



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ
ΚΑΙ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ
ΣΕ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΜΕ ΣΥΜΠΙΕΣΗ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ηρακλής Α. Ζάχος-Σιάγκος
Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Απρίλιος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΕ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΜΕ ΣΥΜΠΙΕΣΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ηρακλής Α. Ζάχος-Σιάγκος
Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Συμβουλευτική Επιτροπή

Δ. Καρόνης, Αναπλ. Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
Ε. Λόης, Ομότιμος Καθ. Ε.Μ.Π.
Φ. Ζαννίκος, Καθ. Ε.Μ.Π.

Εξεταστική Επιτροπή

1. Δ. Καρόνης, Αναπλ. Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Ε. Λόης, Ομότιμος Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Φ. Ζαννίκος, Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Ζ. Σαμαράς, Καθ. Α.Π.Θ.
5. Α. Ντζιαχρήστος, Αναπλ. Καθ. Α.Π.Θ.
6. Ε. Βουτσάς, Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Α. Καϊκτσής, Καθ. Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Απρίλιος 2019

Copyright © Ηρακλής Α. Ζάχος-Σιάγκος, 2019
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν στη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί σύνοψη της ερευνητικής μου δραστηριότητας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Ανώτατης Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στο πλαίσιο της απόκτησης διδακτορικού διπλώματος. Η διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε κατά την περίοδο Ιουνίου 2013 – Οκτώβριου 2018 υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δ. Καρώνη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους Καθηγητές κ. Ε. Λόη και κ. Φ. Ζαννίκο, μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την αμέριστη συμπαράστασή τους σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο κατά την εκπόνηση της διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες οφείλονται στους διδάκτορες κκ. Γ. Αναστόπουλο, Υ. Ζαννίκου, Π. Σχοινά και Γ. Ντόντο για τη βοήθειά τους και τη συνεργασία τους σε κάθε πτυχή της έρευνάς μου. Οι συζητήσεις μαζί τους υπήρξαν για μένα πηγή έμπνευσης αλλά και ψυχολογικής στήριξης.

Ευχαριστώ επίσης τους υποψήφιους διδάκτορες Μ. Ατζέμη, Χ. Τσεσμελή και Θ. Τυροβολά όπως επίσης και το προσωπικό του εργαστηρίου για την καθημερινή, άψογη συνεργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον επιβλέποντα Καθηγητή, κ. Δ. Καρώνη, για την ανάθεση του θέματος και τη συνεχή του στήριξη σε κάθε βήμα της έρευνάς μου. Η επιστημονική του γνώση, η εμπειρία του αλλά και η ενεργή του συμμετοχή στην ερευνητική διαδικασία υπήρξαν κάθε στιγμή απλόχερα στη διάθεσή μου ως απαραίτητα εφόδια για την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Κλείνοντας θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Σάκη και Γιάννα και τον αδερφό μου Ερρίκο που με στηρίζουν σε κάθε μου προσπάθεια με όλες τους τις δυνάμεις, όπως επίσης και τη Σοφία που καθημερινά στάθηκε δίπλα μου κατά τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

Ζάχος-Σιάγκος Ηρακλής
Αθήνα, Απρίλιος 2019

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αφορά στη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων και των μιγμάτων τους, καθώς και την επίδραση εναλλακτικών καυσίμων (οξυγονούχων συστατικών και παραφινικών ντίζελ) στις εκπομπές καυσαερίων πειραματικού ντιζελοκινητήρα. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην ανάπτυξη στρατηγικών ανάμιξης τέτοιων εναλλακτικών καυσίμων με συμβατικό πετρέλαιο, λαμβάνοντας πάντα υπόψη τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους. Ο απώτερος στόχος αυτής της μελέτης ήταν να διερευνηθούν μέθοδοι ενσωμάτωσης αυτών των εναλλακτικών (και δυνητικά ανανεώσιμων) συστατικών στα μίγματα καυσίμων που χρησιμοποιούνται στους σύγχρονους αλλά και μελλοντικούς ντιζελοκινητήρες, περιορίζοντας ταυτόχρονα τις εκπομπές καυσαερίων και την εξάρτηση από ορυκτές πηγές ενέργειας. Το κείμενο χωρίζεται σε 4 βασικά θεματικά μέρη.

Στο **πρώτο μέρος** περιλαμβάνονται βασικές γνώσεις, ενώ επίσης γίνεται αναφορά και επεξήγηση των βασικών εννοιών που χρησιμοποιούνται στη διατριβή, ώστε η ανάγνωση του κειμένου να είναι κατά το δυνατόν αυτόνομη, χωρίς να χρειάζεται ο αναγνώστης να ανατρέχει συνεχώς σε άλλα εγχειρίδια ή συγγράμματα. Στο πρώτο μέρος παρατίθενται επίσης αποτελέσματα και συμπεράσματα που έχουν προκύψει από τη διεθνή ερευνητική προσπάθεια των τελευταίων δεκαετιών. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει 4 Κεφάλαια.

- Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια βασική εισαγωγή στη χρήση του πετρελαίου και στις βασικές ιδιότητες των ντίζελ σαν καύσιμα μεταφορών.
- Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται βασικές αρχές γύρω από την καύση, όπως επίσης και βασικοί μηχανισμοί σχηματισμού ρύπων στους κινητήρες ντίζελ.
- Στο Κεφάλαιο 3 παρατίθενται λόγοι που κατέστησαν αναγκαία την ανάπτυξη της έρευνας γύρω από τα εναλλακτικά και ανανεώσιμα καύσιμα. Επίσης γίνεται μια σύντομη παρουσίαση των εναλλακτικών καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής.
- Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφεται η διάρθρωση της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας και ο χώρος που καλύπτει σε σχέση με τη διεθνή έρευνα γύρω από το αντικείμενο.

Το **δεύτερο μέρος** περιλαμβάνει τα Κεφάλαια 5 και 6 στα οποία περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική μεθοδολογία και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την περάτωση της παρούσας διατριβής.

- Στο Κεφάλαιο 5 περιλαμβάνονται αναλυτικά όλες οι συσκευές και οι αντίστοιχες πρότυπες μέθοδοι για τη μέτρηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καυσίμων.
- Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται μια παρουσίαση της πειραματικής διάταξης του ντιζελοκινητήρα που στεγάζεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π., καθώς επίσης και αναλυτικά η διαδικασία με την οποία πραγματοποιούνται οι μετρήσεις εκπομπών καυσαερίων και κατανάλωσης καυσίμου.

Στο **τρίτο μέρος** περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα και ο σχολιασμός των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά τη διάρκεια αυτής της ερευνητικής προσπάθειας. Λόγω της φύσης του αντικείμενου, η πειραματική διαδικασία ολοκληρώθηκε σε ένα διάστημα πέντε περίπου ετών, κατά το οποίο έλαβαν χώρα αλλαγές εξοπλισμού, πρώτων υλών και αντιδραστηρίων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά κεφάλαιο σαν αυτόνομες ενότητες.

- Στο Κεφάλαιο 7 γίνεται αρχικά μια προκαταρκτική μελέτη συσχετίσεων των φυσικοχημικών ιδιοτήτων διαφόρων συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων που καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Αναπτύσσεται επίσης μια σχέση υπολογισμού του αριθμού κετανίου ναυτιλιακών καυσίμων από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Τέλος, παρουσιάζεται μια συγκριτική μελέτη των μεθόδων EN 16144 (ASTM D7170) και EN 16715 (ASTM D7668) για τη μέτρηση του αριθμού κετανίου καυσίμων ντίζελ.
- Στο Κεφάλαιο 8 περιλαμβάνεται μια συγκριτική μελέτη της αιθανόλης και βουτανόλης σαν ανανεώσιμα οξυγονούχα συστατικά σε μίγματα με ντίζελ κίνησης. Τα μίγματα που μελετήθηκαν κατασκευάστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να χαρακτηρίζονται από την ίδια περιεκτικότητα σε οξυγόνο, με χρήση είτε αιθανόλης είτε βουτανόλης. Αξιολογήθηκαν τόσο οι επιδράσεις των δυο αλκοολών στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών μιγμάτων, όσο και η επίδρασή τους στις εκπομπές καυσαερίων και την κατανάλωση καυσίμου στον πειραματικό ντιζελοκινητήρα του εργαστηρίου.
- Στο Κεφάλαιο 9 παρουσιάζεται μια μελέτη μιγμάτων ενός ανανεώσιμου παραφινικού καυσίμου που προέρχεται από υδρογονοεπεξεργασμένα τηγανέλαια, με συμβατικό ντίζελ κίνησης. Χρησιμοποιήθηκαν ποσοστά ανάμιξης του βιοκαυσίμου έως 40% κατ' όγκο και αξιολογήθηκαν οι επιδράσεις του στις φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων καθώς και στις εκπομπές καυσαερίων και κατανάλωση καυσίμου του πειραματικού ντιζελοκινητήρα.
- Στο Κεφάλαιο 10 παρουσιάζεται μια πρόταση στρατηγικής ανάμιξης που συνδυάζει τη χρήση ανανεώσιμων οξυγονούχων συστατικών (βουτανόλη) και ανανεώσιμου παραφινικού καυσίμου με συμβατικό ντίζελ κίνησης. Σκοπός ήταν η ανάδειξη των θετικών επιδράσεων της κάθε κατηγορίας ανανεώσιμου καυσίμου, και η αλληλεξουδετέρωση των αρνητικών τους επιπτώσεων, τόσο στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών μιγμάτων, όσο και στις εκπομπές καυσαερίων του ντιζελοκινητήρα. Καθώς το παραφινικό καύσιμο εδώ χρησιμοποιήθηκε σαν βελτιωτικό αριθμού κετανίου, στο Κεφάλαιο 10 παρουσιάζονται σαν μέτρο σύγκρισης και οι επιδράσεις ενός συμβατικού πρόσθετου βελτιωτικού κετανίου (2-ethylhexyl nitrate) σε μίγματα βουτανόλης/ντίζελ.
- Στο Κεφάλαιο 11 παρουσιάζεται ένα οξυγονούχο συστατικό υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, ο οποίος απαντάται σπανιότερα στη βιβλιογραφία (διαιθυλεστέρας του καρβονικού οξέος – diethyl carbonate). Για να εξαχθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα σε σχέση με χρήση πιο δημοφιλών οξυγονούχων συστατικών όπως η βουτανόλη, τα μίγματα προετοιμάστηκαν κατά αντιστοιχία με τη λογική του κεφαλαίου 10, χρησιμοποιώντας κι εδώ ένα παραφινικό καύσιμο σαν βελτιωτικό κετανίου, προερχόμενο από υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων. Κι

εδώ αξιολογήθηκαν οι επιδράσεις στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών μιγμάτων και στις εκπομπές καυσαερίων και κατανάλωση καυσίμου του ντιζελοκινητήρα.

Το παρόν σύγγραμμα κλείνει με το **τέταρτο μέρος** στο οποίο γίνεται μια επισκόπηση των συμπερασμάτων της έρευνας ανά αυτόνομη ενότητα αλλά και συνολικά. Επίσης, παρατίθενται προτάσεις για μελλοντική έρευνα που μπορεί να διευρύνει τη γνώση γύρω από το αντικείμενο με απώτερο στόχο την επιτυχή ενσωμάτωση εναλλακτικών καυσίμων στα καύσιμα μεταφορών του αύριο.

Συνοπτικά, βρέθηκε πως τόσο τα οξυγονούχα συστατικά όσο και τα παραφινικά καύσιμα μπορούν να δράσουν ευεργετικά όσον αφορά στις εκπομπές ρύπων των ντιζελοκινητήρων όταν χρησιμοποιούνται σε χαμηλές αναλογίες. Οι αλλοιώσεις που προκαλούν αυτές οι δύο κατηγορίες εναλλακτικών καυσίμων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών μιγμάτων μπορούν να περιοριστούν κατά την ταυτόχρονη χρήση τους σε προσεκτικά σχεδιασμένα τριαδικά μίγματα με συμβατικό ντίζελ. Από αυτή τη στρατηγική ανάμιξης προκύπτουν μίγματα με υψηλότερο ανανεώσιμο περιεχόμενο και παραπλήσιες φυσικοχημικές ιδιότητες με αυτές των σύγχρονων συμβατικών καυσίμων, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα και χωρίς την ανάγκη μετατροπών ή ρυθμίσεων στον κινητήρα.

Κρίνεται μεγάλης σημασίας η συνέχιση της έρευνας γύρω από τη χρήση οξυγονούχων συστατικών υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο (όπως ο διαιθυλεστέρας καρβονικού οξέος ή ο διμεθυλεστέρας καρβονικού οξέος) και παραφινικών καυσίμων (ισομεριωμένων ή μη) σε τριαδικά μίγματα με συμβατικό ντίζελ κατά τη χρήση σε μια ευρεία ποικιλία υλοποιήσεων ντιζελοκινητήρων. Επίσης, σημαντική κρίνεται η συνέχιση της έρευνας γύρω από μεθόδους παρασκευής τέτοιων εναλλακτικών καυσίμων προκειμένου να εξασφαλιστεί η οικονομική βιωσιμότητα της παραγωγής τους, και σε ποσότητες που δυνητικά να καλύπτουν μια ενδεχόμενη μελλοντική ζήτηση.

ABSTRACT

The present doctoral thesis concerns the study of the physicochemical properties of fossil and alternative fuels and their mixtures, as well as the impact of alternative fuels (oxygenates and paraffinic fuels) on the exhaust emissions of a stationary diesel engine. Special emphasis has been placed on the development of mixing strategies of such alternative fuels and conventional diesel, with respect to their unique characteristics. The ultimate goal of this study was to investigate ways that can facilitate the integration of these alternative (and potentially renewable) components on fuel blends to be used in contemporary and future compression ignition engines, reducing exhaust emissions and dependence on fossil energy sources. The text is divided into 4 main parts.

In the **first part**, basic knowledge is provided and the basic concepts of the dissertation are mentioned and explained, so that the reading of the text is as autonomous as possible without the need for the reader to constantly refer to other textbooks or writings. The first part also includes results and conclusions that have emerged from the international research effort during the last decades. The first part contains 4 chapters.

- Chapter 1 is a basic introduction to crude oil and the basic properties of diesel fuel used in the transport sector.
- Chapter 2 presents basic principles of combustion as well as basic mechanisms of pollutant formation in diesel engines.
- Chapter 3 lists the reasons that have led to the development of research related to alternative and renewable fuels. A brief presentation of the alternative fuels used in the present thesis is also given.
- Chapter 4 describes the structure of this research effort and presents the state of the art on the topic.

The **second part** includes two chapters which present information about the experimental methodology and the equipment used for the completion of the present dissertation.

- Chapter 5 presents all devices and their corresponding standard methods for measuring the physicochemical properties of fuels.
- Chapter 6 presents in detail the experimental setup of the diesel engine housed in the Fuels and Lubricants Technology Laboratory of National Technical University of Athens, as well as the procedure for the measurement of exhaust emissions and fuel consumption.

The **third part** includes the results of the experiments conducted during this research effort as well as comments on the findings. Due to the nature of the subject, the experimental process was completed over a period of about five years, during which changes in instrumentation, raw materials and reagents occurred, as is expected to happen in an active research laboratory. The results are presented per chapter as autonomous units.

- Chapter 7 involves a preliminary study of the physicochemical properties of various conventional and alternative fuels covering a wide range of applications. Also, an

equation to predict the ignition quality of marine distillates based on their physicochemical properties is developed. Finally, a comparative study of the methods EN 16144 (ASTM D7170) and EN 16715 (ASTM D7668) for measuring the cetane number of diesel fuels is presented.

- Chapter 8 includes a comparative study of ethanol and n-butanol as renewable oxygenates for diesel fuels. They were studied in blends with exactly the same oxygen content (obtained with the use of either alcohol), in order to investigate their impact on both exhaust emissions and physicochemical properties, for each target oxygen concentration. The effects of both alcohols on physicochemical properties of the final blends, as well as their impact on exhaust emissions and fuel consumption of a stationary diesel engine were evaluated.
- Chapter 9 evaluates the effects of a paraffinic diesel derived from hydrotreating of used cooking oil (HUCO) in blends with conventional diesel fuel. HUCO concentrations up to 40% v/v were studied and its impact on the physicochemical properties of the blends as well as exhaust emissions and fuel consumption of a stationary diesel engine were evaluated. The mixing strategy for this work was developed to investigate the effects of the paraffinic nature of this fuel, apart from its very high cetane number. For this reason, a high cetane number diesel was used as base fuel, mitigating the effect of HUCO as cetane booster.
- Chapter 10 presents a blending strategy using blends of n-butanol and HUCO with conventional diesel fuel. The aim was to combine the positive effects of each renewable fuel and also counterbalance their negative effects on physicochemical properties and exhaust emissions of the diesel engine. Because HUCO was mainly used as a cetane improver, n-butanol/diesel blends were also studied using 2-ethylhexyl nitrate (EHN), a widely used cetane booster, as a measure of comparison.
- Chapter 11 presents a study on diethyl carbonate (DEC), a promising oxygenate, rarely found in the literature. To obtain comparable results with respect to the use of more popular oxygenated components such as n-butanol, the blends were prepared according to the blending strategy of Chapter 10, using a commercial paraffinic fuel derived from hydrotreating vegetable oils (HVO) as cetane improver. Here again, the effects on blend's physicochemical properties and engine's exhaust emissions and fuel consumption were assessed.

This thesis concludes with the **fourth part**, which provides a summary of the research findings per chapter as well as overall. It also includes suggestions for future research that can expand the knowledge on the subject, with the ultimate goal of successfully integrating alternative fuels into tomorrow's transport fuels.

In summary, it has been found that both oxygenates and paraffinic fuels can reduce diesel emissions when used in low proportions. The impact on the final blends' physicochemical properties caused by these two categories of alternative fuels can be mitigated with simultaneous use of both oxygenates and paraffinic fuels in carefully designed ternary blends with conventional diesel fuel. This mixing strategy results in blends with higher renewable content and similar physicochemical properties to those of conventional diesel

fuel, which can be used directly and without the need for any modifications or adjustments to the engine.

It is of great importance to further investigate the use of oxygenates characterized by high oxygen content (such as diethyl carbonate or dimethyl carbonate) and paraffinic fuels (isomerized or not) in ternary blends with conventional diesel fuel in a wide variety of diesel engines. It is also important further developing processes for production of such alternative fuels in order to ensure the economic viability of their production and in quantities that can meet future demand.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT	vii
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	xi
ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΩΝ.....	xv
ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ – ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. Πετρέλαιο	3
1.1. Αργό πετρέλαιο	3
1.2. Πετρέλαιο ντίζελ	4
2. Κινητήρας ντίζελ	9
2.1. Ιστορική αναδρομή.....	9
2.2. Λειτουργία.....	10
2.3. Καύση στον κινητήρα ντίζελ.....	11
2.4. Σχηματισμός ρύπων στον κινητήρα ντίζελ	14
2.4.1. Σωματίδια	16
2.4.2. Μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες.....	17
2.4.3. Οξείδια του αζώτου	18
3. Εναλλακτικά καύσιμα	21
3.1. Οξυγονούχες ενώσεις	23
3.1.1. Βιοντίζελ.....	24
3.1.2. Αιθανόλη	25
3.1.3. 1- βουτανόλη	27
3.1.4. Διαιθυλεστέρας του καρβονικού οξέος.....	28
3.2. Παραφινικά καύσιμα	29
4. Διάρθρωση της παρούσας έρευνας	33
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	35
5. Φυσικοχημικές ιδιότητες	37
5.1. Πυκνότητα και Ιξώδες.....	38
5.2. Πτητικότητα	39
5.3. Περιεκτικότητα σε θείο	40
5.4. Περιεκτικότητα σε αρωματικά	41
5.5. Σημείο ανάφλεξης	42

5.6. Επιφανειακή τάση	43
5.7. Ψυχρές ιδιότητες	44
5.8. Αριθμός κετανίου.....	45
5.8.1. Μέθοδος EN 16144 (ASTM D7170).....	47
5.8.2. Μέθοδος EN 16715 (ASTM D7668 & IP 615)	51
6. Η πειραματική διάταξη του κινητήρα.....	55
6.1. Εξοπλισμός	55
6.1.1. Κινητήρας ντίζελ.....	55
6.1.2. Ρυθμιστής φορτίου.....	56
6.1.3. Ζυγός μέτρησης κατανάλωσης καυσίμου.....	57
6.1.4. Αναλυτής καυσαερίων	58
6.1.5. Διάταξη μέτρησης εκπομπών σωματιδίων	60
6.2. Διαδικασία	63
6.2.1. Λειτουργικές συνθήκες ντιζελοκινητήρα	63
6.2.2. Μέτρηση κατανάλωσης καυσίμου.....	64
6.2.3. Μέτρηση καυσαερίων με τον αναλυτή Kane Quintox	65
6.2.4. Μέτρηση εκπομπών σωματιδίων	65
ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	67
7. Μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων	69
7.1. Συσχετισμοί φυσικοχημικών ιδιοτήτων.....	69
7.1.1. Συσχετισμοί πυκνότητας, ιξώδους, πτητικότητας και αρωματικότητας.....	69
7.1.2. Συσχετισμός ποιότητας ανάφλεξης και φυσικοχημικών ιδιοτήτων	73
7.1.3. Αξιολόγηση της επιφανειακής τάσης των καυσίμων	74
7.2. Σχέση υπολογισμού DCN ναυτιλιακών ντίζελ.....	76
7.3. Σύγκριση μεθόδων μέτρησης DCN με χρήση συσκευών FIT και CID 615.....	82
7.4. Συμπεράσματα 7 ^{ου} κεφαλαίου	91
8. Χρήση μιγμάτων αιθανόλης/ντίζελ και βουτανόλης/ντίζελ	93
8.1. Καύσιμο βάσης, αλκοόλες και στρατηγική ανάμιξης.....	94
8.2. Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων.....	96
8.2.1. Ποιότητα ανάφλεξης.....	97
8.2.2. Σημείο ανάφλεξης.....	97
8.2.3. Πτητικότητα.....	98
8.2.4. Κατώτερη θερμογόνοος δύναμη	99

8.2.5. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.....	100
8.3. Αποτελέσματα πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα.....	101
8.3.1. Κατανάλωση καυσίμου	101
8.3.2. Διοξείδιο του άνθρακα	102
8.3.3. Μονοξείδιο του άνθρακα & υδρογονάνθρακες.....	102
8.3.4. Οξείδια του αζώτου	104
8.3.5. Εκπομπές σωματιδίων	105
8.4. Συμπεράσματα 8 ^{ου} κεφαλαίου	106
9. Χρήση μιγμάτων υδρογονοεπεξεργασμένων τηγανελαίων/ντίζελ.....	109
9.1. Καύσιμο βάσης, παραφινικό ντίζελ και στρατηγική ανάμιξης	111
9.2. Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων	113
9.2.1. Πυκνότητα και ιξώδες	113
9.2.2. Ποιότητα ανάφλεξης	115
9.2.3. Σημείο ανάφλεξης	116
9.2.4. Πτητικότητα	116
9.2.5. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.....	117
9.3. Αποτελέσματα πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα.....	117
9.3.1. Κατανάλωση καυσίμου	118
9.3.2. Μονοξείδιο του άνθρακα & υδρογονάνθρακες.....	118
9.3.3. Οξείδια του αζώτου	119
9.3.4. Εκπομπές σωματιδίων	120
9.4. Συμπεράσματα 9 ^{ου} κεφαλαίου	121
10. Χρήση μιγμάτων βουτανόλης/ντίζελ αναβαθμισμένων ως προς την ποιότητα ανάφλεξης με καύσιμο HUCO ή πρόσθετο EHN	123
10.1. Καύσιμο βάσης, συστατικά ανάμιξης και στρατηγική ανάμιξης.....	123
10.2. Επίδραση HUCO και EHN στην ποιότητα ανάφλεξης.....	125
10.2.1. Επίδραση του EHN στην ποιότητα ανάφλεξης.....	125
10.2.2. Επίδραση του HUCO στην ποιότητα ανάφλεξης.....	127
10.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	128
10.3.1. Ποιότητα ανάφλεξης	129
10.3.2. Πυκνότητα και ιξώδες	130
10.3.3. Πτητικότητα	131
10.3.4. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.....	132
10.3.5. Σημείο ανάφλεξης	133

10.4. Αποτελέσματα πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα	133
10.4.1. Κατανάλωση καυσίμου.....	134
10.4.2. Μονοξείδιο του άνθρακα	134
10.4.3. Υδρογονάνθρακες.....	135
10.4.4. Οξείδια του αζώτου	136
10.4.5. Εκπομπές σωματιδίων	136
10.5. Συμπεράσματα 10 ^{ου} κεφαλαίου	138
11. Χρήση μιγμάτων DEC/ντιζελ αναβαθμισμένων ως προς την ποιότητα ανάφλεξης με καύσιμο HVO	139
11.1. Καύσιμο βάσης, συστατικά ανάμιξης και στρατηγική ανάμιξης	139
11.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες	142
11.2.1. Ποιότητα ανάφλεξης.....	142
11.2.2. Πυκνότητα και ιξώδες.....	143
11.2.3. Πτητικότητα.....	144
11.2.4. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	145
11.2.5. Σημείο ανάφλεξης.....	145
11.3. Αποτελέσματα πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα	145
11.3.1. Κατανάλωση καυσίμου.....	146
11.3.2. Μονοξείδιο του άνθρακα	146
11.3.3. Οξείδια του αζώτου	147
11.3.4. Εκπομπές σωματιδίων	148
11.4. Συμπεράσματα 11 ^{ου} κεφαλαίου	149
ΜΕΡΟΣ ΤΕΤΑΡΤΟ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	151
12. Συμπεράσματα της έρευνας	153
13. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	157
14. Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά και συνέδρια	159
Βιβλιογραφία	161
Παράρτημα.....	173

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΩΝ

Αρκτικόλεξο	Επεξήγηση στα Αγγλικά	Επεξήγηση στα Ελληνικά
ANΣ		Άνω νεκρό σημείο
EΚΕΤΑ		Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης
ΕΛΠΕ		Ελληνικά Πετρέλαια
ΙΔΕΠ		Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων
ΚΝΣ		Κάτω νεκρό σημείο
ΜΕΚ		Μηχανή εσωτερικής καύσης
2M2B	2-methyl 2-butanol	2-μέθυλο 2-βουτανόλη
ΑΒΕ	Acetone-Butanol-Ethanol	Διεργασία σύνθεσης Ακετόνης-Βουτανόλης-Αιθανόλης
ΑC	Alternating current	Εναλλασσόμενο ρεύμα
ΑSΤΜ	American society of tests and materials	Αμερικανική υπηρεσία μετρήσεων και υλικών
ΒΤΛ	Biomass to liquids	Παραγωγή υγρών καυσίμων από βιομάζα
CCΙ	Calculated cetane index	Υπολογιζόμενος δείκτης κετανίου
CD	Combustion delay	Καθυστέρηση καύσης
CFPP	Cold filter plugging point	Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου
CFR	Cooperative fuel research	
CI	Compression ignition	Ανάφλεξη με συμπίεση
CID	Cetane ignition delay	
CN	Cetane number	Αριθμός κετανίου
CP	Cloud point	Σημείο θόλωσης
CTL	Coal to liquid	Παραγωγή υγρών καυσίμων από γαιάνθρακα
CVCC	Constant volume combustion chamber	Θάλαμος καύσης σταθερού όγκου
DCN	Derived cetane number	Παραγόμενος αριθμός κετανίου
DEC	Diethyl carbonate	Διαιθυλεστέρας του ανθρακικού οξέος
DI	Direct injection	Άμεση έγχυση
DMC	Dimethyl carbonate	Διμεθυλεστέρας του ανθρακικού οξέος
DTBP	Di-tert-butyl peroxide	Διτριτοταγές βουτυλικό υπεροξειδίο
EGR	Exhaust gas recirculation	Ανακυκλοφορία καυσαερίων
EHN	Ethylhexyl nitrate	Νιτρικός 2-αιθυλεξυλεστέρας
FAEE	Fatty acid ethyl esters	Αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων
FAME	Fatty acid methyl esters	Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων
FBP	Final boiling point	Τελικό σημείο βρασμού
FC	Fuel consumption	Κατανάλωση καυσίμου
FIT	Fuel ignition tester	
FP	Flash point	Σημείο ανάφλεξης

GTL	Gas to liquids	Παραγωγή υγρών καυσίμων από αέριο
HC	Hydrocarbons	Άκαυστοι υδρογονάνθρακες
HCCI	Homogeneous charge compression ignition	Ανάφλεξη συμπίεσης ομογενούς μίγματος
HPLC	High pressure liquid chromatography	Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης
HUCO	Hydrotreated used cooking oils	Υδρογονοεπεξεργασμένα μαγειρικά έλαια
HVO	Hydrotreated vegetable oils	Υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια
IBP	Initial boiling point	Αρχικό σημείο βρασμού
ID	Ignition delay	Καθυστέρηση ανάφλεξης
IDI	Indirect injection	Έμμεσος ψεκασμός
IQT	Ignition quality tester	
LHV	Lower heating value	Κατώτερη θερμογόνος δύναμη
NMVO	Non-methane volatile compound	Πτητικές οργανικές ενώσεις εκτός μεθανίου
PM	Particulate matter	Εκπομπές σωματιδίων
PP	Pour point	Σημείο ροής
RPM	Revisions per minute	Στροφές ανά λεπτό
SECA	Sulfur emissions control areas	Περιοχές ελεγχόμενων εκπομπών θείου
SOF	Soluble organic fraction	Διαλυτό οργανικό κλάσμα
TDC	Top dead center	Άνω νεκρό σημείο
ULSD	Ultra-low sulfur diesel	Ντίζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο
VIF	Variance inflation factor	Συντελεστής πληθωρισμού διακύμανσης
WSD	Wear scar diameter	Διάμετρος φθοράς δοκιμίου

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Πετρέλαιο

1.1. Αργό πετρέλαιο

Ο όρος αργό πετρέλαιο αναφέρεται σε ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων που βρίσκεται στο υπέδαφος σε υγρή μορφή. Στην πιο γενική του έννοια το αργό πετρέλαιο είναι υγρό, που αντλείται από κάποιο βάθος μέσω γεωτρήσεων. Το αργό πετρέλαιο που απαντάται στο υπέδαφος εντοπίζεται κυρίως στους πόρους των ιζηματογενών πετρωμάτων. Υπό κανονικές συνθήκες, το αργό πετρέλαιο μεταναστεύει ελεύθερα μέχρις ότου σταματήσει σε κάποιο υπόγειο εμπόδιο ή παγιδευτεί.

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από τις λέξεις πέτρα και έλαιο και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το Γερμανό ορυκτολόγο George Bauer (υπογράφοντας ως Georgius Agricola), που περιέγραψε την απόληψη και την επεξεργασία σε μια πραγματεία του, που δημοσιεύθηκε το 1556 [1]. Η χρήση όμως του πετρελαίου από τον άνθρωπο φθάνει πολύ παλιά, μέχρι την προϊστορία. Πριν από 5.000 τουλάχιστον χρόνια, οι Σουμέριοι, οι Ασσύριοι και οι Βαβυλώνιοι χρησιμοποίησαν τις μεγάλες επιφανειακές διαρροές πετρελαίου στο Χιτ του Ευφράτη, ενώ χρήση κατά διαφόρους τρόπους παρόμοιων διαρροών είναι γνωστή σε πολλά μέρη της Μεσοποταμίας και των γειτονικών περιοχών, που περιβάλλουν την Ανατολική μεσόγειο. Στην αρχαιότητα η Νεκρά Θάλασσα ήταν γνωστή με την ονομασία Ασφαλίτις Λίμνη, λόγω του ημιστερεού πετρελαίου που έβγαине στις ακτές της από υποβρύχιες διαρροές [2].

Οι κάτοικοι των κάτω περιοχών του Τίγρη και του Ευφράτη χρησιμοποιούσαν στερεά παράγωγα (βιτουμένια) ή την άσφαλο με πολλούς τρόπους, επειδή υπήρχε έλλειψη φυσικής πέτρας και ξυλείας. Οι ανασκαφές στη Σούσα του Ιράν και στην Ουρ του Ιράκ αποκάλυψαν ότι οι κάτοικοι ανακάτευαν τα βιτουμένια με άμμο και ινώδη υλικά και τα χρησιμοποιούσαν στην κατασκευή αρδευτικών τάφρων και αναχωμάτων στα εκτεταμένα συστήματα άρδευσης της περιοχής. Είναι γνωστό επίσης, ότι γινόταν χρήση του πετρελαίου με τη μορφή κονιάματος πλίνθων, καθώς και στο καλαφάτισμα των πλοίων και στην κατασκευή των δρόμων. Το πετρέλαιο το χρησιμοποιούσαν επίσης στα χρώματα, στην κατασκευή αδιάβροχης ψάθας και αδιάβροχων καλαθιών και σαν συγκολλητικό στα μωσαϊκά και στις ένθετες εσωτερικές διακοσμήσεις, καθώς και στην κατασκευή πολεμικών εργαλείων. Ήταν πολύ γνωστό στη μαγεία και την ιατρική, όπου χρησίμευε σαν καθαρτικό, σαν υγρό εντριβών και στις απολυμάνσεις [3].

Μέχρι τις αρχές του 19ου αιώνα η χρήση του φωτιστικού πετρελαίου στις ΗΠΑ βρισκόταν στο ίδιο επίπεδο περίπου, που την είχαν αφήσει οι αρχαίοι Έλληνες και οι Ρωμαίοι. Η αυξανόμενη ανάπτυξη των αστικών κέντρων και της βιομηχανίας, που συνοδεύτηκε από αύξηση των αναγκών για φωτισμό και λιπαντικά, προκάλεσε την ανάγκη νέων αναζητήσεων για πρόσθετες πηγές πρώτων υλών, καθώς οι φάλαινες που θηρεύονταν εντατικά για το λάδι τους είχαν γίνει πλέον σπάνιες. Παράλληλα, γύρω στα μέσα του 19ου αιώνα ξεκίνησε και η παραγωγή κηροζίνης από ξηρή απόσταξη γαιανθράκων [4].

Η Βιομηχανική Επανάσταση δημιούργουσε συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για φθηνότερες και περισσότερο προσιτές πηγές λιπαντικών και φωτιστικών μέσων και λόγω των αναγκών αυτών πραγματοποιήθηκε η πρώτη γεώτρηση ειδικά για την αναζήτηση αργού πετρελαίου.

Η πρώτη γεώτρηση που πραγματοποιήθηκε από τον Έντγουιν Ντρέικ (Edwin Laurentine Drake, γνωστό και ως “Colonel” Drake – “Συνταγματάρχης” Ντρέικ) στη δυτική Πενσυλβάνια και ολοκληρώθηκε τον Αύγουστο του 1859 φτάνοντας βάθος 21 μέτρων, άνοιξε τον δρόμο στη σύγχρονη βιομηχανία του πετρελαίου και τη σύγχρονη βιομηχανική εποχή. Μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα, από τα αποστακτήρια γαιανθράκων που υπήρχαν τότε, άρχισε η επεξεργασία φθηνού αργού πετρελαίου από τα υπόγεια αποθέματα. Η ανακάλυψη νέων πετρελαϊκών πεδίων, πριν από τον 20ο αιώνα, επεκτάθηκε και κάλυψε 14 πολιτείες των ΗΠΑ, από το Γουαϊόμινγκ ως το Τέξας. Την ίδια περίοδο πεδία πετρελαίου ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και την Άπω Ανατολή [5].

Με την αρχή του 20ού αιώνα που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση του αυτοκινήτου και τη ραγδαία εξάπλωση των Μηχανών Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ) που χρησιμοποιούν υγρά καύσιμα, η (γνωστή και ως “δεύτερη”) Βιομηχανική Επανάσταση είχε προχωρήσει τόσο πολύ, ώστε το επεξεργασμένο πετρέλαιο για φωτιστική χρήση έπαυσε να έχει πρωτεύουσα σημασία και έτσι, τα προϊόντα της βιομηχανίας του πετρελαίου αναδείχθηκαν ως κυρίαρχη πηγή ενέργειας ανά τον κόσμο. Σήμερα το αργό πετρέλαιο αποτελεί σημαντική πρώτη ύλη και στη βιομηχανία των πετροχημικών, αλλά ακόμα τη μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει στην παραγωγή ενέργειας, η οποία είναι συνυφασμένη με κάθε παραγωγική διαδικασία των σύγχρονων κοινωνιών.

1.2. Πετρέλαιο ντίζελ

Το πετρέλαιο ντίζελ, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης στους οποίους η ανάφλεξη επιτυγχάνεται με συμπίεση μίγματος αέρα και καυσίμου (κινητήρες ανάφλεξης συμπίεσης – compression ignition engines). Οι κινητήρες αυτοί είναι ευρέως γνωστοί ως κινητήρες ντίζελ από το όνομα του Γερμανού Rudolf Diesel που κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία τον πρώτο κινητήρα ανάφλεξης συμπίεσης [6]. Η χρήση του δεν περιορίζεται για την παραγωγή μηχανικής ισχύος σαν καύσιμο ντιζελοκινητήρων (στους οποίους οφείλει και την ονομασία του) αλλά χρησιμοποιείται επίσης και σε λέβητες και θερμάστρες για την κάλυψη αναγκών θέρμανσης.

Η αρχική χρήση των μέσων αποσταγμάτων του αργού πετρελαίου ήταν για την παρασκευή αερίου για τον φωτισμό πόλεων. Η ραγδαία εξάπλωση του ντιζελοκινητήρα όμως, έδωσε σύντομα έναν πιο συγκεκριμένο ρόλο στα μέσα αποστάγματα. Τα χρόνια έως το τέλος του Α΄ Παγκοσμίου Πολέμου δεν επέφεραν σημαντικές αλλαγές στους κινητήρες ντίζελ, που ήταν βαρείς και αργόστροφοι και χρησιμοποιούνταν σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σιδηροδρόμους και πλοία. Οι κινητήρες αυτοί δεν είχαν ιδιαίτερες απαιτήσεις ποιότητας του καυσίμου. Όμως, η περιορισμένη διαθεσιμότητα βενζίνης στη Γερμανία μετά το 1918, έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη ντιζελοκινητήρων για χρήση σε οδικές μεταφορές (MAN, Daimler-Benz). Στα χρόνια του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου, οι Γερμανοί στηρίχτηκαν αρκετά στους κινητήρες ντίζελ, χρησιμοποιώντας τους ακόμα και στην αεροπορία (βομβαρδιστικά αεροσκάφη Jungers). Τα χρόνια που ακολούθησαν επέφεραν περαιτέρω βελτίωση στους κινητήρες ντίζελ, που είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ταχύστροφων κινητήρων που μπορούσαν να αποδώσουν περισσότερη ισχύ [7].

Η ανάπτυξη των ταχύστροφων κινητήρων έθεσε αυστηρότερες προδιαγραφές στην ποιότητα του καυσίμου που χρησιμοποιούσαν. Οι πρώτες απαιτήσεις ήταν η χρήση καυσίμων με χαμηλότερο ιξώδες και περιορισμό των υπολειμμάτων απόσταξης που προστίθονταν στο καύσιμο. Οι ταχύστροφοι κινητήρες έθεσαν επίσης το θέμα της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου, καθώς ολόενα και λιγότερος χρόνος είναι διαθέσιμος για την ολοκλήρωση της καύσης όσο αυξάνονται οι στροφές του κινητήρα. Έτσι, τα καύσιμα που είχαν ικανοποιητική συμπεριφορά στους βαρείς αργόστροφους κινητήρες αποδεικνύονταν πολλές φορές αναποτελεσματικά στην εκκίνηση των ταχύστροφων κινητήρων, καθώς και στη λειτουργία τους υπό συνθήκες υψηλού φορτίου [7].

Η ποιότητα ανάφλεξης ενός καυσίμου χαρακτηριζόταν αρχικά από τον δείκτη ντίτζελ, που είναι συνάρτηση του ειδικού βάρους και του σημείου ανιλίνης. Λόγω όμως της αναποτελεσματικότητας αυτού του εμπειρικού δείκτη να προσδιορίσει την ποιότητα του καυσίμου, εισήχθηκε η μέθοδος υπολογισμού του αριθμού κετανίου σε πρότυπο κινητήρα. Λόγω της μικρής ακρίβειας της μεθόδου του αριθμού κετανίου και του κόστους της, χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης κετανίου σαν μία πολύ ικανοποιητική εκτίμηση του αριθμού κετανίου. Παράλληλα έχουν αναπτυχθεί και πειραματικές μέθοδοι που βασίζονται σε θαλάμους καύσης σταθερού όγκου και ημιεμπειρικές συσχετίσεις για να αξιολογηθεί η ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων ντίτζελ, στις οποίες θα γίνει αναλυτική αναφορά σε επόμενο κεφάλαιο [8].

Η ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων ντίτζελ στις δεκαετίες του '50 και του '60 ήταν απόλυτα ικανοποιητική. Οι προδιαγραφές άρχισαν να θέτουν στενότερους περιορισμούς στη διακύμανση του ιξώδους, στην περιεκτικότητα σε θείο και ανεπιθύμητες ουσίες (νερό, υπόστημα, τέφρα), ενώ η καμπύλη απόσταξης χρησιμοποιούταν περισσότερο για να κατατάξει τα προϊόντα σε κατηγορίες, παρά για να χαρακτηρίσει την ποιότητά τους [7].

Το πρόβλημα του διαχωρισμού κρυστάλλων παραφίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες οδήγησε στη θέσπιση προδιαγραφών για τις χαμηλές θερμοκρασίες. Το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής χρησιμοποιήθηκαν αρχικά, σαν ένδειξη της πρώτης εμφάνισης παραφινών και παύσης της ικανότητας ροής του καυσίμου αντίστοιχα. Λόγω των διαφορετικών χειμερινών και θερινών απαιτήσεων, άρχισαν να διακινούνται διαφορετικές ποιότητες καυσίμων ανά εποχή. Η ύπαρξη περιοχών με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (Σκανδιναβικές Χώρες, Καναδάς, Βόρειες ΗΠΑ) οδήγησε στη χρήση προσθέτων που περιορίζαν τον διαχωρισμό παραφίνης από το καύσιμο, κι επέτρεπαν τη χρήση του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Με την πάροδο των χρόνων, το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής αποδείχτηκαν αναποτελεσματικά στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, κι έτσι εισήχθηκε μία νέα μέθοδος μέτρησης, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point, CFPP) η οποία προσομοιάζει καλύτερα την πραγματική συμπεριφορά του καυσίμου κατά τη χρήση του σε κινητήρα [7].

Οι σημερινές τάσεις περιλαμβάνουν ευρύτερη χρήση προσθέτων στο ντίτζελ κίνησης. Τα βελτιωτικά ροής χρησιμοποιούνται τόσο τους χειμερινούς όσο και τους θερινούς μήνες, ενώ βελτιωτικά του αριθμού κετανίου χρησιμοποιούνται όταν τα καύσιμα δεν πληρούν τις προδιαγραφές της αγοράς, είτε λόγω χρήσης ναφθενικού αργού πετρελαίου είτε λόγω χρήσης πυρολυμένων gasoil σαν πρώτες ύλες. Αυτά τα πρόσθετα θεωρούνται πλέον βασικά συστατικά ανάμιξης του σημερινού ντίτζελ, που βοηθούν τα δυλιστήρια να ρυθμίζουν την

ποιότητα των προϊόντων ώστε να ικανοποιούν τις απαιτήσεις της αγοράς και προδιαγραφές που επιβάλλονται από τη νομοθεσία [7].

Περεταίρω επεξεργασία των προϊόντων μπορεί να πραγματοποιηθεί ώστε να κατασκευαστούν καύσιμα υψηλών απαιτήσεων. Τα πλεονεκτήματα που μπορεί να επιτευχθούν και από τη χρήση καταλλήλων προσθέτων είναι, μεταξύ άλλων:

- Καλύτερη συμπεριφορά του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ευκολότερη εκκίνηση του κινητήρα.
- Περιορισμός της φθοράς και φραγής των ακροφυσίων των εγχυτήρων καυσίμου.
- Περιορισμός της φθοράς του συστήματος προσαγωγής καυσίμου υψηλής πίεσης.
- Περιορισμός των εκπεμπόμενων ρύπων.
- Μείωση του θορύβου κατά τη λειτουργία του κινητήρα.
- Μειωμένη τάση αφρισμού που επιτρέπει ταχύτερο ανεφοδιασμό.
- Πιο αποδεκτή οσμή του καυσίμου.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των σημερινών καυσίμων ντίζελ καθορίζονται από τις εκάστοτε προδιαγραφές και κατά την παραγωγή τους πρέπει να συνυπολογιστούν αρκετοί παράγοντες: τοπικοί περιορισμοί, περιεκτικότητα σε θείο, επιτρεπόμενα όρια νερού, υποστήματος και οξύτητας, τέφρα και εξανθράκωμα, κανονισμοί ασφαλείας και περιβαλλοντικοί περιορισμοί. Όλοι αυτοί οι έλεγχοι ποιότητας πρέπει να προστεθούν στη βασική απαίτηση των κατασκευαστών κινητήρων για ένα καύσιμο με σταθερή και ικανοποιητική συμπεριφορά κατά τη χρήση του με γνώμονα τεχνολογικούς, οικονομικούς και περιβαλλοντικούς όρους.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση βρίσκεται σε ισχύ το πρότυπο EN 590 για τα καύσιμα αυτοκίνησης [9]. Οι βασικές παράμετροι που ορίζονται από το πρότυπο για τα πετρέλαια κίνησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Οι απαιτήσεις για τις ιδιότητες του πετρελαίου κίνησης σε χαμηλές θερμοκρασίες εξαρτώνται από τη ζώνη κλίματος στην οποία χρησιμοποιείται το εκάστοτε καύσιμο. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα όρια του CFPP για εύκρατα κλίματα. Η Ελλάδα ανήκει στον τύπο A κατά τη θερινή περίοδο (01/04 έως 30/09) και στον τύπο C κατά τη χειμερινή περίοδο (01/10 έως 31/03).

Πίνακας 1: Βασικές προδιαγραφές πετρελαίου κίνησης σύμφωνα με το πρότυπο EN 590 [9].

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

¹Οριακή μεταβολή χρώματος του χάλκινου ελάσματος.

Πίνακας 2: Προδιαγραφές του CFPP για πετρέλαιο κίνησης εύκρατων κλιμάτων σύμφωνα με το πρότυπο EN 590 [9].

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

2. Κινητήρας ντίζελ

2.1. Ιστορική αναδρομή

Ο κινητήρας ντίζελ εντάσσεται στην κατηγορία των θερμικών μηχανών, όπου η χημική ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται σε θερμότητα (μέσω της καύσης) και στη συνέχεια σε μηχανικό έργο. Χαρακτηρίζεται ως μηχανή εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ), επειδή τα προϊόντα της καύσης αποτελούν το εργαζόμενο μέσο για την παραγωγή της μηχανικής ισχύος, σε αντίθεση με τις μηχανές εξωτερικής καύσης, στις οποίες τα προϊόντα της καύσης μεταφέρουν τη θερμότητα σε ένα διαφορετικό ρευστό (μέσω εναλλάκτη), το οποίο αποτελεί και το εργαζόμενο μέσο.

Στην κατηγορία των μηχανών εσωτερικής καύσης ανήκουν οι εμβολοφόροι κινητήρες και οι θερμικές στροβιλομηχανές, με τον όρο «ΜΕΚ» να έχει επικρατήσει σχεδόν αποκλειστικά για την πρώτη κατηγορία. Οι εμβολοφόρες ΜΕΚ χωρίζονται, μεταξύ άλλων, με κριτήριο τον τρόπο ανάφλεξης του καυσίμου σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση ή αυτανάφλεξης (compression ignition ή diesel) και σε κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα (spark ignition ή otto) [6]. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν εκτεταμένες δοκιμές καυσίμων σε κινητήρα ντίζελ.

Από την εφεύρεσή του (το 1892 από τον Γερμανό μηχανικό Rudolf Diesel) έως και σήμερα, η εξέλιξη του ντιζελοκινητήρα έχει σημειώσει τεράστια πρόοδο. Νέα συστήματα και τεχνικές έγχυσης (π.χ. συστήματα κοινού οχετού – common rail) επιτυγχάνουν την εισαγωγή του καυσίμου στον κύλινδρο σε πιέσεις έως και 2000 bar (σε αυτό έχουν συμβάλει καθοριστικά και οι εξελίξεις στις επιστήμες των υλικών και των ηλεκτρονικών), βελτιώνοντας τον βαθμό διάσπασης του σπρέι καυσίμου και την ανάμιξή του με τον αέρα μέσα στον κύλινδρο, δύο σημαντικούς παράγοντες για την ομαλότερη καύση [10]. Παράλληλα, η καθολική πλέον εφαρμογή της υπερπλήρωσης (συνηθέστερα στροβιλο-υπερπλήρωσης) στους κινητήρες ντίζελ έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της παραγόμενης ισχύος χωρίς ιδιαίτερη μεταβολή στον όγκο εμβολισμού τους [11].

Στη σύγχρονη εποχή, ο κινητήρας ντίζελ είναι η προτιμητέα λύση (ανάμεσα στις εμβολοφόρες ΜΕΚ) για εφαρμογές μεσαίας και μεγάλης κλίμακας (φορτηγά, σιδηρόδρομοι, ναυτική πρόωση, ηλεκτροπαραγωγή). Ταυτόχρονα, σημειώνεται συνεχής αύξηση του ποσοστού του στην ανταγωνιστική αγορά των επιβατηγών αυτοκινήτων, το οποίο έχει καταστεί παρόμοιο με αυτό του βενζινοκινητήρα [12]. Το κυριότερο πλεονέκτημα του κινητήρα ντίζελ είναι ο υψηλός βαθμός απόδοσης, γεγονός που τον καθιστά προτιμητέο από άλλες θερμικές μηχανές σε πολλές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, ο βαθμός απόδοσης σύγχρονων κινητήρων ντίζελ μπορεί να ξεπεράσει το 40% σε εφαρμογές οχημάτων και ακόμα και το 50% σε εφαρμογές ναυτικής πρόωσης ή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με δίχρονους βραδύστροφους κινητήρες [13] (ο μέγιστος βαθμός απόδοσης που έχει επιτευχθεί έως σήμερα από κινητήρα ντίζελ είναι 54.4% [14]). Συνεπώς, οι ντιζελοκινητήρες χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη κατανάλωση καυσίμου και άρα μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες αντίστοιχης ισχύος, σε όλο το φάσμα της λειτουργίας τους και καθ' όλη τη διάρκεια ζωής τους.

2.2. Λειτουργία

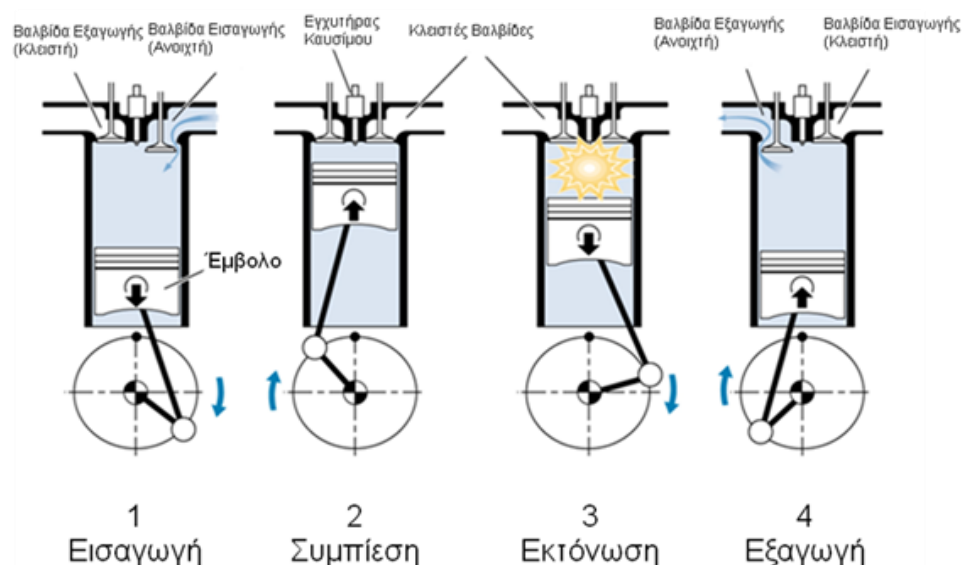
Ο κινητήρας ντίζελ ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των εμβολοφόρων ΜΕΚ, στις οποίες το παραγόμενο μηχανικό έργο προέρχεται από την παλινδρόμηση του εμβόλου μεταξύ του Άνω Νεκρού Σημείου (ΑΝΣ) και του Κάτω Νεκρού Σημείου (ΚΝΣ), μέσα στον κύλινδρο. Ο χώρος μεταβλητού όγκου που ορίζεται από τον κύλινδρο και το έμβολο, ονομάζεται θάλαμος καύσης, και ο μέγιστος όγκος (όταν το έμβολο βρίσκεται στο ΚΝΣ) ονομάζεται όγκος εμβολισμού. Στις εμβολοφόρες ΜΕΚ, όλες οι βασικές θερμοδυναμικές διεργασίες (συμπίεση, καύση, εκτόνωση) λαμβάνουν χώρα μέσα στον κύλινδρο.

Σημαντικό κομμάτι στις εμβολοφόρες ΜΕΚ αποτελεί η διαδικασία της εναλλαγής των αερίων, κατά την οποία τα καυσαέρια, αφού έχουν αποδώσει το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους για την παραγωγή της μηχανικής ισχύος, θα πρέπει να απομακρυνθούν από τον κύλινδρο, και ο τελευταίος να πληρωθεί με καινούρια γόμωση. Η εναλλαγή των αερίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση βαλβίδων εισαγωγής και εξαγωγής, στην περίπτωση των τετράχρονων κινητήρων, είτε με θυρίδες στα τοιχώματα του κυλίνδρου ή/και με συνδυασμό βαλβίδων, στην περίπτωση των δίχρονων κινητήρων. Στις μέρες μας, οι τετράχρονοι κινητήρες μονοπωλούν στις εφαρμογές μεσαίου μεγέθους (επιβατηγά αυτοκίνητα, κινητήρες μικρών σκαφών, φορτηγά, λεωφορεία, ηλεκτροπαραγωγή ζεύγη, αγροτικά μηχανήματα) ενώ οι δίχρονοι κινητήρες σχεδόν μονοπωλούν στις εφαρμογές μεγάλου μεγέθους (πρόωση μεγάλων πλοίων, μεγάλοι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) ενώ βρίσκουν χρήση και σε εφαρμογές πολύ μικρής κλίμακας όπως μικρές μοτοσυκλέτες ή εργαλεία (χορτοκοπτικά, αλυσοπρίονα) λόγω της υψηλής ισχύος προς βάρος που έχουν.

Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται οι τέσσερις φάσεις λειτουργίας ενός τετράχρονου ντιζελοκινητήρα άμεσης έγχυσης.

Το βασικό στοιχείο των ντιζελοκινητήρων, είτε στην τετράχρονη, είτε στη δίχρονη εκδοχή τους, είναι ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται η ανάφλεξη. Έτσι, ενώ στους βενζινοκινητήρες για να δοθεί η αρχική ενέργεια που χρειάζεται για να ξεκινήσουν οι αντιδράσεις της καύσης γίνεται η χρήση κάποιου εξωτερικού παράγοντα (σπινθηριστής/μπουζί), στον κινητήρα ντίζελ η αρχική ενέργεια δίνεται μέσω της αδιαβατικής συμπίεσης του αέρα που βρίσκεται μέσα στον κύλινδρο, κατά την κίνηση του εμβόλου από το ΚΝΣ στο ΑΝΣ.

Ένα ακόμη βασικό στοιχείο της λειτουργίας των ντιζελοκινητήρων είναι η σχέση συμπίεσής τους. Ως σχέση συμπίεσης ορίζεται ο λόγος του όγκου του θαλάμου καύσης όταν το έμβολο βρίσκεται στο ΚΝΣ προς τον όγκο του θαλάμου καύσης όταν το έμβολο βρίσκεται στο ΑΝΣ. Με την αύξηση της σχέσης συμπίεσης αυξάνεται η θερμοκρασία του αέρα στο τέλος του χρόνου της συμπίεσης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται υψηλότερη θερμική απόδοση και καλύτερη οικονομία καυσίμου. Ενώ οι ντιζελοκινητήρες χρησιμοποιούν υψηλές σχέσεις συμπίεσης ώστε να επιτυγχάνεται η υψηλή θερμοκρασία του αέρα που απαιτείται για την αυτανάφλεξη του ντίζελ, οι βενζινοκινητήρες χρησιμοποιούν χαμηλές σχέσεις συμπίεσης για να αποφευχθεί η αυτανάφλεξη της βενζίνης που θα προκαλέσει την ανεπιθύμητη εμφάνιση κτυπήματος (knock) στον κινητήρα [10].



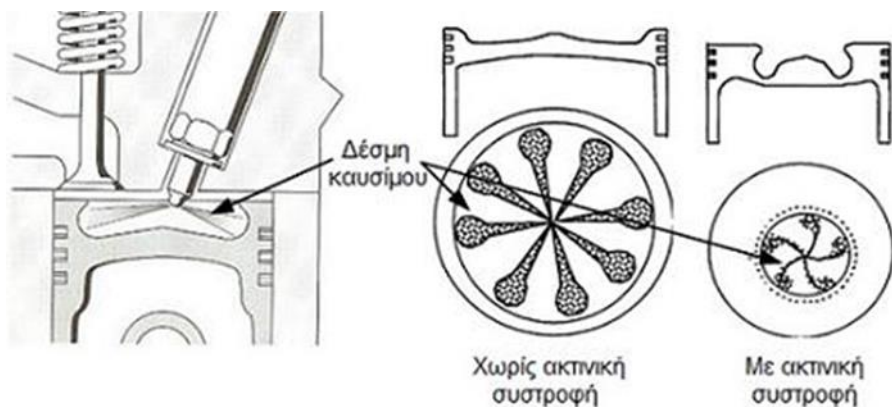
Εικόνα 1: Οι τέσσερις φάσεις λειτουργίας ενός τετράχρονου κινητήρα ντίζελ άμεσης έγχυσης [7].

Οι υψηλές σχέσεις συμπίεσης που είναι αναπόσπαστες από τη λειτουργία του ντίζελοκινητήρα απαιτούν και υψηλές πιέσεις ψεκασμού του καυσίμου μέσα στον κύλινδρο, αφού η ποιότητα του σπρέι του καυσίμου εξαρτάται από τον λόγο της πίεσης ψεκασμού προς την πίεση που επικρατεί μέσα στον κύλινδρο [6]. Για τον λόγο αυτόν, στους κινητήρες ντίζελ χρησιμοποιούνται συστήματα προσαγωγής του καυσίμου υψηλής πίεσης που μπορεί να φτάνει και τα 2000 bar ώστε να διασφαλιστεί ο ομοιόμορφος διασκορπισμός των σταγονιδίων του καυσίμου μέσα στη μάζα του αέρα και να αυξηθεί η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας από τον αέρα στο καύσιμο [10].

2.3. Καύση στον κινητήρα ντίζελ

Όπως έχει αναφερθεί, οι κινητήρες ντίζελ αναρροφούν πάντα σκέτο ατμοσφαιρικό αέρα και αφού τον συμπιέσουν, εισάγουν στον κύλινδρο υπό υψηλότερη πίεση το καύσιμο, το οποίο είναι βαρύτερο της βενζίνης, (κατά κανόνα καύσιμα λιγότερο πτητικά και φτηνότερα) όπως ελαφρύ gasoil, βαρύ gasoil, μέχρι και μαζούτ, οπότε και πραγματοποιείται αυτανάφλεξη.

Η καύση σε έναν κινητήρα ντίζελ είναι ένα ιδιαίτερα σύνθετο φαινόμενο, αποτελούμενο από μία σειρά φυσικών και χημικών διεργασιών, οι οποίες επηρεάζονται από τις σχεδιαστικές και λειτουργικές παραμέτρους του κινητήρα [15]. Καθοριστικής σημασίας για τον μηχανισμό της καύσης είναι η διαδικασία της έγχυσης. Στην Εικόνα 2 απεικονίζεται η έγχυση και η ανάπτυξη των δεσμών του καυσίμου εντός του κυλίνδρου σε ένα κινητήρα ντίζελ άμεσης έγχυσης [16].



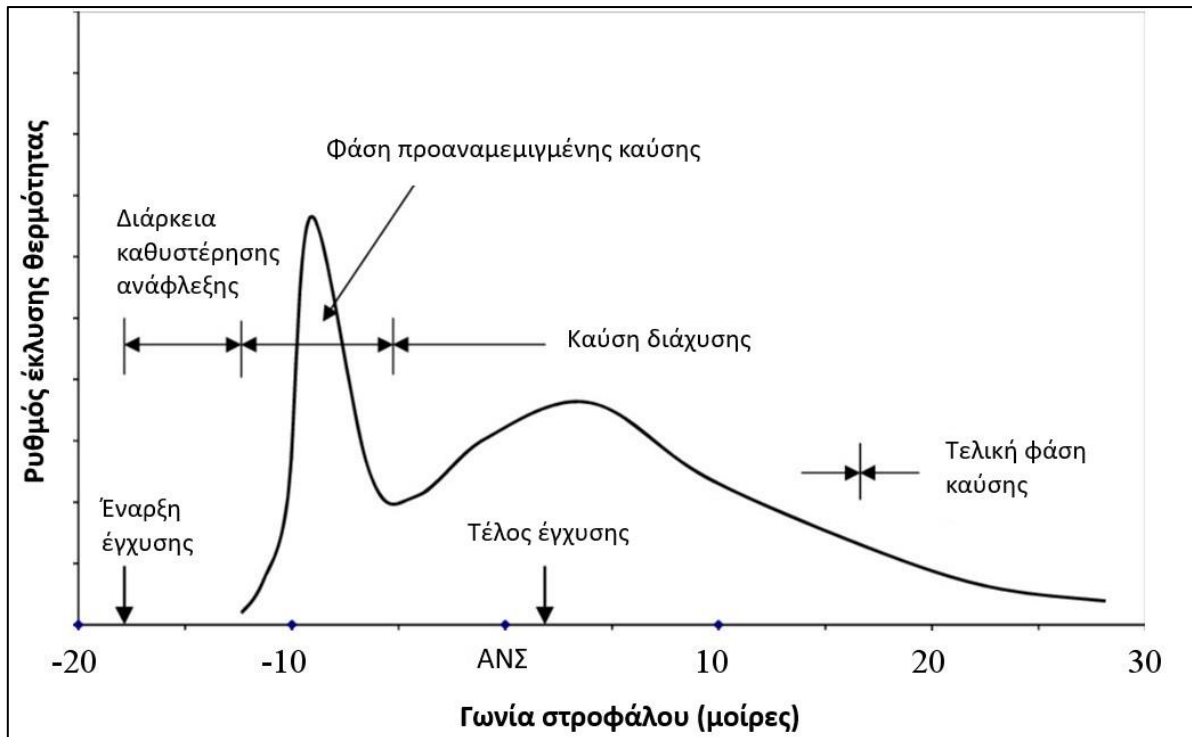
Εικόνα 2: Έγχυση και δέσμες καυσίμου εντός κυλίνδρου ντιζελοκινητήρα με ή χωρίς ακτινική συστροφή [16].

Προς το τέλος της φάσης συμπίεσης και με το έμβολο γύρω από το ΑΝΣ, το καύσιμο εγχέεται εντός του κυλίνδρου με πολύ υψηλή πίεση. Έτσι, αναπτύσσεται σταδιακά η δέσμη του καυσίμου (είτε με ακτινική συστροφή είτε χωρίς, ανάλογα με τη σχεδίαση του θαλάμου καύσης, Εικόνα 2), ακολουθούμενη από τη διάσπασή του σε σταγονίδια, την ατμοποίησή τους και την ανάμιξη με τον περιβάλλοντα αέρα, τις προφλογικές αντιδράσεις έως και την έναρξη της ανάφλεξης (φυσική και χημική προετοιμασία). Το στάδιο ανάμεσα στην έναρξη της έγχυσης και την έναρξη της καύσης ονομάζεται “καθυστέρηση ανάφλεξης” (Ignition Delay – ID) [10].

Η αυτανάφλεξη του καυσίμου προκαλείται εξαιτίας της υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν εντός του κυλίνδρου. Τα επόμενα δύο στάδια της καύσης είναι το στάδιο της ανεξέλεγκτης (ή προαναμεμιγμένης) καύσης και το στάδιο της ελεγχόμενης καύσης. Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα του ρυθμού έκλυσης θερμότητας (rate of heat release), όπου μπορούν να διακριθούν τα δύο προαναφερθέντα στάδια καύσης (στάδιο προαναμεμιγμένης καύσης – premixed combustion phase και στάδιο ελεγχόμενης καύσης – mixing-controlled combustion phase) σε συνάρτηση με τη γωνία στροφάλου (crank angle) [17].

Κατά το στάδιο της προαναμεμιγμένης καύσης (premixed combustion) η ποσότητα του καυσίμου που έχει προλάβει να προετοιμαστεί φυσικά και χημικά κατά την καθυστέρηση ανάφλεξης καίγεται απότομα. Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας (καθοριζόμενος από τον ρυθμό των χημικών αντιδράσεων) σε αυτό το στάδιο είναι πολύ υψηλός (Εικόνα 3), οδηγώντας σε απότομη αύξηση της πίεσης κυλίνδρου και προκαλώντας το χαρακτηριστικό θόρυβο (καύσης) των κινητήρων ντίζελ (κροτάλισμα). Η ένταση αυτού του σταδίου εξαρτάται σημαντικά από την καθυστέρηση ανάφλεξης (ignition delay), η οποία καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά της έγχυσης, τις συνθήκες που επικρατούν εντός του θαλάμου καύσης κατά τη διάρκειά της και την ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου.

Στο στάδιο της καύσης διάχυσης (mixing-controlled combustion), η έκλυση θερμότητας εξελίσσεται με ομαλότερο τρόπο (Εικόνα 3) σε σχέση με το προηγούμενο στάδιο και ελέγχεται σχεδόν αποκλειστικά από το ρυθμό ανάμιξης του καυσίμου με τον αέρα. Αυτός ο ρυθμός μπορεί να ελεγχθεί μέσω του αντίστοιχου ρυθμού έγχυσης και γι’ αυτό στο συγκεκριμένο στάδιο η καύση χαρακτηρίζεται ως ελεγχόμενη [10].

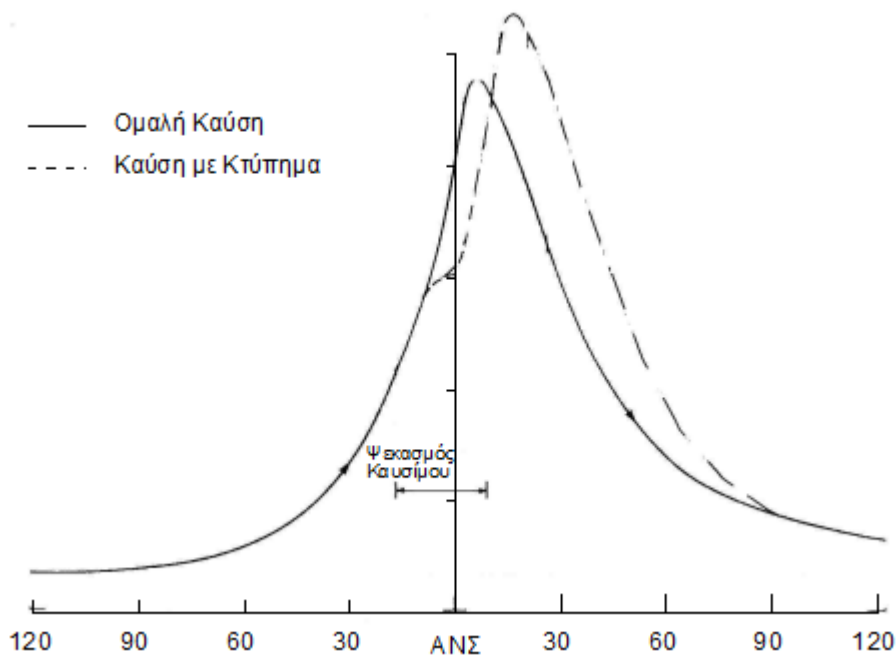


Εικόνα 3: Ρυθμός έκλυσης θερμότητας σε κινητήρα ντίζελ άμεσης έγχυσης [17].

Τέλος, δύο βασικά χαρακτηριστικά της καύσης στους κινητήρες ντίζελ είναι αφενός η έντονη ετερογένεια του μίγματος (στρωμάτωση), σε αντίθεση με τους βενζινοκινητήρες ή τους κινητήρες προαναμεμιγμένης καύσης (HCCI) [10,11], και αφετέρου η μεγάλη περίσσεια αέρα ακόμα και στα υψηλά φορτία (σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας), όπου δηλαδή το μίγμα είναι πάντα συνολικά πτωχό. Εξαιρεση στην τελευταία παρατήρηση αποτελεί η μεταβατική λειτουργία στροβιλο-υπερπληρωμένων κινητήρων ντίζελ, όπου υπάρχει πιθανότητα το μίγμα να καταστεί συνολικά πλούσιο, ιδιαίτερα κατά τη φάση υστέρησης του υπερπληρωτή (turbocharger lag) [15].

Κρουστικά φαινόμενα (κτύπημα – knocking) στον κινητήρα ντίζελ είναι δυνατόν να προκληθούν από μεγάλη καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου. Αυτό συμβαίνει διότι όσο επιμηκύνεται το πρώτο στάδιο της φυσικής και χημικής προετοιμασίας, επιπλέον καύσιμο συνεχίζει να εγχέεται στον κύλινδρο με αποτέλεσμα όταν τελικά ξεκινήσει το στάδιο της ανεξέλεγκτης (προαναμεμιγμένης) καύσης να καεί ξαφνικά μεγαλύτερη ποσότητα οδηγώντας σε πιο απότομη αύξηση της πίεσης. Είναι προφανές ότι τέτοια φαινόμενα πρέπει να αποφεύγονται για τον περιορισμό της καταπόνησης των μηχανικών μερών και την εξασφάλιση ομαλής λειτουργίας, παρά το γεγονός ότι η λειτουργία με αυτές τις δυσμενείς συνθήκες να αποδεικνύεται ευνοϊκή για τον βαθμό απόδοσης [10]. Στην Εικόνα 4 φαίνεται η μεγαλύτερη καθυστέρηση ανάφλεξης και η υψηλότερη τελική πίεση για καύση με κτύπημα σε σχέση με την ομαλή καύση σε έναν κινητήρα ντίζελ [7].

Ένας ακόμα λόγος που είναι επιθυμητή η ταχεία αυτανάφλεξη στους κινητήρες ντίζελ (ειδικά στα μεταφορικά μέσα) είναι η ευκολία ψυχρής εκκίνησης ιδιαίτερα κάτω από δύσκολες συνθήκες (χαμηλή θερμοκρασία περιβάλλοντος).



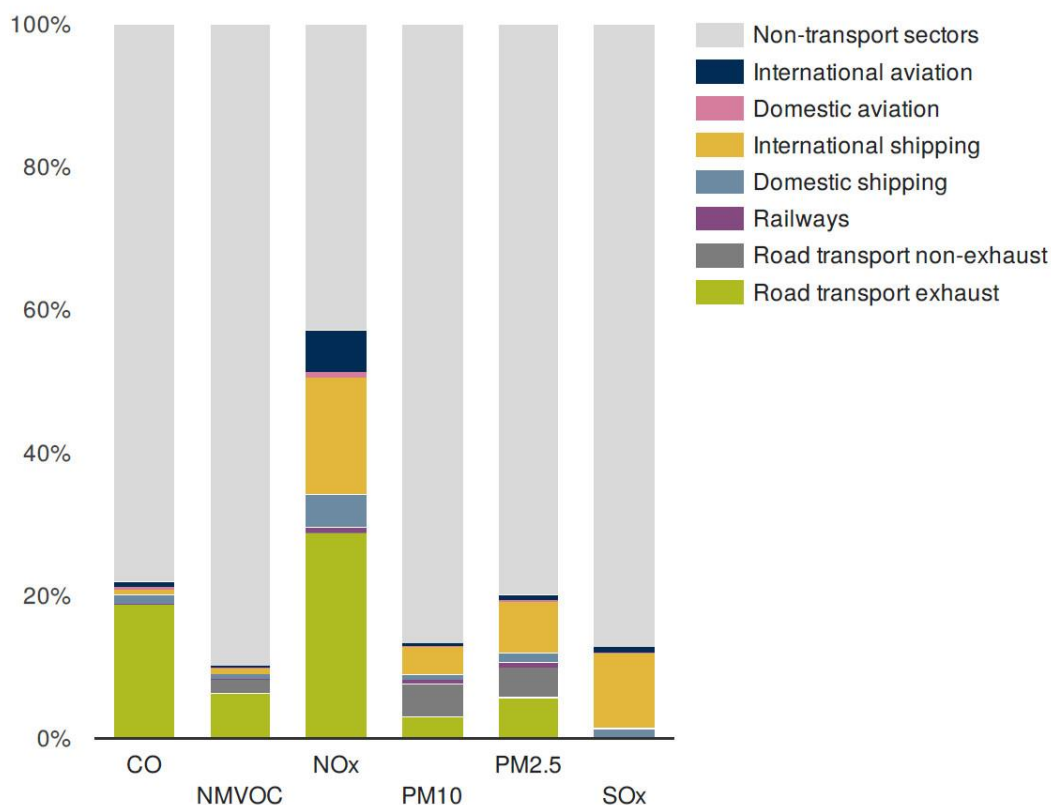
Εικόνα 4. Πιέσεις εντός κυλίνδρου ντιζελοκινητήρα άμεσης έγχυσης για ομαλή καύση και καύση με κτύπημα (knocking) [7].

2.4. Σχηματισμός ρύπων στον κινητήρα ντίζελ

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι είτε φυσικές είτε τεχνητές ουσίες στον αέρα που σε επαρκείς συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα στους ανθρώπους, στα ζώα, στη βλάστηση και στα οικοδομικά έργα. Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπονται από τους κινητήρες ντίζελ είναι τα σωματίδια, τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα και οι διάφοροι υδρογονάνθρακες (άκαυστοι και μερικά οξειδωμένοι) [18]. Οι εκπομπές αυτές είναι ανεπιθύμητες είτε λόγω άμεσης τοξικότητας, είτε λόγω συμμετοχής τους στον κύκλο των φωτοχημικών αντιδράσεων σχηματισμού αιθαλομίχλης, είτε λόγω σχηματισμού όξινης βροχής [7].

Η συνεισφορά των μεταφορικών μέσων (αεροπορία, ναυτιλία, σιδηρόδρομοι και οδικές μεταφορές) στις συνολικές εκπομπές στην Ευρώπη φαίνεται στην Εικόνα 5 [19]. Οι κύριες πηγές CO και υδρογονανθράκων είναι τα οχήματα με βενζινοκινητήρα, οι εκπομπές NO_x οφείλονται τόσο στα βενζινοκίνητα όσο και στα ντιζελοκίνητα οχήματα, ενώ οι εκπομπές σωματιδίων οφείλονται κατά κύριο λόγο στα οχήματα με κινητήρες ντίζελ [20].

Για να εξασφαλιστούν τα χαμηλά όρια εκπομπών από τα οχήματα που χρησιμοποιούνται ευρέως στις μεταφορές, έχουν θεσπιστεί πρότυπα που καθορίζουν τα επιτρεπτά όρια για κάθε ρύπο. Ειδικά για τα επιβατικά οχήματα, που είναι και τα περισσότερα σε αριθμό, ορίζονται συνεχώς αυστηρότερες Ευρωπαϊκές οδηγίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα μέτρα για τα ντιζελοκίνητα επιβατικά οχήματα που παρατίθενται στον Πίνακα 3 [21].



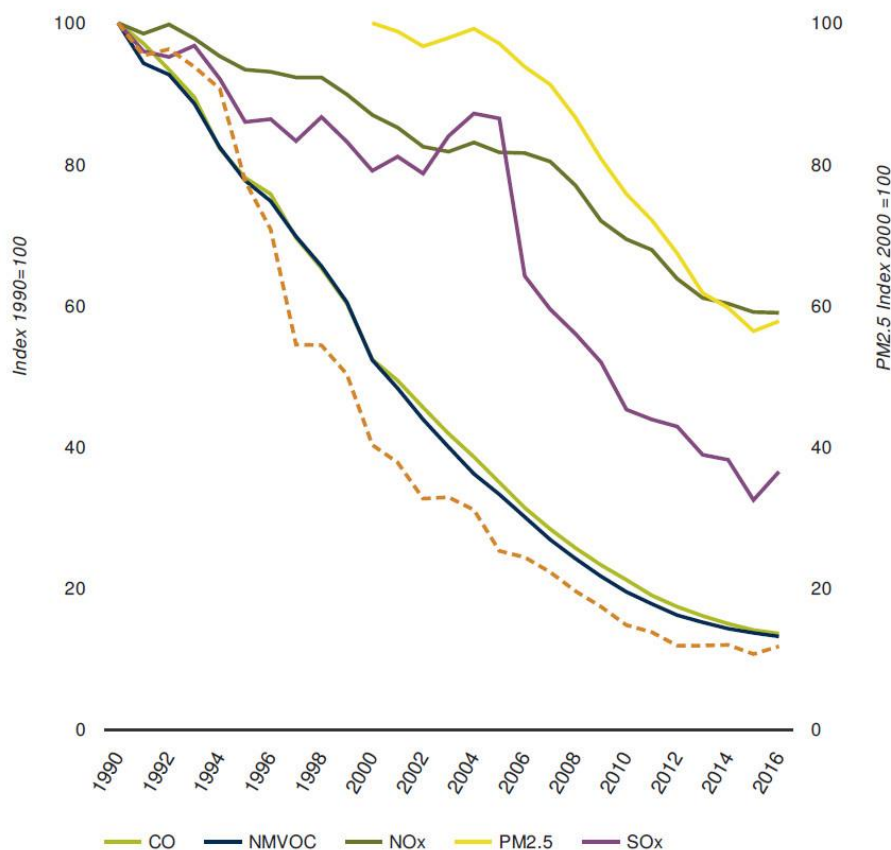
Εικόνα 5: Συνεισφορά μέσωσ μεταφοράς στις εκπομπές ρύπων στην Ευρώπη [19].

Πίνακας 3: Όρια εκπομπών ρύπων ευρωπαϊκών προδιαγραφών Euro από το 1992 ως σήμερα [21].

Πρότυπο	Χρονολογία	CO	HC	HC+NO _x g/km	NO _x	Σωματίδια	Σωματίδια #/km
Euro 1	Ιούλιος 1992	2.72	-	0.97	-	0.14	-
Euro 2, IDI	Ιανουάριος 1996	1	-	0.7	-	0.8	-
Euro 2, DI*	Ιανουάριος 1996	1	-	0.9	-	0.1	-
Euro 3	Ιανουάριος 2000	0.64	-	0.56	0.5	0.05	-
Euro 4	Ιανουάριος 2005	0.5	-	0.3	0.25	0.025	-
Euro 5a	Σεπτέμβριος 2009	0.5	-	0.23	0.18	0.005	-
Euro 5b	Σεπτέμβριος 2011	0.5	-	0.23	0.18	0.005	6·10 ¹¹
Euro 6	Σεπτέμβριος 2014	0.5	-	0.17	0.08	0.005	6·10 ¹¹

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

Οι πιέσεις που ασκούν τα ευρωπαϊκά πρότυπα για χαμηλότερες εκπομπές αναγκάζουν τις βιομηχανίες οχημάτων να σχεδιάζουν εξελιγμένους κινητήρες, ενώ παράλληλα μελετώνται πιθανές αλλαγές στα καύσιμα, με απώτερο σκοπό να πληρούνται τα απαιτούμενα μέτρα. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 6 [19], οι διαρκείς πιέσεις αποφέρουν καρπούς καθώς όπως γίνεται αντιληπτό οι εκπομπές των διάφορων ρύπων ακολουθούν μια πτωτική τάση.



Εικόνα 6: Εκπομπές ρύπων του τομέα των μεταφορών στην Ευρώπη κατά τις τελευταίες τρεις δεκαετίες [19].

2.4.1. Σωματίδια

Η εκπομπή σωματιδίων αποτελεί ιδιαίτερο γνώρισμα των κινητήρων ντίζελ (σε αντίθεση με τους βενζινοκινητήρες), η οποία γίνεται αντιληπτή από το χαρακτηριστικό μαύρο καπνό που παρατηρείται στην εξάτμιση. Γενικά ο καπνός κατηγοριοποιείται ως εξής, ανάλογα με την απόχρωσή του [10]:

- Λευκός καπνός, που αποτελείται από άκαυστα σταγονίδια καυσίμου και υδρατμούς.
- Γαλάζιος καπνός, που αποτελείται από άκαυστα σταγονίδια υδρογονανθράκων (HC) προερχόμενα από το καύσιμο και το λιπαντικό.
- Μαύρος καπνός, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από σωματίδια αιθάλης (σωματίδια στερεού άνθρακα).

Σε αυτό το σημείο γίνεται και ο διαχωρισμός ανάμεσα στις εκπομπές σωματιδίων (Particulate Matter - PM) κινητήρων ντίζελ και την αιθάλη που αποτελεί μέρος αυτών, σημειώνοντας ότι στην παρούσα εργασία μελετούνται οι πρώτες. Οι εκπομπές σωματιδίων αποτελούνται από δύο συστατικά [10]:

- Το οργανικό κλάσμα (διαλυτές οργανικές ενώσεις – Soluble Organic Fraction – SOF), που είναι κυρίως HC οι οποίοι προέρχονται από το καύσιμο και το λιπαντικό και

- Την αιθάλη (όπου επί αυτής προσροφάται το οργανικό κλάσμα), που αποτελείται από στερεό άνθρακα και αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο μέρος των συνολικών σωματιδίων.

