

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ



# Διπλωματική Εργασία

ΜΕΛΕΤΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΝΗΖΕΛ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ

Σπύρος Παυλόπουλος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΑΡΩΝΗΣ | ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2017



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	9
ABSTRACT .....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ.....	13
<b>1.1 Εισαγωγή.....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Πετρέλαιο-Ιστορικά .....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Καύσιμο Ντίζελ.....	18
1.2.2 Ιδιότητες.....	19
1.2.3 Προδιαγραφές .....	19
1.2.4 Βασικές Ιδιότητες προσδιορισμού της ποιότητας του καυσίμου ντίζελ.....	22
1.2.4.1 Σημείο ανάφλεξης.....	22
1.2.4.3 Σημείο ροής.....	22
1.2.4.5.1 Αρχή Μεθόδου .....	24
1.2.4.6 Πτητικότητα-Καμπύλη απόσταξης.....	25
1.2.4.7 Θερμογόνος Δύναμη.....	26
1.2.4.8 Νερό και υπόστημα.....	26
1.2.4.9 Περιεκτικότητα σε θείο .....	27
1.2.4.11 Θερμοκρασία αυτανάφλεξης .....	28
1.2.4.12 Αριθμός κετανίου.....	29
<b>1.3 Θερμικές Μηχανές.....</b>	<b>31</b>
1.3.1 Λειτουργία Κινητήρα Ντίζελ.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΝΤΗΖΕΛ.....	35
<b>2.1 Αιθανόλη.....</b>	<b>35</b>
2.1.1 Παραγωγή.....	35
2.1.2 Εναλλακτικό καύσιμο – Βιοαιθανόλη.....	37
2.1.3 Ιστορία-Νομοθεσία.....	37
2.1.4 Μίγμα ντίζελ-αιθανόλης.....	42
<b>2.2 1-Βουτανόλη .....</b>	<b>46</b>
2.2.1 Γενικά.....	46
<b>Προέλευση-Παραγωγή-Χρήσεις.....</b>	<b>47</b>
2.2.2 Εναλλακτικό καύσιμο.....	49
2.2.3 Χρήση στο μίγμα αιθανόλης-ντίζελ ως πρόσθετο.....	50
<b>2.3 Παράγοντες διαλυτότητας .....</b>	<b>52</b>
2.3.1 Γενικά.....	52

2.3.2	Επιλογή του κατάλληλου διαλύτη-Πολικότητα .....	52
2.3.3	Τιμές παραμέτρου διαλυτότητας Hansen .....	55
2.3.4	Χρήσιμα Συμπεράσματα .....	56
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΟΡΓΑΝΑ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....</b>		<b>59</b>
<b>3.1</b>	<b>Πειραματική Διάταξη – Όργανα Μέτρησης.....</b>	<b>59</b>
<b>3.2</b>	<b>Καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν .....</b>	<b>60</b>
3.2.1	U-3400 – U-100.....	60
3.2.2	S-101 .....	65
3.2.3	S-100 .....	70
3.2.4	HVO .....	71
3.2.5	U-4000.....	75
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....</b>		<b>77</b>
<b>4.1</b>	<b>Ουσίες-Διάταξη-Εξοπλισμός.....</b>	<b>77</b>
<b>4.2</b>	<b>Επεξεργασία Δειγμάτων – Διεξαγωγή Πειράματος .....</b>	<b>78</b>
4.2.1	Παρατηρήσεις:.....	78
<b>4.3</b>	<b>Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας.....</b>	<b>79</b>
4.3.1	U-4000.....	79
4.3.2	U-3400.....	83
4.3.3	U-100.....	87
4.3.4	S-101 .....	89
4.3.5	HVO.....	93
4.3.6	S-100 .....	96
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>		<b>101</b>
<b>5.1</b>	<b>Έρευνες που διεξήχθησαν σχετικά με την σταθερότητα του μίγματος αιθανόλης – ντήζελ και συμπεράσματα τους.....</b>	<b>101</b>
<b>5.2</b>	<b>Συμπεράσματα.....</b>	<b>103</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>		<b>109</b>





## Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία ξεκίνησε τον Φεβρουάριο του 2016 και τελείωσε (με παύσεις για προσωπικούς λόγους) τον Σεπτέμβριο του 2017 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στόχος της ήταν η μελέτη της ισορροπίας φάσεων μεταξύ διαφόρων τύπων καυσίμου ντήζελ και αιθανόλης και η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία αυτή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη για την ανάθεση της εργασίας αυτής, την βοήθεια και την καθοδήγησή του κατά την διάρκεια των πειραμάτων, τις πολύτιμες γνώσεις που μου παρείχε αλλά και την απεριόριστη υπομονή που έδειξε λόγω της ιδιαίτερης περίπτωσης μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω:

1. Τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Ηρακλή Ζάχο Σιάγκο για τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχε στην ανάλυση των αποτελεσμάτων
2. Την κ. Μπέτυ Ζαννίκου για την βοήθεια της στην διεξαγωγή των μετρήσεων.
3. Την Υποψήφια Διδάκτορα κ. Χρύσα Τσεσμελή για την βοήθεια και τον χρόνο που αφιέρωσε για την διευκόλυνσή μου κατά την διάρκεια της εργασίας, ειδικότερα στην μέτρηση της καμπύλης απόσταξης των μιγμάτων καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν με την βοήθεια της συσκευής Anton Paar ADU 5.
4. Όλο συνολικά το προσωπικό του Εργαστηρίου Καυσίμων και Λιπαντικών για το άριστο κλίμα συνεργασίας και την ευχάριστη ατμόσφαιρα που διατηρούσαν σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας
5. Τους φίλους μου και την οικογένεια μου για την απεριόριστη στήριξη και συμπαράσταση που μου έδωσαν όλο αυτόν τον καιρό κατά την διεκπεραίωση της εργασίας αυτής.





## Περίληψη

Η περιβαλλοντική πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης προβλέπει την αντικατάσταση του 10% των ενεργειακών αναγκών των κρατών στον χώρο των μεταφορών με καύσιμα ανανεώσιμων πηγών, συμπεριλαμβανομένου και του καυσίμου ντήζελ. Ένα από τα πιο διαδεδομένα βιοκαύσιμα, η (βιο)αιθανόλη αποτελεί πιθανό πρόσθετο στους ντήζελοκινητήρες λόγω της καθαρότερης καύσης της και της δυνατότητα μείωσης των εκπομπών αερίων ρύπων, κάτι που αποτελεί πολύ σημαντικό για μια τεχνολογία που επιβαρύνει το περιβάλλον σε τέτοιο βαθμό όπως αυτή του ντήζελ. Όμως η χρήση της παρουσιάζει κάποια σημαντικά προβλήματα με κυριότερο την ασυμβατότητα της αιθυλικής αλκοόλης με το καύσιμο στην ανάμιξη λόγω της διαφοράς πολικότητας των συστατικών τους. Για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιούνται ουσίες που λειτουργούν σαν σταθεροποιητές των μιγμάτων αυτών και ένας από τους πιο κατάλληλους είναι η βουτανόλη. Η εν λόγω ουσία είναι συμβατή με το καύσιμο και την αιθανόλη, συμπεριφερόμενη σαν συνδετικός κρίκος μεταξύ των δύο, αλλά παρουσιάζει επίσης και θετική συμπεριφορά κατά την καύση, παράγει λιγότερες εκπομπές ρύπων και έχει την ιδιότητα να παράγεται και από ανανεώσιμες πηγές.

Το πειράματα της εργασίας μας λοιπόν έχουν σαν αντικείμενο την συμπεριφορά των μιγμάτων ντήζελ-αιθανόλης με την χρήση βουτανόλης σαν συνδιαλύτη. Χρησιμοποιήθηκαν gasoil προερχόμενα από τα διυλιστήρια Ελευσίνας (U-100, S-100, S-101) και Ασπροπύργου (U-400, U-3400) των ΕΛ.ΠΕ αλλά και συνθετικό καύσιμο (HVO), που προέρχεται από υδρογονοκατεργασία φυτικών ελαίων και άλλων λιπών.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε με την μέθοδο της τιτλοδότησης η ποσότητα της βουτανόλης που απορροφούσαν δείγματα ντήζελ-αιθανόλης σε διάφορες αναλογίες (από 10 έως 90 % αλκοόλη) μέχρι να επιτευχθεί η ομογενοποίηση του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες του κάθε καυσίμου, προσπαθήσαμε να σχηματίσουμε το τριαδικό διάγραμμα με βάση τα αποτελέσματά των μετρήσεων και να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα για την επίδραση των χαρακτηριστικών τους στην ποσότητα συνδιαλύτη που απαιτείται στην σταθεροποίηση.

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης του συνολικού ποσοστού αρωματικών υδρογονανθράκων στην ανάμιξη έγινε χρήση του U-4000, ενός gasoil με πολύ υψηλό αριθμό αρωματικών. Αφού μελετήθηκε η δυνατότητα αναμιξιμότητάς του με την αιθανόλη και η σταθερότητα του διαλύματος το καύσιμο αναμίχθηκε με καθένα από τα υπόλοιπα σε ποσοστό 20% και 40% και επαναλήφθηκε η αρχική διαδικασία. Αυτό έγινε για να λάβουμε επιπλέον συμπεράσματα για την σημασία των αρωματικών στην ανάμιξη νήζελ-αιθανόλης.

## ABSTRACT

The current environmental policy of the European Union aims that, by 2020, 10% of the transport fuel of every country come from renewable sources such as biofuels, which include biodiesel. One of the most popular biofuels, (bio)ethanol is a probable candidate for addition in diesel fuel because of its cleaner combustion and the ability to reduce emissions of gaseous pollutants.

However, its use presents some important problems, mainly because of its incompatibility with diesel fuel during mixing, due to the difference in the polarity. For this reason, substances that act as stabilizers of these mixtures are used and one of the most suitable is butanol. This substance is compatible with fuel and ethanol, acting as a chemical bridge between the two, but also exhibits positive combustion behavior, produces fewer pollutants and has the potential to be produced from renewable sources as well.

The experiments conducted in this thesis investigate the behavior of diesel-ethanol mixtures using butanol as co-solvent. Gasoil from the Elefsina (U-100, S-100, S-101) and Aspropyrgos (U-400, U-3400) refineries of Hellenic Petroleum, as well as synthetic fuel (HVO), derived from hydrotreatment of vegetable oils and other fats were used for producing diesel-ethanol blends.

In particular, the amount of butanol required by diesel-ethanol samples in various ratios (from 10 to 90% alcohol) until the mixture was homogenized at room temperature was studied by the titration method. Taking into account the properties of each fuel, the ternary diagram based on the results of the measurements was designed and useful conclusions were drawn about the effect of their chemical characteristics on the amount of cosolvent required for stabilization.

To further study the effect of total aromatic hydrocarbons on diesel-ethanol blends, U-4000, a gasoil with a very high content of aromatic hydrocarbons, was used. After considering its ability to mix with ethanol and the stability of the produced solution, U-4000 was mixed with each of the previously used diesel fuels at 20% and 40% and the initial procedure was repeated. This was done to draw further conclusions on the importance of aromatic hydrocarbons in diesel-ethanol blends.



## Κεφάλαιο 1 Γενικά για το πετρέλαιο

### 1.1 Εισαγωγή

Η τεχνολογία του ντήζελ παίζει ζωτικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών όπως η ενεργειακή παραγωγικότητα, η δύναμη, η αξιοπιστία και η αντοχή που την διακατέχουν. Οι νηζελομηχανές κινούν παγκοσμίως το 90% των επαγγελματικών φορτηγών, τα 2/3 του γεωργικού και κατασκευαστικού εξοπλισμού και σχεδόν όλες της μηχανές τρένων και τα συστήματα κίνησης στην ναυτιλία. Επίσης, οι κινητήρες ντήζελ χρησιμοποιούνται και στις γεννήτριες παραγωγής ενέργειας είτε σαν μέρος του κυρίου δικτύου είτε σαν μέτρα έκτακτης ανάγκης. Είναι προφανές πως υπάρχουν πάρα πολλές κατηγορίες νηζελομηχανών, από τις πολύ μικρές των γεννητριών έως αυτές που κινούν tankers και αυτό είναι ενδεικτικό της επιτυχίας τους, που οφείλεται στην οικονομική τους λειτουργία, την αξιοπιστία και την αποδοτικότητά τους.

Τα τελευταία χρόνια όμως, νέα οικονομικά και πολιτικά δεδομένα επιδεικνύουν την ανάγκη για αλλαγή στο παγκόσμιο ενεργειακό καθεστώς. Η ζήτηση για καύσιμο ντήζελ αλλά και για άλλα προϊόντα πετρελαϊκής προέλευσης αυξήθηκε δραματικά από τις αρχές του 2000, λόγω κυρίως της οικονομικής ανάπτυξης κρατών όπως η Κίνα και η Ινδία. Το χαρακτηριστικό αυτό, όπως και τα διαρκώς φθίνοντα αποθέματα αργού πετρελαίου και η ανοδική πορεία της τιμής τους σταδιακά επιβάρυναν τα ευαίσθητα εμπορικά ισοζύγια των μη πετρελαιοπαραγωγικών χωρών, αποτελώντας επίσης και μια πιθανή απειλή στην μελλοντική πορεία αναπτυσσόμενων και βιομηχανικών κρατών. Εκτός από αυτά, έρευνες που αποδεικνύουν την σημαντική επιβάρυνση των μηχανών ντήζελ στην συνολική κατανάλωση ενέργειας και παραγωγή επικίνδυνων αερίων του θερμοκηπίου (ειδικότερα τα NO<sub>x</sub>) κατέδειξαν την ανάγκη στις πολιτικές ηγεσίες για την αλλαγή της νομοθεσίας των καυσίμων ανάπτυξη κινήτρων στην ανάπτυξη αειφόρων εναλλακτικών, όπως το βιοντήζελ, η βιοαιθανόλη και η υβριδική τεχνολογία.

Κατά συνέπεια, έχει δοθεί επιπρόσθετη προσοχή στην ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων σε πολλά μέρη του κόσμου. Ιδιαίτερη εστίαση έχει δοθεί σε εκείνα με το στρατηγικό πλεονέκτημα του ανανεώσιμου χαρακτήρα που διαθέτουν, αφού μπορούν να παραχθούν από φυτικές πηγές ή υπολείμματα ζωικής παραγωγής.

Λόγω της προέλευσής τους, έχουν και την επιπρόσθετη ικανότητα να μειώνουν το αποτύπωμα εκλυόμενου διοξειδίου του άνθρακα.

Μεγάλα κράτη και οργανισμοί χάραξαν πολιτικές προς όφελος της χρήσης βιοενέργειας σε βάθος χρόνου. Οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής για παράδειγμα έχουν στρατηγικό πλάνο μέχρι το 2025 με σκοπό τον τριπλασιασμό της χρήσης βιοενέργειας προσθέτοντας κίνητρα για την αναζήτηση βιώσιμων βιοκαυσίμων. Με αφορμή το περιβαλλοντικό κομμάτι, το πρωτόκολλο του Κυότο αναφέρει την χρήση βιώσιμων και αποτελεσματικών τεχνολογιών ανανεώσιμων καυσίμων ως πρωταρχικές ευκαιρίες για μείωση των αερίων του θερμοκηπίου. Η Ευρωπαϊκή Ένωση από την άλλη με οδηγίες της ακολουθεί πολιτική μείωσης των ενεργειακών αναγκών των μεταφορών 5-10 % μεσοπρόθεσμα και 20% μέχρι το 2020, το οποίο θα οδηγήσει και σε μείωση 8% των εκπομπών του CO<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα για τα βιοκαύσιμα, με εντολή στα κράτη μέλη έκανε υποχρεωτική την χρήση βιοντήζελ και βιοαιθανόλης με ελάχιστο ποσοστό 7% στο ντήζελ και 10% αντίστοιχα στην βενζίνη που πωλείται στις μεταφορές, με τελικό στόχο την εξοικονόμηση ενέργειας από τις μεταφορές κατά 20% και την αντικατάσταση του 10% των συνολικών πωλήσεων καυσίμων από βιοκαύσιμα.

Επίσης, οι έρευνες έχουν στραφεί στα ανανεώσιμα καύσιμα μεταφορών λόγω των ανησυχιών που υπάρχουν σχετικά με την επάρκεια, την τιμή και τις εκπομπές αερίων ρύπων από τα προϊόντα του πετρελαίου. Όσο αφορά το ντήζελ, έχει διερευνηθεί μια πλειάδα ουσιών και συνδυασμών του με σκοπό την βελτίωση της ποιότητας και της απόδοσής του διότι η προσοχή των επιστημόνων έχει πέσει στην βελτίωση των καυσίμων και όχι σε μηχανολογικές μετατροπές.

Κύριο υποψήφιο για την αντικατάσταση του ντήζελ είναι το e-diesel, το μίγμα δηλαδή ντήζελ-αιθανόλης. Η τελευταία θεωρείται ένα από τις κύριες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η παραγωγή της μπορεί να γίνει φθηνά και από τεράστια ποικιλία φυτικών πρώτων υλών. Ακόμη, οι ιδιότητες της δίνουν την δυνατότητα μείωσης των εκπομπών αερίων ρύπων και της βελτίωσης της καύσης στον κινητήρα. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που έχει το e-diesel όμως είναι η μειωμένη σταθερότητα που έχει το μίγμα. Συγκεκριμένα, σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών ή υψηλής υγρασίας παύει να είναι ομογενές το οποίο μπορεί να αποβεί καταστροφικό για την λειτουργία του κινητήρα και την απόδο-

σή του. Για αυτόν τον λόγο οι ερευνητές έχουν στραφεί σε χημικές ενώσεις που διορθώνουν αυτό το πρόβλημα, όπως γαλακτωματοποιητές και συνδιαλύτες. Η βουτανόλη ανήκει στην τελευταία κατηγορία και αποτελεί και αυτή ιδανικό υποκατάστατο του νήζελ:η παραγωγή της είναι δυνατό να γίνει από φυτικές ύλες, βοηθά στην σταθεροποίηση του e-diesel σε μεγάλο βαθμό και οι ιδιότητες καυσίμου που διαθέτει ευνοούν την χρήση της. Λόγω όμως του μεγάλου κόστους παραγωγής βιοβουτανόλης, η χρήση της σαν πρόσθετο μοιάζει μονόδρομος.

## 1.2 Πετρέλαιο-Ιστορικά

Το πετρέλαιο αποτελεί την κυριότερη πηγή ενέργειας στο σύγχρονο κόσμο, αλλά και την πρώτη ύλη για την παραγωγή πληθώρας χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Το πετρέλαιο (αργό πετρέλαιο – crude oil) είναι ουσιαστικά ένα πολύπλοκο μίγμα αερίων, υγρών και στερεών υδρογονανθράκων (που περιέχουν όμως και μικρές ποσότητες οξυγόνου, θείου και αζώτου), το



Εικόνα 1. Πλατφόρμα εξόρυξης πετρελαίου στον Πρίνο Καβάλας

οποίο ανευρίσκεται σε πετρελαιοφόρα κοιτάσματα σε διάφορα μέρη του πλανήτη και κυρίως στην περιοχή της Μέσης Ανατολής. Τα κοιτάσματα αυτά έγιναν διαθέσιμα στον κόσμο σε χαμηλό κόστος μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο και διαφοροποίησαν τον τρόπο που ζούμε σήμερα. Συχνά αναφέρεται και ως «μαύρος χρυσός».

Η χρήση προϊόντων πετρελαίου πηγαίνει αρκετές χιλιετίες πίσω. Στην Μεσοποταμία υπήρχαν τουλάχιστον τριάντα περιοχές με επιφανειακές ενδείξεις και ροές πετρελαίου. Για τους Ασύριους του 9ου αιώνα π.Χ. η εκροή των απελευθερούμενων αερίων από τα κοιτάσματα πετρελαίου ήταν «η φωνή των θεών που έβγαινε από τους βράχους». Στο εύφλεκτο πετρέλαιο δόθηκε από τους Βαβυλώνιους το όνομα «νάφθα», δηλ. το υλικό που καίγεται με έντονη φλόγα. Η χρησιμοποίηση της πίσσας για τη στεγανοποίηση πλοιαρίων και την αδιαβροχοποίηση στεγών, στην τοιχοποιία και για φαρμακευτικούς σκοπούς ανάγεται στο 3000 π.Χ. Η ασφάλτος απετέλεσε σημαντικό εμπορικό προϊόν της Μεσοποταμίας και αναφέρεται από τον Στράβωνα και τον Τάκιτο. Η νάφθα, σε συνδυασμό με ασβέστη και άλλες προσμίξεις, ήταν το κύριο υλικό που χρησιμοποιούσαν οι Βυζαντινοί του 7ου μ.Χ. αιώνα στο περίφημο «υγρό πυρ» (Greek fire). Ο Αγκικόλας, τον 16ο αιώνα, περιγράφει στο De Re Metallica το διαχωρισμό της ασφάλτου από ασφαλτούχα πετρώματα με θέρμανση. Η πρώτη περιγραφή



απόσταξης πετρελαίου καταγράφεται σε ένα φυλλάδιο που εκδόθηκε το 1625 στο Στρασβούργο. Κατά την προσεχτική απόσταξη αργού πετρελαίου, εκτός από τα βαριά κλάσματα που είναι κατάλληλα για φαρμακευτικές χρήσεις, λαμβάνονταν και κλάσματα που μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για λίπανση αξόνων, στη βαφική και ως φωτιστικό πετρέλαιο στις λάμπες. (1)

Η σύγχρονη βιομηχανία πετρελαίου δεν προήλθε πάντως από τις παραπάνω χρήσεις, αλλά από την ανάγκη για καλύτερο και αποδοτικότερο φωτισμό στη δεκαετία του 1850. Άλλωστε, η ίδια ανάγκη οδήγησε και στην τεχνολογία παραγωγής του φωταερίου από άνθρακα. Στην παραπάνω δεκαετία άρχισε να διατίθεται για φωτισμό το φωτιστικό πετρέλαιο ή παραφινέλαιο (paraffin-oil) στην Αγγλία (προερχόμενο από τους πισσοσχιστόλιθους (bitumen shales) της Σκοτίας), ενώ στην Αμερική το ίδιο υλικό, με το όνομα κηροζίνη, παραγόταν από την άσφαλτο του Τρινιντάντ. Το υλικό αυτό αντικατέστησε το όλο και ακριβότερο λίπος των φαλαινών που χρησιμοποιούνταν ως τότε για φωτιστικό έλαιο. Οι πρώτες σχετικά προηγμένες τεχνολογικά γεωτρήσεις (που είχαν δανειστεί αρκετές ιδέες από τους Κινέζους) έγιναν μετά το 1830 για την εύρεση νερού ή ορυκτών αλάτων. Δεν ήταν λίγες οι φορές όμως που έπεφταν επάνω σε φλέβες πετρελαίου. Αν και η πρώτη ηθελημένη προσπάθεια για ανόρυξη γεώτρησης πετρελαίου ξεκίνησε τον Απρίλιο του 1857 στο Αμβούργο (και την ίδια χρονιά ολοκληρώθηκαν δύο χειροποίητες γεωτρήσεις στο Πλοέστι της Ρουμανίας), συχνά αναφέρεται ως απαρχή της εποχής του πετρελαίου η ανόρυξη γεώτρησης στις 27 Αυγούστου του 1859 στο Titusville της Πενσυλβάνιας από τον Edwin L. Drake, κατόπιν παραγγελίας του βιομηχάνου G.H. Bissell. Το βάθος της επιτυχούς αυτής γεώτρησης ήταν μόλις 69½ ft (21 m).

Η έλευση του ηλεκτρισμού στη δεκαετία του 1880 και η συνεχής γενίκευση του ηλεκτρικού φωτισμού άρχισε να κάνει δύσκολη τη χρήση της κηροζίνης και να πιέζει τις τιμές του πετρελαίου προς τα κάτω. Έπρεπε να βρεθούν νέες χρήσεις των προϊόντων πετρελαίου. Αρχικά, το 1878, παρουσιάστηκε η σόμπα πετρελαίου στην Διεθνή Έκθεση του Παρισιού. Μέσα σε ένα χρόνο πουλήθηκαν μισό εκατομμύριο σόμπες. Έπρεπε όμως να περάσουν άλλα 25 χρόνια για να αρχίσει να παίρνει επάνω της η βιομηχανία πετρελαίου με τη μαζική παραγωγή βενζινοκίνητων αυτοκινήτων. Η εφεύρεση του βενζινοκινητήρα από τον Otto και η εμπορική εφαρμογή του από τους Daimler και Benz το 1885 έφερε τη μεγάλη

επανάσταση στη χρησιμοποίηση των προϊόντων του πετρελαίου ως καύσιμα αυτοκινήτων. Η σημαντική αύξηση της κυκλοφορίας των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων είχε ως συνέπεια να παρατηρηθεί έλλειψη σε βενζίνη με ταυτόχρονο πλεόνασμα σε κηροζίνη, λόγω της αυξανόμενης χρήσης των ηλεκτρικών λαμπτήρων. Η αλλαγή των δεδομένων της αγοράς ήταν η κύρια αιτία για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών που θα παρήγαγαν επιπλέον βενζίνη χρησιμοποιώντας τα βαρέα κλάσματα.

### 1.2.1 Καύσιμο Ντήζελ

#### 1.2.1.1 Γενικά

Το καύσιμο ντήζελ (από το diesel - στην Ελληνική βιβλιογραφία αναφέρεται και ως ντίζελ) γενικά είναι οποιοδήποτε υγρό καύσιμο χρησιμοποιείται σε νηζελοκινητήρες, των οποίων η ανάφλεξη λαμβάνει χώρα ως αποτέλεσμα της συμπίεσης του εισερχόμενου αέριου μείγματος (χωρίς σπινθήρα) και έγχυσης του καυσίμου. Ο πιο συνηθισμένος τύπος καυσίμου ντήζελ είναι ένα συγκεκριμένο απόσταγμα του πετρελαίου το gasoil, αλλά υπάρχουν εναλλακτικές λύσεις που δεν παράγονται από πετρέλαιο, όπως βιοντήζελ, υγρά καύσιμα από βιομάζα (Biomass to Liquid) (BTL) ή υγρά καύσιμα ντήζελ από αέρια (gas to liquid) (GTL), που αναπτύσσονται και υιοθετούνται με αυξανόμενους ρυθμούς. Για τη διάκριση αυτών των τύπων, το ντήζελ που παράγεται από πετρέλαιο αποκαλείται με αυξανόμενη συχνότητα πετροντήζελ. Το πρότυπο ULSD ορίζει το καύσιμο ντήζελ με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Από το 2006, σχεδόν όλα τα καύσιμα ντήζελ πετρελαϊκής βάσης που διατίθενται στο Ηνωμένο Βασίλειο, την Ευρώπη και την Βόρεια Αμερική είναι του τύπου ULSD.

Το πετροντήζελ είναι προϊόν της κλασματικής απόσταξης του αργού πετρελαίου, δηλαδή της απόσταξης εκείνης όπου το πετρέλαιο θερμαίνεται στο σημείο βρασμού του και τα συστατικά του διαχωρίζονται ανάλογα με το σημείο βρασμού τους. Το ντήζελ παράγεται από αυτή την διεργασία ανάμεσα στις θερμοκρασίες 200 °C και 350 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων οι οποίοι αποτελούνται από 8 έως 21 άτομα άνθρακα και για την δημιουργία του μπορεί να χρησιμοποιηθούν παραπάνω από ένα ρεύματα ατμοσφαιρικής απόσταξης ενός διυλιστηρίου με θερμοκρασίες από 150 έως 380 ° C ή ακόμη και άλλης προέλευσης αποστάγματα για την ενίσχυση της παραγόμενης ποσότητας.

Λόγω της διαφοράς της απόδοσης του κάθε διυλιστηρίου στην παραγωγή των απαραίτητων συστατικών του πετροντήζελ ορισμένης ποιότητας χρησιμοποιούνται μέθοδοι επεξεργασίας ενδιάμεσων ρευμάτων απόσταξης για την κάλυψη των ενδεχομένων ελλείψεων. Με μια μονάδα απόσταξης υπό κενό και τουλάχιστον ένα τύπο μονάδας μετατροπής – θερμική πυρόλυση (συμπεριλαμβανομένης ιξωδόλυσης και εξανθράκωσης), καταλυτική πυρόλυση και υδρογονοπυρόλυση – επιτυγχάνεται η αύξηση της απόδοσης σε «λευκά» προϊόντα, με πυρόλυση των ανεπιθύμητων βαρέων κλασμάτων.

### 1.2.2 Ιδιότητες

Η πυκνότητα του πετρελαϊκού ντήζελ είναι γύρω στα 0.832 kg/l, δηλαδή περίπου 12% παραπάνω από την βενζίνη χωρίς αιθανόλη. Το 86,1% της μάζας του καυσίμου αποτελείται από άνθρακα και όταν καίγεται προσφέρει θερμότητα της τάξης των 43.1 MJ/kg, η οποία αν και είναι λιγότερη από αυτή της βενζίνης, λόγω της υψηλότερης πυκνότητας του ντήζελ, η ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα της βενζίνης είναι 32.18 MJ/L ενώ του ντήζελ 35.86 MJ/L. Το ντήζελ είναι γενικότερα πιο εύκολο στην διύλιση και εμπεριέχει υδρογονάνθρακες των οποίων το σημείο βρασμού είναι ανάμεσα στους 180-360°C. Το πετρελαϊκό ντήζελ αποτελείται από περίπου 75% κορεσμένους υδρογονάνθρακες (κυρίως παραφίνες και κυκλοπαραφίνες) και 25% από αρωματικούς υδρογονάνθρακες (όπως ναφθαλίνες και αλκυλοβενζόλια). Πιο συγκεκριμένα, τα καύσιμα ντήζελ περιέχουν παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου και αζώτου. Οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από την περιεκτικότητά σε κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων, καθώς και από το μήκος τις αλυσίδας τους. Ο μέσος χημικός τύπος του συνήθους καυσίμου ντήζελ είναι  $C_{12}H_{23}$ , και κυμαίνεται περίπου από  $C_{10}H_{20}$  έως  $C_{15}H_{28}$ .

### 1.2.3 Προδιαγραφές

Η ποιότητα των καυσίμων ντήζελ στην Ε.Ε. οριοθετείται από το πρότυπο EN 590 που παρουσιάστηκε πρώτη φορά το 1993. Παρ' όλο που οι προδιαγραφές αυτές δεν είναι υποχρεωτικές, ακολουθούνται από όλους τους προμηθευτές καυσίμων στην Ευρώπη. Ήδη από τα τέλη της δεκαετίας του 1990, πολλές ιδιότητες καυσίμου – όπως ο αριθμός κετανίου, το περιεχόμενο σε θείο και σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME – Fatty Acid Methyl Esters) – είναι αντικείμενο

περιβαλλοντικών κανονισμών. Ενώ το πρότυπο EN 590 εστιάζεται κυρίως στις οδικές εφαρμογές, πολλά Κράτη-Μέλη το εφαρμόζουν και σε άλλου είδους μηχανολογικές εφαρμογές (όπως στην γεωργία και σε μηχανές αναψυχής) αλλά με την προσθήκη ειδικών προσθέτων ή χρωστικών για την διάκρισή τους, ενώ άλλα κράτη έχουν τελείως ξεχωριστά πρότυπα.

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 έχει αναθεωρηθεί αρκετές φορές από την αρχική παρουσίασή τους. Οι σημαντικότερες αναθεωρήσεις είναι οι εξής:

EN 590:1993—Ο πρώτος προσδιορισμός τεχνικών προδιαγραφών για το καύσιμο ντήζελ (γνωστός και ως Euro 1). Καθιέρωσε όριο περιεκτικότητας σε θείο 0,2% κ.β και ελάχιστο αριθμό κετανίου το 49 για όλα τα είδη χρήσης.

EN 590:1996—Γνωστό και ως Euro 2, αυτό το πρότυπο οριοθέτησε το περιεχόμενο θείου στο καύσιμο στα 500 ppm.

EN 590:1999— (Euro 3) Η οδηγία 98/70/ΕΕ μείωσε την μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο στα 350 ppm, ενώ αύξησε τον ελάχιστο αριθμό κετανίου στο 51.

EN 590:2004—Τέθηκαν καινούργια όρια στα 50 (Euro 4) και 10 ppm (Euro 5) για το θείο, ενώ πρώτη φορά εισήχθη και ελάχιστο ποσό μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων στο 5% κ.β.

EN 590:2009—Το πρότυπο αυτό καθορίστηκε από την οδηγία 2009/30 της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η ντιρεκτίβα αυτή υιοθετεί ακόμη υποχρεωτική ελάχιστη χρήση βιοκαυσίμων από τα διυλιστήρια στην παραγωγή βιοντήζελ, ενώ αυξάνει το όριο των FAME στο 7% κ.β.

