



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΝΗΖΕΛ-
ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΕ ΔΙΚΥΛΙΝΔΡΟ
ΝΗΖΕΛΟΚΙΝΗΤΗΡΑ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ
ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΤΟΥΣ»**

Της Μεταπτυχιακής Φοιτήτριας

Καναβέλη Ιωάννα-Παναγιώτα

Επιβλέπων

Ε. Λόης, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Αθήνα, Ιούλιος 2017

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:	«Δόκιμες μιγμάτων ντήζελ-βιοκαυσίμων σε δικύλινδρο ντήζελοκινητήρα και μετρήσεις των εκπομπών τους»
ΦΟΙΤΗΤΗΣ:	Καναβέλη Ιωάννα-Παναγιώτα
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:	Ε. Λόης, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών
ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ:	2016-17

Σύνοψη

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των εκπομπών δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων ντήζελ με βιοκαύσιμα. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε δυαδικά μίγματα ντήζελ / βιοντήζελ, δυαδικά μίγματα ντήζελ / HVO και τριαδικά μίγματα ντήζελ / βιοντήζελ / HVO. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μελετήθηκαν είναι η πυκνότητα, το ιξώδες, η οξειδωτική σταθερότητα με την μέθοδο Rancimat και την μέθοδο PetroOXY, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, οι καμπύλες απόσταξης, ο δείκτης και ο αριθμός κετανίου. Επίσης στην περίπτωση δυαδικών μιγμάτων μελετήθηκαν και μοντέλα πρόβλεψης του κινηματικού ιξώδους. Στα καύσιμα βάσης πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση, μετρήθηκε η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη και υπολογίστηκε η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη όλων των μιγμάτων. Κατά τις δοκιμές στον κινητήρα μετρήθηκαν οι εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, άκαυστους υδρογονάνθρακες, οξείδια του αζώτου και αιθάλη. Επίσης μετρήθηκε η θερμοκρασία των καυσαερίων και υπολογίστηκε η ειδική κατανάλωση καυσίμου, ο λόγος αέρα/καυσίμου και ο βαθμός απόδοσης του κινητήρα για κάθε ένα από τα φορτία που έγιναν οι δοκιμές (άφορτη λειτουργία, 20%, 45%, 65%, 80%).

Περίληψη

Παγκοσμίως, η ευαισθητοποίηση για ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την καύση ορυκτών καυσίμων έχει ενθαρρύνει πολλούς ερευνητές να μελετήσουν την δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας στην θέση του πετρελαίου και των παραγώγων του, όπως το βιοντήζελ και τα υδρογονοκατεργασμένα φυτικά έλαια (HVO). Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των εκπομπών δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων ντήζελ με βιοκαύσιμα.

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τρεις σειρές μιγμάτων. Η 1η σειρά αποτελούνταν από δυαδικά μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ με περιεκτικότητα σε βιοντήζελ έως 50% κατ'όγκο. Η 2η σειρά αποτελούνταν από δυαδικά μίγματα ντήζελ/HVO με περιεκτικότητα σε HVO έως 50% κατ'όγκο. Τέλος, η 3η σειρά αποτελούνταν από τριαδικά μίγματα των καυσίμων με ελάχιστη περιεκτικότητα σε ντήζελ 70% κατ'όγκο.

Αρχικά μελετήθηκε η συμπεριφορά των μιγμάτων ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν η πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, η οξειδωτική σταθερότητα, η καμπύλη απόσταξης, ο δείκτης κετανίου και ο αριθμός κετανίου. Η οξειδωτική σταθερότητα εξετάστηκε με την μέθοδο Rancimat και με την μέθοδο PetroOXY. Απώτερος σκοπός ήταν η μελέτη της συσχέτισης ανάμεσα στις δυο μεθόδους. Τα αποτελέσματα για την πυκνότητα και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου ήταν τα αναμενόμενα. Η πυκνότητα μεταβάλλεται γραμμικά και ενώ το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου δεν αποτελεί προσθετική ιδιότητα. Ο αριθμός κετανίου συμπεριφέρεται σχεδόν γραμμικά ενώ η εφαρμογή της σχέσης για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου δεν ισχύει για τα όλα μίγματα, ειδικά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μίγματος σε βιοκαύσιμο και στην περίπτωση των καθαρών βιοκαυσίμων. Στην περίπτωση του κινηματικού ιξώδους των δυαδικών μιγμάτων έγινε αξιολόγηση πλήθους μοντέλων πρόβλεψης του ιξώδους και παρατηρήθηκε ότι τα μίγματα ντήζελ/HVO έχουν συμπεριφορά ανάλογη με αυτή μιγμάτων πετρελαιοειδών, ενώ για την ικανοποιητική πρόβλεψη μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ απαιτούνται τροποποιημένα μοντέλα. Επίσης για κάθε καύσιμο βάσης έγινε στοιχειακή ανάλυση και μετρήθηκε η Ανώτερη και Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη.

Κατά την δοκιμή τόσο των καυσίμων βάσης, όσο και των μιγμάτων των τριών σειρών μετρήσεων σε δικύλινδρο κινητήρα μετρήθηκε η κατανάλωση καυσίμου, η θερμοκρασία καυσαερίων και οι εκπομπές σε CO₂, CO, NO_x, HC και PM. Επίσης, υπολογίστηκε η ειδική κατανάλωση καυσίμου, ο λόγος αέρα/καυσίμου και ο βαθμός απόδοσης του

κινητήρα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερις επαναλήψεις, στην άφορτη λειτουργία και σε 20%, 45%, 65% και 80% του πλήρους φορτίου.

Το ΗVΟ παρουσιάζει την μικρότερη θερμοκρασία καυσαερίων, μείωση ης ειδικής κατανάλωσης καυσίμου και αύξηση του βαθμού απόδοσης του κινητήρα λόγω της αυξημένης θερμογόνου δύναμης. Το βιοντήζελ, αντίθετα, παρουσιάζει αυξημένη θερμοκρασία καυσαερίων σε σχέση με το ντήζελ, αύξηση της ειδικής κατανάλωσης και μείωση του βαθμού απόδοσης του κινητήρα, λόγω της μικρότερης θερμογόνου δύναμης του.

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα για όλα τα μίγματα και παρουσιάζουν μια μικρή τάση μείωσης με την χρήση ΗVΟ. Οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα μειώνονται στην περίπτωση του ΗVΟ και αυξομειώνονται ανάλογα με το φορτίο στην περίπτωση του FAME. Η γενική τάση για τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου είναι αύξηση τους με χρήση βιοντήζελ και μείωση με χρήση ΗVΟ. Οι εκπομπές ΗC είναι πολύ χαμηλές και δεν παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον, ενώ οι εκπομπές σωματιδίων μειώνονται με χρήση βιοκαυσίμων, χωρίς να παρουσιάζουν ωστόσο κάποια συγκεκριμένη τάση.

POST-GRADUATE THESIS: «Tests of diesel-biofuel blends using a two cylinder diesel engine and measurement of their emissions»

STUDENT: Kanaveli Ioanna-Panagiota

SUPERVISOR: E. Lois, Professor, Department of Chemical Eng.

ACADEMIC YEAR: 2016-2017

Abstract

Abstract in English (200-300 words, Times New Roman, 10 pt, single line-spacing, justified, 0.7 cm indentation at the first line, no paragraphs).

The present thesis aimed to study the physicochemical properties and the emissions of binary and ternary blends of diesel fuel with biofuels. The blends studied were binary blends of diesel / biodiesel, binary blends of diesel / HVO and ternary blends of diesel / biodiesel / HVO. The physical and chemical properties measured were the density, viscosity, oxidation stability with both the Rancimat and PetroOXY method, the cold filter plugging point, the distillation curves, the cetane index and the cetane number. In the case of binary blends models for the prediction of the kinematic viscosity were also evaluated. For the three base fuels an elemental analysis was performed, the Higher Calorific Value was measured and the Lower Calorific Value was calculated for all blends. During the engine tests the emissions of carbon dioxide, carbon monoxide, unburned hydrocarbons, nitrogen oxides and particulate matter were measured. Also the flue gas temperature was monitored and the break specific fuel consumption, the air / fuel ratio and the efficiency of the engine were calculated for all operating conditions (idle, 20%, 45%, 65%, 80%).

Summary

Globally, awareness for energy and environmental problems has encouraged many researchers to study the potential use of alternative fuels, not petroleum based, such as biodiesel and hydrotreated vegetable oils (HVO). The present thesis aimed to study the physicochemical properties and the emissions of binary and ternary blends of diesel fuel with biofuels.

Three series of blends were prepared, measured and evaluated. The 1st consisted of binary diesel/biodiesel blends with biodiesel content up to 50% v/v. The 2nd series consisted of binary diesel/HVO blends with HVO content up to 50% v/v. Finally, the 3rd consisted of ternary blends of the fuels with minimum diesel content 70% v/v.

Firstly, the behavior of the blends, regarding their physical and chemical properties, was evaluated. More specifically, the density, the viscosity, the cold filter plugging point, the oxidation stability, the distillation curve, the calculated cetane index and the derived cetane number were measured. The oxidation stability of blends was examined by two methods, i.e. Rancimat and PetroOXY. The ultimate aim was to investigate any correlation between them. The density varies linearly and the cold filter plugging point is not an additive property. The set of experiments revealed that the cetane number of blends varied almost linearly. Conversely, the equation used to calculate the cetane index appeared not appropriate for pure biofuels and their blends, especially for those with high biofuel content. Regarding the kinematic viscosity of the binary blends, some prediction models were used and evaluated. It was observed that diesel/HVO blends had similar behavior to petroleum blends, while diesel/biodiesel blends required modified models for the prediction of the viscosity. Also, for each base fuel an elemental analysis was conducted and the Higher and Lower Calorific Values were measured.

The base fuels and the three series of blends were tested using a two-cylinder diesel engine and the fuel consumption, the flue gas temperature and the emissions of CO₂, CO, NO_x, HC and PM were recorded. Also the brake specific fuel consumption, the air/fuel ratio and the efficiency of the engine were calculated. The tests were conducted during several loads, idle and 20%, 45%, 65% and 80% of the maximum load of the engine and the values presented are the mean of 4 measurements.

HVO presented the lowest flue gas temperature, reduction of the break specific fuel consumption and increase of the efficiency of the engine compared to diesel, due to its high calorific value. On the other hand, biodiesel presented

elevated flue gas temperatures, increase in the break specific fuel consumption and reduction of the engine efficiency, due to its low calorific value.

The carbon dioxide emissions were practically the same for all blends and a tendency of slight reduction was observed with the use of HVO. The carbon monoxide emissions were reduced with the use of HVO, and fluctuated depending of the load with the use of FAME. The general trend of nitrogen oxides emissions was to be increased with the use of biodiesel and decreased with the use of HVO. Unburned hydrocarbon emissions were measured in low concentrations. Particulate matter emissions were reduced with the use of biofuels, without exhibiting any trends.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	11
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	12
ABSTRACT.....	14
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ ΝΤΗΖΕΛ	16
1.1. Ιστορία.....	16
1.2. Το κύκλο Diesel πρότυπου αέρα	17
1.3. Γενική περιγραφή.....	18
1.4. Τετράχρονη λειτουργία κινητήρα Diesel	20
1.5. Βασικά μεγέθη	23
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΝΤΗΖΕΛ.....	25
2.1. Διοξείδιο του άνθρακα CO ₂	25
2.2. Μονοξείδιο του άνθρακα CO	26
2.3. Οξείδια του αζώτου NO _x	26
2.4. Άκαυστοι υδρογονάνθρακες HC.....	29
2.5. Αιθάλη-Σωματίδια PM	29
2.6. Κύκλοι δοκιμής	31
2.7. Πρόδιαγραφές καυσαερίων	32
2.8. Συστήματα αντιρύπανσης κινητήρων Diesel.....	33
2.8.1. Οξειδωτικός καταλύτης (DOC).....	34
2.8.2. Παγίδα αιθάλης (DPF)	35
2.8.3. Αναγωγικός καταλύτης (SCR)	36
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΝΤΗΖΕΛ.....	37
3.1. Παραγωγή και σύσταση ντίζελ.....	37
3.2. Ιδιότητες και προδιαγραφές ντίζελ κίνησης	38
3.2.1. Αριθμός κετανίου	39

3.2.2.	Δείκτης κετανίου.....	41
3.2.3.	Πυκνότητα.....	43
3.2.4.	Ιξώδες.....	43
3.2.4.1.	Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους.....	46
3.2.5.	Περιεκτικότητα σε αρωματικά.....	49
3.2.6.	Περιεκτικότητα σε θείο.....	49
3.2.7.	Σημείο ανάφλεξης.....	49
3.2.8.	Ανθρακούχο υπόλειμμα - Εξανθράκωμα.....	50
3.2.9.	Περιεκτικότητα σε τέφρα.....	50
3.2.10.	Περιεκτικότητα σε νερό.....	51
3.2.11.	Διαβρωτικότητα.....	52
3.2.12.	Απόσταξη.....	53
3.2.13.	Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.....	54
3.2.14.	Οξειδωτική σταθερότητα.....	56
3.2.15.	Θερμογόνος δύναμη.....	57
3.3.	Εκπομπές ντήζελ.....	59
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	60
4.1.	Φυτικά έλαια.....	60
4.2.	Παραγωγή βιοντήζελ.....	61
4.2.1.	Μετεστεροποίηση.....	61
4.2.2.	Προεπεξεργασία ελαίου με όξινο καταλύτη.....	63
4.2.3.	Βιομηχανική παραγωγή.....	65
4.3.	Ιδιότητες και προδιαγραφές βιοντήζελ.....	67
4.3.1.	Περιεκτικότητα σε εστέρες.....	69
4.3.2.	Περιεκτικότητα σε μεθανόλη.....	71
4.3.3.	Ελεύθερη γλυκερόλη.....	71
4.3.4.	Ολική γλυκερόλη - Περιεκτικότητα σε μονο-, δι-, τριγλυκερίδια....	71

4.3.5.	Αριθμός οξύτητας	72
4.3.6.	Οξειδωτική σταθερότητα	72
4.3.6.1.	Μέθοδος Rancimat	73
4.3.6.2.	Μέθοδος PetroOXY	75
4.4.	Εκπομπές βιοντήζελ	76
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗVΟ	78
5.1.	Παραγωγή ΗVΟ	78
5.2.	Ιδιότητες και προδιαγραφές ΗVΟ	79
5.2.1.	Πυκνότητα	81
5.2.2.	Αριθμός κετανίου	81
5.2.3.	Οξειδωτική σταθερότητα	81
5.2.4.	Λιπαντική ικανότητα	82
5.2.5.	Περιεκτικότητα σε θείο	82
5.2.6.	Περιεκτικότητα σε νερό	82
5.2.7.	Περιεκτικότητα σε τέφρα	83
5.3.	Εκπομπές ΗVΟ	84
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	85
6.1.	Προετοιμασία μιγμάτων	85
6.2.	Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους	89
6.3.	Δοκιμές σε κινητήρα	90
6.3.1.	Δικύλινδρος κινητήρας Diesel	90
6.3.2.	Αναλυτής καυσαερίων	92
6.3.3.	Μέτρηση σωματιδίων	93
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	95
7.1.	Φυσικοχημικές Ιδιότητες μιγμάτων	95
7.1.1.	Πυκνότητα στους 15°C	100
7.1.2.	Ιξώδες στους 40°C	101

7.1.3.	Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.....	103
7.1.4.	Οξειδωτική σταθερότητα.....	104
7.1.5.	Καμπύλες απόσταξης.....	107
7.1.6.	Αριθμός και δείκτης κετανίου.....	110
7.1.7.	Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων.....	114
7.1.7.1.	Πειραματικά δεδομένα.....	114
7.1.7.2.	Αξιολόγηση μοντέλων πρόβλεψης ιξώδους.....	115
7.2.	Εκπομπές μιγμάτων.....	124
7.2.1.	Θερμοκρασία καυσαερίων.....	125
7.2.2.	Λόγος αέρα/καυσίμου.....	126
7.2.3.	Ειδική κατανάλωση καυσίμου (BSFC).....	129
7.2.4.	Βαθμός απόδοσης κινητήρα.....	133
7.2.5.	Εκπομπές CO ₂	136
7.2.6.	Εκπομπές CO.....	140
7.2.7.	Εκπομπές NO _x	145
7.2.8.	Εκπομπές HC.....	151
7.2.9.	Εκπομπές PM.....	154
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	158
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	163

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Δόκιμες μιγμάτων ντήζελ-βιοκαυσίμων σε δίκυλινδρο ντηζελοκινητήρα και μετρήσεις των εκπομπών τους» εκπονήθηκε από τον Σεπτέμβριο του 2016 μέχρι τον Ιούνιο του 2017 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ε. Λόη για την ανάθεση της εργασίας καθώς και για τις γνώσεις που αποκόμισα από αυτόν. Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα Ατζέμη Μαίρη για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε και τον χρόνο που μου αφιέρωσε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Σ. Κοντολάτη, τους φίλους και την οικογένεια μου για την βοήθεια, την υποστήριξη και την συμπαράστασή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παγκοσμίως, η ευαισθητοποίηση για ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την καύση ορυκτών καυσίμων έχει ενθαρρύνει πολλούς ερευνητές να μελετήσουν την δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας στην θέση του πετρελαίου και των παραγώγων του, όπως το βιοντήζελ και τα υδρογονοκατεργασμένα φυτικά έλαια (HVO). Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των εκπομπών δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων ντήζελ με βιοκαύσιμα.

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τρεις σειρές μιγμάτων. Η 1^η σειρά αποτελούταν από δυαδικά μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ με περιεκτικότητα σε βιοντήζελ έως 50% κατ'όγκο. Η 2^η σειρά αποτελούταν από δυαδικά μίγματα ντήζελ/HVO με περιεκτικότητα σε HVO έως 50% κατ'όγκο. Τέλος, η 3^η σειρά αποτελούταν από τριαδικά μίγματα των καυσίμων με ελάχιστη περιεκτικότητα σε ντήζελ 70% κατ'όγκο.

Αρχικά μελετήθηκε η συμπεριφορά των μιγμάτων ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν η πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, η οξειδωτική σταθερότητα, η καμπύλη απόσταξης, ο δείκτης κετανίου και ο αριθμός κετανίου. Η οξειδωτική σταθερότητα εξετάστηκε με την μέθοδο Rancimat και με την μέθοδο PetroOXY. Απώτερος σκοπός ήταν η μελέτη της συσχέτισης ανάμεσα στις δυο μεθόδους. Τα αποτελέσματα για την πυκνότητα και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου ήταν τα αναμενόμενα. Η πυκνότητα μεταβάλλεται γραμμικά και ενώ το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου δεν αποτελεί προσθετική ιδιότητα. Ο αριθμός κετανίου συμπεριφέρεται σχεδόν γραμμικά ενώ η εφαρμογή της σχέσης για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου δεν ισχύει για τα όλα μίγματα, ειδικά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μίγματος σε βιοκαύσιμο και στην περίπτωση των καθαρών βιοκαυσίμων. Στην περίπτωση του κινηματικού ιξώδους των δυαδικών μιγμάτων έγινε αξιολόγηση πλήθους μοντέλων πρόβλεψης του

ιξώδους και παρατηρήθηκε ότι τα μίγματα ντήζελ/HVO έχουν συμπεριφορά ανάλογη με αυτή μιγμάτων πετρελαιοειδών, ενώ για την ικανοποιητική πρόβλεψη μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ απαιτούνται τροποποιημένα μοντέλα. Επίσης για κάθε καύσιμο βάσης έγινε στοιχειακή ανάλυση και μετρήθηκε η Ανώτερη και Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη.

Κατά την δοκιμή τόσο των καυσίμων βάσης, όσο και των μιγμάτων των τριών σειρών μετρήσεων σε δίκυλινδρο κινητήρα μετρήθηκε η κατανάλωση καυσίμου, η θερμοκρασία καυσαερίων και οι εκπομπές σε CO₂, CO, NO_x, HC και PM. Επίσης, υπολογίστηκαν η ειδική κατανάλωση καυσίμου, ο λόγος αέρα/καυσίμου και ο βαθμός απόδοσης του κινητήρα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερις επαναλήψεις, στην άφορτη λειτουργία και σε 20%, 45%, 65% και 80% του πλήρους φορτίου.

Το HVO παρουσιάζει την μικρότερη θερμοκρασία καυσαερίων, μείωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου και αύξηση του βαθμού απόδοσης του κινητήρα λόγω της αυξημένης θερμογόνου δύναμης. Το βιοντήζελ, αντίθετα, παρουσιάζει αυξημένη θερμοκρασία καυσαερίων σε σχέση με το ντήζελ, αύξηση της ειδικής κατανάλωσης και μείωση του βαθμού απόδοσης του κινητήρα, λόγω της μικρότερης θερμογόνου δύναμης του.

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα για όλα τα μίγματα και παρουσιάζουν μια μικρή τάση μείωσης με την χρήση HVO. Οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα μειώνονται στην περίπτωση του HVO και αυξομειώνονται ανάλογα με το φορτίο στην περίπτωση του FAME. Η γενική τάση για τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου είναι αύξηση τους με χρήση βιοντήζελ και μείωση με χρήση HVO. Οι εκπομπές HC είναι πολύ χαμηλές και δεν παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον, ενώ οι εκπομπές σωματιδίων μειώνονται με χρήση βιοκαυσίμων, χωρίς να παρουσιάζουν ωστόσο κάποια συγκεκριμένη τάση.

ABSTRACT

Globally, awareness for energy and environmental problems has encouraged many researchers to study the potential use of alternative fuels, not petroleum based, such as biodiesel and hydrotreated vegetable oils (HVO). The present thesis aimed to study the physicochemical properties and the emissions of binary and ternary blends of diesel fuel with biofuels.

Three series of blends were prepared, measured and evaluated. The 1st consisted of binary diesel/biodiesel blends with biodiesel content up to 50% v/v. The 2nd series consisted of binary diesel/HVO blends with HVO content up to 50% v/v. Finally, the 3rd consisted of ternary blends of the fuels with minimum diesel content 70% v/v.

Firstly, the behavior of the blends, regarding their physical and chemical properties, was evaluated. More specifically, the density, the viscosity, the cold filter plugging point, the oxidation stability, the distillation curve, the calculated cetane index and the derived cetane number were measured. The oxidation stability of blends was examined by two methods, i.e. Rancimat and PetroOXY. The ultimate aim was to investigate any correlation between them. The density varies linearly and the cold filter plugging point is not an additive property. The set of experiments revealed that the cetane number of blends varied almost linearly. Conversely, the equation used to calculate the cetane index appeared not appropriate for pure biofuels and their blends, especially for those with high biofuel content. Regarding the kinematic viscosity of the binary blends, some prediction models were used and evaluated. It was observed that diesel/HVO blends had similar behavior to petroleum blends, while diesel/biodiesel blends required modified models for the prediction of the viscosity. Also, for each base fuel an elemental analysis was conducted and the Higher and Lower Calorific Values were measured.

The base fuels and the three series of blends were tested using a two-cylinder diesel engine and the fuel consumption, the flue gas temperature and the emissions of CO₂, CO, NO_x, HC and PM were recorded. Also the brake specific fuel

consumption, the air/fuel ratio and the efficiency of the engine were calculated. The tests were conducted during several loads, idle and 20%, 45%, 65% and 80% of the maximum load of the engine and the values presented are the mean of 4 measurements.

HVO presented the lowest flue gas temperature, reduction of the break specific fuel consumption and increase of the efficiency of the engine compared to diesel, due to its high calorific value. On the other hand, biodiesel presented elevated flue gas temperatures, increase in the break specific fuel consumption and reduction of the engine efficiency, due to its low calorific value.

The carbon dioxide emissions were practically the same for all blends and a tendency of slight reduction was observed with the use of HVO. The carbon monoxide emissions were reduced with the use of HVO, and fluctuated depending of the load with the use of FAME. The general trend of nitrogen oxides emissions was to be increased with the use of biodiesel and decreased with the use of HVO. Unburned hydrocarbon emissions were measured in low concentrations. Particulate matter emissions were reduced with the use of biofuels, without exhibiting any trends.

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ ΝΤΗΖΕΛ

Οι κινητήρες ντήζελ, με βάση την κατάταξη των θερμικών μηχανών, ταξινομούνται στις εμβολοφόρες μηχανές εσωτερικής καύσης (ΜΕΚ) και πρόκειται για μηχανές παλινδρομούντος εμβόλου. Είναι μηχανές που μετατρέπουν την χημική ενέργεια του καυσίμου σε μηχανική μέσω ενός θερμοδυναμικού κύκλου. Στο Σχήμα 1-1 φαίνεται μια κατηγοριοποίηση των θερμικών μηχανών. [1,2]



Σχήμα 1-1: Κατηγορίες Θερμικών Μηχανών

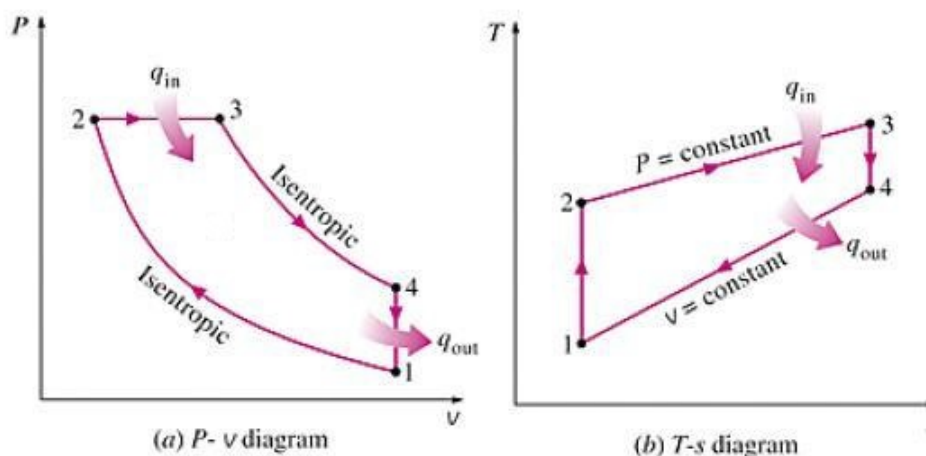
1.1. Ιστορία

Οι κινητήρες πήραν το όνομα τους από τον Dr Rudolf Diesel ο οποίος εφάρμοσε στην μηχανή του ένα κύκλο που βασιζόταν στις αρχές του Carnot. Η μηχανή αυτή λειτουργούσε με αυτανάφλεξη του καυσίμου από την θερμότητα που δημιουργούταν κατά την συμπίεση του αέρα. Η πρώτη μηχανή του Dr Diesel χρησιμοποιούσε σαν καύσιμο σκόνη κάρβουνου, η πίεση ήταν 1500 psi ώστε να είναι αυξημένος ο θεωρητικός βαθμός απόδοσης και η μηχανή δεν διέθετε κανένα σύστημα ψύξης. Λόγω της πολύ μεγάλης πίεσης και της έλλειψης ψύξης, η πρώτη μηχανή εξερράγη. Στην επόμενη προσπάθεια ο Diesel χρησιμοποίησε λάδι σαν καύσιμο, προσέθεσε μανδύα νερού ψύξης γύρω από τον κύλινδρο και χαμήλωσε την πίεση συμπίεσης περίπου στα 550 psi., συνδυασμός που

αποδείχτηκε επιτυχημένος. Ο Adolphus Bush αγόρασε δικαιώματα παραγωγής και έφτιαξε τις πρώτες μηχανές ντήζελ για εμπορική χρήση.[3]

1.2. Το κύκλο Diesel πρότυπου αέρα

Το κύκλο Diesel πρότυπου αέρα αποτελείται από τέσσερις εσωτερικά αντιστρεπτές διεργασίες, όπως αυτές παρουσιάζονται και στα διαγράμματα $p-v$ και $T-s$ του σχήματος 1-2. Πρόκειται για μια ισεντροπική συμπίεση (1-2), μια ισοβαρή θέρμανση (2-3), μια ισεντροπική εκτόνωση (3-4) και μια ισόχωρη ψύξη (4-1).



Σχήμα 1-2: Διαγράμματα $p-v$ και $T-s$ για το κύκλο Diesel πρότυπου αέρα

Η εισερχόμενη θερμότητα μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$q_{in} = h_3 - h_2$$

ενώ η απορριπτόμενη θερμότητα υπολογίζεται από την εξίσωση:

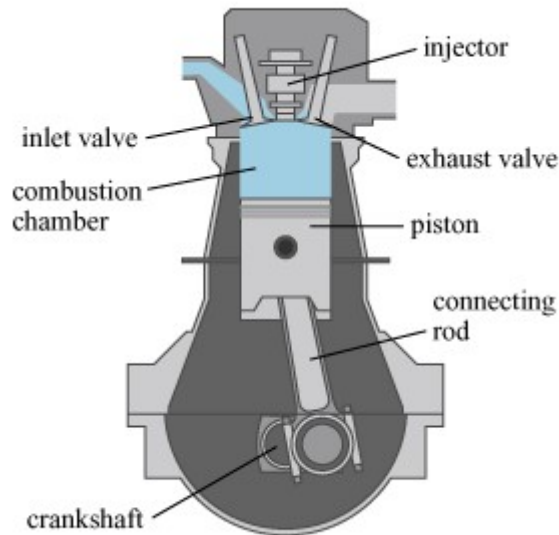
$$q_{out} = u_1 - u_4.$$

Το καθαρό έργο που παράγεται ανά κύκλο λειτουργίας μπορεί να υπολογιστεί από την αντίστοιχη καθαρή θερμότητα [4]:

$$w_{th} = (h_3 - h_2) - (u_4 - u_1).$$

1.3. Γενική περιγραφή

Τα βασικά τμήματα ενός κινητήρα diesel φαίνονται στο σχήμα 1-3 και αναλύονται αναλυτικότερα παρακάτω.



Σχήμα 1-3: Βασικά μέρη ενός ντηζελοκινητήρα

- Κύλινδρος

Είναι ο χώρος όπου πραγματοποιείται η παλινδρομική κίνηση του εμβόλου και η καύση του καυσίμου. [1,3]

- Έμβολο

Το έμβολο με την παλινδρομική του κίνηση μετατρέπει την ενέργεια των διαστελλόμενων αερίων σε μηχανική ενέργεια. Γύρω από κάθε έμβολο υπάρχουν 2-5 μεταλλικά ελατήρια. Τα ελατήρια του εμβόλου αποτρέπουν την διαφυγή των αερίων και μειώνουν τις τριβές καθώς ελαχιστοποιούν την επιφάνεια επαφής και εξασφαλίζουν την ύπαρξη ομοιόμορφης λίπανσης ανάμεσα στο έμβολο και τον κύλινδρο. [3]

- Διωστήρας

Ο διωστήρας ενώνει το έμβολο με τον στροφαλοφόρο άξονα, η μικρή άκρη του ενώνεται με το έμβολο ενώ η μεγάλη με τον στροφαλοφόρο άξονα. [3]

- Στροφαλοφόρος άξονας

Ο στροφαλοφόρος άξονας μετατρέπει την γραμμική κίνηση του εμβόλου σε περιστροφική η οποία μεταδίδεται στο φορτίο. Ο στροφαλοφόρος έχει μεγάλα βάρη που ονομάζονται αντίβαρα και εξισορροπούν το βάρος των διωστήρων εξασφαλίζοντας έτσι την ομαλότερη δυναμική λειτουργία κατά την περιστροφή των κινούμενων μερών.[1,3]

- Βαλβίδες εισόδου και εξόδου

Οι βαλβίδες βρίσκονται στην κορυφή του κυλίνδρου και ανοίγουν και κλείνουν μηχανικά επιτρέποντας στην είσοδο και την έξοδο των αερίων όποτε αυτό είναι αναγκαίο. [3]

- Εγχυτήρας καυσίμου

Ο εγχυτήρας καυσίμου εισάγει στον κύλινδρο την απαραίτητη ποσότητα καυσίμου την κατάλληλη στιγμή. Η έγχυση του καυσίμου γίνεται μηχανικά, σε υψηλή πίεση, διαμέσου στενού ακροφυσίου με αποτέλεσμα την δημιουργία νέφους σταγονιδίων εξασφαλίζοντας έτσι την καλή καύση του καυσίμου.[3,4]

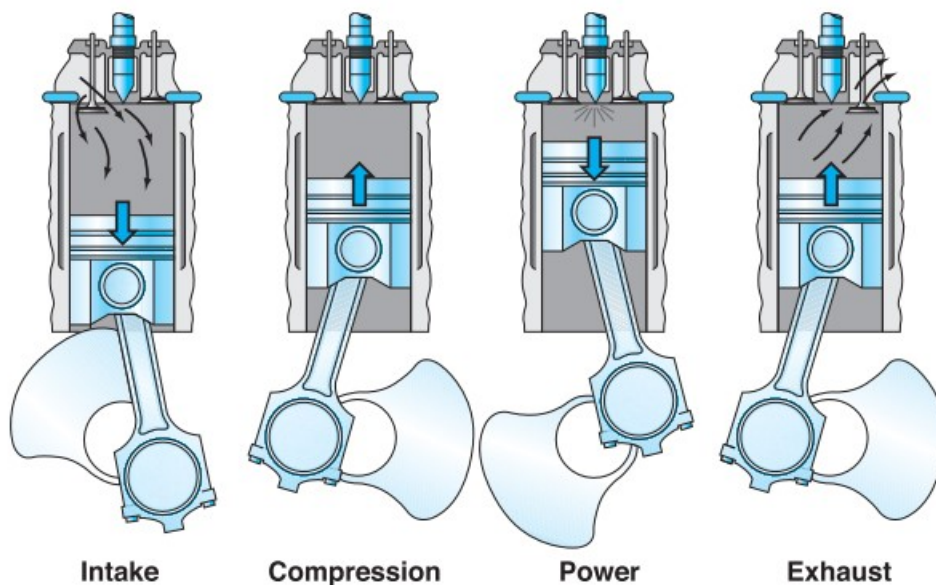
- Εκκεντροφόρος άξονας

Για να είναι εφικτή η σωστή λειτουργία του κινητήρα το άνοιγμα και κλείσιμο των βαλβίδων και ο ψεκασμός του καυσίμου πρέπει να πραγματοποιούνται σε πολύ συγκεκριμένες χρονικές στιγμές σε σχέση με την κίνηση του εμβόλου. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση του εκκεντροφόρου άξονα. Η κίνηση του εκκεντροφόρου άξονα γίνεται από τον στροφαλοφόρο άξονα μέσω σειράς γραναζιών. Τα έκκεντρα του εκκεντροφόρου άξονα συνδέονται με κατάλληλους μηχανισμούς με τις βαλβίδες και τον εγχυτήρα και ελέγχουν την λειτουργία τους.[3]

1.4. Τετράχρονη λειτουργία κινητήρα Diesel

Για την μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε μηχανική ένας κινητήρας diesel η θερμική ενέργεια που παράγεται κατά την καύση του καυσίμου οδηγεί στην διαστολή των αερίων μέσα στο κύλινδρο με αποτέλεσμα την κίνηση του εμβόλου. Η πλήρης λειτουργία ενός κινητήρα μπορεί να χαρακτηριστεί από τέσσερις διακριτούς χρόνους και απαιτεί τέσσερις κινήσεις του εμβόλου δηλαδή δυο πλήρεις περιστροφές του στροφαλοφόρου άξονα (γωνία στροφάλου 720°).

Οι χρόνοι λειτουργίας φαίνονται στο σχήμα 1-4 και θα αναλυθούν αναλυτικά παρακάτω. [3-5]



Σχήμα 1-4: Οι χρόνοι λειτουργίας του κύκλου Diesel

1^{ος} χρόνος: εισαγωγή

Κατά τον πρώτο χρόνο λειτουργίας το έμβολο κινείται από το Άνω Νεκρό Σημείο (ΑΝΣ) προς το Κάτω Νεκρό Σημείο (ΚΝΣ). Η βαλβίδα εισαγωγής είναι ανοιχτή ενώ η βαλβίδα εξαγωγής είναι κλειστή. Λόγω της καθοδικής κίνησης του εμβόλου προκαλείται αναρρόφηση αέρα μέσα στον κύλινδρο μέσω της βαλβίδας εισαγωγής. Όταν το έμβολο φτάνει στο ΚΝΣ η βαλβίδα εισαγωγής κλείνει εγκλωβίζοντας έτσι τον αέρα που έχει αναρροφηθεί μέσα στον κύλινδρο.[4,5]

2^{ος} χρόνος: συμπίεση

Κατά τον δεύτερο χρόνο το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ ενώ και η βαλβίδα εισαγωγής και η βαλβίδα εξαγωγής παραμένουν κλειστές. Κατά την ανοδική πορεία του εμβόλου ο αέρας μέσα στον κύλινδρο συμπιέζεται και θερμαίνεται σημαντικά, ξεπερνώντας την θερμοκρασία αυτανάφλεξης του καυσίμου.[4,5]

3^{ος} χρόνος: καύση και εκτόνωση

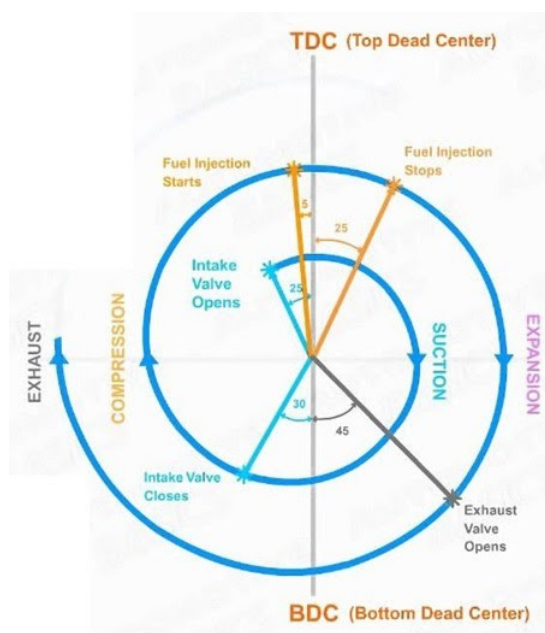
Κατά τον τρίτο χρόνο λειτουργίας ενώ και οι δυο βαλβίδες είναι κλειστές και καθώς το έμβολο φτάνει στο ΑΝΣ γίνεται η έγχυση του καυσίμου. Το καύσιμο καθώς αναμειγνύεται με τον θερμό αέρα μέσα στον κύλινδρο αυτανάφλεγεται και αρχίζει η καύση του. Τα υψηλής πίεσης αέρια που παράγονται κατά την καύση ωθούν το έμβολο προς τα κάτω και αυτό με την σειρά του αναγκάζει τον στροφαλοφόρο άξονα να περιστραφεί, παράγοντας έτσι κινητήριο έργο.[4,5]

4^{ος} χρόνος: εξαγωγή

Κατά τον τέταρτο χρόνο λειτουργίας το έμβολο κινείται από το ΚΝΣ προς το ΑΝΣ με κλειστή την βαλβίδα εισαγωγής και ανοιχτή την βαλβίδα εξαγωγής. Κατά την ανοδική κίνηση του εμβόλου τα καυσαέρια αναγκάζονται να εξέλθουν

από τον κύλινδρο μέσω της βαλβίδας εξόδου. Όταν το έμβολο φτάσει στο ΑΝΣ η βαλβίδα εξαγωγής κλείνει και η βαλβίδα εισαγωγής ανοίγει ώστε να ακολουθήσει ο επόμενος κύκλος λειτουργίας της μηχανής.[4,5]

Οι ακριβείς χρόνοι που πραγματοποιείται το άνοιγμα της κάθε βαλβίδας και η έγχυση του καυσίμου καθώς και η διάρκεια των διακριτών λειτουργιών της κάθε μηχανής απεικονίζεται σε αντίστοιχο σπειροειδές διάγραμμα, όπως αυτό του σχήματος 1-5.[4-6]



Σχήμα 1-5: Διάγραμμα χρονισμού βαλβίδων για τετράχρονο κινητήρα

1.5. Βασικά μεγέθη

Βασικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν την λειτουργία ενός κινητήρα ντήζελ είναι ο θεωρητικός, ο μηχανικός και ο πραγματικός βαθμός απόδοσης, ο βαθμός συμπίεσης, η ισχύς, η μέση πραγματική πίεση και η ειδική κατανάλωση καυσίμου.

- Θεωρητικός βαθμός απόδοσης (n_{th})

Ο θερμικός βαθμός απόδοσης ενός κινητήρα Diesel είναι ο λόγος του θεωρητικού καθαρού έργου προς την παραγόμενη θερμότητα και ορίζεται από την σχέση[4]:

$$n_{th} = 1 - \frac{u_4 - u_1}{h_3 - h_2}$$

- Μηχανικός βαθμός απόδοσης (n_m)

Ο μηχανικός βαθμός απόδοσης εκφράζει τις απώλειες τριβής στο έμβολο, τις απώλειες βοηθητικών συσκευών, τις αεροδυναμικές και υδραυλικές απώλειες του στροφαλοφόρου άξονα και ορίζεται σαν ο λόγος του πραγματικού προς το ενδεικνύμενο έργο.[1,2]

- Πραγματικός βαθμός απόδοσης (n_e)

Ο πραγματικός βαθμός απόδοσης είναι το γινόμενο του βαθμού ποιότητας (n_g) επί τον θεωρητικό βαθμό απόδοσης ιδανικού κύκλου αέρα επί τον μηχανικό βαθμό απόδοσης, περιλαμβάνει δηλαδή όλες τις απώλειες θερμοδυναμικές και μηχανικές που παρουσιάζονται στον κινητήρα και δίνεται από την σχέση [1]:

$$n_e = \frac{W_e}{Q_B} = n_m \cdot n_g \cdot n_{th}$$

- Βαθμός συμπίεσης

Ο βαθμός συμπίεσης είναι ο λόγος του όγκου του κυλίνδρου όταν το έμβολο είναι στο ΚΝΣ προς τον όγκο του κυλίνδρου όταν το έμβολο είναι στο ΑΝΣ. Σε κινητήρες diesel ο βαθμός συμπίεσης κυμαίνεται ανάμεσα σε 14:1 και 24:1.[5]

- Ισχύς

Ισχύς είναι το έργο που παράγεται ανά μονάδα χρόνου. Για ένα κινητήρα diesel παίρνει μονάδες σε kW ή hp. Η ισχύς μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση [1-3]:

$$P_e = n_e \cdot \dot{m}_B \cdot H_u$$

όπου \dot{m}_B είναι η παροχή του καυσίμου και H_u η θερμογόνος δύναμή του.

- Μέση πραγματική πίεση

Η μέση πραγματική πίεση είναι ένας τρόπος περιγραφής της πίεσης μέσα στον κύλινδρο του κινητήρα η οποία μπορεί να μετατραπεί σε ροπή. Η μέση πραγματική πίεση είναι η μέγιστη πίεση κατά την καύση μείον η μέγιστη πίεση κατά την συμπίεση και περιγράφει την σχέση ανάμεσα στο έργο που καταναλώνει το έμβολο κατά την συμπίεση με το έργο που παράγει το έμβολο κατά την εκτόνωση.[5]

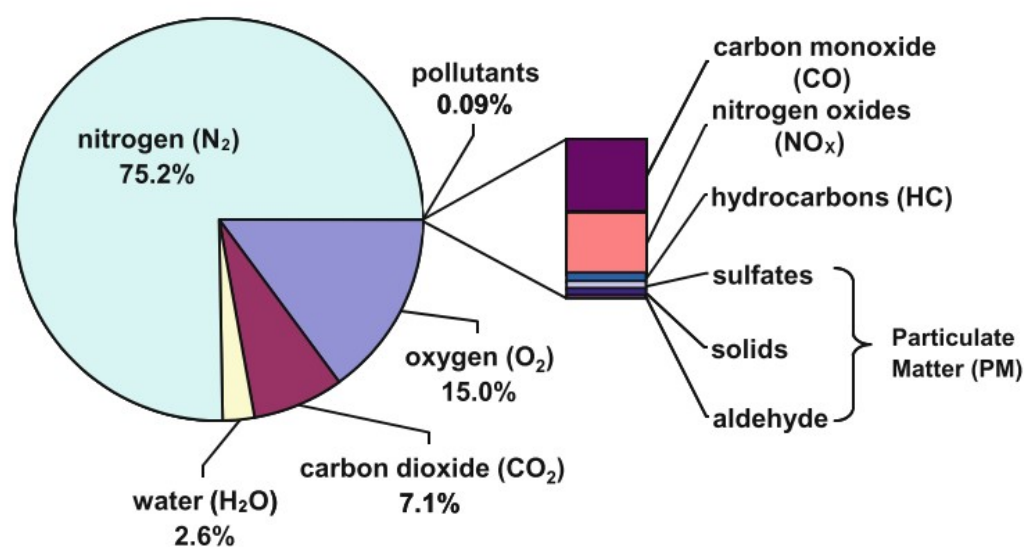
- Ειδική κατανάλωση καυσίμου

Η ειδική κατανάλωσης καυσίμου εκφράζει την απόδοση του κινητήρα μέσω της ποσότητας του καυσίμου που απαιτείται για την παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας ενέργειας. Η ειδική κατανάλωση καυσίμου υπολογίζεται διαιρώντας την παροχή καύσιμου με την πραγματική ισχύ του κινητήρα και δίνεται από την σχέση [1,2]:

$$BSFC = \frac{\dot{m}_B}{P_e}$$

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΝΤΗΖΕΛ

Αποτέλεσμα την καύσης σε ένα κινητήρα ντήζελ είναι η εκπομπή εκτός από διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμών, αζώτου και οξυγόνου και μιας πληθώρας ρύπων. Οι ρύποι αυτοί περιλαμβάνουν τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα, άκαυστους υδρογονάνθρακες και αιθάλη.



Σχήμα 2-1: Κατά βάρος σύσταση εκπομπών κινητήρων Diesel[2]

2.1. Διοξείδιο του άνθρακα CO₂

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα άοσμο και άχρωμο αέριο και αποτελεί το κύριο προϊόν της καύσης του ντήζελ. Το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι ρύπος, ωστόσο επειδή είναι ένα από τα αέρια που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι επιθυμητό να είναι κατά το δυνατόν περιορισμένες οι εκπομπές του.[2,7-9]

2.2. Μονοξείδιο του άνθρακα CO

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα άχρωμο, άοσμο και εξαιρετικά επιβλαβές αέριο το οποίο σχηματίζεται κατά την διάρκεια της καύσης όταν δεν υπάρχει επαρκές οξυγόνο. Για τον λόγο αυτό η σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει τον σχηματισμό του μονοξειδίου του άνθρακα σε ένα κινητήρα είναι ο λόγος αέρα καυσίμου και στους κινητήρες diesel που ακόμα και στο πλήρες φορτίο λειτουργούν με μεγάλη περίσσεια αέρα εμφανίζεται σε πολύ μικρά ποσοστά. Το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με την αιμοσφαιρίνη και προκαλεί ελλειμματική οξυγόνωση των ιστών, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι θανατηφόρο. [5,10]

2.3. Οξείδια του αζώτου NO_x

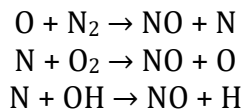
Αν και το άζωτο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι ένα αδρανές αέριο υπάρχουν συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορεί να οξειδωθεί κυρίως προς μονοξείδιο του αζώτου(NO) και διοξείδιο του αζώτου(NO₂) όλα τα οξείδια των αζώτου αναφέρονται στην βιβλιογραφία σαν NO_x . Το 60% των NO_x στην ατμόσφαιρα προέρχεται από τον τομέα των μεταφορών.[5]

Η εκπομπή NO_x συμβάλλει στην όξυνση των επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο περιβάλλον καθώς είναι από τους ρύπους που οφείλονται για την όξινη βροχή, το φωτοχημικό νέφος και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Τα NO_x έχουν άμεση επίδραση σε άτομα με αναπνευστικά προβλήματα. Το NO₂ προκαλεί μολύνσεις στους πνεύμονες και αλλεργίες του αναπνευστικού λόγω της ικανότητάς του να διαχέεται μέσω των βρόγχων και των τριχοειδών αγγείων των πνευμόνων καταστρέφοντας την δομή τους. Επίσης το NO₂ είναι ο κύριος πρόδρομος για τον σχηματισμό του τροποσφαιρικού όζοντος το οποίο προκαλεί σημαντικά αναπνευστικά προβλήματα που μπορεί να οδηγήσουν σε πρόωρο θάνατο. [2,10,11]

Τα είδη των NO_x που παράγονται σε ένα κινητήρα diesel είναι τρία:

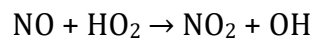
a. Θερμικά (thermal) NO_x

Ο μηχανισμός αυτός παραγωγής οξειδίων του αζώτου είναι ο κυρίαρχος στους κινητήρες diesel και εξαρτάται από τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στον θάλαμο καύσης. Στην περίπτωση αυτή ο σχηματισμός των οξειδίων οφείλεται στην οξείδωση του αζώτου του ατμοσφαιρικού αέρα λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Ο σχηματισμός του NO περιγράφεται αναλυτικά από το μοντέλο Zel'dovich:

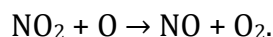


όπου η πρώτη αντίδραση καθορίζει πρωτίστως τον ρυθμό παραγωγής NO ενώ η τρίτη αποκτά σημασία μόνο όταν το μίγμα είναι περίπου στοιχειομετρικό.

Ο σχηματισμός του NO_2 γίνεται μέσω της αντίδρασης:



με περαιτέρω μετατροπή του διοξειδίου του αζώτου σε μονοξείδιο του αζώτου:



Επειδή η τελευταία αντίδραση δεν ευνοείται σε σχετικά υψηλές αναλογίες λόγου αέρα/καυσίμου, δηλαδή σε χαμηλά φορτία σε κινητήρες diesel, λόγω των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών στις περιπτώσεις αυτές αναμένονται αυξημένες συγκεντρώσεις NO_2 .