Ο σχηματισμός της αιθάλης στους κινητήρες ντίζελ οφείλεται στη τοπική πυρόλυση του καυσίμου σε περιοχές εντός του θαλάμου καύσης με σχετική ανεπάρκεια οξυγόνου, με υψηλή θερμοκρασία (μεταξύ 1000 και 2800 K) και πολύ πλούσιες σε καύσιμο. Είναι δηλαδή ένα έντονα τοπικό φαινόμενο και σχετίζεται άμεσα με τον υψηλό βαθμό ετερογένειας του μίγματος αέρα-καυσίμου εντός του κυλίνδρου. Έτσι, υψηλός ρυθμός σχηματισμού αιθάλης εντοπίζεται στον πυρήνα της δέσμης του καυσίμου (ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της έγχυσης ενώ στη συνέχεια μειώνεται) [10], καθώς και κατά την πρόσκρουση της στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης (φαινόμενο ιδιαίτερα έντονο κατά τη μεταβατική λειτουργία του κινητήρα [15]).

Ο σχηματισμός της αιθάλης περνάει από δύο στάδια (γέννηση και μεγέθυνση σωματιδίων) με τελικές διαστάσεις της τάξης των 100 nm. Η βασικότερη λειτουργική παράμετρος που επηρεάζει τον σχηματισμό της αιθάλης (σε μόνιμες συνθήκες) είναι το φορτίο του κινητήρα (ή αλλιώς ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα), με την αύξηση του οποίου εγγέεται περισσότερο καύσιμο εντός του θαλάμου καύσης, ενώ ο εναπομένον χρόνος (που είναι διαθέσιμος για την οξειδωση των σωματιδίων αιθάλης) μετά την ολοκλήρωση της καύσης μειώνεται [10].

2.4.2. Μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες

Το μονοξειδίο του άνθρακα είναι ένα άοσμο και άχρωμο αέριο που όταν εισπνέεται διαβιβάζεται από τους πνεύμονες στο αίμα, έπειτα ενώνεται με την αιμοσφαιρίνη και αναστέλλει την ικανότητά της να μεταφέρει οξυγόνο στους ιστούς. Σε υψηλές συγκεντρώσεις στον αέρα, μπορεί να προκαλέσει ασφυξία, να επηρεάσει τη λειτουργία διάφορων οργάνων και να ελαττώσει τα αντανακλαστικά [22,23].

Οι υδρογονάνθρακες είναι ενώσεις (συνήθως παραφίνες, ολεφίνες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες και λιγότερο ακετυλένια [10]) που μπορεί να είναι τοξικές, ενώ μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικά προβλήματα ενώ συμμετέχουν και στη δημιουργία του όζοντος στην τροπόσφαιρα, το οποίο συμβάλλει στη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους (σε αντίθεση με το όζον που βρίσκεται στη στρατόσφαιρα που προστατεύει τη Γη από την υπερϊώδη ακτινοβολία του ήλιου) [24,25].

Ο σχηματισμός τόσο του CO όσο και των HC είναι αποτέλεσμα της ατελούς καύσης του καυσίμου. Στους κινητήρες ντίζελ, οι περιοχές μέσα στον κύλινδρο όπου το μίγμα καθίσταται πλούσιο (όπως στο κέντρο του σπρίνι κατά την έγχυση, ή στα τοιχώματα του κυλίνδρου) είναι αυτές στις οποίες ευνοείται ο σχηματισμός τους.

Οι εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των υδρογονανθράκων (HC), είναι βέβαια πολύ χαμηλότερες στους κινητήρες ντίζελ από αυτές στους βενζινοκινητήρες [7,10]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι βενζινοκινητήρες λειτουργούν στοιχειομετρικά, δηλαδή χρησιμοποιούν ακριβώς τον απαιτούμενο αέρα για την πλήρη καύση όλου του καυσίμου, ενώ οι κινητήρες ντίζελ λειτουργούν πάντα στην περιοχή του φτωχού μίγματος, δηλαδή χρησιμοποιούν περισσότερο αέρα από όσο απαιτείται για την πλήρη καύση όλου του καυσίμου. Εξάιρση αποτελεί η λειτουργία υπό μεταβατικές συνθήκες στους στροβιλο-

υπερπληρωμένους ντιζελοκινητήρες όπου η υστέρηση του υπερπληρωτή (turbocharger lag) οδηγεί σε πιο πλούσιο μίγμα από το επιθυμητό [15].

2.4.3. Οξειδία του αζώτου

Τα οξειδία του αζώτου (NO_x) αποτελούν τον σημαντικότερο αέριο ρύπο των κινητήρων ντιζελ (εξίσου σημαντικός είναι και για τους βενζινοκινητήρες), γεγονός το οποίο αποτυπώνεται και στα όρια εκπομπών που αναλύθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Το σύνολο των NO_x απαρτίζεται κατά κύριο λόγο από μονοξείδιο (NO) και διοξείδιο του αζώτου (NO_2), ενώ υπάρχουν και ίχνη άλλων οξειδίων (π.χ. N_2O_5) [10]. Ωστόσο, το NO αποτελεί περισσότερο από το 90% των συνολικών NO_x ενώ το NO_2 εντοπίζεται σε αξιόλογα ποσοστά (περίπου 10-25%) μόνο κατά τη λειτουργία των κινητήρων ντιζελ σε (πολύ) χαμηλά φορτία, όπου υπάρχει μεγάλη περίσσεια αέρα. Έτσι, στα μεσαία και υψηλά φορτία, καθώς και κατά τη μεταβατική λειτουργία των κινητήρων ντιζελ (όπου ο λόγος αέρα-καυσίμου είναι σχετικά χαμηλός), το ποσοστό του NO_2 είναι ελάχιστο και μπορεί να αμεληθεί [10,11].

Σε αντίθεση με τους άλλους αέριους ρύπους των κινητήρων ντιζελ, δηλαδή τους άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) οι οποίοι σχηματίζονται εξαιτίας της ατελούς οξειδωσης του καυσίμου, το NO (ή τα NO_x) προέρχονται από τη χημική αντίδραση του αζώτου (που περιέχεται στον αέρα) με το οξυγόνο του αέρα στις συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας που αναπτύσσονται εντός του κυλίνδρου. Τρεις είναι οι μηχανισμοί σχηματισμού του NO εντός του θαλάμου καύσης [6]:

- Ο θερμικός (thermal),
- Ο άμεσος (prompt ή Fenimore) και
- Ο οφειλόμενος στο περιεχόμενο άζωτο του καυσίμου (fuel bound).

Κυρίαρχος μηχανισμός είναι ο πρώτος, ενώ οι άλλοι δύο θεωρούνται δευτερεύοντες. Το άμεσο NO σχηματίζεται εντός της φλόγας από ενώσεις που προκύπτουν από την αντίδραση του αζώτου του αέρα με τους υδρογονάνθρακες του καυσίμου κατά τις προφλογικές αντιδράσεις σε περιοχές πολύ πλούσιες σε καύσιμο [6]. Ο τρίτος μηχανισμός παράγει NO (NO_x) από αζωτούχες ενώσεις που περιέχονται στο καύσιμο (π.χ. αμμωνία και διάφορες άλλες αμίνες) και αποκτάει σημασία μόνο στα πολύ βαριά κλάσματα του πετρελαίου (π.χ. αυτά που χρησιμοποιούνται σε δίχρονους βραδύστροφους κινητήρες ντιζελ).

Όσον αφορά στον κυρίαρχο μηχανισμό, το θερμικό NO σχηματίζεται στις περιοχές υψηλών θερμοκρασιών, οι οποίες προέρχονται από την καύση μιγμάτων αέρα-καυσίμου κοντά στη στοιχειομετρία [6,10]. Ο χαρακτήρας σχηματισμού του NO είναι έντονα τοπικός (λόγω του μεγάλου βαθμού ετερογένειας του αερίου) και οι τρεις βασικές παράμετροι που τον επηρεάζουν είναι:

- Η θερμοκρασία του αερίου,
- Η διαθεσιμότητα οξυγόνου εντός του θαλάμου καύσης και
- Ο χρόνος παραμονής του αερίου σε δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος.

Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία είναι η πιο ισχυρή και είναι εκθετικού τύπου, με αποτέλεσμα οι υψηλές θερμοκρασίες να οδηγούν σε υψηλούς ρυθμούς σχηματισμού NO . Ωστόσο, κατά τη φάση της εκτόνωσης (όπου η θερμοκρασία εντός του κυλίνδρου

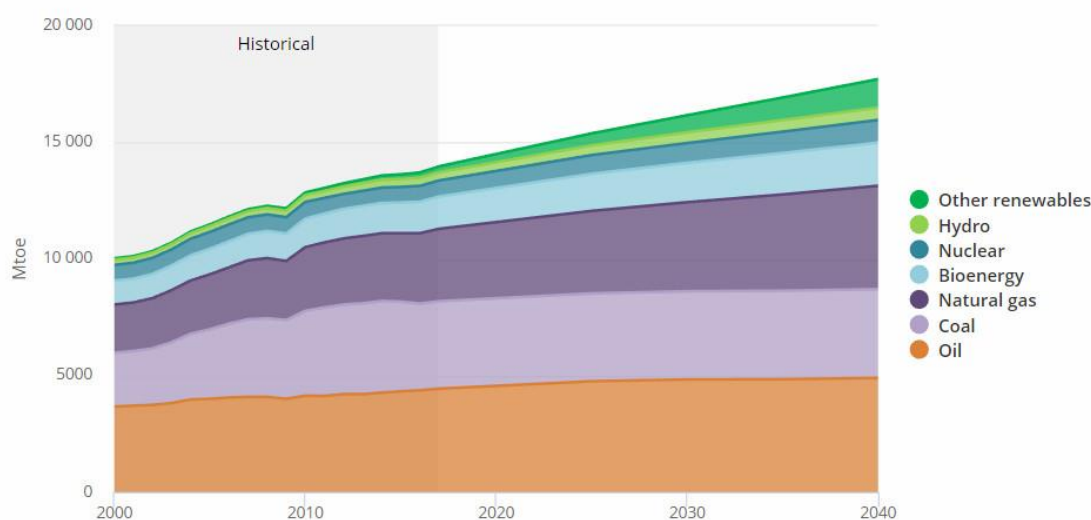
μειώνεται σημαντικά), ο ρυθμός των αντιδράσεων σχηματισμού του NO ελαχιστοποιείται, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του να σταθεροποιείται σε μία τελική τιμή που ελέγχεται από τη χημική κινητική των αντιδράσεων (και όχι τη χημική ισορροπία) [10]. Το άλλο συστατικό των NO_x, το NO₂, σχηματίζεται μέσω οξείδωσης του NO σε περιοχές χαμηλότερης θερμοκρασίας.

Οποιοσδήποτε παρεμβάσεις στις σχεδιαστικές ή λειτουργικές παραμέτρους του κινητήρα που επιφέρουν μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας καύσης (π.χ. ανακυκλοφορία καυσαερίων ή μικρή προπορεία έγχυσης) οδηγούν σε σημαντική μείωση των εκπομπών NO_x. Ταυτόχρονα βέβαια παρατηρείται αύξηση των εκπομπών αιθάλης, λόγω της αντίθετης εξάρτησης των εκπομπών σωματιδίων και των εκπομπών NO_x σε έναν κινητήρα ντίζελ (φαινόμενο που στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ως "NO_x-PM trade-off").

3. Εναλλακτικά καύσιμα

Χρησιμοποιώντας τον όρο «εναλλακτικά καύσιμα» ορίζεται μία κατηγορία καυσίμων συμπληρωματική στην κατηγορία των «συμβατικών καυσίμων» (τα οποία είναι ορυκτής προέλευσης). Στην περίπτωση των υγρών καυσίμων συμβατικά καύσιμα αποτελούν τα προϊόντα απόσταξης του αργού πετρελαίου, όπως το πετρέλαιο ντίζελ, η βενζίνη, η κηροζίνη, η νάφθα αλλά και βαρύτερα υπολειμματικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται κυρίως στη ναυτιλία. Πολλές φορές, αν και λανθασμένα, με τον όρο «εναλλακτικά καύσιμα», εννοούνται και καύσιμα τα οποία παράγονται από ανανεώσιμες πηγές (τα οποία αποκαλούνται και «ανανεώσιμα καύσιμα» ή «βιοκαύσιμα»), συχνά αξιοποιώντας διαφορετικές τεχνολογίες παρασκευής όπως επίσης και καύσιμα των οποίων η σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητές τους ενίοτε διαφέρουν σημαντικά από αυτές των αντίστοιχων «συμβατικών» καυσίμων. Στη διεθνή βιβλιογραφία οι όροι «εναλλακτικά καύσιμα», «βιοκαύσιμα» και «ανανεώσιμα καύσιμα» δεν είναι ξεκάθαρα ορισμένοι ενώ πολλές φορές μπορεί να χρησιμοποιούνται με ταυτόσημη σημασία [26].

Η ανάγκη χρήσης εναλλακτικών καυσίμων αποτέλεσε για πρώτη φορά θέμα συζήτησης πολλές δεκαετίες πριν, με αφορμή την πετρελαϊκή κρίση της δεκαετίας του '70. Από τότε, η τοπική ατμοσφαιρική ρύπανση των μεγάλων αστικών κέντρων και το φαινόμενο του θερμοκηπίου που αφορά ολόκληρη την υφήλιο λειτούργησαν και αυτά σαν σημαντικοί παρακίνητες για την ανάπτυξη της έρευνας των βιοκαυσίμων και την προώθηση της χρήσης τους μέσω της ευαισθητοποίησης και της νομοθεσίας.



Εικόνα 7: Πρόβλεψη της παγκόσμιας ζήτησης σε ενέργεια μέχρι το 2040, ανά κατηγορία πηγών ενέργειας [27].

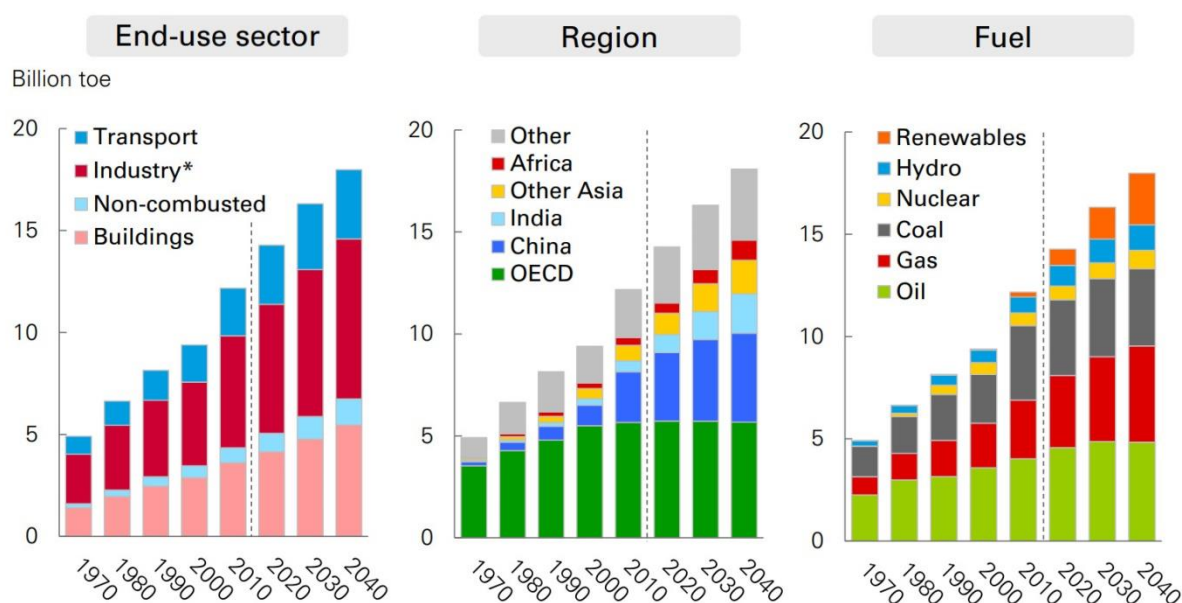
Τα τελευταία χρόνια έρευνες πολλών οργανισμών προβλέπουν σημαντική αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης σε ενέργεια τις επόμενες δεκαετίες (Εικόνα 7) [27,28,29,30,31]. Όπως φαίνεται, κύρια πηγή ενέργειας σε αυτό το διάστημα θα συνεχίσουν να είναι τα ορυκτά καύσιμα, το φυσικό αέριο και ο γαιάνθρακας. Τα ορυκτά καύσιμα θα παραμείνουν η πιο

σημαντική πηγή ενέργειας στις μεταφορές, ωστόσο η επάρκεια του συμβατικού πετρελαίου είναι πιθανό να αποτελέσει ένα προβληματικό ζήτημα.

Αν ληφθούν υπ' όψιν οι προβλέψεις για αύξηση της ενεργειακής ζήτησης στα επόμενα χρόνια αλλά και την αναμενόμενη κυρίαρχη θέση των ορυκτών καυσίμων, οι ανθρωπογενείς εκπομπές πρόκειται να αυξηθούν αρκετά, συνεχίζοντας να επιδεινώνουν τα ήδη ορατά ατμοσφαιρικά προβλήματα.

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι πιο σημαντικό και πιο ορατό στα μεγάλα αστικά κέντρα σε όλη την υδρόγειο, αλλά και σε μεγάλες βιομηχανικές περιοχές, όπου η πτωχή ποιότητα του αέρα θέτει σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία αλλά και τη φύση. Σημαντικό ρόλο στο πρόβλημα παίζουν όχι μόνο τα βαρέα οχήματα (heavy duty) αλλά επίσης και τα μικρότερα και επιβατηγά οχήματα (light duty, passenger cars) κυρίως στις αστικές περιοχές [6].

Η ανάγκη χρήσης βιοκαυσίμων στις ΜΕΚ των αυτοκινούμενων οχημάτων, προκύπτει από την υψηλή συνεισφορά του τομέα των μεταφορών στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, οι οποίες αποτελούν σημαντικό μέρος των συνολικών (Εικόνα 8) [19]. Τα εναλλακτικά καύσιμα παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στον τομέα των μεταφορών στον οποίο μονοπωλούν τα υγρά καύσιμα λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης σε ενέργεια (υψηλή θερμογόνος δύναμη). Η ανάγκη για παραγωγή υψηλής μηχανικής ισχύος, σε συνδυασμό με μεγάλη απαιτούμενη αυτονομία όπως επίσης και ο περιορισμένος διαθέσιμος χώρος για αποθήκευση των καυσίμων καθιστούν άλλες τεχνολογίες (ηλιακή ενέργεια, φυσικό αέριο, κυψέλες υδρογόνου) αναποτελεσματικές σε εφαρμογές από μικρά επιβατηγά αυτοκίνητα έως φορτηγά, αεροπλάνα και πλοία.



Εικόνα 8: Προβλέψεις ζήτησης σε ενέργεια ανά τομέα, περιοχή, και κατηγορία πηγών ενέργειας μέχρι το 2040 [30].

Έτσι λοιπόν, τουλάχιστον μέχρι νέες τεχνολογίες να ωριμάσουν σε βαθμό που να εφαρμοστούν στην καθημερινότητα, τα εναλλακτικά καύσιμα είναι ένα πολύ σημαντικό

πεδίο έρευνας και ανάπτυξης προκειμένου να μειωθεί ο ρυθμός εκπομπών CO₂ σε παγκόσμια κλίμακα και να ανακουφιστεί η τοπική ατμοσφαιρική ρύπανση των μεγάλων αστικών κέντρων σε ολόκληρο τον κόσμο.

3.1. Οξυγονούχες ενώσεις

Ως οξυγονούχες ενώσεις (πολλές φορές αναφερόμενες και ως οξυγονωτές – oxygenates) μπορούν να θεωρηθούν οποιεσδήποτε ενώσεις οι οποίες προσθέτουν οξυγόνο στο ίδιο το καύσιμο. Έτσι λοιπόν με τον όρο αυτόν κατά κανόνα αναφερόμαστε σε χημικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν οξυγόνο στο μόριό τους. Οξυγονωτές μπορούν να αποτελούν κατηγορίες οργανικών ενώσεων όπως οι εστέρες, οι αλκοόλες, αιθέρες, καρβονικά οξέα, αλδεΐδες και κετόνες, δηλαδή οργανικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Ευρέως χρησιμοποιούμενοι οξυγονωτές σήμερα είναι το βιοντίζελ (αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων) που χρησιμοποιείται στους κινητήρες ντίζελ και η αιθανόλη που χρησιμοποιείται στους βενζινοκινητήρες, κυρίως ως ανανεώσιμα καύσιμα.

Κατά τη δεκαετία του 1970, η μεθανόλη και η αιθανόλη θεωρούνταν οι καλύτερες οξυγονούχες ενώσεις για τη χρήση ως πρόσθετα στο ντίζελ εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητας, του μικρού κόστους, της υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της συμβατότητας στους κινητήρες ντίζελ χωρίς την απαίτηση τροποποιήσεων, παρά την περιορισμένη αναμιξιμότητα που εμφάνιζαν με τα καύσιμα ντίζελ, τον μικρό αριθμό κετανίου και την υψηλή υγροσκοπική τους τάση [32,33]. Τα μίγματα τους με το ντίζελ εμφανίζουν προβλήματα διαχωρισμού φάσεων, ιδίως όταν χρησιμοποιούνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις ή όταν μειώνεται η θερμοκρασία του μίγματος, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν φάσεις πλούσιες σε μεθανόλη ή αιθανόλη που θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα στη λειτουργία του κινητήρα [34,35]. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος χρησιμοποιούνται πρόσθετα για τη βελτίωση της αναμιξιμότητας και του αριθμού κετανίου των μιγμάτων της μεθανόλης ή της αιθανόλης με το ντίζελ. Η χρήση οξυγονούχων ενώσεων με πρόσθετα βοήθησε στη δημιουργία ομογενών μιγμάτων και μείωσε περαιτέρω τις εκπομπές σωματιδίων από τους ντιζελοκινητήρες λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας οξυγόνου στο καύσιμο [35,36].

Οι οξυγονωτές συνήθως έχουν ευεργετική επίδραση όταν αναμιγνύονται με βενζίνες, επειδή μπορούν να αυξήσουν τον αριθμό οκτανίου του τελικού μίγματος επιτρέποντας στους κινητήρες Otto να λειτουργήσουν με μεγαλύτερες σχέσεις συμπίεσης και άρα μεγαλύτερο θερμικό βαθμό απόδοσης. Από την άλλη, η χρήση τους σε κινητήρες ανάφλεξης συμπίεσης περιορίζεται από την πολύ χαμηλή ποιότητα ανάφλεξής τους που προκαλεί έντονα αρνητική επίδραση στον αριθμό κετανίου του μίγματος [37]. Σε γενικές γραμμές οι οξυγονούχες ενώσεις που μπορούν να λειτουργήσουν ευεργετικά σε κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα, επιδρούν αρνητικά σε μίγματα που προορίζονται για κινητήρες ανάφλεξης συμπίεσης. Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η χρήση οξυγονωτών σε κινητήρα ανάφλεξης συμπίεσης.

Η χρήση οξυγονωτών σε μίγματα με συμβατικά καύσιμα ντίζελ έχει δείξει επανειλημμένα ότι μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές σωματιδίων που αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα των κινητήρων ντίζελ [37]. Ο ακριβής μηχανισμός μείωσης των εκπομπών

σωματιδίων με τη χρήση οξυγονωτών στο καύσιμο δεν είναι ακόμη γνωστός, ωστόσο κάποιο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί εάν λάβουμε υπόψη τους μηχανισμούς σχηματισμού της αιθάλης που έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω, όπως η ανεπάρκεια οξυγόνου [38].

Ανεπάρκεια οξυγόνου μπορεί να παρατηρηθεί κατά την αρχή του ψεκασμού στο κέντρο της δέσμης του καυσίμου (όταν ακόμα δεν υπάρχει έντονος στροβιλισμός μέσα στον κύλινδρο, ο οποίος θα μπορούσε να προάγει την ανάμιξη του καυσίμου με το περιεχόμενο στον αέρα οξυγόνο) όπως επίσης και κατά την πρόσκρουση της δέσμης καυσίμου στα τοιχώματα του κυλίνδρου. Είναι λοιπόν φανερό ότι αφού η τοπική ανεπάρκεια σε οξυγόνο εντοπίζεται σε περιοχές όπου ακόμα ο αέρας δεν έχει προλάβει να εισχωρήσει, τότε η προσθήκη οξυγόνου στο καύσιμο μπορεί να μειώσει δραστικά τον σχηματισμό τέτοιων ζωνών κάτι το οποίο με τη σειρά του μπορεί να μειώσει τον ρυθμό σχηματισμού αιθάλης.

Παλιότερες και πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι η μείωση των εκπομπών σωματιδίων από κινητήρες ντίζελ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγόνο, ενώ φαίνεται επίσης πως σημαντική μείωση των εκπομπών μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και με μικρή συγκέντρωση οξυγόνου [39,36].

Σε γενικές γραμμές, μια οξυγονούχα ένωση που προορίζεται για κινητήρες ντίζελ θα πρέπει να μπορεί να παρέχει ικανή συγκέντρωση οξυγόνου στο τελικό μίγμα χωρίς να αλλάζει δραματικά τις υπόλοιπες φυσικοχημικές ιδιότητες, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία του κινητήρα με όσο το δυνατόν λιγότερες αναγκαίες μετατροπές. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί όχι μόνο η ασφαλής εφαρμογή σε σύγχρονους και παλιότερους κινητήρες, αλλά και να προαχθεί η χρήση του σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέρος των κινητήρων που βρίσκονται σήμερα σε λειτουργία.

Όπως φαίνεται και από τη διεθνή βιβλιογραφία, πολλές οξυγονούχες ενώσεις έχουν μελετηθεί στο πλαίσιο μείωσης των εκπομπών κινητήρων ντίζελ [38,40,20], όμως παράγοντες όπως το κόστος παρασκευής, κανονισμοί ασφαλείας και η δυνατότητα παραγωγής με τρόπο ώστε να μειώνεται το ανθρακικό τους αποτύπωμα (βιοκαύσιμα, «πράσινες» μέθοδοι παρασκευής) αναδεικνύουν κάποιες από αυτές σε πιο ελκυστικές υποψηφίους για χρήση σε μίγματα καυσίμων ντιζελοκινητήρων.

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας μελετήθηκαν πειραματικά η αιθανόλη, η βουτανόλη καθώς και ο διαιθυλεστέρας του καρβονικού οξέος (DEC) σαν πιθανές οξυγονούχες ενώσεις σε μίγματα με συμβατικό πετρέλαιο, στον ντιζελοκινητήρα του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.

3.1.1. Βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι βιοκαύσιμο, παραγόμενο από βιομάζα, όπως φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Συγκεκριμένα, βιοντίζελ αποτελούν οι αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων (fatty acid esters), αν και συνηθίζεται ο όρος να αναφέρεται στους μεθυλεστέρες που προέρχονται από οργανικά έλαια. Το βιοντίζελ είναι ισοδύναμο του συμβατικού ορυκτού ντίζελ που χρησιμοποιείται ευρέως ως τώρα σε κινητήρες ντίζελ και μπορεί είτε να χρησιμοποιείται αυτούσιο, είτε σε κάποια αναλογία μαζί με το ορυκτό πετρέλαιο. Το βιοντίζελ συνήθως παράγεται μέσω της αντίδρασης λιπαρών οξέων με μια αλκοόλη (όπως η αιθανόλη ή η μεθανόλη, που χρησιμοποιούνται συνήθως), παρουσία κάποιου καταλύτη (συνήθως βάση). Αυτή η αντίδραση μετεστεροποίησης δίνει ως προϊόντα αιθυλεστέρες (Fatty-Acid Ethyl

Esters, FAEE) ή μεθυλεστέρες (Fatty-Acid Methyl Esters, FAME) λιπαρού οξέως αντίστοιχα, τα οποία αποτελούν και τις χημικές ονομασίες του βιοντίζελ, και γλυκερόλη (επίσης αποκαλούμενη ως γλυκερίνη) που χρησιμοποιείται στην παραγωγή σαπουνιών. Συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη αλκοόλη για την αντίδραση μετεστεροποίησης είναι η μεθανόλη, που έχει χαμηλότερο κόστος, είναι πιο δραστική από την αιθανόλη και το βιοντίζελ που παράγεται (FAME) παρουσιάζει μεγαλύτερη πτητικότητα, χαρακτηριστικό πολύ επιθυμητό για τους κινητήρες εσωτερικής καύσης [41].

Τα συνηθέστερα προβλήματα κατά τη χρήση του βιοντίζελ ως καύσιμο έχουν σχέση με τη ρευστότητά του σε χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος, την αντοχή του στην οξειδωση και την έκλυση οξειδίων του αζώτου (NO_x).

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής του βιοντίζελ γενικά υποβαθμίζονται όσο μεγαλώνει το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και όσο μικραίνει ο βαθμός ακορεστότητάς του. Με βάση τη διαθέσιμη τεχνολογία, η βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής επιτυγχάνεται με την ανάμιξη με συμβατικό ντίζελ, με τη χρήση πρόσθετων που ως τώρα χρησιμοποιούνταν για συμβατικό ντίζελ, με την ανάπτυξη καινούριων πρόσθετων ειδικά σχεδιασμένων για βιοντίζελ, με τη χρήση αλκοολών μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας κατά τη μετεστεροποίηση και με τη διάσπαση της κρυστάλλωσης [42].

Η αντοχή στην οξειδωση (oxidative stability) είναι μια ιδιότητα που επηρεάζει το τελικό καύσιμο. Το βιοντίζελ είναι ευπαθές στην οξειδωση όταν εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το πρόβλημα της οξειδωσης έχει γίνει αντικείμενο σημαντικής έρευνας μέχρι σήμερα [41]. Έχει βρεθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος της οξειδωσης του καυσίμου λαμβάνει χώρα κατά τη μακρόχρονη αποθήκευσή του. Η έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, στο φως, αλλά και η ύπαρξη μετάλλων και υψηλών θερμοκρασιών διευκολύνουν την οξειδωση. Η προσθήκη αντιοξειδωτικών τόσο φυσικής όσο και συνθετικής προέλευσης μελετώνται για τη βελτίωση της αντοχής του βιοντίζελ στην οξειδωση.

Τα εκλυόμενα οξείδια του αζώτου από τη χρήση βιοντίζελ αποτελούν ένα εμπόδιο στην εξάπλωσή του στον τομέα των μεταφορών. Μέχρι στιγμής το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με ειδικές ρυθμίσεις τόσο στην προπορεία ανάφλεξης, όσο και στον χρονισμό και πίεση του ψεκασμού μέσα στον κύλινδρο. Η χρήση της ανακυκλοφορίας καυσαερίων (Exhaust Gas Recirculation, EGR) έχει μελετηθεί επίσης σε διάφορα μίγματα βιοντίζελ για την επίδραση στη μείωση των NO_x . Διάφορα πρόσθετα βελτιωτικά του αριθμού κετανίου όπως το EHN (ethyl-hexyl-nitrate) ή το DTBP (di-tert-butyl peroxide) δείχνουν θετικά αποτελέσματα, όπως επίσης και η ανάμιξη με καύσιμα χαμηλού αρωματικού περιεχομένου [41].

3.1.2. Αιθανόλη

Η αιθανόλη (ethanol) είναι οργανική χημική ένωση με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Αποτελείται από μια αιθυλομάδα (C_2H_5) και μια υδροξυλομάδα (OH). Η αιθανόλη ανήκει στην ομόλογη σειρά των αλκανολών, δηλαδή των άκυκλων κορεσμένων μονοαλκοολών. Έχει ένα ισομερές ομόλογης σειράς, τον διμεθυλαιθέρα (CH_3OCH_3).

Η αιθανόλη ήταν γνωστή ως οιοπνευματώδες ποτό και ως είδος καυσίμου ήδη από τον 15ο αιώνα, ωστόσο η ιστορία της ως καύσιμο κινητήρων ξεκινά το 1826. Η πρώτη χρήση ιστορικά της αιθανόλης ήταν η τροφοδοσία ενός από τους πρώτους κινητήρες το 1826 από τον Samuel Morey. Ακολουθεί το 1876, όταν ο εφευρέτης της τετράχρονης μηχανής

εσωτερικής καύσης, Nicolaus Otto, χρησιμοποιεί αιθανόλη στον πρώιμο κινητήρα του που θα αποτελέσει βάση για τους σύγχρονους [43].

Η αιθανόλη χρησιμοποιούνταν επίσης ως καύσιμο φωτισμού στη δεκαετία του 1850, αλλά η χρήση της περιορίστηκε όταν φορολογήθηκε για την ενίσχυση των εσόδων για τον εμφύλιο πόλεμο. Η χρήση της όμως ως καύσιμο συνεχίστηκε ανεξάρτητα του φόρου, έτσι το 1896 ο Henry Ford κατασκευάζει το Model A που χρησιμοποιεί αποκλειστικά αιθανόλη και αργότερα το 1908 το Model T. Το αυτοκίνητο αυτό λειτουργούσε είτε με αιθανόλη είτε με βενζίνη είτε με μίγμα αυτών [43].

Κατά τη δεκαετία του 1920 και 1930 πραγματοποιούνται πιο εκτενείς μελέτες γύρω από την ανάμιξη αιθανόλης και βενζίνης καθώς κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου πολέμου η ανάγκη για καλύτερα και περισσότερα καύσιμα ήταν μεγάλη. Τότε διαπιστώνεται και εφαρμόζεται η ανάμιξη της αιθανόλης με τη βενζίνη ως ενισχυτικό αριθμού οκτανίου, βελτιώνοντας την απόδοση των κινητήρων.

Η σημερινή βιομηχανία αιθανόλης ξεκίνησε τη δεκαετία του 1970 όταν η τιμή των καυσίμων με βάση το αργό πετρέλαιο αυξήθηκε και οι περιβαλλοντικές ανησυχίες που αφορούσαν τη βενζίνη με μόλυβδο εντάθηκαν. Δημιουργήθηκε έντονα η ανάγκη για μία εναλλακτική λύση και αυτή ήταν η αιθανόλη. Το καλαμπόκι έγινε η κυρίαρχη πρώτη ύλη για την παραγωγή της, λόγω της αφθονίας και της ευκολίας μετασχηματισμού του σε αλκοόλη. Οι κρατικές επιχορηγήσεις και η νομοθεσία συνέβαλαν στη διατήρηση της παραγωγής της παρά τις διακυμάνσεις των τιμών τη δεκαετία του 1980. Από εκεί και πέρα η εκτόξευση των τιμών του πετρελαίου οδηγεί σιγά σιγά στην όλο και περισσότερη υποκατάσταση της βενζίνης από την αιθανόλη.

Η αιθανόλη αποτελεί στις μέρες μας το πιο δημοφιλές ανανεώσιμο αλκοολούχο καύσιμο, καθώς παράγεται από την απλή ζύμωση φυσικών σακχάρων (ζαχαροκάλαμα, ζαχαρότευτλα και μελάσες), από άμυλο (καλαμπόκι ή σιτάρι) και από κυτταρινούχο βιομάζα (φύλλα καλαμποκιού, άχυρα και ξύλα). Η πιο συνηθισμένη πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης είναι τα ζαχαροκάλαμα και τα ζαχαρότευτλα, καθώς και το άμυλο καλαμποκιού [44]. Η αδυναμία της, όμως, να δημιουργήσει ομογενή μίγματα με το ντίζελ οδηγεί, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, στην εμφάνιση διαφορετικών φάσεων στο τελικό καύσιμο. Η αναμιξιμότητα της αιθανόλης στο ντίζελ βασίζεται στο είδος των περιεχόμενων υδρογονανθράκων του καυσίμου βάσης, στην περιεκτικότητα της αιθανόλης στο μίγμα (μεγάλη περιεκτικότητα σε αιθανόλη δημιουργεί προβλήματα διαχωρισμού φάσεων) και η θερμοκρασία του τελικού καυσίμου [34,45]. Η μείωση των αρωματικών υδρογονανθράκων στο ντίζελ επιδεινώνει το πρόβλημα της αναμιξιμότητας, ενώ παράλληλα σε χαμηλές θερμοκρασίες το καύσιμο τείνει να διαχωρίζεται σε διαφορετικές φάσεις.

Η άνυδρη αιθανόλη μπορεί να διαμορφώσει ομογενή διαλύματα με ντίζελ σε θερμό περιβάλλον, αλλά έχει διαπιστωθεί ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 10 °C προκαλείται ο διαχωρισμός της από το καύσιμο βάσης [45]. Για τη σταθεροποίηση των μιγμάτων αιθανόλης – ντίζελ σε όλα τα εύρη θερμοκρασιών και υγρασίας, είναι απαραίτητη η ανάμιξη με κατάλληλα πρόσθετα. Οι πιο κοινές διαδικασίες σταθεροποίησης βασίζονται σε δύο πρόσθετα, τις επιφανειοδραστικές ουσίες (γαλακτωματοποιητές) που διαμορφώνουν σταθερά γαλακτώματα, και τους συνδιαλύτες που βοηθούν στη δημιουργία ομογενών διαλύματων [46,47,48,36]. Όσον αφορά τεχνολογίες που δεν αφορούν στο καύσιμο αλλά

στον ίδιο τον κινητήρα, μπορεί να επιστρατευτεί η εξαερίωση της αιθανόλης πριν την είσοδό της στον κύλινδρο, στην πολλαπλή εισαγωγής (fumigation).

3.1.3. 1- βουτανόλη

Η 1-βουτανόλη (ή κανονική βουτανόλη) είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, με χημικό τύπο $C_4H_{10}O$. Είναι μια πρωτοταγής αλκοόλη με τέσσερα άτομα άνθρακα ανά μόριο και τα ακόλουθα έξι ισομερή:

- 2-βουτανόλη ή δευτεροταγής βουτανόλη με συντακτικό τύπο $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ και δύο οπτικά ισομερή.
- Μεθυλο-1-προπανόλη (ισοβουτανόλη), με συντακτικό τύπο $(CH_3)_2CHCH_2OH$.
- Μεθυλο-2-προπανόλη ή τριτοταγής βουτανόλη, με συντακτικό τύπο $(CH_3)_3COH$.
- 1-μεθοξυπροπάνιο ή μεθυλοπροπυλαιθέρας, με συντακτικό τύπο $CH_3CH_2CH_2OCH_3$.
- 2-μεθοξυπροπάνιο ή ισοπροπυλομεθυλαιθέρας, με συντακτικό τύπο $(CH_3)_2CHOCH_3$.
- Αιθυλοξαιθάνιο ή διαιθυλαιθέρας, με σύντομο συντακτικό τύπο $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.

Στην παρούσα διδακτορική έρευνα μελετήθηκαν μίγματα 1-βουτανόλης με συμβατικά καύσιμα ντίζελ όσον αφορά στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και στις εκπομπές ρύπων από κινητήρα ντίζελ. Για λόγους συντομίας, στο εξής με τον όρο «βουτανόλη» θα εννοείται η «1-βουτανόλη» πλην των περιπτώσεων όπου επισημαίνεται διαφορετικά.

Οι αλκοόλες με μεγαλύτερες αλυσίδες, όπως είναι η βουτανόλη, εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη χρήση τους ως εναλλακτικά καύσιμα στους κινητήρες ντίζελ. Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν, συγκριτικά με τις αλκοόλες που έχουν μικρές αλυσίδες (όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη), είναι ο υψηλότερος αριθμός κετανίου, η καλύτερη αναμιξιμότητα με το ντίζελ, ο λιγότερο υγροσκοπικός χαρακτήρας (με αποτέλεσμα να προκαλούν λιγότερα προβλήματα διάβρωσης), το υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, και σχετικά υψηλότερη θερμογόνο δύναμη [37]. Η βουτανόλη αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο εναλλακτικό βιοκαύσιμο καθώς οι φυσικοχημικές ιδιότητές της, όπως το ιζώδες και ο αριθμός κετανίου, είναι πιο κοντά σε αυτές του συμβατικού ντίζελ, σε σχέση με τη μεθανόλη και την αιθανόλη [49,37]. Ωστόσο, η περιεκτικότητά της σε οξυγόνο είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με άλλες οξυγονούχες ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (όπως για παράδειγμα η αιθανόλη), με αποτέλεσμα να χρειάζεται να αναμιχθεί σε υψηλότερες αναλογίες με το ντίζελ προκειμένου να επιτευχθεί η ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου στο τελικό μίγμα [36].

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση της βουτανόλης ως ένα εναλλακτικό καύσιμο από τα τέλη της δεκαετίας του 1990, οδήγησε στην έρευνα για τη βελτίωση των διεργασιών παραγωγής βιοβουτανόλης ως οικονομικά αποδοτικότερες από τις αντίστοιχες πετροχημικές διαδικασίες [50]. 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 τη διάσπαση των πολυμερών υδατανθράκων σε μονομερή [51,52]. Η διεργασία αυτή αποτελεί μια από τις

παλαιότερες αναερόβιες ζυμώσεις στη βιομηχανία και κατατάσσεται δεύτερη σε κλίμακα παραγωγής, μετά την παραγωγή αιθανόλης από τον ζυμομύκητα *Saccharomyces cerevisiae* [53]. 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 [54].

3.1.4. Διαιθυλεστέρας του καρβονικού οξέος

Ο διαιθυλεστέρας του καρβονικού οξέος (diethyl carbonate – DEC) είναι ένας εστέρας καρβονικού οξέος και αιθανόλης με συντακτικό τύπο $C_5H_{10}O_3$. Σε θερμοκρασία δωματίου ($25^{\circ}C$) είναι διαφανές, εύφλεκτο υγρό με ισχυρή οσμή και ελαφρά τοξικότητα [55]. Σαν διαλύτης, βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία για την παραγωγή πλαστικών, φαρμάκων, βαφών και λιπασμάτων, χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης μπαταριών ιόντων λιθίου, ενώ μπορεί να λειτουργήσει και ως οξυγονωτής τόσο σε μίγματα με βενζίνη όσο και με ντίζελ [56]. Αναμιγνύεται εύκολα με το ντίζελ δημιουργώντας σταθερά μίγματα που δεν εμφανίζουν προβλήματα διαχωρισμού φάσεων [55]. Το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης του ως οξυγονωτής είναι η υψηλή κατά μάζα περιεκτικότητά του σε οξυγόνο (40.6%).

Μελέτες χρήσης του ως οξυγονωτή σε ντιζελοκινητήρες έχουν δείξει μείωση στις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου και εκπομπών σωματιδίων [57,58,59,60,55]. Η υψηλή περιεκτικότητά του σε οξυγόνο επιτρέπει τη χρήση του σε μικρότερες αναλογίες σε σχέση με άλλους οξυγονωτές προκειμένου η κατά μάζα περιεκτικότητά του οξυγόνου του τελικού μίγματος να είναι αρκετά υψηλή ώστε να επιτευχθεί ικανή μείωση των ρύπων. Η ανάγκη για μικρότερες ποσότητες DEC σε μίγματα με ντίζελ συνεπάγεται επίσης την ελαχιστοποίηση των μεταβολών που παρατηρούνται στις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου.

Η χρήση του DEC έχει μελετηθεί και σε μίγματα με αεροπορικά καύσιμα επειδή μπορεί να βοηθήσει στη ρύθμιση της πτητικότητας και του σημείου ανάφλεξης μιγμάτων βασισμένων στην κηροζίνη [61].

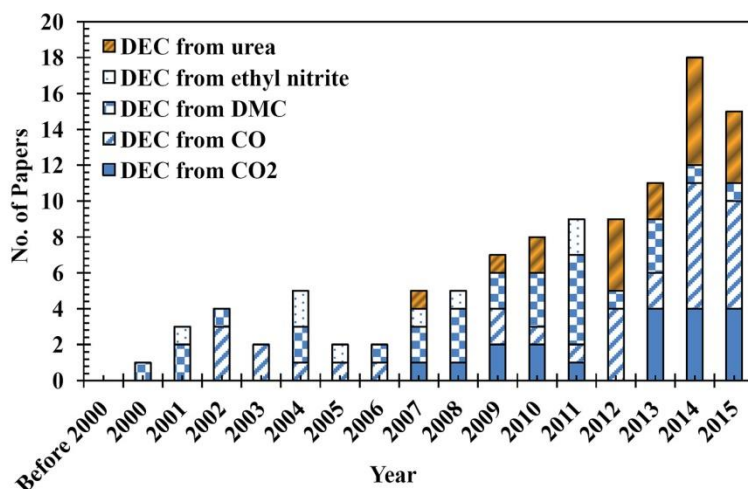
Κατά την επαφή του με το έδαφος, ο DEC διασπάται σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα, δύο συστατικά με μικρή έως μηδαμινή επικινδυνότητα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες μέθοδοι για την παραγωγή διαιθυλεστέρα του καρβονικού οξέος [62,63,56]:

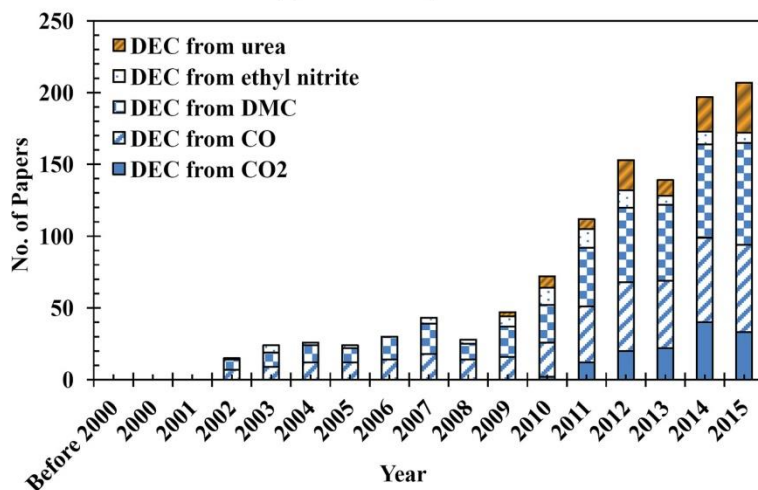
- Αντίδραση φωσγενίου και αιθανόλης (η πιο παλιά γνωστή μέθοδος που πλέον έχει απορριφθεί λόγω της εκ φύσεως τοξικότητάς της).
- Αιθανόλυση ουρίας.
- Καρβονυλίωση αιθανόλης χρησιμοποιώντας διοξείδιο του άνθρακα.
- Οξειδωτική καρβονυλίωση αιθανόλης.
- Σύνθεση DEC από DMC.
- Αντίδραση νιτρώδους αιθυλεστέρα (C_2H_5ONO) και μονοξειδίου του άνθρακα.

Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μέθοδοι κατά τις οποίες δεσμεύεται μονοξείδιο ή διοξείδιο του άνθρακα, καθιστώντας τον DEC ως «πράσινο» συστατικό, αφού μπορεί να παρασκευάζεται κρατώντας μειωμένο αποτύπωμα άνθρακα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9,

τέτοιες μέθοδοι παρασκευής DEC αποκτούν ολοένα και περισσότερο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια [56].



(a) Number of publications



(b) Number of citations

Εικόνα 9: Ερευνητικό ενδιαφέρον για διάφορες μεθόδους παρασκευής DEC των τελευταίων χρόνων, συναρτήσεσι των δημοσιεύσεων και των βιβλιογραφικών παραπομπών [56].

3.2. Παραφινικά καύσιμα

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, οι προσπάθειες για την ενσωμάτωση βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών έχουν δώσει μέχρι στιγμής μάλλον περιορισμένα αποτελέσματα, που μπορούν να συνοψιστούν ως επί το πλείστον στην προσθήκη βιοαιθανόλης σε βενζίνες και προσθήκη FAME στα καύσιμα ντίζελ. Το ζητούμενο αποτέλεσμα στην Ευρώπη (το οποίο είναι η αύξηση της συμμετοχής ανανεώσιμων καυσίμων στο 10% ως προς το ενεργειακό περιεχόμενο ως το 2020, στους τομείς των μεταφορών και των συγκοινωνιών) μοιάζει δύσκολο να επιτευχθεί με τη χρήση αιθανόλης και FAME, παρά τις σημαντικότερες ερευνητικές προσπάθειες των τελευταίων δεκαετιών. Έτσι, στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η προσθήκη αυτών των δυο δημοφιλών βιοκαυσίμων περιορίζεται σε 10% κατ' όγκο

αιθανόλης στις βενζίνες και 7% κατ' όγκο FAME στα καύσιμα ντίζελ, ώστε να εξασφαλίζεται η απροβλημάτιστη λειτουργία των οχημάτων σε κίνηση [64].

Σε ότι αφορά στα καύσιμα ντίζελ, η περεταίρω ενσωμάτωση ανανεώσιμων ενεργειακών πηγών στα καύσιμα του τομέα των μεταφορών μπορεί να πραγματοποιηθεί αν πέρα από το FAME χρησιμοποιηθούν συμπληρωματικά ή εξολοκλήρου διαφορετικά ανανεώσιμα καύσιμα, συνήθως αποκαλούμενα ως «παραφινικά ντίζελ». Πρόκειται για καύσιμα που μπορούν να παραχθούν από πρώτες ύλες ανανεώσιμης προέλευσης και των οποίων η σύσταση είναι παραφινική, δίνοντάς τους σημαντικά προτερήματα για χρήση σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση.

Τα παραφινικά καύσιμα (στη διεθνή βιβλιογραφία χρησιμοποιείται επίσης ο όρος «συνθετικά» καύσιμα) είναι εναλλακτικά καύσιμα έτοιμα προς χρήση στη θέση του συμβατικού ντίζελ (drop-in substitutes). Αυτό σημαίνει ότι το παραφινικό ντίζελ μπορεί να διανεμηθεί χρησιμοποιώντας το ήδη υπάρχον δίκτυο ανεφοδιασμού, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους κινητήρες ντίζελ αυτούσιο, χωρίς καμία μετατροπή να κρίνεται απαραίτητη [26]. Το παραφινικό ντίζελ μπορεί να παραχθεί είτε από ορυκτές πηγές είτε από ανανεώσιμες χωρίς να επηρεάζεται η τελική του σύσταση σημαντικά, σε αντίθεση με το FAME [65]. Σε γενικές γραμμές τα παραφινικά ντίζελ χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλό αριθμό κετανίου, μηδενική περιεκτικότητα σε θείο, απουσία αρωματικών συστατικών, ενώ οι ιδιότητες ψυχρής ροής τους μπορούν να ρυθμίζονται εφαρμόζοντας ισομερίωση των παραφινών σε βαθμό που ποικίλλει ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Οι υπόλοιπες φυσικοχημικές ιδιότητές τους βρίσκονται αρκετά κοντά σε αυτές του συμβατικού ντίζελ. Μειονεκτήματα όπως η ελαφρά μικρότερη συγκέντρωση ενέργειας ανά όγκο (η συγκέντρωση ενέργειας ανά μάζα καυσίμου είναι ωστόσο ελαφρώς υψηλότερη σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ) και η μειωμένη λιπαντική ικανότητα, είναι είτε μικρής σημασίας στην πρώτη περίπτωση, είτε μπορούν εύκολα και αποτελεσματικά να αντιμετωπιστούν με χρήση πρόσθετων, στη δεύτερη.

Τα παραφινικά καύσιμα μπορούν να παραχθούν με τις εξής βασικές διαδικασίες:

- Σύνθεση από φυσικό αέριο (gas-to-liquids, GTL).
- Σύνθεση από γαιάνθρακα (coal-to-liquids, CTL).
- Σύνθεση από ανανεώσιμες πηγές, μέσω αεριοποίησης βιομάζας (biomass-to-liquids, BTL).
- Σύνθεση από ανανεώσιμες πηγές μέσω υδρογονοεπεξεργασίας λιπαρών οξέων.

Σαν βιοκαύσιμο, το BTL βρίσκεται ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης, ενώ η μέθοδος της υδρογονοεπεξεργασίας βρίσκεται ήδη εμπορική εφαρμογή [26,66]. Στην Ευρώπη, το 2016 τέθηκε σε ισχύ το πρότυπο EN 15940 που αφορά στις ιδιότητες παραφινικών καυσίμων ντίζελ για τον τομέα των μεταφορών [67].

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας, μελετήθηκαν παραφινικά καύσιμα σε μίγματα με συμβατικό πετρέλαιο κίνησης είτε σε τριαδικά μίγματα με πετρέλαιο κίνησης και οξυγονούχα συστατικά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ένα παραφινικό καύσιμο που προέρχεται από υδρογονοεπεξεργασία χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων (hydrotreated used cooking oil – HUCO) και ένα παραφινικό καύσιμο εμπορικής προέλευσης προερχόμενο από υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων (hydrotreated vegetable oil – HVO). Ο Πίνακας 4 συνοψίζει τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των δυο παραφινικών

βιοκαυσίμων σε σχέση με ένα ενδεικτικό συμβατικό ντίζελ χαμηλού θείου (ultra-low sulfur diesel – ULSD). Η βασική τους διαφορά ως προς τη σύσταση έγκειται ότι το πρώτο αποτελεί προϊόν του πρώτου σταδίου της υδρογονοεπεξεργασίας των λιπαρών οξέων και ως εκ τούτου αποτελείται κυρίως από κανονικές παραφίνες, ενώ το δεύτερο έχει υποστεί και ισομερίωση προκειμένου να δημιουργηθούν διακλαδώσεις (branching) των παραφινών βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητες ψυχρής ροής.

Το HUCO παρασκευάστηκε στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του, αναπτύχθηκε και υλοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του ΕΚΕΤΑ, στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος BIOFUELS-2G LIFE+ [68].

Το HVO παραχωρήθηκε από την εταιρία Neste Οyj και αποτελεί την εμπορική της πρόταση για ένα παραφινικό καύσιμο που παράγεται από υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών, ενώ έχει υποστεί και ισομερίωση για τη βελτίωση των ψυχρών του ιδιοτήτων. Η εμπορική του ονομασία είναι Neste MY Renewable Diesel™.

Πίνακας 4: Σύγκριση φυσικοχημικών ιδιοτήτων ενός τυπικού ULSD και δυο παραφινικών ντίζελ, του HUCO (χωρίς ισομερίωση) και του HVO (έχει υποστεί ισομερισμό).

Ιδιότητα	ULSD	HUCO	HVO	Μονάδες	όρια EN 590		όρια EN 15940 (κλάση A)		Μέθοδος μέτρησης
					min	max	min	max	
Πυκνότητα (15 °C)	830.8	790.8	778.5	kg/m ³	820.0	845.0	765.0	800.0	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	4.255	3.780	2.8353	mm ² /s	2.00	4.50	2.00	4.50	ASTM D7042
IBP	182	255	180	°C					EN ISO 3405
T10 ¹	255	292	249	°C					EN ISO 3405
T50 ¹	297	298	276	°C					EN ISO 3405
T90 ¹	351	311	289	°C					EN ISO 3405
T95 ¹	361	322	293	°C		360		360	EN ISO 3405
FBP	373	349	305	°C					EN ISO 3405
DCN	60.3	102.7	78.3		51.0		70.0		ASTM D7170
CCI	65.2	95.6	67.9		46.0				EN ISO 4264
CFPP	-8	21	-8	°C		-5		-5	EN 116
Περιεκτικότητα σε θείο	1.0	2.6	1.2	mg/kg		10.0			EN ISO 20846
Μονοαρωματικά	7.4	0.6	6.7	% w/w					EN 12916
Διαρωματικά	0.5	0.0	0.4	% w/w					EN 12916
Τρι+ αρωματικά	0.0	0.0	0.0	% w/w					EN 12916
Πολυαρωματικά	0.5	0.0	0.5	% w/w		8.0			EN 12916
Συνολικά αρωματικά	7.9	0.6	7.2	% w/w				1.0	EN 12916
Σημείο ανάφλεξης	68.0	>100	68.0	°C	55.0		55.0		EN ISO 2719
Ανώτερη θερμογόνος δύναμη	46.1	46.7	46.2	MJ/kg					ASTM D240
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	43.3	43.7	43.4	MJ/kg					ASTM D240

¹Θερμοκρασία ανάκτησης εκάστοτε ογκομετρικού ποσοστού

4. Διάρθρωση της παρούσας έρευνας

Όπως φαίνεται από τις προηγούμενες παραγράφους, η ανάγκη εύρεσης συμπληρωματικών πηγών ενέργειας για την παραγωγή υγρών καυσίμων με ανανεώσιμο χαρακτήρα έχει απασχολήσει την ερευνητική κοινότητα εδώ και δεκαετίες. Παρά την εντατική ερευνητική προσπάθεια όμως, η εφαρμογή λύσεων βρίσκεται σε περιορισμένο επίπεδο όσον αφορά στο καύσιμο, σε αντίθεση με λύσεις που αφορούν στον κινητήρα (τεχνολογίες όπως η ανακυκλοφορία καυσαερίων ή συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίων αποτελούν πλέον καθιερωμένες τεχνικές για τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων από τις ΜΕΚ).

Η έρευνα στον τομέα των ανανεώσιμων καυσίμων για κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση έχει πλέον επεκταθεί τόσο στη χρήση νέων καυσίμων (όπως παραφινικά καύσιμα ή διάφορες οξυγονούχες ενώσεις) όσο και στη χρησιμοποίηση γνωστών συστατικών που αρχικά προοριζόταν για χρήση σε βενζινοκινητήρες (μεθανόλη, αιθανόλη κλπ). Η διεθνής επιστημονική κοινότητα έχει καταφέρει να αναδείξει την επίδραση (τόσο θετική όσο και αρνητική) πολλών εναλλακτικών συστατικών στις φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων τους με συμβατικά καύσιμα ντίζελ. Για παράδειγμα, κάποια συστατικά όπως οι αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση των εκπομπών σωματιδίων, αλλά η θετική τους επίδραση μειώνεται σημαντικά λόγω της αρνητικής τους επίδρασης στην ποιότητα ανάφλεξης του τελικού μίγματος. Άλλα συστατικά όπως τα παραφινικά καύσιμα μπορούν να αυξήσουν ιδιαίτερα τον αριθμό κετανίου του τελικού μίγματος, αλλά αυτό δεν έχει πάντα θετικά αποτελέσματα στις εκπομπές σωματιδίων.

Ο κύριος όγκος της διεθνούς ερευνητικής δραστηριότητας των τελευταίων ετών αφορά στη μελέτη συγκεκριμένων συστατικών ανάμιξης σε μίγματα με συμβατικά πετρελαϊκά ντίζελ, αναδεικνύοντας κάθε φορά τα προτερήματα και μειονεκτήματα της χρήσης του εκάστοτε συστατικού. Σε πολλές εργασίες γίνεται μια προσπάθεια ελαχιστοποίησης των παρατηρηθέντων μειονεκτημάτων ή της μεγιστοποίησης των ωφελειών, επιστρατεύοντας κατάλληλες ρυθμίσεις στον κινητήρα (όπως αλλαγή της αναλογίας της ανακυκλοφορίας καυσαερίων ή η μεταβολή της προπορείας έγχυσης του καυσίμου). Ωστόσο η στρατηγική δημιουργίας πιο περίπλοκων μιγμάτων όπου τα διάφορα εναλλακτικά συστατικά «συμπληρώνουν» το ένα το άλλο εξουδετερώνοντας αρνητικές επιπτώσεις είτε δημιουργώντας «πραγματικά» καύσιμα, που παλιότεροι κινητήρες που ακόμα βρίσκονται σε χρήση μπορούν άμεσα να χρησιμοποιήσουν, δεν έχει γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη, πιθανώς λόγω της διεπιστημονικής φύσης της.

Η παρούσα έρευνα έχει επικεντρωθεί στη συνδυαστική μελέτη των επιδράσεων συγκεκριμένων εναλλακτικών καυσίμων στις φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων τους με συμβατικά ντίζελ της ελληνικής αγοράς. Αρχικά μελετήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες πλήθους καυσίμων ντίζελ της ελληνικής αγοράς, διάφορων εναλλακτικών καυσίμων όπως επίσης και μεταξύ τους μιγμάτων. Οι συσχετισμοί μεταξύ των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που προέκυψαν υπήρξαν η βάση για τον μετέπειτα σχεδιασμό στρατηγικών ανάμιξης με σκοπό την αύξηση του ανανεώσιμου περιεχομένου στα καύσιμα των μεταφορών ντιζελοκινητήρων, τη δημιουργία καυσίμων όσο πιο κοντά γίνεται στα ισχύοντα πρότυπα (όπως το EN590) και τη μείωση των εκπομπών ρύπων. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη

μελέτη της ποιότητας ανάφλεξης των καυσίμων που αποτελεί κρίσιμη ιδιότητα με εμφανή επιρροή στα καυσαέρια των ντιζελοκινητήρων και στη λειτουργία τους γενικότερα.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν μίγματα συμβατικών ντίζελ με κάποια εναλλακτικά καύσιμα των κατηγοριών των οξυγονωτών (αιθανόλη, βουτανόλη) και των παραφινικών καυσίμων (HUCO) με σκοπό την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των επιδράσεών τους στον κινητήρα ντίζελ του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτό το στάδιο της έρευνας ανέδειξαν τα προτερήματα και μειονεκτήματα στην προσπάθεια ενσωμάτωσης τέτοιων καυσίμων (τα οποία παρουσιάζουν σημαντικές ιδιαιτερότητες όσον αφορά στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες).

Με βάση τα παραπάνω, ξεκίνησε ο σχεδιασμός πιο περίπλοκων στρατηγικών ανάμιξης εναλλακτικών καυσίμων με συμβατικά ντίζελ. Μελετήθηκαν λοιπόν μίγματα που συνδύαζαν οξυγονούχες ενώσεις και ανανεώσιμα παραφινικά καύσιμα ή/και ευρέως χρησιμοποιούμενα πρόσθετα με σκοπό την πρόταση τελικών καυσίμων των οποίων οι φυσικοχημικές ιδιότητες βρίσκονται πολύ κοντά στα ισχύοντα πρότυπα, χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμα, μπορούν να λειτουργήσουν στους ντιζελοκινητήρες χωρίς τροποποιήσεις ή ρυθμίσεις και μειώνουν τις εκπομπές ρύπων.

Σε γενικές γραμμές, φαίνεται πως η δημιουργία προσεκτικά σχεδιασμένων μιγμάτων μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην άμεση ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στα καύσιμα των μεταφορών παράλληλα μειώνοντας τους εκπεμπόμενους ρύπους των ντιζελοκινητήρων.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Όπως έχει αναφερθεί, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων παίζουν σημαντικότατο ρόλο τόσο στη λειτουργία όσο και στις εκπομπές καυσαερίων των κινητήρων. Καθώς οι κινητήρες εξελίσσονται τεχνολογικά (υψηλότερες σχέσεις συμπίεσης, συστήματα έγχυσης καυσίμου κοινού οχετού, ανακυκλοφορία καυσαερίων, συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίων κλπ), τα κριτήρια που πρέπει να πληροί το καύσιμο αλλάζουν, ακολουθώντας την τάση ανάπτυξης των κινητήρων. Εκτός αυτού, η υποβάθμιση της ποιότητας του αέρα στα μεγάλα αστικά κέντρα, η ρύπανση της ατμόσφαιρας και το φαινόμενο του θερμοκηπίου αποτελούν προβλήματα των οποίων τα αποτελέσματα γίνονται ολοένα και πιο έντονα καθώς η χρήση των ορυκτών καυσίμων αποτελεί ακόμα και θα συνεχίσει να αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας (Εικόνες 7 και 8).

Για να καλυφθούν οι απαιτήσεις των νέων κινητήρων αλλά και για να μετριάσουν τα προβλήματα της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τις εκπομπές του τομέα των μεταφορών (που βασίζεται στα υγρά καύσιμα), έχουν θεσπιστεί πρότυπα και κανονισμοί που εξασφαλίζουν τη σωστή λειτουργία των κινητήρων, θέτουν ολοένα και πιο αυστηρούς περιορισμούς στις εκπομπές καυσαερίων (Πίνακας 3) ενώ ταυτόχρονα προάγουν τη χρήση βιοκαυσίμων στις εμβολοφόρες ΜΕΚ τόσο στον τομέα των χερσαίων όσο και στον θαλάσσιων μεταφορών [9,69].

Γίνεται φανερό λοιπόν πως οι φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου θα πρέπει να μελετώνται με γνώμονα τόσο τις εκπομπές ρύπων, όσο και τις τεχνικές προδιαγραφές των κινητήρων που αυτό καλείται να τροφοδοτήσει.

Στην παρούσα έρευνα, μελετήθηκαν διεξοδικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες μιας μεγάλης γκάμας μεσαίων αποσταγμάτων αργού πετρελαίου της ελληνικής αγοράς όπως επίσης και ενδιάμεσων ροών ελληνικών διυλιστηρίων. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση εναλλακτικών καυσίμων στις φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων ορυκτών πετρελαίων με οξυγονούχες ενώσεις, παραφινικά ντίζελ, βελτιωτικά πρόσθετα ή και συνδυασμούς αυτών. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο στόχος ήταν η δημιουργία κατά το δυνατόν «πραγματικών» καυσίμων που μπορούν να αποτελέσουν εφαρμόσιμες προτάσεις για τα καύσιμα των ντιζελοκινητήρων του αύριο αλλά και του σήμερα.

Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Μετρήσεις υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (high pressure liquid chromatography – HPLC) καθώς και συγκριτικές μετρήσεις ποιότητας ανάφλεξης πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο του Διυλιστηρίου της Ελευσίνας των Ελληνικών Πετρελαίων.

Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν οι εξής ιδιότητες:

- Πυκνότητα
- Ιξώδες
- Πτητικότητα (απόσταξη)
- Περιεκτικότητα σε θείο
- Σημείο ανάφλεξης
- Συμπληρωματικός αριθμός κετανίου (derived cetane number – DCN)

- Σημείο θόλωσης
- Σημείο ροής
- Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point – CFPP)
- Περιεκτικότητα σε αρωματικά (με χρήση HPLC)

5.1. Πυκνότητα και Ιξώδες

Η πυκνότητα του καυσίμου είναι μια βασική ιδιότητα των καυσίμων ντίζελ από την οποία μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα ως προς τη σύσταση του καυσίμου. Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο, όπως επίσης και με τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα στο μόριο. Όσον αφορά στην κατηγορία των υδρογονανθράκων, μεγαλύτερη πυκνότητα παρουσιάζουν οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ακολουθούν οι ναφθενικοί, ενώ μικρότερη πυκνότητα παρουσιάζουν οι παραφινικοί [7].

Το ιξώδες του καυσίμου είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα που έχει άμεση επίδραση τόσο στην απαραίτητη λίπανση των κινούμενων μερών στο σύστημα τροφοδοσίας των ντιζελοκινητήρων (όπως αναφέρθηκε, οι πιέσεις ψεκασμού που παρέχουν οι σύγχρονες αντλίες καυσίμου των ντιζελοκινητήρων μπορεί να φτάνουν και τα 2000 bar) όσο και στην ποιότητα του εκνεφώματος (σπρέι) ψεκασμού εντός του κυλίνδρου [70].



Εικόνα 10: Ψηφιακό πυκνόμετρο/ιξωδόμετρο SVM 3000 Stabinger Viscometer.

Η πυκνότητα στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας μετρήθηκε με την πρότυπη μέθοδο EN ISO 12185 (μέθοδος ταλαντευόμενου σωλήνα σχήματος U), ενώ το ιξώδες με την πρότυπη

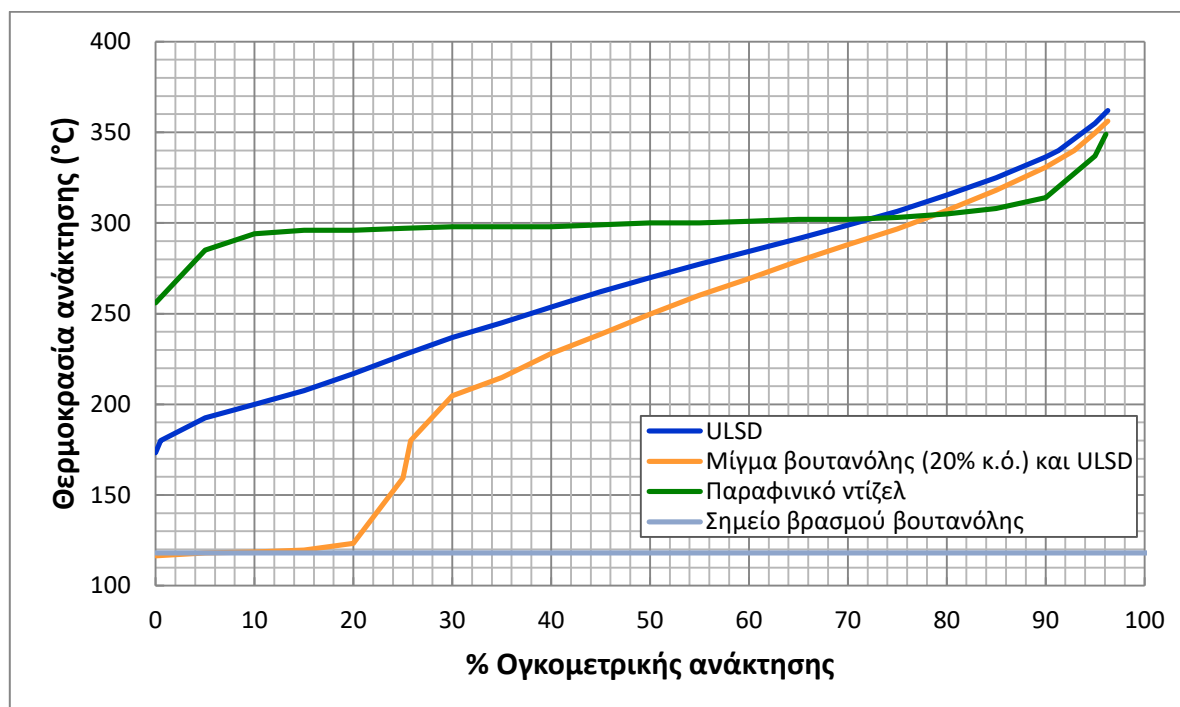
μέθοδο ASTM D7042 (μέτρηση δυναμικού ιξώδους και υπολογισμός κινηματικού ιξώδους με βάση την πυκνότητα και το δυναμικό ιξώδες), με χρήση του ψηφιακού πυκνόμετρου/ιξωδομέτρου SVM 3000 Stabinger Viscometer της εταιρίας Anton Paar (Εικόνα 10).

5.2. Πτητικότητα

Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καυσίμου ντίζελ, εκφράζονται σε όρους θερμοκρασίας στην οποία αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες (μετρημένες κατ' όγκο) από ένα δείγμα του καυσίμου, υπό ελεγχόμενη θέρμανση και εντός πρότυπης συσκευής. Η απόσταξη μπορεί να γίνει με πολλές μεθόδους, με πιο συνηθισμένη την EN ISO 3405 (αντίστοιχη με την ASTM D86).

Μέσω της απόσταξης μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με άλλες βασικές ιδιότητες του καυσίμου όπως το ιξώδες, η πυκνότητα, το σημείο ανάφλεξης, η θερμοκρασία αυτανάφλεξης και η ποιότητα ανάφλεξης [7]. Καθώς η απόσταξη είναι ο δρόμος με τον οποίο το διωλιστήριο ξεχωρίζει τα ρεύματα από τα οποία με ανάμιξη παρασκευάζονται τα τελικά προϊόντα, αποτελεί ένα βασικό εργαλείο ελέγχου της ποιότητας του καυσίμου.

Ωστόσο η απόσταξη μπορεί να δώσει ενδιαφέρουσες πληροφορίες και για τη σύσταση συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων και μιγμάτων τους. Στην Εικόνα 11 φαίνονται ενδεικτικά καμπύλες απόσταξης ενός τυπικού ορυκτού πετρελαίου κίνησης, ενός παραφινικού ντίζελ και ενός μίγματος πετρελαίου κίνησης/βουτανόλης [71].



Εικόνα 11: Καμπύλες απόσταξης ντίζελ κίνησης, παραφινικού ντίζελ και μίγματος ντίζελ/βουτανόλης [71].

Η απόσταξη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στη συσκευή ατμοσφαιρικής απόσταξης της Precision Scientific σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405 (αντίστοιχη της ASTM D86) που απεικονίζεται στην Εικόνα 12.



Εικόνα 12: Η συσκευή ατμοσφαιρικής απόσταξης.

5.3. Περιεκτικότητα σε θείο

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο σαν ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες, και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο.

Η συνολική περιεκτικότητα των ντίζελ σε θείο μπορεί να προσδιοριστεί με φθορισμό στο υπεριώδες (UV Fluorescence) όπου το SO₂ που παράγεται κατά την καύση ενεργοποιείται με υπεριώδη ακτινοβολία και στη συνέχεια μετράται η ένταση της ακτινοβολίας κατά τη μετάβαση από την ενεργό κατάσταση στη συνήθη (EN ISO 20846, ASTM D5453) ή με φθορισμό ακτίνων X, όπου το δείγμα βομβαρδίζεται με ακτίνες X και μετράται η ακτινοβολία μετάπτωσης του ενεργού θείου στη συνήθη κατάσταση (EN ISO 20847, ASTM D4294).



Εικόνα 13: Ο εξοπλισμός της μεθόδου EN ISO 20847 για τον προσδιορισμό υψηλών περιεκτικότητας σε θείο.

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 (10 mg/kg). Η αποθείωση αποτελεί μια διαδικασία που γίνεται ολοένα και πιο δύσκολη, ανάλογα με το πόσο χαμηλή είναι η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού καυσίμου που πρέπει να επιτευχθεί. Αυτό συμβαίνει επειδή στα τελευταία στάδια της αποθείωσης πρέπει να απομακρυνθεί το θείο από τα υποκατεστημένα διβενζοθειοφαίνια που εμφανίζουν τον μικρότερο βαθμό μετατροπής σε ηπιότερες συνθήκες κατεργασίας.

Τα ναυτιλιακά καύσιμα που εξετάστηκαν, μετρήθηκαν με τη μέθοδο EN ISO 20847 (Εικόνα 13) ενώ τα καύσιμα πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD) μετρήθηκαν με τη μέθοδο EN ISO 20846 (Εικόνα 14).

5.4. Περιεκτικότητα σε αρωματικά

Ο όρος αρωματικότητα περιλαμβάνει το σύνολο των ενώσεων που υπάρχουν στο ντίζελ και περιλαμβάνουν τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο στο μόριό τους. Στα καύσιμα ντίζελ περιλαμβάνονται υδρογονάνθρακες με 10 ως 20 άτομα άνθρακα, επομένως οι ενώσεις που έχουν αρωματικό δακτύλιο έχουν και ένα τμήμα μη αρωματικό (παραφινικό ή ναφθενικό). Σε μικρές αναλογίες μπορεί να υπάρξουν μόρια με δύο ή και τρεις αρωματικούς δακτυλίους.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε αρωματικά πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (high pressure liquid chromatography – HPLC) σύμφωνα με τη μέθοδο EN 12916.



Εικόνα 14: Ο εξοπλισμός της μεθόδου EN ISO 20846 για τη μέτρηση περιεκτικότητας σε θείο καυσίμων ULSD.

5.5. Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης (flash point – FP) ορίζεται ως η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Το FP σχετίζεται με τη μετωπική πτητικότητα του καυσίμου, δίνοντας πληροφορίες για τη σύστασή του όσον αφορά στα ελαφρύτερα συστατικά. Αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα που έχει να κάνει με την ασφάλεια κατά τη μεταφορά, αποθήκευση και χρήση του καυσίμου, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον εντοπισμό επιμολύνσεων του καυσίμου ντίζελ με ελαφρύτερα συστατικά (για παράδειγμα βενζίνη) [7].

Το FP μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την αυτόματη συσκευή της εταιρίας Scavini (Εικόνα 15) που λειτουργεί με βάση τη μέθοδο EN ISO 2719 (ASTM D93). Σύμφωνα με τη μέθοδο, το δείγμα εισάγεται σε ειδικό κλειστό δοχείο όπου και θερμαίνεται ενώ αναδεύεται

συνεχώς για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη θερμοκρασία στο σύνολο της μάζας του. Η θερμοκρασία του δείγματος παρακολουθείται από θερμοστοιχείο που βρίσκεται βυθισμένο στο δείγμα. Μόλις η θερμοκρασία του δείγματος ανέλθει κατά ένα βαθμό, ανοίγει ειδική οπή στο πάνω μέρος του δοχείου και εισάγεται στο χώρο μια πηγή ανάφλεξης (μπορεί να είναι φλόγα ή ηλεκτρική αντίσταση) για σύντομο χρονικό διάστημα. Στο δοχείο υπάρχει αισθητήρας ανίχνευσης της ανάφλεξης, οπότε και όταν αυτή συμβεί, το FP καθορίζεται από τη θερμοκρασία που είχε το δείγμα όταν οι ατμοί του τελικά αναφλέχθηκαν με την εισαγωγή της πηγής ανάφλεξης.



Εικόνα 15: Η συσκευή μέτρησης του σημείου ανάφλεξης.

5.6. Επιφανειακή τάση

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας έγινε μια προσπάθεια για τη μελέτη της επίδρασης της επιφανειακής τάσης των καυσίμων στις υπόλοιπες φυσικοχημικές ιδιότητες. Η επιφανειακή τάση μετρήθηκε στους 25 °C, 40 °C και 60 °C χρησιμοποιώντας τη μέθοδο δακτυλίου Du Noüy. Χρησιμοποιήθηκε ένας ζυγός Du Noüy της εταιρίας KRÜSS (ο οποίος λειτουργεί σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D1331) και ένα αυτοσχέδιο σύστημα ρύθμισης της θερμοκρασίας του δείγματος στον δειγματοφορέα της συσκευής που περιλαμβάνει ένα λουτρό νερού με προσαρμοσμένη αντλία για την ανακυκλοφορία (Εικόνα 16).



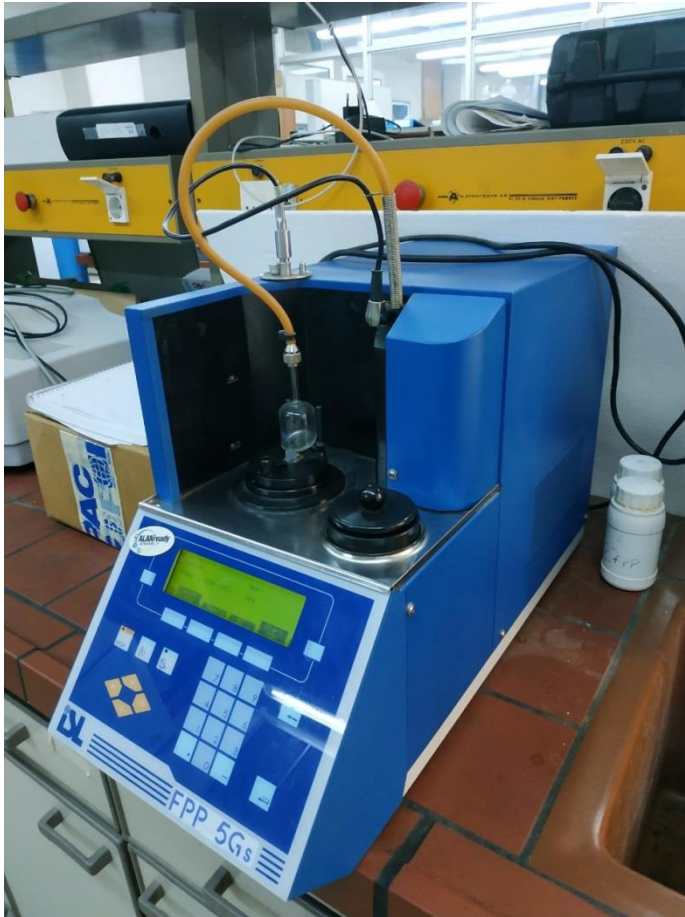
Εικόνα 16: Η διάταξη μέτρησης της επιφανειακής τάσης με τη μέθοδο Du Noüy.

5.7. Ψυχρές ιδιότητες

Οι ψυχρές ιδιότητες ενός ντίζελ κίνησης αποτελούν βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες που έχουν να κάνουν με τη συμπεριφορά του καυσίμου κατά την αποθήκευση και τη χρήση στον κινητήρα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το σημείο θόλωσης (cloud point – CP) και το σημείο ροής (pour point – PP) χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά του καυσίμου κατά την αποθήκευση υπό χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point – CFPP) χαρακτηρίζει τη λειτουργικότητα του καυσίμου κατά τη χρήση σε κινητήρα υπό χαμηλές θερμοκρασίες.

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας χρησιμοποιήθηκαν οι κλασσικές μέθοδοι μέτρησης CP (EN 23015) και PP (ISO 3016) αλλά περισσότερη έμφαση δόθηκε στη μέτρηση του CFPP με τη μέθοδο EN 116, η οποία προσομοιάζει καλύτερα τη συμπεριφορά του καυσίμου υπό πραγματικές συνθήκες. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το όργανο FPP 5Gs της εταιρίας ISL που φαίνεται στην Εικόνα 17.

Κατά τη μέθοδο EN 116, το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. Μετράται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία 20 ml καυσίμου μπορούν να περάσουν μέσω του φίλτρου σε λιγότερο από 60 sec, κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου [7].



Εικόνα 17: Η συσκευή για τη μέτρηση του CFPP.

5.8. Αριθμός κετανίου

Η ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων ντίζελ αποτελεί μια ιδιότητα ιδιαίτερης σημασίας, αφού επιδρά καθοριστικά στη λειτουργία, την ευκολία ψυχρής εκκίνησης (cold starting), τον θόρυβο και τις εκπομπές καυσαερίων των ντιζελοκινητήρων. Σε γενικές γραμμές ως ποιότητα ανάφλεξης ορίζεται η ευκολία με την οποία αυταναφλέγεται το καύσιμο μετά την έγχυσή του στον κύλινδρο, ενώ η καθ' εαυτό ιδιότητα ονομάζεται Αριθμός Κετανίου (cetane number – CN) [7].

Διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για τη μέτρηση του αριθμού κετανίου των καυσίμων ντίζελ, η βασικότερη όμως (η οποία αποτελεί και σημείο αναφοράς για μεταγενέστερες μεθόδους) είναι η ISO 5165 (ASTM D613). Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται πρότυπος κινητήρας «Cooperative Fuel Research» (CFR) της εταιρίας Waukesha και ο οποίος είναι δυνατόν να λειτουργεί με διαφορετικές σχέσεις συμπίεσης. Ο αριθμός κετανίου του προς εξέταση δείγματος προσδιορίζεται λαμβάνοντας υπόψη την καθυστέρηση ανάφλεξης του σε σχέση με εκείνη 2 καυσίμων αναφοράς με γνωστούς αριθμούς κετανίου. Η σχέση συμπίεσης ρυθμίζεται με ένα βαθμονομημένο χειροτροχό έτσι ώστε να επιτευχθεί η ίδια καθυστέρηση ανάφλεξης μεταξύ του εξεταζόμενου δείγματος και των 2 καυσίμων αναφοράς. Οι διαφορετικές ρυθμίσεις του χειροτροχού επιτρέπουν τον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου του δείγματος, με παρεμβολή [72].

