



**Σχολή
Μηχανικών
Ορυκτών
Πόρων**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΜΑ: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ
ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ**

ΛΑΖΑΡΟΥ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΓΙΩΤΗΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΧΑΝΙΑ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2023

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ (CRUDE OIL)	11
1.1 Προέλευση του πετρελαίου	11
1.2 Σύσταση και ταξινόμηση του αργού πετρελαίου	12
1.2.1 Παραφινικοί Υδρογονάνθρακες	12
1.2.2 Ναφθενικοί Υδρογονάνθρακες	13
1.2.3 Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	13
1.2.4 Ολεφινικοί Υδρογονάνθρακες.....	14
1.2.5 Πετρέλαιο παραφινικής βάσης.....	14
1.2.6 Πετρέλαιο ασφαλτούχου ή ναφθενικής βάσης	14
1.2.7 Πετρέλαιο μικτής βάσης	15
1.3 Διύλιση και κατεργασία του αργού πετρελαίου.....	15
1.3.1 Αφαλάτωση	15
1.3.2 Ατμοσφαιρική απόσταξη.....	16
1.3.3 Απόσταξη υπό κενό	17
1.3.4 Πυρόλυση	18
1.3.5 Θερμική πυρόλυση (Thermal cracking).....	19
1.3.6 Καταλυτική πυρόλυση (Fluid catalytic cracking).....	20
1.3.7 Υδρογονοαποθείωση	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ (MARINE FUELS)	23
2.1 Γενικά.....	23
2.2 Ιστορική αναδρομή	24
2.3 Υπολειμματικό Μαζούτ (Residual fuel oil)	24
2.4 Αποστάγματα-καύσιμα Ναυτιλίας (Distillates).....	25
2.5 Κατηγοριοποίηση των ναυτιλιακών καυσίμων.....	26
2.5.1 Τύποι ναυτιλιακών αποσταγματικών καυσίμων	26
2.5.2 Τύποι υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων	28
2.6 Ιδιότητες των Ναυτιλιακών καυσίμων.....	28
2.6.1 Νέα περιβαλλοντική νομοθεσία	30
2.6.2 Σταθερότητα καυσίμου (Fuel Stability).....	30
2.6.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα	31

2.6.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα (Χημική εξήγηση)	31
2.6.5 Σταθερότητα ασφαλενίων	33
2.6.6 Συνέπειες των ασταθών καυσίμων	35
2.6.7 Συμβατότητα καυσίμου (Fuel compatibility)	36
2.7 Δοκιμές σταθερότητας καυσίμου	38
2.8 Δοκιμές συμβατότητας καυσίμου	39
2.8.1 Περιορισμοί της μεθόδου Spot Test	40
2.9 Αποθήκευση-χειρισμός-χρήση	41
2.10 Δίκτυο καυσίμου πλοίου	41
2.10.1 Περιγραφή του δικτύου καυσίμου	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)	45
3.1 Διεθνής Οργανισμός Ναυτιλίας (International Maritime Organization-IMO)	45
3.2 Global Sulphur Cap 2020	45
3.3 Καύσιμα χαμηλού θείου (S)	47
3.4 Σύστημα καθαρισμού αέριων εκπομπών καυσίμων πλοίου (Scrubber)	48
3.4.1 Αρχή λειτουργίας των Scrubbers	49
3.4.2 Είδη των Scrubbers	50
3.4.3 Scrubber ανοικτού κυκλώματος	51
3.4.4 Scrubber κλειστού κυκλώματος	52
3.4.5 Scrubber υβριδικού τύπου	54
3.4.6 Scrubber ξηρού τύπου	56
3.5 Εναλλακτικά καύσιμα	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-Πειραματική διαδικασία και εργαστηριακός εξοπλισμός	61
4.1 Πειραματική διαδικασία	61
4.1.1 Δείγματα εργασίας	61
4.1.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier με κυψελίδα Attenuated Total Reflectance (ATR)	63
4.1.3 Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC)	65
4.1.4 ASTM D 7419	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΠΟΛΥΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	69
5.1 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA)	69
5.1.1 Ερμηνεία της Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών	69
5.2 Συσταδοποίηση (Clustering)	73

5.2.1 Ιεραρχική Συσταδοποίηση (Hierarchical Clustering).....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	81
6.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	81
6.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC)	91
6.3 Αποτελέσματα Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA) και ιεραρχικής συσταδοποίησης (Hierarchical Clustering)	96
6.4 Συμπεράσματα αναλύσεων	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α'	99
Α'.1.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου.....	99
Α'.1.1 Γενικά	99
Α'.1.2 Ιστορικά στοιχεία φασματοσκοπίας υπέρυθρου	100
Α'.1.3 Θεωρία υπέρυθρου	102
Α'.1.4 Είδη δονήσεων.....	103
Α'.1.5 Φασματόμετρα IR διασποράς.....	105
Α'.1.6 Φασματοφωτόμετρα FT-IR	108
Α'.1.7 Συμβολόμετρο Michelson	108
Α'.1.8 Μετασχηματισμός Fourier του συμβολογραφήματος σε φάσμα	110
Α'.1.9 Πλεονεκτήματα φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier	110
Α'.1.10 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR)	111
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β'	115
Β.1 Υγρή χρωματογραφία	115
Β'.1.1 Χρωματογράφημα.....	115
Β'.1.2 Χρόνος συγκράτησης	115
Β'.1.3 Διαχωριστική ικανότητα (Resolution)	116
Β'.1.4 Ποιοτική και ποσοτική χρωματογραφική ανάλυση.....	117
Β'.1.5 Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC)	118
Β'.1.6 Ανιχνευτές υγρής χρωματογραφίας	119
Β'.1.7 Διαφορικός ανιχνευτής δείκτης διάθλασης (Differential Refractive Index Detector)	119
Β'.1.8 Ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (UV-Visible Detector)	120
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	121

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ένας μεγάλος κύκλος της ζωής μου ολοκληρώθηκε με την παρουσίαση της διπλωματικής μου εργασίας και την απόκτηση του πτυχίου του Μηχανικού ορυκτών πόρων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Νικόλαο Πασαδάκη για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ελένη Χαμηλάκη για την βοήθειά της τόσο στις εργαστηριακές αναλύσεις, όσο και στην επεξεργασία των μετρήσεων από την πρώτη μέρα που μου ανατέθηκε το θέμα της εργασίας.

Παράλληλα θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στον Διευθυντή του χημείου της εταιρείας MOTOR OIL (HELLAS) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε, κύριο Παναγιώτη Κοτσόκολο για τα δείγματα που μου έδωσε ώστε να πραγματοποιηθεί η παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και για τις γνώσεις που μου μετέφερε πάνω στα ναυτιλιακά καύσιμα.

Τέλος δεν θα ήθελα να ξεχάσω την οικογένειά μου και να τους πω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την στήριξη και την υπομονή που έχουν δείξει όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με αφορμή την απόφαση του Διεθνούς Οργανισμού Ναυτιλίας (IMO) για την μείωση του παγκόσμιου ορίου θείου στα καύσιμα των πλοίων σε 0,50% και την βελτίωση της ποιότητας των εκπομπών αέριων ρύπων από τη ναυτιλία, δημιουργήθηκε πρόβλημα κατά την ανάμιξη των καυσίμων, ώστε να είναι εντός των καθορισμένων προδιαγραφών. Τα προβλήματα σχετίζονται με την σταθερότητα και την συμβατότητα των καυσίμων. Η σταθερότητα ενός καυσίμου (Fuel Stability) είναι η δυνατότητα του καυσίμου να αλλάξει κατάσταση κατά την αποθήκευση του σε ορισμένες συνθήκες, ανάλογα με την αντοχή του στη διάσπαση, ενώ συμβατότητα (Fuel Compatibility) είναι η τάση των καυσίμων διαφορετικής προέλευσης να παράγουν επικαθίσεις όταν αναμιγνύονται. Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια συσχέτισης του Ολικού Δυναμικού Ιζήματος (Total Sediment Potential -TSP) που αποτελεί μέτρο της σταθερότητας, με τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τις αναλυτικές τεχνικές. Πιο συγκεκριμένα, οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στα 72 δείγματα ναυτιλιακών καυσίμων (51 σταθερά (Stable) και 21 ασταθή (Unstable)) είναι η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier με κυψελίδα Attenuated Total Reflectance-ATR και η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC). Τέλος για την ανάλυση των δεδομένων που προέκυψαν από τις εργαστηριακές μεθόδους, χρησιμοποιήθηκαν και μαθηματικά μοντέλα πολυμεταβλητής ανάλυσης δεδομένων όπως η ανάλυση των κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA) και η ιεραρχική συσταδοποίηση (Hierarchical Clustering).

ABSTRACT

In light of the decision by the International Maritime Organization (IMO) to reduce the global sulfur limit in ship fuels to 0.50% and improve the quality of air pollutant emissions from shipping, a problem has arisen in achieving fuel blending within the specified specifications. The problems are related to the stability and compatibility of the fuels. The stability of a fuel is the potential for a fuel to change condition in storage in certain circumstances, depending on its resistance to breakdown and Fuel compatibility is the tendency of fuels from different sources to produce deposits when mixed. In the present thesis, an attempt was made to correlate the Total Sediment Potential (TSP), which serves as a measure of stability, with the experimental data obtained from laboratory techniques. More specifically, the experimental methods employed in the analysis of 72 samples of marine fuels (51 stable and 21 unstable) include Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR) and High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC). Finally, for the analysis of the data derived from the laboratory methods, multivariate mathematical models such as Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Clustering were employed.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ (CRUDE OIL)

1.1 Προέλευση του πετρελαίου

Η γενικά αποδεκτή θεωρία είναι ότι το πετρέλαιο σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων ετών και σχετίζεται με την δημιουργία ιζηματογενών πετρωμάτων πλούσιων σε οργανικά υλικά από αποθέσεις σε θαλάσσια ή παραθαλάσσια περιβάλλοντα. Αποτελεί προϊόν αποδόμησης των ζωικών και φυτικών ιστών, οι οποίοι παγιδεύτηκαν μέσα στα πετρώματα στην διάρκεια της δημιουργίας τους. Θεωρείται ότι η κύρια ποσότητα του πετρελαίου έχει δημιουργηθεί από μονοκύτταρους θαλάσσιους οργανισμούς. Η συγκέντρωσή τους στο βυθό και η ανάμιξή τους με ιλύ και άμμο δημιούργησε πλούσιες σε οργανική ύλη δομές, ορισμένες από τις οποίες μετασχηματίστηκαν σε ιζηματογενή πετρώματα. Αρχικά μία ποσότητα του οργανικού υλικού υπό την επίδραση αερόβιων μικροοργανισμών μετατράπηκε σε αέριο το οποίο και απελευθερώθηκε, ενώ απομακρύνθηκε το υδατοδιαλυτό μέρος του υλικού. Το υπόλειμμα δεν αποδομήθηκε λόγω έλλειψης οξυγόνου. Η επίδραση αναερόβιων μικροοργανισμών έκανε τα μεγάλα οργανικά μόρια να διασπαστούν δίδοντας συστατικά πλούσια σε άνθρακα και υδρογόνο. Η αυξημένη πίεση από το βάρος των υπερκειμένων στρωμάτων του πετρώματος και η υψηλή θερμοκρασία ολοκλήρωσαν τη μετατροπή της οργανικής ύλης σε πετρέλαιο, ενώ ο αρχικός κορεσμός του πετρώματος σε νερό από 70-80% μειώθηκε στο 10% ή και λιγότερο ανάλογα με το είδος του πετρώματος και το βάθος.(1)

Ο σχηματισμός ενός κοιτάσματος πετρελαίου/αερίου απαιτεί την παρουσία τεσσάρων γεωλογικών χαρακτηριστικών:

- **Μητρικό Πέτρωμα (Source rock):** Περιέχει κατάλληλη οργανική ύλη, η οποία, υπό συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παράγει υδρογονάνθρακες.
- **Ταμιευτήρας (Reservoir rock):** Πορώδες στρώμα πετρώματος στο οποίο συγκρατούνται οι υδρογονάνθρακες.
- **Cap rock:** Πέτρωμα που εμποδίζει τους υδρογονάνθρακες να διαφύγουν.

•**Παγίδα (Trap):** Βραχώδης σχηματισμός που κάμπτεται σε θόλο ή διασπάται από ρήγμα που εμποδίζει τη διαφυγή των υδρογονανθράκων είτε προς τα πάνω είτε προς τα πλάγια.(2)

1.2 Σύσταση και ταξινόμηση του αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μείγμα πολλών διαφορετικών υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων άνθρακα και υδρογόνου που περιέχουν επιπλέον άζωτο, οξυγόνο, θείο και άτομα μετάλλων. Ωστόσο από αυτό το μείγμα υπάρχουν και μικρές ποσότητες ακαθαρσιών. Η σύνθεση του αργού πετρελαίου μπορεί να διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με την πηγή του. Υπάρχουν περιπτώσεις που στον ίδιο ταμιευτήρα ή σε μία γεώτρηση, δείγματα του παραγόμενου πετρελαίου να είναι διαφορετικά μεταξύ τους.

Οι υδρογονάνθρακες που απαντώνται στο πετρέλαιο είναι κυρίως αλκάνια, κυκλοαλκάνια και αρωματικές ενώσεις. Οι ολεφίνες (αλκένια) απαντώνται σπάνια ενώ ακόμη σπανιότερα τα αλκίνια, διότι η πίεση και η θερμοκρασία που επικρατούν στους ταμιευτήρες πετρελαίου επιτρέπουν τις αντιδράσεις προσθήκης στα μόρια τους.

Στο αργό πετρέλαιο υπάρχουν οι εξής κατηγορίες υδρογονανθράκων:

- Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες
 - Παραφίνες
 - Ναφθένια
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες
- Ολεφίνες

Οι παραπάνω κατηγορίες αναλύονται παρακάτω.

1.2.1 Παραφινικοί Υδρογονάνθρακες

Οι παραφίνες (αλκάνια) - κορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι ευθείας ή διακλαδισμένης δομής, αλλά χωρίς κλειστούς δακτυλίους. Τα αλκάνια με 1-4 άτομα άνθρακα είναι αέρια, με 5-16 άτομα είναι υγρά και με 17 και άνω στερεά σε κανονικές συνθήκες. Για τα αλκάνια με τέσσερα και περισσότερα άτομα άνθρακα είναι δυνατή η ύπαρξη ισομερών. Τα αλκάνια, λόγω των αδύνατων διαμοριακών

δυνάμεων παρουσιάζουν τα χαμηλότερα σημεία ζέσεως. Τα διακλαδισμένα αλκάνια έχουν σημαντικά χαμηλότερα σημεία ζέσεως, συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα κανονικά. Η πυκνότητα των αλκανίων είναι η μικρότερη σε σχέση με όλες τις ομάδες οργανικών συστατικών. Η μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα ατόμων υδρογόνου για δεδομένο αριθμό ατόμων άνθρακα τα κάνει να έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Λόγω όμως της χαμηλής πυκνότητας των αλκανίων το ενεργειακό τους περιεχόμενο σε όρους όγκου είναι το χαμηλότερο από κάθε άλλη ομάδα υδρογονάνθρακων.(1) Αυτού του είδους οι υδρογονάνθρακες καίγονται σχεδόν πλήρως καθιστώντας τους ως τους πιο επιθυμητούς. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει το πετρέλαιο ντίζελ.(3)

1.2.2 Ναφθενικοί Υδρογονάνθρακες

Είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με ένα ή περισσότερους δακτυλίου ατόμων και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων. Αναφέρονται και ως αλεικυκλικοί υδρογονάνθρακες. Οι δακτύλιοι περιλαμβάνουν συνήθως 5-6 άτομα άνθρακα, ενώ πρακτικά απουσιάζουν δακτύλιοι με λιγότερα από 5 και περισσότερα από 7 άτομα άνθρακα. Τα ναφθενικά συστατικά φθάνουν μέχρι και το 50% στα πετρέλαια, ενώ η συγκέντρωσή τους αυξάνει από τα ελαφρύτερα στα βαρύτερα κλάσματα. Τα παραφινικά και τα ναφθενικά συστατικά στο πετρέλαιο αναφέρονται και ως κορεσμένο κλάσμα.(1)

1.2.3 Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν ένα ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίου απομονωμένους ή συζυγείς. Το ποσοστό τους δεν ξεπερνά συνήθως το 15 % κ.β. Σε κλάσματα πετρελαίου όπως η βενζίνη, η υψηλή περιεκτικότητά τους είναι επιθυμητή λόγω του υψηλού αριθμού οκτανίων που εξασφαλίζουν. Αντίθετα σε κλάσματα που χρησιμοποιούνται στην λίπανση είναι ανεπιθύμητοι, λόγω της μεγάλης μεταβολής που παρουσιάζει το ιξώδες τους με την θερμοκρασία. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα συγκριτικά με τα αλκάνια και τα ναφθένια και διαλύονται κατά κύριο λόγο σε πολικούς διαλύτες.(1)

1.2.4 Ολεφινικοί Υδρογονάνθρακες

Οι ολεφίνες είναι ακόρεστα μόρια με διπλούς δεσμούς άνθρακα. Είναι μία κατηγορία υδρογονανθράκων χημικά δραστική που υπόκεινται σε οξείδωση και πολυμερισμό. Παρόλο που δεν εμφανίζονται στο αργό πετρέλαιο, η παρουσία τους οφείλεται στις διεργασίες για την παραγωγή των τελικών προϊόντων που γίνονται στο διυλιστήριο, ιδιαίτερα της πυρόλυσης και της αφυδρογόνωσης.

Η ταξινόμηση του αργού πετρελαίου βασίζεται στις εξής κατηγορίες :

- Πετρέλαιο παραφινικής βάσης (Paraffinic crudes)
- Πετρέλαιο ασφαλτούχου βάσης (Asphaltenic (aromatic) crudes)
- Πετρέλαιο ναφθενικής βάσης (Naphthenic crudes)
- Πετρέλαιο μικτής βάσης

1.2.5 Πετρέλαιο παραφινικής βάσης

Τα παραφινικά πετρέλαια περιέχουν στερεή παραφίνη και κατά την απόσταξη δίνουν σημαντική αναλογία ελαφρών κλασμάτων που αποτελούνται αποκλειστικά από κορεσμένους υδρογονάνθρακες της αλειφατικής σειράς. Τα μεν πρώτα μέλη της σειράς αυτής μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο παρατηρούνται και στα αέρια που συνοδεύουν το πετρέλαιο στην άντλησή του. Έχουν μικρή πυκνότητα διότι περιέχουν σημαντικό ποσοστό παραφινικών υδρογονανθράκων και η συγκέντρωση των ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων είναι περιορισμένη.

1.2.6 Πετρέλαιο ασφαλτούχου ή ναφθενικής βάσης

Τα ασφατικά πετρέλαια δίνουν βαρέα κλάσματα όπως μαζούτ και ορυκτέλαια. Τα ελαφρά κλάσματα των πετρελαίων αυτών αποτελούνται κυρίως από κορεσμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες (ναφθένια). Χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα και αποτελούνται κυρίως από ναφθενικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Τα ναφθένια χαμηλού και μέσου μοριακού βάρους χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κάποιων συστατικών όπως βενζίνης και διαλυτών. Αντίθετα, τα υψηλού μοριακού βάρους ναφθένια βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή ασφάλτου.(4,5)

1.2.7 Πετρέλαιο μικτής βάσης

Τα πετρέλαια μικτής βάσης έχουν ενδιαμέσες ιδιότητες, διότι αποτελούν μίξη των παραπάνω κατηγοριών. Τα περισσότερα αργά πετρέλαια είναι αυτής της κατηγορίας.

Ωστόσο η όλο και αυξανόμενη ανησυχία για το περιβάλλον και το κόστος διύλισης δημιούργησε μία επιπλέον ταξινόμηση του αργού πετρελαίου, με βάση την περιεκτικότητά του σε θείο. Η νέα ταξινόμηση διακρίνει δύο κατηγορίες:

- Χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο - **Sweet Crude**
- Υψηλής περιεκτικότητας σε θείο - **Sour Crude**

1.3 Διύλιση και κατεργασία του αργού πετρελαίου

Η προέλευση του αργού πετρελαίου παίζει σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες διύλισης του. Σ' ένα σύγχρονο διυλιστήριο πετρελαίου γίνονται διεργασίες με στόχο την μεγιστοποίηση της παραγωγής καυσίμων και πρώτων υλών με τον πιο οικονομικό τρόπο, λαμβάνοντας υπόψη την εκάστοτε νομοθεσία, είτε για βελτιωμένα καύσιμα, είτε για την προστασία του περιβάλλοντος. Σκοπός της διύλισης του αργού πετρελαίου είναι η μετατροπή του αργού και άλλων πρώτων υλών σε εμπορεύσιμα προϊόντα. Τα επιθυμητά προϊόντα είναι κυρίως η βενζίνη, η κηροζίνη, το καύσιμο αεριωθουμένων, το gasoil και το ντίζελ. Για την παραγωγή αυτών των προϊόντων, το αργό πετρέλαιο αρχικά διαχωρίζεται σε κλάσματα με την κλασματική απόσταξη. Στη συνέχεια τα διάφορα κλάσματα υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να αποκτήσουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά και τη βέλτιστη απόδοση. Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι διύλισης του αργού πετρελαίου.

1.3.1 Αφαλάτωση

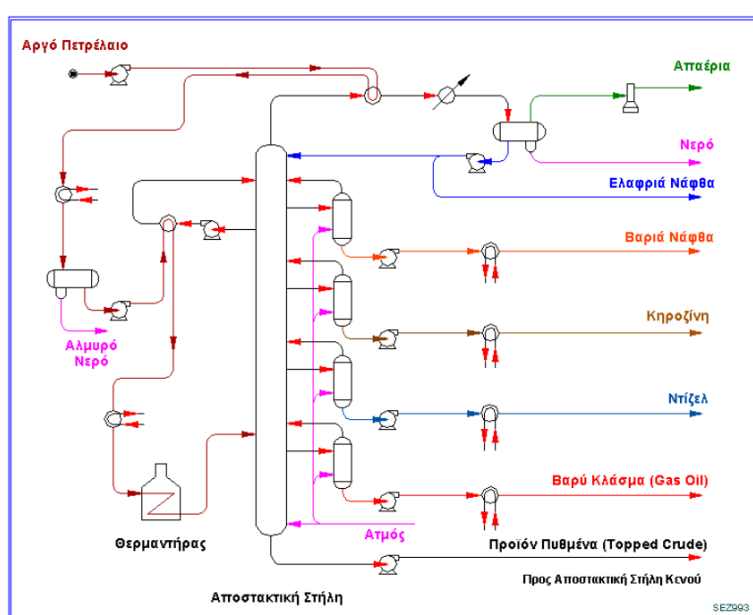
Σκοπός της αφαλάτωσης είναι η απομάκρυνση των αλάτων τα οποία περιέχει το αργό πετρέλαιο (χλωριούχα Νατρίου, Μαγνησίου κλπ) και τα οποία είναι διαλυμένα στα κατάλοιπα του νερού υπό μορφή μικρών σταγονιδίων μέσα στην μάζα του. Εκτός των αλάτων το αργό πετρέλαιο περιέχει διάφορα άλλα ποσά στερεών υλών όπως π.χ. λάσπη, άμμο, οξείδια του σιδήρου κλπ, τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν κατά την πορεία της αφαλατώσεως κατά το μέγιστο μέρος. Τα

άλατα αυτά και οι ξένες προσμίξεις εάν δεν απομακρυνθούν δύνανται να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες και να περιορίσουν τον χρόνο λειτουργίας της εγκατάστασης.(6)

1.3.2 Ατμοσφαιρική απόσταξη

Η Ατμοσφαιρική (κλασματική) απόσταξη είναι η πιο συνηθισμένη μορφή τεχνολογίας διαχωρισμού που χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις διυλιστηρίων πετρελαίου. Στις αποστακτικές στήλες (Distillation Column) του αργού πετρελαίου γίνονται οι κυριότερες διεργασίες σ' ένα διυλιστήριο. Οι στήλες αυτές χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του αργού σε κλάσματα ανάλογα του σημείου βρασμού τους. Το αργό πετρέλαιο είναι ένα μίγμα συστατικών με πολύ μεγάλο εύρος σημείων βρασμού. Πριν εισέλθει στην ατμοσφαιρική στήλη προθερμαίνεται σε μια σειρά από εναλλάκτες θερμότητας στους 280 °C περίπου με θερμική εναλλαγή με τα προϊόντα και τα ρεύματα επαναρροής της στήλης. Έπειτα, το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται σε φούρνο/κλίβανο στους 350-400 °C και στη συνέχεια τροφοδοτεί την ατμοσφαιρική στήλη. Η στήλη απόσταξης αποτελείται από δίσκους διάτρητους με βαλβίδες, οι οποίες επιτρέπουν την καλύτερη ανάμιξη των ατμών με το υγρό. Το αργό εισέρχεται στην ζώνη εκτόνωσης του πύργου ατμοποιημένο μερικώς και εκτονώνεται σε ατμούς οι οποίοι ανέρχονται προς την κορυφή του πύργου αντίθετα προς το υγρό υπόλειμμα το οποίο κατέρχεται προς τον πυθμένα. Η εκτόνωση είναι ένας ατελής διαχωρισμός κατά τον οποίο οι ατμοί περιέχουν ποσότητες βαρέων υδρογονανθράκων και οι οποίοι πρέπει να επιστρέψουν στο υπόλειμμα, ενώ το υγρό περιέχει ελαφρούς υδρογονάνθρακες οι οποίοι πρέπει να απομακρυνθούν.(6) Οι βιομηχανικοί πύργοι μεγάλης κλίμακας χρησιμοποιούν επαναρροή για να πετύχουν έναν πιο πλήρη διαχωρισμό προϊόντων. Η επαναρροή αναφέρεται στο κλάσμα του συμπυκνωμένου υγρού προϊόντος από έναν πύργο απόσταξης που επιστρέφεται στο ανώτερο μέρος του πύργου. Μέσα στον πύργο, το υγρό επαναρροής ρέει προς τα κάτω παρέχοντας την απαραίτητη ψύξη για τη συμπύκνωση των ατμών που ρέουν προς τα πάνω, με συνέπεια καλύτερο αποτέλεσμα για τον πύργο απόσταξης. Όσο περισσότερη επαναρροή παρέχεται για έναν δεδομένο αριθμό θεωρητικών πλακών, τόσο καλύτερος ο διαχωρισμός στον πύργο των υλικών με χαμηλότερα σημεία βρασμού από αυτά με

υψηλότερα σημεία βρασμού. Εναλλακτικά, όσο μεγαλύτερη επαναρροή παρέχεται για έναν δεδομένο επιθυμητό διαχωρισμό, τόσο λιγότερες θεωρητικές πλάκες απαιτούνται. (7) Τα πλευρικά προϊόντα που παίρνουμε είναι Jet, Κηροζίνη, Gas-oil, Diesel-oil. Τα προϊόντα κορυφής είναι Νάφθα και LPG (υγραέριο), ενώ τα βαρύτερα συστατικά του αργού πετρελαίου τα οποία δεν μπορούν να αποσταχθούν στην στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης, θα συγκεντρωθούν στο κάτω μέρος του πύργου ως υπόλειμμα πυθμένος (Residue).

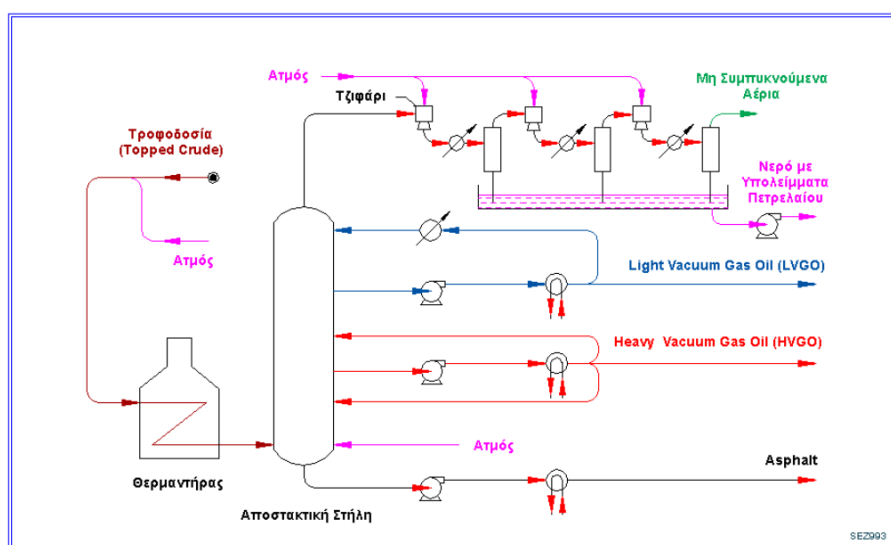


Εικόνα 1: Διάγραμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης (8)

1.3.3 Απόσταξη υπό κενό

Το κλάσμα υπόλειμμα πυθμένος της ατμοσφαιρική στήλης με υψηλό σημείο βρασμού, είναι η τροφοδοσία μιας δεύτερης στήλης που λειτουργεί σε υψηλό κενό (χαμηλή πίεση). Η απόσταξη υπό κενό είναι απαραίτητη, διότι ο θερμικός διαχωρισμός των βαρέων κλασμάτων σε ατμοσφαιρική πίεση απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την θερμική διάσπαση των κλασμάτων αυτών, την υποβάθμιση των προϊόντων, την απώλεια υδρογονανθράκων και το σχηματισμό κωκ. Η θερμοκρασία βρασμού (σημείο βρασμού) ελαττώνεται με την ελάττωση της πίεσης. Έτσι τα βαρύτερα κλάσματα στην απόσταξη υπό κενό, βράζουν σε

μικρότερη θερμοκρασία και αποφεύγεται η θερμική τους διάσπαση. Η πίεση λειτουργίας της στήλης κενού είναι 25 με 40 mmHg. Με την εισαγωγή ατμού η πίεση ελαττώνεται ακόμα περισσότερο 10 mmHg ή χαμηλότερα και έτσι διευκολύνεται η ατμοποίηση της τροφοδοσίας. Η εισαγωγή του ατμού στην είσοδο του φούρνου θέρμανσης της τροφοδοσίας της στήλης κενού, αυξάνει την ταχύτητα της τροφοδοσίας στους αυλούς του φούρνου και έτσι ελαχιστοποιείται η απόθεση κωκ στο φούρνο.(8) Τα καύσιμα που προέρχονται από αυτή την διαδικασία έχουν υψηλό ιξώδες και ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά. Το απόσταγμα της μονάδας απόσταξης υπό κενό είναι η πρώτη ύλη της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης, ώστε με περαιτέρω αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας να παράγεται απόσταγμα με χαμηλότερο ιξώδες. Το προϊόν αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ναυτιλιακό καύσιμο αφού πρώτα αναμιχθεί με ένα ελαφρύτερο καύσιμο. Ωστόσο θα είναι λιγότερο σταθερό και συμβατό. Αυτό έχει αποτέλεσμα να προκληθούν σημαντικές βλάβες στη λειτουργία της μηχανής και στην επεξεργασία του καυσίμου. (3)



Εικόνα 2: Διάγραμμα απόσταξης υπό κενό (8)

1.3.4 Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η διεργασία κατά την οποία σύνθετα οργανικά μόρια όπως βαρείς υδρογονάνθρακες διασπώνται σε πιο απλά μόρια όπως ελαφρείς

υδρογονάνθρακες, διασπώντας τους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα στα αντιδρώντα. Η ταχύτητα της αντίδρασης της πυρόλυσης και τα τελικά προϊόντα εξαρτώνται πολύ από τη θερμοκρασία και την παρουσία καταλυτών.(9) Διακρίνονται δύο διαδικασίες πυρόλυσης:

- Θερμική πυρόλυση (Thermal cracking)
- Καταλυτική πυρόλυση (Fluid catalytic cracking)

1.3.5 Θερμική πυρόλυση (Thermal cracking)

Η μέθοδος της θερμικής πυρόλυσης (Thermal cracking) χρησιμοποιεί ως τροφοδοσία το προϊόν πυθμένα της απόσταξης κενού. Σκοπός είναι να μειώσει την ποσότητα και το ιξώδες των βαρέων υδρογονανθράκων του προϊόντος πυθμένα της απόσταξης κενού και να αυξήσει το ποσοστό ελαφρότερων και πιο επιθυμητών προϊόντων. Η μέθοδος αυτή λαμβάνει χώρα απουσία καταλυτών. Όταν οι βαριοί υδρογονάνθρακες θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία και παραμένουν σ'αυτήν για ορισμένο χρονικό διάστημα μετατρέπονται σε ελαφρότερους με ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των αρχικών. Καθώς τα μεγάλα μόρια των υδρογονανθράκων διασπώνται σε μικρότερα, ο ρυθμός των αντιδράσεων μπορεί να προβλεφθεί όπως και οι αποδόσεις των προϊόντων που είναι ελαφρά αέρια, νάφθα, απόσταγμα Gas oil και ένα βαρύ υπόλειμμα που περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση αρωματικών. Τα παραχθέντα από την πυρόλυση προϊόντα παρουσιάζουν ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των παρθένων υλών που παρήχθησαν από απόσταξη αργού. Οι πιο σημαντικές από τις ιδιότητες αυτές είναι η έλλειψη σταθερότητας και η αδυναμία να αναμιγνύονται καλά με άλλα προϊόντα (συμβατότητα). Αυτό μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτό όταν προϊόντα από θερμική πυρόλυση αναμιγνύονται με προϊόντα ατμοσφαιρικής απόσταξης αργού προκαλώντας αλλαγή στην διαλυτική ικανότητα των υγρών για τους βαρείς υδρογονάνθρακες με αποτέλεσμα την δημιουργία αποθέσεων βαριών συστατικών. Επιπλέον τα προϊόντα πυρόλυσης σε σχέση με ατμοσφαιρικά αποστάγματα της ίδιας περιοχής ζέσεως, έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα που οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό αρωματικών και ολεφινικών υδρογονανθράκων που περιέχουν. (10)

1.3.6 Καταλυτική πυρόλυση (Fluid catalytic cracking)

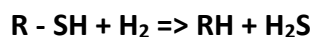
Η διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid catalytic cracking) είναι από τις σημαντικότερες διεργασίες σ' ένα διυλιστήριο πετρελαίου. Σε αυτή τα βαριά κλάσματα πετρελαίου πυρολύονται ή διασπώνται με τη βοήθεια ενός καταλύτη σε αντιδραστήρα συνήθως ρευστοστερεάς καταλυτικής κλίνης, σε υψηλές θερμοκρασίες (~500 - 530 °C), προς ελαφρύτερα προϊόντα, όπως αέριους υδρογονάνθρακες, βενζίνη και ντίζελ. Η κύρια πρώτη ύλη για την καταλυτική πυρόλυση είναι το αποθειωμένο VGO (Vacuum Gas Oil). Ο καταλύτης της διεργασίας αποτελείται από πολλά συστατικά με κύριο ενεργό συστατικό να είναι ένας πορώδης ζεόλιθος. Προϊόντα που προέρχονται από την μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης είναι το LCO (Light Cycle Oil) και το HCO (Heavy Cycle Oil), τα οποία χρησιμοποιούνται για την ανάμειξη βαρέως μαζούτ. Επίσης παράγεται κωκ από την αντίδραση, το οποίο επικάθεται πάνω στον καταλύτη και καίγεται με αέρα στον αναγεννητή παράγοντας την απαιτούμενη για την αντίδραση θερμότητα. (6),(11)

1.3.7 Υδρογονοαποθείωση

Το θείο (S) αποτελεί ένα ανεπιθύμητο στοιχείο το οποίο υπάρχει στο αργό πετρέλαιο. Η διεργασία απομάκρυνσής του, ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτούμενες προδιαγραφές πραγματοποιείται σε ειδικές μονάδες στα διυλιστήρια που ονομάζονται μονάδες υδρογονοαποθείωσης. Ωστόσο δεν είναι το ίδιο εύκολο να αφαιρεθεί το θείο από όλες τις ενώσεις. Όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητά του τόσο πιο δύσκολη γίνεται και η αποθείωση. Ακόμη, όσο πιο μεγάλη είναι η ένωση που περιέχει θείο τόσο δυσκολεύει η απομάκρυνσή του. Πραγματοποιείται καταλυτικά μέσω αντίδρασης με υδρογόνο σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση προς σχηματισμό υδρόθειου (H₂S) και οργανικών ενώσεων απαλλαγμένων από θείο. Παράλληλα με την υδρογονοαποθείωση πραγματοποιείται και η διεργασία της απομάκρυνσης N₂, που βελτιώνει το χρώμα και την οσμή του καυσίμου.