Αν μπορούσε να επιτευχθεί χημική ισορροπία το μεγαλύτερο ποσοστό των NO θα μετατρέπονταν σε άζωτο και οξυγόνο, ωστόσο λόγω την απότομης πτώσης της θερμοκρασίας κατά την φάση της εκτόνωσης η χημική ισορροπία δεν έχει τον χρόνο να επιτευχθεί με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των NO_x στα

καυσαέρια να είναι μεγαλύτερη από αυτή που θα προβλεπόταν με βάση την χημική ισορροπία.

b. NO_x που οφείλονται στο άζωτο του καυσίμου (fuel-bound)

Πρόκειται για NO_x που παράγονται από τα άτομα αζώτου που είναι δεσμευμένα σε ενώσεις του καυσίμου, κυρίως σε ενώσεις της μορφής RNH_2 . Ο συγκεκριμένος μηχανισμός παραγωγής ενδιαφέρει κυρίως σε στερεά καύσιμα και βαριά κλάσματα του πετρελαίου.

c. Fenimore NO_x (ή prompt)

Πρόκειται για μηχανισμό ταχέως σχηματισμού NO_x , ο οποίος είναι συνήθως μικρότερης συνεισφοράς και κατά τον οποίο το άζωτο του ατμοσφαιρικού αέρα αντιδρά κατά τα πρώτα στάδια της καύσης με ρίζες όπως C, CH, CH_2 σχηματίζοντας NH, HCN και H_2CN τα οποία στην συνέχεια οξειδώνονται προς NO.[10]

Με βάση τα παραπάνω είναι ξεκάθαρο ότι η συγκέντρωση των NO_x εξαρτάται ισχυρά από την θερμοκρασία της φλόγας και γραμμικά από την διάρκεια της καύσης. Αυξημένη συγκέντρωση NO_x παρουσιάζεται στις ακόλουθες περιπτώσεις λειτουργίας ενός κινητήρα diesel:

- Με αύξηση του φορτίου, δηλαδή με μείωση του λόγου ισοδυναμίας αέρα/καυσίμου.
- Με αύξηση της προπορείας έγχυσης, καθώς η έναρξη της καύσης πραγματοποιείται νωρίτερα και κατά την φάση της συμπίεσης σε αυξημένες αναλογικά θερμοκρασίες.
- Όταν υπάρχει "κατάλληλη" τοπική συγκέντρωση σε οξυγόνο.

Γενικά παρατηρείται αντικρουόμενη συμπεριφορά ανάμεσα στον σχηματισμό των NO_x και τον σχηματισμό ανθρακούχων ρύπων (CO, HC και αιθάλη).[10,12]

2.4. Άκαυστοι υδρογονάνθρακες HC

Στα καυσαέρια των κινητήρων diesel υπάρχουν υδρογονάνθρακες οι οποίοι δεν καήκαν κατά τον κύκλο λειτουργίας του κινητήρα διότι το μίγμα αέρα καυσίμου είναι είτε πολύ φτωχό είτε πολύ πλούσιο. Γενικά η παρουσία των υδρογονανθράκων στα καυσαέρια επηρεάζεται από το φορτίο, το σύστημα έγχυσης του καυσίμου και τις συνθήκες περιβάλλοντος. Γενικά στην άφορτη λειτουργία και στα πολύ χαμηλά φορτία οι εκπομπές είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με το πλήρες φορτίο. Επίσης, οι εκπομπές υδρογονανθράκων αυξάνονται με την αύξηση της καθυστέρησης ανάφλεξης. Τέλος, αυξημένες εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων παρατηρούνται κατά την ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα όπου υπάρχει αστάθεια καύσης ή και αστοχία έναυσης κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας. Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο στην περίπτωση που γίνεται χρήση βιοκαυσίμων όπως το βιοντήζελ.[5,10,13]

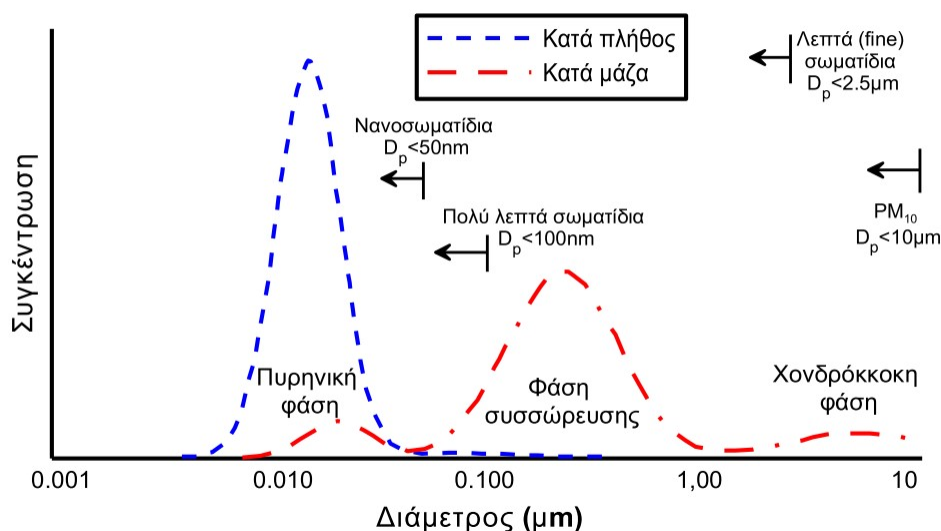
2.5. Αιθάλη-Σωματίδια PM

Ανεξαρτήτως της χημικής του σύστασης, όλα τα στερεά που βρίσκονται στα καυσαέρια κινητήρα diesel χαρακτηρίζονται σαν σωματίδια (particulate matter-PM). Τα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ανθρακούχο υλικό (αιθάλη) που παράγεται κατά την καύση στο οποίο έχουν προσροφηθεί οργανικά συστατικά.

Τα σωματίδια μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με το μέγεθός τους σε:

- PM₁₀: σωματίδια με διάμετρο <10 μm
- PM_{2,5}: σωματίδια με διάμετρο <2,5 μm (fine particles)
- PM₁: σωματίδια με διάμετρο <1 μm (ultrafine particles)[2,5]

Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων είναι ιδιαίτερα σημαντική όσο αφορά την ποιότητα της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, καθώς θεωρείται ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται η τοξικότητά τους. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μια τυπική κατανομή του μεγέθους και του πλήθους των σωματιδίων που εκπέμπονται κατά την λειτουργία ενός κινητήρα Diesel. [10]

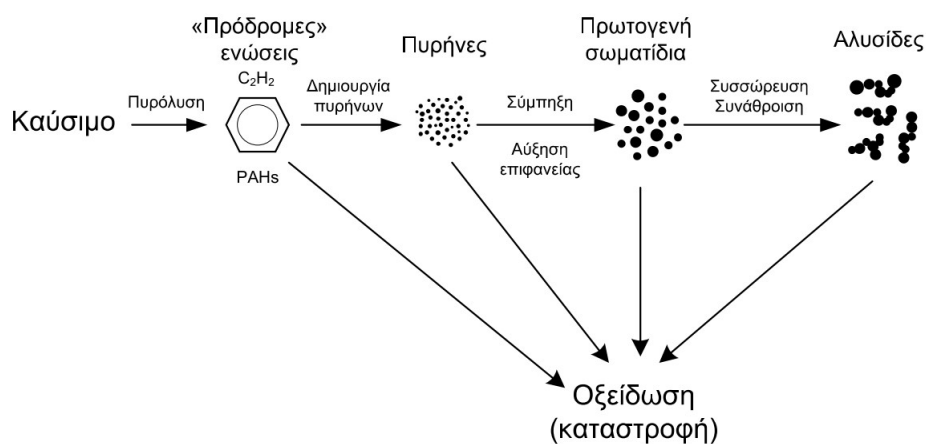


Σχήμα 2-2: Τυπική κατανομή σωματιδίων.

Το 90% του πλήθους των σωματιδίων που εκπέμπονται από ένα κινητήρα είναι PM1 αν και κατά μάζα αποτελούν μικρό ποσοστό. Τα μικρά σωματίδια θεωρούνται άκρως επικίνδυνα για την υγεία. Τα πολύ μικρά σωματίδια είναι τόσο μικρά που διέρχονται από το φράγμα αέρα-αίματος του πνεύμονα και εισέρχονται στην κυκλοφορία του αίματος μέσω του οσφρητικού νεύρου. Η παρουσία των σωματιδίων αυτών σχετίζεται με φλεγμονή των νεύρων και οξειδωτικό άγχος, με μια ποικιλία από καρδιαγγειακές παθήσεις καθώς και με παράγοντες που συσχετίζονται με γνωστικές συναρτήσεις και την αγγειακή παθολογία του εγκεφάλου.[2,11,13,14]

Το βασικό λειτουργικό μέγεθος του κινητήρα diesel που επηρεάζει την παραγωγή αιθάλης/σωματιδίων είναι η αναλογία αέρα-καυσίμου, δηλαδή το φορτίο του κινητήρα. Συνεπώς αύξηση του φορτίου συνεπάγεται και αύξηση της παραγόμενης αιθάλης.

Η αιθάλη δημιουργείται από άκαυστο καύσιμο, το οποίο σχηματίζει σωματίδια από την αέρια φάση στην στερεά σε περιοχές πλούσιες σε καύσιμο και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο μηχανισμός σχηματισμού της αιθάλης παρουσιάζεται συνοπτικά στο σχήμα 2-3.



Σχήμα 2-3: Διάγραμμα μηχανισμού σχηματισμού σωματιδίων εντός θαλάμου καύσης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο μηχανισμός παραγωγής της αιθάλης βρίσκεται σε ανακολουθία με τον μηχανισμό παραγωγής των οξειδίων του αζώτου, καθώς αύξηση της θερμοκρασίας εντός του θαλάμου μπορεί να μειώσει την αιθάλη επειδή προάγεται η αντίδραση της οξειδωσης αλλά ταυτόχρονα αυξάνεται και η παραγωγή οξειδίων του αζώτου. [10,15]

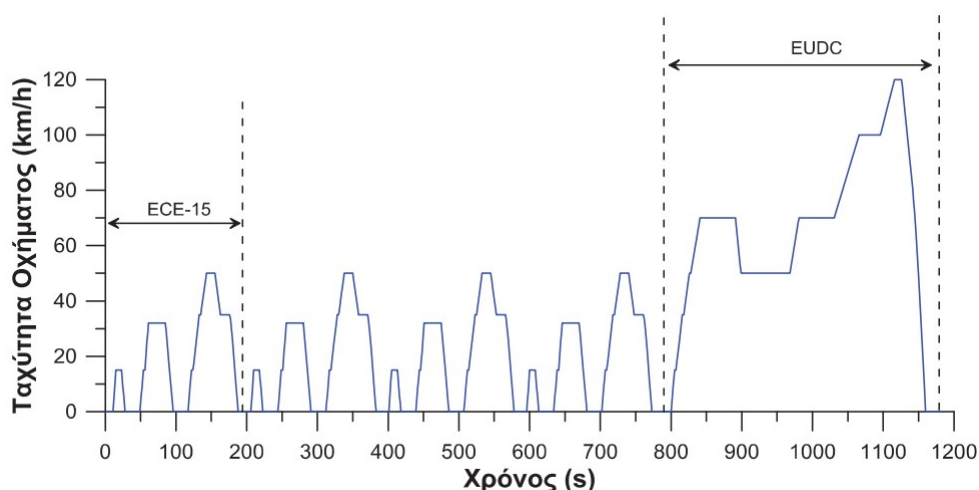
2.6. Κύκλοι δοκιμής

Πριν εκδοθεί σε ένα όχημα έγκριση τύπου απαιτείται να γίνει πιστοποίηση όσον αφορά τις εκπομπές καυσαερίων. Η πιστοποίηση αυτή γίνεται με χρήση τυποποιημένων κύκλων δοκιμών.

Επειδή είναι απαραίτητο να μπορεί να γίνει σύγκριση διαφορετικών οχημάτων ή κινητήρων που πραγματοποιούν την ίδια λειτουργία και καθώς σε φάσεις μεταβαλλόμενων συνθηκών των κινητήρων παρατηρείται και η μέγιστη

δραστηριότητά τους όσον αφορά τις εκπομπές ρύπων η διαδικασία δοκιμής αποτελείται από μια ακολουθία σημείων δοκιμής, το κάθε ένα σε μια καθορισμένη ταχύτητα οχήματος που αποτελούν ένα Κύκλο Πόλης (Driving Cycle). Κατά την διάρκεια της δοκιμής γίνονται μετρήσεις εκπομπών ρύπων, και διοξειδίου του άνθρακα, με την μέθοδο της σταθερού όγκου δειγματοληψίας, και κατανάλωσης καυσίμου οι οποίες θεωρούνται αντιπροσωπευτικές της πραγματικής λειτουργίας των κινητήρων.

Στην Ε.Ε. χρησιμοποιείται ο Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης (NEDC-New European Driving Cycle). Ο NEDC αποτελείται από τέσσερα όμοια κομμάτια εντός πόλης (ECE-15) και ένα κομμάτι εκτός πόλης (EUDC). Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2-4 έχει συνολική διάρκεια 1180s.[13,16]



Σχήμα 2-4: Ο Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης.

2.7. Πρόδιαγραφές καυσαερίων

Όσον αφορά τις προδιαγραφές των εκπεμπόμενων ρύπων από επιβατηγά οχήματα και ελαφρά φορτηγά στην Ε.Ε. ισχύουν πρότυπα με την ονομασία Euro τα οποία έχουν τροποποιηθεί αρκετές φορές από το 1993 που εφαρμόστηκε το Euro 1 μέχρι σήμερα με συνεχή τάση αύξησης της αυστηρότητας στον περιορισμό των εκπομπών.

Στον Πίνακα 2-1 παρουσιάζονται τα πρότυπα Euro για επιβατηγά οχήματα με κινητήρες Diesel. Όπως φαίνεται και στον πίνακα, από το Euro 5b και μετά δεν υπάρχει προδιαγραφή μόνο για την ποσότητα σωματιδίων που εκπέμπονται αλλά και για το πλήθος τους(PN).[13,16,17]

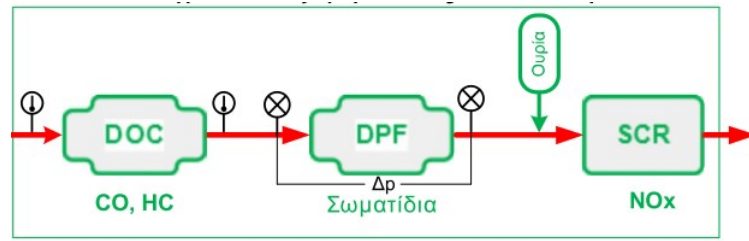
Πίνακας 2-1: Προδιαγραφές E.E. εκπομπών επιβατηγών οχημάτων με κινητήρα diesel.

Πρότυπο	Ημερομηνία	Οδηγία	CO	HC+NOx	NOx	PM	PN
			g/km	g/km	g/km	g/km	-
Euro 1	7/1992	91/441/EEC 93/59/EEC	2,72	0,97	-	0,14	-
Euro 2, IDI	1/1996	94/12/EC	1,0	0,7	-	0,08	-
Euro 2, DI	1/1996	96/69/EC	1,0	0,9	-	0,10	-
Euro 3	1/2000	98/69/EC	0,64	0,56	0,50	0,05	-
Euro 4	1/2005	2002/80/EC	0,50	0,30	0,25	0,025	-
Euro 5a	9/2009	715/2007/EC 692/1008/EC	0,50	0,23	0,18	0,005	-
Euro 5b	9/2011		0,50	0,23	0,18	0,005	6·10 ¹¹
Euro 6	9/2014		0,50	0,17	0,08	0,005	6·10 ¹¹

2.8. Συστήματα αντιρύπανσης κινητήρων Diesel

Όπως είναι φανερό από τα παραπάνω, αποτέλεσμα των συνεχώς αυστηρότερων επιτρεπόμενων ορίων εκπομπών ήταν η ανάπτυξη συστημάτων επεξεργασίας των καυσαερίων των οχημάτων ώστε να είναι εφικτό να ικανοποιούνται οι προδιαγραφές.

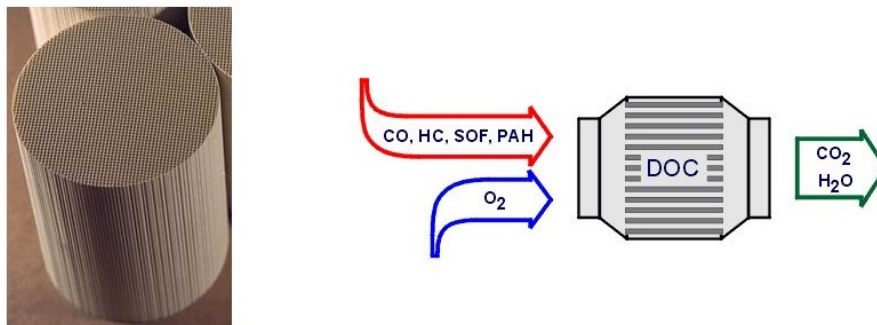
Για την επεξεργασία των εκπομπών ενός κινητήρα Diesel γίνεται χρήση μιας σειράς τριών καταλυτών. Ο πρώτος είναι ο οξειδωτικός καταλύτης (DOC) για την αντιμετώπιση CO και HC, στην συνέχεια είναι η παγίδα αιθάλης (DPF) και τέλος ο αναγωγικός καταλύτης (SCR) για την αντιμετώπιση των NO_x. [10]



Σχήμα 2-5: Σύστημα επεξεργασίας καυσαερίων

2.8.1. Οξειδωτικός καταλύτης (DOC)

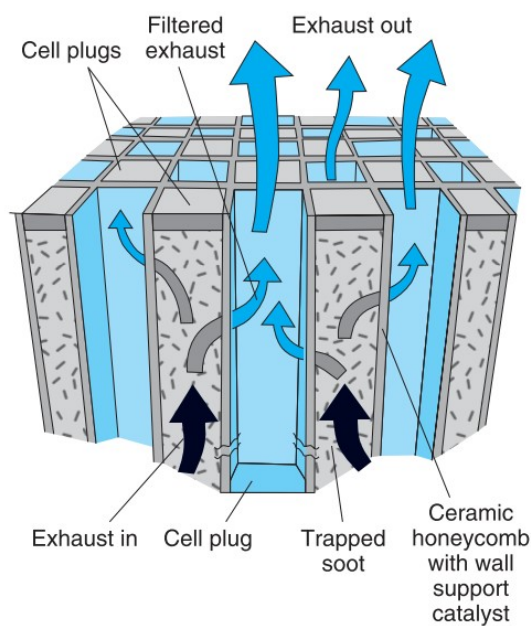
Οι οξειδωτικοί καταλύτες είναι συσκευές τύπου μονολίθου με διαμήκη κανάλια υποστρώματος οξειδίου του αργιλίου στα οποία εμποτίζεται καταλυτικό υλικό (λευκόχρυσος, παλλάδιο). Ο καταλύτης προάγει την οξείδωση των CO και HC προς τα αβλαβή CO₂ και H₂O. Επιπλέον με τον καταλύτη αυτό αντιμετωπίζεται και το οργανικό κλάσμα των σωματιδίων σε ποσοστό τουλάχιστον 90%, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι σωματιδιακές εκπομπές κατά 25-50%. Τέλος, ο οξειδωτικός καταλύτης αυξάνει την θερμοκρασία του καυσαερίου και το ποσοστό του NO₂ στοιχείου που δρουν ευεργετικά στην αναγέννηση της παγίδας αιθάλης, όπως θα αναφερθεί και στην συνέχεια. [5,10,12]



Σχήμα 2-6: Οξειδωτικός καταλύτης Diesel

2.8.2. Παγίδα αιθάλης (DPF)

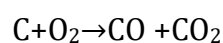
Οι παγίδες αιθάλης κατασκευάζονται από κεραμικά υλικά όπως ο κορδιερίτης και το καρβίδιο του πυριτίου και είναι τύπου κυψελωτού μονόλιθου, όπως φαίνεται και στο σχήμα. Τα μισά κελιά της παγίδας είναι φραγμένα στην είσοδο και τα υπόλοιπα είναι φραγμένα στην έξοδο. Με τον τρόπο αυτό το καυσαέριο εξαναγκάζεται να περάσει μέσα από τους πόρους των τοιχωμάτων του κεραμικού υλικού. [10,18]



Σχήμα 2-7: Παγίδα αιθάλης

Η συνεχής εναπόθεση σωματιδίων στα τοιχώματα της παγίδας αιθάλης αυξάνει της πτώσης πίεσης κατάντι του κινητήρα με αποτέλεσμα να απαιτείται η κατά διαστήματα αναγέννηση της παγίδας. Η αναγέννηση των παγίδων αιθάλης γίνεται είτε παθητικά είτε ενεργητικά.

Η αναγέννηση της παγίδας γίνεται με την οξείδωση (καύση) των σωματιδίων που έχουν εναποτεθεί στα τοιχώματά της. Η οξείδωση γίνεται είτε σε θερμοκρασία περίπου 550°C με βάση την αντίδραση :



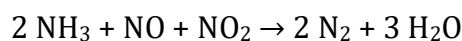
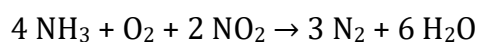
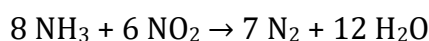
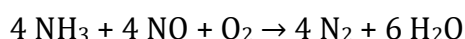
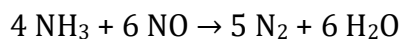
είτε σε θερμοκρασία περίπου 300°C όπου η αιθάλη αντιδρά με το NO₂ με βάση την αντίδραση:



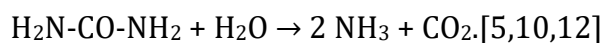
Στην περίπτωση της ενεργητικής αναγέννησης για να επιτευχθούν οι επιθυμητές θερμοκρασίες ο κινητήρας λειτουργεί προσωρινά με πλούσιο μίγμα.[5,12,16]

2.8.3. Αναγωγικός καταλύτης (SCR)

Για την μετατροπή των NO_x σε N₂ στα καυσαέρια χρησιμοποιώντας σαν αναγωγικό μέσο την αμμωνία. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται βαναδίου σε φορέα τιτανίου, παρουσία και άλλων οξειδίων όπως το βολφράμιο, το μολυβδένιο, το μαγγάνιο και το αντιμόνιο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα καταλύτη SCR πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες 300-400°C και είναι οι ακόλουθες:



Επειδή με την χρήση αμμωνίας παρουσιάζονται προβλήματα αποθήκευσης και χειρισμού στην θέση της χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα ουρίας (NH₂)₂CO, η οποία δεν είναι τοξική, σε ποσοστό 30-35% με την εμπορική ονομασία AdBlue. Η ουρία διασπάται σε αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα μέσω της αντίδρασης:



3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΝΤΗΖΕΛ

Η κηροζίνη, το ντήζελ και τα καύσιμα αεροπορίας (jet fuels) ανήκουν στην ίδια κατηγορία πετρελαϊκών προϊόντων γνωστά ως μεσαία αποστάγματα. Είναι προϊόντα με υψηλότερο σημείο βρασμού από την βενζίνη και αποτελούνται από υδρογονάνθρακες με 8 έως 24 άτομα άνθρακα.

3.1. Παραγωγή και σύσταση ντήζελ

Τα ντήζελ είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων $C_{10}-C_{20}$ που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης γενικά στην περιοχή 150 έως 380°C. Χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, προερχόμενα κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και συστατικά από άλλες μονάδες, για αύξηση της παραγωγής ντήζελ στα σύνθετα διυλιστήρια.

Η βασική διεργασία παραγωγής gasoil σε ένα διυλιστήριο είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Ο τύπος του αργού πετρελαίου από το οποίο προέρχεται επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου ντήζελ. Τα καύσιμα ντήζελ περιέχουν παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου και αζώτου. Οι ιδιότητές του εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων, καθώς και από το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας.

Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι ελκυστικοί για την παραγωγή ντήζελ εξαιτίας της υψηλής τους ποιότητας ανάφλεξης, αν και μπορεί να παρουσιάσουν προβλήματα στην ικανοποίηση των προδιαγραφών ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδίως εάν προέρχονται από αργά πετρέλαια υψηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες. Οι διεργασίες πυρόλυσης δίνουν συστατικά ανάμιξης χαμηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες, αλλά τα gasoil από

καταλυτική και θερμική πυρόλυση ενώ έχουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν χαμηλότερη ποιότητα ανάφλεξης.[19–21]

3.2. Ιδιότητες και προδιαγραφές ντήζελ κίνησης

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα οι προδιαγραφές για το ντήζελ κίνησης ορίζονται με το EN 590:2013. Οι προδιαγραφές κατά EN 590 φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 3-1.[22]

Πίνακας 3-1: Προδιαγραφές κατά EN 590:2013

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ	
		MIN	MAX	ISO/EN	ASTM/IP
Αριθμός Κετανίου		51,0	-	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144	D-613
Δείκτης Κετανίου		46,0	-	EN ISO 4264	D-4737
Πυκνότητα, 15°C	kg/m ³	820,0	845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185	D-1298 D-4052
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	-	8,0	EN 12916	IP-391/95
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	-	10,0	ENISO 20846 ENISO 20884 ENISO 13032	D-4294
Σημείο Ανάφλεξης	°C	55,0	-	EN ISO 2719	D-93
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (στο υπόλειμμα 10% απόσταξης)	% m/m	-	0,30	EN ISO 10370	D-189 D-4530
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	-	0,010	EN ISO 6245	D-482

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ	
		MIN	MAX	ISO/EN	ASTM/IP
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	-	200	EN ISO 12937	D-1744
Περιεκτικότητα σε FAME	% v/v	-	7,0	EN 14078	
Οξειδωτική Σταθερότητα	g/m ³	-	25	EN ISO 12205	D-2274
(περιεκτικότητα σε FAME>2%)	h	20	-	EN 15751	
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h, 50 °C)		ΚΛΑΣΗ 1		EN ISO 2160	D-130
Λιπαντική Ικανότητα (διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60°C)	μm	-	460	EN ISO 12156-1	
Ιξώδες, 40°C	mm ² /s	2,000	4,500	EN ISO 3104	D-445
Απόσταξη, 250°C	% v/v	-	65	EN 3924	D-86
Απόσταξη, 350°C	% v/v	85	-		
Απόσταξη, 95% v/v	°C	-	360		
CFPP 1/10-31/3	°C	-	-5	EN 116	IP-309
CFPP 1/4-30/9		-	+5		

3.2.1. Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (cetane number,CN) ενός καυσίμου ντίζελ είναι μια σημαντική ιδιότητα και είναι το αριθμητικό αποτέλεσμα μέτρησης σχεδιασμένης να εκτιμήσει την καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου όταν αυτό εισέρχεται στον θάλαμο καύσης ενός κινητήρα.

Για τον καθορισμό του αριθμού κετανίου οποιουδήποτε καυσίμου, η καθυστέρηση ανάφλεξης συγκρίνεται σε πρότυπο κινητήρα με μίγμα καυσίμων αναφοράς.

Για τον ορισμό της κλίμακας του αριθμού κετανίου έχουν επιλεγεί δυο καύσιμα αναφοράς. Το ένα είναι το κετάνιο (κανονικό δεκαεξάνιο) που έχει άριστη ποιότητα ανάφλεξης και πολύ μικρή καθυστέρηση ανάφλεξης. Σε αυτό αποδίδεται αυθαίρετα αριθμός κετανίου 100. Το δεύτερο καύσιμο αναφοράς, το α-μεθυλοναφθαλένιο έχει κακή ποιότητα ανάφλεξης και του αποδίδεται αριθμός κετανίου 0. Το α-μεθυλοναφθαλένιο έχει αντικατασταθεί από το επταμεθυλοεννεάνιο, το οποίο έχει αριθμό κετανίου 15, λόγω της δυσκολίας ανάφλεξης που παρουσίαζε στον πρότυπο κινητήρα.

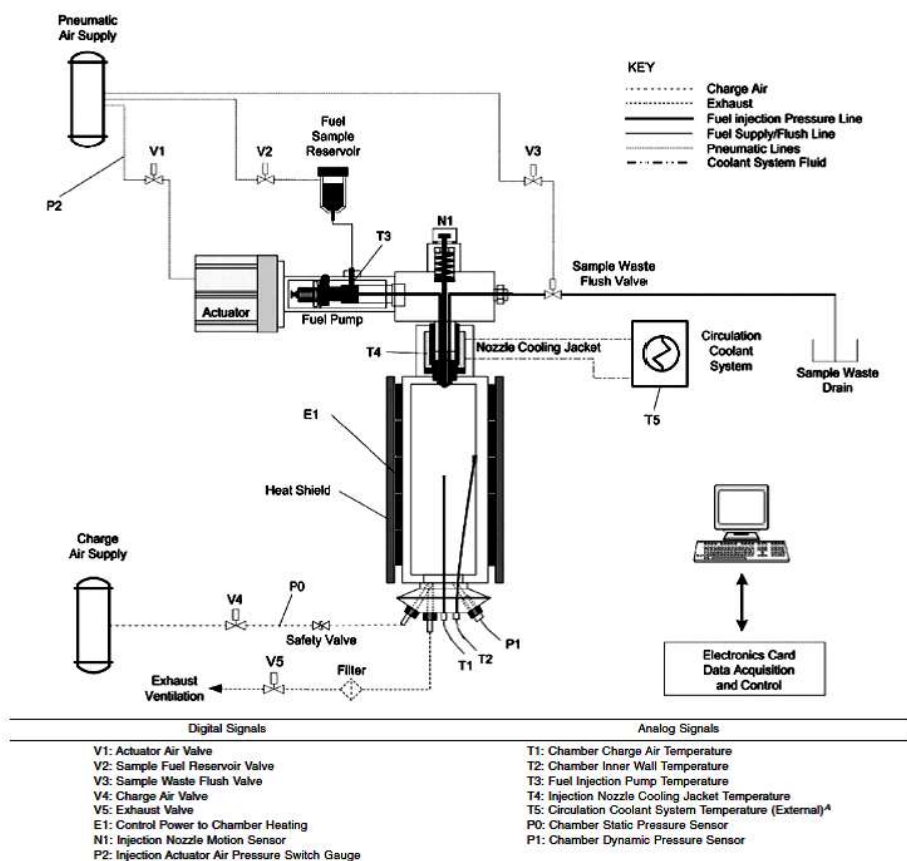
Σαν αριθμός κετανίου καυσίμου ντήζελ ορίζεται ο αριθμός που είναι πλησιέστερος στην τιμή που καθορίζεται από τον υπολογισμό του ποσοστού του όγκου κετανίου (αριθμός κετανίου 100) σε μίγμα με επταμεθυλοεννεάνιο (αριθμός κετανίου 15) που ταιριάζει με την ποιότητα ανάφλεξης του εξεταζόμενου δείγματος. Τα αντίστοιχα ποσοστά του μίγματος με ακρίβεια ενός δεκαδικού αντικαθίστανται στην παρακάτω σχέση για τον υπολογισμό του αριθμού κετανίου:

$$\text{Αριθμός κετανίου} = (\% \text{ κετάνιο}) + 0,15 (\% \text{ επταμεθυλοεννεάνιο})$$

Όσο μικρότερη είναι η καθυστέρηση ανάφλεξης, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου. Ο αριθμός κετανίου του ντήζελ σχετίζεται άμεσα με το είδος των υδρογονανθράκων του καυσίμου, οι αρωματικοί έχουν τον μικρότερο αριθμό κετανίου, ακολουθούν οι ναφθενικοί και οι ισοπαραφινικοί υδρογονάνθρακες, ενώ τον μεγαλύτερο αριθμό κετανίου τον έχουν οι παραφίνες. Επίσης υδρογονάνθρακες με περισσότερα άτομα άνθρακα έχουν μεγαλύτερο αριθμό κετανίου.[20,21,23]

Η μέτρηση του αριθμού κετανίου έγινε με το Fuel Ignition Tester (FIT) της Compass Instruments, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 7170-08. Ο αριθμός κετανίου υπολογίζεται με βάση την καθυστέρηση ανάφλεξης (ignition delay, ID) του καυσίμου, δηλαδή τον χρόνο σε ms από την έναρξη της έγχυσης του

καυσίμου μέχρι την έναρξη της ανάφλεξης. Τα βασικά μέρη της συσκευής φαίνονται παρακάτω στο σχήμα 3.12. Με την μέθοδο αυτή μπορούν να μετρηθούν καύσιμα με αριθμό κετανίου από 35,0 (ID 4,89 ms) έως 59,6 (ID 2,87 ms).[24]



^A T5 is not located on the instrument. It is the temperature of the auxiliary Circulation Coolant System adjusted to maintain T4.

Σχήμα 3-1: Σχηματική αναπαράσταση FIT

3.2.2. Δείκτης κετανίου

Επειδή ο καθορισμός του αριθμού κετανίου με χρήση πρότυπων κινητήρων απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και είναι και χρονοβόρος και ακριβός, έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι εκτίμησης του αριθμού κετανίου. Οι εκτιμήσεις βασίζονται σε εξισώσεις που περιέχουν άλλες γνωστές ιδιότητες του καυσίμου.

Η πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι ο δείκτης κετανίου. Ο υπολογιζόμενος δείκτης κετανίου (calculated cetane index, CCI) εξαρτάται από την πυκνότητα και την καμπύλη απόσταξης του καυσίμου.

Σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-4737 δίνεται η παρακάτω σχέση :

$$CCI = 45,5 + 0,0892 \cdot T_{10N} + [0,131 + (0,901 \cdot B)] \cdot T_{50N} \\ + [0,0523 - (0,420 \cdot B)] \cdot T_{90N} + 0,00049 \cdot [T_{10N}^2 - T_{90N}^2] \\ + 107 \cdot B + 60 \cdot B^2$$

Όπου:

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90} = T_{90} - 310$$

$$T_{10} = \text{Θερμοκρασία ανάκτησης του 10\% (ASTM D-86), } ^\circ\text{C}$$

$$T_{50} = \text{Θερμοκρασία ανάκτησης του 50\% (ASTM D-86), } ^\circ\text{C}$$

$$T_{90} = \text{Θερμοκρασία ανάκτησης του 90\% (ASTM D-86), } ^\circ\text{C}$$

$$B = \exp(-3,5 \cdot DN) - 1$$

$$DN = D - 0,85$$

$$D = \text{Πυκνότητα στους 15 } ^\circ\text{C, gr/cm}^3$$

Ο δείκτης κετανίου δίνει καλές προσεγγίσεις του αριθμού κετανίου πρέπει όμως κατά την χρήση του να λαμβάνεται υπ όψιν ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καύσιμα που περιέχουν πρόσθετα για την βελτίωση του αριθμού κετανίου. Επίσης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καθαρούς υδρογονάνθρακες, σε καύσιμα που προέρχονται από λιγνίτη, σε υπολειμματικά καύσιμα ή σε αργό πετρέλαιο.

Για το 65% των δειγμάτων εάν ο αριθμός κετανίου κυμαίνεται από 32,5 έως 56,5 η αναμενόμενη διαφορά μεταξύ αριθμού και δείκτη κετανίου είναι μικρότερη από ± 2 . [19,23,25]

3.2.3. Πυκνότητα

Η πυκνότητα, δηλαδή η μάζα ανά μονάδα όγκου, είναι μια ιδιότητα η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες για την σύσταση και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Αν και από μόνη της δεν είναι σημαντικός δείκτης της ποιότητας του καυσίμου, μπορεί να χρησιμεύσει στον υπολογισμό άλλων ιδιοτήτων. Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Για δεδομένο εύρος πτητικότητας, η υψηλή πυκνότητα συσχετίζεται με αρωματικούς ή ναφθενικούς υδρογονάνθρακες ενώ η χαμηλή πυκνότητα με παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Η αύξηση του αριθμού των ατόμων του άνθρακα στο μόριο αυξάνει την πυκνότητα του υδρογονάνθρακα. Επιπλέον, η θερμογόνο δύναμη μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας, ενώ η θερμογόνο δύναμη εκφρασμένη ανά μονάδα όγκου αυξάνεται.[20,21]

3.2.4. Ιξώδες

Το ιξώδες είναι μέτρο της αντίστασης ενός υγρού στη ροή και συνήθως μετράται μετρώντας τον χρόνο που απαιτείται για δοσμένο όγκο καυσίμου να ρεύσει υπό την επίδραση της βαρύτητας, μέσω ενός τριχοειδούς σωλήνα σε σταθερή και γνωστή θερμοκρασία (ASTM D-445). Το ιξώδες του ντήζελ είναι πολύ σημαντική ιδιότητα και επηρεάζει σημαντικά το σύστημα άντλησης και ψεκασμού του καυσίμου και εξαρτάται από το είδος και το μοριακό βάρος των υδρογονανθράκων που υπάρχουν στο καύσιμο.

Το ιξώδες του καυσίμου έχει και πολύ σημαντική επίδραση κατά τον ψεκασμό του καυσίμου, μεγάλο ιξώδες μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλα σταγονίδια και την δημιουργία ενός πίδακα αντί ενός νέφους αποτελούμενου από μικρά σταγονίδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το καύσιμο να μην αναμιγνύεται με τον αέρα που απαιτείται για την καύση, να μην γίνεται τέλεια

καύση και να υπάρχει απώλεια ισχύος και αυξημένη φθορά του κινητήρα. Από την άλλη και το πολύ χαμηλό ιξώδες μπορεί να προκαλέσει προβλήματα.

Μια ακόμα πολύ σημαντική ιδιότητα του καυσίμου που εξαρτάται άμεσα από το ιξώδες είναι η λιπαντική του ικανότητα. Η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού το καύσιμο είναι το μόνο που λιπαίνει τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού.[19–21,26]

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με βάση τις μεθόδους EN ISO 12185 και EN ISO 3104 αντίστοιχα, με χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει την τιμή της πυκνότητας σε g/cm^3 , την τιμή του δυναμικού ιξώδους σε $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cP) και μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του κινηματικού ιξώδους σε mm^2/s (cSt) διαιρώντας την τιμή του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα στην ίδια θερμοκρασία. Η συσκευή μπορεί να μετρήσει ιξώδη από 1 έως 20.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ και πυκνότητα από 0,65 έως 3 g/cm^3 .

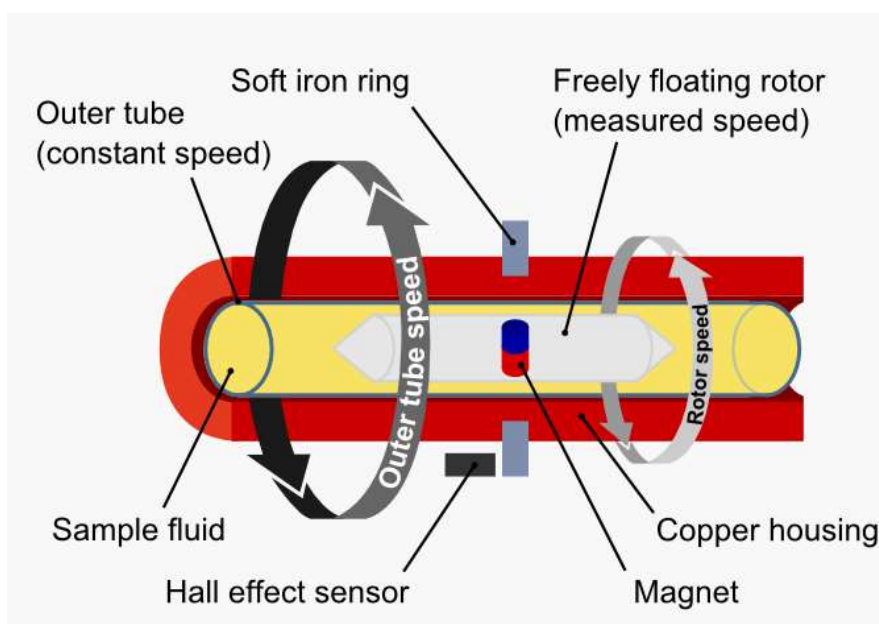


Σχήμα 3-2: Stabinger Viscometer SVM 3000

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή που χρησιμοποιεί ταλαντούμενο σωλήνα σχήματος U, μέσα στον οποίο εισέρχεται το δείγμα, και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με την βοήθεια χάλκινου περιβλήματος που περιβάλλει τους σωλήνες μέτρησης πυκνότητας και ιξώδους.

Η μέτρηση του ιξώδους γίνεται σε κελί ιξώδους που αποτελείται από δυο περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Ο εξωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται με σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα, ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) παραμένει σταθερός στον άξονα, λόγω των φυγοκεντρικών δυνάμεων του δείγματος

υψηλότερης πυκνότητας, και στην διαμήκη θέση του με την βοήθεια ενός μαγνήτη και ενός δαχτυλιδιού από μαλακό σίδηρο. Ο μαγνήτης του ρότορα προκαλεί ρεύματα δινών στο χάλκινο περίβλημα με αποτέλεσμα το ιξώδες να μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα ως αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορευμάτων. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με την βοήθεια αισθητήρα επίδρασης Hall.[27,28]



Σχήμα 3-3: Σχηματική αναπαράσταση κελιού μέτρησης ιξώδους

Για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν περίπου 5 ml δείγματος. Για το κάθε δείγμα μετρήθηκε η πυκνότητα στους 15°C και το κινηματικό ιξώδες στους 40°C.

3.2.4.1. Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους

Είναι γνωστό πως το κινηματικό ιξώδες δεν είναι προσθετική ιδιότητα, οπότε η απλή γραμμική σχέση δεν ισχύει σχεδόν ποτέ. Επίσης, το ιξώδες είναι συνήθως μικρότερο από αυτό που θα αναμενόταν αν ίσχυε η γραμμικότητα.

Οι διάφορες μέθοδοι που έχουν προταθεί για την πρόβλεψη του ιξώδους μιγμάτων πετρελαιοειδών είναι εμπειρικές. Η πρώτη σχέση που προτάθηκε για τον υπολογισμό του ιξώδους μιγμάτων ήταν από τον Arrhenius το 1887 και αποτέλεσε την βάση για πολλές σχέσεις που αναπτύχθηκαν αργότερα. Ο Bingham δημοσίευσε μια από τις πρώτες μελέτες που αφορούσαν θεωρητικές και πειραματικές βάσεις ιξώδους δυαδικών μιγμάτων, απέρριψε την επικρατούσα παραδοχή ότι το ιξώδες είναι προσθετικό και πρότεινε την αντίστροφη σχέση στα ιξώδη. Οι Kendall και Monroe πρότειναν μια εκθετική σχέση που βασιζόταν σε μετρήσεις μολαρικών κλασμάτων και ήταν σε συμφωνία με τα ιξώδη που παρατηρήθηκαν. Οι σχέσεις αυτές αναπτύχθηκαν για «ιδανικά» μίγματα και ενώ βρίσκουν εφαρμογή σε μίγματα καθαρών υδρογονανθράκων γενικά δεν έχουν ακρίβεια στην πρόβλεψη του ιξώδους μιγμάτων πετρελαιοειδών.

Αργότερα αναπτύχθηκαν πιο περίπλοκες σχέσεις που περιλάμβαναν και σταθερές υπολογισμένες από πειραματικά δεδομένα που περιέγραφαν ακόμα καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Σχέσεις με τέτοιες παραμέτρους είναι αυτές που πρότειναν οι Walther, Cragoe και Latour. Ο Lederer πρότεινε μια τέτοια σχέση που περιείχε σταθερά που υπολογιζόταν πειραματικά και οι Shu και Barrufet & Setiadarma πρότειναν σχέσεις για τον υπολογισμό της σταθεράς αυτής.

Άλλες μέθοδοι για τον υπολογισμό του ιξώδους μιγμάτων είναι η μέθοδος Refutas και η σχέση Chevron που χρησιμοποιούν δείκτες ανάμιξης (blending index).

Οι περισσότερες από τις παραπάνω σχέσεις προτάθηκαν χρησιμοποιώντας μολαρικά κλάσματα. Στην ανάλυση που έγινε στην παρούσα εργασία όμως

χρησιμοποιήθηκαν είτε τα αντίστοιχα κλάσματα όγκου είτε τα αντίστοιχα κλάσματα μάζας. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία φαίνονται στους Πίνακες 3- 2– 3-3.[29–36]

Ειδικά για την περίπτωση μιγμάτων νηζελ-βιοντήζελ έχουν μελετηθεί τροποποιήσεις των παραπάνω σχέσεων και έχουν προταθεί και νέες σχέσεις για την πρόβλεψη του ιξώδους των μιγμάτων. Οι σχέσεις αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-4. Τα μοντέλα 20 και 21 προτείνουν σχέσεις για τον υπολογισμό της σταθεράς της σχέσης Lederer, μοντέλο 9, και το μοντέλο 22 έχει βασιστεί στην σχέση Grunberg & Nissan.[36]

Πίνακας 3-2: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους

Arrhenius	$\log v_{blend} = x_{v1} \cdot \log v_1 + x_{v2} \cdot \log v_2$	(1)	Refutas Index Method	$VBI_i = 10.975 + 14.534 \cdot \ln \ln(v_i + 0.8)$	(5a)
Bingham	$1/v_{blend} = x_{v1}/v_1 + x_{v2}/v_2$	(2)		$VBI_{blend} = x_{w1} \cdot VBI_1 + x_{w2} \cdot VBI_2$	(5b)
				$v_{blend} = \exp\left(\exp\left(\frac{VBI_{blend} - 10.975}{14.534}\right)\right) - 0.8$	(5c)
Cragoe	$\frac{1}{\ln(2000 \cdot v_{blend})} = \frac{x_{v1}}{\ln(2000 \cdot v_1)} + \frac{x_{v2}}{\ln(2000 \cdot v_2)}$	(3)	Chevron	$VBI_i = \frac{\log v_i}{3 + \log v_i}$	(6a)
Kendall & Monroe	$v_{blend}^{1/3} = x_{v1} \cdot v_1^{1/3} + x_{v2} \cdot v_2^{1/3}$	(4)		$VBI_{blend} = x_{v1} \cdot VBI_1 + x_{v2} \cdot VBI_2$	(6b)
				$v_{blend} = 10^{\frac{3 \cdot VBI_{blend}}{1 - VBI_{blend}}}$	(6c)

Πίνακας 3-3: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους με σταθερές

Walther	$\log \log(v_{ble} + c) = x_{v1} \cdot \log \log(v_1 + c) + x_{v2} \cdot \log \log(v_2 + c)$	(7)	Lederer	$\frac{x_{w1}}{x_w + s \cdot x_{w2}} = \frac{\log v_{blend} - \log v_2}{\log v_1 - \log v_2}$	(9)
Latour	$v_{blend} = \exp\{\exp[a \cdot (1 - x_{v1}^n)] + \ln v_1 - 1\}$ $A = \ln(\ln v_2 - \ln v_1 + 1)$ $n = \frac{v_1}{0.9029 \cdot v_1 + 0.1351}$	(8a) (8b) (8c)	Shu	$s = \frac{17.04 \cdot \Delta \rho^{0.5237} \cdot \rho_1^{3.2745} \cdot \rho_2^{1.6316}}{\ln(v_1/v_2)}$	(10)
			Barrufet&Setiadarma	$s = 0.35242695 \cdot x_{w2}^{-0.71154}$	(11)
			Power law	$v_{blend}^{1/n} = x_{v1} \cdot v_1^{1/n} + x_{v2} \cdot v_2^{1/n}$	(12)

Πίνακας 3-4: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους για μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ

Modified Volume Fraction	$x'_v = \frac{x_{v1}}{x_{v1} + k_i \cdot x_{v2}}$	(13)	Modified Shu	$s = \frac{16.46 \cdot \sum \rho^q \cdot \rho_1^{4.51} \cdot \rho_2^{3.39}}{\ln(V^1/V_2)}$	(18a)
Modified Bingham	$1/v_{blend} = x'_v/v_1 + (1-x'_v)/v_2$	(14a)		$q = -1.307 \cdot v_1 - 0.081 \cdot v_2$	(18b)
	$k_{iB} = 0.532 \cdot [\ln(V^1/V_2)]^{-0.61}$	(14b)	Modified Barruffet & Setiadarma	$s = b \cdot x_{w2}^e$	(19a)
Modified Cragoe	$1/\ln(v_{blend}) = x'_v/\ln(v_1) + (1-x'_v)/\ln(v_2)$	(15a)		$b = 3.826 \cdot [\ln(V^1/V_2)]^2 - 4.109 \cdot \ln(V^1/V_2) + 2.248$	(19b)
	$k_{iC} = 0.441 \cdot [\ln(V^1/V_2)]^{-0.69}$	(15b)		$e = -4.992 \cdot [\ln(V^1/V_2)]^2 + 4.295 \cdot \ln(V^1/V_2) - 0.843$	(19c)
Modified Kendall & Monroe	$v_{blend}^{\frac{1}{3}} = x'_v \cdot v_1^{\frac{1}{3}} + (1-x'_v) \cdot v_2^{\frac{1}{3}}$	(16a)	(Kanaveli, Atzemi, Lois 2017)	$s = 8.594 \cdot [\ln(V^1/V_2)]^2 - 8.221 \cdot \ln(V^1/V_2) + 3.067$	(20)
	$k_{iKM} = 0.843 \cdot [\ln(V^1/V_2)]^{-0.42}$	(16b)		(Kanaveli, Atzemi, Lois 2017)	$s = 0.802 \cdot [\ln(V^1/V_2)]^{-0.46}$
Modified Latour	$v_{blend} = \exp\{\exp[a \cdot (1 - x_{v1}^n)] + \ln v_1 - 1\}$	(17a)	(Kanaveli, Atzemi, Lois 2017)	$\ln(v_{blend}) = x_{v1} \cdot \ln(v_1) + x_{v2} \cdot \ln(v_2) + x_{v1} \cdot x_{v2} \cdot g$	
	$a = \ln(\ln v_2 - \ln v_1 + 1)$	(17b)			
	$n = \frac{v_1}{l \cdot v_1 + m}$	(17c)			
	$l = 0.412 \cdot \ln(\ln(V^1/V_2)) + 1.413$	(17d)			
	$m = 0.093 \cdot \ln(\ln(V^1/V_2)) + 0.249$	(17e)			

Όπου:

x_v : κλάσμα όγκου

1: βαρύ συστατικό

x_w : κλάσμα μάζας

2: ελαφρύ συστατικό

v : κινηματικό ιξώδες (cSt)

a, b, c, e, g, k, l, m, n, q, s:

ρ : πυκνότητα (g/ml)

σταθερές

3.2.5. Περιεκτικότητα σε αρωματικά

Η περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις που στα μόρια τους υπάρχει τουλάχιστον ένας αρωματικός δακτύλιος, επηρεάζει τον αριθμό κετανίου και τις εκπομπές σε ρύπους. Η ανίχνευση αρωματικών ενώσεων γίνεται χρωματογραφικά. Είναι φανερό ότι εκτός από τον αρωματικό δακτύλιο έχουν και μη αρωματικό, παραφινικό ή ναφθενικό τμήμα. Σε μικρό ποσοστό υπάρχουν και μόρια με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους.[19–21]

3.2.6. Περιεκτικότητα σε θείο

Η σημασία της περιεκτικότητας σε θείο είναι μεγάλη λόγω της παραγωγής οξειδίων του θείου κατά την καύση του ντήζελ. Η περιεκτικότητα σε θείο του ντήζελ κυρίως εξαρτάται από το αργό πετρέλαιο από το οποίο έχει προέλθει. Το θείο μπορεί να περιέχεται στο ντήζελ σαν ετεροάτομο σε υδρογονάνθρακες και να είναι ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο.