EN 590:2013 - Το τελευταίο πρότυπο παρουσιάζει μείωση στο περιεχόμενο των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο 8% κ.β ενώ προσθέτει και την μέθοδο EN 16144 (του FIT) στις μεθόδους μέτρησης αριθμού κετανίου. (2)

Πίνακας 1. Προδιαγραφές καυσίμου ντήζελ σύμφωνα με το πρότυπο EN 590:2013

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ	ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ
	ISO/EN		
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185 / EN ISO 3675:1998	kg/m <sup>3</sup>	820-845
ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ, min.	EN 2719	°C	55
CFPP, °C 1/10-31/3 max.	EN 116	°C	-5
CFPP, °C 1/04-30/9 max.	EN 116	°C	5
ΝΕΡΟ, max.	EN ISO 12937:1996	mg/kg	200
ΑΙΩΡ. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ, max.	EN 12662	mg/kg	24
ΑΝΘΡ.ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ, max	EN ISO 10370	%m/m	0.30
ΑΠΟΣΤΑΞΗ 250 °C	EN ISO 3405:1998	°C % v/v	65
ΑΠΟΣΤΑΞΗ 350 °C, max.	EN ISO 3405:1998	% v/v	85
ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ 95 (v/v), max.	EN ISO 3405:1998	°C	360
ΙΞΩΔΕΣ 40 °C	EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	2.00-4.50
ΘΕΙΟ, max.	EN ISO 14596:1998 / EN ISO 8754:1995	mg/kg	10
ΔΙΑΒΡ. ΧΑΛΚ. ΕΛΑΣΜΑΤΟΣ (3h, 50 °C, ταξιλόμηση)	EN ISO 2160		ΚΛΑΣΗ 1
ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ*, min	EN ISO 5165:1998		51
ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ, min	EN ISO 4264		46
ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ, max.	EN ISO 12205	gr/m <sup>3</sup>	25
ΧΡΩΜΑ			ΑΧΥΡΟΚΙΤΡΙΝΟ
ΤΕΦΡΑ, max.	EN ISO 6245	% m/m	0,01
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ FAME, max	EN 14078	% v/v	7
ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ HC	EN ISO 12916	% m/m	8

\*Ο αριθμός κετανίου αναφέρεται σε καθαρό προϊόν πριν την ανάμιξή του με βελτιωτικά αριθμού κετανίου

## 1.2.4 Βασικές Ιδιότητες προσδιορισμού της ποιότητας του καυσίμου ντήζελ

### 1.2.4.1 Σημείο ανάφλεξης

Σημείο ανάφλεξης του πετρελαίου είναι η θερμοκρασία εκείνη, στην οποία οι ατμοί που παράγονται από τη σταδιακή θέρμανσή του σχηματίζουν αρκετή ποσότητα, ώστε όταν αναμειχθούν με τον αέρα, να δημιουργούν ένα μείγμα το οποίο μπορεί να αναφλεγεί, όταν έρθει σε επαφή με φλόγα. Συνήθως, το σημείο ανάφλεξης εξαρτάται από το πού φυλάσσεται το καύσιμο, δηλαδή σε κλειστό ή ανοικτό δοχείο. Έτσι, για κλειστό δοχείο, το σημείο ανάφλεξης είναι χαμηλότερο από ό,τι για το ανοικτό. Η γνώση του ακριβούς σημείου ανάφλεξης είναι απαραίτητη, κυρίως για λόγους ασφάλειας, κατά την αποθήκευσή του σε δεξαμενές.

### 1.2.4.2 Σημείο Θόλωσης (Cloud Point)

Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-2500. Η μέθοδος αυτή δίνει την πιο απαισιόδοξη εκδοχή ροής καυσίμου, διότι η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν επηρεάζει την ικανότητα ροής του.

### 1.2.4.3 Σημείο ροής

Το σημείο ροής δίνει την θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Προσδιορίζεται σύμφωνα με τις μεθόδους ASTM D-97 και ASTM D-5950.

Το πρόβλημα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι ότι δίνουν δύο ακραίες θερμοκρασίες: αυτής της εμφάνισης των πρώτων κρυστάλλων παραφίνης και αυτής στην οποία η διαχωρισμένη παραφίνη δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό. Καμία από τις δύο δοκιμές δεν δίνει την ενδιάμεση θερμοκρασία στην οποία η ποσότητα της παραφίνης είναι ικανή να εμποδίσει τη ροή σε ένα σύστημα τροφοδοσίας κινητήρα.

### 1.2.4.4 Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου

Η αδυναμία του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής να προβλέψουν την ικανότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες έκανε επιτακτική την ανάγκη ύπαρξης μίας δυναμικής μεθόδου δοκιμής που θα προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging

point, CFPP) χρησιμοποιείται ευρέως στην Ευρώπη γι' αυτό το σκοπό (IP 309). Στη μέθοδο αυτή, το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. Μετριέται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία ποσότητα 20 ml καυσίμου μπορεί να περάσει μέσω του φίλτρου σε λιγότερο από 60 sec, κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου.

Στην Ελλάδα απαντώνται δυο τύποι πετρελαίου κίνησης (A, C) ο χειμερινός (1/10-15/03) και ο θερινός (16/03-30/09), οι οποίοι διαφοροποιούνται ως προς τη μέγιστη θερμοκρασία απόψραξης ψυχρού φίλτρου CFPP (-5 °C/+5 °C, χειμώνας/ καλοκαίρι).

#### 1.2.4.5 Πυκνότητα – Ιξώδες

Η πυκνότητα, η μάζα της μονάδας όγκου σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για την σύσταση και για τα χαρακτηριστικά του καυσίμου ντήζελ σχετικά με την λειτουργία όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η κατανάλωση καυσίμου, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Αυτό συμβαίνει διότι τις μηχανές ντήζελ, το καύσιμο εγχέεται απευθείας στον θάλαμο καύσης χρησιμοποιώντας κυρίως έναν μηχανισμό ογκομέτρησης. Η ενέργεια που αποδίδει το καύσιμο είναι περίπου ανάλογο με την μάζα του για αυτό (σε συνθήκες σταθερού όγκου) διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα του καυσίμου επιφέρουν μεταβολές στην αποδιδόμενη ενέργεια της καύσης στον θάλαμο, επηρεάζοντας έτσι την λειτουργία του κινητήρα. Η πυκνότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία. Έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο καθώς και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα του μορίου (αύξηση των ατόμων του άνθρακα αυξάνει την πυκνότητα. Αναφερόμενοι σε μόρια με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, η πυκνότητα των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων μεταβάλλεται με τον ακόλουθο τρόπο

παραφινικοί<ναφθениκοί<αρωματικοί

Από την άλλη, ιξώδες ή συνεκτικότητα του πετρελαίου είναι η αντίσταση την οποία αυτό παρουσιάζει λόγω εσωτερικών τριβών των μορίων του, όταν τείνει να μετακινηθεί. Αποτελεί ένα από τα βασικά κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου καυσίμου, γιατί φανερώνει μέχρι ποιο σημείο το καύσιμο μπορεί να διασπασθεί, προκειμένου να καεί ολόκληρο και να αποδώσει το μεγαλύτερο

ποσό της θερμότητάς του. Το ιξώδες ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και όσο μεγαλύτερο είναι αυτό τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντίστασή του στις σωληνώσεις και στη διάσπασή του στους εγχυτήρες.

Η μέτρηση των συγκεκριμένων ιδιοτήτων έγινε με τις μεθόδους EN ISO 12185 για την πυκνότητα και ASTM D7042 αντίστοιχα για το ιξώδες με την χρήση της συσκευής Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000. Η συσκευή προσδιορίζει την τιμή της πυκνότητας σε  $\text{g/cm}^3$ , την τιμή του δυναμικού ιξώδους σε  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  (cP) και την τιμή του κινηματικού ιξώδους σε  $\text{mm}^2/\text{s}$  (cSt) με την διαίρεση του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα. Το εύρος μετρήσεων της συσκευής είναι 1-20000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  για ιξώδη και 0.65-3  $\text{g/cm}^3$  για πυκνότητα.



**Εικόνα 2. Η συσκευή Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000**

#### 1.2.4.5.1 Αρχή Μεθόδου

Το δείγμα εισάγεται στις μετρητικές κυψέλες οι οποίες είναι αυστηρώς ελεγχόμενες και σε γνωστή θερμοκρασία. Οι μετρητικές αυτές κυψέλες αποτελούνται από ένα ζεύγος περιστρεφόμενων ομόκεντρων κυλίνδρων και έναν αιωρούμενο αυλό σχήματος U. Το δυναμικό ιξώδες προσδιορίζεται από την εξισορρόπηση της περιστροφικής ταχύτητας του εσωτερικού κυλίνδρου κάτω από την επίδραση των διατμητικών δυνάμεων του υπό εξέταση δείγματος, η περιστροφή του κυλίνδρου σταματάται με τον συνδυασμό εισαγωγής ενός ρεύματος δινών και της επιθυμητής τιμής μέτρησης δυναμικού ιξώδους. Η πυκνότητα προσδιορίζε-



ται με βάση την συχνότητα ταλάντωσης του αυλού σχήματος U σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή ρύθμισης. Το δε κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται όπως αναφέραμε από την διαίρεση του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα. (3) (4)

#### *1.2.4.6 Πτητικότητα-Καμπύλη απόσταξης*

Η πτητικότητα σε ένα μείγμα υδρογονανθράκων είναι πρωταρχικό κριτήριο της τάσης του να παράγει εκρηκτικούς ατμούς. Για να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της πτητικότητας ενός καυσίμου πρέπει να προσδιοριστεί η καμπύλη απόσταξης, δηλαδή η σχέση της θερμοκρασίας με την επί τοις εκατό ανάκτηση όγκου. Τα πιο σημαντικά αποτελέσματα της απόσταξης αυτής είναι οι θερμοκρασίες ανάκτησης στο άνω άκρο της καμπύλης όπως η T85, δηλαδή αυτή όπου έχει εξατμιστεί το 85% του συνολικού όγκου του δείγματος. Η απόσταξη είναι ο τρόπος με τον οποίο το κάθε διυλιστήριο ξεχωρίζει τα επιμέρους ρεύματα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των τελικών προϊόντων, για αυτό και θεωρείται σημαντικό κριτήριο του ελέγχου της ποιότητάς τους. Ακόμη, επηρεάζει και άλλες ιδιότητες του καυσίμου όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, τον αριθμό κετανίου και την θερμοκρασία αυτανάφλεξης, ενώ τα χαρακτηριστικά της απόσταξης των προϊόντων πετρελαίου λαμβάνονται πολύ σοβαρά υπόψη στην προετοιμασία επικίνδυνων για την ασφάλεια προϊόντων όπως οι διαλύτες.

Στους κινητήρες, η καμπύλη απόσταξης των καυσίμων μας δίνει σημαντικότερες πληροφορίες σχετικά με την εκκίνηση, την προθέρμανση και την τάση ατμόφραξης (για βενζινοκινητήρες) σε υψηλά φορτία, μεγάλα υψόμετρα ή συνδυασμούς τους. Επίσης, οι θερμοκρασίες ανάκτησης στο άνω άκρο της καμπύλης (T85, T90, T95 κτλ) επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό το επίπεδο σχηματισμού σωματιδίων κατά την καύση. (5)

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της καμπύλης απόσταξης είναι η EN ISO 3405 (ASTM D-86). Η συγκεκριμένη διεργασία γίνεται υπό ατμοσφαιρική πίεση ενώ οι ατμοί που σχηματίζονται από την απόσταξη του καυσίμου συμπυκνώνονται και συλλέγονται σε ογκομετρικό κύλινδρο. Στο σύστημα αποδίδεται ενέργεια μέχρι το σημείο όπου δεν συλλέγεται άλλο υγρό ή το καύσιμο αρχίζει και αποσυντίθεται.

Τα σημαντικότερα στοιχεία που συλλέγονται από την απόσταξη είναι τα εξής:

- Αρχικό σημείο βρασμού (Initial Boiling Point, IBP)
- Τελικό σημείο βρασμού (Final Boiling Point, FBP)
- Ποσοστό ανάκτησης συμπυκνώματος (5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%)
- Τελικός ανακτημένος όγκος
- Υπόλειμμα

Η μέθοδος αυτή δεν είναι εφαρμόσιμη σε ουσίες με μεγάλες ποσότητες υπολείμματος, ενώ μπορεί να γίνει είτε χειροκίνητα είτε αυτοματοποιημένα ανάλογα με τις ανάγκες του χειριστή και το πλήθος και την ποιότητα των ζητούμενων πληροφοριών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, οι καμπύλες απόσταξης για τα δείγματα μας (καθαρά καύσιμα και μίγματά τους) πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια της συσκευής Anton Paar ADU 5, η οποία είναι συσκευή αυτόματης απόσταξης πετρελαίου και είναι ικανή να διεξάγει αποστάξεις σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ASTM D86 (Ομάδες 0, 1, 2, 3, 4), D850, D1078, ISO 3405, IP 123, IP 195. (6)

#### *1.2.4.7 Θερμογόνος Δύναμη*

Θερμογόνος δύναμη του πετρελαίου είναι το ποσό της θερμότητας που αποδίδεται, όταν μια ορισμένη ποσότητα καυσίμου καεί πλήρως. Παρά το γεγονός ότι η θερμογόνος δύναμη του πετρελαίου δεν διαφέρει πολύ από ποιότητα σε ποιότητα, η γνώση της είναι απαραίτητη, γιατί από αυτή εξαρτάται η αποδιδόμενη ισχύς (ιπποδύναμη) από μια συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου που καίγεται στη μηχανή. Εφόσον όλες οι υπόλοιπες συνθήκες, που επηρεάζουν την καύση σε μια μηχανή, είναι ίδιες, όσο χαμηλότερη είναι η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απαιτούμενη ποσότητα του πετρελαίου που πρέπει να καεί, προκειμένου να παραχθεί η ίδια ισχύς.

#### *1.2.4.8 Νερό και υπόστημα*

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί τελείως από το ντήζελ. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς, ενώ η ύπαρξή του υποβοηθά την ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων που μπορεί να οδηγήσουν σε φραγή των φίλτρων καυσίμου. Το υπόστημα που εμφανίζεται στο ντήζελ είναι ή ανόργανης προέλευσης (σω-

ματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης) ή οργανικής προέλευσης (συσσώρευση ολεφινών από πυρολυμένα gasoil). Το νερό και το υπόστγμα συμβάλλουν στην φραγή των δικτύων διανομής και μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα εξαιτίας διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού. Η πιο απλή μέθοδος μέτρησης τους είναι η φυγοκέντριση κατά EN ISO 12937.

Επίσης, ο σχηματισμός γαλακτωμάτων του καυσίμου με νερό μπορεί να δώσει μια θολερότητα στην εμφάνιση του καυσίμου, κάτι που δημιουργεί προβλήματα διάθεσής του στην αγορά. Η ποσότητα του νερού στο ντήζελ δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 200 mg/kg και ο προσδιορισμός της γίνεται με την μέθοδο ASTM D-1744.

#### *1.2.4.9 Περιεκτικότητα σε θείο*

Το θείο υπάρχει εκ φύσεως στο αργό πετρέλαιο και πρέπει να απομακρυνθεί έως το επιθυμητό επιτρεπτό όριο κατά την διάρκεια του εξευγενισμού του. Το θείο στο καύσιμο ντήζελ συνεισφέρει στον σχηματισμό σωματιδίων (PM, particulate matter) στα παραγόμενα καυσαέρια του κινητήρα και επηρεάζει την δυνατότητα περιορισμού των εκπομπών του οχήματος, κυρίως των NOx.

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. Οι κύριες κατηγορίες θειούχων ενώσεων που περιέχονται στα ντήζελ και στις βενζίνες είναι οι μερκαπτάνες, τα σουλφίδια, δισουλφίδια θειοφαίνια, βενζοθειοφαίνια, διβενζοθειοφαίνια. 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 ικανοποιήσουν τα αυστηρά όρια που ισχύουν. Η αποθείωση είναι ιδιαίτερα δύσκολη όσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού καυσίμου που πρέπει να επιτευχθεί.

#### *1.2.4.10 Εξανθράκωμα*

Το εξανθράκωμα προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο και κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Είναι ενδεικτικό της τάσης του καυσίμου να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις που μπορεί να

βουλώσουν το σύστημα ψεκασμού της μηχανής. Χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι ISO 6615 (ASTM D 189) και ISO 4262 (ASTM D 524). Επειδή τα Ντήζελ δίνουν μικρές ποσότητες εξανθρακώματος, το δείγμα πρώτα υπόκειται σε κλασματική απόσταξη μέχρι την ανάκτηση του 90% της ποσότητας. Ο προσδιορισμός του εξανθρακώματος και η αναφορά γίνονται στο υπόλειμμα (10%). Επίσης χρησιμοποιείται η μέθοδος ISO 10370 (ASTM D 4530). Η μέθοδος χρησιμοποιείται για προσδιορισμό εξανθρακώματος μεταξύ 0,1% και 30% w/w.. Αν αναμένεται εξανθράκωμα μικρότερο του 0,1% w/w μετράται και εδώ το υπόλειμμα 10% v/v.

#### *1.2.4.11 Θερμοκρασία αυτανάφλεξης*

Θερμοκρασία αυτανάφλεξης είναι η θερμοκρασία εκείνη στην οποία, όταν θερμανθεί το καύσιμο, μπορεί να αναφλέγει στον αέρα χωρίς τη χρήση κάποιου θερμαντικού στοιχείου ή πηγής φλόγας. Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του πετρελαίου είναι παρά πολύ σημαντική για τις μηχανές ντήζελ, αφού, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ανάφλεξη του καυσίμου εξαρτάται από τη θερμοκρασία που έχει ο αέρας κατά τη διάρκεια της φάσης της συμπίεσης. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του πετρελαίου θα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη που αναπτύσσεται κατά τη συμπίεση του αέρα, έτσι ώστε να μπορεί να αναφλέγει ακόμα και σε χαμηλές στροφές ή και κατά την εκκίνηση της μηχανής, όταν δηλαδή η θερμοκρασία της μηχανής δεν είναι ακόμα αρκετά υψηλή. Το πετρέλαιο όταν ψεκάζεται μέσα στον θάλαμο καύσης, δεν καίγεται αμέσως, αλλά υπάρχει μια μικρή καθυστέρηση, από τη στιγμή που ψεκάζεται έως τη στιγμή που ξεκινά η καύση του. Η καθυστέρηση αυτή ονομάζεται «καθυστέρηση ανάφλεξης» (ID, Ignition Delay) και παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην καλή λειτουργία της μηχανής. Αυτό συμβαίνει, γιατί όσο μεγαλύτερη είναι η καθυστέρηση αυτανάφλεξης, τόσο περισσότερο καύσιμο συγκεντρώνεται στον θάλαμο καύσης το οποίο, στη συνέχεια, καίγεται απότομα. Η μεγάλη καθυστέρηση της αυτανάφλεξης μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα, τόσο στην εκκίνηση της μηχανής, όσο και στις αλλαγές του φορτίου. Η καθυστέρηση, πάντως, της αυτανάφλεξης μειώνεται, όταν η θερμοκρασία του αέρα στο τέλος της συμπίεσης είναι πολύ μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης του καυσίμου.

#### 1.2.4.12 Αριθμός κετανίου

Ο Αριθμός Κετανίου εκφράζει την σε επί τοις εκατό κατ' όγκο αναλογία Κετάνιο (Κανονικό Δεκαεξάνιο, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, το οποίο είναι πολύ ευπαθές συστατικό με άριστη ποιότητα ανάφλεξης) ενός πρότυπου μείγματος από Κετάνιο και επταμεθυλο-εννεάνιο (που παρουσίαζε μεγάλη δυσκολία ανάφλεξης στον πρότυπο κινητήρα), το οποίο είναι ισοδύναμο ως προς την ποιότητα ανάφλεξης με το εξεταζόμενο καύσιμο. Επειδή το επτα-μεθυλο-εννεάνιο έχει CN ίσο με 15, ο ακριβής υπολογισμός για το ισοδύναμο μείγμα δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$CN = (\% \text{ κ-δεκαεξάνιο}) + 0.15 (\% \text{ επτα-μεθυλο-εννεάνιο}).$$

Η διαδικασία (ISO 5165 ή ASTM D-613), διεξάγεται σε συγκεκριμένο εργαστηριακό κινητήρα με συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας. Ο συγκεκριμένος κινητήρας (CFR), είναι μονοκύλινδρος λειτουργεί υπό μεταβαλλόμενους λόγους συμπίεσης ώσπου να παρατηρηθεί το μεγαλύτερο «χτύπημα», και η συμπεριφορά του καυσίμου συγκρίνεται με πρότυπα μίγματα κ-δεκαεξανίου και επταμεθυλο-εννεανίου. Ο πειραματικός αυτός τρόπος υπολογισμού του Αριθμού Κετανίου σήμερα έχει παραγκωνιστεί λόγω του αυξημένου κόστους και της πολυπλοκότητας.



Εικόνα 3. Κινητήρας CFR

Καινούριες μέθοδοι, με συσκευές μέτρησης της ποιότητας ανάφλεξης όπως το FIT (Fuel Ignition Tester, μέθοδος ASTM-7170-08), δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα αξιολόγησης

της ποιότητας ανάφλεξης (Derived Cetane Number, DCN) σε μικρό χρονικό διάστημα. Πολλές φορές όπου δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια, χρησιμοποιείται

και ο Υπολογιστικός Δείκτης Κετανίου (Calculated Cetane Index, CCI) ο οποίος προκύπτει με εμπειρικό τύπο από τον προσδιορισμό της πυκνότητας και χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης του καυσίμου, ή ο Δείκτης Ντήζελ (Diesel Index, DI) υπολογιζόμενος και αυτός εμπειρικά με χρήση της πυκνότητας και του σημείου ανιλίνης. Ο προσδιορισμός του Δείκτη Ντήζελ έχει πλέον καταργηθεί λόγω της τοξικότητας της ανιλίνης.

Η βελτίωση του αριθμού κετανίου γίνεται με υδρογονοκατεργασία, η οποία μεταβάλλει την σύσταση του καυσίμου, ή με την προσθήκη βελτιωτικών του αριθμού καυσίμου. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την αύξηση του αριθμού κετανίου είναι ενώσεις που αποσυντίθεται εύκολα, αυξάνουν την ταχύτητα έναρξης των αλυσιδωτών αντιδράσεων, προάγουν την ταχεία οξειδωση του καυσίμου και συντελούν στη βελτίωση της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Οι κυριότερες κατηγορίες ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά του αριθμού κετανίου είναι οι νιτρικοί αλκυλεστέρες, οι νιτρικοί αιθέρες, οι δινιτρικές πολυαιθυλενογλυκόλες και ορισμένα υπεροξειδία. Οι νιτρικοί αλκυλεστέρες 12 έχουν χαμηλότερο κόστος και είναι εύκολοι στον χειρισμό. Τα υπεροξειδία μπορούν να δώσουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, αν και είναι λιγότερο αποτελεσματικοί από τους νιτρικούς εστέρες, όσο αφορά την αύξηση του αριθμού κετανίου, αφού καταφέρνουν και ξεπερνούν τα προβλήματα ασυμβατότητας με το καύσιμο και της θερμικής τους αστάθειας.

### 1.3 Θερμικές Μηχανές

Θερμικές μηχανές ή θερμοκινητήρες: ονομάζονται οι μηχανές οι οποίες μετατρέπουν την θερμότητα που παράγεται από την χημική ενέργεια της καύσης, σε μηχανικό έργο. Ανάλογα με τον τρόπο πραγματοποίησης της καύσης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: - στις μηχανές εσωτερικής καύσεως (Μ.Ε.Κ.) και - στις μηχανές εξωτερικής καύσεως ή ατμομηχανές.

Εσωτερικής καύσεως ονομάζονται οι μηχανές που ως μέσο για την παραγωγή έργου (εργαζόμενο μέσο) χρησιμοποιούν τον αέρα και κατά κάποιο τρόπο το ίδιο το καύσιμο, δηλαδή καυσαέρια π.χ. εμβολοφόρος κινητήρας αυτοκινήτου, αεροστρόβιλος αεροπλάνου. Εξωτερικής καύσεως ονομάζονται οι μηχανές όπου η καύση δεν λαμβάνει μέρος στο χώρο παραγωγής έργου αλλά έξω από αυτόν και στις οποίες το μέσο παραγωγής έργου δεν είναι το καυσαέριο αλλά κάποιο άλλο στοιχείο όπως π.χ. νερό. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι ατμοστρόβιλοι, οι ατμομηχανές.

Ανάλογα με τον τρόπο μετατροπής της θερμικής ενέργειας σε μηχανικό έργο οι θερμικές μηχανές διακρίνονται σε:

- εμβολοφόρες ή παλινδρομικές (ισχύουν τόσο για τις μηχανές εσωτερικής καύσεως όσο και για τις εξωτερικής καύσεως) και σε
- περιστροφικές ή στροβίλους (στις μηχανές εσωτερικής καύσεως ονομάζονται ατμοστρόβιλοι και στις εξωτερικής καύσεως αεριοστρόβιλοι).

Ειδικότερα στις εμβολοφόρους - παλινδρομικές μηχανές εσωτερικής καύσεως η έναυση στον κύλινδρο μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους:

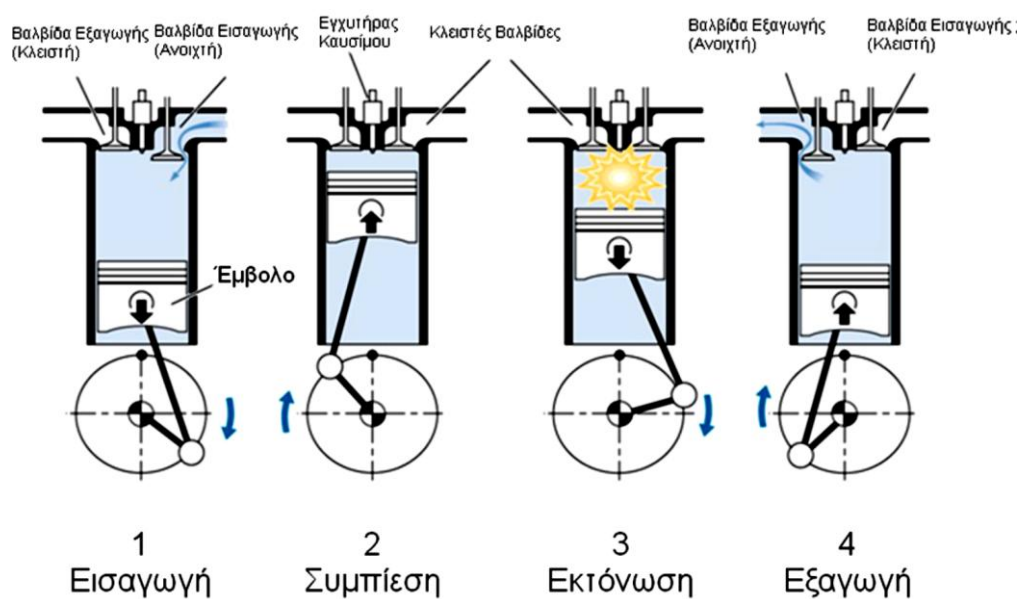
- α. με τη βοήθεια εξωτερικού μέσου π.χ. σπινθήρα, σε αυτή περίπτωση υπάγονται οι "κινητήρες Όττο" (που διακρίνονται σε αεριομηχανές και σε βενζινομηχανές)
- β. αυτόματα, λόγω μεγάλης θέρμανσης του καυσίμου, περίπτωση όπου οι μηχανές Ντήζελ ή πετρελαιομηχανές.

#### 1.3.1 Λειτουργία Κινητήρα Ντήζελ

Η κύρια διαφοροποίηση των μηχανών ντήζελ από τους κινητήρες Otto είναι η πολύ μεγαλύτερη σχέση συμπίεσης στην οποία λειτουργεί: για τους πρώτους, αυτή κυμαίνεται από 16:1 έως 25:1 ενώ στους βενζινοκινητήρες η σχέση συμπί-

εσης μεταβάλλεται από 8,5:1 με 12:1. Στους κινητήρες ντήζελ το καύσιμο εγχέεται άμεσα ή έμμεσα στον θάλαμο καύσης όπου αυταναφλέγεται με την βοήθεια του θερμού συμπιεσμένου αέρα του προηγούμενου κύκλου, αντίθετα με τους κινητήρες βενζίνης όπου απαιτείται η εκνέφωση του καυσίμου για την σωστή ανάμιξή του με τον αέρα.

Ακολουθεί διάγραμμα με τις διαφορετικές φάσεις (χρόνους) λειτουργίας ενός τετράχρονου κινητήρα ντήζελ:



**Εικόνα 4. Χρόνοι λειτουργίας τετράχρονου πετρελαιοκινητήρα**

Οι κινητήρες ντήζελ διαφοροποιούνται με βάση την μέθοδο εισαγωγής καυσίμου στον θάλαμο καύσης-υπάρχουν οι άμεσοι, και οι έμμεσοι ψεκασμού. Στους πρώτους, το καύσιμο εισάγεται απευθείας στο θάλαμο καύσης, λίγο πριν το άνω νεκρό σημείο, κι έχουν τυπική σχέση συμπίεσης 18:1. Το ακροφύσιο ψεκασμού, συνήθως με πολλές οπές, βρίσκεται στην κεφαλή του κυλίνδρου. Σε πολλούς μικρούς κινητήρες υπάρχει μία κοιλότητα στην κεφαλή του εμβόλου για την επίτευξη καλύτερης ανάμιξης του καυσίμου με τον αέρα. Οι κινητήρες έμμεσου ψεκασμού έχουν έναν προθάλαμο συνδεδεμένο με τον κύλινδρο με μία στενή οπή. Το ακροφύσιο ψεκασμού, συνήθως μίας οπής, ψεκάζει το καύσιμο στον προθάλαμο όπου αναμιγνύεται με το θερμό συμπιεσμένο αέρα και αναφλέγεται. Τα θερμά φλεγόμενα αέρια, εισέρχονται μέσω της οπής σύνδεσης



στον κύλινδρο, όπου εκτονώνονται. Η καλή ανάμιξη αέρα-καυσίμου επιτυγχάνεται με την έντονη τύρβη που δημιουργείται από την ταχεία μεταφορά του αέρα από τον κύλινδρο στον προθάλαμο. Μια τυπική σχέση συμπίεσης για κινητήρες έμμεσου ψεκασμού είναι 22:1. Συγκρινόμενοι με τους κινητήρες άμεσου ψεκασμού επιτρέπουν λειτουργία σε υψηλότερες στροφές, και τη χρήση απλούστερου και φθηνότερου εξοπλισμού ψεκασμού. (7)



## Κεφάλαιο 2 Πρόσθετα ντήζελ

### 2.1 Αιθανόλη

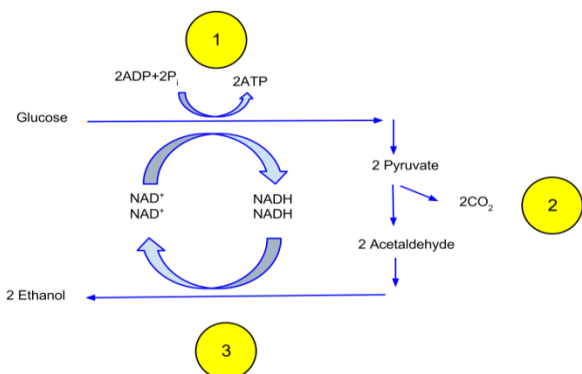
Η αιθανόλη (ή EtOH, αλκοόλ ή πόσιμη αλκόολη) είναι μια πρωτοταγής αλκοόλη με χημικό τύπο CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. Ανήκει στην κατηγορία των αλκανοολών, δηλαδή των άκυκλων κορεσμένων αλκοόλων. Είναι ένα εύφλεκτο, εκρηκτικό, άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική μυρωδιά και είναι η κύρια αλκοόλη στα αλκοολούχα ποτά.

#### Πίνακας 2. Ιδιότητες Αιθανόλης (8)

Χημικός τύπος	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
M.B.	46
Πυκνότητα (20 °C), kg/l	0.78945
Οξυγόνο, % w/w	34.8
Κ. Θερμογόνος Δύναμη, MJ/kg (20 °C)	26.8
RON	109
MON	92
Αριθμός Κετανίου	11
Στοιχ/κη αναλογία μίγματος αέρα/καυσίμου	9
Σημείο Βρασμού, °C	78
Τάση ατμών, (15 °C), kPa	16.5

#### 2.1.1 Παραγωγή

Η παραγωγή της γίνεται κυρίως είτε με την αλκοολική ζύμωση είτε πετροχημικά. Η πρώτη είναι γνωστή στον άνθρωπο εδώ και χιλιάδες χρόνια με την παραγωγή οينوπνευματωδών ποτών: πρόκειται για την αναερόβια διάσπαση σακχάρων – όπως η γλυκόζη – σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα, απελευθερώνοντας ενέργεια. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται από διάφορους μύκητες (ζυμο-



Εικόνα 5. Η βιολογική διεργασία της αλκοολικής ζύμωσης : (1) ένα μόριο γλυκόζης διασπάται σε 2 μόρια πυροσταφυλικού οξέος. Η ενέργεια από αυτήν την εξώθερμη αντίδραση χρησιμοποιείται για την ένωση ανόργανων φωσφινών στο ADP και μετατρέπει το NAD<sup>+</sup> σε NADH. Στην συνέχεια (2), τα μόρια πυροσταφυλικού διασπώνται σε ακεταλδεΐδες με παραπροϊόν CO<sub>2</sub>. Οι ακεταλδεΐδες αυτές τελικά (3) μετατρέπονται σε αιθανόλες χρησιμοποιώντας το πρωτόνιο που δίνει το NADH (το οποίο ξαναγίνεται NAD<sup>+</sup>).

