

# NAUSIVIOS CHORA

A Journal in Naval Sciences and Technology

**PART A:**

**Mechanical and Marine Engineering**



# ΝΑΥΣΙΒΙΟΣ ΧΩΡΑ

Περιοδική Έκδοση Ναυτικών Επιστημών

**ΜΕΡΟΣ Α:**

**Επιστήμες Ναυπηγού και Μηχανολόγου  
Μηχανικού**

Volume 5/2014 - Τεύχος 5/2014

## TABLE OF CONTENTS

S. Suresh, P. Pilidis and R. Singh, <i>Enhancing Operational Availability of Gas Turbines through Effective Maintenance Planning Using Advanced Fault Diagnostics</i> .....	A-3
S. Tsiokas, I. Roumeliotis, N. Aretakis, A. Alexiou, <i>Assessment of the Conversion of a Helicopter Engine for Electrical Power Production</i> .....	A-15
Ι.Σ. Κατσάνης, Ε.Γ. Παριώτης και Θ.Κ. Ζάννης, <i>Η Εφαρμογή του Θερμοδυναμικά Συνδυασμένου Συστήματος Joule-Brayton / Rankine ως Προωστήριο Σύστημα σε Σύγχρονα Πλοία</i> .....	A-31
T.C. Zannis, I.S. Katsanis, R.G. Papagiannakis and P. Kalpaxis, <i>Combustion Equilibrium Chemistry as a Teaching and a Research Tool in Hellenic Naval Academy: The Case of Oxy-Diesel Combustion</i> .....	A-45
Θ.Κ. Ζάννης, Ι.Σ. Κατσάνης και Α.Ι. Ευθυμιάδης, <i>Χρήση Βιοντίζελ σε Κινητήρες Ντίζελ: Μια Τεχνική, Οικονομική και Περιβαλλοντική Επισκόπηση</i> .....	A-69

# Enhancing Operational Availability of Gas Turbines through Effective Maintenance Planning Using Advanced Fault Diagnostics

Sampath Suresh, Pericles Pilidis and Riti Singh

<sup>a</sup>*Centre for Propulsion, School of Aerospace, Transport & Manufacturing  
Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire- MK43 0AL  
United Kingdom*

## INTRODUCTION

Marine gas turbines have been in service for more than three decades and have proved to be reliable and offer significant advantages to the user. Despite well-proven reliable features of these machines their operation in hostile marine environment has been a cause for concern, both to the manufacturer and the user. All turbo machinery gradually experience recoverable and non-recoverable losses in performance with time. Typically recoverable losses are associated with compressor fouling and to a large extent be rectified by water/chemical washing or, more thoroughly, by mechanically cleaning the compressor blades and vanes after opening the unit. Non-recoverable loss is primarily due to increased turbine and compressor clearances and changes in surface finish and airfoil contour and needs to capital repairs to restore performance. Therefore the maintenance efforts are essentially directed towards recoverable losses. This paper presents an overview of the some modern diagnostics techniques and how they could influence the vital decisions regarding maintenance and manpower. The methods are explained with suitable case studies.

## MAINTENANCE PLANNING

There are many factors that can influence equipment life and these must be understood and accounted for in the operators maintenance planning. Factors like the starting cycle, power setting, fuel and level of steam or water injection factors in determining the maintenance interval requirement as these factors directly influence the life of the critical gas turbine parts. The ideal approach would be to establish a maintenance factors based on some baseline parameters and work out a schedule and any deviation from the baseline operation would necessitate a increased maintenance level e.g a maintenance factor of 2 would indicate a maintenance level which is half the baseline level[1]. Advance planning for maintenance is a necessity and proper implementation of the planned maintenance and inspection provides direct benefits in reduced forced outages and increased starting reliability, which in turn reduces unscheduled repair

downtime. The primary factors which affect the maintenance planning process are shown in Fig-1 and the operating mode will determine how each factor is weighted.

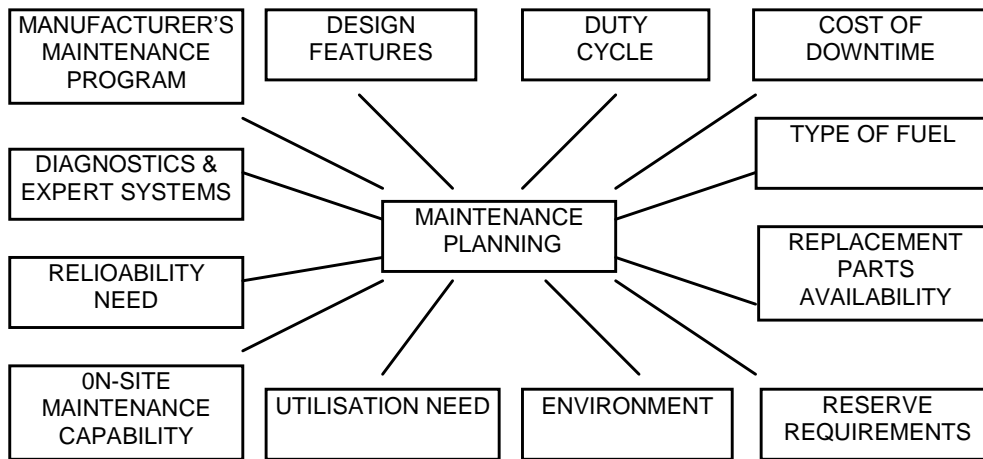


FIGURE 1. Factors Affecting Maintenance

## FACTORS INFLUENCING MAINTENANCE AND EQUIPMENT LIFE

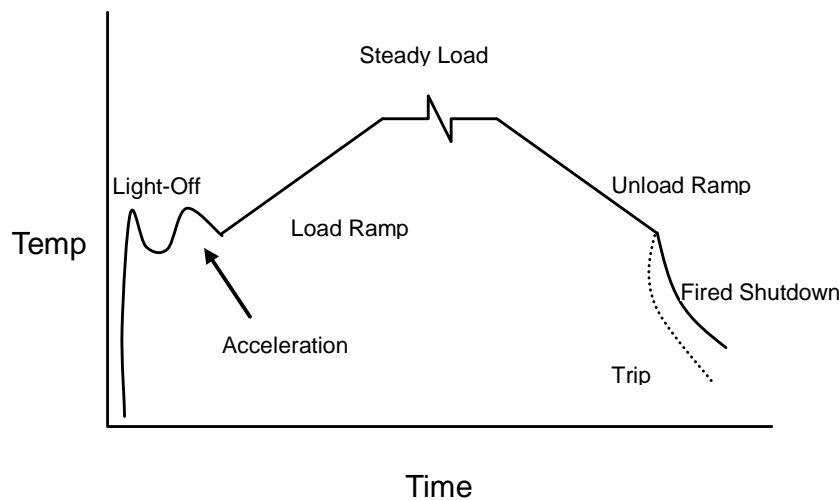
Parts unique to the gas turbine requiring the most careful attention are those with the combustion process together with those exposed to high temperature from the hot gas discharged from the combustion system. They are called the hot gas path parts and include combustion liners, end caps, fuel nozzle assemblies. Gas turbine wear in different ways for different service duties like damage caused due to continuous duty application – Rupture, Creep Deflection, High Cycle Fatigue, Corrosion, Oxidation, Erosion, Rubs/Wear, Foreign Object Damage etc. and Damage caused due to cyclic duty application- Thermal Mechanical Fatigue, High Cycle Fatigue, Rubs And Wear, Foreign Object Damage(FOD) etc.

Some manufactures base their maintenance requirements on the number of starts and hours, which ever criteria limit is reached first determines the maintenance interval. Another approach which is adopted by other manufactures is the Equivalent number of Operating Hours(EOH) with inspection interval based on equivalent hour count. However it is believed that this logic can create an impression of longer intervals, while in reality more frequent maintenance inspections are required[1]. In addition, operating conditions other than the standard startup and shutdown sequence can potentially reduce the cyclic life of the gas path components and rotors, and if present will require more frequent maintenance and parts refurbishment and or replacement. Firing temperatures changes occurring over a normal startup and shutdown cycle, light-off, acceleration, loading, unloading and shutdown all produce gas temperature changes that produce corresponding metal temperature changes (fig-2).

Thermal and mechanical fatigue testing has revealed that the number of cycles that a part can withstand before cracks occur is strongly influenced by the total strain range and the maximum metal temperature experienced. Any operating condition that significantly increases the strain range or maximum metal temperature over the normal cycle conditions will act to reduce the fatigue life and increase the starts based maintenance factor. Trips from load, emergency starts and fast loading will impact the starts-based maintenance interval. This again relates to the increased strain range that is associated with these events. Emergency starts where the engine is brought from standstill to full load conditions in less than five minutes will

have parts life effect equal to 20 normal start cycles and a normal start with fast loading will produce maintenance factor of two[1].

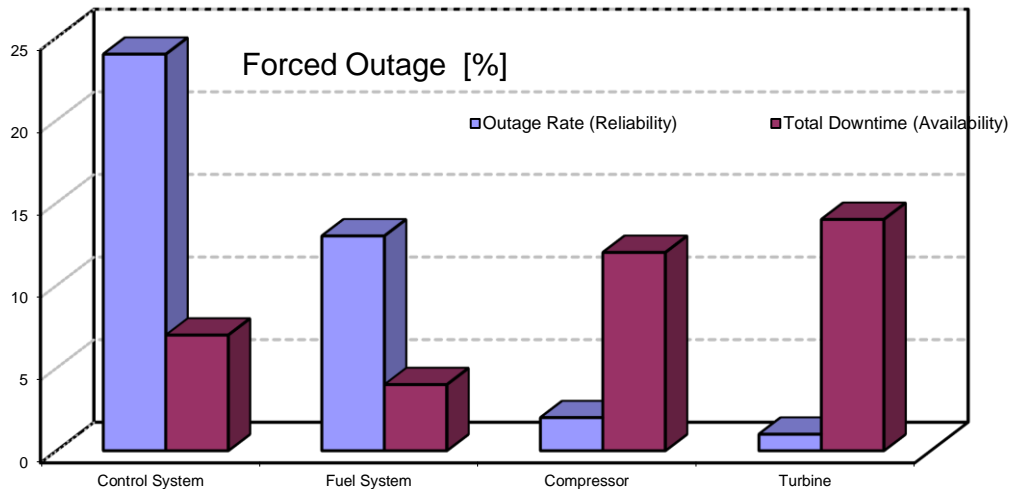
In general, axial flow compressor deterioration is the major cause of loss of gas turbine output and efficiency. Recoverable losses attributable to compressor blade fouling, typically account for 70-85% of the performance losses seen. Fortunately, much can be done through proper operation and maintenance procedures to minimize fouling type losses. Online compressor wash systems are available and are used to clean heavily fouled compressors. Other procedures include maintaining the inlet filtration system and inlet evaporative coolers, periodic inspection and prompt compressor blade repair. Considering the maintenance aspects discussed above, an adjustment from these maximum intervals may be necessary, based on the specific operating conditions of a given application. Initially, this determination is based on the expected operation of a turbine installation, but this should be reviewed and adjusted as actual operating and maintenance data are accumulated. The condition of the hot-gas-path parts provides a good basis for customizing a program of inspection and maintenance.



**FIGURE 2.** Turbine Start/Stop Temperature Profile

## NEED FOR ENGINE FAULT DIAGNOSTICS

When a forced outage is experienced, the down-time incurred depends on the period required to complete the necessary repair or maintenance action. The largest contributors to forced outage rates are often engine support systems such as control and fuel systems. The down-times associated with these systems can be managed to acceptable levels by design redundancy and the holding of appropriate spares. Advances in instrumentation and microprocessor-based controllers can be expected to contribute to further improvements in the availability of engine support systems. In contrast, the major gas-path components such as compressors and turbines have high reliabilities. However, when a forced outage is caused by deteriorations of these components, the down-time experienced can be large (figure-3). Both the high cost of such components and the low likelihood that they will be required means that they are often not held as spares by the operators [2].



**FIGURE 3.** Forced outage and Component availability

One of the major challenges faced by a marine engineer of an operational ship is to strictly adhere to the maintenance schedule. Unexpected/unpredictable operational commitments often necessitate postponing a particular maintenance action compounded by the fact that a particular port may not have adequate facilities. A diagnostics tool which could provide adequate warning on the engine condition would be useful in planning the maintenance schedules. Overall a simulation and diagnostics tool would help in-

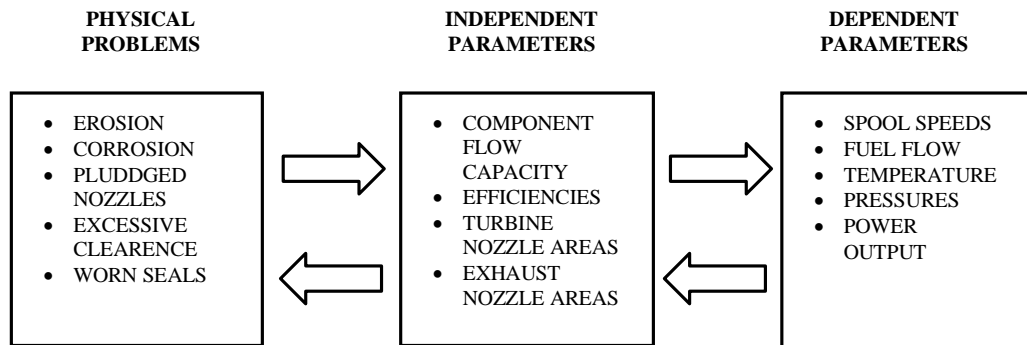
- (a) Optimising maintenance intervals for specific engines based on the condition.
- (b) Prioritise tasks to be performed during a planned maintenance event.
- (c) Reduce overall life cycle costs of engines from installation to retirement.
- (d) Enhanced availability of engines within a fleet.
- (e) Engineering justification for scheduling maintenance actions.
- (f) Improved safety associated with operation and maintenance of gas turbines.
- (g) Training maintenance personnel on the good maintenance practice understanding degradation in of engines.

## ENGINE PERFORMANCE-SIMULATION BASED DIAGNOSIS

Simulating the performance of an engine using mathematical model which relies on basic aero-thermodynamic principles to predict a reasonably good level of engine performance forms the basis for these types of diagnostics. The model like its physical counterpart, can be made to simulate deterioration over a period of time attributable to various factors like fouling, foreign object damage, corrosion, erosion etc. causing shift in performance parameters. However, ascertaining the deterioration quantitatively is always a challenging task and is an important step towards calculating the implications and then planning an appropriate maintenance strategy.

The methodology used to obtain degradation/faults of components using the measured or the gas path parameters is called the Gas Path Analysis. The fundamental concept of GPA is that the physical problems (i.e. fouling, erosion, FOD etc..) would cause loss of component

performance(change in component efficiency and flow capacity) which would manifest itself in the form of change in the operating parameters which can be measured like temperature, pressure, spool speeds etc..[3]. Schematically GPA can be represented as shown in figure-4.



**FIGURE 4.** Concept of Gas Path Analysis [3]

Mathematically, the relation between the independent parameters and the dependent parameters can be represented by a set of differential equations and the coefficients of the differential equations in a matrix form is called the Influence Coefficient Matrix (ICM), in real life situations we would have the measurements from the engine and therefore the change in component performance could be determined by inverting the ICM to obtain FCM and multiplying it with the measurements [3]. Improvements in engine diagnostics can in theory be achieved simply by adding more and more reliable instrumentation to monitor the engine's health. However, the instrumentation itself has its own mean-time to failure and in real life situation the presence of instrumentation noise and bias cannot be ruled out. Additionally, inappropriate or badly maintained instrumentation can lead to the detection of spurious faults, leading to unnecessary expensive maintenance actions. Several variants of GPA, like the use of Kalman filters(KF), Extended Kalman Filters(EKF) and Weighted Least Square (WLS)[5,6] have been developed over the years and implemented successfully by engine manufacturers. Other modern diagnostics techniques using Genetic Algorithm (GA) and Artificial Neural Network (ANN) have been used by Sampath et al [7], Fuzzy Logic, Bayesian Belief Networks (BBN) etc. have also been developed and used. Fundamentally all the methods use the performance simulation method to isolate the fault.

## ENGINE PERFORMANCE ASSESSMENT- CASE STUDIES

The main advantages of the above fault diagnostics methods are their ability to account for noise/sensor bias and non-linearity of the engine performance model. Another important aspect is the ability to quantify the faults detected which help in analyzing the implications of such faults and the magnitude of its influence on the overall engine performance. In order to understand the effects of the fault certain test cases have been designed using two engine models. The first one is a simple cycle turboshaft engine of appx. 25 MW capacity (Pressure ratio -18, mass flow of 70kg/s and TET of appx. 1600K) and the other engine considered is a more complex cycle Intercooled-Recuperated three shaft engine of appx. 25 MW power (PR-11, mass flow -126 kg/s and TET- 1383K). The engine simulations were undertaken using a generic performance simulation software tool called "Turbomatch" at Cranfield University. Table-1 shows the levels of component performance parameter change for a given fault

condition. Having decided the deteriorations levels, six fault scenarios are considered as shown in table -2. The aim of the study is not to compare the performance of these engines, but to give an idea of the effect of the faults on the engine performance which will affect the overall life cycle costs.

**TABLE 1.** Values of faults implanted in test cases

Degradation	Efficiency change	NDMF change
Compressor fouling	-2.00	-5.00
Compressor erosion	-1.00	-2.00
Turbine erosion	-1.00	+2.00
Turbine deposition	-1.00	-2.00
FOD	Same as fouling (Less Magnitude)	
Corrosion	Same effect as erosion	

**TABLE 2.** Test Cases for sample

Case	Types of Faults	
	ICR-Turboshaft (25 MW)	Turboshaft (25 MW)
Case-A	LP Compressor Fouling	Compressor fouling
Case-B	Both Compressor Fouling	Compressor Erosion
Case-C	HPT & LPT Erosion	Compressor Turbine Erosion
Case-D	Both Compressor Fouling and HPT erosion	Power Turbine Erosion
Case-E	Both Compression Erosion	Comp. Fouling and CT Deposition
Case-F	HPT Deposition	Compressor and CT Erosion

**TABLE 3.** Effect of Deterioration and running restored

CASE	DETERIORATED		RESTORED	
	$\Delta$ Power(%)	$\Delta$ s.f.c(%)	$\Delta$ TET (°C)	$\Delta$ s.f.c(%)
CASE-A	-6.13	2.54	38.00	1.12
CASE-B	-2.40	0.85	18.00	1.20
CASE-C	-1.10	0.76	11.00	0.75
CASE-D	-0.79	1.46	10.00	1.45
CASE-E	-7.80	3.00	46.00	2.40
CASE-F	-6.90	3.40	43.00	2.20

The results of the simulation for the Turboshaft engine are tabulated in Table -3 which clearly brings out that in all case shows the effects of deterioration leads to power short fall and an increased specific fuel consumption (s.f.c). the situation worsens when the engine is run restored i.e. in order to make up for the reduced power the engine is run hotter (higher TET) this would have an adverse effect on the creep life of the hot end components. Overall, the degradation results in increased fuel consumption (reduced range), reduced hot section creep life and reduced surge margin imposing severe limitation on acceleration. In interesting outcome



of the ICR-Turboshaft simulation is that the s.f.c improves due to increased temperatures as the result of degradation. It is mainly because, the recuperator recovers the exhaust heat thereby reducing the fuel burn. However, the improved s.f.c is offset by the reduced hot end component life.

## ENGINE LIFE CYCLE COST & MANAGEMENT- CREEP LIFE APPROACH

Based on the design operation and maintenance philosophy for a marine gas turbine and the degradation it undergoes, the creep life for the turbine blades is considered as one of the life limiting criteria. Sophisticated mathematical models for life cycle cost analysis have been proposed by Spector[8] considering various aspects like the Initial investment cost, Cost of financing, variations in equipment availability, cost of fuel , operation costs etc... at this point the need for an accurate input data needs no emphasis. The LCC itself is a complicated subject and the application of the above criteria for naval marine gas turbines is difficult due to the nature of application.

Material deterioration is the general limiting factor in defining the maintenance schedules of installations and a critical parameter in judging the further operability of high temperatures installations. Higher firing temperatures reduce hot gas path lives while lower firing temperature increased parts lives. This provides an opportunity to balance the negative effects of higher load operation by periods of operation at part load. However, It is important to recognize that the nonlinear behavior described will not result in a one for one balance for equal magnitudes of over and under firing operation. High temperature installation not only suffers from creep but also from low cycle damage and hot section corrosion. However, hot section corrosion is not very critical as it is usually dependent on the quality of the fuel and marine gas turbine use LSHSD which contains very low sulphur and negligible vanadium. Fatigue would be an important failure mode if there are very frequent power changes (like in military aircrafts). Naval ships usually operate for long periods at different power setting depending on the role of the ship. Therefore the residual life of the marine gas turbine is considered with respect to creep life for the purpose of analysis and aims to specify creep life as functions of engine exploitation pattern and engine degradation.

For marine gas turbines the time spent at various power regimes is an important consideration followed by the temperature. Current generation advanced GTs offer higher power-to-weight due to increase pressure ratios and temperatures, the time spent at higher temperature is significantly less for a marine gas turbine, nevertheless, it reduces the creep life. Times spent at different temperature are varying and therefore the mission profile should be known. All Naval ships do not have same mission profile and depend on its role e.g a ship carrying out a an antisubmarine or minesweeping operation would spend majority of its exploitation at lower regimes and some small missile boats are used of fire and run and would operate at higher regimes periodically. Figure-5 shows some arbitrarily chosen mission profiles for the purpose of study. These mission profiles have been applied to an imaginary ship fitted with one intercooled recuperated turboshaft engine for main propulsion.

The mission profiles in figure 5 are simulated assuming that each mission lasts for 100 hours. The creep life consumed is calculated using the procedure show an Appendix 'A' and results are shown in table-4. The principle of balancing the negative effects of higher load operation by periods of operation at part load is used. However, it should be recognized that the non-linear nature of the engine and the variation in parameters does not result in one for one compensation for over and under firing. By obtaining the creep damage factor for a particular profile one can identify the actual life usage of the hot components by dividing the actual hours

of operation of the engine by the damage factor. Let us consider a case, in which an engine was designed to operate at full power for 100hrs. However, if the same engine is operated according to operating profile shown in CASE-A (fig-5) which is benign compared to what it is designed for, results in a creep life usage factor of 19.68. Therefore the total duration operated divided by the creep life usage factor would result in a consumption of only 5.08 hrs. Likewise, it can be observed that other profiles also result in increased exploitation periods which is important to understand particularly for inspection of hot end components. The results for various cases is shown in table-4.

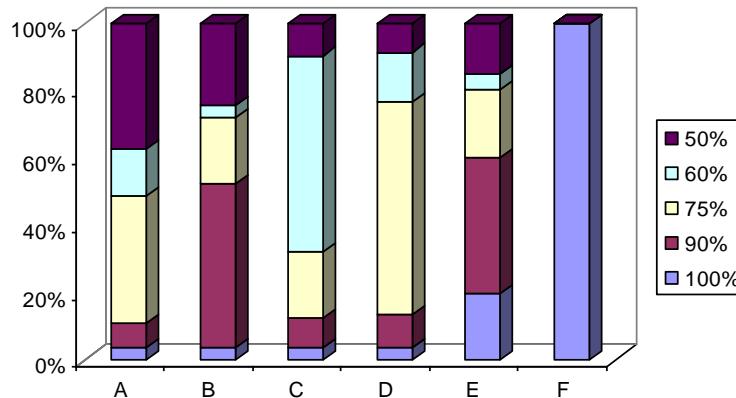


FIGURE 5. Mission Profiles

TABLE 4. Creep Life Usage

Case	Creep Life Fraction	Life Consumed /100 Hours of Operation
Case-A	19.68	5.08 Hours
Case-B	4.12	24.27 Hours
Case-C	15.99	6.25 Hours
Case-D	10.94	9.14 Hours
Case-E	2.51	39.84 Hours
Case-F	1	100 Hours

## CONCLUSION

This paper proposes the use of advanced engine fault diagnostics techniques which could be used for planning maintenance activities and manpower. The ability of the diagnostics systems to quantify a fault is of great importance as that would give an insight into the actual condition of the engine and the possibility of simulating the engine to understand the effects of such faults. Crucial decisions on the operational availability and maintenance could be made based on the life prediction model. This paper deals only with the creep life usage for life cycle management in a limited way. However, a more comprehensive system which includes various

factors like cyclic fatigue, hot corrosion, environmental conditions etc. will have to be considered for more realistic analysis.

## APPENDIX 'A'

### CREEP LIFE CALCULATION PROCEDURE

The life of the rotor blade can either be established by a manufacturer's warranty for a particular operating condition and type of duty or by a minimum requirement. For the purpose of the analysis the HP rotor turbine blade life has been assumed to be 80,000 hrs for the Intercooled-Recuperated engine. Having ascertained the design point life the next step is to calculate the lives at various operating points. These require the use of Larson Miller Parameter (LMP) for which component stress and metal temperature are to be calculated. In addition the creep life usage would depend on the mission profile of the ship and therefore it is important to know the time spent at different power setting ( for temperatures). The procedure is enumerated in below:-

(a) Stress Calculation. Stresses in rotor blades are basically caused due to centrifugal forces and due to gas bending forces. The total stress at any given time is the sum of the two forces. Since the centrifugal force is directly proportional to the rotational speed of the component, it follows that the stresses arising from such force will be directly proportional to the square of spool speed. Therefore the stresses arising due to the spool speed at any given time can be calculated using:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{design}} = \left[ \frac{N}{N_{design}} \right]^2 \quad (1)$$

this can also be represented as:

$$\sigma = \sigma_{design} \times PCN^2 \quad (2)$$

where,

$\sigma$  = Stress

N = RPM

PCN = Spool speed relative to Design Point RPM

(b) Metal Temperature calculation.

Since the turbine blades are cooled, the metal temperature would be less than the gas temperature and would depend on the gas temperature around the component, coolant temperature at inlet and outlet of the component and mass flow of the coolant air into the component. Also the temperature will vary from point to point along the radial and transverse direction in the blade. It is therefore it is very difficult to obtain the true temperature at all points on the blade and it is reasonable to assume that the overall cooling effectiveness would remain constant and the following relation would hold good

$$\varepsilon = \frac{T_{gas} - T_{metal}}{T_{gas} - T_{coolant}} \quad (3)$$

$$T_{metal} = T_{gas} - \varepsilon(T_{gas} - T_{coolant}) \quad (4)$$

Cooling Effectiveness  $\epsilon$  in its basic form is defined as:

$$\epsilon = \frac{m^* \eta_c}{1 + m^* \eta_c} \quad (5)$$

(c) Creep life at a given temperature.

The next requirement is to calculate the time to rupture at a given temperature and it depends on the LMP and temperature. LMP depends on the temperature and stress and it is related to stress by the formula:

$$P = A_1 (\log \sigma) + A_2 (\log \sigma)^2 + A_3 (\log \sigma)^3 + A_4 (\log \sigma)^4 \quad (6)$$

The next step is to calculate the value of LMP at design point and it can be done using the design life and design point temperature. The values of constants from the creep rupture data are  $A_1= 18.4$ ,  $A_2= 2.14$ ,  $A_3= -2.32$  and  $A_4= 0.27$  for the WR21. Using the constant values the design point LMP and design stress are 26.54 and 31.02 KPas respectively for WR21 model.

(d) Creep damage determination.

The creep damage resulting from each time interval  $t$ , of applied stress is defined as the ratio of the time ( $T$ ) to the time-to-rupture ( $TR$ ). The creep damage is then defined as the summation over the cycle of the ratio  $t/tr$ . The portion of the total damage attributable to the creep  $t$  is then obtained by summing the damage for all the applied cycles. If the applied cycles are the same the summation reduces to  $n$  times the summation obtained for one cycle. Using Miners' Law which states that the cumulative creep life is the inverse of sum of the ratios of rupture time to time spent at that particular condition. Minor's law can be mathematically represented as:

$$\frac{1}{T} = \frac{T_{RA}}{T_A} + \frac{T_{RB}}{T_B} + \frac{T_{RC}}{T_C} + \dots + \frac{T_{RN}}{T_N} \quad (7)$$

Therefore 
$$T = \frac{1}{\sum_1^n \frac{T_{RN}}{T_N}} \quad (8)$$

where

$T$  is the cumulative life of the component

$T_{RN}$  is the rupture life of component at condition  $N$

$T_N$  is the life component spends at condition  $N$

## REFERENCES

1. Hoefft, R. & Gebhardt, E., 2000: Heavy duty gas turbine operating and maintenance considerations', GE Power leaders conference, Charlotte, North Carolina, 3-5 Apr 2000.
2. Singh, R., Zedda, M. and Gulati, A. 1999: "Advanced aircraft engine condition monitoring", Aircraft Technology Engine Yearbook 1999-2000.
3. Urban, L.A., Kos, J.M., and Perkins, M.L.: "Multiple gas path analysis applied to a twin spool, mixed flow, variable geometry, turbofan engine", Report HSER 6794.

4. Goldberg David E "Genetic Algorithm: Search, Optimisation & Machine learning" ,Addison-Wesley Publishing Company ,Inc
5. Doel, D.L.,1993: "Gas path analysis – Problems and solutions", Symposium of aircraft integrated monitoring systems, 21-23 Sep 1993, Bonn, Germany.
6. Doel, D. L., 1994: "An assessment of weighted least square based gas path analysis", ASME 93-GT-119.
7. Sampath,S and Singh, R, 2004 : "An integrated fault diagnostics model using genetic algorithm and Neural networks", Journal of Engineering for Gas Turbines & Power, ASME Publications pg 49-56 Jan 2006.
8. Spector R.B. ,1989, "A Method of Evaluating Life Cycle Costs of Industrial Gas Turbines", ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power,1989.
9. Eustace, R., 1993: "Neural Network fault diagnosis of a turbofan engine",XI ISABE 93-7091,Tokyo,Japan,September 19-24,pp937-946.
10. Torella, G. and Lombardo, G., 1995: "Utilization of neural networks for gas turbine engines", Proceeding XII ISABE, pp. 358-366.
11. Illi, O.J., Greitzer, F.L., Kangas, L.J., 1994: "An artificial neural network system for diagnosing gas turbine engine fuel faults", 48th Meeting Mechanical failures prevention group, Wakefield, MA, USA, 19-21 Apr 1994.
12. Zedda, M. and Singh,R.,1998: " Fault diagnosis of a turbofan engine using neural networks: a quantitative approach",34th Joint Propulsion Conference & Exhibits,July 13-15,1998/cleveland,OH
13. Gulati,A. , Zedda, M. and Singh,R: " Gas Turbine engine and Sensor multiple point analysis using optimisation techniques" AIAA/SAE/ASME/ASEE 36th Joint Propulsion Conference and Exhibit, July 2000, Alabama
14. Zedda, M. and Singh, R., 1999: "Gas turbine engine and sensor diagnostics", IS10/UNK010, XIV International Symposium on Air-Breathing Engines (ISABE), 5-10 September, Florence, Italy.



# Assessment of the Conversion of a Helicopter Engine for Electrical Power Production

Tsiokas S.<sup>a</sup>, Roumeliotis I.<sup>b</sup>, Aretakis N.<sup>c</sup>, Alexiou A.<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Technical Directorate, Hellenic Army General Staff*

<sup>b</sup> *Section of Naval Architecture & Marine Engineering  
Hellenic Naval Academy, Piraeus, Greece*

<sup>c</sup> *Laboratory of Thermal Turbomachines  
National Technical University of Athens, Athens, Greece*

**Abstract.** The paper considers the conversion of the T53-L-13B turboshaft engine for electrical power generation. Small gas turbines generators are compact, have low emissions and exhibit potential for low day to day operating and maintenance cost. Their quick start-up capability allows them to power up very quickly; their compact size provides easy foundation and compact footprint, while they are ideal for cogeneration applications. These features suggest that small gas turbines may be suitable for distributed power production. At the same time legacy military vehicles utilizing gas turbines as prime movers, such as helicopters and aircrafts, are retiring creating an inventory of gas turbine engines and their spare parts. The conversion of these gas turbines for civilian use such as generators for electricity and/or heat production and pressure pumps is a path worth examining. The scope of this work is to investigate the conversion of the T53-L-13B engine, available to the Hellenic Army, for electrical generation. The investigation is conducted by developing an adapted engine performance model capable to reproduce the available engine performance data at design and off-design operation. The simple cycle engine model is extended for simulating (design and off-design) a recuperated version of the engine. Using the engine performance models the conversion of the engine to electrical generator is assessed in terms of operability and performance. For the techno-economic evaluation of the conversion several cases of interest are examined by applying the NPV method using a whole year ambient conditions data for calculating the annual electrical power production and fuel consumption. The results indicate that the conversion is feasible in terms of operability, given that the engine does not operate synchronized at low power settings. The addition of a recuperator significantly reduces the engine fuel consumption at the expense of surge margin and engine net power. In terms of investment assessment the recuperated cycle is the best candidate for base load operation giving an electricity price reduction of 19% compared to the simple cycle for ten years payback period. For standby generator an available converted T53 engine is a rather promising candidate even compared to Diesel engines.

**Keywords:** Gas turbines, Performance assessment, Performance Modeling, Small-scale aeroderivatives, Technoeconomic assessment,

**PACS:** 88.05.Lg, 89.40.Dd

## INTRODUCTION

Small gas turbines (up to 5MW) offer an attractive alternative for electrical power generation within distribution grids and for consumers wanting to generate their own power. Their main disadvantage, especially for the power range up to 3MW is the noticeably higher price per kilowatt than competing reciprocating engines, due principally to low production volumes. As distributed generation applications increase, manufacturing economies of scale could make small gas turbines a source of power or combined heat and power to commercial and small industrial customers with high intermediate power prices [1].

Several small gas turbines are derivatives from turboshaft and turboprop engines converted by the engine OEMs [1]. In this context the conversion of existing retired helicopter engines for commercial use is a path worth examining. At this time a great number of military vehicles that utilize gas turbines as prime movers are retiring, thus an inventory of low priced gas turbines and their spare parts is available. Several attempts to utilize these gas turbines for civilian application, such as their use to pressure pump systems for hydraulic fracturing are undergoing [2], thus it is of interest to the owners of these gas turbines to assess their conversion for electrical or mechanical power production, rather than selling or retiring them. The conversion of an existing gas turbine is expected to significantly reduce the investment and maintenance cost for the owners of the engine.

For assessing the conversion of an existing helicopter engine available to the Hellenic Army the operability and performance of the converted engine should be examined. The main modifications and equipment needed for this conversion should be recognized and their feasibility and cost should be determined. Also the economic benefit of converting an existing engine should be evaluated and be compared to available technical solutions. In order to achieve these objectives the first step is to obtain a reliable engine performance model of the turboshaft engine and examine its operation as a genset namely with constant power turbine rotating speed. Following the creation of a reliable engine model the power production and fuel consumption for suitable operating profiles can be calculated and used for the economic assessment of the conversion.

In this paper the conversion of a helicopter turboshaft engine to an aero-derivative industrial gas turbine for electrical power production is considered. An engine model adapted to available test-bed data is created and used for assessing the engine operability and performance when used for electrical power production (operation with constant power turbine rotating speed). The changes on performance and components operability are recognized and discussed. Since the performance enhancement of these engines by applying recuperation and/or intercooling are of interest, as discussed by Nkoi et al. [3] the addition of a heat exchanger to the existing engine for recuperation is also examined and assessed in terms of performance and operability. The engine models are used for calculating the produced electrical power and fuel consumption throughout a typical year taking into consideration the variation of ambient condition. The cost of engine conversion and other investment costs for utilizing the engine as genset are defined and the investment is evaluated for operation as base load and standby unit.

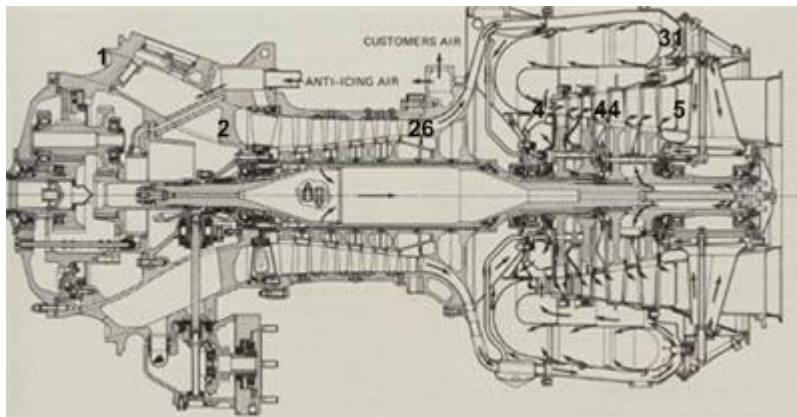
## ENGINE PERFORMANCE MODEL

### ENGINE DESCRIPTION

The engine considered for conversion is the turboshaft engine T53-L-13B, which entered service in 1966 and is powering the UH-1 helicopters of the Hellenic Army and its civilian versions the Bell 204 and 205 helicopters. In Greece the engine maintenance, overhaul and



testing is done by the Hellenic Aerospace Industry (HAI) which is an approved and certified maintenance center by the engine OEM (Honeywell). T53 is a twin shaft engine with a mixed flow compressor consisting of 5 axial flow stages and one centrifugal stage, a two stage gas generator turbine and a two stage power turbine. The combustor is annular of reverse-flow with 22 fuel nozzles. The engine has a reduction gearbox with a ratio of 3.2105/1. The secondary air system provides cooling air to the turbines stages and air for sealing and pressurization. For part load operation an interstage air bleed valve (Bleed Off Valve) located at the exit of the fourth compressor stage is used for ensuring stable operation over the whole operating envelope. The engine schematic is depicted in Fig. 1. The engine reference performance data is given in TABLE 1.



1: Engine Inlet    2: Compressor Inlet    26: Centrifugal Stage Inlet    31: Combustor Inlet    4 Core Turbine Inlet    44 Power Turbine Inlet    5 Turbine Exit

**FIGURE 1:** Engine Schematic

**TABLE 1:** Engine Datum Performance [Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.]

Ratings	Power SHP (min)	Gas Producer N1[RPM] (max)	Power Turbine N [RPM] (optimum)	Output shaft N2[RPM] (optimum)	SFC[lb/SHP/hr] (max)
			<i>Reduction gear ratio: 3.2105/1</i>		<i>Exhaust area: 203 sqin</i>
Take off	1400	25400	21190 (max 21300)	6600 (max 6635)	0.580
Max continuous	1250	24650	19390	6040	0.600
90% max.Cont.	1125	24250	18655	5810	0.620
75% max.Cont.	938	23475	17465	5440	0.663

## AUTOMATED ADAPTIVE METHOD

An engine model can be based on production engine data, fleet-average overhauled engine data or engine specific data. In this context, it is important to have an adaptive procedure as automated as possible for quick and accurate generation of engine specific models. The PROOSIS gas turbine simulation platform is used to build the required engine performance model [5]. PROOSIS is a tool capable of modelling any gas turbine engine configuration using the default and/or any user-defined library of gas turbine engine components. Components are described using a high-level object-oriented language while an advanced graphical user

interface allows an engine model to be constructed graphically by ‘dragging-and-dropping’ the required component icons from one or more library palettes to a schematic window, connecting the components through the appropriate ports (Fluid, Mechanical, Fuel, Control, Secondary Air System, Sensor, etc.) and editing their attributes [6]. The associated mathematical model (Partition) can then be defined through the specification of appropriate boundary and iteration (algebraic) variables. The final step is to describe one or more simulation cases (Experiments) such as single or multi-point design, parametric, sensitivity, optimization, test analysis, diagnosis, transient, etc. The tool also has the capability to perform multi-system, mixed-fidelity, multi-disciplinary and distributed simulations ([7]-[9]). Last but not least, different types of customer decks can be automatically generated for a variety of platforms while a standard interface is available for some applications (e.g. MS Excel and Matlab/Simulink). The tool’s flexibility and configuration control capabilities along with its clear distinction between modelling and simulation tasks makes it ideal for automating the work of the performance engineer. In order to generalize and automate the model creation process, the authors have developed in PROOSIS a library of various gas turbine engine configurations. For each configuration, a single robust mathematical model is created. Various experiments are then defined for this partition in order to create the final engine model as shown schematically in Fig. 2. For the design point calculation, the model uses known data and best engineering judgment in order to fix the model unknown details and calculate parameters that are needed for the off-design calculations such as nozzle areas and turbomachinery component map scaling factors. The first step in the design point procedure is to select the operating point at which the calculation will be carried out. In practice, a multi-point method is employed utilizing the available discrete operating point data.

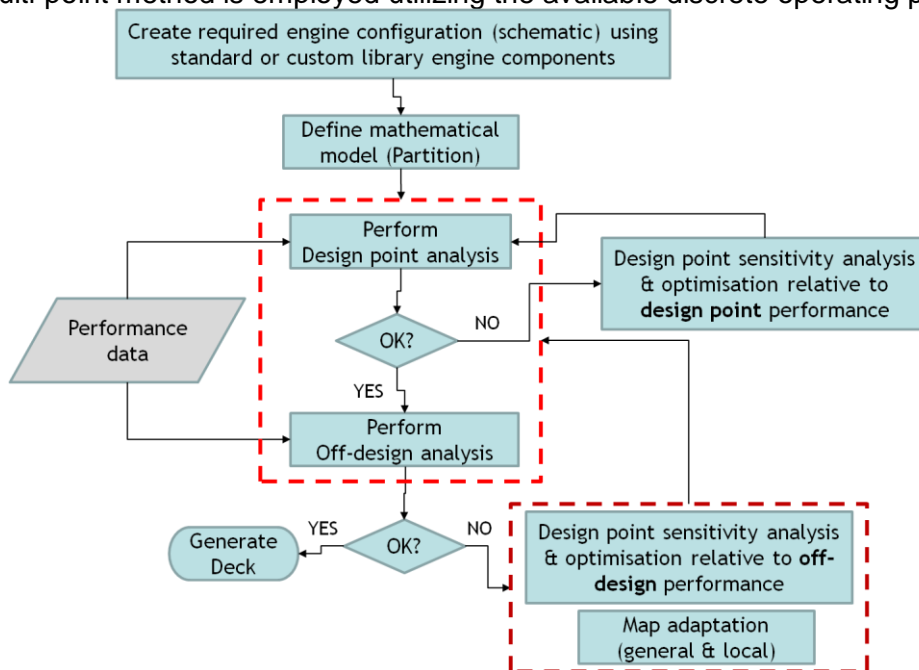


FIGURE 2: Model Creation Process

A typical approach is to carry out the design calculation at one representative point e.g. “take off” and then check whether the requirements and constraints at other operating points are met. The procedure is repeated until the best compromise is achieved. The differences between model predictions and available specifications can be minimized through a two-step procedure. Initially, an optimization algorithm (Simplex [10]) is employed that adjusts selected design point

performance parameters and component data (e.g. location of design point on turbomachinery component maps, secondary air system flows, duct and burner pressure losses, etc.) within a user-specified range in order to match the known performance at selected off-design operating conditions. Next, for the calculated design point, the turbomachinery component characteristics are modified according to the required off-design performance through scalars of isentropic efficiency and corrected mass flow (global map adaptation scalars). The scalars selected are typically the ones producing the lowest possible cost function with minimum variation. The design point is included as an off-design point in the formulation of the relevant cost function since the objective is to reduce all the differences between model predictions and specifications. Finally, a third step maybe necessary in order to perform map adaptation locally at discrete operating points that they were either not included in the previous analysis and/or cannot be matched adequately with the last step global map adaptation scalars.