Η αποθείωση γίνεται όλο και δυσκολότερη όσο χαμηλότερη είναι η επιθυμητή περιεκτικότητα σε θείο στο τελικό προϊόν. Αυτό συμβαίνει επειδή συστατικά όπως τα διβενζοθειοφαίνια εμφανίζουν μικρό βαθμό μετατροπής σε ήπιες συνθήκες κατεργασίας.[19–21]

3.2.7. Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) του ντήζελ είναι η θερμοκρασία στην οποία πρέπει να θερμανθεί το καύσιμο ώστε να υπάρξει αναφλέξιμο μίγμα αέρα-ατμών πάνω από το υγρό καύσιμο όταν εκτεθεί σε ανοιχτή φλόγα. Η μέτρηση του σημείου ανάφλεξης είναι ένας οδηγός για τους κινδύνους που σχετίζονται με την χρήση, την αποθήκευση και την μεταφορά του καυσίμου.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης, η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη είναι η ASTM D-93/ISO 2712 κατά Pensky-Martens. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι διάφορες μέθοδοι μέτρησης του σημείου ανάφλεξης μπορεί να αποδώσουν διαφορετικά αριθμητικά αποτελέσματα. Επιπλέον, ένα πολύ χαμηλό σημείο ανάφλεξης μπορεί να είναι σημάδι επιμόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά όπως η βενζίνη.[20,21,37,38]

3.2.8. Ανθρακούχο υπόλειμμα - Εξανθράκωμα

Το ανθρακούχο υπόλειμμα ενός πετρελαϊκού προϊόντος είναι ένας δείκτης της τάσης τους δείγματος να σχηματίσει ανθρακούχες αποθέσεις (θερμικό κωκ) κάτω από την επίδραση της θερμότητας. Τα βαρέα συστατικά που υπάρχουν στο καύσιμο δεν οξειδώνονται πλήρως κατά την καύση, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Οι δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του ανθρακούχου υπολείμματος είναι η κατά Conradson (ASTM D-189) και η κατά Ramsbottom (ASTM D-524). Στα ντήζελ, λόγω της μικρής ποσότητας εξανθρακώματος που δίνουν, η μέτρηση πραγματοποιείται στο υπόλειμμα 10% της απόσταξης.[20,21,39,40]

3.2.9. Περιεκτικότητα σε τέφρα

Μικρές ποσότητες άκαυστων υλικών μπορούν να βρεθούν στο ντήζελ με την μορφή διαλυτών μεταλλικών σαπώνων και στερεών, και αυτά τα υλικά περιγράφονται σαν τέφρα, αν και ο όρος «υλικά που οδηγούν στον σχηματισμό τέφρας» είναι πιο σωστός. Η περιεκτικότητα σε τέφρα υπολογίζεται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 482, σύμφωνα με την οποία ποσότητα καυσίμου καίγεται μέχρι όλη η καύσιμη ύλη να καταναλωθεί και να απομείνουν μόνο τα άκαυστα ανόργανα συστατικά. Η τέφρα εκφράζεται σε ποσοστό επί τις εκατό της συνολικής μάζας του καυσίμου.[20,21,41]

3.2.10. Περιεκτικότητα σε νερό

Το νερό δεν είναι δυνατό να απομακρυνθεί εντελώς από το ντήζελ. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής του ή η παρουσία του να είναι αποτέλεσμα του χειρισμού του από την στιγμή που θα φύγει από το διυλιστήριο μέχρι την στιγμή που φτάνει στον κινητήρα, να εισέλθει στο καύσιμο δηλαδή κατά την αποθήκευση και την μεταφορά. Η ύπαρξη του στο καύσιμο μπορεί να οδηγήσει σε φραγή των φίλτρων καυσίμου και να προκαλέσει διάβρωση στο σύστημα ψεκασμού. Ο προσδιορισμός του νερού γίνεται είτε με απόσταξη (ASTM D-123) είτε με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση (ASTM D-1744).[20,21,42]

Η μέτρηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε νερό έγινε σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 12937 με χρήση κουλομέτρου Karl Fisher και συγκεκριμένα της συσκευής 831 Coulometric Titrator της Metrohm.



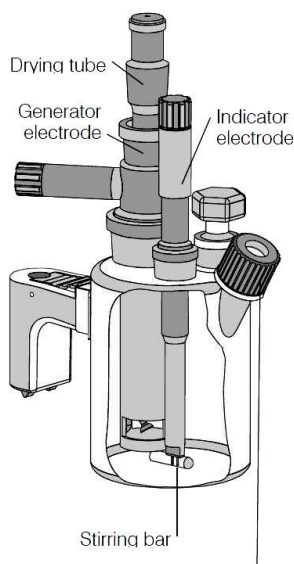
Σχήμα 3-4: 831 Coulometric Titrator

Σύμφωνα με την κλασική μέθοδο Karl Fisher το ιώδιο αντιδρά ποσοτικά με το νερό με βάση την παρακάτω αντίδραση, που αποτελεί την βάση του προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε νερό.



Στην κουλομετρική τιτλοδότηση Karl Fisher το ιώδιο που χρειάζεται παράγεται απευθείας στον ηλεκτρολύτη με ηλεκτροχημικά μέσα. Η αυστηρά ποσοτική σχέση μεταξύ του ηλεκτρικού φορτίου και του ποσού ιωδίου που

παράγεται χρησιμοποιείται για την μεγάλης ακρίβειας παροχή ιωδίου. Το τελικό σημείο της τιτλοδότησης προσδιορίζεται βολταμετρικά εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ρεύμα σταθερής έντασης σε διπλό ηλεκτρόδιο Pt. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία διαφοράς τάσης ανάμεσα στα σύρματα Pt του ηλεκτροδίου η οποία μειώνεται δραστικά παρουσία μηδαμινών ποσοτήτων ελεύθερου ιωδίου. Το γεγονός αυτό χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της τιτλοδότησης.



Σχήμα 3-5: Δοχείο τιτλοδότησης

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης ζυγισμένες ποσότητες δείγματος εισήχθησαν με ένεση στο δοχείο τιτλοδότησης που φαίνεται και στο σχήμα.

Για περιεκτικότητες σε νερό από 10μg έως 1.000μg η ακρίβεια της συσκευής είναι $\pm 3\mu\text{g}$. Για περιεκτικότητες σε νερό μεγαλύτερες των 1.000μg η ακρίβεια είναι τουλάχιστον 0,3%. [43]

3.2.11. Διαβρωτικότητα

Τα πετρελαϊκά προϊόντα ακόμα και μετά την αποθείωση τους περιέχουν μικρές ποσότητες θειούχων ενώσεων οι οποίες παραμένουν στο καύσιμο και μπορεί να έχουν διαβρωτική δράση σε διάφορα μεταλλικά μέρη με τα οποία μπορεί να έρθουν σε επαφή (όπως το σύστημα διανομής, αποθήκευσης, τροφοδοσίας και ψεκασμού του καυσίμου στον κινητήρα). Αυτή η διαβρωτικότητα δεν εξαρτάται απαραίτητα άμεσα από την συνολική περιεκτικότητα σε ενώσεις θείου και η δράση της μπορεί να εξαρτάται και από τα διάφορα χημικά είδη που είναι παρόντα. Η μέθοδος με την οποία πραγματοποιείται έλεγχος της διαβρωτικότητας του καυσίμου είναι η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος (ASTM D-130) και είναι σχεδιασμένη να εκτιμά την σχετική διαβρωτικότητα του καυσίμου. Σύμφωνα με την μέθοδο, χάλκινο έλασμα εμβαπτίζεται σε δείγμα καυσίμου και θερμαίνεται στους 100°C για μία

ώρα. Στο τέλος το χάλκινο έλασμα αφαιρείται, καθαρίζεται και το χρώμα του και ο βαθμός διάβρωσης ταξινομούνται σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM.[21,44]

3.2.12. Απόσταξη

Η βασική μέθοδος για τον καθορισμό του εύρους βρασμού των πετρελαϊκών προϊόντων είναι μια απλή batch απόσταξη και χρησιμοποιείται όσο καιρό υπάρχει η πετρελαϊκή βιομηχανία.

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης (η πτητικότητα) των υδρογονανθράκων επηρεάζουν σημαντικά την ασφάλεια και την επίδοση τους, ειδικά στην περίπτωση των καυσίμων και των διαλυτών. Η περιοχή βρασμού δίνει πληροφορίες για την σύσταση, τις ιδιότητες και την συμπεριφορά του καυσίμου κατά την αποθήκευση και την χρήση. Η πτητικότητα είναι κυρίως αυτό που καθορίζει την τάση του μίγματος υδρογονανθράκων να σχηματίζει πιθανώς εκρηκτικά μίγματα.

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης σύμφωνα με την μέθοδο ASTM 86 δείγμα καυσίμου αποστάζει και οι θερμοκρασίες του ατμού καταγράφονται καθ' όλη την διάρκεια για συγκεκριμένα ποσοστά απόσταξης.

Γενικά, η περιοχή βρασμού είναι επιθυμητό να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη χωρίς όμως αυτό να επηρεάζει αρνητικά το σημείο ανάφλεξης, την ποιότητα καύσης, το ενεργειακό περιεχόμενο ή το ιξώδες του καυσίμου. Εάν το σημείο 10% είναι πολύ υψηλό μπορεί να υπάρχουν προβλήματα εκκίνησης του κινητήρα. Υπερβολικά μεγάλο εύρος από το 10% έως το 50% απόσταξης μπορεί να αυξήσει τον χρόνο προθέρμανσης του κινητήρα. Ένα χαμηλό σημείο 50% είναι επιθυμητό για την αποφυγή καπνού και οσμών. Χαμηλό σημείο 90% και τελικό σημείο βρασμού τείνουν να εξασφαλίζουν χαμηλά υπολείμματα άνθρακα. Το σημείο που έχει αποστάξει το 50% συνήθως λαμβάνεται σαν γενικότερη ένδειξη των χαρακτηριστικών απόσταξης του καυσίμου.[20,45]

Η απόσταξη των μιγμάτων έγινε σε συσκευή αυτόματης απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση ADU5 της Anton Paar, σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 86. Για κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 100 ml διηθημένου δείγματος. Σε κάθε απόσταξη έγινε καταγραφή του αρχικού σημείου ζέσεως, του τελικού σημείου ζέσεως, και των θερμοκρασιών στις οποίες είχε γίνει ανάκτηση ανά 5% του δείγματος και του υπολείμματος. [45–47]



Σχήμα 3-6: Συσκευή ατμοσφαιρικής απόσταξης

3.2.13. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) χρησιμοποιείται ευρέως σαν μια δυναμική μέθοδος δοκιμής και πρόβλεψης της ικανότητας ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Κατά την μέτρηση το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από φίλτρο καθώς ψύχεται. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου θεωρείται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία 20 ml δείγματος πέρασαν από το φίλτρο σε λιγότερο από 60 δευτερόλεπτα.[21]

Η μέτρηση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου έγινε σύμφωνα με την μέθοδο EN 116 χρησιμοποιώντας την συσκευή ISL FFP 5Gs. Τα βασικά μέρη της συσκευής φαίνονται στο Σχήμα 3-7.

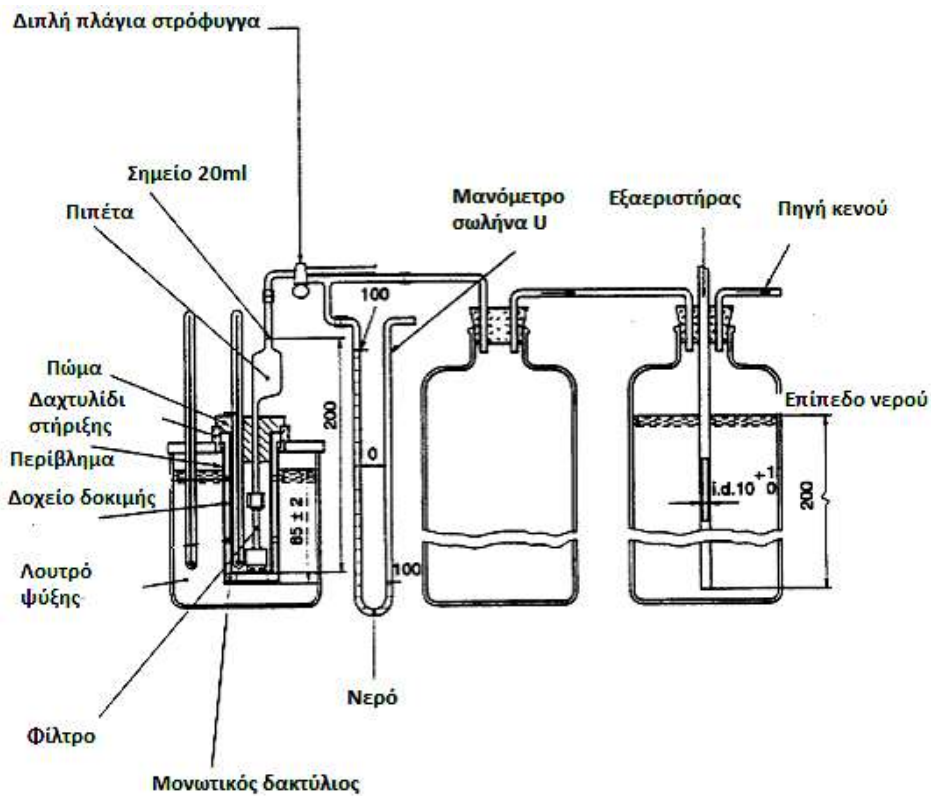


Σχήμα 3-7: FFP 5G



Για την μέτρηση του CFPP χρησιμοποιήθηκαν 45 ml δείγματος. Κατά την μέτρηση το δείγμα ψύχθηκε με σταθερό ρυθμό. Το δείγμα αναροφάται ανά ένα βαθμό κελσίου σε μια πιπέτα μέσα από φίλτρο. CFPP θεωρείται η θερμοκρασία στην οποία η ρόφηση και η εκρόφηση του δείγματος που διέρχεται διαμέσου του μεταλλικού φίλτρου ξεπερνά σε χρόνο τα 60 sec.

Η πρώτη μέτρηση γίνεται στους 10°C εάν το σημείο θόλωσης είναι άγνωστο ή σε θερμοκρασία κατά 5°C μεγαλύτερη από το σημείο θόλωσης εάν είναι γνωστό. Εάν δεν έχει βρεθεί το σημείο απόφραξης όταν το δείγμα φτάσει τους -20°C, η θερμοκρασία του λουτρού ψύξης πέφτει αυτόματα από τους -34°C στους -51°C. Εάν ακόμα και όταν φτάσει στους -51°C δεν έχει βρεθεί το σημείο απόφραξης σταματά η μέτρηση. [48,49]



Σχήμα 3-9: Σχηματική αναπαράσταση οργάνου μέτρησης CFPP

3.2.14. Οξειδωτική σταθερότητα

Στο ορυκτό ντήζελ, πρακτικά δεν υπάρχουν προβλήματα οξειδωτικής σταθερότητας και μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να δημιουργηθούν σημαντικά προβλήματα. Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μια ιδιότητα που έχει μεγάλη σημασία όμως στην περίπτωση που αναφερόμαστε σε μίγματα ορυκτού ντήζελ με FAME. Ο υπολογισμός της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο EN 15751. Εκτενέστερη αναφορά στην οξειδωτική σταθερότητα τόσο του FAME όσο και των μιγμάτων του με ντήζελ γίνεται σε επόμενα κεφάλαια.[19,50]

3.2.15. Θερμογόνος δύναμη

Το θερμικό περιεχόμενο είναι μια βασική ιδιότητα ενός καυσίμου. Είναι μια μέτρηση της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου, εκφράζεται σε μονάδες ενέργειας ανά μάζα και αποτελεί βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης. Η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται σαν ανώτερη και κατώτερη, ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση. Η διαφορά τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο.[21]

Η μέτρηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης των καυσίμων έγινε σε θερμιδόμετρο σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 240-09. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμιδόμετρο 6200 CALORIMETER της Parr. Για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν γνωστή μάζα καυσίμου η οποία κάηκε κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφηκαν οι θερμοκρασίες του λουτρού πριν, κατά την διάρκεια και μετά το τέλος της καύσης ώστε να υπολογιστεί η θερμότητα που εκλύθηκε. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη υπολογίστηκε από την σχέση:

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

Όπου:

Q_g : η ανώτερη θερμογόνος δύναμη σε MJ/kg

t : η διορθωμένη αύξηση της θερμοκρασίας σε °C

W : η ισοδύναμη ποσότητα ενέργειας του θερμιδόμετρου σε MJ/°C

e_1, e_2, e_3, e_4 : συντελεστές διόρθωσης

g : η μάζα του δείγματος σε g [51,52]



Σχήμα 3-10: 6200 CALORIMETER της Parr

Ο υπολογισμός της κατώτερης θερμογόνου δύναμης από την ανώτερη γίνεται με βάση την σχέση:

$$K\theta\Delta = A\theta\Delta - \frac{572 \cdot 9 \cdot H}{238,85} \left[\text{MJ}/\text{kg} \right]$$

Όπου: H η κατά βάρος περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο.[21]

Για τον προσδιορισμό της κατά βάρος περιεκτικότητας του καυσίμου σε υδρογόνο απαιτείται στοιχειακή ανάλυση. Η στοιχειακή ανάλυση των καυσίμων έγινε σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 5291-02. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Euro EA Elemental Analyser της HEKAtech GbmH με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό της περιεκτικότητας των καυσίμων σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο. Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων του άνθρακα, του υδρογόνου και του αζώτου γίνονται σύμφωνα με τη σχέση:

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

Όπου:

A: το ποσοστό του άνθρακα, του υδρογόνου ή του αζώτου στο δείγμα % κ.β.

B: 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

E: η μάζα του προτύπου σε mg

F: το ποσοστό του άνθρακα, του υδρογόνου ή του αζώτου στο πρότυπο % κ.β. [53]



Σχήμα 3-11: Στοιχειακός αναλυτής Euro EA

3.3. Εκπομπές ντήζελ

Όπως έχει ήδη αναλυθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, η πυκνότητα, το ιξώδες, ο αριθμός κετανίου, η θερμοκρασία και ο λόγος αέρα καυσίμου είναι κάποιες από τις ιδιότητες που επηρεάζουν τις εκπομπές κατά την καύση ντήζελ σε ένα κινητήρα. Οι κυριότερες εκπομπές ενός κινητήρα ντήζελ θεωρούνται τα οξείδια του αζώτου και τα σωματίδια. Οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα εξαρτώνται από τον αριθμό κετανίου του καυσίμου ενώ οι εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα εξαρτώνται από το φορτίο του κινητήρα. Οι εκπομπές του διοξειδίου του θείου (SO_x) εξαρτώνται αποκλειστικά από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο και λόγω των αυστηρών προδιαγραφών της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο είναι περιορισμένες.[20,21]

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

4.1. Φυτικά έλαια

Παγκοσμίως, η ευαισθητοποίηση για ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την καύση ορυκτών καυσίμων έχει ενθαρρύνει πολλούς ερευνητές να μελετήσουν την δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας στην θέση του πετρελαίου και των παραγώγων του.

Αρχικά μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης φυτικών ελαίων στην θέση του ορυκτού ντήζελ. Η χημική σύσταση των φυτικών ελαίων διαφέρει πολύ από αυτή του ορυκτού ντήζελ. Τα φυτικά έλαια αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια (TAG, triacylglycerols). Χημικά τα TAG είναι εστέρες λιπαρών οξέων (FA) με γλυκερόλη (1,2,3-propanetriol). Τα TAG των φυτικών και ζωικών ελαίων τυπικά περιέχουν πολλά διαφορετικά λιπαρά οξέα. Έτσι, διαφορετικά λιπαρά οξέα μπορούν να είναι συνδεδεμένα με ένα μόριο γλυκερόλης. Τα διαφορετικά λιπαρά οξέα των TAG αποτελούν το προφίλ λιπαρών οξέων του ελαίου. Επειδή διαφορετικά λιπαρά οξέα έχουν και διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, το προφίλ των λιπαρών οξέων είναι η πιο σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τις αντίστοιχες ιδιότητες του ελαίου. Στον Πίνακα 4-1 φαίνεται η χημική δομή των πιο συνηθισμένων λιπαρών οξέων που απαντώνται σε TAG.

Πίνακας 4-1: Χημική δομή συνηθέστερων λιπαρών οξέων

Fatty acid	Structure	Systematic name	Chemical structure
Lauric	(12:0)	Dodecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Myristic	(14:0)	Tetradecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitic	(16:0)	Hexadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearic	(18:0)	Octadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleic	(18:1)	cis-9-Octadecenoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleic	(18:2)	cis-9-cis-12-Octadecadienoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenic	(18:3)	cis-9-cis-12	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Arachidic	(20:0)	Eicosanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behenic	(22:0)	Docosanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erucic	(22:1)	cis-13-Docosenoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Lignoceric	(24:0)	Tetracosanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$

Κάποια από τα πλεονεκτήματα που κάνουν ελκυστική την χρήση φυτικών ελαίων είναι η ευκολία κατά την μεταφορά τους, η διαθεσιμότητα, η ανανεωσιμότητα, το γεγονός ότι είναι βιοδιασπώμενα, έχουν ικανοποιητική θερμογόνο δύναμη, μικρή περιεκτικότητα σε θείο και μικρή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που σχετίζεται με την χρήση φυτικών ελαίων σε κινητήρες ντήζελ είναι το μεγάλο ιξώδες τους. Τα φυτικά έλαια είναι πολύ παχύρρευστα και τυπικά έχουν ιξώδες 10 έως 20 φορές μεγαλύτερο από το ιξώδες του ορυκτού ντήζελ.[19,54–56]

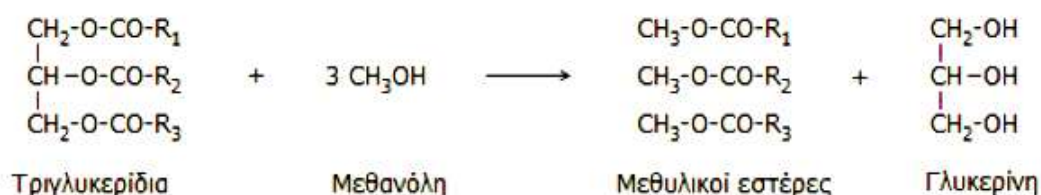
4.2. Παραγωγή βιοντήζελ

Έχουν ερευνηθεί τέσσερις μέθοδοι για την μείωση του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, ώστε να είναι δυνατή η χρήση τους σε κοινούς κινητήρες ντήζελ χωρίς λειτουργικά προβλήματα όπως αποθέσεις στον κινητήρα: η ανάμιξη με πετρελαϊκό ντήζελ, η πυρόλυση, η μικρογαλακτωματοποίηση και η μετεστεροποίηση. Η μετεστεροποίηση είναι με διαφορά η πιο κοινή μέθοδος και η μόνη της οποίας το προϊόν χαρακτηρίζεται σαν βιοντήζελ, δηλαδή αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων. Για τον λόγο αυτό είναι και η μόνη μέθοδος που θα αναλυθεί παρακάτω. [55]

4.2.1. Μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση θεωρείται καλύτερη από τις υπόλοιπες μεθόδους λόγω του χαμηλού κόστους και την απλότητάς της. Το βιοντήζελ είναι το κύριο προϊόν της διεργασίας. Η μετεστεροποίηση αποτελείται από μια σειρά διαδοχικών και αντιστρεπτών αντιδράσεων. Σε αυτές τις αντιδράσεις τα τριγλυκερίδια

μετατρέπονται σταδιακά σε διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια και τελικά γλυκερόλη.



Σχήμα 4-1: Αντίδραση μετεστεροποίησης

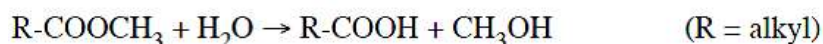
Οι πιο ευρέως παραγόμενοι εστέρες είναι οι μεθυλεστέρες, κυρίως επειδή η μεθανόλη είναι η πιο φτηνή αλκοόλη. Σε χώρες όπως η Βραζιλία, όπου η αιθανόλη είναι λιγότερο ακριβή προτιμώνται οι αιθυλεστέρες. Εκτός από την μεθανόλη και την αιθανόλη έχει μελετηθεί η παραγωγή βιοντήζελ και με άλλες χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες.

Εκτός από φυτικά και ζωικά έλαια και άλλες πρώτες ύλες όπως χρησιμοποιημένα τηγανέλαια είναι κατάλληλες για παραγωγή βιοντήζελ αν και συχνά είναι απαραίτητο να γίνουν αλλαγές στην διεργασία της αντίδρασης εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας σε νερό ή σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs).

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με όξινο είτε με βασικό καταλύτη. Ωστόσο, στην ομογενή κατάλυση οι αλκαλικοί καταλύτες (υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου ή τα αντίστοιχα αλκοξείδια) οδηγούν σε σαφώς ταχύτερη διεργασία από τους όξινους καταλύτες.

Εκτός από την επιλογή του καταλύτη και άλλες παράμετροι επηρεάζουν την διεργασία της μετεστεροποίησης όπως η μολαρική αναλογία αλκοόλης προς το έλαιο, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, το πόσο εξευγενισμένο είναι το έλαιο και η παρουσία υγρασίας και FFAs. Για μέγιστη απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης η αλκοόλη θα πρέπει να είναι χωρίς υγρασία και το ποσοστό των FFAs στο έλαιο να είναι κάτω του 0,5%. Η απουσία υγρασίας στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι πολύ σημαντική για την αποφυγή της

υδρόλυσης των σχηματιζόμενων αλκυλεστέρων προς FFAs, όπως φαίνεται και στην αντίδραση:

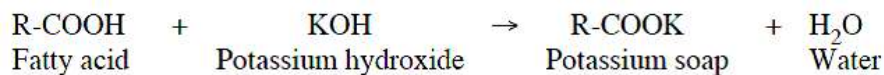


Ομοίως, τα τριγλυκερίδια μπορούν να υδρολυθούν προς FFAs. Στους 32°C η αντίδραση της μετεστρεοποίησης ολοκληρώνεται κατά 99% σε 4 h όταν έχει χρησιμοποιηθεί αλκαλικός καταλύτης (NaOH ή NaOMe). Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 60°C με μολαρική αναλογία αλκοόλης : ελαίου 6:1 και πλήρως εξευγενισμένα έλαια η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 1 h αποδίδοντας μεθυλεστέρες ή βουτυλεστέρες. Αν και μη εξευγενισμένα έλαια θα μπορούσαν να μετεστεροποιηθούν, η απόδοση σε εστέρες είναι μειωμένη εξαιτίας της παρουσίας κομμένων και ξένων υλικών που υπάρχουν στα μη εξευγενισμένα έλαια. Αυτές οι παράμετροι (θερμοκρασία αντίδρασης 60°C και μολαρική αναλογία μεθανόλης: ελαίου 6:1) είναι τυπικές για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης που βασίζονται στην μεθανόλη. Άλλες αλκοόλες (αιθανόλη και βουτανόλη) απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες (75 και 114°C αντίστοιχα) για βέλτιστη μετατροπή.

Γενικά, η αντίδραση μετεστεροποίησης είναι αντιστρεπτή αν και κατά την παραγωγή βιοντήζελ η αντίστροφη δράση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα κυρίως επειδή η γλυκερόλη που παράγεται δεν είναι αναμίξιμη με το προϊόν, οδηγώντας έτσι σε διφασικό σύστημα.[54,55]

4.2.2. Προεπεξεργασία ελαίου με όξινο καταλύτη

Ειδικές διεργασίες απαιτούνται στην περίπτωση που το έλαιο περιέχει σημαντικές ποσότητες FFAs. Τα χρησιμοποιημένα τηγανέλαια τυπικά έχουν περιεκτικότητα 2-7% σε FFAs. Όταν ένας αλκαλικός καταλύτης προστίθεται σε τέτοια έλαια τα FFAs αντιδρούν με τον καταλύτη και σχηματίζουν σάπωνες και νερό όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση:



Αν η περιεκτικότητα σε FFAs είναι μέχρι 5% η αντίδραση μετεστεροποίησης μπορεί να καταλυθεί με αλκαλικό καταλύτη, αλλά είναι απαραίτητη η προσθήκη επιπλέον ποσότητας καταλύτη για να αντισταθμίσει τις απώλειες. Όταν η περιεκτικότητα σε FFAs είναι μεγαλύτερη από 5% οι σάπωνες παρεμποδίζουν τον διαχωρισμό της γλυκερόλης από τους μεθυλεστέρες και συμβάλουν στον σχηματισμό γαλακτωμάτων κατά το στάδιο των εκπλύσεων με νερό. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ένας όξινος καταλύτης όπως το οξικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εστεροποίηση των FFAs σε μεθυλεστέρες όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:

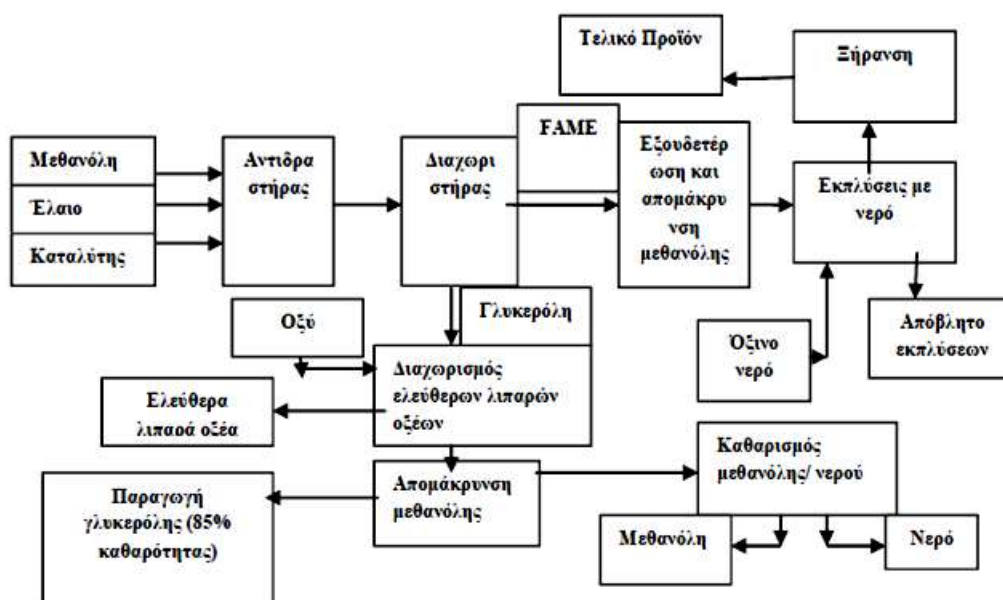


Αυτή η διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή των FFAs σε μεθυλεστέρες, μειώνοντας έτσι την περιεκτικότητα του ελαίου σε FFAs. Τότε το χαμηλής περιεκτικότητας σε FFAs προκατεργασμένο έλαιο μπορεί να μετεστεροποιηθεί με αλκαλικό καταλύτη για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Όπως φαίνεται και στην αντίδραση, παράγεται νερό το οποίο εάν συσσωρευτεί μπορεί να σταματήσει την αντίδραση της μετεστεροποίησης πριν την ολοκλήρωση της. Για τον λόγο αυτό έχει προταθεί ο διαχωρισμός της αλκοόλης από το προκατεργασμένο έλαιο μετά την αντίδραση. Με την απομάκρυνση της αλκοόλης γίνεται και ταυτόχρονη απομάκρυνση του νερού που σχηματίζεται κατά την εστεροποίηση και έτσι υπάρχει η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί είτε ένα δεύτερο στάδιο εστεροποίησης είτε εναλλακτικά μετεστεροποίηση με αλκαλικό καταλύτη.[55]

4.2.3. Βιομηχανική παραγωγή

Όσα περιγράφηκαν παραπάνω αποτελούν την βάση και της βιομηχανικής παραγωγής βιοντήζελ. Επίσης, οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τον εξευγενισμό της πρώτης ύλης και για την μετατροπής της σε βιοντήζελ καθορίζουν εάν το παραγόμενο καύσιμο θα ικανοποιεί τις απαιτούμενες προδιαγραφές.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή βιοντήζελ στην περίπτωση πρώτων υλών με χαμηλή περιεκτικότητα σε FFAs.



Σχήμα 4-2: Διάγραμμα ροής για την παράγωγη βιοντήζελ

Αρχικά, η μεθανόλη, το έλαιο και ο καταλύτης αναμιγνύονται σε αντιδραστήρα (είτε συνεχούς είτε διαλείποντος έργου ανάλογα με την δυναμικότητα της μονάδας) και αναδεύονται για περίπου 1h στους 60°C. Σε ορισμένες περιπτώσεις η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, στο πρώτο περίπου το 80% της αλκοόλης και του καταλύτη προστίθενται στο έλαιο. Στην συνέχεια, το ρεύμα των προϊόντων περνά από ένα στάδιο αφαίρεσης γλυκερόλης πριν την είσοδό του σε δεύτερο αντιδραστήρα όπου αναμειγνύεται με το υπόλοιπο 20% της αλκοόλης και του καταλύτη. Με αυτό τον τρόπο

επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης μετατροπή με την δυνατότητα κατανάλωσης μικρότερης ποσότητας αλκοόλης σε σχέση με τα συστήματα ενός σταδίου.

Μετά την αντίδραση η γλυκερόλη αφαιρείται από τους μεθυλεστέρες. Εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας της στους εστέρες, αυτός ο διαχωρισμός γενικά συμβαίνει γρήγορα και μπορεί να γίνει είτε σε δεξαμενή καθίζησης είτε με φυγοκέντρωση. Η περίσσεια μεθανόλης τείνει να δρα σαν διαλύτης και μπορεί να καθυστερήσει τον διαχωρισμό. Ωστόσο η περίσσεια μεθανόλης συνήθως δεν αφαιρείται παρά μετά τον διαχωρισμό της γλυκερόλης από τους μεθυλεστέρες για να εξασφαλιστεί ότι δεν θα πραγματοποιηθεί η αντίστροφη αντίδραση.

Μετά το στάδιο απομάκρυνσης της γλυκερόλης ακολουθεί στάδιο εξουδετέρωσης και εκπλύσεων μεθυλεστέρων με νερό. Το οξύ προστίθεται για να εξουδετερώσει υπολείμματα καταλύτη και να διασπάσει όσους σάπωνες έχουν σχηματιστεί. Οι σάπωνες αντιδρούν με το οξύ και σχηματίζουν υδατοδιαλυτά άλατα και FFAs σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα άλατα αφαιρούνται κατά τις εκπλύσεις με νερό ενώ τα FFAs θα παραμείνουν στο βιοντήζελ. Στο στάδιο των εκπλύσεων με νερό αφαιρούνται τυχόν υπολείμματα καταλύτη, σάπωνες, άλατα, μεθανόλη και ελεύθερη γλυκερόλη από το βιοντήζελ. Η εξουδετέρωση με οξύ πριν από αυτό το στάδιο μειώνει την ποσότητα νερού που απαιτείται και ελαχιστοποιεί την πιθανότητα δημιουργίας γαλακτωμάτων στο στάδιο των εκπλύσεων με νερό. Μετά τις εκπλύσεις τυχόν υπολείμματα νερού αφαιρούνται σε διεργασία ξήρανσης υπό κενό.

Το ρεύμα της γλυκερόλης στην έξοδο του διαχωριστή αποτελείται μόνο κατά 50% περίπου από γλυκερόλη. Περιέχει και μέρος της περίσσειας μεθανόλης και το μεγαλύτερο μέρος του καταλύτη και των σαπώνων. Σε αυτή την μορφή η γλυκερόλη έχει μικρή αξία και η απόρριψη της είναι δύσκολη καθώς η περιεκτικότητά της σε μεθανόλη απαιτεί τον χειρισμό της σαν επικίνδυνο απόβλητο.[55]

4.3. Ιδιότητες και προδιαγραφές βιοντήζελ

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα οι προδιαγραφές για το βιοντήζελ ορίζονται με το EN 14214:2012. Οι προδιαγραφές κατά EN 14214 φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 4-2.[57]

Πίνακας 4-2: Προδιαγραφές κατά EN 14214

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ	
		MIN	MAX	EN/ISO	ASTM
Περιεκτικότητα σε εστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103	
Πυκνότητα, 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185	D-1298 D-4052
Ιξώδες, 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104	D-445
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679	D-93
Αριθμός Κετανίου	-	51,0	-	EN ISO 5165	D-613
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104	D-664
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h, 50 °C)	-	ΚΛΑΣΗ 1		EN ISO 2160	D-130
Οξειδωτική Σταθερότητα, (110°C)	h	8,0	-	EN 14112 EN 15751	D-2274
Αριθμός Ιωδίου	g ιωδίου/100g	-	120	EN 14111 prEN 16300	
Μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% (m/m)	-	12,0	EN 14103	

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ	
		MIN	MAX	EN/ISO	ASTM
Πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες (≥4 διπλοί δεσμοί)	% (m/m)	-	1,00	EN 15779	
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% (m/m)	-	0,20	EN 14110	
Περιεκτικότητα μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,70	EN 14105	D-6584
Περιεκτικότητα διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20		
Περιεκτικότητα τριγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20		
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,25		
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106	
Περιεκτικότητα σε θειούχο τέφρα	mg/kg	-	0,02	ISO 3987	D-874
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937	
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032	D-4294
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/kg	-	4,0	EN 14107	D-4951
Μέταλλα: ομάδας I (Na,K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538	
Μέταλλα: ομάδας II (Ca,Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538	

Για την πλειοψηφία των ιδιοτήτων που αναφέρονται παραπάνω ισχύουν όσα έχουν ήδη αναφερθεί στην αντίστοιχη ενότητα για το ντήζελ κίνησης. Υπάρχουν όμως και ιδιότητες οι οποίες αφορούν αποκλειστικά το βιοντήζελ, οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω.

4.3.1. Περιεκτικότητα σε εστέρες

Η συνολική περιεκτικότητα σε εστέρες είναι μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες που εκφράζουν την ποιότητα του βιοντήζελ και εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό της μετεστεροποίησης. Η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες μετράται χρωματογραφικά σύμφωνα με τη μέθοδο EN 14103.[21,58]

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες και μεθυλεστέρες του λινολενικού οξέος έγινε με χρήση αέριου χρωματογράφου Master GC Fast Gas Chromatograph της DANI, σύμφωνα με το πρότυπο EN 14103:2011. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για FAME που περιέχουν μεθυλεστέρες μεταξύ C6 και C24.

Η περιεκτικότητα σε εστέρες δεν αποτελεί φυσικοχημική ιδιότητα του βιοντήζελ αλλά επηρεάζει σημαντικά την πυκνότητα, το ιξώδες και την λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Είναι μια σημαντική παράμετρος και δείκτης απόδοσης της αντίδρασης της μετεστεροποίησης και της καθαρότητας του παραγόμενου βιοντήζελ.



Σχήμα4-3: Master GC Fast Gas Chromatograph

Για την προετοιμασία των δειγμάτων έγινε ζύγιση 250 mg βιοντήζελ και ανάμιξη τους με 5 ml δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα (C17), που αποτελεί το εσωτερικό πρότυπο της διεργασίας. Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε εστέρες, που εκφράζεται ως ποσοστό σε κλάσμα μάζας έγινε με χρήση της σχέσης :

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \cdot 100\%$$

Όπου:

$\sum A$, η συνολική επιφάνεια των κορυφών από C14 έως C24:1

A_{EI} , η επιφάνεια της κορυφής που αντιστοιχεί στο εσωτερικό πρότυπο

C_{EI} , η συγκέντρωση του διαλύματος του προτύπου σε mg/ml

V_{EI} , ο όγκος σε ml του διαλύματος του προτύπου

m , η μάζα σε mg του δείγματος

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες του λινολενικού οξέως έγινε με χρήση της σχέσης:

$$L = \frac{A_L}{\sum A - A_{EI}} \cdot 100\%$$

Όπου:

A_L , η επιφάνεια της κορυφής που αντιστοιχεί στους μεθυλεστέρες του λινολενικού οξέως.[58]

4.3.2. Περιεκτικότητα σε μεθανόλη

Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη είναι, όπως και η περιεκτικότητα σε εστέρες, μια ιδιότητα που εκφράζει την απόδοση τόσο της μετεστεροποίησης όσο και των σταδίων καθαρισμού. Επίσης, αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθανόλη οδηγεί σε υψηλή τοξικότητα του βιοντήζελ και δημιουργεί και προβλήματα και στην μεταφορά και αποθήκευση λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης. Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη προσδιορίζεται χρωματογραφικά σύμφωνα με την μέθοδο EN 14110.[21]

4.3.3. Ελεύθερη γλυκερόλη

Η ποσότητα της ελεύθερης γλυκερόλης στο βιοντήζελ εξαρτάται από την διεργασία της μετεστεροποίησης και τα στάδια καθαρισμού που ακολουθούν. Κάποιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η παρουσία ελεύθερης γλυκερόλης μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου στον κινητήρα. Η παρουσία της μετράται χρωματογραφικά σύμφωνα με τις μεθόδους EN 14105 και EN 14106. [21]

4.3.4. Ολική γλυκερόλη - Περιεκτικότητα σε μονο-, δι-, τριγλυκερίδια

Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε γλυκερίδια είναι μια ακόμα σημαντική ιδιότητα, καθώς υψηλή περιεκτικότητα σε γλυκερίδια μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό αποθέσεων στο ακροφύσιο έγχυσης, στα έμβολα και στις βαλβίδες.

Ο προσδιορισμός τους γίνεται χρωματογραφικά σύμφωνα με την μέθοδο EN 14105.[21]

4.3.5. Αριθμός οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας εκφράζει την περιεκτικότητα τόσο σε ανόργανα όσο και σε ελεύθερα λιπαρά οξέα στο βιοντήζελ και εξαρτάται κυρίως από την πρώτη ύλη και τον βαθμό εξευγενισμού της, αλλά και από την προσθήκη ανόργανων οξέων στα στάδια παραγωγής. Ο υψηλός αριθμός οξύτητας μπορεί να προκαλέσει διάβρωση των μεταλλικών μερών του κινητήρα και βοηθά στην δημιουργία αποθέσεων. Ο προσδιορισμός του αριθμού οξύτητας γίνεται με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση σύμφωνα με την μέθοδο EN 14104.[21,59]

4.3.6. Οξειδωτική σταθερότητα

Λόγω της χημικής δομής του το βιοντήζελ είναι πολύ πιο ευαίσθητο στην οξείδωση και αυτοοξείδωση σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ. Η αιτία της αυτοοξείδωσης είναι η παρουσία διπλών δεσμών στις αλυσίδες πολλών λιπαρών συστατικών. Η αυτοοξείδωση των ακόρεστων λιπαρών συστατικών εξαρτάται από τον αριθμό και την θέση των διπλών δεσμών, συγκριτικά ο ρυθμός οξείδωσης είναι 1 για ολεϊκούς μεθυλεστέρες, 41 για λινολεϊκούς και 98 για λινολενικούς, συνεπώς η περιεκτικότητά τους στο καύσιμο επηρεάζει σημαντικά την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου. Μικρές ποσότητες πολυακόρεστων λιπαρών συστατικών έχουν δυσανάλογα ισχυρή επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα.

Το ζήτημα της οξειδωτικής σταθερότητας επηρεάζει κυρίως το βιοντήζελ κατά την αποθήκευση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την οξειδωτική σταθερότητα είναι η παρουσία αέρα, φωτός,

μετάλλων (ειδικά χαλκού), η αυξημένη θερμοκρασία, η παρουσία αντιοξειδωτικών, η δομή των μεθυλεστέρων και κυρίως η ακορεστότητα τους.

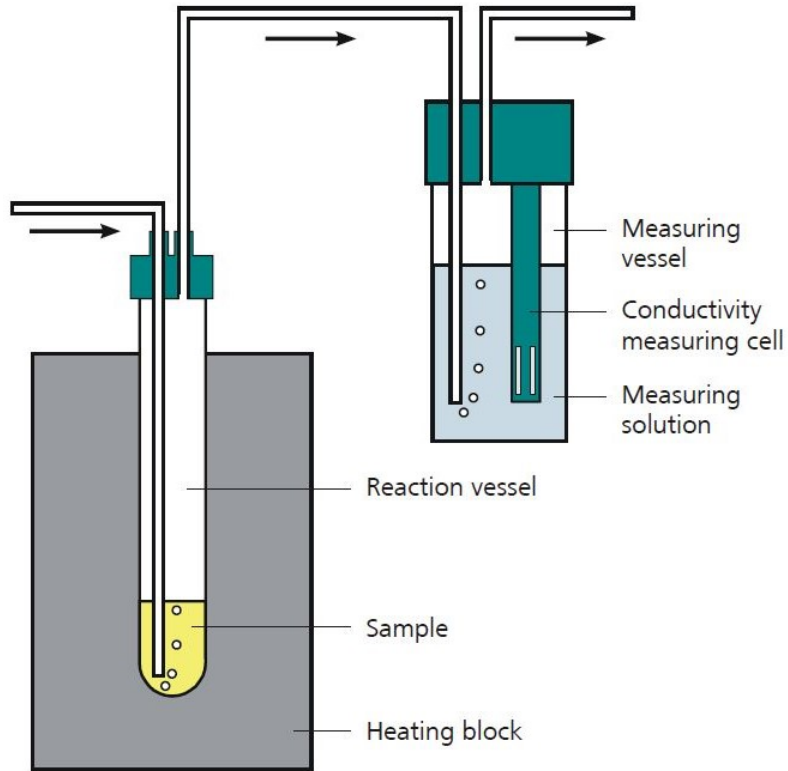
Τα χημικά είδη που σχηματίζονται κατά την οξείδωση προκαλούν τελικά ποιοτική υποβάθμιση του καυσίμου, όπως αυξημένο ιξώδες και αυξημένη διαβρωτική δράση. Σύμφωνα με το EN 14214 η οξειδωτική σταθερότητα μετράται με την μέθοδο Rancimat που έχει αναπτυχθεί για εδώδιμα έλαια σύμφωνα με την μέθοδο EN 14112. [21,55,60,61]

4.3.6.1. Μέθοδος Rancimat

Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων έγινε με δυο διαφορετικές μεθόδους. Η πρώτη είναι η μέθοδος Rancimat όπως αυτή ορίζεται από το πρότυπο EN 14112 για το καθαρό βιοντήζελ και το πρότυπο EN 15751 που ορίζει την τροποποιημένη μέθοδο Rancimat για μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ.

Κατά την μέθοδο Rancimat το μίγμα εκτίθεται σε ρεύμα αέρα σε σταθερή θερμοκρασία (110°C). Τα δευτερεύοντα προϊόντα της οξείδωσης (κυρίως μυρμηκικό οξύ) είναι εξαιρετικά πτητικά και μεταφέρονται με το ρεύμα αέρα στο δοχείο μέτρησης όπου και απορροφώνται από το απεσταγμένο νερό, του οποίου η αγωγιμότητα καταγράφεται συνεχώς. Με τον τρόπο αυτό γίνεται η ανίχνευση των οργανικών οξέων μέσα από την αύξηση της αγωγιμότητας. Ο χρόνος μέχρι την ανίχνευση αυτών των προϊόντων οξείδωσης αναφέρεται σαν χρόνος ή περίοδος επαγωγής (induction time or period) και είναι καλός δείκτης της οξειδωτικής σταθερότητας.

Η διάταξη στην οποία γίνεται η μέτρηση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4-4: Διάταξη μέτρησης με την μέθοδο Rancimat



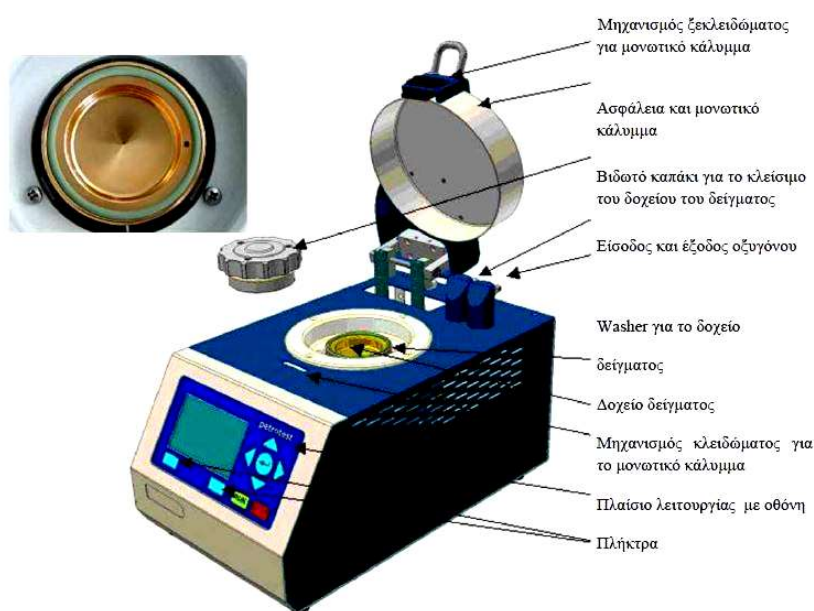
Σχήμα 4-5: Συσκευή Rancimat

Η μετρήσεις έγιναν με χρήση της συσκευής 743 Rancimat της Metrohm. Για τα δείγματα καθαρού βιοντήζελ σύμφωνα με την μέθοδο EN 14112 χρησιμοποιήθηκαν 3 gr δείγματος στο δοχείο αντίδρασης και 50 ml νερού HPLC στο δοχείο μέτρησης. Για τα μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ, σύμφωνα με την μέθοδο EN 15751 χρησιμοποιήθηκαν 7,5 gr δείγματος στο δοχείο αντίδρασης και 60 ml νερού HPLC στο δοχείο μέτρησης. [62,63]

4.3.6.2. Μέθοδος PetroOXY

Η δεύτερη μέθοδος με την οποία έγινε η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας είναι η μέθοδος PetroOXY, όπως αυτή ορίζεται από τα πρότυπα EN 16091 και ASTM D 7545. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή το δείγμα εκτίθεται σε θερμοκρασία 140°C και πίεση 700 kPa, ώστε να επιτευχθεί επιταχυνόμενη οξείδωση. Η περίοδος επαγωγής ορίζεται σαν ο χρόνος που πέρασε από την έναρξη του πειράματος μέχρι την στιγμή που παρατηρείται πτώση πίεσης 10% από την μέγιστη. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ο μικρότερος χρόνος που απαιτείται και το γεγονός ότι δεν λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο τα πτητικά προϊόντα της οξείδωσης αλλά όλα τα προϊόντα που προκύπτουν.

Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή PetroOXY της Petrotest και τα βασικά μέρη της φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Για κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 5 ml δείγματος.[49,64]



Σχήμα 4-6: Περιγραφή PetroOXY

4.4. Εκπομπές βιοντήζελ

Η χρήση FAME σε κινητήρες Diesel σε σχέση με την χρήση ορυκτού ντήζελ έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και σωματιδίων [65–78]. Αιτία των μειωμένων εκπομπών αυτών φαίνεται να είναι η παρουσία οξυγόνου στο καύσιμο και η χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά. [69,75,76,78]

Όσο αφορά τις εκπομπές διοξειδίου του αζώτου κατά την καύση είτε καθαρού βιοντήζελ είτε μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ αν και υπάρχουν ασυνέπειες στην βιβλιογραφία, οι οποίες πιθανά οφείλονται σε διαφορές στον τύπο και την τεχνολογία του κινητήρα και της τροφοδοσίας καυσίμου[79], η πλειοψηφία παρατηρεί αύξηση των εκπομπών NO_x κατά την χρήση βιοντήζελ [65–83].

Οι κύριες θεωρίες που επικρατούν στην βιβλιογραφία για τους λόγους που αυξάνονται τα οξείδια του αζώτου αναλύονται σύντομα παρακάτω.

- Λόγω της μικρότερης συμπιεστότητας του βιοντήζελ σε σχέση με το ντήζελ, ο ψεκασμός του καυσίμου συμβαίνει 1-2° νωρίτερα. Ο νωρίτερος ψεκασμός του καυσίμου έχει σαν αποτέλεσμα την νωρίτερη έναρξη της καύσης που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας στο θάλαμο και συνεπώς και αύξηση των θερμικών NO_x. [68,83–85]
- Τα σωματίδια παίζουν σημαντικό ρόλο στην μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία με αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας του θαλάμου καύσης. Επειδή η χρήση βιοντήζελ μειώνει σημαντικά τα σωματίδια, μειώνονται και οι απώλειες θερμότητας λόγω ακτινοβολίας και έτσι αυξάνεται η θερμοκρασία μέσα στον θάλαμο και συνεπώς και τα θερμικά οξείδια του αζώτου. [68,83,86,87]
- Το βιοντήζελ, λόγω των ακόρεστων συστατικών του, έχει υψηλότερη αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας και συνεπώς μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένα θερμικά NO_x. [68,69,83]

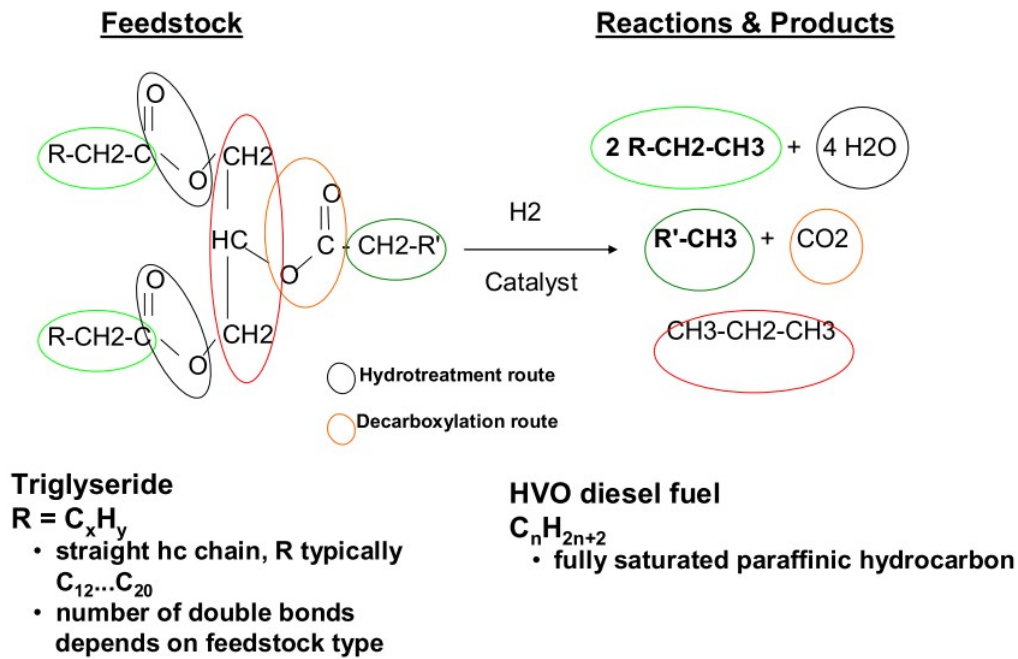
- Ο υψηλότερος αριθμός κετανίου του βιοντήζελ, λόγω της μικρότερης καθυστέρησης ανάφλεξης και η περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγόνο θεωρείται ότι μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των NO_x [83]. Ωστόσο η αύξηση του αριθμού κετανίου δεν είναι αποδεκτή αιτία αύξησης των NO_x καθώς πρόσθετα αύξησης αριθμού κετανίου χρησιμοποιούνται για την μείωση των οξειδίων του αζώτου.[68,88]

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗVΟ

Το ΗVΟ είναι υδρογονοκατεργασμένο φυτικό έλαιο (Hydrotreated Vegetable Oil) και είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο με ιδιότητες παρόμοιες του ορυκτού ντήζελ που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες diesel είτε από μόνο του είτε σαν μίγμα με ορυκτό ντήζελ. Το ΗVΟ είναι παραφινικό υγρό καύσιμο στην περιοχή του ντήζελ, με χημική δομή C_nH_{2n+2} (κανονικές και ισο-παραφίνες, τυπικά με 15-18 άτομα άνθρακα), το οποίο προέρχεται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη. Το έλαιο περνά από μια σειρά διεργασιών η σημαντικότερη από τις οποίες είναι η υδρογονοκατεργασία, κατά την οποία πραγματοποιείται υδρογόνωση των διπλών δεσμών των τριγλυκεριδίων και το οξυγόνο απομακρύνεται και μετατρέπεται σε νερό. Παραπροϊόν της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός προπανίου και η καύση του μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας. Σαν πλήρως παραφινικό καύσιμο, το ΗVΟ έχει πρακτικά μηδενική περιεκτικότητα σε θείο, οξυγόνο και αρωματικά. Λόγω της απουσίας θειούχων και οξυγονούχων συστατικών το καθαρό ΗVΟ έχει εξαιρετικά μικρή λιπαντική ικανότητα, η οποία όμως μπορεί να βελτιωθεί με χρήση των προσθέτων που χρησιμοποιούνται και στην περίπτωση των ULSD (Ultra Low-Sulphur Diesels). [89–93]

5.1. Παραγωγή ΗVΟ

Η παραγωγή του ΗVΟ βασίζεται στην αντίδραση hydrocracking των τριγλυκεριδίων που υπάρχουν στα φυτικά έλαια παρουσία υδρογόνου και κατάλληλου καταλύτη. Κατά την αντίδραση αυτή, όπως φαίνεται και παρακάτω στο Σχήμα XX, παράγονται παραφίνες, προπάνιο, διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα και νερό. Τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε παραφίνες σε θερμοκρασίες 300-450°C και πιέσεις μεγαλύτερες των 3 MPa. Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι πολύπλοκος και αποτελείται από μια σειρά διαδοχικών αντιδράσεων. [91,92]



Σχήμα 5-1: Αντίδραση παραγωγής HVO

Κύριο προϊόν της παραπάνω αντίδρασης είναι κανονικές παραφίνες οι οποίες έχουν υψηλό αριθμό κετανίου αλλά κακές ψυχρές ιδιότητες καθώς το σημείο τήξης τους είναι σε θερμοκρασίες 20-28°C. Για να βελτιωθεί η ποιότητα του καυσίμου απαιτείται μια δεύτερη διεργασία hydroisomeration κατά την οποία, με χρήση κατάλληλων καταλυτών, κανονικές παραφίνες μετατρέπονται σε ίσοπαραφίνες. Οι ίσοπαραφίνες έχουν χαμηλότερο σημείο τήξης από τις κανονικές παραφίνες αλλά και χαμηλότερο αριθμό κετανίου. [91]

5.2. Ιδιότητες και προδιαγραφές HVO

Για το HVO δεν υπάρχει επίσημο πρότυπο το οποίο οφείλει να πληροί, υπάρχει όμως η προδιαγραφή ή το προ-πρότυπο CEN TS 15940:2012 για τα παραφινικά ντίζελ. Η προδιαγραφή αναφέρεται σε δυο κλάσεις καυσίμων, η A είναι για καύσιμα υψηλού αριθμού κετανίου και η B για καύσιμα κανονικού αριθμού κετανίου.[92,94]

Πίνακας 5-1: Προδιαγραφές κατά CEN TS 15940:2012

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	Κλάση	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ	
			MIN	MAX	ISO/EN	ASTM/IP
Αριθμός Κετανίου	-	A	70,0	-	EN ISO 5165	D-613
		B	51,0	-	EN 15195	
Πυκνότητα, 15°C	kg/m ³	A	765,0	800,0	EN ISO 3675	D-1298
		B	780,0	810,0	EN ISO 12185	D-4052
Ιξώδες, 40°C	mm ² /s	A,B	2,00	4,50	EN ISO 3104	D-445
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	A,B	-	5,0	ENISO 20846 ENISO 20884	D-4294
Απόσταξη, 95% v/v	°C	A,B	-	360	EN ISO 3405	D-86
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	A,B	-	0,01	EN ISO 6245	D-482
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	A,B	-	200	EN ISO 12937	D-1744
Περιεκτικότητα σε FAME	% v/v	A,B	-	7,0	EN 14078	
Οξειδωτική Σταθερότητα	g/m ³	A,B	-	25	EN ISO 12205	D-2274
(περιεκτικότητα σε FAME>2%)	h		20	-	EN 15751	
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h, 50 °C)		A,B	ΚΛΑΣΗ 1		EN ISO 2160	D-130
Λιπαντική Ικανότητα	µm	A,B	-	460	EN ISO 12156-1	
Σημείο Ανάφλεξης	°C	A,B	55,0	-	EN ISO 2719	D-93
Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες	% m/m	A,B	-	1,0	EN 12916 SIS 155116	IP-391/95
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% m/m	A,B	-	0,30	EN ISO 10370	D-189 D-4530
Συνολική Επιμόλυνση	mg/kg	A,B	-	24	EN 12662	

5.2.1. Πυκνότητα

Λόγω της παραφινικής φύσης του καυσίμου και του χαμηλού τελικού σημείου βρασμού η πυκνότητα του HVO είναι χαμηλότερη από αυτή του ορυκτού ντήζελ. η πυκνότητα του καυσίμου είναι θεωρείται σημαντικός παράγοντας και καθορίζει την μέγιστη ισχύ που μπορεί να αποδώσει ένας κινητήρας καθώς και την ογκομετρική κατανάλωση καυσίμου. Η χαμηλή πυκνότητα του HVO συχνά αποτελεί πλεονέκτημα καθώς χρησιμοποιείται σαν συστατικό ανάμιξης με βαρύτερα κλάσματα για την παραγωγή ντήζελ.[92]

5.2.2. Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου του HVO, όπως και των περισσότερων παραφινικών καυσίμων, είναι πολύ υψηλός, κυμαίνεται από 75 μέχρι 95 και οφείλεται στην φύση τους σαν μίγμα κανονικών και ισο-παραφινών. Το HVO μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συστατικό ανάμιξης ντήζελ με σκοπό την αύξηση του αριθμού κετανίου του μίγματος είτε για να πληρείται η προδιαγραφή είτε για την παραγωγή προϊόντων υψηλού αριθμού κετανίου. [92]

5.2.3. Οξειδωτική σταθερότητα

Επειδή το HVO αποτελείται μόνο από υδρογονάνθρακες συνεπώς δεν παρουσιάζει προβλήματα οξείδωσης και η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας γίνεται με τους ίδιους τρόπους που γίνεται και στο ορυκτό ντήζελ. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος Rancimat δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση του καθαρού HVO ή σε μίγματα ντήζελ-HVO αλλά μόνο στην περίπτωση που η περιεκτικότητα του καυσίμου είναι μεγαλύτερη από 2%. [92]

5.2.4. Λιπαντική ικανότητα

Η λιπαντική ικανότητα του HVO είναι αντίστοιχη με αυτή των χειμερινών ντήζελ χωρίς θείο και των GTL και η χρήση προσθέτων για την βελτίωση της ώστε να ικανοποιούνται οι προδιαγραφές. Τα πρόσθετα και οι δόσεις που χρησιμοποιούνται σε καύσιμα ντήζελ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στο HVO. [92]

5.2.5. Περιεκτικότητα σε θείο

Το HVO που παράγεται από φυτικά έλαια έχει περιεκτικότητα σε θείο μικρότερη από 1 mg/kg. Επειδή το HVO μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ντήζελ η προδιαγραφή που επιβάλλεται σε αυτό ώστε να ικανοποιούνται και οι προδιαγραφές για εκπομπές οξειδίων του θείου κατά την καύση είναι 5 mg/kg. Το HVO μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συστατικό ανάμιξης σε ντήζελ με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θείο με σκοπό το τελικό προϊόν να πληροί τις προδιαγραφές. [92]

5.2.6. Περιεκτικότητα σε νερό

Τα μόρια του HVO είναι μη-πολικά όπως αυτά των ορυκτών υδρογονανθράκων, ενώ τα μόρια του νερού είναι πολικά. Συνεπώς η διαλυτότητα του νερού στο HVO είναι παρόμοια με αυτή του νερού στο ορυκτό ντήζελ ή και ακόμα χαμηλότερη. [92]

5.2.7. Περιεκτικότητα σε τέφρα

Η περιεκτικότητα του ΗVΟ σε τέφρα είναι πολύ χαμηλή, χαμηλότερη από 0,001%. Εξαιτίας της καύσης του σχεδόν απουσία τέφρας το ΗVΟ προσφέρει σε σχέση με υψηλής ποιότητας ορυκτά καύσιμα ντήζελ εξίσου μεγάλο χρόνο ζωής σε συστήματα επεξεργασίας καυσαερίων οχημάτων. [92]

Στον Πίνακα 5-2 φαίνονται συγκριτικά τυπικές τιμές για ΗVΟ, ντήζελ κίνησης και FAME.[95]

Πίνακας 5-2: Σύγκριση τυπικών τιμών ΗVΟ, Diesel και FAME.

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΗVΟ	DIESEL (summer grade)	FAME
Πυκνότητα, 15°C	kg/m ³	775-785	835	885
Ιξώδες, 40°C	mm ² /s	2.5-3.5	3.5	4.5
Αριθμός κετανίου		80-99	53	51
Καμπύλη Απόσταξης	°C	180-320	180-360	350-370
Σημείο Θόλωσης	°C	-5 έως-25	-5	-5
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg	44.0	42.7	37.5
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg	34.4	35.7	33.2
Περιεκτικότητα σε αρωματικούς HC	wt-%	0	30	0
Περιεκτικότητα σε πολυαρωματικούς HC	wt-%	0	4	0
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο	wt-%	0	0	11
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	<10	<10	<10

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	HVO	DIESEL (summer grade)	FAME
Λιπαντική Ικανότητα, 60°C*	µm	<460	<460	<460
Οξειδωτική Σταθερότητα		Καλή	Καλή	Δύσκολη

*με χρήση προσθέτου για την βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας.

5.3. Εκπομπές HVO

Η χρήση HVO σε κινητήρες Diesel σε σχέση με την χρήση ορυκτού ντήζελ έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου και σωματιδίων. Ένας από τους λόγους που η καύση του HVO οδηγεί σε λιγότερα NOx είναι η παραφινική φύση του και η απουσία αρωματικών, καθώς τα αρωματικά συστατικά έχουν υψηλότερη αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας και χαμηλότερο λόγο H/C με αποτέλεσμα οι υψηλές τοπικές θερμοκρασίες να προάγουν τον σχηματισμό οξειδίων του αζώτου. Επίσης ο υψηλός αριθμός κετανίου και συνεπώς και η μικρή καθυστέρηση ανάφλεξης έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου καύσης σε χαμηλότερες μέγιστες θερμοκρασίες που δεν προάγουν τον σχηματισμό NOx. [90,92,93]

Η έλλειψη αρωματικών στο HVO έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών καπνού. Η χρήση HVO επίσης έχει σαν αποτέλεσμα και την μείωση άλλων ρύπων όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και η εκπομπές σε υδρογονάνθρακες. [92,95]

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Προετοιμασία μιγμάτων

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τρεις σειρές μιγμάτων. Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν για την Παρασκευή των μιγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 6-1. Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ντήζελ κίνησης χωρίς προσθήκη βιοντήζελ (Diesel), βιοντήζελ (μεθυλεστέρες από ηλιέλαιο) του εμπορίου στο οποίο είχε χρησιμοποιηθεί μόνο πρόσθετο για την βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας (FAME) και υδρογονοκατεργασμένα φυτικά έλαια του εμπορίου με εμπορική ονομασία NEXBTL™ (HVO). Οι δυο πρώτες σειρές αποτελούνταν από δυαδικά μίγματα και συγκεκριμένα η πρώτη από μίγματα FAME και Diesel ενώ η δεύτερη από μίγματα HVO και Diesel . Η τρίτη σειρά μετρήσεων αποτελούνταν από τριαδικά μίγματα των καυσίμων βάσης. Τα καύσιμα βάσης που αναμίχθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 6-1 και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες φαίνονται στους Πίνακες 6-2 – 6-4.

Τα καύσιμα βάσης που χρησιμοποιήθηκαν πληρούν τις αντίστοιχες προδιαγραφές, δηλαδή το EN 590 για το ντήζελ, το EN 14214 για το FAME και το CEN TS 15940 για το HVO. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί ο αριθμός κετανίου του FAME που είναι οριακά χαμηλότερος του ορίου (min 51).

Το προφίλ των μεθυλεστέρων του βιοντήζελ από ηλιέλαιο που χρησιμοποιήθηκε (Πίνακας 6-3) είναι σε συμφωνία με τυπικά προφίλ λιπαρών οξέων του ηλιέλαιου της βιβλιογραφίας [96,97].

Πίνακας 6-1: Καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων

<u>Καύσιμο</u>	<u>Προέλευση</u>	<u>Ονομασία</u>	<u>Συμβολισμός</u>
Ντήζελ κίνησης	Μονάδα U100, ΕΛΠΕ	Diesel	D
FAME από ηλιέλαιο	Πάυλος Ν. Πέττας ABEE	FAME	B
NEXBTL™	NESTEOIL	HVO	H

Πίνακας 6-2: Φυσικοχημικές ιδιότητες καυσίμων βάσης

<u>Ιδιότητα</u>		<u>Μέθοδος</u>	Diesel	FAME	HVO
Περιεκτικότητα σε C		% κ.β. ASTM D 5291	85,025	77,402	84,550
Περιεκτικότητα σε H		% κ.β. ASTM D 5291	14,055	12,295	15,591
Περιεκτικότητα σε O		% κ.β. ASTM D 5291	-	10,000	-
ΑΘΔ		MJ/kg ASTM D 240	45,71	39,72	47,07
ΚΘΔ		MJ/kg -	42,68	37,07	43,71
Περιεκτικότητα σε νερό		ppm EN ISO 12937	26	227	19
Πυκνότητα, 15°C		g/ml ASTM D 4056	0,8252	0,8851	0,7795
Ιξώδες, 40°C		cSt ASTM D 7042	2,5598	4,2970	2,8275
CFPP		°C ASTM D 6371	-8	-3	-32
Οξειδωτική Σταθερότητα	Rancimat	hr EN 14112	-	8,04	-
	PetroOXY	hr ASTM D 7545	2,46	0,38	1,17
Αριθμός κετανίου		- ASTM D 7170	56,52	50,36	76,93
Δείκτης κετανίου		- ASTM D 4737	56,3	55,2	92,7

Πίνακας 6-3: Προφίλ εστέρων του FAME

Συνολική περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες		98,06%
Μεθυλεστέρες Μυριστικού οξέως	C 14:0	0,11 %
Μεθυλεστέρες Μυριστελαϊκού οξέως	C 14:1	0,03 %
Μεθυλεστέρες Παλμιτικού οξέως	C 16:0	6,92 %
Μεθυλεστέρες Παλμιτελαϊκού οξέως	C 16:1	0,20 %
Μεθυλεστέρες Στεατικού οξέως	C 18:0	3,00 %
Μεθυλεστέρες Ολεϊκού οξέως	C 18:1	32,91 %
Μεθυλεστέρες Λινολεϊκού οξέως	C 18:2	54,78 %
Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως	C 18:3	0,12 %
Μεθυλεστέρες Αραχιδικού οξέως	C 20:0	0,29 %
Μεθυλεστέρες Εικοσιενοϊκού οξέως	C 20:1	0,24 %
Μεθυλεστέρες Βεχενικού οξέως	C 22:0	0,18 %
Μεθυλεστέρες Ερουκικού οξέως	C 22:1	0,71 %
Μεθυλεστέρες Λιγνοκερικού οξέως	C 24:0	0,27 %

Πίνακας 6-4: Καμπύλες απόσταξης καυσίμων βάσης (ASTM D 86)

Ανάκτηση (%)	Θερμοκρασία °C		
	DIESEL	FAME	HVO
IBP	171	265	177
5	192	321	241
10	200	330	257
15	209	331	263
20	218	333	268
25	228	333	271
30	237	334	273
35	245	334	275
40	254	334	277
45	262	335	278
50	270	335	279
55	277	335	280
60	284	336	281
65	291	336	282
70	298	337	283
75	305	338	285
80	314	339	286
85	323	341	288
90	335	343	291
95	352	345	294
FBP	361	349	301
Ανάκτηση(%)	97,8	96	98,6
Υπόλειμμα(%)	1,6	1,4	1,3

Για όλες τις σειρές μετρήσεων τα μίγματα παρασκευάστηκαν κατ'όγκο. Στον χαρακτηρισμό κάθε μίγματος το σύμβολο του κάθε καυσίμου ακολουθείται από την περιεκτικότητά του κατ'όγκο στο αντίστοιχο καύσιμο. Τα δυαδικά μίγματα χαρακτηρίζονται χρησιμοποιώντας μόνο το σύμβολο και την περιεκτικότητα του βιοκαυσίμου ενώ για τα τριαδικά μίγματα χρησιμοποιούνται τα σύμβολα και των τριών καυσίμων. Έτσι το μίγμα B10 αναφέρεται σε μίγμα με 10%

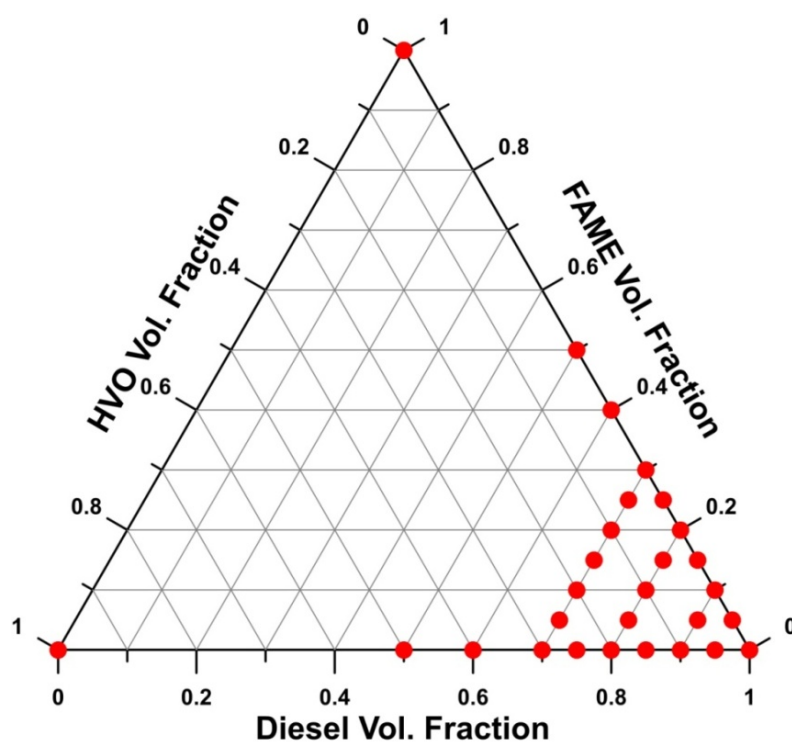
κατόγκο FAME και 90% κατόγκο Diesel, το μίγμα H7 αναφέρεται σε μίγμα με 7% κατόγκο HVO και 93% κατόγκο Diesel ενώ το μίγμα D80B5H15 αναφέρεται σε μίγμα που αποτελείται κατά 80% κατόγκο από Diesel, 5% κατόγκο από FAME και 15% κατόγκο από HVO. Τα καύσιμα βάσης χαρακτηρίζονται μόνο από τα σύμβολά τους D, B και H αντίστοιχα.

Τα μίγματα της 1^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν δυαδικά μίγματα και συγκεκριμένα τα: B5, B10, B15, B20, B25, B30, B40, B50.

Τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν επίσης δυαδικά και συγκεκριμένα τα: H5, H10, H15, H20, H25, H30, H40, H50.

Τα τριαδικά μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων ήταν τα: D90B5H5, D80B5H15, D80B10H10, D80B15H5, D70B5H25, D70B10H20, D70B15H15, D70B20H10, D70B25H5.

Συνοπτικά, τα μίγματα που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν φαίνονται στο παρακάτω γράφημα



Διάγραμμα 6-1: Μίγματα που μελετήθηκαν

6.2. Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους

Για την μελέτη των μοντέλων πρόβλεψης ιξώδους μελετήθηκαν 5 σειρές δυαδικών μίγματος για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκε το ντήζελ που έχει ήδη αναφερθεί (DIESEL I), ένα gasoil από την μονάδα SN-100 των ΕΛΠΕ (DIESEL II) και τα FAME, HVO όπως έχουν ήδη αναφερθεί. Τα μίγματα που παρασκευάστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 6-5 και είχαν περιεκτικότητες 5,7,10,20,30,40,50,60,70,80,90 % v/v σε βιοκαύσιμο. Ειδικά για την V σειρά μετρήσεων οι περιεκτικότητες αυτές αναφέρονται στο FAME.

Πίνακας 6-5: Σειρές μιγμάτων για την μελέτη μοντέλων πρόβλεψης ιξώδους

Σειρά Μετρήσεων	Καύσιμα βάσης
Σειρά I	DIESEL I / FAME
Σειρά II	DIESEL II / FAME
Σειρά III	DIESEL I / HVO
Σειρά IV	DIESEL II / HVO
Σειρά V	HVO / FAME

Στον Πίνακα 6-6 παρουσιάζονται η πυκνότητα στους 15°C και το κινηματικό ιξώδες στους 40°C των τεσσάρων καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων των πέντε σειρών μετρήσεων.

Πίνακας 6-6: Καύσιμα βάσης για την μελέτη μοντέλων πρόβλεψης
ιξώδους

Καύσιμο	Ιξώδες (cSt)	Πυκνότητα (g/ml)
DIESEL I	2,5598	0,8252
DIESEL II	3,0896	0,8402
FAME	4,2970	0,8851
HVO	2,8275	0,7795

Για την εκτίμηση της επιτυχίας των μοντέλων στην περιγραφή των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε η επί τις εκατό μέση απόλυτη απόκλιση, %AAD (Average Absolute Deviation) που ορίζεται από την παρακάτω σχέση και το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης % R².

$$\%AAD = \frac{100}{NP} \cdot \sum \left| \frac{v_{exp} - v_{pr}}{v_{exp}} \right|$$

Όπου:

NP, το πλήθος των πειραματικών δεδομένων
 v_{exp} , τα πειραματικά δεδομένα
 v_{pr} , οι αντίστοιχες προβλέψεις του μοντέλου

6.3. Δοκιμές σε κινητήρα

6.3.1. Δικύλινδρος κινητήρας Diesel

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δικύλινδρο ντηζελοκινητήρα άμεσης εγχύσεως (DI, direct injection), φυσικής αναπνοής, με σχέση συμπίεσης 18,5:1, της εταιρείας Lister Petter, του 2008. Η ισχύς που αποδίδει ο κινητήρας είναι 7,5

kW_m ή 10,1 hp, στις 1500 rpm. Ο κινητήρας είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρική γεννήτρια, της ίδιας εταιρείας, 50 Hz, ονομαστικής ισχύος 5,6 kW_e .

Για να είναι δυνατή η ρύθμιση του φορτίου, ο κινητήρας είναι συνδεδεμένος με συσκευή ρύθμισης φορτίου Antron K490. Μέσα στο ρυθμιστή φορτίου είναι τοποθετημένες αντιστάσεις, οι οποίες καταναλώνουν την ηλεκτρική ενέργεια η οποία παράγεται από τη γεννήτρια. Η ισχύς της φόρτισης μπορεί να φτάσει μέχρι τα 10kW και τα βήματα που υποστηρίζονται είναι 0,25, 0,5, 1, 2 και 3 kW. Επειδή βοηθητικά στοιχεία του ρυθμιστή φορτίου απαιτούν τροφοδοσία 110 V, η συσκευή ρύθμισης φορτίου συνδέεται με το δίκτυο μέσω μετασχηματιστή. [98]



Σχήμα 6-1: Κινητήρας και ηλεκτρική γεννήτρια της Lister Petter



Σχήμα 6-2: Ρυθμιστής φορτίου



Σχήμα 6-3: Μετασχηματιστής

6.3.2. Αναλυτής καυσαερίων

Για την παρακολούθηση των αέριων εκπομπών από τον κινητήρα χρησιμοποιήθηκε αναλυτής καυσαερίων KANE9206 Quintox Flue Gas Analyser, ο οποίος ικανοποιεί το EN 50379. Στα καυσαέρια του κινητήρα μετρώνται οι συγκεντρώσεις σε άκαυστους υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου, από τα οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση σε NO_x. Επίσης μετράται η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε διοξείδιο του άνθρακα. Η ανίχνευση των οξειδίων του αζώτου γίνεται με ηλεκτροχημικούς αισθητήρες ενώ η ανίχνευση των υδρογονανθράκων και των οξειδίων του άνθρακα με αισθητήρα IR. Επιπλέον, ο αναλυτής είναι συνδεδεμένος με θερμοστοιχείο τοποθετημένο αμέσως μετά την πολλαπλή εξαγωγής του κινητήρα για την καταγραφή της θερμοκρασίας των καυσαερίων. Η δειγματοληψία γίνεται με θερμαινόμενο ακροδέκτη και γραμμή, τα οποία διατηρούνται στους 120°C, ώστε να αποφεύγεται η συμπύκνωση. Στον Πίνακα 6-7 παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του αναλυτή. [99,100]



Σχήμα 6-4: KANE9206 Quintox Flue Gas Analyser

Πίνακας 6-7: Τεχνικά χαρακτηριστικά αισθητήρων KANE9206

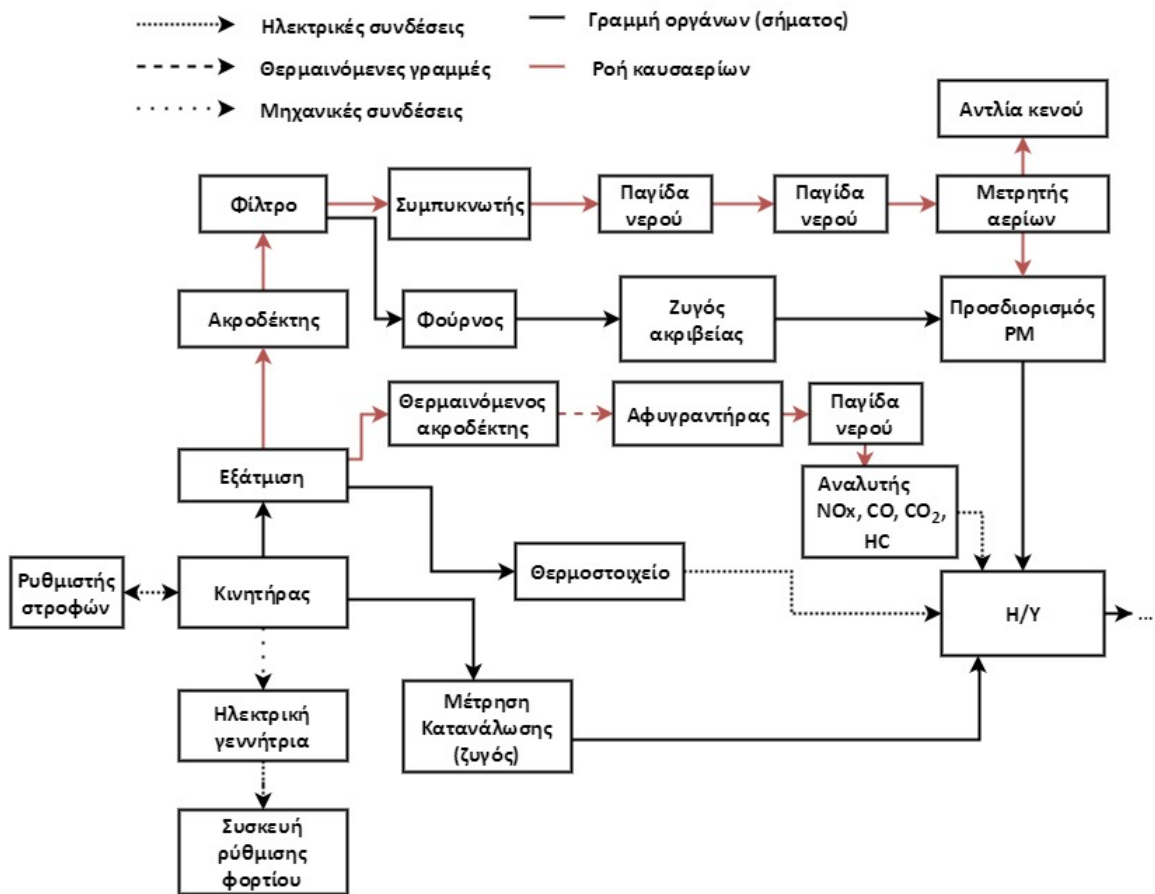
Αισθητήρας	Εύρος	Ακρίβεια	
HC	0-5000 ppm	-	±5%
CO ₂	0-20%	-	±5%
CO	0-10000 ppm	-	±5%
NO (high range)	0-1000 ppm	<100 ppm	±5 ppm
		100-1000 ppm	±5%
		1000-5000 ppm	±10%
NO (low range)	0-100 ppm	<100 ppm	±5 ppm
		100-300 ppm	±10%
NO ₂	0-100 ppm	<100 ppm	±5 ppm
		100-1000 ppm	±10%

6.3.3. Μέτρηση σωματιδίων

Η μέτρηση των σωματιδίων γίνεται μέσω ειδικά διαμορφωμένης διάταξης που διαθέτει το εργαστήριο. Για την πραγματοποίηση της μέτρησης χρησιμοποιείται αντλία για την αναρρόφηση ποσότητας καυσαερίων τα οποία διέρχονται από φίλτρο glass microfiber Whatman 934-AH διαμέτρου 70 mm με διάμετρο πόρων 1,5 μm. Στην συνέχεια τα καυσαέρια οδηγούνται σε συμπυκνωτήρα, δύο παγίδες υγρασίας και τέλος σε μετρητή αερίων Ritter για την μέτρηση του όγκου που αναρροφήθηκε. Τα φίλτρα τοποθετούνται σε φούρνο πριν και μετά από κάθε μέτρηση ώστε ελεύθερα υγρασίας να ζυγιστούν και να γίνει ο προσδιορισμός της μάζας των σωματιδίων που κατακρατήθηκε.



Σχήμα 6-5: Διάταξη μέτρηση σωματιδίων του εργαστηρίου



Σχήμα 6-6: Διάγραμμα ροής διάταξης νηζελοκινητήρα

7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων

Στους Πίνακες 7-1 – 7-6 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων των τριών σειρών μετρήσεων.

Πίνακας 7-1: Φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων 1^{ης} σειράς μετρήσεων

Ιδιότητα			B5	B10	B15	B20	B25	B30	B40	B50
ΚΘΔ		MJ/kg	42,40	42,12	41,84	41,56	41,28	41,00	40,44	39,88
Περιεκτικότητα σε Η		% κ.β.	13,967	13,879	13,791	13,703	13,615	13,527	13,351	13,175
Πυκνότητα, 15°C		g/ml	0,8281	0,8308	0,8337	0,8359	0,8394	0,8425	0,8481	0,8547
Ιξώδες, 40°C		cSt	2,6251	2,6721	2,7211	2,8006	2,8616	2,9444	3,1031	3,2773
CFPP		°C	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6
Οξειδωτική Σταθερότητα	Rancimat	h	34,34	27,42	21,32	16,81	14,67	12,43	11,43	9,18
	PetroOXY	h	1,28	1,04	0,80	0,67	0,57	0,53	0,48	0,42
Αριθμός κετανίου		-	56,12	56,08	55,85	55,42	55,02	54,71	54,26	53,34
Δείκτης κετανίου		-	56,0	55,8	55,3	56,1	55,4	54,3	54,8	53,2

Πίνακας 7-2: Φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων 2^{ης} σειράς μετρήσεων

Ιδιότητα			H5	H10	H15	H20	H25	H30	H40	H50
ΚΘΔ		MJ/kg	42,73	42,78	42,84	42,89	42,94	42,99	43,09	43,20
Περιεκτικότητα σε Η		% κ.β.	14,132	14,209	14,285	14,362	14,439	14,516	14,669	14,823
Πυκνότητα, 15°C		g/ml	0,8229	0,8207	0,8184	0,8164	0,8137	0,8119	0,8067	0,8023
Ιξώδες, 40°C		cSt	2,5707	2,5828	2,6013	2,6072	2,6278	2,6340	2,6616	2,6861
CFPP		°C	-8	-8	-9	-9	-12	-12	-14	-16
Οξειδωτική Σταθερότητα	Rancimat	h	-	-	-	-	-	-	-	-
	PetroOXY	h	2,65	2,93	3,11	3,26	3,34	3,44	3,73	3,94
Αριθμός κετανίου		-	58,34	58,81	59,32	61,10	61,46	62,93	64,84	68,15
Δείκτης κετανίου		-	57,6	59,2	60,3	61,9	63,4	65,0	68,5	72,0

Πίνακας 7-3: Φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων 3ης σειράς μετρήσεων

<u>Ιδιότητα</u>		D90B5H5	D80B5H15	D80B10H10	D80B15H5	D70B5H25	D70B10H20	D70B15H15	D70B20H10	D70B25H5	
ΚΘΔ		MJ/kg	42,45	42,55	42,22	41,89	42,66	42,33	41,99	41,66	41,33
Περιεκτικότητα σε Η		% κ.β.	14,044	14,197	14,033	13,868	14,351	14,186	14,021	13,857	13,692
Πυκνότητα, 15°C		g/ml	0,8258	0,8212	0,8264	0,8315	0,8165	0,8216	0,8269	0,8325	0,8374
Ιξώδες, 40°C		cSt	2,6207	2,6333	2,6951	2,7598	2,6837	2,7306	2,7435	2,8328	2,8972
CFPP		°C	-8	-10	-8	-7	-12	-12	-10	-9	-6
Οξειδωτική Σταθερότητα	Rancimat	h	29,77	27,72	20,25	16,55	27,26	15,46	14,55	14,11	12,22
	PetroOXY	h	1,22	1,23	0,84	0,69	1,22	0,86	0,69	0,59	0,52
Αριθμός κετανίου		-	57,52	59,04	58,06	56,56	61,13	60,29	57,93	56,97	56,36
Δείκτης κετανίου		-	57,1	60,3	58,5	56,8	63,0	61,4	59,6	58,2	56,5

Πίνακας 7-4: Καμπύλες απόσταξης δυαδικών μιγμάτων με FAME

1 ^η ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ								
Ανάκτηση (%)	Θερμοκρασία °C							
	B5	B10	B15	B20	B25	B30	B40	B50
IBP	175	175	169	174	175	171	170	178
5	193	196	194	197	197	197	200	207
10	202	204	203	207	208	209	219	226
15	211	212	214	218	220	221	234	247
20	221	222	225	230	232	234	250	267
25	231	233	236	243	246	248	266	282
30	240	243	246	254	258	260	280	295
35	249	252	257	264	269	271	291	304
40	258	262	267	274	279	281	300	311
45	266	270	277	283	288	291	307	317
50	274	278	285	292	297	299	314	322
55	281	286	293	300	304	306	320	326
60	288	294	300	307	311	313	324	330
65	296	301	308	313	318	319	328	332
70	303	308	315	320	323	324	331	334
75	311	316	321	325	328	328	333	336
80	319	323	327	330	332	333	335	338
85	328	331	333	335	337	337	339	340
90	337	338	339	340	341	340	341	343
95	352	350	348	350	350	349	349	352
FBP	358	356	353	354	354	352	350	357
Ανάκτηση(%)	97,6	97,9	98,7	97,7	97,9	98,5	98,8	99,1
Υπόλειμμα(%)	1,8	1,5	1,2	1,6	1,4	1,4	1,1	0,8

Πίνακας 7-5: Καμπύλες απόσταξης δυαδικών μιγμάτων με ΗVΟ

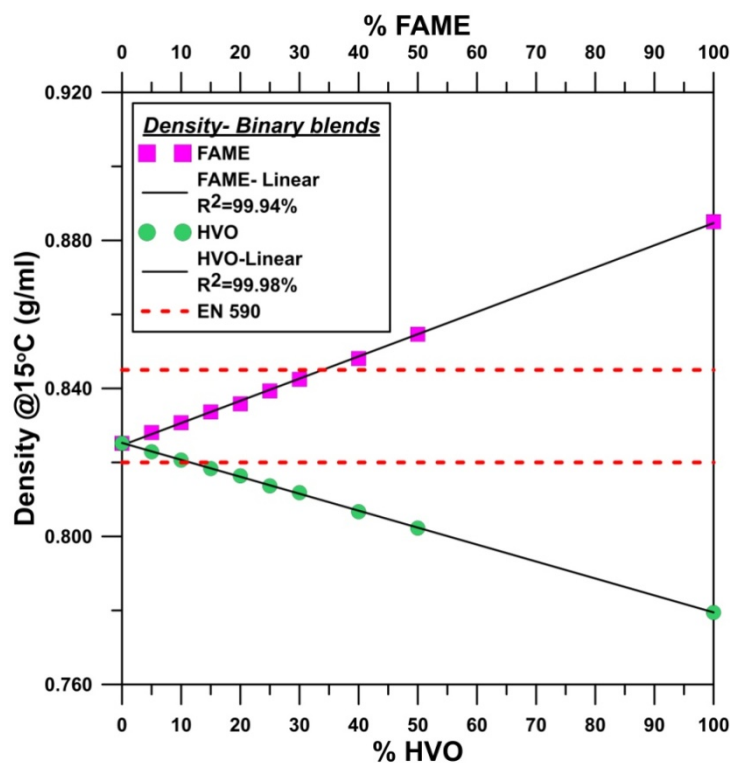
2 ^Η ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ								
Ανάκτηση (%)	Θερμοκρασία °C							
	H5	H10	H15	H20	H25	H30	H40	H50
IBP	173	174	173	174	172	178	177	173
5	194	195	195	197	198	200	203	205
10	203	205	205	208	208	213	216	221
15	211	213	214	216	219	222	228	233
20	220	223	223	227	229	232	238	243
25	229	233	233	237	239	242	247	252
30	239	242	242	246	247	250	255	258
35	248	250	251	254	255	258	261	264
40	256	258	258	261	262	264	266	269
45	263	266	265	268	268	269	271	273
50	270	272	272	273	273	274	275	276
55	277	277	277	278	278	278	279	280
60	283	283	282	283	283	282	282	282
65	289	289	288	288	287	287	286	285
70	296	294	294	294	292	291	289	288
75	303	301	300	299	297	295	293	292
80	312	309	307	306	303	302	298	296
85	321	318	316	315	311	309	305	301
90	333	330	328	327	323	320	313	310
95	351	348	346	345	341	338	333	329
FBP	359	357	358	356	355	349	344	340
Ανάκτηση(%)	97,7	97,9	98,6	98,0	98,6	97,9	98,2	97,5
Υπόλειμμα(%)	1,8	1,7	1,4	1,5	1,4	2,0	1,8	2,0

Πίνακας 7-6: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων

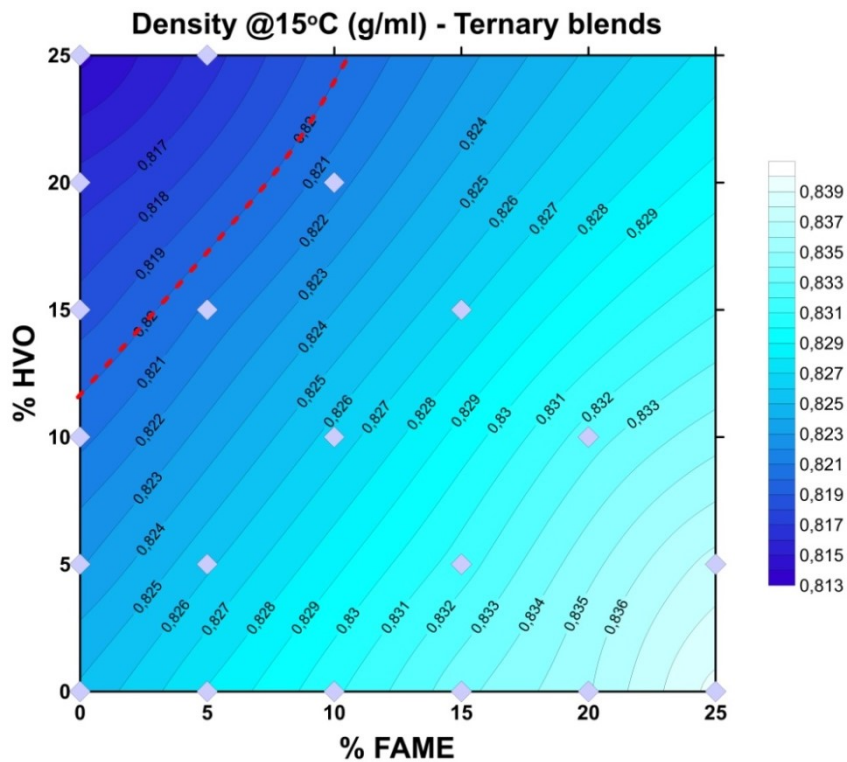
3 ^Η ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ									
Ανάκτηση (%)	Θερμοκρασία °C								
	D90B5H5	D80B5H15	D80B10H10	D80B15H5	D70B5H25	D70B10H20	D70B15H15	D70B20H10	D70B25H5
IBP	172	168	171	168	169	174	177	173	172
5	193	196	197	196	199	199	199	202	203
10	203	207	207	206	211	212	211	212	211
15	211	217	217	217	221	222	223	224	223
20	221	227	227	228	232	234	235	237	237
25	231	237	239	239	243	244	246	248	249
30	241	248	248	249	252	254	256	259	261
35	250	255	257	259	260	261	265	268	271
40	258	264	265	269	266	269	272	276	280
45	267	271	273	277	271	275	279	284	288
50	274	277	280	285	277	281	285	292	296
55	280	283	286	292	282	286	291	298	303
60	287	288	293	299	286	292	298	304	310
65	294	294	300	306	291	297	304	311	316
70	301	300	306	313	296	303	310	317	321
75	308	307	313	319	302	309	316	322	326
80	316	314	320	325	308	316	323	328	331
85	324	322	328	332	316	324	329	334	336
90	334	333	337	339	327	333	336	340	340
95	347	347	349	350	342	346	347	351	348
FBP	357	355	354	356	353	354	354	355	353
Ανάκτηση(%)	98,3	97,8	97,8	97,8	98,8	98,1	97,9	97,6	98,6
Υπόλειμμα(%)	1,7	1,4	1,2	1,4	1,2	1,5	1,8	1,4	1,3

7.1.1. Πυκνότητα στους 15°C

Όλα τα καύσιμα βάσης είναι εντός προδιαγραφών. Τα μίγματα της 1^{ης} σειράς μετρήσεων ικανοποιούν την προδιαγραφή της πυκνότητας κατά EN 590 για περιεκτικότητα σε βιοντήζελ έως 30% κατ' όγκο, ενώ τα μίγματα της 2^{ης} σειράς για περιεκτικότητα σε HVO έως 10% κατ' όγκο. Τέλος, όλα τα τριαδικά μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων είναι εντός προδιαγραφών εκτός από το μίγμα D70B5H25. Το γεγονός ότι η πυκνότητα είναι προσθετική ιδιότητα επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα των πειραματικών δεδομένων στην περίπτωση των δυαδικών μιγμάτων και από το R^2 των γραμμών, Διάγραμμα 7-1. Η προσθετικότητα της πυκνότητας για τα τριαδικά μίγματα εξετάστηκε επίσης και το R^2 που υπολογίστηκε ήταν 99,99%.



