- Παραφίνες
- Αρωματικά
- Ναφθενικά
- Ολεφινικά

Οι παραπάνω κατηγορίες δίνονται πιο επεξηγηματικά παρακάτω [26]:

3.2.1 Παραφινικοί Υδρογονάνθρακες

Έχουν χαμηλότερη ειδικό βάρος από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες με το ίδιο σημείο βρασμού, ενώ οι ναφθενικοί και οι ολεφινικοί είναι ενδιάμεσου ειδικού βάρους. Η αντίστασή

τους στη χημική αλλαγή ή οξείδωσή τους είναι πολύ καλή. Αυτού του είδους οι υδρογονάνθρακες καίγονται σχεδόν πλήρως καθιστώντας τους ως τους πιο επιθυμητούς. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν το αέριο πετρέλαιο και το πετρέλαιο ντήζελ.

3.2.2 Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Διαθέτουν το υψηλότερο ειδικό βάρος από τις υπόλοιπες τέσσερις κατηγορίες. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι πολύ σταθεροί σε υψηλή θερμότητα και χημικώς ενεργοί σε μέτριο βαθμό. Επίσης αυτού του είδους οι υδρογονάνθρακες εμπεριέχουν επίσης μεγαλύτερο ποσοστό άνθρακα συγκριτικά με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Εξαιτίας των παραπάνω χαρακτηριστικών τους έχουν μια τάση να «καπνίζουν», η οποία περιορίζει τη χρήση τους σε μηχανές ντήζελ.

3.2.3 Ναφθενικοί Υδρογονάνθρακες

Το χημικό μόριο τους είναι εξαιρετικά σταθερό και σε αρκετές περιπτώσεις είναι πιο σταθεροί από τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Αυτή η κατηγορία συναντάται πιο συχνά στα ναυτιλιακά καύσιμα, παρά ως απόσταγμα πετρελαίου.

3.2.4 Ολεφινικοί Υδρογονάνθρακες

Είναι περισσότερο χημικά δραστικοί από τις άλλες κατηγορίες υδρογονανθράκων. Οι ολεφίνες υπόκεινται σε οξείδωση ή πολυμερισμό. Οι ολεφίνες δεν εμφανίζονται σε μεγάλες ποσότητες στο τελικό προϊόν της απόσταξης, αλλά μπορούν να συσσωρευτούν σε μεγάλες ποσότητες στη μηχανή, ύστερα από συνεχή χρήση καυσίμου με περιεχόμενο ολεφινών. Ενώ το αργό πετρέλαιο είναι η πηγή ποικίλων υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στα πλοία και από τα οποία παράγεται η επιθυμητή θερμική ενέργεια, ταυτόχρονα ωστόσο αποτελεί και την πηγή πολλών ανεπιθύμητων χαρακτηριστικών που προσδίδονται στα τελικά προϊόντα της διύλισης. Στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 3.1) παρατίθενται οι κύριες προσμίξεις που σχετίζονται με το αργό πετρέλαιο και προσδίδονται στο τελικό προϊόν, το οποίο όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται ως ναυτιλιακό καύσιμο.

Πίνακας 1. Ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων διύλισης (ναυτιλιακών καυσίμων) με πηγή το αργό πετρέλαιο.

Χαρακτηριστικά	
i	Θείο
ii	Βανάδιο, νικέλιο
iii	Αλλαγή του σημείου ροής
iv	Τέφρα

Πίνακας 3.1: Ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων διύλισης (ναυτιλιακών καυσίμων) με πηγή το αργό πετρέλαιο.

Υπό κανονικές συνθήκες η τιμή μιας ιδιότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της γεωγραφικής θέσης προέλευσης του πετρελαίου. Για παράδειγμα, το απόσταγμα από το αργό πετρέλαιο της Βενεζουέλας είναι πλούσιο σε τέφρα, ενώ της ανατολής χαρακτηρίζεται από μεγάλο ποσοστό θείου. Γενικότερα η περιοχή από την οποία προέρχεται το αργό πετρέλαιο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στα τελικά προϊόντα και συνεπώς στη λειτουργία των μηχανών ντήζελ [27].

3.3 Ασφαλτένια

Τα ασφαλτένια είναι μη κρυσταλλικές στερεές ενώσεις με μαύρο χρώμα που είναι αδιάλυτες στο προπάνιο και στο βουτάνιο. Αποτελούνται κυρίως από στρώσεις ναφθενικών και αρωματικών δακτυλίων με παραφινικές πλευρικές αλυσίδες. Αυτές οι στρώσεις συνδέονται μεταξύ τους με διάφορα άλλα στοιχεία όπως θείο και άζωτο. Η αναλογία υδρογόνου / άνθρακα είναι πολύ μικρή και το μοριακό βάρος των ασφαλτενίων είναι πολύ μεγάλο.

3.4 Κατηγορίες Αργού Πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο κατηγοριοποιείται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με το πρωτεύον συστατικό του.

- *Πετρέλαιο παραφινικής βάσης.* Το αργό πετρέλαιο αυτής της κατηγορίας έχει μικρή πυκνότητα λόγω του μεγάλου ποσοστού παραφινικών υδρογονανθράκων. Η συγκέντρωση των ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων είναι πολύ μικρή.
- *Πετρέλαιο ναφθενικής ή ασφαλτούχου βάσης.* Το πετρέλαιο αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζεται από μεγάλη πυκνότητα και αποτελείται κυρίως από ναφθενικούς αρωματικούς και λίγους παραφινικούς υδρογονάνθρακες.

- Πετρέλαιο μικτής βάσης. Έχει ενδιάμεσες ιδιότητες σε σχέση με τις παραπάνω κατηγορίες. Η πλειοψηφία του αργού πετρελαίου στον πλανήτη είναι μικτής βάσης.

3.5 Διαδικασία Διύλισης - Κατεργασίας

Τα ναυτιλιακά καύσιμα εκτός από την πηγή προέλευσης του αργού πετρελαίου, επηρεάζονται και από τις διαδικασίες διύλισης αυτού. Πιο συγκεκριμένα, από: i) την ποιότητα του αργού πετρελαίου και το ποσοστό μίγματος που εμπεριέχει και ii) την ποσότητα ζήτησης του μεσαίου αποστάγματος και των υπολειμματικών καυσίμων. Στον Πίνακα 3.2 καταγράφονται οι ιδιότητες του ναυτιλιακών καυσίμων οι οποίες επηρεάζονται από τις διαδικασίες της διύλισης [27].

	Χαρακτηριστικά
i	Ειδικό βάρος
ii	Ιξώδες
iii	Υπολείμματα
iv	Νερό
v	Σημείο ανάφλεξης
vi	Συμβατότητα
vii	Νάτριο

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά ναυτιλιακών καυσίμων τα οποία επηρεάζονται από τις διαδικασίες διύλισης.

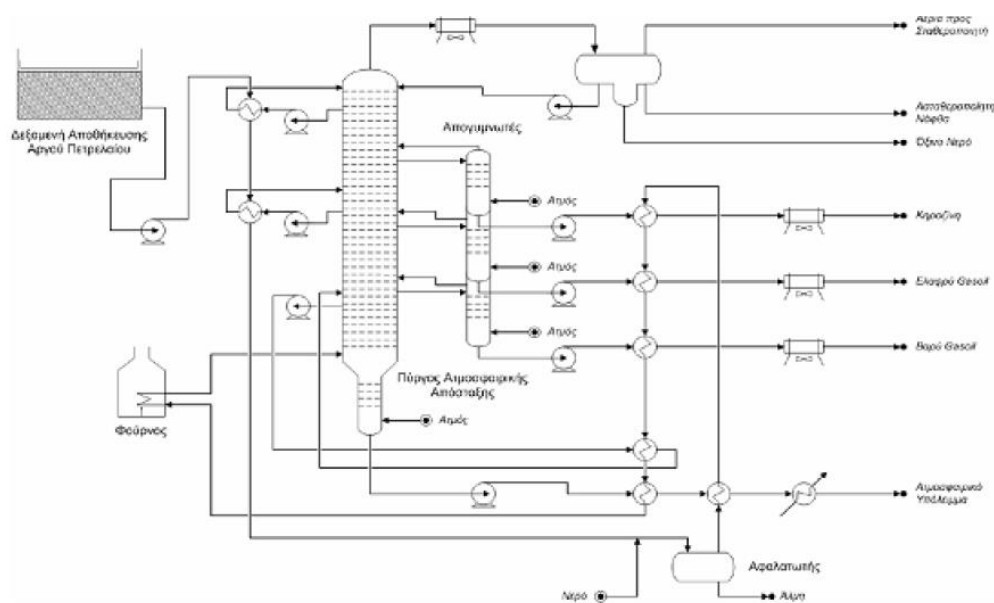
Παρακάτω περιγράφονται οι εννιά πιο συνηθισμένες μέθοδοι διύλισης με μια σύντομη περιγραφή των χαρακτηριστικών των ναυτιλιακών καυσίμων που επηρεάζουν. Επίσης αναφέρονται πώς η μίξη του βαρύτερου με του ελαφρύτερου αποστάγματος επηρεάζουν το τελικό ναυτιλιακό καύσιμο.

3.5.1 Αφαλάτωση

Το αργό πετρέλαιο πριν εισέλθει στον πύργο της ατμοσφαιρικής απόσταξης περνάει από καθαρισμό για την απομάκρυνση νερού και λάσπης. Επίσης απομακρύνονται όλα τα άλατα (κυρίως χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο μαγνήσιο) για να μην υπάρξει διάβρωση στο δίκτυο του διυλιστηρίου.

3.5.3 Ατμοσφαιρική απόσταξη

Η ατμοσφαιρική απόσταξη είναι το πρώτο στάδιο στην επεξεργασία ακατέργαστου πετρελαίου. Μετά τις παραπάνω διεργασίες το αργό πετρέλαιο διέρχεται μέσα από εναλλάκτες θερμότητας και η θερμοκρασία του αυξάνει στους 250 °C περίπου. Στην συνέχεια οδηγείται σε φούρνο, απουσία ατμοσφαιρικού αέρα, και η θερμοκρασία του αυξάνει ακόμα περισσότερο στους 350°C. Ύστερα από την θέρμανση το αργό πετρέλαιο εισάγεται στον πύργο της ατμοσφαιρικής απόσταξης όπου υπάρχουν 30 με 50 διαδοχικοί παράλληλοι δίσκοι. Κάθε δίσκος είναι διαφορετικής θερμοκρασίας και το πετρέλαιο εξατμίζεται και συμπυκνώνεται πολλές φορές μέχρι να διαχωριστούν πλήρως τα συστατικά ανάλογα με την πτητικότητα τους. Τα πιο πτητικά είναι τα αέρια και η νάφθα από την οποία παράγεται η βενζίνη, ενώ τα λιγότερο πτητικά είναι η κηροζίνη και το gasoil. Τα βαρύτερα συστατικά του αργού πετρελαίου τα οποία δεν μπορούν να αποσταχθούν στην στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης, θα συγκεντρωθούν στο κάτω μέρος του πύργου (Σχήμα 3.2). Αυτό είναι το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης.



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης [29].

3.5.4 Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η κατεργασία με την οποία μεγάλα ή μεσαίου μεγέθους μόρια υδρογονανθράκων διασπώνται σε μόρια με μικρότερο μοριακό βάρος.

Διακρίνονται δύο διαδικασίες πυρόλυσης:

- Θερμική πυρόλυση

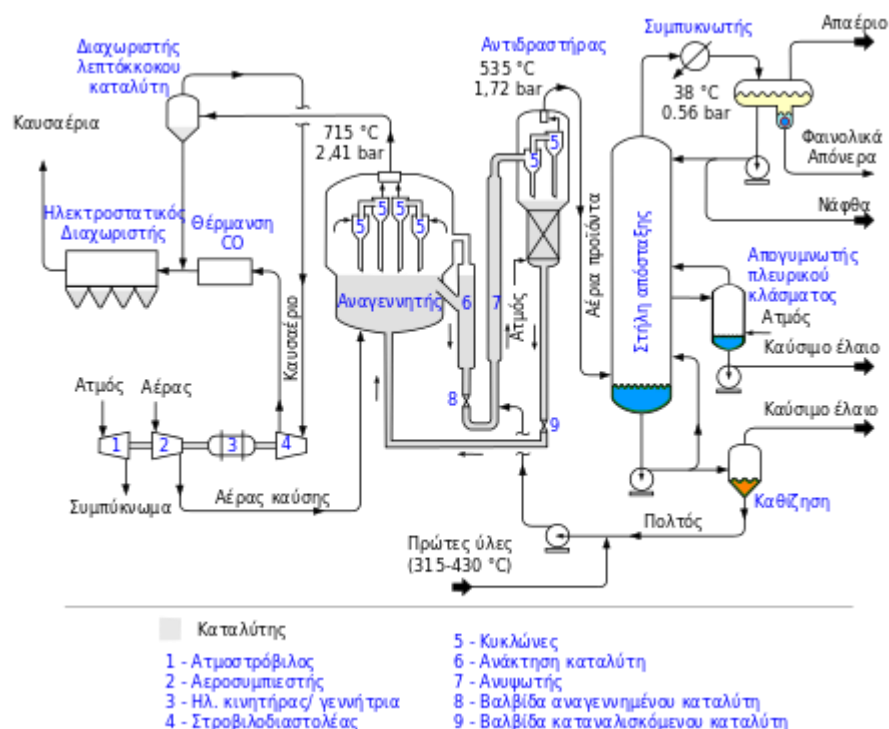
- Καταλυτική πυρόλυση

3.5.4.1 Θερμική πυρόλυση

Σε αυτή τη διεργασία το τροφοδοτικό απόθεμα θερμαίνεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία και πίεση στον αντιδραστήρα. Τα μεγάλα μόρια αλυσίδας άνθρακα διασπώνται σε μικρότερα και στη συνέχεια εξατμίζονται σε θάλαμο εκτόνωσης και ρέουν προς τον πύργο κλασματοποίησης, όπου συμπυκνώνονται ξανά και δίνουν διαφορετικά προϊόντα. Η διεργασία της θερμικής πυρόλυσης αυξάνει την ποιότητα των καυσίμων και μειώνει την ποσότητα του υπολειπόμενου καυσίμου. Ωστόσο τα καύσιμα που παράγονται περιέχουν υψηλή ποσότητα θείου, βαναδίου και ασφαλικών αλλά και υψηλού ειδικού βάρους. Τα πρώτα είναι υπεύθυνα για τη χαμηλή σταθερότητα και συμβατότητα των ναυτιλιακών καυσίμων. Το μειονέκτημα της διεργασίας της θερμικής πυρόλυσης είναι η παραγωγή ενός δύσκολα αναφλέξιμου καυσίμου, με χαμηλή θερμική ενέργεια και υψηλή συγκέντρωση ακαθαρσιών, παράγοντες οι οποίοι μπορεί να οδηγήσουν στην καταστροφή της μηχανής, σε διακοπή λειτουργίας του κινητήρα και κατ'επέκταση σε αυξημένα έξοδα συντήρησης και κατασκευής [27].

3.5.4.2 Καταλυτική πυρόλυση

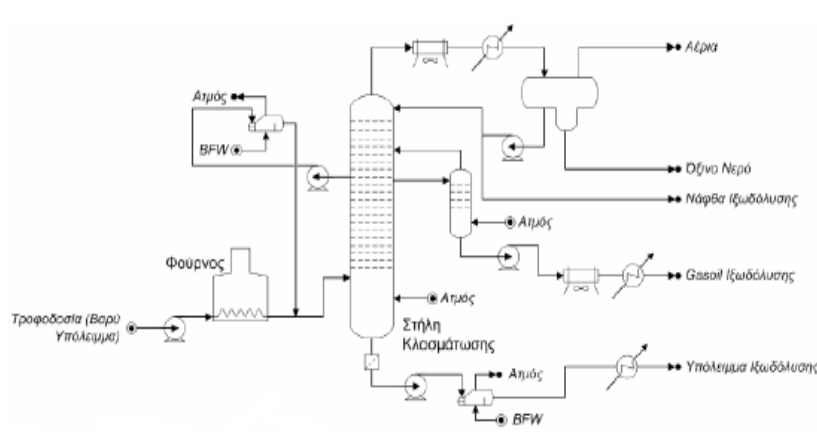
Είναι μια παραλλαγή της θερμικής πυρόλυσης. Στη διεργασία αυτή χρησιμοποιείται ένας καταλύτης για να αυξήσει την απόδοση της θερμικής πυρόλυσης. Ο καταλύτης διευκολύνει το σπάσιμο των δεσμών του άνθρακα μεγάλων αλυσίδων σε μικρότερες, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις σε σύγκριση με τη διεργασία της θερμικής πυρόλυσης. Ωστόσο μερικές φορές ο καταλύτης εμπλέκεται στο υπόλειμμα του καυσίμου με αποτέλεσμα να επηρεάζουν τις ιδιότητες του καυσίμου [27]. Στο Σχήμα 3.3 απεικονίζεται αναλυτικά μία μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης, καθώς και τα μέρη από τα οποία αποτελείται.



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης [30]

3.5.5 Ιξωδόλυση

Ιξωδόλυση είναι μία ήπια θερμική πυρόλυση που έχει ως σκοπό την ελάττωση του ιξώδους του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης ή της απόσταξης υπό κενό. Σκοπός της είναι να μπορέσει το υπόλειμμα να χρησιμοποιηθεί ως μαζούτ χωρίς να χρειάζεται να προστεθούν μεγάλες ποσότητες από ελαφρύτερα συστατικά. Αιτία του υψηλού ιξώδους των παραφινικών υπολειμμάτων της απόσταξης πετρελαίου είναι οι μακριές παραφινικές αλυσίδες οι οποίες ενώνονται σε αρωματικούς δακτυλίους.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα μονάδας ιξωδόλυσης [31].

Με την ιξωδόλυση γίνεται διάσπαση αυτών των πλευρικών αλυσίδων και επακόλουθη πυρόλυση τους σε συστατικά με χαμηλότερο ιξώδες. Το υπόλειμμα εισέρχεται σε φούρνο όπου θερμαίνεται και στην συνέχεια οδηγείται στην αποστακτική στήλη. Από την κορυφή της αποστακτικής στήλης εξέρχονται αέρια και βενζίνη σε ποσοστό μικρότερο του 10% κ.β. εισερχόμενου μίγματος. Από την μέση της στήλης θα παραλάβουμε gasoil ιξωδόλυσης. Από το κάτω μέρος της στήλης θα εξέλθει το υπόλειμμα με πολύ ελαττωμένο ιξώδες. Μία τυπική μονάδα ιξωδόλυσης απεικονίζεται παραπάνω στο Σχήμα 3.4.

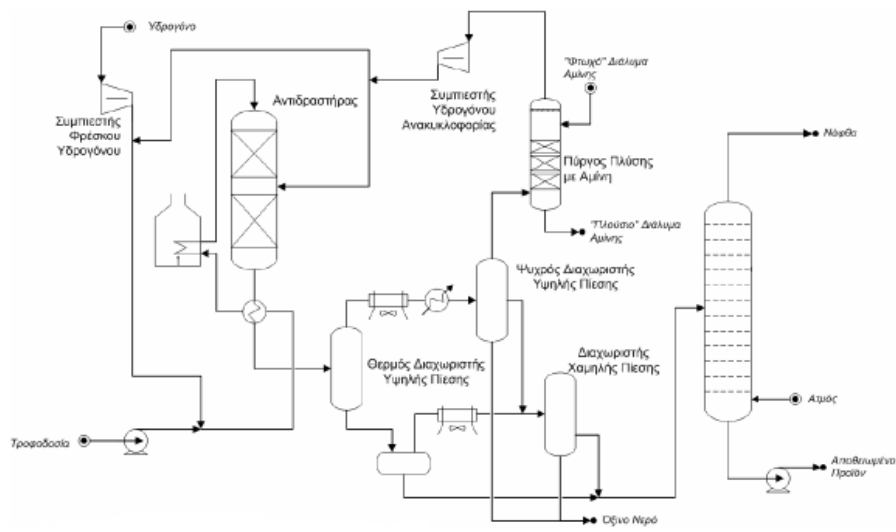
3.5.6 Υδρογονοπυρόλυση - υδρογονοεπεξεργασία

Ο μηχανισμός της υδρογονοπυρόλυσης είναι η σχέση ενός απλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα και ταυτόχρονα προσθήκη υδρογόνου σε έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Τα προϊόντα τροφοδοσίας είναι αρωματικά cycle oil καθώς και gasoil κενού. Τα αρωματικά συστατικά μπορούν να μετατραπούν σε κυκλοπαραφίνες δηλαδή ναφθένια, οπότε το χαμηλής αξίας cycle oil μετατρέπεται σε ένα χρήσιμο προϊόν.

Υδρογονοεπεξεργασία είναι η διεργασία που εφαρμόζεται για να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα συστατικά όπως μέταλλα, θείο, άζωτο και συστατικά υψηλής τάσης σχηματισμού κοκ. Επιπλέον βελτιώνεται και η αναλογία υδρογόνου άνθρακα αλλά τα προϊόντα παραμένουν αρωματικά. Τροφοδοσία της υδρογονοεπεξεργασίας είναι το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης καθώς και το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό.

3.5.7 Αποθείωση

Τα ναυτιλιακά καύσιμα σύμφωνα με τους καινούργιους κανονισμούς πρέπει να έχουν χαμηλή συγκέντρωση θείου. Λόγω αυτού κρίνεται απαραίτητο να γίνει αποθείωση στα προϊόντα του διυλιστηρίου. Η διαδικασία ονομάζεται υδρογονοαποθείωση.



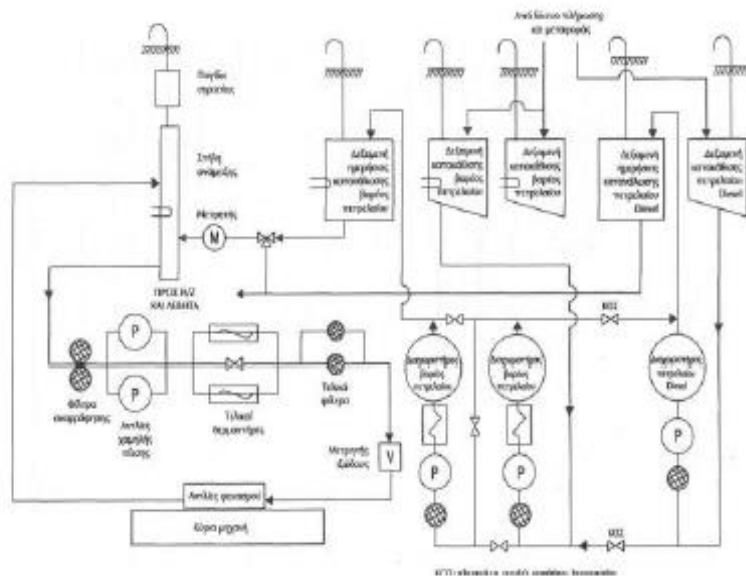
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα μονάδας καταλυτικής υδρογονοαποθείωσης [31].

Το gasoil από το οποίο πρέπει να αφαιρεθεί το θείο θερμαίνεται σε φούρνο μέχρι τους 350°C και μετά αναμιγνύεται με υδρογόνο μέσα σε αντιδραστήρα. Με την ύπαρξη καταλυτών το υδρογόνο αντιδρά με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρόθειου. Το ελεύθερο (κατά μεγάλο ποσοστό) από θείο καύσιμο είναι έτοιμο για διανομή. Η μορφή της μονάδας υδρογονοαποθείωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5.

3.6 Διαδικασία ανάμιξης και αποθήκευσης καυσίμου

Παρόλο που δεν αποτελεί μέρος της πραγματικής διαδικασίας διύλισης, οι εγκαταστάσεις ανάμιξης των καυσίμων, ο χειρισμός και η αποθήκευση τους μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα τους. Αναμιγνύοντας καύσιμα με λιγότερο επιθυμητά χαρακτηριστικά, μπορεί να προκύψει καύσιμο με επιθυμητά χαρακτηριστικά. Αυτό είναι δυνατόν να προκύψει χρησιμοποιώντας και ελαφρύτερο καύσιμο. Είναι αρκετά συνηθισμένο τα υπό ανάμιξη καύσιμα να έχουν παραχθεί σε διαφορετικά διυλιστήρια ακόμα και από διαφορετικά αποθέματα αργού πετρελαίου με αποτέλεσμα με τη μη δυνατότητα συμβατότητας των διαφορετικών ειδών καυσίμου να δημιουργείται λάσπη και διαστρωμάτωση. Το μεγαλύτερο και πιο σημαντικό ποσοστό μόλυνσης του καυσίμου συμβαίνει από το νερό και τα κατακρημνίσματα που υπάρχουν στους αγωγούς μεταφοράς [32].

Στο Σχήμα 3.6 απεικονίζεται ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας και τροφοδότησης καυσίμου.



Σχήμα 3.6: Τυπικό σύστημα επεξεργασίας και τροφοδότησης καυσίμου [31].

Κεφάλαιο 4^ο

Αξιολόγηση βασικών ιδιοτήτων με φασματοσκοπία FT-IR

4.1 Εισαγωγή

Η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την απόκτηση ενός υπέρυθρου φάσματος απορρόφησης ή εκπομπής ενός στερεού, υγρού ή αερίου. Ένα φασματόμετρο FTIR συλλέγει ταυτόχρονα δεδομένα σε ένα ευρύ φασματικό εύρος. Αυτό είναι και το σημαντικότερο πλεονέκτημα έναντι ενός φασματόμετρου διασποράς, το οποίο μετρά την ένταση σε ένα στενό εύρος μήκους κύματος κάθε φορά.

Ο όρος Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier προέρχεται από το γεγονός ότι απαιτείται μετασχηματισμός Fourier (μια μαθηματική διαδικασία) για τη μετατροπή των πρώτων δεδομένων στο πραγματικό φάσμα.

Ο στόχος οποιασδήποτε φασματοσκοπίας απορρόφησης (FTIR, φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατής ("UV-Vis") κ.λπ.) είναι να μετρηθεί πόσο καλά ένα δείγμα απορροφά το φως σε κάθε μήκος κύματος. Ο πιο απλός τρόπος για να γίνει αυτό, η τεχνική "φασματοσκοπίας διασκορπισμού", είναι να λάμψει μια μονοχρωματική ακτίνα φωτός σε ένα δείγμα, να μετρήσει πόσο φως απορροφάται και να επαναλαμβάνεται για κάθε διαφορετικό μήκος κύματος [33].

Η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier είναι ένας λιγότερο διαισθητικός τρόπος για την απόκτηση ίδιων πληροφοριών. Αυτή η τεχνική, αντί να φωτίζει μια μονοχρωματική ακτίνα φωτός στο δείγμα, φωτίζει μια δέσμη που περιέχει πολλές συχνότητες φωτός ταυτόχρονα και μετρά πόσο από αυτή τη δέσμη απορροφάται από το δείγμα. Στη συνέχεια, η δέσμη τροποποιείται ώστε να περιέχει διαφορετικό συνδυασμό συχνοτήτων, δίνοντας ένα δεύτερο σημείο δεδομένων. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές. Στη συνέχεια, ένας υπολογιστής λαμβάνει όλα τα δεδομένα και εργάζεται προς τα πίσω για να συμπεράνει ποια είναι η απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος.

Η δέσμη που περιγράφηκε παραπάνω παράγεται ξεκινώντας με μία ευρυζωνική πηγή φωτός που περιέχει το πλήρες φάσμα των μηκών κύματος που πρόκειται να μετρηθούν. Το φως λάμπει σε ένα συμβολόμετρο Michelson, με μία συγκεκριμένη διάταξη καθρεφτών, η οποία κινείται από ένα κινητήρα. Καθώς αυτός ο καθρέφτης κινείται, κάθε μήκος κύματος φωτός στην δέσμη περιορίζεται περιοδικά, μεταδίδεται, αποκλείεται και στη συνέχεια μεταδίδεται από το

συμβολόμετρο, λόγω παρεμβολών κύματος. Τα διαφορετικά μήκη κύματος ρυθμίζονται με διαφορετικούς ρυθμούς, έτσι ώστε σε κάθε στιγμή η ακτίνα που βγαίνει από το συμβολόμετρο να έχει διαφορετικό φάσμα.

Όπως αναφέρθηκε, η επεξεργασία ηλεκτρονικών υπολογιστών απαιτείται για να μετατρέψει τα ακατέργαστα δεδομένα (απορρόφηση φωτός για κάθε θέση καθρέφτη) στο επιθυμητό αποτέλεσμα (απορρόφηση φωτός για κάθε μήκος κύματος). Η απαιτούμενη επεξεργασία αποδεικνύεται ότι είναι ένας κοινός αλγόριθμος που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier (εξού και το όνομα "φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier").

Τα φασματοφωτόμετρα FTIR (υπέρυθρο φάσμα μετασχηματισμού Fourier) χρησιμοποιούνται ευρέως στην πολυμερή επιστήμη, στην οργανική σύνθεση, την πετροχημική μηχανική, τη φαρμακευτική βιομηχανία και την ανάλυση τροφίμων. Επιπλέον, δεδομένου ότι τα φασματοφωτόμετρα FTIR μπορούν να συσχετιστούν με χρωματογραφία, ο μηχανισμός των χημικών αντιδράσεων και η ανίχνευση ασταθών ουσιών μπορούν να διερευνηθούν με τέτοια όργανα.

Το εύρος της υπέρυθρης περιοχής είναι $12800 \sim 10\text{cm}^{-1}$ και μπορεί να χωριστεί σε περιοχή υπέρυθρης ακτινοβολίας ($12800 \sim 4000\text{cm}^{-1}$) και σε μεσαία υπέρυθρη περιοχή ($4000 \sim 200\text{cm}^{-1}$) cm^{-1}). Η ανακάλυψη του υπέρυθρου φωτός μπορεί να χρονολογηθεί από τον 19ο αιώνα. Από τότε, οι επιστήμονες έχουν δημιουργήσει διάφορους τρόπους για να χρησιμοποιήσουν το υπέρυθρο φως.

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρων είναι η μέθοδος που χρησιμοποιούν οι επιστήμονες για τον προσδιορισμό των δομών των μορίων με τη χαρακτηριστική απορρόφηση των υπέρυθρων ακτινών από τα μόρια. Το υπέρυθρο φάσμα είναι το μοριακό δόνησης. Όταν εκτίθενται σε υπέρυθρη ακτινοβολία, τα μόρια του δείγματος απορροφούν επιλεκτικά την ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος που προκαλούν την αλλαγή της διπολικής ροπής των μορίων του δείγματος. Κατά συνέπεια, τα επίπεδα δονητικής ενέργειας των μορίων του δείγματος μεταφέρονται από την κατάσταση εδάφους σε κατάσταση διεγέρσεως. Η συχνότητα της κορυφής απορρόφησης προσδιορίζεται από το δονητικό ενεργειακό χάσμα. Ο αριθμός των κορυφών απορρόφησης σχετίζεται με τον αριθμό της δονητικής ελευθερίας του μορίου [34].

Η ένταση των κορυφών απορρόφησης σχετίζεται με την αλλαγή της διπολικής ροπής και τη δυνατότητα μετάβασης των ενεργειακών επιπέδων. Επομένως, με την ανάλυση του υπέρυθρου φάσματος, μπορεί κανείς εύκολα να αποκτήσει άφθονη πληροφορία σχετικά με τη δομή ενός μορίου. Τα περισσότερα μόρια είναι υπέρυθρα ενεργά εκτός από διάφορα ομόσωμα διατομικά μόρια όπως O_2 , N_2 και Cl_2 λόγω της μηδενικής διπολικής αλλαγής στη δόνηση και την

περιστροφή αυτών των μορίων. Αυτό που καθιστά την υπέρυθη φασματοσκοπία απορρόφησης ακόμα πιο χρήσιμη είναι το γεγονός ότι είναι σε θέση να αναλύσει όλα τα δείγματα αερίων, υγρών και στερεών [34]. Η κοινή περιοχή που χρησιμοποιείται για τη φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρων είναι $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$, επειδή η ακτινοβολία απορρόφησης των περισσότερων οργανικών ενώσεων και ανόργανων ιόντων βρίσκεται εντός αυτής της περιοχής.

4.2 Ορισμός Υπέρυθρου Φάσματος

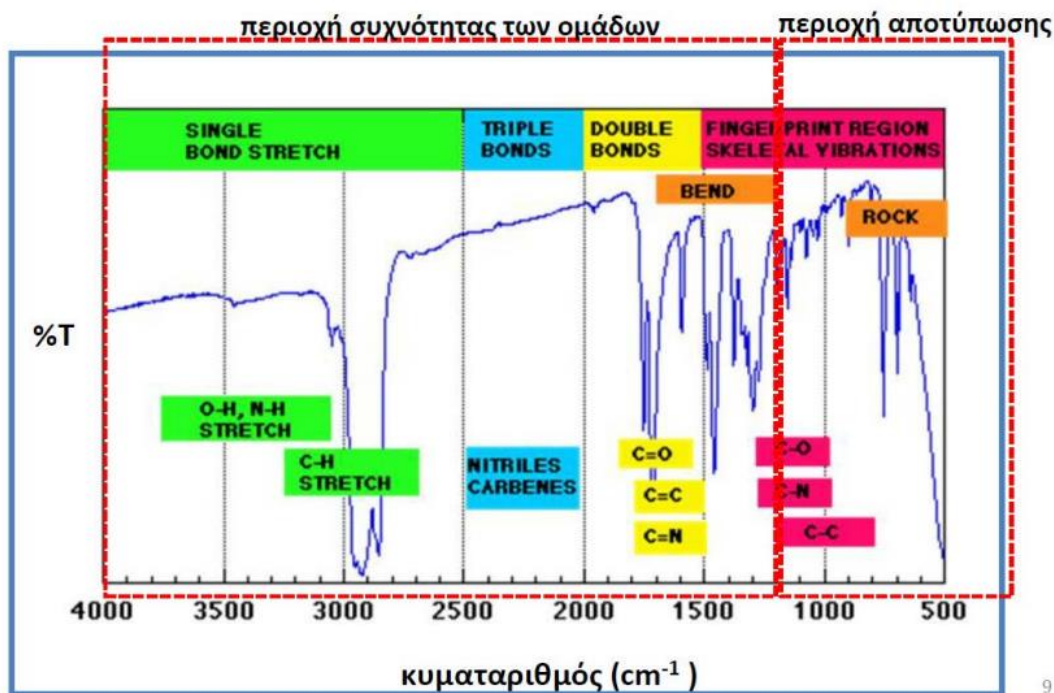
Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα (14.000cm^{-1} έως 10cm^{-1}).

Υποδιαιρείται στις περιοχές:

1. *Εγγύς Υπέρυθρο Near IR (Near Infrared Spectroscopy)*: Είναι η περιοχή του εγγύς υπέρυθρου φάσματος η οποία εκτείνεται από $0.75\mu\text{m}$ έως $0.25\mu\text{m}$ του μήκους κύματος, ή σε κυματαριθμούς εκτείνεται από 14.000 έως 4.000cm^{-1} .
2. *Μέσο Υπέρυθρο (Mid-IR)*: Είναι η θεμελιώδης περιοχή του υπέρυθρου φάσματος και βρίσκεται ανάμεσα στα μήκη κύματος, από $2.5\mu\text{m}$ έως $1000\mu\text{m}$, ή σε κυματαριθμούς από 4000cm^{-1} έως 400cm^{-1} .
3. *Άπω Υπέρυθρο (Far IR)*: Είναι η περιοχή του άπω υπέρυθρου φάσματος η οποία αναφέρεται στην περιοχή μηκών κύματος από $25\mu\text{m}$ έως $1000\mu\text{m}$, ή σε κυματαριθμούς αναφέρεται σε τιμές από 400cm^{-1} έως 10cm^{-1} [35] [36].

4.2.1 Mid- IR

Το Mid-IR παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη χημική ανάλυση καθώς συμβαίνουν μεταβολές της δονητικής ενέργειας των μορίων ενώ αυτά παραμένουν στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή τους κατάσταση [37]. Στο Σχήμα 4.1 που ακολουθεί απεικονίζονται οι συχνότητες των χαρακτηριστικών οργανικών ομάδων.



9

Σχήμα 4.1: Συχνότητες χαρακτηριστικών οργανικών ομάδων [37].

Για να φανούν οι υπέρυθρες απορροφήσεις σε ένα μόριο, πρέπει αυτό να διαθέτει ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, όπως διπολική ροπή η οποία παρουσιάζει μεταβολή κατά τη διάρκεια της δόνησης. Αυτός είναι ο κανόνας επιλογής της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Στην περίπτωση που δεν παρουσιάζεται μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου, δεν απορροφάται η υπέρυθρη ακτινοβολία και η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο φάσμα.

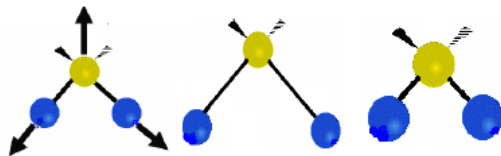
Σε συνδιασμό με τις αλλαγές που υφίστανται το μοριακό δίπολο, οι οποίες συσχετίζονται με τις δονήσεις και τις περιστροφές, μπορούν να κατανοηθούν καλύτερα οι αλληλεπιδράσεις της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη [36].

Οι δονήσεις διακρίνονται σε:

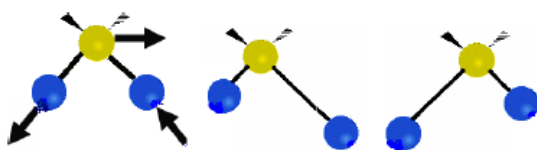
- Δονήσεις τάσεων ή εντατικές (ν): Στην περίπτωση αυτή η δόνηση πραγματοποιείται κατά μήκος του άξονα του δεσμού αλλάζοντας την απόσταση των συνδεόμενων δονούμενων ατόμων. Διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες.
- Δονήσεις κάμψης ή παραμορφώσεως (δ): Στην περίπτωση αυτή η δόνηση επιδρά στη γεωμετρία του μορίου μεταβάλλοντας τις γωνίες μεταξύ των μοριακών δεσμών. Διακρίνονται σε ψαλιδοειδείς, λικνιζόμενες, παλλόμενες και συστρεφόμενες.

❖ Δονήσεις Τάσεως ομάδας (ν) CH_2 :

- Συμμετρική δόνηση (ν) στα 2850cm^{-1} .



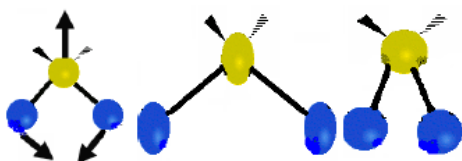
- Ασύμμετρη δόνηση (ν) στα 2295cm^{-1} .



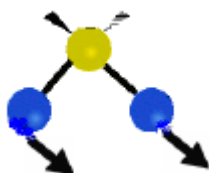
- ❖ Δονήσεις κάμψης (δ) ομάδας CH_2 : Χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.

Διάφοροι τύποι των δονήσεων κάμψης παρουσιάζονται παρακάτω:

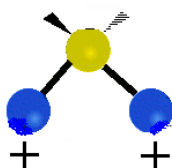
- Ψαλιδοειδής δόνηση (δ) στα 1450cm^{-1} . Μεταβολή γωνίας δεσμών: Δονήσεις που προκύπτουν όταν δύο μη συνδεόμενα μεταξύ τους μόρια κινούνται μπρος-πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση [38].



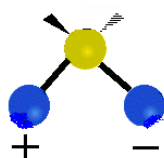
- Λικνιζόμενη δόνηση (δ) (απορρόφηση στα 720cm^{-1}): Συμβαίνουν όταν η ίδια η δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.