Η τροφοδοσία του υγρού αναμειγνύεται με «φρέσκο» υδρογόνο H₂ (make-up) και με υδρογόνο που προέρχεται από ανακύκλωση. Το μίγμα που δημιουργείται ρέει μέσα από μία σειρά εναλλακτών όπου προθερμαίνεται. Στη συνέχεια, πριν το μίγμα εισέλθει στον αντιδραστήρα, οδηγείται σε ένα προθερμαντήρα όπου η

θερμοκρασία του φτάνει στους 300°C-400°C. Στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται η υδρογονοαποθείωση. Οι αρχικές θειούχες ενώσεις αντιδρούν με το υδρογόνο και παράγουν υδρογονάνθρακες απαλλαγμένους σε μεγάλο ποσοστό από θείο το οποίο έχει μετατραπεί σε υδρόθειο και απομακρύνεται. Η γενική χημική αντίδραση υδρογονοαποθείωσης στην απλούστερή της μορφή είναι η εξής:



Τα προϊόντα της αντίδρασης που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα, ψύχονται στους εναλλάκτες που χρησιμοποιήθηκαν για να θερμάνουν την τροφοδοσία του αντιδραστήρα και εισέρχονται στον διαχωριστήρα. Σε αυτόν γίνεται διαχωρισμός αερίου-υγρού, με τους ατμούς να περιέχουν κυρίως H_2 , από το υπόλοιπο μίγμα και το H_2S που παράχθηκαν. Οι ατμοί αυτοί, από τον διαχωριστήρα οδηγούνται σε μια μονάδα εκπλύσεως με αμίνη (MDEA), όπου δεσμεύεται το H_2S άρα μειώνεται η περιεκτικότητα του σε αυτό. Το H_2 που μένει στους ατμούς οδηγείται για ανακύκλωση. Το υγρό προϊόν του διαχωριστήρα το οποίο περιέχει H_2S , επαναθερμαίνεται και κατευθύνεται σε ένα απογυμνωτή και στην συνέχεια σε ένα διαχωριστή για να αποβληθούν ατμοί με υψηλή συγκέντρωση σε H_2S . Οι ατμοί και αυτού του διαχωριστήρα οδηγούνται στη μονάδα εκπλύσεως με αμίνη (MDEA), προκειμένου να μειωθεί το επίπεδο του υδρόθειου. Το προϊόν οδηγείται για αφυδάτωση για να εξέλθει ως το τελικό προϊόν της μονάδας υδρογονοαποθείωσης. Το υδρόθειο που απομακρύνθηκε και ανακτήθηκε από τη μονάδα επεξεργασίας με αμίνη οδηγείται σε μια μονάδα Claus για την ανάκτηση του στοιχειακού θείου.(5,12)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ (MARINE FUELS)

2.1 Γενικά

Τα ναυτιλιακά καύσιμα (Marine fuels) σύμφωνα με το σχετικό ISO 8217 χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα προϊόντα-αποστάγματα (**Distillates**) και τα υπολείμματα αποστάξεως (**Residual Fuel Oil**). Οι δύο αυτές κατηγορίες παρουσιάζουν διαφορές ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες και τον τρόπο χρήσης τους. Η ποιότητά τους καθορίζεται από την προέλευση του αργού πετρελαίου, το βαθμό και τον τρόπο διύλισης, το βαθμό ανάμιξης με ελαφρύτερα προϊόντα και τον τρόπο μεταφοράς και αποθήκευσής τους.

Τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης αποστάζουν σε θερμοκρασίες 200°C έως 360°C και χωρίζονται σε **Marine Gas Oil (MGO)** και σε **Marine Diesel Oil (MDO)**. Έχουν χαμηλό ιξώδες, διαυγές χρώμα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς θέρμανση. Το βαρύ πετρέλαιο (**Heavy Fuel Oil**) είναι το υπόλειμμα της απόσταξης του αργού πετρελαίου, το οποίο δεν αποστάζει ως τους 360°C και το οποίο εξέρχεται από την βάση του πύργου αποστάξεως του διυλιστηρίου. Έχει το υψηλότερο ιξώδες σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα, είναι μαύρο, παχύρευστο και απαιτεί εγκαταστάσεις προθέρμανσης για την καύση του. Το βαρύ πετρέλαιο χωρίζεται σε **High Sulfur Fuel Oil (HSFO)**, **Low Sulfur Fuel Oil (LSFO)** και **Ultra Low Sulfur Fuel Oil (ULSFO)**. Τα μείγματα βαρέων μαζούτ και αποσταγμάτων που χρησιμοποιούνται συχνά στην πράξη περιγράφονται ως ναυτικό ντίζελ (MDO) ή ενδιάμεσα μαζούτ (**Intermediate Fuel Oil-IFO**). Στην ναυτιλία πιο συχνά χρησιμοποιείται το IFO180 και IFO380, με ιξώδες των 180 και 380 centistokes στους 50°C. Με τη στενότερη έννοια του όρου, το "ναυτιλιακό πετρέλαιο ντίζελ" αναφέρεται ειδικά σε μείγματα με πολύ χαμηλό ποσοστό βαρέως μαζούτ.

Τα μεγάλα πλοία μπορούν να κινούνται με βαρύ μαζούτ (HFO) καθώς και με ναυτιλιακό πετρέλαιο ντίζελ (MDO). Τα μικρότερα πλοία χρησιμοποιούν MGO, διότι διαθέτουν μικρούς υψηλόστροφους κινητήρες Ντίζελ οι οποίοι δεν έχουν σχεδιαστεί για να λειτουργούν με βαρύ μαζούτ.

2.2 Ιστορική αναδρομή

Από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα μέχρι τα τέλη του 20^{ου} αιώνα, τα ατμόπλοια διέσχιζαν τις επτά θάλασσες εξαλείφοντας σταδιακά τα ιστιοφόρα από την εμπορική ναυτιλία. Η ιστορία του κινητήρα ντίζελ ξεκίνησε το 1892 με τον Ρούντολφ Ντίζελ και είκοσι χρόνια αργότερα τα πρώτα πλοία με τετράχρονο κινητήρα ντίζελ ήταν πλέον λειτουργικά. Περίπου το 1930, οι δίχρονοι κινητήρες απέκτησαν ισχυρό προβάδισμα, καθώς τα πλοία γίνονταν μεγαλύτερα και ταχύτερα. Μεταξύ του Α' και του Β' Παγκοσμίου Πολέμου τα πλοία που κινούνται με θαλάσσιες μηχανές αυξήθηκαν περίπου 25% του συνόλου του θαλάσσιου στόλου. Ακολούθησε μια σειρά από καινοτομίες του κινητήρα ντίζελ, οι οποίες κατέστησαν δυνατή τη χρήση βαρέως μαζούτ σε εμβολοφόρους κινητήρες μεσαίων ταχυτήτων, με πρωτοπόρο το "MV The Princess of Vancouver". Στα μέσα της δεκαετίας του 1950, έγιναν διαθέσιμα τα υψηλής αλκαλικότητας λιπαντικά κυλίνδρων για την εξουδετέρωση των οξέων που δημιουργούνται από την καύση των υψηλής περιεκτικότητας σε θείο υπολειμματικών καυσίμων (High Sulphur Residual Fuels). Τα ποσοστά φθοράς έγιναν συγκρίσιμα με εκείνα που διαπιστώθηκαν κατά τη χρήση αποσταγμένου καυσίμου ντίζελ (Distillate Diesel Fuel). Τα πλοία που χρησιμοποιούν υπολειμματικό μαζούτ κέρδισαν δημοτικότητα και στο δεύτερο μισό της δεκαετίας του 1960, τα μηχανοκίνητα πλοία ξεπέρασαν τα ατμόπλοια, τόσο από άποψη αριθμού όσο και από άποψη ολικής χωρητικότητας φορτίου. Στις αρχές του 21^{ου} αιώνα, τα μηχανοκίνητα πλοία αντιπροσώπευαν το 98% του παγκόσμιου στόλου. Οι θαλάσσιοι κινητήρες έχουν βρει επίσης το δρόμο τους στη βιομηχανία ενέργειας.(2)

2.3 Υπολειμματικό Μαζούτ (Residual fuel oil)

Το Υπολειμματικό Μαζούτ (Residual fuel oil) είναι το μαζούτ που παρασκευάζεται από το υπόλειμμα της κλασματικής απόσταξης και ο όρος περιλαμβάνει όλα τα υπολειμματικά μαζούτ, είτε έχουν προέλθει από διεργασίες μείωσης του ιξώδους (Visbreaking), είτε από την ανάμειξη υπολειμματικών προϊόντων από άλλες διεργασίες. Οι διάφορες ποιότητες βαρέων καυσίμων πετρελαίου παράγονται για να πληρούν αυστηρές προδιαγραφές προκειμένου να διασφαλιστεί η καταλληλότητά τους. Το μαζούτ αυτό δεν αποστάζει στους 360°C, έχει μαύρο χρώμα και είναι παχύρευστο στις συνήθεις θερμοκρασίες (θερμοκρασία

περιβάλλοντος). Για να διατηρείται σε ρευστή κατάσταση κατά την άντληση και την εύκολη ροή στους σωλήνες των δικτύων απαιτείται προθέρμανση. Στο βαρύ μαζούτ υπάρχουν υπολειμματικά και βιομηχανικά πετρέλαια που αναμιγνύονται με αποστάγματα για την κάλυψη συγκεκριμένων αναγκών που ικανοποιούν τις προδιαγραφές της αγοράς, όπως ο ανεφοδιασμός των πλοίων. Είναι χαμηλότερης ποιότητας όσον αφορά τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά από αυτά των αποσταγμάτων (Distillates), με αποτέλεσμα η αλλαγή από ντίζελ σε μαζούτ στους ναυτικούς κινητήρες να συνοδεύεται από πολλά προβλήματα λειτουργίας των πετρελαιομηχανών.(13)

Η χημική σύνθεση των υπολειμματικών καυσίμων πλοίων είναι δύσκολο να καθοριστεί, καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πηγή του αργού πετρελαίου και τις διαδικασίες παραγωγής. Τα συστατικά ενός υπολειμματικού καυσίμου περιλαμβάνουν ασφαλτένια, ρητίνες και υγρούς υδρογονάνθρακες. Ο γενικός όρος "ασφαλτένια" καλύπτει ένα ευρύ φάσμα βαρύτερων δομών υδρογονανθράκων υψηλού μοριακού βάρους και υψηλών αναλογιών άνθρακα/υδρογόνου, ενώ τα ακριβή συστατικά εξαρτώνται από την προέλευση του αργού πετρελαίου και από τα αποθέματα του μείγματος.

2.4 Αποστάγματα-καύσιμα Ναυτιλίας (Distillates)

Τα Distillates αποτελούν το τελευταίο κλάσμα του αργού πετρελαίου και χρησιμοποιούνται ως καύσιμο στις μηχανές Ντίζελ. Ανήκουν στα ευγενή προϊόντα του πετρελαίου και αποστάζουν σε θερμοκρασία ζέσεως 200°C – 360°C, συνήθως χωρίς να χρειάζεται άλλη επεξεργασία μετά την απόστασή τους. Έχουν χαμηλό ιξώδες, που τους επιτρέπει καλύτερο διασκορπισμό και υψηλό βαθμό καθαρότητας, που εξασφαλίζει καύση χωρίς επιβλαβή κατάλοιπα. Αυτό έχει ως συνέπεια να κατατάσσονται στα καλύτερα και ακριβότερα καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης. Σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο τα καύσιμα παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων Gasoil από διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, τα οποία προέρχονται κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης. Σκοπός είναι η αύξηση της παραγωγής σύμφωνα με τις αντίστοιχες προδιαγραφές.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα αποστάγματα χωρίζονται σε Marine Gas Oil (MGO) και σε Marine Diesel Oil (MDO). Ο όρος Marine Diesel Oil (MDO) περιγράφει γενικά τα καύσιμα πλοίων που αποτελούνται από διάφορα μείγματα αποσταγμάτων (που ονομάζονται επίσης Marine Gas Oil) και βαρέως μαζούτ. Σε αντίθεση με τα καύσιμα ντίζελ στην ξηρά που χρησιμοποιούνται για αυτοκίνητα και φορτηγά, το ναυτιλιακό πετρέλαιο ντίζελ δεν είναι καθαρό απόσταγμα. Οι διάφορες αναλογίες ανάμειξης του ναυτιλιακού ντίζελ μπορούν να ελεγχθούν απευθείας από διαδικασίες στο διυλιστήριο ή με ανάμειξη έτοιμων ναυτιλιακών καυσίμων. Το ναυτιλιακό ντίζελ είναι παρόμοιο με το πετρέλαιο ντίζελ, αλλά έχει μεγαλύτερη πυκνότητα. Σε αντίθεση με το βαρύ μαζούτ (HFO), το ναυτιλιακό ντίζελ δεν χρειάζεται να θερμαίνεται κατά την αποθήκευση. Το MDO χρησιμοποιείται μερικές φορές συνώνυμα με τον όρο "ενδιάμεσο μαζούτ" (Intermediate Fuel Oil-IFO). Με την αυστηρή έννοια, ο όρος Marine Diesel Oil αναφέρεται κυρίως σε μείγματα με πολύ μικρό ποσοστό βαρέως μαζούτ, ενώ τα Intermediate Fuel Oil έχουν μεγαλύτερο ποσοστό.(14)

2.5 Κατηγοριοποίηση των ναυτιλιακών καυσίμων

Από το 1987, οι απαιτήσεις που πρέπει να πληρούν τα καύσιμα με βάση το πετρέλαιο που χρησιμοποιούνται σε μηχανές ντίζελ και λέβητες στη ναυτιλιακή βιομηχανία καθορίζεται από τον Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (IMO) στο πρότυπο ISO 8217 "Petroleum Products – Fuel (class F) – Specifications of marine fuels." Πρόκειται για ένα αποδεκτό παγκόσμιο πρότυπο για τις προδιαγραφές των ναυτιλιακών καυσίμων και τα διακρίνει σε υπολειμματικά καύσιμα και αποσταγμένα καύσιμα ανάλογα με τα κύρια συστατικά τους. Επιπλέον, το ISO 8217 ταξινομεί κατηγορίες για τα ναυτιλιακά καύσιμα .(15)

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).

2.5.1 Τύποι ναυτιλιακών αποσταγματικών καυσίμων

Το πρότυπο ISO 8217 προδιαγράφει τα εξής τέσσερα είδη ναυτιλιακών Ντίζελ:

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

- **DMA:** (ονομάζεται ακόμα και Marine Gas Oil (MGO)) Πρόκειται για καθαρό πετρέλαιο υψηλής ποιότητας και χρησιμοποιείται μόνο σε μικρού μεγέθους κινητήρες με όγκο εμβολισμού κάτω από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.

- **DMB:** Πρόκειται για καύσιμο που μπορεί να περιέχει και μικρή ποσότητα μαζούτ. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες που έχουν όγκο εμβολισμού μεγαλύτερο από 5 λίτρα ανά κύλινδρο.

- **DMZ:** Είναι προϊόν απόσταξης υψηλότερης ποιότητας. Δεν περιέχει συστατικά υπολειμματικού καυσίμου, έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε αρωματικά και ελαφρώς αυξημένο ιξώδες στους 40°C σε σύγκριση με τα άλλα αποσταγμένα καύσιμα. Αυτό διασφαλίζει ότι ο ψεκασμός καυσίμου μπορεί να συνεχίσει να ψύχεται και να λιπαίνεται κατά τη μετάβαση από ένα χαμηλής ποιότητας ναυτιλιακό καύσιμο σε DMZ (όπως κατά τη μετακίνηση σε περιοχές ελέγχου εκπομπών (Emission Control Areas - ECAs)).(16)

Παλαιότερα υπήρχε η κατηγορία DMC. Πρόκειται για καύσιμο που περιέχει σημαντική ποσότητα μαζούτ και 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, ωστόσο, δεν μπορούν να λειτουργήσουν αξιόπιστα με αυτό το καύσιμο.

Οι βαθμοί ποιότητας DMX, DMA, DMB και DMZ σύμφωνα με το ISO 8217 "Petroleum Products – Fuel (class F) – Specifications of marine fuels" συχνά αναφέρονται ως Marine Gas Oil. Επειδή όμως το ναυτιλιακό καύσιμο DMB μπορεί επίσης να περιέχει ένα μικρό ποσοστό βαρέως μαζούτ, δεν είναι καθαρό απόσταγμα και συνεπώς δεν είναι "πραγματικό" Marine Gas Oil. (15)

2.5.2 Τύποι υπολειμματικών ναυτιλιακών καυσίμων

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 mm²/s. Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8217, τα υπολειμματικά καύσιμα χωρίζονται σε έξι τύπους καυσίμων ,ανάλογα με το ιξώδες τους (κινηματικό ιξώδες) **RMA, RMB, RMD, RME, RMG και RMK**. Μεγάλες τιμές υποδηλώνουν πολύ παχύρρευστα υπολειμματικά καύσιμα. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του κινηματικού ιξώδους, τόσο πιο αραιό είναι το καύσιμο και η ποιότητά του υψηλότερη.

Τα υπολειμματικά καύσιμα χρησιμοποιούνται σε μεγάλης, μεσαίας και αργής ταχύτητας μηχανές πλοίων. Υπό την προϋπόθεση ότι το πλοίο δεν βρίσκεται σε ζώνη ειδικών περιορισμών στις εκπομπές (Emission Control Area-ECA), πρόκειται συνήθως για ναυτιλιακό καύσιμο τύπου ενδιάμεσου μαζούτ IFO 380 με την ονομασία ISO 8217 RMG 380 ή RMK 380.

2.6 Ιδιότητες των Ναυτιλιακών καυσίμων

Κατά την παραγωγή των ναυτιλιακών καυσίμων στο διυλιστήριο, το τελικό παραγόμενο προϊόν και τα ενδιάμεσα προϊόντα υποβάλλονται σε μια σειρά μετρήσεων, που αποσκοπούν στον ποιοτικό έλεγχο και την διασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος και στον έλεγχο της παραγωγής.

Οι σημαντικότερες μετρήσεις που γίνονται στα ναυτιλιακά καύσιμα για να ελεγχθεί η ποιότητά τους είναι οι εξής :

- **Πυκνότητα (Density-D50)**
- **Ιξώδες (Viscosity-V50)**
- **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)
- Ολικό Δυναμικό Ιζήματος (Total Sediment Potential-TSP)
- Σταθερότητα και Συμβατότητα (Stability, Compatibility)
- Θερμογόνος Δύναμη (Specific Energy-SE)
- Αδιάλυτα Υπολείμματα (Insoluble residues)
- 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))
- Υπόλειμμα μικροανθράκων (Micro Carbon Residue-MCR)
- Καθαρή Ειδική Ενέργεια / Συνολική Ειδική Ενέργεια (Net Specific Energy / Gross Specific Energy-NSE / GSE)
- Ολικός Αριθμός Οξύτητας (Total Acid Number-TAN)
- Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (Cold Filter Plugging Point-CFPP)

2.6.1 Νέα περιβαλλοντική νομοθεσία

Η αγορά των ναυτιλιακών καυσίμων υφίσταται πολύπλοκες και εκτεταμένες αλλαγές, που οφείλονται στην όλο και πιο απαιτητική περιβαλλοντική νομοθεσία. Τα ζητήματα που αφορούν τη σταθερότητα και συμβατότητα των καυσίμων είναι πλέον πολύ σημαντικά, ιδίως υπό το πρίσμα του νέου ορίου περιεκτικότητας σε θείο 0,10% για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται σε περιοχές ελέγχου εκπομπών (ECAs). Το γεγονός αυτό προκάλεσε την ανάπτυξη μιας σειράς προϊόντων με διαφορετικές συνθέσεις, συμβατών με τα ECA πρότυπα. Η ανάγκη εναλλαγής καυσίμων κατά την είσοδο ή την έξοδο από ECA περιοχές θέτει μια σειρά ζητημάτων που καλούνται να διαχειριστούν οι χειριστές των πλοίων. Σημαντικό είναι ότι όταν ένα πλοίο αλλάζει καύσιμα, αυτό πρέπει να γίνεται με ασφάλεια και αποτελεσματικότητα, ώστε να αποφευχθούν τυχόν τεχνικά ζητήματα και να διασφαλιστεί ότι δεν παραβιάζονται τα όρια εκπομπών. Η Διεθνής Σύμβαση για την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία (MARPOL), απαιτεί όσα πλοία χρησιμοποιούν ξεχωριστά καύσιμα να συντάσσουν γραπτές διαδικασίες που να δείχνουν ότι πραγματοποιείται σε επαρκή χρόνο η αλλαγή του καυσίμου, ώστε το σύστημα εξυπηρέτησης του καυσίμου να ξεπλυθεί πλήρως από όλα τα καύσιμα που υπερβαίνουν την ισχύουσα περιεκτικότητα σε θείο πριν από την είσοδο του πλοίου σε ECA.(17)

2.6.2 Σταθερότητα καυσίμου (Fuel Stability)

Η **σταθερότητα** ενός καυσίμου (Fuel Stability) είναι η δυνατότητα του καυσίμου να αλλάξει κατάσταση κατά την αποθήκευση του σε ορισμένες συνθήκες, ανάλογα με την αντοχή του στη διάσπαση. Τα ασφατένια παραμένουν διασκορπισμένα σε κολλοειδή μορφή εντός του καυσίμου χωρίς να παρουσιάζουν τάση κατακρήμνισης ή διαχωρισμού. Τα καύσιμα που αποθηκεύονται για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να γίνουν ασταθή. Τα περιεχόμενα ασφατένια μπορεί να καθιζάνουν από το διάλυμα προκαλώντας το σχηματισμό ιζήματος, με την πιθανότητα να μπλοκάρουν τα φίλτρα και τους σωλήνες, αφήνοντας τις δεξαμενές με ένα κατάλοιπο που δεν μπορεί να αντληθεί. Η "διάσπαση" εξαρτάται από τη φύση των υγρών υδρογονανθράκων οι οποίοι περιέχουν τα αιωρούμενα ασφατένια. Εάν το μέσο είναι αρωματικό (υδρογονάνθρακες σε βενζολικό δακτύλιο) τότε θα

παραμείνουν σε αιώρηση, αλλά αν είναι παραφινικό (γραμμικός σχηματισμός υδρογονανθράκων) τα ασφατένια μπορεί να έχουν την τάση να συνενώνονται σε ίζημα. Μόλις ένα καύσιμο διαχωριστεί με βάση την χημική σύσταση, δεν υπάρχει τρόπος να αντιστραφεί η διαδικασία. Κατακρημνισμένα ασφατένια δεν μπορούν να επαναδιαλυθούν.

2.6.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα

– Σύνθεση καυσίμου

Πρωταρχικό ρόλο έχει η σύνθεση του ίδιου του μείγματος καυσίμου. Η σύνθεση είναι ευθύνη του προμηθευτή ώστε να διαμορφώσει το μείγμα, να διασφαλίσει ότι το καύσιμο είναι σταθερό και ότι το απόθεμα σταθερότητας¹ του καυσίμου είναι επαρκές για να αντέξει τις αναμενόμενες επιδράσεις και συνθήκες στο πλοίο.

– Θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις

Οι κύριες επιδράσεις επί του πλοίου είναι οι θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις που είναι πιθανό να αντιμετωπιστούν κατά την αποθήκευση και τη χρήση του καυσίμου.

– Χρόνος αποθήκευσης

Ο παρατεταμένος χρόνος αποθήκευσης μπορεί να υποβαθμίσει το καύσιμο και τελικά να διασπαστεί, να γίνει ασταθές και να εναποθέσει ασφάλτινο ίζημα.(18)

2.6.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα (Χημική εξήγηση)

Προκειμένου να γίνει καλύτερα κατανοητή η σταθερότητα των ασφατενίων, είναι χρήσιμο να αναφερθούν οι βασικές αρχές της χημείας των προϊόντων υπολειμματικών υδρογονανθράκων (Residual Hydrocarbon Products-RHP) και των βασικών συστατικών για την ανάμειξη του μαζούτ, τα οποία αποδεικνύουν την πολυπλοκότητα του υπολειμματικού ναυτιλιακού καυσίμου που χρησιμοποιούν τα πλοία. Τα RHP είναι ρεύματα που ανακτώνται ως υπολειμματικά προϊόντα από διάφορες μονάδες, μετά το διαχωρισμό των ελαφρύτερων προϊόντων

¹ Το απόθεμα σταθερότητας (Stability reserve) είναι μια ένδειξη της ικανότητας ενός καυσίμου να απορροφήσει ένα άλλο καύσιμο χωρίς τα ασφατένια να πέσουν από την αιώρηση. Διάφοροι παράγοντες, π.χ. η φύση των πραγματικών ασφατενίων και η φύση του μαζούτ, επηρεάζουν την ικανότητα αυτή.

(αποστάγματα) μέσω απόσταξης. Η χημεία των RHP είναι πολύ πιο πολύπλοκη από εκείνη των αποσταγμάτων, αλλά μπορεί να γίνει ειδική ταξινόμηση βάσει του διαχωρισμού των συστατικών τους που επιτυγχάνεται μέσω της ανάλυσης SARA (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ρητίνες και ασφαλτένια). Το άθροισμα των κορεσμένων υδρογονανθράκων, των αρωματικών υδρογονανθράκων και των ρητινών αποτελεί τα μαλτένια. (18)

- Ασφαλτένια

Τα ασφαλτένια αποτελούνται από πολικές ενώσεις, κυρίως βαριά αρωματικά συστατικά και ετετεροσυστατικά. Η "ραχοκοκαλιά" αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους ενωμένους μεταξύ τους ή συνδεδεμένους μεταξύ τους μέσω παραφινικών αλυσίδων. Ορίζονται ως τα συστατικά του πετρελαίου τα οποία διαχωρίζονται από το υπόλοιπο μείγμα με καθίζηση σε διάλυμα με άπολους διαλύτες, όπως η ελαφριά νάφθα, ο πετρελαϊκός αιθέρας, το πεντάνιο, το εξάνιο, το επτάνιο κ.α. Τα ασφαλτένια είναι πλήρως αναμίξιμα με διαλύτες υψηλής επιφανειακής τάσης, όπως η πυριδίνη, ο διθειάνθρακας και ο τετραχλωράνθρακας.

Συνήθως στις εγκαταστάσεις παραγωγής και επεξεργασίας είναι ανεπιθύμητα, λόγω των στερεών επικαθίσεων που δημιουργούν. Η γενική αντίληψη σε ότι αφορά την δομή τους είναι ότι τα ασφαλτένια αποτελούνται από επίπεδα "φύλλα" πολυαρωματικών δομών, τα οποία ενώνονται με υδρογονανθρακικές αλυσίδες, αλλά με άλλες δομές ως "γέφυρες". Τέτοιες δομές είναι οι ναφθενικοί δακτύλιοι αλλά και δομές ετεροσυστατικών. Τα μόρια των ασφαλτενίων, ανάλογα με την σύσταση της ελαϊκής φάσης στην οποία βρίσκονται, μπορούν να συσσωματώνονται δημιουργώντας δομές κολλοειδών μηκυλίων. Για αυτόν τον λόγο είναι δύσκολος ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους τους. Η επικρατέστερη αντίληψη για την δομή των ασφαλτενίων, θεωρεί τα ασφαλτένια ως κολλοειδή μυκήλια, τα οποία περιβάλλονται από προσροφημένα στην επιφάνειά τους μόρια ρητινών. Τα μόρια αυτά εξασφαλίζουν θερμοδυναμικά τη σταθερότητα του συστήματος, την αποφυγή δηλαδή περαιτέρω συσσωματώσεων, λόγω των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια των ρητινών και σε εκείνα του διαλύματος της

ελαϊκής φάσης. Με αυτόν τον τρόπο τα ασφαλένια διατηρούνται σε διάλυση εντός του όγκου του πετρελαίου.(45)

– Ρητίνες

Το κλάσμα των συστατικών του πετρελαίου που απομένει μετά την απομάκρυνση των ασφατενίων αναφέρεται ως κλάσμα των μαλτενίων. Οι ρητίνες αποτελούν κλάσμα των μαλτενίων. Τα ασφαλένια και οι ρητίνες μπορούν να απομακρυνθούν ως κοινό κλάσμα, όταν ως διαλύτης καθίζησης χρησιμοποιείται το προπάνιο (σε υγρή φάση). Οι ρητίνες απομακρύνονται από τα μαλτένια με υγρή χρωματογραφία σε οξείδιο του αργιλίου ή του πυριτίου με διαλύτη έκλουσης συνήθως μεθανόλη ή αιθανόλη. Η δομή τους θεωρείται ανάλογη των ασφατενίων, αλλά με μικρότερου μεγέθους μόρια. Το μοριακό μοντέλο τους περιλαμβάνει αρωματικούς δακτυλίους με υποκαταστάτες αλυσίδες υδρογονανθράκων. Σε σχέση με τα ασφαλένια οι υποκαταστάτες είναι περισσότεροι, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την υψηλότερη σχέση C/H στις ρητίνες.

Πολλές από τις ενώσεις της ομάδας των ρητινών εμφανίζουν δομικές ομοιότητες με βιολογικά μόρια, από τα οποία και προέρχονται. Αυτό τις κάνει κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες του πετρελαίου. Χαρακτηριστικές ενώσεις των ρητινών είναι οι πορφυρίνες και τα καροτενοειδή. Οι πορφυρίνες προέρχονται από την χλωροφύλλη και υπάγονται στην ομάδα των αζωενώσεων του πετρελαίου. Τα καροτενοειδή προέρχονται από τις χρωστικές των φυτών. (45)

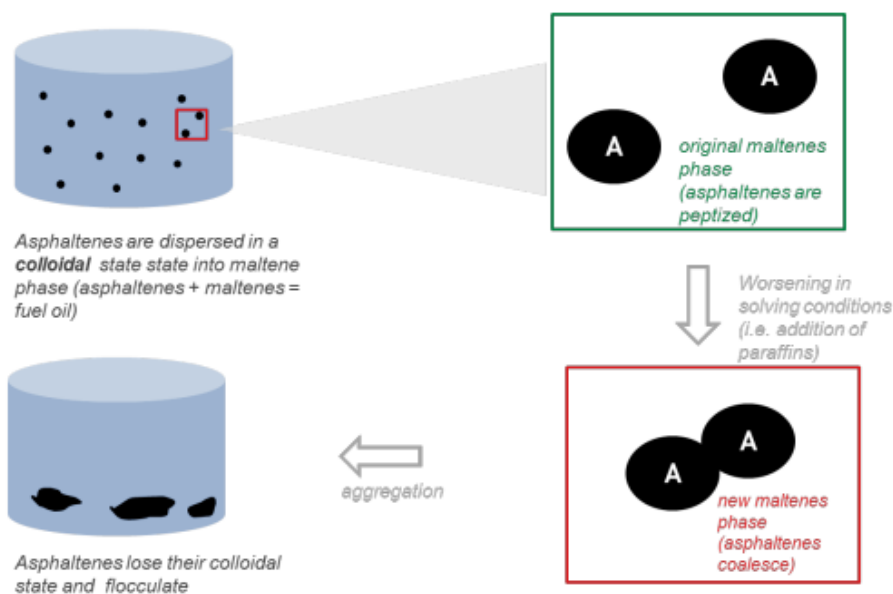
2.6.5 Σταθερότητα ασφατενίων

Η σταθερότητα των ασφατενίων εξαρτάται από μια λεπτή ισορροπία με τα μαλτένια, η οποία βασίζεται κυρίως στην βασική έννοια της χημείας ότι "όμοιο διαλύει όμοιο". Καθώς τα ασφαλένια έχουν ένα σημαντικό αρωματικό χαρακτήρα, τείνουν να σταθεροποιούνται κυρίως από αρωματικά μαλτένια. Η παρουσία ρητινών επιφέρει επίσης έναν παράγοντα σταθεροποίησης, καθώς τείνουν να σχηματίζουν μια "γέφυρα" μεταξύ συσσωματωμάτων των ασφατενίων και της υπόλοιπης φάσης των μαλτενίων.

Τα κορεσμένα, από την άλλη πλευρά, τείνουν να έχουν αρνητική επίδραση στη σταθερότητα των ασφατενίων, καθώς η χημεία τους είναι πολύ διαφορετική. Η

αλληλεπίδρασή τους με τα ασφαλτένια είναι γενικά χαμηλότερη απ'ότι τα αρωματικά και οι ρητίνες. Μεταξύ των κορεσμένων, τα κηρώδη ρεύματα (όπως τα υπολείμματα υδρογονοπυρόλυσης και Gasoil κενού υψηλού σημείου ροής), παρουσιάζουν τη χειρότερη επίδραση στη σταθερότητα των ασφαλτενίων λόγω των υψηλού παραφινικού τους χαρακτήρα. Μεταξύ των διαφόρων τύπων ασφαλτενίων, η υψηλότερη πολικότητα επηρεάζει επίσης αρνητικά τη συμπεριφορά διαλυτότητας στη φάση των μαλτενίων. Η πολικότητα σχετίζεται με την ποσότητα των ετεροατόμων στα ασφαλτένια και μπορεί να αυξηθεί για ορισμένους τύπους ασφαλτενίων, λόγω διεργασιών οξείδωσης, εάν αυτά εκτίθενται για μεγάλο χρονικό διάστημα στον αέρα.

Ένας πρόσθετος παράγοντας που επηρεάζει τα ασφαλτένια είναι η θερμοκρασία, ιδίως παρουσία κρυσταλλωμένων παραφινικών κεριών σε χαμηλή θερμοκρασία. Εάν τα κεριά διαχωρίζονται από τη φάση των μαλτενίων σε χαμηλότερη θερμοκρασία ως κρύσταλλοι, η φάση αυτή θα αυξήσει τη δύναμη διαλυτότητάς της για τα ασφαλτένια στο εν λόγω δείγμα. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, περισσότερα κεριά διαλύονται πίσω στη φάση των μαλτενίων, μειώνοντας τη διαλυτική του ικανότητα και ενδεχομένως να οδηγήσει σε κροκίδωση ασφαλτενίων. Η ακόλουθη εικόνα δείχνει τη διαδικασία με την οποία ένα σταθερό καύσιμο γίνεται ασταθές και καθιζάνουν τα ασφαλτένια, όταν αναμιγνύονται με άλλο ασύμβατο καύσιμο.(18)



Εικόνα 3: Σταθερότητα των ασφαλτενίων σε μαλτένια(18)

2.6.6 Συνέπειες των ασταθών καυσίμων

Τα καύσιμα που είναι ασταθή ουσιαστικά δεν είναι χρήσιμα πουθενά, δεδομένου ότι τα κατακρημνισμένα ασφαλτένια, μαζί με τα εισερχόμενα καύσιμα, σχηματίζουν υπερβολική συγκέντρωση ιζήματος στις δεξαμενές και μπορούν εύκολα να “πνίξουν” τα συστήματα καθαρισμού, τα φίλτρα, τους θερμαντήρες, τον εξοπλισμό ψεκασμού καυσίμου ακόμη και τις ίδιες τις γραμμές καυσίμου. Υπό αυτές τις συνθήκες η επεξεργασία καυσίμων είναι συχνά αδύνατη και η μεταφορά γίνεται προβληματική. Ακόμη και αν δοθεί μεγάλη προσοχή στη χρήση του συστήματος καθαρισμού πάνω στο πλοίο, το υλικό που καθιζάνει μπορεί να σχηματίσει ένα σκληρό προσκολλημένο υλικό που μοιάζει με κωκ, το οποίο δεν απομακρύνεται εύκολα, παρά μόνο χειρονακτικά. Επομένως, οι συνέπειες ενός πλοίου που έχει ασταθές καύσιμο στο σύστημά του μπορεί να είναι σοβαρές και η μόνη λύση είναι η αφαίρεσή του.

Από την πλευρά του πλοίου, ο αντίκτυπος ενός ασταθούς καυσίμου είναι πανομοιότυπος με τον αντίκτυπο που έχει η ανάμειξη δύο ασύμβατων καυσίμων, ωστόσο οι ευθύνες είναι πολύ διαφορετικές. Είναι ευθύνη του προμηθευτή να παρέχει ένα σταθερό προϊόν, ενώ είναι ευθύνη των μηχανικών του πλοίου να

εφαρμόζουν τις βέλτιστες πρακτικές διαχείρισης καυσίμων για να μετριάσουν τον κίνδυνο που συνδέεται με την ανάμειξη ασύμβατων καυσίμων.