μύκητες ή σακχαρομύκητες) για να λάβουν τα κύτταρά τους ενέργεια σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου και την επιτελούν μια ομάδα 12 ενζύμων που ονομάζονται ζυμάσες. Η συγκεκριμένη διαδικασία, εκτός από την παραγωγή αλκοολούχων ποτών είναι χρήσιμη στον άνθρωπο

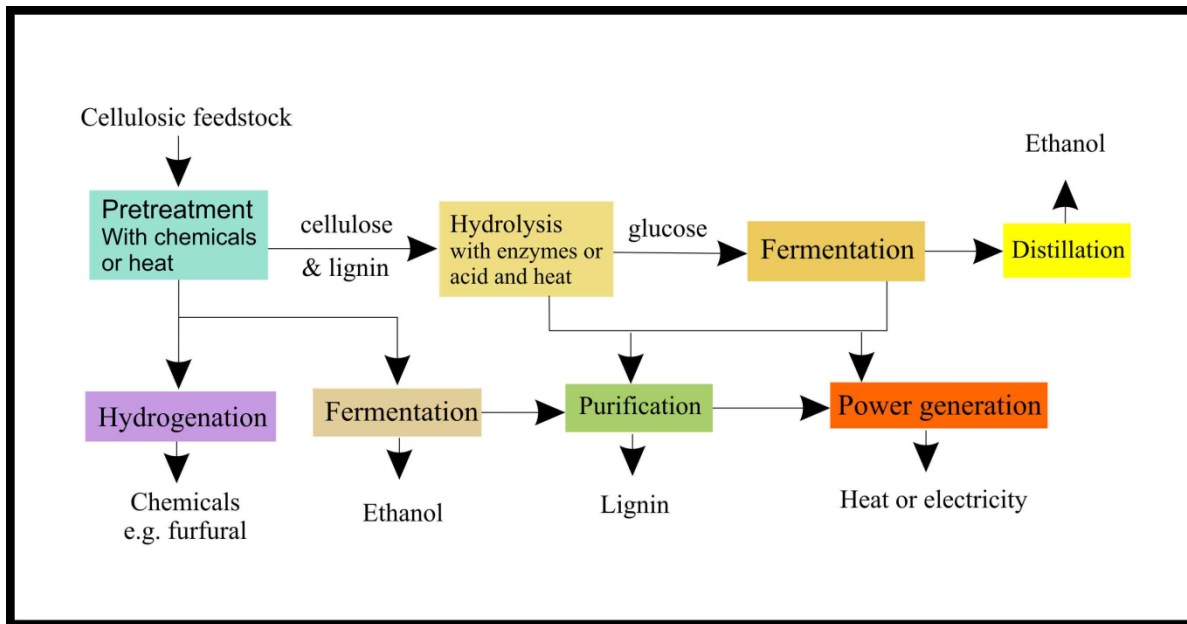
στην αρτοποιεία (ο λόγος που το ψωμί φουσκώνει με το ψήσιμο) αλλά και για παραγωγή βιοαιθανόλης (που θα δούμε παρακάτω).

Πετροχημικά, η αιθανόλη παράγεται από την καταλυτική ενυδάτωση του αιθυλενίου: σε αυτήν το αιθένιο αναμιγνύεται με ατμό (σε αναλογία όγκου 1 – 0,6) και περνάει από στερεό καταλύτη silica με επίστρωση από  $H_3PO_4$ . Η θερμοκρασία είναι 300 °C και η πίεση είναι 40 atm. Στην συνέχεια, οι ατμοί της αιθανόλης συμπυκνώνονται και συλλέγονται, ενώ οι ατμοί του αιθυλενίου τροφοδοτούνται ξανά στην διεργασία ( περίπου το 5% αντιδρά ανά γύρο διεργασίας). Είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής της αιθανόλης λόγω της ευκολίας της, με την Σ. Αραβία και την Κίνα να κατέχουν τα πρωτεία.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί και μια τρίτη εναλλακτική διαδικασία παραγωγής αιθανόλης από κυτταρίνη, δηλαδή από τα τμήματα των φυτών που δεν είναι βρώσιμα στα περισσότερα ζώα (όπως το γρασίδι, το ξύλο και τα υπολείμματα της γεωργικής παραγωγής). Υπάρχουν 2 πεπατημένες σε αυτή την επιλογή:

βιοχημικά και θερμοχημικά.

Στην πρώτη, η κυτταρίνη υπόκειται σε προεργασία για να απελευθερωθούν τα ημικυτταρινικά σάκχαρα που προϋπάρχουν (κυρίως λιγνίνη) και στην συνέχεια γίνεται η υδρόλυσή της σε σάκχαρα. Τα τελευταία, με την μέθοδο της αλκοολικής ζύμωσης, μετατρέπονται σε αιθανόλη ενώ η λιγνίνη που ανακτήθηκε χρησιμοποιείται για να παράγει ενέργεια για την διεργασία. Η θερμοχημική οδός από την άλλη χρησιμοποιεί θερμότητα και χημικά για την διάσπαση της γλυκόζης στην βιομάζα σε synthetic gas (Syngas), ένα μίγμα CO, CO<sub>2</sub> και υδρογόνου. Στην συνέχεια περνάει το μίγμα αυτό από ζυμωτήρες όπου ειδικά βακτήρια το χρησιμοποιούν σαν θρεπτικό υλικό για να παράξουν αιθανόλη και νερό. Υπάρχει βέβαια και η δυνατότητα θερμοχημικής μετατροπής του Syngas σε αιθανόλη αλλά βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο. Η περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής αιθανόλης από κυτταρίνη παίζει σημαντικό ρόλο στην εδραίωση



Εικόνα 6. Σχηματικό διάγραμμα βιοχημικής μετατροπής κυτταρίνης σε αιθανόλη.

### 2.1.2 Εναλλακτικό καύσιμο – Βιοαιθανόλη

Η αιθανόλη που παράγεται από μη πετροχημικές διεργασίες λέγεται βιοαιθανόλη και αποτελεί την δημοφιλέστερη εναλλακτική πηγή ενέργειας στα καύσιμα. Οι ιδιότητες της είναι ταυτόσημες με της πετροχημικής αιθανόλης και η παραγωγή της είναι δυνατή από πλειάδα πρώτων υλών, όπως καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμα και ζαχαρότευτλα, αραβόσιτο, κασάβα, κόκκινο φύκι κτλ με τις μεθόδους της κυτταρινόλυσης και της αλκοολικής ζύμωσης (10). Είναι από τα πιο διαδεδομένα καύσιμα λόγω του χαμηλού κόστους της, της ευκολίας παραγωγής, της δυνατότητας χρήσης πληθώρας πρώτων υλών και της χαμηλής τοξικότητάς της. Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν βιοκαύσιμο, σαν πρόσθετο, σαν οξυγονωτής και σαν ενισχυτικό αριθμού.

### 2.1.3 Ιστορία-Νομοθεσία

Ήδη από τις αρχές της εφεύρεσης των κινητήρων εσωτερικής καύσης η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο: Ο Αμερικανός εφευρέτης Samuel Morey το 1824 σχεδίασε την πρώτη μηχανή που λειτουργούσε με καθαρή αιθανόλη, ενώ ο Γερμανός Nicholas Otto το 1864 χρησιμοποίησε σαν καύσιμο σε μία από τις

μηχανές του αλκοόλη. Ακόμα και ο Henry Ford το 1896 έφτιαξε το πρώτο του τετράτροχο κινούμενο αποκλειστικά με αιθυλική αλκοόλη, ενώ το πρώτο αυτοκίνητο μαζικής παραγωγής, το Model T μπορούσε να κινηθεί με αιθανόλη, όπως και με βενζίνη και κηροζίνη. Αυτός ο μεγάλος εφευρέτης και βιομήχανος, σε συνέντευξή του 1925 χαρακτήρισε την αιθανόλη σαν «το καύσιμο του μέλλοντος» και εξέφρασε την άποψη σε κάποια στιγμή όλα τα οχήματα θα μπορούν να κινηθούν με αυτήν. (11)

Γενικά η χρήση της αιθανόλης σαν καύσιμη ύλη για κινητήρες μεταφορικών μέσων ήταν αρκετά διαδεδομένη μέχρι τον 1<sup>ο</sup> Παγκόσμιο Πόλεμο, όπου επικράτησε σε όλον τον κόσμο η χρήση της βενζίνης στις μεταφορές. Με την πετρελαϊκή κρίση όμως της δεκαετίας του 1970, το ενδιαφέρον για βιομηχανική παραγωγή βιοκαυσίμων (και εν προκειμένω την βιοαιθανόλη) αναζωπυρώθηκε, με πρωτοπόρες σε αυτήν την Βραζιλία και τις Η.Π.Α. (πρώτη σε παραγωγή ζαχαροκάλαμου και καλαμποκιού αντίστοιχα). Η ανάγκη για ενεργειακή και οικονομική απεξάρτηση από το πετρέλαιο, η ανάγκη μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου και η ενίσχυση της αγροτικής οικονομίας οδήγησε και άλλες χώρες στην ανάπτυξη νέας νομοθεσίας και οικονομικών κινήτρων για την χρήση βιοαιθανόλης. Ενδεικτικά θα αναφέρουμε το καθεστώς που επικρατεί σε Βραζιλία, Η.Π.Α. και Ευρωπαϊκή Ένωση:

### 2.1.3.1.1 Βραζιλία

Η Βραζιλία είναι η 2<sup>η</sup> χώρα στον κόσμο σε παραγωγή βιοαιθανόλης (23,4 δισεκατομμύρια λίτρα το 2014) και πρωτοπόρος στην χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στα μεταφορικά μέσα. Η θρεπτική ύλη για παραγωγή αιθανόλης είναι στην συγκεκριμένη περίπτωση το ζαχαροκάλαμο με την μέθοδο της ζύμωσης, πράγμα λογικό αν αναλογιστούμε πως η Βραζιλία διαθέτει τις μεγαλύτερες φυτείες στον κόσμο. Παρόλα αυτά, η παραγωγή δεν θα είχε φτάσει σε αυτό το επίπεδο δίχως τις τεράστιες επενδύσεις που έγιναν από το κράτος και τους ιδιώτες στην αγροτική έρευνα και ανάπτυξη, καθιστώντας την Βραζιλία πρωτοπόρο στην βιοτεχνολογία και στις αγροοικονομικές πρακτικές, όπως και τις φυτείες ζαχαροκάλαμου τις πιο αποδοτικές στον κόσμο. Ακόμη, οι φοροαπαλλαγές στους παραγωγούς βιοαιθανόλης και η επιπρόσθετη φορολογία στο πετρέλαιο βοήθησε η τιμή του βιοκαυσίμου να παραμένει ανταγωνιστική σε σχέση με αυτή της βενζίνης. (12)



Εικόνα 7. Τυπικό πρατήριο καυσίμων στο Σάο Πάολο. Αιθανόλη και βενζίνη διατίθενται με ένδειξη A και G αντίστοιχα στις αντλίες.

Από το 1975 η κυβέρνηση της χώρας έθεσε σε εφαρμογή το Εθνικό Πρόγραμμα Αιθανόλης ('Programa Nacional do Alcool') όπου, με γνώμονα την απεξάρτηση των αυτοκινήτων από ορυκτά καύσιμα όπως η βενζίνη, υποχρέωσε την προσθήκη ενός ποσού αιθανόλης στο καύσιμο. Το ποσοστό αυτό κυμάνθηκε από 10% (E10) και το 2003 τέθηκε από 20% (E20) μέχρι 25% (E25), ανάλογα με την εποχή του χρόνου και το μέγεθος της παραγωγής ζαχαροκάλαμου. Κατά συνέπεια, πλέον δεν πωλείται βενζίνη χωρίς πρόσθετη αιθανόλη σε όλη την επικράτεια.

Από την άλλη, κυκλοφορούν αυτοκίνητα στην αγορά που κινούνται είτε με καθαρή αιθανόλη (E100, διαθέσιμη στα πρατήρια) είτε με οιοδήποτε μίγμα αιθανόλης και βενζίνης (flex), τα οποία το 2015 αποτελούσαν το 54% της αγοράς.

#### 2.1.3.1.2 Η.Π.Α.

Όπως προαναφέρθηκε, η χρήση της αιθανόλης σαν καύσιμο στις Η.Π.Α. υπάρχει σαν εναλλακτική σχεδόν από την αρχή της αυτοκίνησης. Η παραγωγή της γίνεται κυρίως από καλαμπόκι (λόγω της ύπαρξης τεραστίων φυτειών) με την μέθοδο της αλκοολικής ζύμωσης αλλά τελευταία αναπτύσσονται πιο πολύ οι τεχνολογία εκμετάλλευσης της κυτταρίνης και της ζάχαρης. Ποσοτικά η Αμερική

είναι 1<sup>η</sup> στον κόσμο σε παραγωγή αιθανόλης εδώ και μια 10ετία, φτάνοντας τα 52,6 δισεκατομμύρια λίτρα το 2011.



**Εικόνα 8. Βιομηχανία παραγωγής αιθανόλης στην Iowa, Η.Π.Α.**

Μετά τον 2<sup>ο</sup> Παγκόσμιο Πόλεμο το ενδιαφέρον εξασθένησε μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 70. Έπειτα από την ανακάλυψη πως το MTBE (ισοβουτυλομεθλαιθέρας), προσθετικό της βενζίνης συσσωρεύεται στα υπόγεια νερά προωθήθηκε η χρήση της αιθανόλης σαν οξυγονωτή του καυσίμου και το 1992 έγινε υποχρεωτική η δυνατότητα χρήση της από τα αυτοκίνητα στην βενζίνη σε ποσοστό μέχρι 10%. Ωστόσο η αντικατάσταση της βενζίνης με αλκοόλ δεν έχει αναπτυχθεί όσο στην Βραζιλία κυρίως λόγω νομοθετικής απροθυμίας. Παρόλο που το 95% των οχημάτων στην Αμερικανική αγορά έχουν την δυνατότητα χρήσης μίγματος αλκοόλ-ντήζελ μέχρι τουλάχιστον 10%, μόνο 7 πολιτείες υποχρεώνουν τα πρατήρια να πωλούν το συγκεκριμένο δείγμα. Ακόμη, αν και η χρήση καυσίμου με υψηλότερη περιεκτικότητα σε αιθανόλη (E20, E25 και E85) υπάρχει στις δυνατότητες των περισσότερων οχημάτων οι υποδομές είναι ελλειπείς για την διανομή του με αποτέλεσμα μόνο το 10% από αυτά να προμηθεύονται το συγκεκριμένο μίγμα από πρατήρια. (13)



### 2.1.3.1.3 Ευρωπαϊκή Ένωση

Η συνολική κατανάλωση αιθανόλης στην Ε.Ε έφτασε περίπου τα 7 δισεκατομμύρια λίτρα, καθιστώντας την 4<sup>η</sup> μεγαλύτερη αγορά στον κόσμο. Αν και αρχικά κυριάρχησε το βιοντήζελ στον χώρο των βιοκαυσίμων, όλο και περισσότερο γίνεται η εισαγωγή της αιθανόλης στον χώρο. Οι μεγαλύτερες χώρες σε κατανάλωση στην Ευρώπη είναι η Γερμανία, η Σουηδία και η Γαλλία. Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στην Σκανδιναβική χώρα διότι είναι εκείνη με τα περισσότερα πρατήρια διάθεσης αιθανόλης στην Ε.Ε. καθότι υποχρεούνται με το νόμο να διαθέτουν τουλάχιστον 1 εναλλακτικό καύσιμο. Επίσης, όλα τα δημόσια λεωφορεία κινούνται με υβριδικό σύστημα αιθανόλης – ηλεκτρισμού ενώ στην Σουηδική επικράτεια κυκλοφορούν περίπου 150 χιλιάδες οχήματα ευέλικτου καυσίμου (flex) στα πρότυπα της Βραζιλίας. (14)

Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία για την βιοαιθανόλη βασίζεται σε 3 οδηγίες:

1. Την Οδηγία **2009/28/EK** σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Η συγκεκριμένη υποδεικνύει το 10% των ενεργειακών αναγκών στις μεταφορές να καλυφθούν από ανανεώσιμες πηγές καυσίμων μέχρι το 2020. Η οδηγία δεν διευκρινίζει ποιες πηγές ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά αναμένεται το μεγαλύτερο ποσοστό να είναι από υγρά βιοκαύσιμα. (15)
2. Η οδηγία **2009/30/EK** για την ποιότητα των καυσίμων, όπου απαιτεί την μείωση των εκπομπών αερίων του Θερμοκηπίου από τις μεταφορές κατά 6%.



Εικόνα 9. Σημαία Ευρωπαϊκής Ένωσης

3. Η οδηγία (ΕΕ) 2015/1513 όπου τροποποιούνται οι προηγούμενες όσο αφορά την έμμεση αλλαγή χρήσης της γης. Επίσης μπαίνουν όρια στην χρήση βιοκαυσίμων από σάκχαρα ή φυτικά έλαια στο 7% από το 10% συνολικά, ενώ το ελάχιστο εκείνων από βιομάζα οριοθετείται στο 0,5%

Η Ευρωπαϊκή Ένωση όμως έχει βάλει περιορισμούς και στην παραγωγή βιοκαυσίμων για να εξασφαλίσει την οικονομική αλλά και την περιβαλλοντική βιωσιμότητα.

1. Μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά 50% μέχρι το 2017 και 60% μέχρι το 2020
2. Απαγόρευση της παραγωγής βιοκαυσίμων σε περιοχές με μεγάλη βιοποικιλότητα και σημασία στο τοπικό οικοσύστημα (όπως δάση, υδροβιότοπους, προστατευόμενες περιοχές κτλ.).
3. Δεσμεύσεις στην προστασία της ποιότητας του αέρα, του νερού και του εδάφους και την ακολούθηση από τις παραγωγούς χώρες των κανόνων του Διεθνούς Οργανισμού Εργασίας.

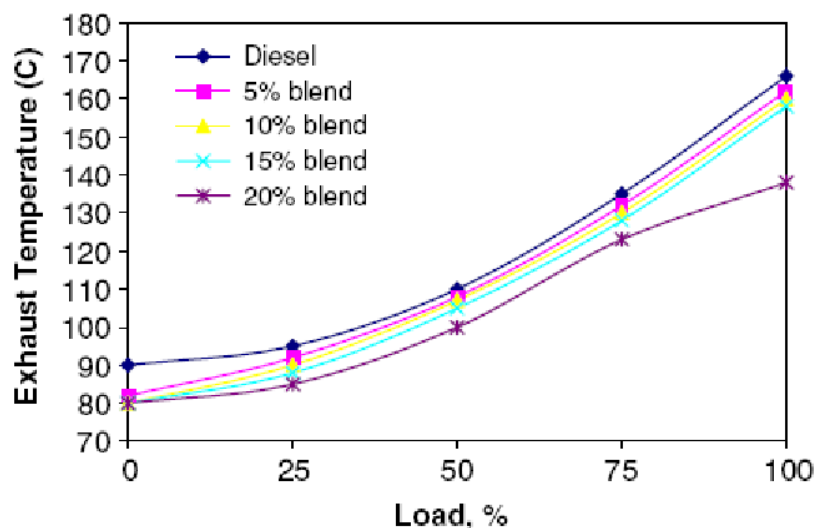
#### 2.1.4 Μίγμα ντήζελ-αιθανόλης

Ήδη από τον 19<sup>ο</sup> αιώνα χρησιμοποιείται η αιθανόλη στους κινητήρες ντήζελ κυρίως σαν μίγμα με το καύσιμο επειδή δεν χρειάζεται καμία μηχανολογική μετατροπή στον κινητήρα. Στην δεκαετία του 1980 ερευνήθηκε περεταίρω η ανάμιξη των δύο καυσίμων, όμως η υψηλή τιμή της παραγωγής αλκοόλης αποτέλεσε αγκάθι στην παραπάνω διερεύνηση. Την τελευταία δεκαετία όμως, λόγω της άνθησης των ανανεώσιμων καυσίμων οι επιστήμονες έστρεψαν ξανά το ενδιαφέρον τους στον συνδυασμό βιοαιθανόλης και ντήζελ (ή αλλιώς dieselhol και e-diesel).



Εικόνα 11. Το 2008 η Saab παρουσίασε το πρώτο αυτοκίνητο που έχει την δυνατότητα να κινηθεί με οποιοδήποτε μίγμα αιθανόλης-ντίζελ, ένα Saab 9-3 TDI με ειδική μετατροπή στον κινητήρα.

Εκτός από τα πλεονεκτήματα που προσφέρει από μόνη της η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, έρευνες έδειξαν πως η αιθανόλη προσφέρει σημαντικά οφέλη στους ντηζελοκινητήρες λόγω των ευνοϊκών ιδιοτήτων της όπως το υψηλό ποσοστό της σε οξυγόνο και η χαμηλή τοξικότητά της. Βελτιώνει την θερμική απόδοση της μηχανής και, αν και μειώνει την ισχύ του κινητήρα, ελαττώνει την κατανάλωση υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Επίσης, λόγω της περιεκτικότητας



Εικόνα 10. Σύγκριση θερμοκρασίας καυσαερίων σε μίγματα ντίζελ-αιθανόλης

σε οξυγόνο, η καύση στο εσωτερικό του κινητήρα γίνεται πιο ομαλά αποτρέποντας παράλληλα την δημιουργία επικίνδυνων υπολειμμάτων στο εσωτερικό του. Η βιοαιθανόλη ακόμη μπορεί να λειτουργήσει σαν αντιαφριστικό στο καύσιμο προστατεύοντας το αυτοκίνητο από βλάβες στην αντλία καυσίμου (σπηλαίωση) και την ανάπτυξη βακτηριδίων. Το πιο σημαντικό όμως πλεονέκτημα της είναι

ότι η χρήση της αποφέρει πολύ λιγότερες εκπομπές ρύπων από ότι μόνο του το συμβατικό ντήζελ. Πιό συγκεκριμένα, η καύση dieselhol μειώνει τις εκπομπές σωματιδίων και αιθάλης, ενώ παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο και με τα οξειδία του αζώτου NO<sub>x</sub>. Η επίδρασή της στις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και θειϊκών που βγαίνουν δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως αλλά σίγουρα παραμένουν κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Το γεγονός αυτό έχει ιδιαίτερη βαρύτητα αν αναλογιστεί κανείς τις επιβαρυντικές έρευνες τα τελευταία χρόνια για τις πραγματικές επιπτώσεις των κινητήρων ντήζελ μετά από το γνωστό σκάνδαλο των αυτοκινήτων Volkswagen στις Η.Π.Α. και τα ψεύτικα στοιχεία που προμήθευαν την Εθνική Περιβαλλοντική Υπηρεσία (E.P.A.)

Παρ' όλα αυτά, η χρήση dieselhol στους κινητήρες εσωτερικής καύσης δεν είναι ακόμη διαδεδομένη διότι παρουσιάζονται καίρια προβλήματα στις μέχρι τώρα έρευνες. Το e-diesel παρουσιάζει μεγάλο ιξώδες και μικρή λιπαντική ικανότητα των μερών του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτι που σε ορισμένους τύπους μηχανών ντήζελ προκαλεί, χωρίς μηχανολογική παρέμβαση, αύξηση των παραγόμενων αερίων ρύπων (16). Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της υψηλής μεταβλητότητας της αιθανόλης υπάρχει ο κίνδυνος εμφάνισης επικαθίσεων στα μηχανικά μέρη του κινητήρα, όπως τα έμβολα. Επίσης, ο χαμηλός αριθμός κετανίου και η μειωμένη ικανότητα αυτανάφλεξης της αιθανόλης επηρεάζει αρνητικά την παραγόμενη ισχύ του κινητήρα στα κατώτερα επίπεδα φορτίου του (χαμηλές στροφές). Ακόμη, η αιθυλική αλκοόλη μπορεί να παρουσιάσει διαβρωτική ικανότητα λόγω της ύπαρξης ακαθαρσιών (όπως οξικό οξύ ή χλωρίδια), λόγω της τάσης απορρόφησης νερού της και την δημιουργία αζεότροπου μίγματος και λόγω της μεγάλης πολικότητάς της (αυτά προκαλούν γενική, «υγρή» και «ξηρή» διάβρωση αντίστοιχα).

Ίσως το σημαντικότερο μειονέκτημα της χρήσης αιθανόλης μαζί με ντήζελ αποτελεί και η χαμηλή αναμιξιμότητα που παρουσιάζουν τα δύο αυτά συστατικά λόγω της σημαντικής διαφοράς στην χημική δομή και τα χαρακτηριστικά. Γενικά το dieselhol μπορεί να χρησιμοποιηθεί από έναν κινητήρα χωρίς μηχανολογική παρέμβαση, όμως τα συστατικά του είναι μη συμβατά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συνθηκών. Πιο συγκεκριμένα, η άνουδρη αιθανόλη αναμιγνύεται πλήρως με το ντήζελ σε θερμοκρασία δωματίου αλλά διαχωρίζεται κάτω από τους 10 °C, ενώ όσο μεγαλώνει το ποσοστό υγρασίας στο μίγμα ο διαχω-

ρισμός φάσης συμβαίνει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, λόγω της μή αναμιξιμότητας του νερού με το καύσιμο (17). Ακόμα και το ποσοστό υγρασίας στην ατμόσφαιρα μπορεί να επηρεάσει την μονοφασικότητα του e-diesel, λόγω και της αυξημένης υγροσκοπικότητας που έχει η αλκοόλη. Βέβαια, εκτός από την θερμοκρασία και το ποσοστό υγρασίας είναι σημαντικός παράγοντας και το ποσοστό της αιθανόλης στο δείγμα, το οποίο όσο αυξάνεται τόσο ευνοείται ο διαχωρισμός φάσεων. (18)

Ο διαχωρισμός των συστατικών μπορεί να αποβεί καταστροφικός για έναν κινητήρα, διότι η ποσότητα της αιθανόλης που εισέρχεται στον κύλινδρο κατά τον ψεκασμό δεν είναι σταθερή, επηρεάζοντας αρνητικά την ίδια την διαδικασία του ψεκασμού αλλά και της συμπίεσης. Για αυτό οι ερευνητές έχουν κινηθεί στην αποσόβηση ενός τέτοιου φαινομένου, με δύο να είναι οι επικρατέστεροι δρόμοι: είτε η χρήση γαλακτωματοποιητή που θα προκαλέσει την δημιουργία μικρών σταγονιδίων αιθανόλης στο ντήζελ είτε μιας ουσίας, διαλυτή και στα δύο συστατικά που συμπεριφέρεται σαν «γέφυρα» δημιουργώντας μια κοινή φάση στο καύσιμο. Στους πρώτους κατάλληλες ουσίες θεωρούνται οι επιφανειοδραστικές (τασιενεργές) ενώ σαν συν-διαλύτες κατάλληλοι θεωρούνται το τετραϋδροφουράνιο, ο οξικός αιθυλεστέρας και η βουτανόλη (19), χημικά τα οποία μπορούν να παραχθούν από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η βιομάζα.

## 2.2 1-Βουτανόλη

### 2.2.1 Γενικά

#### Πίνακας 3. Ιδιότητες Βουτανόλης (20)

Χημικός Τύπος	$C_4H_{10}O$	
M.B.	74.1	Η 1-βουτανόλη (ή αλλιώς γνωστή ως n-βουτανόλη, βουτυλική αλκοόλη) είναι μια πρωτοταγής αλκοόλη με χημικό τύπο $C_4H_9OH$ . Έχει άλλα 6 ισομερή θέσης (και άλλο 1 οπτικό) με βάση τον χημικό της τύπο και ανήκει και αυτή (όπως η αιθανόλη) στην ομάδα των αλκανολών, δηλαδή των αλκοολών.
C/H/O, % w/w	64.8/13.6/21.6	
Πυκνότητα (15 °C), $KG/dm^3$	0.81	
Σημείο Βρασμού, °C	117	
Σημείο Τήξης, °C	-90	
RON	94-96	
MON	78-81	
Τάση ατμών (37,8 °C), kPa	2.4 (στους 40 °C)	
Τάση ατμών μίγματος (37 °C), kPa	44	
Κ. Θερμογόνος Δύναμη, MJ/kg	33.1	
$\Delta H_{vap}$ , kJ/kg	585	
Θερμοκρασία Αυτανάφλεξης, °C	343	
Όρια ανάφλεξης, κάσιμο/αέρας, % v/v	1.4-11.2	
Στοιχ/κη αναλογία αέρα/καυσίμου	11.2	
Διαλυτότητα στο νερό (20 °C), % w/w	7.7	
Flash Point, °C	34	
Κινηματικό Ιξώδες (20 °C), $mm^2/s$	2.9	
Κινηματικό Ιξώδες (40 °C), $mm^2/s$	2.3	
Επιφανειακή τάση, mN/m	24.7	
άκυκλων	κορεσμένων	αλκοολών.

Πίνακας 4. Είδη δεσμών στο μόριο της βουτανόλης.

Δεσμός	Τύπος δεσμού	Ηλεκτρονική δομή	Μήκος δεσμού	Ιονισμός	Κατανομή φορτίων σε ουδέτερο μόριο	
C-H	Σ	$2sp^3-1s$	109 pm	3% C <sup>-</sup> H <sup>+</sup>	O	-0,51
C-C	Σ	$2sp^3-2sp^3$	154 pm		C <sub>#4</sub>	-0,09
C-O	Σ	$2sp^3-2sp^3$	150 pm	19% C <sup>+</sup> O <sup>-</sup>	C <sub>#2-</sub> #3	-0,06
O-H	Σ	$2sp^3-1s$	96 pm	32% H <sup>+</sup> O <sup>-</sup>	H (C-H)	+0,03

					C <sub>#1</sub>	+0,13
					H (O- H)	+0,32

### Προέλευση-Παραγωγή-Χρήσεις

Η πιο γνωστή φυσική πηγή 1-βουτανόλης είναι η αναερόβια διάσπαση από το ένζυμο ζυμάση απλών σακχάρων του τύπου C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (γλυκόζη, φρουκτόζη, γαλακτόζη) προς αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα κυρίως, πιο γνωστή σαν αλκοολική ζύμωση.

Αν και όχι σαν κύριο προϊόν, σε μικρότερες ποσότητες παραλαμβάνεται μαζί με άλλες ανώτερες αλκοόλες όπως η προπανόλη αλλά και γλυκερίνη, όπως και ηλεκτρικό οξύ. Συναντάται σε μεγάλο φάσμα οινοπνευματωδών ποτών, όπως το κρασί, η μπύρα και το ουίσκι. Επίσης, σχηματίζεται και σαν πτητικό παραπροϊόν αναερόβιας ζύμωση σε διάφορα στοιχεία του κλάδου των τροφίμων, όπως ο λυκίσκος, το γάλα υψηλής παστερίωσης και το τυρί. Ακόμη, είναι γνωστή η εμφάνισή της και σαν προϊόν οξειδωτικής διάσπασης διαφόρων ελαίων σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως το φοινικέλαιο και το καρυδέλαιο. (21)

Η 1-βουτανόλη παράγεται βιομηχανικά μέσω της διαδικασίας καταλυτικής φορμυλίωσης ή αγγλιστί oxo process, που χρησιμοποιείται γενικά για την μετατροπή ολεφινών σε αλδεΐδες ή κετόνες. Η μέθοδος αυτή θεμελιώθηκε από τον χημικό Otto Roelen το 1938 και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής χημικών διότι τα παράγωγά της μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε αλκοόλες και αιθέρες, βασικά δομικά υλικά για τις περισσότερες εμπορικές ενώσεις.

Πιο αναλυτικά, στην διεργασία αυτή προστίθενται μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο υπό συνθήκες πίεσης 10-100 atm και 40-100 °C στο προπένιο παρουσία καταλύτη, ο οποίος προέρχεται από σύνθεση είτε κοβαλτίου είτε ροδίου με τριφαινυλοφωσφίνη (στην δεύτερη περίπτωση αναφερόμαστε τον καταλύτη Wilkinson). Η παρουσία των καταλυτών αυτών είναι απαραίτητη για την εκλεκτικότητα της διεργασίας και την παραγωγή μόνο της βουτανάλης.



**Εικόνα 12. Αντιδράσεις κατά την διαδικασία οξειδωτικής φορμυλίωσης.**

Το προϊόν αυτής της αντίδρασης στην βιομηχανία, η βουτανάλη υπόκειται σε υδρογόνωση παρουσία μεταλλικού καταλύτη (κυρίως παλλαδίου, πλατίνας ή ροδίου) και παράγεται 1-βουτανόλη. Η 1-βουτανόλη είναι ένα από τα χημικά με την μεγαλύτερη παραγωγή παγκοσμίως, περίπου 4,5 δισεκατομμύρια λίτρα και το τμήμα της οικονομίας που εξυπηρετεί τιμάται στα 6 δισεκατομμύρια δολάρια. Οι μεγαλύτερες αγορές της είναι αυτές της Ασίας (με την Κίνα να κατέχει ηγετική θέση) και της Β. Αμερικής. Το μέγεθος της παραγωγής επιδεικνύει και την πολυσχιδή παρουσία της ένωσης αυτής στον χώρο των πετροχημικών. Η βουτανόλη χρησιμοποιείται κυρίως σαν βιομηχανικό ενδιάμεσο για την παραγωγή άλλων ουσιών όπως βουτυλεστέρες, βουτυλαιθέρες και οξικού οξέος και αυτό βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας:

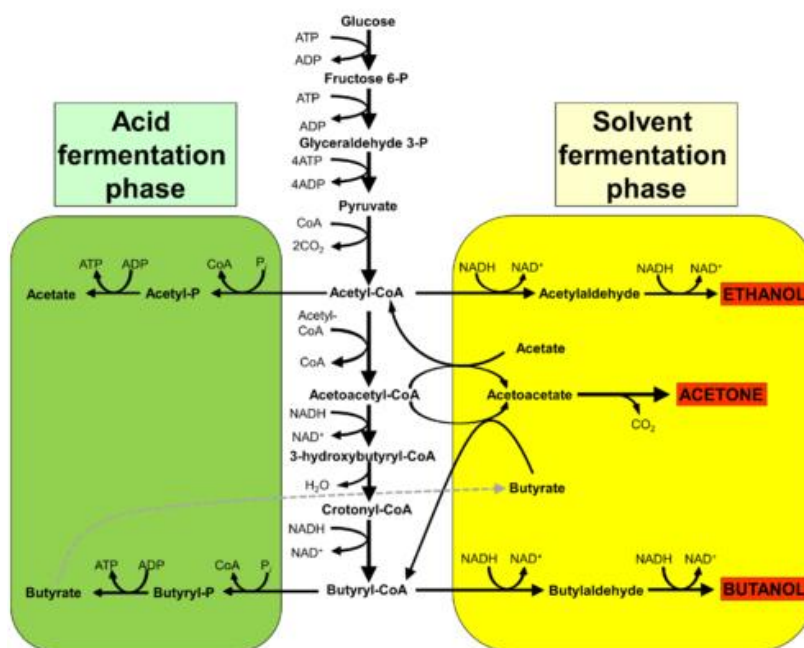
- σαν αντιδρόν στην παραγωγή ρητινών φορμαλδεΐδης με ουρία και μελαμίνη
- σαν οργανικός διαλύτης (αλλά και αντιδρόν) στην παραγωγή βαφών, βερνικιών, ρητίνων και γυαλιστικών



- σαν βασικό δομικό στοιχείο στην παραγωγή φωτογραφικού φιλμ, συνθετικού δέρματος, ρουχισμού, γυαλιού ασφαλείας και λαστιχιένιων δαπέδων
- στην φαρμακοβιομηχανία σαν αφυδατικός παράγοντας αλλά και σαν αντιβιοτικό (στην κτηνιατρική)
- στην βιομηχανία τροφίμων σαν πρόσθετο αλλά και σαν δομικό στοιχείο αντίστοιχων άλλων
- στην παραγωγή δομικών στοιχείων πολυμερών και πλαστικών

### 2.2.2 Εναλλακτικό καύσιμο

Η χρήση της βουτανόλης σαν πηγή ενέργειας κινητήρων εσωτερικής καύσης ερευνήθηκε συστηματικά, λόγω κυρίως της ανάγκης για εύρεση πιο φιλικών στο περιβάλλον καυσίμων, αλλά και της δυνατότητας παραγωγής βιοβουτανόλης από βιομάζα που βελτιώθηκε σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Όσο αφορά την τελευταία, αυτή επιτυγχάνεται με την μέθοδο ζύμωσης A.B.E. (Acetone-Butanol-Ethanol).