Διάγραμμα 7-1: Πυκνότητα δυαδικών μιγμάτων

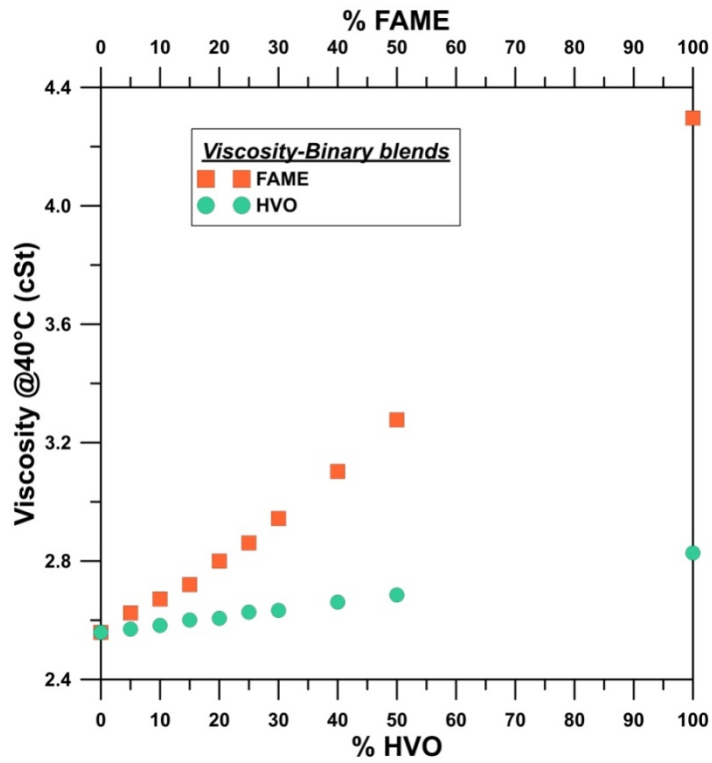


Διάγραμμα 7-2: Πυκνότητα τριαδικών μιγμάτων

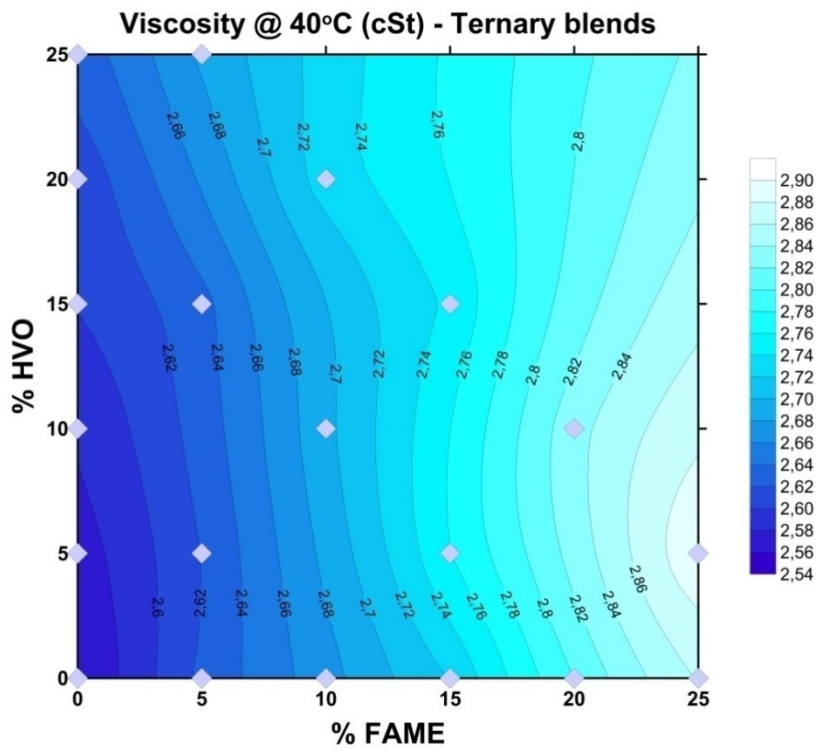
7.1.2. Ιξώδες στους 40°C

Όλα τα καύσιμα βάσης και όλα τα μίγματα και των τριών σειρών μετρήσεων ικανοποιούν την προδιαγραφή του ιξώδους κατά EN 590.

Επειδή το ιξώδες δεν είναι προσθετική ιδιότητα, η συμπεριφορά του στα μίγματα θα εξεταστεί αναλυτικότερα παρακάτω. Από το contour διάγραμμα των τριαδικών μιγμάτων είναι εμφανές ότι τα ιξώδη των τριαδικών μιγμάτων επηρεάζονται έντονα από την περιεκτικότητα σε FAME, καθώς η διαφορά ανάμεσα στο ιξώδες του ντήζελ και του HVO είναι μικρή.



Διάγραμμα 7-3: Ιξώδες δυαδικών μιγμάτων

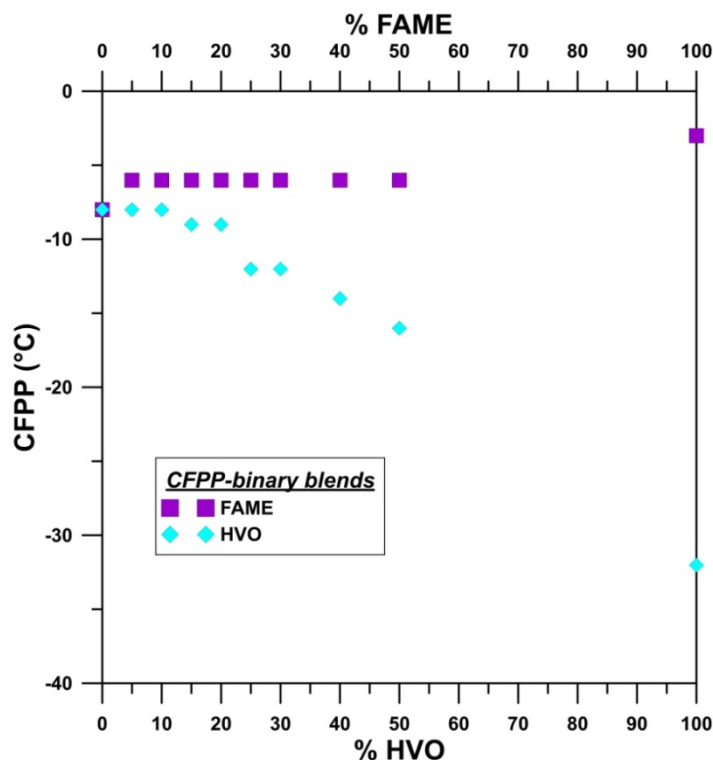


Διάγραμμα 7-4: Ιξώδες τριαδικών μιγμάτων

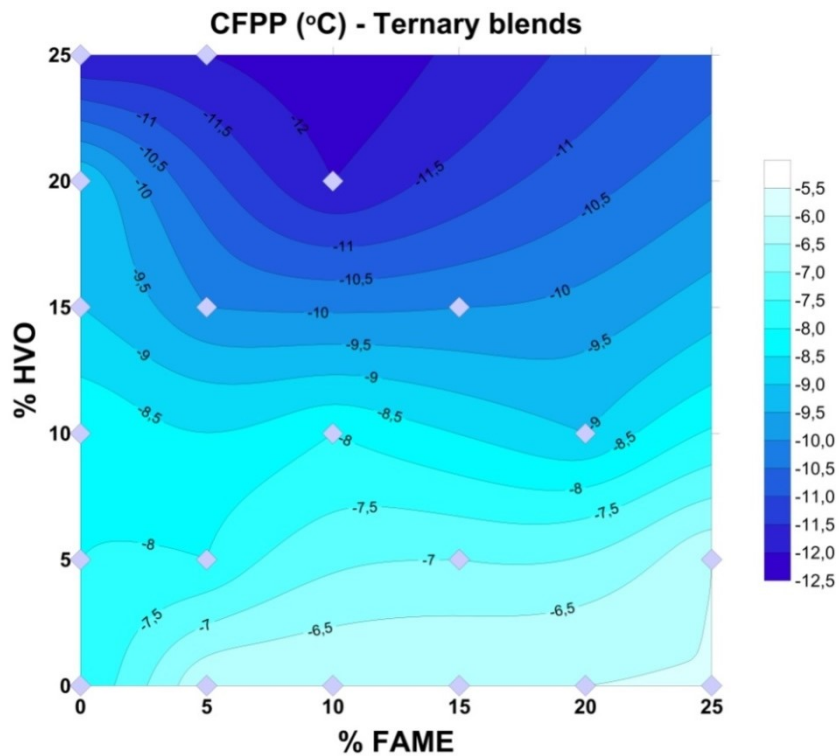
7.1.3. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Όλα τα καύσιμα βάσης είναι εντός προδιαγραφών για τους καλοκαιρινούς μήνες (+5°C), ενώ τα ντήζελ και HVO είναι εντός προδιαγραφών και για τους χειμερινούς μήνες (-5°C). Όλα τα μίγματα και των τριών σειρών μετρήσεων ικανοποιούν την προδιαγραφή κατά EN 590 όσο για τους χειμερινούς, όσο και για τους καλοκαιρινούς μήνες.

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου δεν αποτελεί προσθετική ιδιότητα, γεγονός που είναι εμφανές και από τα πειραματικά δεδομένα. Από το contour διάγραμμα των τριαδικών μιγμάτων είναι ξεκάθαρο ότι το CFPP του τριαδικού μίγματος επηρεάζεται εντονότερα από την περιεκτικότητα σε HVO, καθώς η διαφορά ανάμεσα στο CFPP του ντήζελ και του HVO είναι μεγαλύτερη.



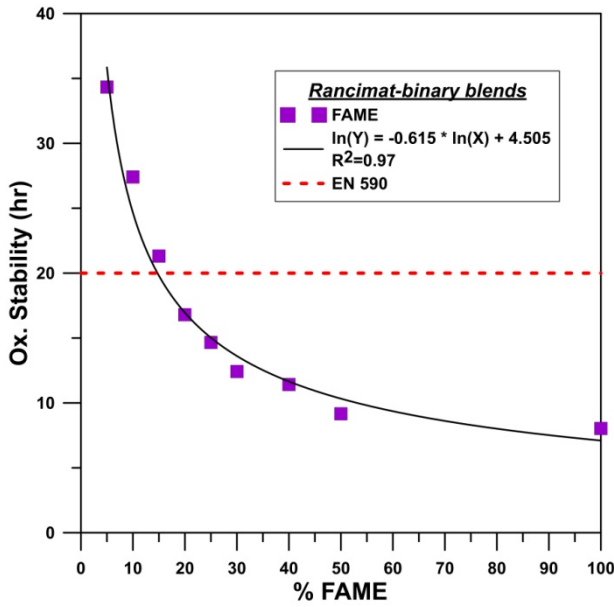
Διάγραμμα 7-5: CFPP δυαδικών μιγμάτων



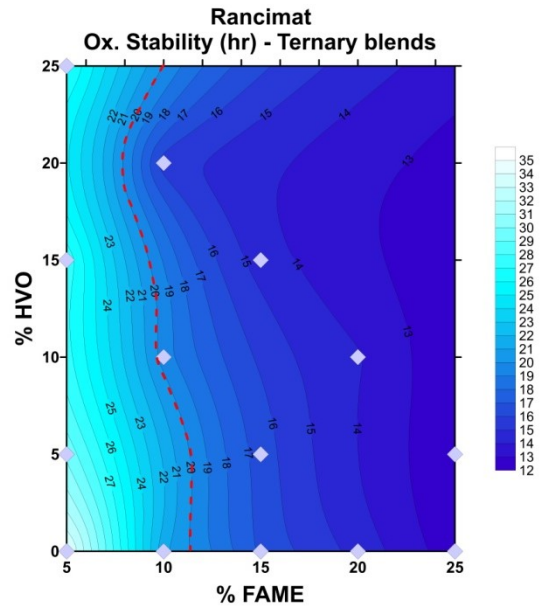
Διάγραμμα 7-6: CFPP τριαδικών μιγμάτων

7.1.4. Οξειδωτική σταθερότητα

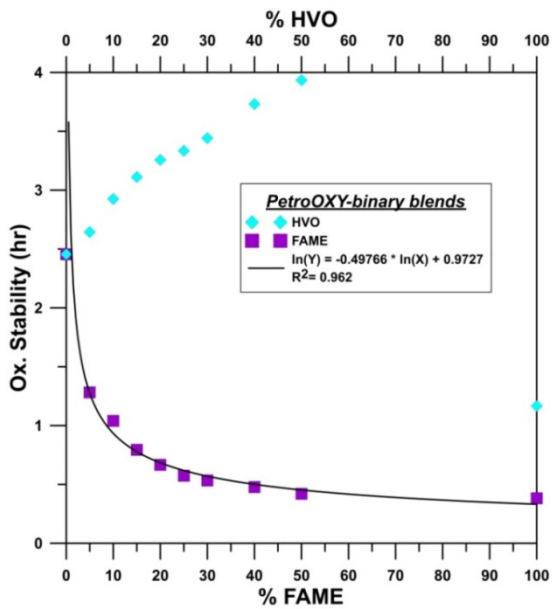
Για την 1^η σειρά μιγμάτων, τα μίγματα μέχρι και το B15 πληρούν την προδιαγραφή κατά EN 590 για την οξειδωτική σταθερότητα ντήζελ (20 h). Η μέθοδος Rancimat δεν μπορεί να εφαρμοστεί για την 2^η σειρά μετρήσεων. Από την τρίτη σειρά, τα μίγματα που πληρούν την προδιαγραφή των 20 h είναι τα D90B5H5, D80B5H15, D80B10H10, D70B5H25.



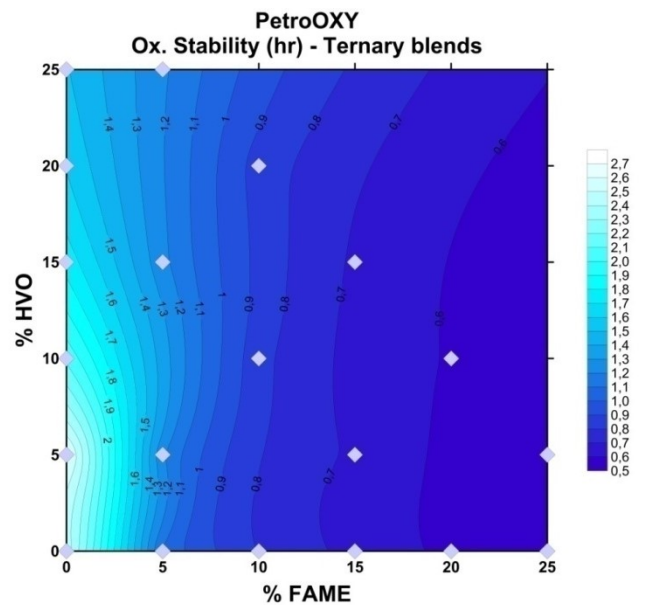
Διάγραμμα 7-7: Οξειδωτική σταθερότητα με την μέθοδο Rancimat των μιγμάτων της 1^{ης} σειράς μετρήσεων



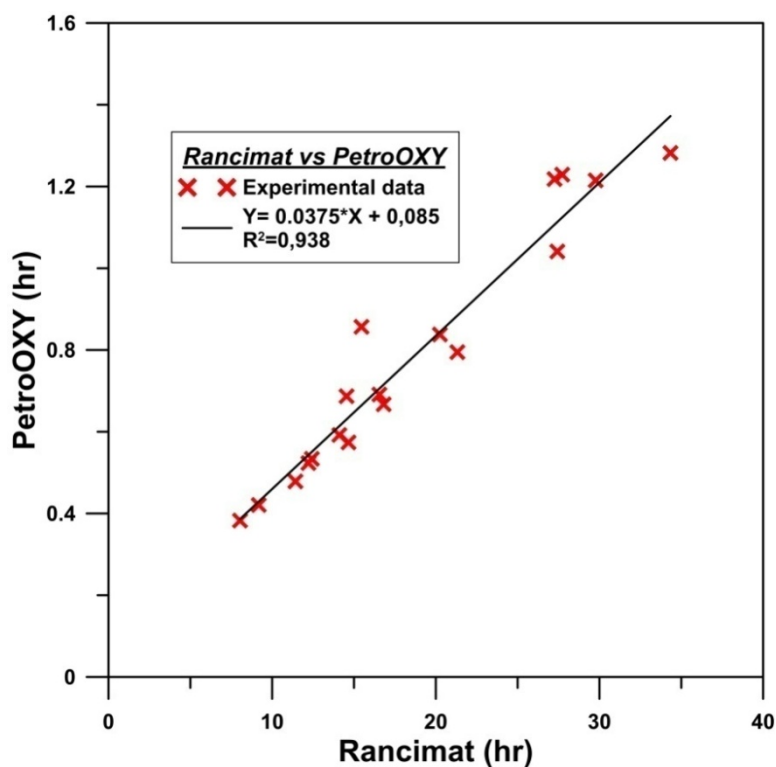
Διάγραμμα 7-9: Οξειδωτική σταθερότητα τριαδικών μιγμάτων με την μέθοδο Rancimat



Διάγραμμα 7-8: Οξειδωτική σταθερότητα με την μέθοδο PetroOXY των δυαδικών μιγμάτων



Διάγραμμα 7-10: Οξειδωτική σταθερότητα τριαδικών μιγμάτων με την μέθοδο PetroOXY



Διάγραμμα 7-11: Συσχέτιση Rancimat-PetroOXY

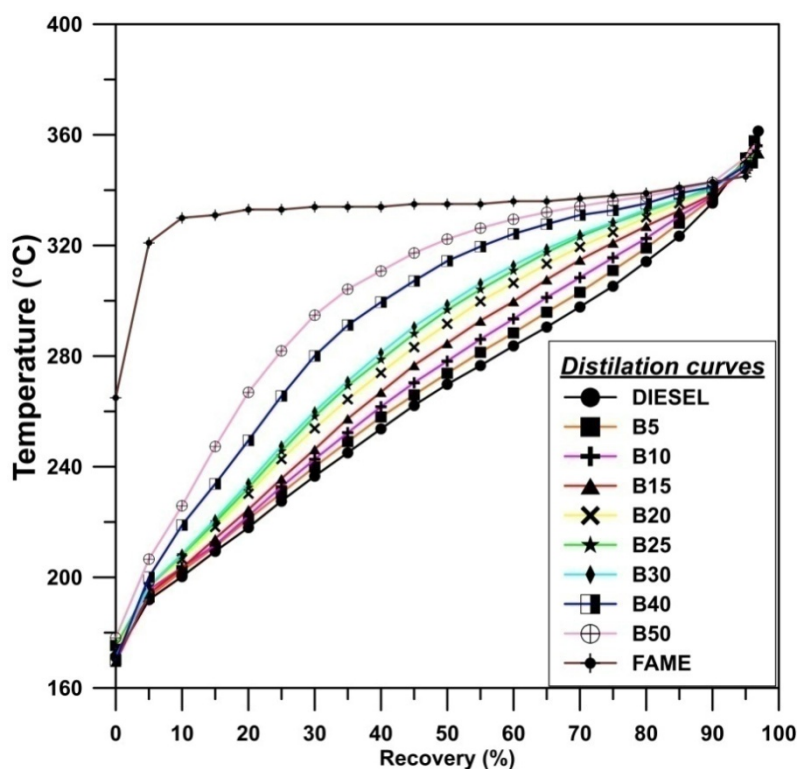
Όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 7-7 και 7-8 η οξειδωτική σταθερότητα δεν είναι προσθετική ιδιότητα. Στην περίπτωση του FAME, τόσο με την μέθοδο Rancimat όσο και με την μέθοδο PetroOXY ακολουθείται καμπύλη της μορφής $\ln Y = a \ln X + b$ ($R^2 > 96\%$). Στην περίπτωση του PetroOXY παρατηρείται ότι η προσθήκη HVO βελτιώνει την οξειδωτική σταθερότητα του ντήζελ. Τέλος, όπως είναι φανερό και από τα Διαγράμματα 7-9 και 7-10 η οξειδωτική σταθερότητα των τριαδικών μιγμάτων μετρημένη και με τις δυο μεθόδους εξαρτάται ισχυρά από την περιεκτικότητα του μίγματος σε FAME.

Από το Διάγραμμα 7-11 φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στις δυο μεθόδους ($R^2 = 93,8\%$), με την προδιαγραφή των 8 h με την μέθοδο Rancimat να αντιστοιχεί σε περίπου 20 min με την μέθοδο PetroOXY και αυτή των 20 h με την μέθοδο Rancimat να αντιστοιχεί σε περίπου 50 min με την μέθοδο PetroOXY, αλλά λόγω περιορισμένου αριθμού πειραματικών δεδομένων η αντιστοίχιση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για μια εκτίμηση της τάξης μεγέθους.

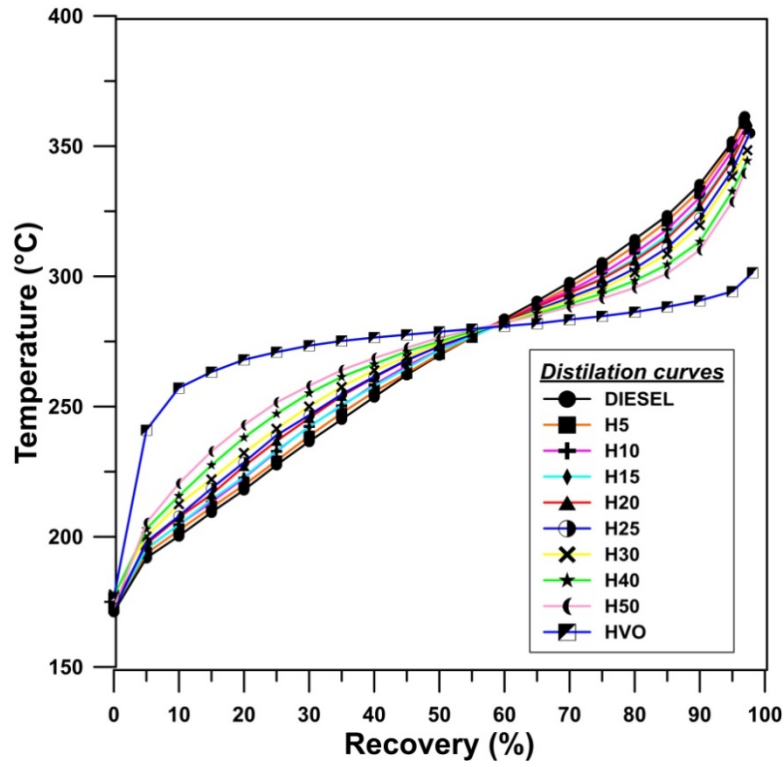
7.1.5. Καμπύλες απόσταξης

Στα Διαγράμματα 7-12 – 7-15 φαίνονται οι καμπύλες απόσταξης για την 1^η, την 2^η και την 3^η σειρά μιγμάτων αντίστοιχα. Στην περίπτωση των τριαδικών μιγμάτων της 3^{ης} σειράς μετρήσεων για λόγους σύγκρισης οι καμπύλες απόσταξης παρουσιάζονται ανά περιεκτικότητα σε ντήζελ μαζί με τα αντίστοιχα δυαδικά μίγματα της 1^{ης} και 2^{ης} σειράς.

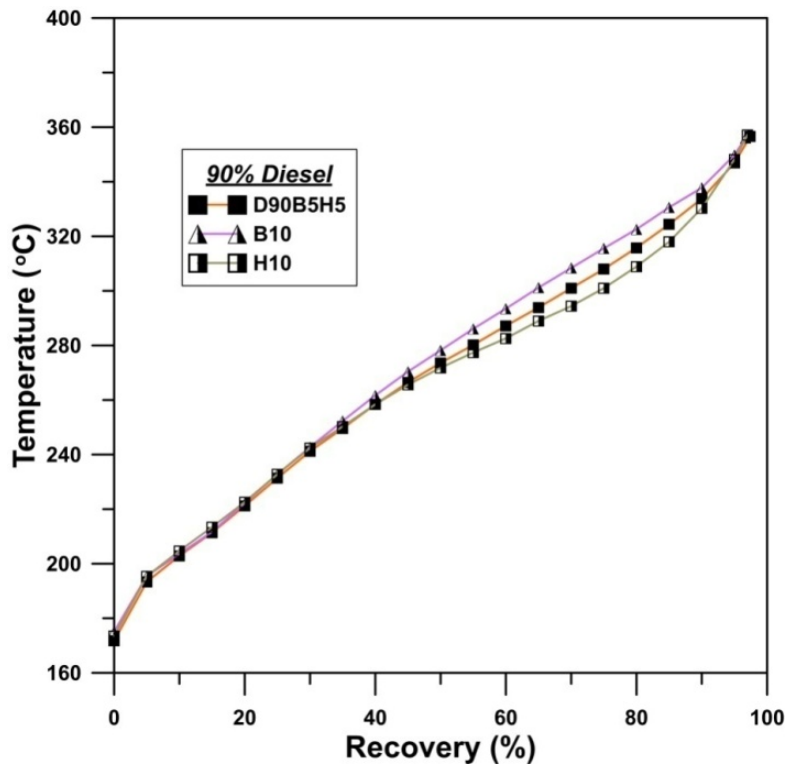
Όλα τα εξεταζόμενα μίγματα πληρούν τις προδιαγραφές για την απόσταξη ντήζελ κίνησης (250°C → max ανάκτηση 65% v/v, 350°C → min ανάκτηση 85% v/v, ανάκτηση 95% → max 360°C).



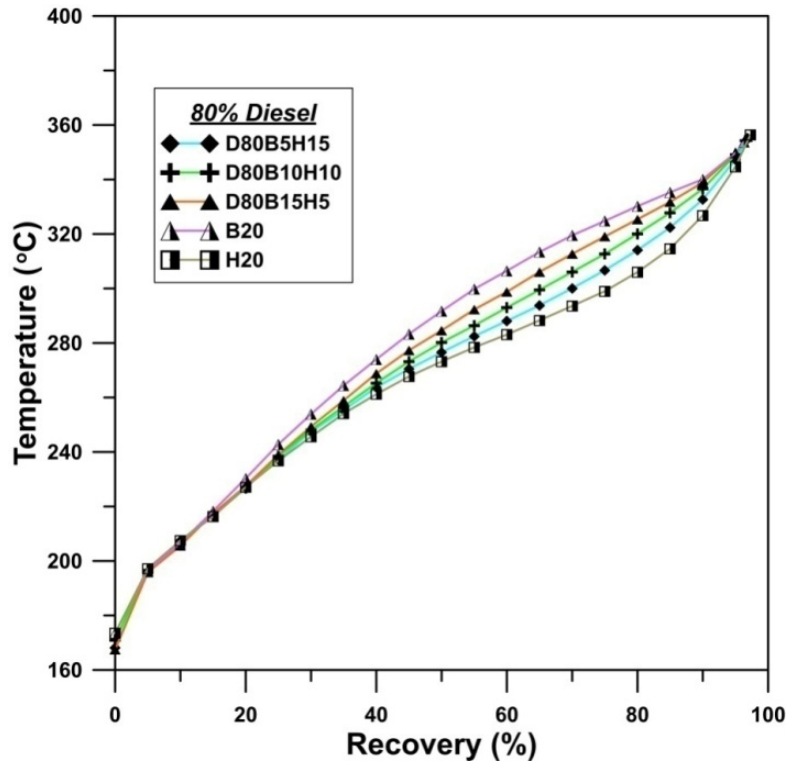
Διάγραμμα 7-12: Καμπύλες απόσταξης δυαδικών μιγμάτων με FAME



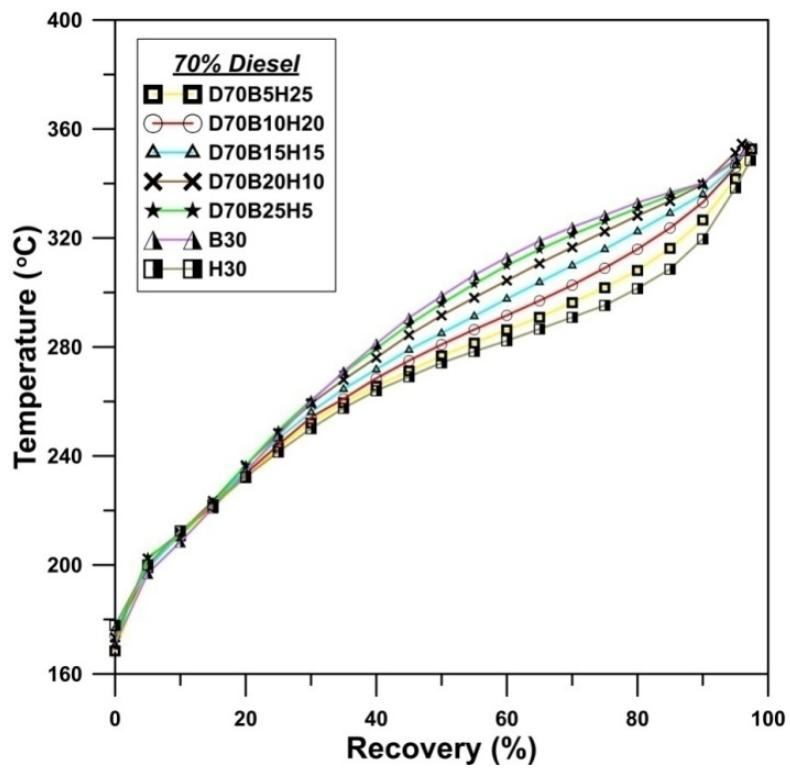
Διάγραμμα 7-13: Καμπύλες απόσταξης δυαδικών μιγμάτων με HVO



Διάγραμμα 7-14: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων με 90% Diesel



Διάγραμμα 7-15: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων με 80% Diesel



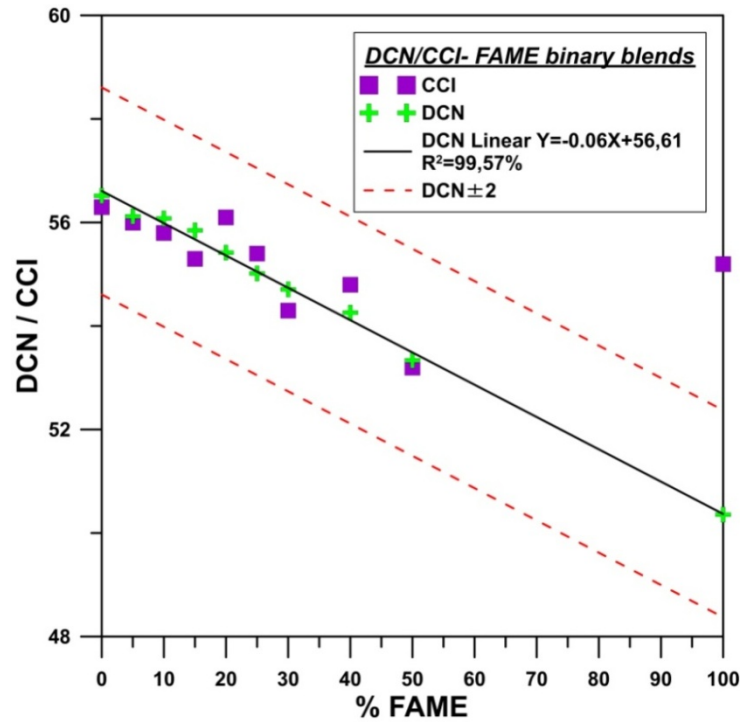
Διάγραμμα 7-16: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων με 70% Diesel

Η καμπύλη απόσταξης του καθαρού ντήζελ έχει την αναμενόμενη σιγμοειδή μορφή. Τα FAME και HVO έχουν στενότερο εύρος θερμοκρασιών στις οποίες αποστάζουν και οι καμπύλες απόσταξής τους εμφανίζουν πλατώ.

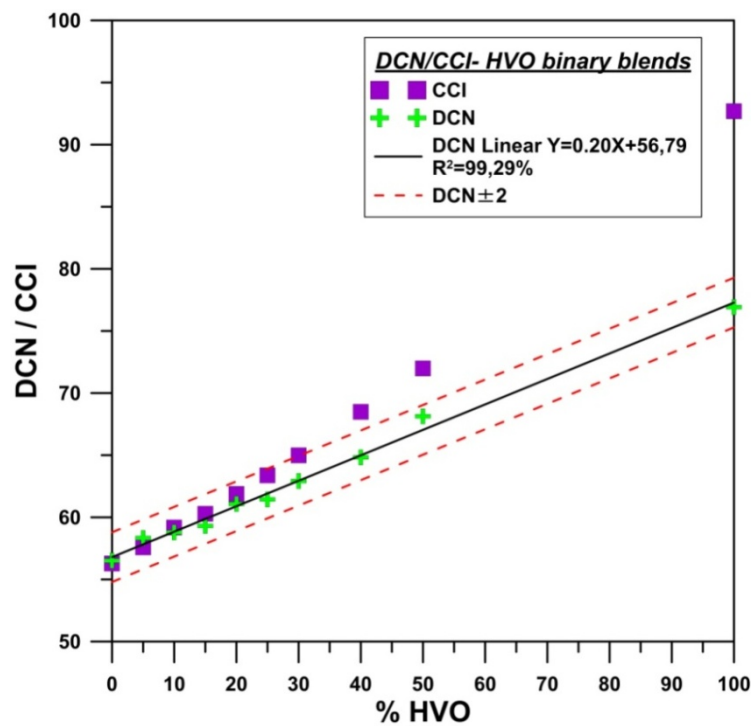
Στα δυαδικά μίγματα, τόσο της 1^{ης} όσο και της 2^{ης} σειράς μετρήσεων, παρατηρείται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας του βιοκαυσίμου στο μίγμα, η καμπύλη απόσταξης τείνει να γίνει όμοια με αυτή του καθαρού βιοκαυσίμου, Διαγράμματα 7-12 – 7-13. Οι καμπύλες απόσταξης των τριαδικών μιγμάτων είναι ανάμεσα στις αντίστοιχες των δυαδικών με ίδια περιεκτικότητα σε ντήζελ, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η καμπύλη απόσταξης των μιγμάτων εξαρτάται εξίσου από την περιεκτικότητα και στα δύο καύσιμα.

7.1.6. Αριθμός και δείκτης κετανίου

Το ντήζελ πληροί τόσο την προδιαγραφή για τον δείκτη κετανίου ντήζελ κίνησης (min 46), όσο και την προδιαγραφή για τον αριθμό κετανίου (min 51). Για το βιοντήζελ υπάρχει μόνο προδιαγραφή για τον αριθμό κετανίου (min 51), την οποία οριακά δεν πληροί. Το HVO πληροί την προδιαγραφή καυσίμου κλάσης A (min 70) για τον αριθμό κετανίου. Τέλος, όλα τα μίγματα και των τριών σειρών μετρήσεων ικανοποιούν τις προδιαγραφές για ντήζελ κίνησης.



Διάγραμμα 7-17: Αριθμός και δείκτης κετανίου των μιγμάτων της 1^{ης} σειράς μετρήσεων

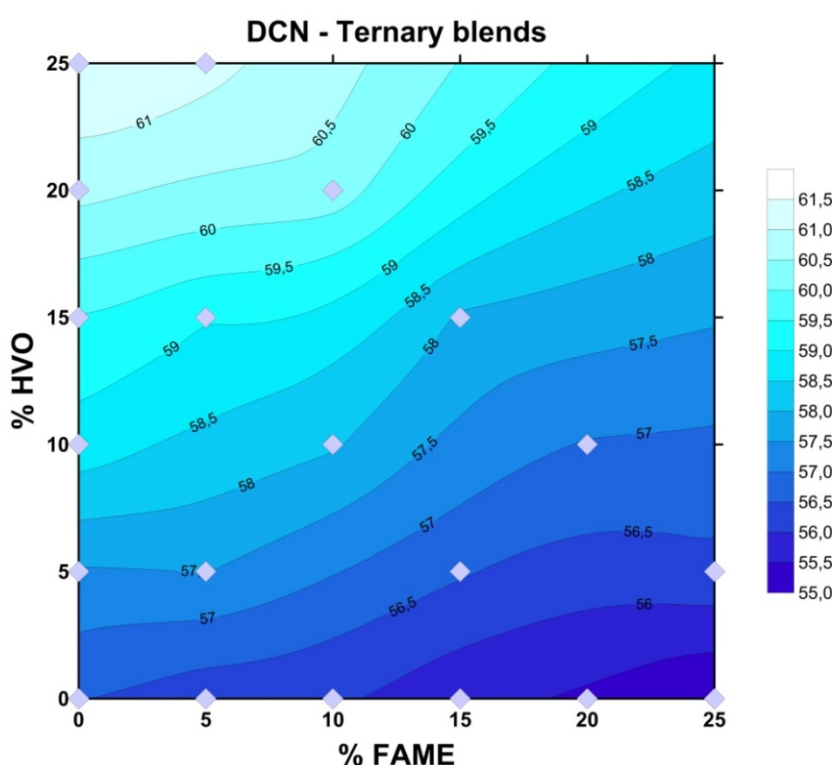


Διάγραμμα 7-18: Αριθμός και δείκτης κετανίου των μιγμάτων της 2^{ης} σειράς μετρήσεων

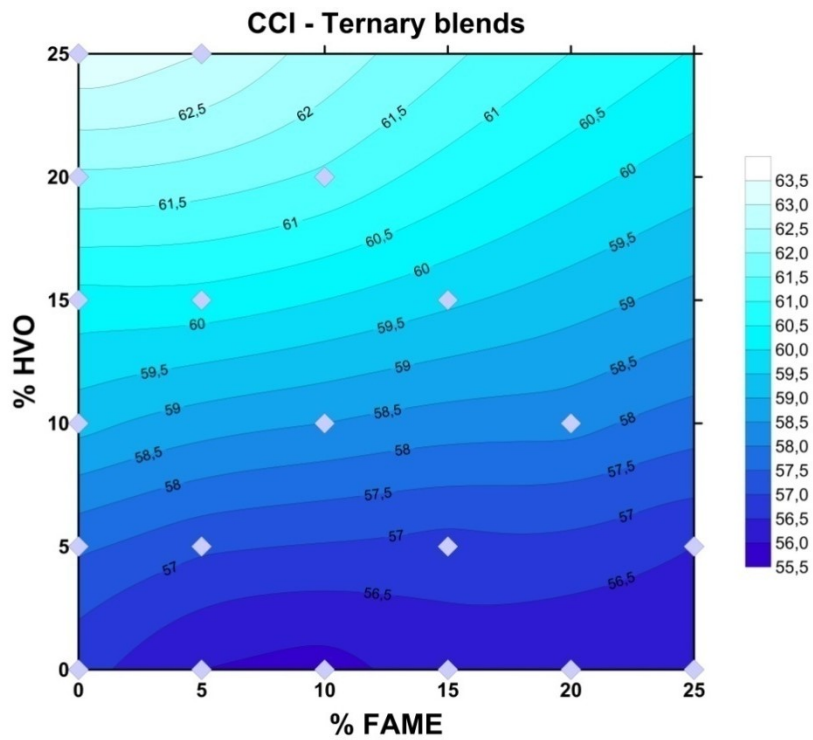
Η σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου που χρησιμοποιήθηκε (από το πρότυπο ASTM D 4737-03) ορίζει πως για το 65% των δειγμάτων η διαφορά του δείκτη με τον αριθμό κετανίου είναι μικρότερη από ± 2 . Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 7-17 και 7-18 ο αριθμός κετανίου μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά, ενώ η σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου δεν έχει καλή εφαρμογή στα καθαρά βιοκαύσιμα. Στην περίπτωση των τριαδικών μιγμάτων ο αριθμός κετανίου και πάλι μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά ($R^2=99,48\%$).

Από τα Διαγράμματα 7-19 και 7-20, στα οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των τριαδικών μιγμάτων, είναι εμφανές ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος σε HVO επηρεάζει περισσότερο το DCN και το CCI, σε σύγκριση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοντήζελ.

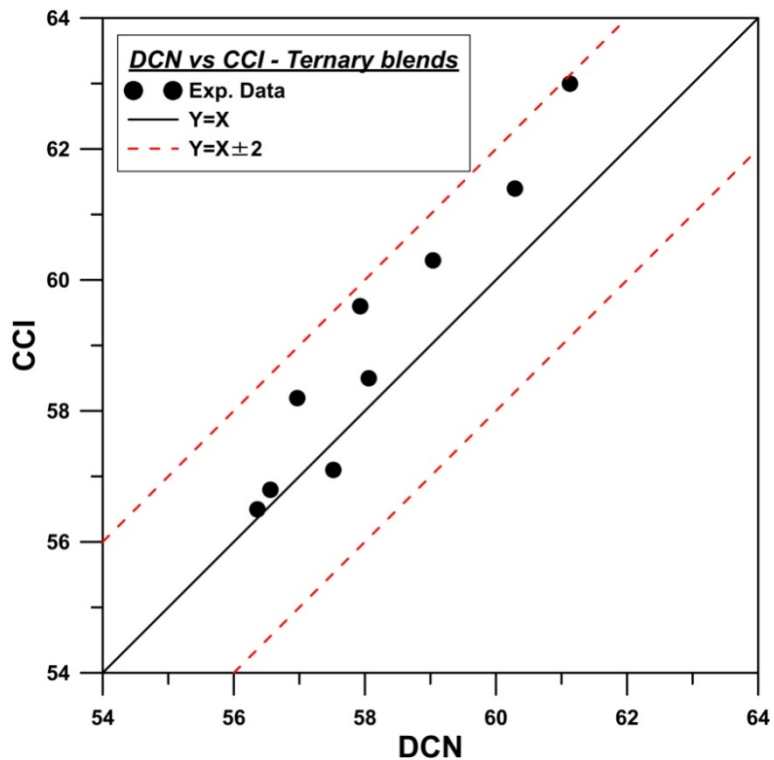
Στην 1^η και 3^η σειρά μιγμάτων ο δείκτης κετανίου είναι στο όριο του ± 2 για όλα τα μίγματα ενώ στην 2^η σειρά μιγμάτων το όριο του ± 2 ισχύει μέχρι το H30.



Διάγραμμα 7-19: Αριθμός κετανίου τριαδικών μιγμάτων



Διάγραμμα 7-20: Δείκτης κετανίου τριαδικών μιγμάτων



Διάγραμμα 7-21: Αριθμός και δείκτης κετανίου των μιγμάτων της 3^{ης} σειράς μετρήσεων

7.1.7. Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των διάφορων μοντέλων πρόβλεψης ιξώδους στην περίπτωση μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ (σειρές **I,II**), μιγμάτων ντήζελ/HVO (σειρές **III, IV**) και μιγμάτων HVO/βιοντήζελ (σειρά **V**)

7.1.7.1. Πειραματικά δεδομένα

Οι μετρήσεις του κινηματικού ιξώδους στους 40°C των μιγμάτων όλων των σειρών μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 7-7. Για κάθε σειρά μετρήσεων, δίνεται στην πρώτη στήλη το ογκομετρικό κλάσμα του συστατικού με το μεγαλύτερο ιξώδες και στην δεύτερη το ιξώδες του μίγματος. Σημειώνουμε ότι στις σειρές I-II το μεγαλύτερο ιξώδες το έχουν τα βιοκαύσιμα, αλλά στην σειρά IV το μεγαλύτερο ιξώδες είναι αυτό του DIESEL II.

Πίνακας 7-7: Πειραματικά δεδομένα ιξώδους

ΣΕΙΡΑ I		ΣΕΙΡΑ II		ΣΕΙΡΑ III		ΣΕΙΡΑ IV		ΣΕΙΡΑ V	
X _{FAME}	Ιξώδες (cSt)	X _{FAME}	Ιξώδες (cSt)	X _{HVO}	Ιξώδες (cSt)	X _{DIESEL_II}	Ιξώδες (cSt)	X _{FAME}	Ιξώδες (cSt)
0	2,5598	0	3,0896	0	2,5598	0	2,8275	0	2,8275
0,05	2,6251	0,05	3,1262	0,05	2,5707	0,1	2,8485	0,05	2,8675
0,07	2,6473	0,07	3,1491	0,07	2,575	0,2	2,8769	0,07	2,8853
0,1	2,6721	0,1	3,1681	0,1	2,5828	0,3	2,8922	0,1	2,9079
0,2	2,8006	0,2	3,2661	0,2	2,6072	0,4	2,9203	0,2	3,0005
0,3	2,9444	0,3	3,363	0,3	2,634	0,5	2,9407	0,3	3,126
0,4	3,1031	0,4	3,4802	0,4	2,6616	0,6	2,9637	0,4	3,2479
0,5	3,2773	0,5	3,6044	0,5	2,6861	0,7	2,9995	0,5	3,3712
0,6	3,4682	0,6	3,7336	0,6	2,7135	0,8	3,0284	0,6	3,5494
0,7	3,6677	0,7	3,8609	0,7	2,7414	0,9	3,0565	0,7	3,7247
0,8	3,8742	0,8	4,0048	0,8	2,7725	0,93	3,0654	0,8	3,892
0,9	4,0994	0,9	4,1504	0,9	2,799	0,95	3,0744	0,9	4,0855
1	4,297	1	4,297	1	2,8275	1	3,0896	1	4,297

7.1.7.2. Αξιολόγηση μοντέλων πρόβλεψης ιξώδους

Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των μοντέλων του Πίνακα 3-2 παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 7-8. Επειδή παρατηρήθηκε απόκλιση ανάμεσα στις τιμές των σειρών που είχαν οξυγονούχα συστατικά (FAME), δηλαδή τις σειρές **I,II,V** και αυτές που δεν είχαν, δηλαδή τις σειρές **III** και **IV**, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι κάθε μιας από τις δυο κατηγορίες σειρών μιγμάτων που μελετήθηκαν.

Πίνακας 7-8: Αποτελέσματα αξιολόγησης μοντέλων πρόβλεψης ιξώδους
(1)-(6)

Μοντέλο	Μέσος όρος % AAD		Μέσος όρος % R ²	
	ΣΕΙΡΕΣ <i>I, II, V</i>	ΣΕΙΡΕΣ <i>III, IV</i>	ΣΕΙΡΕΣ <i>I, II, V</i>	ΣΕΙΡΕΣ <i>III, IV</i>
1	1,152	0,184	98,66	99,17
2	0,754	0,128	99,38	99,50
3	0,834	0,169	99,20	99,26
4	1,630	0,205	97,62	99,02
5	1,195	0,205	98,36	99,74
6	0,873	0,168	99,17	99,27

Όπως ήδη αναφέρθηκε τα αποτελέσματα για τις δυο κατηγορίες σειρών μετρήσεων διαφέρουν. Στην περίπτωση των σειρών μετρήσεων που περιέχουν FAME (Σειρές *I, II, V*) παρατηρούμε σχετικά υψηλά %AAD και σε πολλά μοντέλα μη ικανοποιητικά R², αποτελέσματα που είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [36]. Αντιθέτως, στην περίπτωση των μιγμάτων ντήζελ/HVO (Σειρές *III, IV*) παρατηρούμε ότι τα %AAD είναι χαμηλά και τα R²>99% για όλα τα μοντέλα, γεγονός που αποτελεί μια πρώτη ένδειξη ότι τα μίγματα αυτά έχουν παρόμοια συμπεριφορά με μίγματα πετρελαιοειδών, λόγω της παραφινικής φύσης του HVO, παρά την φυτική προέλευση του.

Με τον ίδιο τρόπο παρουσιάζονται στον Πίνακα 7-9 τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των μοντέλων του Πίνακα 3-3. Στην περίπτωση του μοντέλου 7, δηλαδή της σχέσης Walther, και του μοντέλου 12, δηλαδή της σχέσης Power Law, μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές της σταθεράς c και n αντίστοιχα. Στην σχέση Lederer, μοντέλο 9, ο υπολογισμός της σταθεράς s έγινε με βάση τα πειραματικά δεδομένα των μιγμάτων με περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμο 50%.

Η συμπεριφορά των μοντέλων αυτών είναι παρόμοια με την προηγούμενη. Για την περίπτωση των σειρών μιγμάτων *I, II, V* και πάλι τα %AAD και R² είναι μη ικανοποιητικά, με εξαίρεση το μοντέλο 9, δηλαδή την εξίσωση Lederer, αποτέλεσμα που βρίσκεται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [36]. Στην περίπτωση των σειρών *III* και *IV* τα %AAD και R² είναι περισσότερο

ικανοποιητικά, με εξαίρεση τα μοντέλα 10 και 11, δηλαδή οι σχέσεις Shu και Barrufet & Setiadarma αντίστοιχα που δίνουν κακές προβλέψεις για όλες τις σειρές μετρήσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα καλύτερα αποτελέσματα για τις σειρές **III** και **IV** δίνονται και πάλι από το μοντέλο 9.

Πίνακας 7-9: Αποτελέσματα αξιολόγησης μοντέλων πρόβλεψης ιξώδους (7)-(12)

Μοντέλο	Μέσος όρος % AAD		Μέσος όρος % R ²	
	ΣΕΙΡΕΣ I,II,V	ΣΕΙΡΕΣ III, IV	ΣΕΙΡΕΣ I,II,V	ΣΕΙΡΕΣ III, IV
7(c=0,8)	0,772	0,159	99,35	99,31
7 (c=0,4)	0,695	0,145	99,50	99,39
7 (c=1,2)	0,892	0,171	99,14	99,25
8	1,113	0,208	98,59	99,20
9	0,389	0,064	99,83	99,88
10	14,629	3,095	<0	<0
11	4,576	0,872	77,23	84,28
12 (n=2)	1,877	0,217	96,95	98,95
12 (n=5)	1,438	0,197	98,09	99,08
12 (n=2000)	1,153	0,184	98,66	99,17

Επειδή τα τροποποιημένα μοντέλα του Πίνακα 3-4 έχουν προταθεί συγκεκριμένα για μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ[36] έγινε η επιλογή τα αποτελέσματα της αξιολόγησης τους να παρουσιαστούν με τον τρόπο που φαίνεται στον Πίνακα 7-10. Οι πέντε σειρές μιγμάτων κατηγοριοποιήθηκαν σαν μίγματα ντήζελ/FAME (σειρές **I,II**), μίγματα ντήζελ/HVO (σειρές **III, IV**) και μίγματα HVO/FAME (σειρά **V**).

Για τις σειρές **I,II** τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα της βιβλιογραφίας [36], παρατηρείται ότι τα τροποποιημένα μοντέλα (14-19) παρουσιάζουν σημαντικά βελτιωμένη ικανότητα πρόβλεψης σε σχέση με τα αντίστοιχα μοντέλα. Τα μοντέλα 20 και 21 κρίνονται ικανοποιητικά αλλά το μοντέλο με την καλύτερη ικανότητα πρόβλεψης είναι το μοντέλο 22.

Για την σειρά **V** μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ενώ το %AAD είναι υψηλό το ίδιο ισχύει και για το %R². Από τα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα συγκεκριμένα μοντέλα μπορούν με περιορισμούς να χρησιμοποιηθούν και στην περίπτωση μιγμάτων παραφινικού ντήζελ/FAME με ελαφρώς μειωμένη προβλεπτική ικανότητα σε σχέση με μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ.

