

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δοκιμές Μιγμάτων Ντήζελ/Βιοντήζελ/ΗVO σε πρότυπο δικύλινδρο ντηζελοκινητήρα

Κοσυφολόγου Ιωάννα

Επιβλέπων

Ευριπίδης Λόης, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2016

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ПЕРІЛНΨН	6
ABSTRACT	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι : ΝΤΗΖΕΛ	12
1.1 Διεργασία Παραγωγής Ντήζελ	
1.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες	
1.2.1 Πυκνότητα	
1.2.2 Ιξώδες	
1.2.3 Εμφάνιση και Οσμή	
1.2.4 Ποιότητα Ανάφλεξης	
1.2.5 Αριθμός και Δείκτης Κετανίου	
1.2.6 Λιπαντική Ικανότητα	
1.2.7 Περιεκτικότητα σε Θείο	
1.2.8 Περιεκτικότητα σε Τέφρα	
1.2.9 Υπόλειμμα Άνθρακα	
1.2.10 Περιεκτικότητα σε Νερό και Υπόστημα	
1.3 Εκπομπές Καυσαερίων	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ	21
2.1 Πρώτες Ύλες Παραγωγής Βιοντήζελ	
2.2 Διεργασία Παραγωγής Βιοντήζελ	23
2.3 Βιομηχανική Παραγωγή Βιοντήζελ	24
2.4 Φυσικοχημικές Ιδιότητες	25
2.4.1 Πυκνότητα	
2.4.2 Κινηματικό Ιξώδες	
2.4.3 Αριθμός Κετανίου	
2.4.4 Θερμογόνος Δύναμη	
2.4.5 Σημείο Ανάφλεξης	
2.4.6 Ιδιότητες ψυχρής ροής	
2.4.7 Οξειδωτική Σταθερότητα	
2.4.8 Περιεκτικότητα σε Εστέρες	
2.4.9 Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη	
2.4.10 Ελεύθερη Γλυκερίνη	29
2.4.11 Δεσμευμένη Γλυκερίνη & Γλυκερίδια	

2.4.12 Περιεκτικότητα σε Νερό	
2.5 Εκπομπές Καυσαερίων και Απόδοση Κινητήρα	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: Ηνο	34
3.1 Αντίδραση Παραγωγής HVO	35
3.2 Υδρογονοκατεργασία	
3.3 Προδιαγραφές ΗVO	
3.3.1 Το ΗVΟ και το πρότυπο ΕΝ 590:2013	
3.3.2 Το ΗVΟ και το πρότυπο ΕΝ 14214 FAME	
3. 4 Φυσικοχημικές Ιδιότητες	42
3.4.1 Πυκνότητα και Ενεργειακό Περιεχόμενο	42
3.4.2 Απόσταξη	43
3.4.3 Ιδιότητες Ψυχρής Ροής	44
3.4.4 Αριθμός Κετανίου	46
3.4.5 Οξειδωτική Σταθερότητα	47
3.4.6 Περιεκτικότητα σε Θείο	
3.4.7 Περιεκτικότητα σε τέφρα και σε μέταλλα	
3.4.8 Περιεκτικότητα σε Νερό	48
3.4.9 Εμφάνιση και Οσμή	
3.4.10 Λιπαντική Ικανότητα	
3.6 Εκπομπές Καυσαερίων κατά τη χρήση ΗVO	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙV: ΚΙΝΗΤΗΡΑΣ ΝΤΗΖΕΛ	51
4.1 Τετράχρονος Κύκλος Λειτουργίας	51
4.2 Δίχρονος Κύκλος Λειτουργίας	53
4.3. Σχέση Συμπίεσης (Compression Ratio)	55
4.4 Εγχυτήρες	55
4.5 Σύστημα Κοινού Αγωγού Καυσίμου Υψηλής Πίεσης	57
4.6 Καύση στον Κινητήρα Ντήζελ	57
4.7 Ο κύκλος Ντήζελ	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΝΤΗΖΕΛ	60
5.1 Εκπομπές NO _x	60
5.2 Εκπομπές Σωματιδίων (ΡΜ)	62
5.3 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	63
5.5 Εκπομπές CO	63
5.6 Εκπομπές SO _x	64
5.7 Συστήματα Ελέγχου Καυσαερίων Ντηζελοκινητήρων	64

5.8 Πρότυπα εκπομπών ρύπων ντηζελοκινητήρων	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	71
6.1 Δείγματα	71
6.2 Μέθοδοι Ανάλυσης	72
6.2.1 Πυκνότητα και Ιξώδες	72
6.2.2 Απόσταξη	74
6.2.3 Αριθμός Κετανίου	76
6.2.4 Περιεκτικότητα σε Εστέρες	77
6.2.5 Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη	
6.2.6 Στοιχειακή Ανάλυση Καυσίμων	79
6.3 Πειραματική Διάταξη	80
6.3.1 Κινητήρας	80
6.3.2 Αναλυτής Καυσαερίων	81
6.3.3 Μέτρηση Σωματιδίων	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	85
7.1 Πυκνότητα	
7.2 Ιξώδες	
7.3 Απόσταξη	
7.4 Αριθμός και Δείκτης Κετανίου	
7.5 Περιεκτικότητα σε Εστέρες	
7.6 Στοιχειομετρική Ανάλυση Καυσίμων	
7.7 Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη	
7.8 Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΙΝΗΤΗΡΑ	
8.1 Θερμοκρασία καυσαερίων κινητήρα	
8.2 Αναλογία Αέρα/ Καυσίμου	
8.3 Ειδική Κατανάλωση Καυσίμου (BSFC)	
8.4 Απόδοση Κινητήρα	115
8.5 Εκπομπές ΝΟχ	
8.6 Εκπομπές CO2	
8.7 Εκπομπές CO	
8.8 Εκπομπές ΗC	
8.9 Εκπομπές ΡΜ	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	

Φυσικοχημικές Ιδιότητες	
Πειραματικές Μετρήσεις σε Κινητήρα	
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία με τίτλο «Δοκιμές Μιγμάτων Diesel/Biodiesel/HVO σε πρότυπο δικύλινδρο ντηζελοκινητήρα» εκπονήθηκε από το Δεκέμβριο του 2015 μέχρι τον Ιούνιο 2016 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος της σχολής Χημικών Μηχανικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ευριπίδη Λόη για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, την καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια αυτών των μηνών, για τις επιστημονικές γνώσεις που αποκόμισα από αυτόν και την πολύτιμη βοήθεια του. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Χημικό Μηχανικό και Υποψήφια Διδάκτορα Μαίρη Ατζέμη για τη στήριξη όλων αυτών των μηνών, για το χρόνο που αφιέρωσε για να με βοηθήσει και να με καθοδηγήσει και για τις ανεκτίμητες γνώσεις που μοιράστηκε μαζί μου. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Μηχανολόγο Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα Ηρακλή Ζάχο-Σιάγκο και στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών για την πολύτιμη βοήθεια. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στην αδερφή μου, στους γονείς μου και στους φίλους μου για τη στήριξη όλο το διάστημα εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως σκοπό τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καυσίμων Ντήζελ, Βιοντήζελ και ΗVO (Hydrotreated Vegetable Oil) και των μειγμάτων τους. Επίσης, έγινε προσπάθεια εύρεσης των κατάλληλων μειγμάτων με σκοπό τη μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων (NO_x, CO, CO₂, υδρογονανθράκων και σωματιδίων) και της κατανάλωσης σε ντηζελοκινητήρες. Τέλος, το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε κυρίως στο HVO, δηλαδή σε ποια αναλογία θα μπορούσε να έχει θετική επίδραση στην καύση και στον περιορισμό των ρύπων και πως θα μπορούσε να αξιοποιηθεί.

Εξετάστηκαν δύο σειρές δυαδικών μειγμάτων. Η πρώτη περιείχε ντήζελ με 10%, 20%, 30% και 40% βιοντήζελ και η δεύτερη ντήζελ με HVO στα ίδια ποσοστά. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν τριαδικά μείγματα κρατώντας σταθερά τα ποσοστά του ντήζελ (90%, 80%, 70% και 60%) και προσθέτοντας ενδιάμεσες αναλογίες βιοντήζελ και HVO.

Αρχικά, μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μειγμάτων, προσδιοριστήκαν τα ιξώδη, οι πυκνότητες, ο αριθμός κετανίου και έγιναν οι αποστάξεις τους για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου. Η πυκνότητα, ως προσθετική ιδιότητα, μεταβάλλεται γραμμικά στα δυαδικά μείγματα. Παρουσιάζει γραμμική αύξηση κατά την προσθήκη βιοντήζελ στο ντήζελ και γραμμική μείωση κατά την προσθήκη ΗVO. Το κινηματικό ιξώδες σε όλα τα μείγματα ακολουθεί πολυωνυμική κατανομή. Ο αριθμός κετανίου παρουσιάζει σχεδόν γραμμική συμπεριφορά, ενώ η εξίσωση υπολογισμού του δείκτη κετανίου δεν παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα όσο αυξάνεται το ποσοστό του βιοκαυσίμου στα μείγματα. Επίσης, μετρήθηκε η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΘΔ) των καυσίμων βάσης (ντήζελ, βιοντήζελ, ΗVO) και η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων του βιοντήζελ ως προς την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων πληροί το ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΝ 14214:2014.

Στη συνέχεια, όλα τα δυαδικά και τριαδικά μείγματα δοκιμάστηκαν σε δικύλινδρο ντηζελοκινητήρα 10.1 hp, μέγιστης ισχύος 7.5 kW , όπου καταγράφηκαν οι εκπεμπόμενοι ρύποι, η κατανάλωση των καυσίμων, και η

6

θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες κενού φορτίου (ρελαντί) και στο 20%, 45%, 65% και 80% της πραγματικής ισχύος του κινητήρα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως ποσοστιαίες διαφορές των εκπεμπόμενων ρύπων των μειγμάτων σε σύγκριση με το ντήζελ.

Μετρώντας τη θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων, παρατηρήθηκε ότι το ΗVO παρουσιάζει τη χαμηλότερη θερμοκρασία καυσαερίων στα μεσαία και υψηλά φορτία του κινητήρα, ενώ το βιοντήζελ στα χαμηλά. Όσον αφορά την ειδική κατανάλωση, παρατηρήθηκε μείωση κατά την αύξηση του φορτίου λειτουργίας του κινητήρα, ενώ στο 65% και το 80% του φορτίου η ειδική κατανάλωση δείχνει να σταθεροποιείται. Παρατηρήθηκε ότι οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου ελαττώνονται με τη χρήση του ΗVO και αυξάνονται με το βιοντήζελ. Επίσης, η πλειοψηφία των μειγμάτων αυξάνει το εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα, ενώ οι εκπεμπόμενοι υδρογονάνθρακες κινούνται σε αμελητέα ποσοστά. Οι εκπομπές σωματιδίων δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη τάση, όμως στο 20% του φορτίου του κινητήρα οι εκπομπές σωματιδίων όλων των μειγμάτων μειώνονται.

ABSTRACT

In this thesis, the physicochemical properties of diesel, biodiesel and HVO fuels and their blends were studied, in order to determine the mixtures which affect positively the engine performance and reduce the pollutant emissions (NOx, CO, CO₂, HC and PM) of a 2-cylinder direct injection diesel engine. Also, an effort was made to study the use of HVO in the diesel engine and how this, relatively, new fuel could have a positive effect on the engine combustion and the limitation of the exhaust emissions.

Two series of binary mixtures and one of ternary mixtures were examined. The first contained blends of diesel with 10%, 20%, 30%, 40% biodiesel and the second blends of diesel with HVO in the same proportions. The latter consisted of mixtures with 90%, 80%, 70%, 60% diesel and biodiesel and HVO in intermediate proportions.

The physicochemical properties of the samples were measured and evaluated. The results of the binary mixtures were as expected. The density varies linearly, the viscosity follows a polynomial distribution and the cetane number exhibits almost linear behavior. The equation used to calculate the cetane index is not considered reliable for blends with high biofuel concentration. HVO presents the highest Gross Calorific Value and biodiesel the lowest. It's worth noticing that the properties of both diesel and biodiesel were in accordance with the European Standard EN 590:2013 for automotive diesel and EN 14214:2014 for pure biodiesel.

All the blends, binary and ternary, were tested in a two- cylinder diesel engine connected to an exhaust gas analyzer measuring the NOx, CO₂, CO and HC emissions. Soot fractions of particulate matter were measured through a soot filter which was mounted the exhaust line. The temperature of the emissions was measured using a type K thermocouple placed on the exhaust manifold. Also, the fuel consumption was measured in order to calculate the Brake Specific Fuel Consumption (BSFC). The measurements of emissions were taken on idle load and 20%, 45%, 65% and 80% of the engine power. Flue gas emission temperature of HVO was significant low when the engine operated at medium and high load, while biodiesel's flue gas emission temperature was noticed at low engine loads. The BSFC decreases with the increase of the engine load and almost stabilizes at high loads. Compared to diesel, the use of HVO reduces the NOx emissions, while biodiesel seems to increase them. The NOx emissions decrease with the increase of cetane number. The majority of the mixtures increases CO₂ emissions and the value of HC is negligible. The emissions of particulate matter don't exhibit a specific tension.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στη μελέτη και τον περιορισμό βασικών ρύπων των κινητήρων ντήζελ με τη χρήση μειγμάτων ντήζελ, βιοντήζελ και HVO. Ιδιαίτερα το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στο HVO, το οποίο αποτελεί ένα νέο καύσιμο και για το οποίο δεν υπάρχουν πολλά ερευνητικά στοιχεία. Οπότε είναι σημαντικό να εντοπιστούν τα πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα του συγκεκριμένου καυσίμου καθώς και η συμπεριφορά του στα μείγματα με το συμβατικό ντήζελ και το βιοντήζελ.

Η μείωση των συγκεντρώσεων των εκπεμπόμενων ρύπων από τους κινητήρες αποτελεί ένα πολύ σημαντικό ζήτημα τόσο από περιβαλλοντικής άποψης όσο και για την προστασία της υγείας. Οι ρύποι που εκπέμπονται από τους κινητήρες ντήζελ επιβαρύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ευθύνονται για το φαινόμενο της όξινης βροχής και το φαινόμενο της αιθαλομίχλης. Επίσης, έχουν βλαβερές συνέπειες στην υγεία προκαλώντας αναπνευστικά προβλήματα. Είναι τοξικοί και καρκινογόνοι.

Για τους παραπάνω λόγους έχουν θεσπιστεί αυστηροί κανονισμοί τους οποίους πρέπει να ικανοποιούν τα σύγχρονα οχήματα. Τα επιτρεπόμενα όρια εκπομπών διαρκώς μειώνονται, ενώ σήμερα εφαρμόζεται το πρότυπο Euro 6 για την Ευρώπη. Έτσι, ο περιορισμός των εκπομπών από τους κινητήρες των οχημάτων αποτελεί σήμερα ένα από τα κυριότερα θέματα ενασχόλησης των αυτοκινητοβιομηχανιών. Παράλληλα, οι εταιρείες πετρελαίου χρησιμοποιούν πρόσθετα με σκοπό τη βελτίωση της καύσης στους κινητήρες. Επίσης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα συστήματα επεξεργασίας των ρύπων (καταλυτικοί μετατροπείς, ειδικά φίλτρα για κατακράτηση σωματιδίων κτλ.) μετά την καύση τους στο κινητήρα και πριν την έξοδο τους στον περιβάλλον.

Τα πρότυπα τα οποία πρέπει να πληρούν τα καύσιμα επιβάλλουν τη χρήση βιοκαυσίμων. Συγκεκριμένα στο ΕΝ 590, το οποίο αναφέρεται στο ντήζελ, επιβάλλει στις εταιρείες πετρελαίου το τελικό καύσιμο που εισέρχεται στην αγορά να περιέχει 7% FAME, ποσοστό που θα αυξηθεί μελλοντικά στο 10%. Ο συγκεκριμένος κανονισμός δείχνει την τάση στροφής που επικρατεί προς τα ανανεώσιμα καύσιμα και προς τον περιορισμό της χρήσης των ορυκτών καυσίμων.

10

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρήθηκε η προσθήκη ΗVO στο ντήζελ με σκοπό να εντοπιστούν τα πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα του συγκεκριμένου καυσίμου καθώς και η συμπεριφορά του στα μείγματα με το συμβατικό ντήζελ και το βιοντήζελ. Εξετάστηκε η συμπεριφορά των καυσίμων βάσης (ντήζελ, βιοντήζελ και ΗVO) και των αντίστοιχων δυαδικών και τριαδικών μειγμάτων τους. Τα καύσιμα δεν περιείχαν πρόσθετα και η καύση τους ελέγχθηκε στις ίδιες συνθήκες. Με αυτή την ερευνητική εργασία έγινε προσπάθεια εντοπισμού βέλτιστου ή βέλτιστων μειγμάτων για τον περιορισμό των NOx, PM, CO, CO₂ ταυτόχρονα ή ξεχωριστά και παρακολούθηση της κατανάλωσης των καυσίμων.

Η διπλωματική εργασία διαμορφώνεται με την παρουσίαση αρχικά των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των τριών καυσίμων βάσης, της διεργασίας παραγωγής τους και των βασικών εκπομπών τους. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας των ντηζελοκινητήρων, ο θερμοδυναμικός κύκλος ντήζελ, τα συστήματα ελέγχου των καυσαερίων και τα χαρακτηριστικά του κάθε ρύπου ξεχωριστά. Έπειτα, παρουσιάζονται οι συσκευές, η πειραματική διάταξη και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε. Τέλος, γίνεται εκτενής παρουσίαση των αποτελεσμάτων, σχολιασμός και παρουσίαση των συμπερασμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι : ΝΤΗΖΕΛ

Το ντήζελ προέρχεται από την απόσταξη του αργού πετρελαίου. Σήμερα, το ντήζελ περιέχει ποσότητες από διάφορα πυρολυμένα αποστάγματα ώστε να μπορεί να αυξηθεί ο διαθέσιμος όγκος του. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο κίνησης και θέρμανσης.

Το ντήζελ προέρχεται από ανάμειξη των διαθέσιμων gasoil. Το εύρος των σημείων βρασμού αυτών των κλασμάτων βρίσκεται ανάμεσα στους 150- 380 °C και ο αριθμός των ανθράκων κυμαίνεται από C₈-C₂₄. Αποτελείται από αρωματικούς, παραφινικούς, ισοπαραφινικούς, ναφθενικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχει επίσης, θείο και άζωτο. Η ποιότητα και τα χαρακτηριστικά του ντήζελ εξαρτώνται από την τροφοδοσία αργού πετρελαίου, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή του, τις διεργασίες επεξεργασίας του και τα πρόσθετα. Ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται, ορίζονται διαφορετικές προδιαγραφές τις οποίες πρέπει να ικανοποιεί το καύσιμο. (1), (2)

1.1 Διεργασία Παραγωγής Ντήζελ

Το ντήζελ παράγεται με ανάμειξη των διαθέσιμων gasoil. Για την παραγωγή του χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου. Η βασικότερη διεργασία για την παραγωγή των gasoil είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη, μία φυσική διεργασία διαχωρισμού του αργού πετρελαίου στα επιμέρους προϊόντα. Συνήθως, δίνει ένα προϊόν κορυφής (αέρια, νάφθα), πλευρικά προϊόντα (κηροζίνη, ελαφρύ & βαρύ gasoil) και το υπόλειμμα. αύξηση του Παράλληλα, για την όγκου παραγωγής του ντήζελ, χρησιμοποιούνται και κλάσματα από άλλα ρεύματα. Έτσι, χρησιμοποιούνται η απόσταξη υπό κενό, η θερμική πυρόλυση (ιξωδόλυση και εξανθράκωση), η υδρογονοπυρόλυση. Τα gasoil τα οποία καταλυτική πυρόλυση και η προέρχονται από την καταλυτική και θερμική πυρόλυση παρουσιάζουν καλές ιδιότητες ψυχρής ροής, όμως, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας τους σε παραφίνες, δεν έχουν καλή ποιότητα ανάφλεξης. Κατά συνέπεια, τα διυλιστήρια

12

κάνουν προσεκτική επιλογή των συστατικών ανάμειξης που χρησιμοποιούν για την παραγωγή του ντήζελ, έτσι ώστε να μπορεί το τελικό προϊόν να καλύπτει τις προδιαγραφές του ΕΝ 590:2013. Στην εικόνα 1.1 παρουσιάζεται η σύγχρονη διεργασία διύλισης του πετρελαίου. (1), (2), (3)



Εικόνα 1.1: Διάγραμμα ροής διεργασιών διύλισης του πετρελαίου. (3)

1.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Το ντήζελ κίνησης πρέπει να πληροί τις προδιαγραφές του ΕΝ 590:2013 ώστε να θεωρείται αποδεκτό καύσιμο για την αυτοκίνηση.

Ιδιότητα	Όρια		Tost Mathad
101011114	Min	Max	
			EN ISO 5165
Αριθμός Κετανίου	51		EN 15195
			EN 16144
Δείκτης Κετανίου	46		EN ISO 4264
$\Pi_{\rm M}(\alpha) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right) \right) \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right) \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right) \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right) \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right) \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left($	820	945	EN ISO 3675
	020	045	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε Πολυκυκλικούς			
Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες		8.0	EN 12916
(% m/m)			
			EN ISO 20846
Περιεκτικότητα σε Θείο (mg/kg)		10.0	EN ISO 20884
			EN ISO 13032
Περιεκτικότητα σε Μαγνήσιο		2.0	pr EN16576
Flash Point (°C)	>55		EN ISO 2719
Υπόλειμμα Άνθρακα(% m/m)		0.30	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε Τέφρα (% m/m)		0.010	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε Νερό (% m/m)		200	EN ISO 12937
Ολική Επιμόλυνση (mg/kg)		24	EN 12662
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος	Cla	uss 1	FN ISO 2160
(3h στους 50 °C)	Giê	135 1	2100
Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες			
λιπαρών οξέων (FAME)		7.0	EN 14078
(% v/v)			
Λιπαντική Ικανότητα (μm)		460	EN ISO 12156-1

Πίνακας 1.1: Πρότυπο ΕΝ 590: 2013 (4)

Ιδιότητα	Όρια		Test Method
101011114	Min	Max	i est methou
Ιξώδες στους 40 °C (mm²/s)	2	4.5	EN ISO 3104
Απόσταξη			
%v/v ανάκτησης στους 250 °C		<65	
%v/v ανάκτησης στους 350 °C	85		EN ISO 3405 EN ISO 3924
95% v/v ανάκτηση (°C)		360	

1.2.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα αποτελεί μία σημαντική ιδιότητα του καυσίμου ντήζελ. Η τιμή της μπορεί να επηρεάσει διάφορα χαρακτηριστικά του κινητήρα όπως τη λειτουργία του, την ισχύ του, την ποιότητα ανάφλεξης, την κατανάλωση καυσίμου, την τάση για σχηματισμό αιθάλης καθώς και τις ιδιότητες ψυχρής ροής. Η πυκνότητα εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων από τους οποίους αποτελείται το καύσιμο και από τον αριθμό των ανθράκων εντός της ανθρακικής αλυσίδας. Η πυκνότητα αυξάνεται όσο αυξάνονται τα άτομα του άνθρακα στα μόρια. Επίσης, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα, ακολουθούν οι ναφθενικοί και τέλος, οι παραφινικοί.

1.2.2 Ιξώδες

Το ιξώδες του ντήζελ αποτελεί μία σημαντική ιδιότητα διότι επηρεάζει τη λειτουργία της αντλίας καυσίμου και του συστήματος ψεκασμού του κινητήρα. Επίσης, επηρεάζει σημαντικά την κατανομή του εκνεφώματος που ψεκάζεται στον κινητήρα. Υψηλό ιξώδες μπορεί να προκαλέσει κακή ατμοποίηση, μεγάλες σταγόνες και δημιουργία ψεκαζόμενου πίδακα (jet spray.) Τα παραπάνω έχουν ως συνέπεια την ανεπαρκή ανάμειξη καυσίμου/αέρα. Η καύση είναι ατελής και ο κινητήρας λειτουργεί με μειωμένη απόδοση. Σε μικρούς κινητήρες, το καύσιμο μπορεί να διαπεράσει τα τοιχώματα των κυλίνδρων και να αλλοιώσει το λιπαντικό. Αυτό μπορεί να προκαλέσει σημαντικές φθορές στο εσωτερικό του κινητήρα εξαιτίας αυξημένης τριβής. Από την άλλη μεριά, τα καύσιμα που έχουν χαμηλό ιξώδες παράγουν εκνέφωμα το οποίο δεν έχει την κατάλληλη διεισδυτικότητα. Η καύση γίνεται πιο ατελής και ο κινητήρας λειτουργεί με μειωμένη ισχύ και εξοικονόμηση καυσίμου. (1), (2)

1.2.3 Εμφάνιση και Οσμή

Το χρώμα του ντήζελ αποτελεί ένα βασικό δείκτη ενάντια στην επιμόλυνση ή νοθεία με άλλα κλάσματα υψηλότερου σημείου βρασμού, νερό ή λεπτά σωματίδια. Γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητος ο οπτικός έλεγχος του καυσίμου, για να διαπιστωθεί η καθαρότητα του. Το χρώμα, επίσης, πρέπει να προσδιορίζεται διότι ανάλογα με την απόχρωση του ντήζελ, φαίνεται και ο σκοπός χρήσης του. Σε πολλές περιπτώσεις, το χρώμα δείχνει και το βαθμό επεξεργασίας που έχει υποστεί το προϊόν. Τέλος, για την αποφυγή νοθείας με πετρέλαιο θέρμανσης το οποίο έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο, προστίθεται στο ντήζελ θέρμανσης ιχνηθέτης (Euromarker, Solvent Yellow) καθώς και χρωστική. (1), (2)

Συχνά, το ντήζελ περιέχει μικρή ποσότητα νερού. Όταν η συγκέντρωση του νερού στο ντήζελ ξεπεράσει κάποια όρια, τότε παρουσιάζει μία θολότητα. Η θολότητα αυτή, δημιουργείται από το σχηματισμό μικροσκοπικών σταγόνων νερού μέσα στο ντήζελ. Έτσι, ελέγχεται η εμφάνιση του ντήζελ ώστε να μπορεί να διαπιστωθεί η επιμόλυνση του καυσίμου από νερό. Το ντήζελ πρέπει να είναι καθαρό και διαυγές. (5)

Η οσμή είναι εξίσου σημαντική ιδιότητα για το ντήζελ. Ουσιαστικά, μπορεί να διαπιστωθεί η πιθανότητα ύπαρξης ελεύθερων επιμολυντών, όπως οι μερκαπτάνες, οι οποίες προσδίδουν μία δυσάρεστη οσμή στο καύσιμο. (2)

16

1.2.4 Ποιότητα Ανάφλεξης

Η ποιότητα ανάφλεξης είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του καυσίμου ντήζελ καθώς αντιπροσωπεύει την τάση του να αυταναφλέγεται. Η ιδιότητα αυτή, σχετίζεται άμεσα με το είδος των υδρογονανθράκων από τους οποίους αποτελείται το ντήζελ. Η κατάταξη της ποιότητα ανάφλεξης των υδρογονανθράκων από τη μεγαλύτερη στη μικρότερη είναι: παραφινικοί, ισοπαραφινικοί, ναφθενικοί, αρωματικοί.

1.2.5 Αριθμός και Δείκτης Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου του ντήζελ δείχνει την ετοιμότητα του καυσίμου να αναφλεγεί όταν αυτό ψεκάζεται στο θάλαμο καύσης του κινητήρα. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο πιο εύκολα γίνεται η ανάφλεξη του. Ο αριθμός κετανίου εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο. Συνήθως, οι παραφίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερο αριθμό κετανίου, ακολουθούν οι ολεφίνες, οι ισοπαραφίνες και τέλος οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Ο αριθμός κετανίου πρέπει να είναι ≥ 51.

