ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ DIESEL - ΒΟΥΤΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΚΙΝΗΤΗΡΑ DIESEL

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΛΑΣΙΟΣ ΚΑΡΑΘΑΝΑΣΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΑΡΩΝΗΣ, ΑΝΑΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, 2018

Ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα Ηρακλή Ζάχο-Σιάγκο για την πραγματική του βοήθεια, και το ενδιαφέρον που έδειξε κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Περιεχόμενα

Περίληψη 5
Εισαγωγή 7
1. Καύσιμο Diesel 8
1.1 Ιστορία του καυσίμου 8
1.2 Πλεονεκτήματα Diesel 8
1.3 Επεξεργασία Αργού Πετρελαίου 9
1.4 Προδιαγραφές Καυσίμου Diesel 12
2.Επίδραση οξυγονούχων ενώσεων 17
2.1 Βουτανόλη 18
3. Hydrogenated Vegetable Oil (HVO) 20
3.1 Εισαγωγή στο HVO 20
3.2 Παραγωγή HVO 20
3.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες 22
4.Ethyl-Hexyl Nitrate (EHN) 26
5. Κινητήρας Diesel 26
5.1 Αρχή λειτουργίας κινητήρα Diesel 26
5.2 Εκπομπές Κινητήρα Diesel 29
5.3 Πρότυπα εκπομπών ρύπων κινητήρων Diesel 36
6.Πειραματική Διαδικασία 38
6.1Εισαγωγή 38
6.2 Μελέτη επίδρασης προσθέτων στον αριθμό κετανίου 38
6.3 Μελέτη επίδρασης HUCO σε μείγματα 10% και 20% βουτανόλης 41
6.3 Μελέτη επίδρασης EHN σε μείγματα 10% και 20% βουτανόλης 44
6.4 Στρατηγική ανάμιξης και παρασκευής δειγμάτων για μέτρηση στον κινητήρα 46
7.Μέτρηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων μιγμάτων 49
7.1Πυκνότητα και Ιξώδες 49
7.2Καμπύλη Απόσταξης 52
7.3Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου 55
8.Πειραματική διάταξη 57
8.1 Κινητήρας 57

8.2 Αναλυτής Καυσαερίων.....58
8.3 Μέτρηση Σωματιδίων.....59
9.Αποτελέσματα μετρήσεων στον κινητήρα.....62
9.1Ειδική Κατανάλωση Καυσίμου (BSFC).....62
9.2 Εκπομπές NOx.....66
9.3 Εκπομπές CO_2.....72
9.4 Εκπομπές CO.....73
9.5 Εκπομπές σωματιδίων.....76
9.6 Σύγκριση μείωσης εκπομπών NOx και PM για όλους τους τύπους καυσίμων.....79
10. Συμπεράσματα.....80
10.1.Γενικά Συμπεράσματα.....80
10.2 Συμπεράσματα σχετικά με την συσχέτιση αριθμού κετανίου και ποσότητας προσθέτου.....81
10.3 Συμπεράσματα σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες.....81
10.4Συμπεράσματα σχετικά με την απόδοση του κινητήρα.....82
11.Προτάσεις για περεταίρω έρευνα.....84
Βιβλιογραφία.....85

Περίληψη

Η 1-βουτανόλη παρουσιάζει μεγάλες προοπτικές σαν οξυγονούχο καύσιμο, ιδιαίτερα εάν προέρχεται από ανανεώσιμο τρόπο παραγωγής (δηλαδή βιο-βουτανόλη). Η χρήση του σε κινητήρες ντίζελ είναι ευρέως μελετημένη, όπως και τα πλεονεκτήματα που προσφέρει στις εκπομπές. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει σημαντική μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αυξάνοντας όμως τις εκπομπές NOx. Όμως, λόγω του πολύ χαμηλού αριθμού κετανίου της, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε μικρές ποσότητες χωρίς να ρίξει δραστικά τον αριθμό κετανίου του μίγματος. Στην παρούσα διπλωματική, θα μελετηθεί η επίδραση μιγμάτων βουτανόλης και ντίζελ πολύ χαμηλού θείου (ULSD), με την χρήση προσθέτων και συμπληρωματικών καυσίμων για την εξισορρόπηση της πτώσης του αριθμού κετανίου. Συγκεκριμένα, θα ερευνηθεί εάν υπάρχει όφελος από την χρήση αυτών των προσθέτων συγκριτικά με την χρήση καθαρής βουτανόλης. Μελετήθηκαν συγκεντρώσεις 10% και 20% βουτανόλης στο τελικό μίγμα, με την προσθήκη EHN (2-ethylhexyl nitrate), ενός κλασσικού βελτιωτικού αριθμού κετανίου, και με την προσθήκη ενός παραφινικού βιοντίζελ, το HUCO (hydrotreated used cooking oil). Σε πρώτη φάση αποφασίσθηκε ότι ως κοινό κριτήριο σύγκρισης ανάμεσα στα μείγματα, θα κρατηθεί ο αριθμός κετανίου σταθερός και ίσος με το καύσιμο βάσης. Συνεπώς αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση που είχε η προσθήκη HUCO ή EHN στον αριθμό κετανίου του κάθε δείγματος (για βουτανόλη 10% και 20%) και σχηματίστηκαν οι καμπύλες απόκρισης του αριθμού κετανίου για το κάθε «πρόσθετο». Αυτές οι καμπύλες λειτούργησαν ως οδηγός για την παρασκευή μιγμάτων ιδίου αριθμού κετανίου με το καύσιμο βάσης .Για τα μίγματα που προέκυψαν, 2 για κάθε ποσοστό βουτανόλης, και ένα με σκέτη βουτανόλη 10%, μετρήθηκε ξανά ο αριθμός κετανίου για να επιβεβαιωθεί η ακρίβεια της καμπύλης και στην συνέχεια μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Συγκριμένα, μετρήθηκε το ιξώδες, η πυκνότητα, το σημείο ψυχρής απόφραξης και σχηματίστηκε η καμπύλη απόσταξης. Αφού επιβεβαιώθηκε ότι τα δείγματα είναι κατάλληλα για χρήση σε κινητήρα ντίζελ, ξεκίνησε η τροφοδοσία τους σε πειραματικό κινητήρα ντίζελ, με σκοπό την μέτρηση των εκπομπών αλλά και της κατανάλωσης του καθενός από τον κινητήρα. Συγκεκριμένα, ο κινητήρας δούλεψε το κάθε καύσιμο σε 3 διαφορετικά φορτία, για να εντοπιστούν στατιστικά σημαντικές διαφορές εάν υπάρχουν. Η μέτρηση των σωματιδίων έγινε με αυτοσχέδια πειραματική διάταξη του εργαστηρίου τεχνολογίας καυσίμων και λιπαντικών. Η μέτρηση των εκπομπών έγινε με βιομηχανικό αναλυτή καυσαερίων. Τα καύσιμα παρασκευάστηκαν πριν από κάθε δοκιμή ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητά τους και να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια βουτανόλης λόγω εξάτμισης. Τα αποτελέσματα από τα διαφορετικά καύσιμα καταγράφηκαν και συγκρίθηκαν με το καύσιμο βάσης και το καύσιμο

που περιείχε μόνο βουτανόλη 10%. Από τα αποτελέσματα φάνηκε όπως προβλεπόταν ότι η βουτανόλη μειώνει σημαντικά τις εκπομπές σωματιδίων, αλλά στα δείγματα με HUCO παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε αύξηση των NOx όπως αναμενόταν, λόγω της μεγαλύτερης θερμοκρασίας καύσης που προσφέρει η βουτανόλη. Αντιθέτως φάνηκε ότι το HUCO όχι απλά απορρόφησε την αύξηση, αλλά συντέλεσε και στην επιπλέον μείωση των NOx. Συνεπώς το HUCO φαίνεται να έχει θετικά αποτελέσματα στην χρήση του με βουτανόλη, και αυξάνει το «πράσινο» περιεχόμενο του τελικού καυσίμου λόγω του τρόπου παρασκευής του.

Εισαγωγή

Το πετρέλαιο είναι γνωστό από αρχαιοτάτων ετών. Πριν την ανακάλυψη των οφελών της απόσταξής του, χρησιμοποιούταν με την ακατέργαστη μορφή του. Υπάρχουν δείγματα χρήσης του από την Βαβυλώνα, για την κατασκευή των περίφημων τειχών της, έως και την Κίνα, ως καύσιμο για την παραγωγή αλατιού από θαλασσινό νερό (1). Η απόσταξή του, ξεκίνησε σε βασικό επίπεδο τον 10^{ο} αιώνα στην Περσία, όπου παραγόταν στους λεγόμενους άμβυκες. Το μόνο εκμεταλλεύσιμο κλάσμα ήταν κάτι κοντά στην σημερινή κηροζίνη, που χρησιμοποιούταν για λάμπες κηροζίνης. (2) Στην Ευρώπη, η γνώση της απόσταξης ήρθε μέσω της Ισλαμικής Ισπανίας, γύρω στον 12^{ο} αιώνα. (3). Στην Αμερική, πρώτες καταγραφές της ύπαρξης πετρελαίου γίνονται τον 16^{ο} αιώνα, από Άγγλους αποικιοκράτες, ενώ ο πρώτος χάρτης με τις γνωστές πηγές της Pennsylvania εκδίδεται το 1753 από τον Φινλανδό Peter Kalm. (3) Το πρώτο καταγεγραμμένο διυλιστήριο ξεκίνησε την λειτουργία του στην Ρωσία το 1745, και παρήγαγε ένα κλάσμα ανάλογο της κηροζίνης, για κατανάλωση σε λάμπες σε μοναστήρια και εκκλησίες.

Η σύγχρονη ιστορία του πετρελαίου το 1846 όταν διατρήθηκε η πρώτη πετρελαιοπηγή βορειοδυτικά του Baku. Το 1861 στην ίδια τοποθεσία, άνοιξε το πρώτο σύγχρονο διυλιστήριο του κόσμου. Εκείνη την περίοδο το Baku παρήγαγε το 90% της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου. Η πρώτη όμως πραγματικά εμπορική πετρελαιοπηγή βάθους 21 μέτρων θεωρείται ότι διατρήθηκε από τον Edwin Drake το 1859 στο Titusville της Πενσυλβάνια με ημερήσια παραγωγή 15 βαρελιών. (4) Το ξεχωριστό της χαρακτηριστικό ήταν ότι δεν σκάφτηκε όπως όλες οι προηγούμενες εκείνης της εποχής, αλλά ανοίχτηκε με τρυπάνι. Γρήγορα η βιομηχανία πετρελαίου αναπτύχθηκε στην Αμερική λόγω της αυξημένης ζήτησης σε κηροζίνη αλλά και της εφεύρεσης της μηχανής εσωτερικής καύσης, οδηγόντας στο λεγόμενοι oil boom στο Οχάιο, Οκλαχόμα και Καλιφόρνια.

Μέχρι το 1910, σημαντικής έκτασης κοιτάσματα πετρελαίου είχαν ανακαλυφθεί στις Ολλανδικές Ανατολικές Ινδίες, την Περσία, την Βενεζουέλα και το Μεξικό, όπου ξεκίνησε άμεσα η εκμετάλλευσή τους σε εμπορικό επίπεδο. Μετά το τέλος του 1^{ου} παγκοσμίου πολέμου, το πετρέλαιο απέκτησε στρατηγική σημασία, κυρίως λόγω της αλλαγής από ατμοκίνητα πλοία σε πλοία με μηχανές εσωτερικής καύσης, αλλά και λόγω της εισαγωγής νέων μηχανολογικών επιτευγμάτων, όπως αεροπλάνα και τεθωρακισμένα οχήματα. (5) Αυτή τη στρατηγική σημασία εκμεταλλευτήκαν οι σύμμαχοι κατά τον 2^{ο} παγκόσμιο πόλεμο, βομβαρδίζοντας εκτενώς όλα τα διυλιστήρια που παρείχαν πετρέλαιο, λάδια και λιπαντικά στις δυνάμεις της Ναζιστικής Γερμανίας (6).

Το πετρέλαιο αντικατέστησε πλήρως το κάρβουνο σε βιομηχανική κλίμακα στα μέσα της δεκαετίας του 1950. Σήμερα, περίπου το 90% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών μετακίνησης καλύπτεται από τα παράγωγα του πετρελαίου. Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί

είναι η Σαουδική Αραβία, η Ρωσία και οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, ενώ τα μεγαλύτερα γνωστά αποθέματα βρίσκονται στην Μέση Ανατολή και κυρίως στην Αραβική χερσόνησο.

Μέρος 1

1. Καύσιμο Diesel

1.1 Ιστορία του καυσίμου

Το καύσιμο Diesel οφείλει το όνομά του στον Γερμανό εφευρέτη Rudolf Diesel. Ο Diesel, το 1892 πρότεινε ένα νέο τύπο μηχανής εσωτερικής καύσης, που θα δούλευε με συμπίεση πολύ μεγαλύτερη της απαραίτητης για την απλή ανάφλεξη με συμπίεση. Αρχικά πειραματιζόταν με καύσιμο κονιοποιημένο άνθρακα, αλλά μέσα από πειράματα, παρατήρησε ότι το υγρό πετρέλαιο είχε πολύ μεγαλύτερες προοπτικές. 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, Diesel. (7)

Ο κινητήρας που ανακάλυψε ο Diesel άρχισε να χρησιμοποιείται στην παραγωγή μέσων μεταφοράς, ενώ παράλληλα αξιοποιήθηκαν τα ελαφριά κλάσματα του πετρελαίου για εμπορικές και βιομηχανικές χρήσεις. Οι πρώτοι εμπορικοί κινητήρες Dieseleίχαν μεγάλο μέγεθος, λειτουργούσαν σε χαμηλές ταχύτητες και βρήκαν εφαρμογή σε πλοία, τρένα και βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Από την δεκαετία του 1930, οι κινητήρες Diesel χρησιμοποιήθηκαν ως μηχανές φορτηγών και λεωφορείων, ενώ στα τέλη της δεκαετίας οι προσπάθειες να δημιουργηθούν επιβατικά αυτοκίνητα διακόπηκαν από τον 2^{ο} Παγκόσμιο Πόλεμο. Μετά τον πόλεμο, τα πρώτα πετρελαιοκίνητα επιβατικά αυτοκίνητα άρχισαν να γίνονται δημοφιλή στην Ευρώπη, ενώ στις ΗΠΑ δεν είχαν ακόμη ανάλογη αντιμετώπιση. (8)

1.2 Πλεονεκτήματα Diesel

Η μηχανή Diesel προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μηχανές εσωτερικής καύσης:

- Το καύσιμο Diesel έχει μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα, που σημαίνει ότι λιγότερο καύσιμο χρειάζεται για την παραγωγή ίδιου έργου.
- Πολύ μεγαλύτερη θερμική απόδοση σε σχέση με την βενζίνη, 45% και 30% αντίστοιχα.
- Δεν χρειάζεται παροχή υψηλής τάσης για σπινθηριστές, καθώς η ανάφλεξη γίνεται εξ' ολοκλήρου με συμπίεση.
- Οι μηχανές Diesel έχουν περίπου τον 2πλάσιο χρόνο ζωής από τις συμβατικές βενζίνης.
- Το καύσιμο Diesel διυλίζεται σε μεγάλο βαθμό απευθείας από το πετρέλαιο, ενώ η βενζίνη προκύπτει κυρίως από καταλυτική αναμόρφωση, μια δαπανηρή διεργασία.
- Το καύσιμο Diesel έχει χαμηλή τάση ατμών, με συνέπεια να μην αναφλέγεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, και να μην δύναται να δημιουργήσει εκρηκτικά μείγματα με τον αέρα

1.3 Επεξεργασία Αργού Πετρελαίου

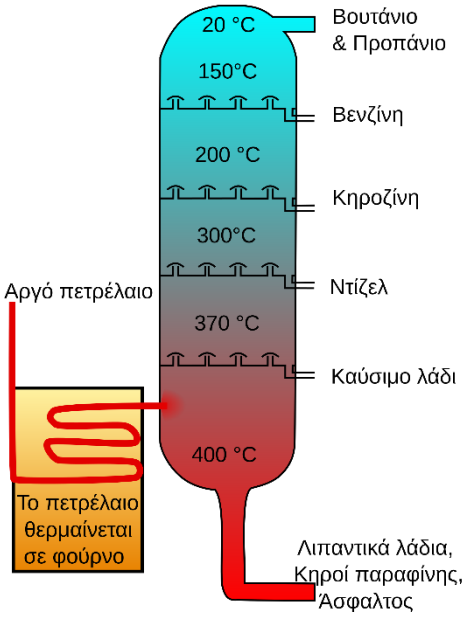
1.3.1 Η διύλιση του αργού πετρελαίου

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, ναφθενικοί καθώς και αρωματικοί. Οι ακόρεστοι δεν συναντώνται στο αργό πετρέλαιο αλλά υπάρχουν σε προϊόντα του, εξαιτίας των διεργασιών που γίνονται στο διυλιστήριο για την παραγωγή των τελικών προϊόντων. 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 (8).

1.3.2 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, που φαίνεται στην Εικόνα 1. 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 ελαφριά κλάσματα που βράζουν σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές του περιβάλλοντος, μέχρι βαριά κλάσματα που δεν αποστάζουν ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 550 ℃ (8). 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) (8).



Εικόνα 1: Απόσταξη αργολυ πετρελάιου

1.3.3 Διεργασίες μετατροπής

Οι διεργασίες μετατροπής αλλάζουν ριζικά την μοριακή δομή της πρώτης ύλης, συνήθως με την διάσπαση μεγαλύτερων μορίων σε μικρότερα (8). Η υδρογονοπυρόλυση είναι μια καταλυτική διεργασία που απαιτεί υδρογόνο, καθώς περιλαμβάνει αντιδράσεις υδρογόνωσης. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά την υδρογονοπυρόλυση (400 – 450 ℃, 70 – 200 atm) ευνοούν αντιδράσεις διάσπασης και υδρογόνωσης πολυπυρηνικών ενώσεων προς μονοπυρηνικές και παραφίνες, με αποτέλεσμα το προϊόν της πυρόλυσης να είναι πολύ σταθερό (9). Τα κύρια προϊόντα της μονάδας υδρογονοπυρόλυσης είναι η κηροζίνη και το

ντίζελ (με χαρακτηριστικά ντίζελ κίνησης) με πολύ μικρές συγκεντρώσεις θείου και αζώτου. Υπάρχουν και άλλες πυρολυτικές διεργασίες όπως η ιξωδόλυση, η εξανθράκωση και η θερμική πυρόλυση, τα προϊόντα τους όμως έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ολεφίνες και γι' 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 (9).

1.3.4 Διεργασίες αναβάθμισης

Οι διεργασίες αναβάθμισης χρησιμοποιούνται για την βελτίωση της ποιότητας ενός καυσίμου μέσω της χρήσης χημικών αντιδράσεων.. Η πιο διαδεδομένη διαδικασία αναβάθμισης του καυσίμου ντίζελ είναι η υδρογονοκατεργασία με σκοπό την απομάκρυνση του θείου. Οι διεργασίες αυτές μπορεί να είναι ήπιες, δηλαδή να απομακρύνονται ολεφίνες, ποσότητα θείου και ενώσεις αζώτου και οξυγόνου, μπορεί όμως να είναι πιο δραστικές και να προκαλούν τον κορεσμό των αρωματικών δακτυλίων καθώς και την σχεδόν πλήρη απομάκρυνση ενώσεων θείου και αζώτου (8).

1.3.5 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 από ότι φαίνεται αργότερα στην διπλωματική εργασία. 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 τις 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 (9).

Συνολικά, το καύσιμο ντίζελ ανακτάται:

- Από χαμηλά σημεία της αποστακτικής στήλης σε θερμοκρασίες 200 – 400 ℃. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες 200 – 320 ℃ λαμβάνεται το ελαφρύ gasoil, ενώ σε θερμοκρασίες 260 – 400 ℃ λαμβάνεται το βαρύ gasoil. Τόσο το ελαφρύ όσο και το βαρύ gasoil χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ντίζελ κίνησης και πετρελαίου θέρμανσης (9). 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 (9). 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.

1.4 Προδιαγραφές Καυσίμου Diesel

Για τον καθαρισμό της ποιότητας ενός καυσίμου Diesel καθορίζονται οι παρακάτω προδιαγραφές:

1. Καθαρότητα: Το καύσιμο πρέπει να είναι καθαρό από προσμίξεις (ρητίνες, θείο, κεριά και άλλα συστατικά) και από επικαθήσεις λασπών για την καλή λειτουργία του κινητήρα (αντλία καύσιμου, ψεκαστήρες).
2. Ιξώδες: Πρέπει να είναι μικρό, για να μπορεί το καύσιμο να ρέει ελευθέρα στις χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και τόσο ώστε να λιπαίνει κανονικά την αντλία καύσιμου και τα έμβολα των ψεκαστήρων. Το ιξώδες ακόμη καθορίζει το μέγεθος των σταγονιδίων ψεκασμού από τα οποία εξαρτάται η διασπορά του ψεκαζόμενου καύσιμου. Το ιξώδες ενός ρευστού δείχνει την αντίσταση του στη ροή. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση στη ροή. Καθώς το ιξώδες μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη θερμοκρασία, πρέπει να αναφέρεται η θερμοκρασία στην οποία έγινε η μέτρηση, που για το ντίζελ είναι συνήθως 20 ή 40℃. Το ιξώδες του καύσιμου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχει.
3. Ικανότητα ανάφλεξης-Σημείο ανάφλεξης (Flash Point): Ικανότητα ανάφλεξης είναι η ιδιότητα του καύσιμου να αναφλέγεται αυτόματα υπό την επίδραση των εντός του

κινητήρα συνθηκών. Σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία, στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή, όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με την μετωπική πτητικότητα του καυσίμου και καθορίζει τα ελαφρύτερα συστατικά, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Αποτελεί μια προδιαγραφή ασφάλειας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, ενώ είναι και ένδειξη επιμόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά (βενζίνη).

4. Αριθμός κετανίου: Η ετοιμότητα ενός καυσίμου να αναφλεγεί όταν ψεκάζεται σε έναν κινητήρα Diesel φαίνεται από τον αριθμό κετανίου. Όσο ψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη. Η μέτρηση αυτής της ποιότητας ανάφλεξης ορίζεται από έναν πρότυπο κινητήρα δοκιμών, με ευρύτερα αποδεκτό τον Κινητήρα μέτρησης Κετανίου CFR. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση είναι η ASTM D-6133 με ισοδύναμή της την EN ISO 5165. Ο αριθμός κετανίου ενός καυσίμου ορίζεται με σύγκριση καύσης 2 γνωστών καυσίμων αναφοράς γνωστού αριθμού κετανίου. Τα καύσιμα αναφοράς ετοιμάζονται με ανάμιξη κανονικού δεκαεξανίου που έχει εξ ορισμού αριθμού κετανίου 100, με επτα-μεθυλο-εννεάνιο. που έχει αριθμό κετανίου 15. Αρχικά, είχε χρησιμοποιηθεί α-μεθυλο-ναφθαλίνηπου έει αριθμό κετανίου 0, αλλά από το 1964 αντικαταστάθηκε λόγω της δυσκολίας ανάφλεξης που παρουσίαζε στον πρότυπο κινητήρα (9). 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 στις διακλαδώσεις . 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

εκκίνηση του κινητήρα ιδίως σε ψυχρά κλίματα και μειώνει τις εκπομπές σωματιδίων και οξειδίων του αζώτου (10).

5. Σημείο ανιλίνης: Είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία είναι πλήρως αναμίξιμοι ίσοι όγκοι δείγματος και ανιλίνης (C6H5NH2). Η ανιλίνη είναι μια αρωματική ένωση και το σημείο ανιλίνης αποτελεί μια ένδειξη της περιεκτικότητας του καυσίμου σε αρωματικές ενώσεις. Η μέθοδος προσδιορισμού του σημείου ανιλίνης τείνει να περιοριστεί λόγο της τοξικότητάς της.
6. Δείκτης Diesel (D.I): Είναι ένας εμπειρικός τρόπος πρόβλεψης της ποιότητας ανάφλεξης ενός καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε από το Βρετανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου μέσω του σημείου ανιλίνης και του A.P.I .
7. Πυκνότητα: Η μάζα της μονάδας όγκου του καυσίμου μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για την σύστασή του και χαρακτηριστικά σχετικά με τη λειτουργία, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Οι πυκνότητες των ομάδων μειώνονται στη σειρά:

   Παραφινικοί < Ναφθενικοί < Αρωματικοί

8. Πτητικότητα: Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καύσιμου ντίζελ εκφράζονται σε ορούς θερμοκρασίας, στην όποια αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες από ένα δείγμα καυσίμου, υπό ελεγχόμενη θέρμανση σε πρότυπη συσκευή. Η απόσταξη χαρακτηρίζει και άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, τη θερμοκρασία ανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Είναι δε σημαντικός παράγοντας έλεγχου της ποιότητας του καυσίμου.
9. Λιπαντική ικανότητα: Είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς το καύσιμο θα πρέπει να λιπαίνει κατά κύριο λόγο τα κινητά εξαρτήματα της αντλίας καυσίμου.
10. Περιεκτικότητα σε θείο: Εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Η μέτρησή του βασίζεται σε φθορισμό ακτινών Χ. Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης, οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής, για να μπορέσουν να επιτύχουν τα αυστηρά όρια που ισχύουν.
11. Τέφρα: Τα ντίζελ μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών, που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση, όπως αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καύσιμου, καθώς και φθορά στο έμβολο ή στα ελατήρια.
12. Εξανθράκωμα: Προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών, που υπάρχουν στο καύσιμο και που κατά την διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα προσδιορίζει την τάση του καυσίμου, να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις.

13. Νερό και υπόστημα: Συμβάλουν στην φραγή των φίλτρων των δικτύων διανομής και μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα λόγο διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού. Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως από το ντίζελ. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς. Το υπόστημα είναι συνήθως σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης ή συσσωματώματα από πολυμερισμό ολεφινών.
14. Διαβρωτικότητα: Είναι ένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα καύσιμο ντίζελ. Είναι η εξασφάλιση ότι δεν θα προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης, διανομής και τροφοδοσίας στον κινητήρα . Ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευπρόσβλητα από συγκεκριμένες ενώσεις θείου, που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος δίνει μια ένδειξη της τάσης του καυσίμου, να προσβάλλει μεταλλικές επιφάνειες.
15. Θερμογόνος δύναμη: Μετράται με ειδικό θερμιδόμετρο και εκφράζει την ενέργεια, που απελευθερώνεται κατά την καύση του καύσιμου. Είναι μια βασική ιδιότητα ενός καύσιμου και αναφέρεται ως ανώτερη και κατώτερη ανάλογος με την φυσική κατάσταση των ατμών που παράγονται κατά την καύση (υγρή και αέρια αντίστοιχα). Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο. Η θερμογόνος δύναμη ενός καύσιμου επηρεάζεται από την περιεκτικότητά του σε θείο, νερό και τέφρα.
16. Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες: Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στο ντίζελ λόγω της πολύ καλής ποιότητας ανάφλεξής τους. Η ύπαρξη όμως παραφινών μεγάλου μοριακού βάρους παρουσιάζει το πρόβλημα δημιουργίας στερεάς φάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός αυτός είναι ανεπιθύμητος γιατί προκαλεί προβλήματα στο σύστημα διανομής του καυσίμου. Γιαν τον λόγο αυτό, συνήθως χρησιμοποιούνται πρόσθετα πολυμερή που δεν επιτρέπουν την συσσωμάτωση των κρυστάλλων της παραφίνης σε μορφή που δεν επιτρέπει την ροη του καυσίμου. Οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες διακρίνονται στις παρακάτω υποκατηγορίες: Σημείο θόλωσης: Είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψηχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Σημείο ροής: Είναι η θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος, που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Σημείο εμφάνισης παραφίνης: Πρόκειται για μια δυναμική δοκιμή όπου κατά την ανάδευση υπό ψύξη γίνεται εμφανής η περιστροφή των κρυστάλλων παραφίνης που διαχωρίστηκαν Σημείο φραγής ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P): Πρόκειται για μια δυναμική μέθοδο δοκιμής που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του συστήματος τροφοδοσίας του κινητήρα. Δόκιμη ροής χαμηλών θερμοκρασιών: Είναι αντίστοιχη της προηγούμενης και χρησιμοποιείται στις Η.Π.Α.

17. Σταθερότητα Ντίζελ: Η σταθερότητα του πετρελαίου είναι ένα μια ιδιότητα που επηρεάζει το καύσιμο από την παράγωγη μέχρι την τελική χρήση. Όταν το καύσιμο περιέχει ασταθή συστατικά όπως προϊόντα πυρόλυσης, εξαιτίας της αναπόφευκτης επαφής με αέρα και νερό κατά την αποθήκευση, εμφανίζει αλλοίωση του χρώματος και παράγωγη υπολείμματος και ιζήματος (gum and sediment). Το φαινόμενο της αστάθειας κατά την αποθήκευσή του (storage stability) συνεπάγεται φραγή σε φίλτρα, σχηματισμό κωκ στα συστήματα εισαγωγής (injectors) και στον κύλινδρο, διάβρωση. Η έντονη υδρογόνωση του πετρελαίου κίνησης και η αναλογικά μικρή παρουσία προϊόντων πυρόλυσης μειώνει σημαντικά τα προβλήματα αστάθειας

Συνοψίζοντας τις τιμές των προδιαγραφών στον Πίνακα 1:

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/m3	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 FAME1	% v/v	-	7.0	EN 14078
Οξειδωτική Σταθερότητα	g/m3	-	25	EN ISO 12205
	h	20	-	EN 15751
Συνολική Επιμόλυνση	mg/kg	-	24	EN ISO 12662
Λιπαντική Ικανότητα, WSD_3 1.4 στους 60°C	μm	-	460	EN ISO 12156-1
Ιξώδες, 40°C	mm2/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	

Πινακας 1: Προδιαγραφές για το Diesel κίνησης βάση EN 590:2013 (11)

2.Επίδραση οξυγονούχων ενώσεων

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, αλδεΰδες, 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 (12). 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.

