

**ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ  
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ : Μπακιρτζόπουλος Παναγιώτης**

**ΘΕΜΑ : ΟΙ ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ  
ΣΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ  
ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ**



**ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ**

**ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΜΑ : ΟΙ ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ  
ΣΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ  
ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ**

**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ : Μπακιρτζόπουλος Παναγιώτης**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ**

**ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : Δρ. Μπακογιάννη Ε.**

**ΝΕΑ ΜΗΧΑΝΙΩΝΑ**

**2015**

**ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ  
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΜΑ: ΟΙ ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ  
ΣΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ  
ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ**

**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ : Μπακιρτζόπουλος Παναγιώτης**

**ΑΜ : 4143**

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΠΑΡΑΔΟΣΗΣ :**

Βεβαιώνεται η ολοκλήρωση της παραπάνω πτυχιακής εργασίας

Η καθηγήτρια:

## **Ευχαριστίες**

Ευχαριστώ όλους τους καθηγητές μου για τις απαραίτητες και πολύτιμες κατευθύνσεις που μου παρείχαν, καθώς και όσους έκαναν υπομονή και με στήριξαν σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

«Για τούτο πρέπει να γυρίσω  
σε τόσα μελλούμενα μέρη  
για να συναντηθώ μαζί μου  
και να μ' εξετάζω ασταμάτητα,  
χωρίς μάρτυρα άλλον  
από τη σελήνη...»

Πάμπλο Νερούδα,  
*Το τέλος του Κόσμου*

## Περίληψη

Τα καύσιμα αποτελούν, ίσως, τη μέγιστη μέριμνα της παγκόσμιας ναυτιλίας. Γι' αυτό και η μελέτη πάνω στις ιδιαιτερότητες τους είναι απαραίτητη, ώστε να επιτευχθεί η σωστή χρήση τους, ακόμα και η βελτιστοποίησή τους. Μελετώντας τα είδη των ναυτιλιακών καυσίμων, ανακαλύπτει κανείς πως ένα πολύ μεγάλο μέρος τους αποτελείται από υδρογονάνθρακες.

Συνεχίζοντας την εξερεύνηση πάνω στα χαρακτηριστικά των καυσίμων και της συμπεριφοράς τους, όπως και πάνω στις ιδιαιτερότητες των υδρογονανθράκων, καταλαβαίνουμε πως υπάρχει κάποια σύνδεση ανάμεσά τους.

Επόμενο βήμα είναι η αναζήτηση των ειδών των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των καυσίμων και ο ορισμός των ιδιαίτερων γνωρισμάτων τους.

Διεξάγοντας, στη συνέχεια, εκτενή μελέτη και συνεχή σύγκριση ιδιοτήτων καυσίμων-υδρογονανθράκων, οδηγείται κανείς στο συμπέρασμα ότι οι συγκεκριμένοι υδρογονάνθρακες, που αποτελούν μέρος των ναυτιλιακών καυσίμων, είναι υπαίτιοι για πολλά γνωρίσματα των καυσίμων, όπως η μεγάλη ενέργεια που προσφέρουν κατά την καύση τους και η απαίτηση για συγκεκριμένο θερμοκρασιακό περιβάλλον κατά την αποθήκευση.

Γίνεται φανερό ότι η συσχέτιση αυτών των δύο «μεγεθών» είναι αναπόφευκτη.

Εν κατακλείδι, παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι επιδράσεις των υδρογονανθράκων στα καύσιμα ναυτιλίας και στην συμπεριφορά τους. Στο τέλος, αναλύονται τα σχετικά συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη αλλά και μια κριτική θεώρηση πάνω στο ζητούμενο πρόβλημα.

## **Abstract**

The fuels constitute, perhaps, the biggest concern of world shipping. And for this the study on their particularities is essential so that their right uses is achieved, and even their optimisation. When studying the structure and the types of shipping fuels, one discovers one that their very big part is constituted by hydrocarbons.

Continuing the exploration on the characteristics of fuels and their behavior, as on the structure, reaction and particularity of hydro carbons, we understand that some connection is found between them.

Next step is the search of types of hydrocarbons that are used for the preparation of fuels and the definition of their particular traits.

Carrying out, afterwards, extensive study and continuous comparison of attributes of fuels-hydrocarbon, is one led to the conclusion that the particular hydrocarbons, that constitute part of shipping fuels, are responsible for a lot of traits of fuels, as the big energy that they offer at the combustion of them and requirement for concrete environmental temperature at the storage.

It becomes obvious that the cross-correlation of these two “sizes” is inevitable.

In conclusion, all the effects of hydrocarbons in fuels of shipping are presented analytically and in their behavior. In the end, are analyzed the relative conclusions that are exported from the study but also a critical regard on to the problem asked.

## Πρόλογος

Τα καύσιμα εξασφαλίζουν την κίνηση των πλοίων και το γεγονός ότι σχεδόν το 90% του παγκόσμιου εμπορίου μεταφέρεται δια θαλάσσης, καθιστά πρωταρχικής σημασίας την εξασφάλιση της ποιότητας, της καλύτερης τιμής της διαθεσιμότητας και της ασφαλούς παράδοσής τους πάνω στο πλοίο.

Η βιομηχανία ναυτιλιακών καυσίμων περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος δραστηριοτήτων και υπόκειται σε πολλούς περιορισμούς και ελέγχους. Ο ανεφοδιασμός των πλοίων με καύσιμα αποτελεί κομμάτι της ήδη περίπλοκης και πολυσύνθετης ναυτιλιακής βιομηχανίας και κληρονομεί πολλές από τις ιδιαιτερότητές της, οικονομικού, οργανωτικού, τεχνικού και πολιτικού χαρακτήρα.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας, θα παρουσιασθούν τα ναυτιλιακά καύσιμα. Θα αναφερθούν τα είδη τους, οι ειδοποιές διαφορές τους και θα αναλυθούν εκτενώς οι ιδιότητές τους και τα συστατικά τους στοιχεία, που τους προσδίδουν τις συγκεκριμένες ιδιότητες.

Στο δεύτερο μέρος, θα αναλυθούν οι υδρογονάνθρακες, ως στοιχεία του περιβάλλοντος, ως χημικές ενώσεις αλλά και ως στοιχεία των ναυτιλιακών καυσίμων. Θα παρουσιασθούν τα χαρακτηριστικά τους, ο τρόπος που δημιουργούνται στη φύση, η χρησιμότητά τους και, τέλος, με ποιους τρόπους τους βρίσκουμε στα καύσιμα.

Στο τρίτο και τελευταίο μέρος αυτής της εργασίας, θα συσχετισθούν τα χαρακτηριστικά των υδρογονανθράκων με τις ιδιότητες των καυσίμων, είτε είναι χρήσιμες για τον Άνθρωπο είτε τον δυσκολεύουν. Με άλλα λόγια, θα εξηγηθεί η συμπεριφορά των καυσίμων κατά την αποθήκευση και την καύση τους, με βάση τη συμπεριφορά των υδρογονανθράκων σε ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες αλλά και γενικά.

Στο τέλος, θα παρατεθούν και τα ανάλογα συμπεράσματα που εξάγουμε από την μελέτη πάνω στους υδρογονάνθρακες, ως κύριο γνώμονα για τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των καυσίμων.



# Κεφάλαιο 1

## Βασικές πληροφορίες για τα ναυτιλιακά καύσιμα

### 1.1 Ορισμός και τύποι καυσίμων

Ως ναυτιλιακά καύσιμα (marine fuel oils) αναφέρουμε κάθε υγρό καύσιμο, παράγωγο του πετρελαίου, που χρησιμοποιείται από τα πλοία ή μεταφέρεται δια αυτών.

Με βάση το ISO 8217, διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες ανάλογα με τις φυσικές του ιδιότητες και τον τρόπο χρήσης τους. Όμως για λειτουργικούς και οικονομικούς λόγους, στις προωστήριες εγκαταστάσεις με μηχανές diesel χρησιμοποιούνται καύσιμα και των δύο κατηγοριών εναλλάξ, είτε σε μείγματα.

Η πρώτη κατηγοριοποίηση των ναυτιλιακών καυσίμων ξεκίνησε το 1982 και έκτοτε εκσυγχρονίζεται έως την τελευταία ανανέωση του ISO 8217 του Ιουνίου του 2010. Ωστόσο κάθε χρόνο, τα πρότυπα των καυσίμων γίνονται αυστηρότερα όσον αφορά θέματα περιβάλλοντος όπως η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο.

Πιο συγκεκριμένα, οι κατηγορίες των ναυτιλιακών καυσίμων είναι οι εξής:

- Το πετρέλαιο diesel ή αλλιώς marine gas oil (MGO) ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης

Οφείλει το όνομα του στο γεγονός ότι αρχικά ήταν το μόνο καύσιμο που χρησιμοποιούνταν στις μηχανές diesel λόγω του χαμηλού ιξώδους του και του υψηλού βαθμού καθαρότητας που εξασφαλίζει καύση χωρίς επιβλαβή κατάλοιπα. Αποτελεί απόσταγμα καθαρού πετρελαίου (=distillate fuel), ανήκει δηλαδή στα ευγενή προϊόντα του και κατατάσσεται στα καλύτερα και ακριβότερα καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης. Το gasoil οφείλει το όνομα του στο γεγονός ότι, ουσιαστικά, πρόκειται για έλαιο που με εξαερίωση παράγει αέριο. Το MGO έχει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο από όλους τους τύπους καυσίμων.

