

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΞΑΜΗΝΟ: 10^ο



Αξιολόγηση Μιγμάτων Ελαφρών Αλκοολών με Ντίζελ σε Κινητήρα Ντίζελ

Φοιτητής: Αντωνέριος Αλέξανδρος

Επιβλέπων καθηγητής: Δημήτριος Καρώνης

Ιούνιος 2016

Πρόλογος

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της προσθήκης οξυγονούχων ενώσεων στο καύσιμο ντίζελ με σκοπό την μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων. Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015 – 2016 στα πλαίσια των ερευνητικών δραστηριοτήτων του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών που υπάγεται στον Τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας έρευνας, ολοκληρώνονται και οι σπουδές μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κύριο Δημήτριο Καρώνη για την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και για την δυνατότητα ενασχόλησής μου με αυτό το αντικείμενο. Θα ήθελα να ευχαριστήσω εξίσου τον υποψήφιο διδάκτορα Ηρακλή Ζάχο-Σιάγκο για την συνεχή καθοδήγηση, επίβλεψη και βοήθεια καθ' όλη την πορεία της έρευνας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες αποδίδω στον κύριο Αλέξανδρο Δεληγιάννη και στον κύριο Γεώργιο Αναστόπουλο για βοήθεια που μου παρείχαν στην μέτρηση των ψυχρών ιδιοτήτων και της θερμογόνου δύναμης των μιγμάτων αντίστοιχα, καθώς και στο προσωπικό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών για την συνολική βοήθεια που μου παρείχε. Τέλος, ευχαριστώ πολύ όλους εκείνους που μου συμπαραστάθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και την συγγραφή της εργασίας.

Περίληψη

Η κάλυψη των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών από τα ορυκτά καύσιμα δεν αποτελεί βιώσιμη επιλογή, τόσο λόγω της εξάντλησης των αποθεμάτων, όσο και των επικινδυνών για την υγεία και το περιβάλλον ρύπων που εκπέμπονται από την καύση τους. Διαρκώς εκπονούνται έρευνες με στόχο την χρήση εναλλακτικών καυσίμων που θα αντικαταστήσουν πλήρως ή μερικώς τα ορυκτά καύσιμα και θα εξασφαλίζουν συνάμα την προστασία του περιβάλλοντος. Ορισμένες αλκοόλες, όπως η αιθανόλη και η βουτανόλη, έχουν αποδειχτεί ως άξιοι αντικαταστάτες των ορυκτών καυσίμων και αποτελούν μια πιθανή λύση για την άμβλυση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η ευρεία παραγωγή τους από κυτταρινούχο βιομάζα, αντί από τα ίδια τα τρόφιμα, με την χρήση ανεπτυγμένων βιοτεχνολογικών διαδικασιών τα καθιστά ως μια βιώσιμη λύση στο παγκόσμιο ενεργειακό πρόβλημα. Συγκεκριμένα, η αιθανόλη και η βουτανόλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα στα καύσιμα ντίζελ με στόχο την μείωση των εκπομπών, ιδίως των οξειδίων του αζώτου και των σωματιδίων, που αποτελούν τους κυριότερους ρύπους στους κινητήρες ντίζελ. Οι έρευνες για την χρήση της αιθανόλης και της βουτανόλης στα καύσιμα ντίζελ ξεκίνησαν από το 1970 και 1990 αντίστοιχα και συνεχίζουν να εκπονούνται μέχρι και σήμερα. Η ιδέα παραμένει η ίδια, καθώς βασίζεται στην φύση των αλκοολών ως ενώσεις που διαθέτουν οξυγόνο στο μόριό τους. Η παρουσία των οξυγονούχων ενώσεων στα καύσιμα ντίζελ αποφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα που αφορούν κυρίως στην βελτιστοποίηση της καύσης στον κινητήρα, με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των εκπεμπόμενων ρύπων. Με αυτόν τον τρόπο όχι μόνο περιορίζεται η ρύπανση του περιβάλλοντος, αλλά ταυτόχρονα μειώνεται και η παγκόσμια εξάρτηση από το πετρέλαιο.

Στην συγκεκριμένη έρευνα δοκιμάστηκε σε πρώτο στάδιο η προσθήκη βουτανόλης σε καύσιμο ντίζελ σε αναλογίες 2.5%, 5%, 7.5% και 10% κατ' όγκο, ενώ σε δεύτερο στάδιο διερευνήθηκε η ανάμιξη της αιθανόλης στο ίδιο καύσιμο ντίζελ σε αναλογίες που να επιτυγχάνουν την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με τα μίγματα βουτανόλης – ντίζελ, ώστε να μελετηθεί αλλά και να συγκριθεί ο τρόπος με τον οποίο επιδρούν οι δύο αυτές αλκοόλες στο καύσιμο βάσης. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε κινητήρα ντίζελ σταθερών στροφών για 5 διαφορετικά φορτία και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των εκπεμπόμενων ρύπων. Οι ιδιότητες των μιγμάτων μετρήθηκαν ώστε να συγκριθούν με τις ισχύουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές (EN 590), αλλά και για να σχολιαστεί η συνολική συμπεριφορά τους. Από την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψαν θετικά αποτελέσματα ως προς την επίδραση των αλκοολών στο ντίζελ, με τις εκπομπές των σωματιδίων να μειώνονται σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ τα οξείδια του αζώτου δεν εμφάνισαν κάποια συγκεκριμένη συμπεριφορά.

Abstract

The world's dependence on fossil fuel energy resources is unsustainable, due to the depletion of global reserves and the threatening gas emissions affecting both human health and environment. Research is constantly developing over the use of alternative fuels as full or partial replacements for diesel fuels, which will ensure future environmental security. Some alcohols, such as ethanol and butanol, have proven as worthy replacements for fossil fuels and are considered a potential solution in reducing environmental pollution. Their large-scale production from cellulosic biomass, rather than food grains, using advanced biotechnological processes makes them a viable solution to the global energy problem. Specifically, ethanol and butanol can be used as additives in diesel fuel in order to reduce emissions, especially nitrogen oxides and particulate matter, which are the main pollutants in diesel engines. Research over the use of ethanol and butanol as diesel additives begun in 1970 and 1990 respectively and continues developing until today. The concept remains identical, since it is based on the nature of alcohols as compounds that contain oxygen in their molecules. The presence of oxygenates in diesel fuel provides significant advantages, relating to the optimization of combustion in diesel engines, thus minimizing the emission of pollutants. As a result, not only the pollution of the environment is minimized, but also the global dependence on diesel fuel is significantly reduced.

In this thesis, butanol was initially added in diesel fuel at ratios of 2.5%, 5%, 7.5% and 10% per volume. As a second step, ethanol was mixed with the same diesel fuel in such ratios that achieved the same oxygen content per weight as in the butanol – diesel mixtures, in order to study and compare the way that these two alcohols affect the base fuel. The experiments were conducted at a constant speed diesel engine at 5 different loads, in order to measure the emissions. The properties of the mixtures were measured in order to compare with the current European fuel standards (EN 590), but also to comment on their overall behavior. The analysis of the results showed positive aspects in the effect of alcohols on diesel fuel, with the particulate matter emissions reduced in all cases, while NO_x did not follow a specific pattern.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 1: Το καύσιμο ντίζελ.....	2
1.1 Η διύλιση του αργού πετρελαίου	2
1.1.1 Διεργασίες διαχωρισμού.....	2
1.1.2 Διεργασίες αναβάθμισης	2
1.1.3 Διεργασίες μετατροπής.....	3
1.1.4 Τελικές κατεργασίες.....	3
1.2 Οι ιδιότητες του καυσίμου ντίζελ	4
1.2.1 Αριθμός Κετανίου (Cetane Number, CN)	4
1.2.2 Δείκτης κετανίου (Calculated Cetane Index, CCI).....	5
1.2.3 Πυκνότητα	5
1.2.4 Περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες.....	6
1.2.5 Περιεκτικότητα σε θείο	6
1.2.6 Σημείο ανάφλεξης.....	7
1.2.7 Ανθρακούχο υπόλειμμα.....	7
1.2.8 Τέφρα	7
1.2.9 Νερό και υπόστημα.....	8
1.2.10 Οξειδωτική σταθερότητα	8
1.2.11 Διαβρωτικότητα	8
1.2.12 Λυπαντική ικανότητα	9
1.2.13 Ιξώδες.....	9
1.2.14 Απόσταση.....	9
1.2.15 Ροή σε χαμηλές θερμοκρασίες	10
1.2.16 Ποιότητα ανάφλεξης.....	11
1.2.17 Ενεργειακό περιεχόμενο	11
1.3 Προδιαγραφές.....	12
1.4 Πρόσθετα	15
1.5 Οξυγονούχες ενώσεις.....	16
1.5.1 Αιθανόλη – Μεθανόλη	18
1.5.2 Βουτανόλη.....	19
Κεφάλαιο 2: Ο κινητήρας ντίζελ.....	21
2.1 Αρχή λειτουργίας του κινητήρα ντίζελ.....	21
2.2 Οι εκπομπές του κινητήρα ντίζελ.....	23

2.2.1 Σωματίδια (Particulate Matter, PM)	25
2.2.2 Οξειδία του αζώτου (NO _x)	25
2.2.3 Μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες (CO & HC).....	26
2.3 Υπερπλήρωση και υπερτροφοδότηση	27
2.4 Η επίδραση του σχεδιασμού ενός κινητήρα ντίζελ στις εκπομπές	27
2.5 Συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίων	28
2.5.1 Παγίδα σωματιδίων (Diesel Particulate Filter, DPF)	28
2.5.2 Οξειδωτικός καταλύτης (Diesel Oxidation Catalyst, DOC)	29
2.5.3 Ανακυκλοφορία καυσαερίων (Exhaust Gas Recirculation, EGR)	29
2.5.4 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Selective Catalytic Reduction, SCR)	29
2.5.6 Καταλύτης NO _x φτωχού μείγματος (Lean NO _x Catalyst, LNC).....	30
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος.....	31
3.1 Πειραματικές διατάξεις.....	31
3.1.1 Ιξωδόμετρο	31
3.1.2 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	32
3.1.3 Σημείο θόλωσης και σημείο ροής.....	33
3.1.4 Απόσταξη	34
3.1.5 Αριθμός κετανίου	35
3.1.6 Σημείο ανάφλεξης	39
3.1.7 Διάταξη κινητήρα	40
3.2 Προετοιμασία καυσίμων.....	43
3.2.1 Μίγματα 1-βουτανόλης – ντίζελ	43
3.2.2 Μίγματα αιθανόλης – ντίζελ	44
3.3 Υπολογισμός σταθμισμένων εκπομπών	52
Κεφάλαιο 4: Σχολιασμός αποτελεσμάτων για τις εκπομπές ρύπων	55
4.1 Σταθερότητα κινητήρα	55
4.2 Καταναλώσεις	56
4.3 Οξειδία του αζώτου (NO _x)	57
4.4 Μονοξείδιο του άνθρακα (CO).....	60
4.5 Σωματίδια (PM).....	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Σχολιασμός αποτελεσμάτων για τις ιδιότητες των καυσίμων	68
5.1 Αριθμός κετανίου	71
5.2 Πυκνότητα (15 °C)	71
5.3 Κινηματικό ιξώδες (40 °C)	72

5.4 Σημείο ανάφλεξης	73
5.5 Απόσταση	74
5.6 Θερμογόνος δύναμη	75
5.7 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	76
5.8 Σημείο θόλωσης και σημείο ροής	77
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα και προτάσεις για έρευνα.....	81
Βιβλιογραφία	83

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Ενεργειακό περιεχόμενο κατ' όγκο και κατά βάρος για την βενζίνη, το καύσιμο αεριωθούμενων και το ντίζελ [1].....	12
Πίνακας 2: Προδιαγραφές για το ντίζελ κίνησης σύμφωνα με EN 590:2013 [12].	13
Πίνακας 3: Η επίδραση του καυσίμου ντίζελ ανάλογα με τις ιδιότητές του [1].	14
Πίνακας 4: Όρια CFPP για τους έξι διαφορετικούς τύπους εύκρατων κλιμάτων στην Ευρώπη [12].	15
Πίνακας 5: Όρια ιδιοτήτων για τις πέντε διαφορετικές κλάσεις αρκτικών κλιμάτων στην Ευρώπη [12].	15
Πίνακας 6: Ευρωπαϊκά πρότυπα εκπομπών για επιβατικά οχήματα ντίζελ [29,30].	24
Πίνακας 7: Ακρίβεια, εύρος και όρια σφάλματος του αναλυτή καυσαερίων [107].....	42
Πίνακας 8: Οι όγκοι βουτανόλης και ντίζελ που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε καύσιμο.	44
Πίνακας 9: Τα φυσικά μεγέθη των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν.....	44
Πίνακας 10: Συντελεστές στάθμισης για τα διάφορα φορτία [109].....	52
Πίνακας 11: Μέσος όρος υγρασίας και θερμοκρασίας αέρα κατά τις ημέρες διεξαγωγής των πειραμάτων.....	59
Πίνακας 12: Ιδιότητες για ένα τυπικό καύσιμο ντίζελ, την κανονική βουτανόλη και την αιθανόλη [110].....	60
Πίνακας 13: Οι ιδιότητες του καυσίμου βάσης, όπως μετρήθηκαν από τα ΕΛΠΕ.	68
Πίνακας 14: Οι ιδιότητες του καυσίμου βάσης που μετρήθηκαν στο εργαστήριο.....	69
Πίνακας 15: Αποτελέσματα μετρήσεων για τις ιδιότητες των μιγμάτων βουτανόλης.	69
Πίνακας 16: Αποτελέσματα μετρήσεων για τις ιδιότητες των μιγμάτων αιθανόλης.....	70
Πίνακας 17: Σύγκριση των μιγμάτων καυσίμου βάσης – βουτανόλης και καυσίμου βάσης – αιθανόλης με τις τρέχουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές (EN 590).....	70

Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1: Η συμβολή του τομέα των μεταφορών στις συνολικές εκπομπές στην Ευρώπη (%) [28].	24
Σχήμα 2: Η μεταβολή των εκπεμπόμενων ρύπων ανά τα χρόνια για τον τομέα των μεταφορών. Ως 100% θεωρούνται οι τιμές των ρύπων την χρονιά 1990 [28].	24
Σχήμα 3: Η κατανάλωση του κινητήρα για το καύσιμο βάσης.....	55

Σχήμα 4: Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από τον κινητήρα για το καύσιμο βάσης. ..	56
Σχήμα 5: Οι εκπομπές οξυγόνου από τον κινητήρα για το καύσιμο βάσης.	56
Σχήμα 6: Οι καταναλώσεις των καυσίμων που δοκιμάστηκαν στον κινητήρα.	57
Σχήμα 7: Σύγκριση των εκπεμπόμενων NOx από τα μίγματα βουτανόλης και από το καύσιμο βάσης.....	59
Σχήμα 8: Σύγκριση των εκπεμπόμενων NOx από τα μίγματα αιθανόλης και από το καύσιμο βάσης.....	59
Σχήμα 9: Η συμπεριφορά των σταθμισμένων εκπομπών NOx συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου των μιγμάτων.	60
Σχήμα 10: Σύγκριση των εκπεμπόμενων CO από τα μίγματα αιθανόλης και από το καύσιμο βάσης.....	61
Σχήμα 11: Σύγκριση των εκπεμπόμενων CO από τα μίγματα βουτανόλης και από το καύσιμο βάσης.....	62
Σχήμα 12: Η συμπεριφορά των σταθμισμένων εκπομπών CO συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου των μιγμάτων.	63
Σχήμα 13: Οι εκπομπές σωματιδίων από τα μίγματα βουτανόλης και το καύσιμο βάσης. ..	64
Σχήμα 14: Οι εκπομπές σωματιδίων από τα μίγματα αιθανόλης και το καύσιμο βάσης.	64
Σχήμα 15: Η επί τοις εκατό μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων συγκριτικά με το καύσιμο βάσης.	65
Σχήμα 16: Η συμπεριφορά των σταθμισμένων εκπομπών σωματιδίων συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου των μιγμάτων.	66
Σχήμα 17: Η επί τοις εκατό απόκλιση των σταθμισμένων εκπομπών σωματιδίων σε σύγκριση με το καύσιμο βάσης, για τα μίγματα βουτανόλης.	67
Σχήμα 18: Η επί τοις εκατό απόκλιση των σταθμισμένων εκπομπών σωματιδίων σε σύγκριση με το καύσιμο βάσης, για τα μίγματα αιθανόλης.	67
Σχήμα 19: Ο αριθμός κετανίου συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης.....	71
Σχήμα 20: Η πυκνότητα στους 15 °C συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης.	72
Σχήμα 21: Η πυκνότητα στους 15 °C συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα αιθανόλης.....	72
Σχήμα 22: Το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης.....	73
Σχήμα 23: Το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα αιθανόλης.	73
Σχήμα 24: Το σημείο ανάφλεξης συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης.	74
Σχήμα 25: Οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων βουτανόλης.....	75
Σχήμα 26: Οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων αιθανόλης.	75
Σχήμα 27: Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης.	76
Σχήμα 28: Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης.	77
Σχήμα 29: Το σημείο θόλωσης συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης.	77

Σχήμα 30: Το σημείο ροής συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης.....	78
---	----

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Κύλινδρος ντιζελοκινητήρα με έμμεση έγχυση καυσίμου [94].	21
Εικόνα 2: Τετράχρονος κύκλος λειτουργίας στον ντιζελοκινητήρα [94].	21
Εικόνα 3: Σύστημα μετεπεξεργασίας καυσαερίων σε μεταφορικό όχημα ντίζελ [96].	30
Εικόνα 4: SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar [97].	31
Εικόνα 5: Εσωτερική διάταξη ιξωδομέτρου [97].	32
Εικόνα 6: Η διάταξη της συσκευής για την μέτρηση του CFPP κατά EN 116 [99].	33
Εικόνα 7: Συσκευή απόσταξης.	35
Εικόνα 8: Τα βασικά εξαρτήματα της συσκευής FIT [102].	37
Εικόνα 9: Πειραματική διάταξη για την μέτρηση του αριθμού κετανίου [103].	38
Εικόνα 10: Ρύθμιση της περιόδου έγχυσης με την βοήθεια του κοχλία (Rack) και του κομβίου (Knob) [103].	39
Εικόνα 11: Η συσκευή μέτρησης του σημείο ανάφλεξης [104].	40
Εικόνα 12: Η πειραματική διάταξη για την μέτρηση των εκπομπών.	40
Εικόνα 13: Ο κινητήρας ντίζελ.	41
Εικόνα 14: Ο αναλυτής καυσαερίων για την μέτρηση των εκπεμπόμενων ρύπων.	42
Εικόνα 15: Ο μετρητής όγκου καυσαερίων.	43
Εικόνα 16: Το θόλωμα που παρατηρείται στον πυθμένα του μίγματος eth4 λόγω του διαχωρισμού της αιθανόλης.	78
Εικόνα 17: Η πλήρης θόλωση του καυσίμου eth4 αποτρέπει την μέτρηση του σημείου θόλωσής του.	79
Εικόνα 18: Η διαχωρισμένη αιθανόλη στο μίγμα eth4, ενώ έχει επιστρέψει σε θερμοκρασία δωματίου, εμφανίζεται ως σταγονίδια που στην εικόνα φαίνονται ως μαύρες κουκίδες. ...	79
Εικόνα 19: Η διαχωρισμένη αιθανόλη στο μίγμα eth3 που εμφανίζεται στην εικόνα ως μαύρες κουκίδες.	80

Εισαγωγή

Το αργό πετρέλαιο ανακαλύφτηκε το 1859 στην Πενσυλβάνια των ΗΠΑ. Το πρώτο προϊόν που προέκυψε από την διύλισή του ήταν η κηροζίνη, η οποία χρησιμοποιήθηκε στις λάμπες λαδιού. Τα διυλιστήρια άρχισαν να ψάχνουν εφαρμογές για το υπόλοιπο αργό πετρέλαιο, καθώς μόνο ένα μέρος του αξιοποιούταν για την παραγωγή κηροζίνης. Ο Ρούντολφ Ντίζελ διαπίστωσε ότι το υγρό πετρέλαιο θα μπορούσε να αποτελέσει καλύτερο καύσιμο για τους κινητήρες από ότι ο κονιοποιημένος άνθρακας, και άρχισε έτσι να κάνει πειράματα. Η αλλαγή του καυσίμου σε συνδυασμό με κάποιες μηχανικές αλλαγές στον σχεδιασμό του κινητήρα οδήγησε σε έναν λειτουργικό πρότυπο κινητήρα το 1895. Σήμερα, τόσο ο κινητήρας όσο και το καύσιμο εξακολουθούν να φέρουν το όνομα του Ντίζελ [1].

Ο κινητήρας που ανακάλυψε ο Ντίζελ άρχισε να χρησιμοποιείται στην παραγωγή μέσων μεταφοράς, ενώ παράλληλα αξιοποιήθηκαν τα ελαφριά κλάσματα του πετρελαίου για εμπορικές και βιομηχανικές χρήσεις [3]. Οι πρώτοι εμπορικοί κινητήρες ντίζελ είχαν μεγάλο μέγεθος, λειτουργούσαν σε χαμηλές ταχύτητες και βρήκαν εφαρμογή σε πλοία, τρένα και βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Από την δεκαετία του 1930, οι κινητήρες ντίζελ χρησιμοποιήθηκαν ως μηχανές φορτηγών και λεωφορείων, ενώ στα τέλη της δεκαετίας οι προσπάθειες να δημιουργηθούν επιβατικά αυτοκίνητα διεκόπησαν από τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο. Μετά τον πόλεμο, τα πρώτα πετρελαιοκίνητα επιβατικά αυτοκίνητα άρχισαν να γίνονται δημοφιλή στην Ευρώπη, ενώ στις ΗΠΑ δεν είχαν ακόμη ανάλογη αντιμετώπιση [1].

Σήμερα, οι κινητήρες ντίζελ χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές και στον τομέα των μεταφορών καθώς έχουν καλή οδική συμπεριφορά, επιτυγχάνουν σημαντική εξοικονόμηση καυσίμων¹, είναι αξιόπιστοι, έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, λειτουργούν με συνθετικά καύσιμα χωρίς να χρειάζονται σημαντικές τροποποιήσεις, εμφανίζουν υψηλές αποδόσεις και μεγάλη ισχύ [1]. Ωστόσο, θεωρούνται ως η κύρια πηγή ρύπανσης του αέρα, καθώς τα καυσαέρια τους περιλαμβάνουν τα εκπεμπόμενα αιωρούμενα σωματίδια (PM), τα οξείδια αζώτου (NOx), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και άλλους επιβλαβείς ρύπους. Η μείωση των εκπομπών αποτελεί πλέον ένα μείζονος σημασίας ζήτημα και έχει οδηγήσει τους κατασκευαστές στην ανάπτυξη νέων κινητήρων αλλά και νέων καυσίμων, ώστε να πληρούνται οι διεθνείς προδιαγραφές για τις εκπομπές.

¹Οι κινητήρες ντίζελ μπορούν να επιτύχουν θερμικές αποδόσεις πάνω από 50%, σε αντίθεση με τους βενζινοκινητήρες που επιτυγχάνουν κατά το βέλτιστο 30 – 33% [1].

Κεφάλαιο 1: Το καύσιμο ντίζελ

1.1 Η διύλιση του αργού πετρελαίου

Το καύσιμο ντίζελ παράγεται από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου, το οποίο βρίσκεται εμποτισμένο σε πορώδη πετρώματα. Το αργό πετρέλαιο αποτελείται από υδρογονάνθρακες που είναι παραφινικοί (κανονικοί ή ισοπαραφινικοί), ναφθενικοί καθώς και αρωματικοί (μονοπυρηνικοί ή πολυπυρηνικοί). Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (ολεφινικοί και πολυολεφινικοί) δεν συναντώνται στο αργό πετρέλαιο αλλά υπάρχουν σε προϊόντα του, εξαιτίας των διεργασιών που γίνονται στο διυλιστήριο για την παραγωγή των τελικών προϊόντων [2]. Οι βασικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο διυλιστήριο είναι ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου, η αναβάθμιση και μετατροπή των κλασμάτων του, καθώς και οι τελικές κατεργασίες [1].

1.1.1 Διεργασίες διαχωρισμού

Ο διαχωρισμός της τροφοδοσίας σε επιμέρους συστατικά οφείλεται στο ότι διαφέρουν ως προς μια φυσική ιδιότητα, που είναι συνήθως το σημείο βρασμού τους. Η πιο σημαντική και διαδεδομένη διεργασία διαχωρισμού στο διυλιστήριο είναι η απόσταξη. Το αργό πετρέλαιο, αφού θερμανθεί, τροφοδοτείται σε στήλη ατμοσφαιρικής απόσταξης και διαχωρίζεται σε κλάσματα ανάλογα με το σημείο βρασμού, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται ξεχωριστά σε συγκεκριμένα ύψη της στήλης έκαστο. Τα συστατικά του αργού πετρελαίου κυμαίνονται από ελαφριά² κλάσματα που βράζουν σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές του περιβάλλοντος, μέχρι βαριά³ κλάσματα που δεν αποστάζουν ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 550 °C [1]. Από την κορυφή της αποστακτικής στήλης ανακτώνται οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες, συνήθως το προπάνιο και το βουτάνιο (υγραέριο, LPG). Από τα υψηλά σημεία της στήλης λαμβάνεται η νάφθα (που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βενζίνης και καύσιμων αεροπορίας), ακολουθεί η κηροζίνη (καύσιμο αεροπορίας) και έπειτα το ελαφρύ και βαρύ gasoil (που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ντίζελ κίνησης και πετρελαίου θέρμανσης), ενώ στα χαμηλότερα σημεία της στήλης λαμβάνονται το gasoil κενού (από το οποίο παρασκευάζονται λιπαντικά), έπειτα το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα (από το οποίο παρασκευάζεται μαζούτ) και τέλος, από τον πυθμένα της στήλης λαμβάνεται το υπόλειμμα κενού (για την παρασκευή μαζούτ και ασφάλτου) [2].

1.1.2 Διεργασίες αναβάθμισης

Οι διεργασίες αναβάθμισης χρησιμοποιούνται για την βελτίωση της ποιότητας ενός καυσίμου μέσω της χρήσης χημικών αντιδράσεων. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνονται ενώσεις που υπάρχουν σε ίχνη, οι οποίες όμως προσδίδουν ανεπιθύμητες ιδιότητες και καθιστούν έτσι τα καύσιμα εκτός προδιαγραφών. Η πιο διαδεδομένη διαδικασία αναβάθμισης του καυσίμου ντίζελ είναι η υδρογονοκατεργασία με σκοπό την απομάκρυνση του θείου. Η υδρογονοκατεργασία περιλαμβάνει γενικά διεργασίες που χρησιμοποιούν υδρογόνο, παρουσία κατάλληλου καταλύτη, με σκοπό την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών από ένα καύσιμο. Οι διεργασίες αυτές μπορεί να είναι ήπιες, δηλαδή να απομακρύνονται ολεφίνες, ποσότητα θείου και ενώσεις αζώτου και οξυγόνου, μπορεί όμως

^{2,3}Οι όροι ελαφρύ και βαρύ συστατικό χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την μικρή και μεγάλη θερμοκρασία βρασμού αντίστοιχα.

να είναι πιο δραστικές και να προκαλούν τον κορεσμό των αρωματικών δακτυλίων καθώς και την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση ενώσεων θείου και αζώτου [1].

1.1.3 Διεργασίες μετατροπής

Οι διεργασίες μετατροπής αλλάζουν ριζικά την μοριακή δομή της πρώτης ύλης, συνήθως με την διάσπαση μεγαλύτερων μορίων σε μικρότερα [1]. Η υδρογονοπυρόλυση είναι μια καταλυτική διεργασία που απαιτεί υδρογόνο, καθώς περιλαμβάνει αντιδράσεις υδρογόνωσης. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά την υδρογονοπυρόλυση (400 – 450 °C, 70 – 200 atm) ευνοούν αντιδράσεις διάσπασης και υδρογόνωσης πολυπυρηνικών ενώσεων προς μονοπυρηνικές και παραφίνες, με αποτέλεσμα το προϊόν της πυρόλυσης να είναι πολύ σταθερό [2]. Η τροφοδοσία της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης είναι το VGO⁴ και τα κύρια προϊόντα της είναι η κηροζίνη και το ντίζελ (με χαρακτηριστικά ντίζελ κίνησης) με πολύ μικρές συγκεντρώσεις θείου και αζώτου, ενώ παράλληλα είναι εμπλουτισμένα με υδρογόνο [1,2]. Υπάρχουν και άλλες πυρολυτικές διεργασίες όπως η ιξωδόλυση, η εξανθράκωση και η θερμική πυρόλυση, τα προϊόντα τους όμως έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ολεφίνες⁵ και γ' αυτό θεωρούνται χαμηλής ποιότητας. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται στα σύγχρονα διυλιστήρια είναι η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (Fluid Catalytic Cracking, FCC), προϊόν της οποίας είναι και το LCO (Light Cycle Oil) που έχει σημεία ζέσης παραπλήσια με αυτά του ντίζελ, προτιμάται όμως να χρησιμοποιείται για την παρασκευή μαζούτ [2].

1.1.4 Τελικές κατεργασίες

Οι τελικές κατεργασίες είναι οι τελευταίες διεργασίες που ακολουθούνται στο διυλιστήριο, ώστε να παρουσιαστούν τα τελικά προϊόντα στην αγορά. Η σημαντικότερη από αυτές τις διεργασίες είναι η ανάμιξη, μέσω της οποίας αναμιγνύονται συστατικά με διαφορετικές ιδιότητες για να παραχθούν προϊόντα που θα ικανοποιούν τις προδιαγραφές της αγοράς. Η διεργασία της ανάμιξης δεν είναι απλή υπόθεση, καθώς οι περισσότερες από τις βασικές ιδιότητες των καυσίμων δεν ακολουθούν γραμμικές σχέσεις ανάμιξης. Η ύπαρξη μονάδων μετατροπής και η επεξεργασία πολλών τύπων αργού πετρελαίου σε ένα διυλιστήριο αυξάνει την πολυπλοκότητα της ανάμιξης. Η χρήση οξυγονούχων συστατικών σε συνδυασμό με την ύπαρξη ποικιλίας προϊόντων από διεργασίες μετατροπής κάνει ακόμα πιο πολύπλοκο το πρόβλημα της ανάμιξης. Η συμβατότητα των συστατικών που προορίζονται για ανάμιξη είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την παρασκευή ενός προϊόντος με σταθερές ιδιότητες. Οι περιορισμοί που τίθενται για την σύσταση των τελικών μιγμάτων είναι οι ισχύουσες προδιαγραφές της αγοράς, ο απαιτούμενος όγκος τελικού προϊόντος, καθώς και η ποσότητα και η ποιότητα των διαθέσιμων συστατικών ανάμιξης. Η τιμή κάθε προϊόντος αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, καθώς επιζητείται πάντα η παραγωγή προϊόντος με το χαμηλότερο δυνατό κόστος και την υψηλότερη δυνατή τελική τιμή [2].

⁴Κατά την ατμοσφαιρική απόσταξη, το 45 με 50% του αργού πετρελαίου εγκαταλείπει την αποστακτική στήλη ως υπόλειμμα. Η απόσταξη του υπολείμματος πραγματοποιείται σε στήλη με ελαττωμένη πίεση (απόσταξη υπό κενό) δίνοντας προϊόντα, ένα εκ των οποίων είναι το VGO (Vacuum Gas Oil) [2].

⁵Οι ολεφίνες είναι ασταθείς και έχουν μεγάλη τάση για πολυμερισμό, ο οποίος αλλοιώνει την ποιότητα του καυσίμου [2].

Συνολικά, το καύσιμο ντίζελ ανακτάται από χαμηλά σημεία της αποστακτικής στήλης σε θερμοκρασίες 200 – 400 °C. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες 200 – 320 °C λαμβάνεται το ελαφρύ gasoil, ενώ σε θερμοκρασίες 260 – 400 °C λαμβάνεται το βαρύ gasoil. Τόσο το ελαφρύ όσο και το βαρύ gasoil χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ντίζελ κίνησης και πετρελαίου θέρμανσης [2]. Το καύσιμο ντίζελ υπόκειται σε διεργασίες αναβάθμισης για την απομάκρυνση του θείου, το οποίο αλλοιώνει την ποιότητα του καυσίμου. Μέσω της υδρογονοπυρόλυσης και άλλων διεργασιών μετατροπής, το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης αξιοποιείται για την παραγωγή ντίζελ. Το τελικό καύσιμο ντίζελ που θα παρουσιάσει το διυλιστήριο στην αγορά προέρχεται από την ανάμιξη των διάφορων ρευμάτων που δίνουν ντίζελ, μαζί με άλλα συστατικά, ώστε το τελικό καύσιμο να πληροί τις προδιαγραφές της αγοράς [1,2]. Το ντίζελ είναι γενικά ένα πολύ σύνθετο μίγμα που αποτελείται από πολλά επιμέρους συστατικά, τα περισσότερα από τα οποία έχουν από 10 έως 22 άνθρακες στο μόριό τους. Τα συστατικά αυτά είναι υδρογονάνθρακες, που μπορεί να είναι παραφίνες, ναφθένια, αρωματικά και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφίνες, καθένα από τα οποία έχει τις δικές του χημικές και φυσικές ιδιότητες. Ένας από τους λόγους που παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των διάφορων καυσίμων ντίζελ είναι ότι περιέχουν διαφορετικές σχετικές αναλογίες από τα παραπάνω συστατικά [1].

1.2 Οι ιδιότητες του καυσίμου ντίζελ

1.2.1 Αριθμός Κετανίου (Cetane Number, CN)

Ο αριθμός κετανίου (Cetane Number, CN) εκφράζει την καθυστέρηση ανάφλεξης ενός καυσίμου ντίζελ, όταν ψεκάζεται στον θάλαμο καύσης ενός ντιζελοκινητήρα⁶. Όταν η τιμή του αριθμού κετανίου είναι υψηλή, υποδεικνύει εύκολη ανάφλεξη (δηλαδή μικρή υστέρηση ανάφλεξης) του καυσίμου. Η κλίμακα του αριθμού κετανίου καθορίζεται από δύο καύσιμα αναφοράς, το κανονικό δεκαεξάνιο (κετάνιο) που έχει εξ ορισμού αριθμό κετανίου 100 λόγω της άριστης ποιότητας ανάφλεξής του (πολύ μικρή υστέρηση ανάφλεξης), ενώ το επτα-μεθυλο-εννεάνιο έχει εξ ορισμού αριθμό κετανίου 15⁷ λόγω της κακής ποιότητας ανάφλεξής του (πολύ μεγάλη υστέρηση ανάφλεξης) [2]. Ο αριθμός κετανίου εξαρτάται άμεσα από το είδος των υδρογονανθράκων του απαρτίζουν το καύσιμο. Οι κανονικές παραφίνες έχουν υψηλό αριθμό κετανίου που αυξάνεται με το μοριακό τους βάρος. Οι ισοπαραφίνες εμφανίζουν αριθμό κετανίου με εύρος τιμών από 10 έως 80, που εξαρτάται από το μέγεθος και τον αριθμό των διακλαδισμένων αλυσίδων. Συγκεκριμένα, ισοπαραφίνες με πολλές και μικρές διακλαδισμένες αλυσίδες έχουν χαμηλό αριθμό κετανίου, ενώ ισοπαραφίνες με μία μεγάλη διακλαδισμένη αλυσίδα (4 ή περισσότερα άτομα άνθρακα) έχουν υψηλό αριθμό κετανίου. Τα ναφθένια έχουν συνήθως αριθμό κετανίου από 40 έως 70, ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους και ακολουθεί την τάση των ισοπαραφίνων όσον αφορά στις διακλαδώσεις. Τα αρωματικά έχουν αριθμό κετανίου από 0 έως 60, ο οποίος αυξάνεται με την ύπαρξη ενός μόνο αρωματικού δακτυλίου στο μόριο και ακολουθεί την τάση των ισοπαραφίνων όσον αφορά

⁶Αρχικά, μετριόταν σε πρότυπο κινητήρα δοκιμών, με ευρύτερα αποδεκτό τον κινητήρα CFR (Cooperative Fuel Research engine). Πλέον, η μέτρηση του αριθμού κετανίου πραγματοποιείται σε θάλαμο σταθερού όγκου που περιέχει αέρα κατάλληλων συνθηκών, ο οποίος προκαλεί την αυτανάφλεξη του καυσίμου ντίζελ [2].

⁷Η α-μεθυλο-ναφθαλίνη έχει αριθμό κετανίου 0 αλλά δεν χρησιμοποιείται πλέον λόγω της δυσκολίας ανάφλεξης που παρουσιάζει στον πρότυπο κινητήρα δοκιμών [2].

στις διακλαδώσεις [1]. Ο αριθμός κετανίου ενός καυσίμου ντίζελ αποτελεί ίσως την πιο σημαντική ιδιότητα, καθώς επηρεάζει ποικίλως τις επιδόσεις ενός κινητήρα. Η μικρή υστέρηση ανάφλεξης (υψηλός αριθμός κετανίου) εξασφαλίζει την ύπαρξη μικρής ποσότητας ντίζελ στον θάλαμο κατά την καύση, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται μικροί ρυθμοί αύξησης της πίεσης και γενικά χαμηλότερες τελικές πιέσεις. Αυτό οδηγεί σε χαμηλότερο θόρυβο (λόγω «κτυπήματος») στον κινητήρα, επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο της καύσης και εξασφαλίζει καλύτερες επιδόσεις καθώς και υψηλή αποδιδόμενη ισχύ. Επιπρόσθετα, ο υψηλός αριθμός κετανίου βοηθά την ευκολότερη εκκίνηση⁸ του κινητήρα ιδίως σε ψυχρά κλίματα και μειώνει τις εκπομπές σωματιδίων και οξειδίων του αζώτου⁹[4].

1.2.2 Δείκτης κετανίου (Calculated Cetane Index, CCI)

Ο δείκτης κετανίου (Calculated Cetane Index, CCI) αποτελεί μια μέθοδο υπολογισμού του αριθμού κετανίου, χρησιμοποιώντας μόνο την πυκνότητα και την καμπύλη απόσταξης του καυσίμου. Επειδή ο καθορισμός του αριθμού κετανίου με τη χρήση πρότυπων κινητήρων απαιτούσε ειδικό εξοπλισμό, αρκετό χρόνο για την υλοποίηση των μετρήσεων και εμφάνιζε προβληματική ακρίβεια λόγω υψηλής τιμής αναπαραγωγισιμότητας, αναπτύχθηκαν εναλλακτικές μέθοδοι εκτίμησης του αριθμού κετανίου, με πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο τον δείκτη κετανίου. Ο δείκτης κετανίου δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καύσιμα ντίζελ που περιέχουν πρόσθετα για την βελτίωση του αριθμού κετανίου, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τον αριθμό κετανίου για την εύρεση υπερβολικής ποσότητας βελτιωτικού αριθμού κετανίου ώστε το καύσιμο να πληροί τις προδιαγραφές. Η σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου καθιερώθηκε από τον Αμερικανικό οργανισμό τυποποίησης (ASTM, American Society for Testing and Material) και η ίδια σχέση χρησιμοποιείται από το Ευρωπαϊκό πρότυπο [2,4]. Η σχέση αυτή είναι [2]:

$$\begin{aligned} \text{CCI} = & 45.2 + 0.0892 \cdot (T_{10} - 215) + 0.131 \cdot (T_{50} - 260) + 0.0523 \cdot (T_{90} - 310) + \\ & + 0.901 \cdot B \cdot (T_{50} - 260) - 0.420 \cdot B \cdot (T_{90} - 310) + 0.00049 \cdot (T_{10} - 215)^2 - \\ & - 0.00049 \cdot (T_{90} - 310)^2 + 107.0 \cdot B + 60.0 \cdot B^2 \\ \text{όπου } B = & \exp[-3.5 \cdot (D - 0.85)] - 1 \\ D = & \text{πυκνότητα (g/mL, 15 } ^\circ\text{C)} \\ T_i = & \text{θερμοκρασία ανάκτησης (} ^\circ\text{C)} \text{ για } i = 10\%, 50\%, 90\% \end{aligned}$$

1.2.3 Πυκνότητα

Η πυκνότητα του καυσίμου ντίζελ μετριέται σε μονάδες kg/m³, σύμφωνα με το σύστημα μονάδων SI. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο ντίζελ καθορίζουν την πυκνότητα του καυσίμου, και συγκεκριμένα, τα αρωματικά εμφανίζουν την μεγαλύτερη πυκνότητα, ακολουθούν τα ναφθένια, ενώ την μικρότερη πυκνότητα εμφανίζουν οι παραφίνες. Επίσης, ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο επηρεάζει την πυκνότητα, δηλαδή όσο περισσότερα τα άτομα άνθρακα τόσο μεγαλύτερη και η πυκνότητα.

⁸Ο υψηλός αριθμός κετανίου εξασφαλίζει την μείωση του εκπεμπόμενου λευκού καπνού κατά την εκκίνηση του κινητήρα [1].

⁹Οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου μειώνονται σε όλους τους κινητήρες με την αύξηση του αριθμού κετανίου, ενώ η αντίστοιχη μείωση της αιθάλης εξαρτάται από τον σχεδιασμό του κινητήρα [1].

Η πυκνότητα δίνει ενδείξεις για την σύσταση του καυσίμου και των χαρακτηριστικών του που επηρεάζουν την λειτουργία του κινητήρα, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Ακόμα, δίνει ενδείξεις και για την θερμική αξία του καυσίμου, και συγκεκριμένα, με την αύξηση της πυκνότητας η θερμογόνος δύναμη κατά βάρος (kJ/kg) μειώνεται ενώ η θερμογόνος δύναμη κατ' όγκο (kJ/L) αυξάνεται [2,4]. Η πυκνότητα του καυσίμου επηρεάζει τις εκπομπές ρύπων στους κινητήρες παλιότερης τεχνολογίας, ενώ οι εκπομπές από τους σύγχρονους κινητήρες, με ηλεκτρονικό έλεγχο και ρύθμιση των εγχυτήρων, δεν επηρεάζονται από την πυκνότητα [5]. Η πυκνότητα του ντίζελ μπορεί να εκφραστεί είτε ως ειδικό βάρος (σχετική πυκνότητα), που είναι ο λόγος της πυκνότητας του καυσίμου προς την πυκνότητα ίσου όγκου νερού στην ίδια θερμοκρασία (συνήθως είναι οι 60 °F, περίπου 15.6 °C), είτε ως βάρος API που είναι μια κλίμακα με δημιουργό το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (American Petroleum Institute, API) [2,4]. Το βάρος API υπολογίζεται από την σχέση:

$$API = \frac{1415}{\text{Ειδικό Βάρος (60 °F)}} - 1315$$

Με τον τρόπο που έχει οριστεί η παραπάνω σχέση, όσο υψηλότερο είναι το βάρος API τόσο μικρότερη είναι η πυκνότητα του καυσίμου.

1.2.4 Περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν το σύνολο των ενώσεων στο ντίζελ που περιέχουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο στο μόριό τους. Οι περισσότερες αρωματικές ενώσεις στο ντίζελ περιλαμβάνουν έναν αρωματικό δακτύλιο και ένα παραφινικό ή ολεφινικό τμήμα [2]. Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι σημαντική γιατί επηρεάζει τον αριθμό κετανίου και τις εκπομπές του κινητήρα [4]. Οι περισσότερες μελέτες υποδεικνύουν ότι η μείωση των αρωματικών δεν επηρεάζει τις εκπομπές των υδρογονανθράκων και των σωματιδίων, αλλά μειώνει τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου [1]. Άλλες μελέτες υποστηρίζουν ότι η μείωση των αρωματικών με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους μειώνει τις εκπομπές των υδρογονανθράκων, των οξειδίων του αζώτου και των σωματιδίων [6].

1.2.5 Περιεκτικότητα σε θείο

Το θείο περιέχεται στο καύσιμο σαν ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο [2]. Η απομάκρυνση του θείου από τα καύσιμα ντίζελ είναι απαραίτητη, καθώς εκτός του ότι πληθαίνει τους εκπεμπόμενους ρύπους, μετατρέπεται επίσης σε θειικά σωματίδια (sulfate particles), αυξάνοντας έτσι και τις συνολικές εκπομπές σωματιδίων. Το ποσοστό του περιεχόμενου θείου που αποδίδει σωματίδια διαφέρει ανάλογα με τον κινητήρα, αλλά σε γενικές γραμμές η μείωση της περιεκτικότητας του θείου μειώνει τις εκπομπές των σωματιδίων γραμμικά μέχρι ενός σημείου, σε σχεδόν όλους τους κινητήρες.

Η απαίτηση για μικρή περιεκτικότητα σε θείο γίνεται ολοένα και πιο αυστηρή, καθώς οι σύγχρονοι κινητήρες ντίζελ φέρουν συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίων που είναι ευαίσθητα στο θείο και μπορούν να καταστραφούν ολοσχερώς [1]. Συν τοις άλλοις, οι ενώσεις του θείου έχουν διαβρωτική δράση στα μεταλλικά εξαρτήματα του κινητήρα, οδηγώντας έτσι σε εκτεταμένη φθορά [4]. Οι σύγχρονες μέθοδοι αποθείωσης στα διυλιστήρια εξασφαλίζουν ότι το τελικό προϊόν θα πληροί τις ισχύουσες προδιαγραφές, με αποτέλεσμα να αποφεύγονται οι ανεπιθύμητες επιδράσεις του [2].

1.2.6 Σημείο ανάφλεξης

Ως σημείο ανάφλεξης ορίζεται η μικρότερη θερμοκρασία που πρέπει να βρίσκεται ένα καύσιμο, στην οποία οι παραγόμενοι ατμοί πάνω από το υγρό καύσιμο αναφλέγονται με την εφαρμογή μιας πηγής ανάφλεξης [1]. Η ιδιότητα αυτή καθορίζει, μέχρι ενός σημείου, τα ελαφρύτερα συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο ντίζελ καθώς το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται άμεσα με την μετωπική πτητικότητα¹⁰ του καυσίμου. Στην πράξη, το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μια προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς του καυσίμου [1]. Επιπλέον, ένα χαμηλό σημείο ανάφλεξης στο ντίζελ μπορεί να υποδεικνύει την επιμόλυνση του καυσίμου με ένα πιο πτητικό και εκρηκτικό καύσιμο, όπως η βενζίνη [4]. Η επιμόλυνση του ντίζελ με 1% (ή λιγότερο) βενζίνη μειώνει το σημείο ανάφλεξης τόσο ώστε να μην πληρούνται οι προδιαγραφές, χωρίς να επηρεάζονται οι επιδόσεις του κινητήρα, αυξάνεται όμως σημαντικά η επικινδυνότητα κατά την διαχείριση του καυσίμου [1].