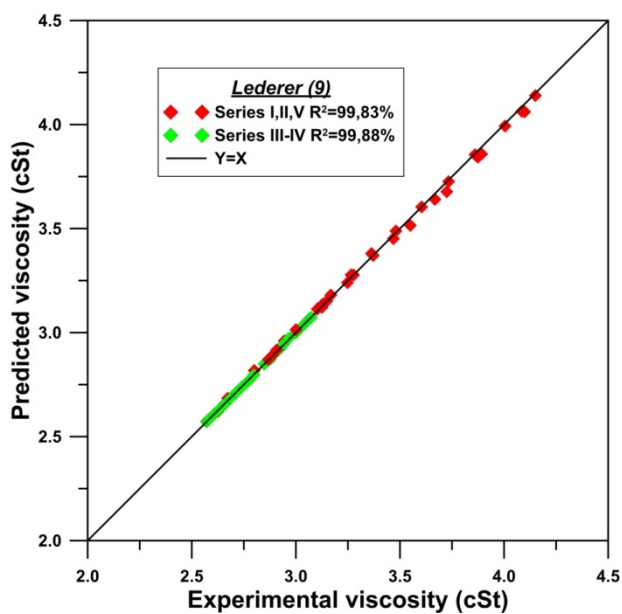
Τα αποτελέσματα των σειρών **III, IV** αποτελούν ξεκάθαρη ένδειξη ότι τα τροποποιημένα αυτά μοντέλα είναι ακατάλληλα για χρήση στην περίπτωση μιγμάτων ντήζελ/HVO, %R²<83,5.

Πίνακας 7-10: Αποτελέσματα αξιολόγησης μοντέλων πρόβλεψης ιξώδους (14)-(22)

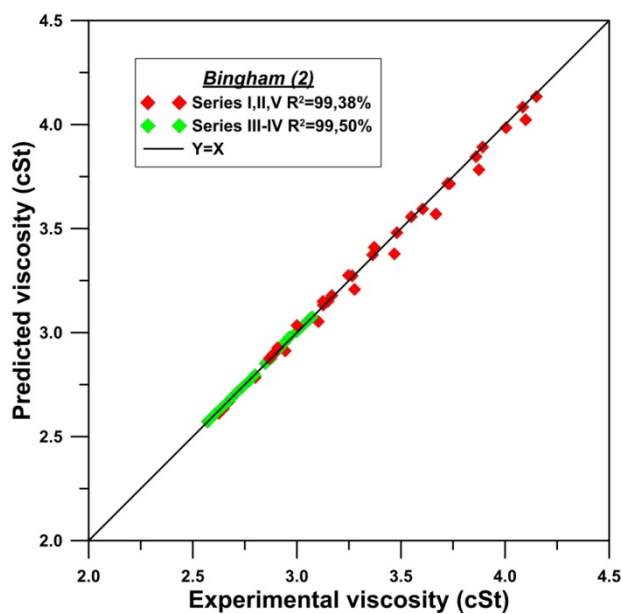
Μοντέλο	Μέσος όρος % AAD			Μέσος όρος % R ²		
	ΣΕΙΡΕΣ I, II	ΣΕΙΡΑ V	ΣΕΙΡΕΣ III, IV	ΣΕΙΡΕΣ I, II	ΣΕΙΡΑ V	ΣΕΙΡΕΣ III, IV
14	0,502	1,157	1,079	99,74	98,92	80,92
15	0,417	1,078	1,144	99,81	99,06	78,56
16	0,576	1,047	1,006	99,64	99,11	83,40
17	0,628	2,103	1,263	99,73	96,67	74,48
18	1,822	3,548	2,376	97,00	89,85	4,72
19	0,567	2,020	1,157	99,73	96,92	78,16
20	0,458	1,921	1,072	99,79	97,05	80,79
21	0,591	1,536	1,079	99,63	98,12	80,64
22	0,371	1,210	1,745	99,88	98,83	51,10

Αξίζει να σημειωθεί ότι το μοντέλο του Lederer (9) είναι το μοναδικό μοντέλο που μπορεί να προβλέψει το ιξώδες με ικανοποιητικές τιμές % AAD και %R², ανεξάρτητα από την σύσταση του μίγματος, έχει όμως το μειονέκτημα να απαιτεί την μέτρηση του ιξώδους του μίγματος με 50% βιοκαύσιμο, ενώ τα υπόλοιπα μοντέλα χρειάζονται μόνο το ιξώδες των καθαρών συστατικών.

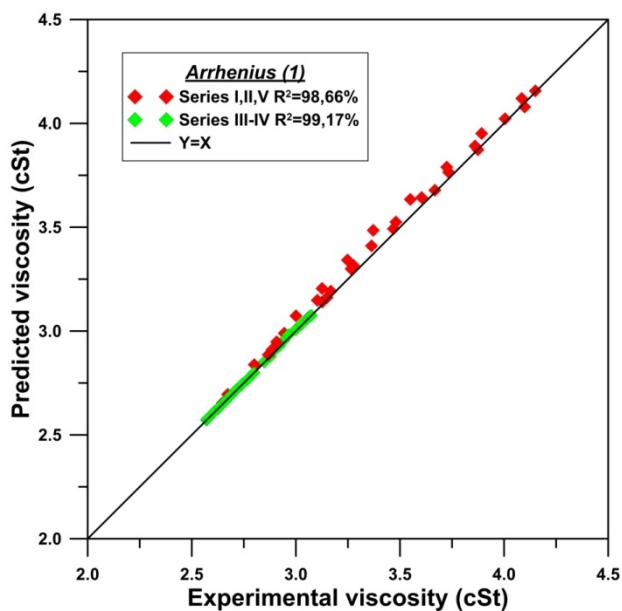
Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα που ακολουθούν για το κάθε μοντέλο.



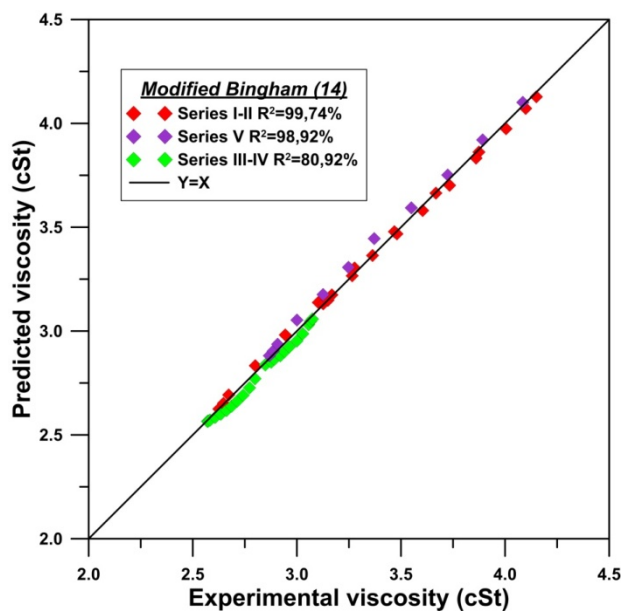
Διάγραμμα 7-22: Αξιολόγηση μοντέλου 9



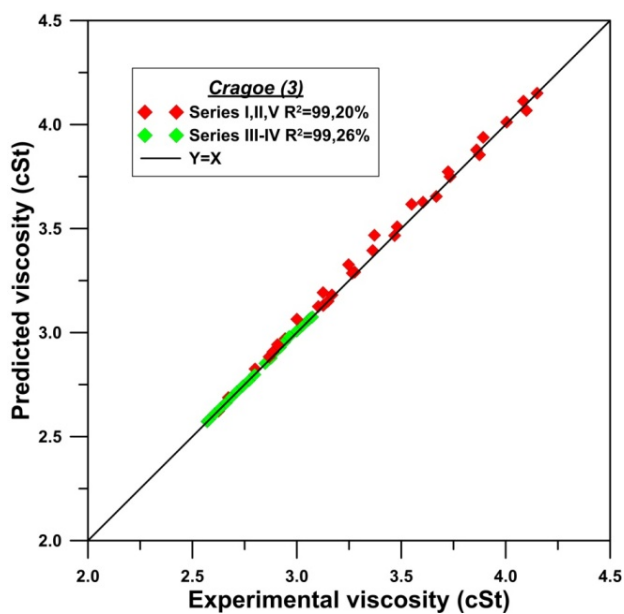
Διάγραμμα 7-24: Αξιολόγηση μοντέλου 2



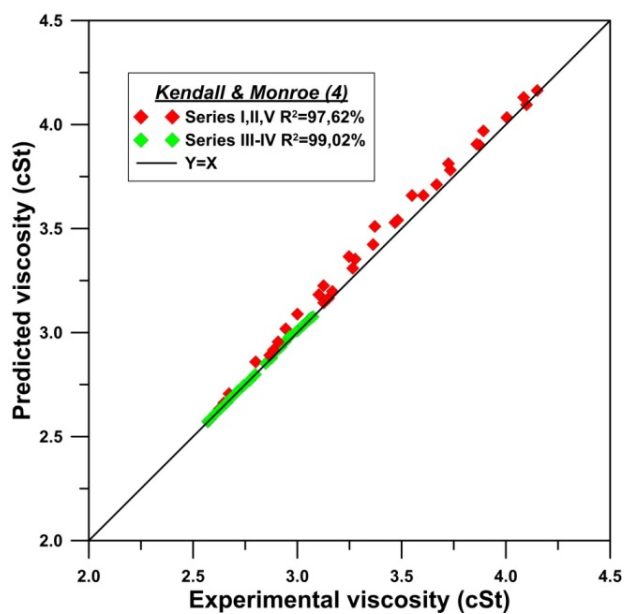
Διάγραμμα 7-23: Αξιολόγηση μοντέλου 1



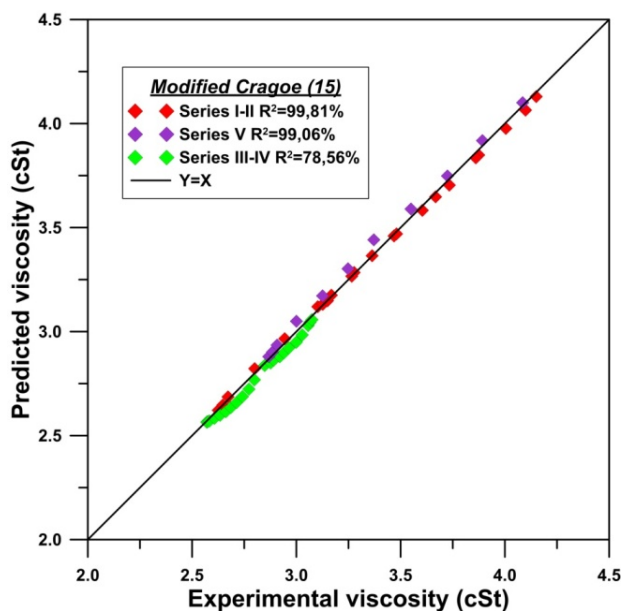
Διάγραμμα 7-25: Αξιολόγηση μοντέλου 14



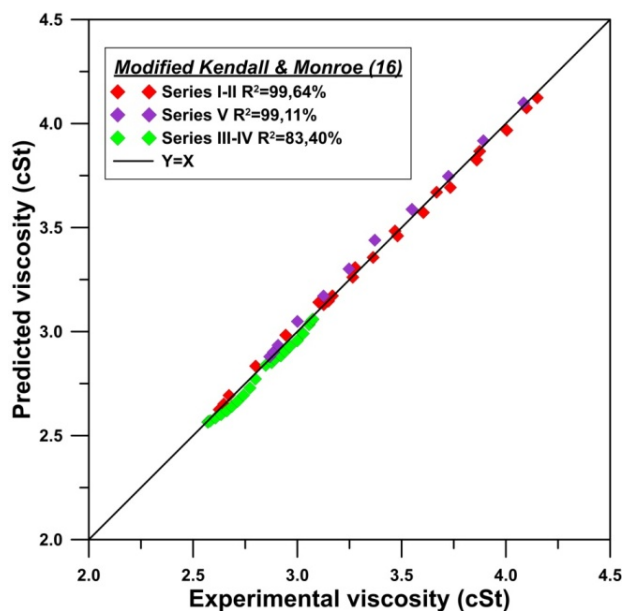
Διάγραμμα 7-26:Αξιολόγηση
μοντέλου 3



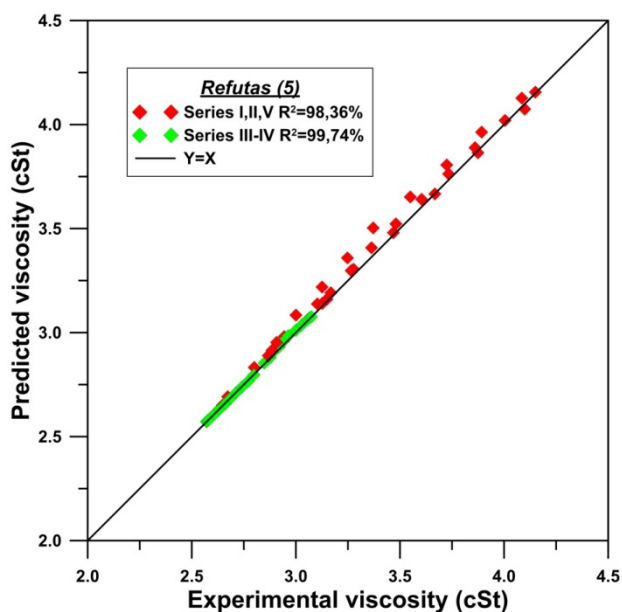
Διάγραμμα 7-28:Αξιολόγηση
μοντέλου 4



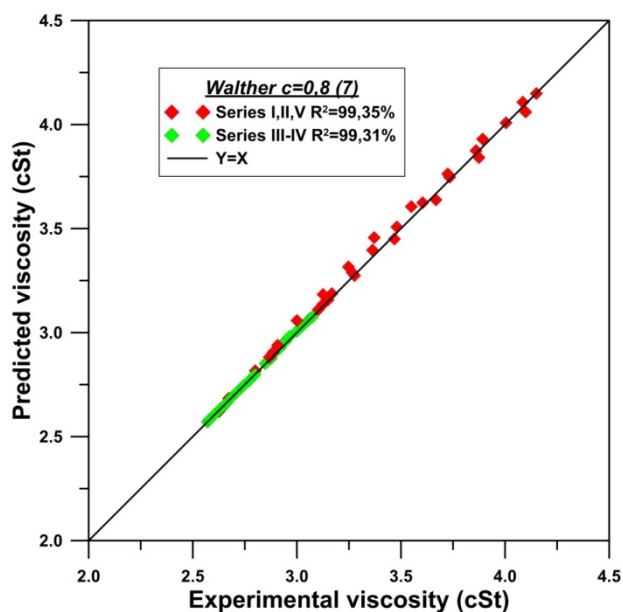
Διάγραμμα 7-27: Αξιολόγηση
μοντέλου 15



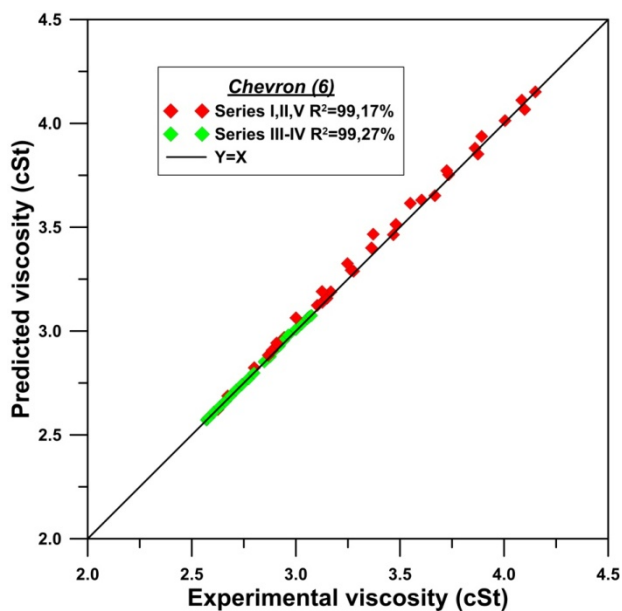
Διάγραμμα 7-29:Αξιολόγηση
μοντέλου 16



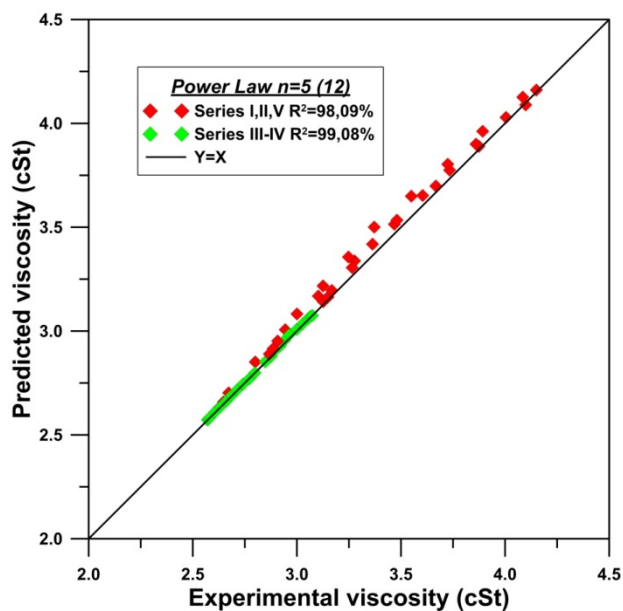
Διάγραμμα 7-30:Αξιολόγηση
μοντέλου 5



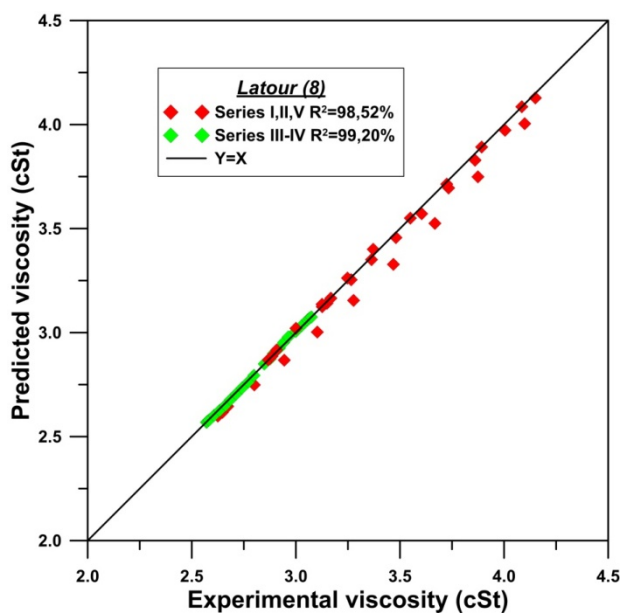
Διάγραμμα 7-32:Αξιολόγηση
μοντέλου 7



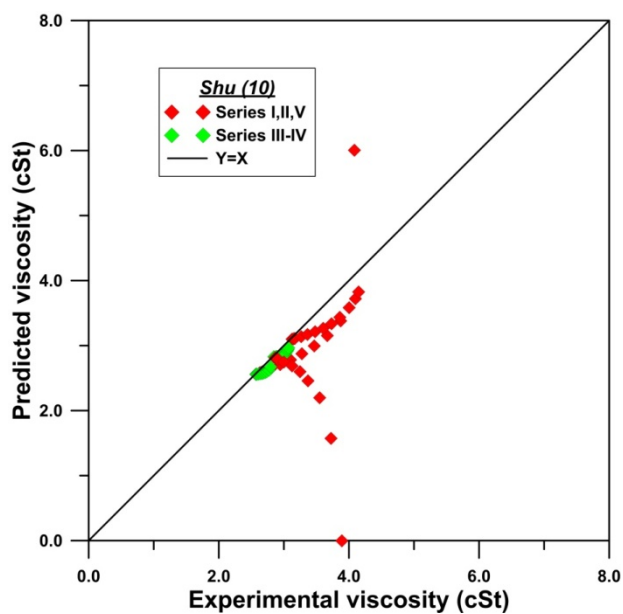
Διάγραμμα 7-31:Αξιολόγηση
μοντέλου 6



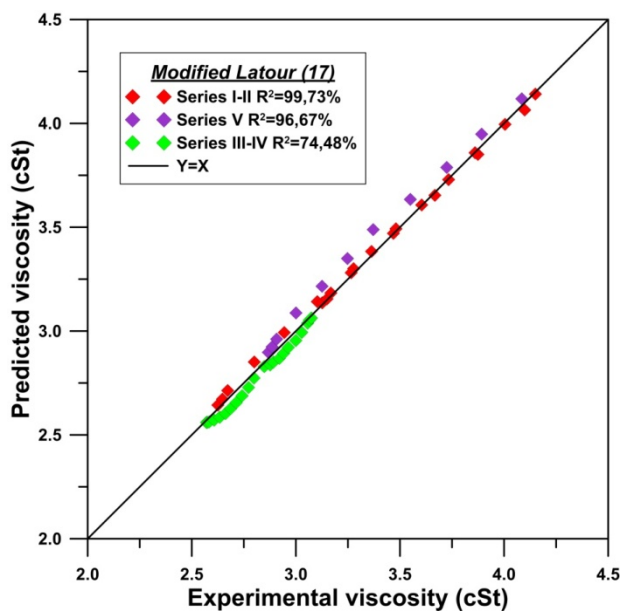
Διάγραμμα 7-33:Αξιολόγηση
μοντέλου 12



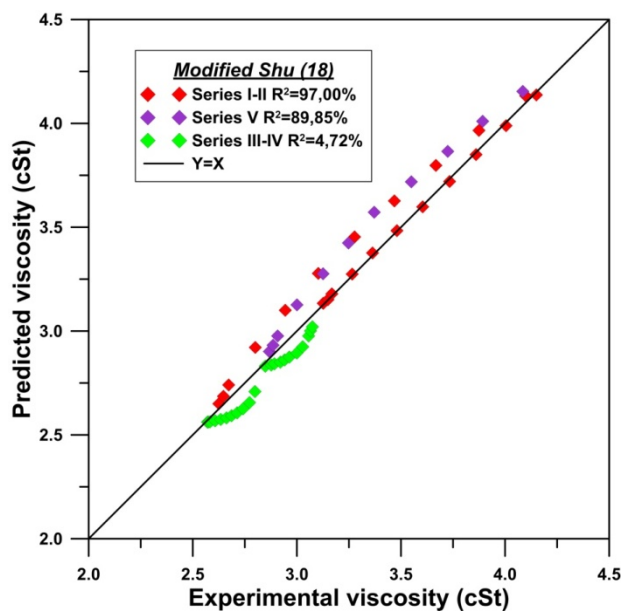
Διάγραμμα 7-34:Αξιολόγηση
μοντέλου 8



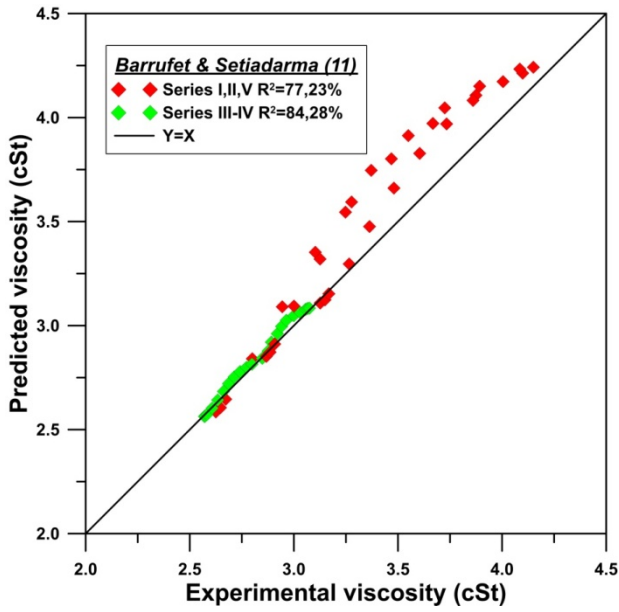
Διάγραμμα 7-36:Αξιολόγηση
μοντέλου 10



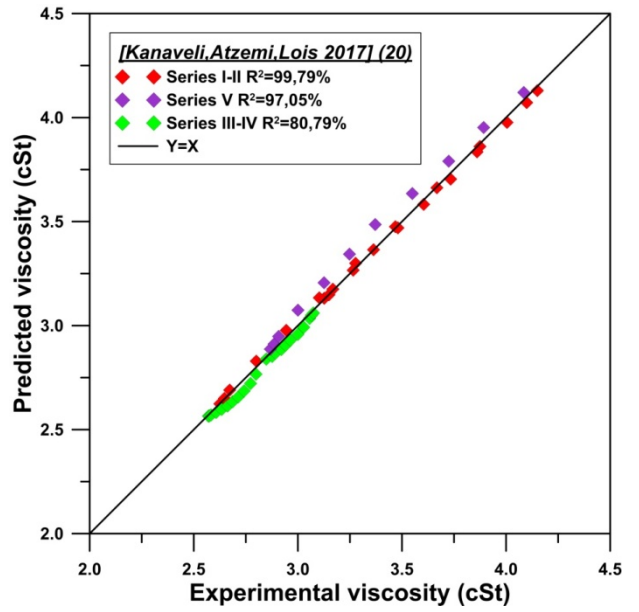
Διάγραμμα 7-35:Αξιολόγηση
μοντέλου 17



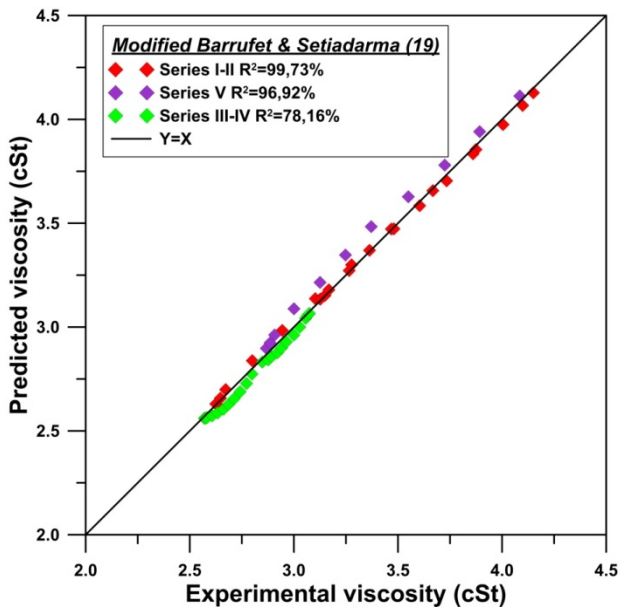
Διάγραμμα 7-37:Αξιολόγηση
μοντέλου 18



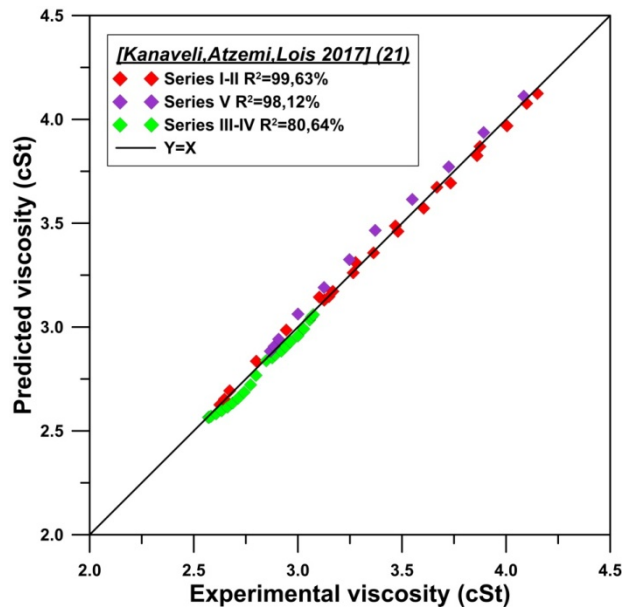
Διάγραμμα 7-38:Αξιολόγηση
μοντέλου 11



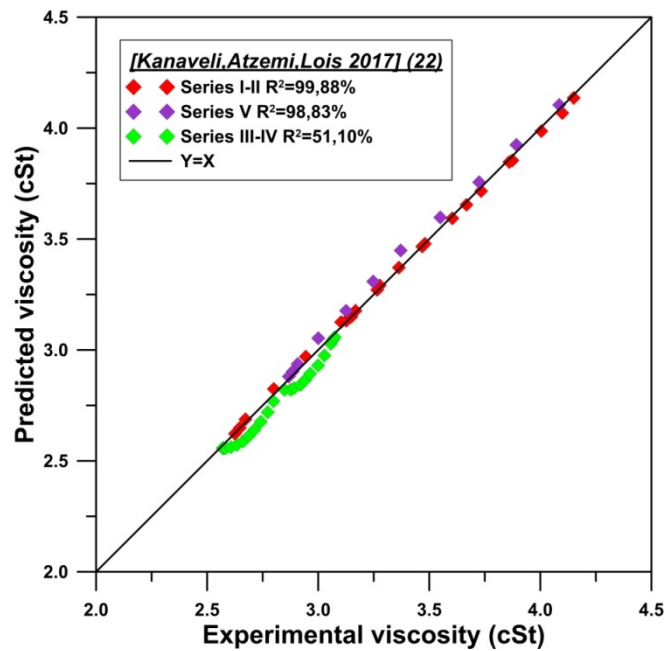
Διάγραμμα 7-40:Αξιολόγηση
μοντέλου 20



Διάγραμμα 7-39:Αξιολόγηση
μοντέλου 19



Διάγραμμα 7-41:Αξιολόγηση
μοντέλου 21



Διάγραμμα 7-42:Αξιολόγηση μοντέλου 22

7.2. Εκπομπές μιγμάτων

Τα καύσιμα βάσης καθώς και όλα τα μίγματα των τριών σειρών μετρήσεων δοκιμάστηκαν σε δικύλινδρο νηζελοκινητήρα, όπου πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις για κάθε μίγμα. Για κάθε μίγμα, με την βοήθεια του ρυθμιστή φορτίου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στα εξής φορτία: άφορτη λειτουργία (idle), 1.5 kW, 3 kW, 4.5 kW, 5.5 kW. Τα δείγματα εξετάστηκαν τόσο κατά τη αύξηση του φορτίου όσο και κατά τημείωση. Στον Πίνακα 7-11 φαίνεται η μετατροπή του φορτίου που επιβάλλει ο ρυθμιστής φορτίου στην γεννήτρια, στο φορτίο που δέχεται ο κινητήρας σε kW_m και σε ποσοστά σε σχέση με την λειτουργία του κινητήρα σε πλήρες φορτίο.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και σαν % απόκλιση από το ντήζελ. Η απόκλιση αυτή υπολογίστηκε από την σχέση:

$$\% \text{ απόκλιση} = \frac{\text{Τιμήμίγματος} - \text{Τιμήντίζελ}}{\text{Τιμήντίζελ}} \cdot 100$$

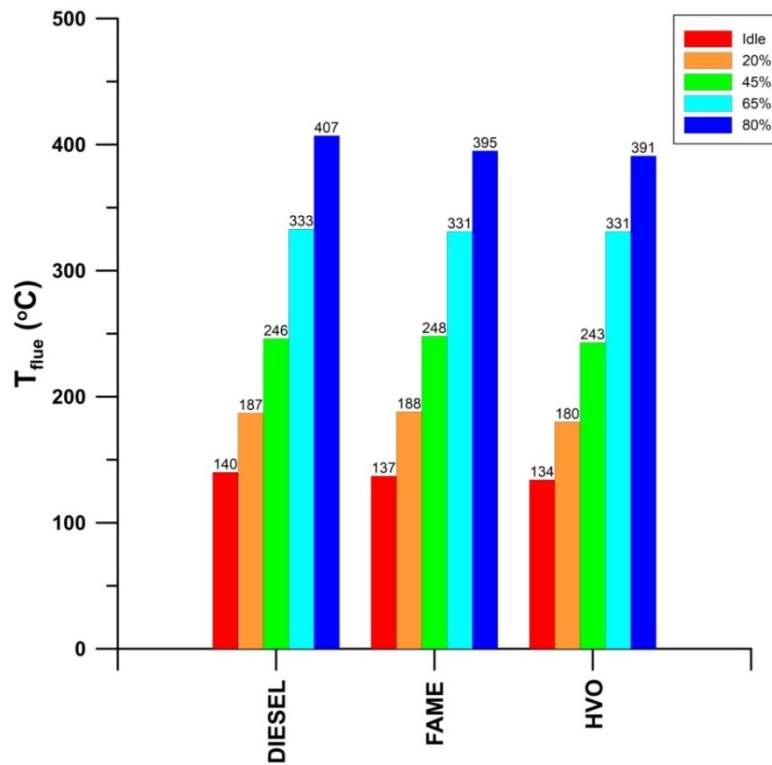
Πίνακας 7-11: Φορτίο κινητήρα.

Φορτίο (kW _e)	Φορτίο Κινητήρα (kW _m)	Ποσοστό
Idle	0.8	Idle
1.5	1.66	20%
3	3.33	45%
4.5	5	65%
5.5	6.11	80%

7.2.1. Θερμοκρασία καυσαερίων

Η μέτρηση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια θερμοστοιχείου τοποθετημένου στην πολλαπλή εξαγωγής του κινητήρα. Οι θερμοκρασίες των καυσαερίων είναι ενδεικτικές και των θερμοκρασιών που επικρατούν μέσα στον θάλαμο καύσης, οι οποίες επηρεάζουν και τους εκπεμπόμενους ρύπους. Στο Διάγραμμα 7-43 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες καυσαερίων για τα τρία καύσιμα βάσης.

Παρατηρούμε ότι το HVO έχει χαμηλότερη θερμοκρασία καυσαερίων σε όλα τα φορτία σε σχέση και με το ντίζελ. Ενώ το FAME στα φορτία 20% και 45% παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία καυσαερίων σε σχέση με το ντίζελ. Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί με αντίστοιχα δεδομένα της βιβλιογραφίας.[68,72,79,83,95,101]



Διάγραμμα7-43: Θερμοκρασίες καυσαερίων κάθε καυσίμου βάσης

7.2.2. Λόγος αέρα/καυσίμου

Ο υπολογισμός της μαζικής παροχής αέρα που αναρροφάται σε κάθε κύκλο λειτουργίας έγινε με βάση τις παρακάτω σχέσεις, με δεδομένο ότι ο κινητήρας είναι δικύλινδρος με bore=86mm, stroke=80mm και λειτουργεί στις 1500 rpm.

$$V_{\pi\lambda} = \frac{bore^2}{4} * \pi * stroke$$

$$V_{\pi\lambda.total} = 2 * V_{\pi\lambda}$$

$$\dot{V} = V_{\pi\lambda} * \frac{RPM}{2}$$

$$\dot{V}_{air} = \dot{V} * 0.9$$

$$\dot{m}_{air} = \rho * \dot{V}_{air}$$

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

\dot{V} : η ογκομετρική παροχή αέρα που εισέρχεται στον κύλινδρο κάθε RPM/2

\dot{V}_{air} : η πραγματική παροχή αέρα που εισέρχεται στον κύλινδρο θεωρώντας συντελεστή απωλειών 0.9

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

Τελικά : $\dot{m}_{air} = 752.4 \text{ g/min}$.

Με βάση και τις καταναλώσεις καυσίμου που μετρήθηκαν κατά την διάρκεια κάθε μέτρησης υπολογίστηκε ο λόγος αέρα καυσίμου για κάθε μίγμα και για κάθε φορτίο. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω στους Πίνακες 7-28 – 7-30.

Πίνακας 7-12: Λόγος αέρας καυσίμου για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων

Λόγος A/F										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	91,09	-	59,67	-	44,13	-	32,36	-	27,44	-
B5	88,52	-2,8%	59,53	-0,2%	43,19	-2,1%	32,35	0,0%	26,64	-2,9%
B10	88,31	-3,1%	59,81	0,2%	43,54	-1,3%	31,94	-1,3%	26,87	-2,1%
B15	88,10	-3,3%	59,53	-0,2%	43,54	-1,3%	31,88	-1,5%	26,83	-2,2%
B20	87,69	-3,7%	59,06	-1,0%	43,39	-1,7%	31,61	-2,3%	26,76	-2,5%
B25	84,92	-6,8%	57,17	-4,2%	42,65	-3,3%	31,32	-3,2%	26,44	-3,7%
B30	78,38	-14,0%	56,32	-5,6%	43,49	-1,4%	31,30	-3,3%	26,53	-3,3%
B40	83,23	-8,6%	57,52	-3,6%	42,27	-4,2%	31,07	-4,0%	25,70	-6,4%
B50	82,32	-9,6%	55,90	-6,3%	41,39	-6,2%	30,61	-5,4%	25,80	-6,0%
FAME	69,03	-24,2%	49,47	-17,1%	39,73	-10,0%	27,84	-14,0%	24,15	-12,0%

Πίνακας 7-13: Λόγος αέρας καυσίμου για τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων

Λόγος A/F										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	91,09	-	59,67	-	44,13	-	32,36	-	27,44	-
H5	90,87	-0,2%	60,78	1,9%	44,15	0,1%	32,21	-0,5%	27,18	-0,9%
H10	87,29	-4,2%	60,68	1,7%	44,68	1,2%	32,74	1,2%	27,22	-0,8%
H15	87,49	-4,0%	60,19	0,9%	44,84	1,6%	32,46	0,3%	27,18	-0,9%
H20	86,68	-4,8%	59,81	0,2%	45,05	2,1%	32,40	0,1%	27,38	-0,2%
H25	87,29	-4,2%	59,90	0,4%	45,00	2,0%	32,49	0,4%	27,28	-0,6%
H30	89,79	-1,4%	61,07	2,4%	44,89	1,7%	32,54	0,6%	27,30	-0,5%
H40	87,69	-3,7%	59,62	-0,1%	44,42	0,6%	32,63	0,8%	27,14	-1,1%
H50	86,09	-5,5%	61,17	2,5%	45,49	3,1%	33,38	3,1%	27,78	1,3%
HVO	94,05	3,3%	61,47	3,0%	45,27	2,6%	33,19	2,6%	27,50	0,2%

Πίνακας 7-14: Λόγος αέρας καυσίμου για τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων

Λόγος A/F										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
D90B5H5	85,50	-6,1%	59,62	-0,1%	44,89	1,7%	32,24	-0,4%	26,99	-1,6%
D80B5H15	90,00	-1,2%	61,37	2,9%	44,68	1,2%	32,54	0,6%	26,95	-1,8%
D80B10H10	86,88	-4,6%	59,43	-0,4%	44,05	-0,2%	32,24	-0,4%	26,91	-1,9%
D80B15H5	88,94	-2,4%	60,10	0,7%	43,54	-1,3%	32,11	-0,8%	26,76	-2,5%
D70B5H25	88,94	-2,4%	61,98	3,9%	44,52	0,9%	32,52	0,5%	27,18	-0,9%
D70B10H20	89,57	-1,7%	59,43	-0,4%	43,95	-0,4%	31,75	-1,9%	26,91	-1,9%
D70B15H15	84,92	-6,8%	60,68	1,7%	43,09	-2,3%	31,77	-1,8%	26,42	-3,7%
D70B20H10	86,09	-5,5%	58,60	-1,8%	43,04	-2,5%	32,46	0,3%	26,79	-2,4%
D70B25H5	83,60	-8,2%	59,34	-0,6%	44,79	1,5%	32,29	-0,2%	26,76	-2,5%

7.2.3. Ειδική κατανάλωση καυσίμου (BSFC)

Η ειδική κατανάλωση καυσίμου είναι ο λόγος της μαζικής παροχής καυσίμου με την ισχύ που αποδίδει ο κινητήρας και έχει μονάδες g/kWh.[1] Τα αποτελέσματα των μιγμάτων που μελετήθηκαν φαίνονται στους Πίνακες 7-15 – 7-17 και τα Διαγράμματα 7-44 – 7-46. Στο Διάγραμμα 7-47 φαίνεται σε διάγραμμα contour η συμπεριφορά της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου στο σημείο λειτουργίας 45%.

Η γενική τάση που ακολουθείται από τα μίγματα είναι η μείωση της ειδικής κατανάλωσης με αύξηση του φορτίου και μάλιστα στα φορτία 65% και 80% σχεδόν σταθεροποιείται. Συμπεραίνεται ότι η ποσοστιαία αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου από φορτίο σε φορτίο είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ποσοστιαία αύξηση του φορτίου. Στο 45% λειτουργίας του κινητήρα παρατηρείται η μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου για όλα τα μίγματα, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για τον συγκεκριμένο κινητήρα στο συγκεκριμένο φορτίο επικρατούν βέλτιστες συνθήκες.

Όσο αφορά τη συσχέτιση της σύστασης του κάθε μίγματος με την ειδική κατανάλωση καυσίμου, η γενική τάση που ακολουθείται είναι αύξηση της ειδικής κατανάλωσης με αύξηση της περιεκτικότητας σε FAME και μείωση της ειδικής κατανάλωσης με αύξηση της περιεκτικότητας σε HVO. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην υψηλότερη θερμογόνο δύναμη του HVO και αντίστοιχα την χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη του βιοντήζελ [66,68,69,71–73,75,80,81,101–103]. Ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ότι η ειδική κατανάλωση καυσίμου επηρεάζεται και από την πυκνότητα και το ιξώδες του καυσίμου [75,81,104], ωστόσο οι θεωρίες αυτές απορρίπτονται από άλλους ερευνητές [68,71]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διαφορές αυτές είναι πιο ξεκάθαρες στην περίπτωση των καθαρών καυσίμων και σημαντικά μικρότερες στην περίπτωση των μιγμάτων.

Πίνακας 7-15: Ειδική κατανάλωση καυσίμου για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων

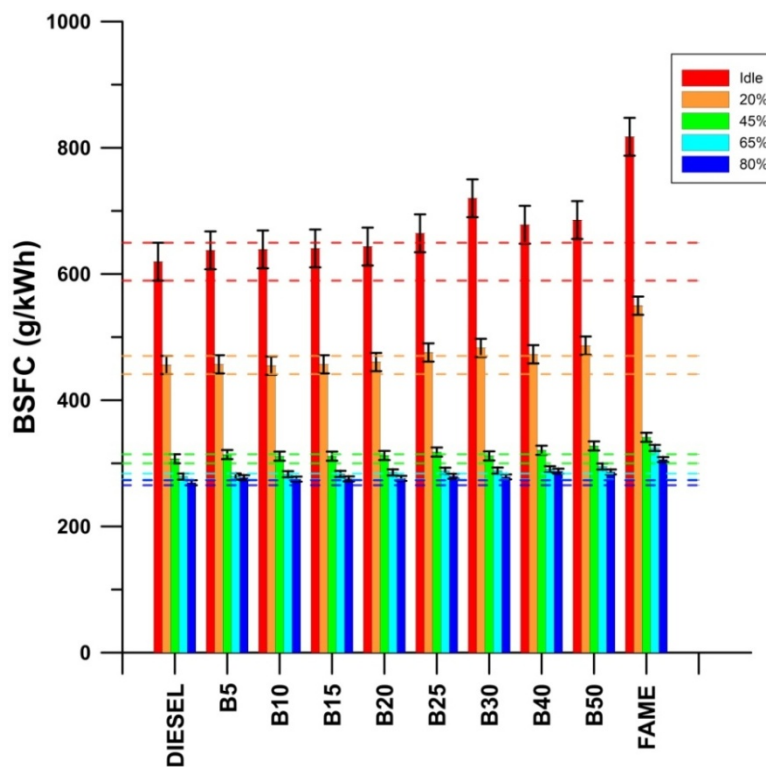
BSFC (g/kWh) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	619,5	-	455,8	-	307,2	-	279,0	-	269,3	-
B5	637,5	2,9%	456,9	0,2%	313,9	2,2%	279,1	0,0%	277,3	3,0%
B10	639,0	3,1%	454,7	-0,2%	311,4	1,3%	282,7	1,3%	275,0	2,1%
B15	640,5	3,4%	456,9	0,2%	311,4	1,3%	283,2	1,5%	275,4	2,3%
B20	643,5	3,9%	460,5	1,0%	312,4	1,7%	285,6	2,4%	276,1	2,6%
B25	664,5	7,3%	475,7	4,4%	317,8	3,5%	288,2	3,3%	279,5	3,8%
B30	720,0	16,2%	482,9	5,9%	311,7	1,5%	288,5	3,4%	278,5	3,4%
B40	678,0	9,4%	472,8	3,7%	320,7	4,4%	290,6	4,2%	287,5	6,8%
B50	685,5	10,7%	486,5	6,7%	327,6	6,6%	295,0	5,7%	286,4	6,3%
FAME	817,5	32,0%	549,8	20,6%	341,3	11,1%	324,4	16,3%	306,0	13,6%

Πίνακας 7-16: Ειδική κατανάλωση καυσίμου για τα μίγματα της 2ης σειράς μετρήσεων

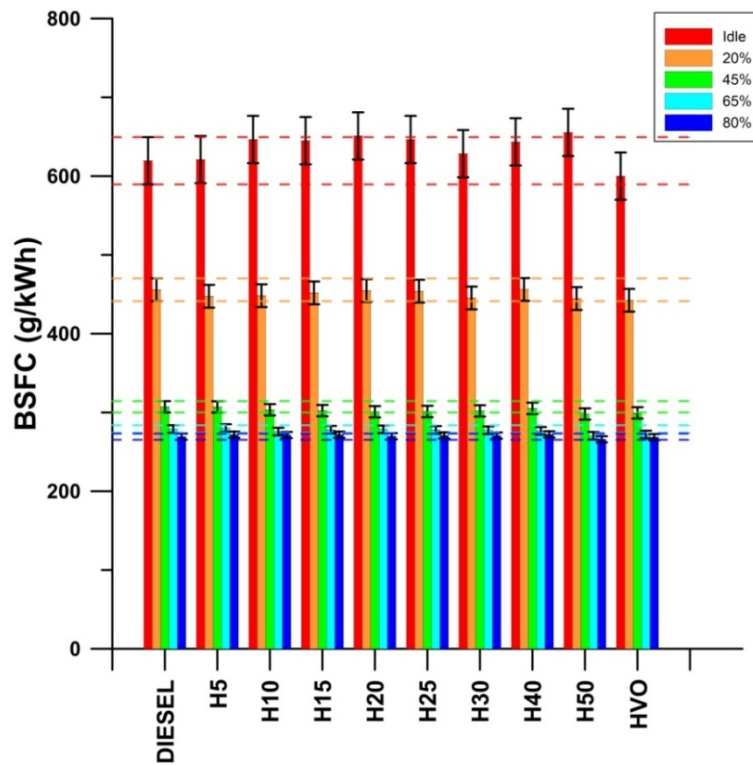
BSFC (g/kWh) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	619,5	-	455,8	-	307,2	-	279,0	-	269,3	-
H5	621,0	0,2%	447,5	-1,8%	307,0	-0,1%	280,3	0,5%	271,8	0,9%
H10	646,5	4,4%	448,2	-1,7%	303,4	-1,2%	275,8	-1,2%	271,4	0,8%
H15	645,0	4,1%	451,8	-0,9%	302,3	-1,6%	278,2	-0,3%	271,8	0,9%
H20	651,0	5,1%	454,7	-0,2%	300,9	-2,1%	278,6	-0,1%	269,9	0,2%
H25	646,5	4,4%	454,0	-0,4%	301,3	-1,9%	277,9	-0,4%	270,8	0,6%
H30	628,5	1,5%	445,3	-2,3%	302,0	-1,7%	277,4	-0,6%	270,6	0,5%
H40	643,5	3,9%	456,1	0,1%	305,2	-0,6%	276,7	-0,8%	272,2	1,1%
H50	655,5	5,8%	444,6	-2,5%	298,0	-3,0%	270,5	-3,1%	265,9	-1,2%
HVO	600,0	-3,1%	442,4	-2,9%	299,5	-2,5%	272,0	-2,5%	268,7	-0,2%

Πίνακας 7-17: Ειδική κατανάλωση καυσίμου για τα μίγματα της 3ης σειράς μετρήσεων

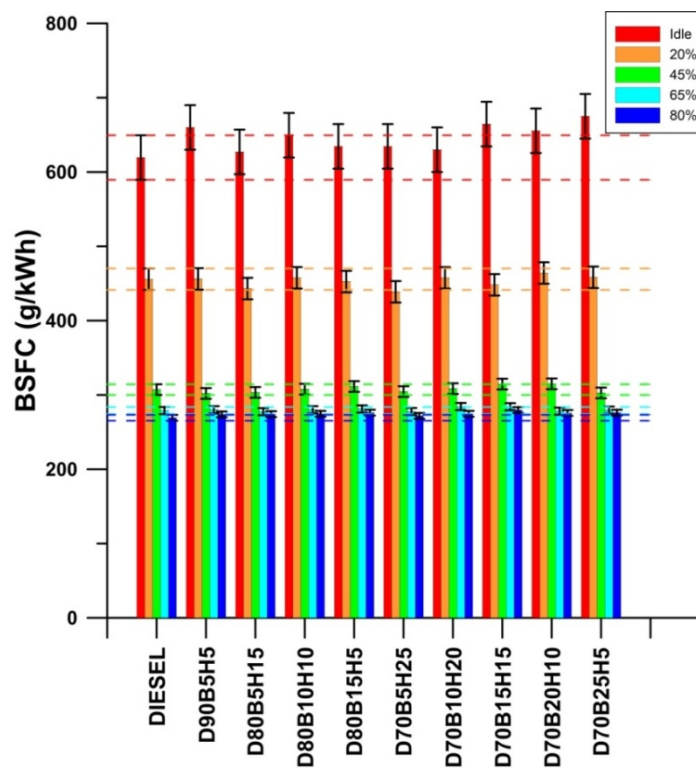
BSFC (g/kWh) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
D90B5H5	660,0	6,5%	456,1	0,1%	302,0	-1,7%	280,1	0,4%	273,8	1,7%
D80B5H15	627,0	1,2%	443,1	-2,8%	303,4	-1,2%	277,4	-0,6%	274,2	1,8%
D80B10H10	649,5	4,8%	457,6	0,4%	307,7	0,2%	280,1	0,4%	274,6	2,0%
D80B15H5	634,5	2,4%	452,5	-0,7%	311,4	1,3%	281,2	0,8%	276,1	2,6%
D70B5H25	634,5	2,4%	438,8	-3,7%	304,5	-0,9%	277,7	-0,5%	271,8	0,9%
D70B10H20	630,0	1,7%	457,6	0,4%	308,5	0,4%	284,4	1,9%	274,6	2,0%
D70B15H15	664,5	7,3%	448,2	-1,7%	314,6	2,4%	284,2	1,8%	279,7	3,9%
D70B20H10	655,5	5,8%	464,1	1,8%	315,0	2,5%	278,2	-0,3%	275,7	2,4%
D70B25H5	675,0	9,0%	458,3	0,6%	302,7	-1,5%	279,6	0,2%	276,1	2,6%



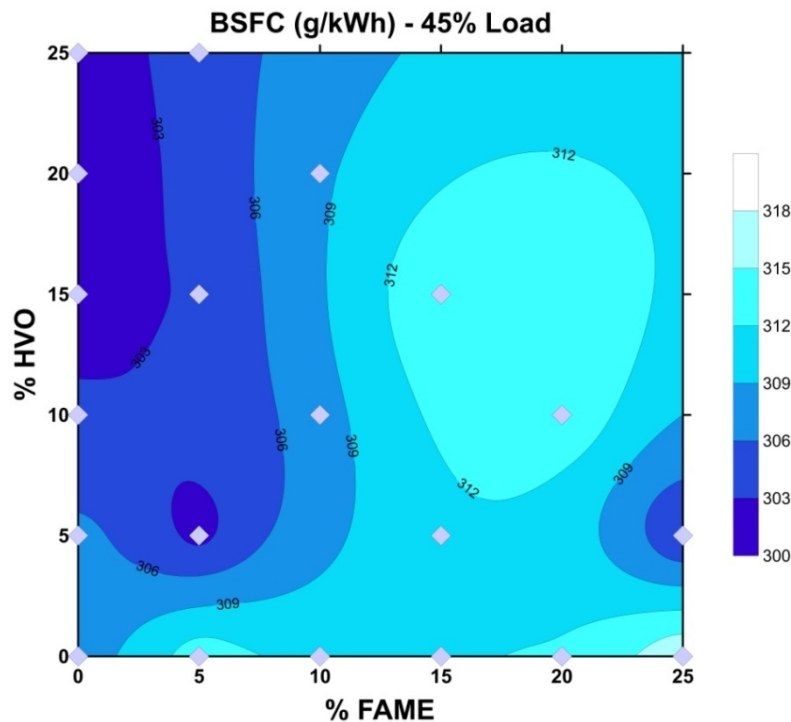
Διάγραμμα 7-44: BSFC για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-45: BSFC για τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-46: BSFC για τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-47: BSFC για το σημείο λειτουργίας 45%

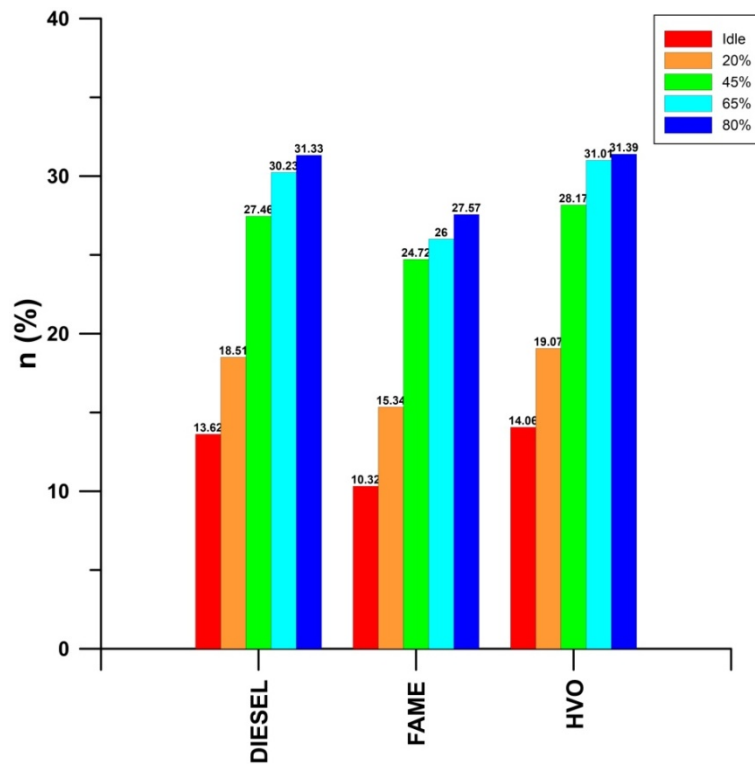
7.2.4. Βαθμός απόδοσης κινητήρα

Ο βαθμός απόδοσης κινητήρα υπολογίζεται από την σχέση[1]:

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

Στο Διάγραμμα 7-48 φαίνονται οι βαθμοί απόδοσης του κινητήρα για κάθε σημείο λειτουργίας και για τα τρία καύσιμα βάσης, ενώ στους Πίνακες 7-18 – 7-20 παρουσιάζονται οι βαθμοί απόδοσης τα μίγματα των τριών σειρών μετρήσεων.