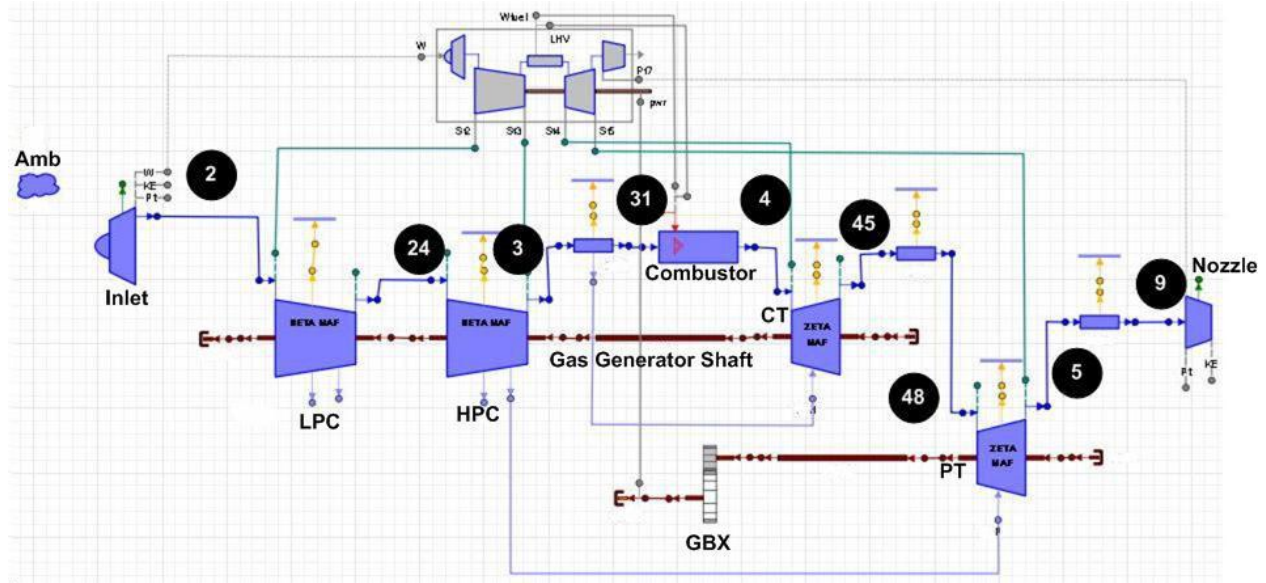
All the experiments are generic using globally defined variables for all the required inputs (e.g. component maps, fluid model tables, design-point and off-design performance data, etc.) and their values are set externally by the user through input files. Hence, the model of a specific engine can be generated simply by modifying the input files of the corresponding generic configuration and running the experiments. Using the tool's intrinsic deck generation capability, the entire model creation process can also be exported (e.g. as an executable with a graphical user interface) using switches to select the required calculation. In addition, the final engine deck can also perform fault simulation and diagnosis using gas path analysis.

### T53 ENGINE MODEL

For the work reported here, the TURBO library of engine components available as standard in PROOSIS is used to create the free turbine turboshaft engine model shown in Fig. 3. The engine model has a gas generator consisting of an axial compressor (LPC) and a single centrifugal stage (HPC) driven by the core axial turbine (CT). The free power turbine (PT) is delivering shaft power through a gearbox component (GBX). The model uses appropriate maps to define off-design performance for the turbomachinery components [11]. The combustor pressure losses vary with the combustor inlet corrected mass flow rate while combustion efficiency is a function of combustor loading [12]. Ducts pressure losses are a function of mass flow rate. Cooling/sealing flows for the CT and PT components are extracted from the LPC and HPC exit as required. Shaft and gearbox transmission losses are also accounted for. Stability and customer bleed as well as customer power extraction can be specified. JP-4 is used as fuel in this study. The TURBO library in PROOSIS uses three-dimensional linearly interpolated tables for calculating the caloric properties of the working fluid in the engine model. These are generated with the NASA CEA software [13]. For a given set of ambient conditions, the model only needs the power required or the fuel flow and rotational speed at the gearbox outlet shaft in order to calculate the complete cycle.

Data from the HAI engine test bed are used for building a model that closely represents a tested engine performance. The available measured data set is given in TABLE 2. The take-off operating point is selected as the design point (DP). Basic parameters at the design point such as nozzle area, pressure loss coefficients, cooling air flows and pressure ratios of axial and centrifugal compressor are specified by using measured data combined with literature data such as overall pressure ratio, utilizing basic aerothermodynamic analysis principles. Then the adaptive method described is used for evaluating component map scaling factors and design points locus. Having built an adapted model the complete cycle data are calculated for given fuel mass flow (WF) and gearbox outlet shaft rotational speed (NII). Depending on the analysis different engine control variable can be used (e.g. Shaft Power PWSD, Turbine Entry Temperature -TET etc). As seen in TABLE 3 the adapted performance model built closely

represents the engine operation, with a difference of less than 1% from the available measured data.



**FIGURE 3:** Turboshaft engine PROOSIS schematic diagram & station numbering

**TABLE 2: Engine Measured Data**

Ratings	GG speed [RPM]	GBX shaft speed [RPM]	Power [kW]	Fuel Flow [kg/s]	EGT [K]	Pt1 [bar]	Pt2 [bar]	Tamb [K]
75%	24130	5502.9	735.77	0.07686	789.15	1.00914	1.00576	285.15
max cont	25146	6033.3	967.31	0.09261	827.15	1.00914	1.00406	285.15
take off	25400	6265.35	1071.23	0.10029	843.15	1.00914	1.00237	285.15

**TABLE 3: Model Deviations (Deltas) from Measured Data**

	take off[DP]	max cont	75%
$\Delta$ power[%]	0.000	-0.556	0.091
$\Delta$ NI[%]	0.000	-0.783	-0.642
$\Delta$ NI <sub>II</sub> [%]	0.000	0.000	0.000
$\Delta$ EGT[%]	0.000	-0.057	-0.440
$\Delta$ WF[%]	0.000	0.000	0.000

### ENGINE OFF-DESIGN OPERATION

Having built a reliable model that closely represents the engine performance and operation the next step is to analyze the engine operation as electrical power generator. The turboshaft engine is designed so that the speed of the power turbine varies with load demand. For its application as electrical power generator the power turbine rotational speed should remain relatively constant after synchronization to ensure frequency stability. The gear box rotational

speed for the electrical generation version of the engine is selected equal to 6040 rpm, which is the max. continuous rating GBX rotational speed. The full power for the genset is defined according to the TET calculated for the max. continuous rating. The stability bleed flow schedule is selected to ensure stable operation throughout the whole engine operating envelope. The engine operating line from 20% up to 100% of power can be seen in the following figures.

As seen in Fig. 4 and 5, operating the engine with constant power turbine rotational speed results to operation with reduced surge margin at part load for the LPC, while the HPC operates at acceptable surge margin. At high power the surge margin of the LPC and HPC is acceptable and close to its original value. The operating line (power increase) of the power turbine for constant and varying speed operation is depicted in Fig. 7. As seen power turbine operation is limited when the engine operates as genset. The engine can operate synchronized only if the power is greater than 20% of the nominal one. The limitations enforced by the power turbine should be taken into consideration when the transfer switches (in the case of grid-isolated standby units) or the grid interconnection equipment is considered. In any case the genset can operate for a significant load range after synchronization. The Specific Fuel Consumption (SFC) variation with shaft power PWSD for ISO conditions and for electrical power generation is illustrated in Fig. 8. At high power conditions SFC remains almost constant but increases sharply at lower power setting, as expected. The engine's SFC at max. power is comparable to the available commercial non-recuperated engines of the same power rating [14, 15].

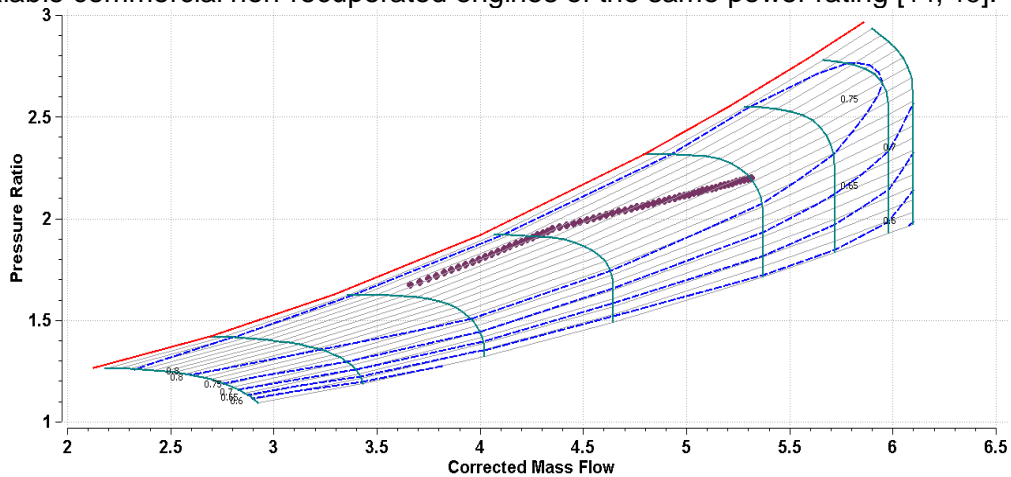


FIGURE 4: LP Compressor Map and Operating line

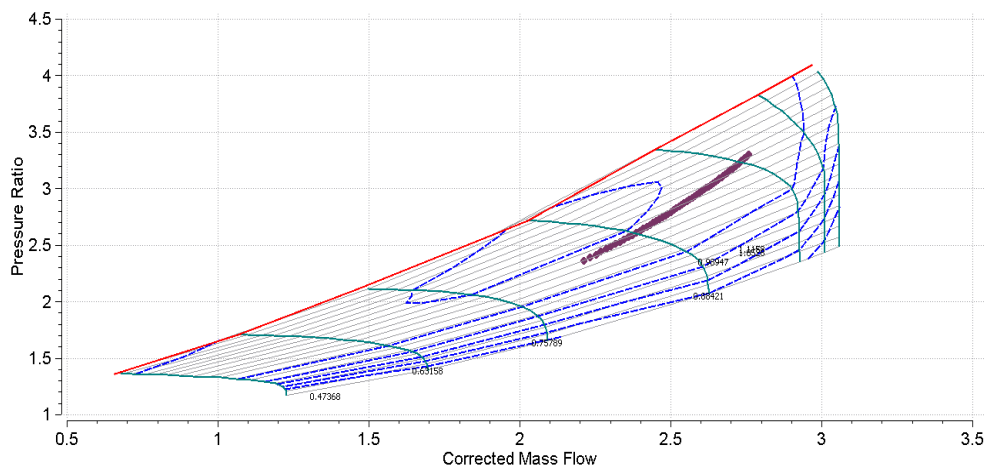


FIGURE 5: HP Compressor (Centrifugal Stage) Map and Operating line

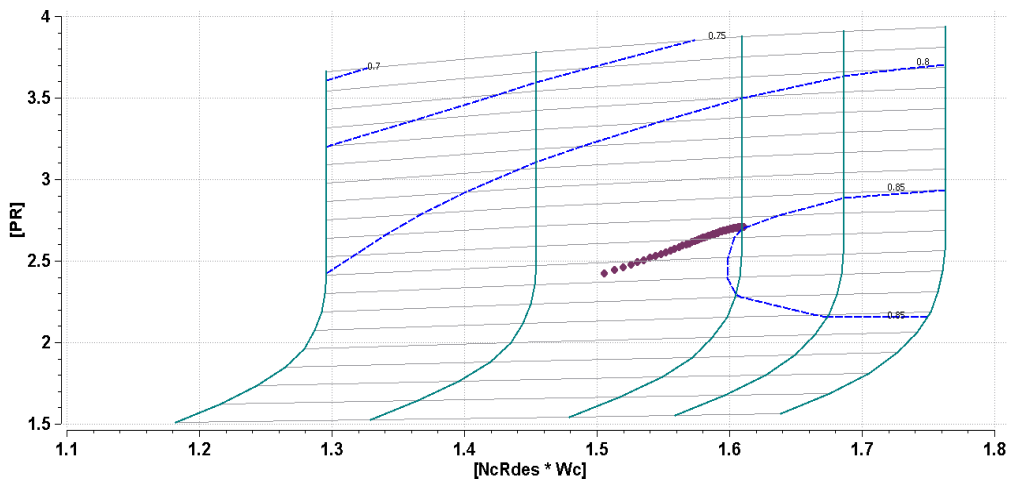


FIGURE 6: Core Turbine Map and Operating line

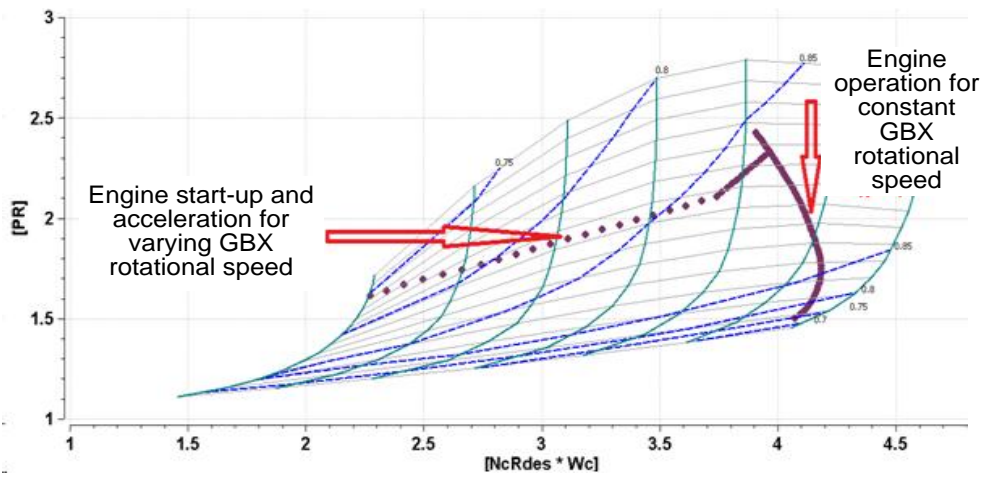


FIGURE 7: Power Turbine Operating line for constant and free GBX rotational speed

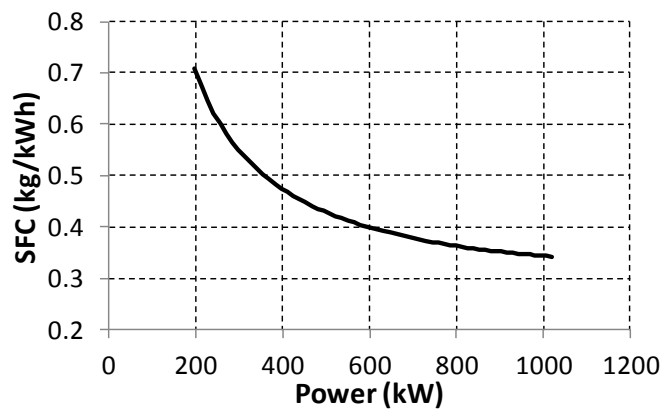


FIGURE 8: Engine sfc-power performance curve

## RECUPERATED ENGINE OFF-DESIGN OPERATION

For engines of relatively low pressure ratio, recuperation is a mean to significantly enhance the overall performance (decrease of full and part load SFC). This betterment is not free, since a recuperator significantly decreases the shaft power due to pressure losses and increase the cost and the complexity of the cycle. The recuperator is a heat exchanger connected between the turbine exhaust and the compressor exit. During the process of recuperation, hot gases from the engine exhaust are passed through the heat exchanger and increase the temperature of the compressed air at the compressor exit. The compressed heated air is then fed to the combustion chamber. The increase of the air temperature and, therefore, the use of less fuel to achieve the desired turbine inlet temperature may increase the cycle overall efficiency, depending on heat saved and power decrease due to pressure losses.

For calculating the combustor inlet temperature, the heat exchanger effectiveness is used, while the pressure losses are modelled via appropriate (hot and cold) pressure loss coefficients. For predicting off-design recuperator performance the equations proposed by Walsh and Fletcher [12] are used. The design point heat exchanger effectiveness is  $\varepsilon_{DP}=75\%$ , and the cold and hot stream pressure loss coefficients are  $PL_{DP,c}=3\%$  and  $PL_{DP,h}=4\%$  respectively. The engine model built in PROOSIS is depicted in Fig. 9.

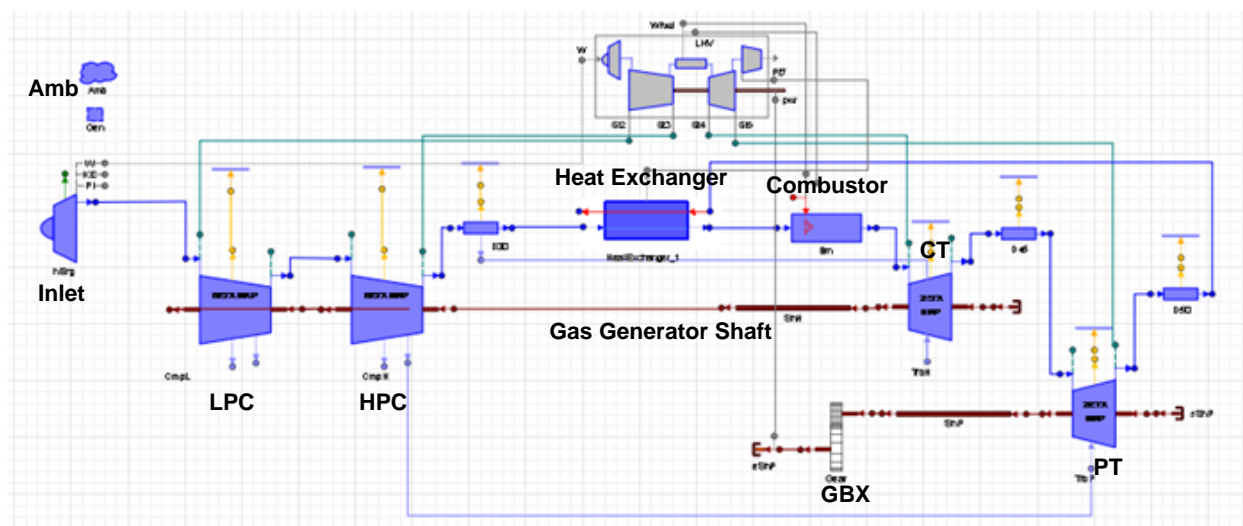


FIGURE 9: Recuperated Turboshaft engine PROOSIS schematic diagram

For the recuperated engine the increased pressure losses move the LPC and HPC operating lines towards the surge line decreasing the surge margin, as seen in Fig. 10 and 11. The decrease of the LPC surge margin at part load is significant thus if the engine is to be used as recuperated the BOV schedule should be changed to ensure stable operation during power increase (acceleration). Concerning the engine performance, as seen in Fig. 12 the engine SFC is significantly decreased, while the engine power for the limit TET defined at the max. continuous rating is decreasing. Specifically the power at 100% is decreased by 16.3% relative to the simple cycle and the efficiency is enhanced by 24.4% to a value of  $SFC=0.259\text{kg/kWh}$ .

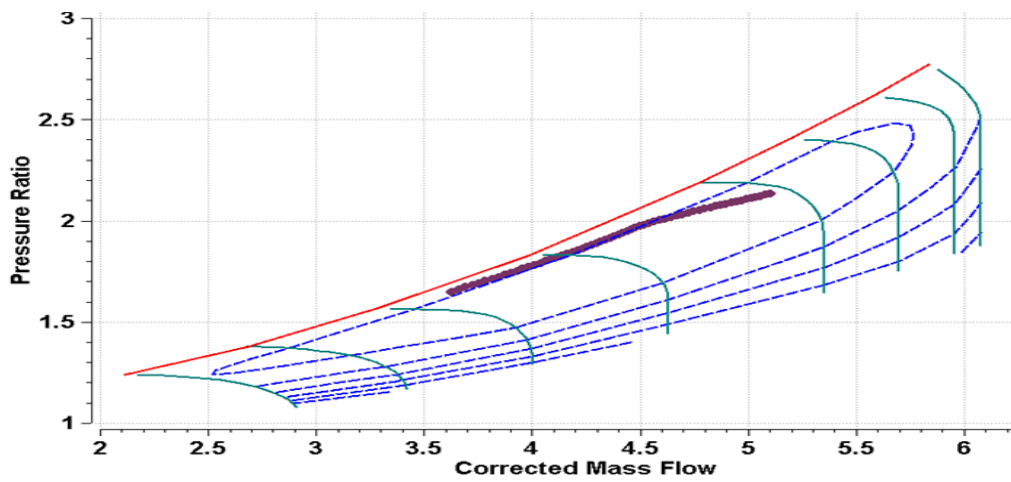


FIGURE 10: LP Compressor Map and Operating line for recuperated engine

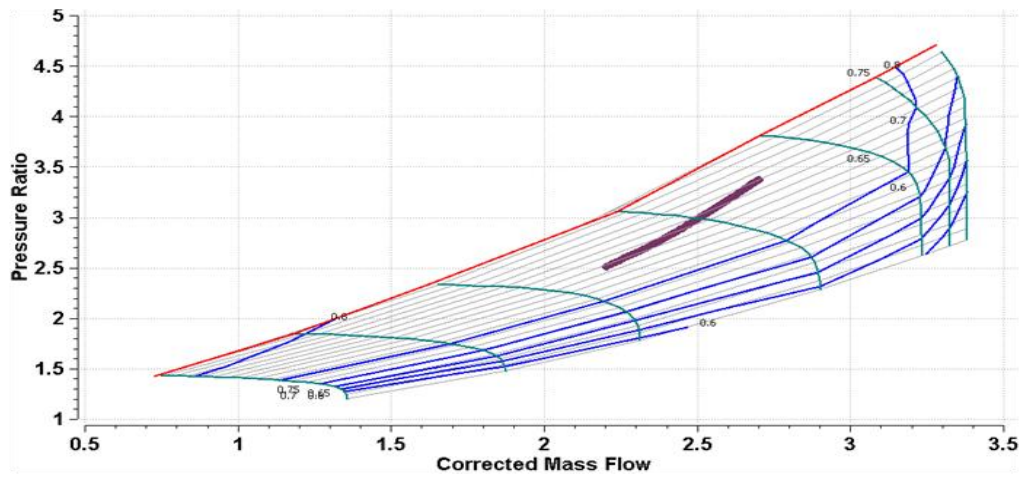


FIGURE 11: HP Compressor Map and Operating line for recuperated engine

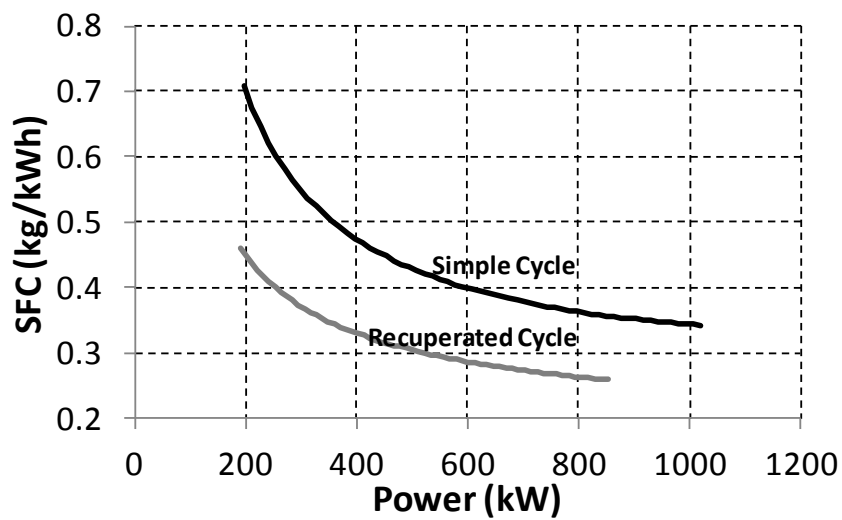


FIGURE 12: Engine sfc-power performance curve for the recuperated engine



## ECONOMICAL ASSESSMENT of T53 GENSETS

For assessing the feasibility of the T53 genset for the Hellenic Army a preliminary economic analysis of electrical generation is undertaken. For this purpose the Net Present Value of investment (NPV) can be used as a measure of economic performance. It is the present worth of the total profit of an investment, which results as the difference between the present worth of all expenses and the present worth of all revenues. The NPV is calculated via eq. (1).

$$NPV = \sum_{t=0}^n C_t \cdot (1+d_t)^{-t} \quad (1)$$

Where  $C_t$  is the profit or net cash flow (revenue + savings - expenses) in period  $t$ ,  $d_t$  is the market interest rate during period  $t$  and  $n$  is the selected payback period. If NPV is greater than zero then the investment is economically viable under the specified conditions ( $n$ ,  $d_t$ ), if it is zero the investment is economically viable and it has a return of the investment equal to  $d_t$  for the selected period ( $n$ ) and if it is negative then the investment is not economically viable under the specified conditions ( $n$ ,  $d_t$ ).

For evaluating the economic performance of selected cases the investment cost, the operation cost and the operating profile of the plant (availability, stand-by or baseline unit etc.) should be calculated. The investment or capital cost breaks down to equipment cost, installation cost and “soft” or project cost. The site development, installation and project management cost are assumed negligible, since the means and trained personnel are available to the organization. The equipment cost for the case of power generation includes the electrical generator cost, the switchgear and interconnection cost and the cost of an additional gearbox for connecting the engine to the generator. The generator and gearbox costs are estimated to 37k€ and 53k€ accordingly using off the shelf solutions [16]. The switchgear and interconnection costs are estimated to 45k€ according to [17]. If the engine is not readily available it can be purchased used/refurbished at the price of 155k€ and new at an estimated price of 360k€ [16]. For the recuperated engine the additional cost is estimated to the 68% of the simple cycle cost, namely 245k€, according to [18]. The gas turbine operation cost is dominated by the fuel cost which is assumed equal to 0.8€/kg<sub>f</sub>. The maintenance cost is assumed equal to 5.4€/MWh [19]. In the case of Hellenic Army the maintenance cost may be significantly lower, given that spare parts and trained personnel are available.

For the evaluation of the annual electricity production and fuel consumption the engine models (simple and recuperated cycle) are utilized for a typical annual ambient conditions profile, assuming that the engine operates as base load at the maximum continuous rating TET and rotating speed. It should be noted that the gearbox and generator efficiency are modeled via appropriate efficiency curves. The generated electrical power for a whole year is depicted in Fig. 13 for the case of simple and recuperated cycle.

Having calculated the engine performance throughout the year the economic evaluation of the cases of interest is performed by calculating the electricity price for zero NPV and 10 years payback period. The data used for this preliminary economic analysis is presented in TABLE 4. The electricity price to achieve 10 years payback period (NPV=0) for the examined cases is presented in Fig. 14. It can be easily concluded that the engine acquisition cost has small effect on the investment payback, since the fuel cost is the dominant parameter. The utilization of recuperation results to a decrease of the electricity price by 18.5%, thus making it a worth examining solution if the engine is to be used as base load generator. It should be considered that a recuperated engine may have additional maintenance costs.

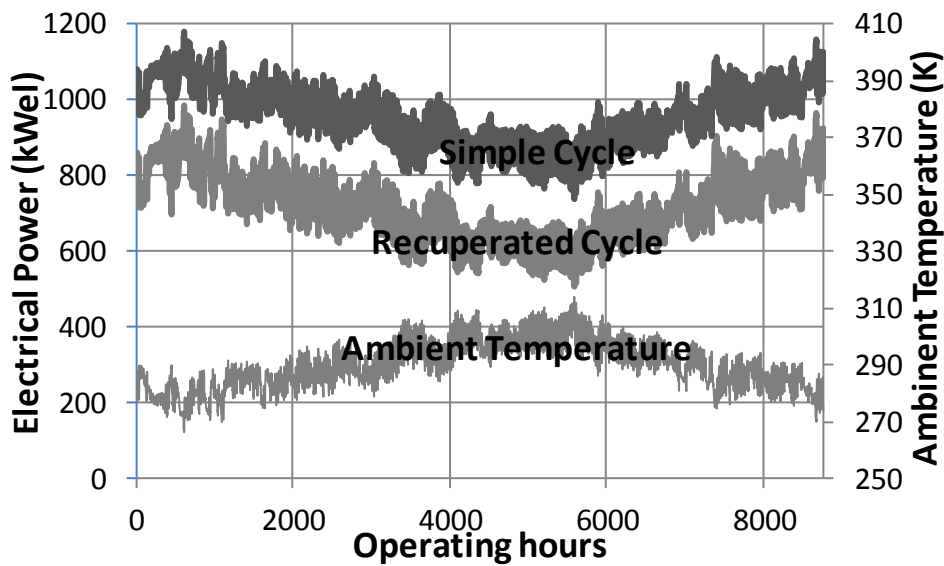


FIGURE 13: Annual Electrical Power production

TABLE 4: Technoeconomic Data

	Simple Cycle			Recuperation Cycle	
	Available Engine	Used Engine	New Engine	Available Engine	New Engine
Investment Cost [k€]	135	290	495	380	740
Electrical Power Production [MWh/year]	8023.29			6015.96	
Fuel Consumption [tn/year]	2920.4			1726.58	
Fuel Cost [€/kg <sub>f</sub> ]	0.8				
Maintenance Cost [€/MWh]	5.4				
Market Interest Rate[%]	6				
Payback Period [years]	10				

Another use of the engine is as standby generator. In this case the engine acquisition cost becomes dominant, thus the investment should be re-evaluated. Gas turbines are ideal for emergency generators especially in remote sites due to their infrequent maintenance and compactness.

The standby engines may operate less than 150 to 200 hours per year, so setting the operating hours as 200 per year the electricity price for the cases discussed above changes dramatically, as depicted in Fig. 15. It is apparent that for infrequent operation the use of an existing engine is expected to significantly reduce the cost of electricity for the operator, while the Recuperated cycle presents no advantage when periodic operation is considered. The low electricity price for the case that the engine is available indicates that the utilization of the converted turboshaft engine as standby generator may be economically viable compared to the acquisition of a new Diesel genset. The cost of a Diesel genset of 1MW excluding the enclosure cost is approximately 400k€ according to [17]. The maintenance cost of a Diesel genset can be assumed equal to 9.2€/MWh [19] or if outsourced in the range of 2k€ to 5k€ [17] for 200 hours operation per year. The main advantage of the Diesel engine is its low SFC, which for a High Speed Diesel engine is in the range of 0.2 to 0.22kgf/kWh [18]. Assuming a fixed SFC of 0.21

kgf/kWh, since the detailed modeling of the Diesel engine is not in the scope of the present paper, the electricity price for the case of Diesel standby generator for 200 hours of operation is calculated equal to 0.463€/kWh, exceeding the converted turboshaft engine electricity price by approximately 16.7%. This preliminary evaluation indicates that the conversion of the existing turboshaft engine for use as standby generator in remote sites can be a viable solution for the Hellenic Army and should be examined in greater detail.

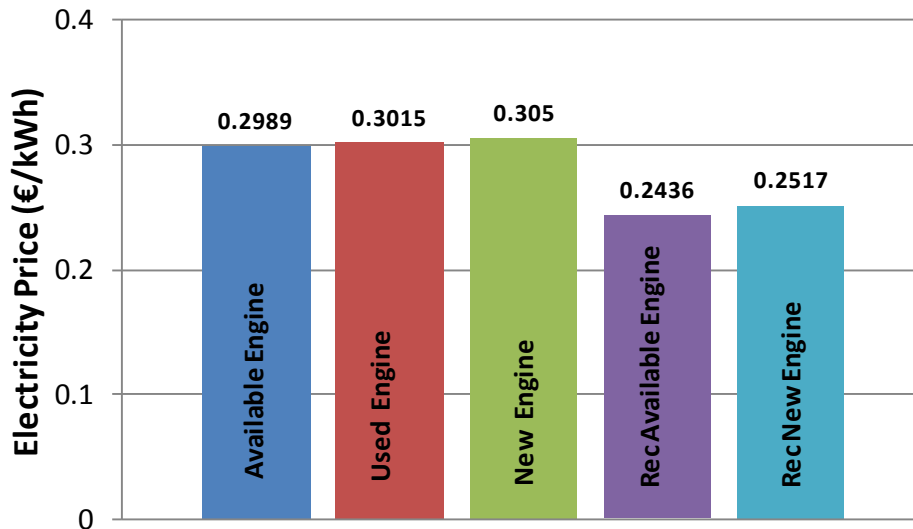


FIGURE 14: Electricity price for 10 years payback period

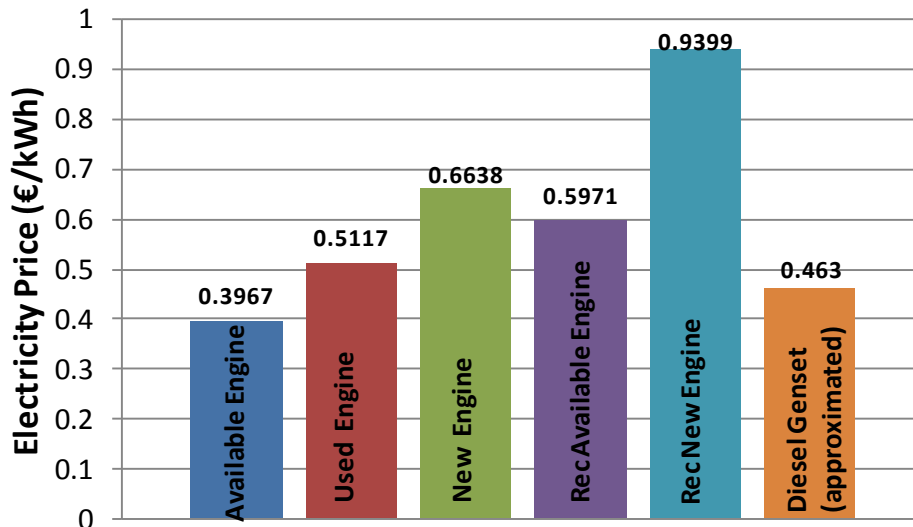


FIGURE 15: Electricity price for 10 years payback period – standby generator

## SUMMARY

The conversion of an available helicopter engine (T-53) to genset has been discussed and assessed in terms of performance, operability and economic viability. An appropriate design and off-design model of the turboshaft engine has been built and adapted to available test-bed data.

The analysis of engine operation for power generation indicated that the engine will operate at reduced surge margin at part load. At the same time the power turbine introduce limitations to part load operation. Specifically the engine can not operate synchronized for power less than 20% of the nominal one. The performance of the converted engine is in the range of the commercially available small gas turbines and close to the turboshaft engine performance. Since modified engine cycles are of interest for the case of small gas turbines, the simple cycle engine model has been modified for modeling gas turbine recuperation. The off-design model has been used for evaluating the performance and operability of the recuperated engine. The results indicate that the recuperated engine will have operability issues with respect to surge margin if the BOV schedule remains unchanged. Recuperation of the specific engine results to the decrease of nominal power by 16.3% and to the decrease of specific fuel consumption by 24.4%. The recuperated engine nominal SFC is 0.259kg/kWh, which is rather good compared with commercially available small gas turbines.

The engine performance models have been used for calculating the annual produced power and fuel consumed for the ambient conditions of a specific site. This data has been used in conjunction with suitable economic data for calculating the levelized cost of electricity (LCOE) for a payback period of ten years and several cases for assessing the benefit of converting the engine versus buying it. The results indicate that for base load application the acquisition cost is a small parameter of the total cost and the converted engine offers a 2% benefit when compared to a new engine. On the other hand a recuperated engine has a 17.5% benefit in terms of LCOE compared to the simple cycle engine. In this context the investment for a recuperated engine may be economically feasible for the case of high utilization of the engine.

Small gas turbines are also used as emergency / standby generators. For low engine utilization the acquisition cost becomes dominant, thus the converted engine LCOE is half of the new engine's LCOE. The investment for the case of the recuperated engine is not justifiable, since the additional heat exchanger cost results to a LCOE higher than the one of the simple cycle engine. Finally a preliminary comparison between the converted turboshaft engine and a new Diesel genset for annual operation of 200 hours indicates that the user can have a cost reduction of 16.7% if the converted engine is used instead of buying a new Diesel genset.

## REFERENCES

1. Small Gas Turbines for Distributed Generation Markets: Technology, Products, and Business Issues", EPRI solutions, Palo Alto, CA, and GTI: 2000. 1000768. GTI-00/0219.
2. Shauk Z., "Redeployment: Battlefield engines take on oil field mission", Fuel Fix, May 2013
3. Nkoi B., Pilidis P., Nikolaidis T., 2013, "Performance of small-scale aero-derivative industrial gas turbines derived from helicopter engines", Propulsion and Power Research 2013;2(4):243–253
4. T53-L-13B Student's Workbook
5. <http://www.proosis.com/>
6. Alexiou, A., 2014, "Introduction to Gas Turbine Modelling with PROOSIS", 2nd Edition, Empresarios Agrupados Internacional (EAI) S.A., Madrid Spain.
7. Alexiou, A., Baalbergen, E.H., Kogenhop, O., Mathioudakis K. and Arendsen, P., 2007, "Advanced Capabilities for Gas Turbine Engine Performance Simulations", ASME Paper No. GT-2007-27086.
8. Pilet, J., Lecordix, J-L., Garcia-Rosa, N., Barènes. R. and Lavergne, G., 2011, "Towards a Fully Coupled Component Zooming Approach in Engine Performance Simulation", ASME paper No. GT2011-46320.
9. Roumeliotis, I., Aretakis, N., Alexiou, A., Sieros, G. and Mathioudakis, K., 2014, "Integration and Simulation of Rain Ingestion Effects in Engine Performance Simulations", ASME Paper No. GT2014-26556.
10. Nelder, J.A. and Mead R, 1965, "A simplex method for function minimization", Computer Journal 7, 308–313.
11. Kurzke J., "Compressor and Turbine Maps for Gas Turbine Performance Computer Programs", 2004

12. Walsh P., Fletcher P., 2004, "Gas Turbine Performance", Blackwell Science
13. Gordon, S. and McBride, B.J., 1994, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition and Applications", NASA RP1311, National Aeronautics and Space Administration, Washington DC.
14. Diesel & Gas Turbine Publications Global Sourcing Guide: <http://www.gsgnet.net/>
15. Giampaolo T., 2003, "Gas Turbine Handbook: Principles and Practice, 3rd Ed.", Taylor & Francis Ltd, USA
16. Tsiokas S., 2014, "Study on conversion of helicopter engine to gas turbine for electricity production.", Diploma Thesis, National Technical Univ. of Athens.
17. "Costs of Utility Distributed Generators, 1-10 MW: Twenty-Four Case Studies", EPRI, Palo Alto, CA, and Cooperative Research Network, Arlington, VA: 2003. 1007760.
18. Woud H.K., Stapersma D, 2002, Design of Propulsion and Electric Power Generation Systems, IMarEST publications
19. Boyce MP. Gas turbine engineering handbook. Gulf Professional Publishing, Linacre House, Jordan Hill, 4 Oxford, UK.



# Η Εφαρμογή του Θερμοδυναμικά Συνδυασμένου Συστήματος Joule-Brayton / Rankine ως Προωστήριο Σύστημα σε Σύγχρονα Πλοία

Ιωάννης Σ. Κατσάνης<sup>α</sup>, Ευθύμιος Γ. Παριώτης<sup>α</sup> και Θεόδωρος Κ. Ζάννης<sup>α</sup>

<sup>α</sup>Τομέας Ναυπηγικής και Ναυτικής Μηχανολογίας, Σχολή Ναυτικών Δοκίμων, Τέρμα Λεωφ. Χατζηκυριακού 18539 Πειραιάς

**Περίληψη.** Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η δυναμική που διαφαίνεται να έχει η εφαρμογή συνδυασμένων θερμοδυναμικά κύκλων Joule-Brayton / Rankine (με εργαζόμενο μέσο ατμό ως κύκλο βάσης) σε κύριες μηχανές πρόωσης, λαμβάνοντας υπόψη το νέο τοπίο που διαμορφώνεται στην ναυτιλία με την θέσπιση αυστηρής περιβαλλοντικής νομοθεσίας όσο αφορά τις εκπομπές ρύπων, αλλά και την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο. Οι νέες αυτές συνθήκες επιβάλλουν την αλλαγή του φθηνού καυσίμου που χρησιμοποιείται έως τις ημέρες μας στις αργόστροφες μηχανές Ντήζελ και προέρχεται από τα κατάλοιπα της διύλισης του πετρελαίου, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε θείο. Αυτό το γεγονός επηρεάζει καθοριστικά το κόστος λειτουργίας, ενώ ταυτόχρονα για την πλεύση σε ορισμένες περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, είναι υποχρεωτική η λήψη πρόσθετων μέτρων όσο αφορά τις εκπομπές ρύπων. Αποδεικνύεται ότι υπό τις παρούσες συνθήκες, και ειδικά για ορισμένους τύπους σκαφών / χρήσεις, οι μεγάλοι δίχρονοι κινητήρες Ντήζελ θα μπορούσαν να αντικατασταθούν από σύγχρονες αεριοστροβλικές εγκαταστάσεις συνδυασμένου κύκλου, αποκομίζοντας ταυτόχρονα οικονομικά, περιβαλλοντικά και διαχειριστικά οφέλη.

**Λέξεις - κλειδιά:** Joule-Brayton, Rankine, συνδυασμένος κύκλος

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το παγκόσμιο εμπόριο μέσω των θαλασσίων οδών έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες αποτελώντας την κύρια οδό μεταφοράς εμπορευμάτων παγκοσμίως [1]. Η πλειονότητα των μηχανών πρόωσης καθώς και των βοηθητικών συστημάτων ποντοπόρων πλοίων σήμερα είναι μηχανές Diesel, με το ποσοστό τους στα εμπορικά πλοία άνω των 100 tons gross να φθάνει στο 96% της εγκατεστημένης ισχύος [2]. Ενδεικτική εικόνα της κατανομής του παγκόσμιου εμπορικού στόλου (σε ποσοστιαία βάση) ανάλογα με τον τύπο του πλοίου και το σύστημα πρόωσης που χρησιμοποιείται (τύπος κινητήρα και καύσιμο) προκύπτει από την εξέταση του Πίνακα 1, ο οποίος προέρχεται από επεξεργασία των στοιχείων της βάσης δεδομένων των Lloyd's για την περίοδο από το 1999 έως το 2010 [3].

Όπως φαίνεται, οι κινητήρες Ντήζελ χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής : Slow Speed Diesel (SSD), Medium Speed Diesel (MSD) και High Speed Diesel (HSD), ενώ παράλληλα εμφανίζονται τα ποσοστά που αντιστοιχούν σε πλοία με σύστημα πρόωσης ατμού (Steam Turbine) και αεριοστροβλική εγκατάσταση (Gas Turbine).

Είναι φανερό ότι στον σύγχρονο στόλο τα ατμοκίνητα πλοία έχουν πλέον σχεδόν εξαληφθεί, ενώ οι αεροστροβιλικές εγκαταστάσεις συμμετέχουν με μικρό ποσοστό κυρίως σε πλοία μεταφοράς επιβατών (Passenger) και οχηματαγωγά (Ro Ro Cargo). Στα μεγάλα πλοία μεταφοράς φορτίου, οι αργόστροφοι δίχρονοι κινητήρες Diesel είναι κυρίαρχοι.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.** Κατανομή συστημάτων πρόωσης του παγκόσμιου στόλου σε κάθε τύπο σκάφους (στοιχεία 2010) [3]

Ship category	SSD MDO /MGO	SSD BFO	MSD MDO /MGO	MSD BFO	HSD MDO /MGO	HSD BFO	GT MDO /MGO	GT BFO	ST MDO /MGO	ST BFO
Liquid bulk ships	0.87	74.08	3.17	20.47	0.52	0.75	0.00	0.14	0.00	0.00
Dry bulk carriers	0.37	91.63	0.63	7.29	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Container	1.23	92.98	0.11	5.56	0.03	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
General cargo	0.36	44.59	8.48	41.71	4.30	0.45	0.00	0.10	0.00	0.00
Ro Ro Cargo	0.17	20.09	9.86	59.82	5.57	2.23	2.27	0.00	0.00	0.00
Passenger	0.00	3.81	5.68	76.98	3.68	1.76	4.79	3.29	0.00	0.02
Fishing	0.00	0.00	84.42	3.82	11.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Others	0.48	30.14	29.54	19.63	16.67	2.96	0.38	0.20	0.00	0.00
Tugs	0.00	0.00	39.99	6.14	52.80	0.78	0.28	0.00	0.00	0.00

SSD - Slow Speed Diesel, MSD - Medium Speed Diesel, HSD - High Speed Diesel, GT - Gas Turbine, ST - Steam Turbine; MDO - Marine Diesel Oil, MGO - Marine Gas Oil, BFO - Bunker Fuel Oil

Η κυριαρχία των μηχανών Diesel οφείλεται στην αξιοπιστία τους, την υψηλή απόδοσή τους σε όλο το εύρος διακύμανσης της ισχύος τους καθώς και στο γεγονός ότι (ειδικά οι μεγάλοι αργόστροφοι κινητήρες) μπορούν να λειτουργήσουν με καύσιμο που προέρχεται από τα κατάλοιπα διύλισης του πετρελαίου (Residual Diesel Oil) ή με βαρύ πετρέλαιο (Heavy Fuel Oil), το οποίο έχει ιδιαίτερα ανταγωνιστική τιμή σε σχέση με τα κλάσματα πετρελαίου.