Ο δείκτης κετανίου αποτελεί μία προσέγγιση του αριθμού κετανίου. Ο λόγος ανάπτυξης του συγκεκριμένου δείκτη, είναι το γεγονός ότι χρειάζονται πιο απλές αναλύσεις για τον προσδιορισμού του. Ο δείκτης κετανίου πρέπει να είναι ≥ 46.

1.2.6 Λιπαντική Ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα του ντήζελ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις διεργασίες διύλισης τις οποίες έχει υποστεί. Πιο συγκεκριμένα, οι έντονες συνθήκες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία υδρογονοαποθείωσης έχουν ως αποτέλεσμα την αισθητή μείωση των λιπαντικών ιδιοτήτων του καυσίμου. Αυτό συμβαίνει, διότι μαζί με την απομάκρυνση του θείου, απομακρύνεται μέρος των οξυγονούχων, αζωτούχων και πολυαρωματικών ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις είναι πολικές και προσδίδουν λιπαντικές ιδιότητες στο καύσιμο, άρα η μείωση τους έχει ως αποτέλεσμα την ταυτόχρονη μείωση της λιπαντικής ικανότητας. Για την ρύθμιση της λιπαντικής ικανότητας χρησιμοποιούνται ειδικά πρόσθετα λίπανσης. Επίσης, η προσθήκη βιοντήζελ βελτιώνει τα χαρακτηριστικά λίπανσης λόγω της πολικότητας των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων.

1.2.7 Περιεκτικότητα σε Θείο

Η περιεκτικότητα του ντήζελ σε θείο εξαρτάται από το αργό πετρέλαιο από το οποίο έχει προέλθει. Η μείωση του γίνεται μέσω διεργασιών υδρογονοαποθείωσης. Το καύσιμο ντήζελ πρέπει να περιέχει έως 10 ppm θείου, σύμφωνα με το πρότυπο EN 590:2013.

1.2.8 Περιεκτικότητα σε Τέφρα

Το ντήζελ περιέχει, συνήθως, μικρές ποσότητες από μη καιόμενο υλικό με τη μορφή διαλυτών μεταλλικών σαπώνων και στερεών. Αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται ως τέφρα. Η περιεκτικότητα του ντήζελ κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα και έτσι δεν επηρεάζει την απόδοση των κινητήρων, εκτός αν υπάρχουν διαβρωτικά συστατικά όπως νάτριο, κάλιο, μόλυβδος, ή βανάδιο. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ειδικές προδιαγραφές για την αποθήκευση του έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι πιθανότητες εμφάνισης μόλυνσης. Για παράδειγμα, το βανάδιο μπορεί να σχηματίσει ενώσεις χαμηλού σημείου τήξης όπως το πεντοξείδιο του βαναδίου (σημείο τήξης 691 °C). Η συγκεκριμένη ένωση είναι διαβρωτική και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στις βαλβίδες των κινητήρων ντήζελ. Σε περίπτωση που υπάρχει μαγνήσιο στο καύσιμο, τότε αυτό αντιδρά με το βανάδιο και σχηματίζει ενώσεις με υψηλά σημεία τήξης και έτσι μπορεί να μειωθεί σε σημαντικό βαθμό ο βαθμός διάβρωσης. Επίσης, το νάτριο και το κάλιο μπορούν να αντιδράσουν με το βανάδιο και να σχηματίσουν ευτηκτικές ουσίες, οι οποίες έχουν σημεία τήξης χαμηλότερα από 565 °C. Αυτά τα συστατικά προκαλούν διάβρωση στον κινητήρα. Τέλος, το ασβέστιο δεν μπορεί να αναστείλει την διαβρωτική δράση του βαναδίου, όμως, η παρουσία του

βοηθά στο σχηματισμό αποθέσεων οι οποίες δεν θρυμματίζονται. Ο μόλυβδος προκαλεί και αυτός διάβρωση και επιπρόσθετα μπορεί να αναστείλει την θετική επίδραση των προσθέτων του μαγνησίου, τα οποία όπως αναφέρθηκε χρησιμοποιούνται για τη μείωση της δράσης του βαναδίου. Όμως, ο μόλυβδος εντοπίζεται σπάνια σε μεγάλες ποσότητες στο αργό πετρέλαιο, η παρουσία του οφείλεται σε μεγάλη πιθανότητα από μόλυνση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ή της μεταφοράς του.

1.2.9 Υπόλειμμα Άνθρακα

Το υπόλειμμα άνθρακα ενός πετρελαϊκού προϊόντος δείχνει την τάση του δείγματος να σχηματίζει ανθρακικές αποθέσεις (thermal coke) κάτω από την επίδραση θερμότητας. Επίσης, τα στοιχεία που δείχνουν την ποσότητα κωκ που μπορεί να σχηματιστεί κατά τις θερμικές διεργασίες αποτελεί επίσης ένα δείκτη της ποσότητας των συστατικών υψηλού σημείου βρασμού, τα οποία περιέχει το πετρέλαιο.

1.2.10 Περιεκτικότητα σε Νερό και Υπόστημα

Το ντήζελ περιέχει ποσότητα νερού η οποία έχει εισέλθει κατά τις διεργασίες παραγωγής του ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς. Η παρουσία του ευνοεί την ανάπτυξη μικροοργανισμών που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη φραγή των φίλτρων καυσίμου. Το υπόστημα προέρχεται από τις δεξαμενές αποθήκευσης. Είναι συνήθως ανόργανης προέλευσης (σκουριά, σωματίδια μετάλλων). Το νερό και το υπόστημα μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση και φθορά στο σύστημα ψεκασμού του κινητήρα. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος, χρησιμοποιούνται κατάλληλα πρόσθετα. Ο προσδιορισμός της ολικής επιμόλυνσης γίνεται με τη μέθοδο ΕΝ 12662. (1), (2)

1.3 Εκπομπές Καυσαερίων

Οι κυριότερες εκπομπές από την καύση του ντήζελ είναι τα οξείδια του αζώτου και τα σωματίδια. Οι εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων κινούνται σε χαμηλά επίπεδα. Η πυκνότητα, ο αριθμός κετανίου, το ιξώδες, η καθυστέρηση ανάφλεξης, η θερμοκρασία, ο λόγος αέρα/καυσίμου είναι κάποιες από τις ιδιότητες που επηρεάζουν τις εκπομπές του ντήζελ. Ιδιαίτερα, οι εκπομπές των σωματιδίων (particulate matter, PM) εξαρτώνται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου. Σήμερα, γίνεται συνεχής προσπάθεια μείωσης των εκπεμπόμενων σωματιδίων και των NOx. Οι εκπομπές των SOx έχουν περιοριστεί, λόγω των αυστηρών περιορισμών για περιεκτικότητα σε θείο στο ντήζελ κίνησης. Από την ατελή καύση του ντήζελ, εκπέμπεται και ποσότητα CO. Οι εκπομπές CO εξαρτώνται κυρίως από το μείγμα καυσίμου/αέρα και οι μεγαλύτερες ποσότητες του εκπέμπονται κατά την εκκίνηση και τις επιταχύνσεις του κινητήρα. (1), (2)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Το βιοντήζελ αποτελεί ένα βιοαποδομήσιμο, μη εκρηκτικό, ανανεώσιμο, μη εύφλεκτο και μη τοξικό καύσιμο. Επίσης είναι φιλικό προς το περιβάλλον και παρουσιάζει παρόμοιες ιδιότητες με το πετρελαϊκό ντήζελ. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του συγκεκριμένου καυσίμου είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καθαρή μορφή ή ως συστατικό ανάμειξης με το ντήζελ, χωρίς να χρειάζεται κάποια τροποποίηση στον κινητήρα ή στο σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου. Πολύ σημαντική είναι η λιπαντική του ικανότητα. Πολλές έρευνες δείχνουν ότι το βιοντήζελ μειώνει τις εκπομπές του CO_2 σε σχέση με το ντήζελ. Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε θείο και σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι αμελητέα. Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι σημαντικά υψηλότερη (περίπου 10% υψηλότερη κατά βάρος). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά του επιτρέπουν τη σημαντική μείωση των εκπομπών SO₂, της αιθάλης, του CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων. Όμως, συνήθως αυξάνονται οι εκπομπές NO_X εξαιτίας της καθυστέρησης ανάφλεξης (ID), της χημικής δομής του βιοντήζελ, του φορτίου του κινητήρα και άλλων παραμέτρων. Τέλος, το βιοντήζελ μπορεί να παραχθεί από διάφορα είδη ελαίων όπως, έλαιο ηλίανθου, φοινικέλαιο, σογιέλαιο, κραμβέλαιο, βαμβακέλαιο και φυστικέλαιο.

Τα μειονεκτήματα του βιοντήζελ αφορούν κυρίως τη καύση του σε πετρελαιοκινητήρα. Υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης κωκ στους εγχυτήρες καυσίμου, απόφραξης του συστήματος ροής του καυσίμου, δημιουργία αποθέσεων άνθρακα κατά τη διάρκεια της καύσης και προβλήματα στα ελατήρια των εμβόλων. Επίσης, η ψυχρή εκκίνηση των κινητήρων ντήζελ είναι δυσκολότερη, εξαιτίας της μεγαλύτερης επιφανειακής τάσης και του υψηλότερου ιξώδους του. Τα παραπάνω επηρεάζουν αρνητικά τη διαδικασία ατμοποίησης του καυσίμου με αποτέλεσμα η καύση μέσα στον κινητήρα να είναι ατελής και κατά συνέπεια να αυξάνονται οι εκπομπές NO_x. Τέλος, επειδή η θερμογόνος δύναμη του βιοντήζελ είναι περίπου 13% μικρότερη από το πετρελαϊκό ντήζελ, η ειδική κατανάλωση καυσίμου (BSFC) αυξάνεται.

21

2.1 Πρώτες Ύλες Παραγωγής Βιοντήζελ

Το βιοντήζελ παράγεται από μία μεγάλη ποικιλία ελαίων. Συνήθως χρησιμοποιούνται φυτικά έλαια (εδώδιμα και μη), από επεξεργασμένα απόβλητα τροφίμων (χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, ζωικά λίπη, φύκη, αλόφυτα, ίλυ καθαρισμού λυμάτων). Παγκοσμίως, πάνω από 350 καλλιέργειες ελαίων έχουν πιστοποιηθεί ως πιθανές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ. Το κλίμα της κάθε περιοχής επηρεάζει κυρίως την επιλογή της τροφοδοσίας. Σήμερα, το 84% της παγκόσμιας παραγωγής βιοντήζελ γίνεται από ελαιοκράμβη, 13% από ηλιέλαιο, 1% από φοινικέλαιο και σογιέλαιο και 2% από τα υπόλοιπα.

Η τροφοδοσία για την παραγωγή βιοντήζελ μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις κατηγορίες:

- Βρώσιμα φυτικά έλαια: Ηλίανθος, ελαιοκράμβη, ρύζι, σόγια, καρύδα, καλαμπόκι, φοινικέλαιο, ελαιόλαδο, Φιστίκι Παλαιστίνης, σπόρους σουσαμιού, Peanut, Παπαρούνα, Safflower κλπ.
- Μη βρώσιμα φυτικά έλαια: Jatropha curcas, Karanjaor Pongamia, Neem, Jojoba, Cottonseed, Linseed, Mahua, Deccan hemp, Kusum, Orange, Rubberseed, Sea Mango, Algae and Halophytes κλπ.
- Απόβλητα ελαίων ή ανακυκλωμένα έλαια
- Ζωικά Λίπη: Tallow, yellow grease, λίπος κοτόπουλου και παραπροϊόντα από ιχθυέλαια.

Τα καθαρά φυτικά έλαια ή γενικότερα οποιαδήποτε πηγή λιπιδίων δεν μπορούν να καταναλωθούν αυτούσια από τους σύγχρονους κινητήρες ντήζελ. Ακόμη και αν αναμειχθούν με πετρελαϊκό ντήζελ, δημιουργούνται σημαντικά προβλήματα σε σχέση με την απόδοση του κινητήρα και τις εκπομπές των καυσαερίων, καθώς υπάρχει κίνδυνος και για βλάβη του κινητήρα. Ένας τρόπος για να αντιμετωπιστούν τα παραπάνω προβλήματα και να μειωθεί το υψηλό ιξώδες των ελαίων είναι η χημική μετατροπή των λιπιδίων μέσω της αντίδρασης της μετεστεροποίησης, η οποία περιγράφεται παρακάτω. (6).

2.2 Διεργασία Παραγωγής Βιοντήζελ

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής του βιοντήζελ βασίζεται στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Τα τριγλυκερίδια που περιέχονται στα λιπαρά οξέα αντιδρούν με τη μεθανόλη (ή αιθανόλη) με παρουσία καταλύτη προς παραγωγή βιοντήζελ και γλυκερίνης ως παραπροϊόν. Το βιοντήζελ και η γλυκερίνη είναι μη αναμείξιμα συστατικά. Η απόδοση της αντίδρασης είναι κοντά στο 90% και εξαρτάται από το είδος της τροφοδοσίας. Στη θεωρία, η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι 3:1 αλκοόλες προς τριγλυκερίδια προς σχηματισμό 3 mol εστέρων (FAME, Fatty Acid Methyl Esters) και 1 mol γλυκερίνης. Παρ' όλα αυτά, στην πράξη χρησιμοποιείται μεγαλύτερη μοριακή αναλογία αλκοόλης – τριγλυκεριδίων γιατί η αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Επίσης, για την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης και της μετατροπής χρησιμοποιείται βασικός ή όξινος καταλύτης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης βασίζεται σε μία σειρά τριών αντιστρεπτών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων των διγλυκεριδίων και των μονογλυκεριδίων. Καθώς τα γλυκερίδια συνήθως περιέχουν διάφορες αλειφατικές αλυσίδες, το βιοντήζελ που παράγεται είναι ένα μείγμα FAME με διαφορετικού μήκους αλυσίδες και αριθμό διπλών δεσμών. Τα πιο συνηθισμένα λιπαρά οξέα των φυτικών ελαίων είναι τα κορεσμένα παλμιτικά (C16:0) και στεατικά οξέα (C18:0) και τα ακόρεστα ολεικά (C18:1), λινολεικά (C18:2), και λινολενικά (C18:3). Τα ζωικά έλαια περιέχουν πιο μακριές αλυσίδες λιπαρών οξέων (μέχρι και 22 άτομα άνθρακα) και είναι σε μεγαλύτερο βαθμό ακόρεστα (μέχρι 6 διπλούς δεσμούς). Έτσι, οι πηγές λιπιδίων των πρώτων υλών επηρεάζουν τη σύσταση των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) και κατά συνέπεια τη σύσταση του παραγόμενου βιοντήζελ. (7)



Εικόνα 2. 1: Αντίδραση Μετεστεροποίησης

Τριγλυκερίδιο + Αλκοόλη ⊆ Διγλυκερίδιο + Εστέρας
Διγλυκερίδιο + Αλκόολη ⊆ Μονογλυκερίδιο + Εστέρας
Μονογλυκερίδιο + Αλκόολη ⊆ Γλυκερίνη + Εστέρας

Εικόνα 2. 2: Μηχανισμός αντίδρασης τριγλυκεριδίων σε σειρά τριών αντιστρεπτών αντιδράσεων

2.3 Βιομηχανική Παραγωγή Βιοντήζελ

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής για τις βιομηχανίες μικρής δυναμικότητας, ενώ οι μεγαλύτερες βιομηχανίες χρησιμοποιούν αντιδραστήρες συνεχούς ροής. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 60 °C για 1 ώρα. Σε μερικές περιπτώσεις, η αντίδραση γίνεται σε δύο στάδια (χρήση δύο αντιδραστήρων σε σειρά). Στη συνέχεια το ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα οδηγείται σε αποστακτική στήλη όπου γίνεται ο διαχωρισμός των μεθυλεστέρων από τη γλυκερίνη. Ο συγκεκριμένος διαχωρισμός πραγματοποιείται εύκολα διότι η γλυκερίνη παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα με τους μεθυλεστέρες. Η παρουσία μεθανόλης μπορεί να καθυστερήσει το συγκεκριμένο διαχωρισμό. Παρόλα αυτά, συνήθως, η μεθανόλη απομακρύνεται σε επόμενο στάδιο, έτσι ώστε να μην υπάρξει πιθανότητα αντιστροφής της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Η ανάκτηση της μεθανόλης πραγματοποιείται σε αποστακτική στήλη η οποία λειτουργεί υπό κενό. Με αυτό τον τρόπο διατηρείται η θερμοκρασία του πυθμένα κάτω από τους 150 °C. Η επιλογή των συγκεκριμένων λειτουργικών συνθηκών γίνεται με σκοπό την επίτευξη της απαιτούμενης καθαρότητας του βιοντήζελ και της γλυκερίνης. Κατόπιν, οι μεθυλεστέρες εισέρχονται σε μία δεξαμενή όπου ξεπλένονται με νερό (water washing). Στη δεξαμενή αυτή εισάγεται ποσότητα οξέος ώστε να αδρανοποιήσει τα υπολειπόμενα ίχνη του βασικού καταλύτη και τους σάπωνες που μπορεί να σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Οι σάπωνες αντιδρούν με το οξύ σχηματίζοντας διαλυτά άλατα και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Τέλος, το νερό απομακρύνεται από το βιοντήζελ με απόσταξη υπό κενό. Το ρεύμα της γλυκερίνης υποβάλλεται σε μία σειρά από διεργασίες έτσι ώστε να αποκτήσει την επιθυμητή καθαρότητα. Τοποθετείται ποσότητα οξέος για την απομάκρυνση της περίσσειας καταλύτη και των σχηματιζόμενων σαπώνων. Έπειτα, γίνεται ο διαχωρισμός της από τη μεθανόλη σε αποστακτική στήλη που λειτουργεί υπό κενό. Η μεθανόλη, αυτή, ανακυκλώνεται. (8)

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η διεργασία παραγωγής του βιοντήζελ, που περιγράφηκε παραπάνω:



Εικόνα 2.3: Απλοποιημένο Διάγραμμα Ροής Διεργασίας Παραγωγής Βιοντήζελ

2.4 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Οι ιδιότητες του βιοντήζελ εξαρτώνται σημαντικά από τη σύσταση των λιπαρών οξέων. Η συγκεκριμένη διακύμανση των ιδιοτήτων επηρεάζει σημαντικά και την απόδοση του κινητήρα. Για τους παραπάνω λόγους το βιοντήζελ πρέπει να ικανοποιεί τις προδιαγραφές που ορίζει η ASTM D6751 για την Αμερική ή η EN 14214:2014 για την Ευρώπη. (1), (9), (10)

Ιδιότητες	Test Method	Limit
Κινηματικό Ιξώδες, 40 °C (mm ² /s)	EN ISO 3104	3.5-5.0
Πυκνότητα, 15°C (kg/m³)	EN ISO 3675/12185	860-900
Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	EN14214	35
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	EN ISO 3679	101 min.
Αριθμός Κετανίου	EN ISO 5165	51 min
Οξειδωτική Σταθερότητα στους 110 °C (h)	EN 14112	6 min
Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)	EN 14104	0.5 max
Ελεύθερη Γλυκερίνη (wt% max)	EN 14105	0.02
Συνολική Γλυκερίνη (wt% max)	EN 14105	0.25
Υπόλειμμα Άνθρακα (wt% max)	EN 10370	0.30
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3 h στους 50 °C)	EN 2160	No. 1
Αριθμός Ιωδίου (gr l2/100 g)	EN 14111	120 max
Η20 και ιζήματα (vol%)	EN 12937	0.05 max
Περιεκτικότητα σε θείο (ppm)	EN 20846	10 max
Περιεκτικότητα σε Μονογλυκερίδια, % (m/m)	EN 14105	0.70
Περιεκτικότητα σε Διγλυκερίδια, % (m/m)	EN 14105	0.20
Περιεκτικότητα σε Τριγλυκερίδια, % (m/m)	EN 14105	0.20
Περιεκτικότητα σε λινολενικό οξύ μεθυλεστέρων % (m/m)	EN 14105	12

Πίνακας 2.1: Προδιαγραφές Βιοντήζελ ΕΝ14214 (11)

2.4.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα του βιοντήζελ είναι ελαφρώς υψηλότερη από την πυκνότητα του ντήζελ. Γι' αυτό το λόγο, όσο αυξάνονται τα ποσοστά ανάμειξης του βιοντήζελ στα μείγματα του με το ντήζελ παρατηρείται γραμμική αύξηση της πυκνότητας.

2.4.2 Κινηματικό Ιξώδες

Το κινηματικό ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση του μήκους των ανθρακικών αλυσίδων και με τη αύξηση του βαθμού κορεσμού. Η διαμόρφωση του διπλού δεσμού (cis ή trans) επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το ιξώδες, ενώ η θέση του διπλού δεσμού παρουσιάζει χαμηλότερο βαθμό επίδρασης.

Το κινηματικό ιξώδες των φυτικών ελαίων είναι συνήθως 10 φορές μεγαλύτερο από αυτό του πετρελαϊκού ντήζελ. Το ιξώδες επηρεάζει σημαντικά το ψεκασμό του καυσίμου στο θάλαμο καύσης. Κατά συνέπεια, το υψηλότερο ιξώδες του βιοντήζελ οδηγεί σε χειρότερη ατμοποίηση του καυσίμου.

2.4.3 Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου είναι χαμηλότερος όσο πιο μικρός είναι ο βαθμός κορεσμού και υψηλότερος όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Σύμφωνα με το EN14214:2014 ο αριθμός κετανίου πρέπει να είναι ≥51. Ο αριθμός κετανίου του βιοντήζελ έχει συσχετιστεί με τις εκπομπές των NOx.

2.4.4 Θερμογόνος Δύναμη

Το βιοντήζελ έχει χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη από το ντήζελ, περίπου 12% χαμηλότερη, εξαιτίας της μεγαλύτερης του περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Η θερμογόνος δύναμη των μειγμάτων που περιέχουν βιοντήζελ είναι υψηλότερη από αυτή του βιοντήζελ και ελαφρώς χαμηλότερη από αυτή του ντήζελ. Επομένως, η θερμογόνος δύναμη μειώνεται οριακά καθώς αυξάνονται τα ποσοστά του βιοντήζελ μέσα στο μείγμα.

2.4.5 Σημείο Ανάφλεξης

Το βιοντήζελ παρουσιάζει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης από το ντήζελ. Στα μείγματα, στα οποία το βιοντήζελ χρησιμοποιείται ως συστατικό ανάμειξης, παρατηρείται αύξηση του σημείου ανάφλεξης όσο αυξάνονται τα ποσοστά του βιοντήζελ. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι το σημείο ανάφλεξης μεταβάλλεται μεταξύ 3-8 °C στα μείγματα που υπάρχει βιοντήζελ σε αναλογία μέχρι 20%. Αντίθετα, στα μείγματα όπου το βιοντήζελ υπάρχει σε αναλογία 60% και μεγαλύτερη, η μεταβολή του σημείου ανάφλεξης είναι υψηλότερη και κυμαίνεται από 15-30 °C.

2.4.6 Ιδιότητες ψυχρής ροής

Το βιοντήζελ έχει υψηλότερο σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου από το ντήζελ και εξαρτάται από το είδος της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοντήζελ και κατά συνέπεια τη σύσταση των λιπαρών οξέων. Η θερμοκρασία απόφραξης όταν χρησιμοποιείται βιοντήζελ αυξάνεται με την αύξηση των ατόμων άνθρακα μέσα στην ανθρακική αλυσίδα και μειώνεται με την παρουσία διπλών δεσμών.

2.4.7 Οξειδωτική Σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μία παράμετρος που χαρακτηρίζει την ποιότητα του καυσίμου. Η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η παρουσία αέρα, θερμότητας, ιχνών μετάλλων, φωτός καθώς και από τη σύσταση των λιπαρών οξέων. Η παρουσία των διπλών δεσμών στο βιοντήζελ έχει ως αποτέλεσμα την αντίδραση με το οξυγόνο, ειδικότερα όταν το καύσιμο βρίσκεται σε άμεση επαφή με τον αέρα, το φως ή το νερό. Με την αύξηση του βιοντήζελ στα μείγματα με το ντήζελ, η οξειδωτική σταθερότητα μειώνεται. Η οξειδωτική σταθερότητα προσδιορίζεται με τη μέθοδο Rancimat σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ΕΝ 14112.

2.4.8 Περιεκτικότητα σε Εστέρες

Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε εστέρες προσδιορίζει την σύσταση του βιοντήζελ. Η περιεκτικότητα σε εστέρες εξαρτάται από το βαθμό μετεστεροποίησης, δηλαδή από τον αριθμό γλυκεριδίων και της ελεύθερης και δεσμευμένης γλυκερίνης. Επίσης, εξαρτάται από τη συγκέντρωση των μη λιπαρών προσμίξεων ή πρόσθετων που περιέχονται στο βιοντήζελ. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες γίνεται χρωματογραφικά με τη μέθοδο ΕΝ 14103.

2.4.9 Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη

Αντίστοιχα με την περιεκτικότητα σε εστέρες, η περιεκτικότητα σε μεθανόλη δείχνει την απόδοση της αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Επιπρόσθετα, η μεθανόλη είναι τοξική για το περιβάλλον οπότε πρέπει η τιμή της να κυμαίνεται σε συγκριμένα όρια. Τέλος, η μεθανόλη εξαιτίας του χαμηλού σημείου ανάφλεξης της οφείλει να είναι σε χαμηλές τιμές περιεκτικότητας, διότι δυσχεραίνεται η μεταφορά του καυσίμου και η αποθήκευση του. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας της μεθανόλης γίνεται χρωματογραφικά σύμφωνα με τη μέθοδο ΕΝ 14110.

2.4.10 Ελεύθερη Γλυκερίνη

Η παρουσία της ελεύθερης γλυκερίνης σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο βιοντήζελ μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα. Η τιμή της εξαρτάται από την αντίδραση της μετεστεροποίησης.

2.4.11 Δεσμευμένη Γλυκερίνη & Γλυκερίδια

Η παρουσία γλυκεριδίων στους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων χαρακτηρίζει την ποιότητα τους. Υψηλή περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια προκαλεί αποθέσεις στο ακροφύσιο έγχυσης, στα έμβολα και στις βαλβίδες του κινητήρα.

29

2.4.12 Περιεκτικότητα σε Νερό

Το βιοντήζελ δεν πρέπει να περιέχει νερό σε συγκεντρώσεις πάνω από 500 mg/kg. Η υψηλή περιεκτικότητα σε νερό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στα φίλτρα του δικτύου διανομής καυσίμου και στο σύστημα ψεκασμού. Το νερό συμβάλει στην μικροβιακή ανάπτυξη. Διάφορα είδη μικροοργανισμών αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια και στον πυθμένα των δεξαμενών όπου βρίσκεται αποθηκευμένο το καύσιμο. Έτσι, δημιουργείται μία μορφή λάσπης εντός των δεξαμενών η οποία μπορεί να φράξει τα φίλτρα. Επίσης, κάποια άλλα είδη μικροοργανισμών αντιδρούν με την ποσότητα θείου που υπάρχει μέσα στο καύσιμο με αποτέλεσμα να παράγεται θειικό οξύ, το οποίο διαβρώνει τις δεξαμενές.