Οι οξυγονούχες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στο ντίζελ πρέπει να πληρούν ορισμένα κριτήρια (13) 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 (14). Το διαλυμένο νερό δεν είναι επιβλαβές για τον κινητήρα, συμβάλλει όμως στον διαχωρισμό των συστατικών και στην εμφάνιση διαφορετικών φάσεων (13). Ειδικές μηχανές μπορούν να χρησιμοποιήσουν καύσιμα που δεν εμφανίζουν πλήρη ανάμιξη, παρόλα αυτά μια οξυγονούχα ένωση θεωρείται βέλτιστη όταν δημιουργεί ομογενή μίγματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις ήδη υπάρχουσες μηχανές. (13)

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 (15). Το οξυγόνο που περιέχουν μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό δραστικών οξέων ή ακόμη να συμβάλει σε φαινόμενα διάβρωσης στον κινητήρα.

2.1 Βουτανόλη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται βουτανόλη από την Carlo Erba Reagents (Barcelona, Spain) με καθαρότητα ≥99.5% w/w ως πρόσθετο με σκοπό την βελτίωση των εκπομπών του κινητήρα. Η βουτανόλη είναι μια πρωτοταγής αλκοόλη με 4 άτομα άνθρακα, και ικανοποιητικό σημείο βρασμού (118 °C) σε σχέση με αλκοόλες μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας όπως μεθανόλη (64 °C) και αιθανόλη (79 °C). 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 (16). 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 (17). Από το 1950, η μεγαλύτερη ποσότητα βουτανόλης παράγεται από ορυκτά

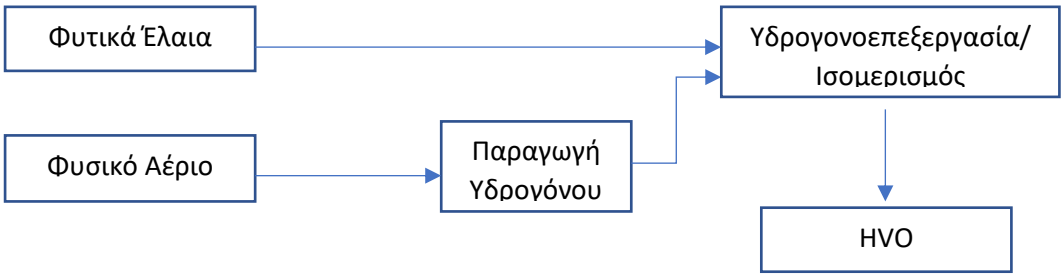
καύσιμα, με πρώτη ύλη το προπίνιο. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την χρήση της βουτανόλης ως ένα εναλλακτικό καύσιμο από τα τέλη της δεκαετίας του 1990, οδήγησε στην έρευνα για την βελτίωση των διεργασιών παραγωγής βιο-βουτανόλης ως οικονομικά αποδοτικότερες από τις αντίστοιχες πετροχημικές διαδικασίες (18). 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 (19). 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 (20). 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 (21).

3. Hydrogenated Vegetable Oil (HVO)

3.1 Εισαγωγή στο HVO

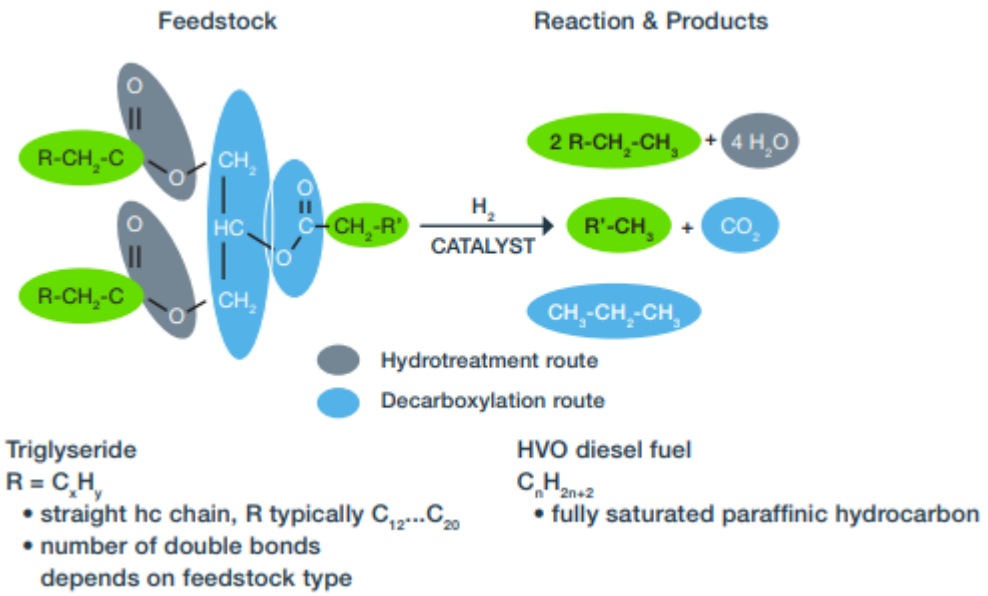
Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν μεγάλες ποσότητες υδρογονωμένων φυτικών ελαίων, ή HVO, για λόγους που θα μελετηθούν αργότερα. Ο προμηθευτής ήταν το ΕΚΕΤΑ Το HVO είναι προϊόν υδρογόνωσης φυτικών ελαίων που έχουν χρησιμοποιηθεί για μαγείρεμα. Η υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων αποτελεί μία νέα διεργασία, η οποία βασίζεται στις υπάρχουσες γνώσεις επεξεργασίας του ορυκτού πετρελαίου και χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων για τους κινητήρες ντήζελ. Στη συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιείται υδρογόνο για να απομακρύνει το οξυγόνο από τα μόρια των τριγλυκεριδίων τα οποία προέρχονται από τα φυτικά έλαια και για να διαχωρίσει τα τριγλυκερίδια σε τρεις ξεχωριστές αλυσίδες. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται υδρογονάνθρακες, οι οποίοι έχουν παρόμοια δομή με το ορυκτό ντήζελ. Έτσι, είναι εφικτή η ανάμειξη του HVO σε οποιαδήποτε επιθυμητή αναλογία με το ντήζελ, χωρίς να επηρεάζεται η ποιότητα του καυσίμου. Το HVO αποτελείται από ένα μίγμα διακλαδισμένων και γραμμικών παραφινών, με ανθρακική αλυσίδα 15-18 ατόμων. (22) Έχει πολύ υψηλό αριθμό κετανίου, μεγαλύτερο του 70. Επίσης, δεν περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες και γενικότερα η σύνθεση του είναι παρόμοια με τα GTL (Gas To Liquid) και BTL (Biomass To Liquid) ντήζελ, τα οποία προέρχονται από τη διεργασία Fischer-Tropsch, από φυσικό αέριο και αεριοποιημένη βιομάζα. Σε αντίθεση με το HVO, το ορυκτό ντήζελ περιέχει σημαντικές ποσότητες αρωματικών υδρογονανθράκων και ναφθενίων. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες δεν ευνοούν της τέλεια καύση στους κινητήρες. (22)

3.2 Παραγωγή HVO



Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η διαδικασία παραγωγής HVO, με πρώτες ύλες φυτικά έλαια και φυσικό αέριο για την παραγωγή υδρογόνου. Συγκεκριμένα, τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με το H2 για την παραγωγή του HVO. Χρησιμοποιείται υδρογόνο το οποίο

απομακρύνει το οξυγόνο από τα τριγλυκερίδια (φυτικά έλαια) όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Σε αντίθεση με την παραγωγή του FAME, η οποία απαιτεί τη χρήση άλλων χημικών όπως μεθανόλης, το HVO δεν χρειάζεται άλλα χημικά συστατικά για την παραγωγή του. Επίσης, η διεργασία παραγωγής HVO δεν παράγει γλυκερίνη ως παραπροϊόν. Το LPG που παράγεται από τη διεργασία ως παραπροϊόν χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της μονάδας. (23)



Εικόνα 2: Αντίδραση παραγωγής HVO

Τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες και κυριότερα σε n- παραφίνες σε θερμοκρασίες 300-450 °C και πίεση πάνω από 3 MPa. Παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι τα CO, CO2 και το νερό. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι σύνθετος και αποτελεί από μία σειρά διαδοχικών δράσεων. Στην αρχή, το οξυγόνο απομακρύνεται από τα τριγλυκερίδια μέσω διαφόρων αντιδράσεων, όπως οι αντιδράσεις υδρο-αποξυγόνωσης, αποκαρβοξυλίωσης, και αποκαρβονυλίωσης. Η απομάκρυνση του οξυγόνου επηρεάζει την κατανομή των υδρογονανθράκων.

3.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

3.3.1 Πυκνότητα και Ενεργειακό Περιεχόμενο

Το HVO έχει μικρότερη πυκνότητα από τα ορυκτά ντίζελ καύσιμα, λόγω της παραφινικής του φύσης και του χαμηλού τελικού σημείου βρασμού του. Η πυκνότητα αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες καθώς έχει θετική επίδραση στη μέγιστη απόδοσης ισχύος του κινητήρα και στην κατανάλωση καυσίμου. Επίσης, η θερμογόνος δύναμη των ορυκτών καυσίμων ντίζελ είναι αρκετά σταθερή ανά μονάδα μάζας για διάφορες ποιότητες ορυκτών καυσίμων ντίζελ όταν αυτά περιέχουν αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε συγκεκριμένα όρια. Αν η πυκνότητα μειωθεί, τότε η θερμογόνος δύναμη κατ' όγκο μειώνεται σε συνάρτηση με την πυκνότητα. Με χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη ο κινητήρας χρειάζεται λιγότερη ενέργεια σε πλήρες φορτίο και χρειάζεται περισσότερο όγκο καυσίμου έτσι ώστε να προσφέρει το ίδιο ενεργειακό αποτέλεσμα στα μερικά φορτία. Αντίθετα, η θερμογόνος δύναμη του HVO είναι υψηλότερη κατά μάζα αντισταθμίζοντας την επίδραση της χαμηλότερης πυκνότητας. Η υψηλότερη θερμογόνος δύναμη του HVO κατά μάζα προέρχεται από την παραφινική φύση του καυσίμου και βασίζεται στο γεγονός ότι η περιεκτικότητα του σε υδρογόνο είναι μεγαλύτερη από αυτή των πρότυπων ντήζελ καυσίμων (περίπου 15.2% w/w έναντι 13.5% w/w). Τέλος, η θερμογόνος του HVO είναι υψηλότερη από αυτή του FAME.

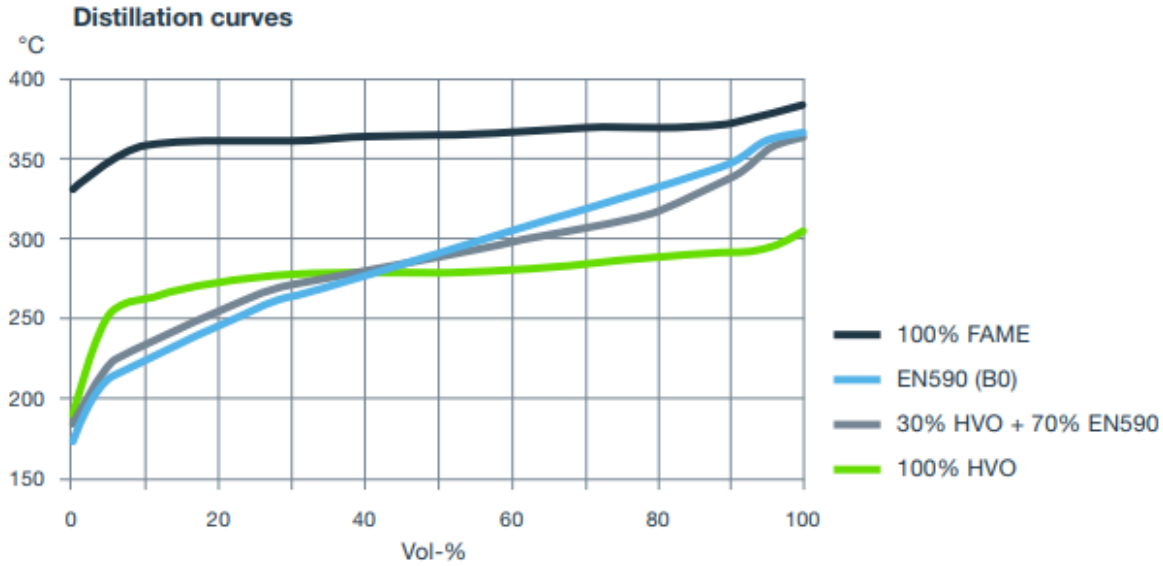
Στον παρακάτω Πίνακα 2 φαίνονται τα πλεονεκτήματα της χρήσης HVO σε σχέση με το πετρελαϊκό diesel και το FAME (24).

Παράμετρος	Πετρελαϊκό Diesel	FAME	HVO
Βιολογικό Περιεχόμενο	0	100	100
Οξυγόνο %	0	11	0
Θείο, ppm	≤10	≤1	≤1
Θερμαντική Αξία, MJ/kg	43	38	44
CFPP	-15	-14	Έως -40
Αριθμός Κετανίου	51	50-65	70-90
Σταθερότητα σε Οξείδωση	Μέτρια	Κακή	Εξαιρετική

Πινακας 2: Σύγκριση Ιδιοτήτων diesel διαφόρων πηγών

3.3.2 Απόσταξη

Οι καμπύλες απόσταξης προσδιορίζουν το ποσό του δείγματος καυσίμου το οποίο εξατμίζεται σε ατμοσφαιρική πίεση σε κάθε θερμοκρασία, όταν αυτή αυξάνεται σταδιακά. Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης αναπαριστούν τον τρόπο με τον οποίο το καύσιμο εξατμίζεται όταν ψεκάζεται μέσα στο θάλαμο καύσης ενός κινητήρα ντήζελ. Τα κλάσματα που έχουν σημείο βρασμού σε χαμηλές θερμοκρασίας είναι απαραίτητα για την έναρξη λειτουργίας του κινητήρα ενώ αντίθετα τα κλάσματα με τα υψηλά σημεία βρασμού μπορεί να μην καίγονται εξ' ολοκλήρου με αποτέλεσμα να σχηματίζουν αποθέσεις στο θάλαμο καύσης του κινητήρα και να αυξάνουν τις εκπομπές καυσαερίων. Ένα τυπικό εύρος σημείων βρασμού καυσίμων ντήζελ για το καλοκαίρι είναι από 180°C -360°C. Το εύρος σημείων βρασμού για το HVO βρίσκεται στα ίδια όρια με αυτό του ντήζελ, ενώ του FAME περιέχει σημαντικά βαρύτερα κλάσματα, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1:Καμπύλη Απόσταξης

3.3.3 Ιδιότητες Ψυχρής Ροής

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής του HVO μπορούν να βελτιωθούν για να ικανοποιούν ακραίες και αρκτικές θερμοκρασίες μέσω των συνθηκών της μονάδας ισομερίωσης. Με τη διεργασία παραγωγής HVO, είναι δυνατό να παραχθούν κλάσματα υψηλής ποιότητας χειμερινών προδιαγραφών από όλες τις τροφοδοσίες συμπεριλαμβανομένης της τροφοδοσίας από palm oil ή από ζωικά λίπη τα οποία περιορίζονται σε μικρές ποσότητες στη διεργασία

παραγωγής FAME. Αυτό σημαίνει ότι οι προδιαγραφές ψυχρής ροής μπορούν να ικανοποιηθούν με τη χρήση του HVO όλο το χρόνο, χωρίς να αντιμετωπίζονται προβλήματα κατά τη ψυχρή λειτουργία του κινητήρα ή στην τροφοδοσία του καυσίμου. Ακόμα και η παραγωγή κηροζίνης είναι εφικτή μέσω της διεργασίας παραγωγής HVO. Οι ψυχρές ιδιότητες ενός καθαρού καυσίμου HVO, όπως το σημείο θόλωσης, μέσω τη διεργασίας της ισομερίωσης φτάνουν τους -40°C. Το περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών απόσταξης καθώς και το περιορισμένο εύρος 45 αριθμού ανθράκων (C_{15} - C_{18}) για τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες του HVO αποτελούν μία πρόκληση για τις συστάσεις των προσθέτων ψυχρής ροής. Όταν αναμειγνύεται το HVO σε μεγάλα ποσοστά με το ντίζελ, τότε είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του τελικού μείγματος. Κατά τη συμβατική επεξεργασία του πετρελαίου, οι απαραίτητες ιδιότητες ψυχρής ροής επιτυγχάνονται μέσω της απόσταξης των καυσίμων σε ελαφρύτερα κλάσματα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η προδιαγραφή για το σημείο θόλωσης. Για τη μείωση του CFPP και του σημείο ροής χρησιμοποιούνται ειδικά πρόσθετα (cold flow additives). Η ισομερίωση του HVO έχει αμελητέα επίδραση στην πυκνότητα του καθώς η διεργασία αλλάζει το σχήμα των μορίων αλλά κρατάει την καμπύλη απόσταξης πρακτικά ίδια. Σε μερικές μονάδες που γίνεται προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων ψυχρής ροής μπορεί να προκληθεί μείωση του αριθμού κετανίου. Παρ’ όλα αυτά, ο αριθμός κετανίου του HVO τον χειμώνα είναι πολύ υψηλός, συνήθως πάνω από 75. Κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση, το καθαρό HVO όπως και τα μείγματα που περιέχουν ποσότητα του, συμπεριφέρονται όμοια με τα ντήζελ. Το HVO δεν περιέχει επικίνδυνες προσμείξεις όπως για παράδειγμα το FAME που περιέχει κορεσμένα μονογλυκερίδια. Επομένως, δεν υπάρχει κίνδυνος για κατακρήμνιση σωματιδίων σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο θόλωσης. Όμως, όπως συμβαίνει με τα καύσιμα ντήζελ, κάποια κατακρήμνιση θα συμβεί στις μακριές αλυσίδες παραφινών οι οποίες μπορεί να προέρχονται από το τμήμα της ορυκτής σύστασης του μείγματος ή από το HVO, αν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη του σημείου θόλωσης για μεγάλη χρονική περίοδο. Τέλος, τα προβλήματα ψυχρής λειτουργίας τα οποία αντιμετωπίζουν τα FAME, μπορούν να αποφευχθούν με τη χρήση HVO. (22)

3.3.4 Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου για τα περισσότερα παραφινικά ντίζελ είναι υψηλός και κυμαίνεται από το 75 έως το 95 λόγω της φύσης του ως μείγμα n- και ισοπαραφινών. Ο αριθμός κετανίου αυξάνεται γραμμικά με την προσθήκη HVO, όπως θα δειχθεί και παρακάτω στην εργασία. Επομένως, το HVO είναι χρήσιμο να χρησιμοποιείται ως συστατικό ανάμειξης είτε για να προκύψει αριθμός κετανίου εντός των προδιαγραφών είτε για την παραγωγή ειδικών κλασμάτων ντίζελ. Η μέτρηση του DCN (Derived Cetane Number) του HVO είναι πιο κατάλληλη σε σύγκριση με τη μέτρηση σε πρότυπο κινητήρα μέτρησης αριθμού κετανίου (CFR). Αν χρησιμοποιηθεί πρότυπος κινητήρας, το HVO πρέπει να αναμειχθεί με ένα γνωστό

καύσιμο χαμηλού αριθμού κετανίου έτσι ώστε ο αριθμός κετανίου του μείγματος να είναι μικρότερος του 70. Αυτό είναι απαραίτητο για να ικανοποιούνται τα όρια μέτρησης του κινητήρα. Στη συνέχεια, ο αριθμός κετανίου του δείγματος HVO μπορεί να υπολογιστεί με γραμμική παρεμβολή. Από την άλλη πλευρά, ο δείκτης κετανίου είναι σχεδιασμένος για τη μέτρηση μέσων τυπικών δειγμάτων ντίζελ και κατά συνέπεια ο προσδιορισμός του για καθαρό HVO δεν είναι κατάλληλος.

3.3.5 Οξειδωτική Σταθερότητα

Το HVO αποτελείται αποκλειστικά από υδρογονάνθρακες, επομένως η μέτρηση της σταθερότητας μπορεί να γίνει με τη χρήση των ίδιων μεθόδων που χρησιμοποιούνται στα ορυκτά ντήζελ. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τη μέτρηση του FAME δεν εφαρμόζονται στο HVO. Συγκεκριμένα η μέθοδος Rancimat EN 15751 που έχει σχεδιαστεί για το καθαρό FAME και για το ντήζελ που περιέχει 2-7 % v/v FAME δεν είναι έγκυρη για το HVO ή για ντήζελ που περιέχει μόνο HVO ως βιοκαύσιμο. Η σταθερότητα του HVO είναι στα ίδια επίπεδα με αυτή του κανονικού ντήζελ.

3.3.6 Εμφάνιση και Οσμή

Το HVO είναι διαυγές και φωτεινό σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο θόλωσης και το χρώμα του μοιάζει σχεδόν με το χρώμα του νερού. Δεν έχει δυσάρεστη οσμή όπως το ντήζελ. Στο καθαρό HVO δεν περιλαμβάνονται ακαθαρσίες οι οποίες καθιζάνουν σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο θόλωσης. Από την άλλη μεριά, σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο θόλωσης, οι παραφίνες του HVO του προσδίδουν μία θολότητα. Σε μερικές περιπτώσεις οι παραφίνες μπορεί να καθιζάνουν, αν το καύσιμο παραμείνει για μεγάλη διάρκεια αποθηκευμένο. Αυτά τα φαινόμενα είναι γνωστά και στα ορυκτά ντήζελ.

3.3.7 Λιπαντική Ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα του καθαρού HVO είναι αντίστοιχη μ’ αυτή των κλασμάτων χωρίς θείο το χειμώνα και των GTL ντήζελ. Είναι πολύ σημαντικό όλα αυτά τα είδη καυσίμων να περιέχουν πρόσθετα για λίπανση έτσι ώστε να ικανοποιούν την προδιαγραφή HFRR ≤460μm. Με αυτό τον τρόπο προστατεύεται το σύστημα ψεκασμού του κινητήρα από τη φθορά. Στο HVO μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα ίδια πρόσθετα λίπανσης που χρησιμοποιούνται και στο ντήζελ. Η ποσότητα των προσθέτων είναι ίδια με αυτή που τοποθετείται στο ντήζελ χειμερινών προδιαγραφών. Επίσης, το HVO μπορεί να παρέχεται με πρόσθετο λίπανσης για να καταναλώνεται αυτούσιο ή ως συστατικό ανάμειξης. (25)

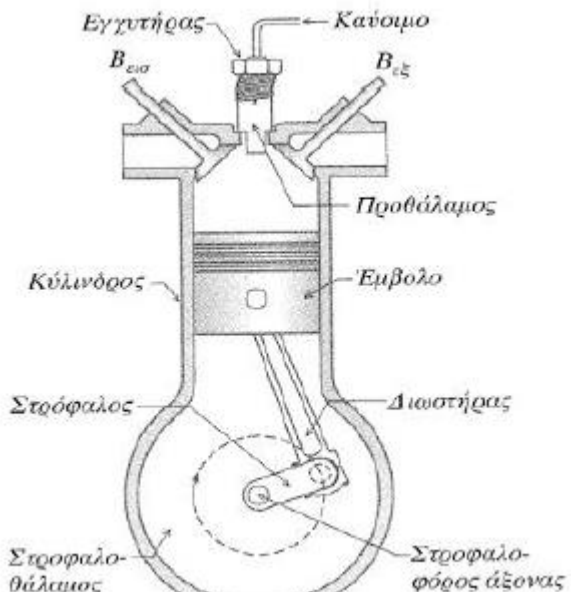
4.Ethyl-Hexyl Nitrate (EHN)

Το Ethyl-Hexyl Nitrate (EHN) αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο βελτιωτικό αριθμού κετανίου, λόγω της μεγάλης απόδοσής του, και της χαμηλής τιμής του. Δουλεύει δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες που διευκολύνουν την αρχική καύση του καυσίμου, και προφέρουν πολύ μεγαλύτερο ρυθμό καύσης από το απλό ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Γρηγορότερος αρχικός ρυθμός οδηγεί σε γρηγορότερη παραγωγή ριζών από τους υδρογονάνθρακες, που με την σειρά του μειώνει την καθυστέρηση ανάφλεξης, αυξάνοντας τον αριθμό κετανίου. (26) Το EHN που χρησιμοποιήθηκε είναι από την Sigma-Aldrich με καθαρότητα μεγαλύτερη από 95,5% w/w.

5. Κινητήρας Diesel

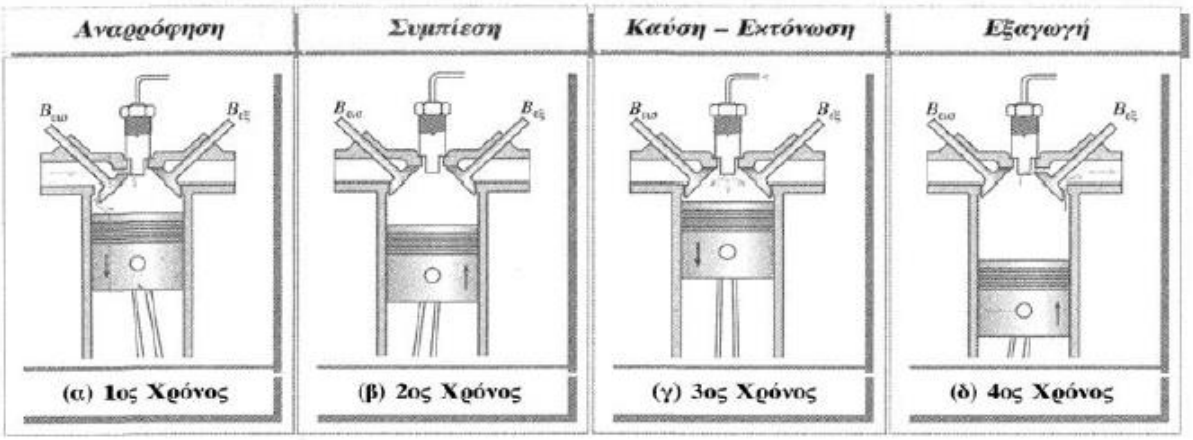
5.1 Αρχή λειτουργίας κινητήρα Diesel

Ο κινητήρας Diesel 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 παρακάτω Εικόνα 3:



Εικόνα 3: Τομή κυλίνδρου Diesel (27)

Οι σύγχρονοι κινητήρες ντίζελ λειτουργούν επί το πλείστων σύμφωνα με τον τετράχρονο κύκλο. Το έμβολο κινούμενο μέσα στον κύλινδρο της μηχανής μπορεί να κινηθεί αναγκαστικά ανάμεσα 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). Για να εξηγηθεί ο τρόπος λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου μηχανής, θεωρείται πως η μηχανή βρίσκεται σε λειτουργία και το έμβολο βρίσκεται στο άνω νεκρό σημείο όπως φαίνεται στην Εικόνα 4:



Εικόνα 4: Περιγραφή χρονισμού 4χρονου κινητήρα Diesel (27)

- 1ος χρόνος (Αναρρόφηση): Κατά τον πρώτο χρόνο, 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.

- 2ος χρόνος (Συμπίεση): Κατά τον δεύτερο χρόνο, το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ, με τις δύο βαλβίδες να είναι κλειστές, όπως 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 αυτανάφλεξης του ντίζελ, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή.

- 3ος χρόνος (Καύση – Εκτόνωση): Κατά τον τρίτο χρόνο, 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 εκρηκτικό 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.

- 4ος χρόνος (Εξαγωγή): Κατά τον τέταρτο χρόνο, 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 (27).

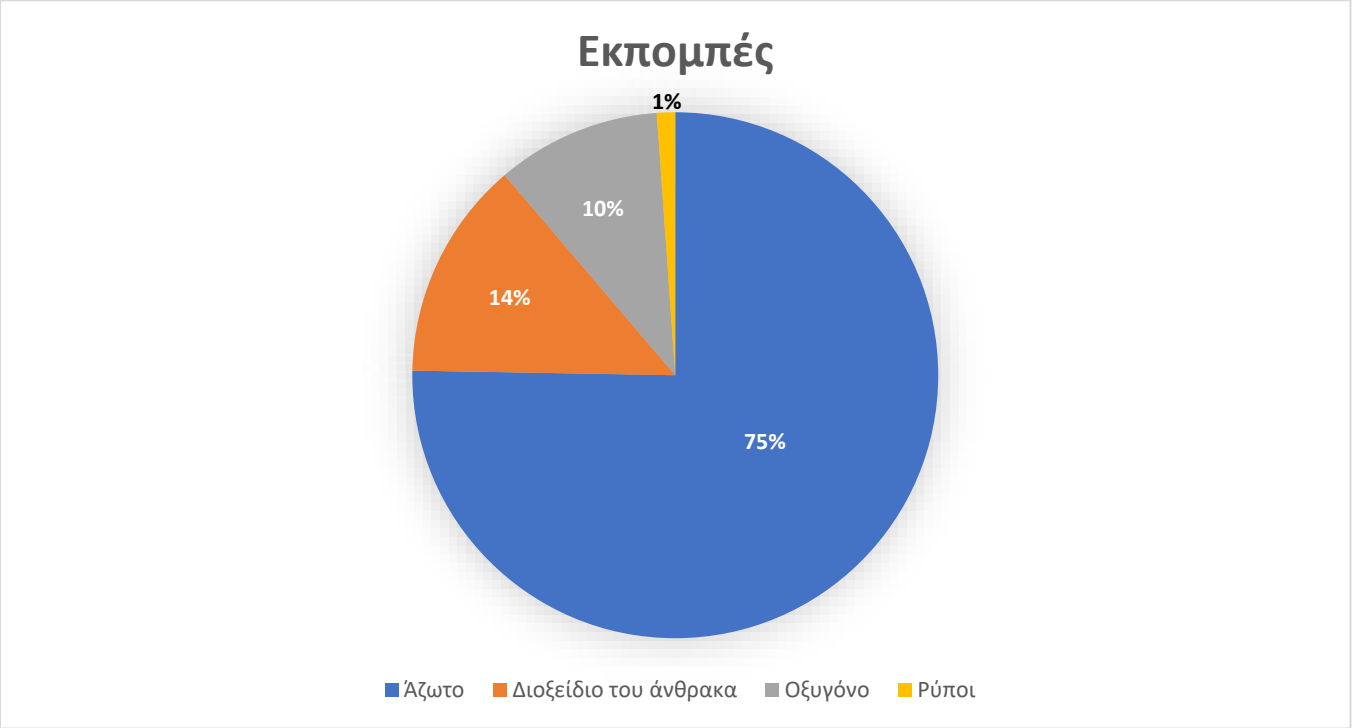
Για την έγχυση του ντίζελ στον χώρο καύσης απαιτείται αντλία πετρελαίου, καθώς κατά την έγχυση του καυσίμου επικρατεί υψηλή πίεση μέσα στον κύλινδρο. Η αντλία καταθλίβει το καύσιμο στην απαιτούμενη πίεση και ρυθμίζει την ποσότητα του πετρελαίου που θα εγχυθεί. Για την να επιτευχθεί καλή καύση το ντίζελ πρέπει να διασπαστεί σε λεπτότατα σταγονίδια, κάτι που πραγματοποιείται με την μηχανική έγχυση του καυσίμου με εγχυτήρα, διαμέσου ενός στενού ακροφυσίου

Μια σημαντική παράμετρος ενός κινητήρα Diesel 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 Κινητήρες Diesel 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 (8).