- Το πετρέλαιο μαζούτ ή αλλιώς residual fuel oil (RFO) ή υπολείμματα αποστάξεως

Ονομάζεται έτσι γιατί εξέρχεται από τη βάση του πύργου αποστάξεως του διυλιστηρίου. Αρχικά, χρησιμοποιούνταν ως καύσιμο των λεβήτων, δηλαδή στις μηχανές ατμού και είχε καταφέρει να εκτοπίσει τη χρήση του άνθρακα. Είναι το βαρύτερο από όλα τα κλάσματα πετρελαίου και απαιτεί προθέρμανση για σωστή ροή στις δεξαμενές. Επίσης χρησιμοποιείται και για πρώτη ύλη για την παραγωγή των λιπαντικών. Πρόκειται για μέρος του φυσικού πετρελαίου (50%) και, επομένως, υστερεί ποιοτικά έναντι του diesel. Περιέχει πολλούς ρύπους όπως διοξείδιο του θείου. Παρ' ολ' αυτά, είναι το φθηνότερο υγρό καύσιμο της αγοράς.

Υπάρχουν κι άλλες κατηγορίες που αποτελούν προσμίξεις των δύο παραπάνω, όπως:

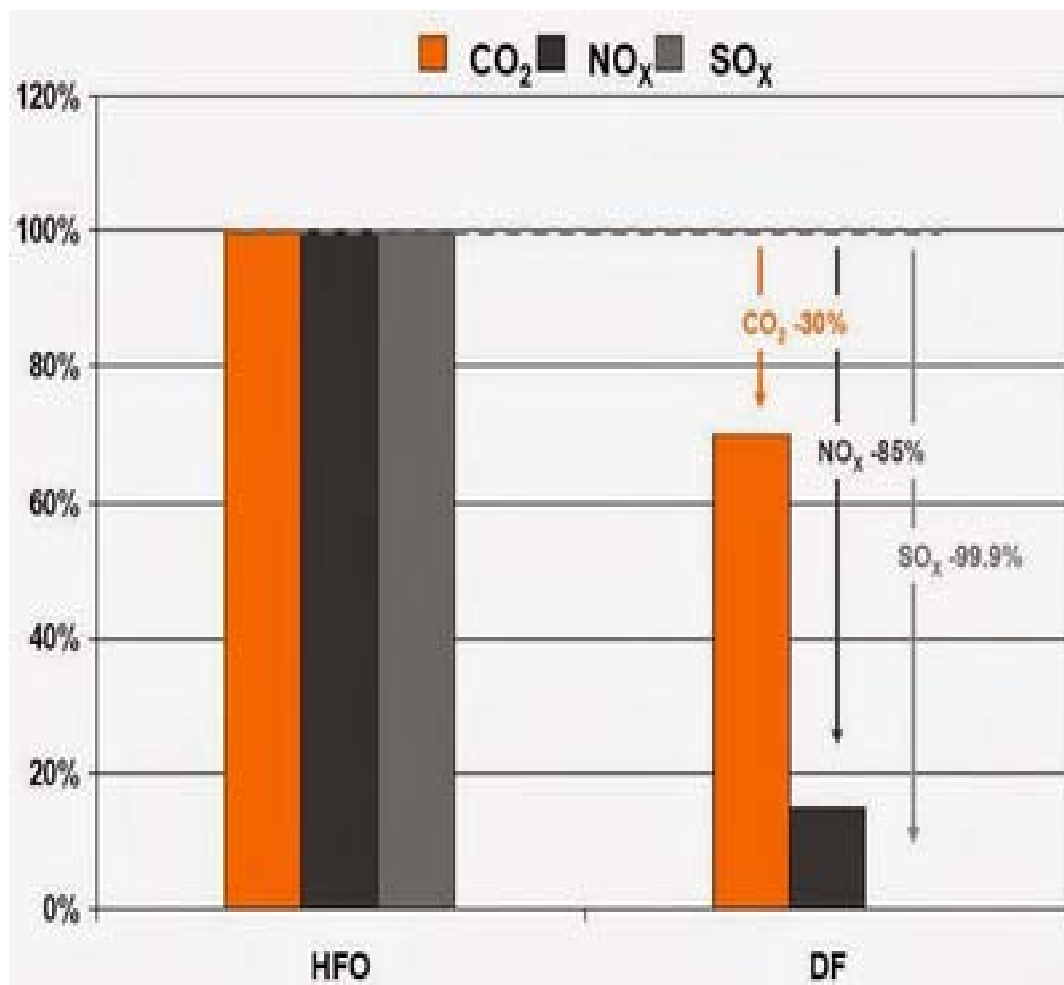
- IFO ( Intermediate fuel oil)  
Περιέχει 98% πετρέλαιο μαζούτ και 2% diesel
- MDO (Marine diesel oil)  
Περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου diesel και μερικά κατάλοιπα μαζούτ
- HFO (Heavy fuel oil)
- MFO (Medium fuel oil)



Εικόνα 1.1



Εικόνα 1.2



Πίνακας 1.1

## 1.2 Ιδιότητες των Ναυτιλιακών Καυσίμων.

### 1.2.1 Πυκνότητα (Density)

Η πυκνότητα ορίζεται ως ο λόγος της μάζας μιας ουσίας προς τον όγκο αυτής.

Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο SI είναι τα  $\text{kg/m}^3$ .

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

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

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

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

### 1.2.2 Ιξώδες (Viscosity)

Το ιξώδες ορίζεται ως αντίσταση του ρευστού σε διάτμηση ή ροή και αποτελεί ένα μέτρο των δυνάμεων συνεκτικότητας ή τριβών που παρουσιάζει το καύσιμο. Η τιμή του εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται το ιξώδες μειώνεται, ενώ όσο αυξάνεται η πίεση, το ιξώδες αυξάνεται. Ορίζονται 2 είδη μέτρησης του ιξώδους:

- Το δυναμικό
- Το κινηματικό

Το δυναμικό ιξώδες αναφέρεται και ως απόλυτο ιξώδες και είναι η εφαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφανείας που απαιτείται για να διατηρηθεί η κίνηση ενός οριζοντίου επιπέδου ως προς ένα άλλο σταθερό σε σταθερή ταχύτητα αφού το ρευστό έχει διανύσει κάποια απόσταση. Η

μονάδα του δυναμικού ιξώδους είναι το Poise (P) το οποίο ισούται με  $\text{cm}\cdot\text{sec}$  . Οι μονάδες του δυναμικού ιξώδους στο SI είναι  $\text{Pa}\cdot\text{sec} = 10 \text{ P}$ . Στην πράξη χρησιμοποιείται μια υποδιαίρεση του Poise to centi Poise. (cP).  $1\text{cP} = 10^{-2} \text{ P} = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{sec}$

Το κινηματικό ιξώδες είναι ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα, μετρημένα στην ίδια θερμοκρασία. Οι μονάδες του έχουν ονομαστεί Stokes.(S) Η υποδιαίρεση του είναι τα cSt.  $1 \text{ cSt} = 10^{-2} \text{ S}$ . Για τα μαζούτ η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους είναι οι  $50^\circ\text{C}$ . Για τα καύσιμα Diesel η θερμοκρασία αναφοράς του ιξώδους είναι οι  $40^\circ\text{C}$ . Η μέτρηση  $\tau$  γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 445.

### **1.2.3 Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point)**

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι το κατώτερο όριο θερμοκρασίας για το οποίο το καύσιμο αναφλέγεται όταν έρθει σε επαφή με φλόγα και ξανασβήνει όταν η φλόγα απομακρυνθεί. Η μέτρηση του γίνεται όπως ορίζεται από την πρότυπη μέθοδο ASTM D 93.

### **1.2.4 Σημείο Καύσεως**

Είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αναφλέγεται όταν το πλησιάσει φλόγα και εξακολουθεί να φλέγεται όταν η φλόγα απομακρυνθεί. Το σημείο αυτό είναι μεγαλύτερο του σημείου αναφλέξεως μέχρι και κατά  $60^\circ\text{C}$ .