2.5 Εκπομπές Καυσαερίων και Απόδοση Κινητήρα

Το βιοντήζελ χαρακτηρίζεται από τη θερμογόνο δύναμη, τον αριθμό κετανίου, το ιξώδες, την πυκνότητα, τις ιδιότητες ψυχρής, την περιεκτικότητα σε FAME, το σημείο ανάφλεξης, την περιεκτικότητα σε τέφρα, την περιεκτικότητα σε θείο, το υπόλειμμα άνθρακα και τον αριθμό οξύτητας. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, αυτές οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ εξαρτώνται σημαντικά από το είδος της τροφοδοσίας παραγωγής του, δηλαδή από το μήκος των ανθρακικών αλυσίδων, το βαθμό κορεσμού, τη θέση και τον τύπο των διπλών δεσμών (cis ή trans). Κατά συνέπεια, η απόδοση του κινητήρα, καθώς και οι εκπομπές καυσαερίων επηρεάζονται σημαντικά από το μίκος τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου. Είναι σημαντικό, λοιπόν, κατά τη μελέτη της απόδοσης του κινητήρα και των εκπομπών να γίνεται συσχέτιση με το είδος της τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του βιοντήζελ. Πιο συγκεκριμένα:

 Ιξώδες: Το ιξώδες του βιοντήζελ επηρεάζει σημαντικά τις εκπομπές των NOx. Τα NOx αυξάνονται όσο αυξάνεται το ιξώδες σε χαμηλές θερμοκρασίες. (12) Επειδή το βιοντήζελ έχει μεγαλύτερο κινηματικό ιξώδες από το ντήζελ, μειώνεται η διαρροή καυσίμου κατά το ψεκασμό του καυσίμου στον θάλαμο καύσης, αυξάνεται η πίεση και βελτιώνεται ο χρονισμός της έγχυσης του καυσίμου. Η βελτίωση του χρονισμού έγχυσης καυσίμου βοηθά το ψεκασμό μεγαλύτερης μάζας καυσίμου. Όλα τα παραπάνω ευνοούν την αύξηση των NOx. (13), (14)

Πυκνότητα και Αριθμός Κετανίου: Τα ΝΟχ αυξάνονται με την αύξηση της πυκνότητας και τη μείωση του αριθμού κετανίου. Συγκεκριμένα η τιμής της πυκνότητας επηρεάζει την έναρξη του ψεκασμού, τα χαρακτηριστικά του εκνεφώματος καυσίμου, την πίεση με την οποία γίνεται ο ψεκασμός. Τα συστήματα ψεκασμού των συγχρόνων κινητήρων ντήζελ μετρούν το καύσιμο κατά όγκο. Κατά συνέπεια, όταν αλλάζει η πυκνότητα επηρεάζεται άμεσα η μάζα καυσίμου που εγχέεται στον κύλινδρο με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται οι εκπομπές των ΝΟχ. (15), (16), (17)

Επίσης, οι μεθυλεστέρες είναι λιγότερο συμπιέσιμοι και κατά συνέπεια έχουν υψηλότερο συντελεστή όγκου συμπιεστότητας από το ντήζελ. (18) Αυτό έχει ως συνέπεια την πιο γρήγορη αύξηση της πίεσης κατά το ψεκασμό και την έγχυση του καυσίμου νωρίτερα. Η πρόωρη έναρξη του ψεκασμού έχει συνήθως ως αποτέλεσμα την έγχυση μεγαλύτερης ποσότητας καυσίμου στον κινητήρα. Η καύση μεγαλύτερης μάζας καυσίμου οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας εντός του θαλάμου καύσης, παράμετρος που ευνοεί το σχηματισμό NOx.

Ο υψηλότερος αριθμός κετανίου έχει ως άμεσο αποτέλεσμα μικρότερη καθυστέρηση ανάφλεξης. Έτσι, μέσα στο θάλαμο καύσης επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες και κατά συνέπεια μειώνονται οι εκπομπές NOx. (19), (20) Όμως, υπάρχει περίπτωση να αυξάνονται οι εκπομπές NOx, διότι ο υψηλότερος αριθμός κετανίου έχει την τάση να αυξάνει την πίεση και τη θερμοκρασία επειδή μικραίνει η καθυστέρηση ανάφλεξης με αποτέλεσμα, τελικά, την αύξηση των NOx. Αυτό συμβαίνει διότι ο υψηλότερος αριθμός κετανίου του βιοντήζελ σε σχέση με αυτού του ντήζελ οδηγεί σε πρόωρη ανάφλεξη του καυσίμου μέσα στον κύκλο. Έτσι, τα προϊόντα της καύσης παραμένουν για περισσότερο χρόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες και έτσι αυξάνονται τα NOx. (14), (21), (22)

Η καύση του βιοντήζελ έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των άκαυστων υδρογονανθράκων κατά 90% και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων κατά 75-90%. Παράλληλα, μειώνονται οι εκπομπές σωματιδίων και μονοξειδίου του άνθρακα. Οι εκπομπές NOx παρουσιάζουν μικρή αύξηση. (6)

Επιφανειακή Τάση: Η συγκέντρωση των NOx έχει άμεση σχέση με την επιφανειακή τάση του καυσίμου. Αύξηση της τιμής της επιφανειακής τάσης οδηγεί σε αύξηση των εκπομπών NOx. Η επιφανειακή τάση του βιοντήζελ είναι κατά 22% υψηλότερη σε σύγκριση με του ντήζελ. (23) (24)

Το βιοντήζελ λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του σε οξυγόνο μειώνει τις εκπομπές CO αφού η καύση τείνει περισσότερο προς την τέλεια (25), (26). Υπάρχουν και άλλες έρευνες που έχουν δείξει αύξηση των εκπομπών CO από τη χρήση βιοντήζελ. (25) Αυτή η αύξηση στις εκπομπές CO εμφανίζεται όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Οι μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου, οπότε η καύση τους είναι πιο τέλεια. Έχει παρατηρηθεί ότι οι μακρύτερες αλυσίδες παρουσιάζουν υψηλότερα σημεία βρασμού με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα για πιο ολοκληρωμένη ατμοποίηση και καύση και τελικά αύξηση των εκπομπών CO. (27)

Οι εκπομπές CO₂ του βιοντήζελ είναι υψηλότερες σε σχέση με του ντήζελ, διότι περιέχει μεγάλη ποσότητα οξυγόνου και βελτιώνεται η καύση. Υπάρχουν και περιπτώσεις όπου μπορεί να τις μειώνει. (28), (29) Αυτό οφείλεται στο υψηλό ιξώδες του, το οποίο μετακινεί τη γωνία ψεκασμού, εγκλωβίζεται ποσότητα αέρα κατά το ψεκασμό και τελικά εμποδίζεται η καύση. (29), (30)

Το βιοντήζελ, συνήθως, μειώνει τις εκπομπές PM σε σχέση με το ντήζελ. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη περιεκτικότητα του σε οξυγόνο, η παρουσία του οποίου υποβοηθά την τέλεια καύση και προωθεί την οξείδωση της αιθάλης. Καθώς η περιεκτικότητα του οξυγόνου αυξάνεται, μεγαλύτερο ποσοστό των ανθράκων των καυσίμων μετατρέπεται σε CO στις περιοχές καύσης πλούσιου μείγματος. Το οξυγόνο του βιοντήζελ έχει πιο αποτελεσματική δράση στη μείωση των PM στα υψηλά φορτία, όπου η καύση είναι διάχυσης. (31) Σημαντικό ρόλο, επίσης, στη μείωση των σωματιδίων παίζει το γεγονός ότι το βιοντήζελ δεν περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες, συστατικά τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων. Επίσης, το βιοντήζελ έχει χαμηλή τελική θερμοκρασία απόσταξης σε σχέση με το βιοντήζελ., αυτό οδηγεί σε χαμηλότερες εκπομπές PM, αφού οι βαρεοί υδρογονάνθρακες δεν μπορούν να εξατμιστούν. Τέλος, έχει διαπιστωθεί εξάρτηση των εκπομπών PM από τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Πιο συγκεκριμένα με CN<45 ή πυκνότητα >895 kg/m³ παρατηρείται μεγάλη αύξηση των εκπομπών PM. (32)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΗVO

Το ΗVO αποτελεί ένα ανανεώσιμο καύσιμο, το οποίο μπορεί να παραχθεί από διάφορα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό καύσιμο σε κινητήρες ντήζελ αυτοκινήτων. Η χημική του σύσταση είναι αντίστοιχη με αυτή του ντήζελ, οπότε κατά συνέπεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ντήζελ χωρίς να χρειάζεται κάποιου είδους μετατροπή σε αυτούς. Δεν περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες και θείο. Έχει υψηλό αριθμό κετανίου και χαμηλές εκπομπές καυσαερίων.

Η υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων αποτελεί μία νέα διεργασία, η οποία βασίζεται στις υπάρχουσες γνώσεις επεξεργασίας του ορυκτού πετρελαίου και χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων για τους κινητήρες ντήζελ. Στη συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιείται υδρογόνο για να απομακρύνει το οξυγόνο από τα μόρια των τριγλυκεριδίων τα οποία προέρχονται από τα φυτικά έλαια και για να διαχωρίσει τα τριγλυκερίδια σε τρεις ξεχωριστές αλυσίδες. Mε αυτό τον τρόπο δημιουργούνται υδρογονάνθρακες, οι οποίοι έχουν παρόμοια δομή με το ορυκτό ντήζελ. Έτσι, είναι εφικτή η ανάμειξη του ΗVO σε οποιαδήποτε επιθυμητή αναλογία με το ντήζελ, χωρίς να επηρεάζεται η ποιότητα του καυσίμου.

Το ΗVΟ είναι ένα μείγμα ευθειών αλυσίδων με διακλαδωμένες παραφίνες. Ο αριθμός των ανθράκων κυμαίνεται από C₁₅-C₁₈. Επίσης, δεν περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες και γενικότερα η σύνθεση του είναι παρόμοια με τα GTL (Gas To Liquid) και BTL (Biomass To Liquid) ντήζελ, τα οποία προέρχονται από τη διεργασία Fischer-Tropsch, από φυσικό αέριο και αεριοποιημένη βιομάζα. Σε αντίθεση με το HVO, το ορυκτό ντήζελ περιέχει σημαντικές ποσότητες αρωματικών υδρογονανθράκων και ναφθενίων. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες δεν ευνοούν της τέλεια καύση στους κινητήρες. (33), (34)

3.1 Αντίδραση Παραγωγής ΗVO

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται η αντίδραση παραγωγής του ΗVO. Τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με το H₂ για την παραγωγή του HVO. Χρησιμοποιείται υδρογόνο το οποίο απομακρύνει το οξυγόνο από τα τριγλυκερίδια (φυτικά έλαια). Σε αντίθεση με την παραγωγή του FAME, η οποία απαιτεί τη χρήση άλλων χημικών όπως μεθανόλης, το HVO δεν χρειάζεται άλλα χημικά συστατικά για την παραγωγή του. Επίσης, η διεργασία παραγωγής HVO δεν παράγει γλυκερίνη ως παραπροϊόν. Το LPG που παράγεται από τη διεργασία χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της μονάδας. (33)



Εικόνα 3.1 : Αντίδραση Παραγωγής ΗVO

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

Η υδρογονοκατεργασία αποτελεί μία σημαντική κατηγορία καταλυτικών διεργασιών επεξεργασίας πετρελαίου, κατά την οποία υδρογόνο διέρχεται μέσω ενός καταλύτη με διπλή δράση (μέταλλο/οξύ). Οι διεργασίες υδρογονοκατεργασίας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

1) <u>Hydrocracking</u>: Χαρακτηρίζεται από τη μετατροπή των μορίων μεγαλύτερου ατομικού αριθμού της τροφοδοσίας σε ελαφρύτερα προϊόντα μέσω υδρογόνωσης (destructive hydrogenation). Κατά τη διεργασία πραγματοποιείται ισομερισμός και πυρόλυση των απλών δεσμών των ανθράκων των μεγαλύτερων μορίων και παράγονται υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού στα επίπεδο της βενζίνης και του ντήζελ. Η συγκεκριμένη κατεργασία απαιτεί υψηλή θερμοκρασία και χρήση μεγάλης πίεσης ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι αντιδράσεις πολυμερισμού των αλυσίδων των υδρογονανθράκων που έχουν ως συνέπεια τη δημιουργία κωκ.

2) <u>Hydrotreating:</u> Η συγκεκριμένη διεργασία δεν απαιτεί τη χρήση υδρογόνωσης (nonddestructive hydrogenation). καταστρεπτικής Χρησιμοποιείται για την βελτίωση της ποιότητας των κλασμάτων του πετρελαίου χωρίς να διαφοροποιείται σημαντικά το εύρος των σημείων βρασμού. Τα άζωτο, θείο και οξυγόνο υφίστανται υδρογονόλυση (hydrogenolysis) για την απομάκρυνση της αμμωνίας, του υδρόθειου και του νερού αντίστοιχα. Η διεργασία πραγματοποιείται σε μεσαίες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης. Με αυτόν τον τρόπο, τα πιο ασταθή ή αδιάλυτα συστατικά μετατρέπονται σε πιο σταθερά. (34), (35)

Στην Εικόνα 3.2 παρατίθεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής του HVO.



Εικόνα 3.2: Απλοποιημένο Διάγραμμα Ροής Παραγωγής ΗVO

3.3 Προδιαγραφές HVO

Το ΗVΟ ακολουθεί τις προδιαγραφές CEN Technical Specification TS 15940:2012 για τα παραφινικά καύσιμα ντήζελ. Αυτές τις προδιαγραφές ακολουθούν όλα τα προϊόντα που προέρχονται από τη διεργασία Fischer-Tropsch (GTL, BTL, CTL). Επειδή δεν υπάρχει πρακτική μέθοδος για τη μέτρηση της περιεκτικότητας σε παραφίνες, η παραφινική φύση αποδεικνύεται εξασφαλίζοντας ότι η περιεκτικότητα του καυσίμου σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι μηδενική. Συνήθως το HVO δεν περιέχει FAME, αν και η προδιαγραφή επιτρέπει 7% v/v FAME. Το HVO ικανοποιεί τις προδιαγραφές του EN 590, με εξαίρεση την πυκνότητα, η οποία είναι μικρότερη από το χαμηλότερο όριο. Τα αμερικάνικα όρια της ASTM D975 ικανοποιούνται.

3.3.1 Το ΗVΟ και το πρότυπο EN 590:2013

Το πρότυπο ΕΝ 590 δεν δίνει οδηγίες για τον τύπο της τροφοδοσίας που θα χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή των καυσίμων ούτε για τον τρόπο με τον οποία τα συστατικά επεξεργάζονται και αναμειγνύονται. Το τελικό καύσιμο πρέπει να πληροί τις προδιαγραφές που καθορίζει το πρότυπο. Κατά την παραγωγική διαδικασία, επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν ως συστατικά ανάμειξης όλα τα κατάλληλα συστατικά που περιέχουν υδρογονάνθρακες όπως για παράδειγμα πετρέλαιο, κηροζίνη, φυσικό αέριο, υγρά καύσιμα ντήζελ (GTL), φυτικά ή ζωικά έλαια που έχουν υποστεί υδρογονοκατεργασία (HVO), βιοκαύσιμα (BTL). Επίσης, δεν είναι απαραίτητο τα παραπάνω συστατικά να προέρχονται από μία μόνο παραγωγική μονάδα.

Το HVO ανήκει στην κατηγορία υδρογονανθράκων, οι οποίοι είναι αναμείξιμοι με καύσιμα ντήζελ. Γι' αυτό το λόγο, το HVO ως ένα συστατικό ανάμειξης, δεν απαιτεί τη δημιουργία επιπρόσθετων τεχνικών προδιαγραφών. Αντίθετα στο FAME, η ποσότητα και η ποιότητα του καθορίζονται από το ΕΝ590, επειδή έχει διαφορετική χημική σύσταση, ιδιότητες και διαφορετικά ποσοστά ξένων σωμάτων σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες. Οι συγκεκριμένες προδιαγραφές του ΕΝ 590 δεν εφαρμόζονται σε κανένα άλλο βιοκαύσιμο εκτός του FAME. Έτσι, για παράδειγμα, ο φώσφορος, ο οποίος μπορεί να είναι καταστρεπτικός για τα συστήματα επεξεργασίας καυσαερίων των οχημάτων, μπορεί να προέρχεται μόνο από το FAME. Ο έλεγχος της περιεκτικότητας του φωσφόρου είναι πιο εύκολο να γίνει στο αρχικό καθαρό FAME και όχι στο τελικό μείγμα με το ντήζελ. Αντίστοιχα, είναι απαραίτητη η ύπαρξη διαφορετικών προδιαγραφών που αφορούν την αποσύνθεση του καυσίμου αποθήκευση καθώς υπάρχουν διαφορές κατά την ανάμεσα στους υδρογονάνθρακες και στους εστέρες. Κατά συνέπεια, υπάρχουν διαφορετικές απαιτήσεις για το καθαρό FAME (EN 14214), τα καύσιμα που περιέχουν 2-7 % v/v FAME και για τους καθαρούς υδρογονάνθρακες.

3.3.2 Το ΗVΟ και το πρότυπο EN 14214 FAME

Το ΗVO αποτελείται από παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Κατά συνέπεια δεν μπορεί να ικανοποιήσει τις προδιαγραφές του ΕΝ 14214, το οποίο έχει αναπτυχθεί και ισχύει μόνο για βιοντήζελ (FAME). Γι' αυτό το λόγο, το ΗVO ακολουθεί και ικανοποιεί τις προδιαγραφές του ΕΝ 590 εκτός της απαίτησης της ελάχιστης τιμής της πυκνότητας.

Το ΗVΟ πληροί, επίσης, τις προδιαγραφές των CEN TS 15940 για τα παραφινικά ντήζελ. Σκοπός του TS είναι ο καθορισμός των ιδιοτήτων των παραφινικών ντήζελ καυσίμων όταν αυτά χρησιμοποιούνται σε συγκεκριμένα είδη οχημάτων, όπως λεωφορεία πόλης. Για παράδειγμα το TS 15940 υποδεικνύει ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών πυκνότητας, το οποίο είναι σημαντικά χαμηλότερο από το αντίστοιχο του FAME στο EN 14214. Επομένως, αυτός είναι άλλος ένας λόγος που αποδεικνύει ότι το HVO και το FAME διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους και γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να αναφέρονται στο ίδιο πρότυπο.

Τέλος, όταν το ΗVΟ χρησιμοποιείται ως συστατικό ανάμειξης στο ΕΝ 590 ντήζελ, τότε δεν είναι απαραίτητο να ικανοποιεί και τις προδιαγραφές του TS 15940. Αυτό συμβαίνει διότι το HVO είναι πλήρως αναμείξιμο με το ντήζελ. Το πρότυπο ΕΝ 590 απαιτεί μόνο το τελικό μείγμα να πληροί τις προδιαγραφές.

Ιδιότητες		Ντήζελ	HVO	FAME
Πυκνότητα	Kg/m3	835	780	880
Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg	43.1	44.1	37.2
Θερμογόνος Δύναμη	MJ/L	36.0	34.4	32.7
Διαφορά με καύσιμο ντήζελ			-5%	-9%
Θερμογόνος Δύναμη 10% ανάμειξη	MJ/L		35.8	35.7
Θερμογόνος Δύναμη 20% ανάμειξη	MJ/L		35.5	35

Πίνακας 3.1: Τυπικές πυκνότητες και κατώτερη θερμογόνος δύναμη για θερινά καύσιμα χωρίς βιο-συστατικά. (33)

Πίνακας 3.2 : Τυπικές ιδιότητες ΗVO σε σύγκριση με το ΕΝ 590-2004 ντήζελ και
<i>το FAME</i> (33)

Ιδιότητες	HVO	EN 590 (summer grade)	FAME
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m3)	775-785	835	885
Ιξώδες στους 40 °C (mm2/s)	2.5-3.5	3.5	4.5
Αριθμός κετανίου	80-99	53	51
Εύρος Καμπύλης Απόσταξης °C	180-320	180-360	350-370

Ιδιότητες	HVO	EN 590 (summer grade)	FAME
Σημείο Θόλωσης °C	-5 έως -25	-5	-5
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	44.0	42.7	37.5
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/l)	34.4	35.7	33.2
Περιεκτικότητα σε αρωματικούς ΗC (wt-%)	0	30	0
Περιεκτικότητα σε πολυαρωματικούς (wt-%) HC	0	4	0
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο (wt-%)	0	0	11
Περιεκτικότητα σε θείο(mg/kg)	<10	<10	<10
Λιπαντική Ικανότητα HFRR στους 60 °C (μm) *	<460	<460	<460
Οξειδωτική Σταθερότητα	Καλή	Καλή	Δύσκολη

*Μετά από την προσθήκη λιπαντικού πρόσθετου.

3. 4 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

3.4.1 Πυκνότητα και Ενεργειακό Περιεχόμενο

Το HVO έχει μικρότερη πυκνότητα από τα ορυκτά ντήζελ καύσιμα, λόγω της παραφινικής του φύσης και του χαμηλού τελικού σημείου βρασμού του. Η πυκνότητα αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες καθώς έχει θετική επίδραση στη μέγιστη απόδοσης ισχύος του κινητήρα και στην κατανάλωση καυσίμου. Επίσης, η θερμογόνος δύναμη των ορυκτών καυσίμων ντήζελ είναι αρκετά σταθερή ανά μονάδα μάζας για διάφορες ποιότητες ορυκτών καυσίμων ντήζελ όταν αυτά περιέχουν αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε συγκεκριμένα όρια. Αν η πυκνότητα μειωθεί, τότε η θερμογόνος δύναμη κατ' όγκο μειώνεται σε συνάρτηση με την πυκνότητα. Με χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη ο κινητήρας χρειάζεται λιγότερη ενέργεια σε πλήρες φορτίο και χρειάζεται περισσότερο όγκο καυσίμου έτσι ώστε να προσφέρει το ίδιο ενεργειακό αποτέλεσμα στα μερικά φορτία.

Αντίθετα, η θερμογόνος δύναμη του ΗVO είναι υψηλότερη κατά μάζα αντισταθμίζοντας την επίδραση της χαμηλότερης πυκνότητας. Η υψηλότερη θερμογόνος δύναμη του ΗVO κατά μάζα προέρχεται από την παραφινική φύση του καυσίμου και βασίζεται στο γεγονός ότι η περιεκτικότητα του σε υδρογόνο είναι μεγαλύτερη από αυτή των πρότυπων ντήζελ καυσίμων (περίπου 15.2% w/w έναντι 13.5% w/w). Τέλος, η θερμογόνος του ΗVO είναι υψηλότερη από αυτή του ΓΑΜΕ. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι τιμές της θερμογόνου δύναμης σε (MJ/L) του ντήζελ, του βιοντήζελ και του ΗVO.

Καύσιμο Βάσης	Heating Value (MJ/L)
Ντήζελ	36.0
Βιοντήζελ	34.4
HVO	32.7

Πίνακας 3.3: Τιμές θερμογόνου δύναμης σε (MJ/L) καυσίμων βάσης

Η χαμηλή πυκνότητα προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, ειδικά όταν το ΗVO χρησιμοποιείται ως συστατικό ανάμειξης στην παραγωγή ντήζελ καυσίμου. Αυτό συμβαίνει διότι επιτρέπει την ανάμειξη πιο βαρέων κλασμάτων, τα οποία σε άλλη περίπτωση θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν σε προϊόντα χαμηλότερου οικονομικού οφέλους όπως το θερμαντικό gas oil. Η πυκνότητα συμπεριφέρεται γραμμικά στις αναμείξεις.

3.4.2 Απόσταξη

Οι καμπύλες απόσταξης προσδιορίζουν το ποσό του δείγματος καυσίμου το οποίο εξατμίζεται σε ατμοσφαιρική πίεση σε κάθε θερμοκρασία, όταν αυτή αυξάνεται σταδιακά. Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης αναπαριστούν τον τρόπο με τον οποίο το καύσιμο εξατμίζεται όταν ψεκάζεται μέσα στο θάλαμο καύσης ενός κινητήρα ντήζελ. Τα κλάσματα που έχουν σημείο βρασμού σε χαμηλές θερμοκρασίας είναι απαραίτητα για την έναρξη λειτουργίας του κινητήρα ενώ αντίθετα τα κλάσματα με τα υψηλά σημεία βρασμού μπορεί να μην καίγονται εξ' ολοκλήρου με αποτέλεσμα να σχηματίζουν αποθέσεις στο θάλαμο καύσης του κινητήρα και να αυξάνουν τις εκπομπές καυσαερίων. Ένα τυπικό εύρος σημείων βρασμού καυσίμων ντήζελ για το καλοκαίρι είναι από 180°C -360°C. Το εύρος σημείων βρασμού για το ΗVO βρίσκεται στα ίδια όρια με αυτό του ντήζελ, ενώ του FAME περιέχει σημαντικά βαρύτερα κλάσματα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.3.





Εικόνα 3.3: Καμπύλες Απόσταξης ντήζελ ΕΝ590, FAME, ΗVO και μείγματος 30% ΗVO -70% ντήζελ ΕΝ590. (33)

3.4.3 Ιδιότητες Ψυχρής Ροής

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής του ΗVO μπορούν να βελτιωθούν για να ικανοποιούν ακραίες και αρκτικές θερμοκρασίες μέσω των συνθηκών της μονάδας ισομερίωσης. Με τη διεργασία παραγωγής ΗVO, είναι δυνατό να παραχθούν κλάσματα υψηλής ποιότητας χειμερινών προδιαγραφών από όλες τις τροφοδοσίες συμπεριλαμβανομένης της τροφοδοσίας από palm oil ή από ζωικά λίπη τα οποία περιορίζονται σε μικρές ποσότητες στη διεργασία παραγωγής FAME. Αυτό σημαίνει ότι οι προδιαγραφές ψυχρής ροής μπορούν να ικανοποιηθούν με τη χρήση του ΗVO όλο το χρόνο, χωρίς να αντιμετωπίζονται προβλήματα κατά τη ψυχρή λειτουργία του κινητήρα ή στην τροφοδοσίας του καυσίμου. Ακόμα και η παραγωγή κηροζίνης είναι εφικτή μέσω της διεργασίας παραγωγής HVO.

Οι ψυχρές ιδιότητες ενός καθαρού καυσίμου ΗVO, όπως το σημείο θόλωσης, μέσω τη διεργασίας της ισομερίωσης φτάνουν τους -40°C. Το περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών απόσταξης καθώς και το περιορισμένο εύρος αριθμού ανθράκων (C15 - C18) για τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες του ΗVO αποτελούν μία πρόκληση για τις συστάσεις των προσθέτων ψυχρής ροής.

Όταν αναμειγνύεται το HVO σε μεγάλα ποσοστά με το ντήζελ, τότε είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του τελικού μείγματος.

Κατά τη συμβατική επεξεργασία του πετρελαίου, οι απαραίτητες ιδιότητες ψυχρής ροής επιτυγχάνονται μέσω της απόσταξης των καυσίμων σε ελαφρύτερα κλάσματα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η προδιαγραφή για το σημείο θόλωσης. Για τη μείωση του CFPP και του σημείο ροής χρησιμοποιούνται ειδικά πρόσθετα (cold flow additives). Η ισομερίωση του ΗVO έχει αμελητέα επίδραση στην πυκνότητα του καθώς η διεργασία αλλάζει το σχήμα των μορίων αλλά κρατάει την καμπύλη απόσταξης πρακτικά ίδια. Σε μερικές μονάδες που γίνεται προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων ψυχρής ροής μπορεί να προκληθεί μείωση του αριθμού κετανίου. Παρ' όλα αυτά, ο αριθμός κετανίου του HVO τον χειμώνα είναι πολύ υψηλός, συνήθως πάνω από 75.

Κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση, το καθαρό ΗVO όπως και τα μείγματα που περιέχουν ποσότητα του, συμπεριφέρονται όμοια με τα ντήζελ. Το ΗVO δεν περιέχει επικίνδυνες προσμείξεις όπως για παράδειγμα το FAME που περιέχει κορεσμένα μονογλυκερίδια. Επομένως, δεν υπάρχει κίνδυνος για κατακρήμνιση σωματιδίων σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο θόλωσης. Όμως, όπως συμβαίνει με τα καύσιμα ντήζελ, κάποια κατακρήμνιση θα συμβεί στις μακριές αλυσίδες παραφινών οι οποίες μπορεί να προέρχονται από το τμήμα της ορυκτής σύστασης του μείγματος ή από το HVO, αν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη του σημείου θόλωσης για μεγάλη χρονική περίοδο.

Τέλος, τα προβλήματα ψυχρής λειτουργίας τα οποία αντιμετωπίζουν τα FAME, μπορούν να αποφευχθούν με τη χρήση HVO.

3.4.4 Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου για τα περισσότερα παραφινικά ντήζελ είναι υψηλός και κυμαίνεται από το 75 έως το 95 λόγω της φύσης του ως μείγμα n- και ισοπαραφινών.

Ο αριθμός κετανίου αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την προσθήκη ΗVO, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.4. Η προσθήκη ΗVO στο ντήζελ αυξάνει τον αριθμό κετανίου και δρα θετικά στην απόδοση του κινητήρα. Επομένως, το ΗVO είναι χρήσιμο να χρησιμοποιείται ως συστατικό ανάμειξης είτε για να προκύψει αριθμός κετανίου εντός των προδιαγραφών είτε για την παραγωγή ειδικών κλασμάτων ντήζελ.

Η μέτρηση του DCN (Derived Cetane Number) του HVO είναι πιο κατάλληλη σε σύγκριση με τη μέτρηση σε πρότυπο κινητήρα μέτρησης αριθμού κετανίου (CFR). Αν χρησιμοποιηθεί πρότυπος κινητήρας, το HVO πρέπει να αναμειχθεί με ένα γνωστό καύσιμο χαμηλού αριθμού κετανίου έτσι ώστε ο αριθμός κετανίου του μείγματος να είναι μικρότερος του 70. Αυτό είναι απαραίτητο για να ικανοποιούνται τα όρια μέτρησης του κινητήρα. Στη συνέχεια, ο αριθμός κετανίου του δείγματος HVO μπορεί να υπολογιστεί με γραμμική παρεμβολή. Από την άλλη πλευρά, ο δείκτης κετανίου είναι σχεδιασμένος για τη μέτρηση μέσων τυπικών δειγμάτων ντήζελ και κατά συνέπεια ο προσδιορισμός του για καθαρό HVO δεν είναι κατάλληλος.



Εικόνα 3.4: Αριθμός κετανίου μειγμάτων δύο διαφορετικών ΗVO (υψηλού και χαμηλού αριθμού κετανίου) με δύο διαφορετικά ντήζελ (υψηλού και χαμηλού αριθμούς κετανίου). (33)

3.4.5 Οξειδωτική Σταθερότητα

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

Η σταθερότητα του ΗVΟ είναι στα ίδια επίπεδα με αυτή του κανονικού ντήζελ.

3.4.6 Περιεκτικότητα σε Θείο

Η περιεκτικότητα σε θείο του ΗVO που εξέρχεται από τη διαδικασία παραγωγής είναι μικρότερη από 1 mg/kg. Παρ' όλα αυτά, από τη στιγμή που το ΗVO χρησιμοποιείται σε κανονικά συστήματα τροφοδοσίας, η προδιαγραφή για περιεκτικότητα σε θείο και για το HVO είναι 5.0 mg/kg σε περίπτωση πιθανών προσμίξεων. Αυτό ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις που καθορίζονται από τα πιο σύγχρονα συστήματα επεξεργασίας των καυσαερίων, κυρίως επειδή η μεγαλύτερη ποσότητα θείου που υπάρχει στα καυσαέρια προέρχεται από τα λάδια του κινητήρα.

3.4.7 Περιεκτικότητα σε τέφρα και σε μέταλλα

Η περιεκτικότητα σε τέφρα του ΗVO είναι πολύ χαμηλή, μικρότερη από 0.001%.

Μέταλλα όπως Ρ, Ca, Mg βρίσκονται κάτω από τα εφικτά όρια ανίχνευσης μέσω αναλυτικών μεθόδων (<1 mg/kg) καθώς απομονώνονται από την τροφοδοσία των φυτικών ελαίων ώστε να εξασφαλίζεται μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του HVO.

Επειδή η περιεκτικότητα του ΗVO σε τέφρα είναι σημαντικά χαμηλή, αυξάνεται η διάρκεια ζωής, όπως και τα υψηλής ποιότητας ορυκτά ντήζελ, των συστημάτων επεξεργασίας καυσαερίων τα οποία χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα οχήματα.

3.4.8 Περιεκτικότητα σε Νερό

Το ΗVΟ είναι μη πολικό όπως οι ορυκτοί υδρογονάνθρακες. Το νερό, αντίθετα, είναι πολικό. Κατά συνέπεια, η διαλυτότητα του νερού στο ΗVΟ είναι ίση ή χαμηλότερη από του ντήζελ.

3.4.9 Εμφάνιση και Οσμή

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

3.4.10 Λιπαντική Ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα του καθαρού ΗVO είναι αντίστοιχη μ' αυτή των κλασμάτων χωρίς θείο το χειμώνα και των GTL ντήζελ. Είναι πολύ σημαντικό όλα αυτά τα είδη καυσίμων να περιέχουν πρόσθετα για λίπανση έτσι ώστε να ικανοποιούν την προδιαγραφή HFRR <460 μm. Με αυτό τον τρόπο προστατεύεται το σύστημα ψεκασμού του κινητήρα από τη φθορά. Στο ΗVO μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα ίδια πρόσθετα λίπανσης που χρησιμοποιούνται και στο ντήζελ. Η ποσότητα των προσθέτων είναι ίδια με αυτή που τοποθετείται στο ντήζελ χειμερινών προδιαγραφών. Επίσης, το ΗVO μπορεί να παρέχεται με πρόσθετο λίπανσης για να καταναλώνεται αυτούσιο ή ως συστατικό ανάμειξης. (33), (36)

3.6 Εκπομπές Καυσαερίων κατά τη χρήση HVO

Το ΗVΟ μειώνει τις εκπομπές των ΝΟx, καθώς και των σωματιδίων που εκπέμπονται κατά την καύση. Μείωση παρατηρείται και στα CO, HC στα PAH, στις αλδεΰδες και στις μεταλλαξιογόνες ενώσεις. Το μέγεθος των σωματιδίων ελαττώνεται συμπεριλαμβάνοντας και τα νανοσωματίδια. Κατά τη ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα, το χειμώνα, υπάρχει σημαντική μείωση στον παραγόμενο καπνό (αιθάλη). Οι παραπάνω αλλαγές εμφανίζονται σε μείγματα στα οποία υπάρχει το HVO σε αναλογία 10-30%. Επίσης, επειδή η καύση γίνεται χωρίς παραγωγή τέφρας, βελτιώνεται η μακροχρόνια διάρκεια ζωής των φίλτρων των σωματιδίων. (33), (35), (36)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙV: ΚΙΝΗΤΗΡΑΣ ΝΤΗΖΕΛ

Ο κινητήρας ντήζελ αποτελεί ένα κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση. Οι μηχανές αυτές χρησιμοποιούν ως καύσιμο πετρέλαιο (ντήζελ) ή βιοκαύσιμα που παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες. Ένας τέτοιος κινητήρας μπορεί να λειτουργήσει είτε με δίχρονο είτε με τετράχρονο κύκλο.

4.1 Τετράχρονος Κύκλος Λειτουργίας

Παρακάτω, γίνεται περιγραφή της αρχής λειτουργίας ενός τετράχρονου κινητήρα ντήζελ.

<u>1°ς Χρόνος: Αναρρόφηση ή Εισαγωγή</u>

Το έμβολο κινείται από το άνω νεκρό σημείο (ΑΝΣ) προς το κάτω νεκρό σημείο (ΚΝΣ). Η βαλβίδα εισαγωγής είναι ανοιχτή, ενώ η βαλβίδα εξαγωγής και ο εγχυτήρας είναι κλειστά. Λόγω του κενού που δημιουργείται μέσα στον κύλινδρο κατά την κάθοδο του εμβόλου, γίνεται αναρρόφηση ποσότητας φρέσκου άερα μέσα στον κύλινδρο από τη βαλβίδα εισαγωγής. Μόλις το έμβολο φτάσει στο ΚΝΣ, η διεργασία αναρρόφησης του αέρα διακόπτεται και ταυτόχρονα, κλείνει αυτόματα η βαλβίδα εισαγωγής.

<u>2°ς Χρόνος: Συμπίεση</u>

Το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ στο ΑΝΣ. Οι βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής είναι κλειστές, όπως και ο εγχυτήρας. Καθώς ανεβαίνει το έμβολο, ο αέρας που βρίσκεται μέσα στον κύλινδρο, αρχίζει να συμπιέζεται. Με τη συμπίεση του, παράλληλα, θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 540 °C.

<u>3°ς Χρόνος: Καύση και Εκτόνωση</u>

Οι δύο βαλβίδες της μηχανής είναι κλειστές. Το έμβολο φτάνει στο ΑΝΣ και η θερμοκρασία του συμπιεσμένου αέρα έχει φτάσει τη μέγιστη τιμή της (κοντά στους 900 °C). Τότε, αρχίζει η έγχυση του καυσίμου στον προθάλαμο καύσης. Το καύσιμο καθώς έρχεται σε επαφή με το θερμό αέρα, αυταναφλέγεται και αρχίζει η καύση του. Το καιόμενο μείγμα μέσα στον προθάλαμο, εκτονώνεται και εισέρχεται με στροβιλώδη ροή στο θάλαμο καύσης. Η στροβιλώδης ροή είναι επιθυμητή, διότι, επιτυγχάνεται καλύτερη ανάμειξη και τελικά πληρέστερη καύση του καυσίμου. Τα αέρια υψηλής πίεσης ωθούν το έμβολο με δύναμη προς τα κάτω. Με τη σειρά του το έμβολο αναγκάζει το στροφαλοφόρο άξονα να περιστραφεί και να παράγει κινητήριο έργο κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης του συστήματος.

4ος Χρόνος: Εξαγωγή

Το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ. Η βαλβίδα εισαγωγής και ο εγχυτήρας είναι κλειστά. Η βαλβίδα εξαγωγής ανοίγει λίγο πριν το έμβολο φτάσει στο ΑΝΣ και τότε ο κύλινδρος επικοινωνεί με το περιβάλλον. Επομένως, καθώς το έμβολο ανεβαίνει προς τα πάνω, εξαναγκάζει τα καυσαέρια να εξέλθουν από τον κύλινδρο μέσω της βαλβίδας εξαγωγής. Μόλις το έμβολο φτάσει το ΑΝΣ, η βαλβίδα εξόδου κλείνει ,η βαλβίδα εισαγωγής νέου φρέσκου αέρα ανοίγει και ακολουθεί ο επόμενος κύκλος λειτουργίας της μηχανής. (1), (37), (38), (39)



Εικόνα 4.1: Λειτουργία Τετράχρονου Κινητήρα

4.2 Δίχρονος Κύκλος Λειτουργίας

Η διαφορά των δίχρονων κινητήρων από τους τετράχρονους, εντοπίζεται στο γεγονός ότι οι πρώτοι δεν έχουν ξεχωριστούς χρόνους εισαγωγής και εξαγωγής. Η εξαγωγή στους δίχρονους κινητήρες πραγματοποιείται στο τέλος του χρόνου εκτόνωσης και συνεχίζεται στο πρώτο μέρος του χρόνου συμπίεσης. Η εισαγωγή πραγματοποιείται κατά το τέλος του χρόνου εκτόνωσης και στο πρώτο μέρος του χρόνου συμπίεσης. Ο αέρας εισαγωγής εισέρχεται πάντα σε πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής, με τη χρήση υπερπλήρωσης ή υπερτροφοδότησης τάσης, προκειμένου να διευκολυνθεί η διαδικασία εισαγωγής. Η ρύθμιση της ροής αέρα προς τον κύλινδρο και της ροής των καυσαερίων από τον κύλινδρο γίνεται με συμβατικές βαλβίδες στην κεφαλή του κυλίνδρου, θυρίδες στα τοιχώματα του ή συνδυασμό και των δύο. (1)

Γενικά, οι δίχρονοι κινητήρες πλεονεκτούν των τετράχρονων στο ότι παράγουν περισσότερη ισχύ για δεδομένο μέγεθος κινητήρα. Αυτό συμβαίνει διότι παράγεται ισχύς σε κάθε χρόνο σε ένα πλήρη κύκλο. Όμως, οι εκπομπές ρύπων προς το περιβάλλον είναι υψηλότερες και οριακά η απόδοση καυσίμου μπορεί να είναι χαμηλότερη. Σήμερα χρησιμοποιούνται, κυρίως, σε μεγάλους θαλάσσιους κινητήρες, διότι εκεί οι αυξημένες εκπομπές ρύπων δεν αποτελούν το κυριότερο πρόβλημα.



Εικόνα 4.2: Δίχρονος Κύκλος Λειτουργίας

4.3. Σχέση Συμπίεσης (Compression Ratio)

Ως λόγος συμπίεσης ορίζεται το πηλίκο του όγκου του κυλίνδρου στην αρχή του χρόνου συμπίεσης (όταν το έμβολο βρίσκεται στο ΚΝΣ) προς τον όγκο του κυλίνδρου στο τέλος του χρόνου συμπίεσης (όταν το έμβολο βρίσκεται στο ΑΝΣ). Όσο μεγαλύτερη είναι η σχέση συμπίεσης, τόσο υψηλότερη θερμοκρασία αποκτά ο αέρας και επομένως επιτυγχάνονται υψηλότερες θερμικές αποδόσεις και καλύτερη οικονομία στο καύσιμο. Γενικά, οι κινητήρες ντήζελ λειτουργούν σε υψηλές σχέσεις συμπίεσης έτσι ώστε να επιτευχθεί η θέρμανση του αέρα στις επιθυμητές υψηλές θερμοκρασίες και να μπορέσει να αυταναφλεγεί το καύσιμο. (1), (37), (40)

4.4 Εγχυτήρες

Το καύσιμο εγχέεται στον χώρο καύσης με τη βοήθεια της αντλίας καυσίμου. Κατά τη στιγμή της έγχυσης του καυσίμου επικρατεί μέσα στον κύλινδρο μεγάλη πίεση. Έτσι, η αντλία καταθλίβει το καύσιμο στην απαιτούμενη υψηλή πίεση και ρυθμίζει την ποσότητα που θα εγχυθεί μέσα στο θάλαμο. Επειδή, όμως, είναι απαραίτητο για την καλή καύση του καυσίμου, αυτό να έχει διασπαστεί σε λεπτότατα σταγονίδια χρησιμοποιούνται οι εγχυτήρες. Οι εγχυτήρες διαμέσου ενός στενού ακροφυσίου, δημιουργούν ένα νέφος σταγονιδίων.

Υπάρχουν δύο τρόποι έγχυσης του καυσίμου στους κινητήρες ντήζελ, η άμεση έγχυση (direct injection DI) και η έμμεση έγχυση (indirect injection IDI).

- Στην <u>άμεση έγχυση</u>, το καύσιμο εγχέεται απευθείας στον κύλινδρο επάνω από το έμβολο.
- Στην <u>έμμεση έγχυση</u>, το καύσιμο εγχέεται εφαπτομενικά σε ένα μικρό προθάλαμο (prechamber), ο οποίος συνδέεται με τον κύλινδρο μέσω μίας στενής διόδου. Κατά το χρόνο συμπίεσης, ο αέρας ωθείται μέσω αυτής της διόδου, η οποία παράγει μία έντονα στροβιλισμένη κίνηση στον προθάλαμο. Τότε, εγχέεται το καύσιμο στον προθάλαμο και η ανάφλεξη πραγματοποιείται εκεί.

Στην έμμεση έγχυση, η ανάμειξη και η καύση του μείγματος αέρα – καυσίμου βελτιώνεται σημαντικά χάρη στο συνδυασμό του έντονα στροβιλισμένου αέρα στον προθάλαμο και της εκτόνωσης των αερίων καύσης με τη μορφή στροβίλου από τον προθάλαμο προς τον κύλινδρο. Παρόλα αυτά, ο αέρας χάνει σημαντικά περισσότερη θερμότητα κατά τη διάρκεια της συμπίεσης από την αντίστοιχη που θα έχανε σ' ένα κινητήρα άμεσης έγχυσης. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ροής του με υψηλή ταχύτητα μέσω της στενής διόδου που συνδέει τον κύλινδρο με τον προθάλαμο, καθώς και της έντονα στροβιλώδους κίνησης του στον ίδιο τον προθάλαμο. Η απώλεια θερμότητας σε συνδυασμό με μία πτώση πίεσης από τον κύριο προθάλαμο μετά τη συμπίεση σε σύγκριση με έναν κινητήρα άμεσης έγχυσης.

Για να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία αέρα, η οποία είναι απαραίτητη για τη γρήγορη αυτανάφλεξη του καυσίμου, οι κινητήρες έμμεσης έγχυσης ρυθμίζονται να λειτουργούν με υψηλότερες σχέσεις συμπίεσης. Άλλο ένα πρόβλημα που δημιουργείται, είναι ότι οι υψηλότερες σχέσεις συμπίεσης μειώνουν την απόδοση του κινητήρα (συγκριτικά με τους κινητήρες άμεσης έγχυσης). Επίσης, συχνά μπορεί να αντιμετωπίζουν δυσκολίες εκκίνησης, οπότε είναι εξοπλισμένοι με αντιστάσεις προθέρμανσης (glow plugs). Αυτές οι αντιστάσεις θερμαίνουν τον αέρα στον προθάλαμο και έτσι γίνεται ευκολότερη η εκκίνηση του κινητήρα. Ενεργοποιούνται μόνο για τα πρώτα λεπτά λειτουργίας των κινητήρων.

Βασικό πλεονέκτημα των κινητήρων έμμεσης έγχυσης είναι οι υψηλοί ρυθμοί ανάμειξης. Αυτή η δυνατότητα τους είναι πολύ χρήσιμη, διότι οι μικροί κινητήρες προκειμένου να παράγουν την απαιτούμενη ισχύ, πρέπει να λειτουργούν με υψηλές ταχύτητες. Αυτό έχει ως συνέπεια να μειώνεται ο διαθέσιμος χρόνος ανά κύκλο λειτουργίας για έγχυση, ατμοποίηση, ανάμειξη και καύση του καυσίμου. (1), (37)

4.5 Σύστημα Κοινού Αγωγού Καυσίμου Υψηλής Πίεσης

Στο συγκεκριμένο σύστημα, η αντλία καυσίμου γεμίζει τον αγωγό σε πίεση έως τα 170MPa, αλλά δεν συμμετέχει στην έγχυση του καυσίμου. Το καύσιμο παραμένει μέσα στον κοινό αγωγό και μέσω του ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου διατηρείται σταθερή η ποσότητα του και η πίεση ανεξαρτήτως τις μεταβολές στη λειτουργία του κινητήρα.

Οι εγχυτήρες καυσίμου τοποθετούνται επάνω από το κάθε έμβολο, χωρίς να υπάρχει προθάλαμος και συνδέονται με τον κοινό αγωγό καυσίμου. Οι συνθήκες υψηλής πίεσης που επικρατούν επιτρέπουν τη δημιουργία ενός πολύ λεπτού στομίου στο ακροφύσιο, το οποίο ατμοποιεί πλήρως το καύσιμο και έτσι εξαλείφεται η ανάγκη ύπαρξης προθάλαμου. Η έγχυση ελέγχεται πλήρως από το ηλεκτρονικό σύστημα και με αυτό τον τρόπο προγραμματίζονται μικρότερες και πιο τμηματικές παραδόσεις ποσοτήτων καυσίμου κατά τη διάρκεια του χρόνου ισχύος για να πραγματοποιηθεί πλήρης και ακριβής καύση. Επιπλέον, δημιουργείται ένα λεπτότερα διασκορπισμένο εκνέφωμα μέσω τον υψηλών πιέσεων και της μικρής διάρκειας, το οποίο είναι επιθυμητό για την καλύτερη και πληρέστερη διασπορά και καύση.

4.6 Καύση στον Κινητήρα Ντήζελ

Στους κινητήρες ντήζελ βασικός στόχος είναι η επίτευξη της τέλειας καύσης (όσο πιο κοντά στην τέλεια γίνεται) έτσι ώστε να περιορίζονται οι εκπομπές CO, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης. Η πορεία της καύσης σε αυτούς τους κινητήρες ακολουθεί τα εξής στάδια:

1. <u>Το στάδιο της καθυστέρησης ανάφλεξης</u>: Σε αυτό το στάδιο λαμβάνουν χώρα φυσικές και χημικές διεργασίες. Στη φυσική προετοιμασία λαμβάνει χώρα μερική εξάτμιση των σταγονιδίων του καυσίμου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του περιβάλλοντα συμπιεσμένου αέρα και μερική ανάμειξη με αυτόν. Στη χημική προετοιμασία, πραγματοποιείται διάσπαση των βαρύτερων και

αδρανέστερων υδρογονανθράκων σε ελαφρύτερους και δραστικότερους. Σε αυτούς εντοπίζονται οι πρώτες εστίες ανάφλεξης.

2. <u>Το στάδιο της ανεξέλεγκτης καύσης</u>: Σε αυτό το στάδιο γίνεται η έναρξη της ανάφλεξης. Εντοπίζεται στα σημεία εκείνα που έχουν δημιουργηθεί οι ευνοϊκότερες συνθήκες κατά το στάδιο καθυστέρησης.

3. <u>Το στάδιο της ελεγχόμενης καύσης</u>: Σε αυτό το στάδιο η καύση είναι τύπου διάχυσης και το καύσιμο βρίσκοντας ιδανικές συνθήκες, καίγεται με σταθερό τρόπο. (1), (37), (40)

4.7 Ο κύκλος Ντήζελ

«Ο κύκλος Ντήζελ είναι η κυκλική διεργασία που υφίσταται το ρευστό κατά τη διάρκεια του μηχανικού κύκλου που εκτελεί το έμβολο της μηχανής» (37). Αποτελείται από τέσσερις εσωτερικά αντιστρεπτές διεργασίες, μία ισεντροπική συμπίεση(1-2), μία ισοβαρή θέρμανση(2-3), μία ισεντροπική εκτόνωση(3-4) και μία ισόχωρη ψύξη(4-1). Η μορφή του είναι ίδια και για δίχρονο και για τετράχρονο τρόπο λειτουργίας.



Εικόνα 4.3: Διαγράμματα Ρ-V και Τ-s του κύκλου Ντήζελ.

Στο διάγραμμα P-V, η επιφάνεια 1-2-a-b-1 αντιπροσωπεύει το έργο το οποίο εισέρχεται κατά τη διάρκεια της διεργασίας συμπίεσης. Η επιφάνεια 2-3-

4-b-a-2 παριστάνει το εκτελούμενο έργο, όταν το έμβολο κατευθύνεται από το άνω νεκρό σημείο στο κάτω νεκρό σημείο.

Στο διάγραμμα T-s, η επιφάνεια 2-3-a-b-2 αναπαριστά τη θερμότητα που εισέρχεται στο σύστημα. Η επιφάνεια 4-1-b-a-4 δείχνει τη θερμότητα που απορρίπτεται.

Τέλος, η επιφάνεια που βρίσκεται ανάμεσα στις γραμμές 1-2, 2-3, 3-4 και 4-1 αντιπροσωπεύουν το καθαρό εξερχόμενο έργο ή ισοδύναμα την καθαρή εισερχόμενη θερμότητα.

Στη συνέχεια, παρατίθενται οι μαθηματικές σχέσεις που διέπουν τον κύκλο ντήζελ. (37), (38), (40)

Για την ενθαλπία ισχύει: h= u +pv (1)

Για την ισοβαρή διεργασία 2-3 ισχύει:

$$w_{2-3} = p(v_3 - v_2) \tag{2}$$

Για την εισερχόμενη θερμότητα από σχέσεις (1), (2):

$$q_{\rm H} = q_{2-3} = (u_3 - u_2) + w_{2-3} = (u_3 - u_2) + p(v_3 - v_2) = h_3 - h_2$$
(3)

Ομοίως, για την απορριπτόμενη θερμότητα:

$$q_{L} = q_{4-1} = u_1 - u_4 \tag{4}$$

Για το καθαρό έργο, ανά κύκλο λειτουργίας:

$$w=qH - qL = (h3 - h2) - (u4 - u1)$$
 (5)

όπου: u η εσωτερική ενέργεια, h η ενθαλπία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΝΤΗΖΕΛ

Η καύση καυσίμου σε ντηζελοκινητήρα έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή διάφορων ρύπων. Πιο συγκεκριμένα ο ντηζελοκινητήρας εκπέμπει CO₂, CO, υδρογονάνθρακες (HC), NO_x, σωματίδια (particulate matter, PM). Το μεγαλύτερο πρόβλημα για τις εκπομπές του, εντοπίζεται στα NO_x και στα PM. Παράλληλα εκπέμπεται H₂O, N₂ και O₂. Στην Εικόνα 5.1 φαίνονται τα ποσοστά κατανομής των ρύπων κατά μέσο όρο που εκπέμπονται από τους ντηζελοκινητήρες.