1.2.7 Ανθρακούχο υπόλειμμα

Το ανθρακούχο υπόλειμμα υποδεικνύει την τάση του καυσίμου να σχηματίζει ανθρακούχες αποθέσεις υπό την επίδραση της θερμότητας [4]. Το ανθρακούχο υπόλειμμα, ή αλλιώς εξανθράκωμα, προσδιορίζει την ποσότητα των βαρέων συστατικών του καυσίμου που κατά την διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Επειδή τα καύσιμα ντίζελ δίνουν μικρές ποσότητες εξανθρακώματος, το προς εξέταση ντίζελ αποστάζει για να απομακρυνθεί το 90% του καυσίμου κατ' όγκο και η μέτρηση γίνεται στο 10% του καυσίμου που δεν έχει αποστάξει ακόμα (υπόλειμμα 10% απόσταξης) [2].

1.2.8 Τέφρα

Τα καύσιμα ντίζελ περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών, όπως αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις, που μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό τέφρας κατά την καύση. Τα προβλήματα που επακολουθούν αφορούν κυρίως στον σχηματισμό αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου, καθώς και φθορές στα έμβολα ή στα ελατήρια του κινητήρα [2].

¹⁰Η μετωπική πτητικότητα ενός μίγματος καθορίζεται από την περιεκτικότητα των συστατικών που έχουν χαμηλό σημείο βρασμού [2].

1.2.9 Νερό και υπόστημα

Το νερό μπορεί να εισέλθει στο ντίζελ είτε κατά τις διεργασίες παραγωγής στο διυλιστήριο, είτε κατά την αποθήκευση και μεταφορά του καυσίμου. Οι συνέπειες του νερού στον κινητήρα είναι σημαντικές, καθώς συμβάλει στην ανάπτυξη μικροοργανισμών που φράζουν τα φίλτρα καυσίμου και έχει διαβρωτική δράση στα εξαρτήματα του συστήματος έγχυσης [2]. Η επιμόλυνση του καυσίμου από το υπόστημα πραγματοποιείται συνήθως κατά την αποθήκευση και διαχείριση του καυσίμου, ιδίως σε υψηλές θερμοκρασίες [4]. Το ανόργανο υπόστημα αποτελείται κυρίως από σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης του καυσίμου, ενώ το οργανικό υπόστημα δημιουργείται από μικροβιακή δράση και από την συσσωμάτωση ολεφίνων. Συνολικά, το νερό και το υπόστημα συμβάλουν στην διάβρωση και στην φθορά του συστήματος έγχυσης, δημιουργώντας έτσι προβλήματα στην εύρυθμη λειτουργία του κινητήρα. Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590, για να διασφαλίσει πως δεν θα υπάρχουν μικρές ποσότητες συστατικών που μπορούν να φράξουν τα φίλτρα καυσίμου, όρισε ως προδιαγραφή την μέτρηση της συνολικής επιμόλυνσης (total contamination) του καυσίμου [2].

1.2.10 Οξειδωτική σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα εκφράζει την τάση των καυσίμων να αντιδρούν με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και περιγράφει την σχετική ευπάθεια του καυσίμου στην αποικοδόμηση μέσω οξείδωσης. Πρακτικά, η οξειδωτική σταθερότητα έγκειται στο πλαίσιο μελέτης της σταθερότητας του καυσίμου κατά την αποθήκευση, αλλά και της θερμικής σταθερότητας. Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση επηρεάζεται από την υγρασία, την ηλιακή ακτινοβολία, τους μικροοργανισμούς, τη θερμοκρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Η θερμική σταθερότητα είναι η τάση για δημιουργία κολλωδών και στερεών ιζημάτων σε αυξημένες θερμοκρασίες [7]. Στην πραγματικότητα, η οξειδωτική σταθερότητα μελετάται κυρίως στο βιοντίζελ, το οποίο λόγω των ακόρεστων δεσμών στις ενώσεις του αντιδρά πιο δραστικά με το οξυγόνο σε σχέση με το πετρελαϊκό ντίζελ. Ανεξάρτητα όμως από το είδος του καυσίμου, η οποιαδήποτε αστάθειά του ως προς την οξείδωση οδηγεί σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων του, με αποτέλεσμα την δημιουργία αποθέσεων στον κινητήρα, την δυσλειτουργία των εγχυτήρων, την διάβρωση του συστήματος παροχής καυσίμου και την συνολική μείωση των επιδόσεων του κινητήρα [8,9,10].

1.2.11 Διαβρωτικότητα

Η διαβρωτικότητα προσδιορίζει την ικανότητα του καυσίμου ντίζελ να προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης, διανομής και τροφοδοσίας του κινητήρα. Για την μέτρησή της χρησιμοποιείται χάλκινο έλασμα που εμβαπτίζεται στο προς εξέταση ντίζελ και καθορίζεται, έπειτα από 3 ώρες στους 50 °C, ο βαθμός αμαύρωσης του ελάσματος [4].

1.2.12 Λιπαντική ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου εκφράζει την ικανότητά του να μειώνει την τριβή μεταξύ στερεών επιφανειών που είναι σε επαφή και βρίσκονται σε σχετική κίνηση. Τα επιμέρους εξαρτήματα του συστήματος έγχυσης καυσίμου σε έναν ντιζελοκινητήρα, όπως οι αντλίες και τα ακροφύσια ψεκασμού, λιπαίνονται στην ουσία από το ίδιο το καύσιμο. Για να αποφευχθεί η φθορά των εξαρτημάτων, απαιτείται ένα ελάχιστο επίπεδο λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου. Το ιξώδες διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στην ιδιότητα αυτή, καθώς μεγάλο ιξώδες εξασφαλίζει υψηλή λιπαντική ικανότητα [1]. Οι διεργασίες διύλισης που εφαρμόζονται για την παραγωγή ντίζελ με μικρή περιεκτικότητα σε θείο έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου, καθώς αποτέλεσμα των διεργασιών είναι και η ελάττωση των περιεχόμενων πολικών ενώσεων (οξυγονούχες, αζωτούχες και πολυαρωματικές ενώσεις) που συμβάλουν θετικά στην λιπαντική ικανότητα του ντίζελ. Για να αντισταθμιστεί αυτό το φαινόμενο, προστίθενται συνήθως βελτιωτικά (πρόσθετα) λίπανσης [2].

1.2.13 Ιξώδες

Το ιξώδες είναι το μέτρο της αντίστασης ενός υγρού στην ροή και μπορεί να εκφραστεί ως δυναμικό ιξώδες (η) με μονάδες $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ στο σύστημα μονάδων SI, ή ως κινηματικό ιξώδες (ν) με μονάδες $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ στο σύστημα μονάδων SI. Υψηλό ιξώδες και μικρή ρευστότητα εμφανίζουν τα παχύρρευστα υγρά, ενώ τα λεπτόρρευστα υγρά έχουν μικρό ιξώδες και μεγάλη ρευστότητα [2]. Το ιξώδες εξαρτάται κυρίως από το μοριακό βάρος των υδρογονανθράκων και όχι από το είδος τους, αν και για τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα τα ναφθένια έχουν γενικά μεγαλύτερα ιξώδη από τις παραφίνες και τα αρωματικά [1]. Ως ιδιότητα, είναι πολύ σημαντική λόγω της επίδρασής της στο σύστημα άντλησης και ψεκασμού του καυσίμου. Κατά τον ψεκασμό, ένα καύσιμο με μεγάλο ιξώδες μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό μεγάλων σταγονιδίων που σχηματίζουν έναν πίδακα, αντί για νέφος αποτελούμενο από μικρά σταγονίδια. Ως αποτέλεσμα, το καύσιμο δεν αναμιγνύεται σωστά με τον αέρα στον θάλαμο καύσης και επιτυγχάνεται έτσι κακή καύση που συνοδεύεται με απώλεια αποδιδόμενης ισχύος και μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμου. Οι ίδιες επιπτώσεις προκύπτουν και από καύσιμα μικρού ιξώδους, καθώς σχηματίζουν «ελαφρύ» εκνέφωμα που αποτυγχάνει να διεισδύσει επαρκώς στον απαιτούμενο αέρα για καύση[4].

1.2.14 Απόσταξη

Η απόσταξη αποτελεί μια σημαντική διεργασία ελέγχου της ποιότητας του καυσίμου. Πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενη θέρμανση και εντός προτυποποιημένης συσκευής, αποδίδοντας ένα προφίλ απόσταξης με την επί τοις εκατό ανάκτηση του καυσίμου κατ' όγκο σε αντίστοιχες θερμοκρασίες. Το προφίλ αυτό δίνει πληροφορίες για χαρακτηριστικά του καυσίμου, όπως η πηχτικότητα, η πυκνότητα, ο αριθμός κετανίου, το σημείο ανάφλεξης και το ιξώδες. Οι υδρογονάνθρακες που απαρτίζουν το καύσιμο εμφανίζουν διαφορετικά σημεία ζέσης μεταξύ τους, ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο¹¹ [2].

¹¹Η αύξηση των ατόμων άνθρακα στο μόριο ενός υδρογονάνθρακα αυξάνει σημαντικά το σημείο ζέσης του. Υδρογονάνθρακες που ανήκουν σε διαφορετικό είδος αλλά έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές στα σημεία ζέσης τους [2].

Τα καύσιμα που έχουν μικρή πτητικότητα τείνουν να μειώσουν την παραγόμενη ισχύ και την εξοικονόμηση καυσίμου εξαιτίας των προβλημάτων που προκαλούν στον ψεκασμό. Τις ίδιες επιπτώσεις στον κινητήρα επιφέρουν και τα πολύ πτητικά καύσιμα, είτε λόγω ατμόφραξης του συστήματος καυσίμου, είτε λόγω ανεπαρκούς ανάμειξης των σταγονιδίων του καυσίμου με τον αέρα του θαλάμου καύσης. Σε γενικές γραμμές, το θερμοκρασιακό εύρος της απόσταξης πρέπει να είναι όσο το δυνατό μικρότερο, χωρίς όμως να υποβαθμίζεται το σημείο ανάφλεξης, η θερμική αξία και το ιξώδες του καυσίμου. Το προφίλ της απόσταξης δίνει πληροφορίες για τις ιδιότητες του καυσίμου που επηρεάζουν άμεσα την λειτουργία του κινητήρα. Δηλαδή, εάν η θερμοκρασία είναι υψηλή όταν έχει ανακτηθεί το 10% του καυσίμου, τότε το καύσιμο μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες στην εκκίνηση του κινητήρα. Ακόμα, μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ του 10% και του 50% ανάκτησης του καυσίμου προμηνύει την αύξηση του χρόνου προθέρμανσης του κινητήρα. Όταν η θερμοκρασία στο 50% ανάκτησης του καυσίμου είναι χαμηλή αποφεύγεται ο σχηματισμός καπνού, ενώ χαμηλές θερμοκρασίες από το 90% της ανάκτησης έως το τέλος της απόσταξης διασφαλίζουν χαμηλά επίπεδα ανθρακούχου υπολείμματος. Η θερμοκρασία στο 50% της ανάκτησης συνήθως λαμβάνεται ως μια συνολική ένδειξη των χαρακτηριστικών του καυσίμου. Παραδείγματος χάρη σε κινητήρες υψηλών στροφών, εάν η θερμοκρασία στο 50% της ανάκτησης είναι πάνω από 575 °F (302 °C) τότε κατά πάσα πιθανότητα το καύσιμο θα οδηγήσει στον σχηματισμό καπνού, θα προκαλέσει δυσάρεστη οσμή κατά την καύση, θα επιμολύνει το λιπαντικό έλαιο του κινητήρα και θα αυξήσει τις αποθέσεις. Αντίστοιχα, εάν η θερμοκρασία στο 50% της ανάκτησης είναι πολύ χαμηλή, τότε το καύσιμο θα έχει πολύ μικρό ιξώδες και πολύ μικρή θερμική αξία κατ' όγκο. Για αυτόν τον λόγο, στην πλειοψηφία των αυτοκινήτων με κινητήρα ντίζελ προτιμάται το καύσιμο να έχει θερμοκρασία από 450 °F έως 535 °F (232-280 °C) στο 50% της ανάκτησης κατά την απόσταξή του [4].

1.2.15 Ροή σε χαμηλές θερμοκρασίες

Το περιεχόμενο του ντίζελ σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες καθορίζει την συμπεριφορά του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ενώ οι παραφίνες είναι επιθυμητές στο ντίζελ λόγω της καλής ποιότητας ανάφλεξής τους, σε χαμηλές θερμοκρασίες τείνουν να διαχωρίζονται από το υπόλοιπο καύσιμο, σχηματίζοντας κρυστάλλους¹². Το φαινόμενο αυτό προκαλεί προβλήματα στο σύστημα διανομής καυσίμου του κινητήρα, επηρεάζοντας έτσι την λειτουργικότητα του οχήματος σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για να αντιμετωπιστούν πιθανά προβλήματα ροής του καυσίμου σε ψυχρές συνθήκες, γίνεται η χρήση πρόσθετων που αποτρέπουν την συσσωμάτωση των κρυστάλλων παραφίνης. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ροής ενός καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.

¹²Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του καυσίμου σε παραφίνες, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία εμφάνισης των κρυστάλλων επομένως τόσο ακατάλληλο είναι και το καύσιμο για χρήση σε ψυχρές συνθήκες [4]. Αντιθέτως, οι ναφθενικοί και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες βελτιώνουν τις ψυχρές ιδιότητες του καυσίμου [1].

Σημείο θόλωσης: Ορίζεται ως η υψηλότερη θερμοκρασία, στην οποία παρατηρείται ο διαχωρισμός των κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, σε συνθήκες ψύξης. Η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει την δυνατότητα ροής, επομένως το σημείο θόλωσης υποεκτιμά τις ψυχρές ιδιότητες του καυσίμου.

Σημείο ροής: Ορίζεται ως η υψηλότερη θερμοκρασία, στην οποία ο διαχωρισμός της παραφίνης είναι τόσο έντονος που αποτρέπει την ροή του καυσίμου, υπό συνθήκες έντονης ψύξης. Το σημείο ροής υπερεκτιμά τις ψυχρές ιδιότητες του καυσίμου, καθώς στο σημείο αυτό δεν μπορεί να υπάρξει ροή.

Το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής ενός καυσίμου δίνουν τις ακραίες θερμοκρασίες διαχωρισμού της παραφίνης, επομένως καμία από τις δύο μεθόδους δεν δίνει την ενδιάμεση θερμοκρασία κατά την οποία ο διαχωρισμός της παραφίνης είναι ικανός να εμποδίσει την ροή στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα. Η αδυναμία των δύο μεθόδων να προσδιορίσουν τις ψυχρές ιδιότητες του καυσίμου αντιμετωπίστηκε με την εφαρμογή του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου, που προσομοιάζει καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point, CFPP): Στην μέθοδο αυτή το καύσιμο εξαναγκάζεται να διέλθει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. Η τελευταία θερμοκρασία, κατά την οποία συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου περνάει από το φίλτρο σε λιγότερο από 60 δευτερόλεπτα, αποτελεί το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου [2].

1.2.16 Ποιότητα ανάφλεξης

Η ποιότητα ανάφλεξης εκφράζει την ευκολία με την οποία αυταναφλέγεται ένα καύσιμο και αποτελεί μια ιδιότητα που επηρεάζει άμεσα την λειτουργία του ντιζελοκινητήρα. Οι υδρογονάνθρακες που απαρτίζουν το καύσιμο καθορίζουν την ιδιότητα αυτή, με μεγαλύτερη ποιότητα ανάφλεξης να εμφανίζουν οι παραφίνες, έπειτα οι ίσοπαραφίνες και τα ναφθένια, και τέλος τα αρωματικά. Με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στο μόριο ενός υδρογονάνθρακα, αυξάνεται και η τάση του για αυτανάφλεξη [2].

1.2.17 Ενεργειακό περιεχόμενο

Το ενεργειακό περιεχόμενο, ή αλλιώς θερμογόνος δύναμη, είναι μια βασική ιδιότητα του καυσίμου που εκφράζει την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την καύση του ντίζελ [2]. Η θερμογόνος δύναμη εκφράζεται σε μονάδες ενέργειας ανά μάζα ή ανά όγκο καυσίμου και εξαρτάται άμεσα από τους περιεχόμενους υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα, για υδρογονάνθρακες με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, την μέγιστη θερμική αξία κατά βάρος εμφανίζουν οι παραφίνες, έπειτα τα ναφθένια, ενώ τα αρωματικά εμφανίζουν την ελάχιστη. Ωστόσο, η σειρά αντιστρέφεται όταν η σύγκριση γίνεται με βάση την κατ' όγκο θερμική αξία των υδρογονανθράκων. Η ίδια τάση παρατηρείται και στα καύσιμα όπως φαίνεται στον πίνακα 1, καθώς τα καύσιμα με την μεγαλύτερη πυκνότητα (ντίζελ) έχουν υψηλότερη θερμική αξία κατ' όγκο, ενώ τα καύσιμα με την μικρότερη πυκνότητα (βενζίνη) έχουν την υψηλότερη θερμική αξία κατά βάρος. Η θερμογόνος δύναμη διακρίνεται σε ανώτερη και κατώτερη, ανάλογα με την φυσική κατάσταση του νερού που

παράγεται κατά την καύση. Όταν το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε υγρή κατάσταση, δηλαδή δεν έχει απορροφήσει ενέργεια, η θερμογόνος δύναμη καλείται ανώτερη. Αντίθετα, όταν το παραγόμενο νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση και ως εκ τούτου έχει απορροφήσει ενέργεια, η θερμογόνος δύναμη καλείται κατώτερη και έχει μικρότερη τιμή από την ανώτερη θερμογόνος δύναμη. Η διαφορά μεταξύ ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου δύναμης είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του νερού, δηλαδή η θερμότητα που απαιτείται για να μεταβεί στην αέρα φάση. Επειδή οι κινητήρες αποβάλλουν το νερό με την μορφή ατμού στα καυσαέρια, χρησιμοποιείται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του καυσίμου για αναφορά ή σύγκριση με άλλα καύσιμα [1].

Πίνακας 1: Ενεργειακό περιεχόμενο κατ' όγκο και κατά βάρος για την βενζίνη, το καύσιμο αεριωθούμενων και το ντίζελ [1].

Καύσιμο	Πυκνότητα (15 °C, g/cm ³)	kJ/kg	kJ/L
Βενζίνη	0.735	43330	31830
Καύσιμο αεριωθούμενων	0.795	42850	34060
Ντίζελ	0.850	42640	36240

1.3 Προδιαγραφές

Οι προδιαγραφές καθορίζουν τις ιδιότητες του καυσίμου ντίζελ που είναι σημαντικές για την λειτουργία, την ανθεκτικότητα και τις εκπομπές των οχημάτων με κινητήρες ντίζελ [11]. Στην Ευρώπη οι προδιαγραφές ορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο EN 590:2013 που παρατίθεται στον πίνακα 2 [12]. Το πρότυπο δεν λαμβάνει υπόψη αν η προέλευση του καυσίμου είναι ορυκτολογική ή ανανεώσιμη πηγή και δεν επεμβαίνει στις διαδικασίες παραγωγής του καυσίμου. Η πρώτη ύλη για την παραγωγή του καυσίμου ντίζελ και τα συστατικά που αναμειγνύονται σε αυτό δεν έχουν περιορισμούς, απαιτείται μόνο το τελικό προϊόν να πληροί τις θεσμοθετημένες τεχνικές απαιτήσεις [11]. Οι τρόποι με τους οποίους επιδρούν οι διάφορες ιδιότητες του καυσίμου ντίζελ σε θέματα ασφαλείας, στον τρόπο λειτουργίας του κινητήρα και στις εκπομπές παρατίθενται στον πίνακα 3 [1].

Πίνακας 2: Προδιαγραφές για το ντίζελ κίνησης σύμφωνα με EN 590:2013 [12].

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ
		MIN	MAX	
Αριθμός Κετανίου		51.0	-	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144
Δείκτης Κετανίου		46.0	-	EN ISO 4264
Πυκνότητα, 15°C	kg/m ³	820.0	845.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	-	8.0	EN 12916
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Σημείο Ανάφλεξης	°C	55.0	-	EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% m/m	-	0.30	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	-	0.010	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε FAME ¹	% v/v	-	7.0	EN 14078
Οξειδωτική Σταθερότητα	g/m ³	-	25	EN ISO 12205
	h	20	-	EN 15751
Συνολική Επιμόλυνση	mg/kg	-	24	EN ISO 12662
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h, 50 °C)		Κλάση 1 ²		EN ISO 2160
Λιπαντική Ικανότητα, WSD ³ 1.4 στους 60°C	μm	-	460	EN ISO 12156-1
Ιξώδες, 40°C	mm ² /s	2.000	4.500	EN ISO 3104
Απόσταξη, 250°C	% v/v	-	65	EN 3405 EN 3924
Απόσταξη, 350°C	% v/v	85	-	
Απόσταξη, 95% v/v	°C	-	360	

¹FAME (Fatty Acid Methyl Esters): Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, από τους οποίους αποτελείται το βιοντίζελ.

²Ισχνό μαύρισμα του χάλκινου ελάσματος.

³WSD (Wear Scar Diameter): Διάμετρος φθοράς σωματιδίου, που αποτελεί μέτρο της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου.

Πίνακας 3: Η επίδραση του καυσίμου ντίζελ ανάλογα με τις ιδιότητές του [1].

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΥΠΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΑΣ*	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ
Σημείο Ανάφλεξης	Επιμέρους συστατικών	Επηρεάζει θέματα ασφάλειας στη διαχείριση και τη χρήση του καυσίμου, δεν σχετίζεται άμεσα με την απόδοση του κινητήρα	-
Νερό και Υπόστημα	Μαζική	Επηρεάζει τα φίλτρα καυσίμου και τους εγχυτήρες	Μακροπρόθεσμη
Πτητικότητα	Μαζική	Επηρεάζει την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα και τις εκπομπές καπνού	Άμεση
Ιξώδες	Μαζική	Επηρεάζει την εκνέφωση του καυσίμου, τη λίπανση και τις διαρροές του συστήματος καυσίμου	Άμεση και μακροπρόθεσμη
Τέφρα	Επιμέρους συστατικών	Μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο σύστημα έγχυσης καυσίμου και αποθέσεις στο θάλαμο καύσης	Μακροπρόθεσμη
Θείο	Επιμέρους συστατικών	Επηρεάζει τις εκπομπές σωματιδίων, τη φθορά των κυλίνδρων και τις αποθέσεις στον κινητήρα	Σωματίδια: Άμεση Φθορά: Μακροπρόθεσμη
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος	Επιμέρους συστατικών	Υποδεικνύει την πιθανότητα διαβρωτικής επίδρασης του καυσίμου σε μεταλλικά μέρη του κινητήρα	Μακροπρόθεσμη
Αριθμός Κετανίου	Μαζική	Επηρεάζει την ψυχρή εκκίνηση, την καύση, τον σχηματισμό καπνού και τις εκπομπές ρύπων	Άμεση
Σημείο Θόλωσης και Σημείο Ροής	Επιμέρους συστατικών	Επηρεάζει τη λειτουργία του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και την διαχείριση του καυσίμου	Άμεση
Ανθρακούχο υπόλειμμα	Επιμέρους συστατικών	Μπορεί να συσχετισθεί με αποθέσεις στο θάλαμο καύσης.	Μακροπρόθεσμη
Θερμογόνος Δύναμη	Μαζική	Επηρεάζει την εξοικονόμηση καυσίμου	Άμεση
Πυκνότητα	Μαζική	Επηρεάζει τη θερμογόνο δύναμη	Άμεση
Σταθερότητα	Επιμέρους συστατικών	Υποδεικνύει την πιθανότητα σχηματισμού αδιάλυτων σωματιδίων και κολλοειδών ουσιών κατά την χρήση ή την αποθήκευση του καυσίμου	Άμεση και μακροπρόθεσμη
Λιπαντική Ικανότητα	Επιμέρους συστατικών	Επηρεάζει τη φθορά της αντλίας καυσίμου και των εγχυτήρων	Άμεση και μακροπρόθεσμη
Διαχωρισμός Νερού	Επιμέρους συστατικών	Επηρεάζει τη δυνατότητα του νερού να διαχωρίζεται από το καύσιμο	Άμεση και μακροπρόθεσμη
Λειτουργία σε Χαμηλές Θερμοκρασίες	Μαζική	Επηρεάζει την ροή του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες	Άμεση

*Μια μαζική ιδιότητα καθορίζεται από την σύνθεση του καυσίμου, ως ένα σύνολο. Οι υπόλοιπες ιδιότητες καθορίζονται από την παρουσία ή απουσία επιμέρους συστατικών.

Για τις ιδιότητες που διαφοροποιούνται ανάλογα με το κλίμα μιας χώρας, έχουν οριστεί έξι «τύποι» από «Α» έως «F» για εύκρατα κλίματα, ενώ για αρκτικά κλίματα ή αντίξοα χειμερινά κλίματα έχουν οριστεί πέντε «κλάσεις» από «0» έως «4». Η ιδιότητα CFPP (Cold Filter Plugging Point, απόφραξη ψυχρού φίλτρου) ορίζεται και στις δύο περιπτώσεις, ενώ για τα αρκτικά κλίματα ορίζονται περιορισμοί και για το σημείο θόλωσης (Cloud point), για την πυκνότητα, για το ιξώδες, για τον δείκτη κετανίου και για την απόσταση σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Τα πρότυπα που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για τα εύκρατα και αρκτικά κλίματα παρατίθενται αντίστοιχα στους πίνακες 4 και 5 [12].

Πίνακας 4: Όρια CFPP για τους έξι διαφορετικούς τύπους εύκρατων κλιμάτων στην Ευρώπη [12].

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ						ΜΕΘΟΔΟΣ
		Τύπος A*	Τύπος B	Τύπος C*	Τύπος D	Τύπος E	Τύπος F	
CFPP	°C, max.	+5	0	-5	-10	-15	-20	EN 166 EN 16329

*Η Ελλάδα ανήκει στον τύπο A κατά την θερινή περίοδο (01/04 έως 30/09) και στον τύπο C κατά την χειμερινή περίοδο (01/10 έως 31/03).

Πίνακας 5: Όρια ιδιοτήτων για τις πέντε διαφορετικές κλάσεις αρκτικών κλιμάτων στην Ευρώπη [12].

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ					ΜΕΘΟΔΟΣ
		Κλάση 0	Κλάση 1	Κλάση 2	Κλάση 3	Κλάση 4	
CFPP	°C, max.	-20	-26	-32	-38	-44	EN 166 EN 16329
Σημείο θόλωσης	°C, max.	-10	-16	-22	-28	-34	EN 23015
Πυκνότητα, 15 °C	kg/m ³ , min.	800.0	800.0	800.0	800.0	800.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
	kg/m ³ , max.	845.0	845.0	840.0	840.0	840.0	
Ιξώδες, 40 °C	mm ² /s, min.	1.500	1.500	1.500	1.400	1.200	EN ISO 3104
	mm ² /s, max.	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	
Αριθμός Κετανίου, min.		51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144
Δείκτης Κετανίου, min.		46.0	46.0	46.0	43.0	43.0	EN ISO 4264
Απόσταξη, 180 °C	% v/v, max.	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	EN 3405 EN 3924
Απόσταξη, 340 °C	% v/v, min.	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	

1.4 Πρόσθετα

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στο ντίζελ εξασφαλίζουν την σωστή λειτουργία του κινητήρα και την σταθερότητα του ίδιου του καυσίμου [1]. Σήμερα, κατάλληλα πρόσθετα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στο ντίζελ καθώς παρέχουν πλεονεκτήματα όπως η καλύτερη συμπεριφορά του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ευκολότερη εκκίνηση του κινητήρα, η προστασία έναντι στη φθορά και στη φραγή των ακροφυσίων ψεκασμού, ο περιορισμός των εκπεμπόμενων ρύπων και η μείωση του θορύβου, η μειωμένη τάση αφρισμού και η αποφυγή της επιμόλυνσης του καυσίμου με άλλες ενώσεις [1,2]. Τα πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο καύσιμο είτε όσο βρίσκεται στο διυλιστήριο, είτε αφού έχει προωθηθεί στην αγορά. Στο διυλιστήριο υπάρχουν αρκετές επιλογές για την επίτευξη των προδιαγραφών του ντίζελ, οι οποίες αφορούν κυρίως στην επιλογή του αργού πετρελαίου, στις διαδικασίες εξευγενισμού του, στην ανάμιξη των διάφορων ρευμάτων του ντίζελ, και τέλος, στην χρήση πρόσθετων. Οι ενέργειες που θα ακολουθηθούν για να παραχθεί ντίζελ κατάλληλης ποιότητας εξαρτώνται από το οικονομικό όφελος του διυλιστηρίου. Εφόσον δεν υπάρχουν νομικές υποχρεώσεις ως προς την χρήση πρόσθετων στο ντίζελ, ένα διυλιστήριο μπορεί να παρέχει καύσιμο υψηλής ποιότητας χωρίς να χρησιμοποιεί πρόσθετα. Τα πρατήρια και τα διυλιστήρια συνήθως χρησιμοποιούν ένα ειδικά σχεδιασμένο μίγμα που απαρτίζεται από διάφορα πρόσθετα, τα οποία είναι κυρίως:

- Ένα βελτιωτικό λίπανσης για να ελαττωθούν οι τριβές μεταξύ των μεταλλικών επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή.

- Ένα ή περισσότερα πρόσθετα για την σταθεροποίηση του καυσίμου, όπως για παράδειγμα αντιοξειδωτικά¹³ και αδρανοποιητές μετάλλων¹⁴.
- Ένα βελτιωτικό αριθμού κετανίου που ανάλογα με τον σχεδιασμό του κινητήρα και το φορτίο στο οποίο λειτουργεί, μπορεί να μειώσει τον καπνό, να ελαχιστοποιήσει τον θόρυβο και να διευκολύνει την εκκίνηση του κινητήρα σε ψυχρά κλίματα.
- Ένα βελτιωτικό ροής, το οποίο μειώνει το σημείο ροής του καυσίμου ώστε να εξασφαλίζεται η ορθή ρεολογική συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ένα αντιστατικό πρόσθετο που βελτιώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του καυσίμου ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση στατικού φορτίου όταν αντλείται από μια δεξαμενή.
- Ένα βιοκτόνο για να αντιμετωπίσει την ανάπτυξη μικροοργανισμών που υπάρχουν στον αέρα και στο νερό σε περίπτωση επιμόλυνσης του καυσίμου.
- Ένα αντιδιαβρωτικό πρόσθετο για να αποφευχθούν τα φαινόμενα διάβρωσης των μεταλλικών αγωγών και δεξαμενών που χρησιμοποιούνται για την διακίνηση και αποθήκευση των καυσίμων [1].

1.5 Οξυγονούχες ενώσεις

Οξυγονούχες ενώσεις καλούνται οι ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικά καυσίμων. Συνήθως, με τον όρο αυτό γίνεται αναφορά σε αλκοόλες (όπως η αιθανόλη και η βουτανόλη), σε αιθέρες, αλδεΐδες, σε κετόνες και σε εστέρες (όπως οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, γνωστοί ως βιοντίζελ). Οι οξυγονούχες ενώσεις χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στο ντίζελ για να μειώσουν τις εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων [36 – 44]. Όταν, μάλιστα, προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, οι ενώσεις αυτές μπορούν να αντιμετωπίσουν τις προκλήσεις των κλιματικών αλλαγών και να συμβάλλουν στην ορθολογική και αειφορική διαχείριση της ενέργειας.

Τα καύσιμα που προκύπτουν από την προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων σε ντίζελ πρέπει να έχουν ορισμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες για την σωστή λειτουργία του κινητήρα. Οι ιδιότητες αυτές καθορίζονται από κανονισμούς και προδιαγραφές και πρέπει να πληρούνται για να εξασφαλίζεται η επιθυμητή ποιότητα του καυσίμου. Ο έλεγχος της ποιότητας, όπως σε κάθε καύσιμο ντίζελ, αφορά σε ιδιότητες όπως ο αριθμός κετανίου, η ευφλεκτότητα, η πτητικότητα, η πυκνότητα, το ιξώδες και η λιπαντική ικανότητα. Οι οξυγονούχες ενώσεις που έχουν μεγάλο μοριακό βάρος είναι προτιμότερες γιατί συνήθως εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα, υψηλότερο σημείο βρασμού, καλύτερη λιπαντική ικανότητα και μικρότερη ευφλεκτότητα από αντίστοιχες ενώσεις με μικρότερο μοριακό βάρος. Επειδή οι οξυγονούχες ενώσεις είναι πολικές, σε αντίθεση με τους υδρογονάνθρακες που είναι μη-πολικές ενώσεις, δύναται να προκύψουν προβλήματα συμβατότητας όταν προστίθενται στο ντίζελ, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις δεν δημιουργείται ομογενές μίγμα. Όταν μάλιστα το μοριακό τους βάρος είναι μικρό, εμφανίζονται δυσκολίες στην δημιουργία ομογενούς καυσίμου, ενώ κάποιες αλκοόλες,

¹³Η οξειδωση λαμβάνει χώρα όταν το οξυγόνο του αέρα προσβάλει δραστικές ενώσεις του καυσίμου, προκαλώντας αλυσιδωτές αντιδράσεις. Τα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις από 10 έως 80 ppm και λειτουργούν διακόπτοντας τις αντιδράσεις αυτές [1].

¹⁴Ορισμένα μέταλλα, όπως ο χαλκός και ο σίδηρος, όταν βρίσκονται σε ίχνη στο καύσιμο καταλύουν αντιδράσεις που οδηγούν στην αστάθεια του καυσίμου. Οι αδρανοποιητές μετάλλων χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις από 1 έως 15 ppm και λειτουργούν εξουδετερώνοντας την καταλυτική δράση των συγκεκριμένων μετάλλων [1].

αλδεΐδες και αιθέρες με μεγάλο μοριακό βάρος θεωρούνται ως πιθανά πρόσθετα στο ντίζελ λόγω των καλών ιδιοτήτων ανάμειξης [47 – 51].

Οι οξυγονούχες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στο ντίζελ πρέπει να πληρούν ορισμένα κριτήρια [52], τα οποία είναι απαραίτητα για όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται σε κινητήρες. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να:

- Μπορούν να αναμειχθούν με το ντίζελ σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών, στις οποίες λειτουργεί ο κινητήρας.
- Μην είναι πολύ πτητικές και να μην έχουν πολύ χαμηλό σημείο ανάφλεξης.
- Έχουν υψηλή περιεκτικότητα κατά βάρος σε οξυγόνο, έτσι ώστε σε μικρές συγκεντρώσεις να επιτυγχάνεται η επιθυμητή περιεκτικότητα οξυγόνου στο καύσιμο. Ακόμα, μικρή συγκέντρωση της οξυγονούχας ένωσης συνεπάγεται και μικρή επίδραση στις φυσικές ιδιότητες του καυσίμου.
- Μην έχουν αρνητικές επιπτώσεις στα εξαρτήματα του κινητήρα, δηλαδή να μην έχουν διαβρωτική επίδραση στα μέταλλα και να μην προκαλούν διόγκωση των ελαστομερών.
- Έχουν ανταγωνιστική τιμή και υψηλή διαθεσιμότητα.

Η αναμιξιμότητα εξαρτάται από την χημική δομή, την σύσταση σε οξυγόνο και στις σχετικές φυσικές ιδιότητες των συστατικών και συνοψίζεται στην γενική αρχή πως «όμοια διαλύουν όμοια». Γενικά, η αύξηση των αρωματικών ενώσεων στο ντίζελ βελτιώνει την διαλυτότητα των οξυγονούχων ενώσεων, οι οποίες όντας υγροσκοπικές, τείνουν να απορροφούν νερό από τον περιβάλλοντα αέρα [53]. Το διαλελυμένο νερό δεν είναι επιβλαβές για τον κινητήρα, συμβάλλει όμως στον διαχωρισμό των συστατικών και στην εμφάνιση διαφορετικών φάσεων [52]. Ειδικές μηχανές μπορούν να χρησιμοποιήσουν καύσιμα που δεν εμφανίζουν πλήρη ανάμιξη [54], παρόλα αυτά μια οξυγονούχα ένωση θεωρείται βέλτιστη όταν δημιουργεί ομογενή μίγματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις ήδη υπάρχουσες μηχανές.

Οι οξυγονούχες ενώσεις μπορούν να συμβάλλουν είτε θετικά είτε αρνητικά στο ντίζελ στο οποίο προστίθενται. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν συνήθως χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το ντίζελ, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συνολική θερμογόνος δύναμη του καυσίμου και να αυξάνεται συνεπακόλουθα η κατανάλωση [55]. Το οξυγόνο που περιέχουν μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό δραστικών οξέων ή ακόμη να συμβάλει σε φαινόμενα διάβρωσης στον κινητήρα [52]. Όσον αφορά στα οξείδια του αζώτου, πολλές μελέτες υποστηρίζουν ότι η προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων στο ντίζελ προκαλεί αύξηση των NO_x [41 – 46], ενώ άλλες αναφέρουν την μείωσή τους [36,37,56]. Η μεταβολή των οξειδίων του αζώτου εξαρτάται από το είδος της οξυγονούχας ένωσης, τα χαρακτηριστικά του κινητήρα, τον χρόνο έγχυσης αλλά και τις ιδιότητες του καυσίμου βάσης (πχ τον αριθμό κετανίου). Συνήθως, οι οξυγονούχες ενώσεις δεν περιέχουν αρωματικά ή θείο, επομένως πλεονεκτούν στο ότι δεν εντείνουν τις εκπομπές καυσαερίων [55]. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα βέβαια, που αποτελεί και τον λόγο που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στο ντίζελ, είναι η μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων [36 – 44], που αποτελεί ένα από τα κυριότερα προβλήματα στους κινητήρες ντίζελ.

Για να επεξηγηθεί ο τρόπος με τον οποίο συμβάλλουν οι οξυγονούχες ενώσεις στην μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων, έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί. Τα καύσιμα που περιλαμβάνουν οξυγονούχες ενώσεις διαφέρουν από τα συμβατικά καύσιμα στο ότι προσφέρουν το περιεχόμενο οξυγόνο τους στην διαδικασία της καύσης. Πολλές μελέτες μάλιστα τονίζουν ότι καθοριστικής σημασίας είναι και η χαρακτηριστική ομάδα στην οποία βρίσκεται το οξυγόνο, καθώς παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην δομή των διαφορετικών ειδών οξυγονούχων ενώσεων και στον τρόπο με τον οποίο επιδρούν στην μείωση των σωματιδίων [37,41,57,58]. Παρόλα αυτά, άλλες μελέτες υποστηρίζουν ότι η μείωση των σωματιδίων εξαρτάται εξ ολοκλήρου από την περιεκτικότητα του οξυγόνου στο καύσιμο, ανεξάρτητα από το είδος της οξυγονούχας ένωσης [59 – 62]. Παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή των σωματιδίων είναι μεταξύ άλλων το οξυγόνο που εισέρχεται από το περιβάλλον στον θάλαμο καύσης, τα χαρακτηριστικά του κινητήρα, το φορτίο στο οποίο λειτουργεί καθώς και οι συνθήκες που γίνονται οι δοκιμές. Το γεγονός ότι οι οξυγονούχες ενώσεις έχουν διαφορετική ικανότητα να μειώνουν τις εκπομπές σωματιδίων ανάλογα με το φορτίο του κινητήρα, οφείλεται πιθανώς στις διαφορές που παρουσιάζονται στην αναλογία αερίου-καυσίμου και στην θερμοκρασία καύσης για κάθε φορτίο. Εκτός αυτών, ο υψηλός αριθμός κετανίου ενός καυσίμου οδηγεί σε μειωμένες εκπομπές σωματιδίων και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι καθοριστικός παράγοντας όταν ο κινητήρας λειτουργεί σε χαμηλά φορτία, ενώ σε υψηλά φορτία καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει το οξυγόνο που περιέχεται στο καύσιμο [41,55, 63 – 67]. Συγκεκριμένα, το οξυγόνο μπορεί να ενισχύσει την καύση και να οδηγήσει σε αύξηση της θερμοκρασίας κατά το στάδιο που εμφανίζεται η φλόγα διάχυσης [68,69]. Ως αποτέλεσμα, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο τόσο πιο πλήρης είναι η καύση και τόσο περισσότερο οξειδώνονται τα σωματίδια. Επίσης, οι οξυγονούχες ενώσεις προσφέρουν στο καύσιμο καθαρότερους υδρογονάνθρακες και επιδρούν αραιώνοντας τα συστατικά του καυσίμου βάσης, τα οποία εντείνουν τον σχηματισμό των σωματιδίων [70]. Τέλος, όσο λιγότερα αρωματικά περιέχει το καύσιμο τόσο μειώνονται τα σωματίδια που παράγονται από την αφυδρογόνωση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων [71].

1.5.1 Αιθανόλη – Μεθανόλη

Κατά την δεκαετία του 1970, η μεθανόλη και η αιθανόλη θεωρούνταν οι καλύτερες οξυγονούχες ενώσεις για την χρήση ως πρόσθετα στο ντίζελ εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητας, του μικρού κόστους, της υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της συμβατότητας στους κινητήρες ντίζελ χωρίς την απαίτηση τροποποιήσεων, παρά την περιορισμένη αναμιξιμότητα και σταθερότητα που εμφάνιζαν με τα καύσιμα ντίζελ, τον μικρό αριθμό κετανίου και την υψηλή υγροσκοπική τους τάση [72,73]. Τα μίγματα τους με το ντίζελ εμφάνιζαν προβλήματα διαχωρισμού φάσεων, ιδίως όταν χρησιμοποιούνταν σε μεγάλες συγκεντρώσεις ή όταν μειωνόταν η θερμοκρασία των μιγμάτων, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν φάσεις πλούσιες σε μεθανόλη ή αιθανόλη που θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα στην λειτουργία του κινητήρα [74,75]. Μια πιθανή λύση που παρουσιάστηκε ήταν η χρήση πρόσθετων για την βελτίωση της αναμιξιμότητας και του αριθμού κετανίου των μιγμάτων της μεθανόλης ή της αιθανόλης με το ντίζελ. Η χρήση οξυγονούχων ενώσεων ως πρόσθετα βοήθησε στην δημιουργία ομογενών μιγμάτων και

μείωσε περαιτέρω τις εκπομπές σωματιδίων από τους ντιζελοκινητήρες λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας σε οξυγόνου στο καύσιμο [76].

Η αιθανόλη αποτελεί το πιο δημοφιλές ανανεώσιμο αλκοολούχο καύσιμο, καθώς παράγεται από την απλή ζύμωση φυσικών σακχάρων (ζαχαροκάλαμα, ζαχαρότευτλα και μελάσες), από άμυλα (καλαμπόκι ή σιτάρι) και από κυτταρινούχο βιομάζα (φύλλα καλαμποκιού, άχυρα και ξύλα). Η πιο συνηθισμένη πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης είναι τα ζαχαροκάλαμα και τα ζαχαρότευτλα, καθώς και το άμυλο καλαμποκιού [77]. Η αδυναμία της, όμως, να δημιουργήσει ομογενή μίγματα με το ντίζελ οδηγεί στην εμφάνιση διαφορετικών φάσεων στο τελικό καύσιμο. Η αναμιξιμότητα της αιθανόλης στο ντίζελ βασίζεται στο είδος των περιεχόμενων υδρογονανθράκων του καυσίμου βάσης, στην περιεκτικότητα της αιθανόλης στο μίγμα (μεγάλη περιεκτικότητα σε αιθανόλη δημιουργεί προβλήματα διαχωρισμού φάσεων) και η θερμοκρασία του τελικού καυσίμου [78]. Η μείωση των αρωματικών υδρογονανθράκων στο ντίζελ επιδεινώνει το πρόβλημα της αναμιξιμότητας, ενώ παράλληλα σε χαμηλές θερμοκρασίες το καύσιμο τείνει να διαχωρίζεται σε διαφορετικές φάσεις. Η άνυδρη αιθανόλη μπορεί να διαμορφώσει ομογενή διαλύματα με ντίζελ σε θερμό περιβάλλον, αλλά έχει διαπιστωθεί ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 10 °C προκαλείται ο διαχωρισμός της από το καύσιμο βάσης [79]. Για την σταθεροποίηση των μιγμάτων αιθανόλης – ντίζελ σε όλα τα εύρη θερμοκρασιών και υγρασίας, η ανάμειξη με κατάλληλα πρόσθετα είναι απαραίτητη. Οι πιο κοινές διαδικασίες σταθεροποίησης βασίζονται σε δύο πρόσθετα, τις επιφανειοδραστικές ουσίες¹⁵(γαλακτωματοποιητές) που διαμορφώνουν σταθερά γαλακτώματα, και τους συνδιαλύτες που βοηθούν στην δημιουργία ομογενών διαλυμάτων [81,82].

1.5.2 Βουτανόλη

Οι αλκοόλες με μεγαλύτερες αλυσίδες, όπως είναι η βουτανόλη, εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την χρήση τους ως εναλλακτικά καύσιμα στους κινητήρες ντίζελ. Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν, συγκριτικά με τις αλκοόλες που έχουν μικρές αλυσίδες (όπως η αιθανόλη), είναι ο μεγαλύτερος αριθμός κετανίου, η καλύτερη αναμιξιμότητα με το ντίζελ, είναι λιγότερο υγροσκοπικές με αποτέλεσμα να προκαλούν λιγότερα προβλήματα διάβρωσης, έχουν υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, εμφανίζουν ελάχιστη τάση για «κτύπημα» του κινητήρα και η κατώτερη θερμογόνος δύναμή τους είναι εν γένει μεγαλύτερη [48 – 51]. Η βουτανόλη αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο εναλλακτικό βιοκαύσιμο καθώς οι ιδιότητές της, όπως το ιξώδες και ο αριθμός κετανίου, είναι πολύ κοντινές με αυτές του ντίζελ, συγκριτικά με την μεθανόλη και την αιθανόλη [83,84]. Ωστόσο, η βουτανόλη εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα με κυριότερο την αύξηση των εκπεμπόμενων υδρογονανθράκων, ενώ η μηδενική λιπαντική ικανότητά της και η σχετικά υγροσκοπική φύση της ενδεχομένως να προκαλέσουν φθορές στην αντλία καυσίμου και στα χιτώνια των κυλίνδρων αντίστοιχα [85,86].

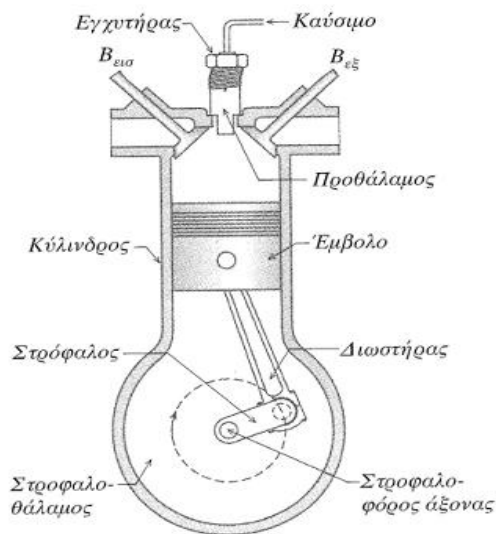
¹⁵Είναι ουσίες που επιδρούν στην διεπιφάνεια δύο μη αναμίξιμων υγρών, ελαττώνοντας την μεσοεπιφανειακή τάση, επιτρέποντας έτσι την δημιουργία ενός ομογενούς μίγματος [80].