- Παλλόμενη δόνηση (δ) (απορρόφηση στα 1300cm^{-1}): Δόνηση ομόρροπη πάνω ή κάτω από το επίπεδο της αλυσίδας.

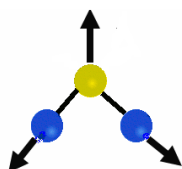


- Συστρεφόμενη δόνηση (δ) (απορρόφηση στα 1300cm^{-1}): Δόνηση αντίρροπη πάνω και κάτω από το επίπεδο της αλυσίδας

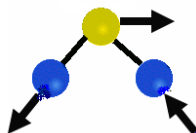


❖ Χαρακτηριστικές δονήσεις H_2O :

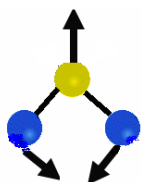
- Συμμετρική δόνηση τάσης



- Ασύμμετρη δόνηση τάσης



- Δόνηση Κάμψης



Οι δύο βασικές τάξεις δονήσεων (ή ταλαντώσεων) που οδηγούν σε απορρόφηση των οργανικών ενώσεων στο IR είναι:

- δονήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων
- δονήσεις σκελετού

Οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου, που εμφανίζονται σε περιοχές του υπέρυθρου φάσματος όπου δεν απορροφούν οι δονήσεις σκελετού, είναι ανεξάρτητες της υπόλοιπης δομής του.

Όσον αφορά τα πετρελαϊκά προϊόντα, οι πιο συνήθεις χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων που συναντώνται παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1, μαζί με τις περιοχές του υπέρυθρου φάσματος στις οποίες απορροφούν.

Ομάδα συστατικών	Περιοχή υπέρυθρου φάσματος
Ναφθένια	1650 - 1740
Ολεφίνες	1620, 1630, 2110
Αρωματικά	140 - 1153, 1142 - 1143, 1148, 1143 - 1152, 1695, 1685, 1143
Παραφίνες και Ισοπαραφίνες	840 - 970, 1200, 1150 - 1250, 1320 - 1550, 1600 - 1850, 1940 - 2150, 1143 - 1211, 1152, 1190(μεθύλιο), 1361 και 1212 (μεθυλένιο), 1225(μεθύνιο)

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων [39, 40]

Είναι γνωστό ότι τα πετρελαϊκά προϊόντα είναι μίγματα ενώσεων των παραπάνω οργανικών ομάδων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζουν απορρόφηση σε διάφορες περιοχές του υπέρυθρου φάσματος

4.3 Οργανολογία Υπέρυθρου

4.3.1 Αρχή λειτουργίας

Η υπέρυθρη ακτινοβολία της πηγής διαιρείται σε ένα διαιρετή δέσμης ακτίνων και με την βοήθεια κατόπτρων το ένα μέρος αυτής διέρχεται από την κυψελίδα αναφοράς που συνήθως περιέχει αέρα, ενώ το άλλο μέρος από την κυψελίδα του δείγματος. Οι δέσμες αυτές στην συνέχεια κατευθύνονται στον μονοχρωμάτορα, από τον οποίο επιτρέπεται η διέλευση δεσμών ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Οι δέσμες ακτίνων που εξέρχονται από το

μονοχρωμάτορα, κατευθύνονται στον ανιχνευτή στον οποίο καταγράφεται και μετριέται η προσπίπτουσα σε αυτόν ακτινοβολία από κάθε δέσμη. Τα φασματόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιούν την διπλή δέσμη μηδενισμού. Αυτό γίνεται καθώς με τον τρόπο αυτό μειώνεται η παρεμποδιστική δράση της υγρασίας και του CO₂ της ατμόσφαιρας [35].

Ένα φασματόμετρο υπέρυθρου αποτελείται από τα εξής μέρη:

4.3.2 Πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας

Ως πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λυχνίες βολφραμίου (σε φθηνά όργανα) και οι λυχνίες πυρακτώσεως Nernst (0.4-20μm) και Globar (1-10μm). Η λυχνία Nerst αποτελείται από οξείδια σπάνιων γαιών (ZrO₂+Y₂O₃), σε σχήμα κοίλης ράβδου, που θερμαίνεται ηλεκτρικά στους 1500°C-2000°C ενώ η λυχνία πυρακτώσεως Globar αποτελείται από ράβδο φρυγμένου πυριτιοκαρβιδίου (SiC), που θερμαίνεται στους 1300°C-1500°C. Σήμερα οι λυχνίες αυτές έχουν αντικατασταθεί από πηγές Laser που εκπέμπουν ακτινοβολία μεγάλης και σταθερής έντασης σε όλο το φάσμα εκπομπής.

4.3.3 Μονοχρωμάτωρας

Οι μονοχρωμάτορες είναι ένα σύστημα λεπτών σχισμών (slits) καθρεπτών, γυάλινων πρισμάτων και του φράγματος περίθλασης που αναλύει την ακτινοβολία σε ξεχωριστές λωρίδες φωτός με διαφορετικό μήκος κύματος. Το άνοιγμα των σχισμών εισαγωγής και εξαγωγής μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος του φωτός. Αυτό επιτυγχάνεται είτε ηλεκτρικά (ποτενσιόμετρο), είτε μηχανικά (με έκκεντρη μηχανική χτένα). Όσο μειώνεται η σχισμή αυξάνεται ο βαθμός διαχωρισμού του φασματόμετρου και η διακριτική ικανότητα, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η ένταση του φωτός και είναι απαραίτητο να ενισχυθεί το σήμα μέσα στον ανιχνευτή [33].

Είναι κατασκευασμένοι από υλικά τα οποία είναι περατά στην υπέρυθρη ακτινοβολία όπως για παράδειγμα από NaCl ή CsBr. Στα σύγχρονα φασματόμετρα χρησιμοποιούνται οπτικά φράγματα και κοίλα κάτοπτρα [35].

4.3.4 Κελί δείγματος (Attenuated Total Reflectance (ATR))

4.3.4.1 Γενικά

Στην περίπτωση υγρών δειγμάτων, το κελί του δείγματος αποτελείται από κρυσταλλικά υλικά, τα οποία είναι περατά από την υπέρυθρη ακτινοβολία. Τα κελιά αυτά αποτελούν ζεύγη

κρυσταλλικών πλακιδίων από NaCl, Cd-Se και KBr. Στην συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται χρήση του κελιού ATR.

4.3.4.2 Λειτουργία

Το εξάρτημα λειτουργεί με τη μέτρηση των αλλαγών που συμβαίνουν σε ένα σύνολο εσωτερικά ανακλώμενων υπέρυθρων ακτίνων, όταν η δέσμη έρχεται σε επαφή με ένα δείγμα. Μια υπέρυθρη δέσμη κατευθύνεται σε ένα οπτικώς πυκνό κρύσταλλο με υψηλό δείκτη διάθλασης υπό μία συγκεκριμένη γωνία. Αυτή η εσωτερική ανάκλαση δημιουργεί ένα φαινόμενο κύμα το οποίο εκτείνεται πέρα από την επιφάνεια του κρυστάλλου στο δείγμα που διατηρείται σε επαφή με τον κρύσταλλο.

Μία υπέρυθρη δέσμη φωτός περνάει μέσα από τον κρύσταλλο ATR. Με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να ανακλά, τουλάχιστον μία φορά την εσωτερική επιφάνεια που είναι σε επαφή με το δείγμα. Η ανάκλαση αυτή σχηματίζει ένα εξελιγμένο κύμα το οποίο εκτείνεται στο δείγμα. Το βάθος διείσδυσης στο δείγμα είναι τυπικά μεταξύ 0.5 και 2 μικρόμετρων και η ακριβής τιμή καθορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός, τη γωνία πρόσπτωσης και τους δείκτες διάθλασης για τον κρύσταλλο ATR και το υπο εξέταση μέσο [41].

Μεταβάλλοντας τη γωνία πρόσπτωσης μεταβάλλεται και ο αριθμός των ανακλάσεων. Στη συνέχεια καθώς η δέσμη εξέρχεται από τον κρύσταλλο, συλλέγεται από έναν ανιχνευτή.

Τα πιο πολλά σύγχρονα φασματομέτρα έχουν την ικανότητα να μετατρέπονται, ώστε να χαρακτηρίσουν τα δείγματα μέσω του ATR, τοποθετώντας την κυψελίδα ATR στο χώρο του φασματομέτρου που είναι σχεδιασμένος για την εισαγωγή του δείγματος.

Επιθυμητό αποτέλεσμα επιτυγχάνεται στην περίπτωση που ο κρύσταλλος είναι κατασκευασμένος από ένα οπτικό υλικό με υψηλότερο δείκτη διάθλασης από το δείγμα που μελετάται. Διαφορετικά το φως χάνεται στο δείγμα. Στην περίπτωση ενός υγρού δείγματος (π.χ καύσιμο) αρκεί να τοποθετηθεί μία μικρή ποσότητα πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου.

Ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο που λαμβάνεται εξαρτάται από τον αριθμό των ανακλάσεων αλλά και από το συνολικό μήκος της οπτικής διαδρομής του φωτός που καθιστά την ένταση ελαφρύτερη [41].

Επομένως δεν ισχύει το ότι περισσότερες ανακλάσεις δίνουν καλύτερη ευαισθησία.

Τα τυπικά υλικά για κρυστάλλους ATR περιλαμβάνουν γερμάνιο, KRS-5 και σεληνίδιο ψευδαργύρου, ενώ το πυρίτιο είναι ιδανικό για χρήση στην περιοχή Far-IR του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [41].

Οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του διαμαντιού το καθιστούν ιδανικό υλικό για ATR, ιδιαίτερα όταν μελετά πολύ σκληρά στερεά, αλλά το πολύ υψηλότερο κόστος σημαίνει ότι χρησιμοποιείται λιγότερο. Το σχήμα του κρυστάλλου εξαρτάται από τον τύπο του φασματόμετρου και τη φύση του δείγματος. Με φασματόμετρα διασποράς, ο κρύσταλλος είναι μια ορθογώνια πλάκα με λοξοτομημένες ακμές, που φαίνεται σε διατομή στις εικονογραφήσεις. Άλλες γεωμετρίες χρησιμοποιούν πρίσματα, μισές σφαίρες ή λεπτά φύλλα. Η εξασθενημένη συνολική ανάκλαση (ATR) είναι μια τεχνική δειγματοληψίας που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με υπέρυθρη φασματοσκοπία η οποία επιτρέπει την εξέταση των δειγμάτων απευθείας σε στερεή ή υγρή κατάσταση χωρίς περαιτέρω παρασκευή [41].

4.3.4.3 Εφαρμογές

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με ATR ισχύει για τα ίδια χημικά ή βιολογικά συστήματα με τη μέθοδο μετάδοσης. Ένα πλεονέκτημα του ATR-IR έναντι της εκπομπής IR είναι το περιορισμένο μήκος διαδρομής στο δείγμα. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται το πρόβλημα της ισχυρής εξασθένησης του σήματος υπέρυθρου σε μέσα υψηλής απορρόφησης όπως τα υδατικά διαλύματα. Για το υπεριώδες ή το ορατό φως (UV / Vis) η διαδρομή φωτός είναι αρκετά μικρή, με αποτέλεσμα η αλληλεπίδραση με το δείγμα να μειώνεται με το μήκος κύματος. Για οπτικά πυκνά δείγματα επιτρέπονται οι μετρήσεις με υπεριώδη ακτινοβολία. Επιπλέον χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση των διαδικασιών ανιχνευτές μονού άξονα οι οποίοι εφαρμόζονται τόσο στο εγγύτερο όσο και στο μέσο υπέρυθρο φάσμα. Πρόσφατα, το ATR-IR έχει εφαρμοστεί σε ροές μικροκυμάτων των υδατικών διαλυμάτων με μικροαντιδραστήρες μηχανικής με ενσωματωμένα ανοίγματα για τον κρύσταλλο ATR, επιτρέποντας τη ροή εντός μικροκαναλιών να περάσει στην επιφάνεια κρυστάλλου για χαρακτηρισμό ή σε ειδικά κύτταρα ροής [41].

4.3.4.4 Ανάλυση υγρών

Αφού καθοριστεί ο κρύσταλλος και έχει συλλεχθεί ένα φόντο υπέρυθρων, το υγρό τοποθετείται στον κρύσταλλο. Στην περίπτωση που θέλουμε να πραγματοποιηθεί ποσοτική ή ποιοτική ανάλυση, πρέπει να καλύπτεται ολόκληρος ο κρύσταλλος. Ο κρύσταλλος διαθέτει εσοχή στην μεταλλική πλάκα.

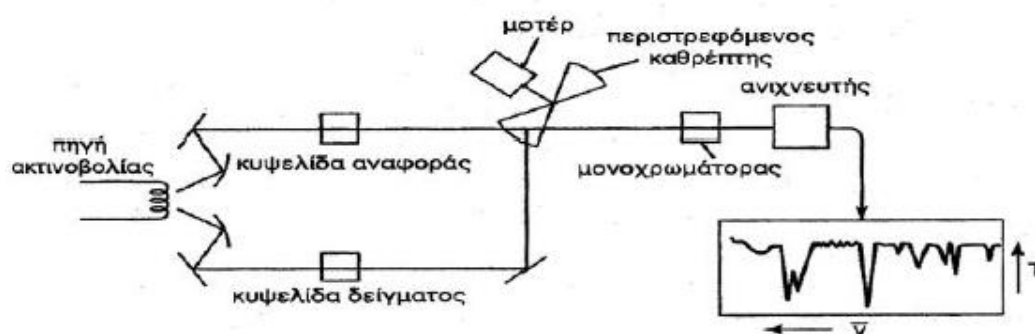
Οι μονάδες ATR ώστε να καθαρίζονται και να συντηρούνται ευκολότερα χρησιμοποιούνται για ποσοτική ανάλυση με κατά προτίμηση κυψέλες μετάδοσης.

Το υλικό του ATR είναι διαμάντι διότι έχει καλύτερη αντοχή και είναι χημικά αδρανές.

4.3.5 Ανιχνευτές

Οι ανιχνευτές (detector) είναι τα τμήματα του φασματομέτρου που δέχονται τη δέσμη μετά το φράγμα περίθλασης, οι οποίοι «ανιχνεύουν» ποσοτικά το ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα της ουσίας. Σήμερα χρησιμοποιούνται θερμικοί ανιχνευτές στα φασματομέτρα IR οι οποίοι μετατρέπουν την ακτινοβολία σε θερμική ενέργεια, και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετριέται με ένα θερμοστοιχείο ή με το στοιχείο Golay. Επιπλέον για την φωτοαγωγιμότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται φωτοκύτταρα [38].

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού. Η θεωρία αυτή στηρίζεται στη λειτουργία του θερμοστοιχείου. Οι δέσμες φωτός του δείγματος και του δείγματος αναφοράς, στην συγκεκριμένη περίπτωση η δέσμη που περνά μέσα από τον αέρα με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου δίσκου – καθρέπτη κοπήρα, πέφτουν εναλλασόμενες πάνω στον ανιχνευτή. Καθώς το δείγμα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη φωτός, το δυναμικό του θερμοστοιχείου μεταβάλλεται με το χρόνο. Η περίοδος που απαιτείται ώστε να αυξομειωθεί το δυναμικό ισούται με το χρόνο που απαιτείται ώστε ο δίσκος – καθρέπτης να εκτελέσει μία πλήρη περιστροφή. Το θερμοστοιχείο επικοινωνεί με τη δέσμη μέσω ενός παραθύρου NaCl.



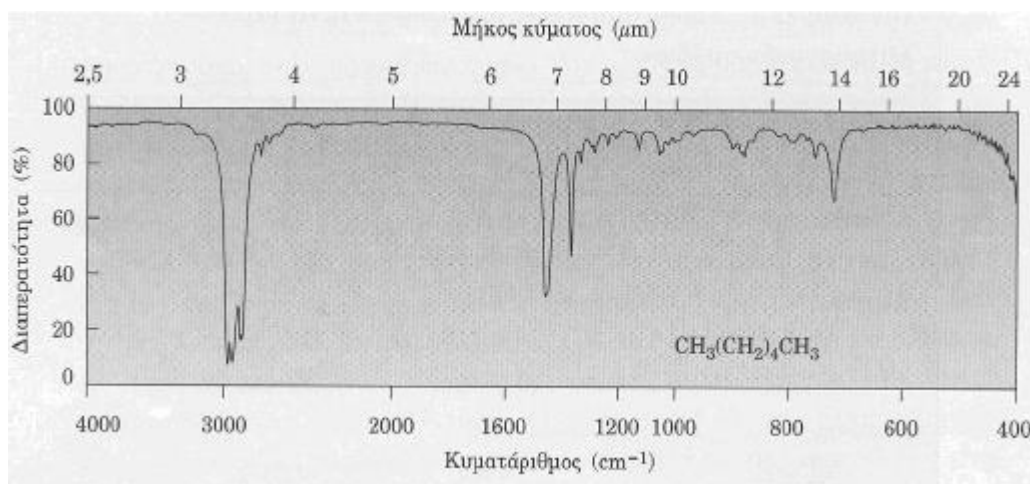
Σχήμα 4.2: Διάταξη φασματογράφου υπέρυθρης φασματοσκοπίας IR.

4.4 Ερμηνεία Φάσματος

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 4.3) παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα IR. Πιο αναλυτικά:

- Το φάσμα IR έχει τεταγμένη την % διαπερατότητα του δείγματος και τετμημένη τον κυματαριθμό σε cm^{-1} .
- Η απορρόφηση παρουσιάζεται ως ανάποδη κορυφή και χαρακτηρίζεται από την ένταση και τον κυματαριθμό.
- Το φάσμα περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης γεγονός που το κάνει πολύπλοκο αλλά και συγχρόνως αρκετά χρήσιμο καθώς μπορεί να λειτουργήσει σαν είδος αποτυπώματος.

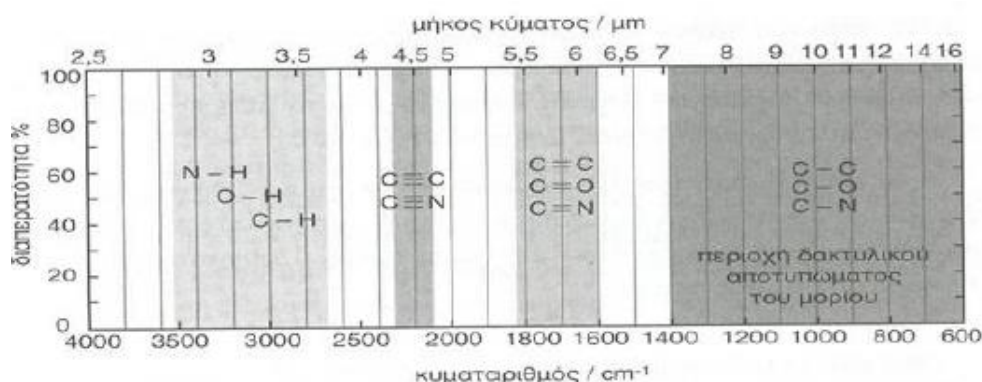
- Η ταυτοποίηση μιας ουσίας πραγματοποιείται μέσω σύγκρισης του φάσματος με ένα φάσμα μιας πρότυπης ουσίας [42].



Σχήμα 4.3: Τυπικό Φάσμα διαπερατότητας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος σε cm^{-1} .

Όσον αφορά την ερμηνεία, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στο Σχήμα 4.4 που ακολουθεί ισχύει:

- Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων εμφανίζονται στην περιοχή 4000-1400 cm^{-1} .
- Οι απορροφήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων εξαρτώνται από τη θέση τους στο μόριο.
- Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1400 cm^{-1} (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων) [37].



Σχήμα 4.4: Περιοχές ταυτοποίησης χαρακτηριστικών ομάδων

Παρακάτω (Πίνακας 4.2) παρατίθεται προσεγγιστικές θέσεις ορισμένων ζωνών απορρόφησης.

ομάδα	κυματισμός / cm^{-1}	μήκος κύματος / μm
C – H (αλειφατικός)	2700-3000	3,33-3,70
C – H (αρωματικός)	300-3100	3,23-3,33
O – H (φαινολικός)	3700	2,70
O – H (φαινολικός δεσμός υδρογόνου)	3300-3700	2,70-3,03
S – H	2570-2600	3,85-3,89
N – H	3300-3370	2,97-3,03
C – O	1000-1050	9,52-10,00
C = O (αλδεΐδη)	1720-1740	5,75-5,8
C = O (κετόνη)	1705-1725	5,80-5,86
C = O (οξύ)	1650	6,06
C = O (εστέρας)	1700-1750	5,71-5,88
C – N	1590-1660	6,02-6,23
C – C	750-1100	9,09-13,33
C = C	1620-1670	5,99-6,17
C = C	2100-2250	4,44-4,76
C \equiv N	2100-2250	4,44-4,76
CH ₃ –, –CH ₂ –	1350-1480	6,76-7,41
C – F	1000-1400	7,14-10,00
C – Cl	600-800	12,50-16,67
C – Br	500-600	16,67-20,00
C – I	500	20,00

Πίνακας 4.2: Προσεγγιστικές θέσεις ορισμένων ζωνών απορρόφησης [42].

4.5 Φασματόμετρα FT-IR

4.5.1 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα φασματόμετρου FT-IR

4.5.1.1 Πλεονεκτήματα

Τα φασματοφωτόμετρα FTIR έχουν αρκετά σημαντικά πλεονεκτήματα. Αυτά παρατίθενται παρακάτω:

1. Ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο του φάσματος είναι σημαντικά υψηλότερος από τα φασματόμετρα υπερύθρων της προηγούμενης γενιάς.
2. Η ακρίβεια του αριθμού κύματος είναι υψηλή. Το σφάλμα είναι εντός της περιοχής $\pm 0.01\text{cm}^{-1}$.
3. Ο χρόνος σάρωσης όλων των συχνοτήτων είναι σύντομος (περίπου 1 δευτερόλεπτο).
4. Η ανάλυση είναι εξαιρετικά υψηλή ($0.1 \sim 0.005\text{cm}^{-1}$).

5. Η περιοχή σάρωσης είναι μεγάλη ($1000 \sim 10\text{cm}^{-1}$).
6. Η παρεμβολή από δευτερεύον φως μειώνεται.

Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, τα φασματοφωτόμετρα FTIR έχουν αντικαταστήσει τα διασκορπισμένα φασματόμετρα IR.

4.5.1.2 Μειονεκτήματα

Τα μέσα FTIR παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα σε σύγκριση με τα μέσα διασποράς.

1. Τα όργανα FTIR δεν μετρούν τα φάσματα, μετρούν τα ενδοφλέγματα. Οι παρεμβολές είναι δύσκολο να ερμηνευθούν χωρίς πρώτα να πραγματοποιηθεί μετασχηματισμός Fourier για να παραχθεί ένα φάσμα. Αυτό αποτελούσε σημαντικό πρόβλημα, αλλά με τη δραματική αύξηση της υπολογιστικής ισχύος, η εκτέλεση ενός μετασχηματισμού Fourier είναι τώρα μια γρήγορη και εύκολη διαδικασία.

Ωστόσο, ο τρόπος με τον οποίο μετασχηματίζεται το ιντερφερόγραμμα μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα και έτσι πρέπει να ληφθεί μέριμνα.

2. Σε συστήματα που έχουν περιορισμένο θόρυβο από την πηγή, ισχύει το μειονέκτημα του Fellgett.

Αυτό προκύπτει επειδή όλες οι περιοχές του φάσματος παρατηρούνται ταυτόχρονα. Επομένως, εάν υπάρχει θόρυβος σε ένα μέρος της ακτινοβολίας από την υπέρυθη πηγή, θα εξαπλωθεί σε όλο το φάσμα σε ένα σύστημα FTIR.

Σε ένα διασκορπιστικό σύστημα, ο θόρυβος θα παρατηρούνταν μόνο στην περιοχή του φάσματος στο οποίο προέκυψε.

Ευτυχώς, στα συστήματα μεσαίας υπέρυθρης ακτινοβολίας, όπως χρησιμοποιείται συνήθως, το σύστημα είναι περιορισμένο από θόρυβο του ανιχνευτή, επομένως ισχύει το πλεονέκτημα του Fellgett, αλλά όχι το μειονέκτημα του Fellgett.

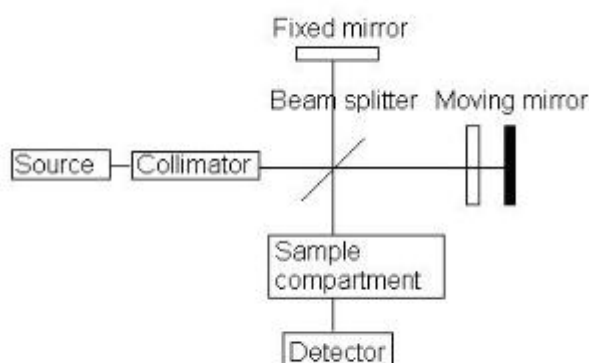
3. Το πιο σημαντικό είναι ότι τα όργανα FTIR έχουν μία μόνο δέσμη, ενώ τα μέσα διασποράς έχουν συνήθως μια διπλή δέσμη.

Υποθέτοντας ότι δεν υπάρχουν αλλαγές στις ατμοσφαιρικές συνθήκες σε όλο το πείραμα, δεν προκαλείται κάποιο πρόβλημα. Ωστόσο, για εξαιρετικά ευαίσθητες εργασίες και πειράματα που λαμβάνουν αρκετό χρόνο, οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις αερίων απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορούν να επηρεάσουν σοβαρά τα αποτελέσματα. Επομένως, σε αυτές τις περιπτώσεις, όταν χρησιμοποιείτε ένα όργανο FTIR, είναι απαραίτητο το όργανο

CO₂ και υδρατμών να καθαριστεί χρησιμοποιώντας ένα υπέρυθρο διαφανές αέριο όπως το άζωτο [43].

4.5.2 Το περιεχόμενο των φασματόμετρων FT-IR

Ένα κοινό φασματόμετρο FTIR αποτελείται από μια πηγή, έναν εισαγωγέα, ένα συμβολόμετρο, έναν ανιχνευτή, έναν ενισχυτή, ένα μετατροπέα A / D και έναν υπολογιστή. Η ακτινοβολία που παράγεται από την πηγή διέρχεται μέσα από το δείγμα και φτάνει στον ενισχυτή. Στην συνέχεια το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται (από τον ενισχυτή) σε ψηφιακό. Του μετατροπέα μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό. Τέλος με τη μεταφορά του σήματος σε υπολογιστή, διεξάγεται μετασχηματισμός Fourier. Στο Σχήμα 4.5 απεικονίζεται το διάγραμμα δομής ενός φασματόμετρου FT-IR.



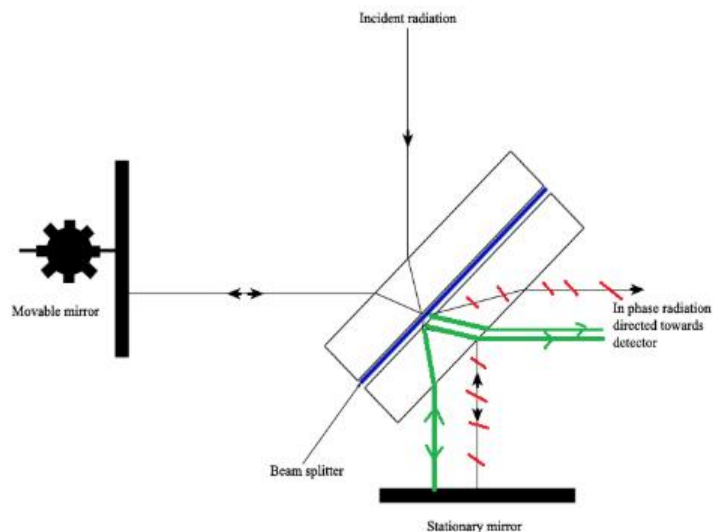
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα δομής ενός φασματόμετρου FT-IR [34].

Η κύρια διαφορά μεταξύ ενός φασματόμετρου FTIR και ενός διασκορπιστικού φασματόμετρου IR είναι το συμβολόμετρο Michelson.

4.5.2.1 Συμβολόμετρο Michelson

Το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο είναι ο πυρήνας των φασματόμετρων FTIR, χρησιμοποιείται για να χωρίσει μία δέσμη φωτός σε δύο, έτσι ώστε οι διαδρομές των δύο δοκών να είναι διαφορετικές. Στη συνέχεια, το συμβολόμετρο Michelson ανασυνδυάζει τις δύο δοκούς και τις οδηγεί στον ανιχνευτή, όπου η διαφορά της έντασης αυτών των δύο δοκών

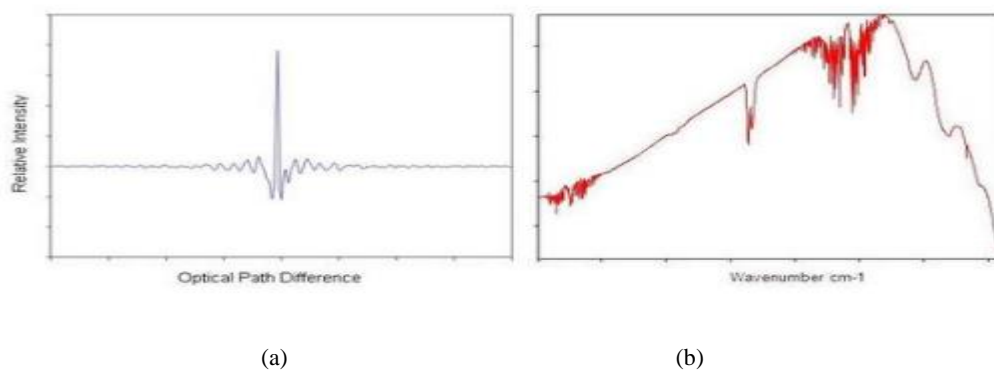
μετρίεται ως συνάρτηση της διαφοράς των διαδρομών [34]. Στο Σχήμα 4.6 παρακάτω απεικονίζεται σχηματικά το συμβολόμετρο Michelson.



Σχήμα 4.6: Σχηματική απεικόνιση του συμβολόμετρου Michelson [34].

4.5.3 Μετασχηματισμός Fourier του ιντερφερογράμματος σε φάσμα

Το ιντερφερόγραμμα είναι συνάρτηση του χρόνου και οι τιμές που εξάγονται από αυτή τη συνάρτηση συνθέτουν το πεδίο του χρόνου. Το πεδίο χρόνου μετασχηματίζεται στο Fourier για να αποκτήσει ένα πεδίο συχνοτήτων, το οποίο αποσυνδέεται για να παράγει ένα φάσμα. Στο Σχήμα 4.7 απεικονίζεται η μορφή του ιντερφερογράμματος μονοχρωματικού φωτός και το φάσμα του.



Σχήμα 4.7: (α) Ιντερφερόγραμμα μονοχρωματικού φωτός, β) το φάσμα του [34].

4.5.4 Μετασχηματισμός Fourier

Ο πρώτος που βρήκε ότι ένα φάσμα και το ιντερφερόγραμμα του σχετίζονται μέσω ενός μετασχηματισμού Fourier ήταν ο Λόρδος Rayleigh. Έκανε την ανακάλυψη το 1892. Αλλά ο πρώτος που μετέτρεψε με επιτυχία ένα ιντερφερόγραμμα στο φάσμα του, ήταν ο Fellgett μετά από μισό αιώνα. Έχει εφαρμοστεί ευρέως σε αναλυτικές μεθόδους όπως υπέρυθρη φασματομετρία, πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό και φασματομετρία μάζας λόγω διαφόρων εμφανών πλεονεκτημάτων που παρατίθενται παρακάτω στον Πίνακα 4.3.

feature	improvement factor	applicable to
speed	10,000	IR, NMR, MS
signal-to-noise	100	IR, NMR, MS
automation		IR, NMR, MS
double resonance	no. coupled spins or ions	NMR, MS
resolution	10,000	MS
upper mass limit	30	MS

Πίνακας 4.3: Πλεονεκτήματα του μετασχηματισμού Fourier σε φασματομετρία συνεχών κυμάτων [34].

Κεφάλαιο 5^ο

Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME) / Αέρια χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)

5.1 Εισαγωγή

Η ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας μάζας (GC-MS) αποτελεί ένα αποτελεσματικό εργαλείο δοκιμών και αντιμετώπισης αρκετών προβλημάτων που απασχολούν αρκετούς κατασκευαστές διαφόρων βιομηχανιών, διευκολύνοντας τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση των υλικών που αποτελούν ένα δείγμα ή εντοπίζουν ρύπους που επιρρεάζουν την ποιότητα των προϊόντων.

Η φασματομετρία μάζας αέριας χρωματογραφίας (GC-MS) συνδυάζει δύο ισχυρές τεχνικές για την παροχή της ταυτοποίησης των ενώσεων με χαμηλά όρια ανίχνευσης και των δυνατοτήτων ποσοτικής ανάλυσης. Οι αναλύσεις GC-MS μπορούν να λειτουργήσουν σε δείγματα υγρών, αερίων και στερεών, αλλά περιορίζονται κυρίως σε πτητικές και ημι-πτητικές ενώσεις.

Στην αεριοχρωματογραφία (GC), ένα δείγμα εξατμίζεται και μεταφέρεται με ένα αδρανές αέριο μέσω μιας επικαλυμμένης γυάλινης τριχοειδούς στήλης. Η "στατική φάση" συνδέεται με το εσωτερικό της στήλης. Ο χρόνος που χρειάζεται μια συγκεκριμένη ένωση για να περάσει από τη στήλη σε έναν ανιχνευτή ονομάζεται "χρόνος συγκράτησης", ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ταυτοποίηση σε σύγκριση με μια αναφορά.

Στο συνηθισμένο στάδιο της Φασματομετρίας Μάζας (MS) του GC-MS, οι ενώσεις που εξέρχονται από τη στήλη GC κατακερματίζονται με ηλεκτρονικό κτύπο. Τα φορτισμένα θραύσματα ανιχνεύονται και έτσι το φάσμα που λαμβάνεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση του μορίου. Τα πρότυπα κατακερματισμού μπορούν να αναπαραχθούν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ποσοτικών μετρήσεων.

Η ανάλυση της φασματομετρίας μάζας αερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υγρά, αέρια ή στερεά. Για τα αέρια και τα υγρά δείγματα, όπως στην δικιά μας περίπτωση που τα δείγματα μας αποτελούν ναυτιλιακά καύσιμα (μαζούτ και ντήζελ και η απορρόφηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME)), η έγχυση του δείγματος

πραγματοποιείται απευθείας στο GC. Για τα στερεά, η ανάλυση πραγματοποιείται με εκχύλιση με διαλύτη, εξάτμιση (εκρόφιση) ή πυρόλυση.

5.2 Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME)

Η μικροεκχύλιση σε στερεή φάση αποτελεί μία απλή και ταυτόχρονα αποτελεσματική τεχνική δειγματοληψίας εκχύλισης στερεής φάσης η οποία περιλαμβάνει την χρήση μιας ίνας επικαλυμμένης με μία φάση εκχύλισης, η οποία μπορεί να είναι ένα υγρό (πολυμερές) ή ένα στερεό (προσροφητικό)¹² συμπεριλαμβανομένων τόσο των πτητικών όσον και των μη πτητικών,; από μέσα διαφορετικού είδους τα οποία μπορούν να είναι σε υγρή ή αέρια φάση απορρόφησης και εκρόφισης, η οποία εξαλείφει την ανάγκη για διαλύτες ή περίπλοκες συσκευές με σκοπο την συγκέντρωση πτητικών και μη πτητικών ενώσεων σε υγρά δείγματα ή headspace. Το SPME είναι συμβατό με το διαχωρισμό των αναλυτών και την ανίχνευση τους με αέρια χρωματογραφία και υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία, η οποία παρέχει γραμμικά αποτελέσματα για ευρείες συγκεντρώσεις αναλυόμενων ουσιών. Ελέγχοντας την πολικότητα και το πάχος της επίστρωσης στην ίνα, διατηρώντας σταθερό το χρόνο δειγματοληψίας και την προσαρμογή άλλων παραμέτρων εκχύλισης. Ένας αναλυτής έχει την ικανότητα να εξασφαλίσει ικανοποιητικά ποσοτικοποιησιμα αποτελέσματα για αναλυτές καμπύλης συγκέντρωσης [44].

5.2.1 Πλεονεκτήματα μεθόδου SPME

- ❖ Η ταχύτητα εξισορρόπησης επιτυγχάνεται σε 2-30 λεπτά - ιδανική για γρήγορη διαλογή
- ❖ ευαισθησία - έχουν επιτευχθεί τμήματα ανά τρισεκατομμύριο, με ανιχνευτή παγίδευσης ιόντων
- ❖ οικονομία - το κόστος αγοράς και διάθεσης διαλυτών μειώνεται σημαντικά. Οι ίνες είναι επαναχρησιμοποιήσιμες. (η διάρκεια ζωής των ινών εξαρτάται από τις συνθήκες χρήσης, έχουν επιτευχθεί περισσότερες από 100 χρήσεις.)
- ❖ ευστροφία

¹² Spietelun, Agata; Pilarczyk, Michał; Kloskowski, Adam; Namieśnik, Jacek (2010). "Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings". Chemical Society Reviews.

- ❖ Χρήση με οποιαδήποτε αέρια χρωματογραφία ή φασματοφωτόμετρο μάζας GC, με διαχωρισμό ή με έγχυση σε στήλη.
- ❖ Χρήση με varian 8100 / 8200 αυτόματους δειγματολήπτες.
- ❖ Χρήση με συστήματα HPLC, μέσω διεπαφής SPME / HPLC.
- ❖ Χρήση SPME φορητού πεδίου δειγματολήπτη για να αντικαταστήσει ογκώδη μπουκάλια δείγματος.
- ❖ Εκχύλισμα με βάση το νερό και πολλά άλλα δείγματα [45].

Technique	Detection Limit (MS)	Precision (%RSD)	Expense	Time	Solvent Use	Simplicity
Headspace	ppm		low	30 min	none	yes
SPME	Ppb-ppt	<1-12	low	2-30 min	none	yes

Πίνακας 5.1: Πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το SPME σε σχέση με άλλες τεχνικές προετοιμασίας δείγματος.

5.2.2 Headspace Μικροεκχύλιση στερεής φάσης

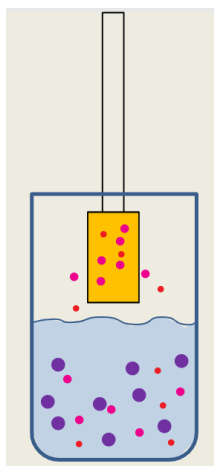
Η μικροεκχύλιση της στερεής φάσης του Headspace είναι μια τεχνική προετοιμασίας δειγμάτων χωρίς διαλύτες, στην οποία εισάγεται μια ίνα με πυρήνα πυριτίας, επικαλυμμένη με πολυμερές οργανικό υγρό στο άνω μέρος του δείγματος (το δείγμα προς ανάλυση μεταφέρεται σε δοχείο με ειδικό πώμα για SPME. Το πώμα τρυπιέται από το SPME holder και το holder κρατιέται σταθερό πάνω από το δοχείο έτσι ώστε η ίνα να βρίσκεται σε επιθυμητό ύψος πάνω από την επιφάνεια του διαλύματος (Headspace)). Οι εξατμιζόμενοι οργανικοί αναλυτές εκχυλίζονται και συμπυκνώνονται στην επικάλυψη και στη συνέχεια μεταφέρονται στο όργανο ανάλυσης για εκρόφιση και ανάλυση.

Αυτή η τροποποίηση της μεθόδου μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) μειώνει τον χρόνο της εκχύλισης και διευκολύνει την εφαρμογή αυτής της μεθόδου στην ανάλυση στερεών δειγμάτων.

Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής headspace του SPME είναι ένα επίπεδο ppt όταν η φασματομετρία μάζας “παγίδευσης” ιόντων χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής, και είναι πολύ παρόμοια με αυτή της άμεσης τεχνικής SPME.

Ένα απλό μονοδιάστατο κινητικό μοντέλο έχει αναπτυχθεί για να μελετήσει τη διαδικασία διάχυσης που εμπλέκεται στο SPME. Τα αποτελέσματα από τη θεωρητική μοντελοποίηση είναι συνεπή με τα πειραματικά δεδομένα. Στα πειράματα, μια ομάδα οργανικών ενώσεων, βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ξυλενίου (BTEx) και πολλών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) σε ναυτιλιακά καύσιμα, αναλύθηκαν με την τεχνική SPME του υπερκείμενου χώρου. Ο χρόνος δειγματοληψίας για το BTEx μειώθηκε σε περίπου

1 λεπτό σε σύγκριση με τα περίπου 5 λεπτά για άμεση δειγματοληψία SPME της υγρήσασα φάσης. Ο χρόνος εξισορρόπησης για λιγότερο πτητικές ενώσεις μπορεί να μειωθεί σημαντικά με ανάδευση τόσο της υδατικής φάσης όσο και του υπερκείμενου χώρου, μείωση του όγκου του κενού χώρου και αύξηση της θερμοκρασίας δειγματοληψίας [45].



Εικόνα 5.1: Headspace μικροεκχύλιση στερεής φάσης.



Εικόνα 5.2: Απορρόφηση των αναλυτών στην στήλη.

5.2.3 Βάση στήριξης SPME

Η θήκη προστατεύει τις ίνες οι οποίες είναι επιχρισμένες με φάση και ελέγχει την έκθεση της ίνας για προσρόφηση και εκρόφηση του δείγματος.

Υπάρχουν δύο είδη βάσης στήριξης:

1. η βάση αυτόματης δειγματοληψίας ή HPLC ανάλυση
2. Και η βάση για χειροκίνητη δειγματοληψία.

Στην περίπτωση των αναλύσεων που πραγματοποιήσαμε εμείς στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε το SPME για χειροκίνητη δειγματοληψία.

Ένας ρυθμιζόμενος οδηγός βάθους τοποθετεί την ίνα για δειγματοληψία και για σωστή τοποθέτηση, στη ζώνη θερμότητας μιας θυρίδας έγχυσης GC. Η ίνα μπορεί να κλειδωθεί στην θέση όπου βρίσκεται εκτεθειμένη και να ανασυρθεί εύκολα στη βελόνα [45].

5.2.4 Επιλογή Ίνας

5.2.4.1 Εισαγωγή

Το βασικότερο μέρος της ίνας SPME είναι η επίστρωσή της. Προς το παρόν υπάρχουν 27 παραλλαγές επίστρωσης και μεγέθους ινών. Μεταξύ των νεότερων είναι ένα συγκρότημα ινών με διπλή επικάλυψη διβινυλοβενζολίου και Carboxen εναιωρούμενη σε (διμεθυλοσιλοξάνιο) και μία σειρά από 23 μετρημένες ίνες, σχεδιασμένες για ειδικό σύστημα έγχυσης χωρίς διάτρηση.

Οι ίνες, η στατική φάση και οι χρήσεις τους παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Stationary Phase	Recommended Use
Polydimethylsiloxane (PDMS) (red) 100μm / non-bonded 30μm / non-bonded 7μm / bonded	Volatiles Nonpolar semivolatiles Moderately polar to nonpolar semivolatiles
Polydimethylsiloxane / Divinylbenzene (PDMS / DVB) (blue) 65μm / partially crosslinked 60μm / partially crosslinked	Polar volatiles General purpose (for HPLC only)
Polydimethylsiloxane / Carboxen (PDMS / Carboxen) (black) 75μm / partially crosslinked	Trace- level volatiles
Cabowax / Divinylbenzene (CW/DVB) 65μm / partially crosslinked	Polar analytes
Carbowax / Templated Resin (CW/TPR) 50μm / partially crosslinked	Surfactant (for HPLC only)
Polyacrylate (white) 85μm / partially crosslinked	Polar semivolatiles

Πίνακας 5.2: Ίνες, στατική φάση και χρήσεις για τις οποίες συνιστώνται.

Η ίνα που επιλέχθηκε για την πραγματοποίηση των αναλύσεων είναι η 85µm Polyacrylate (PA) (λευκή) καθώς:

- παρουσιάζει μεγαλύτερες συγγένειες με τα επιλεγμένα PAHs.
- είναι περισσότερο κατάλληλη για τον προσδιορισμό του δαλτυλίου χαμηλών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.
- Η ακρίβεια της PA ίνας είναι από 3 – 24%.
- Είναι περισσότερο πολική και κατάλληλη για πολικές ενώσεις [46].

Τα κριτήρια επιλογής της ίνας έγιναν σύμφωνα με τις ενώσεις που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα και παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.3).

compounds	method	comments	recommended use
aromatic hydrocarbons	polyacrylate (PA) (white)	highest affinities for the selected PAHs	GC/HPLC
methanol	polyacrylate (PA) (white)		GC/HPLC
napthenic acids	polyacrylate (PA)(white)	polar compounds	GC/HPLC
naphthalene	polyacrylate (PA) (white))	good extraction efficiencies for two and three ring PAHs	GC
naphthalene	polyacrylate (PA) (white)	PAHs analyzed by PDMS fiber	GC/HPLC
fluoranthene	polyacrylate (PA) (white)	PAHs analyzed by PA fiber	GC/HPLC
phenanthrene	polyacrylate (PA) (white)	PAHs analyzed by PA fiber	GC/HPLC
anthracene	polyacrylate (PA) (white)	PAHs analyzed by PA fiber	GC/HPLC
Bisphenol A	polyacrylate (PA) (white)	Aromatic organic synthetic compound	GC/HPLC
volatile hydrocarbons			
alkyl naphthalenes	polyacrylate (PA) (white)		GC/HPLC
alkyl penanthrenes	polyacrylate (PA) (white)		GC/HPLC
rosin acids	polyacrylate (PA) (white)	fatty acids	
benzene	polyacrylate (PA) (white)	volatile	GC/HPLC
toluene	polyacrylate (PA) (white)	volatile	GC/HPLC
ethylbenzene	polyacrylate (PA) (white)	volatile	GC/HPLC
phenols	polyacrylate (PA) (white)	more polar compounds	GC/HPLC
aromatic amines	polyacrylate (PA) (white)		GC/HPLC
Alkyl benzenes -BTEx	polyacrylate (PA) (white)		GC/HPLC

Πίνακας 5.3: Ενώσεις, ίνες συμβατές για ανίχνευση τους και χρήσεις.

5.3 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι πανταχού παρόντες περιβαλλοντικοί μολυσματικοί παράγοντες που προέρχονται από διάφορες πηγές, όπως η

καύση ορυκτών καυσίμων, οι πετρελαιοκηλίδες και ορισμένες βιομηχανικές διεργασίες. Όσον αφορά τον ναυτιλιακό τομέα, αποτελούν μια σημαντική κατηγορία θαλάσσιων μολυσματικών παραγόντων, διότι οι δι- και τρι-αρωματικές ενώσεις είναι γνωστές ναρκωτικές ουσίες σε θαλάσσιους οργανισμούς όπως το μύδι, *mutilus edulis* ενώ πολλοί PAHs υψηλού μοριακού βάρους αποτελούν πιθανές καρκινογόνες ουσίες. Επιπλέον, οι PAHs αποτελούν μέρος μιας ομάδας σοβαρών μολυσματικών ουσιών μετά την είσοδό τους στο θαλάσσιο περιβάλλον και διανέμονται μεταξύ διαφόρων φάσεων, συμπεριλαμβανομένων των υδάτων, των σωματιδίων και των κολλοειδών υλικών.

5.3.1 Αναγνώριση των PAHs

5.3.1.1 Χρόνος συγκράτησης

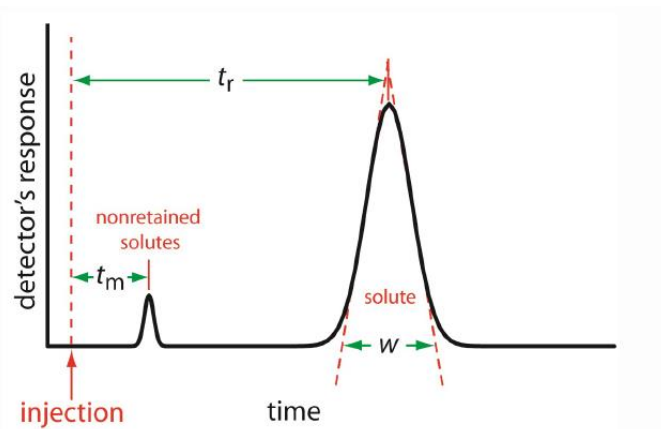
Κάθε ένωση έχει ειδική σχέση με τη χρωματογραφική στήλη που εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Μία από αυτές τις παραμέτρους είναι ο συνολικός χρόνος παραμονής ή ο χρόνος συγκράτησης. Αυτός ο χρόνος είναι η διάρκεια που παραμένει η ένωση σε σταθερή φάση, συν το χρόνο που διαμένει στην καμπίνα. Προέρχεται από το γεγονός ότι οι πιθανότητες αυτών των ενώσεων που παραμένουν στην στατική ή κινητή φάση είναι: $n_s = (n_m + n_s)$ και $n_m = (n_m + n_s)$.

Έτσι:

$$n_m / n_s = t_m / t_R$$

Έτσι, ο χρόνος συγκράτησης δίνεται από:

$$t_R = t_m + t'_R$$



Εικόνα 5.3: Χρόνος συγκράτησης

Ο συντελεστής κατανομής είναι ένας λόγος που επηρεάζεται από τη στατική φάση και από την αναλυόμενη ουσία. Όσο υψηλότερος είναι ο συντελεστής διαίρεσης, τόσο υψηλότερη είναι η συνολική καθυστέρηση του αναλυτή μέσα στη μάζα στατικής φάσης. Επιπλέον, ο διαχωρισμός των στοιχείων εξαρτάται από την αστάθεια τους.

Όσο πιο ευμετάβλητα είναι τα συστατικά, τόσο πιο σύντομο θα είναι το ταξίδι μέσα στην στήλη GC.

Συντελεστής κατανομής: $K = C_a = C_b$, όπου $C_a = \text{SoluteA}$ και $C_b = \text{SoluteB}$.

Καθορίζεται ότι $K = m_s V_m / m_m V_s$. Αν V_m είναι η ένταση της κινητής φάσης και V_s είναι ο όγκος της σταθερής φάσης ισχύει:

$$m_s / (m_s + m_m) = 1 / (1 + V_m / K * V_s)$$

Όπου m_s : μάζα της στατικής φάσης και το m_m : μάζα της κινητής φάσης.

($t_m = t_R * \text{κλάσμα του χρόνου όπου ο αναλύτης δαπανάται στην κινητή φάση}$)

$$t_m = t_R * m_a / m_{tot}$$

Με όλες τις παραπάνω σκέψεις, γίνεται η εξίσωση:

$$T_m = t_R * (1 / (1 + K V_s / V_m))$$

ή

$$t_R = T_m / (1 / (1 + K V_s / V_m))$$

Schomburg, Gerhard, (1929) [47]

Οι χρόνοι συγκράτησης μπορεί να διαφέρουν για διαφορετικές στήλες GC, θερμοκρασίες κλπ., Αλλά η βασική αρχή της χρωματογραφίας απαιτεί η σειρά έκλουσης από την στήλη GC να είναι σταθερή. Η μόνη περίπτωση κατά την οποία μπορεί να υπάρχουν μερικές διαφορές στη σειρά έκλουσης παρατηρείται λόγω της πολικότητας της στήλης. Οι στήλες με την ίδια πολικότητα έχουν κοινή τάξη των στοιχείων που έχουν διαφύγει. Ωστόσο, οι στήλες με διαφορετικές πολικότητες μπορεί να έχουν τεράστιες διαφορές στους χρόνους συγκράτησης του αναλυτή.

5.4 MassHunter Software

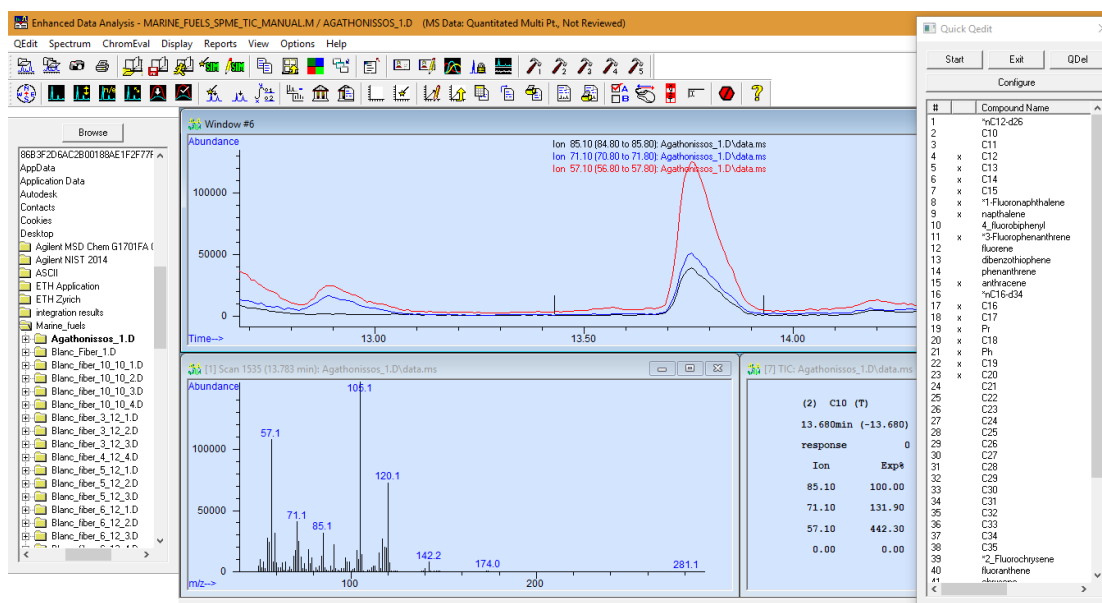
Το MassHunter είναι εμπορικό Λογισμικό που αναπτύχθηκε από την Agilent. Για το σκοπό αυτής της εργασίας θα χρησιμοποιηθεί ένα λογισμικό. Προκειμένου να μελετηθούν τα δεδομένα GC-MS των χρωματογραφημάτων, να προσδιοριστούν και να ταξινομηθούν τα νέα ευρήματα-ενώσεις, εντοπίζουμε τις περιοχές, τον χρόνο εμφάνισης, χρησιμοποιώντας ειδικά χαρακτηριστικά από το λογισμικό. Το λογισμικό που χρησιμοποιείται είναι Ποιοτική Ανάλυση B.07.00.

5.4.1 Ποιοτική ανάλυση

Όταν προστίθεται ένα σύνολο δεδομένων ενός δείγματος, αρχικά ο αναλυτής μπορεί να ζητήσει το λογισμικό να παρέχει το Ολικό Χρωματογράφημα Ιόντων (TIC), το οποίο είναι ένα άθροισμα όλων των ιόντων τα οποία καταγράφονται σε συγκεκριμένο χρόνο.

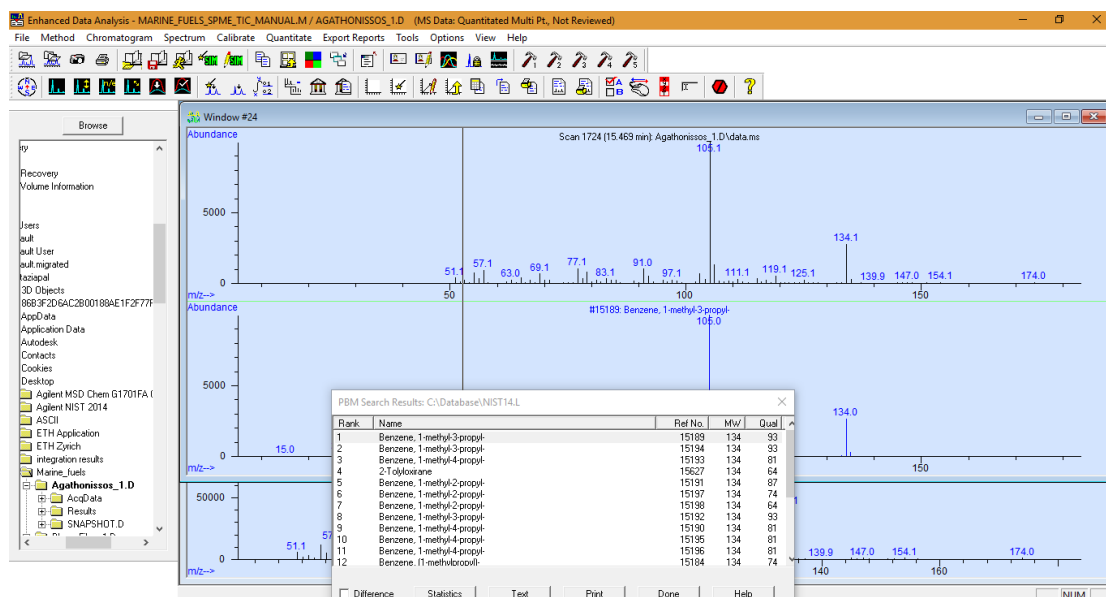
Η ενσωμάτωση αυτών των καμπυλών είναι μια συνάρτηση που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και υπολογίζει τις περιοχές κάθε κορυφής. Η μέθοδος ενσωμάτωσης είναι επιλέξιμη, αλλά για τους σκοπούς αυτής της εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το Agile_2. Ο αναλυτής είναι πάντα σε θέση να χειρίζεται το ενσωματωμένο χρωματογράφημα και να μεταβάλλει πιθανές εσφαλμένες εκτιμήσεις στο σημείο εκκίνησης και τερματισμού των κορυφών.

Ο αναλυτής πρέπει να ψάξει σε ένα συγκεκριμένο χρωματογράφημα ION (m/z) για να βρεθούν τα διαφορετικά στοιχεία. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια συνιστώσα (με μερικές εξαιρέσεις για συνυπάρχουσες ενώσεις) και όταν επιλέγεται η κορυφή, το ιστόγραμμά του MS θα εμφανιστεί στην οθόνη.



Εικόνα 5.4: Λογισμικό ποιοτικής ανάλυσης

Μελετώντας αυτό το σήμα MS (συνήθως για τις μέσες αποκρίσεις του συνολικού Δt της κορυφής), ο αναλυτής είναι σε θέση να προσδιορίσει τα συγκεκριμένα συστατικά από κάθε MS. Τα φάσματα και οι σχετικές αποκρίσεις τους είναι μοναδικές για κάθε μεμονωμένη ένωση. Όταν απαιτείται, χρησιμοποιούνται ειδικές βιβλιοθήκες για την ταυτοποίηση του κάθε συστατικού. Κάθε βιβλιοθήκη περιέχει δεδομένα MS από κάθε μεμονωμένη ένωση. Για το σκοπό αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε η βιβλιοθήκη NIST 14 (Εικόνα 5.5). Κάθε βιβλιοθήκη έχει βάση δεδομένων με φάσματα σύνθετων ενώσεων - MS και όταν ο αναλυτής ζητά την αναγνώριση μίας ένωσης μίας συγκεκριμένης κορυφής, ο αλγόριθμος στο πρόγραμμα συσχετίζει το φάσμα MS της κορυφής με τα άλλα φάσματα MS των ενώσεων από τη βιβλιοθήκη. Η ένωση από τη βάση δεδομένων με τη χαμηλότερη γεωμετρική πολυδιάστατη απόσταση των ιόντων της από τα ιόντα της άγνωστης κορυφής είναι η πιο πιθανή ένωση που αντιστοιχεί σε αυτή την άγνωστη κορυφή. Ο αναλυτής πρέπει στη συνέχεια να λάβει υπόψη τις ομοιότητες των συστατικών, όπως ισομερή, επίπεδο θορύβου και δείκτες συγκράτησης. Μετά τη διαδικασία προσδιορισμού της ένωσης, το σύνολο δεδομένων περιλαμβάνει το όνομα, το χρόνο έναρξης των κορυφών, το ιόν m/z που εξάγεται, τα MS δεδομένα φάσματος και τις σχετικές παραμέτρους των ιόντων.



Εικόνα 5.5: Βιβλιοθήκη NIST 14 - Ποιοτική Ανάλυση

5.4.2 Ολικό Χρωματογράφημα Ιόντων (TIC)

Το ολικό χρωματογράφημα ρεύματος ιόντων (TIC) αντιπροσωπεύει την αθροισμένη ένταση σε ολόκληρο το εύρος των μαζών που ανιχνεύονται σε κάθε σημείο της ανάλυσης [48],[49]. Η περιοχή είναι συνήθως αρκετές εκατοντάδες μονάδες μάζας - αριθμό φορτίων ιόντος ή περισσότερο. Σε σύνθετα δείγματα, το χρωματογράφημα TIC συχνά παρέχει περιορισμένες πληροφορίες καθώς πολλαπλοί αναλυτές εκλύονται ταυτόχρονα, αποκρύπτοντας μεμονωμένα είδη.

5.4.3 Μάζα Δευτερογενούς Ιόντος (SIM)

Η φασματομετρία μάζας δευτερογενούς ιόντος (SIMs) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική χαρακτηρισμού υλικών με υψηλή ευαισθησία, μερικές φορές στην περιοχή των μερών ανά δισεκατομμύριο, στα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα [50].

Πιο αναλυτικά πρόκειται για μια αναλυτική τεχνική που ανιχνεύει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων, όπως εκείνες που χρησιμοποιούνται σκόπιμα ως προσμείξεις και ακαθαρσίες. Μπορεί να παρέχει στοιχειώδη προφίλ βάθους σε ένα εύρος βάθους από μερικά angstroms έως δεκάδες μικρόμετρα. Το SIMs λειτουργεί με ψεκασμό (ατομική διάβρωση) της επιφάνειας του δείγματος με δέσμη ενεργών ιόντων. Τα δευτερεύοντα ιόντα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του ψεκασμού αναλύονται χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο μάζας. Αυτά τα δευτερεύοντα ιόντα μπορούν να κυμαίνονται σε συγκέντρωση από το χύδην υλικό (όπως ένα δισκίο πυριτίου) έως τα επίπεδα ιχνών υπο συγκέντρωση σε ppm [51].

5.4.4 m/z

Το M σημαίνει μάζα και το Z αντιπροσωπεύει τον αριθμό φορτίων ιόντων. Στην ανάλυση μάζας, ένα ηλεκτρόνιο λαμβάνεται από μόρια για να δημιουργηθούν απλά φορτισμένα ιόντα. Εάν αφαιρεθούν δύο ηλεκτρόνια, παράγονται διπλά φορτισμένα ιόντα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που αφαιρέθηκαν είναι ο αριθμός φόρτισης (για τα θετικά ιόντα). Ο λόγος m/z αντιπροσωπεύει μάζα διαιρεμένη με τον αριθμό φόρτισης και ο οριζόντιος άξονας σε ένα φάσμα μάζας εκφράζεται σε μονάδες m/z. Δεδομένου ότι το z είναι σχεδόν πάντα 1 με GC-MS, η τιμή m/z θεωρείται συχνά η μάζα. Το υψηλότερο ιόν μάζας ($m/z = 85$) οφείλεται σε άλφα-διάσπαση του αιθυλίου και το ιόν μάζας ($m/z = 91$) αντιστοιχεί σε μεθύλιο, φαινύλιο (C_7H_7).

Κεφάλαιο 6^ο

Περιγραφή πειραματικών μεθοδολογιών

6.1 Εισαγωγή

Σκοπός αυτής της ενότητας είναι η περιγραφή της διεξαγωγής των μετρήσεων των ιδιοτήτων των ναυτιλιακών καυσίμων. Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων καθώς και στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά την περίοδο Ιούλιος 2018 – Δεκέμβριος του 2018.

Πιο αναλυτικά οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν είναι:

- Μέτρηση των φυσικών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα πυκνότητα και ιξώδες σε 9 δείγματα μαζούτ και σε 2 δείγματα ντήζελ.
- Ποιοτική ανάλυση όλων των δειγμάτων καυσίμων με Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR).
- Εντοπισμός PAHs (Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων), των Μεθυλιομένων, αρωματικών και κορεσμένων ενώσεων σε όλα τα δείγματα μαζούτ και σε 2 ντήζελ μέσω Μικροεκχύλισης Στερεής Φάσης και ανάλυσης τους με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας (GC-MS)

6.2 Παραλαβή Καυσίμων

Το Εργαστήριο προμηθεύτηκε 17 δείγματα υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ) από την Lloyd's Register S.A και 20 δείγματα αποσταγματικών Ναυτιλιακών Καυσίμων (ντήζελ), από ναυτιλιακή εταιρία.

6.3 Περιγραφή των μεθοδολογιών που πραγματοποιήθηκαν

6.3.1 Μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας

6.3.1.1 Περιγραφή συσκευής Stabinger SVM 3000.

Μέσω της συσκευής Stabinger SVM 3000 πραγματοποιήθηκε μέτρηση ιξώδους και πυκνότητας 9 δειγμάτων (7 μαζούτ και 2 ντήζελ). Η συσκευή λειτουργεί σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 7042.



Εικόνα 6.1: Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000 του Εργαστηρίου Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

6.3.1.2 Μέτρηση ιξώδους και κινηματικού ιξώδους.

Το ιξωδόμετρο χρησιμοποιεί ένα σύστημα μέτρησης περιστροφικού ομοαξονικού κυλίνδρου. Ένας σωλήνας ο οποίος γεμίζει πλήρως με το προς μέτρηση δείγμα περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα κατά τον άξονα x. Μέσα στον σωλήνα υπάρχει ένας κύλινδρος (ρότορας) ο οποίος είναι φτιαγμένος από υλικό μικρής πυκνότητας και συγκρατείται από τις φυγοκεντρικές δυνάμεις του δείγματος το οποίο είναι υψηλότερης πυκνότητας, στον άξονα περιστροφής του, από ένα μαγνήτη που βρίσκεται μόνιμα στο κέντρο του ρότορα και προκαλεί ρεύματα γύρω από το περίβλημα χαλκού και από ένα μαλακό μεταλλικό δακτύλιο γύρω από το σωλήνα με σκοπό να συγκρατεί τον ρότορα στην διαμήκη θέση του καθ'όλη τη διάρκεια των

περιστροφών. Επομένως το σύστημα λειτουργεί χωρίς τριβή όπως ισχύει και για περιστροφικά ιξωδόμετρα.

Καθώς ο σωλήνας περιστρέφεται, περιστρέφεται και ο ρότορας με το δείγμα με την ίδια ταχύτητα και φορά. Όπως όμως ήδη αναφέρθηκε ο μαγνήτης δημιουργεί ρεύματα στο χαλκό τα οποία επιβραδύνουν τον ρότορα. Αυτές οι δύο ροπές, η μία που είναι επιβραδυντική και η άλλη λόγω αδράνειας, μπορούν να μετρήσουν το δυναμικό ιξώδες.

Η ίδια συσκευή ωστόσο μπορεί να μετρήσει και την πυκνότητα των δειγμάτων. Διαιρώντας το δυναμικό ιξώδες με την πυκνότητα υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες μέσω του τύπου

$$\text{Κινηματικό Ιξώδες} = \frac{\text{Δυναμικό Ιξώδες}}{\text{Πυκνότητα}}.$$

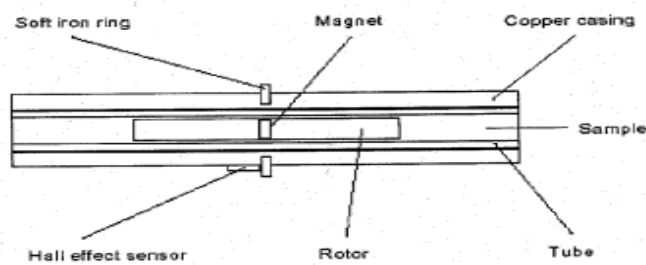


FIG. 1 Viscosity Cell

Σχήμα 6.1: Κελί μέτρησης ιξώδους

6.3.1.3 Μέτρηση πυκνότητας

Ο αναλυτής ψηφιακής πυκνότητας χρησιμοποιεί ένα δοκιμαστικό σωλήνα δειγματοληψίας σχήματος U και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης συχνότητας.

6.3.1.4 Διαδικασία μέτρησης

1. Τοποθετούμε τα δείγματα μαζί στον φούρνο για 10 λεπτά προκειμένου να θερμοστατηθούν στους 40°C και να ομογενοποιηθούν.
2. Πραγματοποιείται ρύθμιση της εσωτερικής θερμοκρασίας ελέγχου στην επιθυμητή θερμοκρασία μέτρησης του οργάνου. (50°C και 100°C)
3. Πρέπει να βεβαιωθούμε ότι τα δοχεία μέτρησης είναι καθαρά και στεγνά.
4. Γεμίζουμε με 5 mL του δείγματος την σύριγγα. Η σύριγγα πρέπει να γεμίσει ολόκληρη. Πιέζοντας με αργό ρυθμό, ρίχνουμε και τα 5mL του δείγματος στα δοχεία μέτρησης ώστε να

γεμίσουν τα σωληνάκια, προσέχοντας να μην εισέλθει αέρας. Αφήνουμε την σύριγγα στο άνοιγμα εισαγωγής και ξεκινάμε τη μέτρηση. Περιμένουμε να δείξει το όργανο ότι ο προσδιορισμός είναι έγκυρος και καταγράφουμε τις τιμές.

7. Αφαιρούμε το δείγμα. Ξεκινάμε τη λειτουργία του μοτέρ για τουλάχιστον 10 δευτερόλεπτα. Για λιγότερο διαλυτά δείγματα, παρατείνουμε το χρονικό διάστημα και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία. Στην συνέχεια ξεπλένουμε τα δοχεία μέτρησης με διαλύτη (τολουόλιο και εξάνιο) ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα καυσίμου και με την εισαγωγή ξηρού αέρα ή αζώτου έως ότου αφαιρεθεί το τελευταίο ίχνος διαλύτη είτε μέσω σύριγγας, είτε μέσω του σωλήνα παροχής αέρα του οργάνου στεγνώνουμε τα δοχεία μέτρησης. Πρέπει να σιγουρευτούμε ότι τα δοχεία μέτρησης είναι καθαρά και στεγνά ελέγχοντας εάν η πυκνότητα του αέρα είναι μικρότερη από 0.0020 g/mL. Εάν η τιμή υπερβαίνει αυτό το όριο επαναλαμβάνεται η διαδικασία αυτή.

6.3.2 Ποιοτικός έλεγχος με Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier με κελί ATR

6.3.2.1 Περιγραφή Φασματόμετρου FT-IR

Ένα κοινό φασματόμετρο FTIR όπως αναφέρεται αναλυτικά και απεικονίζεται (βλ. Σχήμα 4.5) στο κεφάλαιο 4, αποτελείται από μια πηγή, ένα συμβολόμετρο, έναν εισαγωγέα, έναν ανιχνευτή, έναν ενισχυτή, ένα μετατροπέα A/D και έναν υπολογιστή. Η πηγή παράγει ακτινοβολία η οποία διέρχεται από το δείγμα μέσω του συμβολόμετρου και φτάνει στον ανιχνευτή. Στη συνέχεια το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα από τον ενισχυτή και του μετατροπέα από αναλογικό σε ψηφιακό, αντίστοιχα. Τελικά, το σήμα μεταφέρεται σε έναν υπολογιστή στον οποίο διεξάγεται μετασχηματισμός Fourier.

6.3.2.2 Διαδικασία που ακολούθησε στο εργαστήριο

Στο εργαστήριο η μέθοδος FTIR χρησιμοποιήθηκε για τη συγκριτική αποτίμηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων ναυτιλιακών καυσίμων σε κορεσμένα και αρωματικά συστατικά με βάση την απορρόφηση των χαρακτηριστικών τους ομάδων μεθυλίου, μεθυλενίου και αρωματικών σε συγκεκριμένα μήκη κύματος.

Χρησιμοποιήσαμε την φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) με κελί ATR και λάβαμε τα φάσματα 37 ναυτιλιακών δειγμάτων (μαζούτ και ντήζελ). Τα δείγματα αυτά εξετάστηκαν σε ένα εύρος μήκους κύματος από 4000cm^{-1} - 650cm^{-1} . Για την απόκτηση του φάσματος απορρόφησης για

κάθε δείγμα ξεχωριστά χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα ATR όπου η λειτουργία της αναφέρεται αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Αναλυτικά:

1. Η κυψελίδα ATR εισάγεται στο FT-IR ώστε να αποκτήσουμε ένα φάσμα ως background πριν την εισαγωγή του πρώτου δείγματος.
2. Με μία γυάλινη ράβδο προσθέτουμε το δείγμα στην κυψέλη γεμίζοντας την μέχρι τις εσοχές (στην περίπτωση που το δείγμα είναι αραιό όπως ντήζελ χρησιμοποιείται μικρή πιπέτα και πουάρ).
3. Τοποθετώντας ένα καπάκι εισάγουμε την κυψέλη ATR στο FT-IR.
4. Μέσω του προγράμματος Spectra, σε ένα υπολογιστή ρυθμίζουμε το εύρος μήκους κύματος στο οποίο θέλουμε να λάβουμε το φάσμα (4000cm^{-1} - 650cm^{-1}) και προσθέτουμε και το όνομα του δείγματος.
5. Λαμβάνουμε το φάσμα του δείγματος που περιγράφει την απορρόφηση σε συνάρτηση με το μήκος κύματος.
6. Αφαιρούμε την κυψελίδα από το FT-IR και την καθαρίζουμε καλά με διαλύτες όπως χλωροφόρμιο, εξάνιο και τολουόλιο για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του καυσίμου.
7. Στην συνέχεια μέσω παροχής αέρα στεγνώνουμε καλά την κυψελίδα ATR.
8. Για την εισαγωγή του επόμενου δείγματος επαναλαμβάνεται η ίδια ακριβώς διαδικασία.

Παρακάτω παρατίθεται στην Εικόνα 6.2 το όργανο υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) του εργαστηρίου Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και στην Εικόνα 6.3 η κυψέλη ATR.



Εικόνα 6.2: Όργανο υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) του Εργαστηρίου Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 6.3: Κελί ATR

6.3.3 Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) και ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας (GC-MS)

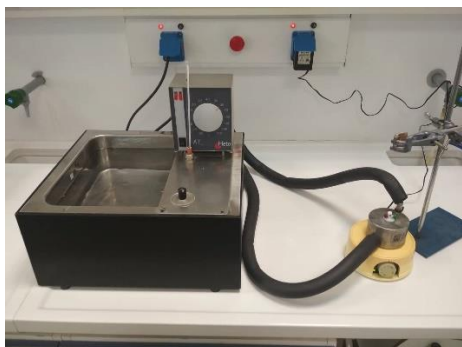
6.3.3.1 Λειτουργία Οργάνων

Μέσω της συσκευής SPME (Μικροεκχύλιση στερεής φάσης) η οποία αποτελεί μία απλή και συγχρόνως αποτελεσματική τεχνική δειγματοληψίας εκχύλισης στερεής φάσης απορροφώνται οι πτητικές και οι ημι-πτητικές ενώσεις από 19 δείγματα ναυτιλιακών καυσίμων (17 μαζούτ και 2 ντήζελ), μέσω μιας ίνας επικαλυμμένης με μία φάση εκχύλισης, η οποία μπορεί να είναι ένα υγρό (πολυμερές) ή ένα στερεό (προσροφητικό). Στην συγκεκριμένη περίπτωση η ίνα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από Polyacrylate (85μm). Στην συνέχεια αφού πραγματοποιήθηκε απορρόφηση από κάθε δείγμα οι ενώσεις που έχουν απορροφηθεί από το SPME εκροφώνται στο GC-MS (Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας). Οι ενώσεις που εξέρχονται από τη στήλη GC διασπώνται σε ρεύμα ηλεκτρονίων (70eV). Δημιουργούνται φορτισμένα θραύσματα τα οποία ανιχνεύονται και λαμβάνεται το χρωματογράφημα του κάθε δείγματος. Το χρωματογράφημα που λαμβάνεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση του μορίου.

6.3.3.2 Διαδικασία ανάλυσης

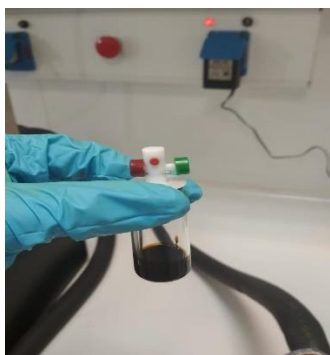
1. Πραγματοποιείται εκρόφηση στο GC της καθαρής ίνας (blanc fiber) μέσω του SPME, για 5 λεπτά προκειμένου να βεβαιωθούμε ότι δεν υπάρχουν υπολείμματα απο προηγούμενη χρήση.
2. Το SPME αφήνεται για 20min να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
3. Μέσω του προγράμματος MassHunter, με τη χρήση υπολογιστή η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 40°C με βήμα 5°C / min, μέχρι τους 280°C.
4. Πραγματοποιείται αναμονή 48min μέχρι να ολοκληρωθεί η μέτρηση και να εμφανιστεί το φάσμα της blanc fiber.

5. Το GC-MS πριν από την επόμενη χρήση αφήνεται να επανέλθει στους 40°C.
6. Το δείγμα στο δοχείο του θερμαίνεται για 10min στους 60°C, πριν τη δειγματοληψία σε υδρόλουτρο (Εικόνα 6.4).



Εικόνα 6.4: Υδρόλουτρο

7. Το δείγμα εισάγεται με πιπέτα και πουάρ σε φυαλλίδιο το οποίο περιέχει μικρό μαγνήτη, η μάζα του οποίου έχει μηδενιστεί (Εικόνα 6.5).



Εικόνα 6.5: Φιαλίδιο δείγματος με μαγνητάκι.

8. Ζυγίζεται ώστε να είναι περίπου 1.5g και κλείνεται αεροστεγώς με ειδικό καπάκι για εισαγωγή SPME.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι μάζες που προέκυψαν από την ζύγιση των φυαλιδίων για κάθε δείγμα (Πίνακας 6.1).

Samples	Mass
S1	1.5027 g
S2	1.5881 g
S3	1.7690 g
S4	1.6145 g
S5	1.5461 g
S6	1.6224 g
S7	1.5821 g

S8	1.6560 g
S9	1.8949 g
S10	1.6027 g
S11	1.5527 g
S12	1.6632 g
S13	1.5085 g
S14	1.6845 g
S15	1.6137 g
S16	1.5795 g
S17	1.5370 g
S18	1.6309 g
S19	1.5467 g

Πίνακας 6.1: Μάζες δειγμάτων που μετρήθηκαν στον εργαστήριο

9. Θερμοστατείται για 10min μέσω ειδικής βάσης και ταυτόχρονα αναδεύεται μέσω του μαγνήτη (Εικόνα 6.6).



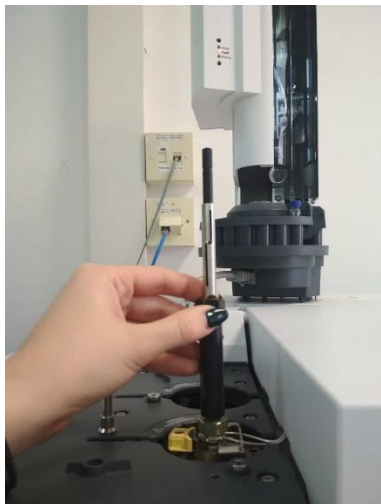
Εικόνα 6.6: Θερμοστάτηση δείγματος

10. Μόλις ολοκληρωθεί η θερμοστάτηση ανοίγεται το πόμα μέσω ειδικού μοχλού που διαθέτει και γίνεται εισαγωγή του SPME, κατεβάζοντας προσεκτικά την ίνα.
11. Πραγματοποιείται ρόφηση 20min (Εικόνα 6.7).