Εικόνα 5.1 : Τυπικά ποσοστά εκπομπών από ντηζελοκινητήρες. (39)

5.1 Εκπομπές ΝΟ_x

Ως οξείδια του αζώτου ΝΟχ θεωρούνται τα ΝΟ και ΝΟ₂. Ο σχηματισμός των ΝΟχ καθορίζεται από τη θερμοκρασία του μείγματος καυσίμου εντός του θαλάμου καύσης, το λόγο αέρα/καυσίμου και το χρόνο παραμονής του καυσίμου σε υψηλές θερμοκρασίες εντός του κυλίνδρου πριν την αντίδραση καύσης. Η μεγαλύτερη ποσότητα ΝΟχ εκπέμπεται όταν επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες στον κινητήρα (πάνω από 1600 °C). Σε αυτές τις θερμοκρασίες το άζωτο αντιδρά με το οξυγόνο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ΝΟχ. Επομένως, η συγκέντρωση των ΝΟχ στα καυσαέρια των ντηζελοκινητήρων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και από τη συγκέντρωση του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της καύσης. Η καθυστέρηση ανάφλεξης του κάθε καυσίμου επηρεάζει, επίσης, τις εκπομπές ΝΟχ. Αν η καθυστέρηση ανάφλεξης είναι μεγαλύτερη, τότε κατά τη διάρκεια της καύσης γίνεται έκλυση μεγαλύτερης ποσότητας θερμότητας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού καύσης. Με μεγαλύτερο ρυθμό καύσης, σχηματίζονται περισσότερες εκπομπές ΝΟχ. Ο σχηματισμός των ΝΟχ στους ντηζελοκινητήρες, ελέγχεται κυρίως από το σύστημα χρονισμού έγχυσης του καυσίμου, τον αριθμό κετανίου, το μηχανισμό της καύσης και τη στοιχειομετρία αέρα/καυσίμου στο εκνέφωμα που ψεκάζεται στον κύλινδρο. Οι παραπάνω παράμετροι όμως, σχετίζονται με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου, το οποίο τροφοδοτείται στο σύστημα ψεκασμού. Στη συνέχεια αναφέρονται δύο βασικοί μηχανισμοί σχηματισμού ΝΟχ στους κινητήρες ντήζελ:

Μηχανισμός Zeldovic: Σε υψηλές θερμοκρασίες αντιδρά το N₂ με το O₂ με βάση το συγκεκριμένο μηχανισμό. Ο ρυθμός των αντιδράσεων αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός θεωρείται ως ο βασικός παράγοντας σχηματισμού NOx κατά την καύση στους ντηζελοκινητήρες. Ο σχηματισμός των NOx με βάση αυτό το μηχανισμό άμεσα επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση των αντιδρώντων (41). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής (42):

$$N_{2} + 0 \leftrightarrow NO + N$$
$$N + O_{2} \leftrightarrow NO + O$$
$$N + OH \leftrightarrow NO + H$$

Μηχανισμός Fenimore: Έχει διαπιστωθεί ότι ΝΟχ μπορούν να σχηματιστούν σε σημαντικές ποσότητες σε διάφορες συνθήκες καύσης, σε χαμηλές θερμοκρασίες, συνθήκες πλούσιου μείγματος και σε μικρό χρόνο παραμονής.(34), (43) Στο συγκεκριμένο μηχανισμό αντιδρούν τμήματα υδρογονανθράκων με Ν₂ προς σχηματισμό HCN. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής (44):

$$CH + N_2 \leftrightarrow HCN + N$$
$$CH_2 + N_2 \leftrightarrow HCN + NH$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O$$
$$HCN + OH \leftrightarrow CN + H_2O$$
$$CN + O_2 \leftrightarrow NO + CO$$

Σε αυτόν το μηχανισμό, σημαντικότερο ρόλο έχουν τα CH και τα CH₂. Έτσι, ο σχηματισμός των NO_x είναι αναλογικώς με τον αριθμό ατόμων άνθρακα σε κάθε μονάδα ανά μονάδα όγκου. (14)

Τα NOx επηρεάζουν αρνητικά το περιβάλλον και είναι βλαβερά για την υγεία. Συμβάλλουν στη δημιουργία της όξινης βροχής, στο σχηματισμό όζοντος και στη δημιουργία αιθαλομίχλης. Το NO₂ είναι πέντε φορές πιο τοξικό από το NO. Προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα στους ανθρώπους. (1), (39), (45)

5.2 Εκπομπές Σωματιδίων (PM)

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

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

- Φορτίο λειτουργίας κινητήρα: Οι σωματιδιακές εκπομπές αυξάνονται με την αύξηση του φορτίου λειτουργίας.
- Προπορεία εγχύσεως: Αυξάνοντας την προπορεία εγχύσεως μειώνονται οι σωματιδιακές εκπομπές αλλά αυξάνονται οι εκπομπές NO.

Σημαντικό ζήτημα για τους σχεδιαστές κινητήρων αποτελεί η αντίστροφη σχέση την οποία παρουσιάζουν οι εκπομπές σωματιδίων σε σχέση με τις εκπομπές NOx. (42)

Τα σωματίδια μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες σύμφωνα με το μέγεθος τους και τον μηχανισμό με τον οποίο παράχθηκαν. Ο αριθμός και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων είναι σημαντικότερα από τη μάζα τους. Όσο μειώνεται το μέγεθος τους στις εκπομπές, τόσο μεγαλύτερη η αρνητική επίδραση που έχουν. Ειδικότερα, σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 100 nm είναι πολύ επικίνδυνα για την υγεία καθώς μπορούν να εισέλθουν στις κυψέλες των πνευμόνων με πιθανότητα σχηματισμού όγκου και άλλων αναπνευστικών παθήσεων (σωματίδια μεγέθους 2.5 μm). (39), (45), (46)

5.3 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Οι εκπομπές αρωματικών υδρογονανθράκων προέρχονται από τρεις βασικούς μηχανισμούς: από το μηχανισμό της σύνθεσης από πιο απλά μόρια καυσίμου και πιο συγκεκριμένα από αρωματικά συστατικά, από τις αποθέσεις που έχουν σχηματιστεί εντός του κινητήρα και τέλος από την πυρόλυση του λιπαντικού. (45), (46)

5.4 Εκπομπές CO₂

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

5.5 Εκπομπές CO

Το CO προέρχεται από την ατελή καύση που λαμβάνει χώρα εντός του θαλάμου καύσης. Η συγκέντρωση του στα καυσαέρια εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μείγμα αέρα/ καυσίμου και είναι μεγαλύτερη όταν το καιόμενο μείγμα στο κινητήρα είναι πλούσιο. Γι' αυτό το λόγο, συνήθως, εμφανίζεται κατά την εκκίνηση του κινητήρα και κατά τη στιγμιαία επιτάχυνση όπου απαιτούνται πλούσια μείγματα αέρα/ καυσίμου. Όμως, μικρή ποσότητα CO εκπέμπεται και όταν χρησιμοποιείται φτωχό μείγμα και η δημιουργία του οφείλεται στη χημική κινητική της αντίδρασης. (39) Επομένως, οι εκπομπές CO εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές συνθήκες του κινητήρα. (25)

Το CO είναι άοσμο και άχρωμο. Το CO είναι πολύ βλαβερό για τους ανθρώπους καθώς εισέρχεται στους πνεύμονες και οδηγείται στην κυκλοφορία του αίματος εμποδίζοντας τη μεταφορά οξυγόνου. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του CO στον αέρα, μπορεί να προκληθεί ασφυξία, να επηρεαστεί η λειτουργία των διαφόρων οργάνων, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ικανότητας συγκέντρωσης, αργά αντανακλαστικά και σύγχυση. (45)

5.6 Εκπομπές SO_x

Τα SO_x δημιουργούνται διότι τα καύσιμα που χρησιμοποιούν οι κινητήρες ντήζελ περιέχουν ποσότητα θείου. Έχουν σημαντικά αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς προκαλούν την όξινη βροχή. Το φαινόμενο της όξινης βροχής προκαλεί καταστροφές στα δάση και επηρεάζει τα οικοσυστήματα των ποταμών και των λιμνών. (39)

5.7 Συστήματα Ελέγχου Καυσαερίων Ντηζελοκινητήρων

Τα συστήματα ελέγχου καυσαερίων τα οποία χρησιμοποιούνται στους κινητήρες ντήζελ, έχουν ως κύριο σκοπό τη μείωση των ΝΟχ. Αυτό συμβαίνει, διότι τα ΝΟχ εξέρχονται σε μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με τους υπόλοιπους ρύπους, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Οι κυριότερες τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί για τον έλεγχο των εκπομπών είναι το σύστημα ανακυκλοφορίας καυσαερίων (exhaust gas recirculation, EGR), παγίδα φτωχού μείγματος NOx (lean NOx trap, LNT) και οξειδωτικός καταλύτης ντήζελ (diesel oxidation catalyst, DOC), φίλτρο σωματιδίων ντήζελ (diesel particulate filter, DPF), επιλεκτικός αναγωγικός καταλύτης(Selective catalytic reduction, SCR). Πιο συγκεκριμένα:

• EGR: Τα καυσαέρια επιστρέφουν πίσω στο θάλαμο καύσης και αναμειγνύονται με φρέσκο αέρα στο χρόνο εισαγωγής. Με αυτό τον τρόπο, η αποδοτικότητα της καύσης γίνεται χειρότερη με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία μέσα στο θάλαμο καύσης και άρα δυσχεραίνεται ο σχηματισμός των NOx. Το συγκεκριμένο σύστημα χρησιμοποιείται ευρέως στα οχήματα ντήζελ. Μειονεκτεί όμως στο ότι στα βαρέα οχήματα δεν μπορεί να πετύχει ταυτόχρονη υψηλή μετατροπή των NOx και μείωση για να πληροί τις προδιαγραφές. Επίσης, επειδή μειώνεται η θερμοκρασία στο θάλαμο καύσης, αυξάνονται οι εκπομπές HC και CO. (39), (46)

• LNT: Η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει αναπτυχθεί κυρίως για τη μείωση των NOx σε συνθήκες φτωχής λειτουργίας του κινητήρα. Σε αυτές τις συνθήκες το σύστημα LNT αποθηκεύει τα NOx στο περίβλημα του καταλύτη. Στη συνέχεια, κατά τη πλούσια λειτουργία του κινητήρα απελευθερώνει το αποθηκευμένο NOx το οποίο αντιδρά. Ο συγκεκριμένος καταλυτικός μετατροπέας αποτελείται από τρία βασικά συστατικά, έναν οξειδωτικό καταλύτης από λευκόχρυσο (Pt), ένα υλικό για την αποθήκευση του NOx (βάριο ή άλλα οξείδια) και τέλος ένα αναγωγικό καταλύτη από ρόδιο (Rh). Ο λευκόχρυσος, συνήθως, επιλέγεται διότι μειώνει τα NOx σε χαμηλές θερμοκρασίες και λόγω της σταθερότητας του στο νερό και στο θείο. (39)

• SCR: Το συγκεκριμένο σύστημα μείωσης των NOx έχει αναπτυχθεί κυρίως για οχήματα υψηλού φορτίου. Τον τελευταίο καιρό έχει αρχίσει να εφαρμόζεται και σε επιβατικά οχήματα. Η τεχνολογία SCR χρησιμοποιεί την αμμωνία ως αναγωγικό για την ελαχιστοποίηση των NOx στα καυσαέρια. Με αυτό τον τρόπο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα νερό και N₂. Επειδή η αμμωνία είναι τοξική παρέχεται ως υδατικό διάλυμα ουρίας. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής (46):

 $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ $2NO + 2NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ $6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$



Εικόνα 5.2: Σύστημα SCR μαζί με DOC

• DOC: Ο DOC αποτελείται από ένα DOC κυψελοειδή μονόλιθο κεραμικό ή μεταλλικό. Επίσης περιέχει ένα μείγμα οξειδίου (επιχρίσματος) από αλούμινα (Al2O3), οξείδιο δημητρίου (CeO2), οξείδιο ζιρκονίου (ZrO2), και ενεργά καταλυτικά ευγενή μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος (Pt), παλλάδιο (Pd), και ρόδιο (Rh). Ο ρόλος του συγκεκριμένου καταλυτικού μετατροπέα είναι η οξείδωση των εκπομπών των HC και του CO. Παράλληλα συμβάλλει στη μείωση των σωματιδίων που εκπέμπονται καθώς οξειδώνει κάποιους από τους υδρογονάνθρακες οι οποίοι προσροφώνται στα σωματίδια άνθρακα. Συχνά χρησιμοποιείται με το σύστημα SCR ώστε να οξειδώνονται τα NO σε NO₂ και για την αύξηση του λόγου NO₂:NOx. Τρεις βασικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο σύστημα DOC:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 (1)$$

$$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2 O (2)$$

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2 (3)$$

Ο DOC χρησιμοποιείται και για μεταφορά θερμότητας στα καυσαέρια. Οι αντιδράσεις (1) και (2) είναι εξώθερμες. Η θερμότητα αυτή χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των καυσαερίων τα οποία εξέρχονται από τον DOC και εισέρχονται στον DPF. (39)



Εικόνα 5.3: Σύστημα DOC

• DPF: Το συγκεκριμένο σύστημα χρησιμοποιείται από το 2000 στα οχήματα για την απομάκρυνση των ΡΜ με φυσική διήθηση. Συνήθως είναι κατασκευασμένο από κορδιερίτη (2MgO-2Al2O3-5SiO2) ή καρβίδιο του πυριτίου επάνω σε κυψελοειδή μονόλιθο με κλειστά κανάλια εναλλάξ. Τα κλειστά κανάλια αναγκάζουν τα ΡΜ να οδηγηθούν μέσα στα πορώδη τοιχώματα του υποστρώματος, το οποίο δρα ως μηχανικό φίλτρο. Καθώς τα σωματίδια αιθάλης περνούν μέσα από τους τοίχους, μεταφέρονται στα τοιχώματα των πόρων με διάχυση όπου και προσκολλώνται. Αυτή η διαδικασία παρέχει εξαιρετικά αποτελεσματικό φιλτράρισμα. Ωστόσο, πρέπει να δίνεται προσοχή στον κορεσμό των φίλτρων. Καθώς τα φίλτρα απορροφούν PM, δημιουργείται αντίθλιψη η όποια έχει πολλές αρνητικές συνέπειες, όπως η αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου, βλάβη του κινητήρα και καταστροφή των φίλτρων. Για την πρόληψη αυτών των αρνητικών επιπτώσεων, πρέπει να γίνεται αναγέννηση της DPF με καύση των ΡΜ. Υπάρχουν δύο είδη αναγέννησης η ενεργή και η παθητική αναγέννηση. (39), (46)



Εικόνα 5.4: Σύστημα DPF

5.8 Πρότυπα εκπομπών ρύπων ντηζελοκινητήρων

Οι εκπομπές καυσαερίων του ντήζελ, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, έχουν αρνητικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία. Έτσι, αναπτύχθηκαν κάποιοι κανονισμοί για τον περιορισμό των ρύπων των ντηζελοκινητήρων και γενικότερα των οχημάτων. Στην Ευρώπη αναπτύχθηκαν τα πρότυπα Euro, των οποίων τα όρια διαρκώς μειώνονται από το 1993 Euro I έως σήμερα το Euro IV. Ο πίνακας 5.1 παρουσιάζει ενδεικτικά την πορεία μείωσης των ορίων των εκπομπών για τα βαρέα οχήματα.

	CO	HC	NOx	РМ
	(g/ kWh)	(g/ kWh)	(g/ kWh)	(g/ kWh)
EURO I	4.5	1.1	8.0	0.61
EURO II	4	1.1	7.0	0.15
EURO III	2.1	0.66	5.0	0.13
EURO IV	1.5	0.46	3.5	0.02
EURO V	1.5	0.46	2.0	0.02
EURO VI	1.5	0.13	0.4	0.01

Πίνακας 5.1: Ευρωπαϊκά Πρότυπα Euro Οχημάτων Βαρέων Φορτίων (39)

Στη συνέχεια γίνεται συνοπτική παρουσίαση των στόχων κάθε Euro (47):

EURO I: Θεσπίστηκε τον Ιούλιο του 1992 και επέβαλλε την τοποθέτηση καταλυτικών μετατροπέων στα οχήματα με στόχο τον περιορισμό των εκπομπών CO. Τα όρια για βενζινοκινητήρες και ντηζελοκινητήρες ήταν κοινά.

EURO II: Θεσπίστηκε τον Ιανουάριο του 1997. Στόχος του ήταν η επιπρόσθετη μείωση των ορίων των εκπομπών CO. Παράλληλα έγινε μείωση στα όρια εκπομπών των υδρογονανθράκων και των NOx. Δημιουργήθηκαν διαφορετικά όρια για βενζινοκινητήρες και ντηζελοκινητήρες.

EURO III: Θεσπίστηκε τον Ιανουάριο του 2000. Έγινε νέα μείωση των ορίων των εκπομπών των CO και των PM. Επίσης δημιουργήθηκαν ξεχωριστά όρια για τις εκπομπές NOx των ντηζελοκινητήρων.

EURO IV: Θεσπίστηκε τον Ιανουάριο του 2005. Το συγκεκριμένο πρότυπο μαζί με το EURO V επικεντρώθηκαν στη μείωση των PM και των NOx των ντηζελοκινητήρων. Συγκεκριμένα κάποια ντήζελ οχήματα EURO 4

εξοπλίστηκαν με φίλτρα σωματιδίων.

EURO V: Θεσπίστηκε τον Ιανουάριο του 2009. Έγινε νέα μείωση των ορίων των εκπομπών των PM και των NOx.

EURO VI: Θεσπίστηκε τον Σεπτέμβριο του 2014. Έγινε σημαντική μείωση των ορίων εκπομπών των NOx (περίπου 67% μείωση σε σχέση με το EURO V). Τοποθετείται στα οχήματα το σύστημα EGR. Επίσης κάποια οχήματα περιλαμβάνουν τα συστήματα LNT, SCR και DPF.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VΙ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 Δείγματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα καύσιμα βάσης Ντήζελ, Βιοντήζελ και ΗVO. Το ντήζελ βάσης είναι ντήζελ ULSD και προέρχεται από τη Motor Oil, το βιοντήζελ προέρχεται από ηλιέλαιο και προμηθεύτηκε από την εταιρεία Παύλος Ν. Πέττας ABEE και το HVO από τη Neste Oil. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν δυαδικά και τριαδικά μείγματα από τα παραπάνω καύσιμα βάσης. Μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες όλων των δειγμάτων (πυκνότητα, ιξώδες) και έγινε η απόσταξη τους με τη μέθοδο ASTM D-86. Παράλληλα καταγράφονταν οι ρύποι από την καύση τους στο κινητήρα, η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων, η κατανάλωση του καυσίμου και τα εκπεμπόμενα σωματίδια.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα δυαδικά και τριαδικά μείγματα τα οποία επιλέχτηκαν να εξεταστούν, όπου D αντιστοιχεί στο ντήζελ, B στο βιοντήζελ και H στο HVO. Οι αριθμοί που αναγράφονται αντιστοιχούν στα ποσοστά αναλογίας κατ' όγκο του κάθε συστατικού % v/v.

Δυαδικά Μείγματα			
D-B 90-10	D-H 90-10		
D-B 80-20	D-H 80-20		
D-B 70-30	D-H 70-30		
D-B 60-40	D-H 60-40		

Πίνακας 6.1: Εξεταζόμενα δυαδικά μείγματα
Τριαδικά Μείγματα
D-B-H
90-5-5
80-10-10
70-15-15
70-10-20
70-20-10
60-20-20
60-10-30
60-30-10

Πίνακας 6.2 : Εξεταζόμενα τριαδικά μείγματα

Η επιλογή των παραπάνω μειγμάτων έγινε με σκοπό τη συνολική μελέτη της περιοχής μειγμάτων με ποσοστό ντήζελ από 90-60%. Στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός ενός ή περισσότερων μειγμάτων τα οποία έχουν θετική επίδραση στον περιορισμό βασικών ρύπων που εκπέμπονται από τους κινητήρες ντήζελ. Γι' αυτό το λόγο εξετάζονται και κάποια μείγματα τα οποία δεν καλύπτουν την προδιαγραφή της πυκνότητας σύμφωνα με το ΕΝ 590:2013 αφού το ενδιαφέρον της συγκεκριμένης έρευνας επικεντρώνεται στον περιορισμό των ρύπων.

6.2 Μέθοδοι Ανάλυσης

6.2.1 Πυκνότητα και Ιξώδες

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους πραγματοποιήθηκε στη συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ανάλυσης EN ISO 12185 (48) για την πυκνότητα και EN ISO 16896 για το ιξώδες. Οι σωλήνες μέτρησης της πυκνότητας και του ιξώδους περιβάλλονται από χαλκό και με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται η θερμοκρασία. Για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν περίπου 4-5 ml για κάθε δείγμα. Η πυκνότητα μετρήθηκε στους 15 °C και το ιξώδες στους 40 °C. Τέλος, το όργανο καθαριζόταν μεταξύ κάθε μέτρησης πρώτα με τολουόλιο και μετά με εξάνιο για την αποφυγή επιμολύνσεων μεταξύ των δειγμάτων.



Εικόνα 6.1: Συσκευή μέτρησης πυκνότητας - ιξώδους Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viscometer

Η μέτρηση του ιξώδους βασίζεται στη μέτρηση της ροπής και της ταχύτητας. Η συγκεκριμένη συσκευή αποτελείται από ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο με κυλινδρική γεωμετρία. Περιλαμβάνει έναν εξωτερικό σωλήνα ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή και γνωστή ταχύτητα και έναν εσωτερικό κύλινδρο (ρότορα) μέτρησης ο οποίος δεν περιστρέφεται. Ο μαγνήτης, ο οποίος είναι τοποθετημένος επάνω στον ρότορα, παράγει ρεύματα δινών στο χάλκινο περίβλημα. Έτσι, το ιξώδες μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα από την ισορροπία μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορευμάτων. Η ταχύτητα περιστροφής του ρότορα μετράται με τη χρήση του αισθητήρα επίδρασης Hall.



Εικόνα 6.2: Απεικόνιση της συσκευής μέτρησης του ιξώδους.

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται μέσω ενός ψηφιακού αναλυτή ο οποίος χρησιμοποιεί ένα ταλαντούμενο σωλήνα σε σχήμα U. Το δείγμα διέρχεται μέσα από αυτόν το σωλήνα και με τη βοήθεια των συστημάτων ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας γίνεται προσδιορισμός της πυκνότητας. (49)

6.2.2 Απόσταξη

Για την απόσταξη των μειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή απόσταξης της Precision Scientific. Οι αποστάξεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο ASTM D-86 (50). Σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 100 ml διηθημένου δείγματος, ώστε να έχει απομακρυνθεί η υγρασία. Κατά τη διάρκεια της κάθε απόσταξης έγινε καταγραφή του αρχικού σημείου ζέσεως (IBP), του τελικού σημείου ζέσεως (FBP) και των θερμοκρασιών όταν η ανάκτηση του αποστάγματος ήταν στο 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95%. Στο τέλος κάθε απόσταξης γινόταν μέτρηση του υπολείμματος και της τελικής ανάκτησης. Από τα δεδομένα της κάθε απόσταξης κατασκευάστηκε η καμπύλης απόσταξης και υπολογίστηκε ο δείκτης κετανίου σύμφωνα με τη μέθοδο ΕΝ ISO 4264.



Εικόνα 6.3: Συσκευή Απόσταξης Precision Scientific.

Από τα δεδομένα της καμπύλης απόσταξης υπολογίζεται ο δείκτης κετανίου με βάση τις παρακάτω εξισώσεις (51):

 $\Delta \epsilon (\kappa \tau \eta \varsigma \ K \epsilon \tau \alpha \nu (o \upsilon = 45.5 + 0.0892 * T_{10N} + [0.131 + (0.901 * B)] * T_{50N} + [0.0523 - (0.420 * B)] * T_{90N} + 0.00049 * [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107 * B) + (60 * B^2)$

όπου: $T_{10N} = T_{10} - 215$ $T_{50N} = T_{50} - 260$ $T_{90N} = T_{90} - 310$ $T_{10} = η θερμοκρασία στο 10 % ανάκτησης σε °C$ $T_{50} = η θερμοκρασία στο 50% ανάκτησης σε °C$ $T_{90} = η θερμοκρασία στο 90% ανάκτησης σε °C$ D = η πυκνότητα στους 15 C, g/cm³ DN = D – 0.85 B = [exp (-3.5 * DN)] -1

6.2.3 Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου μετρήθηκε στη συσκευή Fuel Ignition Tester (FIT) της Compass Instruments. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη πρότυπη μέθοδο ASTM D 7170-14 (52). Ο αριθμός κετανίου υπολογίζεται από την καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου (ignition delay, ID). Η καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου (ignition delay, ID). Η καθυστέρηση ανάφλεξης είναι ο χρόνος σε ms από την έναρξη έγχυσης του καυσίμου στο θάλαμο καύσης μέχρι της έναρξη αυτανάφλεξης του. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να μετρήσει καύσιμα με αριθμό κετανίου που να κυμαίνεται από 35.0 (ID= 4.89 ms) έως 59.6 (ID=2.87 ms).

Η συσκευή αποτελείται από ένα θάλαμο συγκεκριμένου όγκου. Ο θάλαμος πληρώνεται με τυποποιημένο ατμοσφαιρικό αέρα σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Οι συνθήκες αυτές προσομοιάζουν το εσωτερικό ενός κυλίνδρου μηχανής ντήζελ στο χρόνο της συμπίεσης πριν την έναρξη της έγχυσης του καυσίμου. Το καύσιμο τοποθετείται σε ειδικό δοχείο στο πάνω μέρος της συσκευής. Όταν η θερμοκρασία του καυσίμου και του συστήματος ψύξης, αλλά και η θερμοκρασία και η πίεση είναι μέσα στα όρια που επιτρέπει η μέθοδος, γίνεται έγχυση του καυσίμου με συγκεκριμένη διάρκεια εντός των ορίων που επίσης καθορίζει η μέθοδος. Τότε, το καύσιμο αναφλέγεται και ένας αισθητήρας πίεσης υψηλού ρυθμού δειγματοληψίας καταγράφει τιμές πίεσης-χρόνου, οι οποίες αποτυπώνονται στο αντίστοιχο διάγραμμα. Από το διάγραμμα προσδιορίζεται η καθυστέρηση ανάφλεξης (είναι ο χρόνος μέχρι να αλλάξει απότομα η πίεση όπου και ξεκινάει η καύση) (53). Από τον ID προσδιορίζεται ο αριθμός κετανίου από τη σχέση:

$$DCN = \frac{150,4}{ID} + 5,3$$

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



Εικόνα 6.4: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής FIT.

6.2.4 Περιεκτικότητα σε Εστέρες

Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε εστέρες και σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος προσδιορίστηκαν με τη χρήση αέριου χρωματογράφου Master GC Fast Gas Chromatograph, DANI με βάση το πρότυπο EN 14103:11. (54)

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε εστέρες γίνεται μέσω της σχέσης:

$$C = \frac{\Sigma A - A_{EI}}{A_{EI}} * \frac{W_{EI}}{W} * 100$$

Όπου:

ΣΑ: η συνολική επιφάνεια των κορυφών των μεθυλεστέρων από C6:0 έως C24:1

Aei=η περιοχή των κορυφών που αντιστοιχούν στο εσωτερικό πρότυπο

 W_{EI} = η μάζα του εσωτερικού προτύπου σε mg

W= η μάζα του δείγματος σε mg

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε λινολενικό οξύ πραγματοποιείται μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$L = \frac{A_L}{A_{EI}} * \frac{W_{EI}}{W} * 100$$

A_L=η περιοχή κορυφών που αντιστοιχεί στους μεθυλεστέρες λινολεϊκού οξέος
 A_{EI}= η περιοχή κορυφών που αντιστοιχεί στο εσωτερικό πρότυπο

Wei=η μάζα του εσωτερικού προτύπου σε mg

W=η μάζα του δείγματος σε mg

6.2.5 Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των καυσίμων βάσης μετρήθηκε στη συσκευή Parr 6510 σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο της ASTM D 240 – 09 (55). Δείγμα καυσίμου με συγκεκριμένη μάζα καίγεται σε θερμιδόμετρο κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Η θερμότητα καύσης υπολογίζεται από παρατηρήσεις της θερμοκρασίας πριν, κατά τη διάρκεια και μετά το τέλος της καύσης. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη υπολογίζεται από την εξής σχέση:

$$Q_g = (tW - e_1 - e_2 - e_3 - e_4)/1000g$$

Όπου:

Qg: η ανώτερη θερμογόνος δύναμη σε MJ/kg t: η διορθωμένη αύξηση της θερμοκρασίας σε ⁰C W: η ισοδύναμη ποσότητα ενέργειας του θερμιδόμετρου σε MJ/⁰C e1, e2, e3 , e4: συντελεστές διόρθωσης g: η μάζα του δείγματος σε g

6.2.6 Στοιχειακή Ανάλυση Καυσίμων

Η στοιχειακή ανάλυση των καυσίμων βάσης έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 5291:2015. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο προσδιορίζεται η περιεκτικότητα των καυσίμων σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο.Ζυγίζεται ποσότητα δείγματος, η οποία τοποθετείται στη συσκευή. Το δείγμα καίγεται με σκοπό τη μετατροπή των εξεταζόμενων στοιχείων σε μορφή αερίων. Στη συνέχεια, απομονώνονται τα αέρια και γίνεται ο ποσοτικός τους προσδιορισμός (56). Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων του άνθρακα, του υδρογόνου και του αζώτου γίνονται σύμφωνα με τη σχέση:

$$A = \frac{B * E * F}{C * D}$$

Όπου:

Α: το ποσοστό του άνθρακα, του υδρογόνου ή του αζώτου στο δείγμα % κ.β.
Β: η απόκριση του ανιχνευτή άνθρακα, υδρογόνου ή αζώτου στο δείγμα μείον την αντίδραση του στο τυφλό δείγμα.