Εικόνα 13. Η A.B.E. Process σχηματικά.

Σχεδιασμένη από τον Chaim Weizmann το 1916 για την κατασκευή εκρηκτικής ύλης από τους Βρετανούς στον 1<sup>ο</sup> Παγκόσμιο Πόλεμο, χρησιμοποιεί βακτήρια της οικογενείας Clostridia για να μετατρέψει πρώτη ύλη όπως γλυκόζη και άμυλο σε ακετόνη, μεθανόλη και βουτανόλη μέσω ενδιάμεσων προϊόντων (ακετικού και βουτυλικού οξέος). Αν και ανενεργή από τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα, το ενδια-

λο σε ακετόνη, μεθανόλη και βουτανόλη μέσω ενδιάμεσων προϊόντων (ακετικού και βουτυλικού οξέος). Αν και ανενεργή από τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα, το ενδια-

φέρον για αυτήν αναζωπυρώθηκε τελευταία λόγω της ανάγκης εύρεσης νέων μεθόδων παραγωγής βιοκαυσίμων, οδηγώντας σε σημαντική βελτίωσή της. (22)

Η βουτανόλη θεωρείται ένα κατάλληλο εναλλακτικό καύσιμο λόγω των ευνοϊκών ιδιοτήτων της. Έχει υψηλό αριθμό οκτανίου, έχει μεγάλη διαλυτότητα σε βενζίνη και ντήζελ ενώ παρουσιάζει και μεγάλη θερμογόνο δύναμη. Ακόμη, δεν απορροφά υγρασία από τον αέρα και δεν είναι διαβρωτική (23), ελαχιστοποιώντας έτσι τον κίνδυνο βλάβης στα μηχανικά μέρη των κινητήρων και στο δίκτυο διανομής της. (24) Στην περίπτωση της βενζίνης, η βουτανόλη λόγω της μοριακής δομής της (4 άτομα άνθρακα ενωμένα στην σειρά με ένα υδροξύλιο στο τέλος) έχει μεγαλύτερη ομοιότητα σε σχέση με τις άλλες εναλλακτικές αλκοόλες, για αυτό και δεν προκαλεί έκπληξη το γεγονός πως πειραματικά έχει αποδειχθεί πως μπορεί να αντικαταστήσει την πρώτη πλήρως στην λειτουργία ενός συμβατικού κινητήρα χωρίς να διαταράσσεται η ομαλή λειτουργία του. Επιπροσθέτως, η χαμηλή τάση ατμών της σημαίνει και μικρότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και NOx σε σχέση με τις υπόλοιπες εναλλακτικές. Υπάρχουν βέβαια και μειονεκτήματα στην χρήση της, με σημαντικότερο από αυτά το μεγάλο κόστος αλλά και το πολύ μικρό μέγεθος της παραγωγής της από βιομάζα, τα οποία καθιστούν την χρήση της σαν κύριο βιοκαύσιμο ασύμφορη σε σχέση με την αιθανόλη. Παρόλο που η A.B.E μέθοδος έχει βελτιωθεί αρκετά λόγω της ενασχόλησης του επιστημονικού κλάδου για αυτήν, παραμένει ακόμα αρκετά πολύπλοκη με πολλούς παράγοντες που δεν έχουν ερευνηθεί πλήρως.

### 2.2.3 Χρήση στο μίγμα αιθανόλης-ντήζελ ως πρόσθετο

Η ιδέα χρήσης μίγματος αιθανόλης-βουτανόλης στους κινητήρες εσωτερικής καύσης υπάρχει από το 1936 και τον Charles Kettering, εφευρέτη του ηλεκτρικού συστήματος εκκίνησης του κινητήρα, της επιμολυβδωμένης βενζίνης και του φρέον. Όντας επικεφαλής του τμήματος έρευνας της General Motors έκανε έρευνες σε καύσιμα προερχόμενα από αγροτικές πηγές, και πιο συγκεκριμένα πάνω στην αιθανόλη από ζαχαροκάλαμο. Ο Kettering έφτασε στο συμπέρασμα πως η προσθήκη αιθανόλης στην βενζίνη παρουσιάζει προβλήματα, με κύριο την δημιουργία διφασικού μίγματος παρουσία υγρασίας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το τελευταίο μπορούσε να λυθεί με την προσθήκη ενός σταθεροποιητή, είτε βενζολίου είτε κάποια ανώτερη αλκοόλη όπως η βουτανόλη διότι η απόσταση του μίγματος θα οδηγούσε στην δημιουργία αζεοτρόπου.

Τα συμπεράσματα αυτά ισχύουν σε μεγάλο βαθμό και για το μίγμα αιθανόλης-ντήζελ. Σε μεγάλο βαθμό τα προβλήματα που δημιουργούνται ελαχιστοποιούνται με την χρήση βουτανόλης. Η χαμηλή υδροφιλικότητά της, η μικρή τάση ατμών, ο μεγάλος αριθμός κετανίου και η μεγάλη θερμογόνος δύναμη την καθιστούν καταλληλότερο υποκατάστατο σε σχέση με τον ανταγωνισμό. Επιπλέον, η παρουσία της στο μίγμα λειτουργεί σαν συνδιαλύτης λόγω της ομοιότητάς του με το ντήζελ (υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα) και την αιθανόλη (και οι δύο αλκανούλες), μετατρέποντας το από διφασικό σε ομογενές μονοφασικό.

**Πίνακας 5. Σύγκριση ιδιοτήτων καυσίμων ντήζελ, αιθανόλης και βουτανόλης.**

Ιδιότητες Καυσίμων	Καύσιμο Ντήζελ	1-βουτανόλη	Αιθανόλη
Πυκνότητα (20 °C), kg/m <sup>3</sup>	837	810	788
Αριθμός Κετανίου	50	~25	~8
Κ. Θερμογόνος Δύναμη, MJ/kg (στους 20 °C)	43	33.1	26.8
Κινηματικό Ιξώδες (40 °C), mm <sup>2</sup> /s	2.6	3.6 <sup>a</sup>	1.2
Σημείο Βρασμού	180–360	118	78
ΔH <sub>var</sub> , kJ/kg	250	585	840
Οξυγόνο, % w/w	0	21.6	34.8
Στοιχ/κη αναλογία αέ-ρα/καυσίμου	15.0	11.2	9.0
Μοριακό Βάρος	170	74	46

## 2.3 Παράγοντες διαλυτότητας

Η βουτανόλη, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μπορεί να λειτουργήσει σαν συνδιαλύτης στο μίγμα αιθανόλης – νήζελ και να το σταθεροποιήσει δημιουργώντας μια μοναδική φάση από δύο που ήταν αρχικά. Για να κατανοήσουμε καλύτερα όμως την δυσκολία ομογενοποίησης στο e-diesel και τον ρόλο της βουτανόλης στο μίγμα, ας δούμε συνοπτικά τις ιδιότητες των διαλυτών και την δυνατότητα διαλυτότητας μιας ουσίας.

### 2.3.1 Γενικά

Η ικανότητα ορισμένων ενώσεων να διαλυτοποιούν μεγάλες κατηγορίες ουσιών, είναι ένα φαινόμενο με μεγάλη πρακτική σημασία, που έχει τις ρίζες του στη χημική δομή των μορίων που παίρνουν μέρος. Ως διάλυμα της ουσίας A στον διαλύτη B, θεωρούμε μια ομοιογενή ανάμιξη δύο ή περισσοτέρων σωμάτων σε μοριακό επίπεδο, δηλαδή στην περίπτωση που κάθε μόριο της ουσίας A έρχεται σε επαφή με πλήθος μορίων της ουσίας B. Ως διαλύτης ορίζεται η ουσία που διατηρεί τη φάση της στο διάλυμα, ή, εάν όλες απαντούν στην ίδια φάση (π.χ όλα τα συστατικά είναι υγρά), εκείνη που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία.

Βάσει των δυο πιο πάνω εννοιών, ορίζουμε ως διαλυτότητα μιας ουσίας την μέγιστη ποσότητα αυτής που μπορεί να διαλυθεί σε κάποιο διαλύτη μέχρι να δημιουργηθεί κορεσμένο διάλυμα, σε δεδομένη θερμοκρασία και εξωτερική πίεση. Η διαλυτότητα των στερεών με τη θερμοκρασία αυξάνει, ενώ των αερίων σε κάποιο υγρό διαλύτη γενικώς μειώνεται. Η εξωτερική πίεση επηρεάζει περισσότερο τη διαλυτότητα των αερίων.

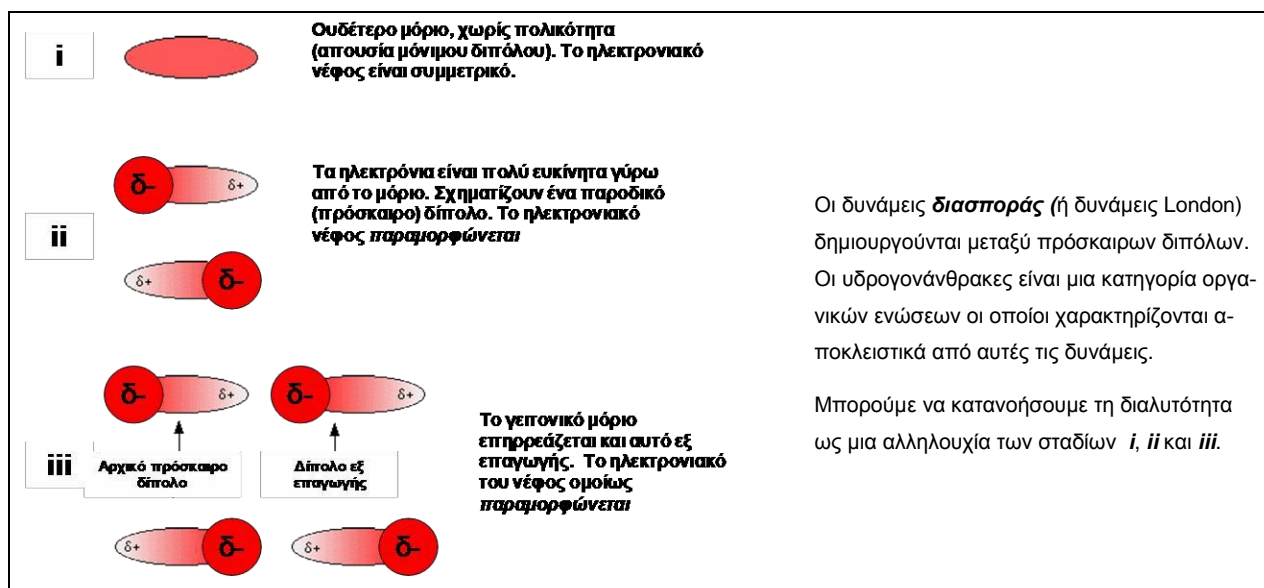
### 2.3.2 Επιλογή του κατάλληλου διαλύτη-Πολικότητα

Η πολικότητα του μορίου των διαλυτών είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας επιλογής του κατάλληλου διαλύτη που σχετίζεται άμεσα με τη χημική δομή τους και καθορίζει το είδος των σωμάτων που θα διαλυτοποιηθούν ευκολότερα. Ο βασικότερος νόμος που διέπει το φαινόμενο της διαλυτότητας είναι τα όμοια διαλύουν τα όμοια. Αυτό, σύμφωνα με τις πιο εξελιγμένες απόψεις σημαίνει ότι εάν το άθροισμα των ασκούμενων δυνάμεων (διασποράς/London, ξηρής πολικότητας και δεσμού υδρογόνου) στο μόριο του διαλύτη είναι παρόμοιας συγκρότησης και συνολικού μεγέθους με εκείνες ενός διαφορετικού μορίου με το οποίο έρχεται σε «επαφή», τότε θα έχουμε επιτυχή διαλυτοποίηση.

Συχνά, για την απλούστευση των συλλογισμών χωρίζουμε τις δυνάμεις σε πολικές (δυνάμεις ξηρής πολικότητας + δυνάμεις δεσμού υδρογόνου) και μη πολικές (δυνάμεις διασποράς). Συνεπώς ο «κανόνας» τα όμοια διαλύουν τα όμοια σημαίνει ότι ένας πολικός διαλύτης θα προτιμήσει να διαλυτοποιήσει καλά μια πολική ουσία, ενώ ένας μη πολικός διαλύτης θα διαλυτοποιήσει μια μη πολική ουσία. Ο μηχανισμός διαλυτοποίησης μεταξύ πολικών μορίων αφορά τη μετάδοση δυνάμεων μέσω διπόλων, ενώ μεταξύ μη πολικών μορίων, αφορά τη μετάδοση υδρόφοβων δυνάμεων.

Η πολικότητα, και συνεπώς η διαλυτική ικανότητα ορισμένων μορίων μπορεί ποσοτικά να περιγραφεί με μεγέθη όπως η διηλεκτρική σταθερά ( $\epsilon$ ) και η διπολική ροπή ( $\mu$ ), εκφράζει δε την ικανότητα να κατανέμονται τα ηλεκτρικά φορτία με τρόπο ασύμμετρο επάνω στα μόρια. Όσο μεγαλύτερα είναι τα μεγέθη αυτά, τόσο αυξάνεται γενικώς η πολικότητα του διαλύτη. Πιο συγκεκριμένα, η διηλεκτρική σταθερά σχετίζεται με την ικανότητα του διαλύτη να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου, ενώ η διπολική ροπή αποτελεί ένα πιο γενικό μέτρο της εμφάνισης φορτίων στο μόριό του, και άρα της ικανότητας να έλκει γειτονικά δίπολα.

Η πολικότητα των οργανικών μορίων εξαρτάται από το είδος των ομάδων που περιέχουν. Οι υδρογονάνθρακες έχουν την χαμηλότερη γενικά πολικότητα επειδή δεν περιέχουν καμία πολική ομάδα. Οι αλκοόλες, όμως επειδή περιέχουν τα πολικά υδροξύλια (OH) αποκτούν σημαντική διπολική ροπή στο μόριό τους. Η ιδιότητα αυτή μάλιστα αυξάνεται περισσότερο εάν συνυπάρχουν περισσότερες πολικές ομάδες, όπως π.χ. συμβαίνει με τη γλυκερίνη (3 υδροξύλια σε κάθε μόριο) ή τους υδατάνθρακες ή σάκχαρα (όπως η  $\alpha$ -D-γλυκόζη με 6 υδροξύλια). Όλες οι πιο πάνω ουσίες διαλύονται εύκολα στο νερό και λιγότερο στην αιθανόλη. Άλλες συνήθεις πολικές ομάδες που μπορούν να υπάρχουν στα μόρια είναι τα καρβοξύλια (COOH) οι αμινομάδες (NH<sub>2</sub>) και οι σουλφυδρυλομάδες (SH). Οι μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες, όταν υπάρχουν, προσδίδουν στις ενώσεις μη πολικό χαρακτήρα, και όταν συνυπάρχουν με πολικές ομάδες, τότε υπάρχει μια λεπτή εξισορρόπηση των τάσεων ανάλογα με το είδος της πολικής ομάδας και το μήκος της αλυσίδας.



Οι δυνάμεις **διασποράς** (ή δυνάμεις London) δημιουργούνται μεταξύ πρόσκαιρων διπόλων. Οι υδρογονάνθρακες είναι μια κατηγορία οργανικών ενώσεων οι οποίοι χαρακτηρίζονται αποκλειστικά από αυτές τις δυνάμεις.

Μπορούμε να κατανοήσουμε τη διαλυτότητα ως μια αλληλουχία των σταδίων *i*, *ii* και *iii*.

Υπάρχουν πολλές κατηγορίες διαλυτών ανάλογα με την πολικότητά τους. Πολικοί διαλύτες όπως το νερό και η αιθανόλη, ονομάζονται πρωτικοί επειδή έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια των διαλυτοποιημένων ουσιών. Σε αυτό οφείλεται η διαλυτική τους ικανότητα. Οι πολικοί διαλύτες που δεν μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και διαλυτοποιούν με ηλεκτροστατικές δυνάμεις άλλης φύσεως χαρακτηρίζονται ως μη πρωτικοί.

Ακολουθεί συγκριτικός πίνακας με διάφορους διαλύτες και τις βασικές ιδιότητές τους:

**Πίνακας 6. Οργανικοί διαλύτες και βασικές ιδιότητες.**

Διαλύτης	Χημικός τύπος	Σημείο βρασμού	Διηλεκτρική σταθερά	Πυκνότητα	Διπολική ροπή
<i>Μη πολικοί διαλύτες</i>					
Πεντάνιο	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	36 °C	1,84	0,626 g/ml	0,00 D
Κυκλοπεντάνιο	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	40 °C	1,97	0,751 g/ml	0,00 D
Εξάνιο	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	69 °C	1,88	0,655 g/ml	0,00 D
Κυκλοεξάνιο	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	81 °C	2,02	0,779 g/ml	0,00 D
Βενζόλιο	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80 °C	2,3	0,879 g/ml	0,00 D
Τολουόλιο	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	111 °C	2,38	0,867 g/ml	0,36 D
1,4-διοξάνιο	<u>/-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-\</u>	101 °C	2,3	1,033 g/ml	0,45 D
Χλωροφόρμιο	CHCl <sub>3</sub>	61 °C	4,81	1,498 g/ml	1,04 D
Διαιθυλαιθέρας	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	35 °C	4,3	0,713 g/ml	1,15 D
<i>Πολικοί απρωτικοί διαλύτες</i>					
Διχλωρομεθάνιο (DCM)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40 °C	9,1	1,3266 g/ml	1,60 D
Τετραϋδροφουράνιο	<u>/-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-</u>	66 °C	7,5	0,886 g/ml	1,75 D

(THF)	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -				
Αιθανικός αιθυλεστέρας	CH <sub>3</sub> -C (=O)-O- CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	77 °C	6,02	0,894 g/ml	1,78 D
Προπανόνη	CH <sub>3</sub> -C (=O)- CH <sub>3</sub>	56 °C	21	0,786 g/ml	2,88 D
Διμεθυλομεθαναμίδιο (DMF)	H-C (=O)N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	153 °C	38	0,944 g/ml	3,82 D
Αιθανονιτρίλιο (MeCN)	CH <sub>3</sub> -C≡N	82 °C	37,5	0,786 g/ml	3,92 D
Διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)	CH <sub>3</sub> -S (=O)- CH <sub>3</sub>	189 °C	46,7	1,092 g/ml	3,96 D
Ανθρακικό προπένιο	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	240 °C	64,0	1,205 g/ml	4,9 D
<i>Πολικοί πρωτικοί διαλύτες</i>					
Μεθανικό οξύ	H-C (=O)OH	101 °C	58	1,21 g/ml	1,41 D
1-βουτανόλη	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -OH	118 °C	18	0,810 g/ml	1,63 D
2-προπανόλη (IPA)	CH <sub>3</sub> -CH (-OH)- CH <sub>3</sub>	82 °C	18	0,785 g/ml	1,66 D
1-προπανόλη	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - OH	97 °C	20	0,803 g/ml	1,68 D
Αιθανόλη	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	79 °C	24,55	0,789 g/ml	1,69 D
Μεθανόλη	CH <sub>3</sub> -OH	65 °C	33	0,791 g/ml	1,70 D
Αιθανικό οξύ	CH <sub>3</sub> -C (=O)OH	118 °C	6,2	1,049 g/ml	1,74 D
Νιτρομεθάνιο	CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	100– 103 °C	35,87	1,1371 g/ml	3,56 D
Νερό	H-O-H	100 °C	80	1,000 g/ml	1,85 D

### 2.3.3 Τιμές παραμέτρου διαλυτότητας Hansen

Οι τιμές παραμέτρου διαλυτότητας Hansen βασίζονται σε δεσμούς διασποράς (δD), πολικούς δεσμούς (δP) and δεσμούς υδρογόνου (δH). Αυτοί περιέχουν πληροφορίες για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις με άλλους διαλύτες καθώς και με πολυμερή, χρωστικές ουσίες, νανοσωματίδια, κλπ. Αυτό επιτρέπει λογικές επεξεργασίες γνωρίζοντας, παραδείγματος χάριν, ότι υπάρχει ένα καλό ταίριασμα HSP μεταξύ ενός διαλύτη και ενός πολυμερούς. Λογικές υποκαταστάσεις μπορούν επίσης να γίνουν για "καλούς" διαλύτες (αποτελεσματικοί στη διάλυση της διαλυμένης ουσίας) που είναι "κακοί" (ακριβοί ή επικίνδυνοι στην υγεία ή το περιβάλλον). Ο παρακάτω πίνακας δείχνει μεταβάσεις από "μη πολικούς", "πολικούς απρωτικούς" και "πολικούς πρωτικούς" που τοποθετούνται αριθμητικά – τα "πολικά" μόρια έχουν υψηλότερα επίπεδα δP και οι πρωτικοί διαλύτες έχουν υψηλότερα επίπεδα δH. Επειδή χρησιμοποιούνται αριθμητικές τιμές, οι συγκρίσεις μπορούν να γίνουν εύκολα.

**Πίνακας 7. Τιμές διαλυτότητας Hansen για διάφορους οργανικούς διαλύτες.**

Διαλύτης	Χημικός τύπος	δD Διασπο-	δP Πολι-	δH Δεσμού υδρο-
----------	---------------	------------	----------	-----------------

		ράς	κού	γόνου
<i>Μη πολικοί διαλύτες</i>				
<i>Εξάνιο</i>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	14,9	0,0	0,0
<i>Βενζόλιο</i>	$\text{C}_6\text{H}_6$	18,4	0,0	2,0
<i>Τολουόλιο</i>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	18,0	1,4	2,0
<i>Διαιθυλαιθέρας</i>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	14,5	2,9	4,6
<i>Χλωροφόρμιο</i>	$\text{CHCl}_3$	17,8	3,1	5,7
<i>1,4-διοξάνιο</i>	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$	17,5	1,8	9,0
<i>Πολικοί απρωτικοί διαλύτες</i>				
<i>Αιθανικός αιθυλεστέρας</i>	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$	15,8	5,3	7,2
<i>Τετραϋδροφουράνιο (THF)</i>	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	16,8	5,7	8,0
<i>Διχλωρομεθάνιο</i>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	17,0	7,3	7,1
<i>Προπανόνη</i>	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	15,5	10,4	7,0
<i>Αιθανονιτρίλιο (MeCN)</i>	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	15,3	18,0	6,1
<i>Διμεθυλομεθαναμίδιο (DMF)</i>	$\text{H-C(=O)N(CH}_3)_2$	17,4	13,7	11,3
<i>Διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)</i>	$\text{CH}_3\text{-S(=O)-CH}_3$	18,4	16,4	10,2
<i>Πολικοί πρωτικοί διαλύτες</i>				
<i>Αιθανικό οξύ</i>	$\text{CH}_3\text{-C(=O)OH}$	14,5	8,0	13,5
<i>1-βουτανόλη</i>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	16,0	5,7	15,8
<i>2-προπανόλη</i>	$\text{CH}_3\text{-CH(-OH)-CH}_3$	15,8	6,1	16,4
<i>1-προπανόλη</i>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	16,0	6,8	17,4
<i>Αιθανόλη</i>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	15,8	8,8	19,4
<i>Μεθανόλη</i>	$\text{CH}_3\text{-OH}$	14,7	12,3	22,3
<i>Μεθανικό οξύ</i>	$\text{H-C(=O)OH}$	14,6	10,0	14,0
<i>Νερό</i>	$\text{H-O-H}$	15,5	16,0	42,3

Αν, για περιβαλλοντικούς ή άλλους λόγους, ένας διαλύτης ή ένα μείγμα διαλυτών απαιτείται για να αντικαταστήσει μια άλλη ισοδύναμη διαλυτική ικανότητα, η υποκατάσταση μπορεί να γίνει με βάση τις παραμέτρους διαλυτότητας Hansen καθενός. Οι τιμές για μείγματα λαμβάνονται ως σταθμισμένοι μέσοι όροι των τιμών για τους καθαρούς διαλύτες. Αυτό μπορεί να υπολογιστεί με τη μέθοδο δοκιμή και σφάλμα, ένα υπολογιστικό φύλλο τιμών, ή με λογισμικό HSP.

#### 2.3.4 Χρήσιμα Συμπεράσματα

Το ντήζελ, που κατά 75 % αποτελείται από άκυκλους υδρογονάνθρακες θεωρείται ένας μη πολικός διαλύτης και κατά συνέπεια η ανάμιξή του με την αιθανόλη (από τους πολικότερους πρωτικούς) θεωρείται δυσχερής, ειδικότερα αν συνυπολογίσουμε και το νερό που προσροφάται από την τελευταία και είναι και διαθέτει εξαιρετική πολικότητα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η 1-βουτανόλη, που διαθέτει μακρά ανθρακική αλυσίδα με πολική ομάδα στο τέλος της μπορεί να θεωρηθεί ένας κατάλληλος συνδιαλύτης (διαλυτός και στα δύο κύρια συστα-



τικά του μίγματος) και να οδηγήσει το σύστημα σε ομογενοποίηση. Αυτό γίνεται φανερό με την παρατήρηση των δεικτών Hansen που παρατίθενται παραπάνω: η βουτανόλη παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερη πολικότητα από την αιθανόλη, πολύ πιο κοντά στους μη πολικούς υδρογονάνθρακες ευνοώντας την ανάμιξη με το ντήζελ, ενώ όμως παραμένει πολικός πρωτικός διαλύτης, εύκολα αναμίξιμος με την αλκοόλη.

Αλλά και σε μοριακό επίπεδο, η συμβατότητα της βουτανόλης με τα συστατικά του dieselhol γίνεται κατανοητή. Από την μία, η βουτανόλη διαθέτει αρκετά μεγάλη ανθρακική αλυσίδα για την ανάπτυξη δυνάμεων διασποράς με τις ανθρακικές αλυσίδες των υδρογονανθράκων του ντήζελ, ενώ η υδροξυλομάδα επιτρέπει την δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ αυτής και τις αιθανόλης.



## Κεφάλαιο 3      Όργανα – Αντιδραστήρια

### 3.1 Πειραματική Διάταξη – Όργανα Μέτρησης

Η κύρια πειραματική διάταξη απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα. Αποτελείται από μια προχοΐδα χωρητικότητας 25 ml και έναν μαγνητικό αναδευτήρα. Αφού εισάγεται 1-βουτανόλη στο εσωτερικό της προχοΐδας, το μίγμα τοποθετείται κάτω από το στόμιο και επάνω στην επιφάνεια του αναδευτήρα. Με την βοήθεια ενός μαγνήτη το δείγμα αναδευέται και, ανοίγοντας την κάνουλα της προχοΐδας εισάγεται η βουτανόλη στο χαμηλότερο ελεγχόμενο ρυθμό μέχρι το σημείο όπου το μίγμα μας ομογενοποιείται, οπότε σταματά η ροή.



Εικόνα 14. Πειραματική Διάταξη

#### 3.1.1.1 Anton Paar ADU 5

Είναι συσκευή αυτόματης απόσταξης πετρελαίου η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση του κύκλου απόσταξης στα μίγματα των κλασμάτων ντίζελ με FLL σε αναλογία 80/20 και 60/40. Η ADU 5 μπορεί να διεξάγει αποστάξεις σύμφωνα με τα διεθνή στάνταρ ASTM D86 (Ομάδες 0, 1, 2, 3, 4), D850, D1078, ISO 3405, IP 123, IP 195.



Εικόνα 15. Η συσκευή Anton Paar ADU 5

Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: Σύμφωνα βέβαια με την μέθοδο απόσταξης που χρησιμοποιείται, ένας ορισμένος όγκος δείγματος εισάγεται στην φιάλη αποστάξεως και αποστάζεται στις συνθήκες στις εκάστοτε μεθόδου. Το δείγμα θερμαίνεται, σχηματίζονται ατμοί οι οποίοι ψύχονται και συμπυκνώνονται. Το συμπύκνω-

μα μετά συλλέγεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο, ενώ ο χρόνος απόσταξης και ο όγκος του αποστάγματος μετριοούνται με ακρίβεια και αποδίδονται από τη συσκευή σε ηλεκτρονικό αρχείο.

### 3.2 Καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν

Ως πρώτες ύλες στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής προϊόντα πετρελαίου:

- U-3400
- U-100
- S-101
- S-100
- HVO
- U-4000

#### 3.2.1 U-3400 – U-100

Τα συγκεκριμένα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία προέρχονται από τα διυλιστήρια των Ελληνικών Πετρελαίων στον Ασπρόπυργο και στην Ελευσίνα αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, αποτελούν προϊόν της αντίστοιχης μονάδας υδρογονοαποθείωσης (hydrodesulfurization) του διυλιστηρίου, οι οποίες είχαν σαν τροφοδοσία gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης και λειτουργούσαν σε πίεση περίπου 40 atm.

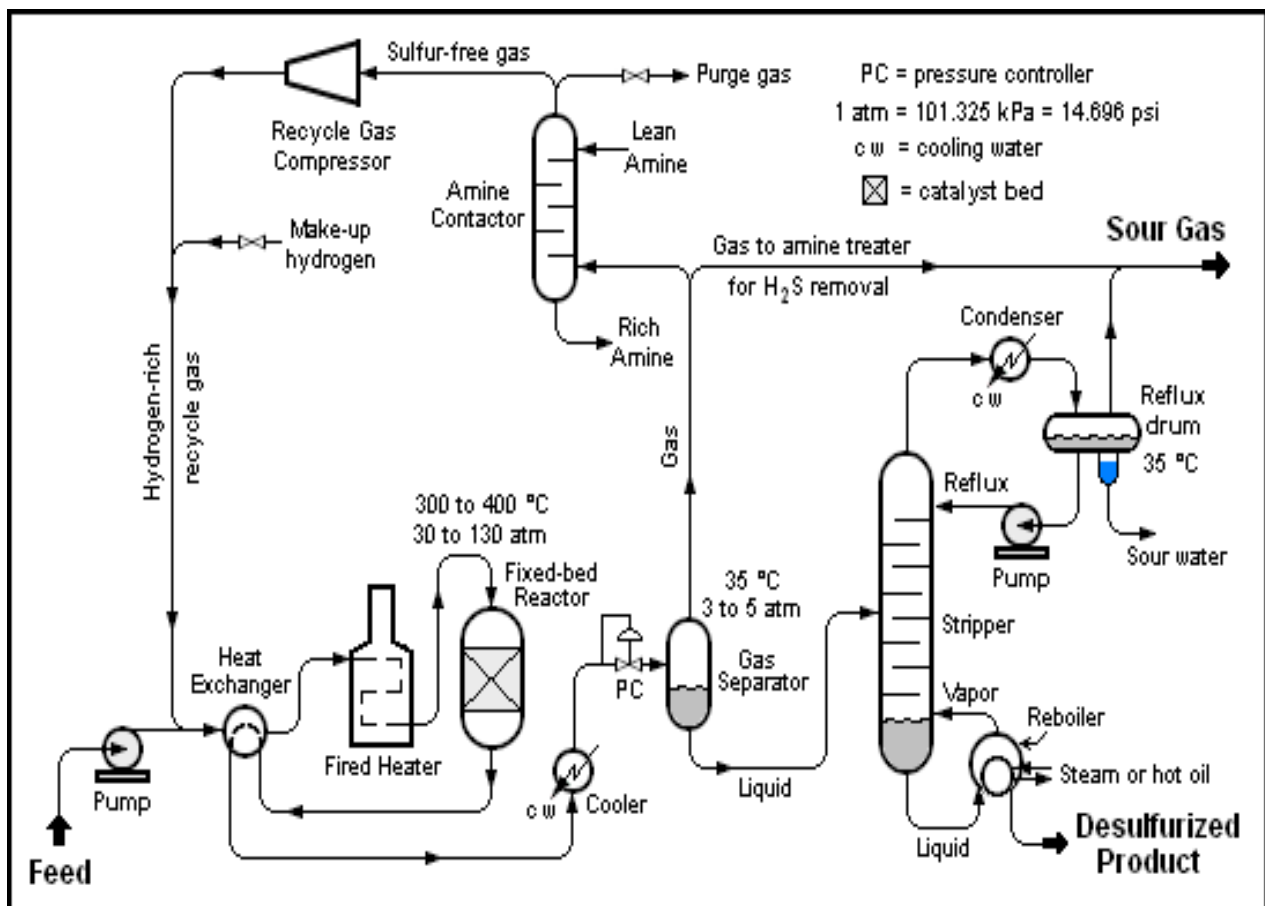
Η υδρογονοαποθείωση αποτελεί κομμάτι της υδρογονοκατεργασίας (hydrotreating). Αυτή είναι η διεργασία που χρησιμοποιείται για την καταλυτική σταθεροποίηση των προϊόντων πετρελαίου και/ή την επιλεκτική απομάκρυνση στοιχείων από προϊόντα ή τροφοδοσίες διεργασιών μέσω αντίδρασής τους με υδρογόνο. Η σταθεροποίηση συνήθως περιλαμβάνει τη μετατροπή ακόρεστων υδρογονανθράκων όπως ολεφίνες και διολεφίνες σε παραφίνες. Τα στοιχεία που απομακρύνονται επιλεκτικά με την υδρογονοκατεργασία περιλαμβάνουν θείο, άζωτο, οξυγόνο, αλογόνα και ίχνη μετάλλων. Όταν η διεργασία χρησιμοποιείται με κύριο στόχο την απομάκρυνση θείου καλείται συνήθως υδρογονοαποθείωση ή HDS, η οποία χρησιμοποιεί ως καταλύτη ουσίες όπως οξειδία κοβαλτίου και μολυβδαινίου σε αλούμινα, οξείδιο νικελίου, θειομολυβδαινικό νικέλιο, θειούχο βολφράμιο, θειούχο νικέλιο και οξείδιο βαναδίου σαν καταλύτες.