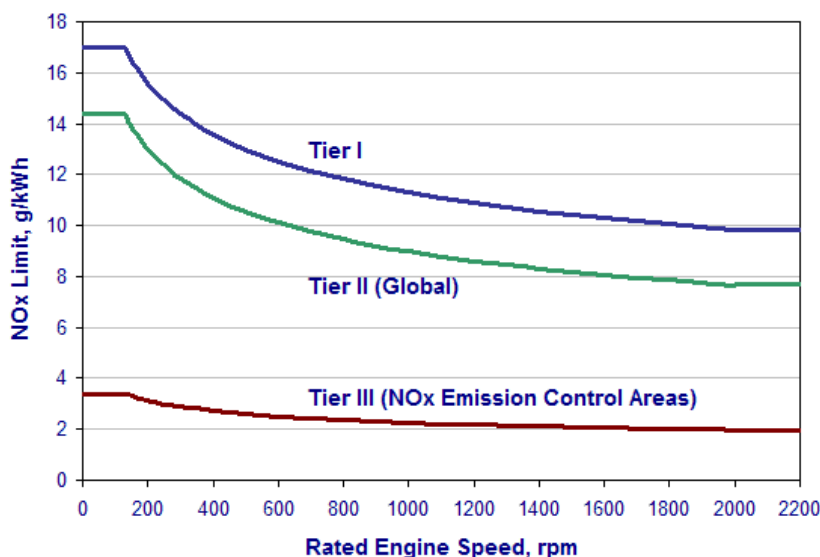
## ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Παρά το γεγονός ότι το κόστος του καυσίμου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην επιλογή του συστήματος πρόωσης, στην σύγχρονη πραγματικότητα, όπως αυτή διαμορφώνεται από την διεθνή νομοθεσία για τον περιορισμό των εκπομπών ρύπων στην ναυτιλία, καθίσταται αναγκαστική η προσαρμογή των νέων αλλά και των υφιστάμενων πλοίων σε αυστηρούς περιορισμούς που σχετίζονται άμεσα με τον τύπο του καυσίμου (και συγκεκριμένα με την περιεκτικότητά του σε θείο) καθώς και με την λειτουργία του κινητήρα, την απόδοσή του και τις ανηγμένες εκπομπές ρύπων οξειδίου του Αζώτου (NO<sub>x</sub>).

Σύμφωνα με την νομοθεσία του Διεθνούς Οργανισμού Ναυτιλίας (International Maritime Organization) και την Διεθνή Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από τα πλοία (MARPOL 73/78), τα όρια εμπομπής οξειδίων του Αζώτου από κινητήρες πλοίων με ολική χωρητικότητα (gross tonnage) μεγαλύτερη των 400 τόνων παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 1 [4].

Για τα νέα πλοία (κατασκευής μετά την 1/1/2011) είναι υποχρεωτική η κάλυψη των απαιτήσεων Tier II ενώ για τα πλοία που δραστηριοποιούνται σε ευαίσθητες περιβαλλοντικά περιοχές (Emission Control Areas) τα μέγιστα όρια ανηγμένων εκπομπών ρύπων NO<sub>x</sub> θα πρέπει να είναι σύμφωνα με το Tier III. Επιπλέον τίθενται μέγιστα όρια όσο αφορά την συγκέντρωση του καυσίμου Νητζελ σε θείο (sulfur content), η οποία από το 2012 και μετά δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 3,5% m/m, ενώ για τις ευαίσθητα περιβαλλοντικά περιοχές (Sulfur Emission Control Areas) αυτή η συγκέντρωση περιορίζεται σε 1% m/m, όπως φαίνεται στον πίνακα 2 [5]. Τα όρια γίνονται πολύ πιο αυστηρά μετά το 2020 (διεθνώς) και μετά το 2015 για τις περιοχές SECA όπου πλέον η μέγιστη περιεκτικότητα είναι ίση με 0,50% και 0,1% m/m αντίστοιχα.





**ΣΧΗΜΑ 1.** Μέγιστα επιτρεπόμενα όρια εκπομπής Οξειδίων του Αζώτου (NOx) από ναυτικούς κινητήρες

Με τα τρέχοντα και μελλοντικά όρια (ειδικά για τις SECA περιοχές) παύει να είναι εφικτή η χρήση καταλοίπων πετρελαίου ως καύσιμο (Residual Diesel Oil) ακυρώνοντας το πλεονέκτημα που προσέφερε η χαμηλή τιμή του στις μεγάλες αργόστροφες μηχανές Ντήζελ. Εναλλακτικά υπάρχουν τεχνικά εφικτές λύσεις με υψηλό όμως κόστος εγκατάστασης και ελλιπή (προς το παρόν) τεχνολογική ωρίμανση και αποδοχή από την ναυτιλία, όπου εγκαθίστανται συστήματα καθαρισμού των καυσαερίων (aftertreatment methods) για την αδρανοποίηση των επιβλαβών συστατικών που προέρχονται από το θείο που περιέχεται στο καύσιμο.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2.** Μέγιστα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωση καυσίμου σε θείο, σύμφωνα με τον IMO [5]

Outside SECAs	Inside SECAs
4.5% prior to 1 <sup>st</sup> January 2012	1.5% prior to 1 <sup>st</sup> January 2010
3.5% on and after 1 <sup>st</sup> January 2012	1.0% on and after 1 <sup>st</sup> January 2010
0.5% on and after 1 <sup>st</sup> January 2020*	0.1% on and after 1 <sup>st</sup> January 2015

\*depending on the outcome of a review by MEPC, to be concluded in 2018, as to the availability of the required fuel oil, this date could be deferred to 2025.

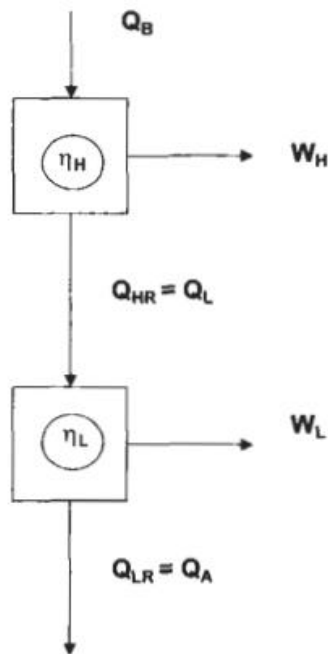
Σε κάθε περίπτωση, είναι φανερό ότι οι τρέχουσες και μελλοντικές απαιτήσεις όσο αφορά τα επιτρεπτά επίπεδα εκπομπής ρύπων καθώς και της περιεκτικότητας του καυσίμου σε θείο, επιβάλλουν την χρήση νέων τεχνολογιών και εναλλακτικών καυσίμων μεταβάλλοντας ουσιαστικά το κόστος χρήσης των κινητήρων Ντήζελ. Υπό αυτές τις συνθήκες και λαμβάνοντας υπόψη τις τεχνολογικές εξελίξεις στις εναλλακτικές επιλογές πρόωσης, υπάρχουν περιπτώσεις όπου, ανάλογα με το επιχειρησιακό προφίλ χρήσης του κινητήρα και την περιοχή όπου δραστηριοποιείται το σκάφος, η μέχρι σήμερα κυρίαρχη επιλογή ενός Ντήζελ κινητήρα παύει να είναι μονόδρομος.

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΑΕΡΙΟΣΤΡΟΒΙΛΙΚΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΟΥ

Με αυτό το σκεπτικό, στην παρούσα εργασία εξετάζεται η δυνατότητα επίτευξης συγκρίσιμων βαθμών απόδοσης με αυτών των δίχρονων μεγάλων κινητήρων, χρησιμοποιώντας

συνδυασμένο θερμοδυναμικά κύκλο Joule-Brayton / Rankine, εξαλείφοντας το συγκριτικό μειονέκτημα που έχουν οι συμβατικές αεριοστροβιλικές εγκαταστάσεις σε σχέση με τους δίχρονους κινητήρες Ντήζελ, ενώ παράλληλα αξιοποιείται το εγγενές χαρακτηριστικό των αεριοστροβιλικών εγκαταστάσεων όσο αφορά τα επίπεδα εκπομπής ρύπων. Οι σύγχρονες αεριοστροβιλικές εγκαταστάσεις επιτυγχάνουν την κάλυψη των αυστηρότερων περιβαλλοντικών ορίων (Tier III) χωρίς την χρήση πρόσθετης τεχνολογίας επεξεργασίας καυσαερίων, ενώ παράλληλα διαθέτουν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση ισχύος και αισθητά μειωμένους κραδασμούς σε σχέση με τους αντίστοιχους δίχρονους κινητήρες Ντήζελ, στοιχεία που ειδικά σε ορισμένους τύπους πλοίων (π.χ. επιβατηγά, κρουαζιερόπλοια, κ.λ.π.) αξιολογούνται ως ιδιαίτερα θετικά.

Μία εγκατάσταση συνδυασμένου θερμοδυναμικά κύκλου είναι αυτή κατά την οποία ένας θερμοδυναμικός κύκλος υψηλής θερμοκρασίας (κύκλος κορυφής) αποβάλλει θερμότητα  $Q_{HR}$ , που ανακτάται και χρησιμοποιείται από τον κύκλο χαμηλής θερμοκρασίας (κύκλος βάσης) για την παραγωγή πρόσθετης ενέργειας (μηχανικής ή ηλεκτρικής)  $W_L$ , αυξάνοντας έτσι τον συνολικό βαθμό απόδοσης [6], όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.



**ΣΧΗΜΑ 2.** Διαγραμματική αναπαράσταση ιδανικού συνδυασμένου κύκλου (χωρίς ενδιάμεσες απώλειες)[6]

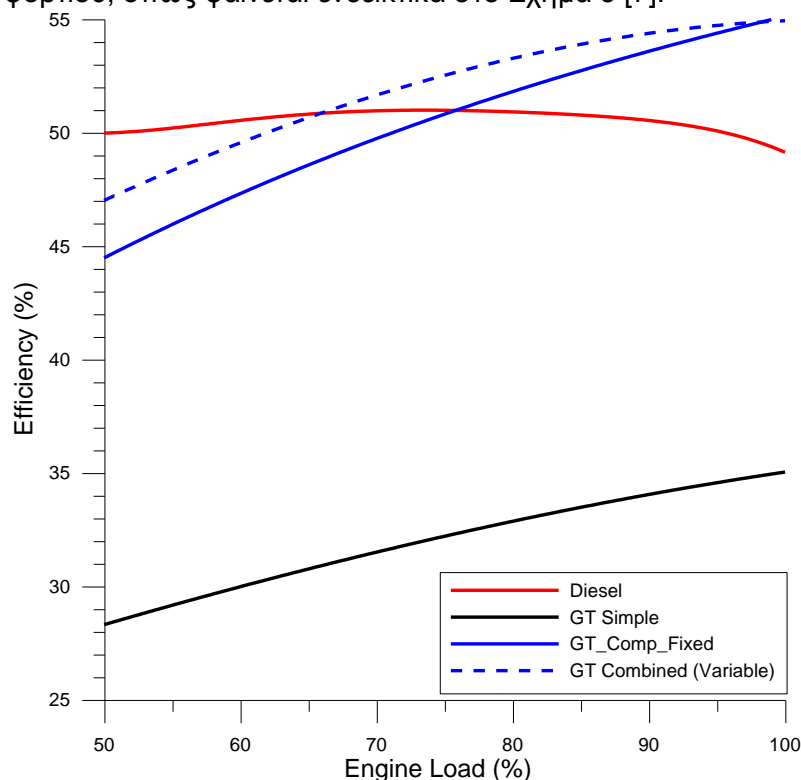
Στην περίπτωση των αεριοστροβιλικών εγκαταστάσεων με δεδομένο ότι ο κύκλος κορυφής Joule-Brayton έχει περιορισμένο άνω όριο θερμοκρασίας λόγω θεμάτων που σχετίζονται με την αντοχή των υλικών κατασκευής των πτερυγίων, η προσθήκη ενός κύκλου βάσης ουσιαστικά επιδιώκει να μειωθεί η μέση θερμοκρασία που αποβάλλεται η θερμότητα προς το περιβάλλον (χαμηλό θερμοδοχείο), ώστε να αυξηθεί ο συνολικός βαθμός απόδοσης. Στην ιδανική περίπτωση όπου μεταξύ των δύο κύκλων δεν υπάρχουν απώλειες, ο θεωρητικός βαθμός απόδοσης του συνδυασμένου κύκλου θα δίνεται από την ακόλουθη εξ. 1 [6]:

$$n_{CP} = \frac{W}{Q_B} = n_H + n_L - n_H \cdot n_L \quad (9)$$

όπου  $n_H$  και  $n_L$  είναι οι επιμέρους βαθμοί απόδοσης του κύκλου Joule-Brayton και του κύκλου Rankine αντίστοιχα, ενώ  $n_{CP}$  είναι ο βαθμός απόδοσης του συνδυασμένου κύκλου.

Θεωρώντας ως ενδεικτικό βαθμό απόδοσης μίας σύγχρονης μεγάλης ισχύος αεριοστροβλικής εγκατάστασης  $\eta_H=40\%$  και τον αντίστοιχο βαθμό απόδοσης του συνδυασμένου κύκλου βάσης (Rankine)  $\eta_L=30\%$ , εφαρμόζοντας την ανωτέρω σχέση καταλήγουμε σε ένα συνολικό βαθμό απόδοσης  $\eta_{CP}=40\%+30\%-40\%*30\%=58\%$ . Είναι λοιπόν φανερό, ότι παρά το γεγονός ότι στην προαναφερθείσα περίπτωση δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι απώλειες, είναι δυνατόν χρησιμοποιώντας συνδυασμένο κύκλο Joule-Brayton / Rankine να επιτευχθούν συγκρίσιμοι βαθμοί απόδοσης με αυτούς που διαθέτουν οι μεγάλοι δίχρονοι κινητήρες Ντήζελ.

Αυτή η διαπίστωση, αποτελεί αφετηρία για περαιτέρω και ενδελεχή μελέτη, καθώς πέρα από τον βαθμό απόδοσης στο πλήρες φορτίο, για την επιλογή ανάμεσα σε δίχρονο κινητήρα Ντήζελ και αεριοστροβλική εγκατάσταση συνδυασμένου κύκλου, θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη ότι ο βαθμός απόδοσης των αεριοστροβλικών εγκαταστάσεων μεταβάλλεται σημαντικά με την μεταβολή του φορτίου, όπως φαίνεται ενδεικτικά στο Σχήμα 3 [7].



**ΣΧΗΜΑ 3.** Ενδεικτική Μεταβολή του βαθμού απόδοσης συναρτήσει του φορτίου για Τυπικό Κινητήρα Diesel, συμβατική Αεριοστροβλική Εγκατάσταση (GT Simple), Αεριοστροβλική Εγκατάσταση Συνδυασμένου Κύκλου με σταθερά οδηγία πτερύγια (GT\_Comp\_Fixed) και Αεριοστροβλική Εγκατάσταση Συνδυασμένου Κύκλου με ρυθμιζόμενα οδηγία πτερύγια (GT Combined Variable) [7]

Η καμπύλη της μεταβολής του βαθμού απόδοσης του κινητήρα Ντήζελ είναι σχεδόν οριζόντια σε όλο το εύρος μεταβολής του φορτίου (με μία διακύμανση της τάξης του  $1\pm 2\%$ ), ενώ στην περίπτωση του αεριοστροβίλου η αντίστοιχη διακύμανση είναι της τάξης του  $15\pm 20\%$ . Αυτό το στοιχείο είναι ιδιαίτερα σημαντικό ειδικά στην περίπτωση της ναυτικής πρόωσης όπου σε ορισμένες κατηγορίες πλοίων οι μεταβολές του φορτίου είναι συχνές. Επιπλέον χρειάζεται να μελετηθεί η διάταξη του έλικος (που καθορίζει τον βαθμό απόδοσης μετάδοσης της κίνησης από την κύρια μηχανή στον έλικα), τα οποία είναι θέματα πέραν του σκοπού της παρούσας εργασίας.

## ΤΥΠΟΛΟΓΙΑ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΚΥΚΛΩΝ

Γενικά ο αεριοστρόβιλος είναι ένας κινητήρας που μπορεί εύκολα να συνδυασθεί με άλλες μηχανές για την πρόωση πλοίων. Έχουν ήδη εφαρμοσθεί ποικίλοι συνδυασμοί με επιτυχία σε πλοία, ενώ άλλοι βρίσκονται στο στάδιο διερεύνησης. Παράδειγμα αποτελούν οι ακόλουθοι συνδυασμοί:

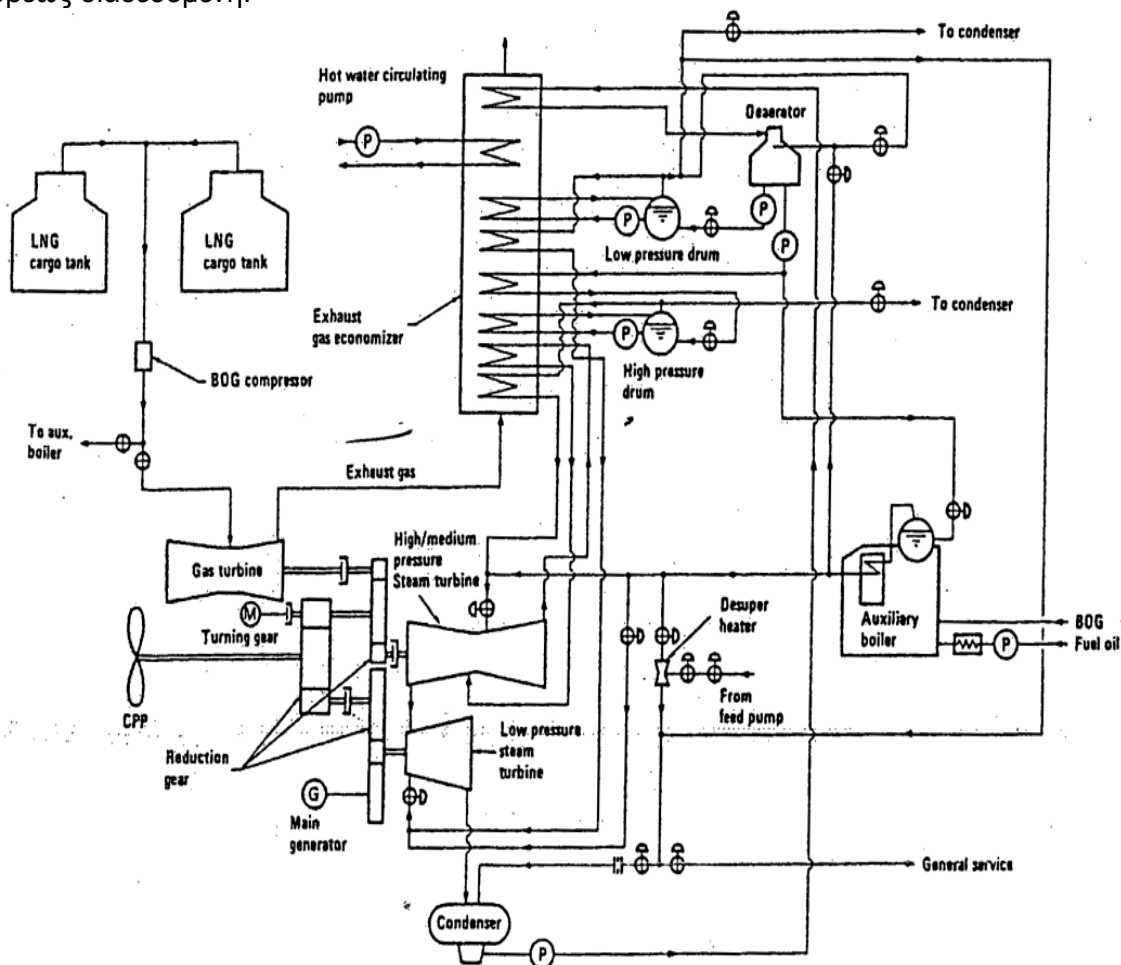
- COGAG: Combined Gas turbine And Gas turbine plant (συνδυασμένο σύστημα αεριοστροβίλου και αεριοστρόβιλου).
- COGOG: Combined Gas turbine Or Gas turbine plant (συνδυασμένο σύστημα αεριοστροβίλου ή αεριοστρόβιλου).
- CODAG: Combined Diesel And Gas turbine plant (συνδυασμένο σύστημα κινητήρα Diesel και αεριοστροβίλου).
- CODOG: Combined Diesel Or Gas turbine plant (συνδυασμένο σύστημα κινητήρα Diesel ή αεριοστροβίλου).
- COSAC: Combined Steam And Gas turbine plant (συνδυασμένο σύστημα ατμού και αεριοστροβίλου).
- COGAS: Combined Gas turbine and Steam plant (συνδυασμένο θερμοδυναμικά σύστημα αεριοστρόβιλου και ατμού).
- COGES: Combine Gas turbine Electric and Steam (συνδυασμένο θερμοδυναμικά σύστημα αεριοστροβίλου και ατμοστροβίλου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για την ηλεκτρική πρόωση του σκάφους).
- CONAG: Combined Nuclear And Gas turbine plant (συνδυασμένο σύστημα πυρηνικής ενέργειας και αεριοστρόβιλου).

Οι σημαντικότεροι λόγοι, για τους οποίους έχουν αναπτυχθεί οι συνδυασμοί αυτοί, είναι ότι [7,8] εξαιτίας του υψηλού κόστους ανάπτυξης, οι αεριοστρόβιλοι κατασκευάζονται σε λίγα διακεκριμένα μεγέθη με αισθητή διαφορά ισχύος από το ένα μέγεθος στο επόμενο. Προκειμένου να ικανοποιηθούν μεγαλύτερες ή ενδιάμεσες απαιτήσεις ισχύος, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί συνδυασμός δύο ή περισσότερων μηχανών, όχι αναγκαστικά της ίδιας ισχύος. Σε μικρές ταχύτητες μπορεί να λειτουργεί μόνον η μία μηχανή, ενώ σε μεγαλύτερες ταχύτητες τίθεται σε λειτουργία και η άλλη (ή οι άλλες). Στη λύση αυτή, συνηγορεί το γεγονός ότι ο βαθμός απόδοσης ενός αεριοστροβίλου μικραίνει σημαντικά σε μερικό φορτίο. Έχοντας περισσότερες μηχανές, τίθενται κάθε φορά σε λειτουργία τόσες όσες χρειάζονται, ώστε η κάθε μία να λειτουργεί κοντά στην ονομαστική της ισχύ και επομένως σε περιοχή υψηλού βαθμού απόδοσης.

Στις ονομασίες των συνδυασμών, η λέξη Or (ή) σημαίνει ότι σε μικρές ταχύτητες χρησιμοποιείται μόνον η πρώτη μηχανή (σχετικά μικρής ισχύος) ενώ σε υψηλές ταχύτητες μόνο η δεύτερη, η οποία είναι μεγαλύτερης ισχύος. Η λέξη And (και) σημαίνει ότι για ταχύτητες μεγαλύτερες από αυτές που επιτυγχάνονται με την πρώτη μηχανή, λειτουργεί παράλληλα και η δεύτερη. Ο συνδυασμός COSAG δεν είχε επιτυχή εφαρμογή μέχρι τώρα, κυρίως λόγω του ότι η εγκατάσταση ατμού δεν είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για μικρή ισχύ. Εξάλλου, συστήματα CONAG έχουν μελετηθεί, αλλά δεν έχουν εφαρμοσθεί ακόμη.

Καλύτερες φαίνονται οι προοπτικές για το σύστημα COGAS (θερμοδυναμικός συνδυασμός κύκλου Joule-Brayton με κύκλο Rankine), στον οποίο το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας των καυσαερίων αεριοστροβίλου ανακτάται και παράγεται ατμός που κινεί ατμοστροβίλο με αποτέλεσμα υψηλές τιμές βαθμού απόδοσης (55-60%). Εάν μάλιστα ο λέβητας καυσαερίων είναι εφοδιασμένος με καυστήρες, τότε το σύστημα διαθέτει πρόσθετη εφεδρεία, καθώς κάθε θερμοδυναμικός κύκλος μπορεί να λειτουργεί και ανεξάρτητα από τον άλλο. Το Σχήμα 4

προέρχεται από σχετική μελέτη και απεικονίζει ένα σύστημα συνδυασμένου θερμοδυναμικά κύκλου αεριοστροβίλου-ατμοστροβίλου, για πρόωση πλοίου μεταφοράς υγροποιημένου φυσικού αερίου, χρησιμοποιώντας δύο βαθμίδες πίεσης για την καλύτερη εκμετάλλευση της ενέργειας των καυσαερίων του αεριοστροβίλου. Το φυσικό αέριο που αναπόφευκτα εξατμίζεται από τις δεξαμενές μεταφοράς του πλοίου, χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την πρόωση. Ενώ σε εγκαταστάσεις στη στεριά τα συστήματα συνδυασμένου θερμοδυναμικά κύκλου αεριοστροβίλου-ατμοστροβίλου είναι πλέον ο κανόνας για μεγάλες τιμές ισχύος (και ιδιαίτερα όταν υπάρχει φυσικό αέριο ως καύσιμο εξαιτίας της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου αλλά και της μη σημαντικής παρουσίας ή πλήρους έλλειψης θείου σε αυτό), η εφαρμογή τους στην ναυτιλία δεν είναι ευρέως διαδεδομένη.

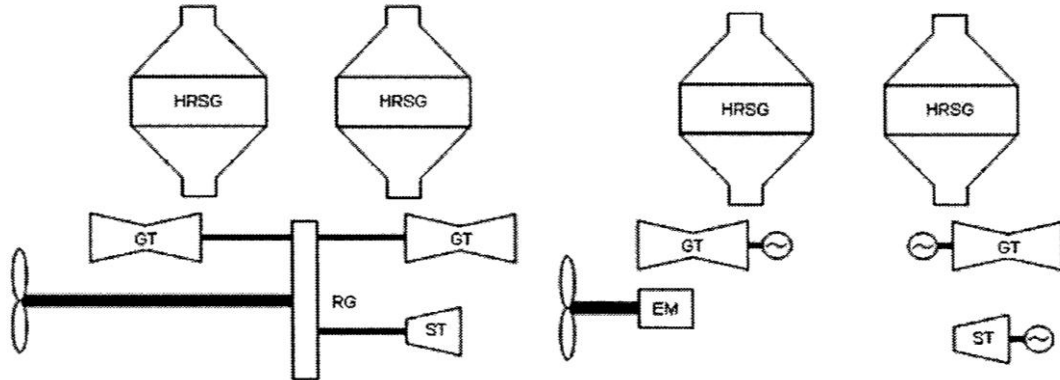


ΣΧΗΜΑ 4. Σύστημα συνδυασμένου κύκλου αεριοστροβίλου –ατμοστροβίλου για πρόωση πλοίου [9]

## ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΡΑΤΕΣΤΕΡΩΝ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΝ ΣΤΗΝ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑ ΣΗΜΕΡΑ

Η χρήση συνδυασμένων κύκλων σε πλοία συνεπάγεται είτε την απευθείας μετάδοση της κίνησης από τους αεριοστροβίλους / ατμοστροβίλους στους ελικοφόρους άξονες (COGAS) ή την ηλεκτροπρόωση (COGES) μέσω ηλεκτροκινητήρων των οποίων η ηλεκτρική ισχύς

παράγεται από γεννήτριες που συνδέονται με έναν ή περισσότερους αεριοστρόβιλους και έναν ατμοστρόβιλο. Είναι σαφές ότι στο σύστημα αυτό η μηχανική ενέργεια των στροβίλων κινεί ηλεκτρικές γεννήτριες που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, που παρέχεται σε ηλεκτροκινητήρα/ες και αυτός/οι με την σειρά του/ς κινούν τον/τους έλικα/κες (Σχήμα 5)



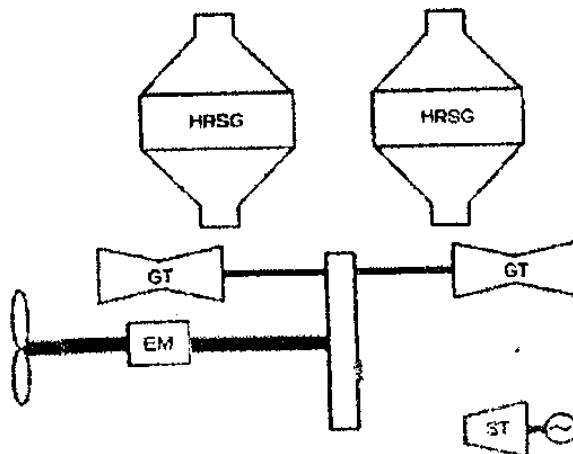
**ΣΧΗΜΑ 5.** Συνδυασμένος θερμοδυναμικά κύκλος Joule-Brayton / Rankine Σύστημα COGAS (αριστερά) και COGES (δεξιά) [6]

Τα συμβατικά μηχανικά συστήματα πρόωσης έχουν υψηλούς βαθμούς απόδοσης μετάδοσης της κίνησης περίπου 98-99% [10]. Όμως εξαιτίας της υπάρχουσας μηχανικής σύνδεσης συνήθως στερούνται της ευελιξίας να επανακατευθύνουν ή να διανείμουν την ισχύ μεταξύ των αξόνων σε πλοία με πολλούς άξονες. Ακόμη στο σύστημα αυτό η μηχανή πρόωσης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα για την παροχή ενέργειας όταν το πλοίο βρίσκεται σε λιμάνι, αλλά ένα ιδιαίτερο ενεργειακό σύστημα με γεννήτριες πρέπει να εφοδιάσει το πλοίο με ηλεκτρική ενέργεια. Όταν το πλοίο βρίσκεται εν πλώ με την προϋπόθεση ότι η ταχύτητα περιστροφής του άξονα είναι αρκετά σταθερή, η ηλεκτρική ενέργεια για τις διάφορες απαιτήσεις του πλοίου, μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας μια εξαρτημένη γεννήτρια ή μία γεννήτρια μεταβλητών στροφών.

Εναλλακτικά η επιλογή της ηλεκτροπρόωσης προσφέρει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτείται η χρήση ενός ογκώδη και με μεγάλο βάρος μειωτήρα στροφών για την μηχανική σύνδεση των αεριοστρόβιλων που κινούνται με υψηλές ταχύτητες περιστροφής και της αργά στρεφόμενης έλικας. Επιπρόσθετα εφόσον όλες οι γεννήτριες παρέχουν ενέργεια προς ένα κοινό σύστημα διανομής, ένας κινητήρας μπορεί εύκολα να παρέχει ενέργεια σε δύο ή περισσότερους άξονες καθώς επίσης να καλύπτει και άλλες ανάγκες του πλοίου, ενώ παράλληλα προσφέρεται ευελιξία στην επιλογή της θέσης του μηχανοστασίου συγκρινόμενη με σχεδιασμούς, που προβλέπουν απευθείας μετάδοση της κίνησης μεταξύ της κύριας μηχανής και της έλικας. Το μειονέκτημα του συστήματος αυτού είναι ότι η διπλή μετατροπή της ενέργειας (αρχικά η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική στην γεννήτρια και εν συνεχεία, η ηλεκτρική μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια στην έλικα) επιφέρει μειωμένο βαθμό απόδοσης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [8], όταν χρησιμοποιείται ηλεκτροπρόωση περίπου 91% της ισχύος της μηχανής φθάνει στην έλικα.

Εναλλακτική έκδοση του προαναφερθέντος συστήματος, είναι να συνδεθούν οι αεριοστρόβιλοι με ένα μειωτήρα για την κίνηση του σκάφους και ο ατμοστρόβιλος με μια γεννήτρια, οπότε προκύπτει ένα υβριδικό σχήμα συνδυασμού COGAS και COGES όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τον ατμοστρόβιλο χρησιμοποιείται για τις διάφορες ανάγκες του σκάφους καθώς και για την πρόωση μέσω ενός ηλεκτροκινητήρα τοποθετημένου στον ελικοφόρο άξονα. Μία τέτοια διάταξη θα απαιτούσε ένα λιγότερο σύνθετο μειωτήρα, επιφέροντας μείωση του κόστους και πιθανόν, υψηλότερη απόδοση του μειωτήρα.

Η επιλογή ενός από τα συστήματα αυτά καθορίζεται από τις απαιτήσεις του σκάφους. Με το συνδυασμένο κύκλο που οδηγεί το σύστημα ηλεκτρικής πρόωσης είναι ευκολότερο να επιτευχθούν αποδεκτοί βαθμοί απόδοσης σε μερικό φορτίο, διότι μία ή περισσότερες μονάδες παραγωγής ενέργειας μπορούν να σταματήσουν να λειτουργούν, εφόσον επέρχεται μείωση της ζητούμενης ενέργειας ενώ οι παραμένουσες σε λειτουργία μονάδες, λειτουργούν σε συνθήκες όπου αυτές είναι αποδοτικές (στο πλήρες φορτίο ή κοντά σε αυτό). Γενικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι για πλοία τα οποία απαιτείται να λειτουργούν για μικρό χρονικό διάστημα σε χαμηλή ισχύ και έχουν υψηλές απαιτήσεις ισχύος, το σύστημα άμεσης μετάδοσης είναι η προτιμητέα επιλογή, ενώ το σύστημα της ηλεκτροπρόωσης είναι η προτιμητέα επιλογή για τα πλοία που λειτουργούν τον περισσότερο χρόνο σε μερικό φορτίο [10].



**ΣΧΗΜΑ 6.** Συνδυασμένος θερμοδυναμικά κύκλος Joule-Brayton/Rankine. Συνδυασμός COGAS και COGES [10]

## ΟΙ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΣΑΝ ΠΡΩΣΤΗΡΙΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΕ ΠΛΟΙΑ

Η εισαγωγή συνδυασμένων θερμοδυναμικά κύκλων ως προωστήριων μηχανών επηρεάζει ένα σύνολο από διάφορα ζητήματα. Στην συνέχεια αναπτύσσονται τα θέματα αυτά και υπογραμμίζονται οι διαφορές σε σύγκριση με τις μηχανές Diesel.

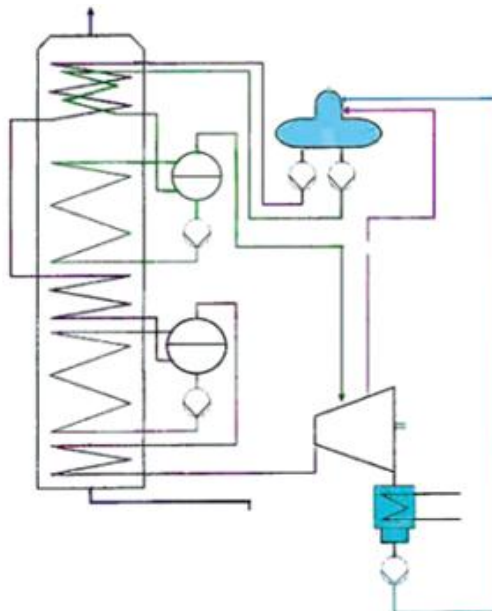
### Η απόδοση της εγκατάστασης

Σε προηγούμενη παράγραφο παρουσιάστηκε η θεωρητική αύξηση του βαθμού απόδοσης μίας απλής αεριοστροβιλικής εγκατάστασης συνδυάζοντάς την με ένα κύκλο βάσης (Rankine). Για να υπάρχει μία εκτίμηση της ρεαλιστικά εφικτής αύξησης του βαθμού απόδοσης χρησιμοποιώντας δεδομένα από υφιστάμενες εγκαταστάσεις πρόωσης, στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα θεωρητικού μοντέλου [7], όπου συγκρίνονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή συνδυασμένου κύκλου σε υφιστάμενη μεγάλη δίχρονη μηχανή Diesel και σε αεριοστροβιλική εγκατάσταση. Τέσσερεις διαφορετικοί τύποι αεριοστροβίλων εξετάζονται: CYCLON, GTX100, GT10B, LM2500 και GT35 με αποδόσεις ισχύος ανά μονάδα από 12.9 MW έως 43 MW.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.** Σύγκριση βαθμού απόδοσης διάφορων συνδυασμένων κύκλων (Rankine bottom cycle) αεριοστροβιλικών και αργόστροφων δίχρονων κινητήρων Νπήζελ, στο πλήρες φορτίο [7].

Type of Gas Turbine or Diesel Engine	$N_{GT}$ or $N_D$	$m_{GT}$ or $m_{GT}$	No. of Units	Total Power	$t_4$ or $t_{exhaust}$	$n_{GT}$ or $n_D$	$be_{GT}$ or $be_D$	$n_{cc}$	$be_{cc}$	$t_{exhaust}$
	kW	kg/s			°C	-	g/kWh			
<b>Gas Turbine</b>								<b>Gas Turbine</b>		
CYCLON	12900	39.7	4	51600	570	0.340	248.0	0.5067	166.4	139
GTX100	43000	122.0	1	43000	546	0.370	227.9	0.5208	161.9	139
GT10B	24400	80.4	2	48800	538	0.347	243.0	0.5051	166.9	135
LM2500	22400	68.0	1	44800	528	0.365	230.9	0.5123	164.6	135
GT35	17000	92.3	3	51000	378	0.320	263.5	0.4311	195.6	131
<b>Diesel Engine</b>								<b>Diesel Engine</b>		
9K98MC	48762	134.25	1	48762	232.8	0.482	174.9	0.5089	165.7	131
9RTA96C	46332	104.50	1	46332	271.0	0.506	166.8	0.5398	156.2	131

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, επιλέγεται ικανό πλήθος από κάθε ένα από τους υπό εξέταση τύπους αεριοστροβίλων, ώστε η συνολική ισχύς να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ισχύ ενός μεγάλου δίχρονου κινητήρα Diesel που αποτελεί την κυρίαρχη επιλογή πρόωσης για μεγάλο μεγέθους πλοία. Όσο αφορά τον κινητήρα Diesel, δύο τύποι εξετάζονται (9K98MC και 9RTA96C) με παραπλήσια ισχύ της τάξης των 46÷48 MW. Ο βαθμός απόδοσης των αεριοστροβιλικών εγκαταστάσεων είναι της τάξης του 32%÷37%, ενώ ο αντίστοιχος των κινητήρων Diesel είναι 48%÷50%, δηλ. 35%÷50% υψηλότερος. Για την θεωρητική διερεύνηση της δυνατότητας μείωσης αυτής της διαφοράς που παρατηρείται ανάμεσα στους βαθμούς απόδοσης των αεριοστροβίλων και των κινητήρων Diesel, στην μελέτη [7] εξετάστηκε θεωρητικά η προσθήκη διβάθμιου κύκλου βάσης Rankine και στους δύο τύπους κινητήρων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.



**ΣΧΗΜΑ 7.** Διβάθμιος κύκλος βάσης Rankine ατμού που προστίθεται σε αεριοστροβιλικό ή Diesel κινητήρα [7]



Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 3. Σημειώνεται ότι στις αεριοστροβιλικές εγκαταστάσεις λόγω των σημαντικά υψηλότερων θερμοκρασιών που παρατηρούνται στην έξοδο του στροβίλου (370÷570 οC στην συγκεκριμένη ομάδα που εξετάστηκε) ενδείκνυται η ανάκτηση της θερμότητας των καυσαερίων σε δύο βαθμίδες πίεσης. Αντιθέτως, στην περίπτωση των Diesel κινητήρων, παρά το γεγονός ότι στον πίνακα 3 παρουσιάζονται αποτελέσματα από την εφαρμογή διβάθμιου κύκλου βάσης Rankine, στην πραγματικότητα η βελτίωση του συνολικού συντελεστή απόδοσης δεν δικαιολογεί την χρήση περισσότερων της μίας βαθμίδων.

Με την προσθήκη του κύκλου βάσης, ο συνολικός βαθμός απόδοσης των αεριοστροβιλικών εγκαταστάσεων κυμαίνεται μεταξύ 43%÷52%, ο οποίος είναι απόλυτα συγκρίσιμος με τον αντίστοιχο βαθμό απόδοσης των αντίστοιχων κινητήρων Diesel ενώ υπολείπεται λίγο από τον βαθμό απόδοσης του συνδυασμένου κύκλου Diesel (50%÷54%). Αυτό σημαίνει ότι με τον συνδυασμένο κύκλο οι βαθμοί απόδοσης των αεριοστροβίλων που εξετάστηκαν αυξάνονται κατά 34%÷49%, ενώ των κινητήρων Diesel κατά 5,5%÷6,6%. Εναλλακτικά, θεωρώντας δεδομένη την μέγιστη αποδιδόμενη ισχύ, παρατηρείται ότι χρησιμοποιώντας συνδυασμένο κύκλο, ένας κινητήρας Diesel θα πρέπει να είναι 1,3÷1,4 φορές μεγαλύτερης ισχύος από τον αντίστοιχο αεριοστροβιλικό κινητήρα (λόγω της σημαντικά υψηλότερης συνεισφοράς του κύκλου βάσης στην συνολικά αποδιδόμενη ισχύ). Αυτά τα στοιχεία είναι σημαντικά, και καταδεικνύουν ότι με την υφιστάμενη περιβαλλοντική νομοθεσία, ο συνδυασμένος κύκλος Joule-Brayton / Rankine αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική, ειδικά συνεκτιμώντας και τα εγγενή πλεονεκτήματα που διαθέτει μία αεριοστροβιλική εγκατάσταση σε σχέση με ένα κινητήρα Diesel τα οποία αναλύονται στις επόμενες παραγράφους.

### Θεώρηση του βάρους και του όγκου

Η συγκέντρωση ισχύος των αεριοστροβίλων είναι πολύ υψηλή, ειδικά σε σύγκριση με τις μηχανές Diesel καθιστώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις απαιτήσεις για χώρο μίας αεριοστροβιλικής εγκατάστασης χαμηλές. Ο εξοικονομούμενος χώρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξήσει την χωρητικότητα του πλοίου σε φορτίο ή σε αριθμό επιβατών. Επιπρόσθετα για ένα δεδομένο επίπεδο ισχύος, το βάρος της εγκατάστασης που αποτελείται από αεριοστροβίλους είναι μικρότερο από το αντίστοιχο των μηχανών Diesel. Το μειωμένο βάρος της κύριας μηχανής είναι πλεονέκτημα, καθ' όσον μειώνει το εκτόπισμα του πλοίου, με αποτέλεσμα να μειώνονται αντίστοιχα και οι απαιτήσεις ισχύος πρόωσης, με άμεσο οικονομικό πλεονέκτημα. Βέβαια θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στην περίπτωση του συνδυασμένου κύκλου (με προσθήκη κύκλου Rankine) οι απαιτήσεις σε χώρο και βάρος αυξάνονται σε σχέση με τις συμβατικές διατάξεις των αεριοστροβίλων. Για την όσο το δυνατό μεγαλύτερη εκμετάλλευση του διαθέσιμου χώρου, το σύστημα ανάκτησης θερμότητας μπορεί να τοποθετηθεί μέσα στη καπνοδόχο και όχι εντός του μηχανοστασίου όπως συμβαίνει με τα συμβατικά σκάφη, που ανακτούν την θερμότητα από τις εξαγωγές των μηχανών Diesel.

Τα πλεονεκτήματα ως προς τις απαιτήσεις βάρους και όγκου της εγκατάστασης COGES σε σχέση με το σύστημα Diesel-electric, που είναι η παραδοσιακή επιλογή για τα περισσότερα κρουαζιερόπλοια, φαίνονται στο πλοίο Millennium [12]. Σαν συνέπεια των μικρότερων απαιτήσεων σε χώρο του συστήματος COGES που εγκαταστάθηκε στο συγκεκριμένο κρουαζιερόπλοιο, ελευθερώθηκε χώρος για 50 επιπρόσθετες καμπίνες. Σε σχέση με τις απαιτήσεις ισχύος του ίδιου του συστήματος, το σύστημα COGES απαιτεί μικρότερο βοηθητικό εξοπλισμό μεγέθους περίπου 500 KW. Επιπρόσθετα εξαιτίας του μειωμένου βάρους της εγκατάστασης COGES, το εκτόπισμα του πλοίου μειώθηκε κατά 1000 tons, επιφέροντας μία μείωση της ισχύος πρόωσης κατά 1,6%. Συνολικά οι απαιτήσεις ισχύος του πλοίου μειώθηκαν κατά 1150 KW.

## Το κόστος

Βασιζόμενοι σε προηγούμενες μελέτες είναι δύσκολο να παρουσιασθούν αξιόπιστα οικονομικά στοιχεία, που αφορούν το κόστος των εγκαταστάσεων συνδυασμένου κύκλου. Σε σχέση με το αρχικό κόστος τους, όταν συγκρίνονται μηχανές για κρουαζιερόπλοια ο Koehler [13] ισχυρίζεται ότι αυτό είναι χαμηλότερο για μηχανές Diesel, ενώ ο Ahlqvist [14] συμπέρανε ότι αυτό είναι παρόμοιο μεταξύ Diesel και συνδυασμένου κύκλου. Οι μηχανές Diesel καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες λαδιού λίπανσης, ενώ οι αεριοστρόβιλοι καταναλώνουν μόνο πολύ μικρές ποσότητες, τυπικά 1% της κατανάλωσης των μηχανών Diesel [13].