Στην Ευρώπη, η παραπλήσια μέθοδος DIN EN 16906 για τον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου χρησιμοποιεί ένα πρότυπο κινητήρα BASF. Τόσο ο κινητήρας CFR όσο και ο BASF έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν τη σχέση συμπίεσης προκειμένου η καθυστέρηση της ανάφλεξης να παραμένει σταθερή, ωστόσο ο κινητήρας CFR το κάνει μεταβάλλοντας τη φυσική (ογκομετρική) σχέση συμπίεσης, ενώ ο BASF μεταβάλλει την ποσότητα της μάζας του αέρα που εισέρχεται στον κύλινδρο, κρατώντας σταθερή τη φυσική σχέση συμπίεσης [73,74].

Το κόστος απόκτησης των πρότυπων κινητήρων, το κόστος των καυσίμων αναφοράς, αλλά και η χρονοβόρα φύση της διαδικασίας της μέτρησης, δημιούργησαν την ανάγκη για ανάπτυξη άλλων μεθόδων που να παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα με μειωμένο κόστος απόκτησης και λειτουργίας και σε λιγότερο χρόνο.

Έτσι δημιουργήθηκαν μέθοδοι στις οποίες το καύσιμο εισέρχεται σε ένα θάλαμο καύσης σταθερού όγκου (constant volume combustion chamber – CVCC) πληρωμένο με πρότυπο αέρα καύσης σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία (προσομοιάζοντας έτσι τις συνθήκες ενός πραγματικού κυλίνδρου ντιζελοκινητήρα στο τέλος της φάσης συμπίεσης) όπου και αυταναφλέγεται, ενώ μετράται η καθυστέρηση ανάφλεξης του μέσω κατάλληλων αισθητήρων μέσα στον θάλαμο καύσης, ή/και άλλες μεταβλητές όπως η καθυστέρηση της καύσης (combustion delay – CD, η οποία ορίζεται ως η διάρκεια μεταξύ της έναρξης της έγχυσης και του χρονικού σημείου όπου η πίεση κατά την καύση φτάνει στο μισό του μέγιστού της [75]). Στη συνέχεια, μέσω εμπειρικών εξισώσεων που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πραγματικό πρότυπο κινητήρα για μέτρηση αριθμού κετανίου, από τις παραπάνω τιμές προκύπτει το αποτέλεσμα, το οποίο ονομάζεται «συμπληρωματικός» αριθμός κετανίου (derived cetane number – DCN) για τον λόγο ότι ως «αριθμός κετανίου» έχει οριστεί το αποτέλεσμα που δίνουν οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν κινητήρες CFR ή BASF.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων (όπως πυκνότητα, ιξώδες, πτητικότητα) μπορούν να προσφέρουν πληροφορίες σχετικά με διάφορα χαρακτηριστικά τους, χωρίς να εξαιρείται και η ποιότητα ανάφλεξης. Έτσι λοιπόν έχουν αναπτυχθεί διάφορες ημιεμπειρικές εξισώσεις που βασίζονται σε αποτελέσματα αναλύσεων «ρουτίνας» προκειμένου να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για την ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων ντίζελ. Οι εξισώσεις αυτές χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια, ενώ πολλές φορές αναπτύσσονται, βελτιστοποιούνται και βρίσκουν χρήση στη βιομηχανία του πετρελαίου όταν ο χρόνος για τη μέτρηση ακόμα και του DCN δεν επαρκεί ενώ η ακρίβεια δεν είναι πρώτιστης σημασίας [76]. Το αποτέλεσμα τέτοιων μεθόδων ονομάζεται δείκτης κετανίου (cetane index – CI). Από το 1982, η ASTM (American Society for Testing and Materials) έκανε μια προσπάθεια για να καθιερώσει μια μέθοδο πρόβλεψης του αριθμού κετανίου [7]. Η προσπάθεια αυτή έδωσε μια εξίσωση (η οποία χρησιμοποιείται στις μεθόδους ASTM D4737 & EN ISO 4264), που χρησιμοποιεί τρία σημεία της καμπύλης απόσταξης και την πυκνότητα του καυσίμου [77].

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας χρησιμοποιήθηκαν οι πειραματικές διατάξεις που περιγράφονται από τις μεθόδους EN 16144 (ASTM D7170) και ASTM D7668 οι οποίες χρησιμοποιούν την προσέγγιση του θαλάμου καύσης σταθερού όγκου [78,79].

5.8.1. Μέθοδος EN 16144 (ASTM D7170)

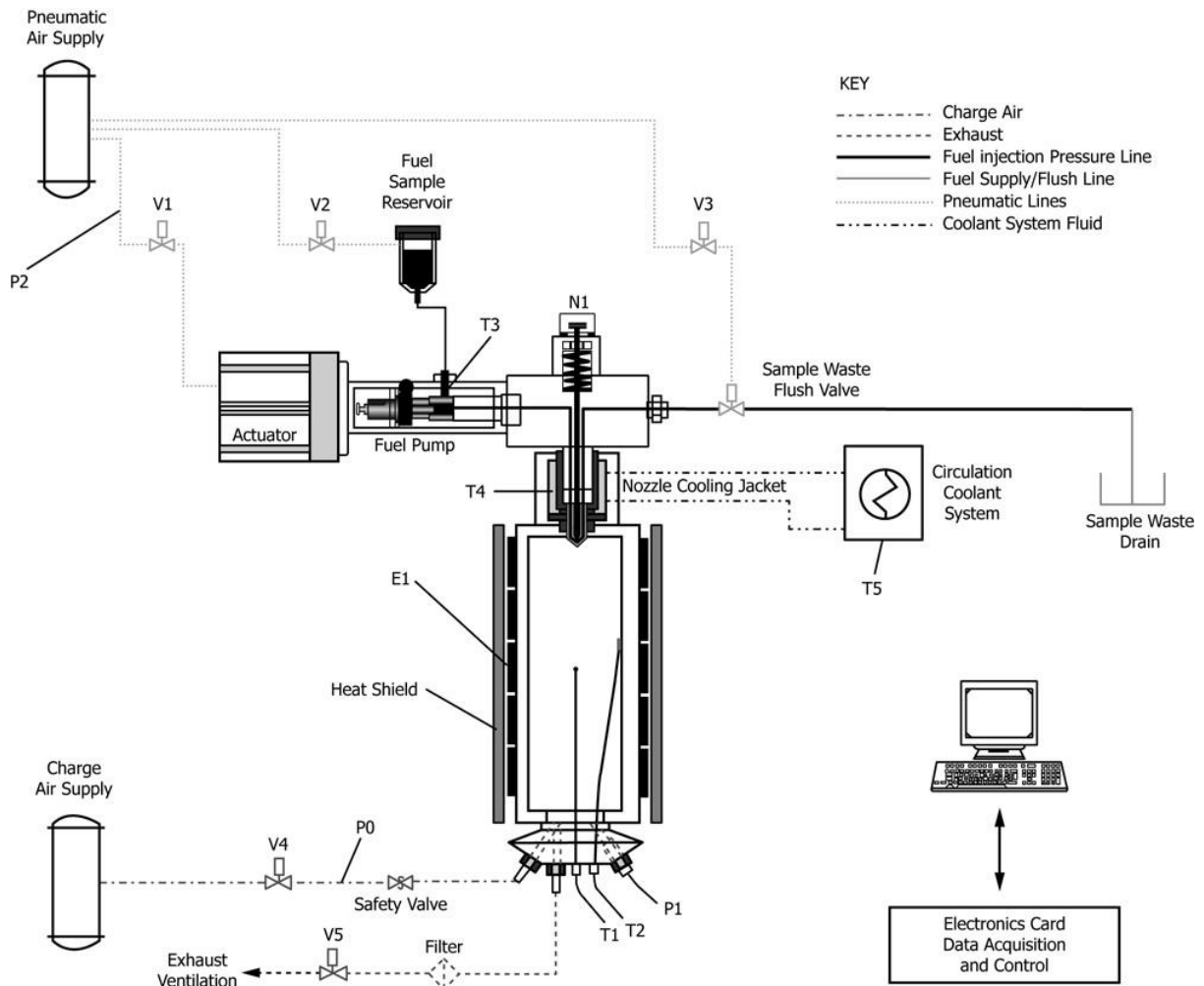
Η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του DCN στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η EN 16144 (ASTM D7170). Η συγκεκριμένη μέθοδος ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων που χρησιμοποιούν θάλαμο καύσης σταθερού όγκου προκειμένου να μετρηθεί η καθυστέρηση ανάφλεξης (σε ms) και στη συνέχεια με μια απλή εμπειρική εξίσωση προκύπτει το αποτέλεσμα του DCN. Η βασική συσκευή μέτρησης ονομάζεται Fuel Ignition Tester (FIT) και κατασκευάζεται από την εταιρία Waukesha Engine Dresser, Inc. Η πειραματική διάταξη της μεθόδου (Εικόνα 18), περιλαμβάνει τη βασική συσκευή και περιφερειακά βοηθητικά συστήματα για την παροχή πρότυπου αέρα καύσης, συμπιεσμένου αέρα για το πνευματικό σύστημα ψεκασμού, παροχή ψυκτικού μέσου για την ψύξη της κεφαλής ψεκασμού και ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο της συσκευής μέσω κατάλληλου λογισμικού.

Το προς εξέταση δείγμα εισέρχεται στο δοχείο καυσίμου (fuel sample reservoir) και από εκεί προωθείται προς την αντλία καυσίμου υψηλής πίεσης τύπου Bosch (fuel pump) με χρήση πεπιεσμένου αέρα χαμηλής πίεσης (P2, 6-10 bar) από την πνευματική παροχή αέρα (pneumatic air supply) και δια μέσου της πνευματικής βαλβίδας απόπλυσης καυσίμου (sample waste flush valve).

Ο θάλαμος καύσης σταθερού όγκου πληρώνεται με πρότυπο αέρα καύσης υψηλής πίεσης (28-30 bar). Καθώς σύμφωνα με τη μέθοδο η πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης πρέπει να είναι 24.0 ± 0.2 bar, υπάρχει στην εισαγωγή του θαλάμου ηλεκτρική βάννα (V4) η οποία μέσω και του ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου σταματά την εισαγωγή μόλις η πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου (μετρούμενος από τον αισθητήρα πίεσης P1), φτάσει στην προβλεπόμενη τιμή. Αντίστοιχα, εάν λόγω θέρμανσης του αέρα καύσης η πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου αυξηθεί σημαντικά, ανοίγει η ηλεκτρική βάννα εξόδου (V5) επαναφέροντας την πίεση στο προκαθορισμένο εύρος.

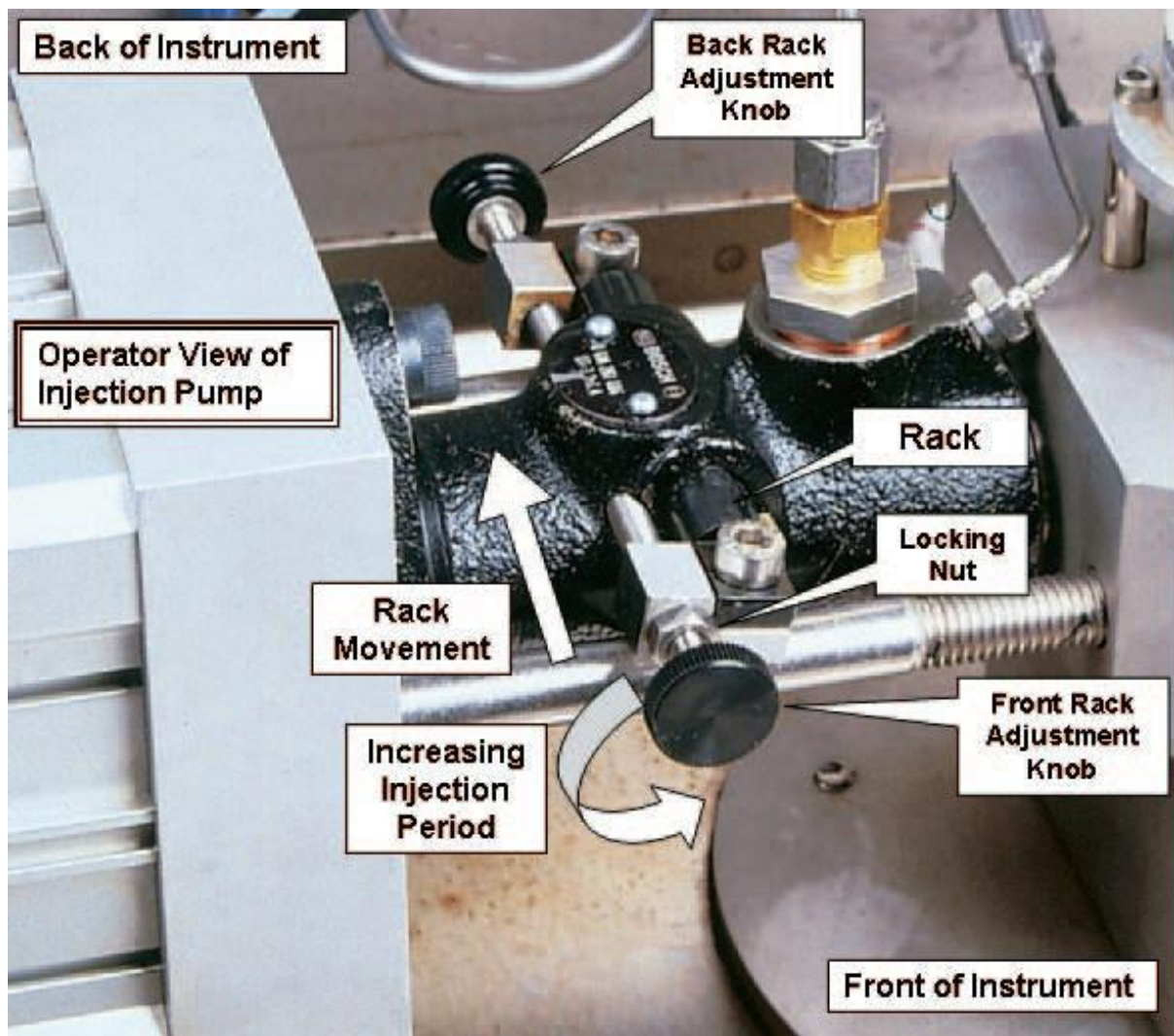
Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης όπως μετράται από το θερμοστοιχείο T1, θα πρέπει να βρίσκεται στους 510 ± 50 °C. Η θερμοκρασία των τοιχωμάτων του θαλάμου καύσης όπως μετράται από το θερμοστοιχείο T2, ρυθμίζεται από τον χρήστη και σταθεροποιείται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων (E1) και του ηλεκτρονικού κυκλώματος ελέγχου της συσκευής, ενώ αποτελεί μια από τις βασικές παραμέτρους ρύθμισης κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης.

Οι θερμοκρασίες καυσίμου (θερμοστοιχείο T3) και υγρού ψύξης (θερμοστοιχείο T4) πρέπει και αυτές να βρίσκονται σε κάποια όρια, επειδή όμως μετά την αρχική εγκατάσταση και ρύθμιση της διάταξης οι μεταβολές τους είναι σχετικά μικρές ανάλογα με την εποχή, δεν υπάρχει κάποιο κύκλωμα ελέγχου για την επιβολή των ορίων (35 ± 2 °C για το καύσιμο, 30.0 ± 0.5 °C για το υγρό ψύξης) αλλά αυτές ρυθμίζονται από τον χρήστη. Η θερμότητα που εκλύεται από τον θερμαινόμενο θάλαμο καύσης αρκεί για να φέρνει τη θερμοκρασία καυσίμου στα απαραίτητα επίπεδα χωρίς περεταίρω ενέργειες, ενώ η θερμοκρασία T4 ελέγχεται από τον χρήστη μέσω της θερμοκρασίας T5 της συσκευής λουτρού ψύξης (circulation coolant system), η οποία μπορεί να χρειάζεται καθημερινά μικρορυθμίσεις για να αντισταθμιστούν οι επιπτώσεις των θερμοκρασιακών μεταβολών ανάλογα με την εποχή ή ακόμα και κατά τη διάρκεια της μέρας.



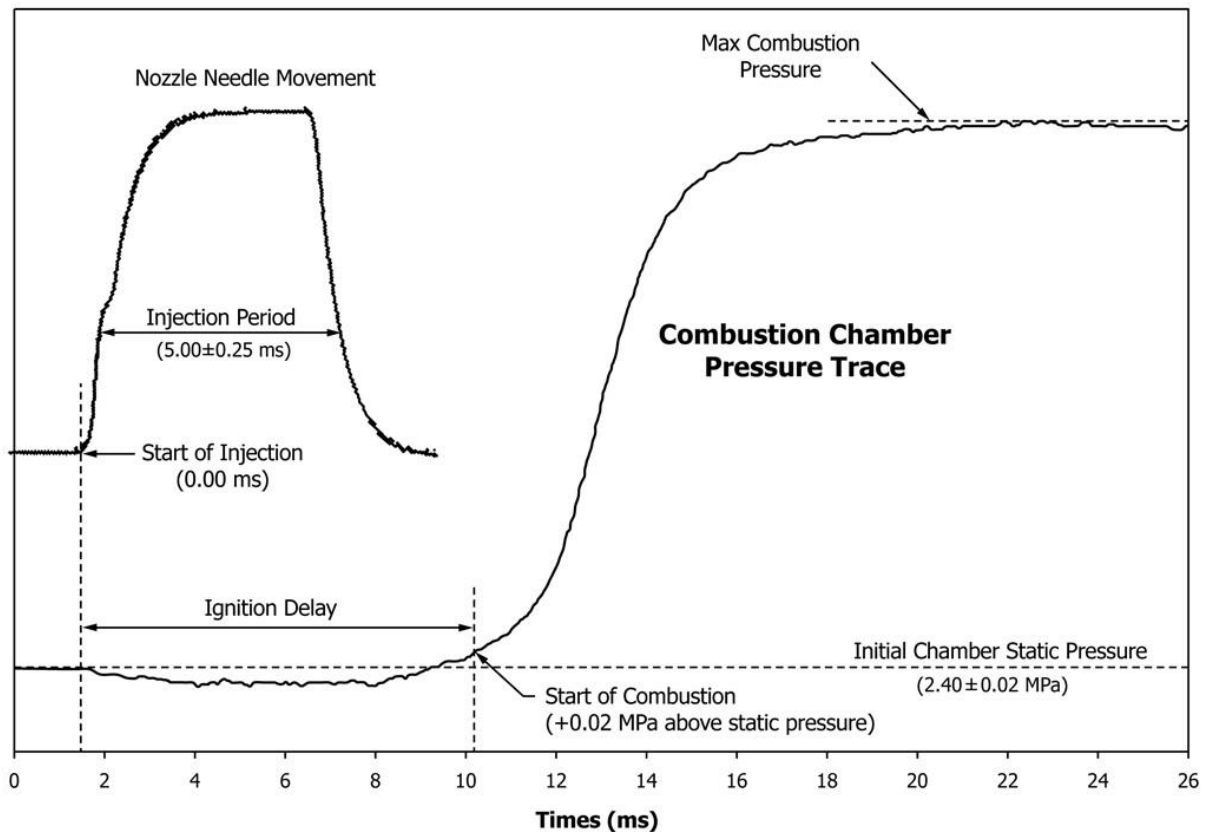
Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης της μεθόδου EN 16144 [78].

Όταν η διάταξη φτάσει σε θερμοκρασιακή ισορροπία και όλες οι μετρούμενες ενδείξεις βρίσκονται εντός ορίων (P1, P2, T2, T3, T4), ξεκινάει η πειραματική διαδικασία κατά την οποία ο πνευματικός ενεργοποιητής (actuator) δίνει την απαραίτητη ώθηση στην αντλία καυσίμου υψηλής πίεσης (fuel pump) για να σπρώξει το καύσιμο δια μέσου του εγχυτήρα (nozzle) στον θάλαμο καύσης. Η πίεση ψεκασμού ρυθμίζεται μέσω ισχυρού ελατηρίου το οποίο πιέζει τη βελόνα του εγχυτήρα σφραγίζοντας έτσι την οπή ψεκασμού. Η πίεση του καυσίμου πρέπει να φτάσει ένα συγκεκριμένο επίπεδο (ανάλογα με την τάση του ελατηρίου) προκειμένου να ανασηκωθεί η βελόνα και να επιτραπεί η έγχυση του καυσίμου μέσα στον θάλαμο καύσης. Μεταβάλλοντας την ογκομετρική παροχή της αντλίας μέσω της οδοντωτής ράβδου (rack), μεταβάλλεται και η διάρκεια του ψεκασμού (Εικόνα 19) η οποία θα πρέπει να κυμαίνεται στα 5.00 ± 0.25 ms και καθορίζεται από τη διάρκεια (ανιχνεύεται από τον αισθητήρα N1) που η βελόνα του εγχυτήρα έμεινε ανασηκωμένη.



Εικόνα 19: Ρύθμιση της διάρκειας ψεκασμού της συσκευής FIT της μεθόδου EN 16144 [78].

Μικρή περίσσεια καυσίμου αποβάλλεται μετά από κάθε ψεκασμό μέσω της βαλβίδας απόπλυσης καυσίμου και καταλήγει στο δοχείο συλλογής αποβλήτων (sample waste drain). Μόλις το καύσιμο εισέλθει στον θάλαμο καύσης αυταναφλέγεται μετά από το πέρας της καθυστέρησης ανάφλεξης, η οποία μετράται ως η χρονική διάρκεια μεταξύ της έναρξης της έγχυσης (καθορίζεται από το ανασήκωμα της βελόνας που ανιχνεύεται από τον αισθητήρα N1) και την έναρξη της καύσης (καθοριζόμενη από την αύξηση της πίεσης που ανιχνεύεται από τον αισθητήρα υψηλού ρυθμού δειγματοληψίας P1). Η Εικόνα 20 παρουσιάζει τις καμπύλες παροχής καυσίμου και την αύξηση της πίεσης όπως μετρώνται από τη συσκευή FIT. Επισημαίνονται η χρονική στιγμή ψεκασμού (start of injection), η διάρκεια έγχυσης (injection period), η χρονική στιγμή έναρξης της καύσης (start of combustion) και η περίοδος καθυστέρησης ανάφλεξης (ignition delay). Η ελαφριά πτώση της πίεσης που παρατηρείται κατά τη διάρκεια ψεκασμού έχει να κάνει με την ψύξη που πραγματοποιείται στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης λόγω της απορρόφησης ενέργειας από το εισερχόμενο καύσιμο κατά τη φυσική και χημική προετοιμασία, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.



Εικόνα 20: Διάγραμμα μεταβολής πίεσης και ρυθμού έγχυσης καυσίμου της συσκευής FIT [78].

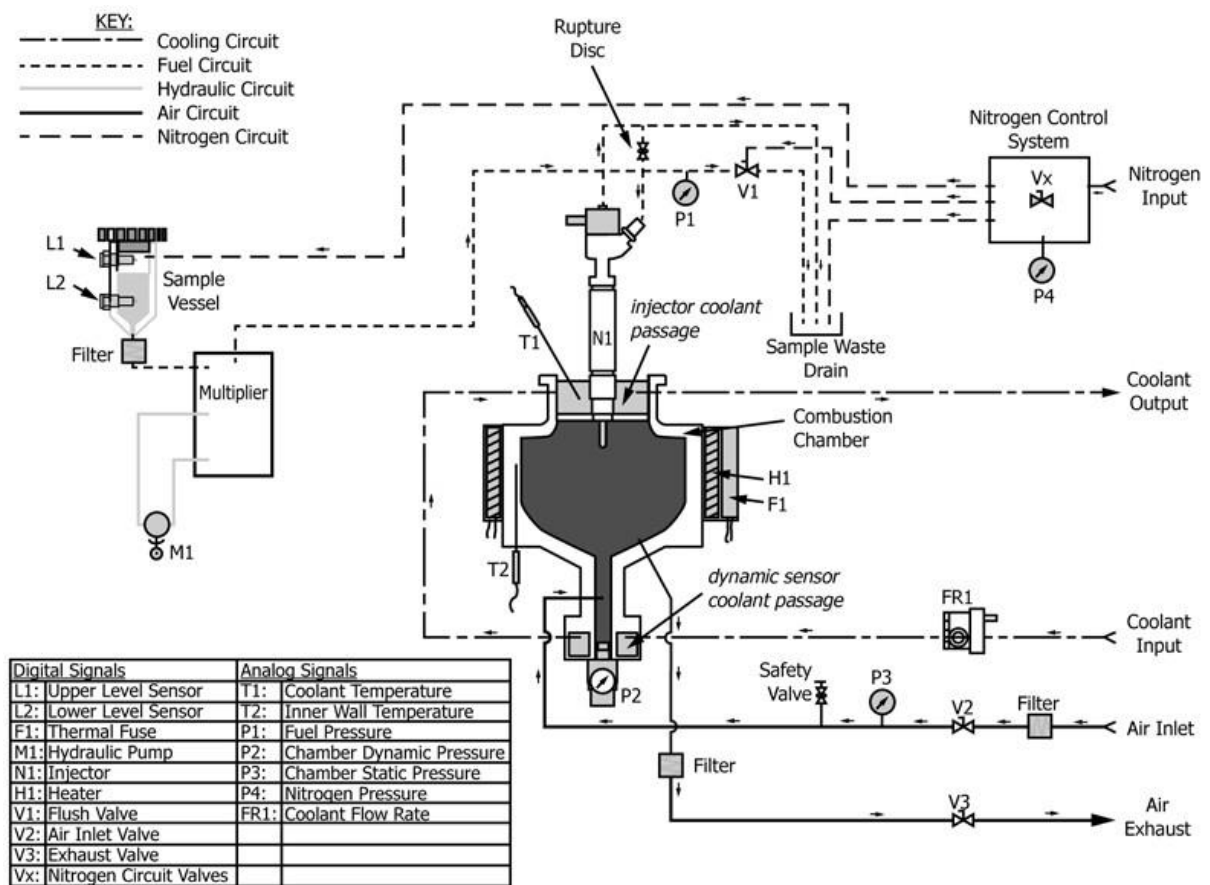
Μετά την ολοκλήρωση της καύσης, τα καυσαέρια οδηγούνται στο περιβάλλον (exhaust ventilation) μέσω της ηλεκτρικής βάνας εξαγωγής (V5) και φρέσκος αέρας καύσης εισέρχεται στον θάλαμο μέσω της ηλεκτρικής βάνας εισαγωγής (V4) προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο επόμενος ψεκασμός.

Η συσκευή πραγματοποιεί 2 ψεκασμούς προκειμένου να δώσει το χρόνο στον χειριστή να προσαρμόσει τη διάρκεια του ψεκασμού μέσω της οδοντωτής ράβδου, ανάλογα με το ιξώδες και την πυκνότητα του εξεταζόμενου καυσίμου. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται 25 ψεκασμοί εκ των οποίων προκύπτει ο μέσος όρος της καθυστέρησης ανάφλεξης (mean ignition delay) σε ms, από τον οποίο καθορίζεται ο συμπληρωματικός αριθμός κετανίου (DCN) μέσω της Εξίσωσης 1.

$$DCN = \frac{150.4}{ID} + 5.3 \quad \text{Εξίσωση 1}$$

5.8.2. Μέθοδος EN 16715 (ASTM D7668 & IP 615)

Η μέθοδος EN 16715 (ASTM D7668 & IP 615) είναι και αυτή μία μέθοδος μέτρησης βασισμένη σε θάλαμο καύσης σταθερού όγκου (Εικόνα 21), η οποία χρησιμοποιεί την συσκευή CID 615 (cetane ignition delay) της PAC LP. Η βασική της διαφορά σε σχέση με τη συσκευή FIT της μεθόδου ASTM D7170, έγκειται στο ότι δεν χρησιμοποιεί κλασσική αντλία καυσίμου υψηλής πίεσης, αλλά βασίζεται σε υδραυλική αντλία (hydraulic pump) και πολλαπλασιαστή πίεσης (pressure multiplier) για να οδηγήσει το καύσιμο στον ηλεκτρονικό εγχυτήρα (N1) υπό πίεση 1000 ± 15 bar. Επίσης, η διάρκεια της έγχυσης καυσίμου ορίζεται από τη συσκευή, σε ένα εύρος από 2.0 έως 2.7 ms.



Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης της μεθόδου EN 16715 [79].

Προφανώς αφού γενικά η υλοποίηση των δύο συσκευών είναι διαφορετική, ξεκινώντας από την ίδια τη γεωμετρία των θαλάμων καύσης, είναι αναμενόμενο να διαφέρουν αρκετά και οι διάφορες παράμετροι που ορίζονται από τις αντίστοιχες μεθόδους, όπως η θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου, η διάρκεια έγχυσης, η πίεση και θερμοκρασία του αέρα καύσης στο εσωτερικό του θαλάμου κλπ. Το βασικό στοιχείο διαχωρισμού των δύο μεθόδων όσον αφορά στη διαδικασία μέτρησης, είναι το σύστημα ψεκασμού καυσίμου. Στη συσκευή FIT απαιτείται ο χειριστής να εκτελεί μικρορυθμίσεις χειροκίνητα, ενώ η διάταξη ψεκασμού

καυσίμου της συσκευής CID 615 επιτρέπει την αυτοματοποιημένη λειτουργία σε σταθερές συνθήκες. Ο Πίνακας 5 συνοψίζει τις βασικές διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων.

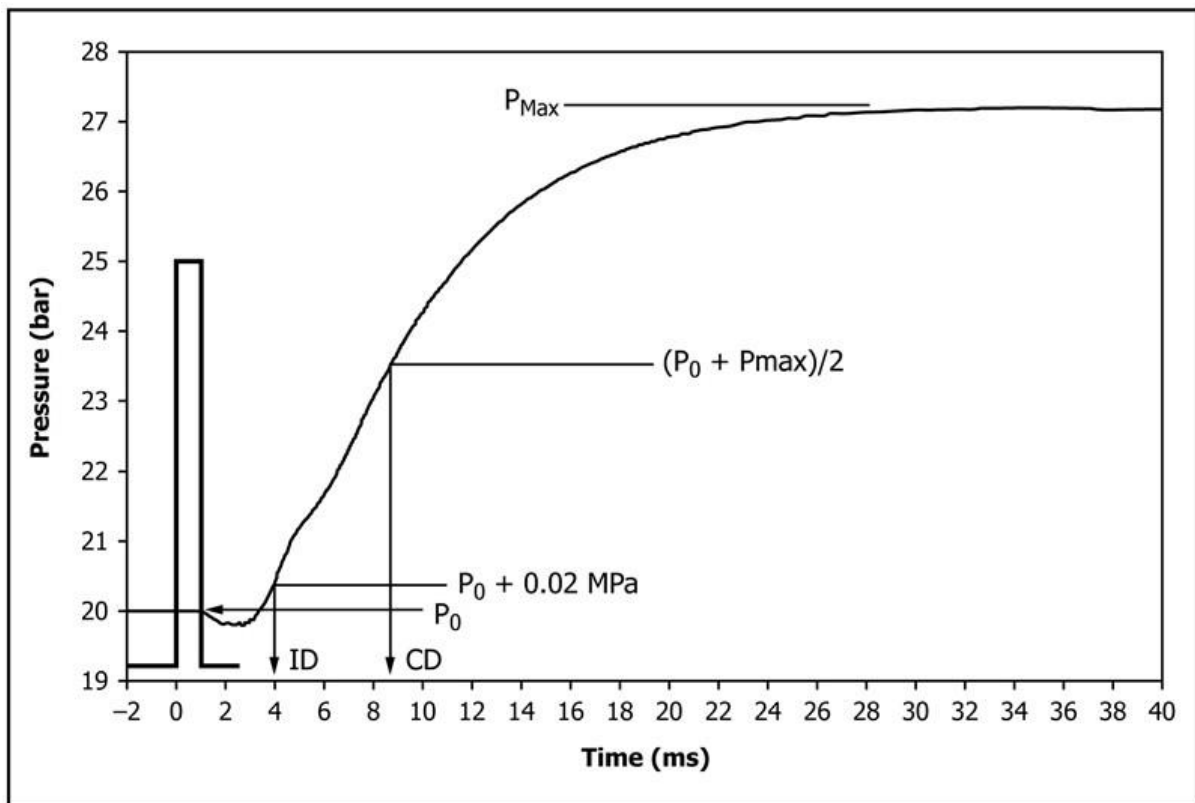
Πίνακας 5: Βασικές διαφορές μεταξύ των μεθόδων EN 1675 και EN 16144.

Παράμετροι λειτουργίας	PAC CID 510	FIT
Μέθοδος	ASTM D7668, EN 1675, IP 615	ASTM D7170, EN 16144
Εύρος μέτρησης DCN	30-70	35-59.6
Εύρος μέτρησης DCN με υψηλή ακρίβεια	39-67	35-59.6
Μετρούμενες ιδιότητες	ID, CD	ID
Όγκος θαλάμου καύσης	0.473 ± 0.005 L	0.60 ± 0.03 L
Πίεση θαλάμου καύσης	20.0 ± 0.2 bar	24.0 ± 0.2 bar
Θερμοκρασία τοιχώματος θαλάμου καύσης	560.0–640.0 °C	max 590.0 °C
Θερμοκρασία ψυκτικού μέσου	50 ± 2 °C	30.0 ± 0.5 °C
Διάρκεια έγχυσης	2.0-2.7 ms	4.0-6.0 ms
Απαιτούμενη ποσότητα δείγματος	~370 mL	~220 mL
Συστατικά κύριας βαθμονόμησης	κ-δεκαεξάνιο, επταμεθυλοεπταάνιο	κ-επτάνιο (καθαρότητα ≥99.5%)
Απαιτούμενες επαναλήψεις κύριας βαθμονόμησης	1	3
Καύσιμα δευτερεύουσας βαθμονόμησης	μεθυλοκυκλοεξάνιο (καθαρότητα ≥99%)	μεθυλοκυκλοεξάνιο (καθαρότητα ≥99%)
Απαιτούμενες επαναλήψεις δευτερεύουσας βαθμονόμησης	2	2

Ένα άλλο σημαντικό σημείο στο οποίο η μέθοδος EN 16715 διαχωρίζεται από την EN 16144, έχει να κάνει με τον τρόπο εξαγωγής του αποτελέσματος. Η συσκευή CID 615 χρησιμοποιεί τόσο την καθυστέρηση ανάφλεξης (ID) όσο και την καθυστέρηση καύσης (CD) για να δώσει το DCN μέσω της Εξίσωσης 2, ενώ η συσκευή FIT χρησιμοποιεί μόνο το ID (Εξίσωση 1).

$$DCN = 13.028 - \frac{5.3378}{ID} + \frac{300.18}{CD} - \frac{1267.90}{CD^2} + \frac{3415.32}{CD^3} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

Η καμπύλη της μεταβολής της πίεσης κατά τη διάρκεια ενός κύκλου καύσης, παρουσιάζεται στην Εικόνα 22, μαζί με το ηλεκτρονικό σήμα (παλμική απόκριση) ενεργοποίησης του εγχυτήρα, και τα μετρούμενα μεγέθη ID και CD.



Εικόνα 22: Μεταβολή της πίεσης και σήμα ελέγχου ενεργοποίησης του εγχυτήρα της συσκευής CID 615 [79].

6. Η πειραματική διάταξη του κινητήρα

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων καθώς επίσης και των μιγμάτων τους, είναι απαραίτητη προκειμένου να είναι δυνατόν να σχεδιαστούν ολοκληρωμένες προτάσεις που να καθιστούν εφικτή την ενσωμάτωση των εναλλακτικών καυσίμων στους κινητήρες του σήμερα και του αύριο.

Παρόλα αυτά, η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, δεν παρέχει πραγματικές πληροφορίες σχετικά με τους εκπεμπόμενους ρύπους, την κατανάλωση καυσίμου ή την ομαλότητα λειτουργίας ενός κινητήρα ντίζελ. Έτσι λοιπόν, πραγματοποιήθηκε και η απαραίτητη αξιολόγηση των καυσίμων που μελετήθηκαν (συμβατικών και εναλλακτικών), στην πειραματική διάταξη του ντιζελοκινητήρα, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.

Στο πλαίσιο της πειραματικής αξιολόγησης στον ντιζελοκινητήρα, ελέγχθηκε η ομαλή λειτουργία του κινητήρα, ενώ παράλληλα μετρήθηκαν οι εκπομπές ρύπων και η κατανάλωσή του κατά τη λειτουργία με συμβατικά καύσιμα ή επιλεγμένα μίγματα με συμβατικά και εναλλακτικά καύσιμα.

6.1. Εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός συνίσταται στον ίδιο τον ντιζελοκινητήρα και τις περιφερειακές διατάξεις για τον έλεγχο λειτουργίας, την επιβολή των φορτίων, τη μέτρηση της κατανάλωσης καυσίμου και τη μέτρηση των αέριων εκπομπών και εκπομπών σωματιδίων.

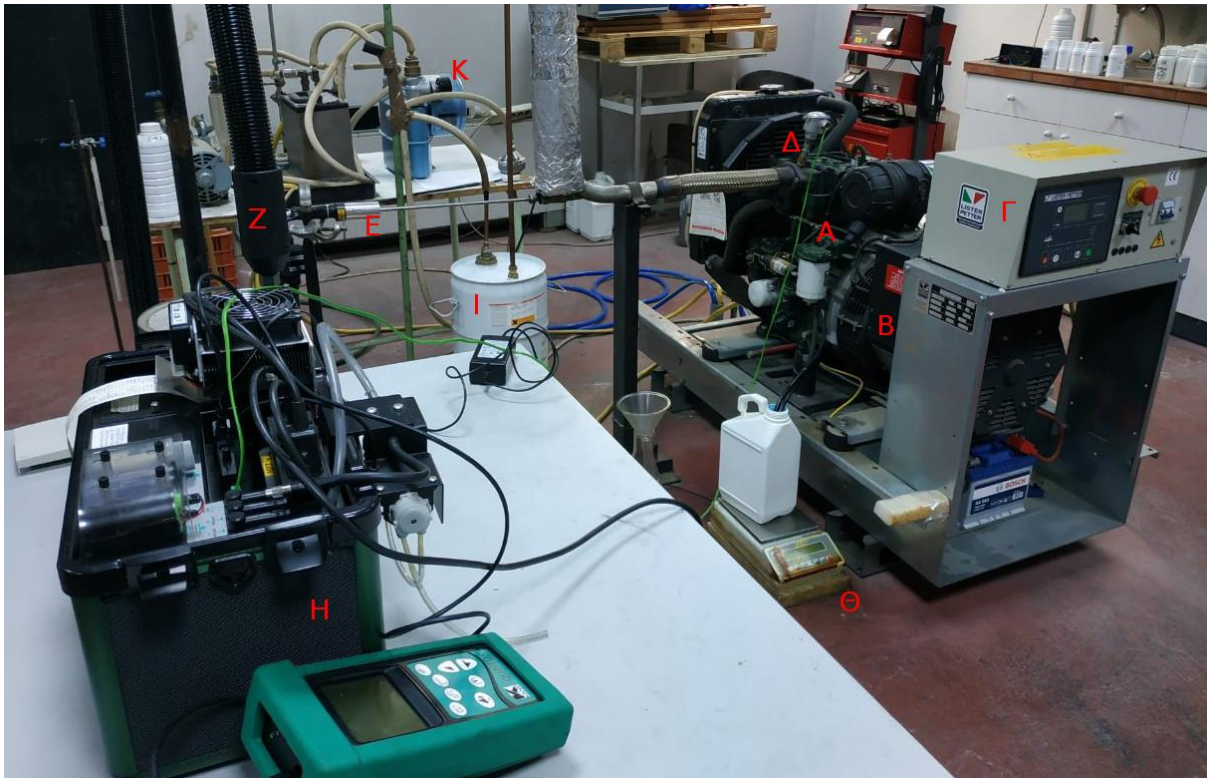
6.1.1. Κινητήρας ντίζελ

Η διάταξη του κινητήρα αποτελεί μια ολοκληρωμένη υλοποίηση ζεύγους γεννήτριας ρεύματος και ντιζελοκινητήρα (diesel generator) και κατασκευάστηκε από την εταιρία Lister-Petter. Αποτελείται από ένα ντιζελοκινητήρα συζευγμένο με μονοφασική γεννήτρια ρεύματος και τον απαραίτητο ηλεκτρονικό εξοπλισμό ελέγχου για τη ρύθμιση του φορτίου (ρύθμιση της παροχής καυσίμου) ώστε οι στροφές του κινητήρα (και της γεννήτριας) να μένουν σταθερές στις 1500 rpm (έτσι εξασφαλίζεται και η απαιτούμενη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος) καθώς η ροπή του κινητήρα μεταβάλλεται ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που επιβάλλεται στη γεννήτρια.

Ο ντιζελοκινητήρας είναι τετράχρονος, άμεσης έγχυσης, ατμοσφαιρικής αναπνοής, υδρόψυκτος με δυο κυλίνδρους σε σειρά. Ο Πίνακας 6 περιλαμβάνει τεχνικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροπαραγωγού ζεύγους, ενώ στην Εικόνα 23 φαίνονται τα βασικά εξαρτήματα της διάταξης.

Πίνακας 6: Τεχνικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροπαραγωγού ζεύγους.

Παράμετροι	Τιμή
Ψεκασμός	Άμεσος
Αριθμός κυλίνδρων	2, σε σειρά
Αναπνοή	Φυσική
Διάμετρος κυλίνδρου	86.0 mm
Διαδρομή εμβόλου	80.0 mm
Συνολικός κυβισμός	0.93 lt
Σχέση συμπίεσης	18.5:1
Ταχύτητα περιστροφής	1500 rpm
Ψύξη	Υδρόψυξη με ψυγείο νερού και βεντιλατέρ
Προδιαγραφές εκπομπών	EU Stage 3A
Τύπος γεννήτριας	Brushless (χωρίς ψήκτρες)
Συχνότητα εναλλασσόμενου ρεύματος	50 Hz
Μέγιστη ηλεκτρική ισχύς γεννήτριας	5.6 kW



Εικόνα 23: Η πειραματική διάταξη του κινητήρα. Διακρίνονται ο κινητήρας (Α), η γεννήτρια (Β), το σύστημα ηλεκτρονικού ελέγχου του κινητήρα (Γ), το θερμοστοιχείο της πολλαπλής εξαγωγής (Δ), ο θερμαινόμενος καθετήρας δειγματοληψίας (Ε), η θερμαινόμενη γραμμή (Ζ), ο αναλυτής καυσαερίων (Η), ο ζυγός μέτρησης κατανάλωσης καυσίμου (Θ), το δοχείο πλήρωσης καυσαερίων (Ι), ο μετρητής όγκου της διάταξης μέτρησης εκπομπών σωματιδίων (Κ).

6.1.2. Ρυθμιστής φορτίου

Η ρύθμιση του φορτίου, όπως αναφέρθηκε, πραγματοποιείται μέσω του ηλεκτρικού φορτίου που επιβάλλεται στη γεννήτρια του ηλεκτροπαραγωγού ζεύγους. Οι στροφές

κινητήρα και γεννήτριας παραμένουν σταθερές μέσω του ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου κλειστού βρόχου (έτσι εξασφαλίζεται και η σταθερότητα της συχνότητας της εναλλασσόμενης τάσης), οπότε η ρύθμιση του φορτίου επιφέρει μεταβολές στην απαιτούμενη ροπή από τον κινητήρα. Καθώς μεγαλύτερη ηλεκτρική ισχύς ζητείται από τη γεννήτρια, η απαιτούμενη ροπή στρέψης του ρότορά της αυξάνεται, οπότε μεγαλύτερη παροχή καυσίμου απαιτείται από τον κινητήρα προκειμένου αυτός να διατηρήσει την ταχύτητά του των 1500 rpm.

Η ρύθμιση του φορτίου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με τον ρυθμιστή φορτίου (load bank) K490 της εταιρίας Avtron (Εικόνα 24). Πρόκειται για ρυθμιστή ωμικού φορτίου μονοφασικού εναλλασσόμενου ρεύματος (AC resistive load bank) με ικανότητα μέγιστης φόρτισης 10 kw σε βήματα των 0.25 kw.



Εικόνα 24: Ο ρυθμιστής ωμικού φορτίου εναλλασσόμενου ρεύματος για την επιβολή φορτίου στη γεννήτρια και κατά συνέπεια, στον κινητήρα.

6.1.3. Ζυγός μέτρησης κατανάλωσης καυσίμου

Η μέτρηση της κατανάλωσης καυσίμου του ντιζελοκινητήρα πραγματοποιήθηκε με βάση τη μάζα του καυσίμου και όχι τον όγκο. Με αυτό τον τρόπο μπορούν ακριβέστερα να εντοπιστούν πιθανές διαφορές στην απόδοση του κινητήρα με το εκάστοτε καύσιμο, λαμβάνοντας υπόψη και τη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου (η οποία παρέχεται σε μονάδες ενέργειας ανά μάζα καυσίμου), χωρίς να εισάγεται επιπλέον σφάλμα για τη μετατροπή της ογκομετρικής παροχής καυσίμου σε μαζική, και παρακάμπτοντας τις μεταβολές πυκνότητας των διαφόρων καυσίμων λόγω των θερμοκρασιακών μεταβολών που επιβάλλουν οι εποχές και οι καιρικές συνθήκες.

Η μέτρηση της κατανάλωσης καυσίμου έγινε χρησιμοποιώντας έναν ψηφιακό ζυγό διακριτικής ικανότητας 100 γραμμαρίων, πάνω στον οποίο τοποθετούνταν το δοχείο καυσίμου από το οποίο τροφοδοτούνταν ο κινητήρας.



Εικόνα 25: Ο ζυγός μέτρησης κατανάλωσης καυσίμου με την αυτοσχέδια βάση στήριξης των αγωγών προσαγωγής και επιστροφής του καυσίμου.

Η Εικόνα 25 παρουσιάζει τη διάταξη του ζυγού για τη μέτρηση της κατανάλωσης καυσίμου. Όπως φαίνεται, έχει κατασκευαστεί και μια αυτοσχέδια βάση στήριξης πάνω στην οποία στηρίζονται οι αγωγοί προσαγωγής και επιστροφής του καυσίμου προκειμένου αυτοί να μην εφάπτονται στο δοχείο επηρεάζοντας τις μετρήσεις.

6.1.4. Αναλυτής καυσαερίων

Ο αναλυτής καυσαερίων που χρησιμοποιήθηκε κατασκευάστηκε από την εταιρία Kane International Limited (Εικόνα 26). Η προσαγωγή των καυσαερίων στον αναλυτή πραγματοποιήθηκε μέσω θερμαινόμενου καθετήρα δειγματοληψίας και θερμαινόμενης γραμμής ώστε τα καυσαέρια να τηρούνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 100 °C και έτσι να αποφευχθεί η υγροποίηση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση. Η αποφυγή της υγροποίησης είναι μεγάλης σημασίας μέρος συστατικών των καυσαερίων (όπως τα οξείδια του αζώτου) διαλύονται στο νερό και δεν ανιχνεύονται από τον αναλυτή προκαλώντας έτσι σημαντικό σφάλμα στις μετρήσεις.

Οι υδρατμοί απομακρύνονται απότομα μέσω ξηραντήρα ο οποίος βρίσκεται στην είσοδο του αναλυτή και τροφοδοτείται με καυσαέριο από τη θερμαινόμενη γραμμή. Στη συνέχεια

το καυσαέριο περνάει από 2 νεροπαγίδες και 3 φίλτρα σωματιδίων (με ολοένα και μειούμενο πορώδες) ώστε να εξασφαλιστεί η καθαρότητα των αισθητηρίων του αναλυτή. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται η διακριτική ικανότητα, το εύρος μέτρησης και το σφάλμα μέτρησης του αναλυτή.



Εικόνα 26: Ο αναλυτής καυσαερίων Kane Quintox 9106.

Πίνακας 7: Προδιαγραφές μέτρησης του αναλυτή καυσαερίων.

Μετρούμενο μέγεθος	Διακριτική ικανότητα	Εύρος μέτρησης	Ακρίβεια μέτρησης	Μέθοδος μέτρησης
Θερμοκρασία καυσαερίων	0.1 °C	0 – 1100 °C	1.0 °C ± 0.3%	Θερμοστοιχείο τύπου K
CO	1 ppm	0 – 2000 ppm	± 5 ppm για <100 ppm ± 5% για >100 ppm και <2000 ppm ± 10% για >2000 ppm	Αισθητήρας υπέρυθρης ακτινοβολίας
CO ₂	0.1%	0 – 10%	± 5%	Αισθητήρας υπέρυθρης ακτινοβολίας
HC	1 ppm	0 – 5000 ppm	± 5%	Αισθητήρας υπέρυθρης ακτινοβολίας
NO	1 ppm	0 – 1000 ppm	± 5 ppm για <100 ppm ± 5% για >100 ppm και <1000 ppm ± 10% για >1000 ppm	Ηλεκτροχημικός αισθητήρας
NO ₂	1 ppm	0 – 100 ppm	± 5 ppm για <100 ppm ± 10% για >100 ppm	Ηλεκτροχημικός αισθητήρας

6.1.5. Διάταξη μέτρησης εκπομπών σωματιδίων

Οι εκπομπές σωματιδίων αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των ντιζελοκινητήρων και συνεχώς επίκαιρο αντικείμενο μελέτης των ερευνητών που ασχολούνται με τα καύσιμα, τον σχεδιασμό κινητήρων και τον σχεδιασμό συστημάτων μετεπεξεργασίας καυσαερίων. Κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στη μείωση των εκπομπών σωματιδίων μέσω χρήσης εναλλακτικών καυσίμων σε μίγματα με συμβατικό ντίζελ.

Η υλοποίηση της πειραματικής διάταξης για τη μέτρηση των εκπομπών σωματιδίων από ντιζελοκινητήρες, έχει πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών στο πλαίσιο παλαιότερων ερευνητικών δραστηριοτήτων. Πρόκειται για μια μέθοδο βασισμένη στη μέτρηση της μάζας των σωματιδίων που μπορούν να κατακρατηθούν από φίλτρο. Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε μια προσπάθεια τροποποίησης της πειραματικής διάταξης με σκοπό τη βελτίωση της σταθερότητας των μετρήσεων και την ανίχνευση μικρών διαφορών στις εκπομπές σωματιδίων από τη χρήση καυσίμων με παραπλήσια σύσταση.

Τα βασικά στοιχεία της διάταξης είναι ο καθετήρας δειγματοληψίας, οι αγωγοί αναρρόφησης καυσαερίου, ο υποδοχέας του φίλτρου, ο μετρητής όγκου των διερχόμενων καυσαερίων, οι απαραίτητες νεροπαγίδες και φίλτρα για την προστασία του μετρητή όγκου, και τέλος η αντλία κενού που αναλαμβάνει την αναρρόφηση καυσαερίων. Σημαντικό ρόλο στη διαδικασία μέτρησης παίζουν και ο φούρνος ξήρανσης των φίλτρων σωματιδίων και ο αναλυτικός ζυγός υψηλής ακρίβειας για τη μέτρηση του μικτού βάρους και του απόβαρου των φίλτρων, από τα οποία προκύπτει η μάζα των σωματιδίων για την κάθε μέτρηση.

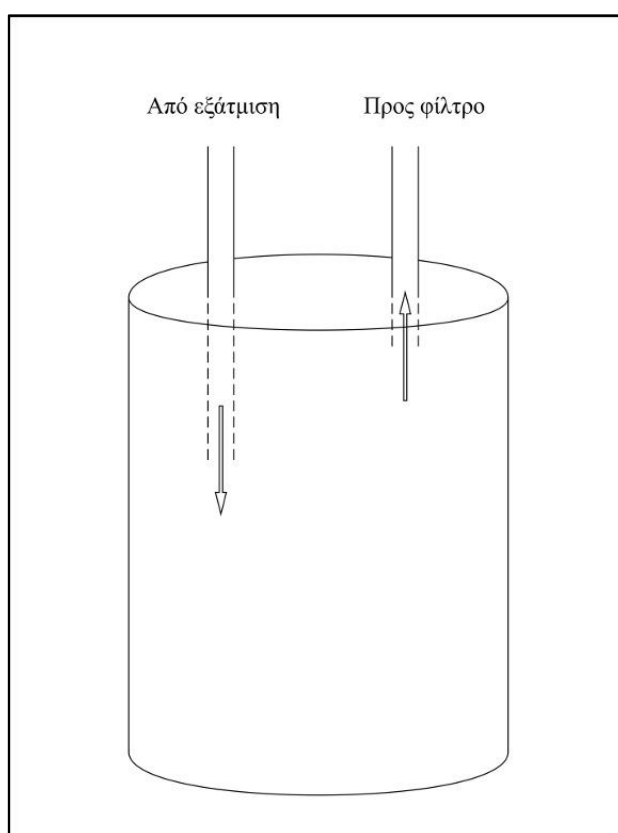
Τα βασικά σημεία της αρχικής διάταξης που έπρεπε να βελτιωθούν, συνοψίζονται ως εξής:

- Ο υποδοχέας του φίλτρου βρισκόταν τοποθετημένος πάνω στον ίδιο τον καθετήρα δειγματοληψίας, με αποτέλεσμα το φίλτρο (μικροϊνών γυαλιού, κατασκευασμένο από την εταιρία Whatman) να βρίσκεται εκτεθειμένο σε ροή καυσαερίων πολύ υψηλής θερμοκρασίας (στο πλήρες φορτίο η θερμοκρασία καυσαερίων αγγίζει τους 400 °C), που έφτανε στα λειτουργικά του όρια (περίπου 500 °C).
- Αστάθεια των μετρήσεων προκαλούσε η τυχαία αποκόλληση κομματιών αιθάλης από τα εσωτερικά τοιχώματα της εξάτμισης (τα οποία έχουν αρκετά μεγάλη μάζα σε σχέση με αυτήν των σωματιδίων που φυσιολογικά κατακρατούνται από το φίλτρο κατά την έκβαση του πειράματος). Η αποκόλληση των σωματιδίων έχει να κάνει και με τον αριθμό των κυλίνδρων, καθώς στους δικύλινδρους κινητήρες οι παλμοί των καυσαερίων είναι πολύ πιο έντονοι από ότι π.χ. σε τετρακύλινδρους κινητήρες.
- Τα πολύ μικρής διαμέτρου σωματίδια δεν μπορούσαν εύκολα να κατακρατηθούν από το φίλτρο εάν δεν περάσουν πρώτα από τα στάδια της πυρήνωσης (nucleation) και της συσσώρευσης (accumulation) τα οποία πραγματοποιούνται συνήθως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων τελικά τοποθετήθηκε μεταξύ της εξάτμισης και του υποδοχέα του φίλτρου ένα ενδιάμεσο δοχείο πλήρωσης καυσαερίων (buffer). Στο δοχείο η εισαγωγή των καυσαερίων πραγματοποιείται σε διαφορετικό ύψος από την αναρρόφηση που οδηγεί τα καυσαέρια στον υποδοχέα του φίλτρου (Εικόνα 27).

Συνοπτικά, η χρήση του buffer βοήθησε στη βελτίωση της πειραματικής διάταξης στα εξής σημεία:

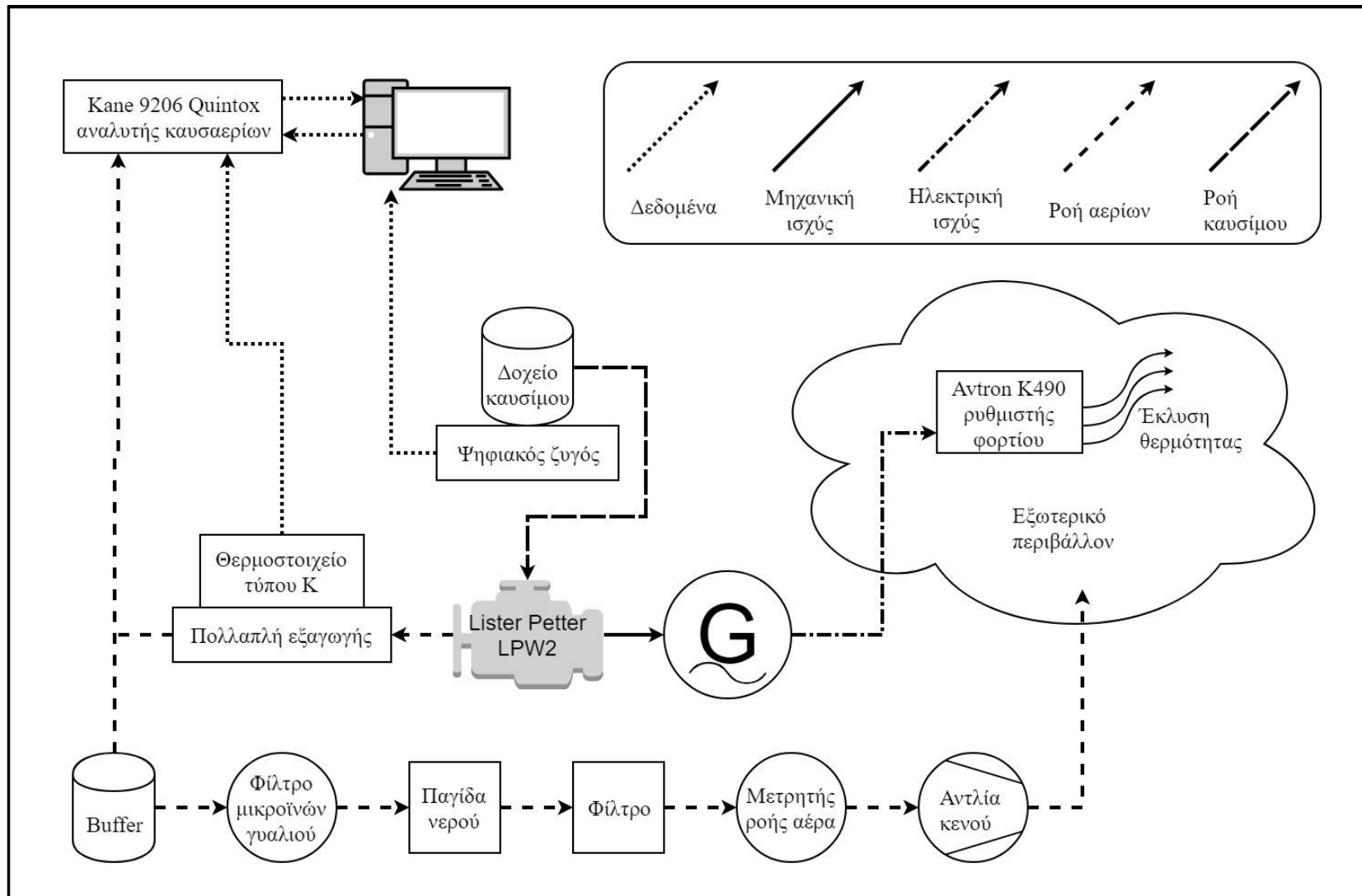
- Η θερμοκρασία των καυσαερίων που «βλέπει» το φίλτρο μειώνεται, σε επίπεδα κάτω των 100 °C.
- Η ένταση των παλμών της εξαγωγής του δικύλινδρου κινητήρα μειώνεται αισθητά, δημιουργώντας μια πιο ομαλή ροή των καυσαερίων στο σημείο του φίλτρου.
- Λόγω του διαφορετικού ύψους αναρρόφησης καυσαερίων μέσα στο buffer (Εικόνα 27), τα μεγάλα κομμάτια αιθάλης που αποκολλώνται από το εσωτερικό της εξάτμισης πέφτουν προς τα κάτω και δεν καταλήγουν στο φίλτρο.
- Ενισχύονται τα στάδια της πυρήνωσης και συσσώρευσης προσομοιάζοντας τις διεργασίες στις οποίες υπόκεινται τα σωματίδια με την έκλυσή τους στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 27: Το δοχείο buffer που σχεδιάστηκε για την πειραματική διάταξη μέτρησης εκπομπών σωματιδίων.

Όπως είναι φανερό, ο όγκος του buffer και το ύψος στο οποίο γίνεται η εισαγωγή και η αναρρόφηση των καυσαερίων παίζουν σημαντικότερο ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα των μετρήσεων και για αυτό τον λόγο πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με ένα τυπικό ULSD προκειμένου η καινούρια διάταξη να ρυθμιστεί κατάλληλα ώστε να βελτιωθεί όσο γίνεται η ποιότητα των αποτελεσμάτων.

Η διάταξη μέτρησης των αέριων εκπομπών και των εκπομπών σωματιδίων που βρίσκεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 28.



Εικόνα 28: Η πειραματική διάταξη μέτρησης αέριων εκπομπών και εκπομπών σωματιδίων του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών.

6.2. Διαδικασία

Η μέτρηση των αέριων εκπομπών και των εκπομπών σωματιδίων κινητήρων είναι μια διαδικασία επίπονη και χρονοβόρα, ενώ εμπεριέχει αρκετές προκλήσεις σε σχέση π.χ. με τις μετρήσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων καυσίμων. Αυτό συμβαίνει επειδή στην περίπτωση των μετρήσεων φυσικοχημικών ιδιοτήτων έχουν αναπτυχθεί πρότυπες μέθοδοι με τις οποίες διασφαλίζεται η σταθερότητα των αποτελεσμάτων, ενώ τα σχετικά μεγέθη της επαναληψιμότητας (repeatability) και αναπαραγωγιμότητας (reproducibility) των πειραμάτων είναι γνωστά μέσω εξισώσεων που έχουν αναπτυχθεί με την εκάστοτε πρότυπη μέθοδο. Η εφαρμογή πρότυπων μεθόδων κατά την πειραματική διαδικασία εξασφαλίζει αποτελέσματα συγκρίσιμα ανεξαρτήτως του ερευνητικού προσωπικού, της εποχής του χρόνου ή της περιοχής του κόσμου όπου λαμβάνει χώρα μια μέτρηση. Αντίθετα, στην περίπτωση της μέτρησης αέριων εκπομπών και εκπομπών σωματιδίων κινητήρων, το πειραματικό αποτέλεσμα και η ακεραιότητά του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον σχεδιασμό, τη διαδικασία με την οποία πραγματοποιείται το πείραμα και την ποιότητα εκτέλεσης του πειράματος από το ερευνητικό προσωπικό.

Βασικές παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν το αποτέλεσμα είναι:

- Οι περιβάλλουσες συνθήκες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία και πίεση περιβάλλοντος).
- Η ακριβής διαδικασία με την οποία εκτελείται κάθε εργασία (επίτευξη σταθερών συνθηκών, ολοκληρωμένη απόπλυση του προηγούμενου καυσίμου πριν τη δοκιμή με το επόμενο καύσιμο, σωστή συντήρηση του κινητήρα και του αναλυτή καυσαερίων, διάρκεια δειγματοληψίας εκπομπών σωματιδίων, σωστή ξήρανση και ζύγιση των φίλτρων κλπ).

Όπως γίνεται φανερό, στο πλαίσιο μιας εκτεταμένης χρονικά ερευνητικής δραστηριότητας, κάποιες παράμετροι μπορούν να μένουν σταθερές ενώ άλλες όχι (για παράδειγμα, οι καιρικές συνθήκες δεν μπορούν να μένουν σταθερές σε όλη τη διάρκεια του έτους). Για τον λόγο αυτόν, η παρούσα έρευνα διεξήχθη σε διακριτά στάδια, έτσι ώστε κάθε βήμα να ανήκει σε ένα ενιαίο ερευνητικό σχέδιο, κρατώντας όμως ταυτόχρονα αυτόνομο χαρακτήρα ώστε να μπορεί να μελετηθεί και ξεχωριστά από το σύνολο σαν μονάδα.

Έτσι, οι πειραματικές μετρήσεις στον κινητήρα που περιλαμβάνονται στο εκάστοτε θεματικό στάδιο της έρευνας πραγματοποιήθηκαν σε σύντομο χρονικό διάστημα έτσι ώστε οι περιβαλλοντικές συνθήκες να κρατούνται όσο το δυνατόν πιο σταθερές κατά την έκβαση του πειράματος, ενώ όπως είναι αναμενόμενο, τα αποτελέσματα μεταξύ των θεματικών σταδίων δεν μπορεί να είναι ποσοτικά συγκρίσιμα μεταξύ τους γιατί οι πειραματικές ενότητες έχουν περατωθεί σε ένα εύρος 5 ετών.

6.2.1. Λειτουργικές συνθήκες ντιζελοκινητήρα

Τα πειράματα διεξήχθησαν με τον ντιζελοκινητήρα να λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες (steady state). Οι στροφές του κινητήρα παραμένουν σταθερές (1500 rpm) ενώ τα φορτία (επιβαλλόμενα από το load bank) μεταβάλλονται ώστε να καλύπτεται όλο το εύρος ισχύος της διάταξης.

Μεγάλης σημασίας είναι η επίτευξη ισορροπίας του συστήματος (θα πρέπει το σύστημα πράγματι να λειτουργεί σε σταθερές συνθήκες). Έτσι, μετά την εκκίνηση και τη βασική προθέρμανση του κινητήρα, επιβάλλεται από το load bank το απαιτούμενο φορτίο και παρακολουθείται η θερμοκρασιακή στάθμη των καυσαερίων μέσω του θερμοστοιχείου τύπου K που είναι εγκατεστημένο στην πολλαπλή εξαγωγής (Εικόνα 28). Με την επιβολή του φορτίου, η μάζα του κινητήρα τείνει να ισορροπήσει προς μία διαφορετική (στην προκειμένη περίπτωση υψηλότερη) θερμοκρασιακή στάθμη η οποία επιδρά στη λειτουργία του (επιφέρει αλλαγές στη θερμοκρασία καυσίμου, στο ιξώδες του λιπαντικού, στις θερμοκρασίες εντός του θαλάμου καύσης κλπ). Οι αλλαγές αυτές αποτυπώνονται τελικά στη θερμοκρασία των καυσαερίων και η επίτευξη σταθερής λειτουργίας του κινητήρα αναγνωρίζεται ως η κατάσταση στην οποία τα καυσαέρια έχουν φτάσει σε μια σταθερή θερμοκρασία.

Βασικό αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας είναι η συγκριτική αξιολόγηση καυσίμων με διαφορετική σύσταση (διαφορετικό καύσιμο βάσης, διαφορετικό περιεχόμενο εναλλακτικών καυσίμων). Καθώς η αξιολόγηση μιας σειράς καυσίμων που ανήκουν στην ίδια θεματική ενότητα είναι μια διαδικασία που απαιτεί πολλές μέρες για την περάτωσή της, κάνει την εμφάνισή του το πρόβλημα της διακύμανσης των συνθηκών περιβάλλοντος από μέρα σε μέρα.

Σε γενικές γραμμές η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η πίεση που επικρατούν στον χώρο του εργαστηρίου παρακολουθούνται ώστε σε περίπτωση σημαντικής απόκλισης το πείραμα να ακυρώνεται για την εκάστοτε μέρα. Παρόλα αυτά, οι συνθήκες περιβάλλοντος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό και από το ίδιο φορτίο του κινητήρα (για παράδειγμα τα ποσά θερμότητας που εκλύονται στον χώρο όταν ο κινητήρας δουλεύει σε πλήρες φορτίο είναι πολύ μεγαλύτερα από όταν ο κινητήρας δουλεύει σε χαμηλό φορτίο). Το γεγονός αυτό οδηγεί σε σημαντική μεταβολή των συνθηκών όταν αξιολογείται ένα καύσιμο σε διαφορετικά φορτία μέσα στην ίδια μέρα.

Για να αντιμετωπιστεί το παραπάνω πρόβλημα, αποφασίστηκε μέσα στη διάρκεια της μέρας να μένει σταθερό το φορτίο του κινητήρα και να αλλάζει το καύσιμο. Αυτή η διαδικασία απαιτεί πολύ μεγαλύτερες ποσότητες των εξεταζόμενων καυσίμων για να εξασφαλιστεί η πλήρης απόπλυση του συστήματος προσαγωγής καυσίμου πριν την εισαγωγή του επόμενου καυσίμου. Σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι η συγκριτική αξιολόγηση των καυσίμων που είναι το βασικό αντικείμενο έρευνας πραγματοποιείται σε σταθερότερες συνθήκες, ενώ οι αποκλίσεις των αποτελεσμάτων που προκύπτουν λόγω διαφορετικών συνθηκών περιβάλλοντος από μέρα σε μέρα είναι πολύ μικρές σε σχέση με τις μετρούμενες τιμές που προκύπτουν λόγω του διαφορετικού φορτίου του κινητήρα. Υπενθυμίζεται ότι σε κάθε περίπτωση, η σταθερή λειτουργία του κινητήρα παρακολουθείται μέσω της τιμής της θερμοκρασίας των καυσαερίων.

6.2.2. Μέτρηση κατανάλωσης καυσίμου

Η μέτρηση κατανάλωσης καυσίμου πραγματοποιήθηκε με βάση τη μάζα του καταναλισκόμενου καυσίμου στη μονάδα του χρόνου. Αφού ο κινητήρας λειτουργώντας με το συγκεκριμένο προς εξέταση καύσιμο φτάσει σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας, καταγράφεται η ένδειξη του ζυγού (Εικόνα 25) και ξεκινάει η χρονομέτρηση του

πειράματος. Η χρονομέτρηση σταματάει όταν καταναλωθούν περίπου 2 kg μάζας καυσίμου, ώστε το σφάλμα της κατανάλωσης (g/min) που οφείλεται στον ζυγό να παραμένει κατά το δυνατόν σταθερό από μέτρηση σε μέτρηση.

6.2.3. Μέτρηση καυσαερίων με τον αναλυτή Kane Quintox

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας μετρήθηκαν και αξιολογήθηκαν αέριοι ρύποι καθώς επίσης και διοξείδιο του άνθρακα (που ανήκει στην κατηγορία των αερίων του θερμοκηπίου), κατά τη λειτουργία του ντιζελοκινητήρα με συμβατικά καύσιμα και επιλεγμένα μίγματα συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων.

Αφού ο κινητήρας φτάσει σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας με το εκάστοτε καύσιμο, τοποθετείται παράλληλα προς τη ροή των καυσαερίων ο θερμαινόμενος καθετήρας δειγματοληψίας του αναλυτή Quintox σε βάθος ώστε η δειγματοληψία να πραγματοποιείται στο σημείο της πολλαπλής εξαγωγής (Εικόνα 23).

Τα καυσαέρια οδηγούνται από τον θερμαινόμενο καθετήρα στη θερμαινόμενη γραμμή και από εκεί στον ξηραντήρα του αναλυτή (Εικόνα 26) στον οποίο κατακρατείται η μεγαλύτερη ποσότητα νερού που υπάρχει στα προϊόντα της καύσης. Μετά τον ξηραντήρα τα καυσαέρια περνούν διαμέσου παγίδας νερού και 2 φίλτρων σωματιδίων με σκοπό να αφαιρεθούν ίχνη νερού καθώς και ο κύριος όγκος των σωματιδίων που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα στον αναλυτή αν συσσωρευτούν στο εσωτερικό του.

Στην οθόνη του χειριστηρίου του αναλυτή εμφανίζονται οι μετρούμενες ενδείξεις, όμως ο αναλυτής χρειάζεται κάποιο χρόνο ώστε τα αισθητήριά του να σταθεροποιηθούν και οι μετρούμενες τιμές να φτάσουν σε μια σταθερή τιμή, χωρίς να έχουν αύξουσα ή φθίνουσα τάση. Για τον λόγο αυτόν, οι τιμές παρακολουθούνται για κάποια λεπτά προκειμένου να διαπιστωθεί η ισορροπία του αναλυτή. Στη συνέχεια, ενεργοποιείται από το λογισμικό του αναλυτή μέσω ασύρματης σύνδεσης Bluetooth η καταγραφή 10 συνεχόμενων μετρήσεων που πραγματοποιούνται σε διάστημα περίπου 2 λεπτών.

Οι μετρήσεις αυτές αποθηκεύονται σε ένα υπολογιστικό φύλλο (excel) όπου καταγράφεται κάθε μετρούμενη παράμετρος του αναλυτή για κάθε μια από τις 10 συνεχόμενες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Τα τελικά αποτελέσματα για το εκάστοτε καύσιμο και φορτίο προκύπτουν από τον μέσο όρο των 10 μετρήσεων για κάθε ρύπο και για το διοξείδιο του άνθρακα.

Κατά τη διάρκεια της ημέρας πραγματοποιείται η παραπάνω διαδικασία για ένα συγκεκριμένο φορτίο και όλα τα προς εξέταση καύσιμα (για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 6.2.1.) ενώ ακολουθεί και δεύτερη μέρα επαναλήψεων των μετρήσεων του ίδιου φορτίου με όλα τα καύσιμα για λόγους επιβεβαίωσης των αποτελεσμάτων.

6.2.4. Μέτρηση εκπομπών σωματιδίων

Η μέτρηση των εκπομπών σωματιδίων αποτελεί την πιο χρονοβόρα και επίπονη διαδικασία κατά την αξιολόγηση των καυσίμων στον ντιζελοκινητήρα. Αυτό συμβαίνει λόγω της φύσης των εκπομπών σωματιδίων που συσσωρεύονται πάνω στις επιφάνειες και στις εσωτερικές κοιλότητες των διατάξεων μέτρησης απαιτώντας εξονυχιστικό καθάρισμα και εμποδίζοντας την αυτοματοποιημένη διαδικασία συνεχούς μέτρησης, σαν και αυτή που

μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση των αέριων ρύπων που περιγράφηκε προηγουμένως. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της διάταξης του εργαστηρίου που περιγράφηκε στην παράγραφο 6.1.5., εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον ίδιο τον ερευνητή που πραγματοποιεί το πείραμα και τη λεπτομέρεια με την οποία τηρείται η διαδικασία μέτρησης, για τον περιορισμό του σφάλματος.

Όπως σε κάθε περίπτωση, αρχικά πρέπει να διασφαλιστεί η σταθερή λειτουργία του κινητήρα, όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Ένα καινούριο φίλτρο σωματιδίων τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης ώστε να απαλλαγεί από την υγρασία που πιθανόν είχε απορροφήσει από τον χώρο και στη συνέχεια αφού ζυγιστεί στον αναλυτικό ζυγό, τοποθετείται στον ειδικά σχεδιασμένο υποδοχέα φίλτρου. Η βαλβίδα προσαγωγής του καυσίμου προς τη διάταξη ανοίγει και τα καυσαέρια οδηγούνται διαμέσου του buffer προς το εξωτερικό περιβάλλον, με σκοπό την πλήρωση του δοχείου και την πλήρη απόπλυσή του από πιθανόν εναπομείναντα καυσαέρια προηγούμενης μέτρησης.

Αφού περάσει αρκετός χρόνος για να εξασφαλιστεί μια σταθερή κατάσταση της ροής καυσαερίων στο σύστημα, η είσοδος του υποδοχέα του φίλτρου ενώνεται με την έξοδο του buffer και την ίδια χρονική στιγμή ξεκινάει η ελεγχόμενη αναρρόφηση μέσω της αντλίας κενού και η χρονομέτρηση του πειράματος. Μετά από συγκεκριμένο χρόνο, κλείνει η παροχή καυσαερίων, σταματάει η αναρρόφηση της αντλίας και η χρονομέτρηση, ενώ το φίλτρο αφαιρείται από τον υποδοχέα και οδηγείται στον φούρνο για ξήρανση και στη συνέχεια στον αναλυτικό ζυγό για μέτρηση του μικτού βάρους. Ο μετρητής όγκου παρέχει την τιμή του συνολικού όγκου των καυσαερίων που πέρασαν κατά την έκβαση του πειράματος, οπότε η τιμή των εκπομπών σωματιδίων προκύπτει σε μονάδες mg/m^3 . Από τη χρονομέτρηση προκύπτει η παροχή καυσαερίων του πειράματος σε lt/min ώστε να επαληθεύεται η σωστή λειτουργία της διάταξης και να ανιχνεύονται τυχόν λάθη στην ανάγνωση των ενδείξεων του μετρητή όγκου.

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7. Μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καυσίμων ντιζελοκινητήρων αποτελεί μια προεργασία που μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την αλληλεπίδραση των ιδιοτήτων βοηθώντας έτσι στον σχεδιασμό μιγμάτων συμβατικών ντιζελ με εναλλακτικά καύσιμα που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα και απαιτώντας το δυνατόν λιγότερες τροποποιήσεις στον κινητήρα.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αρχικά τα αποτελέσματα της μελέτης των συσχετίσεων φυσικοχημικών ιδιοτήτων μιας ευρείας γκάμας καυσίμων που περιλαμβάνουν ντιζελ κίνησης (ULSD), ναυτιλιακά ντιζελ, κηροζίνες και παραφινικά καύσιμα καθώς και μίγματα των παραπάνω. Στη συνέχεια αναπτύσσεται μια εξίσωση προσδιορισμού του DCN (όπως αυτό προκύπτει από τη μέθοδο EN 16144 με χρήση του FIT) ναυτιλιακών ντιζελ με βάση κάποιες βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Τέλος, πραγματοποιείται μια σύγκριση μεταξύ των μεθόδων μέτρησης DCN που χρησιμοποιούν τις συσκευές FIT και CID 615.

7.1. Συσχετισμοί φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Αρχικό βήμα της παρούσας έρευνας ήταν η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων διαφόρων καυσίμων που γενικά ανήκουν στην κατηγορία των μεσαίων αποσταγμάτων του αργού πετρελαίου. Μελετήθηκαν καύσιμα που καλύπτουν μεγάλο εύρος στις ιδιότητες της πυκνότητας, ιξώδους, πτητικότητας και περιεκτικότητας σε αρωματικά. Μεταξύ των καυσίμων που μελετήθηκαν είναι και τα 2 παραφινικά καύσιμα που αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, το HUCO και το HVO.

Συνολικά μελετήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες 147 δειγμάτων. Από τη βάση δεδομένων αυτή εξήχθησαν 3 σύνολα, το πρώτο 80 δειγμάτων με περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη των 10 ppm, το δεύτερο 47 δειγμάτων ναυτιλιακών αποσταγμάτων και το τρίτο 48 δειγμάτων στα οποία μετρήθηκε και η επιφανειακή τάση. Στον Πίνακα παραρτήματος 1 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των 147 δειγμάτων, ενώ στον Πίνακα παραρτήματος 2 αναφέρονται συγκεντρωτικά οι αύξοντες αριθμοί των δειγμάτων που συμπεριλαμβάνονται στο καθένα από τα 3 προαναφερθέντα σύνολα.

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η εύρεση συσχετίσεων μεταξύ βασικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων καυσίμων ώστε να αποκτηθεί η απαραίτητη γνώση για τον σχεδιασμό μιγμάτων συμβατικών ντιζελ με εναλλακτικά καύσιμα που θα βρίσκονται όσο πιο κοντά γίνεται στο πρότυπο EN 590, συμβαδίζοντας με το πνεύμα της παρούσας διδακτορικής διατριβής για την πρόταση «πραγματικών» καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απροβλημάτιστα σε ντιζελοκινητήρες.

7.1.1. Συσχετισμοί πυκνότητας, ιξώδους, πτητικότητας και αρωματικότητας

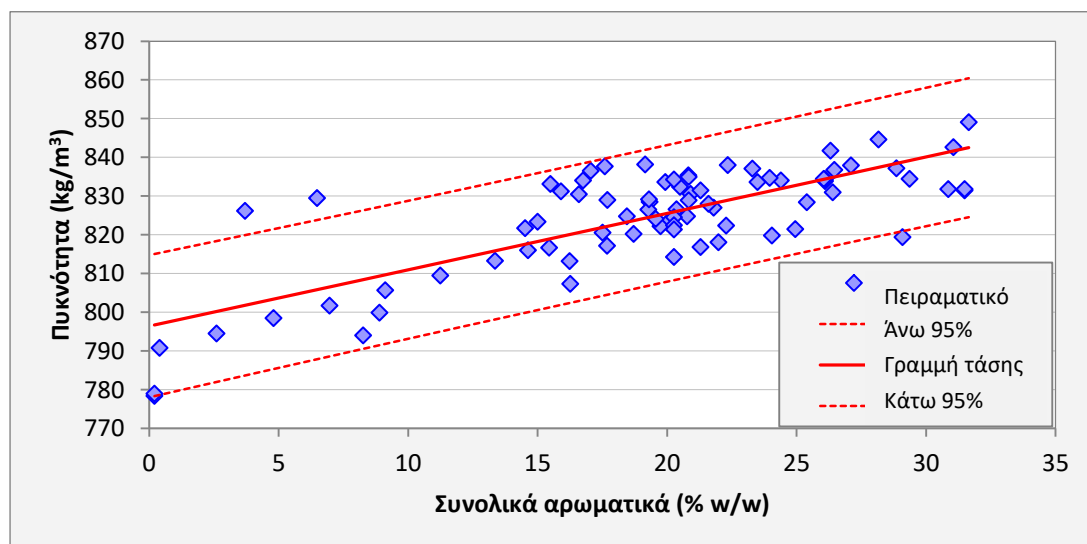
Οι ιδιότητες της πυκνότητας, ιξώδους, πτητικότητας και της περιεκτικότητας σε αρωματικά είναι ιδιότητες αλληλένδετες μεταξύ τους. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται από υψηλότερες πυκνότητες σε σχέση με τους παραφινικούς, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο [7]. Επίσης η καμπύλη απόσταξης δείχνει την

κατανομή της θερμοκρασίας βρασμών των διαφόρων συστατικών που περιέχονται μέσα στο ντίτζελ, με τα συστατικά που αποστάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες να χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες πυκνότητες. Από την άλλη, παραφινικοί υδρογονάνθρακες με μεγάλες αλυσίδες μπορούν να χαρακτηρίζονται από υψηλό ιξώδες αλλά χαμηλή πυκνότητα.

Παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον η εύρεση συσχετίσεων μεταξύ αυτών των βασικών ιδιοτήτων που έχουν να κάνουν με την ποιοτική σύσταση του εκάστοτε καυσίμου, γιατί μέσω αυτής της διαδικασίας γίνεται δυνατή η αποτελεσματικότερη αξιοποίηση των διαφόρων υλικών που βρίσκονται διαθέσιμα για την παρασκευή χρήσιμων μιγμάτων που να συμβαδίζουν με τις ανάγκες των ντιζελοκινητήρων που βρίσκονται σε χρήση σήμερα.