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την χρήση της βουτανόλης ως ένα εναλλακτικό καύσιμο από τα τέλη της δεκαετίας του 1990, οδήγησε στην έρευνα για την βελτίωση των διεργασιών παραγωγής βιοβουτανόλης ως οικονομικά αποδοτικότερες από τις αντίστοιχες πετροχημικές διαδικασίες [87]. Η παραγωγή της βουτανόλης μέσω μικροβιακής ζύμωσης αποτελεί μια γνωστή διεργασία. Η ζύμωση ABE (Acetone – Butanol – Ethanol) πραγματοποιείται από βακτήρια του γένους *Clostridium* (κυρίως *Clostridium acetobutylicum*), μέσω της έκκρισης ενζύμων που διευκολύνουν την διάσπαση των πολυμερών υδατανθράκων σε μονομερή [88 – 91]. Η διεργασία αυτή αποτελεί μια από τις παλαιότερες αναερόβιες ζυμώσεις στην βιομηχανία και κατατάσσεται δεύτερη σε κλίμακα παραγωγής, μετά την παραγωγή αιθανόλης από τον ζυμομύκητα *Saccharomyces cerevisiae* [92]. Οι βιοτεχνολογικές έρευνες έχουν οδηγήσει σε μεγάλες καινοτομίες στην ανάπτυξη γενετικά τροποποιημένων μικροβιακών στελεχών με αντοχή στην τοξικότητα της βουτανόλης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η απόδοση της ζύμωσης ABE [93].

Κεφάλαιο 2: Ο κινητήρας ντίζελ

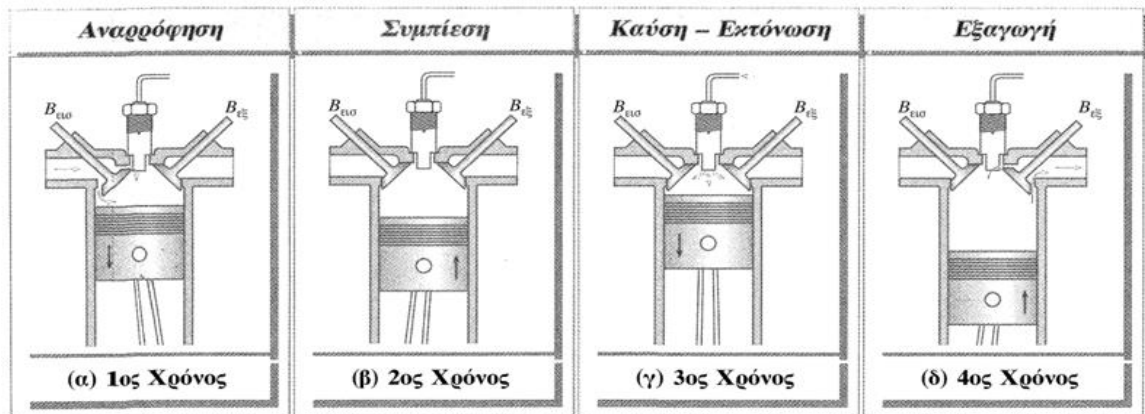
2.1 Αρχή λειτουργίας του κινητήρα ντίζελ

Ο ντιζελοκινητήρας ανήκει στις εμβολοφόρες μηχανές εσωτερικής καύσης και χρησιμοποιεί ως καύσιμο το ντίζελ. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην παλινδρομική κίνηση των εμβόλων που διαθέτει, χρησιμοποιώντας ως πηγή ενέργειας το καύσιμο ντίζελ. Τα έμβολα βρίσκονται σε ειδικά διαμορφωμένους κυλίνδρους που διαθέτουν μια βαλβίδα εισαγωγής και μια βαλβίδα εξαγωγής, έναν εγχυτήρα, έναν διωστήρα και έναν στρόφαλο. Η διάταξη του κυλίνδρου παρουσιάζεται στην εικόνα 1.



Εικόνα 1: Κύλινδρος ντιζελοκινητήρα με έμμεση έγχυση καυσίμου [94].

Οι σύγχρονοι κινητήρες ντίζελ λειτουργούν επί το πλείστον σύμφωνα με τον τετράχρονο κύκλο, όπως φαίνεται στην εικόνα 2. Για να εξηγηθεί ο τρόπος λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου μηχανής, θεωρείται πως η μηχανή βρίσκεται σε λειτουργία και το έμβολο βρίσκεται στο άνω νεκρό σημείο¹⁶ [94].



Εικόνα 2: Τετράχρονος κύκλος λειτουργίας στον ντιζελοκινητήρα [94].

¹⁶Το έμβολο κινούμενο μέσα στον κύλινδρο της μηχανής ακινητεί αναγκαστικά σε δύο ορισμένες θέσεις του στροφαλοφόρου άξονα, προτού επέλθει αναστροφή της κίνησής του. Οι δύο αυτές ακραίες θέσεις του εμβόλου ονομάζονται άνω νεκρό σημείο (ΑΝΣ) και κάτω νεκρό σημείο (ΚΝΣ).

1^{ος} χρόνος (Αναρρόφηση): Κατά τον πρώτο χρόνο (εικόνα 2α) το έμβολο κινείται από το ΑΝΣ προς το ΚΝΣ, η βαλβίδα εισαγωγής είναι ανοιχτή ενώ η βαλβίδα εξαγωγής και ο εγχυτήρας είναι κλειστά. Καθώς το έμβολο κατέρχεται, δημιουργείται κενό μέσα στον κύλινδρο που προκαλεί την αναρρόφηση ποσότητας αέρα διαμέσου της ανοιχτής βαλβίδας εισαγωγής. Η διεργασία αναρρόφησης του αέρα διακόπτεται όταν το έμβολο φτάσει στο ΚΝΣ, όπου η βαλβίδα εισαγωγής κλείνει αυτόματα και εγκλωβίζει τον αναρροφηθέντα αέρα στον κύλινδρο.

2^{ος} χρόνος (Συμπύεση): Κατά τον δεύτερο χρόνο (εικόνα 2β) το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ, οι δύο βαλβίδες είναι κλειστές, το ίδιο και ο εγχυτήρας. Καθώς το έμβολο ανέρχεται, ο αέρας που έχει εγκλωβιστεί στον κύλινδρο αρχίζει να συμπιέζεται και εισρέει στον προθάλαμο. Η συμπίεση του αέρα προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας του, ξεπερνώντας κατά πολύ την θερμοκρασία ανάφλεξης του ντίζελ.

3^{ος} χρόνος (Καύση – Εκτόνωση): Κατά τον τρίτο χρόνο (εικόνα 2γ) οι δύο βαλβίδες είναι κλειστές και καθώς το έμβολο φτάνει στο ΑΝΣ, η θερμοκρασία του συμπιεσμένου αέρα φτάνει την μέγιστη τιμή της. Τότε αρχίζει η έγχυση του ντίζελ στον προθάλαμο, η οποία συνεχίζεται μέχρι το 1/10 περίπου της διαδρομής του εμβόλου προς τα κάτω. Το ντίζελ αναμειγνύεται με τον θερμό αέρα και αυταναφλέγεται, ξεκινώντας έτσι την καύση του μέσα στον προθάλαμο. Το καιόμενο μίγμα αέρα – καυσίμου εκτονώνεται καθώς εισέρχεται με στροβιλώδη ροή στον θάλαμο καύσης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται πληρέστερη καύση του ντίζελ. Τα υψηλής πίεσης αέρια ωθούν το έμβολο προς το ΚΝΣ, με αποτέλεσμα να αναγκάζεται ο στροφαλοφόρος άξονας να περιστραφεί λόγω της σύνδεσής του με το έμβολο (μέσω του διωστήρα και του στροφάλου). Έτσι, η περιστροφή του στροφαλοφόρου άξονα παράγει κινητήριο έργο κατά την διάρκεια της εκτόνωσης του συστήματος.

4^{ος} χρόνος (Εξαγωγή): Κατά τον τέταρτο χρόνο (εικόνα 2δ), το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ, η βαλβίδα εισαγωγής και ο εγχυτήρας είναι κλειστά. Η βαλβίδα εξαγωγής ανοίγει λίγο πριν το έμβολο φτάσει στο ΑΝΣ και ο κύλινδρος επικοινωνεί με το περιβάλλον. Ως εκ τούτου, καθώς το έμβολο ανέρχεται, τα καυσαέρια αναγκάζονται να εξέλθουν από τον κύλινδρο στην ατμόσφαιρα διαμέσου της ανοιχτής βαλβίδας εξόδου. Τέλος, όταν το έμβολο φτάσει στο ΑΝΣ η δίοδος εξαγωγής κλείνει και ανοίγει η δίοδος εισαγωγής νέου αέρα, ώστε να ακολουθήσει ο επόμενος κύκλος λειτουργίας της μηχανής [94].

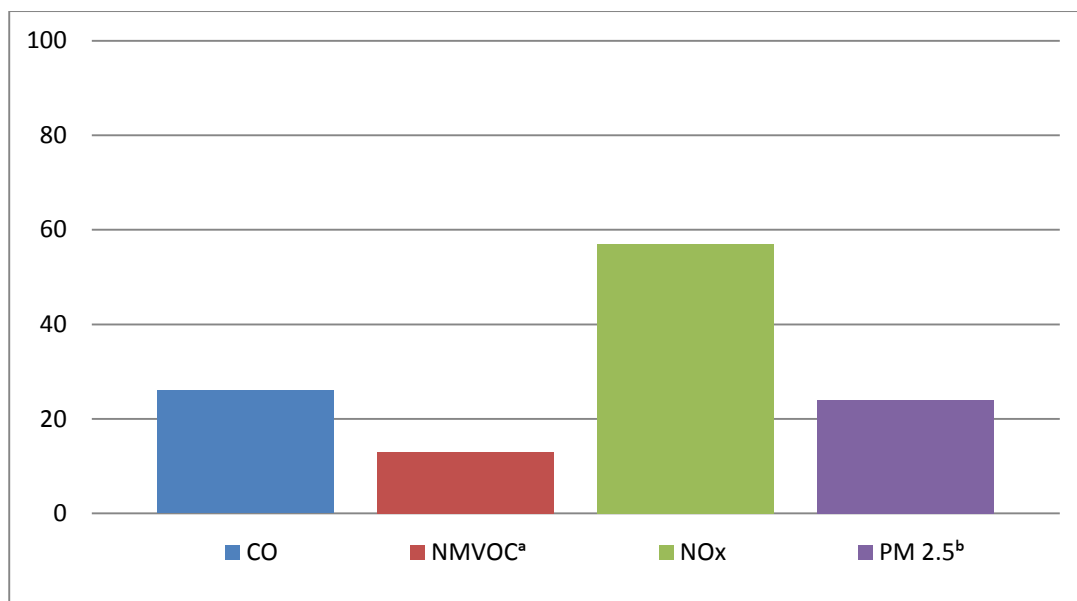
Σημειώνεται πως για την έγχυση του ντίζελ στον χώρο καύσης απαιτείται αντλία πετρελαίου, καθώς κατά την έγχυση του καυσίμου επικρατεί υψηλή πίεση μέσα στον κύλινδρο. Η αντλία καταθλίβει το καύσιμο στην απαιτούμενη πίεση και ρυθμίζει την ποσότητα του πετρελαίου που θα εγχυθεί. Για την να επιτευχθεί καλή καύση το ντίζελ πρέπει να διασπαστεί σε λεπτότατα σταγονίδια, κάτι που πραγματοποιείται με την μηχανική έγχυση του καυσίμου με εγχυτήρα, διαμέσου ενός στενού ακροφυσίου [94]. Οι δύο τρόποι έγχυσης που χρησιμοποιούνται στους κινητήρες ντίζελ είναι η άμεση έγχυση (Direct Injection, DI) και η έμμεση έγχυση (Indirect Diesel Injection, IDI). Κατά την άμεση έγχυση το καύσιμο εγχέεται άμεσα στον κύλινδρο πάνω από το έμβολο, χωρίς να χρησιμοποιείται θάλαμος προανάμιξης. Κατά την έμμεση έγχυση το καύσιμο εγχέεται σε προθάλαμο, όπως περιγράφηκε στον τετράχρονο κύκλο λειτουργίας του ντιζελοκινητήρα. Το πλεονέκτημα που εμφανίζει η έμμεση έγχυση, έναντι της άμεσης έγχυσης, είναι η γρηγορότερη και συνάμα βελτιωμένη ανάμιξη του καυσίμου με τον αέρα, που επιτρέπει

την εύρυθμη λειτουργία των κινητήρων σε υψηλές στροφές. Παρόλα αυτά, οι κινητήρες που λειτουργούν με έμμεση έγχυση εμφανίζουν τυπικά αποδόσεις που είναι 10 με 20% χαμηλότερες από αυτές στους κινητήρες άμεσης έγχυσης, ενώ παράλληλα εμφανίζουν και δυσκολίες εκκίνησης που αντιμετωπίζονται με την χρήση αντιστάσεων προθέρμανσης κατά τα πρώτα λεπτά λειτουργίας του κινητήρα [2].

Μια σημαντική παράμετρος ενός ντιζελοκινητήρα είναι η σχέση συμπίεσής του. Η σχέση συμπίεσης ορίζεται ως ο όγκος του κυλίνδρου όταν το έμβολο βρίσκεται στην ΚΝΣ προς τον όγκο του κυλίνδρου όταν το έμβολο βρίσκεται στην ΑΝΣ. Με την αύξηση της σχέσης συμπίεσης αυξάνεται η θερμοκρασία του αέρα στο τέλος του χρόνου συμπίεσης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται υψηλότερη θερμική απόδοση και καλύτερη οικονομία καυσίμου. Ενώ οι ντιζελοκινητήρες χρησιμοποιούν υψηλές σχέσεις συμπίεσης ώστε να επιτυγχάνεται η υψηλή θερμοκρασία του αέρα που απαιτείται για την αυτανάφλεξη του ντίζελ, οι βενζινοκινητήρες χρησιμοποιούν χαμηλές σχέσεις συμπίεσης για να αποφευχθεί η αυτανάφλεξη της βενζίνης που θα προκαλέσει την ανεπιθύμητη εμφάνιση κτύπου στον κινητήρα [1].

2.2 Οι εκπομπές του κινητήρα ντίζελ

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι είτε φυσικές είτε τεχνητές ουσίες στον αέρα που σε επαρκείς συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα στους ανθρώπους, στα ζώα, στην βλάστηση και στα οικοδομικά έργα. Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπονται από τους κινητήρες ντίζελ είναι τα σωματίδια, τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα και οι διάφοροι υδρογονάνθρακες (άκαυστοι και μερικά οξειδωμένοι) [1]. Οι εκπομπές αυτές είναι ανεπιθύμητες είτε λόγω άμεσης τοξικότητας, είτε λόγω συμμετοχής τους στον κύκλο των φωτοχημικών αντιδράσεων σχηματισμού αιθαλομίχλης, είτε λόγω σχηματισμού όξινης βροχής [2]. Η συνεισφορά των μεταφορικών μέσων (αεροπορία, ναυτιλία, σιδηρόδρομοι και οδικές μεταφορές) στις συνολικές εκπομπές στην Ευρώπη φαίνεται στο σχήμα 1 [28]. Οι κύριες πηγές CO και υδρογονανθράκων είναι τα οχήματα με βενζινοκινητήρα, οι εκπομπές NOx οφείλονται τόσο στα βενζινοκίνητα όσο και στα ντιζελοκίνητα οχήματα, ενώ οι εκπομπές σωματιδίων οφείλονται κατά κύριο λόγο στα οχήματα με κινητήρες ντίζελ [31]. Για να εξασφαλιστούν τα χαμηλά όρια εκπομπών από τα οχήματα που χρησιμοποιούνται ευρέως στις μεταφορές, έχουν θεσπιστεί πρότυπα που καθορίζουν τα επιτρεπτά όρια για κάθε ρύπο. Ειδικά για τα επιβατικά οχήματα, που είναι και τα περισσότερα σε αριθμό, ορίζονται συνεχώς αυστηρότερες Ευρωπαϊκές οδηγίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα μέτρα για τα ντιζελοκίνητα επιβατικά οχήματα που παρατίθενται στον πίνακα 6 [29,30]. Οι πιέσεις που ασκούν τα Ευρωπαϊκά πρότυπα για χαμηλότερες εκπομπές αναγκάζουν τις βιομηχανίες οχημάτων να σχεδιάζουν εξελιγμένους κινητήρες, ενώ παράλληλα μελετώνται πιθανές αλλαγές στα καύσιμα, με απώτερο σκοπό να πληρούνται τα απαιτούμενα μέτρα. Όπως φαίνεται από το σχήμα 2 [28], οι διαρκείς πιέσεις αποφέρουν καρπούς καθώς όπως γίνεται αντιληπτό οι εκπομπές των διάφορων ρύπων ακολουθούν μια πτωτική τάση.

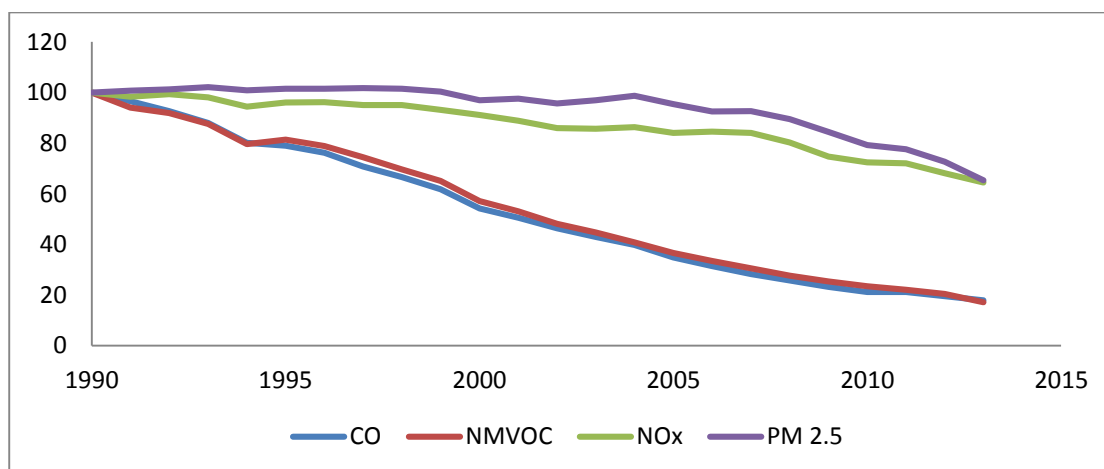


Σχήμα 1: Η συμβολή του τομέα των μεταφορών στις συνολικές εκπομπές στην Ευρώπη (%) [28].
^aNMVOC (Non-methane Volatile Organic Compounds): Πτητικές οργανικές ενώσεις, εκτός του μεθανίου, με κύριο υποσύνολο τους υδρογονάνθρακες.
^bPM 2.5 (Particulate Matter): Σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2.5 μm.

Πίνακας 6: Ευρωπαϊκά πρότυπα εκπομπών για επιβατικά οχήματα ντίζελ [29,30].

Πρότυπο	Χρονολογία	CO	HC	HC+NOx	NOx	Σωματίδια	Σωματίδια
		g/km					#/km
Euro 1	Ιούλιος 1992	2.72	-	0.97	-	0.14	-
Euro 2, IDI	Ιανουάριος 1996	1	-	0.7	-	0.8	-
Euro 2, DI*	Ιανουάριος 1996	1	-	0.9	-	0.1	-
Euro 3	Ιανουάριος 2000	0.64	-	0.56	0.5	0.05	-
Euro 4	Ιανουάριος 2005	0.5	-	0.3	0.25	0.025	-
Euro 5a	Σεπτέμβριος 2009	0.5	-	0.23	0.18	0.005	-
Euro 5b	Σεπτέμβριος 2011	0.5	-	0.23	0.18	0.005	6·10 ¹¹
Euro 6	Σεπτέμβριος 2014	0.5	-	0.17	0.08	0.005	6·10 ¹¹

*Μέχρι 30 Σεπτεμβρίου 1999. Μετά από αυτήν την ημερομηνία, οι κινητήρες άμεσης έγχυσης (Direct Injection, DI) θα πρέπει να πληρούν τα πρότυπα των κινητήρων έμμεσης έγχυσης (Indirect Diesel Injection, IDI).



Σχήμα 2: Η μεταβολή των εκπεμπόμενων ρύπων ανά τα χρόνια για τον τομέα των μεταφορών. Ως 100% θεωρούνται οι τιμές των ρύπων την χρονιά 1990 [28].

2.2.1 Σωματίδια (Particulate Matter, PM)

Οι εκπομπές σωματιδίων¹⁷ από τους κινητήρες ντίζελ έχουν συνδεθεί με μια σειρά από προβλήματα υγείας στους ανθρώπους, όπως ο πρόωρος θάνατος, ο καρκίνος των πνευμόνων, το άσθμα και σημαντικά αναπνευστικά προβλήματα. Η αιθάλη συμβάλλει καθοριστικά στην δημιουργία ομίχλης και επηρεάζει την ισορροπία της ακτινοβολίας στην Γη, καθώς απορροφά ένα μεγάλο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας [13]. Συν τοις άλλοις, τα εκπεμπόμενα σωματίδια συμβάλλουν στην ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους, καθώς και στην μείωση της γεωργικής παραγωγικότητας [14,15]. Ο σχηματισμός της αιθάλης εξαρτάται από την κατάσταση του κινητήρα, τον θάλαμο καύσης, καθώς και από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του καυσίμου [23]. Η μη ομογενής καύση του ντίζελ οδηγεί στον σχηματισμό αιωρούμενων σωματιδίων που εκπέμπονται από τον κινητήρα. Όταν το καύσιμο εκχέεται στον θάλαμο καύσης, σχηματίζονται περιοχές πλούσιες σε καύσιμο αλλά φτωχές σε οξυγόνο. Οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που επικρατούν στον θάλαμο καύσης προκαλούν την πυρόλυση του καυσίμου, πριν προλάβει να αναμιχθεί με τον θερμό αέρα και να καεί. Οι αντιδράσεις πυρόλυσης οδηγούν στο σχηματισμό ανθρακούχων σωματιδίων, τα οποία δύναται να κολλήσουν μεταξύ τους σε συσσωματώματα και να δημιουργήσουν μόρια με μεγαλύτερες αλυσίδες που γίνονται αντιληπτά ως καπνός. Γενικά, η μετατροπή του καυσίμου σε σωματίδια είναι πιθανότερο να συμβεί κατά το τέλος της έγχυσης καυσίμου σε έναν κύκλο λειτουργίας, ή επίσης όταν ο κινητήρας λειτουργεί σε υψηλό φορτίο και υψηλές στροφές. Στην δεύτερη περίπτωση, η συνολική ποσότητα καυσίμου που εγχέεται είναι μεγαλύτερη ενώ ο εναπομένον χρόνος μετά την ολοκλήρωση της καύσης μειώνεται. Ακόμα, μέρος του λιπαντικού στον κινητήρα καίγεται στο τοίχωμα των κυλίνδρων, συνεισφέροντας έτσι στην δημιουργία σωματιδίων. Τέλος, όταν το σύστημα έγχυσης καυσίμου δυσλειτουργεί, μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση των εκπεμπόμενων σωματιδίων [1].

2.2.2 Οξειδία του αζώτου (NOx)

Οι εκπομπές των NOx συμβάλλουν στην δημιουργία της όξινης βροχής, της αιθαλομίχλης, στην παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα και δύναται να προκαλέσουν αναπνευστικά προβλήματα [13,16]. Τα οξειδία του αζώτου (NOx) αποτελούνται κατά 90% κατ' όγκο από μονοξείδιο του αζώτου (NO), 5% διοξείδιο του αζώτου (NO₂) και 5% από νιτρικά οξειδία (N₂O, N₂O₃, N₂O₅) [24]. Στους κινητήρες ντίζελ, τα οξειδία του αζώτου παράγονται κυρίως από την καύση του αζώτου που βρίσκεται στον αέρα. Συγκεκριμένα, ο ατμοσφαιρικός αέρας εισέρχεται στον θάλαμο καύσης και λόγω των συνθηκών που επικρατούν (υψηλή θερμοκρασία και πίεση), το άζωτο ενώνεται με οξυγόνο προς σχηματισμό NOx [1].

¹⁷Οι σωματιδιακές εκπομπές (Particulate Matter, PM) των κινητήρων ντίζελ αποτελούνται από το οργανικό κλάσμα (Soluble Organic Fraction, SOF) που είναι κυρίως υδρογονάνθρακες που προέρχονται από το καύσιμο και το λιπαντικό, και από την αιθάλη (στην οποία προσροφάται το οργανικό κλάσμα) που αποτελείται από στερεό άνθρακα και συνιστά το μεγαλύτερο μέρος των συνολικών σωματιδίων [32,33]. Το μεγαλύτερο ποσοστό (90%) των σωματιδίων που απαρτίζουν την αιθάλη έχουν διάμετρο μικρότερη από 1 μm [34].

Ο σχηματισμός του μονοξειδίου του αζώτου, που αποτελεί σημαντικό ποσοστό των NO_x, αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία με αποτέλεσμα όσο υψηλότερη θερμοκρασία επικρατεί στον θάλαμο καύσης τόσο περισσότερο NO να σχηματίζεται, που συνεπάγεται και την αύξηση των NO_x [25]. Οι παρεμβάσεις στις σχεδιαστικές και λειτουργικές παραμέτρους του κινητήρα που προκαλούν την μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας καύσης (πχ μέσω ανακυκλοφορίας καυσαερίων) οδηγούν σε σημαντική μείωση των εκπομπών NO_x [26]. Παρόλα αυτά, αλλαγές στον κινητήρα που επιφέρουν την μείωση των οξειδίων του αζώτου συχνά προκαλούν την αύξηση των εκπεμπόμενων αιωρούμενων σωματιδίων, και αντίστροφα¹⁸, θέτοντας έτσι περιορισμούς για τις διάφορες τεχνικές¹⁹ [27].

2.2.3 Μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες (CO & HC)

Οι εκπομπές του μονοξειδίου και του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και των υδρογονανθράκων, είναι πολύ χαμηλότερες στους κινητήρες ντίζελ από αυτές στους βενζινοκινητήρες [1,13]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι βενζινοκινητήρες λειτουργούν στοιχειομετρικά, δηλαδή χρησιμοποιούν ακριβώς τον απαιτούμενο αέρα για την πλήρη καύση όλου του καυσίμου, ενώ οι κινητήρες ντίζελ λειτουργούν πάντα στην περιοχή του φτωχού μίγματος, δηλαδή χρησιμοποιούν περισσότερο αέρα από όσο απαιτείται για την πλήρη καύση όλου του καυσίμου [1,2]. Οι υδρογονάνθρακες είναι τοξικές ενώσεις που δύναται να προκαλέσουν αναπνευστικά προβλήματα και συμμετέχουν στην δημιουργία του όζοντος στην τροπόσφαιρα²⁰ [17,18]. Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα άοσμο και άχρωμο αέριο που όταν εισπνέεται διαβιβάζεται από τους πνεύμονες στο αίμα, έπειτα ενώνεται με την αιμοσφαιρίνη και αναστέλλει την ικανότητά της να μεταφέρει οξυγόνο στους ιστούς. Ανάλογα με την συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα στον αέρα, μπορεί να προκαλέσει ασφυξία, να επηρεάσει την λειτουργία διάφορων οργάνων και να ελαττώσει τα αντανακλαστικά [19 – 22].

¹⁸Αυξάνοντας την απόδοση της καύσης (λιγότερο ατελής) επιτυγχάνεται η μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων, δημιουργούνται όμως παράλληλα υψηλότερες θερμοκρασίες που ευνοούν τον σχηματισμό NO_x. Η μείωση της θερμοκρασίας στον θάλαμο καύσης συμβάλλει στην μείωση των εκπεμπόμενων NO_x, αλλά παράλληλα επιτυγχάνεται πιο ατελής καύση με αποτέλεσμα να σχηματίζονται περισσότερα σωματίδια [1].

¹⁹Οι στροβιλουπερπληρωμένοι κινητήρες μειώνουν κατά 33% τόσο τα NO_x όσο και τα εκπεμπόμενα αιωρούμενα σωματίδια, συγκριτικά με τους κινητήρες με φυσική απορρόφηση [35].

²⁰Ενώ το όζον που βρίσκεται στην στρατόσφαιρα (στοιβάδα του όζοντος) προστατεύει την γη από την υπεριώδη ακτινοβολία του ηλίου, το όζον που δημιουργείται στην τροπόσφαιρα αποτελεί αέριο ρύπο καθώς συμβάλλει στην δημιουργία του φωτοχημικού νέφους.

2.3 Υπερπλήρωση και υπερτροφοδότηση

Οι κινητήρες ντίζελ διαθέτουν συνήθως κάποιο σύστημα εξαναγκασμένης ροής αέρα με σκοπό την αύξηση της μέγιστης ισχύος, καθώς η αποδιδόμενη ισχύς τους περιορίζεται από την ποσότητα του αέρα που αναρροφούν. Στην υπερπλήρωση (turbocharging) ή υπερτροφοδότηση (supercharging) χρησιμοποιείται ένας συμπιεστής για να αυξήσει την συνολική ποσότητα αέρα που εισάγεται στον κινητήρα. Ως εκ τούτου, επιτρέπεται η αύξηση της ποσότητας του ντίζελ που εγχέεται σε κάθε κύκλο λειτουργίας χωρίς να αυξάνεται η αναλογία αέρα – καυσίμου σε επίπεδα που προκαλούνται αυξημένες εκπομπές αιθάλης (όριο καπνού). Κατά την παραγωγή ίσης ισχύος από έναν κινητήρα ντίζελ με εξαναγκασμένη ροή και έναν ατμοσφαιρικό κινητήρα ντίζελ, ο κινητήρας με την εξαναγκασμένη ροή εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς η αύξηση της ποσότητας του αέρα μειώνει την αναλογία αέρα – καυσίμου με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται μειωμένες εκπομπές ρύπων και καλύτερη εξοικονόμηση καυσίμου.

Υπερπλήρωση: Κατά την υπερπλήρωση, χρησιμοποιείται ένας μικρός στρόβιλος που κινείται εξαιτίας της εξαγωγής των καυσαερίων. Η κίνησή του επιτρέπει την λειτουργία ενός μικρού συμπιεστή που βρίσκεται στον ίδιο άξονα, με αποτέλεσμα η απαιτούμενη ενέργεια για την συμπίεση του αέρα που εισάγεται στον κινητήρα να προέρχεται από τα ίδια τα προϊόντα της καύσης. Τα κύρια μειονεκτήματα που εμφανίζει η υπερπλήρωση είναι η υστέρηση μεταξύ της απαίτησης του οδηγού για περισσότερη ισχύ και του χρόνου που απαιτείται για να φτάσει ο εισερχόμενος αέρας την μέγιστη θερμοκρασία, καθώς επίσης και οι υψηλές θερμοκρασίες και οι μεγάλες ταχύτητες περιστροφής του στρόβιλου που κάνουν ακόμα πιο απαιτητικό τον σχεδιασμό του συστήματος υπερπλήρωσης.

Υπερτροφοδότηση: Κατά την υπερτροφοδότηση χρησιμοποιείται μια αντλία που συμπιέζει τον αέρα εισαγωγής και λειτουργεί με την κίνηση του στροφαλοφόρου άξονα, μέσω της χρήσης γραναζιών, ιμάντων ή ακόμα και άμεσα. Η υπερτροφοδότηση πλεονεκτεί έναντι της υπερπλήρωσης στο ότι δεν εμφανίζει υστέρηση ισχύος, καθώς εκμεταλλεύεται την ταχύτητα του κινητήρα για να συμπιέσει τον εισερχόμενο αέρα και όχι την αποδιδόμενη ισχύ του.

Τόσο στην υπερπλήρωση όσο και στην υπερτροφοδότηση, ο εισερχόμενος αέρας συμπιέζεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία του, με συνεπακόλουθη την μείωση της πυκνότητάς του. Επειδή η πυκνότητα είναι αλληλένδετη με την πίεση, η μείωση της πυκνότητας του εισερχόμενου αέρα επιφέρει την μείωση της πίεσής του. Για να αποφευχθεί η μείωση της πίεσης εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας, χρησιμοποιείται ένας εναλλάκτης που ψύχει τον εισερχόμενο αέρα (intercooling). Τα πλεονεκτήματα της ψύξης του συμπιεσμένου αέρα είναι η αύξηση της αποδιδόμενης ισχύος του κινητήρα και η παράλληλη μείωση των εκπεμπόμενων οξειδίων του αζώτου [1].

2.4 Η επίδραση του σχεδιασμού ενός κινητήρα ντίζελ στις εκπομπές

Ο σχεδιασμός του ντιζελοκινητήρα επηρεάζει σημαντικά τον σχηματισμό των ρύπων και των σωματιδίων που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Το είδος της έγχυσης καθορίζει σε πρώτο στάδιο τις εκπομπές, καθώς στην έμμεση έγχυση επιτυγχάνεται καλύτερη ανάμειξη αέρα – καυσίμου συγκριτικά με την άμεση έγχυση, με αποτέλεσμα να

σχηματίζονται λιγότερα οξειδία του αζώτου και σωματίδια. Ο χρονισμός ψεκασμού επιδρά εξίσου σημαντικά στις εκπομπές, καθώς η καθυστέρηση στον ψεκασμό προκαλεί μείωση των NOx με παράλληλη, όμως, αύξηση των σωματιδίων και των υδρογονανθράκων. Η διατήρηση του κατάλληλου χρονισμού επιτυγχάνεται με την χρήση ηλεκτρονικών συστημάτων, καθώς ακόμη και με μικρές αποκλίσεις μπορεί να αυξηθούν αισθητά οι εκπομπές. Ο ατομισμός του καυσίμου αποτελεί έναν ακόμα παράγοντα στην μείωση των εκπομπών. Ένα καλό εκνέφωμα καυσίμου επιτρέπει την σωστή ανάμειξη με τον αέρα, επιτυγχάνοντας έτσι τελειότερη καύση με επακόλουθο την μείωση του εκπεμπόμενου καπνού. Η υψηλή πίεση ψεκασμού και η κατάλληλη γεωμετρία του ακροφυσίου συμβάλλουν στην βελτίωση του εκνεφώματος. Εκτός όμως από το σύστημα ψεκασμού, ο εισερχόμενος αέρας διαδραματίζει έναν εξίσου καθοριστικό ρόλο στις εκπομπές. Η υψηλή θερμοκρασία του αέρα εισαγωγής μπορεί να αυξήσει την παραγωγή των οξειδίων του αζώτου, εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας κατά την καύση. Για να αποφευχθεί αυτό, οι κινητήρες που λειτουργούν με σύστημα εξαναγκασμένης ροής (υπερπλήρωση ή υπερτροφοδότηση) διαθέτουν εναλλάκτη για την ψύξη του αέρα (intercooler), προτού εισέλθει στον θάλαμο καύσης [2].

2.5 Συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίων

Οι κινητήρες ντίζελ διαθέτουν συστήματα μετεπεξεργασίας των καυσαερίων που μειώνουν τις εκπομπές των ρύπων και των σωματιδίων. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται μπορούν να μειώσουν σημαντικά τις εκπομπές των σωματιδίων και των οξειδίων του αζώτου, που αποτελούν τους κυριότερους ρυπαντές που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από τους ντιζελοκινητήρες. Τα πιο γνωστά συστήματα που έχουν σχεδιαστεί για την μετεπεξεργασία των καυσαερίων ακολουθούν παρακάτω.

2.5.1 Παγίδα σωματιδίων (Diesel Particulate Filter, DPF)

Οι παγίδες (ή αλλιώς φίλτρα) σωματιδίων χρησιμοποιούνται για την μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων και βασίζονται στο φιλτράρισμα των καυσαερίων, προτού απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα [1]. Το κύριο εξάρτημα του συστήματος είναι το φίλτρο που παγιδεύει τα σωματίδια μέσα στην πορώδη μικροδομή του, το οποίο καθορίζει την αποτελεσματικότητα του συστήματος σύμφωνα με την ικανότητά του να συλλέγει τα σωματίδια, να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες, να είναι ανθεκτικό και οικονομικό. Κατά την λειτουργία του συστήματος τα σωματίδια γεμίζουν το φίλτρο, με αποτέλεσμα να απαιτείται η χρήση υψηλής θερμοκρασίας για να αναγεννηθεί, μέσω της οξειδωσης των σωματιδίων σε μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα [96]. Επειδή η θερμοκρασία των καυσαερίων στους ντιζελοκινητήρες δεν επαρκεί για να οξειδώσει τα σωματίδια, χρησιμοποιούνται ηλεκτρικές αντιστάσεις ή καυστήρας για την αύξηση της θερμοκρασίας του φίλτρου, ή ακόμη και καταλύτης που μειώνει την θερμοκρασία αναγέννησης του φίλτρου [1,96]. Μια ακόμη τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η διοχέτευση μικρής ποσότητας καυσίμου στο σύστημα των καυσαερίων, κατά τον κύκλο λειτουργίας του κινητήρα, ώστε να αναφλεχθεί κοντά στο φίλτρο και να αυξήσει έτσι την θερμοκρασία του [1].

2.5.2 Οξειδωτικός καταλύτης (Diesel Oxidation Catalyst, DOC)

Ο οξειδωτικός καταλύτης χρησιμοποιείται για να μειώσει κυρίως τις εκπομπές των υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα, αλλά και των σωματιδίων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε βενζινοκινητήρες, εξαιτίας των υψηλών εκπομπών υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα που εμφανίζουν. Οι ίδιοι καταλύτες χρησιμοποιούνται και στους ντιζελοκινητήρες, μετατρέποντας τους άκαυστους υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Το σύστημα του οξειδωτικού καταλύτη στους κινητήρες ντίζελ δεν είναι τόσο αποτελεσματικό όσο στους βενζινοκινητήρες γιατί τα σωματίδια που υπάρχουν στα καυσαέρια του ντιζελοκινητήρα επικάθονται στον καταλύτη, με αποτέλεσμα να εμποδίζουν την επαφή του με τους υπόλοιπους ρύπους [1]. Επίσης, η χαμηλότερη θερμοκρασία που επικρατεί στο σύστημα καυσαερίων του ντιζελοκινητήρα ελαττώνει περαιτέρω την αποτελεσματικότητα του καταλύτη, καθώς οι τυπικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται μειώνουν επαρκώς τους υδρογονάνθρακες και το μονοξείδιο του άνθρακα σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C [96].

2.5.3 Ανακυκλοφορία καυσαερίων (Exhaust Gas Recirculation, EGR)

Η λειτουργία του συστήματος βασίζεται στην χρήση αδρανούς αερίου, το οποίο απορροφά μέρος της θερμότητας που παράγεται κατά την καύση. Τον ρόλο αυτό διαδραματίζουν τα καυσαέρια, τα οποία οδηγούνται πίσω στον θάλαμο καύσης και αναμιγνύονται με τον εισερχόμενο αέρα κατά την αναρρόφηση. Η μείωση της θερμοκρασίας καύσης που επιτυγχάνεται με αυτό τον τρόπο οδηγεί στην ελάττωση των σχηματιζόμενων οξειδίων του αζώτου, με αντίτιμο την ελαφρά μείωση της αποδιδόμενης ισχύος του κινητήρα [1]. Παράλληλα όμως, εξαιτίας της μείωσης θερμοκρασίας, προκαλείται αύξηση των εκπεμπόμενων υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα [95]. Επειδή η ανακυκλοφορία των καυσαερίων μειώνει το διαθέσιμο οξυγόνο στον θάλαμο καύσης, θα πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε να υπάρχει η απαραίτητη ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την καύση ολόκληρου του ψεκαζόμενου καυσίμου [2].

2.5.4 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Selective Catalytic Reduction, SCR)

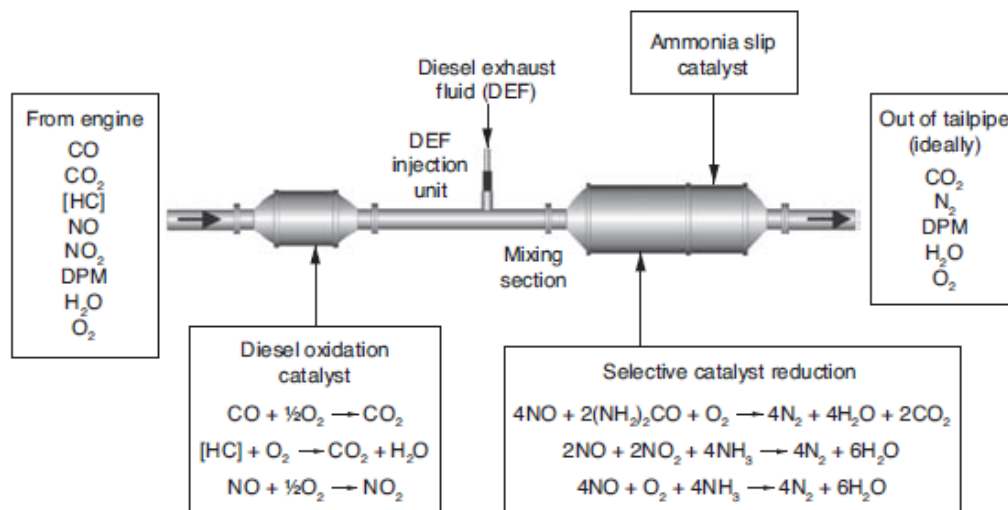
Σε ένα σύστημα SCR χρησιμοποιείται ουρία²¹, η οποία διατηρείται σε ξεχωριστό ντεπόζιτο. Η ουρία διαλύεται σε νερό και ψεκάζεται στο σύστημα εξαγωγής καυσαερίων, μπροστά από έναν καταλύτη SCR. Η αμμωνία, που παράγεται από την ουρία, αντιδρά με τα οξείδια του αζώτου στον καταλύτη με αποτέλεσμα να σχηματίζεται άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το σύστημα αυτό μπορεί να μειώσει τις εκπομπές των NOx κατά 90%, μειώνοντας παράλληλα τις εκπομπές των υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα κατά 50%, καθώς και τις εκπομπές των σωματιδίων από 30 έως 50% [1].

²¹Η αμμωνία προκαλεί προβλήματα ασφαλείας κατά την αποθήκευσή της, γ' αυτό στην θέση της χρησιμοποιείται η ουρία με χημικό τύπο (NH₂)₂CO. Στην Αμερική χρησιμοποιείται ο όρος DEF (Diesel Exhaust Fluid) για να περιγράψει το μίγμα 32.5% ουρίας υψηλής καθαρότητας και 67.5% απιονισμένου νερού [96]. 29

2.5.6 Καταλύτης NOx φτωχού μείγματος (Lean NOx Catalyst, LNC)

Η λειτουργία του συστήματος βασίζεται στην χρήση ενός καταλύτη που μειώνει τα εκπεμπόμενα οξειδία του αζώτου, μέσω της αντίδρασης με υδρογονάνθρακες, και αποτελεί μια εναλλακτική τεχνολογία της SCR. Συγκεκριμένα, λαμβάνει χώρα η αντίδραση: $[HC] + NOx \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$ κατά την οποία οι υδρογονάνθρακες (HC) λαμβάνονται από το ίδιο το καύσιμο ντίζελ, καθώς μια μικρή ποσότητά του διοχετεύεται στο σύστημα LNC είτε μέσω ειδικά διαμορφωμένου συστήματος έγχυσης απευθείας στον καταλύτη, είτε κατά τον κύκλο λειτουργίας του κινητήρα. Συνήθως, μετά το σύστημα LNC, χρησιμοποιείται ένας οξειδωτικός καταλύτης (DOC) που αποτρέπει την διαφυγή των υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα. Σε συνθήκες εργαστηρίου, ένα σύστημα LNC μπορεί να επιτύχει έως και 80% μείωση των εκπεμπόμενων NOx, ενώ σε πραγματικούς κύκλους δοκιμών επιτυγχάνει έως 30% μείωση [96].

Με τα πρότυπα των εκπομπών για τους ντιζελοκινητήρες να γίνονται ολοένα και αυστηρότερα, καμία τεχνολογία δεν είναι επαρκής για να διατηρεί τους ρύπους στα όρια των προδιαγραφών. Τα σύγχρονα ντιζελοκίνητα οχήματα σχεδιάζονται με συστήματα ελέγχου για τις εκπομπές που συνδυάζουν πολλαπλές τεχνολογίες. Παραδείγματος χάρη, ένα σύστημα μετεπεξεργασίας καυσαερίων μπορεί να αποτελείται από ένα φίλτρο σωματιδίων (DPF) και να ακολουθεί ένας καταλύτης SCR ή ένας οξειδωτικός καταλύτης. Τα συστήματα αυτά προσθέτουν ένα σημαντικό κόστος και μειώνουν την εξοικονόμηση καυσίμου, αλλά επιτυγχάνουν ευρύτατες μειώσεις στις εκπομπές από τους κινητήρες ντίζελ [1]. Στην εικόνα 3 παρουσιάζεται ένα σύστημα μετεπεξεργασίας καυσαερίων που αποτελείται από έναν οξειδωτικό καταλύτη και έναν καταλύτη SCR.



Εικόνα 3: Σύστημα μετεπεξεργασίας καυσαερίων σε μεταφορικό όχημα ντίζελ [96].

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος

3.1 Πειραματικές διατάξεις

3.1.1 Ιξωδόμετρο

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με την μέθοδο ASTM D7042²² μέσω της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar (Εικόνα 4). Το ιξωδόμετρο SVM 3000 Stabinger μετρά το δυναμικό ιξώδες (η) σε MPa·s (cP) και την πυκνότητα (ρ) σε g/cm³ (kg/m³) των πετρελαϊκών προϊόντων, στην ίδια θερμοκρασία. Από τις μετρήσεις των δύο μεγεθών, το ιξωδόμετρο υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες (ν) σε mm²/s (cSt) [97].