Η υδρογονοκατεργασία, μαζί με την υδρογονοπυρόλυση (hydrocracking), είναι τα δύο βασικά μέρη της διεργασίας της υδρογονοεπεξεργασίας (hydroprocessing), έναν από τους πιο βασικούς τομείς λειτουργίας ενός διυλιστηρίου. Σκοπός της είναι γενικά η ελάττωση του ποσοστού θείου και αζώτου που περιέχονται στο προϊόν μαζί με μια μικρή ελάττωση του σημείου βρασμού σε σχέση με το προϊόν τροφοδοσίας. Παράγοντες όπως η ανάγκη αφαίρεσης των ενώσεων που περιέχουν θείο από το αργό πετρέλαιο λόγω της θέσπισης προδιαγραφών για την προστασία του περιβάλλοντος και η παραγωγή όλο και περισσότερων πυρολυμένων συστατικών από τις διεργασίες μετατροπής αύξησαν την σημασία της υδρογονοεπεξεργασίας στον τομέα των καυσίμων, με αποτέλεσμα αυτή την στιγμή να αποτελεί την μεγαλύτερη σε δυναμικότητα διεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασίας παγκοσμίως.

Οι εφαρμογές που έχει η υδρογονοεπεξεργασία αφορούν ένα μεγάλο φάσμα προϊόντων της επεξεργασίας πετρελαίου. Συνοπτικά, χρησιμοποιείται για αύξηση της θερμικής σταθερότητας των αεροπορικών καυσίμων, βελτίωση των ιδιοτήτων στα μέσα αποστάγματα –όπως το ντήζελ κίνησης και το πετρέλαιο θέρμανσης- μέσω της αφαίρεσης του θείου και της υδρογόνωσης των ακόρεστων υδρογονανθράκων, όπως και για τον κορεσμό θειούχων, αζωτούχων και οξυγονούχων ενώσεων στα λιπαντικά έλαια για την βελτίωση της οσμής, του χρώματος και της σταθερότητάς τους. Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μείωση του θείου στο μαζούτ και στην επεξεργασία της τροφοδοσίας των μονάδων αναμόρφωσης (δηλαδή την νάφθα) ώστε να αφαιρεθούν τα επιβλαβή για τους καταλύτες αναμορφωτών συστατικά (25).

#### *3.2.1.1 Διαδικασία Υδρογονοαποθείωσης*

Μια τυπική διάταξη καταλυτικής υδρογονοαποθείωσης παρουσιάζεται στην επόμενη εικόνα.



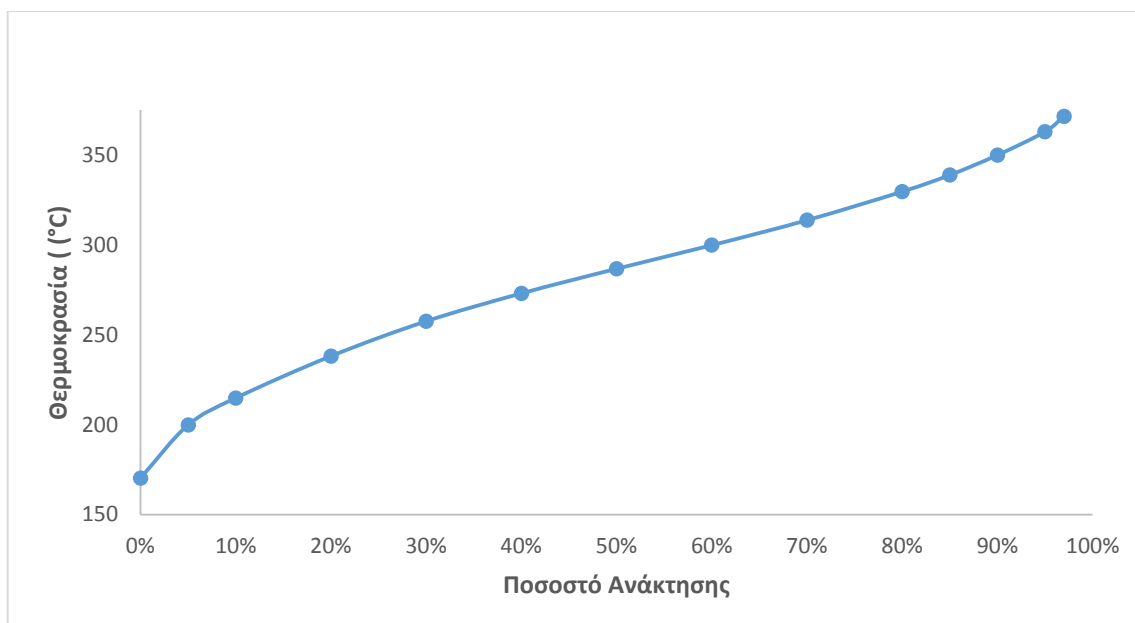
Εικόνα 16. Διάταξη καταλυτικής υδρογνοαποθείωσης

Το μίγμα του προϊόντος προερχόμενου από την πετρελαϊκή απόσταξη και την επεξεργασία στον FCC με άλλα ρεύματα αντλείται στο σύστημα με πίεση από 30 έως 130 atm και πριν περάσει από επίπεδο καταλυτικό αντιδραστήρα, θερμαίνεται μαζί με περίσσεια υδρογόνου στους 300-400 °C. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σχηματίζεται υδρόθειο λόγω της καταλυτικής αντίδρασης του περιεχομένου θείου με το υδρογόνο. Στην συνέχεια με ένα σύστημα μονάδων διαχωρισμού παραλαμβάνεται το αποθειωμένο προϊόν, το υδρόθειο απομακρύνεται ενώ το υδρογόνο που απομένει επανακυκλοφορεί στο σύστημα

Τα χαρακτηριστικά του U-3400 παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα και αξίζει να παρατηρηθεί πως πληροί τις περισσότερες από τις προδιαγραφές του προτύπου EN 590. Πιο συγκεκριμένα, ο αριθμός κετανίου είναι υψηλός (57,53) και ξεπερνά το ελάχιστο 51 ενώ το επίπεδο της

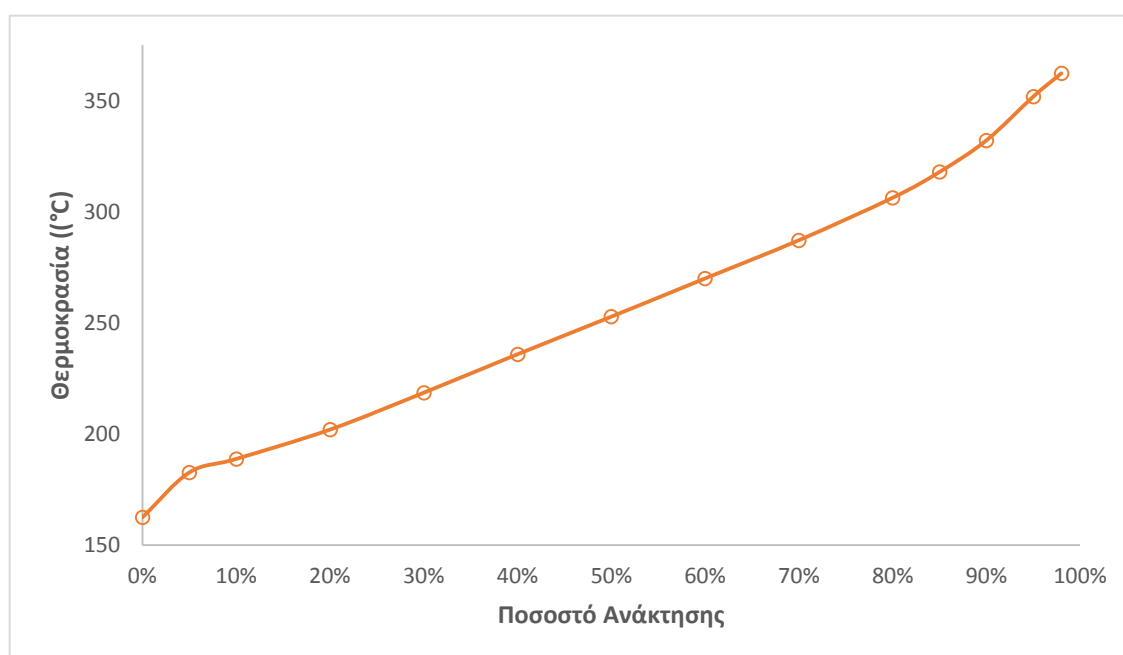


Εικόνα 17. U-3400



**Διάγραμμα 1. Καμπύλη απόσταξης του U-3400**

περιεκτικότητας σε θείο είναι πολύ χαμηλό (4,2 mg/kg). Οι μόνες ιδιότητες του καυσίμου που δεν πληρούν τις προδιαγραφές είναι το C.F.P.P (Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου), το οποίο κατά την μέτρηση είναι 7 °C, μεγαλύτερο από το μέγιστο (5 °C στο διάστημα 16/03-30/09 ), όπως και η μέγιστη θερμοκρασία



**Διάγραμμα 2. Καμπύλη απόσταξης του U-100**

ανάκτησης του 95% του προϊόντος αν και οριακά (362.9 με μέγιστο 360 °C).

Από την άλλη το U-100 έχει παρόμοια απόχρωση και οσμή με το U3400 αλλά πολύ διαφορετικά χαρακτηριστικά. Αρχικά, το κινηματικό ιξώδες του είναι κατά

πολύ μικρότερο (2,2511 mm<sup>2</sup>/s) όπως και το αρχικό σημείο βρασμού (162,5 °C) πράγμα που σημαίνει πως το μέσο μοριακό του βάρος είναι χαμηλότερο από

Πίνακας 8. Ιδιότητες του U-3400			
Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα Μέτρησης	Μέθοδος Μέτρησης
Πυκνότητα (ρ) (15 °C)	829.1	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	3.263	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
C.F.P.P.	7		EN 116
Απόσταξη		°C	EN ISO 3405
IBP	170.3		
5%	199.8		
10%	214.8		
20%	238.1		
30%	257.5		
40%	273		
50%	286.7		
60%	299.8		
70%	313.7		
80%	329.6		
85%	338.8		
90%	349.9		
95%	362.9		
FBP	371.5		
Δείκτης Κετανίου	59		EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου	57.5		EN 16144
Αρωματικά		% m/m	EN 12916
Μονο	16.8		
Δι	2.3		
Τρι+	0.2		
Πολύ	2.5		
Total	19.3		
Θείο	4.2	mg/kg	EN ISO 20846

εκείνο του U-3400. Διαθέτει περισσότερα αρωματικά αλλά έχει χαμηλό αριθμό κετανίου (50,4), οριακά χαμηλότερος από την προδιαγραφή και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θείο (8,5 mg/kg), αλλά εντός προδιαγραφής.

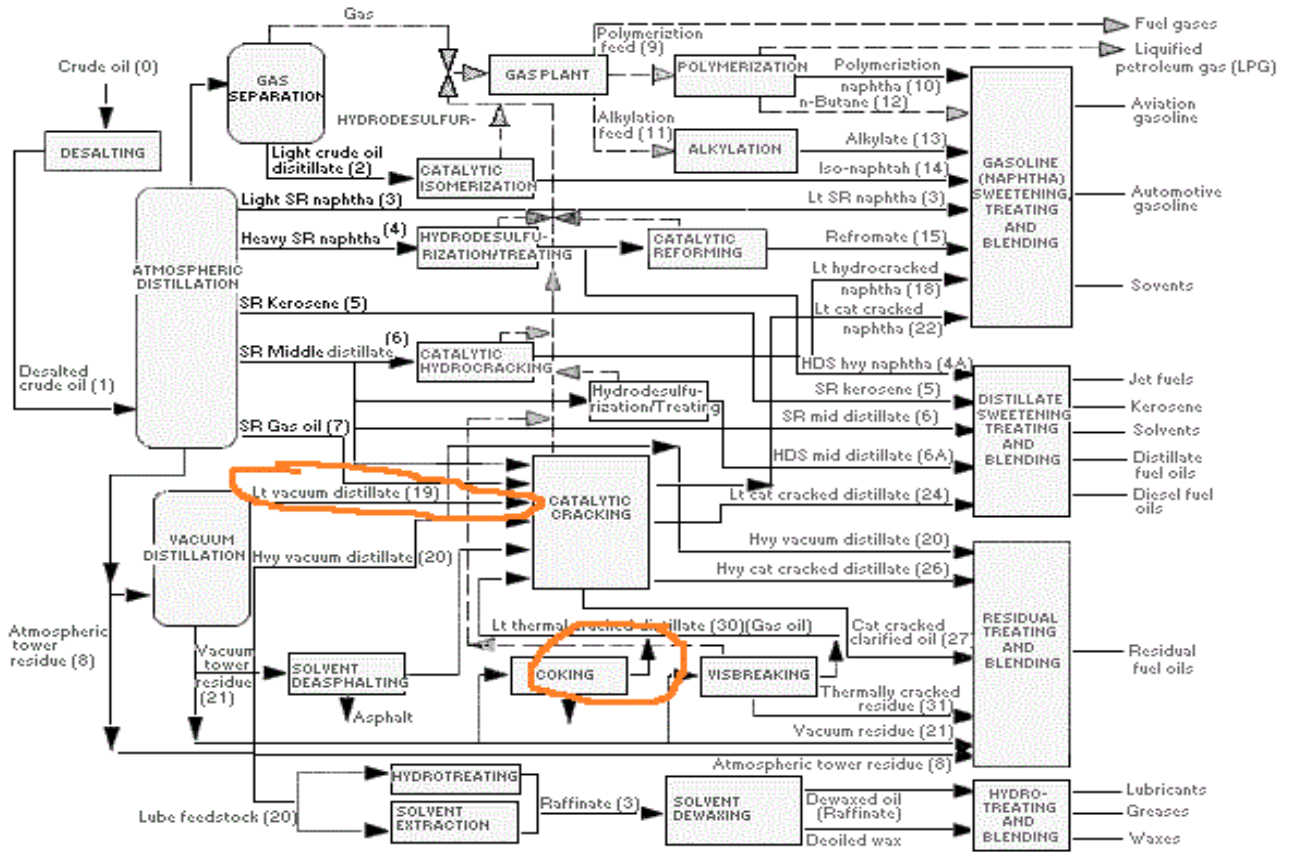


Πίνακας 9. Ιδιότητες του U-100

Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα Μέτρησης	Μέθοδος Μέτρησης
Πυκνότητα ( $\rho$ ) (15 °C)	822,2	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	2,2511	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
C.F.P.P.	-7		EN 116
Απόσταξη		°C	EN ISO 3405
IBP	162,5		
5%	182,7		
10%	188,8		
20%	202		
30%	218,6		
40%	235,9		
50%	252,8		
60%	270		
70%	287,2		
80%	306,3		
85%	317,9		
90%	332,1		
95%	351,8		
FBP	362,3		
Δείκτης Κετανίου	53,1		EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου	50,4		EN 16144
Αρωματικά		% m/m	EN 12916
Μονο	18,7		
Δι	3,4		
Τρι+	0,2		
Πολύ	3,6		
Total	22,3		
Θείο	8,5	mg/kg	EN ISO 20846

### 3.2.2 S-101

Το συγκεκριμένο gasoil προέρχεται από την μονάδα υδρογονοπυρόλυσης του Διυλιστηρίου Ελευσίνας των ΕΛ.ΠΕ. Τα ρεύματα τροφοδοσίας της μονάδας είναι gasoil απόσταξης υπό κενό (Vacuum Gas Oil, VGO) και βαρύ gasoil εξανθράκωσης (Heavy Coker Gas Oil, HCGO), ενώ η μονάδα λειτουργεί σε πίεση 170 atm. Είναι μια μονάδα πλήρους μετατροπής με σκοπό την παραγωγή υψηλής ποιότητας ντήζελ.



Διάγραμμα 3. Περιληπτικό σχεδιάγραμμα ενός διυλιστηρίου. Σημειωμένα με πορτοκαλί χρώμα οι διεργασίες που συμμετέχουν στην παραγωγή του S-101

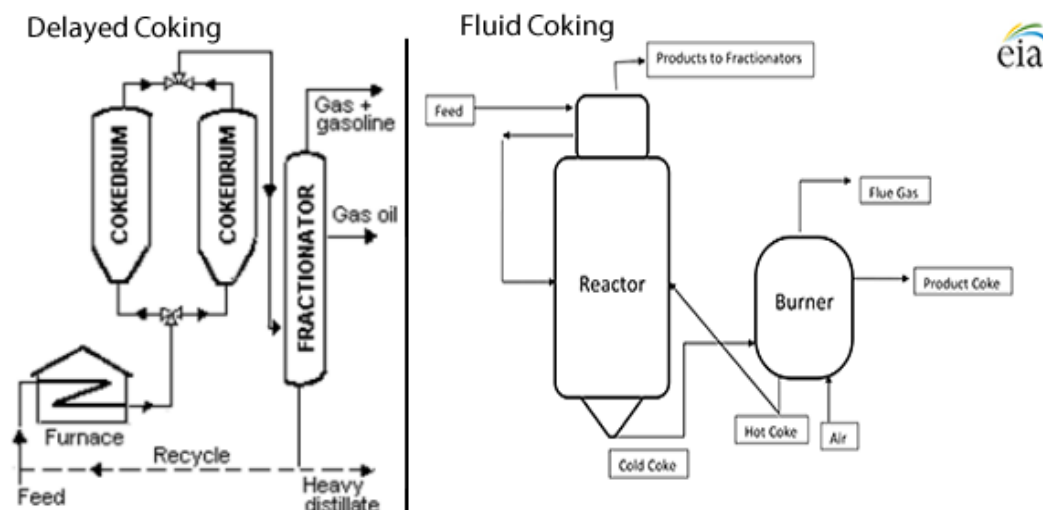
Το πρώτο μέρος της τροφοδοσίας προέρχεται από την περαιτέρω επεξεργασία των υπολειμμάτων της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Έχοντας σαν πρωταρχικό σκοπό την βελτίωση της ανάκτησης προϊόντων για την παραγωγή βενζίνης, το προϊόν πυθμένα τίθεται σε απόσταξη υπό κενό παράγοντας ελαφρύ (Light Vacuum Gas Oil, LVGO) και βαρύ gasoil κενού (Heavy Vacuum Gas Oil, HVGO) που χρησιμοποιούνται σαν τροφοδοσία σε μονάδες πυρόλυσης όπως και υπόλειμμα υπό κενό, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ασφάλτου και μαζούτ ή μπορεί να υποστεί παραπάνω θερμική επεξεργασία για την ανάκτηση βαρύτερων κλασμάτων.

Μια μονάδα επεξεργασίας υπολείμματος είναι αυτή της εξανθράκωσης (ή Coking). Γενικά Coking ορίζεται ως η διεργασία μονάδας θερμικής πυρολύσεως του διυλιστηρίου κατά την οποία τα προϊόντα του πυθμένα της ατμοσφαιρικής και της υπό κενού απόσταξης «αναβαθμίζονται» σε προϊόντα μεγαλύτερης αξίας, παράγοντας παράλληλα σημαντική ποσότητα πετρελαϊκού coke.

Η εξανθράκωση χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την παραγωγή gasoil εξανθράκωσης, κατάλληλου για τροφοδοσία μονάδων καταλυτικής πυρόλυσης από το υπόλειμμα κενού. Με αυτόν τον τρόπο μειωνόταν η εναπόθεση κοκ στον καταλύτη και αυξανόταν η απόδοση της διεργασίας καταλυτικής πυρόλυσης. Με αυτόν τον τρόπο μειώθηκε η παραγωγή χαμηλής τιμής υπολείμματος από το διυλιστήριο. Επιπλέον κέρδος ήταν η μείωση της περιεκτικότητας σε μέταλλα της τροφοδοσίας καταλυτικής πυρόλυσης.

Στα πιο πρόσφατα χρόνια η εξανθράκωση έχει χρησιμοποιηθεί για την προετοιμασία τροφοδοσίας υδρογονοπυρόλυσης και την παραγωγή υψηλής ποιότητας "βελονοειδούς κοκ" (needle coke) από βαριά gasoil καταλυτικής πυρόλυσης.

Τα σημαντικότερα προϊόντα, τα οποία υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασία ώστε να παραχθούν εμπορεύσιμα τελικά προϊόντα (βενζίνη, ντήζελ κ.α.) είναι τα εξής: 11 κ.β.% αέριο προϊόν βουτάνιο (reactor gas C4-), 15-20 κ.β.% Coker Naphta, 12-14 κ.β.% Light Coker Gas Oil και 35-36 κ.β.% Heavy Coker Gas Oil. Επομένως, το Coker Gasoil αποτελεί το βασικότερο προϊόν των μονάδων Coking με συνολικό ποσοστό που φτάνει το 50%. Όπως ήδη αναφέρθηκε, το Coker Gas Oil ταξινομείται περαιτέρω σε Light και Heavy Coker Gas Oil. Το Light Coker Gas Oil αποτελεί ένα πλευρικό προϊόν των μονάδων Coking, το

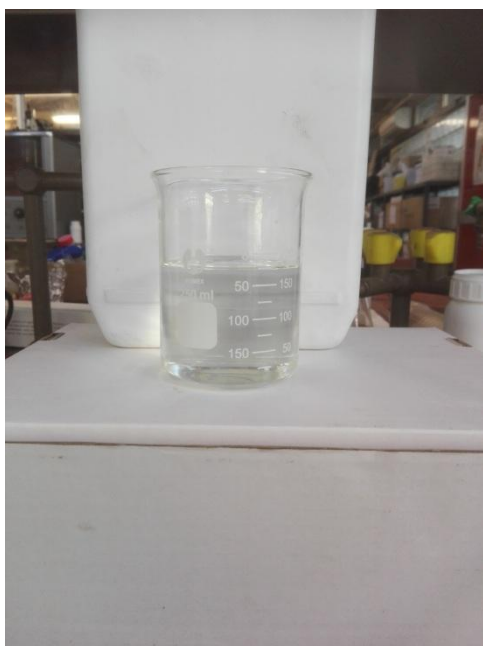


Εικόνα 18.Οι διατάξεις των δύο ειδών coking, delayed και fluid.

οποίο χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στις μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας (hydrotreating) ή υδρογονοπυρόλυσης (hydrocracking), καθώς και στις πετροχημικές μονάδες (Petrochemical Units). Το Heavy Coker Gas Oil αποτελεί το προϊόν πυθμένα των μονάδων Coking, είναι το κύριο προϊόν των μονάδων

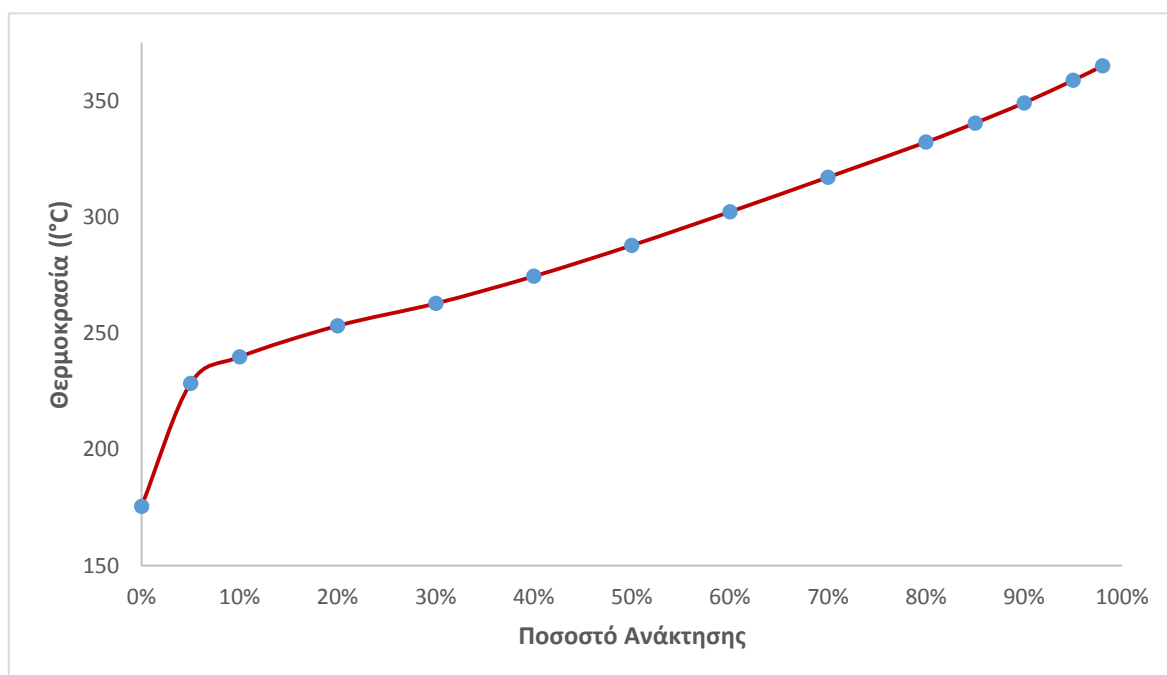
αυτών αλλά και το πιο βαρύ τους. Χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στις μονάδες υδρογονοπυρόλυσης (hydrocracking) και μπορεί να λειτουργήσει και ως καύσιμη ύλη στους φούρνους και στους λέβητες των διυλιστηρίων.

Το S-101 είναι ένα καύσιμο άχρωμο, με σχετικά υψηλό ιξώδες και εξαιρετικά



χαρακτηριστικά για ντήζελ. Λόγω της ποιότητας των ρευμάτων τροφοδοσίας μπορεί εύκολα να διατεθεί εμπορικά αφού έχει πολύ χαμηλό C.F.P.P (-10), μεγάλο αριθμό κετανίου (54.9) ενώ το περιεχόμενο του σε θείο είναι μηδαμινό (0,2 mg/kg), καθιστώντας το πολύ φιλικό προς το περιβάλλον. Επίσης, το σχετικά υψηλό του ιξώδες (3,715) επιτρέπει την καλύτερη απόδοση καύσης ανά όγκο σε σχέση με τα υπόλοιπα ντήζελ.

Εικόνα 19. S-101

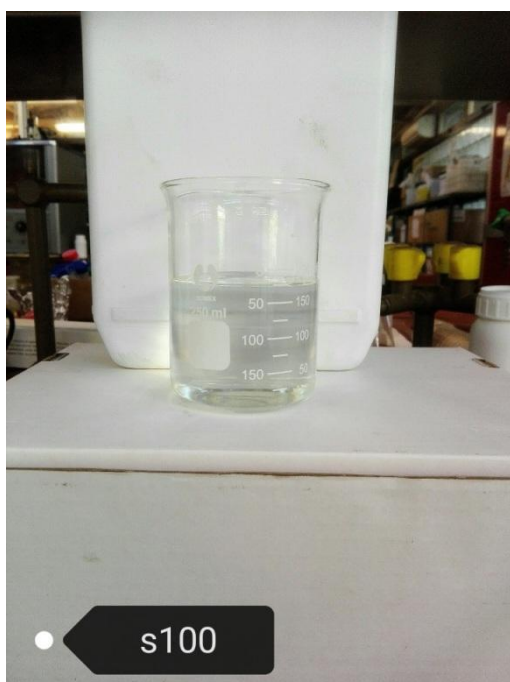


Διάγραμμα 4. Καμπύλη απόσταξης του S-101.

**Πίνακας 10. Βασικές Ιδιότητες του S-101**

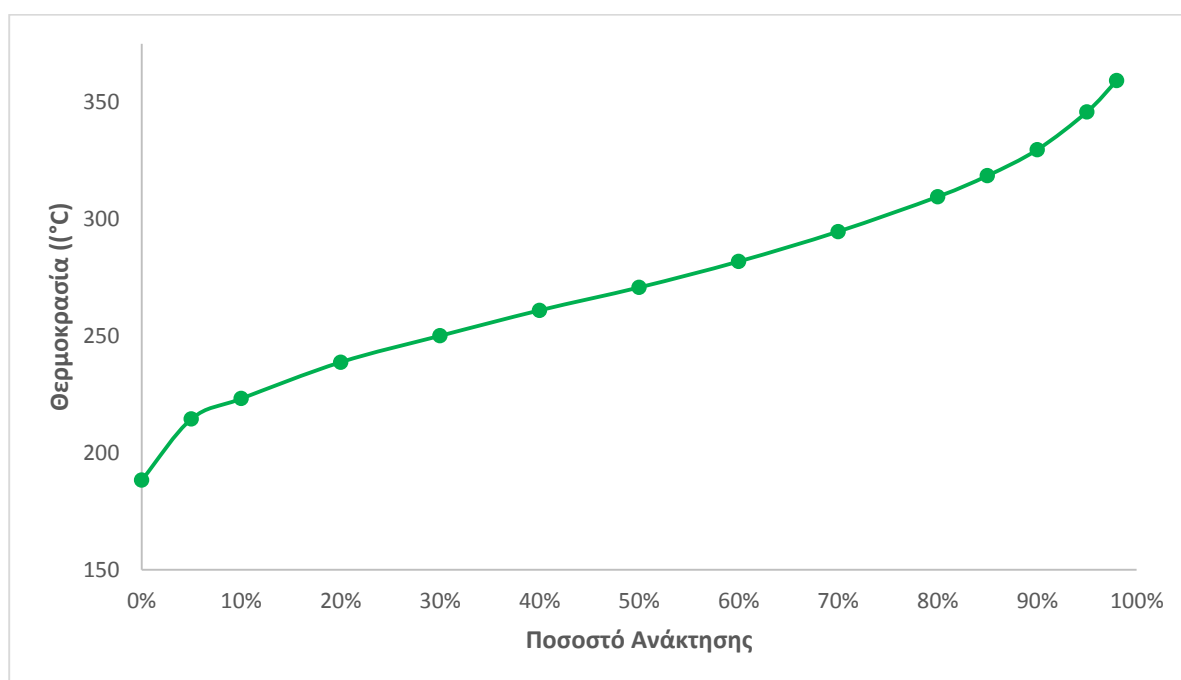
<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>	<b>Μονάδα Μέτρησης</b>	<b>Μέθοδος Μέτρησης</b>
Πυκνότητα (ρ) (15 °C)	836,4	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	3,715	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
C. F.P.P.	-10		EN 116
Απόσταξη		°C	EN ISO 3405
IBP	175,5		
5%	228,4		
10%	239,8		
20%	253,2		
30%	262,8		
40%	274,5		
50%	287,8		
60%	302,2		
70%	317,1		
80%	332,2		
85%	340,4		
90%	349,1		
95%	358,8		
FBP	365		
Δείκτης Κετανίου	58,4		EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου	54,9		EN 16144
Αρωματικά		% m/m	EN 12916
Μονο	15,6		
Δι	1,4		
Τρι+	0,1		
Πολύ	1,5		
Total	17,1		
Θείο	0,2	mg/kg	EN ISO 20846

### 3.2.3 S-100



Εικόνα 20. S-100

Το S-100 είναι ένα gasoil που προέρχεται από τα διυλιστήρια Ελευσίνας των ΕΛ.ΠΕ. Προέρχεται από μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας με πίεση λειτουργίας 65 atm και σαν τροφοδοσία είχε βαρύ gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης και ελαφρύ gasoil εξανθράκωσης (LKGO). Είναι άχρωμο, σχεδόν άοσμο και με ικανοποιητικές ιδιότητες για τα πειράματά της διπλωματικής, καθώς έχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά (28 % κ.β). Η μόνη προβληματική ιδιότητα του είναι ο οριακά χαμηλότερος από τις προδιαγραφές αριθμός κετανίου του (50,53), που το εμποδίζει να διατεθεί στο εμπόριο αυτούσιο.



Διάγραμμα 5. Καμπύλη απόσταξης του S-100

Πίνακας 11. Βασικές ιδιότητες του S-100			
Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα Μέτρησης	Μέθοδος Μέτρησης
Πυκνότητα (ρ) (15 °C)	837,0	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	2,849	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
C.F.P.P.	-8		EN 116
Απόσταξη		°C	EN ISO 3405
IBP	188,3		
5%	214,5		
10%	223,2		
20%	238,8		
30%	250,1		
40%	261,0		
50%	270,8		
60%	281,9		
70%	294,7		
80%	309,6		
85%	318,6		
90%	329,7		
95%	345,9		
FBP	359,3		
Δείκτης Κετανίου	53,4		EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου	50,5		EN 16144
Αρωματικά		% m/m	EN 12916
Μονο	24,1		
Δι	4,7		
Τρι+	0,0		
Πολύ	4,7		
Total	28,9		
Θείο	10,6	mg/kg	EN ISO 20846

### 3.2.4 HVO

Το HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) είναι ένα βιοκαύσιμο, προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας φυτικών ελαίων αλλά και υπολειμμάτων και λιπών από την βιομηχανία τροφίμων και κρέατος. Παράγεται αποκλειστικά από την Neste Oil, φιλανδική εταιρεία παραγωγής και επεξεργασίας ανανεώσιμων πηγών καυσίμων.