5.2 Εκπομπές Κινητήρα Diesel

Η καύση καυσίμου σε κινητήρα Diesel έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή διάφορων ρύπων. Πιο συγκεκριμένα ο κινητήρα Diesel εκπέμπει CO_2, CO, υδρογονάνθρακες (HC), NOX, σωματίδια (particulate matter, PM). Το μεγαλύτερο πρόβλημα για τις εκπομπές του, εντοπίζεται στα NO_X και στα PM. Παράλληλα εκπέμπεται H_2O, N_2 και O_2. Στο Διάγραμμα 2 φαίνονται τα ποσοστά κατανομής των εκπομπών κατά μέσο όρο (28).



Διάγραμμα 2:Ποσοστά Εκπομπών

5.2.1 Εκπομπές NOx

Ως οξείδια του αζώτου NO_x θεωρούνται τα NO και NO_2. Ο σχηματισμός των NOx καθορίζεται από τη θερμοκρασία του μείγματος καυσίμου εντός του θαλάμου καύσης, το λόγο αέρα/καυσίμου και το χρόνο παραμονής του καυσίμου σε υψηλές θερμοκρασίες εντός του κυλίνδρου πριν την αντίδραση καύσης. Η μεγαλύτερη ποσότητα NOx εκπέμπεται όταν επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες στον κινητήρα (πάνω από 1600 °C), δηλαδή στα υψηλότερα φορτία. Σε αυτές τις θερμοκρασίες το άζωτο αντιδρά με το οξυγόνο με αποτέλεσμα το σχηματισμό NOx. Η καθυστέρηση ανάφλεξης του κάθε καυσίμου επηρεάζει, επίσης, τις εκπομπές NOx. Αν η καθυστέρηση ανάφλεξης είναι μεγαλύτερη, τότε κατά τη διάρκεια της καύσης γίνεται έκλυση μεγαλύτερης ποσότητας θερμότητας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού καύσης. Ο σχηματισμός των NOx στους κινητήρες Diesel, ελέγχεται κυρίως από το σύστημα χρονισμού έγχυσης του καυσίμου, τον αριθμό κετανίου, το μηχανισμό της καύσης και τη στοιχειομετρία αέρα/καυσίμου στο εκνέφωμα που ψεκάζεται στον κύλινδρο. Οι παραπάνω παράμετροι όμως, σχετίζονται με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου, το οποίο τροφοδοτείται στο σύστημα ψεκασμού.

Στον παρακάτω Πίνακα 3, αναλύονται οι βασικοί μηχανισμοί παραγωγής NOx σε έναν κινητήρα Diesel (29).

Μηχανισμοί σχηματισμού του NOx	
Μηχανισμός του θερμικού NOx	$N_2 + O \leftrightarrow NO + N$
	$N + O_2 \leftrightarrow NO + O$
	$N + OH \leftrightarrow NO + H$
Μηχανισμός του Οξειδίου του Αζώτου	$N_2 + O \leftrightarrow NO_2$
	$N_2O + O \leftrightarrow NO + NO$
	$N_2O + H \leftrightarrow NO + NH$
	$N_2O + CO \leftrightarrow NO + NCO$
Μηχανισμός του Άμεσα Παραγόμενου NO	$N_2 + CH \leftrightarrow HCN + N$
	$N_2 + CH_2 \leftrightarrow HCN + NH$
	$C + N_2 \leftrightarrow CN + N$
	$HCN + O \leftrightarrow NCO + H$
	$NCO + H \leftrightarrow NH + CO$
	$NH + H \leftrightarrow N + H_2$
	$N + OH \leftrightarrow NO + H$
Μηχανισμός του εκ του Καυσίμου Παραγόμενου NO	Καύσιμο + $N \leftrightarrow HCN \leftrightarrow NH$
	$NH + O, OH \leftrightarrow NO$
	$NH + O, OH \leftrightarrow NO$

Πινακας 3: Μηχανισμοί παραγωγής NOx

Το **θερμικό NOx** εξαρτάται δραστικά και για την ακρίβεια εκθετικά από (29):

- Τη θερμοκρασία της φλόγας, (θεωρείται δε, η συνεισφορά του στο συνολικό NOX ιδιαίτερα σημαντική μόνον πάνω από τους 1750-1800K)
- Την προθέρμανση του μείγματος ή του αέρα
- Την περιεκτικότητα του οξειδωτικού σε άζωτο, π.χ. διαφοροποιείται, εάν ο αέρας είναι εμπλουτισμένος σε οξυγόνο (Oxy-fuel Combustion) ή καυσαέρια, (Exhaust Gas Recirculation, EGR ή High Temperature Air Combustion, HiTAC
- Το σχεδιασμό της διεργασίας της ανάμειξης του καυσίμου και του αέρα/οξειδωτικού
- Την ένταση του στροβιλισμού της εισαγωγής του καυσίμου
- Το ρυθμό ανάμειξης του καυσίμου με το οξειδωτικό
- Το μέγεθος των σταγονιδίων σε καύση με έγχυση υγρών καυσίμων

Το **«άμεσο» NOx** παράγεται από την πολύ γρήγορη αντίδραση (εξ αυτού του λόγου και το όνομα «άμεσο») μεταξύ του αζώτου, του οξυγόνου και των ριζικών υδρογονανθράκων, όπως το CH, το οποίο σχηματίζεται πολύ κοντά στο μέτωπο της φλόγας σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες. Ονομάζεται και Fenimore NOx, από το όνομα του ερευνητή που το ανακάλυψε.

Τα NOx επηρεάζουν αρνητικά το περιβάλλον και είναι βλαβερά για την υγεία. Συμβάλλουν στη δημιουργία της όξινης βροχής, στο σχηματισμό όζοντος και στη δημιουργία αιθαλομίχλης. Το NO2 είναι πέντε φορές πιο τοξικό από το NO. Προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα στους ανθρώπους

5.2.3 Εκπομπές Σωματιδίων (PM)

Οι εκπομπές σωματιδίων επηρεάζουν το περιβάλλον με διαφορετικό τρόπο, εξαιτίας των οπτικών, φυσικοχημικών και τοξικών χαρακτηριστικών τους. Αποτελούν ένα σύνθετο μείγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών συμπεριλαμβάνοντας τον στοιχειακό άνθρακα, θείο, νιτρικά, ίχνη μετάλλων και νερό. Συνήθως, η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας των μορίων του καυσίμου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των πτητικών οργανικών κλασμάτων και της αιθάλης. Η αιθάλη που παράγεται από τις ανθρακικές αλυσίδες του FAME είναι πιο εύκολο να οξειδωθεί. Η εκπομπή οργανικών ενώσεων προκαλείται από την πυρόλυση των οργανικών συστατικών του καυσίμου κατά το σχηματισμό της αιθάλης και αποτελεί αποτέλεσμα ατελούς καύσης του καυσίμου.

Οι κυριότερες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν το σχηματισμό σωματιδίων είναι οι εξής:

- Φορτίο λειτουργίας κινητήρα: Οι σωματιδιακές εκπομπές αυξάνονται με την αύξηση του φορτίου λειτουργίας.
- Προπορεία εγχύσεως: Αυξάνοντας την προπορεία εγχύσεως μειώνονται οι σωματιδιακές εκπομπές αλλά αυξάνονται οι εκπομπές

Σημαντικό ζήτημα για τους σχεδιαστές κινητήρων αποτελεί η αντίστροφη σχέση την οποία παρουσιάζουν οι εκπομπές σωματιδίων σε σχέση με τις εκπομπές NOx (30). Τα σωματίδια μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες σύμφωνα με το μέγεθος τους και τον μηχανισμό με τον οποίο παράχθηκαν. Ο αριθμός και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων είναι σημαντικότερα από τη μάζα τους. Όσο μειώνεται το μέγεθος τους στις εκπομπές, τόσο μεγαλύτερη η αρνητική επίδραση που έχουν. Ειδικότερα, σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 100 nm είναι πολύ επικίνδυνα για την υγεία καθώς μπορούν να εισέλθουν στις κυψέλες των πνευμόνων με πιθανότητα σχηματισμού όγκου και άλλων αναπνευστικών παθήσεων (σωματίδια μεγέθους 2.5 μm). (28) (31)

5.2.4 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Οι εκπομπές αρωματικών υδρογονανθράκων προέρχονται από τρεις βασικούς μηχανισμούς:

- Από το μηχανισμό της σύνθεσης από πιο απλά μόρια καυσίμου και πιο συγκεκριμένα από αρωματικά συστατικά
- Από τις αποθέσεις που έχουν σχηματιστεί εντός του κινητήρα
- Από την πυρόλυση του λιπαντικού (30)

Στους κινητήρες Diesel , οι εκπομπές υδρογονανθράκων είναι ιδιαίτερα περιορισμένες λόγω της χαμηλής πτητικότητας του καυσίμου αλλά και την σχεδόν μηδαμινή περιεκτικότητα σε αρωματικά σε σχέση με άλλα καύσιμα, όπως την βενζίνη.

5.2.5 Εκπομπές CO2

Το CO2 δημιουργείται από την καύση που λαμβάνει χώρα μέσα στον κινητήρα Diesel. Πρόκειται για ένα διαφανές και άοσμο αέριο. Οι εκπομπές του εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και κατά συνέπεια συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Για αυτούς τους λόγους γίνεται προσπάθεια μείωσης των εκπομπών του. (28) (30)

5.2.6 Εκπομπές CO

Το CO προέρχεται από την ατελή καύση που λαμβάνει χώρα εντός του θαλάμου καύσης. Η συγκέντρωση του στα καυσαέρια εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μείγμα αέρα/καυσίμου

και είναι μεγαλύτερη όταν το καιόμενο μείγμα στο κινητήρα είναι πλούσιο. Γι' αυτό το λόγο, συνήθως, εμφανίζεται κατά την εκκίνηση του κινητήρα και κατά τη στιγμιαία επιτάχυνση όπου απαιτούνται πλούσια μείγματα αέρα/καυσίμου. Όμως, μικρή ποσότητα CO εκπέμπεται και όταν χρησιμοποιείται φτωχό μείγμα και η δημιουργία του οφείλεται στη χημική κινητική της αντίδρασης (28). Επομένως, οι εκπομπές CO εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές συνθήκες του κινητήρα.

Το CO είναι άοσμο, άχρωμο και πολύ βλαβερό για τους ανθρώπους καθώς εισέρχεται στους πνεύμονες και οδηγείται στην κυκλοφορία του αίματος εμποδίζοντας τη μεταφορά οξυγόνου. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του CO στον αέρα, μπορεί να προκληθεί ασφυξία, να επηρεαστεί η λειτουργία των διαφόρων οργάνων, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ικανότητας συγκέντρωσης, αργά αντανακλαστικά και σύγχυση.

5.2.7 Εκπομπές SOx

Τα SOx δημιουργούνται διότι τα καύσιμα που χρησιμοποιούν οι κινητήρες Diesel περιέχουν ποσότητα θείου. Έχουν σημαντικά αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς προκαλούν την όξινη βροχή. Το φαινόμενο της όξινης βροχής προκαλεί καταστροφές στα δάση και επηρεάζει τα οικοσυστήματα των ποταμών και των λιμνών.

5.3 Συστήματα Ελέγχου Καυσαερίων σε κινητήρες Diesel

Τα συστήματα ελέγχου καυσαερίων τα οποία χρησιμοποιούνται στους κινητήρες Diesel, έχουν ως κύριο σκοπό τη μείωση των NOx. Αυτό συμβαίνει, διότι τα NOx εξέρχονται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με τους υπόλοιπους ρύπους, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα:

- **Ανακυκλοφορία καυσαερίων (Exhaust Gas Recirculation, EGR)**: Τα καυσαέρια επιστρέφουν πίσω στο θάλαμο καύσης και αναμειγνύονται με φρέσκο αέρα στο χρόνο εισαγωγής. Με αυτό τον τρόπο, η αποδοτικότητα της καύσης γίνεται χειρότερη με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία μέσα στο θάλαμο καύσης και άρα δυσχεραίνεται ο σχηματισμός των NOx. Το συγκεκριμένο σύστημα χρησιμοποιείται ευρέως στα οχήματα Diesel. Μειονεκτεί όμως στο ότι στα βαρέα οχήματα δεν μπορεί να πετύχει ταυτόχρονη υψηλή μετατροπή των NOx και μείωση για να πληροί τις προδιαγραφές. Επίσης, επειδή μειώνεται η θερμοκρασία στο θάλαμο καύσης, αυξάνονται οι εκπομπές HC και CO (32).
- **Παγίδα φτωχού μείγματος NOx (Lean NOx trap, LNT)**: Η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει αναπτυχθεί κυρίως για τη μείωση των NOx σε συνθήκες φτωχής λειτουργίας του

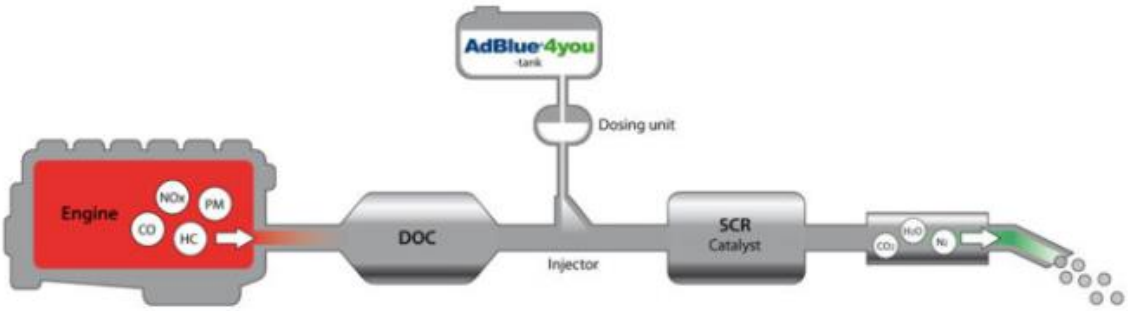
κινητήρα. Σε αυτές τις συνθήκες το σύστημα LNT αποθηκεύει τα NOx στο περίβλημα του καταλύτη. Στη συνέχεια, κατά τη πλούσια λειτουργία του κινητήρα απελευθερώνει το αποθηκευμένο NOx το οποίο αντιδρά. Ο συγκεκριμένος καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από τρία βασικά συστατικά, έναν οξειδωτικό καταλύτης από λευκόχρυσο (Pt), ένα υλικό για την αποθήκευση του NOx (βάριο ή άλλα οξείδια) και τέλος ένα αναγωγικό καταλύτη από ρόδιο (Rh). Ο λευκόχρυσος, συνήθως, επιλέγεται διότι μειώνει τα NOx σε χαμηλές θερμοκρασίες και λόγω της σταθερότητας του στο νερό και στο θείο.

- **Επιλεκτικός αναγωγικός καταλύτης (Selective catalytic reduction, SCR)**: Το συγκεκριμένο σύστημα μείωσης των NOx έχει αναπτυχθεί κυρίως για οχήματα υψηλού φορτίου. Τον τελευταίο καιρό έχει αρχίσει να εφαρμόζεται και σε επιβατικά οχήματα. Η τεχνολογία SCR χρησιμοποιεί την αμμωνία ως αναγωγικό για την ελαχιστοποίηση των NOx στα καυσαέρια. Με αυτό τον τρόπο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα νερό και N2. Επειδή η αμμωνία είναι τοξική παρέχεται ως υδατικό διάλυμα ουρίας. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής (33):

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_20$$
$$2NO + 2NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 4N_2 + 6H_20$$
$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_20$$

- **Οξειδωτικός καταλύτης ντίζελ (diesel oxidation catalyst, DOC):** Ο DOC αποτελείται από ένα DOC κυψελοειδή μονόλιθο κεραμικό ή μεταλλικό. Επίσης περιέχει ένα μείγμα οξειδίου (επιχρίσματος) από αλούμινα (Al_2O_3), οξείδιο δημητρίου (CeO_2), οξείδιο ζιρκονίου (ZrO_2), και ενεργά καταλυτικά ευγενή μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος (Pt), παλλάδιο (Pd), και ρόδιο (Rh). Ο ρόλος του συγκεκριμένου καταλυτικού μετατροπέα είναι η οξείδωση των εκπομπών των HC και του CO. Παράλληλα συμβάλλει στη μείωση των σωματιδίων που εκπέμπονται καθώς οξειδώνει κάποιους από τους υδρογονάνθρακες οι οποίοι προσροφώνται στα σωματίδια άνθρακα. Συχνά

χρησιμοποιείται με το σύστημα SCR (Εικόνα 5) ώστε να οξειδώνονται τα NO σε NO2 και για την αύξηση του λόγου NO2:NOx.



Εικόνα 5 (45): Συνδυασμός συστημάτων DOC και SCR σε κινητήρα Diesel

Τρεις βασικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο σύστημα DOC:

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \quad (1)$$

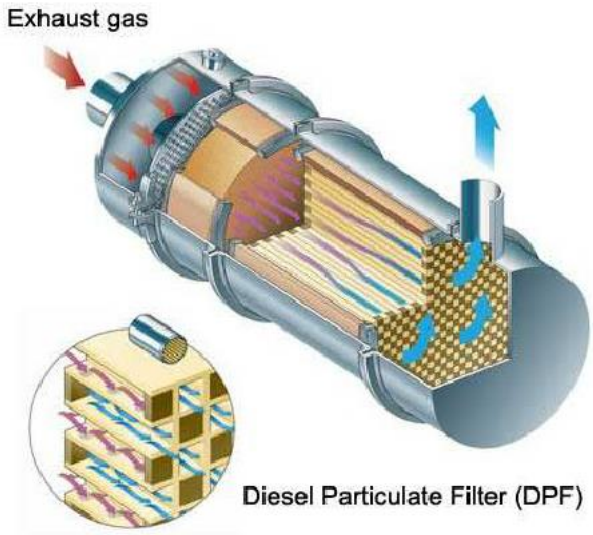
$$C_3H_6 + 9/2O_2 \rightarrow 3CO2 + 3H_20 \quad (2)$$

$$NO + 1/2O_2 \rightarrow NO_2 \quad (3)$$

Ο DOC χρησιμοποιείται και για μεταφορά θερμότητας στα καυσαέρια. Οι αντιδράσεις (1) και (2) είναι εξώθερμες. Η θερμότητα αυτή χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των καυσαερίων τα οποία εξέρχονται από τον DOC και εισέρχονται στον DPF (34)

- **Φίλτρο σωματιδίων ντήζελ (Diesel particulate filter, DPF):** Το συγκεκριμένο σύστημα χρησιμοποιείται από το 2000 στα οχήματα για την απομάκρυνση των PM με φυσική διήθηση. Συνήθως είναι κατασκευασμένο από κορδιερίτη ($2MgO–2Al_2O_3–5SiO_2$) ή καρβίδιο του πυριτίου επάνω σε κυψελοειδή μονόλιθο με κλειστά κανάλια εναλλάξ. Τα κλειστά κανάλια αναγκάζουν τα PM να οδηγηθούν μέσα στα πορώδη τοιχώματα του υποστρώματος, το οποίο δρα ως μηχανικό φίλτρο. Καθώς τα σωματίδια αιθάλης περνούν μέσα από τους τοίχους, μεταφέρονται στα τοιχώματα των πόρων με διάχυση όπου και προσκολλώνται. Αυτή η διαδικασία παρέχει εξαιρετικά αποτελεσματικό φιλτράρισμα. Ωστόσο, πρέπει να δίνεται προσοχή στον κορεσμό των

φίλτρων. Καθώς τα φίλτρα απορροφούν PM, δημιουργείται συσσώρευση, η όποια έχει πολλές αρνητικές συνέπειες, όπως η αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου, βλάβη του κινητήρα και καταστροφή των φίλτρων. Για την πρόληψη αυτών των αρνητικών επιπτώσεων, πρέπει να γίνεται αναγέννηση της DPF με καύση των PM. Υπάρχουν δύο είδη αναγέννησης η ενεργή και η παθητική αναγέννηση (34) (33). Στην Εικόνα 6, παρουσιάζεται η διατομή του DPF και φαίνεται η κυψελοειδής επιφάνειά του.



Εικόνα 6: Διατομή Φίλτρου Σωματιδίων (48)

5.3 Πρότυπα εκπομπών ρύπων κινητήρων Diesel

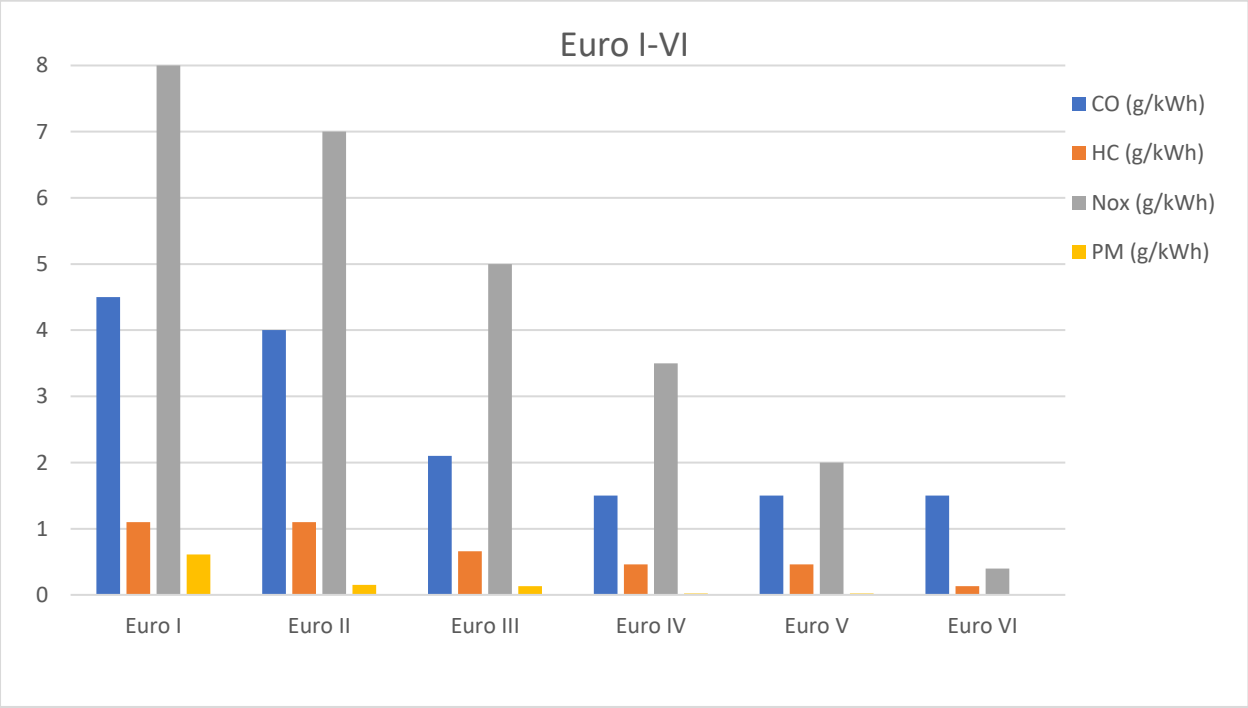
Οι εκπομπές καυσαερίων του ντίζελ, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, έχουν αρνητικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία. Έτσι, αναπτύχθηκαν κάποιοι κανονισμοί για τον περιορισμό των ρύπων των ντηζελοκινητήρων και γενικότερα των οχημάτων. Στην Ευρώπη αναπτύχθηκαν τα πρότυπα Euro, των οποίων τα όρια διαρκώς μειώνονται από το 1993 Euro I έως σήμερα το Euro VI. Το διάγραμμα παρουσιάζει ενδεικτικά την πορεία μείωσης των ορίων των εκπομπών σύμφωνα με τα πρότυπα Euro. (35)

- **EURO I**: Θεσπίστηκε τον Ιούλιο του 1992 και επέβαλλε την τοποθέτηση καταλυτικών μετατροπέων στα οχήματα με στόχο τον περιορισμό των εκπομπών CO. Τα όρια για βενζινοκινητήρες και ντηζελοκινητήρες ήταν κοινά.
- **EURO II**: Θεσπίστηκε τον Ιανουάριο του 1997. Στόχος του ήταν η επιπρόσθετη μείωση των ορίων των εκπομπών CO. Παράλληλα έγινε μείωση στα όρια εκπομπών των

υδρογονανθράκων και των NOx. Δημιουργήθηκαν διαφορετικά όρια για βενζινοκινητήρες και ντηζελοκινητήρες.

- **EURO III**: Θεσπίστηκε τον Ιανουάριο του 2000. Έγινε νέα μείωση των ορίων των εκπομπών των CO και των PM. Επίσης δημιουργήθηκαν ξεχωριστά όρια για τις εκπομπές NOx των ντηζελοκινητήρων.
- **EURO IV**: Θεσπίστηκε τον Ιανουάριο του 2005. Το συγκεκριμένο πρότυπο μαζί με το EURO V επικεντρώθηκαν στη μείωση των PM και των NOx των ντηζελοκινητήρων. Συγκεκριμένα κάποια ντίζελ οχήματα EURO 4 εξοπλίστηκαν με φίλτρα σωματιδίων.
- **EURO V**: Θεσπίστηκε τον Ιανουάριο του 2009. Έγινε νέα μείωση των ορίων των εκπομπών των PM και των NOx.
- **EURO VI**: Θεσπίστηκε τον Σεπτέμβριο του 2014. Έγινε σημαντική μείωση των ορίων εκπομπών των NOx (περίπου 67% μείωση σε σχέση με το EURO V). Τοποθετείται στα οχήματα το σύστημα EGR. Επίσης κάποια οχήματα περιλαμβάνουν τα συστήματα LNT, SCR και DPF

Στο Διάγραμμα 3, παρουσιάζεται γραφικά η εξέλιξη των κανονισμών EURO.



Διάγραμμα 3: Πρόοδος προδιαγραφών Euro I έως VI

Μέρος 2

6.Πειραματική Διαδικασία

6.1Εισαγωγή

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής ήταν να μελετηθούν οι ιδιότητες μιγμάτων ντίζελ και βουτανόλης, με πρόσθετο HUCO ή EHN σε έναν εργαστηριακό κινητήρα ντίζελ. Η βουτανόλη ρίχνει δραστικά τον αριθμό κετανίου, αλλά προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα στην ποιότητα καύσης και κατά συνέπεια στις εκπομπές. Τα πρόσθετα, HVO και EHN, έχουν υψηλό αριθμό κετανίου και η προσθήκη τους είχε σαν σκοπό την εξισορρόπηση της πτώσης του αριθμού κετανίου που φέρνει η βουτανόλη. Όμως, δεν είναι γνωστές οι ποσότητες των βελτιωτικών που έπρεπε να προστεθούν για κάθε ποσότητα βουτανόλης που εξετάστηκε. Έτσι, πριν να γίνει η αξιολόγηση στον εργαστηριακό κινητήρα, χρειάστηκε να γίνει μια προκαταρκτική μελέτη σχετικά με τον τρόπο που επηρεάζει η βουτανόλη, το EHN και το HUCO τον αριθμό κετανίου. Ο σκοπός ήταν να εξισορροπηθεί πλήρως η πτώση του αριθμού κετανίου από την βουτανόλη, είτε με χρήση HUCO είτε EHN, και να επαναφερθεί στην αρχική τιμή του καθαρού ντιζελ που χρησιμοποιήθηκε.

Από την διεθνή βιβλιογραφία αποφασίστηκε ότι θα μελετηθεί βουτανόλη σε ποσοστά 10% και 20% κατ' όγκο, καθώς παραπάνω ποσότητες είναι μη ρεαλιστικές για την χρήση σε εμπορικούς κινητήρες.