Αυτό είναι πλεονέκτημα για το λειτουργικό κόστος των αεριοστροβίλων, αλλά το πλεονέκτημα αυτό είναι αρκετά μικρό εξαιτίας του γεγονότος ότι το κόστος του λαδιού λίπανσης είναι μόνο μικρό τμήμα του συνολικού λειτουργικού κόστους. Όταν συγκριθούν οι μεσόστροφες μηχανές Diesel, με τον συνδυασμένο κύκλο αεριοστροβίλου με ηλεκτρική μετάδοση (COGES) οι Domachowski και Dzida [15] υπολογίζουν ότι το ειδικό κόστος ισχύος είναι 12% μικρότερο για τον συνδυασμένο κύκλο. Οι τιμές αυτές προήλθαν υποθέτοντας ότι οι δύο μηχανές λειτουργούν με καύσιμο MDO (Marine Diesel Oil), κάτι το οποίο υπό της παρούσες συνθήκες όσο αφορά την νομοθεσία για τις εκπομπές ρύπων αποτελεί ρεαλιστικό σενάριο. Ο Koehler [13] δεν ποσοτικοποιεί την διαφορά, αλλά ισχυρίζεται ότι το λειτουργικό κόστος είναι υψηλότερο για τους συνδυασμένους κύκλους. Η εμπειρία δείχνει ότι η απαιτούμενη συντήρηση από το πλήρωμα για τον συνδυασμένο κύκλο είναι σημαντικά μικρότερη από ένα τυπικά ντιζελοκίνητο σκάφος [11]. Επιπρόσθετα η modular κατασκευή των συστημάτων με αεριοστροβίλους κάνει γρήγορη την αντικατάσταση των μερών που έχουν υποστεί βλάβη.

## Θέματα λειτουργίας και εκκίνησης

Το γεγονός ότι οι αεριοστρόβιλοι γενικά δεν είναι αναστρέψιμες μηχανές ενώ οι μηχανές Diesel μπορεί να είναι, σε ορισμένες περιπτώσεις, έχει επίδραση στη δυνατότητα κινήσεων του σκάφους. Όμως σε ένα αεριοστρόβιλο με συνδυασμένο θερμοδυναμικά κύκλο και ηλεκτρική μετάδοση δεν υπάρχει μειονέκτημα, επειδή η ηλεκτρική μηχανή που παρέχει ενέργεια στον έλικα είναι αναστρέψιμη. Δεν υπάρχει επίσης μειονέκτημα στον συνδυασμένο κύκλο με απευθείας μετάδοση στον έλικα γιατί για τέτοιες διατάξεις υπάρχουν διατάξεις οδοντωτών τροχών ανάστροφης μετάδοσης (reversible transmission gears) ή μπορούν να χρησιμοποιηθούν έλικες μεταβαλλόμενου βήματος [15]. Και οι δύο τύποι μηχανών έχουν δείξει ότι έχουν αξιόπιστη λειτουργία και δεν υπάρχει προφανές πλεονέκτημα για κάποιον από τους δύο τρόπους πρόωσης ως προς το θέμα αυτό.

Εξαιτίας των υψηλών συχνοτήτων των αεριοστροβίλων (οι οποίες αποσβένονται πιο εύκολα από ότι οι χαμηλές συχνότητες), οι δονήσεις των αεριοστροβίλων είναι χαμηλότερες από αυτές των μηχανών Diesel. Επιπρόσθετα το επίπεδο θορύβου είναι μικρότερο στους αεριοστρόβιλους. Από την άλλη πλευρά, οι μηχανές Diesel ανταποκρίνονται γρηγορότερα σε μία μεταβολή του φορτίου σε σχέση με τους αεριοστρόβιλους με συνδυασμένο κύκλου [13]. Οι μεγάλες αργόστροφες μηχανές ντίζελ μπορούν να επιταχύνουν από 0% σε 30÷40% φορτίο σε μερικά δευτερόλεπτα, όμως η εναπομένουσα επιτάχυνση μέχρι το πλήρες φορτίο απαιτεί σημαντικά περισσότερο χρόνο. Τυπικά όταν τέτοιες μηχανές χρησιμοποιούνται για πρόωση επιταχύνουν από μηδενικό μέχρι το πλήρες φορτίο σε περίπου 0,5÷1 h. Στη θεωρία, αυτό μπορεί να γίνει πολύ γρηγορότερα, αλλά αποφεύγεται γιατί θα προκαλέσει υψηλές θερμικές τάσεις.

Ένας αεριοστρόβιλος τυπικά χρειάζεται περίπου πέντε δευτερόλεπτα για να επιταχύνει από μηδενικό σε πλήρες φορτίο [16]. Επομένως περίπου τα δύο τρίτα της ισχύος ενός συνδυασμένου κύκλου μπορεί να ληφθεί εντός αυτού του χρονικού διαστήματος. Η ισχύς που απομένει και που έρχεται από τον ατμοστρόβιλο χρειάζεται περισσότερο χρόνο. Όμως εξ' αιτίας

της αδράνειας που παρουσιάζουν τα μεγάλα πλοία, ο χρόνος επιτάχυνσης της μηχανής γενικά δεν είναι κρίσιμος [16].

Ο χρόνος εκκίνησης εξαρτάται πολύ από το εάν τα μέρη της μηχανής είναι κρύα ή ζεστά πριν την εκκίνηση ειδικά για τους συνδυασμένους κύκλους. Πρακτικά οι μηχανές Diesel που χρησιμοποιούνται για την πρόωση των πλοίων δεν επιτρέπεται να κρυώσουν (δηλαδή να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος). Όταν το πλοίο δεν βρίσκεται σε υπηρεσία, οι μηχανές διατηρούνται στη πρόπυσα θερμοκρασία χρησιμοποιώντας το νερό ψύξης. Η θερμοκρασία του νερού ψύξης είναι αυτή που χρησιμοποιείται φυσιολογικά κατά την διάρκεια της λειτουργίας των μηχανών. Το νερό ψύξης θερμαίνεται από τα καυσαέρια των βοηθητικών μηχανών (συνήθως τετράχρονοι μηχανές Diesel) που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη. Από την κατάσταση αυτή, το πλήρες φορτίο μπορεί να επιτευχθεί εντός 1h χωρίς να υπάρξει υπέρβαση των θερμικών τάσεων των υλικών.

Ο χρόνος εκκίνησης των αεριοστροβίλων εξαρτάται από τον χρόνο αδράνειας του στροβίλου (ανενεργός), ενώ ο χρόνος εκκίνησης του κύκλου ατμού εξαρτάται από τον χρόνο που απαιτείται για να θερμανθούν τα μέρη της μηχανής χωρίς να γίνει υπέρβαση των θερμοκρασιών που επιβάλλονται από το υλικό. Ο Kehlofer [17] αναφέρει ότι για αεριοστροβίλους που χρησιμοποιούνται σε μεγάλους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στη ξηρά σε συνδυασμένους θερμοδυναμικά κύκλους, χρειάζονται λιγότερο από 30min από την στιγμή που έχει ενεργοποιηθεί η διαδικασία εκκίνησης μέχρις ότου ο στροβίλος φθάσει στο πλήρες φορτίο. Για ναυτικούς αεριοστροβίλους ένας χρόνος εκκίνησης μικρότερος των 90s είναι καθοριστικός [16]. Μια γρήγορη εκκίνηση των αεριοστροβίλων της εγκατάστασης COGES που παρέχει ισχύ στο κρουαζιερόπλοιο Millennium απαιτεί τυπικά 3min ή λιγότερο για να επιτευχθεί η επιθυμητή ταχύτητα περιστροφής σε άφορτη λειτουργία (synchronous idle), μετά το οποίο, το φορτίο μπορεί να παραληφθεί εντός μερικών δευτερολέπτων [11]. Με βάση τα στοιχεία αυτά χρόνοι εκκίνησης κάτω από 10min για στροβίλους που προορίζονται για ναυτικούς συνδυασμένους θερμοδυναμικά κύκλους θεωρούνται ρεαλιστικοί.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ισχύοντες και μελλοντικοί κανονισμοί που αφορούν τις εκπομπές ρύπων καθώς και τα όρια που έχουν τεθεί όσο αφορά την περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, τείνουν να ανατρέψουν την κυριαρχία των μεγάλων δίχρονων κινητήρων Diesel σε ορισμένους τύπους πλοίων και αναδεικνύεται ως τεχνικοοικονομικά δελεαστική η εγκατάσταση σύγχρονων αεριοστροβιλικών εγκαταστάσεων συνδυασμένων με κύκλο βάσης Rankine. Όταν χρησιμοποιείται συνδυασμένος θερμοδυναμικά κύκλος ως προωστήρια μηχανή σε πλοία, αυτός μπορεί να κινήσει τους ελικοφόρους άξονες μέσω των αεριοστροβίλων (COGAS) ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί στροβιλοηλεκτρική πρόωση (COGES). Σε πλήρες φορτίο το σύστημα COGAS παρέχει υψηλότερο ολικό βαθμό απόδοσης αφού ο βαθμός απόδοσης του συστήματος μετάδοσης κίνησης είναι υψηλότερος σε σχέση με το σύστημα COGES. Όμως με το σύστημα COGES είναι ευκολότερο να ληφθεί ικανοποιητική απόδοση σε μερικό φορτίο, επειδή μία ή περισσότερες από τις μονάδες παραγωγής ενέργειας μπορεί να απενεργοποιηθεί επιτρέποντας να λειτουργούν οι εναπομένουσες μονάδες σε υψηλό φορτίο. Τέλος, είναι δυνατό οι δύο αυτές τεχνικές να συνδυασθούν συνδέοντας τους αεριοστροβίλους με τον μειωτήρα στροφών και τον ατμοστροβίλο με μία γεννήτρια.

Σε κάθε περίπτωση είναι φανερό ότι τα αεριοστροβιλικά συστήματα συνδυασμένου κύκλου, προσφέρουν μία σειρά από πλεονεκτήματα για πολλούς τύπους σκαφών, χωρίς να υπολείπονται όσο αφορά τον ολικό βαθμό απόδοσης σε σύγκριση με τους συμβατικούς κινητήρες Diesel. Η τελική επιλογή θα πρέπει να λάβει υπόψη τις ειδικές ανάγκες κάθε σκάφους, το επιχειρησιακό του προφίλ αλλά και την περιοχή στην οποία προβλέπεται να δραστηριοποιηθεί.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. United Nations International Maritime Organization. IMO and the Environment 2011.
2. Eyringer V, Kohler HW, Lauer A, Lemper B. Emissions from international shipping: 2 impact of future technologies on scenarios until 2050. *J. Geophys Res* 2005; 110:D17306.
3. Trozzi C. (2010). Update of Emission Estimate Methodology for Maritime Navigation , Techne Consulting report ETC.EF.10 DD, May 2010
4. Entec (2005), European Commission, Directorate General Environment Service Contract on Ship Emissions: Assignment, Abatement and Market-based Instruments, Task 1 - Preliminary Assignment of Ship Emissions to European Countries , Final Report, August 2005
5. IMO. MARPOL, Consolidated Edition 2006, MARPOL Annex VI: Regulations for the prevention of air pollution from ships. London: International Maritime Organization, 2006.
6. Horlock j. H., Eng. F. R. and F.S.R (2003). *Advance Gas Turbine Cycles*. ELSEVIER SCIENCE Ltd, British, ISBN: 0-08-044273-0.
7. Dzida M., Olszewski W., Comparing combined gas turbine/steam turbine and marine low speed piston engine/steam turbine systems in naval applications. *Polish Maritime Research* 4(71) 2011 Vol. 18
8. Haglund Fredrik. A review on the use of gas and steam turbine combine cycle as prime movers for large ships. Part I: Background and design. *Energy Conversion and Management* 49 (2008), 3458-3467.
9. Χ. Αθ. Φραγκόπουλος. *Ενεργειακά συστήματα πλοίων*. Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα 2009.
10. Shipping World and Shipbuilder. Gas turbine system integration. *Shipping World and Shipbuilder* 2002, 203:21-23.
11. Sannemann BN. Pioneering gas turbine-electric system in cruise ships: a performance update. *Marine Technology* 2004, 41:161-6.
12. Tinsley D. Seminal gas turbine application arrives in Millennium cruise class COGES plant. *Marine Propulsion Int* 2000: 14-5.
13. Koehler H. Diesel engines and gas turbines for cruise vessels. *Ship World Shipbuild* 2001;205:14-7.
14. Ahlqvist I. Increasing availability through introduction of redundancy. In: *Papers and programme: electric propulsion, the effective solution*. The institute of Marine Engineers; 5-6 October 1995.
15. Domachowski Z. Dzida M. An analysis of characteristics of ship gas turbine propulsion system 9in the light of the requirements for ship operation in the Baltic Sea). *Pol Marit Res* 2004: 73-78 [special issue].
16. Walsh PP, Fletcher P. *Gas turbine performance*. London: Blackwell Science Ltd; 1998.
17. Kehlhofer RH. Warner J. Nielsen H, Bachmann R. *Combined-cycle gas and steam turbine power plants: 2nd ed*. Tulsa, Oklahoma: PennWell; 1999.

# Combustion Equilibrium Chemistry as a Teaching and a Research Tool in Hellenic Naval Academy: The Case of Oxy-Diesel Combustion

Theodoros C. Zannis<sup>a</sup>, Ioannis S. Katsanis<sup>a</sup>, Roussos G. Papagiannakis<sup>b</sup>  
and Panagiotis Kalpaxis<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Section of Naval Architecture and Marine Engineering, Hellenic Naval Academy,  
End of Hatzikiriakou Ave. 18539 Piraeus, Greece*

<sup>b</sup>*Thermodynamics and Propulsion Systems Section, Hellenic Air Force Academy,  
Dekelia Air Force Base, MP 1010 Dekelia, Greece*

**Abstract.** The present study presents the theoretical work, which was performed under a diploma thesis in Hellenic Naval Academy and it was based on the theoretical investigation of oxy-diesel combustion. The term “oxy-fuel” combustion corresponds to the combustion of a liquid or a gaseous fuel in the presence of high oxidative and high CO<sub>2</sub> availability. The primary motivation of this study was the diesel combustion equilibrium simulation in the case of combination of intake air oxygen-enrichment and cooled exhaust gas recirculation (EGR) for identifying the pertinent effects on diesel combustion products and pollutants. According to published studies, the increase of the oxygen content in the intake air of diesel engines through the installation of separation membranes in the engine intake results in reduction of ignition delay, increase of peak cylinder pressure, dramatic reduction of particulate emissions and reduction of CO and HC emissions. Oppositely, intake air oxygen-enhancement results in serious deterioration of diesel-emitted NO<sub>x</sub>. On the other hand, EGR has been widely acknowledged as one of the most effective methods for significant NO<sub>x</sub> reduction in diesel engines with however, detrimental effects on soot emissions and on brake specific fuel consumption (BSFC). Hence, it emerges as a serious challenge the combination of intake air oxygen-enrichment and EGR with primary target the simultaneous reduction of soot and NO<sub>x</sub> emissions with beneficial or in worst case, non-detrimental effects on brake efficiency of diesel engines. Recirculated exhaust gas stream contains primarily carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), water (H<sub>2</sub>O), oxygen (O<sub>2</sub>) and nitrogen (N<sub>2</sub>). In addition, the engine inducted air contains nitrogen, which reacts with oxygen at high combustion temperatures resulting thus, in NO generation inside the cylinder of a diesel engine. Hence, it is of high interest the investigation of diesel combustion and gaseous pollutant generation in the case of minimization or even of complete depletion of nitrogen in the inducted gaseous mixture through high oxygenation of intake air and the use of high rates of cooled EGR. Hence, in the present study, a preliminary theoretical investigation was performed for examining the effect of increased oxygenation of intake air stream and cooled EGR as well as the effect of diesel combustion with pure oxygen (inexistence of nitrogen) in the presence of carbon dioxide on the formation of diesel combustion equilibrium concentrations and particulate and gaseous emissions concentrations under combustion conditions close to actual diesel ones. Towards this aim the NASA combustion equilibrium solver was used for predicting the equilibrium mole fractions of the most important combustion-released gaseous constituents and through them to estimate on a qualitative basis the gaseous and particulate emissions.

**Keywords:** diesel; chemical equilibrium; oxygen-enrichment; EGR; pollutants

## INTRODUCTION

The implementation of continuously stringent environmental regulations for four-stroke diesel engines has led to the development of various technologies for the curtailment of diesel-emitted gaseous and particulate pollutants [1-3]. These pollutant-reduction technologies can be divided into two main categories [4]: (a) In those which aim to the in-cylinder curtailment of gaseous and particulate pollutants and they are often called as “Internal Measures” and (b) in those which focus on the suppression of diesel-emitted pollutants in the engine exhaust and they are called as “External Measures”. Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and soot particulates are the most important atmospheric pollutants, which are emitted from diesel engines [1-3]. One of the most prominent methods for diesel combustion improvement and reduction of soot emissions is the increase of in-cylinder available oxygen mass. There are three main ways to enhance in-cylinder oxygen availability [4-9]:

1. The increase of air mass supplied to the engine cylinders by increasing boost pressure through advanced turbocharging [5,6].
2. The local increase of available for combustion oxygen mass through the increase of oxygen molar fraction in engine inducted air [7-11].
3. The combustion of oxygenated fuels either as pure fuels or as mixtures with conventional fuels [12-20].

According to existing experimental and theoretical investigations [12-20] the increase of intake air oxygen mole fraction in diesel engines results in the increase of peak cylinder pressure and in the dramatic decrease of particulate emissions. It results also in reduction of carbon monoxide (CO) emissions, unburned hydrocarbons (HC), brake specific fuel consumption (BSFC), ignition delay and diesel-emitted noise. The increase of intake air oxygen mole fraction can be attained using air separation membranes, which separate the air mixture of oxygen and nitrogen aiming to the production of air mass with higher oxygen content compared to the one air having at the entrance of the separation membrane [13,14,21-23]. The operational principle of the air separation membrane is based on the selective penetration of molecules through elements constructed from polymeric membranes. Previously published study [14] has shown that the increase of intake air oxygen fraction results in the increase of diesel engine power and in particular, the potentiality of diesel engine power generation comparable to brake power produced by turbocharged diesel engines. Hence, it has been proposed [14] the possibility of the replacement of a diesel engine turbocharging and intercooling system by a smaller and less demanding turbocharging system and air separation membrane modules for the air supply of a diesel engine with increased oxygen mole fraction. This will result in the reduction of weight and development of a turbocharged diesel engine. Finally, previously published studies [24-28] have demonstrated that the intake air oxygen-enrichment may result in improvement of ignitability and the combustion efficiency of low grade and emulsified fuels compensating thus, their considerably lower heating value compared to conventional diesel oil. Despite the aforementioned advantages, the intake air oxygen-enhancement results in severe increase of NO<sub>x</sub> emissions and for this reason the specific in-cylinder oxygen-enrichment method should be combined with other techniques, which will aim to the simultaneous curtailment of the most important diesel-emitted pollutants: soot and NO<sub>x</sub>.

One of the most effective methods used in diesel engine technology for curtailing NO<sub>x</sub> emissions is the partial recirculation of exhaust gases and their mixing with intake air, which is commonly known as “Exhaust Gas Recirculation – EGR”. According to existing literature [29-37], EGR results in reduction of in-cylinder generated NO<sub>x</sub> concentrations due to the reduction of in-cylinder temperatures and to the reduction of engine-induced oxygen. The suppression of

in-cylinder gas temperatures is ascribed to the increase of intake gaseous mixture specific heat capacity and the intake oxygen reduction is attributed to the partial replacement of intake air by exhaust gases. According to the literature [31-37] the reduction of in-cylinder gas temperature with EGR results in deterioration of BSFC compared to conventional diesel operation whereas, both the reduction of combustion chamber temperatures and in-cylinder available oxygen has detrimental effects on diesel-emitted soot compared to non-EGR diesel operation. In general, EGR affects diesel engine performance characteristics and pollutant emissions through three different physical and chemical mechanisms [31-33,35-37]:

- **Thermal mechanism:** The mixing of recirculated gases with inducted air leads to the increase of the charge mixture heat capacity mainly due to the higher specific heat capacities of recirculated  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  compared to  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$ . The increase of intake heat capacity results in reduction of in-cylinder gas temperatures downplaying thus, in-cylinder  $\text{NO}_x$  formation rate [29-32].
- **Dilution mechanism:** The partial replacement of inlet charge by carbon dioxide and water steam, which are the primary constituents of recirculated exhaust gases, result in reduction of inlet  $\text{O}_2$  concentration. This results in reduction of local combustion rates contributing thus, to the curtailment of local gas temperatures in addition to the aforesaid thermal effect. The reduction of local oxygen mole fraction inside fuel jet due to its lower in-cylinder availability results in suppression of kinetically-controlled local  $\text{NO}_x$  formation rate [31,32]
- **Chemical dissociation mechanism:** The recirculated water steam and carbon dioxide are dissociated during combustion process affecting thus, the  $\text{NO}_x$  formation inside the combustion chamber [31,32].

The aforementioned effects of EGR on local fuel oxidation rate and local gas temperature inside fuel jet have detrimental consequences on brake specific fuel consumption (BSFC) and exhaust particulate matter of diesel engines, which vary with EGR rate, composition and thermodynamic conditions (i.e. pressure and temperature) [33,34]. Ladommatos et al. [35-37] in their fundamental work managed successfully to isolate the three aforementioned major effects of EGR on diesel engine combustion characteristics and  $\text{NO}_x$  emissions revealing that, under constant inlet pressure, dilution of charge mixture is the most influential mechanism on the reduction of engine-out  $\text{NO}_x$ .

From the aforementioned thorough examination of available literature in the fields of intake air oxygen-enrichment and EGR the following conclusions were derived: Intake air oxygen-enrichment results in reduction of BSFC under constant fuelling rate or in diesel engine power boosting under increased fuelling rate. In addition, the increase of intake air oxygen mole fraction results in dramatic reduction of diesel-emitted soot and in some cases in soot-free diesel operation. Intake air oxygen-enhancement results also in substantial reduction of diesel-emitted CO and HC whereas; it has serious detrimental effects on  $\text{NO}_x$  emissions compared to conventional diesel operation. On the other hand, EGR results in serious suppression of diesel-emitted  $\text{NO}_x$  with detrimental, however, effects on BSFC and soot emissions.

Hence, the main objective of the present study, which was performed under a diploma thesis in Hellenic Naval Academy, was the theoretical investigation of the potentiality of combining the positive effects on intake air oxygen-enrichment on BSFC and soot reduction and the corresponding beneficial effect of EGR on  $\text{NO}_x$  suppression. Though that literature contains published theoretical and experimental studies [38-41] regarding the combined effect of intake air oxygen-enhancement and EGR on four-stroke diesel engine performance and pollutant emissions, it has not been examined the combination of the two aforementioned techniques for

minimizing and potentially eliminating the presence of nitrogen in intake gaseous mixture, which is expected to result in elimination of diesel-emitted NOx.

For this reason, a preliminary theoretical investigation is performed in the present study to examine the effect of intake air oxygen-enhancement and EGR on the chemical equilibrium products on oxy-heptane combustion. N-heptane has been used in numerous simulations of diesel combustion as one of the primary combustion surrogates of conventional diesel oil. The results of a such preliminary study will be quite useful since will allow the examination of the effect of air oxygen-enrichment in combination with the dilution mechanism of EGR and the effect of diesel combustion with pure O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> without the presence of N<sub>2</sub> on chemical equilibrium products concentration and especially to those ones which controlling the formation of gaseous (i.e. NO and CO) and the oxidation of diesel-generated soot (i.e. O<sub>2</sub> and OH). The results of this preliminary analysis will be also quite fruitful and helpful in the case of diesel combustion with pure O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> before performing an overall diesel engine simulation since will allow the estimation of the impact of oxy-diesel combustion (i.e. pure O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> without the presence of N<sub>2</sub>) on combustion-generated soot oxidizers and CO concentration in the case of inexistence of NO. N-heptane combustion equilibrium analysis was performed with NASA chemical equilibrium solver [42,43] whereas, Zeldovich mechanism was used to assess the impact on NO formation rate [1,44] and CO formation – oxidation mechanism was used to estimate the effect of equilibrium CO on net CO formation rate [45]. Under the present preliminary theoretical study, three different scenarios of oxygen-enriched diesel combustion were investigated: (a) Conventional diesel combustion without EGR and without intake air oxygen-enrichment: This case was simulated by n-heptane combustion with a gaseous mixture comprised of 21%v/v O<sub>2</sub> and 79%v/v N<sub>2</sub>, (b) Diesel combustion with intake air oxygen-enrichment and EGR: This case was simulated by n-heptane combustion with a gaseous mixture comprised of 40%v/v O<sub>2</sub>, 30%v/v N<sub>2</sub> and 30%v/v CO<sub>2</sub> and (c) Diesel combustion with pure O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> without the presence of N<sub>2</sub> (i.e. oxy-heptane or oxy-diesel combustion): This combustion case was simulated by n-heptane combustion with a gaseous mixture comprised of 40%v/v O<sub>2</sub> and 60%v/v CO<sub>2</sub>. For the three aforementioned cases of n-heptane combustion, calculations were made under conditions occurring inside diesel engine cylinder (a) in areas with high oxygen availability (oxygen excess ratio:  $\lambda_{O_2} = 2$ ), (b) in areas inside the combustion chamber, which are close to the stoichiometry (i.e. close to flame boundaries) (oxygen excess ratio:  $\lambda_{O_2} = 1$ ) and (c) in areas of the combustion chamber, which indicate high fuel to oxygen availability (i.e. inside fuel jet core) (oxygen excess ratio:  $\lambda_{O_2} = 0.5$ ).

## **BRIEF DESCRIPTION OF NASA CHEMICAL EQUILIBRIUM SOLVER AND POLLUTANTS FORMATION MECHANISM**

The knowledge of combustion equilibrium concentrations of a chemically reactive system offers the potentiality of calculating the thermodynamic properties of the system and most importantly, offers the ability to use the chemical equilibrium concentrations as initial values for estimating the actual concentrations of gaseous pollutants (i.e. NO and CO), which are primarily controlled by chemical kinetics rather than chemical equilibrium. In addition, the calculation of chemical equilibrium concentrations of primary soot oxidizers (i.e. O<sub>2</sub> and OH) provides the opportunity to estimate soot oxidation rate, which is the primary destruction mechanism of the soot generated inside a combustion chamber. For more than 40 years the NASA Lewis research center [42,43] has been involved in the development of methods and computer programs for calculating complex chemical equilibrium concentrations and for estimating also thermodynamic properties of equilibrium mixtures. It is worth to mention that NASA's chemical equilibrium solver [42,43] has been implemented successfully in several engineering combustion applications. NASA's chemical equilibrium computational code [42,43] can calculate the combustion



equilibrium concentrations for predefined thermodynamic conditions of the combustible mixture. These thermodynamic conditions can be defined by two thermodynamic properties as follows [42,43]:

- Temperature and pressure, t-p
- Enthalpy and pressure, h-p
- Entropy and pressure, s-p
- Temperature and volume, u-v
- Internal energy and volume, u-v
- Entropy and volume, s-v

Chemical equilibrium is usually describes either by chemical equilibrium constants of individual combustion reactions or by the minimization of free energy. McBride and Gordon [42], which compared the two chemical equilibrium solution methods, have shown that if a generalized solution method is used the two equilibrium solution approximations (i.e. equilibrium constants and minimization of free energy) are reduced to the same number of iteration equations. However, with the application of free energy minimization method, each chemical constituent can be treated independently with requiring the determination of the chemical equilibrium reactions, which is necessary in the method of chemical equilibrium constants. For this reason, the revised chemical equilibrium applications (CEA) program of NASA uses as a solution method for chemical equilibrium problems the minimization of Gibbs free energy [42,43]. A detailed description of the NASA's CEA program can be found in ref. [42].

### NO Formation Mechanism

As well-described in [1-3,44], NO formation is predominantly controlled by chemical kinetics rather than chemical equilibrium. For the description of NO formation rate has been used in a vast number of theoretical investigations the extended Zeldovich mechanism, which comprised of the following three reactions [1,44]:



The forward reactions constants are the following:

$$\begin{aligned} K_{f1} &= 1.6 \times 10^{10} \\ K_{f2} &= 6.4 \times 10^6 T \exp(-3125/T) \\ K_{f3} &= 4.2 \times 10^{10} \end{aligned} \quad (11)$$

Upon mathematical manipulation, the combustion-generated NO concentration is calculated by solving the following ordinary differential equation [1-3,44]:

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{2R_1 \{1 - a^2\}}{1 + \left\{ a \frac{R_1}{R_2 + R_3} \right\}} \quad (12)$$

where:  $a = \frac{(NO)}{(NO)_e}$ .

As observed, the chemical equilibrium concentration NO, which is necessary for the solution of the aforementioned ODE, is determined by the solution of the chemical equilibrium problem and as it can be shown has a profound effect on the calculation of actual NO formation rate.

## Soot Formation – Oxidation Mechanism

One of the most widely accepted soot formation and oxidation models, which it has been implemented successfully in a vast number of diesel combustion computational simulations, is the Hiroyasu's soot formation and oxidation model [46]. According to this model, soot concentration is the net different between two competing mechanisms: One describing the soot formation rate and one depicting the soot oxidation rate. According to Hiroyasu's model [46], soot formation and soot oxidation rates are described by the two following Arrhenius-type relations:

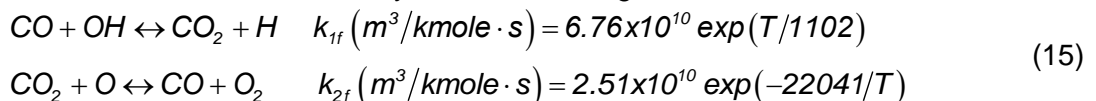
$$\left. \begin{aligned} \frac{dm_{sf}}{dt} &= A_{sf} m_{f,ev} p^{0.5} \exp\left(-\frac{E_{act,sf}}{R_{mol} T_i}\right) \\ \frac{dm_{sox}}{dt} &= A_{sox} m_s \left(\frac{p_{ox}}{p}\right) P^{1.8} \exp\left(-\frac{E_{act,sox}}{R_{mol} T_i}\right) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

where the index "f" denotes soot formation and the index "ox" denotes soot oxidation,  $m_{f,ev}$  is the evaporated fuel mass and  $p_{ox}$  is the partial pressure of the oxidative inside burning zone. As witnessed, soot formation rate is primarily controlled by the local availability of evaporated fuel mass, pressure and local temperature. Soot oxidation rate is predominantly controlled by the local availability of oxidizer through its partial pressure. In most studies [1-3,44] this soot oxidizer has been considered to be only chemical equilibrium  $O_2$ . However, Hountalas et al [47] have proposed the utilization of equilibrium-derived hydroxyl (OH) radicals in conjunction with  $O_2$  chemical equilibrium concentration for the estimation of soot oxidizer partial pressure for better describing the effect of burning zone oxidizers on soot oxidation rate. In most of the theoretical investigations of diesel combustion conducted in the literature [1-3,44,47] constants  $A_f$  and  $A_{ox}$  are selected for matching theoretical and experimental results for soot at a certain engine operating condition. Hence, according to Hiroyasu's model [44] the net soot formation rate is expressed through the following equation:

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{dm_{sf}}{dt} - \frac{dm_{sox}}{dt} \quad (14)$$

## CO Formation Mechanism

The primary cause of CO formation in conventional diesel engines is the fuel – air over mixing phenomenon, which can be appear in cases of high ignition delay since CO is primarily formed during diesel premixed combustion phase. One of the widely used CO formation models in reciprocating engines is the one of Arsie et al. [45], according to which CO formation rate inside combustion chambers is described by the two following reactions:



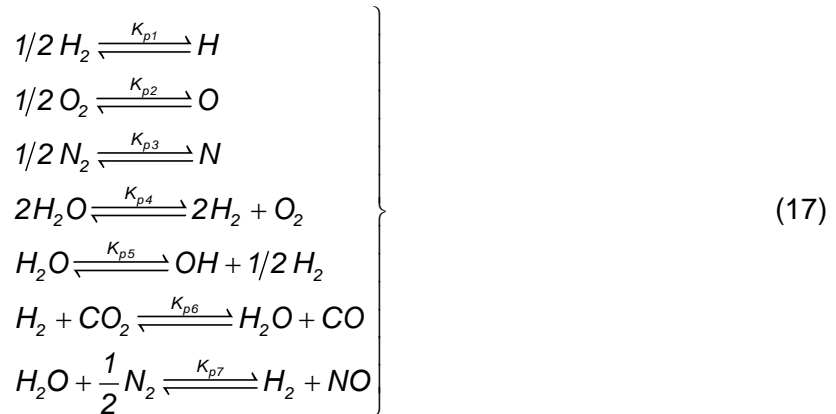
According to Arsie et al. [45] CO formation rate is described by the following differential equation:

$$\frac{d[CO]}{dt} = (R_1 + R_2) \left[ 1 - \frac{[CO]}{[CO]_e} \right] \quad (16)$$

where  $R_1$  and  $R_2$  is the rates of the two chemical reactions of Eq. (6). As evidenced from Eq. (7) the CO formation rate is predominantly be controlled by the pertinent chemical equilibrium concentration of CO (i.e.  $[CO]_e$ ).

## THEORETICAL STUDY ASSUMPTIONS – TEST CASES EXAMINED

In the literature there have been proposed various approximations for the solution of combustion chemical equilibrium equations [1,48-50]. The common reference point of all these solution methods of chemical equilibrium equations is that they focus on the 11 most important combustion gaseous products ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $NO$ ,  $OH$ ,  $N$ ,  $H$ ,  $O$ ) neglecting all other equilibrium constituents which their overall number is quite high (more than 300 chemical constituents). Most of chemical equilibrium solution methods already proposed in the literature and they have focused on the calculation of the chemical equilibrium concentrations of the aforementioned 11 species are based on the development of an 11x11 non-linear system of equations. For the development of the non-linear system the following 7 chemical equilibrium reactions are utilized [48-50]:



where  $K_{pir}$  are the chemical equilibrium constants ( $i = 1, 2, \dots, 7$ ).

In addition the C, H, O and N atom balances between the reactants and products of perfect combustion are used for the development of the 11x11 non-linear system of equations. The proposed chemical equilibrium solution methods differ in terms of the algorithmic process adopted for the arithmetic solution of the non-linear system of equilibrium equations. For example, Way [49] transformed the 11x11 non-linear system of equations into a 3x3 linear system of equations by expressing all equilibrium species concentrations as function of molar oxygen ( $O_2$ ) equilibrium concentration. Unfortunately, Way's method [49] even quite innovative for its time it was algorithmically time-consuming regarding its convergence due to the fact that at each time step necessitates the application of an internal procedure for the estimation of the main species concentrations as function of which all other concentrations are expressed. More effective in terms of rapid convergence compared to Way's method [49] is attained with the computational method for the solution of chemical equilibrium and the calculation of the aforementioned 11 species equilibrium concentrations, which was proposed initially by Olikara and Borman [50] and its significantly improved version suggested by Rakopoulos et al. [48]. According to this method, perfect combustion is used to estimate the mole fractions of fuel, oxygen ( $O_2$ ), nitrogen ( $N_2$ ), carbon dioxide ( $CO_2$ ) and water ( $H_2O$ ). Then these estimated values are used as initial approximation to the solution method of the 11x11 non-linear system of chemical equilibrium equations.

Unfortunately this computational method has been developed for the solution of chemical equilibrium equations in the presence of oxygen and nitrogen contained in the oxidative mixture (i.e. air) and thus it cannot be used for the solution of chemical equilibrium problem in the case of combustion with pure oxygen without the presence of nitrogen. The main purpose of the present computational investigation is the examination of the combined effect of intake air oxygen-enrichment and EGR on diesel combustion equilibrium products. Towards this aim, NASA chemical equilibrium solver was used, which has been developed by McBride and

Gordon [42,43]. The specific chemical equilibrium solver in contrast to the aforementioned solution methods [48-50] offers the potentiality of rapid solution of chemical equilibrium equations for the combustion of a vast number of organic species under different thermodynamic conditions. The NASA chemical equilibrium solver may predict the equilibrium concentrations of a large number of gaseous products (i.e. more than 300). In addition, NASA program offers the ability of the combustion simulation of organic species, which are considered as diesel fuel surrogates with pure oxygen (i.e. oxy-diesel combustion). As known, real diesel oil comprised of thousands of organic species of different molecular structure (paraffins, olefins, naphenes and aromatic hydrocarbons). For this reason, in most of the computational simulations of diesel combustion, surrogate hydrocarbons are used. The sequence of the combustion reactions of these surrogate hydrocarbons approximates the combustion chain reactions of diesel fuel. One of the most commonly used hydrocarbons in diesel combustion simulations is the n-heptane ( $C_7H_{16}$ ), which has combustion chain reactions closed to the ones of conventional diesel fuel and for this reason is used in the present computational simulation. In the specific study the diesel combustion simulation was performed for various pressures and temperatures as well as oxygen to fuel equivalence ratios, which appear inside a diesel engine combustion chamber. The primary target of the present investigation was the calculation of chemical equilibrium species concentrations under thermodynamic conditions (pressures and temperatures) appearing inside diesel engine cylinder under the following cases of n-heptane combustion:

- **Case 1:** N-heptane combustion with air (21%v/v  $O_2$  and 79%v/v  $N_2$ ). This simulation case corresponds to conventional diesel combustion with air.
- **Case 2:** N-heptane combustion with oxygen-enriched air and recirculated exhaust gases. In this case it was assumed that the diesel engine cylinder-induced gaseous mixture comprised of oxygen, nitrogen and carbon dioxide as a result of the mixing of air stream with cooled EGR stream. The aforementioned assumption is based on the consideration that the EGR cooler absorbs the entire quantity of water vapor from the recirculated exhaust gases. Hence, in this simulation case it was assumed that the oxidative gaseous mixture comprised of 40%v/v  $O_2$  due to air oxygen-enrichment, 30%v/v  $N_2$  and 30%v/v  $CO_2$ .
- **Case 3:** N-heptane combustion with pure  $O_2$  in the presence of  $CO_2$  (i.e. oxy-heptane combustion). This simulation case is coming up from the following diesel engine operational scenario: An air separation membrane has been installed in the intake of a diesel engine for enriching the intake air stream with oxygen from 21%v/v to 40%v/v. Oxygen-enriched diesel combustion results in reduction of  $N_2$  in the products of perfect combustion and thus, to a significant reduction of  $N_2$  in the stream of recirculated cooled exhaust gases, which is comprised primarily of  $CO_2$ ,  $N_2$  and  $O_2$  after the EGR cooler. The partial replacement of intake air from recirculated exhaust gases lowers the capacity demands from the air separation membrane and thus, the specific membrane under the same pressure differential may generate an air stream with oxygen content higher than 40%v/v resulting thus, in dramatic reduction of nitrogen in the generated air stream. Hence, the combination of a high capacity air separation membrane with high cooled EGR rate may result in the production of a diesel engine-induced gaseous mixture comprised only of  $O_2$  and  $CO_2$  formulating thus, a combustion environment with pure oxygen without the presence of nitrogen, which is the primary cause for the generation of nitrogen oxides (NOx) inside diesel engine combustion chamber. For the simulation of this combustion case it was assumed in the present study that the intake gaseous mixture contains 40%v/v  $O_2$  and 60%v/v  $CO_2$ .

For each one of the aforementioned combustion simulation cases, three different oxygen/fuel equivalence ratios (i.e. oxygen excess ratios) were assumed, which they typically appear in different points of a diesel engine cylinder. Specifically, for each one of the aforementioned cases 1-3, chemical equilibrium simulations of n-heptane combustion were performed for the following stoichiometry cases:

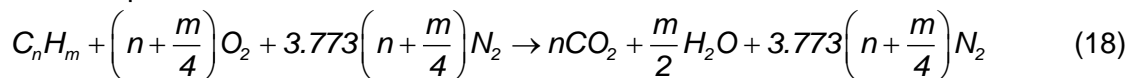
- **Case A:** Oxygen/fuel equivalence ratio  $\lambda_{O_2} = 2$  (Combustible mixture rich in oxygen): This stoichiometry case may appear in diesel combustion chamber areas outside of the flame zone, where there is high oxygen availability compared to other in-cylinder areas.
- **Case B:** Oxygen/fuel equivalence ratio  $\lambda_{O_2} = 1$  (Combustible mixture stoichiometric in oxygen): This stoichiometry case may appear in diesel combustion chamber areas close to the flame zone, where the combustible mixture is close to the stoichiometry.
- **Case C:** Oxygen/fuel equivalence ratio  $\lambda_{O_2} = 0.5$  (Combustible mixture lean in oxygen): This stoichiometry case corresponds to diesel combustion chamber areas, where there is high availability of evaporated fuel and low availability of oxidizer (either air or pure oxygen) due to the limited penetration of the oxidizer inside diesel fuel jet.

It is worth to mention that oxygen/fuel equivalence ratio (i.e. oxygen excess ratio) was used as mean for characterizing the stoichiometry of the combustible mixture instead of air/fuel equivalence ratio (i.e. air excess ratio), which is commonly used. This selection was made since the air/fuel equivalence ratio is not suitably for characterizing stoichiometry in the case of n-heptane combustion with pure  $O_2$ .

For each one of the aforementioned cases (1.A-1.C, 2.A-2.C and 3.A-3.C) the NASA chemical equilibrium solver was implemented for calculating n-heptane combustion equilibrium concentrations for constant initial pressure and temperature values (problem t-p). Specifically, chemical equilibrium calculations were performed for three different values of reactants pressure namely 50, 100 and 200atm. For each one of the aforementioned pressures, a temperature range from 1000K to 2800K with step 100K was considered. These thermodynamic conditions cover (case by case) the corresponding conditions appearing inside the cylinders of modern diesel engines during the stages of combustion and expansion. The calculation cases of chemical equilibrium products during n-heptane combustion with air, with oxygen-enriched air and cooled EGR and with pure  $O_2$  and  $CO_2$  are presented in Table 1.

The combustion stoichiometry factors shown in Table 1 were calculated based on the following perfect combustion reaction of a hydrocarbon  $C_nH_m$  (for the case of n-heptane:  $n = 7$  and  $m = 16$ ).

Hydrocarbon  $C_nH_m$  perfect combustion reaction:



Stoichiometric oxygen/fuel ratio:

$$OF_{st} = \frac{\left(n + \frac{m}{4}\right)MW_{O_2}}{MW_{fuel}} \quad (19)$$

where  $MW_{O_2}$  is the oxygen molecular weight and  $MW_{fuel}$  is the fuel molecular weight.

Stoichiometric air/fuel ratio:

$$AF_{st} = \frac{\left(n + \frac{m}{4}\right)MW_{O_2} + 3.773\left(n + \frac{m}{4}\right)MW_{N_2}}{MW_{fuel}} \quad (20)$$

Oxygen/fuel equivalence ratio (i.e. oxygen excess ratio):

$$\lambda_{O_2} = \frac{N_{O_2} MW_{O_2}}{OF_{st} (N_{fuel} MW_{fuel})} \quad (21)$$

where  $N_{O_2}$  is the molar quantity of oxygen and  $N_{fuel}$  is the fuel moles.  
Air/fuel equivalence ratio (i.e. air excess ratio):

$$\lambda_a = \frac{N_{O_2} MW_{O_2} + N_{N_2} MW_{N_2}}{AF_{st} (N_{fuel} MW_{fuel})} \quad (22)$$

**TABLE 5.** Calculation cases of chemical equilibrium concentrations of n-heptane combustion with air, with oxygen—enriched air stream and recirculated exhaust gases and with pure oxygen in the presence of carbon dioxide

CASE 1.A		CASE 2.A		CASE 3.A	
<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with air (O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 2)</b>		<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 2)</b>		<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 2)</b>	
N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.21	N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.4	N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.4
N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0.79	N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0.3	N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0
N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0	N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0.3	N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0.6
N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.0096	N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.0182	N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.0182
Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52	Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52	Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52
Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14	Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14	Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14
Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	1.996	Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	0.770	Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	0.465
CASE 1.B		CASE 2.B		CASE 3.B	
<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with air (O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 1)</b>		<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 1)</b>		<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 1)</b>	
N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.21	N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.4	N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.4
N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0.79	N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0.3	N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0
N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0	N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0.3	N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0.6
N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.019	N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.036	N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.036
Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52	Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52	Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52
Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14	Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14	Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14
Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	0.998	Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	0.385	Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	0.232
CASE 1.C		CASE 2.C		CASE 3.C	
<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with air (O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 0.5)</b>		<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 0.5)</b>		<b>n-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) combustion with O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (Oxygen/Fuel Equivalence Ratio = 0.5)</b>	
N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.21	N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.4	N <sub>O<sub>2</sub></sub> (mole O <sub>2</sub> )	0.4
N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0.79	N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0.3	N <sub>N<sub>2</sub></sub> (mole N <sub>2</sub> )	0
N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0	N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0.3	N <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mole CO <sub>2</sub> )	0.6
N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.038	N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.072	N <sub>fuel</sub> (mole n-heptane)	0.072
Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52	Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52	Stoichiometric oxygen/fuel ratio OF <sub>st</sub>	3.52
Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14	Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14	Stoichiometric air/fuel ratio AF <sub>st</sub>	15.14
Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	0.5	Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	0.192	Air/fuel equivalence ratio λ <sub>a</sub>	0.116

## RESULTS AND DISCUSSION

### Effect of Intake Air Oxygen-Enrichment and Cooled EGR on n-Heptane Chemical Equilibrium Concentrations for Constant Thermodynamic and Stoichiometric Conditions

The investigation of the combined effect of conventional intake air oxygen-enrichment and cooled EGR and the diesel combustion in pure oxygen environment in the presence of CO<sub>2</sub> on the chemical equilibrium concentrations of n-heptane combustion initiates with the case at which the thermodynamic conditions (pressure and temperature) and the stoichiometric conditions (oxygen/fuel equivalence ratio) remain unchanged. The main purpose of this theoretical investigation is the assessment of the effect of n-heptane combustion with oxygen-enriched air in the presence of CO<sub>2</sub> (approximation of the engine operational case, which is based on the combination of intake air oxygen-enrichment and cooled EGR) and the effect of n-heptane combustion with pure O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (approximation of the engine operational case, which is based on the high oxygenation of intake air stream and high cooled EGR rate) on the chemical equilibrium concentrations in contrast to conventional n-heptane combustion with air (approximation of the conventional diesel engine operation).