Εικόνα 6.7: Ρόφηση με SPME.

12. Μόλις ολοκληρωθεί η ρόφηση πραγματοποιείται εκρόφηση εισάγωντας το SPME στο GC-MS για 5min (Εικόνα 6.8).



Εικόνα 6.8: Εκρόφηση στην στήλη GC.

13. Μετά το πέρας των 5min το SPME αφήνεται να παγώσει πριν την επόμενη χρήση του.
14. Μέσω του προγράμματος MassHunter ελέγχουμε την θερμοκρασία η οποία αυξάνεται από τους 40°C με βήμα 5°C / min, μέχρι τους 280°C.
15. Πραγματοποιείται αναμονή 48min μέχρι να ολοκληρωθεί η μέτρηση και να εμφανιστεί το φάσμα του δείγματος.
16. Το GC-MS πριν από την επόμενη χρήση αφήνεται να παγώσει και η θερμοκρασία να επανέλθει στους 40°C.
17. Για την εισαγωγή του επόμενου δείγματος επαναλαμβάνονται τα ίδια ακριβώς βήματα.

Κεφάλαιο 7^ο

Αποτελέσματα και Ανάλυση Αποτελεσμάτων

7.1 Φυσικές Ιδιότητες

7.1.1 Εισαγωγή

Ακολουθώντας τις μεθοδολογίες που περιγράφηκαν παραπάνω πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 6, 7 δειγμάτων υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ) και 2 αποσταγματικών (ντήζελ). Πιο συγκεκριμένα στο εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ιξώδους, κινηματικού ιξώδους και πυκνότητας 9 συνολικά δειγμάτων, σε θερμοκρασίες 50°C και 100°C για επτά δείγματα μαζούτ και σε θερμοκρασίες 15°C και 40°C για δύο δείγματα ντήζελ. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε και εντοπισμός υπάρχοντων στοιχείων (μετάλλων και αμετάλλων) στα επτά δείγματα υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων. Τα αποτελέσματα αυτά παρατίθενται αναλυτικά στους παρακάτω πίνακες.

7.1.2 Αποτελέσματα

samples	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
V50 (mPa *s)	444.51	530.58	500.38	487.85	658.54	623.30	506.38
density 50 (gr/cm3)	0.9246	0.9380	0.9516	0.9690	0.9697	0.9447	0.9688
Adv.density (gr/cm3)	0.9903	0.9900	0.9810	0.9890	0.9890	0.9903	0.9890
Adv.vis (mPa *s)	350.0	330.0	N/S	346.6	360.0	325.1	346.6
Adv.sulphur (%)	2.50	2.30	N/S	2.45	2.80	3.33	2.45
Sulphur level	HIGH	HIGH	HIGH	HIGH	HIGH	HIGH	HIGH
Tested Density (gr/cm3)	0.9897	0.9863	0.9733	0.9893	0.9875	0.9905	0.9887
CCAI	852	848	835	851	849	852	851
Water (%)	0.15	0.15	0.20	0.10	0.15	0.10	0.10
Fpt (°C)	71	71	71	71	71	71	71
Sulphur (%)	2.42	2.20	1.31	2.16	2.53	3.30	2.27
PPT (°C)	-3	-3	-3	-3	0	-6	3
GSE (MJ)	42.65	42.79	43.29	42.77	42.65	42.36	42.74

NSE (MJ)	40.35	40.48	40.92	40.47	40.36	40.09	40.44
Total sediment (%)	0.03	0.03	0.01	0.08	0.01	0.02	0.03
MCR (%)	13.39	13.16	11.46	12.49	14.22	13.41	15.66
TAN (mg)	0.00	0.24	2.19	0.39	0.35	0.12	0.34
Ash (%)	0.070	0.460	0.054	0.064	0.054	0.062	0.060
Material type	HFO	HFO	HFO	HFO	HFO	HFO	HFO
Computed grade	RMG380	RMG380	RMG380	RMG380	RMG380	RMG380	RMG380
Overall Ir outcome	AMBER	GREEN	AMBER	AMBER	AMBER	GREEN	AMBER

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα φυσικών Ιδιοτήτων για τα επτά δείγματα υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ).

Samples	Aluminim	Silicon	AlSi	Ca	Phosphorus	Zn	V	Na	Fe	Mg	K	Pb	N
S1	22	20	42	11	4	6	143	15	24	1	1	1	19
S2	15	21	36	13	4	10	91	23	27	1	2	1	30
S3	7	6	13	39	4	4	140	9	11	1	1	1	36
S4	25	24	49	11	3	18	115	17	41	1	1	1	34
S5	22	26	48	13	3	13	132	17	39	1	2	1	38
S6	14	15	29	9	1	1	227	13	8	1	1	1	26
S7	27	23	50	9	2	13	120	16	41	1	4	1	41

Πίνακας 7.2 : Περιεκτικότητες στοιχείων των 7 υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ).

name	S8		S9	
temperature	15°C	40°C	15°C	40°C
Viscosity (mPa *s)	55.866	28.863	62.538	31.322
Kinematic Viscosity (mm)	65.485	34.532	73.316	37.481
density (g/cm^3)	0.8531	0.8358	0.8530	0.8357

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα πυκνότητας, ιξώδους και κινηματικού ιξώδους για τα δύο δείγματα αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων (ντήζελ).

7.1.3 Ανάλυση Αποτελεσμάτων

7.1.3.1 Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας μεθόδου ανάλυσης είναι ο ποιοτικός έλεγχος των φυσικών ιδιοτήτων υπολειμματικών και αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων για τον προσδιορισμό της πιθανής επιμόλυνσης και η σύγκριση τους με τις προδιαγραφές κατά ISO 8217: 2017 όπου

δίνονται οι κατηγορίες καυσίμων ανάλογα με την εφαρμογή και τις ιδιότητες. Τα αποτελέσματα έχουν συγκεντρωθεί, αξιολογηθεί και παρακάτω παρατίθενται ορισμένα συμπεράσματα τα οποία παρουσιάζονται ανά πειραματική διαδικασία.

7.1.3.2 Πυκνότητα και ιξώδες

Η μεταβολή της πυκνότητας με το ποσοστό επιμόλυνσης του μίγματος είναι γραμμική. Οι πυκνότητες των συστατικών των δειγμάτων είναι αρκετά κοντινές επομένως η διαφορά δεν είναι μεγάλη.

Οι διαφορές των τιμών ιξώδους είναι αρκετά υψηλές ανάμεσα στα διάφορα δείγματα και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ορισμένα δείγματα να ξεπερνούν τα όρια ιξώδους των κατηγοριών σύμφωνα με τις προδιαγραφές κατά ISO 8217-2017 και να εισέρχονται στην υψηλότερου ιξώδους επόμενη κατηγορία. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται αναλυτικά τα καύσιμα και οι κατηγορίες τις οποίες πληρεί το καθένα ξεχωριστά.

7.1.3.2.1 Για υπολειμματικά ναυτιλιακά καύσιμα

Κινηματικό ιξώδες (50°C)

Τα επτά δείγματα Μαζούτ με κριτήριο το μετρούμενο κινηματικό τους ιξώδες στους 50°C συγκαταλέγονται στην κατηγορία του ISO 8217: 2017, RMG και RMK, ενώ είναι εκτός των κατηγοριών RMA, RMB, RMD και RME. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα 1 (S1) είναι εντός της κατηγορίας RMG500, RMG700 και RMK500, RMK700 ενώ σύμφωνα με το εύρος τιμών παρατηρείται ότι είναι εκτός των κατηγοριών RMG180, RMG380 και RMK380. Τα υπόλοιπα 6 δείγματα ανήκουν μόνο στις κατηγορίες RMG700 και RMK700.

Πυκνότητα (15°C) (kg/m³)

Το δείγματα S1 με τιμή πυκνότητας 924.6 (kg/m³), S2 με τιμή 938.0 (kg/m³), S3 με τιμή 951.6 (kg/m³) και S6 με τιμή 944.7 (kg/m³) συγκαταλέγονται σε όλες τις κατηγορίες του πίνακα 2 (βλ. Πίνακα 2.5) των υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων του ISO 8217-2017 εκτός της κατηγορίας RMA. Τέλος τα δείγματα S4 με τιμή 969.0 (kg/m³), S5 με τιμή 967.7 (kg/m³) και

S7 με τιμή 968.8 (kg/m³) συγκαταλέγονται σε όλες τις κατηγορίες του πίνακα εκτός των κατηγοριών RMA και RMB.

7.1.3.2.2 Για αποσταγματικά ναυτιλιακά καύσιμα

Κινηματικό ιξώδες (40°C)

Έχουμε δύο δείγματα αποσταγματικά, το S8 και S9 με κινηματικά ιξώδη που φαίνονται στον παραπάνω πίνακα μετρήσεων. Και τα δύο δείγματα σύμφωνα με τις τιμές ιξώδους δεν κατατάσσονται σε καμία κατηγορία των αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων (DMX, DMA, DMZ, DMB), όπως αυτές διαμορφώνονται από τον Πίνακα 1 (Βλ. Πίνακα 2.4) του ISO 8217-2017.

Πυκνότητα (15°C)

Οι πυκνότητες των δύο αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων (S8: 853.1 kg/m³, S9: 853.0 kg/m³) βρίσκονται εντός των ορίων που περιγράφει η κάθε κατηγορία (Πίνακας 2.5) (DMX, DMA, DMZ, DMB).

7.1.3.3 Δείκτης Αρωματικότητας (CCAI)

Όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό επιμόλυνσης τόσο βελτιώνεται ο δείκτης αρωματικότητας. Η μείωση του CCAI μπορεί να φτάσει ακόμα και τις 10 μονάδες μεταξύ ενός 100% καυσίμου βάσης και ενός μίγματος καυσίμου βάσης με 20% ULO. Η ένδειξη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική και συγκεκριμένα στην περίπτωση που είναι γνωστό το καύσιμο βάσης. Εξίσου σημαντικό είναι ότι ο δείκτης αρωματικότητας με το ποσοστό επιμόλυνσης παρουσιάζουν γραμμικότητα. Χαμηλό CCAI δεν συνεπάγεται και απουσία ULO.

Οι τιμές του δείκτη αρωματικότητας για τα επτά υπολειμματικά ναυτιλιακά καύσιμα για τα οποία έχουμε πραγματοποιήσει μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων τους σε γενικές γραμμές πληρούν τις προϋποθέσεις του ISO 8217: 2017. Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα S2, S3, S5 μπορούν να καταταχθούν σε όλες τις κατηγορίες των υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων καθώς οι τιμές του δείκτη αρωματικότητας για τα συγκεκριμένα καύσιμα (848, 835 και 849 αντίστοιχα) βρίσκονται εντός του εύρους τιμών σύμφωνα με τον Πίνακα 2 κατά ISO (βλ. Πίνακα 2.5). Τέλος τα ναυτιλιακά δείγματα S1, S4, S6 και S7 ανήκουν σε όλες τις κατηγορίες

του πίνακα των υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων εκτός της κατηγορίας RMA και οι τιμές τους είναι (852, 851, 852 και 851 αντίστοιχα).

7.1.3.4 Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)

Το σημείο ανάφλεξης για όλα τα καύσιμα, εκτός από το DMX, ορίζεται ως ελάχιστο στους 60°C σύμφωνα με τη διεθνή σύμβαση για την ασφάλεια ζωής στη θάλασσα.

Τα υπολειμματικά καύσιμα έχουν τη δυνατότητα να παράγουν μια εύφλεκτη ατμόσφαιρα σε ένα κεντρικό χώρο της δεξαμενής, ακόμα και όταν αποθηκεύονται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το μετρούμενο σημείο ανάφλεξης. Επομένως, απαιτούνται κατάλληλες προφυλάξεις για την ασφάλεια του πλοίου και του προσωπικού. Πληροφορίες και συμβουλές σχετικά με την προφύλαξη και τα μέτρα δίνονται σε αναφορές.

Το σημείο ανάφλεξης δεν είναι φυσική σταθερά, αλλά εξαρτάται από τη μέθοδο δοκιμής, τη συσκευή και τη διαδικασία που χρησιμοποιείται.

Το σημείο ανάφλεξης των καυσίμων στον Πίνακα 2 (βλ. Πίνακας 2.5) θα έπρεπε να καθορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 2719, διαδικασία B.

Οι τιμές του σημείου ανάφλεξης για τα επτά υπολειμματικά ναυτιλιακά καύσιμα (μαζούτ) βρίσκονται εντός του εύρους τιμών όλων των κατηγοριών του Πίνακα 2 του ISO 8217-2017 (βλ. Πίνακας 2.5) καθώς η ελάχιστη τιμή ώστε να πληρούνται οι προδιαγραφές κατηγοριοποίησης πρέπει να είναι 60 και όλα τα καύσιμα έχουν τιμή ίση με 71.

7.1.3.5 Θείο και προσμίξεις

Δοκιμή θείου για τα καύσιμα που περιέχουν FAME (Fatty Acid Methyl Esters) ως μη καθιερωμένη με τη μέθοδο δοκιμής ISO 8754 και ISO 14596 τη στιγμή της σύνταξης αυτού του διεθνούς προτύπου. Η ακρίβεια του θείου για τα καύσιμα απόσταξης που περιέχουν FAME έχει δημοσιευθεί για τη μέθοδο δοκιμής ASTM D4294.

Η μέθοδος δοκιμής αναφοράς είναι ISO 8754 για τις βαθμίδες DM, RM και ASTM D4294 για DF βαθμούς.

Σε περίπτωση διαφωνίας σχετικά με την περιεκτικότητα σε θείο, όλα τα μέρη συμφωνούν, πριν από τη διενέργεια συμπληρωματικών δοκιμών με το ίδιο υλικό αναφοράς πιστοποιημένο με θείο.

Τα επίπεδα του θείου και στα επτά ναυτιλιακά δείγματα μαζούτ χαρακτηρίζεται ως υψηλό.

7.1.3.6 Ολικός Αριθμός Οξέος (TAN)

Το καύσιμο πρέπει να είναι ελεύθερο από ανόργανα οξέα και πρέπει να εξετάζεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D664. Οι τιμές του ολικού αριθμού οξύτητας για τα επτά υπολειμματικά ναυτιλικά δείγματα είναι εντός του εύρους τιμών που περιγράφεται από το πρότυπο ISO 8217: 2017. Δηλαδή τα δείγματα αυτά είναι δυνατόν να ανήκουν σε όλες τις κατηγορίες καυσίμων (RMA, RMB, RMD, RME, RMG, RMK) του Πίνακα 2 του ISO 8217: 2017 (βλ.Πίνακας 2.5).

7.1.3.7 Ολικό Ίζημα (Total Sediment)

Στην περίπτωση των αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων εάν η εμφάνιση των κατηγοριών DMB ή DMF δεν εκτιμάται ως καθαρή και διαυγή, το ολικό ίζημα προσδιορίζεται με τη μέθοδο δοκιμής ISO 10307-1 και ονομάζεται υφιστάμενο ολικό ίζημα.

Στην περίπτωση των εφτά μετρημένων στο εργαστήριο υπολλειμματικών ναυτιλιακών δειγμάτων παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός ορίων σε όλες τις κατηγορίες καυσίμων, επομένως πληρούν τις προϋποθέσεις των υπολλειμματικών καυσίμων που έχουν οριστεί από το ISO 8217: 2017 και παρατίθενται στον Πίνακα 2 (βλ.Πίνακας 2.5) σύμφωνα με με την εφαρμογή και τις ιδιότητες τους.

7.1.3.8 Θερμοκρασία σημείου Ροής

Οι μέγιστες θερμοκρασίες της κάθε κατηγορίας υπολλειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων κατά την διάρκεια του χειμώνα και του καλοκαιριού παρατίθενται στον πίνακα 2 (βλ.πίνακα 2.5) του ISO. Πιο αναλυτικά τα επτά υπολλειμματικά ναυτιλιακά δείγματα για τα οποία έχουμε πραγματοποιήσει μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων τους στο εργαστήριο, πληρούν όλες τις προδιαγραφές, δηλαδή κατά την διάρκεια του καλοκαιριού όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός ορίων σε όλες τις κατηγορίες καυσίμων ενώ κατά την διάρκεια του χειμώνα όλα τα δείγματα βρίσκονται επίσης εντός ορίων εκτός του δείγματος 7 του οποίου η τιμή του σημείου ροής δεν βρίσκετα εντός των ορίων των κατηγοριών RMA, RMB.

7.1.3.9 Νερό (volume %)

Samples	RMA	RMB	RMD	RME	RMG	RMK
S1: 0.15	-	OK	OK	OK	OK	OK
S2: 0.15	-	OK	OK	OK	OK	OK
S3: 0.20	-	OK	OK	OK	OK	OK
S4: 0.10	-	OK	OK	OK	OK	OK
S5: 0.15	-	OK	OK	OK	OK	OK
S6: 0.10	-	OK	OK	OK	OK	OK
S7: 0.10	-	OK	OK	OK	OK	OK

Πίνακας 7.4: Συμβατότητα καυσίμων (μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την συγκέντρωσή τους σε H₂O (νερό).

Στον παραπάνω πίνακα απεικονίζονται οι όγκοι του νερού για κάθε δείγμα υπολειμματικού καυσίμου που μετρήθηκε στο εργαστήριο. Επειδή οι τιμές αυτές βρίσκονται εντός ορίων σύμφωνα με τον πίνακα των φυσικών ιδιοτήτων των υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (βλ. Πίνακας 2.5) συμπεραίνουμε ότι ανήκουν σε όλες τις κατηγορίες του πίνακα 2 του ISO.

7.1.3.10 Τέφρα (mass %)

Samples	RMA	RMB	RMD	RME	RMG	RMK
S1: 0.070	-	OK	OK	OK	OK	OK
S2: 0.460	-	-	-	-	-	-
S3: 0.054	-	OK	OK	OK	OK	OK
S4: 0.064	-	OK	OK	OK	OK	OK
S5: 0.054	-	OK	OK	OK	OK	OK
S6: 0.062	-	OK	OK	OK	OK	OK
S7: 0.060	-	OK	OK	OK	OK	OK

Πίνακας 7.5: Συμβατότητα καυσίμων (μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την περιεκτικότητά τους σε τέφρα (ash).

Σύμφωνα με τις τιμές της τέφρας που βρέθηκαν στα επτά ναυτικά δείγματα μαζούτ που εξετάστηκαν στο εργαστήριο παρατηρείται ότι κανένα δείγμα δεν βρίσκεται εντός των ορίων που έχουν τεθεί στην κατηγορία RMA, το δείγμα S2 δεν εντάσσεται σε καμία κατηγορία καυσίμων όπως αυτές ορίζονται σύμφωνα με το ISO 8217: 2017 καθώς η τιμή τους βρίσκεται

εκτός των ορίων όλων των κατηγοριών και τέλος τα υπόλοιπα 6 δείγματα πληρούν όλες τις προϋποθέσεις και έτσι σύμφωνα με τις τιμές τους μπορούν να καταταχθούν σε όλες τις κατηγορίες του Πίνακα 2.5 εκτός της κατηγορίας RMA όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

7.1.3.11 Βανάδιο (vanadium mg/kg)

Samples	RMA	RMB	RMD	RME	RMG	RMK
S1: 143	-	OK	OK	OK	OK	OK
S2: 91	-	OK	OK	OK	OK	OK
S3:140	-	OK	OK	OK	OK	OK
S4:115	-	OK	OK	OK	OK	OK
S5:132	-	OK	OK	OK	OK	OK
S6:227	-	-	-	-	OK	OK
S7:120	-	OK	OK	OK	OK	OK

Πίνακας 7.6: Συμβατότητα καυσίμων (μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την συγκέντρωσή τους σε V (βανάδιο).

Από τις τιμές του βαναδίου που μετρήθηκαν στο εργαστήριο παρατηρείται ότι κανένα από τα δείγματα δεν μπορεί να ενταχθεί στην κατηγορία RMA του Πίνακα 2.5 γιατί όλες οι τιμές είναι εκτός των ορίων που έχουν διαμορφωθεί σύμφωνα με το ISO 8217: 2017. Επίσης το δείγμα 6 (S6) πέρα του ότι δεν ανήκει στην κατηγορία RMA όπως αναφέρθηκε παραπάνω δεν ανήκει για τον ίδιο λόγο ούτε στις κατηγορίες RMB, RMD και RME αλλά μόνο στις RMG, RMK. Τέλος τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν σε όλες τις κατηγορίες πέρα του RMA.

7.1.3.12 Νάτριο (sodium mg/kg)

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετρούμενων δειγμάτων βρίσκονται σε όλες τις κατηγορίες υπολειμματικών καυσίμων (RMA, RMB, RMD, RME, RMG, RMK), εντός των ορίων που έχουν διαμορφωθεί και αναφέρονται στον Πίνακα 2 (Πίνακας 2.5) του ISO 8217: 2017.

7.1.3.13 Αλουμίνιο και Πυρίτιο (mg/kg)

Samples	AlSi	RMA	RMB	RMD	RME	RMG	RMK
S1	42	-	-	-	OK	OK	OK
S2	36	-	OK	OK	OK	OK	OK
S3	13	OK	OK	OK	OK	OK	OK
S4	49	-	-	-	OK	OK	OK
S5	48	-	-	-	OK	OK	OK
S6	29	-	OK	OK	OK	OK	OK
S7	50	-	-	-	OK	OK	OK

Πίνακας 7.7: Συμβατότητα καυσίμων (μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την συγκέντρωσή τους σε AlSi.

Τα όρια αλουμινίου και πυριτίου στον Πίνακα 2 περιορίζουν τα σωματίδια του καταλύτη σε επίπεδα στα οποία οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας καυσίμου επί του σκάφους (δεξαμενές καθίζησης, φυγοκεντρητές και φίλτρα), όταν λειτουργούν σύμφωνα με τις ορθές πρακτικές και τις διαδικασίες λειτουργίας των κατασκευαστών, αναμένεται να μειώσουν τα πρόστιμα του καταλύτη σε αποδεκτό επίπεδο στην είσοδο του κινητήρα.

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων που μετρήσαμε στο εργαστήριο βρίσκονται εντός του εύρους τιμών, όπως αυτό διαμορφώνεται από το ISO, στις κατηγορίες RME, RMG και RMK. Αντίθετα στις υπόλοιπες κατηγορίες δεν συμπεριλαμβάνονται όλα τα δείγματα καθώς οι τιμές τους δεν πληρούν τις προϋποθέσεις.

7.1.3.14 Χρησιμοποιημένο λιπαντικό (ULO)

Ασβέστιο και Φωσφόρος ή Ασβέστιο και ψευδαργύρος (mg/kg)

Το καύσιμο είναι απαλλαγμένο από ULO όταν οι συνδυασμοί ασβεστίου και ψευδαργύρου ή ασβεστίου και φωσφόρου υπερβαίνουν τα καθορισμένα επίπεδα. Για να είναι οι τιμές του ασβεστίου και του φωσφόρου που μετρήσαμε στο εργαστήριο σύμφωνες με τις προδιαγραφές του πίνακα 2 για τα υπολειμματικά ναυτιλιακά καύσιμα του ISO 8217: 2017 πρέπει να ισχύει : Calcium >30 και zinc >15 ή Calcium >30 και phosphorus >15. Με βάση τις συγκεντρώσεις που έχουν προκύψει από την ανάλυσή τους παρατηρείται ότι κανένα δείγμα δεν πληρεί τις προδιαγραφές του Πίνακα 2 (βλ. Πίνακα 2.5).

7.1.3.15 Υπολείμματα Μικροανθράκων (MCR)

Samples	RMA	RMB	RMD	RME	RMG	RMK
S1:13.39	-	-	OK	OK	OK	OK
S2:13.16	-	-	OK	OK	OK	OK
S3:11.46	-	-	OK	OK	OK	OK
S4:12.49	-	-	OK	OK	OK	OK
S5:14.22	-	-	-	OK	OK	OK
S6:13.41	-	-	OK	OK	OK	OK
S7:15.66	-	-	-	-	OK	OK

Πίνακας 7.8: Συμβατότητα καυσίμων(μαζούτ) με τις κατηγορίες των υπολειμματικών καυσίμων σύμφωνα με την περιεκτικότητά τους σε MCR (Micro Carbon Residue).

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι με βάση τις τιμές περιεκτικότητας των 7 υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων, κανένα από τα δείγματα δεν πληρεί τις προδιαγραφές που ορίζονται σύμφωνα με το ISO 8217: 2017 Πίνακας 2 (βλ.Πίνακας 2.5) όσον αφορά τις κατηγορίες καυσίμων RMA και RMB καθώς η μέγιστη τιμή σύμφωνα με το ISO για τις συγκεκριμένες κατηγορίες είναι 2.50 και 10.00 αντίστοιχα ενώ οι τιμές που μετρήθηκαν στο εργαστήριο είναι κατά πολύ μεγαλύτερες. Αντίθετα παρατηρούμε ότι όλες οι τιμές των καυσίμων βρίσκονται εντός των ορίων που αναφέρονται στις κατηγορίες RMG και RMK επομένως είναι δυνατή η καταταξή τους σε αυτές τις κατηγορίες. Τέλος στις κατηγορίες RMD και RME ανήκουν όλα τα δείγματα εκτός του δείγματος S7 που δεν ανήκει σε καμία από τις δύο αυτές κατηγορίες και του δείγματος S5 το οποίο με βάση την τιμή της περιεκτικότητας σε micro carbon residue δεν βρίσκεται εντός του εύρους τιμών που ορίζεται από το ISO για την κατηγορία RMD.

7.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ

7.2.1 Εισαγωγή

Μέσω της φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκε ανάλυση των ναυτιλιακών δειγμάτων και συγκεκριμένα, των δειγμάτων υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων μαζούτ (S1–S7). Με την ανάλυση αυτή προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων (Αμέταλλα και Μέταλλα). Από την Lloyd's Register S.A παραλάβαμε τιμές συγκεντρώσεων ορισμένων στοιχείων όπως αυτές προσδιορίστηκαν στο κεντρικό εργαστήριο

τους στην Αγγλία. Αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μία καλή σύγκριση με τις δικιές μας μετρούμενες περιεκτικότητες.

7.2.2 Αποτελέσματα

Παρακάτω (Πίνακα 7.9) παρατίθενται τα αποτελέσματα, δηλαδή οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που προσδιορίστηκαν από την Lloyd's Register, αλλά κα αυτές που προσδιορίστηκαν από τον εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης, ξεχωριστά για κάθε δείγμα. Τα δείγματα που αναλυθηκαν με XRF είναι τα S1-S7 (μαζούτ).

Method			XRF													
Samples			S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7	
Z	symbol	Elements	Lloyd's Results (ppm)	TUC Results (ppm)	Lloyd's Results (ppm)	TUC Results (ppm)	Lloyd's Results (ppm)	TUC Results (ppm)	Lloyd's Results (ppm)	TUC Results (ppm)	Lloyd's Results (ppm)	TUC Results (ppm)	Lloyd's Results (ppm)	TUC Results (ppm)	Lloyd's Results (ppm)	TUC Results (ppm)
11	Na	Sodium	1		23		9		17		17		13			
12	Mg	Magnesium			1		1		1		1		1			
13	Al	Aluminium	22		15		7		25		22		14		27	
14	Si	Silicon	20		21		6		24		26		15			
15	P	Phosphorus	4		4		4		3		3		1		2	
16	S	Sulfur	2,42		2,2		1,31		2,16				3,3			
17	Cl	Chloride														
19	K	Potassium	1		2		1		1		2		1		4	
20	Ca	Calcium	11	10	13	10	39	40	11	10	13	10	9	10	9	10
22	Ti	Titanium		2		1,7		2		5,3		10,4		3,4		2
23	V	Vanadium		313		272		873		290		633		775		266
24	Cr	Chromium		1		1		1		1		1		1		1
25	Mn	Manganese		1		2,6		4,5		2,3		3,2		1		1,3
26	Fe	Iron		39		52,4		12,1		61,1		85,2		1		47,7
27	Co	Cobalt		2,3		8		27,3		4,9		12		4,8		5,4
28	Ni	Nickel		63,5		78		239		66,4		147		117		65,4
29	Cu	Copper		1,5		2,4		2,2		1,9		4,1		1,8		1,5
30	Zn	Zinc		16		26,3		17,1		37,8		45,4		3,1		24,8
31	Ga	Gallium		0,5		0,3		0,5		0,3		0,5		0,7		0,5
32	Ge	Germanium		0,5		0,1		0,2		0,5		1		0,5		0,5
33	As	Arsenic		0,5		0,5		0,6		0,5		0,5		0,5		0,5
34	Se	Selenium		0,4		1		2,1		0,8		2		1,5		0,6
35	Br	Bromine		0,8		1,4		1,1		0,9		2,2		1,2		1
37	Rb	Rubidium		0,2		0,5		0,8		0,2		0,7		0,6		0,3
38	Sr	Strontium		0,8		1,2		1,4		0,9		1,5		1,6		0,8
39	Y	Yttrium		0,5		0,5		1,2		0,4		0,8		0,7		0,3
40	Zr	Zirconium		1		0,5		0,5		1		0,6		1		0,5
41	Nb	Niobium		0,2		1		1		1		1		1		0,4
42	Mo	Molybdenum		3,7		1,5		1,1		4,2		2,9		2,1		4,5
47	Ag	Silver		2		2		2		2		2		2		2
48	Cd	Cadmium		2		2		2		2		2		2		2
50	Sn	Tin		13,6		11,8		15,5		11,8		9,4		11,5		11,6
51	Sb	Antimony		0,9		3		3		3		3		3		3
52	Te	Tellurium		3		3		3		3		3		3		3
53	I	Iodine		3		3		3		3		3		3		3
55	Cs	Cesium		4		30,2		4		4		4		18,4		4
56	Ba	Barium		2		2		2		9,8		2		2		2
57	La	Lanthanum		2		2		2		2		2		2		2
58	Ce	Cerium		2,7		2,02		2		2		2		2		2
72	Hf	Hafnium		1		1,8		5,8		1		4,7		1		2,1
73	Ta	Tantalum		1		1		2,7		1		0,8		1		0,6
74	W	Tungsten		1		0,1		0,7		1		1		1		1
80	Hg	Mercury		0,3		0,8		2,8		0,4		2,6		1,5		0,4
81	Tl	Thallium		0,3		0		2,5		0,5		2,2		1,1		0,4
82	Pb	Lead		0,8		2,8		3,3		1,3		3,9		2,5		1
83	Bi	Bismuth		1		1,3		2,9		1		2,9		2,5		0,1
90	Th	Thorium		0,7		0,5		1		0,8		0,8		0,7		0,9
92	U	Uranium		0,3		1,1		1,8		0,4		1,9		1,2		0,3

Πίνακας 7.9: Συγκεντρώσεις των στοιχείων που προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X των δειγμάτων S1-S7.

7.2.3 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

Λόγω μη βαθμονόμησης του οργάνου για τέτοιου είδους δείγματα (ναυτιλιακά δείγματα) καταλαβαίνουμε ότι γίνεται υπερεκτίμηση των αποτελεσμάτων και δυστυχώς τα χαμηλότερα του ασβεστίου (Ca) στοιχεία, δεν μπόρεσαν να προσεγγιστούν. Ειδικά για το ασβέστιο (Ca) κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός του, με αρκετά καλή ακρίβεια όπως φαίνεται και από την σύγκριση με τις αντίστοιχες αναλύσεις της Lloyd's Register.

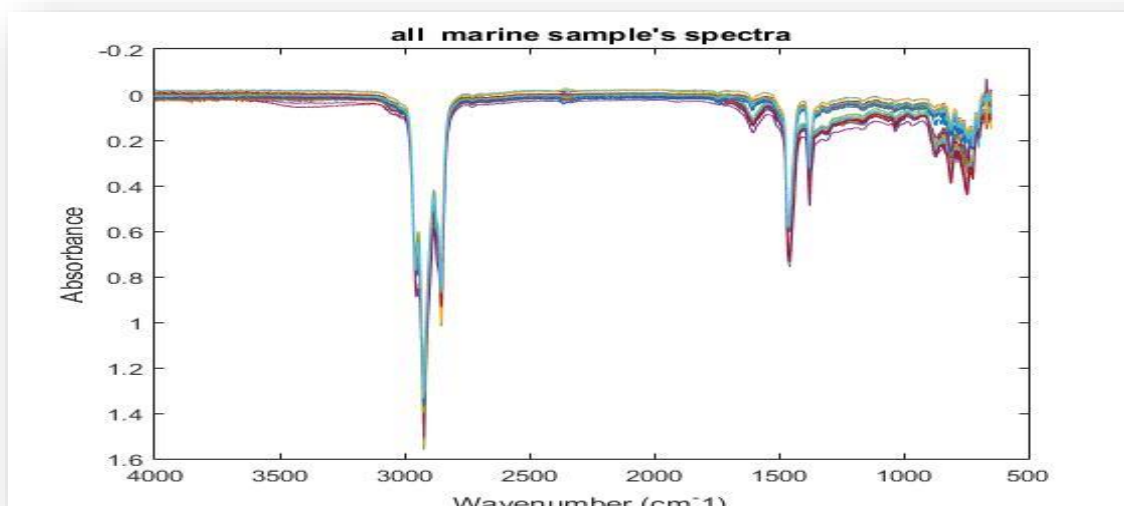
7.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού FT-IR

7.3.1 Εισαγωγή

Το FTIR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των οργανικών συστατικά όπως αλκοόλες, κετόνες, πολυμερή και οξέα. Δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση όλων των συστατικών (π.χ., οξέα) πλήρως με FTIR αλλά απαιτείται περαιτέρω ανάλυση, όπως το GC-MS. Εντούτοις, τα πολυμερή μπορούν τυπικά να ταυτοποιηθούν με τη χρήση του FTIR. Η αναγνώριση επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των προκύπτοντων φασμάτων με μια βιβλιοθήκη που περιέχει φάσματα γνωστών συστατικών.

7.3.2 Αποτελέσματα – Φάσματα

Ακολουθώντας τα βήματα που προαναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 5 μέσω της ανάλυσης των δειγμάτων με FT-IR και του προγράμματος Spectra σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, λαμβάνονται τα ακόλουθα φάσματα (Σχήμα 7.1) όπου αποτελούν απεικόνιση της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος (4000cm^{-1} - 650cm^{-1}).

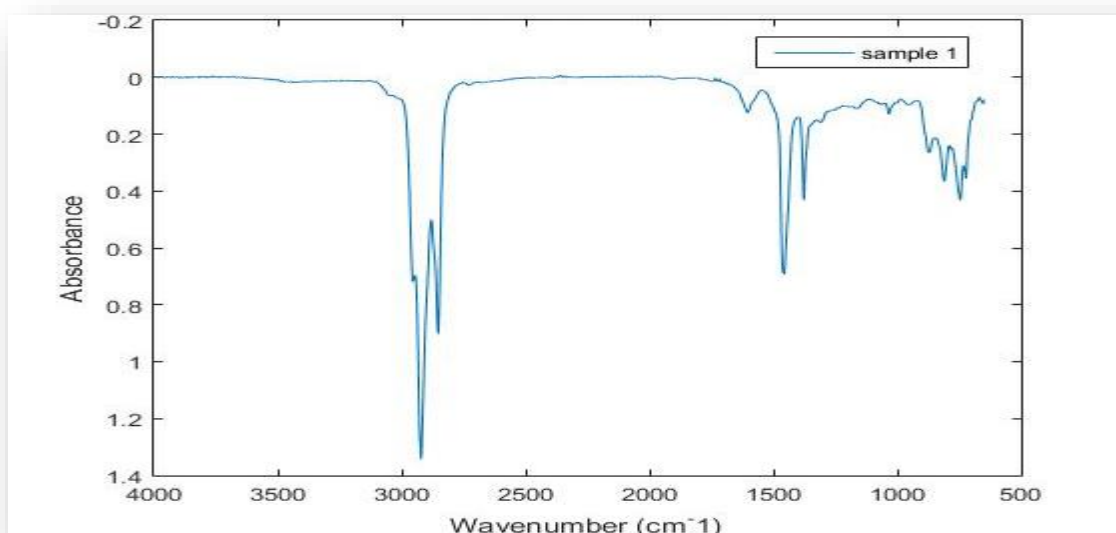


Σχήμα 7.1: Φάσματα που λήφθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας FTIR για 37 συνολικά ναυτιλιακά δείγματα (20 ντήζελ και 18 μαζούτ) καθώς και τα επαναληπτικά των δειγμάτων S1 και S3.

Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα ξεχωριστά για κάθε δείγμα.

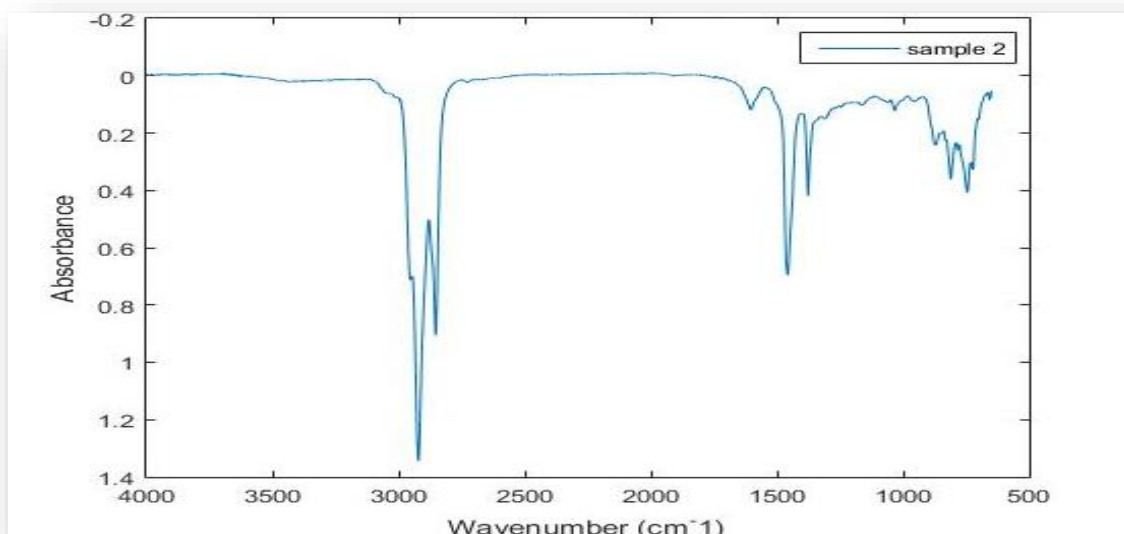
7.3.2.1 Δείγματα υπολειμματικών Ναυτιλιακών Καυσίμων

Για το δείγμα S1 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.2).