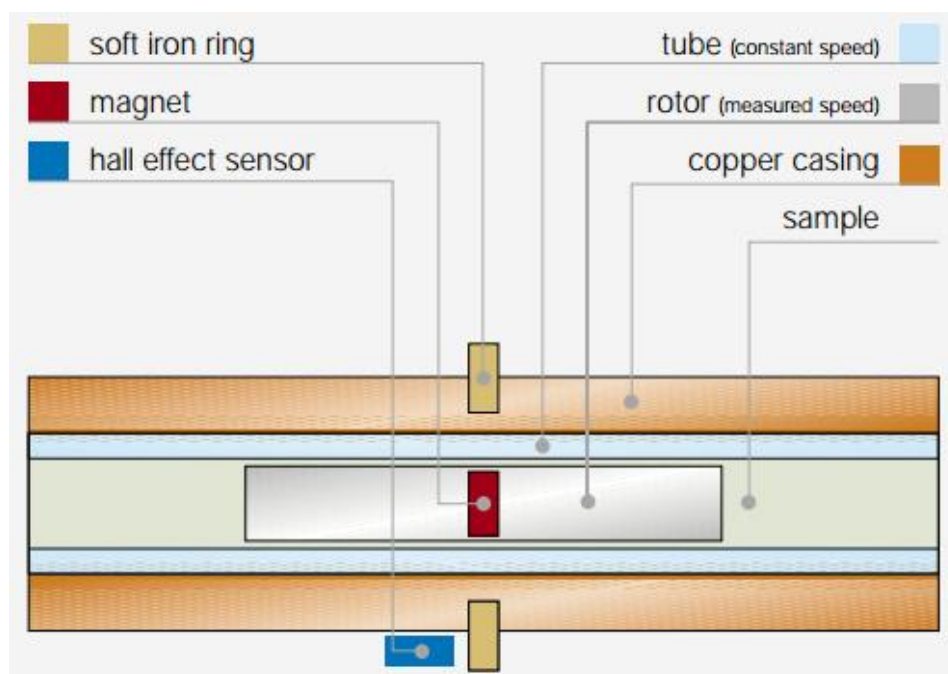


Εικόνα 4: SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar [97].

Η συσκευή (Εικόνα 5) περιλαμβάνει μία κυψελίδα μέτρησης του ιξώδους που αποτελείται από δύο περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους. Ο εξωτερικός κύλινδρος (tube) είναι γεμισμένος με δείγμα και περιστρέφεται με μια σταθερή και γνωστή ταχύτητα, ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος είναι ένας ρότορας (rotor) χαμηλής πυκνότητας. Ο ρότορας παραμένει σταθερός στον κάθετο άξονα λόγω των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται στο δείγμα, και αντίστοιχα στον οριζόντιο άξονα με την βοήθεια ενός μαγνήτη (magnet) και ενός σιδερένιου δακτυλίου (soft iron ring). Ως εκ τούτου, ο ρότορας επιπλέει χωρίς την βοήθεια στηρίγματος με αποτέλεσμα να επικρατούν μηδενικές τριβές. Ο ρότορας φθάνει σε σταθερή ταχύτητα που διαμορφώνεται από τη ροπή

²²Η μέθοδος ASTM D7042, που ορίζεται από το Αμερικάνικο πρότυπο, είναι αντίστοιχη της Ευρωπαϊκής μεθόδου EN ISO 12185 για την πυκνότητα, ενώ παράλληλα δίνει αποτελέσματα ισοδύναμα με αυτά της μεθόδου EN ISO 3104 για το ιξώδες.

πέδης των δινορευμάτων και από τις διατμητικές δυνάμεις, που δημιουργούνται αντίστοιχα από τον μαγνήτη και το δείγμα. Το ιξώδες μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (hall effect sensor) που μετρά την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου [97].



Εικόνα 5: Εσωτερική διάταξη ιξωδομέτρου [97].

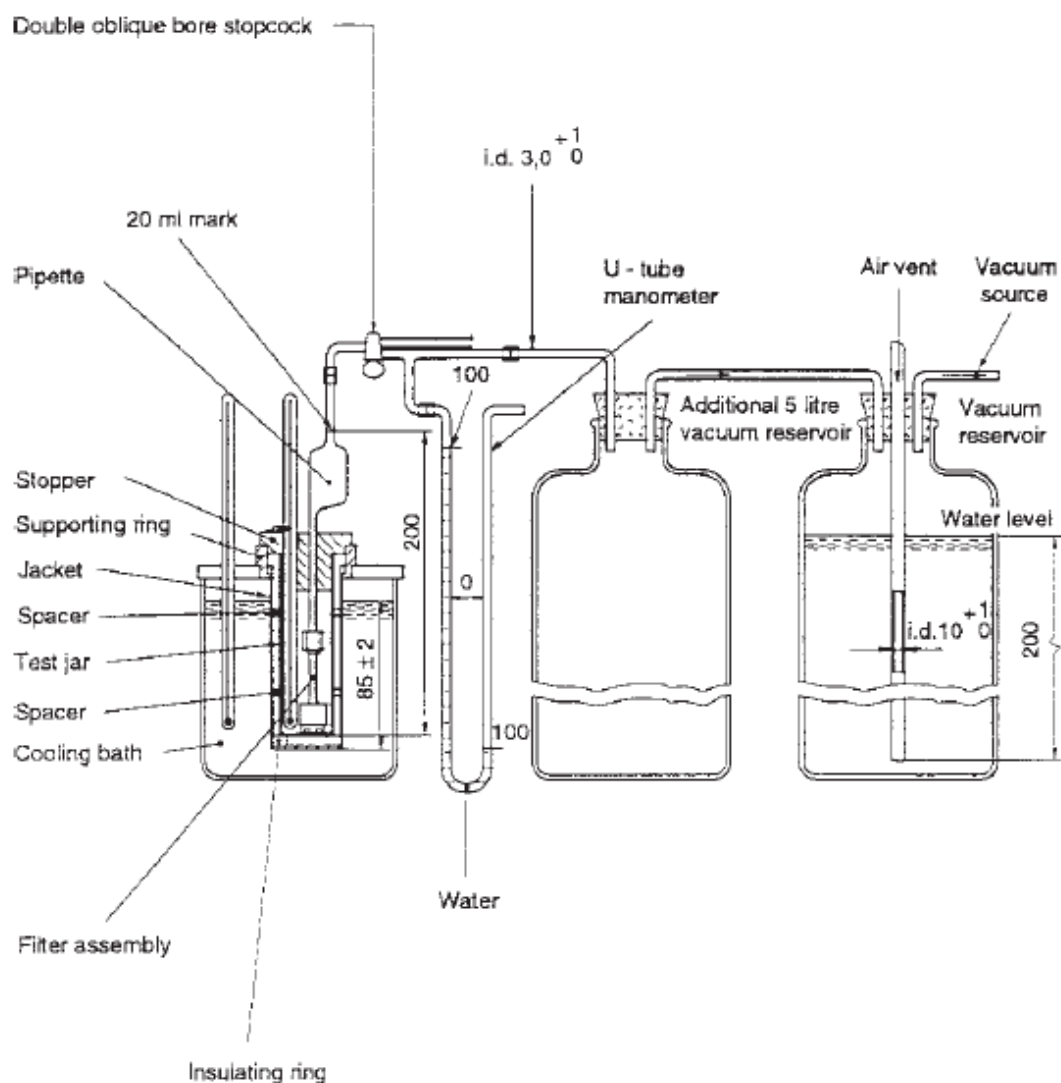
Η συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar περιέχει και μια κυψελίδα για την μέτρηση της πυκνότητας, μέσω της ταλάντωσης ενός σωλήνα με σχήμα U. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στον νόμο της αρμονικής ταλάντωσης και χρησιμοποιεί έναν σωλήνα με σχήμα U που είναι γεμισμένος με το προς ανάλυση δείγμα. Ο σωλήνας ταλαντώνεται με την επιβολή ηλεκτρομαγνητικής δύναμης και μετρείται η συχνότητα και η διάρκεια της ταλάντωσης. Τα μεγέθη αυτά χρησιμοποιούνται από την συσκευή για την μέτρηση της πυκνότητας του δείγματος [97,98].

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων εγχέονταν στην συσκευή 5 mL από το προς εξέταση καύσιμο, μέσω απλής σύριγγας των 10 mL. Ανάμεσα στις μετρήσεις των διάφορων καυσίμων που μετρήθηκαν, η συσκευή καθαριζόταν μέσω έγχυσης εξανίου.

3.1.2 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point, CFPP) μετρήθηκε με την συσκευή ISL FFP 5Gs, σύμφωνα με την μέθοδο EN 116. Το προς εξέταση δείγμα (45 mL) ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και αναρροφάται σε μια πιπέτα με ελεγχόμενο κενό, διαμέσου τυποποιημένου φίλτρου με κυψελωτό πλέγμα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε 1 °C μείωσης της θερμοκρασίας του δείγματος, κάτω από την αρχική θερμοκρασία δοκιμής. Η διαδικασία σταματά όταν η ποσότητα των παραφινικών κρυστάλλων, που διαχωρίζονται από το καύσιμο, είναι ικανή να σταματήσει ή να

επιβραδύνει την ροή, ώστε ο χρόνος που απαιτείται για να γεμίσει η πιπέτα ξεπερνά τα 60 s ή όταν το καύσιμο δεν προλάβει να επιστρέψει εξ ολοκλήρου στο δοχείο ελέγχου, προτού ψυχθεί κατά ακόμη 1 °C. Η συσκευή θα πρέπει να έχει την διάταξη της εικόνας 6 [99,100].



Εικόνα 6: Η διάταξη της συσκευής για την μέτρηση του CFPP κατά EN 116 [99].

3.1.3 Σημείο θόλωσης και σημείο ροής

Το σημείο θόλωσης μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 3015 (ASTM D2500). Το γυάλινο σκεύος της μεθόδου γεμίζεται ως την χαραγή με το προς εξέταση καύσιμο και έπειτα τοποθετείται πώμα για να καλύψει το άνοιγμά του. Το πώμα διαθέτει υποδοχή για την εισαγωγή του θερμομέτρου που χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη δοκιμή. Το θερμομέτρο εισάγεται μέσω του πώματος στο δοχείο με τέτοιο τρόπο, ώστε να παραμένει κάθετο καθ' όλη την διάρκεια της μέτρησης. Η κεφαλή του θερμομέτρου οδηγείται κοντά στον πυθμένα του γυάλινου σκεύους, χωρίς όμως να τον ακουμπά. Στην συνέχεια, το γυάλινο σκεύος τοποθετείται στο ψυγείο που προορίζεται για την συγκεκριμένη μέθοδο, σε ειδικές υποδοχές που διαθέτει. Κάθε 1 °C το γυάλινο σκεύος αφαιρείται από την υποδοχή του ψυγείου και ορίζεται ως σημείο θόλωσης η θερμοκρασία

στην οποία παρατηρείται η θόλωση του πυθμένα εξαιτίας του σχηματισμού παραφινικών κρυστάλλων [121].

Το σημείο ροής μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 3016 (ASTM D97). Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται τα ίδια σκεύη και το ίδιο ψυγείο με την μέθοδο μέτρησης του σημείου θόλωσης, με την διαφορά ότι το θερμόμετρο τοποθετείται στο γυάλινο σκεύος με τέτοιο τρόπο, ώστε να παραμένει κάθετο καθ' όλη την διάρκεια της μέτρησης και η κεφαλή του να είναι βυθισμένη ακριβώς κάτω από την επιφάνεια του δείγματος. Ακόμα, επιλέγεται υποδοχή του ψυγείου που προσφέρει εντονότερη ψύξη. Κάθε 3 °C το γυάλινο σκεύος αφαιρείται από την υποδοχή του ψυγείου και του δίνεται μια ελαφρά κλίση ώστε να παρατηρηθεί εάν υπάρχει ροή. Σε περίπτωση που δεν παρατηρηθεί ροή, προστίθενται 3 °C στην τελευταία μέτρηση και η θερμοκρασία αυτή ορίζεται ως το σημείο ροής του προς εξέταση καυσίμου [122].

3.1.4 Απόσταξη

Η απόσταξη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε συσκευή ατμοσφαιρικής απόσταξης της Precision Scientific σύμφωνα με την μέθοδο EN 3405, που είναι αντίστοιχη της ASTM D86. Αρχικά, συλλέγονται 100 mL δείγματος σε ογκομετρικό κύλινδρο ίσου όγκου και εγχέονται σε κλασματήρα. Ο κλασματήρας τοποθετείται στο ειδικά διαμορφωμένο έδρανο της συσκευής, πάνω από την κεραμική πλάκα που προορίζεται για τις αποστάξεις των δειγμάτων ντίζελ. Στην κορυφή του κλασματήρα τοποθετείται θερμόμετρο ευθυγραμμισμένο κατάλληλα με την άκρη του γυάλινου σκεύους, η οποία εισέρχεται στον σωλήνα της συσκευής. Οι ατμοί του καυσίμου διέρχονται στον σωλήνα και οδηγούνται στο λουτρό της συσκευής για να συμπυκνωθούν. Στην άλλη άκρη του σωλήνα τοποθετείται ο ογκομετρικός κύλινδρος, στον οποίο συλλέγονται οι συμπυκνωμένοι ατμοί του δείγματος. Όταν η συσκευή τίθεται σε λειτουργία, ορίζεται η ισχύς της αντίστασης που θερμαίνει το δείγμα κατά τέτοιο τρόπο ώστε η πρώτη σταγόνα να ληφθεί μετά από 5 με 10 λεπτά από την αρχή της θέρμανσης. Η ισχύς της αντίστασης ρυθμίζεται καθ' όλη την διάρκεια της απόσταξης, έτσι ώστε οι συμπυκνωμένοι ατμοί του καυσίμου να συλλέγονται στον ογκομετρικό κύλινδρο με ρυθμό 4 με 5 mL/min. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 7.



Εικόνα 7: Συσκευή απόσταξης.

Κατά την διεξαγωγή της απόσταξης, καταγράφονται τα παρακάτω:

- Αρχικό σημείο ζέσης (Initial Boiling Point, IBP): Είναι η θερμοκρασία κατά την οποία συλλέγεται η πρώτη σταγόνα από τους συμπυκνωμένους ατμούς στον ογκομετρικό κύλινδρο.
- Θερμοκρασίες απόσταξης: Είναι οι θερμοκρασίες κατά τις οποίες αποστάζει συγκεκριμένο ποσοστό του δείγματος. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες για την ανάκτηση του 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95% του καυσίμου.
- Τελικό σημείο ζέσης (Final Boiling Point, FBP): Είναι η μεγαλύτερη θερμοκρασία που παρατηρείται κατά την απόσταξη και σηματοδοτεί την λήξη της. Μετά από αυτή τη θερμοκρασία, το εναπομένον δείγμα στην φιάλη πυρολύεται αντλώντας θερμότητα με αποτέλεσμα οι ενδείξεις του θερμομέτρου να μειώνονται.

Όταν η θερμοκρασία φτάσει στο τελικό σημείο ζέσης, καταγράφεται η συνολική ανάκτηση του δείγματος και η συσκευή απενεργοποιείται. Όταν η ένδειξη του θερμομέτρου φτάσει κοντά στην θερμοκρασία δωματίου, αφαιρείται ο κλασματήρας από την συσκευή και προστίθεται σε αυτόν ποσότητα τολουολίου, ώστε να μετρηθεί το υπόλειμμα. Από την συνολική ανάκτηση και το υπόλειμμα υπολογίζεται με αφαίρεση η απώλεια του δείγματος [101].

3.1.5 Αριθμός κετανίου

Η μέτρηση του αριθμού κετανίου πραγματοποιήθηκε στην συσκευή FIT (Fuel Ignition Tester) της εταιρείας Waukesha σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7170 που είναι

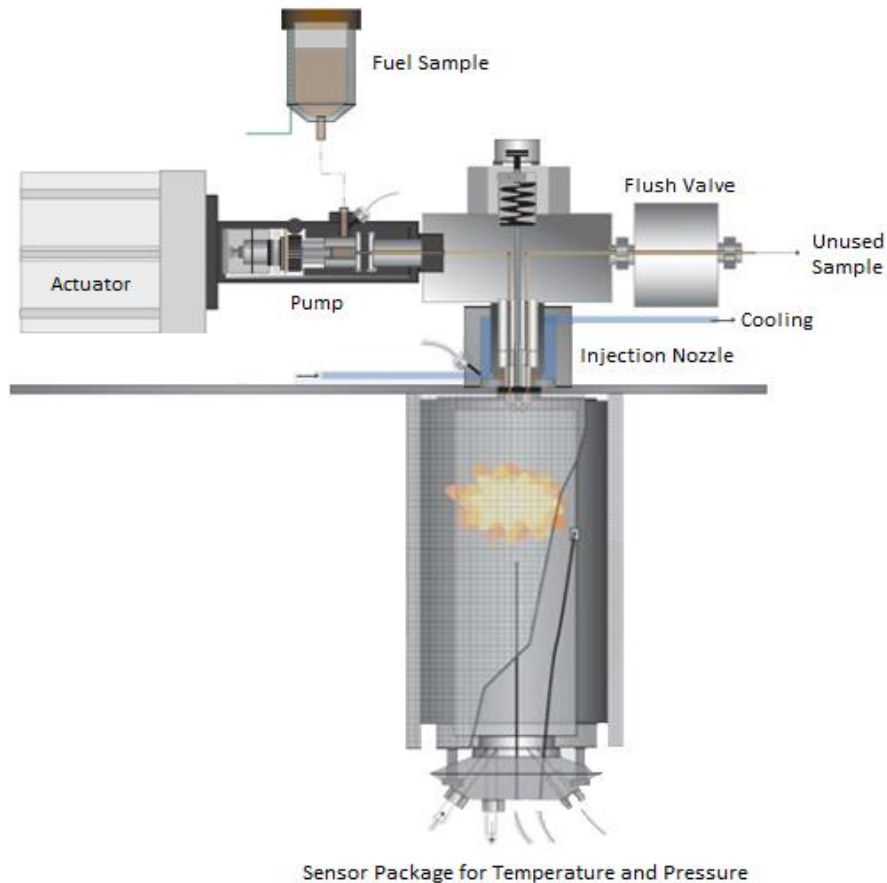
αντίστοιχη με τη μέθοδο EN 16144. Η συσκευή διαθέτει έναν θάλαμο καύσης σταθερού όγκου που πληρώνεται με πεπιεσμένο αέρα και θερμαίνεται μέχρι να φτάσει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, πριν από την έγχυση του καυσίμου. Όταν το καύσιμο εγχυθεί στον θάλαμο καύσης αυταναφλέγεται και μετράται με την βοήθεια αισθητήρων ο χρόνος από την έγχυση μέχρι την έναρξη της ανάφλεξης, που ορίζεται ως υστέρηση ανάφλεξης (Ignition Delay, ID) [102,103]. Ο αριθμός κετανίου του καυσίμου (Derived Cetane Number, DCN) υπολογίζεται από την υστέρηση ανάφλεξης του μέσω της σχέσης [103]:

$$DCN = \frac{150.4}{ID} + 5.3, [ID] = ms$$

Για την μέτρηση του αριθμού κετανίου ενός δείγματος πραγματοποιούνται δύο προκαταρκτικές δοκιμές και έπειτα άλλες 25 μετρήσεις, από τις οποίες υπολογίζεται κατά μέσο όρο η υστέρηση ανάφλεξης.

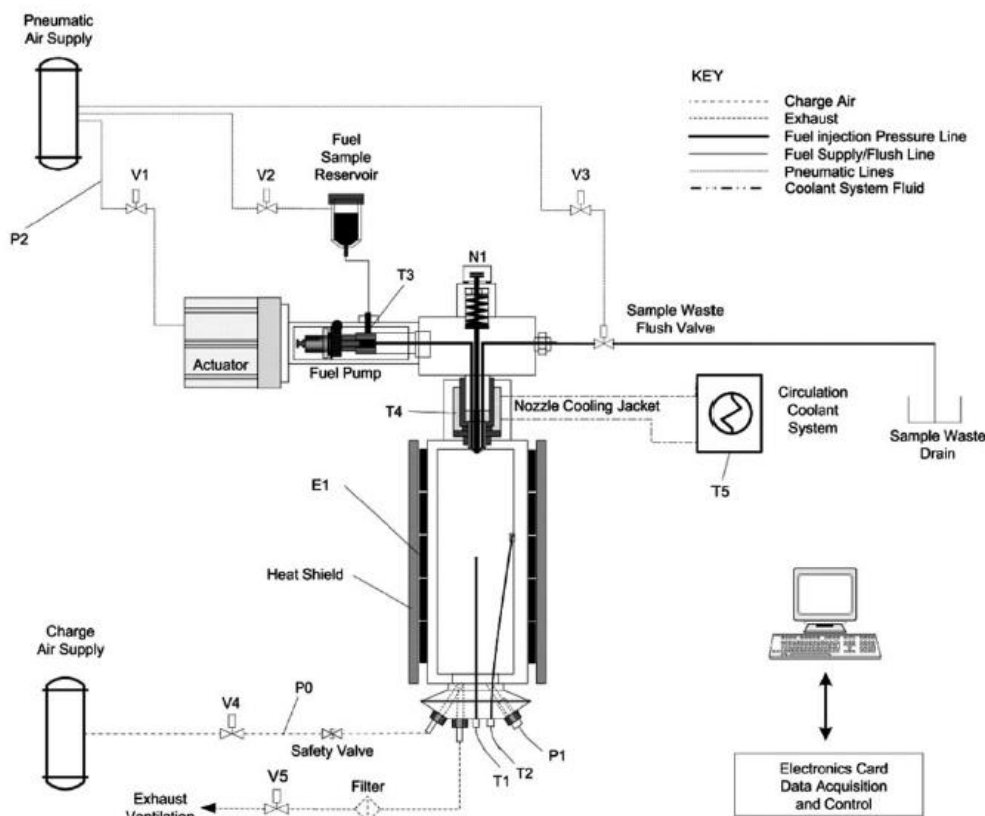
Το σύστημα μέτρησης της συσκευής FIT (Εικόνα 8) αποτελείται από:

- Θάλαμο καύσης σταθερού όγκου (Constant Volume Combustion Chamber, CVCC): Ο θάλαμος καύσης προσομοιάζει την αυτανάφλεξη του καυσίμου στον κύλινδρο ενός κινητήρα. Διαθέτει εξωτερικά στοιχεία θέρμανσης, προστατευτικό θερμότητας, βαλβίδα για την εισαγωγή αέρα, βαλβίδα για την εξαγωγή των καυσαερίων και κατάλληλα κενά στην κορυφή και τον πυθμένα για να εδραιωθούν το ακροφύσιο έγχυσης και οι αισθητήρες αντίστοιχα.
- Σύστημα ψεκασμού του καυσίμου: Αποτελείται από μια αντλία έγχυσης (Pump), ένα ακροφύσιο ψεκασμού (Injection Nozzle) και μια δεξαμενή δείγματος. Το σύστημα ενεργοποιείται πνευματικά (Actuator) και εξασφαλίζει τον σωστό και επαναλαμβανόμενο ψεκασμό του καυσίμου.
- Αισθητήρες μέτρησης (Sensor Package for Temperature and Pressure): Οι αισθητήρες βρίσκονται στο κάτω μέρος του θαλάμου καύσης και χρησιμοποιούνται για να μετρούν την στατική πίεση του αέρα στον θάλαμο (πίεση πριν και μετά από κάθε κύκλο καύσης), την δυναμική πίεση του αέρα στον θάλαμο (πίεση κατά την διάρκεια κάθε κύκλου καύσης), την θερμοκρασία του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου και την θερμοκρασία του αέρα στον θάλαμο. Αισθητήρες υπάρχουν επίσης και σε άλλα σημεία της πειραματικής διάταξης του FIT που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της θερμοκρασίας και της πίεσης σε συγκεκριμένα σημεία (Εικόνα 9).
- Σύστημα ψύξης (Cooling): Η επανακυκλοφορία του ψυκτικού μέσου (νερό) διατηρεί σταθερή την θερμοκρασία του ακροφυσίου ψεκασμού. Το σύστημα περιλαμβάνει έναν βοηθητικό εναλλάκτη θερμότητας με ενσωματωμένη αντλία κυκλοφορίας και βαλβίδες για τον έλεγχο της ροής του ψυκτικού μέσου [103].



Εικόνα 8: Τα βασικά εξαρτήματα της συσκευής FIT [102].

Η συσκευή FIT ελέγχεται με έναν μικροεπεξεργαστή που συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο υπολογιστής διαθέτει κατάλληλο λογισμικό ώστε να ελέγχονται αυτόματα οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου, ενώ παράλληλα συλλέγει και επεξεργάζεται τα σήματα από τους αισθητήρες για τις διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις, καθώς και το σήμα από τον αισθητήρα κίνησης της βελόνας στο ακροφύσιο του εγχυτήρα. Στην εικόνα 9 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη αποτελούμενη από την συσκευή FIT και τα εξαρτήματα που διαθέτει, τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, τις παροχές αέρα τυποποιημένης σύστασης (21% O₂, 79% N₂) για την πλήρωση του κυλίνδρου καθώς και τον αέρα για την λειτουργία των πνευματικών συστημάτων της συσκευής [103].



Ρυθμιστές

- V1: Βαλβίδα αέρα ενεργοποίησης
- V2: Βαλβίδα δεξαμενής του δείγματος
- V3: Βαλβίδα για το ξέπλυμα του υπολείμματος
- V4: Βαλβίδα αέρα θαλάμου
- V5: Βαλβίδα καυσαερίων
- E1: Ρυθμιστής ισχύος θέρμανσης θαλάμου

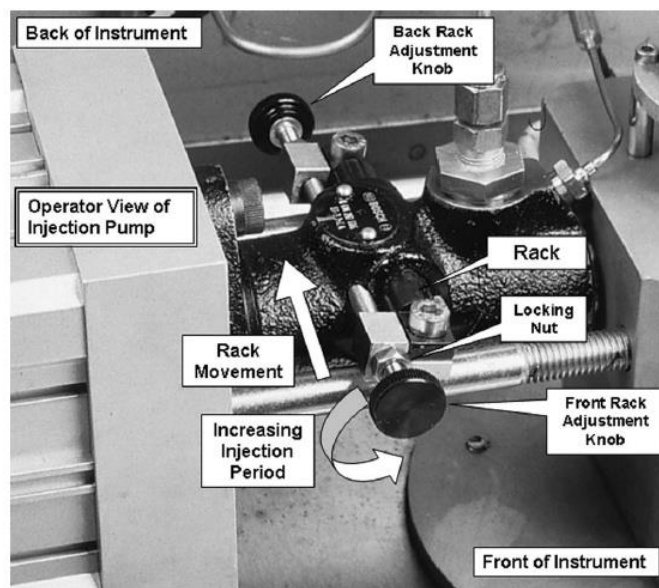
Αισθητήρες

- T1: Θερμοκρασία αέρα στον θάλαμο
- T2: Θερμοκρασία εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου
- T3: Θερμοκρασία αντλίας για την έγχυση του καυσίμου
- T4: Θερμοκρασία ψυκτικού στο περίβλημα του ακροφυσίου ψεκασμού
- T5: Θερμοκρασία επανακυκλοφορούντος ψυκτικού
- P0: Στατική πίεση στον θάλαμο
- P1: Δυναμική πίεση στον θάλαμο
- P2: Πίεση του αέρα για την ενεργοποίηση της έγχυσης
- N1: Αισθητήρας κίνησης βελόνας στο ακροφύσιο ψεκασμού

Εικόνα 9: Πειραματική διάταξη για την μέτρηση του αριθμού κετανίου [103].

Για την βαθμονόμηση του FIT χρησιμοποιούνται το κανονικό επτάνιο και το μεθυλο-κυκλοεξάνιο. Το κανονικό επτάνιο επιβεβαιώνει πως η θερμοκρασία του αέρα εισαγωγής στον θάλαμο καύσης είναι κατάλληλη, συμπέρασμα που προκύπτει από το αν η υστέρηση ανάφλεξης του κανονικού επτανίου είναι εντός προδιαγραφών. Το μεθυλο-κυκλοεξάνιο επιβεβαιώνει πως η ευαισθησία μέτρησης του αναλυτή είναι κατάλληλη, συμπέρασμα που προκύπτει από το αν η υστέρηση ανάφλεξης του μεθυλο-κυκλοεξανίου είναι εντός προδιαγραφών. Κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων ενός δείγματος, μετά από τις δύο προκαταρκτικές δοκιμές, ρυθμίζεται ο κοχλίας (Rack) ούτως ώστε η περίοδος έγχυσης να είναι κατά μέσο όρο 5.00 ± 0.25 ms και όλες οι περίοδοι έγχυσης να βρίσκονται μεταξύ 4 και 6 ms. Αν απαιτούνται ρυθμίσεις για να βρίσκεται η περίοδος έγχυσης στα επιθυμητά όρια, διατηρείται το ίδιο καύσιμο που βρίσκεται στην δεξαμενή δείγματος και μετακινείται ο κοχλίας (εικόνα 10) προς το πίσω μέρος της συσκευής για να αυξηθεί η περίοδος έγχυσης ή προς τα μπροστινό μέρος για να μειωθεί. Το κομβίον (Knob) ρυθμίζει

την θέση του κοχλία και την ασφαλίζει ώστε να μην μετατοπίζεται κατά την διάρκεια της μέτρησης [103].

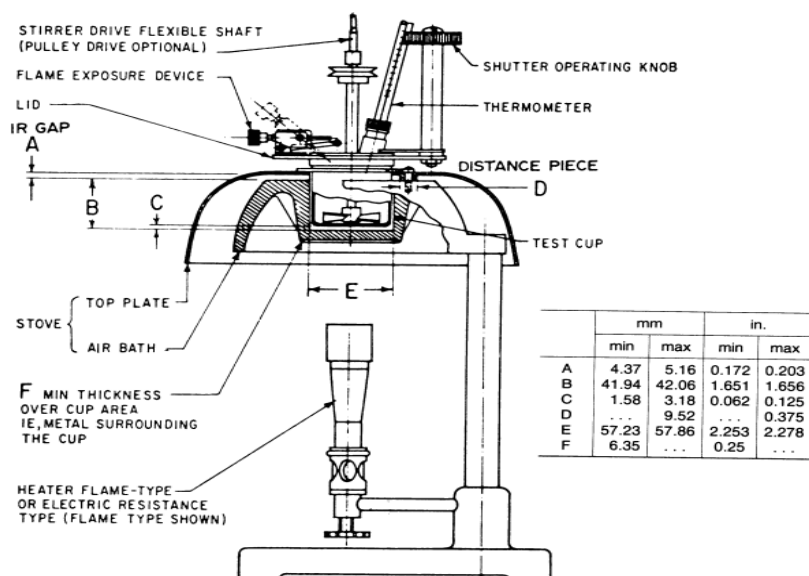


Εικόνα 10: Ρύθμιση της περιόδου έγχυσης με την βοήθεια του κοχλία (Rack) και του κομβίου (Knob) [103].

3.1.6 Σημείο ανάφλεξης

Η μέτρηση του σημείου ανάφλεξης έγινε με την μέθοδο EN ISO 2719 που είναι αντίστοιχη της ASTM D93, στην συσκευή Pensky-Martens Closed Cup Flash Point Tester της εταιρείας Stanhope-Seta. Ένα δοχείο από ορείχαλκο (κράμα χαλκού – ψευδαργύρου) ή από κάποιο μέταλλο με την ίδια θερμική αγωγιμότητα που να μην σκουριάζει γεμίζεται μέχρι την χαραγή με το προς εξέταση δείγμα και τοποθετείται στην συσκευή. Η συσκευή αποτελείται από το δοχείο με το περιεχόμενο δείγμα (Test Cup), το κλείστρο (Shutter), τον αναδευτήρα (Stirring Device), μια πηγή θέρμανσης (Heater), μια πηγή ανάφλεξης (Flame Exposure Device), ένα θερμόμετρο (Thermometer), ένα λουτρό αέρα (Air Bath) και από την κεφαλή (Top Plate), όπως φαίνεται στην εικόνα 11. Η θερμοκρασία του δοχείου και του δείγματος πρέπει να είναι τουλάχιστον 18 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης. Σε περίπτωση που είναι άγνωστο το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης, το δοχείο και το προς εξέταση δείγμα πρέπει να είναι σε θερμοκρασία 15 ± 5 °C. Το δοχείο θερμαίνεται με ελεγχόμενο ρυθμό (περίπου 5 – 6 °C/λεπτό) και αναδύεται παράλληλα το περιεχόμενο δείγμα. Μια πηγή ανάφλεξης (στην συγκεκριμένη πειραματική διάταξη χρησιμοποιείται μια μικρή φλόγα) οδηγείται πάνω από την επιφάνεια του δείγματος ανά τακτά διαστήματα διακόπτοντας την ανάδευση, έως ότου εμφανιστεί μια φλόγα που διαδίδεται ακαριαία σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Εάν το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης είναι κάτω από 110 °C, η πηγή ανάφλεξης εφαρμόζεται για πρώτη φορά όταν η θερμοκρασία του δείγματος είναι 23 ± 5 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης και έπειτα για κάθε 1 °C αύξησης της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η ανάφλεξη των ατμών καταγράφεται ως το σημείο ανάφλεξης του καυσίμου. Σημειώνεται πως αν το σημείο ανάφλεξης προκύψει με την πρώτη εφαρμογή της πηγής ανάφλεξης, η δοκιμή σταματά και επαναλαμβάνεται με φρέσκο δείγμα. Η πηγή ανάφλεξης οδηγείται για πρώτη φορά στην επιφάνεια του φρέσκου δείγματος σε θερμοκρασία 23 ± 5 °C κάτω από την θερμοκρασία

που εμφανίστηκε το εσφαλμένο σημείο ανάφλεξης. Για την διεξαγωγή μέτρησης άλλου δείγματος, το δοχείο πλένεται προσεκτικά με τολουόλιο και στεγνώνεται, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως το προηγούμενο καύσιμο [104].



Εικόνα 11: Η συσκευή μέτρησης του σημείο ανάφλεξης [104].

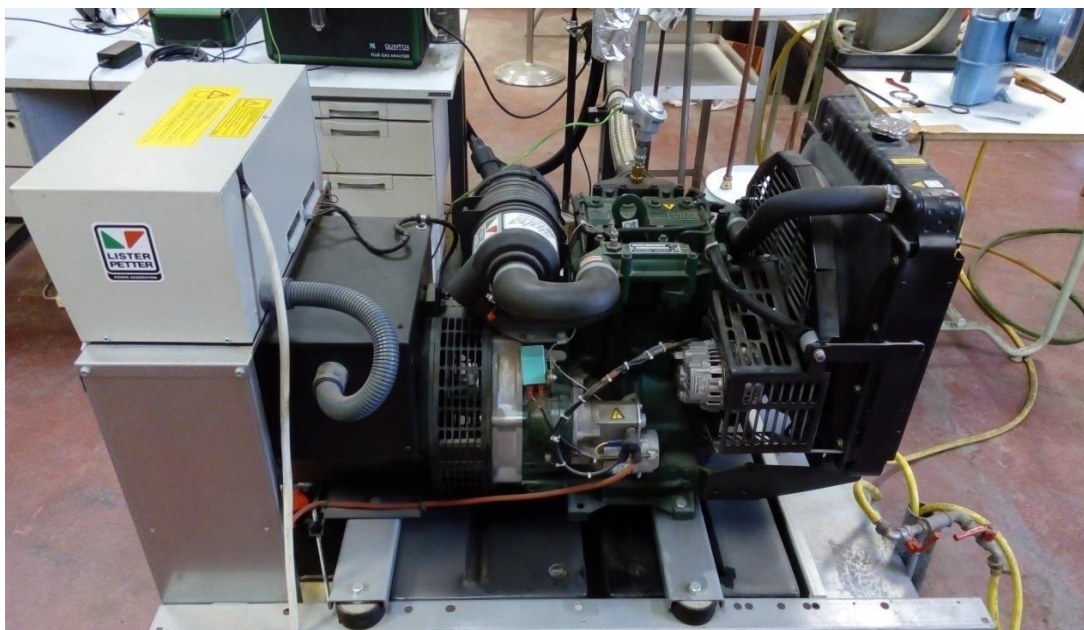
3.1.7 Διάταξη κινητήρα

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των εκπεμπόμενων ρύπων απαρτίζεται από τον κινητήρα ντίζελ LPW2 της εταιρείας Lister Petter, τον αναλυτή καυσαερίων Quintox Flue Gas Analyzer KANE9206, τον μετρητή όγκου καυσαερίων BG6 της εταιρείας Ritter και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Για την απομάκρυνση των καυσαερίων στο περιβάλλον, χρησιμοποιείται απορροφητήρας που επικοινωνεί με την εξάτμιση του κινητήρα. Η συνολική διάταξη του πειράματος παρουσιάζεται στην εικόνα 12.



Εικόνα 12: Η πειραματική διάταξη για την μέτρηση των εκπομπών.

Ο κινητήρας ντίζελ (εικόνα 13) είναι ένας δίκυλινδρος ατμοσφαιρικός κινητήρας με άμεση έγχυση καυσίμου. Λειτουργεί σε σχέση συμπίεσης 18.5:1, έχει μέγιστη αποδιδόμενη ισχύ 7.5 kW και λειτουργεί σταθερά στις 1500 rpm [105]. Ο κινητήρας συνδέεται με ηλεκτρική γεννήτρια της ίδιας εταιρείας, που είναι συνδεδεμένη με συσκευή ρύθμισης φορτίου για τον καθορισμό του φορτίου της γεννήτριας. Η γεννήτρια έχει μέγιστη αποδιδόμενη ισχύ 5.6 kW. Η αποδιδόμενη ισχύς του κινητήρα καταλήγει στον ρυθμιστή φορτίου και μετατρέπεται σε θερμότητα που αποβάλλεται στο περιβάλλον. Το μπιτόνι με το καύσιμο που τροφοδοτεί τον κινητήρα είναι τοποθετημένο πάνω σε ζυγό, ώστε να μετράται η μάζα καυσίμου που καταναλώνεται από τον κινητήρα στην μονάδα του χρόνου. Για την μέτρηση του χρόνου χρησιμοποιείται χρονόμετρο, ενώ για την μέτρηση της μάζας του καυσίμου χρησιμοποιείται ο ζυγός KERN572 με όριο σφάλματος ± 0.3 g [106].

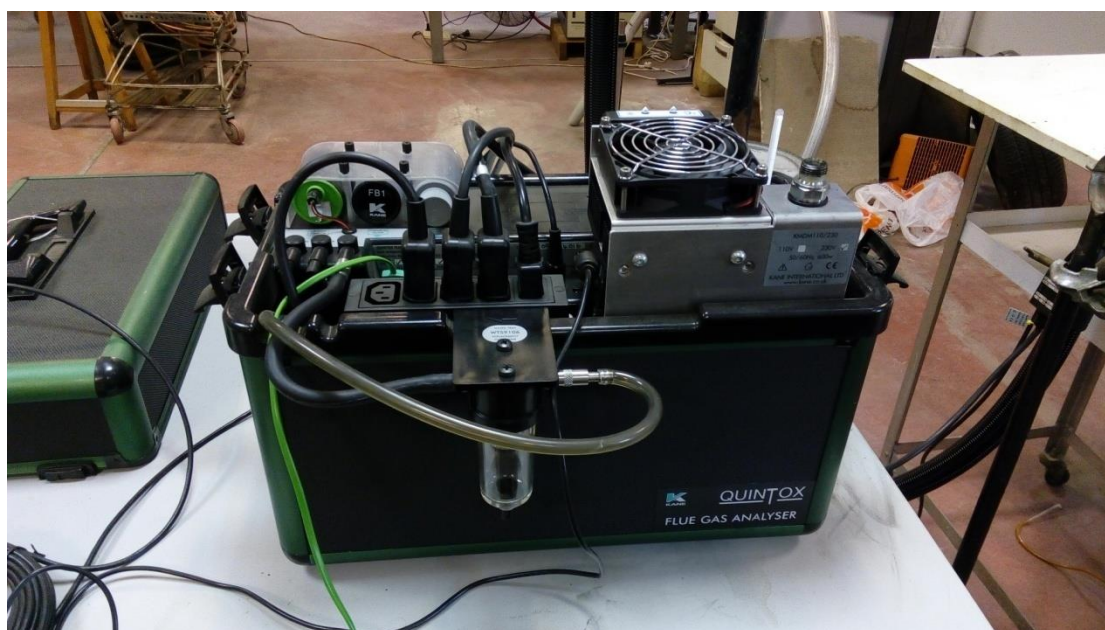


Εικόνα 13: Ο κινητήρας ντίζελ.

Ο αναλυτής καυσαερίων (εικόνα 14) λαμβάνει μέρος των εκπεμπόμενων καυσαερίων από τον κινητήρα για την ανάλυση των ρύπων. Μέσω των αναλυτών υπέρυθρης ακτινοβολίας που διαθέτει, μετράει το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO_2 και CO), το μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου (NO και NO_2 , με το άθροισμά τους να δίνει τα συνολικά NO_x), τους άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC), το διοξείδιο του θείου (SO_2), το υδρόθειο (H_2S) και το οξυγόνο (O_2). Όλοι οι ρύποι μετρώνται σε ppm (parts per million), εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο που μετρώνται ως κατ' όγκο ποσοστό των καυσαερίων. Ο αναλυτής χρησιμοποιείται για την συλλογή 10 μετρήσεων σε κάθε φορτίο του κινητήρα, από τις οποίες προκύπτει κατά μέσο όρο μια τιμή για κάθε ρύπο. Όταν η μέτρηση ενός ρύπου είναι μηδενική, τότε σημαίνει πως απέτυχε η ανάλυση και δεν υπάρχει μέτρηση. Ο αναλυτής διαθέτει παγίδες νερού, ώστε να μην περιλαμβάνεται υγρασία στις μετρήσεις των καυσαερίων, καθώς και εισόδους για θερμοστοιχεία τύπου «Κ» για την μέτρηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων. Η σύνδεση του αναλυτή με τον υπολογιστή επιτρέπει την καταγραφή και αποθήκευση των μετρήσεων. Η ακρίβεια, το εύρος και τα όρια σφάλματος του αναλυτή παρατίθενται στον πίνακα 7 [107].

Πίνακας 7: Ακρίβεια, εύρος και όρια σφάλματος του αναλυτή καυσαερίων [107].

Μέτρηση	Ακρίβεια	Εύρος	Όρια σφάλματος
Θερμοκρασία	0.1 °C	0 – 1100 °C	1.0 °C ± 0.3% της μέτρησης
Οξυγόνο (O ₂)	0.01%	0 – 25%	-0.1% ή +0.2%
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	1 ppm	0 – 2000 ppm	± 5 ppm για μέτρηση μικρότερη των 100 ppm ± 5% της μέτρησης, για μέτρηση ανάμεσα στα 100 ppm και 2000 ppm ± 10% της μέτρησης, για μέτρηση μεγαλύτερη των 2000 ppm
Μονοξείδιο του αζώτου (NO)	1 ppm	0 – 1000 ppm	± 5 ppm για μέτρηση μικρότερη των 100 ppm ± 5% της μέτρησης, για μέτρηση ανάμεσα στα 100 ppm και 1000 ppm ± 10% της μέτρησης, για μέτρηση μεγαλύτερη των 1000 ppm
Διοξείδιο του αζώτου (NO ₂)	1 ppm	0 – 100 ppm	± 5 ppm για μέτρηση μικρότερη των 100 ppm ± 10% της μέτρησης, για μέτρηση μεγαλύτερη των 100 ppm
Διοξείδιο του θείου (SO ₂)	1 ppm	0 – 100 ppm	± 5 ppm για μέτρηση μικρότερη των 100 ppm ± 10% της μέτρησης, για μέτρηση μεγαλύτερη των 100 ppm
Υδρόθειο (H ₂ S)	1 ppm	0 – 200 ppm	± 5 ppm για μέτρηση μικρότερη των 100 ppm ± 5% της μέτρησης, για μέτρηση ανάμεσα στα 100 ppm και 200 ppm ± 10% της μέτρησης, για μέτρηση μεγαλύτερη των 200 ppm
Υδρογονάνθρακες (HC)	1 ppm	0 – 5000 ppm	± 12 ppm
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	0.1%	0 – 10%	± 5% της μέτρησης



Εικόνα 14: Ο αναλυτής καυσαερίων για την μέτρηση των εκπεμπόμενων ρύπων.

Η μέτρηση των σωματιδίων στα καυσαέρια του κινητήρα πραγματοποιείται με την βοήθεια φίλτρων κατακράτησης με διάμετρο 70 cm της εταιρείας Whatman. Τα φίλτρα τοποθετούνται σε δειγματολήπτη, ο οποίος συνδέεται με την εξάτμιση του κινητήρα για την συλλογή καυσαερίων με την βοήθεια μια αντλίας. Η αντλία αναρροφά τα καυσαέρια, οδηγώντας τα πρώτα στον δειγματολήπτη και έπειτα σε ψυγείο που λειτουργεί με νερό, ώστε να συμπυκνωθεί η περιεχόμενη υγρασία για την προστασία του μετρητή όγκου. Για να είναι βέβαιο πως δεν θα εισέλθει νερό στον μετρητή, χρησιμοποιούνται και παγίδες υγρασίας. Τα καυσαέρια περνούν από τον μετρητή αερίων Ritter για να μετρηθεί ο όγκος τους, με ακρίβεια ± 1% της μέτρησης, και καταλήγουν στο περιβάλλον. Ο όγκος των

καυσαερίων μετράται για 20 λεπτά όταν ο κινητήρας λειτουργεί στο ρελαντί (Idle), 10 λεπτά για φορτίο 1.5 kW, 7 λεπτά για φορτίο 3 kW, 2 λεπτά για φορτίο 4.5 kW και 1 λεπτό για φορτίο 5.5 kW. Η επιλογή των παραπάνω χρόνων γίνεται με βάση την ικανότητα των φίλτρων να κατακρατούν τα σωματίδια. Στα μεγάλα φορτία, επιλέγεται μικρός χρόνος ώστε να μην φράζουν τα φίλτρα, ενώ για μικρά φορτία επιλέγεται μεγάλος χρόνος για να κατακρατηθεί αρκετή ποσότητα σωματιδίων, ώστε να είναι εφικτή η μέτρηση της μάζας τους στον ζυγό και παράλληλα να επεμβαίνουν λιγότερο τα πιθανά σφάλματα (πχ το όριο ακρίβειας του ζυγού). Τα φίλτρα τοποθετούνται σε φούρνο πριν και μετά την μέτρηση των σωματιδίων για να μην περιέχουν υγρασία και ζυγίζονται στον ζυγό Mettler Toledo AB204-S με όριο σφάλματος ± 0.1 mg ώστε να μετρηθεί ως απόβαρο η μάζα των κατακρατημένων σωματιδίων [108]. Η διάταξη μέτρησης των σωματιδίων παρουσιάζεται στην εικόνα 15.



Εικόνα 15: Ο μετρητής όγκου καυσαερίων.