6.2 Μελέτη επίδρασης προσθέτων στον αριθμό 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) (36). Ο αριθμός κετανίου του καυσίμου (Derived Cetane Number, DCN) υπολογίζεται από την υστέρηση ανάφλεξής του μέσω της σχέσης (36):

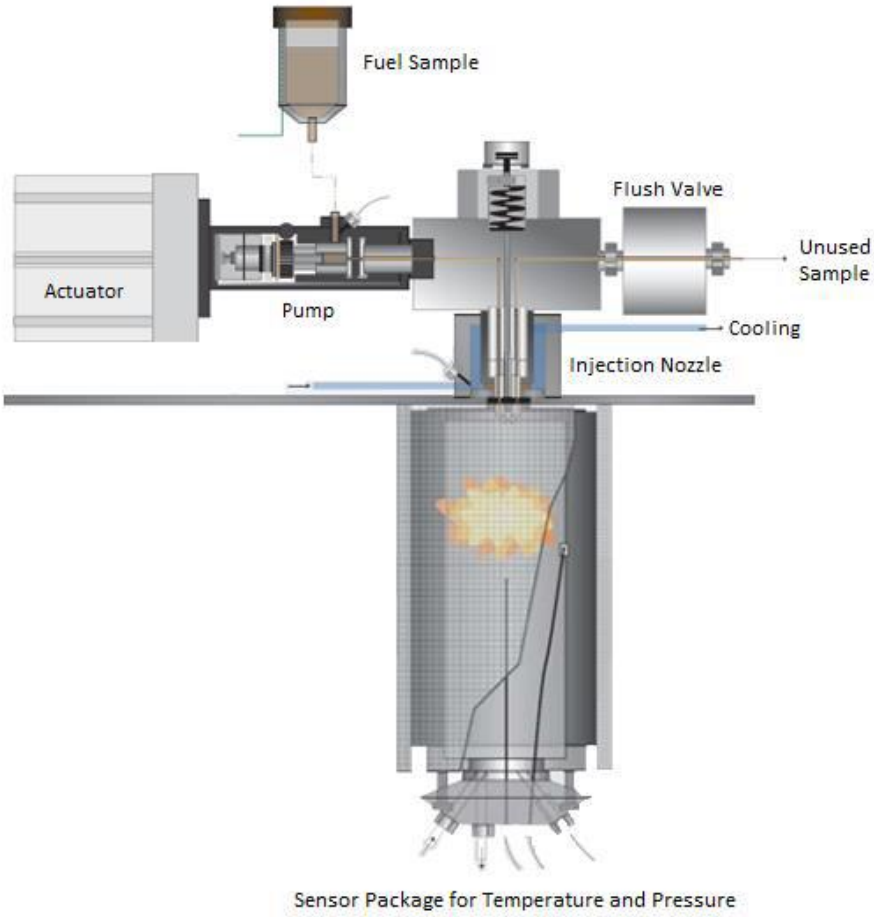
$$DCN=\frac{150,4}{ID}+5.3 \text{ , [ID]=ms}$$

Στην παραπάνω σχέση, ως ID χρησιμοποιείται ο μέσος όρος 25 μετρήσεων ID του ίδιου δείγματος. 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 μεθυολο-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 προκαταρτικές 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.

Το σύστημα μέτρησης της συσκευής FIT (Εικόνα 7) 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 (36).



Εικόνα 7: Διάγραμμα λειτουργίας του FIT

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. Η παροχή του αέρα είναι τυποποιημένης σύστασης (21% O_2, 79% N_2) για να εξαλειφθούν τυχόν σφάλματα προερχόμενα από την ποιότητα του αέρα περιβάλλοντος.

Στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ υπήρχαν 2 υποψήφια βαρέλια με ντίζελ που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα πειράματά μας, το S-101 και το U-100, και τα δυο προερχόμενο από τα ΕΛ.ΠΕ. Το U-100 είναι αποθειωμένο gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης. Το S-101 είναι gasoil μονάδας υδρογονοπυρόλυσης

υψηλής πίεσης που χρησιμοποιεί ως τροφοδοσίαgasoil απόσταξης υπό κενό (VGO) και βαρύ gasoil έντονης θερμικής πυρόλυσης (flexicoker) που ονομάζεται HKGO διαφορά ανάμεσά τους ήταν ο αριθμός κετανίου, με το S-101 να έχει αριθμό κετανίου 58.8, σημαντικά μεγαλύτερο από το U-100 με 52.3.

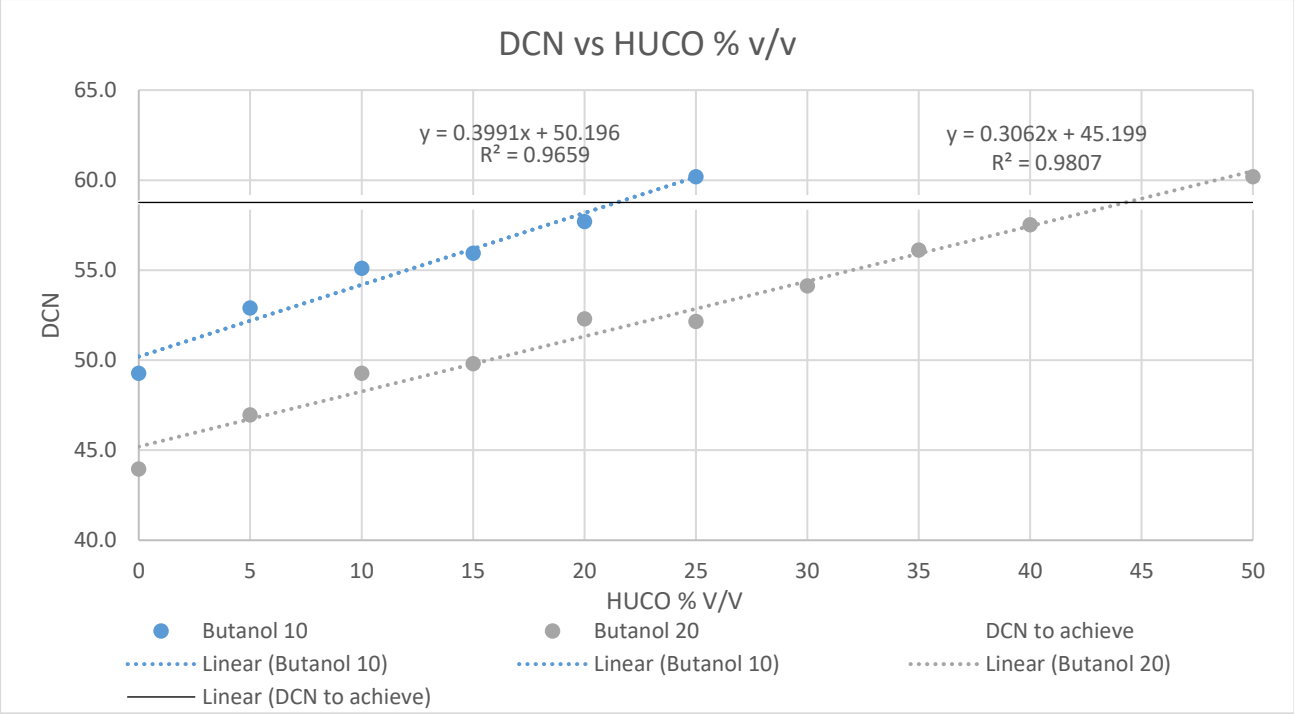
6.3 Μελέτη επίδρασης HUCO σε μείγματα 10% και 20% βουτανόλης

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του HUCO στον αριθμό κετανίου σε μίγματα 10% και 20% βουτανόλης, και για τα 2 διαθέσιμα ντίζελ. Ο στόχος ήταν να ξεπεραστεί ο αρχικός αριθμός κετανίου του καθαρού καυσίμου, και να σχηματιστεί μια συσχέτιση ανάμεσα στην προστιθέμενη ποσότητα HUCO και τον αριθμό κετανίου, ώστε στα επόμενα βήματα να μπορέσουμε να φτιάξουμε μίγματα με τον σωστό αριθμό κετανίου για να δοκιμαστούν στον κινητήρα. Το HUCO, εκτός από την βελτίωση του αριθμού κετανίου που προσφέρει, αυξάνει και το «οικολογικό» ποσοστό στο τελικό καύσιμο, ακολουθώντας τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης που απαιτεί όλο και μεγαλύτερα ποσοστά βιοντίζελ στο τελικό καύσιμο.

Η πειραματική διαδικασία ήταν:

1. Παρασκευή μίγματος σε βάση των 100ml ντιζελ-10/20% βουτανόλη-HUCO
2. Μέτρηση στο FIT
3. Καθαρισμός FIT
4. Σχηματισμός καμπύλης μεταβολής DCN με βάση την ποσότητα HUCO για κάθε ποσοστό βουτανόλης.

Τα αποτελέσματα για το καύσιμο S-101 παρατίθενται στο παρακάτω Διάγραμμα 4 και Πίνακες 4 και 5:



Διάγραμμα 4: Απόκριση αριθμού κετανίου στην προσθήκη HUCO σε μείγματα βουτανόλης 10% και 20% με βάση το καύσιμο S-101

Butanol 10 % v/v		
HUCO %v/v	Mean Delay (ms)	Derived Cetane Number
0	3.42	49.3
5	3.16	52.9
10	3.02	55.1
15	2.97	55.9
20	2.87	57.7
25	2.74	60.2

Πινακας 5: Επίδραση HUCO σε βουτανόλη 10%

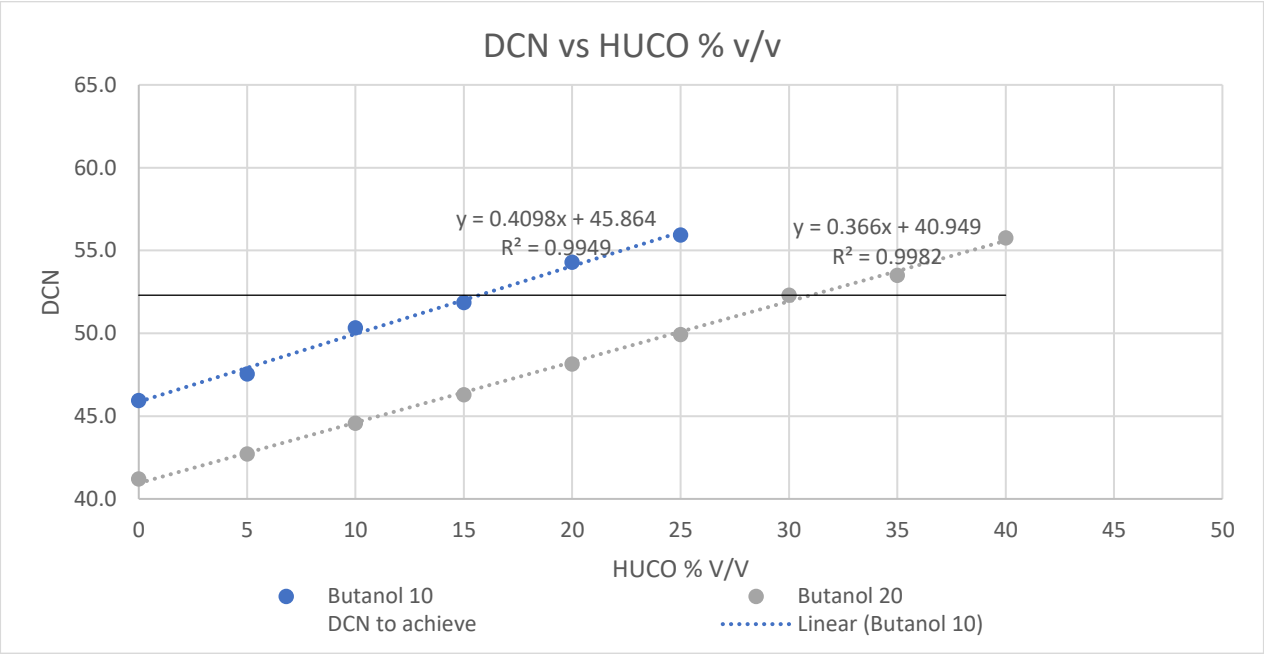
Butanol 20 % v/v		
HUCO %v/v	Mean Delay (ms)	Derived Cetane Number
0	3.89	44.0
5	3.61	47.0
10	3.42	49.3
15	3.38	49.8
20	3.2	52.3
25	3.21	52.2
30	3.08	54.1
35	2.96	56.1
40	2.88	57.5
45	2.74	60.2

Πινακας 4: Επίδραση HUCO σε βουτανόλη 20%

Η συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας του HUCO και του αριθμού κετανίου αποδεικνύεται εξαιρετικά γραμμική με $R^2 \geq 0.95$. Συμπεραίνεται ότι όσων αφορά το HUCO, η άυξηση που προσφέρει στον αριθμό κετανίου είναι γραμμική.

Ακόμα, παρατηρείται, ότι λόγω του μεγάλου αρχικού DCN(μαύρη γραμμή στο διάγραμμα 4), οι απαιτούμενες ποσότητες HUCO για να εξισορροπηθεί η πτώση του DCN είναι πολύ μεγάλες, και στην περίπτωση της βουτανόλης 20%, είναι περίπου το 45% του καυσίμου, που σημαίνει ότι το ντίζελ τελικά θα είναι μόλις 35%, κάτι το οποίο είναι μη οικονομικά βιώσιμο με την παρούσα τεχνολογία.

Τα αποτελέσματα για τον καύσιμο U-100 παρατίθενται στο παρακάτω Διάγραμμα 5 και Πίνακες 5 και 6:



Διάγραμμα 5: Απόκριση αριθμού κετανίου στην προσθήκη HUCO σε μείγματα βουτανόλης 10% και 20% με βάση το καύσιμο U-100

Butanol 10 % v/v		
HUCO %v/v	Mean Delay (ms)	Derived Cetane Number
0	3.70	45.9
5	3.56	47.5
10	3.34	50.3
15	3.23	51.9
20	3.07	54.3
25	2.97	55.9

Πινακας 6: Επίδραση HUCO σε βουτανόλη 10%

Butanol 20 % v/v		
HUCO %v/v	Mean Delay (ms)	Derived Cetane Number
0	4.19	41.2
5	4.02	42.7
10	3.83	44.6
15	3.67	46.3
20	3.51	48.1
25	3.37	49.9
30	3.20	52.3
35	3.12	53.5
40	2.98	55.8

Πινακας 7: Επίδραση HUCO σε βουτανόλη 20%

Και πάλι η συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας του HUCO και του αριθμού κετανίου αποδεικνύεται εξαιρετικά γραμμική με $R^2 \geq 0.99$. Αντίθετα με το S-101, εδώ παρατηρούμε ότι λόγω του χαμηλότερου αριθμού κετανίου του αρχικού ντίζελ, οι απαιτούμενες ποσότητες HUCO για την αντιστάθμιση της πτώσης του αριθμού κετανίου λόγω της βουτανόλης, είναι πολύ πιο λογικές, με μέγιστο να είναι 30%.

Συμπεράσματα:

- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί HUCO για να αντισταθμιστεί η πτώση του αριθμού κετανίου λόγω της προσθήκης βουτανόλης
- Η αύξηση του αριθμού κετανίου λόγω του HUCO είναι εξαιρετικά γραμμική, στο εύρος τιμών που εξετάστηκε.
- Το S-101, λόγω του πολύ μεγάλου αρχικού αριθμού κετανίου του, απαιτεί μεγάλες ποσότητες HUCO για να επιτευχθεί η εξισορρόπηση.
- Το U-100, χρειάζεται πιο λογικές ποσότητες HUCO για την επίτευξη του αριθμού κετανίου
- Λόγω περιορισμένης ποσότητας HUCO στο εργαστήριο καυσίμων αλλά και λόγω της πιθανότητας το HUCO σε μεγάλες ποσότητες να βγάλει εκτός προδιαγραφής το σημείο ψυχρής ροής, αποφασίστηκε τα πειράματα να συνεχίσουν με το U-100 ως καύσιμο βάσης.

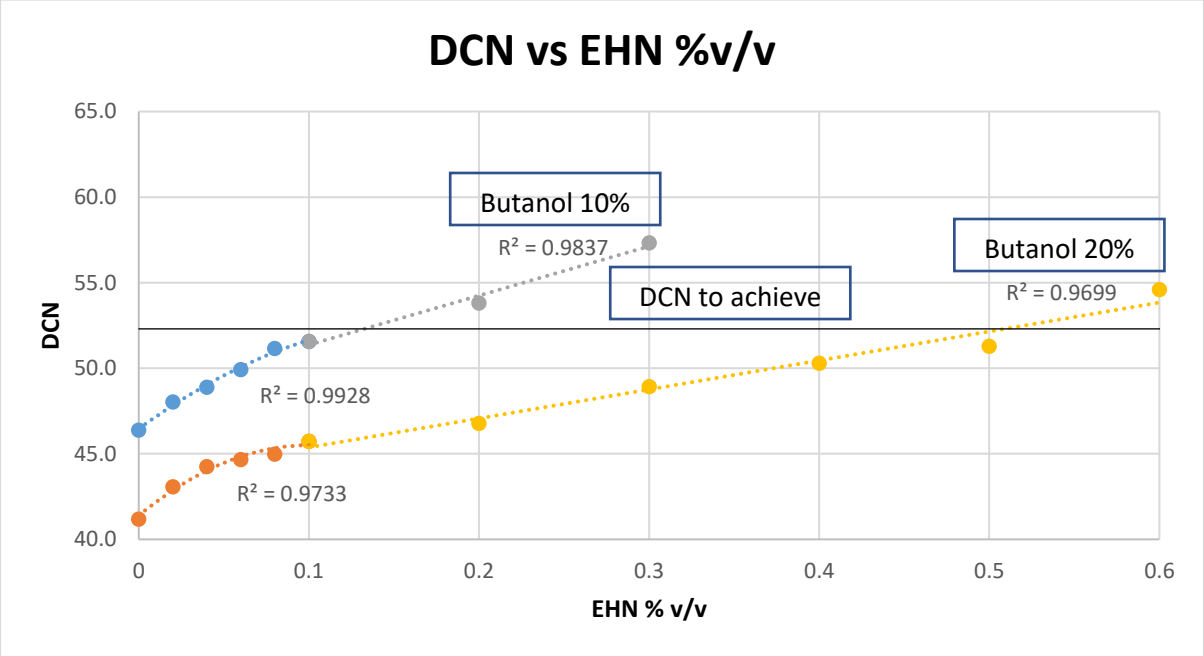
6.3 Μελέτη επίδρασης EHN σε μείγματα 10% και 20% βουτανόλης

Όπως αναφέρθηκε, σκοπός της διπλωματικής ήταν να παρατηρηθούν οι ιδιότητες μιγμάτων βουτανόλης-ντίζελ, χρησιμοποιώντας βελτιωτικά για να αντισταθμιστεί η πτώση του αριθμού κετανίου. Ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα βελτιωτικά, είναι το EHN (exyl-hexyl nitrate). Όπως αναφέρθηκε, το καύσιμο S-101 κρίθηκε ακατάλληλο για τα δικά μας πειράματα, οπότε οι μετρήσεις με EHN έγιναν μόνο με το U-100.

Η πειραματική διαδικασία ήταν:

1. Παρασκευή μίγματος σε βάση των 100ml ντιζελ-10/20% βουτανόλη-EHN
2. Μέτρηση στο FIT
3. Καθαρισμός FIT
4. Σχηματισμός καμπύλης μεταβολής DCN με βάση την ποσότητα EHN για κάθε ποσοστό βουτανόλης.

Τα αποτελέσματα για τον καύσιμο U-100 παρατίθενται στο παρακάτω Διάγραμμα 6 και Πίνακες 8 και 9:



Διάγραμμα 6: Απόκριση αριθμού κετανίου στην προσθήκη EHN σε μείγματα βουτανόλης 10% και 20% με βάση το καύσιμο U-100

Butanol 10 % v/v		
EHN %v/v	Mean Delay (ms)	Derived Cetane Number
0	3.66	46.4
0.02	3.47	48.0
0.04	3.45	48.9
0.06	3.37	49.9
0.08	3.28	51.2
0.1	3.25	51.6
0.2	3.10	53.8
0.3	2.89	57.3

Πινακας 8: Επίδραση EHN σε βουτανόλη 10%

Butanol 20 % v/v		
EHN %v/v	Mean Delay (ms)	Derived Cetane Number
0	4.19	41.2
0.02	3.98	43.1
0.04	3.86	44.3
0.06	3.82	44.7
0.08	3.79	45.0
0.1	3.63	45.7
0.2	3.54	46.8
0.3	3.37	48.9
0.4	3.27	50.3
0.5	3.20	51.3
0.6	2.99	54.6

Πινακας 9: Επίδραση EHN σε βουτανόλη 10%

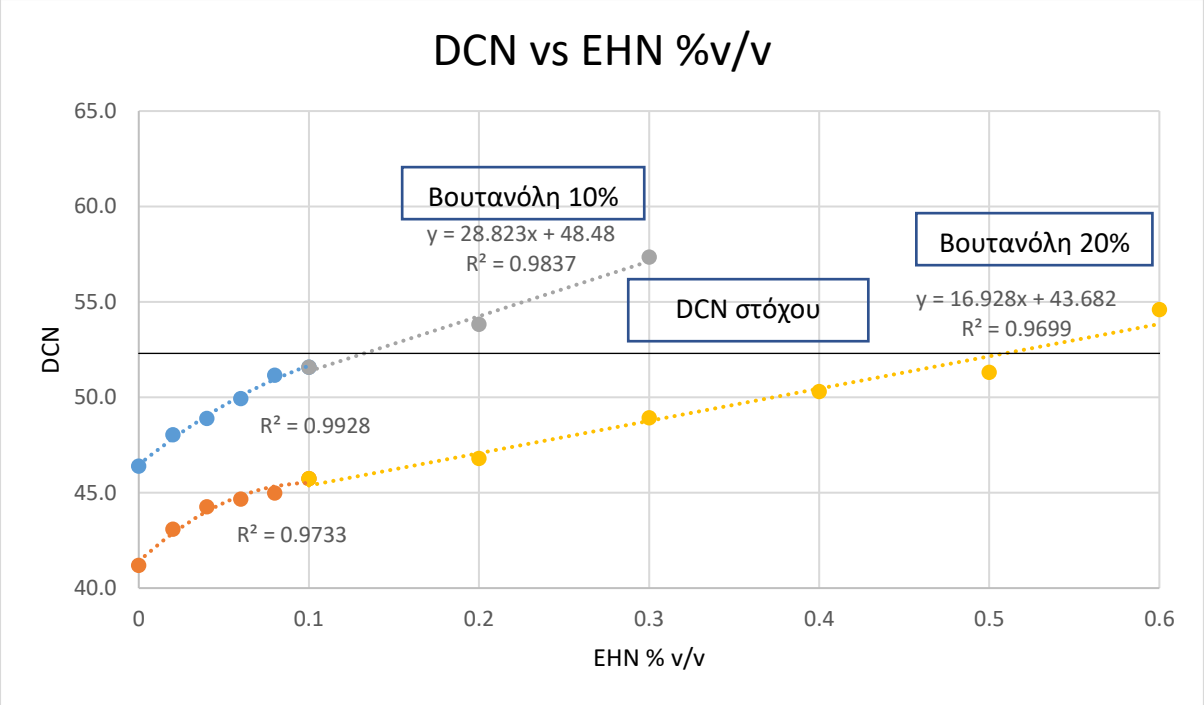
Η αρχική απόκριση του EHN είναι πολύ απότομη σε σχέση με το HUCO, και στην συνέχεια εξομαλύνεται. Συγκεκριμένα, η απότομη κλίση υπάρχει για περίπου 10% αύξησης του αριθμού κετανίου, και για το εύρος από 0 έως 0.08% EHN στο τελικό μίγμα και περιγράφεται πολύ καλά, από πολυωνυμικές εξισώσεις $2^{ου}$ βαθμού, με $R^2 \geq .97$. Το υπόλοιπο τμήμα της απόκρισης, είναι γραμμικό με εξίσου καλό R^2 και για το εύρος που δοκιμάστηκε, δεν φαίνεται να δημιουργείται κάποιο plateau στις μετρήσεις. Ακόμα, παρατηρείται ότι η ποσότητα του EHN που απαιτείται για την εξισορρόπηση το αριθμού κετανίου είναι πάρα πολύ μικρή, πρακτικά αμελητέα μπροστά στο HUCO.

Συμπεράσματα:

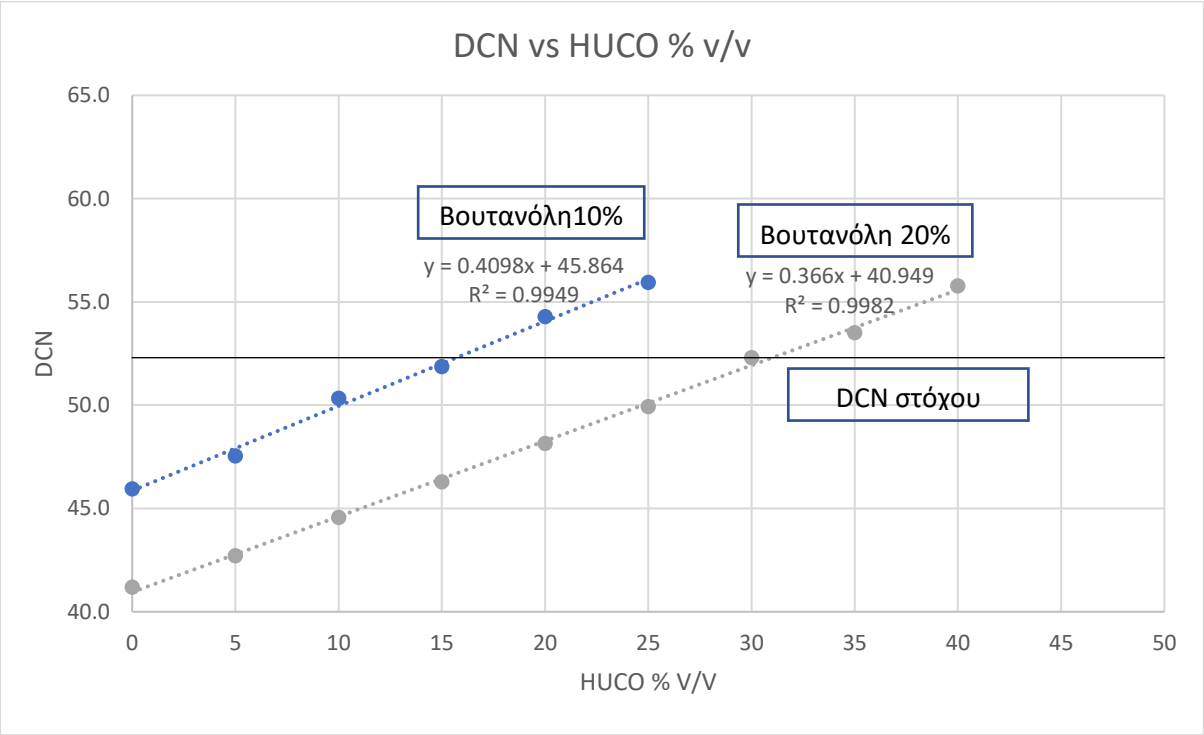
- Η απόκριση του αριθμού κετανίου στο πρόσθετο EHN για το εύρος 0-0.8% είναι πολυωνυμική $2^{ου}$ βαθμού, με εξαιρετική συσχέτιση
- Στο υπόλοιπο εύρος τιμών είναι γραμμική με εξαιρετική συσχέτιση
- Το EHN είναι πολύ αποτελεσματικό, με αποτέλεσμα να χρειάζεται πολύ μικρή ποσότητα για να αντισταθμιστεί η πτώση του αριθμού κετανίου από την βουτανόλη.
- Λόγω αυτής της μικρής ποσότητας, δεν αναμένεται να επηρεαστούν καθόλου οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μίγματος ντιζελ-βουτανόλης.

6.4 Στρατηγική ανάμιξης και παρασκευής δειγμάτων για μέτρηση στον κινητήρα

Όπως αναφέρθηκε, στην συγκεκριμένη εργασία αποφασίστηκε να παραμένει ως σταθερά ο αριθμός κετανίου για όλα τα δείγματα, ώστε να υπάρχει ένα κοινό σημείο σύγκρισης. Για αυτό το λόγο γίναν οι παραπάνω μετρήσεις στο FIT, για να δημιουργηθούν εξισώσεις απόκρισης του καυσίμου στην προσθήκη βελτιωτικών και να μπορέσει να προσδιοριστεί με ακρίβεια η ποσότητα βελτιωτικού που χρειάζεται στην κάθε περίπτωση. Σημειώνεται ότι η βουτανόλη 10% χωρίς πρόσθετο, είχε DCN 46.2, ιδιαίτερα χαμηλό.Συνοπτικά επαναλαμβάνονται τα διαγράμματα απόκρισης για το U-100, με 10% και 20% βουτανόλη, για τα πρόσθετα HUCO (Διάγραμμα 7) και EHN(Διάγραμμα 8).