Το ΗVΟ (ή πράσινο ντήζελ) αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από παραφινικούς υδρογονάνθρακες (που περιέχουν 15 – 18 άτομα άνθρακα συνήθως), ενώ το περιεχόμενο του σε αρωματικά (0,2 mg/kg), θείο (0 mg/kg) είναι μηδαμινό. Αυτό γίνεται δυνατό λόγω της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας των φυτικών ελαίων και λιπών που μετατρέπει τα τριγλυκερίδια σε ισοπαραφίνες, διαδικασία που αναλύουμε παρακάτω. Ως αποτέλεσμα, το ΗVΟ επιτυγχάνει καθαρότερη καύση ενώ δημιουργεί ελάχιστες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Επίσης, ο αριθμός κετανίου του είναι πολύ υψηλότερος από αυτός των προδιαγραφών (78.3) καθιστώντας το εξαιρετικό υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ όσο αφορά την ποιότητα καύσης. Βέβαια, επειδή ο υψηλός αριθμός κετανίου σημαίνει και υψηλή τάση αυτανάφλεξης χρήση του σαν αποκλειστικό καύσιμο θα απαιτούσε ρυθμίσεις στο ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της μηχανής, λόγω της νωρίτερης ανάφλεξης του καυσίμου στον κύκλο. Ακόμη, η χαμηλή πυκνότητα του σημαίνει πως το ενεργειακό του περιεχόμενο είναι χαμηλότερο από αυτό του συμβατικού ντήζελ και, επειδή το σύστημα ψεκασμού στις μηχανές ντήζελ χρησιμοποιεί σαν μέτρο τον όγκο του καυσίμου επηρεάζεται αρνητικά η κατανάλωση του και κατα συνέπεια και η οικονομία του χρήστη. Τέλος, η μηδαμινή περιεκτικότητα του σε θείο σημαίνει πως η λιπαντική του ικανότητα είναι πολύ μικρή για αυτό και η χρήση προσθέτου για την βελτίωσή της κρίνεται επιτακτική. (26)

#### 3.2.4.1 Αντιδράσεις Υδρογονοεπεξεργασίας Φυτικών Ελαίων

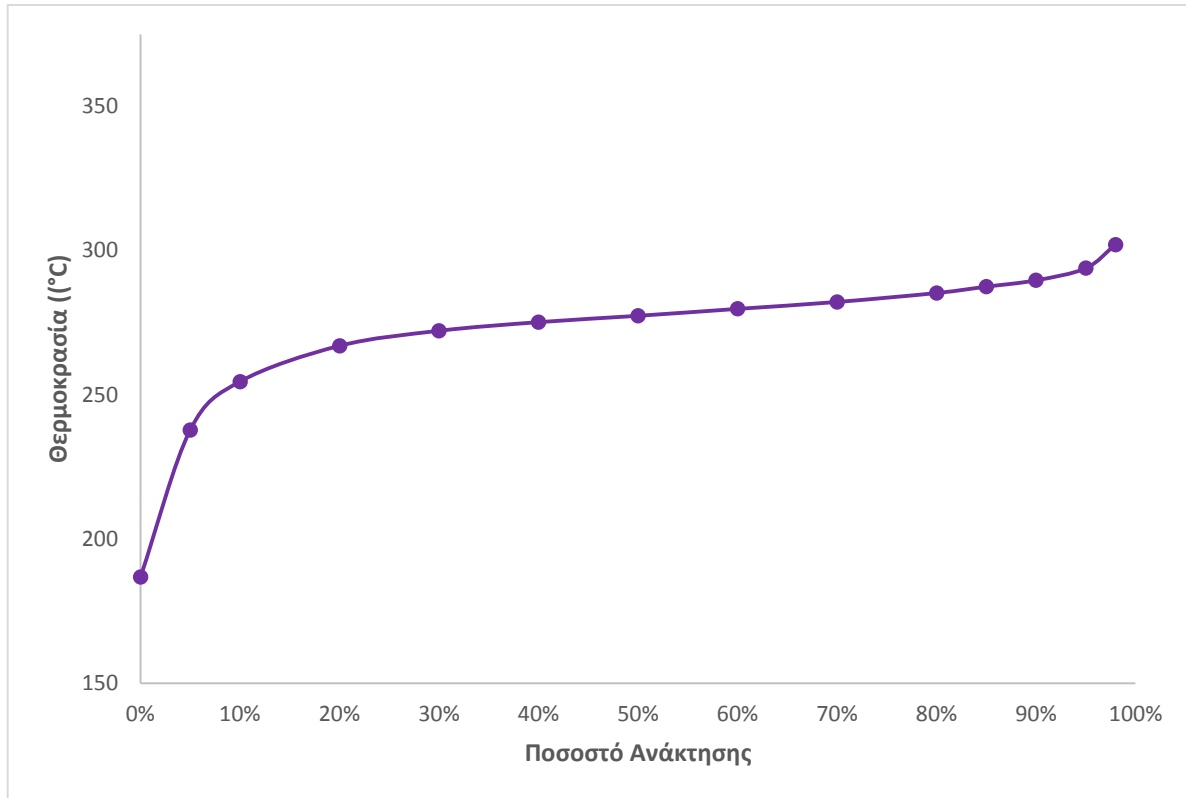
Όπως προαναφέρθηκε, το ΗVΟ παράγεται από διάφορα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη τα οποία περιέχουν τριγλυκερίδια. Κατά το αρχικό στάδιο της υδρογονοεπεξεργασίας, γίνεται προσθήκη υδρογόνου στους διπλούς δεσμούς άνθρακα των τριγλυκεριδίων (με χρήση καταλυτών νικελίου-μολυβδενίου), τα οποία διασπώνται σε μια πληθώρα ενδιάμεσων, όπως ελεύθερα λιπαρά οξέα, μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια. Στην συνέχεια, τα προϊόντα αυτά μετατρέπονται σε παραφίνες μέσω αντιδράσεων αποξυγόνωσης, δηλαδή αφαίρεσης οξυγόνου από τα μόρια των ουσιών.

Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι εξής:

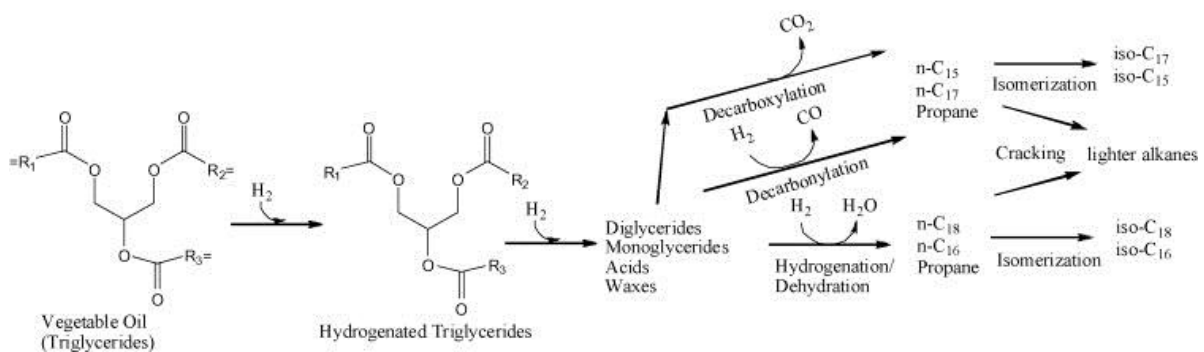
- Αποκαρβοξυλίωσης:  $R-CH_2-COOH \rightarrow R-CH_3 + CO_2$
- Αποκαρβονυλίωσης:  $R-CH_2-COOH + H_2 \rightarrow R-CH_3 + CO + H_2O$
- Υδρογονοαποξυγόνωσης:  $R-CH_2-COOH + 3H_2 \rightarrow R-CH_2-CH_3 + 2H_2O$



Τα παραπροϊόντα αυτών των αντιδράσεων είναι νερό, προπάνιο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα τελευταία, με την χρήση υδρογόνου υψηλής μερικής πίεσης μπορούν να μετατραπούν μερικώς σε μεθάνιο, ένα χρήσιμο παραπροϊόν.



Διάγραμμα 6. Καμπύλη απόσταξης του ΗVΟ.



Εικόνα 21. Σχηματική απεικόνιση των αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας.

**Πίνακας 12. Βασικές Ιδιότητες του ΗΒΟ.**

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>	<b>Μονάδα Μέτρησης</b>	<b>Μέθοδος Μέτρησης</b>
Πυκνότητα (ρ) (15 °C)	778,6	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	2,831	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
C.F.P.P.	-40		EN 116
Απόσταξη		°C	EN ISO 3405
IBP	186,8		
5%	237,8		
10%	254,6		
20%	267,0		
30%	272,2		
40%	275,2		
50%	277,4		
60%	279,8		
70%	282,2		
80%	285,3		
85%	287,5		
90%	289,7		
95%	293,9		
FBP	302,1		
Δείκτης Κετανίου	92,6		EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου	78,3		EN 16144
Αρωματικά		% m/m	EN 12916
Μονο	0,2		
Δι	0,0		
Τρι+	0,0		
Πολύ	0,0		
Total	0,2		
Θείο	0	mg/kg	EN ISO 20846

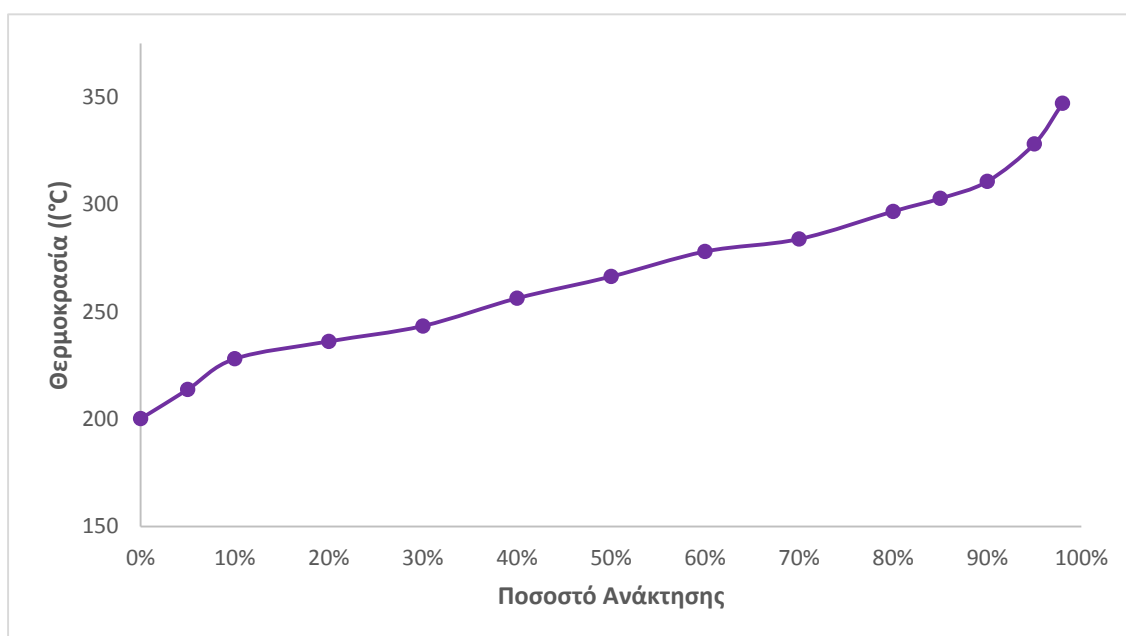
### 3.2.5 U-4000

Το καύσιμο αυτό προέρχεται από τα διυλιστήρια των ΕΛ.ΠΕ. στον Ασπρόπυργο. Είναι προϊόν μονάδας ήπιας υδρογονοπυρόλυσης (mild hydrocracking) σε πίεση λειτουργίας 90 atm ενώ σαν προϊόν τροφοδοσίας είχε gasoil απόσταξης

Πίνακας 13. Βασικές ιδιότητες του U-4000			
Ιδιότητα	Τιμή	Μονάδα Μέτρησης	Μέθοδος Μέτρησης
Πυκνότητα (ρ) (15 °C)	861,7	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	2,3484	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
C.F.P.P.	-16		EN 116
Απόσταξη		°C	EN ISO 3405
IBP	200,2		
5%	213,8		
10%	228,1		
20%	236,2		
30%	243,4		
40%	256,3		
50%	266,4		
60%	278,1		
70%	283,9		
80%	296,8		
85%	302,8		
90%	310,7		
95%	328,2		
FBP	347,1		
Δείκτης Κετανίου	42,9		EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου	37,5		EN 16144
Αρωματικά		% m/m	EN 12916
Μονο	39,7		
Δι	6,2		
Τρι+	0,3		
Πολύ	6,4		
Total	46,1		
Θείο	277	mg/kg	EN ISO 20846

υπο κενό. Η μετατροπή της διεργασίας είναι χαμηλή και σαν στόχο την αποθείωση του VGO πριν αυτό τροφοδοτηθεί στην μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης.

Το U-4000 έχει σκούρο πορτοκαλί χρώμα και χαρακτηριστική οσμή, λόγω του μεγάλου ποσού αρωματικών υδρογονανθράκων και θείου που περιέχει (σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν). Πράγματι, τα ποσά αυτά είναι αρκετά εκτός προδιαγραφών (46% m/m και 277 mg/kg αντίστοιχα) τα οποία, μαζί με τον χαμηλό αριθμό κετανίου (37,5) εξαλείφει κάθε ιδέα για εμπορική χρήση. Όμως, η μελέτη του στην συγκεκριμένη εργασία είχε μεγάλη σημασία, διότι επέτρεψε την λήψη χρησιμότητας συμπερασμάτων σχετικά με την σημασία των αρωματικών υδρογονάνθρακων στην συμπεριφορά του dieselhol.



Διάγραμμα 7. Καμπύλη απόσταξης του U-4000.



Εικόνα 22. U-4000

## Κεφάλαιο 4 Πειραματική Διαδικασία

### 4.1 Ουσίες-Διάταξη-Εξοπλισμός

Οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μας είναι οι εξής:

- U-3400
- U-100
- S-101
- S-100
- HVO
- U-4000
- Βουτανόλη, καθαρότητας 99,5 % της εταιρείας PENTA Chemicals
- Αιθανόλη, καθαρότητας 99,5% της εταιρείας PENTA Chemicals
- Ακετόνη, για τον καθαρισμό του εξοπλισμού

Η κύρια διάταξη τιτλοδότησης απεικονίζεται παρακάτω:



Εικόνα 23. Πειραματική Διάταξη.

Αποτελείται από μια προχοΐδα χωρητικότητας 25 ml, μια βάση στήριξης της και έναν μαγνητικό αναδευτήρα. Για την προετοιμασία και την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 4 ογκομετρικά σιφώνια (5, 10, 10 και 25 ml), 3 κωνικές φιάλες 100 ml, 1 υδραργυρικό θερμομέτρο και 3 μαγνήτες ανάδευσης. Επίσης χρησιμοποιήθηκε ο κλίβανος του Εργαστηρίου για την απομάκρυνση της ακετόνης από τον εξοπλισμό μετά τον καθαρισμό του.

#### 4.2 Επεξεργασία Δειγμάτων – Διεξαγωγή Πειράματος

Για κάθε τύπο καυσίμου (ή ανάμιξή τους με U-4000) παρασκευάστηκαν δείγματα προς μέτρηση στις εξής αναλογίες:

- 10% αιθανόλη – 90% ντήζελ
- 20% αιθανόλη – 80% ντήζελ
- 30% αιθανόλη – 70% ντήζελ
- 40% αιθανόλη – 60% ντήζελ
- 50% αιθανόλη – 50% ντήζελ
- 60% αιθανόλη – 40% ντήζελ
- 70% αιθανόλη – 30% ντήζελ
- 80% αιθανόλη – 20% ντήζελ
- 90% αιθανόλη – 10% ντήζελ

Το μέγεθος των δειγμάτων ήταν 50 ml. Έπειτα από την παρασκευή τους σε κωνική φιάλη με την βοήθεια των ογκομετρικών σιφωνιών προστέθηκε στο καθένα ένας μαγνήτης ανάδευσης και τοποθετήθηκαν πάνω σε μαγνητικό ανάδευτήρα. Με την βοήθεια της ανάδευσης, προσθέσαμε με χαμηλό ρυθμό ροής την βουτανόλη έως το σημείο που η ομογενοποίηση του δείγματος ήταν ξεκάθαρα ορατή. Στην συνέχεια, καταγράφηκε η ποσότητα βουτανόλης που χρησιμοποιήθηκε και με ένα θερμόμετρο καταγράφεται και η θερμοκρασία του δείγματος.

##### 4.2.1 Παρατηρήσεις:

1) Η υγροσκοπικότητα των δύο αλκοολών (και ειδικότερα της αιθανόλης) είχε την δυνατότητα αρνητικού επηρεασμού των αποτελεσμάτων, αφού η αύξηση του νερού στο δείγμα δυσχαιρένει την προσπάθεια ομογενοποίησής του. Για αυτόν τον λόγο η προσοχή στην διαχείριση της αιθανόλης και της βουτανόλης ήταν πολύ μεγάλη: οι ποσότητες που αφαιρούνταν από τα δοχεία τους προς χρήση ήταν όσο το δυνατόν μικρότερες και αποφεύγονταν όσο το δυνατόν η επαφή τους με τον αέρα, ενώ ανά τακτά χρονικά διαστήματα χρησιμοποιούνταν υλικά από καινούριες παρτίδες.

2) Η ταχύτητα περιστροφής του μαγνήτη ανάδευσης έπρεπε να ρυθμιστεί λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός πως η μεγάλη ταχύτητα ανάδευσης προκαλεί δημιουργία φουσαλίδων αέρα στο εσωτερικό του δείγματος με αποτέλεσμα την

αύξηση του ποσοστού υγρασίας και την δημιουργία στοιβάδας μη σταθεροποιημένου διαλύματος στην κορυφή, ακόμη και η προσθήκη της βουτανόλης είχε φαινομενικά τελειώσει. Για αυτόν τον λόγο η δυνατότητα ανάδευσης του μαγνητικού αναδευτήρα είχε σαν ανώτερο όριο στην διαδικασία την ένδειξη 3 (ενδεικτική του κατασκευαστή), αφού μετά από παρατηρήσεις βγήκε το συμπέρασμα πως αύξηση της προκαλεί φουσαλίδες στο δείγμα.

3) Η παρούσα εργασία ασχολήθηκε με δείγματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για αυτό και στην πειραματική διαδικασία έγινε όσο το δυνατόν προσπάθεια να διατηρήσουμε τα επίπεδα της θερμοκρασίας των δειγμάτων σε λογικά πλαίσια. Γενικότερα, οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασίες ανάμεσα στους 20,5 και στους 27 °C ενώ τα πειράματα των καθαρών καυσίμων και των μιγμάτων τους με U-4000 δεν είχαν θερμοκρασιακή διαφορά πάνω από 4 °C, για την διευκόλυνση εξαγωγής χρήσιμων συμπερασμάτων.

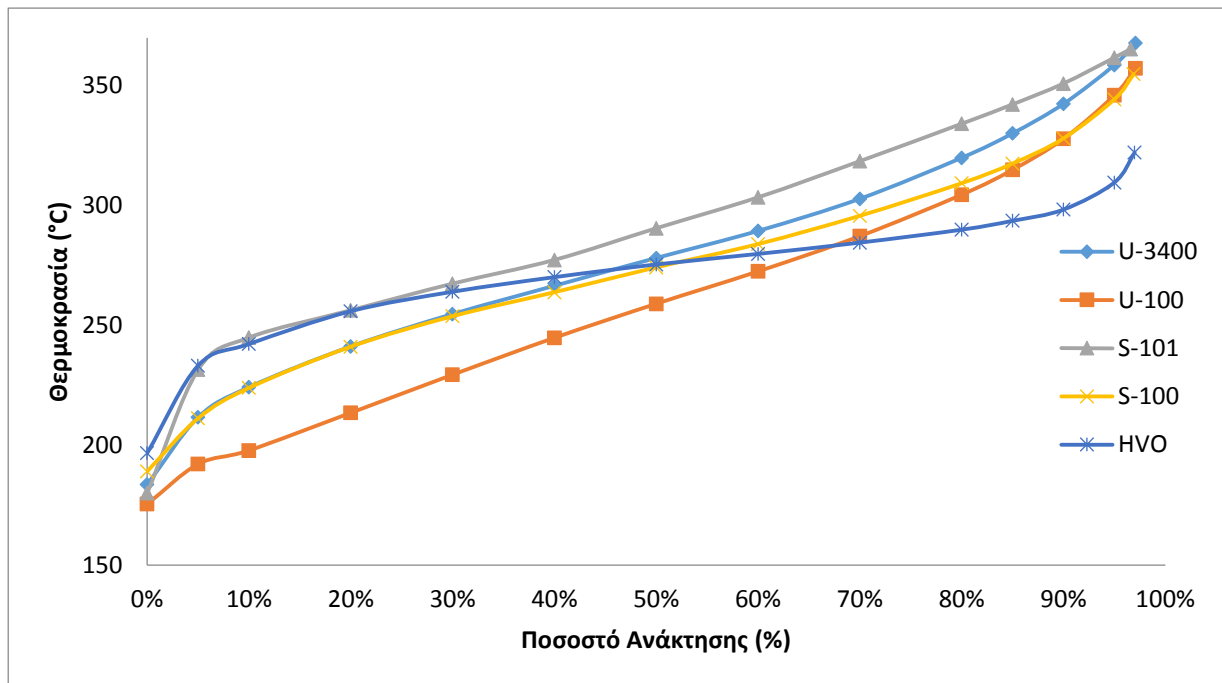
4) Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την πειραματική διαδικασία αποτελούν τις ελάχιστες απαιτούμενες ποσότητες βουτανόλης για την ομογενοποίηση του διαλύματος. Άρα, οι συνθήκες ισορροπίας που καταγράφονται είναι οι οριακές, για αυτό και τα περισσότερα από τα δείγματα μετά την διαδικασία των μετρήσεων παρουσίασαν γρήγορα διαχωρισμό σε στοιβάδες, καθώς υπήρξε προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον λόγω της αιθανόλης.

### 4.3 Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας

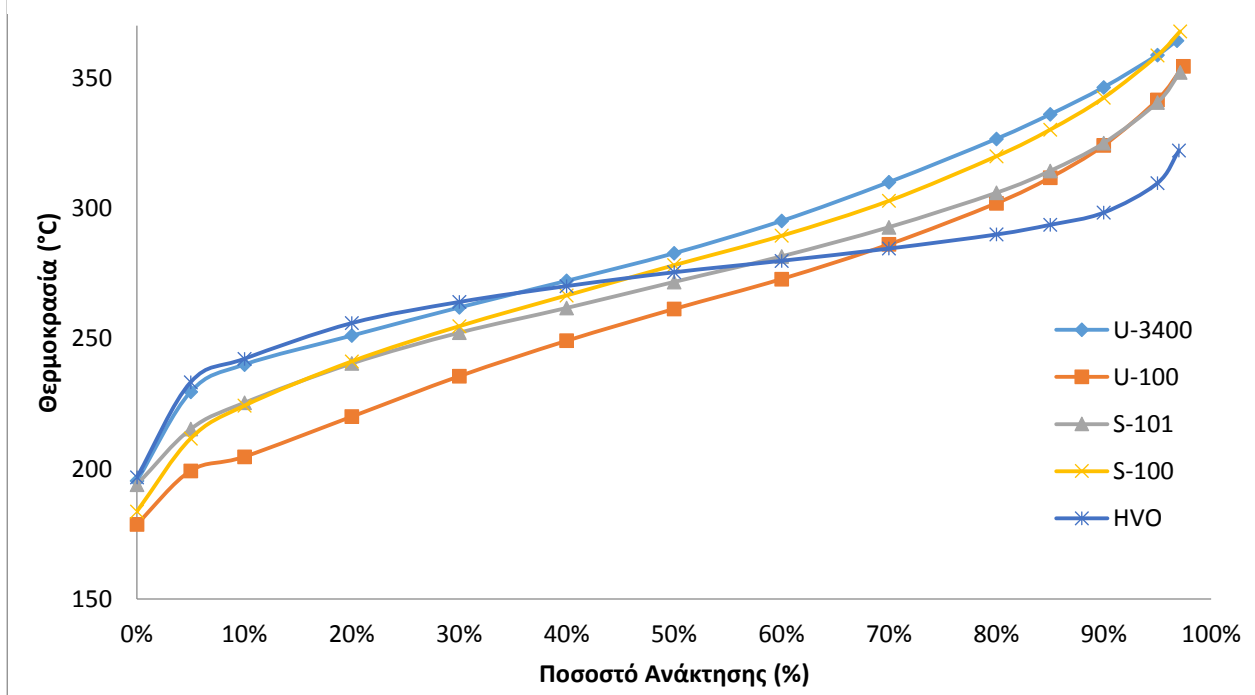
#### 4.3.1 U-4000

Το καύσιμο αυτό επιλέχθηκε κυρίως για να μελετηθεί η συμβολή των αρωματικών υδρογονανθράκων στην ανάμιξη καυσίμου νήζελ και αιθανόλης λόγω της πολύ μεγάλης περιεκτικότητας του σε αρωματικά (46,1 % κ.β. ). Η συμπεριφορά των μιγμάτων U-4000-αιθανόλης μελετήθηκε σε 3 ξεχωριστές περιπτώσεις: στις 12 Μαΐου 2016 με μέση θερμοκρασία 23,5 °C, στις 1 Μαρτίου 2017 με μέση θερμοκρασία 22,5 °C και στις 6 Απριλίου 2017 με μέση θερμοκρασία 23,5 °C.

Και στις 3 περιπτώσεις παρατηρήθηκε άμεση σταθεροποίηση του μίγματος και



Διάγραμμα 8. Καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων καυσίμων που περιέχουν 20% U-4000



Διάγραμμα 9. Καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων καυσίμων που περιέχουν 40% U-4000

μετάβαση από 2 ξεχωριστές στοιβάδες σε 1 μόνο με την χρήση ανάδευσης. Βέβαια, ο χρόνος που απαιτείτο για την ομογενοποίηση του διαλύματος διέφερε από μίγμα σε μίγμα: στα δυο άκρα του φάσματος δειγμάτων (90/10, 80/20 κτλ) η ανάδευση ήταν διάρκειας κάποιων δευτερολέπτων ενώ ο χρόνος αυξάνεται και



πλησιάζει το ένα λεπτό στα δείγματα κοντά στο 50/50. Αξίζει να αναφέρουμε επίσης, πως όσο τα δείγματα έρχονται σε επαφή με τον αέρα, η αιθανόλη που περιέχουν προσρροφά υγρασία και παρατηρήθηκε πως παρουσιάζεται αποσταθεροποίηση τους έπειτα από 24 ώρες.

Τα ευρήματα αυτά έδωσαν την ευκαιρία για περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης των συνολικών αρωματικών υδρογονανθράκων στο dieselhol. Αυτό έγινε με την ανάμιξη του U-4000 με καθένα από τα υπόλοιπα καύσιμα και την μελέτη των αναμικτικών ιδιοτήτων τους. Στους δοθέντες πίνακες και σχεδιαγράμματα παρατίθενται οι βασικές ιδιότητες των μιγμάτων κάθε καυσίμου με το U-4000 και οι καμπύλες απόσταξής τους.

Ιδιότητα	Τιμή					Μονάδα Μέτρησης	Μέθοδος Μέτρησης
	U-3400	U-100	S-101	S-100	HVO		
Πυκνότητα ( $\rho$ ) (15 °C)	835.6	830.1	841.5	841.9	795.2	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	3.0803	2.2706	3.4415	2.7490	2.7345	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
C.F.P.P.	2.4	-8.8	-11.2	-9.6	-35.2		EN 116
Απόσταξη	0	0	0	0	0	°C	EN ISO 3405
IBP	183.6	175.4	180	189.1	196.7		
5%	211.6	192.1	231.5	211.2	233.2		
10%	224.2	197.8	244.9	223.9	242.2		
20%	241.2	213.5	256.3	241.1	255.9		
30%	254.7	229.4	267.4	253.8	264		
40%	266.5	244.8	277.3	263.8	270.1		
50%	278.1	259	290.5	274.2	275.4		
60%	289.4	272.5	303.4	283.9	279.8		
70%	302.8	287.2	318.5	295.7	284.5		
80%	319.9	304.5	334.1	309.3	289.9		
85%	330.1	314.9	342.2	317.5	293.6		
90%	342.4	327.8	350.9	328	298.3		
95%	358.6	346	361.7	344.3	309.6		
FBP	367.8	357.3	365.3	354.8	322.1		
Δείκτης Κετανίου	55.8	51.1	55.3	51.3	82.7		EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου	53.5	47.8	51.4	47.9	70.1		EN 16144
Αρωματικά						% m/m	EN 12916
Μονο	21.4	22.9	20.4	27.2	8.1		
Δι	3.1	3.9	2.3	5.0	1.2		
Τρι+	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1		

Πολύ	3.3	4.1	2.5	5.1	1.3		
Total	24.7	27.0	22.9	32.3	9.4		
Θείο	58.8	62.2	55.6	63.9	55.4	mg/kg	EN ISO 20846

Πίνακας 14. Βασικές Ιδιότητες μινεμάτων καυσίμων με 20% U-4000.

Ιδιότητα	Τιμή					Μονάδα Μέτρησης	Μέθοδος Μέτρησης
	U-3400	U-100	S-101	S-100	HVO		
Πυκνότητα (ρ) (15 °C)	842.1	838.0	846.5	846.9	811.8	kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	2.8973	2.2900	3.1682	2.6489	2.6380	mm <sup>2</sup> /s	ISO 3104
C.F.P.P.	-2.2	-10.6	-12.4	-11.2	-30.4		EN 116
Απόσταξη	0	0	0	0	0	°C	EN ISO 3405
IBP	195.3	178.7	193.9	183.6	196.7		
5%	229.5	199.2	215.2	211.6	233.2		
10%	240	204.6	225.3	224.2	242.2		
20%	251.1	220	240.4	241.2	255.9		
30%	261.9	235.5	252.2	254.7	264		
40%	272.1	249.1	261.7	266.5	270.1		
50%	282.7	261.3	271.7	278.1	275.4		
60%	295.1	272.8	281.5	289.4	279.8		
70%	310	286.1	292.7	302.8	284.5		
80%	326.6	301.9	305.9	319.9	289.9		
85%	336	311.7	314.3	330.1	293.6		
90%	346.4	324.1	325	342.4	298.3		
95%	358.8	341.6	340.6	358.6	309.6		
FBP	364.3	354.5	352.1	367.8	322.1		
Δείκτης Κετανίου	52.6	49.0	52.2	49.2	72.7		EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου	49.5	45.2	47.9	45.3	62.0		EN 16144
Αρωματικά						% m/m	EN 12916
Μονο	25.9	27.1	25.2	30.3	16.0		
Δι	3.8	4.5	3.3	5.3	2.5		
Τρι+	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1		
Πολύ	4.1	4.7	3.5	5.4	2.6		
Total	30.0	31.8	28.7	35.7	18.6		
Θείο	113.3	115.9	110.9	117.2	110.8	mg/kg	EN ISO 20846

Πίνακας 15. Βασικές Ιδιότητες μινεμάτων καυσίμων με 40% U-4000.

#### 4.3.2 U-3400

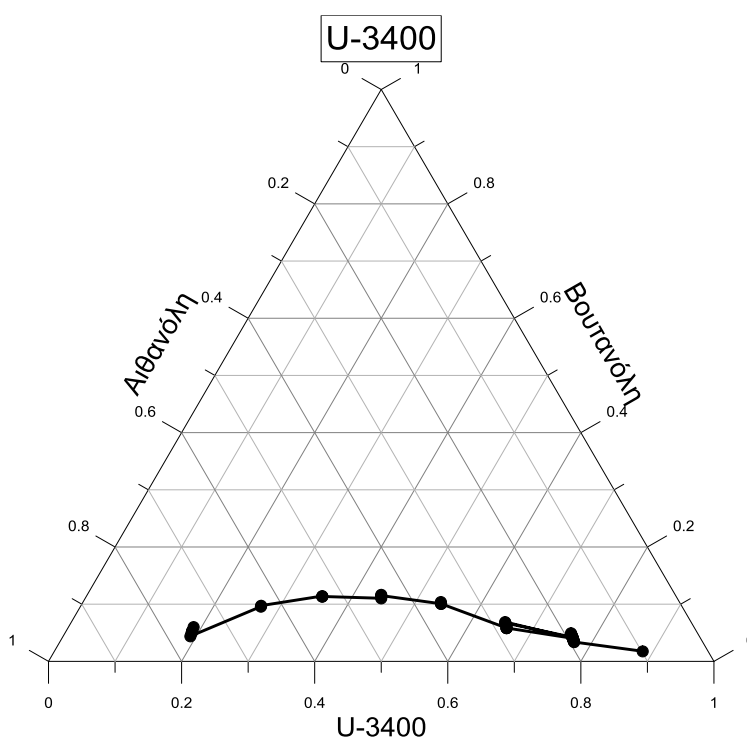
Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάμιξης αιθανόλης με U-3400, με μίγμα 80% U-3400 – 20% U-4000 και με μίγμα 60% U-3400 – 40% U-4000.

<b>U-3400</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανόλης (%)</b>	<b>Ποσότητα Βουτανόλης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)*</b>
15-01-16	10	1.3	23.5
15-01-16	20	1.75	25
02-02-16	20	2.5	21
02-02-16	20	2.6	
02-02-16	20	2.3	22
2-2-2016	20	2.3	23
2-2-2016	20	2.15	
2-2-2016	20	2.2	
2-2-2016	30	3.6	
2-2-2016	30	3.6	
3-2-2016	30	3.7	
3-2-2016	20	2.1	24.5
3-2-2016	20	2.1	25.5
3-2-2016	20	1.8	26.5
3-2-2016	20	1.9	25
3-2-2016	20	1.9	26
3-2-2016	20	2	26
3-2-2016	20	2.3	27
3-2-2016	20	2.1	25.5
3-2-2016	30	3.1	26.5
3-2-2016	30	3.1	26
3-2-2016	30	3.1	27
3-2-2016	30	3.1	27
15-2-2016	40	5.6	22.5
15-2-2016	40	5.8	23.5
15-2-2016	40	5.6	23.5
15-2-2016	50	6.5	23.5
15-2-2016	50	6.4	24
26-2-2016	50	6.6	23.5
26-2-2016	50	6.4	24.5
26-2-2016	50	6.2	
26-2-2016	60	6.4	23.5
26-2-2016	60	6.4	24.5
26-2-2016	60	6.45	24
26-2-2016	70	5.4	24

26-2-2016	70	5.3	23.5
2-3-2016	80	2.3	22.5
2-3-2016	80	3.2	22.5
2-3-2016	80	2.8	23.5
2-3-2016	80	2.8	23.5
2-3-2016	80	2.6	24.5
2-3-2016	80	2.8	23.5

Πίνακας 16. Αποτελέσματα μετρήσεων με 100% U-3400.