### **1.2.5 Σημείο Αυτανάφλεξης**

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

### **1.2.6 Σημείο Ροής (Pour Point)**

Σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία για την οποία το καύσιμο μπορεί να ρέει. Κάτω από αυτή την θερμοκρασία η ροή του καυσίμου είναι πολύ δύσκολη ή ακόμα και αδύνατη. Οι απαιτήσεις είναι αυστηρότερες για την περίοδο Οκτώβριο έως Μάιο λόγω των μειωμένων θερμοκρασιών περιβάλλοντος που επικρατούν στο Βόρειο ημισφαίριο εκείνη την περίοδο. Η μέτρηση του γίνεται με βάση με την μέθοδο ASTM D 97. Η πρακτική σημασία του σημείου ροής των μαζούτ είναι πολύ μικρή. Το μαζούτ ακόμη και πολλούς βαθμούς πάνω από το σημείο ροής του

δεν πληροί τις προδιαγραφές του κατασκευαστή του κινητήρα για την έγχυση στον θάλαμο. Η θέρμανση του μαζούτ είναι απολύτως απαραίτητη για να οδηγηθεί στους εγχυτήρες όπου θα ψεκαστεί στους κυλίνδρους. Η σημασία του σημείου ροής στο Diesel είναι μεγάλη καθώς το καύσιμο δεν θερμαίνεται προ της εισαγωγής του στον κινητήρα. Η θερμοκρασία στην οποία το diesel σταματάει να ρέει είναι πολύ σημαντική για πλοία τα οποία πλέουν στα πιο ψυχρά γεωγραφικά πλάτη της Γης όπως για παράδειγμα τα παγοθραυστικά. Να σημειωθεί ότι η σημασία του σημείου ροής στο Diesel είναι μεγάλη καθώς το καύσιμο δεν θερμαίνεται προ της εισαγωγής του στον κινητήρα. Η θερμοκρασία στην οποία το diesel σταματάει να ρέει είναι πολύ σημαντική για πλοία τα οποία πλέουν στα πιο ψυχρά γεωγραφικά πλάτη της Γης όπως για παράδειγμα τα παγοθραυστικά.

### **1.2.7 Σημείο Θόλωσης (Cloud Point)**

Σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο γίνεται θολό ή νεφελώδες λόγω εμφάνισης κρυστάλλων. Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι οι πρώτοι που παγώνουν λόγω του υψηλού σημείου ροής τους, δημιουργώντας κρυστάλλους. Αξίζει να σημειωθεί πως η εμφάνιση των κρυστάλλων δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής του καυσίμου. Η προδιαγραφή για το σημείο θόλωσης υπάρχει μόνο για το καύσιμο DMX και είναι  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Η πρακτική σημασία αυτής της απαίτησης είναι πως το καύσιμο πρέπει να είναι κατάλληλο για χρήση σε θερμοκρασίες έως  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  χωρίς την θέρμανση του. Η μέτρηση του σημείου θόλωσης γίνεται με βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM D 2500.

### **1.2.8 Τέφρα (Ash)**

Η τέφρα είναι ανόργανα στερεά συστατικά που εμπεριέχονται μέσα στο αργό πετρέλαιο και παραμένουν μέσα σε αυτό μετά την διαδικασία της απόσταξης. Αποτελούνται από βανάδιο, νάτριο, αργίλιο, πυρίτιο νικέλιο. Μετριέται σε ποσοστό % m/m με την μέθοδο ASTM D 482.

Η τέφρα είναι ανεπιθύμητη καθώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα από θέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου. Επιπροσθέτως η τέφρα εναποτίθεται στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας με συνέπεια να μειωθεί και ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης.

### **1.2.9 Νερό (Water)**

Το νερό προϋπάρχει στο αργό πετρέλαιο από την φάση άντλησης του από τις γεωτρήσεις και δεν δύναται να διαχωριστεί ολόκληρη η ποσότητα του στον πύργο απόσταξης. Επίσης μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο και κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από διαρροές που υπάρχουν στο σύστημα θέρμανσης των δεξαμενών με ατμό. Η ύπαρξη του δημιουργεί λειτουργικά προβλήματα στον κινητήρα αλλά και προβλήματα οικονομικής φύσεως.

Τα λειτουργικά προβλήματα στον κινητήρα είναι πως το νερό συμβάλει στο σχηματισμό ιζήματος, διαβρώνει τις δεξαμενές, τις σωληνώσεις καθώς και τους εγχυτήρες. Επιπλέον προκαλεί καθυστέρηση στην ταχύτητα της καύσης με συνέπεια τα μόρια να καίγονται όταν χτυπούν στα τοιχώματα και την κορώνα των εμβόλων, προκαλώντας κρουστικά φορτία. Τα οικονομικής φύσεως προβλήματα είναι η μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου που ως επακόλουθο είναι η μείωση της αποδιδόμενης ισχύος της μηχανής. Επιπρόσθετα με την αγορά του καυσίμου αγοράζεται και ένα ποσοστό του νερού το οποίο είναι ανεπιθύμητο και για το οποίο πρέπει να ξοδευτεί ενέργεια πάνω στο πλοίο για να απομακρυνθεί.

### **1.2.10 Εξανθράκωμα (Residue)**

Το εξανθράκωμα είναι ανθρακούχες αποθέσεις οι οποίες δημιουργούνται κατά την καύση του καυσίμου. Τα βαρύτερα από τα συστατικά του πετρελαίου δεν οξειδώνονται άλλα πυρολύονται, και επικάθονται μέσα στον κύλινδρο και στις βαλβίδες. Τα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υπόλειμμα άνθρακα προκαλούν αυξανόμενη φθορά των αεραγωγών της μηχανής, ειδικά των λεβήτων και των στροβιλοϋπερπληρωτών . Η μέτρηση του εξανθρακώματος γίνεται με 2 μεθόδους. Είτε με την μέθοδο Micro Carbon Residue (ASTM D-4530 ) είτε με την Ramsbottom Carbon Residue (ASTM D-524). Για τα diesel η μέτρηση του εξανθρακώματος δεν γίνεται στο καύσιμο αλλά στο υπόλειμμα 10% της απόσταξης. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ποσοστό % κατά βάρος.



### 1.2.11 Ολικό Ίζημα (Total Sediment)

Ίζηματα είναι τα αδιάλυτα υπολείμματα όπως άμμος ρύποι και σκουριά που δεν προέρχονται από το καύσιμο. Το ίζημα είναι σημαντικό στο καύσιμο και στην σταθερότητα του καθώς την επηρεάζει αρνητικά. Σταθερότητα ενός καυσίμου μπορεί να οριστεί ως η δυνατότητα να παραμένει αμετάβλητο παρά τις καταστάσεις που μπορούν να προκαλέσουν την αλλαγή του. Ένα μίγμα θεωρείται πως είναι ομοιογενές δηλαδή έχει τις ίδιες ιδιότητες σε κάθε σημείο του αμέσως μετά την παρασκευή του και παραμένει το ίδιο μετά την αποθήκευση του. Αντίθετα ένα μη σταθερό καύσιμο είναι αυτό που κατά την πάροδο 7 του χρόνου ή με την αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζει ασφατικά ή ανθρακούχα αποθέματα.

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

### 1.2.12 Αριθμός Κετανίου (Cetane Number)

Ο αριθμός κετανίου είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει την καθυστέρηση ανάφλεξης του Diesel κατά την έγχυση του στον κύλινδρο. Όσο μεγαλύτερο είναι το χρονικό διάστημα από την αρχή της έγχυσης μέχρι να αρχίσει η καύση τόσο περισσότερο άκαυστο πετρέλαιο συσσωρεύεται στον κύλινδρο. Αυτό θα καεί απότομα, με αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Οι απότομες μεταβολές προκαλούν τους λεγόμενους κτύπους στην μηχανή και φθείρουν τα εξαρτήματα της. Επιθυμητό είναι να υπάρχει όσο το δυνατό μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης μέσα τον κύλινδρο δηλαδή καύσιμο με μεγάλο αριθμό κετανίου.

Ο αριθμός κετανίου κυμαίνεται από 0 έως 100. Χρησιμοποιούνται 2 χημικές ενώσεις που έχουν ως αριθμό κετανίου τα παραπάνω όρια. Η α-μεθυλο-ναφθαλίνη (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>) έχει πολύ μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης και θεωρήθηκε αριθμός κετανίου ίσος με 0 ενώ το κ-δεκαεξάνιο (κετάνιο, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) έχει αριθμό κετανίου 100. Η χημική ένωση επταμεθυλο-εννεάνιο (2,2,4,4,6,8,8 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) έχει αριθμό κετανίου 15 και έχει αντικαταστήσει την α-μεθυλο-ναφθαλίνη. Ο προσδιορισμός του αριθμού κετανίου γίνεται σε πρότυπο μονοκύλινδρο κινητήρα (CFR Cetane Engine, ASTM D-613).