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα κάποιων συσχετίσεων ιδιοτήτων 80 καυσίμων και μιγμάτων τους τα οποία όλα έχουν σαν κοινό χαρακτηριστικό τη χαμηλή συγκέντρωση σε θείο (<10 mg/kg), δηλαδή μπορούν να θεωρηθούν ULSD.

Στην Εικόνα 29 παρουσιάζεται η συσχέτιση της πυκνότητας με τη συνολική περιεκτικότητα σε αρωματικά των 80 δειγμάτων χαμηλού θείου. Όπως φαίνεται, η πυκνότητα αυξάνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αρωματικά, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τον γενικό κανόνα ότι οι αρωματικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από υψηλότερες πυκνότητες. Παρόλα αυτά, ο βαθμός της συσχέτισης δεν είναι υψηλός. Αυτό συμβαίνει διότι είναι δυνατόν ευθείες αλυσίδες μεγάλου μήκους να βρίσκονται συζευγμένες με αρωματικούς δακτυλίους, καθιστώντας το μόριο αρωματικό, αλλά ταυτόχρονα μειώνοντας την επίδραση του δακτυλίου στην πυκνότητά του λόγω του ότι όπως προαναφέρθηκε, οι παραφίνες χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες πυκνότητες.



Εικόνα 29: Συσχέτιση πυκνότητας ως προς συνολικά αρωματικά για τα δείγματα ULSD.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η συσχέτιση του ιξώδους με την πτητικότητα. Καθώς το ντίτζελ αποτελείται από ένα μίγμα υδρογονανθράκων με πολύ μεγάλη ποικιλία, οι θερμοκρασίες ανάκτησης του 10%, 50% και 90% όπως μετριοούνται σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405 (ASTM D86) μπορούν να δώσουν μια αρχική εικόνα για τη σύστασή του, ανάλογα με την περιεκτικότητα ενώσεων που αποστάζουν σε μια περιοχή θερμοκρασιών. Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11, το ντίτζελ κίνησης αποτελείται από πολλές

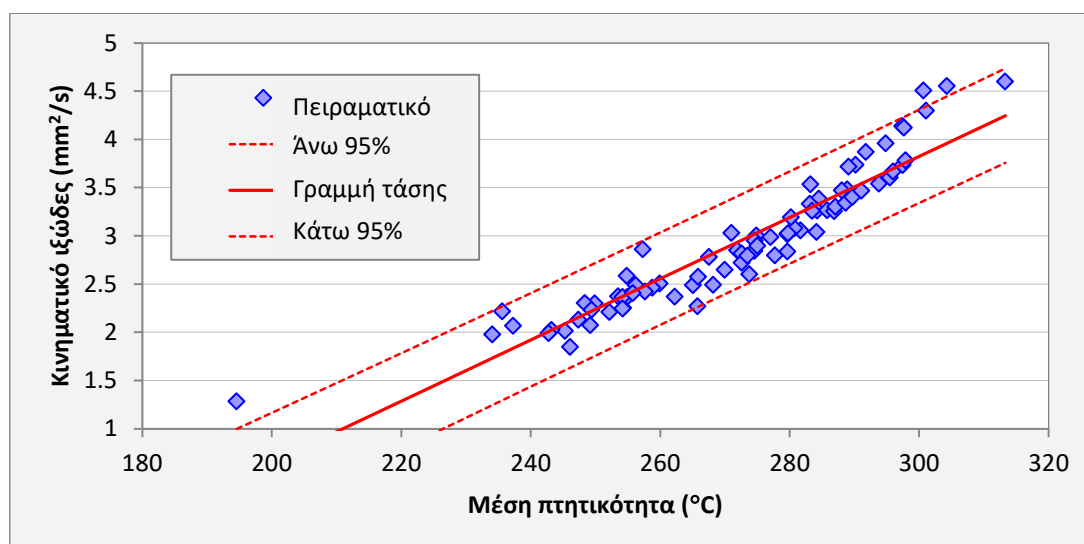
διαφορετικές ενώσεις οι οποίες αποσπάζουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, κάτι που αποτυπώνεται στο εύρος θερμοκρασιών της καμπύλης απόσταξης. Από την άλλη μεριά η επίπεδη καμπύλη του παραφινικού ντίζελ, δείχνει ότι το συγκεκριμένο καύσιμο αποτελείται από πολύ λιγότερες διαφορετικές ενώσεις, ενώ χαρακτηρίζεται από μεγάλη περιεκτικότητα σε κάποια ένωση που αποσπάζει στην περιοχή των 300 °C, όπως το δεκαεπτάνιο (με σημείο βρασμού στους 302 °C).

Για να μελετηθεί μια απλή συσχέτιση μεταξύ του ιξώδους και της πτητικότητας ενός καυσίμου, δημιουργήθηκε ένα μέγεθος που αποτυπώνει τη «μέση πτητικότητα» ενός καυσίμου χρησιμοποιώντας τις θερμοκρασίες T10, T50 και T90. Αυτές οι τρεις θερμοκρασίες ανάκτησης είναι συνήθως διαθέσιμες στο δελτίο αναλύσεων ενός καυσίμου όπου μπορεί να μην αναγράφονται όλα τα σημεία της καμπύλης απόσταξης και επιπλέον χρησιμοποιούνται ευρέως σαν βασικές μεταβλητές της εξίσωσης του δείκτη κετανίου σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D4737 [77].

Σαν μέση πτητικότητα, ορίστηκε η μεταβλητή T_m όπως προκύπτει από την Εξίσωση 3.

$$T_m = 0.1 \cdot T_{10} + 0.8 \cdot T_{50} + 0.1 \cdot T_{90} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

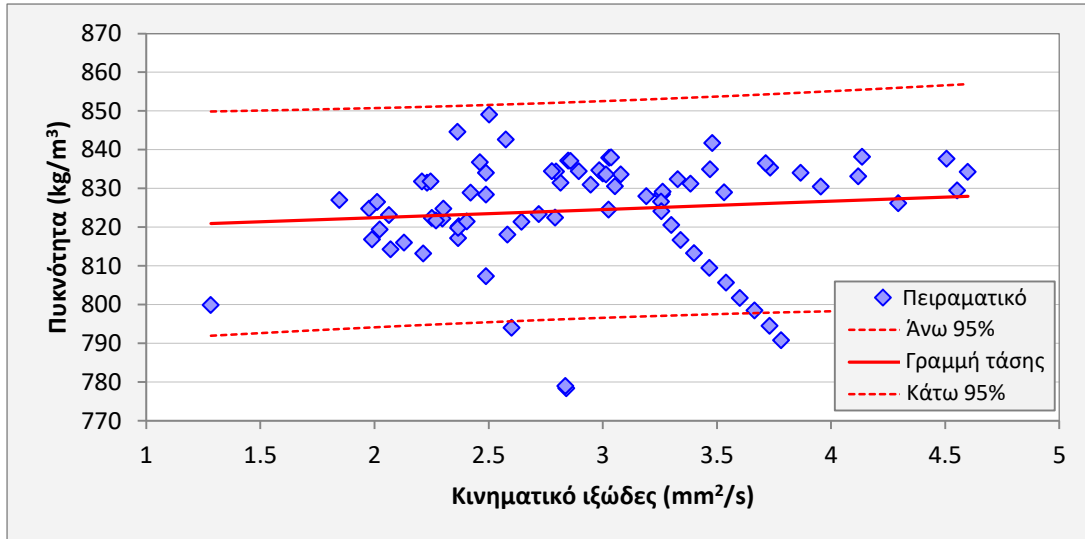
Το μέγεθος αυτό αποτελεί μια ίσως χονδροειδή ερμηνεία της «μέσης πτητικότητας» ενός καυσίμου, αφού χρησιμοποιεί μόνο τρεις θερμοκρασίες ανάκτησης θεωρώντας ότι στη θερμοκρασία T10 αποσπάζει το 10% του δείγματος (που αντιστοιχεί στη μετωπική πτητικότητα), στη θερμοκρασία T90 αποσπάζει το 10% του δείγματος (που αντιστοιχεί στην πτητικότητα ουράς), ενώ το υπόλοιπο 80% αποσπάζει στη θερμοκρασία T50. Παρόλα αυτά, ο σκοπός της Εξίσωσης 3 είναι να δίνει μια θερμοκρασία που να χαρακτηρίζει συγκεντρωτικά την πτητικότητα του καυσίμου χωρίς να χρειάζονται όλα τα σημεία μιας καμπύλης απόσταξης.



Εικόνα 30: Συσχέτιση ιξώδους ως προς μέση πτητικότητα για τα δείγματα ULSD.

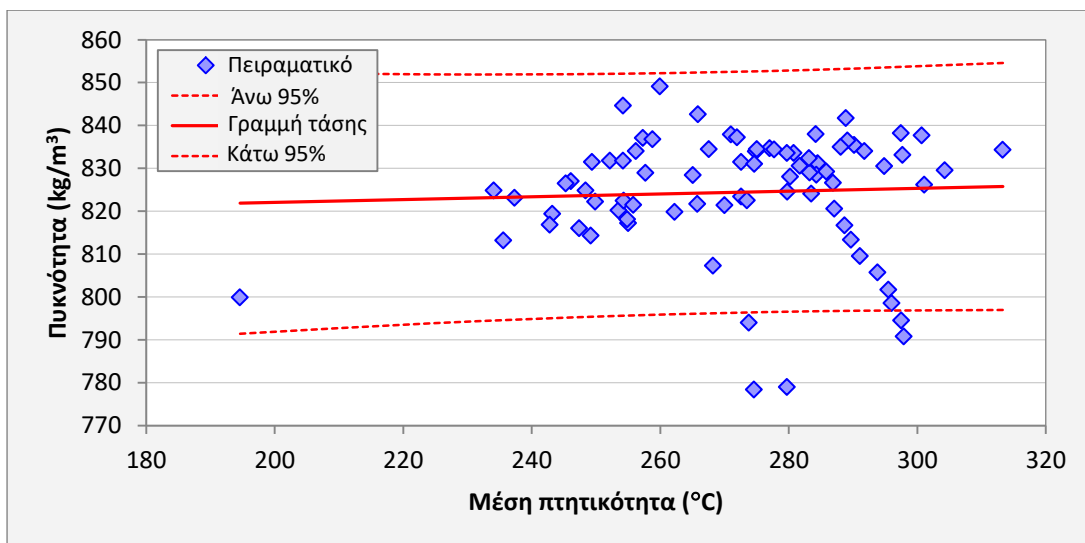
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 30, το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C παρουσιάζει σημαντική συσχέτιση με τη «μέση πτητικότητα» T_m . Καύσιμα που χαρακτηρίζονται από υψηλότερες

περιεκτικότητες σε κλάσματα που αποστάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζουν και μεγαλύτερο ιξώδες. Το γεγονός αυτό δίνει πληροφορίες σχετικά με τον μέσο αριθμό των ατόμων άνθρακα των υδρογονανθρακικών αλυσίδων που περιέχονται στο καύσιμο, με μεγαλύτερα ιξώδη να υποδηλώνουν μεγαλύτερα μόρια υδρογονανθράκων και υψηλότερες θερμοκρασίες βρασμού [7].



Εικόνα 31: Συσχέτιση πυκνότητας ως προς ιξώδες για τα δείγματα ULSD.

Η συσχέτιση μεταξύ πυκνότητας και ιξώδους δεν έδωσε κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 31. Το γεγονός αυτό εφιστά την προσοχή σε περίπτωση δημιουργίας μιγμάτων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, όπως για παράδειγμα ντίζελ κίνησης χαμηλού ιξώδους με συνθετικά παραφινικά ντίζελ που χαρακτηρίζονται από αλυσίδες με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα (κυρίως στην περιοχή των C16 – C18) και τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλό ιξώδες αλλά χαμηλή πυκνότητα, γιατί είναι πιθανό η πυκνότητα του τελικού μίγματος να μειωθεί ξεφεύγοντας από τα όρια του EN 590.



Εικόνα 32: Συσχέτιση πυκνότητας ως προς μέση πτητικότητα για τα δείγματα ULSD.

Η μη εύρεση συσχέτισης μεταξύ πυκνότητας και ιξώδους επιβεβαιώνεται και από τη συσχέτιση μεταξύ πυκνότητας και T_m (Εικόνα 32) το οποίο όπως φάνηκε προηγουμένως (Εικόνα 30), παρουσιάζει συσχέτιση με το ιξώδες.

7.1.2. Συσχετισμός ποιότητας ανάφλεξης και φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συσχετίσεις μεταξύ του DCN και των διαφόρων φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η ποιότητα ανάφλεξης των ντίζελ είναι σημαντικότερη ιδιότητα η οποία όμως για να ποσοτικοποιηθεί (ως αριθμός κετανίου) χρειάζεται εγκατεστημένο εξοπλισμό μεγάλης αξίας, σημαντικές ποσότητες δείγματος και αντιδραστηρίων καθώς και αρκετό χρόνο. Οι νέες CVCC μέθοδοι έχουν κάνει τη μέτρηση του DCN πιο προσιτή διαδικασία, πολλές φορές όμως όταν υπάρχει μεγάλος όγκος δειγμάτων χωρίς να απαιτείται μεγάλη ακρίβεια (όπως για παράδειγμα κατά την ανάμιξη ενδιάμεσων ρευμάτων στο περιβάλλον του διυλιστηρίου), μια σχέση υπολογισμού ενός δείκτη κετανίου μπορεί να αποκτήσει μεγάλη χρησιμότητα. Επιπλέον, η εύρεση συσχετίσεων μεταξύ της ποιότητας ανάφλεξης (που αποτελεί αδιαμφισβήτητα ίσως τη σημαντικότερη ιδιότητα των ντίζελ) και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καυσίμων ντίζελ μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τη δημιουργία εξελιγμένων μιγμάτων για τους ντιζελοκινητήρες.

Ο Πίνακας 8 παρουσιάζει τα αποτελέσματα ενός μοντέλου πολλαπλής παλινδρόμησης πρόβλεψης του DCN των 80 δειγμάτων ULSD, όπως μετρήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο EN 16144 (ASTM D7170) χρησιμοποιώντας ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις φυσικοχημικές ιδιότητες της πυκνότητας, ιξώδους, περιεκτικότητας σε αρωματικά και πτητικότητας.

Πίνακας 8: Μοντέλο πολλαπλής παλινδρόμησης πρόβλεψης του DCN μέσω φυσικοχημικών ιδιοτήτων των 80 καυσίμων ULSD.

R^2		Τυπικό σφάλμα		Πληθυσμός		Διάστημα εμπιστοσύνης	
0.924		3.416		80		95%	
Μεταβλητή	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	P-value	Κάτω 95%	Άνω 95%	VIF	
Σταθερά	401.472	59.279	0.000	283.272	519.672	0.000	
Πυκνότητα (15 °C)	-0.542	0.071	0.000	-0.683	-0.401	6.616	
Ιξώδες (40 °C)	-1.958	2.195	0.375	-6.335	2.419	15.612	
Μονοαρωματικά	0.089	0.067	0.188	-0.044	0.223	1.759	
Διαρωματικά	0.028	0.443	0.950	-0.856	0.911	3.250	
Τρι+ αρωματικά	0.757	1.524	0.621	-2.281	3.796	1.553	
T10	0.206	0.050	0.000	0.106	0.305	10.533	
T50	0.194	0.070	0.007	0.054	0.335	14.833	
T90	0.033	0.043	0.449	-0.054	0.120	6.572	

Όπως φαίνεται από το R^2 , το μοντέλο πετυχαίνει αρκετά καλή πρόβλεψη του DCN. Ωστόσο, κάποιες από τις ιδιότητες δεν εμφανίζουν υψηλή συσχέτιση όπως δείχνουν οι τιμές p-value. Συγκεκριμένα, η υπόθεση ότι οι συντελεστές των διαρωματικών και τρι+ αρωματικών μπορούν να μηδενιστούν (null hypothesis) παρουσιάζει αρκετά υψηλή πιθανότητα, κυρίως για τα διαρωματικά (p-value = 0.950) και τα τρι+ αρωματικά (p-value

= 0.621). Σημαντική είναι και η πιθανότητα παράλειψης της πτητικότητας ουράς T90 (p-value = 0.449).

Από την άλλη μεριά η πυκνότητα, καθώς και οι θερμοκρασίες T10 και T50 δείχνουν να παίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόβλεψη του DCN με τις τιμές των p-value να απορρίπτουν τη μηδενική υπόθεση (null hypothesis).

Η υψηλή συσχέτιση του ιξώδους με την πτητικότητα διαφαίνεται και στο μοντέλο πολλαπλής παλινδρόμησης μέσω των συντελεστών πληθωρισμού διακύμανσης (Variance Inflation Factor – VIF) που παίρνουν υψηλές τιμές στις μεταβλητές αυτές.

Στον Πίνακα 8 φαίνεται επίσης πως όσο μεγαλώνει η πυκνότητα ενός καυσίμου, πέφτει η ποιότητα ανάφλεξης του, κάτι το οποίο υποδηλώνεται από το αρνητικό πρόσημο του συντελεστή της πυκνότητας, σε όλο το εύρος εμπιστοσύνης. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με όσα έχουν ειπωθεί ως τώρα, καθώς γενικά καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε παραφίνες και άρα χαμηλότερες πυκνότητες, παρουσιάζουν υψηλότερους DCN σε αντίθεση με καύσιμα υψηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά τα οποία έχουν υψηλότερη πυκνότητα από τις παραφίνες και επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου.

7.1.3. Αξιολόγηση της επιφανειακής τάσης των καυσίμων

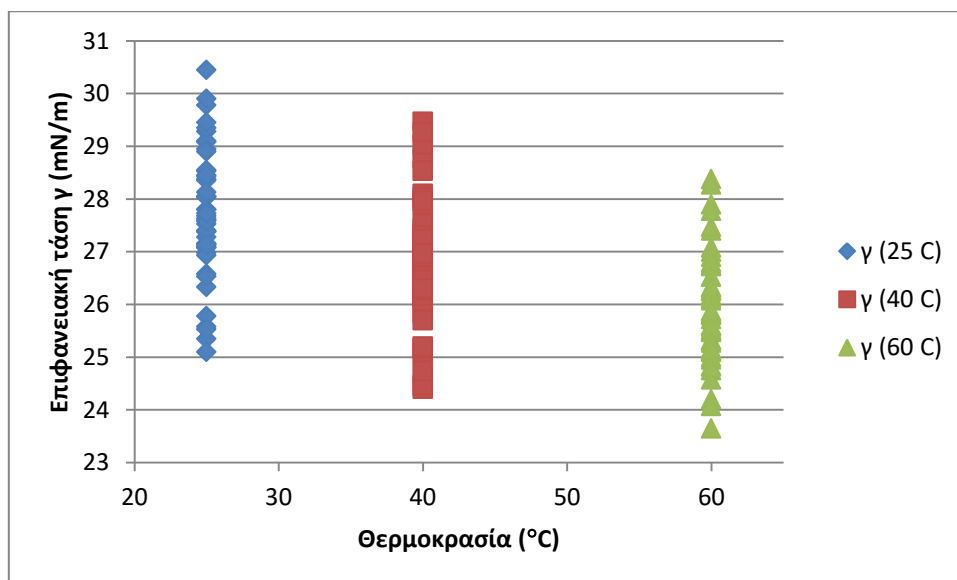
Η επιφανειακή τάση είναι μια φυσική ιδιότητα των καυσίμων που συχνά παραβλέπεται, αντίθετα με την πυκνότητα, το ιξώδες ή την πτητικότητα. Στο πλαίσιο της μελέτης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καυσίμων, θεωρήθηκε σκόπιμο τουλάχιστον να γίνει μια προσπάθεια για να ελεγχθεί αν και κατά πόσο η επιφανειακή τάση σχετίζεται με τις υπόλοιπες φυσικοχημικές ιδιότητες, καθώς και πώς μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, στην περίπτωση πολύπλοκων υγρών μιγμάτων όπως είναι τα καύσιμα ντίζελ.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως η επιφανειακή τάση των ντίζελ μαζί με την πυκνότητα και το ιξώδες παίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό σταγονιδίων (spray atomization), τη διείσδυση (spray penetration) και το μήκος διάσπασης (break up length) του καυσίμου κατά τον ψεκασμό [80,81,82].

Ο ρόλος της επιφανειακής τάσης φαίνεται να έχει κυρίως να κάνει με το μέγεθος των σταγόνων ψεκασμού, όπως επίσης και με τη διάσπαση και τον σχηματισμό σταγονιδίων κυρίως της εξωτερικής περιοχής της δέσμης ψεκασμού, καθώς στα σημεία εκείνα το καύσιμο δέχεται διατμητικές τάσεις από τον (πυκνό λόγω της φάσης συμπίεσης) περιβάλλοντα αέρα στον θάλαμο καύσης [83,84]. Ανάλογα, η επιφανειακή τάση δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη διείσδυση της δέσμης ψεκασμού καθώς στο κέντρο της δέσμης οι διατμητικές τάσεις λόγω του αέρα είναι μικρότερης σημασίας [83]. Ξεκινώντας από την παραδοχή ότι η επιφανειακή τάση επηρεάζει την ποιότητα ψεκασμού, άλλες έρευνες έχουν αποδώσει την αύξηση των NO_x ή της κατανάλωσης καυσίμου σε φαινόμενα που μπορεί να σχετίζονται με την επιφανειακή τάση των καυσίμων [85,86].

Στην Εικόνα 33 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι επιφανειακές τάσεις του συνόλου των 48 δειγμάτων (Πίνακας παραρτήματος 2) στα οποία μετρήθηκε η επιφανειακή τάση σε τρεις θερμοκρασίες. Σε γενικές γραμμές φαίνεται πως η επιφανειακή τάση μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με τη θερμοκρασία τουλάχιστον στην περιοχή θερμοκρασιών που εκτελέστηκαν τα πειράματα, χωρίς η συμπεριφορά αυτή να επηρεάζεται από τις

φυσικοχημικές ιδιότητες του κάθε καυσίμου. Παρατηρώντας το εύρος των τιμών της επιφανειακής τάσης στις τρεις θερμοκρασίες, φαίνεται πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο περιορίζεται το εύρος (5.35 mN/m στους 25 °C, 5.07 mN/m στους 40 °C, 4.73 mN/m στους 60 °C). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως με την αύξηση της θερμοκρασίας η κλίση της επιφανειακής τάσης μειώνεται ελαφρώς, οπωσδήποτε όμως χρειάζονται περισσότερες μετρήσεις σε περισσότερες θερμοκρασίες για να στηριχτεί αυτή η παρατήρηση.



Εικόνα 33: Επιφανειακή τάση (γ) 48 δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Ο Πίνακας 9 παρουσιάζει μια πρώτη προσπάθεια προσέγγισης της επιφανειακής τάσης στους 40 °C με βάση την πυκνότητα, το ιξώδες και την πτητικότητα. Όπως φαίνεται ο βαθμός συσχέτισης δεν είναι υψηλός, παρόλα αυτά μελετώντας τα p-values μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως οι θερμοκρασίες T10 και T50 μπορούν να αγνοηθούν. Αντίθετα, η πτητικότητα ουράς (T90) φαίνεται να παίζει σημαντικότερο ρόλο, κάτι που μπορεί να αποδοθεί σε ολόενα και μεγαλύτερη επίδραση στην επιφανειακή τάση καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος των υδρογονανθράκων που αποσπάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 9: Μοντέλο πολλαπλής παλινδρόμησης πρόβλεψης της επιφανειακής τάσης στους 40 °C μέσω φυσικών ιδιοτήτων 48 δειγμάτων ντίζελ.

	R^2	Τυπικό σφάλμα	Πληθυσμός	Διάστημα εμπιστοσύνης		
	0.546	0.823	48	95.0%		
Μεταβλητή	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	P-value	Κάτω 95%	Άνω 95%	VIF
Σταθερά	12.317	4.389	0.008	3.460	21.175	0.000
Πυκνότητα (15 °C)	11.871	5.818	0.048	0.131	23.612	1.673
Ιξώδες (40 °C)	0.536	0.297	0.079	-0.064	1.135	7.926
T10	-0.000894	0.009613	0.926	-0.020	0.019	3.210
T50	-0.022	0.017	0.207	-0.056	0.013	14.048
T90	0.026	0.014	0.070	-0.002207	0.054	8.062

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και το θετικό πρόσημο σε όλο το εύρος εμπιστοσύνης των συντελεστών (εκτός από τους συντελεστές των T10 και T50 που παρουσιάζουν καθόλου είτε μικρή συσχέτιση αντίστοιχα) το οποίο σημαίνει πως αύξηση της πυκνότητας, του ιξώδους ή της πτητικότητας ουράς οδηγούν σε αύξηση της επιφανειακής τάσης.

Πίνακας 10: Μοντέλο πολλαπλής παλινδρόμησης πρόβλεψης του DCN μέσω φυσικών ιδιοτήτων 48 δειγμάτων ντίζελ.

R²		Τυπικό σφάλμα		Πληθυσμός		Διάστημα εμπιστοσύνης	
0.967		1.651		48		95.0%	
Μεταβλητή	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	P-value	Κάτω 95%	Ανω 95%	VIF	
Σταθερά	317.621	8.602	0.000	300.275	334.968	0.000	
Πυκνότητα (15 °C)	-389.088	11.631	0.000	-412.544	-365.633	1.659	
T10	0.060	0.018	0.002	0.024	0.095	2.737	
T50	0.211	0.017	0.000	0.177	0.244	3.286	
Επιφ. Τάση (40 °C)	-0.328	0.285	0.256	-0.902	0.246	1.860	

Σε μια προσπάθεια αξιολόγησης της επίδρασης της επιφανειακής τάσης στη λειτουργία των ντιζελοκινητήρων, δημιουργήθηκε ένα μοντέλο πρόβλεψης του DCN με βάση φυσικές ιδιότητες στις οποίες περιλαμβάνεται και η επιφανειακή τάση στους 40 °C (Πίνακας 10). Η ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου αρχικά φαίνεται ικανοποιητική ($R^2 = 0.967$) αλλά τελικά οι μεταβλητές που συντελούν σε αυτό το αποτέλεσμα φαίνεται να είναι περισσότερο η πυκνότητα και οι θερμοκρασίες T10 και T50, ενώ η επιφανειακή τάση δε φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο ($p\text{-value} = 0.256$). Επίσης, ο συντελεστής της επιφανειακής τάσης κινείται σε ένα εύρος από -0.902 έως +0.246 το οποίο δείχνει πως δεν είναι ξεκάθαρο ότι τα πιθανά οφέλη της μειωμένης επιφανειακής τάσης μπορούν να ανιχνευθούν στην ποιότητα ανάφλεξης ενός καυσίμου. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται βέβαια και στο γεγονός ότι τα καύσιμα ντίζελ γενικά χαρακτηρίζονται από σχετικά κοντινές τιμές επιφανειακών τάσεων [87]. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται περαιτέρω αν ληφθεί υπόψη το εύρος των τιμών της επιφανειακής τάσης (Εικόνα 33) σε συνδυασμό με το δείγμα των 48 καυσίμων (Πίνακας παραρτήματος 2) που αντιστοιχούν σε ένα τεράστιο εύρος χρήσεων (ULSD, παραφινικά, ναυτιλιακά) και λοιπών φυσικοχημικών ιδιοτήτων (Πίνακας παραρτήματος 1).

7.2. Σχέση υπολογισμού DCN ναυτιλιακών ντίζελ

Στο πλαίσιο μελέτης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καυσίμων έγινε μια προσπάθεια αξιολόγησης της ποιότητας ανάφλεξης ναυτιλιακών καυσίμων χρησιμοποιώντας ως πιθανές ανεξάρτητες μεταβλητές την πυκνότητα, το ιξώδες, την πτητικότητα και το αρωματικό περιεχόμενο. Για τη μελέτη παλινδρόμησης επιλέχθηκαν σαν σύνολο 47 ναυτιλιακά καύσιμα (Πίνακας παραρτήματος 2) των οποίων οι ιδιότητες παρατίθενται στον Πίνακα παραρτήματος 1.

Αντίστοιχοι δείκτες χρησιμοποιούνται ήδη στον τομέα της ναυτιλίας και μάλιστα το πρότυπο ISO 8217 για να ναυτιλιακά αποστάγματα (τα οποία χρησιμοποιούνται στους ντιζελοκινητήρες περιφερειακών συστημάτων του πλοίου, αλλά και στις ζώνες ελεγχόμενων εκπομπών θείου SECA – sulfur emission control areas) περιλαμβάνει

ελάχιστο όριο για το CCI το οποίο προκύπτει από τη μέθοδο ASTM D4737 (EN ISO 4264) και χρησιμοποιείται ως αντίστοιχο του αριθμού κετανίου [88]. Ωστόσο, η εξίσωση υπολογισμού του CCI, όπως και άλλες παρόμοιες, δημιουργήθηκαν μέσω συσχετίσεων μεταξύ των φυσικοχημικών ιδιοτήτων ενός συνόλου καυσίμων και των αντίστοιχων αριθμών κετανίου τους όπως προέκυπτε από τη μέθοδο ASTM D613. Για τον λόγο αυτόν, τέτοιες εξισώσεις πολλές φορές αποτυγχάνουν να προβλέψουν ικανοποιητικά την ποιότητα ανάφλεξης καυσίμων που παράγονται με μοντέρνες μεθόδους και πιθανώς περιλαμβάνουν και πρόσθετα όπως βελτιωτικά αριθμού κετανίου (cetane improvers), οξυγονούχες ενώσεις, συνθετικά καύσιμα και βιοκαύσιμα [89].

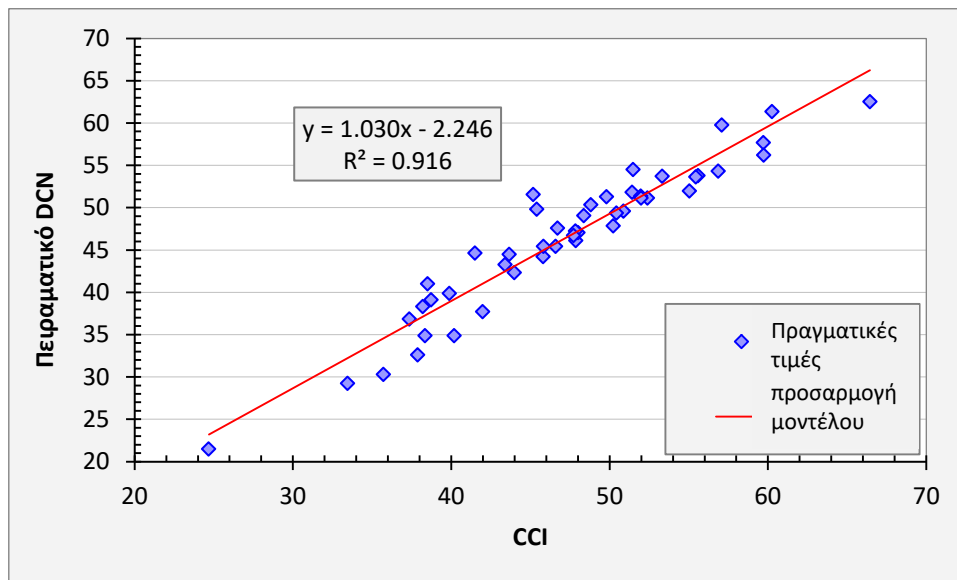
Στο ISO 8217 για τα υπολειμματικά καύσιμα περιλαμβάνεται και ένας άλλος δείκτης για την ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων, ο οποίος αναπτύχθηκε από τη Shell Research κατά τη δεκαετία του 1980 προκειμένου να βρεθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα ανάφλεξης υπολειμματικών καυσίμων αλλά και ένας τρόπος ποσοτικοποίησης αυτής της ποιότητας ανάφλεξης. Η εξίσωση που παράχθηκε από αυτό το πρόγραμμα, έδωσε τον δείκτη CCAI (calculated carbon aromaticity index) ο οποίος υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την πυκνότητα και το ιξώδες του καυσίμου, που αποτελούν ιδιότητες εύκολα προσδιορίσιμες [90]. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι το CCAI είναι ένας αδιάστατος αριθμός αντιστρόφως ανάλογος από το DCN, δηλαδή η ποιότητα ανάφλεξης ενός καυσίμου πέφτει καθώς το CCAI αυξάνεται.

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι δείκτες CCI και CCAI καθώς και ο μετρημένος DCN (μέσω της μεθόδου ASTM D7170) των 47 ναυτιλιακών καυσίμων που μελετήθηκαν.

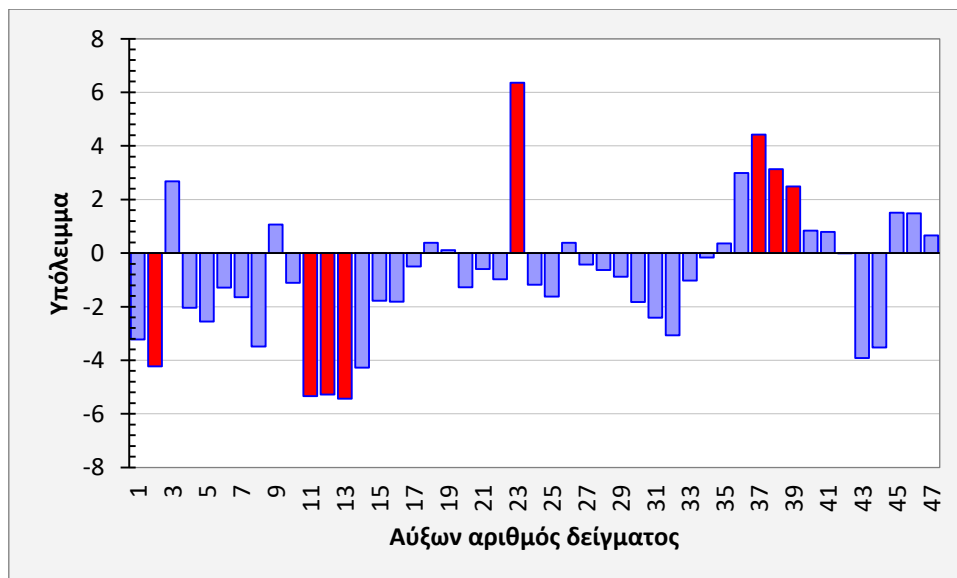
Πίνακας 11: DCN, CCI και CCAI των 47 ναυτιλιακών καυσίμων που μελετήθηκαν.

A/A δείγματος σύμφωνα με τον Πίνακα παραρτήματος 1	CCI (ISO 4264)	CCAI (Shell Research)	DCN (ASTM D7170)
1	24.7	898.7	21.5
2	33.5	863.9	29.2
3	57.1	788.6	59.8
4	59.7	786.7	57.7
5	56.9	788.7	54.3
7	50.9	807.5	49.6
8	44.0	825.9	42.3
9	38.3	845.4	34.9
10	60.3	787.9	61.3
11	50.4	800.8	49.3
12	40.2	833.6	34.9
13	37.9	843.8	32.6
14	35.7	854.2	30.3
15	42.0	823.1	37.7
16	47.9	808.7	46.1
17	55.6	789.3	53.8
18	37.4	842.7	36.8
19	51.4	789.9	51.8
20	38.2	837.4	38.3
21	52.4	798.2	51.1
22	52.0	801.1	51.4
23	48.0	814.4	47.0
123	45.2	805.8	51.5
124	46.6	812.8	45.4
125	45.8	814.0	44.2
126	53.3	788.1	53.7
127	45.8	816.8	45.4
128	47.9	809.1	47.2
129	52.0	797.9	51.1
130	55.4	789.6	53.6
131	50.2	803.0	47.8
132	55.0	790.4	52.0
133	47.7	815.9	46.7
134	43.4	826.5	43.2
135	38.7	836.5	39.1
136	51.5	802.4	54.5
137	45.4	812.6	49.8
138	41.5	826.9	44.6
139	38.5	836.4	41.0
140	46.7	815.1	47.6
141	43.7	823.9	44.5
142	39.9	833.4	39.9
143	66.4	772.3	62.5
144	59.7	787.9	56.2
145	48.8	804.1	50.3
146	49.8	804.7	51.3
147	48.4	802.4	49.0

Στην Εικόνα 34 παρουσιάζεται μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ του DCN και του CCI των 47 ναυτιλιακών καυσίμων που μελετήθηκαν. Όπως προκύπτει και από το R^2 , η συσχέτιση είναι ικανοποιητική. Παρόλα αυτά όμως, όπως δείχνει η Εικόνα 35, το εύρος των διαφορών μεταξύ του CCI και των μετρημένων τιμών του DCN ξεπερνάει πολλές φορές το εύρος αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D7170. Επίσης η ευθεία προσαρμογής του μοντέλου (model fit) αποκλίνει από την $y = x$ η οποία ορίζει το ιδανικό μοντέλο κατά το οποίο το CCI ταυτίζεται με το DCN (Εικόνα 34).

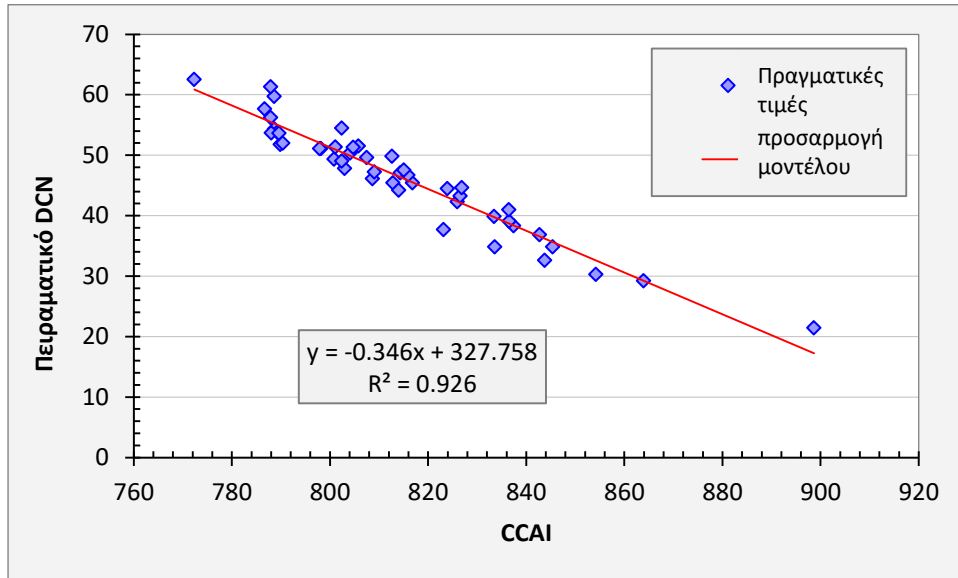


Εικόνα 34: Συσχέτιση μεταξύ DCN και CCI των 47 ναυτιλιακών καυσίμων [89].



Εικόνα 35: Διαφορές (υπολείμματα) μεταξύ πειραματικού (ASTM D7170) και υπολογισμένου (ASTM D4737) DCN για κάθε ένα από τα 47 ναυτιλιακά αποστάγματα. Δείγματα των οποίων το υπόλειμμα βρέθηκε μεγαλύτερο από την αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου ASTM D7170, επισημαίνονται με κόκκινο χρώμα [89].

Στην Εικόνα 36 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ του DCN και του CCAI των 47 ναυτιλιακών καυσίμων που μελετήθηκαν. Όπως φαίνεται, η πρόβλεψη του DCN χρησιμοποιώντας το CCAI είναι ελαφρώς πιο ικανοποιητική σε σχέση με την περίπτωση πρόβλεψης του DCN χρησιμοποιώντας το CCI που παρουσιάστηκε προηγουμένως.



Εικόνα 36: Συσχέτιση μεταξύ DCN και CCAI των 47 ναυτιλιακών καυσίμων [89].

Στο πλαίσιο της μελέτης για τη σχέση υπολογισμού του DCN από φυσικοχημικές ιδιότητες, δημιουργήθηκε ένα μοντέλο το οποίο χρησιμοποιεί πυκνότητα, ιξώδες, T₅₀, T₉₀ και περιεκτικότητα σε μονοαρωματικά σαν ανεξάρτητες μεταβλητές (Εξίσωση 4).

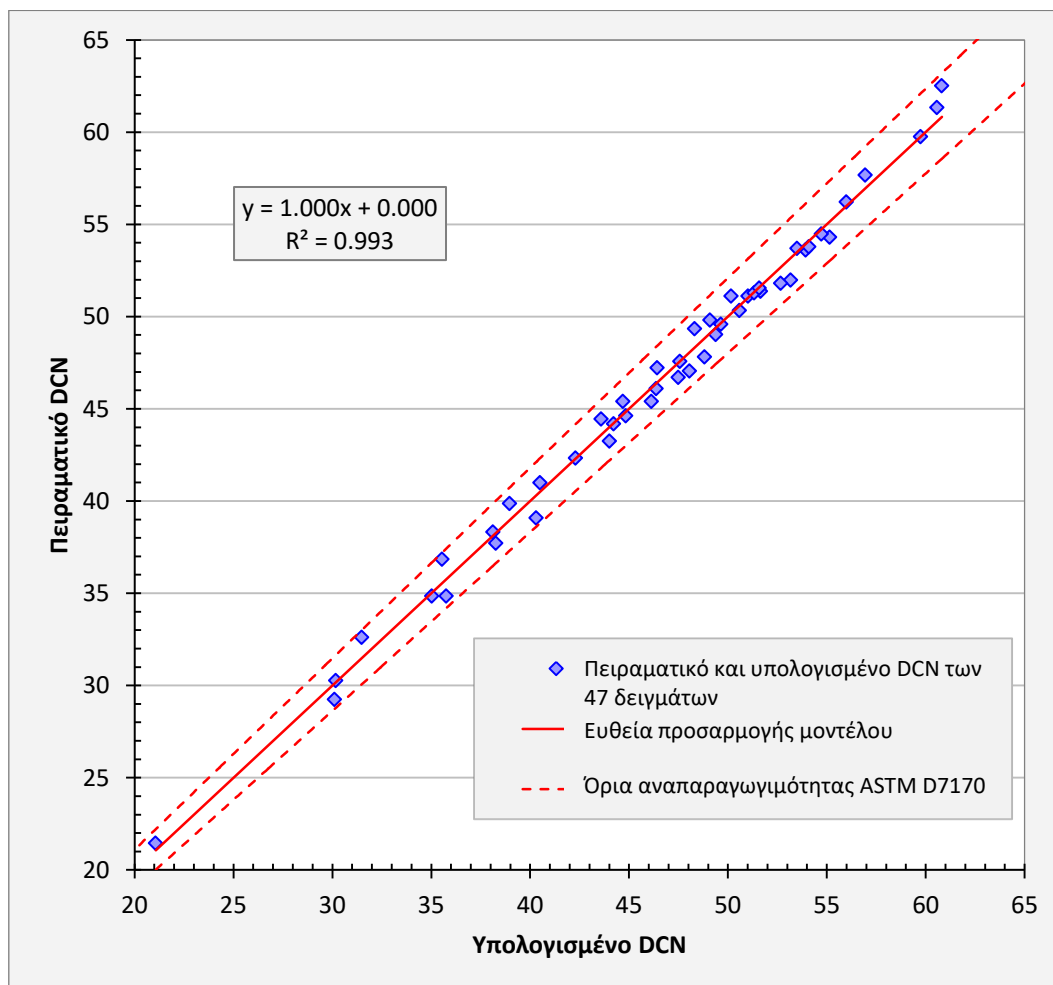
$$DCN = 296.639 - 314.830 \cdot \text{Πυκνότητα} + 1.944 \cdot \text{Ιξώδες} + 0.159 \cdot T_{50} - 0.072 \cdot T_{90} - 0.289 \cdot \text{Μονοαρωματικά} \quad \text{Εξίσωση 4}$$

Οι λεπτομέρειες του μοντέλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 ενώ οι Εικόνες 37 και 38 παρουσιάζουν γραφικά τη συσχέτιση και τις διαφορές του υπολογισμένου από το μοντέλο DCN με το πειραματικό DCN που μετρήθηκε με βάση τη μέθοδο ASTM D7170.

Πίνακας 12: Μοντέλο πολλαπλής παλινδρόμησης πρόβλεψης του DCN μέσω φυσικοχημικών ιδιοτήτων 47 δειγμάτων ναυτιλιακών αποσταγμάτων.

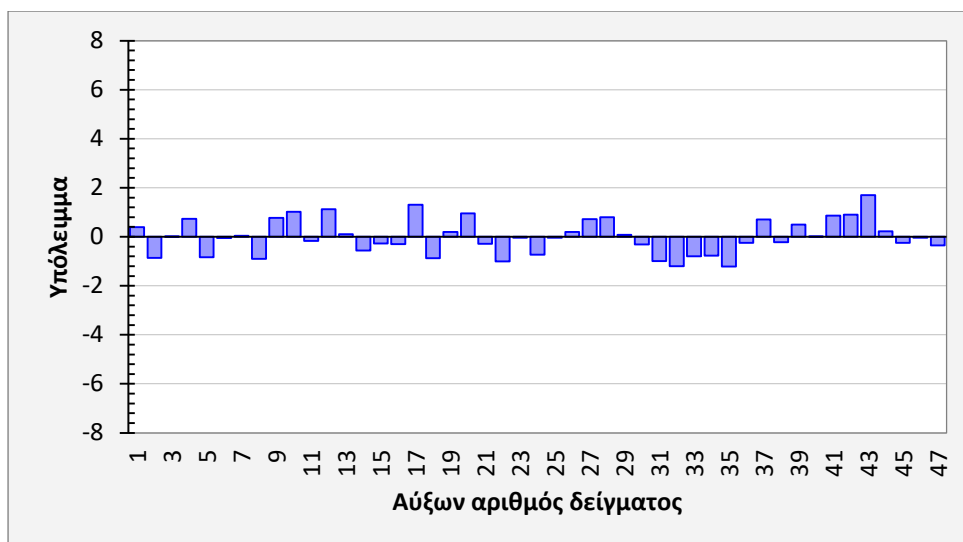
	R ²	Τυπικό σφάλμα	Πληθυσμός	Διάστημα εμπιστοσύνης	
	0.993	0.755	47	99.0%	
Μεταβλητή	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	P-value	Κάτω 99%	Άνω 99%
Σταθερά	296.639	4.263	0.000	285.125	308.153
Πυκνότητα (15 °C)	-314.830	5.083	0.000	-328.560	-301.100
Ιξώδες (40 °C)	1.944	0.234	0.000	1.312	2.576
T ₅₀	0.159	0.017	0.000	0.113	0.206
T ₉₀	-0.072	0.011	0.000	-0.101	-0.042
Μονοαρωματικά	-0.289	0.027	0.000	-0.362	-0.216

Η ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου όπως περιγράφεται στον Πίνακα 12 είναι πολύ ικανοποιητική. Συγκεκριμένα, έχει επιτευχθεί υψηλότατο R^2 ενώ τα P-values των μεταβλητών απορρίπτον τις υποθέσεις μηδενισμού των επιμέρους συντελεστών τους. Επίσης, η θετική είτε αρνητική επίδραση της κάθε ιδιότητας προκύπτει με σιγουριά αφού τα πρόσημα των συντελεστών δεν αλλάζουν σε ολόκληρο το διάστημα εμπιστοσύνης. Σύμφωνα με την ανάλυση πολλαπλής παλινδρόμησης, η περιεκτικότητα σε αρωματικά, η πτητικότητα ουράς (T90) και η πυκνότητα έχουν αρνητική επίδραση στην ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου όσο αυξάνονται, ενώ το ιζώδες και η πτητικότητα μέσου κλάσματος (T50) εμφανίζουν αντίστροφη συμπεριφορά.



Εικόνα 37: Συσχέτιση μεταξύ πειραματικού και υπολογισμένου DCN των 47 ναυτιλιακών αποσταγμάτων, με χρήση του μοντέλου της Εξίσωσης 4 [89].

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 37, η ευθεία προσαρμογής του μοντέλου (model fit) ταυτίζεται με την $y = x$ το οποίο σε συνδυασμό με το υψηλό R^2 δείχνει πως η εξίσωση του μοντέλου μπορεί να δώσει αποτελέσματα πολύ κοντά σε αυτά που προσδιορίστηκαν πειραματικά μέσω της μεθόδου ASTM D7170. Τα σημεία που προκύπτουν από την Εξίσωση 4 βρίσκονται επίσης εντός των ορίων αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D7170 (Εικόνα 37) κάτι που απεικονίζεται και στην Εικόνα 38 μέσω των διαφορών μεταξύ υπολογισμένης και πειραματικής τιμής του DCN που βρίσκονται σε ένα εύρος ± 1.5 .



Εικόνα 38: Διαφορές (υπολείμματα) μεταξύ πειραματικού (ASTM D7170) και υπολογισμένου (Εξίσωση 4) DCN για κάθε ένα από τα 47 ναυτιλιακά αποστάγματα [89].

7.3. Σύγκριση μεθόδων μέτρησης DCN με χρήση συσκευών FIT και CID 615

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο αριθμός κετανίου (CN) είναι μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των καυσίμων ντίζελ όσον αφορά στην ποιότητα ανάφλεξής τους σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση. Σαν αριθμός, περιγράφει τη συμπεριφορά του καυσίμου κατά την αυτανάφλεξή του, εξαρτώμενο κυρίως από την καθυστέρηση ανάφλεξης (ID) η οποία ορίζεται ως η χρονική διάρκεια από την έναρξη της έγχυσης μέχρι την έναρξη της καύσης στον κύλινδρο [6].

Ο CN προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D613 αλλά μειονεκτήματα της μεθόδου που έχουν να κάνουν με το κόστος κτήσης και χρήσης του εξοπλισμού (βλ. κεφ. 5.8) οδήγησαν στην ανάπτυξη μεθόδων βασισμένων σε θαλάμους καύσης σταθερού όγκου (CVCC), μια ιδέα που γενικά κάνει εφικτή την αντικατάσταση του πειραματικού κινητήρα με εργαστηριακό εξοπλισμό «πάγκου» (bench-top apparatus). Αντίστοιχα, οι διαδικασίες των πειραμάτων σε CVCC μεθόδους δεν απαιτούν τόση τεχνογνωσία από τη μεριά του χειριστή σε σχέση με τις μεθόδους πραγματικού κινητήρα, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται και οι απαιτούμενες ποσότητες δείγματος και προτύπων.

Η βασική ιδέα τέτοιων μεθόδων είναι να προσομοιαστούν οι συνθήκες που επικρατούν στον κύλινδρο ενός ντιζελοκινητήρα πριν την έγχυση του καυσίμου, στη συνέχεια να ξεκινήσει ο ψεκασμός, να μετρηθεί το ID και έπειτα να εξαχθεί ο DCN χρησιμοποιώντας μια απλή εμπειρική εξίσωση. Έτσι, για την υλοποίηση των CVCC μεθόδων χρειάζεται ένας θερμαινόμενος θάλαμος σταθερού όγκου εξοπλισμένος με εγχυτήρα καυσίμου και τα απαραίτητα αισθητήρια για τον προσδιορισμό της έναρξης της έγχυσης και της έναρξης της καύσης.

Η ιδέα της μέτρησης του ID για τον προσδιορισμό του DCN με χρήση CVCC υπάρχει από τη δεκαετία του 1930 αλλά μετά από πολλά χρόνια έρευνας και ανάπτυξης τέτοιες μέθοδοι τελειοποιήθηκαν και έγιναν ευρέως αποδεκτές [74]. Σήμερα, στις επίσημες τυποποιημένες μεθόδους CVCC συγκαταλέγονται οι ASTM D6890 για τη συσκευή Ignition Quality Tester

(IQT) [91], η ASTM D7170 για τη συσκευή Fuel Ignition Tester (FIT) [78], και η ASTM D7668 για τη συσκευή Cetane Ignition Delay 510 (CID 510) [79].

Η χρήση τέτοιων μεθόδων έκανε την πειραματική αξιολόγηση της ποιότητας ανάφλεξης των ντίζελ ευρέως διαθέσιμη, ωστόσο η πληθώρα των μεθόδων για τη μέτρηση του DCN τελικά εισάγει μειονεκτήματα που έχουν να κάνουν με τις διαφορές μεταξύ της διαδικασίας (διαφορετική τυποποίηση με βάση τη μέθοδο), του εξοπλισμού (διαφορετικές συσκευές, εξαρτήματα, πρότυπα, τεχνική ειδίκευση) και φυσικά των ίδιων των αποτελεσμάτων που πάντα αφορούν στο DCN. Επίσης το πρότυπο EN 590 δεν περιλαμβάνει ακόμη όλες τις μεθόδους για τη μέτρηση του DCN (βλ. Πίνακας 1) [9].

Παρακάτω παρουσιάζεται μια μελέτη σύγκρισης των δύο μεθόδων ASTM D7170 (EN 16144) και ASTM D7668 (EN 16715 & IP 615) που χρησιμοποιούν τα όργανα FIT και CID 510 αντίστοιχα, με σκοπό την ανάδειξη των διαφορών τους και την εξαγωγή συμπερασμάτων με γνώμονα τον δρόμο προς την ανάπτυξη μιας ενοποιημένης μεθόδου για τη μέτρηση του DCN. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί πως η αμερικανική μέθοδος ASTM D7170 έχει αναθεωρηθεί επανειλημμένα κατά την τελευταία δεκαετία. Οι αναθεωρημένες μέθοδοι προτείνουν ανανεωμένες εκδοχές της εμπειρικής εξίσωσης υπολογισμού του DCN μέσω του μετρημένου ID στη διάταξη του FIT. Επίσης, η ευρωπαϊκή αντίστοιχη μέθοδος EN 16144, χρησιμοποιεί την παλιότερη εξίσωση της μεθόδου ASTM D7170 του 2008, η οποία έχει τροποποιηθεί ήδη από το 2014 μένοντας ως έχει μέχρι σήμερα όπου βρίσκεται σε ισχύ η τελευταία ASTM D7170 του 2016.

Για τη συγκριτική αξιολόγηση των μεθόδων που αφορούν στις συσκευές FIT και CID 510 χρησιμοποιήθηκε μια παλέτα 30 καυσίμων ντίζελ χαμηλού θείου της ελληνικής αγοράς (Πίνακας 13). Τα καύσιμα αυτά δεν περιέχουν βιοντίζελ (FAME) ενώ έχουν παραχθεί από τυπικές διεργασίες διυλιστηρίου (υδρογονοεπεξεργασία χαμηλής και υψηλής πίεσης και υδρογονοπυρόλυση υψηλής πίεσης).

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν μίγματα 2 καυσίμων αναφοράς (της εταιρίας Chevron Philips Chemical Company, LP) σύμφωνα με τον σχετικό πίνακα ανάμιξης τους από τον οποίο προκύπτουν για κάθε μίγμα και ο αριθμός κετανίου CN. Τα 2 καύσιμα αναφοράς (U19 και T26) χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μιγμάτων αναφοράς γνωστού αριθμού κετανίου κατά την αξιολόγηση καυσίμων σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D613. Πρόκειται για ένα χαμηλού CN (με κωδικό U19) και ένα υψηλού CN (με κωδικό T26) τα οποία στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης έχουν αναμιχθεί μεταξύ τους σε βήματα ογκομετρικών αναλογιών ανά 5%, δημιουργώντας συνολικά 11 μίγματα (με κωδικούς Ref. 1 έως Ref. 11). Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα 11 μίγματα γνωστού αριθμού κετανίου που προέρχονται από την ανάμιξη των 2 καυσίμων αναφοράς της Chevron Philips, καθώς επίσης και οι αναλογίες ανάμιξης των καυσίμων U19 και T26 για την παρασκευή του εκάστοτε δείγματος. Οι ιδιότητες των καυσίμων αναφοράς U19 και T26 παρουσιάζονται στον Πίνακα παραρτήματος 3.

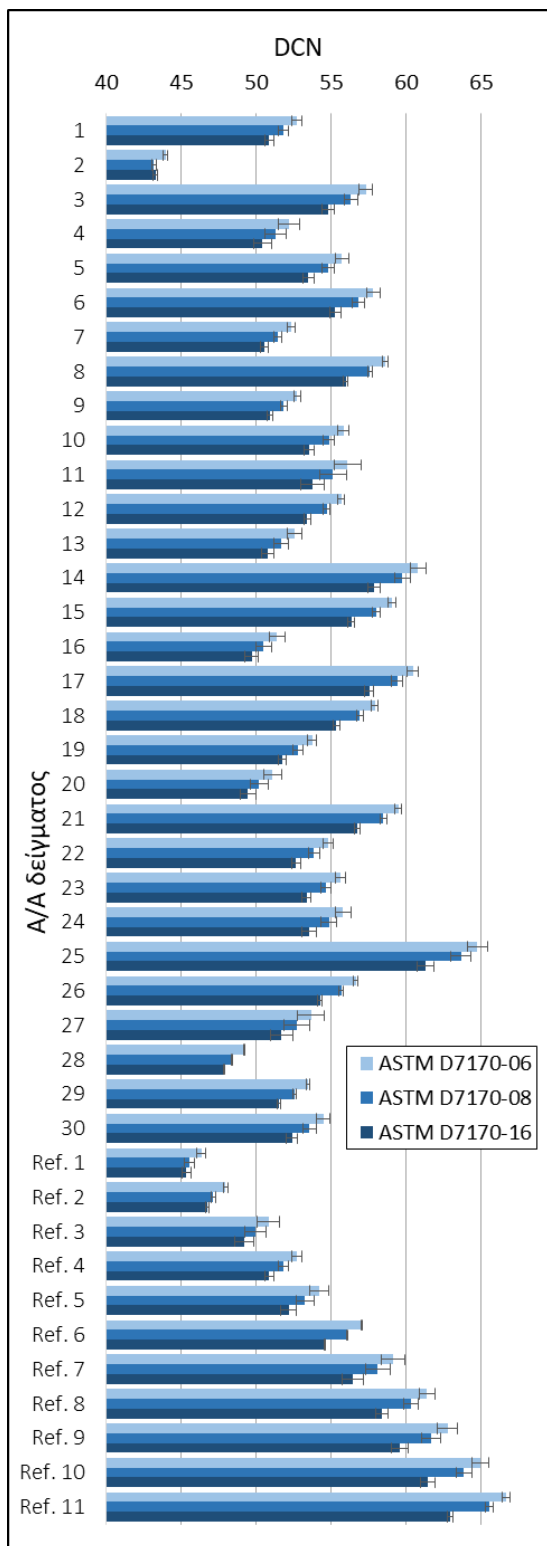
Πίνακας 13: Δείγματα ULSD που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση μεθόδων μέτρησης DCN.

Ιδιότητες	Πυκνότητα 15°C (kg/m ³)	Ιξώδες 40°C (mm ² /s)	Πηκτικότητα					Ποιότητα ανάφλεξης				
			IBP ^a (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	FBP ^b (°C)	CCI	DCN	DCN	DCN	DCN
Μέθοδος	EN ISO 12185	ASTM D7042	EN ISO 3405					ASTM D4737 (2010)	ASTM D7170 (2006)	ASTM D7170 (2008)	ASTM D7170 (2016)	ASTM D7668 (2014a)
1	833.8	2.489	185	215	255	306	346	50.6	52.7	51.8	50.9	53.3
2	848.9	2.503	189	220	259	309	350	45.9	43.9	43.2	43.3	46.5
3	836.4	3.715	176	240	288	349	365	58.4	57.3	56.3	54.8	56.8
4	822.2	2.251	163	189	253	332	362	53.1	52.2	51.3	50.4	53.1
5	834.6	2.986	169	206	278	343	368	54.2	55.7	54.8	53.5	53.8
6	821.5	2.270	160	201	265	338	364	56.9	57.8	56.8	55.3	57.4
7	837.0	2.849	188	223	271	330	359	53.4	52.4	51.5	50.6	52.1
8	838.0	4.136	149	250	296	356	369	60.2	58.6	57.6	56.0	56.3
9	831.3	2.815	164	203	272	348	368	54.2	52.8	51.8	50.9	52.3
10	833.5	3.079	164	208	282	343	366	55.6	55.8	54.9	53.6	57.2
11	841.8	3.480	171	219	290	350	373	54.3	56.1	55.1	53.8	55.0
12	833.5	3.015	152	208	281	340	365	55.4	55.7	54.7	53.4	55.9
13	822.7	2.859	173	200	258	313	349	54.8	52.6	51.7	50.7	54.1
14	830.0	3.956	184	245	294	350	369	63.2	60.8	59.8	57.9	61.1
15	828.6	3.532	173	229	283	343	367	59.8	59.1	58.0	56.4	59.7
16	819.3	2.023	150	185	242	311	356	51.7	51.4	50.5	49.7	53.5
17	829.1	3.263	170	215	287	350	372	59.0	60.5	59.4	57.6	59.6
18	832.2	3.329	199	239	280	349	370	58.9	57.9	56.9	55.4	59.7
19	828.2	2.489	175	205	265	330	357	54.3	53.7	52.8	51.7	54.8
20	815.6	1.989	161	185	242	307	349	53.2	51.1	50.2	49.5	52.5
21	832.9	4.119	195	247	297	353	372	62.5	59.5	58.5	56.7	58.9
22	823.3	2.720	163	191	273	351	370	56.9	54.8	53.9	52.7	55.0
23	818.1	2.583	166	195	254	325	359	55.5	55.6	54.7	53.4	54.7
24	831.0	2.948	180	221	274	334	361	56.4	55.8	54.9	53.5	55.6
25	826.2	4.295	192	257	300	354	367	67.7	64.8	63.7	61.3	64.3
26	835.0	3.471	165	223	289	346	370	57.5	56.7	55.7	54.3	56.8
27	834.5	2.778	165	216	266	328	360	53.0	53.7	52.7	51.7	52.2
28	831.8	2.247	164	199	254	311	354	50.1	49.2	48.4	47.9	49.4
29	821.4	2.405	165	213	254	313	352	55.6	53.5	52.6	51.5	54.8
30	834.5	2.896	169	214	275	338	368	54.4	54.5	53.6	52.4	52.6

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 13, τα 30 καύσιμα ULSD χαρακτηρίζονται από ένα εύρος DCN περίπου ± 10 μονάδων γύρω από το ελάχιστο απαιτούμενο των 51 που ορίζει το πρότυπο EN 590. Επίσης, χαρακτηριστικά όπως η πυκνότητα και το ιξώδες κυμαίνονται σε όλο το εύρος που ορίζεται από το EN 590 και κάποιες φορές και εκτός των ορίων. Από την άλλη μεριά, τα 11 μίγματα των καυσίμων αναφοράς χαρακτηρίζονται από πολύ πιο περιορισμένο εύρος πυκνότητας, ιξώδους και πτητικότητας, ενώ οι αριθμοί κετανίου (CN) καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος από 41.7 έως 69.6 (Πίνακας 14) το οποίο αντιστοιχεί στο εύρος που συναντάται στα ρεύματα ενός σύγχρονου διωλιστηρίου [92].

Πίνακας 14: Μίγματα καυσίμων αναφοράς της Chevron Philips με γνωστό CN.

Ιδιότητες	Κανόνας ανάμιξης		Πυκνότητα 15°C (kg/m ³)	Ιξώδες 40°C (mm ² /s)	Πτητικότητα					Ποιότητα ανάφλεξης					
	U19 & T26 (% v/v)	T26			IBP (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	FBP (°C)	CCI	DCN	DCN	DCN	DCN	CN
Μέθοδος	U19	T26	EN ISO 12185	ASTM D7042	EN ISO 3405					ASTM D4737 (2010)	ASTM D7170 (2006)	ASTM D7170 (2008)	ASTM D7170 (2016)	ASTM D7668 (2014a)	ASTM D613
Ref. 1	60	40	785.4	1.529	159	174	204	265	322	54.7	46.3	45.5	45.3	45.4	41.7
Ref. 2	55	45	786.1	1.583	158	174	210	266	317	56.4	47.9	47.1	46.7	47.7	44.5
Ref. 3	50	50	786.8	1.637	157	177	217	268	327	58.6	50.8	50.0	49.2	50.2	47.3
Ref. 4	45	55	787.5	1.691	162	179	224	270	334	60.8	52.7	51.8	50.9	52.7	50.1
Ref. 5	40	60	788.2	1.745	166	184	230	272	338	63.0	54.2	53.3	52.2	55.2	52.9
Ref. 6	35	65	789.0	1.803	166	185	235	273	337	64.3	57.1	56.1	54.6	56.9	55.7
Ref. 7	30	70	789.7	1.867	167	190	239	272	333	65.6	59.1	58.1	56.4	59.8	58.4
Ref. 8	25	75	790.6	1.956	171	195	243	275	342	66.8	61.4	60.4	58.4	61.7	61.2
Ref. 9	20	80	791.4	1.967	175	202	246	276	345	67.6	62.8	61.7	59.6	63.9	64.0
Ref. 10	15	85	792.0	2.034	178	206	248	279	345	68.2	65.0	63.9	61.5	66.5	66.8
Ref. 11	10	90	792.7	2.111	180	213	249	277	337	69.0	66.7	65.6	63.0	68.8	69.6



Εικόνα 39: DCN της μεθόδου ASTM D7170 για όλα τα καύσιμα και τις εκδοχές του 2006, 2008 και 2016 [92].

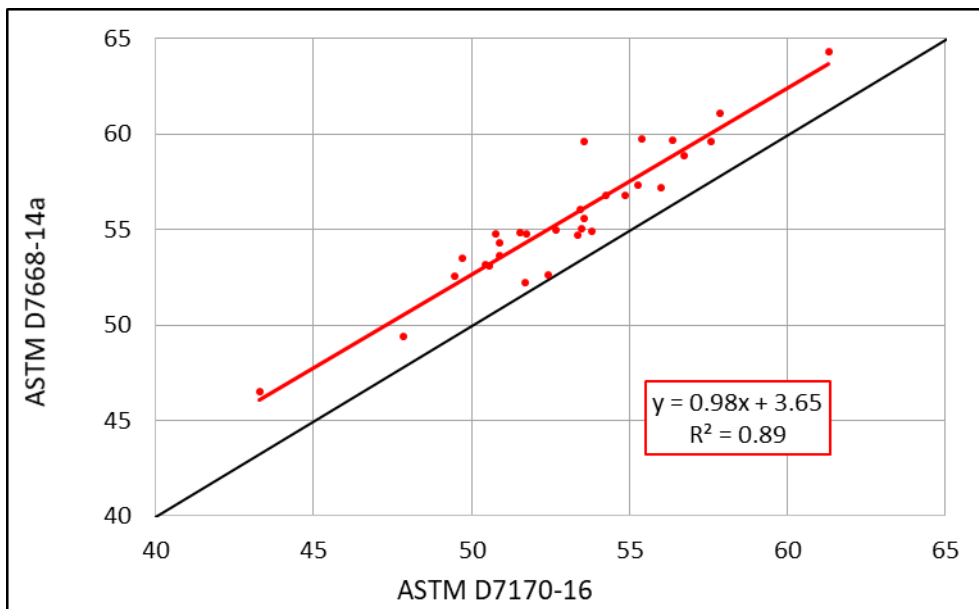
Στην Εικόνα 39 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου ASTM D7170 της πιο πρόσφατης εκδοχής

(ASTM D7170-16), μιας παλιότερης η οποία όμως χρησιμοποιείται ακόμα στην Ευρώπη σαν EN 16144 (ASTM D7170-08) και μιας απαρχαιωμένης εκδοχής που δεν χρησιμοποιείται πια (ASTM D7170-06). Οι μέθοδοι αυτές διαφέρουν στην εξίσωση υπολογισμού του DCN μέσω του πειραματικά προσδιορισμένου ID από τη συσκευή FIT, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Το γεγονός όμως ότι δυο διαφορετικές εξισώσεις βρίσκονται ταυτόχρονα σε χρήση από ισχύουσες πρότυπες μεθόδους σε διαφορετικές ηπείρους (η εξίσωση του 2008 στην Ευρώπη και του 2016 στην Αμερική), προκαλεί πρόβλημα στην ανάγνωση αποτελεσμάτων επιστημόνων που εδρεύουν σε διαφορετικές χώρες. Όπως δείχνει η Εικόνα 39, υπάρχει μια ξεκάθαρη πτωτική τάση στα αποτελέσματα της μεθόδου ASTM D7170 καθώς η εμπειρική της εξίσωση άλλαξε το 2008 και το 2016. Οι διαφορές μεταξύ των 2 πιο πρόσφατων εξισώσεων που βρίσκονται ταυτόχρονα σε ισχύ (2008 και 2016) φτάνουν τις 2.5 μονάδες στα καύσιμα υψηλού DCN ενώ είναι της τάξεως της 1 μονάδας στα καύσιμα με DCN κοντά στο ελάχιστο όριο των 51 μονάδων που ορίζει το πρότυπο EN 590.

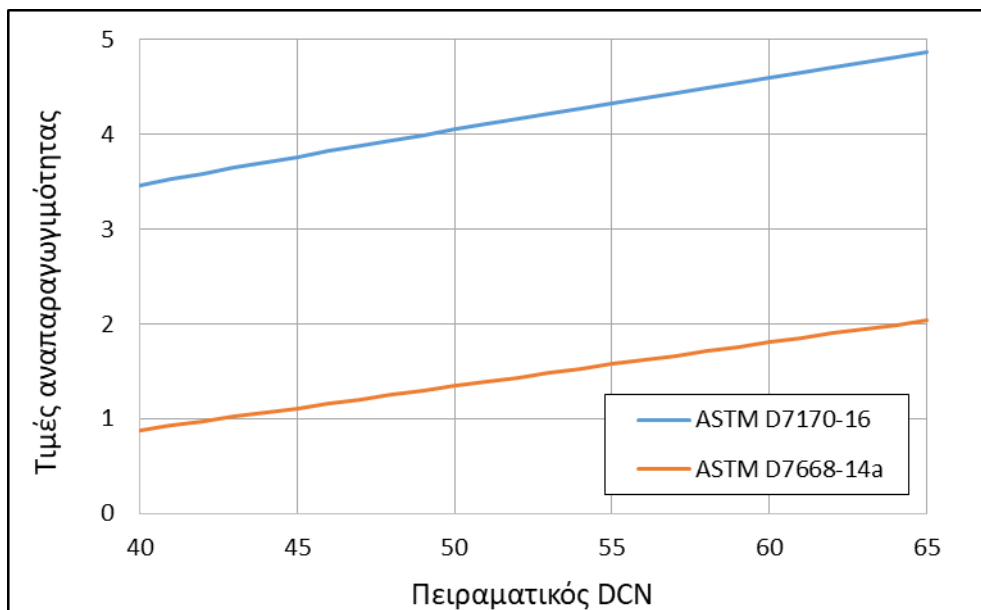
Προκειμένου να διερευνηθούν οι διαφορές μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούν διαφορετικές συσκευές, πραγματοποιήθηκαν συσχετίσεις μεταξύ της πιο πρόσφατης μεθόδου που χρησιμοποιεί τη συσκευή FIT (ASTM D7170-16) και της μεθόδου που χρησιμοποιεί τη συσκευή CID 510 (ASTM D7668-14a).

Στην Εικόνα 40 παρουσιάζεται μια ασθενής συσχέτιση μεταξύ των 2 μεθόδων, για τα 30 καύσιμα ULSD του Πίνακα 13. Η κλίση της ευθείας προσαρμογής είναι σχεδόν ίδια με την ευθεία $y = x$ το οποίο σημαίνει πως γενικά η μέθοδος της συσκευής CID 510 δίνει αποτελέσματα υψηλότερα για τα DCN όλων των καυσίμων του Πίνακα 13 που μετρήθηκαν σε σχέση με τη μέθοδο της συσκευής FIT (κανένα σημείο δεν βρίσκεται κάτω από την $y = x$).

Αν ληφθεί υπόψη και η Εικόνα 41 στην οποία παρουσιάζονται οι τιμές της αναπαραγωγιμότητας των 2 μεθόδων για αντίστοιχο εύρος μέτρησης DCN, φαίνεται εφικτό να προβλέψει κανείς την τιμή της μεθόδου ASTM D7170 εάν έχει τα αποτελέσματα της μεθόδου ASTM D7668, αλλά όχι αντίστροφα.



Εικόνα 40: Συσχέτιση αποτελεσμάτων DCN (καύσιμα ULSD) των νεότερων μεθόδων για το CID 510 (ASTM D7668-14a) και FIT (ASTM D7170-16). Με μαύρο χρώμα παριστάνεται η ευθεία $y = x$ [92].

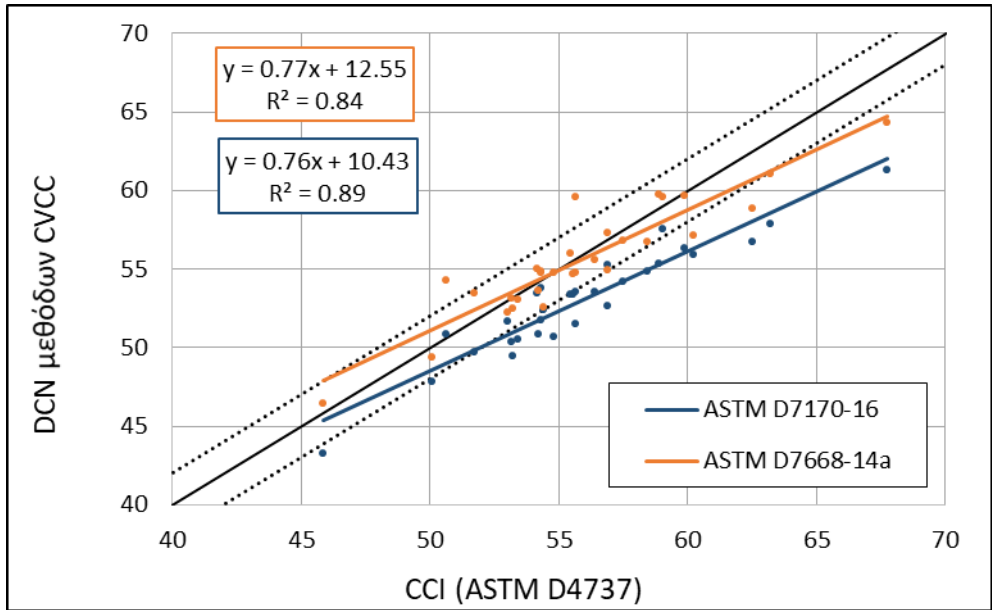


Εικόνα 41: Αναπαραγωγιμότητα των νεότερων μεθόδων για το CID 510 (ASTM D7668-14a) και FIT (ASTM D7170-16) [92].

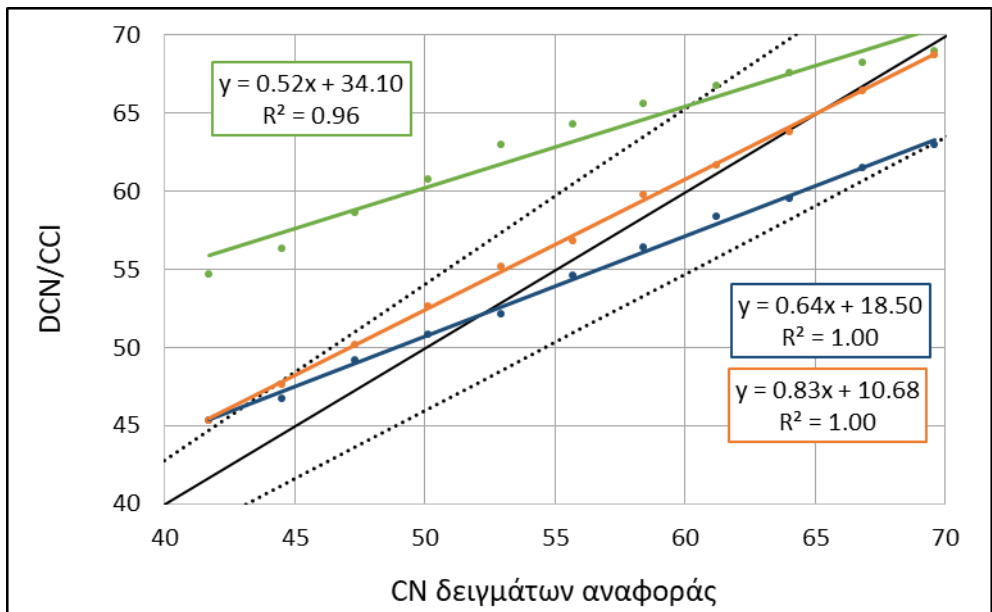
Στην Εικόνα 42 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις των DCN των καυσίμων του Πίνακα 13 σε σχέση με τον δείκτη κετανίου CCI της μεθόδου ASTM D4737 (EN ISO 4264). Όπως φαίνεται, υπάρχει ασθενής συσχέτιση της εκάστοτε μεθόδου μέτρησης DCN σε σχέση με το CCI. Σε γενικές γραμμές οι κλίσεις των ευθειών προσαρμογής των 2 συσκευών είναι παραπλήσιες και <1 το οποίο υποδεικνύει την ίδια συμπεριφορά μεταξύ τους αλλά με ολοένα και μειούμενο αποτέλεσμα σε σχέση με το CCI. Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως η μέθοδος της συσκευής CID 510 παράγει αποτελέσματα που σχεδόν για όλα τα καύσιμα ULSD που μελετήθηκαν βρίσκονται εντός των ορίων ακρίβειας της μεθόδου ASTM D4737 (απεικονίζονται με διακεκομμένες γραμμές στην Εικόνα 42).

Στην Εικόνα 43 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις των 2 μεθόδων DCN και του CCI των δειγμάτων αναφοράς του Πίνακα 14 σε σχέση με το CN που προκύπτει από τον αντίστοιχο πίνακα ανάμιξης που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη παρτίδα καυσίμων. Όπως φαίνεται οι 2 μέθοδοι CVCC δίνουν χαμηλότερο αποτέλεσμα από την ημιεμπειρική εξίσωση της ASTM D4737 σε όλο το εύρος CN των 11 μιγμάτων. Σε γενικές γραμμές οι κλίσεις και των 3 μεθόδων είναι χαμηλότερες από την κλίση της ευθείας $y = x$ με μεγαλύτερη διαφοροποίηση να παρουσιάζει η ευθεία προσαρμογής του CCI και μικρότερη διαφοροποίηση η ευθεία προσαρμογής του CID 510.

Η ποιότητα της προσαρμογής είναι άριστη για τις 2 μεθόδους CVCC αλλά ελαφρώς χειρότερη για το CCI. Το γεγονός αυτό βέβαια είναι δυνατόν να οφείλεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων ανάμιξης που σε γενικές γραμμές διαφέρουν αρκετά από τα συμβατικά καύσιμα ντίζελ για τα οποία έχει σχεδιαστεί η μέθοδος ASTM D4737. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 14, τα 11 καύσιμα αναφοράς βρίσκονται εκτός ορίων σε όλες τις προδιαγραφές πυκνότητας, ιξώδους και θερμοκρασίας ανάκτησης του 95% κατ' όγκο, που ορίζει το πρότυπο EN 590.



Εικόνα 42: Συσχετίσεις μεταξύ του DCN (καύσιμα ULSD) των μεθόδων CVCC (ASTM D7170-16 με μπλε χρώμα, ASTM D7668-14a με πορτοκαλί χρώμα) και του CCI (ASTM D4737). Με μαύρο χρώμα παριστάνεται η ευθεία $y = x$ και με διακεκομμένες τα όρια ακρίβειας της ASTM D4737 [92].

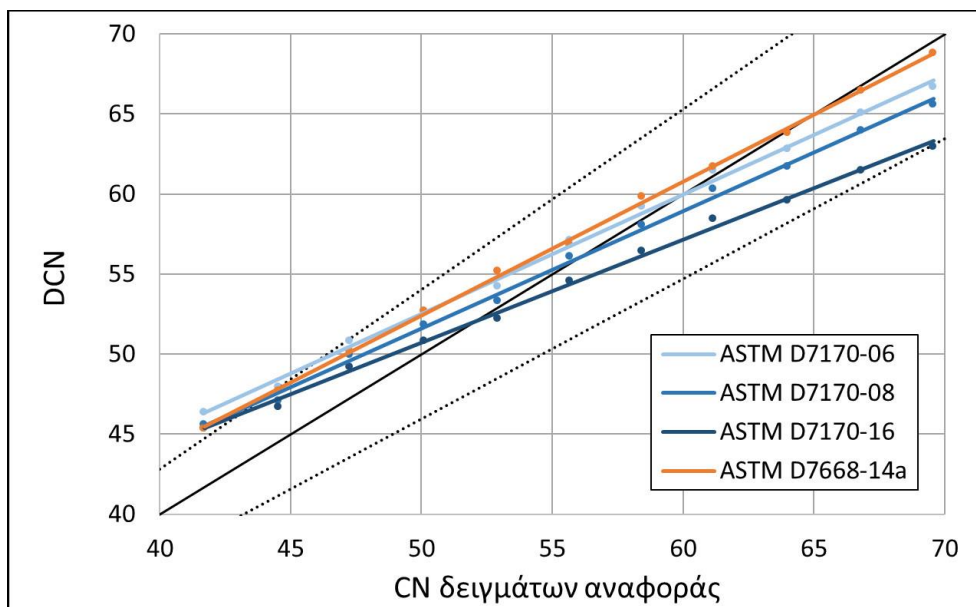


Εικόνα 43: Συσχετίσεις μεταξύ των DCN/CCI και του CN που προκύπτει από των πίνακα ανάμιξης των καυσίμων αναφοράς της Chevron Phillips. Με μαύρο χρώμα παριστάνεται η ευθεία $y = x$ και με διακεκομμένες γραμμές τα όρια αναπαραγωγιμότητας της ASTM D613 [92].