\*Όπου υπάρχει κενό, δεν είναι διαθέσιμα τα στοιχεία



Διάγραμμα 10. Απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με καύσιμο 100% U-3400.

Ο αυξημένος αριθμός των μετρήσεων οφείλεται σε 2 λόγους:

1. Το U-3400 ήταν το πρώτο καύσιμο με το οποίο μετρήσεις άρα είναι εύλογο να υπάρξουν προβλήματα μέχρι να υπάρξει κάποια εμπειρία με τα διάφορα κομμάτια του πειράματος.
2. Το συγκεκριμένο δείγμα σε μεγάλες διαφορές περιεκτικότητας (10/90, 80/20 ανεξάρτητα ποιο συστατικό είναι σε περίσσεια αλλά πιο έντονα όταν είναι περισσότερη η αιθανόλη) μετατρέπεται σε κolloειδές διάλυμα, αντί να έχει 2 ξεχωριστές φάσεις. Ο σχηματισμός μικκυλίων που παρατηρήθηκε δυσχεραίνει αρκετά την δυνατότητα αξιόπιστης λήψης αποτελεσμάτων, για αυτό και τα δείγ-

ματα περιεκτικότητας 90% σε αιθανόλη ήταν πρακτικά αδύνατο να μελετηθούν όταν προσθέταμε U-4000 στο μίγμα καυσίμου.

<b>80% U-3400 – 20% U-4000</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανόλης (%)</b>	<b>Ποσότητα Βουτανόλης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)*</b>
21-2-2017	10	0	24
21-2-2017	10	0.1	23.5
21-2-2017	10	0	24
21-2-2017	20	1.55	23
21-2-2017	20	1.7	23
21-2-2017	20	1.6	22.5
21-2-2017	30	3.5	21.5
21-2-2017	30	3.3	22
21-2-2017	30	3.3	22
21-2-2017	40	4.4	22.5
21-2-2017	40	4.2	23
21-2-2017	40	4.4	22.5
21-2-2017	50	5.35	22.5
21-2-2017	50	5.1	23
21-2-2017	50	5.15	23
21-2-2017	60	5.15	23.5
21-2-2017	60	5.3	23
21-2-2017	60	5.4	22.5
21-2-2017	70	4.4	23.5
21-2-2017	70	4.3	23
21-2-2017	70	4.3	23

Πίνακας 17.Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 80% U-3400 - 20% U-4000.

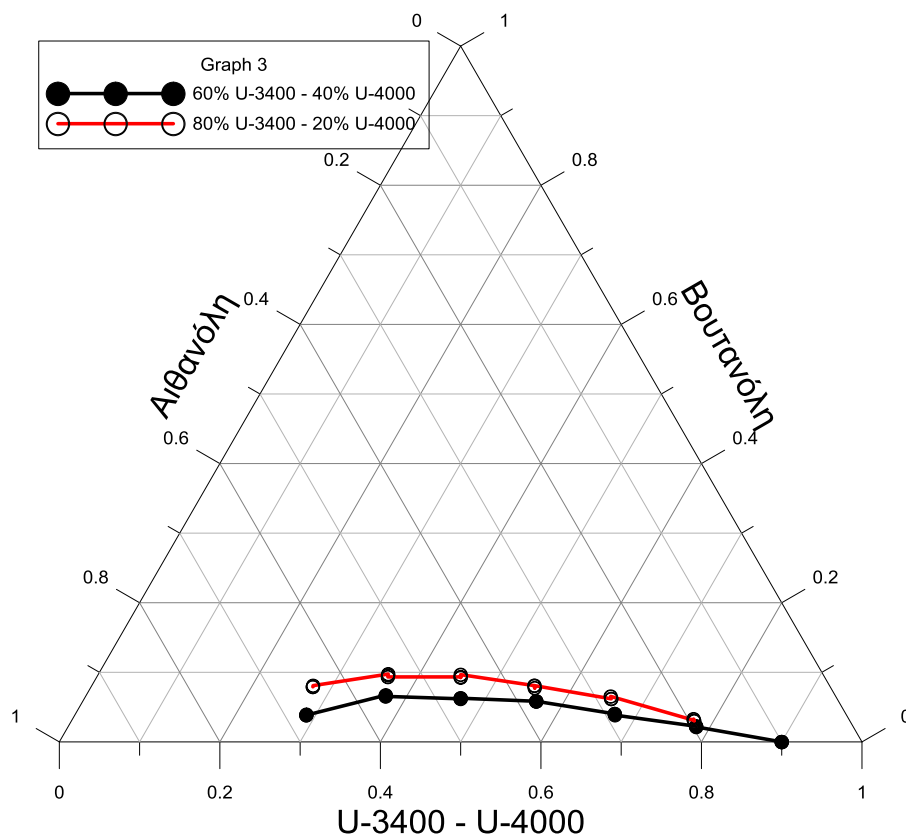
\*Όπου υπάρχει κενό, δεν είναι διαθέσιμα τα στοιχεία

<b>60% U-3400 – 40% U-4000</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανόλης (%)</b>	<b>Ποσότητα Βουτανόλης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)*</b>
27-3-2017	10	0	22
27-3-2017	10	0	22
27-3-2017	10	0	22.5
27-3-2017	20	1.1	21.5
27-3-2017	20	1.15	22.5
27-3-2017	20	1.15	22.5
27-3-2017	30	2	22.5
27-3-2017	30	2.1	23
27-3-2017	30	2.1	

27-3-2017	40	3.1	22
27-3-2017	40	3.1	22.5
27-3-2017	40	3.1	22.5
27-3-2017	50	3.35	23
27-3-2017	50	3.35	24
27-3-2017	50	3.3	23
27-3-2017	60	3.5	23
27-3-2017	60	3.55	24
27-3-2017	60	3.6	23.5
27-3-2017	70	2	23.5
27-3-2017	70	2	24
27-3-2017	70	2.05	24

Πίνακας 18. Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 60% U-3400 - 40% U-4000.

\*Όπου υπάρχει κενό, δεν είναι διαθέσιμα τα στοιχεία



Διάγραμμα 11. Απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με μίγμα καυσίμων U-3400 - U-4000 σε αναλογία 80/20 και 60/40.

Το φαινόμενο της δημιουργίας κολλοειδούς παρατηρείται και στα δείγματα που περιέχουν αναμεμιγμένο U-3400 με U-4000 και αιθανόλη, και συγκεκριμένα στα μίγματα με 80 και 90% αιθανόλη.

#### 4.3.3 U-100

Στην συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων με μίγματα αιθανόλης και U-100, με μίγμα 80% U-100 – 20% U-4000 και με μίγμα 60% U-100 – 40% U-4000

<b>U-100</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανόλης (%)</b>	<b>Ποσότητα Βουτανόλης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)*</b>
11-5-2016	10	0	23
11-5-2016	10	0.1	23
11-5-2016	10	0	24
11-5-2016	20	0.1	23.5
11-5-2016	20	0	23.5
11-5-2016	20	0	23
11-5-2016	30	0.3	23.5
11-5-2016	30	0.4	23.5
11-5-2016	30	0.2	
11-5-2016	40	0.75	24
11-5-2016	40	0.5	23.5
11-5-2016	40	0.5	24.5
11-5-2016	40	0.5	24.5
11-5-2016	50	0.7	
11-5-2016	50	0.55	25
11-5-2016	50	0.6	25
11-5-2016	60	0.3	25
11-5-2016	60	0.4	24.5
11-5-2016	60	0.45	
11-5-2016	60	0.3	26
11-5-2016	70	0.05	25
11-5-2016	70	0	
11-5-2016	70	0	25

**Πίνακας 19. Αποτελέσματα μετρήσεων με 100% U-100.**

\*Όπου υπάρχει κενό, δεν είναι διαθέσιμα τα στοιχεία

Στην περίπτωση του U-100 (και στις παρόμοιες που θα δούμε πιο μετά) και του δείγματος με περιεκτικότητα 70% αιθανόλη παρατηρήσαμε πως το δείγμα δεν χρειάστηκε προσθήκη βουτανόλης για να σταθεροποιηθεί. Για αυτόν τον λόγο δεν συνεχίσαμε τις μετρήσεις στα δείγματα με 80 και 90% αιθανόλη αφού έχει κλείσει ήδη ο βρόγχος της διφασικής περιοχής του τριαδικού μίγματος U-100 – αιθανόλη – βουτανόλη.

<b>80% U-100 – 20% U-4000</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανόλης (%)</b>	<b>Ποσότητα Βουτανόλης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)*</b>
2-3-2017	10	0	20
2-3-2017	10	0	20
2-3-2017	10	0	20
2-3-2017	20	0	19.5
2-3-2017	20	0	21
2-3-2017	20	0 (1 σταγόνα)	21.5
2-3-2017	30	0.1	23
2-3-2017	30	0.15	22
2-3-2017	30	0.1	22
2-3-2017	40	0.4	23.5
2-3-2017	40	0.4	23.5
2-3-2017	40	0.25	24
2-3-2017	40	0.3	24
2-3-2017			
2-3-2017	50	0.35	24
2-3-2017	50	0.35	24.5
2-3-2017	50	0.3	24
2-3-2017	60	0.15	24
2-3-2017	60	0.2	23.5
2-3-2017	60	0.2	24
2-3-2017	70	0	24.5
2-3-2017	70	0	24.5
2-3-2017	70	0	24

**Πίνακας 20. Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 80% U-100 - 20% U-4000.**

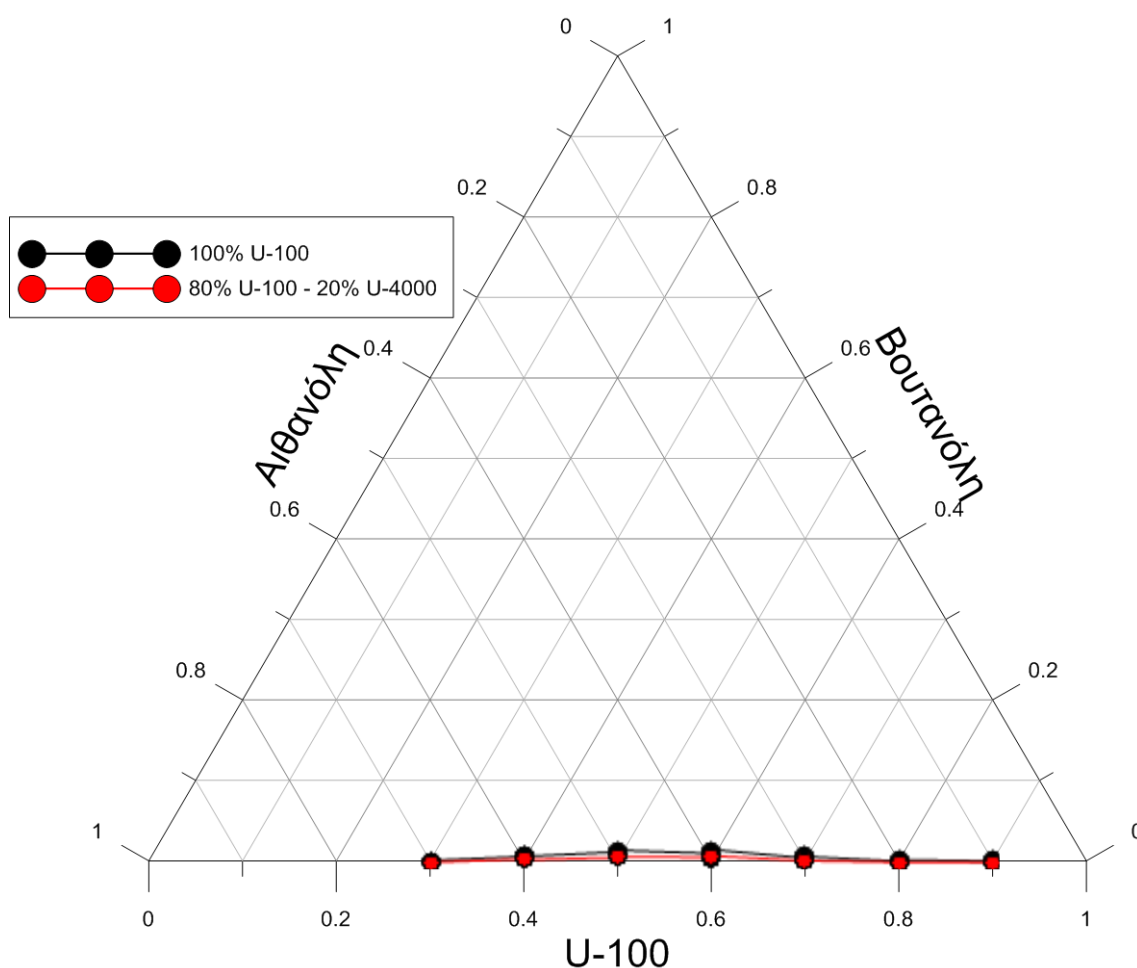
\*Όπου υπάρχει κενό, δεν είναι διαθέσιμα τα στοιχεία

Τα δείγματα που είχαν ως καύσιμο 60% U-100 και 40% U-4000, κατά την διάρκεια της μελέτης τους παρατηρήθηκε πως το μόνο που χρειαζόταν για την ομογενοποίησή τους ήταν μηχανική ανάδευση, δηλαδή οι απαιτήσεις σε βουτανόλη



ήταν

μηδενικές.



Διάγραμμα 12.. Απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με καθαρό καύσιμο U-100 αλλά και με μίγμα καυσίμων U-100 - U-4000 σε αναλογία 80/20.

#### 4.3.4 S-101

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε μίγματα S-101-αιθανόλης, όπως και μίγματα S-101 – U-4000 – αιθανόλης.

<b>S-101</b>			
Ημερομηνία	Ποσοστό Αιθανόλης (%)	Ποσότητα Βουτανόλης (ml)	Θερμοκρασία (°C)*
3-3-2016	10	1.1	21
3-3-2016	10	1.2	22
3-3-2016	10	1.4	
3-3-2016	10	1.1	23
3-3-2016	10	1.1	22
3-3-2016	20	3.2	
3-3-2016	20	3.25	22.5-23
3-3-2016	20	3.15	22.5

3-3-2016	30	5.5	22
3-3-2016	30	5.4	23
3-3-2016	30	5.5	22.5
3-3-2016	40	7	23.5
3-3-2016	40	7	23.5
3-3-2016	40	7.1	23.5
3-3-2016	50	8.3	23
3-3-2016	50	8.4	23
3-3-2016	50	8.1	
18-3-2016	60	9.5	20.5
18-3-2016	60	9.3	21.5
18-3-2016	60	9.4	21.5
18-3-2016	70	7.2	22
18-3-2016	70	7.6	22
18-3-2016	70	7.1	22.5
18-3-2016	80	4	22.5
18-3-2016	80	3.85	22.5
18-3-2016	80	3.8	22.5
18-3-2016	90	0.4	22.5
18-3-2016	90	0.4	22
18-3-2016	90	0.35	21.5

Πίνακας 21. Αποτελέσματα μετρήσεων με 100% S-101.

\*Όπου υπάρχει κενό, δεν είναι διαθέσιμα τα στοιχεία

<b>80 % S-101 – 20% U-4000</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανό- λης (%)</b>	<b>Ποσότητα Βουτανό- λης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)</b>
15-12-2016	10	0.65	22
15-12-2016	10	0.65	22
15-12-2016	10	0.7	22
15-12-2016	20	2.45	23.5
15-12-2016	20	2.5	23.5
15-12-2016	20	2.45	24
15-12-2016	30	4.2	23
15-12-2016	30	4.2	22.5
15-12-2016	30	4.3	23
15-12-2016	40	5.9	22
15-12-2016	40	6	21
15-12-2016	40	6.1	21.5
15-12-2016	50	7.3	21
15-12-2016	50	7.3	21.5
15-12-2016	50	7.15	22
15-12-2016	60	7.6	22
15-12-2016	60	7.5	22
15-12-2016	60	7.45	22

15-12-2016	70	5.6	23
15-12-2016	70	5.5	23
15-12-2016	70	5.6	23
15-12-2016	80	2.8	22.5
15-12-2016	80	2.7	23
15-12-2016	80	2.9	22.5
15-12-2016	90	0	23
15-12-2016	90	0	23
15-12-2016	90	0.1	23

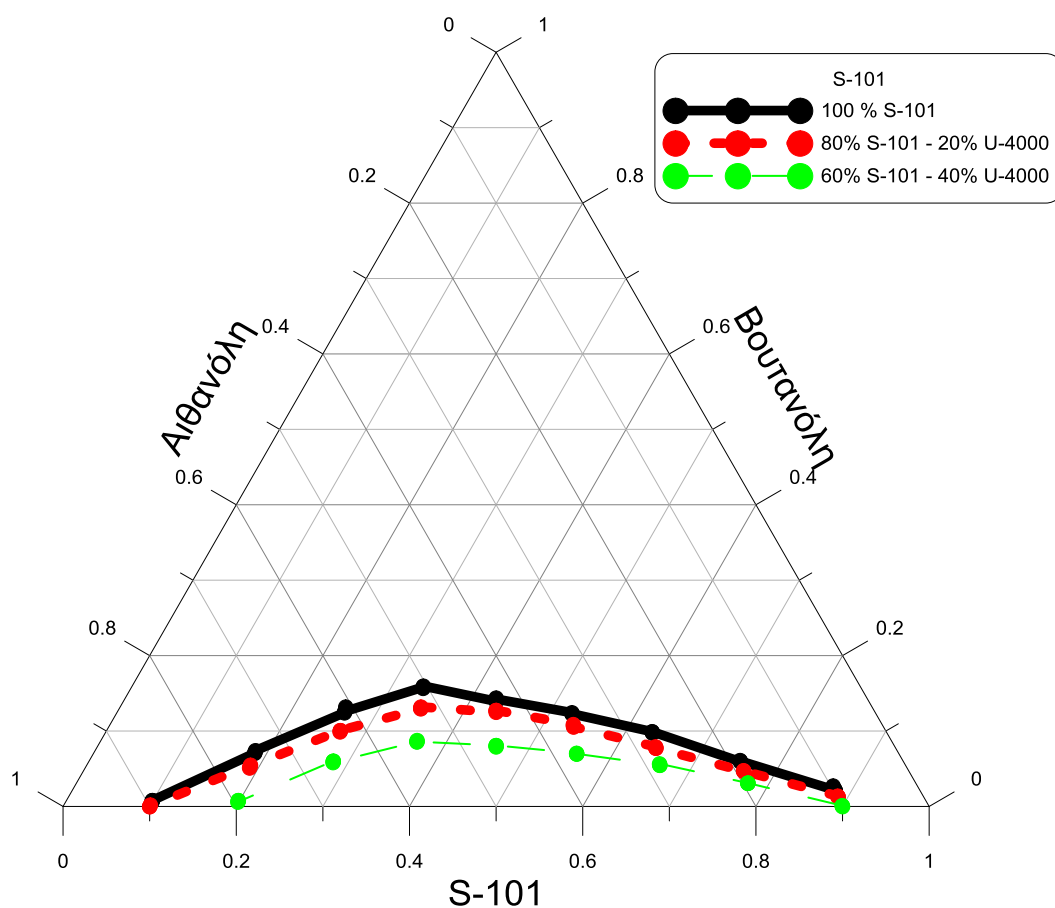
Πίνακας 22. Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 80% S-101 - 20% U-4000.

<b>60 % S-101 – 20% U-4000</b>			
Ημερομηνία	Ποσοστό Αιθανό- λης (%)	Ποσότητα Βουτανό- λης (ml)	Θερμοκρασία (°C)*
27-4-2017	10	0.05	23
27-4-2017	10	0	23
27-4-2017	10	0.05	23
27-4-2017	20	1.6	23
27-4-2017	20	1.6	23
27-4-2017	20	1.6	23
27-4-2017	30	3	23.5
27-4-2017	30	2.9	23
27-4-2017	30	2.9	23
27-4-2017	40	3.75	24
27-4-2017	40	3.75	24
27-4-2017	40	3.8	24
27-4-2017	50	4.4	23.5
27-4-2017	50	4.3	24
27-4-2017	50	4.4	24
27-4-2017	60	4.7	24
27-4-2017	60	4.8	24
27-4-2017	60	4.7	
27-4-2017	70	3.1	24.5
27-4-2017	70	3.2	24.5
27-4-2017	70	3.2	24.5
27-4-2017	80	0.3	25
27-4-2017	80	0.4	25.5
27-4-2017	80	0.4	25.5
27-4-2017	90	0	25.5
27-4-2017	90	0	25.5
27-4-2017	90	0	25.5

Πίνακας 23. Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 60% S-101 - 20% U-4000.

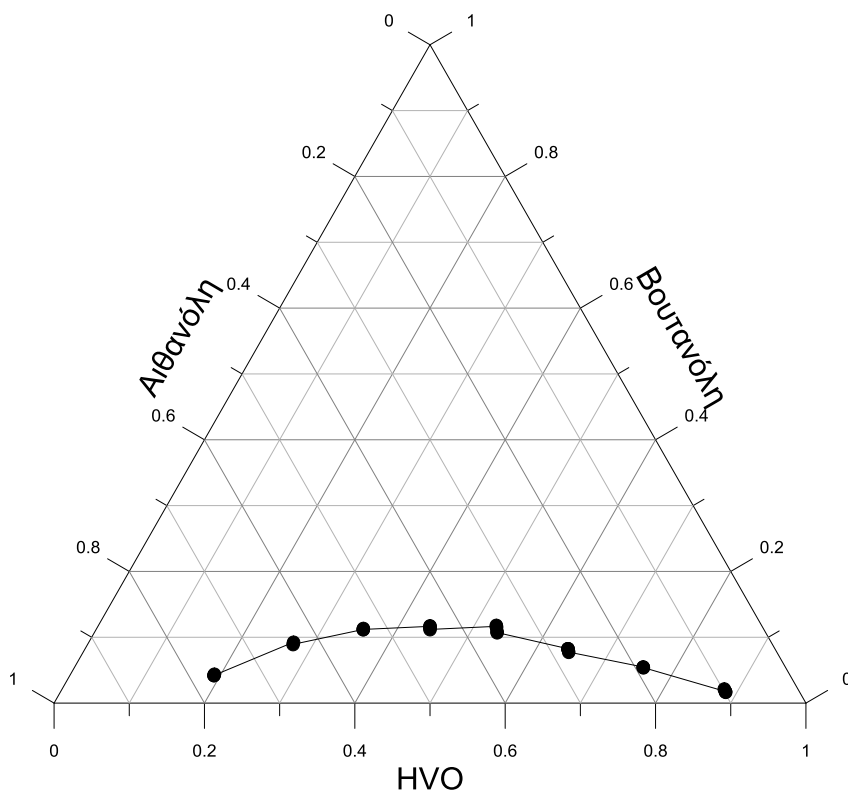
\*Όπου υπάρχει κενό, δεν είναι διαθέσιμα τα στοιχεία

Το Το S-101 αξίζει να παρατηρηθεί πως παρουσίασε την χειρότερη συμπεριφορά από όλα τα δείγματα όσο αφορά την διαδικασία ομογενοποίησης του μίγματος του με αιθανόλη. Όχι μόνο η σταθεροποίηση του μίγματος απαιτήσε μεγάλα ποσά βουτανόλης σε σχέση με τα υπόλοιπα, αλλά και η ταχύτητά της υστερούσε αρκετά. Πιο συγκεκριμένα, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα αντιδρούσαν άμεσα στην προσθήκη βουτανόλης, στον συνδυασμό S-101 – EtOH γινόταν με πολύ βραδύτερο ρυθμό με αποτέλεσμα να δυσχεράνει την εξαγωγή αποτελεσμάτων. Αν αναλογιστούμε πως το συγκεκριμένο ντήζελ είναι αυτό με τον μικρότερο αριθμό συνολικών αρωματικών στην εργασία μας, τα παραπάνω προβλήματα εξηγούνται σε μεγάλο βαθμό.



**Διάγραμμα 13.** Απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με καθαρό καύσιμο S-101 αλλά και με μίγμα καυσίμων S-101 - U-4000 σε αναλογία 80/20 και 60/40.

Η προσθήκη του U-4000 βελτίωσε την συμπεριφορά του μίγματος (όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα) όμως συνεχίστηκε η ίδια αρνητική αντίδραση στην προσθήκη βουτανόλης και η δυσκολία στην λήψη αποτελεσμάτων.



**Διάγραμμα 14.Απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με καθαρό καύσιμο HVO.**

#### 4.3.5 HVO

Το HVO, όντας ένα αμιγώς παραφινικό βιοκαύσιμο αναμενόταν να μην αναμιγνύεται εύκολα με την αιθανόλη, σύμφωνα βέβαια και με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας τα οποία κατονομάζουν τον συνολικό αριθμό αρωματικών στο ντήζελ σαν κύριο παράγοντα ανάμιξης. Όπως όμως καταδεικνύουν και τα αποτελέσματα παρακάτω αυτό δεν ισχύει απόλυτα, καθώς εμφάνισε καλύτερη συμπεριφορά από το S-101 (που διαθέτει αρωματικούς υδρογονάνθρακες). Αυτό καταδεικνύει την σημασία και του ποσοστού των παραφινικών υδρογονανθράκων στην σταθεροποίηση του μίγματος ντήζελ – αιθανόλης.

<b>HVO</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανόλης (%)</b>	<b>Ισότητα Βουτανόλης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)</b>
<b>4-3-2016</b>	10	1.1	25
<b>4-3-2016</b>	10	0.85	25.5
<b>4-3-2016</b>	10	0.9	25
<b>4-3-2016</b>	10	0.9	25.5
<b>4-3-2016</b>	20	2.85	26
<b>4-3-2016</b>	20	2.9	25.5
<b>4-3-2016</b>	20	2.9	25.5

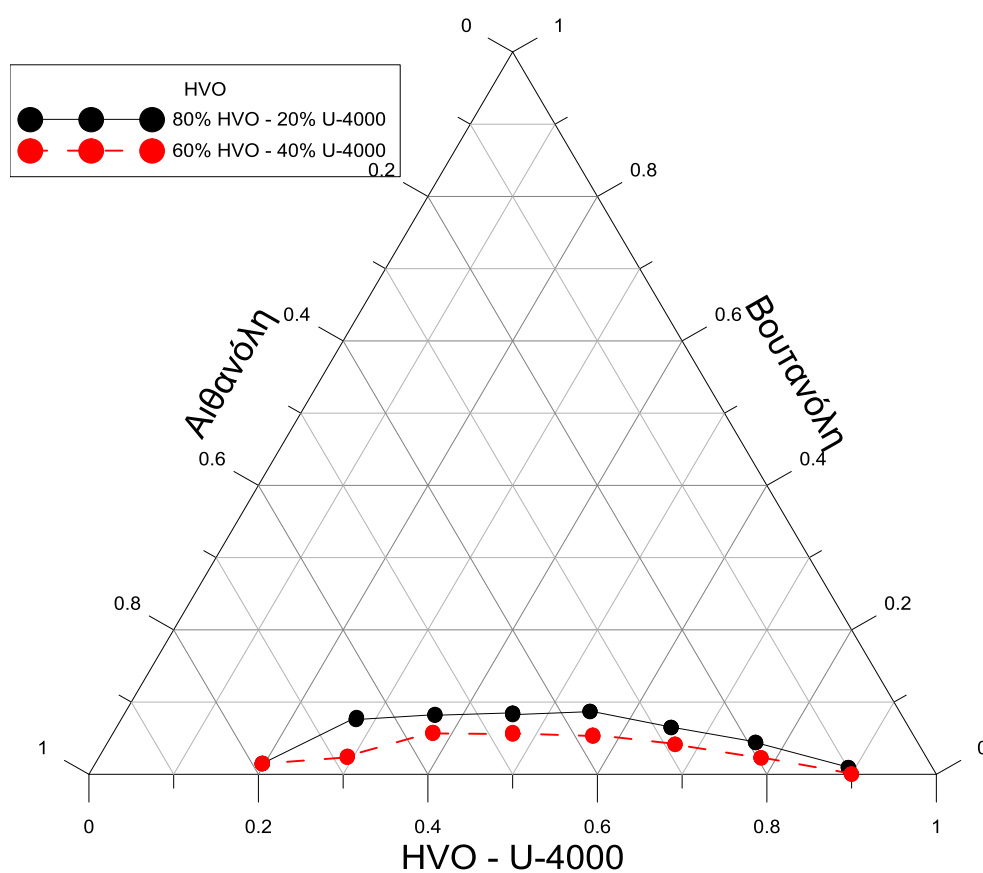
4-3-2016	30	4.2	25.5
4-3-2016	30	4.5	25
4-3-2016	30	4.5	24.5
4-3-2016	30	4.5	25
4-3-2016	40	6.1	24
4-3-2016	40	6.5	22
4-3-2016	40	6.7	22
4-3-2016	40	6.6	22
4-3-2016	50	6.3	25
4-3-2016	50	6.65	23.5
4-3-2016	50	6.45	23.5
4-3-2016	50	6.6	23.5
4-3-2016	60	6.3	23.5
4-3-2016	60	6.4	23.5
4-3-2016	60	6.3	22.5
4-3-2016	70	4.9	22.5
4-3-2016	70	5.1	23
4-3-2016	80	1.7	22.5
4-3-2016	80	1.7	23
4-3-2016	80	1.7	23
4-3-2016	90	0.4	23
4-3-2016	90	0.5	23
4-3-2016	90	0.4	22.5

Πίνακας 24.Αποτελέσματα μετρήσεων με 100% HVO.

<b>80 % HVO – 20% U-4000</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανό- λης (%)</b>	<b>Ποσότητα Βουτανό- λης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)</b>
3-3-2017	10	0.4	24
3-3-2017	10	0.5	23
3-3-2017	10	0.5	24
3-3-2017	20	2.3	24
3-3-2017	20	2.3	24
3-3-2017	20	2.35	22
3-3-2017	30	3.5	23.5
3-3-2017	30	3.45	24.5
3-3-2017	30	3.5	24
3-3-2017	40	4.8	22
3-3-2017	40	4.8	22
3-3-2017	40	4.75	22
3-3-2017	50	4.5	24.5
3-3-2017	50	4.65	24
3-3-2017	50	4.6	24
3-3-2017	50	4.65	24

3-3-2017	60	4.45	26
3-3-2017	60	4.55	24.5
3-3-2017	60	4.5	24.5
3-3-2017	70	4.1	24
3-3-2017	70	4.2	23
3-3-2017	70	4.3	23
3-3-2017	80	0.75	23
3-3-2017	80	0.75	23
3-3-2017	80	0.8	23

Πίνακας 25. Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 80% HVO - 20% U-4000.



Διάγραμμα 15. Απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με μίγμα καυσίμων HVO - U-4000 σε αναλογία 80/20 και 60/40.

<b>60 % HVO – 40% U-4000</b>			
Ημερομηνία	Ποσοστό Αιθανόλης (%)	Ποσότητα Βουτανόλης (ml)	Θερμοκρασία (°C)
6-3-2017	10	0.05	23
6-3-2017	10	0	23
6-3-2017	10	0.05	24
6-3-2017	20	1.2	23.5
6-3-2017	20	1.2	24

6-3-2017	20	1.15	24
6-3-2017	30	2.15	25
6-3-2017	30	2.2	23
6-3-2017	30	2.2	23.5
6-3-2017	40	2.9	23.5
6-3-2017	40	2.8	24
6-3-2017	40	2.8	24.5
6-3-2017	50	3	24.5
6-3-2017	50	3.1	24
6-3-2017	50	2.95	24
6-3-2017	60	3	24.5
6-3-2017	60	3.1	24
6-3-2017	60	3.1	24.5
6-3-2017	70	1.3	24.5
6-3-2017	70	1.3	24.5
6-3-2017	70	1.2	25
6-3-2017	80	0.2	23
6-3-2017	80	0.3	23
6-3-2017	80	0.4	24

Πίνακας 26. Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 60% HVO - 40% U-4000.

#### 4.3.6 S-100

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάμιξης αιθανόλης με S-100 ντήζελ, με μίγμα 80% S-100 – 20% U-4000 και με μίγμα 60% S-100 – 40% U-4000.

<b>S-100</b>			
<b>Ημερομηνία</b>	<b>Ποσοστό Αιθανόλης (%)</b>	<b>Ποσότητα Βουτανόλης (ml)</b>	<b>Θερμοκρασία (°C)*</b>
28-03-2016	10	0.15	
28-03-2016	10	0.2	23.5
28-03-2016	10	0.2	23.5
28-03-2016	20	0.8	
28-03-2016	20	0.8	23.5
28-03-2016	20	0.85	24
28-03-2016	30	1.8	23.5
28-03-2016	30	1.7	23.5
28-03-2016	30	1.9	25
28-03-2016	30	1.9	24
28-03-2016	30	1.9	25
28-03-2016	40	2.5	25.5
28-03-2016	40	2.4	25
28-03-2016	40	2.5	26
28-03-2016	50	2.5	26.5



28-03-2016	50	2.5	26.5
28-03-2016	50	2.4	26.5
28-03-2016	50	2.4	26.5
28-03-2016	60	2.3	26.5
28-03-2016	60	2.4	26.5
28-03-2016	60	2.35	27
28-03-2016	70	1.8	23
28-03-2016	70	1.8	24.5
28-03-2016	70	1.9	24.5
28-03-2016	70	1.8	24.5
28-03-2016	80	0.15	26
28-03-2016	80	0.2	26.5
28-03-2016	80	0	26.5

Πίνακας 27. Αποτελέσματα μετρήσεων με 100% S-100.