### 1.2.13 Θείο (Sulfur)

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Η μέτρηση του γίνεται με φθορισμό ακτινών X (ASTM D 4294). Το θείο στα καύσιμα καίγεται σχηματίζοντας SO<sub>2</sub>. Το αέριο αυτό είναι όξινο και διαβρωτικό ενώ συμβάλει και στο φαινόμενο της όξινης βροχής. Το πρόβλημα γίνεται μεγαλύτερο όταν σχηματιστεί τριοξείδιο του θείου SO<sub>3</sub> που με τους υδρατμούς των καυσαερίων θα μετατραπεί σε θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Το θειικό οξύ θα επιτείνει τα προβλήματα διάβρωσης στην έξοδο των καυσαερίων και στους λέβητες. Το θειικό οξύ συμπυκνώνεται στους 140°C. Η θερμοκρασία των καυσαερίων δεν πρέπει να είναι μικρότερη από αυτήν για να μην υγροποιηθεί το οξύ. Ο σχεδιασμός του λέβητα καυσαερίων γίνεται με θερμοκρασία εξόδου καυσαερίων υψηλότερη των 140 °C. Λόγω όμως της υψηλής θερμοκρασίας χάνεται πολύτιμη θερμική ισχύς και μειώνεται ο βαθμός απόδοσης της εγκατάστασης.

Ήδη εφαρμόζεται από το 2006 ανώτατο όριο 1,5% κ.β. για όλα τα πλοία που προσεγγίζουν τα λιμάνια της Βόρειας Θάλασσας και της Βαλτικής ενώ από το 2010 το όριο θα γίνει 0,1% κ.β. για όλα τα λιμάνια της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

### 1.2.14. Βανάδιο, Νάτριο

Το βανάδιο βρίσκεται στο αργό πετρέλαιο. Το νάτριο βρίσκεται στο θαλασσινό νερό που συνοδεύει το αργό πετρέλαιο. Ένα μέρος του νατρίου απομακρύνεται με την αφαλάτωση που υφίσταται το αργό πετρέλαιο. Το βανάδιο δεν μπορεί να απομακρυνθεί από το αργό πετρέλαιο και ολόκληρη η ποσότητα του θα βρεθεί στο υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Αυτές οι ενώσεις είναι ανεπιθύμητες στο καύσιμο καθώς το βανάδιο οξειδώνεται σε V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και το νάτριο με την παρουσία SO<sub>2</sub> μετατρέπεται σε Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Η ταυτόχρονη παρουσία αυτών των 2 ενώσεων σε θερμοκρασίες άνω των 550°C προκαλεί διάβρωση υψηλής θερμοκρασίας λόγω της δημιουργίας ευτηκτικών αλάτων. Τα προβλήματα παρουσιάζονται κυρίως στην κορόνα των εμβόλων και στις βαλβίδες εξαγωγής.

### 1.2.15 Ψευδάργυρος, Φωσφόρος, Ασβέστιο

Η προδιαγραφή για αυτά τα 3 στοιχεία εισήλθε στην τελευταία αναθεώρηση του προτύπου 8217 και εξετάζει την επιμόλυνση του καυσίμου με χρησιμοποιημένο λιπαντικό (ULO, Used Lubrication Oil). Σύμφωνα με την προδιαγραφή αυτή ένα καύσιμο θεωρείται ότι δεν έχει

επιμολυνθεί όταν ένα ή περισσότερα ποσοστά των στοιχείων είναι κάτω από αυτά τα όρια. Για να θεωρηθεί το καύσιμο επιμολυσμένο με χρησιμοποιημένο λιπαντικό πρέπει οι συγκεντρώσεις των τριών στοιχείων να είναι

μεγαλύτερες από τα καθορισμένα όρια. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των τριών παραπάνω στοιχείων έχουν προταθεί τρεις μέθοδοι:

- IP 470/03 Προσδιορισμός αργιλίου, πυριτίου, βαναδίου, νικελίου, σιδήρου, ασβεστίου, και ψευδαργύρου με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης
- IP 500/03 Προσδιορισμός του φωσφόρου με φασματομετρία υπεριώδους
- IP501/03 Προσδιορισμός αργιλίου, πυριτίου, βαναδίου, νικελίου, σιδήρου, ασβεστίου, ψευδαργύρου και φωσφόρου με φασματομετρία πλάσματος.

Αξίζει να σημειωθεί πως ακόμα και εάν γίνει ανίχνευση των παραπάνω στοιχείων στο καύσιμο, δεν θα σημαίνει αυτόματα πως το καύσιμο είναι ακατάλληλο για χρήση.

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των στοιχείων στο καύσιμο δεν μας δίνει καμία πληροφορία για το ποσοστό επιμόλυνσης του με χρησιμοποιημένο λιπαντικό. Μια εμπειρική σχέση που έχει αναπτυχθεί είναι πως 10 ppm ψευδαργύρου αντιστοιχούν σε 1% ποσοστό επιμόλυνσης με ULO. Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο αποτελούνται κυρίως από κορεσμένους υδρογονάνθρακες, καθώς η καύση τους είναι εξώθερμη και παρέχει τα απαραίτητα ποσά ενέργειας για την μετακίνηση των πλοίων.

Για την παρασκευή των ναυτιλιακών καυσίμων είναι απαραίτητα:

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

## Εξανθράκωμα



Εικόνα 1.3

## Κεφάλαιο 2

### Υδρογονάνθρακες στα ναυτιλιακά καύσιμα

#### 2.1 Γενικά

Ως υδρογονάνθρακες θεωρούμε τις οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από άτομα υδρογόνου (H) και άνθρακα (C). Για το ν άνθρωπο, η σημασία των υδρογονανθράκων είναι μεγάλη, καθώς η πλειονότητά τους βρίσκεται στο αργό πετρέλαιο και στο φυσικό αέριο. Το μείγμα των υδρογονανθράκων που βρίσκεται στα καύσιμα, έχει σχηματιστεί από την αποσύνθεση και τον ανασχηματισμό οργανικής ύλης που παραμένει στο υπέδαφος για χιλιετίες. Το βασικό χημικό στοιχείο όλων των τύπων καυσίμων είναι οι υδρογονάνθρακες. Για παράδειγμα, το πετρέλαιο είναι ορυκτό υγρό καύσιμο το οποίο αντλείται από το υπέδαφος με γεωτρήσεις. Αποτελείται κυρίως από υγρούς υδρογονάνθρακες μέσα στους οποίους είναι διαλυμένοι αέριοι και στερεοί υδρογονάνθρακες. Περιέχει επίσης μικρές ποσότητες ενώσεων θείου, οξυγόνου και αζώτου. Η ακριβής σύσταση, το χρώμα και η πυκνότητα του πετρελαίου εξαρτώνται από την περιοχή προέλευσής του.

Τα αποθέματα του πετρελαίου σχηματίστηκαν στο υπέδαφος της Γης σε διάστημα πολλών γεωλογικών αιώνων από την αποικοδόμηση ζωικής και φυτικής ύλης, κατά κανόνα θαλάσσιας προέλευσης (πλαγκτόν). Η οργανική αυτή ύλη εγκλωβίστηκε σε κοιλότητες στο εσωτερικό της Γης κατά τη διάρκεια μεγάλων γεωλογικών μετακινήσεων και ανακατατάξεων και υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων και τη συμμετοχή βακτηριδίων μετασχηματίστηκε το πετρέλαιο. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα πετρελαίου υπάρχουν στη Σαουδική Αραβία, στο Ιράκ, στο Ιράν, στη Βενεζουέλα, τη Ρωσία και τη Λιβύη.

#### 2.2 Κατηγορίες

Οι υδρογονάνθρακες κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

1. Αλκάνια<sup>[10]</sup> ή **κορεσμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες** με γενικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$  με  $n \geq 1$  και χωρίς κανέναν διπλό ή τριπλό δεσμό, ούτε δακτύλιο.
2. **Ακόρεστους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες**. Περιέχουν τουλάχιστον ένα διπλό ή ένα τριπλό δεσμό και κανένα δακτύλιο. Αυτοί περιλαμβάνουν τις υποκατηγορίες:

- **Αλκένια<sup>[11]</sup>**: με γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{2n}$  με  $n \geq 2$  με 1 διπλό δεσμό και κανένα δακτύλιο.
- **Αλκίνια**: με γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{2n-2}$  με  $n \geq 2$  με 1 τριπλό δεσμό και κανένα δακτύλιο. Διακρίνονται σε «εξωτερικά» και «εσωτερικά» αλκένια, ανάλογα με το αν ο τριπλός δεσμός βρίσκεται ή όχι, αντίστοιχα, στο άκρο της ανθρακικής αλυσίδας των μορίων τους.
- **Αλκαδιένια**: με γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{2n-2}$  με  $n \geq 3$  με 2 διπλούς δεσμούς και κανένα δακτύλιο. Υπάρχουν δυο ενδιαφέρουσες υποκατηγορίες αλκαδιενίων:
  - i. Τα **αλλένια**, που έχουν διαδοχικούς τους δυο διπλούς δεσμούς τους. Αυτό προσθέτει το δομικό αξιοσημείωτο του ενδιάμεσου άνθρακα που μετέχει και στους δυο δεσμούς με  $sp$  υβριδισμό, ενώ όλα τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα μετέχουν στους διπλούς δεσμούς με  $sp^2$  υβριδισμό.
  - ii. Τα συζυγή αλκαδιένια, που έχουν τους δυο διπλούς δεσμούς τους τοποθετημένους εναλλάξ. Αυτά δίνουν την αξιοσημείωτη 1,4-προσθήκη.