In Figures 1-5 are presented the effect of oxidative gaseous mixture composition during n-heptane combustion under constant initial thermodynamic conditions (pressure and temperature) and constant stoichiometric conditions (i.e. oxygen/fuel equivalence ratio) on the variation of chemical equilibrium mole fraction of various gaseous species, which as expressed as function of temperature. Specifically, theoretical results for chemical equilibrium molar fractions are given for the following equilibrium species: CO<sub>2</sub> (Figure 1), O<sub>2</sub> (Figure 2), NO (Figure 3), CO (Figure 4) and OH (Figure 5). NASA's program [38,39] predictions, which are given in Figures 1-5 concern computations, which were performed under constant pressure (100 atm) and for values of oxygen/fuel equivalence ratio ( $\lambda_{O_2}$ ) equal to: (a) 2, (b) 1 and (c) 0.5. In each one of the figures (a), (b) and (c) of Figures 1-5 comparative predictions are presented for the following cases of n-heptane combustion: Case 1.A (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.21/0.79/0.0), Case 1.B (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.3/0.0) and Case 1.C (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.0/0.6).

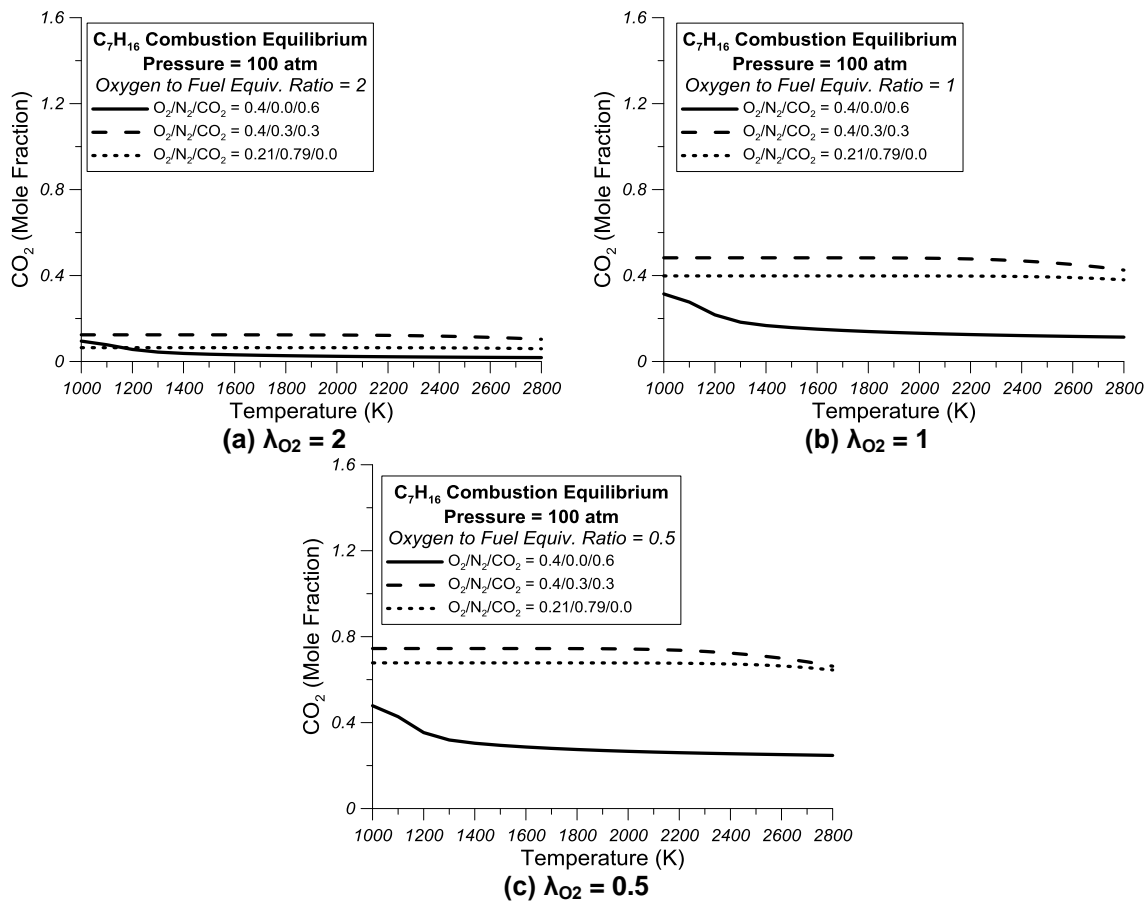
According to Figures 1(a)-(c), for all cases of oxygen/fuel equivalence ratio examined, CO<sub>2</sub> equilibrium concentration is slightly reduced with increasing temperature for the cases of conventional n-heptane combustion and for the case of n-heptane combustion with 40%v/v O<sub>2</sub>, 30%v/v N<sub>2</sub> και 30%v/v CO<sub>2</sub>. In the case of n-heptane combustion with 40%v/v O<sub>2</sub> and 60%v/v CO<sub>2</sub> the rate of CO<sub>2</sub> equilibrium concentration reduction with temperature is higher compared to the two aforementioned cases.

Observing Figures 2(a)-(c) it becomes evident that for the case of conventional n-heptane combustion with air the O<sub>2</sub> equilibrium mole fraction is slightly reduced with increasing temperature for values of oxygen/fuel equivalence ratio ( $\lambda_{O_2}$ ) equal to 2 and to 1 whereas it remains constant for temperatures up to 2400K and then it increases slightly in the case of oxygen/fuel equivalence ratio equal to 0.5. According also to Figures 2(a)-(c), the chemical equilibrium mole fraction of O<sub>2</sub> remains constant and close to zero for temperatures up to 2200K and then it increases for all the cases of oxygen/fuel equivalence ratio examined. It is also characteristic that in the case of n-heptane combustion with 40%v/v O<sub>2</sub> and 60%v/v CO<sub>2</sub> the equilibrium concentration of O<sub>2</sub> remains constant and close to zero independently of the values of temperature and oxygen/fuel equivalence ratio.

As observed from Figures 3(a)-(b), NO equilibrium mole fraction increases almost exponentially with the increase of temperature for the cases of n-heptane combustion with air and with mixture of 40%v/v O<sub>2</sub>, 30%v/v N<sub>2</sub> and 30%v/v CO<sub>2</sub> under oxygen/fuel equivalence

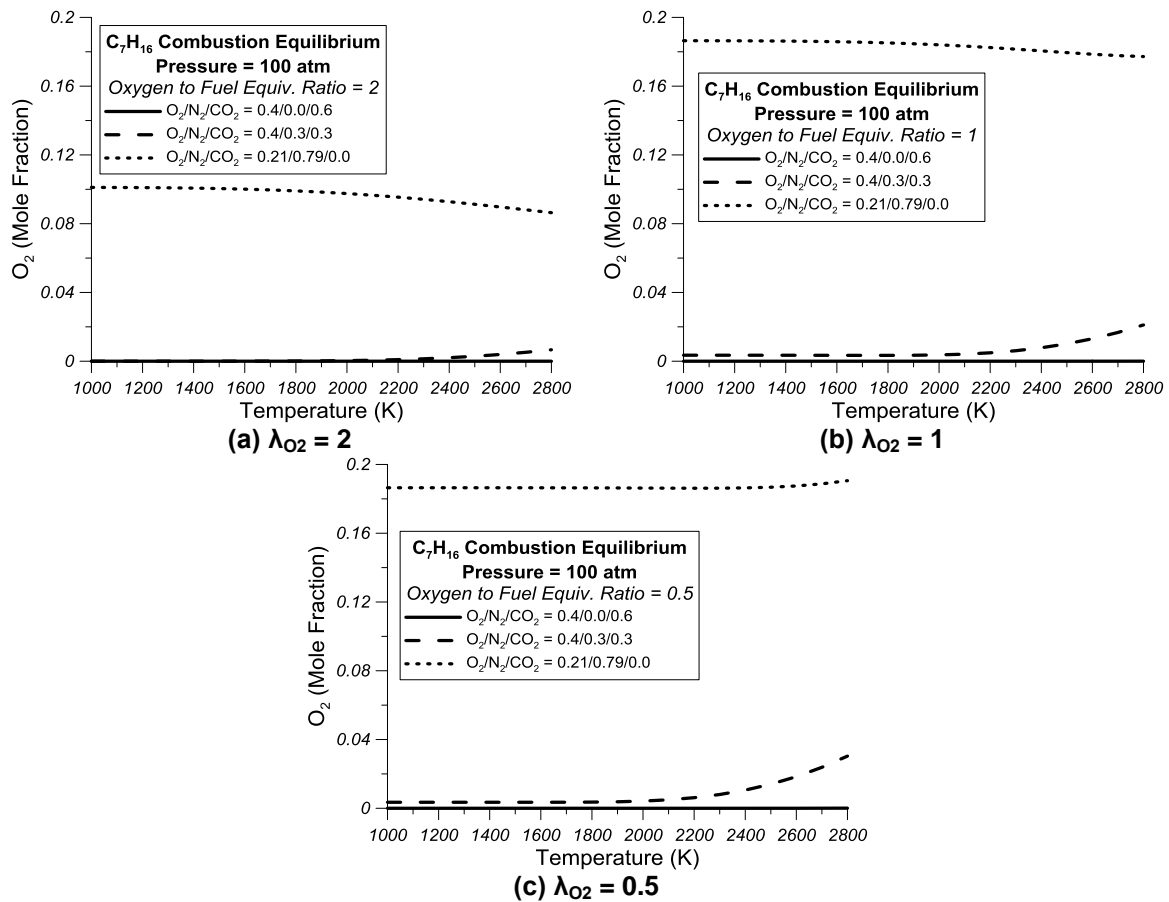
ratios equal to 2 and to 1. Oppositely, according to Figures 3(a) and (b), NO equilibrium concentration is zero as expected for the case of n-heptane combustion with 40%v/v O<sub>2</sub> and 60%v/v CO<sub>2</sub> independently of the value of oxygen/fuel equivalence ratio. As evidenced from Figure 3(c) NO equilibrium mole fraction values are zero for oxygen/fuel equivalence ratio equal to 0.5 independently of n-heptane combustion mode. NO equilibrium mole fractions found zero for this value of oxygen/fuel equivalence ratio since the corresponding N<sub>2</sub> equilibrium mole fractions are zero.

As observed from the examination of Figures 4(a)-(c), for all cases of oxygen excess ratio and for the cases of n-heptane combustion with air and n-heptane combustion with 40%v/v O<sub>2</sub>, 30%v/v N<sub>2</sub> and 30%v/v CO<sub>2</sub>, CO equilibrium mole fraction remain constant and equal to zero for temperatures up to 2200K whereas for higher temperatures they indicate a slight increase. Oppositely, in the case of n-heptane combustion with pure oxygen and CO<sub>2</sub>, CO equilibrium mole fraction increases rapidly for temperatures ranging from 1000K to 1400K whereas for higher temperatures the rate of CO equilibrium concentration increase is substantially curtailed.



**FIGURE 6.** Effect of composition of oxidation gaseous mixture during n-heptane combustion under constant initial thermodynamic conditions (pressure and temperature) and stoichiometric conditions (oxygen/fuel equivalence ratio) on the variation of chemical equilibrium CO<sub>2</sub> mole fraction as function of temperature. NASA chemical equilibrium [42,43] predictions are given under constant pressure (100 atm) and for values of oxygen/fuel equivalence ratio ( $\lambda_{O_2}$ ) equal to (a) 2, (b) 1 and (c) 0.5. In each of figures (a), (b) and (c) comparative theoretical results are presented for the n-heptane combustion cases 1.A (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.21/0.79/0.0), 1.B (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.3/0.0) and 1.C (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.0/0.6).





**FIGURE 7.** Effect of composition of oxidation gaseous mixture during n-heptane combustion under constant initial thermodynamic conditions (pressure and temperature) and stoichiometric conditions (oxygen/fuel equivalence ratio) on the variation of chemical equilibrium  $O_2$  mole fraction as function of temperature. NASA chemical equilibrium [42,43] predictions are given under constant pressure (100 atm) and for values of oxygen/fuel equivalence ratio ( $\lambda_{O_2}$ ) equal to (a) 2, (b) 1 and (c) 0.5. In each of figures (a), (b) and (c) comparative theoretical results are presented for the n-heptane combustion cases 1.A ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.21/0.79/0.0$ ), 1.B ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.4/0.3/0.0$ ) and 1.C ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.4/0.0/0.6$ ).

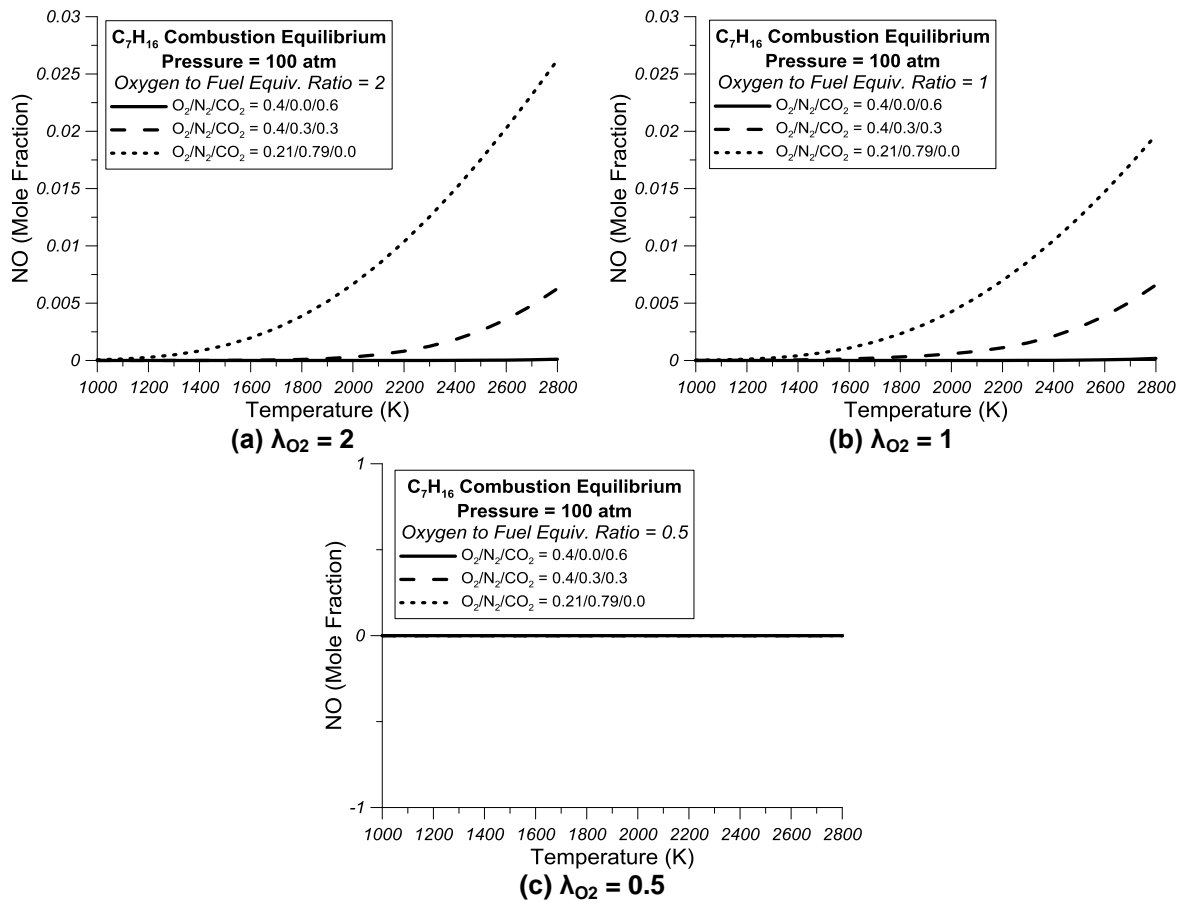
The observation of Figures 5(a)-(c) leads to the conclusion that for all cases of n-heptane combustion examined in the present study and for all values of oxygen/fuel equivalence ratio examined herein, OH equilibrium mole fraction remains constant and equal to zero for temperatures ranging from 1000K to 1600K whereas for higher temperatures the growth of OH equilibrium mole fraction is almost exponential.

From the overall examination of Figures 1-5 it becomes evident that n-heptane combustion with 40%v/v  $O_2$ , 30%v/v  $N_2$  and 30%v/v  $CO_2$  compared to conventional n-heptane combustion with air (21%v/v  $O_2$  and 79%v/v  $N_2$ ) results in: Increase of  $CO_2$  equilibrium mole fractions.

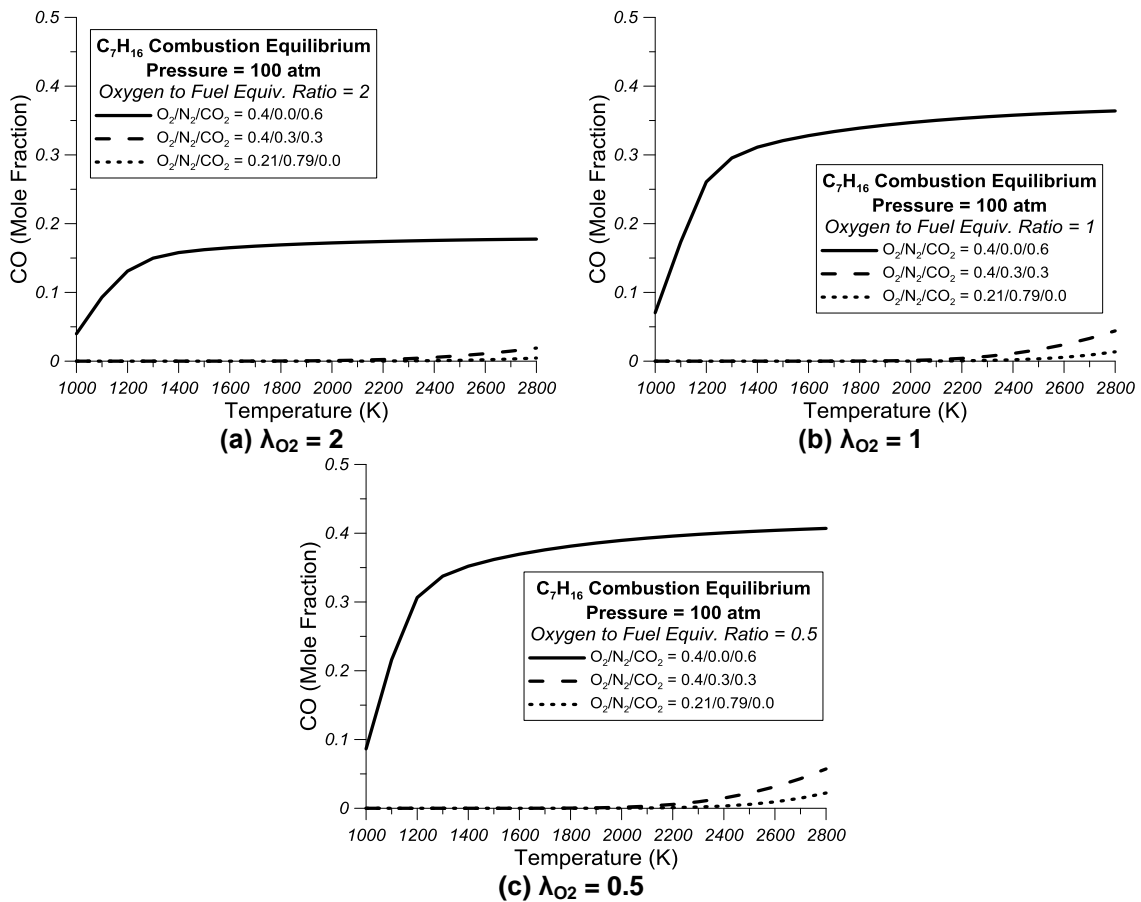
- Dramatic reduction of  $O_2$  equilibrium mole fractions.
- Reduction of NO equilibrium concentrations (except of the case of lean mixture in terms of oxygen).
- Small increase of CO equilibrium mole fractions especially for temperatures higher than 2200K.
- Reduction of OH equilibrium concentrations.

In addition from the careful observation of Figures 1-5 it becomes obvious that n-heptane combustion with 40%v/v O<sub>2</sub> and 60%v/v CO<sub>2</sub> compared to conventional n-heptane combustion with air (21%v/v O<sub>2</sub> and 79%v/v N<sub>2</sub>) results in:

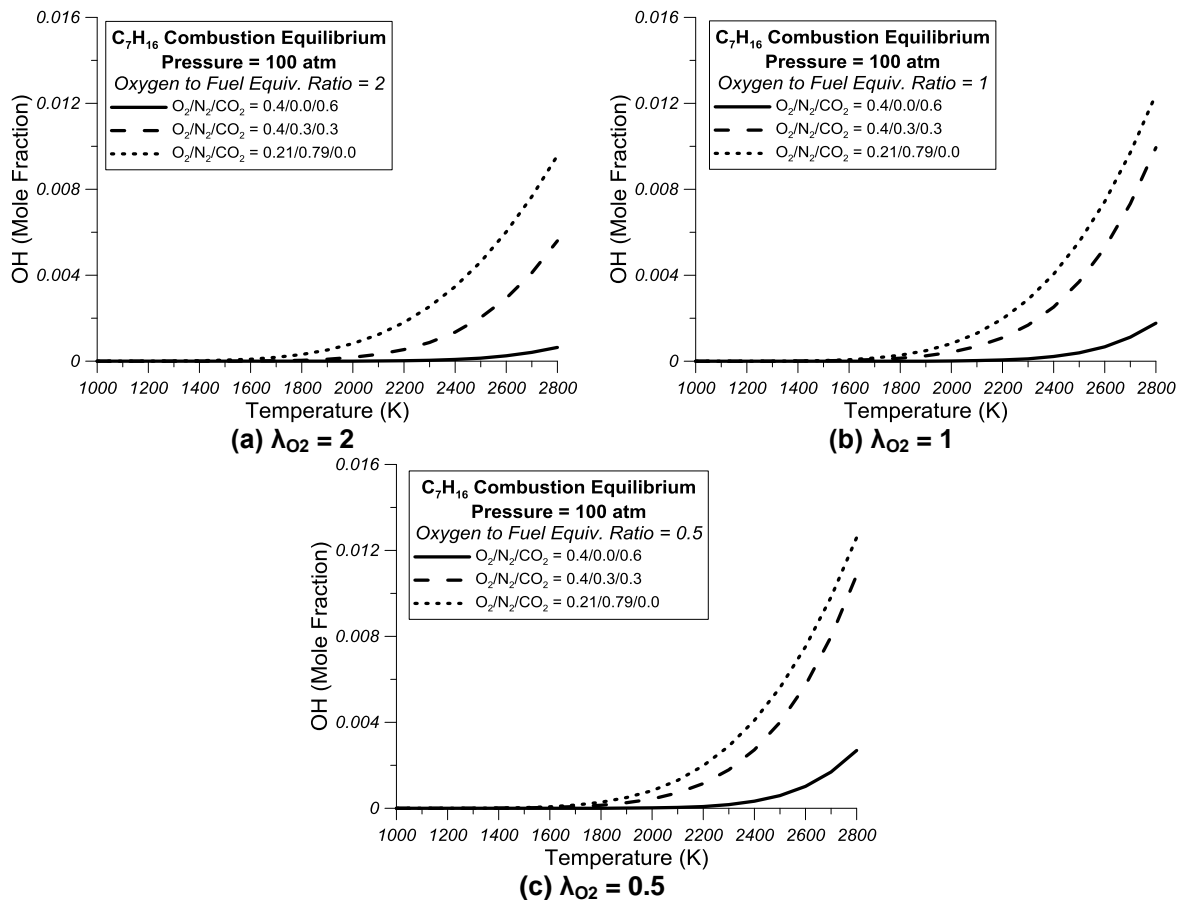
- Substantial reduction of CO<sub>2</sub> equilibrium mole fractions.
- Elimination of O<sub>2</sub> equilibrium concentrations.
- Elimination of NO equilibrium mole fractions.
- Dramatic increase of CO equilibrium mole fractions.
- Drastic reduction of OH equilibrium concentrations.



**FIGURE 8.** Effect of composition of oxidation gaseous mixture during n-heptane combustion under constant initial thermodynamic conditions (pressure and temperature) and stoichiometric conditions (oxygen/fuel equivalence ratio) on the variation of chemical equilibrium NO mole fraction as function of temperature. NASA chemical equilibrium [42,43] predictions are given under constant pressure (100 atm) and for values of oxygen/fuel equivalence ratio (λ<sub>O<sub>2</sub></sub>) equal to (a) 2, (b) 1 and (c) 0.5. In each of figures (a), (b) and (c) comparative theoretical results are presented for the n-heptane combustion cases 1.A (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.21/0.79/0.0), 1.B (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.3/0.0) and 1.C (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.0/0.6).



**FIGURE 9.** Effect of composition of oxidation gaseous mixture during n-heptane combustion under constant initial thermodynamic conditions (pressure and temperature) and stoichiometric conditions (oxygen/fuel equivalence ratio) on the variation of chemical equilibrium CO mole fraction as function of temperature. NASA chemical equilibrium [42,43] predictions are given under constant pressure (100 atm) and for values of oxygen/fuel equivalence ratio ( $\lambda_{O_2}$ ) equal to (a) 2, (b) 1 and (c) 0.5. In each of figures (a), (b) and (c) comparative theoretical results are presented for the n-heptane combustion cases 1.A ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.21/0.79/0.0$ ), 1.B ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.4/0.3/0.0$ ) and 1.C ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.4/0.0/0.6$ ).



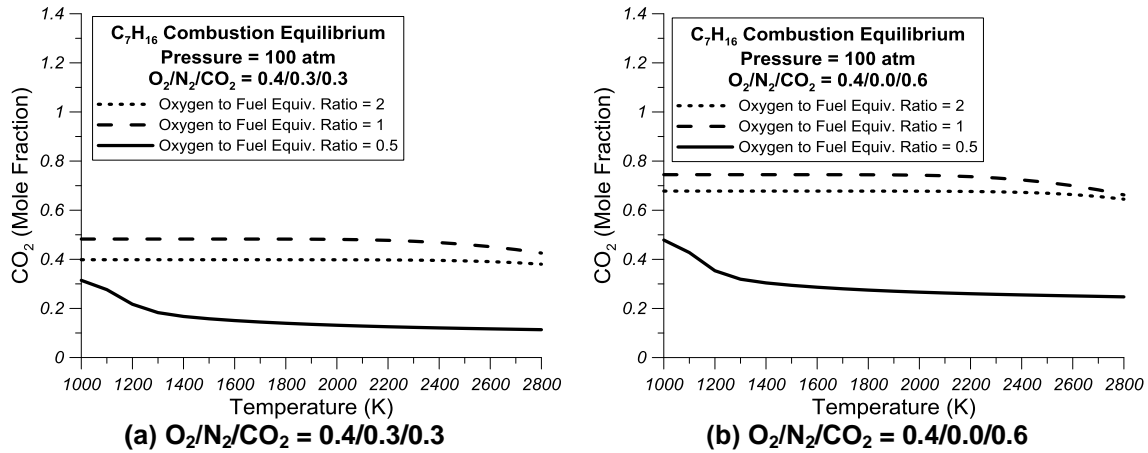
**FIGURE 10.** Effect of composition of oxidation gaseous mixture during n-heptane combustion under constant initial thermodynamic conditions (pressure and temperature) and stoichiometric conditions (oxygen/fuel equivalence ratio) on the variation of chemical equilibrium OH mole fraction as function of temperature. NASA chemical equilibrium [42,43] predictions are given under constant pressure (100 atm) and for values of oxygen/fuel equivalence ratio ( $\lambda_{O_2}$ ) equal to (a) 2, (b) 1 and (c) 0.5. In each of figures (a), (b) and (c) comparative theoretical results are presented for the n-heptane combustion cases 1.A ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.21/0.79/0.0$ ), 1.B ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.4/0.3/0.0$ ) and 1.C ( $O_2/N_2/CO_2 = 0.4/0.0/0.6$ ).

### Effect of Oxygen/Fuel Equivalence Ratio on n-Heptane Combustion with Increased Oxygen Availability in the Presence of $CO_2$

Figures 6-10 illustrate the effect of oxygen/fuel equivalence ratio on the variation of chemical equilibrium mole fractions of  $CO_2$  (Figure 6),  $O_2$  (Figure 7), NO (Figure 8), CO (Figure 9) and OH (Figure 10) as function of temperature. In Figures 6(a)-10(a) are given predictions of the NASA's chemical equilibrium solver [42,43] for the case of n-heptane combustion with 40%v/v  $O_2$ , 30%v/v  $N_2$  and 30%v/v  $CO_2$  under constant pressure (100 atm) for three different values of oxygen/fuel equivalence ratio (i.e. 2, 1 and 0.5). Correspondingly in Figures 6(b)-10(b) are given theoretical results of NASA's chemical equilibrium solver [38,39] for the case of n-heptane combustion with 40%v/v  $O_2$  and 60%v/v  $CO_2$  under constant pressure (100 atm) for the three values of oxygen/fuel equivalence ratio examined in this study.

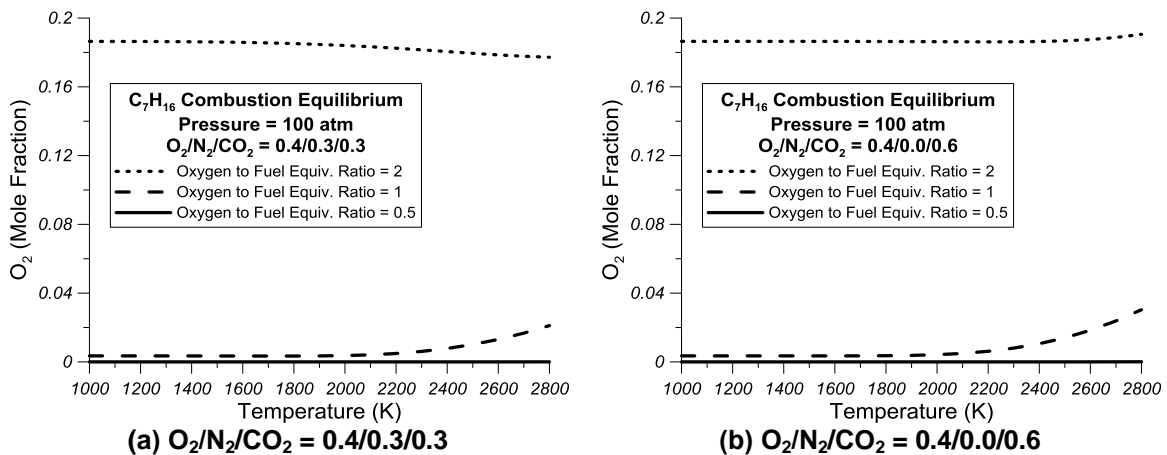
According to Figures 6(a)-(b) the increase of oxygen/fuel equivalence ratio from 0.5 to 1 results in the increase of  $CO_2$  chemical equilibrium mole fraction whereas the further increase of oxygen/fuel equivalence ratio up to 2 leads in a slight reduction of  $CO_2$  equilibrium

concentrations. Hence, it is confirmed that  $\text{CO}_2$  formation is favored in combustion chamber areas where the combustible mixture is stoichiometric or rich in terms of oxygen.



**FIGURE 11.** Effect of oxygen/fuel equivalence ratio on the variation of  $\text{CO}_2$  equilibrium mole fraction as function of temperature. NASA's program [42,43] chemical equilibrium predictions are given for the n-heptane combustion under constant pressure (100 atm) with (a)  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2 = 0.4/0.3/0.3$  and (b)  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2 = 0.4/0.0/0.6$ . In each of the cases (a) and (b) theoretical results are compared for values of oxygen/fuel equivalence ratio  $\lambda_{\text{O}_2} = 0.5, 1$  and  $2$ .

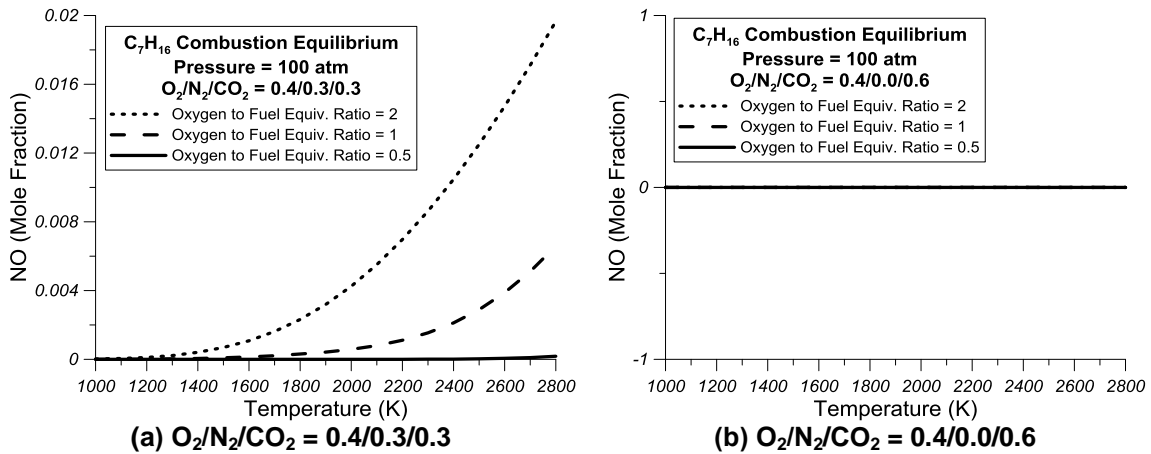
From the examination of Figure 7(a)-(b) it becomes evident that the increase of oxygen/fuel equivalence ratio from 0.5 to 1 does not cause substantial variation of  $\text{O}_2$  equilibrium mole fraction. Oppositely, the further increase of oxygen/fuel equivalence ratio from 1 to 2 results as expected in substantial increase of  $\text{O}_2$  equilibrium concentration.



**FIGURE 12.** Effect of oxygen/fuel equivalence ratio on the variation of  $\text{O}_2$  equilibrium mole fraction as function of temperature. NASA's program [42,43] chemical equilibrium predictions are given for the n-heptane combustion under constant pressure (100 atm) with (a)  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2 = 0.4/0.3/0.3$  and (b)  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2 = 0.4/0.0/0.6$ . In each of the cases (a) and (b) theoretical results are compared for values of oxygen/fuel equivalence ratio  $\lambda_{\text{O}_2} = 0.5, 1$  and  $2$ .

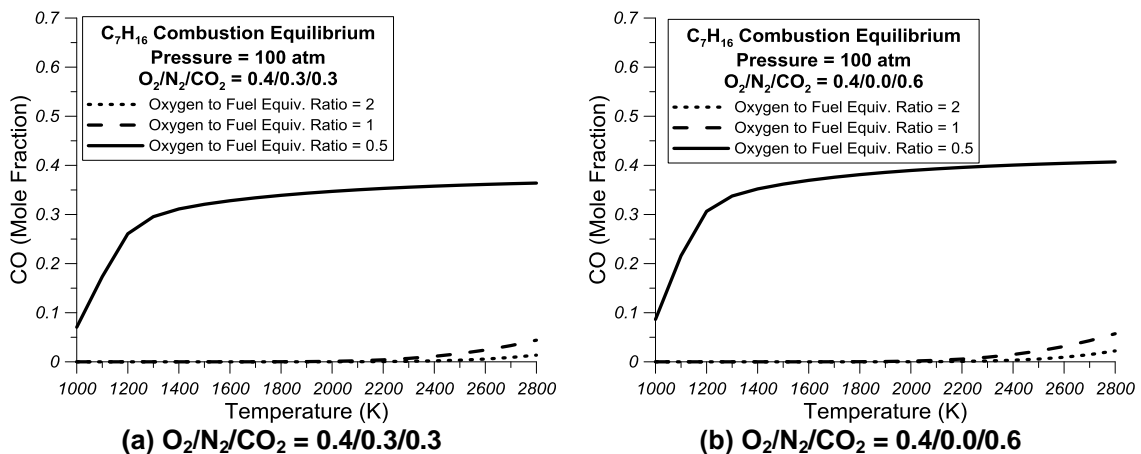
As observed from Figure 8(a) the increase of oxygen/fuel equivalence ratio from 0.5 to 1 and then up to 2 results in the increase of  $\text{NO}$  equilibrium concentration in the case of n-heptane combustion with 40%v/v  $\text{O}_2$ , 30%v/v  $\text{N}_2$  and 30%v/v  $\text{CO}_2$ . This result was more or less expected

since NO formation according to chemical equilibrium is favored in combustion chamber areas with increased local oxygen availability. In the case of n-heptane combustion with pure O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, NO equilibrium mole fraction is zero independently of the value of oxygen/fuel equivalence ratio (Figure 8(b)).



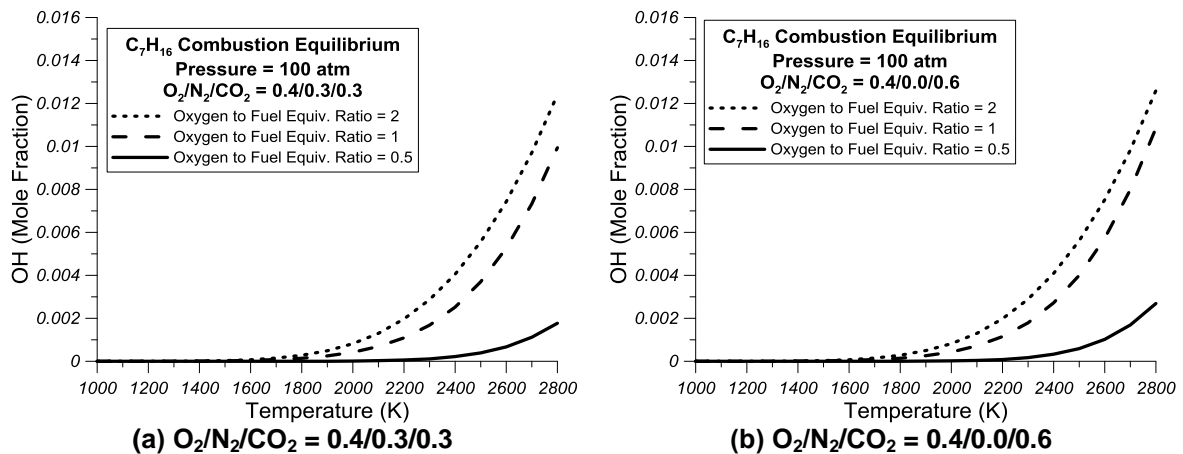
**FIGURE 13.** Effect of oxygen/fuel equivalence ratio on the variation of NO equilibrium mole fraction as function of temperature. NASA’s program [42,43] chemical equilibrium predictions are given for the n-heptane combustion under constant pressure (100 atm) with (a) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.3/0.3 and (b) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.0/0.6. In each of the cases (a) and (b) theoretical results are compared for values of oxygen/fuel equivalence ratio λ<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.5, 1 and 2.

As evidenced from Figures 9(a)-(b) the increase of the oxygen/fuel equivalence ratio results in dramatic reduction up to elimination of CO chemical equilibrium mole fractions either in the case of reduced presence of N<sub>2</sub> (30%v/v N<sub>2</sub>) or in the case without the presence of nitrogen in n-heptane combustion reactants. This finding is in accordance with observations made in diesel engines, which they mention that CO formation is favored in combustion chamber areas, where the combustible mixture is rich in fuel [1].



**FIGURE 14.** Effect of oxygen/fuel equivalence ratio on the variation of CO equilibrium mole fraction as function of temperature. NASA’s program [42,43] chemical equilibrium predictions are given for the n-heptane combustion under constant pressure (100 atm) with (a) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.3/0.3 and (b) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.4/0.0/0.6. In each of the cases (a) and (b) theoretical results are compared for values of oxygen/fuel equivalence ratio λ<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.5, 1 and 2.

According to Figures 10(a)-(b) the progressive increase of oxygen/fuel equivalence ratio from 0.5 to 1 and then to 2 results in the increase of OH chemical equilibrium concentration over the entire range of temperature examined in this study and independently of the existence or the inexistence of nitrogen in the reactants of n-heptane combustion.



**FIGURE 15.** Effect of oxygen/fuel equivalence ratio on the variation of OH equilibrium mole fraction as function of temperature. NASA's program [42,43] chemical equilibrium predictions are given for the n-heptane combustion under constant pressure (100 atm) with (a)  $O_2/N_2/CO_2 = 0.4/0.3/0.3$  and (b)  $O_2/N_2/CO_2 = 0.4/0.0/0.6$ . In each of the cases (a) and (b) theoretical results are compared for values of oxygen/fuel equivalence ratio  $\lambda_{O_2} = 0.5, 1$  and  $2$ .

## CONCLUSIONS

The main objective of the present preliminary study, which was performed under a diploma thesis in Hellenic Naval Academy, was the theoretical investigation of the combined effect of intake air oxygen-enrichment and cooled EGR on diesel combustion equilibrium products and emitted pollutants. To attain this goal it was examined the chemical effect of intake air oxygen-enhancement and exhaust gas recirculation on the chemical equilibrium mole fraction of various gaseous combustion-released products of n-heptane combustion and through them it was evaluated qualitatively the repercussions on the formation of soot, NO and CO. It was also examined the effect of n-heptane combustion with pure oxygen in the presence of  $CO_2$  (i.e. oxy-heptane combustion) on the chemical equilibrium concentrations of various gaseous chemical species. N-heptane combustion equilibrium calculations with different mixtures of oxygen, nitrogen and carbon dioxide were performed for various values of pressure and temperature and under different values of oxygen/fuel equivalence ratio using the free chemical equilibrium solver of NASA [42,43]. The assessment of the theoretical results of this preliminary theoretical investigation has led to the derivation of the following general conclusions:

The approximation of diesel combustion with oxygen-enriched intake air stream and cooled EGR (n-heptane combustion case with 40%v/v  $O_2$ , 30%v/v  $N_2$  and 30%v/v  $CO_2$ ) in contrast to the approximation of conventional diesel combustion (n-heptane combustion case with 21%v/v  $O_2$  and 79%v/v  $N_2$ ) resulted in:

- Reduction of NO equilibrium concentration in diesel combustion chamber areas where there is high availability of oxygen with respect to available fuel and in pertinent areas with oxygen to stoichiometric analogy i.e. flame zone. According to partial chemical kinetics Zeldovich mechanism, which describes more effectively actual NO formation inside a combustion chamber, the reduction of NO equilibrium mole fraction for specific

values of pressure and temperature is anticipated to result in reduction of the actual NO formation rate, which is described by chemical kinetics rather than chemical equilibrium. Hence, it is concluded that the use of a diesel engine intake gaseous mixture comprised of oxygen-enriched air and cooled EGR, which it has substantially lower effect on in-cylinder gas temperature during compression compared to hot EGR, may result in the reduction of diesel in-cylinder generated NO and thus, to the reduction of diesel-emitted NO.

- Reduction of chemical equilibrium mole fractions of O<sub>2</sub> and OH. The reduction of equilibrium concentrations of these main soot oxidative chemical species is expected to result in the deterioration of diesel-emitted soot compared to conventional diesel engine operation due to suppression of soot oxidation rate for the same conditions of pressure and temperature.
- Increase of CO equilibrium mole fraction. This fact in conjunction with the fact of reduction of O<sub>2</sub> and OH equilibrium mole fractions is expected to affect negatively diesel-emitted CO, which are primarily controlled by partial chemical kinetics and they predominantly affected by chemical equilibrium concentrations of CO, O<sub>2</sub> and OH for constant values of pressure and temperature.