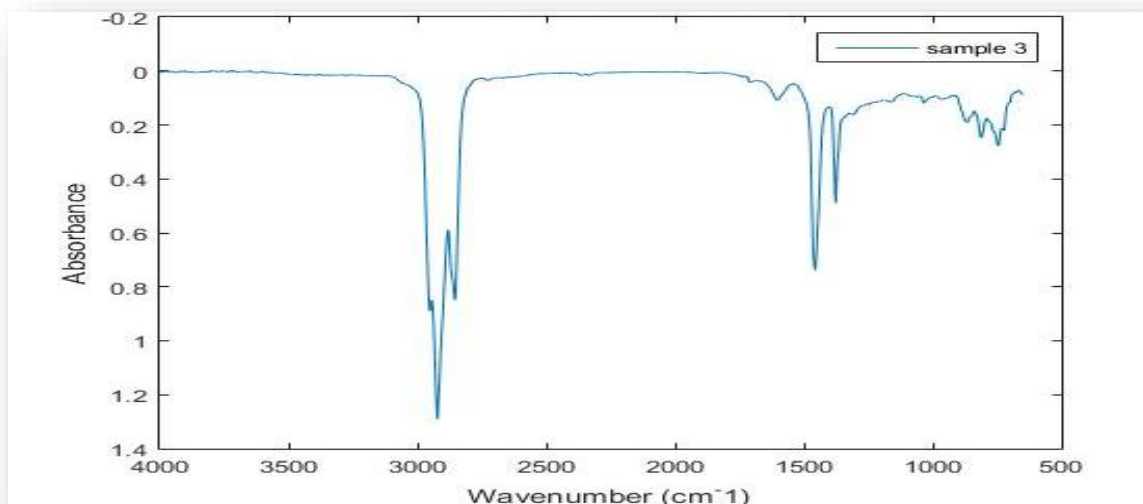
Σχήμα 7.2: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S1 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S2 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.3).



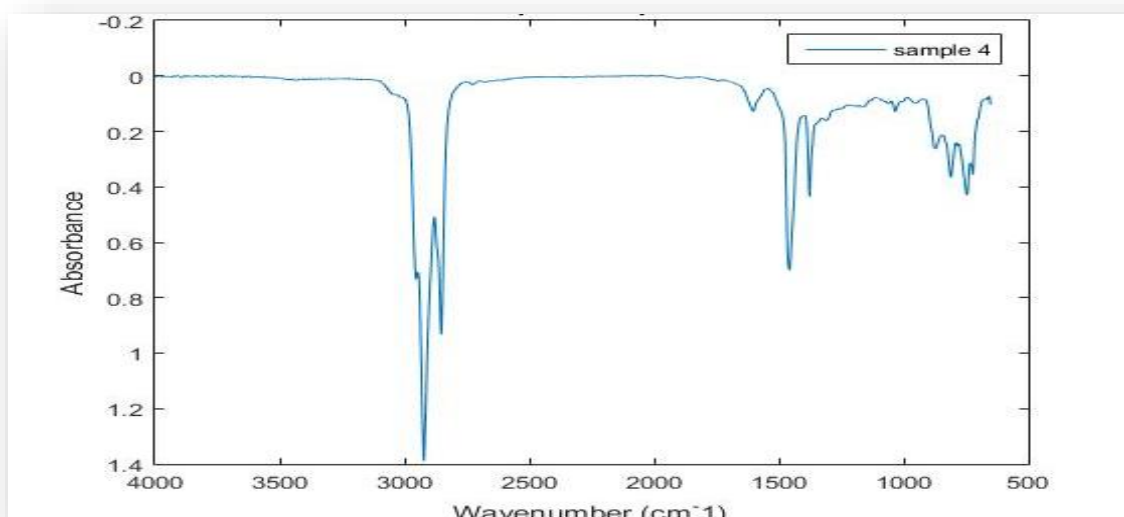
Σχήμα 7.3: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S2 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S3 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.4).



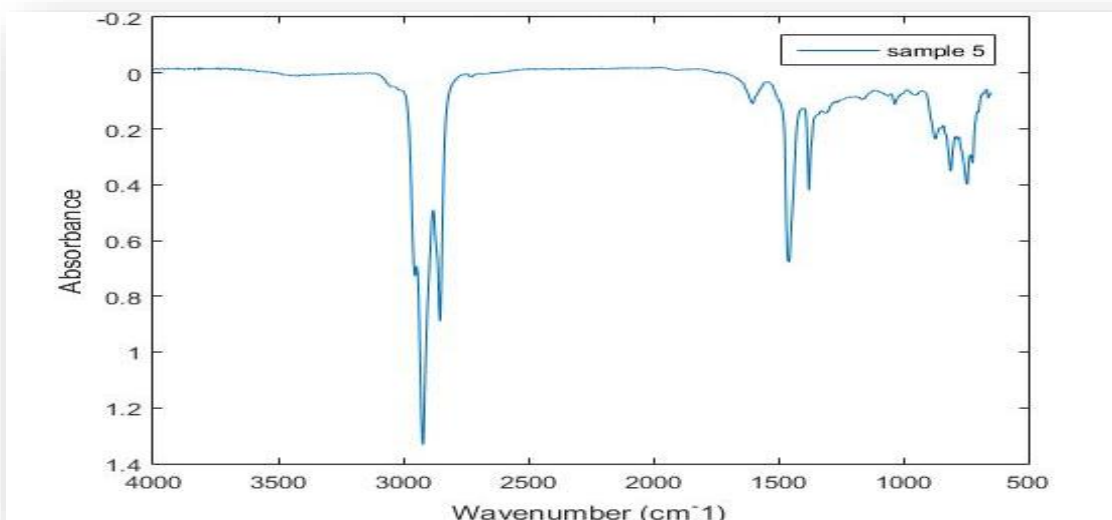
Σχήμα 7.4: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S3 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S4 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.5).



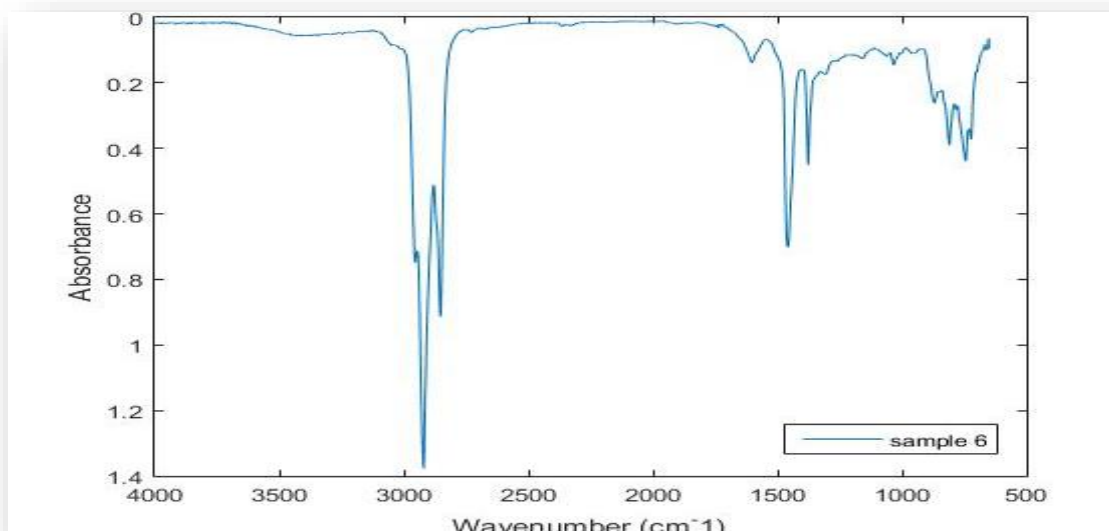
Σχήμα 7.5: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S4 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S5 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.6).



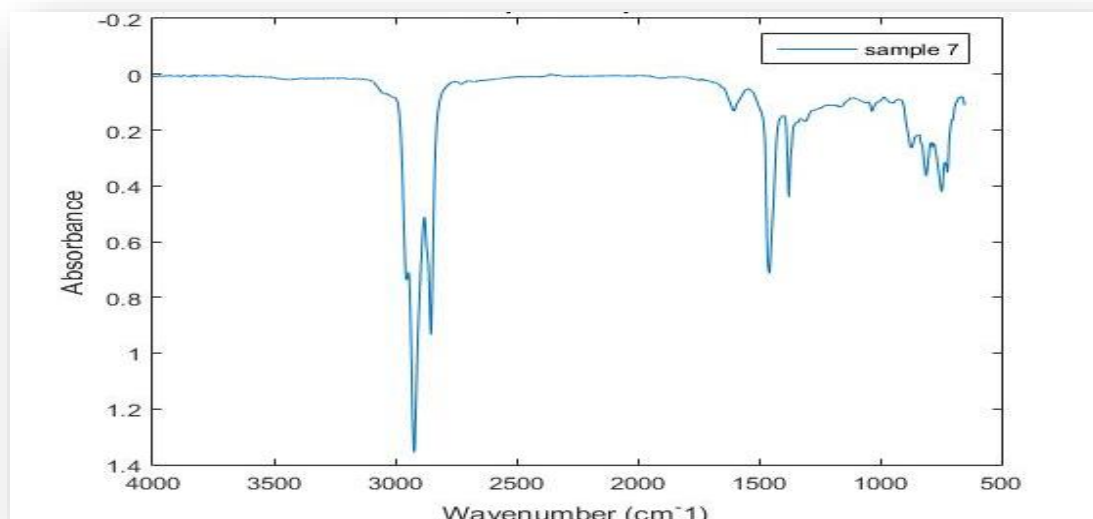
Σχήμα 7.6: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S5 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S6 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.7).



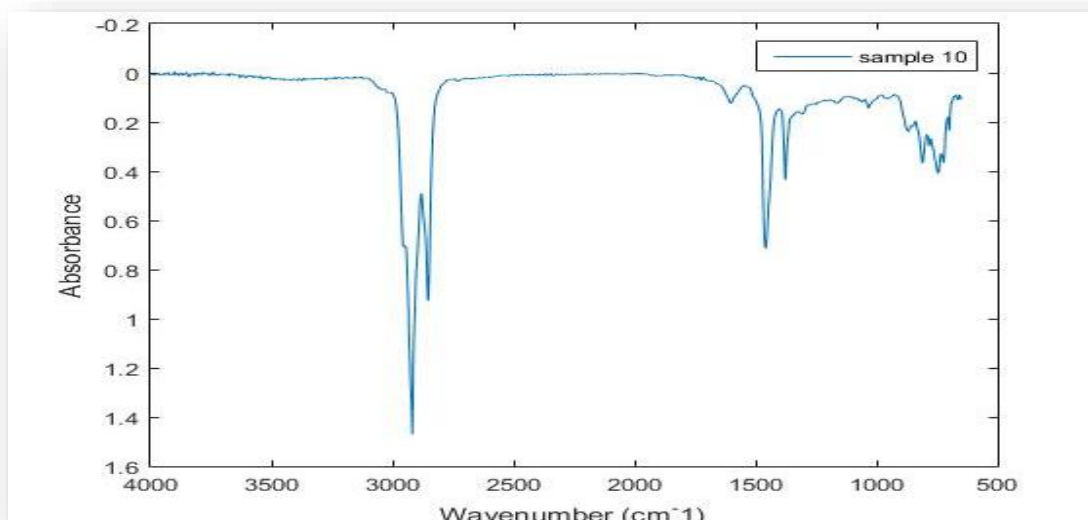
Σχήμα 7.7: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S6 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S7 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.8).



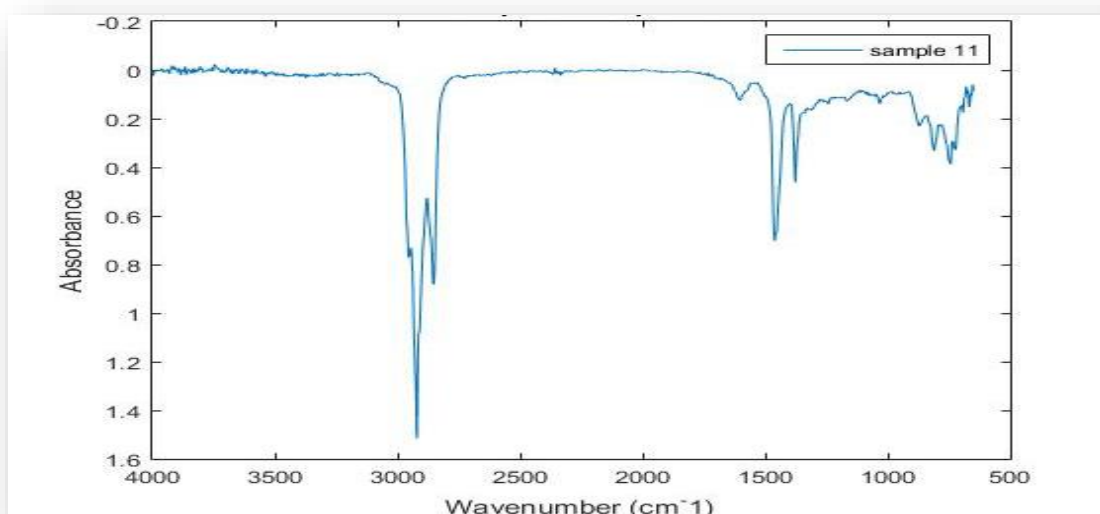
Σχήμα 7.8: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S7 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S10 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.9).



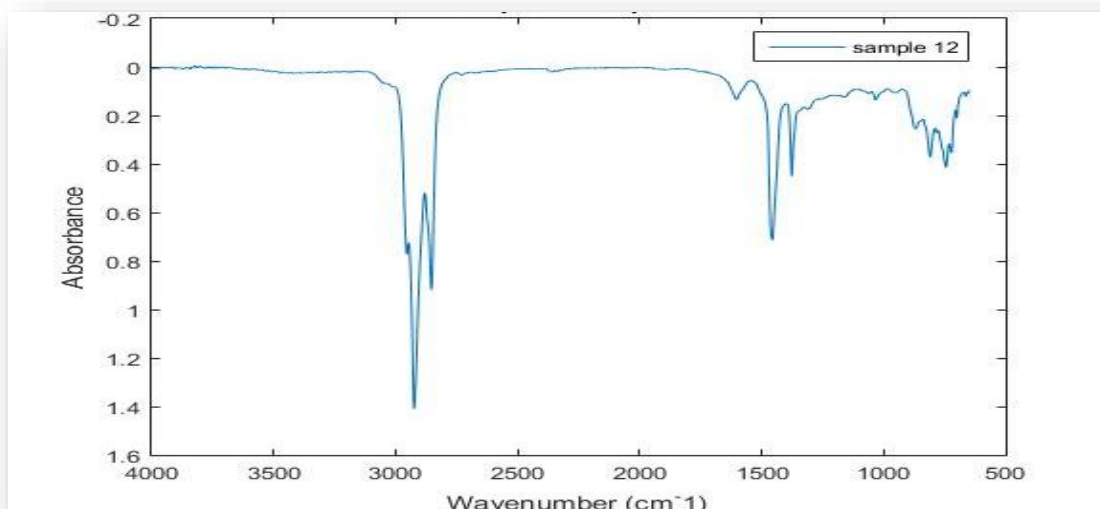
Σχήμα 7.9: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S10 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S11 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 7.10).



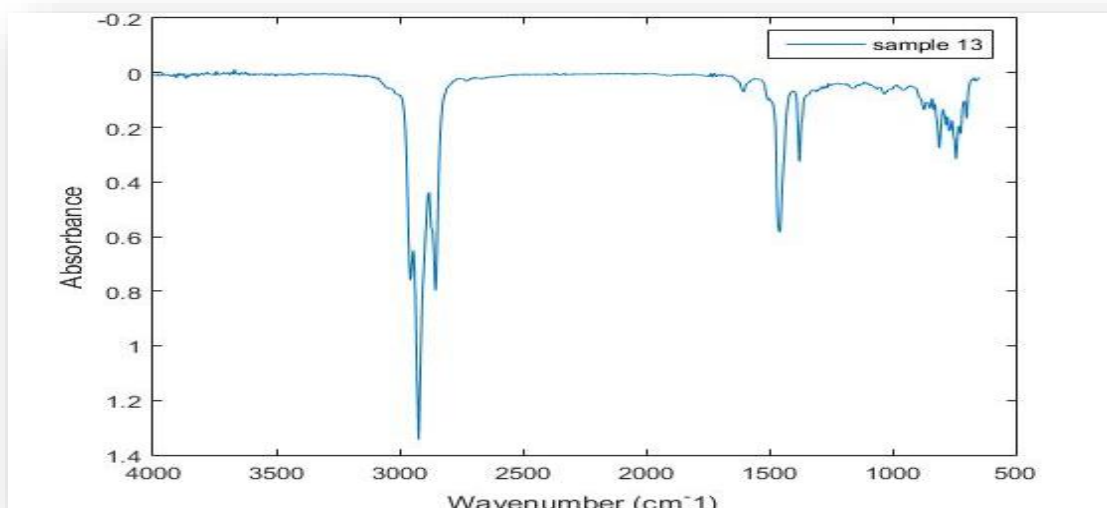
Σχήμα 7.10: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S11 (μαζούτ) στο FTIR

Για το δείγμα S12 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.11).



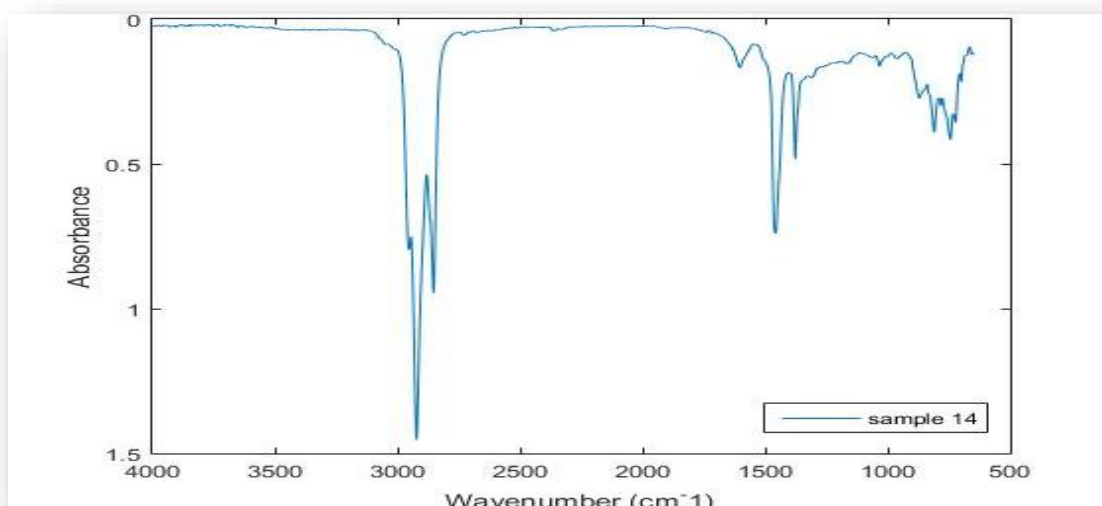
Σχήμα 7.11: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S12 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S13 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.12).



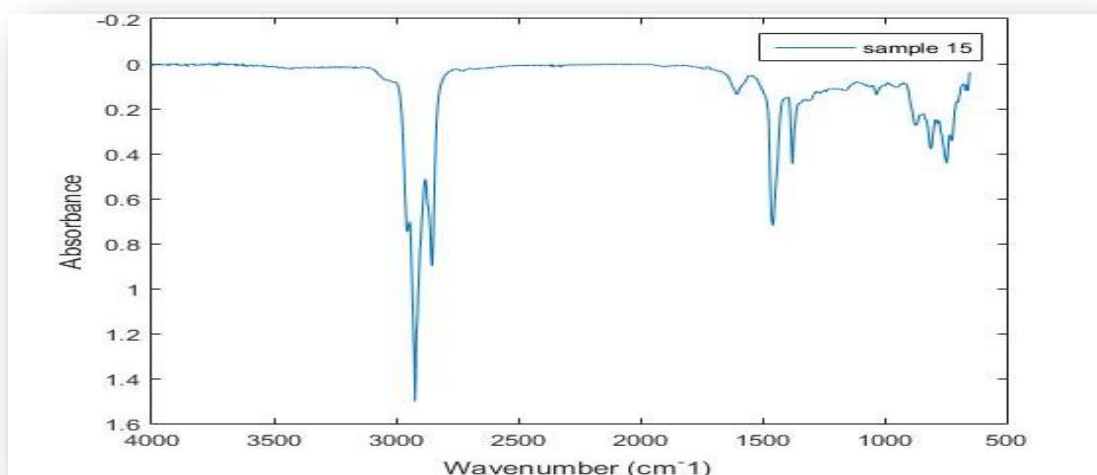
Σχήμα 7.12: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S13 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S14 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.13).



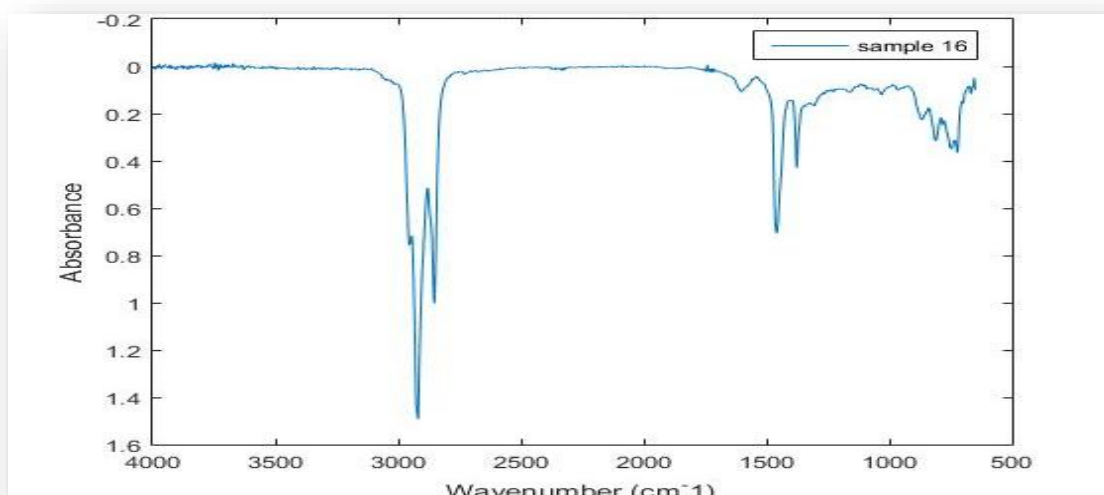
Σχήμα 7.13: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S14 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S15 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.14).



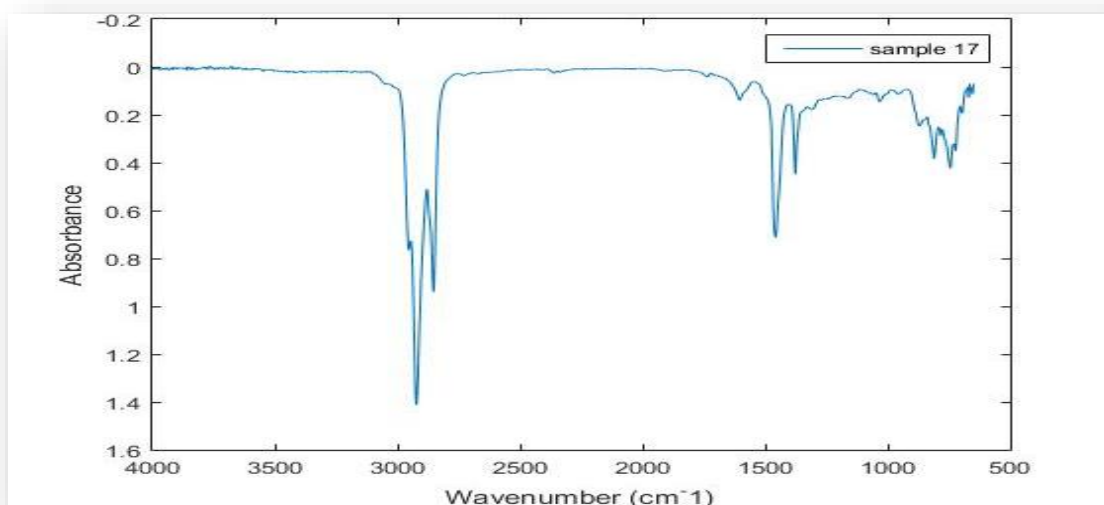
Σχήμα 7.14: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S15 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S16 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.15).



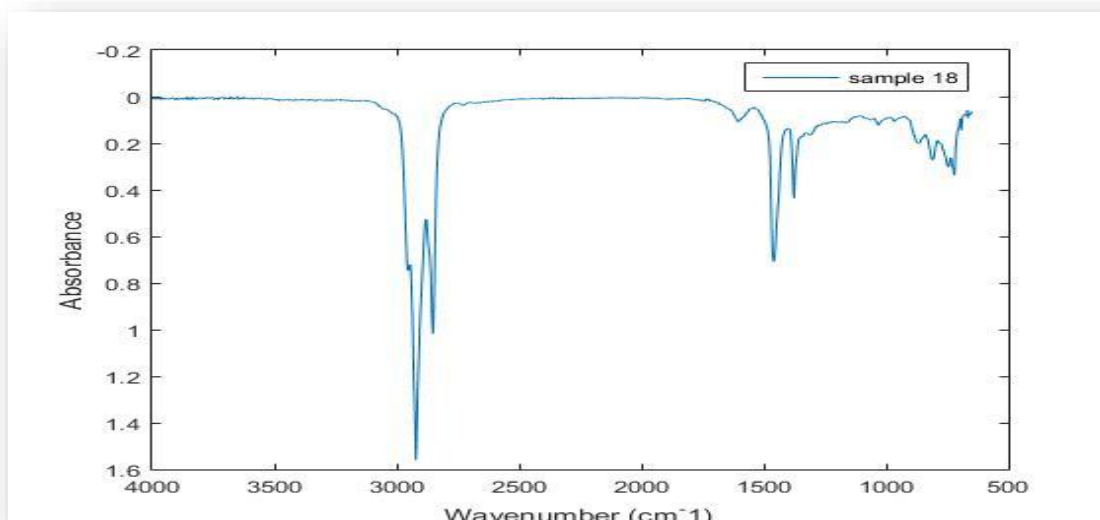
Σχήμα 7.15: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S16 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S17 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.16).



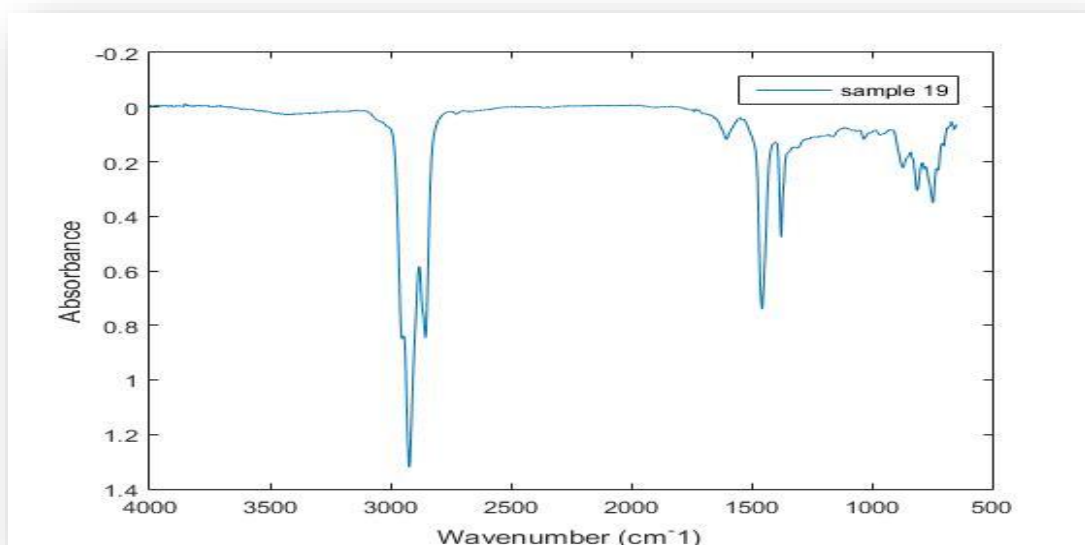
Σχήμα 7.16: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S17 (μαζούτ) στο FTIR.

Για το δείγμα S18 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.17).



Σχήμα 7.17: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S18 (μαζούτ) στο FTIR.

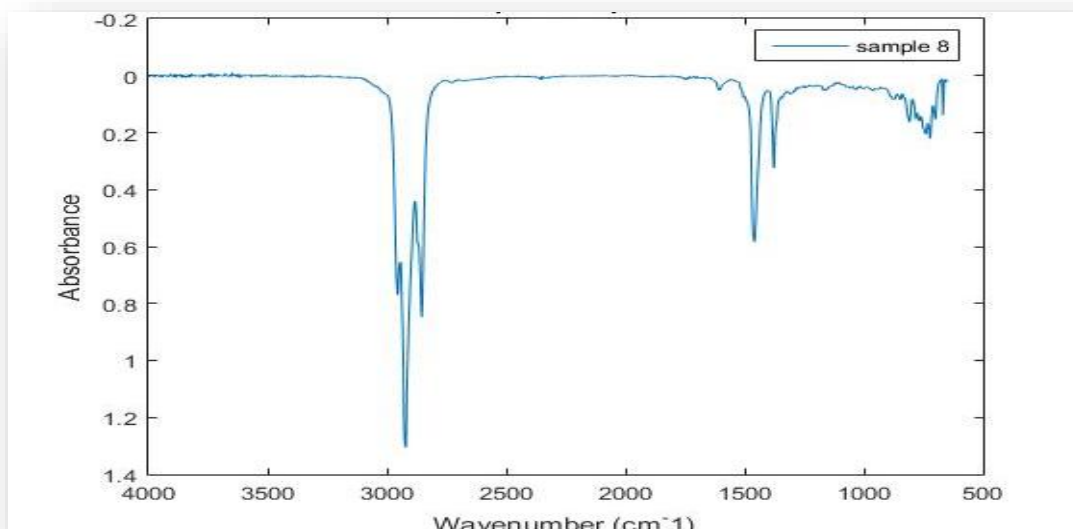
Για το δείγμα S19 το οποίο αποτελεί υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.18).



Σχήμα 7.18: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S19 (μαζούτ) στο FTIR.

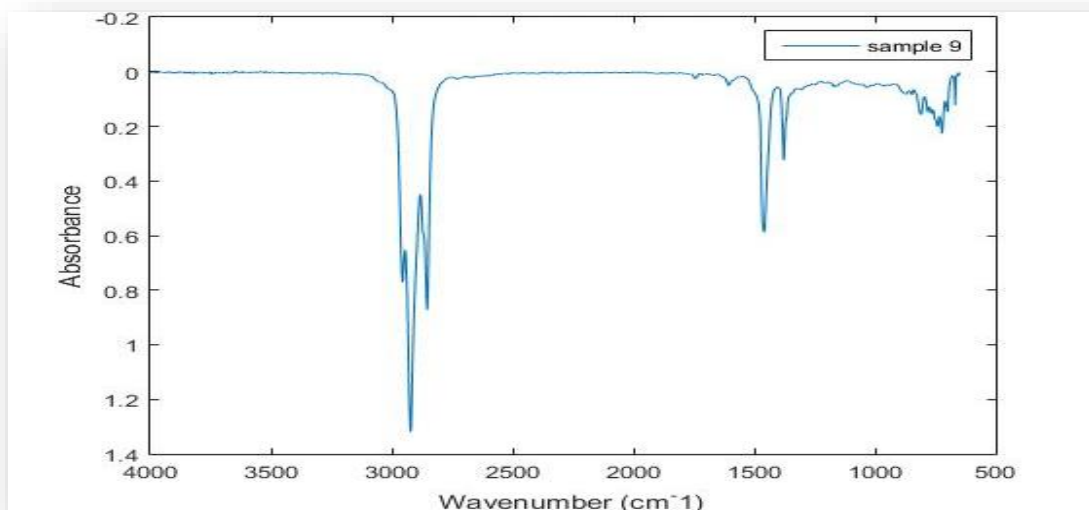
6.3.2.2 Δείγματα αποσταγματικών Ναυτιλιακών καυσίμων

Για το δείγμα S8 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.19).



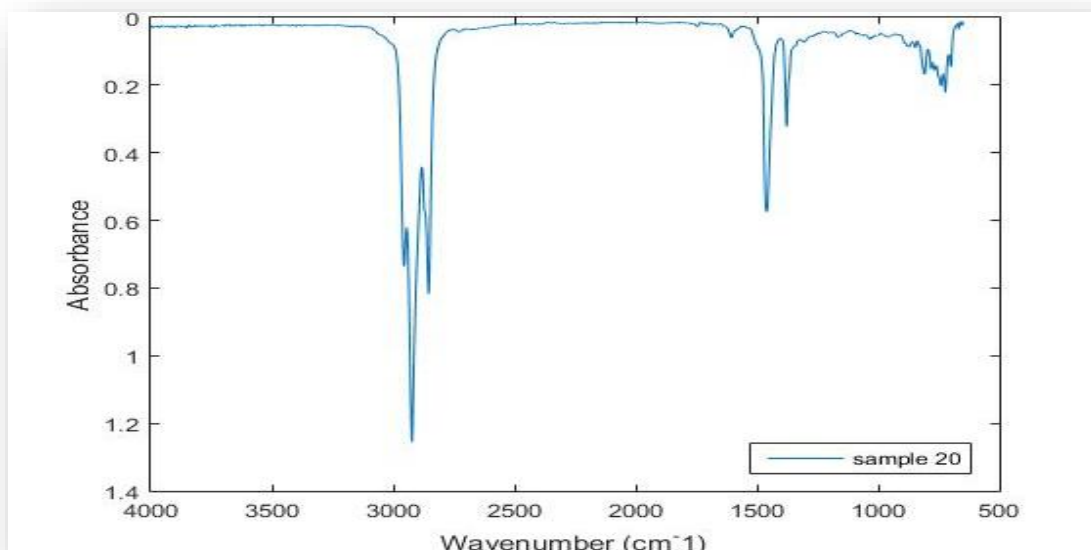
Σχήμα 7.19: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S8 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S9 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.20).



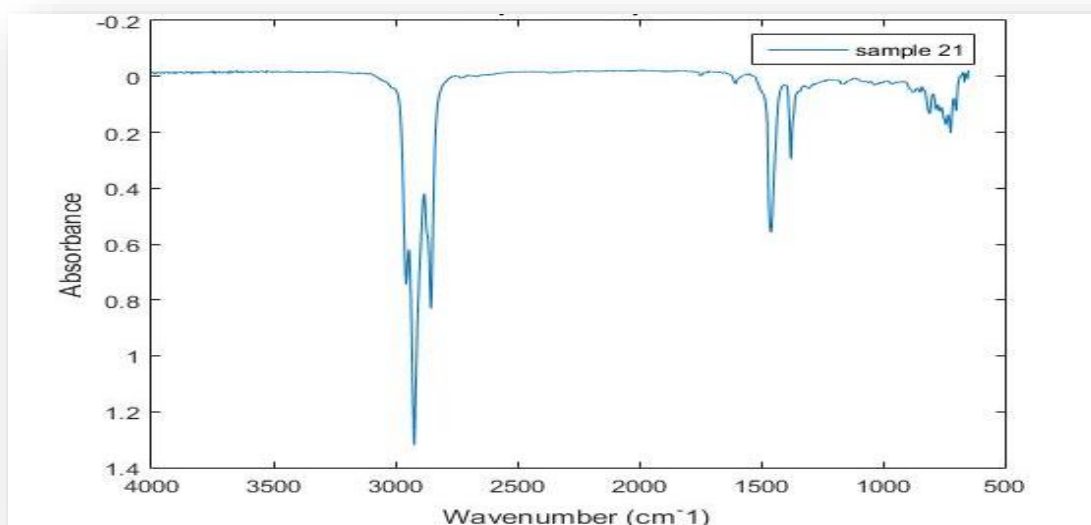
Σχήμα 7.20: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S9 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S20 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.21).



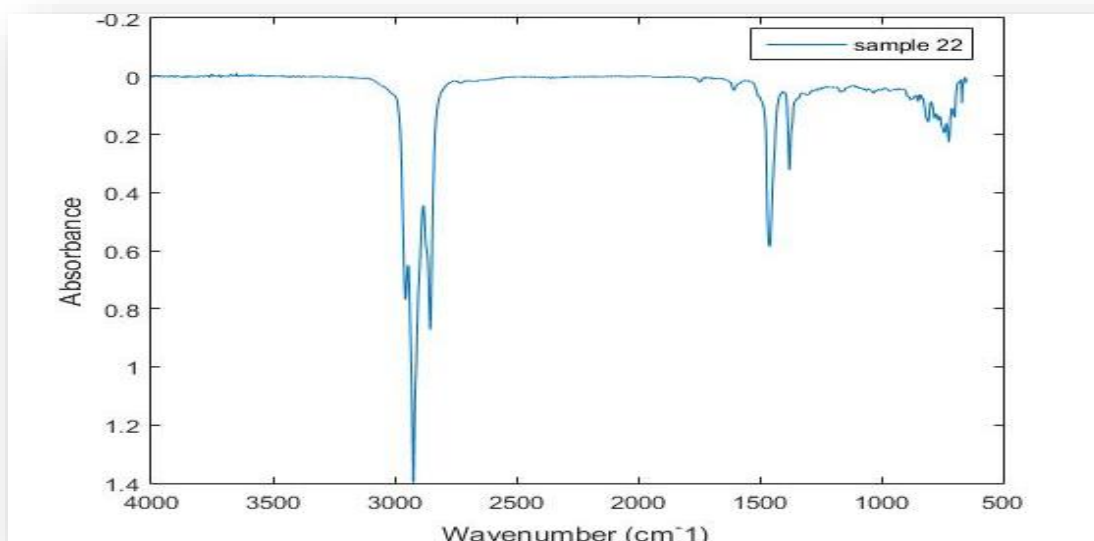
Σχήμα 7.21: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S20 (ντήζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S21 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.22).



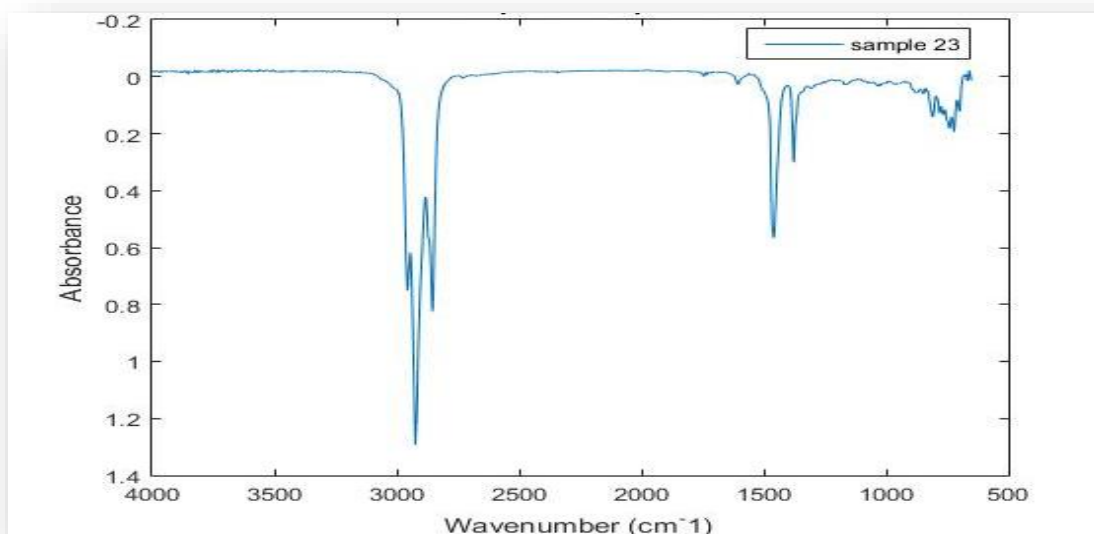
Σχήμα 7.22: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S21 (ντήζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S22 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.23).