Παρατηρούμε ότι το HVO εμφανίζει υψηλότερο βαθμό απόδοσης σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα βάσης σε όλα τα σημεία λειτουργίας, ενώ αντίθετα το FAME έχει τον χαμηλότερο βαθμό απόδοσης, αποτελέσματα αναμενόμενα και πάλι λόγω της αυξημένης θερμογόνου δύναμης του HVO και της χαμηλότερης θερμογόνου δύναμης του βιοντίζελ.



Διάγραμμα 7-48: Βαθμός απόδοσης για τα καύσιμα βάσης

Πίνακας 7-18: Βαθμός απόδοσης κινητήρα για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων

η (%) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	13,62	-	18,51	-	27,46	-	30,23	-	31,33	-
B5	13,23	-2,8%	18,46	-0,2%	26,87	-2,1%	30,22	0,0%	30,42	-2,9%
B10	13,20	-3,1%	18,55	0,2%	27,09	-1,3%	29,83	-1,3%	30,68	-2,1%
B15	13,17	-3,3%	18,46	-0,2%	27,09	-1,3%	29,78	-1,5%	30,63	-2,2%
B20	13,11	-3,7%	18,32	-1,0%	27,00	-1,7%	29,53	-2,3%	30,55	-2,5%
B25	12,69	-6,8%	17,73	-4,2%	26,54	-3,3%	29,26	-3,2%	30,18	-3,7%
B30	11,71	-14,0%	17,47	-5,6%	27,06	-1,4%	29,24	-3,3%	30,29	-3,3%
B40	12,44	-8,6%	17,84	-3,6%	26,30	-4,2%	29,02	-4,0%	29,34	-6,4%
B50	12,30	-9,6%	17,34	-6,3%	25,75	-6,2%	28,60	-5,4%	29,46	-6,0%
FAME	10,32	-24,2%	15,34	-17,1%	24,72	-10,0%	26,00	-14,0%	27,57	-12,0%

Πίνακας 7-19: Βαθμός απόδοσης κινητήρα για τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων

η (%) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	13,62	-	18,51	-	27,46	-	30,23	-	31,33	-
H5	13,58	-0,2%	18,85	1,9%	27,47	1,9%	30,09	-0,5%	31,03	-0,9%
H10	13,05	-4,2%	18,82	1,7%	27,80	1,7%	30,59	1,2%	31,08	-0,8%
H15	13,08	-4,0%	18,67	0,9%	27,90	0,9%	30,32	0,3%	31,03	-0,9%
H20	12,96	-4,8%	18,55	0,2%	28,03	0,2%	30,27	0,1%	31,26	-0,2%
H25	13,05	-4,2%	18,58	0,4%	28,00	0,4%	30,35	0,4%	31,14	-0,6%
H30	13,42	-1,4%	18,94	2,4%	27,93	2,4%	30,40	0,6%	31,17	-0,5%
H40	13,11	-3,7%	18,49	-0,1%	27,63	-0,1%	30,48	0,8%	30,99	-1,1%
H50	12,87	-5,5%	18,97	2,5%	28,30	2,5%	31,18	3,1%	31,72	1,3%
HVO	14,06	3,2%	19,07	3,0%	28,17	3,0%	31,01	2,6%	31,39	0,2%

Πίνακας 7-20: Βαθμός απόδοσης κινητήρα για τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων

η (%) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
D90B5H5	12,78	-6,1%	18,49	-0,1%	27,93	1,7%	30,12	-0,4%	30,81	-1,6%
D80B5H15	13,45	-1,2%	19,03	2,9%	27,80	1,2%	30,40	0,6%	30,76	-1,8%
D80B10H10	12,99	-4,6%	18,43	-0,4%	27,41	-0,2%	30,12	-0,4%	30,72	-1,9%
D80B15H5	13,29	-2,4%	18,64	0,7%	27,09	-1,3%	30,00	-0,8%	30,55	-2,5%
D70B5H25	13,29	-2,4%	19,22	3,9%	27,70	0,9%	30,38	0,5%	31,03	-0,9%
D70B10H20	13,39	-1,7%	18,43	-0,4%	27,34	-0,4%	29,66	-1,9%	30,72	-1,9%
D70B15H15	12,69	-6,8%	18,82	1,7%	26,81	-2,3%	29,68	-1,8%	30,16	-3,7%
D70B20H10	12,87	-5,5%	18,17	-1,8%	26,78	-2,5%	30,32	0,3%	30,59	-2,4%
D70B25H5	12,50	-8,2%	18,40	-0,6%	27,86	1,5%	30,17	-0,2%	30,55	-2,5%

7.2.5. Εκπομπές CO₂

Η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε διοξείδιο του άνθρακα φαίνεται παρακάτω στους Πίνακες 7-21 – 7-23 και τα Διαγράμματα 7-49 – 7-51. Στο Διάγραμμα 7-52 φαίνεται σε διάγραμμα contour η συμπεριφορά των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στο σημείο λειτουργίας 45%.

Όπως παρουσιάζεται στα Διαγράμματα τα μίγματα που μελετήθηκαν, με μοναδική εξαίρεση το καθαρό HVO, δεν παρουσιάζουν διαφορά στις εκπομπές CO₂ σε σχέση με το ντήζελ μεγαλύτερη από την ακρίβεια με του αναλυτή που χρησιμοποιήθηκε. Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε βιοντήζελ δεν δείχνει να επηρεάζει τις εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα. Το HVO μειώνει τις εκπομπές του CO₂ και, αν και οι διαφορές είναι μικρές, τα μίγματα του δείχνουν και αυτά τάσεις μείωσης του CO₂ όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε HVO. Η συμπεριφορά αυτή είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα άλλων ερευνητών που δεν παρατηρούν σημαντικές διαφορές στο εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα στην περίπτωση μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ [65] και μείωση των εκπομπών με αύξηση της περιεκτικότητας σε HVO, εξαιτίας της χαμηλότερης κατανάλωσης καυσίμου και της υψηλότερης θερμογόνου δύναμης [93,105].

Πίνακας 7-21: Εκπομπές CO₂ για τα μίγματα της 1^{ης} σειράς μετρήσεων

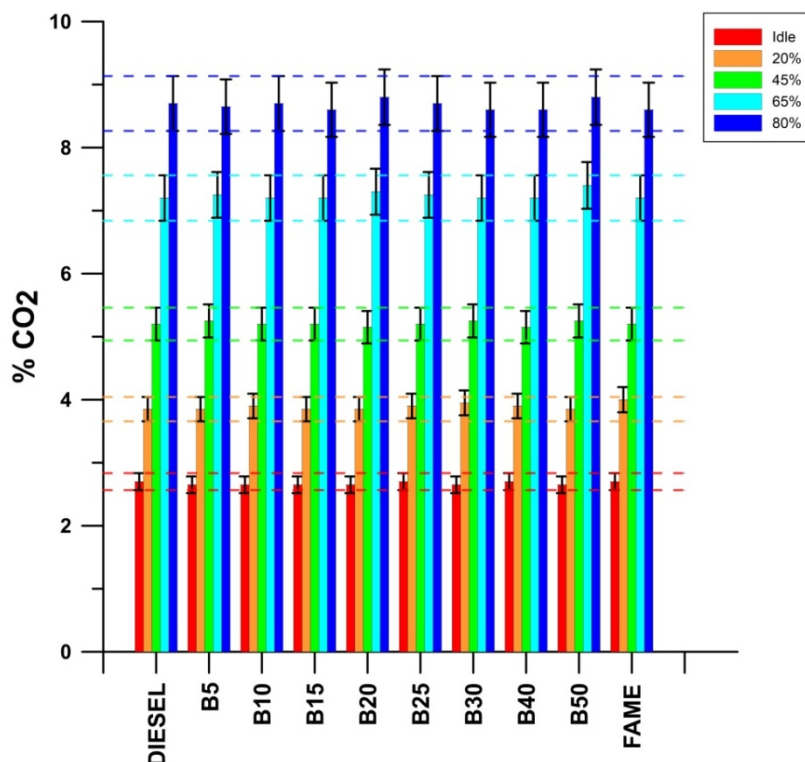
CO ₂ (%) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	2,70	-	3,85	-	5,20	-	7,20	-	8,70	-
B5	2,65	-1,9%	3,85	0,0%	5,25	1,0%	7,25	0,7%	8,65	-0,6%
B10	2,65	-1,9%	3,90	1,3%	5,20	0,0%	7,20	0,0%	8,70	0,0%
B15	2,65	-1,9%	3,85	0,0%	5,20	0,0%	7,20	0,0%	8,60	-1,1%
B20	2,65	-1,9%	3,85	0,0%	5,15	-1,0%	7,30	1,4%	8,80	1,1%
B25	2,70	0,0%	3,90	1,3%	5,20	0,0%	7,25	0,7%	8,70	0,0%
B30	2,65	-1,9%	3,95	2,6%	5,25	1,0%	7,20	0,0%	8,60	-1,1%
B40	2,70	0,0%	3,90	1,3%	5,15	-1,0%	7,20	0,0%	8,60	-1,1%
B50	2,65	-1,9%	3,85	0,0%	5,25	1,0%	7,40	2,8%	8,80	1,1%
FAME	2,70	0,0%	4,00	3,9%	5,20	0,0%	7,20	0,0%	8,60	-1,1%

Πίνακας 7-22: Εκπομπές CO₂ για τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων

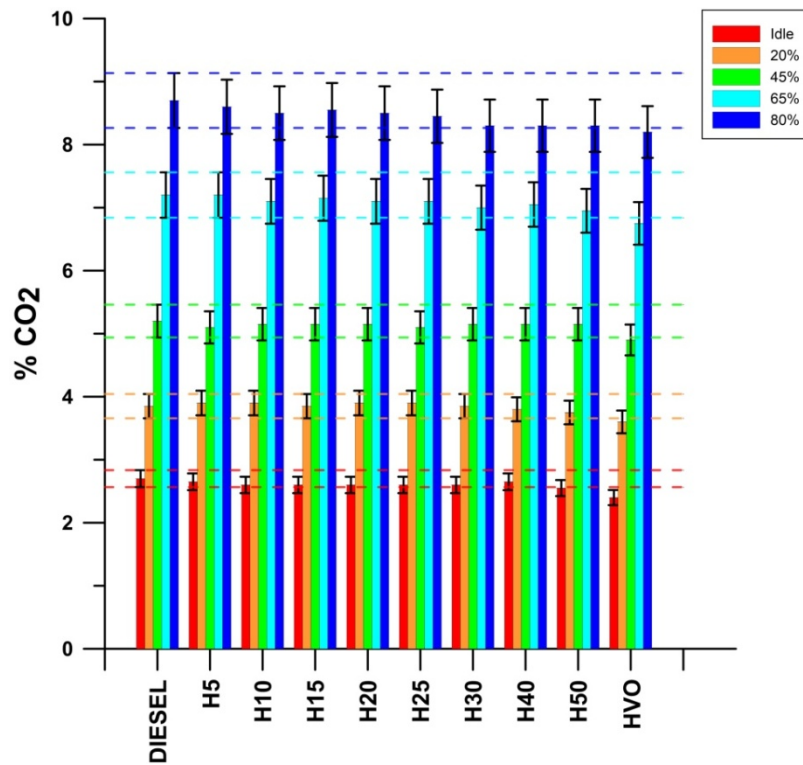
CO ₂ (%) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	2,70	-	3,85	-	5,20	-	7,20	-	8,70	-
H5	2,65	-1,9%	3,90	1,3%	5,10	-1,9%	7,20	0,0%	8,60	-1,1%
H10	2,60	-3,7%	3,90	1,3%	5,15	-1,0%	7,10	-1,4%	8,50	-2,3%
H15	2,60	-3,7%	3,85	0,0%	5,15	-1,0%	7,15	-0,7%	8,55	-1,7%
H20	2,60	-3,7%	3,90	1,3%	5,15	-1,0%	7,10	-1,4%	8,50	-2,3%
H25	2,60	-3,7%	3,90	1,3%	5,10	-1,9%	7,10	-1,4%	8,45	-2,9%
H30	2,60	-3,7%	3,85	0,0%	5,15	-1,0%	7,00	-2,8%	8,30	-4,6%
H40	2,65	-1,9%	3,80	-1,3%	5,15	-1,0%	7,05	-2,1%	8,30	-4,6%
H50	2,55	-5,6%	3,75	-2,6%	5,15	-1,0%	6,95	-3,5%	8,30	-4,6%
HVO	2,40	-11,1%	3,60	-6,5%	4,90	-5,8%	6,75	-6,3%	8,20	-5,7%

Πίνακας 7-23: Εκπομπές CO₂ για τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων

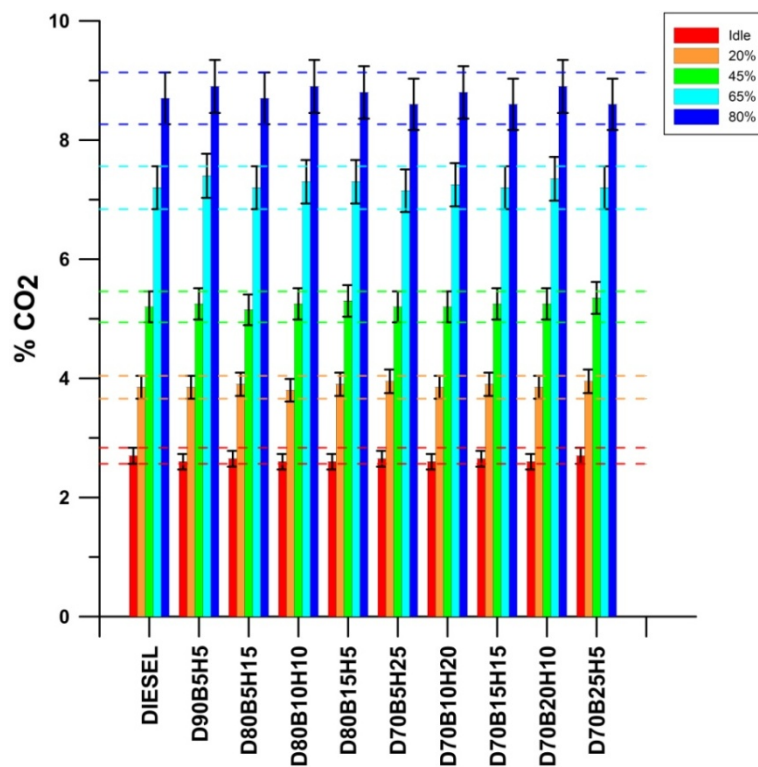
CO ₂ (%) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
D90B5H5	2,60	-3,7%	3,85	0,0%	5,25	1,0%	7,40	2,8%	8,90	2,3%
D80B5H15	2,65	-1,9%	3,90	1,3%	5,15	-1,0%	7,20	0,0%	8,70	0,0%
D80B10H10	2,60	-3,7%	3,80	-1,3%	5,25	1,0%	7,30	1,4%	8,90	2,3%
D80B15H5	2,60	-3,7%	3,90	1,3%	5,30	1,9%	7,30	1,4%	8,80	1,1%
D70B5H25	2,65	-1,9%	3,95	2,6%	5,20	0,0%	7,15	-0,7%	8,60	-1,1%
D70B10H20	2,60	-3,7%	3,85	0,0%	5,20	0,0%	7,25	0,7%	8,80	1,1%
D70B15H15	2,65	-1,9%	3,90	1,3%	5,25	1,0%	7,20	0,0%	8,60	-1,1%
D70B20H10	2,60	-3,7%	3,85	0,0%	5,25	1,0%	7,35	2,1%	8,90	2,3%
D70B25H5	2,70	0,0%	3,95	2,6%	5,35	2,9%	7,20	0,0%	8,60	-1,1%



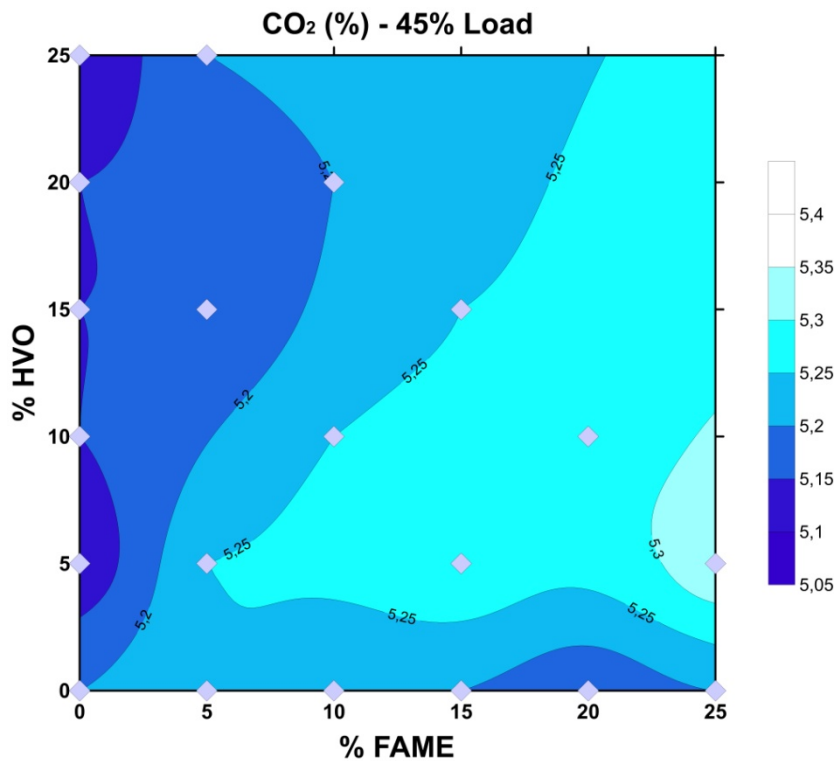
Διάγραμμα 7-49: Εκπομπές CO₂ για τα μίγματα της 1^{ης} σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-50: Εκπομπές CO₂ για τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-51: Εκπομπές CO₂ για τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-52: Εκπομπές CO₂ για το σημείο λειτουργίας 45%

7.2.6. Εκπομπές CO

Στους Πίνακες 7-24 – 7-26 και τα Διαγράμματα 7-53 – 7-55 παρουσιάζονται οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα για τις τρεις σειρές μετρήσεων. Στο Διάγραμμα 7-56 φαίνεται σε διάγραμμα contour η συμπεριφορά των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα στο σημείο λειτουργίας 45%.

Από την γενική συμπεριφορά του ρύπου φαίνεται ότι στην άφορτη λειτουργία και στα σημεία λειτουργίας 20% και 45% το μονοξείδιο παραμένει σε χαμηλά επίπεδα και παρουσιάζει πολύ μικρές αυξομειώσεις, ενώ στα σημεία λειτουργίας 65% και 80% αυξάνεται σημαντικά.

Στην περίπτωση του βιοντήζελ και των μιγμάτων του η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε CO δεν ακολουθεί κάποια συγκεκριμένη συμπεριφορά αλλά δείχνει γενικές τάσης αύξησης σε σχέση με το ντήζελ στα μικρά φορτία (Idle,

20%, 45%) και μείωσης στα μεγάλα (65%, 80%). Αντίθετα, στα μίγματα του HVO παρατηρείται μείωση του CO σε όλα τα φορτία και μάλιστα η μείωση είναι σημαντικότερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του μίγματος σε HVO. Στην περίπτωση των τριαδικών μιγμάτων παρατηρείται μείωση των εκπομπών χωρίς να ακολουθείται κάποια ξεκάθαρη τάση.

Η πλειοψηφία των ερευνητών παρατηρεί μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα και στην περίπτωση του βιοντήζελ και στην περίπτωση του HVO. Η μείωση αυτή οφείλεται στην περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγόνο, στην περίπτωση του FAME [69,75,76,78], και στην καλύτερη καύση λόγω αυξημένου αριθμού κετανίου στην περίπτωση του HVO [101,106]. Κάποιοι ερευνητές παρατήρησαν επίσης μικρή αύξηση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα με την χρήση βιοντήζελ, συμπεριφορά που απέδωσαν στον μειωμένο λόγο αέρα/καυσίμου [107,108].

Πίνακας 7-24: Εκπομπές CO για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων

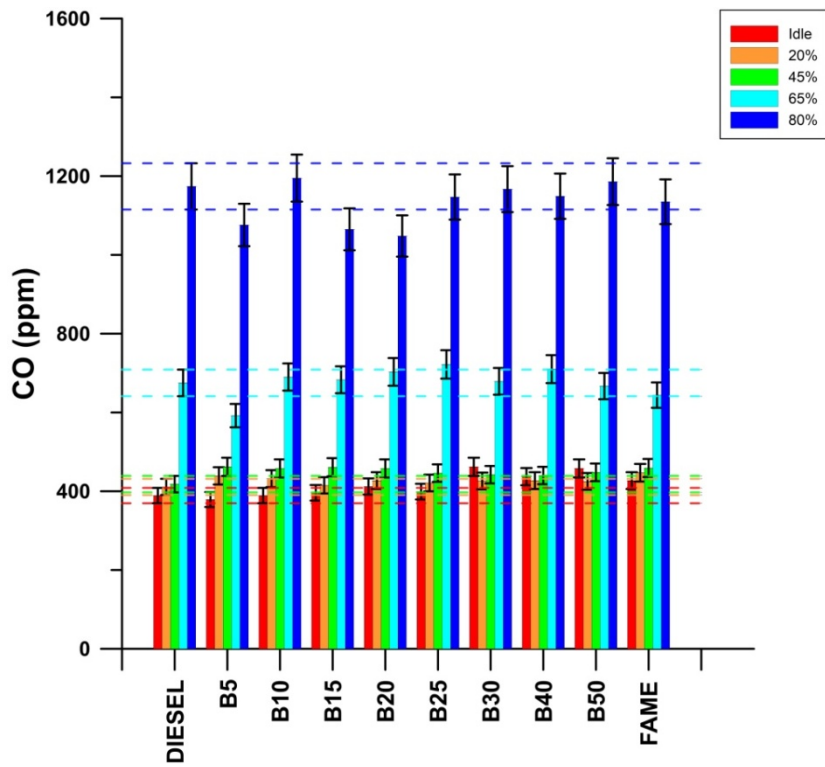
CO (ppm) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	389	-	411	-	418	-	675	-	1174	-
B5	379	-2,6%	439	6,8%	462	10,5%	592	-12,3%	1076	-8,3%
B10	389	0,0%	432	5,1%	458	9,6%	690	2,2%	1195	1,8%
B15	396	1,8%	415	1,0%	461	10,3%	683	1,2%	1065	-9,3%
B20	412	5,9%	427	3,9%	458	9,6%	703	4,1%	1048	-10,7%
B25	399	2,6%	421	2,4%	446	6,7%	722	7,0%	1147	-2,3%
B30	462	18,8%	426	3,6%	442	5,7%	679	0,6%	1167	-0,6%
B40	437	12,3%	427	3,9%	440	5,3%	710	5,2%	1149	-2,1%
B50	458	17,7%	425	3,4%	448	7,2%	667	-1,2%	1186	1,0%
FAME	427	9,8%	447	8,8%	459	9,8%	644	-4,6%	1135	-3,3%

Πίνακας 7-25: Εκπομπές COγια τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων

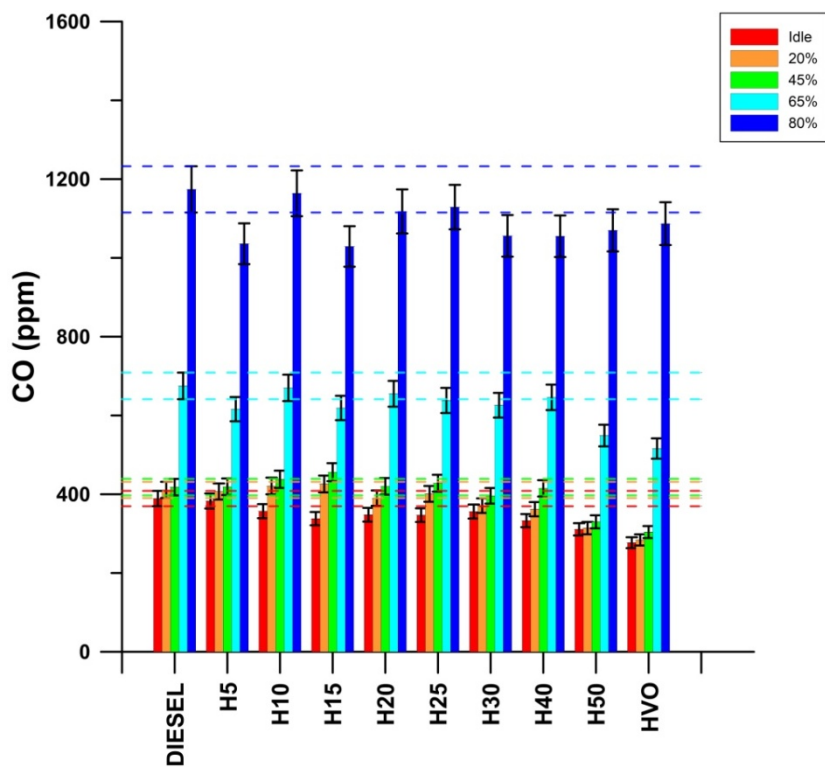
CO (ppm) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	389	-	411	-	418	-	675	-	1174	-
H5	383	-1,5%	407	-1,0%	419	0,2%	616	-8,7%	1036	-11,8%
H10	357	-8,2%	421	2,4%	438	4,8%	670	-0,7%	1164	-0,9%
H15	338	-13,1%	426	3,6%	456	9,1%	619	-8,3%	1029	-12,4%
H20	348	-10,5%	390	-5,1%	420	0,5%	655	-3,0%	1118	-4,8%
H25	347	-10,8%	401	-2,4%	428	2,4%	638	-5,5%	1129	-3,8%
H30	356	-8,5%	371	-9,7%	396	-5,3%	626	-7,3%	1056	-10,1%
H40	333	-14,4%	362	-11,9%	415	-0,7%	646	-4,3%	1055	-10,1%
H50	311	-20,1%	314	-23,6%	330	-21,1%	549	-18,7%	1070	-8,9%
HVO	277	-28,8%	284	-30,9%	304	-27,3%	516	-23,6%	1087	-7,4%

Πίνακας 7-26: Εκπομπές COγια τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων

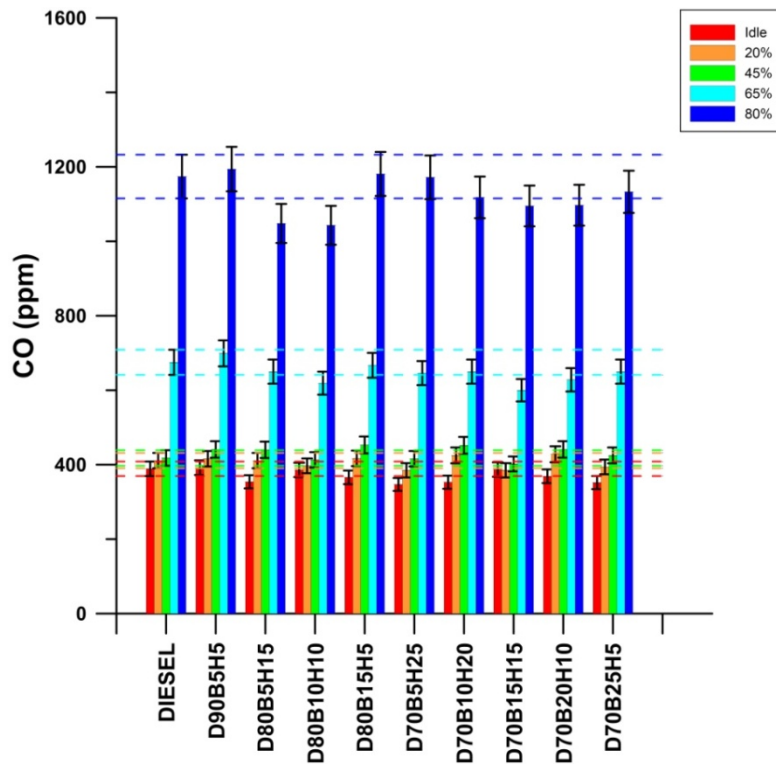
CO (ppm) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
D90B5H5	392	0,8%	416	1,2%	441	5,5%	699	3,6%	1194	1,7%
D80B5H15	354	-9,0%	411	0,0%	440	5,3%	650	-3,7%	1048	-10,7%
D80B10H10	386	-0,8%	397	-3,4%	413	-1,2%	619	-8,3%	1043	-11,2%
D80B15H5	366	-5,9%	417	1,5%	453	8,4%	667	-1,2%	1181	0,6%
D70B5H25	347	-10,8%	385	-6,3%	416	-0,5%	646	-4,3%	1172	-0,2%
D70B10H20	353	-9,3%	425	3,4%	452	8,1%	650	-3,7%	1118	-4,8%
D70B15H15	387	-0,5%	385	-6,3%	402	-3,8%	600	-11,1%	1095	-6,7%
D70B20H10	369	-5,1%	428	4,1%	441	5,5%	628	-7,0%	1097	-6,6%
D70B25H5	352	-9,5%	394	-4,1%	425	1,7%	650	-3,7%	1133	-3,5%



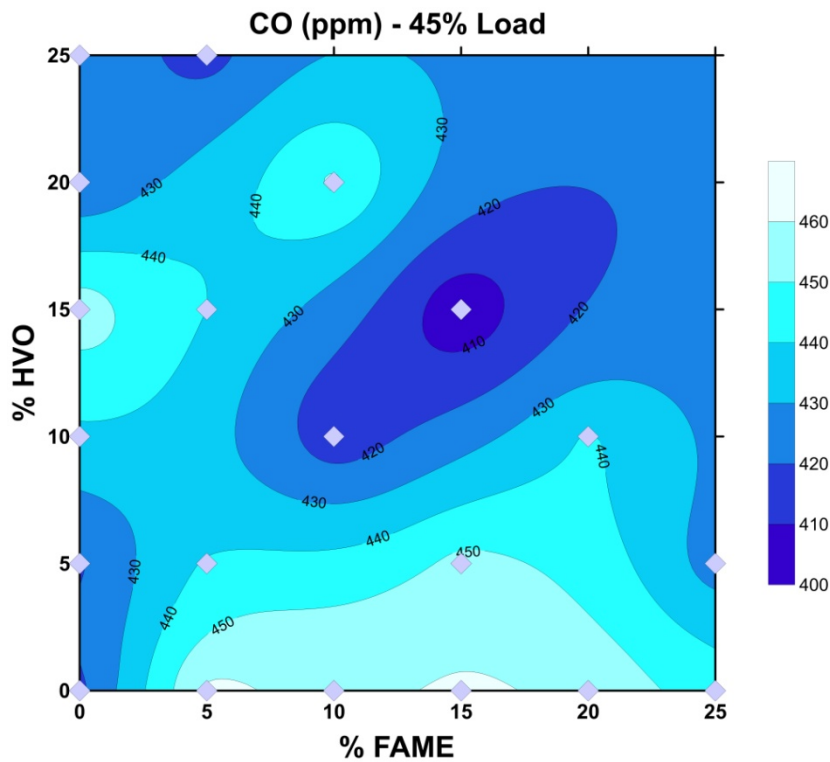
Διάγραμμα 7-53: Εκπομπές CO για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-54: Εκπομπές CO για τα μίγματα της 2ης σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-55: Εκπομπές CO για τα μίγματα της 3ης σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-56: Εκπομπές CO για το σημείο λειτουργίας 45%

7.2.7. Εκπομπές NO_x

Τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας των καυσαερίων σε οξείδια του αζώτου παρουσιάζονται στους Πίνακες 7-27 – 7-29 και τα Διαγράμματα 7-57 – 7-59. Στο Διάγραμμα 7-60 φαίνεται σε διάγραμμα contour η συμπεριφορά των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα στο σημείο λειτουργίας 45%.

Για τα οξείδια του αζώτου, σε όλα τα μίγματα παρατηρούμε αύξηση των εκπομπών με αύξηση του φορτίου. Στην περίπτωση του καθαρού FAME παρατηρούμε αύξηση σε σχέση με το ντήζελ σε όλα τα φορτία εκτός από το σημείο λειτουργίας 80% που οι εκπομπές παραμένουν στα ίδια επίπεδα. Στα μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ της 1^{ης} σειράς μετρήσεων φαίνεται μια γενική τάση αύξησης των εκπομπών όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε FAME. Πιο συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι μέχρι το μίγμα B40 στην άφορτη λειτουργία και στο σημείο λειτουργίας 20% οι εκπομπές NO_x κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με τις εκπομπές του ντήζελ, ενώ στο σημείο λειτουργίας 65% φαίνονται τάσεις αύξησης σε σχέση με το ντήζελ. Στο σημείο λειτουργίας 80% οι εκπομπές όλων των μιγμάτων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το σημείο λειτουργίας 45% όπου για περιεκτικότητες σε βιοντήζελ έως 25% φαίνονται μικρές τάσεις μείωσης των οξειδίων του αζώτου.

Το καθαρό HVO μειώνει τις εκπομπές σε οξείδια του αζώτου σε όλα σχεδόν τα φορτία με εξαίρεση το σημείο λειτουργίας 65% που παραμένει πρακτικά σταθερό, σε σχέση με το ντήζελ. Στα μίγματα ντήζελ/HVO της 2^{ης} σειράς μετρήσεων φαίνεται να υπάρχει μια γενική τάση μείωσης των εκπομπών NO_x με αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος σε HVO, ωστόσο η τάση αυτή είναι μικρή καθώς όλα τα μίγματα της σειράς, σε όλα τα φορτία εκτός του 45%, κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με το ντήζελ. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και πάλι το σημείο λειτουργίας 45% όπου για περιεκτικότητες σε HVO από 10-40% παρατηρείται μείωση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου.

Στην περίπτωση των τριαδικών μιγμάτων της 3^{ης} σειράς μετρήσεων στην άφορτη λειτουργία και στα σημεία λειτουργίας 65% και 80% δεν

παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με το ντήζελ. Στα σημεία λειτουργίας 20% και 45% όλα τα μίγματα παρουσιάζουν οριακή πτώση των εκπομπών NO_x σε σχέση με το ντήζελ. Εξαίρεση σε όλα τα παραπάνω αποτελεί το μίγμα D70B15H15 που σε όλα τα σημεία λειτουργίας εκτός του 65% κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με το ντήζελ και στο σημείο 65% παρουσιάζει μικρή αύξηση των οξειδίων του αζώτου.

Στην περίπτωση του βιοντήζελ και των μιγμάτων του η αύξηση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου οφείλεται στις αυξημένες θερμοκρασίες που επικρατούν στον θάλαμο καύσης, λόγω της υψηλότερης αδιαβατικής θερμοκρασίας φλόγας του βιοντήζελ, και ευνοούν τον σχηματισμό θερμικών NO_x. [68,69,83,86,87] Στην αύξηση της θερμοκρασίας στο θάλαμο καύσης συνεισφέρει και η μικρότερη συμπίεστικότητα του βιοντήζελ σε σχέση με το ντήζελ με αποτέλεσμα ο ψεκασμός του καυσίμου να συμβαίνει 1-2° νωρίτερα. Ο νωρίτερος ψεκασμός του καυσίμου έχει σαν αποτέλεσμα την νωρίτερη έναρξη της καύσης με συνέπεια την αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας στο θάλαμο και συνεπώς και αύξηση των θερμικών NO_x [68,83-85]. Επίσης στην αύξηση των NO_x συνεισφέρει και η περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγονούχα συστατικά [66,78,80-83].

Αντίθετα στην περίπτωση του HVO και των μιγμάτων του η μείωση των εκπομπών NO_x οφείλεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούν στον θάλαμο καύσης [95,101]. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες συμβάλλει και η υψηλότερη συμπίεστικότητα του καυσίμου που οδηγεί στον αργότερο ψεκασμό του καυσίμου με αποτελέσματα την μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας στον θάλαμο [93,95,109]. Κάποιοι ερευνητές συσχετίζουν την μείωση των οξειδίων του αζώτου με τον υψηλό αριθμό κετανίου του καυσίμου και την παραφινική φύση του [66,82,88,110].

Το γεγονός ότι στην περίπτωση των τριαδικών μιγμάτων δεν παρατηρείται σχεδόν σε κανένα μίγμα αύξηση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα συνέργειας που εμφανίζονται ανάμεσα στο ντήζελ και το HVO σε σχέση με την συμπίεστικότητα του καυσίμου [109].

Στο Διάγραμμα 7-61 παρουσιάζεται η συσχέτιση των εκπομπών NOx με τον αριθμό κετανίου, και επιβεβαιώνεται ότι αύξηση του αριθμού κετανίου οδηγεί σε μείωση των οξειδίων του αζώτου. Το διάγραμμα παρουσιάζει ενδεικτικά το σημείο λειτουργίας 45%, και για τα υπόλοιπα φορτία η συμπεριφορά είναι αντίστοιχη.

Πίνακας 7-27: Εκπομπές NOx για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων

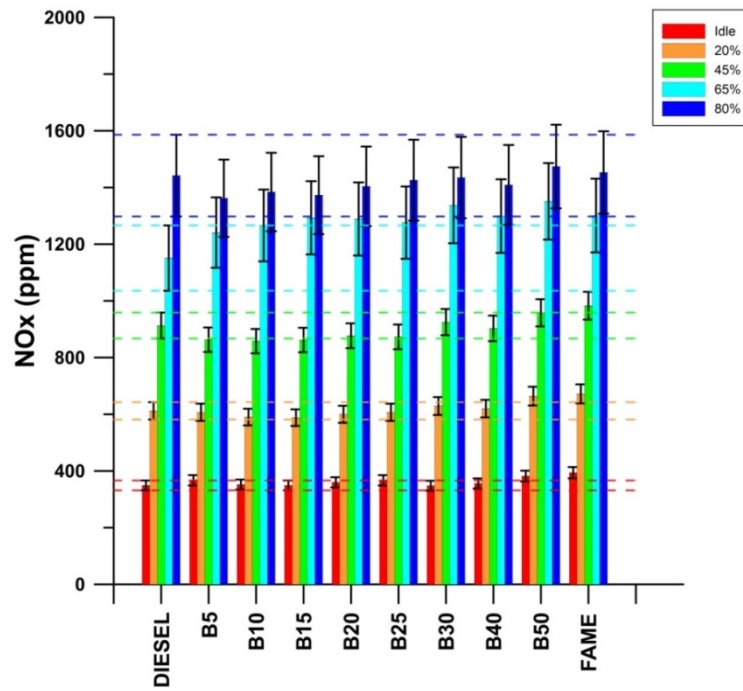
NOx (ppm) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	349	-	612	-	913	-	1151	-	1442	-
B5	367	5,2%	607	-0,8%	863	-5,5%	1241	7,8%	1362	-5,5%
B10	352	0,9%	590	-3,6%	858	-6,0%	1266	10,0%	1384	-4,0%
B15	349	0,0%	588	-3,9%	862	-5,6%	1293	12,3%	1373	-4,8%
B20	360	3,2%	600	-2,0%	877	-3,9%	1289	12,0%	1404	-2,6%
B25	367	5,2%	607	-0,8%	873	-4,4%	1276	10,9%	1426	-1,1%
B30	348	-0,3%	629	2,8%	925	1,3%	1337	16,2%	1435	-0,5%
B40	356	2,0%	620	1,3%	903	-1,1%	1299	12,9%	1409	-2,3%
B50	382	9,5%	664	8,5%	958	4,9%	1351	17,4%	1474	2,2%
FAME	394	12,9%	672	9,8%	983	7,7%	1301	13,0%	1453	0,8%

Πίνακας 7-28: Εκπομπές NOx για τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων

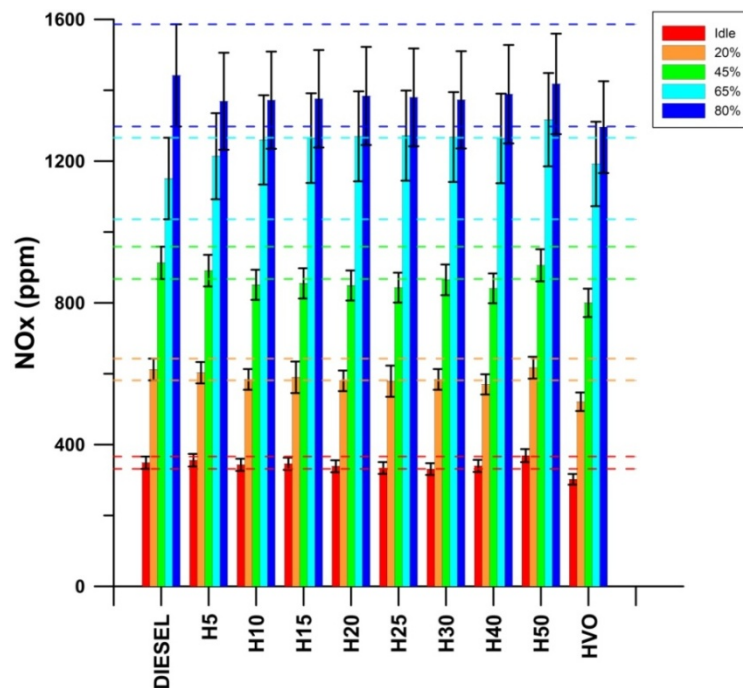
NOx (ppm) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	349	-	612	-	913	-	1151	-	1442	-
H5	356	2,0%	603	-1,5%	891	-2,4%	1214	5,5%	1369	-5,1%
H10	343	-1,7%	584	-4,6%	851	-6,8%	1260	9,5%	1372	-4,9%
H15	346	-0,9%	590	-3,6%	855	-6,4%	1265	9,9%	1376	-4,6%
H20	339	-2,9%	580	-5,2%	849	-7,0%	1270	10,3%	1384	-4,0%
H25	334	-4,3%	579	-5,4%	843	-7,7%	1272	10,5%	1380	-4,3%
H30	331	-5,2%	584	-4,6%	865	-5,3%	1268	10,2%	1373	-4,8%
H40	340	-2,6%	570	-6,9%	841	-7,9%	1264	9,8%	1389	-3,7%
H50	369	5,7%	617	0,8%	906	-0,8%	1317	14,4%	1418	-1,7%
HVO	302	-13,5%	521	-14,9%	800	-12,4%	1192	3,6%	1296	-10,1%

Πίνακας 7-29: Εκπομπές NOx για τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων

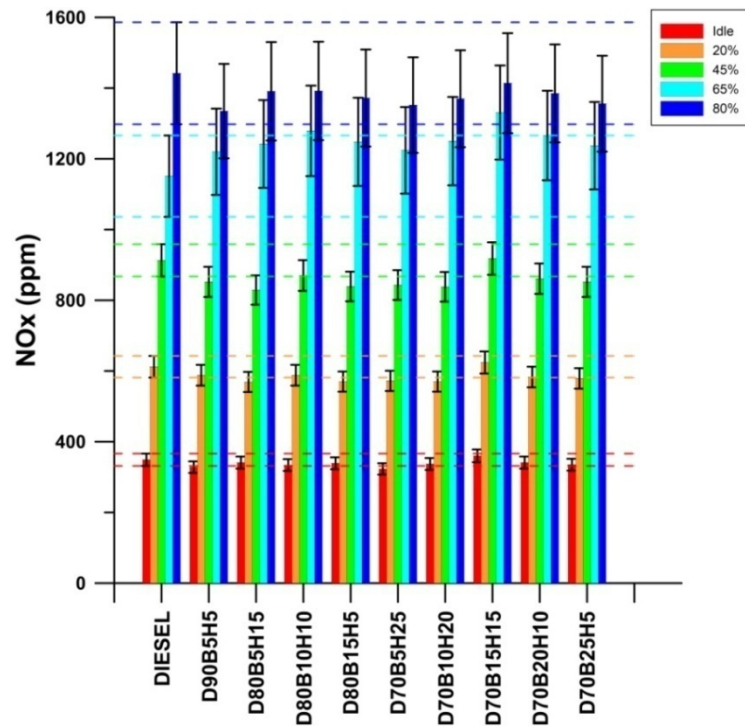
NOx (ppm) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
D90B5H5	328	-6,0%	588	-3,9%	852	-6,7%	1220	6,0%	1335	-7,4%
D80B5H15	341	-2,3%	569	-7,0%	829	-9,2%	1242	7,9%	1391	-3,5%
D80B10H10	334	-4,3%	588	-3,9%	870	-4,7%	1279	11,1%	1392	-3,5%
D80B15H5	339	-2,9%	570	-6,9%	839	-8,1%	1248	8,4%	1372	-4,9%
D70B5H25	323	-7,4%	572	-6,5%	843	-7,7%	1224	6,3%	1352	-6,2%
D70B10H20	337	-3,4%	570	-6,9%	838	-8,2%	1250	8,6%	1370	-5,0%
D70B15H15	360	3,2%	624	2,0%	918	0,5%	1331	15,6%	1414	-1,9%
D70B20H10	341	-2,3%	583	-4,7%	861	-5,7%	1266	10,0%	1385	-4,0%
D70B25H5	335	-4,0%	579	-5,4%	852	-6,7%	1237	7,5%	1356	-6,0%



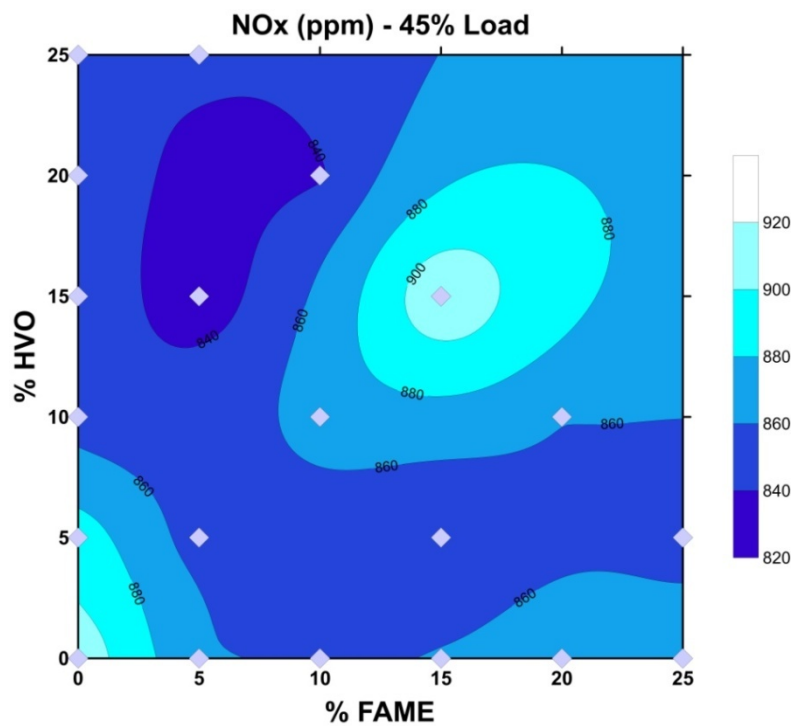
Διάγραμμα 7-57: Εκπομπές NOx για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων



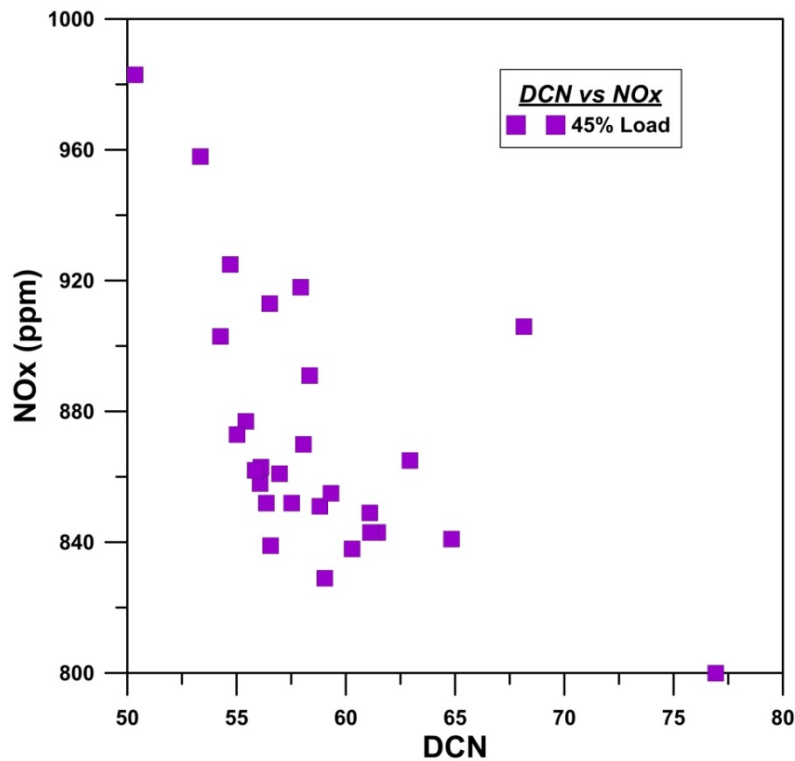
Διάγραμμα 7-58: Εκπομπές NOx για τα μίγματα της 2ης σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-59: Εκπομπές NOx για τα μίγματα της 3ης σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-60: Εκπομπές NOx για το σημείο λειτουργίας 45%



Διάγραμμα 7-61: Συσχέτιση NOx με αριθμό κετανίου.