Εικόνα 4: Παραδείγματα κατακρήμνισης ασφατενίων(18)

2.6.7 Συμβατότητα καυσίμου (Fuel compatibility)

Η **συμβατότητα** ενός καυσίμου (Fuel compatibility) είναι η τάση των καυσίμων διαφορετικής προέλευσης να παράγουν επικαθίσεις όταν αναμιγνύονται. Το πρόβλημα μπορεί να εμφανιστεί αμέσως όταν τα καύσιμα αναμειχθούν. Η συμβατότητα αναφέρεται στην ανάμιξη με άλλο καύσιμο στις εγκαταστάσεις ή στο πλοίο. Η ανάμιξη γίνεται χρησιμοποιώντας κυρίως υπολείμματα όπου το ποσοστό των ασφατενίων είναι αυξημένο, αλλά και αποστάγματα, με βάση την πυκνότητα το ιξώδες και άλλες ιδιότητες. Η βέλτιστη πρακτική του κλάδου είναι να αποφεύγεται η ανάμειξη καυσίμων από διαφορετικές πηγές και με διαφορετικές συνθέσεις, καθώς η αυθαίρετη ανάμειξη μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα ασυμβατότητας και απώλεια σταθερότητας στο προκύπτον μείγμα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δύο απόλυτα σταθερά καύσιμα μπορεί να είναι ασύμβατα με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση ασφατενίων όταν αναμιχθούν. Επιπλέον, δύο καύσιμα μπορεί να είναι συμβατά σε ορισμένες αναλογίες ανάμιξης και ασύμβατα σε άλλες αναλογίες ανάμιξης. Για παράδειγμα, όταν ένα βαρύ μαζούτ (HFO) με υψηλή περιεκτικότητα σε ασφατένια αναμιγνύεται με ένα απόσταγμα χαμηλού μοριακού βάρους με υπερχή παραφινικών αλειφατικών υδρογονανθράκων, η αξιοπιστία του μείγματος χάνεται και τα ασφατένια μπορεί να κροκιδωθούν και να καθιζάνουν ως ιλύς.(17)

Αν και η ασυμβατότητα δεν είναι σύνηθες φαινόμενο, η πιθανότητά της αυξάνεται με την εναλλαγή καυσίμου, όπως κατά την είσοδο και έξοδο από περιοχές ECA. Τα

προβλήματα συμβατότητας πρέπει να αντιμετωπίζεται ως κρίσιμα, καθώς μπορεί να οδηγήσουν σε σοβαρά προβλήματα του συστήματος καυσίμου, το οποίο μπορεί να “παραλύσει” και η διαδικασία καθαρισμού του να είναι δύσκολη και χρονοβόρα. Επίσης προβλήματα που προκύπτουν από την κατακρήμνιση των ασφατενίων, είναι το φράξιμο των φίλτρων, η υπερφόρτωση των διαχωριστών και των αντλιών και η δημιουργία στρώματος άκαυστου άνθρακα στους προθερμαντήρες, με αποτέλεσμα την φράξη των εγχυτήρων, την κακή καύση και την μείωση της ισχύος της μηχανής.(3)

Υπάρχουν ορισμένα προληπτικά μέτρα που μπορούν να ληφθούν:

- Αποφυγή ανάμειξης καυσίμων από διαφορετικές πηγές, όπου είναι δυνατόν.
- Αποθήκευση καυσίμων χωριστά έως ότου διενεργηθεί δοκιμή συμβατότητας.
- Αποφυγή ανάμειξης καθαρού μαζούτ (προϊόν ατμοσφαιρικής απόσταξης ή απόσταξης υπό κενό) με ένα προϊόν πυρόλυσης (cracked) [επιπλέον επεξεργασμένο]. Αν αυτό δεν είναι δυνατό, διατήρηση της αναλογίας στο ελάχιστο.
- Αποφυγή ανάμειξης καυσίμων με πολύ διαφορετικές πυκνότητες.
- Επιλογή καυσίμων με παρόμοιο ιξώδες και πυκνότητα.
- Αποφυγή ανάμειξης μαζούτ με Marine Diesel Oil (MDO) ή Marine Gas Oil (MGO).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ένα σταθερό μαζούτ μπορεί να γίνει ασταθές όταν αναμιχθεί με άλλο σταθερό είδος, αν και γενικά καύσιμα της ίδιας κατηγορίας ιξώδους με παρόμοια πυκνότητα θα είναι συμβατά.

Επίσης, παρόλο που το ISO 8217 (προδιαγραφές για ναυτιλιακά καύσιμα) είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο πρότυπο για τα καύσιμα, αναπτύχθηκε πριν από την εισαγωγή της κατηγορίας καυσίμων ECA, και συχνά πολλά από αυτά δεν πληρούν τις προδιαγραφές του (17).

2.7 Δοκιμές σταθερότητας καυσίμου

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8217 υπάρχουν τρεις δοκιμές αποθέσεων. Όλες χρησιμοποιούν τη δοκιμή θερμής διήθησης (που περιγράφεται στο ISO 10307- Προϊόντα πετρελαίου) και όλες αποσκοπούν στον προσδιορισμό της συνολικής ποσότητας των ιζημάτων που περιέχονται σε ένα δείγμα καυσίμου. Αυτές είναι το Ολικό Υπάρχον Ίζημα (Total Sediment Existent -TSE), το Ολικό Επιταχυνόμενο Ίζημα (Total Sediment Accelerated -TSA) και το Ολικό Δυναμικό Ίζημα (Total Sediment Potential -TSP).

- **Total Sediment Existent (TSE): ISO 10307-1**

Ένα δείγμα καυσίμου θερμαίνεται στους 100°C και ακολούθως διηθείται. Η ποσότητα της ξηρής απόθεσης που συγκρατείται στο διηθητικό χαρτί συσχετίζεται με την ποσότητα ιζήματος που είναι πιθανό να διαχωριστεί με φυγοκέντρηση επί του πλοίου. Η TSE περιλαμβάνει οργανικό και ανόργανο κλάσμα.

- **Total Sediment Accelerated (TSA): ISO 10307-2 (Chemical Aging)**

Ένα δείγμα του καυσίμου θερμαίνεται ώστε να επιτευχθεί ιξώδες περίπου 50mm²/s. Μετά από 10 λεπτά, προστίθεται μετρημένη ποσότητα (10% της ποσότητας του δείγματος) δεκαεξανίου και το δείγμα τοποθετείται σε λουτρό όπου θερμαίνεται στους 100°C ± 0,5°C για 60 λεπτά ± 2 λεπτά. Έπειτα το δείγμα ανακινείται δυνατά και τελικά διηθείται. Το αποτέλεσμα της δοκιμής αναφέρεται με ακρίβεια 0,01% m/m και εκφράζεται ως ολικό επιταχυνόμενο ίζημα (TSA). Η μέθοδος αυτή αναμένεται να δείξει τη μέγιστη ποσότητα ιζήματος που είναι πιθανό να σχηματιστεί όταν εφαρμόζεται ένας συνδυασμός χημικής και θερμικής καταπόνησης.

- **Total Sediment Potential (TSP): ISO 10307-2 (Thermal Aging)**

Το δείγμα τοποθετείται σε φιάλη και θερμαίνεται στους 100°C ± 0,5°C για 24 ώρες ± 15 λεπτά. Μετά από 24 ώρες η φιάλη αφαιρείται από το λουτρό, ανακινείται δυνατά και διηθείται. Το αποτέλεσμα της δοκιμής αναφέρεται με ακρίβεια 0,01% m/m και εκφράζεται ως Ολικό δυναμικό ίζημα (TSP). Η μέθοδος αυτή αναμένεται να

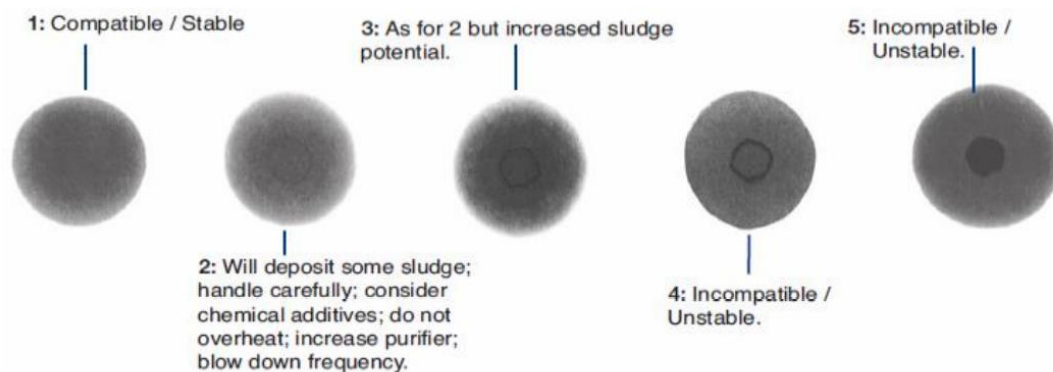
δείξει τη μέγιστη ποσότητα ιζήματος που είναι πιθανό να σχηματιστεί όταν εφαρμόζεται θερμική καταπόνηση.

Το συμφωνημένο όριο τόσο για το TSP όσο και για το TSA είναι 0,10% m/m. Ένα καύσιμο με TSP ή TSA κάτω από αυτό το όριο, είναι εντός προδιαγραφών, θεωρείται θερμικά σταθερό και ικανό να διατηρεί ομοιογενώς την φάση των ασφαλενίων σε αιώρηση.

Όσον αφορά το ISO 8217, η μέθοδος ISO 10307-1 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του επιπέδου του ιζήματος στα αποσταγμένα καύσιμα, ενώ η μέθοδος ISO 10307-2 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του επιπέδου του ιζήματος στα υπολειμματικά προϊόντα (το ISO 8217 2010/2012 επιτρέπει τη χρήση της μεθόδου TSA για προσδιορισμό των ιζημάτων, αλλά η TSP εξακολουθεί να θεωρείται η επίσημη μέθοδος αναφοράς).(17)

2.8 Δοκιμές συμβατότητας καυσίμου

Η μέτρηση της συμβατότητας των καυσίμων ναυτιλίας, τόσο των υπολειμματικών όσο και των αποσταγμένων καυσίμων, πραγματοποιείται πάνω στα πλοία σύμφωνα με την δοκιμή ASTM D4740-02 Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility Of residual fuels by Spot Test. Για τη δοκιμή, ένα μείγμα αποτελούμενο από αντιπροσωπευτικούς όγκους του δείγματος καυσίμου θερμαίνεται και ομογενοποιείται. Μια σταγόνα από το μείγμα τοποθετείται σε ένα δοκιμαστικό χαρτί και θερμαίνεται στους 100°C. Μετά από 1 ώρα, το δοκιμαστικό χαρτί αφαιρείται από το φούρνο και η προκύπτουσα κηλίδα εξετάζεται για ενδείξεις κατακρήμνισης και αξιολογείται ως προς τη συμβατότητα σύμφωνα με την κλίμακα "5 επιπέδων αξιολόγησης" της ASTM D4740. Όταν ένα σημείο είναι περισσότερο διακριτό στο κέντρο του διηθητικού χαρτιού, υποδηλώνει ότι έχουν κατακρημνιστεί ασφαλένια και συνεπάγεται ότι το καύσιμο ή το μείγμα καυσίμων στην αναλογία ανάμειξης είναι ασταθές.



Εικόνα 5: spot test(17)

Το ιδανικό ποσοστό μείγματος είναι 50/50, καθώς αποτελεί το χειρότερο σενάριο. Ένα από τα καύσιμα δοκιμής πρέπει να είναι υπολειμματικό καύσιμο, διαφορετικά θα είναι αμελητέα η καταβύθιση των ασφατενίων. Τα Spot test δεν λειτουργούν για τα αναμειγμένα αποστάγματα λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας των ασφατενίων. Ένα συχνό φαινόμενο, είναι ότι τα Spot test μπορούν να παράγουν ψευδώς θετικά αποτελέσματα για τα μείγματα αποσταγμάτων λόγω διαχωρισμού χρωστικών ουσιών.

2.8.1 Περιορισμοί της μεθόδου Spot Test

Ενώ η μέθοδος Spot Test (ASTM D4740) είναι η πρακτική επιλογή για την αξιολόγηση επί του πλοίου της συμβατότητας μεταξύ των καυσίμων, έχει ορισμένους περιορισμούς που είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη:

1. Τα κηρώδη (πιο παραφινικά) καύσιμα μπορεί να οδηγήσουν σε ψευδώς αρνητική ερμηνεία, δηλαδή να υποδηλώνουν ότι τα καύσιμα είναι ασύμβατα, ενώ στην πραγματικότητα είναι συμβατά.
2. Πρέπει να δίνεται προσοχή στην αξιολόγηση κηλίδων που δεν είναι σαφώς διακριτές. Σε περίπτωση αμφιβολίας, συνιστάται ο διαχωρισμός των καυσίμων και η αναμονή των αποτελεσμάτων της ανάλυσης από το εργαστήριο.

2.9 Αποθήκευση-χειρισμός-χρήση

Για τη σωστή διαχείριση των καυσίμων στο πλοίο, είναι απαραίτητο να αποθηκεύονται στη σωστή θερμοκρασία. Εάν πρόκειται να γίνει ανάμειξη, πρέπει να υπάρχει γνώση για το τι θα αναμειχθεί και πώς θα γίνει καλύτερη διαχείριση αυτής της διαδικασίας ανάμειξης. Είναι επίσης σημαντικό να διασφαλιστεί ότι το καύσιμο βρίσκεται στο βέλτιστο ιξώδες στο σημείο έγχυσης του κινητήρα.

2.10 Δίκτυο καυσίμου πλοίου

Τα πλοία διαθέτουν ένα πολύπλοκο δίκτυο πετρελαίου. Παραλαμβάνεται πετρέλαιο (Heavy Fuel Oil) με την διαδικασία της πετρέλευσης (Bunkering), από διάφορα σημεία του κόσμου με διαφορετική ποιότητα και καθαρότητα κάθε φορά. Το καύσιμο αυτό χρειάζεται απαραίτητη επεξεργασία για την καύση του στον κινητήρα. Χαρακτηρίζεται από υψηλό ιξώδες και από την ύπαρξη ποσοτήτων νερού που πρέπει να απομακρυνθούν. Αποφεύγεται να αναμιγνύεται το νέο καύσιμο με το ήδη υπάρχον για να αποφευχθούν τυχόν προβλήματα κατακρημνίσεων λόγω αλλαγής των ποσοστών ανάμιξης των καυσίμων. Έπειτα από ανάλυση του νέου καυσίμου αναφέρονται όλα τα απαραίτητα στοιχεία για την σωστή διαχείριση–προθέρμανση–καύση του. Μέχρι τότε καταναλώνεται καύσιμο προηγούμενης παραλαβής.

2.10.1 Περιγραφή του δικτύου καυσίμου

Το καύσιμο που παραλαμβάνεται κατά την πετρέλευση αποθηκεύεται στις δεξαμενές αποθήκευσης (Storage Tanks). Οι δεξαμενές αποθήκευσης έχουν επαρκή όγκο για τη θερμική διαστολή του καυσίμου και είναι κωνικές. Αυτές βρίσκονται πλώρα (π.χ. CONTAINER και LNG πλοία), στη μέση του πλοίου (π.χ. CARGO πλοία), χαμηλά κάτω από τα αμπάρια του φορτίου ή και σε δεξαμενές ανάμεσα στο μηχανοστάσιο – κατάστρωμα (π.χ. CAPE, TANKERS πλοία). Για να μην παγώσει το Heavy Fuel Oil και δεν μπορεί να αντληθεί, διαθέτουν συστήματα προθέρμανσης του καυσίμου με λάδι ή ατμό. Έτσι αποτρέπεται ο διαχωρισμός και η δημιουργία κατακαθίσεων των βαρέων συστατικών (Sludge).

Από τις δεξαμενές αποθήκευσης το πετρέλαιο αντλείται στις δεξαμενές καθίζησης (Settling Tanks), που βρίσκονται μετά τις δεξαμενές αποθήκευσης προς το

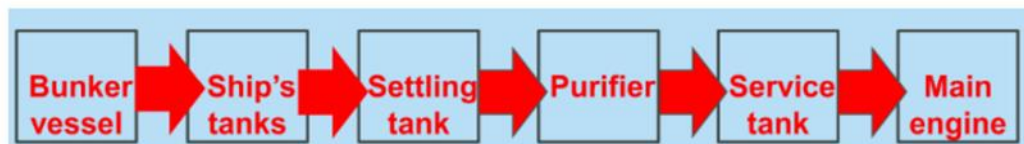
μηχανοστάσιο. Εκεί το πετρέλαιο προθερμαίνεται σε θερμοκρασία 60°-80°C, ώστε τα βαρέα συστατικά και η λάσπη να κατακαθίσουν. Από την αποστράγγιση (Drain) απομακρύνεται το νερό, που τυχόν υπάρχει. Οι δεξαμενές καθίζησης είναι μικρότερες από τις δεξαμενές αποθήκευσης και μπορούν να αδειάσουν και να καθαριστούν εύκολα.

Από την δεξαμενή καθίζησης το πετρέλαιο περνάει από φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες (Purifiers) ώστε να διαχωριστεί το νερό από το πετρέλαιο και να απομακρυνθούν στερεές ακαθαρσίες. Το ελαφρύ καθαρισμένο καύσιμο μεταφέρεται στην δεξαμενή ημερήσιας κατανάλωσης (Service Tank). Ο φυγοκεντρικός διαχωριστήρας επιταχύνει την διαδικασία διαχωρισμού και καθαρισμού του πετρελαίου, σε σύγκριση με τον φυσικό διαχωρισμό που γίνεται στις δεξαμενές καθίζησης και το καθαρίζει καλύτερα. Οι φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες μπορούν να διαχωρίσουν στερεό από υγρό και υγρό από υγρό διαφορετικού ειδικού βάρους. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο ευκολότερα γίνεται ο διαχωρισμός. Η κατάλληλη θερμοκρασία θέρμανσης του πετρελαίου είναι 97°-98°C πριν εισέλθει στον φυγοκεντρικό διαχωριστήρα και όχι παραπάνω, ώστε μην ατμοποιηθεί το νερό που πιθανόν περιέχει και δεν έχει απομακρυνθεί σε προηγούμενο στάδιο.

Οι δεξαμενές ημερήσιας κατανάλωσης (Service Tank) στα πλοία χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση και την παροχή επεξεργασμένου πετρελαίου στην κύρια μηχανή, τη βοηθητική μηχανή και τους λέβητες. Ο αριθμός αυτών των δεξαμενών μπορεί να είναι μία ή περισσότερες. Η θερμοκρασία του καυσίμου που προέρχεται από τον διαχωριστήρα είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης και για αυτό το λόγο σε ορισμένα πλοία μετά τον καθαρισμό τοποθετείται ψυγείο καυσίμου.

Από την δεξαμενή ημερήσιας κατανάλωσης (Service Tank) αναρροφούν οι αντλίες τροφοδοσίας (Supply Pumps) και το καταθλίζουν με πίεση περίπου 4-5 bar προς τις μηχανές. Οι αντλίες εγκαθίστανται μετά τις δεξαμενές αποθήκευσης, πριν τους διαχωριστήρες και πριν τους τελικούς θερμαντήρες. Εκτός από τον καθαρισμό με φυγοκέντρωση, χρησιμοποιούνται και φίλτρα για την απομάκρυνση των

ανεπιθύμητων προσμίξεων. Τα φίλτρα απομακρύνουν μόνο στερεές προσμίξεις. Συνήθως τα φίλτρα τοποθετούνται πριν από τους διαχωριστήρες, πριν τις αντλίες και πριν την εισαγωγή στη μηχανή. Λέγονται ψυχρά φίλτρα, γιατί βρίσκονται στο δίκτυο πριν από τους προθερμαντήρες (Heaters). Οι αντλίες τροφοδοσίας είναι αντλίες θετικής εκτοπίσεως, κοχλιωτές (Screw Type) ή γρاناζωτές (Gear Type). Είναι ζευγάρια, λειτουργεί η μία ενώ η άλλη είναι σε ετοιμότητα (Stand By). Δεν έχουν αναρροφητική ικανότητα για αυτό βρίσκονται κατώτερα από την δεξαμενή από την οποία αναρροφούν. Στην κατάθλιψη έχουν ανεπίστροφη βαλβίδα (Check Valve), ώστε να μην επιστρέφει πετρέλαιο προς τα πίσω από τον κλάδο της δεύτερης αντλίας (19).



Εικόνα 6: Δίκτυο καυσίμου πλοίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

3.1 Διεθνής Οργανισμός Ναυτιλίας (International Maritime Organization-IMO)

Ο Διεθνής Οργανισμός Ναυτιλίας (IMO) είναι ένας διακυβερνητικός οργανισμός που καθορίζει τους κανόνες της ναυσιπλοΐας και της θαλάσσιας ασφάλειας παγκοσμίως. Από την δεκαετία του 1960 ο οργανισμός λειτουργεί με σκοπό τη μείωση των περιβαλλοντολογικών επιπτώσεων της ναυτιλίας. Η πρώτη σύμβαση κατά της ναυτιλιακής ρύπανσης με την ονομασία MARPOL (Maritime Pollution) ψηφίστηκε το 1973, το αντίστοιχο πρωτόκολλο το 1978 και η εφαρμογή του, γνωστή και ως Annex I, έγινε το 1983. Σκοπός της σύμβασης ήταν να αποτραπεί η ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος από διαρροή πετρελαίου κατά τη πλεύση ή από κάποιο ατύχημα.

Η πιο πρόσφατη σύμβαση MARPOL είναι η Annex VI, η οποία ισχύει από το 2005 και ασχολείται με τον περιορισμό των εκπομπών αέριων ρύπων από τη ναυτιλία, όπως οξειδίων του αζώτου (NO_x), οξειδίων του θείου (SO_x) κλπ. Σε σχετική έρευνα του IMO (2014) για τις εκπομπές ρυπογόνων αερίων, υπολογίσθηκε ότι το 2,2% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα προέρχεται από την παγκόσμια ναυτιλία, ενώ οι εκπομπές οξειδίων του θείου από τη ναυτιλία αντιστοιχούν στο 12% των παγκοσμίων εκπομπών ρύπων. Το διοξείδιο του θείου και τα προϊόντα χημικών του αντιδράσεων είναι υπεύθυνα για την ατμοσφαιρική ρύπανση και οδηγούν σε παθήσεις του αναπνευστικού συστήματος. Έτσι, τον Οκτώβριο του 2016 αποφασίστηκε ότι από 1^η Ιανουαρίου του 2020 θα αλλάξουν τα όρια περιεκτικότητας σε S στα ναυτιλιακά καύσιμα.(20) Η απόφαση του Διεθνή Οργανισμού Ναυτιλίας (IMO) για την μείωση του παγκόσμιου ορίου θείου στα καύσιμα σε 0,50% ονομάστηκε “IMO 2020”.

3.2 Global Sulphur Cap 2020

Την 1^η Ιανουαρίου 2020 τέθηκε σε ισχύ ένα νέο όριο για την περιεκτικότητα σε θείο στο μαζούτ που χρησιμοποιείται στα πλοία, με σκοπό την βελτίωση της ποιότητας του αέρα, τη διατήρηση του περιβάλλοντος και την προστασία της ανθρώπινης υγείας. Ο νέος κανονισμός που περιορίζει το θείο στο μαζούτ των πλοίων από 3,5%

(όριο από το 2012) σε 0,5% στα πλοία που δραστηριοποιούνται εκτός των καθορισμένων περιοχών ελέγχου εκπομπών, έγινε γνωστός ως "IMO 2020" ή "Global Sulphur Cap 2020". Πέρα από τις περιοχές που ισχύει ο "IMO 2020" υπάρχουν συγκεκριμένες περιοχές ελέγχου εκπομπών (Emission Control Areas - ECAs) τα όρια των οποίων ήταν ήδη αυστηρότερα (0,10%).

Οι τέσσερις ECAs είναι: η περιοχή της Βαλτικής Θάλασσας, η περιοχή της Βόρειας Θάλασσας, η περιοχή της Βόρειας Αμερικής (που καλύπτει καθορισμένες παράκτιες περιοχές ανοικτά των Ηνωμένων Πολιτειών και του Καναδά) και η περιοχή των Ηνωμένων Πολιτειών στην Καραϊβική Θάλασσα (γύρω από το Πουέρτο Ρίκο και τις Παρθένες Νήσους των Ηνωμένων Πολιτειών). Το 2022, η Marine Environment Protection Committee (MEPC 78) συμφώνησε να ορίσει ολόκληρη τη Μεσόγειο Θάλασσα ως περιοχή ελέγχου εκπομπών, πράγμα που σημαίνει ότι τα πλοία από το 2025 θα πρέπει να συμμορφώνονται με πιο αυστηρούς ελέγχους για τις εκπομπές οξειδίων του θείου.

Το νέο αυτό όριο ορίστηκε ως υποχρεωτικό μετά από τροποποίηση του παραρτήματος Annex VI της Διεθνούς Σύμβασης για την πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία (MARPOL). Αυτό σημαίνει μείωση κατά 77% των συνολικών εκπομπών SO_x από τα πλοία, που ισοδυναμεί με ετήσια μείωση περίπου 8,5 εκατομμυρίων τόνων SO_x. Επίσης, θα υπάρχει μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων (микροσκοπικά επιβλαβή σωματίδια) που σχηματίζονται κατά την καύση των καυσίμων. (21)

Η μείωση των εκπομπών οξειδίων του θείου (SO_x) από τα πλοία έχει σημαντικά οφέλη για την υγεία και το περιβάλλον παγκοσμίως, ιδίως για τους πληθυσμούς που ζουν κοντά σε λιμάνια και ακτές. Τα οξείδια του θείου είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, προκαλώντας αναπνευστικές, καρδιαγγειακές και πνευμονικές παθήσεις. Μόλις απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα, τα SO_x μπορούν να οδηγήσουν σε όξινη βροχή, η οποία επηρεάζει τις καλλιέργειες, τα δάση και συμβάλλει στην οξίνιση των ωκεανών.

Το ISO έχει εκδώσει ένα ακόμη πρότυπο: ISO/PAS 23263:2019 Petroleum products - Fuels (Class F) "Προβληματισμοί για τους προμηθευτές και τους χρήστες καυσίμων

όσον αφορά την ποιότητα των καυσίμων πλοίων ενόψει της εφαρμογής του μέγιστου ποσοστού θείου 0,50 % το 2020". Ασχολείται με προβλήματα ποιότητας που ισχύουν για τα καύσιμα πλοίων κατά την εφαρμογή του ορίου θείου το 2020 και το φάσμα των καυσίμων πλοίων που θα διατεθούν στην αγορά. Καθορίζει τις γενικές απαιτήσεις που ισχύουν για όλα τα καύσιμα με θείο 0,50 % και επιβεβαιώνει τη δυνατότητα εφαρμογής του ISO 8217 για τα εν λόγω καύσιμα. Δίνει τεχνικές εκτιμήσεις που μπορεί να ισχύουν για συγκεκριμένα καύσιμα, για τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: κινηματικό ιξώδες, ιδιότητες ψυχρής ροής, σταθερότητα, χαρακτηριστικά ανάφλεξης και λεπτόκοκκα καταλύτη. Επιπλέον, παρέχει εκτιμήσεις σχετικά με τη συμβατότητα μεταξύ καυσίμων και παρέχει πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με το ISO 8217. Οι πλοιοκτήτες θα πρέπει να ανατρέχουν στα σχετικά πρότυπα του Διεθνούς Οργανισμού Τυποποίησης (ISO) (ISO 8217 και ISO/PAS 23263:2019) και να δοκιμάζουν τη συμβατότητα, τη σταθερότητα και άλλα σχετικά χαρακτηριστικά των συμβατών καυσίμων που πρόκειται να χρησιμοποιούν.

Οι ναυτιλιακές εταιρίες προκειμένου να συμμορφωθούν στις ανάγκες του Sulphur Cap θα πρέπει να προβούν σε μία από τις παρακάτω επιλογές:

A) Χρήση ακριβών καυσίμων (Very Low Sulphur Fuel Oil -VLSFO) με χαμηλό ποσοστό θείου 0,5% m/m ή Marine Gas Oil-MGO με 0.1% S.

B) Τοποθέτηση Scrubber στα πλοία, δηλαδή εγκατάσταση συστήματος καθαρισμού καυσαερίων με το οποίο θα μπορούν να καίνε τα σημερινά φτηνότερα καύσιμα HSFO με 3,5% ποσοστό θείου.

Γ) Χρήση εναλλακτικών καυσίμων όπως υγροποιημένου φυσικού αερίου (LNG) ή βιοκαύσιμα.

3.3 Καύσιμα χαμηλού θείου (S)

Πριν από την έναρξη ισχύος του νέου ορίου, τα περισσότερα πλοία χρησιμοποιούσαν βαρύ μαζούτ. Το βαρύ μαζούτ, προκύπτει ως υπόλειμμα από την απόσταξη αργού πετρελαίου, έχει πολύ υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο, το οποίο, μετά την καύση του στον κινητήρα, καταλήγει στις εκπομπές των πλοίων.

Τώρα, η συντριπτική πλειονότητα των πλοίων χρησιμοποιεί μαζούτ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Very Low Sulphur Fuel Oil -VLSFO) με 0.50% S και Marine Gas Oil-MGO με 0.10% S, ώστε να συμμορφωθεί με το νέο όριο. Μέχρι σήμερα δεν έχουν αναφερθεί στον IMO προβλήματα ασφάλειας (22). Το MGO είναι καύσιμο καλύτερης ποιότητας και με ακριβότερο τρόπο παρασκευής σε σχέση με το VLSFO, άρα η τιμή του θα είναι μεγαλύτερη στην αγορά. Επιπλέον, για την προμήθεια συμβατικού μαζούτ, τα διυλιστήρια μπορούν να αναμειγνύουν μαζούτ με υψηλότερη και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο. Για παράδειγμα, ένα Gas Oil με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο μπορεί να αναμιχθεί με HFO για να μειωθεί η περιεκτικότητά του σε θείο. Ακόμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα για τη βελτίωση άλλων ιδιοτήτων, όπως η λιπαντικότητα. Παρόλα αυτά πρέπει να πληρούνται τα απαιτούμενα πρότυπα ποιότητας, όπως ορίζονται στο παράρτημα VI της MARPOL του IMO. Το μαζούτ δεν πρέπει να περιλαμβάνει καμία πρόσθετη ουσία ή χημικό απόβλητο που θέτει σε κίνδυνο την ασφάλεια των πλοίων ή επηρεάζει αρνητικά την απόδοση των μηχανημάτων.

3.4 Σύστημα καθαρισμού αέριων εκπομπών καυσίμων πλοίου (Scrubber)

Η ναυτιλία, έχει υιοθετήσει τους κανονισμούς που της έχουν επιβληθεί από τη MARPOL (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships), Annex VI, για μείωση των εκπομπών οξειδίων του θείου (SO_x) είτε χρησιμοποιώντας καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (S), είτε με τη χρήση διατάξεων καθαρισμού καυσαερίων, που λέγονται Scrubber (πλυντρίδες). Τα λεγόμενα Scrubber ή συστήματα καθαρισμού καυσαερίου, είναι ένα σύστημα που αποτρέπει την μόλυνση του αέρα, το οποίο χρησιμοποιείται για την αφαίρεση μεγάλου μέρους σωματιδίων ή και αερίων που προκαλούν ρύπανση του περιβάλλοντος ή ανθρώπινες ασθένειες, από τα καυσαέρια των εργοστασίων και όχι μόνο. Ένα πλοίο εξοπλισμένο με Scrubber μπορεί να χρησιμοποιεί βαρύ μαζούτ, καθώς οι εκπομπές οξειδίων του θείου θα μειωθούν σε επίπεδο ισοδύναμο με το απαιτούμενο όριο θείου του μαζούτ. Στην ουσία “ξεπλένουν” τα καυσαέρια από το επικίνδυνο SO₂ σε ποσοστό 90-95%, ενώ παράλληλα μειώνουν τα αιωρούμενα σωματίδια κατά 80-85% (23). Η απομάκρυνση αυτή γίνεται είτε με φυσικό, είτε με χημικό τρόπο.

Ο όρος Scrubber αναφέρεται στις συσκευές που χρησιμοποιούν υγρό για να καθαρίσουν ανεπιθύμητα αέρια από τα καυσαέρια των μηχανών. Τα τελευταία χρόνια ο όρος χρησιμοποιείται επίσης και για την περιγραφή συστημάτων που εμβάλλουν στερεό ή μεγάλης πυκνότητας υγρό υλικό το οποίο αντιδρά με τα αέρια αυτά και δεν τους επιτρέπει να διοχετευτούν στην ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα αποτρέπουν την απελευθέρωση αερίων, ειδικά όξινων, στο περιβάλλον όπως διοξειδίου του θείου. Σε αυτήν την περίπτωση τα Scrubbers συχνά καλούνται και συσκευές αποθείωσης καυσαερίων (Flue Gas Desulfurization- FGD). Η κατάλληλη επιλογή Scrubber εξαρτάται από το μηχανολογικό εξοπλισμό του πλοίου, τις θαλάσσιες διαδρομές που πραγματοποιεί, όπως τα λιμάνια και οι περιοχές με περιορισμούς στην απόρριψη νερού, ενώ θα πρέπει να συνυπολογιστεί το βάρος και η απώλεια χωρητικότητας που υφίσταται το πλοίο ειδικά όταν εγκαθίσταται σε υπάρχοντα πλοία. (24)

3.4.1 Αρχή λειτουργίας των Scrubbers

Τα ρεύματα καυσαερίων περνούν μέσα από τα Scrubber, όπου υπάρχει αλκαλικό υλικό καθαρισμού για την εξουδετέρωση της όξινης φύσης των καυσαερίων και την απομάκρυνση της σωματιδιακής ύλης από τα καυσαέρια. Το χρησιμοποιημένο υλικό πλύσης συλλέγεται στη συνέχεια μαζί με το νερό πλύσης, το οποίο μπορεί να αποθηκευτεί ή να απορριφθεί αμέσως ως απόβλητο. Το καθαρισμένο καυσαέριο εξέρχεται από το σύστημα και διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα. Το υλικό πλύσης επιλέγεται έτσι ώστε τα SO_x ή NO_x να μπορούν να απομακρυνθούν με κατάλληλες χημικές αντιδράσεις. Για σκοπούς αποθείωσης, τα scrubber χρησιμοποιούν καυστική σόδα, έτσι ώστε μετά την επεξεργασία να παράγονται άλατα με βάση το θείο, τα οποία μπορούν εύκολα να απορρίπτονται, καθώς δεν αποτελούν απειλή για το περιβάλλον. Ως μέσο πλύσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί θαλασσινό νερό, γλυκό νερό με προσθήκη απορροφητικών ουσιών ασβεστίου/νατρίου ή σφαιρίδια ένυδρου ασβέστη, λόγω της αλκαλικής τους φύσης. Για να αυξηθεί ο χρόνος επαφής μεταξύ του υλικού πλύσης και του αερίου, στο εσωτερικό τους χρησιμοποιούνται πακτωμένες κλίνες που αποτελούνται από αντιδραστήρια απομάκρυνσης αερίων ρύπων (όπως ασβεστόλιθος). Αυτές οι κλίνες επιβραδύνουν την κατακόρυφη ροή του νερού και εντείνουν τη διαδικασία ψύξης των καυσαερίων

και εξουδετέρωσης του όξινου νερού. Οι πλυντρίδες είναι σχεδιασμένες έτσι ώστε να μεγιστοποιούν την απορρόφηση των αερίων που διέρχονται από αυτές (25).

Ένα σύστημα Scrubber, γενικά αποτελείται από:

- Τον θάλαμο ανάμιξης
- Την μονάδα επεξεργασίας νερού
- Την μονάδα συλλογής της λάσπης

Στο θάλαμο ανάμιξης τα καυσαέρια από τον κινητήρα αναμειγνύονται με το νερό του κυκλώματος. Κατά τις χημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται, τα οξείδια του θείου που περιέχονται στα καυσαέρια μετατρέπονται σε θειικό οξύ. Λόγω περιορισμών στο χώρο αλλά και στην πρόσβαση από το τεχνικό προσωπικό του πλοίου, ο θάλαμος ανάμιξης βρίσκεται σε υψηλά διαμερίσματα του πλοίου, γύρω από το χώρο της καπνοδόχου.

Η μονάδα επεξεργασίας νερού διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του Scrubber. Γενικά, χρησιμοποιούνται μηχανικοί τρόποι (φυγοκεντρικός διαχωριστής) διαχωρισμού των στερεών συστατικών. Τα στερεά συστατικά που απομακρύνονται από το νερό κατευθύνονται στη μονάδα συλλογής ιλύος.

Η μονάδα συλλογής ιλύος συγκρατεί τη λάσπη που απομακρύνεται από το νερό. Η λάσπη αυτή απορρίπτεται κατάλληλα σε χώρους παραλαβής απορριμμάτων στη στεριά.

3.4.2 Είδη των Scrubbers

Στη ναυτιλία χρησιμοποιούνται τρία είδη Scrubber :

1. Υγρού τύπου (wet scrubbers)

Τα Scrubbers υγρού τύπου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

- **Σύστημα Ανοικτού Κυκλώματος (Open Loop System)**
- **Σύστημα Κλειστού Κυκλώματος (Closed Loop System)**

2. Υβριδικό Σύστημα (Hybrid System)

3. Ξηρού τύπου (Dry scrubbers)

3.4.3 Scrubber ανοικτού κυκλώματος

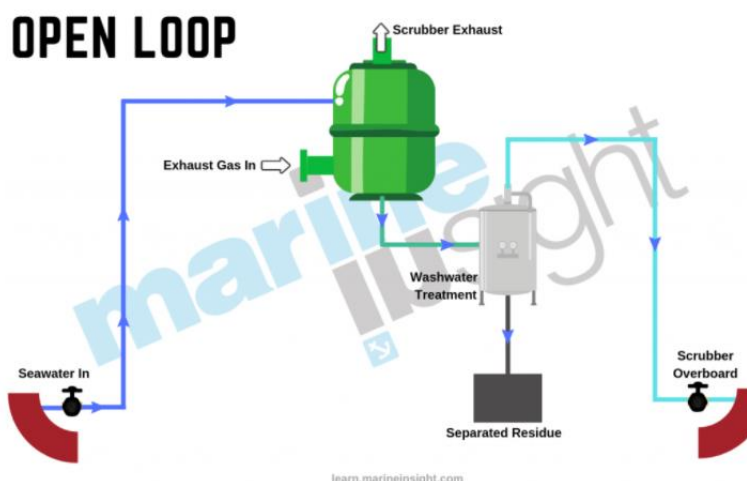
Τα Scrubbers ανοικτού κυκλώματος, περιλαμβάνονται στην κατηγορία υγρού τύπου που χρησιμοποιούν θαλασσινό νερό για τον καθαρισμό των καυσαερίων και έπειτα το διοχετεύουν ξανά στη θάλασσα. Η διαδικασία στηρίζεται στην διευκόλυνση του καθαρισμού του διοξειδίου του θείου που προκύπτει από την φυσική αλκαλικότητα που περιέχεται στο θαλασσινό νερό. Τα καυσαέρια έρχονται σε επαφή με το θαλασσινό νερό είτε ψεκάζοντας το θαλασσινό νερό στο ρεύμα των καυσαερίων, είτε κατευθύνοντας τα καυσαέρια μέσα σε υδατόλουτρο. Το διοξείδιο του θείου (SO_2) που υπάρχει στα καυσαέρια διαλύεται στο νερό και έπειτα από χημικές διεργασίες οξειδώνεται σε θειικό άλας αυξάνοντας την οξύτητα του νερού (Hassellon and Turner, 2007). Έπειτα, το θειικό οξύ στο νερό αντιδρά με ανθρακικά άλατα που βρίσκονται επίσης στο νερό, οδηγώντας στο σχηματισμό θειικών αλάτων (USEPA, 2009). Στη συνέχεια, το νερό περνά από μία διαδικασία επεξεργασίας, για να απομακρυνθούν τα στερεά συστατικά, να αυξηθεί το pH του και εφόσον πληρούνται οι όροι της Marpol, να επαναδιοχετευτεί στη θάλασσα. Τα στερεά συστατικά που απομακρύνονται από το νερό, φυλάσσονται στο πλοίο και απορρίπτονται κατάλληλα στη στεριά (23).