Σημαντικό είναι και το γεγονός ότι οι 2 μέθοδοι CVCC καταφέρνουν να βρίσκονται εντός των ορίων αναπαραγωγιμότητας (διακεκομμένη γραμμή) της βασικής μεθόδου για τη μέτρηση του CN, ASTM D613. Ωστόσο, σε ολόκληρο το εύρος των CN που μελετήθηκε, η ASTM D7668 δείχνει να δίνει γενικά μεγαλύτερο αποτέλεσμα με σημαντική απόκλιση στη χαμηλή περιοχή του CN (45 μονάδες) η οποία απόκλιση φαίνεται να μηδενίζεται στην

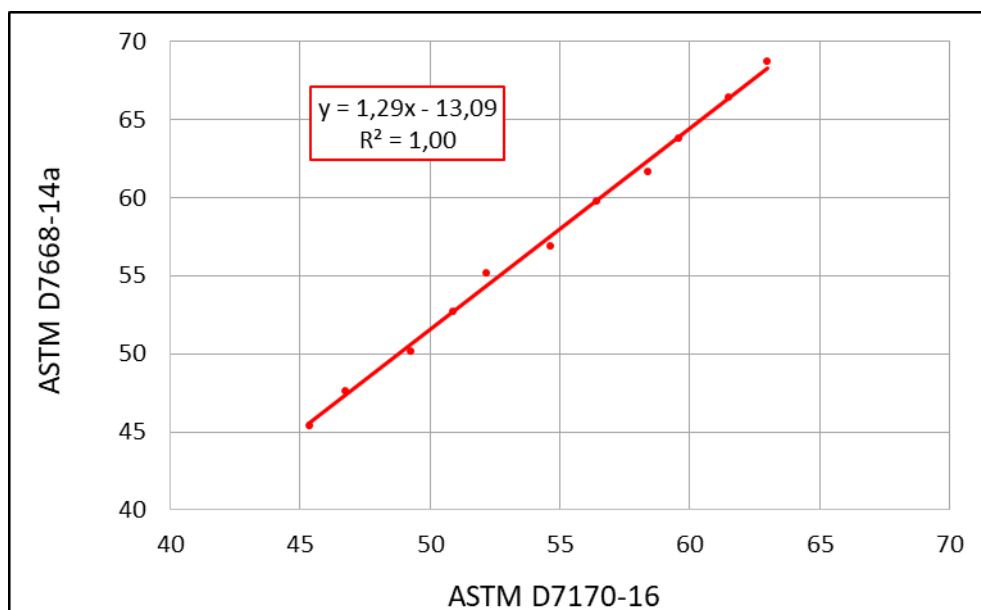
περιοχή υψηλότερων CN (65 μονάδες). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 43, η ASTM D7170 πετυχαίνει μηδενική απόκλιση σε σχέση με την ASTM D613 σε μια περιοχή πιο «φυσιολογικών» CN, κοντά στην ελάχιστη προδιαγραφή των 51 μονάδων όπως ορίζεται από το πρότυπο EN 590.

Παρατηρώντας την εξέλιξη της μεθόδου της συσκευής FIT κατά τα τελευταία 13 έτη, φαίνεται πως η απαρχαιωμένη πλέον εξίσωση της μεθόδου ASTM D7170 του 2006 θα μπορούσε να βρίσκεται πολύ πιο κοντά στα αποτελέσματα της μεθόδου ASTM D7668 (Εικόνα 44). Η εξίσωση της ASTM D7170 άλλαξε το 2008 και το 2016 με αποτέλεσμα τελικά η μέθοδος δίνει υψηλότερη τιμή σε σχέση με την ASTM D613 στις χαμηλές τιμές CN και σημαντικά μικρότερο αποτέλεσμα στις υψηλές τιμές CN. Ταυτόχρονα όμως, η δυνατότητά της να παράγει ακριβή αποτελέσματα γύρω από το κομβικό σημείο των 51 μονάδων CN αυξήθηκε, όπως φαίνεται στην Εικόνα 44 από τα σημεία τομής των ευθειών προσαρμογής των τριών εκδοχών της ASTM D7170, με την ευθεία $y = x$.



Εικόνα 44: Συσχετίσεις του DCN (καύσιμα αναφοράς) μεθόδων CVCC και του CN που προκύπτει από τους πίνακες ανάμιξης της Chevron Phillips. Με μαύρο χρώμα παριστάνεται η ευθεία $y = x$ και με διακεκομμένες γραμμές τα όρια αναπαραγωγιμότητας της ASTM D613 [92].

Συγκρίνοντας τις 2 μεθόδους CVCC στη μεταξύ τους συμπεριφορά ως προς τη μέτρηση των μιγμάτων αναφοράς του Πίνακα 14, φαίνεται πως υπάρχει άριστος βαθμός συσχέτισης (Εικόνα 45). Και πάλι η μέθοδος της συσκευής CID 510 δείχνει να έχει την τάση να δίνει μεγαλύτερο αποτέλεσμα σε σχέση με τη μέθοδο της συσκευής FIT, η κλίση της ευθείας προσαρμογής όμως είναι αρκετά υψηλότερη σε σχέση με την περίπτωση σύγκρισης για τα 30 καύσιμα ULSD που παρουσιάστηκε παραπάνω (Εικόνα 40). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα μίγματα αναφοράς δημιουργούνται με βάση μόνο 2 βασικά καύσιμα αναφοράς που αναμιγνύονται σε βήματα των 5% κατ' όγκο. Επιπλέον, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 14, τα καύσιμα αυτά χαρακτηρίζονται από ένα πολύ περιορισμένο εύρος ιδιοτήτων.



Εικόνα 45: Συσχέτιση μεταξύ των DCN (καύσιμα αναφοράς) των μεθόδων ASTM D7170-16 και ASTM D7668-14a [92].

Ειδικότερα, τα χαρακτηριστικά της πτητικότητας δείχνουν ότι πρόκειται για καύσιμα με πολύ μικρότερη ποικιλία υδρογονανθράκων στη σύστασή τους σε σχέση με τα 30 καύσιμα ULSD. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την πιο σταθερή λειτουργία των συσκευών μέτρησης με αποτέλεσμα την ακριβέστερη διάκριση των επιπτώσεων της σύστασης των μιγμάτων αναφοράς στον DCN τους, κάτι που οδηγεί τελικά σε καλύτερη συσχέτιση μεταξύ των 2 μεθόδων.

Είναι πιθανό στην περίπτωση των καυσίμων ULSD μια από τις 2 (ή και οι 2) συσκευές να επηρεάζεται από τις διαφορετικές συστάσεις των καυσίμων (αντίστοιχα να επηρεάζονται σε διαφορετικό βαθμό) προκαλώντας με αυτό τον τρόπο χαμηλή συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων τους (Εικόνα 40).

7.4. Συμπεράσματα 7^{ου} κεφαλαίου

Στο 7^ο Κεφάλαιο περιγράφηκε μια πρώτη επαφή με τις φυσικοχημικές ιδιότητες καυσίμων κινητήρων ανάφλεξης με συμπίεση. Προσδιορίστηκαν πειραματικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες και μελετήθηκαν συσχετισμοί ιδιοτήτων καυσίμων που καλύπτουν μια ευρεία γκάμα χαρακτηριστικών (ULSD, ναυτιλιακά, χωρίς προσθήκη FAME, κηροζίνες, παραφινικά ντίζελ, χαμηλής/υψηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά, χαμηλού/υψηλού DCN, μεγάλο εύρος πυκνότητας, ιξώδους κλπ). Επίσης διερευνήθηκε η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων στην ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων, που διαδραματίζει σημαντικότατο ρόλο όσον αφορά στη λειτουργία και τις εκπομπές ρύπων ντιζελοκινητήρων. Τέλος αξιολογήθηκαν συγκριτικά οι επιδόσεις 2 μεθόδων μέτρησης του DCN που αποτελεί την πιο πρόσφατη οδό για τον πειραματικό προσδιορισμό της ποιότητας ανάφλεξης των ντίζελ.

Σκοπός της πρώτης αυτής εργασίας ήταν η εξοικείωση με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις ώστε να είναι εφικτός ο καλύτερος

σχεδιασμός πειραμάτων στον κινητήρα όσον αφορά στα καύσιμα βάσης και τα μίγματα συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων προς δοκιμή.

Συνοπτικά, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η πυκνότητα και η περιεκτικότητα σε αρωματικά είναι ιδιότητες που σχετίζονται μεταξύ τους. Η υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά είναι δυνατόν να αναγνωριστεί από την υψηλή πυκνότητα του καυσίμου.
- Το ιξώδες δεν συσχετίζεται με την πυκνότητα αλλά δείχνει σημαντική συσχέτιση με την πτητικότητα του καυσίμου. Καύσιμα με υψηλό ιξώδες γενικά περιέχουν συστατικά που αποστάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Όπως είναι αναμενόμενο από τα 2 παραπάνω, η πυκνότητα δεν παρουσιάζει ικανοποιητική συσχέτιση με την πτητικότητα.
- Η επιφανειακή τάση δεν φαίνεται να παίζει μεγάλο ρόλο στην ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων, όπως αυτή εκφράζεται μέσω του DCN.
- Στην περίπτωση των ναυτιλιακών καυσίμων, οι δείκτες CCI και CCAI μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε γραμμικές συσχετίσεις για τον υπολογισμό του DCN.
- Ο DCN ναυτιλιακών καυσίμων που προκύπτει από τη μέθοδο ASTM D7170 μπορεί να υπολογιστεί με εξαιρετική ακρίβεια μέσω πολλαπλής συσχέτισης που χρησιμοποιεί την πυκνότητα, το ιξώδες, την πτητικότητα και την περιεκτικότητα σε αρωματικά.
- Η μέθοδος ASTM D7668 για τον υπολογισμό του DCN δίνει συνεχώς μεγαλύτερο αποτέλεσμα από τη μέθοδο ASTM D7170.
- Οι αναθεωρήσεις των τελευταίων 10 ετών της μεθόδου ASTM D7170 οδήγησαν σε υψηλότερη ακρίβεια της μεθόδου γύρω από το σημείο της ελάχιστης προδιαγραφής (DCN > 51) που ορίζει το πρότυπο EN 590 (με βάση τις μετρήσεις με μίγματα των δευτερογενών καυσίμων αναφοράς).
- Τα αποτελέσματα της μεθόδου ASTM D7170 μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας αποτελέσματα της μεθόδου ASTM D7668 αλλά όχι το αντίστροφο, λόγω της μεγάλης διαφοράς μεταξύ των τιμών αναπαραγωγιμότητας των 2 μεθόδων.

8. Χρήση μιγμάτων αιθανόλης/ντίζελ και βουτανόλης/ντίζελ

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3.1, η προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων στα συμβατικά ντίζελ είναι μια ερευνητική προσέγγιση που έχει να κάνει με το ίδιο το καύσιμο (σε αντιδιαστολή με τεχνολογίες που έχουν να κάνουν με τον κινητήρα, όπως τεχνικές ψεκασμού, ανακυκλοφορία καυσαερίων, συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίων κλπ) η οποία όπως παρουσιάζεται στη διεθνή βιβλιογραφία μπορεί να δώσει σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά στη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων [93,94,95,96,97].

Η προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων με τη μορφή αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) χρησιμοποιήθηκε ευρέως σε ολόκληρο τον κόσμο εδώ και χρόνια, βοηθώντας στη μείωση των εκπομπών σωματιδίων [98]. Σήμερα, σύμφωνα με ευρωπαϊκές οδηγίες, τα καύσιμα ντίζελ αυτοκίνησης περιέχουν μέχρι και 7% v/v FAME ενώ στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής συγκέντρωση FAME έως 20% v/v αποτελεί συνηθισμένη πρακτική ανάμιξης [99,100]. Παρά τα οφέλη της χρήσης FAME όσον αφορά στις εκπομπές καυσαερίων των ντίζελοκινητήρων, ανακύπτουν και πολλά μειονεκτήματα που έχουν να κάνουν με τη χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα και την ευαισθησία στη μικροβιακή αλλοίωση [101,102,103].

Από την άλλη μεριά, οι αλκοόλες αποτελούν πολλά υποσχόμενες οξυγονούχες ενώσεις για χρήση σε μίγματα με συμβατικά ντίζελ, καθώς έρευνες των τελευταίων δεκαετιών δείχνουν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του περιεχόμενου στο καύσιμο οξυγόνου και της μείωσης των εκπομπών σωματιδίων [38]. Η καύση καθαρών αλκοολών σε ένα μεγάλο εύρος μοριακών βαρών (έως κανονική επτανόλη και κανονική οκτανόλη) αποτέλεσαν αντικείμενο έρευνας η οποία οδήγησε σε καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών καύσης μιγμάτων αλκοολών με διάφορα συμβατικά ντίζελ [104,105,106,107,108,109,110]. Η γνώση που προκύπτει από τη μελέτη φλογών διάχυσης σε πειραματικούς καυστήρες μπορεί να βοηθήσει στη δημιουργία μιγμάτων ειδικά σχεδιασμένων για χρήση σε συγκεκριμένους κινητήρες [105].

Η αιθανόλη και η βουτανόλη έχουν μελετηθεί κατά κόρον σε ντίζελοκινητήρες λόγω του ότι μπορούν να προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Η αιθανόλη ήδη βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή σε βενζινοκινητήρες καθώς μπορεί να αναμιχθεί τέλεια με τη βενζίνη ενώ επίσης χαρακτηρίζεται από υψηλό αριθμό οκτανίου. Ωστόσο σημαντική ερευνητική προσπάθεια έχει καταβληθεί εδώ και δεκαετίες προκειμένου να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα της αιθανόλης που σχετίζονται με την προβληματική αναμιξιμότητά της και τη μείωση του αριθμού κετανίου που προκαλεί σε μίγματα με καύσιμα ντίζελ [45,111,112,35].

Η βουτανόλη θεωρείται αρκετά ανταγωνιστική σε σχέση με άλλες αλκοόλες για χρήση σαν οξυγονούχα ένωση σε μίγματα με ντίζελ. Σε σχέση με την αιθανόλη είναι λιγότερο υδρόφιλη, έχει υψηλότερο CN, υψηλότερο ιξώδες, χαμηλότερη τάση ατμών, υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, έχει υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο και είναι άμεσα αναμιξιμη με το ULSD [113,114]. Το μοριακό της βάρος επίσης είναι αρκετά μικρό ώστε να μην πέφτει πολύ η περιεκτικότητά της σε οξυγόνο, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να παραχθεί με σχετική ευκολία από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

Οι συγκεντρώσεις αιθανόλης και βουτανόλης σε ULSD που απαντώνται σε παλιότερες και σύγχρονες έρευνες καλύπτουν ένα εύρος αναλογιών που φτάνει έως περίπου 30% κατ'

όγκο [37]. Φυσικά, σε αντιδιαστολή με τη βουτανόλη η οποία (όπως επανειλημμένα αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία) δημιουργεί σταθερά μίγματα με ULSD, η αιθανόλη συχνά χρειάζεται γαλακτωματοποιητές ή συνδιαλύτες για να δημιουργήσει σταθερά μίγματα για χρήση σε κινητήρες ανάφλεξης συμπίεσης [45]. Τα αποτελέσματα χρήσης των 2 αλκοολών δείχνουν ξεκάθαρη μείωση των εκπομπών σωματιδίων όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου που περιέχεται στο καύσιμο. Ωστόσο, φαίνεται πως ακόμα και μικρές συγκεντρώσεις οξυγόνου (μικρότερες από 3% κατά μάζα) μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση των PM [115,40]. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να είναι εξαιρετικής σημασίας καθώς με τη χρήση βουτανόλης ή αιθανόλης είναι εύκολο να επιτευχθούν τέτοιες συγκεντρώσεις οξυγόνου στο τελικό μίγμα αλκοόλης/ULSD χωρίς να αλλοιωθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ντίζελ σε μεγάλο βαθμό, με συνέπειες απρόβλεπτες και δύσκολες στο να αξιολογηθούν στο πλαίσιο μιας ερευνητικής προσπάθειας.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης μιγμάτων βουτανόλης είτε αιθανόλης με ντίζελ σε 4 αναλογίες χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου (κατά μάζα) που φτάνουν ως το 2.1% w/w. Οι 4 αυτές συγκεντρώσεις οξυγόνου πετυχαίνονται είτε με την ανάμιξη βουτανόλης, είτε με την ανάμιξη αιθανόλης στο ίδιο ULSD καύσιμο βάσης.

Τα 8 μίγματα αλκοόλης/ULSD και το καύσιμο βάσης αξιολογήθηκαν αρχικά ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες ενώ στη συνέχεια μελετήθηκαν στην πειραματική διάταξη του κινητήρα (Εικόνα 28) ως προς την κατανάλωση καυσίμου και τις εκπομπές καυσαερίων.

8.1. Καύσιμο βάσης, αλκοόλες και στρατηγική ανάμιξης

Σκοπός της μελέτης που παρουσιάζεται στο παρόν κεφάλαιο ήταν η συγκριτική αξιολόγηση των 2 δημοφιλών αλκοολών (αιθανόλης και βουτανόλης) σε 4 αναλογίες που προκύπτουν από την τελική κατά μάζα συγκέντρωση οξυγόνου στο μίγμα και όχι με βάση την ογκομετρική αναλογία ανάμιξης με το ULSD. Με αυτό τον τρόπο, είναι δυνατόν να μελετηθεί η επίδραση της κάθε αλκοόλης στις φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού μίγματος για μια συγκεκριμένη συγκέντρωση μάζας οξυγόνου. Σημειώνεται ότι στα μίγματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης (τα οποία παρουσίαζαν διαχωρισμό) χρησιμοποιήθηκε σε μικρές ποσότητες σαν συνδιαλύτης για τη σταθεροποίηση του μίγματος η 2-μέθυλο-2-βουτανόλη (2M2B) της οποίας το περιεχόμενο οξυγόνο συνυπολογίστηκε μαζί με το οξυγόνο της αιθανόλης.

Ταυτόχρονα οι 4 συγκεντρώσεις οξυγόνου που μελετήθηκαν κρατήθηκαν σε χαμηλά επίπεδα ώστε η μέγιστη ογκομετρική συγκέντρωση αλκοόλης να μη ξεπερνάει το 10% v/v (προφανώς στην περίπτωση της βουτανόλης που περιέχει λιγότερο οξυγόνο κατά μάζα σε σχέση με την αιθανόλη). Το γεγονός αυτό έγινε με σκοπό να κρατηθούν όσο πιο «διαφανείς» γίνεται οι επιδράσεις των αλκοολών στις φυσικοχημικές ιδιότητες του ULSD που χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο βάσης.

Ο Πίνακας 15 παρουσιάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου βάσης που χρησιμοποιήθηκε ενώ στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται βασικές ιδιότητες των αλκοολών. Το ULSD προέρχεται από τη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας του διωλιστηρίου των ΕΛΠΕ στον Ασπρόπυργο και δεν περιέχει FAME ενώ οι λοιπές ιδιότητες αντιπροσωπεύουν τα

τυπικά ντίζελ κίνησης της ελληνικής αγοράς. Η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από αλκοολική ζύμωση αποβλήτων σιτηρών, πληροί το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15376 για την αιθανόλη και είναι καθαρότητας 99.8% v/v. Η βουτανόλη και το 2M2B ήταν αναλυτικής ποιότητας με καθαρότητες >99.4% w/w και >99.0% w/w αντίστοιχα.

Πίνακας 15: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ULSD καυσίμου βάσης.

Ιδιότητα	Αποτέλεσμα	Μονάδες	όρια EN 590		Μέθοδος μέτρησης
			min	max	
Πυκνότητα (15 °C)	841.6	kg/m ³	820.0	845.0	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	3.991	mm ² /s	2.000	4.500	ASTM D7042
IBP	182	°C			EN ISO 3405
T10	250	°C			EN ISO 3405
T50	296	°C			EN ISO 3405
T90	351	°C			EN ISO 3405
T95	360	°C		360	EN ISO 3405
FBP	364	°C			EN ISO 3405
DCN	54.6		51.0		ASTM D7170
CCI	55.5		46.0		EN ISO 4264
CFPP	-5	°C		-5	EN 116
Περιεκτικότητα σε θείο	2.3	mg/kg		10.0	EN ISO 20846
Μονοαρωματικά	19.8	% w/w			EN 12916
Διαρωματικά	2.8	% w/w			EN 12916
Τρι+ αρωματικά	0.7	% w/w			EN 12916
Πολυαρωματικά	3.5	% w/w		8.0	EN 12916
Συνολικά αρωματικά	23.3	% w/w			EN 12916
Σημείο ανάφλεξης	68.0	°C	55.0		EN ISO 2719
Κατώτερη θερμογόνο δύναμη	43.0	MJ/kg			ASTM D240

Η βουτανόλη αναμίχθηκε με το ULSD σε ογκομετρικά ποσοστά ανάμιξης 2.5/97.5 (But1), 5/95 (But2), 7.5/92.5 (But3) και 10/90 (But4). Όπως ήταν αναμενόμενο και από τη βιβλιογραφία, τα μίγματα αυτά επέδειξαν εξαιρετική σταθερότητα, χωρίς να παρατηρηθεί κανένας διαχωρισμός της αλκοόλης.

Η διαλυτότητα της αιθανόλης όμως μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε νερό του τελικού μίγματος και η περιεκτικότητα σε αρωματικά του καυσίμου βάσης, ακόμα και σε χαμηλές αναλογίες ανάμιξης, όπως έδειξε προκαταρκτική έρευνα [35]. Για να εξασφαλιστεί η πλήρης σταθερότητα των μιγμάτων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σταθερότητας χρησιμοποιώντας σαν συνδιαλύτη το 2M2B. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα 4 μίγματα αιθανόλης δημιουργήθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να χαρακτηρίζονται από ίδια συγκέντρωση οξυγόνου κατά μάζα με τα ομόλογα μίγματα βουτανόλης. Το οξυγόνο που περιέχεται στο 2M2B συνυπολογίστηκε μαζί με το οξυγόνο που περιέχεται στο μόριο της αιθανόλης.

Με αυτή τη λογική η αιθανόλη, το 2M2B και το ULSD αναμίχθηκαν σε ογκομετρικά ποσοστά ανάμιξης 1.6/0/98.4 (Eth1), 3/0.3/96.7 (Eth2), 4.6/0.4/95 (Eth3), 6.1/0.6/93.3 (Eth4).

Πίνακας 16: Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των αλκοολών που χρησιμοποιήθηκαν.

Ιδιότητα (μονάδες)	Αιθανόλη	Βουτανόλη	2M2B	Μέθοδος μέτρησης
Πυκνότητα στους 15 °C (g/ml,)	0.79	0.81	0.8	EN ISO 12185
Μοριακό βάρος (g/mol)	46	74	88	-
Οξυγόνο (w/w)	0.35	0.22	0.18	-
LHV ^a (MJ/kg)	26.8	33.1	37.5	ASTM D240
Σημείο βρασμού (°C)	78	118	102	-
Σημείο ανάφλεξης (°C)	<17	35	19	EN ISO 2719
Αριθμός κετανίου	~8	~25	n/a	-

^aLower Heating Value, Κατώτερη θερμογόνος δύναμη

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως καθώς το καύσιμο βάσης δεν περιείχε κανενός είδους πρόσθετα αλλά ούτε και FAME, θεωρήθηκε απαραίτητο να προστεθεί σε όλα τα δείγματα πρόσθετο λιπαντικής ικανότητας από φυτικά έλαια, σε αναλογία 0.1 mL ανά λίτρο δείγματος. Ο Πίνακας 17 παρουσιάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των 8 δειγμάτων που δημιουργήθηκαν.

Πίνακας 17: Φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων ULSD/αλκοολών.

Ιδιότητα (μονάδες)	Eth1	Eth2	Eth3	Eth4	But1	But2	But3	But4	Μέθοδος μέτρησης
Οξυγόνο (% w/w)	0.525	1.051	1.577	2.104	0.525	1.051	1.577	2.104	-
Πυκνότητα, 15 °C (kg/m ³)	840.6	839.7	839.3	838.6	840.7	840.2	839.0	837.9	EN ISO 12185
Ιξώδες, 40 °C (mm ² /s)	3.831	3.701	3.615	3.594	3.807	3.626	3.488	3.355	ASTM D7042
IBP (°C)	75	76	75	75	116	115	112	114	EN ISO 3405
T10 (°C)	238	245	240	236	243	238	227	124	EN ISO 3405
T50 (°C)	291	295	294	293	294	293	290	286	EN ISO 3405
T90 (°C)	351	353	353	351	351	353	351	350	EN ISO 3405
T95 (°C)	361	363	362	362	362	361	360	360	EN ISO 3405
FBP (°C)	365	366	365	365	365	365	365	365	EN ISO 3405
DCN	53.3	53.0	52.2	51.7	52.2	51.3	48.8	47.8	ASTM D7170
LHV (MJ/kg)	42.8	42.5	42.3	42.0	42.8	42.5	42.3	42.0	υπολογισμένη
CFPP (°C)	-5	-5	-5	-6	-5	-6	-6	-7	EN 116
Σημείο ανάφλεξης (°C)	<T _{δομ.}	<T _{δομ.}	<T _{δομ.}	<T _{δομ.}	48	44	39	37	EN ISO 2719

8.2. Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Όλα τα δείγματα που δημιουργήθηκαν (καύσιμο βάσης και 8 μίγματα με αλκοόλες), αξιολογήθηκαν αρχικά ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Καθώς ο στόχος της εργασίας που παρουσιάζεται στο παρόν κεφάλαιο ήταν να δημιουργηθούν οξυγονωμένα καύσιμα που να μπορούν άμεσα να χρησιμοποιηθούν σε σύγχρονους ντιζελοκινητήρες, όλες οι φυσικοχημικές ιδιότητες αξιολογήθηκαν συγκριτικά με το ισχύον πρότυπο EN 590 (Πίνακας 1).

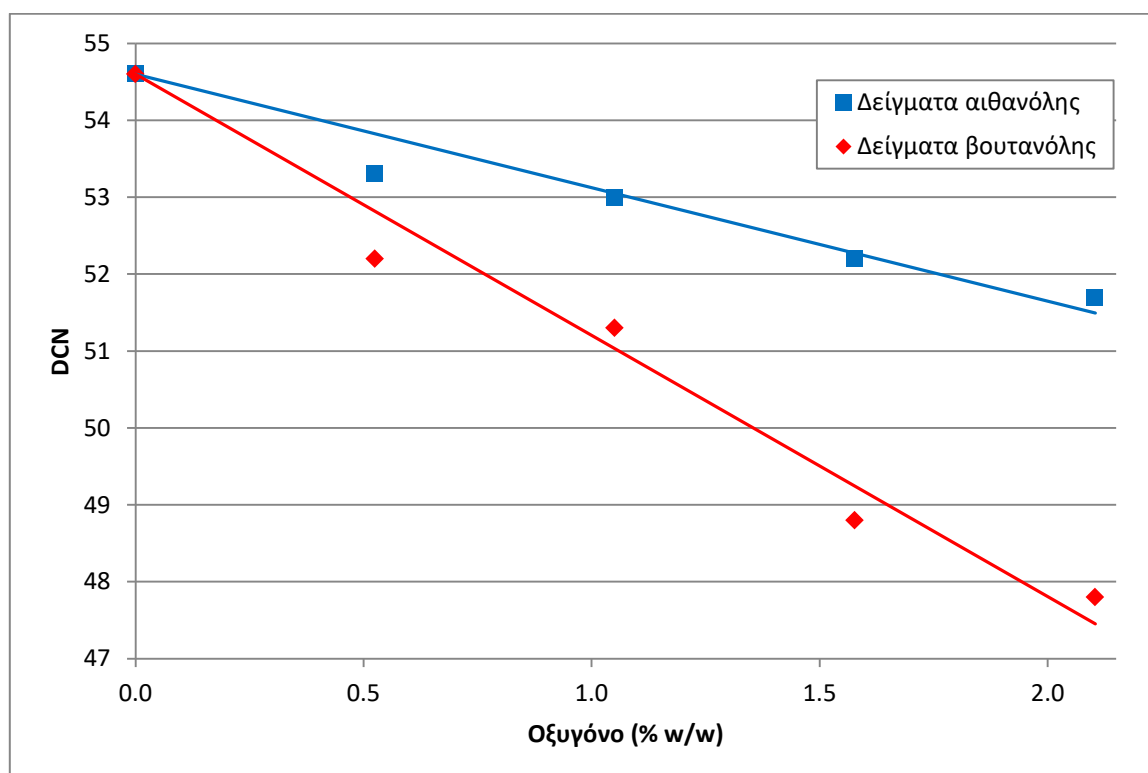
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 15, το καύσιμο βάσης πληροί τις προδιαγραφές του προτύπου. Ωστόσο, τα δείγματα But3 και But4 (Πίνακας 17) δεν πληρούν την προδιαγραφή του DCN,

ενώ κανένα από τα 8 οξυγονωμένα δείγματα δεν πληροί την προδιαγραφή του σημείου ανάφλεξης.

8.2.1. Ποιότητα ανάφλεξης

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 46, ο DCN πέφτει καθώς η συγκέντρωση οξυγόνου των μιγμάτων αυξάνει. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα μίγματα βουτανόλης έχουν μεγαλύτερη (αρνητική) επίδραση στην ποιότητα ανάφλεξης του μίγματος για την ίδια κατά μάζα περιεκτικότητα σε οξυγόνο, παρά το ότι η βουτανόλη γενικά χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο DCN σε σχέση με την αιθανόλη (Πίνακας 16).

Αυτό το αποτέλεσμα προκαλείται επειδή η αιθανόλη περιέχει περισσότερο οξυγόνο σε σχέση με τη βουτανόλη οπότε χρειάζεται να αναμιχθεί σε μικρότερες ογκομετρικές αναλογίες προκειμένου να επιτευχθεί μια συγκεκριμένη συγκέντρωση οξυγόνου στο τελικό μίγμα. Όπως φαίνεται, η λίγο καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης της βουτανόλης δεν αρκεί για να εξισορροπήσει τη χαμηλότερη περιεκτικότητά της σε οξυγόνο σε σχέση με την αιθανόλη.



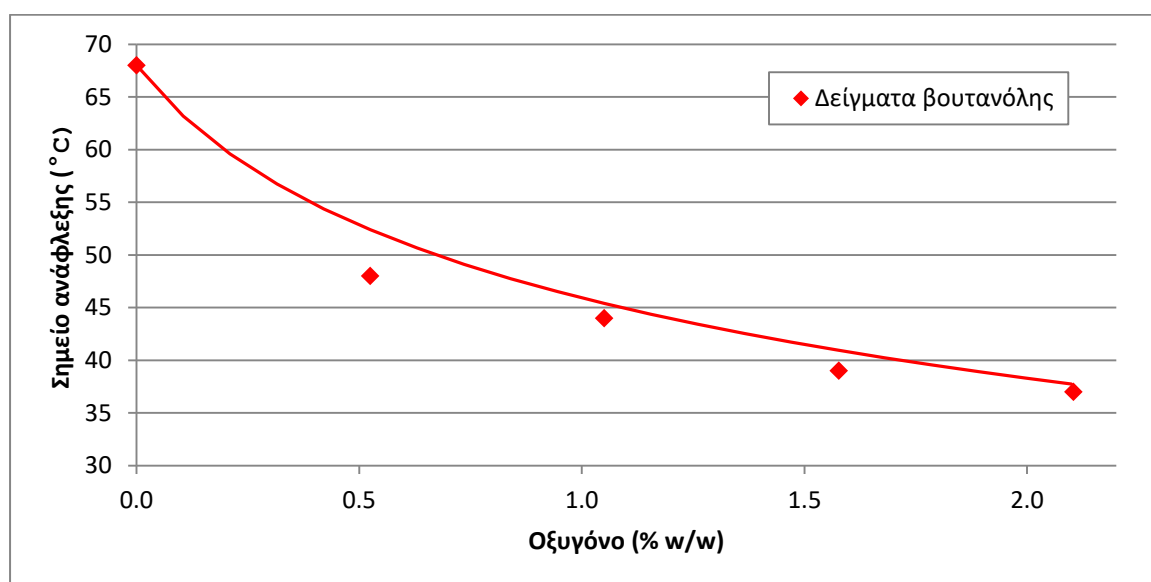
Εικόνα 46: DCN ως προς το περιεχόμενο οξυγόνο για τα μίγματα αιθανόλης και βουτανόλης.

8.2.2. Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης επηρεάστηκε σημαντικά είτε με την προσθήκη βουτανόλης είτε αιθανόλης στο ULSD. Ειδικότερα στην περίπτωση της αιθανόλης το σημείο ανάφλεξης όλων των δειγμάτων έπεσε κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος με αποτέλεσμα να είναι αδύνατο να μετρηθεί σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 2719.

Στην Εικόνα 47 παρουσιάζεται το σημείο ανάφλεξης του καυσίμου βάσης και των But1, But2, But3 & But4 σε συνάρτηση με το περιεχόμενο οξυγόνο του εκάστοτε δείγματος. Όπως φαίνεται, ακόμα και ελάχιστη ποσότητα βουτανόλης (2.5% v/v – But1) αρκεί για να προκαλέσει σημαντική πτώση του σημείου ανάφλεξης. Καθώς η συγκέντρωση βουτανόλης αυξάνει, ο ρυθμός πτώσης του σημείου ανάφλεξης σταδιακά μειώνεται και ήδη στο 10% v/v βουτανόλης (But4) το σημείο ανάφλεξης του μίγματος έχει πλησιάσει πολύ σε αυτό της καθαρής βουτανόλης (Πίνακας 16). Αυτή η συμπεριφορά έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, καθώς οι τάσεις ατμών μιγμάτων ULSD με άλλα συστατικά εξαρτώνται κυρίως από την τάση ατμών του πιο πτητικού συστατικού, στην προκειμένη περίπτωση της βουτανόλης [116].

Η καμπύλη προσαρμογής που παρουσιάζεται στην Εικόνα 47 δημιουργήθηκε με βάση τους κατάλληλους δείκτες ανάμιξης που χρησιμοποιούνται για τη γραμμικοποίηση μη-γραμμικών παραμέτρων ανάμιξης [8].



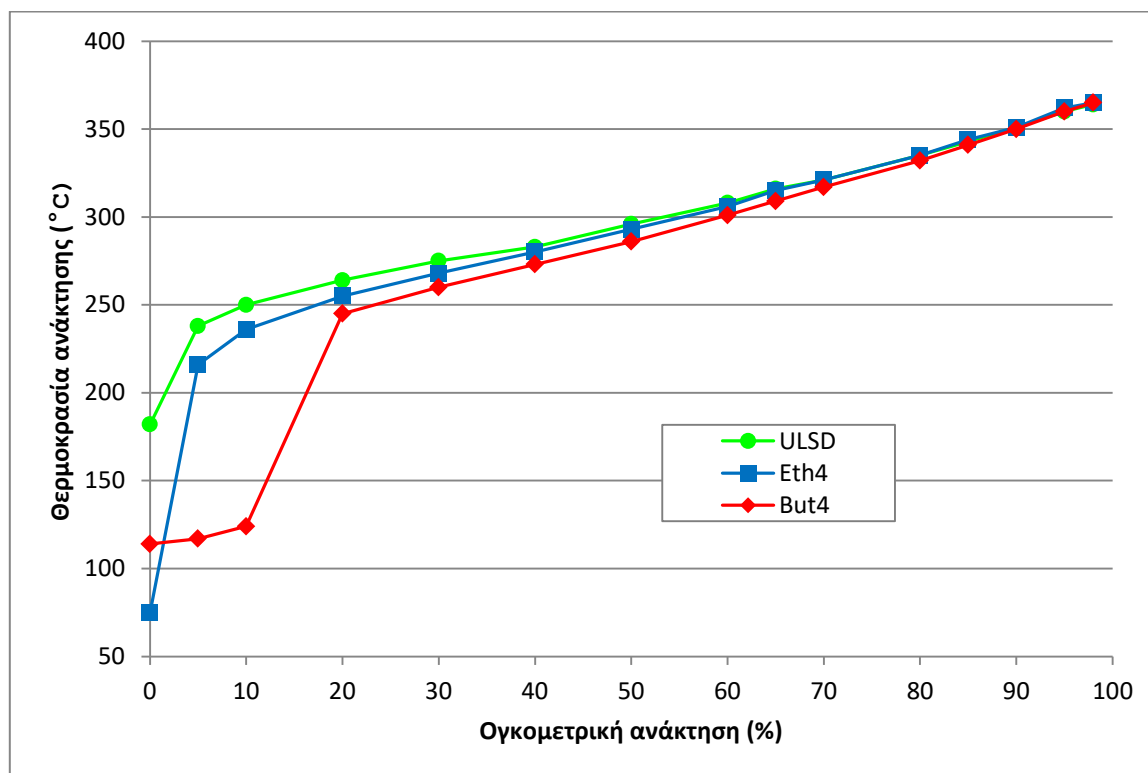
Εικόνα 47: Σημείο ανάφλεξης ως προς το περιεχόμενο οξυγόνο για τα μίγματα βουτανόλης.

Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα με βάση την οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν τα καύσιμα ανάλογα με την επικινδυνότητα που παρουσιάζουν κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά τους. Για τον λόγο αυτόν, μίγματα ULSD και αλκοολών χαμηλού μοριακού βάρους θα πρέπει να διαχειρίζονται με πιο αυστηρούς κανονισμούς σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ κίνησης.

8.2.3. Πτητικότητα

Όλα τα μίγματα πληρούν τις προδιαγραφές του EN 590 για την πτητικότητα (Πίνακας 17) όπως επίσης και το καύσιμο βάσης (Πίνακας 15). Ακόμα και τα μίγματα με τις υψηλότερες περιεκτικότητες αιθανόλης και βουτανόλης (Eth4 & But4 αντίστοιχα) βρίσκονται με ασφάλεια εντός των ορίων, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 48. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς οι αλκοόλες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν σημεία βρασμού πολύ χαμηλότερα από το αρχικό σημείο βρασμού του ULSD, οπότε κατά την εκτέλεση της

μεθόδου ASTM D86, οι αλκοόλες αποστάζουν πρώτα [117], επηρεάζοντας κυρίως τη μετωπική πτητικότητα αλλά έχοντας μικρή επίδραση στην ογκομετρική ανάκτηση μέχρι τους 250 °C και σχεδόν καμία επίδραση στη θερμοκρασία ανάκτησης του 95% του όγκου του δείγματος, τα οποία αποτελούν και προδιαγραφές του EN 590 (Πίνακας 1).



Εικόνα 48: Καμπύλες απόσταξης για το καύσιμο βάσης (ULSD) και τα μίγματα αιθανόλης και βουτανόλης με 2.1% w/w περιεκτικότητα σε οξυγόνο (Eth4 & But4).

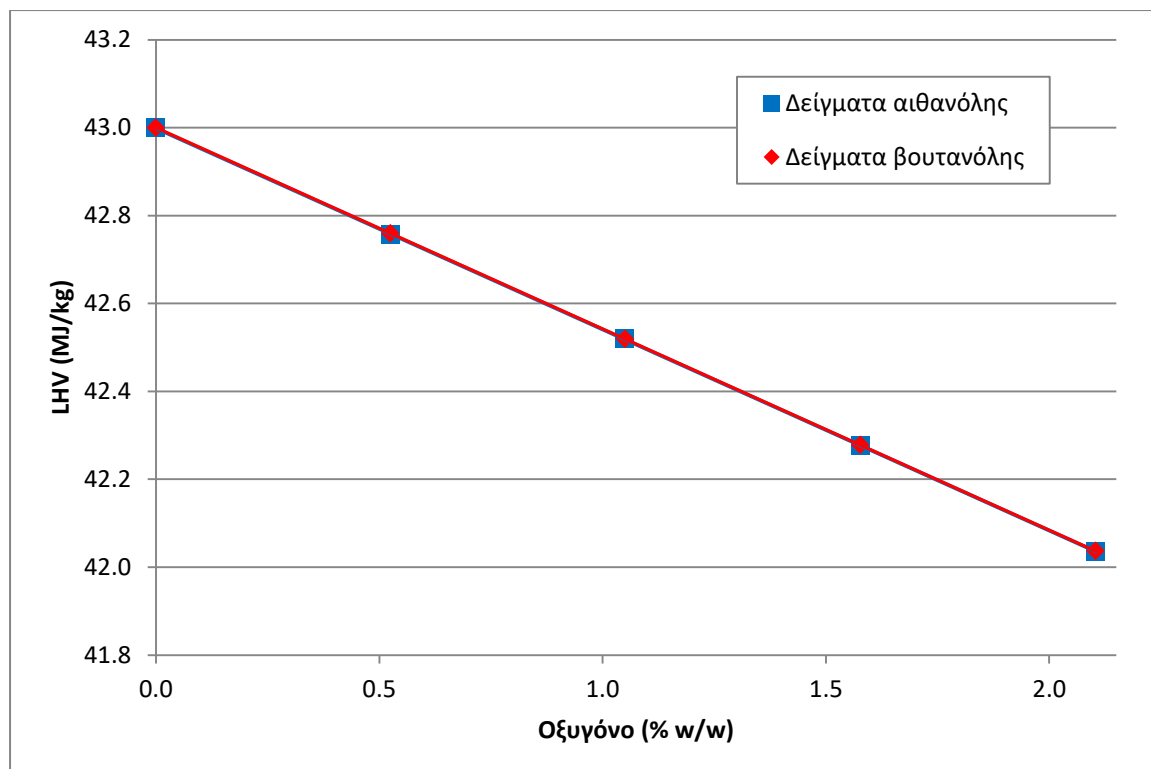
8.2.4. Κατώτερη θερμογόνος δύναμη

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη των δειγμάτων υπολογίστηκαν από τις αναλογίες των συστατικών του εκάστοτε μίγματος, σύμφωνα με την Εξίσωση 5, όπου το C_i ορίζεται ως η αναλογία μάζας του εκάστοτε συστατικού στο μίγμα και LHV_i ορίζεται ως η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του εκάστοτε συστατικού. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη των αλκοολών και του ULSD προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ASTM D240.

$$LHV_{\text{δείγματος}} = \sum C_i \cdot LHV_i \quad \text{Εξίσωση 5}$$

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 49 τόσο τα δείγματα αιθανόλης όσο και τα δείγματα βουτανόλης χαρακτηρίζονται από την ίδια κατώτερη θερμογόνος δύναμη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η υψηλότερη θερμογόνος δύναμη της βουτανόλης (Πίνακας 16) εξισορροπεί το γεγονός ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα για να επιτευχθεί η ίδια περιεκτικότητα οξυγόνου με τα αντίστοιχα δείγματα αιθανόλης/2M2B. Σε γενικές γραμμές

η προσθήκη αλκοολών μειώνει τη θερμογόνο ικανότητα του καυσίμου βάσης αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό, τουλάχιστον σε αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις.

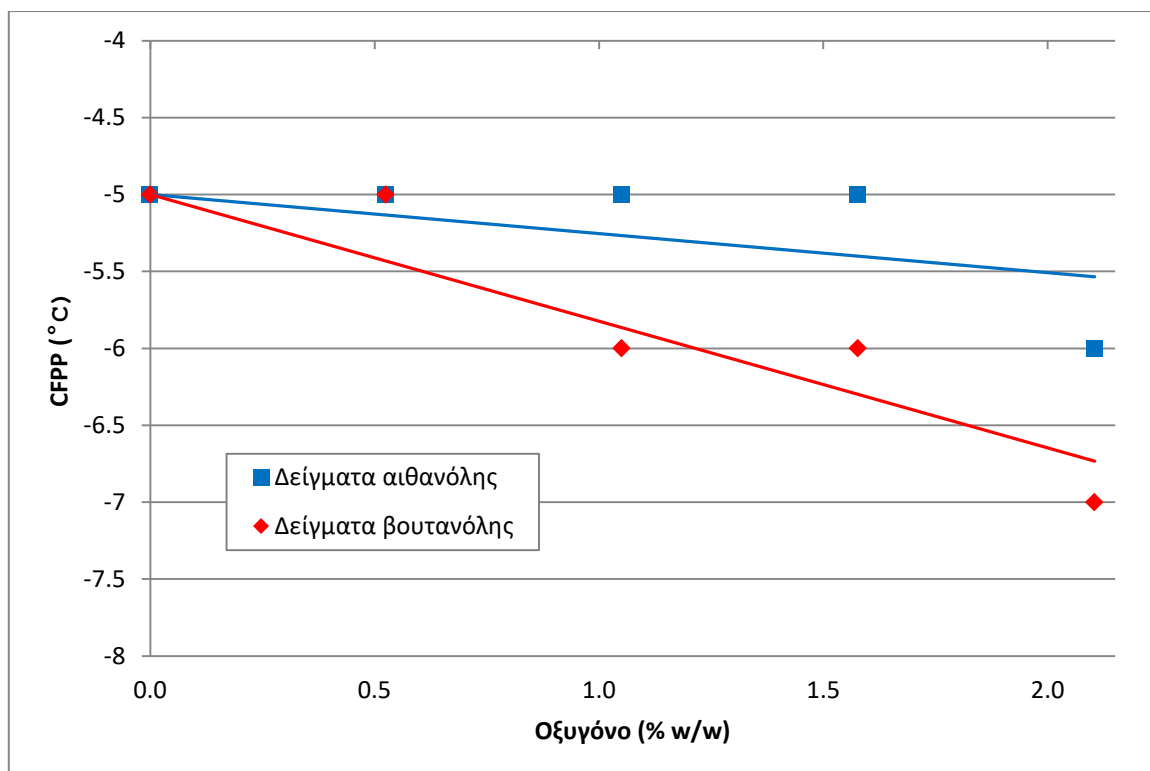


Εικόνα 49: Κατώτερη θερμογόνος δύναμη ως προς το περιεχόμενο οξυγόνο για τα μίγματα αιθανόλης και βουτανόλης.

8.2.5. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Το CFPP του καυσίμου βάσης βρέθηκε οριακά σύμφωνο με το όριο του EN 590 για το εύκρατο κλίμα της Ελλάδας (Πίνακας 2). Η προσθήκη αιθανόλης μέχρι η συγκέντρωση οξυγόνου στο μίγμα να φτάσει στο 2.1% w/w επέφερε μια μικρή πτώση του CFPP κατά 1 βαθμό Κελσίου και αυτό μόνο στο δείγμα Eth4. Από την άλλη μεριά, τα δείγματα βουτανόλης φαίνεται να επωφελήθηκαν περισσότερο με το δείγμα But4 να παρουσιάζει πτώση του CFPP κατά 2 βαθμούς Κελσίου. Σχεδόν για όλες τις συγκεντρώσεις οξυγόνου, τα δείγματα βουτανόλης παρουσίασαν χαμηλότερα CFPP κατά 1 βαθμό Κελσίου σε σχέση με αυτά της αιθανόλης (Εικόνα 50).

Και πάλι φαίνεται πως η υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο που χαρακτηρίζει την αιθανόλη, οδήγησε σε μικρότερη επίδρασή της στο CFPP σε σχέση με τη βουτανόλη. Αξίζει να σημειωθεί βέβαια πως όσον αφορά στην επίδραση στις ψυχρές ιδιότητες, η προσθήκη αλκοολών στο ντίζελ φαίνεται να συσχετίζεται και με τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του καυσίμου βάσης [118].



Εικόνα 50: Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) ως προς το περιεχόμενο οξυγόνο για τα μίγματα αιθανόλης και βουτανόλης.

8.3. Αποτελέσματα πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα

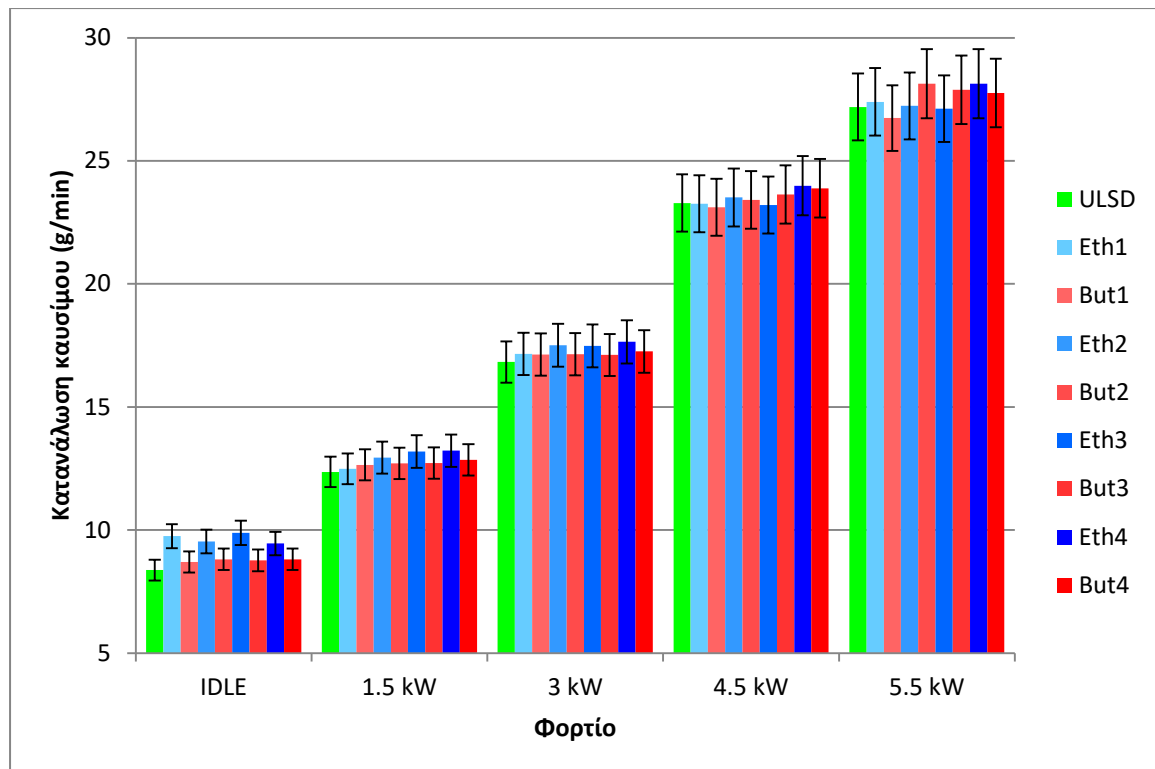
Η συγκριτική μελέτη μιγμάτων αιθανόλης και βουτανόλης κατέληξε με την αξιολόγηση των 8 οξυγονωμένων μιγμάτων και του καυσίμου βάσης στην πειραματική διάταξη του ντιζελοκινητήρα του εργαστηρίου (Εικόνα 28). Το σύνολο των 9 δειγμάτων δοκιμάστηκε στον κινητήρα σε 5 φορτία (ρελαντί, 1.5, 3.0, 4.5, 5.5 kW) σταθερής λειτουργίας. Μετρήθηκε η μαζική κατανάλωση καυσίμου και οι εκπομπές καυσαερίων όπως περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τον μήνα Φεβρουάριο με θερμοκρασίες περιβάλλοντος που κυμαίνονταν από 18 έως 26 °C και σχετική υγρασία από 80 έως 97%.

8.3.1. Κατανάλωση καυσίμου

Η κατανάλωση καυσίμου μετρήθηκε σε μονάδες μάζας καταναλισκόμενου καυσίμου ανά χρόνο (g/min). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 51. Όπως φαίνεται, η κατανάλωση καυσίμου δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα ανάλογα με το καύσιμο. Οι διαφορές κινούνται πολύ κοντά στα όρια ακριβείας του ζυγού. Παρόλα αυτά, μια μικρή τάση της κατανάλωσης να αυξάνεται καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο αλκοόλης στο μίγμα μπορεί να παρατηρηθεί, ιδιαίτερα στα μεσαία και υψηλά φορτία (3-5.5 kW). Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου πέφτει καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητά του σε αλκοόλη (Εικόνα

49), οπότε και η μαζική κατανάλωση αυξάνει προκειμένου να εξισορροπηθεί το μειωμένο ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου [119,120].



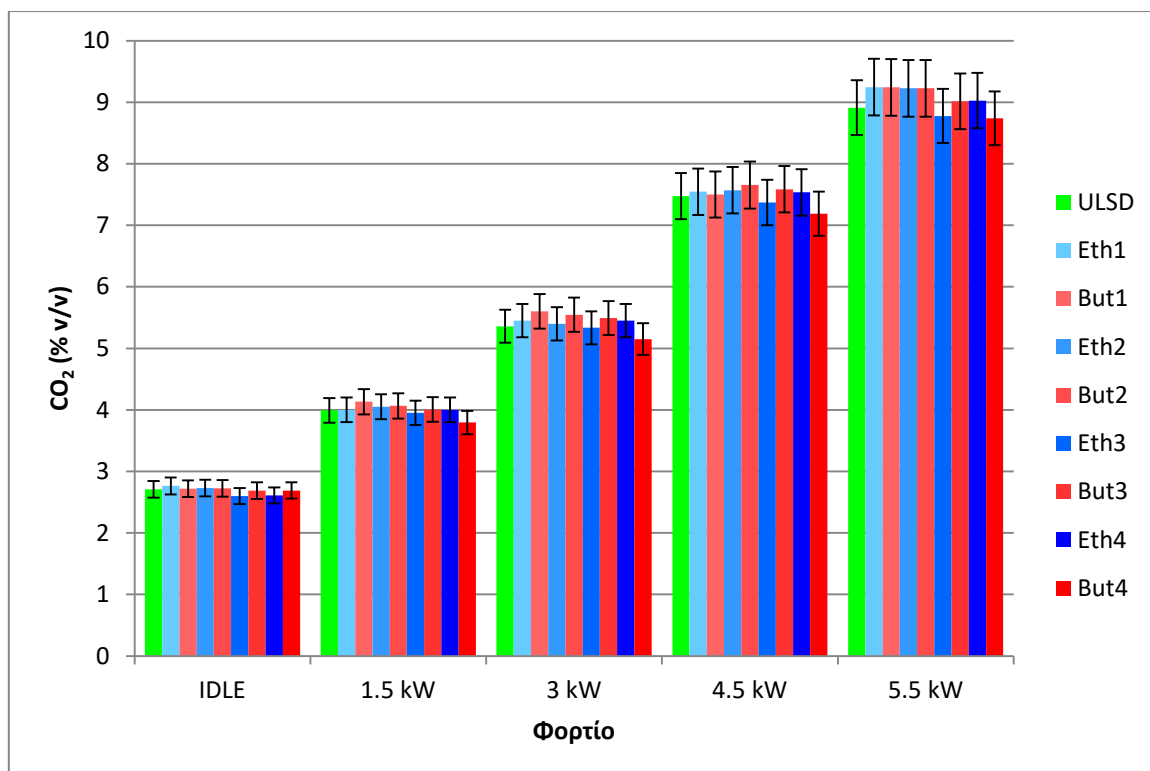
Εικόνα 51: Κατανάλωση καυσίμου όλων των δειγμάτων σε όλα τα φορτία.

8.3.2. Διοξείδιο του άνθρακα

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζονται στην Εικόνα 52 για κάθε δείγμα και κάθε φορτίο. Όπως φαίνεται, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μιγμάτων αιθανόλης και βουτανόλης με την ίδια συγκέντρωση οξυγόνου, ενώ οι διαφορές είναι μικρότερες από τα όρια ακριβείας του αναλυτή (Πίνακας 7). Το διοξείδιο του άνθρακα γενικά είναι ενδεικτικό της κατανάλωσης καυσίμου, αφού είναι και το κύριο προϊόν της καύσης που περιέχει άνθρακα, οπότε τα αποτελέσματα της Εικόνας 52 έρχονται σε συμφωνία με αυτά της Εικόνας 51 όπου επίσης οι διαφορές που παρατηρήθηκαν ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους.

8.3.3. Μονοξείδιο του άνθρακα & υδρογονάνθρακες

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) αποτελεί ένδειξη ατελούς καύσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην Παράγραφο 2.4.2. Ο σχηματισμός του λαμβάνει χώρα σε περιοχές στο εσωτερικό του κυλίνδρου όπου οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες ή/και σε περιοχές όπου υπάρχει έλλειψη οξυγόνου - με λίγα λόγια όταν η περεταίρω οξείδωσή του προς διοξείδιο του άνθρακα δεν ευνοείται [6,15]. Στην Εικόνα 53 παρουσιάζονται οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα για τα 9 δείγματα σε κάθε φορτίο.



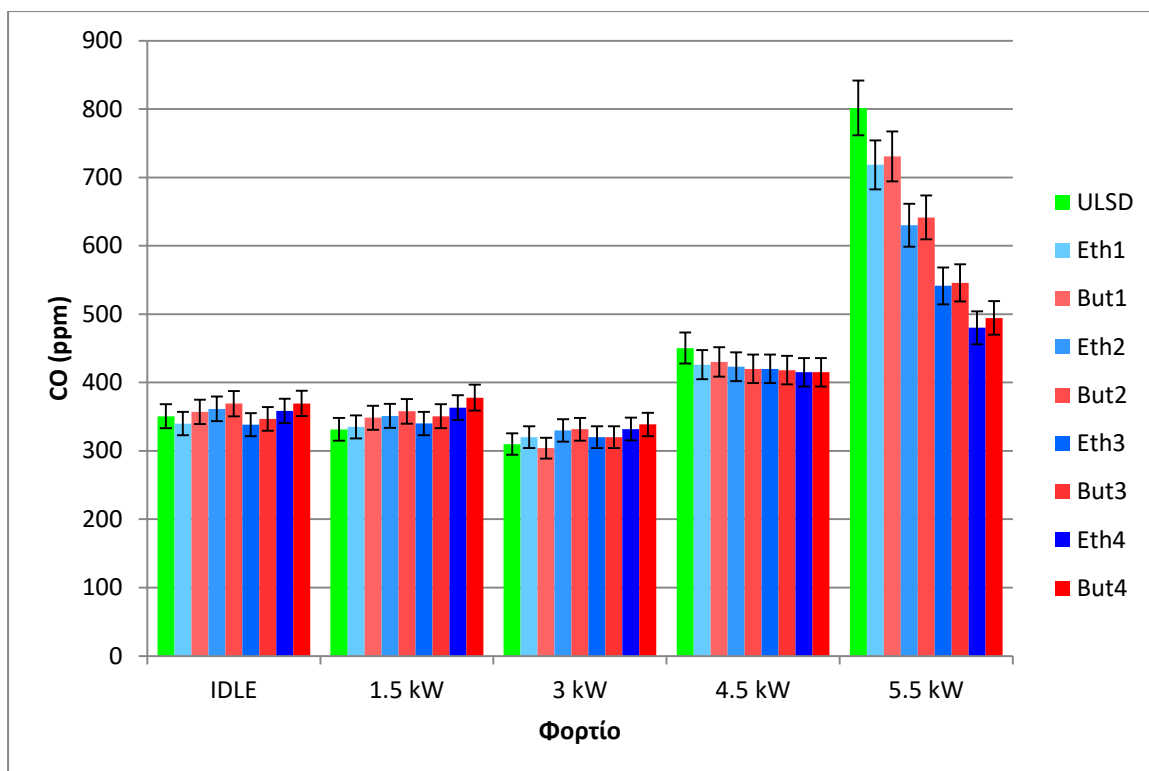
Εικόνα 52: Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα όλων των δειγμάτων σε όλα τα φορτία.

Είναι φανερό πως οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα παραμένουν σχετικά αμετάβλητες σε όλο το εύρος φορτίων που επιβλήθηκαν, αλλά όταν ο κινητήρας λειτουργεί στο πλήρες φορτίο (5.5 kW) τα επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα στα καυσαέρια αυξάνουν σημαντικά, υποδηλώνοντας ατελή καύση. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη, αφού όπως έχει αναφερθεί ο κινητήρας ντίζελ λειτουργεί με μεταβλητό λόγο αέρα/καυσίμου, ανάλογα με το φορτίο.

Στο πλήρες φορτίο, ωστόσο, η προσθήκη ακόμα και ελάχιστης ποσότητας οξυγόνου στο καύσιμο, οδηγεί σε σημαντική μείωση του εκπεμπόμενου CO, όπως φαίνεται στην Εικόνα 53. Συγκεκριμένα, τα μίγματα με μόλις 0.525 % w/w περιεκτικότητα σε οξυγόνο (Eth1 & But1) καταφέρνουν να μειώσουν το CO κατά περίπου 10% σε σχέση με το καύσιμο βάσης (ULSD). Περαιτέρω αύξηση του οξυγόνου βελτιώνει σταθερά το αποτέλεσμα φτάνοντας μέχρι και σε μείωση μεγαλύτερη από 37% σε σχέση με το ULSD, στο πλήρες φορτίο.

Συγκρίνοντας την επίδοση της κάθε αλκοόλης στα 5.5 kW όπου οι διαφορές είναι λίγο πιο φανερές, παρατηρείται ότι υπάρχει μια τάση η αιθανόλη να λειτουργεί λίγο πιο ευεργετικά όσον αφορά στις εκπομπές CO. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι η αιθανόλη, σαν πιο απλή και ελαφριά αλκοόλη μπορεί να αναμιχθεί αποτελεσματικότερα με τον συμπιεσμένο αέρα κατά τη φάση του ψεκασμού, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την περαιτέρω οξείδωση του μονοξειδίου προς διοξείδιο του άνθρακα.

Οι εκπομπές υδρογονανθράκων βρέθηκαν να είναι σε όλες τις περιπτώσεις (φορτία και καύσιμα) σε πολύ χαμηλά επίπεδα, σε βαθμό που πολλές φορές να μην είναι καν ανιχνεύσιμα από τον αναλυτή καυσαερίων.



Εικόνα 53: Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα όλων των δειγμάτων σε όλα τα φορτία.

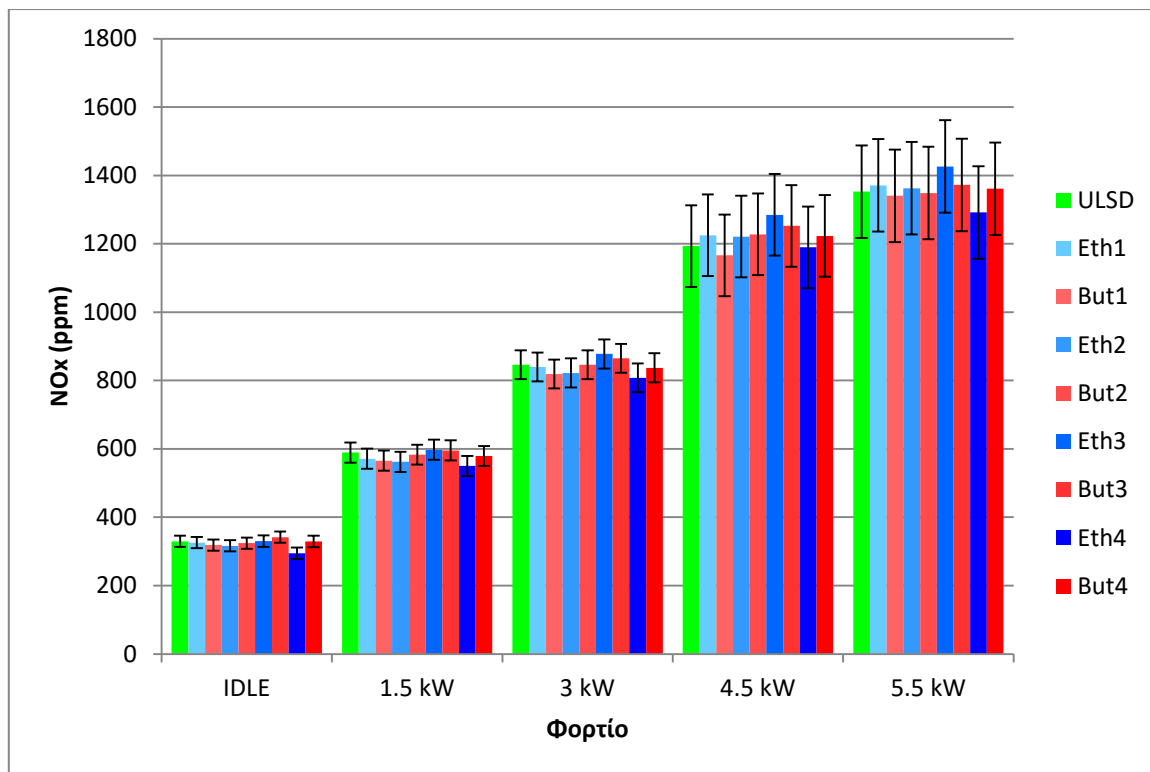
8.3.4. Οξειδία του αζώτου

Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 54, δεν φαίνεται να συνδέονται συστηματικά ούτε με το είδος ούτε με τη συγκέντρωση της αλκοόλης στο εκάστοτε δείγμα. Αυτό το αποτέλεσμα θα μπορούσε να αποδοθεί στη γενικότερα χαμηλή συγκέντρωση αλκοολών που χαρακτηρίζει όλα τα δείγματα, ταυτόχρονα όμως βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [38,121,119].

Διάφοροι παράγοντες μπορεί να συνεισφέρουν στη μείωση των NO_x με την προσθήκη αιθανόλης ή βουτανόλης στο ULSD. Η υψηλή θερμότητα εξάτμισης των αλκοολών όπως επίσης και ο χαμηλός λόγος ατόμων άνθρακα/υδρογόνου μπορεί να οδηγήσουν σε πτώση της θερμοκρασίας εντός του κυλίνδρου εμποδίζοντας τον σχηματισμό των NO_x [122,123].

Από την άλλη μεριά η αιθανόλη και η βουτανόλη μπορούν να μειώσουν σημαντικά το DCN του μίγματος ακόμα και όταν αναμιγνύονται σε χαμηλές αναλογίες (Εικόνα 46). Αυτή η μείωση του DCN έχει δείξει ότι μπορεί να παίζει ρόλο στην αύξηση των NO_x [119,124].

Τελικά οι 2 παραπάνω μηχανισμοί μπορεί να αλληλοεξουδετερώνονται δημιουργώντας το αποτέλεσμα που φαίνεται στην Εικόνα 54.



Εικόνα 54: Εκπομπές οξειδίων του αζώτου όλων των δειγμάτων σε όλα τα φορτία.

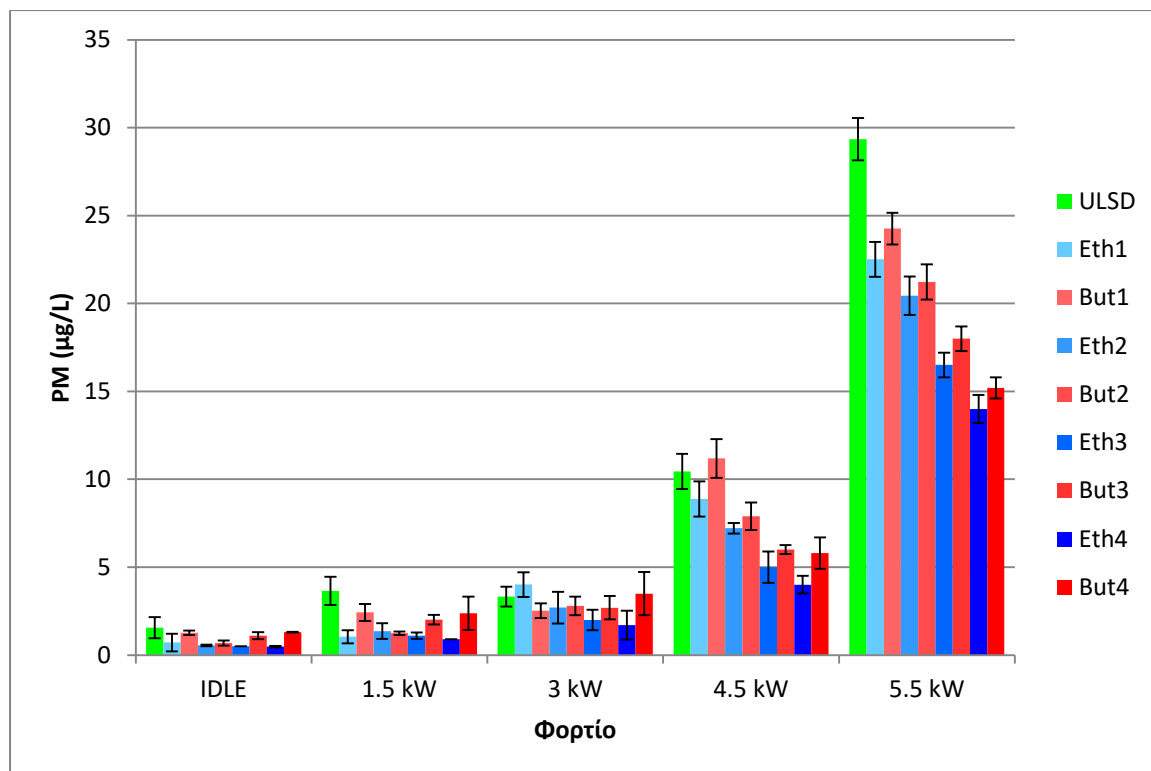
8.3.5. Εκπομπές σωματιδίων

Οι κινητήρες ντίζελ, αν και υπερτερούν σε σχέση με τους βενζινοκινητήρες όσον αφορά στον θερμικό βαθμό απόδοσης, ανθεκτικότητα και ισχύ, είναι και γνωστοί για τις εκπομπές σωματιδίων τους. Κατά τις προηγούμενες δεκαετίες οι έρευνες έχουν δείξει μια αντίθετη εξάρτηση μεταξύ των εκπομπών οξειδίων του αζώτου και των εκπομπών σωματιδίων (NO_x -PM trade-off). Τεχνικές που έχουν να κάνουν με το ίδιο το καύσιμο αλλά και με βασικές ρυθμίσεις του κινητήρα (αναλογία ανακυκλοφορίας καυσαερίων, πιλοτικός ψεκασμός, χρονισμός ψεκασμού, κλπ) έχουν μελετηθεί και επιστρατευθεί προκειμένου να επιτευχθεί ταυτόχρονη μείωση και των 2 ρύπων. Οι τεχνικές που σχετίζονται με το ίδιο το καύσιμο έχουν δείξει ότι είναι δυνατό να μειωθούν σημαντικά οι εκπομπές σωματιδίων (PM) χωρίς τα NO_x να επηρεαστούν σημαντικά [124,38,125,126].

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 55, τα PM εμφανίζουν σταθερή μείωση καθώς η συγκέντρωση οξυγόνου στο καύσιμο αυξάνεται. Ωστόσο, οι μεταβολές στις εκπομπές PM παραμένουν εντός του εύρους που ορίζουν οι τυπικές αποκλίσεις των πειραμάτων στα χαμηλά και μεσαία φορτία, έως τα 3 kW. Παρόλα αυτά, στα 4.5 και 5.5 kW η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών ακόμα και σε αυτές τις μικρές αναλογίες φαίνεται πως μπορεί να μειώσει σε σημαντικό βαθμό τις εκπομπές PM.

Συγκρίνοντας τις 2 αλκοόλες σε δείγματα ίδιας συγκέντρωσης σε οξυγόνο κατά μάζα, φαίνεται πως η αιθανόλη προσφέρει το καλύτερο αποτέλεσμα όσον αφορά στη μείωση των PM. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα δείγματα της αιθανόλης χαρακτηρίζονται από καλύτερο DCN όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (Εικόνα 46). Επίσης η αιθανόλη σαν ελαφρύτερη αλκοόλη φαίνεται πως αναμιγνύεται με τον αέρα πιο αποτελεσματικά,

βοηθώντας την καύση σε ζώνες πολύ πλούσιου μίγματος, που εντοπίζονται συχνά στα υψηλά φορτία κατά τη λειτουργία ντιζελοκινητήρων.



Εικόνα 55: Εκπομπές σωματιδίων όλων των δειγμάτων σε όλα τα φορτία.

8.4. Συμπεράσματα 8^ο κεφαλαίου

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκε μια προσπάθεια συγκριτικής αξιολόγησης μιγμάτων 2 δημοφιλών αλκοολών (αιθανόλης και βουτανόλης) με ένα τυπικό ντίζελ κίνησης. Μελετήθηκε η επίδραση των αλκοολών στις φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων αλλά και στις εκπομπές καυσαερίων της πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα του εργαστηρίου.

Βασικό χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης εργασίας, αποτελεί το γεγονός ότι η σύγκριση μεταξύ των 2 αλκοολών πραγματοποιήθηκε με σταθερές συγκεντρώσεις οξυγόνου στα τελικά μίγματα, δηλαδή κάθε αλκοόλη καλείται να δημιουργήσει 4 μίγματα με ULSD τα οποία να χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες περιεκτικότητες σε οξυγόνο κατά μάζα (συγκεκριμένα 0.525, 1.051, 1.577 και 2.104 % w/w) ανεξαρτήτως της ογκομετρικής αναλογίας που απαιτείται για την επίτευξη του στόχου. Με αυτό τον τρόπο, η σύγκριση γίνεται «επί ίσοις όροις» όσον αφορά στην περιεκτικότητα σε οξυγόνο (η οποία άλλωστε ενδιαφέρει πρωτίστως σε μια στρατηγική προσθήκης οξυγονούχων συστατικών σε συμβατικά ντίζελ).

Ένα άλλο βασικό μέλημα της παρούσας αξιολόγησης ήταν η δημιουργία μιγμάτων με χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγονούχων συστατικών έτσι ώστε οι αρχικές φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου βάσης να μεταβάλλονται όσο το δυνατό λιγότερο. Στη συνέχεια τα «ελαφρώς» οξυγονωμένα μίγματα έπρεπε να διερευνηθούν ως προς την

αποτελεσματικότητά τους να μειώνουν τους εκπεμπόμενους ρύπους κατά τη χρήση σε ντίζελοκινητήρα, ακόμα και σε αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγονούχων συστατικών.

Συνοπτικά, εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα μίγματα βουτανόλης (με περιεκτικότητες βουτανόλης έως 10% v/v) με το ULSD χαρακτηρίζονται από πλήρη ομοιογένεια και σταθερότητα ενώ τα μίγματα αιθανόλης (με περιεκτικότητες αιθανόλης έως 6.1% v/v) χρειάστηκαν συνδυαλύτη σε μικρές ποσότητες (έως 0.6% v/v) για να αποκτήσουν πλήρη σταθερότητα. Σαν συνδυαλύτη χρησιμοποιήθηκε το 2M2B (2-μεθυλο-2-βουτανόλη).
- Οι εργαστηριακές μετρήσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων έδειξαν πως παρόλο που η αιθανόλη θεωρείται πολύ «ασύμβατη» με το ντίζελ, η υψηλή περιεκτικότητά της σε οξυγόνο οδηγεί σε τόσο χαμηλές ογκομετρικές αναλογίες ανάμιξής της με το ULSD ώστε τελικά η επίδρασή της σε όλες τις ιδιότητες του τελικού μίγματος να είναι μικρότερη σε σχέση με τα αντίστοιχα μίγματα βουτανόλης (με ίδια περιεκτικότητα σε οξυγόνο).
- Η πτώση στο DCN σε όλα τα οξυγονωμένα μίγματα βρέθηκε να είναι τέτοιας τάξης που να μπορεί να αντισταθμιστεί με χρήση απλών εμπορικών βελτιωτικών προσθέτων.
- Σχετικά με τους κανονισμούς ασφαλείας για την αποθήκευση και μεταφορά καυσίμων, οι μετρήσεις έδειξαν πως όλα τα οξυγονωμένα μίγματα θα πρέπει να κατηγοριοποιηθούν ως δυνητικά πιο επικίνδυνα σε σχέση με το ULSD καθώς ακόμα και η ελάχιστη προσθήκη αιθανόλης ή βουτανόλης ρίχνει σημαντικά το σημείο ανάφλεξης.
- Οι ψυχρές ιδιότητες βελτιώθηκαν ελαφρώς με την προσθήκη αλκοολών αλλά όχι τόσο ώστε να μπορεί να αλλάξει κατηγορία το καύσιμο βάσης.
- Η κατανάλωση καυσίμου δεν επηρεάστηκε σημαντικά από την προσθήκη αλκοολών.
- Το μονοξείδιο του άνθρακα μειώθηκε σημαντικά, ιδιαίτερα στα υψηλά φορτία, με τα μίγματα αιθανόλης να αποδίδουν καλύτερα από τα αντίστοιχα μίγματα βουτανόλης.
- Τα οξείδια του αζώτου δεν φάνηκαν να επηρεάζονται από την προσθήκη αλκοολών.
- Οι εκπομπές σωματιδίων μειώθηκαν έως και κατά 50% στα υψηλά φορτία, στα μίγματα περιεκτικότητας 2.1% w/w σε οξυγόνο (Eth4 & But4). Ο ρυθμός μείωσης των PM στο πλήρες φορτίο έμεινε σταθερός και ανάλογος με την κατά μάζα συγκέντρωση οξυγόνου στο μίγμα. Η αιθανόλη και εδώ έδειξε καλύτερα αποτελέσματα από τη βουτανόλη.
- Το καύσιμο βάσης θα πρέπει να επιλέγεται με προσοχή όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε μίγματα με αλκοόλες χαμηλού μοριακού βάρους, λόγω της αναμενόμενης πτώσης του DCN. Σε περιπτώσεις όπου δεν γίνεται να χρησιμοποιηθεί καύσιμο βάσης με υψηλό DCN, θα πρέπει να χρησιμοποιείται κάποιο βελτιωτικό αριθμού κετανίου.
- Η χρήση οξυγονούχων συστατικών σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές σωματιδίων έχοντας παράλληλα μικρή επίδραση στις

φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου βάσης, επιτρέποντας τη δημιουργία «πραγματικών» μιγμάτων έτοιμων προς χρήση.

- Η αναπόφευκτη πτώση του σημείου ανάφλεξης φαίνεται πως απαιτεί τελικά διαφορετική κατηγοριοποίηση των καυσίμων ντίζελ που περιέχουν ελαφρές αλκοόλες ή γενικότερα πτητικά συστατικά ακόμη και σε ελάχιστες ποσότητες.
- Συγκρίνοντας τις 2 αλκοόλες, αιθανόλη και βουτανόλη, φαίνεται πως τελικά η αιθανόλη αποδίδει καλύτερα σε μίγματα με ULSD, τόσο στην ελαχιστοποίηση των μεταβολών των φυσικοχημικών ιδιοτήτων όσο και στη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων. Από την άλλη μεριά όμως η βουτανόλη αποδίδει ικανοποιητικά στα ίδια σημεία, ενώ ταυτόχρονα είναι πιο συμβατή με το ULSD καθώς είναι λιγότερο υδρόφιλη και τέλεια αναμίξιμη σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

9. Χρήση μιγμάτων υδρογονοεπεξεργασμένων τηγανελαίων/ντίζελ

Όπως έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, μεγάλη ερευνητική προσπάθεια έχει καταβληθεί κατά τις τελευταίες δεκαετίες για την ανάπτυξη και εφαρμογή νέων τεχνολογιών καυσίμων για χρήση στις ΜΕΚ καθώς επίσης και στρατηγικών ανάμιξης εναλλακτικών καυσίμων με συμβατικά. Ο σκοπός της ερευνητικής αυτής προσπάθειας είναι τόσο η μείωση των αέριων ρύπων που περιέχονται στα καυσαέρια, όσο και η μείωση του αποτυπώματος αερίων του θερμοκηπίου (όπως το διοξείδιο του άνθρακα) μέσω χρήσης ανανεώσιμων καυσίμων. Στον τομέα των μεταφορών, ανανεώσιμα καύσιμα “πρώτης γενιάς” χρησιμοποιούνται συστηματικά σε ΜΕΚ παλαιότερων αλλά και σύγχρονων τεχνολογιών.

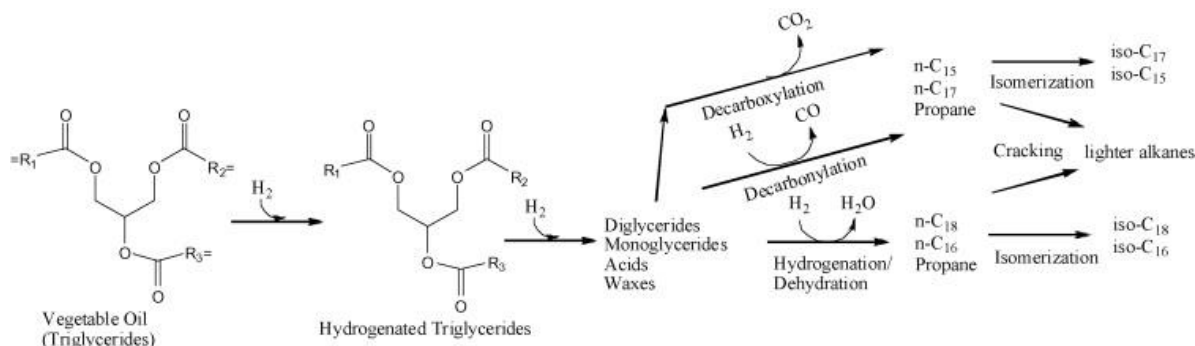
Στην περίπτωση των κινητήρων ανάφλεξης συμπίεσης, το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ανανεώσιμο υποκατάστατο του ντίζελ αποτελεί σήμερα το FAME (γνωστό και ως “βιοντίζελ”), δηλαδή ένα μίγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (παράγραφος 3.1.1). Το FAME, μια τεχνολογία που χρονολογείται από τη δεκαετία του 1990 [127,41], έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον σαν ανανεώσιμο υποκατάστατο για χρήση σε κινητήρες ντίζελ κατά τις τελευταίες δεκαετίες [41,128]. Παρόλα αυτά, μειονεκτήματα που έχουν να κάνουν με τον ανταγωνισμό για τη χρήση γης για καλλιέργειες τροφίμων ή ενεργειακές καλλιέργειες όπως επίσης και τεχνικά μειονεκτήματα του ίδιου του FAME όπως η τάση του για ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου και η οξειδωτική σταθερότητά του κατά την αποθήκευση οδήγησαν στην ανάπτυξη των λεγόμενων βιοκαυσίμων “δεύτερης γενιάς” [66,129,130,131,103,102,132].

Ο κύριος στόχος χρήσης τεχνολογιών για την παραγωγή βιοκαυσίμων “δεύτερης γενιάς” είναι η επέκταση της παραγωγικής δυναμικότητας ανανεώσιμων καυσίμων, αξιοποιώντας υπολειμματική βιομάζα (όπως μη-βρώσιμα μέρη καλλιεργειών τροφίμων, βιομηχανικά οργανικά απόβλητα, απόβλητα σφαγείων, χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια κλπ) για τη σύνθεση υψηλής ποιότητας παραφινικών καυσίμων που βρίσκονται στην περιοχή της νάφθας, κηροζίνης και του ντίζελ, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους κινητήρες του τομέα των μεταφορών.

Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία αποτελεί μια καθιερωμένη διεργασία στην πετροχημική βιομηχανία εδώ και πάνω από έναν αιώνα, ενώ έχει επίσης διερευνηθεί η πιθανότητα αξιοποίησής της για τη μετατροπή φυτικών ελαίων από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 [66,133]. Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους λόγους όπως για απομάκρυνση ετεροατόμων (θείο, άζωτο, οξυγόνο, μέταλλα), κορεσμό ολεφινών και αρωματικών, ισομερίωση και πυρόλυση. Οι τεχνολογίες διαφόρων εφαρμογών καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας είναι στενά συνδεδεμένες με τους ίδιους τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται [8]. Ως εκ τούτου, η έρευνα και ανάπτυξη καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας τελικά έχει οδηγήσει στην επεξεργασία βιομάζας ολοένα και χαμηλότερης ποιότητας [66,134,135,136,137].