7.2.8. Εκπομπές HC

Οι εκπομπές HC, όπως φαίνεται στους Πίνακες 7-30 – 7-32 και το Διάγραμμα 7-62, δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα και δεν φαίνεται να ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη τάση. Για τον λόγο αυτό στα αποτελέσματα δεν παρουσιάζονται οι % αποκλίσεις από το ντήζελ αλλά μόνο η συγκέντρωση σε ppm.

Πίνακας 7-30: Εκπομπές HCγια τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων

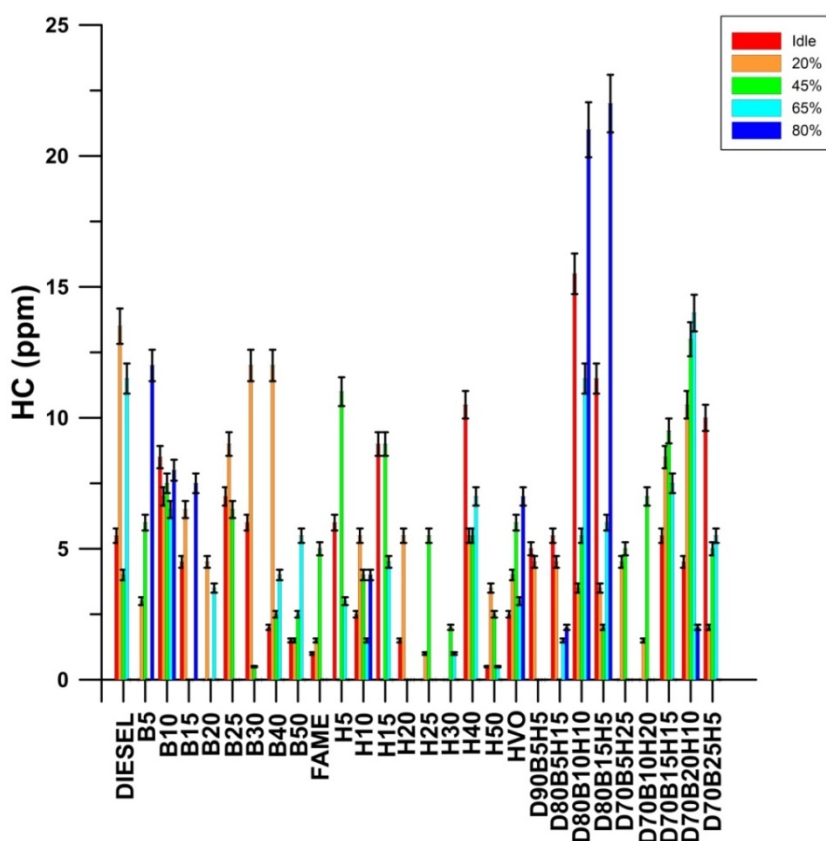
HC (ppm)					
	Idle	20%	45%	65%	80%
DIESEL	5,5	13,5	4,0	11,5	0,0
B5	0,0	3,0	6,0	0,0	12,0
B10	8,5	7,0	7,5	6,5	8,0
B15	4,5	6,5	0,0	0,0	7,5
B20	0,0	4,5	0,0	3,5	0,0
B25	7,0	9,0	6,5	0,0	0,0
B30	6,0	12,0	0,5	0,0	0,0
B40	2,0	12,0	2,5	4,0	0,0
B50	1,5	1,5	2,5	5,5	0,0
FAME	1,0	1,5	5,0	0,0	0,0

Πίνακας 7-31: Εκπομπές HCγια τα μίγματα της 2ης σειράς μετρήσεων

HC (ppm)					
	Idle	20%	45%	65%	80%
DIESEL	5,5	13,5	4,0	11,5	0,0
H5	6,0	0,0	11,0	3,0	0,0
H10	2,5	5,5	4,0	1,5	4,0
H15	9,0	0,0	9,0	4,5	0,0
H20	1,5	5,5	0,0	0,0	0,0
H25	0,0	1,0	5,5	0,0	0,0
H30	0,0	0,0	2,0	1,0	0,0
H40	10,5	5,5	5,5	7,0	0,0
H50	0,5	3,5	2,5	0,5	0,0
HVO	2,5	4,0	6,0	3,0	7,0

Πίνακας 7-32: Εκπομπές HCγια τα μίγματα της 3ης σειράς μετρήσεων

HC (ppm)					
	Idle	20%	45%	65%	80%
D90B5H5	5,0	4,5	0,0	0,0	0,0
D80B5H15	5,5	4,5	0,0	1,5	2,0
D80B10H10	15,5	3,5	5,5	11,5	21,0
D80B15H5	11,5	3,5	2,0	6,0	22,0
D70B5H25	0,0	4,5	5,0	0,0	0,0
D70B10H20	0,0	1,5	7,0	0,0	0,0
D70B15H15	5,5	8,5	9,5	7,5	0,0
D70B20H10	4,5	10,5	13,0	14,0	2,0
D70B25H5	10,0	2,0	5,0	5,5	0,0



Διάγραμμα 7-62: Εκπομπές HC για τα μίγματα όλων των σειρών μετρήσεων

7.2.9. Εκπομπές PM

Οι εκπομπές σωματιδίων, όπως φαίνεται στους Πίνακες 7-33 – 7-35 και τα Διαγράμματα 7-63 – 7-65, δεν δείχνουν να ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη τάση όσο αφορά την σύσταση του μίγματος, ωστόσο στην πλειοψηφία των περιπτώσεων παρατηρείται μείωση των σωματιδίων. Η μόνη τάση που ακολουθείται είναι η αύξηση των εκπομπών σωματιδίων με αύξηση του φορτίου, συμπεριφορά αναμενόμενη [10]. Στο Διάγραμμα 7-66 φαίνεται σε διάγραμμα contour η συμπεριφορά των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα στο σημείο λειτουργίας 45%.

Η μείωση των σωματιδίων οφείλεται στην περιεκτικότητα του καυσίμου σε οξυγόνο στην περίπτωση του βιοντήζελ και στην χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά και θείο και των δυο βιοκαυσίμων που μελετήθηκαν [65,67–69,78,81,111].

Πίνακας 7-33: Εκπομπές PM για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων

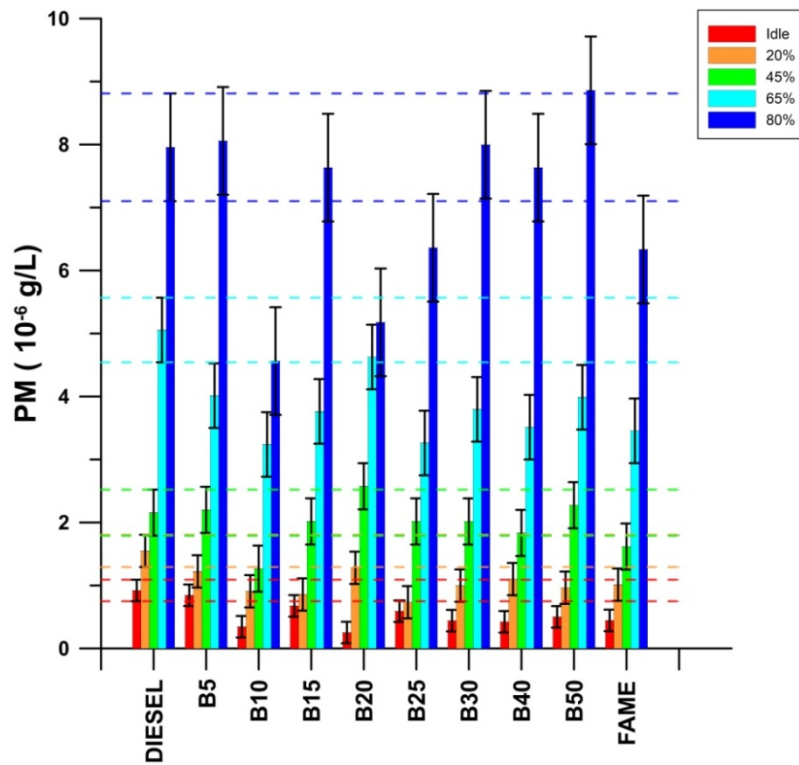
PM (10 ⁻⁶ g/L) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	0,92	-	1,55	-	2,16	-	5,06	-	7,96	-
B5	0,84	-8,2%	1,22	-21,0%	2,20	2,1%	4,01	-20,6%	8,06	1,3%
B10	0,34	-62,6%	0,91	-41,4%	1,27	-41,2%	3,24	-35,9%	4,56	-42,6%
B15	0,68	-26,6%	0,86	-44,7%	2,02	-6,4%	3,76	-25,6%	7,63	-4,1%
B20	0,25	-72,5%	1,28	-17,3%	2,57	19,5%	4,63	-8,5%	5,18	-34,9%
B25	0,59	-35,7%	0,73	-52,6%	2,02	-6,4%	3,26	-35,5%	6,36	-20,0%
B30	0,44	-52,1%	1,00	-35,6%	2,02	-6,5%	3,80	-24,9%	8,00	0,5%
B40	0,42	-54,1%	1,10	-28,9%	1,83	-14,9%	3,51	-30,5%	7,63	-4,1%
B50	0,50	-45,5%	0,96	-37,7%	2,27	5,5%	3,99	-21,1%	8,86	11,4%
FAME	0,44	-51,7%	1,01	-34,6%	1,62	-25,0%	3,46	-31,7%	6,33	-20,4%

Πίνακας 7-34: Εκπομπές PM για τα μίγματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων

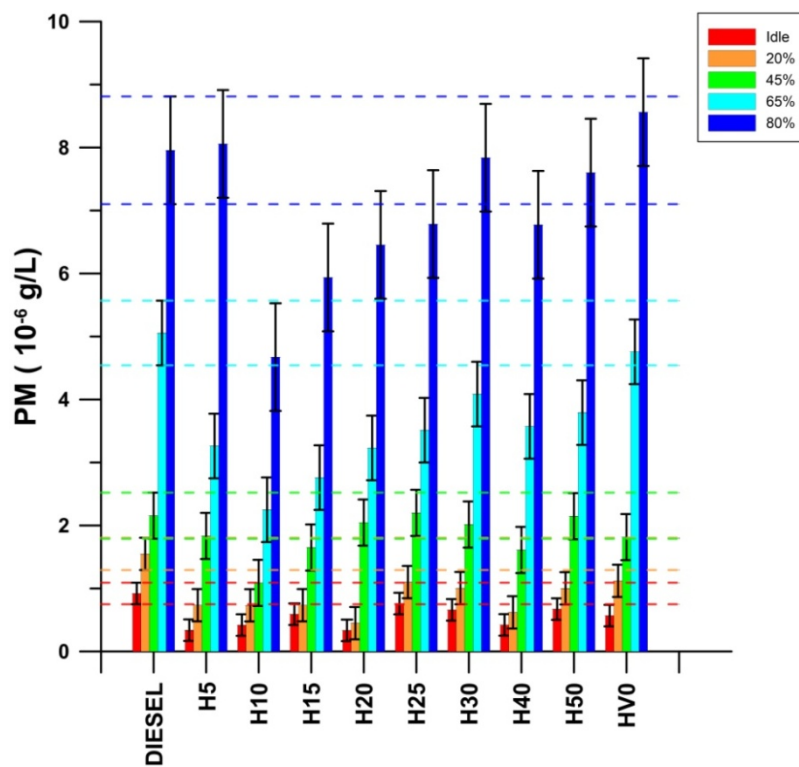
PM (10 ⁻⁶ g/L) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
DIESEL	0,92	-	1,55	-	2,16	-	5,06	-	7,96	-
H5	0,34	-63,3%	0,73	-52,6%	1,83	-14,9%	3,26	-35,5%	8,06	1,3%
H10	0,42	-54,5%	0,73	-52,7%	1,09	-49,5%	2,25	-55,5%	4,67	-41,3%
H15	0,59	-35,7%	0,73	-52,6%	1,65	-23,4%	2,76	-45,4%	5,94	-25,4%
H20	0,33	-63,6%	0,45	-71,0%	2,05	-5,1%	3,23	-36,1%	6,45	-18,9%
H25	0,76	-17,4%	1,10	-28,9%	2,20	2,1%	3,51	-30,5%	6,79	-14,7%
H30	0,66	-28,3%	1,01	-35,1%	2,02	-6,5%	4,09	-19,2%	7,84	-1,5%
H40	0,42	-54,2%	0,62	-59,9%	1,61	-25,2%	3,57	-29,3%	6,77	-14,9%
H50	0,67	-26,9%	1,00	-35,3%	2,15	-0,4%	3,79	-25,0%	7,60	-4,5%
HVO	0,57	-38,2%	1,12	-27,6%	1,81	-15,8%	4,76	-5,9%	8,56	7,6%

Πίνακας 7-35: Εκπομπές PM για τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων

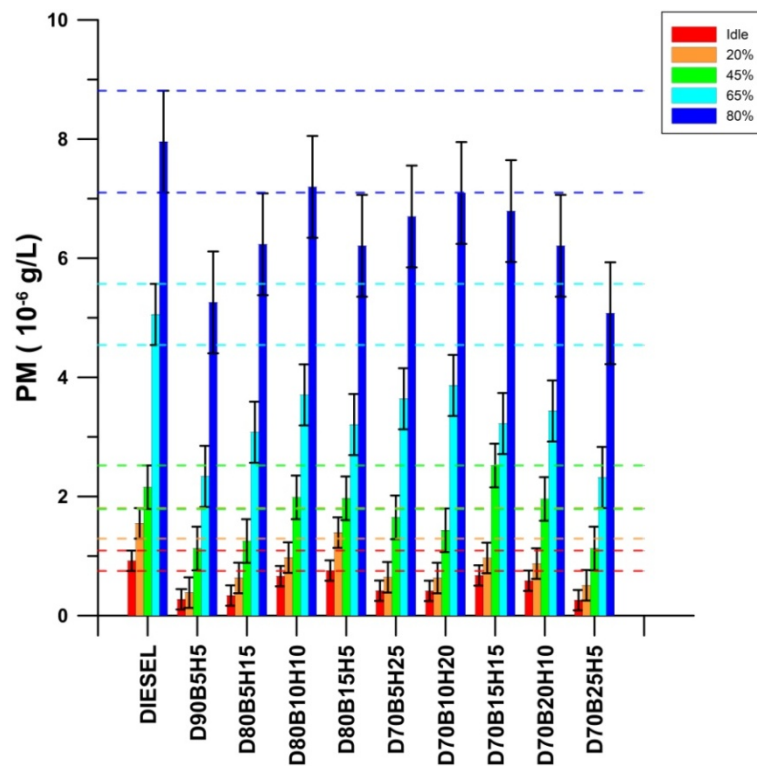
PM (10 ⁻⁶ g/L) και (% απόκλιση από Diesel)										
	Idle		20%		45%		65%		80%	
D90B5H5	0,27	-70,2%	0,39	-75,1%	1,13	-47,7%	2,34	-53,8%	5,26	-33,9%
D80B5H15	0,34	-63,4%	0,63	-59,2%	1,25	-41,9%	3,08	-39,1%	6,23	-21,6%
D80B10H10	0,66	-28,0%	0,97	-37,1%	1,98	-7,9%	3,71	-26,7%	7,20	-9,5%
D80B15H5	0,76	-17,8%	1,39	-10,0%	1,97	-8,6%	3,21	-36,6%	6,21	-22,0%
D70B5H25	0,42	-54,6%	0,64	-58,5%	1,65	-23,5%	3,64	-28,0%	6,70	-15,8%
D70B10H20	0,42	-54,9%	0,63	-59,3%	1,43	-33,5%	3,86	-23,6%	7,10	-10,8%
D70B15H15	0,67	-26,8%	0,97	-37,5%	2,52	16,9%	3,22	-36,2%	6,79	-14,6%
D70B20H10	0,59	-36,4%	0,87	-43,6%	1,96	-9,1%	3,43	-32,1%	6,21	-22,0%
D70B25H5	0,26	-71,9%	0,51	-67,1%	1,13	-47,7%	2,32	-54,1%	5,08	-36,2%



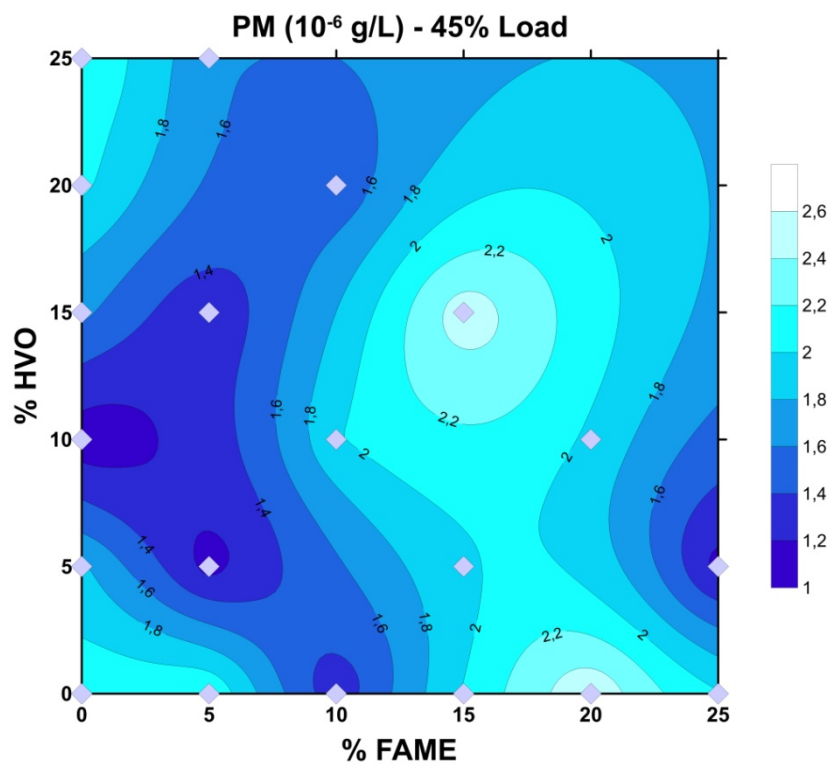
Διάγραμμα 7-63: Εκπομπές PM για τα μίγματα της 1ης σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-64: Εκπομπές PM για τα μίγματα της 2ης σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-65: Εκπομπές PM για τα μίγματα της 3^{ης} σειράς μετρήσεων



Διάγραμμα 7-66: Εκπομπές PM για το σημείο λειτουργίας 45%

8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα καύσιμα βάσης που χρησιμοποιήθηκαν πληρούν τις αντίστοιχες προδιαγραφές, δηλαδή το EN 590 για το ντήζελ, το EN 14214 για το FAME και το CEN TS 15940 για το HVO.
- Η πυκνότητα είναι προσθετική ιδιότητα όπως επιβεβαιώνεται και από τις τρεις σειρές μετρήσεων. Την προδιαγραφή κατά EN 590 πληρούν τα δυαδικά μίγματα με περιεκτικότητα σε FAME έως 30% κατ'όγκο, τα δυαδικά μίγματα με περιεκτικότητα σε HVO έως 10% κατ'όγκο και όλα τα τριαδικά μίγματα εκτός του D70B5H25.
- Τα μίγματα και των τριών σειρών μετρήσεων που μελετήθηκαν πληρούν την προδιαγραφή κατά EN 590 για το κινηματικό ιξώδες στους 40°C. Η συμπεριφορά δυαδικών μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ, ντήζελ/HVO και HVO/βιοντήζελ μελετήθηκε όσο αφορά την πρόβλεψη του ιξώδους των μιγμάτων. Τα καλύτερα αποτελέσματα (μικρότερο %AAD και μεγαλύτερο %R²) για όλες τις κατηγορίες μιγμάτων δίνει η σχέση Lederer. Για τα μίγματα ντήζελ/HVO τα καλύτερα αποτελέσματα δίνουν τα μοντέλα: Bingham, Refutas και Walther. Στην περίπτωση μιγμάτων ντήζελ/FAME τα καλύτερα αποτελέσματα δίνει το μοντέλο 22 (Kanaveli, Atzemi, Lois) που είναι βασισμένο στην σχέση Grunberg & Nissan.
- Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου δεν είναι προσθετική ιδιότητα. Όλα τα μίγματα που εξετάστηκαν πληρούν την προδιαγραφή κατά EN 590 τόσο για τους χειμερινούς όσο και για τους καλοκαιρινούς μήνες.
- Η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ και των τριαδικών μιγμάτων μελετήθηκε με τις μεθόδους Rancimat και PetroOXY, ενώ των μιγμάτων ντήζελ/HVO μόνο με την μέθοδο PetroOXY. Για τα μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ και με τις δυο μεθόδους ακολουθείται καμπύλη της μορφής $\ln Y = a \ln X + b$. Η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων ντήζελ/HVO αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε HVO παρόλο που το βιοκαύσιμο παρουσιάζει μικρότερη οξειδωτική σταθερότητα από το ντήζελ. Την προδιαγραφή κατά EN 590 για τη οξειδωτική σταθερότητα

πληρούν τα δυαδικά μίγματα με περιεκτικότητα σε FAME έως 15% κατ'όγκο και τα τριαδικά μίγματα D90B5H5, D80B5H15, D80B10H10, D70B5H25. Φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στις δυο μεθόδους ($R^2=93,8\%$), με την προδιαγραφή των 8 h με την μέθοδο Rancimat να αντιστοιχεί σε περίπου 20 min με την μέθοδο PetroOXY και αυτή των 20 h με την μέθοδο Rancimat να αντιστοιχεί σε περίπου 50 min με την μέθοδο PetroOXY.

- Οι καμπύλες απόσταξης είχαν τις αναμενόμενες μορφές. Η καμπύλη απόσταξης του ντήζελ είχε την χαρακτηριστική σιγμοειδή μορφή, ενώ τα βιοκαύσιμα απέσταζαν σε μικρό θερμοκρασιακό εύρος και οι καμπύλες τους εμφάνιζαν χαρακτηριστικό πλατώ. Στα δυαδικά και τριαδικά μίγματα παρατηρείται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας του βιοκαυσίμου στο μίγμα, η καμπύλη απόσταξης τείνει να γίνει όμοια με αυτή του καθαρού βιοκαυσίμου.
- Όλα τα καύσιμα και μίγματα που μελετήθηκαν πληρούν την προδιαγραφή για τον αριθμό κετανίου, με εξαίρεση το βιοντήζελ που είναι οριακά εκτός προδιαγραφής. Ο αριθμός κετανίου και για τα δυαδικά και για τα τριαδικά μίγματα μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά.
- Ο δείκτης κετανίου, όπως υπολογίστηκε με βάση τις καμπύλες απόσταξης, είναι εντός του ορίου των ± 2 μονάδων για όλα τα δυαδικά μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ, για δυαδικά μίγματα ντήζελ/HVO με περιεκτικότητα σε HVO έως και 30% και για όλα τα τριαδικά μίγματα. Επιβεβαιώθηκε επίσης ότι η σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου δεν βρίσκει εφαρμογή στην περίπτωση των καθαρών βιοκαυσίμων.
- Το HVO έχει την υψηλότερη κατώτερη θερμογόνο δύναμη από τα καύσιμα βάσης, ενώ το FAME την χαμηλότερη.
- Το HVO έχει χαμηλότερη θερμοκρασία καυσαερίων σε σχέση με το ντήζελ σε όλα τα φορτία, ενώ το FAME στα φορτία 20% και 45% παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία καυσαερίων σε σχέση με το ντήζελ.
- Η ειδική κατανάλωση ακολουθεί γενική τάση μείωσης με αύξηση του φορτίου και μάλιστα στα φορτία 65% και 80% σχεδόν σταθεροποιείται. Στο 45% λειτουργίας του κινητήρα παρατηρείται η μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου για όλα τα μίγματα, γεγονός που

οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για τον συγκεκριμένο κινητήρα στο συγκεκριμένο φορτίο επικρατούν βέλτιστες συνθήκες.

- Η γενική τάση που ακολουθείται είναι αύξηση της ειδικής κατανάλωσης με αύξηση της περιεκτικότητας σε FAME και μείωση της ειδικής κατανάλωσης με αύξηση της περιεκτικότητας σε HVO. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στις διαφορές στην θερμογόνο δύναμη των διαφορετικών καυσίμων.
- Ο βαθμός απόδοσης του κινητήρα είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση του HVO και μικρότερος στην περίπτωση του FAME.
- Οι εκπομπές CO₂ αυξάνονται με αύξηση του φορτίου. Η περιεκτικότητα του μίγματος σε βιοντήζελ δεν επηρεάζει αισθητά τις εκπομπές CO₂. Αντίθετα το HVO εμφανίζει μικρή τάση μείωσης της συγκέντρωσης CO₂ στα καυσαέρια.
- Το CO στην άφορτη λειτουργία και στα σημεία λειτουργίας 20% και 45% παραμένει σε χαμηλά επίπεδα και παρουσιάζει πολύ μικρές αυξομειώσεις, ενώ στα σημεία λειτουργίας 65% και 80% αυξάνεται σημαντικά. Ο συγκεκριμένος ρύπος δεν εμφανίσει κάποια συγκεκριμένη τάση σε σχέση με την σύσταση των μιγμάτων. Στην περίπτωση του βιοντήζελ παρουσιάζει αύξηση για φορτία έως 45% και μείωση για μεγαλύτερα φορτία. Στην περίπτωση του HVO και των τριαδικών μιγμάτων παρατηρείται μείωση των εκπομπών CO.
- Για τα NO_x παρατηρείται αύξηση των εκπομπών με αύξηση του φορτίου. Στην περίπτωση του καθαρού FAME εμφανίζεται αύξηση σε σχέση με το ντήζελ σε όλα τα φορτία εκτός από το σημείο λειτουργίας 80% που οι εκπομπές παραμένουν στα ίδια επίπεδα. Στα μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ φαίνεται μια μικρή τάση αύξησης των εκπομπών όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε FAME. Το καθαρό HVO μειώνει τις εκπομπές σε οξείδια του αζώτου σε όλα σχεδόν τα φορτία και την ίδια τάση ακολουθούν και τα μίγματα του. Στα τριαδικά μίγματα, στην άφορτη λειτουργία και στα σημεία λειτουργίας 65% και 80% δεν παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με το ντήζελ, ενώ στα σημεία λειτουργίας 20% και 45% όλα τα μίγματα παρουσιάζουν οριακή πτώση των εκπομπών NO_x.

- Φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στον αριθμό κετανίου του καυσίμου και τα NO_x, καθώς με αύξηση του αριθμού κετανίου παρατηρήθηκε μείωση των NO_x.
- Οι εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα και δεν παρουσιάζουν καμία τάση.
- Οι εκπομπές σωματιδίων αυξάνονται με αύξηση του φορτίου και δεν δείχνουν να ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη τάση όσο αφορά την σύσταση του μίγματος, ωστόσο στην πλειοψηφία των περιπτώσεων παρατηρείται μείωση των σωματιδίων.

Στον Πίνακα 8-1 παρουσιάζεται η συμπεριφορά των εκπομπών και της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου για όλα τα μίγματα, σε σχέση με το ντήζελ, για το σημείο λειτουργίας 45% που έχει θεωρηθεί βέλτιστο για τον συγκεκριμένο κινητήρα.

Και από τον πίνακα φαίνεται ότι το βιοντήζελ αυξάνει τα NO_x, το CO και την ειδική κατανάλωση, ενώ το HVO μειώνει όλους τους ρύπους και μάλιστα στα τριαδικά μίγματα αντισταθμίζει σε ένα βαθμό τις αυξήσεις του βιοντήζελ.

Πίνακας 8-1: Σύγκριση συμπεριφοράς μιγμάτων στο σημείο λειτουργίας 45%

	BSFC	CO₂	CO	NO_x	PM
Εύρος Διαφοράς (%)	[-3, 11.1]	[-5.8, 2.9]	[-27.3, 10.5]	[-12.4, 7.7]	[-49.5, 19.5]
B5	-	-	↑↑↑	↓	-
B10	-	-	↑↑	↓	↓↓
B15	-	-	↑↑	↓	-
B20	-	-	↑↑	-	↑
B25	↑	-	↑	-	-
B30	-	-	↑	-	-
B40	↑	-	↑	-	-
B50	↑↑	-	↑	-	-
FAME	↑↑↑	-	↑↑	↑↑	↓↓
H5	-	-	-	-	-
H10	-	-	-	↓↓	↓↓↓
H15	-	-	↑↑	↓↓	↓
H20	↓	-	-	↓↓	-
H25	-	-	-	↓↓	-
H30	-	-	↓	↓	-
H40	-	-	-	↓	↓
H50	↓↓	-	↓↓	-	-
HVO	↓	↓↓	↓↓↓	↓↓↓	↓
D90B5H5	-	-	↑	↓	↓↓
D80B5H15	-	-	↑	↓↓	↓↓
D80B10H10	-	-	-	-	-
D80B15H5	-	-	↑↑	↓↓	-
D70B5H25	-	-	-	↓↓	↓
D70B10H20	-	-	↑↑	↓↓	↓
D70B15H15	-	-	-	-	↑
D70B20H10	↑	-	↑	↓	-
D70B25H5	-	-	-	↓	↓↓

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γιακουμής ΕΓ. Αρχές Μηχανών Εσωτερικής Καύσης Μέρος Β: Πραγματικός Κύκλος Λειτουργίας. Αθήνα: Ε.Μ.Π.; 2016.
- [2] Tschöke H, Mollenhauer K. Handbook of Diesel Engines. Berlin: Springer-Verlag; 2010.
- [3] Department of Energy U. DOE Fundamentals Handbook Mechanical Science. Washington: 1993.
- [4] Παπαϊωάννου ΆΘ. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Τόμος ΙΙ: Συστήματα Παραγωγής Ισχύος, Θέρμανσης και Ψύξης. Κοράλι; 2010.
- [5] Bennett S. Modern Diesel Technology: Diesel Engines. New York: Delmar, Cengage Learning; 2010.
- [6] Wharton AJ. Diesel Engines. Third Edit. Oxford: Butterworth Heinemann; 1991.
- [7] General hazards of Carbon Dioxide n.d.
<http://www.hse.gov.uk/carboncapture/carbondioxide.htm> (accessed March 1, 2017).
- [8] Marland G, Rotty RM. Carbon dioxide emissions from fossil fuels: a procedure for estimation and results for 1950-1982. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology 1984;36:232-61. doi:10.1111/j.1600-0889.1984.tb00245.x.
- [9] Solomon S, Plattner G-K, Knutti R, Friedlingstein P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 2009;106:1704-9. doi:10.1073/pnas.0812721106.
- [10] Γιακουμής ΕΓ. Ρύπανση και Συστήματα Αντιρύπανσης Εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ. Αθήνα: 2015.
- [11] Chambliss S, Miller J, Façanha C, Minjares R, Blumberg K, Bandivadekar A, et al. The Impact of Stringent Fuel and Vehicle Standards on Premature Mortality and Emissions. ICCT's Global Transportation Health and Climate Roadmap Series. 2013.
- [12] Xin Q. Diesel engine system design. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2011.
- [13] Eran Sher. Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines. London: Academic Press; 1998.
- [14] Power MC, Weisskopf MG, Alexeeff SE, Coull BA, Avron S, Schwartz J. Traffic-related air pollution and cognitive function in a cohort of older men. Environmental Health Perspectives 2011;119:682-7. doi:10.1289/ehp.1002767.
- [15] Arcoumanis C. Internal Combustion Engines. London: Academic Press; 1988.
- [16] Γιακουμής ΕΓ. Προδιαγραφές Καυσαερίων και Κύκλοι Δοκιμής Εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ. Αθήνα: 2015.
- [17] European Commission. Emissions in the automotive sector n.d.
<https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment->

- protection/emissions_en (accessed February 3, 2017).
- [18] Shayler P. Internal Combustion Engines: Performance, Fuel Economy and Emissions. IMechE, London, Oxford: Woodhead Publishing; n.d. doi:10.1533/9781782421849.2.79.
- [19] Μουστής Α. Επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ σε ντήζελ στις ιδιότητες του μίγματος. ΕΜΠ, 2012.
- [20] Speight JG. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons; 2002.
- [21] Λόης Ε, Ζαννίκος Φ, Καρώνης Δ. Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών. Αθήνα: ΕΜΠ; 2014.
- [22] EN 590:2013. Automotive fuels-Diesel-Requirements and test methods. Comité Européen de Normalisation n.d.
- [23] Παπαγιάννης Α. Εργαστηριακή Άσκηση: Ποιότητα Ανάφλεξης Μεσαίων Απόσταγμάτων Πετρελαίου. Αθήνα: ΕΜΠ; 2007.
- [24] ASTM D 7170-08. Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils-Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method. ASTM International n.d.
- [25] ASTM D 4737-03. Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation. ASTM International n.d.
- [26] ASTM D 445-04. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM International n.d.
- [27] EN ISO 3104:1996. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids, The Calculation of Dynamic Viscosity. Comité Européen de Normalisation n.d.
- [28] Viscosities and Rheology. Laboratory for Thermophysical Properties n.d. <http://www.ltp-oldenburg.de/index.php/viscosities.html> (accessed February 2, 2017).
- [29] Tesfa B, Mishra R, Gu F, Powles N. Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. Renewable Energy 2010;35:2752–60. doi:10.1016/j.renene.2010.04.026.
- [30] Rahmes VH, Oil S, Co G. Viscosity Blending Relationships of Heavy Petroleum Oils 1917;2:912–5.
- [31] Centeno G, Sánchez-Reyna G, Ancheyta J, Muñoz JAD, Cardona N. Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. Fuel 2011;90:3561–70. doi:10.1016/j.fuel.2011.02.028.
- [32] Alptekin E, Canakci M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. Renewable Energy 2008;33:2623–30. doi:10.1016/j.renene.2008.02.020.
- [33] Gao Y, Li K. New models for calculating the viscosity of mixed oil. Fuel 2012;95:431–7. doi:10.1016/j.fuel.2011.12.043.
- [34] Al-Besharah JM, Mumford CJ, Akashah SA, Salman O. Prediction of the viscosity of lubricating oil blends. Fuel 1989;68:809–11. doi:10.1016/0016-2361(89)90227-5.
- [35] Benjumea P, Agudelo J, Agudelo A. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. Fuel 2008;87:2069–75. doi:10.1016/j.fuel.2007.11.004.
- [36] Kanaveli I-P, Atzemi M, Lois E. Predicting the viscosity of diesel / biodiesel blends. Fuel 2017;199:248–63. doi:10.1016/j.fuel.2017.02.077.

- [37] EN ISO 2719:2002. Determination of flash point- Pensky-Martens closed cup method. Comité Européen de Normalisation n.d.
- [38] ASTM D 93-02. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. ASTM International n.d.
- [39] ASTM D 524-03. Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products. ASTM International n.d.
- [40] ASTM D 189-01. Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products. ASTM International n.d.
- [41] ASTM D 482-03. Standard Test Methods for Ash from Petroleum Products. ASTM International n.d.
- [42] ASTM D 1744-92. Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fisher Reagent. ASTM International n.d.
- [43] Metrohm USA Inc. 831 and 756 Coulometric Karl Fischer Titrators® n.d. <http://www.metrohmusa.com/Products/Titration/Karl-Fischer/Coulometric/756-831-Coulometric-Titrator/index.html> (accessed April 1, 2017).
- [44] ASTM D 130-04. Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test. ASTM International n.d.
- [45] ASTM D 86-04. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. ASTM International n.d.
- [46] ISO 4264:2007. Petroleum products-Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four-variable equation. International Standard n.d.
- [47] Instruction Manual ADU5. Anton Paar 2016.
- [48] FPP 5G & FPP 5Gs User Manual. Instrumentation Scientifique de Laboratoire n.d. http://www.johnmorris.com.au/files/product/attachments/23354/233689_manual_instr.pdf (accessed February 2, 2017).
- [49] Κοντοζόγλου Ε. Έλεγχος Ιδιοτήτων Μιγμάτων Ντίζελ/Βιοντίζελ σε Υψηλές Συγκεντρώσεις Βιοντίζελ. ΕΜΠ, 2012.
- [50] EN 15751:2009. Automotive fuels-Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel-Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method. Comité Européen de Normalisation n.d.
- [51] ASTM D 240-09. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. ASTM International n.d.
- [52] 6200 Calorimeter Operation. Parr Instrument Company n.d.
- [53] ASTM D 5291-02. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. ASTM International n.d.
- [54] Atabani AE, Silitonga AS, Badruddin IA, Mahlia TMI, Masjuki HH, Mekhilef S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012;16:2070–93. doi:10.1016/j.rser.2012.01.003.
- [55] Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J. *The Biodiesel Handbook*. Illinois: AOCS Press; 2005.
- [56] Νάστος Χ. Παραγωγή μεθυλεστέρων από φυτικά έλαια με στερεούς καταλύτες. ΕΜΠ, 2007.
- [57] EN 14214:2012. Liquid petroleum products-Fatty acid methyl esters

- (FAME) for use in diesel engines and heating applications-Requirements and test methods. Comité Européen de Normalisation n.d.
- [58] EN 14103:2003. Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME)-Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. Comité Européen de Normalisation n.d.
- [59] EN 14104:2003. Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of acid value. Comité Européen de Normalisation n.d.
- [60] Karavalakis G, Stournas S, Karonis D. Evaluation of the oxidations stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel* 2010;89:2483–9.
- [61] EN 14112:2003. Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters(FAME). Determination of oxidation stability (accelarated oxidation test). Comité Européen de Normalisation n.d.
- [62] Χρήστου Ι. Οξειδωτική Σταθερότητα Μιγμάτων Ντήζελ-Βιοντήζελ: Αξιολόγηση της Μεθόδου Rancimat σε Μίγματα Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Βιοντήζελ. ΕΜΠ, 2013.
- [63] 743 Rancimat Manual. Metrohm 2009.
<http://metrohm.com/com/Produkte2/Stability/Rancimat.html?prdtName=87438003EN&prdtLang=en-US&prdtType=Dokware> (accessed February 3, 2017).
- [64] PetroOXY Istructions for Use. Petrotest 2010.
- [65] Bakeas E, Karavalakis G, Stournas S. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 1: Effect of biodiesel origin on the criteria emissions. *Science of the Total Environment* 2011;409:1670–6.
doi:10.1016/j.scitotenv.2011.01.024.
- [66] Canakci M, Gerpen JH Van. Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel, and soybean oil biodiesel. *Transactions of the ASAE* 2003;46:937–44.
doi:10.13031/2013.13948.
- [67] Dincer K. Lower emissions from biodiesel combustion. *Energy Sources, Part A* 2008;30:963–8. doi:10.1080/15567030601082753.
- [68] Lapuerta M, Armas O, Rodríguez-Fernández J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science* 2008;34:198–223. doi:10.1016/j.pecs.2007.07.001.
- [69] Li Y, Tian G, Xu H. Application of Biodiesel in Automotive Diesel Engines. *Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications, InTech*; 2012.
doi:10.5772/53222.
- [70] Lee SW, Herage T, Young B. Emission reduction potential from the combustion of soy methyl ester fuel blended with petroleum distillate fuel. *Fuel* 2004;83:1607–13. doi:10.1016/j.fuel.2004.02.001.
- [71] Lin B-F, Huang J-H, Huang D-Y. Experimental study of the effects of vegetable oil methyl ester on DI diesel engine performance characteristics and pollutant emissions. *Fuel* 2009;88:1779–85.
doi:10.1016/j.fuel.2009.04.006.
- [72] Manohar RM, Prabhakar M, Sendilvelan S. An Experimental Investigation of Thermal Behavior of Engine Fueled with Diesel and Bio-Diesel Blends B20N and B80N. *Indian Streams Research Journal* 2012;2:1–4.
- [73] Monyem A, Gerpen JH Van, Canakci M. The Effect of Timing and Oxidation on Emissions From Biodiesel–Fueled Engines. *Transactions of the ASAE*

- 2001;44:35–42. doi:10.13031/2013.2301.
- [74] Monyem A, H. Van Gerpen J. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* 2001;20:317–25. doi:10.1016/S0961-9534(00)00095-7.
- [75] Nabi MN, Akhter MS, Shahadat MMZ. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends. *Bioresource Technology* 2006;97:372–8. doi:10.1016/j.biortech.2005.03.013.
- [76] Nabi MN, Rahman MM, Akhter MS. Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. *Applied Thermal Engineering* 2009;29:2265–70. doi:10.1016/j.applthermaleng.2008.11.009.
- [77] Szybist JP, Song J, Alam M, Boehman AL. Biodiesel combustion, emissions and emission control. *Fuel Processing Technology* 2007;88:679–91. doi:10.1016/j.fuproc.2006.12.008.
- [78] Xue J, Grift TE, Hansen AC. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15:1098–116. doi:10.1016/j.rser.2010.11.016.
- [79] Sun J, Caton JA, Jacobs TJ. Oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fuelled diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010;36:677–95. doi:10.1016/j.pecs.2010.02.004.
- [80] Agarwal D, Sinha S, Agarwal AK. Experimental investigation of control of NO_x emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine. *Renewable Energy* 2006;31:2356–69. doi:10.1016/j.renene.2005.12.003.
- [81] Fazal MA, Haseeb ASMA, Masjuki HH. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; Performance; emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15:1314–24. doi:10.1016/j.rser.2010.10.004.
- [82] Giakoumis EG, Rakopoulos CD, Rakopoulos DC. Assessment of NO_x Emissions during Transient Diesel Engine Operation with Biodiesel Blends. *Journal of Energy Engineering* 2014;140:A4014004. doi:10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000136.
- [83] Hoekman SK, Robbins C. Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. *Fuel Processing Technology* 2012;96:237–49. doi:10.1016/j.fuproc.2011.12.036.
- [84] Senatore A, Cardone M, Rocco V, Prati M V. A Comparative Analysis of Combustion Process in D.I. Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel, 2000. doi:10.4271/2000-01-0691.
- [85] Dorado M., Ballesteros E, Arnal J., Gómez J, López F. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel* 2003;82:1311–5. doi:10.1016/S0016-2361(03)00034-6.
- [86] Cheng AS, Upatnieks A, Mueller CJ. Investigation of the impact of biodiesel fuelling on NO_x emissions using an optical direct injection diesel engine. *International Journal of Engine Research* 2006;7:297–318. doi:10.1243/14680874JER05005.
- [87] Mueller CJ, Boehman AL, Martin GC. An Experimental Investigation of the Origin of Increased NO_x Emissions When Fueling a Heavy-Duty Compression-Ignition Engine with Soy Biodiesel. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 2009;2:2009-01–1792. doi:10.4271/2009-01-

- 1792.
- [88] Schmidt K, Van Gerpen J. The Effect of Biodiesel Fuel Composition on Diesel Combustion and Emissions, 1996. doi:10.4271/961086.
 - [89] Arvidsson R, Persson S, Fröling M, Svanström M. Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and Jatropha. *Journal of Cleaner Production* 2011;129–37. doi:10.1016/j.jclepro.2010.02.008.
 - [90] Happonen M. Particle and NOx Emissions from a HVO-Fueled Diesel Engine. Tampere University of Technology, 2012.
 - [91] Sotelo-Boyás R, Trejo-Zárraga F, de Jesus Hernández-Loyo F. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. Hydrogenation, InTech; 2012.
 - [92] Engman MA, Hartikka T, Honkanen M, Kiiski U, Kuronen M, Mikkonen S, et al. Hydrotreated vegetable oil (HVO) - premium renewable biofuel for diesel engines. NESTE OIL; 2014.
 - [93] Erkkilä K, Nylund N, Hulkkonen T, Tilli A, Mikkonen S, Saikkonen P, et al. Emission performance of paraffinic HVO diesel fuel in heavy duty vehicles. *SAE Paper* 2011:1851–62. doi:10.4271/2011-01-1966.
 - [94] CEN / TS 15940:2012 Automotive fuels - Paraffinic diesel fuel from synthesis or hydrotreatment - Requirements and test methods. Comité Européen de Normalisation n.d.
 - [95] Nylund NO, Erkkilä K, Ahtiainen M, Murtonen T, Saikkonen P, Amberla A, et al. Optimized usage of NExBTL renewable diesel fuel. VTT; 2011.
 - [96] Berrios M, Martín MA, Chica AF, Martín A. Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. *Fuel* 2012;91:119–25. doi:10.1016/j.fuel.2011.07.021.
 - [97] Rashid U, Anwar F, Moser BR, Ashraf S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and Bioenergy* 2008;32:1202–5. doi:10.1016/j.biombioe.2008.03.001.
 - [98] Avtron K490 Datasheet n.d.
[http://www.axiomtest.com/documents/models/Avtron K490 Datasheet.pdf](http://www.axiomtest.com/documents/models/Avtron%20K490%20Datasheet.pdf) (accessed June 4, 2017).
 - [99] KANE9206 Quintox Flue Gas Analyser Manual 2014.
 - [100] KANE9206 Quintox Flue Gas Analyser & Emissions Monitor Data Sheet n.d.
 - [101] Hemanandh J, Narayanan K V. Emission and Performance analysis of hydrotreated refined sunflower oil as alternate fuel. *Alexandria Engineering Journal* 2015;54:389–93. doi:10.1016/j.aej.2015.04.004.
 - [102] Singh D, Subramanian KA, Singal SK. Emissions and fuel consumption characteristics of a heavy duty diesel engine fueled with Hydroprocessed Renewable Diesel and Biodiesel. *Applied Energy* 2015;155:440–6. doi:10.1016/j.apenergy.2015.06.020.
 - [103] Aatola H, Larimi M, Sarjovaara T, Mikkonen S. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. *SAE Technical Papers* 2008:1251–62. doi:10.4271/2008-01-2500.
 - [104] Rakopoulos CD, Antonopoulos KA, Rakopoulos DC, Hountalas DT, Giakoumis EG. Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or

- bio-diesels of various origins. *Energy Conversion and Management* 2006;47:3272–87. doi:10.1016/j.enconman.2006.01.006.
- [105] Bugarski AD, Hummer JA, Vanderslice S. Effects of hydrotreated vegetable oil on emissions of aerosols and gases from light-duty and medium-duty older technology engines. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 2016;13:293–302. doi:10.1080/15459624.2015.1116695.
- [106] Lindfors LP. High Quality Transportation Fuels From Renewable Feedstock. XXIst World Energy Congress Montreal, 2010.
- [107] Macor A, Avella F, Faedo D. Effects of 30% v/v biodiesel/diesel fuel blend on regulated and unregulated pollutant emissions from diesel engines. *Applied Energy* 2011;88:4989–5001. doi:10.1016/j.apenergy.2011.06.045.
- [108] Yu CW, Bari S, Ameen A. A comparison of combustion characteristics of waste cooking oil with diesel as fuel in a direct injection diesel engine. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* 2002;216:237–43. doi:10.1243/0954407021529066.
- [109] Lapuerta M, Agudelo JR, Prorok M, Boehman AL. Bulk modulus of compressibility of diesel/biodiesel/HVO blends. *Energy & Fuels* 2012;26:1336–43.
- [110] Ban-Weiss GA, Chen JY, A. BB, Dibble RW. A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; A new (old) theory. *Fuel Processing Technology* 2007;88:659–66.
- [111] Lapuerta M, Villajos M, Agudelo JR, Boehman AL. Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Processing Technology* 2011;92:2406–11. doi:10.1016/j.fuproc.2011.09.003.