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες θάλασσες του κόσμου όπου η αλκαλικότητα είναι υψηλή. Υψηλά επίπεδα αλκαλικότητας ($> 1200 \mu\text{mol}$) εγγυώνται υψηλή απόδοση και μπορούν να καθαρίσουν τα καυσαέρια μέχρι και το όριο 0.10% S εντός περιοχών ECA. Χαμηλά επίπεδα ωστόσο ($< 1100 \mu\text{mol}$), δηλαδή εντός περιοχών όπως η Βόρεια Θάλασσα, η θάλασσα στα ανοιχτά της Σιγκαπούρης κ.α. μπορεί να οδηγήσουν σε ανεπαρκή αποθείωση των καυσαερίων, με αποτέλεσμα είτε να χρειαστεί αλλαγή σε καύσιμο MGO είτε αύξηση της παροχής θαλασσινού νερού (26). Ορισμένες χώρες και ανεξάρτητες λιμενικές αρχές όπως τα λιμάνια της Σιγκαπούρης και της Φουτζέιρα, έχουν αποφασίσει να απαγορεύσουν τις προσεγγίσεις πλοίων που διαθέτουν scrubbers ανοικτού τύπου από τις αρχές του 2020. Η αιτία είναι οι περιβαλλοντικές ανησυχίες για τυχόν αρνητικές επιπτώσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το αντλούμενο θαλασσινό νερό πρέπει να αποθηκεύεται στο πλοίο και να απορρίπτεται στην ξηρά. Στον

παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των Scrubber ανοικτού κυκλώματος.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χαμηλό κόστος αγοράς και λειτουργικά έξοδα	Εξάρτηση από την αλκαλικότητα του θαλασσινού νερού και την θερμοκρασία
Δεν απαιτείται συχνή συντήρηση	Απαγόρευση λειτουργίας σε ορισμένα λιμάνια
Μικρές απαιτήσεις χώρου	Εξέταση απαγόρευσης και από άλλα λιμάνια
Απλό και εύκολο στη λειτουργία και εγκατάσταση	Απαιτεί μεγάλες ποσότητες νερού άρα αυξημένες ανάγκες σε δαπανώμενη ενέργεια
Δεν χρησιμοποιούνται βλαβερά χημικά	Στις ζώνες ECA, χρειάζεται η καύση καλύτερης ποιότητας καυσίμου
Πολύ λίγα κινούμενα μέρη	Ψύξη των καυσαερίων

Πίνακας 1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Scrubber ανοικτού κυκλώματος



Εικόνα 7: Διάταξη Scrubber ανοιχτού κύκλου (25)

3.4.4 Scrubber κλειστού κυκλώματος

Τα συστήματα κλειστού τύπου χρησιμοποιούν γλυκό νερό με ταυτόχρονη προσθήκη καυστικής σόδας (NaOH) προκειμένου να εξουδετερώσουν το θείο από τα καυσαέρια του πλοίου. Με παρόμοιο τρόπο με αυτό του ανοιχτού τύπου, τα καυσαέρια έρχονται σε άμεση επαφή με το νερό. Το SO_x από το ρεύμα καυσαερίων μετατρέπεται σε αβλαβές θειικό νάτριο. Βασική διαφορά σε σχέση με του ανοικτού τύπου είναι ότι το υγρό μέσο δεν απορρίπτεται στη θάλασσα αλλά στο μεγαλύτερο μέρος του επεξεργάζεται, ανακτά τις ρυθμιστικές του ιδιότητες και εισέρχεται στην

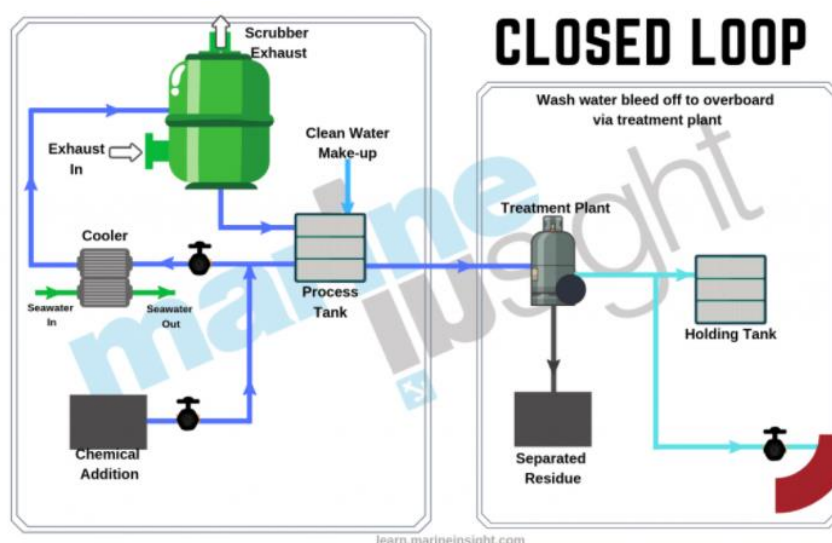
κυκλοφορία για επαναψεκασμό εντός της στήλης απορρόφησης. Είναι πολύπλοκα συστήματα με αρκετά βοηθητικά μηχανήματα και μεγάλο κόστος αγοράς και εγκατάστασης. Λειτουργούν ανεξάρτητα της αλκαλικότητας του νερού και δεν επηρεάζονται από περιορισμούς για την απόρριψη του κορεσμένου υγρού, σε σχέση με τα Scrubber ανοικτού τύπου.

Στα συστήματα κλειστού τύπου η άντληση θαλασσινού νερού είναι σε μικρή ποσότητα και βοηθάει στην ψύξη του επανακυκλοφορούμενου διαλύματος νερού + NaOH. Μετά την εξουδετέρωση των θειούχων ενώσεων εντός της κύριας μονάδας, το κορεσμένο πια υγρό εισέρχεται στην κύρια δεξαμενή του κυκλώματος όπου πραγματοποιείται προσθήκη διαλύματος 50% NaOH το οποίο επαναφέρει την αλκαλικότητα του υγρού μέσου, ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί στο σύστημα. Στην συνέχεια, το ακόρεστο πια υγρό μέσο διέρχεται μέσα από έναν εναλλάκτη θερμότητας όπου ψύχεται με θαλασσινό νερό το οποίο αντλείται απευθείας από την θάλασσα. Ύστερα από την επαναφορά της θερμοκρασίας, το διάλυμα νερό + NaOH εισέρχεται στη μονάδα καθαρισμού. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας, ένα μικρό μέρος της κύριας ροής αφαιρείται από την κύρια δεξαμενή του κυκλώματος και κατευθύνεται προς τη μονάδα απομάκρυνσης της λάσπης. Αυτό γίνεται για να μην κορεστεί πλήρως το επανακυκλοφορούμενο υγρό, και να ανανεωθεί μερικώς από ισόποσο φρέσκο θαλασσινό νερό, το οποίο και προστίθεται ταυτόχρονα στην κύρια δεξαμενή. Τα υπολείμματα που απομακρύνονται μέσω του διαχωριστή, αποθηκεύονται σε ειδική δεξαμενή για μεταγενέστερη εναπόθεση στην στεριά, ενώ το καθαρισμένο πια νερό όντας συμμορφούμενο με τις απαιτήσεις IMO, απορρίπτεται στη θάλασσα. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με μια επιπλέον δεξαμενή όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε λιμάνια όπου απαγορεύεται οποιαδήποτε απόρριψη προϊόντων λειτουργίας Scrubber. Τα καθαρισμένα καυσαέρια εξέρχονται από το άνω τμήμα της στήλης απορρόφησης και αφ' ότου ελεγχθούν για την σύστασή τους, τη θερμοκρασία και ορισμένες ακόμα παραμέτρους, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα (26). Ο όγκος του νερού που απαιτείται σε ένα σύστημα κλειστού βρόχου είναι μισός από τον αντίστοιχο του ανοικτού, ωστόσο χρειάζονται περισσότερες δεξαμενές και συνεπώς υψηλότερο κόστος επένδυσης. Οι πρόσθετες δεξαμενές που απαιτούνται είναι: Circulation tank,

δεξαμενή αποβλήτων, δεξαμενή ΝΑΟΗ και δεξαμενή αποθήκευσης νερού (27). Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των Scrubber κλειστού κυκλώματος.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Δεν επηρεάζεται από την αλκαλικότητα ή την θερμοκρασία του νερού	Υψηλό κόστος αγοράς και λειτουργικά έξοδα
Χρήση σε όλες τις θάλασσες/λιμάνια	Μεγάλες απαιτήσεις χώρου
Εγγυάται τον καθαρισμό μέχρι και 0.10% θείο	Πολύπλοκο στη εγκατάσταση και χρήση (κυρίως για κινητήρες διπλού καυσίμου)
Προσφέρει απόδοση, ασφάλεια και ευελιξία	Αρκετά βοηθητικά μηχανήματα
Δεν απαιτείται συχνή συντήρηση	Συνεχής εφοδιασμός ΝΑΟΗ
Αποθήκευση αποβλήτων στις δεξαμενές των πλοίων	Χρήση επικίνδυνων χημικών
	Χρήση δεξαμενών αποθήκευσης των λυμάτων προς απόρριψη, αλλά και αποθήκευσης του γλυκού νερού/ ΝΑΟΗ

Πίνακας 2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Scrubber κλειστού κυκλώματος



Εικόνα 8: Διάταξη Scrubber κλειστού κυκλώματος (25)

3.4.5 Scrubber υβριδικού τύπου

Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν τα Scrubber που έχουν χαρακτηριστικά και ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος. Είναι δηλαδή ένας συνδυασμός των δύο υγρών τύπων, που μπορεί να λειτουργεί ως σύστημα ανοικτού βρόχου όταν η αλκαλικότητα του

νερού και οι κανονισμοί απόρριψης το επιτρέπουν και ως σύστημα κλειστού βρόχου σε άλλες περιόδους. Ως εκ τούτου, τα υβριδικά συστήματα αποδεικνύονται τα πιο δημοφιλή λόγω ευελιξίας και δυνατότητας προσαρμογής σε οποιοδήποτε ρυθμιστικό πλαίσιο, μεταξύ των διαφόρων κρατών και λιμενικών αρχών. Το σχέδιο είναι να λειτουργεί σαν ανοικτού κυκλώματος εν πλω, χωρίς την χρήση απαραίτητων χημικών και σαν κλειστού κυκλώματος σε ζώνες και λιμάνια ECA. Η διάταξη αυτή είναι σχεδόν εξ' ολοκλήρου αυτοματοποιημένη και λαμβάνοντας τις τιμές ορισμένων παραμέτρων, ρυθμίζει την λειτουργία του προς το μικρότερο δυνατό κόστος. Μεταξύ άλλων, ελέγχει:

- την αλκαλικότητα της θάλασσας
- την γεωγραφική θέση και το τοπικό όριο περιεκτικότητας σε θείο
- την απόδοση της διαδικασίας καθαρισμού των καυσαερίων

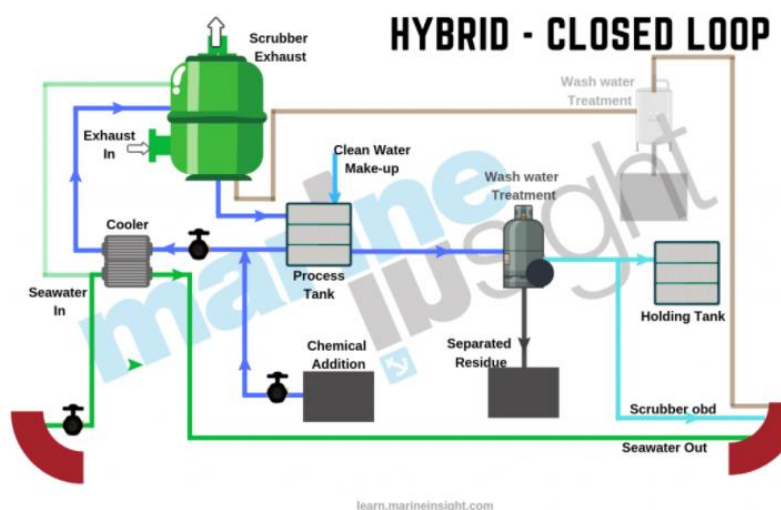
και αναλόγως δίνει εντολή για λειτουργία σε ανοικτό ή κλειστό βρόχο ή για λειτουργία σε ανοικτό βρόχο με ταυτόχρονη προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH.(26)

Με την εγκατάσταση υβριδικού Scrubber, το πλοίο μπορεί να καταναλώνει αποκλειστικά HFO, μειώνοντας τα έξοδα από την κατανάλωση MGO, που θα ήταν αναπόφευκτη σε συστήματα μόνο ανοικτού βρόχου. Επιπλέον, αποφεύγεται η περιττή κατανάλωση NaOH, μιας και σε θάλασσες επαρκούς αλκαλικότητας και χωρίς απαγόρευση χρήσης Open loop system, το πλοίο λειτουργεί σε λειτουργία ανοικτού βρόχου, έχοντας σαφώς χαμηλότερα λειτουργικά έξοδα.

Από την άλλη μια τέτοια διάταξη απαιτεί μεγαλύτερο χώρο με αρκετές τροποποιήσεις στο εσωτερικό του πλοίου μιας και περιλαμβάνει τον εξοπλισμό του ανοικτού αλλά και του κλειστού συστήματος. Αυτό έχει σαν συνέπεια αρχικό κόστος μεγαλύτερο και από το Closed loop scrubber αλλά και μεγαλύτερη πιθανότητα βλαβών, κυρίως λόγω του μεγαλύτερου αριθμού εξαρτημάτων (6). Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των Scrubber υβριδικού τύπου.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Κατάλληλο για μεγάλα και μικρά ταξίδια σε όλο τον κόσμο	Η εγκατάσταση τους είναι πολύπλοκη, χρονοβόρα και έχει μεγάλο κόστος
Ελεύθερη διέλευση από ζώνες ECA	Απαιτεί αρκετό χώρο στο εσωτερικό του πλοίου
Συνεχόμενη χρήση HFO (βαρύ μαζούτ) με χαμηλότερο κόστος	Χρειάζονται ειδικοί χώροι και δεξαμενές για την αποθήκευση των χημικών και πρόσθετων
Ευελιξία και ασφάλεια	Μεγάλη πιθανότητα βλαβών

Πίνακας 3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Scrubber υβριδικού τύπου



Εικόνα 9: Διάταξη Scrubber υβριδικού τύπου

3.4.6 Scrubber ξηρού τύπου

Στα Scrubber ξηρού τύπου δεν χρησιμοποιείται νερό αλλά στερεά συστατικά για τη συλλογή των οξειδίων του θείου (SOx) από τα καυσαέρια. Συγκεκριμένα, τα καυσαέρια διοχετεύονται και περνούν μέσα από διαδοχικά στρώματα υλικών σε στερεή κατάσταση, όπως ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), μονοξείδιο του ασβεστίου (CaO) ή ένυδρη άσβεστο (Ca(OH)_2), στα οποία τα οξείδια του θείου απορροφώνται και αντιδρούν χημικά σχηματίζοντας γύψο (CaSO_4). Τα Scrubbers ξηρού τύπου πλεονεκτούν έναντι των Scrubbers υγρού τύπου στο γεγονός ότι δεν δημιουργούν υγρά απόβλητα που απορρίπτονται στην θάλασσα ή επεξεργάζονται περαιτέρω, αλλά αντιδρούν χημικά σχηματίζοντας ένα υποπροϊόν το οποίο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην τσιμεντοβιομηχανία, στη βιομηχανία χάλυβα ή ως λίπασμα. Τα συστήματα αυτά καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια από τα συστήματα υγρού τύπου, καθώς δεν απαιτούν αντλίες κυκλοφορίας. Ωστόσο,

ζυγίζουν πολύ περισσότερο από τα υγρά συστήματα. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των Scrubber ξηρού τύπου.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αποτελεσματική απομάκρυνση SOx & NOx	Αρκετός αποθηκευτικός χώρος για την φύλαξη των αντιδρώντων
Δεν δημιουργούνται υγρά απόβλητα που χρειάζονται επεξεργασία	Πρέπει να υπάρχει άμεσα διαθέσιμη προμήθεια των αντιδρώντων
Ο γύψος που λαμβάνεται μετά τη διαδικασία καθαρισμού των καυσαερίων μπορεί να πωληθεί σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές	Η αγορά των αντιδρώντων είναι αρκετά ακριβή, όπως για παράδειγμα το υδροξείδιο του ασβεστίου για τη μείωση των SOx

Πίνακας 4: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Scrubber ξηρού τύπου

3.5 Εναλλακτικά καύσιμα

Η υιοθέτηση της "Αρχικής στρατηγικής του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού (IMO) για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (Greenhouse Gas-GHG) από τα πλοία" έχει στόχο τη μείωση (σε σύγκριση με τα επίπεδα του 2008) των τιμών των μέσων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) τουλάχιστον 40% έως το 2030, με στόχο να επιδιωχθεί 70% έως το 2050 και τη φιλοδοξία να μειωθούν οι συνολικές ετήσιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη ναυτιλία κατά τουλάχιστον 50% έως το 2050. Για την επίτευξη αυτών των στόχων μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές προσεγγίσεις, λειτουργικές προσεγγίσεις και εναλλακτικά καύσιμα.

Οι νέοι τύποι καυσίμων που έχουν μέχρι στιγμής προσελκύσει το ενδιαφέρον για την πρόωση των πλοίων είναι το υδροποιημένο φυσικό αέριο (LNG), τα βιοκαύσιμα, η μεθανόλη, το υδρογόνο, η αμμωνία, το υγραέριο (LPG) και στο μέλλον η πυρηνική ενέργεια. Το υδροποιημένο φυσικό αέριο (LNG) εμφανίζεται να είναι ένας από τους πρωταγωνιστές των εναλλακτικών καυσίμων, όπως γίνεται εμφανές από τις συνεχώς αυξανόμενες παραγγελίες νέων LNG-ready dual fuel πλοίων. Συγκεκριμένα, το 2021 περίπου το 22% των παραγγελιών για Containerships αφορούν σε LNG dual fuel πλοία, ενώ το 2022 το αντίστοιχο ποσοστό φτάνει περίπου το 40%. Το LNG είναι ένα σχετικά ώριμο καύσιμο χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο. Ο λόγος άνθρακα προς υδρογόνο (C/H) προσφέρει μείωση των εκπομπών CO₂ έως και 20% σε σύγκριση με το βασικό βαρύ

μαζούτ (HFO). Η πρόκληση που προκύπτει στη χρήση του ως καυσίμου για την πρόωση των πλοίων, έγκειται στην αποθήκευσή του τόσο λόγω της μισής ενεργειακής πυκνότητάς του σε σχέση με τα παραδοσιακά καύσιμα, όσο και στην ανάγκη διατήρησης χαμηλών θερμοκρασιών (-160°C) για την αποθήκευσή του. Επιπλέον, η εκπαίδευση των πληρωμάτων είναι ένα ζήτημα για όλα τα εναλλακτικά καύσιμα.

Η εναλλακτική των βιοκαυσίμων, παρότι είναι περιβαλλοντικά βιώσιμη, φαίνεται να μην είναι το ίδιο ανταγωνιστική σε σχέση με το LNG, καθώς αφενός το κόστος τους είναι μεγαλύτερο, αφετέρου δεν είναι ευρέως διαθέσιμα ακόμα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα βιοκαύσιμα μπορούν να αναμιχθούν με άλλα καύσιμα όπως το HFO ή το MGO.

Η μεθανόλη είναι η απλούστερη αλκοόλη. Χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές εφαρμογές και θεωρείται ασφαλέστερη από το ντίζελ, το υδρογόνο ή άλλες εναλλακτικές λύσεις καθώς είναι βιοαποικοδομήσιμη στο νερό. Ως καύσιμο κάνει τα πρώτα της βήματα, καθώς οι πρώτες Dual Fuel μηχανές με καύση μεθανόλης είναι ήδη διαθέσιμες στην αγορά. Για την παραγωγή της μεθανόλης είναι δυνατή η αξιοποίηση ανανεώσιμων πρώτων υλών, όπως αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο. Είναι ένα υγρό καύσιμο, επομένως το ήδη υπάρχον δίκτυο μεταφοράς και διανομής θα χρειαζόταν μικρές τροποποιήσεις για να το υποστηρίξει. Οι προκλήσεις που προκύπτουν εντοπίζονται μεταξύ άλλων στη διαβρωτική φύση της, που έχει πιθανές επιπτώσεις στο σύστημα παροχής καυσίμου στη μηχανή, όπως και στη δυσκολία αποθήκευσής της.

Το υδρογόνο αποτελεί αρκετά υποσχόμενο υποψήφιο καύσιμο του μέλλοντος. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματά του είναι το μεγάλο εύρος αναφλεξιμότητάς του, αλλά έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά λίτρο στη θερμοκρασία αποθήκευσης. Αυτό σημαίνει συχνότερες στάσεις ανεφοδιασμού και μειωμένο χώρο φορτίου. Επιπλέον εμπόδια είναι η έλλειψη κανονισμών ασφαλείας, το αυξημένο κόστος επένδυσης και η αποθήκευσή του που απαιτεί τη διατήρηση ιδιαίτερα χαμηλών θερμοκρασιών (-256°C). Οι τρεις κύριες επιλογές παραγωγής υδρογόνου είναι η ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η λήψη του λεγόμενου μπλε

υδρογόνου από το φυσικό αέριο, κατακρατώντας το CO₂ και η ηλεκτρόλυση με πυρηνική ηλεκτρική ενέργεια. Πιθανή λύση για τη χρήση υδρογόνου εμφανίζεται να είναι η παραγωγή του πάνω στο πλοίο.

Η χρήση της αμμωνίας βρίσκεται ακόμα σε αρχικά στάδια, με τις πρώτες dual fuel μηχανές με καύση αμμωνίας να αναμένονται το 2024/2025. Στα πλεονεκτήματά της εμπεριέχονται η ευκολία αποθήκευσής της καθώς δεν απαιτεί διατήρηση χαμηλών θερμοκρασιών, όπως και η χαμηλή αναφλεξιμότητα αποφεύγοντας ζητήματα ασφαλείας. Μειονεκτήματα αποτελούν η υψηλή τοξικότητά της που δύναται να προκαλέσει βλάβες σε διάφορα εξαρτήματα και η ανάγκη χρήσης καυσίμου εναύσεως (pilot fuel) που αυξάνεται πολύ στα χαμηλά φορτία της μηχανής. Επίσης, προκύπτουν και εμπορικά εμπόδια, καθώς η ναυτιλία ανταγωνίζεται τη βιομηχανία των λιπασμάτων, το οποίο συνεπάγεται αυξημένο κόστος.

Όσον αφορά το υγραέριο (LPG), ήδη αρκετά πλοία έχουν εγκατεστημένα dual fuel συστήματα για καύση LPG. Βέβαια, η πλειονότητα των πλοίων με αυτή την επιλογή είναι πλοία μεταφοράς LPG, τα οποία χρησιμοποιούν το φορτίο τους ως καύσιμο. (39,40)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-Πειραματική διαδικασία και εργαστηριακός εξοπλισμός

4.1 Πειραματική διαδικασία

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η ποιοτική ανάλυση δειγμάτων ναυτιλιακών καυσίμων με Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC), ώστε να ληφθούν τα φάσματά τους και να γίνει μία μαθηματική συσχέτιση αυτών και της τιμής του TSP (Total Sediment Potential-TSP) που αφορά την σταθερότητα του καυσίμου. Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4.1.1 Δείγματα εργασίας

Η παραλαβή των δειγμάτων έγινε το χρονικό διάστημα Σεπτέμβριος 2021-Φεβρουάριος 2022 από το Χημείο του διυλιστηρίου της εταιρείας MOTOR OIL(HELLAS) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε. Πρόκειται για 72 δείγματα βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου (Ναυτιλιακά καύσιμα), στα οποία είχαν γίνει από την εταιρία οι αναλύσεις TSP (ISO 10307-2) και ASTM D4740 (σε ορισμένα δείγματα) οι τιμές των οποίων δόθηκαν μαζί με τα δείγματα. Ο συμβολισμός (S) και (U) μπροστά από το όνομα του κάθε δείγματος συμβολίζει αν είναι σταθερό (Stable) ή ασταθές (Unstable) με βάση την τιμή του TSP. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εργασία.

Index	Sample	TSP (ISO 10307-2)	ASTM D4740
1	(S)13_1010	0.09	-
2	(S)14_1003	0.08	-
3	(S)14_1014	0.08	-
4	(S)17_1001	0.07	-
5	(S)18_1028	0.07	-
6	(S)20_1007	0.08	-
7	(S)21_08_24_1006	0.02	2
8	(S)21_08_31_1021	0.07	3
9	(S)21_09_02_1022	0.08	2
10	(S)21_09_02_1025	0.04	2
11	(S)21_09_03_1008	0.03	2
12	(S)21_09_06_1015	0.05	2
13	(S)21_09_07_1001	0.02	3
14	(S)21_09_07_1019	0.04	2
15	(S)21_09_08_1014	0.08	3
16	(S)21_09_09_1006	0.03	2

17	(S)21_09_13_1005	0.05	2
18	(S)21_09_14_1015	0.06	3
19	(S)21_09_14_1028	0.06	2
20	(S)21_09_15_1003	0,07	2
21	(S)21_09_16_1008	0.04	2
22	(S)21_09_21_1014	0.08	2
23	(S)21_09_22_1005	0.09	3
24	(S)21_09_22_1006	0.06	3
25	(S)21_09_24_1012	0.09	3
26	(S)21_09_24_1019	0.04	2
27	(S)21_09_27_1016	0.06	3
28	(S)21_09_28_1001	0.08	3
29	(S)21_09_28_1012	0.07	3
30	(S)0110_1022	0.07	-
31	(S)0112_1027	0.07	-
32	(S)768_4_1_22	0.084	-
33	(S)220128_1031	0.07	-
34	(S)220131_1010	0.07	-
35	(S)220131_1012	0.08	-
36	(S)AG768 BLEND_10_1_22	0.084	-
37	(S)F HB_2_2_22	0.082	-
38	(S)L768 HB_5_1_22	0.083	-
39	(S)L768 HB_22_11_21	0.086	-
40	(S)L768_22_11_21	0.085	-
41	(S)T755_20_08_21	0.072	-
42	(S)T755_26_08_21	0.068	-
43	(S)T758_01_09_21	0.082	-
44	(S)T758_06_09_21	0.087	-
45	(S)T768_28_1_22	0.082	-
46	(S)T768 HB_6_12_21	0.082	-
47	(S)T768_19_1_22	0.082	-
48	(S)T768_27_1_22	0.082	-
49	(S)T796_10_2_22	0.096	-
50	(S)T798_23_08_21	0.082	-
51	(S)T8101_24_08_21	0.072	-
52	(U)12_1037	0.15	-
53	(U)17_1021	0.11	-
54	(U)18_1001	0.11	-
55	(U)21_09_03_1016	0.19	4
56	(U)21_09_08_5002	1.72	5
57	(U)21_09_17_1031	-	5
58	(U)0110_1020	0.1	-
59	(U)0112_1002	0.12	-
60	(U)796 LINE HB_24_1_22	not filterable	-
61	(U)796 LINE_24_1_22	not filterable	-
62	(U)220121_1011	0.11	-
63	(U)220121_1036	0.15	-
64	(U)220131_1011	0.15	-
65	(U)AG768_10_1_22	not filterable	-
66	(U)T768 HB_19_1_22	0.12	-
67	(U)T768 HB_27_1_22	not filterable	-
68	(U)T768 HB_28_1_22	not filterable	-

69	(U)T768_6_12_21	0.1	-
70	(U)T796 HB_10_2_22	not filterable	-
71	(U)T796 HB_27_1_22	not filterable	-
72	(U)T796_18_1_22	not filterable	-

Πίνακας 5: Δείγματα ναυτιλιακών καυσίμων

4.1.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier με κυψελίδα Attenuated Total Reflectance (ATR)

Στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε η συσκευή FTIR με σκοπό να ληφθεί το φάσμα των ναυτιλιακών καυσίμων, να δούμε την απορρόφηση των χαρακτηριστικών ομάδων που έχουν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και τέλος να συγκριθούν οι διαφορές που υπάρχουν στο σήμα των σταθερών και των ασταθών καυσίμων. Για την συλλογή του φάσματος χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) με κελί ATR για κάθε δείγμα ξεχωριστά, σε ένα εύρος μήκους κύματος από 4000cm^{-1} - 650cm^{-1} .

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

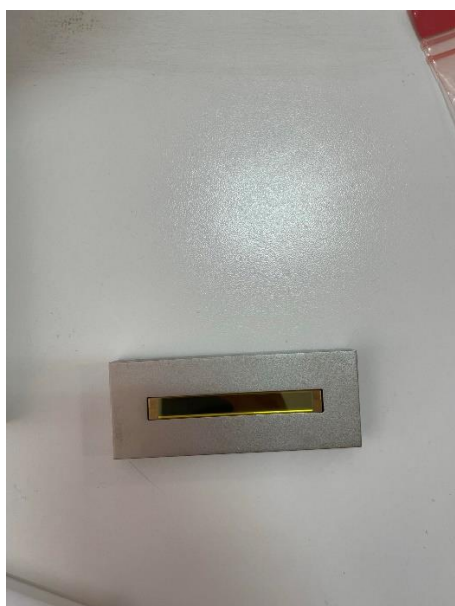
1. Εισαγωγή της κυψελίδας ATR στην συσκευή του FTIR, ώστε να παρθεί το φάσμα του υποβάθρου πριν την εισαγωγή του πρώτου δείγματος.
2. Τοποθέτηση του δείγματος στην κυψελίδα, ώστε να καλυφθεί όλη η επιφάνεια με την βοήθεια μιας μεταλλικής σπάτουλας καθώς τα δείγματα είναι παχύρρευστα.
3. Τοποθέτηση ενός καλύμματος (μεταλλικό καπάκι) πάνω από την κυψελίδα ATR και εισαγωγή της στην συσκευή FTIR.
4. Από το πρόγραμμα Spectrum στον υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με την συσκευή έγινε ρύθμιση του εύρους μήκους κύματος που λήφθηκε το φάσμα (4000cm^{-1} - 650cm^{-1}). Το φάσμα είναι η απορρόφηση σε συνάρτηση με το μήκος κύματος.
5. Αφού λήφθηκε το φάσμα, αφαιρέθηκε η κυψελίδα από το FT-IR και καθαρίστηκε καλά με διαλύτες όπως εξάνιο, χλωροφόρμιο και ακετόνη για την απομάκρυνση του δείγματος.

6. Την ίδια διαδικασία ακολουθούμε για όλα τα δείγματα.

Παρακάτω παρατίθεται στην Εικόνα 10 το όργανο υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) του εργαστηρίου Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και στην Εικόνα 11 η κυψελίδα ATR.



Εικόνα 10: Συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) του Εργαστηρίου Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης



Εικόνα 11: Κυψελίδα ATR

4.1.3 Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC)

Μια επιπλέον μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στα δείγματά μας είναι η πρότυπη μέθοδος ανάλυσης ASTM D 7419 με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) σε συνδυασμό με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI) και ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (UV). Η επιλογή της μεθόδου αυτής πραγματοποιήθηκε για επιπλέον πληροφορίες στην περιοχή των αρωματικών μεταξύ των σταθερών και ασταθών δειγμάτων.

4.1.4 ASTM D 7419

Στα ναυτιλιακά καύσιμα πραγματοποιήθηκε η πρότυπη μέθοδος ανάλυσης ASTM D7419 για προσδιορισμό της συγκέντρωσης του συνόλου των αρωματικών και των κορεσμένων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και σε συνδυασμό με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI) και ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού (UV). Για να εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος πρέπει τα δείγματα να περιέχουν αρωματικά σε ποσοστό από 0,2 - 46 % w/w. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων είναι φιλτραρισμένο επτάνιο.

Ο εξοπλισμός της HPLC περιλαμβάνει:

- Μια αντλία υψηλής πίεσης ικανή να αντλεί την κινητή φάση με ρυθμό ροής 1 mL/min.
- Έναν εισαγωγέα δείγματος, όπου η έκχυσή του γίνεται με βρόγχο χωρητικότητας 10μL.
- Ένα σύστημα τριών χρωματογραφικών στηλών σε σειρά οι οποίες είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο ατσάλι. Στην αρχή υπάρχει μία στήλη που είναι γεμάτη με Zorbax-CN με διάμετρο 4.6 mm, μήκος 150 mm, μέγεθος σωματιδίων 5μm και ακολουθούν 2 στήλες Zorbax-Silica ιδίων χαρακτηριστικών.
- Έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI Detector) ο οποίος ανιχνεύει τις ενώσεις που διαχωρίζονται στις στήλες, τις ταυτοποιεί και τις ποσοτικοποιεί.

- Έναν ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Detector) οποίος είναι προαιρετικός αλλά συνίσταται να χρησιμοποιηθεί σε σειρά με τον RI ανιχνευτή και να ρυθμιστεί σε μήκος κύματος 254 nm για να βοηθήσει στην παρακολούθηση του χρόνου αντίστροφης ροής (Backflush Time) μεταξύ κορεσμένων και αρωματικών.
- Έναν Η/Υ ο οποίος συνδέεται με τον ανιχνευτή δείκτη διάθλασης, επεξεργάζεται το σήμα και ταυτοποιεί-ποσοτικοποιεί τις ενώσεις. Το σύστημα δεδομένων πρέπει να διαθέτει ελάχιστες δυνατότητες για επεξεργασία δεδομένων μετά την ανάλυση, όπως για παράδειγμα αυτόματη ή χειροκίνητη διόρθωση της γραμμής βάσης (Baseline).



Εικόνα 12: Συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC) του Εργαστηρίου Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης

Γνωστή μάζα δείγματος αραιώνεται στην κινητή φάση και ένας σταθερός όγκος αυτού του διαλύματος εγχύεται στην HPLC. Στη στήλη, όσο ισχυρότερη είναι η συγγένεια μεταξύ του συστατικού και της κινητής φάσης, τόσο βραδύτερα το συστατικό κινείται μέσω της στήλης μαζί με την κινητή φάση.(37) Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα κορεσμένα έχουν μικρή συγγένεια με την στατική φάση και εμφανίζεται πρώτα η κορυφή τους σε σχέση με τα αρωματικά. Σε προκαθορισμένο χρόνο με την διαδικασία της αντίστροφης ροής (Backflush)

εκκλούνται και τα αρωματικά με την εμφάνιση χαρακτηριστικής κορυφής. Οι στήλες συνδέονται με τον ανιχνευτή, ο οποίος ανιχνεύει τα συστατικά που εκκλούνται από την στήλη. Το ηλεκτρονικό σήμα από τον ανιχνευτή απεικονίζεται στην συνέχεια από έναν επεξεργαστή δεδομένων και διορθώνεται με τον συντελεστή απόκρισης, ώστε να υπολογίσουμε την %μάζα των κορεσμένων και των αρωματικών.