C: η απόκριση του ανιχνευτή άνθρακα, υδρογόνου ή αζώτου στο πρότυπο μείον την αντίδραση του στο τυφλό δείγμα.

D: η μάζα του δείγματος σε mg

Ε: η μάζα του προτύπου σε mg

F: το ποσοστό του άνθρακα, του υδρογόνου ή του αζώτου στο πρότυπο % κ.β.

Στοιχείο	Αβεβαιότητα
С	±2.35%
Н	±0.65%

Πίνακας 6.3: Αβεβαιότητα μέτρησης συσκεύης

6.3 Πειραματική Διάταξη

6.3.1 Κινητήρας

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



Εικόνα 6.5: Κινητήρας Ντήζελ Lister Pitter



Εικόνα 6.6: Συσκευή ρύθμισης φορτίου Avtron K490 (αριστερά) και ηλεκτρική γεννήτρια Lister Pitter (δεξιά)

6.3.2 Αναλυτής Καυσαερίων

Ο αναλυτής καυσαερίων Quintox Flue Gas Analyser της Kane 9206 (ISO 964-1-1) ικανοποιεί το EN 50379. Είναι συνδεδεμένος στην έξοδο των καυσαερίων του κινητήρα. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται η πλήρης παρακολούθηση των εκπεμπόμενων ρύπων του ντηζελοκινητήρα (CO₂, HC, NO_x, O₂, CO, SO₂, H₂S). Παράλληλα, παρακολουθείται η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων με τη βοήθεια ενός θερμοστοιχείου το οποίο είναι τοποθετημένο αμέσως μετά την πολλαπλή εξαγωγή του κινητήρα. Ο αναλυτής καυσαερίων περιλαμβάνει ένα ανιχνευτή καύσης με αποσπώμενο άξονα από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο άξονας αυτός έχει επάνω του ενσωματωμένα θερμοστοιχεία και ηλεκτροχημικούς αισθητήρες υπέρυθρης τεχνολογίας. Με αυτόν τον τρόπο αναγνωρίζεται το είδος και η ποσότητα των ρύπων. Για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα καυσαέρια, έχουν τοποθετηθεί στον αναλυτή παγίδες νερού και ένας αποξηραντήρας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του αναλυτή στέλνονται μέσω Bluetooth σε Η/Υ και καταγράφονται στο λογισμικό Live Kane για τη μετέπειτα επεξεργασία τους. (57)

Kane 9206 Quintox								
Μετρητές								
02	СО	CO ₂	Θερμοκρασία	Πίεση	Αποτελεσματικότητα			
			Καυσαερίων					
0-25%	0-10000	0-20%	0-1100 °C	0-150	0-100%			
	ppm			mbar				
			Ακρίβεια		<u> </u>			
- ±0.3% 1.0 °C ± 0.3% ±0.5% ±1% 0.1+0.2 % ±1% ±1% ±1% ±1% ±1% ±1% ±1%								
		Ηλεκτ	ροχημικοί αισθ	ητήρες				
NO (Hi range) NO (low range) NO2				N02				
0-500	0 ppm	0-1	100 ppm	0-1000 ppm				
			Ακρίβεια					
<1000ppi	m	<100ppm	→±5ppm	<100ppr	n→±5ppm			
→±5ppm >100ppm<300ppm		<300ppm	>100ppm<500ppm →±10ppm					
>1000pp	m<5000p	p →±10ppm						
pmm→±1	l0ppm							
Αποσπ	ώμενος		Неа	ited Probe	2			
Άξονας ΚΜΗΡ1200								

Πίνακας 6.4: Τεχνικά χαρακτηριστικά ΚΑΝΕ9206 (57), (58)



Εικόνα 6.7: Αναλυτής Καυσαερίων ΚΑΝΕ9206 Quintox (δεξιά) και ανιχνευτής καύσης (αριστερά).

6.3.3 Μέτρηση Σωματιδίων

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



Εικόνα 6.8: Μετρητής αερίων Ritter, γυάλινες παγίδες υγρασίας και μεταλλικός συμπυκνωτήρας



Εικόνα 6.9 : Ακροδέκτης μέτρησης σωματιδίων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάστηκαν τα δείγματα βάσης Ντήζελ, Βιοντήζελ και ΗVO καθώς και τα αντίστοιχα δυαδικά και τριαδικά μείγματα τους σε ποσοστά αναλογίας ντήζελ από 90% έως 60%. Αρχικά μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραπάνω μειγμάτων (πυκνότητα, ιξώδες). Έγιναν οι αποστάξεις του σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D-86 και κατασκευάστηκαν οι καμπύλες αποστάξεις. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε ο δείκτης κετανίου και μετρήθηκε ο αριθμός κετανίου (DCN) του κάθε μείγματος. Επίσης, μετρήθηκε η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε εστέρες, η ανώτερη και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη των καυσίμων βάσης. Τέλος, μετρήθηκαν οι ρύποι από την καύση τους στο ντηζελοκινητήρα, τα εκπεμπόμενα σωματίδια, η κατανάλωση του καυσίμου και η θερμοκρασία εξόδου καυσαερίων. Παρακάτω, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

7.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα των δειγμάτων μετρήθηκε στους 15 °C σε g/cm³. Στους Πίνακες 7.1 και 7.2 παρουσιάζονται οι πυκνότητες των καυσίμων βάσης και των δυαδικών μειγμάτων αντίστοιχα.

Πίνακας 7.1: Πυκνότητες καυσίμων βάσης στους 15 °C				
Καύσιμα Βάσης	Πυκνότητα (g/cm³)			
Ντήζελ	0.8240			
Βιοντήζελ	0.8846			
HVO	0.7789			

Πίνακας 7.2: Πυκνότητες δυαδικών μειγμάτων στους 15 °C						
Δυαδικά Μείγματα (% ν/ν)	Πυκνότητα (g/cm³)					
Ντήζελ-	Βιοντήζελ					
90-10	0.8301					
80-20	0.8352					
70-30	0.8407					
60-40	0.8478					
Ντήζε	$\lambda - HVO$					
90-10	0.8202					
80-20	0.8157					
70-30	0.8106					
60-40	0.8072					



Διάγραμμα 7.1: Γραφική απεικόνιση των πυκνοτήτων των δυαδικών μειγμάτων και των καυσίμων βάσης.

Παρατηρείται ότι η πυκνότητα των δυαδικών μειγμάτων παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά όπως αναμενόταν, αφού τόσο για τα μείγματα ντήζελ – βιοντήζελ όσο και για τα μείγματα HVO έχουν R²=99.9%.

πινακάς ποι ποιτιστές τριαδικών μετηματών στους 10-0					
Τριαδικά Μείγματα (% ν/ν)	Πυκνότητα (g/cm³)				
Ντήζελ – Βι	οντήζελ – ΗVO				
90-5-5	0.8259				
80-10-10	0.8281				
70-15-15	0.8300				
70-10-20	0.8204				
70-20-10	0.8326				
60-20-20	0.8268				
60-10-30	0.8156				
60-30-10	0.8392				

Πίνακας 7.3: Πυκνότητες τριαδικών μειγμάτων στους 15 °C

Από τον Πίνακα 7.3 επιβεβαιώνεται η προσθετική ιδιότητα της πυκνότητας, αφού οι πυκνότητες των τριαδικών μειγμάτων βρίσκονται ενδιάμεσα των πυκνοτήτων των καυσίμων βάσης, ανάλογα με το ποσοστό αναλογίας τους μέσα στο μείγμα.

Μελετώντας τις τιμές των πυκνοτήτων των δειγμάτων, προκύπτει ότι δεν ικανοποιούν όλα τα δείγματα τις προδιαγραφές του ΕΝ 590:2013 για την πυκνότητα. Παρόλα αυτά εξετάστηκαν, διότι η συγκεκριμένη έρευνα επικεντρώνεται στον περιορισμό των εκπομπών των ντηζελοκινητήρων. Στο Διάγραμμα 7.2 παρουσιάζονται με μαύρες κουκίδες τα μείγματα τα οποία πληρούν τις προδιαγραφές του ΕΝ 590 και με κόκκινες κουκίδες αυτά τα οποία δεν τις πληρούν. Τα δείγματα, τα οποία βρίσκονται εκτός των προδιαγραφών ως προς την πυκνότητα είναι: D80H20, D70H30, D60H40, D60B10H30, D60B40. Αυτά τα δείγματα είναι εκτός προδιαγραφών λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας τους σε HVO (για τα πρώτα τέσσερα) και σε βιοντήζελ (για το τελευταίο). Το HVO έχει μικρότερη πυκνότητα <820 kg/m³ που είναι το ελάχιστο επιτρεπόμενο όριο του ΕΝ 590. Αντίστοιχα, το βιοντήζελ έχει πυκνότητα >845 kg/m³, που είναι το μέγιστο όριο για επιτρεπόμενη πυκνότητα. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιπροσωπεύει την περιοχή των δυαδικών και τριαδικών μειγμάτων τα οποία εξετάστηκαν.

Η πυκνότητα του βιοντήζελ πληροί την προδιαγραφή του ΕΝ 14214: 2014.



Διάγραμμα 7.2: Τριαδικό διάγραμμα πυκνοτήτων

7.2 Ιξώδες

Το κινηματικό ιξώδες των δειγμάτων μετρήθηκε στους 40 °C σε mm²/s. Στους Πίνακες 7.4, 7.5 και 7.6 παρουσιάζονται οι πυκνότητες των καυσίμων βάσης, των δυαδικών και τριαδικών μειγμάτων αντίστοιχα.

Καύσιμα Βάσης	Κινηματικό Ιξώδες (mm²/s)
Ντήζελ	2.4641
Βιοντήζελ	4.2821
HVO	2.8208

Τίνακας 7.4: Κινηματικό Ιξώδες καυσίμων βάσης στους 40 °C

Δυαδικά Μείγματα (% ν/ν)	Κινηματικό Ιξώδες (mm²/s)			
Ντήζελ- Ε	<i>Βιοντήζελ</i>			
90-10	2.6574			
80-20	2.7242			
70-30	2.8911			
60-40	3.0265			
Ντήζελ – ΗVΟ				
90-10	2.4987			
80-20	2.5389			
70-30	2.600			
60-40	2.6381			

Πίνακας 7.5: Κινηματικό Ιξώδες δυαδικών μειγμάτων στους 40 °C



Διάγραμμα 7.3: Κινηματικό ιξώδες δυαδικών μειγμάτων στους 40 °C

Τριαδικά Μείγματα (% ν/ν)	Κινηματικό Ιξώδες (mm²/s)
Ντήζελ – Βια	ντήζελ – ΗVΟ
90-5-5	2.5335
80-10-10	2.6998
70-15-15	2.8269
70-10-20	2.5933
70-20-10	2.7537
60-20-20	2.7955
60-10-30	2.6651
60-30-10	2.8436

Πίνακας 7.6: Κινηματικό Ιξώδες τριαδικών μειγμάτων στους 40 °C

Μελετώντας τα κινηματικά ιξώδη των δυαδικών και τριαδικών μειγμάτων προκύπτει ότι όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός των προδιαγραφών του ΕΝ 590: 2013.

Από το Διάγραμμα 7.3 προκύπτει ότι το κινηματικό ιξώδες των δυαδικών μειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του βιοντήζελ ή του ΗVO στο μείγμα. Τα κινηματικά ιξώδη τόσο των μειγμάτων του βιοντήζελ όσο και των μειγμάτων του ΗVO ακολουθούν κατανομή πολυωνύμου 2^{ης} τάξης με R²=98.7% για τα μείγματα με βιοντήζελ και με R²=99. 6% για τα μείγματα του ΗVO.

Το κινηματικό ιξώδες του βιοντήζελ ικανοποιεί την προδιαγραφή του ΕΝ 14214: 2014.

7.3 Απόσταξη

Η απόσταξη όλων των δειγμάτων έγινε με σκοπό τη κατασκευή των καμπυλών απόσταξης τους. Στον Πίνακα 7.7 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες των καυσίμων βάσης στο 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 85, 90, 95 % της ανάκτησης, το αρχικό σημείο ζέσης (IBP), το τελικό σημείο ζέσης (FBP), το ποσοστό της τελικής ανάκτησης και το υπόλειμμα. Ομοίως, παρουσιάζονται οι παραπάνω πληροφορίες για τα δυαδικά και για τα τριαδικά μείγματα στους Πίνακες 7.8 και 7.9.

Καύσιμα Βάσης	Ντήζελ	Βιοντήζελ	HVO
		Θερμοκρασίες σε ^ο C	
IBP	160	265	183
5%	176	321	218
10%	189	330	247
20	212	333	261
30	231	334	266
40	244	334	271
50	259	335	274
60	271	336	276
65	279	336	278
70	286	337	279
80	306	339	283
85	319	342	284
90	334	343	286
95	355	345	290
FBP	357	345	300
Τελική Ανάκτηση	97%	96%	98%
Υπόλειμμα	2.3%	1.4%	1.8%

Πίνακας 7.7: Θερμοκρασίες ζέσης καυσίμων βάσης σε διάφορα ποσοστά ανάκτησης

	Ντήζελ – Βιοντήζελ				Ντήζελ	-HVO		
Δυαδικά Μείγματα % (ν/ν)	90-10	80-20	70-30	60-40	90-10	80-20	70-30	60-40
		Θερμοκρασίες σε ^ο C						
IBP	160	160	160	160	160	160	160	159
5%	189	191	194	190	181	182	195	185
10%	200	199	210	210	199	191	210	196
20	221	227	231	243	213	208	226	226
30	235	245	251	264	233	234	240	244
40	252	261	274	295	241	246	254	257
50	269	280	294	312	259	260	265	268
60	284	296	302	320	272	271	275	275
65	290	301	313	324	279	277	280	281
70	300	314	316	329	286	283	286	285
80	317	329	323	334	301	291	298	294
85	321	334	330	336	312	305	303	296
90	331	341	338	340	328	317	319	313
95	350	355	351	346	350	344	345	335
FBP	352	357	353	347	351	353	359	352
Τελική Ανάκτηση	97 %	97%	98%	97%	96%	97%	98%	98%
Υπόλειμμα	1.8%	2.2%	1.2%	2.6%	3.4%	2.0%	1.6%	1.8%

Πίνακας 7.8: Θερμοκρασίες ζέσης δυαδικών μειγμάτων σε διάφορα ποσοστά ανάκτησης



Διάγραμμα 7.4: Καμπύλες Απόσταξης καυσίμων βάσης

Στο Διάγραμμα 7.4 φαίνονται οι καμπύλες απόσταξης των ντήζελ, βιοντήζελ και HVO. Το ντήζελ ξεκινάει να αποστάζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα άλλα δύο καύσιμα και η καμπύλη απόσταξης του ακολουθεί σιγμοειδή κατανομή. Το βιοντήζελ ξεκινά να αποστάζει σε υψηλότερη θερμοκρασία και οι θερμοκρασίες απόσταξης του σχεδόν σταθεροποιούνται από το 10% της ανάκτησης έως το τέλος της απόσταξης του. Το HVO ξεκινάει να απόσταζει σε ενδιάμεση θερμοκρασία σε σχέση με τα άλλα δύο καύσιμα και η απόσταξη του σταματά σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

	Ντήζελ – Βιοντήζελ – ΗVΟ							
Τριαδικά	90-5-	80-10-	70-15-	70-20-	70-10-	60-20-	60-10-	60-30-
Μείγματα	5	10	15	10	20	20	30	10
% v/v								
		I	I	Θερμοκρ	ασίες σε ^ο	С		
IBP	160	160	160	160	160	160	160	160
5%	186	195	180	191	198	195	196	197
10%	196	210	201	209	212	210	215	215
20	218	220	231	231	233	239	236	239
30	234	229	250	249	249	255	253	259
40	249	259	259	265	262	270	264	277
50	263	274	277	280	273	283	275	294
60	277	287	293	295	285	295	284	309
65	285	295	300	303	290	301	289	316
70	294	301	307	310	296	308	294	322
80	310	319	323	324	311	321	302	332
85	321	327	331	330	321	329	316	336
90	334	337	339	338	333	335	326	340
95	351	350	347	350	347	346	344	350
FBP	360	356	353	351	360	356	353	353
Τελική	97%	97%	96%	97%	97%	98%	98%	97%
Ανάκτηση								
Υπόλειμμα	2.6%	1.8%	2.0%	2.0%	1.8%	2.0%	1.8%	1.2%

Πίνακας 7.9: Θερμοκρασίες ζέσης τριαδικών μειγμάτων σε διάφορα ποσοστά ανάκτησης

Από τους Πίνακες 7.7 – 7.9 παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα ικανοποιούν τις προδιαγραφές του EN590:2013 για την απόσταξη (ανάκτηση <65% στους 250 °C, ανάκτηση ≥85% στους 350 °C και ανάκτηση του 95% σε θερμοκρασία ≤360 °C). Επίσης, όλες οι καμπύλες απόσταξης ξεκινούν από τους 160 °C, θερμοκρασία έναρξης της απόσταξης του ντήζελ.



Διάγραμμα 7.5: Καμπύλες Απόσταξης μειγμάτων Ντήζελ-Βιοντήζελ-ΗVO με 90% Ντήζελ

Από το Διάγραμμα 7.5 παρατηρείται ότι οι καμπύλες απόσταξης των μειγμάτων με 90% ντήζελ ακολουθούν την ίδια κατανομή με την καμπύλη απόσταξης του καθαρού ντήζελ.



Διάγραμμα 7.6: Καμπύλες Απόσταξης μειγμάτων Ντήζελ-Βιοντήζελ-ΗVO με 80% Ντήζελ



Διάγραμμα 7.7: Καμπύλες Απόσταξης μειγμάτων Ντήζελ-Βιοντήζελ–ΗVO με 70% Ντήζελ



Διάγραμμα 7.8: Καμπύλες Απόσταξης μειγμάτων Ντήζελ-Βιοντήζελ-ΗVO με 60% Ντήζελ

Από τα Διαγράμματα 7.6 – 7.8 παρατηρείται ότι οι καμπύλες απόσταξης των δυαδικών μειγμάτων ακολουθούν την κατανομή του ΗVO ή του βιοντήζελ αντίστοιχα. Ειδικότερα, όσο αυξάνεται το ποσοστό του βιοντήζελ γίνεται πιο εμφανές το πλατώ στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες, το οποίο εμφανίζεται και στην καμπύλη απόσταξης του βιοντήζελ. Τέλος, οι καμπύλες απόσταξης των τριαδικών μειγμάτων βρίσκονται ενδιάμεσα από τις αντίστοιχες καμπύλες των δυαδικών. Το συγκεκριμένο γεγονός οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι οι καμπύλες απόσταξης των τριαδικών μειγμάτων επηρεάζονται τόσο από το ποσοστό του βιοντήζελ όσο από το ποσοστό του ΗVO.

7.4 Αριθμός και Δείκτης Κετανίου

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι αριθμοί και οι δείκτες κετανίου όλων των δειγμάτων. Ο υπολογισμός των CCI έγινε σύμφωνα με τις σχέσεις της παραγράφου 6.2.2 χρησιμοποιώντας ως δεδομένα τις καμπύλες αποστάξης των καυσίμων και τις αντίστοιχες πυκνότητες τους.

nevana, metavio nato paon		
Καύσιμα Βάσης		
	DCN	CCI
Ντήζελ	52.6	54.04
Βιοντήζελ	48.39	55.70
HVO	74.29	90.60

Πίνακας 7.10: Αριθμοί και Δείκτες Κετανίου καυσίμων βάσης

Πίνακας 7.11: Αριθμοί και Δείκτες Κετανίου δυαδικών μειγμάτων

Δυαδικά Μείγματα (% ν/ν)		
Ντήζελ- Βιοντήζελ	DCN	CCI
90-10	52.15	54.00
80-20	51.57	54.30
70-30	50.81	55.30
60-40	50.42	56.00
Ντήζελ – ΗVΟ		
90-10	52.98	56.40
80-20	56.45	58.20
70-30	57.16	60.40
60-40	58.44	65.00

Πίνακας 7.12: Αριθμοί και Δείκτες Κετανίου τριαδικών μειγμάτων

Τριαδικά Μείγματα (% ν/ν)		
Ντήζελ – Βιοντήζελ - ΗVΟ	DCN	CCI
90-5-5	51.57	55.20
80-10-10	53.97	57.00
70-15-15	57.52	56.00
70-10-20	59.59	60.50
70-20-10	54.13	56.00
60-20-20	55.10	59.40
60-10-30	56.98	63.70
60-30-10	53.97	56.00





Διάγραμμα 7.10: Αριθμός και δείκτης κετανίου μειγμάτων ντήζελ – ΗVO

Παρατηρείται ότι η εξίσωση υπολογισμού του δείκτη κετανίου δεν μπορεί να δώσει ικανοποιητική προσέγγιση για τα δείγματα, αφού όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 7.9 και 7.10 η πλειοψηφία των τιμών του δείκτη κετανίου αυτών των δειγμάτων είναι εκτός των αποδεκτών ορίων (±2 μονάδες από το DCN). Η προηγούμενη παρατήρηση επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η μέθοδος υπολογισμού του CCI απευθύνεται κυρίως σε πετρελαϊοειδή.

Ο δείκτης κετανίου των δυαδικών μειγμάτων παρατηρείται ότι ακολουθεί μία γραμμική τάση, δηλαδή με την αύξηση του ποσοστού του βιοντήζελ μειώνεται, ενώ αντίθετα με την αύξηση του ποσοστού ΗVO αυξάνεται. Τέλος, όλα τα δείγματα, εκτός του βιοντήζελ, είναι εντός των προδιαγραφών του EN590: 2013 που ορίζουν ελάχιστο δείκτη κετανίου = 51.

7.5 Περιεκτικότητα σε Εστέρες

Το βιοντήζελ από ηλιέλαιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, περιείχε τους εξής μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων:

Είδος Εστέρα	Περιεκτικότητα % (m/m)
C14:0	0,11
C14:1	0,03
C16:0	6,92
C16:1	0,20
C18:0	3,00
C18:1	32,91
C18:2	54,78
C18:3	0,12
C20:0	0,29
C20:1	0,24
C22:0	0,18
C22:1	0,71
C24:0	0,27
Συνολική Περιεκτικότητα σε Εστέρες % (m/m)	98,06

Πίνακας 7.13: Περιεκτικότητα βιοντήζελ σε εστέρες

Παρατηρείται ότι το εξεταζόμενο βιοντήζελ πληροί τις προδιαγραφές του ΕΝ 14214:2014, το οποίο επιβάλλει περιεκτικότητα σε εστέρες > 96.5 % (m/m) και περιεκτικότητα σε λινολενικό < 12% (m/m).

7.6 Στοιχειομετρική Ανάλυση Καυσίμων

Πραγματοποιήθηκε η στοιχειακή ανάλυση των καυσίμων βάσης και προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

	С % к.β.	Η % к.β.	О % к.β.
Ντήζελ	85,003	14,082	-
Βιοντήζελ	77,402	12,295	10
HVO	84,550	15,591	-

Πίνακας 7.14: Στοιχειακή ανάλυση καυσίμων βάσης

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η περιεκτικότητα των μειγμάτων σε υδρογόνο από την αντίστοιχη περιεκτικότητα των καυσίμων βάσης μέσω της γραμμικής σχέσης που τις συνδέει.

	Η % κ.β.
D90H10	14,082
D90B10	12,295
D90B5H5	15,591
D80H20	14,228
D80B20	13,888
D80B10H10	14,057
D70H30	14,375
D70B30	13,697
D70B15H15	14,032
D60H40	14,524
D60B40	13,511
D70B10H20	14,007
D70B20H10	14,673
D60B20H20	13,327
D60B10H30	14,177
D60B30H10	13,840

Πίνακας 7.15: Περιεκτικότητα μειγμάτων σε Η% κ.β.

7.7 Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Μετρήθηκε η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη των καυσίμων βάσης. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν, λόγω της γραμμικότητας που παρουσιάζουν, οι ΑΘΔ όλων των μειγμάτων μέσω των ΑΘΔ των καυσίμων βάσης. Παρατηρείται ότι η υψηλότερη θερμογόνος είναι του ΗVO και η χαμηλότερη του βιοντήζελ.

Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)		
Ντήζελ	45,7	
Βιοντήζελ	39,72	
HVO	47,07	
D90H10	45,83	
D90B10	45,05	
D90B5H5	45,44	
D80H20	45,97	
D80B20	44,42	
D80B10H10	45,18	
D70H30	46,1	
D70B30	43,79	
D70B15H15	44,93	
D60H40	46,24	
D60B40	43,18	
D70B10H20	45,31	
D70B20H10	44,54	
D60B20H20	44,67	
D60B10H30	45,44	
D60B30H10	43,91	

Πίνακας 7.16: Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη όλων των δειγμάτων

7.8 Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη

Η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη των δειγμάτων υπολογίστηκε μέσω της σχέσης (1):

$$K\Theta\Delta = A\Theta\Delta - 572 * 9 * H\left(\frac{kcal}{kg}\right) \quad (1)$$

Όπου: Η: η περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο % κ.β.

Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)		
Ντήζελ	42,67	
Βιοντήζελ	37,07	
HVO	43,71	
D90H10	42,77	
D90B10	42,06	
D90B5H5	42,41	
D80H20	42,87	
D80B20	41,47	
D80B10H10	42,16	
D70H30	42,97	
D70B30	40,88	
D70B15H15	41,91	
D60H40	43,08	
D60B40	40,31	
D70B10H20	42,26	
D70B20H10	41,56	
D60B20H20	41,66	
D60B10H30	42,35	
D60B30H10	40,97	

Πίνακας 7.17: Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη όλων των δειγμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΙΝΗΤΗΡΑ

Τα καύσιμα βάσης, τα δυαδικά και τα τριαδικά μείγματα δοκιμάστηκαν στο δικύλινδρο ντηζελοκινητήρα που διαθέτει το εργαστήριο. Η μέτρηση του κάθε δείγματος πραγματοποιήθηκε σε δύο επαναλήψεις. Τα φορτία στα οποία έλαβε χώρα η δοκιμή ήταν: idle, 1.5 kW, 3 kW, 4.5 kW, 5.5 kW. Τα φορτία αυτά έχουν μετατραπεί σε ποσοστά λειτουργίας του κινητήρα και είναι αντίστοιχα: idle, 20%, 45%, 65%, 80%. Επίσης τα δείγματα μετρήθηκαν σε ανέβασμα και στη συνέχεια σε κατέβασμα των φορτίων. Οι τιμές των ρύπων που παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες έχουν προκύψει από το μέσο όρο των τεσσάρων μετρήσεων. Οι ρύποι που εξετάστηκαν είναι: NOx, CO, CO₂, HC, PM και παράλληλα υπολογίστηκε η ειδική κατανάλωση των καυσίμων από τον κινητήρα και η απόδοση του. Τέλος, μετρήθηκε η θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων όλων των δειγμάτων. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται πρώτα τα καύσιμα βάσης και στη συνέχεια τα μείγματα ανά ποσοστό αναλογίας σε ντήζελ. Στα NOx, CO, CO₂ και στα σωματίδια γίνεται η παρουσίαση των επί τοις εκατό διαφορών των μειγμάτων από το ντήζελ.¹

8.1 Θερμοκρασία καυσαερίων κινητήρα

Η μέτρηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων πραγματοποιήθηκε μέσω ειδικού θερμοστοιχείου, το οποίο ήταν τοποθετημένο αμέσως μετά την πολλαπλή εξαγωγή του κινητήρα. Η συγκεκριμένη μέτρηση αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο στοιχείο για το κατά πόσο οι μετρήσεις των εκπεμπόμενων ρύπων του κινητήρα πραγματοποιούνται σε όσο το δυνατόν σταθερή θερμοκρασία. Στο Διάγραμμα 8.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι θερμοκρασίες με τις οποίες εξέρχονται τα καυσαέρια των καυσίμων βάσης.