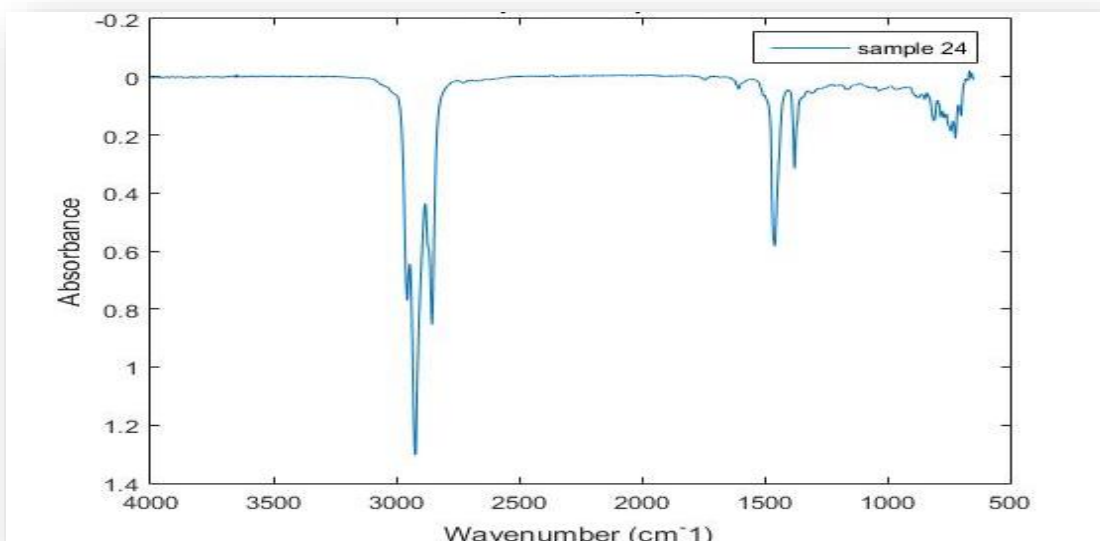
Σχήμα 7.23: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S22 (ντήζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S23 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.24).



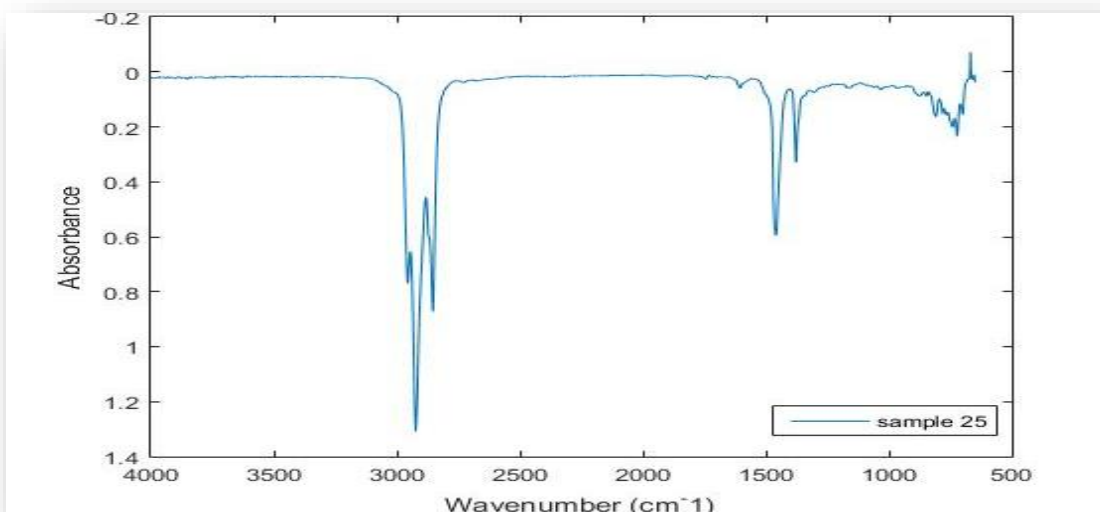
Σχήμα 7.24: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S23 (ντήζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S24 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.25).



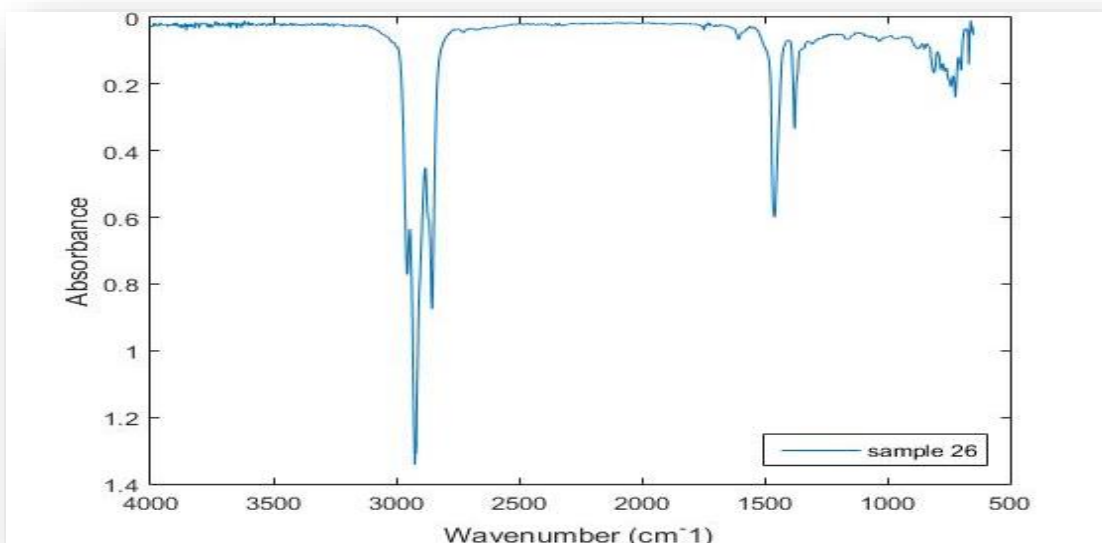
Σχήμα 7.25: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S24 (ντήζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S25 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.26).



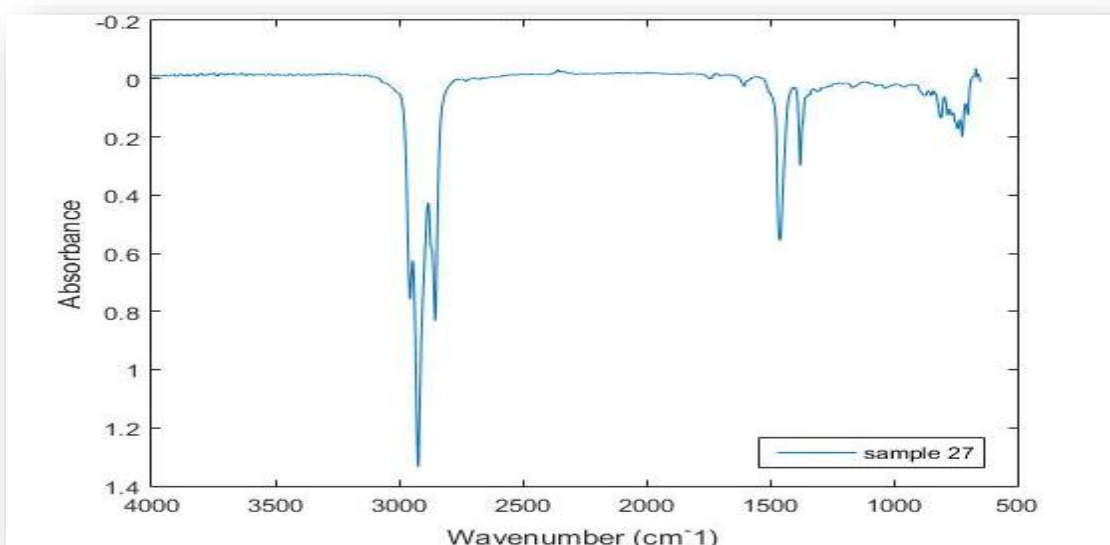
Σχήμα 7.26: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S25 (ντήζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S26 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.27).



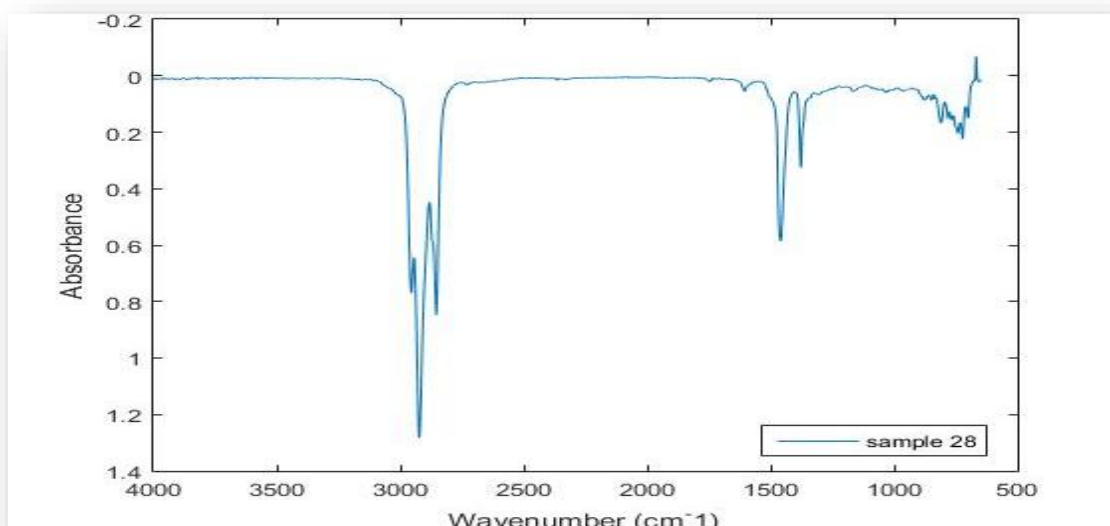
Σχήμα 7.27: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S26 (ντήζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S27 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.28).



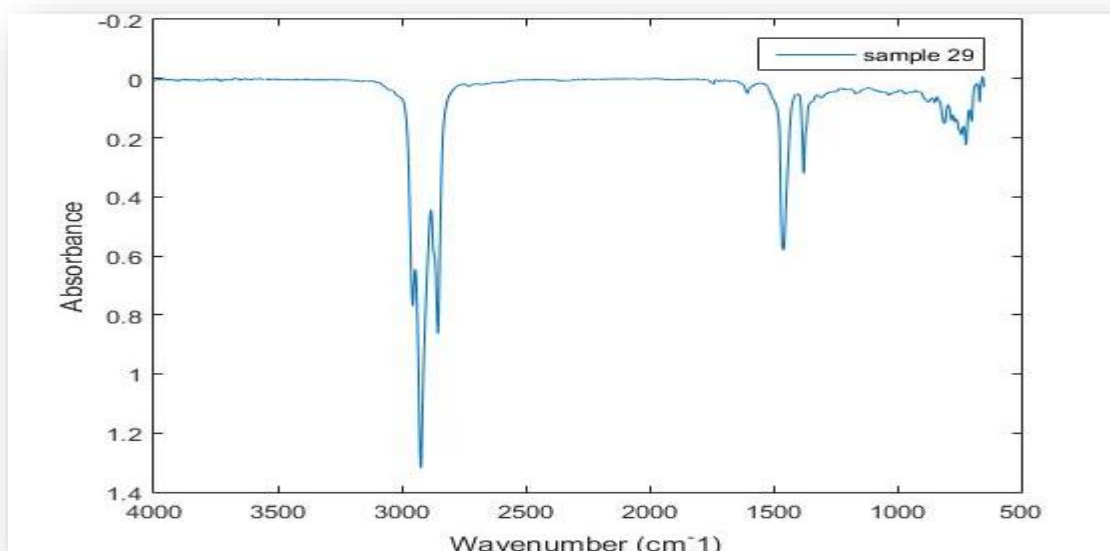
Σχήμα 7.28: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S27 (ντήζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S28 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.29).



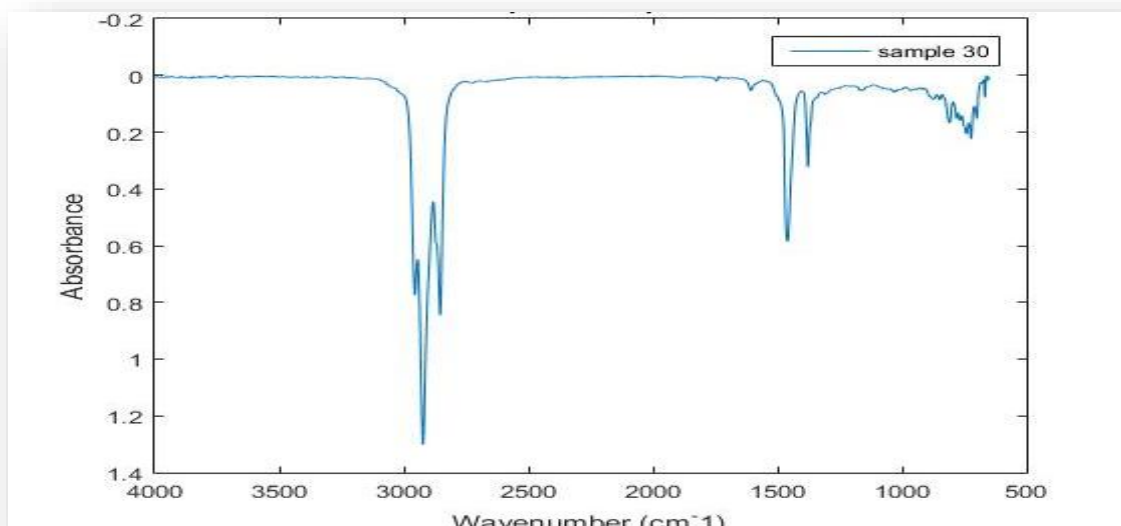
Σχήμα 7.29: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S28 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S29 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.30).



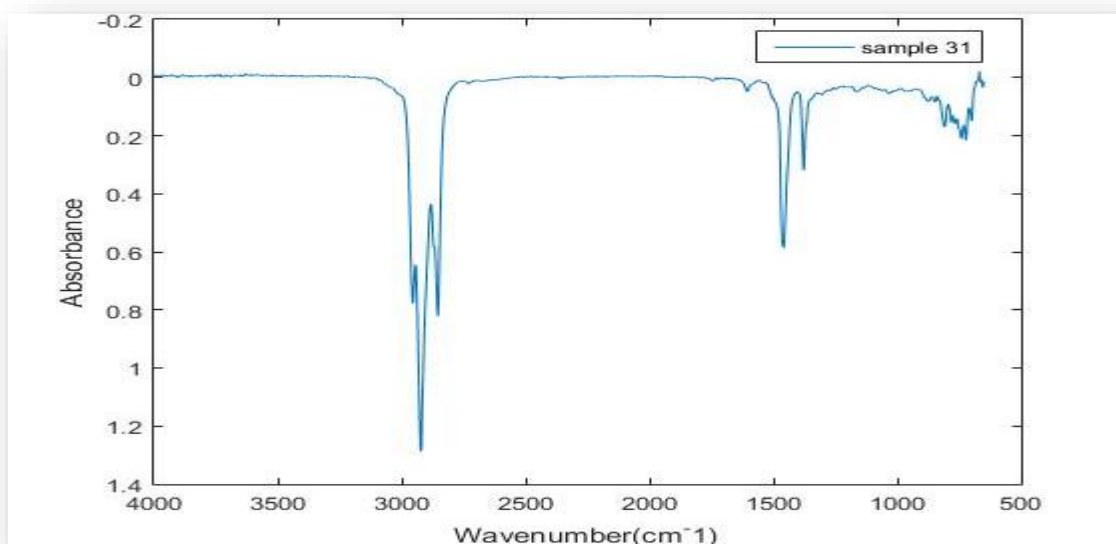
Σχήμα 7.30: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S29 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S30 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.31).



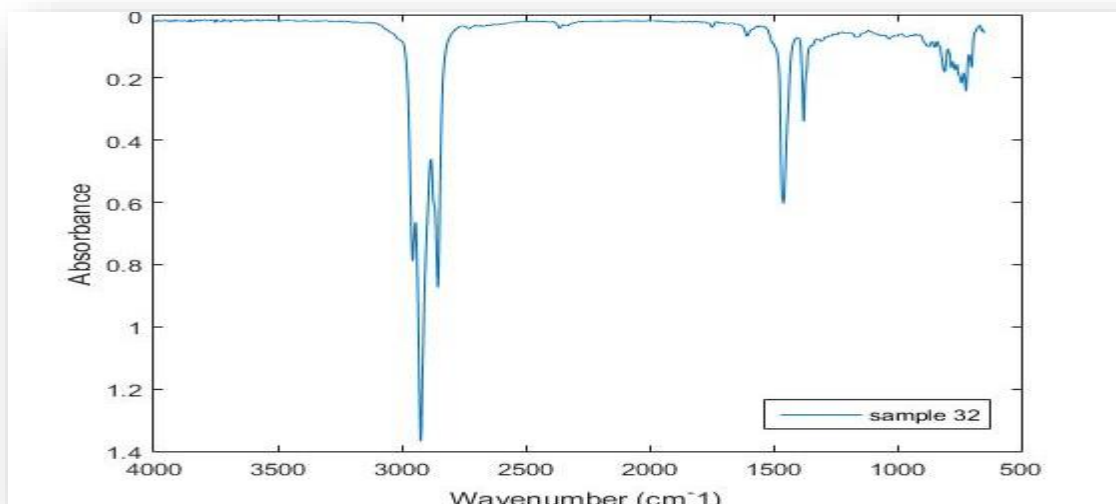
Σχήμα 7.31: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S30 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S31 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.32).



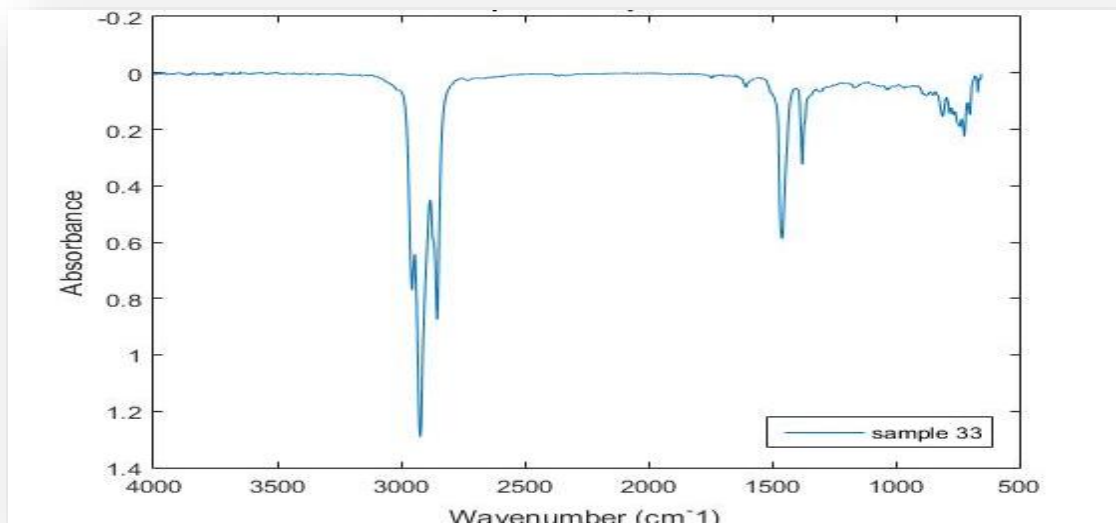
Σχήμα 7.32: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S31 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S32 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.33).



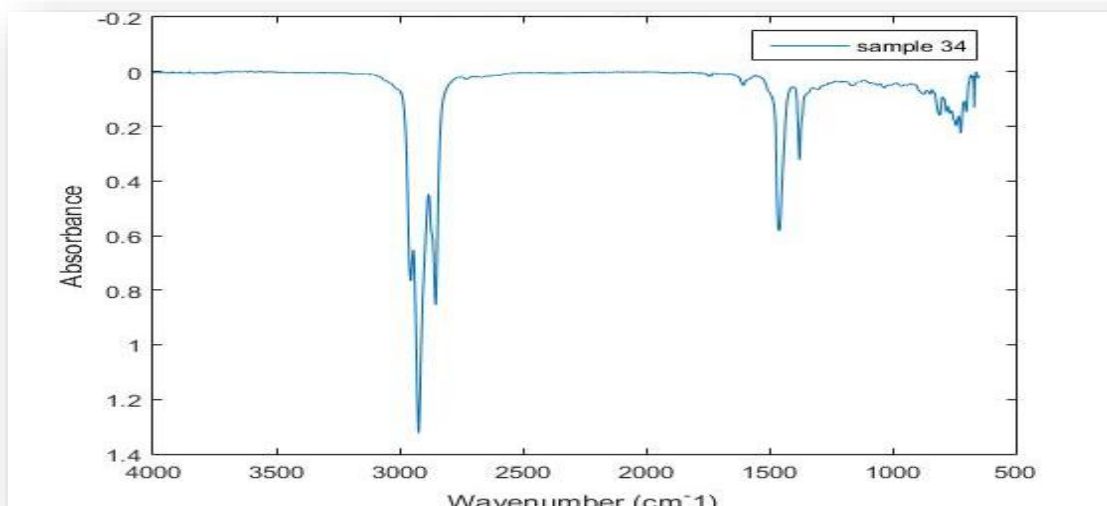
Σχήμα 7.33: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S32 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S33 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.34).



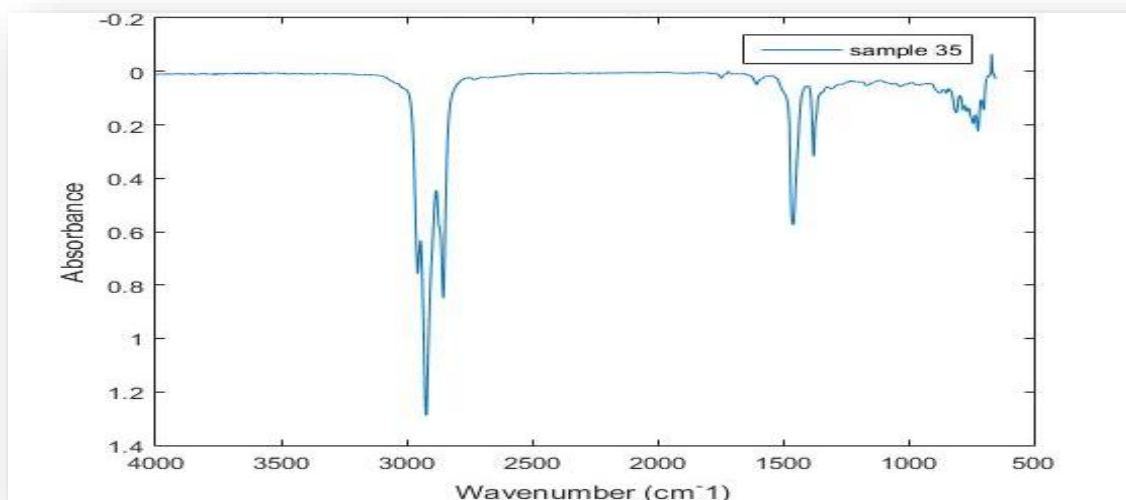
Σχήμα 7.34: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S33 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S34 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.35).



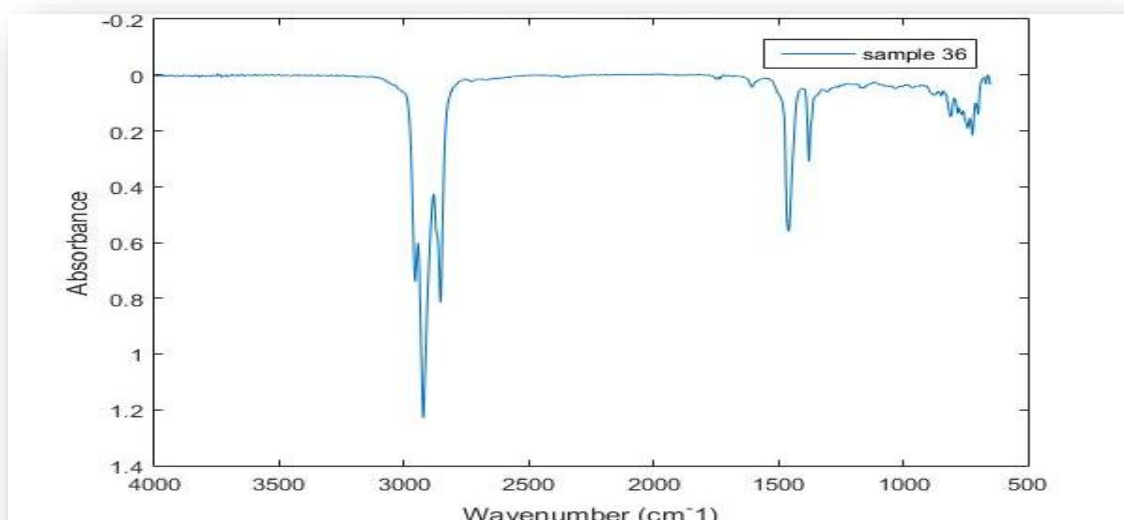
Σχήμα 7.35: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S34 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S35 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.36).



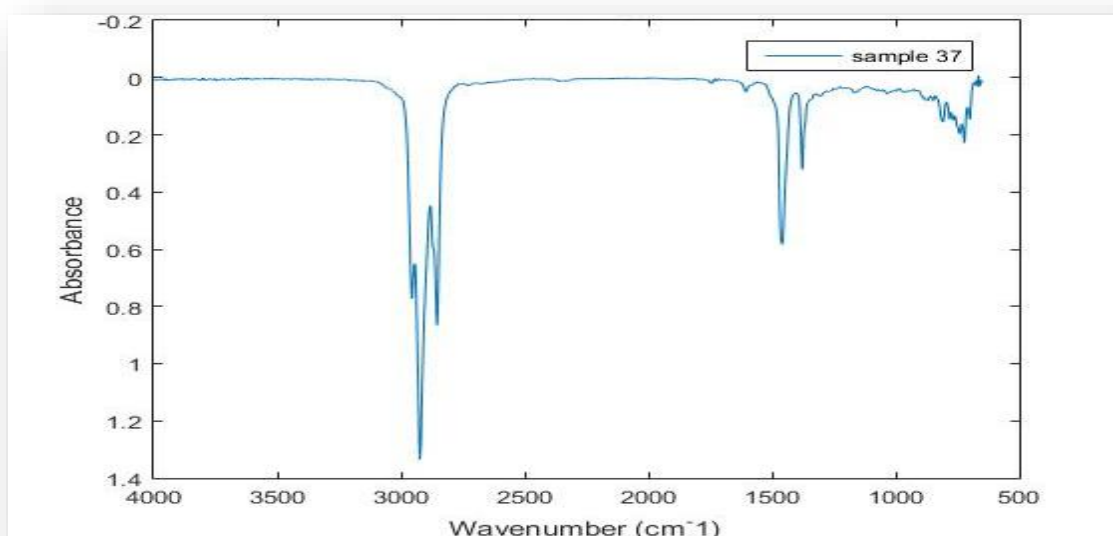
Σχήμα 7.36: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S35 (ντίζελ) στο FTIR.

Για το δείγμα S36 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.37).



Σχήμα 7.37: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S36 (ντίζελ) στο FTIR.

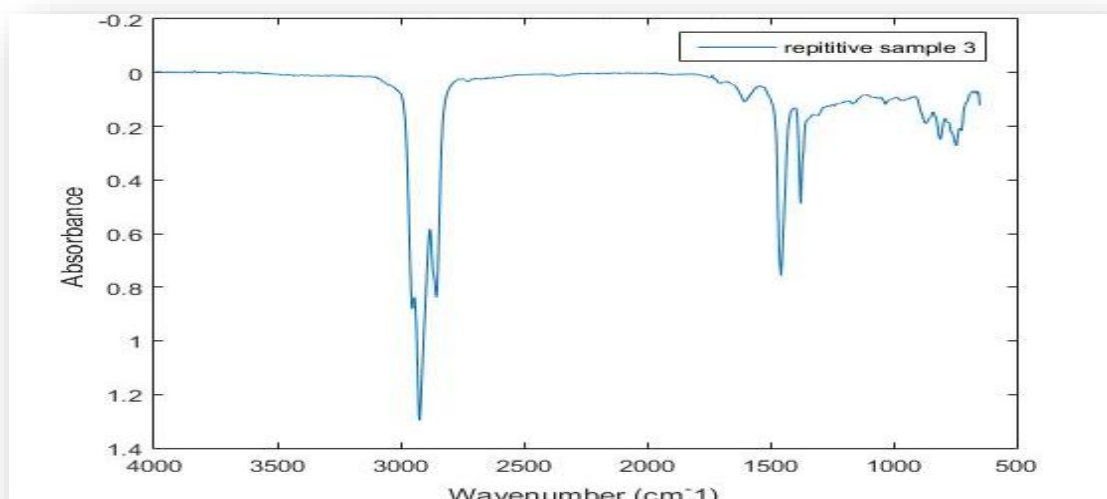
Για το δείγμα S37 το οποίο αποτελεί αποσταγματικό καύσιμο ναυτιλίας, το φάσμα του απεικονίζεται παρακάτω (Σχήμα 7.38).



Σχήμα 7.38: Φάσμα απορρόφησης δείγματος S37 (ντίζελ) στο FTIR.

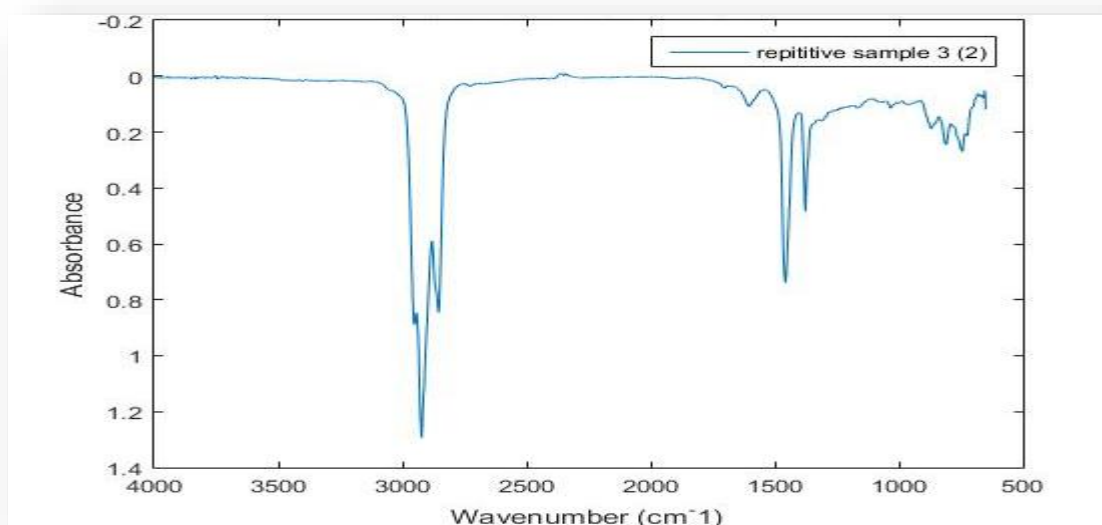
7.3.2.3 Επαναληπτικά φάσματα

Παρακάτω στο (Σχήμα 7.39) απεικονίζεται το 1^ο Επαναληπτικό φάσμα του δείγματος 3 (S3).



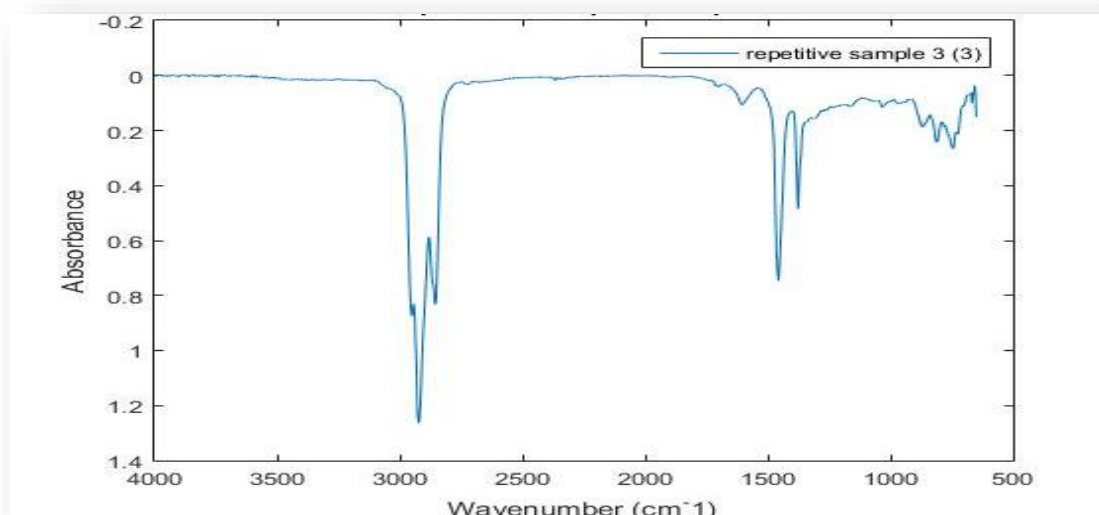
Σχήμα 7.39: 1^ο επαναληπτικό φάσμα απορρόφησης δείγματος S3 (μαζούτ) στο FTIR.

Παρακάτω στο (Σχήμα 7.40) απεικονίζεται το 2^ο Επαναληπτικο φάσμα του δείγματος 3 (S3).



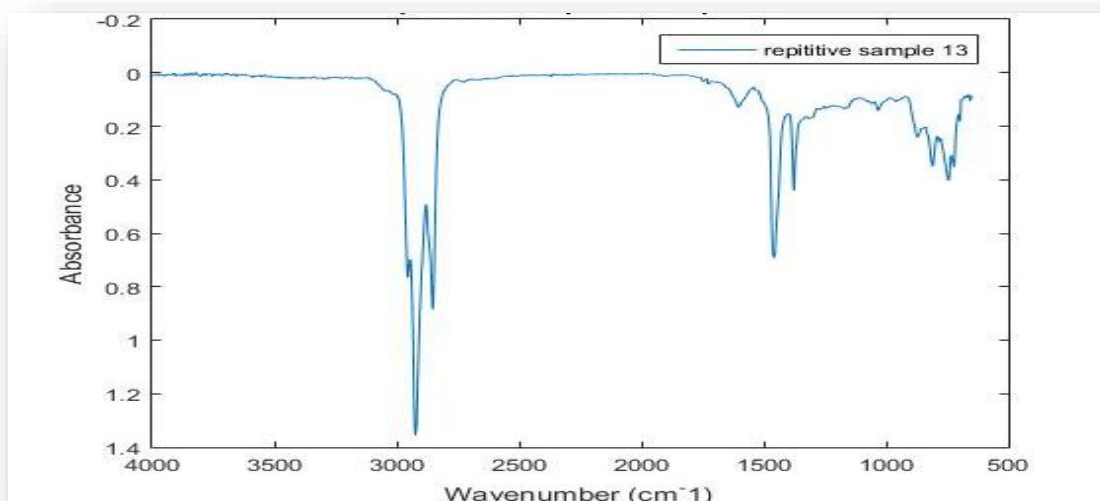
Σχήμα 7.40: 2^ο επαναληπτικό φάσμα απορρόφησης δείγματος S3 (μαζούτ) στο FTIR.

Παρακάτω στο (Σχήμα 7.41) απεικονίζεται το 3^ο Επαναληπτικο φάσμα του δείγματος 3 (S3).



Σχήμα 7.41: 3^ο επαναληπτικό φάσμα απορρόφησης δείγματος S3 (μαζούτ) στο FTIR.

Παρακάτω (Σχήμα 7.42) απεικονίζεται το επαναληπτικό φάσμα του δείγματος 13 (S13).

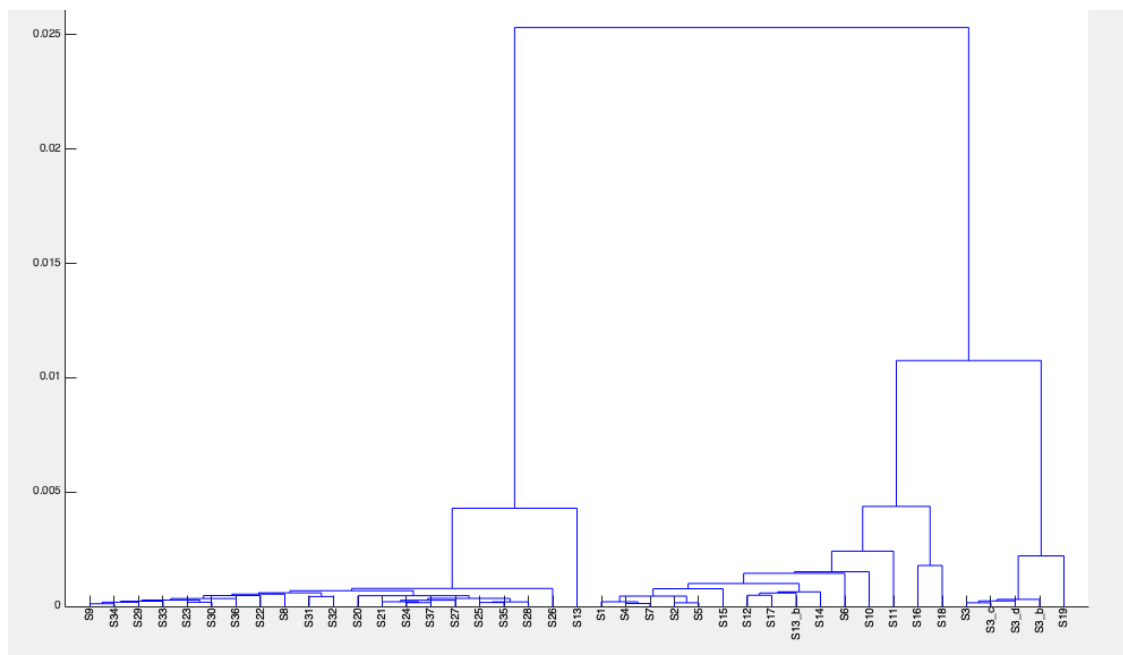


Σχήμα 7.42: Επαναληπτικό φάσμα απορρόφησης δείγματος S13 (μαζούτ) στο FTIR.

7.3.3 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

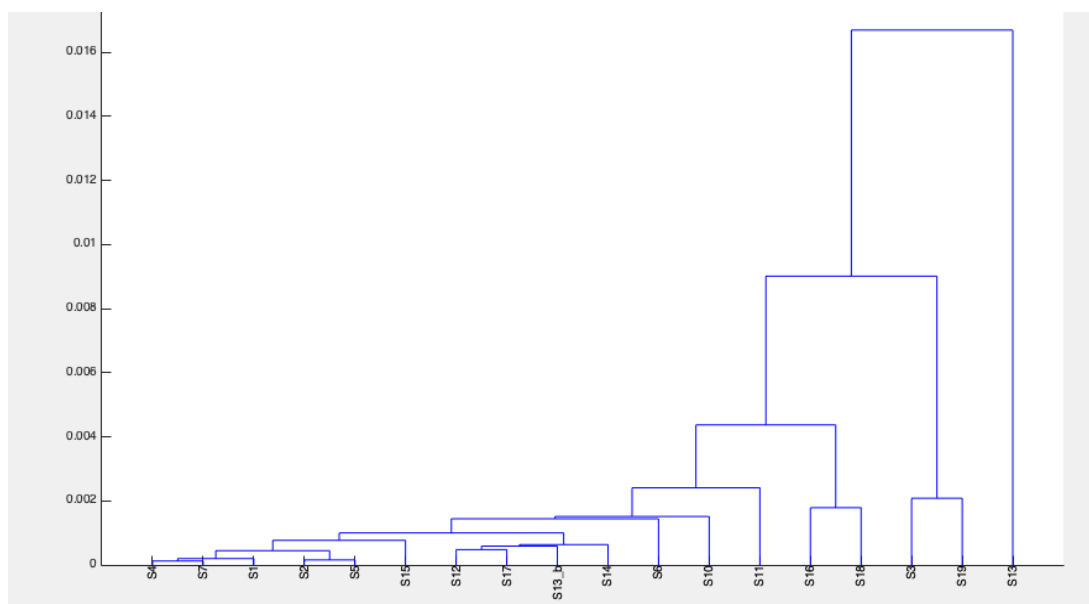
Παρακάτω απεικονίζεται (Σχήμα 7.43) το γράφημα της ιεραρχικής ταξινόμησης όλων των υπο ανάλυση δειγμάτων (S1–S37). Το γράφημα αυτό κατατάσσει τις υπάρχουσες παρατηρήσεις χρησιμοποιώντας την πληροφορία που υπάρχει σε κάποιες μεταβλητές. Στο γράφημα της ιεραρχικής ταξινόμησης παρατηρούμε ότι με βάση τα συστατικά των φασμάτων που ανιχνεύτηκαν στο FTIR υπάρχει σαφής διακριση των δειγμάτων στις δύο ομάδες ναυτιλιακών

καυσίμων (ντήζελ, μαζούτ), γεγονός που υποδηλώνει ότι η ανάλυση που πραγματοποιήσαμε είναι επιτυχημένη.