Ο έλεγχος του συστήματος γίνεται με την ανάλυση προτύπου διαλύματος (SPS) δυο συστατικών το δεκαοκτύλ-βενζόλιο (Octadecylbenzene) και το δεκαεξάνιο (hexadecane), τα οποία δημιουργούν ένα μείγμα 10μL σε φιλτραρισμένο επτάνιο. Όταν οι συνθήκες λειτουργίας είναι σταθερές και η γραμμή βάσης του ανιχνευτή RI είναι οριζόντια τότε εισάγουμε τα 10μL του πρότυπου διαλύματος σε κανονική ροή (η αντίστροφης ροής είναι κλειστή) και καταγράφουμε το χρωματογράφημα. Με βάση τους χρόνους που προκύπτουν από το χρωματογράφημα υπολογίζονται η διαχωριστική του ικανότητα (Resolution- R), ο χρόνος αντίστροφης ροής (Backflush time-BF) και ο συντελεστής χωρητικότητας (Capacity Factor-k).(38) Με τους παρακάτω τύπους βρίσκουμε τα R,BF,k :

$$\text{Resolution} = R = \frac{2 \cdot (t_2 - t_1)}{3 \cdot (y_1 - y_2)}, \text{ με } R \geq 5, \text{ όπου}$$

t_1 : χρόνος κατακράτησης της κορυφής δεκαεξανίου σε λεπτά

t_2 : χρόνος κατακράτησης της κορυφής octadecylbenzene σε λεπτά

y_1 : πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής δεκαεξανίου σε λεπτά

y_2 : πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής octadecylbenzene σε λεπτά

$$BF = t_1 + 0.1 \cdot (t_2 - t_1), \text{ όπου}$$

t_1 : χρόνος κατακράτησης δεκαεξανίου σε λεπτά

t_2 : χρόνος κατακράτησης της octadecylbenzene σε λεπτά

$$\text{Capacity Factor} = k = \frac{(t_2 - t_1)}{t_1}, \text{ με } k > 0,4 \text{ όπου}$$

t_1 : χρόνος κατακράτησης της κορυφής δεκαεξανίου σε λεπτά

t_2 : χρόνος κατακράτησης της κορυφής octadecylbenzene σε λεπτά

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

1. Αρχικά παρασκευάστηκε το δείγμα μας σε αναλογία 0,01g δείγματος/10ml διαλύτη φιλτραρισμένο κ-επτάνιο .
2. Στα δείγματα τα οποία είχαν πολλά ασφατένια σε αιώρηση, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο για την απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το δείγμα.
3. Ανοίχτηκε το λογισμικό του HPLC και η αντλία.
4. Πριν την έναρξη των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε απαέρωση του συστήματος (Purge) και μετά από 10 λεπτά σταθεροποιήθηκε το σήμα.
5. Στην συνέχεια πριν την εισαγωγή του δείγματος έγινε έκλυση της στήλης με διαλύτη.
6. Τοποθετήθηκε το δείγμα στο σύστημα έγχυσης και ξεκίνησε η μέτρηση.
7. Σε προκαθορισμένο χρόνο έγινε αλλαγή της ροής (Backflush time)
8. Μετά από περίπου 30 λεπτά ολοκληρώθηκε η διαδικασία και ξεκίνησε η ανάλυση για το επόμενο δείγμα μας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΠΟΛΥΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

5.1 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA)

Η Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA) είναι από τις παλαιότερες και πιο διαδεδομένες τεχνικές της πολυμεταβλητής ανάλυσης δεδομένων. Έχει στόχο την συμπίεση (μείωση) των διαστάσεων ενός συνόλου δεδομένων, με την λιγότερο δυνατή απώλεια πληροφοριών. Αυτό επιτυγχάνεται με την μετατροπή των πολυάριθμων και πιθανόν συσχετιζόμενων αρχικών δεδομένων (μεγάλο πλήθος μεταβλητών), σε ένα σύνολο με αρκετά λιγότερες και ασυσχέτιστες μεταξύ τους μεταβλητές. Αυτές οι νέες μεταβλητές που ονομάζονται κύριες συνιστώσες είναι το αποτέλεσμα ενός γραμμικού συνδυασμού προερχόμενου από τις αρχικές μεταβλητές και τοποθετούνται σε ορθογώνιο άξονα. Ο μετασχηματισμός γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε η πρώτη κύρια συνιστώσα να εξηγεί τη μεγαλύτερη δυνατή διακύμανση που αναπτύσσεται μεταξύ των αρχικών μεταβλητών (δηλαδή να αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος της μεταβλητότητας των δεδομένων), η δεύτερη, μη συσχετιζόμενη με την πρώτη, να εξηγεί ένα σημαντικό μέρος αυτής αλλά πάντα μικρότερο της πρώτης κοκ. Η συνολική ποσότητα των κυρίων συνιστωσών είναι ίση με τη ποσότητα των αρχικών μεταβλητών και παρουσιάζει τις ίδιες πληροφορίες στατιστικής. Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει την μείωση του συνόλου των μεταβλητών, καθώς οι πρώτες κύριες συνιστώσες (Principal Components) διατηρούν περισσότερο από το 90% των στατιστικών δεδομένων από τα αρχικά δεδομένα.

5.1.1 Ερμηνεία της Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών

Η ανάλυση κύριων συνιστωσών αποτελεί μία πολυμεταβλητή ανάλυση που έχει στόχο την εύρεση ορισμένων νέων ολιγάριθμων μεταβλητών, από ένα μεγάλο πλήθος p μεταβλητών. Οι νέες μεταβλητές είναι γραμμικοί συνδυασμοί των αρχικών μεταβλητών και δεν συσχετίζονται μεταξύ τους. Με αυτή την μέθοδο εξηγείται ένα μεγάλο ποσοστό της ολικής μεταβλητότητας που αναπτύσσεται

μεταξύ των p μεταβλητών, το οποίο τελικά κατανέμεται σε μερικές νέες μεταβλητές που δίνουν το μέγιστο της πληροφόρησης που χρειάζεται.

Για την δημιουργία των κυρίων συνιστωσών είναι απαραίτητη η λύση του παρακάτω συστήματος γραμμικών εξισώσεων:

$$\begin{cases} Z_1 = \alpha_{11}X_1 + \alpha_{12}X_2 + \cdots + \alpha_{1p}X_p \\ Z_2 = \alpha_{21}X_1 + \alpha_{22}X_2 + \cdots + \alpha_{2p}X_p \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ Z_p = \alpha_{p1}X_1 + \alpha_{p2}X_2 + \cdots + \alpha_{pp}X_p \end{cases}$$

όπου Z_1, Z_2, \dots, Z_p είναι οι κύριες συνιστώσες (Principal Components), X_1, X_2, \dots, X_p είναι οι μεταβλητές και $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{pp}$ είναι οι συντελεστές των εξισώσεων. Οι προϋποθέσεις που πρέπει να ισχύουν είναι οι εξής:

- Η πρώτη κύρια συνιστώσα Z_1 θα πρέπει να εξηγεί το μέγιστο της διακύμανσης στα δεδομένα, η δεύτερη κύρια συνιστώσα Z_2 να εξηγεί την μέγιστη διακύμανση που δεν εκφράζεται από την Z_1 κ.ο.κ.
- Πρέπει για κάθε εξίσωση να ισχύει $\alpha_{i1}^2 + \alpha_{i2}^2 + \dots + \alpha_{ip}^2 = 1$ όπου $i = 1, \dots, p$.
- Πρέπει $\alpha_{i1}\alpha_{j1} + \alpha_{i2}\alpha_{j2} + \dots + \alpha_{ip}\alpha_{jp} = 0$ για όλα τα $i \neq j$. Η προϋπόθεση αυτή εξασφαλίζει ότι οι κύριες συνιστώσες δεν συσχετίζονται ή εκφράζοντας το με γεωμετρικούς όρους σημαίνει ότι οι νέοι άξονες είναι κάθετοι μεταξύ τους.

Με την παραπάνω διαδικασία δημιουργούνται p συνιστώσες Z_i όσες δηλαδή και οι αρχικές μεταβλητές.

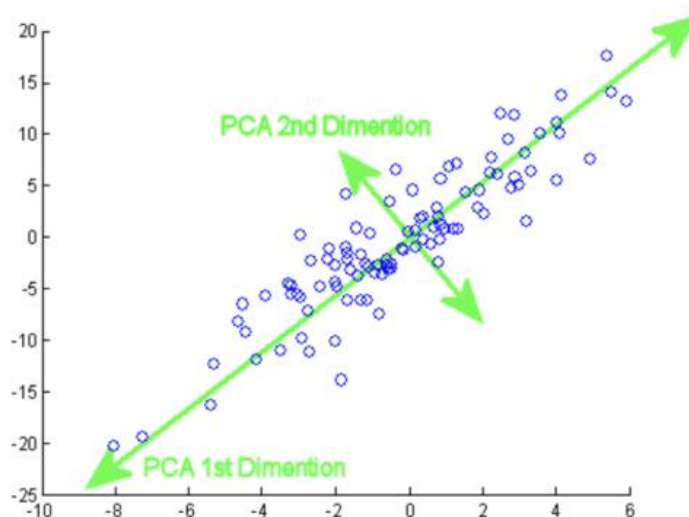
Η ανάλυση ξεκινάει με τη δημιουργία ενός πίνακα, όπου στήλες είναι οι εξεταζόμενες μεταβλητές που αποτελούν τις διαστάσεις σε έναν p -διάστατο υπερχώρο και σειρές είναι τα δείγματα που εξετάστηκαν, όπου κάθε σειρά είναι οι συντεταγμένες κάθε σημείου σε αυτόν τον χώρο. Τα διάφορα στοιχεία του πίνακα ονομάζονται τιμές (Scores) του κάθε δείγματος για κάθε μεταβλητή. Για να αποφευχθεί μία μεταβλητή να έχει υπερβολική επιρροή στη δημιουργία των κυρίων συνιστωσών, εφαρμόζεται στο σύνολο των μεταβλητών ένας μετασχηματισμός που

ονομάζεται τυποποίηση (Standardization) ώστε να έχουν μηδενικό μέσο όρο και διακύμανση ίση με τη μονάδα. Ο μετασχηματισμός αυτός εκφράζεται από την εξίσωση:

$$y_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{s_i}$$

όπου x_{ij} είναι το στοιχείο της σειράς j της μεταβλητής i , \bar{x}_i είναι ο μέσος όρος της μεταβλητής, s_i είναι η τυπική απόκλιση της μεταβλητής και y_{ij} είναι η τυποποιημένη μεταβλητή.

Παρακάτω απεικονίζεται γραφικά ένα παράδειγμα ενός μετασχηματισμού κυρίων συνιστωσών όπου όλη η πληροφορία παρουσιάζεται σε δύο κύριες συνιστώσες.



Εικόνα 13: Γραφική απεικόνιση μετασχηματισμού κυρίων συνιστωσών (46)

Η συνδιακύμανση των τυποποιημένων μεταβλητών κυμαίνεται πάντα από -1 έως 1 και είναι το μέτρο το οποίο δείχνει πόσο συσχετίζονται δύο μεταβλητές. Επομένως, αν είναι ίση με το μηδέν υποδηλώνει μηδενική συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών, ενώ όταν είναι ίση με -1 ή 1 εκφράζει αρνητική ή θετική συσχέτιση αντίστοιχα.

Οι συντελεστές a_{ij} υπολογίζονται με τη βοήθεια του πίνακα συνδιακύμανσης C των αρχικών μεταβλητών και βασίζονται στην εύρεση των χαρακτηριστικών ριζών ή ιδιοτιμών λ_i (Eigenvalues). Ο πίνακας συνδιακύμανσης είναι ο εξής:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1p} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{p1} & c_{p2} & \cdots & c_{pp} \end{bmatrix}$$

όπου η κύρια διαγώνιος του πίνακα, δηλαδή τα στοιχεία $c_{11}, c_{22}, \dots, c_{pp}$ είναι οι διακυμάνσεις των μεταβλητών X_1, X_2, \dots, X_p αντίστοιχα, ενώ όλα τα άλλα στοιχεία είναι οι συνδιακυμάνσεις μεταξύ των μεταβλητών.

Με την τυποποίηση των αρχικών μεταβλητών ο πίνακας συνδιακύμανσης μεταπίπτει σε πίνακα συσχετίσεων:

$$\mathbf{C} = \mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \cdots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & \cdots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

όπου $r_{ij} = r_{ji}$ είναι ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών X_i και X_j και $r_{ii}=1$. Η ανάλυση των κυρίων συνιστωσών εκτελείται με βάση τον πίνακα συσχετίσεων. Σε αυτήν την περίπτωση, το άθροισμα της διαγωνίου του \mathbf{R} όπως και το άθροισμα των χαρακτηριστικών ριζών ισούται με το σύνολο των μεταβλητών p .

Οι χαρακτηριστικές ρίζες του πίνακα \mathbf{C} είναι οι διακυμάνσεις των κυρίων συνιστωσών. Αφού υπολογιστούν, διατάσσονται με φθίνουσα σειρά, $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$. Σημαντική ιδιότητα των χαρακτηριστικών ριζών είναι ότι το άθροισμά τους ισοδυναμεί με το άθροισμα των διακυμάνσεων των αρχικών μεταβλητών:

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p = c_{11} + c_{22} + \dots + c_{pp}$$

Επειδή το στοιχείο c_{ii} είναι η διακύμανση της μεταβλητής X_i και λ_i είναι η διακύμανση της Z_i , από την παραπάνω εξίσωση γίνεται φανερό ότι το άθροισμα των διακυμάνσεων των κυρίων συνιστωσών ισοδυναμεί με το άθροισμα των

διακυμάνσεων των αρχικών μεταβλητών και όλες μαζί οι κύριες συνιστώσες εκφράζουν όλη τη διακύμανση στα δεδομένα.

Οι χαρακτηριστικές ρίζες υπολογίζονται από την εξίσωση:

$$(A - \lambda I_p)X = 0$$

όπου A είναι ο $p \times p$ συμμετρικός πίνακας της συνδιακύμανσης ή της συσχέτισης, λ είναι η χαρακτηριστική ρίζα, I_p είναι ο μοναδιαίος πίνακας και X είναι ένας πίνακας στήλη με p σειρές ο οποίος αποτελεί τη λύση της παραπάνω εξίσωσης και ονομάζεται χαρακτηριστικό άνυσμα (eigenvector). Κάθε χαρακτηριστική ρίζα, έχει και διαφορετικό χαρακτηριστικό άνυσμα. Οι τιμές των ανυσμάτων αυτών είναι οι συντελεστές του συστήματος των γραμμικών εξισώσεων.

Με την ανάλυση του αρχικού πίνακα δεδομένων και την περιγραφή των δειγμάτων σαν σημεία του νέου συστήματος συντεταγμένων που ορίζουν οι κύριες συνιστώσες, γίνεται επιλογή των σημαντικότερων κυρίων συνιστωσών, που περιέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό πληροφορίας και περιγράφουν καλύτερα το σμήνος των δειγμάτων, χωρίς να υπάρξει σημαντική απώλεια πληροφορίας. Οι κύριες συνιστώσες που επιλέγονται είναι λιγότερες των αρχικών.

5.2 Συσταδοποίηση (Clustering)

Συσταδοποίηση ή ομαδοποίηση είναι η διαδικασία της κατηγοριοποίησης των δεδομένων σε σύνολα ομοειδών αντικειμένων καλούμενα ως ομάδες (Clusters). Στόχος της συσταδοποίησης είναι να δημιουργούνται ομάδες που διαχωρίζουν όσο το δυνατόν γίνεται πιο ορθά τα δεδομένα. Εντός των ομάδων πρέπει να υπάρχει υψηλή ομοιότητα (Intracluster similarity), ενώ να διατηρείται χαμηλή η ομοιότητα μεταξύ των διαφόρων ομάδων (Intercluster similarity). Στο πρόβλημα της συσταδοποίησης μας δίνεται ένα σύνολο δεδομένων και χρειάζεται κάποιος αλγόριθμος, ο οποίος θα ομαδοποιήσει αυτόματα τα δεδομένα σε συστάδες. Η μια συστάδα θέλουμε να απαρτίζεται από αντικείμενα, όπου κάθε αντικείμενο είναι πιο κοντά σε κάθε άλλο αντικείμενο της ίδιας συστάδας απ' ό,τι σε κάποιο άλλο αντικείμενο διαφορετικής συστάδας. Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από τις

κοινωνικές επιστήμες, την οικονομία, την αναγνώριση προτύπων έως την βιοπληροφορική, την αστροφυσική και σεισμολογία.

Η διαδικασία της συσταδοποίησης ακολουθεί τα τέσσερα βασικά βήματα:

- **Επιλογή χαρακτηριστικών γνωρισμάτων:** Στόχος είναι να επιλεγούν τα καταλληλότερα γνωρίσματα στα οποία πρόκειται να εφαρμοστεί η συσταδοποίηση ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη ομοιογένεια σε κάθε συστάδα. Έτσι η προεπεξεργασία των δεδομένων πριν την εφαρμογή της διαδικασίας συσταδοποίησης κρίνεται απαραίτητη.
- **Αλγόριθμοι συσταδοποίησης:** Αυτό το βήμα περιλαμβάνει την επιλογή του τρόπου υπολογισμού της απόστασης και τον σχεδιασμό μιας συνάρτησης υπολογισμού απόστασης μεταξύ δύο παρατηρήσεων. Γίνεται η επιλογή ενός αλγορίθμου που θα οδηγήσει σε ένα καλό σχήμα συσταδοποίησης για ένα σύνολο δεδομένων. Για τη επιλογή του αλγορίθμου χρησιμοποιείται το μέτρο γειτνίασης και το κριτήριο συσταδοποίησης τα οποία ορίζουν απόλυτα τον αλγόριθμο, καθώς επίσης και η δυνατότητά του να καθορίσει ένα σχήμα συσταδοποίησης που να προσαρμόζεται στο συγκεκριμένο σύνολο δεδομένων.
 1. Το **μέτρο γειτνίασης (Proximity measure)** αναφέρεται στην ομοιότητα δύο αντικειμένων. Η επιλογή των γνωρισμάτων πρέπει να γίνεται προσεκτικά ώστε η συμβολή τους να είναι ίση κατά τον υπολογισμό του μέτρου γειτνίασης και να μην υπερισχύει το ένα έναντι του άλλου.
 2. Το **κριτήριο συσταδοποίησης (Clustering criterion)** εκφράζεται βάσει μιας συνάρτησης κόστους ή κάποιου άλλου τύπου κανόνων. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τον τύπο των συστάδων που θα προκύψουν στο σύνολο δεδομένων, για να διαλέξουμε το κατάλληλο κριτήριο που θα ταιριάζει στο σύνολο δεδομένων και θα έχει ως αποτέλεσμα μία επιτυχημένη τμηματοποίηση.
- **Επικύρωση αποτελεσμάτων:** Σε αυτή τη φάση αξιολογούνται τα αποτελέσματα του αλγορίθμου συσταδοποίησης σύμφωνα με κατάλληλα κριτήρια ορθότητας και τεχνικές. Η ποιότητα της συσταδοποίησης εξαρτάται

από την ομοιότητα (δηλαδή μεγάλη ομοιότητα εντός της συστάδας - μικρή ομοιότητα μεταξύ των συστάδων) και την μέθοδο υλοποίησης της συσταδοποίησης.

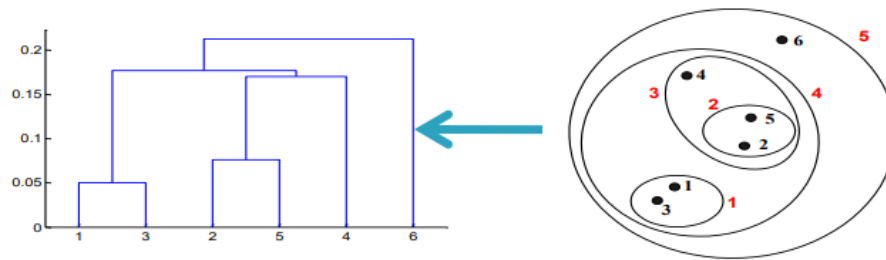
- **Ερμηνεία των αποτελεσμάτων:** Αποτελεί το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας συσταδοποίησης, όπου οι αναλυτές καλούνται να εξάγουν γνώση από τις παραχθείσες συστάδες, συνδυάζοντας κι άλλα στοιχεία, αναλύσεις, με σκοπό το καλύτερο και εγκυρότερο αποτέλεσμα

Η κατηγοριοποίηση των αλγορίθμων ομαδοποίησης είναι ιεραρχικοί (Hierarchical) ή μη ιεραρχικοί (Partitional).

- **Ιεραρχική Συσταδοποίηση (Hierarchical clustering):** Είναι ένα σύνολο από εμφωλευμένες (nested) ομάδες όπου επιτρέπεται σε μια συστάδα να έχει υπο-συστάδες οργανωμένες σε ένα ιεραρχικό δέντρο
- **Διαχωριστική Συσταδοποίηση (Partitional Clustering):** Ένας διαμερισμός των αντικειμένων σε μη επικαλυπτόμενα (non-overlapping) υποσύνολα (συστάδες) τέτοιος ώστε κάθε αντικείμενο ανήκει σε ακριβώς ένα υποσύνολο. (41,42)

5.2.1 Ιεραρχική Συσταδοποίηση (Hierarchical Clustering)

Η ιεραρχική συσταδοποίηση παράγει ένα σύνολο από εμφωλευμένες συστάδες οργανωμένες σε ένα ιεραρχικό δέντρο ανάλογα με τις μεταξύ τους αποστάσεις. Το δενδρόγραμμα που αναπαριστά τους αλγόριθμους, είναι ένα διάγραμμα που μοιάζει με δένδρο και καταγράφει τις ακολουθίες από συγχωνεύσεις (Merges) και διαχωρισμούς (Splits). Κάθε επίπεδο ενός δενδρογράμματος ορίζει ένα βήμα του αλγορίθμου. Οι ενδιάμεσοι κόμβοι, δείχνουν τον βαθμό στον οποίο τα αντικείμενα είναι παρόμοια μεταξύ τους και το ύψος του δενδρογράμματος εκφράζει την απόσταση μεταξύ κάθε ζευγαριού αντικειμένων ή συστάδων. Το τελικό αποτέλεσμα συνήθως λαμβάνεται έπειτα από κλάδεμα του δέντρου σε καθορισμένο επίπεδο. (41,42)



Εικόνα 14: Παράδειγμα Ιεραρχικής συσταδοποίησης και δημιουργία δενδρογράμματος

Οι ιεραρχικοί αλγόριθμοι χωρίζονται στους **συσσωρευτικούς (Agglomerative)** και στους **διαχωριστικούς (Divisive)**. Οι συσσωρευτικοί αλγόριθμοι ξεκινάνε με κάθε ένα από τα n δείγματα να ανήκει σε μια ξεχωριστή συστάδα. Σε κάθε βήμα, συγχωνεύεται το πιο κοντινό ζευγάρι συστάδων και το πλήθος των συστάδων μειώνεται κατά ένα. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται, μέχρις ότου ο αλγόριθμος καταλήξει σε μια μοναδική συστάδα, η οποία θα εμπεριέχει όλα τα n δείγματα. Οι διαχωριστικοί αλγόριθμοι ξεκινάνε με όλα τα δείγματα να ανήκουν σε μια ενιαία συστάδα. Σε κάθε βήμα, μια ομάδα διασπάται σε δύο. Αυτό γίνεται επαναληπτικά, μέχρι να καταλήξουμε σε n ομάδες. Η πολυπλοκότητα των διαχωριστικών αλγορίθμων είναι μεγαλύτερη από αυτή των συσσωρευτικών, αφού η διάσπαση μιας ομάδας σε δύο μπορεί να γίνει κατά $2^{n-1}-1$ τρόπους και γι' αυτό τον λόγο δεν συνηθίζεται να χρησιμοποιείται. (43)

Στη γενική της μορφή, η ιεραρχική συσταδοποίηση λειτουργεί ως εξής:

1. Αρχικά υπάρχουν n διάσπαρτα σημεία, όπου το κάθε σημείο θεωρείται σαν μια ομάδα. Άρα υπάρχουν n ομάδες που πρέπει να ομαδοποιηθούν. Μετρώνται οι μεταξύ τους αποστάσεις.
2. Ο αλγόριθμος βρίσκει το ζευγάρι με την μικρότερη απόσταση μεταξύ τους. Το ζευγάρι αυτό συγχωνεύεται σε ένα και πλέον υπάρχει μια ομάδα λιγότερη.
3. Υπολογίζονται εκ νέου οι αποστάσεις των ομάδων μεταξύ τους.
4. Επαναλαμβάνονται τα βήματα 2 και 3 έως ότου και τα n σημεία να τοποθετηθούν σε μια ομάδα.
5. Τέλος, σχεδιάζεται το αντίστοιχο δενδρόγραμμα.

Το κριτήριο διαχωρισμού των αλγορίθμων συσσωρευτικής ιεράρχησης είναι ο τρόπος μέτρησης της απόστασης μεταξύ των συστάδων. Η μέτρηση της απόστασης

μπορεί να γίνει με διαφορετικούς τρόπους. Ο πιο συνηθισμένος είναι ο τύπος της Ευκλείδειας απόστασης όπου αν δύο σημεία πχ. $P = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_n)$ και $Q = (q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$ τότε η Ευκλείδεια απόσταση είναι :

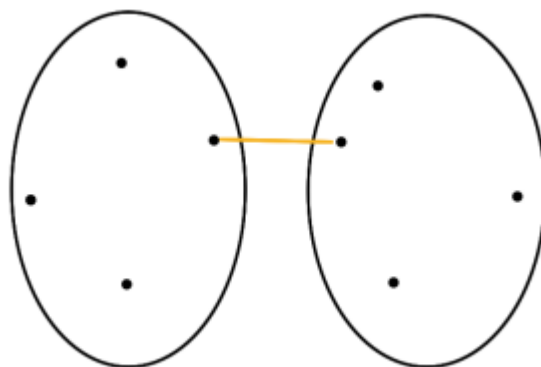
$$\sqrt{|p_1 - q_1|^2 + |p_2 - q_2|^2 + \dots + |p_n - q_n|^2}$$

Ωστόσο υπάρχουν και άλλοι τύποι όπως η απόσταση Minkowski, η απόσταση Chebychev, η απόσταση Spearman και η απόσταση με υπολογισμό συνημιτόνου.

Οι απλούστερες μέθοδοι για την μέτρηση της απόστασης των συστάδων είναι οι εξής:

- Ελάχιστης απόστασης ή απλού συνδέσμου (Single link)
- Μέγιστης απόστασης ή πλήρους συνδέσμου (Complete link)
- Μέσου όρου της συστάδας (Group average)
- Απόσταση κεντρικών σημείων

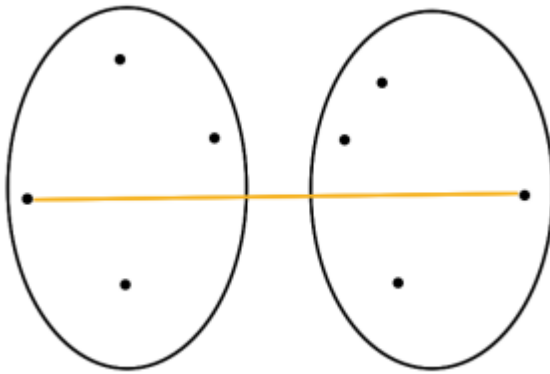
Στο κριτήριο απλού συνδέσμου, η ομοιότητα μεταξύ δύο συστάδων βασίζεται στα δύο πιο όμοια (πιο γειτονικά) σημεία στις διαφορετικές συστάδες, δηλαδή στα σημεία με την ελάχιστη απόσταση μεταξύ τους. Τα προτερήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι δημιουργούνται συνεχόμενες συστάδες, ενώ μπορεί να χειριστεί μη ελλειπτικά σχήματα. Το βασικό μειονέκτημα είναι η ευαισθησία στον θόρυβο και στις ακραίες τιμές (Outliers).



Εικόνα 15: Κριτήριο απλού συνδέσμου (43)

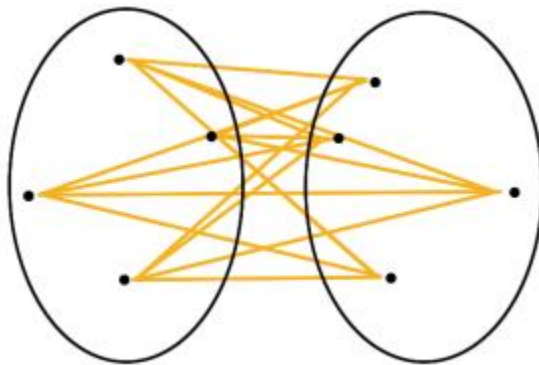
Με βάση το κριτήριο πλήρους συνδέσμου, η ομοιότητα μεταξύ δύο συστάδων βασίζεται στα δύο πιο ανόμοια (πιο απόμακρα) σημεία στις διαφορετικές συστάδες,

δηλαδή στα σημεία με τη μέγιστη απόσταση μεταξύ τους. Το βασικό πλεονέκτημα αυτού του τρόπου σύνδεσης είναι η μικρή ευαισθησία στον θόρυβο και στις ακραίες τιμές (Outliers). Τα μειονεκτήματα που έχει είναι ότι τείνει να διασπά μεγάλες συστάδες και ότι οδηγεί, συνήθως, σε κυκλικά σχήματα.



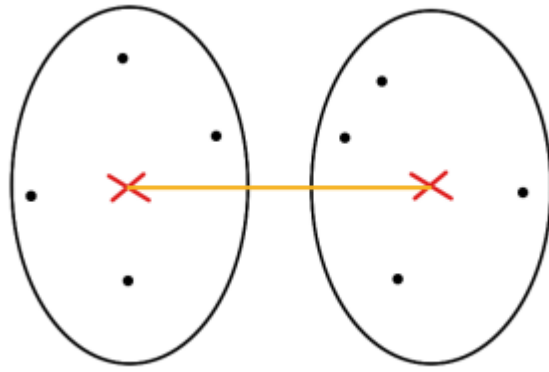
Εικόνα 16: Κριτήριο πλήρους συνδέσμου (43)

Ο μέσος όρος συστάδων είναι η μέση τιμή των αποστάσεων μεταξύ κάθε πιθανού ζεύγους των σημείων των δύο συστάδων. Βρίσκεται κάπου ανάμεσα στην ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση. Έχει μικρότερη ευαισθησία σε θόρυβο και σε ακραίες τιμές (Outliers), αλλά ευνοεί τις συστάδες με κυκλικό σχήμα.



Εικόνα 17: Μέσος όρος συστάδας (43)

Η απόσταση κεντρικών σημείων είναι η απόσταση μεταξύ των κέντρων των συστάδων. Το πρόβλημα με αυτή την απόσταση είναι ότι δεν έχει μονότονη αύξηση. Έτσι, δύο συστάδες που συγχωνεύονται μπορεί να έχουν μικρότερη απόσταση από συστάδες, οι οποίες έχουν συγχωνευτεί σε προηγούμενα βήματα. (43)



Εικόνα 18: Απόσταση κεντρικών σημείων (43)

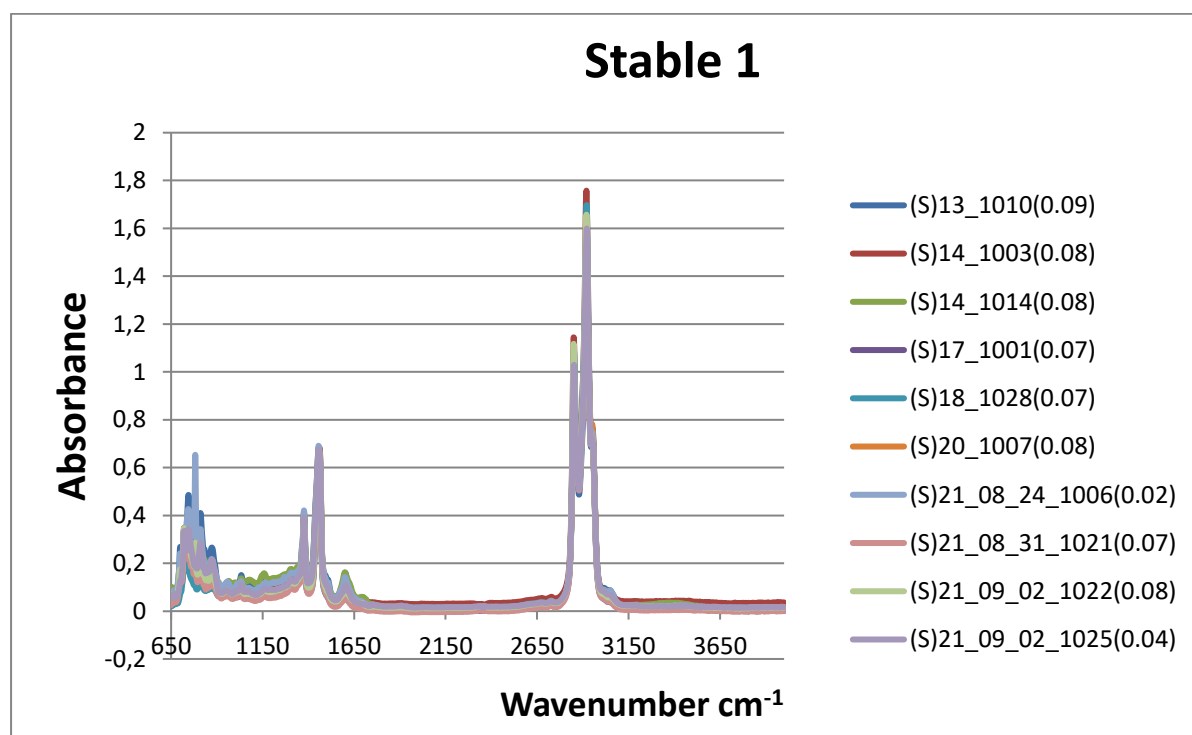
Τα πλεονεκτήματα της ιεραρχικής συσταδοποίησης είναι ότι τερματίζει σχετικά γρήγορα, δεν χρειάζεται να υποθέσουμε έναν γνωστό αριθμός συστάδων εκ των προτέρων και έχει την ευελιξία να επιλέγει το επίπεδο τομής του δενδρογράμματος. Τα μειονεκτήματά της είναι οι μεγάλες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ και ότι δεν επιστέφει ποτέ σε μια ήδη κατασκευασμένη, ενδιάμεση συστάδα για να τη βελτιώσει. (44)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

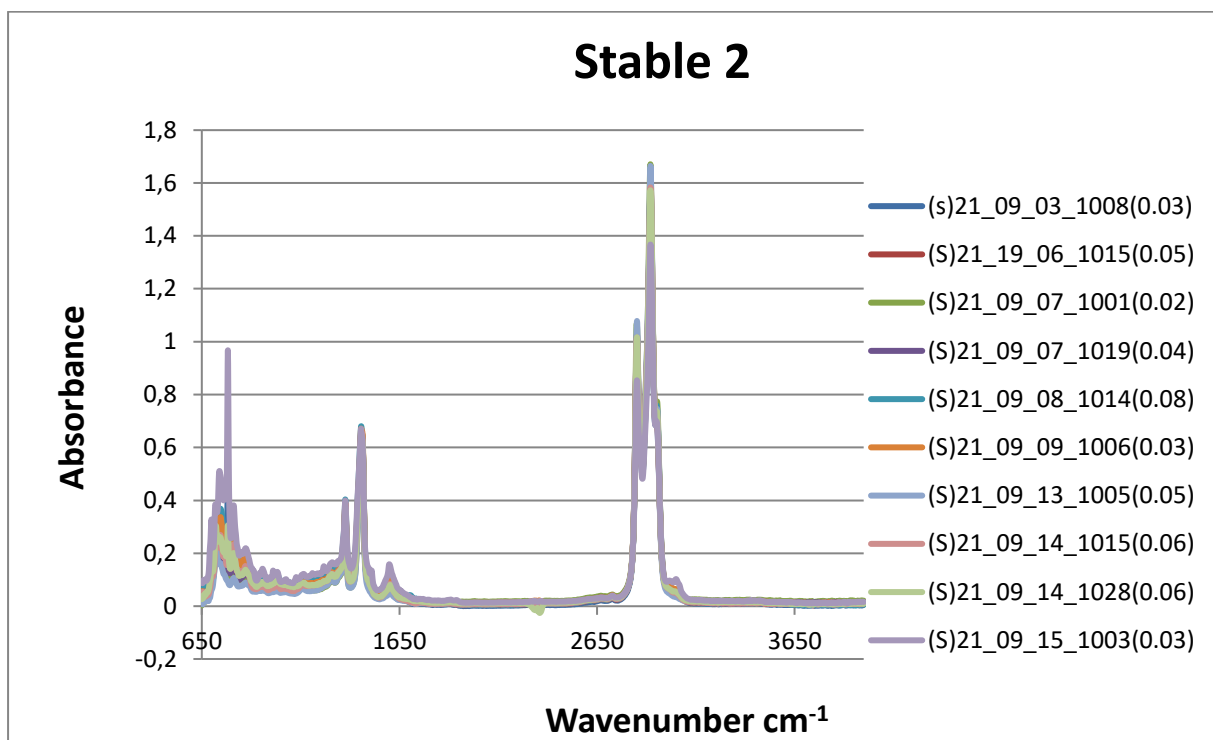
Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια μέσω απλών αναλυτικών μεθόδων όπως της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) να προβλεφθεί και να κατανοηθεί ποια δείγματα είναι σταθερά (Stable), ποια ασταθή (Unstable) καθώς και το αν υπάρχει συσχέτιση της σταθερότητας με την τιμή του TSP (ISO 10307-2) που μας δόθηκε από το Χημείο του διυλιστηρίου της εταιρείας MOTOR OIL(HELLAS) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε. Τα φάσματα των δειγμάτων αυτών είχαν καθοριστικό ρόλο σε αυτή την ανάλυση.