Further increase of CO<sub>2</sub> (from 40%v/v to 60%v/v) in the reactants gaseous mixture compared to the previous n-heptane combustion case (40%v/v O<sub>2</sub>, 30%v/v N<sub>2</sub> and 30%v/v CO<sub>2</sub>) and the elimination of N<sub>2</sub> from the reactants it was found that result in:

- Elimination of NO equilibrium mole fraction as initially expected. In this case is expected that the actual combustion of a diesel fuel with pure oxygen and carbon dioxide will result in NO<sub>x</sub>-free diesel engine operation.
- Significant reduction of CO<sub>2</sub> equilibrium mole fraction. Hence, it is assessed that the feeding of a diesel engine with a gaseous mixture comprised of 40%v/v O<sub>2</sub> and 60%v/v CO<sub>2</sub> is expected to serious reduction of diesel-emitted CO<sub>2</sub>, which are primarily controlled by chemical equilibrium, compared to conventional diesel operation and diesel operation with a intake gaseous mixture comprised of 40%v/v O<sub>2</sub>, 30%v/v N<sub>2</sub> and 30%v/v CO<sub>2</sub>. The reduction of CO<sub>2</sub> equilibrium mole fraction is a profound indicator of fuel conversion efficiency improvement. The substantial reduction of CO<sub>2</sub> equilibrium concentrations, which were observed in the case of oxy-heptane combustion, is of utmost importance since CO<sub>2</sub> is the predominant gas contributing to the deterioration of greenhouse effect. Μηδενισμό των συγκεντρώσεων ισορροπίας O<sub>2</sub> και δραματική μείωση των συγκεντρώσεων ισορροπίας OH. Στην περίπτωση αναμένεται ιδιαίτερα σημαντική επιβάρυνση της αιθάλης από την εφαρμογή της αντίστοιχης περίπτωσης καύσης με καθαρό O<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> σε ένα κινητήρα diesel λόγω ιδιαίτερα σημαντικής υποβάθμισης του ρυθμού οξειδωσης σε σχέση με ένα συμβατικό κινητήρα diesel.
- Substantial increase of CO chemical equilibrium concentrations. In this case and in conjunction with the dramatic reduction of the chemical equilibrium mole fractions of the predominant oxidative chemical species (O<sub>2</sub> and OH) it is anticipated a significant deterioration of diesel-emitted CO in the case of diesel operation with intake mixture comprised of pure oxygen and carbon dioxide.

Overall this preliminary study has provided the opportunity to examine different scenarios of diesel combustion with oxygen-enriched air stream and cooled EGR as well with pure oxygen and carbon dioxide and through them to develop qualitative predictions about the pertinent effects on actual diesel-emitted soot, NO and CO values. Hence, such preliminary studies can



be proven quite useful before performing complex diesel engine simulations to understand certain effects on diesel combustion.

Another important aspect of this preliminary study, which was performed under a diploma thesis in Hellenic Naval Academy, is that chemical equilibrium solvers can be used as teaching and research tools in the hands of teachers and students for better comprehension of diesel combustion.

Another important finding of this study is that combustion with pure oxygen (40%v/v) and carbon dioxide (60%v/v) in actual diesel engines is anticipated to result – compared to conventional diesel operation – in improvement of combustion efficiency, reduction of CO<sub>2</sub> emissions and elimination of NO emissions with parallel serious detrimental effects on diesel-emitted soot and CO values. Hence, it is necessary the investigation of different analogies of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> as well as of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in order to derive the optimum reactants mixture composition for simultaneous reduction of NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> emissions without serious negative effects on soot and CO emissions.

## REFERENCES

1. Heywood J.B., *Internal Combustion Engines Fundamentals*, McGraw-Hill, 1989.
2. Ferguson C.R., *Internal Combustion Engines (Applied Thermosciences)*, John Wiley and Sons Ltd, 2<sup>nd</sup> edition, 2000.
3. Stone R., *Introduction to Internal Combustion Engines*, Society of Automotive Engineers Inc. 4<sup>th</sup> edition, 2012.
4. Zannis T.C., *Thermodynamic Analysis and Experimental Investigation of the Effect of Liquid Fuels in Diesel Engines*, PhD Thesis, National Technical University of Athens, Greece, 2006.
5. Hountalas D.T., Raptotasio S.I. and Zannis T.C., "Implications of Exhaust Gas, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Recirculation on Heavy-Duty Diesel Engine Performance and Emissions: A Comparative Study", *Energy & Fuels*, American Chemical Society, Vol. 27, issue 8, pp. 4910-4929, 2013.
6. Hountalas, D., Mavropoulos, G., Zannis, T., and Schwarz, V., "Possibilities to Achieve Future Emission Limits for HD DI Diesel Engines Using Internal Measures," SAE Technical Paper 2005-01-0377, 2005.
7. Zannis T.C., Levendis Y.A., Hountalas D.T., Yfantis E.A. and Papagiannakis R.G., Chapter Title: "Diesel Engines", Book Title: "Oxygen-Enhanced Combustion", Second Edition, editor: Charles E. Baukal Jr., CRC Press 2013, Pages 681–710, Print ISBN: 978-1-4398-6228-5, eBook ISBN: 978-1-4398-6230-8.
8. Zannis T.C., Pariotis E.G., Hountalas D.T., Rakopoulos D.C. and Levendis Y.A., "Theoretical Study of DI Diesel Engine Performance and Pollutant Emissions using Comparable Air-Side and Fuel-Side Oxygen Addition," *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, issue 11, pp. 2962-2970, 2007.
9. Rakopoulos C.D., Hountalas D.T., Zannis T.C. and Levendis Y.A., "Operational and Environmental Evaluation of Diesel Engines Burning Oxygen-Enriched Air or Oxygen-Enriched Fuels: A Review," SAE Technical Paper 2004-01-2924, 2004.
10. Donahue R.J., and Foster D.E., "Effects of Oxygen Enhancement on the Emissions from a Diesel via Manipulation of Fuels and Combustion Chamber Gas Composition," SAE Technical Paper 2000-01-0512, 2000.
11. Mueller C.J., Pickett L.M., Siebers D.L., Pitz W.J., Westbrook C.K. and Martin G.C., "Effects of Oxygenates on Soot Processes in DI Diesel Engines: Experiments and Numerical Simulations," SAE Technical Paper 2003-01-1791, 2003.
12. Zannis T.C., Hountalas D.T., Yfantis E.A., Papagiannakis R.G., and Levendis Y.A., "Intake-Air Oxygen-Enrichment of Diesel Engines as a Power Enhancement Method and Implications on Pollutant Emissions," *Proceedings of ASME 2009 Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference*, Paper No. ICEF2009-14022, 295-308, September 27–30, Lucerne, Switzerland, 2009.
13. Byun H., Hong B., and Lee B., "The Effect of Oxygen Enriched Air Obtained by Gas Separation Membranes from the Emission Gas of Diesel Engines," *Desalination*, Vol. 193, pp. 73–81, 2006.

14. Rigby G.R. and Watson H.C., "Application of Membrane Gas Separation to Oxygen Enrichment of Diesel Engines", *Journal of Membrane Science*, Vol. 87, pp. 159-169, 1994.
15. Karim G.A. and Ward G., "The Examination of the Combustion Processes in a Compression Ignition Engine by Changing the Partial Pressure of Oxygen in the Intake Charge," SAE Technical Paper 680767, 1968.
16. Ghojel J., Hilliard J.C. and Levendis Y.A., "Effect of Oxygen Enrichment on the Performance and Emissions of I.D.I Diesel Engines," SAE Technical Paper 830245, 1983.
17. Iida N., Suzuki Y., Sato G.T. and Sawada T., "Effects of Intake Oxygen Concentration on the Characteristics of Particulate Emissions from a DI Engine," SAE Technical Paper 861233, 1986.
18. Watson H.C., Milkins E.E. and Rigby G.R., "A New Look at Oxygen Enrichment 1) The Diesel Engine," SAE Technical Paper 900344, 1990.
19. Virk K.S., Kokturk U., and Bartels C.R., "Effects of Oxygen-Enriched Air on Diesel Engine Exhaust Emissions and Engine Performance", SAE Technical Paper 931004, 1993.
20. Tsunemoto H. and Ishitani H., "The Role of Oxygen in Intake and Exhaust on NO Emission, Smoke and BMEP of a Diesel Engine with EGR System," SAE Technical Paper 800030, 1980.
21. Transforum, News from Argonne's Transportation Technology R&D Center, Vol. 1, No. 4, Winter 1999, <http://www.transportation.anl.gov/publications/transforum/>
22. Scott Coombe H. and Shen Nie, "Polymer Membrane Air Separation Performance for Portable Oxygen Enriched Combustion Applications", *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, pp. 1499-1505, 2007.
23. Stork K. and Poola R., "Membrane-based Air Composition Control for Light-Duty Diesel Vehicles: A Benefit and Cost Assessment," Argonne National Lab. Report ANL/ESD/TM-144, 1998.
24. Marr W.W., Sekar R.R., Cole R.L., Marciniak T.J. and Longman D.E., "Oxygen-enriched Diesel Engine Experiments with a Low-Grade Fuel," SAE Technical Paper 932805, 1993.
25. Sekar R.R., Marr W.W., Schaus J.E., Cole R.L., Marciniak T.J., and Eustis J.N., "Cylinder Pressure Analysis of a Diesel Engine using Oxygen-Enriched Air and Emulsified Fuels," SAE Technical Paper 901565, 1990.
26. Assanis D.N., Sekar R.R., Baker D., Siambekos C.T., Cole R.L., and Marciniak T.J., "Simulation Studies of Diesel Engine Performance with Oxygen Enriched Air and Water Emulsified Fuels", ASME paper 90-ICE-17, published at the Energy-Sources Technology Conference and Exhibition, New Orleans, LA, 1990.
27. Sekar R.R., Marr W.W., Cole R.L., Marciniak T.J., and Schaus J.E., "Effects of Oxygen Enrichment and Fuel Emulsification on Diesel Engine Performance and Emissions," Fuel Technical Conference of the ICE Division of American Society of Mechanical Engineers (ASME), ICE, (15), Muskegon, MI, 1991.
28. Desai R.R., Gaynor E., Watson H.C. and Rigby G.R., "Giving Standard Diesel Fuels Premium Performance using Oxygen-Enriched Air in Diesel Engines," SAE Technical Paper 932806, 1993.
29. Maiboom A., Tazvia X. and Hetet J-F., "Experimental Study of Various Effects of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on Combustion and Emissions of an Automotive Direct Injection Diesel Engine", *Energy*, Vol. 33, pp. 22-34, 2008.
30. Jacobs T., Assanis D. and Filipi Z., "The Impact of Exhaust Gas Recirculation on Performance and Emissions of a Heavy-Duty Diesel Engine", SAE Paper 2003-01-1068, 2003.
31. Ladommatos N., Abdelhalim S., Zhao H. and Hu Z., "The Dilution, Chemical and Thermal Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Emissions - Part 4: Effects of Carbon Dioxide and Water Vapor", SAE Paper 971660, 1997.
32. Ladommatos N., Abdelhalim S., Zhao H. and Hu Z., "Effects of EGR on Heat Release in Diesel Combustion", SAE Paper 980184, 1998.
33. Ladommatos N., Abdelhalim S., Zhao H. and Hu Z., "The Effects on Diesel Combustion and Emissions of Reducing Inlet Charge Mass due to Thermal Throttling with Hot EGR", SAE Paper 980185, 1998.
34. Hountalas D.T., Mavropoulos G.C. and Binder K.B., "Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) Temperature for Various EGR Rates on Heavy Duty DI Diesel Engine Performance and Emissions", *Energy*, Vol. 33, pp. 272-283, 2008.
35. Ladommatos N., Abdelhalim S., Zhao H. and Hu Z., "The Dilution, Chemical and Thermal Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Emissions - Part 1: Effect of Reducing Inlet Charge Oxygen", SAE Paper 961165, 1996.

36. Ladommatos N., Abdelhalim S., Zhao H. and Hu Z., "The Dilution, Chemical and Thermal Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Emissions - Part 2: Effects of Carbon Dioxide", SAE Paper 961167, 1996.
37. Ladommatos N., Abdelhalim S., Zhao H. and Hu Z., "The Dilution, Chemical and Thermal Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Emissions - Part 3: Effects of Water Vapour", SAE Paper 971659, 1997.
38. Perez P.L. and Boehman A.L., "Experimental Study of Oxygen-Enriched Diesel Combustion using Simulated Exhaust Gas Recirculation," ASME Trans., J. Eng. Gas Turbines Power 131(4), 11 pages, 2009.
39. Salt T., Tree D.R. and Kim C., "Oxygen Enhanced Exhaust Gas Recirculation for Compression Ignition Engines," ASME Trans., J. Eng. Gas Turbines Power 134(3), 032801 (9 pages), 2012.
40. Zhang W., Chen Z., Li W., Shu G., Xu B. and Shen Y., "Influence of EGR and Oxygen-Enriched Air on Diesel Engine NO-Smoke Emission and Combustion Characteristic", Applied Energy, Vol. 107, pp. 304-314, 2013.
41. Hountalas D.T., Raptotasios S., Zannis T.C. and Papagiannakis R.G., "Phenomenological Modelling of Oxygen-Enriched Combustion and Pollutant Formation in Heavy-Duty Diesel Engines using Exhaust Gas Recirculation", SAE International Journal of Engines, vol. 5 no. 4 1693-1708, 2012.
42. McBride B.J. and Gordon S., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications II. Users Manual and Program Description," NASA RP-1311, 1996.
43. NASA, Glenn Research Center, Chemical Equilibrium with Applications, <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>
44. Lavoie G.A., Heywood J.B., and Keck J.C., "Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines," Combustion Science and Technology, Vol. 1, pp. 313-326, 1970.
45. Arsie I., Pianese C. and Rizzo G., "Models for the Prediction of Performance and Emissions in a Spark Ignition Engine - A Sequentially Structured Approach," SAE Paper 980779, 1998.
46. Hiroyasu H., Kadota T. and Arai M., "Development and Use of a Spray Combustion Modelling to Predict Diesel Engine Efficiency and Pollutant Emissions", Bulletin JSME, Vol. 26, No. 214, pp.569-576, 1983.
47. Hountalas D.T., Mavropoulos G.C., Zannis T.C. and Mamalis S.D., "Use of Water Emulsion and Intake Water Injection as NOx Reduction Techniques for Heavy Duty Diesel Engines", SAE Paper No. 2006-01-1414, 2006.
48. Rakopoulos C.D., Hountalas D.T., Tzanos E.I. and Taklis G.N., "A Fast Algorithm for Calculating the Composition of Diesel Combustion Products using 11 Species Chemical Equilibrium Scheme", Advances in Engineering Software, Vol. 19, pp. 109-119, 1994.
49. Way R.J.B., "Methods of Determination and Composition and Thermodynamic Properties of Combustion Products for Internal Combustion Engines Calculations", Instn. Mech. Engrs, Vol. 190, pp. 687-697, 1977.
50. Olikara C. and Borman G.L., "A Computer Program for Calculating Properties of Equilibrium Combustion Products with Some Applications to I.C. Engines", SAE Paper No.750468, 1975.



# Χρήση Βιοντίζελ σε Κινητήρες Ντίζελ: Μια Τεχνική, Οικονομική και Περιβαλλοντική Επισκόπηση

Θεόδωρος Κ. Ζάννης<sup>α</sup>, Ιωάννης Σ. Κατσάνης<sup>α</sup> και Απόστολος Ι. Ευθυμιάδης<sup>β</sup>

<sup>α</sup>Τομέας Ναυπηγικής και Ναυτικής Μηχανολογίας, Σχολή Ναυτικών Δοκίμων,  
Τέρμα Λεωφ. Χατζηκυριακού, 18539 Πειραιάς, Ελλάδα  
<sup>β</sup>Τεχνομετρική ΕΠΕ, Χολαργός, Αττική, Ελλάδα

**Περίληψη.** Σκοπός αυτής της επισκόπησης είναι η μελέτη των καυσίμων που παράγονται από ζωικά και φυτικά έλαια όσον αφορά τις ιδιότητες τους και την επίδραση που έχουν στη λειτουργική συμπεριφορά και στις εκπομπές ρύπων από κινητήρες ντίζελ. Τα καύσιμα που κυρίως εξετάζονται είναι οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων που παρασκευάζονται από μια ποικιλία φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών και καλούνται ως καύσιμα βιοντίζελ. Το μεγαλύτερο εμπόδιο για την ευρεία χρήση των καυσίμων βιοντίζελ είναι το υψηλό κόστος παρασκευής τους σε σχέση με το συμβατικό πετρέλαιο. Αξιολογείται οικονομικά η διαδικασία παρασκευής βιοντίζελ και συμπεραίνεται ότι η τιμή της πρώτης ύλης (ζωικό λίπος ή φυτικό έλαιο) είναι ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει την τιμή του προκύπτοντος βιοντίζελ. Εξετάζονται επισταμένα η χημική σύσταση και οι φυσικές ιδιότητες των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων εστέρων λιπαρών οξέων. Ακόμη αξιοποιώντας δεδομένα από πειραματικές διερευνήσεις, εξετάζεται η επίδραση διαφόρων καυσίμων βιοντίζελ στη λειτουργία και στις εκπομπές ρύπων δίχρονων και τετράχρονων κινητήρων ντίζελ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρησιμοποίηση του βιοντίζελ σε καθαρή μορφή (100%) ή ως μίγμα δεν έχει σημαντική επίδραση στην οικονομία καυσίμου του κινητήρα ντίζελ. Η λιπαντική ικανότητα αυτών των καυσίμων είναι μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών καυσίμων βιοντίζελ και αυτή η ιδιότητα επηρεάζει θετικά και τη λιπαντική ικανότητα μιγμάτων συμβατικών καυσίμων diesel και βιοντίζελ για ποσοστά ανάμιξης πάνω από 20% κ.ο. Οι εκπομπές σωματιδίων αιθάλης (PM) μπορούν να μειωθούν δραματικά με τη χρήση βιοντίζελ σε κινητήρες που δεν έχουν υψηλές εκπομπές ακαύστων λόγω καύσης λιπαντικού ελαίου. Οι εκπομπές NOx αυξάνουν σημαντικά τόσο για χρήση 100% βιοντίζελ όσο και κατά τη χρήση μιγμάτων diesel και βιοντίζελ τόσο σε δίχρονους (2-X) όσο και σε τετράχρονους (4-X) κινητήρες Diesel. Η επιδείνωση των εκπομπών NOx είναι μικρότερη σε σύγχρονους 4-X κινητήρες Diesel.

**Λέξεις - κλειδιά:** Κινητήρα Diesel; βιοντίζελ; χημική σύσταση; ιδιότητες; Λειτουργική συμπεριφορά; Εκπομπές ρύπων

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Γεωργικά λίπη και έλαια αυτούσια ή σε χημικά τροποποιημένη μορφή παρέχουν την δυνατότητα υποκατάστασης ενός ποσοστού των κλασμάτων του πετρελαίου και των πετροχημικών προϊόντων ήδη από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Το βιολογικό αυτό υλικό που εμφανίζει θερμοκρασία ανάκτησης συμπυκνώματος εντός των ορίων διακύμανσης αυτής του πετρελαίου έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή έχει δειχθεί ότι μειώνει σημαντικά τις εκπομπές σωματιδίων αιθάλης σε σχέση με το συμβατικό πετρέλαιο. Το όνομα βιοντίζελ αποδίδεται στα καύσιμα που παρασκευάζονται από την εστεροποίηση ανανεώσιμων ελαίων. λιπών και λιπαρών οξέων. Με τον όρο «ανανεώσιμα» εννοείται ότι αυτά τα πρωτογενή υλικά μπορούν να αναπληρωθούν από την ανάπτυξη φυτών ή από την αξιοποίηση παραπροϊόντων ζωικής παραγωγής. Η πρωταρχική πηγή του ενεργειακού περιεχομένου αυτών των καυσίμων είναι ο ήλιος. Τα πιο αντιπροσωπευτικά βιοκαύσιμα είναι οι εστέρες διαφόρων φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών ή αλλιώς εστέρες λιπαρών οξέων όπως ο μεθυλεστέρας σογιέλαιου και ο εστέρας ζωικού λίπους. Η τεχνολογία παραγωγής των μεθυλεστέρων από αγροτικά λίπη και έλαια είναι ευρέως γνωστή. Τα λιπαρά οξέα μπορεί να ληφθούν από φυτικά έλαια όπως σογιέλαιο ή το κραιβέλαιο ή λιωμένα λίπη ή διάφορα παραπροϊόντα όπως μαγειρικά ζωικά λίπη. Το μεγαλύτερο εμπόδιο στη ευρεία χρήση των λιπών και των ελαίων ως καύσιμα και χημικών είναι το υψηλό κόστος των τελικών προϊόντων σε σχέση με το πετρέλαιο. Το κόστος του βιοντίζελ που παράγεται από μαγειρικά έλαια όπως το σογιέλαιο είναι 4-5 φορές μεγαλύτερο σε σύγκριση με το αντίστοιχο κόστος παραγωγής συμβατικού καυσίμου ντίζελ. Το βιοντίζελ είναι πλήρως αναμίξιμο με το συμβατικό καύσιμο ντίζελ (το οποίο αναφέρεται ως D-1 για το καύσιμο No.1 και D-2 για το καύσιμο No.2) και χρησιμοποιείται συνήθως με τη μορφή μίγματος με συμβατικά καύσιμα ντίζελ. Αυτά τα μίγματα χαρακτηρίζονται με βάση το ποσοστό όγκου του βιοντίζελ στο μίγμα. Για παράδειγμα, η ονομασία B-20 αναφέρεται σε μίγμα ντίζελ και βιοντίζελ με το ποσοστό του τελευταίου στο μίγμα να είναι 20% κ.ο. Το καύσιμο μίγμα B-20 έχει περίπου 2% κ.β. οξυγόνο και η πλειονότητα των μελετών που έχουν γίνει έχουν πραγματοποιηθεί για αυτό το ποσοστό βιοντίζελ στο μίγμα. Επειδή το βιοντίζελ είναι ελαφρώς βαρύτερο από το πετρέλαιο ντίζελ, η κοινή διαδικασία μίξης είναι η προσθήκη του βιοντίζελ στο πάνω μέρος του πετρελαίου ντίζελ. Το βιοντίζελ δεν περιέχει άζωτο ή αρωματικές ουσίες και περιέχει χαρακτηριστικά λιγότερο από 15 ppm θείου.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.** Επιλεγμένες ιδιότητες συμβατικού καυσίμου diesel και βιοντίζελ [Biodiesel Handling and Use Guidelines .K. Shaine Tyson. National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-580-30004. September 2001]

Ιδιότητες καυσίμου	Ντίζελ	Βιοντίζελ
Πρότυπο μέτρησης	ASTM D975	ASTM PS 121
Σύνθεση Καυσίμου	C10-C21 HC	C12-C22 FAME
Ελάχιστη θερμαντική Αξία (Btu/gal)	131.295	117.093
Κινηματικό Ιξώδες σε 40°C	1.3-4.1	1.9-6.0
Ειδικό βάρος σε 60°F (kg/l)	0.85	0.88
Πυκνότητα σε 15°C (lb/gal)	7.079	7.328
Νερό (ppm κ.β.)	161	.05% max
Ανθρακας (%κ.β.)	87	77
Υδρογόνο (%κ.β.)	13	12
Οξυγόνο (%κ.β.)	0	11
Θείο (%κ.β.)	0.05 max	0.0 - 0.0024
Σημείο Ζέσης (°C)	188-343	182-338
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	60-80	100-170
Σημείο Θάλωσης (°C)	-15 έως 5	-3 έως 12
Σημείο Έκχυσης (°C)	-35 έως -15	-15 έως 10

Αριθμός Κετανίου	40-55	48-65
Στοιχειομετρική αναλογία αέρα/ καυσίμου κ.β.	15	13.8

Το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθαρό ή μίγμα σε οποιαδήποτε αναλογία με το ντίζελ No.2 ή το ντίζελ No.1 (κηροζίνη). Οι περισσότεροι χρήστες χρησιμοποιούν ένα μίγμα 20% βιοντίζελ με 80% ντίζελ (B20) για ποικίλους λόγους:

- Το B20 ελαχιστοποιεί τον αντίκτυπο του κόστους του βιοντίζελ στον χρήστη
- Ένα μίγμα 20% κρατά τις αυξήσεις των εκπομπών NOx μικρό (1-4%) και μέσα στα επιτρεπόμενα όρια εκπομπής για τις μηχανές εσωτερικής καύσης.
- Ένα μίγμα 20% δίνει τα οφέλη της μείωσης των ρύπων με τη μείωση της αιθάλης, των στερεών ρύπων, των υδρογονανθράκων, του μονοξειδίου του άνθρακα, και του διοξειδίου του άνθρακα κατά τουλάχιστον 10% σε κάθε ένα.
- Το B20 δεν δημιουργεί σημαντικά προβλήματα με απόφραξη φίλτρων και το σχηματισμό ιζήματος που μπορούν να προκύψουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ του βιοντίζελ και των συσσωρευμένων ιζημάτων και της λάσπης που σχηματίζεται στις δεξαμενές αποθήκευσης ντίζελ.
- Το B20 ελέγχει την αύξηση στο σημείο θόλωσης (cloud point) και το σημείο έκχυσης (pour point) ως ένα σημείο που μπορούν να ελέγξουν οι πρόσθετες ουσίες κρύας εκκίνησης.
- Θα προκύψουν λίγα προβλήματα συμβατότητας με υλικά με μίγμα B20. Τα πιο πλούσια μίγματα θα προκαλέσουν περισσότερα προβλήματα με τις λαστιχένιες τσιμούχες, φλάντζες και μάνικες εκτός αν έχουν αντικατασταθεί με υλικά ανθεκτικά στο βιοντίζελ.

Η χρήση του μίγματος B20 επιφέρει μια εξισορρόπηση μεταξύ του κόστους, των εκπομπών του κρύου καιρού, της συμβατότητας των υλικών, και των ζητημάτων διαλυτικής ικανότητας. Είναι μια καλή αφετηρία για τους νέους χρήστες επειδή αντιμετωπίζουν προβλήματα σπάνια. Οι χρήστες πρέπει να είναι προσεκτικοί κατά την μετάβαση από το B20 προς τα υψηλότερα μίγματα δεδομένου ότι ο κίνδυνος για εμφάνιση προβλημάτων αυξάνεται. Αυτά τα προβλήματα μπορούν να ρυθμιστούν αλλά πρέπει να σχεδιαστούν με προσοχή οι στρατηγικές για την επίλυση τους. Υψηλότερα μίγματα έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια εκτεταμένων χρονικών περιόδων και μερικοί εμπορικοί στόλοι χρησιμοποιούν B100.

Μίγματα με περιεκτικότητες 35%, 50% και υψηλότερες μπορούν να παράσχουν σημαντικά οφέλη από τη μείωση της εκπομπής του μονοξειδίου του άνθρακα, των στερεών ρύπων, της αιθάλης και των υδρογονανθράκων. Πλουσιότερα μίγματα μειώνουν σημαντικά τις εκπομπές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και άλλων τοξικών ή καρκινογόνων ουσιών. Τα πλουσιότερα μίγματα παρέχουν επίσης σημαντικές μειώσεις των εκπομπών των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου και αυξάνουν τον ανανεώσιμο χαρακτήρα του καυσίμου.

Το βιοντίζελ περιέχει οξυγόνο 11% κατά βάρος στο οποίο οφείλεται η ελαφρώς χαμηλότερη θερμομαντική αξία του (ενεργειακό περιεχόμενο) όπως και οι χαρακτηριστικά χαμηλές εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, αιθάλης, και υδρογονανθράκων. Το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοντίζελ είναι κατά προσέγγιση 10% λιγότερο από το ντίζελ No.2 και συγκρίσιμο με το ντίζελ No.1 (κηροζίνη). Η αποδοτικότητα καυσίμων βιοντίζελ είναι η ίδια με τα καύσιμα ντίζελ. Η οικονομία, η ισχύς, και η ροπή είναι ανάλογες προς την θερμομαντική αξία του βιοντίζελ ή του μίγματος βιοντίζελ.

### Ιστορική Ανασκόπηση Καυσίμων που Παράγονται από Φυτικά Έλαια

Ήδη από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, είχε ξεκινήσει έρευνα σχετικά με τη χρήση ανανεώσιμων καυσίμων ντίζελ. Αναγνωρίστηκε άμεσα ότι η άμεση χρήση φυτικών ελαίων σε κινητήρες ντίζελ

δεν ήταν αποδεκτή. Ο Walton [1] το 1938 δημοσίευσε μια πρωτοποριακή εργασία με φυτικά έλαια και πρότεινε ένα αρχικό σχέδιο για τα βιοντίζελ. Εξετάστηκαν τρία έλαια σε έναν κινητήρα ντίζελ με ειδική κατανάλωση 0.416 lb/bhp-hr που είναι συγκρίσιμη με την απόδοση ενός σύγχρονου κινητήρα. Πειραματικές δοκιμές που έγιναν έδειξαν ότι η οικονομία καυσίμου για καύση με σογιέλαιο, φοινικέλαιο και βαμβακέλαιο έφθασε στο 90-91% της αντίστοιχης για καύση με συμβατικό καύσιμο ντίζελ στο πλήρες φορτίο και σε διάφορες ταχύτητες περιστροφής. Η καύση φυτικών ελαίων προκαλεί το σχηματισμό εξανθρακωμάτων και εμφανίζει προβλήματα όπως αυτό της διαβρωτικότητας χαλκού του φοινικελαίου. Εξαιτίας των προβλημάτων που προέκυψαν ο Walton πρότεινε την διάσπαση των τριγλυκεριδίων και τη χρήση των προκυπτόντων λιπαρών οξέων ως καύσιμο. Η ιδέα που πρότεινε ο Walton εξελίχθηκε αργά και σημαντική προσπάθεια αφιερώθηκε στη διερεύνηση της χρήσης φυτικών ελαίων. Ο Martinez de Vedia [2] το 1944 δημοσίευσε δοκιμές που έγιναν με μίγματα ντίζελ και λινελαίου. Η καύση αυτών των μιγμάτων είχε αρνητική επίδραση στις ιδιότητες του λιπαντικού ελαίου και μάλιστα η επιδείνωση των ιδιοτήτων έγινε με ταχύτερο ρυθμό σε σχέση με την αντίστοιχη επιδείνωση κατά την καύση συμβατικού καυσίμου ντίζελ. Ο Martinez de Vedia βρήκε ότι η απαλλαγή των καυσίμων από διάφορα ιζήματα πριν την καύση προκαλεί ελαχιστοποίηση της βλάβης των εγχυτήρων και της απόφραξης των φίλτρων καυσίμου. Η συγκέντρωση εξανθρακωμάτων στα τμήματα του κινητήρα ήταν σημαντικά υψηλότερη κατά την καύση των μιγμάτων βιοντίζελ σε σχέση με τη αντίστοιχη κατά την καύση ντίζελ. Ο συγγραφέας δήλωσε ότι μίγματα λινελαίου θα αποτελούσαν πρόβλημα αν χρησιμοποιούνταν στο υπάρχοντα στόλο κινητήρων για μακρά χρονικά διαστήματα λειτουργίας.

Ο Huguenard [3] διερεύνησε την κατανάλωση καυσίμου και την πίεση καύσης κατά την καύση μιγμάτων ελαίων και ντίζελ για διάφορες προπορείες έγχυσης σε δυο εργαστηριακούς κινητήρες εμμέσου έγχυσης (IDI). Αποδείχθηκε ότι τα μίγματα βαμβακελαίου-Ντίζελ μπορούν να καούν για μεγαλύτερες προπορείες σε σχέση με τις αντίστοιχες που υφίστανται κατά την καύση του ντίζελ. Μετά από μικρό χρονικό διάστημα λειτουργίας, ο πρώτος από τους δυο κινητήρες δεν μπόρεσε να πιάσει το φορτίο που είχε προδιαγραφεί. Ο κινητήρας αποσυναρμολογήθηκε και βρέθηκε ότι ήταν γεμάτος εξανθρακώματα και είχαν αστοχία τα ελατήρια.

Οι Brower et al. [4] το 1980 ανέφεραν ότι η καύση ηλιελαίου σε κινητήρες ντίζελ προκαλεί αύξηση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου (ποσότητα καυσίμου ανά μονάδα παραγόμενης πραγματικής ισχύος) σε σχέση με το συμβατικό καύσιμο ντίζελ. Επιπλέον, καθώς οι εγχυτήρες αποφράσσονταν προοδευτικά, ποσότητα άκαυστου καυσίμου άρχισε να διαλύεται στο λιπαντικό έλαιο του στροφαλοθαλάμου με αποτέλεσμα την εμπλοκή των ελατηρίων και γενικότερα την αστοχία του κινητήρα. Οι διερευνήσεις που περιγράφηκαν εδώ υποστηρίζονται από πολλές άλλες μελέτες που είχαν σαν στόχο θέματα αξιοπιστίας του κινητήρα κατά τη λειτουργία με φυτικά έλαια, τα οποία ήταν αναμεμιγμένα με ντίζελ [5-9]. Οι Bruwer et al. [4] σε μια από τις πρώτες δημοσιευμένες εργασίες τους σχετικά με εστέρες λιπαρών οξέων βρήκαν ότι η χρήση εστέρα ηλιελαίου φάνηκε ότι επιλύει διάφορα προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση πρωτογενούς φυτικού ελαίου και στην πραγματικότητα παρήγαγε λιγότερα εξανθρακώματα κατά τη δοκιμή σε εργαστηριακό κινητήρα από ότι το συμβατικό καύσιμο ντίζελ. Η αμαύρωση της αιθάλης ήταν επίσης χαμηλότερη με τη χρήση του εστέρα φυτικού ελαίου από ότι με τη χρήση του ντίζελ.

Οι Bacon et al. [10] ανέφεραν ότι η δημιουργία εξανθρακωμάτων και ο πολυμερισμός των φυτικών ελαίων μπορεί να ελαχιστοποιηθεί μέσω της εστεροποίησης. Σημειώθηκε επίσης η ενυδρογόνωση για την ελαχιστοποίηση της αστάθειας κατά την αποθήκευση και της δημιουργίας εξανθρακωμάτων σε φυτικά έλαια και εστέρες μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες ιδιότητες ρευστού σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Οι Fort και Blumberg [7] πραγματοποίησαν πειραματικές μετρήσεις με μεθυλεστέρα βαμβακελαίου. Παρατήρησαν ότι η λειτουργική απόδοση του κινητήρα ήταν συγκρίσιμη με εκείνη κατά τη λειτουργία του κινητήρα με ντίζελ χωρίς καμιά μεταβολή στη αποδιδόμενη ισχύ κατά την διάρκεια μιας δοκιμής αξιοπιστίας διάρκειας 200 hr.



Οι Engler et al. [11] εξέτασαν μίγματα ηλιελαίου και εστέρα ηλιελαίου που παρασκευάστηκαν με μετατροπή ποσοστού 38, 68 και 98% αντίστοιχα του αρχικού ελαίου. Μη αποδεκτές συγκεντρώσεις εξανθρακωμάτων παρατηρήθηκαν στο θάλαμο καύσης για τα καύσιμα ποσοστού μετατροπής 38 και 68% αντίστοιχα. Για το σχεδόν καθαρό μεθυλεστέρα αυτές οι εναποθέσεις δεν ήταν σημαντικές. Αυτά τα θετικά αρχικά ευρήματα όσον αφορά τα χαρακτηριστικά λειτουργίας, τις εναποθέσεις εξανθρακωμάτων και τις εκπομπές ρύπων έδωσαν το κίνητρο για την πραγματοποίηση σημαντικών ερευνητικών προσπαθειών τα τελευταία χρόνια σχετικά με τη χρήση εστέρων λιπών και φυτικών ελαίων σε κινητήρες ντίζελ.

## Διαδικασία εστεροποίησης

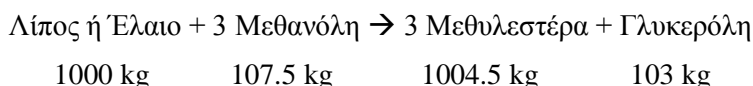
### Γενικά

Ο γενικός όρος εστεροποίηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την σημαντική κατηγορία οργανικών αντιδράσεων όπου ένας εστέρας μετασχηματίζεται σε άλλο μέσω της ανταλλαγής ομάδας αλκοξυλίου. Όταν ο αρχικός εστέρας αντιδρά με μία αλκοόλη, η διαδικασία εστεροποίησης καλείται «αλκοόλυση» και πραγματοποιείται κατά το γενικό κανόνα:



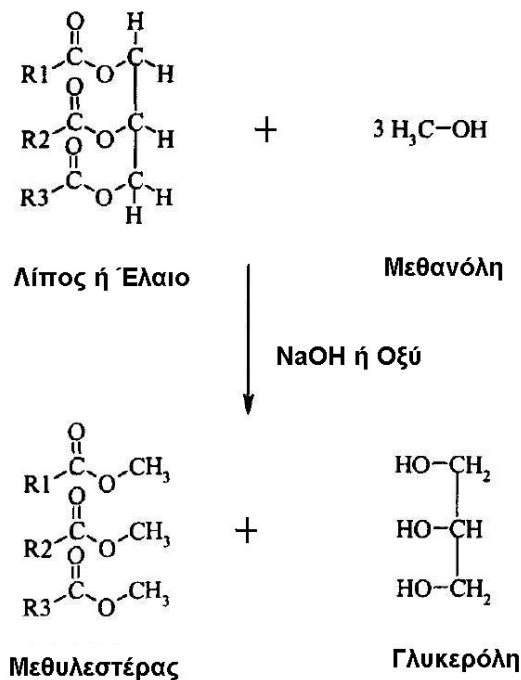
Σε αυτήν την περίπτωση, ο όρος εστεροποίηση είναι συνώνυμη της αλκοόλυσης των καρβοξυλικών εστέρων. Η εστεροποίηση είναι μια αντίδραση που καταλήγει σε ισορροπία και ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται ουσιαστικά με τη μίξη των αντιδραστηρίων. Εντούτοις, η παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως ένα ισχυρό οξύ ή μια βάση) επιταχύνει αρκετά την διαδικασία. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης και επομένως να επιτευχθεί υψηλή παραγωγή του εστέρα, η αλκοόλη πρέπει να είναι σε περίσσεια. Η δυνατότητα εφαρμογής της διαδικασίας της εστεροποίησης δεν είναι περιορισμένη σε εργαστηριακή κλίμακα. Διάφορες σχετικές βιομηχανικές διαδικασίες χρησιμοποιούν αυτήν την αντίδραση να παραχθούν οι διαφορετικοί τύποι προϊόντων.

Το βιοντίζελ μπορεί να παρασκευαστεί σε συγκεκριμένες ποσότητες ή μπορεί η παραγωγή του να έχει συνεχή ροή μέσω της διαδικασίας της εστεροποίησης [12]. Με αυτή της διαδικασίας ένας εστέρας μετατρέπεται σε έναν άλλο. Η αντίδραση καταλύεται μέσω της αντίδρασης είτε με ένα οξύ είτε με μια βάση και αφορά αντίδραση με μια αλκοόλη, η οποία τυπικά είναι η μεθανόλη στην περίπτωση που το επιθυμητό προϊόν είναι καύσιμο βιοντίζελ. Μια απλή αναπαράσταση της αντίδρασης με γραμμομοριακές ποσότητες εικονίζεται στο Σχήμα 1. Όπως γίνεται συνήθως, ένας βασικός καταλύτης όπως υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων, τα οποία συνιστούν τα λίπη και τα έλαια σε μεθυλεστέρες που δίνουν καθαρή γλυκερόλη ως παραπροϊόν. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης δίνει την ακόλουθη απλοποιημένη αντίδραση:



Οι ποσότητες που παρουσιάζονται στην παραπάνω εξίσωση αναφέρονται στην περίπτωση της πλήρους μετατροπής του τριγλυκεριδίου στεαρικού οξέος. Η διαδικασία είναι πολύ απλή: Σε θερμοκρασία λίγο πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου αυτή η αντίδραση προχωρά σε μετατροπή του 90-97% παρουσία περίσσειας μεθανόλης σε χρονικό διάστημα μικρότερο της μιας ώρας. Το εναπομείναν υλικό (3-10%) είναι γλυκερόλη, μονο/δι/τριγλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Μεγάλο μέρος των ελεύθερων λιπαρών οξέων μετατρέπονται σε άλας νατρίου του

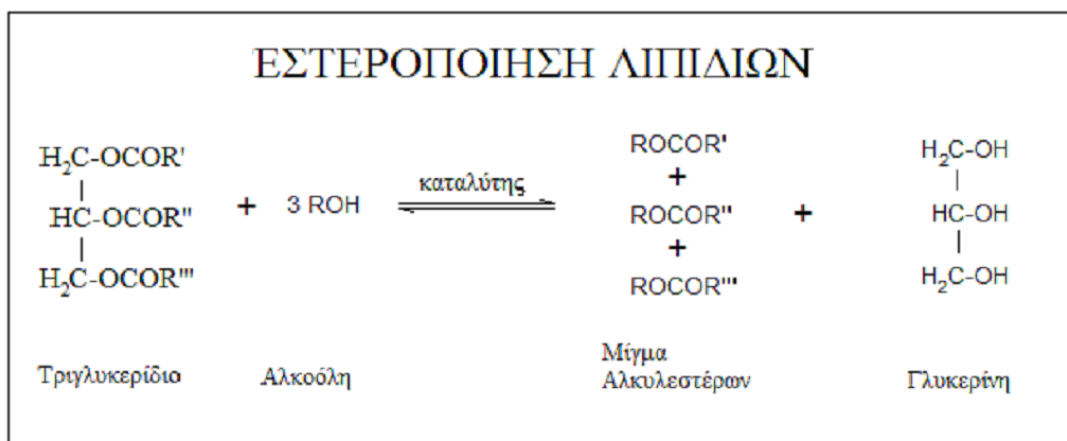
λιπαρού οξέος και νερό (σαπωνοποίηση). Μέχρι 5%κ.β. καταλύτη απαιτείται για την πραγματοποίηση της εστεροποίησης. Στις περισσότερες διεργασίες ροής ο καυστικός καταλύτης δεν επανακτάται και ανακυκλώνεται. Έτσι, νέα ποσότητα καυστικού καταλύτη πρέπει συνεχώς να προστίθεται. Ο καθαρισμός του καυστικού καταλύτη γίνεται με νερό με αποτέλεσμα την κατανάλωση μεγάλης ποσότητας νερού για την πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας. Ανάπτυξη ετερογενούς καταλύτη για αυτή τη διεργασία θα μείωνε σημαντικά το κόστος της διαδικασίας και το περιβαλλοντικό κόστος. Η γλυκερόλη (παραπροϊόν) είναι σχεδόν αδιάλυτη στο βιοντίζελ και στο πρωτογενές φυτικό έλαιο και έτσι σχηματίζει μια ξεχωριστή υγρή φάση. Το βιοντίζελ μπορεί να απαιτεί απόσταξη για την απομάκρυνση των ιχνών τριγλυκεριδίων. Η γλυκερόλη μπορεί να καθαρισθεί από διάφορα υπολείμματα άλλων ουσιών με απόσταξη σε κενό. Η αιθανόλη ή άλλες αλκοόλες μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διαδικασία εστεροποίησης. Αυτές αυξάνουν λίγο το κόστος της όλης διαδικασίας και δεν αντιδρούν εύκολα με το λίπος ή με το έλαιο όπως η μεθανόλη. Βιοντίζελ μπορεί να παρασκευασθεί επίσης από απόβλητα έλαια. Οι Reed et al. [13] περιέγραψαν μια μέθοδο για την παραγωγή εστέρων από απόβλητα μαγειρικά έλαια τα οποία περιείχαν σημαντικές ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων τα οποία απελευθερώθηκαν κατά την διάρκεια του μαγειρέματος. Η σημαντική διαφορά σε σύγκριση με τη συμβατική διαδικασία εστεροποίησης είναι ότι επιπρόσθετη ποσότητα καυστικού καταλύτη πρέπει να προστεθεί για την ουδετεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων μετατρέποντας τους σε άλατα (σάπωνες) πριν την εστεροποίηση. Αυτά τα άλατα διαχωρίζονται από το βιοντίζελ κατά την τελική έκπλυση.



**ΣΧΗΜΑ 8.** Απλή αναπαράσταση της αντίδρασης εστεροποίησης [Graboski]

### Εστεροποίηση λιπών και ελαίων

Κατά την εστεροποίηση των λιπών και ελαίων ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μία αλκοόλη παρουσία ενός ισχυρού οξέος ή μιας βάσης παράγοντας ένα μίγμα αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και της γλυκερίνης (βλ. Σχήμα 2). Η γενική διαδικασία είναι μια ακολουθία τριών διαδοχικών και αντιστρέψιμων αντιδράσεων στις οποίες τα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα προϊόντα.