Σχήμα 7.43: Clustering όλων των δειγμάτων (Μαζούτ και ντήζελ).

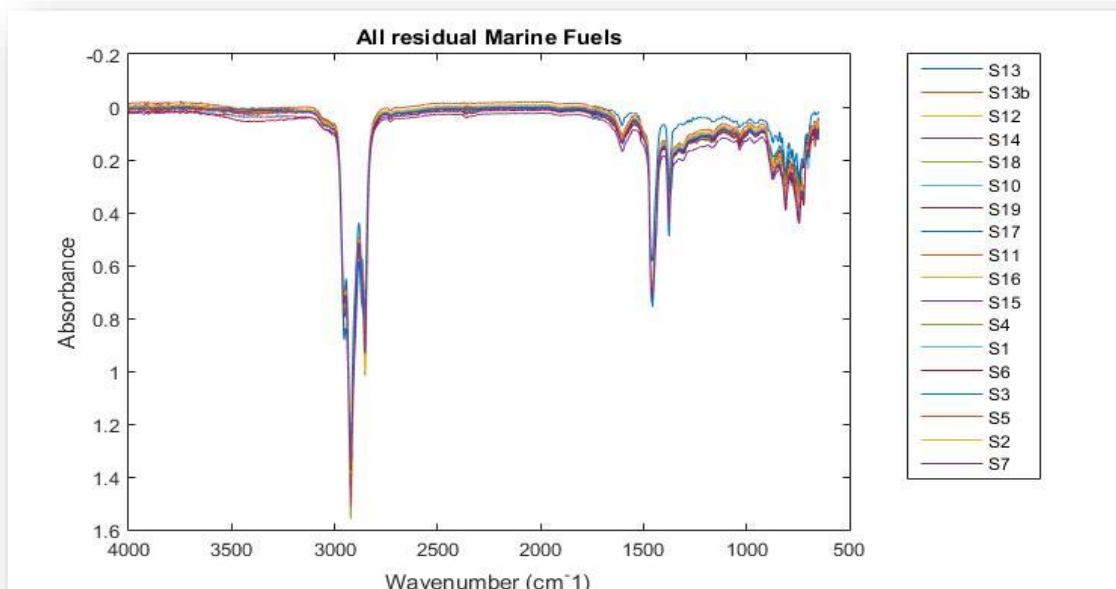
Ακολούθως δημιουργήσαμε και το ιεραρχικό clustering μόνο για τα δείγματα μαζούτ (Σχήμα 7.44).



Σχήμα 7.44: Clustering των δειγμάτων μαζούτ.

7.3.3.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων των δειγμάτων υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων

Στο Σχήμα 7.45 που ακολουθεί απεικονίζονται τα φάσματα όλων των δειγμάτων υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων που αναλύθηκαν.



Σχήμα 7.45: Φάσματα όλων των προς ανάλυση δειγμάτων υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων.

Από το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 7.45) παρατηρείται ότι δεν υπάρχει η παρουσία εστέρων οι οποίοι παρουσιάζουν απορρόφηση σε μήκος κύματος 1740cm^{-1} .

Επιπλέον σε όλα τα δείγματα μαζούτ συμπεραίνουμε ότι υπάρχει έντονη παρουσία καρβοξυλικού οξέος που είναι πιθανότερο να είναι Ναφθενικά οξέα απ'ότι λιπαρά οξέα, για τα οποία γνωρίζουμε ότι αποτελούν επιμολύνσεις. Επίσης παρατηρείται ότι σε μήκος κύματος $700\text{-}720\text{cm}^{-1}$ παρουσιάζεται αδυναμη παρουσία παραφινικών υδρογονανθράκων.

Όσον αφορά το δείγμα S3, στην περιοχή $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ εμφανίζει μεγαλύτερη απορρόφηση.

Στο δείγμα S4 παρατηρείται αδύναμη εμφάνιση αμίνων, μεγαλύτερη απορρόφηση στα $2900\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ και χαμηλότερη απορρόφηση στα $700\text{-}900\text{cm}^{-1}$.

Στο δείγμα S10 εμφανίζονται ενώσεις καρβονυλίου, καθώς επίσης και ένα έντονο σήμα κατά προσέγγιση στα 700cm^{-1} που υποδηλώνει την ύπαρξη αρωματικών.

Στο S11 εμφανίζεται έντονο peak στα 1735cm^{-1} , 1695cm^{-1} που υποδηλώνουν την ύπαρξη ενώσεων καρβονυλίου.

Στο δείγμα S12 παρουσιάζεται αδύναμο σήμα στα 1741cm^{-1} που υποδηλώνει την παρουσία ενώσεων που περιέχουν καρβονύλιο, όπως λιπαρά οξέα και ρητινικά οξέα. Τέλος οι απορροφήσεις ξεκινούν από το 0.

Το δείγμα S13 εμφανίζει εντονότερες κορυφές συγκριτικά με τα υπόλοιπα μαζούτ στα $700 - 800\text{cm}^{-1}$, καθώς επίσης και μεγαλύτερο peak στα $2800-3000\text{cm}^{-1}$, σε σχέση με το δείγμα S12. Επίσης εμφανίζει δυνατό σήμα στα 1737cm^{-1} , που υποδηλώνει την ύπαρξη ενώσεων καρβονυλίου.

Το δείγμα S14 εμφανίζει αδύναμο σήμα στα 1738cm^{-1} το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη ενώσεων καρβονυλίου. Επίσης στα 900cm^{-1} η κορυφή είναι πιο έντονη και διαφορετική από τα υπόλοιπα δείγματα. Τέλος στα 2950cm^{-1} παρουσιάζει πολύ μεγάλη κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε απορρόφηση (1.45).

Το δείγμα S15 παρουσιάζει στα 1737cm^{-1} μικρό peak, το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη ενώσεων καρβονυλίου όπως λιπαρά οξέα και καρβονυλικά οξέα, τα οποία γνωρίζουμε ότι αποτελούν επιμολύνσεις.

Το δείγμα S16 εμφανίζει αδύναμο σήμα στα 1738cm^{-1} που υποδηλώνει την παρουσία ενώσεων καρβονυλίου. Ωστόσο παρουσιάζει ασαφής κορυφή στα 700cm^{-1} .

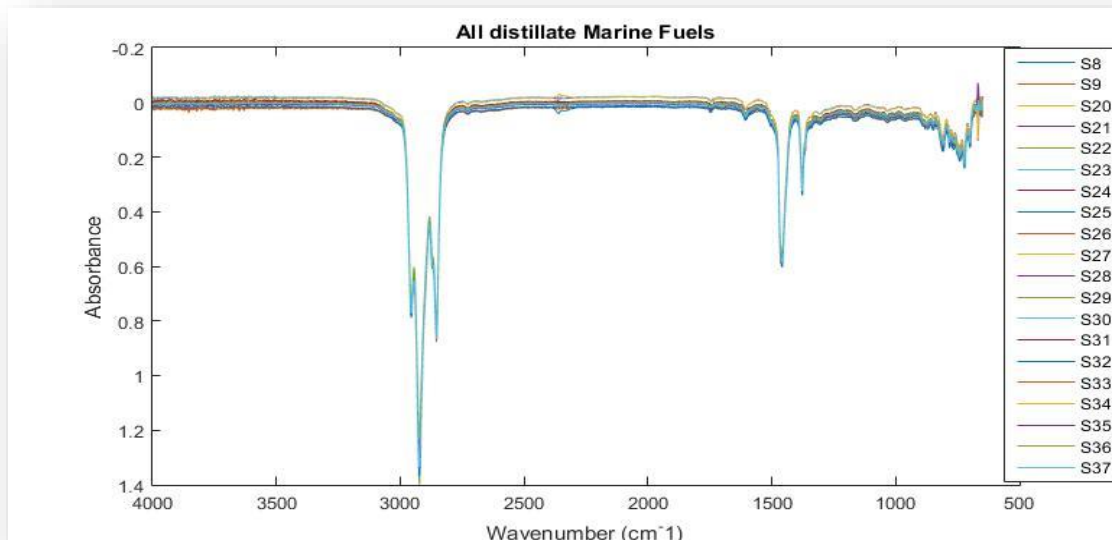
Στο δείγμα S17 έχουμε έντονη παρουσία μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων και ρητινικών οξέων. Επίσης περίπου στα 1739cm^{-1} εμφανίζεται δυνατό σήμα, ενώ στα 1686cm^{-1} αδύναμο σήμα. Αυτά υποδηλώνουν την ύπαρξη ενώσεων καρβονυλίου.

Στο δείγμα S18 εμφανίζονται λιπαρά οξέα (καρβοξυλικά οξέα) και ρητινικά οξέα. Επιπλέον εμφανίζεται αδύναμη παρουσία ενώσεων καρβονυλίου στα 1738cm^{-1} .

Σε όλα τα φάσματα των δειγμάτων υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων (S1–S7 και S10–S19) παρατηρείται ότι η απορρόφηση ξεκινάει από το 0 ενώ στα δείγματα S6 και S14 η απορρόφηση ξεκινάει από το 0.05.

7.3.3.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων των δειγμάτων αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.46 απεικονίζονται τα φάσματα όλων των δειγμάτων αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων που αναλύθηκαν.



Σχήμα 7.46: Φάσματα όλων των προς ανάλυση δειγμάτων αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων.

Στα φάσματα των δειγμάτων (S8, S9, S21, S22, S23, S24, S27, S28, S29, S30, S31, S33, S34, S35, S36, S37) αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων (Σχήμα 7.46), παρατηρούμε ότι η απορρόφηση ξεκινάει από το 0 ενώ στα φάσματα των δειγμάτων S20, από το 0.05 και στα S25, S26 και S32 από το 0.02.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.10) απεικονίζονται οι επαναληπτικές μετρήσεις των δειγμάτων S3 (3 επαναληπτικά) καθώς και το επαναληπτικό του δείγματος S13.

Samples	S3		
Repitatives	1o	2o	3o
Wavenumber (cm^{-1})	Absorbance		
700	0.3	0.3	0.3
800	0.25	0.25	0.25
900	0.2	0.2	0.2
1300	0.5	0.5	0.5
1450	0.75	0.75	0.75
1600	0.1	0.1	0.1
2800	0.85	0.85	0.85
2900	1.3	1.3	1.3
3000	0.9	0.9	0.9

Πίνακας 7.10: Επαναληπτικές μετρήσεις δειγμάτων S3 και S13.

Από τον παραπάνω πίνακα στον οποίο απεικονίζονται οι επαναληπτικές μετρήσεις του δείγματος 3, συμπαιράνουμε ότι δεν υπάρχουν αποκλίσεις στις απορροφήσεις σε σχέση με τις αρχικές απορροφήσεις του δείγματος επομένως περιορίζεται η πιθανότητα σφαλμάτων μέτρησης.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται αναλυτικά η ταυτοποίηση των ενώσεων με βάση τα μήκη κύματος (Πίνακας 7.11).

Wavenumber (cm^{-1})	Ομάδες Συστατικών	Στοιχεία
700-900	Περιοχή Αποτύπωσης C- Cl	Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες
1000-1400	C-F	
1350-1480	CH_3- , $-CH_2-$ C-C Stetch (in ring)	Παραφίνες και Ισοπαραφίνες
1600-1800	C=N (περιοχή διπλών δεσμών)	Ναφθένια, Παραφίνες και Ισοπαραφίνες
2800-3000	C- H Απλός Δεσμός	Αλειφατικός Υδρογονάνθρακας
2900	C- H Απλός Δεσμός Alkyl C-H Stetch (Αλκυλομεθυλομάδα)	Αλειφατικός (αλκυλομεθυλομάδα) Υδρογονάνθρακας
3000	N-H O-H (Απλοί Δεσμοί) C-H	Αλειφατικός – Αρωματικός Υδρογονάνθρακας

Πίνακας 7.11: Ομάδες συστατικών ανάλογα με τα μήκη κύματος εμφάνισης.

7.4 Αξιολόγηση ναυτιλιακών καυσίμων με αέρια χρωματογραφία φασματομετρία μάζας (GC-MS) με σύστημα μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME).

7.4.1 Εισαγωγή

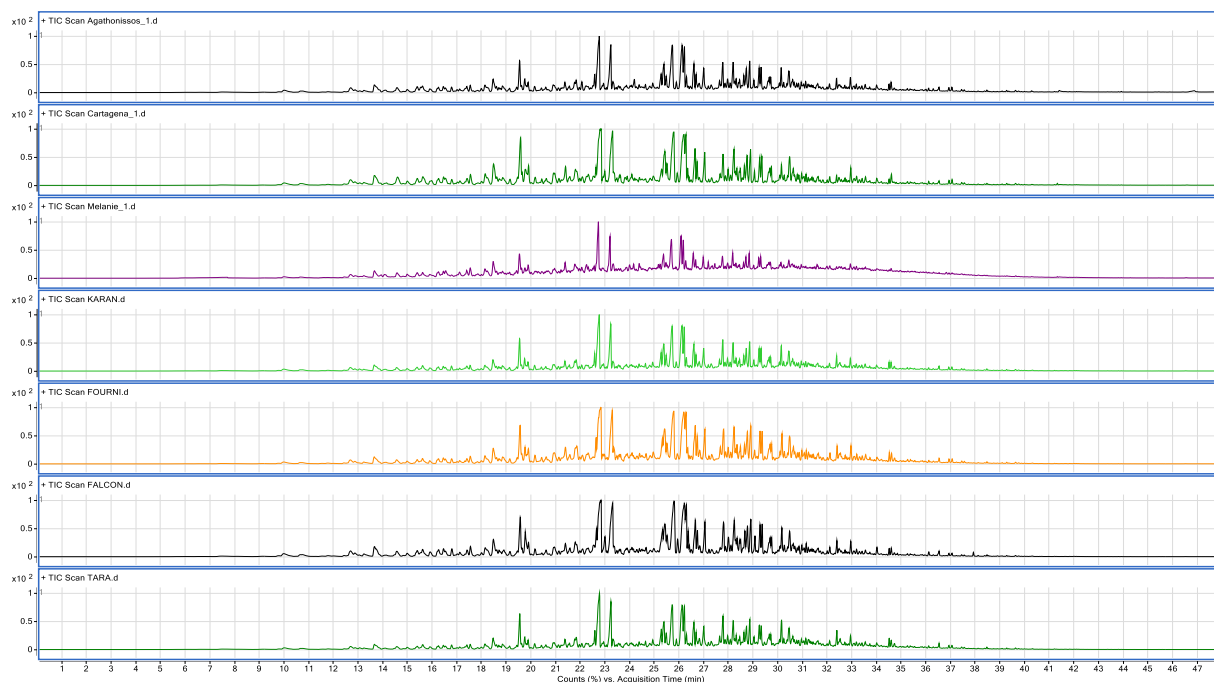
Τα δείγματα ναυτιλιακών καυσίμων την παρούσας εργασίας αναλύθηκαν σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) στο οποίο η εισαγωγή πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME). Αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5.

Η αναλυτική αυτή διάταξη επιλέγη με στόχο την διερεύνηση της δυνατότητας ταυτοποίησης συστατικών στα ναυτιλιακά καύσιμα, προερχόμενα από πιθανές πηγές επιμόλυνσης όπως αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.

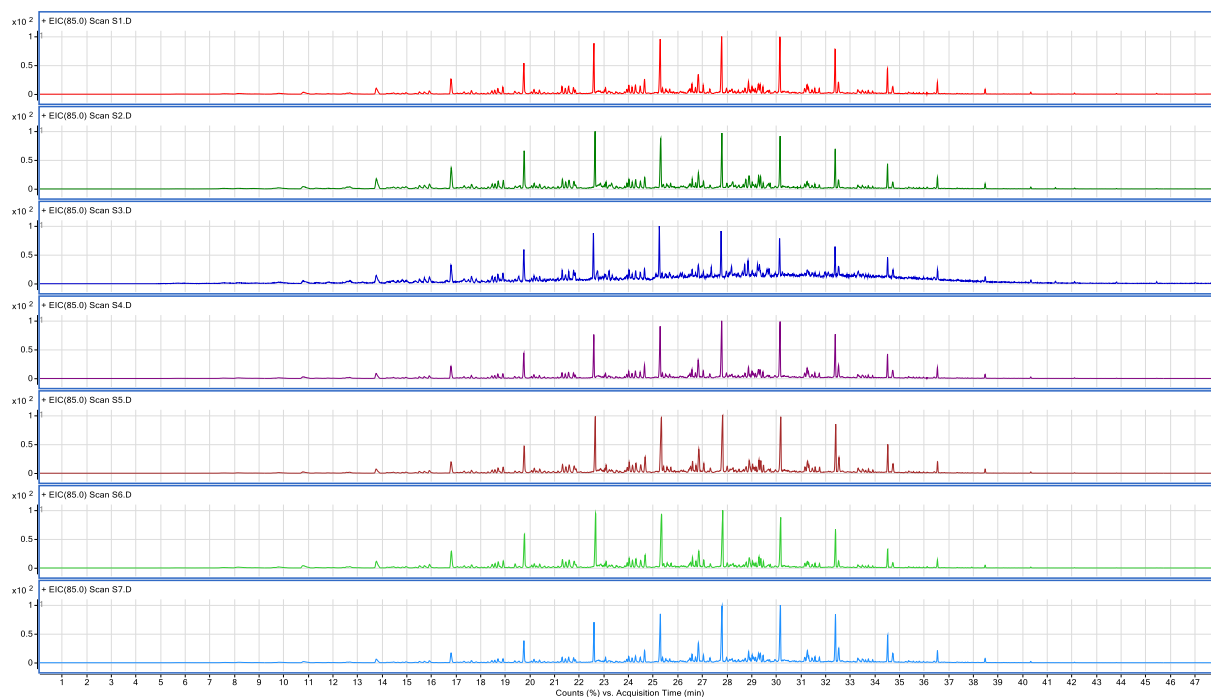
Μέσω της απορρόφησης πτητικών και μη πτητικών ενώσεων από 19 δείγματα ναυτιλιακών καυσίμων (17 μαζούτ και 2 ντήζελ) από το SPME αλλά και της εκρόφησης των απορροφούμενων ενώσεων στο GC-MS, οδηγηθήκαμε στην λήψη χρωματογραφήματων για κάθε δείγμα ξεχωριστά, μέσω του προγράμματος MassHunter.

7.4.2 Αποτελέσματα

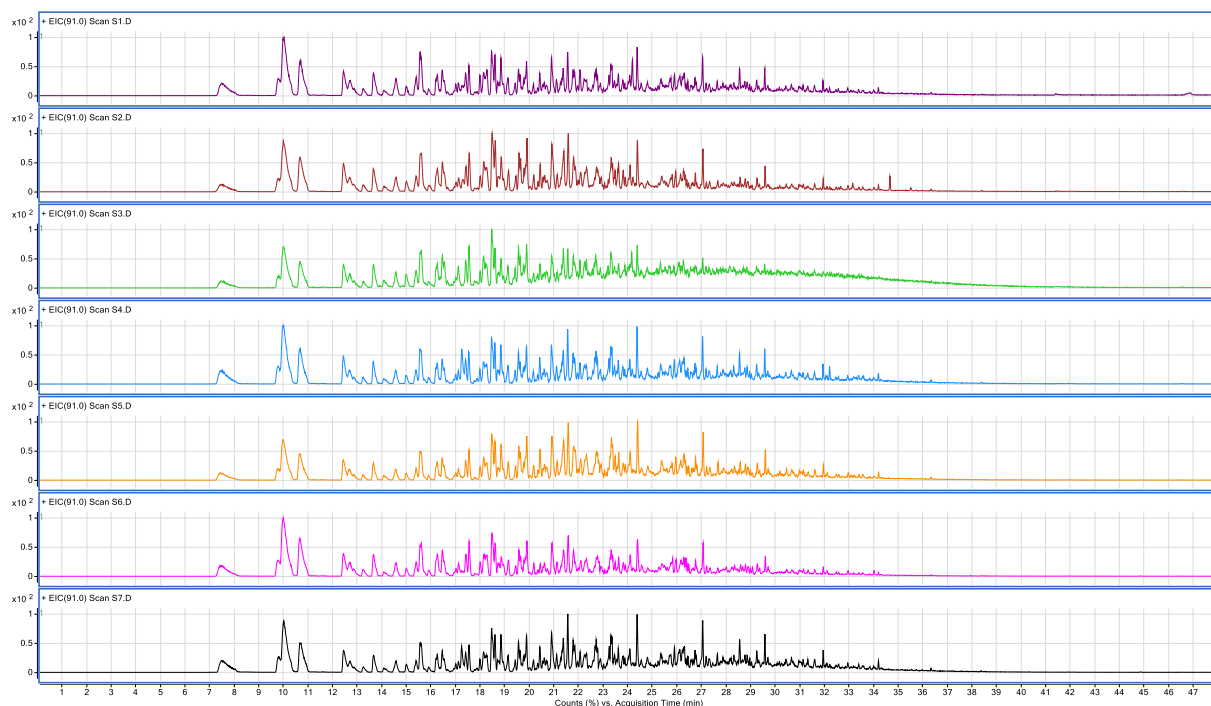
Μέσω του προγράμματος Mass–Hunter σαν αποτέλεσμα της εκρόφησης των απορροφούμενων ενώσεων από το SPME, στο GC-MS λήφθηκαν τα ακόλουθα χρωματογραφήματα TIC (Total Ion Current) και SIM (Secondary Ion Mass) ιόντος m/z 85 και m/z 91 (Σχήμα 7.47-Σχήμα 7.55).



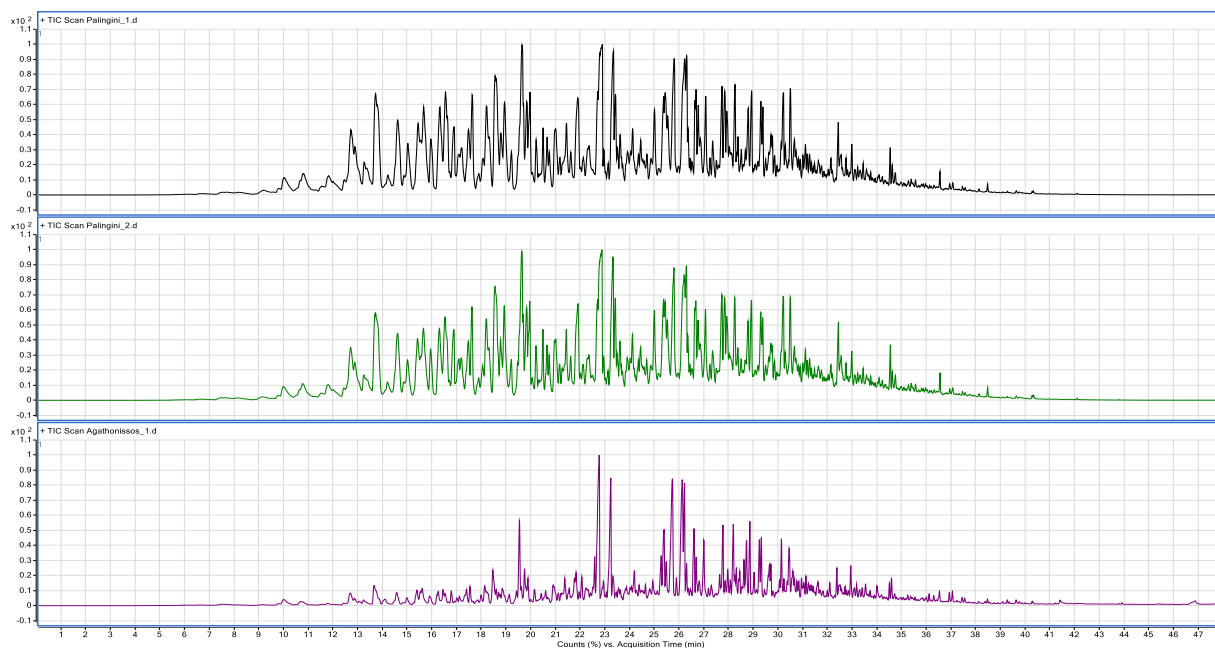
Σχήμα 7.47: Χρωματογραφήματα συνολικού ιόντος (Total Ion Current, TIC) των δειγμάτων μαζούτ S1-S7.



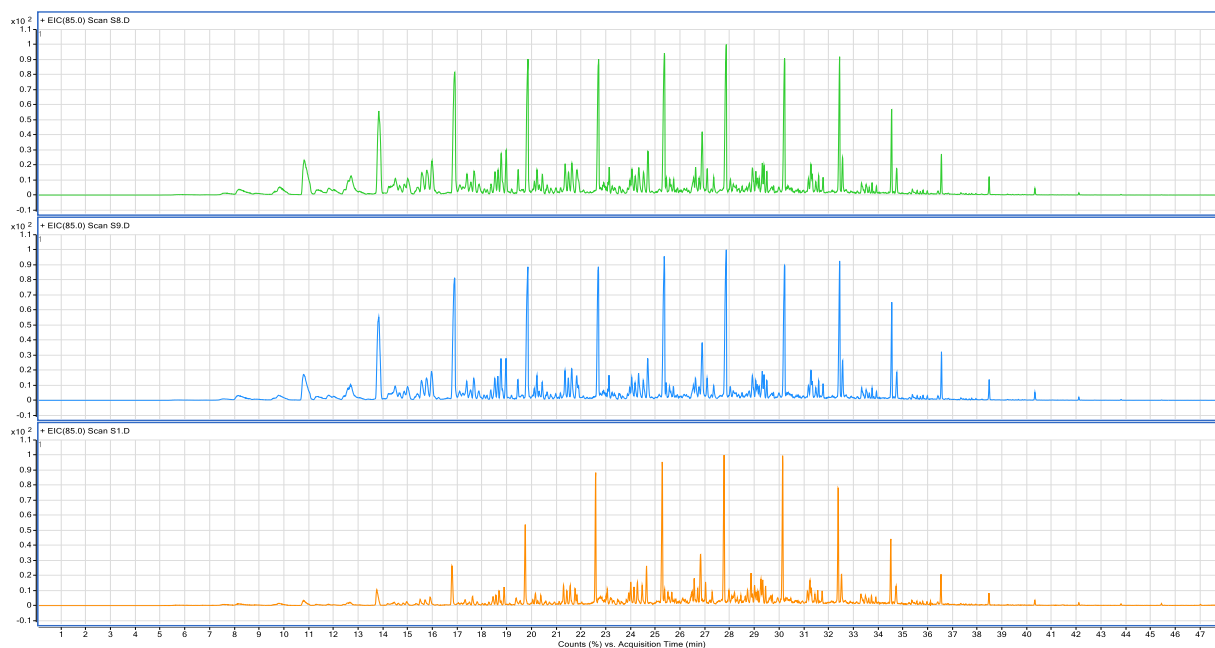
Σχήμα 7.48: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 85 των δειγμάτων μαζούτ S1-S7.



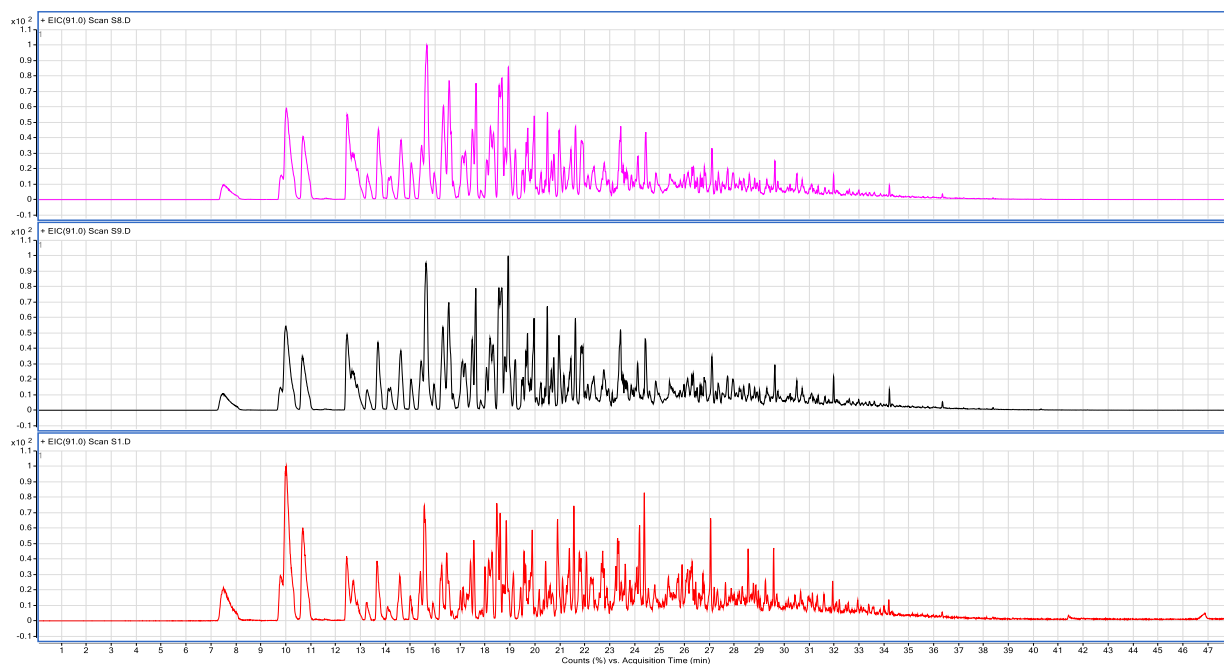
Σχήμα 7.49: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 91 των δειγμάτων μαζούτ S1-S7.



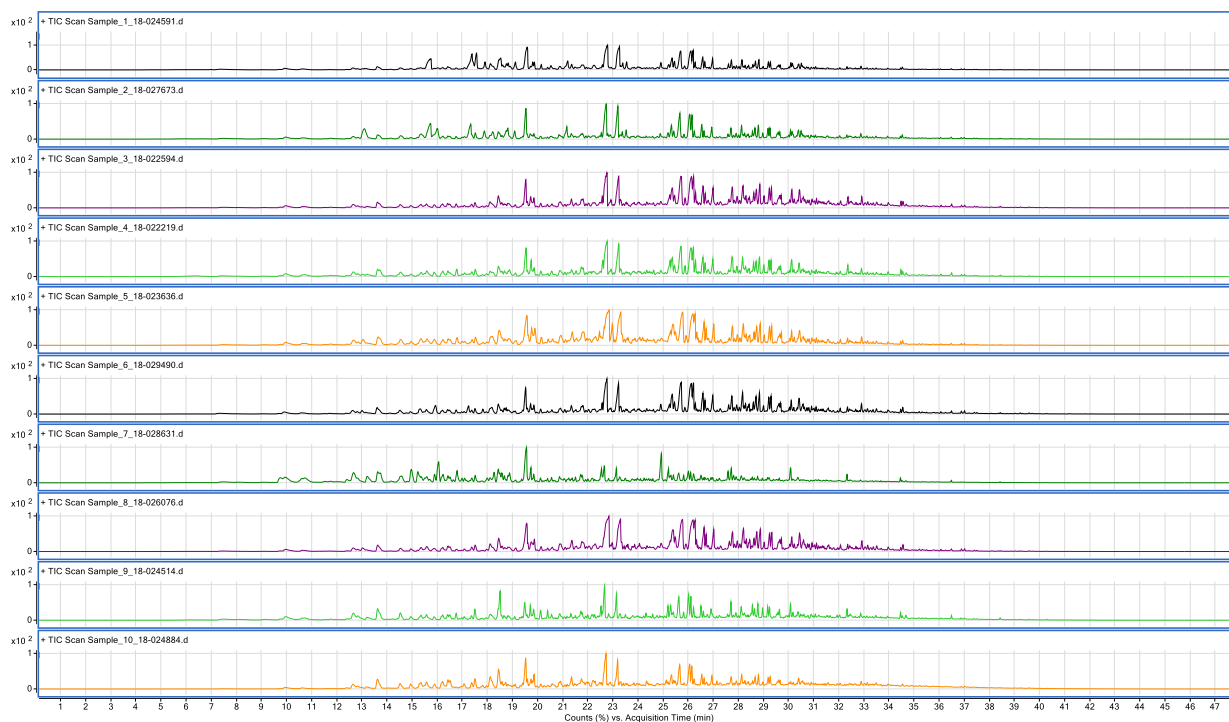
Σχήμα 7.50: Χρωματογραφήματα συνολικού ιόντος (Total Ion Current, TIC) των δειγμάτων ντήζελ S8 και S9 και του δείγματος μαζούτ S1.



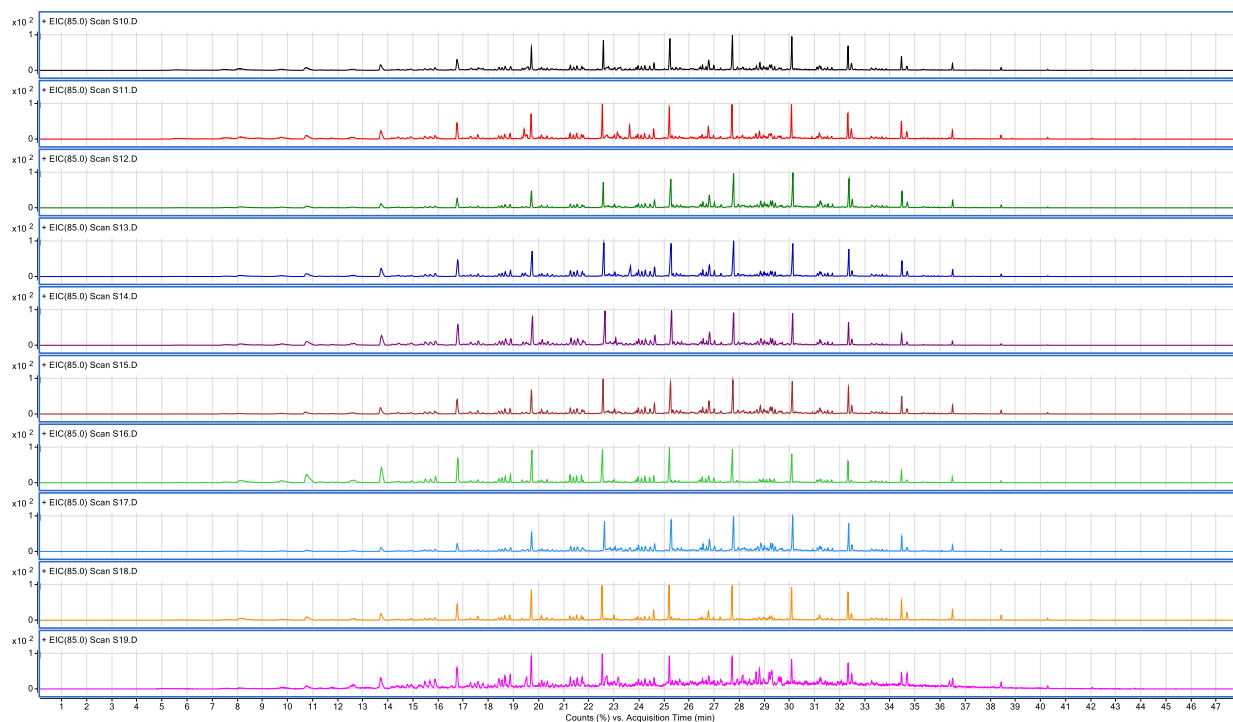
Σχήμα 7.51: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 85 των δειγμάτων ντήζελ S8 και S9 και του δείγματος μαζούτ S1.



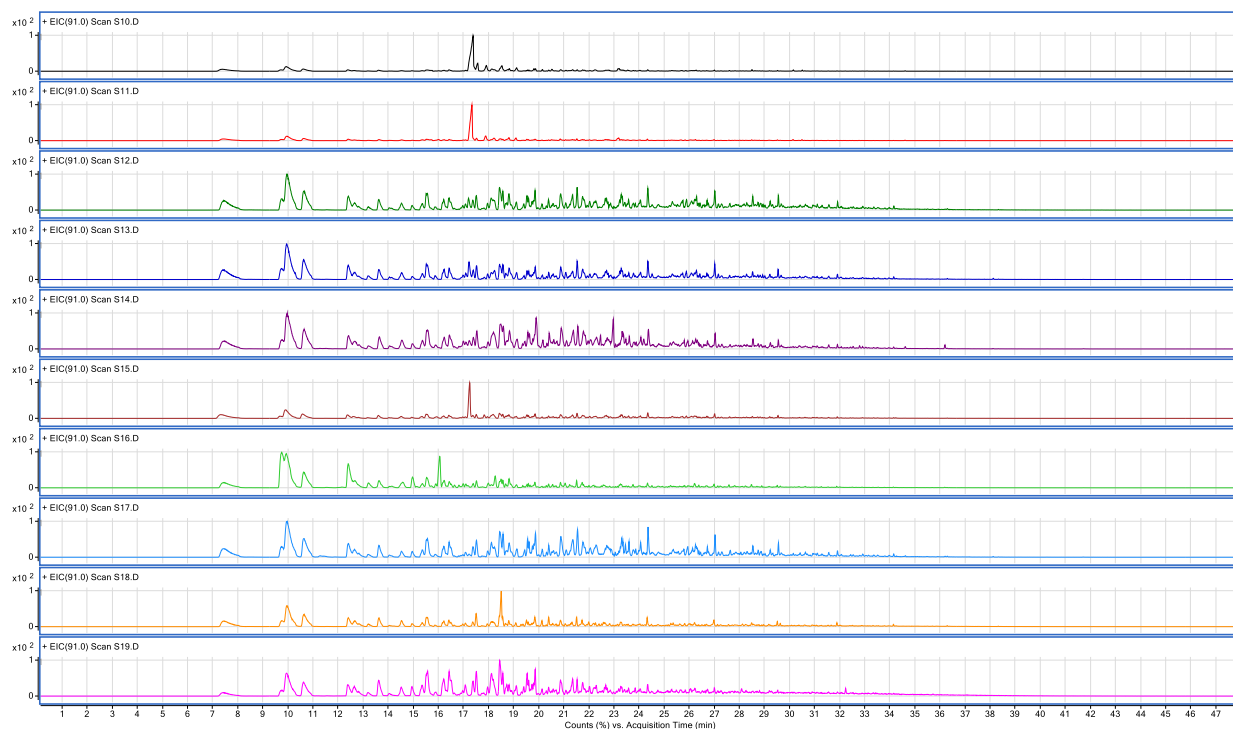
Σχήμα 7.52: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 91 των δειγμάτων ντήζελ S8 και S9 και του δείγματος μαζούτ S1.



Σχήμα 7.53: Χρωματογραφήματα συνολικού ιόντος (Total Ion Current, TIC) των δειγμάτων μαζούτ S10-S19.



Σχήμα 7.54: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 85 των δειγμάτων μαζούτ S10-S19.



Σχήμα 7.55: Χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 91 των δειγμάτων μαζούτ S10-S19.