6.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

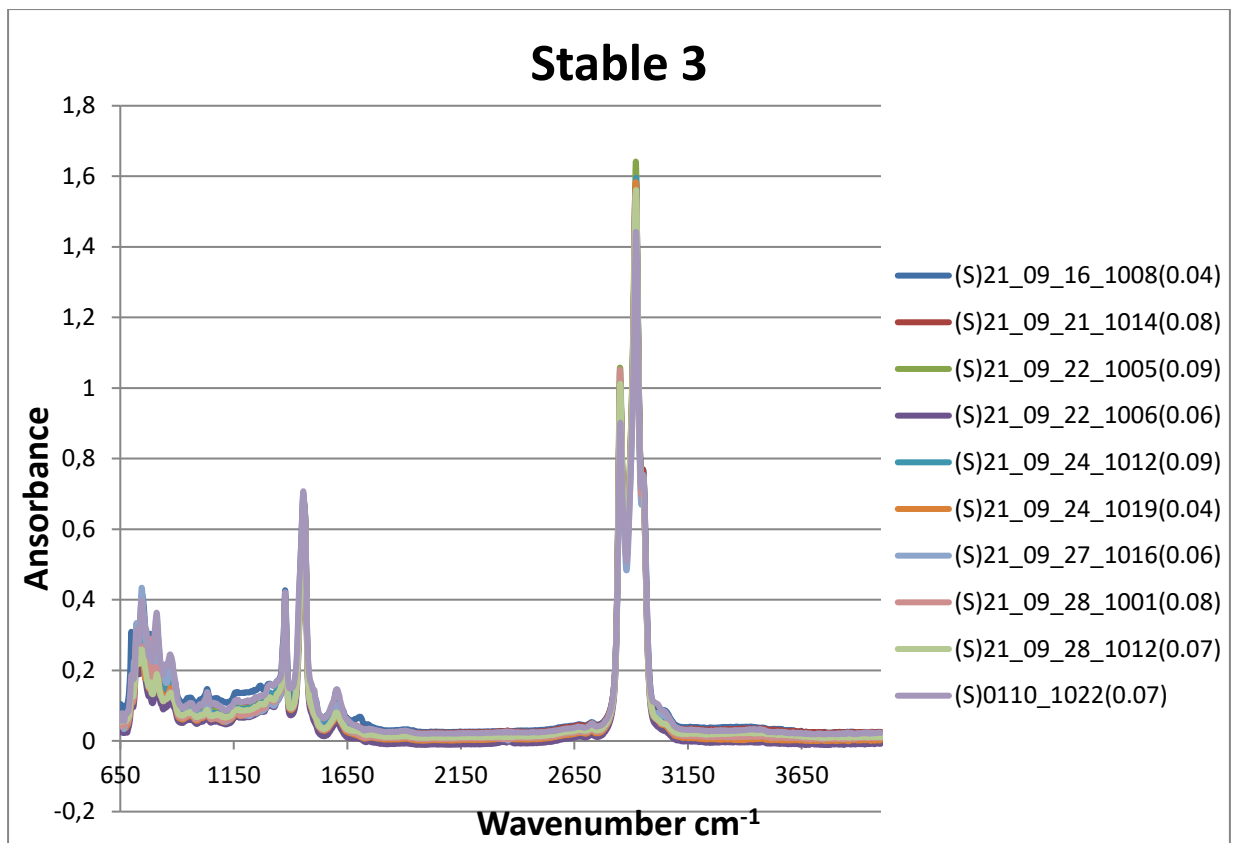
Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα της μεθόδου FTIR ανά δεκάδες τόσο των σταθερών όσο και των ασταθών δειγμάτων, στα οποία έγινε μια πρώτη οπτική εκτίμηση. Στον άξονα των Χ βρίσκονται οι κυματαριθμοί σε cm^{-1} (650cm^{-1} - 4000cm^{-1}) και στον άξονα των Υ η απορρόφηση στα συγκεκριμένα μήκη κύματος.



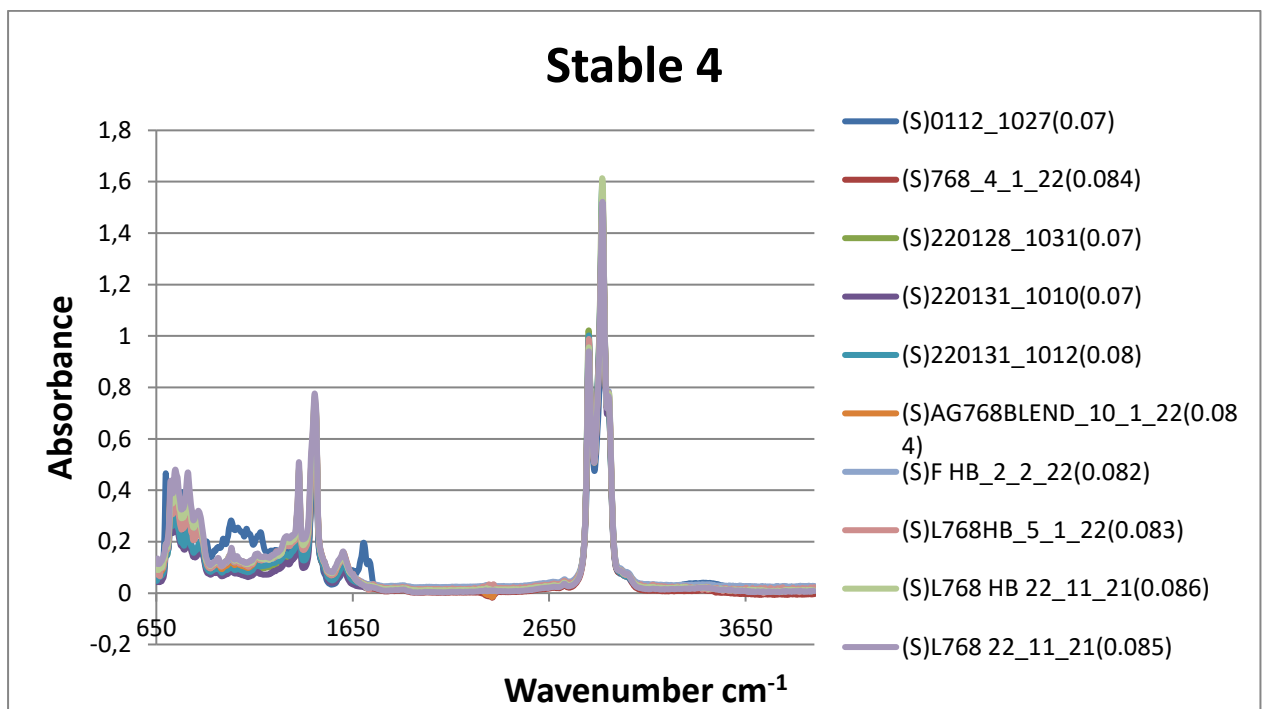
Σχήμα 1: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων Stable 1



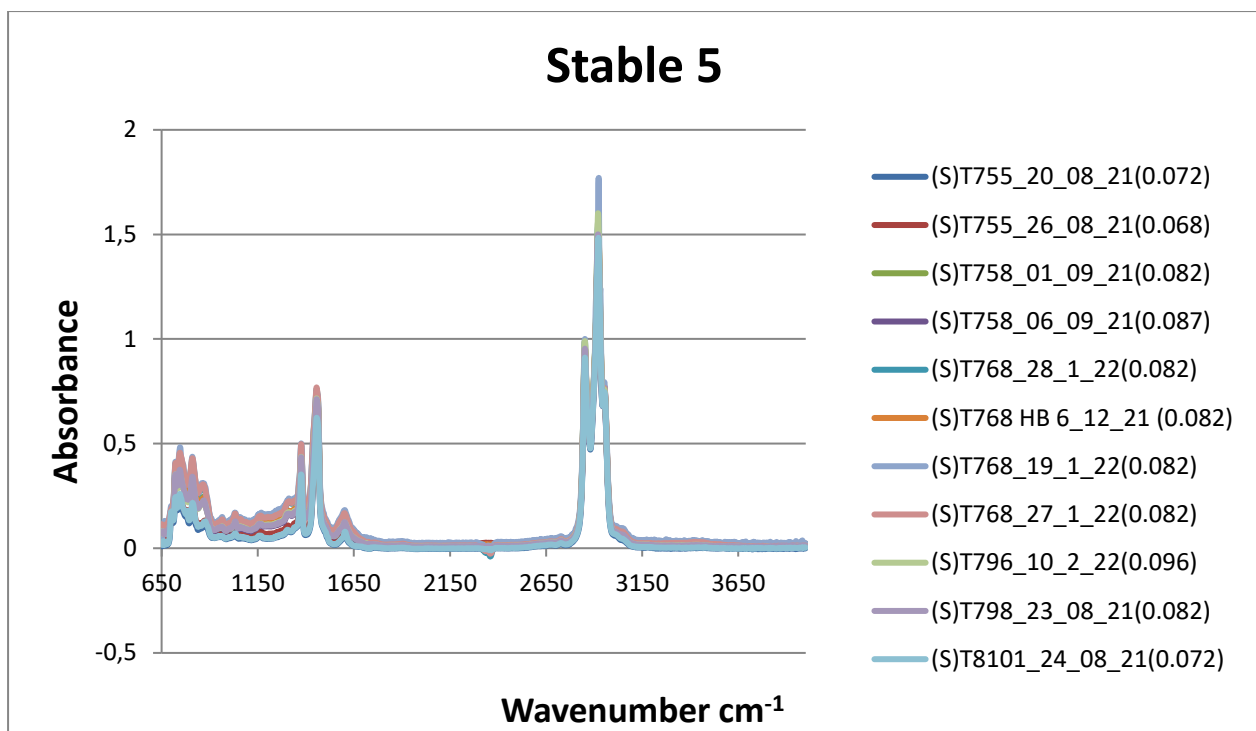
Σχήμα 2: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων Stable 2



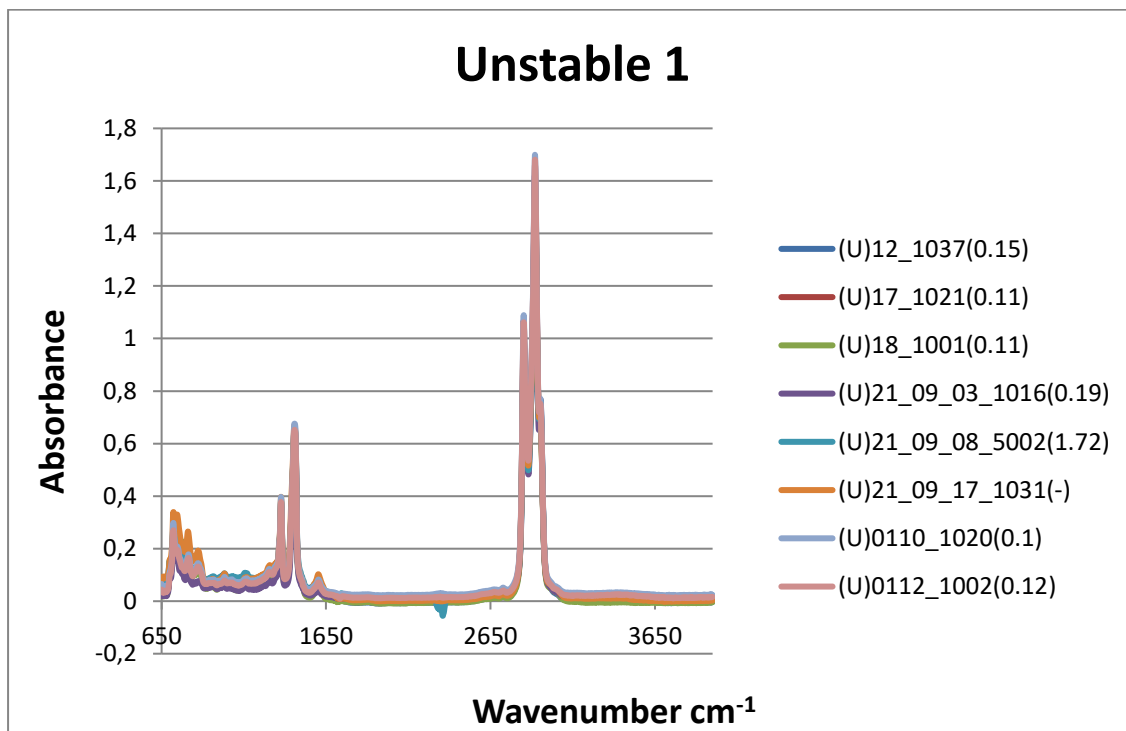
Σχήμα 3: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων Stable 3



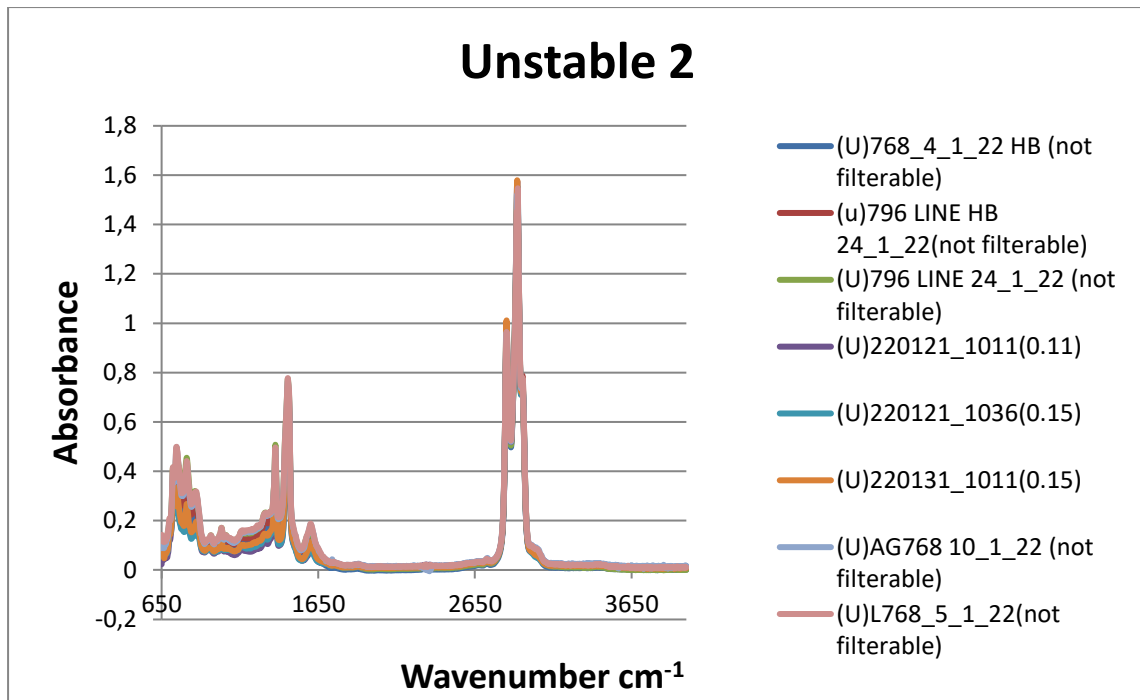
Σχήμα 4: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων Stable 4



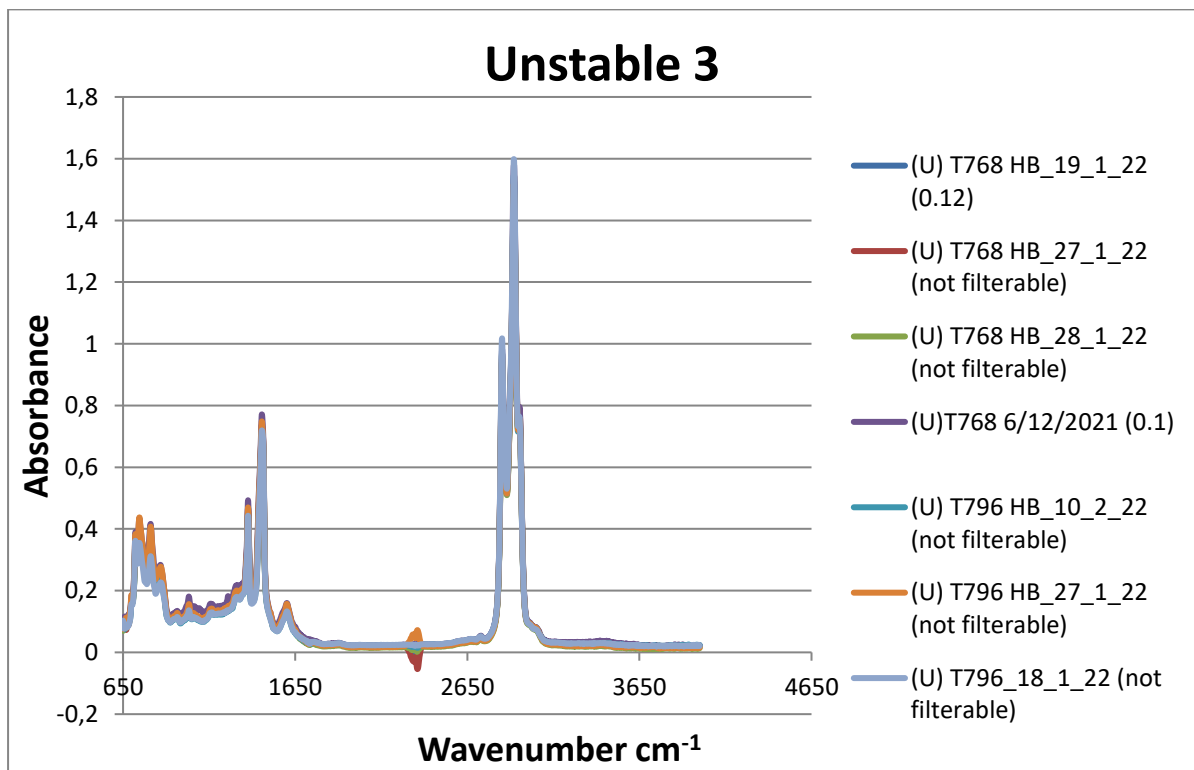
Σχήμα 5: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων Stable 5



Σχήμα 6: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων Unstable 1



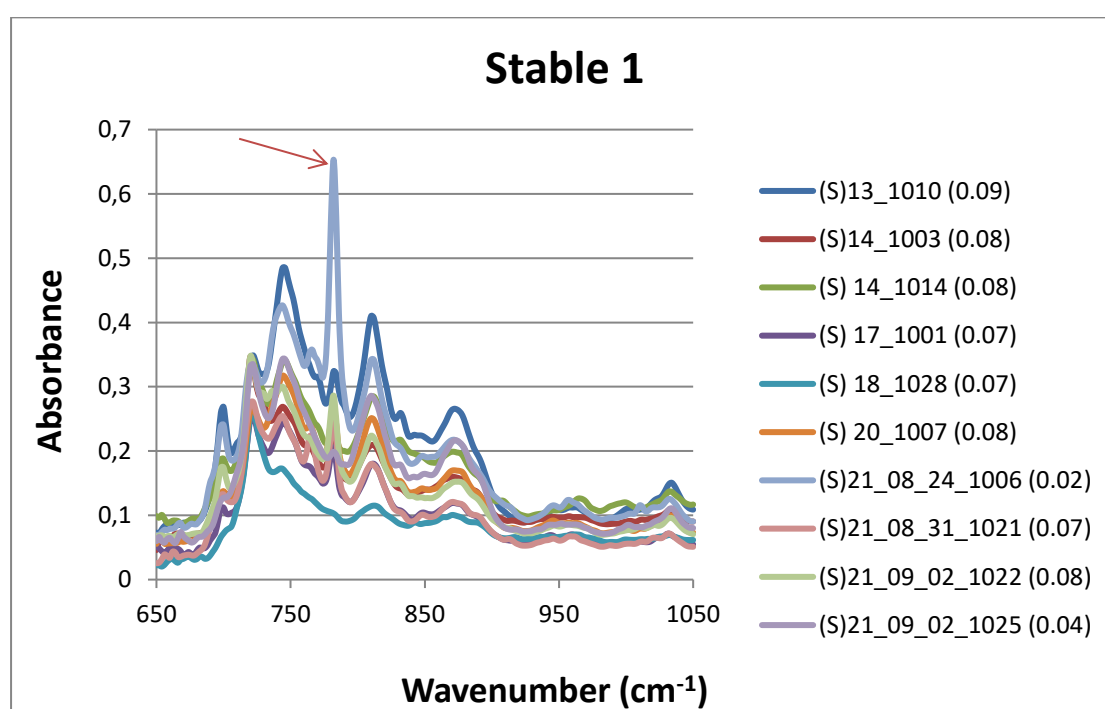
Σχήμα 7: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων Unstable 2



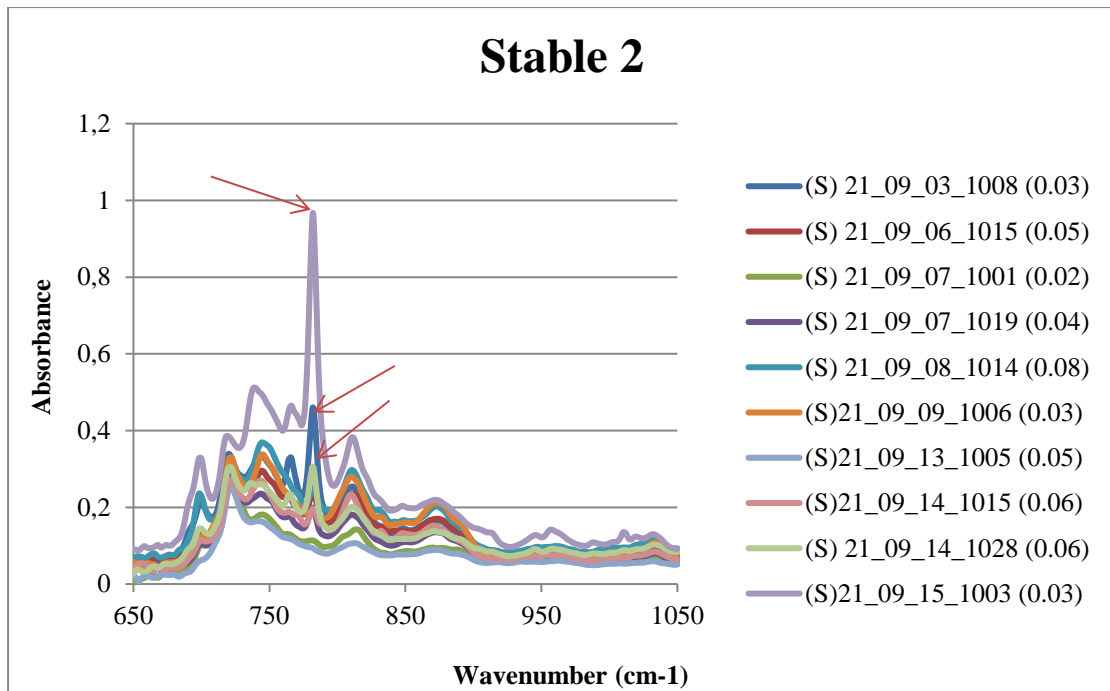
Σχήμα 8: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων Unstable 3

Στην μελέτη ολόκληρου του φάσματος απορρόφησης των δειγμάτων (650cm^{-1} - 4000cm^{-1}) δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφορά μεταξύ του σήματος των σταθερών και των ασταθών δειγμάτων, καθώς και κάποια συσχέτιση με το TSP τους.

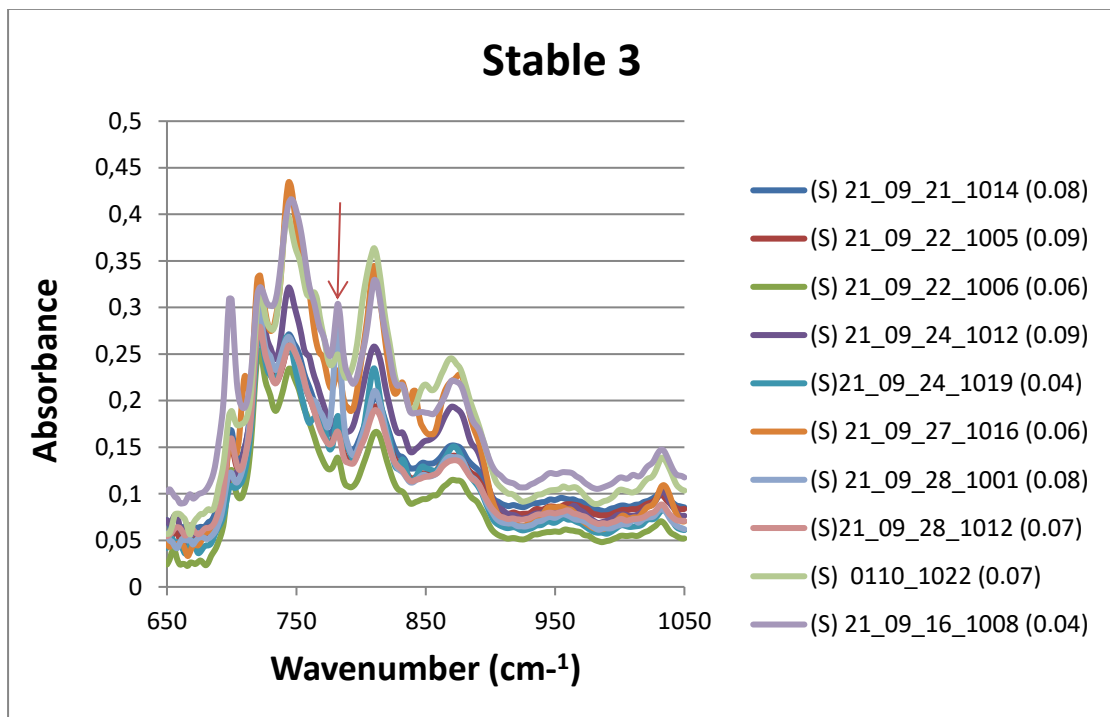
Στην συνέχεια της μελέτης των φασμάτων απομονώθηκε η περιοχή των αρωματικών με μήκη κύματος (650 cm^{-1} - 1050 cm^{-1}) για να γίνει πιο λεπτομερή ανάλυση, καθώς στις περιοχές αυτές υπάρχουν πιθανές διαφορές των φασμάτων που θα μπορούσαν να μας οδηγήσουν σε κάποια συσχέτιση. Παρακάτω παρατίθενται τα σχετικά φασματογραφήματα.



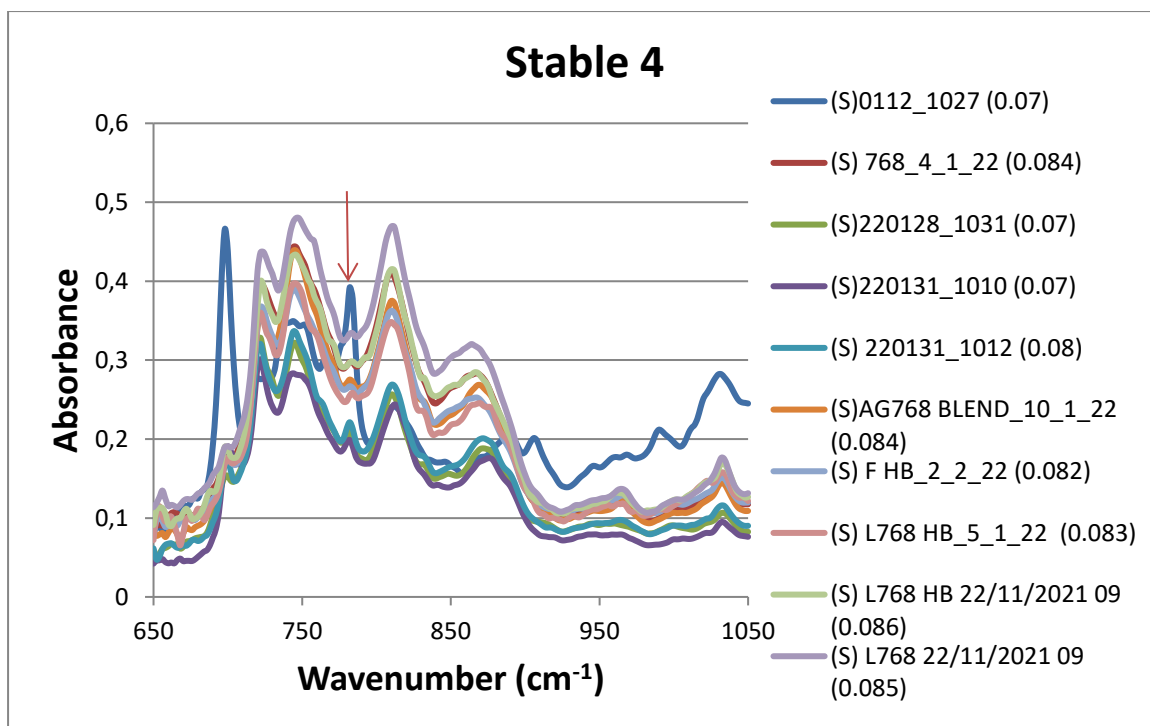
Σχήμα 9: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών Stable 1



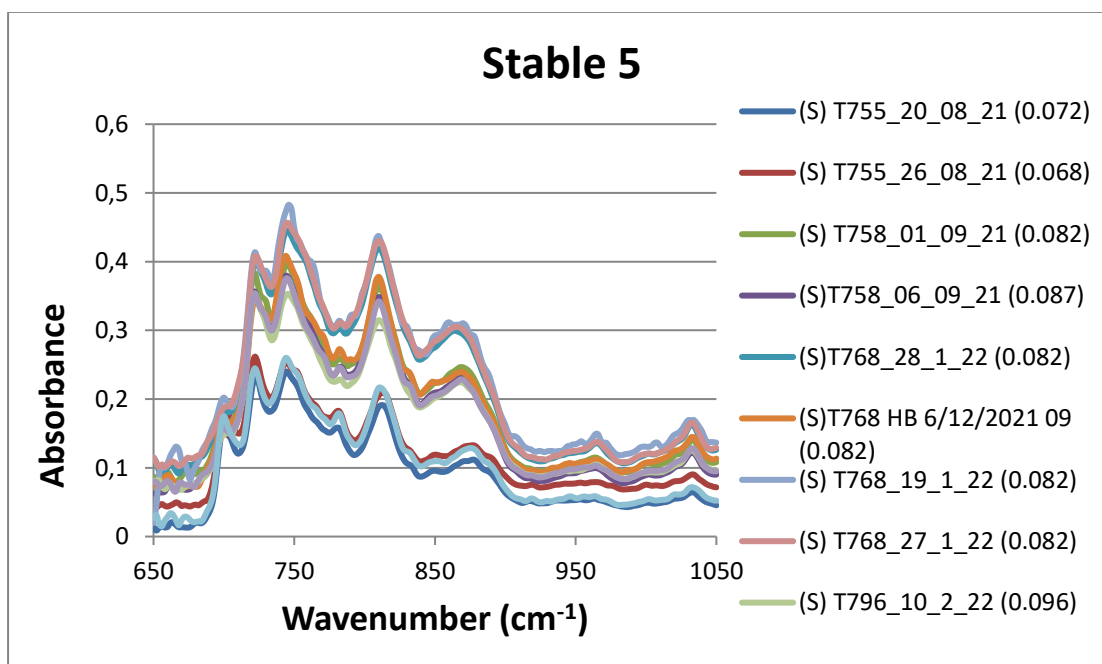
Σχήμα 10: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών Stable 2



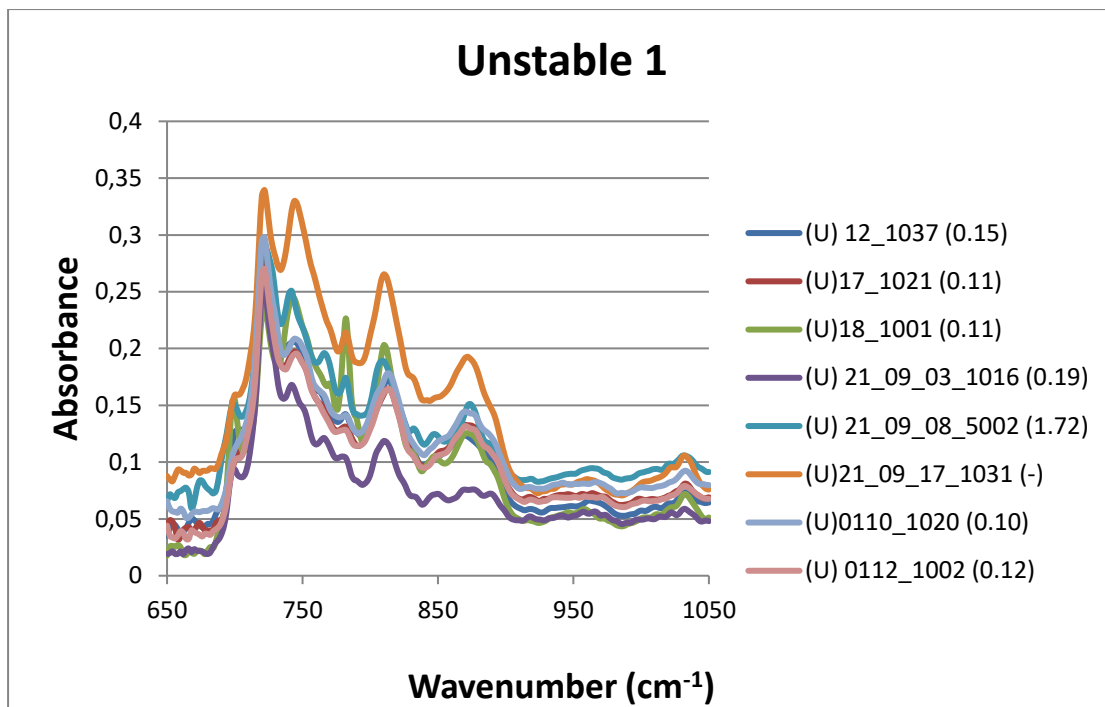
Σχήμα 11: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών Stable 3



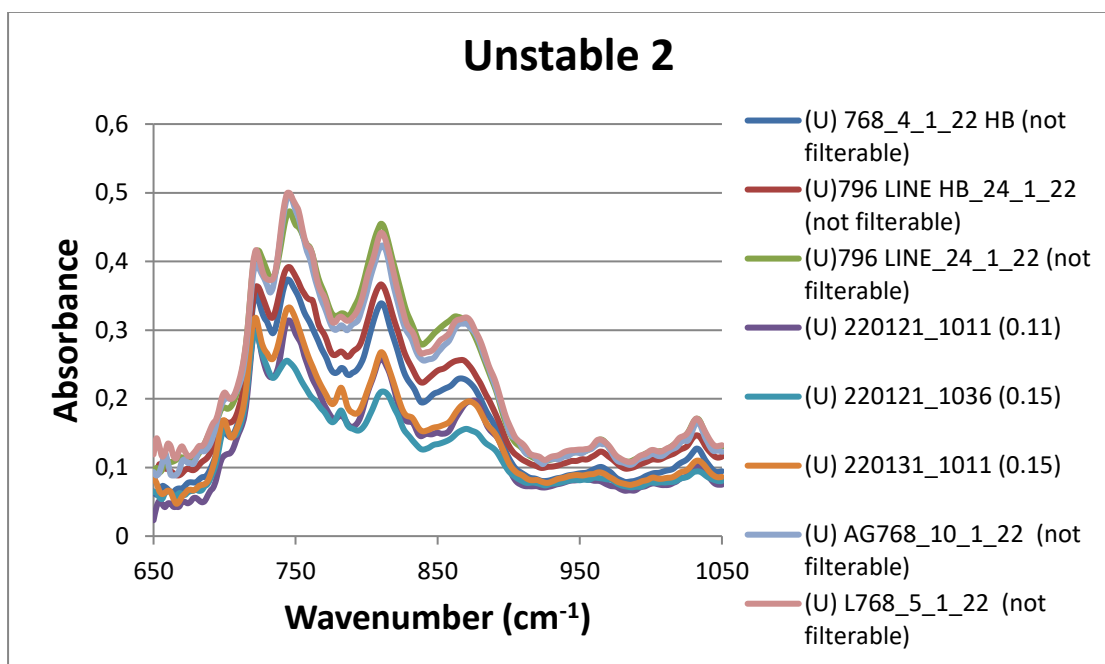
Σχήμα 12: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών Stable 4



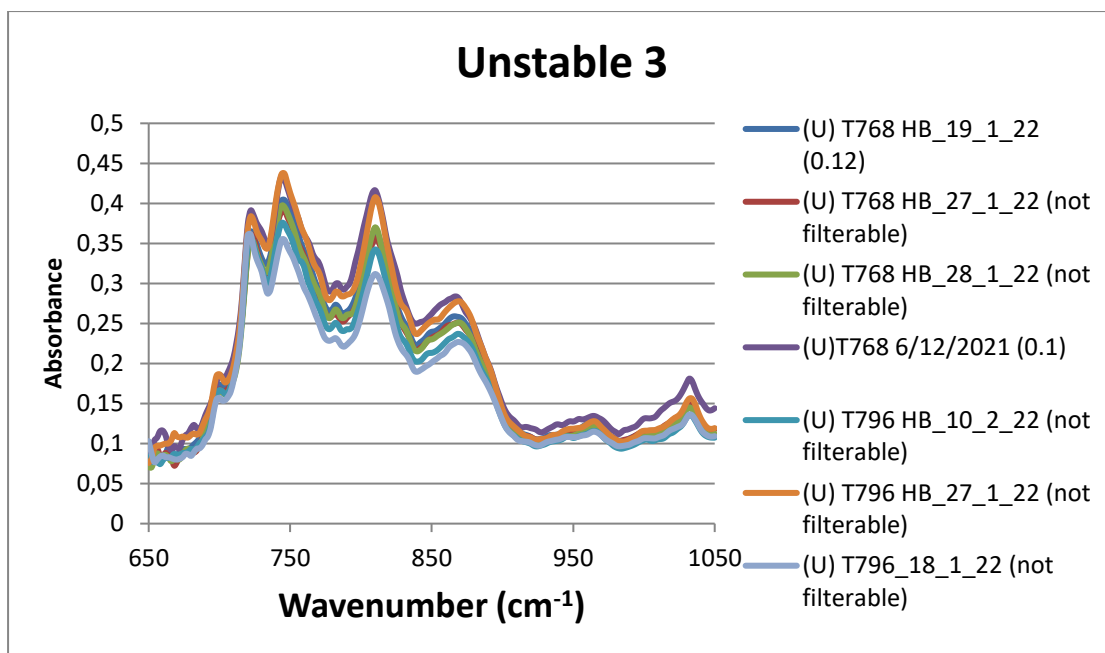
Σχήμα 13: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών Stable 5



Σχήμα 14: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών Unstable 1



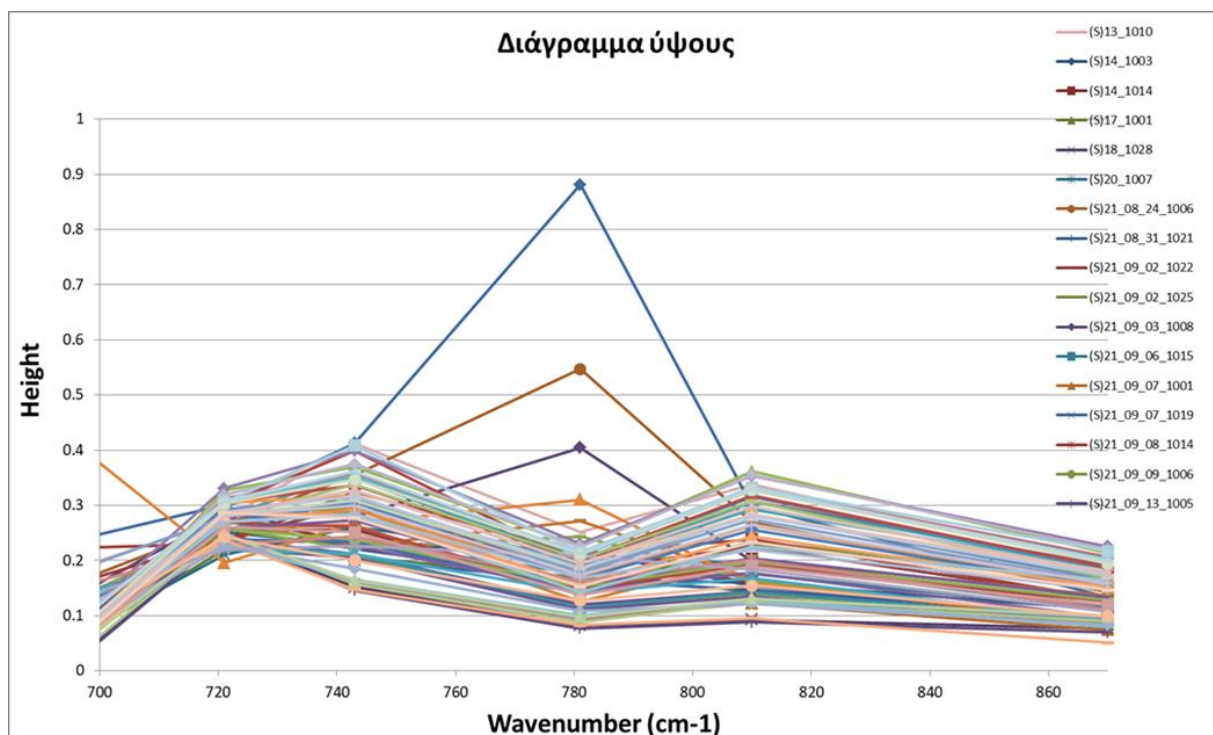
Σχήμα 15: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών Unstable 2



Σχήμα 16: Φάσμα απορρόφησης δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών Unstable 3

Παρατηρώντας τα απομονωμένα φάσματα των σταθερών και ασταθών δειγμάτων στην περιοχή των αρωματικών και συγκρίνοντας αυτές τις δύο ομάδες καυσίμων, δεν παρατηρήθηκε κάποια έντονη διαφορά μεταξύ των κορυφών τους και δεν προκύπτει κάποια ομαδοποίηση σε σχέση με το TSP τους.