3. **Αλειφατικούς πολυακόρεστους υδρογονανθράκες** με πολυπλοκότερους από τους παρά πάνω συνδυασμούς διπλών ή και τριπλών δεσμών και κανένα δακτύλιο.

4. **Κυκλικούς υδρογονάνθρακες**. Περιέχουν τουλάχιστον ένα δακτύλιο. Αυτοί περιλαμβάνουν τις υποκατηγορίες:

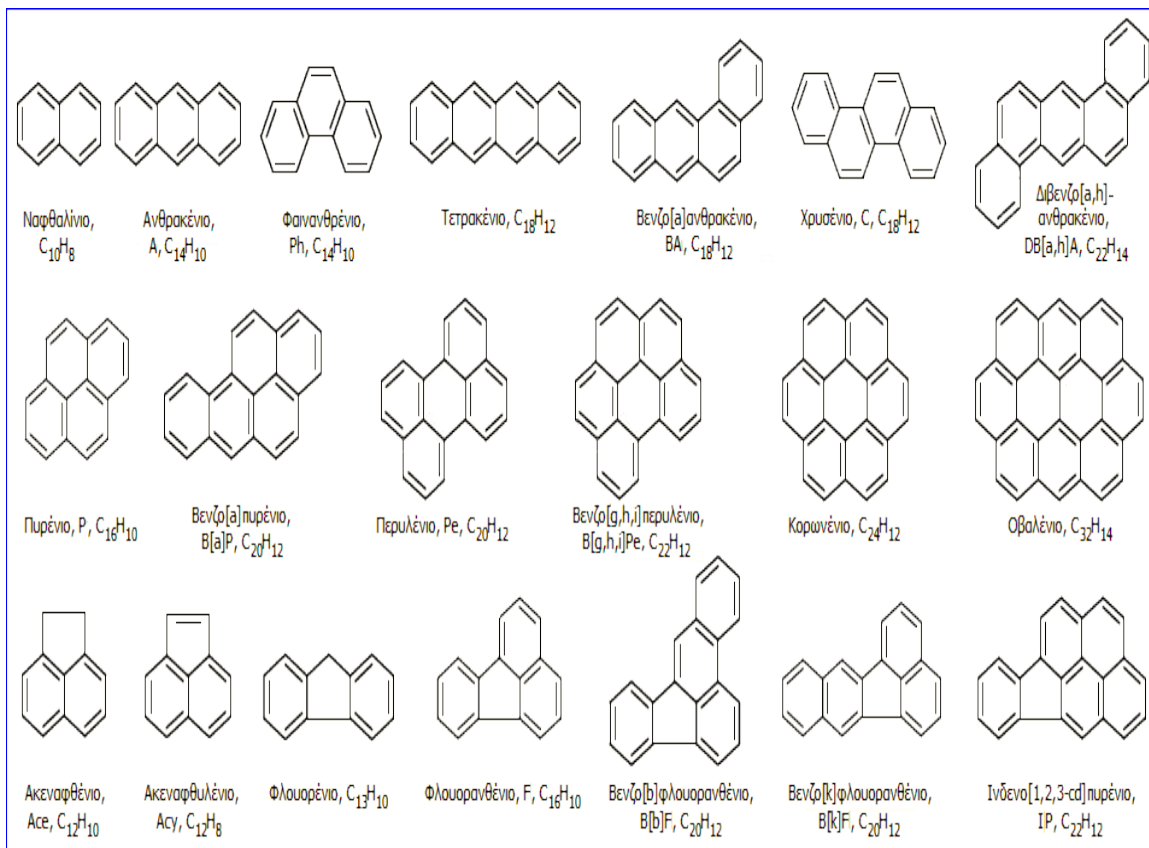
- **Κυκλοαλκάνια**: με γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{2n}$  με  $n \geq 3$ , χωρίς κανέναν διπλό ή τριπλό δεσμό και ένα δακτύλιο. Αξιοσημείωτα είναι τα κυκλοαλκάνια με τριμελείς και τετραμελείς δακτυλίους, γιατί δίνουν αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης.
- **Κυκλοαλκένια**: με γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{2n-2}$  με  $n \geq 3$ , με 1 διπλό δεσμό και ένα δακτύλιο.
- **Κυκλοαλκίνια**: με γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{2n-4}$  με  $n \geq 3$ , με 1 τριπλό δεσμό και ένα δακτύλιο. Σπάνια είναι σταθερά.
- **Κυκλοαλκαδιένια**: με γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{2n-4}$  με  $n \geq 4$ , με 2 διπλούς δεσμούς και ένα δακτύλιο. Εμπεριέχουν το κυκλοβουταδιένιο, που είναι ο απλούστερος αντιαρωματικός υδρογονάνθρακας.
- **Μονοκυκλικούς πολυακόρεστους υδρογονανθράκες** με πολυπλοκότερους από τους παρά πάνω συνδυασμούς διπλών ή και τριπλών δεσμών και ένα δακτύλιο.
- **Δικυκλοαλκάνια**: με γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{2n-2}$  με  $n \geq 4$ , χωρίς κανέναν διπλό ή τριπλό δεσμό και δυο δακτυλίους. Περιέχουν δυο αξιοσημείωτες υποκατηγορίες:
  - i. Τα διακύκλια, στα οποία οι δυο δακτύλιοι συνδέονται μεταξύ τους με ένα δεσμό.

ii. Τα μονοσπειράνια, στα οποία οι δυο δακτύλιοι συνδέονται μεταξύ τους με ένα κοινό άτομο άνθρακα. Στα υπόλοιπα δικυκλοαλκάνια, που δεν ανήκουν στις δυο παραπάνω υποκατηγορίες, οι δυο δακτύλιοι συνδέονται μεταξύ τους με δύο συνδεόμενα μεταξύ τους κοινά άτομα άνθρακα.

- **Πολυκυκλοαλκάνια** χωρίς κανέναν διπλό ή τριπλό δεσμό και περισσότερους από 2 δακτύλιους.
- **Πολυκυκλικούς ακόρεστους υδρογονανθράκες** με διπλούς ή και τριπλούς δεσμούς και τουλάχιστον δυο δακτύλιους.

5. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες που περιέχουν ένα αρωματικό σύστημα. Τυπικά συμπεριλαμβάνονται και σε κάποιες από τις παραπάνω κατηγορίες απλών κυκλικών και ακόρεστων υδρογονανθράκων, αλλά οι επιπλέον ιδιότητες που αποκαλούνται «αρωματικός χαρακτήρας» επιβάλλουν την ξεχωριστή κατάταξη και εξέτασή τους.

6. Αντιαρωματικοί υδρογονάνθρακες που περιέχουν ένα αντιαρωματικό σύστημα. Τυπικά συμπεριλαμβάνονται και σε κάποιες από τις παραπάνω κατηγορίες απλών κυκλικών και ακόρεστων υδρογονανθράκων, αλλά οι επιπλέον ιδιότητες που αποκαλούνται «αντιαρωματικός χαρακτήρας» επιβάλλουν την ξεχωριστή κατάταξη και εξέτασή τους.



Πίνακας 2.1



## **2.3 Υδρογονάνθρακες και ναυτιλιακά καύσιμα**

Στα ναυτιλιακά καύσιμα τα είδη υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται είναι:

### **1. Παραφίνες (Αλκάνια)**

Είναι άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους και με υδρογόνα, με απλούς δεσμούς. Ο χημικός τους τύπος είναι  $C_nH_{2n+2}$ . Η πρώτη παραφίνη που μπορεί να υπάρξει είναι το μεθάνιο ( $CH_4$ ) και ακολουθούν το αιθάνιο ( $C_2H_6$ ), το προπάνιο ( $C_3H_8$ ), το βουτάνιο ( $C_4H_{10}$ ) το πεντάνιο ( $C_5H_{12}$ ) κ.ο.κ. Οι ενώσεις που έχουν ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφορετική διάταξη ονομάζονται ισομερείς.




### **2. Ναφθένια (Κυκλοπαραφίνες)**

Τα ναφθένια είναι κυκλικοί υδρογονάνθρακες που συνδέονται μεταξύ τους με απλούς δεσμούς. Έχουν λιγότερα άτομα υδρογόνου και γι' αυτό η ενέργεια που προκαλείται από την καύση τους είναι λιγότερη. Επίσης, είναι χημικά λιγότεροι σταθεροί από τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες, αλλά περισσότερο θερμικά σταθεροί.


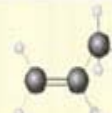
### **3. Αρωματικά.**

Αποτελούνται από έναν δακτύλιο βενζολίου (κυκλικός δακτύλιος με 6 άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους με μονό διπλό δεσμό εναλλάξ) και στους ελεύθερους δεσμούς του άνθρακα μπορούν να ενωθούν παραφίνες ή ναφθένια. Είναι χημικά ασταθείς αλλά θερμικά σταθεροί.