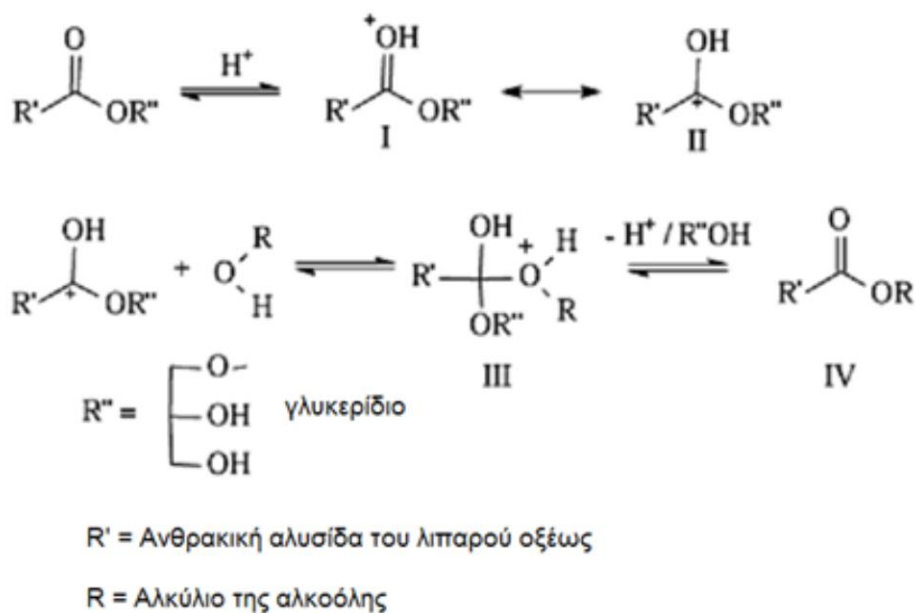
**ΣΧΗΜΑ 9.** Αντίδραση εστεροποίησης τριγλυκεριδίου με αλκοόλη

Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί 1 γραμμομόριο τριγλυκεριδίου και 3 γραμμομόρια αλκοόλης. Εντούτοις χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για να αυξήσει την απόδοση για να επιτρέψει το διαχωρισμό από την γλυκερίνη που σχηματίζεται. Διάφοροι παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του τύπου καταλύτη (αλκαλικού ή όξινου), της μοριακής αναλογίας φυτικού ελαίου- αλκοόλης, της θερμοκρασία, της καθαρότητας των αντιδραστηρίων (κυρίως η περιεκτικότητα σε ύδωρ) και της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα έχουν μια επίδραση στην πορεία της εστεροποίησης και θα αναλυθούν παρακάτω, ανάλογα με τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται.

#### *Διαδικασία όξινης κατάλυσης*

Η διαδικασία της εστεροποίησης καταλύεται από οξέα κατά Bronsted κατά προτίμηση από σουλφονικό και θειικό οξύ. Αυτοί οι καταλύτες δίνουν πολύ υψηλές αποδόσεις αλλά οι αντιδράσεις είναι αργές απαιτώντας θερμοκρασίες επάνω από 100°C και περισσότερο χρόνο από 3 ώρες για να φθάσουν σε πλήρη μετατροπή. Έχει αποδειχθεί ότι η μεθανόλυση του σογιελαίου παρουσία 1 mol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> με μοριακή αναλογία ελαίου-αλκοόλης 1:30 σε 65°C, παίρνει 50 ώρες για να φθάσει στην πλήρη μετατροπή του φυτικού ελαίου (> 99%) ενώ η βουτανόλυση (σε 117°C) και η αιθανόλυση (σε 78°C) που χρησιμοποιούν τις ίδιες ποσότητες καταλύτη και αλκοόλης, διαρκούν 3 και 18 ώρες αντίστοιχα. Η μοριακή αναλογία ελαίου-αλκοόλης είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζει τη εστεροποίηση. Περίσσεια αλκοόλης ευνοεί τον σχηματισμό των προϊόντων. Αφ' ετέρου υπερβολική ποσότητα αλκοόλης καθιστά την παραλαβή της γλυκερίνης δύσκολη έτσι ώστε η ιδανική αναλογία ελαίου- αλκοόλης πρέπει να καθοριστεί εμπειρικά εξετάζοντας κάθε διαδικασία χωριστά. Ο μηχανισμός της εστεροποίησης των φυτικών ελαίων με καταλύτη οξύ παρουσιάζεται παρακάτω για μονογλυκερίδια. Εντούτοις μπορεί να επεκταθεί για δι- και τριγλυκερίδια. Στο Σχήμα 3 αποδίδεται σχηματικά η διαδικασία όξινης κατάλυσης.

Η πρωτονίωση του καρβονυλίου του εστέρα οδηγεί στο καρβοκατιόν II που μετά από μια πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης παράγει την τετραεδρική ενδιάμεση μορφή III, η οποία αποβάλλει τη γλυκερίνη για να διαμορφώσει τον νέο εστέρα IV, και να αναπαραγάγει τον καταλύτη H<sup>+</sup>. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό μπορούν να σχηματιστούν καρβοξυλικά οξέα από την αντίδραση του καρβοκατιόντος II με την παρουσία νερού στο μίγμα της αντίδρασης. Αυτό προϋποθέτει ότι η εστεροποίηση με όξινη κατάλυση πρέπει να πραγματοποιηθεί απουσία ύδατος, προκειμένου να αποφευχθεί ο ανταγωνιστικός σχηματισμός των καρβοξυλικών οξέων που μειώνουν την παραγωγή του αλκυλεστέρα.



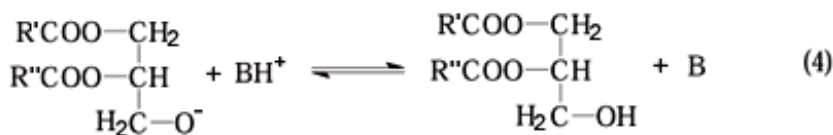
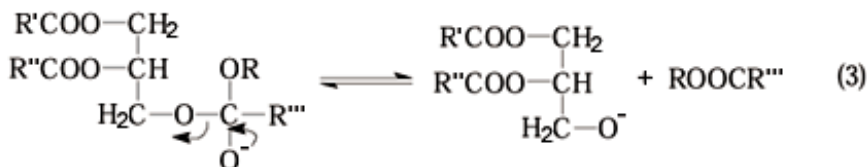
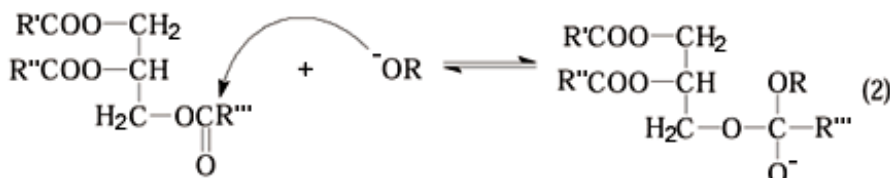
**ΣΧΗΜΑ 10.** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας όξινης κατάλυσης

#### *Διαδικασία βασικής κατάλυσης*

Η αντίδραση της εστεροποίησης των φυτικών ελαίων με καταλύτη βάση προχωρά γρηγορότερα από την αντίστοιχη με καταλύτη οξύ. Για αυτό το λόγο, μαζί με το γεγονός ότι οι αλκαλικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικές ουσίες από τους όξινους σε βιομηχανική κλίμακα προτιμούν συνήθως τους βασικούς καταλύτες όπως τα αλκοξειδία και τα υδροξειδία των αλκαλίων καθώς επίσης και τα ανθρακικά άλατα νατρίου ή καλίου. Ο μηχανισμός της εστεροποίησης των φυτικών ελαίων με καταλύτη βάση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.

Κατά το πρώτο στάδιο (εξίσωση 1) αντιδρά η βάση Β με την αλκοόλη παράγοντας αλκοξειδίο και πρωτονιομένο καταλύτη. Η πυρηνόφιλη προσβολή του αλκοξειδίου στο καρβονύλιο του τριγλυκεριδίου παράγει ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο (εξίσωση 2) από το οποίο σχηματίζονται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν του διγλυκεριδίου (εξίσωση 3). Το τελευταίο αφαιρεί το πρωτόνιο από τον καταλύτη, αναπαράγοντας κατά συνέπεια τα δραστικά συστατικά (εξίσωση 4) που είναι τώρα ικανά να αντιδράσουν με ένα δεύτερο μόριο αλκοόλης αρχίζοντας έναν άλλο καταλυτικό κύκλο. Διγλυκεριδία και μονογλυκεριδία μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερίνης. Τα αλκοξειδία των αλκαλίων (όπως το  $CH_3ONa$  για την μεθανόλυση) είναι οι πιο δραστικοί καταλύτες, αφού δίνουν υψηλές αποδόσεις (>98%) με μικρούς χρόνους αντίδρασης (30 min) ακόμα κι αν εφαρμόζονται σε χαμηλές μοριακές συγκεντρώσεις (0.5 mol%). Εντούτοις, απαιτούν την απουσία ύδατος που τους καθιστά ακατάλληλους για τις χαρακτηριστικές βιομηχανικές διαδικασίες. Τα υδροξειδία των αλκαλίων (KOH και NaOH) είναι φτηνότερα από τα αντίστοιχα αλκοξειδία, αλλά λιγότερο δραστικά. Εντούτοις, είναι μια καλή εναλλακτική λύση δεδομένου ότι μπορούν να δώσουν τις ίδιες υψηλές μετατροπές των φυτικών ελαίων με την αύξηση της συγκέντρωσης καταλυτών σε 1 ή 2 mol%. Εντούτοις, ακόμα κι αν χρησιμοποιηθεί ένα άνυδρο μίγμα αλκοόλης-ελαίου, κάποια ποσότητα νερού παράγεται στο σύστημα από την αντίδραση του υδροξειδίου με την αλκοόλη. Η παρουσία ύδατος προκαλεί την υδρόλυση μιας ποσότητας από τον παραχθέντα εστέρα με τον επακόλουθο σχηματισμό σαπουνιών. Αυτή η ανεπιθύμητη σαπωνοποίηση μειώνει την παραγωγή εστέρα και δυσκολεύει αρκετά την παραλαβή της γλυκερίνης λόγω του σχηματισμού

γαλακτωμάτων. Το ανθρακικό άλας καλίου, που χρησιμοποιείται σε μια συγκέντρωση 2 ή 3 mol% δίνει υψηλή παραγωγή των αλκυλεστέρων και μειώνει το σχηματισμό σαπουνιού. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον σχηματισμό του διπτανθρακικού άλατος αντί του ύδατος, το οποίο δεν υδρολύει τους εστέρες.



**ΣΧΗΜΑ 11.** Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας βασικής κατάλυσης

### Κατάλυση με λίπωση

Λόγω της διαθεσιμότητάς τους και της ευκολίας με την οποία μπορούν να αντιμετωπιστούν, τα υδρολυτικά ένζυμα έχουν εφαρμοστεί ευρέως στην οργανική σύνθεση. Δεν απαιτούν οποιαδήποτε συνένζυμα, είναι εύλογα σταθερά, και ανέχονται συχνά τους οργανικούς διαλύτες. Η δυνατότητά τους για στερεοεκλεκτική σύνθεση και ειδικά εναντιοεκλεκτική σύνθεση συγκεκριμένου εναντιομερούς τους κάνει πολύτιμα εργαλεία. Αν και η διαδικασία εστεροποίησης που καταλύεται από ένζυμα δεν εφαρμόζεται ακόμα εμπορικά, νέα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί σε πρόσφατα άρθρα και πατέντες. Οι κοινές πτυχές αυτών των μελετών συνίστανται στη βελτιστοποίηση των όρων αντίδρασης (διαλυτής, θερμοκρασία, pH, τύπος μικροοργανισμού που παράγει το ένζυμο κ.λπ.) προκειμένου να καθοριστούν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για βιομηχανική εφαρμογή. Εντούτοις, οι αποδόσεις της αντίδρασης καθώς επίσης και οι χρόνοι αντίδρασης είναι ακόμα δυσμενείς έναντι των καταλυμένων από βάση αντιδράσεων.

### Μη ιοντική βασική κατάλυση

Προκειμένου να εφαρμοστούν ηπιότεροι όροι αντίδρασης και για να απλοποιηθούν οι χειρισμοί, ένας μεγάλος αριθμός οργανικών βάσεων έχει αναπτυχθεί και έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης ή αντιδραστήριο για τις οργανικές συνθέσεις. Μεταξύ αυτών των βάσεων χρησιμοποιούνται συχνά:

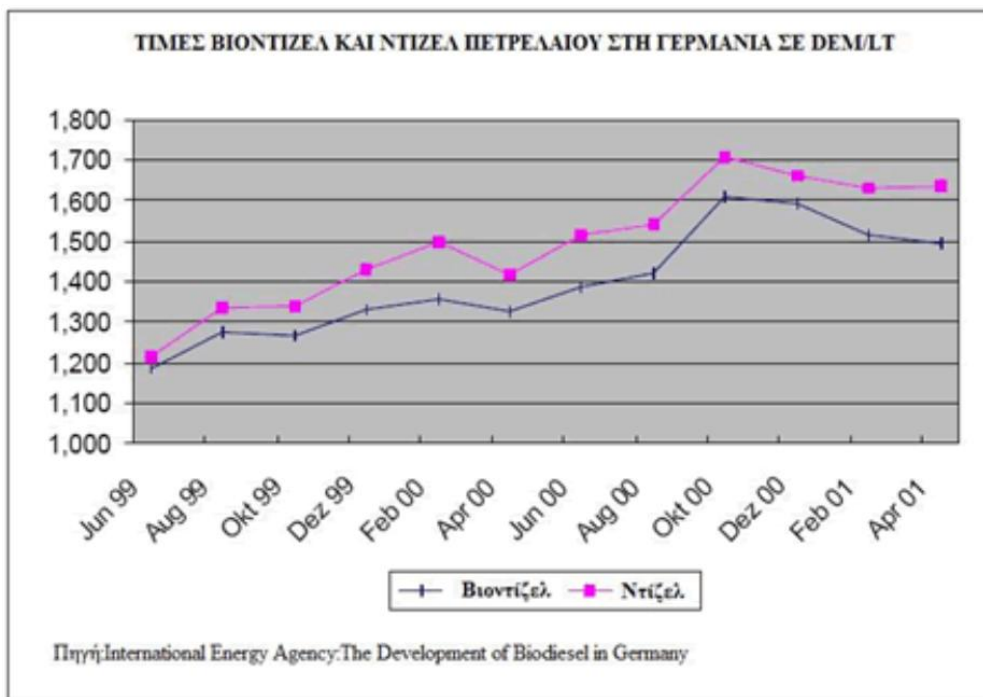
- Αμίνες όπως: τριεθυλαμίνη, πιπεριδίνη, 1.2.2.6.6-πενταμέθυλοπιπεριδίνη, πιριδίνη, 2.6-δι-τριτοταγής-βουτιλοπιριδίνη και 4-διμεθυλο-αμινοπιριδίνη (DMAP).
- Αμιδίνες όπως: 1.8-διαζαδίκυκλο[5.4.0]ενδεκα-7-ενιο(DBU) and 1.5- διαζαδίκυκλο [4.3.0]ενεα-5-ένιο (DBN).
- Γουανιδίνες όπως: 1.5.7- τριαζαδίκυκλο [4.4.0]δέκα-5-ένιο (TBD), 1.1.3.3-τετραμεθυλογουανιδίνη (TMG), 1.1.2.3.3-πενταβουτυλογουανιδίνη (PBG), 1.3-διφαινουλογουανιδίνη, 1.2.3-τριφαινουλογουανιδίνη και άμινο- και νιτρογουανιδίνες.
- Τριαμινο(ιμινο)φωσφοράνια όπως τριτοταγής-βουτυλιμινο-2-διεθυλαμινο-1.3-διμεθυλοπερυδρο-1.3.2- διαζαφωσφοράνιο (BEMP) και τρι(διμεθυλαμινο)μεθυλιμινοφωσφοράνιο (Me7P).

Η δραστηριότητα και η αποδοτικότητα τέτοιων μη ιοντικών βάσεων ως καταλύτες στη εστεροποίηση των φυτικών ελαίων μελετήθηκαν αρκετά. Σε μια πρώτη σειρά μελετών η καταλυτική δραστηριότητα μερικών γουανιδινών συγκρίθηκε με αυτήν που παρατηρήθηκε από τη χρησιμοποίηση άλλων βάσεων όπως οι αμιδίνες DBU και DBN. και τα τριαμινο(ιμινο)φωσφοράνια BEMP και Me7P. Παρατηρήθηκε ότι η TBD ακόμα κι αν χρησιμοποιηθεί κατά μόνο 1 mol%. παράγει περισσότερο από 90% των μεθυλεστέρων μετά από 1 ώρα. Χρησιμοποιώντας τις άλλες βάσεις υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. οι παραγωγή δεν ήταν υψηλότερη από 66%. Σε μια δεύτερη σειρά μελετών η καταλυτική δραστηριότητα της TBD συγκρίθηκε με αυτήν που παρατηρείται για τους χαρακτηριστικούς βιομηχανικούς καταλύτες (π.χ. NaOH και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Οι αποδόσεις της αντίδρασης με καταλύτη TBD ήταν κοντά σε εκείνες που παρατηρήθηκαν με NaOH και δεν παρατηρήθηκε κανένα ανεπιθύμητο υποπροϊόν όπως τα σαπούνια (που σχηματίζονται εύκολα όταν χρησιμοποιούνται τα υδροξείδια των αλκαλίων). Όταν συγκρίνεται με το ανθρακικό άλας καλίου η TBD ήταν πάντα πιο ενεργή. ακόμη και στις χαμηλές μοριακές συγκεντρώσεις. Αν και η TBD είναι λιγότερο ενεργή από το μεθοξείδιο του νατρίου (μόνο 0.5% CH<sub>3</sub>ONa παράγει περισσότερο από 98% των μεθυλεστέρων μετά από 30 min), η χρήση της δεν απαιτεί οποιεσδήποτε ειδικές συνθήκες. Λόγω της άριστης απόδοσης της TBD στη εστεροποίηση των φυτικών ελαίων ερευνήθηκε επίσης η καταλυτική δραστηριότητα άλλων αλκυλογουανιδινών προκειμένου να γίνουν κατανοητοί όλων οι παράγοντες που μπορούν να επιδράσουν στις καταλυτικές ιδιότητές τους. Σε μια τρίτη σειρά μελετών η καταλυτική δραστηριότητα διάφορων αλκυλογουανιδινών σε σύγκριση με την TBD η τελευταία ήταν πάντα το πιο ενεργή. Όμως οι. 1.3-δικυκλοεξυλ-2-η-οκτυλογουανιδίνη (DCOG), 1.1.2.3.3-πενταμεθυλογουανιδίνη (PMG), 7-μεθυλο-1.5.7-τριαζαδίκυκλο[4.4.0]δέκα-5-ένιο (MTBD) and 1.2.3-τρικυκλοεξυλογουανιδίνη (TCG) επίσης παρουσίασαν καλή καταλυτική δράση. Η σειρά δραστηριότητας των καταλυτών TBD > TCG > DCOG > MTBD > PMG αντιστοιχεί στη σχετική βασική ισχύ τους. η οποία αυξάνεται από τους δομικούς παράγοντες όπως ο αριθμός και ο τύπος των υποκαταστατών και η κυκλική ή μη κυκλική αλυσίδα. Τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν κατά τη εστεροποίηση του ελαίου σόγιας με τη μεθανόλη δείχνουν ότι η 1.2.3.4.5-πεντακυκλοεξυλδιγουανιδίνη (PCBG) είναι ακόμα πιο ενεργή από τη TCG δεδομένου ότι παραγωγή 82% των μεθυλεστέρων λαμβάνεται με PCBG μετά από 1 ώρα έναντι 69% με TCG υπό τις ίδιες συνθήκες.

### Οικονομικά στοιχεία παρασκευής βιοντίζελ

Το αρχικό κόστος του βιοντίζελ είναι το κόστος της πρώτης ύλης δηλαδή των ελαίων. Απαιτούνται περίπου 3.5 kg σογιέλαιου για την παραγωγή 4 lt βιοντίζελ. Η τιμή του σογιέλαιου ποικίλλει ευρέως αλλά τα τελευταία χρόνια (1999-2003) κυμαίνεται μεταξύ 0.15\$ και 0.25\$/lb. Αυτό σημαίνει ότι το κόστος της πρώτης ύλης θα είναι μεταξύ 0.24€ και 0.4€/lt. Οι περισσότερες εκτιμήσεις των δαπανών παραγωγής βιοντίζελ είναι 0.20\$ έως 0.50\$ ανά γαλόνι. με τις μεγάλες εγκαταστάσεις στο χαμηλό όριο της διακύμανσης και τις μικρές εγκαταστάσεις στο υψηλό. Η αξία κατασκευής νέων εγκαταστάσεων για παραγωγή βιοντίζελ είναι περίπου 1.00\$ ανά γαλόνι

για ετήσια παραγωγή. Επομένως στις παραπάνω τιμές προστίθεται το κόστος παραγωγής και απόσβεσης εγκαταστάσεων από 0.27€/lt ως 0.33€/lt. Ένα από τα παραπροϊόντα της διαδικασίας της εστεροποίησης είναι η γλυκερίνη που μπορεί να έχει υψηλή αξία εάν καθαρίζεται. Η αξία της γλυκερίνης ακυρώνει ουσιαστικά το κόστος της αλκοόλης και του καταλύτη. Η τιμή της γλυκερίνης είναι αυτήν την περίοδο σταθερή αλλά εάν αναπτυχθεί μια μεγάλη αγορά για το βιοντίζελ, είναι πιθανό να υπάρξει πλεόνασμα της γλυκερίνης και επομένως πολύ χαμηλότερες τιμές. Η τιμή πώλησης του βιοντίζελ πρέπει να είναι υψηλότερη από το κόστος της πρώτης ύλης ώστε να καλυφθεί η επεξεργασία, η συσκευασία, η μεταφορά, η διανομή και το κέρδος. Στις Η.Π.Α παρέχονται επιδοτήσεις στους παραγωγούς βιοντίζελ μέσω του υπουργείου Γεωργίας. Έχει εξασφαλιστεί γι' αυτό το σκοπό ετήσιο κονδύλιο ύψους 150 εκατομμυρίων δολαρίων ως το 2006. Η επιδότηση καλύπτει το 40% του κόστους της σόγιας ή άλλων ελαιοφόρων σπόρων εφόσον προορίζονται για παραγωγή βιοντίζελ. Ειδικά για την περίπτωση της σόγιας το ποσοστό κάλυψης αυξάνεται περισσότερο καθόσον ο παραγωγός μπορεί να εμπορευτεί το αλεύρι της σόγιας (soyia meal) που αποτελεί παραπροϊόν της εξαγωγής του ελαίου από τους καρπούς της σόγιας. Από το ίδιο πρόγραμμα επιδοτούνται επίσης με μικρότερο όμως ποσοστό, τα ανακυκλωμένα ζωικά λίπη ή τα χρησιμοποιημένα έλαια των εστιατορίων. Στην Ευρώπη το κόστος παραγωγής βρίσκεται στα ίδια επίπεδα. Για παράδειγμα στη Γαλλία είναι 0.35€/lt. Η Ευρωπαϊκή Ένωση προς το παρόν μέσω της Κοινής Αγροτικής Πολιτικής (CAP) υποστηρίζει την παραγωγή βιοκαυσίμων και επιτρέπει στα κράτη μέλη να αναπτύξουν ευνοϊκή φορολογική πολιτική για την διάδοσή τους. Η Γερμανία εφαρμόζει την ευνοϊκότερη φορολογική πολιτική για το βιοντίζελ με μείωση φόρων που φτάνει τα 470€/m<sup>3</sup> με αποτέλεσμα η τιμή του βιοντίζελ να φτάνει στον καταναλωτή σε τιμές καλύτερες από του ντίζελ πετρελαίου.



**ΣΧΗΜΑ 12.** Τιμές βιοντίζελ και ντίζελ στη Γερμανία κατά την περίοδο Ιούνιος 1999 – Απρίλιος 2001  
[Source: International Energy Agency: The Development of Biodiesel in Germany]

Η υψηλή τιμή του βιοντίζελ είναι το σημαντικότερο εμπόδιο στην ανάπτυξη αγοράς στις Η.Π.Α. Η πλέον ελπιδοφόρος προσέγγιση για τη μείωση της τιμής είναι η χρησιμοποίηση πιο

φτηνής πρώτης ύλης. Θα μπορούσαν για παράδειγμα να χρησιμοποιηθούν οι ποσότητες της χαλασμένης σόγιας, το ζωικό λίπος του βοδινού και χοιρινού κρέατος, το τηγανισμένο λίπος εστιατορίων (κίτρινο λίπος) και τα υποπροϊόντα από άλλες διαδικασίες. Σ' αυτή την περίπτωση όμως υπεισέρχεται το πρόβλημα της συλλογής και της ομοιογένειας της πρώτης ύλης όπως και του μεγέθους των αποθεμάτων που καθιστούν τη διαδικασία επικουρική που μειώνει λίγο το κόστος.

*Ευρωπαϊκή προοπτική για το βιοντίζελ*

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση παράγεται βιοντίζελ σε βιομηχανική κλίμακα από το 1992. Σήμερα για την παραγωγή βιοντίζελ καλλιεργούνται περίπου 1.400.000 εκτάρια γης και υπάρχουν περίπου 40 εγκαταστάσεις που παράγουν 1.350.000 τόνους βιοντίζελ ετησίως. Αυτές οι εγκαταστάσεις βρίσκονται κυρίως στη Γερμανία, την Ιταλία, την Αυστρία, τη Γαλλία και τη Σουηδία. Θεσπίστηκε συγκεκριμένη νομοθεσία για να προωθήσει και να ρυθμίσει τη χρήση του βιοντίζελ (Οδηγία 203/30/ΕΚ, 8/5/2003) και εφαρμόζεται στα κράτη μέλη. Επίσης εκδόθηκε οδηγία που καθορίζει τις προδιαγραφές για το βιοντίζελ (DIN EN 14214, βλέπε σχετικό πίνακα).

**ΠΙΝΑΚΑΣ 5.** Ευρωπαϊκή παραγωγή βιοντίζελ κατά χώρα [Source: European Biodiesel Board]

Χώρα	2002(kt)	2003(kt)	2004(kt) (Εκτίμηση)
Γερμανία	450	715	1088
Γαλλία	366	357	502
Ιταλία	210	273	419
Αυστρία	25	32	100
Δανία	10	41	44
Ισπανία	0	6	70
Ην. Βασίλειο	3	9	15
Σουηδία	1	1	8
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>1065</b>	<b>1434</b>	<b>2246</b>

Σύμφωνα με την Οδηγία 203/30/ΕΚ 8/5/2003 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου στο άρθρο 3 τοποθετούνται στόχοι στα κράτη μέλη ώστε το έτος 2005 η κατανάλωση βιοκαυσίμων να είναι κατ' ελάχιστο 2% της συνολικής ποσότητας των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές και προοδευτικά να επιτευχθεί ο στόχος του 5.75% το έτος 2010.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6.** Σχέδιο της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την παραγωγή βιοκαυσίμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση [Source: EU-Commission (KOM (2001) 547 fin.)]

Έτος/Ελάχιστο Ποσοστό	Κατανάλωση Βενζίνης	Κατανάλωση Ντίζελ	Σύνολο
2005/2.00%	2341	2532	4873
2006/2.75%	3219	3482	6701
2007/3.50%	4096	4431	8527
2008/4.25%	4974	5381	10355
2009/5.00%	5852	6331	12183
2010/5.75%	6730	7280	14010
Όλες οι εγγραφές σε 1000 t. - Βάση: Κατανάλωση καυσίμων 1998			



## Οικονομική αξιολόγηση τυπικής μονάδας παραγωγής βιοντίζελ

Για μια τυπική εγκατάσταση παραγωγής βιοντίζελ το κόστος κεφαλαίου της εγκατεστημένης μονάδας συμπεριλαμβανομένου του κόστους ανάπτυξης, του κόστους διαφόρων τυχαίων γεγονότων και άλλων τμημάτων μπορεί να είναι της τάξης \$1-2 ανά ετήσιο γαλόني. Το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ καθορίζεται από το κόστος αγοράς της πρώτης ύλης (λίπος ή έλαιο). Αυτό φαίνεται άμεσα στο παράδειγμα οικονομικής αξιολόγησης που ακολουθεί. Σε αυτό τον υπολογισμό μια εγκατάσταση παραγωγής 10 εκατ. γαλονιών βιοντίζελ το χρόνο θεωρούμε ότι έχει κόστος \$2 ανά ετήσιο γαλόني θεωρούμε ότι απαιτείται 20% απόδοση της επένδυσης και το έργο είναι πλήρως χρηματοδοτούμενο. Το κόστος κατασκευής και εγκατάστασης συμπεριλαμβάνει την βασική εγκατεστημένη μονάδα, το κόστος επιτοκίου κατά τη διάρκεια της κατασκευής, κόστη ήπιας ανάπτυξης όπως άδειες, σύναψη συμβολαίων αγοράς και πώλησης πρώτων υλών και προϊόντος, κόστος εργασίας και κάλυψη κινδύνων έργου. Θεωρούμε δεκαετή διάρκεια λειτουργίας της εγκατάστασης και απαξίωση της επένδυσης. Με φόρο εισοδήματος 35% το ακαθάριστο εισόδημα της εγκατάστασης πρέπει να είναι \$2.6 εκατ. ώστε να ικανοποιείται η απαίτηση για την απόδοση της επένδυσης. Τα λειτουργικά έξοδα εξαρτώνται από την εμπειρία της χημικής βιομηχανίας [14]. Τα συνολικά λειτουργικά έξοδα είναι της τάξης των \$2.8 εκατ. Οι Withers και Noordam [15] ανέφεραν ένα κόστος της τάξης των \$0.9 εκατ. για μια εγκατάσταση μετατροπής ελαίου κράμβης σε βιοντίζελ με δυνατότητα παραγωγής 2.7 εκατ. γαλονιών ανά έτος. Το κόστος αυτό είναι σε συμφωνία με το κόστος που υπολογίσθηκε εδώ. Ο Πίνακας 4 δείχνει ότι το μεγαλύτερο κόστος της γραμμής παραγωγής είναι το κόστος του ελαίου με το οποίο τροφοδοτείται η μονάδα το οποίο είναι ίσο με \$17.9 εκατ. όταν υπολογίζεται για \$0.25 ανά round σογιελαίου. Η εγκατάσταση θεωρείται ότι παράγει υψηλής ποιότητας γλυκερόλη. Το παραπροϊόν γλυκερόλης που κοστολογείται στα \$7.50 ανά γαλόني δίνει εισόδημα το οποίο είναι περίπου ίσο με το άθροισμα με την απαιτούμενη απόδοση επένδυσης και τα λειτουργικά κόστη. Έτσι το κόστος του ελαίου τροφοδοσίας της εγκατάστασης θα πρέπει να ανακτάται πλήρως από τις πωλήσεις βιοντίζελ. Η τιμή πώλησης του βιοντίζελ είναι έτσι κοντά στη τιμή αγοράς του ελαίου τροφοδοσίας. Διαφορετικά κόστη εγκατάστασης, υποθέσεις χρηματοδότησης και λειτουργικά σενάρια θα οδηγούσαν πιθανώς σε διαφορετικά αποτελέσματα αλλά δεν θα άλλαζαν το γενικό συμπέρασμα. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να γίνει ένσταση σχετικά με το γεγονός τα κόστη εργασίας είναι πολύ υψηλά. Αφού το κόστος εργασίας είναι ένα μικρό τμήμα του συνολικού κόστους παραγωγής, η παραδοχή ότι δεν αυξάνονται οι ανάγκες σε εργατικό δυναμικό για σημαντικά μεγαλύτερες εγκαταστάσεις έχει αμελητέα επίδραση στην τιμή πώλησης του βιοντίζελ.

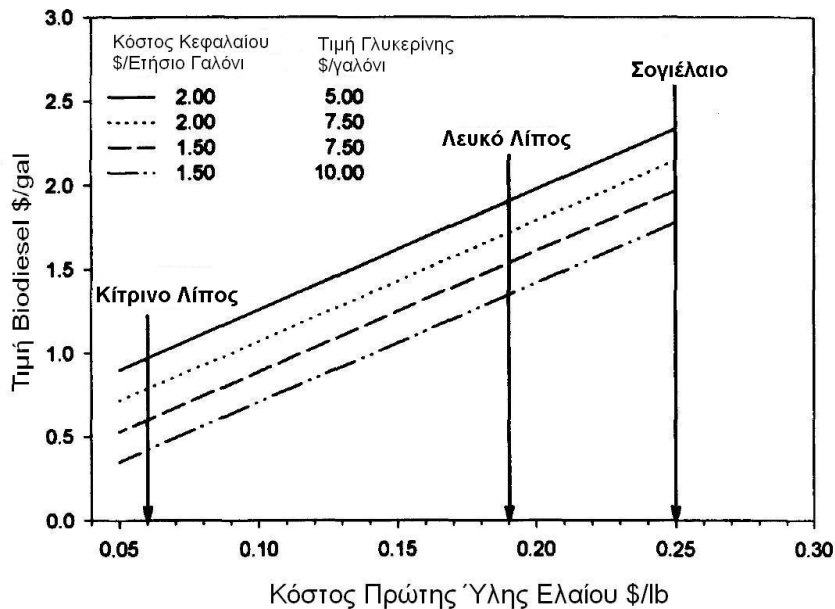
Το ΣΧΗΜΑ 6 παρουσιάζει ένα διάγραμμα ευαισθησίας για τις περιπτώσεις με χαμηλότερα κόστη εγκατάστασης και μεταβλητές τιμές γλυκερόλης ως συνάρτηση της τιμής του ελαίου τροφοδοσίας. Εικονίζονται τρεις διαφορετικές περιπτώσεις τροφοδοσίας με έλαιο. Αυτές είναι η χρήση σογιελαίου ή άλλων φυτικών ελαίων, η χρήση ζωικού λίπους και εμπορεύσιμου λευκού λίπους (commodity white grease – CWG) και η χρήση απόβλητου κίτρινου λίπους. Το λευκό λίπος είναι ένα υλικό του οποίου η εμπορία γίνεται μέσω δεδομένων προδιαγραφών που έχουν διαμορφωθεί από τη σαπωνοβιομηχανία. Το κίτρινο λίπος είναι κυρίως λίπος που έχει χρησιμοποιηθεί σε εστιατόρια και λευκό λίπος εκτός προδιαγραφών. Η Εικόνα 3 δείχνει ότι το κίτρινο λίπος είναι η πιο συμφέρουσα επιλογή για έλαιο τροφοδοσίας σε εγκαταστάσεις παραγωγής βιοντίζελ. Είναι το μοναδικό έλαιο τροφοδοσίας ικανό για παραγωγή βιοντίζελ που μπορεί να ανταγωνιστεί το ντίζελ No.2. Αφού η βιομηχανία επανάκτησης καταναλώνει τη μερίδα του λέοντος του κίτρινου λίπους, η χρησιμοποίησή του για παραγωγή βιοντίζελ θα ανεβάσει τις τιμές του κίτρινου λίπους.

Δυστυχώς υπάρχει ελάχιστη πληροφόρηση σχετικά με τις ιδιότητες και τη χρήση του βιοντίζελ που παράγεται από κίτρινο λίπος. Οι εστέρες των οποίων συνήθως διερευνάται η χρήση και οι ιδιότητες είναι ο μεθυλεστέρες σογιελαίου και κραμβελαίου. Το σογιέλαιο είναι το

κύριο φυτικό έλαιο που χρησιμοποιείται για παραγωγή βιοντίζελ στις ΗΠΑ. Αντίθετα στην Ευρώπη χρησιμοποιείται το κραμβέλαιο για παραγωγή βιοντίζελ.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.** Οικονομική αξιολόγηση τυπικής μονάδας παραγωγής βιοντίζελ.  
Βάση: 10 MM gal/έτος

Κόστος Ανά Κατηγορία	Ετήσιο Ποσό	Τιμή Μονάδας	Ετήσιο Συνολικό Κόστος
Κόστος Εγκατάστασης	10 έτη	2 \$ per annual gal	20.000.000 \$
Κόστος Εργασίας	20 \$/hr	12 συνολικά	449.200 \$
Γενικά Έξοδα	50 %		249.600 \$
Μεθανόλη	1.667 MM gal	0.75\$ ανά γαλόνι	875.250 \$
Καυστική Ουσία	35.8 τόνους	400\$ ανά τόνο	14.320 \$
Ενέργεια	100 KW	0.07\$ ανά KWh	56.000 \$
Ατμός	0.25 MM Btu/hr	5 \$/MM	10.000 \$
Νερό	1 gal/gal	5 \$ ανά Mgal	50.000 \$
Τοπικοί Φόροι και Ασφάλεια	2%	Κεφάλαιο	400.000 \$
Κόστος Συντήρησης	3.5%	Κεφάλαιο	700.000 \$
Λειτουργικά Έξοδα			(2.854.370 \$)
Απαραίτητα Ακαθάριστα Έσοδα			6.262.239 \$
Φόρος Εισοδήματος	35%		1.491.784 \$
Απόσβεση	10 έτη		2.000.000 \$
Απαιτούμενες Ταμειακές Ροές	20 % Απόδοση Επένδυσης		4.770.455 \$
Έσοδα Γλυκερίνης	738.278 gal	7.50 \$	5.537.084 \$
Κόστος Πρώτης Ύλης	71.700.000lbs	0.25 \$	17.925.500 \$
Βιοντίζελ	10 MM gal		2.15 \$



**ΣΧΗΜΑ 13.** Συνάρτηση του κόστους παραγωγής βιοντίζελ ανά μονάδα όγκου από το κόστος αγοράς πρώτης ύλης [Graboski]

## ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΛΙΠΙΔΙΩΝ

Πειραματικές διερευνήσεις που έγιναν σε οχήματα και κινητήρες με καύσιμα ντίζελ από λίπη και έλαια παρήγαγαν διαφορετικά αποτελέσματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό οφείλεται στην ποιότητα και στην καθαρότητα του καυσίμου. Παρολαυτά σε πολλές περιπτώσεις το σφάλμα μέτρησης ή η διακύμανση της μέτρησης είναι μεγάλη (ή δεν έχει δημοσιευθεί καθόλου) με αποτέλεσμα τα ευρήματα να έχουν νόημα σε ποιοτική βάση. Σε αυτή την παράγραφο εξετάζονται οι ιδιότητες των καυσίμων βιοντίζελ, οι οποίες επιδρούν στην απόδοση του κινητήρα και στην κατανόηση της τεχνολογίας παραγωγής και στη χρήση αυτών των καυσίμων.

### Χημική σύνθεση και ιδιότητες

Η χημική σύνθεση των εστέρων λιπών και ελαίων εξαρτάται από το μήκος και το βαθμό μη κορεσμού της αλυσίδας αλκαλίων του λιπαρού οξέος. Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει τα δεδομένα στοιχειακής ανάλυσης για μεθυλεστέρες σογιελαίου και συμβατικού καυσίμου ντίζελ. Ο λόγος C/H των βιοντίζελ που προέρχονται από άλλα φυτικά έλαια ή λίπη θα είναι λιγάκι διαφορετικός εξαρτώμενος πάντα από το βαθμό μη κορεσμού τους.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.** Τυπική στοιχειακή σύνθεση μεθυλεστέρα σογιελαίου και καυσίμου ντίζελ No.2

	Ντίζελ No 2	Μεθυλεστέρας Σογιελαίου
C (%κ.β.)	87	77.2
H (%κ.β.)	13	11.9
O (%κ.β.)	0	10.8
S (%κ.β.)	<0.05	-

\* Μέσες τιμές αποτελεσμάτων βιβλ. παραπομπών [19-23]

Η πιο σημαντική διαφορά στη σύνθεση μεταξύ του ντίζελ D-2 και του βιοντίζελ είναι το ποσοστό οξυγόνου. Το βιοντίζελ περιέχει 10-12% κ.β. οξυγόνο, το οποίο προκαλεί του ενεργειακού του περιεχόμενου και όπως θα δειχθεί, προκαλεί μείωση των σωματιδίων αιθάλης. Στις ΗΠΑ, το εμπορικά διαθέσιμο καύσιμο ντίζελ No 2 περιέχει 500 ppm θείο με βάση την ASTM D-2622. Το βιοντίζελ δεν περιέχει θείο. Το θείο μετατρέπεται σε οξειδίο του θείου στην εξαγωγή του κινητήρα και ένα ποσοστό του διοξειδίου του θείου μετατρέπεται σε θειικό οξύ, το οποίο λογίζεται ως σωματιδιακός ρύπος. Το καύσιμο diesel που προέρχεται από το πετρέλαιο περιέχει επίσης από 20 ως 40% αρωματικά συστατικά. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι γνωστό ότι προκαλούν αύξηση των σωματιδιακών εκπομπών και των εκπομπών NOx. Το βιοντίζελ δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις. Το συμβατικό ντίζελ δεν περιέχει ουσιαστικά ολεφινικούς δεσμούς ενώ τα βιοντίζελ περιέχουν έναν σημαντικό αριθμό από αυτές τις αντιδρώσες ακόρεστες ενώσεις. Όλα τα λίπη και έλαια που απαντώνται στη φύση είναι εστέρες μιας τριτοταγούς αλκοόλης της γλυκερόλης. Αυτά είναι γνωστά ως γλυκερίδια, τριγλυκερίδια ή τριαλκυγλυκερίδια. Με μερικές εξαιρέσεις τα καρβοξυλικά οξέα (λιπαρά οξέα) από τα οποία προέρχονται τα λίπη και τα έλαια είναι ενώσεις με ευθεία ανθρακική αλυσίδα με μέγεθος που κυμαίνεται από 3 ως 18 άνθρακες. Ο Πίνακας 6 δείχνει τη χημική σύσταση των λιπαρών οξέων που απαντώνται στα καύσιμα βιοντίζελ. Εκτός από τα συστατικά με 3 και 5 άτομα άνθρακα, μόνο τα οξέα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα απαντώνται αυτοτελώς στη φύση. Τα οξέα μπορεί να είναι κορεσμένα (περιέχουν μόνο απλούς δεσμούς) ή ακόρεστα (περιέχουν ένα ή περισσότερους διπλούς δεσμούς). Ένα κεκορεσμένο λίπος είναι αυτό στο οποίο δεν μπορεί να προστεθεί χημικά επιπλέον υδρογόνο. Σε ένα μη κορεσμένο λίπος μπορεί να προστεθεί υδρογόνο για κάθε βαθμό μη κορεσμού, ο οποίος αντιστοιχεί σε κάθε διπλό του δεσμό, μπορεί να προστεθεί ένα μόριο υδρογόνου ανά λιπαρό οξύ. Ο Πίνακας 6 δείχνει τα σημεία τήξης και βρασμού των διαφόρων

λιπαρών οξέων. Τα κορεσμένα οξέα εμφανίζουν υψηλότερα σημεία τήξης από ότι τα ακόρεστα οξέα. Το στεαρικό οξύ για παράδειγμα είναι στερεό ως τους 70οC ενώ το ολειακό οξύ λειώνει στους 16οC. Η μόνη διαφορά τους είναι η παρουσία ενός απλού διπλού δεσμού στη δομή του ολειακού οξέος. Για το σημείο τήξης, η χημική δομή του καυσίμου είναι πολύ σημαντική. Τα σημεία βρασμού των οξέων από την άλλη πλευρά εξαρτώνται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας αλλά είναι σχεδόν ανεξάρτητα από το βαθμό κορεσμού του λιπαρού οξέος. Αυτές οι παρατηρήσεις όσον αφορά την επίδραση της χημικής δομής στα σημεία τήξης και βρασμού βρίσκει επίσης εφαρμογή στους εστέρες λιπαρών οξέων παρόλο που τα σημεία βρασμού και τήξης τους είναι σημαντικά χαμηλότερα όπως φαίνεται στον Πίνακα 6. Ο Πίνακας 7 συνοψίζει τη σύνθεση σε λιπαρά οξέα διαφόρων τριγλυκεριδίων. Για τα περισσότερα λίπη και έλαια για τα οποία υπάρχει επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, η πλειονότητα των λιπαρών οξέων περιέχει ανθρακικές αλυσίδες με 16 και 18 άτομα άνθρακα. Το ζωικό λίπος αποτελείται κατά 60% από κορεσμένα παλμιτικά και στεαρικά οξέα. Το εναπομείναν υλικό αποτελείται μόνο από ακόρεστο ολειακό οξύ. Το σογιέλαιο, το καλαμποκέλαιο, το φιστικέλαιο κ.α. περιέχουν κυρίως ακόρεστα οξέα. η πλειονότητα των οποίων αποτελείται από ολειακά και λινολειακά οξέα (διπλά ακόρεστα). Το κραμβέλαιο από κάποιες βιολογικές πηγές περιέχει ένα υψηλό ποσοστό του μονοακόρεστου C22 ευρυσικού οξέος.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.** Μοριακός τύπος των βασικότερων λιπιδίων από τα οποία αποτελούνται τα καύσιμα βιοντίζελ. Παρατίθενται τα σημεία τήξης και βρασμού αυτών των οξέων και των αντίστοιχων μεθυλεστέρων τους [Graboski]

Οξύ	Άτομα Άνθρακα : Δεσμοί	Μοριακός Τύπος	Λιπαρά Οξέα		Μεθυλεστέρες	
			Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)
Καπρυλικό (Caprylic)	C8:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	16.5	239	-40	193
Καπρικό (Capric)	C10:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	31.3	269	-18	224
Λαυρικό (Lauric)	C12:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	43.6	304	5.2	262
Μυριστικό (Myristic)	C14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	58.0	332	19	295
Παλμιτικό (Palmitic)	C16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	62.9	349	30	338
Παλμιτολειακό (Palmitoleic)	C16:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	33	-	0	-
Στεαρικό (Stearic)	C18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	69.9	371	39.1	352
Ολειακό (Oleic)	C18:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	16.3	-	-19.9	349
Λινολειακό (Linoleic)	C18:2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-5	-	-35	366
Λινολειακό (Linolenic)	C18:3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-11	-	-	-
Αραχιδικό (Arachidic)	C20:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	75.2	-	50	-
Εικοσιενικό (Eicosenoic)	C20:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH	23	-	-15	-
Μπεχενικό (Behenic)	C22:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH	80	-	54	-
Ευρυσικό (Eurcic)	C22:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH	34	-	-	-

**ΠΙΝΑΚΑΣ 10.** Κατά βάρος ποσοστό διαφόρων λιπών και φυτικών ελαίων που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντίζελ σε λιπαρά οξέα.