Διάγραμμα 7: Μεταβολή αριθμού κετανίου με την προσθήκη EHN σε βουτανόλη 10% και 20%



Διάγραμμα 8: Μεταβολή αριθμού κετανίου με την προσθήκη HUCO σε βουτανόλη 10% και 20%

Οι εξισώσεις που προέκυψαν, για το γραμμικό κομμάτι που μας ενδιαφέρει, συνοψίζονται στον Πίνακα 10:

HUCO				EHN			
Butanol 10%		Butanol 20%		Butanol 10%		Butanol 20%	
Εξίσωση	R^2	Εξίσωση	R^2	Εξίσωση	R^2	Εξίσωση	R^2
y = 0.4098x + 45.864	0.99	y = 0.366x + 40.949	0.99	y = 28.823x + 48.48	0.98	y = 16.928x + 43.682	0.97

Πινακας 10: Σύνοψη εξισώσεων

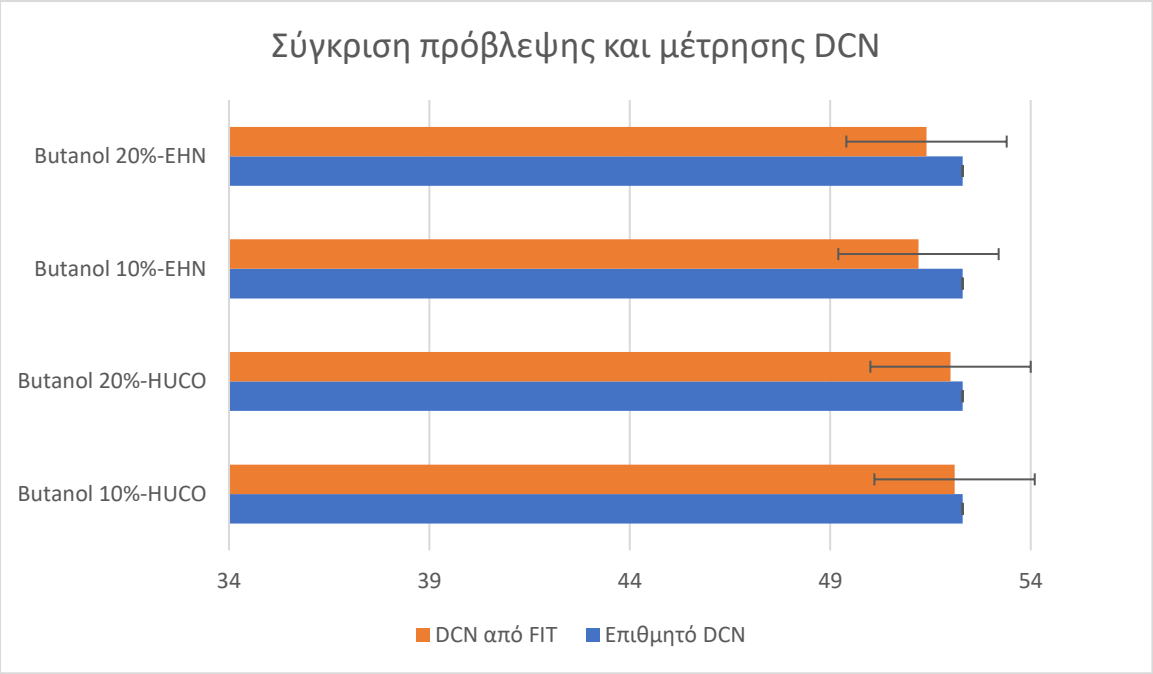
Όπου y ο αριθμός κετανίου, και x η ποσότητα του βελτιωτικού % v/v.

Με βάση αυτές τις εξισώσεις, καταστρώθηκε η στρατηγική ανάμιξης για να παρασκευαστούν μίγματα σε μεγαλύτερη κλίμακα, με σκοπό να εξεταστούν οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες στο εργαστήριο, και να τροφοδοτηθεί σε εργαστηριακό κινητήρα εσωτερικής καύσης. Στον Πίνακα 11, συνοψίζονται οι ποσότητες βελτιωτικών που χρησιμοποιήθηκαν, για να επιτευχθούν μίγματα με αριθμό κετανίου ίσο με 52.3, δηλαδή όσο με τον αριθμό κετανίου του καθαρού καυσίμου ντίζελ. Για την επιβεβαίωση του αριθμού κετανίου, τα δείγματα μετρήθηκαν στο FIT.

	Butanol 10%-HUCO	Butanol 20%-HUCO	Butanol 10%-EHN	Butanol 20%-EHN
Ποσότητα Βελτιωτικού	15.7 % v/v	31 % v/v	0.132 % v/v	0.515 % v/v
Αριθμός Κετανίου	52.1	52	51.2	51.4

Πινακας 11: Ποσότητες HUCO και EHN για να επιτευχθεί ο αριθμός κετανίου του καυσίμου βάσης

Στο Διάγραμμα 9, φαίνεται μια σύγκριση ανάμεσα στον αριθμό κετανίου που έπρεπε να προκύψει βάσει των παραπάνω εξισώσεων, και στην πραγματική τιμή όπως προέκυψε από το FIT. Σημειώνεται, ότι το FIT έχει περιθώρια σφάλματος περίπου ≈±2 μονάδες DCN. Συνεπώς, όλα τα μίγματα έχουν παρασκευαστεί σωστά και εντός των ορίων από το μετρητικό σφάλμα του FIT.



Διάγραμμα 9: Σύγκριση πρόβλεψης και μέτρησης DCN

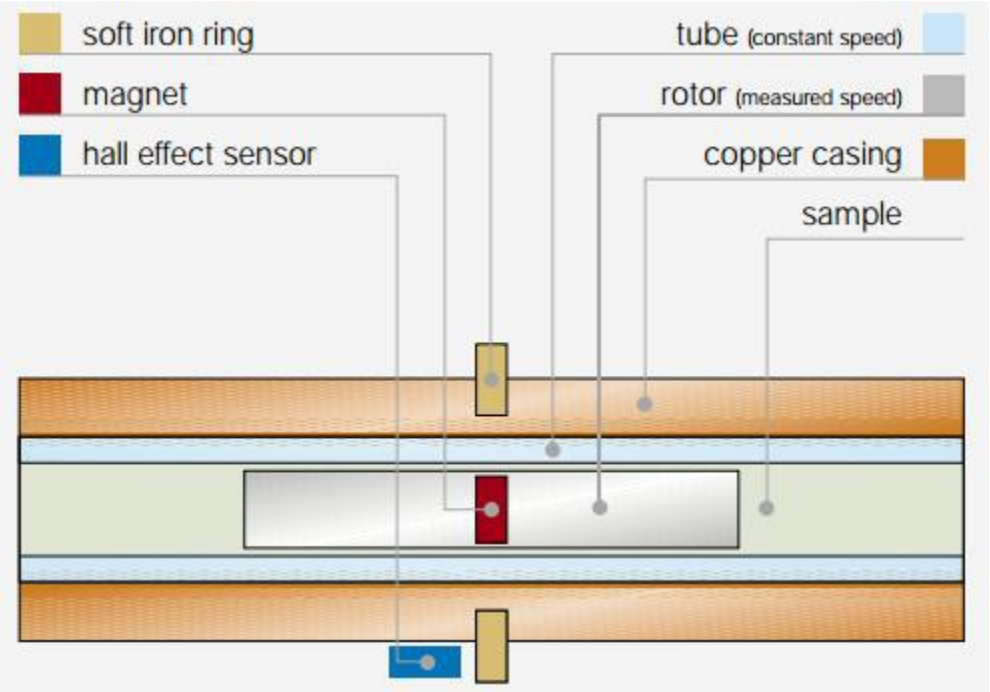
7.Μέτρηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων μιγμάτων

Τα μίγματα που κατασκευάστηκαν πρέπει να πληρούν τις προδιαγραφές που ορίζονται από το πρότυπο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, EN 590:2013, όσον αφορά τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Για αυτό το λόγο, πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες δοκιμές στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ. Συγκεκριμένα, σχηματίστηκαν καμπύλες απόσταξης για όλα τα δείγματα και μετρήθηκε ιξώδες, πυκνότητα και σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.

7.1Πυκνότητα και Ιξώδες

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους πραγματοποιήθηκε στη συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ανάλυσης EN ISO 12185 (37) για την πυκνότητα και EN ISO 16896 για το ιξώδες. Οι σωλήνες μέτρησης της πυκνότητας και του ιξώδους περιβάλλονται από χαλκό και με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται η θερμοκρασία. Για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν περίπου 4-5 ml για κάθε δείγμα. Η πυκνότητα μετρήθηκε στους 15 ^{o}C και το ιξώδες στους 40 ^{o}C. Τέλος, το όργανο καθαριζόταν μεταξύ κάθε μέτρησης με τολουόλιο για την αποφυγή επιμολύνσεων μεταξύ των δειγμάτων. Η μέτρηση του ιξώδους βασίζεται στη μέτρηση της ροπής και της ταχύτητας. Η συγκεκριμένη συσκευή αποτελείται από ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο με κυλινδρική γεωμετρία (Εικόνα 8). Περιλαμβάνει έναν εξωτερικό σωλήνα ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή και γνωστή ταχύτητα και έναν εσωτερικό κύλινδρο (ρότορα) μέτρησης ο οποίος δεν περιστρέφεται. Ο μαγνήτης, ο οποίος είναι τοποθετημένος επάνω

στον ρότορα, παράγει ρεύματα δινών στο χάλκινο περίβλημα. Έτσι, το ιξώδες μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα από την ισορροπία μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορευμάτων. Η ταχύτητα περιστροφής του ρότορα μετράται με τη χρήση του αισθητήρα επίδρασης Hall, που μετρά την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. (38)



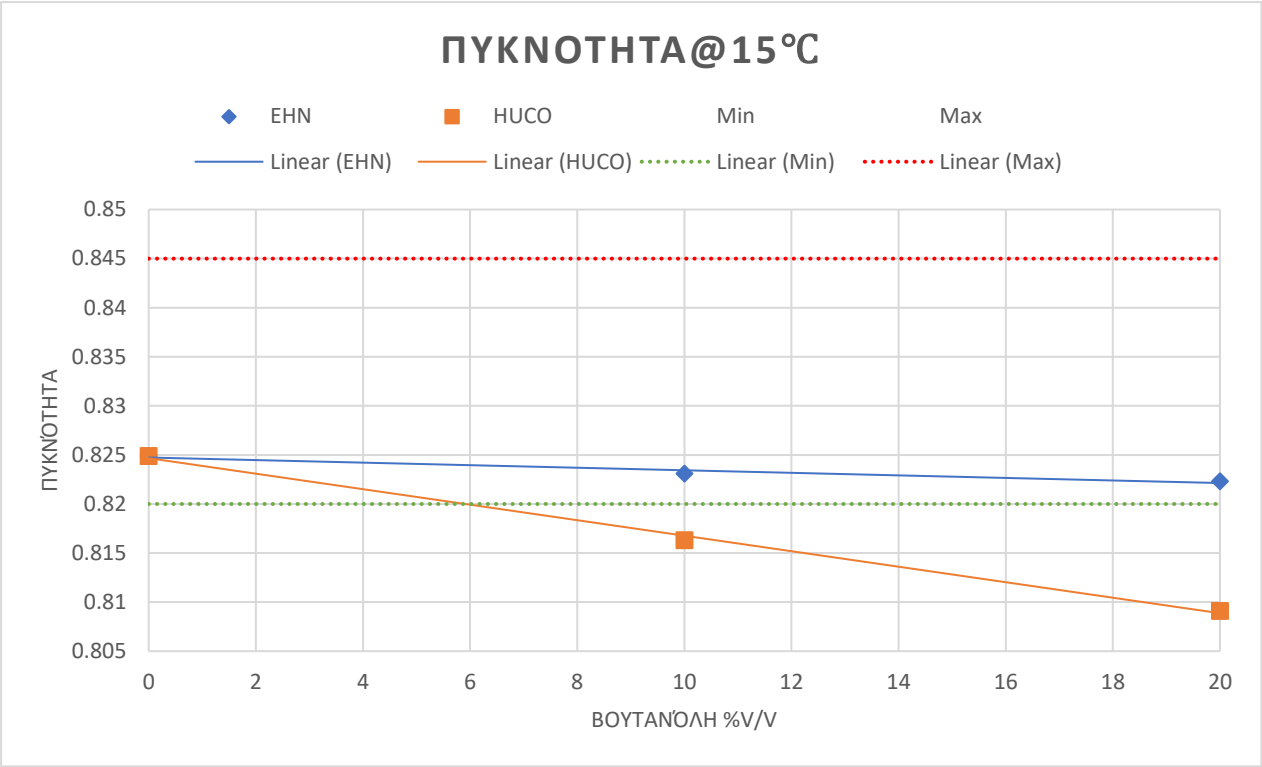
Εικόνα 8: Απεικόνιση της συσκευής μέτρησης του ιξώδους

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται μέσω ενός ψηφιακού αναλυτή ο οποίος χρησιμοποιεί ένα ταλαντούμενο σωλήνα σε σχήμα U. Το δείγμα διέρχεται μέσα από αυτόν το σωλήνα και με τη βοήθεια των συστημάτων ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας γίνεται προσδιορισμός της πυκνότητας.

Τα αποτελέσματα της μέτρησης ιξώδους και πυκνότητας, φαίνονται στα παρακάτω Διαγράμματα 10 και 11 και Πίνακα 12:

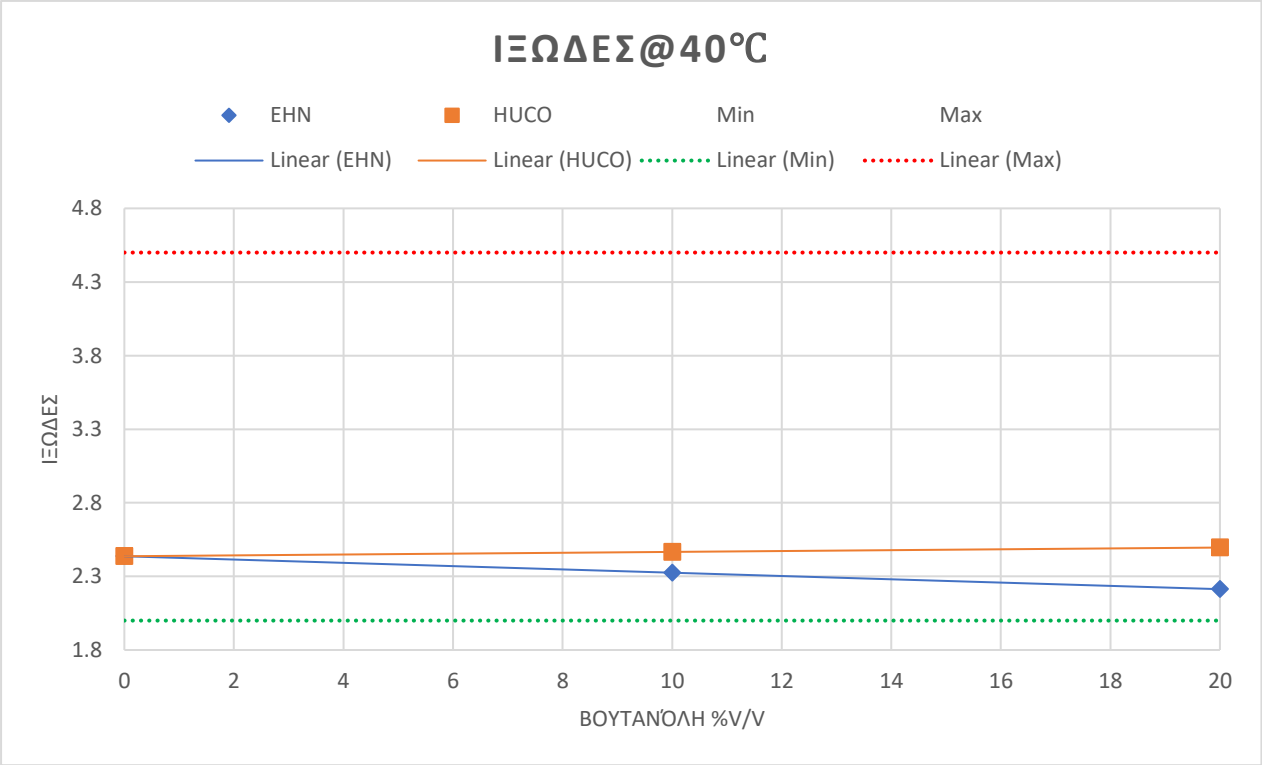
Καύσιμο	Πυκνότητα στους 15°C	Ιξώδες στους 40°C
U100 Καθαρό	0.8249	2.4369
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	0.8231	2.3251
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	0.8223	2.2133
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	0.8163	2.4664
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	0.8091	2.4959

Πίνακας 12: Σύνοψη μετρήσεων πυκνότητας και ιξώδους



Διάγραμμα 10: Πυκνότητες στους 15 ℃ για όλα τα καύσιμα. Με κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται το ανώτερο όριο, και με πράσινη το κατώτερο

Σχολιασμός αποτελεσμάτων:



Διάγραμμα 11: Ιξώδη στους 40 ℃ για όλα τα καύσιμα. Με κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται το ανώτερο όριο, και με πράσινη το κατώτερο.

- Παρατηρείται ότι τα δείγματα με πάνω από 6% v/v HUCO, είναι εκτός του κατώτερου ορίου στην πυκνότητα. Αυτό, μπορεί να προκαλέσει ελαφρά προβλήματα λίπανσης στον κινητήρα (39), οπότε σε όλες τις δοκιμές στον εργαστηριακό κινητήρα προστίθεται μικρή ποσότητα λιπαντικής ουσίας
- Όλα τα υπόλοιπα δείγματα πληρούν τις προδιαγραφές περί ιξώδους και πυκνότητας
- Επιβεβαιώνεται έντονα γραμμική συσχέτιση μεταξύ των 2 ιδιοτήτων και της ποσότητας προσθέτων

7.2Καμπύλη Απόσταξης

Για την απόσταξη των μειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή απόσταξης της Anton Paar, Adu 5 (Εικόνα 9). Οι αποστάξεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο ASTM D-86 (40). Σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 100 ml δείγματος. Κατά τη διάρκεια της κάθε απόσταξης έγινε αυτόματη καταγραφή του αρχικού σημείου ζέσεως (IBP), του τελικού σημείου ζέσεως (FBP) και των θερμοκρασιών όταν η ανάκτηση του αποστάγματος ήταν στο 0.5%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95%. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στο τελικό σημείο ζέσης, καταγράφεται η συνολική ανάκτηση του δείγματος και η συσκευή απενεργοποιείται

Εικόνα 9: Anton Paar ADU 5 συσκευή αυτόματης απόσταξης

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αυτόματη απόσταξη, συνοψίζονται στους Πίνακες 13 και 14 και Διάγραμμα 12:

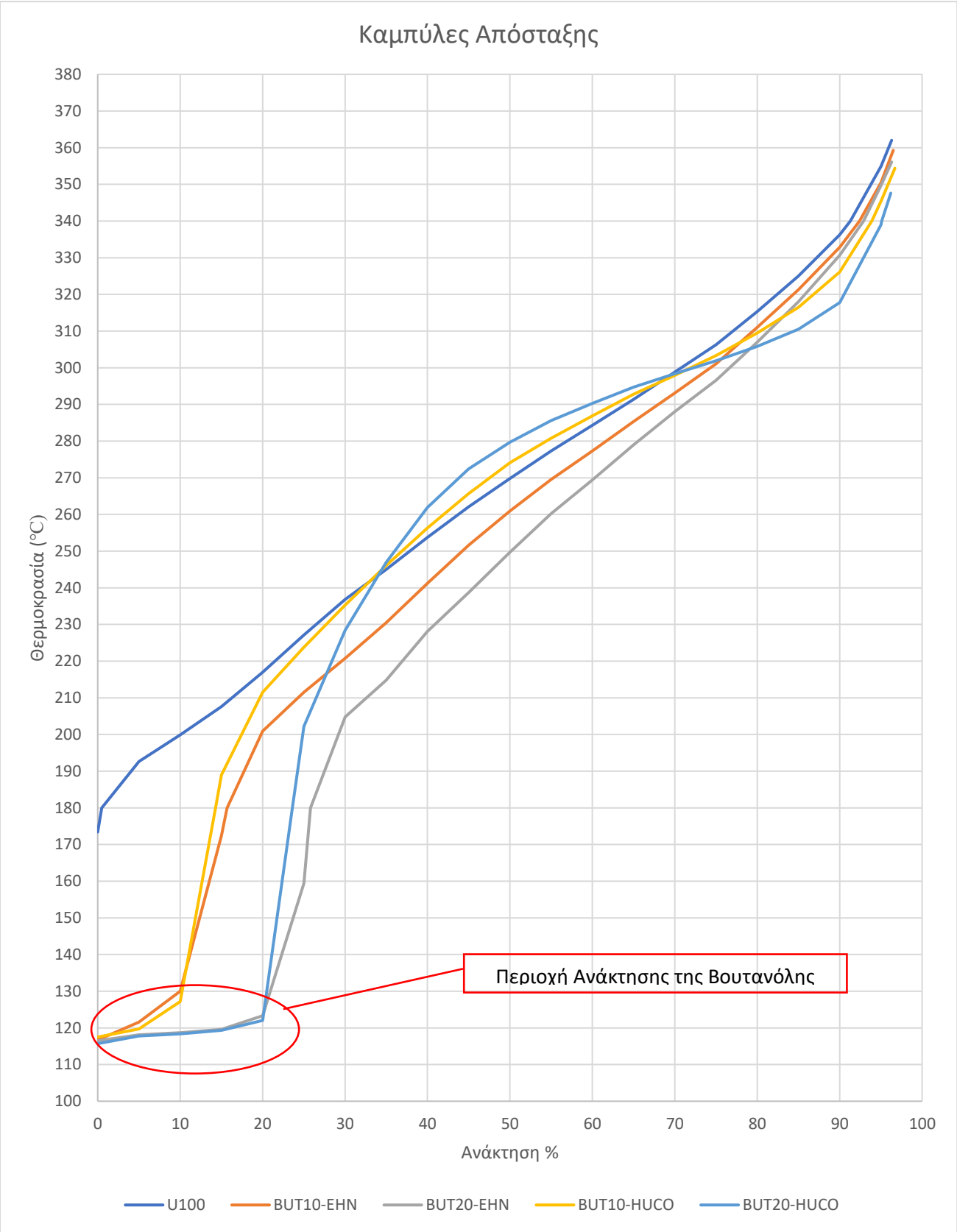
U100	0	0.5	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
	173.4	180	192.6	199.9	207.6	217	227.1	236.8	245	253.7	262.1	269.8
BUT10-EHN	0	5	10	15	15.7	20	25	30	35	40	45	50
	116.7	121.6	130	172.4	180	200.9	211.5	220.8	230.5	241.2	251.6	260.9
BUT20-EHN	0	5	10	15	20	25	25.8	30	35	40	45	50
	116.5	118.1	118.7	119.6	123.3	159.4	180	204.8	214.8	228.1	238.7	249.7
BUT10-HUCO	0	5	10	14.3	15	20	25	30	35	40	45	50
	117.5	119.7	127.2	180	189	211.5	223.8	235.3	246.1	256.3	265.7	274.1
BUT20-HUCO	0	5	10	15	20	23.6	25	30	35	40	45	50
	115.7	117.8	118.4	119.3	122	180	202.2	228.4	246.9	261.9	272.4	279.7

Πινακας 13: Αποτελέσματα απόσταξης, για 0 έως 50% ανάκτηση

U100	55	60	65	70	75	80	85	90	91.3	95	96.3
	277.3	284.3	291.4	298.8	306.3	315.3	325	336.3	340	354.9	362
BUT10-EHN	55	60	65	70	75	80	85	90	92.4	95	96.5
	269.5	277.3	285.3	293.1	301.1	311	321.3	332.9	340	350.5	359.3
BUT20-EHN	55	60	65	70	75	80	85	90	92.9	95	96.3
	260.2	269.4	279	288	296.6	307	318	330.7	340	349.7	356.1
BUT10-HUCO	55	60	65	70	75	80	85	90	93.9	95	96.7
	280.8	286.9	292.8	297.9	303.3	309.5	316.5	326.1	340	345.4	354.4
BUT20-HUCO	55	60	65	70	75	80	85	90	95	95.1	96.2
	285.6	290.3	294.7	298.4	301.9	305.8	310.5	317.8	339	340	347.6

Πινακας 14: Αποτελέσματα απόσταξης, για 50% έως όσο έφτασε η ανάκτηση

Στην πρώτη γραμμή του κάθε καυσίμου, αναγράφεται το ποσοστό ανάκτησης, και στην δεύτερη γραμμή, η θερμοκρασία στην οποία επιτεύχθηκε αυτή η ανάκτηση, σε βαθμούς Κελσίου.



Διάγραμμα 12: Καμπύλη Απόσταξης όλων των καυσίμων

Σχολιασμός Αποτελεσμάτων:

- Παρατηρούμε ότι για τα καύσιμα που περιέχουν βουτανόλη, η ανάκτηση ξεκινάει από πολύ μικρότερη θερμοκρασία, λόγω του σημείου βρασμού της που είναι περίπου 117℃ (41).
- Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα ικανοποιούν τις προδιαγραφές του EN590:2013 για την απόσταξη (ανάκτηση ≤65% στους 250℃, ανάκτηση ≥85% στους 350℃ και ανάκτηση του 95% σε θερμοκρασία ≤360℃)
- Η περιοχή απόσταξης της βουτανόλης, επιβεβαιώνει την σωστή παρασκευή των δειγμάτων, καθώς από το 10% και 20% αντίστοιχα του δείγματος που ανακτάται και μετά, η θερμοκρασία ανεβαίνει κατακόρυφα.
- Το HUCO, λόγω του μεγαλύτερου σημείου βρασμού που παρουσιάζει, φαίνεται να αλλάζει ελαφρά την μορφή της καμπύλης στις μεσαίες θερμοκρασίες.
- Το EHN λόγω της πολύ μικρής ποσότητάς του, δεν φαίνεται να επηρεάζει την καμπύλη απόσταξης.

7.3Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, είναι η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία μία δεδομένη ποσότητα καυσίμου διέρχεται μέσα από ένα πρότυπο φίλτρο σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετρήθηκε με το όργανο Pensky-Martens Closed Cup Tester, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 6371, ανάλογο του EN 117 της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Συγκεκριμένα, ορίζεται ως η κατώτερη θερμοκρασία που μπορούν να περάσουν 20 ml καυσίμου μέσα από ένα φίλτρο σε χρόνο μικρότερο των 60 δευτερολέπτων. Στον Πίνακα 15 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων CFPP για τα όλα τα δείγματα:

Καύσιμο	CFPP (℃)
U100 Καθαρό	-8
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	-7
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	-7
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	-8
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	1

Πινακας 15: Σύνοψη μετρήσεων CFPP

Όσων αφορά την προδιαγραφή για το CFPP, αλλάζει ανάλογα με τις τοπικές κλιματικές συνθήκες. Οι τιμές γενικά για την Ελλάδα είναι εντός των επιτρεπτών ορίων. Αξίζει να

σημειωθεί, ότι η συμπεριφορά του CFPP δεν είναι προβλέψιμη. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, το δείγμα με υψηλό HUCO και βουτανόλη, παρόλο που περιέχει μεγάλη ποσότητα βουτανόλης έχει υψηλό CFPP. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η βουτανόλη σας πολική ένωση, βοηθάει τις παραφίνες του HUCO να διαχωριστούν και να παγώσουν πιο εύκολα.

Συνοψίζοντας τις προδιαγραφές και τις μετρούμενες τιμές στον Πίνακα 16:

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	**ΜΟΝΑΔΕΣ**	**ΟΡΙΑ**		**ΜΕΘΟΔΟΣ**	**ΕΠΙΤΥΧΙΑ/ΑΠΟΤΥΧΙΑ**
		MIN	*MAX*		
Αριθμός Κετανίου		51.0	-	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144	• ΕΠΙΤΥΧΙΑ (ΟΛΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΑΝΩ ΑΠΟ 52)
Δείκτης Κετανίου		46.0	-	EN ISO 4264	
Πυκνότητα, 15°C	kg/m3	820.0	845.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185	• ΕΠΙΤΥΧΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΕΗΝ • ΑΠΟΤΥΧΙΑ ΓΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ HUCO
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	-	8.0	EN 12916	• ΕΠΙΤΥΧΙΑ(ΤΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΔΕΝ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ)
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032	• ΕΠΙΤΥΧΙΑ(ΤΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΔΕΝ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ)
Ιξώδες, 40°C	mm2/s	2.000	4.500	EN ISO 3104	• ΕΠΙΤΥΧΙΑ ΓΙΑ ΟΛΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ
Απόσταξη, 250°C	% v/v	-	65	EN 3405 EN 3924	• ΕΠΙΤΥΧΙΑ ΓΙΑ ΟΛΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ
Απόσταξη, 350°C	% v/v	85	-		• ΕΠΙΤΥΧΙΑ ΓΙΑ ΟΛΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ
Απόσταξη, 95% v/v	°C	-	360		• ΕΠΙΤΥΧΙΑ ΓΙΑ ΟΛΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

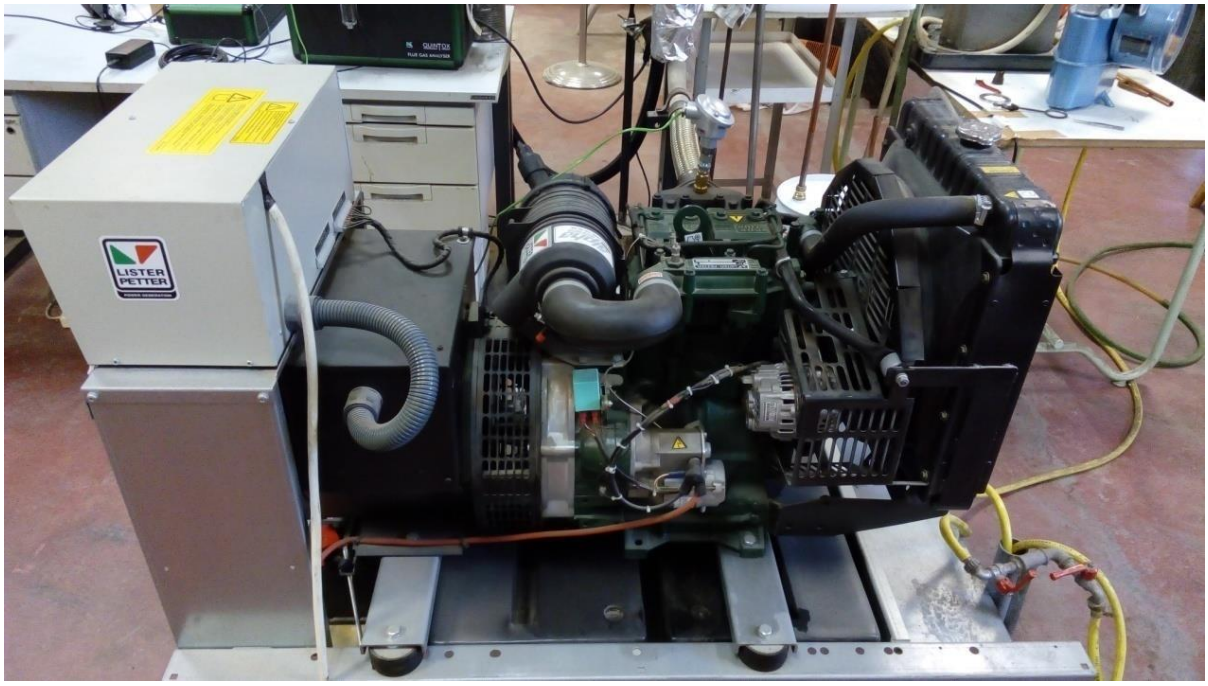
Πινακας 16: Προδιαγραφές για το Diesel κίνησης βάση EN 590:2013 (11)

Οι χαμηλές πυκνότητες στα δείγματα με HUCO, θα επηρεάσουν την λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Για αυτό τον λόγο θα χρησιμοποιηθεί μικρή ποσότητα λιπαντικού στην τροφοδοσία τους στον κινητήρα. Εάν εξαιρεθούν οι χαμηλές πυκνότητες στα δείγματα με HUCO, όλα τα δείγματα είναι εντός των προδιαγραφών, όπως ορίζονται από το πρότυπο EN 590:2013, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μετρήσεις στον εργαστηριακό κινητήρα.