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 8.1, τα καυσαέρια του ΗVO εξέρχονται με χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το ντήζελ και το βιοντήζελ στα φορτία από 45% έως 80%. Το βιοντήζελ, αντίθετα, έχει χαμηλότερες θερμοκρασίες καυσαερίων στο idle και στο 20% λειτουργίας του κινητήρα.

¹ Το ποσοστό διαφοράς από το ντήζελ υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

 $[\]frac{T ιμή μείγματος - T ιμή Ντήζελ}{T ιμή Ντήζελ}$ %. Η ίδια σχέση χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις διαφορές.





8.2 Αναλογία Αέρα/ Καυσίμου

Η μαζική παροχή αέρα που αναρροφάται στο θάλαμο καύσης υπολογίστηκε με βάση τις παρακάτω εξισώσεις²:

$$V_{\pi\lambda} = \frac{bore^2}{4} * \pi * stroke \quad (1)$$
$$V_{\pi\lambda.total} = 2 * V_{\pi\lambda} \quad (2)$$

 $^{^2}$ Τα χαρακτηριστικά του κινητήρα είναι: bore=86mm, stroke=80mm και λειτουργεί στις 1500 rpm
$$\dot{V} = V_{\pi\lambda} * \frac{RPM}{2} \quad (3)$$
$$\dot{V}_{air} = \dot{V} * 0.9 \quad (4)$$
$$\dot{m}_{air} = \rho * \dot{V}_{air} \quad (5)$$

Όπου:

 $V_{\pi\lambda}$: ο διαθέσιμος όγκος του θαλάμου καύσης

 $V_{\pi\lambda.total:}$ ο διαθέσιμος όγκος του θαλάμου καύσης για τους δύο κυλίνδρους του κινητήρα

V: η ογκομετρική παροχή αέρα που εισέρχεται στον κύλινδρο κάθε RPM/2

 $\dot{m}_{\rm air}$ = η μαζική παροχή αέρα που εισέρχεται στον κύλινδρο

Τελικά:

$$\dot{m}_{air} = 752.4 \ g/min$$

Αναλογία Α/F								
	Idle	20%	45%	65%	80%			
Ντήζελ	90,0	60,8	44,5	33,5	26,9			
Βιοντήζελ	72,3	51,6	37,7	28,8	23,8			
HVO	101,1	62,5	46,0	33,7	28,6			
D90H10	78,9	59,2	44,1	33,1	28,1			
D90B10	84,9	60,0	46,2	33,2	28,1			
D90B5H5	91,2	62,9	42,0	33,3	27,6			
D80H20	87,5	60,9	44,4	33,4	27,0			
D80B20	79,3	59,1	41,3	32,3	27,5			
D80B10H10	84,6	60,0	44,3	32,3	27,8			
D70H30	93,7	59,6	45,2	33,7	27,6			
D70B30	86,0	57,6	41,9	32,4	27,3			
D70B15H15	81,8	59,5	43,0	31,9	27,8			
D60H40	91,0	62,3	44,1	33,6	28,1			
D60B40	88,4	59,2	41,7	32,4	27,9			
D70B10H20	87,9	62,3	43,1	33,7	27,9			
D70B20H10	90,4	58,1	43,3	32,5	27,3			
D60B20H20	88,6	61,0	41,9	32,1	27,2			
D60B10H30	93,0	61,1	41,8	33,0	28,0			
D60B30H10	86.3	58.6	42.9	32.3	26.5			

Πίνακας 8.1: Αναλογία αέρα καυσίμου

8.3 Ειδική Κατανάλωση Καυσίμου (BSFC)

Η ειδική κατανάλωση καυσίμου υπολογίζεται από τη σχέση (6):

$$BSFC = \frac{fuel \ consumption}{\pi \rho \alpha \gamma \mu \alpha \tau \iota \kappa \eta \ \iota \sigma \chi \dot{\upsilon} \varsigma \ \kappa \iota \nu \eta \tau \dot{\eta} \rho \alpha} \left(\frac{g}{kWh}\right) \tag{6}$$

Το πραγματικό φορτίο του κινητήρα υπολογίζεται με συντελεστή απόδοσης 0.9. Άρα:

Load (kW)	Πραγματικό Φορτίο (kW)
0	0.80
1.5	1.66
3	3.33
4.5	5
5.5	6.11

Πίνακας 8.2: Πραγματικό φορτίο κινητήρα

Όσο μικρότερη είναι η ειδική κατανάλωση ενός καυσίμου τόσο καλύτερα αποδίδει ο κινητήρας σε ισχύ σε σχέση με το καύσιμο, το οποίο καταναλώνει. Χαμηλότερη ειδική κατανάλωση παρατηρείται, συνήθως, στα μεσαία φορτία και επομένως ο κινητήρας στα μεσαία φορτία αποδίδει καλύτερα. (59)

Στον Πίνακα 8.3 παρουσιάζεται η ειδική κατανάλωση καυσίμου ανά φορτίο στον κινητήρα.

Ειδική Κατανάλωση Καυσίμου (g/ kWh)							
	Idle	20%	45%	65%	80%		
Ντήζελ	627,0	445,3	304,6	269,4	274,9		
Βιοντήζελ	780,0	525,2	359,6	313,6	310,1		
HVO	558,0	433,1	294,1	268,1	258,5		
D90H10	715,5	457,6	307,1	272,6	262,9		
D90B10	664,5	451,8	293,4	272,0	262,9		
D90B5H5	618,8	430,9	322,6	270,8	267,3		
D80H20	645,0	444,6	304,7	270,1	273,8		
D80B20	711,8	458,3	328,0	280,0	268,2		
D80B10H10	666,8	451,4	305,5	279,6	265,9		

Πίνακας 8.3: Ειδική Κατανάλωση Καυσίμου σε g/kWh

Ειδική Κατανάλωση Καυσίμου (g/ kWh)							
	Idle	20%	45%	65%	80%		
D70H30	602,3	454,7	299,7	267,8	267,5		
D70B30	656,3	470,5	323,1	278,8	270,7		
D70B15H15	690,0	455,4	314,8	282,7	265,9		
D60H40	620,3	434,5	306,9	268,9	263,3		
D60B40	638,3	457,6	324,9	278,6	265,1		
D70B10H20	642,0	434,5	314,5	268,0	264,7		
D70B20H10	624,0	465,8	312,8	277,8	270,5		
D60B20H20	636,8	443,9	323,1	280,9	271,2		
D60B10H30	606,8	443,2	324,2	273,6	263,8		
D60B30H10	654,0	462,2	315,5	279,4	278,7		

Brake Specific Fuel Consumption



Διάγραμμα 8.2: Ειδική κατανάλωση καυσίμων βάσης ανά φορτίο κινητήρα

Από το Διάγραμμα 8.2 παρατηρείται ότι το βιοντήζελ έχει την υψηλότερη ειδική κατανάλωση καυσίμου σε όλα τα φορτία του κινητήρα σε σύγκριση με το ντήζελ και το HVO. Αυτό οφείλεται στο υψηλότερο ιξώδες που προκαλεί κακή ατμοποίηση του καυσίμου κατά την έγχυση του στο θάλαμο καύσης και τη χαμηλότερη κατώτερη θερμογόνο δύναμη του βιοντήζελ κατά 13.1% από το ντήζελ, λόγω του περιεχόμενου σ΄αυτό οξυγόνου. (60) Το HVO έχει χαμηλότερη ειδική κατανάλωση διότι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του είναι κατά 2.4% μεγαλύτερη από του ντήζελ και κατά 13.7% μεγαλύτερη από του βιοντήζελ.



Brake Specific Fuel Consumption

Διάγραμμα 8.3: Ειδική κατανάλωση καυσίμων με 90% ντήζελ ανά φορτίο κινητήρα



Brake Specific Fuel Consumption

Διάγραμμα 8.4: Ειδική κατανάλωση καυσίμων με 80% ντήζελ ανά φορτίο κινητήρα



Brake Specific Fuel Consumption

Διάγραμμα 8.5: Ειδική κατανάλωση καυσίμων με 70% ντήζελ ανά φορτίο κινητήρα

Brake Specific Fuel Consumption



Διάγραμμα 8.6: Ειδική κατανάλωση καυσίμων με 60% ντήζελ ανά φορτίο κινητήρα

Σε όλα τα μείγματα που εξετάστηκαν παρατηρείται μείωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου όσο αυξάνεται το φορτίο λειτουργίας του κινητήρα. Στο 65% και στο 80% η ειδική κατανάλωση σχεδόν σταθεροποιείται, παρουσιάζοντας αυξομειώσεις 0-6%. Αυτή η συμπεριφορά της ειδικής κατανάλωσης των μειγμάτων οφείλεται στο ότι η ποσοστιαία αύξηση του φορτίου λειτουργίας του κινητήρα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη αύξηση της κατανάλωσης του κάθε καυσίμου από φορτίο σε φορτίο. (61)

Στο 45% της λειτουργίας του κινητήρα παρατηρείται για όλα τα μείγματα η μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση της ειδικής κατανάλωσης από φορτίο σε φορτίο. Όπως φαίνεται, ο κινητήρας της πειραματικής διάταξης στο 45% λειτουργεί στις βέλτιστες συνθήκες, δηλαδή το σύστημα ψεκασμού τροφοδοτεί στο θάλαμο καύσης την ιδανική ποσότητα καυσίμου και άρα την ιδανική αναλογία αέρα/ καυσίμου. Στο 45% της λειτουργίας του κινητήρα η αναλογία αέρα/καυσίμου κυμαίνεται από 39 έως 46.

8.4 Απόδοση Κινητήρα

Η απόδοση του κινητήρα σε σχέση με το κάθε καύσιμο έγινε με βάση την παρακάτω σχέση (62):

$$\eta = \frac{1}{BSFC * K\Theta\Delta}$$

Στον Πίνακα 8.4 παρουσιάζονται οι αποδόσεις του κινητήρα όλων των δειγμάτων ενώ στο Διάγραμμα 8.7 φαίνεται η απόδοση των καυσίμων βάσης σε όλα τα φορτία λειτουργίας του κινητήρα.

Απόδοση Κινητήρα (%)								
	Idle	20%	45%	65%	80%			
Ντήζελ	13,46%	18,95%	27,70%	31,32%	30,69%			
Βιοντήζελ	12,45%	18,49%	27,00%	30,97%	31,32%			
HVO	14,76%	19,02%	28,00%	30,72%	31,86%			
D90H10	11,77%	18,40%	27,41%	30,88%	32,02%			
D90B10	12,88%	18,95%	29,17%	31,46%	32,55%			
D90B5H5	13,72%	19,70%	26,31%	31,34%	31,76%			
D80H20	13,02%	18,89%	27,55%	31,09%	30,66%			
D80B20	12,20%	18,94%	26,47%	31,01%	32,36%			
D80B10H10	12,81%	18,92%	27,96%	30,54%	32,12%			
D70H30	13,91%	18,43%	27,95%	31,28%	31,31%			
D70B30	13,42%	18,72%	27,26%	31,59%	32,53%			
D70B15H15	12,45%	18,86%	27,28%	30,38%	32,31%			
D60H40	13,47%	19,23%	27,23%	31,07%	31,74%			
D60B40	13,99%	19,52%	27,49%	32,05%	33,69%			
D70B10H20	13,27%	19,61%	27,09%	31,79%	32,19%			

Πίνακας 8.4: Απόδοση κινητήρα ανά καύσιμο και ανά φορτίο

Απόδοση Κινητήρα (%)							
	Idle	20%	45%	65%	80%		
D70B20H10	13,88%	18,60%	27,69%	31,18%	32,02%		
D60B20H20	13,57%	19,47%	26,75%	30,76%	31,87%		
D60B10H30	14,01%	19,18%	26,22%	31,07%	32,22%		
D60B30H10	13,44%	19,01%	27,85%	31,45%	31,52%		



Διάγραμμα 8.7: Απόδοση κινητήρα ανά καύσιμο βάσης

Από το Διάγραμμα 8.7 παρατηρείται ότι ο κινητήρας αποδίδει καλύτερα με το HVO, ενώ χειρότερη απόδοση παρουσιάζει με τη χρήση του βιοντήζελ.

Παρόλα αυτά, οι διαφορές στην απόδοση του κινητήρα από καύσιμο σε καύσιμο είναι μικρές, της τάξης του 1-2%.

8.5 Εκπομπές ΝΟχ

Στον Πίνακα 8.5 παρουσιάζονται οι εκπομπές NOx ανά φορτίο στον κινητήρα.

ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΝΟΧ (ppm)							
	Idle	20%	45%	65%	80%		
Ντήζελ	342	574	860	1219	1365		
Βιοντήζελ	372	651	955	1282	1428		
HVO	310	512	788	1162	1293		
D90H10	337	580	886	1237	1369		
D90B10	326	575	895	1245	1381		
D90B5H5	327	571	890	1224	1341		
D80H20	330	544	847	1180	1321		
D80B20	347	596	921	1259	1384		
D80B10H10	323	553	858	1193	1322		
D70H30	318	546	846	1202	1338		
D70B30	343	586	888	1210	1345		
D70B15H15	335	570	860	1201	1348		
D60H40	313	537	881	1238	1347		
D60B40	342	594	917	1268	1417		
D70B10H20	322	567	891	1271	1417		
D70B20H10	329	576	893	1252	1397		
D60B20H20	326	555	857	1222	1351		
D60B10H30	325	549	859	1207	1343		
D60B30H10	318	553	858	1197	1319		

Πίνακας 8.5: Εκπομπές ΝΟχ ανά φορτίο κινητήρα

NOx Emissions



Διάγραμμα 8.8:Ποσοστιαίες Διαφορές Εκπομπών ΝΟχ βιοντήζελ και ΗVO από ντήζελ

Μελετώντας το Διάγραμμα 8.8 παρατηρείται ότι το βιοντήζελ έχει υψηλότερες εκπομπές NOx σε σχέση με το ντήζελ. Αντίθετα, το HVO μειώνει τις εκπομπές NOx συγκριτικά με το ντήζελ. Αυτό συμβαίνει διότι το HVO είναι κατά κύριο λόγο παραφινικό. Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία καύσης, κατά συνέπεια η καύση μέσα στο κινητήρα πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι συνθήκες αυτές δεν ευνοούν το σχηματισμό των NOx. (36) Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι το HVO εμφανίζει τη μεγαλύτερη μείωση των NOx στο 20% της λειτουργίας του κινητήρα ενώ το βιοντήζελ στο ίδιο φορτίο εμφανίζει μέγιστο.

90% Diesel with 6 10% Biodiesel 10% HVO 5% Biodiesel + 5% HVO 4.07 3.49 NOx emissions, ppm (% change from diesel) 4 3.02 2.13 1.48 2 1.17 1.04 0.41 0.29 0.17 0 -0.52 -1.46 -2 -1.76 -4 -4.39 -4.7 Idle 20 45 65 80 Load, %

NOx Emissions

Διάγραμμα 8.9: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών ΝΟχ μειγμάτων με 90% ντήζελ

NOx Emissions



Διάγραμμα 8. 10: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών ΝΟχ μειγμάτων με 80% ντήζελ

Στο Διάγραμμα 8.10 παρατηρείται ότι το δυαδικό μείγμα D80B20 ακολουθεί την τάση του καθαρού βιοντήζελ, δηλαδή αυξάνει τα NOx σε όλα τα φορτία λειτουργίας του κινητήρα. Στο συγκεκριμένο μείγμα, όμως, εμφανίζεται μέγιστο στην αύξηση των εκπομπών στο 45% της λειτουργίας του κινητήρα. Αντίστοιχα το δυαδικό μείγμα D80H20 ακολουθεί την τάση του καθαρού HVO για μείωση των εκπομπών NOx. Το τριαδικό μείγμα D80B10H10 μειώνει τις εκπομπές NOx, έχοντας αντίστοιχη συμπεριφορά με το D80H20 αλλά και με το καθαρό HVO.



NOx Emissions

Διάγραμμα 8. 11: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών ΝΟχ μειγμάτων με 70% ντήζελ

60% Diesel with 40% Biodiesel 40% HVO 20% Biodiesel + 20% HVO 10 30% Biodiesel + 10% HVO 10% Biodiesel + 30% HVO NOx emissions, ppm (% change from diesel) 6.6 5 3.8 3.5 4 1.6 0 0 0.22 -0.2 ĉ ~ ~ ώ. ς. ကဲ့ -5 4 8. 4 0.4 S œ -10 -10.8 Idle 20 45 80 65 Load, %

NOx Emissions

Διάγραμμα 8.12: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών ΝΟχ μειγμάτων με 60% ντήζελ

Στο Διάγραμμα 8.11 φαίνεται η τάση του D70H30 να ακολουθήσει την τάση μείωσης των NOx που παρατηρήθηκε στο καθαρό HVO. Κατά την προσθήκη όμως 10% βιοντήζελ (μείγμα D70B10H20) παρατηρείται ότι στα υψηλά φορτία η επίδραση του βιοντήζελ υπερισχύει αυτής του HVO και κατά συνέπεια τα NOx αυξάνουν αισθητά, ιδιαίτερα όταν γίνεται σύγκριση με τα υπόλοιπα τριαδικά μείγματα.

Στο Διάγραμμα 8.12 παρατηρείται ότι όλα τριαδικά μείγματα μειώνουν τις εκπομπές των ΝΟχ. Η καλύτερη συμπεριφορά στα μείγματα με 60% ντήζελ όσον αφορά τη μείωση των ΝΟχ παρατηρείται στο μείγμα D60B20H20. Συγκρίνοντας τα Διαγράμματα 8.9 ως 8.12 φαίνεται ότι οι ποσοστιαίες διαφορές των εκπεμπόμενων NOx όλων των μειγμάτων σε σύγκριση με το ντήζελ είναι αρκετά μικρές, της τάξης του 1-10%.

Γενικότερα, παρατηρείται ότι στην πλειοψηφία των μειγμάτων οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου παρουσιάζουν μείωση όσο αυξάνεται το ποσοστό του HVO στα μείγματα, άρα όσο αυξάνεται ο αριθμός κετανίου τους. Πιο συγκεκριμένα, μειώνεται η καθυστέρηση ανάφλεξης και στο θάλαμο καύσης επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες. (19), (20) Η τάση των εκπομπών NOx να μειώνονται όσο αυξάνεται ο αριθμός κετανίου φαίνεται στο Διάγραμμα 8.13. Όμως, υπάρχει περίπτωση να αυξάνονται οι εκπομπές NOx, διότι ο υψηλότερος αριθμός κετανίου έχει την τάση να αυξάνει την πίεση και τη θερμοκρασία επειδή μικραίνει η καθυστέρηση ανάφλεξης με αποτέλεσμα, τελικά, την αύξηση των NOx. (21), (22), (24)

Επίσης, παρατηρείται αύξηση των εκπεμπόμενων NOx κατά την αύξηση του ιξώδους των μειγμάτων, δηλαδή κατά την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας βιοντήζελ στο μείγμα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το βιοντήζελ έχει μεγαλύτερο κινηματικό ιξώδες από το ντήζελ, άρα μειώνεται η διαρροή καυσίμου κατά το ψεκασμό του καυσίμου στον θάλαμο καύσης, αυξάνεται η πίεση και βελτιώνεται ο χρονισμός της έγχυσης του καυσίμου. Η βελτίωση του χρονισμού έγχυσης καυσίμου βοηθά το ψεκασμό μεγαλύτερης μάζας καυσίμου (12), (13),(14). Η αύξηση των NOx τόσο του καθαρού βιοντήζελ όσο και των μειγμάτων του, παρατηρείται ότι εμφανίζεται κυρίως στα μεγαλύτερα φορτία. Όσο μεγαλύτερο το φορτίο λειτουργίας του κινητήρα, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία που επικρατεί μέσα στο θάλαμο καύσης με αποτέλεσμα να ευνοείται ο μηχανισμός Zeldovich που αφορά το σχηματισμό των NOx. (14) Ο συγκεκριμένος μηχανισμός ευνοείται, επίσης, επειδή το βιοντήζελ περιέχει μεγάλη ποσότητα οξυγόνου.

Τέλος, μία άλλη παράμετρος που επηρεάζει τις εκπομπές NOx είναι ο συντελεστής συμπιεστότητας (bulk modulus of compressibility). Το βιοντήζελ έχει τον υψηλότερο συντελεστή συμπιεστότητας(high bulk modulus), δηλαδή είναι λιγότερο συμπιέσιμο καύσιμο. Αυτό έχει ως συνέπεια την επικράτηση υψηλότερων μέγιστων πιέσων στο θάλαμο, γρηγορότερη αύξηση της πίεσης και τελικά πρόωρο ψεκασμό. Αυτά τα φαινόμενα ευνοούν το σχηματισμό των NOx.

123

Το αντίθετο ισχύει για το HVO που έχει το χαμηλότερο συντελεστή συμπιεστότητας (low bulk modulus). (36) Η παραπάνω θεωρία επιβεβαιώνεται από το Διάγραμμα 8.8. Όσον αφορά τα δυαδικά και τριαδικά μείγματα τους, ο συντελεστής συμπιεστότητας αλλάζει ανάλογα με τα ποσοστά των βιοκαυσίμων στο μείγμα. Για τα μείγματα ντήζελ – HVO έχουν παρατηρηθεί κάποια φαινόμενα συνέργειας. (63) Έτσι, μπορεί να ερμηνευτεί το γεγονός ότι η πλειοψηφία των μείγματων που περιέχουν HVO (δυαδικά και τριαδικά) έχει χαμηλότερες εκπομπές NOx σε σχέση με τα αντίστοιχα μείγματα που περιέχουν βιοντήζελ.



Διάγραμμα 8. 13: Εκπομπές ΝΟχ όλων των δειγμάτων σε συνάρτηση του DCN

8.6 Εκπομπές CO₂

Στον Πίνακα 8.6 παρουσιάζονται οι εκπομπές CO₂ ανά φορτίο στον κινητήρα.

ΕΚΠΟΜΠΕΣ CO2 % κ.ο.								
	Idle	20%	45%	65%	80%			
Ντήζελ	2,62	3,76	5,28	7,29	8,71			
Βιοντήζελ	2,69	3,99	5,49	7,40	8,96			
HVO	2,54	3,82	5,14	6,90	8,20			
D90H10	2,67	3,96	5,48	7,46	8,90			
D90B10	2,66	4,00	5,67	7,69	9,39			
D90B5H5	2,72	4,10	5,75	7,70	9,17			
D80H20	2,60	3,80	5,37	7,29	8,69			
D80B20	2,83	4,15	5,81	7,81	9,44			
D80B10H10	2,71	4,01	5,66	7,57	9,10			
D70H30	2,68	3,92	5,53	7,36	8,82			
D70B30	2,73	4,05	5,62	7,44	8,96			
D70B15H15	2,69	3,93	5,41	7,34	8,71			
D60H40	2,65	3,80	5,58	7,38	8,81			
D60B40	2,67	3,82	5,25	7,10	8,59			
D70B10H20	2,71	3,98	5,54	7,38	8,73			
D70B20H10	2,69	3,94	5,53	7,41	8,88			
D60B20H20	2,70	3,97	5,60	7,44	8,90			
D60B10H30	2,74	4,06	5,61	7,46	8,85			
D60B30H10	2,71	4,00	5,62	7,55	9,03			

Πίνακας 8.6: Εκπομπές CO₂ ανά φορτίο κινητήρα

-



Διάγραμμα 8.14: Ποσοστιαίες Διαφορές Εκπομπών CO₂ βιοντήζελ και ΗVO από ντήζελ

Το καθαρό ΗVO παρουσιάζει μικρή μείωση των εκπομπών CO₂. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητά του σε υδρογόνο και στη μικρότερη σχέση $\frac{c}{H}$ σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ. (33)



Διάγραμμα 8.15: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών CO₂ μειγμάτων με 90% ντήζελ



Load, % Διάγραμμα 8. 16: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών CO₂ μειγμάτων με 80% ντήζελ



Διάγραμμα 8.17: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών CO2 μειγμάτων με 70% ντήζελ



Διάγραμμα 8. 18: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών CO2 μειγμάτων με 60% ντήζελ

Οι ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών CO₂ όλων των μειγμάτων από το ντήζελ κινούνται σε χαμηλά επίπεδα από -3% έως +10%, όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα. Η αύξηση των εκπομπών CO₂ οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα χρησιμοποιούμενα μείγματα βελτιώνουν την καύση. Οι εκπομπές CO₂ του βιοντήζελ καθώς και όλων των μειγμάτων του αυξάνονται. Η συγκεκριμένη αύξηση οφείλεται στην υψηλή του περιεκτικότητα σε O₂, το οποίο υποβοηθά την καύση. Στο μείγμα D60B40, παρατηρείται στα φορτία 45%, 65% και 80% ελάχιστη μείωση των εκπομπών CO₂. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στο υψηλό ιξώδες του βιοντήζελ. Υπάρχει πιθανότητα αλλαγής της γωνίας ψεκασμού λόγω της υψηλής τιμής του ιξώδους με αποτέλεσμα να εγκλωβίζεται αέρας κατά το ψεκασμό του καυσίμου και να δυσχεραίνεται η καύση. (29), (30) Παρόλα αυτά, τα ποσοστά μείωσης είναι πολύ μικρά και κατά συνέπεια δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

8.7 Εκπομπές CO

Στον Πίνακα 8.7 παρουσιάζονται οι εκπομπές CO ανά φορτίο στον κινητήρα. Παρατηρείται ότι οι εκπομπές CO κινούνται σε χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων και κατά συνέπεια επικεντρώνεται ιδιαίτερα το ενδιαφέρον σε αυτές.