Τα προϊόντα της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας μπορεί να είναι καύσιμα που προέρχονται από βιομάζα αποβλήτων (αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη βιωσιμότητα των βιοκαυσίμων χωρίς να ενισχύεται ο ανταγωνισμός με την καλλιέργεια τροφίμων) με σημαντικά βελτιωμένα χαρακτηριστικά σε σχέση με τα βιοκαύσιμα “πρώτης γενιάς” όπως

το FAME αλλά επίσης και σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Μερικά από αυτά είναι υψηλή θερμογόνος δύναμη, υψηλός αριθμός κετανίου, βελτιωμένη οξειδωτική σταθερότητα, αμελητέα οξύτητα, αυξημένος βαθμός κορεσμού, αμελητέα περιεκτικότητα σε αρωματικά και αμελητέα περιεκτικότητα σε θείο [66,26,69,138].



Εικόνα 56: Αντιδράσεις μετατροπής τριγλυκεριδίων σε αλκάνια [138].

Η μετατροπή των φυσικών τριγλυκεριδίων σε υδρογονάνθρακες σε ένα σύστημα υδρογονοεπεξεργασίας υγρής βιομάζας λαμβάνει χώρα μέσα από τις βασικές διεργασίες πυρόλυσης, κορεσμού, απομάκρυνσης ετεροατόμου και ισομερίωσης (Εικόνα 56).

- Η πυρόλυση μετατρέπει μεγάλα μόρια σε μικρότερα τα οποία βρίσκονται και στο εύρος βρασμού της συμβατικής νάφθας, κηροζίνης και ντίζελ.
- Κατά τη διαδικασία του κορεσμού μετατρέπονται κυρίως διπλοί δεσμοί σε μονούς. Μπορεί να παρατηρηθεί και σχηματισμός ναφθενίων, μέσω κορεσμού διαφόρων ακόρεστων κυκλικών ενώσεων και αρωματικών.
- Ετεροάτομα όπως θείο ή άζωτο απομακρύνονται μέσω καθιερωμένων μηχανισμών, με τη μορφή υδρόθειου (H₂S) ή αμμωνίας (NH₃). Το οξυγόνο απομακρύνεται μέσω της αποξυγόνωσης, αποκαρβονυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Η παρουσία οξυγόνου στο καύσιμο αν και ευεργετική όπως φάνηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα που έχουν παρατηρηθεί σε βιοκαύσιμα “πρώτης γενιάς” όπως το FAME γιατί μειώνει την οξειδωτική σταθερότητα, αυξάνει την οξύτητα και τη διαβρωτικότητα, μειώνει τη θερμογόνος δύναμη και έμμεσα προάγει την ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου λόγω της παρουσίας νερού. Έτσι, η απομάκρυνση του οξυγόνου είναι ύψιστης σημασίας κατά την υδρογονοεπεξεργασία υγρής βιομάζας.
- Οι παραφίνες ευθείας αλυσίδας που παράγονται από της παραπάνω διεργασίες συνήθως χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες για χρήση σε ντιζελοκινητήρες, αλλά ταυτόχρονα και από πολύ φτωχές ιδιότητες ψυχρής ροής. Η ισομερίωση μπορεί να μετατρέψει κανονικές παραφίνες σε ισοπαραφίνες, βελτιώνοντας καθοριστικά τις ιδιότητες ψυχρής ροής.

Η ισομερίωση συνήθως λαμβάνει χώρα σε ξεχωριστό αντιδραστήρα επειδή απαιτεί διαφορετικό καταλύτη για την προαγωγή των αντιδράσεων ισομερίωσης [66]. Αυτό το στάδιο όμως προσθέτει επιπλέον κόστος κατά την παραγωγή βιοκαυσίμων. Επιπλέον υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η ισομερίωση δεν είναι απαραίτητη, εάν ακολουθηθεί μια στρατηγική ανάμιξης όπου το παραφινικό καύσιμο θα αναμιγνύεται σε σχετικά μικρές

αναλογίες με συμβατικό ντίζελ ή ακόμα και κατά τη χρήση του σαν συστατικό αναβάθμισης διαφόρων πετρελαϊκών αποσταγμάτων χαμηλής ποιότητας [133,139]. Για παράδειγμα, πολλοί ερευνητές προτείνουν τη συνεπεξεργασία υγρής βιομάζας μαζί με gasoil κατευθείαν στις υπάρχουσες υποδομές διυλιστηρίων [134,138,139,140,141,142] προκειμένου να συρρικνωθεί όσο το δυνατόν γίνεται το κόστος παραγωγής ισομεριωμένων παραφινικών καυσίμων, αλλά για να υλοποιηθεί επιτυχώς μια τέτοια προσέγγιση θα πρέπει να εξασφαλιστεί μια συνεχής παροχή βιομάζας που να αντιστοιχεί στις υψηλές δυναμικότητες παραγωγής των διυλιστηρίων.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται μια μελέτη χρήσης σε μίγματα με συμβατικό ντίζελ ενός μη-ισομεριωμένου παραφινικού καυσίμου που προέρχεται από καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία βιομάζας αστικών αποβλήτων και συγκεκριμένα τηγανελαιών (Hydrotreated Used Cooking Oils – HUCO). Αρχικά μελετήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων ULSD με διάφορες συγκεντρώσεις HUCO έως 40% v/v και αξιολογήθηκε η επιρροή του παραφινικού αυτού καυσίμου σε σχέση με το πρότυπο EN 590 που αφορά συμβατικά καύσιμα αυτοκίνησης και σε σχέση με το πρότυπο EN 15940 που αφορά παραφινικά συνθετικά ντίζελ. Τα επιλεγμένα μίγματα αξιολογήθηκαν επίσης στην πειραματική διάταξη του κινητήρα του εργαστηρίου όσον αφορά στη λειτουργία του κινητήρα, την κατανάλωση καυσίμου και τις εκπομπές καυσαερίων, σε σχέση με το ULSD καύσιμο βάσης.

9.1. Καύσιμο βάσης, παραφινικό ντίζελ και στρατηγική ανάμιξης

Το καύσιμο βάσης που χρησιμοποιήθηκε προμηθεύτηκε από την εταιρία ΕΛΠΕ. Πρόκειται για ένα υψηλής ποιότητας ULSD που προέρχεται από τη μονάδα καταλυτικής υδρογονοπυρόλυσης του διυλιστηρίου της Ελευσίνας ενώ δεν περιέχει καθόλου FAME ή βελτιωτικά πρόσθετα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου βάσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 18.

Το HUCO που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα προμηθεύτηκε από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Η τεχνολογία καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του αναπτύχθηκε και υλοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), με τη χρηματοδότηση του προγράμματος BIOFUELS-2G LIFE+ [68]. Συνολικά παρήχθησαν 2 τόνοι HUCO από τηγανέλαια που συλλέχτηκαν από τοπικά εστιατόρια συμβεβλημένα με το πρόγραμμα. Στον Πίνακα 18 παρουσιάζονται αναλυτικά οι φυσικοχημικές του ιδιότητες ενώ στον Πίνακα 19 παρουσιάζεται η σύσταση αυτού του μη-ισομεριωμένου παραφινικού καυσίμου [143]. Η υψηλή περιεκτικότητα σε κανονικές παραφίνες δικαιολογεί την άριστη ποιότητα ανάφλεξης του όπως επίσης και τις φτωχές ιδιότητες ψυχρής ροής.

Πίνακας 18: Φυσικοχημικές ιδιότητες των ULSD, HUCO και των μιγμάτων τους.

Ιδιότητα	ULSD	HUCO	H10	H20	H30	H40	Μονάδες	όρια EN 590		όρια EN 15940 (κλάση A)		Μέθοδος μέτρησης
								min	max	min	max	
Πυκνότητα (15 °C)	830.8	790.8	825.9	821.8	817.6	813.2	kg/m ³	820.0	845.0	765.0	800.0	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	4.255	3.780	4.166	4.111	4.081	4.033	mm ² /s	2.00	4.50	2.00	4.50	ASTM D7042
IBP	182	255	182	183	184	185	°C					EN ISO 3405
T10	255	292	260	263	267	271	°C					EN ISO 3405
T50	297	298	298	299	299	300	°C					EN ISO 3405
T90	351	311	351	349	346	343	°C					EN ISO 3405
T95	361	322	361	360	358	358	°C		360		360	EN ISO 3405
FBP	373	349	373	371	370	368	°C					EN ISO 3405
DCN	60.3	102.7	63.1	65.5	68.1	72.1		51.0		70.0		ASTM D7170
CCI	65.2	95.6	67.9	70.7	73.6	77.1		46.0				EN ISO 4264
CFPP	-8	21	-8	-7	-1	4	°C		-5		-5	EN 116
Περιεκτικότητα σε θείο	1.0	2.6	1.2	1.3	1.5	1.6	mg/kg		10.0			EN ISO 20846
Μονοαρωματικά	7.4	0.6	6.7	6.1	5.4	4.7	% w/w					EN 12916
Διαρωματικά	0.5	0.0	0.4	0.4	0.3	0.3	% w/w					EN 12916
Τρι+ αρωματικά	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	% w/w					EN 12916
Πολυαρωματικά	0.5	0.0	0.5	0.4	0.4	0.3	% w/w		8.0			EN 12916
Συνολικά αρωματικά	7.9	0.6	7.2	6.5	5.7	5.0	% w/w				1.0	EN 12916
Σημείο ανάφλεξης	68.0	>100	68.0	68.0	68.0	69.0	°C	55.0		55.0		EN ISO 2719
Ανώτερη θερμογόνος	46.1	46.7	46.2	46.3	46.3	46.4	MJ/kg					ASTM D240
Κατώτερη θερμογόνος	43.3	43.7	43.4	43.4	43.5	43.5	MJ/kg					ASTM D240

Πίνακας 19: Σύσταση του HUCO που χρησιμοποιήθηκε [143].

Αριθμός ατόμων άνθρακα	Κανονικές Παραφίνες (% w/w)	Ισοπαραφίνες (% w/w)
C15	7.8	0.0
C16	7.0	5.9
C17	41.8	5.0
C18	30.6	1.0

Η ανάμιξη του καυσίμου βάσης με το HUCO πραγματοποιήθηκε σε θερμές συνθήκες περιβάλλοντος, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ώστε το HUCO να βρίσκεται εξολοκλήρου σε υγρή κατάσταση. Τα 4 μίγματα ULSD/HUCO που δημιουργήθηκαν περιείχαν 10%, 20%, 30% και 40% v/v παραφινικού ντίζελ και στο εξής θα αναφέρονται ως H10, H20, H30 και H40 αντίστοιχα. Τα 2 καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν επέδειξαν άριστη συμβατότητα ανάμιξης μεταξύ τους, δημιουργώντας τέλεια ομογενή μίγματα κατά την αποθήκευση και τη χρήση. Σημειώνεται πως λόγω απουσίας FAME στο καύσιμο βάσης, επιλέχθηκε η χρήση προσθέτου βελτίωσης της λιπαντικής ικανότητας φυτικής προέλευσης σε όλα τα μίγματα HUCO και στο ULSD, σε συγκέντρωση 0.1 mL ανά λίτρο δείγματος. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων που δημιουργήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 18.

9.2. Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Μια πρώτη εκτίμηση του HUCO σαν συστατικό ανάμιξης με το ULSD πραγματοποιήθηκε, όσον αφορά στις φυσικοχημικές ιδιότητες των 2 καυσίμων και των 4 μιγμάτων που δημιουργήθηκαν. Οι ιδιότητες του HUCO αξιολογήθηκαν συγκριτικά με την “κατηγορία A” παραφινικών ντίζελ υψηλού αριθμού κετανίου που ορίζει το πρότυπο EN 15940 [67]. Οι ιδιότητες του ULSD καθώς και των μιγμάτων H10, H20, H30 και H40 αξιολογήθηκαν συγκριτικά με το πρότυπο EN 590 για τα τυπικά καύσιμα ντίζελ κίνησης.

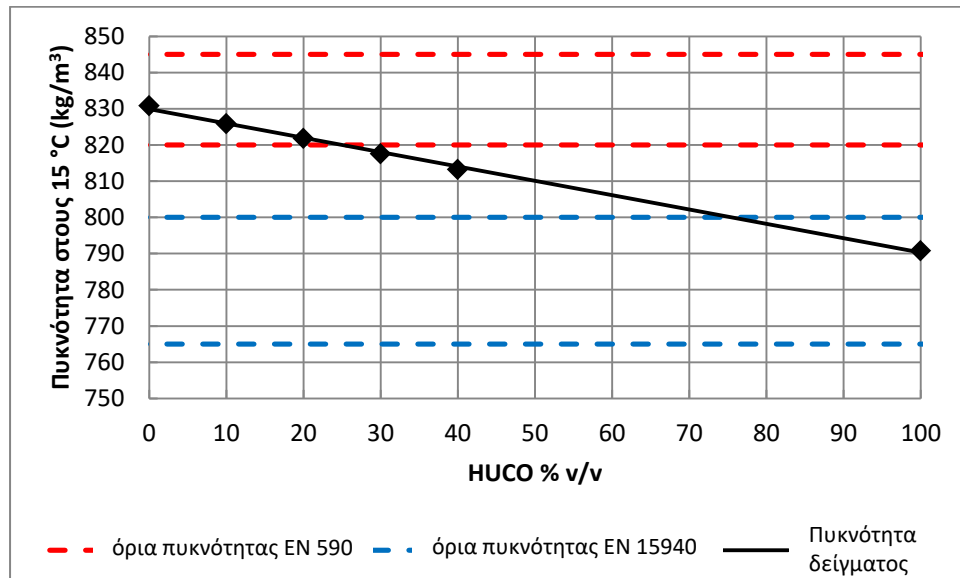
Σε γενικές γραμμές, τόσο το ULSD όσο και το HUCO βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα πρότυπα EN 590 και EN 15940. Εξαίρεση αποτελεί η θερμοκρασία ανάκτησης του 95% v/v του ULSD η οποία ξεπερνά ελάχιστα το όριο του EN 590 και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) του HUCO που όπως αναμενόταν (λόγω του ότι το συγκεκριμένο καύσιμο δεν έχει υποστεί ισομερισμό) ξεπερνούσε κατά πολύ το όριο των -5 °C που τίθεται από το πρότυπο EN 15940 για χειμερινά καύσιμα στο κλίμα της Ελλάδας.

9.2.1. Πυκνότητα και ιξώδες

Η απόκλιση της πυκνότητας από τα όρια του EN 590 είναι ένα από τα συνηθισμένα προβλήματα που προκύπτουν κατά την ανάμιξη ULSD και παραφινικών καυσίμων καθώς τα δεύτερα χαρακτηρίζονται από σημαντικά χαμηλότερες πυκνότητες σε σχέση με τα συμβατικά ντίζελ. Αυτό αποδίδεται στην αλιφατική φύση των συστατικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τέτοιων καυσίμων [139,144,145]. Η πυκνότητα και το ιξώδες είναι σημαντικές ιδιότητες του καυσίμου αφού σχετίζονται με την ποσότητα του εγγεόμενου καυσίμου, την ποιότητα ανάφλεξης, τη διάσπαση του καυσίμου σε σταγονίδια και με την ογκομετρική κατανάλωση καυσίμου [139,146,147,126,148].

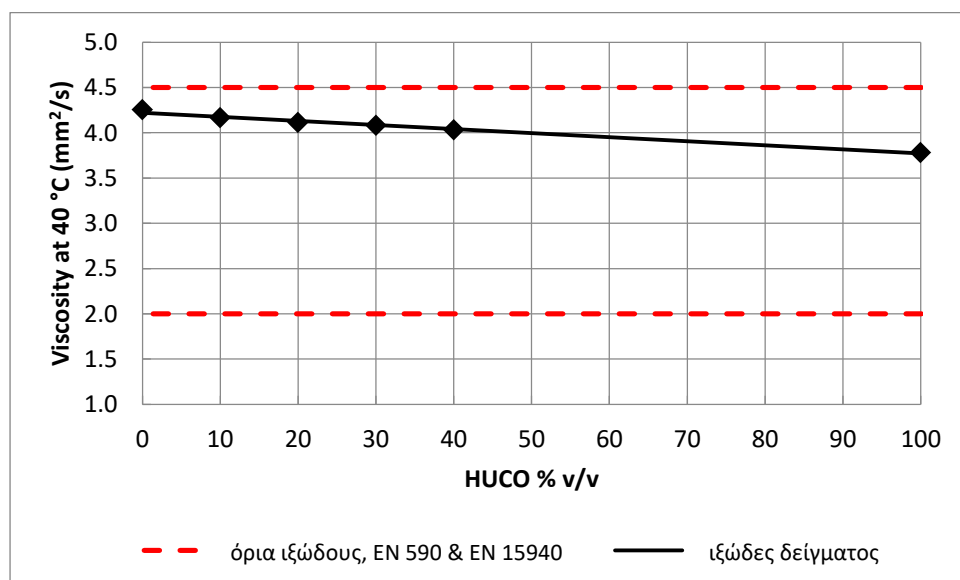
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 57, το HUCO βρίσκεται εντός των ορίων του προτύπου EN 15940 για την πυκνότητα. Ωστόσο, τα δείγματα H30 και H40 ξεφεύγουν από το κάτω όριο πυκνότητας που θέτει το πρότυπο EN 590. Γενικά η χαμηλή πυκνότητα του HUCO περιορίζει την ογκομετρική συγκέντρωση με την οποία μπορεί να αναμιχθεί με κάποιο τυπικό ULSD. Αν παρόλα αυτά σαν καύσιμο βάσης χρησιμοποιούνταν κάποιο βαρύτερο (και συνήθως υψηλότερης πυκνότητας) απόσταγμα, η συγκέντρωση του τελικού μίγματος

σε HUCO θα μπορούσε να αυξηθεί χωρίς η πυκνότητά του να ξεφεύγει από τα όρια του EN 590. Με αυτή τη στρατηγική ανάμιξης μπορεί να αυξηθεί το ανανεώσιμο περιεχόμενο ενός μίγματος με ταυτόχρονη βελτίωση της (συνήθως χαμηλής) ποιότητας ανάφλεξης του βαρέος καυσίμου λόγω της προσθήκης HUCO [139,145].



Εικόνα 57: Πυκνότητα στους 15 °C των USLD, HUCO, H10, H20, H30, H40.

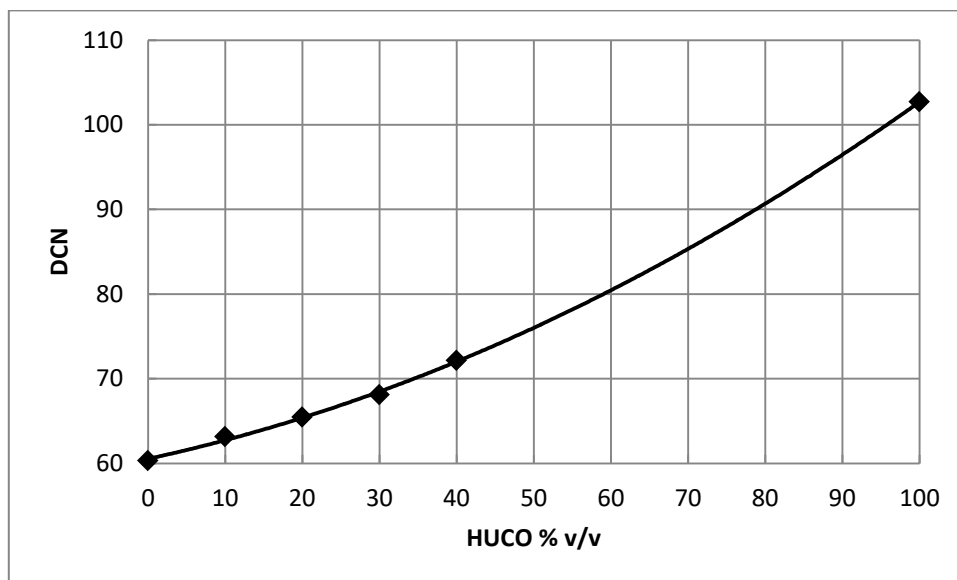
Τα ιξώδη όλων των δειγμάτων καυσίμων βρίσκονται εντός των ορίων που θέτουν τα πρότυπα EN 590 και EN 15940, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο αφού τα συστατικά ανάμιξης (ULSD και HUCO) πληρούν και τα 2 τις προδιαγραφές. Καθώς τα 2 συστατικά ανάμιξης χαρακτηρίζονται από πολύ κοντινές τιμές ιξώδους (Πίνακας 18), με τη σειρά τους τα ιξώδη των μιγμάτων που προκύπτουν έχουν ελάχιστες διαφορές (Εικόνα 58) οι οποίες αναμένεται να μην επιφέρουν κάποια αντιληπτή διαφοροποίηση στη λειτουργία και στις εκπομπές ρύπων του κινητήρα.



Εικόνα 58: Ιξώδες στους 40 °C των USLD, HUCO, H10, H20, H30, H40.

9.2.2. Ποιότητα ανάφλεξης

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 18, το καύσιμο βάσης που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα υψηλής ποιότητας πετρελαϊκό προϊόν με DCN που ξεπερνάει τις 60 μονάδες. Συνεπώς δεν αναμένεται να υπάρξει κάποια πολύ σημαντική διαφοροποίηση ακόμα και στα μίγματα με υψηλές συγκεντρώσεις HUCO, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 59.



Εικόνα 59: Επίδραση στην ποιότητα ανάφλεξης της συγκέντρωσης του HUCO στο ULSD.

Ο λόγος που επιλέχθηκε ένα καύσιμο βάσης με τόσο υψηλό DCN ήταν για να εξασφαλιστεί ότι η μελέτη χρήσης του HUCO θα ξέφευγε από τη λογική της “αναβάθμισης” ενός αποστάγματος χαμηλής ποιότητας. Επίσης επιλέγοντας ένα ULSD υψηλής ποιότητας ανάφλεξης σαν καύσιμο βάσης, εξασφαλίζεται ότι το DCN των επιμέρους μιγμάτων θα κινείται σε στενότερα όρια.

Αυτή η στρατηγική ανάμιξης δημιουργεί ένα πλαίσιο έρευνας όπου η επίδραση της σύστασης του HUCO (ως παραφινικό καύσιμο) αναδεικνύεται αντί να επισκιάζεται από τη σημαντική επίδραση που έχει η ποιότητα ανάφλεξης στις εκπομπές ρύπων.

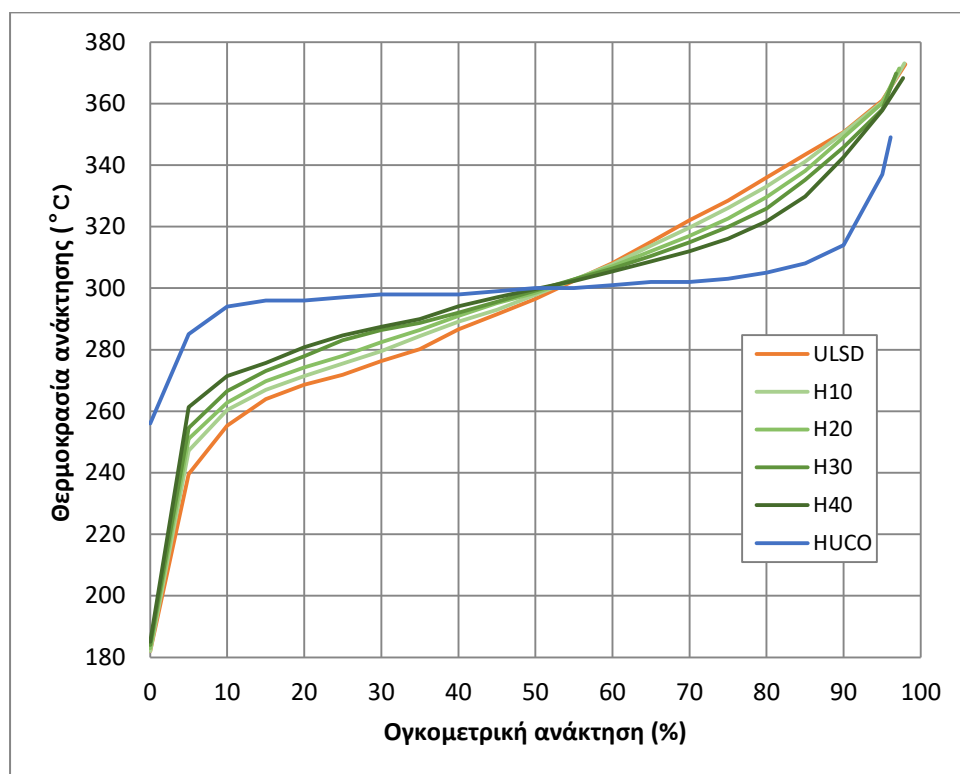
9.2.3. Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης όλων των δειγμάτων βρέθηκε να κινείται πολύ πάνω από το κατώτατο όριο που τίθεται από τα πρότυπα EN 590 και EN 15940 (Πίνακας 18). Συγκεκριμένα, το HUCO επιδεικνύει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης (πάνω από 100 °C) το οποίο καθιστά το ίδιο και τα μίγματά του με ULSD ιδιαίτερα ασφαλή κατά τη μεταφορά, αποθήκευση και χρήση.

9.2.4. Πτητικότητα

Οι καμπύλες απόσταξης του ULSD, του HUCO και των 4 μιγμάτων τους παρουσιάζονται στην Εικόνα 60. Όπως φαίνεται, το HUCO είναι ένα καύσιμο που αποτελείται από

περιορισμένο αριθμό διαφορετικών συστατικών (βλέπε και Πίνακας 19), γεγονός στο οποίο οφείλεται η οριζόντια κλίση του μεγαλύτερου μέρους της καμπύλης απόσταξης, όπως επίσης και το περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος απόσταξης.



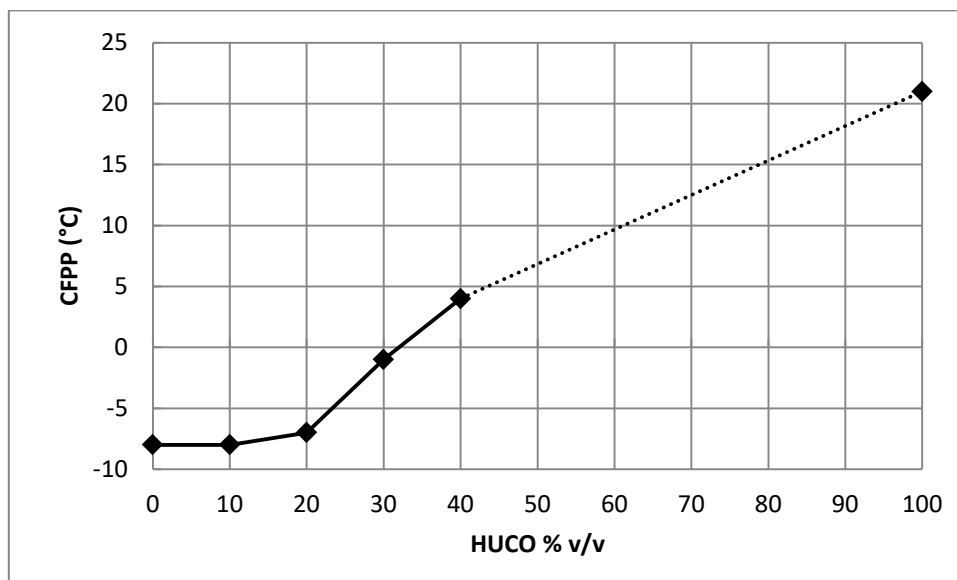
Εικόνα 60: Καμπύλες απόσταξης όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Όπως αναμενόταν, η προσθήκη HUCO στο ULSD σταδιακά μειώνει την κλίση της καμπύλης στην περιοχή ενδιάμεσης πτητικότητας αφήνοντας αναλλοίωτα το αρχικό και τελικό σημείο βρασμού. Η προσθήκη HUCO ωστόσο μπορεί να βοηθήσει συγκεκριμένα αποστάγματα να συμμορφωθούν με το μέγιστο όριο της θερμοκρασίας απόσταξης του 95% v/v (360 °C) που θέτει το EN 590, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του συγκεκριμένου ULSD (Πίνακας 18).

9.2.5. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 61, η αρνητική επίδραση του HUCO ήταν πιο έντονη στις υψηλότερες συγκεντρώσεις παραφινικού καυσίμου (δείγματα H30 και H40). Τα μίγματα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις HUCO καταφέρνουν να συμμορφώνονται με το όριο του EN 590 για χειμερινά καύσιμα εύκρατων κλιμάτων (CFPP < -5 °C). Υψηλότερες συγκεντρώσεις HUCO μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μίγματα με ULSD δημιουργώντας καύσιμο καλοκαιρινής περιόδου (CFPP < +5 °C). Για το συγκεκριμένο ULSD που επιλέχθηκε (CFPP = -8 °C) φαίνεται πως η συγκέντρωση του HUCO αποκτά αυξανόμενη επιρροή στο CFPP στην περιοχή 20 με 30% v/v, όπως υποδηλώνεται από τη μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης της Εικόνας 61.

Προηγούμενη έρευνα ανέδειξε σημαντικές διαφορές στην επίδραση που έχει η συγκέντρωση του HUCO στο CFPP, εξαρτώμενες από τη σύνθεση του καυσίμου βάσης [139]. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως κατά τον σχεδιασμό μιας στρατηγικής ανάμιξης μη-ισομεριωμένων παραφινικών καυσίμων με συμβατικό ντίζελ, θα πρέπει πάντα να λαμβάνονται υπόψη οι φυσικοχημικές ιδιότητες και η σύσταση του καυσίμου βάσης [149,150,151].



Εικόνα 61: Μεταβολή του CFPP με την αύξηση της συγκέντρωσης HUCO στο ULSD.

9.3. Αποτελέσματα πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα

Η αξιολόγηση των μιγμάτων HUCO και ULSD ολοκληρώθηκε με την πειραματική εφαρμογή τους στη διάταξη του ντιζελοκινητήρα του εργαστηρίου κατά την οποία μελετήθηκαν η λειτουργία του κινητήρα, η κατανάλωση καυσίμου και οι εκπομπές καυσαερίων ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.

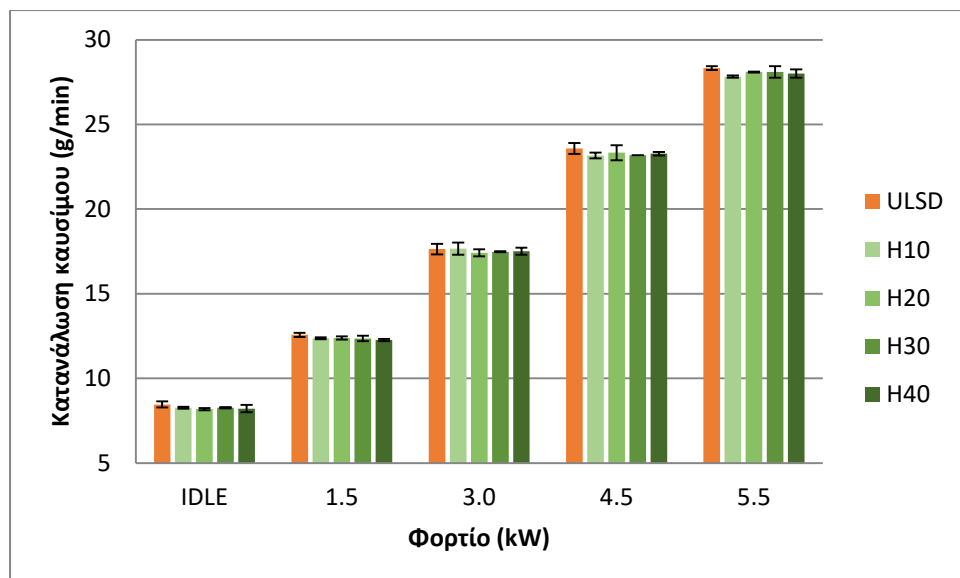
Ο κινητήρας βρέθηκε να λειτουργεί απροβλημάτιστα και με τα 4 μίγματα HUCO, χωρίς κάποια αντιληπτή μεταβολή στον εκπεμπόμενο θόρυβο σε σχέση με το καύσιμο βάσης. Η ομαλή λειτουργία σε ολόκληρο το εύρος φορτίου ήταν κάτι αναμενόμενο αφού δεν έχουν αναφερθεί κανενός είδους δυσλειτουργίες στη διεθνή βιβλιογραφία, ακόμα και με χρήση 100% παραφινικών καυσίμων [26,126,152,153,154,155,156].

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τον μήνα Ιούνιο με θερμοκρασίες περιβάλλοντος που κυμαινόντουσαν από 26 έως 34 °C και σχετική υγρασία από 82 έως 92%.

9.3.1. Κατανάλωση καυσίμου

Στην Εικόνα 62 παρουσιάζεται η κατανάλωση καυσίμου για το καύσιμο βάσης και τα 4 μίγματα με HUCO. Όπως φαίνεται, η κατανάλωση καυσίμου δεν μεταβάλλεται σημαντικά το οποίο έχει να κάνει με τις πολύ κοντινές τιμές κατώτερης θερμογόνου δύναμης όλων των δειγμάτων (Πίνακας 18). Παρόλα αυτά, σε γενικές γραμμές φαίνεται πως η προσθήκη HUCO μειώνει ελάχιστα τη μαζική κατανάλωση καυσίμου καθώς όπως αναφέρεται και στη

διεθνή βιβλιογραφία τα παραφινικά καύσιμα χαρακτηρίζονται από υψηλότερη θερμογόνο δύναμη σε σχέση με τα συμβατικά ντίζελ [66,145,147,126,154].

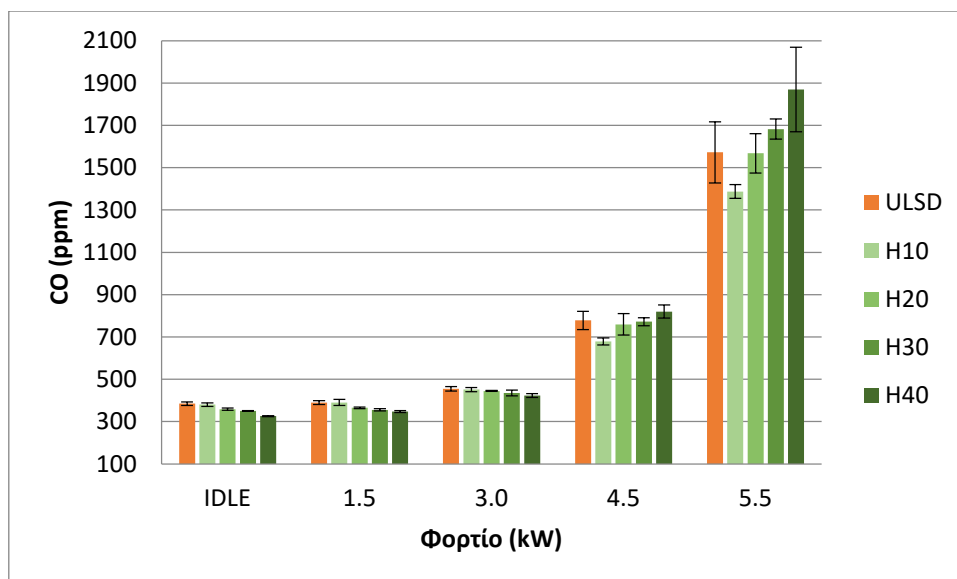


Εικόνα 62: Κατανάλωση καυσίμου για το καύσιμο βάσης και τα 4 μίγματα με HUCO.

9.3.2. Μονοξειδίο του άνθρακα & υδρογονάνθρακες

Οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα όπως φαίνεται και στην Εικόνα 63 παρουσιάζουν μια μικρή φθίνουσα τάση στα χαμηλά και μεσαία φορτία (έως 3 kW) καθώς η περιεκτικότητα σε HUCO αυξάνεται. Στο υψηλό φορτίο των 4.5 kW μόνο το H10 χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες εκπομπές CO, ενώ τα H20, H30 και H40 συμπεριφέρονται περίπου με τον ίδιο τρόπο σε σχέση με το καύσιμο βάσης. Στο πλήρες φορτίο, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση του CO στα μίγματα H30 και περισσότερο στο H40.

Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να υποδηλώνει χαμηλότερες θερμοκρασίες μέσα στον κύλινδρο καθώς η συγκέντρωση του HUCO αυξάνει, σύμφωνα με τις αρχές σχηματισμού του CO που αναφέρθηκαν στην Παράγραφο 2.4.2. Η αύξηση του DCN που παρατηρείται με την αύξηση της συγκέντρωσης HUCO στο μίγμα μπορεί να προάγει την τέλεια καύση, βοηθώντας στη μείωση του CO, όπως φαίνεται στα χαμηλά και μέσα φορτία. Αυτή η θετική επίδραση όμως φαίνεται πως αντισταθμίζεται στα υψηλότερα φορτία πιθανώς από φαινόμενα ψύξης (που μπορούν να “παγώσουν” την περαιτέρω οξείδωση του CO σε CO₂). Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες θα μπορούσαν να προκαλούνται σαν συνέπεια της χαμηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά όπως επίσης και των υψηλών λόγων υδρογόνου προς άνθρακα που χαρακτηρίζουν τα μίγματα με αυξημένη συγκέντρωση σε HUCO, καθώς οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (οι οποίοι χαρακτηρίζονται και από χαμηλούς λόγους υδρογόνου προς άνθρακα) έχει παρατηρηθεί να παρουσιάζουν υψηλότερες αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας σε σχέση με τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες [157].



Εικόνα 63: Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα για το καύσιμο βάσης και τα 4 μίγματα με HUCO.

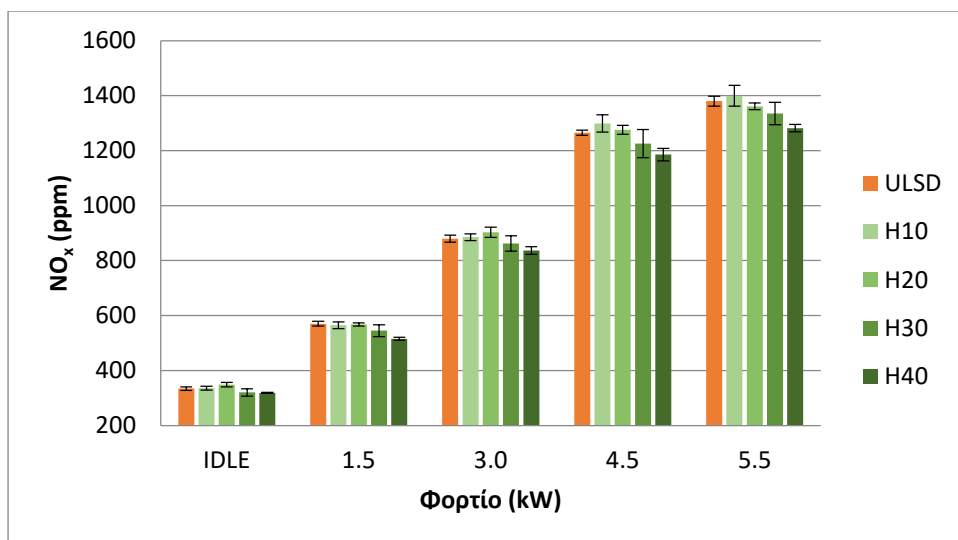
Οι εκπομπές υδρογονανθράκων βρέθηκαν να είναι για όλα τα φορτία και όλα τα καύσιμα σε πολύ χαμηλά επίπεδα, πολύ κοντά στα όρια ανίχνευσης του αναλυτή.

9.3.3. Οξείδια του αζώτου

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 64 οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου παρουσιάζουν μια ελαφριά πτώση (που γίνεται πιο φανερή στα υψηλότερα φορτία) καθώς η συγκέντρωση του HUCO αυξάνει. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με την προηγούμενη υπόθεση ότι το HUCO μπορεί να μειώνει τις θερμοκρασίες εντός του κυλίνδρου, καθώς όπως έχει αναφερθεί και στην Παράγραφο 2.4.3, ο σχηματισμός των NO_x είναι στενά συνδεδεμένος με τις υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η μειούμενη περιεκτικότητα σε αρωματικά των μιγμάτων καθώς η συγκέντρωση του HUCO αυξάνει θα μπορούσε να οδηγεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, επιβραδύνοντας τον μηχανισμό σχηματισμού θερμικού NO και τον μηχανισμό οξείδωσης CO σε CO_2 ταυτόχρονα, σύμφωνα με όσα έχουν ειπωθεί στην προηγούμενη παράγραφο.

Σε κάθε περίπτωση βέβαια, η παρουσία του HUCO στο καύσιμο ακόμα και σε υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις της τάξεως του 40% v/v επηρεάζουν σε μικρό βαθμό τις εκπομπές NO_x .

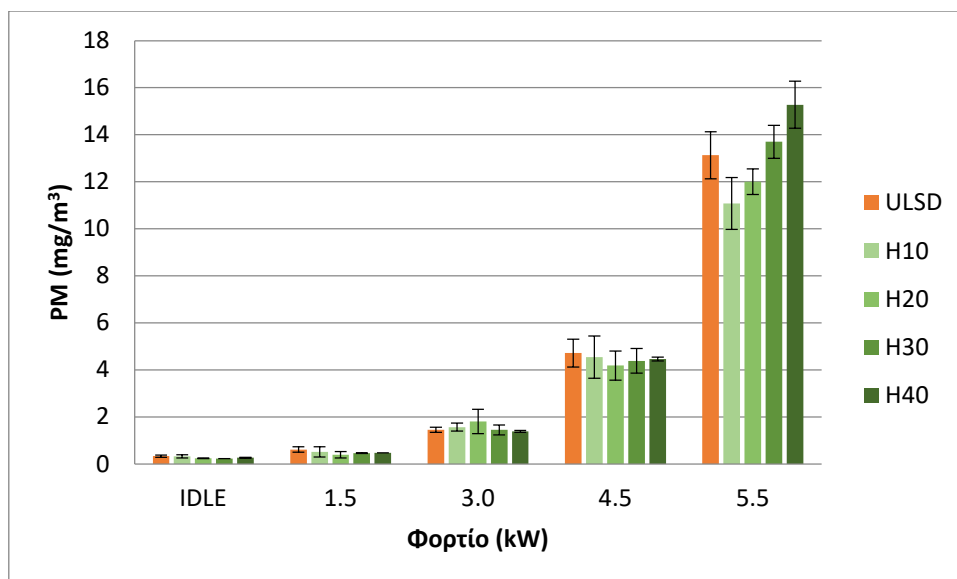


Εικόνα 64: Εκπομπές οξειδίων του αζώτου για το καύσιμο βάσης και τα 4 μίγματα με HUCO.

9.3.4. Εκπομπές σωματιδίων

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, είναι δυνατόν να επιτευχθεί μείωση των εκπομπών σωματιδίων των ντιζελοκινητήρων με τη χρήση παραφινικών καυσίμων, ιδιαίτερα εάν αυτά συνδυαστούν με βελτιστοποίηση παραμέτρων λειτουργίας του κινητήρα όπως ο χρονισμός ψεκασμού ή ο λόγος ανακυκλοφορίας καυσαερίων [26,147,126,153].

Στην παρούσα μελέτη η προσθήκη HUCO στο ULSD προκάλεσε μια μικρή πτώση στις εκπομπές σωματιδίων σχεδόν σε ολόκληρο το εύρος φορτίων (Εικόνα 65). Ωστόσο, στο πλήρες φορτίο (5.5 kW), μόνο τα μίγματα με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε HUCO (H10 και H20) κατάφεραν να μειώσουν τις εκπομπές σωματιδίων σε σχέση με το καύσιμο βάσης, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (H40) παρατηρήθηκε ακόμα και αύξηση των PM. Καθώς ο καπνός στους ντιζελοκινητήρες μπορεί να αποτελεί ένδειξη ατελούς καύσης, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 65 βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά που παρουσιάζονται στην Εικόνα 63 για το μονοξείδιο του άνθρακα. Όπως έχει υποτεθεί και σε διαφορετική έρευνα με παραπλήσια αποτελέσματα, η αύξηση των PM μπορεί να αποδοθεί και στο υψηλότερο DCN των παραφινικών καυσίμων σαν το HUCO [157].



Εικόνα 65: Εκπομπές σωματιδίων για το καύσιμο βάσης και τα 4 μίγματα με HUCO.

9.4. Συμπεράσματα 9^{ου} κεφαλαίου

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκε μια εργασία αξιολόγησης μιγμάτων παραφινικού ντίζελ με ULSD. Σκοπός ήταν η διερεύνηση στρατηγικών ανάμιξης που να προάγουν τη χρήση βιοκαυσίμων “δεύτερης γενιάς”. Για τον λόγο αυτόν επιλέχτηκε σαν συστατικό ανάμιξης με το ULSD ένα μη-ισομεριωμένο παραφινικό καύσιμο (HUCO) που παρασκευάζεται μέσω καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας αποβλήτων υγρής βιομάζας (και συγκεκριμένα τηγανελαιίων). Η ισομερίωση (που βελτιώνει τις ιδιότητες ψυχρής ροής των παραφινικών καυσίμων) μπορεί να παραλειφθεί μειώνοντας το κόστος παραγωγής τέτοιων καυσίμων ενώ οι αρνητικές συνέπειες της παράλειψής της μπορούν να εξισορροπηθούν με την κατάλληλη επιλογή καυσίμου βάσης.

Συνοπτικά προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Ανάλογα με τη στρατηγική ανάμιξης, το HUCO μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγματα με το ULSD τα οποία να συμμορφώνονται με το πρότυπο EN 590.
- Η συγκέντρωση HUCO έως 20% v/v στο ULSD δημιούργησε μίγματα πλήρως συμβατά με το πρότυπο EN 590 για χειμερινά καύσιμα εύκρατων κλιμάτων.
- Συγκεντρώσεις HUCO έως 40% v/v στο ULSD μπορούν να επιστρατευτούν για δημιουργία μιγμάτων θερινών καυσίμων σύμφωνα με το πρότυπο EN 590, ωστόσο προκειμένου να ικανοποιούνται και τα όρια της πυκνότητας θα πρέπει να χρησιμοποιείται και ένα βαρύτερο καύσιμο βάσης.
- Όταν η συγκέντρωση HUCO στο ULSD παραμένει σε συντηρητικά επίπεδα (10-15% v/v), οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μίγματος είναι σχεδόν πανομοιότυπες με αυτές ενός τυπικού πετρελαϊκού ντίζελ.
- Το μη-ισομεριωμένο HUCO μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συστατικό ανάμιξης για να βελτιωθεί σημαντικά η ποιότητα ανάφλεξης, να μειωθεί η περιεκτικότητα σε θείο και αρωματικά και να αυξηθεί το θερμικό περιεχόμενο του τελικού μίγματος, ανάλογα πάντοτε και με τα χαρακτηριστικά του καυσίμου βάσης.

- Τα μίγματα με HUCO επέφεραν μικρή μείωση των εκπεμπόμενων οξειδίων του αζώτου σε όλο το εύρος του φορτίου του ντιζελοκινητήρα, σε σχέση με το ULSD.
- Το μονοξείδιο του άνθρακα και οι εκπομπές σωματιδίων παρουσίασαν μια ελαφριά πτώση στα χαμηλά και μεσαία φορτία αλλά επίσης και μια αυξητική τάση κατά τη λειτουργία σε υψηλότερα φορτία και υψηλές συγκεντρώσεις HUCO, σε σχέση με το ULSD.
- Η κατανάλωση καυσίμου παρουσίασε μια μικρή πτώση καθώς η συγκέντρωση του HUCO στο μίγμα αυξάνεται, ανάλογη με την ελαφρώς αυξημένη θερμογόνο δύναμή του σε σχέση με το ULSD.

Τελικά, φαίνεται πως το HUCO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε μίγματα με ULSD αν εφαρμοστούν προσεκτικά σχεδιασμένες στρατηγικές ανάμιξης, χωρίς να επηρεαστούν σημαντικά η λειτουργία του κινητήρα, η κατανάλωση καυσίμου και οι εκπομπές καυσαερίων. Ωστόσο, για να μεγιστοποιηθούν τα οφέλη χρήσης ενός τόσο υψηλής ποιότητας βιοκαυσίμου, θα πρέπει να διερευνηθεί η ενσωμάτωσή του σε συνδυασμό με τη βελτιστοποίηση λειτουργικών παραμέτρων του κινητήρα.

10. Χρήση μιγμάτων βουτανόλης/ντίζελ αναβαθμισμένων ως προς την ποιότητα ανάφλεξης με καύσιμο HUCO ή πρόσθετο EHN

Όπως φάνηκε στα προηγούμενα, η χρήση οξυγονούχων συστατικών ανάμιξης στο ντίζελ, μπορεί να βοηθήσει στη μείωση των εκπομπών σωματιδίων και στη μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα χωρίς να επηρεάσει σημαντικά τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου των ντίζελοκινητήρων. Από την άλλη μεριά, η χρήση παραφινικών καυσίμων σε μίγματα με ντίζελ μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου και να βοηθήσει στην αύξηση της ποιότητας ανάφλεξης.

Μαζί με τα θετικά στοιχεία της χρήσης κάθε ομάδας συστατικών ανάμιξης, έρχονται και κάποια αρνητικά, όπως προέκυψε από τις μελέτες που παρουσιάστηκαν στα Κεφάλαια 8 και 9. Συγκεκριμένα, η χρήση οξυγονούχων συστατικών με μοριακά βάρη αρκετά μικρότερα από αυτά των ενώσεων που απαντώνται στο ντίζελ (όπως αλκοόλες μικρών μοριακών βαρών), φαίνεται πως έχει αρνητική επίδραση στην ποιότητα ανάφλεξης του τελικού μίγματος, λειτουργώντας ανασταλτικά στα οφέλη που δίνει η προσθήκη οξυγόνου. Αντίστοιχα, η αύξηση του αριθμού κετανίου με χρήση παραφινικών καυσίμων μπορεί να μην έχει νόημα από ένα σημείο και έπειτα, ειδικά εάν δεν συνδυάζεται από ταυτόχρονη ρύθμιση παραμέτρων λειτουργίας των κινητήρων.

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζεται μια στρατηγική ανάμιξης με σκοπό την ενσωμάτωση της βουτανόλης (ως οξυγονούχο συστατικό) σε μίγματα με ντίζελ, ταυτόχρονα χρησιμοποιώντας HUCO (σαν ανανεώσιμο συστατικό βελτίωσης της ποιότητας ανάφλεξης) ή νιτρικό 2-αιθυλεξυλεστέρα (2-Ethylhexyl Nitrate – EHN, τυπικό πρόσθετο βελτίωσης του αριθμού κετανίου) για να εξισορροπηθεί η αρνητική επίδραση που έχει η βουτανόλη στην ποιότητα ανάφλεξης.

Σκοπός εδώ, είναι η δημιουργία τριαδικών μιγμάτων ανανεώσιμων καυσίμων και ντίζελ, στα οποία κάποια από τα αρνητικά που επιφέρει η χρήση του ενός βιοκαυσίμου να εξισορροπούνται από την παρουσία του δεύτερου, με γνώμονα πάντα (όπως και στα προηγούμενα 2 κεφάλαια) το τελικό μίγμα να είναι όσο πιο κοντά γίνεται στο πρότυπο EN 590.

10.1. Καύσιμο βάσης, συστατικά ανάμιξης και στρατηγική ανάμιξης

Στην παρούσα εργασία, η βουτανόλη επιλέχθηκε ως ένα δημοφιλές, δυνητικά ανανεώσιμο οξυγονούχο συστατικό σε μίγματα 10% και 20% v/v με συμβατικό καύσιμο ULSD. Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα, η βουτανόλη έχει επιλεγεί σε πολλές ερευνητικές εργασίες σαν οξυγονούχο συστατικό μιγμάτων με ντίζελ, παρόλα αυτά όμως η σημαντική επίδραση που επιφέρει στην ποιότητα ανάφλεξης των μιγμάτων της δεν λαμβάνεται υπόψη κατά τον σχεδιασμό των πειραμάτων. Προκειμένου να αναπτυχθεί καλύτερη εικόνα των επιπτώσεων της προσθήκης οξυγόνου στο πετρέλαιο κίνησης, αποφασίστηκε ότι η επιδείνωση της ποιότητας ανάφλεξης του μίγματος (λόγω της προσθήκης βουτανόλης) θα πρέπει να αντισταθμίζεται με ελεγχόμενο τρόπο από έναν παράγοντα βελτίωσης αριθμού κετανίου. Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιήθηκε είτε νιτρικός 2-αιθυλεξυλεστέρας (EHN) είτε παραφινικό ντίζελ από υδρογονοεπεξεργασμένα μαγειρικά έλαια (hydrotreated used

cooking oil – HUCO). Το EHN είναι ένα τυπικό, ευρέως χρησιμοποιούμενο βελτιωτικό αριθμού κετανίου, ενώ το HUCO, όπως παρουσιάστηκε και στο Κεφάλαιο 9, είναι το μη ισομεριωμένο προϊόν της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων, το οποίο χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό αριθμό κετανίου.

Βασικό στοιχείο της στρατηγικής ανάμιξης λοιπόν, είναι όλα τα μίγματα που περιείχαν βουτανόλη και κάποιο από τα HUCO/EHN σαν βελτιωτικό ποιότητας ανάφλεξης να χαρακτηρίζονται από ίδιο DCN. Για να επιτευχθεί αυτό, πραγματοποιήθηκε μια προκαταρκτική μελέτη κατά την οποία αξιολογήθηκε η επίδραση καθενός εκ των 2 συστατικών βελτίωσης (HUCO και EHN) στον DCN τριαδικών μιγμάτων με ULSD και βουτανόλη.

Οι ογκομετρικές αναλογίες βουτανόλης στο ULSD που μελετήθηκαν είναι 10% και 20%. Αυτές οι αναλογίες κρατήθηκαν σταθερές καθώς το τρίτο συστατικό (HUCO ή EHN) προστίθεται σε μικρά βήματα βελτιώνοντας το DCN. Ο γενικός κανόνας ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται παρακάτω (Πίνακας 20), όπου οι τιμές μέσα στις παρενθέσεις υποδηλώνουν ογκομετρικές ποσοστιαίες αναλογίες για το κάθε ένα από τα 3 συστατικά των μιγμάτων. Το X παίρνει τιμές 10 ή 20, ανάλογα με τη συγκέντρωση της βουτανόλης.

Πίνακας 20: Κανόνας ανάμιξης για την παρασκευή οξυγονωμένων μιγμάτων.

Συστατικό ανάμιξης	Ογκομετρική αναλογία ανάμιξης (%v/v)
Βουτανόλη	X
Βελτιωτικό DCN	Y
ULSD	100-X-Y

Ο παραπάνω κανόνας χρησιμοποιήθηκε για να δημιουργηθούν 4 καμπύλες απόκρισης DCN με βάση τις οποίες προκύπτει η κατάλληλη ογκομετρική συγκέντρωση για το κάθε βελτιωτικό αριθμού κετανίου προκειμένου να αντισταθμίζεται η πτώση του DCN λόγω της συγκέντρωσης της βουτανόλης.

Το καύσιμο βάσης προμηθεύτηκε από την εταιρία ΕΛΠΕ και συγκεκριμένα από το διυλιστήριο Ελευσίνας. Πρόκειται για ένα τυπικό ντίζελ κίνησης που προέρχεται από τη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης του διυλιστηρίου. Στο συγκεκριμένο ντίζελ δεν είχε προστεθεί FAME ή οποιοδήποτε πρόσθετο.

Η βουτανόλη (προμηθεύτηκε από την εταιρία Carlo Erba Reagents) είχε καθαρότητα $\geq 99.5\%$ w/w.

Το EHN (προμηθεύτηκε από την εταιρία Sigma-Aldrich) είχε καθαρότητα 97% w/w.

Το HUCO προμηθεύτηκε από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Πρόκειται για το ίδιο καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε παράγραφο 9.1).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ULSD και των μιγμάτων που αξιολογήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα παρουσιάζονται στον Πίνακα 21, συγκριτικά με τα πρότυπα EN 590 και EN 15940 (κλάση A). Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των ULSD, EHN και HUCO που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων που αξιολογήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα. Σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν προς χρήση στον ντιζελοκινητήρα θεωρήθηκε απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί πρόσθετο

βελτίωσης της λιπαντικής ικανότητας φυτικής προέλευσης σε συγκέντρωση 0.1 mL ανά λίτρο δείγματος, αφού το καύσιμο βάσης δεν περιείχε από μόνο του κανένα βελτιωτικό πρόσθετο ή FAME.

10.2. Επίδραση HUCO και EHN στην ποιότητα ανάφλεξης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, βασική προεργασία της παρούσας μελέτης ήταν η διερεύνηση της επίδρασης των HUCO και EHN στο DCN των οξυγονωμένων μιγμάτων ULSD/βουτανόλης.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η ακριβής συγκέντρωση βελτιωτικού αριθμού κετανίου που χρειάζεται για να εξισορροπηθεί η αρνητική επίδραση της βουτανόλης στο DCN, έπρεπε να δημιουργηθούν οι καμπύλες απόκρισης DCN για μίγματα με 10% και 20% v/v βουτανόλης στα οποία χρησιμοποιείται EHN ή HUCO σαν βελτιωτικό ποιότητας ανάφλεξης, δηλαδή συνολικά 4 καμπύλες.

Υπενθυμίζεται ότι όλα τα δείγματα των οποίων το DCN μετρήθηκε για τον σχεδιασμό των 4 αυτών καμπυλών απόκρισης DCN, παρασκευάστηκαν με βάση τον κανόνα ανάμιξης που παρουσιάστηκε στον Πίνακα 20. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του DCN ήταν η ASTM D7170 (Παράγραφος 5.8.1).

10.2.1. Επίδραση του EHN στην ποιότητα ανάφλεξης

Στην Εικόνα 66 φαίνεται η επίδραση της προσθήκης EHN στο DCN των μιγμάτων με 10% και 20% v/v περιεκτικότητα σε βουτανόλη. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως η επίδραση του EHN δεν είναι γραμμική σε όλο το εύρος συγκεντρώσεών του. Η προσθήκη ακόμα και μιας ελάχιστης ποσότητας EHN (σε συγκέντρωση 0.02% v/v) προκαλεί μια σημαντική αύξηση του DCN. Καθώς όμως η συγκέντρωση του EHN αυξάνεται (με μικρά βήματα των 0.02% v/v), η θετική του επίδραση σταδιακά μειώνεται, και η καμπύλη απόκρισης του DCN σε σχέση με τη συγκέντρωση του EHN καταλήγει να παίρνει γραμμική μορφή με μικρότερη κλίση. Όπως δείχνουν τα R^2 της Εικόνας 66 τα σημεία με συγκέντρωση του EHN έως 1% v/v φαίνονται να περιγράφονται καλύτερα από συνάρτηση δευτέρου βαθμού, ενώ για συγκέντρωση EHN από 1% v/v και πάνω, η γραμμική συσχέτιση φαίνεται να λειτουργεί καλύτερα.

Πίνακας 21: Φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων και μιγμάτων που μελετήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα.

Ιδιότητα	ULSD	HUCO	n-butanol	Bu10 ¹	Bu10E ²	Bu10H ³	Bu20E ⁴	Bu20H ⁵	Μονάδες	όρια EN 590		όρια EN 15940 (κλάση A)		Μέθοδος
										min	max	min	max	
Οξυγόνο	0	0	22	2.2	2.2	2.2	4.3	4.3	% w/w					
Πυκνότητα (15 °C)	824.7	790.8	813.6	823.1	823.0	816.3	822.3	808.8	kg/m ³	820.0	845.0	765.0	800.0	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	2.567	3.780	2.267	2.305	2.299	2.474	2.213	2.499	mm ² /s	2.00	4.50	2.00	4.50	ASTM D7042
IBP	173	255		117	117	118	117	116	°C					EN ISO 3405
T10	200	292		171	172	180	120	119	°C					EN ISO 3405
T50	270	298		261	261	274	250	280	°C					EN ISO 3405
T90	336	311		333	333	326	331	318	°C					EN ISO 3405
T95	355	322		351	351	345	350	340	°C		360		360	EN ISO 3405
FBP	362	349		359	359	354	356	348	°C					EN ISO 3405
Σημείο βρασμού			118						°C					
Μονοαρωματικά	21.1	0	0	19.0	19.0	15.8	16.9	10.5	% w/w					EN 12916
Διαρωματικά	3.1	0	0	2.8	2.8	2.3	2.5	1.5	% w/w					EN 12916
Τρι+ αρωματικά	0.2	0	0	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	% w/w					EN 12916
Πολυαρωματικά	3.3	0	0	3.0	3.0	2.4	2.7	1.6	% w/w		8.0			EN 12916
Συνολικά αρωματικά	24.4	0	0	22.0	22.0	18.2	19.6	12.1	% w/w				1.0	EN 12916
DCN	52.3	102.7	~25	46.2	53.2	52.2	51.4	52.0		51.0		70.0		ASTM D7170
Κατώτερη θερμογόνο	43.3	43.7	33.1	42.1	42.1	42.3	41.1	41.4	MJ/kg					ASTM D240
CFPP	-8	21	<-50	-9	-8	-8	-8	2	°C		-5		-5	EN 116
Σημείο ανάφλεξης	67	>100	35	37	37	37	36	36	°C	55.0		55.0		EN ISO 2719

1 Μίγμα ULSD με βουτανόλη (10% v/v) χωρίς προσθήκη κάποιου βελτιωτικού αριθμού κετανίου.

2 Μίγμα ULSD με βουτανόλη (10% v/v) με χρήση EHN για την εξισορρόπηση του DCN.

3 Μίγμα ULSD με βουτανόλη (10% v/v) με χρήση HUCO για την εξισορρόπηση του DCN.

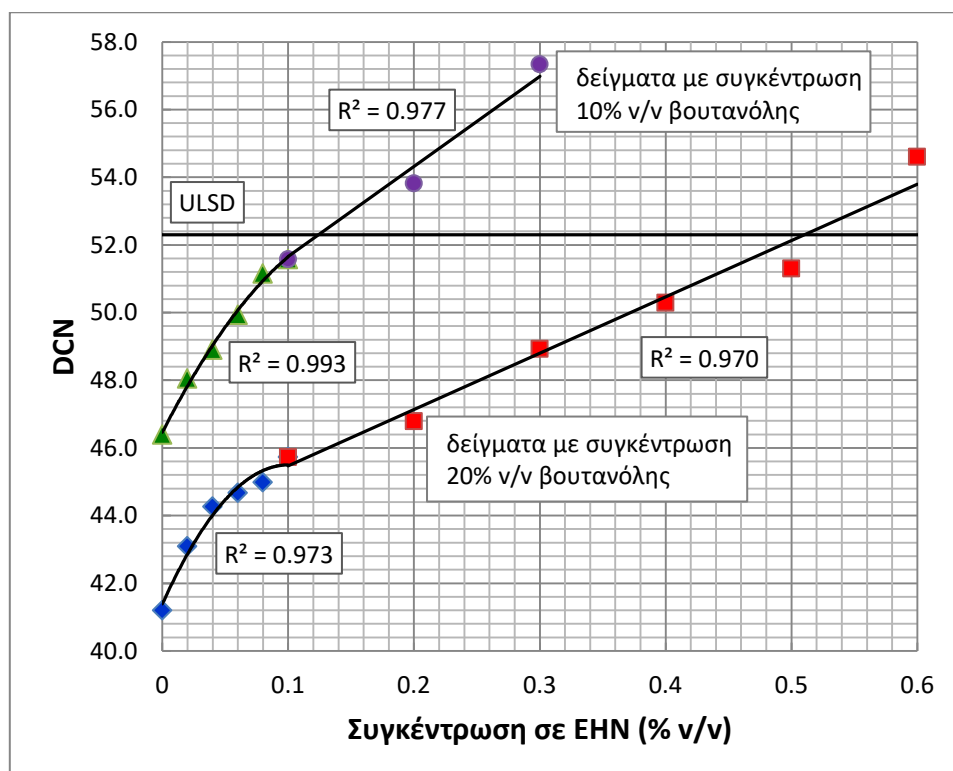
4 Μίγμα ULSD με βουτανόλη (20% v/v) με χρήση EHN για την εξισορρόπηση του DCN.

5 Μίγμα ULSD με βουτανόλη (20% v/v) με χρήση HUCO για την εξισορρόπηση του DCN.

Πίνακας 22: Σύνθεση μιγμάτων που αξιολογήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα.

Περιεκτικότητα	Bu10	Bu10E	Bu10H	Bu20E	Bu20H	Μονάδες
Βουτανόλη	10	10	10	20	20	% v/v
EHN	0	0.13	0	0.52	0	% v/v
HUCO	0	0	16	0	31	% v/v
ULSD	90	~90	74	~80	49	% v/v

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 66, η επίδραση του EHN στο DCN του μίγματος ήταν μικρότερη για χαμηλότερο αρχικό DCN. Το γεγονός αυτό φαίνεται και από τις 2 καμπύλες, όπου εκείνη που αντιστοιχεί στα μίγματα με 10% v/v βουτανόλης έχει μεγαλύτερη κλίση από εκείνη που αντιστοιχεί στα μίγματα με 20% v/v βουτανόλης. Αξίζει να σημειωθεί ότι θα χρειαζόταν περίπου 0.15% v/v συγκέντρωσης EHN για να επιτευχθεί ο ίδιος DCN με εκείνον του καυσίμου βάσης, στο μίγμα με 10% v/v βουτανόλης (Bu10E), αλλά πάνω από την τριπλάσια συγκέντρωση (0.5% v/v) EHN για να επιτευχθεί ο ίδιος DCN με εκείνον του καυσίμου βάσης, στο μίγμα με 20% v/v βουτανόλης (Bu20E) και μάλιστα παρά το γεγονός ότι η προσθήκη βουτανόλης σε συγκέντρωση 20% v/v προκαλεί λιγότερο από διπλάσια μείωση στον DCN σε σχέση με την προσθήκη βουτανόλης σε συγκέντρωση 10% v/v (Εικόνα 66).



Εικόνα 66: Επίδραση του EHN στο DCN μιγμάτων με 10% και 20% v/v βουτανόλης.

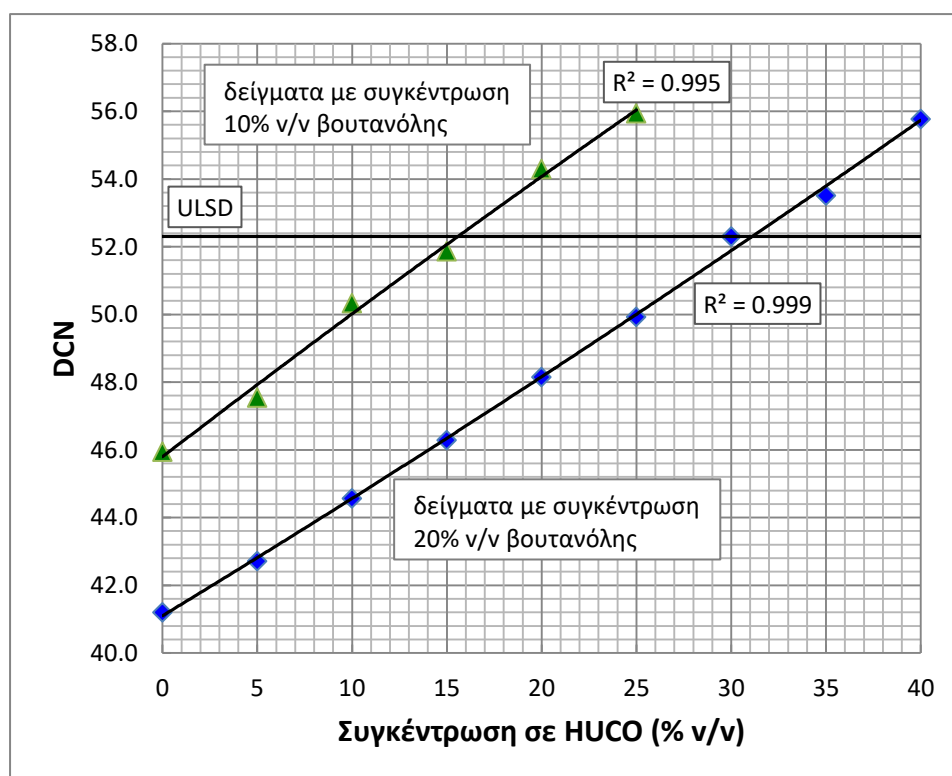
10.2.2. Επίδραση του HUCO στην ποιότητα ανάφλεξης

Στην Εικόνα 67 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του HUCO στα μίγματα με 10% και 20% v/v περιεκτικότητα σε βουτανόλη. Η επίδραση στο DCN εδώ φαίνεται να έχει ξεκάθαρα γραμμική απόκριση, τουλάχιστον στο εύρος των περιεκτικότητων που

μελετήθηκαν. Η πολύ καλύτερη προσαρμογή σε σχέση με αυτές που παρουσιάστηκαν στην Εικόνα 66 μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις του HUCO είναι περίπου 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες σε σχέση με εκείνες του EHN, κάτι που θα μπορούσε να έχει σημαντική επίδραση στην ακρίβεια κατά την προετοιμασία των δειγμάτων, αφού το σφάλμα μέτρησης του όγκου του EHN σε σχέση με την τελική του ποσότητα που προστίθεται στο μίγμα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την περίπτωση του HUCO.

Οι ευθείες που περιγράφουν την απόκριση του DCN καθώς η συγκέντρωση του HUCO αυξάνει και εκείνη του ULSD μειώνεται, δείχνουν να έχουν παραπλήσιες κλίσεις. Παρόλα αυτά, και εδώ φαίνεται πως το HUCO αποδίδει ελαφρώς καλύτερα σαν βελτιωτικό του DCN στα μίγματα 10% v/v βουτανόλης σε σχέση με εκείνα 20 v/v βουτανόλης.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 67, τα τριαδικά μίγματα με 10% v/v βουτανόλη απαιτούν λίγο μεγαλύτερη από 15% v/v συγκέντρωση HUCO για να φτάσουν το DCN του καυσίμου βάσης, δημιουργώντας ένα μίγμα με περισσότερο από 25% v/v περιεκτικότητα σε ανανεώσιμα συστατικά. Για τα μίγματα με 20% v/v βουτανόλη, η απαιτούμενη συγκέντρωση του HUCO ξεπερνάει το 30% v/v προκειμένου να επιτευχθεί το ίδιο DCN με το καύσιμο βάσης, δημιουργώντας ένα μίγμα με περισσότερο από 50% v/v περιεκτικότητα σε ανανεώσιμα συστατικά.



Εικόνα 67 Επίδραση του HUCO στο DCN μιγμάτων με 10% και 20% v/v βουτανόλης.

10.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Τα μίγματα που αξιολογήθηκαν όσον αφορά στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες αλλά και στην πειραματική διάταξη του ντιζελοκινητήρα, παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τα δεδομένα (καμπύλες συσχέτισης) που παρουσιάστηκαν στις Εικόνες 66 και 67 και

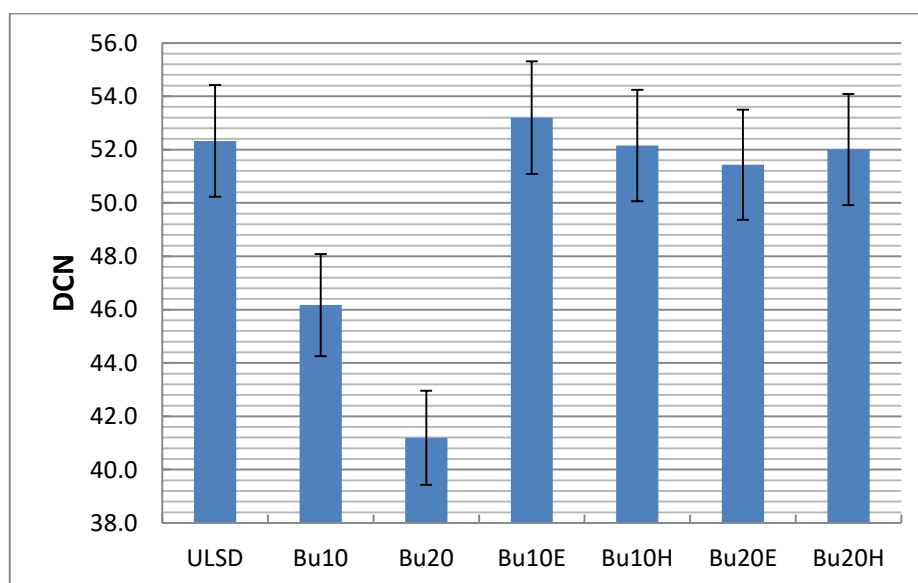
σύμφωνα πάντα με τον κανόνα ανάμιξης του Πίνακα 20. Έτσι, δημιουργήθηκαν 4 τριαδικά μίγματα (Bu10E, Bu10H, Bu20E, Bu20H) ίδιου DCN με το καύσιμο βάσης.

Προκειμένου να διερευνηθεί και η σημασία της πτώσης του αριθμού κετανίου, δημιουργήθηκε και ένα επιπλέον μίγμα (Bu10) το οποίο αποτελείται απλά από 10% v/v βουτανόλη και 90% v/v ULSD, χωρίς επιπλέον προσθήκη κάποιου βελτιωτικού αριθμού κετανίου. Η προοπτική δοκιμής στον κινητήρα ενός ακόμα δείγματος με 20% v/v βουτανόλη αποκλείστηκε, καθώς όπως φαίνεται και στις Εικόνες 66 και 67 χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό DCN που θα μπορούσε να προκαλέσει προβλήματα κατά τη λειτουργία του κινητήρα ειδικά σε υψηλά φορτία.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των συνολικά 5 οξυγονωμένων μιγμάτων και του ULSD καυσίμου βάσης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 21, ενώ η σύνθεση των οξυγονωμένων μιγμάτων παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 22.

10.3.1. Ποιότητα ανάφλεξης

Η ποιότητα ανάφλεξης των 4 οξυγονωμένων μιγμάτων που περιείχαν EHN ή HUCO μετρήθηκε ξανά για επαλήθευση των γραμμικών συσχετίσεων που παρουσιάστηκαν στις Εικόνες 66 και 67. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και τα 4 μίγματα (Bu10E, Bu10H, Bu20E, Bu20H) έχουν DCN κοντά σε αυτό του καυσίμου βάσης (ULSD) λαμβάνοντας υπόψη και τα όρια επαναληψιμότητας της μεθόδου ASTM D7170 που φαίνονται στην Εικόνα 68 ως γραμμές αποκλίσεων.



Εικόνα 68: Τιμές DCN των μιγμάτων που μελετήθηκαν.

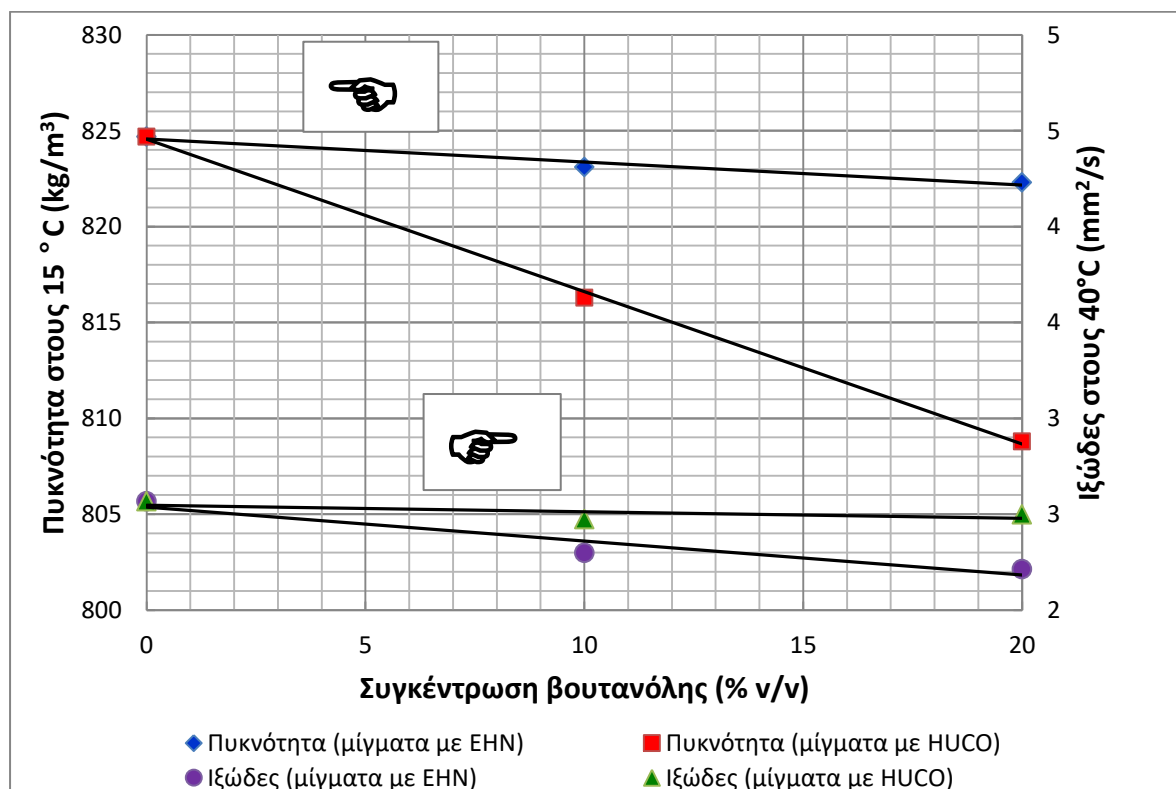
Όπως αναμενόταν, η συγκέντρωση βουτανόλης σε τέτοιες αναλογίες είχε σημαντικές επιπτώσεις στην ποιότητα ανάφλεξης των μιγμάτων. Συγκεκριμένα, προσθήκη 10% v/v βουτανόλης οδήγησε σε μείωση του DCN κατά 6 μονάδες ενώ προσθήκη βουτανόλης 20% v/v οδήγησε σε μείωση 11 μονάδων. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με εκείνα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 8 όπου η προσθήκη βουτανόλης 10% v/v

οδήγησε σε πτώση του DCN σχεδόν 7 μονάδων, με καύσιμο βάσης ελαφρώς υψηλότερου DCN.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, είναι δυνατόν να αποκατασταθεί ακόμα και σημαντική πτώση του DCN με την προσθήκη είτε ενός συμβατικού βελτιωτικού πρόσθετου όπως είναι το EHN σε χαμηλές συγκεντρώσεις, είτε με την προσθήκη ενός παραφινικού ντίζελ που χαρακτηρίζεται από εξαιρετική ποιότητα ανάφλεξης όπως το HUCO, το οποίο μπορεί ταυτόχρονα να αυξήσει και το ανανεώσιμο περιεχόμενο του μίγματος.

10.3.2. Πυκνότητα και ιξώδες

Η πυκνότητα και το ιξώδες των 5 δειγμάτων με παρόμοιους DCN (ULSD, Bu10E, Bu10H, Bu20E, Bu20H) παρουσιάζεται στην Εικόνα 69. Η πυκνότητα των μιγμάτων φαίνεται να μειώνεται σημαντικά με την προσθήκη βουτανόλης και HUCO, αφού και τα 2 χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλή πυκνότητα σε σχέση με το καύσιμο βάσης. Τα μίγματα που περιείχαν EHN παρουσιάζουν μια μικρή πτώση στην πυκνότητα η οποία οφείλεται κατά κύριο λόγο στην προσθήκη βουτανόλης. Όσον αφορά στις προδιαγραφές του EN 590, τα μίγματα με EHN βρίσκονται πάντα εντός των ορίων. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα μίγματα με HUCO βρίσκονται εκτός των ορίων του προτύπου EN 590, αλλά και εκτός των ορίων του προτύπου EN 15940 (Πίνακας 21). Προκειμένου να τηρηθεί το ελάχιστο όριο πυκνότητας του EN 590, θα πρέπει είτε να χρησιμοποιηθεί ένα καύσιμο βάσης υψηλότερης πυκνότητας, είτε να χρησιμοποιηθεί σαν βελτιωτικό DCN ένας συνδυασμός από HUCO μαζί με EHN ώστε να κρατηθεί η συγκέντρωση του HUCO σε πιο χαμηλά επίπεδα.



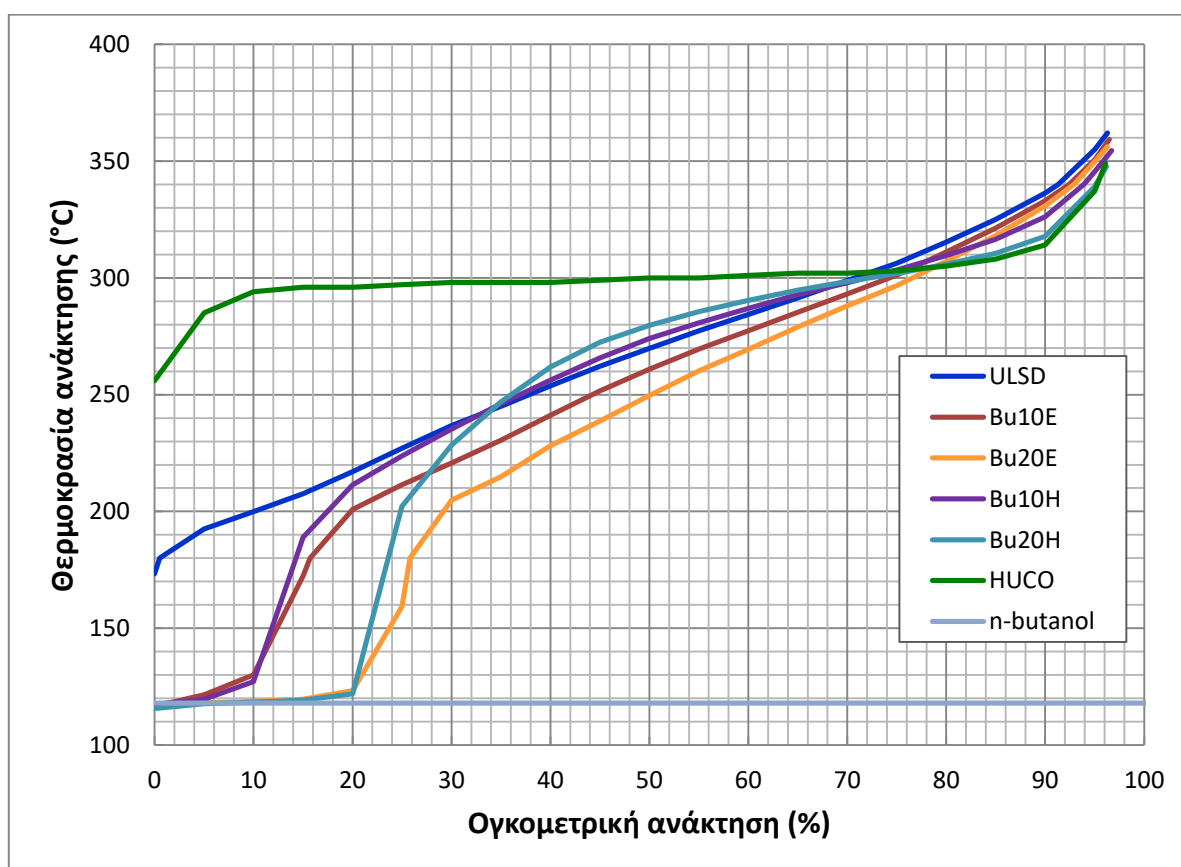
Εικόνα 69: Πυκνότητα και ιξώδες των μιγμάτων με παρόμοιο DCN (ULSD, Bu10E, Bu10H, Bu20E, Bu20H).