8.Πειραματική διάταξη

8.1 Κινητήρας

Η καύση των δειγμάτων καυσίμων πραγματοποιήθηκε στο ντιζελοκινητήρα άμεσης εγχύσεως (direct ignition, DI) της εταιρείας Lister Petter, του 2008 (Εικόνα 10). Ο κινητήρας είναι δικύλινδρος και αποδίδει 7.5 kW ή 10.1 hp στις 1500 rpm. Ο κινητήρας λειτουργεί σε σχέση συμπίεσης 18.5:1. Είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρική γεννήτρια, επίσης της Lister Petter, η οποία έχει ονομαστική ισχύ 5.6 kW. Για να μπορεί να γίνεται χειροκίνητη αλλαγή του φορτίου στον κινητήρα, η ηλεκτρική γεννήτρια είναι συνδεδεμένη με συσκευή ρύθμισης φορτίου Avtron K490. Μέσα στο ρυθμιστή φορτίου είναι τοποθετημένες αντιστάσεις, οι οποίες καταναλώνουν το φορτίο το οποίο παράγεται από τη γεννήτρια. Η γεννήτρια είναι μία εσωτερική, φορητή, αυτόνομη μονάδα ελέγχου μίας φάσης, η οποία τροφοδοτεί εναλλασσόμενο ρεύμα 60 Hz. Η ισχύς της φόρτισης μπορεί να φτάσει μέχρι τα 10 kW. Τα βήματα από τα οποία υποστηρίζει η συσκευή ρύθμισης του φορτίου είναι πέντε: 0.25, 0.5, 1, 2 και 3 kW



Εικόνα 10: Κινητήρας Lister Petter με την γεννήτρια εναλλασσόμενου ρεύματος

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.

8.2 Αναλυτής Καυσαερίων

Μέτρηση	**Ακρίβεια**	**Εύρος**	**Όρια σφάλματος**
Θερμοκρασία	0.1 ℃	0 – 1100 ℃	1.0 ℃ ± 0.3% της μέτρησης
Οξυγόνο (O2)	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 (NO2)	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 (SO2)	1 ppm	0 – 100 ppm	± 5 ppm για μέτρηση μικρότερη των 100 ppm ± 10% της μέτρησης, για μέτρηση μεγαλύτερη των 100 ppm
Υδρόθειο (H2S)	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 (CO2)	0.1%	0 – 10%	± 5% της μέτρησης

Πινακας 17: Σύνοψη σφαλμάτων για τον μετρητή καυσαερίων

Ο αναλυτής καυσαερίων Quintox Flue Gas Analyser της Kane 9206 (ISO 964-1-1) ικανοποιεί το EN 50379. Είναι συνδεδεμένος στην έξοδο των καυσαερίων του κινητήρα. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται η πλήρης παρακολούθηση των εκπεμπόμενων ρύπων του ντιζελοκινητήρα (CO2, HC, NOx, O2, CO, SO2, H2S). Παράλληλα, παρακολουθείται η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων με τη βοήθεια ενός θερμοστοιχείου το οποίο είναι τοποθετημένο αμέσως μετά την πολλαπλή εξαγωγή του κινητήρα. Ο αναλυτής καυσαερίων περιλαμβάνει ένα ανιχνευτή

καύσης με αποσπώμενο άξονα από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο άξονας αυτός έχει επάνω του ενσωματωμένα θερμοστοιχεία και ηλεκτροχημικούς αισθητήρες υπέρυθρης τεχνολογίας. Με αυτόν τον τρόπο αναγνωρίζεται το είδος και η ποσότητα των ρύπων. Για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα καυσαέρια, έχουν τοποθετηθεί στον αναλυτή παγίδες νερού και ένας αφυγραντήρας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του αναλυτή στέλνονται μέσω Bluetooth σε Η/Υ και καταγράφονται στο λογισμικό Live Kane για τη μετέπειτα επεξεργασία τους. Η ακρίβεια, το εύρος και τα όρια σφάλματος του αναλυτή παρατίθενται στον Πίνακα 17 (42).

8.3 Μέτρηση Σωματιδίων

Η μέτρηση των σωματιδίων γίνεται μέσω ειδικά διαμορφωμένης διάταξης που διαθέτει το εργαστήριο (Εικόνα 11). Στην έξοδο του κινητήρα τοποθετείται buffer tank για την αποφυγή συμπύκνωσης υγρασίας και φίλτρο κατακράτησης σωματιδίων με διάμετρο 70 mm (Whatman, 934-AH). Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης μέτρησης, ενεργοποιείται αντλία η οποία αναρροφά τα καυσαέρια τα οποία διέρχονται από την εξαγωγή του κινητήρα. Στη συνέχεια, οδηγούνται σ’ ένα μεταλλικό συμπυκνωτήρα ο οποίος λειτουργεί με νερό και σε δύο υάλινες παγίδες υγρασίας. Με αυτό τον τρόπο συμπυκνώνεται και συγκρατείται η υγρασία που περιέχουν τα καυσαέρια. Τέλος, τα καυσαέρια απαλλαγμένα από υγρασία οδηγούνται σ’ ένα μετρητή αερίων Ritter για τη μέτρηση του όγκου. Τα φίλτρα τοποθετούνται πριν και μετά τη χρήση τους σε φούρνο για την απομάκρυνση της υγρασίας. Πριν την τοποθέτησή τους στο φούρνο ζυγίζονται, ώστε στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας να προσδιοριστεί η μάζα των σωματιδίων που έχει κατακρατηθεί στο κάθε φίλτρο.

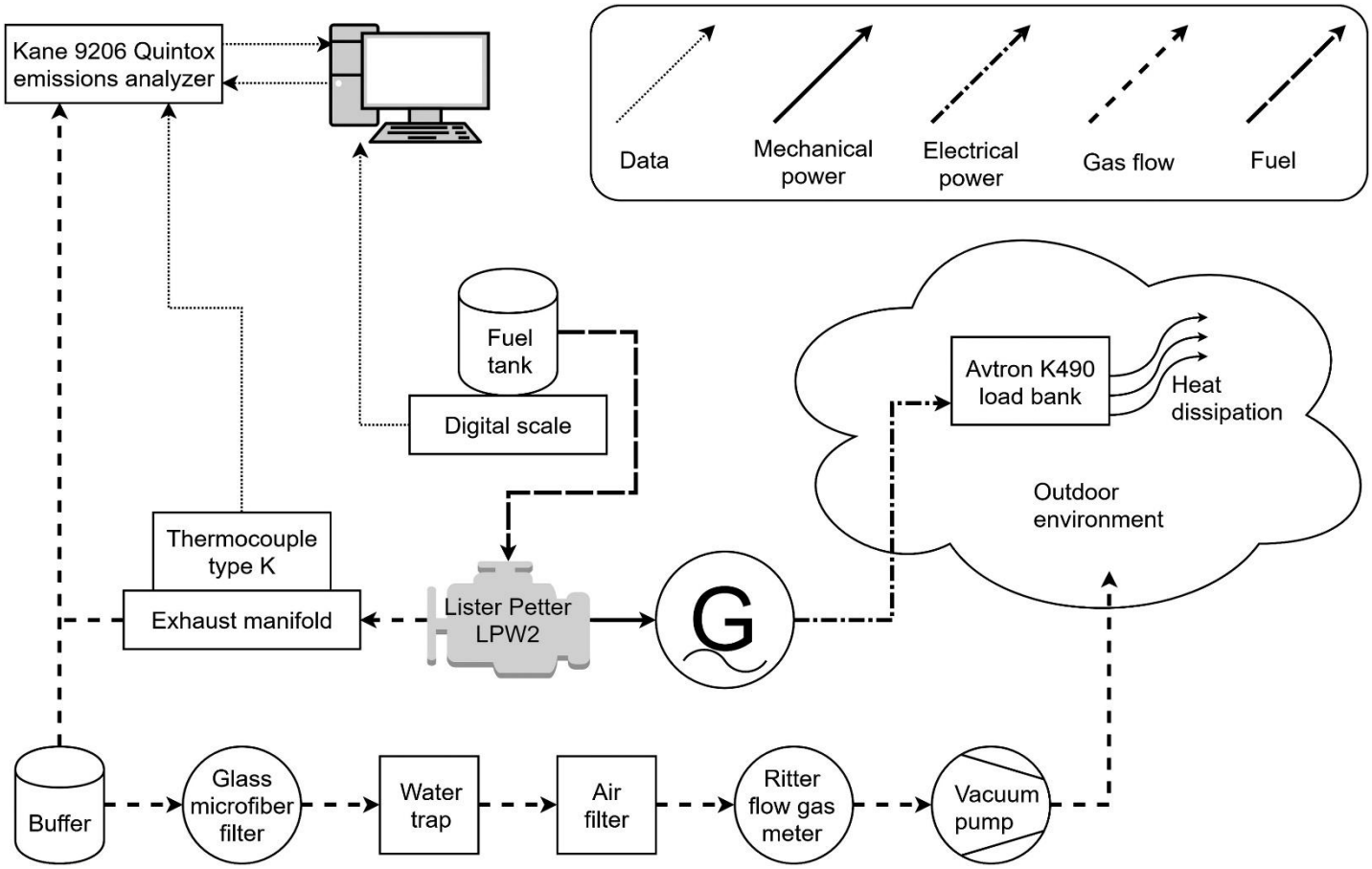
Εικόνα 11: Ο μετρητής όγκου καυσαερίων Ritter

Κάθε φορτίο, έχει διαφορετικές εκπομπές, και συγκεκριμένα τα όσο αυξάνονται τα φορτία, τόσο αυξάνονται και οι εκπομπές των σωματιδίων. Για να είναι σίγουρο ότι το φίλτρο έχει κρατήσει αρκετή ποσότητα σωματιδίων, μη συγκρίσιμη με το σφάλμα του ζυγού, για τα μικρά φορτία η μέτρηση σωματιδίων «τρέχει» περισσότερη ώρα απ' ότι στα μεγαλύτερα. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα παρουσιάζονται οι χρόνοι λειτουργίας του συστήματος μέτρησης σωματιδίων για τα διαφορετικά φορτία που μετρήθηκαν:

Φορτίο (kW)	Χρόνος Λειτουργίας Συστήματος Μέτρησης Σωματιδίων (min)
1.5	60
3.5	50
4.5	25
5.5	5

Πινακας 18: Χρόνος Λειτουργίας Συστήματος Μέτρησης Σωματιδίων (min)

Στο Διάγραμμα 13, συνοψίζεται η συνολική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



Διάγραμμα 13; Περιγραφή πειραματικής διάταξης (47)

1. Ο κινητήρας τροφοδοτείται με το καύσιμο, το οποίο βρίσκεται πάνω σε ζυγό για την μέτρηση κατανάλωσης. Ξεκινάει το χρονόμετρο, και καταγράφεται η αρχική μάζα του δείγματος
2. Το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα, μετατρέπεται σε θερμότητα στις αντιστάσεις, για να επιβληθεί φορτίο στον κινητήρα
3. Όταν αποκατασταθούν μόνιμες συνθήκες λειτουργίας, ξεκινά η μέτρηση σωματιδίων, ζυγίζοντας αποξηραμένο φίλτρο στην ειδική υποδοχή, και ξεκινώντας την αντλία
4. Μετά το πέρας του χρόνου για το κάθε φορτίο, σβήνει η αντλία, αφαιρείται το φίλτρο και τοποθετείται στον φούρνο για ξήρανση.
5. Στην συνέχεια, συνδέεται ο αισθητήρας.
6. Στην αλλαγή δείγματος, 1L δείγματος απορρίπτεται από την επιστροφή του κινητήρα, για να αποφευχθεί επιμόλυνση μεταξύ των δειγμάτων

Για το κάθε δείγμα, έγιναν 3 επαναλήψεις σε όλα τα φορτία. Για την μέτρηση των σωματιδίων, το φορτίο ήταν σταθερό, και άλλαζε το καύσιμο, ενώ για την μέτρηση των ρύπων για κάθε καύσιμο, άλλαζε το φορτίο. Αυτό έγινε διότι με αυτό τον τρόπο μέτρησης παρατηρήθηκαν τα πιο σταθερά αποτελέσματα.

Για τις μετρήσεις, σημαντικός παράγοντας αποδείχτηκε η υγρασία της ατμόσφαιρας, η οποία επηρέαζε δραστικά τις μετρήσεις σωματιδίων και NOx. Για αυτό το λόγο, καταγραφόταν στην αρχή κάθε πειραματικής μέρας το ποσοστό υγρασίας στον αέρα και έγινε προσπάθεια τα πειράματα να γίνονται στις ίδιες συνθήκες καθημερινά.

Για βάση σύγκρισης, αποφασίστηκε να μετρηθεί και ντίζελ με 10% βουτανόλη, χωρίς κανένα πρόσθετο.

Μέρος 3

9.Αποτελέσματα μετρήσεων στον κινητήρα

Ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων για τους ρύπους επικεντρώνεται στην διερεύνηση της σταθερότητας του κινητήρα, στους μηχανισμούς που συμμετέχουν στην διαμόρφωση των εκπεμπόμενων NOx 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.

9.1Ειδική Κατανάλωση Καυσίμου (BSFC)

Η ειδική κατανάλωση καυσίμου υπολογίζεται από τη σχέση

$$BSFC = \frac{Κατανάλωση\ καυσίμου}{Πραγματική\ Ισχύς\ Κινητήρα}\left(\frac{g}{kWh}\right)$$

Το πραγματικό φορτίο του κινητήρα υπολογίζεται με συντελεστή απόδοσης 0.9, και παρουσιάζεται στον Πίνακα 19:

Φορτίο (kW)	Πραγματικό Φορτίο (kW)
1.5	1.65
3.5	3.85
4.5	4.95
5.5	6.05

Πινακας 19: Πραγματικό Φορτίο του κινητήρα

Όσο μικρότερη είναι η ειδική κατανάλωση ενός καυσίμου τόσο καλύτερα αποδίδει ο κινητήρας σε ισχύ σε σχέση με το καύσιμο, το οποίο καταναλώνει. Χαμηλότερη ειδική κατανάλωση παρατηρείται, συνήθως, στα μεσαία φορτία και επομένως ο κινητήρας στα μεσαία φορτία αποδίδει καλύτερα

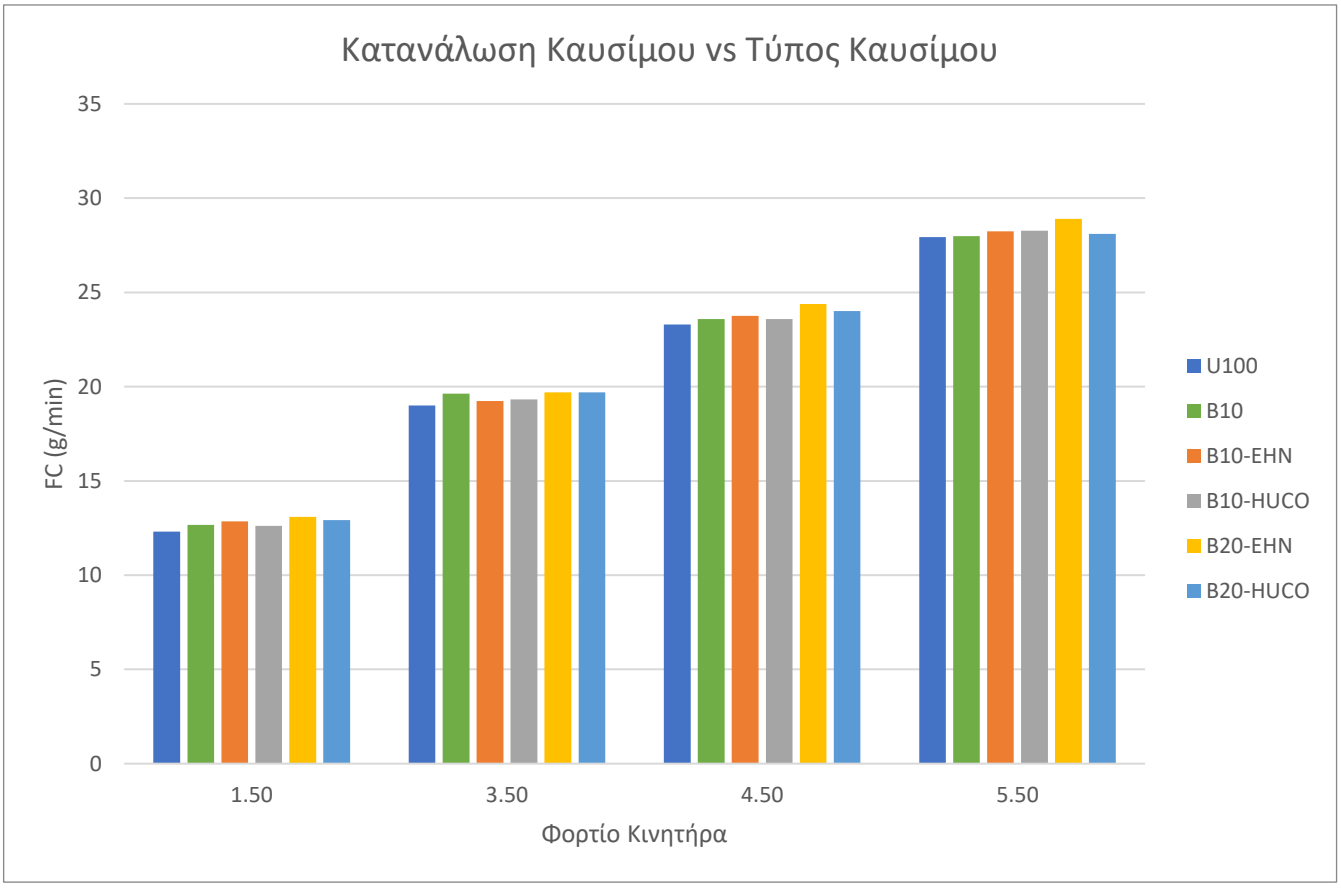
Η κατανάλωση καυσίμου με βάση την παρακάτω σχέση:

$$FC = \frac{\mu\alpha\rho\chi\iota\kappa\acute{\eta}\ \kappa\alpha\upsilon\sigma\acute{\iota}\mu o\upsilon - \mu\tau\epsilon\lambda\iota\kappa\acute{\eta}\ \kappa\alpha\upsilon\sigma\acute{\iota}\mu o\upsilon}{\chi\rho\acute{o}\nu o\varsigma\ \lambda\epsilon\iota\tau o\upsilon\rho\gamma\acute{\iota}\alpha\varsigma\ \kappa\iota\nu\eta\tau\acute{\eta}\rho\alpha}\left(\frac{g}{hr}\right)$$

Και τα αποτελέσματά της συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα 20 και Διάγραμμα 14. Οι τιμές που παρουσιάζονται είναι οι μέσες, στις 3 μετρήσεις, για κάθε καύσιμο σε κάθε φορτίο.

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
U100 Καθαρό	12.30	18.99	23.30	27.94
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	12.84	19.23	23.76	28.24
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	13.10	19.69	24.39	28.89
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	12.61	19.33	23.59	28.27
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	12.92	19.70	24.01	28.10
Βουτανόλη 10%	12.66	19.63	23.59	27.99

Πινακας 20: Κατανάλωση Καυσίμου σε g/min



Διάγραμμα 14: Κατανάλωση Καυσίμου

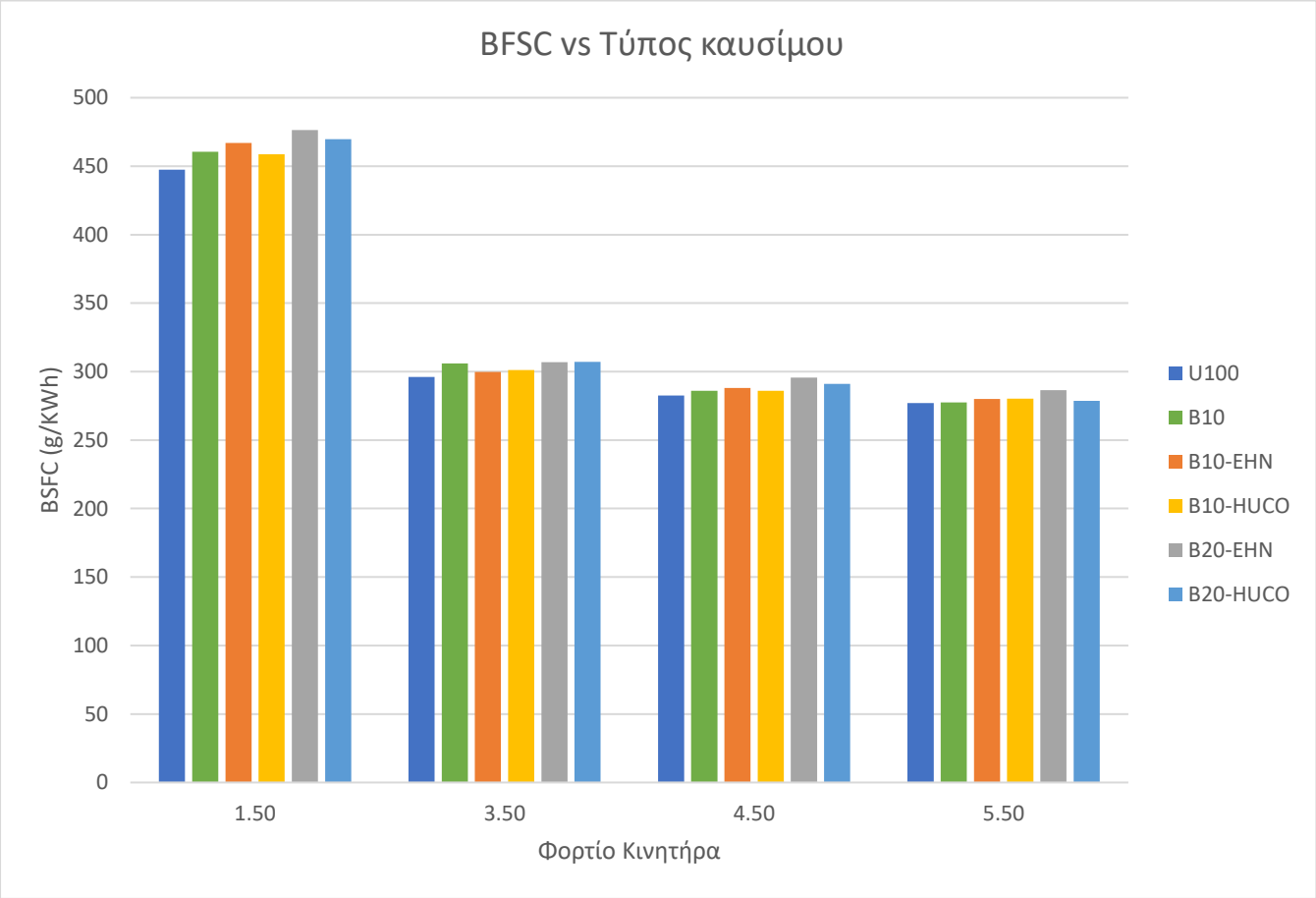
Παρατηρείται, όπως είναι αναμενόμενο, η κατανάλωση καυσίμου να ανεβαίνει όσο αυξάνεται το φορτίο του κινητήρα.

Στον Πίνακα 21 και Διάγραμμα 15 παρουσιάζεται αναλυτικά η ειδική κατανάλωση καυσίμου για το κάθε καύσιμο στο κάθε φορτίο

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
U100 Καθαρό	447.38	296.02	282.46	277.10
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	467.07	299.77	287.99	280.05
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	476.28	306.87	295.62	286.55
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	458.69	301.20	285.92	280.31
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	469.70	307.08	291.05	278.73
Βουτανόλη 10%	460.44	305.95	285.92	277.57

Πινακας 21: BSFC σε g/kWh

Και διαγραμματικά:



Διάγραμμα 15: Διάγραμμα BFSC για κάθε τύπο καυσίμου σε κάθε φορτίο

Συμπεράσματα:

- Ο κινητήρας είναι πιο αποδοτικός στο υψηλό φορτίο, καθώς εκεί παρουσιάζεται η μικρότερη ειδική κατανάλωση καυσίμου
- Η βουτανόλη, ως οξυγονούχα ένωση, έχει μειωμένη θερμογόνο δύναμη και κατά συνέπεια αυξάνει την ειδική κατανάλωση, γεγονός που αποτυπώνεται στις μετρήσεις. Συγκεκριμένα στον Πίνακα 22 υπενθυμίζεται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη των καυσίμων που χρησιμοποιούνται:

Καύσιμο	Specific Energy (MJ/kg)
Diesel	43
Βουτανόλη	36.6
HUCO	44

Πινακας 22: Κατώτερη θερμογόνος δύναμη

- Το HUCO, έχοντας λίγο μεγαλύτερη ειδική ενέργεια από το ντίζελ, αντισταθμίζει σε πολύ μικρό βαθμό την αυξημένη κατανάλωση που παρουσιάζει η βουτανόλη.
- Γενικώς, στα μεγαλύτερα φορτία ειδικά, κανένα από τα 2 πρόσθετα δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα την αύξηση της κατανάλωσης λόγω της βουτανόλης
- Στα μεγαλύτερα φορτία, λόγω της καλύτερης απόδοσης του κινητήρα, η ειδική κατανάλωση φαίνεται να μην έχει ιδιαίτερες διακυμάνσεις.

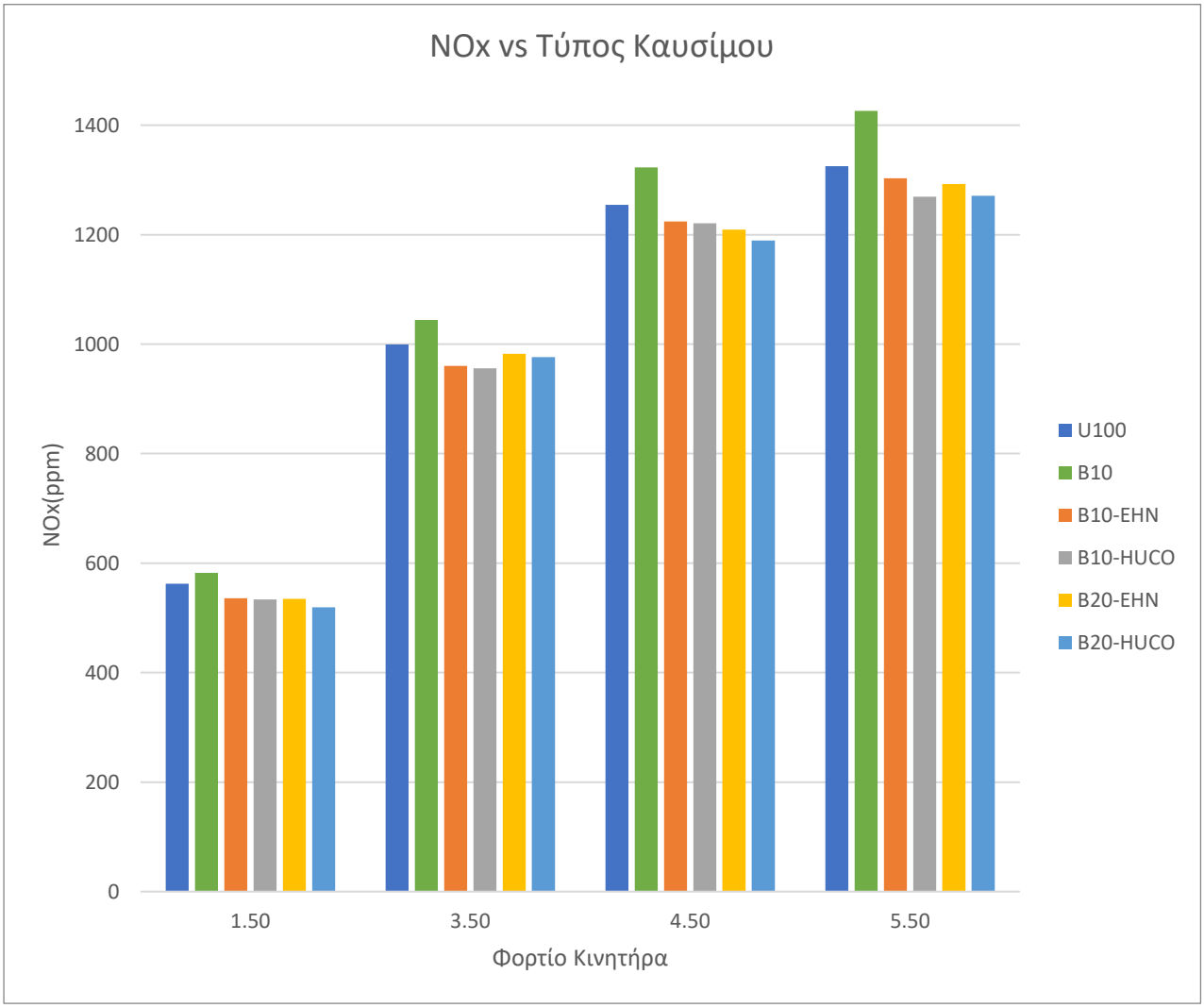
9.2 Εκπομπές NOx

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 NOx. Τα οξείδια του αζώτου αποτελούν την βασική πηγή ρύπων του κινητήρα ντίζελ, μαζί με τις εκπομπές σωματιδίων.