ΕΚΠΟΜΠΕΣ CO (ppm)							
	Idle	20%	45%	65%	80%		
Ντήζελ	343	273	232	433	797		
Βιοντήζελ	513	367	301	493	964		
HVO	204	200	172	284	612		
D90H10	304	288	285	420	762		
D90B10	315	292	319	437	771		
D90B5H5	311	313	337	494	915		
D80H20	301	266	229	373	686		
D80B20	331	315	294	377	643		
D80B10H10	309	295	301	469	805		
D70H30	283	290	270	378	669		
D70B30	352	341	328	480	797		
D70B15H15	316	314	308	511	853		
D60H40	237	243	246	382	653		
D60B40	313	291	269	359	531		
D70B10H20	262	256	275	361	560		
D70B20H10	287	284	280	365	527		
D60B20H20	277	288	294	367	564		
D60B10H30	269	284	295	392	612		
D60B30H10	300	312	314	410	601		

Πίνακας 8.7: Εκπομπές CO ανά φορτίο κινητήρα



Διάγραμμα 8. 19: Ποσοστιαίες Διαφορές Εκπομπών CO βιοντήζελ και ΗVO από ντήζελ

Στο Διάγραμμα 8.19 φαίνεται ότι το βιοντήζελ αυξάνει τις εκπομπές του CO. Η συγκεκριμένη τάση του βιοντήζελ παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς θα αναμενόταν να μειώνει τις εκπομπές CO αντί να τις αυξάνει λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε οξυγόνο. Οι εκπομπές CO εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα, τον αριθμό κετανίου, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το βαθμό κορεσμού (για το βιοντήζελ). (25), (26) Το ΗVΟ παρατηρείται ότι μειώνει τις εκπομπές των CO σε σημαντικό βαθμό. Αυτό οφείλεται στον υψηλότερο αριθμό κετανίου του και στην παραφινική του φύση, παράγοντες που βελτιώνουν την καύση σε σημαντικό βαθμό. (1), (33)



CO Emissions

Διάγραμμα 8. 20: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών CO μειγμάτων με 90% ντήζελ



Διάγραμμα 8.21: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών CO μειγμάτων με 80% ντήζελ



Διάγραμμα 8.22: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών CO μειγμάτων με 70% ντήζελ





Όλα τα μείγματα, με εξαίρεση το D80H20, παρουσιάζουν μέγιστες εκπομπές CO στο 45% της λειτουργίας του κινητήρα. Αυτό το γεγονός επιβεβαιώνει την εξάρτηση των εκπομπών από τις λειτουργικές συνθήκες του κινητήρα. Μικρότερη αύξηση, επίσης, παρατηρείται στο 20% και στο 65% της λειτουργίας του κινητήρα. Όσο αυξάνεται το ποσοστό του βιοντήζελ, αυξάνεται και το ιξώδες του μείγματος. Κατά συνέπεια, δυσχεραίνεται η ατμοποίηση του καυσίμου. Επομένως, για την βελτίωση των εκπομπών CO θα πρέπει να γίνει αλλαγή στο χρονισμό του ψεκασμού ώστε να ευνοείται περισσότερο η καύση σε αυτά τα φορτία λειτουργίας του κινητήρα.

Τα δυαδικά και τριαδικά μείγματα που περιέχουν ΗVO μειώνουν τις εκπομπές CO στο idle και στο 65% και 80% της λειτουργίας του κινητήρα. Εξαίρεση αποτελούν τα μείγματα D90B5H5, D80B10H10 και D70B15H15 τα οποία αυξάνουν τις εκπομπές CO.

8.8 Εκπομπές ΗC

Στον Πίνακα 8.8 παρουσιάζονται οι εκπομπές HC ανά φορτίο στον κινητήρα και παρουσιάζονται συγκριτικά στο Διάγραμμα 8.24.

ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΗC (ppm)							
	Idle	20%	45%	65%	80%		
Ντήζελ	9	6	14	4	4		
Βιοντήζελ	13	22	6	8	5		
HVO	12	26	8	9	12		
D90H10	5	8	13	12	10		
D90B10	8	7	7	9	14		
D90B5H5	6	7	5	4	12		
D80H20	1	7	0	0	1		
D80B20	9	11	12	21	25		
D80B10H10	13	12	5	5	7		
D70H30	1	0	0	0	0		
D70B30	7	9	7	3	4		
D70B15H15	2	3	6	0	3		
D60H40	3	2	10	14	16		
D60B40	6	5	6	7	17		
D70B10H20	7	3	3	3	2		
D70B20H10	2	2	5	9	14		
D60B20H20	1	4	3	2	3		
D60B10H30	3	3	3	2	2		
D60B30H10	4	4	6	7	5		

Πίνακας 8.8: Εκπομπές ΗC ανά φορτίο κινητήρα

Οι εκπομπές υδρογονανθράκων κινούνται σε χαμηλά επίπεδα στους ντηζελοκινητήρες, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 8.8, αφού οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 0-25 ppm. Επίσης, η αυξομείωση που παρουσιάζουν δεν έχει κάποια συγκεκριμένη τάση από καύσιμο σε καύσιμο. Για τους παραπάνω λόγους οι εκπομπές HC δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους κινητήρες ντήζελ.



Διάγραμμα 8.24: Εκπομπές ΗC μειγμάτων ντήζελ, βιοντήζελ & ΗVO

8.9 Εκπομπές ΡΜ

Στον Πίνακα 8.9 παρουσιάζονται οι εκπομπές των ΡΜ ανά φορτίο στον κινητήρα.

			(8/ 4)	10.5	000/		
	Idle	20%	45%	65%	80%		
Ντήζελ	0,59	3,21	2,44	9,36	13,19		
Βιοντήζελ	0,99	1,84	2,23	6,11	10,00		
HVO	0,81	1,25	2,02	7,55	10,81		
D90H10	0,92	2,45	3,35	9,07	24,26		
D90B10	1,07	1,67	2,60	8,72	25,37		
D90B5H5	0,52	0,92	2,37	7,50	21,88		
D80H20	0,83	2,16	1,69	5,26	22,54		
D80B20	0,90	1,88	1,89	7,33	21,55		
D80B10H10	0,52	1,37	4,06	15,06	5,84		
D70H30	0,44	1,95	4,49	12,67	29,69		
D70B30	0,17	0,78	0,53	2,70	11,69		
D70B15H15	0,70	1,07	2,11	11,66	26,47		
D60H40	0,26	0,93	2,08	5,49	13,85		
D60B40	0,60	2,11	1,86	5,15	9,90		
D70B10H20	0,52	0,78	2,23	5,23	15,63		
D70B20H10	0,43	0,64	3,17	4,00	12,68		
D60B20H20	0,69	1,05	2,91	8,77	16,36		
D60B10H30	0,35	0,79	2,37	6,76	13,33		
D60B30H10	0,61	1,29	1,79	12,58	18,18		

Πίνακας 8.9: Εκπομπές ΡΜ ανά φορτίο κινητήρα



Διάγραμμα 8.25: Ποσοστιαίες Διαφορές Εκπομπών ΡΜ βιοντήζελ και ΗVO από ντήζελ

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 8.25 τόσο το βιοντήζελ όσο και το ΗVO μειώνουν τις εκπομπές PM σε μεγάλα ποσοστά σε σχέση με το ντήζελ σε όλα τα φορτία εκτός του idle. Όπως έχει διαπιστωθεί, το βιοντήζελ έχει την τάση να μειώνει τις εκπομπές PM στα υψηλότερα φορτία. Το οξυγόνο που περιέχει το βιοντήζελ υποβοηθά την καλύτερη καύση και προωθεί την οξείδωση της αιθάλης. Στα υψηλά φορτία, όπου η καύση στον κινητήρα είναι καύση διάχυσης, η παραπάνω δράση του οξυγόνου ευνοείται. (31) Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων αποτελεί οποίο αποτελείται από παραφινικούς υδρογονάνθρακες, όσο και του βιοντήζελ, το οποίο αποτελείται από εστέρες, είναι αναμενόμενη. (25) Τέλος, ο υψηλότερος αριθμός κετανίου του ΗVO βελτιώνει την καύση και κατά συνέπεια μειώνονται οι εκπομπές σωματιδίων.



PM Emissions

Διάγραμμα 8.26: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών ΡΜ μειγμάτων με 90% ντήζελ

PM Emissions



Διάγραμμα 8.27: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών ΡΜ μειγμάτων με 80% ντήζελ

PM Emissions



Διάγραμμα 8.28: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών ΡΜ μειγμάτων με 70% ντήζελ
PM Emissions



Διάγραμμα 8.29: Ποσοστιαίες διαφορές εκπομπών ΡΜ μειγμάτων με 60% ντήζελ

Από τη μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων μπορεί να διαπιστωθεί ότι οι εκπομπές σωματιδίων των μειγμάτων δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη τάση. Στο 20% του φορτίου του κινητήρα όλα τα δείγματα μειώνουν τις εκπομπές σωματιδίων. Προφανώς, αυτές οι συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα ευνοούν τη μείωση των εκπομπών των PM.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Φυσικοχημικές Ιδιότητες

- Μετρήθηκε η πυκνότητα στους 15 °C όλων των δειγμάτων και επιβεβαιώθηκε η γραμμική συμπεριφορά της αφού οι δύο σειρές δυαδικών μειγμάτων έχουν R²=99.9%. Επίσης, επιβεβαιώθηκε για τα τριαδικά μείγματα η προσθετική τους ιδιότητα ως προς την πυκνότητα.
- Τα μείγματα : D80H20, D70H30, D60H40, D60B10H30, D60B40 δεν πληρούν τις προδιαγραφές του EN 590:2013 για την πυκνότητα. Αυτά τα δείγματα είναι εκτός προδιαγραφών λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας τους σε HVO (για τα πρώτα τέσσερα) και σε βιοντήζελ για το τελευταίο.
- Το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C όλων των μειγμάτων πληροί τις προδιαγραφές του EN 590:2013. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στα δυαδικά μείγματα με την αύξηση του ποσοστού του βιοντήζελ ή του ποσοστού του ΗVO, αυξάνεται και το κινηματικό ιξώδες των μειγμάτων. Το κινηματικό ιξώδες των δυαδικών μειγμάτων ακολουθεί κατανομή πολυωνύμου δευτέρου βαθμού με R²=98.7% για τα μείγματα με βιοντήζελ και με R²=99.6% για τα μείγματα του HVO.
- Το βιοντήζελ πληροί τις προδιαγραφές του ΕΝ 14214:2014 για την πυκνότητα στους 15 °C και το κινηματικό ιξώδες στους 40 °C.
- Οι καμπύλες απόσταξης των καυσίμων βάσης, που προέκυψαν, ήταν αναμενόμενες σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Οι καμπύλες απόσταξης των μειγμάτων με 90% ντήζελ ακολουθούν την κατανομή της καμπύλης απόσταξης του καθαρού ντήζελ. Στα δυαδικά μείγματα με ντήζελ από 80% έως 60%, οι καμπύλες απόσταξης των μειγμάτων ακολουθούν την τάση της καμπύλης του δεύτερου συστατικού, δηλαδή του βιοντήζελ ή του ΗVO. Οι καμπύλες απόσταξης των τριαδικών μειγμάτων βρίσκονται ενδιάμεσα των δυαδικών και επηρεάζεται η μορφή τους τόσο από το βιοντήζελ όσο και από το HVO.

- Ο αριθμός κετανίου των δυαδικών μειγμάτων παρουσιάζει γραμμική τάση. Αξίζει να σημειωθεί ο υψηλός αριθμός κετανίου του ΗVO λόγω της παραφινικής του σύστασης.
- Όλα τα δείγματα, εκτός του βιοντήζελ, ικανοποιούν την προδιαγραφή του ΕΝ 590: 2013 για αριθμό κετανίου >51.
- Η σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου δεν αποδίδει καλή προσέγγιση του αριθμού κετανίου για την πλειοψηφία των δειγμάτων, κυρίως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε βιοκαύσιμο.
- Το βιοντήζελ ικανοποιεί την προδιαγραφή του ΕΝ 14214:2014 για περιεκτικότητα σε εστέρες > 96.5 % (m/m) και περιεκτικότητα σε λινολενικό < 12% (m/m).
- Το ΗVΟ έχει τη μεγαλύτερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη ενώ το βιοντήζελ τη χαμηλότερη σε σχέση με το ντήζελ. Η ΑΘΔ των μειγμάτων προκύπτει από γραμμική συσχέτιση των ΑΘΔ των καυσίμων βάσης.
 Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη.

Πειραματικές Μετρήσεις σε Κινητήρα

- Τα καυσαέρια του ΗVO εξέρχονται με χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το ντήζελ και το βιοντήζελ στα φορτία από 45% έως 80%. Το βιοντήζελ, αντίθετα, έχει χαμηλότερες θερμοκρασίες καυσαερίων στο idle και στο 20% λειτουργίας του κινητήρα.
- Επιβεβαιώθηκε ότι το βιοντήζελ λόγω του υψηλότερου ιξώδους του και της χαμηλότερης θερμογόνου δύναμης του έχει υψηλότερο BSFC σε σχέση με το ντήζελ και το HVO.
- Σε όλα τα μείγματα που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκε μείωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου όσο αυξάνεται το φορτίο λειτουργίας του κινητήρα. Στο 65% και στο 80% η ειδική κατανάλωση σχεδόν σταθεροποιείται, παρουσιάζοντας αυξομειώσεις 0-6%. Άρα, επιβεβαιώθηκε ότι η ποσοστιαία αύξηση του φορτίου λειτουργίας του κινητήρα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη αύξηση της κατανάλωσης του κάθε καυσίμου από φορτίο σε φορτίο.

- Στο 45% του φορτίου, ο κινητήρας λειτουργεί σε βέλτιστες συνθήκες (A/F≈ 40), συμπέρασμα που προκύπτει από τη μεγάλη μείωση του BSFC όλων των μειγμάτων σε αυτό το φορτίο.
- Ο κινητήρας αποδίδει καλύτερα με τη χρήση του ΗVO και χειρότερα με τη χρήση του βιοντήζελ, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη διαφορά που παρουσιάζουν οι ΚΘΔ των δύο καυσίμων.
- Οι εκπομπές ΝΟχ έχουν την τάση να μειώνονται με την αύξηση του αριθμού κετανίου.
- Το καθαρό ΗVO και η πλειοψηφία των μειγμάτων του έχουν την τάση να μειώνουν τα NOx.
- Το καθαρό βιοντήζελ και η πλειοψηφία των μειγμάτων του έχουν την τάση να αυξάνουν τα NOx.
- Υψηλότερο φορτίο λειτουργίας του κινητήρα οδηγεί είτε σε αύξηση των NOx είτε σε μικρότερη μείωση (για τα μείγματα που μειώνουν τα NOx) λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας που επικρατεί στο θάλαμο καύσης, συνθήκες ευνοικές για το σχηματισμό των NOx.
- Η πλειοψηφία των δειγμάτων αυξάνει τις εκπομπές CO₂, άρα τα χρησιμοποιούμενα μείγματα βελτιώνουν την καύση. Οι μειώσεις των εκπομπών CO₂ σε κάποια φορτία είναι αμελητέες καθώς κινούνται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Οι εκπομπές CO₂ δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους ντηζελοκινητήρες.
- Οι εκπομπές CO όλων των δειγμάτων παρουσιάζουν αύξηση στο 45% της λειτουργίας του κινητήρα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την άμεση σχέση των εκπομπών CO με τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα.
- Οι εκπομπές ΗC δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη τάση και βρίσκονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα.
- Διαπιστώθηκε ότι η μη παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων τόσο στο βιοντήζελ όσο και στο HVO, οδηγεί σε μείωση των εκπομπών των PM.
- Οι εκπομπές των σωματιδίων δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη τάση.

 Στο 20% της λειτουργίας του κινητήρα, οι εκπομπές των σωματιδίων όλων των μειγμάτων μειώνονται, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτές οι συνθήκες λειτουργίας δεν ευνοούν το σχηματισμό αιθάλης.

Στον Πίνακα 8.10, ο οποίος ακολουθεί, παρουσιάζεται η συμπεριφορά όλων των δειγμάτων σε σχέση με τους εξεταζόμενους ρύπους και το BSFC σε σύγκριση με το ντήζελ. Επιλέχθηκε το 45% του φορτίου διότι το BSFC όλων των δειγμάτων φαίνεται ότι σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας μειώνεται σημαντικά, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι συνθήκες οι οποίες επικρατούν στο θάλαμο καύσης είναι ευνοικές.

Πίνακας	8.10:	Σύγκρια	ση της	συμπ	εριφ	οράς	των	μειγμάτων	σε α	σχέση	με τ	ους
εξεταζόμε	τνους μ	ούπους	και το	BSFC	στο	45%	της	λειτουργία	ς τοι	υ κινη	τήρα	α σε
σύγκριση	με το ι	ντήζελ.										

	CO2	нс	со	NOx	BSFC	PM
Εύρος Διαφοράς %	[-3,10]	[-100,-7]	[-26,45]	[-8,11]	[-4,18]	[-78,83]
Βιοντήζελ	1	\checkmark	1	1	1	\checkmark
HVO	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
D90H10	1	\checkmark	1	1	1	1
D90B10	1	\checkmark	1	1	\checkmark	1
D90B5H5	1	\checkmark	1	1	1	\checkmark
D80H20	1	\checkmark	\checkmark	\checkmark	1	\checkmark
D80B20	↑	\checkmark	1	1	1	\checkmark
D80B10H10	↑	\checkmark	1	\rightarrow	1	1
D70H30	1	\checkmark	1	\checkmark	\checkmark	1
D70B30	↑	\checkmark	1	1	1	\checkmark
D70B15H15	↑	\checkmark	1	-	1	\checkmark
D60H40	↑	\checkmark	1	1	1	\checkmark
D60B40	\rightarrow	\checkmark	1	1	1	\checkmark
D70B10H20	1	\checkmark	1	1	1	\checkmark
D70B20H10	1	\checkmark	1	1	1	1
D60B20H20	1	\checkmark	1	\checkmark	1	1
D60B10H30	1	\checkmark	1	\checkmark	1	\checkmark
D60B30H10	1	\checkmark	1	\checkmark	1	\checkmark

- Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι τα μείγματα D60B30H10 και
 D60B10H30 μειώνουν ταυτόχρονα τα NOx και τα PM σε αυτό το φορτίο.
- Το καθαρό ΗVΟ έχει ιδανική συμπεριφορά, αφού μειώνει όλους τους εξεταζόμενους ρύπους αλλά και την κατανάλωση. Παρόλα αυτά, σε λίγα μείγματα κατάφερνει να επιδράσει θετικά στους ρύπους και να τους μειώσει.
- Το καθαρό βιοντήζελ εμφανίζει την τάση να αυξάνει όλους τους ρύπους,
 όμως παρατηρείται ότι η αύξηση τους στα υψηλά φορτία είναι μικρότερη
 από αυτή στα χαμηλά.
- Επιβεβαιώνεται η αντίστροφη σχέση που παρουσιάζουν οι εκπομπές των ΝΟχ σε σχέση με τις εκπομπές των ΡΜ.
- Οι λειτουργικές συνθήκες του κινητήρα επηρεάζουν σημαντικά τις εκπομπές ρύπων καθώς και το BSFC. Είναι αναγκαία η εύρεση των ιδανικών συνθηκών λειτουργίας (καθυστέρηση ανάφλεξης, προπορεία έγχυσης, αναλογία αέρα/ καυσίμου κτλ.) με στόχο της βελτίωση της καύσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ. (2014). «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών» ,Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχννείο

2. **Speicht J.G.** (2008). «Handbook of Petroleum Product Analysis», Wiley-Interscience, pages 177-189.

3.**Fahim M. A., Alsahaaf T. A.,Elkilani A.,** «Fundamentals of Petroleum Refining»,Elsevier.

4. **ΕΝ 590,** (2013). «Ελληνικό Πρότυπο καύσιμα αυτοκίνησης - Πετρέλαιο κίνησης - Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμής», ΕΛΟΤ.

5. **Favennec J.P.**, (2001).«Refinery, Operation and Management», Technip, pages 59-60.

6. **Kumar N., Varun, Chauhan S.R.,** (2013). «Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review.» *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* Vol. 21.

7. **Coniglio L., Bennadji H., Glaude P.A., Billaud F.,**(2013).« Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling-Advances and future refinements.», *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 39.

8. **Van Gerpen J.** ,(2005).«Biodiesel processing and production.» *Fuel Processing Technology*, Vol. 86.

9. Knothe G., Van Gerpen J., Krahl J.,(2005). «The Biodiesel Handbook», *AOCS Press*

10. Wakil M.A, Kalam M.A., Masjuki H.H., Atabani A.E., Rizwanul Fattah I.M., (2015). «Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend.» Energy Conversion and Management

11. EN 14214, (2014) «Υγρά προιόντα πετρελαίου- Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) για κινητήρες ντήζελ και εφαρμογές θέρμανσης- Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμής.», EΛΟΤ

12. **Olsen S.,Nettles-Anderson D.** (2009). «Survey of straigth vegetable oil composition impact on combustion products», SAE Technical Paper

13. **Kegl B.**, (2006).«Numerical Analysis of injection characteristics using biodiesel fuel» *Fuel*, Vol. 85, pages 2377-87.

14.**Palash S.M., Kalam M.A., Masjuki H.H, Masum B.M., Rizwanul Fattah I.M, Mofijur M.,** (2013).« Impacts of biodiesel combustion on NOx emissions and their reduction approaches», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 23.

15. **Ban- Weiss GA., Chen J., Buchholz BA., Dibble RW**.,(2007). «A numerical investigation into the anomalous slight NOx increase when burning biodiesel, a new (old) theory», *Fuel processing technology*. 2007, Vol. 88, pages 659-67.

16. Alptekin E., Canakci M.,(2008). «Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends.», *Renewable Energy*, Vol.33, pages 2623-30.

17. McCormick RL., Graboski MS., Alleman TL., Herring AM., Tyson KS., (2001). «Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine», *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, pages 2623-30.

18. **Tat ME., Van Gerpen JH., Soylu S., Canakci M., Monyem A., Wormley S.,** (2000). «The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21 C from atmospheric pressure to 35 MPa.», *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 77, pages 285-9.

19. **Zhu Z, Guo H, Zhou A, Li D, Liu S, Feng Y.,** (2012). « One way to reduce the NOx emission of biodiesel: the increase of Cetane Number.», *Inernational Journal of Green Energy.*

20. **Bora DK, Baruah D.**, (2012). « Assessment of tree seed oil biodiesel: a comparative review based on biodiesel of a locally available tree seed.», *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* Vol. 16, pages 1616-29.

21. **Wang W, Lyons D, Clark N, Gautam M, Norton P.,** (2000). « Emissions from nine heavy tracks fuel by diesel and biodiesel blend without engine modification.» *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, pages 933-9.

22. **Mueller CJ, Boehman AL, Martin GC.** (2009). « An experimental investigation of the origin of the increased NOx emissions when fueling a heavy duty compression ignition engine with soy biodiesel.» *SAE paper.*,Vol 01,pages 1792.

23. **Gopinath A, Puhan S, Nagarajan G.,** (2010). «Numerical modeling of oxides of nitrogen based on density of biodiesel fuels.», *International Journal of Energy and Environmental.* Vol. 1, pages 313-20.

24. **Varatharajan K, Cheralathan M.,** (2012).« Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: a review.» *Renewable and sustainable energy reviews.* Vol. 16, pages 3702-10.

25. **Pullen J., Saeed K.**, (2014). «Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions - Part I: Review.», *Energy.* Vol. 72,pages 1-16.

26. **Xue J., Grift E., Hansen AC.,** (2001). «Effect of biodiesel on engine perfomances and emissions.», *Renewable Sustain Energy.* Vol. 15, pages 1098-116.

27. **Pinzi S., Rounce P., Herreros JM., Tsolakis A., Dorado MP.,** (2013).« The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions.», *Fuel.*, Vol. 104, pages 170-82.

28. **Chauhan BS., Kumar N., Cho HM.,** (2012). «A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with jatropha biodiesel oil and its blends.» *Energy*, Vol. 1, pages 616-22.

29. **Mani M., Subash C, Nagarajan G.,** (2009). «Performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil.», *Applied Thermal Engineering.*, Vol. 29, pages 2738-44.

30. **Gumus M.,** (2008). «Evaluation of hazelnut kernel oil of Turkish origin as alternative fuel in diesel engines. », *Renewable Energy*, Vol. 33, pages 2448-57.

31. Lapuerta M., Armas O., Rodriguez- Fernandez J., (2007). «Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions.», *Progress in Energy and Combustion Science.*, Vol. 3, pages 2.

32. Graboski MS, McCormick RL, Alleman L., Herring AM., (2003). «The effect of biodiesel composition on engine emissions from a DDC series 60 diesel engine.» *Golden Colorado: National Renewable Energy Laboratory*

33.Engman M.A, Hartikka T., Honkanen M., Kiiski U., Kuronen M., Mikkonen S., Saikkonen P.,(2014), «Hydrotreated Vegetable Oil (HVO), premium renewable biofuel for diesel engines.», *Neste Oil Proprietary Publication*

34. **Sotelo-Boyás R., Trejo-Zárraga F., Hernández-Loyo F.J.** «Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels»Chapter 8.,IN TECH.

35.**Aatola H.,Larmi M., Sarjovaara T., Mikkonen S.,** (2008). «Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine.», *SAE International*

36.**Nylund N., Erkkilä K., Ahtiainen M.,Murtonen T., Saikkonen P., Amberla A., Aatola H.** (2011).« Optimized usage of NExBTL renewable diesel fuel .», *VIT Research*, OPTIBIO

37. Παπαιωάννου Α. Θ., (2010). «Θερμοδυναμική - Συστήματα Παραγωγής Ισχύος, Θέρμανσης και Ψύξης. » Κοράλι, Vol. 2, pages 135-143

38. Gilbert Gedeon, P.E.« Diesel Engine Fundamentals », New York, CED.

39. **Keskin, Resitoglu A., Altinisik K., Ali**.(2015). «The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems »,*Springer*

40. Ρακόπουλος, Κ. Δ. «Αρχές Εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ.», Φούντας.

41. **Hu B, Huang Y.**,(2011). «Theoretical analysis of lowest limits of NOx formation of methane-air mixtures.», *Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*.

42. Ρακόπουλος Κ., Χουντάλας Δ., (1998).« Καύση- Ρύπανση.», Φούντας

43. **Fenimore C.,** « Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames» *Elsevier, pages* 373-80.

44.Fluent I., (2011)« Prompt NOx formation.», Vol. 11, pages 29.

45.**Bang-Quan He**.,(2016). « Advances in emission characteristics of diesel engines using different biodiesel fuels.», *Elsevier*, Vol. 60, pages. 570-586.

46. **Sandström-Dahl C.,** (2015). « Investigation on emission effects of alternative fuels.» , Norwegian Environmental agency

47.https://www.theaa.com/motoring_advice/fuels-and-environment/euroemissions-standards.html.

48.**EN ISO 12185**, (1996). « Crude Petroleum and Petroleum Products-Determination of Density- Oscillating U-tube method», *European Committee for Standardization*

49. Stabinger Viscometer Anton Paar SVM 3000 Manual. [Ηλεκτρονικό]
50. ASTM D86-15. (2015). «Standard Test Method for Distillation of Petroleum
Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure»

51.«Ποιότητα Ανάφλεξης Μεσαίων Αποσταγμάτων Πετρελαίου», Εργαστηριακός Οδηγός, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2007).

52. **ASTM D7170-14**, (2008). «Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Fixed Range Injection Period,Constant Volume Combustion Chamber Method 1»

53.«Προσδιορισμός Αριθμού Κετανίου σε Ντήζελ», Εργαστηριακός Οδηγός, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

54. EN 14103, (2011). «Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME)
- Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.» *EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION*

55. **ASTM D240-09**, (2009). «Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbons Fuels by Bomb Calomiter», *Astm International*

56.**ASTM D5291-10**, (2015). «Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants», *Astm International*

57. **Limited Kane International**, (2014), « KANE9206 Quintox Flue Gas Analyser- Manual.»

58. **Limited Kane International,** «Kane9206 Quintox Flue gas analyser & emissions monitor brochure. »

59.«Δυναμική των οχημάτων»,Κεφ.8,pages254-267.http://blogs.sch.gr/atkermelid/files/2013/06

60. Rakopoulos C.D., Antonopoulos K.A., Rakopoulos D.C., Hountalas D.T., Giakoumis E.G., (2006).«Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or biodiesels of various origins.» *Energy Conversion and Management.*, Vol. 47, pages 3272-3287.

61.**Ramadhas A.S., Muraleedharan C., Jayaraj S**.,(2005). «Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil.» *Renewable Energy.*, Vol. 30, pages 1789-1800.

62. **Shayler P.J, Chick J.P., Eade. D.,** (1999).« A method of predicting brake specific fuel consumption maps.», *SAE*

63. Lapuerta M., Agudelo J., Prorok M., Boehman A., (2012). «Bulk Modulus of Compressibility of Diesel/Biodiesel/HVO blends», *Energy and Fuels*, Vol. 26, pages 1336-1343