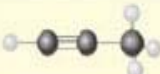
Οι υδρογονάνθρακες (HC), προέρχονται από την ατελή καύση του καυσίμου-λαδιού και την εξάτμιση του καυσίμου. Δεν είναι αμελητέο, σε αυτό το σημείο, να παρατηρήσουμε ότι οι υδρογονάνθρακες έχουν επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου-καρκινογενέσεις αλλά και στο περιβάλλον με την δημιουργία νέφους.

Πίνακας 1: Αλκάνια				
όνομα	μοριακός τύπος	συντακτικός τύπος	προσομοίωμα	σημείο βρασμού (°C)
μεθάνιο	CH <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$		- 162
αιθάνιο	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$		- 88,5
προπάνιο	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$		- 42

Πίνακας 2: Αλκένια				
όνομα	μοριακός τύπος	συντακτικός τύπος	προσομοίωμα	σημείο βρασμού (°C)
αιθένιο	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \text{C}=\text{C} \\ & \text{H} & \text{H} \end{array}$		- 102
προπένιο	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & \text{C}=\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \text{H} &   \\ & & \text{H} \end{array}$		- 48

Πίνακας 3: Αλκίνια				
όνομα	μοριακός τύπος	συντακτικός τύπος	προσομοίωμα	σημείο βρασμού (°C)
αιθίνιο	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H-C≡C-H		- 75
προπίνιο	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$		- 23

Πίνακας 2.2

## Κεφάλαιο 3

### Συμπεριφορά καυσίμου κατά την αποθήκευση και την καύση και η επιρροή των υδρογονανθράκων σε αυτήν

#### 3.1 Ιδιότητες καυσίμων

Τα καύσιμα, καθώς αποτελούν επικίνδυνες ουσίες, χρήζουν ιδιαίτερης φροντίδας και προσοχής όσον αφορά στην αποθήκευσή τους. Πιο συγκεκριμένα, έχουν τους εξής ιδιότητες:

1. **ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ**: Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία ένα υγρό υπό κανονική ατμοσφαιρική πίεση σχηματίζει αρκετούς ατμούς ώστε το μίγμα με τον αέρα να γίνεται εύφλεκτο και με την παρουσία εναύσματος να δημιουργεί φλόγα.
2. **ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΥΤΑΝΑΦΛΕΞΗΣ**: Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία ένα εύφλεκτο αέριο ή αέριο μίγμα θα ανάψει χωρίς την παρουσία φλόγας ή σπινθήρα.
3. **ΟΡΙΑ ΕΚΡΗΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ**: Όρια μέσα στα οποία η περιεκτικότητα του αέρα σε εύφλεκτα στοιχεία υπό μορφή αερίων σχηματίζει μίγμα εκρηκτικό.
4. **ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΑΕΡΙΩΝ**: Δείχνει κατά πόσον το συγκεκριμένο αέριο είναι ελαφρύτερο ή βαρύτερο του αέρα.
5. **ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ**: Δείχνει κατά πόσο το συγκεκριμένο υγρό είναι ελαφρύτερο ή βαρύτερο του νερού.
6. **ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ**: Η θερμοκρασία κατά την οποία το υλικό μπορεί να αποσυντεθεί σε επικίνδυνα αέρια.

Είναι πιθανό κατά την αποθήκευση, οι χημικές ουσίες των καυσίμων να αντιδράσουν μεταξύ τους, για παράδειγμα:

- Παραγωγή θερμότητας – οξύ και νερό
- Πυρκαγιά – Υδροθείο και Υποχλωριώδες ασβέστιο
- Έκρηξη – Πικρικό Οξύ και Καυστικό Νάτριο

- **Δημιουργία τοξικού αερίου ή ατμού – θειικό οξύ και πλαστικό**
- **Παραγωγή Ευφλέκτων αερίων ή ατμών – οξύ και μέταλλο**
- **Σχηματισμός ουσίας με μεγαλύτερη τοξικότητα των αντιδρώντων – χλωρίνη και αμμωνία**

Σε γενικές γραμμές, όταν αναφέρουμε την αποθήκευση καυσίμων εννοούμε έμμεσα και τη μεταφορά τους, π.χ. σε σταθμούς ανεφοδιασμού. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στα καύσιμα είναι πολλές φορές υπαίτιοι για ατυχήματα ή άλλα περιστατικά λόγω των ιδιοτήτων τους αλλά και λόγω λανθασμένης αποθήκευσης και μεταφορά τους.

Σύμφωνα, λοιπόν, με τα παραπάνω, τα ναυτιλιακά καύσιμα είναι άκρως ευαίσθητα υλικά στην ανάφλεξη. Απαιτείται συνέπεια και προσήλωση στη διαδικασία της καύσης:

1. Συμπύεση: συμπύεση αέρα και εισαγωγή εκνεφώματος καυσίμου σε υψηλή πίεση
2. Καύση: αυτανάφλεξη καυσίμου εξ επαφής με θερμό συμπιεσμένο αέρα
3. Έργο: παραγωγή έργου από καύση μίγματος αέρα-καυσίμου
4. Εκτόνωση: απομάκρυνση αερίων προϊόντων καύσης από βαλβίδα εκτόνωσης
  - Δημιουργία εύφλεκτου μίγματος αέρα-καυσίμου στο θάλαμο καύσης
  - Ψεκασμός καυσίμου ως διεσπαρμένο εκνέφωμα
  - Ανάμιξη με το στροβιλιζόμενο και συμπιεσμένο αέρα
  - Ανάφλεξη
  - Ενέργεια λόγω υψηλής θερμοκρασίας (κοντά τους 500 °C) συμπιεσμένου αέρα προκαλεί αυτανάφλεξη καυσίμου
  - Εισέρχεται λίγο πριν τελειώσει η φάση συμπύεσης
  - Όχι άμεση απαιτείται χρόνος καθυστέρησης
  - Διάσπαση σταγονιδίων σε ακόμα μικρότερα, προφλογικές αντιδράσεις

Λόγω των προαναφερθέντων ιδιοτήτων, οι υπεύθυνοι οφείλουν να είναι προετοιμασμένοι για τη συμπεριφορά των καυσίμων κατά την καύση και γι' αυτό πρέπει να φροντίσουν ώστε να:

- Είναι αρκετά υψηλή η πίεση στον κινητήρα, ώστε να επιτευχθεί η αυτανάφλεξη του καυσίμου
- Χρησιμοποιούνται πτητικά αέρια, για να διευκολύνεται η αυτανάφλεξη των καυσίμων
- Θερμαίνεται επαρκώς το καύσιμο προτού έρθει σε επαφή με τα ακροφύσια ψεκασμού
- Υπάρχει ικανοποιητική ποσότητα O<sub>2</sub>, ώστε να μη συμβεί ατελής καύση (CO<sub>2</sub>, αιθάλη)

Ακόμη, είναι πολύ σημαντικό να μην επέλθει ανεξέλεγκτη καύση. Σε αυτήν την περίπτωση, η ασυγχρόνιστη λειτουργία του κινητήρα προκαλεί μια απότομη αύξηση της πίεσης, η οποία με τη σειρά της αναγκάζει όλο το μίγμα καυσίμου και αέρα να αναφλεγεί.

### **3.2 Συσχέτιση καυσίμων και υδρογονανθράκων**

Όσον αφορά στην αποθήκευση των καυσίμων, είναι σημαντικό οι δεξαμενές να βρίσκονται στον «πάτο» του πλοίου, αρκετά χαμηλά. Έτσι, εάν προξηνηθεί κάποια βλάβη και προκληθεί κάποιο σκίσιμο στα τοιχώματα ή στον πυθμένα του πλοίου, το πετρέλαιο που είναι ελαφρύτερο από το νερό δεν θα μπορέσει να διαχυθεί στη θάλασσα, αφού το νερό θα το εμποδίζει.

Έπειτα, μια βασική ιδιότητα των υδρογονανθράκων είναι η πυρόλυση. Δηλαδή, η τάση τους να θερμαίνονται απουσία αέρα. Κατά την αποθήκευση των καυσίμων σε κλειστές δεξαμενές, η ιδιότητα αυτή των υδρογονανθράκων μπορεί να οδηγήσει σε υπερθέρμανση του καυσίμου και της δεξαμενής και τελικά, σε μια πιθανή ανάφλεξη, αφού τα υπόλοιπα συστατικά του καυσίμου το καθιστούν εύφλεκτο υλικό.