Στην προσπάθεια να βρεθεί κάποια διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα SPECTRA όπου έγινε διόρθωση της γραμμής βάσης (Baseline) στα 650 cm^{-1} - 1540 cm^{-1} και βρέθηκαν τα ύψη κάποιων χαρακτηριστικών κορυφών που ήταν έντονες στο φασματογράφημα. Οι κορυφές αυτές ήταν στα 699 cm^{-1} , 721 cm^{-1} , 743 cm^{-1} , 781 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 870 cm^{-1} . Παρακάτω παρατίθενται σε διάγραμμα τα ύψη σε σχέση με τα συγκεκριμένα μήκη κύματος.



Σχήμα 17: Διάγραμμα ύψους

Από το διάγραμμα ύψους παρατηρήθηκε ότι ορισμένα σταθερά δείγματα ((S)21_08_24_1006, (S)21_09_14_1028, (S)21_09_15_1003, (S)21_09_03_1008, (S)0112_1027, (S)21_09_28_1001) είχαν κάποια διαφοροποίηση από τα υπόλοιπα δείγματα όσον αφορά την κορυφή ύψους στα 780 cm⁻¹ (περιοχή απορρόφησης των αρωματικών συστατικών).

Στα δείγματα αυτά που έδωσαν υψηλότερη κορυφή στα 780 cm⁻¹ πιθανόν να υπάρχει έντονη υποκατάσταση στον αρωματικό δακτύλιο και γι'αυτό να παρατηρείται έντονη απορρόφηση.

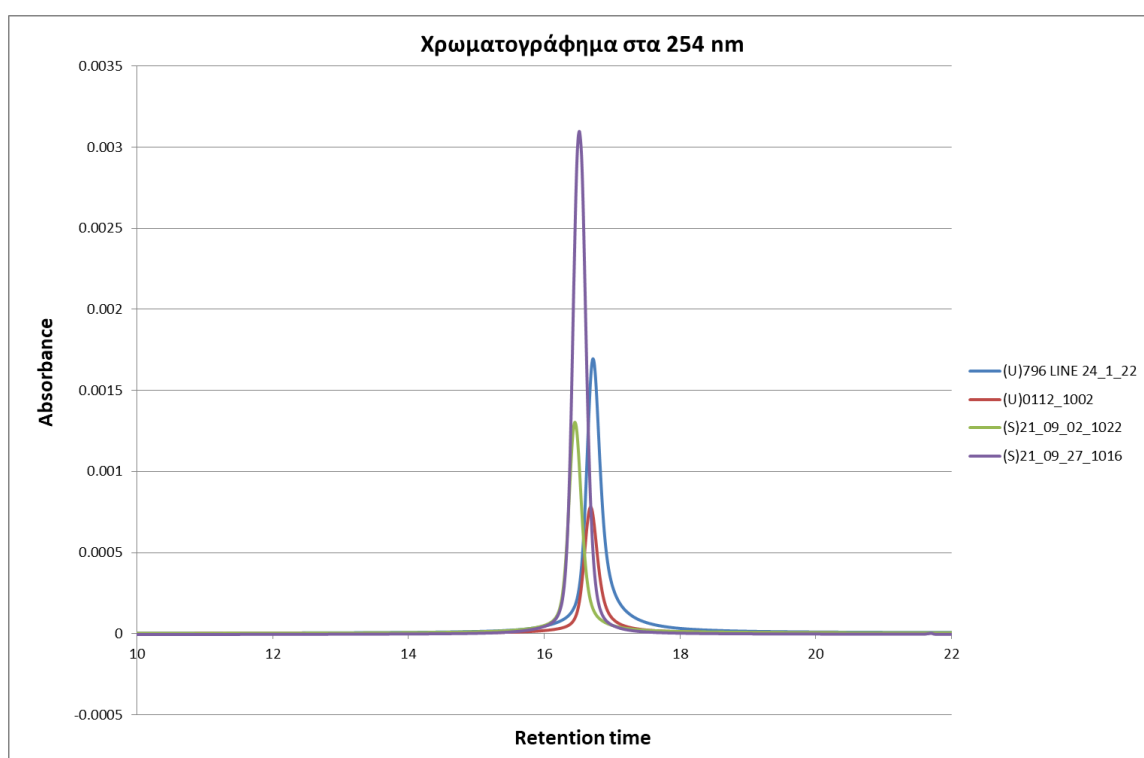
Παρόλο που τα συγκεκριμένα δείγματα είχαν διαφοροποίηση στο φάσμα τους, δεν προέκυψε κάποια διαφοροποίηση όσον αφορά το TSP τους και δεν ξεχώριζαν από τα υπόλοιπα ώστε να προκύψει κάποιο συμπέρασμα.

6.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC)

Στην συνέχεια της επεξεργασίας των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν και οι μετρήσεις της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) σε ορισμένα δείγματα

σταθερών και ασταθών καυσίμων, κατά την οποία χωρίστηκαν οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Δόθηκε έμφαση στα αρωματικά συστατικά, όπου πιθανότατα θα υπάρχουν και διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιήθηκαν στην HPLC ήταν ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI Detector) ο οποίος μέτρησε τον δείκτη διάθλασης και ο ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (UV- Visible Detector) που μέτρησε την ακτινοβολία που πέρασε από το κάθε δείγμα. Η περιοχή λειτουργίας του UV είναι από 200-500 nm.

Δόθηκε έμφαση στα 254nm που είναι το μήκος κύματος που απορροφούνται τα αρωματικά συστατικά των δειγμάτων. Στην αρχή αναλύθηκαν δειγματοληπτικά σε δύο σταθερά ((S)21_09_02_1022, (S)21_09_27_1016) και δύο ασταθή ((U)796 LINE 24_1_22, (U)0112_1002) δείγματα τα χρωματογραφήματά τους στην περιοχή 254 nm σε συνάρτηση της έντασης με τον χρόνο.



Σχήμα 18: Χρωματογράφημα στα 254 nm

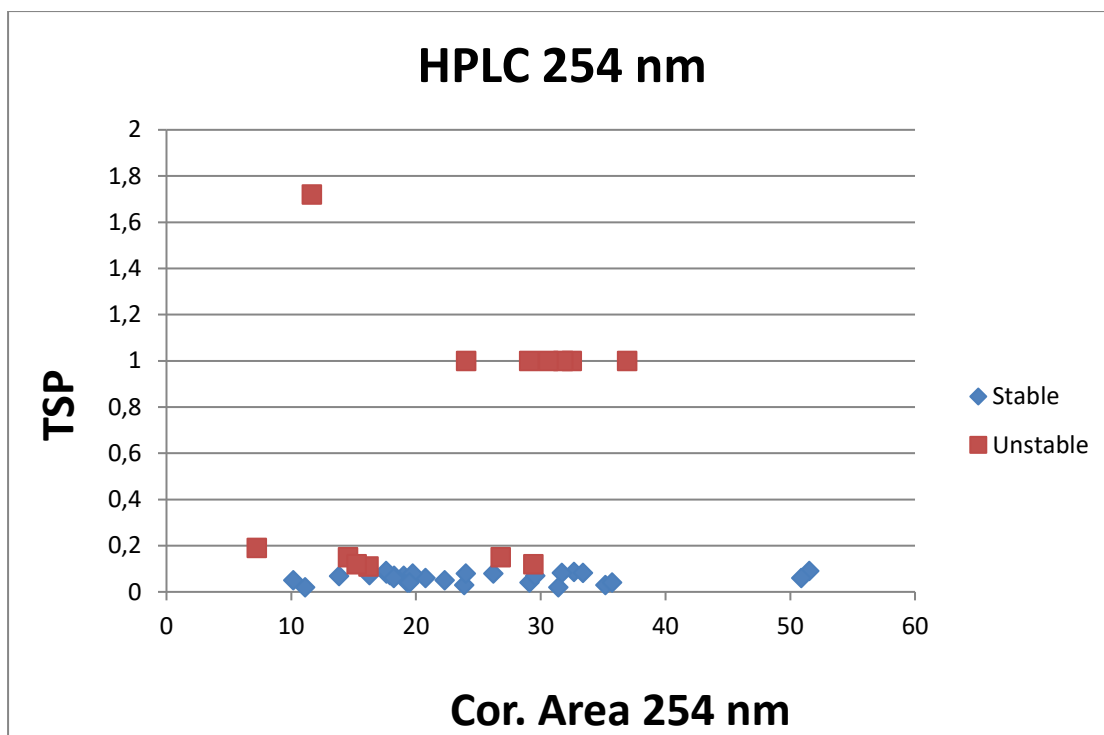
Παρατηρήθηκε ότι στο σήμα τόσο των σταθερών όσο και τα ασταθών δειγμάτων δεν υπήρχε διαφορά στα χρωματογραφήματά τους, παρά μονό στο ύψος (ένταση) των κορυφών. Αυτό οφείλεται στις μικρές διαφορές πυκνότητας που είχε το κάθε δείγμα.

Στη συνέχεια βρέθηκε το εμβαδόν στο συγκεκριμένο μήκος κύματος και αφού ανεξαρτητοποιήθηκε από την μάζα και διορθώθηκε από την συγκέντρωση του κάθε διαλύματος, έγινε προσπάθεια να συσχετιστεί με το TSP, χωρίς όμως την κατάληξη κάποιου συμπεράσματος.

Παρακάτω παρατίθενται ο πίνακας των δειγμάτων που εφαρμόστηκε η μέθοδος HPLC, με τον αριθμό TSP τους και τα διορθωμένα εμβαδά στα 254 nm. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα που ήταν ασταθή και είχαν πολύ υψηλή τιμή του TSP (not filterable) στον πίνακα εμφανίζονται με τιμή 1.

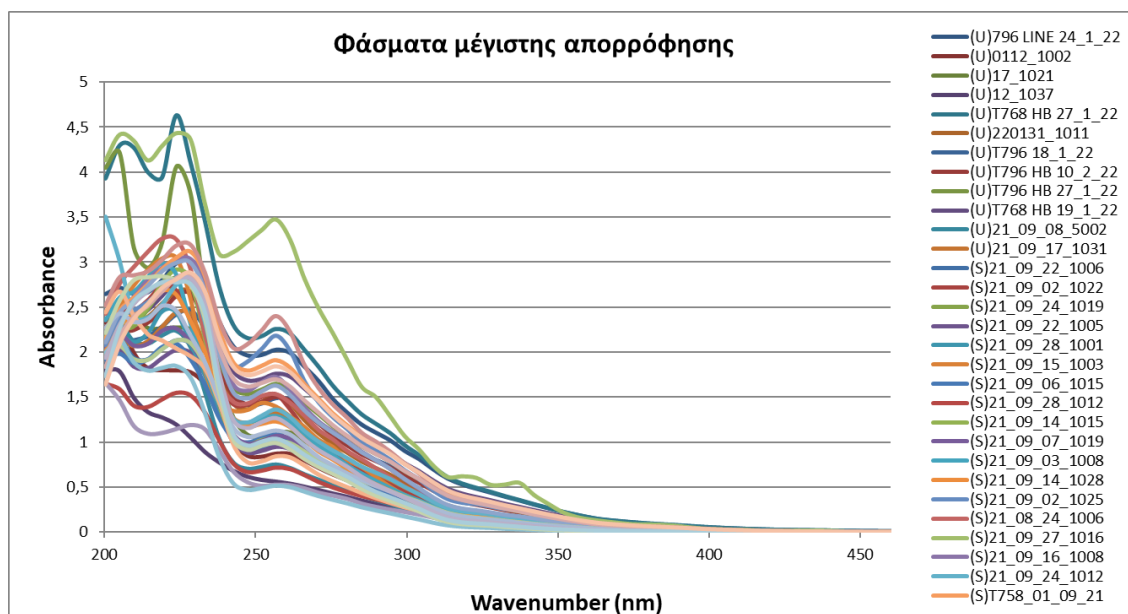
	Sample	TSP	Cor. AREA 254
1	(S)T758_06_09_21	0.087	33
2	(S)T755_20_08_21	0.072	16
3	(S)T8101_24_08_21	0.072	18
4	(S)T755_26_08_21	0.068	14
5	(S)T798_23_08_21	0.082	32
6	(S)21_08_31_1021	0.07	19
7	(S)21_09_07_1001	0.02	11
8	(S)21_09_13_1005	0.05	10
9	(S)21_09_21_1014	0.08	18
10	(S)21_09_09_1006	0.03	35
11	(S)21_09_08_1014	0.08	26
12	(S)T758_01_09_21	0.082	33
13	(S)21_09_24_1012	0.09	52
14	(S)21_09_16_1008	0.04	29
15	(S)21_09_27_1016	0.06	51
16	(S)21_08_24_1006	0.02	31
17	(S)21_09_02_1025	0.04	36
18	(S)21_09_14_1028	0.06	20
19	(S)21_09_03_1008	0.03	24
20	(S)21_09_07_1019	0.04	19
21	(S)21_09_14_1015	0.06	21
22	(S)21_09_28_1012	0.07	18
23	(S)21_09_06_1015	0.05	22
24	(S)21_09_15_1003	0.07	30
25	(S)21_09_28_1001	0.08	20
26	(S)21_09_22_1005	0.09	18
27	(s)21_09_24_1019	0.04	19
28	(S)21_09_02_1022	0.08	24
29	(S)21_09_22_1006	0.06	18
30	(U)21_09_17_1031	1	24
31	(U)21_09_08_5002	1.72	12
32	(U)T768 HB 19_1_22	0.12	29
33	(U)T796 HB 27_1_22	1	32
34	(U)T796 HB 10_2_22	1	32
35	(U)T796 18_1_22	1	29
36	(U)220131_1011	0.15	27
37	(U)T768 HB 27_1_22	1	31
38	(U)12_1037	0.15	15
39	(U)17_1021	0.11	16
40	(U)0112_1002	0.12	15
41	(U)796 LINE 24_1_22	1	37
42	(U)21_09_03_1016	0.19	7

Πίνακας 6: Δείγματα HPLC στα 254 nm



Σχήμα 189: Διάγραμμα συσχέτισης TSP με διορθωμένα εμβαδά στα 254 nm

Το σήμα του ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (UV-Visible Detector) είναι τρισδιάστατο και συνάρτηση του χρόνου, της έντασης και του μήκους κύματος. Για την καλύτερη ανάλυση των δεδομένων μας μελετήθηκε η συμπεριφορά των δειγμάτων στο χρόνο συγκράτησης (Retention Time) της κορυφής και πήραμε τα φάσματα στη μέγιστη απορρόφηση που είναι συνάρτηση του μήκους κύματος (200-400nm) με την αντίστοιχη απορρόφηση. Παρακάτω παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα.



Σχήμα 20: Φάσματα μέγιστης απορρόφησης

6.3 Αποτελέσματα Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA) και ιεραρχικής συσταδοποίησης (Hierarchical Clustering)

Για την καλύτερη και αποτελεσματικότερη ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν και μαθηματικά μοντέλα πολυμεταβλητής ανάλυσης δεδομένων όπως η ανάλυση των κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis-PCA) και η ιεραρχική συσταδοποίηση (Hierarchical Clustering). Η PCA έγινε με χρήση όλου του υπέρυθρου φάσματος, με κανονικοποίηση κάθε φάσματος στο διάστημα 0-1. Οι δύο πρώτες κύριες συνιστώσες αποτυπώνουν το 81% και 12% αντίστοιχα της μεταβλητότητας των φασμάτων των δειγμάτων. Παρακάτω παρατίθενται η ανάλυση PCA που πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό MATLAB.



Εικόνα 20: Δενδρόγραμμα

6.4 Συμπεράσματα αναλύσεων

Το συμπέρασμα και από τα δύο μοντέλα είναι ότι δεν μπορούμε να διαχωρίσουμε τα δείγματα ως προς τη συμβατότητα-σταθερότητα τους από τα αναλυτικά δεδομένα που συλλέξαμε από τη φασματοσκοπία και την υγρή χρωματογραφία. Προφανώς οι διαφορές στη συμπεριφορά των δειγμάτων οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις κάποιων συστατικών μεταξύ τους οι οποίες δεν είναι δυνατόν να ανιχνευθούν από τις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α΄

Α΄.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου

Α΄.1.1 Γενικά

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τη λήψη ενός φάσματος υπέρυθρης απορρόφησης ή εκπομπής ενός στερεού, υγρού ή αερίου. Ένα φασματόμετρο FTIR συλλέγει ταυτόχρονα φασματικά δεδομένα υψηλής ανάλυσης σε ένα ευρύ φασματικό εύρος. Αυτό προσδίδει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με ένα φασματόμετρο διασποράς, το οποίο μετρά την ένταση σε ένα στενό εύρος μηκών κύματος κάθε φορά. Ο όρος φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier προέρχεται από το γεγονός ότι απαιτείται μετασχηματισμός Fourier (μαθηματική διαδικασία) για τη μετατροπή των ακατέργαστων δεδομένων στο πραγματικό φάσμα. Ο στόχος των τεχνικών φασματοσκοπίας απορρόφησης είναι να μετρηθεί πόσο φως απορροφά ένα δείγμα σε κάθε μήκος κύματος. Ο πιο απλός τρόπος για να γίνει αυτό είναι η τεχνική της "φασματοσκοπίας διασποράς", στην οποία εκπέμπουμε μια μονοχρωματική δέσμη φωτός σε ένα δείγμα, μετράμε πόσο από το φως απορροφάται και επαναλαμβάνουμε για κάθε διαφορετικό μήκος κύματος.

Η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, αντί να εκπέμπει στο δείγμα μια μονοχρωματική δέσμη φωτός (μια δέσμη που αποτελείται από ένα μόνο μήκος κύματος), εκπέμπει μια δέσμη που περιέχει πολλές συχνότητες φωτός ταυτόχρονα και μετράει 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. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται γρήγορα πολλές φορές σε σύντομο χρονικό διάστημα. Όλα αυτά τα δεδομένα τα λαμβάνει ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής και εργάζεται προς τα πίσω για να συμπεράνει ποια είναι η απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος. Η δέσμη που περιγράφεται παραπάνω δημιουργείται ξεκινώντας με μια ευρυζωνική πηγή φωτός,

δηλαδή μια πηγή που περιέχει το πλήρες φάσμα των μηκών κύματος που πρόκειται να μετρηθεί. Το φως πέφτει σε ένα συμβολόμετρο Michelson (μία συγκεκριμένη διάταξη κατόπτρων), ένα από τα οποία κινείται με κινητήρα. Καθώς αυτό το κάτοπτρο κινείται, κάθε μήκος κύματος του φωτός της δέσμης περιοδικά μπλοκάρεται και μεταδίδεται από το συμβολόμετρο, λόγω κυματικής παρεμβολής. Διαφορετικά μήκη κύματος διαμορφώνονται με διαφορετικούς ρυθμούς, έτσι ώστε σε κάθε στιγμή η δέσμη που εξέρχεται από το συμβολόμετρο να έχει διαφορετικό φάσμα.

Όπως αναφέρθηκε, απαιτείται επεξεργασία στον υπολογιστή για να μετατραπούν τα ακατέργαστα δεδομένα (απορρόφηση φωτός για κάθε θέση κατόπτρου) στο επιθυμητό αποτέλεσμα (απορρόφηση φωτός για κάθε μήκος κύματος). Η απαιτούμενη επεξεργασία αποδεικνύεται ότι είναι ένας κοινός αλγόριθμος που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier. Ο μετασχηματισμός Fourier μετατρέπει ένα πεδίο (στην προκειμένη περίπτωση τη μετατόπιση του κατόπτρου σε cm) στο αντίστροφο πεδίο του (κυματαριθμοί σε cm^{-1}). Τα ακατέργαστα δεδομένα ονομάζονται "συμβολογράφημα". (28)

A'.1.2 Ιστορικά στοιχεία φασματοσκοπίας υπέρυθρου

Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Sir William Herschel με πειράματα θερμικής αγωγιμότητας. Την εποχή εκείνη η φύση της ακτινοβολίας δεν ήταν γνωστή. Ο Herschel διεξήγαγε πειράματα που είχαν σκοπό την ανάλυση της ηλιακής ακτινοβολίας με γυάλινο πρίσμα. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων, τοποθετώντας θερμόμετρα σε διαδοχικές θέσεις του φάσματος, βρήκε ότι το θερμόμετρο μετά το κόκκινο άκρο του φάσματος σημείωνε την υψηλότερη θερμοκρασία, έχοντας την ύπαρξη μεγαλύτερης ροής θερμότητας. Με αυτό το απλό πείραμα ανακαλύφθηκε η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος και συγχρόνως κατασκευάστηκε το πρώτο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο. Αργότερα, με άλλα πειράματα ο Herschel μέτρησε την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από διάφορες ουσίες. Ωστόσο, δεν ήταν σε θέση να αξιολογήσει την ανακάλυψή του και κυρίως τις πληροφορίες που μπορούσε να πάρει για τη μοριακή δομή των οργανικών ενώσεων από την απορρόφηση αυτού του είδους της ακτινοβολίας.

Στις αρχές του 1903 ο William W. Colbentz, ένας νέος ερευνητής στο Cornell University, βελτίωσε τις πειραματικές τεχνικές και άρχισε τη μέτρηση των φασμάτων απορρόφησης διαφόρων καθαρών ουσιών. Το 1905 δημοσίευσε την πρώτη συλλογή φασμάτων απορρόφησης 131 ενώσεων. Σήμερα, έναν αιώνα μετά τις εργασίες του Colbentz, η βασική θεωρία της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι πλήρως κατανοητή. Από το 1905 και μετά οι χημικοί που ασχολούνται με θέματα οργανικής χημείας, θεωρούν την υπέρυθρη φασματοσκοπία σαν μια μέθοδο ταυτοποίησης των ενώσεων και η χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου για την ποσοτική ανάλυση των οργανικών ενώσεων. (29)

Μέχρι να διαδοθεί η χρήση των φασματόμετρων FTIR, υπήρξαν τρεις γενιές φασματόμετρων IR :

1. Το φασματόμετρο IR πρώτης γενιάς εφευρέθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1950. Χρησιμοποιούν σύστημα οπτικού διαχωρισμού πρίσματος. Τα πρίσματα είναι κατασκευασμένα από NaCl. Η απαίτηση για την περιεκτικότητα του δείγματος σε νερό και το μέγεθος των σωματιδίων είναι εξαιρετικά αυστηρή. Επιπλέον, το εύρος σάρωσης είναι στενό και η επαναληψιμότητα είναι αρκετά χαμηλή. Ως αποτέλεσμα, το φασματόμετρο IR πρώτης γενιάς δεν χρησιμοποιείται πλέον.
2. Το φασματόμετρο IR δεύτερης γενιάς παρουσιάστηκε στον κόσμο τη δεκαετία του 1960. Χρησιμοποιεί πλέγματα ως μονοχρωμάτορα. Οι επιδόσεις του φασματόμετρου IR δεύτερης γενιάς είναι πολύ καλύτερες σε σύγκριση με τα φασματόμετρα IR πρώτης γενιάς, αλλά εξακολουθούν να υπάρχουν αρκετές αδυναμίες, όπως η χαμηλή ευαισθησία, η χαμηλή ταχύτητα σάρωσης και η χαμηλή ακρίβεια μήκους κύματος, οι οποίες το κατέστησαν ξεπερασμένο μετά την εφεύρεση του φασματόμετρου IR τρίτης γενιάς.
3. Η εφεύρεση του φασματόμετρου υπέρυθρης ακτινοβολίας τρίτης γενιάς, του φασματόμετρου υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier, σηματοδότησε την εκθρόνιση του μονοχρωμάτορα και την

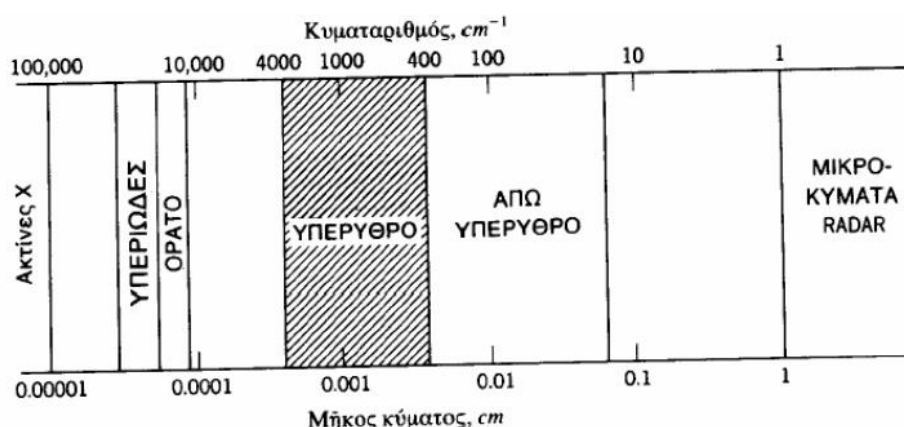
άνθηση του συμβολόμετρου. Με την αντικατάσταση αυτή, τα φασματόμετρα IR έγιναν εξαιρετικά ισχυρά. (30)

Α΄.1.3 Θεωρία υπέρυθρου

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρων είναι μία εύκολη πειραματική τεχνική που προσδιορίζει τις δομές των μορίων. Δίνει πληροφορίες για τον σκελετό των υδρογονανθράκων και τις χαρακτηριστικές ομάδες που απαντώνται στο δείγμα. Όταν τα μόρια των ενώσεων έρθουν σε επαφή με ακτινοβολία που ανήκει στο μήκος κύματος του υπέρυθρου φάσματος, τότε το μόριο απορροφά ένα μέρος της ακτινοβολίας και της ενέργειας που αυτή φέρει προκαλώντας αλλαγή της διπολικής ροπής του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία διεργάσεων μεταξύ των ενεργειακών σταθμών του μορίου. Οι διεγέρσεις αυτές περιλαμβάνουν δονήσεις και περιστροφές των δεσμών των ατόμων του μορίου. Για να μπορούν τα μόρια του δείγματος να απορροφήσουν την υπέρυθρη ακτινοβολία, θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού. Οι συχνότητες, με τις οποίες δονούνται τα άτομα στο μόριο, εξαρτώνται από τα μοριακά βάρη, τον τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ $0,75\mu\text{m}$ έως $1000\mu\text{m}$ ή σε κυματαριθμούς είναι 13300cm^{-1} - 10cm^{-1} και διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- i. Το **εγγύς υπέρυθρο** (NIR, Near Infrared Spectroscopy) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ $0,75\mu\text{m}$ έως $2,5\mu\text{m}$ και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 13.300 - 4.000 cm^{-1} .
 - ii. Το **μέσο υπέρυθρο** (MIR, Mid-Infrared Spectroscopy) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ $2,5\mu\text{m}$ έως $25\mu\text{m}$ και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4.000 - 400 cm^{-1} .
 - iii. Το **άπω υπέρυθρο** (FIR, Far Infrared Spectroscopy) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ $25\mu\text{m}$ έως $1000\mu\text{m}$ και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 400 - 10 cm^{-1} .
- (31,32)

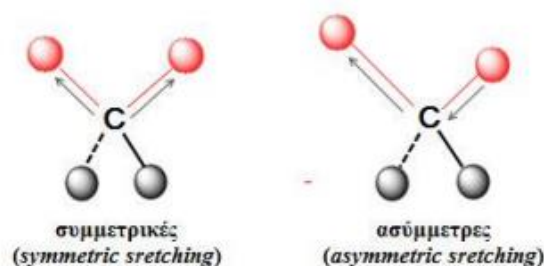


Εικόνα 21: Υπέρυθρη περιοχή στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Α'.1.4 Είδη δονήσεων

Στα μόρια παρατηρούνται οι ακόλουθοι τύποι δομήσεων:

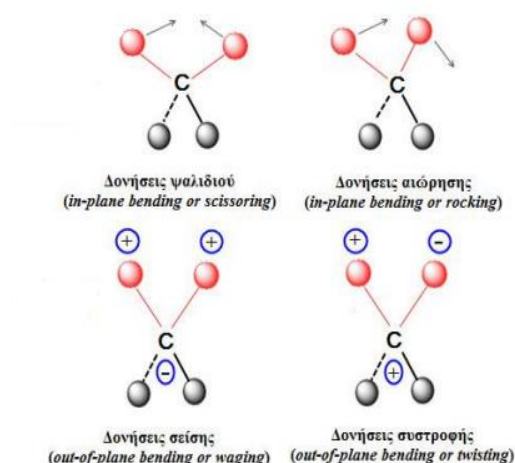
- **Δονήσεις τάσης** (Stretching Vibrations) οι οποίες παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Οι δονήσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μεμονωμένες, όπως συμβαίνει στον δεσμό O – H είτε συζευγμένες, όπως για παράδειγμα η ομάδα του μεθυλενίου. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε συμμετρικές (Symmetric Stretching) και ασύμμετρες (Asymmetric Stretching). Οι δονήσεις αυτές συμβολίζονται με “ν” ακολουθούμενο από την χημική ομάδα σε παρένθεση και απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια από τις δονήσεις κάμψης.



Εικόνα 22: Συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης

➤ **Δονήσεις κάμψης** (Bending Vibrations) οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Συμβολίζονται γενικά με “δ” για όσες συμβαίνουν στο επίπεδο και με “γ” για όσες συμβαίνουν εκτός επιπέδου. Διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους:

- **Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης** (Scissoring or Deformation Vibrations) οι οποίες παράγονται όταν δύο άτομα που είναι συνδεδεμένα με ένα κεντρικό άτομο κινούνται εμπρός πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in-plane) και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση. Στις δονήσεις αυτές δίνουμε το σύμβολο “s”.
- **Δονήσεις αιώρησης** (Rocking Vibrations) οι οποίες συμβαίνουν όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εμπρός και πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in-plane) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς. Στις δονήσεις αυτές δίνουμε το σύμβολο “r”.
- **Δονήσεις σείσης** (Wagging Vibrations) οι οποίες παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out-of-plane) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς. Στις δονήσεις αυτές δίνουμε το σύμβολο “w”.
- **Δονήσεις συστροφής** (Twisting Vibrations) οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν μία δομική μονάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από τον δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out-of-plane). Στις δονήσεις αυτές δίνουμε το σύμβολο “t”.



Εικόνα 23: Δονήσεις ψαλιδιού, αιώρησης, σείσης και συστροφής

Για τα πετρελαϊκά προϊόντα, οι πιο συνηθισμένες χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων που συναντώνται παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, μαζί με τις περιοχές του υπέρυθρου φάσματος στις οποίες απορροφούν.

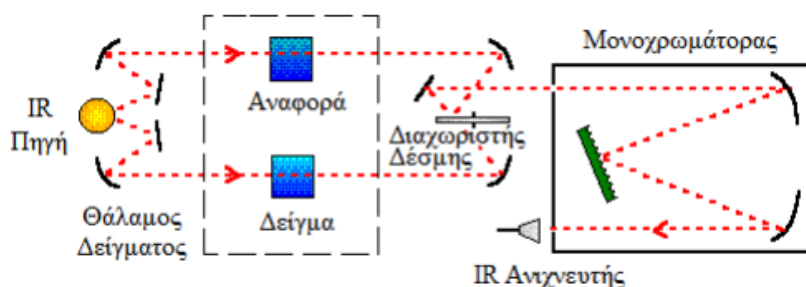
Ομάδα συστατικών	Περιοχή υπέρυθρου φάσματος
Ναφθένια	1650 - 1740
Ολεφίνες	1620, 1630, 2110
Αρωματικά	140 - 1153, 1142 - 1143, 1148, 1143 - 1152, 1695, 1685, 1143
Παραφίνες και Ισοπαραφίνες	840 - 970, 1200, 1150 - 1250, 1320 - 1550, 1600 - 1850, 1940 - 2150, 1143 - 1211, 1152, 1190(μεθύλιο), 1361 και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

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων(1)

Α'.1.5 Φασματόμετρα IR διασποράς

Για να γίνει κατανοητή η ισχύς και η χρησιμότητα του φασματόμετρου FTIR, είναι απαραίτητες κάποιες βασικές πληροφορίες για το φασματόμετρο IR διασποράς. Τα βασικά στοιχεία ενός φασματόμετρου διασποράς IR περιλαμβάνουν μια πηγή ακτινοβολίας, έναν μονοχρωμάτορα και έναν ανιχνευτή. Η αρχή λειτουργίας ενός

κλασικού φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά ως εξής: Η υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή διαχωρίζεται, αφού υποστεί ανάκλαση από ένα σύστημα επίπεδων κάτοπτρων σε δύο δέσμες όπου η μία διέρχεται μέσω του συστήματος αναφοράς (τυφλό) και η άλλη διέρχεται από το δείγμα. Οι δύο δέσμες ανακλώνται από ένα σύστημα περιστρεφόμενων κάτοπτρων το οποίο εναλλάσσεται προκαλώντας την περιοδική διέλευση της δέσμης μέσω του δείγματος και της δέσμης αναφοράς, για να προσπέσει τελικά στον μονοχρωμάτορα. Ένας συνδυασμός πρισμάτων ή πλεγμάτων με μηχανισμούς μεταβλητών σχισμών, κατόπτρων και φίλτρων αποτελούν το σύστημα διασποράς. Οι στενότερες σχισμές δίνουν καλύτερη ανάλυση, ενώ οι ευρύτερες σχισμές επιτρέπουν σε περισσότερο φως να φτάσει στον ανιχνευτή και παρέχουν καλύτερη ευαισθησία του συστήματος. Ο μονοχρωμάτορας αναλύει την ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Από την ανάλυση αυτή φαίνεται σε ποια μήκη κύματος υπάρχει εξασθένιση της ακτινοβολίας. Αυτό σημαίνει ότι σε εκείνα τα μήκη κύματος απορροφάται ακτινοβολία από συγκεκριμένες ομάδες ατόμων που αποτελούν τα μόρια του δείγματος. Καθώς οι δέσμες εναλλάσσονται, το κάτοπτρο περιστρέφεται αργά και διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας καταλήγουν στον ανιχνευτή, ο οποίος μετατρέπει την ενέργεια της IR ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα καταγράφοντας το φάσμα.(31) Τα φασματόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιούν την διπλή δέσμη μηδενισμού, γιατί με τον τρόπο αυτό μειώνεται η παρεμποδιστική δράση της υγρασίας και του CO₂ της ατμόσφαιρας.(12)



Εικόνα 24: Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου διασποράς

Ένα φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου αποτελείται από τις ακόλουθες μονάδες:

- **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 πυρακτώσεως Nernst αποτελείται από οξείδια σπάνιων γαιών ($ZrO_2+Y_2O_3$), σε σχήμα κοίλης ράβδου, που θερμαίνεται ηλεκτρικά στους 1500°C-2000°C, ενώ 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.