\*Όπου υπάρχει κενό, δεν είναι διαθέσιμα τα στοιχεία

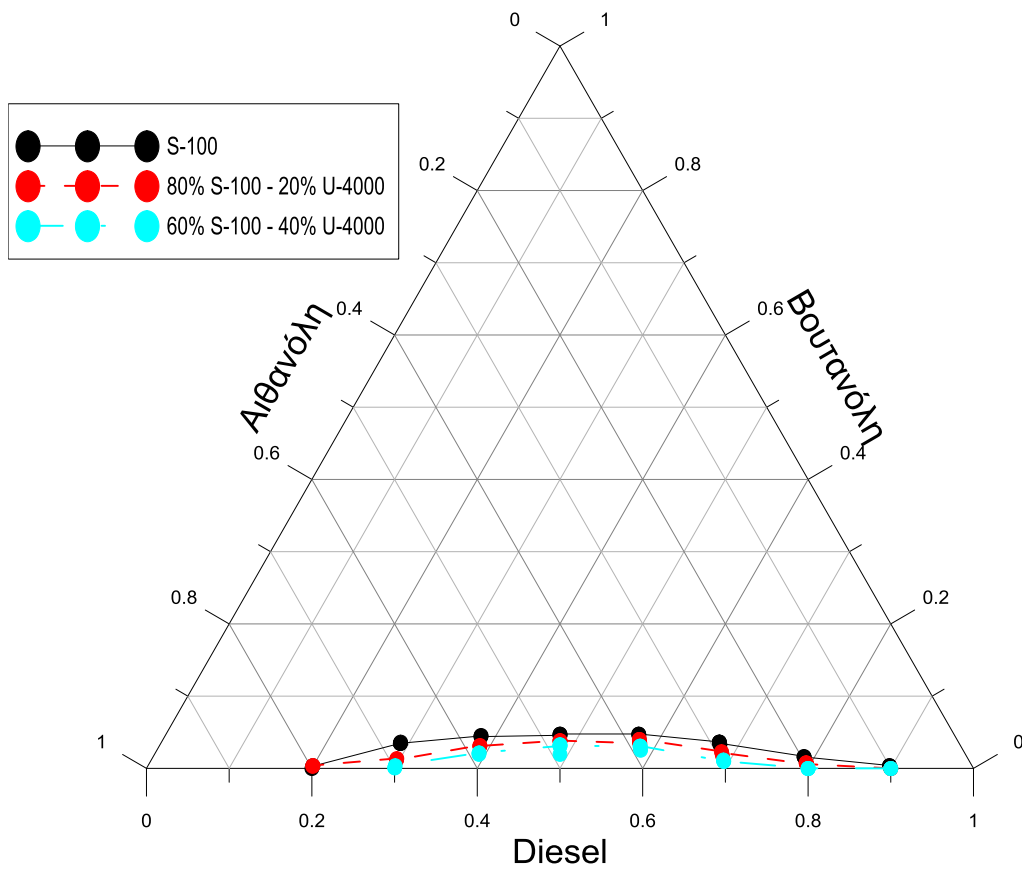
<b>80 % S-100 – 20% U-4000</b>			
Ημερομηνία	Ποσοστό Αιθανό- λης (%)	Ποσότητα Βουτανό- λης (ml)	Θερμοκρασία (°C)
03-03-2017	10	0	22
03-03-2017	10	0	22
03-03-2017	10	0	22
03-03-2017	20	0.3	22.5
03-03-2017	20	0.4	23
03-03-2017	20	0.4	23
03-03-2017	20	0.3	23
03-03-2017	30	1.1	23
03-03-2017	30	0.9	23.5
03-03-2017	30	1.2	23.5
03-03-2017	40	2.1	24
03-03-2017	40	2.1	23.5
03-03-2017	40	1.9	25.5
03-03-2017	40	1.85	25.5
03-03-2017	40	1.8	25
03-03-2017	50	2	25
03-03-2017	50	2	25
03-03-2017	50	2	25.5
03-03-2017	60	1.6	26
03-03-2017	60	1.6	26
03-03-2017	60	1.65	25.5
03-03-2017	70	0.6	25.5
03-03-2017	70	0.6	25
03-03-2017	70	0.7	25
03-03-2017	80	0.2	24.5

03-03-2017	80	0.15	25
03-03-2017	80	0.2	25
03-03-2017	10	0	22

Πίνακας 28. Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 80% S-100 - 20% U-4000.

<b>60 % S-100 – 40% U-4000</b>			
Ημερομηνία	Ποσοστό Αιθανό- λης (%)	Ποσότητα Βουτανό- λης (ml)	Θερμοκρασία (°C)
03-03-2017	10	0	23
03-03-2017	10	0	23
03-03-2017	10	0	23
03-03-2017	20	0	23.5
03-03-2017	20	0	24
03-03-2017	20	0	24
03-03-2017	20	0	24
03-03-2017	30	0.5	24
03-03-2017	30	0.6	24
03-03-2017	30	0.5	23.5
03-03-2017	40	1.6	24
03-03-2017	40	1.5	24.5
03-03-2017	40	1.3	24.5
03-03-2017	40	1.6	25
03-03-2017	50	1.6	24.5
03-03-2017	50	1.7	25
03-03-2017	50	1	25
03-03-2017	50	1.7	25.5
03-03-2017	50	1.6	25.5
03-03-2017	60	1.1	26
03-03-2017	60	1	26
03-03-2017	60	1.1	26
03-03-2017	70	0.2	26
03-03-2017	70	0.05	26.5
03-03-2017	70	0.05	26

Πίνακας 29. Αποτελέσματα μετρήσεων με μίγμα καυσίμου 60% S-100 - 40% U-4000.



Διάγραμμα 16. Απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων με καθαρό καύσιμο S-100 αλλά και με μίγμα καυσίμων S-100 - U-4000 σε αναλογία 80/20 και 60/40



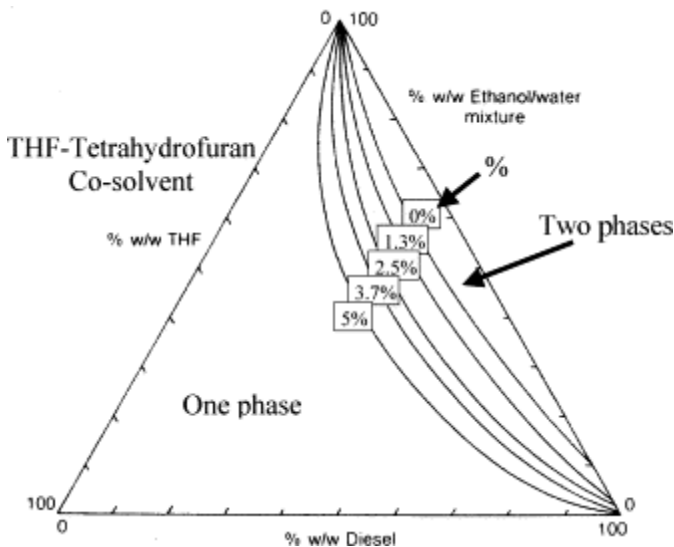
## Κεφάλαιο 5 Σχολιασμός – Συμπεράσματα

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, αλλά και τις παραπομπές από την βιβλιογραφία εξήχθησαν κάποια σχετικά ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά των μιγμάτων αιθανόλης – ντήζελ.

### 5.1 Έρευνες που διεξήχθησαν σχετικά με την σταθερότητα του μίγματος αιθανόλης – ντήζελ και συμπεράσματα τους

Όπως προαναφέρθηκε, η ιδιότητες του dieselhol έχουν γίνει αντικείμενο έρευνας από τους επιστήμονες ήδη από την δεκαετία του 1980, ενώ στις μέρες μας με την άνθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το ενδιαφέρον έχει γίνει εντονότερο. Πληθώρα πονημάτων και εργασιών έχουν δημοσιευτεί για την διερεύνηση του μίγματος αιθανόλης-ντήζελ τόσο στην πρακτική εφαρμογή του (καύση στον κινητήρα) όσο και για την γενικότερη συμπεριφορά του, μέρος της οποίας είναι και η σταθερότητα του σε διάφορες συνθήκες.

Αρχικά, το ποσοστό του νερού στην αιθανόλη έχει παρατηρηθεί πως δυσχεραίνει την ανάμιξή του με το ντήζελ. Πιο συγκεκριμένα, οι Letcher το 1983 (27) και



**Εικόνα 24. Διάγραμμα τριαδικού μίγματος (υγρού-υγρού) αιθανόλης, diesel και τετραυδροφουρανίου στους 0 °C. Η αύξηση της διφασικής περιοχής γίνεται φανερή με την αύξηση του ποσοστού του νερού στην αιθανόλη.**

Lapuerta το 2006 παρατηρούν πως η αύξηση του ποσοστού υγρασίας στο δείγμα ευνοεί τον διαχωρισμό της αλκοολικής φάσης, μειώνοντας το μέγιστο ποσό αιθανόλης που μπορεί να αναμιχθεί χωρίς πρόσθετο. (28) Ακόμα όμως και με την χρήση γαλακτωματοποιητή ή συνδιαλύτη, όπως το τετραυδροφουράνιο (THF), ο Letcher συμπέρανε πως το πεδίο μονοφασικότητας του διαλύματος ελαττώνεται με την αύξηση του νερού.

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την σταθερότητα του διαλύματος είναι η θερμοκρασία. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιτρέπει την εισαγωγή

μεγαλύτερης ποσότητας αιθανόλης στο δείγμα (Lapuerta, 2007), ενώ όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο περισσότερη είναι η πιθανότητα πλήρους διαχωρισμού φάσης σε βάθος χρόνου για το μίγμα (Torres-Jimenez, 2007). Αξίζει να αναφερθεί εδώ πως και στις 2 προαναφερθείσες έρευνες συμπεραίνεται πως η θερμοκρασία δεν έχει την ίδια βαρύτητα ως παράγοντας σταθεροποίησης όπως το ποσοστό υγρασίας στο δείγμα.

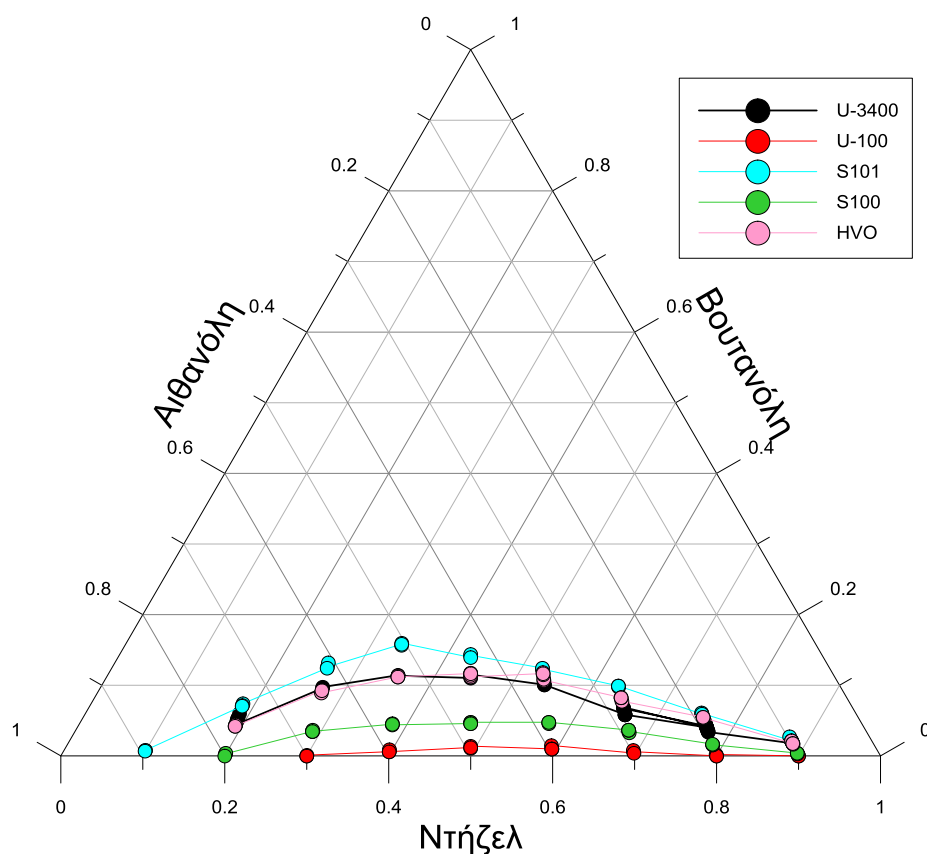
Ακόμη, οι K. R. Gerdes και G. J. Suppes το 2001 (29) απέδειξαν πειραματικά την σύνδεση του ποσού αρωματικών υδρογονανθράκων στο ντήζελ με την διαλυτότητα της αιθανόλης σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, η αιθανόλη σχηματίζει δίπολο με τον αρωματικό δακτύλιο, οδηγώντας σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις ενώ τα αρωματικά παραμένουν συμβατά με τα υπόλοιπα συστατικά του καυσίμου (θα μπορούσαμε να πούμε πως λειτουργούν σαν συνδιαλύτες). Η αύξηση των αρωματικών υδρογονανθράκων στο μείγμα οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας της αιθανόλης και καλύτερη σταθεροποίηση του συστήματος.

Για να ξεπεραστούν οι δυσκολίες που προκύπτουν χρησιμοποιούνται ειδικά πρόσθετα που είτε λειτουργούν σαν γαλακτωματοποιητές, οδηγώντας στον σχηματισμό αιωρούμενων στο καύσιμο σταγονιδίων αιθανόλης είτε συνδιαλύτες, όπου γεφυρώνουν το χάσμα διαλυτότητας μεταξύ πολικών (αιθανόλη) και μη πολικών (υδρογονάνθρακες) συστατικών, ομογενοποιώντας το μίγμα. Τα αποτελέσματά τους έχουν παρατηρηθεί σε πλειάδα ερευνών: η σταθεροποίηση του μίγματος γίνεται με ελάχιστη δαπάνη μηχανικής ενέργειας (Moses, 1980) (30), αυξάνουν το ποσοστό αιθανόλης που μπορεί να αναμιχθεί (Letcher, 1980) (31) και δίνουν λύση στο πρόβλημα των χαμηλών θερμοκρασιών, αφού έχουν την δυνατότητα να εμποδίζουν την τήξη του dieselhol έως και τους  $-18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Marek & Evanoff, 2001) (32). Ακόμη, η χρονική περίοδος κατά την οποία μένει το dieselhol σταθερό αυξάνεται κατά πολύ, με συγκεκριμένους γαλακτωματοποιητές να προσδίδουν στο μίγμα σημάδια απόλυτης θερμοδυναμικής σταθερότητας (Moses, 1980).

## 5.2 Συμπεράσματα

### A) Αρωματικοί - παραφινικοί υδρογονάνθρακες

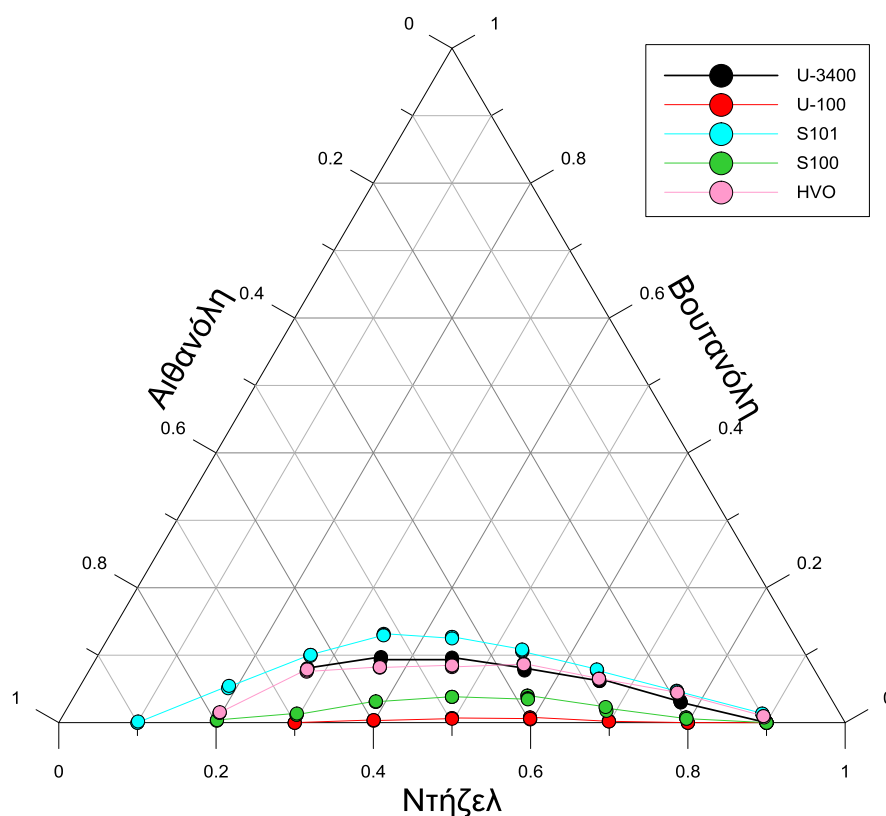
Με βάση και την βιβλιογραφική έρευνα που διεξήχθη πριν από την διεξαγωγή των πειραμάτων αλλά και από τις ίδιες τις μετρήσεις, το συνολικό ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο είναι ένας από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες στην ανάμιξη καυσίμου με αιθανόλη. Παρατηρήθηκε ότι γενικά όσο αυξανόταν τα αρωματικά τα δείγματα απαιτούσαν λιγότερη βουτανόλη για να σταθεροποιηθούν. Αυτό έγινε ακόμη πιο ξεκάθαρο με την χρήση του U-4000 σαν πρόσθετο στα υπόλοιπα καύσιμα σε ποσοστό 20% και 40% v/v, όπου παρατηρήθηκε μείωση της προστιθέμενης βουτανόλης για την ομογενοποίηση του δείγματος.



Διάγραμμα 17. Συγκριτική απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων χρησιμοποιώντας καθαρά καύσιμα.

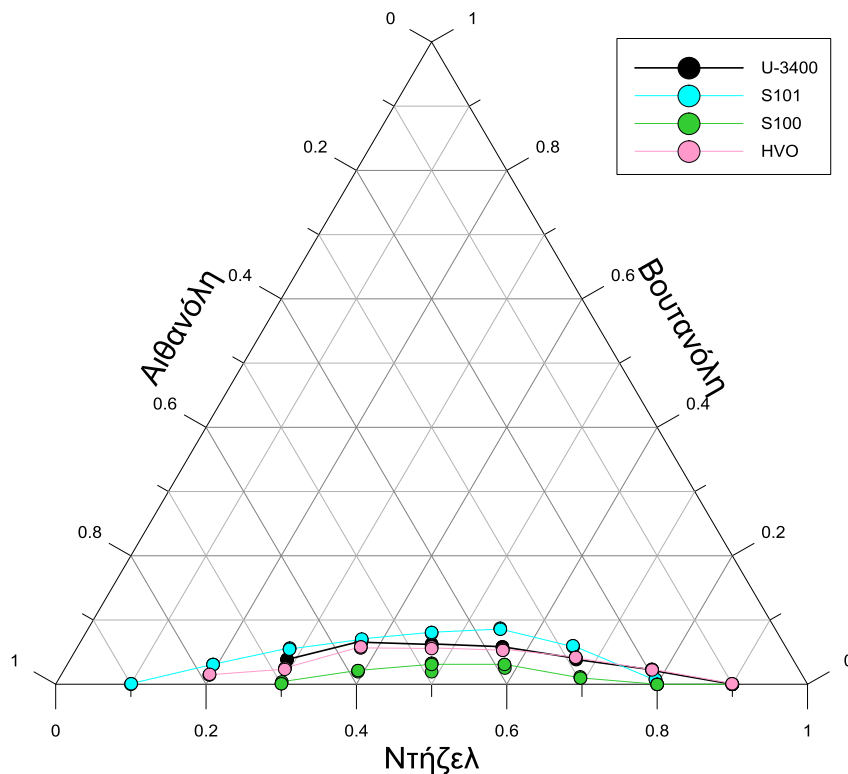
Όμως, υπήρξαν σοβαρές ενδείξεις πως εκτός από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, υπάρχουν σίγουρα και άλλες παράμετροι που επηρεάζουν την αναμιξιμότητα του ντίζελ με την αιθανόλη. Από την μία παρατηρήθηκε πως, αν και το καύσιμο με το μεγαλύτερο ποσοστό αρωματικών, το U-4000, ήταν αυτό

που απαίτησε την μικρότερη ποσότητα βουτανόλης για σταθεροποίηση, ο κανόνας δεν ακολουθήθηκε απόλυτα στην συνέχεια (το S-100 περιείχε περισσότερα αρωματικά από το U-100, το οποίο όμως απαίτησε την λιγότερη βουτανόλη). Όμως το πιο σημαντικό εύρημα ήταν η συμπεριφορά ανάμιξης του ΗVΟ με αιθανόλη. Αν και περιέχει κατά 100% παραφινικούς υδρογονάνθρακες συμπεριφέρθηκε καλύτερα του αρχικώς αναμενομένου αποδίδοντας μάλιστα καλύτερα στην ανάμιξη από το S-101. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την σημασία του ποσού των παραφινών στο καύσιμο όσο αφορά το πείραμα, αν και ελάχιστος σε σχέση με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Παρ' όλα αυτά, ελλείπει περαιτέρω στοιχεία για την ακριβή σύσταση των καυσίμων του πειράματός μας (στοιχεία για ναφθениκούς υδρογονάνθρακες, ισοπαραφίνες κτλ), δεν δύναται να προσδιοριστεί το ακριβές μέγεθος της επίδρασης που έχουν στην ανάμιξη ντήζελ – αιθανόλης.



**Διάγραμμα 18.** Συγκριτική απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων χρησιμοποιώντας μίγματα καυσίμων με 20% U-4000.





**Διάγραμμα 19. Συγκριτική απεικόνιση σε τριαδικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των μετρήσεων χρησιμοποιώντας μίγματα καυσίμων με 40% U-4000.**

### Β) Θερμοκρασία

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε φανερή και η επίδραση που έχει η θερμοκρασία των μιγμάτων κατά την ομογενοποίησή τους. Η αύξηση της στην συγκεκριμένη περίπτωση οδηγούσε σε αύξηση της διαλυτότητας της αιθανόλης στο ντήζελ και κατά συνέπεια μείωση της απαιτούμενης ποσότητας βουτανόλης. Για αυτόν τον λόγο παρατηρήθηκε πως υπήρξε μη ταύτιση αποτελεσμάτων σε δείγματα ορισμένης αναλογίας όταν η θερμοκρασιακή διαφορά ήταν μεγαλύτερη από 5 °C, ακόμα και αποσταθεροποίηση δειγμάτων λόγω πτώσης της θερμοκρασίας τους. Αυτό προφανώς απαίτησε την διαχείριση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος που διεξάγονταν τα πειράματα και την διατήρησή της σε ένα ορισμένο επίπεδο για να εξάγουμε αξιόπιστα συμπεράσματα.

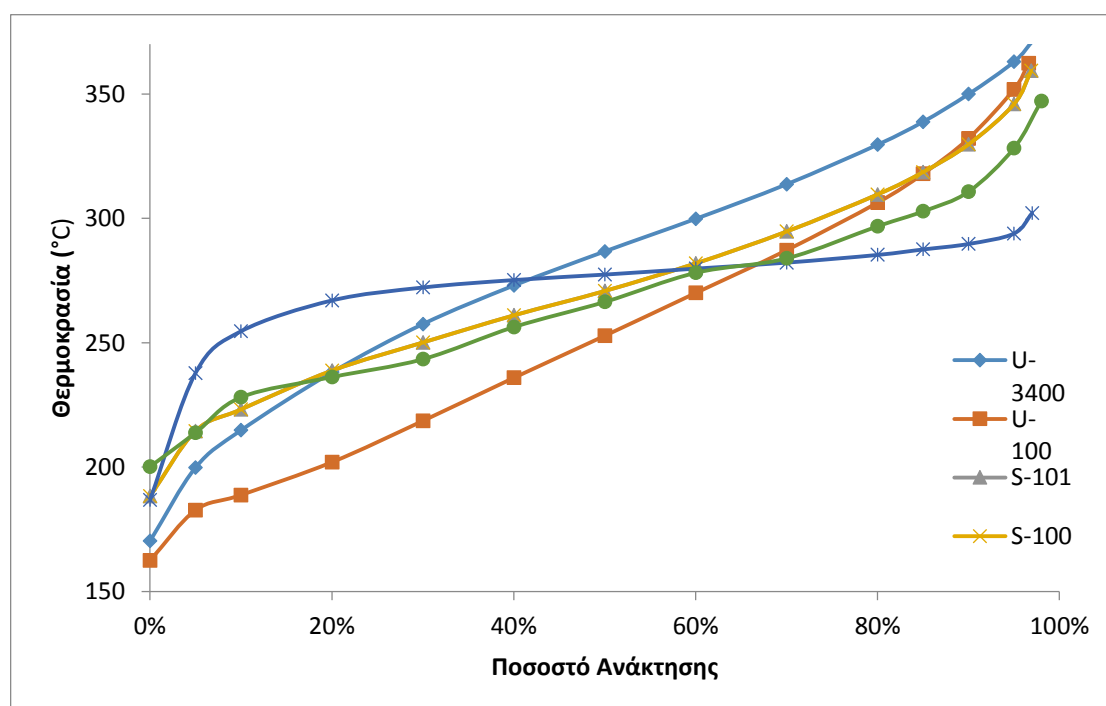
### Γ) Νερό/Υγρασία

Το ποσοστό υγρασίας στο δείγμα επηρεάζει αρνητικά την συμπεριφορά του μίγματος όπως έγινε φανερό και από προηγούμενες έρευνες. Στα πειράματα παρατηρήθηκε πως αν εκτεθούν στο περιβάλλον ομογενοποιημένα δείγματα για μικρό χρονικό διάστημα (έως και 1 ώρα) χάνουν την μονοφασικότητά τους,

πιθανόν λόγω της προσρόφησης νερού από την περιεχόμενη αιθανόλη( θα υπήρχε βεβαιότητα εάν υπήρχε μέτρηση της περιεχόμενης υγρασίας του δείγματος προτού και αφού εκτέθηκε στο περιβάλλον). Το γεγονός αυτό ευνοεί τον διαχωρισμό της αλκοολικής φάσης και μειώνει την ποσότητα της αναμίξιμης αιθανόλης με το καύσιμο. Αυτό δημιούργησε προβλήματα στα πειράματα, καθώς αιθανόλη που είχε καιρό εκτεθεί στην ατμόσφαιρα και χρησιμοποιήθηκε προκάλεσε αλλοιωμένα αποτελέσματα και αντικαταστάθηκε άμεσα με άλλη.

#### Δ) Πτητικότητα/Μέγεθος – Είδος μορίων

Η ανακολουθία που παρατηρήθηκε μεταξύ της θεωρίας περί της σημασίας του συνολικού ποσοστού αρωματικών υδρογονανθράκων στην σταθεροποίηση μιγμάτων αιθανόλης – ντήζελ και στα πειραματικά αποτελέσματα οδήγησε στην διερεύνηση άλλων παραμέτρων που ενδεχομένως επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την ανάμιξη.



Διάγραμμα 20. Συγκριτική απεικόνιση των καμπυλών απόσταξης των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα δεδομένα που παρείχαν οι καμπύλες απόσταξης των καυσίμων αφορούσαν το είδος των μορίων του καθενός και την πτητικότητά τους (και λόγω αυτής, και το μέγεθος των μορίων). Με αυτά τα εργαλεία και παρατηρώντας συγκριτικό διάγραμμα των καμπυλών (για παράδειγμα, η διαφορά μεταξύ των προαναφερθέντων U-100 και S-100 στα μικρά και μεσαία κλάσματα είναι εμφανής) παράγε-

ται το συμπέρασμα πως ο συνδυασμός των παραμέτρων αυτών επηρεάζει την συμπεριφορά των μιγμάτων σε κάποιο βαθμό. Από την στιγμή όμως που δεν υπάρχουν ξεκάθαρες αποδείξεις για την διαφορά της σημασίας των παραμέτρων μεταξύ τους στην ανάμιξη νήζελ – αιθανόλης δεν δύναται να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα, ειδικότερα αν συνυπολογιστεί η έλλειψη ειδικότερων στοιχείων για την χημική σύσταση των μελετώμενων καυσίμων.



## Κεφάλαιο 6 Βιβλιογραφία

1. **Totten, George E.** A timeline of highlights from the history of ASTM Committee and the petroleum industry. *ASTM Standardization News*. 2004.
2. **E.U.** *EN 590:2013, European Standard, Automotive Fuels - Diesel -Requirements and test methods*.
3. **ISO International.** *EN ISO 12185, Standard Test Method for the Determination of Density by Stabinger Viscometer*.
4. **ASTM International.** *ASTM D 7042, Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer*.
5. *Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures.* **Stella Bezergianni, Athanasios Dimitriadis.** May 2013, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Τόμ. 21, σσ. 110-116.
6. **ASTM International.** *ASTM D86-17, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure*. 2017.
7. **Heywood, J.B.** *Internal Combustion Engine Fundamentals*. NY, USA : Publications of McGraw-Hill Inc., 1988.
8. **Database, Pubchem - Open Chemistry.**  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethanol>. [Ηλεκτρονικό]
9. **Χριστακόπουλος, Π., Τόπακας, Ε.** *Βιοτεχνολογική παραγωγή βιοκαυσίμων*. Αθήνα : Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, 2015. ISBN 978-960-603-224-0.
10. *Effects of butanol–diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine.* **Δημήτρης Ρακόπουλος, Χρήστος Ρακόπουλος, Ευάγγελος Γιακουμής, Δημήτριος Κυρίτσης.** 10, October 2010, *Energy Conversion and Management*, Τόμ. 51, σσ. 1989-1997.
11. *Henry Ford, Charles Kettering and the Fuel of the Future.* **Kovarick, Bill.** Spring 1998, *Automotive History Review*, Τόμ. 32, σσ. 7 – 27.
12. *Brazil’s Ethanol Program – An Insider’s View.* **Bastos, Milton Briguet.** 2007, *Energy Tribune*.
13. **Department of Energy - Office of Energy Efficiency & Renewable Energy.** Bioenergy Technologies Office. <https://energy.gov/eere/bioenergy/bioenergy-technologies-office>. [Ηλεκτρονικό]
14. **Dominik Rutz, Rainer Janssen.** *Overview and Recommendations on Biofuel Standards for Transport in the EU*. 2006.
15. **European Union.** <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:en:PDF>. [Ηλεκτρονικό]

16. *Ethanol–diesel fuel blends — a review*. **Alan C.Hansen, Qin Zhang, Peter W.L.Lyne**. February 2005, *Bioresource Technology*, σσ. 277-285.
17. *Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends*. **Eloisa Torres-Jimenez, Marta Svoljšak Jerman, Andreja Gregorc, Irenca Lisec, M. Pilar Dorado, Breda Kegl**. 2, February 2011, *Fuel*, Τόμ. 90, σσ. 795-802.
18. *Effect of Ethanol Percentage for Diesel Engine Performance Using Virtual Engine Simulation Tool*. **Achmad Praptijanto, Aam Muharam, Arifin Nur, Yanuandri Putrasari**. April 2015, *Energy Procedia*, Τόμ. 68, σσ. 345-354.
19. *A novel emulsifier for ethanol–diesel blends and its effect on performance and emissions of diesel engine*. **Jilin Lei, Lizhong Shen, Yuhua Bi, Hong Chen**. March 2012, *Fuel*, Τόμ. 93, σσ. 305-311.
20. **1-butanol**. *Pubchem*. [Ηλεκτρονικό] 2017.
21. *Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review*. **Qing Zhang, Ahmed S.M. Saleh, Jing Chen, Qun Shen**. 6, September 2012, *Chemistry and Physics of Lipids*, Τόμ. 165, σσ. 662-681.
22. **Edward Crabbe, Cirilo Nolasco-Hipolito, Genta Kobayashi, Kenji Sonomoto, Ayaaki Ishizaki**. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. 2001, Τόμ. 37, 1, σσ. 65-71.
23. **L. Hajba, Z. Eller, E. Nagy, J. Hancsok**. Properties of diesel-alcohol blends. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*. 2011, Τόμ. 39, 3, σσ. 349-352.
24. *N-butanol and isobutanol as alternatives to gasoline: Comparison of port fuel injection characteristics*. **Michael Fenkl, Martin Pechout, Michal Vojtisek**. 2016.
25. **Καρώνης, Δημήτριος**. *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2007. σσ. 197-221.
26. **Neste Corporation**. *Neste Oil Renewable Diesel Handbook*. 2016.
27. **T.M., Letcher**. Diesel blends for diesel engines. *South African Journal of Science*. 1983, Τόμ. 79, 1, σσ. 4-7.
28. *Stability of diesel–bioethanol blends for use in diesel engines*. **Magín Lapuerta, Octavio Armas, Reyes García-Contreras**. July-August 2007, *Fuel*, Τόμ. 86, σσ. 1351-1357.
29. *Miscibility of Ethanol in Diesel Fuels*. **Gerdas, Kirk & Suppes, Galen**. 2001, *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
30. *Experiments with alcohol/diesel fuel*. **Moses CA, Ryan TW, Likos WE**. Guaruja, Brazil : International Symposium on Alcohol Fuels Technology, 1980.
31. **Letcher, T.M.** Ternary liquid–liquid phase diagrams for diesel. *South African Journal of Science*. 1980, Τόμ. 76, 2, σσ. 130-132.
32. *The use of ethanol blended diesel fuel in unmodified, compression ignition engines: an interim case study..* **Marek N, Evanoff J**. Orlando, FL : Proceedings of the Air and Waste Management Association 94th Annual Conference and Exhibition, 2001.