Το ιξώδες όπως φαίνεται και στην Εικόνα 69 παρουσίασε μικρές μεταβολές καθώς όλα τα επιμέρους συστατικά ανάμιξης είχαν παρόμοια ιξώδες, ενώ οι μεταβολές λόγω συγκέντρωσης του EHN είναι αμελητέες. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των μιγμάτων με HUCO, φαίνεται πως η συγκέντρωση του παραφινικού αυτού καυσίμου (υψηλότερου ιξώδους) είναι όση χρειάζεται για να εξισοροποιηθεί η ελαφριά μείωση στο ιξώδες που προκαλεί η βουτανόλη (χαμηλότερου ιξώδους).

10.3.3. Πτητικότητα

Οι καμπύλες απόσταξης των 5 δειγμάτων παρόμοιου DCN, καθώς και του HUCO παρουσιάζονται στην Εικόνα 70. Το σημείο βρασμού της βουτανόλης παρουσιάζεται επίσης με μία οριζόντια γραμμή. Όπως φαίνεται, το αρχικό σημείο βρασμού όλων των οξυγονωμένων μιγμάτων είναι το ίδιο με αυτό της βουτανόλης, ενώ η απόσταξη συνεχίζει στην ίδια θερμοκρασία μέχρι να ανακτηθεί όλη η ποσότητα βουτανόλης του εκάστοτε μίγματος. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνει απότομα, καθώς τα αμέσως βαρύτερα συστατικά ξεκινούν με σημείο βρασμού στους 173 °C, (ULSD).

Παρόλο που η μετωπική πτητικότητα των μιγμάτων που περιέχουν αλκοόλη επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό, δεν συνέβη το ίδιο για την ενδιάμεση πτητικότητα και την πτητικότητα ουράς, οι οποίες βρίσκονται και εντός των προδιαγραφών του EN 590 ($\leq 60\%$ v/v ανάκτηση στους 250 °C, $\geq 85\%$ v/v ανάκτηση στους 350 °C και 95% v/v ανάκτηση για ≤ 360 °C).



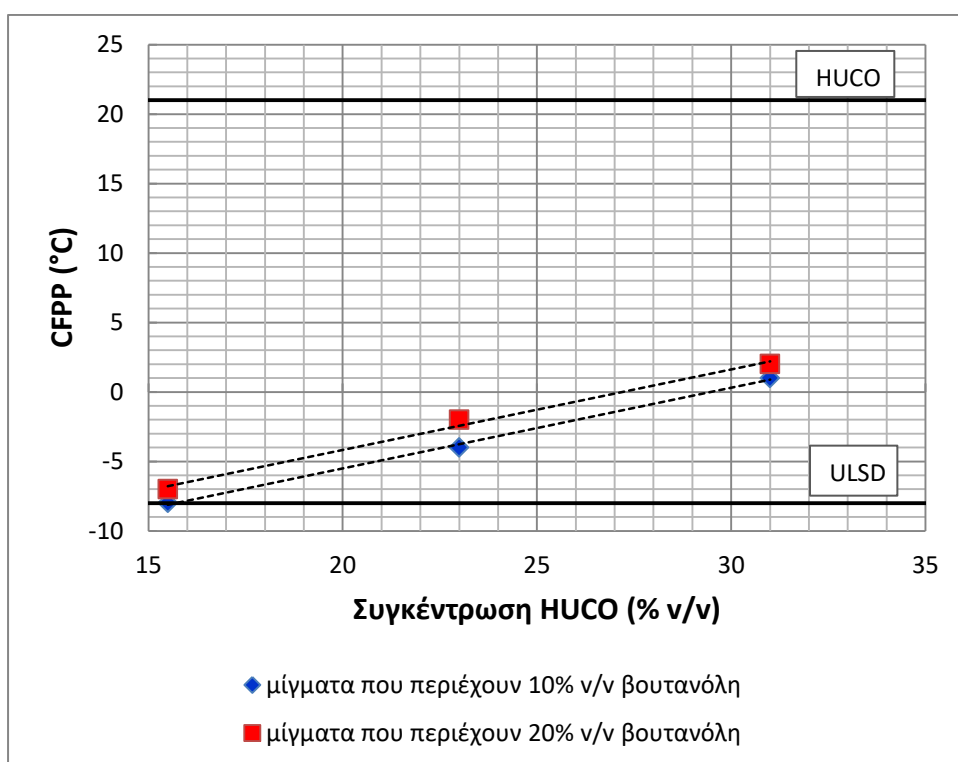
Εικόνα 70: Καμπύλες απόσταξης οξυγονωμένων μιγμάτων και καυσίμων ανάμιξης.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 9, το HUCO χαρακτηρίζεται από καμπύλη απόσταξης η οποία είναι οριζόντια στο μεγαλύτερο τμήμα της, ενδεικτικό της σύστασής του (Πίνακας 19). Η παρουσία του HUCO στα μίγματα Bu10H και Bu20H είχε ξεκάθαρη επιρροή στην περιοχή ενδιάμεσης πτητικότητάς τους.

10.3.4. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 21, η προσθήκη βουτανόλης βελτίωσε ελάχιστα το CFPP των μιγμάτων, προκαλώντας πτώση κατά 1 °C. Αυτό έρχεται σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 8, όπου ίδια συγκέντρωση βουτανόλης σε ένα καύσιμο βάσης με υψηλότερο CFPP, προκάλεσε πτώση 2 °C. Η προσθήκη EHN φάνηκε να μη προκαλεί καμία μεταβολή στο CFPP των μιγμάτων όπου χρησιμοποιήθηκε (Bu10E και Bu20E).

Από την άλλη μεριά, τα μίγματα με HUCO παρουσίασαν μη αναμενόμενη συμπεριφορά, καθώς το Bu10H είχε σημαντικά χαμηλότερο CFPP από το Bu20H (Πίνακας 21). Για να διερευνηθεί το φαινόμενο, παρασκευάστηκαν επιπλέον δείγματα με βάση τον κανόνα ανάμιξης του Πίνακα 20. Τα επιπλέον 6 δείγματα περιείχαν 10% ή 20% v/v βουτανόλη, HUCO σε συγκεντρώσεις 15.5%, 23% και 31% v/v και ULSD.



Εικόνα 71: CFPP τριαδικών μιγμάτων με βουτανόλη, HUCO και ULSD.

Τα αποτελέσματα (Εικόνα 71) δείχνουν πως όλα τα δείγματα με 10% v/v βουτανόλη έχουν χαμηλότερο CFPP σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν 20% v/v βουτανόλη, για ίδιες συγκεντρώσεις HUCO. Κρίνοντας από τα εκάστοτε CFPP των επιμέρους συστατικών (Πίνακας 21), θα περίμενε κανείς ότι καθώς η συγκέντρωση βουτανόλης αυξάνει ενώ η

συγκέντρωση ULSD μειώνεται, το CFPP θα έπρεπε να μειώνεται, ενώ όπως δείχνει η Εικόνα 71 συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή πολικότητα της υδροξυλομάδας της αλκοόλης, η οποία πιθανώς προάγει τον διαχωρισμό παραφινών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [158]. Τα μίγματα αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε παραφίνες ευθείας αλυσίδας, λόγω του HUCO. Η αύξηση της συγκέντρωσης της βουτανόλης από 10% σε 20% v/v θα μπορούσε να προάγει τον διαχωρισμό των κανονικών παραφινών, οδηγώντας σε αύξηση του CFPP. Πέρα από την αρνητική επίδραση της βουτανόλης στα τριαδικά μίγματα με HUCO και ULSD, το δείγμα Bu10H πληροί τις προδιαγραφές του EN 590 για χειμερινά καύσιμα εύκρατων κλιμάτων, ενώ το Bu20H πληροί τις προδιαγραφές του EN 590 για θερινά καύσιμα εύκρατων κλιμάτων (Πίνακας 2).

10.3.5. Σημείο ανάφλεξης

Όπως ήταν αναμενόμενο και με βάση τα όσα έχουν παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 8, το σημείο ανάφλεξης όλων των οξυγονωμένων μιγμάτων με χρήση βουτανόλης παρουσίασε σημαντική πτώση, πλησιάζοντας αυτό της καθαρής βουτανόλης (Πίνακας 21).

Είναι πολύ σημαντικό στα καύσιμα ντίζελ που περιέχουν συστατικά ανάμιξης με τέτοια πτητικότητα όπως όλες οι ελαφρές αλκοόλες, να ακολουθούνται κανόνες μεταφοράς και αποθήκευσης που αφορούν περισσότερο πτητικά καύσιμα.

10.4. Αποτελέσματα πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα

Η παρούσα μελέτη κατέληξε με την αξιολόγηση των δειγμάτων ULSD, Bu10, Bu10E, Bu10H, Bu20E και Bu20H στην πειραματική διάταξη του ντιζελοκινητήρα του εργαστηρίου (Εικόνα 28) και σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 6.2.

Ο κινητήρας φάνηκε να λειτουργεί ομαλά και απροβλημάτιστα με τα 5 δείγματα ίδιου DCN σε όλο το εύρος του φορτίου, χωρίς προφανείς μεταβολές, στα επίπεδα θορύβου ή στη σταθερότητα των στροφών.

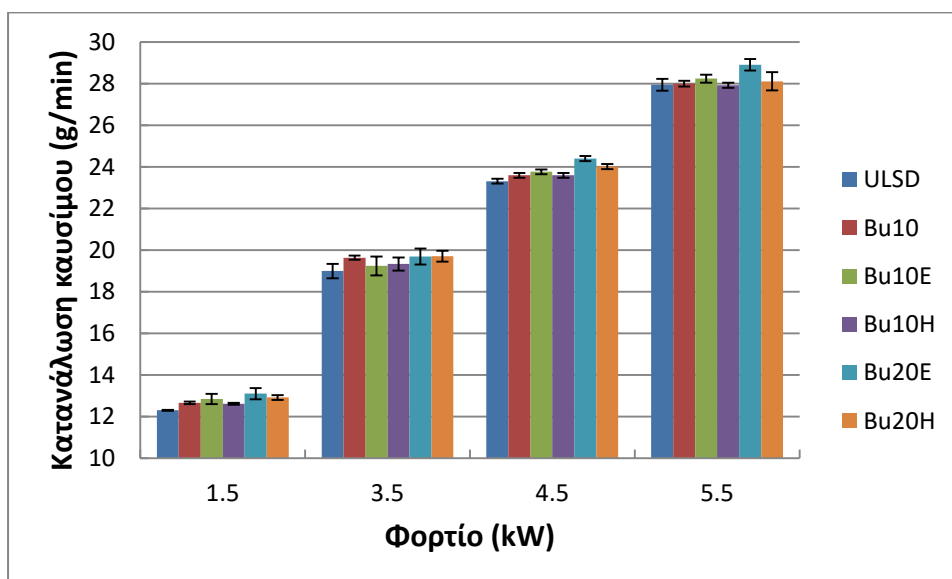
Από την άλλη μεριά, και δεδομένου ότι το καύσιμο βάσης χαρακτηρίζεται από μέτριο DCN (52.3 μονάδες), το δείγμα Bu10 ήταν αρκετά χαμηλής ποιότητας ανάφλεξης (με DCN στις 46.2 μονάδες). Σαν αποτέλεσμα, κατά τη δοκιμή του κινητήρα με το δείγμα Bu10, φάνηκε να εκπέμπεται περισσότερος θόρυβος που υποδείκνυε κρουστικά φαινόμενα λόγω μεγάλης καθυστέρησης ανάφλεξης, με βάση τους μηχανισμούς που περιγράφονται στην παράγραφο 2.3. Επίσης στα υψηλά φορτία το Bu10 προκάλεσε προβλήματα αστάθειας στις στροφές του κινητήρα.

Για τους παραπάνω λόγους αποφασίστηκε να μην αξιολογηθεί στον ντιζελοκινητήρα το δείγμα Bu20 το οποίο χαρακτηρίζεται από ακόμα χαμηλότερο DCN (41.2 μονάδες).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τον μήνα Ιούνιο με θερμοκρασίες περιβάλλοντος που κυμαινόντουσαν από 25 έως 35 °C και σχετική υγρασία από 82 έως 91%.

10.4.1. Κατανάλωση καυσίμου

Η κατανάλωση καυσίμου παρουσιάζεται στην Εικόνα 72, όπου οι γραμμές σφαλμάτων υποδεικνύουν την τυπική απόκλιση 2 μετρήσεων. Όπως φαίνεται, όλες οι μαζικές καταναλώσεις καυσίμου βρίσκονται σε παρόμοια επίπεδα. Ωστόσο, τα δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε HUCO για την επαναφορά του DCN χαρακτηρίζονται από ελαφρώς χαμηλότερες καταναλώσεις σε σχέση με εκείνα στα οποία χρησιμοποιήθηκε EHN, το οποίο είναι λογικό αν ληφθεί υπόψη η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του HUCO η οποία είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη του καυσίμου βάσης (Πίνακας 21).



Εικόνα 72: Κατανάλωση καυσίμου για τα 6 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα.

10.4.2. Μονοξειδίο του άνθρακα

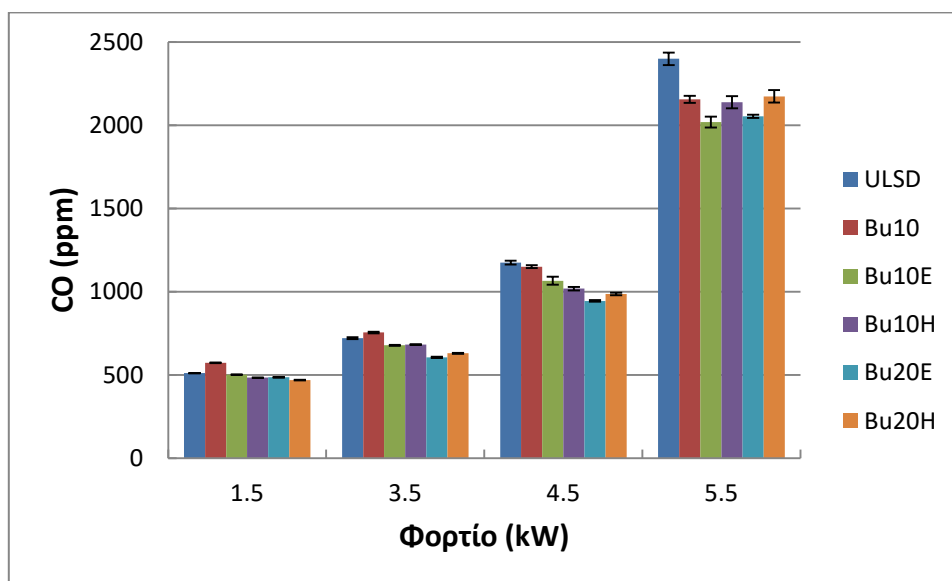
Οι μετρήσεις εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζονται στην Εικόνα 73 (οι γραμμές σφαλμάτων υποδεικνύουν την τυπική απόκλιση 10 συνεχόμενων μετρήσεων του αναλυτή σε διάστημα 10 λεπτών). Όπως είναι φανερό, η προσθήκη οξυγόνου στο καύσιμο μέσω της βουτανόλης προάγει την τέλεια καύση μειώνοντας τη συγκέντρωση CO στα καυσαέρια. Η συμπεριφορά αυτή γίνεται πιο εμφανής στα υψηλότερα φορτία όπου το μίγμα γίνεται πιο πλούσιο, κάνοντας τη συνεισφορά οξυγόνου μέσω του καυσίμου πολύτιμη.

Το οξυγονωμένο μίγμα στο οποίο δε χρησιμοποιήθηκε κάποιος βελτιωτικός παράγοντας DCN (Bu10) παρουσίασε μικρή αύξηση μονοξειδίου του άνθρακα στα χαμηλά φορτία, όπου το επιπλέον οξυγόνο λόγω καυσίμου δεν παίζει σημαντικό ρόλο λόγω της ήδη φτωχού μίγματος. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον χαμηλότερο DCN που χαρακτηρίζει το συγκεκριμένο δείγμα. Στα υψηλότερα φορτία πάντως, το μειονέκτημα αυτό φαίνεται να εξισορροπείται από την αυξανόμενη αξία της συνεισφοράς της βουτανόλης σε οξυγόνο.

Συγκρίνοντας τους 2 δρόμους εξισορρόπησης DCN (EHN και HUCO), φαίνεται πως χαρακτηρίζονται από παρόμοια απόδοση σε όλα τα φορτία εκτός από το πλήρες (5.5 kW) στο οποίο το EHN κατάφερε να μειώσει το CO ελαφρώς αποδοτικότερα σε σχέση με το

HUCO. Επιπλέον, στο πλήρες φορτίο το HUCO φαίνεται να προκαλεί και μια μικρή αύξηση του CO σε σχέση με το καύσιμο βάσης (ULSD). Αυτή η συμπεριφορά έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 9, όπου αντίστοιχες συγκεντρώσεις HUCO φάνηκαν να προκαλούν αύξηση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα και μάλιστα σε μεγαλύτερη κλίμακα καθώς εκεί απουσίαζε το στοιχείο του οξυγονούχου συστατικού.

Κατά τη λειτουργία σε πλήρες φορτίο, η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης βουτανόλης από 10% σε 20% v/v δεν έδειξε να προσφέρει επιπλέον οφέλη στη μείωση του CO, γεγονός που πιθανώς υποδεικνύει τη συμπεριφορά φθίνουσας απόδοσης στην προσθήκη οξυγονούχων συστατικών.



Εικόνα 73: Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα για τα 6 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα.

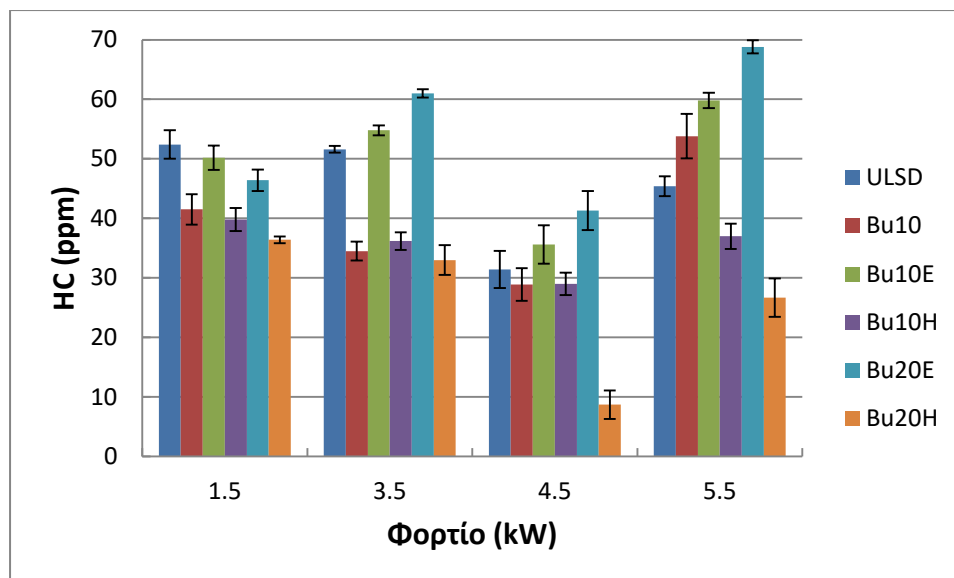
10.4.3. Υδρογονάνθρακες

Οι εκπομπές υδρογονανθράκων παρουσιάζονται στην Εικόνα 74 (οι γραμμές σφαλμάτων υποδεικνύουν την τυπική απόκλιση 10 συνεχόμενων μετρήσεων του αναλυτή σε διάστημα 10 λεπτών). Όπως φαίνεται, ο κινητήρας είχε την τάση να εκπέμπει λιγότερους υδρογονάνθρακες στο μεσαίο-υψηλό φορτίο των 4.5 kW. Η τάση αυτή πιθανώς προκαλείται λόγω των χαμηλών σχετικά θερμοκρασιών κατά τη λειτουργία στα χαμηλά φορτία ή σε ψυχρή εκκίνηση και του πολύ πλούσιου μίγματος κατά τη λειτουργία στο πλήρες φορτίο, τα οποία ευνοούν τον σχηματισμό HC, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία και στην Παράγραφο 2.4.2 [6,15].

Η βουτανόλη από μόνη της μπορεί να μειώσει τους υδρογονάνθρακες αλλά φαίνεται πως στα υψηλότερα φορτία η αρνητική επίδραση που έχει στο DCN υπερिशύει δημιουργώντας συνθήκες ατελούς καύσης.

Η επαναφορά του DCN βέβαια θα μπορούσε να παίζει κάποιο ρόλο στην αύξηση των υδρογονανθράκων, όπως φαίνεται στα δείγματα με EHN πιθανώς λόγω χαμηλότερων θερμοκρασιών εντός του κυλίνδρου λόγω εξομάλυνσης του σταδίου προαναμεμιγμένης

καύσης, σύμφωνα με όσα έχουν ειπωθεί στην παράγραφο 2.3. Τα δείγματα με HUCO από την άλλη μεριά παρουσίασαν σημαντική δυνατότητα μείωσης των HC σε όλα τα φορτία.



Εικόνα 74: Εκπομπές υδρογονανθράκων για τα 6 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα.

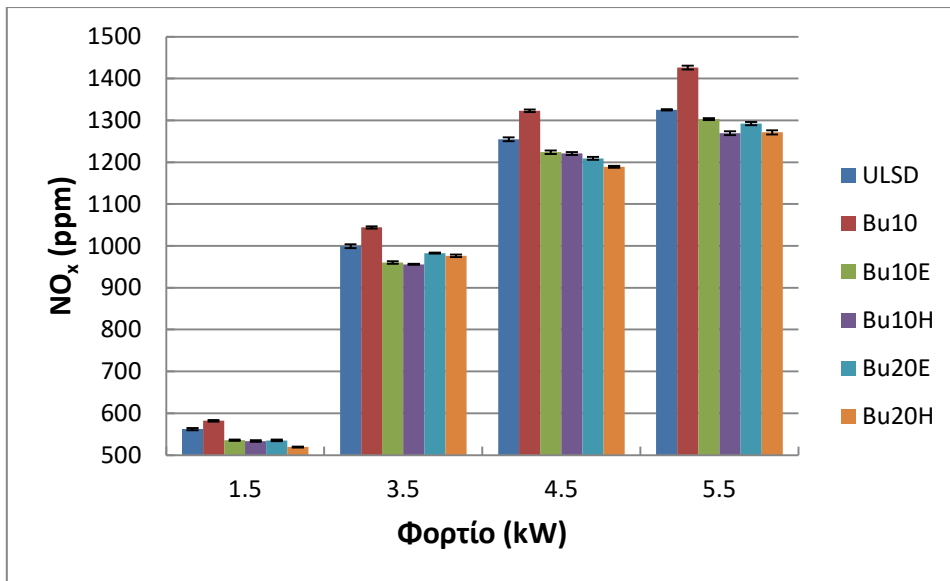
10.4.4. Οξειδία του αζώτου

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 75, η προσθήκη βουτανόλης χωρίς της εξισορρόπηση του DCN προκάλεσε αύξηση στις εκπομπές NO_x σε όλα τα φορτία. Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 8, φαίνεται πως η ποιότητα ανάφλεξης του τελικού μίγματος παίζει ρόλο στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου, καθώς εάν χρησιμοποιηθεί ένα καύσιμο βάσης με υψηλότερο DCN, η διαφορά στις εκπομπές είναι αμελητέα (Εικόνα 54) σε σχέση με τη συγκεκριμένη περίπτωση (Εικόνα 75).

Τα μίγματα με συστατικά βελτίωσης του DCN χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες εκπομπές NO_x σε σχέση με το καύσιμο βάσης. Συγκρίνοντας τα 2 συστατικά βελτίωσης, το HUCO φαίνεται να δίνει καλύτερο αποτέλεσμα στα υψηλά φορτία. Η ίδια συμπεριφορά του HUCO παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο (Εικόνα 64).

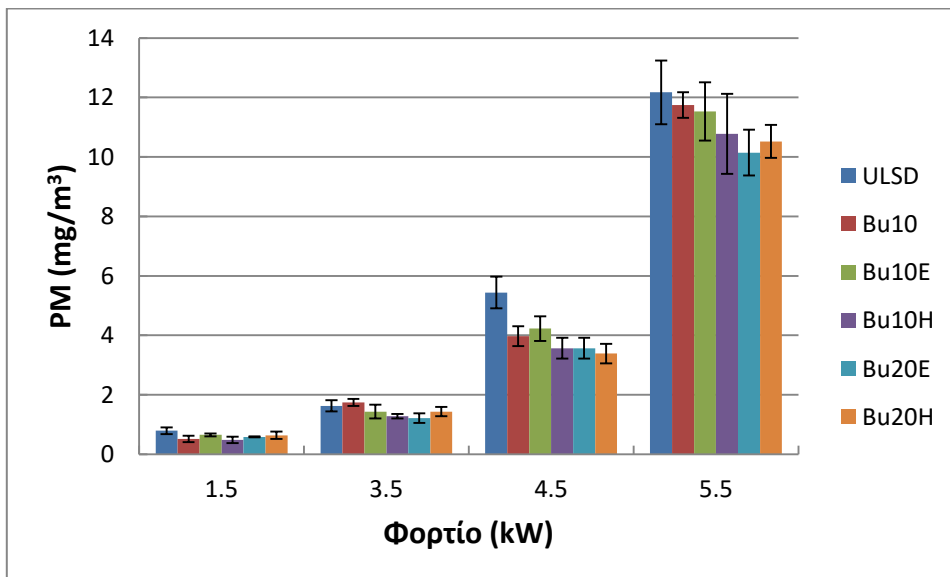
10.4.5. Εκπομπές σωματιδίων

Όπως δείχνει η Εικόνα 76, τα οξυγονωμένα καύσιμα έχουν χαρακτηρίζονται από μειωμένες εκπομπές σωματιδίων σε σχέση με το καύσιμο βάσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη και έχει παρατηρηθεί τόσο στο Κεφάλαιο 8, όσο και στα αποτελέσματα πολλών ερευνητών [94,37,119]. Η βελτίωση του DCN φαίνεται να παίζει μεγαλύτερο ρόλο στο πλήρες φορτίο. Ωστόσο, στην περίπτωση κινητήρων που λειτουργούν σε υψηλότερες στροφές, η βελτίωση του DCN αποκτά περισσότερο νόημα, καθώς όσο αυξάνονται οι στροφές του κινητήρα τόσο μειώνεται ο χρόνος που είναι διαθέσιμος για να ολοκληρωθεί η καύση [74].



Εικόνα 75: Εκπομπές οξειδίων του αζώτου για τα 6 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα.

Συγκρίνοντας τα 2 συστατικά βελτίωσης του DCN ως προς τη δυνατότητα μείωσης των εκπομπών σωματιδίων, φαίνεται πως το HUCO αποδίδει λίγο καλύτερα από το EHN. Ωστόσο στο πλήρες φορτίο (5.5 kW) η υψηλή συγκέντρωση του HUCO (Bu20H) προκαλεί μια τάση αύξησης των PM, γεγονός το οποίο φάνηκε και στα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 9 (Εικόνα 65). Στην περίπτωση συνδυασμού HUCO και βουτανόλης πάντως, φαίνεται πως η παρουσία οξυγόνου στο καύσιμο βοηθά σημαντικά στη μείωση αυτής της αρνητικής επίδρασης του HUCO.



Εικόνα 76: Εκπομπές σωματιδίων για τα 6 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα.

10.5. Συμπεράσματα 10^{ου} κεφαλαίου

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκε μια στρατηγική ανάμιξης συμβατικού ULSD με εναλλακτικά και δυνητικά ανανεώσιμα καύσιμα, σε μια προσπάθεια συνδυασμού κάποιων θετικών στοιχείων που προκύψανε κατά τη χρήση οξυγονούχων συστατικών (Κεφάλαιο 8) και κατά τη χρήση παραφινικών καυσίμων (Κεφάλαιο 9) και ταυτόχρονα εξουδετέρωσης των εκάστοτε αρνητικών επιδράσεων. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε η χρήση της βουτανόλης ως οξυγονούχο συστατικό δυνητικά ανανεώσιμης προέλευσης καθώς επίσης και η χρήση του HUCO σαν ανανεώσιμο καύσιμο που μπορεί να επαναφέρει τον αριθμό κετανίου που υποβαθμίζεται με τη χρήση ελαφρών αλκοολών. Σαν μέτρο σύγκρισης της επίδρασης του HUCO χρησιμοποιήθηκε και το EHN που χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν πρόσθετο βελτιωτικό κετανίου (cetane booster). Η προσθήκη HUCO έγινε αντικαθιστώντας τη συγκέντρωση που αναλογεί στο ULSD μόνο και κρατώντας σταθερή την ογκομετρική συγκέντρωση βουτανόλης, ενώ η προσθήκη του EHN έγινε σε ποσότητες «πρόσθετου», αμελητέες ως προς τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος.

Κατά την παρούσα αξιολόγηση μπορούν να εξαχθούν συνοπτικά τα εξής συμπεράσματα:

- Η προσθήκη HUCO σε μίγματα βουτανόλης/ULSD βελτιώνουν τον DCN με ένα τρόπο γραμμικό.
- Το EHN είναι πιο αποδοτικό σαν βελτιωτικό του DCN σε συγκεντρώσεις μέχρι 0.8% v/v με την αποδοτικότητά του συνεχώς να μειώνεται καταλήγοντας σε μια γραμμική απόδοση για συγκεντρώσεις άνω του 1% v/v.
- Μικρές αλλαγές στις υπόλοιπες φυσικοχημικές ιδιότητες του μίγματος αναμένονται όταν χρησιμοποιείται το EHN ως βελτιωτικό DCN. Από την άλλη μεριά, το HUCO μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξηθεί σημαντικά το ανανεώσιμο περιεχόμενο ενός καυσίμου.
- Με κατάλληλη επιλογή του καυσίμου βάσης και συνδυασμό βουτανόλης, EHN και HUCO είναι δυνατόν να δημιουργηθούν μίγματα πολύ κοντά στις απαιτήσεις του προτύπου EN 590.
- Το HUCO σαν ιδιαίτερο καύσιμο που αποτελείται κυρίως από κανονικές παραφίνες μεγάλου μοριακού βάρους επηρεάζει σημαντικά φυσικοχημικές ιδιότητες πέραν του DCN, όπως η πυκνότητα και το CFPP.
- Όπως ήταν αναμενόμενο και με βάση τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 8, η προσθήκη βουτανόλης επηρεάζει δραματικά το σημείο ανάφλεξης των μιγμάτων.
- Η προσθήκη βουτανόλης μπορεί να αυξήσει τις εκπομπές μονοξειδίων του αζώτου, αν δεν συνδυαστεί με κάποιο βελτιωτικό αριθμού κετανίου, στην περίπτωση που το καύσιμο βάσης δεν είναι αρκετά υψηλού DCN. Το γεγονός αυτό καθιστά μεγάλης σημασίας τη χρήση βελτιωτικών κετανίου σε μίγματα οξυγονούχων συστατικών με τυπικά καύσιμα ULSD.
- Τα καύσιμα που περιείχαν HUCO φάνηκαν να χαρακτηρίζονται από ελαφρά χαμηλότερες εκπομπές HC, NO_x και PM σε σχέση με εκείνα που περιείχαν EHN.

11. Χρήση μιγμάτων DEC/ντίζελ αναβαθμισμένων ως προς την ποιότητα ανάφλεξης με καύσιμο HVO

Η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών στα καύσιμα ντίζελ όπως έχει φανεί στην παρούσα ερευνητική προσπάθεια αλλά και με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία, αποτελεί μια στρατηγική αναμίξεων που μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στη μείωση κυρίως των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα και εκπομπών σωματιδίων των ντιζελοκινητήρων, χωρίς να επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου.

Όπως φάνηκε και στα Κεφάλαια 8 και 10 η χρήση οξυγονούχων συστατικών όπως η αιθανόλη ή η βουτανόλη μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση κυρίως της ποιότητας ανάφλεξης που έχει να κάνει με την καύση στον κινητήρα και του σημείου ανάφλεξης που έχει να κάνει με την ασφάλεια κατά τη μεταφορά, χρήση και αποθήκευση των καυσίμων (ανάλογα βέβαια και με την επιθυμητή κατά μάζα περιεκτικότητα σε οξυγόνο του τελικού μίγματος).

Λύσεις σε αυτά τα προβλήματα θα μπορούσαν να είναι είτε η χρήση οξυγονούχων συστατικών με μεγαλύτερες υδρογονανθρακικές αλυσίδες (FAME, βαρύτερες αλκοόλες κλπ), είτε η χρήση οξυγονούχων συστατικών με υψηλότερη κατά μάζα περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Όπως έδειξε η σύγκριση μεταξύ αιθανόλης και βουτανόλης στο Κεφάλαιο 8, φαίνεται πως η δεύτερη προσέγγιση μπορεί να οδηγήσει σε περιορισμό της επίδρασης του εκάστοτε οξυγονούχου συστατικού στις φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού μίγματος, κρατώντας παράλληλα την περιεκτικότητα σε οξυγόνο σε αρκετά υψηλά επίπεδα ώστε να επιτυγχάνεται το επιθυμητό αποτέλεσμα όσον αφορά στη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων. Επιπλέον, οξυγονούχα συστατικά με μικρότερα μοριακά βάρη μπορούν να παραχθούν με οικονομικότερες μεθόδους, προσφέροντας βιώσιμες λύσεις με καλές πιθανότητες ενσωμάτωσης στην τρέχουσα πραγματικότητα.

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζεται η επίδραση του διαιθυλεστέρα του καρβονικού οξέος (diethyl carbonate – DEC) σε μίγματα με ULSD. Η επιλογή του εν λόγω εστέρα έγινε με βάση την προαναφερθείσα στρατηγική χρήσης ενός οξυγονούχου συστατικού με όσο το δυνατόν υψηλότερη κατά μάζα περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Επιπλέον, ο DEC μπορεί να παραχθεί με «πράσινες» διεργασίες, όπως αναφέρεται στην Παράγραφο 3.1.4, γεγονός το οποίο προωθεί και την ενεργειακή ανεξάρτηση από ορυκτές πηγές ενέργειας. Παράλληλα, λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα της έρευνας που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, θεωρήθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί και ένα παραφινικό καύσιμο προκειμένου να εξισορροπηθεί η αρνητική επίδραση του DEC στην ποιότητα ανάφλεξης του τελικού μίγματος. Για τον ρόλο αυτό επιλέχθηκε το HVO (Neste MY Renewable Diesel™) της εταιρίας Neste Oyj.

11.1. Καύσιμο βάσης, συστατικά ανάμιξης και στρατηγική ανάμιξης

Σαν καύσιμο βάσης για την παρούσα εργασία επιλέχθηκε ένα τυπικό ULSD. Το καύσιμο αυτό προέρχεται από τη μονάδα καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας του διυλιστηρίου των ΕΛΠΕ στην Ελευσίνα, και δεν περιέχει FAME ή άλλα πρόσθετα. Ο αριθμός κετανίου του

δηλώνει πως πρόκειται για ένα συνηθισμένο καύσιμο, αντιπροσωπευτικό των ντίζελ της ελληνικής αγοράς.

Το οξυγονούχο συστατικό που επιλέχθηκε είναι ο DEC, καθαρότητας 99% w/w της εταιρείας Sigma-Aldrich. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 23, πρόκειται για ένα συστατικό με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, πολύ υψηλή πυκνότητα και πολύ χαμηλό ιξώδες. Ο DEC μπορεί να αποτελέσει ένα εξαιρετικό οξυγονούχο συστατικό, τόσο για την υψηλή του περιεκτικότητα σε οξυγόνο όσο και για τη δυνατότητα να παραχθεί με «πράσινες» διεργασίες (βλέπε Παράγραφος 3.1.4 και [57,56,63]). Παρόλα αυτά, είναι ένα συστατικό που σπάνια απαντάται στη βιβλιογραφία σε μίγματα με ULSD.

Σαν συστατικό για την επαναφορά του DCN επιλέχθηκε το παραφινικό καύσιμο HVO, το οποίο είναι το προϊόν της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας φυτικών ελαίων (hydrotreated vegetable oils) το οποίο έχει υποστεί στη συνέχεια και ισομερισμό προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες ψυχρής ροής του. Το HVO αποτελεί την εμπορική πρόταση της εταιρίας Neste Oyj και όπως και το HUCO που χρησιμοποιήθηκε σαν βελτιωτικό DCN στο προηγούμενο κεφάλαιο, πρόκειται για ένα παραφινικό καύσιμο με χαμηλή πυκνότητα, το οποίο αναμένεται να βοηθήσει και στην εξισορρόπηση της επίδρασης της πυκνότητας του DEC.

Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος του DCN στις εκπομπές ρύπων από τον ντιζελοκινητήρα, ετοιμάστηκαν 2 δείγματα με ULSD και DEC σε 5% και 10% v/v (D5 και D10) όπως και τα αντίστοιχά τους (D5H10 και D10H20) στα οποία προστέθηκε και HVO προκειμένου το DCN να επανέλθει στα επίπεδα του καυσίμου βάσης. Μετά από την προκαταρκτική μελέτη με χρήση της συσκευής FIT (μέθοδος ASTM D7170) τα οξυγονωμένα μίγματα με αναβαθμισμένο DCN περιείχαν 5% DEC, 10% HVO, 85% ULSD v/v (D5H10) και 10% DEC, 20% HVO, 70% ULSD v/v (D10H20).

Πίνακας 23: Φυσικοχημικές ιδιότητες των συστατικών ανάμιξης και μιγμάτων που μελετήθηκαν.

Ιδιότητα	ULSD	HVO	DEC	D5	D5H10	D10	D10H20	Μονάδες	όρια EN 590		όρια EN 15940 (κλάση A)		Μέθοδος
									min	max	min	max	
Οξυγόνο	0	0	41	2.4	2.4	4.8	4.8	% w/w					
Πυκνότητα (15 °C)	825.4	778.5	980.6	832.1	827.3	838.5	829.5	kg/m ³	820.0	845.0	765.0	800.0	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	2.613	2.835	0.689	2.320	2.342	2.086	2.104	mm ² /s	2.00	4.50	2.00	4.50	ASTM D7042
IBP	172	180		136	134	128	128	°C					EN ISO 3405
T10	201	249		179	183	153	154	°C					EN ISO 3405
T50	270	276		266	268	262	268	°C					EN ISO 3405
T90	337	289		335	331	334	325	°C					EN ISO 3405
T95	354	293		353	351	353	346	°C		360		360	EN ISO 3405
FBP	361	305		361	359	361	354	°C					EN ISO 3405
Σημείο βρασμού			126					°C					
Μονοαρωματικά	21.1	0	0	19.9	17.9	18.7	14.7	% w/w					EN 12916
Διαρωματικά	3.1	0	0	2.9	2.6	2.7	2.2	% w/w					EN 12916
Τρι+ αρωματικά	0.2	0	0	0.2	0.2	0.2	0.1	% w/w					EN 12916
Πολυαρωματικά	3.3	0	0	3.1	2.8	2.9	2.3	% w/w		8.0			EN 12916
Συνολικά αρωματικά	24.4	0	0	23.0	20.7	21.6	17.0	% w/w				1.0	EN 12916
DCN	53.4	74.3		51.9	52.6	49.7	53.8		51.0		70.0		ASTM D7170
Κατώτερη θερμογόνος	43.2	43.8	21.1	42.0	42.0	40.7	40.8	MJ/kg					ASTM D240
CFPP	-7	<-30	<-50	-7	-8	-7	-11	°C		-5		-5	EN 116
Σημείο ανάφλεξης	66	>100	25	37	37	37	36	°C	55.0		55.0		EN ISO 2719

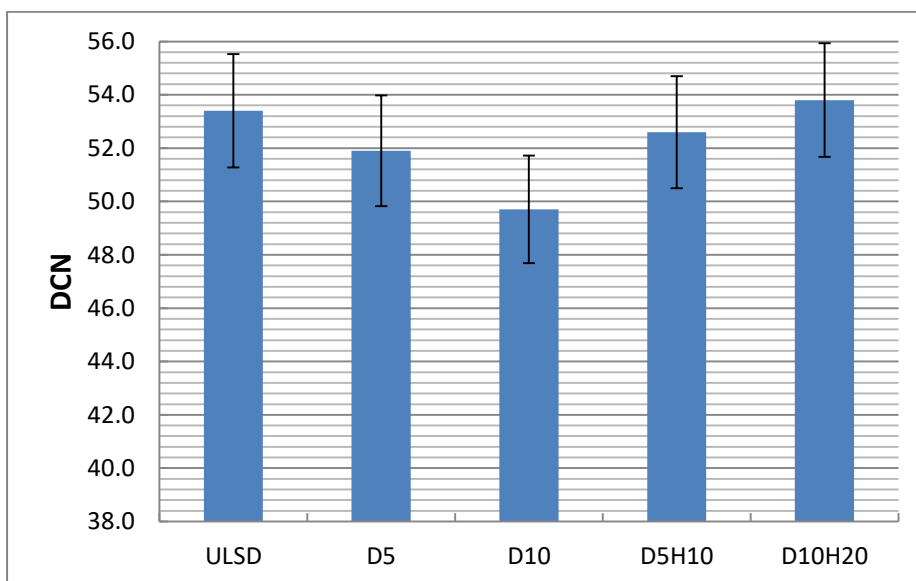
11.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Τα 4 οξυγονωμένα δείγματα καθώς και το καύσιμο βάσης αξιολογήθηκαν αρχικά ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, σε σύγκριση πάντα με τα πρότυπα EN 590 και EN 15940. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 23, σε γενικές γραμμές όλα τα δείγματα πληρούν τις προδιαγραφές του EN 590, εκτός από την περίπτωση του DCN στο δείγμα D10 που βρίσκεται κάτω από το ελάχιστο όριο των 51 μονάδων που ορίζει η προδιαγραφή.

11.2.1. Ποιότητα ανάφλεξης

Στην Εικόνα 77 παρουσιάζονται οι μετρημένες τιμές του DCN για όλα τα οξυγονωμένα δείγματα και για το καύσιμο βάσης. Όπως φαίνεται, η χρήση μικρών συγκεντρώσεων DEC δεν επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα ανάφλεξης (δείγμα D5). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο DEC να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συντηρητικές συγκεντρώσεις χωρίς να είναι απαραίτητη η επαναφορά του DCN, ανάλογα φυσικά και με την ποιότητα ανάφλεξης και του καυσίμου βάσης.

Τα δείγματα στα οποία προστέθηκε και HVO σαν βελτιωτικό αριθμού κετανίου, φαίνεται να χαρακτηρίζονται από παρόμοιες ποιότητες ανάφλεξης, εντός των ορίων αναπαραγωγιμότητας της μεθόδου ASTM D7170 (γραμμές σφάλματος στην Εικόνα 77).



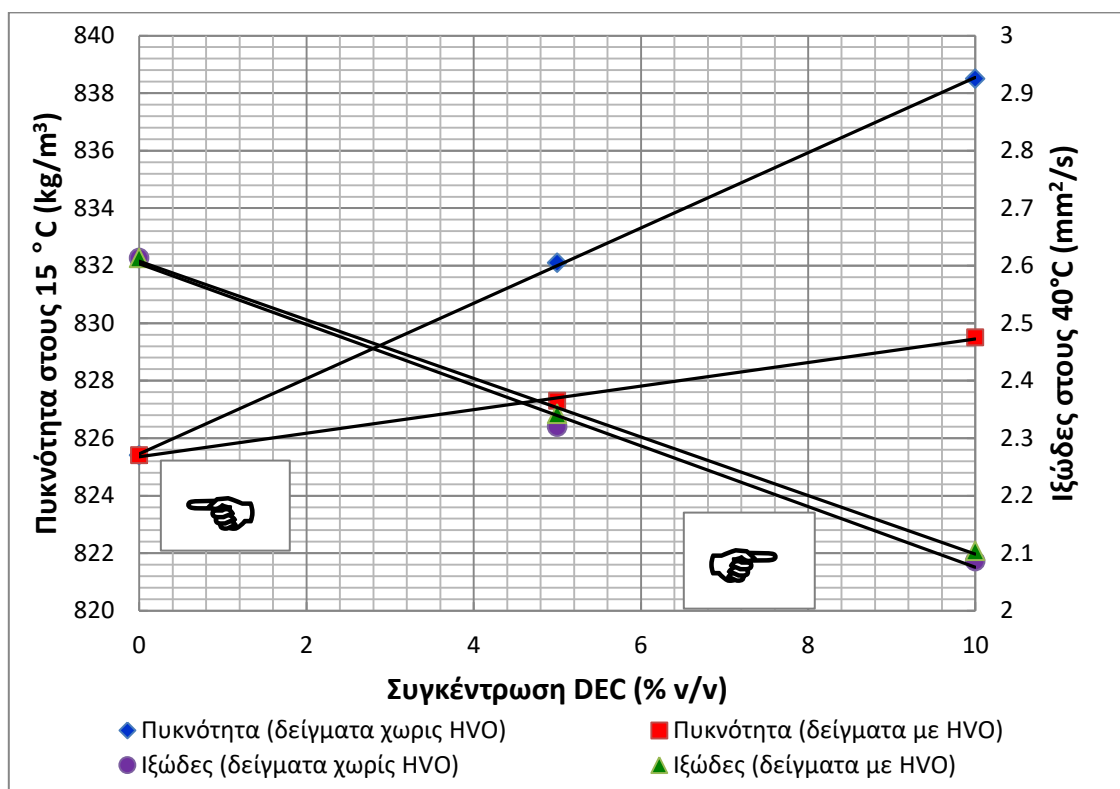
Εικόνα 77: DCN των οξυγονωμένων δειγμάτων και του καυσίμου βάσης.

Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα του προηγούμενου Κεφαλαίου, φαίνεται πως ο DEC λειτουργεί πολύ πιο αποτελεσματικά σαν οξυγονούχο συστατικό σε σχέση με τη βουτανόλη, αφού μπορεί να εξασφαλίσει την ίδια κατά μάζα συγκέντρωση οξυγόνου στο καύσιμο επιδρώντας σημαντικά λιγότερο στο DCN (Εικόνα 68 και Πίνακας 21). Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι με χρήση του DEC απαιτείται λιγότερη ποσότητα παραφινικού καυσίμου για την επαναφορά του DCN σε σχέση με την περίπτωση της βουτανόλης (Πίνακας 22) και μάλιστα παρά το γεγονός ότι το HVO είναι μικρότερου DCN σε σχέση με το HUCO.

Αυτή η συμπεριφορά, δηλαδή το οξυγονούχο συστατικό με την υψηλότερη κατά μάζα περιεκτικότητα σε οξυγόνο να επιδρά λιγότερο αρνητικά στην ποιότητα ανάφλεξης του τελικού μίγματος προκειμένου να επιτευχθεί μια συγκεκριμένη τελική περιεκτικότητα σε οξυγόνο, έρχεται σε συμφωνία και με όσα έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 8, όπου είχε χρησιμοποιηθεί αιθανόλη και βουτανόλη (Εικόνα 46).

11.2.2. Πυκνότητα και ιξώδες

Όπως φαίνεται και γραφικά στην Εικόνα 78, όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν βρίσκονται εντός των ορίων πυκνότητας και ιξώδους του προτύπου EN 590. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα μίγματα στα οποία δεν έχει προστεθεί HVO, η πυκνότητα αυξάνεται αναλογικά με τη συγκέντρωση του DEC, το οποίο είναι υγρό με πολύ υψηλή πυκνότητα (Πίνακας 23). Η προσθήκη HVO βέβαια φαίνεται να βοηθά στην προκειμένη περίπτωση στο να κρατηθεί η πυκνότητα των οξυγονωμένων μιγμάτων σε στενά όρια, λόγω της παραφινικής του φύσης στην οποία οφείλεται και η χαμηλή του πυκνότητα.



Εικόνα 78: Πυκνότητα και ιξώδες των οξυγονωμένων δειγμάτων και του καυσίμου βάσης.

Όσον αφορά στο ιξώδες, παρατηρείται μια σημαντική πτώση η οποία οφείλεται στην προσθήκη του DEC το οποίο χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό ιξώδες (Πίνακας 23). Το HVO λόγω του ότι έχει υποστεί ισομερισμό, έχει τελικά πολύ κοντινό ιξώδες με αυτό του καυσίμου βάσης, οπότε δε μπορεί να εξισορροπήσει την επίδραση της προσθήκης DEC. Αξίζει να αναφερθεί ότι ένα μη-ισομερισμένο παραφινικό καύσιμο όπως το HUCO που έχει χρησιμοποιηθεί στα Κεφάλαια 8 και 9, συνδυάζει υψηλό ιξώδες και χαμηλή πυκνότητα

και θα μπορούσε να συνδυαστεί με τον DEC εξισορροπώντας την επίδρασή του και στις 2 αυτές ιδιότητες, όπως επίσης και στην ποιότητα ανάφλεξης.

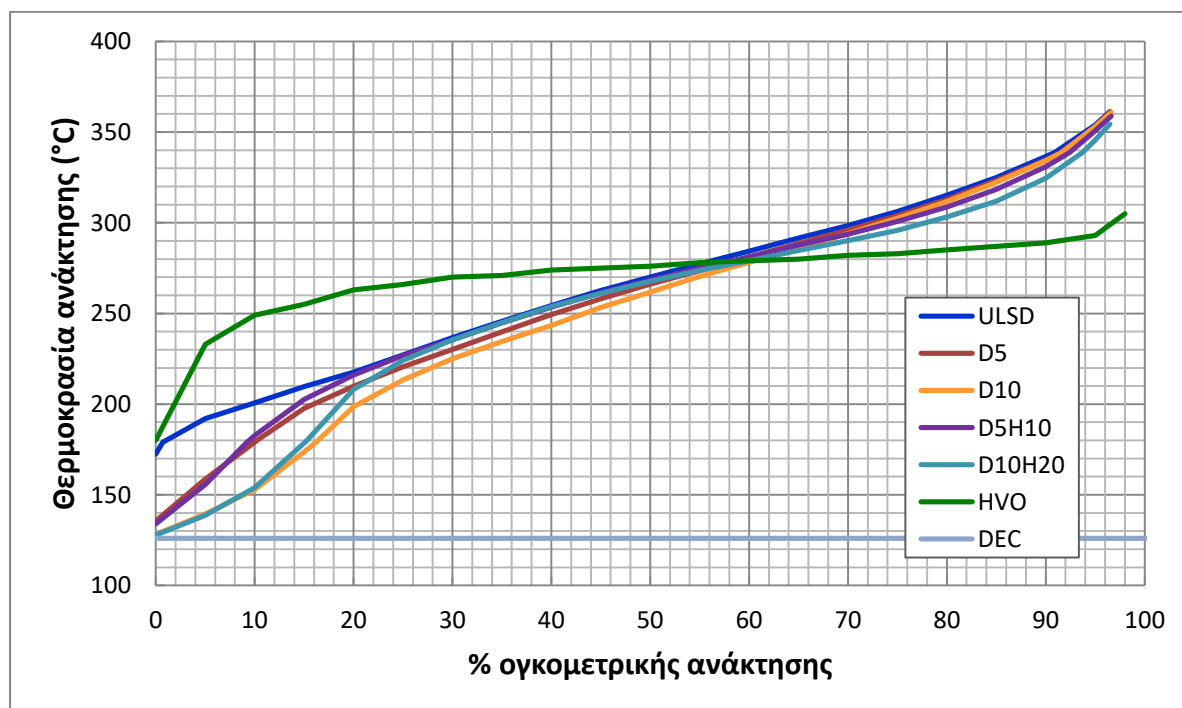
Σε γενικές γραμμές, ο DEC αν και συμβατός με το καύσιμο ντίζελ σαν συστατικό ανάμιξης, είναι ταυτόχρονα ένα υγρό με αρκετά διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες οπότε το καύσιμο βάσης θα πρέπει να επιλέγεται με προσοχή κατά τη δημιουργία οξυγονωμένων μιγμάτων DEC/ULSD.

11.2.3. Πτητικότητα

Στην Εικόνα 79 παρουσιάζονται οι καμπύλες απόσταξης του καυσίμου βάσης (ULSD), του HVO καθώς και όλων των οξυγονωμένων μιγμάτων. Το σημείο βρασμού του DEC παριστάνεται με μια ευθεία γραμμή.

Όπως έχει φανεί και από όσα αναφέρθηκαν στα Κεφάλαια 8 και 10 (Εικόνα 48 και 70), η προσθήκη ελαφρύτερων συστατικών στο ULSD δείχνει να επηρεάζει περισσότερο την αρχική περιοχή της καμπύλης που αντιστοιχεί στην ογκομετρική αναλογία του συστατικού αυτού στο μίγμα. Όπως φαίνεται γραφικά στην Εικόνα 79, η προσθήκη DEC προκαλεί πτώση της μετωπικής πτητικότητας ενώ έχει αμελητέα επίδραση στην ενδιάμεση πτητικότητα και στην πτητικότητα ουράς.

Στα μίγματα στα οποία έχει προστεθεί παραφινικό καύσιμο, φαίνεται πως η ελαφρά επίδραση του DEC στην ενδιάμεση πτητικότητα αντισταθμίζεται από τη χρήση HVO, το οποίο αποστάζει σχεδόν στο σύνολό του σε μια στενή περιοχή μεταξύ 250 και 300 °C. Το γεγονός αυτό ασκεί και την αντίστοιχη επίδραση και στην πτητικότητα ουράς των μιγμάτων στα οποία έχει εξισορροπηθεί ο DCN με χρήση HVO.



Εικόνα 79: Καμπύλες απόσταξης συστατικών ανάμιξης και οξυγονωμένων μιγμάτων.

Σε σύγκριση με το HUCO, το HVO λόγω του ισομερισμού που έχει υποστεί χαρακτηρίζεται γενικά από χαμηλότερες θερμοκρασίες βρασμού το οποίο αποτυπώνεται στην καμπύλη απόσταξης (βλέπε και Εικόνα 60).

11.2.4. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 23, οι ψυχρές ιδιότητες όλων των οξυγονωμένων δειγμάτων και του καυσίμου βάσης πληρούν τις προδιαγραφές του προτύπου EN 590 για χειμερινά καύσιμα εύκρατων κλιμάτων. Καθώς τόσο ο DEC (με CFPP χαμηλότερο από $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) όσο και το HVO (σαν παραφινικό ισομεριωμένο καύσιμο με CFPP χαμηλότερο από $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες ψυχρής ροής, τα τελικά καύσιμα που δημιουργήθηκαν δεν παρουσίασαν αύξηση του CFPP. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε σημαντική ποσότητα HVO για την εξισορρόπηση του DCN (δείγμα D10H20), το CFPP παρουσίασε πτώση $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε σχέση με το καύσιμο βάσης.

Σε γενικές γραμμές πάντως, φαίνεται πως η μεταβολή του CFPP των τελικών μιγμάτων δεν εξαρτάται με ανάλογο τρόπο από τα CFPP και την ογκομετρική αναλογία των επιμέρους συστατικών, όπως έχει φάνει και στα προηγούμενα κεφάλαια (Εικόνες 50, 61 και 71). Αυτό μπορεί να οφείλεται σε σύνθετους μηχανισμούς με αντικρουόμενες επιδράσεις όπως έχει φανεί και στη βιβλιογραφία [118,158,150]. Σε κάθε περίπτωση, οι ικανότητες ψυχρής ροής μιγμάτων συμβατικών ντίζελ με εναλλακτικά καύσιμα θα πρέπει να ελέγχονται καθώς η μεγιστοποίηση της ενσωμάτωσης τέτοιων συστατικών πολλές φορές απαιτεί τη δημιουργία μιγμάτων με ιδιότητες πολύ κοντά στα όρια των ισχυόντων προτύπων.

11.2.5. Σημείο ανάφλεξης

Όπως σε κάθε περίπτωση χρήσης συστατικών ανάμιξης με υψηλή τάση ατμών, έτσι και εδώ το σημείο ανάφλεξης είναι αναμενόμενο να πέσει σε όλα τα οξυγονωμένα δείγματα, ακόμα και με χρήση 5% v/v DEC. Όπως και στην περίπτωση χρήσης ελαφρών αλκοολών (αιθανόλη, βουτανόλη) έτσι και στην περίπτωση του DEC θα πρέπει κατά τη μεταφορά και αποθήκευση των τελικών μιγμάτων να ακολουθούνται αυστηρότεροι κανόνες ασφάλειας.

11.3. Αποτελέσματα πειραματικής διάταξης ντιζελοκινητήρα

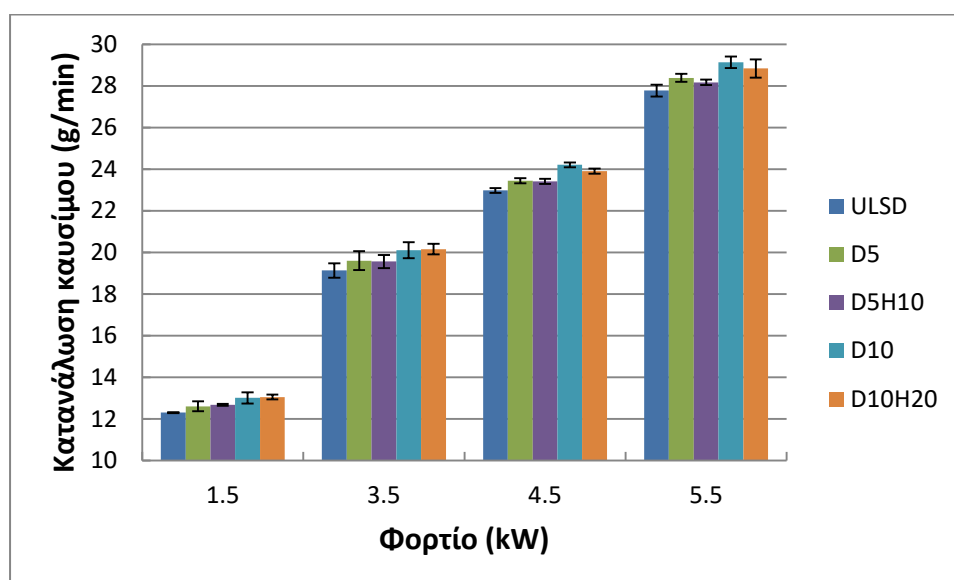
Τα 4 οξυγονωμένα δείγματα (D5, D10, D5H10, D10H20) και το καύσιμο βάσης (ULSD) αξιολογήθηκαν στην πειραματική διάταξη του ντιζελοκινητήρα του εργαστηρίου. Μετρήθηκαν η κατανάλωση καυσίμου και οι εκπομπές CO, NO_x και PM. Όλα τα μίγματα παρουσίασαν σταθερότητα χωρίς διαχωρισμό φάσεων ενώ κατά τη χρήση στον κινητήρα δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική αλλοίωση στη διατήρηση των στροφών και στις εκπομπές θορύβου. Σε όλα τα δείγματα που αξιολογήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα χρησιμοποιήθηκε βελτιωτικό λιπαντικής ικανότητας φυτικής προέλευσης σε συγκέντρωση 0.1 ml ανά λίτρο δείγματος για να εξασφαλιστεί η λίπανση των κινούμενων μερών του συστήματος προσαγωγής καυσίμου και έγχυσης.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τον μήνα Οκτώβριο με θερμοκρασίες περιβάλλοντος που κυμαίνονταν από 20 έως 28 °C και σχετική υγρασία από 90 έως 95%.

11.3.1. Κατανάλωση καυσίμου

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 80, υπάρχει μια σαφής αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου με τη χρήση του DEC σαν οξυγονούχο συστατικό, εμφανής σε όλο το εύρος του φορτίου. Η αύξηση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς ο DEC χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα χαμηλή θερμογόνο δύναμη σε σχέση με τα καύσιμα ULSD και HVO (Πίνακας 23). Το HVO, έχοντας παραπλήσια θερμογόνο δύναμη με εκείνη του καυσίμου βάσης, δεν καταφέρνει να επαναφέρει την κατανάλωση καυσίμου στα μίγματα όπου αυτό έχει χρησιμοποιηθεί σαν βελτιωτικό της ποιότητας ανάφλεξης (δείγματα D5H10 και D10H20).

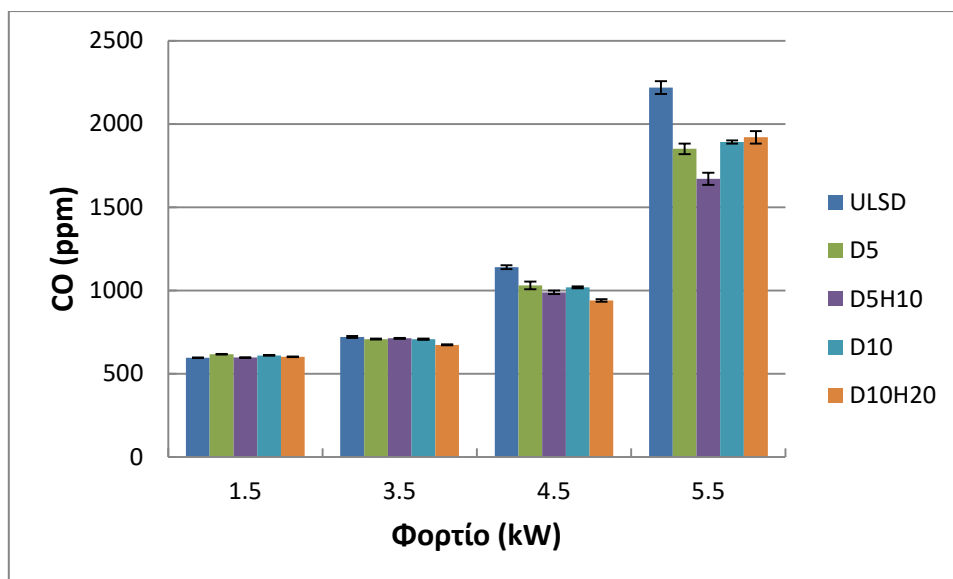
Η χαμηλή θερμογόνος του DEC (21.1 MJ/kg) ίσως αποτελεί ένα σημαντικό μειονέκτημά του σε σύγκριση με άλλα οξυγονούχα συστατικά όπως η βουτανόλη (33.1 MJ/kg) αν και οι διαφορές μπορούν να μετριαστούν λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της υψηλής του πυκνότητας.



Εικόνα 80: Κατανάλωση καυσίμου για όλα τα οξυγονωμένα δείγματα και το καύσιμο βάσης.

11.3.2. Μονοξείδιο του άνθρακα

Στην Εικόνα 81 παρουσιάζονται οι εκπομπές CO για όλα τα φορτία και όλα τα καύσιμα που αξιολογήθηκαν στον ντιζελοκινητήρα. Όπως φαίνεται, η παρουσία οξυγόνου στο καύσιμο προωθεί την τέλεια καύση μειώνοντας τις εκπομπές CO, με την επίδραση αυτή να μεγιστοποιείται στα υψηλά φορτία (4.5 και 5.5 kW). Αντίθετα, στα χαμηλά φορτία όπου ο κινητήρας δουλεύει ούτως ή άλλως με αρκετά φτωχότερο μίγμα, το περιεχόμενο στο καύσιμο οξυγόνο αποκτά αμελητέα αξία, όπως έχει φανεί και στα προηγούμενα Κεφάλαια αλλά και στη βιβλιογραφία [37,38, 119].



Εικόνα 81: Εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα για όλα τα οξυγονωμένα δείγματα και το καύσιμο βάσης.

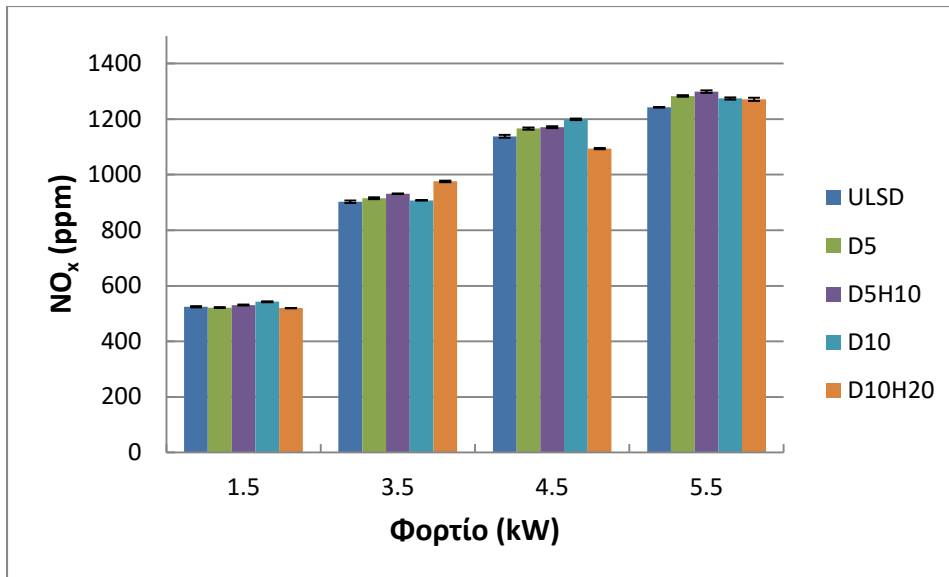
Η αύξηση του οξυγονούχου συστατικού από 5% σε 10% v/v δεν φαίνεται να προσφέρει κάποια επιπλέον βελτίωση όσον αφορά στις εκπομπές CO. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο (Εικόνα 73) όπου η αύξηση της βουτανόλης από 10% σε 20% δεν επέφερε σημαντικές διαφορές στις εκπομπές CO. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ογκομετρικές αναλογίες DEC που χρησιμοποιούνται στο παρόν κεφάλαιο είναι περίπου αντίστοιχες με εκείνες της βουτανόλης που χρησιμοποιήθηκαν στο Κεφάλαιο 10, όσον αφορά στην τελική περιεκτικότητα των μιγμάτων σε οξυγόνο (Πίνακας 21 και Πίνακας 23). Το γεγονός αυτό ενισχύει τη θεώρηση ότι η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών σε καύσιμα κινητήρων ανάφλεξης συμπίεσης μπορεί να αποδεικνύεται αρκετά ωφέλιμη μέχρι την επίτευξη περιεκτικότητας 2% w/w σε οξυγόνο, χωρίς να υπάρχει κάποιο σημαντικό κέρδος στην αύξηση της συγκέντρωσης οξυγόνου από εκεί και έπειτα.

Όσον αφορά στην επίδραση του DCN, φαίνεται πως η αλλοίωση της ποιότητας ανάφλεξης λόγω της προσθήκης DEC δεν είναι αρκετά σημαντική ώστε να επιφέρει κάποια σημαντική διαφοροποίηση στις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα. Εξαιρεση αποτελεί το δείγμα D5H10, στο οποίο η προσθήκη HVO επέφερε επιπλέον μείωση του CO στο πλήρες φορτίο. Κατά τα άλλα, φαίνεται όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο πως η επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης σε παραφινικό καύσιμο μπορεί να μην σημαίνει και επιπλέον μείωση των εκπομπών μονοξειδίου, τουλάχιστον στη συγκεκριμένη διάταξη κινητήρα.

11.3.3. Οξείδια του αζώτου

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 82 οι διαφοροποιήσεις στις εκπομπές οξειδίων του αζώτου είναι τόσο μικρές και χωρίς να παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη τάση οπότε δεν μπορεί να βγει κάποιο ασφαλές συμπέρασμα σε σχέση με τη συγκέντρωση HVO ή DEC στο μίγμα. Μια πιθανή τάση για αύξηση των εκπομπών NO_x οδηγεί στο συμπέρασμα ότι με τη συγκεκριμένη στρατηγική ανάμιξης η αρνητική επίδραση του περιεχόμενου στο καύσιμο οξυγόνου (η οποία μπορεί να δημιουργεί περισσότερες περιοχές καύσης φτωχού μίγματος)

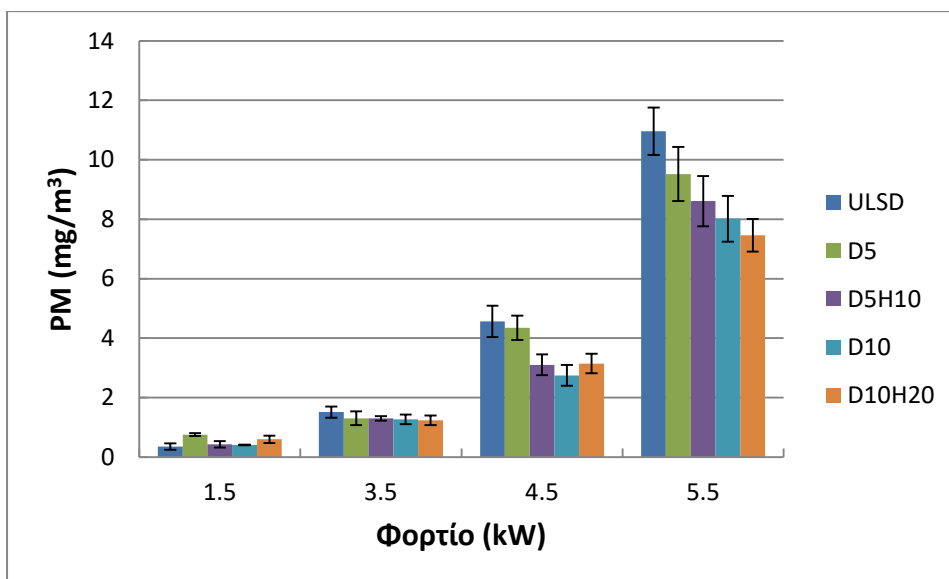
υπερισχύει της θετικής επίδρασης της παρουσίας παραφινικού καυσίμου που σχετίζεται με χαμηλότερες αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας [159,160,161].



Εικόνα 82: Εκπομπές οξειδίων του αζώτου για όλα τα οξυγονωμένα δείγματα και το καύσιμο βάσης.

11.3.4. Εκπομπές σωματιδίων

Οι εκπομπές σωματιδίων του ντιζελοκινητήρα παρουσιάζονται στην Εικόνα 83. Αντίστοιχα με την περίπτωση της βουτανόλης που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (Εικόνα 76), έτσι κι εδώ η προσθήκη οξυγόνου στο καύσιμο δείχνει να βοηθά στη μείωση των εκπομπών σωματιδίων κυρίως στα υψηλά φορτία όπου το μίγμα γίνεται πιο πλούσιο.



Εικόνα 83 Εκπομπές σωματιδίων για όλα τα οξυγονωμένα δείγματα και το καύσιμο βάσης.

Στην περίπτωση χρήσης DEC ακόμα και σε μικρές αναλογίες (5% v/v) η μείωση των εκπομπών σωματιδίων είναι ξεκάθαρη στο πλήρες φορτίο. Χρησιμοποιώντας HVO για την επαναφορά της ποιότητας ανάφλεξης φαίνεται ότι βοηθάει περαιτέρω, κάτι που αφενός έχει να κάνει με το αυξημένο DCN των τριαδικών μιγμάτων σε σχέση με τα δυαδικά αλλά και πιθανώς με την ίδια τη σύσταση του HVO που χαρακτηρίζεται από υψηλό λόγο υδρογόνου/άνθρακα (H/C ratio) και από απουσία αρωματικών ενώσεων, θείου και μετάλλων που σχετίζονται με το σχηματισμό σωματιδίων [160,161]. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι η υψηλή περιεκτικότητα του DEC σε οξυγόνο, οδήγησε σε χρήσεις μικρών σχετικά συγκεντρώσεων του στο ULSD το οποίο με τη σειρά του οδήγησε σε χρήσεις αντίστοιχα μικρών συγκεντρώσεων HVO για την επαναφορά του DCN, μικρότερων του 30% v/v από το οποίο σημείο και έπειτα έχει φανεί να προκαλείται σημαντική αρνητική επίδραση των παραφινικών καυσίμων, όπως φάνηκε στα Κεφάλαια 9 και 10 (Εικόνες 65 και 76) [71,162].

11.4. Συμπεράσματα 11^{ου} κεφαλαίου

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκε μια στρατηγική ανάμιξης συμβατικού ULSD με διαιθυλεστέρα του καρβονικού οξέος (DEC), ο οποίος μπορεί να αποτελέσει μια πολύ καλή επιλογή σαν οξυγονούχο συστατικό, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο. Η συγκεκριμένη ένωση δεν απαντάται στη βιβλιογραφία συχνά σαν συστατικό ανάμιξης με καύσιμα ντίζελ το οποίο ίσως έχει να κάνει με το κόστος παραγωγής, αν και όπως φαίνεται η έρευνα γύρω από την παραγωγή DEC (και μάλιστα με “πράσινες” διεργασίες όπως η δέσμευση CO ή CO₂) δείχνει να κινεί το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας ολοένα και περισσότερο (Εικόνα 9).

Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο, έτσι κι εδώ χρησιμοποιήθηκε ένα παραφινικό καύσιμο υψηλού αριθμού κετανίου για την επαναφορά του DCN των οξυγονωμένων μιγμάτων. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να διερευνηθεί τόσο η προσθήκη οξυγόνου στο καύσιμο, όσο και η επίδραση της αναπόφευκτης πτώσης της ποιότητας ανάφλεξης με την προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων. Για τον ρόλο του βελτιωτικού κετανίου επιλέχθηκε ένα εμπορικό καύσιμο από υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια (HVO).

Συνοπτικά προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Ο DEC μπορεί να προσφέρει σημαντική συγκέντρωση σε οξυγόνο στο τελικό μίγμα καυσίμου χωρίς να χρειάζεται να προστεθεί σε υψηλές ογκομετρικές αναλογίες.
- Η υψηλή πυκνότητα και το χαμηλό ιξώδες του DEC το καθιστούν ιδανικό οξυγονούχο συστατικό για να συνδυαστεί με παραφινικά μη-ισομεριωμένα καύσιμα (όπως το HUCO) σε τριαδικά μίγματα DEC/HUCO/ULSD που να βρίσκονται κοντά στις προδιαγραφές του προτύπου EN 590.
- Το χαμηλό σημείο βρασμού του DEC επηρεάζει τη μετωπική πτητικότητα των μιγμάτων του με ULSD ενώ δεν επηρεάζει σημαντικά την ενδιάμεση πτητικότητα και την πτητικότητα ουράς.
- Το σημείο ανάφλεξης πέφτει σημαντικά με την προσθήκη DEC, όπως είναι αναμενόμενο. Αντίστοιχα με την περίπτωση προσθήκης αιθανόλης και βουτανόλης, κρίνεται και εδώ απαραίτητη η ταξινόμηση των μιγμάτων αυτών με αυστηρά

κριτήρια ασφάλειας κατά τη μεταφορά, αποθήκευση και χρήση, αντίστοιχα με εκείνα που ισχύουν για την περίπτωση της βενζίνης.

- Η χαμηλή θερμογόνος δύναμη του DEC μπορεί να αυξήσει ελαφρά την κατανάλωση καυσίμου.
- Η χρήση του DEC σαν οξυγονούχα ένωση μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, αλλά και τις εκπομπές σωματιδίων, στα υψηλά φορτία. Η επαναφορά του αριθμού κετανίου με κάποιο παραφινικό καύσιμο φαίνεται να συνεισφέρει στην επιπλέον μείωση των εκπομπών σωματιδίων, στο πλήρες φορτίο.

ΜΕΡΟΣ ΤΕΤΑΡΤΟ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

12. Συμπεράσματα της έρευνας

Η παρούσα διδακτορική έρευνα περιλαμβάνει την αξιολόγηση συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων κινητήρων ανάφλεξης συμπίεσης, τόσο όσον αφορά στις φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών και των μιγμάτων τους, όσο και την επίδρασή τους στη λειτουργία και εκπομπές καυσαερίων κατά τη χρήση σε μια πραγματική διάταξη ντιζελοκινητήρα. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της διατριβής είναι τα εξής:

- Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων παρουσιάζουν σημαντικές αλληλεξαρτήσεις μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, βρέθηκε πως η υψηλή πυκνότητα μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά, ενώ το υψηλό ιξώδες μπορεί να προδίδει ένα καύσιμο που αποστάζει σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Κατά την ανάπτυξη στρατηγικών ανάμιξης, είναι πολύ μεγάλης σημασίας να λαμβάνονται υπόψη οι φυσικοχημικές ιδιότητες των επιμέρους συστατικών. Λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιδιοτήτων των καυσίμων, είναι δυνατό να εξουδετερώνονται κάποια αρνητικά χαρακτηριστικά των επιμέρους συστατικών ανάμιξης, δημιουργώντας μίγματα που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα από ένα μεγάλο μέρος των ντιζελοκινητήρων σε χρήση σήμερα.
- Η ποιότητα ανάφλεξης των ντιζελ είναι μια ιδιότητα πολύ μεγάλης σημασίας. Καθώς όμως η διαδικασία του πειραματικού προσδιορισμού της δεν είναι ευρέως διαθέσιμη, η ανάπτυξη και χρήση δεικτών κετανίου μπορεί να αποτελέσει ιδιαίτερα αποτελεσματική λύση. Παρόλα αυτά, κάθε εξίσωση υπολογισμού δείκτη κετανίου, θα πρέπει να αναπτύσσεται για συγκεκριμένη εφαρμογή και να επικυρώνεται ή να ανανεώνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα.
- Η πληθώρα μεθόδων και συσκευών προσδιορισμού του DCN μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην ερμηνεία αποτελεσμάτων που προέρχονται από διαφορετικές μεθόδους και να δυσκολέψει τη συνεργασία επιστημόνων που βρίσκονται σε διαφορετικές περιοχές του κόσμου. Η ανάπτυξη μίας και μοναδικής μεθόδου για τον προσδιορισμό του DCN θα μπορούσε να λειτουργήσει θετικά στον τομέα της ερευνητικής δραστηριότητας που αφορά στα καύσιμα.
- Ο προσεκτικός σχεδιασμός στρατηγικών ανάμιξης μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο για την ταχύτερη ενσωμάτωση ανανεώσιμων καυσίμων για τον τομέα των μεταφορών. Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων των φυσικοχημικών ιδιοτήτων μπορεί να βοηθήσει στην παραγωγή τελικών καυσίμων σταθερής ποιότητας και με υψηλή περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμα.
- Οι οξυγονούχες ενώσεις αποτελούν μια κατηγορία συστατικών ανάμιξης με συμβατικό ντιζελ που μπορούν να μειώσουν αποτελεσματικά τις εκπομπές CO και σωματιδίων των ντιζελοκινητήρων, χωρίς να επηρεάζουν σημαντικά τις εκπομπές NO_x, ακόμα και όταν χρησιμοποιούνται σε μικρές αναλογίες.
- Συγκρίνοντας την αιθανόλη και τη βουτανόλη σαν 2 οξυγονούχα συστατικά που έχουν μελετηθεί συστηματικά τα τελευταία χρόνια σε μίγματα με ντιζελ κίνησης, φαίνεται πως παρόλο που η αιθανόλη συχνά χαρακτηρίζεται ως υποδεέστερη επιλογή, τελικά μπορεί να μειώσει περισσότερο τις εκπομπές CO και σωματιδίων σε

μίγματα με ίδια περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Αυτό συμβαίνει επειδή η περιεκτικότητα σε οξυγόνο της αιθανόλης είναι αρκετά μεγαλύτερη από εκείνη της βουτανόλης, οπότε απαιτείται μικρότερη αναλογία αιθανόλης στο τελικό μίγμα που τελικά επηρεάζει λιγότερο αρνητικά σημαντικές ιδιότητες του μίγματος όπως ο αριθμός κετανίου.