7.4.3 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων - Ταυτοποίηση ενώσεων

Μέσω του προγράμματος Mass–Hunter στο χρωματογράφημα κάθε δείγματος, ανάλογα με τον χρόνο εμφάνισης και το εμβαδόν της κάθε κορυφής, αναγνωρίστηκαν οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (κανονικά αλκάνια) καθώς και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) που αντιστοιχούν στις κορυφές αυτές, αυτόματα από το πρόγραμμα (Πίνακας 7.12), (Πίνακας 7.13). Σε όλα τα δείγματα τα κορεσμένα και τα PAHs ταυτοποιήθηκαν με τα εμβαδά τους.

Από τα χρωματογραφήματα συνολικού ιόντος (TIC) των δειγμάτων μαζούτ (S1-S7) παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν όμοιες κορυφές γεγονός που σημαίνει ότι διαθέτουν όμοια συστατικά (Σχήμα 7.47).

Στην συνέχεια από τα χρωματογραφήματα της δευτερεύουσας μάζας ιόντος (SIM) m/z 85, των δειγμάτων μαζούτ (S1-S7) (Σχήμα 7.48) παρατηρείται ότι διαθέτουν περισσότερα συστατικά καθώς εμφανίζουν περισσότερες κορυφές μεταξύ 14-16. Από τα χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 91 (Σχήμα 7.49), που χαρακτηρίζεται από μονοαρωματικά συστατικά όπως Βενζόλια, παρατηρείται ότι τα δείγματα S3 και S5 (πράσινο και κίτρινο αντίστοιχα) διαθέτουν λιγότερα συστατικά.

Όσον αφορά τα δείγματα ντήζελ (S8, S9) από το χρωματογράφημα ολικού ιόντος (TIC) παρατηρείται ότι είναι παρόμοια, δηλαδή διαθέτουν όμοια συστατικά. Όμως συγκριτικά με τα χρωματογραφήματα ολικού ιόντος (TIC) των ντήζελ (S8, S9) και του (TIC) ιόντος του δείγματος μαζούτ S1 παρατηρούμε ότι έχουν διαφορές. Συγκεκριμένα τα χρωματογραφήματα των ντήζελ παρουσιάζουν περισσότερες κορυφές από τα μαζούτ (Σχήμα 7.50).

Επιπλέον στα χρωματογραφήματα της δευτερεύουσας μάζας ιόντος (SIM) παρατηρείται ότι οι κορυφές των ντήζελ ξεκινούν από 9 και καταλήγουν σε 19, γεγονός που σημαίνει ότι τα δείγματα αυτά εμφανίζουν περισσότερες κορυφές στο εύρος αυτό επομένως περισσότερα ελαφριά συστατικά συγκριτικά με τα μαζούτ όπου ξεκινούν από 11 και καταλήγουν σε 19, δηλαδή διαθέτουν λίγα δεκάνια και κορυφές βαρύτερων συστατικών (Σχήμα 7.52, 7.53).

Από τα χρωματογραφήματα (TIC) ιόντος των μαζούτ (S10-S19) παρατηρείται ότι τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν αρκετά όμοιες κορυφές δηλαδή όμοια συστατικά (Σχήμα 7.54). Επίσης στα χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 85 παρατηρούμε ότι τα δείγματα αυτά εμφανίζουν αρκετά όμοιες κορυφές, δηλαδή διαθέτουν ίδια συστατικά (Σχήμα 7.54). Τέλος από τα χρωματογραφήματα (SIM) ιόντος m/z 91 των δειγμάτων μαζούτ (S10-S19) παρατηρείται ότι τα δείγματα S10, S11, S15, S18, εμφανίζουν πολύ λιγότερα συστατικά (κοινα όμως) σε σχέση με τα δείγματα S12, S13, S14, S16, S17, S19.

Επομένως μέσω αυτών που ήδη αναφέρθηκαν υπάρχει σαφής διάκριση των δειγμάτων μαζούτ και ντήζελ.

Compounds	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19
C10	2219752	3616058	554514	2432827	2694862	4575525	2133418	35090513	35967898	1374318	1343236	2070762	4738899	5291352	2341070	7016033	1858141	2004425	646252
C11	3753691	5040846	821936	3600281	4832427	7525625	3512645	40306191	39719958	1759229	1538098	2900651	6842347	7596189	3142270	8331580	2414389	2994029	745419
C12	5386412	6340801	1140310	5424411	8551674	12234026	5781598	31510061	32320044	2032377	1879671	3445380	7135572	6877314	3957812	8321033	3676424	4344787	789710
C13	7555656	7404256	1303776	7855495	13908733	17443418	8812564	28961115	29151297	2428963	2024138	4475096	9852125	8133734	4860609	8051132	5295616	4418734	636708
C14	9564136	9158420	1458999	10147639	18762836	21173908	12236318	32202152	698344	3170702	2190500	6729874	11400539	9159428	5563621	8419518	6959234	4684813	663562
C15	10379755	7764542	1337214	12347231	17792903	18491153	15814215	32249579	33172050	3349111	2164889	8163581	11151824	8148600	5461344	7792346	7315117	4573232	690763
C16	8918402	7129796	1070368	643304	16878637	789765	783266	2374384	1157680	3071379	2026562	7736450	9141909	6688107	4896451	6077072	6743906	4245845	686003
C17	6707870	5188360	799323	8136484	12536258	10899701	11206618	21580557	23658866	2227350	1625750	5809596	6898049	4475657	3973660	4565139	4802820	3675036	673883
C18	3618711	3089213	832544	4130752	6445827	5094322	5831302	11020068	12983743	1168446	1059996	3130996	3563727	2074032	2392881	2404759	2422193	2462403	390900
C19	1658758	1577130	586011	1974641	2667464	2156697	2605992	4897142	819442	603196	573711	1418914	1611489	836811	1252182	1043712	1064819	1390360	240858
C20	657129	675233	242917	762678	948284	757493	987387	2054714	2498026	262410	283132	548832	552111	286513	518808	433168	284760	643454	155119
C21	0	267939	130135	280143	303600	186828	328653	779156	992914	118807	128183	183366	194534	91997	227347	138786	121970	237936	73689
C22	0	121340	53939	109562	85394	76159	113385	293532	359028	59791	59769	58257	59797	34252	79968	36873	38381	96424	40658
C23	0	69257	55069	58832	46589	23047	47346	93119	128912	23534	25119	17401	18212	7311	25745	7294	10881	32254	18656
C24	0	54982	55389	46244	27752	33873	25750	37704	58259	9705	11443	4662	6422	0	7988	0	1750	8527	8052
C25	0	63003	39706	28941	27227	0	13380	18029	18251	4278	1562	0	1	0	1788	0	0	2729	3158

Πίνακας 7.12: Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες που ανιχνεύτηκαν σε κάθε δείγμα σε συνδιασμό με τα εμβαδά τους.

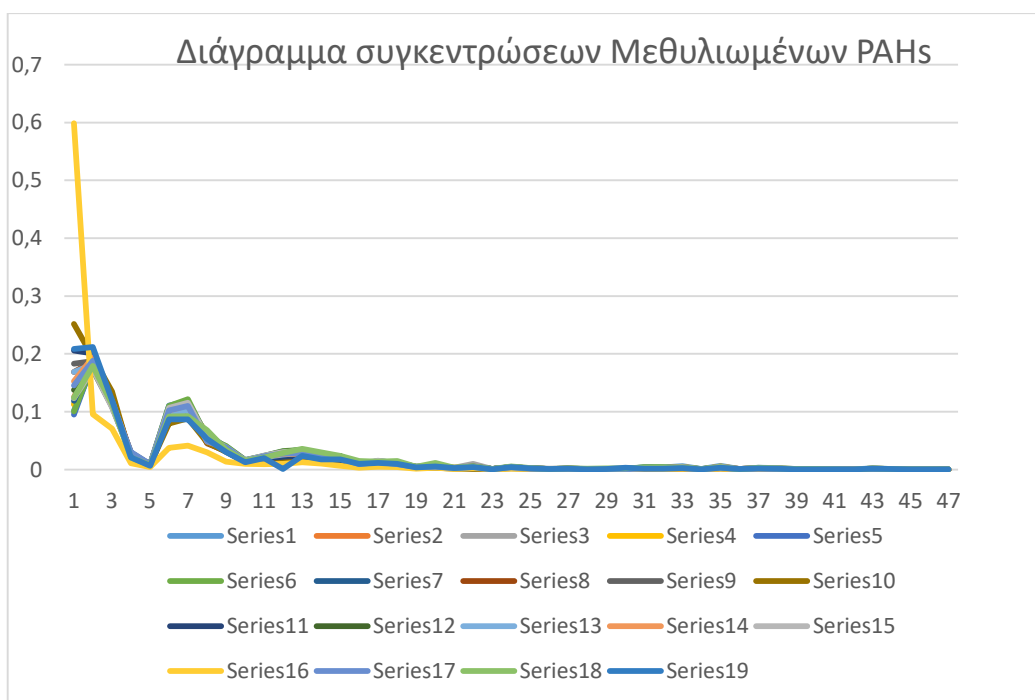
t Compounds	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19
naphthalene	100862709	218819156	50862075	115915070	175806611	186920636	133878978	247033980	227263575	217484325	116769704	116685638	134046200	201206293	115109105	191271976	18264568	34048515	105727178
fluorene	9179481	14671591	3236432	9416576	15897284	13461012	10906328	800438	758169	6567875	4871376	7847777	6904328	8387754	9530854	7723720	2449165	2539280	3239179
dibenzothiophene	0	9132367	1580530	6304587	6841434	18274409	7062537	3067264	2417183	2880187	2983111	5655448	6254330	4589578	4991215	678069	6798353	2192940	1669992
phenanthrene	0	82101	4673212	15598820	23341622	18514754	16788337	19633052	18040053	6963488	6303358	10524695	8294554	10145433	13937417	2812310	7076966	3680553	5058023
anthracene	17090950	24207981	629041	1766362	2194003	1596962	1877728	1877474	1712662	1049404	616642	964052	691843	893930	1369284	329828	1676744	242218	854751
Pr	6733411	1360146	778958	2217202	4081082	1376759	3723228	5038848	4747619	742933	750051	1773205	1484926	1364184	1296787	639034	1254329	1001625	374554
Ph	1400466	1078016	699372	1922666	2923887	1870474	2642496	4036818	4631789	469430	636469	1309101	1556943	793692	931556	736175	920089	1305277	510461
fluoranthene	80466	141447	37983	125894	124780	63946	0	57149	56101	55431	44414	53212	57145	36324	117876	18017	71376	27142	72986
pyrene	783212	871458	125972	721897	643579	425206	839132	244071	245063	147459	184603	410439	291361	179547	698379	89307	294707	126904	204881

Πίνακας 7.13: Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) που ανιχνεύτηκαν σε κάθε δείγμα σε συνδιασμό με τα εμβαδά τους.

Στην συνέχεια με την βοήθεια της διδακτορικής διατριβής του Chunqing Jiang¹³ και με βάση το χρόνο κατακράτησης, στα χρωματογραφήματα μάζας των δειγμάτων, εντοπίστηκαν οι κορυφές των μεθυλιωμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις των μεθυλιωμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων που εντοπίστηκαν στα δείγματα S1-S19 (Πίνακας 7.14).

Δημιουργώντας το διάγραμμα των μεθυλιωμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) σε συνάρτηση με τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις τους, παρατηρείται ότι μέσω αυτής της ανάλυσης είναι εφικτή η διαφοροποίηση των δειγμάτων.

Τα δείγματα όπως παρατηρούμε από το ακόλουθο διάγραμμα (Σχήμα 7.56), είναι αρκετά όμοια. Οι συγκεντρώσεις οι οποίες διαφοροποιούνται καθώς εμφανίζουν απότομη αύξηση, είναι αυτές που αντιστοιχούν στο δείγμα S16 (κίτρινη γραμμή). Πιο συγκεκριμένα ιδιαίτερα αυξημένη παρουσιάζεται η συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο σημείο 1 του δείγματος S16, δηλαδή από τον ακόλουθο πίνακα συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για την συγκέντρωση του Ναφθαλενίου.



Σχήμα 7.56: Διάγραμμα κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων μεθυλιωμένων PAHs των δειγμάτων S1-S19.

¹³ Chunqing Jiang, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Geochemical Significance, December 1998

Normalized	RT	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19
N		0,101899001	0,125141961	0,113061872	0,112611	0,0949293	0,1006842	0,11875	0,168579823	0,183270137	0,251976943	0,205886774	0,13765338	0,168954488	0,152671311	0,12355027	0,598682028	0,145604851	0,124421485	0,208756278
2-MN		0,178986654	0,190941906	0,203842199	0,186635	0,1842572	0,1832764	0,192249	0,186756847	0,187417565	0,194038418	0,201059455	0,17240332	0,181979545	0,194271271	0,17375986	0,095711305	0,188094408	0,17900544	0,211971382
1-MN		0,109340435	0,118096406	0,116271617	0,115843	0,1175599	0,1134765	0,117399	0,126324747	0,125031867	0,135182374	0,119395356	0,108861902	0,118710429	0,116910336	0,107087266	0,070991393	0,115707958	0,113553802	0,119893727
2-EN		0,027358387	0,02933425	0,023616875	0,026827	0,0292966	0,0292081	0,026752	0,026552798	0,022778493	0,021384096	0,020705887	0,026554762	0,024103146	0,027497839	0,027270872	0,011035476	0,030604135	0,020759692	0,020991526
1-EN		0,008285141	0,009054367	0,007236599	0,008334	0,0090154	0,0085284	0,008306	0,007985602	0,008728635	0,008434188	0,006697078	0,00797886	0,007822829	0,008108583	0,008229788	0,004506786	0,009248254	0,007467403	0,00653104
26,27-DMN		0,108423137	0,103160871	0,104368925	0,105952	0,1104571	0,1100683	0,103625	0,095050989	0,0922427	0,079610241	0,088656796	0,100324396	0,095653416	0,102252727	0,106821428	0,03735226	0,102344286	0,091727496	0,086996575
13,17-DMN		0,111963437	0,112784082	0,105443265	0,111185	0,1185358	0,1219054	0,108236	0,108588614	0,1020817	0,088656252	0,089257243	0,10872573	0,102401714	0,111112513	0,11578133	0,041522513	0,110169454	0,092177779	0,086949458
16-DMN		0,060655189	0,050715496	0,062515865	0,061402	0,0567246	0,055146	0,058328	0,045382534	0,047657529	0,047193421	0,056081644	0,056626885	0,057995803	0,048848799	0,056267883	0,02993304	0,048699872	0,06790591	0,053328975
14,23-DMN		0,038734004	0,038073477	0,038058144	0,037178	0,0401401	0,0407446	0,036177	0,032135896	0,030989412	0,031083951	0,031350547	0,038129812	0,03700142	0,038807295	0,013794259	0,038639836	0,034072898	0,030240804	
15-DMN		0,015339256	0,014861621	0,014795887	0,015047	0,0165793	0,0164719	0,014652	0,015162708	0,015151543	0,013353151	0,013312845	0,015490427	0,016461911	0,015172116	0,01534105	0,009887884	0,015030963	0,015193774	0,012765141
12-DMN		0,023107065	0,023198394	0,021032728	0,022384	0,0236734	0,0238909	0,021541	0,019659473	0,018558385	0,019913735	0,019278426	0,023449659	0,021246776	0,022474898	0,024081029	0,00949532	0,023322322	0,020965196	0,020127209
137-TMN		0,030696163	0,02846983	0,026600217	0,029052	0,0317594	0,031821	0,028089	0,025739224	0,024677267	0,01760599	0,021968833	0,030664164	0,025703663	0,026812812	0,030239597	0,009834467	0,027538171	0,028648219	0,001266794
136-TMN		0,033261752	0,029414361	0,029187348	0,031566	0,0338833	0,0340125	0,031317	0,030413793	0,030558712	0,018722924	0,024442616	0,033508382	0,029080818	0,027854661	0,031769466	0,012495413	0,02865861	0,03571286	0,023468487
146,135-TMN		0,024582048	0,021148944	0,021503023	0,022818	0,0254851	0,0246304	0,022772	0,022768987	0,022022783	0,014022121	0,017863978	0,024677295	0,020334886	0,023206142	0,010322877	0,020773301	0,029594588	0,017638135	
236-TMN		0,023412468	0,021156524	0,020336937	0,022254	0,0229887	0,023009	0,021713	0,018714242	0,019024097	0,012453477	0,0172639	0,023107269	0,018868131	0,019358085	0,022809954	0,006561842	0,020114113	0,023544973	0,017864755
127-TMN		0,00859816	0,00760701	0,008494365	0,009709	0,008954	0,008567	0,007854	0,009095867	0,007456457	0,005215806	0,006220281	0,010457485	0,007700708	0,007972116	0,003017619	0,009478771	0,014636776	0,009759606	
167-TMN		0,014628385	0,012306799	0,01175128	0,011694	0,0120654	0,0134131	0,013243	0,011648651	0,013141224	0,00708126	0,009432665	0,014206006	0,011694333	0,011833485	0,015240404	0,004908222	0,030540208	0,01360058	0,01511481
126-TMN		0,011553107	0,010115678	0,0112606	0,010418	0,0110922	0,0105928	0,0101	0,00933482	0,008337037	0,006404449	0,008838164	0,012128357	0,009124043	0,010626802	0,010764948	0,009300104	0,014652653	0,009763464	
124-TMN		0,004944063	0,004503424	0,004653208	0,004501	0,0047792	0,0046434	0,004436	0,003619962	0,00340576	0,00275768	0,003614132	0,004844304	0,004003687	0,004039678	0,004811387	0,00179924	0,00480716	0,003773958	
125-TMN		0,005916673	0,004807116	0,006492688	0,005588	0,0054561	0,0050516	0,005698	0,006442053	0,00670102	0,003498117	0,006463752	0,005332637	0,006025487	0,005620509	0,003475055	0,004831427	0,011390191	0,005202625	
145-TMN		0,003253148	0,002997711	0,003315607	0,002998	0,0025831	0,002894	0,002861	0,002169365	0,002279767	0,001811268	0,002367672	0,0029317	0,00239242	0,00257496	0,003192376	0,001040353	0,002808051	0,003527622	0,002857663
1357-TeMN		0,00469127	0,004530937	0,009895609	0,004358	0,0045624	0,0048033	0,004948	0,003910623	0,004464982	0,0013006	0,003002074	0,005199941	0,004065648	0,003988325	0,004976835	0,002451823	0,004311072	0,005230372	0,004390016
1367-TeMN		0,00109667	0,000905217	0,00081953	0,000945	0,000952	0,000854	0,000946	0,000801753	0,000774161	0,000456276	0,000658518	0,001018197	0,00078979	0,00073814	0,000966296	0,000378774	0,000852065	0,001266037	0,000759262
1247-TeMN		0,004719596	0,003852265	0,004412386	0,004165	0,0043563	0,0039054	0,004144	0,003828423	0,003741429	0,002179648	0,003307568	0,00442299	0,003312044	0,003488405	0,00424245	0,001745014	0,003703588	0,005537116	0,004398502
1257-TeMN		0,002169976	0,001730413	0,002857656	0,00195	0,0019652	0,0016982	0,002003	0,001927983	0,001886977	0,001029915	0,001629282	0,00214432	0,001589993	0,001556585	0,001910935	0,001097319	0,001641198	0,002918419	0,001912167
2367-TeMN		0,000923062	0,000742881	0,001324825	0,000779	0,0008358	0,0007336	0,000783	0,000755979	0,000774455	0,000407025	0,00063014	0,000855484	0,000634045	0,000626533	0,000801188	0,000254322	0,000692866	0,001044296	0,001229937
1267-TeMN		0,001822029	0,001495271	0,002140378	0,001613	0,0016231	0,0014222	0,001509	0,001350646	0,001331246	0,000802532	0,001296305	0,001679822	0,001189316	0,001212749	0,001678109	0,000597267	0,001317026	0,002163585	0,001377673
1237-TeMN		0,001024959	0,000862893	0,001042345	0,000878	0,0008709	0,0008074	0,000828	0,000718047	0,000670603	0,000434659	0,000700524	0,00092315	0,000667006	0,000668831	0,000925801	0,000328657	0,000761829	0,001662391	0,000712222
1236-TeMN		0,00113234	0,000935474	0,001257442	0,001007	0,0009739	0,0008569	0,000969	0,000890478	0,000848343	0,000517056	0,000853095	0,001109456	0,000821152	0,000791649	0,000995254	0,000860225	0,000515741	0,000860225	0,001244845
1256,1235-TeMN		0,001116161	0,000782917	0,002076086	0,001024	0,0009551	0,0007583	0,001043	0,001006345	0,001048773	0,000523189	0,000885367	0,001081838	0,000759841	0,000742941	0,000947672	0,000572893	0,000681578	0,001997685	0,003065015
4-MDBT		0,004296227	0,002787484	0,001877894	0,003301	0,002229	0,0043586	0,003361	0,001199935	0,001095289	0,00155926	0,002683023	0,003253397	0,003504314	0,001579479	0,002864949	0,001546413	0,002044192	0,003817408	0,001378175
3,2-MDBT		0,003880402	0,002640814	0,001368277	0,002713	0,0018728	0,0041367	0,002784	0,000620986	0,000508187	0,00144373	0,002527031	0,002793492	0,002976541	0,001419698	0,00244478	0,001024104	0,001924768	0,002489014	0,001331636
3-MP		0,005835617	0,004299371	0,002631707	0,004717	0,0039215	0,0028168	0,004513	0,002361745	0,002265871	0,001850109	0,002582858	0,003417484	0,002747723	0,002044128	0,00434747	0,001371096	0,002914363	0,003092069	0,002460413
1-MDBT		0,000908643	0,000670047	0,00054051	0,000721	0,0004913	0,0009519	0,000753	0,000117387	0,000101868	0,000419522	0,000752071	0,000858751	0,000917312	0,000429385	0,000713564	0,000459426	0,001183987	0,000435592	
2-MP		0,006348407	0,00481456	0,003231579	0,005243	0,0044386	0,0030943	0,005108	0,002791547	0,002708069	0,002078921	0,002212408	0,003908855	0,003253683	0,002403884	0,005083484	0,0017118	0,003253353	0,004479931	0,00313869
2-MAn		0,001299224	0,00105309	0,001072199	0,000952	0,0007571	0,0004891	0,001036	0,000491294	0,000458622	0,000472312	0,000514506	0,000603927	0,000625257	0,000437006	0,001047775	0,00050578	0,000619803	0,000567619	0,001214218
1-MAn 9-MP		0,003367513	0,002589943	0,002584991	0,002891	0,0022617	0,0016597	0,002749	0,001681441	0,001707679	0,001199941	0,001832383	0,001190869	0,001825136	0,001102758	0,002584871	0,001170782	0,003080612	0,001971474	
1-MP		0,002489436	0,001857582	0,001563464	0,002007	0,0017218	0,0011289	0,002023	0	0,001297629	0,00087521	0,001293025	0,001540631	0,001376499	0,000884614	0,001950663	0,001126946	0,002195484	0,001435958	
9,2-EP		0,000957871	0,000677042	0,000529895	0,000818	0,0005814	0,000394	0,000731	0,000317265	0,000308806	0,000250164	0,000415831	0,000500723	0,0004335	0,000266738	0,000718156	0,000277855	0,000383222	0,00068386	0,000566356
1-EP		0,001319946	0,000960358	0,000628386	0,00111															

Στο πρόγραμμα MassHunter με την χρήση της βιβλιοθήκης NIST 14, ταυτοποιήθηκαν κορυφές ενώσεων που δεν είχαν αναγνωριστεί, με βάση το εμβαδόν της κάθε κορυφής και τον χρόνο συγκράτησης των ενώσεων.

Στον πίνακα (Πίνακας 7.15) που ακολουθεί παρουσιάζονται τα συστατικά που εντοπίστηκαν μέσω της βιβλιοθήκης NIST14, για τα οποία γνωρίζουμε ότι αποτελούν πιθανές επιμολύνσεις των καυσίμων, ενώ δεν αποτελούν υδρογονάνθρακες.

(4-Methylphenyl)methanol,1-methylpropyl ether	Benzo(b)thiophene,2,5-dimethyl
1,1-Diphenyl-2-propanol	Benzo(b)thiophene,2-ethyl-5-methyl
1,6-Dimethyl-3-ethylnaphthalene	Benzo(b)thiophene,3,6-dimethyl
1-Acenaphthenol	Benzo(b)thiophene,4-methyl
1-Methyldibenzothiophene	Benzo(b)thiophene,7-ethyl-2-methyl
1-Phenoxypropan-2-ol	benzoic acid,2,6-dihydroxy-(4-methylphenyl)methyl ester)
1-Propanol,3-phenoxy	Benzoic acid,2-amino-6-methyl,methyl ester
1-propanone-1-phenyl	Butiric acid,2-phenyl-,dec-2-ylester
2,2-Dimethylbiphenyl	Diphenylmethane
2-ethyl-2-methyl-1,3-dithiolane	Ethanol,2-(diphenylhydrazono)-1,2-diphenyl
2H-1-Benzopyran,3,4-dihydro	Ethanone,2-(diphenylhydrazono)-1,2-diphenyl
2-Naphthyl methyl ketone	Phenol
3-(1-Methylethyl)(1H)pyrazolo (3,4-b)pyrazine	Phenol,2,3-dimethyl
3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	Phenol,2,4-dimethyl
3-Cyclohexanecarbonyl chloride	Phenol,2,5-dimethyl
5-Hydroxy-3methyl-1-indanone	Phenol,2-ethyl
Benzaldehyde,2,4,6-trimethyl	Phenol,2-methyl
Phenylethyl Alcohol	Phenol,3,4-dimethyl
Benzaldehyde,4-(4-methylbenzyloxy)	Phenol,3-ethyl
Benzaldehyde-4-butyl	Phenol,3-methyl
Benzenemethanol,alpha-methyl-,(-R)	Phenol,4-(1-methylpropyl)
Benzenethanol,4-methyl	Phenol,4-ethyl

Πίνακας 7.15: Επιμολύνσεις που ανιχνεύτηκαν από την NIST 14 και δεν αποτελούν υδρογονάνθρακες.

Κατά την λήψη των δειγμάτων S10-S19 από την Lloyd's Register S.A παραλάβαμε για κάθε δείγμα και την ανάλογη αναφορά από το εργαστήριο. Η κάθε αναφορά χρησίμευσε στην

κατασκευή μιας βιβλιοθήκης που μας εξυπηρέτησε στον εντοπισμό κοινών συστατικών μεταξύ αυτών που ανιχνεύτηκαν από εμάς και αυτών που ανιχνεύτηκαν από την Lloyd's Register. Η αναφορά για κάθε δείγμα περιλαμβάνει μεθόδους ανάλυσης στα εργαστήρια της Lloyd's Register S.A στην Αγγλία καθώς επίσης και τις ενώσεις που βρέθηκαν από τις σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης. Τα κοινά συστατικά που εντοπίστηκαν γνωρίζουμε ότι είναι επιμολύνσεις όπως καρβοξυλικά οξέα (κορεσμένα και ακόρεστα). Επίσης εντοπίστηκαν κοινά αλκάνια. Παρακάτω παρατίθενται τα κοινά καρβοξυλικά οξέα (Πίνακας 7.16) και αλκάνια (Πίνακας 7.17), καθώς επίσης και οι χρόνοι στους οποίους ανιχνεύτηκαν.

samples	S12		S13		S14		S17		S18	
	R.T									
Carboxylic Acids	program	report	program	report	program	report	program	report	program	report
C17	34.700	33.7							32.336	33.99
C18 unsaturated	34.489	34.91	34.486	35.54	34.474	35.16				
C24 saturated							45.402	43.9		

Πίνακας 7.16: Κοινά καρβοξυλικά οξέα που εντοπίστηκαν μεταξύ του προγράμματος και των αναφορών της Lloyd's.

Samples	S10		S11		S12		S13		S14		S17	
	R.T											
Alkanes	program	Report	Program	Report	program	Report	program	report	program	Report	Program	report
C15							27.779	30.67	27.778	30.58		
C16					30.142	31.62			30.131	31.87	30.134	31.97
C17							32.369	35	32.359	33.95	32.365	33.95
C18	34.467	36.88	34.465	34.91							34.479	35.16
C20							38.434	38.66			38.434	38.54
C22					42.066	40.67					42.066	41.37

Πίνακας 7.17: Κοινά αλκάνια που εντοπίστηκαν μεταξύ του προγράμματος και των αναφορών της Lloyd's.

Κεφάλαιο 8^ο

Συμπεράσματα

8.1 Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι ο ποιοτικός έλεγχος ναυτιλιακών καυσίμων δηλαδή ο εντοπισμός και η ταυτοποίηση πιθανών επιμολύνσεων με σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ναυτιλιακών καυσίμων (μαζούτ και ντήζελ) με διάφορα ποσοστά επιμόλυνσης και πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές μετρήσεις. Τα αποτελέσματα έχουν συγκεντρωθεί, αξιολογηθεί και παρακάτω παρατίθενται ορισμένα συμπεράσματα τα οποία παρουσιάζονται ανά πειραματική διαδικασία.

8.2 Φυσικές Ιδιότητες ναυτιλιακών καυσίμων (Πυκνότητα–Ιξώδες)

Με την διαδικασία προσδιορισμού των φυσικών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα της πυκνότητας και του ιξώδους, σε δείγματα υπολειμματικών και αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων πραγματοποιήθηκε ποιοτικός έλεγχος των καυσίμων. Με βάση τις τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις αυτές, πραγματοποιήθηκε έλεγχος συμβατότητας των ιδιοτήτων του κάθε καυσίμου ξεχωριστά με τις προδιαγραφές που καταγράφονται σύμφωνα με τον κανονισμό MARPOL Annex VI, στο ISO 8217: 2017. Για τα αποσταγματικά δείγματα που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε ότι οι τιμές ιξώδους υπερβαίνουν κατά πολύ τα όρια ιξώδους του ISO 8217: 2017 και εισέρχονται στην επόμενη κατηγορία υψηλότερου ιξώδους. Το ιξώδες δίνει μία σημαντική ένδειξη επιμολύνσεων με βαρύτερα συστατικά. Από την άλλη η πυκνότητα μεταβάλλεται γραμμικά, ανάλογα με το ποσοστό επιμόλυνσης του δείγματος. Οι πυκνότητες των συστατικών των δειγμάτων είναι πολύ κοντινές οπότε η διαφορά σε ποσοστά δεν είναι μεγάλη και μπορεί να γίνει εξακρίβωση για ύπαρξη ρύπων.

Για τα δείγματα υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων, όσον αφορά τις τιμές κινηματικού ιξώδους των καυσίμων, σε ορισμένες κατηγορίες υπερβαίνουν τα όρια των τιμών, όπως πχ. την κατηγορία RMA, RMB, RMD και μεταβαίνουν σε επόμενες κατηγορίες υψηλότερου ιξώδους. Από την πυκνότητα επίσης μπορούμε να διακρίνουμε την ύπαρξη ρύπων, καθώς οι τιμές δεν βρίσκονται εντός των ορίων όλων των κατηγοριών και μεταβαίνουν στις επόμενες κατηγορίες υψηλότερης πυκνότητας.

8.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)

Με φθορισμό ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις των ναυτιλιακών καυσίμων και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων (Μετάλλων, Αμετάλλων). Η μέθοδος μπορεί να προσδιορίσει ένα πλήθος στοιχείων ακόμα και σε επίπεδα συγκεντρώσεων mg/kg (ppm). Δυστυχώς όμως δεν κατέστη δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός των στοιχείων με Ατομικό Αριθμό <20, δεδομένου ότι το σύστημα δεν είχε βαθμονομηθεί για τέτοιου είδους δείγματα και ιδιαίτερα για τα χαμηλού ατομικού αριθμού στοιχεία που έχουν υψηλούς μαζικούς συντελεστές απορρόφησης. Ειδικά για το ασβέστιο (Ca) κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός του με αρκετά καλή ακρίβεια, όπως φαίνεται και από την σύγκριση με τις αντίστοιχες αναλύσεις της Lloyd's.

8.4 Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Δημιουργώντας ιεραρχική ταξινόμηση (Clustering) παρατηρούμε ότι με βάση τα αποτελέσματα των φασμάτων που ανιχνεύτηκαν με την φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, υπάρχει σαφής διάκριση των δύο ομάδων ναυτιλιακών καυσίμων (ντήζελ και μαζούτ), καθώς όλα τα στοιχεία – δείγματα μέσα σε κάθε ομάδα είναι ομοιογενή. Τα δείγματα που έχουν μικρή απόσταση μεταξύ τους παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα. Από την άλλη είναι ιδιαίτερα δύσκολο να προσδιοριστούν ποιοτικά οι μετρήσεις, λόγω πολυπλοκότητας του matrix.

8.5 Χρωματογραφία–Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) / Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME)

Μετά την εκχύλιση στερεού- υγρού με SPE και την παραγωγοποίηση των συστατικών με το αντιδραστήριο BSFA η Lloyd's Register, εντόπησε μία σειρά από καρβοξυλικά οξέα. Η αξιολόγηση των ναυτιλιακών καυσίμων της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) με σύστημα μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME). Εμείς με την τεχνική μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME) εντοπίσαμε στο ελαφρύ κλάσμα των δειγμάτων συστατικά που μπορούν να θεωρηθούν επιμολύνσεις καρβοξυλικά οξέα, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και τις μεθυλωμένες εκδοχές τους, καθώς επίσης κορεσμένα και συστατικά που δεν αποτελούν υδρογονάνθρακες. Όλα τα συστατικά ταυτοποιήθηκαν με τα εμβάδα τους. Συμπερασματικά είναι άξιο για αναφορά το γεγονός ότι μέσω της παρούσας εργασίας προτάθηκε ένας νέος, εύκολος τρόπος για ταυτοποίηση πιθανών επιμολύνσεων σε

δείγματα ναυτιλιακών καυσίμων. Η μέθοδος αυτή αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική και συνιστάται καθώς απαιτείται εύκολη προετοιμασία του δείγματος, δίνει γρήγορα αποτελέσματα σε γρήγορο χρόνο, λόγω τη ίνας που επιλέγεται και των ελαφριών συστατικών που απορροφούνται από αυτήν. Επομένως η μέθοδος αυτή κρίνεται κατάλληλη για ανάλυση ναυτιλιακών καυσίμων.

Βιβλιογραφία

- [1] Νίκος Πασαδάκης, ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ, 2015, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum>
- [3] William L. Leffler 2000c. Pennwell Publications. ‘Petroleum Refining in non technical language’, pp. 3-23, pp.108-139, pp. 215-286
- [4] <http://molwave.chem.auth.gr/fabchem/?q=node/266>
- [5] https://el.wikipedia.org/wiki/Δωλιστήριο_πετρελαίου
- [6] Alfred Philip Chalkley, Rudolf Diesel (1913). *Diesel Engines for Land and Marine Work*. Constable & Co. Ltd, σελ. 4, 5, 7.
- [7] Ayhan Demirbas (2008). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Berlin: Springer, σελ. 74. ISBN 1-84628-994-7.
- [8] Στούρνας Σ., Λόης Ε. Και Ζαννίκος Φ., Σημειώσεις Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών 2002.
- [9] Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ. “Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών” Αθήνα 2007
- [10] ploia-st3.pdf
- [11] https://el.wikipedia.org/wiki/Καύσιμα_πλοίου
- [12] 2009 – Bunker contamination.pdf
- [13] Ιωαννίδης Ι.Π. “Ναυτικές Μηχανές” Αθήνα 2005
- [14] Δημήτρης Σ. Σταματόπουλος & Βασίλης Δ. Σταματόπουλος 2008. Εκδόσεις ELSSI ΕΠΕ. ‘Καύσιμα Ναυτιλίας’, pp.25-50, pp. 52-70, pp. 102-186
- [15] https://el.wikipedia.org/wiki/Καύσιμο_ντίζελ
- [16] Ναυτιλιακοί Κινητήρες Diesel ,(Εκδόσεις Συμμετρίας 1993)
- [17] Petroleum Analysis_Speight
- [18] www.vioipos.weebly.com
- [19] Chevron_Marine_Fuels.pdf
- [20] <https://el.wikipedia.org/wiki/πυκνόμετρο>
- [21] ISO 8217-2017, Petroleum products-Fuels (class F)-Specifications of marine fuels

- [22] www.wikipedia.org/wiki/ISO_8217
- [23] www.wfscorp.com
- [24] Sulphur 2020, Guidance for shipowners and operators on MARPOL Annex VI Sulphur Regulation Lloyd's Register.
- [25] www.naftemporiki.gr
- [26] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) 987-1000
- [27] [http://www.eagle.org/eagleExternalPortalWEB/ShowProperty/BEA%20Repository/Rules & Guides/Current/31_HeavyFuelOil/Pub31_HeavyFuelOil](http://www.eagle.org/eagleExternalPortalWEB/ShowProperty/BEA%20Repository/Rules%20and%20Guides/Current/31_HeavyFuelOil/Pub31_HeavyFuelOil)
- [28] <http://www.ogj.com/articles/print/volume-97/issue-25/in-this-issue/refining/pinch-analysis-used-in-retrofit-design-of-distillation-units.html>
- [29] <http://what-when-how.com/petroleum-refining/separation-processes/>
- [30] [http://el.wikipedia.org/wiki/Πυρόλυση_\(χημεία\)](http://el.wikipedia.org/wiki/Πυρόλυση_(χημεία))
- [31] <http://aliakmon.cperi.certh.gr/~sbezerg/files/Lesson6-FCCCKoking.pdf>
- [32] http://www.chevronmarineproducts.com/docs/Chevron_EverythingYouNeedToKnowAboutFuels_v3_1a_DESKTOP.pdf
- [33] www.wikipedia.com
- [34] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates)
- [35] Σουρλίγκας Σ.: «Πρόβλεψη Ιδιοτήτων του Ντίζελ με Χημειομετρική Επεξεργασία Υπέρυθρων Φασματοσκοπικών Δεδομένων» (Διπλωματική Εργασία), Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2004)
- [36] Barbara H. Stuart, «Fundamental Spectroscopy: Fundamentals and Applications», University of Technology, Sydney, Australia
- [37] www.eclass.teiath.gr/Φασματοσκοπία_υπερύθρου
- [38] Βαλαβανίδης Α.: «Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία», Εκδόσεις Σύγχρονα θέματα, Βελτιωμένη Έκδοση 2008.
- [39] Jerome Workman, Jr: «A brief review of near infrared in petroleum product analysis» J. Near Infrared Spectrosc. 4, 69-74 (1996)

- [40] Πασαδάκης Ν.: «Ορυκτά Καύσιμα», Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2010)
- [41] TECHNICAL NOTE- FT-IR Spectroscopy
- [42] [www.eclass.uth.gr /παραδόσεις αναλυτικής χημείας Φασματοσκοπία IR](http://www.eclass.uth.gr/παραδόσεις/αναλυτικής/χημείας/Φασματοσκοπία%20IR).
- [43] <http://www.fc.up.pt/pessoas/peter.eaton/tutorial/webCT/>
- [44] Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, Ruey-an Doong, Sue-min Chang, Yuh-chang Sun, 2000 Elsevier Science B.V.
- [45] Bulletin 923, Solid-phase microextraction: Theory and Optimization of Conditions, SUPELCO, 1998 Sigma-Aldrich Co
- [46] Solid-phase microextraction: Theory and Optimization of Conditions. Product Specification, SUPELCO, 1998 Sigma-Aldrich Co.
- [47] Schomburg, Gerhard, (1929) -Gas chromatography : a practical course / Gerhard Schomburg.
- [48] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997).
- [49] Murray, Kermit K.; Boyd, Robert K.; Eberlin, Marcos N.; Langley, G. John; Li, Liang; Naito, Yasuhide (2013). "Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)
- [50] Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001
- [51] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/secondary-ion-mass-spectrometry>