3.2 Προετοιμασία καυσίμων

3.2.1 Μίγματα 1-βουτανόλης - ντίζελ

Τα μίγματα 1-βουτανόλης – ντίζελ αποτελούν τέσσερα διαφορετικά καύσιμα με περιεκτικότητες 2.5%, 5%, 7.5% και 10% κατ' όγκο σε βουτανόλη και ονομάστηκαν but1, but2, but3 και but4 αντίστοιχα. Η διαθεσιμότητα του καυσίμου σε κάθε πείραμα ήταν 3 L και στις επαναληπτικές δοκιμές αξιοποιούνταν πάντα το εναπομένον καύσιμο από την πρώτη δοκιμή. Η βουτανόλη δεν παρουσίασε προβλήματα αναμιξιμότητας καθώς ακόμα και σε 10% κατ' όγκο περιεκτικότητα απέδιδε ομογενή διαλύματα. Ως εκ τούτου, δεν χρησιμοποιήθηκε πρόσθετη ένωση για να αποτρέψει τον διαχωρισμό φάσεων. Σε όλα τα μίγματα προστέθηκαν λίγες σταγόνες πρόσθετου βελτίωσης λιπαντικής ικανότητας, ώστε να είναι βέβαιο πως το τελικό καύσιμο θα έχει την απαιτούμενη λιπαντική ικανότητα. Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται τα καύσιμα 1-βουτανόλης – ντίζελ που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 8: Οι όγκοι βουτανόλης και ντίζελ που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε καύσιμο.

Όνομασία καυσίμου	Περιεκτικότητα σε βουτανόλη κατ' όγκο (% v/v)	Όγκος βουτανόλης (mL)	Όγκος ντίζελ (mL)
but1	2.5%	75	2925
but2	5%	150	2850
but3	7.5%	225	2775
but4	10%	300	2700

3.2.2 Μίγματα αιθανόλης - ντίζελ

Τα μίγματα αιθανόλης – ντίζελ παρασκευάστηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνουν την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με τα μίγματα 1-βουτανόλης – ντίζελ. Η διαθεσιμότητα του καυσίμου σε κάθε πείραμα ήταν τουλάχιστον 3 L και στις επαναληπτικές δοκιμές αξιοποιούνταν πάντα το εναπομένον καύσιμο από την πρώτη δοκιμή. Σε όλα τα μίγματα προστέθηκαν σταγόνες πρόσθετου βελτίωσης λιπαντικής ικανότητας, ώστε να είναι βέβαιο πως το τελικό καύσιμο θα έχει την απαιτούμενη λιπαντική ικανότητα. Στην περίπτωση της αιθανόλης όμως, παρατηρήθηκε διαχωρισμός φάσεων και κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο μια αλκοόλη που δρα ως συνδιαλύτης. Η αλκοόλη που επιλέχθηκε ήταν η 2-μέθυλο-2-βουτανόλη (για συντομία θα αναφέρεται ως 2m2b) γιατί από προηγούμενες μελέτες που είχαν διεξαχθεί στο εργαστήριο ως προς την ικανότητα ορισμένων αλκοολών να λειτουργούν ως συνδιαλύτες, εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα. Η ποσότητα της συνδετικής αλκοόλης που πρέπει να προστεθεί σε κάθε μίγμα διαφέρει, επομένως έγιναν πρώτα δοκιμές σε μικρή κλίμακα για να διαπιστωθεί ο όγκος της 2m2b που πρέπει να χρησιμοποιηθεί ανά περίπτωση. Για τους υπολογισμούς που ακολουθούν αξιοποιήθηκαν τα δεδομένα του πίνακα 9.

Πίνακας 9: Τα φυσικά μεγέθη των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

Ένωση	Πυκνότητα στους 25 °C [g(ένωσης)/mL(ένωσης)]*	Μοριακό βάρος [g(ένωσης)/mol]	Περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος [g(O)/g(ένωσης)]**
1-βουτανόλη	0.81	74	0.216
2-μέθυλο-2-βουτανόλη (2m2b)	0.8	88	0.18
αιθανόλη	0.789	46	0.347826

*Οι πυκνότητες αναγράφονται στα δοχεία των ενώσεων για τους 25 °C, με εξαίρεση την αιθανόλη που η πυκνότητά της μετρήθηκε στο ιξωδόμετρο.

**Η περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος υπολογίζεται ως το πηλίκο του μοριακού βάρους της ένωσης προς τον ατομικό αριθμό του οξυγόνου.

Αρχικά, μετρήθηκε η πυκνότητα του καυσίμου βάσης στο ιξωδόμετρο για θερμοκρασία 25 °C και ήταν ίση με 0.8347 g(diesel)/mL(diesel). Στην συνέχεια παρασκευάστηκαν 100 mL μίγματος αιθανόλης – ντίζελ με τέτοια αναλογία, ώστε να επιτυγχάνεται η ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το but1. Οι υπολογισμοί παρατίθενται παρακάτω.

Το μίγμα but1 έχει πυκνότητα:

$$\rho(\text{μίγματος but1 στους } 25 \text{ }^\circ\text{C}) = \left[0.81 \frac{\text{g}(\beta\text{ουτανόλης})}{\text{mL}(\beta\text{ουτανόλης})} \cdot \frac{2.5 \text{ mL}(\beta\text{ουτανόλης})}{100 \text{ mL}(\text{μίγματος})} + 0.8347 \frac{\text{g}(\text{diesel})}{\text{mL}(\text{diesel})} \cdot \frac{97.5 \text{ mL}(\text{diesel})}{100 \text{ mL}(\text{μίγματος})} \right] \cdot 10 \Rightarrow$$

$$\rho(\text{μίγματος but1 στους } 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 834.0825 \frac{\text{g}(\text{μίγματος})}{\text{L}(\text{μίγματος})}$$

Το μίγμα but1 έχει περιεκτικότητα οξυγόνου κατ' όγκο:

$$C(\text{oxygen v/v στο μίγμα but1}) = \left[0.81 \frac{\text{g}(\beta\text{ουτανόλης})}{\text{mL}(\beta\text{ουτανόλης})} \cdot \overline{0.216} \frac{\text{g}(\text{O})}{\text{g}(\beta\text{ουτανόλης})} \cdot \frac{2.5 \text{ mL}(\beta\text{ουτανόλης})}{100 \text{ mL}(\text{μίγματος})} \right] \cdot 10 \Rightarrow$$

$$C(\text{oxygen v/v στο μίγμα but1}) = \overline{4.378} \frac{\text{g}(\text{O})}{\text{L}(\text{μίγματος})}$$

Επομένως, το μίγμα but1 έχει περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος:

$$C(\text{oxygen w/w στο μίγμα but1}) = \frac{C(\text{oxygen, v/v})}{\rho(\text{μίγματος but1 στους } 25 \text{ }^\circ\text{C})} = 0.005249335 \frac{\text{g}(\text{O})}{\text{g}(\text{μίγματος})}$$

Για να παρασκευαστεί μίγμα αιθανόλης – ντίζελ που να έχει την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but1, ορίζονται ως “x” ο όγκος της αιθανόλης, ως “y” ο όγκος του diesel και ως “ω” ο όγκος του μίγματος που παρασκευάζεται, επομένως θα πρέπει:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = \omega \\ \text{και} \\ \frac{\text{μάζα οξυγόνου που προσφέρει η αιθανόλη στο μίγμα}}{\text{μάζα του μίγματος αιθανόλης – diesel}} = C(\text{oxygen w/w στο μίγμα but1}) \end{array} \right\}$$

Το σύστημα εκφράζεται ως:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = \omega \\ \frac{0.347826 \frac{\text{g}(\text{O})}{\text{g}(\text{αιθανόλης})} \cdot 0.789 \frac{\text{g}(\text{αιθανόλης})}{\text{mL}(\text{αιθανόλης})} \cdot x \text{ mL}(\text{αιθανόλης})}{0.789 \frac{\text{g}(\text{αιθανόλης})}{\text{mL}(\text{αιθανόλης})} \cdot x \text{ mL}(\text{αιθανόλης}) + y \text{ mL}(\text{diesel}) \cdot 0.8347 \frac{\text{g}(\text{diesel})}{\text{mL}(\text{diesel})}} = 0.005249335 \frac{\text{g}(\text{O})}{\text{g}(\text{μίγματος})} \end{array} \right\}$$

Συνδυάζοντας τις δύο εξισώσεις του συστήματος, προκύπτει:

$$x = \frac{\omega \cdot 0.005249335 \cdot 0.8347}{0.347826 \cdot 0.789 - 0.005249335 \cdot 0.789 + 0.005249335 \cdot 0.8347} \text{ mL}(\text{αιθανόλης}) \quad (1)$$

Για την παρασκευή 100 mL μίγματος αιθανόλης – ντίζελ θα είναι $\omega=100$ οπότε με αντικατάσταση στην σχέση (1) προκύπτει:

$$x = 1.595203419 \text{ mL(αιθανόλης)}$$

Στην πράξη, αναμίχθηκαν 1.6 mL αιθανόλης με 98.4 mL diesel και αναδεύτηκαν για 10 λεπτά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 22 °C και σχετική υγρασία 80%. Το δείγμα δεν εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων, ακόμη και δύο μέρες μετά που αφέθηκε σε ηρεμία στεγανοποιημένο με μεμβράνη. Η στεγανοποίηση με μεμβράνη γίνεται με σκοπό να αποφευχθεί η επίδραση της υγρασίας από την ατμόσφαιρα που συμβάλλει στον διαχωρισμό φάσεων του μίγματος [52]. Αφού λοιπόν το δείγμα ήταν ομογενές, δεν κρίθηκε σκόπιμο να προστεθεί 2m2b. Για την παρασκευή 3 L μίγματος, αντικαθίσταται $\omega=3000$ στην σχέση υπολογισμού της αιθανόλης, από όπου προκύπτει 47.85610258 mL αιθανόλης άρα 2952.143897 mL diesel. Στην πράξη, αναμίχθηκαν και αναδεύτηκαν 48 mL αιθανόλης με 2952 mL diesel για την παρασκευή του καυσίμου που δοκιμάστηκε στον κινητήρα. Το καύσιμο αυτό παρέμεινε ομογενές και ονομάστηκε eth1.

Για να παρασκευαστεί μίγμα αιθανόλης – ντίζελ που να έχει την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but2, ακολουθείται η ίδια διαδικασία και υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος αιθανόλης. Οι υπολογισμοί είναι αντίστοιχοι με τους παραπάνω, με την διαφορά ότι στο μίγμα but2 είναι 5 mL(βουτανόλης)/100 mL(μίγματος), η κατ' όγκο περιεκτικότητά του σε οξυγόνο είναι:

$$C(\text{oxygen v/v στο μίγμα but2}) = 8.756 \frac{\text{g(O)}}{\text{L(μίγματος)}}$$

και η κατά βάρος περιεκτικότητά του σε οξυγόνο είναι:

$$C(\text{oxygen w/w στο μίγμα but2}) = 0.010506448 \frac{\text{g(O)}}{\text{g(μίγματος)}}$$

Ακολουθώντας την ίδια συλλογιστική πορεία, όπου και εδώ ορίζεται ως “x” ο όγκος της αιθανόλης, προκύπτει:

$$x = \frac{\omega \cdot 0.010506448 \cdot 0.8347}{0.347826 \cdot 0.789 - 0.010506448 \cdot 0.789 + 0.010506448 \cdot 0.8347} \text{ mL (αιθανόλης) (2)}$$

Για την παρασκευή 100 mL μίγματος αιθανόλης – ντίζελ, θα είναι $\omega=100$ οπότε με αντικατάσταση στην σχέση (2) προκύπτει:

$$x = 3.189980372 \text{ mL(αιθανόλης)}$$

Στην πράξη, αναμίχθηκαν 3.2 mL αιθανόλης με 96.8 mL diesel και αναδεύτηκαν για 10 λεπτά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 27 °C και σχετική υγρασία 87%. Το δείγμα εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων, επομένως κρίθηκε σκόπιμο να προστεθεί συνδυαστική αλκοόλη. Η προσθήκη της 2m2b έγινε στάγδην με σιφώνιο των 2 mL, με παράλληλη ανάδευση του δείγματος. Κάθε 0.04 mL 2m2b που προστίθονταν, διακοπτόταν η ανάδευση του δείγματος και παρατηρούταν αν υπήρχε ομοιογένεια. Με την προσθήκη 0.3 mL 2m2b το δείγμα σταθεροποιήθηκε και δεν εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων, ακόμη και δύο μέρες μετά που

αφέθηκε σε ηρεμία στεγανοποιημένο με μεμβράνη. Παρόλα αυτά, η προσθήκη της συνδεδετικής αλκοόλης αλλάζει την κατά βάρος περιεκτικότητα του δείγματος σε οξυγόνο, επομένως πρέπει να προστεθεί ποσότητα ντίζελ για να επιτευχθεί η ίδια περιεκτικότητα με αυτή του μίγματος but2. Για τον απαιτούμενο όγκο καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί, θεωρείται πως επιδιώκεται η παρασκευή 3 L μίγματος αιθανόλης – ντίζελ οπότε θα είναι:

Ο όγκος της αιθανόλης που απαιτείται υπολογίζεται από την εξίσωση (2) όπου $\omega=3000$ και προκύπτει:

$$x = 95.69941116 \text{ mL(αιθανόλης)}$$

Επομένως, ο όγκος του καυσίμου βάσης θα είναι $3000 \text{ mL(μίγματος αιθανόλης – ντίζελ)} - 95,69941116 \text{ mL(αιθανόλης)} = 2904,300589 \text{ mL(diesel)}$.

Ο όγκος 2m2b που απαιτείται για την σταθεροποίηση του μίγματος υπολογίζεται με αναγωγή στα $3000 \text{ mL(μίγματος αιθανόλης – ντίζελ)}$, δηλαδή εφόσον απαιτούνται $0.3 \text{ mL } 2m2b$ για το δείγμα των 100 mL αιθανόλης – ντίζελ, τότε για το μίγμα των 3000 mL αιθανόλης – ντίζελ απαιτούνται $9 \text{ mL } 2m2b$.

Η μάζα του οξυγόνου που προσφέρει η αιθανόλη στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από αιθανόλη}) = 0.347826 \frac{g(O)}{g(\text{αιθανόλης})} \cdot 0.789 \frac{g(\text{αιθανόλης})}{\text{mL(αιθανόλης)}} \cdot 95.69941116 \text{ mL(αιθανόλης)} = 26.26324714 \text{ g(O)}$$

Η μάζα του οξυγόνου που προσφέρει η 2m2b στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από } 2m2b) = 0.18 \frac{g(O)}{g(2m2b)} \cdot 0.8 \frac{g(2m2b)}{\text{mL}(2m2b)} \cdot 9 \text{ mL}(2m2b) = 1.309 \text{ g(O)}$$

Η συνολική μάζα οξυγόνου στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από αιθανόλη}) + g(\text{oxygen από } 2m2b) = 27.57233801 \text{ g(O)}$$

Η συνολική μάζα του μίγματος αιθανόλης – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$m(\text{μίγματος}) = 0.789 \frac{g(\text{αιθανόλης})}{\text{mL(αιθανόλης)}} \cdot 95.69941116 \text{ mL(αιθανόλης)} + 0.8 \frac{g(2m2b)}{\text{mL}(2m2b)} \cdot 9 \text{ mL}(2m2b) + 0.8347 \frac{g(\text{diesel})}{\text{mL}(diesel)} \cdot 2904.300589 \text{ mL}(diesel) \Rightarrow$$

$$m(\text{μίγματος}) = 2506.926537 \text{ g(μίγματος)}$$

Για να επιτευχθεί η ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but2, ορίζεται ως “z” η μάζα του καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί, επομένως θα είναι:

$$\frac{\text{συνολικά } g(O) \text{ στο μίγμα αιθανόλης, } 2m2b, \text{ diesel}}{g(\text{μίγματος}) + z \text{ g(diesel)}} = C(\text{oxygen w / w στο μίγμα but2})$$

Λύνοντας ως προς “z”, προκύπτει:

$$z = \frac{27.57233801 - 0.010506448 \cdot 2506.926537}{0.010506448} \text{ g(diesel)} \Rightarrow$$

$$z = 117.3988081 \text{ g(diesel)}$$

Μετατρέποντας την μάζα του καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί σε όγκο, είναι:

$$\frac{117.3988081 \text{ g(diesel)}}{0.8347 \frac{\text{g(diesel)}}{\text{mL(diesel)}}} = 140.6479071 \text{ mL(diesel)}$$

Τελικά, ο συνολικός όγκος καυσίμου βάσης είναι:

$$2904.300589 \text{ mL(diesel)} + 140.6479071 \text{ mL(diesel)} = 3044.948496 \text{ mL(diesel)}$$

Συγκεντρωτικά, απαιτούνται 95.69941116 mL(αιθανόλης), 9 mL(2m2b) και 3044.948496 mL(diesel) για να επιτευχθεί ομογενές μίγμα που να έχει την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but2. Στην πράξη, αναμίχθηκαν 97 mL αιθανόλης, 9 mL 2m2b και 3045 mL diesel για την παρασκευή του καυσίμου που δοκιμάστηκε στον κινητήρα. Το καύσιμο αυτό παρέμεινε ομογενές και ονομάστηκε eth2.

Για να παρασκευαστεί μίγμα αιθανόλης – ντίζελ που να έχει την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but3, ακολουθείται η ίδια διαδικασία και υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος αιθανόλης. Οι υπολογισμοί είναι αντίστοιχοι με τους παραπάνω, με την διαφορά ότι στο μίγμα but3 είναι 7.5 mL(βουτανόλης)/100 mL(μίγματος), η κατ' όγκο περιεκτικότητά του σε οξυγόνο είναι:

$$C(\text{oxygen v/v στο μίγμα but3}) = 13.135 \frac{\text{g(O)}}{\text{L(μίγματος)}}$$

και η κατά βάρος περιεκτικότητά του σε οξυγόνο είναι:

$$C(\text{oxygen w/w στο μίγμα but3}) = 0.015771357 \frac{\text{g(O)}}{\text{g(μίγματος)}}$$

Ακολουθώντας την ίδια συλλογιστική πορεία, όπου και εδώ ορίζεται ως “x” ο όγκος της αιθανόλης, προκύπτει:

$$x = \frac{\omega \cdot 0.015771357 \cdot 0.8347}{0.347826 \cdot 0.789 - 0.015771357 \cdot 0.789 + 0.015771357 \cdot 0.8347} \text{ mL(αιθανόλης)} \quad (3)$$

Για την παρασκευή 100 mL μίγματος αιθανόλης – ντίζελ, θα είναι $\omega=100$ οπότε με αντικατάσταση σχέση (3) προκύπτει:

$$x = 4.784331029 \text{ mL(αιθανόλης)}$$

Στην πράξη, αναμίχθηκαν 4.78 mL αιθανόλης με 95.22 mL diesel και αναδεύτηκαν για 10 λεπτά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 26 °C και σχετική υγρασία 85%. Το δείγμα εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων, επομένως κρίθηκε σκόπιμο να προστεθεί συνδυαστική αλκοόλη. Η

προσθήκη της 2m2b έγινε στάγδην με σιφώνιο των 2 mL, με παράλληλη ανάδευση του δείγματος. Κάθε 0.04 mL 2m2b που προστίθονταν, διακοπτόταν η ανάδευση του δείγματος και παρατηρούταν αν υπήρχε ομοιογένεια. Με την προσθήκη 0.4 mL 2m2b το δείγμα σταθεροποιήθηκε και δεν εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων, ακόμη και δύο μέρες μετά που αφέθηκε σε ηρεμία στεγανοποιημένο με μεμβράνη.

Για τον απαιτούμενο όγκο καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί για να επιτευχθεί η ίδια κατά βάρος περιεκτικότητα οξυγόνου με το μίγμα but3, θεωρείται πως επιδιώκεται η παρασκευή 3 L μίγματος αιθανόλης – ντίζελ, οπότε θα είναι:

Ο όγκος της αιθανόλης που απαιτείται υπολογίζεται από την εξίσωση (3), όπου $\omega=3000$ και προκύπτει:

$$x = 143.5299309 \text{ mL(αιθανόλης)}$$

Επομένως, ο όγκος του καυσίμου βάσης θα είναι 3000 mL(μίγματος αιθανόλης – ντίζελ) – 143.5299309 mL(αιθανόλης) = 2856.470069 mL(diesel).

Ο όγκος 2m2b που απαιτείται για την σταθεροποίηση του μίγματος υπολογίζεται με αναγωγή στα 3000 mL(μίγματος αιθανόλης – ντίζελ), δηλαδή εφόσον απαιτούνται 0.4 mL 2m2b για το δείγμα των 100 mL αιθανόλης – ντίζελ, τότε για το μίγμα των 3000 mL αιθανόλης – ντίζελ απαιτούνται 12 mL 2m2b.

Η μάζα του οξυγόνου που προσφέρει η αιθανόλη στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από αιθανόλη}) = 0.347826 \frac{g(O)}{g(\text{αιθανόλης})} \cdot 0.789 \frac{g(\text{αιθανόλης})}{\text{mL}(\text{αιθανόλης})} \cdot 143.5299309 \text{ mL}(\text{αιθανόλης}) = 39.38960538 \text{ g}(O)$$

Η μάζα του οξυγόνου που προσφέρει η 2m2b στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από 2m2b}) = 0.18 \frac{g(O)}{g(2m2b)} \cdot 0.8 \frac{g(2m2b)}{\text{mL}(2m2b)} \cdot 12 \text{ mL}(2m2b) = 1.745 \text{ g}(O)$$

Η συνολική μάζα οξυγόνου στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από αιθανόλη}) + g(\text{oxygen από 2m2b}) = 41.13505992 \text{ g}(O)$$

Η συνολική μάζα του μίγματος αιθανόλης – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$m(\text{μίγματος}) = 0.789 \frac{g(\text{αιθανόλης})}{\text{mL}(\text{αιθανόλης})} \cdot 143.5299309 \text{ mL}(\text{αιθανόλης}) + 0.8 \frac{g(2m2b)}{\text{mL}(2m2b)} \cdot 12 \text{ mL}(2m2b) + 0.8347 \frac{g(\text{diesel})}{\text{mL}(\text{diesel})} \cdot 2856.470069 \text{ mL}(\text{diesel}) \Rightarrow$$

$$m(\text{μίγματος}) = 2507.140682 \text{ g}(\text{μίγματος})$$

Για να επιτευχθεί η ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but3, ορίζεται και εδώ ως “z” η μάζα του καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί, επομένως θα είναι:

$$\frac{\text{συνολικά } g(O) \text{ στο μίγμα αιθανόλης, 2m2b, diesel}}{g(\text{μίγματος}) + z \text{ g(diesel)}} = C(\text{oxygen w / w στο μίγμα but3})$$

Λύνοντας ως προς “z”, προκύπτει:

$$z = \frac{41.13505992 - 0.015771357 \cdot 2507.140682}{0.015771357} \text{ g(diesel)} \Rightarrow$$

$$z = 101.07244 \text{ g(diesel)}$$

Μετατρέποντας την μάζα του καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί σε όγκο, είναι:

$$\frac{101.07244 \text{ g(diesel)}}{0.8347 \frac{\text{g(diesel)}}{\text{mL(diesel)}}} = 121.0883431 \text{ mL(diesel)}$$

Τελικά, ο συνολικός όγκος καυσίμου βάσης είναι:

$$2856.470069 \text{ mL(diesel)} + 121.0883431 \text{ mL(diesel)} = 2977.558412 \text{ mL(diesel)}$$

Συγκεντρωτικά, απαιτούνται 143.5299309 mL(αιθανόλης), 12 mL(2m2b) και 2977.558412 mL(diesel) για να επιτευχθεί ομογενές μίγμα που να έχει την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but3. Στην πράξη, αναμίχθηκαν 143.5 mL αιθανόλης, 12 mL 2m2b και 2978 mL diesel για την παρασκευή του καυσίμου που δοκιμάστηκε στον κινητήρα. Το καύσιμο αυτό παρέμεινε ομογενές και ονομάστηκε eth3.

Για να παρασκευαστεί μίγμα αιθανόλης – ντίζελ που να έχει την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but4, ακολουθείται η ίδια διαδικασία και υπολογίζεται ο απαιτούμενος όγκος αιθανόλης. Οι υπολογισμοί είναι αντίστοιχοι με τους παραπάνω, με την διαφορά ότι στο μίγμα but4 είναι 10 mL(βουτανόλης)/100 mL(μίγματος), η κατ’ όγκο περιεκτικότητά του σε οξυγόνο είναι:

$$C(\text{oxygen v/v στο μίγμα but4}) = 17.5135 \frac{\text{g(O)}}{\text{L(μίγματος)}}$$

και η κατά βάρος περιεκτικότητά του σε οξυγόνο είναι:

$$C(\text{oxygen w/w στο μίγμα but4}) = 0.021044079 \frac{\text{g(O)}}{\text{g(μίγματος)}}$$

Ακολουθώντας την ίδια συλλογιστική πορεία, όπου και εδώ ορίζεται ως “x” ο όγκος της αιθανόλης, προκύπτει:

$$x = \frac{\omega \cdot 0.021044079 \cdot 0.8347}{0.347826 \cdot 0.789 - 0.021044079 \cdot 0.789 + 0.021044079 \cdot 0.8347} \text{ mL(αιθανόλης)} \quad (4)$$

Για την παρασκευή 100 mL μίγματος αιθανόλης – ντίζελ, θα είναι $\omega=100$ οπότε με αντικατάσταση σχέσης (4) προκύπτει:

$$x = 6.378255562 \text{ mL(αιθανόλης)}$$

Στην πράξη, αναμίχθηκαν 6.38 mL αιθανόλης με 93.62 mL diesel και αναδεύτηκαν για 10 λεπτά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 21 °C και σχετική υγρασία 83%. Το δείγμα εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων, επομένως κρίθηκε σκόπιμο να προστεθεί συνδυαστική αλκοόλη. Η

προσθήκη της 2m2b έγινε στάγδην με σιφώνιο των 2 mL, με παράλληλη ανάδευση του δείγματος. Κάθε 0.04 mL 2m2b που προστίθονταν, διακοπτόταν η ανάδευση του δείγματος και παρατηρούταν αν υπήρχε ομοιογένεια. Με την προσθήκη 0.46 mL 2m2b το δείγμα σταθεροποιήθηκε. Παρόλα αυτά, εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων δύο μέρες μετά που αφέθηκε σε ηρεμία, στεγανοποιημένο με μεμβράνη, επομένως προστέθηκαν στάγδην και υπό διαρκή ανάδευση ακόμη 0.14 mL 2m2b για να σταθεροποιηθεί ξανά. Μετά το πέρας δύο ημερών που το δείγμα αφέθηκε σε ηρεμία στεγανοποιημένο με μεμβράνη δεν εμφανίστηκε διαχωρισμός φάσεων. Επομένως, ο απαιτούμενος όγκος για την σταθεροποίηση των 100 mL δείγματος ήταν $0.46 \text{ mL } 2m2b + 0.16 \text{ mL } 2m2b = 0.6 \text{ mL } 2m2b$.

Για τον απαιτούμενο όγκο καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί για να επιτευχθεί η ίδια κατά βάρος περιεκτικότητα οξυγόνου με το μίγμα but4, θεωρείται πως επιδιώκεται η παρασκευή 3 L μίγματος αιθανόλης – ντίζελ, οπότε θα είναι:

Ο όγκος της αιθανόλης που απαιτείται υπολογίζεται από την εξίσωση (4) όπου $\omega=3000$ και προκύπτει:

$$x = 191.3476669 \text{ mL(αιθανόλης)}$$

Επομένως, ο όγκος του καυσίμου βάσης θα είναι $3000 \text{ mL(μίγματος αιθανόλης – ντίζελ)} - 191.3476669 \text{ mL(αιθανόλης)} = 2808.652333 \text{ mL(diesel)}$.

Ο όγκος 2m2b που απαιτείται για την σταθεροποίηση του μίγματος υπολογίζεται με αναγωγή στα 3000 mL(μίγματος αιθανόλης – ντίζελ), δηλαδή εφόσον απαιτούνται 0.6 mL 2m2b για το δείγμα των 100 mL αιθανόλης – ντίζελ, τότε για το μίγμα των 3000 mL αιθανόλης – ντίζελ απαιτούνται 18 mL 2m2b.

Η μάζα του οξυγόνου που προσφέρει η αιθανόλη στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από αιθανόλη}) = 0.347826 \frac{g(O)}{g(\text{αιθανόλης})} \cdot 0.789 \frac{g(\text{αιθανόλης})}{\text{mL}(\text{αιθανόλης})} \cdot 191.3476669 \text{ mL(αιθανόλης)} = 52.51245536 \text{ g(O)}$$

Η μάζα του οξυγόνου που προσφέρει η 2m2b στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από } 2m2b) = 0.18 \frac{g(O)}{g(2m2b)} \cdot 0.8 \frac{g(2m2b)}{\text{mL}(2m2b)} \cdot 18 \text{ mL}(2m2b) = 2.618 \text{ g(O)}$$

Η συνολική μάζα οξυγόνου στο μίγμα αιθανόλη – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$g(\text{oxygen από αιθανόλη}) + g(\text{oxygen από } 2m2b) = 55.13063718 \text{ g(O)}$$

Η συνολική μάζα του μίγματος αιθανόλης – 2m2b – ντίζελ είναι:

$$m(\text{μίγματος}) = 0.789 \frac{g(\text{αιθανόλης})}{\text{mL}(\text{αιθανόλης})} \cdot 191.3476669 \text{ mL(αιθανόλης)} + 0.8 \frac{g(2m2b)}{\text{mL}(2m2b)} \cdot 18 \text{ mL}(2m2b) + 0.8347 \frac{g(\text{diesel})}{\text{mL}(\text{diesel})} \cdot 2808.652333 \text{ mL(diesel)} \Rightarrow$$

$$m(\text{μίγματος}) = 2509.755412 \text{ g(μίγματος)}$$

Για να επιτευχθεί η ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but4, ορίζεται και εδώ ως “z” η μάζα του καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί, επομένως θα είναι:

$$\frac{\text{συνολικά g(O) στο μίγμα αιθανόλης, 2m2b, diesel}}{\text{g(μίγματος) + z g(diesel)}} = C(\text{oxygen w / w στο μίγμα but4})$$

Λύνοντας ως προς “z”, προκύπτει:

$$z = \frac{52.51245536 - 0.021044079 \cdot 2509.755412}{0.021044079} \text{ g(diesel)} \Rightarrow$$

$$z = 110.01418 \text{ g(diesel)}$$

Μετατρέποντας την μάζα του καυσίμου βάσης που πρέπει να προστεθεί σε όγκο, είναι:

$$\frac{110.01418 \text{ g(diesel)}}{0.8347 \frac{\text{g(diesel)}}{\text{mL(diesel)}}} = 131.8008648 \text{ mL(diesel)}$$

Τελικά, ο συνολικός όγκος καυσίμου βάσης είναι:

$$2808.652333 \text{ mL(diesel)} + 131.8008648 \text{ mL(diesel)} = 2940.453198 \text{ mL(diesel)}$$

Συγκεντρωτικά, απαιτούνται 191.3476669 mL(αιθανόλης), 18 mL(2m2b) και 2940.453198 mL(diesel) για να επιτευχθεί ομογενές μίγμα που να έχει την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος με το μίγμα but4. Στην πράξη, αναμιχθηκαν 191.3 mL αιθανόλης, 18 mL 2m2b και 2940 mL diesel για την παρασκευή του καυσίμου που δοκιμάστηκε στον κινητήρα. Το καύσιμο αυτό παρέμεινε ομογενές και ονομάστηκε eth4.

3.3 Υπολογισμός σταθμισμένων εκπομπών

Οι μετρήσεις ενός ρύπου στα διάφορα φορτία του κινητήρα για ένα καύσιμο μπορούν να ομαδοποιηθούν μέσω στάθμισης, με την χρήση των συντελεστών του πίνακα 10 [109]. Η στάθμιση γίνεται για να μπορεί να υπολογιστεί για κάθε καύσιμο βάσης ένας σταθερός μέσος όρος που σχετίζεται με το μέσο χρόνο λειτουργίας ενός κινητήρα σε πραγματικές συνθήκες, που λαμβάνει υπόψη και το φορτίο στο οποίο λειτουργεί ο κινητήρας, αλλά και τις πραγματικές εκπομπές προς το περιβάλλον.

Πίνακας 10: Συντελεστές στάθμισης για τα διάφορα φορτία [109].

Φορτίο (%)	Συντελεστής στάθμισης (%)
Ρελαντί	20/3
2	8
25	8
50	8
75	8
100	8

Γίνεται η παραδοχή ότι ο η αποδιδόμενη ισχύς του κινητήρα είναι ίση με αυτή της γεννήτριας καθώς στην πράξη ο κινητήρας λειτουργεί σε λίγο μεγαλύτερα φορτία ώστε να

επιτευχθεί η απαιτούμενη ισχύς από την γεννήτρια, λόγω απωλειών. Ακόμα, θεωρείται πως τα 5.5 kW αντιστοιχούν στο 100% του φορτίου καθώς στην πράξη η μέγιστη αποδιδόμενη ισχύς της γεννήτριας είναι 5.6 kW. Επίσης, το “Idle” θεωρείται ως το ρελαντί αλλά στην πραγματικότητα αποδίδει κάποια ισχύ. Για τον λόγο αυτό, γίνεται η παραδοχή ότι το “Idle” αποδίδει το 2% του μέγιστου φορτίου (0.11 kW) και έχει για συντελεστή στάθμισης τον μέσο όρο του συντελεστή για το ρελαντί και του συντελεστή για φορτίο 2% (7.3). Για τον υπολογισμό των σταθμισμένων εκπομπών, χρησιμοποιείται ο τύπος «I» [109].

$$\Sigma E = \frac{\sum (E \cdot W_f)}{\sum (P \cdot W_f)} \quad (\text{I})$$

όπου: ΣE = σταθμισμένη εκπομπή ρύπου (g/kWh)

E = μαζική εκπομπή ρύπου (g/h)

P = φορτίο κινητήρα (kW)

W_f = συντελεστής στάθμισης

Ο αναλυτής καυσαερίων μετρά τα οξείδια του αζώτου (NOx) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) σε ppm, επομένως πρέπει να γίνει η μετατροπή σε g/h για την εφαρμογή του παραπάνω τύπου. Οι σχέσεις μετατροπής των ρύπων είναι [109]:

$$\text{NOx}_{\text{mass}} = 0.0952 \cdot \text{NOx}_{\text{CONC}} (\text{ppm}) \cdot \text{μαζική εκπομπή καυσαερίων (kg/min)} \quad (\text{II})$$

$$\text{CO}_{\text{mass}} = 0.0580 \cdot \text{CO}_{\text{CONC}} (\text{ppm}) \cdot \text{μαζική εκπομπή καυσαερίων (kg/min)} \quad (\text{III})$$

Για την χρήση των τύπων πρέπει να είναι γνωστή η μαζική εκπομπή καυσαερίων. Επειδή δεν μετρήθηκε με κάποιο όργανο, υπολογίζεται σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας του κινητήρα. Θα είναι:

$$\dot{m}_{\text{καυσαερίων}} = \dot{m}_{\text{εισερχόμενου αέρα}} + \dot{m}_{\text{καυσίμου}}$$

Η μαζική παροχή καυσίμου έχει μετρηθεί σε κάθε φορτίο για όλα τα καύσιμα, επομένως είναι γνωστή. Για τον υπολογισμό της μαζικής παροχής του αέρα στον κινητήρα, υπολογίζεται αρχικά ο όγκος του κάθε κυλίνδρου σύμφωνα με την διάμετρό του (86 mm) και την διαδρομή του εμβόλου (80 mm) [105] και είναι:

$$V_{\text{αέρα}} = \pi \cdot \left(\frac{86}{2}\right)^2 \cdot 80 = 464468.8 \text{ mm}^3$$

Ο κινητήρας διαθέτει δύο πανομοιότυπους κυλίνδρους, επομένως ο συνολικός όγκος αέρας είναι:

$$V_{\text{αέρα}} = 2 \cdot 464468.8 = 928937.6 \text{ mm}^3$$

Κατά τον τετράχρονο κύκλο λειτουργίας του κινητήρα, ο παραπάνω όγκος αέρα αναρροφάται μία φορά. Δεδομένου ότι ο κινητήρας λειτουργεί σταθερά στις 1500 rpm και πως σε κάθε τετράχρονο κύκλο λειτουργίας ο στροφαλοφόρος άξονας περιστρέφεται δύο φορές, γίνονται 750 αναρροφήσεις αέρα το λεπτό. Ως εκ τούτου, η ογκομετρική παροχή αέρα στον κινητήρα θα είναι:

$$\dot{V}_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha} = 750 \cdot 928937.6 \cdot 0.9 = 627032880 \text{ mm}^3 / \text{min}$$

Ο συντελεστής 0.9 πολλαπλασιάζεται στην παραπάνω σχέση ως ο βαθμός πλήρωσης του κυλίνδρου με αέρα και δίνεται από τον κατασκευαστή του κινητήρα.

Θεωρείται πως ο εισερχόμενος αέρας αποτελείται από 21% κατ' όγκο οξυγόνο (O_2) και από 79% κατ' όγκο άζωτο (N_2) που συμπεριφέρονται ως τέλεια αέρια. Για την απλοποίηση των υπολογισμών, θεωρείται πως η μερική πίεση του οξυγόνου και του αζώτου είναι 1 atm και η θερμοκρασία 298 K. Με δεδομένο ότι η σταθερά αερίων είναι $R = 0.08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ και τα μοριακά βάρη του οξυγόνου και του αζώτου είναι $Mr(O_2) = 32 \text{ g/mol}$ και $Mr(N_2) = 28 \text{ g/mol}$ αντίστοιχα, υπολογίζονται οι μαζικές παροχές οξυγόνου και αζώτου σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση:

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot \dot{V}_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha} \cdot 21\% \cdot Mr(O_2) \cdot 10^{-9}}{R \cdot T} = 0,172 \text{ kg}(O_2) / \text{min}$$

$$\dot{m}_{N_2} = \frac{P_{N_2} \cdot \dot{V}_{\alpha\acute{\epsilon}\rho\alpha} \cdot 79\% \cdot Mr(N_2) \cdot 10^{-9}}{R \cdot T} = 0,567 \text{ kg}(N_2) / \text{min}$$

Έτσι, η μαζική παροχή του αέρα στον κινητήρα θα είναι:

$$\dot{m}_{\text{εισερχόμενου αέρα}} = \dot{m}_{O_2} + \dot{m}_{N_2} = 0,740 \text{ kg(αέρα)} / \text{min}$$

Η τιμή αυτή θεωρείται ίδια για όλα τα πειράματα, επομένως για τον υπολογισμό της μαζικής εκπομπής καυσαερίων αλλάζει κάθε φορά μόνο η μαζική παροχή του καυσίμου, η οποία είναι γνωστή για κάθε πείραμα λόγω της μέτρησης της κατανάλωσης του κινητήρα. Με αντικατάσταση στους τύπους «II» και «III» υπολογίζονται οι εκπομπές των NO_x και του CO αντίστοιχα σε g/h, και έπειτα από τον τύπο «I» υπολογίζονται οι σταθμισμένες εκπομπές τους.

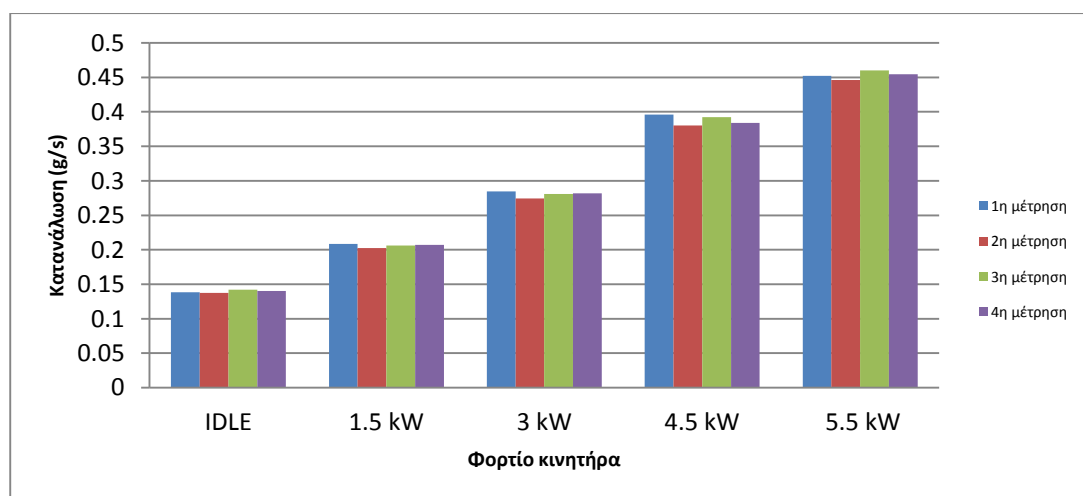
Για τον υπολογισμό των σταθμισμένων εκπομπών σωματιδίων, χρησιμοποιείται κατευθείαν ο τύπος «I» σε συνδυασμό με τις μετρήσεις για τους όγκους των καυσαερίων κάθε πειράματος. Τα σωματίδια μετρώνται ως g/L(καυσαερίων), επομένως για να υπολογιστεί η μαζική εκπομπή τους σε g/h απαιτείται μόνο η ογκομετρική παροχή καυσαερίων. Σε κάθε μέτρηση σωματιδίων μετράται το μέρος των καυσαερίων (σε L) που περνούν από τον δειγματολήπτη και καταλήγουν, αφού περάσουν από τον μετρητή όγκου, στο περιβάλλον. Ο μετρητής όγκου μετρά για συγκεκριμένο χρόνο ανάλογα με το φορτίο, επομένως προσδιορίζεται η ογκομετρική παροχή των καυσαερίων σε κάθε μέτρηση σωματιδίων. Η μαζική εκπομπή των σωματιδίων (g/h) υπολογίζεται από την κατακράτηση των φίλτρων ανά όγκο καυσαερίου (g/L) και από την ογκομετρική παροχή των καυσαερίων (L/h).

Κεφάλαιο 4: Σχολιασμός αποτελεσμάτων για τις εκπομπές ρύπων

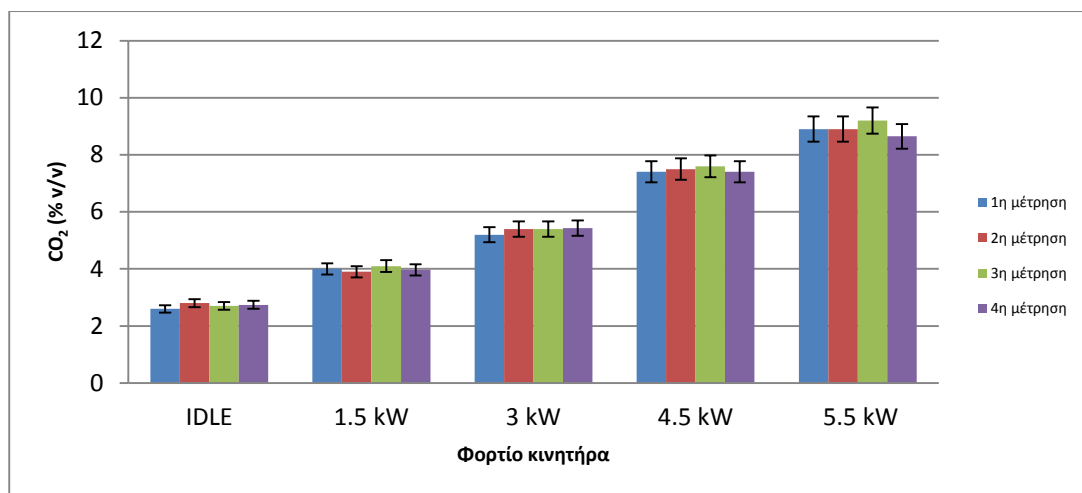
Ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων για τους ρύπους επικεντρώνεται στην διερεύνηση της σταθερότητας του κινητήρα, στους μηχανισμούς που συμμετέχουν στην διαμόρφωση των εκπεμπόμενων ΝΟx και πως επεμβαίνουν στα καύσιμα που δοκιμάστηκαν, στον ρόλο του οξυγόνου που περιέχει κάθε καύσιμο ως προς τον σχηματισμό των εκπεμπόμενων CO, και τέλος, στην διερεύνηση των μειώσεων που επιφέρουν τα τροποποιημένα καύσιμα στις εκπομπές σωματιδίων ανάλογα με την κατά βάρος περιεκτικότητα σε οξυγόνο αλλά και την φύση της οξυγονούχας ένωσης που περιέχουν. Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη διάταξη, που περιλαμβάνει τον κινητήρα και τα όργανα μέτρησης των ρύπων, χρησιμοποιείται για πρώτη φορά στην διεξαγωγή επίσημων πειραμάτων. Επομένως, η παρούσα έρευνα λειτουργεί ως «πιλότος» για πιθανές αλλαγές ώστε οι επόμενες μετρήσεις που θα πραγματοποιηθούν να προκύψουν ορθότερες. Βέβαια, στα πλαίσια του θέματος που έχει επιλεγεί αναμένεται να διεξαχθούν συμπεράσματα αναφορικά με την επίδραση των οξυγονούχων ενώσεων, και συγκεκριμένα της βουτανόλης και της αιθανόλης, ως πρόσθετα στο ντίζελ με σκοπό την μείωση των βλαβερών ρύπων που εκπέμπονται από έναν ντιζελοκινητήρα.

4.1 Σταθερότητα κινητήρα

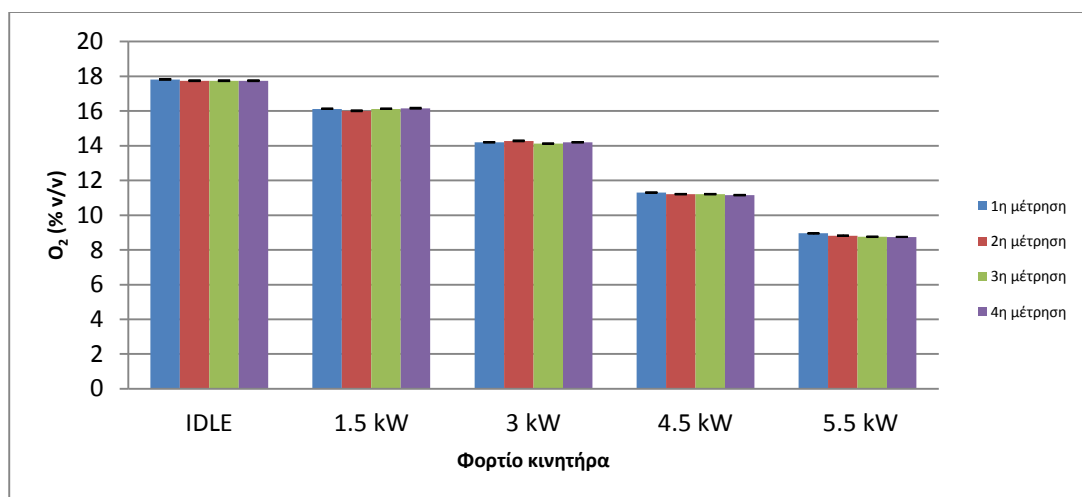
Για να είναι βέβαιο πως ο κινητήρας λειτουργεί σταθερά, δηλαδή εμφανίζει την ίδια κατανάλωση ανά φορτίο για το ίδιο καύσιμο και εκπέμπει τα ίδια επίπεδα ρύπων ανά φορτίο για το ίδιο καύσιμο, δοκιμάστηκε το καύσιμο βάσης με την διεξαγωγή τεσσάρων πειραμάτων. Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται η κατανάλωση του καυσίμου βάσης στα πέντε διαφορετικά φορτία, ενώ για την σταθερότητα του κινητήρα ως προς τις εκπομπές επιλέχτηκαν το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και το οξυγόνο (O₂) για να μελετηθούν ως προς τα επίπεδα των εκπομπών τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 4 και στο σχήμα 5 αντίστοιχα.