- Τα παραφινικά καύσιμα αποτελούν μια κατηγορία δυνητικά ανανεώσιμων καυσίμων που μπορούν να βοηθήσουν σημαντικά στη μείωση των εκπομπών ρύπων των ντιζελοκινητήρων. Συγκεκριμένα, κατά τη μελέτη μιγμάτων με το μη-ισομεριωμένο παραφινικό ντίζελ HUCO, βρέθηκε πως με χρήση έως 20% κατ' όγκο βιοκαυσίμου οι εκπομπές σωματιδίων και CO μπορούν να μειωθούν, με ταυτόχρονη ελαφρά μείωση των εκπομπών NO_x.
- Παρατηρήθηκε πως υψηλότερες συγκεντρώσεις HUCO στο μίγμα επιφέρουν αύξηση των εκπομπών σωματιδίων και CO. Πιθανώς αυτό το αποτέλεσμα έχει να κάνει με τη στρατηγική ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή με το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε ένα καύσιμο βάσης υψηλού αριθμού κετανίου έτσι ώστε η συγκεκριμένη διάταξη του ντιζελοκινητήρα να μην μπορεί να επωφεληθεί σημαντικά από την αύξηση του αριθμού κετανίου λόγω προσθήκης παραφινικού καυσίμου. Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα ότι τα παραφινικά καύσιμα ίσως είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται σαν συστατικά βελτίωσης φυσικοχημικών ιδιοτήτων ενός ULSD (αύξηση της ποιότητας ανάφλεξης, μείωση της περιεκτικότητας σε θείο και αρωματικά), είτε για να εξισορροπήσουν την πτώση του αριθμού κετανίου λόγω προσθήκης άλλων συστατικών όπως οξυγονούχα συστατικά μικρής υδρογονανθρακικής αλυσίδας.
- Το CFPP μιγμάτων που περιέχουν μη-ισομεριωμένα παραφινικά καύσιμα όπως το HUCO θα πρέπει να ελέγχεται προκειμένου να εξασφαλίζεται η απροβλημάτιστη λειτουργία του συστήματος προσαγωγής καυσίμου του κινητήρα, καθώς οι κανονικές παραφίνες χαρακτηρίζονται από πολύ φτωχές ιδιότητες ψυχρής ροής.
- Στο πλαίσιο της ανάπτυξης νέων στρατηγικών ανάμιξης για την ενσωμάτωση εναλλακτικών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών βρέθηκε πως ο συνδυασμός οξυγονούχων συστατικών με παραφινικά καύσιμα σε μίγματα με ULSD μπορεί να δώσει καλά αποτελέσματα όσον αφορά στις εκπομπές καυσαερίων χωρίς οι ιδιότητες του τελικού μίγματος να αποκλίνουν σημαντικά από το πρότυπο EN 590. Ο περιορισμός της αλλοίωσης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων επίσης επιτρέπει τη δημιουργία καυσίμων με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε ανανεώσιμα συστατικά.
- Η χρήση HUCO σε μίγματα με αλκοόλες μικρής υδρογονανθρακικής αλυσίδας όπως η βουτανόλη μπορεί να επαναφέρει αποτελεσματικά τον αριθμό κετανίου που μειώνεται λόγω της προσθήκης αλκοόλης στο μίγμα.
- Η μελέτη οξυγονούχων συστατικών με υψηλές περιεκτικότητες σε οξυγόνο παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον επειδή απαιτούνται μικρές αναλογίες ανάμιξης τους με το ULSD προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική περιεκτικότητα οξυγόνου στο τελικό μίγμα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της αλλοίωσης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του τελικού μίγματος.

- Οι καρβονικοί εστέρες όπως ο διμεθυλεστέρας του καρβονικού οξέος (dimethyl carbonate, DMC) και ο διαιθυλεστέρας του καρβονικού οξέος (diethyl carbonate, DEC) αποτελούν μια πολύ ενδιαφέρουσα ομάδα οξυγονούχων συστατικών λόγω της πολύ υψηλής τους περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της δυνατότητας παρασκευής τους μέσω «πράσινων» διεργασιών, όπως δέσμευση CO ή CO₂.
- Η χρήση οξυγονούχων συστατικών υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο προκαλεί μείωση του αριθμού κετανίου του τελικού μίγματος οπότε κρίνεται σημαντική η επαναφορά της ποιότητας ανάφλεξης με χρήση είτε παραφινικών καυσίμων (HUCO, HVO), είτε συμβατικών πρόσθετων βελτιωτικών κετανίου (EHN).
- Η χρήση οξυγονούχων συστατικών με χαμηλό σημείο ανάφλεξης ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, προκαλεί δραματική πτώση του σημείου ανάφλεξης του τελικού μίγματος. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί επιτυχώς η ενσωμάτωση τέτοιων συστατικών στα καύσιμα των μεταφορών, πρέπει να εφαρμοστούν νέοι κανονισμοί ασφάλειας όσον αφορά στη μεταφορά και την αποθήκευσή τους που αντιστοιχούν σε αυτούς καυσίμων υψηλότερης πτητικότητας.

13. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στο πλαίσιο της παρούσας ερευνητικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η μελέτη συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων ντιζελοκινητήρων, σε μια προσπάθεια ανάπτυξης στρατηγικών ανάμιξης που να προάγουν τη χρήση ανανεώσιμων συστατικών στα καύσιμα των μεταφορών. Μετά την προκαταρκτική μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων, δημιουργήθηκαν και αξιολογήθηκαν σε ντιζελοκινητήρα μίγματα συμβατικού ντίζελ κίνησης με εναλλακτικά καύσιμα που μπορούν να έχουν ανανεώσιμο χαρακτήρα, όπως ελαφρές αλκοόλες και παραφινικά ντίζελ καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας. Δημιουργήθηκαν επίσης μίγματα με χρήση ενός οξυγονούχου συστατικού που σπάνια συναντάται στη βιβλιογραφία, του διαιθυλεστέρα του καρβονικού οξέος, το οποίο μπορεί να παραχθεί από «πράσινες» μεθόδους με δέσμευση μονοξειδίου ή διοξειδίου του άνθρακα.

Όπως είναι αναμενόμενο όμως, στο πλαίσιο κάθε ερευνητικής διαδικασίας προκύπτουν συνεχώς νέα ζητήματα προς διερεύνηση τα οποία δεν γίνεται όλα να καλυφθούν κατά την περιορισμένη διάρκεια εκπόνησης μιας διδακτορικής διατριβής. Για τον λόγο αυτόν παρακάτω προτείνονται μερικά θέματα για μελλοντική έρευνα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον κατά τη γνώμη του γράφοντα, σύμφωνα πάντα με την κατεύθυνση της παρούσας διατριβής.

- Η χρήση καυσίμων που προκύπτουν από τις στρατηγικές ανάμιξης που προτείνονται στην παρούσα διατριβή μπορεί να μελετηθεί περαιτέρω, με πειραματικές δοκιμές σε μια μεγαλύτερη ποικιλία ντιζελοκινητήρων. Θα πρέπει να διερευνηθεί η απόδοση τέτοιων μιγμάτων σε υπερπληρωμένους κινητήρες μεγάλου κυβισμού και μεταβλητών στροφών, που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στον τομέα μεταφορών.
- Περαιτέρω μελέτη χρειάζεται και σε συνδυασμό με τη βελτιστοποίηση σημαντικών παραμέτρων λειτουργίας των σύγχρονων ντιζελοκινητήρων, όπως ο λόγος ανακυκλοφορίας καυσαερίων και ο χρονισμός ψεκασμού.
- Πολύ βασικό κομμάτι στην αξιολόγηση καυσίμων που προορίζονται για τον τομέα των μεταφορών αποτελεί η πειραματική διερεύνηση κατά τη μεταβατική λειτουργία του ντιζελοκινητήρα κατά τη μεταβολή στροφών, φορτίου ή ψυχρή εκκίνηση, αλλά επίσης και κατά τη λειτουργία με κύκλους οδήγησης.
- Πέρα από την προσπάθεια ενσωμάτωσης οξυγονούχων συστατικών που έχουν μελετηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια (όπως η αιθανόλη και βουτανόλη), παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον η περαιτέρω έρευνα για την αξιοποίηση οξυγονούχων συστατικών όπως ο DMC και ο DEC σε μίγματα με ντίζελ κίνησης.
- Για να μπορούν οι στρατηγικές ανάμιξης να αποτελούν ρεαλιστικά σενάρια με οικολογικό χαρακτήρα προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματικά η ενσωμάτωση εναλλακτικών καυσίμων, κρίνεται μεγάλης σημασίας η εξέλιξη υπαρχόντων διεργασιών παρασκευής τέτοιων συστατικών και η ανάπτυξη νέων, με γνώμονα πάντα την οικονομική βιωσιμότητα της παραγωγής εναλλακτικών καυσίμων σε ικανές ποσότητες και χωρίς την εξάρτηση από ορυκτές πρώτες ύλες.

14. Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά και συνέδρια

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής δημοσιεύτηκαν οι παρακάτω εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά και διεθνή συνέδρια:

- Zahos-Siagos, I.; Karathanassis, V.; Karonis, D. Exhaust Emissions and Physicochemical Properties of n-Butanol/Diesel Blends with 2-Ethylhexyl Nitrate (EHN) or Hydrotreated Used Cooking Oil (HUCO) as Cetane Improvers. *Energies* 2018, 11, 3413, <https://doi.org/10.3390/en11123413>.
- Zahos-Siagos, I.; Karonis, D. Exhaust Emissions and Physicochemical Properties of Hydrotreated Used Cooking Oils in Blends with Diesel Fuel. *Int. J. Chem. Eng.* 2018, vol. 2018, Article ID 4308178, <https://doi.org/10.1155/2018/4308178>.
- Karonis, D.; Zahos-Siagos, I. Quality characteristics of automotive diesel with ethanol and butanol blends. 256th ACS National Meeting, Boston, 20 - 23 August 2018.
- Karonis, D., Zahos-Siagos, I., Pavlopoulos, S., and Dodos, G., "Experimental Investigation on the Stabilizing Effect of n-Butanol on Diesel-Bioethanol Blends", SAE Technical Paper 2018-01-1744, 2018, <https://doi.org/10.4271/2018-01-1744>.
- Karonis, D., Zahos-Siagos, I., and Bezergianni, S., "Characterization of Hydroprocessed Used Cooking Oils as High Cetane Number Blending Component for Automotive Diesel", SAE Technical Paper 2018-01-1745, 2018, <https://doi.org/10.4271/2018-01-1745>.
- Zahos-Siagos, I.; Antonerias, A.; Karonis, D. Impact of Ethanol and N-Butanol Addition on Fuel Properties and Exhaust Emissions of a Stationary Diesel Engine. *J. Energy Eng.* 2018, vol. 144(5), [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000566](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000566).
- Dodos, G., Tsesmeli, C., Zahos-Siagos, I., Tyrovola, T. et al., "Evaluation of the Stability and Ignition Quality of Diesel-Biodiesel-Butanol Blends", SAE Technical Paper 2017-01-2320, 2017, <https://doi.org/10.4271/2017-01-2320>.
- Zahos-Siagos, T. Mourtidis, D. Karonis, M. Kamaterou. A Comparison of Ignition Quality of Ultra Low Sulfur Diesel Fuels Measured by Different Constant Volume Chamber Methods. 11th International Colloquium Fuels (June 27, 2017, Stuttgart / Ostfildern, Germany), Technische Akademie Esslingen.
- D. Karonis, I. Zahos-Siagos, D. Filimon, F. Vasileiou. A multivariate statistical analysis to evaluate and predict ignition quality of marine diesel fuel distillates from their physical properties. *Fuel Processing Technology*, Volume 166, 2017, Pages 299-311, ISSN 0378-3820, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.021>.

Βιβλιογραφία

- [1] Grantley McDonald, “Georgius Agricola and the invention of petroleum”, *Bibliothèque d'Humanisme et Renaissance*, T. 73, No. 2 (2011), pp. 351-363.
- [2] Forbes RJ, “Petroleum and bitumen in antiquity”, 1938, *Ambix* 2:68–92.
- [3] Connan J, “Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations”, *Philos Trans R Soc London*, 1999, 354:33–50.
- [4] Russell, Loris S., “A Heritage of Light: Lamps and Lighting in the Early Canadian Home”, University of Toronto Press, 2003, ISBN 0-8020-3765-8.
- [5] Brantly, J. E., “The History of Oil Well drilling”, Houston: Gulf Publishing Company, 1971.
- [6] Klaus Mollenhauer and Helmut Tschoeke, “Handbook of Diesel Engines”, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [7] Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης, “Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2013.
- [8] Gary JH, Handwerk GE., “Petroleum Refining, Technology and Economics”, 4th ed. New York: Marcel Dekker; 2001.
- [9] European Committee for Standardization (CEN), EN 590:2013 Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods., 2013.
- [10] Κ.Δ. Ρακόπουλος, Δ.Θ. Χουντάλας, “Καύση-Ρύπανση εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ.”, Εκδόσεις Fountas, Αθήνα, 1998.
- [11] Κ.Δ. Ρακόπουλος, Ε.Γ. Γιακουμής, “Εναλλαγή αερίων και υπερπλήρωση Μ.Ε.Κ.”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010.
- [12] European Automobile Manufacturers Association (ACEA). (2019, February) Share of Diesel in New Passenger Cars. [Online]. <https://www.acea.be/statistics/tag/category/share-of-diesel-in-new-passenger-cars>
- [13] T. Takaishi, A. Numata, R. Nakano, K. Sakaguchi, “Approach to High Efficiency Diesel and Gas Engines”, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review Vol. 45 No. 1 (Mar. 2008).
- [14] M. B. Beardsley, P. G. Happoldt, K.C. Kelley, E. F. Rejda, and D. F. Socie, “Thermal Barrier Coatings for Low Emission, High Efficiency Diesel Engine Applications”, United States: N. p., 1999.
- [15] C. D. Rakopoulos and Evangelos G. Giakoumis, “Diesel engine transient operation”, London: Springer, 2009.
- [16] Αθανάσιος Μ. Δημάρατος, Διδακτορική Διατριβή, “Διερεύνηση των Εκπομπών Ρύπων κατά τη Μεταβατική Λειτουργία Κινητήρων Diesel”, Ε.Μ.Π., Σχολή Μηχ. Μηχανικών, Επιβλέπων Καθηγητής: Κ.Δ. Ρακόπουλος, Αθήνα, 2011.

- [17] J. B. Heywood, “Internal combustion engine fundamentals”, New York: McGraw-Hill, 1988.
- [18] J., Freel, J., Gibbs, A., et al., “Diesel Fuels Technical Review”, Chevron Global Marketing, 2007, [Online].
<https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/diesel-fuel-tech-review.pdf>
- [19] European Environment Agency, “Emissions of air pollutants from transport”, . (Published 22 Nov 2018), [Online].
<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/transport-emissions-of-air-pollutants-8/transport-emissions-of-air-pollutants-6>
- [20] Miłosław Kozak (2016). “The Study on the Influence of Diesel Fuel Oxygenates on Exhaust Emissions, Alternative Fuels”, Technical and Environmental Conditions, Prof. Krzysztof Biernat (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/62005.,”
- [21] Delphi Technologies, “Worldwide emissions standards, passenger cars and light duty vehicles 2018-2019”, [Online].
https://d2ou7ivda5raf2.cloudfront.net/sites/default/files/2018-04/2018-2019%20Global%20emissions%20standards%20guide_0.pdf
- [22] Raub JA (1999) “Health effects of exposure to ambient carbon monoxide”, Chemosphere: global change. Science 1:331–351.
- [23] Kampa M, Castanas E, “Human health effects of air pollution”, Environ Pollut, 2008, 151:362–367.
- [24] Diaz-Sanchez D, “The role of diesel exhaust particles and their associated polyaromatic hydrocarbons in the induction of allergic airway disease”, Allergy, 1997, 52:52–56.
- [25] Krzyzanowski M, Kuna-Dibbert B, Schneider J, “Health effects of transport-related air pollution”, WHO, 2005, Denmark.
- [26] Nils-Olof Nylund, Kimmo Erkkilä, Matti Ahtiainen, Timo Murtonen, Pirjo Saikkonen, Arno Amberla & Hannu Aatola, “Optimized usage of NExBTL renewable diesel fuel”, OPTIBIO. Espoo 2011. VTT Tiedotteita – Research Notes 2604. 167 p. + app. 5 p., ISBN 978-951-38-7794-1.
- [27] IEA (2018), World Energy Outlook 2018, IEA, Paris,
<https://doi.org/10.1787/weo-2018-en>.
- [28] Bielaczyc P (2008), “Clean and energy efficient vehicle powertrains and fuels – from today to 2030 vision”, Environment Friendly Surface Transport, PolSCA Meeting, Brussels, 10.04.2008.
- [29] Institute of Energy Economics Japan, “Outlook 2018 - Prospects and challenges until 2050”, Tokyo, Japan, October 2017.
- [30] BP, “Energy Outlook 2018”, 2018, Available online at
<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf>.

- [31] ExxonMobil, “2018 Outlook for Energy: A View to 2040”, February 2018.
- [32] Ajav EA, Akingbehin OA., “A study of some fuel properties of local ethanol blended with diesel fuel”, Ibadan, Nigeria: Department of agricultural engineering, Faculty of Technology, University of Ibadan; 2002.
- [33] de Freitas LD, Kaneko S., “Ethanol demand under the flex-fuel technology regime in Brazil”, *Energy Economics* 2011;33:1146–54.
- [34] Gerdes KR, Suppes GJ., “Miscibility of ethanol in diesel fuels”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2001;40:949–56.
- [35] Karonis, D., Zahos-Siagos, I., Pavlopoulos, S., and Dodos, G., “Experimental Investigation on the Stabilizing Effect of n-Butanol on Diesel-Bioethanol Blends” SAE Technical Paper 2018-01-1744, 2018, <https://doi.org/10.4271/2018-01-1744>.
- [36] Iraklis Zahos-Siagos, Alexandros Antonerias, and Dimitrios Karonis, “Impact of Ethanol and N-Butanol Addition on Fuel Properties and Exhaust Emissions of a Stationary Diesel Engine”, vol. *J. Energy Eng.*, 2018, 144(5), DOI: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000566., 2018.
- [37] I. M. Yusri et al., “Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: A review on engine performance and exhaust emissions”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 77, pp. 169-181, 2017.
- [38] D. W. Naegeli, S. Moulton, E. C. Owens, and E. A. Frame, “Oxygenates for advanced petroleum-based diesel fuels” Washington, D.C., Report 2001.
- [39] Miyamoto N., Ogawa H., Nurun N., Obata K., Arima T., “Smokeless, Low NOx, High Thermal Efficiency, and Low Noise Diesel Combustion with Oxygenated Agents as Main Fuel”, SAE Paper 980506, 1998.
- [40] Stefano Emanuele Iannuzzi, Christophe Barro, Konstantinos Boulouchos, and Jakob Burger, “Combustion behavior and soot formation/oxidation of oxygenated fuels in a cylindrical constant volume chamber”, *Fuel*, no. 167, pp. 49-59, 2016.
- [41] Gerhard Knothe, Jürgen Krahl, and Jon Gerpen, “The Biodiesel Handbook”, 2nd ed.: Academic Press and AOCS Press, 2010, ISBN: 9780983507260.
- [42] Hoekman K, “Investigation of Biodiesel Chemistry, Carbon Footprint and Regional Fuel Quality”, Desert Research Institute, Coordinating Research Council, 2011.
- [43] Goettemoeller, J., & Goettemoeller, Adrian, “Sustainable ethanol : Biofuels, biorefineries, cellulosic biomass, flex-fuel vehicles, and sustainable farming for energy independence”, Prairie Oak Pub, 2007.
- [44] Verma G, Nigam P, Singh D, Chaudhary K., “Bioconversion of starch to ethanol in a single-step process by co-culture of amyolytic yeasts and *Saccharomyces cerevisiae*”, *Bioresource Technology* 2000;72:261–6.
- [45] A. C. Hansen, Q. Zhang, and P. W. L. Lyne, “Ethanol-diesel fuel blends: a review” *Bioresource Technology*, no. 96, pp. 277-285, 2005.
- [46] De Caro PS, Mouloungui Z, Vaitilingom G, Berge JC. “Interest of combining an additive with diesel–ethanol blends for use in diesel engines”, *Fuel* 2001;80:565–74.

- [47] Liotta FJ, Montalvio DM., “The effect of oxygenated fuels on emissions from a modern heavy-duty diesel engine”, SAE technical paper no. 932734; 1993.
- [48] Arapatsakos C., “Application of diesel–ethanol mixtures in tractor engine”, *International Journal of Energy and Environment* 2009;3(2):77–84.
- [49] Rakopoulos DC, Rakopoulos CD, Giakoumis EG, Papagiannaki RG, Kyritsis DC., “Influence of properties of various common bio-fuels on the combustion and emission characteristics of high-speed DI (direct injection) diesel engine: vegetable oil, bio-diesel, ethanol, n-butanol, diethyl ether”, *Energy*, Volume 73, 14 August 2014, Pages 354-366.
- [50] Harvey BG, Meylemans HA., “The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011;86:2–9.
- [51] Qureshi N, Saha BC, Dien B, Hector RE, Cotta MA., “Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: part I - use of barley straw hydrolysate”, *Biomass and Bioenergy* 2010;34(4):559–65.
- [52] Lin YL, Blaschek HP., “Butanol production by a butanol tolerant strain of *Clostridium acetobutylicum* in extruded corn broth”, *Applied and Environmental Microbiology* 1983;45:966–73.
- [53] Ramey D, Yang ST., “Production of butyric acid and butanol from biomass—Final report”, US Department of Energy, Morgantown, WV 2004.
- [54] Eseji T, Qureshi N, Blaschek HP., “Production of acetone–butanol–ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and *Clostridium beijerinckii*”, *Process Biochemistry* 2007;42:34–9.
- [55] A. Arteconi, A. Mazzarini, G. Di Nicola, “Emissions from ethers and organic carbonate fuel additives: a review”, *Water Air Soil Pollut.* 219 (2011) 1–19.
- [56] K. Shukla, V.C. Srivastava, “Diethyl carbonate: critical review of synthesis routes, catalysts used and engineering aspects”, *RSC Adv.* 6 (2016) 32624–32645.
- [57] Roh, N., Dunn, B. C., Eyring, E. M., Pugmire, R. J., & Meuzelaar, H. L. C. (2003). “Production of diethyl carbonate from ethanol and carbon monoxide over a heterogeneous catalytic flow reactor”, *Fuel Processing Technology*, 83, 27–38.
- [58] Ren, Y., Huang, Z., Miao, H., Di, Y., Jiang, D., Zeng, K., et al. (2008). “Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel–oxygenate blends”, *Fuel*, 87, 2691–2697.
- [59] Kannan, G.R., R. Karvembu and R. Anand, 2011. “Effect of metal based additive on performance emission and combustion characteristics of diesel engine fuelled with biodiesel”, *Applied Energy*, 88: 3694-3703. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.04.043.
- [60] Aydin, H. and H. Bayindir, 2010. “Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine”, *Renewable Energy*, 35: 588-592. DOI: 10.1016/j.renene.2009.08.009.

- [61] Li, D., Fang, W., Xing, Y., Guo, Y., & Lin, R. (2009). "Effects of dimethyl or diethyl carbonate as an additive on volatility and flash point of an aviation fuel", *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1193–1201.
- [62] Shukla, K. and Srivastava, V. C. (2018), "Synthesis of diethyl carbonate from ethanol through different routes: A thermodynamic and comparative analysis", *Can. J. Chem. Eng.*, 96: 414-420. doi:10.1002/cjce.22896.
- [63] Y. Wang, D. Jia, Z. Zhu, Y. Sun, "Synthesis of Diethyl Carbonate from Carbon Dioxide, Propylene Oxide and Ethanol over KNO₃-CeO₂ and KBr-KNO₃-CeO₂ Catalysts", *Catalysts* 2016,6, 52.
- [64] Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions, and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC.
- [65] Η. Ζάχος-Σιάγκος, Διπλωματική Εργασία, "Στατιστική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων εκπομπών CO₂ και κατανάλωσης καυσίμου κατά τη διάρκεια Κύκλων Πόλης με χρήση μιγμάτων πετρελαίου-βιοντίζελ", Ε.Μ.Π., Σχολή Μηχ. Μηχανικών, Επιβλέπων Καθηγητής: Ε. Γιακουμής, Αθήνα, 2012.
- [66] Stella Bezergianni, "Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production", in *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques.*: INTECH, 2013, ch. 9, pp. 299-326, ISBN 978-953-51-1050-7.
- [67] EN 15940:2016 Automotive fuels - Paraffinic diesel fuel from synthesis or hydrotreatment - Requirements and test methods.
- [68] BIOFUELS-2G—Demonstration of a Sustainable & Effective 2nd Generation Biofuels Application in an Urban Environment. [Online]. http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dsPage&n_proj_id=3465
- [69] Theodora Tyrovola, George Dodos, Stamatis Kalligeros, and Fanourios Zannikos, "The Introduction of Biofuels in Marine Sector", *Journal of Environmental Science and Engineering A*, vol. 6, pp. 415-421, 2017.
- [70] Chang, C. and Farrell, P., "A Study on the Effects of Fuel Viscosity and Nozzle Geometry on High Injection Pressure Diesel Spray Characteristics", *SAE Technical Paper 970353*, 1997, <https://doi.org/10.4271/970353>.
- [71] Zahos-Siagos, I.; Karathanassis, V.; Karonis, D. "Exhaust Emissions and Physicochemical Properties of n-Butanol/Diesel Blends with 2-Ethylhexyl Nitrate (EHN) or Hydrotreated Used Cooking Oil (HUCO) as Cetane Improvers", *Energies* 2018, 11, 3413, , <https://doi.org/10.3390/en11123413>.
- [72] ASTM D613-18, Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org.
- [73] DIN EN 16906:2017-11 Liquid petroleum products - Determination of the ignition quality of diesel fuels - BASF engine method; German version EN 16906:2017.

- [74] J. Yanowitz, M.J. Murphy, J.D. Taylor, R.L. McCormick, “Compendium of Experimental Cetane Number Data”, Technical Report NREL/TP-5400-61693, 2014.
- [75] EN 16715:2015 Liquid Petroleum Products – Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Middle Distillate Fuels. Ignition Delay and Combustion Delay Determination using a Constant Volume Combustion Chamber with Direct Fuel Injection. , European Committee for Standardization (CEN).
- [76] N. Ladommatos, J. Goacher, “Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties”, *Fuel*, 74 (1995), pp. 1083-1093, [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00040-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00040-C).
- [77] ASTM D4737-10(2016), Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
- [78] ASTM D7170-16, Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
- [79] ASTM D7668-17, Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Ignition Delay and Combustion Delay Using a Constant Volume Combustion Chamber Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org.
- [80] Lefebvre H. “Atomization and sprays”, New York: Hemisphere Publishing Corporation; 1989.
- [81] Ejim CE, Fleck BA, Amirfazli A. “Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: surface tension and viscosity effects”, *Fuel* 2007;86(10–11):1534–44.
- [82] Allen CAW, Watts KC, Ackman RG, Pegg MJ. “Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition”, *Fuel* 1999;78(11):1319–26.
- [83] Lee S, Tanaka D, Kusaka J, Daisho Y. “Effects of diesel fuel characteristics on spray and combustion in a diesel engine”, *JSAE* 2002;23:407–14.
- [84] Graboski, M.S., and R.L. McCormick, “Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines”, *Prog. Energy Combustion Sci.* 24:125–164 (1998).
- [85] Fontaras G, Karavalakis G, Kousoulidou M, Tzamkiozis T, Ntziachristos L, Bakeas E, et al. “Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles”, *Fuel* 2009;88(9):1608–17.
- [86] Kousoulidou M, Fontaras G, Ntziachristos L, Samaras Z. “Biodiesel blend effects on common-rail diesel combustion and emissions”, *Fuel* 2010;89(11):3442–9.
- [87] Taylor, D.H.C., “The analysis of fuel spray penetration and distribution in a medium speed diesel engine using optical techniques”, *Διδακτορική Διατριβή*, 1967, Loughborough University.

- [88] ISO 8217 Petroleum products - Fuels (class F) - Specifications of marine fuels. International Organization for Standardization.
http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=59479.
- [89] Dimitrios Karonis, Iraklis Zahos-Siagos, Dimitrios Filimon, and Florentia Vasileiou, “A multivariate statistical analysis to evaluate and predict ignition quality of marine diesel fuel distillates from their physical properties”, *Fuel Processing Technology*, pp. 299-311, 2017.
- [90] Valencia FA, Armas IP. “Ignition quality of residual fuel oils”, *J Marit Res* 2005;II:77–96.
- [91] ASTM D6890-16e2, Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
- [92] Iraklis Zahos-Siagos, Theodoros Mourtidis, Dimitrios Karonis, and Maria Kamaterou, “A Comparison of Ignition Quality of Ultra Low Sulfur Diesel Fuels Measured by Different Constant Volume Chamber Methods”, in *11th International Colloquium Fuels*, Stuttgart / Ostfildern, 2017.
- [93] A. Demirbas, “Progress and recent trends in bio-fuels”, *Progress in Energy and Combustion Science*, no. 33, pp. 1-18, 2007.
- [94] C. D. Rakopoulos, D. T. Hountalas, T. C. Zannis, and Y. A. Levendis, “Operational and environmental evaluation of diesel engines burning oxygen-enriched intake air or oxygen-enriched fuels: a review”, pp. SAE Technical Paper 2004-01-2924, 2004.
- [95] C. D. Rakopoulos and D. C. Kyritsis, “Comparative second-law analysis of internal combustion engine operation for methane, methanol and dodecane fuels”, *Energy*, no. 26, pp. 705-722, 2001.
- [96] A. Abu-Jrai et al., “Performance, combustion and emissions of a diesel engine operated with reformed EGR. Comparison of diesel and GTL fuelling”, *Fuel*, no. 88, pp. 1031-1041, 2009.
- [97] C. D. Rakopoulos, C. N. Michos, and E. G. Giakoumis, Studying the effects of hydrogen addition on the second-law balance of a biogas fuelled spark ignition engine by use of quasi-dimensional, multi-zone combustion model, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, no. 222, pp. 2065-2084, 2008.
- [98] R. L. McCormick, A. Williams, J. Ireland, M. Brimhall, and R. R. Hayes, *Effects of Biodiesel Blends on Vehicle Emissions*, 2006.
- [99] ASTM D7467-17, Standard Specification for Diesel Fuel Oil, Biodiesel Blend (B6 to B20).
- [100] European Commission, Directorate-General for Climate Action. (2017, May) Report from the commission to the European Parliament and the Council in accordance with Article 9 of Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels. [Online]. <http://eur-lex.europa.eu>

- [101] G. Dodos et al., “Evaluation of the Stability and Ignition Quality of Diesel- Biodiesel- Butanol Blends”, pp. SAE Technical Paper 2017-01-2320, 2017, doi:10.4271/2017-01-2320.
- [102] Karavalakis, George, Stournas, Stamoulis and Karonis, Dimitrios. “Evaluation of the oxidation stability of diesel/ biodiesel blends”, *Fuel* 89.9 (2010): 2483-2489.
- [103] G. Knothe, “Some aspects of biodiesel oxidative stability”, *Fuel Processing Technology*, no. 88, pp. 669-677, 2007.
- [104] S. Mani Sarathy, Patrick Oßwald, Nils Hansen, and Katharina Kohse-Höinghaus, “Alcohol combustion chemistry”, *Progress in Energy and Combustion Science*, no. 44, pp. 40-102, 2014.
- [105] Jeffrey M. Bergthorson and Murray J. Thomson, “A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 42, pp. 1393-1417, 2015.
- [106] Priyank Saxena and Forman A. Williams, “Numerical and experimental studies of ethanol flames”, *Proceedings of the Combustion Institute*, no. 31, pp. 1149–1156, 2007.
- [107] S.M. Sarathy et al., “An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion”, *Combustion and Flame*, no. 156, pp. 852–864, 2009.
- [108] J. Beeckmann, L. Cai, and H. Pitsch, “Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure”, *Fuel*, no. 117, pp. 340–350, 2014.
- [109] Hossein Ghiassi, Pal Toth, and JoAnn S. Lighty, “Sooting behaviors of n-butanol and n-dodecane blends”, *Combustion and Flame*, no. 161, pp. 671–679, 2014.
- [110] G. Mao and S. Shao, “Experimental research on the flame temperature of n-butanol–diesel fuel blends in atmospheric conditions”, *J Energy Eng*, no. 142, 2015.
- [111] K. C. Corkwell, M. Jackson, and D. T. Daly, “Review of exhaust emissions of compression ignition engines operating on E Diesel fuel blends”, SAE Technical Paper 2003-01-3283, 2003.
- [112] E. E. Ecklund, R. L. Bechtold, T. J. Timbario, and P. W. McCallum, “State-of-the-art report on the use of alcohols in diesel engines”, SAE Technical Paper 840118, 1984.
- [113] A. C. Hansen, D. C. Kyritsis, and C. F. Lee, “Characteristics of biofuels and renewable fuel standards, in *Biomass to biofuels – strategies for global industries*”, Oxford: Blackwell Publishing Ltd., 2010, p. ch1.
- [114] C. D. Rakopoulos, D. C. Rakopoulos, E. G. Giakoumis, and D. C. Kyritsis, “The combustion of n-butanol/diesel fuel blends and its cyclic variability in a direct injection diesel engine”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, no. 225, pp. 289-308, 2011.
- [115] B. Delfort et al., “Oxygenated Compounds and Diesel Engine Pollutant Emissions Performances of New Generation of Products”, SAE Technical Paper 2002-01-2852, 2002.

- [116] Horng-Jang Liaw, Yi-Huah Lee, Chia-Ling Tang, Hua-Hsuan Hsu, and Jia-Huey Liu, “A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, no. 15, pp. 429–438, 2002.
- [117] Eloisa Torres-Jimenez et al., “Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends”, *Fuel*, no. 90, pp. 795–802, 2011.
- [118] Magín Lapuerta, Reyes García-Contreras, Javier Campos-Fernández, and M. Pilar Dorado, “Stability, Lubricity, Viscosity, and Cold-Flow Properties of Alcohol-Diesel Blends”, *Energy & Fuels*, no. 24, pp. 4497–4502, 2010.
- [119] G. Evangelos Giakoumis and D. Constantine Rakopoulos, “Exhaust emissions with ethanol or n-butanol diesel fuel blends during transient operation: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 17, pp. 170-190, 2013.
- [120] Chao Jin, Mingfa Yao, Haifeng Liu, F. Chia-fon Lee, and Jing Ji, “Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 15, pp. 4080-4106, 2011.
- [121] A. C. Hansen, Q. Zhang, and P. W. L. Lyne, “Ethanol-diesel fuel blends: a review”, *Bioresource Technol.*, no. 96, pp. 277-285, 2005.
- [122] Gang Li, Chunhua Zhang, and Yangyang Li, “Effects of diesel injection parameters on the rapid combustion and emissions of an HD common-rail diesel engine fueled with diesel-methanol dual-fuel”, *Applied Thermal Engineering*, no. 108, pp. 1214-1225, 2016.
- [123] Zhi-Hui Zhang, Sue-Min Chua, and Rajasekhar Balasubramanian, “Comparative evaluation of the effect of butanol–diesel and pentanol–diesel blends on carbonaceous particulate composition and particle number emissions from a diesel engine”, *Fuel*, no. 176, pp. 40-47, 2016.
- [124] Ahmad Fayyazbakhsh and Vahid Pirouzfard, “Comprehensive overview on diesel additives to reduce emissions, enhance fuel properties and improve engine performance”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 74, pp. 891-901, 2017.
- [125] R. L. McCormick, A. Williams, J. Ireland, M. Brimhall, and R. R. Hayes, “Effects of Biodiesel Blends on Vehicle Emissions”, NREL, 2006.
- [126] Hannu Aatola, Martti Larmi, Teemu Sarjovaara, and Seppo Mikkonen, “Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine”, *SAE Int. J. Engines* 1(1):1251-1262, 2009, <https://doi.org/10.4271/2008-01-2500>.
- [127] Duffy, Patrick (1853). XXV. “On the constitution of stearine”, *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*. 5: 303. doi:10.1039/QJ8530500303.
- [128] Meher LC, Vidya SD, and Naik SN., “Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, pp. 248–268, 2006.

- [129] Naik SN., Goud VV, Rout OJ., and Dalai AK., “Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14 , pp. 578-597, 2010.
- [130] Zhang, Xiulin, et al. “Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment”, *Transactions of the ASAE* 41.5 (1998): 1423-1430.
- [131] Pasqualino, Jorgelina C., Montane Daniel, and Salvado Joan. “Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels”, *Biomass and Bioenergy* 30.10 (2006): 874-879.
- [132] Timilsina, G. R., Shrestha, A., “How Much Hope Should We Have for Biofuels?”, *Energy Fuel*, 36: 2055-2069, 2011.doi:10.1016/j. energy.2010.08.023.
- [133] Stumborg, M., Wong, A., Hogan, E., “Hydroprocessed Vegetable Oils for Diesel Fuel Improvement”, *Bioresour Technol*, 56: 13- 18, 1996, doi:10.1016/j.fuel.2009.09.017.
- [134] Peter Baladincz and Jenő Hancsók, “Fuel from waste animal fats”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 282, pp. 152-160, 2015.
- [135] David Chiaramonti, Marco Buffi, Andrea Maria Rizzo, Matteo Prussi, and Francesco Martelli, “Bio-Hydrocarbons through Catalytic Pyrolysis of Used Cooking Oils: towards sustainable jet and road fuels”, in *Energy Procedia*, 2015, pp. 343-349.
- [136] El Khatib A. Salwa, Hanafi A. Samia , M.M.H. Arief and Eslam, and F. Al-Amrousi, “Production of Petroleum – like Fractions from Waste Cooking Oil”, *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 60, pp. 147-160, 2017.
- [137] Péter Solymosi, Géza Varga, and Jenő Hancsók, “Investigation of Quality Improving of Waste Origin Bio-Paraffins”, *Chemical Engineering Transactions*, 2014.
- [138] George W. Huber, Paul O’Connor, and Avelino Corma, “Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 329, pp. 120-129, 2007.
- [139] Karonis, D., Chilari, D., and Manou, C., “Characterization of Hydroprocessed Used Cooking Oils in Blend with Low Quality Gasoil Samples”, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 7(1):2014, doi:10.4271/2014-01-1468.
- [140] Sandra B. Glisic, Jelena M. Pajnik, and Aleksandar M. Orlovic, “Process and techno-economic analysis of green diesel production from waste vegetable oil and the comparison with ester type biodiesel production”, *Applied Energy*, vol. 170, pp. 176-185, 2016.
- [141] Héctor De Paz Carmona, Jan Horáček, Andrea Brito Alayón, and José Juan Macías Hernández, “Suitability of used frying oil for co-processing with atmospheric gas oil”, *Fuel*, vol. 214, pp. 165-173, 2018.
- [142] Mikulec, J., Cvengroš, J., Joríková, L., Banič, M., Kleinová, A., “Second Generation Diesel Fuel from Renewable Sources”, *J Clean Prod*, 18: 917-926, 2010, doi:10.1016/j.jclepro.2010.01.018.

- [143] Stella Bezergianni, Athanasios Dimitriadis, Themistoklis Sfetsas, and Aggeliki Kalogianni, “Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition”, *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 19, pp. 7658-7660, October 2010.
- [144] G. Knothe, “Biodiesel and renewable diesel: a comparison”, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (3) (2010) 364–373.
- [145] Magín Lapuerta, Monserrat Villajos, John R. Agudelo, and André L. Boehman, “Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines”, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 2406-2411, 2011.
- [146] I. Barabás and I. Todoru, “Utilization of Biodiesel-Diesel-Ethanol Blends in CI Engine” G. Montero (Ed.), *Biodiesel-Qual. Emiss.By-Products*, InTech, 2011.
- [147] Federico Millo et al., “Effects of different biofuels blends on performance and emissions of an automotive diesel engine”, *Fuel*, vol. 159, pp. 614-627, 2015.
- [148] Wang X, Huang Z, Kuti OA, Zhang Wu, Nishida K. “Experimental and analytical study on biodiesel and diesel spray characteristics under ultra-high injection pressure”, *Int J Heat Fluid Flow* 2010;31(4):659–66.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2010.03.0>.
- [149] Mirante, F.I.C., Coutinho, J.A.P., “Cloud point prediction of fuels and fuel blends”, *Fluid Phase Equilib*, 180: 247-255, 2001, doi:/10.1016/S0378-3812(01)00352-1.
- [150] Semwala, P.B., Varshney, R.G., “Predictions of pour, cloud and cold filter plugging point for future diesel fuels with application to diesel blending models”, *Fuel*, 74: 437-444, 1995, doi:/10.1016/0016-2361(95)93479-W.
- [151] Wu, C., Zhang, J., Li, W., Wang, Y., Cao, H., “Artificial neural network model to predict cold filter plugging point of blended diesel fuels”, *Fuel Process Technol*, 87: 585-590, 2006, doi:/10.1016/j. fuproc.2004.07.005.
- [152] Aleksandar D. Bugarski, Jon A. Hummer, and Shawn Vanderslice, “Effects of hydrotreated vegetable oil on emissions of aerosols and gases from light-duty and medium-duty older technology engines”, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 13, no. 4, pp. 293-302, DOI: 10.1080/15459624.2015.1116695, 2016.
- [153] Devendra Singh, K.A. Subramanian, and MO Garg, “Comprehensive review of combustion, performance and emissions characteristics of a compression ignition engine fueled with hydroprocessed renewable diesel”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 2947–2954, 2018.
- [154] Devendra Singh, K.A. Subramanian, and S.K. Singal, “Emissions and fuel consumption characteristics of a heavy duty diesel engine fueled with Hydroprocessed Renewable Diesel and Biodiesel”, *Applied Energy*, vol. 155, pp. 440-446, 2015.
- [155] Marina Kousoulidou, Athanasios Dimaratos, Apostolos Karvountzis-Kontakiotis, and Zissis Samaras, “Combustion and Emissions of a Common-Rail Diesel Engine Fueled with HWCO”, *Journal of Energy Engineering*, vol. 140, no. 3, pp. DOI: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000154, 2014.

- [156] A. Singer et al., “Aging studies of biodiesel and HVO and their testing as neat fuel and blends for exhaust emissions in heavy-duty engines and passenger cars”, *Fuel*, vol. 153, pp. 595-603, 2015.
- [157] Karavalakis G et al., “Emissions and fuel economy evaluation from two current technology heavy-duty trucks operated on HVO and FAME blends”, *SAE Int J Fuels Lubr* 2016;9:177–90. [http:// dx.doi.org/10.4271/2016-01-0876](http://dx.doi.org/10.4271/2016-01-0876).
- [158] Claudy, P., Jean-Marie Létoffé, J.-M., Bonardi, B., Vassilakis, D. et al., “Interactions between N-Alkanes and Cloud Point-Cold Filter Plugging Point Depressants in a Diesel Fuel. A Thermodynamic Study”, *Fuel* 72:821-827, 1993.
- [159] Glaude, P., Fournet, R., Bounaceur, R., and Molière, M. (2010). Adiabatic flame temperature from biofuels and fossil fuels and derived effect on NO_x emissions. *Fuel Process. Technol.* 91, 229–235. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.10.002.
- [160] Rimkus A, Zaglinskis J, Rapalis P, Skackauskas P. Research on the combustion, energy and emission parameters of diesel fuel and a biomass-to-liquid (BTL) fuel blend in a compression-ignition. *Energy Conversion and Management* 2015;106:1109-1117.
- [161] Dimitriadis A, Natsios I, Dimaratos A, Katsaounis D, Samaras Z, Bezergianni S and Lehto K (2018) Evaluation of a Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) and Effects on Emissions of a Passenger Car Diesel Engine. *Front. Mech. Eng.* 4:7. doi: 10.3389/fmech.2018.00007.
- [162] Zahos-Siagos, I.; Karonis, D. Exhaust Emissions and Physicochemical Properties of Hydrotreated Used Cooking Oils in Blends with Diesel Fuel. *Int. J. Chem. Eng.* 2018, vol. 2018, Article ID 4308178, <https://doi.org/10.1155/2018/4308178>.

Παράρτημα

Πίνακας παραρτήματος 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες των 147 δειγμάτων που μελετήθηκαν ως προς τις μεταξύ τους συσχετίσεις.

Ιδιότητα	Ποιότητα ανάφλεξης			Πυκνότητα (15 °C) (kg/m ³)	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s)	Απόσταξη			Αρωματικά					Περιεκτ. σε θείο (mg/kg)	Επιφανειακή τάση		
	CCI	CI	DCN			T10	T50	T90	Μονο	Δι	Τρι	Πολυ	Συνολικά		γ (25 °C)	γ (40 °C)	γ (60 °C)
	Μονάδες														mN/m		
	Μέθοδος	ASTM D4737	ASTM D976			EN 16144	EN ISO 12185	ASTM D7042	EN ISO 3405			EN 12916			EN ISO 20846	ASTM D1331	
1	24.7	27.4	18.7	941.7	3.154	234	284	345	19.8	45.8	7.7	53.5	73.3	46	27.80	27.03	25.80
2	33.5	35.5	27.7	910.6	3.513	230	294	374	23.1	25.5	7.3	32.8	55.9	77	30.45	29.47	28.38
3	57.1	57.2	63.0	851.4	5.943	227	340	393	22.0	2.0	0.6	2.6	24.5	1000	29.10	28.10	27.08
4	59.7	56.4	60.6	835.4	3.734	245	289	345	18.0	2.4	0.3	2.8	20.8	11	28.03	27.03	26.18
5	56.9	56.8	56.7	830.6	3.054	209	282	352	19.4	1.4	0.1	1.6	20.9	2	26.33	25.10	24.83
6	66.0	60.8	65.4	829.5	4.553	252	304	359	6.0	0.4	0.1	0.5	6.5	0.3			
7	50.9	50.1	51.2	855.2	3.621	238	291	356	19.4	8.6	2.2	10.8	30.2	18	25.35	24.40	24.20
8	44.0	44.2	42.8	873.3	3.582	234	288	366	20.7	14.5	3.9	18.4	39.1	35	29.28	27.90	26.75
9	38.3	39.2	34.2	892.2	3.524	232	289	370	21.9	20.1	5.6	25.8	47.7	53	29.78	28.77	27.40
10	60.3	57.5	64.8	850.6	5.930	251	340	387	21.2	2.3	0.7	2.9	24.1	700			
11	50.4	50.4	51.0	836.5	2.570	206	261	344	23.7	4.3	0.5	4.9	28.6	800			
12	40.2	39.6	34.2	874.3	2.955	225	266	338	35.3	11.2	2.1	13.3	48.6	19			
13	37.9	36.1	31.6	886.7	3.144	225	266	355	31.1	16.1	3.9	20.0	51.1	36			
14	35.7	35.3	28.9	899.0	3.320	226	277	365	27.1	20.9	5.6	26.5	53.5	54			
15	42.0	42.2	37.5	861.7	2.780	221	261	315	39.7	6.2	0.3	6.4	46.1	300			
16	47.9	49.7	47.2	853.9	3.363	207	286	372	23.7	8.1	1.4	9.5	33.2	13	28.05	27.33	26.18
17	55.6	55.6	56.1	830.2	2.967	207	275	346	20.5	1.9	0.3	2.2	22.6	50	27.80	26.83	25.80

Ιδιότητα Μονάδες Μέθοδος	Ποιότητα ανάφλεξης			Πυκνότητα (15 °C) (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s) ASTM D7042	Απόσταξη			Αρωματικά					Περιεκτ. σε θείο (mg/kg) EN ISO 20846	Επιφανειακή τάση		
	CCI	CI	DCN			T10	T50	T90	Mono	Δι	Τρι	Πολυ	Συνολικά		γ (25 °C)	γ (40 °C)	γ (60 °C)
	ASTM D4737	ASTM D976	EN 16144			EN ISO 3405			EN 12916						mN/m		
															ASTM D1331		
18	37.4	40.1	36.5	891.2	3.708	224	293	361	29.4	17.3	7.1	24.4	53.8	18	29.90	29.03	27.00
19	51.4	51.8	53.8	820.6	2.258	182	244	325	19.2	2.6	0.8	3.4	22.6	800	26.98	26.13	25.15
20	38.2	40.7	38.2	892.9	4.624	234	300	366	27.4	20.9	6.3	27.2	54.6	17	29.08	26.77	27.90
21	52.4	51.7	53.0	837.4	2.831	219	268	333	24.7	5.8	0.4	6.2	30.9	15			
22	52.0	49.7	53.3	841.2	2.904	235	265	330	15.0	13.2	0.2	13.4	28.3	500			
23	48.0	48.1	48.3	874.6	5.436	255	318	376	25.9	12.3	2.5	14.8	40.6	800			
24	52.7	51.9	52.5	837.9	3.028	222	270	328	25.8	1.2	0.1	1.3	27.1	<10			
25	61.2	57.3	60.9	837.7	4.506	251	300	356	15.2	1.9	0.5	2.4	17.6	<10			
26	56.1	54.4	57.2	838.0	3.037	232	283	346	20.5	1.6	0.3	1.9	22.4	<10	28.53	27.43	26.73
27	43.6	41.9	43.7	799.9	1.283	177	194	217	8.9	0.0	0.0	0.0	8.9	<10			
28	58.8	57.4	60.5	834.0	3.867	227	292	355	14.6	1.7	0.5	2.2	16.8	<10	27.08	26.97	26.13
29	57.3	57.2	58.2	831.2	3.385	211	285	354	14.0	1.5	0.4	1.9	15.9	<10	27.68	26.87	25.48
30	49.4	49.1	49.8	827.0	1.846	192	243	325	20.9	0.9	0.1	0.9	21.8	<10	27.53	26.53	26.25
31	48.5	47.6	50.2	823.1	2.065	190	233	319	19.2	0.7	0.1	0.8	20.0	<10	27.28	26.20	25.53
32	56.5	55.9	57.7	817.2	2.367	198	255	312	16.9	0.7	0.1	0.8	17.7	<10	27.15	25.83	25.60
33	52.5	52.3	53.7	822.2	2.298	195	248	320	18.9	0.8	0.1	0.8	19.8	<10	27.38	26.53	25.83
34	51.0	50.8	53.1	824.8	2.302	194	246	322	19.9	0.8	0.1	0.9	20.8	<10	27.38	26.43	25.33
35	54.6	54.3	55.7	820.2	2.370	197	253	314	17.9	0.7	0.1	0.8	18.7	<10	27.15	26.13	25.10
36	59.0	58.1	63.1	828.5	3.260	215	285	348	16.8	2.3	0.2	2.5	19.3	<10			
37	48.7	49.2	49.0	831.5	2.231	192	249	310	25.0	5.2	1.3	6.5	31.5	<10	27.60	26.53	25.50

Ιδιότητα Μονάδες Μέθοδος	Ποιότητα ανάφλεξης			Πυκνότητα (15 °C) (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s) ASTM D7042	Απόσταξη			Αρωματικά					Περιεκτ. σε θείο (mg/kg) EN ISO 20846	Επιφανειακή τάση		
	CCI	CI	DCN			T10	T50	T90	Μονο	Δι	Τρι	Πολυ	Συνολικά		γ (25 °C)	γ (40 °C)	γ (60 °C)
	ASTM D4737	ASTM D976	EN 16144			°C			% m/m						mN/m		
						EN ISO 3405			EN 12916						ASTM D1331		
38	53.6	54.5	55.3	833.9	3.001	199	276	342	22.0	2.9	1.2	4.1	26.1	<10	28.05	26.90	26.33
39	47.2	46.7	48.8	824.8	1.977	185	232	300	14.9	2.9	0.7	3.6	18.5	<10	27.08	26.07	25.33
40	49.4	49.6	48.6	826.5	2.012	187	244	314	15.5	3.0	0.8	3.8	19.3	<10	26.58	26.23	25.13
41	54.8	54.6	54.7	816.0	2.129	190	248	300	11.8	2.3	0.6	2.8	14.6	<10			
42	91.5	76.3	78.3	778.4	2.841	249	276	289	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	<10			
43	51.4	50.7	55.5	813.2	2.215	187	231	321	15.6	0.6	0.1	0.6	16.2	<10	27.10	26.17	25.73
44	66.4	60.5	66.2	824.8	4.197	260	291	366	15.2	4.6	0.7	5.2	20.4	<10	27.63	27.07	25.58
45	59.7	55.3	58.9	847.2	5.264	265	308	374	22.1	6.7	1.0	7.7	29.7	<10	28.95	28.03	26.90
46	51.7	49.6	53.5	873.2	7.052	272	329	381	28.5	8.6	1.3	9.9	38.4	<10	29.35	29.27	28.28
47	48.8	51.9	52.1	860.0	4.689	210	314	380	24.8	7.0	1.1	8.0	32.9	<10	28.90	27.97	27.48
48	49.8	50.8	53.2	866.8	5.801	241	322	380	26.7	7.8	1.2	9.0	35.6	<10	29.45	28.53	27.78
49	48.4	51.6	50.6	853.3	3.997	195	296	375	22.9	6.2	0.9	7.1	30.0	<10	28.35	27.53	26.80
50	50.5	49.9	55.1	834.0	2.489	215	255	306	20.9	3.4	0.1	3.5	24.4	<10			
51	45.8	45.7	43.9	849.1	2.503	220	259	309	23.0	8.6	0.1	8.7	31.7	<10	28.38	27.00	26.08
52	58.4	55.8	56.3	836.5	3.715	240	288	349	15.6	1.4	0.1	1.5	17.1	<10	28.55	27.30	25.85
53	53.0	53.4	51.3	822.4	2.251	189	253	332	18.7	3.4	0.2	3.6	22.3	<10	27.40	26.17	24.95
54	54.1	54.6	54.8	834.7	2.986	206	278	343	21.0	2.3	0.7	3.0	24.0	<10			
55	56.8	56.6	56.7	821.7	2.270	201	265	338	13.5	1.0	0.1	1.1	14.5	<10	27.58	26.27	24.75
56	53.3	52.3	51.5	837.2	2.849	223	271	330	24.1	4.7	0.0	4.7	28.9	<10			
57	60.1	56.6	57.6	838.2	4.136	250	296	356	17.6	1.6	0.0	1.6	19.2	<10			

Ιδιότητα	Ποιότητα ανάφλεξης			Πυκνότητα (15 °C) (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s) ASTM D7042	Απόσταξη			Αρωματικά					Περιεκτ. σε θείο (mg/kg) EN ISO 20846	Επιφανειακή τάση		
	CCI	CI	DCN			T10	T50	T90	Mono	Δι	Τρι	Πολυ	Συνολικά		γ (25 °C)	γ (40 °C)	γ (60 °C)
	Μονάδες														mN/m		
	Μέθοδος	ASTM D4737	ASTM D976			EN 16144	EN ISO 12185	ASTM D7042	EN ISO 3405			EN 12916					ASTM D1331
58	54.1	54.5	51.9	831.5	2.815	203	272	348	19.2	2.1	0.1	2.1	21.3	<10			
59	55.6	55.8	54.9	833.6	3.079	208	282	343	19.0	1.0	0.0	1.0	19.9	<10	28.43	27.03	26.28
60	54.3	54.4	55.1	841.7	3.480	219	290	350	23.2	2.9	0.1	3.1	26.3	<10			
61	55.4	55.6	54.7	833.6	3.015	208	281	340	21.3	2.2	0.1	2.3	23.5	<10	28.45	27.07	26.53
62	48.7	49.4	51.7	837.1	2.859	200	258	313	21.0	2.1	0.2	2.3	23.3	<10			
63	63.0	58.9	59.8	830.5	3.956	245	294	350	14.8	1.4	0.4	1.8	16.6	<10			
64	59.7	57.5	58.1	829.0	3.532	229	283	343	15.8	1.5	0.4	1.9	17.7	<10	28.13	27.23	26.33
65	51.7	51.7	50.5	819.4	2.023	185	242	311	24.4	4.1	0.6	4.7	29.1	<10			
66	59.0	58.2	59.4	829.2	3.263	215	287	350	16.8	2.3	0.2	2.5	19.3	<10			
67	58.8	55.9	57.0	832.4	3.329	239	280	349	18.1	2.3	0.1	2.4	20.5	<10			
68	54.2	54.0	53.0	828.4	2.489	205	265	330	22.5	2.8	0.1	2.9	25.4	<10			
69	52.7	52.6	50.3	816.8	1.989	185	242	307	18.1	3.0	0.2	3.2	21.3	<10			
70	62.4	58.5	58.3	833.1	4.119	247	297	354	13.8	1.5	0.2	1.7	15.5	<10			
71	56.8	57.7	54.3	823.4	2.720	191	273	351	13.6	1.2	0.2	1.4	15.0	<10			
72	49.4	49.9	49.0	831.8	2.208	195	252	307	25.0	5.2	1.3	6.5	31.5	9			
73	57.9	57.2	58.3	819.8	2.367	203	264	304	19.1	4.0	1.0	5.0	24.1	1			
74	67.1	63.4	66.4	807.3	2.489	213	271	299	12.9	2.7	0.7	3.4	16.3	1			
75	78.4	69.8	75.2	794.0	2.601	230	277	296	6.6	1.4	0.3	1.7	8.3	3			
76	54.6	54.8	55.4	834.4	2.796	208	278	343	22.0	2.9	1.2	4.1	26.1	8			
77	57.2	55.8	53.1	814.3	2.071	209	250	281	18.7	1.5	0.1	1.6	20.3	8			

Ιδιότητα Μονάδες Μέθοδος	Ποιότητα ανάφλεξης			Ποκνότητα (15 °C) (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s) ASTM D7042	Απόσταξη			Αρωματικά					Περιεκτ. σε θείο (mg/kg) EN ISO 20846	Επιφανειακή τάση		
	CCI	CI	DCN			T10	T50	T90	Μono	Δι	Τρι	Πολυ	Συνολικά		γ (25 °C)	γ (40 °C)	γ (60 °C)
	ASTM D4737	ASTM D976	EN 16144			(°C)			(% m/m)						mN/m		
						EN ISO 3405			EN 12916						ASTM D1331		
78	66.3	60.4	65.5	834.3	4.599	258	314	360	17.7	1.8	0.8	2.6	20.3	9			
79	61.4	59.0	60.1	826.6	3.255	228	286	350	18.2	1.7	0.5	2.2	20.4	4			
80	60.3	58.4	58.7	824.5	3.025	223	279	346	18.2	1.6	0.5	2.1	20.3	4			
81	59.4	57.8	56.7	822.5	2.791	219	272	342	18.3	1.6	0.4	2.0	20.3	4			
82	58.9	57.5	56.2	821.4	2.645	213	269	336	18.3	1.6	0.4	2.0	20.3	4			
83	59.0	57.4	59.7	828.0	3.192	222	280	340	19.5	1.9	0.2	2.1	21.6	8			
84	62.0	59.5	64.6	824.1	3.257	225	284	338	17.7	1.7	0.2	1.9	19.6	7			
85	65.1	61.5	68.5	820.6	3.301	229	288	338	15.8	1.5	0.2	1.7	17.5	7			
86	68.2	63.3	72.0	816.7	3.341	234	290	333	14.0	1.4	0.1	1.5	15.4	6			
87	71.1	64.8	76.2	813.3	3.400	240	291	329	12.1	1.2	0.1	1.3	13.4	6			
88	74.8	66.4	81.2	809.5	3.468	249	292	326	10.2	1.0	0.1	1.1	11.2	5			
89	79.1	68.3	84.4	805.7	3.540	257	295	321	8.3	0.8	0.1	0.9	9.1	5			
90	83.5	70.1	87.8	801.7	3.601	268	296	319	6.3	0.6	0.1	0.7	7.0	4			
91	86.7	71.4	91.5	798.5	3.666	275	296	317	4.4	0.4	0.0	0.4	4.8	4			
92	91.0	73.2	95.5	794.5	3.731	283	297	316	2.4	0.2	0.0	0.2	2.6	3			
93	94.8	74.7	103.2	790.8	3.782	290	297	313	0.4	0.0	0.0	0.0	0.4	3			
94	93.9	77.0	83.4	779.0	2.836	258	281	293	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0			
95	46.6	45.3	45.3	817.0	1.601	181	219	285	18.6	2.2	0.1	2.3	20.9	600	25.10	24.47	23.65
96	49.7	49.7	50.1	834.6	2.348	201	255	326	21.4	4.3	0.3	4.6	26.0	1500	25.58	25.17	24.08
97	45.4	45.8	42.7	844.6	2.365	205	253	311	21.3	6.7	0.2	6.9	28.2	10			

Ιδιότητα Μονάδες Μέθοδος	Ποιότητα ανάφλεξης			Ποκνότητα (15 °C) (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s) ASTM D7042	Απόσταξη			Αρωματικά					Περιεκτ. σε θείο (mg/kg) EN ISO 20846	Επιφανειακή τάση		
	CCI	CI	DCN			T10	T50	T90	Μονο	Δι	Τρι	Πολυ	Συνολικά		γ (25 °C)	γ (40 °C)	γ (60 °C)
	ASTM D4737	ASTM D976	EN 16144			(°C)			(% m/m)						mN/m		
						EN ISO 3405			EN 12916						ASTM D1331		
98	49.4	49.4	48.0	836.8	2.461	204	257	326	23.5	2.7	0.3	3.0	26.5	9	26.53	25.70	25.00
99	51.1	52.0	54.7	838.5	2.710	201	271	339	18.4	1.7	0.1	1.8	20.2	9	27.73	26.97	25.88
100	47.1	47.9	50.4	852.2	2.646	215	274	334	17.1	5.1	0.1	5.2	22.3	7	26.93	26.47	24.58
101	47.4	49.1	53.4	855.9	2.825	217	286	337	14.7	4.5	0.1	4.6	19.3	7	25.78	25.20	25.28
102	52.0	51.9	51.2	828.9	2.422	200	256	327	17.7	2.8	0.3	3.1	20.8	10			
103	48.9	49.2	47.9	842.6	2.575	208	265	332	27.3	3.5	0.3	3.8	31.1	8	25.53	24.73	24.83
104	54.7	52.3	45.5	785.4	1.529	174	204	265	0.2	1.6	0.2	1.8	18.5	<10			
105	56.4	54.1	47.1	786.1	1.583	174	210	266	0.2	1.6	0.2	1.8	17.7	<10			
106	58.6	56.5	50.0	786.8	1.637	177	217	268	0.2	1.5	0.2	1.7	17.0	<10			
107	60.8	58.6	51.8	787.5	1.691	179	224	270	0.2	1.5	0.1	1.6	16.3	<10			
108	63.0	60.5	53.3	788.2	1.745	184	230	272	0.1	1.4	0.1	1.6	15.6	<10			
109	64.3	61.7	56.1	789.0	1.803	185	235	273	0.1	1.4	0.1	1.5	14.8	<10			
110	65.6	62.5	58.1	789.7	1.867	190	239	272	0.1	1.3	0.1	1.4	14.1	<10			
111	66.8	63.3	60.4	790.6	1.956	195	243	275	0.1	1.3	0.1	1.4	13.4	<10			
112	67.6	63.6	61.7	791.4	1.967	202	246	276	0.1	1.2	0.1	1.3	12.7	<10			
113	68.2	64.0	63.9	792.0	2.034	206	248	279	0.1	1.2	0.1	1.2	11.9	<10			
114	69.0	64.1	65.6	792.7	2.111	213	249	277	0.1	1.1	0.1	1.2	11.2	<10			
115	55.5	55.2	54.7	818.1	2.583	195	254	325	0.2	2.5	0.2	2.7	22.0	<10	27.13	26.30	25.15
116	56.4	55.1	54.9	831.0	2.948	221	274	334	0.2	2.2	0.2	2.4	26.4	<10			
117	67.7	61.4	63.7	826.2	4.295	257	300	354	0.0	0.1	0.0	0.1	3.7	<10			

Ιδιότητα Μονάδες Μέθοδος	Ποιότητα ανάφλεξης			Πυκνότητα (15 °C) (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s) ASTM D7042	Απόσταση			Αρωματικά					Περιεκτ. σε θείο (mg/kg) EN ISO 20846	Επιφανειακή τάση		
	CCI	CI	DCN			T10	T50	T90	Mono	Δι	Τρι	Πολυ	Συνολικά		γ (25 °C)	γ (40 °C)	γ (60 °C)
	ASTM D4737	ASTM D976	EN 16144			°C			% m/m						mN/m		
						EN ISO 3405			EN 12916						ASTM D1331		
118	57.5	56.5	55.7	835.0	3.471	223	289	346	0.2	1.5	0.1	1.6	20.8	<10			
119	53.0	52.3	52.7	834.5	2.778	216	266	328	0.2	5.0	0.6	5.6	29.4	<10			
120	50.1	50.4	48.4	831.8	2.247	199	254	311	0.3	5.4	0.7	6.1	30.9	<10			
121	55.6	54.1	52.6	821.4	2.405	213	254	313	0.2	3.4	0.2	3.6	25.0	<10			
122	54.4	54.1	54.0	834.5	2.896	214	275	338	0.2	3.8	0.5	4.3	26.1	<10			
123	45.2	44.5	53.5	873.2	7.052	272	290	304	28.5	8.6	1.3	9.9	38.4	500			
124	46.6	49.4	46.4	859.0	3.459	203	294	369	24.7	11.2	1.3	12.5	37.2	1000			
125	45.8	47.6	45	851.6	2.705	194	271	357	24.6	9.9	1.5	11.4	36.0	1000			
126	53.3	55.6	56	838.1	3.889	203	290	395	16.2	2.9	0.1	3.0	19.2	1000			
127	45.8	47.7	46.4	868.1	4.046	228	301	359	29.8	10.7	1.1	11.8	41.6	1000			
128	47.9	48.7	48.5	844.1	2.528	200	265	343	24.2	8.4	0.9	9.3	33.5	1000			
129	52.0	52.4	53	845.2	3.580	218	285	358	21.4	5.4	0.9	6.3	27.7	1000			
130	55.4	55.5	55.9	827.6	2.738	203	270	341	20.8	3.9	0.9	4.8	25.6	800			
131	50.2	51.4	49.2	843.2	2.909	203	277	350	23.9	4.6	1.1	5.7	29.6	1000			
132	55.0	55.3	54	828.4	2.740	202	270	345	21.8	4.2	0.8	5.0	26.8	700			
133	47.7	47.2	47.9	880.7	6.400	265	326	394	27.6	12.6	2.0	14.6	42.2	1000			
134	43.4	44.3	43.9	888.1	5.699	258	318	377	26.7	16.5	2.7	19.2	45.8	1400			
135	38.7	41.5	39.1	895.7	5.242	244	311	371	25.8	20.4	3.3	23.7	49.4	1800			
136	51.5	53.2	56.9	862.2	5.360	230	332	383	21.7	6.8	1.4	8.1	29.9	1400			
137	45.4	49.1	51.5	870.3	4.978	216	316	381	21.5	11.5	2.1	13.6	35.1	1800			

Ιδιότητα	Ποιότητα ανάφλεξης			Πυκνότητα (15 °C) (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s) ASTM D7042	Απόσταξη			Αρωματικά					Περιεκτ. σε θείο (mg/kg) EN ISO 20846	Επιφανειακή τάση		
	CCI	CI	DCN			T10	T50	T90	Μono	Δι	Τρι	Πολυ	Συνολικά		γ (25 °C)	γ (40 °C)	γ (60 °C)
	ASTM D4737	ASTM D976	EN 16144			EN ISO 3405 (°C)			EN 12916 (% m/m)						mN/m ASTM D1331		
Μέθοδος																	
138	41.5	45.8	45.5	881.8	4.542	221	316	379	21.3	16.1	2.9	19.0	40.2	2100			
139	38.5	42.3	41.3	889.6	4.291	222	305	375	21.0	20.6	3.6	24.2	45.2	2500			
140	46.7	47.4	48.9	878.0	5.983	254	321	376	29.2	15.2	5.7	20.8	50.0	1500			
141	43.7	45.3	45.3	882.6	5.153	246	314	374	29.0	13.0	4.3	17.2	46.2	1200			
142	39.9	42.2	40	887.4	4.404	233	300	367	28.7	10.8	2.8	13.6	42.3	900			
143	66.4	60.5	66.2	824.8	4.197	260	291	366	15.2	4.6	0.7	5.3	20.5	300			
144	59.7	55.3	58.9	847.2	5.264	265	308	374	22.1	6.6	1.0	7.6	29.7	400			
145	48.8	51.9	52.1	860.0	4.689	210	314	380	24.8	7.0	1.1	8.1	32.9	500			
146	49.8	50.8	53.2	866.8	5.801	241	322	380	26.7	7.8	1.2	9.0	35.7	500			
147	48.4	51.6	50.6	853.3	3.997	195	296	375	22.9	6.2	0.9	7.1	30.0	400			

Πίνακας παραρτήματος 2: Αύξοντες αριθμοί δειγμάτων όπως αναφέρονται στον Πίνακα παραρτήματος 1 που συμπεριλαμβάνονται στα σύνολα των ULSD, Ναυτιλιακών καυσίμων και καυσίμων στα οποία μετρήθηκε η επιφανειακή τάση.

Χαμηλού θείου (ULSD)		Επιφανειακή τάση		Ναυτιλιακά καύσιμα	
4	67	1	95	1	141
5	68	2	96	2	142
6	69	3	98	3	143
24	70	4	99	4	144
25	71	5	100	5	145
26	72	7	101	7	146
27	73	8	103	8	147
28	74	9	115	9	
29	75	16		10	
30	76	17		11	
31	77	18		12	
32	78	19		13	
33	79	20		14	
34	80	26		15	
35	81	28		16	
36	82	29		17	
37	83	30		18	
38	84	31		19	
39	85	32		20	
40	86	33		21	
41	87	34		22	
42	88	35		23	
43	89	37		123	
50	90	38		124	
51	91	39		125	
52	92	40		126	
53	93	43		127	
54	94	44		128	
55	97	45		129	
56	98	46		130	
57	102	47		131	
58	103	48		132	
59	115	49		133	
60	116	51		134	
61	117	52		135	
62	118	53		136	
63	119	55		137	
64	120	59		138	
65	121	61		139	
66	122	64		140	

Πίνακας παραρτήματος 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων αναφοράς U19 και T26 της εταιρίας Chevron Philips.

Ιδιότητα	Μονάδες	T26	U19
Πυκνότητα, 15 °C	kg/m ³	794.6	783.7
Σημείο Ανάφλεξης	°C	82	35
Θείο	mg/kg	143	2
Ιξώδες, 40 °C	cSt	2.238	1.145
Απόσταξη			
IBP	°C	202.8	152.2
10%	°C	227.8	164.4
50%	°C	251.7	176.1
90%	°C	279.4	220.0
FBP	°C	348.3	278.3
Ανάκτηση	% V/V	98.2	98.8
Υπόλειμμα	% V/V	1.2	0.9
Απώλειες	% V/V	0.7	0.3
Αριθμός Κετανίου		75.2	29.4
Αρωματικά			
	% m/m		
Μονο		8.74	21.98
Δι		1.01	2.07
Τρι+		0.03	0.01

Πίνακας παραρτήματος 4: Δεδομένα των πειραμάτων στον ντιζελοκινητήρα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 8.

ULSD										
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.37	0.0020	1.56	0.7662	2.7	0.08	351	14.4	329	9.8
1.5	12.36	0.0026	3.65	1.0183	4.0	0.08	332	10.3	589	13.5
3.0	16.82	0.0042	3.32	0.5613	5.4	0.11	310	7.1	846	21.4
4.5	23.28	0.0075	10.44	2.7371	7.5	0.10	450	26.1	1193	18.4
5.5	27.19	0.0057	29.35	3.7948	8.9	0.23	802	57.2	1352	24.3
But1										
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.70	0.0043	1.27	0.1269	2.7	0.03	357	5.3	319	6.9
1.5	12.64	0.0001	2.42	0.4805	4.1	0.06	348	0.3	566	22.6
3.0	17.13	0.0003	2.53	0.4208	5.6	0.00	304	2.6	819	39.7
4.5	23.12	0.0033	11.19	2.8976	7.5	0.19	430	39.5	1166	7.3
5.5	26.74	0.0241	24.26	3.0051	9.2	0.25	731	32.6	1340	17.4
But2										
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.81	0.0039	0.68	0.1435	2.7	0.01	369	3.5	324	13.2
1.5	12.70	0.0011	1.24	0.1021	4.1	0.09	358	8.0	583	12.4
3.0	17.14	0.0034	2.79	0.5272	5.5	0.05	332	15.1	846	11.2
4.5	23.41	0.0004	7.89	1.8950	7.7	0.22	420	16.5	1228	4.9
5.5	28.13	0.0155	21.23	1.8171	9.2	0.63	641	27.1	1349	39.7

But3

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.76	0.0056	1.09	0.0006	2.7	0.02	347	15.0	342	6.0
1.5	12.73	0.0009	2.01	0.2700	4.0	0.13	351	9.4	596	5.4
3.0	17.11	0.0013	2.69	0.6581	5.5	0.13	320	5.5	865	19.1
4.5	23.63	0.0030	6.00	0.2509	7.6	0.02	418	25.9	1252	26.7
5.5	27.88	0.0027	18.00	0.0433	9.0	0.47	546	3.3	1372	17.0

But4

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.81	0.0044	1.30	0.0180	2.7	0.01	369	3.0	329	7.0
1.5	12.85	0.0022	2.37	0.9429	3.8	0.13	378	2.5	579	9.5
3.0	17.25	0.0005	3.49	1.2257	5.2	0.07	339	9.5	837	22.1
4.5	23.89	0.0177	5.80	1.9000	7.2	0.14	415	45.1	1223	40.7
5.5	27.76	0.0010	15.20	2.0878	8.7	0.24	494	67.1	1361	46.0

Eth1

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	9.75	0.0120	0.71	0.0025	2.8	0.01	340	15.1	326	23.3
1.5	12.49	0.0011	1.04	0.3705	4.0	0.00	335	11.5	571	9.1
3.0	17.16	0.0026	4.01	3.0419	5.5	0.21	320	27.8	840	15.3
4.5	23.26	0.0017	8.88	3.2851	7.5	0.21	426	44.9	1225	8.6
5.5	27.40	0.0012	22.51	5.7804	9.2	0.21	718	16.5	1371	8.2

Eth2

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	9.53	0.0211	0.55	0.0458	2.7	0.04	362	2.4	316	7.0
1.5	12.94	0.0047	1.37	0.4517	4.1	0.07	351	6.8	562	20.3
3.0	17.51	0.0060	2.70	0.9001	5.4	0.00	330	38.2	822	26.1
4.5	23.51	0.0026	7.21	0.0602	7.6	0.01	423	7.5	1221	22.2
5.5	27.23	0.0005	20.44	3.0615	9.2	0.04	630	26.7	1363	9.3

Eth3

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	9.89	0.0112	0.50	0.0010	2.6	0.00	338	25.4	330	16.7
1.5	13.19	0.0018	1.10	0.1877	4.0	0.07	340	0.3	597	6.2
3.0	17.48	0.0020	2.00	0.5806	5.3	0.16	320	2.1	878	15.7
4.5	23.21	0.0010	5.00	1.4167	7.4	0.26	420	8.7	1285	10.6
5.5	27.12	0.0014	16.50	5.6168	8.8	0.19	541	27.1	1426	12.9

Eth4

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	9.45	0.0022	0.48	0.0475	2.6	0.01	359	3.5	295	11.2
1.5	13.22	0.0006	0.90	0.0001	4.0	0.00	363	16.5	550	15.3
3.0	17.65	0.0002	1.70	0.8195	5.5	0.07	332	19.5	808	17.3
4.5	23.99	0.0020	4.00	1.4342	7.5	0.05	415	40.4	1190	31.2
5.5	28.13	0.0005	14.00	1.8405	9.0	0.08	480	96.6	1292	21.9

Πίνακας παραρτήματος 5 Δεδομένα των πειραμάτων στον ντιζελοκινητήρα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 9.

ULSD										
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.46	0.1751	0.33	0.0498	2.7	0.05	385	7.8	334	6.9
1.5	12.57	0.1206	0.61	0.1137	3.9	0.05	390	8.8	570	8.7
3.0	17.64	0.3118	1.45	0.1101	5.5	0.05	455	10.5	880	12.9
4.5	23.58	0.3157	4.72	0.5902	7.3	0.13	778	43.2	1265	9.7
5.5	28.33	0.1080	13.13	1.0000	8.8	0.16	1572	145.1	1380	18.1

H10										
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.26	0.0522	0.32	0.0688	2.7	0.05	380	8.6	336	6.8
1.5	12.37	0.0659	0.51	0.2134	3.9	0.05	390	14.2	565	12.2
3.0	17.66	0.3595	1.57	0.1671	5.5	0.03	452	9.8	885	12.2
4.5	23.16	0.1770	4.54	0.9000	7.3	0.17	678	16.8	1299	31.3
5.5	27.82	0.0651	11.08	1.1000	8.9	0.06	1387	32.5	1399	38.1

H20										
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.18	0.0660	0.24	0.0099	2.7	0.04	359	4.8	349	8.0
1.5	12.38	0.0912	0.39	0.1345	4.0	0.07	365	3.9	567	6.3
3.0	17.41	0.2083	1.80	0.5176	5.4	0.13	445	2.4	903	18.7
4.5	23.33	0.4494	4.18	0.6155	7.6	0.12	759	50.8	1276	16.5
5.5	28.09	0.0238	12.00	0.5439	9.1	0.13	1568	92.9	1361	12.1

H30

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.26	0.0355	0.23	0.0015	2.7	0.06	350	1.6	320	13.7
1.5	12.35	0.1617	0.45	0.0145	4.0	0.00	356	5.3	545	21.4
3.0	17.48	0.0249	1.44	0.2094	5.6	0.02	435	13.0	863	27.9
4.5	23.18	0.0041	4.38	0.5185	7.5	0.06	772	19.2	1226	51.5
5.5	28.10	0.3417	13.70	0.7000	9.2	0.06	1682	47.0	1335	40.8

H40

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
IDLE	8.21	0.2090	0.26	0.0211	2.6	0.05	326	1.9	319	2.0
1.5	12.26	0.0629	0.47	0.0008	3.9	0.07	347	5.0	516	4.9
3.0	17.51	0.2123	1.38	0.0391	5.4	0.13	423	9.2	836	14.1
4.5	23.28	0.1037	4.46	0.0857	7.2	0.15	820	31.3	1186	22.4
5.5	28.00	0.2452	15.27	0.9979	8.8	0.40	1870	199.9	1282	13.8

Πίνακας παραρτήματος 6 Δεδομένα των πειραμάτων στον ντιζελοκινητήρα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 10.

ULSD												
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx	HC (ppm)	Std_HC
1.5	12.30	0.0248	0.79	0.1089	4.5	0.04	511	1.5	562	2.6	52	2.4
3.5	18.99	0.3459	1.63	0.1890	7.1	0.04	720	5.6	999	4.4	52	0.6
4.5	23.30	0.1156	5.44	0.5293	8.2	0.06	1174	11.4	1255	4.7	31	3.1
5.5	27.94	0.2825	12.17	1.0738	10.4	0.04	2398	38.1	1325	1.6	45	1.7
Bu10E												
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx	HC (ppm)	Std_HC
1.5	12.84	0.2417	0.65	0.0475	4.5	0.00	502	1.6	536	1.5	50	2.1
3.5	19.23	0.4584	1.44	0.2313	7.0	0.00	678	3.1	960	3.1	55	0.8
4.5	23.76	0.1179	4.23	0.4112	8.8	0.03	1066	23.8	1224	4.3	36	3.2
5.5	28.24	0.1920	11.53	0.9803	10.3	0.05	2018	31.9	1303	2.4	60	1.3
Bu20E												
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx	HC (ppm)	Std_HC
1.5	13.10	0.2665	0.59	0.0127	4.4	0.04	486	1.0	535	1.8	46	1.8
3.5	19.69	0.3891	1.22	0.1607	6.9	0.00	606	3.6	983	1.0	61	0.7
4.5	24.39	0.1210	3.57	0.3471	8.9	0.05	945	5.5	1209	3.3	41	3.3
5.5	28.89	0.2771	10.14	0.7710	10.3	0.04	2053	9.2	1293	3.9	69	1.1
Bu10H												
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx	HC (ppm)	Std_HC
1.5	12.61	0.0444	0.49	0.1070	4.5	0.00	484	1.0	534	1.7	40	1.9
3.5	19.33	0.3146	1.28	0.0748	7.0	0.04	682	2.2	956	1.3	36	1.5
4.5	23.59	0.1171	3.57	0.3471	9.0	0.05	1018	10.6	1221	3.4	29	1.9
5.5	27.92	0.1251	10.78	1.3408	10.3	0.04	2138	35.9	1269	4.5	37	2.1

Bu20H

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx	HC (ppm)	Std_HC
1.5	12.92	0.1120	0.64	0.1229	4.5	0.00	469	2.1	519	1.0	36	0.6
3.5	19.70	0.2551	1.44	0.1572	7.0	0.00	630	2.4	976	2.9	33	2.5
4.5	24.01	0.1191	3.39	0.3297	8.4	0.00	986	7.9	1189	2.3	9	2.4
5.5	28.10	0.4402	10.52	0.5523	10.3	0.00	2173	37.4	1271	5.3	27	3.2

Bu10

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO2 (%)	Std_CO2	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx	HC (ppm)	Std_HC
1.5	12.66	0.0628	0.52	0.1054	4.4	0.05	573	2.5	582	2.1	42	2.5
3.5	19.63	0.0974	1.74	0.1183	7.2	0.04	755	4.7	1044	2.4	35	1.6
4.5	23.59	0.1170	3.97	0.3316	8.2	0.04	1150	8.8	1323	3.2	29	2.7
5.5	27.99	0.1389	11.74	0.4330	10.3	0.00	2154	21.4	1426	4.5	54	3.7

Πίνακας παραρτήματος 7 Δεδομένα των πειραμάτων στον ντιζελοκινητήρα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 11.

ULSD								
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
1.5	12.30	0.0248	0.36	0.1089	596	1.5	524	2.6
3.5	19.13	0.3459	1.52	0.1890	720	5.6	902	4.4
4.5	22.98	0.1156	4.56	0.5293	1140	11.4	1138	4.7
5.5	27.78	0.2825	10.96	0.8000	2219	38.1	1242	1.6
D5								
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
1.5	12.60	0.2417	0.76	0.0475	616	1.6	522	1.5
3.5	19.60	0.4584	1.30	0.2313	708	3.1	915	3.1
4.5	23.44	0.1179	4.35	0.4112	1030	23.8	1166	4.3
5.5	28.38	0.1920	9.52	0.9100	1851	31.9	1283	2.4
D10								
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
1.5	13.01	0.2665	0.41	0.0127	610	1.0	543	1.8
3.5	20.11	0.3891	1.27	0.1607	708	3.6	908	1.0
4.5	24.20	0.1210	2.75	0.3471	1019	5.5	1199	3.3
5.5	29.13	0.2771	8.01	0.7710	1892	9.2	1274	3.9
D5H10								
Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (μg/L)	Std_PM	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
1.5	12.68	0.0444	0.43	0.1070	598	1.0	531	1.7
3.5	19.56	0.3146	1.30	0.0748	712	2.2	932	1.3
4.5	23.41	0.1171	3.10	0.3471	988	10.6	1171	3.4
5.5	28.17	0.1251	8.61	0.8500	1671	35.9	1299	4.5

D10H20

Φορτίο (kW)	FC (g/min)	Std_FC	PM (µg/L)	Std_PM	CO (ppm)	Std_CO	NOx (ppm)	Std_NOx
1.5	13.05	0.1120	0.60	0.1229	602	2.1	519	1.0
3.5	20.15	0.2551	1.24	0.1572	673	2.4	976	2.9
4.5	23.90	0.1191	3.14	0.3297	940	7.9	1094	2.3
5.5	28.84	0.4402	7.46	0.5523	1920	37.4	1271	5.3