Πιο συγκεκριμένα, οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στα ναυτιλιακά καύσιμα έχουν τις εξής ιδιότητες:

- Οι παραφίνες είναι σταθερές ενώσεις λόγω του απλού δεσμού με τον οποίον είναι ενωμένα μεταξύ τους τα άτομα του άνθρακα και γι' αυτό, δεν δημιουργεί ιζήματα και τους ρύπους κατά την αποθήκευση του καυσίμου. Έχουν μειωμένη πηκτικότητα και μεγάλη πυκνότητα.
- Μειονέκτημά τους είναι το υψηλό σημείο ροής. Αυτό σημαίνει πως οι παραφίνες μπορούν πολύ εύκολα, αν βρεθούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, να χάσουν τη ρευστότητά τους. Αυτό, ασφαλώς, δεν μπορεί να γίνει κατά την καύση, αφού τότε αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, και γι' αυτό αφορά στην αποθήκευσή τους. Τους αναφέρθηκε και πρωτίτερα, ιδιαίτερης προσοχής χρήζει η αποθήκευση των καυσίμων τους χειμερινούς μήνες, πόσο μάλλον σε περιπτώσεις πλοίων που ταξιδεύουν σε παγωμένους ωκεανούς.
- Οι παραφίνες είναι επιθυμητές στο καύσιμο γιατί καίγονται χωρίς καπνό και έχουν μεγάλη θερμογόνο δύναμη, δηλαδή προσφέρουν μεγάλα ποσά ενέργειας κατά την καύση τους. Οι παραφίνες έχουν υψηλό αριθμό κετανίου ή, με άλλα λόγια, καθιστούν το καύσιμο ιδιαίτερος εύφλεκτο, πράγμα που διευκολύνει την καύση του.

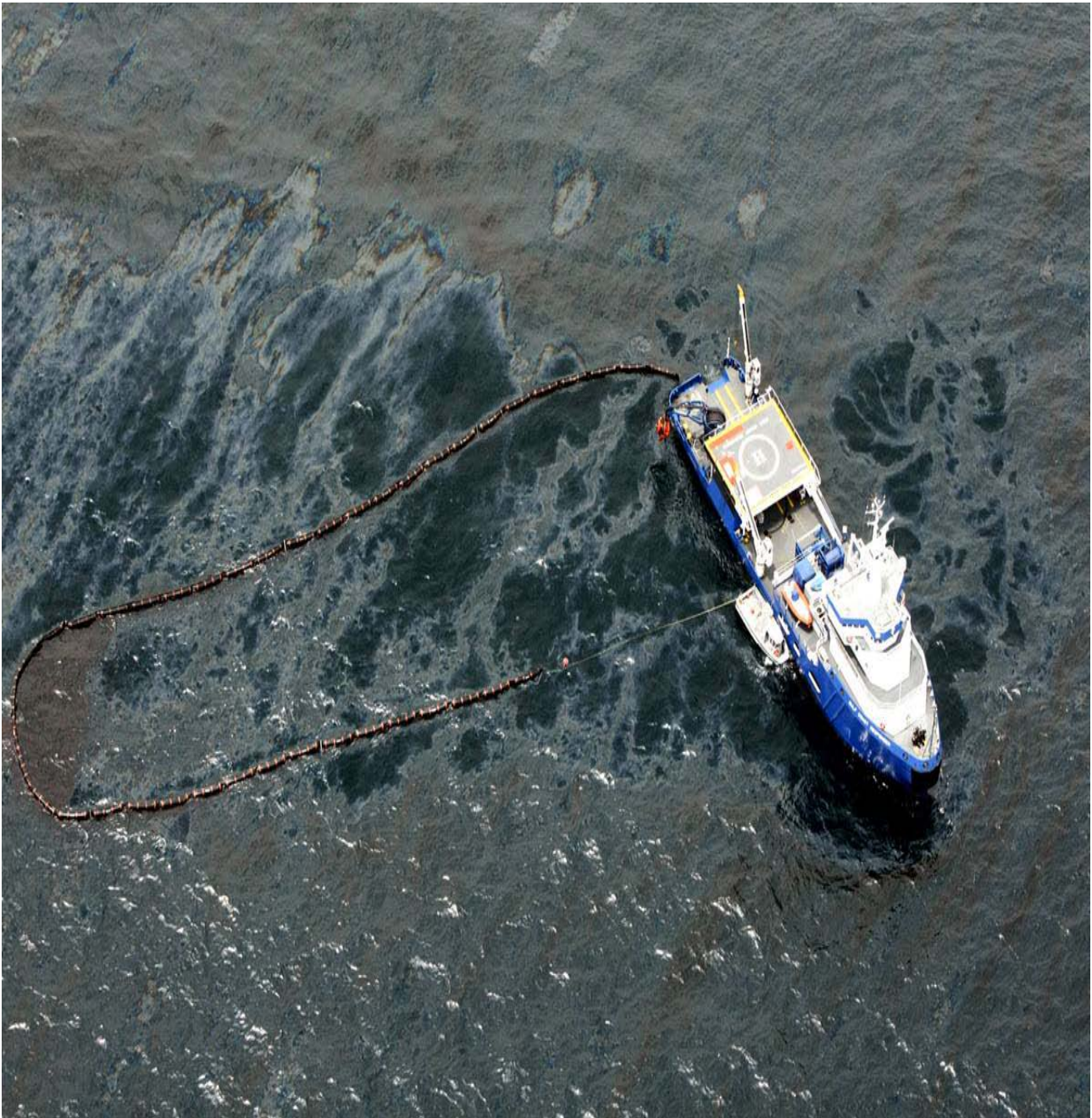
- Το αργό με παραφινικούς υδρογονάνθρακες έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε παραφινικό κερί, πράγμα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν κατά τη διύλιση τους.
- Τα ναφθένια έχουν χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη από τις παραφίνες αλλά και χαμηλότερα σημεία ροής. Έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τις παραφίνες, πράγμα που εξηγεί και το χαμηλότερο σημείο ροής τους. Εκλύουν, επίσης, καπνό κατά την καύση τους.
- Τα αρωματικά, από τη άλλη, έχουν υψηλή τάση για σχηματισμό εξανθρακώματος, δηλαδή τείνουν να παράγουν ανθρακικά απόβλητα κατά την καύση τα οποία φθείρουν τις δεξαμενές, τις σωληνώσεις και γενικά τον εξοπλισμό. Καίγονται δύσκολα, για αυτό είναι ανεπιθύμητα στα καύσιμα. Έχουν τη μεγαλύτερη πυκνότητα και, προφανώς, τα πιο χαμηλά σημεία ροής, επομένως αναφλέγονται με σχετική ευκολία.
- Κατά την αποθήκευση τους, οι υδρογονάνθρακες των καυσίμων είναι πιθανό να προκαλέσουν βλάβες στο πλοίο λόγω τοξικών αποβλήτων. Η απώτερη συνέπεια αυτού, όμως, είναι να προκαλέσουν και περιβαλλοντική ρύπανση. Σε περίπτωση φθοράς των τοιχωμάτων δεξαμενών καυσίμου, οι τοξικές ουσίες ίσως προκαλέσουν μόλυνση των ωκεανών (πετρελαιοκηλίδες), τις χλωρίδας και της πανίδας αυτών και, ακόμα περισσότερο, προβλήματα υγείας στο πλήρωμα των πλοίων.
- Ακόμη, οι υδρογονάνθρακες κατά την καύση τους παράγουν διοξείδιο του άνθρακα, που ρυπαίνει την ατμόσφαιρα. Γι' αυτό και οι κανονισμοί αποθήκευσης, μεταφοράς και χρήσης των καυσίμων είναι ιδιαίτερα αυστηροί.
- Τέλος, πρέπει να υπογραμμιστεί πως η σύνθεση του καυσίμου επηρεάζει την ποιότητά του και για το λόγο αυτό, πρέπει να επιτυγχάνεται αρμονία μεταξύ των υδρογονανθράκων.

Σε γενικές γραμμές, τα αρωματικά βελτιώνουν τη σταθερότητα του καυσίμου και έχουν αρνητική επίδραση κατά την ανάφλεξη και τα αλειφατικά (αλκάνια, αλκίνια, αλκένια, ναφθίνες) βελτιώνουν την ποιότητα ανάφλεξης αλλά επιδρούν αρνητικά στη σταθερότητα του καυσίμου. Τα τελευταία, μάλιστα, είναι και πιο ακριβά συστατικά.



Εικόνα 3.1





Εικόνα 3.2

Πηγή: <http://poweringdown.blogspot.gr/>



## Επίλογος - Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, είναι φανερό πως οι υδρογονάνθρακες είναι απαραίτητοι στα καύσιμα. Είναι η αιτία της μεγάλης θερμογόνου δύναμης των καυσίμων και, προφανώς και της μεγάλης ποσότητας ενέργειας που αυτά προσφέρουν, κατά την καύση τους. Η σημασία τους είναι ιδιαίτερα αυξημένοι για την περίπτωση των πλοίων, που εκτελούν μεγάλης εμβέλειας διαδρομές και είναι αναγκαία η συνεχής προσφορά ενέργειας στις μηχανές τους.

Ταυτόχρονα, βέβαια, οι υδρογονάνθρακες είναι υπεύθυνοι και για πολλά μειονεκτήματα της συμπεριφοράς των καυσίμων, όπως η ρύπανση αλλά και τα δρακόντεια μέτρα φύλαξής τους που πρέπει να τηρούνται κατά γράμμα από τις ναυτιλιακές εταιρείες, ακόμα και το κόστος τους. Δε θα ήταν υπερβολή να θεωρήσουμε πως τα πετρελαϊκά καύσιμα είναι αναντικατάστατα για την παγκόσμια ναυτιλία.