Σχήμα 3: Η κατανάλωση του κινητήρα για το καύσιμο βάσης.



Σχήμα 4: Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από τον κινητήρα για το καύσιμο βάσης.

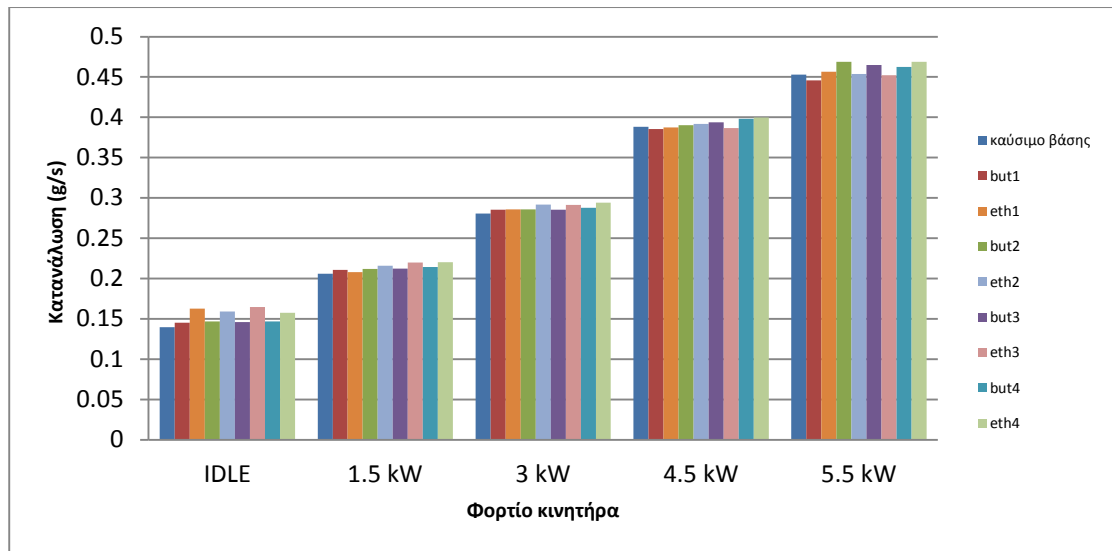


Σχήμα 5: Οι εκπομπές οξυγόνου από τον κινητήρα για το καύσιμο βάσης.

Όπως είναι εμφανές από τα παραπάνω σχήματα ο κινητήρας εμφανίζει σταθερότητα και οι μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται σε συγκεκριμένες μετρήσεις, όπως για παράδειγμα στην μέτρηση του εκπεμπόμενου CO₂ στο φορτίο 5.5 kW που στο τέταρτο πείραμα εμφανίζεται μια μικρή μείωση, είναι εντός των ορίων σφάλματος του αναλυτή καυσαερίων και δε θα πρέπει να δοθεί προσοχή.

4.2 Καταναλώσεις

Οι καταναλώσεις των καυσίμων μετρήθηκαν με την βοήθεια ζυγού και χρονομέτρου, όπως περιγράφεται στην πειραματική διάταξη του κινητήρα. Οι μετρήσεις της κατανάλωσης για τα καύσιμα που δοκιμάστηκαν στον κινητήρα παρουσιάζονται στο σχήμα 6.



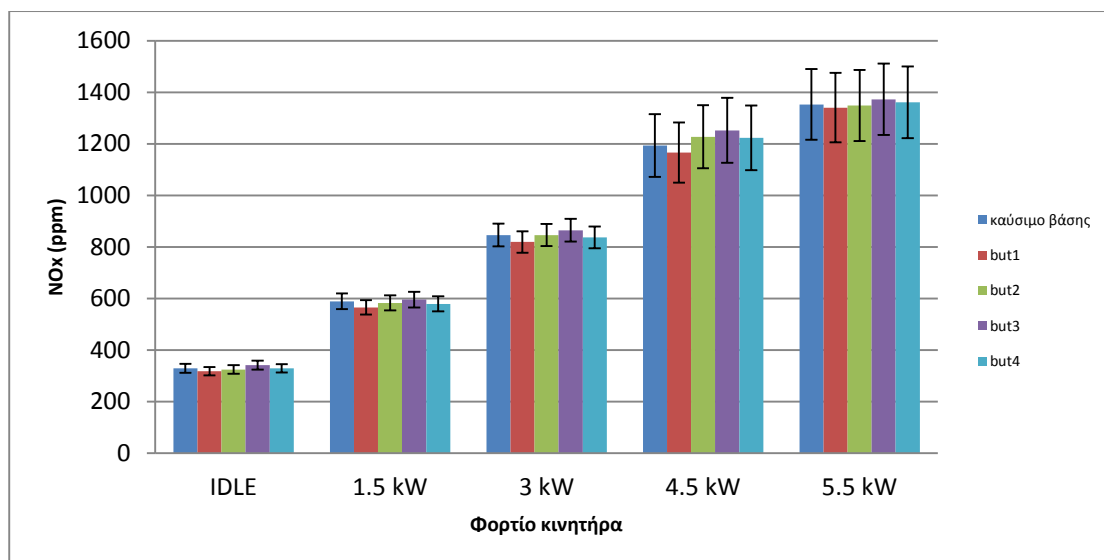
Σχήμα 6: Οι καταναλώσεις των καυσίμων που δοκιμάστηκαν στον κινητήρα.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, οι καταναλώσεις όλων των καυσίμων αυξάνονται με την αύξηση του φορτίου στον κινητήρα, καθώς απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου για να αποδοθεί μεγαλύτερη ισχύς. Τα καύσιμα εμφανίζουν σε γενικές γραμμές ίδια επίπεδα καταναλώσεων στα διάφορα φορτία, καθώς η περιεκτικότητα σε βουτανόλη και αιθανόλη στα αντίστοιχα μίγματα δεν επαρκεί για να μειώσει την θερμογόνο δύναμη του τελικού καυσίμου σε τόσο χαμηλά επίπεδα, ώστε να παρατηρηθεί αύξηση της κατανάλωσης. Οι μικρές αποκλίσεις που εμφανίζονται οφείλονται στο σφάλμα των μετρήσεων που διαμορφώνεται από τα όρια σφάλματος του ζυγού αλλά και από τα σωληνάκια τροφοδοσίας και επιστροφής καυσίμου, τα οποία ακουμπούσαν αναγκαστικά στο μπιτόνι του καυσίμου, επηρεάζοντας έτσι όλες τις μετρήσεις λόγω των κραδασμών του κινητήρα.

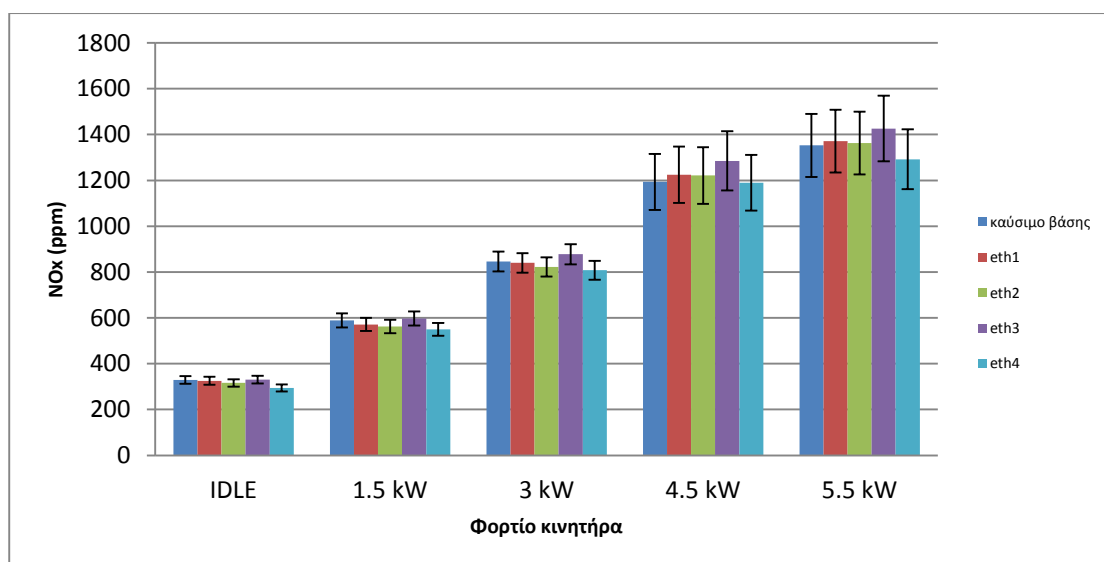
4.3 Οξείδια του αζώτου (NO_x)

Τα οξείδια του αζώτου αποτελούν προϊόντα της διαδικασίας καύσης στον κινητήρα και ο σχηματισμός τους εμφανίζει εκθετική σχέση με την θερμοκρασία. Συνεπώς, όσο ο κινητήρας δοκιμάζεται σε υψηλότερα φορτία, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία που επικρατεί στον θάλαμο καύσης και τόσο πιο έντονος είναι ο σχηματισμός των NO_x. Στα σχήματα 7 και 8 είναι εμφανές ότι με την αύξηση του φορτίου αυξάνονται τα εκπεμπόμενα οξείδια του αζώτου σε όλα τα καύσιμα. Παρατηρείται επίσης ότι τόσο τα μίγματα βουτανόλης, όσο τα μίγματα αιθανόλης, εμφανίζουν παραπλήσιες εκπομπές NO_x με το καύσιμο βάσης. Οι μικρές αποκλίσεις που εμφανίζονται σε ορισμένα καύσιμα, όπως για παράδειγμα στο σχήμα 7 όπου το καύσιμο but1 έχει ελαφρώς χαμηλότερες εκπομπές NO_x συγκριτικά με τα υπόλοιπα καύσιμα σε όλα τα φορτία εκτός του "Idle", ομοίως στο σχήμα 8 όπου το καύσιμο eth3 εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερες εκπομπές NO_x από τα υπόλοιπα καύσιμα σε όλα τα φορτία εκτός του "Idle", ενώ αντίστοιχα στο ίδιο διάγραμμα το καύσιμο eth4 εμφανίζει ελαφρώς χαμηλότερες εκπομπές NO_x από τα υπόλοιπα καύσιμα σε όλα τα φορτία, είναι εντός των ορίων σφάλματος του αναλυτή καυσαερίων. Η απόκλιση που εμφανίζουν τα συγκεκριμένα καύσιμα μπορεί όμως να αποδοθεί και στην υγρασία του αέρα κατά τις ημέρες που διεξήχθησαν τα πειράματα. Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται οι

μέσοι όροι των μετρήσεων που έγιναν για την υγρασία και την θερμοκρασία του αέρα στην αρχή και στο τέλος κάθε πειράματος. Παρατηρείται πως, κατά μέσο όρο, η υγρασία του αέρα ήταν υψηλή τις ημέρες διεξαγωγής των πειραμάτων για το καύσιμο but1 συγκριτικά με τα υπόλοιπα μίγματα βουτανόλης, ομοίως η υγρασία του καυσίμου eth3 ήταν χαμηλή συγκριτικά με τα υπόλοιπα μίγματα αιθανόλης, και αντίστοιχα η υγρασία του καυσίμου eth4 ήταν υψηλή συγκριτικά με τα υπόλοιπα μίγματα αιθανόλης που δοκιμάστηκαν. Αυτό πιθανώς σημαίνει πως με την αύξηση της υγρασίας του αέρα που εισέρχεται στον κινητήρα προκαλείται μείωση των εκπεμπόμενων NOx, λόγω του ότι η υγρασία προσλαμβάνει μέρος της θερμότητας στον θάλαμο καύσης για να μεταβεί στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία που επικρατεί. Το νερό έχει υψηλή θερμοχωρητικότητα και υψηλή ενθαλπία εξάτμισης. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του αέρα σε υγρασία τόσο μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης θερμότητας δαπανάται για την εξάτμιση του νερού που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας στο θάλαμο καύσης. Η μείωση της θερμοκρασίας στον θάλαμο καύσης οδηγεί σε μείωση των εκπεμπόμενων NOx. Η τάση των εκπεμπόμενων NOx να παραμένουν στα ίδια επίπεδα για τα διάφορα καύσιμα μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με την λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης της βουτανόλης, της αιθανόλης και του καυσίμου βάσης, με την παράλληλη βελτιστοποίηση της καύσης εξαιτίας της παρουσίας περισσότερου οξυγόνου. Σύμφωνα με τον πίνακα 12 [110], το καύσιμο ντίζελ έχει την μικρότερη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης, η βουτανόλη έχει εμφανώς μεγαλύτερη και η αιθανόλη εμφανίζει την μέγιστη. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των δύο αυτών αλκοολών στο καύσιμο βάσης, συνεπακόλουθα αυξάνεται η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης των μιγμάτων, με αποτέλεσμα να κρατούν σε χαμηλότερα επίπεδα την θερμοκρασία στον θάλαμο καύσης συγκριτικά με το καύσιμο βάσης, μειώνοντας έτσι τα εκπεμπόμενα NOx. Παράλληλα όμως, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των αλκοολών στο ντίζελ αυξάνεται η περιεκτικότητα του οξυγόνου στα μίγματα, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται καλύτερη καύση που οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας στον θάλαμο καύσης, επομένως αυξάνονται αναπόφευκτα και τα οξειδία του αζώτου. Στην αύξηση των εκπεμπόμενων NOx συμβάλλει και ο ελαττωμένος αριθμός κετανίου, ο οποίος μειώνεται με την αύξηση των περιεχόμενων αλκοολών στο ντίζελ (εξαιτίας του μικρού αριθμού κετανίου που έχουν, όπως φαίνεται στον πίνακα 11), που σύμφωνα με την βιβλιογραφία οδηγεί στον εντονότερο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου. Οι δύο μηχανισμοί μείωσης και αύξησης της θερμοκρασίας αντίστοιχα, καθώς και η μεταβολή του αριθμού κετανίου ανάλογα με το μίγμα, διατηρούν συνολικά τα επίπεδα NOx σε σταθερά επίπεδα στο ίδιο φορτίο [111].



Σχήμα 7: Σύγκριση των εκπεμπόμενων NOx από τα μίγματα βουτανόλης και από το καύσιμο βάσης.



Σχήμα 8: Σύγκριση των εκπεμπόμενων NOx από τα μίγματα αιθανόλης και από το καύσιμο βάσης.

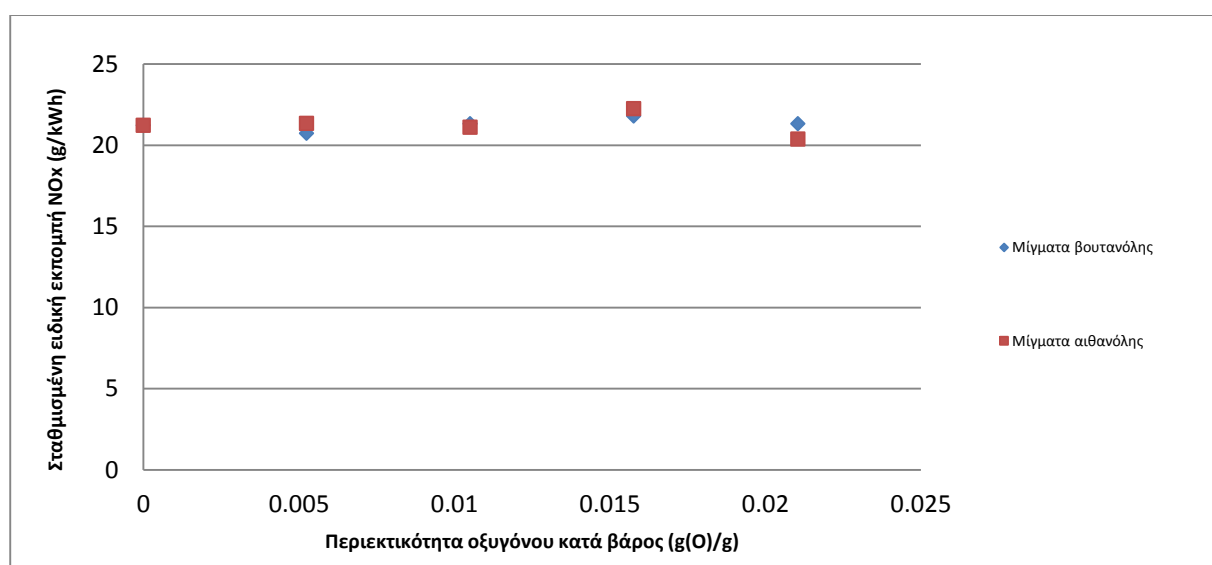
Πίνακας 11: Μέσος όρος υγρασίας και θερμοκρασίας αέρα κατά τις ημέρες διεξαγωγής των πειραμάτων.

Καύσιμο	Μέσος όρος υγρασίας (% RH)	Μέσος όρος θερμοκρασίας (°C)
S101	91	22
but1	91	24
but2	87	24
but3	82	23
but4	84	20
eth1	85	27
eth2	85	26
eth3	81	25
eth4	89	28

Πίνακας 12: Ιδιότητες για ένα τυπικό καύσιμο ντίζελ, την κανονική βουτανόλη και την αιθανόλη [110].

Ιδιότητες καυσίμων	Τυπικό καύσιμο ντίζελ	Κανονική βουτανόλη	Αιθανόλη
Αριθμός κετανίου	50	~25	~8
Θερμοκρασία βρασμού (°C)	180 – 360	118	78
Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης (kJ/kg)	250	585	840
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	43	33.1	26.8

Η γενική τάση των εκπεμπόμενων NO_x να διατηρούνται σε σταθερά επίπεδα για μίγματα με διαφορετική περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος, ανεξάρτητα από το φορτίο του κινητήρα, παρουσιάζεται από την συμπεριφορά των σταθμισμένων εκπομπών στο σχήμα 9. Παρατηρείται ότι οι σταθμισμένες εκπομπές των καυσίμων που έχουν την ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος δεν διαφέρουν αισθητά.

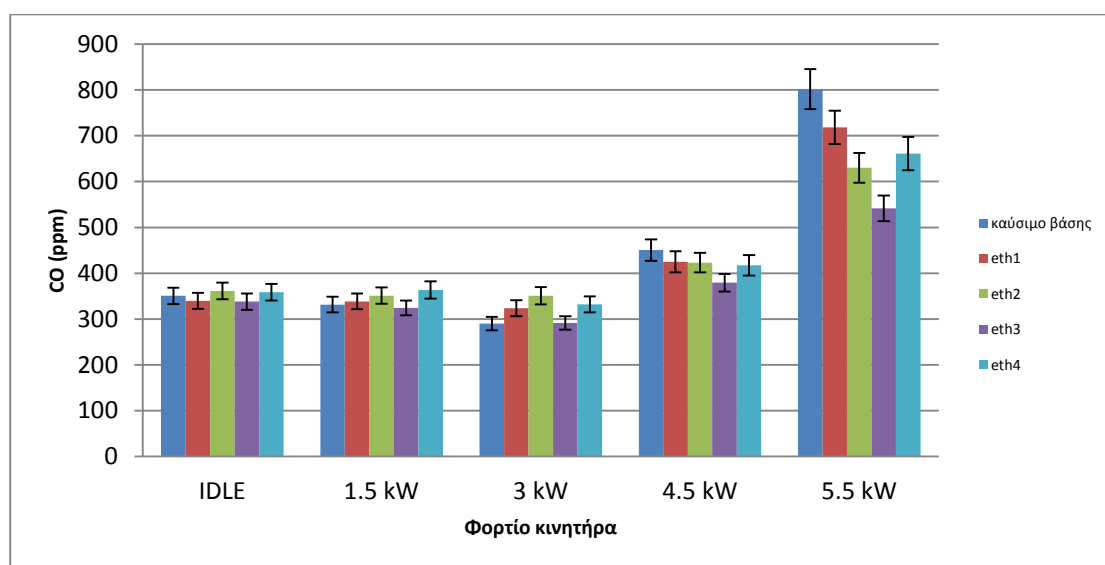


Σχήμα 9: Η συμπεριφορά των σταθμισμένων εκπομπών NO_x συναρτήσεως της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου των μιγμάτων.

4.4 Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

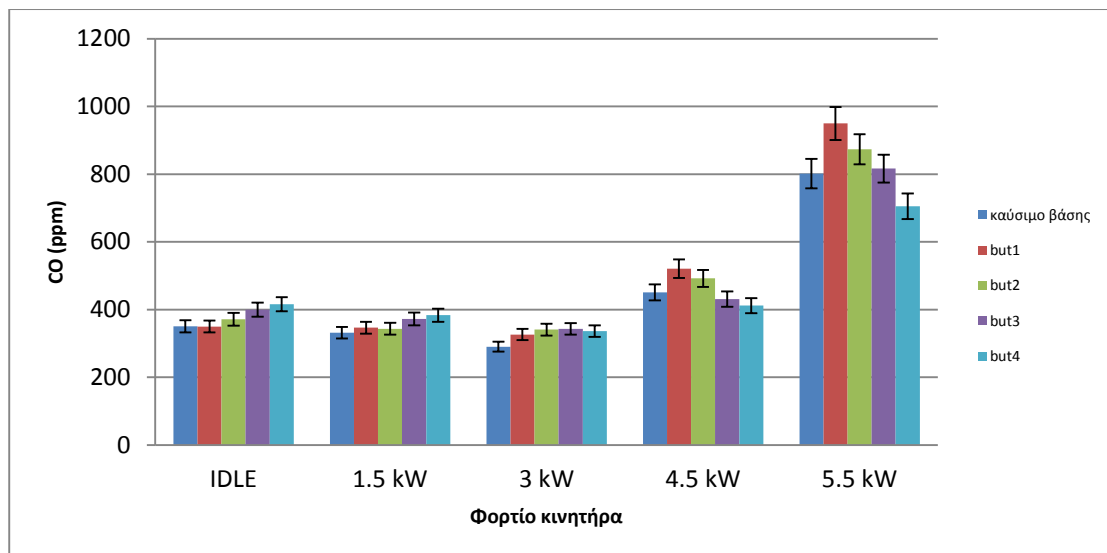
Το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να σχηματιστεί στους κυλίνδρους του κινητήρα όταν η καύση πραγματοποιείται σε συνθήκες ελλιπούς οξυγόνου και χαμηλής θερμοκρασίας. Εν γένει, ο σχηματισμός του συμβαίνει σε περιοχές που είναι πλούσιες σε καύσιμο και δεν είναι προσβάσιμες από το οξυγόνο του εισερχόμενου αέρα, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται η πλήρης οξείδωσή του. Οι εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται με την αύξηση του φορτίου, καθώς εγχέεται παραπάνω καύσιμο στον κινητήρα ενώ ο όγκος του εισερχόμενου αέρα παραμένει ο ίδιος. Η προσθήκη της αιθανόλης στο καύσιμο βάσης οδηγεί στην επίτευξη μιας τελειότερης καύσης που συνεπάγεται την μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα και την αύξηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, καθώς όσο τελειότερη είναι η καύση τόσο περισσότερο οξειδώνεται το CO προς σχηματισμό CO₂ [23]. Στα χαμηλά φορτία, η αναλογία καυσίμου – αέρα στον θάλαμο καύσης είναι μικρή εξαιτίας της μικρής ποσότητας καυσίμου που εγχέεται στον κινητήρα, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται μια σχεδόν τέλεια καύση που δεν επηρεάζεται από το περιεχόμενο οξυγόνο του καυσίμου. Στα υψηλότερα φορτία όμως,

η αναλογία καυσίμου – αέρα αυξάνεται λόγω της αύξησης της ποσότητας καυσίμου που εγχέεται στον κινητήρα με τον όγκο του αέρα να παραμένει ίδιος, επομένως στην περίπτωση αυτή το περιεχόμενο οξυγόνο του καυσίμου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της καύσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στα υψηλότερα φορτία να εμφανίζεται μεγαλύτερη επίδραση της οξυγονούχας ένωσης στο καύσιμο, όπου στο σχήμα 10 παρουσιάζεται ως εμφανής μείωση των εκπεμπόμενων CO στο φορτίο 5.5 kW όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγόνο. Η διαφορετική συμπεριφορά που εμφανίζει το καύσιμο eth4 οφείλεται στην πιο ατελή καύση που πραγματοποιείται, κάτι που φαίνεται και από τις αυξημένες εκπομπές σωματιδίων στο συγκεκριμένο μίγμα (σχήμα 14). Αυτό σημαίνει πως κατά πάσα πιθανότητα η προσθήκη της αιθανόλης, η οποία μάλιστα έχει πολύ μεγάλη υστέρηση ανάφλεξης (πίνακας 12), επιδρά θετικά μέχρι μία συγκεκριμένη αναλογία και έπειτα από αυτή επικρατούν διαφορετικοί μηχανισμοί που υποβαθμίζουν την καύση. Ένας τέτοιος μηχανισμός μπορεί να είναι η δέσμευση μεγάλης ποσότητας του διαθέσιμου οξυγόνου από την αιθανόλη, λόγω της αυξημένης ποσότητάς της στο καύσιμο eth4 συγκριτικά με τα υπόλοιπα μίγματα αιθανόλης, με αποτέλεσμα να προκαλείται έλλειψη οξυγόνου σε επίπεδο που δεν επαρκεί για να την πραγματοποιήσει μιας «καλής» καύσης και να οξειδώνεται έτσι μικρότερο μέρος του CO. Οι μικρές αποκλίσεις που εμφανίζονται σχήμα 10 είναι εντός των ορίων σφάλματος του αναλυτή καυσαερίων [111].



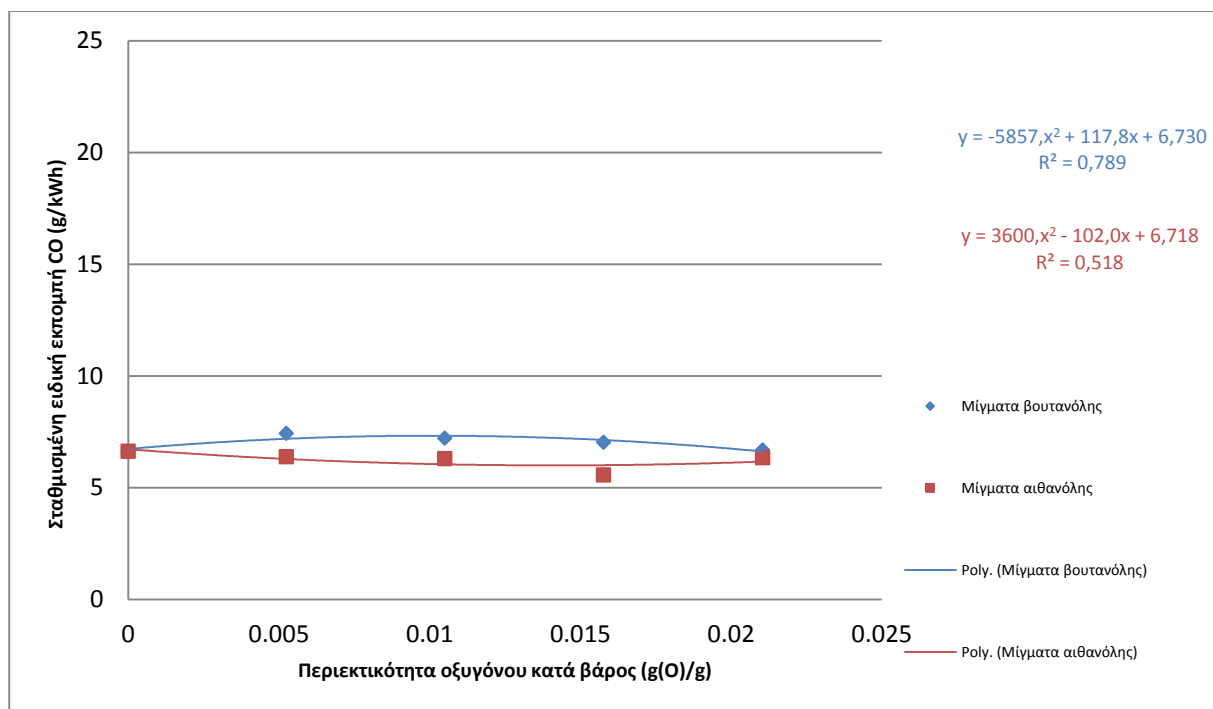
Σχήμα 10: Σύγκριση των εκπεμπόμενων CO από τα μίγματα αιθανόλης και από το καύσιμο βάσης.

Η ίδια συμπεριφορά ως προς τις εκπομπές CO εμφανίζεται και από τα μίγματα βουτανόλης. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στο σχήμα 11 είναι σχετικά μικρές και δεν σχετίζονται με πιθανή αύξηση των σχηματιζόμενων CO, αλλά με το σφάλμα του αναλυτή καυσαερίων. Παρόλα αυτά, ενδιαφέρον παρουσιάζει η τάση των εκπεμπόμενων CO να αυξάνονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των καυσίμων σε βουτανόλη στα χαμηλά φορτία, ενώ αντίθετα στα υψηλά φορτία οι εκπομπές CO μειώνονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των μιγμάτων σε βουτανόλη. Η τάση αυτή επιδέχεται περαιτέρω έρευνας.



Σχήμα 11: Σύγκριση των εκπεμπόμενων CO από τα μίγματα βουτανόλης και από το καύσιμο βάσης.

Οι σταθμισμένες εκπομπές CO των μιγμάτων αιθανόλης και βουτανόλης παρουσιάζονται στο σχήμα 12. Τα μίγματα της αιθανόλης εμφανίζουν χαμηλότερες σταθμισμένες εκπομπές CO για την ίδια κατά βάρος περιεκτικότητα οξυγόνου, συγκριτικά με τα αντίστοιχα μίγματα βουτανόλης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα μεγάλα φορτία (4.5 kW και 5.5 kW) το περιεχόμενο οξυγόνο της αιθανόλης επεμβαίνει αποτελεσματικά, οδηγώντας τις εκπομπές CO σε επίπεδα χαμηλότερα από αυτά του καυσίμου βάσης. Αντίθετα, οι ελαφρώς αυξημένες μετρήσεις εκπεμπόμενων CO για τα μίγματα της βουτανόλης παρουσιάζονται ως σημεία με μεγαλύτερες σταθμισμένες εκπομπές CO, συγκριτικά με τα μίγματα αιθανόλης. Όπως περιγράφηκε παραπάνω, η αύξηση της περιεκτικότητας σε βουτανόλη οδηγεί στην αύξηση των εκπομπών CO σε χαμηλά φορτία και στην μείωση των ίδιων εκπομπών στα υψηλά φορτία. Η αντικρουόμενη αυτή συμπεριφορά των μιγμάτων οδηγεί τα καύσιμα με κατ' όγκο περιεκτικότητα βουτανόλης 2.5%, 5% και 7.5% να έχουν υψηλότερες σταθμισμένες εκπομπές CO από το καύσιμο βάσης, φαινόμενο στο οποίο συμβάλλουν βέβαια και οι ελαφρώς αυξημένες εκπομπές τους πάνω από τα επίπεδα του καυσίμου βάσης σε όλα τα φορτία, όπως φαίνεται στο σχήμα 11. Οι σταθμισμένες εκπομπές CO για το μίγμα but 4 (10% κατ' όγκο βουτανόλη) είναι σχεδόν ίσες με αυτές του καυσίμου βάσης καθώς το συγκεκριμένο καύσιμο, παρόλο που εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερες εκπομπές CO στα χαμηλά φορτία (idle, 1.5 και 3 kW), επιτυγχάνει σημαντικές μειώσεις στα μεγαλύτερα φορτία (4.5 kW και 5.5 kW), ιδίως στο φορτίο 5.5 kW.

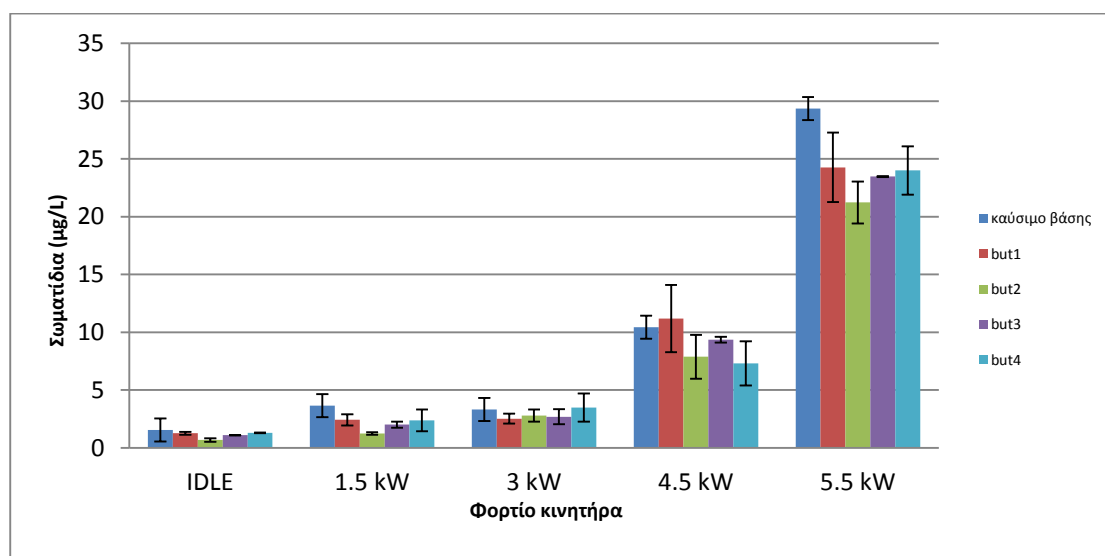


Σχήμα 12: Η συμπεριφορά των σταθμισμένων εκπομπών CO συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου των μιγμάτων.

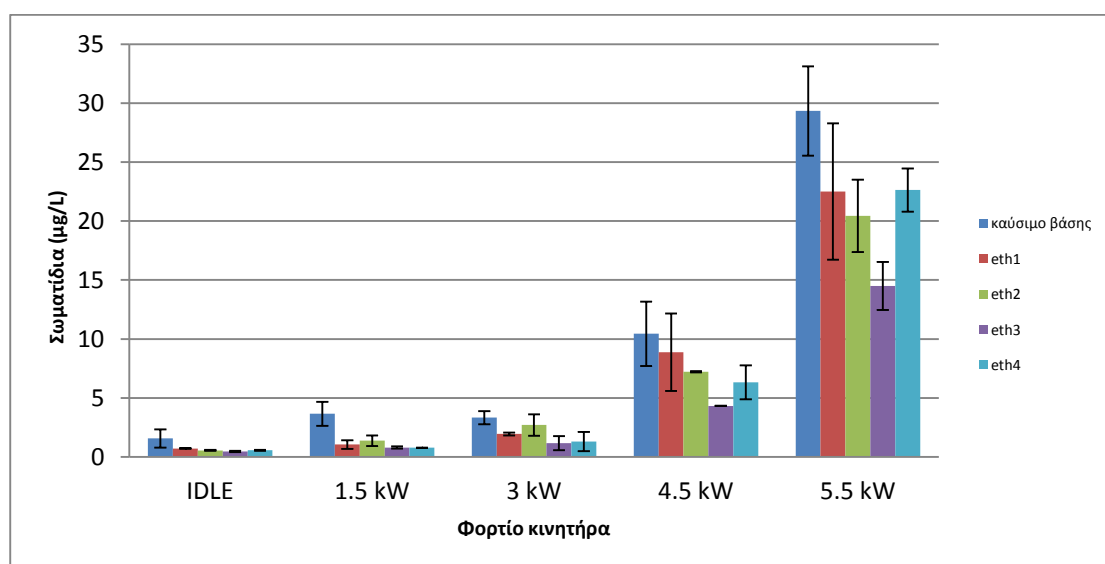
4.5 Σωματίδια (PM)

Σε έναν κινητήρα άμεσης έγχυσης η ανάμιξη του καυσίμου με τον αέρα δεν είναι η βέλτιστη δυνατή. Ο σχηματισμός των σωματιδίων εξαρτάται, εκτός από την περίσσεια του αέρα στον θάλαμο καύσης, και από την επιτυχημένη ανάμιξη του καυσίμου με τον αέρα [23]. Στους κυλίνδρους ενός ντιζελοκινητήρα, το εγχέομενο καύσιμο και το οξειδωτικό (αέρας) μεταφέρονται το ένα προς το άλλο και διαμορφώνουν την φλόγα διάχυσης. Στο στάδιο αυτό αποδίδεται κυρίως ο σχηματισμός των σωματιδίων, καθώς στην πράξη πάντοτε μικρές ποσότητες του καυσίμου και του οξειδωτικού διαρρέουν μέσω της ζώνης αντίδρασης. Με την αύξηση του φορτίου στον κινητήρα, εγχέεται περισσότερο καύσιμο στους κυλίνδρους προκαλώντας την αύξηση της θερμοκρασίας στις ζώνες που είναι πλούσιες σε καύσιμο. Επίσης, ο εναπομένον χρόνος μετά την καύση καθώς και η διαθεσιμότητα του οξυγόνου μειώνονται, με αποτέλεσμα να ευνοείται συνολικά ο σχηματισμός των σωματιδίων όσο μεγαλώνει το φορτίο του κινητήρα. Όταν χρησιμοποιείται μια οξυγονούχα ένωση ως πρόσθετο στο ντίζελ, η ποσότητα του οξυγόνου που προσφέρει διατίθεται ακόμα και σε περιοχές που είναι πλούσιες σε καύσιμο, προάγοντας έτσι την πλήρη καύση και ευνοώντας επακόλουθα την οξείδωση των σχηματιζόμενων σωματιδίων. Οι μειωμένες εκπομπές σωματιδίων από όλα τα μίγματα καυσίμου βάσης – αλκοόλης είναι αναμενόμενες, όπως αναφέρεται στην θεωρία, αλλά σημειώνεται πως η μικρή περιεκτικότητα σε άτομα άνθρακα που έχουν η βουτανόλη και η αιθανόλη βοηθούν στην περαιτέρω μείωση των σχηματιζόμενων σωματιδίων. Συν τοις άλλοις, η βουτανόλη και η αιθανόλη δεν περιέχουν άτομα θείου ή αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τα οποία συμμετέχουν στον σχηματισμό των σωματιδίων [112 – 114]. Παράλληλα, τα χαμηλά σημεία βρασμού των δύο αλκοολών (πίνακας 12) ευνοούν την ταχύτερη ατμοποίηση και ανάμιξη με τον αέρα, με αποτέλεσμα να οξειδώνονται πλήρως.

Στα σχήματα 13 και 14 παρουσιάζονται οι εκπομπές των σωματιδίων σε κάθε φορτίο, για τα μίγματα της βουτανόλης και της αιθανόλης αντίστοιχα. Στα διαγράμματα αυτά οι μαύρες μπάρες απεικονίζουν την διαφορά των δύο μετρήσεων που έγιναν για κάθε μίγμα από τον μέσο όρο τους. Η γενική τάση που παρατηρείται είναι πως με την αύξηση της κατά βάρος περιεκτικότητας σε οξυγόνο οι εκπομπές των σωματιδίων μειώνονται τόσο στα μίγματα της βουτανόλης όσο και στα μίγματα της αιθανόλης. Οι αποκλίσεις που εμφανίζονται από αυτή την συμπεριφορά σε ορισμένα μίγματα, όπως για παράδειγμα στα καύσιμα but3, but4 και eth4, επεξηγείται ενδελεχώς στην συνέχεια της ανάλυσης.



Σχήμα 13: Οι εκπομπές σωματιδίων από τα μίγματα βουτανόλης και το καύσιμο βάσης.



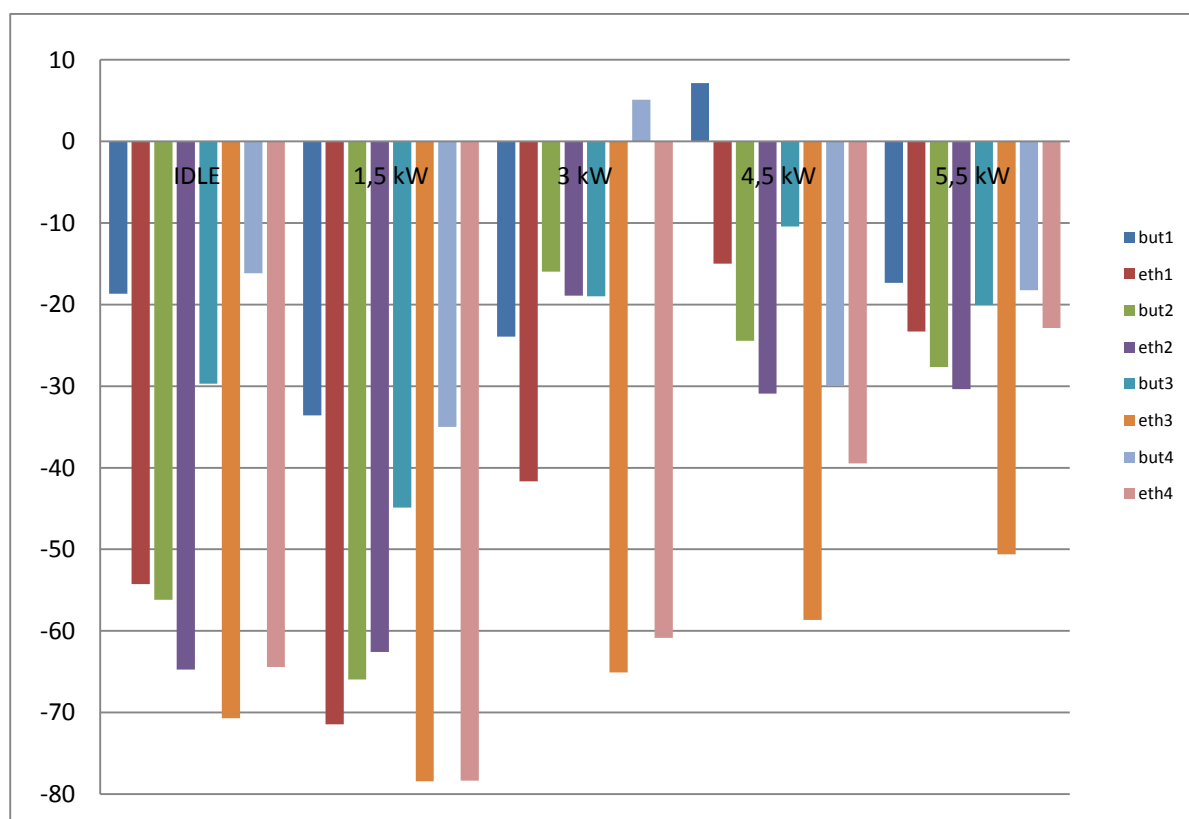
Σχήμα 14: Οι εκπομπές σωματιδίων από τα μίγματα αιθανόλης και το καύσιμο βάσης.

Στο σχήμα 15 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων, σε σύγκριση με το καύσιμο βάσης. Οι αποκλίσεις²³ που εμφανίζουν τα καύσιμα but4 και but1 οφείλονται στο γεγονός ότι και στις δύο αυτές περιπτώσεις, το ένα

²³Οι αποκλίσεις αυτές είναι εμφανείς στο σχήμα 15 γιατί περιλαμβάνονται ως ποσοστό μεταβολής των εκπομπών συγκριτικά με το καύσιμο βάσης, ενώ στην πράξη τα σωματίδια από τα μίγματα but4 και but1 διαφέρουν κατά 0.2 μg/L και 0.7 μg/L από τα σωματίδια του καυσίμου βάσης αντίστοιχα, στα φορτία που προκύπτει η παρατηρούμενη απόκλιση. Οι διαφορές αυτές είναι στην ουσία ελάχιστες.

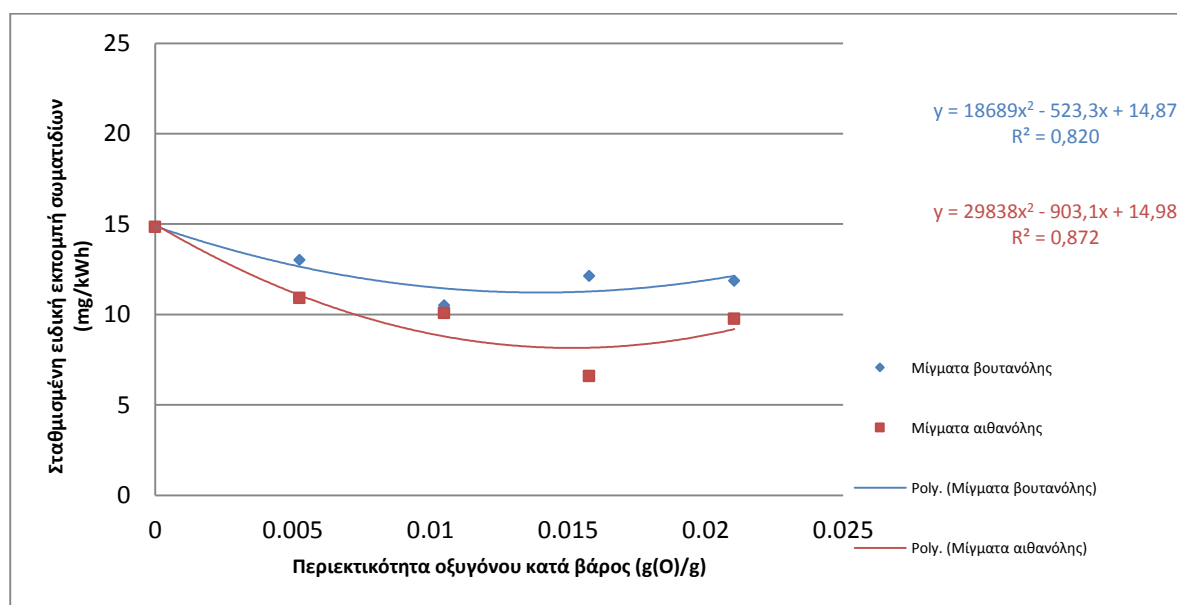
από τα δύο πειράματα που διεξήχθησαν για κάθε καύσιμο έδινε μετρήσεις για τα σωματίδια που ήταν μεγαλύτερες από τις μετρήσεις των σωματιδίων του καυσίμου βάσης, το οποίο φαίνεται στο σχήμα 13 από τις μπάρες που υποδεικνύουν την διαφορά των δύο μετρήσεων από τον μέσο όρο τους. Ως αποτέλεσμα, ο μέσος όρος των μετρήσεων για τα σωματίδια από τα πειράματα αυτά προέκυψε μεγαλύτερος από τον αναμενόμενο, κάτι που αποδίδεται σε σφάλματα κατά την διαδικασία δειγματοληψίας και μέτρησης.