Στον Πίνακα 23 και Διάγραμμα 16 εμφανίζονται οι εκπομπές NOx όπως μετρήθηκαν στον μέσο όρο 3 μετρήσεων για κάθε καύσιμο, για κάθε φορτίο.

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
U100 Καθαρό	562.20	999.40	1254.70	1325.20
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	535.80	960.40	1223.90	1302.80
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	535.00	982.60	1209.10	1292.60
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	533.60	956.00	1220.90	1269.40
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	519.40	976.20	1189.10	1271.30
Βουτανόλη 10%	582.09	1044.06	1323.09	1426.36

Πινακας 23: Εκπομπές NOx σε ppm



Διάγραμμα 16: Διάγραμμα NOx για κάθε τύπο καυσίμου σε κάθε φορτίο

Επίδραση της βουτανόλης στα NOx

Η βουτανόλη, είναι οξυγονούχα ένωση, με πολύ χαμηλό αριθμό κετανίου και μεγάλη λανθάνουσα ενθαλπία. Τα χαρακτηριστικά αυτά, την κάνουν να συμπεριφέρεται απρόβλεπτα όσον αφορά τα NOx:

- Το οξυγόνο που περιέχει, αυξάνει την θερμοκρασία καύσης στον κινητήρα, αυξάνοντας τις εκπομπές των NOx
- Η μεγάλη λανθάνουσα ενθαλπία εξάτμισης, σημαίνει ότι κατά τον ψεκασμό της στον κινητήρα εξατμίζεται πολύ πιο εύκολα από το ντίζελ, και τον ψύχει, μειώνοντας τις εκπομπές NOx
- Ο χαμηλός αριθμός κετανίου, συνεισφέρει σε μικρό βαθμό στην αύξηση των NOx

Στην ουσία όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της βουτανόλης 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 της βουτανόλης 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 NOx.

Από τα πειράματα στην βουτανόλη 10% χωρίς πρόσθετα, παρατηρείται ότι οι εκπομπές NOx είναι οι ψηλότερες από όλα τα μίγματα. Αυτό οφείλεται στον πολύ χαμηλό αριθμό κετανίου του μίγματος.

Επίδραση του HUCO στα NOx

Το HUCO αναμένεται να μειώσει τις εκπομπές NOx, λόγω της περιεκτικότητάς του σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες που έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία καύσης, μειώνοντας την θερμοκρασία στο εσωτερικό του κινητήρα. (43)

Πράγματι, στα αποτελέσματα από τον αναλυτή, φαίνονται οι παραπάνω διαπιστώσεις:

- Σε όλα τα φορτία, τις μεγαλύτερες εκπομπές τις έχει το μίγμα βουτανόλης 10% χωρίς πρόσθετα, λόγω του χαμηλού αριθμού κετανίου του.
- Τα δεύτερα μεγαλύτερα επίπεδα NOx τα έχει το καθαρό U100
- Στα χαμηλά φορτία, τα επίπεδα NOx φαίνεται να μην έχουν πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ τους, με τα δείγματα που έχουν HUCO να μειώνουν ελαφρώς τα NOx σε σχέση με τα αντίστοιχα που έχουν EHN.
- Στα υψηλά φορτία, οι διαφορές γίνονται πιο προφανείς, με την βουτανόλη σε συνδυασμό με το HUCO να μειώνουν αρκετά τις εκπομπές.

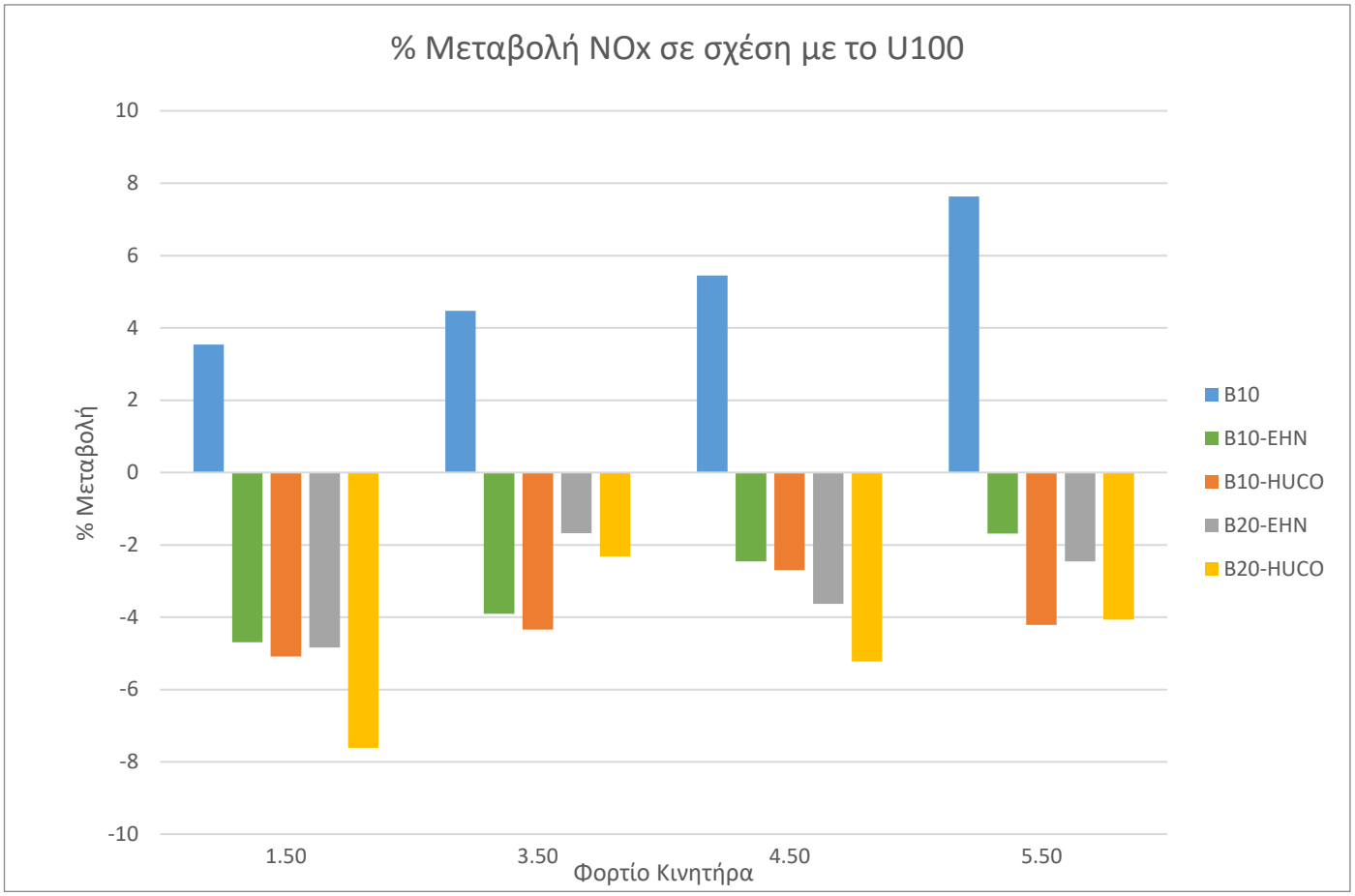
Στο Πίνακα 24 και Διάγραμμα 17, φαίνονται οι ποσοστιαίες μεταβολές των εκπομπών NOx σε σύγκριση με το καθαρό ντίζελ από το βαρέλι U100.

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	-4.70	-3.90	-2.45	-1.69
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	-4.84	-1.68	-3.63	-2.46
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	-5.09	-4.34	-2.69	-4.21
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	-7.61	-2.32	-5.23	-4.07
Βουτανόλη 10%	3.54	4.47	5.45	7.63

Πινακας 24: Ποσοστιαία μεταβολή NOx σε σχέση με το καθαρό U100

Υπενθυμίζεται ότι οι παραπάνω μετρήσεις προκύπτουν από τον μέσο όρο 3 μετρήσεων για κάθε φορτίο, για το κάθε καύσιμο.

Και διαγραμματικά:



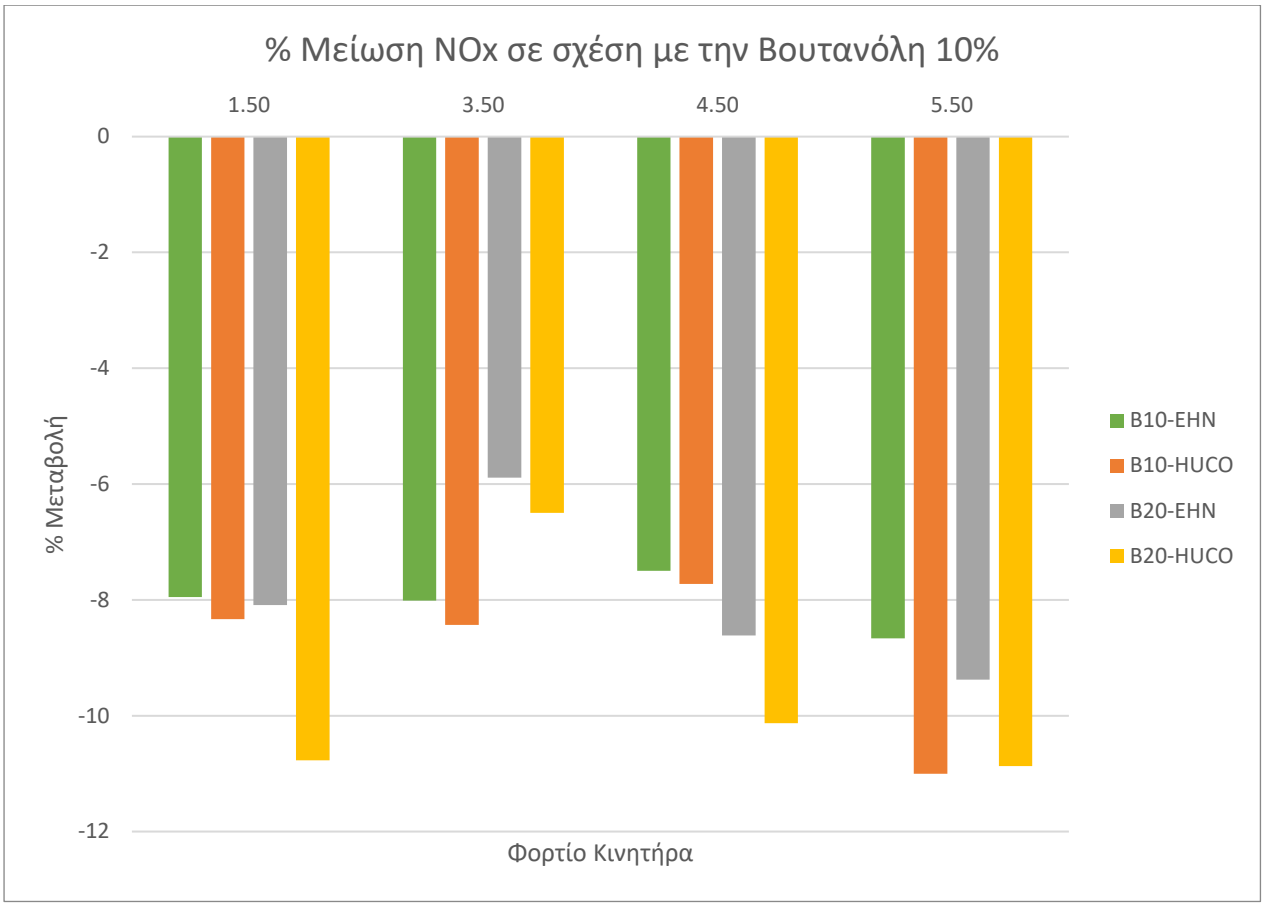
Διάγραμμα 17: % Μεταβολή NOx σε σχέση με το U100 για κάθε τύπο καυσίμου

Πολλές μελέτες έχουν γίνει πάνω στην χρήση αποκλειστικά βουτανόλης, χωρίς κάποιο πρόσθετο μαζί με το Diesel. Ενδιαφέρον θα έχει να αναλυθεί ένα τελικά παρουσιάζει πλεονεκτήματα η χρήση των προσθέτων μας, και αν ναι, ποιο από τα 2 παρουσιάζει τα μεγαλύτερα.

Για αυτό, παρατίθενται στον Πίνακα 25 και Διάγραμμα 18 οι ποσοστιαίες μεταβολές NOx σε σχέση με το Βουτανόλη 10% χωρίς πρόσθετα.

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	-4.70	-3.90	-2.45	-1.69
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	-4.84	-1.68	-3.63	-2.46
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	-5.09	-4.34	-2.69	-4.21
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	-7.61	-2.32	-5.23	-4.07

Πινακας 25: % Μείωση NOx σε σχέση με την Βουτανόλη 10%



Διάγραμμα 18: % Μείωση NOx σε σχέση με την Βουτανόλη 10% για κάθε τύπο καυσίμου

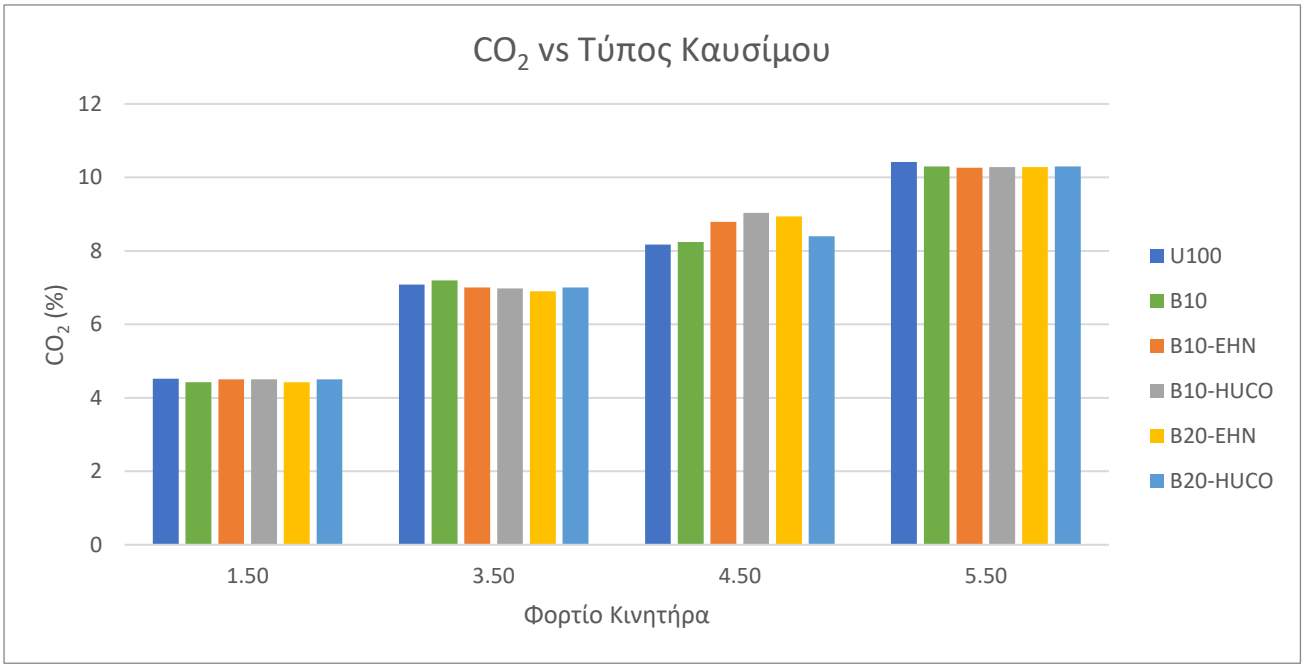
Από το διάγραμμα 18, φαίνεται ότι το HUCO προσφέρει σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη μείωση στις εκπομπές NOx απ' ότι τα δείγματα με το EHN. Συνεπώς, το HUCO είναι καλύτερο σαν βελτιωτικό όσον αφορά τις εκπομπές NOx, και η χρήση του στα μίγματα με βουτανόλη είναι εποικοδομητική.

9.3 Εκπομπές CO_2

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, συσχετίζονται άμεσα με το φορτίο του κινητήρα. Στον Πίνακα 26 και Διάγραμμα 19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για όλους τους τύπους καυσίμου, για τον μέσο όρο 3 μετρήσεων για κάθε φορτίο για κάθε καύσιμο.

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
U100 Καθαρό	4.52	7.08	8.17	10.42
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	4.50	7.00	8.79	10.26
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	4.42	6.90	8.94	10.28
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	4.50	6.98	9.03	10.28
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	4.50	7.00	8.40	10.30
Βουτανόλη 10%	4.42	7.20	8.24	10.30

Πινακας 26: Ποσοστό CO_2 στα καυσαέρια



Διάγραμμα 19: Ποσοστό CO_2 στα καυσαέρια

Δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων στο ίδιο φορτίο. Συνεπώς, τα πρόσθετά μας δεν φαίνεται να έχουν κάποια επιρροή στις εκπομπές CO_2.

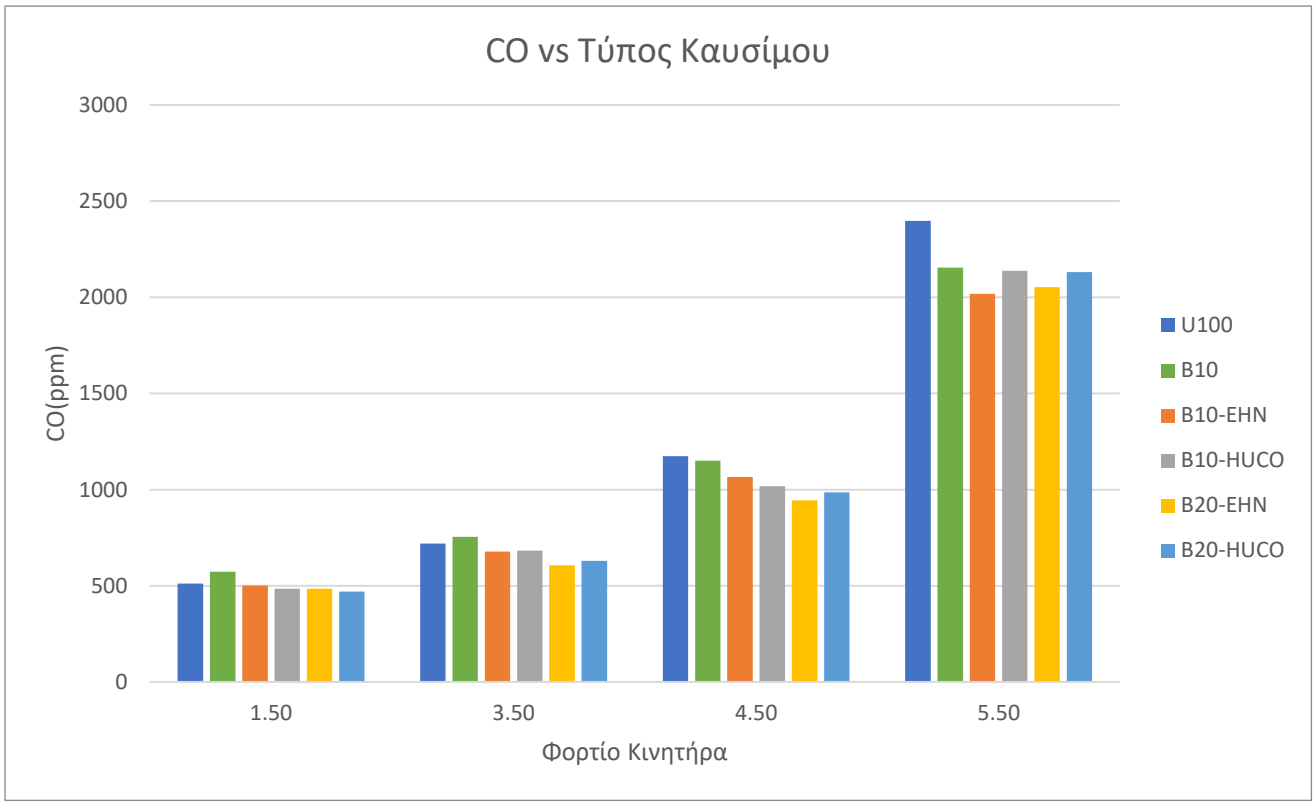
9.4 Εκπομπές CO

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 βουτανόλης 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 (44). 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.

Στον Πίνακα 27 και Διάγραμμα 20, εμφανίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων εκπομπών CO για όλα τα καύσιμα, σε μέσο όρο 3 μετρήσεων για κάθε φορτίο.

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
U100 Καθαρό	510.60	720.20	1174.30	2398.20
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	502.20	677.80	1065.60	2018.40
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	485.60	605.60	944.50	2052.60
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	484.20	682.20	1018.30	2137.80
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	469.20	629.90	986.30	2131.30
Βουτανόλη 10%	572.83	755.14	1150.01	2154.29

Πινακας 27: Μετρήσεις εκπομπών CO σε ppm για όλα τα καύσιμα



Διάγραμμα 20: Εκπομπές CO σε ppm για όλους τους τύπους καυσίμου

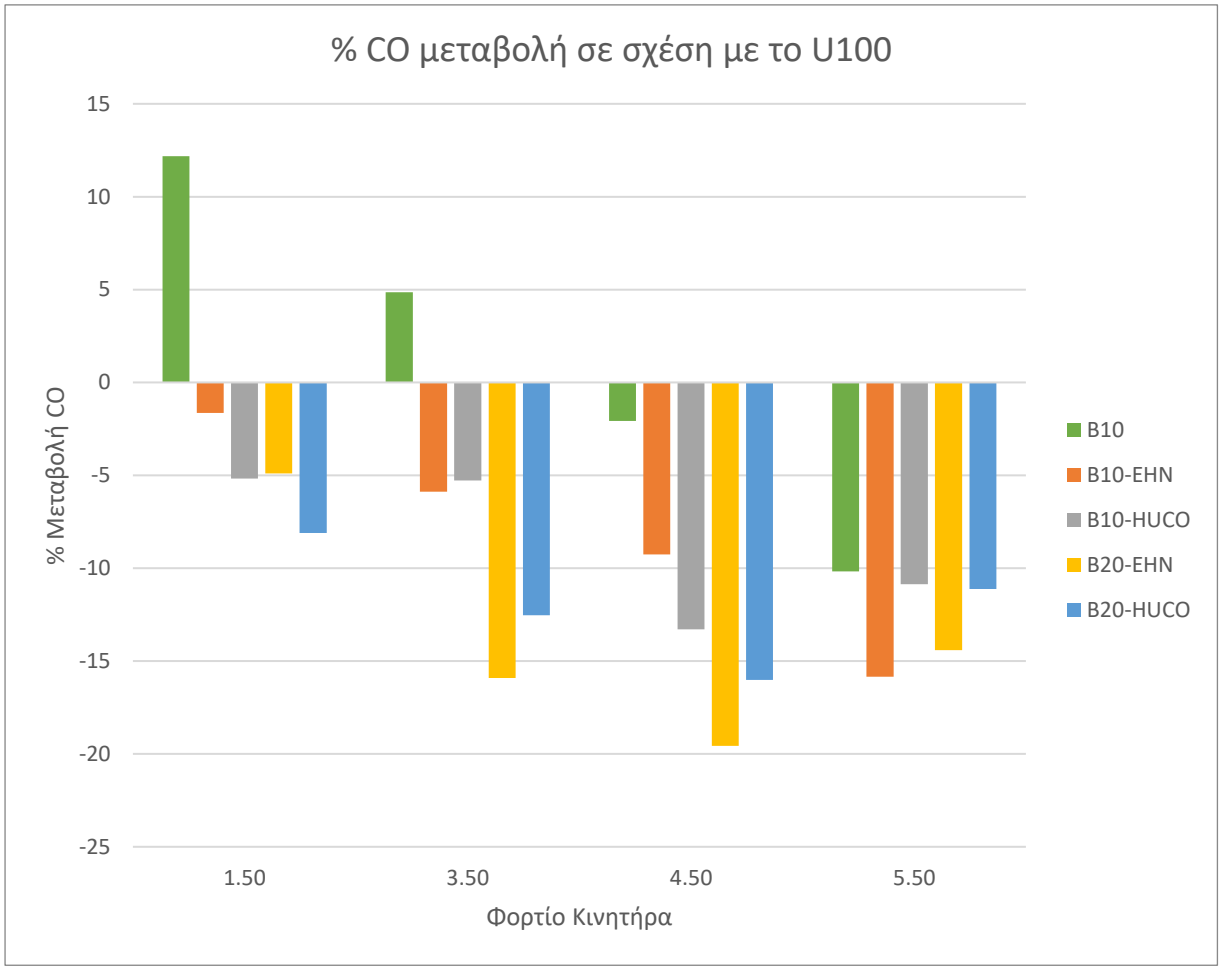
Συμπεράσματα:

- Στα χαμηλά φορτία, δεν φαίνεται να υπάρχει κάποιο σημαντική διαφορά στις εκπομπές, λόγω της τέλειας καύσης που γίνεται, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη σελίδα
- Στα υψηλότερα φορτία, πράγματι φαίνεται ότι η προσθήκη βουτανόλης μειώνει τις εκπομπές CO όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη σελίδα
- Το HUCO φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στις εκπομπές μονοξειδίου, αυξάνοντάς τες σε σχέση με τα μίγματα που περιέχουν EHN, αλλά παραμένουν μερικώς χαμηλότερες από την σκέτη βουτανόλη 10%. Αυτό, μπορεί να οφείλεται στο μεγαλύτερο ιξώδες του HUCO, που δυσχεραίνει την ατμοποίηση του καυσίμου

Στον Πίνακα 28 και Διάγραμμα 21, φαίνεται η ποσοστιαία μείωση των εκπομπών σε σχέση με το καθαρό U100:

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	-1.65	-5.89	-9.26	-15.84
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	-4.90	-15.91	-19.57	-14.41
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	-5.17	-5.28	-13.28	-10.86
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	-8.11	-12.54	-16.01	-11.13
Βουτανόλη 10%	12.19	4.85	-2.07	-10.17

Πινακας 28: Ποσοστιαία μείωση εκπομπών CO σε σχέση με το σκέτο καύσιμο U100



Διάγραμμα 21: Ποσοστιαία μεταβολή εκπομπών CO σε σχέση με το U100 για όλους τους τύπους καυσίμων

Παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες μειώσεις εκπομπών CO επιτυγχάνονται από τα δείγματα με EHN, με μείωση στα μεγάλο φορτία, σε συνδυασμό με την βουτανόλη των δειγμάτων της τάξης του 15%. Συνεπώς η μείωση εκπομπών CO ευνοείται παραπάνω από το πρόσθετο EHN, παρά το HUCO.

9.5 Εκπομπές σωματιδίων

Οι εκπομπές σωματιδίων στους κινητήρες ντίζελ, αποτελούν ένα από τους δύο βασικούς ρύπους που μελετώνται και εκπέμπονται, μαζί με τα NOx.Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, υπάρχουν αρκετά συστήματα εγκατεστημένα στα σύγχρονα οχήματα ντίζελ, που μειώνουν αυτούς τους δύο ρύπους, που φαίνεται να είναι αλληλένδετοι μεταξύ τους (9).

Συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε οι εκπομπές NOx αυξάνουν εκθετικά με την θερμοκρασία του θαλάμου καύσης του κινητήρα. Αντιθέτως, οι εκπομπές σωματιδίων μειώνονται όσο τελειότερη είναι η καύση του καυσίμου, που άμεσα συνεπάγεται και υψηλότερη θερμοκρασία του κινητήρα. Για αυτό το λόγο, η ταυτόχρονη μείωση και των 2 αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της βιομηχανίας μηχανών ντίζελ.