Παρ' όλα αυτά, όμως, οι υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στη φύση αποτελούν μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, που σύμφωνα με τους επιστήμονες σε λίγα χρόνια θα εξαντληθεί. Με άλλα λόγια, στο άμεσο μέλλον, ίσως χρειαστεί η ναυτιλία να αναθεωρήσει την άποψη της για τα ήδη χρησιμοποιούμενα καύσιμα και να αναζητήσει την ικανοποίηση των ενεργειακών αναγκών της σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας.

Πολλοί πιστεύουν ότι το φυσικό αέριο θα λύσει κάθε τέτοιο πρόβλημα. Αυτό, δυστυχώς, είναι κάτι σχετικά μη πραγματοποιήσιμο διότι, εκτός από τις ριζικές τροποποιήσεις που θα χρειαστεί να γίνουν στις μηχανές καύσεως, πάλι κύρια ουσία του φυσικού αερίου είναι οι υδρογονάνθρακες.

Ίσως στο μέλλον η επιστήμη να καταφέρει να λύσει οριστικά αυτό το ζήτημα. Μέχρι τότε, οι υδρογονάνθρακες θα αποτελούν την κύρια πηγή ενέργειας.

## Παράρτημα

*Πετρέλαιο για 40 χρόνια ακόμη...*

*Ο ορुकτός πλούτος της Γης βρίσκεται πλέον αντιμέτωπος με το δραματικό φάσμα της εξάντλησης*

Αναστασιάδης Τάσος

Οι δύο επόμενες γενιές θα πρέπει να μπορέσουν να λύσουν μια τεράστια πρόκληση: να αυξήσουν την παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ταυτόχρονα με την εξάντληση των υδρογονανθράκων. Η φθινή ενέργεια, όπως αναφέρει η γαλλική εφημερίδα «Figaro» έχει τελειώσει οριστικά. Αν θέλει να σκεφτεί κάποιος σοβαρά τα ενεργειακά σενάρια του μέλλοντος θα πρέπει να το πάρει ως δεδομένο. Αυτή είναι άλλωστε και η γνώμη όλων των ειδικών. Και πρώτα πρώτα έχει γίνει προφανές από τις ίδιες τις τιμές του πετρελαίου, που σπρώχνουν όλο και υψηλότερα τα όριά τους, καθώς όλο και περισσότερο εξαντλούνται τα αποθέματα. Τώρα που το βαρέλι βρίσκεται στα ύψη, ο Οργανισμός Πετρελαιοεξαγωγικών χωρών δεν διστάζει να μιλάει ακόμα και για 200 δολάρια κατά μέσο όρο. Για το αέριο, που η τιμή του είναι απλώς δεμένη με την τιμή του μαύρου χρυσού, η εξέλιξη είναι το ίδιο πληθωριστική. Σε αυτές τις συνθήκες, υπάρχει κάτι ακόμα που αναδεικνύεται ως σίγουρο: δεν θα υπάρχουν αρκετές ορुकτές πηγές ενέργειας για όλο τον κόσμο, την ίδια ώρα που ο πλανήτης ολόκληρος χρειάζεται όλο και περισσότερο πετρέλαιο, αέριο και κάρβουνα για να ζήσει και να αναπτυχθεί. Οι αριθμοί μπορεί συχνά να συζητιούνται, αλλά σε κάθε περίπτωση είναι εύλωτοι: δεν υπάρχουν σήμερα πάνω από 1.000 δισ. βαρέλια αποδεδειγμένων αποθεμάτων. Με μια ετήσια κατανάλωση σήμερα της τάξεως των 30 δισ. βαρελιών- περίπου 150 κυβικά μέτρα πετρέλαιο ανά δευτερόλεπτο- δεν υπάρχουν συνεπώς άλλα αποθέματα για να πάμε πέρα από καμιά σαρανταριά χρόνια- όχι περισσότερα. Ως τώρα οι πιο αισιόδοξοι παρατηρητές παρηγορούνται με την ανάπτυξη των τεχνικών της εξόρυξης και, κυρίως, με την ανακάλυψη όλο και νέων κοιτασμάτων: δεν είναι άλλωστε αλήθεια ότι πριν από σαράντα χρόνια πάλι έμεναν σαράντα χρόνια σε αποθέματα; Είναι όμως κάτι που είναι πλέον μάταιο: ακόμα και αν συνυπολογίσουμε τις πετρελαιοπηγές με την πιο δύσκολη πρόσβαση (στα βάθη του κόλπου της Γκινέας ή στα ύψη της Αρκτικής), ακόμα και τότε δεν ξεπερνάμε τα 2.000 δισ. βαρέλια σε αποθέματα.

Ασφαλώς το κάρβουνο είναι πιο πλούσιο, καθώς τα αποθέματά του μπορούν να εκτιμηθούν σε μια διάρκεια 150 ετών και σε μια παραγωγή που αναμένεται να διπλασιαστεί ως το 2030. Αλλά οι τεχνολογίες ενός «καθαρού» κάρβουνου, εάν πραγματικά τις εφαρμόσουμε, σημαίνουν ότι θα βαρύνουν πάρα πολύ την ανταγωνιστικότητα του.

Σε κάθε περίπτωση, ακόμα και το 2030, οι ορυκτές πηγές ενέργειας θα εξακολουθούν να καλύπτουν το 90% των παγκόσμιων αναγκών, με το πετρέλαιο (34%) να βρίσκεται επικεφαλής μπροστά από το κάρβουνο (28%). Το φυσικό αέριο θα καλύπτει γύρω στο ένα τέταρτο των αναγκών, ενώ η πυρηνική ενέργεια και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν θα απέχουν πολύ από το 20%, αν βασιστούμε στην προβολή του World Energy Technology Outlook. Η κυριαρχία αυτή των ορυκτών πηγών ενέργειας προκαλεί αναγκαστικά μεγάλη ανησυχία, ακριβώς επειδή είναι δύσκολο να σκεφτεί κανείς το μέλλον χωρίς αυτές. Ούτε λίγο ούτε πολύ είναι ένα ολόκληρο οικονομικό μοντέλο που θα πρέπει να ξανασχεδιαστεί. Δεν θα υπάρξει ωστόσο μια μαγική ημερομηνία στην οποία όλα θα αλλάξουν. Η μεταπετρελαϊκή εποχή θα διαμορφωθεί σε ένα διάστημα πολλών δεκαετιών. Υπάρχουν ανακαινίσεις που θα πρέπει σιγά σιγά να επιβληθούν, νέες συμπεριφορές που θα πρέπει να αρχίσουν να κατακλύζουν τη ζωή μας. Γιατί είναι ακριβώς η ζωή των κατοίκων του πλανήτη το ζητούμενο. Οι ορυκτές πηγές ενέργειας τώρα μας ζεσταίνουν, μας μεταφέρουν, μας ντύνουν, μας τρέφουν. Το πετρέλαιο βρίσκεται παντού, από την κατασκευή ελαστικών (27 λίτρα) ως την κατασκευή ενός υπολογιστή (612 λίτρα). Με όλες τις αβεβαιότητες που έτσι πλανώνται. Αρκεί οι πόροι αυτοί να ακριβύνουν λίγο περισσότερο για να εμφανιστούν μια σειρά από ανθρώπινα δράματα, ακόμα και συγκρούσεις.

Αυτό το ενεργειακό μέλλον που καθορίζει το μέλλον μας είναι ήδη μια πρόκληση την οποία πρέπει να αντιμετωπίσουμε, η οποία είναι τεράστια ακριβώς γιατί πρέπει ταυτόχρονα να ικανοποιηθεί μια εκθετικά αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας. Μόνον η παγκόσμια κατανάλωση ηλεκτρισμού αναμένεται να διπλασιαστεί ως το 2030.

## Βιβλιογραφία

1. [http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA\\_5.pdf](http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_5.pdf)
2. <http://www.econews.gr/2011/02/03/news-mko-foreas-udrogonanthrakwn/>
3. <http://digilib.lib.unipi.gr/dspace/bitstream/unipi/4599/1/Mpotini.pdf>
4. <http://aliakmon.cperi.certh.gr/~sbezerg/files/Lesson8-DieselMazout.pdf>
5. <http://en.wikipedia.org/>
6. <http://www.news.gr/>
7. <https://usresponserestoration.wordpress.com>
8. <http://elzoni.gr/>
9. <http://en.wikipedia.org>
10. <http://www.chem.uoa.gr/>
11. <http://www.epoli.gr/>

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	3
Abstract .....	4
Πρόλογος .....	5
Κεφάλαιο 1: Βασικές πληροφορίες για τα ναυτιλιακά καύσιμα .....	6
Κεφάλαιο 2: Υδρογονάνθρακες στα ναυτιλιακά καύσιμα .....	18
Κεφάλαιο 3: Συμπεριφορά καυσίμου κατά την αποθήκευση και την καύση και η επιρροή των υδρογονανθράκων σε αυτήν.....	23
Επίλογος - Συμπεράσματα .....	28
Παράρτημα.....	29
Βιβλιογραφία.....	31