Οι μετρήσεις για τα εκπεμπόμενα σωματίδια φέρουν πολύ περισσότερα σφάλματα, σε σχέση με τους υπόλοιπους ρύπους που μετρούνται στον αναλυτή καυσαερίων, εξαιτίας της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα, τα σφάλματα που περιλαμβάνονται στις μετρήσεις των σωματιδίων αφορούν αρχικά στον τρόπο δειγματοληψίας, καθώς ο δειγματολήπτης ενδέχεται να συμπαρασύρει προσκολλημένα σωματίδια από προηγούμενες μετρήσεις όταν εισάγεται στην υποδοχή δειγματοληψίας της εξάτμισης. Ακόμα, το σφάλμα του αναλυτικού ζυγού επεμβαίνει στις μετρήσεις καθώς η μάζα των σωματιδίων είναι της τάξης των mg, με το όριο σφάλματος του ζυγού να ανήκει στην ίδια τάξη μεγέθους. Εφόσον οι μετρήσεις των σωματιδίων αποδίδονται στα αποτελέσματα ως mg/L(καυσαερίων) και ο μετρητής όγκου καυσαερίων περιέχει όριο σφάλματος, επεμβαίνει και αυτός στις μετρήσεις. Συνολικά λοιπόν, ο σχολιασμός των διαγραμμάτων που απεικονίζουν τα εκπεμπόμενα σωματίδια περιορίζεται στις εμφανείς τάσεις που παρουσιάζουν και όχι σε συγκεκριμένα σημεία, καθώς τα αναμενόμενα σφάλματα επεμβαίνουν καθοριστικά στην συμπεριφορά των καυσίμων που παρουσιάζεται στα διαγράμματα.



Σχήμα 15: Η επί τοις εκατό μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων συγκριτικά με το καύσιμο βάσης.

Σύμφωνα με το σχήμα 15 είναι εμφανές ότι το μίγμα eth3 επιτυγχάνει την μεγαλύτερη μείωση στις εκπομπές σωματιδίων σε όλα τα φορτία, συγκριτικά με τα υπόλοιπα καύσιμα. Παρατηρείται επίσης πως ενώ τα μίγματα με την ίδια αρίθμηση έχουν την ίδια περιεκτικότητα κατά βάρος σε οξυγόνο, τα καύσιμα με αιθανόλη καταφέρνουν να μειώσουν περισσότερο τις εκπομπές σωματιδίων συγκριτικά με τα αντίστοιχα καύσιμα που περιέχουν βουτανόλη. Η τάση αυτή εμφανίζεται σε όλα τα φορτία εκτός από την περίπτωση των μιγμάτων but2 και eth2 στο φορτίο 1.5 kW που το μίγμα της βουτανόλης μειώνει περισσότερο τα εκπεμπόμενα σωματίδια. Από το διάγραμμα σταθμισμένων εκπομπών σωματιδίων (σχήμα 16) προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα περί αποτελεσματικότητας της αιθανόλης, συγκριτικά με την βουτανόλη.

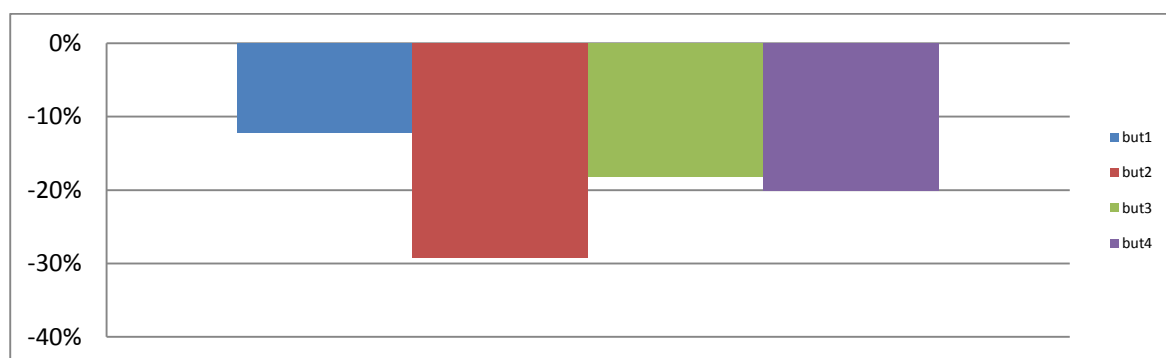


Σχήμα 16: Η συμπεριφορά των σταθμισμένων εκπομπών σωματιδίων συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου των μιγμάτων.

Από την γραμμή τάσης που φαίνεται να ακολουθούν τα μίγματα αιθανόλης στο σχήμα 16 είναι εμφανές ότι με την αύξηση της κατά βάρος περιεκτικότητας σε οξυγόνο μειώνεται η σταθμισμένη εκπομπή σωματιδίων, επομένως η προσθήκη περισσότερης αιθανόλης στο καύσιμο βάσης επιδρά θετικά στην μείωση της αιθάλης. Η ίδια τάση παρουσιάζεται και στα μίγματα βουτανόλης, που με την αύξηση της περιεκτικότητας του οξυγόνου μειώνεται η σταθμισμένη εκπομπή σωματιδίων. Οι αποκλίσεις που εμφανίζονται στα μίγματα but3 και but4 μπορούν να εξηγηθούν μέσω της μείωσης του αριθμού κετανίου. Με την προσθήκη της βουτανόλης σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο ντίζελ ο αριθμός κετανίου των τελικών καυσίμων μειώνεται (σχήμα 19), καθώς η βουτανόλη εμφανίζει μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης (πίνακας 12). Από την βιβλιογραφία, όταν ένα καύσιμο έχει χαμηλό αριθμό κετανίου τείνει να σχηματίζει περισσότερα σωματίδια, επομένως τα μίγματα που αποκλίνουν από την αναμενόμενη συμπεριφορά εμφάνισαν τόσο προβληματικό αριθμό κετανίου που η προσθήκη της αλκοόλης είχε αντίθετα από τα επιθυμητά αποτελέσματα. Η αύξηση της σταθμισμένης εκπομπής σωματιδίων για το μίγμα eth4, παρόλο που έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα οξυγόνου κατά βάρος από τα υπόλοιπα μίγματα αιθανόλης, σχετίζεται με την πραγματοποίηση μιας πιο ατελούς καύσης όπως περιγράφηκε για το ίδιο μίγμα στις εκπομπές του CO που από την θεωρία οδηγεί στον

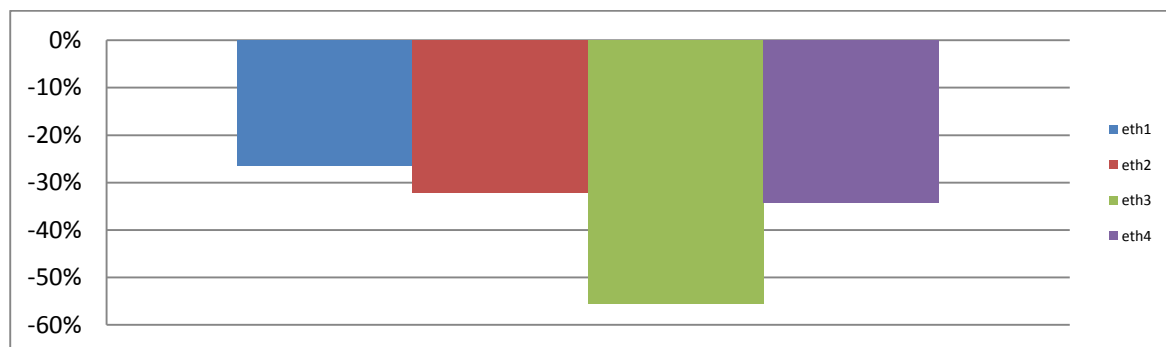
σχηματισμό περισσότερων σωματιδίων. Εκτός όμως από την υποβάθμιση της καύσης το συγκεκριμένο μίγμα δοκιμάστηκε σε συνθήκες υψηλής υγρασίας (πίνακας 11), η οποία οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας στον θάλαμο καύσης όπως εξηγήθηκε στις εκπομπές NOx. Η αιθανόλη από την φύση της εμφανίζει χαμηλή θερμοκρασία φλόγας όταν καίγεται και εφόσον η περιεκτικότητά της στο μίγμα eth4 είναι μεγάλη, συμβάλλει στην περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας στον θάλαμο καύσης. Συνολικά, η χαμηλότερη θερμοκρασία του θαλάμου καύσης στο μίγμα eth4 αδυνατεί να κάψει επαρκώς τα σχηματιζόμενα σωματίδια, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι συγκεντρώσεις τους στα καυσαέρια.

Από έρευνες [66,115] που έχουν διεξαχθεί για την χρήση οξυγονούχων ενώσεων στο ντίζελ, αποδεικνύεται ότι η μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων δεν ακολουθεί γραμμική σχέση με την αύξηση της κατά βάρος περιεκτικότητας του οξυγόνου, και μάλιστα, αρκεί μόνο 5% κατ' όγκο από μία οξυγονούχα ένωση για να μειωθούν οι εκπομπές της αιθάλης κατά 30%. Η πρόταση αυτή συμφωνεί με τα μίγματα της βουτανόλης, καθώς φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 17 πως το καύσιμο but2 που περιέχει 5% κατ' όγκο βουτανόλη επιτυγχάνει μείωση 29%.



Σχήμα 17: Η επί τοις εκατό απόκλιση των σταθμισμένων εκπομπών σωματιδίων σε σύγκριση με το καύσιμο βάσης, για τα μίγματα βουτανόλης.

Στο σχήμα 18 παρουσιάζεται αντίστοιχα η μείωση που επιφέρουν τα μίγματα της αιθανόλης στις εκπομπές σωματιδίων, με το καύσιμο eth3 να αποδεικνύεται για ακόμη μια φορά πως επιδρά κατά το βέλτιστο στην μείωση της αιθάλης. Στην περίπτωση των μιγμάτων αιθανόλης, το καύσιμο eth3 που περιέχει 5% κατ' όγκο οξυγονούχες ενώσεις (αιθανόλη και συνδυαστική αλκοόλη) μειώνει τις εκπομπές σωματιδίων κατά 56%.



Σχήμα 18: Η επί τοις εκατό απόκλιση των σταθμισμένων εκπομπών σωματιδίων σε σύγκριση με το καύσιμο βάσης, για τα μίγματα αιθανόλης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Σχολιασμός αποτελεσμάτων για τις ιδιότητες των καυσίμων

Τα καύσιμα που δοκιμάστηκαν στον κινητήρα μετρήθηκαν ως προς τις ιδιότητές τους ώστε να συγκριθούν με τις ισχύουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές (EN 590), αλλά και για να σχολιαστεί πως επηρεάζεται η συμπεριφορά του καυσίμου βάσης με την προσθήκη της βουτανόλης και της αιθανόλης στα αντίστοιχα μίγματα. Το καύσιμο ντίζελ που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης πρόκειται για ένα ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel) από τα διυλιστήρια ΕΛΠΕ που δεν περιέχει μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). Οι ιδιότητες των καυσίμων που μετρήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών ήταν το δυναμικό ιξώδες, το κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα στους 15 °C και στους 40 °C, το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP), το σημείο ανάφλεξης και η επί τοις εκατό ανάκτηση κατά την απόσταξη. Οι ιδιότητες για το καύσιμο βάσης μετρήθηκαν στο διυλιστήριο και παρατίθενται στον πίνακα 13.

Πίνακας 13: Οι ιδιότητες του καυσίμου βάσης, όπως μετρήθηκαν από τα ΕΛΠΕ.

Ιδιότητα	Μέτρηση	Μέθοδος
Διαρωματικοί υδρογονάνθρακες	2.8% w/w	EN 12916
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες	19.8% w/w	EN 12916
Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες	3.5% w/w	EN 12916
Τριαρωματικοί υδρογονάνθρακες	0.7% w/w	EN 12916
Συνολικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	23.3% w/w	EN 12916
Αριθμός κετανίου	54.6	ASTM D7170
Δείκτης κετανίου	55.5	EN ISO 4264
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	-5 °C	EN 116
Σημείο θόλωσης	-5 °C	EN ISO 3015
Πυκνότητα, 15 °C	0.8488 g/mL	EN ISO 12185
Απόσταξη, αρχικό σημείο ζέσης	182.4 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, 5% v/v ανάκτηση	237.5 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, 10% v/v ανάκτηση	250.0 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, 20% v/v ανάκτηση	262.4 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, 50% v/v ανάκτηση	296.0 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, 65% v/v ανάκτηση	315.5 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, 85% v/v ανάκτηση	343.0 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, 90% v/v ανάκτηση	350.6 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, 95% v/v ανάκτηση	360.1 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, τελικό σημείο ζέσης	363.9 °C	EN ISO 3405
Απόσταξη, ανάκτηση στους 250 °C	10.0% v/v	EN ISO 3405
Απόσταξη, ανάκτηση στους 350 °C	89.6% v/v	EN ISO 3405
Απόσταξη, ανάκτηση στους 360 °C	94.9% v/v	EN ISO 3405
Σημείο ανάφλεξης	68.0 °C	EN ISO 2719
Κινηματικό ιξώδες, 40 °C	3.943 cSt	ASTM D7042
Περιεκτικότητα σε θείο	2.3 mg/kg	EN ISO 20846
Νερό	80.0 mg/kg	EN ISO 12937

Συμπληρωματικά, το καύσιμο βάσης μετρήθηκε στο εργαστήριο για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων που παρατίθενται στον πίνακα 14.

Πίνακας 14: Οι ιδιότητες του καυσίμου βάσης που μετρήθηκαν στο εργαστήριο.

Ιδιότητα	Μέτρηση	Μέθοδος
Απόσταση, 30% v/v ανάκτηση	275 °C	EN ISO 3405
Απόσταση, 40% v/v ανάκτηση	283 °C	EN ISO 3405
Απόσταση, 60% v/v ανάκτηση	308 °C	EN ISO 3405
Απόσταση, 70% v/v ανάκτηση	321 °C	EN ISO 3405
Απόσταση, 80% v/v ανάκτηση	335 °C	EN ISO 3405
Υπόλειμμα απόσταξης	1.4% v/v	EN ISO 3405
Απώλειες απόσταξης	0.6% v/v	EN ISO 3405
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	-5 °C	EN 116
Σημείο ροής	-12 °C	EN ISO 3016
Θερμογόνος δύναμη	45.5 MJ/kg	ASTM D240
Δυναμικό ιξώδες, 15 °C	6.685 mPa·s	ASTM D7042
Δυναμικό ιξώδες, 25 °C	4.8731 mPa·s	ASTM D7042
Δυναμικό ιξώδες, 40 °C	3.2904 mPa·s	ASTM D7042
Κινηματικό ιξώδες, 15 °C	7.9436 mm ² /s	ASTM D7042
Κινηματικό ιξώδες, 25 °C	5.8378 mm ² /s	ASTM D7042
Κινηματικό ιξώδες, 40 °C	3.9905 mm ² /s	ASTM D7042
Πυκνότητα, 15 °C	0.8416 g/mL	EN ISO 12185
Πυκνότητα, 25 °C	0.8347 g/mL	EN ISO 12185
Πυκνότητα, 40 °C	0.8246 g/mL	EN ISO 12185

Όλες οι ιδιότητες του καυσίμου βάσης πληρούν τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές, επομένως θα αναλυθεί αν και τα μίγματά του με την βουτανόλη και την αιθανόλη αντίστοιχα ανήκουν στα επιτρεπτά όρια. Σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο παρατίθενται τα αποτελέσματα για τα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης στους πίνακες 15 και 16 αντίστοιχα, και παράλληλα διεξάγονται τα συμπεράσματα του πίνακα 17 ως προς την καταλληλότητα των τελικών καυσίμων σύμφωνα με τις ισχύουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές.

Πίνακας 15: Αποτελέσματα μετρήσεων για τις ιδιότητες των μιγμάτων βουτανόλης.

Ιδιότητα	but1	but2	but3	but4	Μέθοδος
Αριθμός κετανίου	52.2	51.3	48.8	47.8	ASTM D7170
Σημείο θάλωσης (°C)	-5	-6	-6	-8	EN ISO 3015
Σημείο ροής (°C)	-21	-21	-22	-24	EN ISO 3016
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (°C)	-5	-6	-6	-7	EN 116
Σημείο ανάφλεξης (°C)	48	44	39	37	EN ISO 2719
Δυναμικό ιξώδες, 15 °C (mPa·s)	6,3144	6.0070	5.7394	5.4914	ASTM D7042
Κινηματικό ιξώδες, 15 °C (mm ² /s)	7,5107	7.1499	6.8411	6.5534	ASTM D7042
Πυκνότητα, 15 °C (g/mL)	0.8407	0.8402	0.8390	0.8379	EN ISO 12185
Δυναμικό ιξώδες, 40 °C (mPa·s)	3.1349	2.9829	2.8651	2.7516	ASTM D7042
Κινηματικό ιξώδες, 40 °C (mm ² /s)	3.8069	3.6262	3.4884	3.3548	ASTM D7042
Πυκνότητα, 40 °C (g/mL)	0.8235	0.8226	0.8213	0.8202	EN ISO 12185

Απόσταξη, 10% ανάκτηση (°C)	243	238	227	124	EN ISO 3405
Απόσταξη, 50% ανάκτηση (°C)	294	293	290	286	EN ISO 3405
Απόσταξη, 90% ανάκτηση (°C)	351	353	351	350	EN ISO 3405
Απόσταξη, συνολική ανάκτηση (% v/v)	98	98	98	98	EN ISO 3405
Απόσταξη, υπόλειμμα (% v/v)	1.8	1.4	1.4	1.4	EN ISO 3405
Απόσταξη, απώλειες (% v/v)	0.2	0.6	0.6	0.6	EN ISO 3405

Πίνακας 16: Αποτελέσματα μετρήσεων για τις ιδιότητες των μιγμάτων αιθανόλης.

Ιδιότητα	eth1	eth2	eth3	eth4	Μέθοδος
Αριθμός κετανίου	53.3	53	52.2	51.7	ASTM D7170
Σημείο θόλωσης (°C)	-8	-5	-	-	EN ISO 3015
Σημείο ροής (°C)	-21	-18	-15	-15	EN ISO 3016
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (°C)	-5	-5	-5	-6	EN 116
Σημείο ανάφλεξης (°C)	-	-	-	-	EN ISO 2719
Δυναμικό ιξώδες, 15 °C (mPa·s)	6.2075	5.9379	5.9362	5.8763	ASTM D7042
Κινηματικό ιξώδες, 15 °C (mm ² /s)	7.3847	7.0718	7.0732	7.0070	ASTM D7042
Πυκνότητα, 15 °C (g/mL)	0.8406	0.8397	0.8393	0.8386	EN ISO 12185
Δυναμικό ιξώδες, 40 °C (mPa·s)	3.1515	3.0039	2.9697	2.9513	ASTM D7042
Κινηματικό ιξώδες, 40 °C (mm ² /s)	3.8309	3.7006	3.6149	3.5941	ASTM D7042
Πυκνότητα, 40 °C (g/mL)	0.8226	0.8217	0.8215	0.8212	EN ISO 12185
Απόσταξη, 10% ανάκτηση (°C)	238	245	240	236	EN ISO 3405
Απόσταξη, 50% ανάκτηση (°C)	291	295	294	293	EN ISO 3405
Απόσταξη, 90% ανάκτηση (°C)	351	353	353	351	EN ISO 3405
Απόσταξη, συνολική ανάκτηση (% v/v)	98	98	98	98	EN ISO 3405
Απόσταξη, υπόλειμμα (% v/v)	1.8	1.4	1.2	1.2	EN ISO 3405
Απόσταξη, απώλειες (% v/v)	0.2	0.6	0.8	0.8	EN ISO 3405

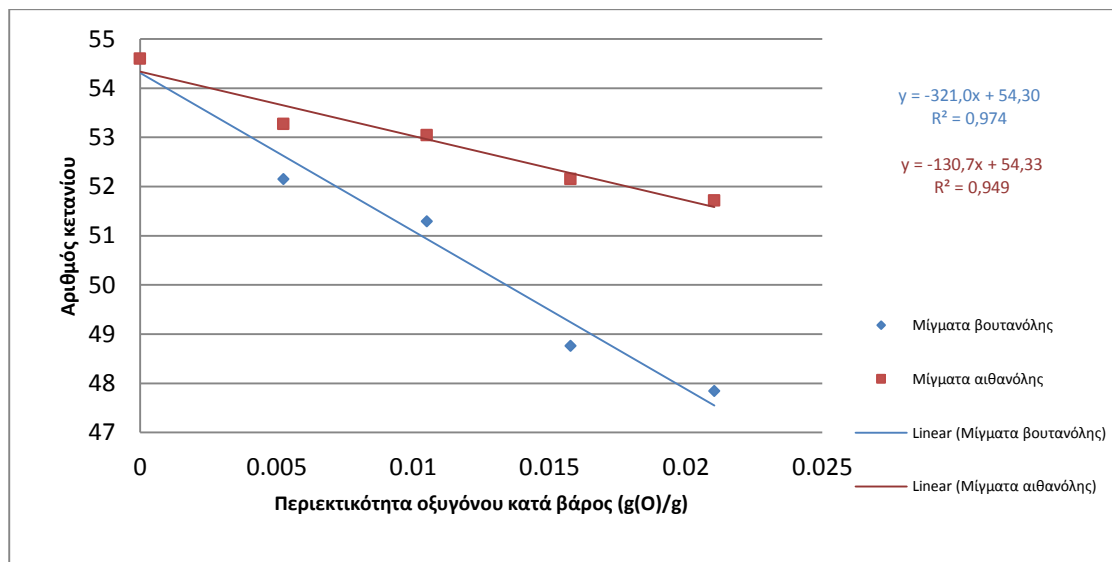
Πίνακας 17: Σύγκριση των μιγμάτων καυσίμου βάσης – βουτανόλης και καυσίμου βάσης – αιθανόλης με τις τρέχουσες ευρωπαϊκές προδιαγραφές (EN 590).

Ιδιότητα	Μίγματα βουτανόλης	Μίγματα αιθανόλης
Αριθμός κετανίου	but1 και but2 εντός but3 και but4 εκτός	Όλα εντός
Δείκτης κετανίου	Όλα εντός	Όλα εντός
Πυκνότητα, 15 °C	Όλα εντός	Όλα εντός
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	Όλα εντός	Όλα εντός
Περιεκτικότητα σε θείο	Όλα εντός	Όλα εντός
Σημείο Ανάφλεξης	Όλα εκτός	Όλα εκτός
Περιεκτικότητα σε νερό	Όλα εντός	Όλα εντός
Περιεκτικότητα σε FAME	Όλα εντός	Όλα εντός

Κινηματικό ιξώδες, 40 °C	Όλα εντός	Όλα εντός
Απόσταξη, ανάκτηση στους 250 °C	Όλα εντός	Όλα εντός
Απόσταξη, ανάκτηση στους 350 °C	Όλα εντός	Όλα εντός
Απόσταξη, 95% v/v ανάκτηση	Όλα εντός	Όλα εντός
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	Όλα εντός για το κλίμα της Ελλάδας	Όλα εντός για το κλίμα της Ελλάδας

5.1 Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου των μιγμάτων but3 και but4 δεν πληροί τις προδιαγραφές, καθώς η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας βουτανόλης στο καύσιμο βάσης μειώνει εκτός των επιτρεπτών ορίων τον αριθμό κετανίου του τελικού καυσίμου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η βουτανόλη έχει μεγάλη υστέρηση ανάφλεξης, όπως φαίνεται στον πίνακα 12. Παρόλο που η αιθανόλη έχει ακόμη μεγαλύτερη υστέρηση ανάφλεξης από την βουτανόλη, τα μίγματά της προέκυψαν εντός προδιαγραφών καθώς η ποσότητα της αιθανόλης που προστέθηκε δεν ήταν αρκετή για να μειώσει τον αριθμό κετανίου εκτός των επιτρεπτών ορίων. Στο σχήμα 19 παρουσιάζεται η εξάρτηση του αριθμού κετανίου των τελικών μιγμάτων βουτανόλης και αιθανόλης συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στο καύσιμο. Όπως είναι εμφανές, με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας οξυγονούχας ένωσης με μεγάλη υστέρηση ανάφλεξης, ο αριθμός κετανίου του τελικού καυσίμου μειώνεται.

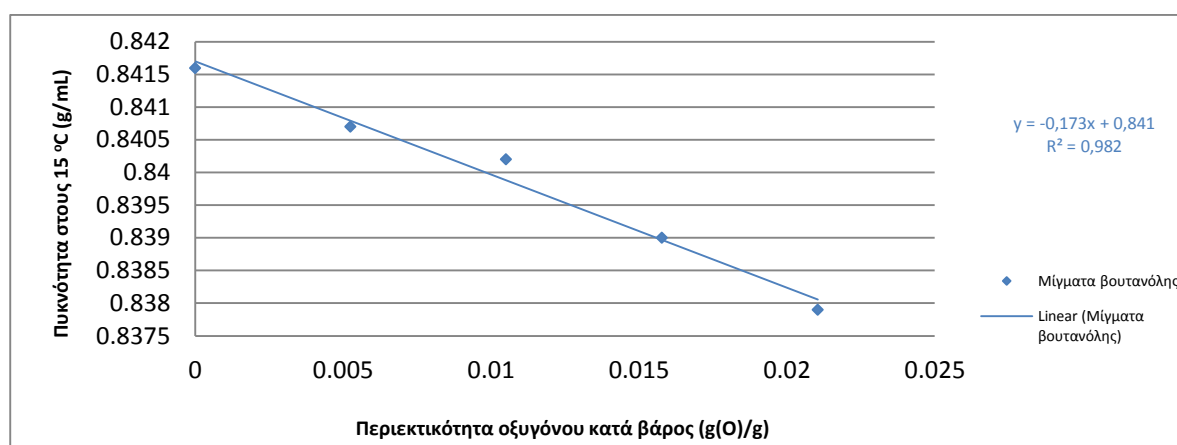


Σχήμα 19: Ο αριθμός κετανίου συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης.

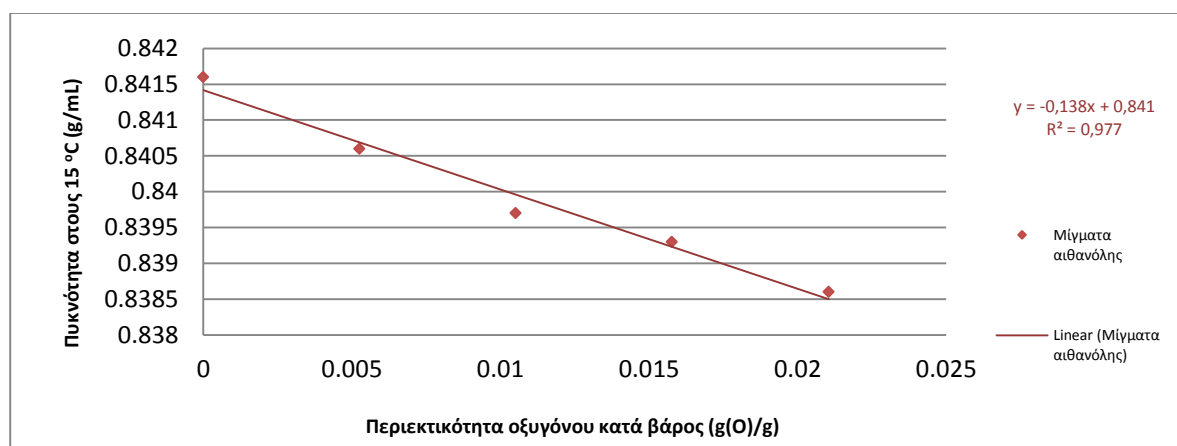
5.2 Πυκνότητα (15 °C)

Οι πυκνότητες όλων των μιγμάτων προέκυψαν εντός προδιαγραφών. Στα σχήματα 20 και 21 φαίνονται οι μεταβολές της πυκνότητας που μετρήθηκε στους 15 °C συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στο τελικό καύσιμο, για τα μίγματα βουτανόλης

και αιθανόλης αντίστοιχα. Όπως είναι εμφανές από τους άξονες “γ” των διαγραμμάτων, οι μεταβολές της πυκνότητας είναι πολύ μικρές, επομένως δεν επηρεάζουν ουσιαστικά την ιδιότητα αυτή του καυσίμου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το καύσιμο ντίζελ, η βουτανόλη, η αιθανόλη και η συνδετική αλκοόλη 2m2b έχουν παραπλήσιες πυκνότητες, και ακόμα, οι ποσότητες των οξυγονούχων ενώσεων που προστίθενται στο καύσιμο βάσης δεν είναι αρκετές για να παρουσιαστεί σημαντική διαφορά. Η γενική τάση που παρατηρείται είναι πως με την αύξηση της κατά βάρος περιεκτικότητας σε οξυγόνο, δηλαδή την περαιτέρω προσθήκη των συγκεκριμένων αλκοολών στο καύσιμο βάσης, η πυκνότητα του τελικού μίγματος μειώνεται. Η σύγκριση των μιγμάτων βουτανόλης και αιθανόλης ως προς την βέλτιστη συμπεριφορά δεν είναι δυνατή, καθώς οι μεταβολές που εμφανίζουν είναι πολύ μικρές.



Σχήμα 20: Η πυκνότητα στους 15 °C συναρτήσεϊ της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης.

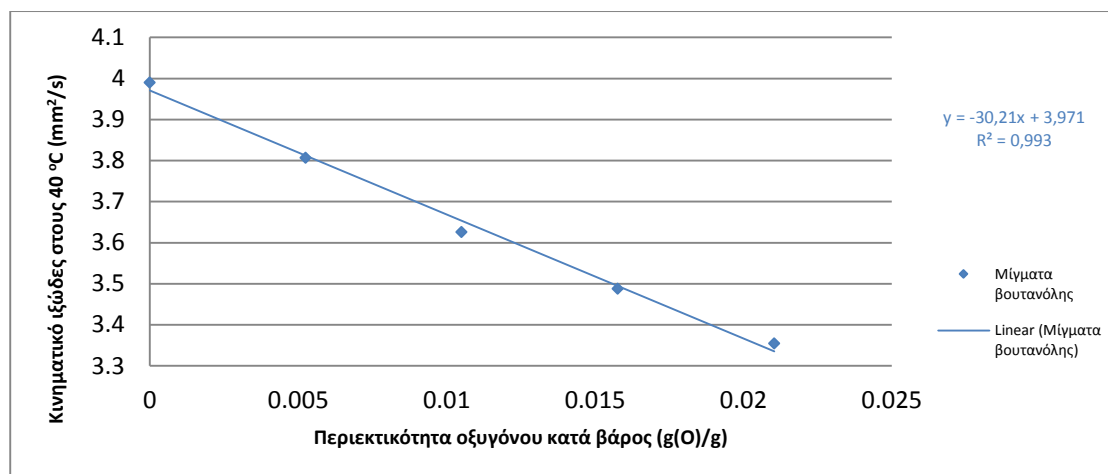


Σχήμα 21: Η πυκνότητα στους 15 °C συναρτήσεϊ της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα αιθανόλης.

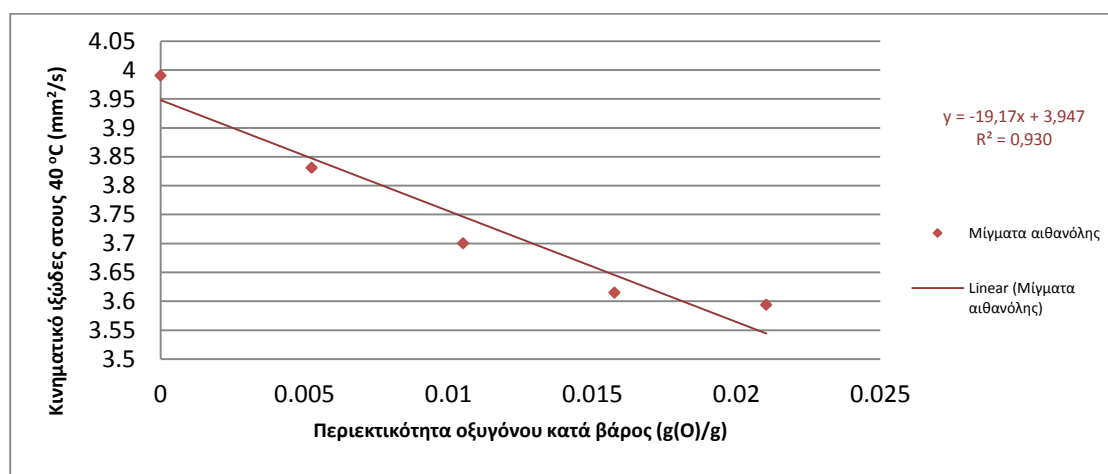
5.3 Κινηματικό ιξώδες (40 °C)

Τα κινηματικά ιξώδη όλων των καυσίμων προέκυψαν εντός των προδιαγραφών. Στα σχήματα 22 και 23 φαίνονται οι μεταβολές του κινηματικού ιξώδους στους 40 °C συναρτήσεϊ της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στο τελικό καύσιμο, για τα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης αντίστοιχα. Παρατηρείται πως με την αύξηση της κατά βάρος

περιεκτικότητας σε οξυγόνο, δηλαδή την περαιτέρω προσθήκη των οξυγονούχων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στο καύσιμο βάσης, το κινηματικό ιξώδες του τελικού μίγματος μειώνεται. Εν γένει, η μείωση του κινηματικού ιξώδους συνεπάγεται την καλύτερη διασπορά του καυσίμου σε σταγονίδια κατά την έγχυση στον κύλινδρο με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η καύση. Παρόλα αυτά, μεγάλες μειώσεις του κινηματικού ιξώδους αποφέρουν αρνητικά αποτελέσματα καθώς μειώνεται παράλληλα η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, δημιουργώντας έτσι τον κίνδυνο φθοράς στα εξαρτήματα του κινητήρα.



Σχήμα 22: Το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C συναρτηθεί της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης.

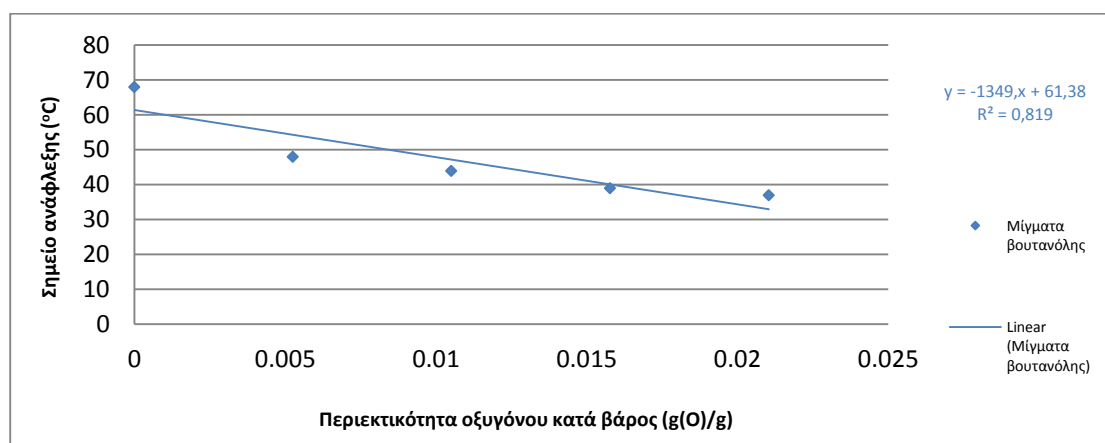


Σχήμα 23: Το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C συναρτηθεί της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα αιθανόλης.

5.4 Σημείο ανάφλεξης

Τα σημεία ανάφλεξης όλων των μιγμάτων προέκυψαν εκτός προδιαγραφών. Η προσθήκη εύφλεκτης αλκοόλης στο καύσιμο βάσης μειώνει αναπόφευκτα το σημείο ανάφλεξης του τελικού καυσίμου. Στην περίπτωση της βουτανόλης, η αύξηση της περιεκτικότητάς της στο τελικό καύσιμο μειώνει περαιτέρω το σημείο ανάφλεξης. Αντίθετα, όλα τα μίγματα αιθανόλης εμφανίζουν σημείο ανάφλεξης σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω του πολύ χαμηλού σημείου ανάφλεξης της αιθανόλης στους 12.8 °C [116]. Στο σχήμα 24 παρουσιάζεται η μείωση του σημείου ανάφλεξης όσο αυξάνεται η κατά βάρος

περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγόνο, δηλαδή σε βουτανόλη. Παρατηρείται πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της οξυγονούχας ένωσης, η τιμή του σημείου ανάφλεξης μειώνεται και καταλήγει στην τιμή 37 °C που είναι το σημείο ανάφλεξης της βουτανόλης [117]. Αυτό σημαίνει πως όταν η ποσότητα της βουτανόλης στο καύσιμο υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή, οι ατμοί της είναι αρκετοί ώστε να αναφλεγούν με την εφαρμογή μιας πηγής ανάφλεξης. Ως εκ τούτου το σημείο ανάφλεξης του τελικού καυσίμου συμπίπτει με εκείνο της βουτανόλης, όταν προστίθεται στο καύσιμο βάσης σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Αξίζει να σημειωθεί πως αρκεί μόνο 2.5% κατ' όγκο βουτανόλη για να μειωθεί το σημείο ανάφλεξης του καυσίμου βάσης κατά 20 °C, ξεπερνώντας έτσι τα επιτρεπτά όρια των προδιαγραφών.



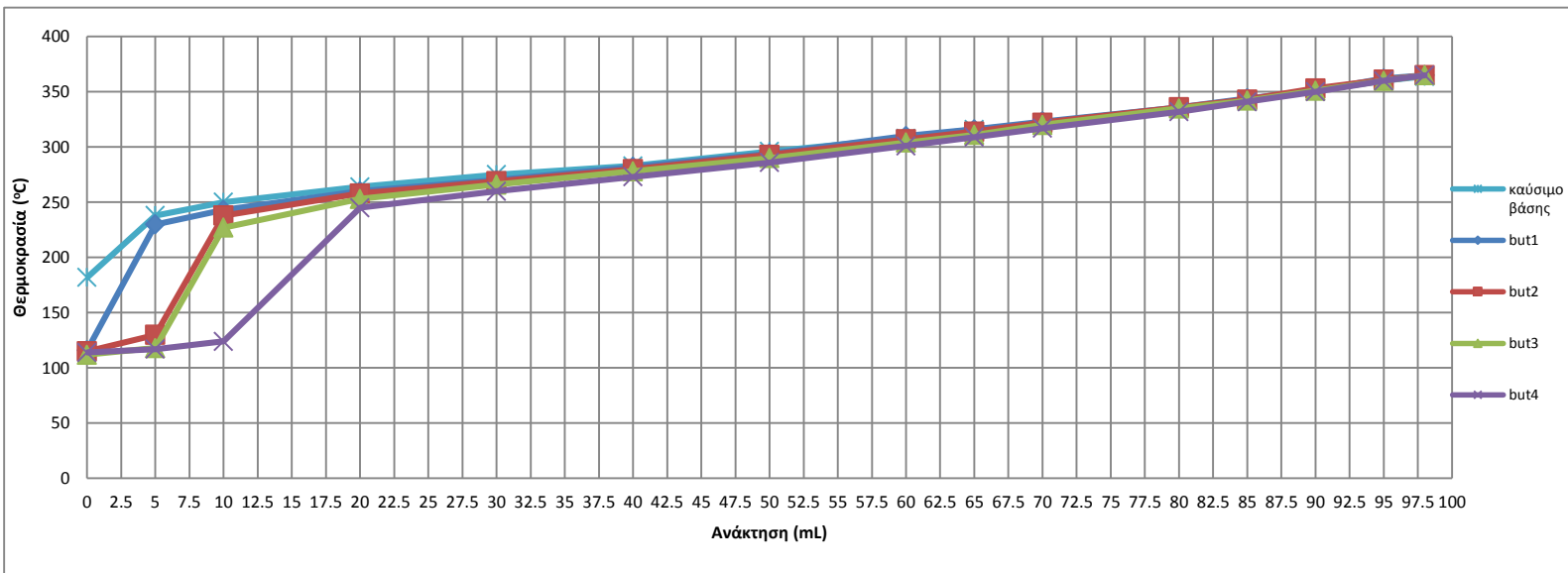
Σχήμα 24: Το σημείο ανάφλεξης συναρτίζεται της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης.

5.5 Απόσταση

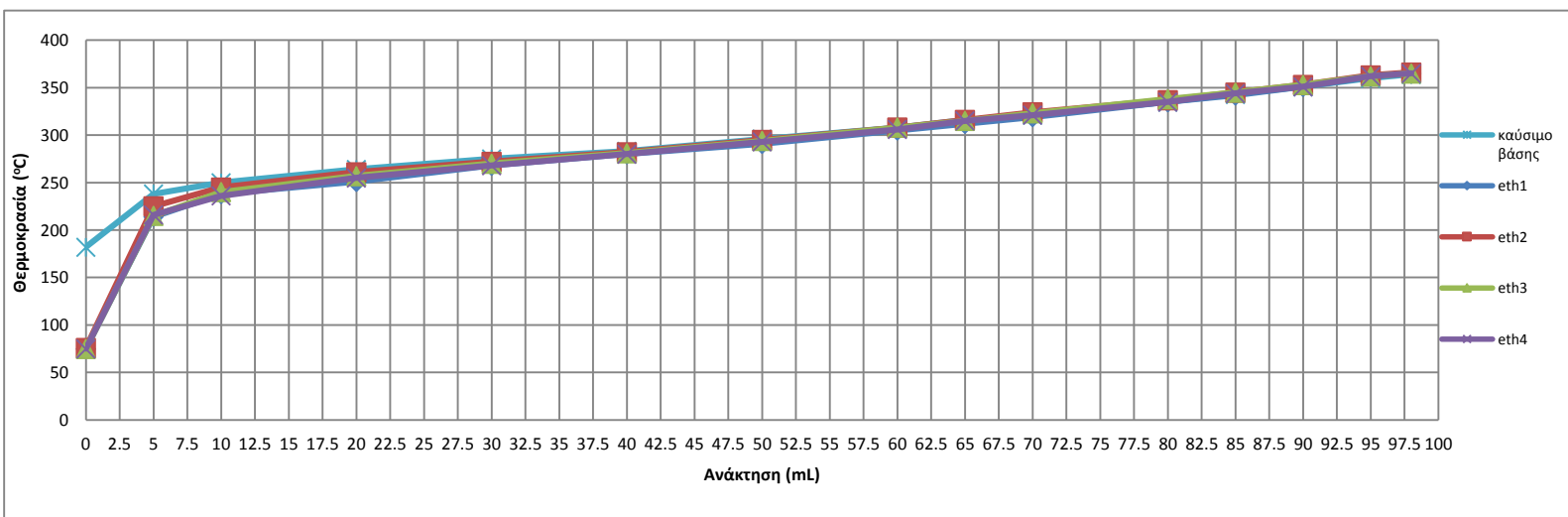
Οι ανακτήσεις των μιγμάτων κατά την απόσταση προέκυψαν εντός των προδιαγραφών. Στα σχήματα 25 και 26 παρουσιάζονται οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων βουτανόλης και αιθανόλης αντίστοιχα. Τα αρχικά σημεία ζέσης των μιγμάτων βουτανόλης κυμαίνονται μεταξύ 112 °C και 116 °C, μειώνοντας έτσι αρκετά το αρχικό σημείο ζέσης του καυσίμου βάσης που είναι στους 182 °C. Τα μειωμένα σημεία ζέσης των μιγμάτων οφείλονται στο σημείο βρασμού της βουτανόλης που είναι στους 118 °C [118] καθώς επεμβαίνει καθοριστικά στα πρώτα στάδια της απόσταξης, και συγκεκριμένα, μέχρι να ανακτηθεί πλήρως. Σημειώνεται πως η συμπεριφορά αυτή είναι εμφανής στα μίγματα but2 και but4 γιατί κατά την απόσταση μετρήθηκε η ανάκτηση στο 5% και 10% αντίστοιχα, ενώ στα μίγματα but1 και but3 η ανάκτηση στο 2.5% και 7.5% αντίστοιχα δεν μετρήθηκε με αποτέλεσμα να μην προκύπτει το αναμενόμενο «πλατό» που σηματοδοτεί την ανάκτηση της βουτανόλης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 25, αφού ανακτηθεί η βουτανόλη, η πορεία της απόσταξης για όλα τα μίγματα είναι ίδια με αυτή του καυσίμου βάσης.

Στα μίγματα της αιθανόλης τα αρχικά σημεία ζέσης κυμαίνονται μεταξύ 75 °C και 76 °C, ελαττώνοντας έτσι ακόμα περισσότερο το αρχικό σημείο ζέσης του καυσίμου βάσης συγκριτικά με τα μίγματα της βουτανόλης. Το σημείο βρασμού της αιθανόλης στους 78 °C [118] οδηγεί στην σημαντική αυτή μείωση των αρχικών σημείων ζέσης όλων των μιγμάτων. Το σημείο βρασμού της συνδετικής αλκοόλης 2m2b είναι στους 102 °C [119], επομένως ανακτάται μετά την αιθανόλη. Τα μίγματα αυτά έχουν κατ' όγκο περιεκτικότητα σε

οξυγονούχες ενώσεις (αιθανόλη και 2m2b) από 1.6% έως 6.6%. Κατά την απόσταξη η μέτρηση της θερμοκρασίας έγινε για ανάκτηση 5% και 10%, με αποτέλεσμα να μην είναι εμφανή τα «πλατό» απόσταξης των οξυγονούχων ενώσεων. Συνολικά, τα μίγματα της αιθανόλης ακολουθούν την ίδια πορεία απόσταξης με το καύσιμο βάσης μετά την ανάκτηση της αιθανόλης και της συνδετικής αλκοόλης.



Σχήμα 25: Οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων βουτανόλης.



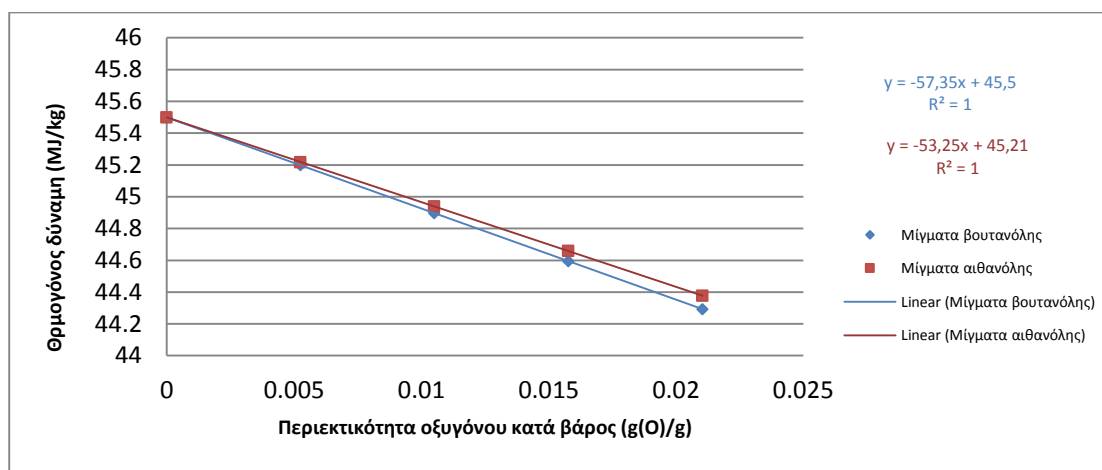
Σχήμα 26: Οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων αιθανόλης.