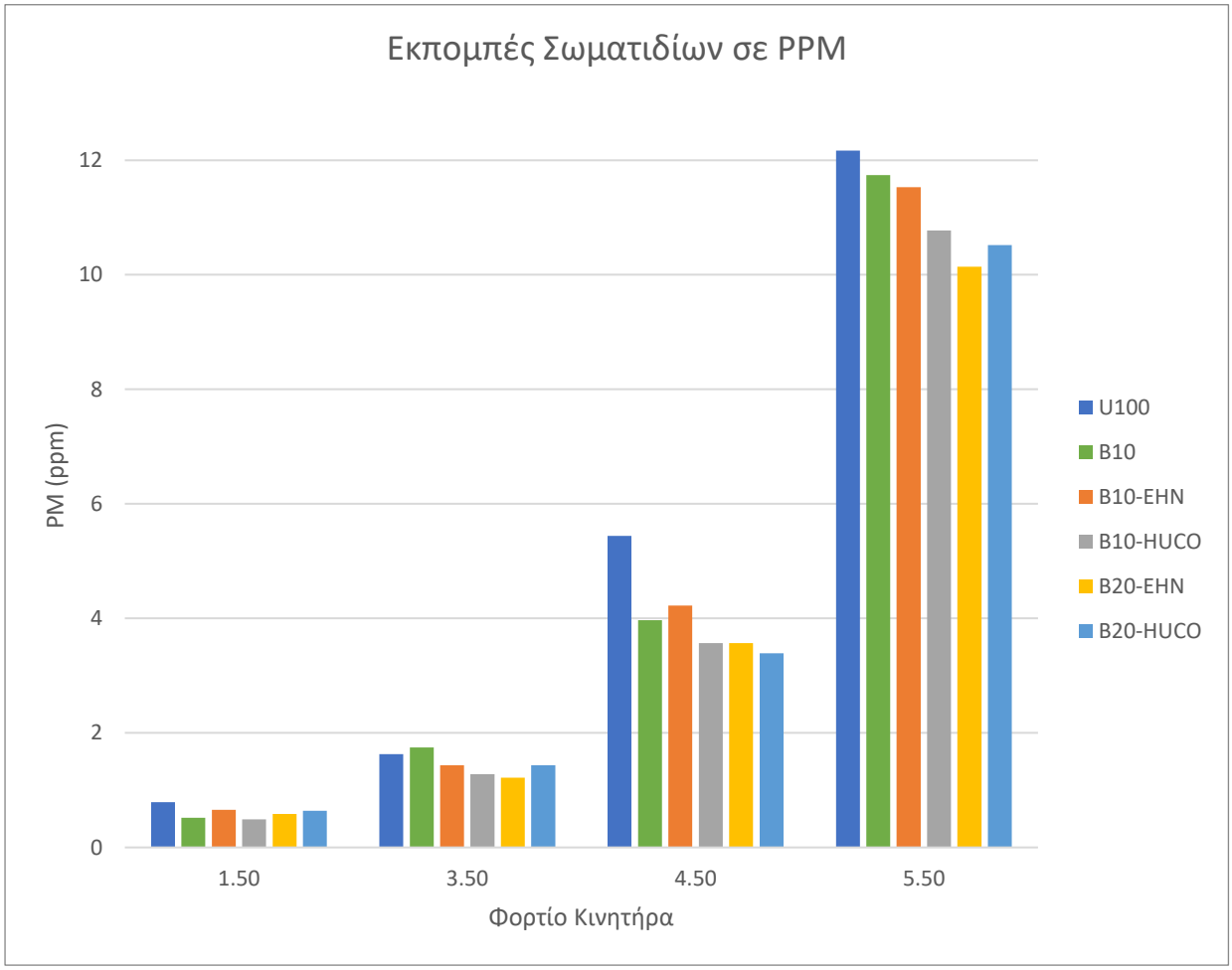
Όπως αναφέρθηκε, ο κινητήρας μας είναι άμεσης έγχυσης, χωρίς συστήματα περιορισμού των εκπομπών. Η άμεση έγχυση είναι ωφέλιμη στην ισχύ του κινητήρα, αλλά αυξάνει τις εκπομπές σωματιδίων σε σχέση με τους κινητήρες με προανάμιξη. Αυτό γίνεται διότι σε έναν κινητήρα άμεσης έγχυσης η ανάμιξη του καυσίμου με τον αέρα δεν είναι η βέλτιστη δυνατή. Ο σχηματισμός των σωματιδίων εξαρτάται, εκτός από την περίσσεια του αέρα στον θάλαμο καύσης για την τέλεια καύση, και από την επιτυχημένη ανάμιξη του καυσίμου με τον αέρα

Στους κυλίνδρους ενός ντιζελοκινητήρα, το εγχεόμενο 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 εναπομένων 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, τα οποία συμμετέχουν στον σχηματισμό των σωματιδίων. Το HUCO, λόγω της παραφινικής του φύσης, αναμένεται να μειώσει ελαφρώς τις εκπομπές σωματιδίων στα χαμηλά φορτία, όπου υπάρχει αρκετό οξυγόνο για τέλεια καύση. Όμως αυξάνοντας την περιεκτικότητά του έχει ως αποτέλεσμα οι περιοχές πλούσιες σε καύσιμο, να έχουν λιγότερο οξυγόνο.

Στον Πίνακα 29 και Διάγραμμα 27 φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις σωματιδίων, για όλα τα καύσιμα, σε μέσο όρο 3 μετρήσεων για κάθε φορτίο για κάθε καύσιμο.

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
U100 Καθαρό	0.79	1.63	5.44	12.17
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	0.65	1.44	4.23	11.53
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	0.59	1.22	3.57	10.14
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	0.49	1.28	3.57	10.78
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	0.64	1.44	3.39	10.52
Βουτανόλη 10%	0.52	1.74	3.97	11.74

Πινακας 29: Εκπομπές Σωματιδίων σε ppm για όλους τους τύπους καυσίμων



Διάγραμμα 22: Εκπομπές Σωματιδίων σε ppm για όλους τους τύπους καυσίμων

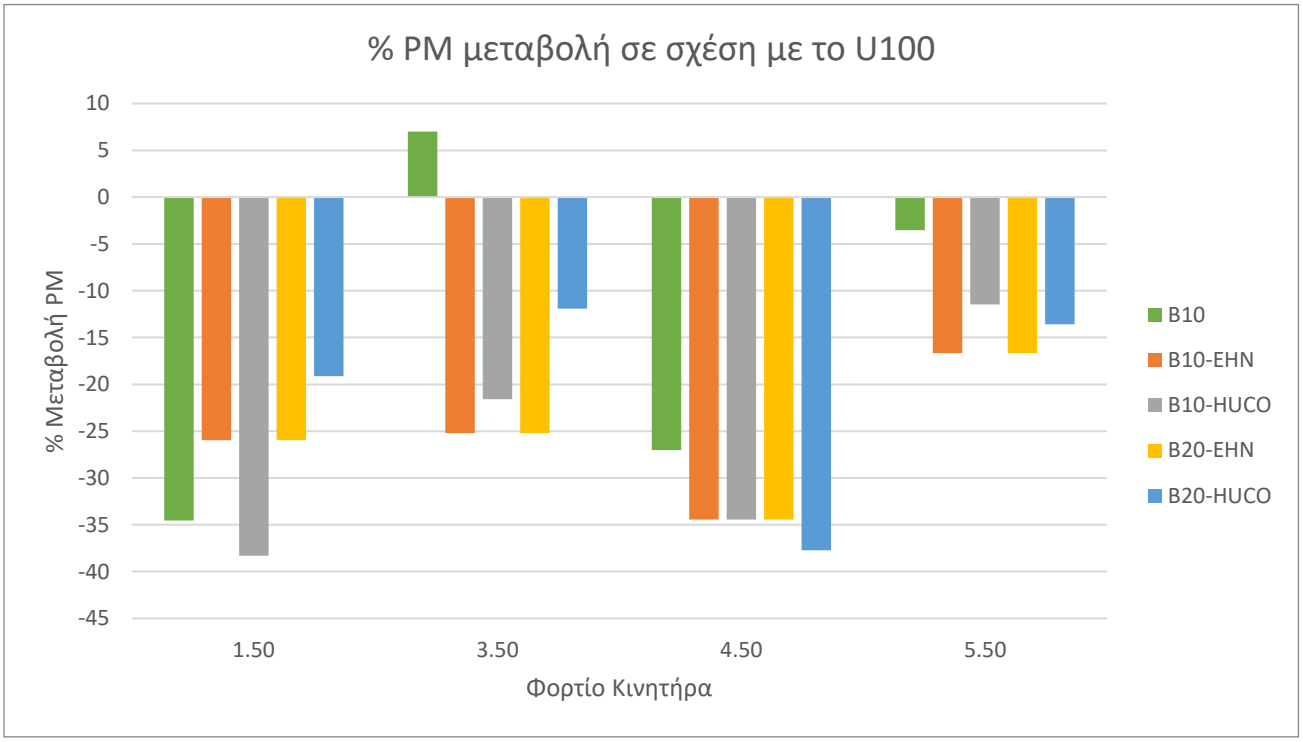
Παρατηρήσεις:

- Παρατηρείται ότι οι εκπομπές σωματιδίων αυξάνονται εκθετικά με την αύξηση του φορτίου του κινητήρα
- Φαίνεται ότι η βουτανόλη προσφέρει μεγάλη μείωση στις εκπομπές σωματιδίων, που θα αναλυθεί παρακάτω σε διάγραμμα σύγκρισης.

Παρατίθεται στον Πίνακα 30 και Διάγραμμα 23 η σύγκριση που παρουσιάζει την ποσοστιαία μεταβολή εκπομπών σωματιδίων για όλους τους τύπους καυσίμου:

Φορτίο (kW) / Καύσιμο	1.5	3.5	4.5	5.5
Βουτανόλη 10%-EHN 0.13%	-17.31	-11.90	-22.32	-5.29
Βουτανόλη 20%-EHN 0.51%	-25.97	-25.21	-34.44	-16.68
Βουτανόλη 10%-HUCO 15.7%	-38.32	-21.58	-34.43	-11.47
Βουτανόλη 20%-HUCO 31%	-19.12	-11.90	-37.72	-13.58
Βουτανόλη 10%	-34.56	7.00	-27.03	-3.53

Πινακας 30: Ποσοστιαία μείωση εκπομπών σωματιδίων σε σχέση με το U100 για όλους τους τύπους καυσίμου



Διάγραμμα 23: Ποσοστιαία μείωση εκπομπών σωματιδίων σε σχέση με το U100 για όλους τους τύπους καυσίμου

Συμπεράσματα:

- Όπως είναι αναμενόμενο, παρατηρείται σημαντική μείωση των εκπομπών σωματιδίων, από 12% εώς 38%, ανάλογα με το μίγμα
- Οι μεγαλύτερες μειώσεις παρατηρούνται στα μικρά και μεσαία φορτία, χωρίς να υπάρχει προφανής διαφορά ανάμεσα στο HUCO και στο EHN.

9.6 Σύγκριση μείωσης εκπομπών NOx και PM για όλους τους τύπους καυσίμων

Όπως αναφέρθηκε, ενδιαφέρον έχει να παρατηρηθεί εάν τελικά υπάρχει κάποια ουσιαστική διαφορά ανάμεσα στην χρήση σκέτης βουτανόλης 10% στο κινητήρα και στην χρήση βουτανόλης με βελτιωτικά όπως EHN και HUCO. Βασικό κριτήριο είναι η μείωση που προσφέρεται στα NOx και στα σωματίδια από το κάθε καύσιμο, καθώς αυτοί οι δυο είναι οι βασικοί ρύποι του ντίζελ. Πριν καν να συγκριθούν τα αποτελέσματα, πλεονέκτημα απέναντι στο EHN έχει το HUCO διότι η χρήση του αυξάνει το «πράσινο» περιεχόμενο του καυσίμου.

Όπως αναφέρθηκε, τις μεγαλύτερες μειώσεις στις εκπομπές NOx προσφέρουν τα δείγματα με HUCO. Στις εκπομπές σωματιδίων, δεν έχει κάποιο πρόσθετο το ξεκάθαρο προβάδισμα, όπως αναμενόταν, διότι η αλκοόλη είναι το βασικό συστατικό που προκαλεί αυτή την μείωση. Συνεπώς, λόγω των σοβαρών μειώσεων στις εκπομπές που προσφέρει, και λόγω της αύξησης του βιολογικού περιεχομένου του καυσίμου, το HUCO παρουσιάζει τα μεγαλύτερα προτερήματα.

Μέρος 4

10. Συμπεράσματα

10.1.Γενικά Συμπεράσματα

Η επιλογή της βουτανόλης ως οξυγονούχο πρόσθετο βασίστηκε στην μεγάλη κατά βάρος περιεκτικότητά της σε οξυγόνο, στην υψηλή διαθεσιμότητά της αλλά και στην τέλεια αναμιξιμότητά της με το καύσιμο ντίζελ. Στην παρούσα μελέτη, δοκιμάστηκαν δείγματα καυσίμου βάσης και βουτανόλης, με την προσθήκη βελτιωτικών με σκοπό την εξισορρόπηση της μείωσης του αριθμού κετανίου από την βουτανόλη. Οι μετρήσεις που έγιναν για προσδιορισμό εμπειρικών σχέσεων μεταξύ αριθμού κετανίου και προσθέτων έδειξαν μεγάλη γραμμικότητα, και μας οδήγησαν στο να απορριφθεί το καύσιμο βάσης S-101 λόγω του μεγάλου αριθμού κετανίου του. Στην συνέχεια τα καύσιμα που δοκιμάστηκαν στον εργαστηριακό κινητήρα, εμφάνισαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς την ικανότητά τους να επεμβαίνουν στις εκπομπές των NOx και PM. Συγκεκριμένα, τα οξείδια του αζώτου εμφάνισαν σημαντική μείωση, παρά το συνηθισμένο ''trade off'' μεταξύ σωματιδίων και NOx που παρουσιάζει η χρήση οξυγονούχων. Αυτό οφείλεται στην χρήση των βελτιωτικών, με ξεκάθαρα πλεονέκτημα να παρουσιάζει HUCO. Τα σωματίδια εμφάνισαν την αναμενόμενη από την χρήση βουτανόλης μείωση, χωρίς να υπάρχει κάποιο ιδιαίτερο προβάδισμα ανάμεσα στα δυο πρόσθετα, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι δεν έχουν κάποια επίδραση στις εκπομπές σωματιδίων.

Κατά συνέπεια με βάση τα πειράματα στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, η χρήση του συνδυασμού βουτανόλης και HUCO προσφέρει μεγάλα πλεονεκτήματα τις εκπομπές NOx και PM, καθώς το HUCO αντισταθμίζει τις αρνητικές επιπτώσεις της βουτανόλης στις εκπομπές NOx.

Συνοπτικά στον Πίνακα 31, παρουσιάζονται οι κατά μέσο όρο ποσοστιαίες μεταβολές των εκπομπών για όλα τα καύσιμα σε σύγκριση με το καύσιμο βάσης U100. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τον μέσο όρο κάθε καυσίμου για όλα τα φορτία.

	BFCS		FC		NOx		CO		PM		CO2	
B10-EHN	2.45	↑	1.86	↑	-2.86	↓	-11.23	↓	-10.93	↓	1.19	↑
B20-EHN	4.79	↑	4.28	↑	-2.95	↓	-14.89	↓	-22.56	↓	1.16	↑
B10-HUCO	1.78	↑	1.52	↑	-3.90	↓	-10.01	↓	-19.59	↓	1.99	↑
B20-HUCO	3.35	↑	2.66	↑	-4.48	↓	-12.21	↓	-20.21	↓	0.03	↑
B10	2.07	↑	1.61	↑	5.65	↑	-3.56	↓	-10.28	↓	-0.13	↓

Πινακας 31: Συγκριτικά αποτελέσματα ποσοστιαίων μεταβολών για τον μέσο όρο όλων των φορτίων

10.2 Συμπεράσματα σχετικά με την συσχέτιση αριθμού κετανίου και ποσότητας προσθέτου

- Το HUCO σε ικανοποιητικές ποσότητες δύναται να εξισορροπήσει την πτώση του αριθμού κετανίου λόγω της προσθήκης βουτανόλης
- Η αύξηση του αριθμού κετανίου λόγω του HUCO είναι εξαιρετικά γραμμική, στο εύρος τιμών που εξετάστηκε.
- Το S-101, λόγω του πολύ μεγάλου αρχικού αριθμού κετανίου του, απαιτεί μεγάλες ποσότητες HUCO για να επιτευχθεί η εξισορρόπηση.
- Το U-100, χρειάζεται πιο λογικές ποσότητες HUCO για την επίτευξη του αριθμού κετανίου
- Λόγω περιορισμένης ποσότητας HUCO στο εργαστήριο καυσίμων αλλά και λόγω της πιθανότητας το HUCO σε μεγάλες ποσότητες να βγάλει εκτός προδιαγραφής το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, αποφασίστηκε τα πειράματα να πραγματοποιηθούν με το U-100 ως καύσιμο βάσης.
- Η απόκριση του αριθμού κετανίου στο πρόσθετο EHN για το εύρος 0-0.8% είναι πολυωνυμική 2^{ου} βαθμού, με εξαιρετική συσχέτιση
- Στο υπόλοιπο εύρος τιμών είναι γραμμική με εξαιρετική συσχέτιση
- Το EHN είναι πολύ αποτελεσματικό, με αποτέλεσμα να χρειάζεται πολύ μικρή ποσότητα για να αντισταθμιστεί η πτώση του αριθμού κετανίου από την βουτανόλη.
- Λόγω αυτής της μικρής ποσότητας, δεν αναμένεται να επηρεαστούν καθόλου οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μίγματος ντιζελ-βουτανόλης.

10.3 Συμπεράσματα σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες

- Παρατηρείται ότι τα δείγματα με πάνω από 6% v/v HUCO, είναι εκτός του κατώτερου ορίου στην πυκνότητα. Αυτό, μπορεί να προκαλέσει ελαφρά προβλήματα λίπανσης στον κινητήρα (39), οπότε σε όλες τις δοκιμές στον εργαστηριακό κινητήρα προστίθεται μικρή ποσότητα λιπαντικής ουσίας
- Όλα τα υπόλοιπα δείγματα πληρούν τις προδιαγραφές περί ιξώδους και πυκνότητας
- Επιβεβαιώνεται έντονα γραμμική συσχέτιση μεταξύ των 2 ιδιοτήτων και της ποσότητας προσθέτων
- Παρατηρούμε ότι για τα καύσιμα που περιέχουν βουτανόλη, η ανάκτηση ξεκινάει από πολύ μικρότερη θερμοκρασία, λόγω του σημείου βρασμού της που είναι περίπου 117℃ (41).

- Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα ικανοποιούν τις προδιαγραφές του EN590:2013 για την απόσταξη (ανάκτηση ≤65% στους 250°C, ανάκτηση ≥85% στους 350°C και ανάκτηση του 95% σε θερμοκρασία ≤360°C)
- Η περιοχή απόσταξης της βουτανόλης, επιβεβαιώνει την σωστή παρασκευή των δειγμάτων, καθώς από το 10% και 20% αντίστοιχα του δείγματος που ανακτάται και μετά, η θερμοκρασία ανεβαίνει κατακόρυφα.
- Το HUCO, λόγω του μεγαλύτερου σημείου βρασμού που παρουσιάζει, φαίνεται να αλλάζει ελαφρά την μορφή της καμπύλης στις μεσαίες θερμοκρασίες.
- Το EHN λόγω της πολύ μικρής ποσότητάς του, δεν φαίνεται να επηρεάζει την καμπύλη απόσταξης.
- Όλα τα καύσιμα είναι εντός της προδιαγραφής για την Ελλάδα στο CFPP.
- Όλα τα καύσιμα, λόγω της μεγάλης ποσότητας βουτανόλης που περιέχουν είναι εκτός της προδιαγραφής για το σημείο ανάφλεξης.

10.4Συμπεράσματα σχετικά με την απόδοση του κινητήρα

<u>BFSC</u>

- Ο κινητήρας είναι πιο αποδοτικός στο υψηλό φορτίο, καθώς εκεί παρουσιάζεται η μικρότερη ειδική κατανάλωση καυσίμου
- Η βουτανόλη, ως οξυγονούχα ένωση, έχει μειωμένη θερμογόνο δύναμη και κατά συνέπεια αυξάνει την ειδική κατανάλωση, γεγονός που αποτυπώνεται στις μετρήσεις.
- Το HUCO, έχοντας λίγο μεγαλύτερη ειδική ενέργεια από το ντίζελ, αντισταθμίζει σε πολύ μικρό βαθμό την αυξημένη κατανάλωση που παρουσιάζει η βουτανόλη.
- Γενικώς, στα μεγαλύτερα φορτία ειδικά, κανένα από τα 2 πρόσθετα δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα την αύξηση της κατανάλωσης λόγω της βουτανόλης
- Στα μεγαλύτερα φορτία, λόγω της καλύτερης απόδοσης του κινητήρα, η ειδική κατανάλωση φαίνεται να μην έχει ιδιαίτερες διακυμάνσεις.

<u>NOx</u>

- Το οξυγόνο που περιέχει η βουτανόλη, αυξάνει την θερμοκρασία καύσης στον κινητήρα, αυξάνοντας τις εκπομπές των NOx
- Εν αντιθέσει, η μεγάλη λανθάνουσα ενθαλπία εξάτμισης της βουτανόλης, σημαίνει ότι κατά τον ψεκασμό της στον κινητήρα εξατμίζεται πολύ πιο εύκολα από το ντίζελ, και τον ψύχει, μειώνοντας τις εκπομπές NOx
- Ο χαμηλός αριθμός κετανίου, συνεισφέρει στην αύξηση των NOx

- Σε όλα τα φορτία, τις μεγαλύτερες εκπομπές τις έχει το μίγμα βουτανόλης 10% χωρίς πρόσθετα, λόγω του πολύ χαμηλού αριθμού κετανίου του.
- Τα δεύτερα μεγαλύτερα επίπεδα NOx τα έχει το καθαρό U100
- Στα χαμηλά φορτία, τα επίπεδα NOx φαίνεται να μην έχουν πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ τους, με τα δείγματα που έχουν HUCO να μειώνουν ελαφρώς τα NOx σε σχέση με τα αντίστοιχα που έχουν EHN.
- Στα υψηλά φορτία, οι διαφορές γίνονται πιο προφανείς, με την βουτανόλη σε συνδυασμό με το HUCO να μειώνουν αρκετά τις εκπομπές.

<u>CO</u>

- Στα χαμηλά φορτία, δεν φαίνεται να υπάρχει κάποιο σημαντική διαφορά στις εκπομπές, λόγω της τέλειας καύσης που γίνεται.
- Στα υψηλότερα φορτία, πράγματι φαίνεται ότι η προσθήκη βουτανόλης μειώνει τις εκπομπές CO.
- Το HUCO φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στις εκπομπές μονοξειδίου, αυξάνοντάς τες σε σχέση με τα μίγματα που περιέχουν EHN, αλλά παραμένουν μερικώς χαμηλότερες από την σκέτη βουτανόλη 10%. Αυτό, μπορεί να οφείλεται στο μεγαλύτερο ιξώδες του HUCO, που δυσχεραίνει την ατμοποίηση του καυσίμου

<u>Particulate Matter</u>

- Παρατηρείται ότι οι εκπομπές σωματιδίων αυξάνονται εκθετικά με την αύξηση του φορτίου του κινητήρα
- Φαίνεται ότι η βουτανόλη προσφέρει μεγάλη μείωση στις εκπομπές σωματιδίων, που θα αναλυθεί παρακάτω σε διάγραμμα σύγκρισης.
- Όπως είναι αναμενόμενο, παρατηρείται σημαντική μείωση των εκπομπών σωματιδίων, από 12% έως 38%, ανάλογα με το μίγμα
- Οι μεγαλύτερες μειώσεις παρατηρούνται στα μικρά και μεσαία φορτία, χωρίς να υπάρχει προφανής διαφορά ανάμεσα στο HUCO και στο EHN. Αυτό είναι λογικό, καθώς η βουτανόλη είναι αυτή που παίζει τον βασικό ρόλο στην μείωση των εκπομπών σωματιδίων, πραγματοποιώντας καλύτερη καύση.

11.Προτάσεις για περεταίρω έρευνα

Η διεξαγωγή περεταίρω έρευνας σχετικά με την προσθήκη βουτανόλης και HUCO στο καύσιμο ντίζελ θα δώσει περισσότερες απαντήσεις ως προς τη βιωσιμότητα συγκεκριμένου συνδυασμού, και ως προς την βέλτιστη ποσότητα . 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.
- Ο έλεγχος των μη – μεταλλικών εξαρτημάτων στον κινητήρα για τυχούσες φθορές, καθώς ελλοχεύει ο κίνδυνος διόγκωσης και σκλήρυνσης των ελαστομερών εξαρτημάτων με την επίδραση των οξυγονούχων ενώσεων.
- Η διερεύνηση της ψυχρής εκκίνησης ενός ντιζελοκινητήρα με την χρήση των μιγμάτων βουτανόλης και HUCO σε μεγαλύτερα ποσοστά
- Η διεξαγωγή πειραμάτων με μείγματα HUCO και EHN ως πρόσθετα, για να βρεθεί βέλτιστο σημείο όπου δεν απαιτείται τεράστια ποσότητα HUCO για την εξισορρόπηση του αριθμού κετανίου, αλλά υπάρχει αρκετή ώστε να παρατηρούνται οι θετικές επιδράσεις του

Βιβλιογραφία

1. Gao, Zhiguo. *Environmental Regulation of Oil and Gas.* s.l. : Kluwer Law International. σελ.8.

2. Bilkadi, Zayn. *The Oil Weapons.* s.l. : Saudi Aramco World σελ.20, January–February 1995.

3. Jr., Joseph P. Riva και Atwater, Gordon I. *Encyclopædia Britannica.* 2008.

4. Moyer, T. M. Fowler & James B. *Titusville, Pennsylvania, 1896.* 1896.

5. Fromkin, David. *A Peace to End All Peace p.261.* 1989.

6. Baldwin, Hanson. *Oil Strategy in World War II.* 1959.

7. Diesel, Rudolf. *Arbeitsverfahren und Ausführungsart für Verbrennungskraftmaschinen, p.4.*

8. Bacha, J., Freel, J., Gibbs, A., et al. *Diesel Fuels Technical Review. Chevron Global Marketing.* 2007.

9. Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ. και Καρώνης, Δ. *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών.* s.l. : ΕΜΠ, 2004.

10. Speight, J. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. *The Journal of the American Medical Association .* 1949, Τόμ. 140.

11. *EN 590:2013. Automotive fuels-Diesel- Requirements and test methods.* European Committee for Standardization.

12. 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.* 2003, Τόμ. 37, 35, **σσ. 4965-4971**.

13. M., Murphy. Oxygenate Compatibility with Diesel Fuels. *SAE Papers.* s.l. : SAE International, 2002. Τόμ. 111.

14. McCormic, R. and Parish, R. *Technical barriers to the use of ethanol in diesel fuel.* Colorado : National Renewable Energy Laboratory, 2001.

15. Pecci, G., GiClerici, M., Giavazzi, F., Ancillotti, F., Marchionna, M. and Patrini, R. *Oxy-genated diesel fuels. Proceedings of the Ninth International Symposium on Alcohol Fuels (ISAF).* Firenze : s.n., 1991.

16. .C.Kyritsis, D.C.Rakopoulos C.D.Rakopoulosa .G.Giakoumisa .M.Dimaratosa. Effects of butanol–diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine. *Energy Conversion and Management.* 2010, Τόμ. 51, 10, **σσ. 1989-1997**.

17. Rakopoulos DC, Rakopoulos CD, Giakoumis EG, Papagiannaki RG, Kyritsis DC. Energy: Influence of properties of various common bio-fuels on the combustion and emission characteristics of high-speed. *Energy.* 2014, Τόμ. 73, **σσ. 354–366**.

18. Harvey BG, Meylemans HA. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 2011, Τόμ. 86, 1, **σσ. 2-9.**

19. 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. *Biomass and Bioenergy.* 2010, Τόμ. 34, 4, **σσ. 559-565**.

20. Ramey D, Yang ST. *Production of butyric acid and butanol from biomass.* s.l. : US Department of Energy.

21. Eseji T, Qureshi N, Blaschek HP. Production of acetone–butanol–ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and Clostridium beijernickii. *Process Biochemistry.* 2007, Τόμ. 42, 1, **σσ. 34-39**.

22. Neste Corporation. *Neste Renewable Diesel Handbook.* 2016.

23. GREENEA Team. *Is HVO the Holy Grail of the world biodiesel market?*

24. Hannu Aatola, Martti Larmi, Teemu Sarjovaara, Seppo Mikkonen. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel. Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting : s.n., 2008.

25. Nylund N., Erkkilä K., Ahtiainen M.,Murtonen T., Saikkonen P., Amberla. *VIT Research: Optimized usage of NExBTL renewable diesel fuel.* s.l. : OPTIBIO, 2011.

26. P., Ghosh. Predicting the effect of cetane improvers on diesel fuels. Energy Fuels. *Energy Fuels.* 2008, Τόμ. 22, 2, **σσ. 1073-1079**.

27. Παπαϊωάννου, Α. Θ. *Θερμοδυναμική τόμος ΙΙ: Συστήματα παραγωγής ισχύος, θέρμανσης και ψύξης.* 2010.

28. Resitoglu, Ibrahim Aslan. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust. *Clean Technologies and Environmental Policy.* 2014, Τόμ. 17, 1, **σσ. 15-27**.

29. Koutmos, Panagiotis. Καύση Υγρών και Στερεών Καυσίμων. *https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/1155/3/08_chapter_08.pdf.* [Ηλεκτρονικό] 2015.

30. Ρακόπουλος Κ., Χουντάλας Δ. *Καύση- Ρύπανση.* s.l. : Φούντας, 1995.

31. He, Bang-Quan. *Advances in emission characteristics of diesel .* s.l. : Elsevier, 2016.

32. Bauner D, Laestadius S, Iida N. Evolving technological systems for diesel engine emission control: balancing GHG and local emissions. Clean Technol Environ Policy. *Clean Technologies and Environmental Policy.* 2009, Τόμ. 11, 3, **σσ. 339-365**.

33. Sandström-Dahl. *Investigation on emission effects of alternative fuels.* s.l. : Norwegian Enviromental Agency, 2015.

34. Keskin, Resitoglu A., Altinisik K., Ali. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy.* Springer, 2015, Τόμ. 17, 1, **σσ. 15-27**.

35. https://www.theaa.com/driving-advice/fuels-environment/euro-emissions-standards. [Ηλεκτρονικό]

36. *Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method.* 14, ASTM D7170 –.

37. 12185, EN ISO. *Crude Petroleum and Petroleum Products Determination of Density- Oscillating U-tube method.* s.l. : European Committee for Standardization, 1996.

38. Anton Paap. *Leaflet SVM 3000 Stabinger Viscometer".*

39. https://wiki.anton-paar.com/en/diesel-fuel/. [Ηλεκτρονικό]

40. *«Standard Test Method or Distillation of Petroleum and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure.* D86, ASTM.

41. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/437603?lang=en&region=GR. [Ηλεκτρονικό]

42. *KANE9206 Quintox Flue Gas Analyser.* KANE.

43. Nylund N., Erkkilä K., Ahtiainen M.,Murtonen T., Saikkonen P., Amberla A., Aatola H. *Optimized usage of NExBTL renewable diesel fuel.* s.l. : VIT Reasearch, 2011.

44. Raslavicius L, Bazaras Z. Variations in oxygenated blend composition to meet energy and combustion characteristics very similar to the diesel fuel. *Fuel Processing Technology.* 2010, Τόμ. 91, 9, **σσ. 1049-1054**.

45. http://www.greenchem-adblue.com/scr-system/. [Ηλεκτρονικό]

46. Shayler P.J, Chick J.P., Eade. D.,. *A method of predicting brake specific fuel consumption maps.* 1999.

47. Zahos-Siagos, Iraklis, Antonerias, Alexandros και Karonis, Dimitrios. Impact of Ethanol and N-Butanol Addition on Fuel Properties and Exhaust Emissions of a Stationary Diesel Engine. *Journal of Energy Engineering.* 2018, Τόμ. 144, 5.

48. Alemany, M.J. LázaroMaria Elena GalvezAlicia Boyano L.J. *Catalytic Technologies for Diesel Engines Exhausts Gas Cleaning.* 2011.