- **Μονοχρωμάτορες**

Ο μονοχρωμάτορας διαχωρίζει το φως στα επιμέρους μήκη κύματος και επιλέγει ένα μικρό εύρος μηκών κύματος τα οποία αφήνει να περάσουν προς το δείγμα ή τον ανιχνευτή. Αποτελείται από τις σχισμές εισόδου και εξόδου, τα κάτοπτρα και ένα φράγμα περίθλασης για την σκέδαση του φωτός. Τα παλαιότερα όργανα χρησιμοποιούσαν πρίσματα αντί για φράγματα περίθλασης. Οι μονοχρωμάτορες, είναι κατασκευασμένοι από υλικά περατά στην υπέρυθρη ακτινοβολία, όπως NaCl ή CsBr.

- **Κυψελίδες**

Χρησιμοποιούνται ειδικά παράθυρα-κυψελίδες από κρυσταλλικά υλικά, τα οποία είναι περατά από την υπέρυθρη ακτινοβολία όπως NaCl ή KBr. Στην συγκεκριμένη εργασία γίνεται χρήση του κελιού ATR (Attenuated Total Reflectance).

- **Ανιχνευτές**

Ανιχνευτής είναι η συσκευή, η οποία μετατρέπει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα, έτσι ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία και η αναπαράσταση του σήματος. Οι ανιχνευτές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι θερμοζεύγη, φωταγωγικά κύτταρα, βολόμετρα ή Thermistors και αερικά κύτταρα Golay.

- **Καταγραφικό σύστημα**

Το καταγραφικό σύστημα αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, με κατάλληλο λογισμικό, για να καταγράφει το σήμα που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή και να το καταχωρεί σε αρχεία για περαιτέρω επεξεργασία.

A'.1.6 Φασματοφωτόμετρα FT-IR

Τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου FTIR ανήκουν στην κατηγορία των φασματοφωτομέτρων που δεν έχουν μονοχρωμάτορα, αλλά χρησιμοποιούν τον μετασχηματισμό Fourier για την δημιουργία του φάσματος. Η ανάλυση Fourier είναι μια διαδικασία κατά την οποία μια καμπύλη αναλύεται σε άθροισμα ημιτονοειδών και συνημιτονοειδών όρων που ονομάζονται σειρές Fourier. Ένα φασματόμετρο FTIR αποτελείται από την πηγή, το συμβολόμετρο, τον εισαγωγέα του δείγματος, τον ανιχνευτή, τον ενισχυτή, τον μετατροπέα A/D και τον υπολογιστή. Η πηγή παράγει ακτινοβολία η οποία περνάει από το δείγμα μέσω του συμβολόμετρου και φτάνει στον ανιχνευτή. Στη συνέχεια, το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό από τον ενισχυτή και τον μετατροπέα. Τελικά, το σήμα μεταφέρεται σε υπολογιστή στον οποίο πραγματοποιείται μετασχηματισμός Fourier. Η κύρια διαφορά με το φασματόμετρο διασποράς είναι η προσθήκη του συμβολόμετρου Michelson.

A'.1.7 Συμβολόμετρο Michelson

Ο πυρήνας ενός φασματοφωτόμετρου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier είναι το συμβολόμετρο Michelson. Περιέχει έναν διαχωριστή δέσμης που αφήνει να περάσει ένα μέρος του φωτός και ανακλά το υπόλοιπο, έτσι ώστε οι διαδρομές των δύο ακτίνων να είναι διαφορετικές αλλά η ένταση ίση. Η διάταξη αποτελείται από δύο κάθετα κάτοπτρα, ένα σταθερό και ένα κινητό. Όταν το φώς προσπίπτει στον διαμοιραστή ένα μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται στο σταθερό κάτοπτρο και το άλλο μέρος διαδίδεται στο κινητό κάτοπτρο. Οι ανακλώμενες δέσμες των κατόπτρων κατευθύνονται στον διαμοιραστή όπου συμβάλουν. Μετά την συμβολή, η ακτινοβολία περνάει από το δείγμα και καταλήγει στον ανιχνευτή.

Εάν οι αποστάσεις που διανύουν οι δύο δέσμες είναι ίδιες, πράγμα που σημαίνει ότι και οι αποστάσεις μεταξύ των δύο κατόπτρων και του διαμοιραστή είναι ίδια, η

κατάσταση ορίζεται ως μηδενική διαφορά διαδρομής (Zero Path Difference-ZPD). Αν το κινητό κάτοπτρο απομακρυνθεί από τον διαμοιραστή, η φωτεινή δέσμη που προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο θα διανύσει μεγαλύτερη απόσταση από τη φωτεινή δέσμη που προσπίπτει στο ακίνητο κάτοπτρο. Η απόσταση κατά την οποία το κινητό κάτοπτρο απομακρύνεται από το ZPD ορίζεται ως μετατόπιση του κατόπτρου και ορίζεται με Δ . Είναι προφανές ότι η επιπλέον απόσταση που διανύει το φως που προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο είναι 2Δ . Η επιπλέον απόσταση ορίζεται ως διαφορά οπτικής διαδρομής (Optical Path Difference-OPD) και παριστάνεται με το δ :

$$\delta = 2 * \Delta$$

Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι όταν η OPD είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ , εμφανίζεται ενισχυτική παρεμβολή. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται σήμα μέγιστης έντασης από τον ανιχνευτή. Η κατάσταση αυτή μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\delta = n * \lambda, \quad \text{με } n=0,1,2,3\dots$$

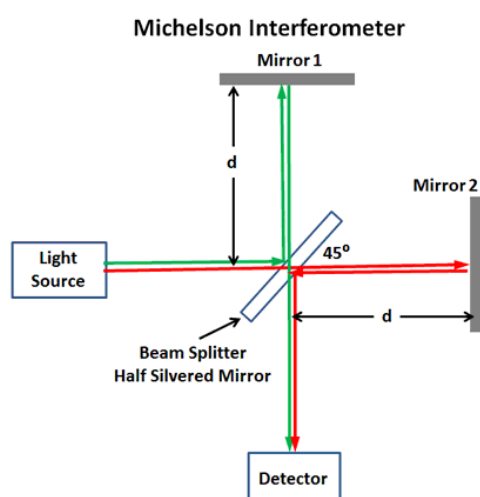
Αντίθετα, όταν το OPD είναι το μισό ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ ή στο μισό ακέραιο του μήκους κύματος προσθέτει πολλαπλάσια του μήκους κύματος εμφανίζεται καταστροφική συμβολή. Συνεπώς, ο ανιχνευτής παρατηρεί ένα σήμα ελάχιστης έντασης. Η κατάσταση αυτή μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right) * \lambda, \quad \text{με } n=0,1,2,3\dots$$

Αυτές οι δύο καταστάσεις είναι οι δύο ακραίες καταστάσεις. Εάν η OPD δεν είναι ούτε n -πλάσια του μήκους κύματος, ούτε $(n+1/2)$ -πλάσια του μήκους κύματος, η συμβολή θα πρέπει να είναι μεταξύ ενισχυτικής και καταστροφικής. Έτσι, η ένταση του σήματος θα πρέπει να είναι μεταξύ μέγιστου και ελάχιστου.

Δεδομένου ότι το κάτοπτρο κινείται μπρος-πίσω, η ένταση του σήματος αυξάνεται και μειώνεται, γεγονός που δημιουργεί ένα συνημιτονοειδές κύμα. Το διάγραμμα που δημιουργείται ορίζεται ως συμβολογράφημα. Όταν συχνότητες της

ακτινοβολίας συμπίπτουν με συχνότητες συγκεκριμένων τρόπων δόνησης ή περιστροφής μορίων του δείγματος, τότε απορροφούνται τα αντίστοιχα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και εμφανίζονται κορυφές στο φάσμα που λαμβάνεται. (33,34,35)



Εικόνα 25: Συμβολόμετρο Michelson

A'.1.8 Μετασχηματισμός Fourier του συμβολογραφήματος σε φάσμα

Το συμβολογράφημα είναι μια συνάρτηση του χρόνου και οι τιμές που εξάγονται από αυτή τη συνάρτηση αποτελούν το πεδίο του χρόνου. Το πεδίο του χρόνου μετασχηματίζεται κατά Fourier για να προκύψει ένα πεδίο συχνοτήτων, το οποίο αποκωδικοποιείται για να παραχθεί ένα φάσμα.(33)

A'.1.9 Πλεονεκτήματα φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier

Τα φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier σε σχέση με τα όργανα διασποράς, παρέχουν αυξημένο λόγο σήματος προς θόρυβο σε συγκεκριμένη διακριτική ικανότητα. Αυτό γίνεται κυρίως γιατί τα φασματόμετρα αυτά χρησιμοποιούν την ενέργεια όλου του φάσματος, αντί να αναλύουν μια σειρά από μικρές ταινίες οι οποίες είναι διαθέσιμες από τον μονοχρωμάτορα. Επιπλέον, έχουν μεγαλύτερη ακρίβεια στην συχνότητα, αυξημένη ταχύτητα και βελτιωμένη δυνατότητα

χειρισμού δεδομένων. Η ακριβής αναπαραγωγή του μήκους κύματος από το ένα φάσμα στο άλλο επιτρέπει στα όργανα αυτά να κάνουν χρήση του μέσου όρου του σήματος πολλών σαρώσεων για να αυξήσουν ακόμα περισσότερο τον λόγο σήματος προς θόρυβο. Ωστόσο, τα φασματομέτρα μετασχηματισμού Fourier δεν είναι τόσο ακριβή για μετρήσεις διαπερατότητας όσο τα όργανα διασποράς. (35)

Α΄.1.10 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR)

Μία από τις σημαντικότερες τεχνικές ανάκλασης που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται ευρέως από τα φασματοφωτόμετρα FTIR κυρίως για επιφανειακές αναλύσεις είναι η τεχνική της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR). Η λειτουργία της τεχνικής ATR βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης (Total Internal Reflection) κατά την οποία μία δέσμη ακτινοβολίας εισάγεται από ένα μέσο υψηλής πυκνότητας (με υψηλότερο δείκτη διάθλασης, n_1) σε ένα μέσο χαμηλότερης πυκνότητας (με χαμηλότερο δείκτη διάθλασης, n_2). Το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ανακλάται αυξάνεται όσο μεγαλώνει η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. Όταν η γωνία πρόσπτωσης θ είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία θ_c όλες οι προσπίπτουσες ακτινοβολίες ανακλώνται πλήρως στη διεπιφάνεια των δύο μέσων και συμβαίνει ολική εσωτερική ανάκλαση.

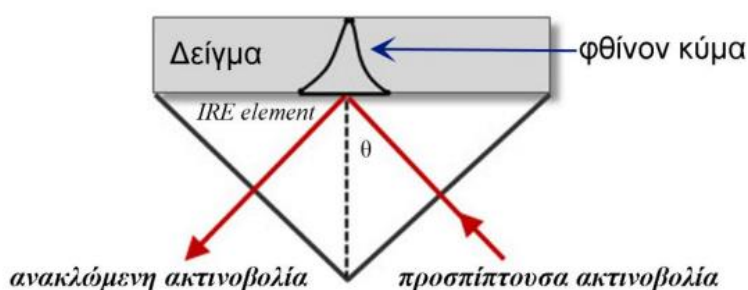
$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Στα ATR εξαρτήματα ως στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης (Internal Reflection Element-IRE) χρησιμοποιείται ένας διαφανής κρύσταλλος με υψηλό δείκτη διάθλασης πάνω στον οποίο τοποθετείται το δείγμα. Η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας προσπίπτει στον κρύσταλλο συνήθως υπό γωνία 45° και υπόκειται σε πολλαπλές ολικές ανακλάσεις εντός του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα να διέρχεται από το δείγμα πολλές φορές, από το οποίο και απορροφάται. Με αυτόν τον τρόπο, η ακτινοβολία που διέρχεται μέσα στο δείγμα δεν έχει μεγάλη απώλεια ενέργειας και οι πολλαπλές ολικές ανακλάσεις αυξάνουν την αναλογία του σήματος προς το θόρυβο, ώστε το σήμα να είναι πιο έντονο σε σχέση με αυτό της FTIR. Η εσωτερική ολική ανάκλαση της ακτινοβολίας στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο μέσων με

διαφορετικούς δείκτες διάθλασης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φθίνοντος κύματος (Evanescent Wave), το οποίο διεισδύει κι εκτείνεται στο μέσο με τον χαμηλότερο δείκτη διάθλασης (δείγμα) και εξασθενεί (Attenuates) στις περιοχές του υπέρυθρου ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια.

Σημαντική παράμετρος είναι το βάθος διείσδυσης (Depth of Penetration) της υπέρυθρης ακτινοβολίας στο δείγμα, που είναι η απόσταση διεπιφάνειας κρυστάλλου-δείγματος, στην οποία η ένταση του φθίνοντος κύματος πέφτει στο $1/e$ της αρχικής του τιμής στην επιφάνεια. Το βάθος διείσδυσης d_p αποτελεί συνάρτηση του μήκους κύματος λ , του δείκτη διάθλασης του κρυστάλλου n_1 , του δείκτη διάθλασης του δείγματος n_2 και της γωνίας πρόσπτωσης της ακτινοβολίας ως προς την κάθετο στην επιφάνεια του κρυστάλλου θ , και παίρνει τιμές της τάξης των μερικών μm (συνήθως μέχρι $10 \mu\text{m}$). Υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

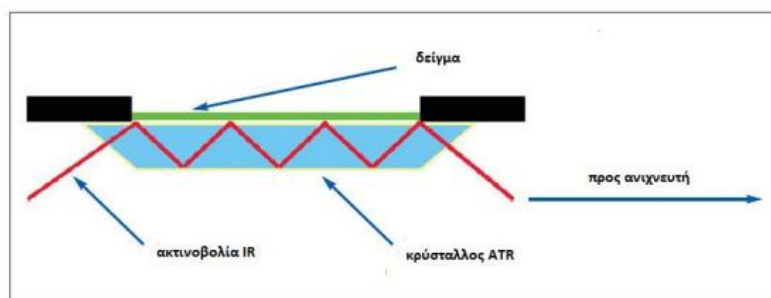
$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$



Εικόνα 26: Διείσδυση φθίνοντος κύματος στο δείγμα

Για να ληφθούν φάσματα υψηλής ποιότητας, θα πρέπει να υπάρχει πολύ καλή επαφή ανάμεσα στο δείγμα και στον κρύσταλλο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ειδικού εξοπλισμού που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο και με την επιλογή κρυστάλλου που έχει μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης από εκείνο του δείγματος, ώστε η ακτινοβολία να υπόκειται σε πολλαπλές ολικές ανακλάσεις.

Οι ATR κρύσταλλοι, κατασκευάζονται από υλικά που έχουν πολύ υψηλό δείκτη διάθλασης και χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο συχνά στους ATR κρυστάλλους είναι το διαμάντι, ο σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe), το γερμάνιο (Ge) και το ιωδιούχο θάλλιο / βρομιούχο θάλλιο ($\text{TiI}_2/\text{TiBr}_2$). Το μήκος του κρυστάλλου καθορίζει την ευαισθησία της τεχνικής. Για μια δεδομένη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας, η αύξηση του λόγου του μήκους προς το πάχος παρέχει μεγαλύτερο αριθμό ανακλάσεων. (34,36)



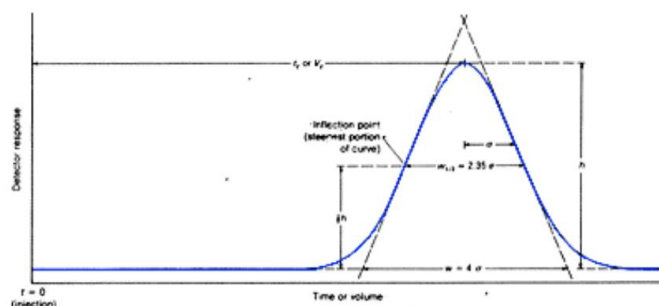
Εικόνα 27: Το σύστημα των πολλαπλών ολικών ανακλάσεων στον κρύσταλλο ATR-FTIR

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β'

Β.1 Υγρή χρωματογραφία

Β'.1.1 Χρωματογράφημα

Σε μια χρωματογραφική ανάλυση η διάταξη του ανιχνευτή παρακολουθεί τη σύσταση της κινητής φάσης καθώς εξέρχεται από την χρωματογραφική στήλη. Ο ανιχνευτής παρουσιάζει ευαισθησία σε κάποια εύκολα μετρήσιμη ιδιότητα των συστατικών του μίγματος και έχει τιμές για τα προς ανάλυση συστατικά διαφορετικές από εκείνες της κινούμενης φάσης. Όταν εκλούεται μόνο κινητή φάση το σήμα του ανιχνευτή εμφανίζεται σε μηδενική τιμή. Με την εμφάνιση κάποιου συστατικού το σήμα αλλάζει και δημιουργείται μία κορυφή (peak). Η καμπύλη αυτή μας δείχνει το προφίλ έκλουσης του συστατικού η οποία έχει μορφή κανονικής Gaussian κατανομής, δεδομένου ότι ανάλογης μορφής είναι και η κατανομή του πληθυσμού των μορίων στο μέτωπο κίνησής τους μέσα στην στήλη. Το διάγραμμα του προφίλ έκλουσης των συστατικών ενός μίγματος συναρτήσει του χρόνου ονομάζεται χρωματογράφημα.(1)



Εικόνα 28: Χρωματογραφική κορυφή(1)

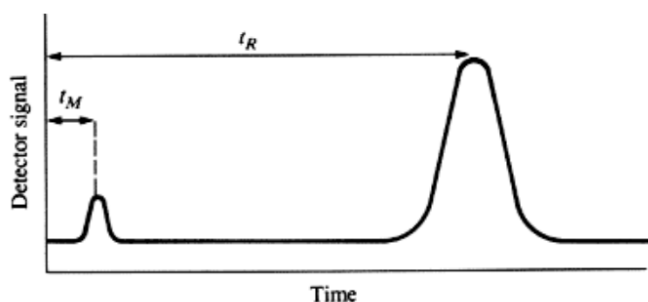
Β'.1.2 Χρόνος συγκράτησης

Η ταχύτητα των συστατικών ενός μίγματος μέσα σε μία χρωματογραφική στήλη καθορίζεται από :

- Τη γραμμική ταχύτητα της κινητής φάσης
- Τον λόγο του όγκου της στατικής φάσης προς τον όγκο της κινητής

- Τον Συντελεστή κατανομής

Σε ένα χρωματογραφικό σύστημα, κάθε συστατικό κινείται με την δική του χαρακτηριστική ταχύτητα και εξέρχεται από την χρωματογραφική στήλη σε ένα χαρακτηριστικό χρόνο, ο οποίος ονομάζεται χρόνος συγκράτησης ή έκλουσης (Retention Time) t_R . Ο χρόνος αυτός χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση του συστατικού. Ο χρόνος συγκράτησης ενός συστατικού το οποίο δεν αλληλεπιδρά με την στατική φάση ονομάζεται νεκρός χρόνος (t_M) και ισούται με τον χρόνο κίνησης της κινητής φάσης μέσα στην στήλη.(1)



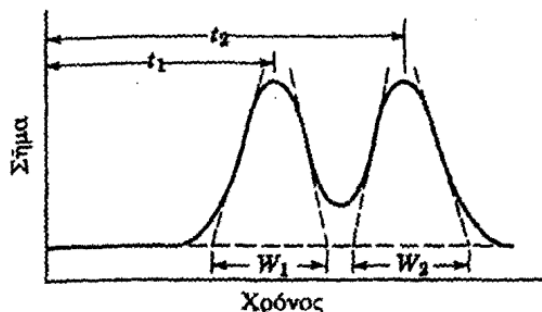
Εικόνα 29: Χρωματογραφικός χρόνος συγκράτησης συστατικού

Β'.1.3 Διαχωριστική ικανότητα (Resolution)

Η διαχωριστική ικανότητα είναι το κυριότερο μέγεθος χαρακτηρισμού μίας χρωματογραφικής στήλης και της δίνει τη δυνατότητα να διαχωρίζει συστατικά με παρόμοια χημικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Αυτό είναι ιδιαίτερα κρίσιμο στις αναλύσεις δειγμάτων από οργανικά ορυκτά καύσιμα, λόγω της ύπαρξης μεγάλου αριθμού των συστατικών σε αυτά αλλά και της χημικής τους συγγένειας. Η διαχωριστική ικανότητα προσδιορίζεται συνήθως για ένα ζεύγος συστατικών του μίγματος, ο διαχωρισμός του οποίου είναι ιδιαίτερα δύσκολος (Critical Pair). Ποσοτικά για τις χρωματογραφικές κορυφές η διαχωριστική ικανότητα ορίζεται ως:

$$R = \frac{2 * (t_2 - t_1)}{W_1 + W_2}$$

Το ζητούμενο σε μία ανάλυση είναι η εξασφάλιση του διαχωρισμού γραμμής βάσης (Baseline Separation) η οποία αντιστοιχεί σε διαχωριστική ικανότητα μεγαλύτερη του 1.5.(1)



Εικόνα 30: Προσδιορισμός διαχωριστικής ικανότητας

Β'.1.4 Ποιοτική και ποσοτική χρωματογραφική ανάλυση

Η ποιοτική ανάλυση έχει στόχο τον προσδιορισμό των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα μίγμα και βασίζεται στους χρόνους συγκράτησής τους, δεδομένου ότι υπό τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες ο χρόνος αυτός είναι χαρακτηριστικός για ένα συστατικό. Οι χρόνοι συγκράτησης προσδιορίζονται πειραματικά, με την βοήθεια πρότυπων ενώσεων. Ίδιους χρόνους συγκράτησης μπορούν να εμφανίσουν περισσότερα του ενός συστατικά. Πρέπει να επισημανθεί ότι η εμφάνιση χρωματογραφικής κορυφής σε κάποιο χρόνο που αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο συστατικό δεν αποτελεί μονοσήμαντη απόδειξη της ύπαρξης του στο αναλυόμενο μίγμα. Τα δείγματα των ορυκτών καυσίμων λόγω της πληθώρας των συστατικών που περιέχουν οδηγούνται σε κοντινούς χρόνους συγκράτησης και η ταυτοποίηση με μοναδικό κριτήριο το χρόνο συγκράτησης είναι αδύνατη. Λύση στο πρόβλημα αυτό δίνει η χρήση ανιχνευτών ικανών να προσδιορίζουν την ταυτότητα των εκλυόμενων συστατικών, όπως ο φασματογράφος μάζας και το υπέρυθρο και υπεριώδες φασματοφωτόμετρο. Ειδικά ο φασματογράφος μάζας συνδεδεμένος με αέριο χρωματογράφο έχει καθιερωθεί ως το αναλυτικό σύστημα για την ποιοτική ανάλυση σύνθετων μιγμάτων.

Η ποσοτική ανάλυση έχει στόχο τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των συστατικών στο μίγμα και βασίζεται στην αναλογία του εμβαδού της κορυφής με

την συγκέντρωση ή την μάζα των αναλυόμενων συστατικών. Ο λόγος της συγκέντρωσης (ή μάζας) προς το εμβαδόν ονομάζεται συντελεστής απόκρισης (Response Factor) και προσδιορίζεται πειραματικά με αναλύσεις δειγμάτων γνωστής σύστασης.(1)

B'.1.5 Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC)

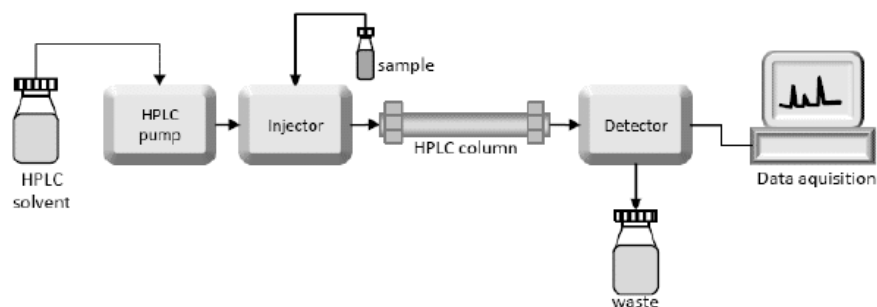
Η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '70 και η γρήγορη ανάπτυξή της οφείλεται στην εμφάνιση χρωματογραφικών στηλών με υψηλή δυνατότητα διαχωρισμού και στην δημιουργία on-line ανιχνευτών. Εφαρμόζεται στην ανάλυση ορυκτών καυσίμων, λόγω της ευκολίας της να αναλύει μίγματα με ψηλά μοριακά βάρη που ήταν αδύνατο να μελετηθούν με αέρια χρωματογραφία.

Ένα σύστημα HPLC περιλαμβάνει μία αντλία, ένα σύστημα εισαγωγής, χρωματογραφική στήλη, ανιχνευτή και το σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων. Οι στήλες περιέχουν πόρους με διάμετρο μερικά μm , επομένως η αντλία πρέπει να έχει την δυνατότητα να “κινεί” την κινητή φάση υπό υψηλή πίεση που φθάνει τα 300 bar. Επίσης η ροή πρέπει να είναι σταθερή ανεξάρτητα από την πίεση που αναπτύσσεται, ώστε να μην επηρεάζεται η διαχωριστική ικανότητα της στήλης και οι χρόνοι συγκράτησης των συστατικών. Το δείγμα εισάγεται μέσω βαλβίδας εισαγωγής που είναι συνδεδεμένη με βρόγχο (loop) γνωστού όγκου. Ο διαχωρισμός των συστατικών στην HPLC στηρίζεται στην αλληλεπίδραση τους με το υλικό πλήρωσης της στήλης. Αποτελεί δηλαδή μια δυναμική διεργασία προσρόφησης. Τα μόρια των συστατικών του μίγματος “συναγωνίζονται” με τα μόρια της κινητής φάσης και μεταξύ τους για μία θέση στην επιφάνεια της στατικής φάσης. Όσο ισχυρότερη είναι η τάση προσρόφησης τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο χρόνος παραμονής στην στήλη για το συγκεκριμένο συστατικό, με συνέπεια τον διαχωρισμό του από τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος. Οι συνηθέστερες κινητές φάσεις HPLC που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση ορυκτών καυσίμων είναι οργανικοί διαλύτες μικρής ή μεσαίας πολικότητας, όπως αλκάνια, χλωροφόρμιο, τετραυδροφουράνιο και μίγματα τους. Η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται από το είδος του δείγματος και από το είδος της στατικής φάσης. Η στατική φάση

αποτελείται από μικρά πορώδη σωματίδια με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Τυπικά χαρακτηριστικά του υλικού πλήρωσης των στηλών είναι:

- Διάμετρος πόρων 3 -10 μm
- Στενή κατανομή μεγέθους
- Ειδική επιφάνεια 50 - 250 m^2/g .

Το υλικό που καλύπτει την στατική φάση και το οποίο εξασφαλίζει τον διαχωρισμό επιλέγεται σε σχέση με την χημεία των μιγμάτων που αναλύονται. Για μίγματα προερχόμενα από ορυκτά καύσιμα είναι συνήθως πολυμερή που περιέχουν $-\text{OH}$ και $-\text{NH}_2$.(1)



Εικόνα 31: Διάταξη υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC)

B'.1.6 Ανιχνευτές υγρής χρωματογραφίας

Στην ανάλυση μιγμάτων υδρογονανθράκων με HPLC χρησιμοποιείται ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης και ο ανιχνευτής υπεριώδους. Σπανιότερα γίνεται χρήση του ανιχνευτή υπερύθρου, φασματογράφου μάζας και ανιχνευτή διάχυσης φωτεινής δέσμης (Light Scattering).

B'.1.7 Διαφορικός ανιχνευτής δείκτης διάθλασης (Differential Refractive Index Detector)

Ο ανιχνευτής αυτός χρησιμοποιείται περισσότερο για την ανάλυση ορυκτών καυσίμων. Η μέτρηση βασίζεται στην διαφορά του δείκτη διάθλασης του εκλούσματος της στήλης και της κινητής φάσης. Κατά την διαδικασία της ανίχνευσης, ανιχνεύονται όλες οι ενώσεις εκτός από αυτές που έχουν τον ίδιο

δείκτη διάθλασης με την κινούμενη φάση. Ωστόσο, ο ανιχνευτής υστερεί κατά την χρήση του σε βαθμωτή έκλυση, έχει μικρή ευαισθησία και επηρεάζεται από τις αλλαγές θερμοκρασίας. Οι διαφορετικοί δείκτες διάθλασης των συστατικών που υπάρχουν στα ορυκτά καύσιμα, κάνει δύσκολο τον ποσοτικό προσδιορισμό, καθώς δεν μπορεί να γίνει με βάση τα εμβαδά των κορυφών στο σήμα του RI. Επομένως απαιτείται βαθμονόμηση της σχέσης ανάμεσα στην ποσότητα του συστατικού και το εμβαδόν της κορυφής του στο σήμα του RI.

B'.1.8 Ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (UV-Visible Detector)

Η αρχή λειτουργία του βασίζεται στην αλληλοεπίδραση των μορίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ηλεκτρομαγνητική δέσμη που διέρχεται από ένα κελί προκαλεί μεταβολές στην ένταση των συστατικών. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των συστατικών στο μίγμα και του μήκους της οπτικής διαδρομής. Το μέγεθός της εξαρτάται από το μήκος κύματος και τη δομή των μορίων. Η περιοχή 200-550 nm συνήθως χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις οργανικών μιγμάτων με HPLC. Στις αναλύσεις του πετρελαίου και των εκχυλισμάτων από ορυκτά καύσιμα ο ανιχνευτής UV-Vis χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό των αρωματικών, των ακόρεστων υδρογονανθράκων και των ετεροσυστατικών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Πασαδάκης Νικόλαος : Ορυκτά Καύσιμα, Πολυτεχνείο Κρήτης (2010)
- 2) <https://www.chevron.com>
- 3) Αναστασία Παλιγγίνη: <<Σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές ελέγχου καυσίμων ναυτιλίας, στο πλαίσιο της εφαρμογής της συνθήκης MARPOL Annex VI>>, (Διπλωματική Εργασία), Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2019)
- 4) <https://el.wikipedia.org/wiki/πετρέλαιο>
- 5) Δημήτριος Λάντζος: <<Συστήματα και μέθοδοι αποθείωσης του πετρελαίου>>, (Διπλωματική Εργασία), Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Βόλος , 2019
- 6) MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: Εκπαιδευτικά Εγχειρίδια Τόμος 2ος Παραγωγή Καυσίμων
- 7) https://el.wikipedia.org/wiki/κλασματική_απόσταξη
- 8) <http://www.catalysis.gr/engineering/crudeOilRefining.html>
- 9) [https://el.wikipedia.org/wiki/Πυρόλυση_\(χημεία\)](https://el.wikipedia.org/wiki/Πυρόλυση_(χημεία))
- 10) MOTOR OIL(ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: Περιγραφή και λειτουργία μονάδας θερμικής πυρόλυσης
- 11) https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/xd/mathima/ch_12_triantafyllidis.pdf
- 12) Σουρλίγκας Σ.: «Πρόβλεψη Ιδιοτήτων του Ντήζελ με Χημειομετρική Επεξεργασία Υπέρυθρων Φασματοσκοπικών Δεδομένων» (Διπλωματική Εργασία), Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2004)
- 13) Τσόγκας Ιωάννης: <<ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ>>, Διπλωματική εργασία που υποβλήθηκε στο Τμήμα Ναυτιλιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Πειραιώς ως μέρος των απαιτήσεων για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην Ναυτιλία ,2013
- 14) <https://livebunkers.com/what-difference-between-mdo-and-mgo>
- 15) <https://www.oiltanking.com/en/news-info/glossary/details/term/marine-fuels-bunker-fuels.html>
- 16) <https://www.marquard-bahls.com/en/news-info/glossary/detail/term/marine-fuels-bunker-fuels.html>

- 17) Marine Fuel Stability and Compatibility – Issues, Tests and Management
Armelle Breneol, Marine Logistics Advisor, EAME for ExxonMobil
- 18) CIMAC Guideline-Marine fuel handling in connection to stability and compatibility By CIMAC WG7 Fuels
- 19) <https://maredu.hcg.gr/modules/document/file.php/MAK347/FUEL%20OIL%20SYSTEM.pdf>
- 20) <https://www.rsm.global/greece/news/imo-2020-i-prasini-proklisi-sti-naytilia>
- 21) <https://www.imo.org/en/MediaCentre/PressBriefings/Pages/34-IMO-2020-sulphur-limit-.aspx>
- 22) <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>
- 23) Δ. Α. ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ, “Χρήση συστημάτων Scrubber στα πλοία. Έλεγχος των τεχνικών χαρακτηριστικών λειτουργίας τους και προτάσεις για τη βελτίωσή τους,” ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ, 2019
- 24) <https://hellanicus.lib.aegean.gr/> Παπαζαχαρία Μαρία «Συνέπειες του νέου ορίου περιεκτικότητας των ναυτιλιακών καυσίμων σε θείο»
- 25) <https://www.marineinsight.com/tech/scrubber-system-on-ship/>
- 26) Ρακιτζής Ευστράτιος: <<Τεχνοοικονομική μελέτη συμμόρφωσης στον περιβαλλοντικό κανονισμό εκπομπών αέριων ρύπων «IMO sulphur cap 2020» σε δεξαμενόπλοια>>, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2020
- 27) Σταύρος Χατζηγηργόρης, Παράσχος Λιάδης, Scrubber Technologies 2017
- 28) https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy
- 29) Pecsock R., Shields D., Cairns T., McWilliam I: «Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση», Απόδοση στα Ελληνικά: Σ. Βολιώτης, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980
- 30) [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_a_n_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_a_n_FTIR_Spectrometer_Operates)
- 31) https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6175/2/01_chapter_7.pdf
- 32) <https://eclass.emt.ihu.gr/modules/document/file.php/MS-C-PETROT139/6.N.-IR.64-74.pdf>

- 33) [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_a_n_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_a_n_FTIR_Spectrometer_Operates)
- 34) Μαντέλος Κωνσταντίνος: «Προσδιορισμός και ταυτοποίηση πιγμεντών σε Μακεδονικό ταφικό μνημείο Ελληνιστικής περιόδου με την χρήση φασματοσκοπικών και μη καταστρεπτικών μεθόδων» (Διπλωματική Εργασία), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΑΘΗΝΑ 2016
- 35) https://student.cc.uoc.gr/uploadFiles/184-%CE%A7%CE%97%CE%9C-301/20Kef_483_514.pdf
- 36) https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6175/2/01_chapter_7.pdf
- 37) https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what_is_hplc.html
- 38) ASTM D7419 – 07: Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection
- 39) <https://m.naftemporiki.gr/story/1872654>, Stavros Hatzigrigoris, Advanced Engineering Services
- 40) <https://www.isalos.net/2021/07/enallaktika-kafsima-sti-naftilia-mia-syntomi-anaskopisi/>
- 41) Ανδρέας Μιλτιάδους: «Τεχνικές μηχανικής μάθησης για την συσταδοποίηση πελατών», (Διπλωματική Εργασία), Αριστοτέλιο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Φεβρουάριος 2021
- 42) <http://archive.eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/DIB263/%CE%94%CE%99%CE%91%CE%9B%CE%95%CE%9E%CE%95%CE%99%CE%A3/PR%20-%202.pdf>
- 43) https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/2972/2/02_chapter_06.pdf
- 44) Μάνος χατζηθεοδώρου: << Σημασιολογική Συσταδοποίηση Αντικειμένων Με Χρήση Οντολογικών Περιγραφών>>, (Διπλωματική Εργασία), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΑΘΗΝΑ 2015
- 45) Νίκος Πασαδάκης: <<Γεωχημεία πετρελαίου>>, Εκδόσεις Τζιόλα

46) <https://programmathically.com/principal-components-analysis-explained-for-dummies/>