5.6 Θερμογόνος δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη των μιγμάτων υπολογίστηκε σύμφωνα με την κατώτερη θερμογόνος δύναμη του καυσίμου βάσης που είναι 45.5 MJ/kg, της βουτανόλης και της αιθανόλης που παρατίθενται στον πίνακα 12, καθώς και της συνδετικής αλκοόλης 2m2b που είναι 37,5 MJ/kg [120]. Η σχέση υπολογισμού περιλαμβάνει την κατά βάρος περιεκτικότητα κάθε συστατικού στο τελικό καύσιμο, σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο.

$$\Theta\Delta_{\text{μίγματος}} = \sum \kappa_i \beta_i \cdot \Theta\Delta_i \quad \text{όπου } i = \text{καύσιμο βάσης, βουτανόλη, αιθανόλη, 2m2b}$$

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη συναρτηθεί της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στο τελικό καύσιμο παρουσιάζεται στο σχήμα 27. Όπως είναι αναμενόμενο, η προσθήκη των οξυγονούχων ενώσεων με μικρότερη θερμογόνο δύναμη υποβαθμίζει την θερμική αξία του καυσίμου βάσης. Η θερμογόνος δύναμη αποτελεί μια πολύ σημαντική ιδιότητα καθώς επηρεάζει άμεσα την κατανάλωση του καυσίμου στον κινητήρα. Όπως αναφέρθηκε στον σχολιασμό των εκπομπών, η θερμογόνος δύναμη των μιγμάτων δεν μειώνεται σε τόσο μεγάλα επίπεδα, ώστε να παρατηρηθεί αύξηση της κατανάλωσης. Παρόλα αυτά, τα μίγματα της αιθανόλης εμφανίζουν ελάχιστα μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από τα αντίστοιχα μίγματα βουτανόλης. Το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει εξαιτίας της μικρότερης περιεκτικότητας σε οξυγονούχες ενώσεις στα μίγματα της αιθανόλης συγκριτικά με τα μίγματα της βουτανόλης, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται λιγότερο η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου βάσης, αλλά παράλληλα η βουτανόλη έχει καλύτερη θερμογόνο δύναμη από την αιθανόλη και γι' αυτό συνολικά οι παρατηρούμενες διαφορές είναι πολύ μικρές.

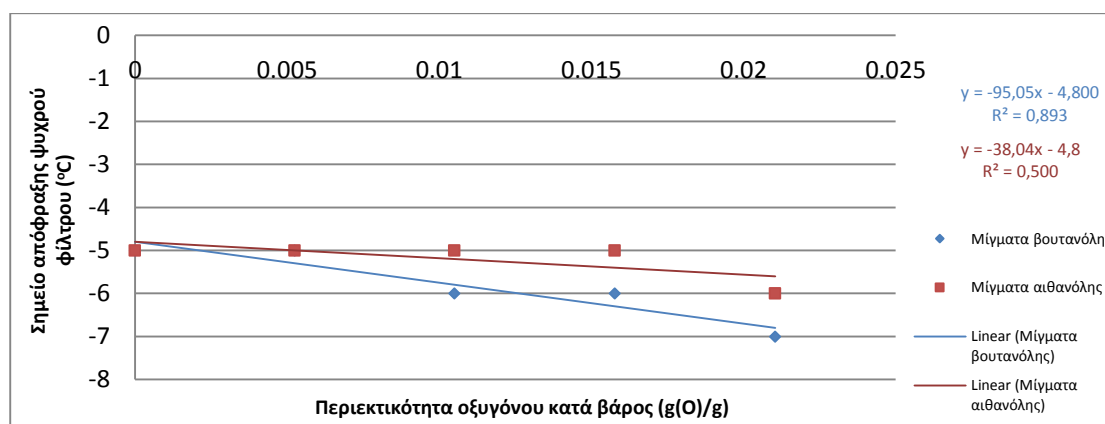


Σχήμα 27: Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη συναρτηθεί της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης.

5.7 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Τα σημεία απόφραξης ψυχρού φίλτρου προέκυψαν όλα εντός προδιαγραφών για το κλίμα της Ελλάδας. Στο σχήμα 28 παρουσιάζονται οι μεταβολές του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου συναρτηθεί της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στο τελικό καύσιμο, για τα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης. Όπως είναι εμφανές, η προσθήκη της βουτανόλης και της αιθανόλης στο καύσιμο βάσης βελτιώνει την συμπεριφορά του τελικού καυσίμου σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, και μάλιστα, όσο αυξάνεται η ποσότητα της οξυγονούχας ένωσης στο τελικό καύσιμο τόσο μειώνεται το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η βουτανόλη και η αιθανόλη έχουν χαμηλά σημεία πήξης που είναι στους $-89\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα [116]. Παρατηρείται πως τα μίγματα της βουτανόλης επιτυγχάνουν ελαφρώς χαμηλότερα σημεία απόφραξης ψυχρού φίλτρου συγκριτικά με τα μίγματα της αιθανόλης, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στον διαχωρισμό της αιθανόλης από το υπόλοιπο καύσιμο με την επιβολή έντονης ψύξης, όπως περιγράφεται στην συνέχεια της ανάλυσης. Ένας άλλος πιθανός παράγοντας είναι το υψηλό

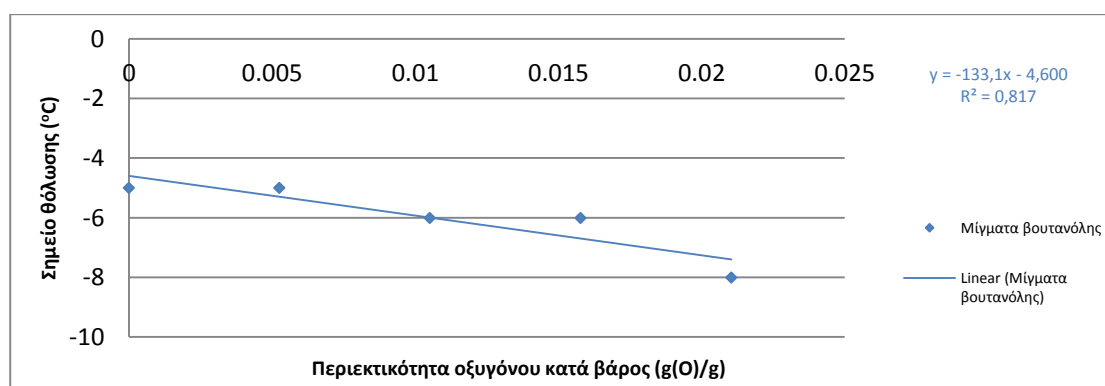
σημείο πήξης της συνδεδετικής αλκοόλης 2m2b στους -9 °C [119] που μπορεί να επηρεάζει την ικανότητα του μίγματος να διαπεράσει το φίλτρο της συσκευής μέτρησης σε κατάλληλο χρόνο.



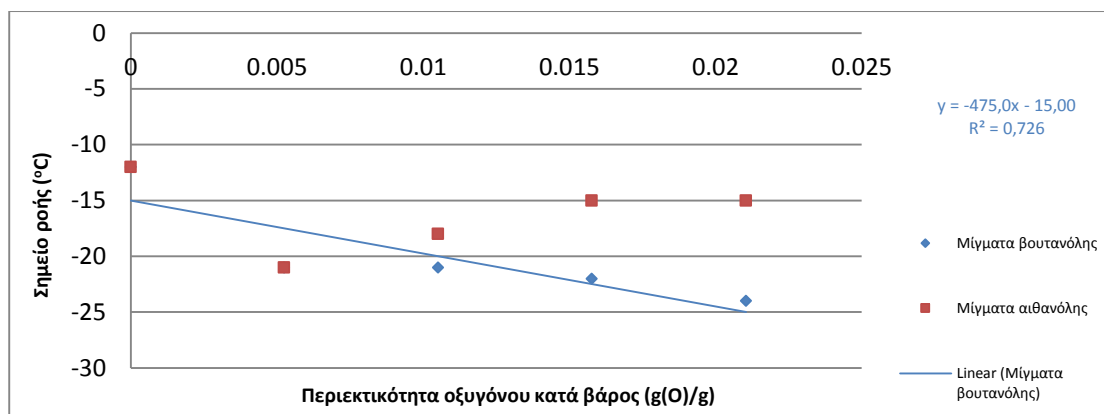
Σχήμα 28: Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου συναρτῆσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης.

5.8 Σημείο θόλωσης και σημείο ροής

Τα σημεία θόλωσης για τα μίγματα της βουτανόλης και τα σημεία ροής για όλα τα μίγματα παρουσιάζονται στα σχήματα 29 και 30 αντίστοιχα. Όπως τα σημεία απόφραξης ψυχρού φίλτρου στα μίγματα βουτανόλης, έτσι και τα σημεία θόλωσης και ροής προκύπτουν μικρότερα με την προσθήκη περισσότερης βουτανόλης στο τελικό καύσιμο. Τα μίγματα της αιθανόλης δεν παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά, παρόλο που σε κάθε περίπτωση μειώνουν το σημείο ροής του καυσίμου βάσης. Συγκεκριμένα, το σημείο ροής των μιγμάτων αιθανόλης εμφανίζει μια πτωτική τάση μέχρι το μίγμα eth1 και έπειτα μεταβαίνει σε μεγαλύτερες τιμές, πιθανόν εξαιτίας του πολύ υψηλού σημείου πήξης της συνδεδετικής αλκοόλης 2m2b. Όσο αυξάνεται η κατά βάρος περιεκτικότητα σε οξυγόνο, τόση παραπάνω ποσότητα συνδεδετικής αλκοόλης απαιτείται για να παρασκευαστεί ένα ομογενές μίγμα. Συνολικά λοιπόν, το μίγμα eth1 που δεν χρειάζεται συνδεδετική αλκοόλη για να ομογενοποιηθεί εμφανίζει αρκετά χαμηλότερο σημείο ροής από το καύσιμο βάσης, όμως η προσθήκη συνδεδετικής αλκοόλης για τα μίγματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα αιθανόλης οδηγεί τα σημεία ροής σε υψηλότερα επίπεδα, παραμένοντας όμως πάντοτε μικρότερα από το σημείο ροής του καυσίμου βάσης.

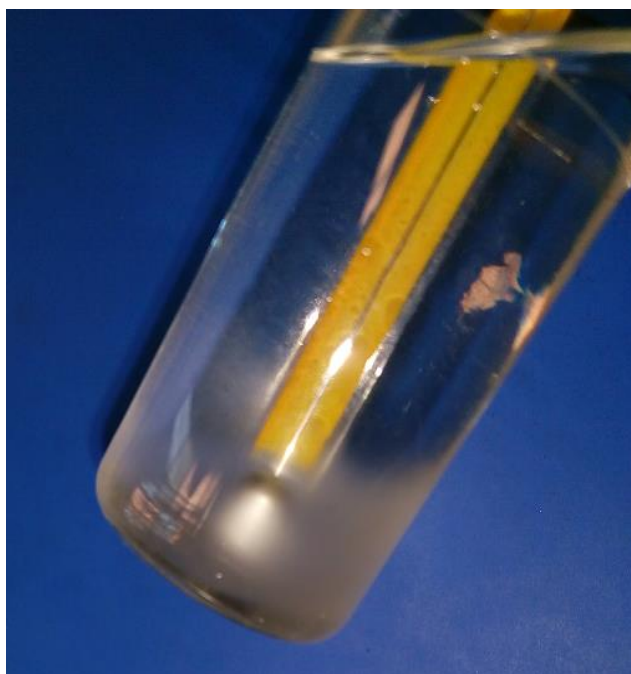


Σχήμα 29: Το σημείο θόλωσης συναρτῆσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης.



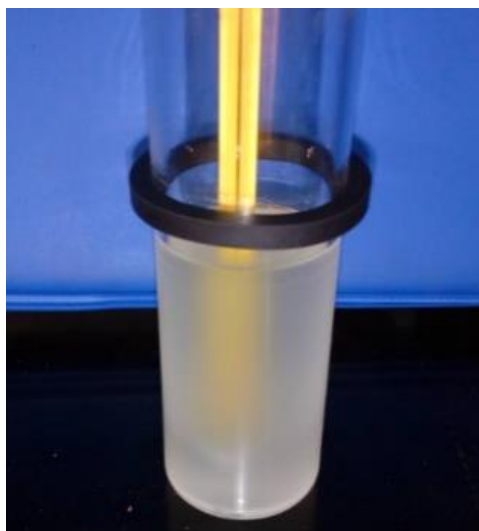
Σχήμα 30: Το σημείο ροής συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας οξυγόνου στα μίγματα βουτανόλης και αιθανόλης.

Όσον αφορά στα σημεία θόλωσης των μιγμάτων αιθανόλης, το μίγμα eth1 εμφάνισε σημείο θόλωσης στους $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, το μίγμα eth2 στους $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ τα σημεία θόλωσης των μιγμάτων eth3 και eth4 μετρήθηκαν από τρεις φορές το καθένα χωρίς όμως να είναι εφικτός ο προσδιορισμός τους. Σε όλες τις μετρήσεις που έγιναν για τα καύσιμα eth3 και eth4 παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός της αιθανόλης από το υπόλοιπο μίγμα με την επιβολή έντονης ψύξης (θερμοκρασία ψυγείου $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Αυτό οφείλεται στο ότι οι παραφίνες, έχοντας ελαφρώς χαμηλότερη πυκνότητα από την αιθανόλη, αρχίζουν να κρυσταλλώνονται με την επιβολή ψύξης και οδηγούνται στον πυθμένα του μίγματος συμπαρασύροντας τα πολικά μόρια της αιθανόλης. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται ένα έντονο θόλωμα στον πυθμένα του μίγματος που μετατοπίζεται όσο δίνεται κλίση στο γυάλινο σκεύους μέτρησης, όπως φαίνεται στην εικόνα 16.



Εικόνα 16: Το θόλωμα που παρατηρείται στον πυθμένα του μίγματος eth4 λόγω του διαχωρισμού της αιθανόλης.

Σημειώνεται πως η παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται μόλις 3 °C κάτω από την αρχική μέτρηση (από τους 21 °C που ήταν αρχικά, το θόλωμα αυτό εμφανίστηκε στους 18 °C). Αυτό οφείλεται στην έντονη ψύξη του μίγματος και όχι στην θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το ίδιο²⁴. Κατά την συνέχεια της μέτρησης, όσο η θερμοκρασία του μίγματος μειωνόταν το θόλωμα εξαπλωνόταν σε ολόκληρο το δείγμα (εικόνα 17), καθιστώντας έτσι αδύνατη την μέτρηση του σημείου θόλωσης.



Εικόνα 17: Η πλήρης θόλωση του καυσίμου eth4 αποτρέπει την μέτρηση του σημείου θόλωσής του.

Η μέτρηση διεκόπη και το μίγμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου, και όταν την έφτασε, το θόλωμα εξαφανίστηκε. Παρόλα αυτά το μίγμα εξακολουθούσε να είναι διαχωρισμένο καθώς με μικρή ανάδευση παρατηρούνταν διασκορπισμένες σταγόνες αιθανόλης, όπως φαίνεται με την βοήθεια του «αρνητικού» εφέ στην εικόνα 18.



Εικόνα 18: Η διαχωρισμένη αιθανόλη στο μίγμα eth4, ενώ έχει επιστρέψει σε θερμοκρασία δωματίου, εμφανίζεται ως σταγονίδια που στην εικόνα φαίνονται ως μαύρες κουκίδες.

²⁴Σε άλλη μέτρηση που είχε γίνει για το ίδιο καύσιμο (eth4) παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά μόλις 3 – 4 °C κάτω από την αρχική μέτρηση, η οποία ήταν στους 15 °C.

Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά προέκυψε και από το καύσιμο eth3, ενώ τα καύσιμα eth1 και eth2 δεν εμφάνισαν κανένα παρόμοιο πρόβλημα. Αυτό σημαίνει πως για χαμηλές περιεκτικότητες σε αιθανόλη (που έχουν τα καύσιμα eth1 και eth2) είτε δεν πραγματοποιείται διαχωρισμός του μίγματος, είτε η αιθανόλη που απομονώνεται δεν είναι αρκετή για να προκαλέσει την έντονη θόλωση του πυθμένα. Στην περίπτωση του καυσίμου eth3, όπως φαίνεται στην εικόνα 19, τα διαχωρισμένα σταγονίδια ήταν λιγότερα καθώς το καύσιμο έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε αιθανόλη.



Εικόνα 19: Η διαχωρισμένη αιθανόλη στο μίγμα eth3 που εμφανίζεται στην εικόνα ως μαύρες κουκίδες.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα και προτάσεις για έρευνα

Η προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων στο καύσιμο ντίζελ συμβάλλει καθοριστικά στην μείωση των εκπομπών ενός ντιζελοκινητήρα. Η επιλογή της βουτανόλης και της αιθανόλης ως οξυγονούχα πρόσθετα βασίστηκε στην μεγάλη κατά βάρος περιεκτικότητα των συγκεκριμένων αλκοολών σε οξυγόνο καθώς και στην υψηλή διαθεσιμότητά τους. Η παρούσα έρευνα εστίασε στην συγκριτική μελέτη των δύο αλκοολών, τόσο ως προς τις εκπομπές όσο και ως προς τις ιδιότητες των τελικών μιγμάτων. Τα καύσιμα που δοκιμάστηκαν εμφάνισαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς την ικανότητά τους να επεμβαίνουν στις εκπομπές των NO_x, CO και PM. Οι ποσότητες της βουτανόλης και της αιθανόλης που προστέθηκαν στο καύσιμο βάσης δεν ήταν ικανές να επηρεάσουν αισθητά την κατανάλωση στον κινητήρα, κάτι που φαίνεται και από τις μικρές διαφορές στις θερμογόνους δυνάμεις των τελικών καυσίμων. Τα οξείδια του αζώτου διατηρούνται σε σταθερά επίπεδα για το ίδιο φορτίο στον κινητήρα, ανεξάρτητα από το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε, γεγονός που οφείλεται στους σύνθετους μηχανισμούς σχηματισμού των NO_x στον θάλαμο καύσης. Το μονοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει μικρές διαφορές στα χαμηλά φορτία για όλα τα καύσιμα, όμως στα υψηλά φορτία τα μίγματα της αιθανόλης μειώνουν αποτελεσματικά τις εκπομπές CO συγκριτικά με τα μίγματα της βουτανόλης. Όσον αφορά στις εκπομπές σωματιδίων τα καύσιμα της αιθανόλης επιτυγχάνουν μεγαλύτερες μειώσεις σε όλα τα φορτία, συγκριτικά με τα αντίστοιχα καύσιμα βουτανόλης που έχουν την ίδια κατά βάρος περιεκτικότητα οξυγόνου. Από τις σταθμισμένες εκπομπές σωματιδίων είναι εμφανές πως η προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων σε μεγαλύτερες αναλογίες στο καύσιμο βάσης δεν συνεπάγεται μεγαλύτερη μείωση στις εκπομπές σωματιδίων, καθώς στα μίγματα της βουτανόλης την μεγαλύτερη μείωση εμφανίζει το καύσιμο με 5% κατ' όγκο περιεκτικότητα σε βουτανόλη, ενώ στα μίγματα της αιθανόλης την μεγαλύτερη μείωση εμφανίζει το καύσιμο με 5% κατ' όγκο περιεκτικότητα σε οξυγονούχες ενώσεις (αιθανόλη και 2m2b). Συνολικά λοιπόν αποδείχτηκε πως όχι μόνο η κατά βάρος περιεκτικότητα σε οξυγόνο επεμβαίνει καθοριστικά στις εκπομπές ενός ντιζελοκινητήρα, αλλά και το είδος της οξυγονούχας ένωσης που προστίθεται στο καύσιμο ντίζελ διαδραματίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο.

Η αιθανόλη παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς τις εκπομπές συγκριτικά με την βουτανόλη, όμως θα πρέπει να δοθεί βάση και στους τρόπους που επηρεάζει τις ιδιότητες του καυσίμου βάσης. Ενώ η πυκνότητα στους 15 °C και το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C του καυσίμου βάσης δεν επηρεάζονται αισθητά με την προσθήκη της βουτανόλης και της αιθανόλης στις αναλογίες που δοκιμάστηκαν, ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στο σημείο ανάφλεξης του τελικού καυσίμου. Ιδίως στην περίπτωση της αιθανόλης, τα τελικά μίγματα εμφάνισαν σημείο ανάφλεξης σε θερμοκρασία δωματίου λόγω του πολύ χαμηλού σημείου ανάφλεξης της αιθανόλης. Τα μίγματα της βουτανόλης εμφάνισαν καλύτερη συμπεριφορά, αλλά ακόμα και σε 2.5% κατ' όγκο περιεκτικότητα σε βουτανόλη το σημείο ανάφλεξης του τελικού καυσίμου προέκυψε εκτός προδιαγραφών. Όσον αφορά στις ψυχρές ιδιότητες, η προσθήκη των συγκεκριμένων αλκοολών στο καύσιμο ντίζελ βελτιώνει ελαφρώς την συμπεριφορά του τελικού μίγματος σε ψυχρές συνθήκες, με τα μίγματα της βουτανόλης να εμφανίζουν ένα μικρό πλεονέκτημα έναντι της αιθανόλης. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε πως με την επιβολή έντονης ψύξης τα

μίγματα της αιθανόλης εμφανίζουν διαχωρισμό φάσεων, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα ανομοιογενές μίγμα μετά τις δοκιμές που πραγματοποιούνται για τον προσδιορισμό των ψυχρών ιδιοτήτων, το οποίο μάλιστα παραμένει διαχωρισμένο ακόμα και όταν επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συμπερασματικά, η διαχείριση των μιγμάτων βουτανόλης και αιθανόλης είναι ιδιαίτερα δύσκολη και απαιτείται προσοχή κατά την αποθήκευσή τους. Τα μίγματα της αιθανόλης εμφανίζουν πολύ υψηλή επικινδυνότητα καθώς ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου μπορούν να αναφλεγούν με την επιβολή μιας πηγής ανάφλεξης. Κατά την διαχείριση των μιγμάτων αιθανόλης πρέπει να δίνεται προσοχή και στις συνθήκες του περιβάλλοντος καθώς σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να εμφανιστεί διαχωρισμός φάσεων, με αποτέλεσμα να προκύψουν προβλήματα στην εύρυθμη λειτουργία του κινητήρα.

Η διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας σχετικά με την προσθήκη βουτανόλης και αιθανόλης στο καύσιμο ντίζελ θα δώσει περισσότερες απαντήσεις ως προς την καταλληλότητα των συγκεκριμένων αλκοολών για χρήση ως οξυγονούχα πρόσθετα. Ορισμένες προτάσεις για μελλοντικές μελέτες είναι οι εξής:

- Η διεξαγωγή των πειραμάτων σε κινητήρα που φέρει συστήματα μετεπεξεργασίας των καυσαερίων θα δώσει ουσιαστικές απαντήσεις ως προς την συνολική δυνατότητα μείωσης των τελικών ρύπων που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα.
- Η προσθήκη της βουτανόλης και της αιθανόλης σε μεγαλύτερες αναλογίες, ώστε να μελετηθεί εάν μετά από κάποια αναλογία καυσίμου βάσης – αλκοόλης επικρατούν μηχανισμοί που αυξάνουν τις εκπομπές των ρύπων αντί να τις ελαχιστοποιούν.
- Η πραγματοποίηση περισσότερων δοκιμών ως προς την ακριβή ποσότητα συνδυαστικής αλκοόλης που απαιτείται για την σταθεροποίηση των μιγμάτων αιθανόλης για τις αναλογίες που δοκιμάστηκαν. Στο πλαίσιο αυτό, μπορούν να δοκιμαστούν και άλλες συνδυαστικές ενώσεις για να διαπιστωθεί εάν η 2-μέθυλο-2-βουτανόλη αποτελεί την καλύτερη επιλογή ως συνδιαλύτης.
- Η μελέτη της συμπεριφοράς που εμφανίζουν τα μίγματα της βουτανόλης ως προς τις εκπομπές CO στα χαμηλά και στα υψηλά φορτία.
- Η διασαφήνιση των μηχανισμών που επηρεάζουν τους εκπεμπόμενους ρύπους ανάλογα με την θερμοκρασία και την υγρασία του αέρα που εισέρχεται στον κινητήρα, καθώς και αν επηρεάζουν σημαντικά τον σχηματισμό των ρύπων στον θάλαμο καύσης.
- Ο έλεγχος των μη – μεταλλικών εξαρτημάτων στον κινητήρα για τυχούσες φθορές, καθώς ελλοχεύει ο κίνδυνος διόγκωσης και σκλήρυνσης των ελαστομερών εξαρτημάτων (όπως τα παρεμβύσματα και οι δακτύλιοι) με την επίδραση των οξυγονούχων ενώσεων.
- Η διερεύνηση της ψυχρής εκκίνησης ενός ντιζελοκινητήρα με την χρήση των μιγμάτων βουτανόλης και αιθανόλης, ώστε να διαπιστωθεί αν απαιτείται κάποιο βελτιωτικό πρόσθετο.

Βιβλιογραφία

- [1] Bacha, J., Freel, J., Gibbs, A., et al. (2007). Diesel Fuels Technical Review. *Chevron Global Marketing*, 1–116. Retrieved from www.chevron.com/products/prodserv/fuels/bulletin/diesel
- [2] Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ. και Καρώνης, Δ. Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών. Αθήνα : ΕΜΠ, 2014.
- [3] Machacon, H.T.C., S. Shiga, T. Karasawa and H. Nakamura, 2001. Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with coconut oil-diesel fuel blend. *Biomass Bioenergy*, 20: 63-69
- [4] Speight, J. 1949. 140 JAMA: The Journal of the American Medical Association *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*. <http://jama.jamanetwork.com/article.aspx?doi=10.1001/jama.1949.02900410073036>.
- [5] Lee, Robert, Hobbs, Christine H., and Pedley, Joanna F.: “Fuel Quality Impact on Heavy Duty Diesel Emissions: A Literature Review,” Document Number 982649, SAE Technical Papers.
- [6] Technology Transfer Network Clearinghouse for Inventories & Emissions Factors 1970 – 2002, “Average annual emissions, all criteria pollutants in MS Excel – July 2005. Posted August 2005,” U.S. EPA.
- [7] A.Neumann, T. Jebens, V. Wierzbicki, “A Method for Determining Oxidation Stability of Petrodiesel, Biodiesel, and Blended Fuels”, 2008.
- [8] G.Karavalakis, S.Stournas, D.Karonis, “Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends”, *Fuel*, 89, (2010), p 2483–2489.
- [9] Waynick, J.A., 2005. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products 2005. Subcontractor report. National Renewable Energy Laboratory, United States. SWRIs Project No.08e10721.
- [10] Graboski, M.S., McCormick, R.L., 1998. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* 24 (2), 125-164.
- [11] Neste Oil. 2014. “Hydrotreated Vegetable Oil (HVO)-Premium Renewable Biofuel for Diesel Engines.” <http://www.nesteoil.fi/binary.asp?path=35;52;11990;22214;22951;23473&field=FileAttachment>.
- [12] European Committee for Standardization. EN 590:2013. Automotive fuels-Diesel- Requirements and test methods.
- [13] Alan C. Lloyd & Thomas A. Cackette (2001) Diesel Engines: Environmental Impact and Control, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51:6, 809-847, DOI: 10.1080/10473289.2001.10464315
- [14] Englert N (2004) Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. *Toxicol Lett* 149:235–242
- [15] Michael RA, Kleinman MT (2000) Incidence and apparent health significance of brief airborne particle excursions. *Aerosol Sci Technol* 32:93–105

- [16] Grewe V, Dahlmann K, Matthes S, Steinbrecht W (2012) Attributing ozone to NO_x emissions: implications for climate mitigation measures. *Atmos Environ* 59:102–107
- [17] Diaz-Sanchez D (1997) The role of diesel exhaust particles and their associated polyaromatic hydrocarbons in the induction of allergic airway disease. *Allergy* 52:52–56
- [18] Krzyzanowski M, Kuna-Dibbert B, Schneider J (2005) Health effects of transport-related air pollution. WHO, Denmark
- [19] Raub JA (1999) Health effects of exposure to ambient carbon monoxide. *Chemosphere: global change. Science* 1:331–351
- [20] Kampa M, Castanas E (2008) Human health effects of air pollution. *Environ Pollut* 151:362–367
- [21] Walsh MP (2011) Mobile source related air pollution: effects on health and the environment. *Encyclopedia of Environ Health* 3:803–809
- [22] Strauss S, Wasil JR, Earnest GS (2004) Carbon monoxide emissions from marine outboard engines. *Society of Automotive Engineers*, 2004-32-0011
- [23] Raslavicius L, Bazaras Z. Variations in oxygenated blend composition to meet energy and combustion characteristics very similar to the diesel fuel. *Fuel Process Technol* 2010;91(9):1049–54.
- [24] Ileri E, Kocar G. Experimental investigation of the effect of fuel injection advance on engine performance and exhaust emission parameters using canola oil methyl ester in a turbocharged direct-injection diesel engine. *Energy Fuel* 2009;23:5191–8.
- [25] Glassman I., Yetter R.A., *Combustion*, 4th Edition, Elsevier Ltd., London, 2008.
- [26] Rakopoulos C.D., Giakoumis E.G., *Diesel Engine Transient Operation*, Springer, London, 2009.
- [27] Heywood J.B., *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw Hill, New York, 1988.
- [28] European Environment Agency, *Emissions of air pollutants from transport*, published 18 Dec 2015
- [29] Delphi Worldwide Emissions Standards, *Passenger cars and Light Duty*, 2016.
- [30] TNO report, *Euro 5 technologies and costs for light – duty vehicles*, 2005.
- [31] Miłosław Kozak (2016). *The Study on the Influence of Diesel Fuel Oxygenates on Exhaust Emissions, Alternative Fuels, Technical and Environmental Conditions*, Prof. Krzysztof Biernat (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/62005.
- [32] Arregle J., Bermúdez V., Serrano J.R., Fuentes E., „Procedure for Engine Transient Cycle Emissions Testing in Real Time“, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 30, pp. 485-496, 2006.
- [33] Ρακόπουλος Κ.Δ, *Εργαστηριακές Δοκιμές και Μετρήσεις Εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ*, Εκδ. Γρ. Φούντα, Αθήνα, 1994.
- [34] Braun, A., Shah, N., Huggins, F.E., Kelly, K.E., Sarofim, A., Jacobsen, C., Wirick, S., Francis, H., Ilavsky, J., Thomas, G.E., Huffman, G.P., 2005. X-ray scattering and spectroscopy studies of diesel soot from oxygenated fuel under various engine load conditions.
- [35] Monaghan, M.L. *Particulates and the Diesel—The Scale of the Problem*; IMechE 1998, S491/001, vii-xv.

- [36] Hess, H.S., Szybist, J., Boehman, A.L., Tijm, P.J.A. and Waller, F.J. (2000). The Use of CETANERTM for the Reduction of Particulate Matter Emissions in a Turbocharged Direct Injection Medium-Duty Diesel Engine. Seventeenth Annual.
- [37] Stoner M., Litzinger T.: Effects of Structure and Boiling Point of Oxygenated Blending Compounds in Reducing Diesel Emissions. SAE Paper 1999-01-1475.
- [38] Buchholz, B.A., et al, "Tracing Fuel Component Carbon in the Emissions from Diesel Engines", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B223-224 (2004), pp. 837-841.
- [39] Choi, C.Y., Reitz, R.D., "An Experimental Study on the Effects of Oxygenated Fuel Blends and Multiple Injection Strategies on DI Diesel Engine Emissions", Fuel, 78 (1999), pp. 1303-1317.
- [40] He, B-Q, Shuai, S-J, Wang, J-X, He, H., "The Effect of Ethanol Blended Diesel Fuels on Emissions from a Diesel Engine", Atmospheric Environment, 37 (2003) pp. 4965-4971.
- [41] Boot, M., Frijters, P., Klein-Douwel, R. and Baert, R. (2007) Oxygenated fuel composition impact on heavy-duty diesel engine emissions. Society of Automotive Engineers. Technical Paper 2007-01-2018.
- [42] Di Serio, M., Casale, L., Tesser, R. and Santacesaria, E. (2010) New process for the production of glycerol tert-butyl ethers. Energy fuels 2010, 24, 4668-4672.
- [43] García, E., Laca, M., Pérez, E., Garrido, A. and Peinado, J. (2008) New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. Energy & Fuels 2008, 22, 4174-4280.
- [44] Yeh L., Rickeard D., Duff J., Bateman J., Schlosberg R., Caers R.: Oxygenates: An Evaluation of their Effects on Diesel Emissions. SAE Paper 2001-01-2019.
- [45] X. Shi, Y. Yu, H. He, S. Shuai, J. Wang, R. Li, Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine, Fuel 84 (12-13) (2005): 1543-1549. doi: 10.1016/j.fuel.2005.03.001
- [46] J.E. Schaus, P. McPartlin, R.L. Cole, R.B. Poola, R. Sekar, Effect of ethanol fuel additive on diesel emissions. Report by Argonne National Laboratory for Illinois Department of Commerce and Community Affairs and US Department of Energy. (2000).
- [47] Natarajan M. et al.: Oxygenates for Advanced Petroleum-Based Diesel Fuels: Part 1. Screening and Selection Methodology for the Oxygenates. SAE Paper 2001-01-3631.
- [48] Campos-Fernández J, Arnal JM, Gomez J, Lacalle N, Dorado MP. A comparison of performance of higher alcohols/diesel fuel blends in a diesel engine. Appl Energy 2012;95:267–75.
- [49] Campos-Fernandez J, Arnal JM, Gomez J, Lacalle N, Dorado MP. Performance tests of a diesel engine fueled with pentanol/diesel blends. Fuel 2013;107:866–72.
- [50] Li L, Wang J, Wang Z, Xiao J. Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/pentanol fuel blends. Fuel 2015;156: 211–8.
- [51] Rajesh kumar B, Saravanan S. Effect of exhaust gas recirculation (EGR) on performance and emissions of a constant speed DI diesel engine fueled with pentanol/diesel blends. Fuel 2015;160:217–26.

- [52] Murphy M.: Oxygenate Compatibility with Diesel Fuels. SAE Paper 2002-01-2848.
- [53] McCormic, R. and Parish, R. (2001) Technical barriers to the use of ethanol in diesel fuel. National Renewable Energy Laboratory. Colorado 2001. (Report NREL/MP 540-32674).
- [54] Larsen, U., Johansen, T. and Schramm, J. (2009) Ethanol as a fuel for road transportation. IEA Advanced Motor Fuels Agreement.
- [55] Pecci, G., GiClerici, M., Giavazzi, F., Ancillotti, F., Marchionna, M. and Patrini, R. (1991). Oxygenated diesel fuels. Proceedings of the Ninth International Symposium on Alcohol Fuels (ISAF), Firenze, 1991. p. 321-6 & 327-335.
- [56] Lin, C. Y. and Huang, J. C. (2003). An oxygenating additive for improving the performance and emission characteristics of marine diesel engines. Ocean Engineering. Volume 30, Issue 13 , September 2003, Pages 1699-1715.
- [57] Mueller C.J., Martin G.C.: Effects of Oxygenated Compounds on Combustion and Soot Evolution in a DI Diesel Engine: Broadband Natural Luminosity Imaging. SAE Paper 2002-01-1631.
- [58] Hallgren B., Heywood J.: Effects of Oxygenated Fuels on DI Diesel Combustion and Emissions. SAE Paper 2001-01-0648.
- [59] Nabi M., Minami M., Ogawa H., Miyamoto N.: Ultra Low Emission and High Performance Diesel Combustion with Highly Oxygenated Fuel. SAE Paper 2000-01-0231.
- [60] Akasaka Y., Sakurai Y.: Effects of Oxygenated Fuel and Cetane Improver on Exhaust Emission from Heavy-Duty DI Diesel Engines. SAE Paper 942023, 1994.
- [61] Miyamoto N., Ogawa H., Nurun N., Obata K., Arima T.: Smokeless, Low NO_x, High Thermal Efficiency, and Low Noise Diesel Combustion with Oxygenated Agents as Main Fuel. SAE Paper 980506, 1998.
- [62] Tree D., Svensson K.: Soot Processes in Compression Ignition Engines. Progress in Energy and Combustion Science vol. 33 (2007).
- [63] Nabi, N and Hustad, J. (2010) Effect of fuel oxygen on engine performance and exhaust emissions including ultrafine particle fueling with diesel-oxygenate blends. Society of Automotive Engineers. Technical Paper 2010-01-2130.
- [64] Janssen, A., Muether, M., Pischinger, S., Kolbeck, A. and Lamping, M. (2009) Tailor-made fuels: the potential of oxygen content in fuels for advanced combustion systems. Society of Automotive Engineers. Technical Paper 2009-01-2765.
- [65] Boot, M., Frijters, P., Luijten, C., Somers, B., Baert, R., Donkerbroek, A., Klein-Douwel, R. and Dam, N. (2009) Cyclic Oxygenates: A new class of second-generation biofuels for diesel engines. Energy & Fuels 2009, 23, 1808-1817.
- [66] Delfort, B., Durand, I., Jaecker-Voirol, A., Lacôme, T., Paillé, F. & Montagne, X. (2002) Oxygenated compounds and diesel engine pollutant emissions performances of new generation products. Society of Automotive Engineers, Warrendale. SAE Technical Paper 2002-01-2852.
- [67] Bertoli, C., Del Giacomo, N. and Beatrice, C. (1997) Diesel Combustion Improvements by the Use of Oxygenated Synthetic Fuels. Society of Automotive Engineers. Technical Paper 972972. Biofine Inc. information.

- [68] Y. Di, C. Cheung, Z. Huang, Experimental investigation of particulate emissions from a diesel engine fueled with ultralow-sulfur diesel fuel blended with Diglyme, *Atmospheric Environment* 44 (1) (2010): 55-63. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.09.039
- [69] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, Effect of the addition of diglyme in diesel fuel on combustion and emissions in a compression-ignition engine. *Energy & Fuels* 21 (5) (2007): 2573-2583. doi: 10.1021/ef070140v
- [70] P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, R. Malhotra, S.R. Kirby, A.L. Boehman, Structural group analysis for Soot reduction tendency of oxygenated fuels. *Combustion and Flame* 154 (2008): 191-205. doi: 10.1016/j.combustflame.2008.03.017
- [71] Y. Di, C. Cheung, Z. Huang, Comparison of the effect of biodiesel-diesel and ethanol-diesel on the particulate emissions of a direct injection diesel engine, *Aerosol Science and Technology* 43 (5) (2009): 455-465. doi: 10.1080/02786820902718078
- [72] de Freitas LD, Kaneko S. Ethanol demand under the flex-fuel technology regime in Brazil. *Energy Economics* 2011;33:1146–54.
- [73] Ajav EA, Akingbehin OA. A study of some fuel properties of local ethanol blended with diesel fuel. Ibadan, Nigeria: Department of agricultural engineering, Faculty of Technology, University of Ibadan; 2002.
- [74] Gerdes KR, Suppes GJ. Miscibility of ethanol in diesel fuels. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2001;40:949–56.
- [75] de Menezes EW, da Silva R, Cataluna R, Ortega RJC. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. *Fuel* 2006;85:815–22.
- [76] Kitamura T, Ito T, Senda J, Fujiimoto H. Extraction of the suppression effects of oxygenated fuels on soot formation using a detailed chemical kinetic model. *JSAE Review* 2001;22:139–45.
- [77] Verma G, Nigam P, Singh D, Chaudhary K. Bioconversion of starch to ethanol in a single-step process by co-culture of amylolytic yeasts and *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology* 2000;72:261–6.
- [78] Ajav EA, Singh B, Bhattacharya TK. Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol diesel blends as fuel. *Biomass and Bioenergy* 1999;17:357–65.
- [79] Hansen AC, Zhang Q, Lyne PWL. Ethanol-diesel fuel blends - a review. *Bioresource Technology* 2005;96:277–85.
- [80] Jean-Louis Salager. *Surfactants: Types and Uses*. Laboratory of Formulation, Interfaces Rheology and Processes, Universidad de los Andes.
- [81] Liotta FJ, Montalvio DM. The effect of oxygenated fuels on emissions from a modern heavy-duty diesel engine. SAE technical paper no. 932734; 1993.
- [82] Arapatsakos C. Application of diesel–ethanol mixtures in tractor engine. *International Journal of Energy and Environment* 2009;3(2):77–84.
- [83] Rakopoulos DC, Rakopoulos CD, Giakoumis EG, Papagiannaki RG, Kyritsis DC. Influence of properties of various common bio-fuels on the combustion and emission characteristics of high-speed

DI (direct injection) diesel engine: vegetable oil, bio-diesel, ethanol, n-butanol, diethyl ether. *Energy* 2014;73:354–66.

[84] Atmanli A, Ileri E, Yuksel B, Yilmaz N. Extensive analyses of diesel–vegetable oil–n-butanol ternary blends in a diesel engine. *Appl Energy* 2015;145:155–62.

[85] Rakopoulos D.C., Rakopoulos C.D., Hountalas D.T., Kakaras E.C., Giakoumis E.G., Papagiannakis R.G., “Investigation of the Performance and Emissions of Bus Engine Operating on Butanol/Diesel Fuel Blends”, *Fuel*, Vol. 89, pp. 2781-2790, 2010.

[86] Karabektas M., Hosoz M., „Performance and Emission Characteristics of a Diesel Engine Using Isobutanol-Diesel Fuel Blends“, *Renewable Energy*, Vol. 34, pp. 1554-1559, 2009.

[87] Harvey BG, Meylemans HA. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2011;86:2–9.

[88] Ramey D. Butanol advances in biofuels. *The light party*; 2000.

[89] Wu M, Wang M, Liu J, Huo H. Life-cycle assessment of corn-based butanol as a potential transportation fuel. *Argonne National Laboratory 2007ANL/ESD/07e10*.

[90] Qureshi N, Saha BC, Dien B, Hector RE, Cotta MA. Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: part I - use of barley straw hydrolysate. *Biomass and Bioenergy* 2010;34(4):559–65.

[91] Lin YL, Blaschek HP. Butanol production by a butanol tolerant strain of *Clostridium acetobutylicum* in extruded corn broth. *Applied and Environmental Microbiology* 1983;45:966–73.

[92] Ramey D, Yang ST. Production of butyric acid and butanol from biomass—Final report. *US Department of Energy, Morgantown, WV 2004*.

[93] Eseji T, Qureshi N, Blaschek HP. Production of acetone–butanol–ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and *Clostridium beijerinckii*. *Process Biochemistry* 2007;42:34–9.

[94] Α. Θ. Παπαϊωάννου. Θερμοδυναμική τόμος II: Συστήματα παραγωγής ισχύος, θέρμανσης και ψύξης. 2010.

[95] Bauner D, Laestadius S, Iida N (2009): Evolving technological systems for diesel engine emission control: balancing GHG and local emissions. *Clean Technol Environ Policy* 11:339–365

[96] Bugarski, Aleksandar D, Samuel J Janisko, and Emanuele G Cauda. 2012. *Controlling Exposure to in Underground Mines Controlling Exposure to in Underground Mines*.

[97] Anton Paar, “Leaflet SVM 3000 Stabinger Viscometer” [Brochure].

[98] Furtado, A., E. Batista, I. Spohr, and E. Filipe. 2009. “Measurement of Density Using Oscillation-Type Density Meters. Calibration, Traceability and Uncertainties.” *Instituto Portugues da Qualidade* (June): 3. <http://www.ipq.pt/backfiles/mesuremassevolumique.pdf>.

[99] ASTM D6371: “Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels”.

[100] Instrumentation Scientifique de Laboratoire (ISL), “FPP 5G & FPP 5Gs User manual” [Brochure].

[101] ASTM D86: “Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products”.

- [102] General Electric Company, "Fuel ignition testing for derived cetane number of diesel fuels" [Brochure].
- [103] ASTM D7170 – 14: "Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method".
- [104] ASTM D93: "Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester".
- [105] Lister Petter, "ALPHA Series LPW Engines: LPW2, LPW3, LPW4, LPWT4" [Brochure].
- [106] KERN & Sohn, G. (2006). Operating Instructions Electronic Precision and Platform Balances, 1–39.
- [107] KANE, "KANE9206 Quintox Flue Gas Analyser" [Brochure].
- [108] Mettler Toledo, "Mettler Toledo AB204-S" [Brochure].
- [109] "Diesel Engine Emission Measurement Procedure", SAE Recommended Practice J1003 JUN90, SAE Handbook, Vol.3, 1992, pp. 25.32 – 25.36
- [110] Rakopoulos DC et al. Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine. *Energy Convers Manage* 2010;51(10):1989–97
- [111] Siwale, Lennox et al. 2013. "Combustion and Emission Characteristics of N-Butanol/diesel Fuel Blend in a Turbo-Charged Compression Ignition Engine." *Fuel* 107: 409–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.083>.
- [112] Karavalakis G., Tzirakis E., Zannikos F., Stournas S., Bakeas E., Arapaki N., Spanos A., „Diesel/Soy Methyl Ester Blends Emissions Profile from a Passenger Vehicle Operated on the European and the Athens Driving Cycles", SAE Paper No. 2007-01-4043, 2007.
- [113] Armas O., Hernández J.J., Cárdenas M.D., „Reduction of Diesel Smoke Opacity from Vegetable Oil Methyl Esters during Transient Operation", *Fuel*, Vol. 85, pp. 2427-2438, 2006.
- [114] Luján J.M., Bemúdez V., Tormos B., Pla B., „Comparative Analysis of a DI Diesel Engine Fuelled with Biodiesel Blends during the European MVEG-A Cycle: Performance and Emissions (II)", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 33, pp. 948-956, 2009.
- [115] Iannuzzi, Stefano Emanuele, Christophe Barro, Konstantinos Boulouchos, and Jakob Burger. 2016. "Combustion Behavior and Soot Formation/oxidation of Oxygenated Fuels in a Cylindrical Constant Volume Chamber." *Fuel* 167: 49–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.060>.
- [116] Schobert, Harold. 2013. Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*.
- [117] National Fire Protection Association; Fire Protection Guide to Hazardous Materials. 14TH Edition, Quincy, MA 2010, p. 325-23
- [118] Haynes, W.M. (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 94th Edition. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2013-2014
- [119] Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 86TH Edition 2005-2006. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2005

[120] Riddick, J.A., W.B. Bunger, Sakano T.K. Techniques of Chemistry 4th ed., Volume II. Organic Solvents. New York, NY: John Wiley and Sons., 1985., p. 213

[121] ASTM D2500: "Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products".

[122] ASTM D97: "Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products".