Αριθμός Άνθρακα	Κορεσμένα Οξέα							Μονοακόρεστα Οξέα					Διγλυκερίδια	Τριγλυκερίδια
	8	10	12	14	16	18	>18	<16	16	18	>18			
Βοδινό Λίπος	-	-	0.2	2-3	25-30	21-26	0.4-1	0.5	2-3	39-42	0.3	2		
Βούτυρο	1-2	2-3	1-4	8-13	25-32	8-13	0.4-2	1-2	2-5	22-29	0.2-0.15	3		
Έλαιο καρύδας	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	1-4	-	-	-	5-8	35-52	1-3		
Μουρουνέλαιο	-	-	-	2-6	7-14	0-1	-	0-2	10-20	25-31	-			
Καλαμποκέλαιο	-	-	-	0-2	8-10	1-4	-	-	1-2	30-50	0-2	34-56		
Βαμβακέλαιο	-	-	-	0-3	17-23	1-3	-	-	-	23-41	2-3	34-55		
Χοιρινό Λίπος	-	-	-	1	25-30	12-16	-	0.2	2-5	41-51	2-3	4-22		
Λινέλαιο	-	-	-	0.2	5-9	0-1	-	-	-	9-29	-	8-29	45-67	
Φοινικέλαιο	-	-	-	1-6	32-47	1-6	-	-	-	40-52	-	2-11		
Φοινικέλαιο Kemal	2-4	3-7	45-52	14-19	6-9	1-3	1-2	-	0-1	10-18	-	1-2		
Φυστικέλαιο	-	-	-	0.5	6-11	3-6	5-10	-	1-2	39-66	-	17-38		
Κραμβέλαιο	-	-	-	-	2-5	1-2	0.9	-	0.2	10-15	50-60	10-20	5-10	
Έλαιο Κάρδαμου Σογιέλαιο	-	-	-	-	5.2	2.2	-	-	-	76.3	-	16.2		
	-	-	-	0.3	7-11	3-6	5-10	-	0-1	22-34	-	50-60	2-10	
Ηλιέλαιο	-	-	-	-	6.0	4.2	1.4	-	-	18.7	-	69.3	0.3	

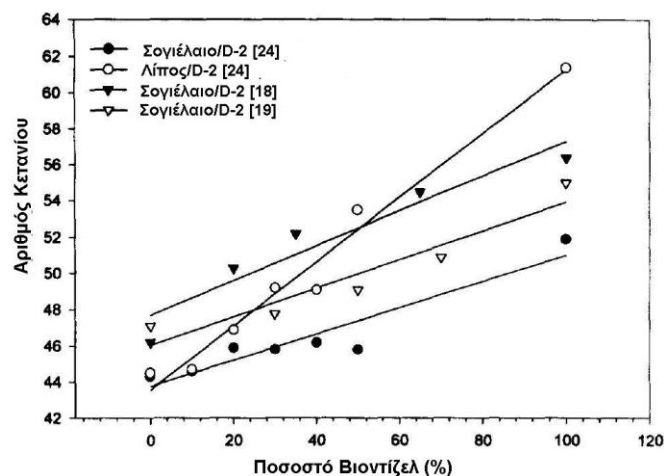
## Ιδιότητες καύσης

### Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου του καυσίμου, ο οποίος προσδιορίζεται από τη πρότυπη μέτρηση ASTM D-613 είναι ένα μέτρο της καθυστέρησης ανάφλεξης με τους υψηλότερους αριθμούς κετανίου να σημαίνουν μείωση του χρονικού διαστήματος που μεσολαβεί μεταξύ της έναρξης της έγχυσης και της έναυσης του καυσίμου. Ο δείκτης κετανίου (cetane index) προσδιορίζεται από το πρότυπο ASTM D-976. Ο δείκτης κετανίου είναι μια υπολογιζόμενη ιδιότητα που συσχετίζεται ισχυρά με τον αριθμό κετανίου για φυσικά αποθέματα πετρελαίου. Ο δείκτης κετανίου αποτελεί επίσης μέτρο της αρωματικότητας του καυσίμου ντίζελ. Αυτό όμως δεν ισχύει στα βιοντίζελ διότι αυτά δεν περιέχουν όπως προαναφέρθηκε αρωματικές ενώσεις. Ο αριθμός κετανίου των βιοντίζελ εξαρτάται από το πρωτογενές έλαιο αλλά γενικά τοποθετείται προς το τέλος της ανώτερης κλίμακας του εύρους διακύμανσης του αριθμού κετανίου του ντίζελ No 2 όπως σημειώνεται στον Πίνακα 8.

Οι τιμές αριθμού κετανίου που έχουν δημοσιευθεί κυμαίνονται από 45.8 ως 56.9 για το μεθυλεστέρα σογιελαίου και από 48 ως 61.8 για τον μεθυλεστέρα ελαιοκράμβης. Αυτό το μεγάλο εύρος τιμών προκαλείται μάλλον από τις διαφορές στην κλασματική μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες και στην παρουσία της υπολείμματος μεθανόλης και γλυκερόλης στο καύσιμο. Η εξέταση του σημείου θόλωσης και των δεδομένων απόσταξης που παρατίθενται ακολούθως επιβεβαιώνουν αυτό το συμπέρασμα για τις αναφορές που δίνουν αριθμούς κετανίου κάτω από 50. Η μέση τιμή των διαθέσιμων δεδομένων που παρουσιάζονται στον

Πίνακα 8 είναι 50.9 για το μεθυλεστέρα σογιέλαιου και 52.9 για τους εστέρες κραμβελαιίου. Για άλλους εστέρες που αναφέρονται στον Πίνακα 8 δεδομένα μόνο για ένα σημείο είναι διαθέσιμα αλλά αναφέρουν αριθμούς κετανίου που κυμαίνονται από 48 ως 60. Υψηλά κορεσμένοι εστέρες όπως αυτοί που παράγονται από λίπος και χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια έχουν τους υψηλότερους αριθμούς κετανίου. Η επίδραση της πρόσμιξης βιοντίζελ είναι σχεδόν γραμμική για μίγματα εστέρων με ντίζελ Νο 1 ή Νο 2 [19,25]. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 7 όπου συντελεστές υψηλής συσχέτισης δείχνουν μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ των αριθμών κετανίου καθαρών καυσίμων και μιγμάτων παρά την προφανή καμπυλότητα της τάσης εξέλιξης των τιμών για μεθυλεστέρες σογιελαιίου. Τα δεδομένα στο Σχήμα 7 όπως επίσης ένα μεγάλο μέρος επιπρόσθετων δημοσιευμένων δεδομένων [20] δείχνουν ότι ο αριθμός κετανίου καυσίμων εστέρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αριθμός κετανίου ανάμιξης. Επιπλέον, αυτή η παρατήρηση είναι αληθής για όλο το εύρος συστάσεων μιγμάτων ντίζελ και εστέρων.



**ΣΧΗΜΑ 14.** Μεταβολή του αριθμού κετανίου συναρτήσει του ποσοστού βιοντίζελ για διάφορα είδη βιοκαυσίμων [Graboski]

Δεδομένα αριθμών κετανίου για καθαρούς εστέρες είναι συγκεντρωμένα στον Πίνακα 9. Ο αριθμός κετανίου αυξάνει με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, μειώνεται με το αριθμό των διπλών δεσμών και μειώνεται επίσης καθώς οι διπλοί δεσμοί και οι ομάδες καρβονυλίων μετακινούνται προς το κέντρο της αλυσίδας. Για καθαρούς εστέρες στεαρικού οξέος, ο αριθμός κετανίου είναι περίπου ίσος με 75 αλλά για εστέρες λινολεϊκού οξέος με τρεις διπλούς δεσμούς ο αριθμός κετανίου έπεσε στο 25 περίπου. Ο αριθμός κετανίου αυξήθηκε από 47.9 σε 75.6 για κορεσμένους εστέρες με αριθμό ατόμων άνθρακα από 10 ως 18. Για 12 άτομα άνθρακα και άνω, οι αριθμοί κετανίου ήταν πάνω από 60. Η παραγωγή εστέρων με αλκοόλες μακρύτερης ανθρακικής αλυσίδας όπως αιθανόλη ή βουτανόλη είχαν μικρή επίδραση στον αριθμό κετανίου. Μετρήσεις ρύπων έδειξαν πάνω από 55-60, ο αριθμός κετανίου έχει μικρή ή καθόλου επίδραση σε περαιτέρω μειώσεις ρύπων [39]. Η αύξηση του αριθμού κετανίου έχει δείξει ότι προκαλεί μείωση των εκπομπών NOx [40]. Ο αριθμός κετανίου μπορεί να ενισχυθεί χρησιμοποιώντας βελτιωτικά πρόσθετα και αυτό αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη πρακτική για τον περιορισμό ή ακόμα και την άρση της επιδείνωσης των εκπομπών NOx με τη χρήση βιοντίζελ και μιγμάτων αυτών με καύσιμο ντίζελ. Οι Sharp et al. [41,42] έδειξαν το ίδιο για ένα μίγμα ντίζελ/βιοντίζελ 20% κ.β. (B-20). Παρολαυτά, οι Sharp et al. βρήκαν ότι το B-20 δεν αντιδρά σε ένα άλλο πρόσθετο βελτίωσης του CN, το διβουτυλικό υδροπεροξειδίο με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού κετανίου και τον περιορισμό των εκπομπών NOx.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11. Αριθμοί κετανίου διαφόρων καυσίμων βιοντίζελ

Βιβλ. Παραπομπή	Καύσιμο	Αριθμός Κετανίου
	Ντίζελ Νο 2	40 (ελαχ.) – 52
[16]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	51.4
[17]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	45.8
[18]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	48.0
[19]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	56.4
[20]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	53.1
[21]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	54.7
[23]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	46.2
[24]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	56.9
[25]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	50.3
[31]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	51.1
[31]	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	45.7
Μέση τιμή	Βιοντίζελ Σογιέλαιου	50.9
[26]	Βιοντίζελ Κραμβελαίου	54.4
[27]	Βιοντίζελ Κραμβελαίου	48.0
[28]	Βιοντίζελ Κραμβελαίου	51.6
[29]	Βιοντίζελ Κραμβελαίου	51.5
[30]	Βιοντίζελ Κραμβελαίου	50.0
[32]	Βιοντίζελ Κραμβελαίου	61.8
Μέση τιμή	Βιοντίζελ Κραμβελαίου	52.9
[23]	Αιθυλεστέρας Σογιέλαιου	48.2
[23]	Βουτυλεστέρας Σογιέλαιου	51.7
[25]	Μεθυλεστέρας Λίπους	58.8
[32]	Αιθυλεστέρας Κραμβελαίου	64.9
[33]	Μεθυλεστέρας Ηλιελαίου	49.0
[33]	Μεθυλεστέρας Βαμβακελαίου	51.2
[34]	Μεθυλεστέρας Φοινικελαίου	50.0
[34]	Μεθυλεστέρας Φοινικελαίου Kernal	52.0
[35]	Αιθυλεστέρας χρησιμοποιημένων μαγειρικών λαδιών	61.0

Το σημείο ανάφλεξης (ASTM D-93) αποτελεί ένα μέτρο της θερμοκρασίας ως την οποία ένα καύσιμο θα πρέπει να θερμανθεί έτσι ώστε το μίγμα ατμού και αέρα που θα σχηματισθεί πάνω από το καύσιμο να μπορεί να αναφλεγεί. Όλα τα καύσιμα ντίζελ Νο.2 έχουν σχετικά υψηλά σημεία ανάφλεξης (54°C ελάχιστη τιμή, 71°C τυπική τιμή). Το σημείο ανάφλεξης των καθαρών βιοντίζελ είναι ακόμα υψηλότερο τυπικά μεγαλύτερο από 90°C όπως φαίνεται στον Πίνακα 10. Τα χαμηλά σημεία ανάφλεξης που έχουν μετρηθεί σε ορισμένες μελέτες [44] μπορεί να οφείλονται σε παραμένονσα ποσότητα μεθανόλης στον εστέρα. Αυτό μπορεί να είναι η αιτία της ευρείας διακύμανσης του αριθμού ανάφλεξης που έχουν δημοσιευθεί για έναν εστέρα και τα οποία δίνονται στον Πίνακα 10. Επειδή η καθαρότητα είναι αμφίβολη, είναι δύσκολο να συγκρίνουμε σημεία ανάφλεξης εστέρων που προέρχονται από διαφορετικές πηγές. Ένα βιοκαύσιμο με σημείο ανάφλεξης 90°C περίπου ή μεγαλύτερο θεωρείται ως μη επικίνδυνο όσον αφορά την αποθήκευση του και τη τάση του για πρόκληση πυρκαγιάς. Το καθαρό βιοντίζελ είναι έτσι αρκετά πιο ασφαλές από το ντίζελ από αυτή την άποψη. Σε μίγματα, το σημείο ανάφλεξης του ντίζελ επικρατεί στο μίγμα για ποσοστό ανάμιξης του βιοντίζελ ως 50% και από εκεί και έπειτα το σημείο ανάφλεξης θα αρχίσει να ανεβαίνει [20]. Η Ένωση Κατασκευαστών Κινητήρων στις ΗΠΑ είχε εκφράσει την ανησυχία ότι το σημείο ανάφλεξης (όπως επίσης και άλλες ιδιότητες που σχολιασθούν παρακάτω) θα μεταβληθούν κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης εξαιτίας της οξειδωτικής αστάθειας των εστέρων σογιελαίου και λίπους. Αυτή η πιθανότητα δεν φαίνεται να έχει διερευνηθεί διεξοδικά.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 12.** Αριθμοί κετανίου διαφόρων λιπαρών οξέων [Graboski]

Βιβλ. Παραπομπή	Βιοκαύσιμο	Αριθμός Κετανίου
[36]	Μεθυλεστέρας καπρυλικού οξέους	18.0
[37]	Μεθυλεστέρας καπρυλικού οξέους	33.6
[36]	Μεθυλεστέρας καπρικού οξέους	47.9
[37]	Μεθυλεστέρας καπρικού οξέους	47.2
[37]	Αιθυλεστέρας καπρικού οξέους	51.2
[36]	Μεθυλεστέρας λαουρικού οξέους	60.8
[37]	Μεθυλεστέρας λαουρικού οξέους	61.4
[36]	Μεθυλεστέρας μυριστικού οξέους	73.5
[37]	Μεθυλεστέρας μυριστικού οξέους	66.2
[37]	Αιθυλεστέρας μυριστικού οξέους	66.9
[36]	Μεθυλεστέρας παλμιτικού οξέους	74.3
[37]	Μεθυλεστέρας παλμιτικού οξέους	74.5
[38]	Μεθυλεστέρας στεαρικού οξέους	75.6
[38]	Μεθυλεστέρας στεαρικού οξέους	86.9
[38]	Αιθυλεστέρας στεαρικού οξέους	76.8
[38]	Μεθυλεστέρας ολεϊκού οξέους	55.0
[38]	Αιθυλεστέρας ολεϊκού οξέους	53.9
[38]	Μεθυλεστέρας λινολεϊκού οξέους	42.2
[38]	Αιθυλεστέρας λινολεϊκού οξέους	37.1
[38]	Μεθυλεστέρας λινολεϊνικού οξέους	22.7
[38]	Αιθυλεστέρας λινολεϊνικού οξέους	26.7

*Σημείο ανάφλεξης*

**ΠΙΝΑΚΑΣ 13.** Σημεία ανάφλεξης καυσίμου ντίζελ Νο 2 και διαφόρων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (βιοντίζελς) [Graboski].

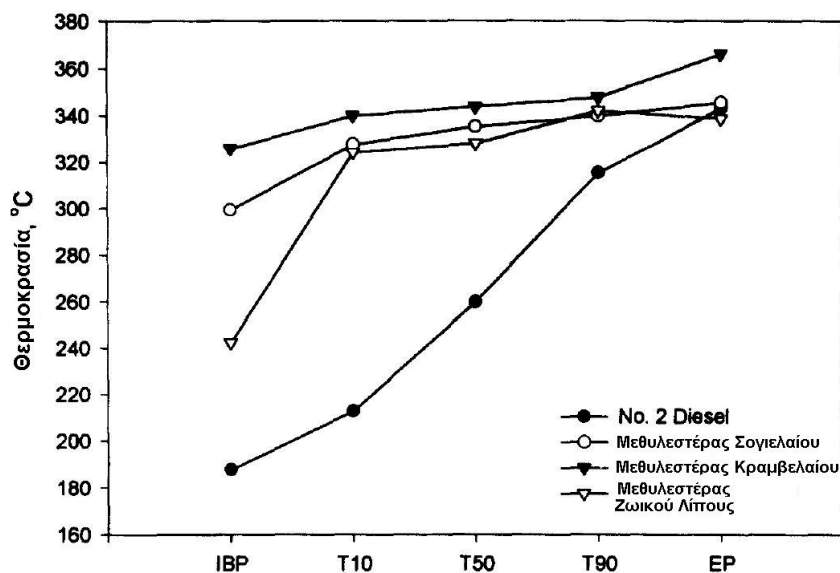
Βιβλ. παραπομπή	Καύσιμο	Σημείο Ανάφλεξης (°C)
	Καύσιμο ντίζελ Νο 2	60-72
[16]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	>110
[17]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	179
[20]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	143
[21]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	174
[23]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	141
[24]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	>66
[25]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	117
[31]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	110
[43]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	127
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	131
[26]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	84
[28]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	152
[30]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	188
[31]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	250
[32]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	175
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	170
[25]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	138
[43]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	96
[44]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	23
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	117
[23]	Αιθυλεστέρας σογιελαίου	160
[23]	Βουτυλεστέρας σογιελαίου	158
[32]	Αιθυλεστέρας κραμβελαίου	185
[33]	Μεθυλεστέρας ηλιελαίου	183
[33]	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	110
[34]	Μεθυλεστέρας φοινικελαίου	174
[35]	Αιθυλεστέρας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	124



## Σημείο βρασμού

**ΠΙΝΑΚΑΣ 14.** Θερμοκρασίες ανάκτησης συμπυκνώματος (σημεία βρασμού) για καύσιμο ντίζελ No 2 και διάφορα καύσιμα βιοντίζελ

Βιβλ. παραπομπή	Βιοκαύσιμο	IBP (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	EP (°C)
	Ντίζελ No 2	185	210	260	315	345
[17]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	320	331	337	343	351
[20]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	302	328	334	351	356
[23]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-	-	336	342	-
[24]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-	321	-	-	-
[25]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	310	330	336	324	338
[43]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	265	329	335	-	337
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	299	328	336	330	346
[27]	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	332	352	351	355	409
[28]	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	316	333	336	346	350
[29]	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	330	-	-	-	340
[30]	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	-	335	-	342	-
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	326	340	344	348	366
[25]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	304	326	331	337	337
[43]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	218	323	332	353	354
[44]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	104;	-	327	338	-
[47]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	211	-	323	-	327
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	209	324	328	342	339
[23]	Αιθυλεστέρας σογιελαίου	-	-	336	344	-
[23]	Βουτυλεστέρας σογιελαίου	-	-	352	364	-
[34]	Μεθυλεστέρας φοινικέλαιου	324	330	334	343	363
[44]	Αιθυλεστέρας ζωικού λίπους	99	-	335	349	-
[44]	Βουτυλεστέρας ζωικού λίπους	113	-	346	353	-

**ΣΧΗΜΑ 15.** Σύγκριση καμπύλων ανάκτησης συμπυκνώματος (σημεία βρασμού) καυσίμου ντίζελ No 2, μεθυλεστέρας σογιελαίου, μεθυλεστέρας κραμβελαίου και μεθυλεστέρας ζωικού λίπους.

Ως μίγματα λίγων σχετικά παρόμοιων συστατικών. οι καύσιμοι εστέρες λιπών και ελαίων έχουν περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών βρασμού σε σχέση με το ντίζελ No.2 και εμφανίζουν μέσα σημεία βρασμού που κυμαίνονται από 325 ως 350°C περίπου. Όπως σημειώθηκε στον Πίνακα 11 και στο Σχήμα 8 το θερμοκρασιακό εύρος είναι κοντά στο τέλος του ανωτέρου ορίου του αντίστοιχου εύρους για το καύσιμο ντίζελ. Σε μίγματα με 20% κ.β. βιοντίζελ (B-20). μπορούν να παραχθούν τα καύσιμα που ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές για τη θερμοκρασία ανάκτησης συμπυκνώματος 90% κ.ο (T90). Παρολαυτά. η Ένωση Κατασκευαστών Κινητήρων [45] και άλλοι έχουν αναφέρει ότι η καύση μίγματος ντίζελ/βιοντίζελ 20% κ.β. με εστέρα σογιελαίου προκαλεί σχηματισμό εξανθρακωμάτων στις βαλβίδες εισαγωγής και αυτό μπορεί να σχετίζεται στο μεγάλο ποσοστό ολεφινικών μορίων τα οποία εμφανίζουν υψηλό σημείο βρασμού. Ας σημειωθεί ότι αρκετά από τα δείγματα καυσίμου που αναφέρονται στον Πίνακα 11 έχουν κατά παράδοξο τρόπο χαμηλά αρχικά σημεία βρασμού προδίδοντας έτσι την ύπαρξη μεθανόλης ή γλυκερόλης που δεν έχουν απομακρυνθεί μετά τη σύνθεση του εστέρα.

### Ειδικό βάρος

**ΠΙΝΑΚΑΣ 15.** Ειδικό βάρος καυσίμου ντίζελ No 2 και διαφόρων βιοκαυσίμων

Βιβλ. παραπομπή	Βιοκαύσιμο	Ειδικό Βάρος
	Ντίζελ No 2	0.85
[16]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8855
[18]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8831
[19]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8844
[20]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8855
[22]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8810
[23]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8840
[24]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8880
[43]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8870
[48]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.889
Μέσος Όρος	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.8853
[26]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0.8738
[27]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0.885
[28]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0.882
[29]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0.883
[30]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0.8825
[31]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0.8855
[32]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0.8802
Μέσος Όρος	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0.8820
[25]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	0.8755
[43]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	0.8772
[44]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	0.8750
[47]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	0.8745
Μέσος Όρος	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	0.8756
[23]	Αιθυλεστέρας σογιελαίου	0.8810
[32]	Αιθυλεστέρας κραμβελαίου	0.876
[34]	Μεθυλεστέρας ηλιελαίου	0.8800
[33]	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	0.8800
[34]	Μεθυλεστέρας φοινικελαίου	0.8700
[35]	Αιθυλεστέρας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	0.8716
[44]	Αιθυλεστέρας ζωικού λίπους	0.8710
[44]	Βουτυλεστέρας ζωικού λίπους	0.8680

Το καύσιμο ντίζελ No.2 εμφανίζει ειδικό βάρος της τάξης του 0.85 (ASTM D-287). Το ειδικό βάρος του βιοντίζελ κυμαίνεται από 0.86 ως 0.90 (Πίνακας 12) και είναι τυπικά ίσο με 0.88. Έτσι στην περίπτωση του βιοντίζελ η κατάθλιψη από την αντλία καυσίμου του ίδιου όγκου καυσίμου οδηγεί στην έγχυση μεγαλύτερης ποσότητας καυσίμου σε σχέση με τη περίπτωση έγχυσης συμβατικού ντίζελ. Όπως θα σχολιασθεί στην επόμενη παράγραφο τα βιοντίζελ έχουν χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο τόσο ανά μονάδα όγκου όσο και ανά μονάδα μάζας. Για αυτό παρόλο που ένα σύγχρονο σύστημα έγχυσης μπορεί να καταθλίψει μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου  $m_f$  το ποσό ενέργειας που εισέρχεται στο θάλαμο καύσης  $m_f \cdot LHV$  (LHV είναι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη) είναι λιγότερο από εκείνο που αντιστοιχεί για το καύσιμο ντίζελ No.2.

### Θερμογόνος δύναμη

**ΠΙΝΑΚΑΣ 16.** Θερμογόνος δύναμη καυσίμου ντίζελ No 2 και διαφόρων βιοκαυσίμων [Graboski]

Βιβλ. παραπομπή	Βιοκαύσιμο	Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη (Btu/lb)	Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (Btu/lb)
	Ντίζελ No 2	19300	18640
16	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17176	16000
17	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17650	-
18	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17996	-
20	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17156	-
21	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-	15695
22	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-	15700
23	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17127	-
24	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17087	-
25	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17650	-
43	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17248	-
47	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17106	16034
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	17355	15925
26	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	17506	-
28	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	-	16224
29	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	-	15985
30	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	-	15940
31	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	17136	-
32	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	17446	-
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	17363	16050
25	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	17382	-
43	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	17186	-
44	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	17380	-
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	17283	-
23	Αιθυλεστέρας σογιελαίου	17208	-
32	Αιθυλεστέρας κραμβελαίου	17433	-
34	Μεθυλεστέρας ηλιελαίου	-	16580
33	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	-	16735
34	Μεθυλεστέρας φοινικέλαιου	17271	-
35	Αιθυλεστέρας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	17428	16004
44	Αιθυλεστέρας ζωικού λίπους	17940	-
44	Βουτυλεστέρας ζωικού λίπους	17733	-

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η κατανάλωση καυσίμου είναι ανάλογη της ογκομετρικής ποιότητας ενέργειας του καυσίμου με βάση την κατώτερη ή καθαρή θερμογόνο δύναμη (Lower heating value – LHV). Ο Πίνακας 13 αναφέρει τις θερμογόνους δυνάμεις για το καύσιμο ντίζελ και διάφορους εστέρες. Το καύσιμο ντίζελ No 2 περιέχει τυπικά 41700 kJ/kg ενώ τα βιοντίζελ

έχουν περίπου 10% λιγότερη θερμογόνο δύναμη. Ο λόγος θερμογόνου δύναμης ντίζελ No 2 και βιοντίζελ σογιελαίου είναι 0.892. Έτσι η οικονομία καυσίμου ανά μονάδα όγκου θα είναι μικρότερη σε κινητήρες που εργάζονται με βιοντίζελ και μίγματα βιοντίζελ.

## Ιδιότητες ροής

### *Ιδιότητες ροής σε χαμηλή θερμοκρασία*

Οι βασικές ιδιότητες για το χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς του καυσίμου τους χειμερινούς μήνες είναι το σημείο θόλωσης (cloud point) και το σημείο έκχυσης (pour point). Το σημείο θόλωσης (ASTM D-2500) είναι η θερμοκρασία για την οποία ο σχηματισμός παχύρρευστου υποπροϊόντος (κεριού) μπορεί να έχει ξεκινήσει την απόφραξη του φίλτρου καυσίμου. Μετρείται ως η θερμοκρασία του πρώτου σχηματισμού παχύρρευστου υποπροϊόντος καθώς παγώνει το καύσιμο. Το σημείο έκχυσης (ASTM D-97) αποτελεί ένα μέτρο του σημείου δημιουργίας κολλοειδούς πηκτώματος του καυσίμου. Αυτή η θερμοκρασία αποτελεί μέτρο της θερμοκρασίας για την οποία το καύσιμο δεν είναι πλέον συμπιεστό. Το σημείο έκχυσης είναι πάντα μικρότερο από το σημείο θόλωσης. Το σημείο θόλωσης δεν επηρεάζεται από τα πρόσθετα που ονομάζονται βελτιωτικά ροής. Παρολαυτά, τα πρόσθετα αυτά μπορούν να μειώσουν το μέγεθος ή να εμποδίσουν το σχηματισμό κρυσταλινών παχύρρευστου υποπροϊόντος, οι οποίοι σχηματίζονται κατά την ψύξη του καυσίμου και έτσι να μειώσει τη θερμοκρασία στην οποία η απόφραξη λόγω σχηματισμού παχύρρευστου υποπροϊόντος να αποτελέσει πρόβλημα. Πρόσθετα βελτίωσης του σημείου έκχυσης μπορούν να μειώσουν σημαντικά τη θερμοκρασία εμφάνισης κολλοειδούς πηκτώματος καυσίμου σημαντικά. Το σημείο ψυχρής απόφραξης φίλτρου (CFPP) (ASTM D 4539) καθορίζεται με εργαστηριακές δοκιμές και καθορίζει την τάση για καθίζηση παχύρρευστου υποπροϊόντος. Αυτή η δοκιμή μετρά τη θερμοκρασία για την οποία τα φίλτρα καυσίμου αναμένεται να αποφραχθούν εξαιτίας της καθίζησης κέρινου υποπροϊόντος. Στον Πίνακα 14 είναι συγκεντρωμένα σημεία θόλωσης, έκχυσης και ψυχρής απόφραξης φίλτρου διαφόρων βιοντίζελ.

Όλα τα καύσιμα βιοντίζελ δεν εμφανίζουν ιδιαίτερα καλές ιδιότητες ψυχρής ροής με τα σημεία θόλωσης και έκχυσης να είναι 20-25°C μεγαλύτερα από εκείνα του ντίζελ No 2. Αυτές οι τιμές είναι σχετικά υψηλές όταν συγκρίνονται με τις θερμοκρασίες που επικρατούν κατά το χειμώνα. Τα σημεία τήξης των οργανικών μορίων είναι πολύ ευαίσθητα στη χημική σύσταση. Οι δομικές ιδιότητες του βιοντίζελ που επηρεάζουν το σημείο τήξης είναι ο βαθμός κορεσμού, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και ο βαθμός διακλάδωσης. Υψηλά ακόρεστοι εστέρες λιπών είναι κατώτεροι όσον αφορά αυτό το τομέα από τους εστέρες σογιελαίου και κραμβελαίου. Οι μεθυλεστέρες σογιελαίου και κραμβελαίου εμφανίζουν μέσα σημεία θόλωσης μεταξύ 0 και -5°C και σημεία έκχυσης ίσα περίπου με -4°C και -10°C αντίστοιχα. Ο μεθυλεστέρας λίπους εμφανίζει μέσο σημείο θόλωσης ίσο με 14°C και σημείο έκχυσης ίσο με 10°C. Η επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας, του βαθμού κορεσμού και της διακλάδωσης δεν έχουν ληφθεί υπόψη κατά την παρασκευή του βιοντίζελ. Έχει προταθεί ότι οι ισοπροπυλικοί εστέρες θα είχαν καλύτερες ιδιότητες ροής εν ψυχρώ από τους μεθυλικούς, αιθυλικούς ή βουτυλικούς εστέρες [51] παρόλο που δεν έχουν παρουσιασθεί δεδομένα που να στηρίζουν αυτή την άποψη. Η μείωση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας και/ή αύξηση της διακλάδωσης της αλυσίδας θα βελτιώσει τις ιδιότητες ροής εν ψυχρώ του καυσίμου. Το μήκος της αλυσίδας και ο βαθμός διακλάδωσης μπορεί να μεταβληθεί με τη βοήθεια μεθόδων γενετικής αναμόρφωσης των φυτών όπως επίσης και μέσω χημικής επεξεργασίας του βιοντίζελ με σκοπό τη διάσπαση δεδομένων διπλών δεσμών ή το σχηματισμό διακλαδισμένων ισομερών. Πολύ λίγη εφαρμοσμένη έρευνα έχει γίνει στην περιοχή της χημικής επεξεργασίας φυτικών ελαίων και λιπών με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του προκύπτοντος βιοντίζελ και οι ιδιότητες ροής σε χαμηλή θερμοκρασία των βιοκαυσίμων είναι αντικείμενο που χρήζει επισταμένης έρευνας. Η εταιρεία

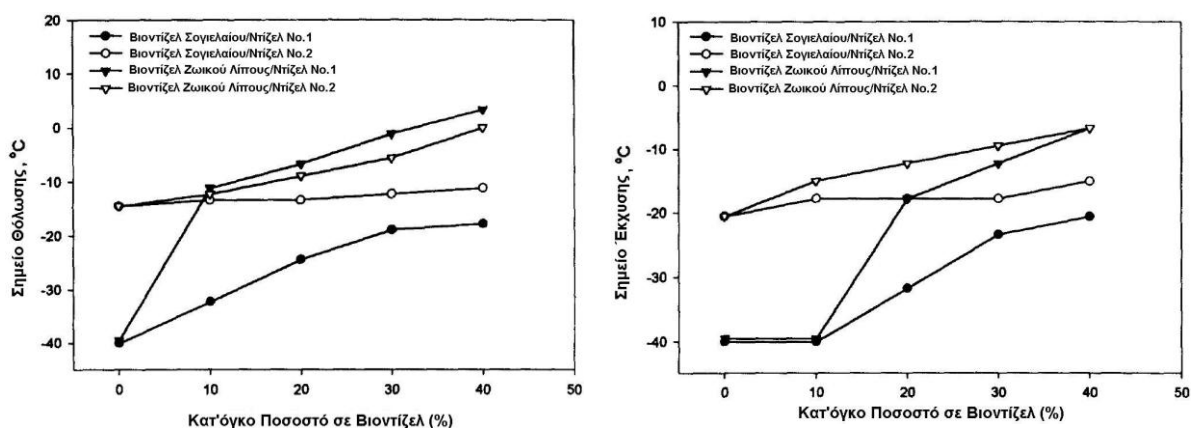
Midwest Biofuels [50] δημοσίευσε δεδομένα σχετικά με την ανάμιξη εστέρα σογιελαίου και εστέρα λίπους με καύσιμα ντίζελ No 1 και No 2 αντίστοιχα. Το καύσιμα ντίζελ που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάμιξη είχαν σημεία θόλωσης και έκχυσης κοντά στο κατώτερο όριο του τυπικού εύρους διακύμανσης των καυσίμων ντίζελ. Η ανάμιξη βιοντίζελ σογιελαίου και λίπους με ντίζελ No 1 και No 2 έδειξε ότι τα σημεία θόλωσης και έκχυσης αυξάνονται ανάλογα με την ποσότητα εστέρα που προστίθεται στο μίγμα. Η επίδραση κατά την ανάμιξη με το D-1 ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από ότι με το D-2 όπως φαίνεται στο Σχήμα 9<sup>α</sup>, όπου η αύξηση στη θερμοκρασία είναι πολύ πιο ραγδαία για το No 1 σε σχέση με το No 2. Και στις δυο περιπτώσεις οι εστέρες λίπους ήταν κατώτεροι από τους εστέρες σογιελαίου βρισκόμενοι σε συμφωνία με τη χημική τους δομή.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 17.** Ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες διαφόρων καυσίμων βιοντίζελ [Graboski]

Βιβλ. παραπομπή	Βιοκαύσιμο	Σημείο Θόλωσης (°C)	Σημείο Έκχυσης (°C)	CFPP (°C)
[50]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-15 έως 5	-35 έως 15	-10 έως -20
[16]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-2	-	-
[17]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-1	-7	-4
[20]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-3	-7	-4
[21]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0	-	-
[22]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-2	-4	-
[23]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	2	-1	-
[24]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-1	-	-
[25]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-	-1	-
[43]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	3	19	-
[50]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	3	-4	1
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	-0.5	-3.8	-4
[26]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	-1	-9	-
[27]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	-4	-	-
[29]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	-4	-12	-13
[30]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	-11	-	20
[31]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	-	-7	-
[32]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	0	-15	-
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	-4.0	-10.8	3.6
[25]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	-	13	-
[43]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	12	9	-
[44]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	-	6	-
[50]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	16	10	11
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	13.9	9	9
[23]	Αιθυλεστέρας σογιελαίου	-1	-4	-
[32]	Αιθυλεστέρας κραιμπελαίου	-2	-15	-
[34]	Μεθυλεστέρας ηλιελαίου	-	-7	-
[33]	Μεθυλεστέρας βαμβάκελαίου	-	3	-
[34]	Μεθυλεστέρας φοινικέλαίου	-	16	-
[35]	Αιθυλεστέρας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	9	8	-
[44]	Αιθυλεστέρας ζωικού λίπους	-	6	-
[44]	Βουτυλεστέρας ζωικού λίπους	-	6	-

Η χρήση πρόσθετων βελτίωσης ροής ή της ροής σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες ροής εν ψυχρώ των καυσίμων ντίζελ. Αυτά τα πρόσθετα δεν εμποδίζουν το σχηματισμό παχύρρευστου υποπροϊόντος (δηλ. δεν μεταβάλλουν το σημείο θόλωσης) αλλά εμποδίζουν τους μικρούς κρυστάλλους παχύρρευστου υποπροϊόντος να αναπτυχθούν και να

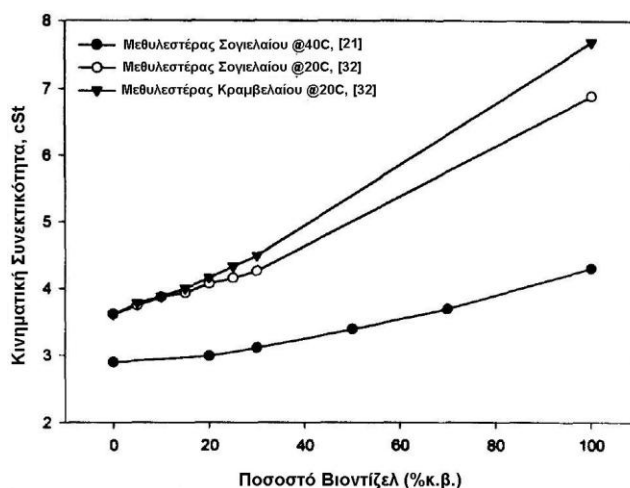
συνενωθούν. Αυτοί επηρεάζουν το σημείο έκχυσης και το σημείο απόφραξης του φίλτρου. Η χρήση προσθέτων βελτίωσης των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες θα απαιτηθεί στην περίπτωση των εμπορικά διαθέσιμων βιοντίζελ και μιγμάτων αυτών, ειδικά κατά τους χειμερινούς μήνες. Η εταιρεία Midwest Biofuels [50] μελέτησε την μεταβολή του σημείου έκχυσης και έδειξε ότι η δημιουργία πηκτώματος μπορεί να αποτραπεί με χρήση κατάλληλων εμπορικών προσθέτων. Το σημείο έκχυσης του καθαρού βιοντίζελ σογιελαίου μειώθηκε στους -40°C με χρήση ενός εμπορικού πρόσθετου παρόλο που απαιτήθηκαν 1000 ppm πρόσθετου. Παρολαυτά, τα αποτελέσματα της μελέτης δεν έδειξαν με σαφήνεια μείωση του σημείου απόφραξης φίλτρου ακόμα και για υψηλές συγκεντρώσεις προσθέτου. Η ανάπτυξη νέων προσθέτων βελτίωσης ειδικά για εστέρες λιπαρών οξέων αποτελεί πραγματική πρόκληση. Ο Harrington [52] έδειξε ότι μικρά ποσοστά του παλμιτικού και του στεαρικού οξέος που περιέχονται στο ηλιέλαιο και στο λινέλαιο αυξάνουν σημαντικά το σημείο θόλωσης σε σχέση με τους εστέρες ολεικού οξέος. Τροποποίηση ή καθαρισμός αυτών των υλικών μπορεί να έχει ένα δυσανάλογο αποτέλεσμα στις ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες.



**ΣΧΗΜΑ 16.** Μεταβολή του σημείου θόλωσης και το σημείου έκχυσης συναρτήσει της περιεκτικότητας σε οξυγονούχο πρόσθετο (%κ.ο.). Δίνονται αποτελέσματα για διάφορα είδη βιοντίζελ που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα.

### Συνεκτικότητα και επιφανειακή τάση

Η προδιαγραφή κατά ASTM D-445 που επιτάσσει μέγιστη τιμή συνεκτικότητας 4.1 cSt στους 40°C επιτυγχάνεται με δυσκολία από τους μεθυλεστέρες σογιελαίου όπως φαίνεται στον Πίνακα 15. Οι τιμές συνεκτικότητας των εστέρων κραμβελαίου και λίπους ξεπερνούν αυτή την τιμή κατά πολύ. Σε κάθε περίπτωση η συνεκτικότητα των καθαρών βιοντίζελ είναι υψηλότερη αυτής του τυπικού καυσίμου ντίζελ No.2. Υψηλή τιμή συνεκτικότητας οδηγεί σε κακή ποιότητα διασκορπισμού καυσίμου στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης και λιγότερο επακριβή λειτουργία των εγχυτήρων. Επιπρόσθετα, η συνεκτικότητα του βιοντίζελ και των μιγμάτων βιοντίζελ αυξάνει περισσότερο ραγδαία με τη μείωση της θερμοκρασίας από ότι αυξάνεται η συνεκτικότητα του ντίζελ No 2 [45]. Έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία μονογλυκεριδίων συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της συνεκτικότητας των μεθυλεστέρων σογιελαίου [54]. Η επίδραση του ποσοστού βιοντίζελ στη συνεκτικότητα του μίγματος εικονίζεται στο Σχήμα 10.



ΣΧΗΜΑ 17. Μεταβολή της κινηματικής συνεκτικότητας συναρτήσει του ποσοστού βιοντίζελ [Graboski]

ΠΙΝΑΚΑΣ 18. Ιξώδες καυσίμου ντίζελ Νο 2 και διαφόρων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (βιοντίζελ) [Graboski]

Βιβλ. παραπομπή	Βιοκαύσιμο	Ιξώδες (cSt στους 40°C)
	Ντίζελ Νο 2	2.6
[16]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	3.97
[18]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	3.77
[20]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	4.3
[21]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	3.9
[23]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	4.08
[24]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	4.23
[25]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	4.06
[31]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	4.32
[43]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	4.06
[48]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	4.1
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	4.08
[26]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	6.1
[27]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	4.48
[28]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	4.57
[29]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	4.5
[30]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	4.5
[32]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	5.65
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	4.83
[25]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	4.47
[43]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	4.11
[44]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	5.83
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	4.80
[23]	Αιθυλεστέρας Σογιελαίου	4.41
[32]	Αιθυλεστέρας Κραμβελαίου	6.17
[34]	Μεθυλεστέρας Φοινικέλαιου	4.5
[35]	Αιθυλεστέρας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	5.78
[44]	Αιθυλεστέρας ζωικού λίπους	5.93
[44]	Βουτυλεστέρας ζωικού λίπους	6.17

Οι καμπύλες σε αυτή την εικόνα δείχνουν ότι η συνεκτικότητα του μίγματος είναι μικρότερη από αυτή που θα είχε υπολογιστεί από ένα μοντέλο γραμμικής παρεμβολής πιθανότατα εξαιτίας του ότι η διάλυση του βιοντίζελ στο ντίζελ No.2 ελαχιστοποιεί τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις που είναι υπεύθυνες για αυτή την ιδιότητα. Βάσεις των καμπυλών του Σχήματος 10, η συνεκτικότητα των μιγμάτων που περιέχουν 30% κ.β. μεθυλεστέρα σογυλαίου ή κραμβελαίου θα είναι πλησίον αυτής του ντίζελ No.2.

Η επιφανειακή τάση είναι μια άλλη ιδιότητα που επηρεάζει τον διασκορπισμό καυσίμου. το μέγεθος της σταγόνας και άλλες σημαντικές παραμέτρους της δέσμης καυσίμου. Υπάρχουν πολύ λίγα διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με τις τιμές επιφανειακής τάσης των καθαρών βιοντίζελ και των μιγμάτων βιοντίζελ. Μια τυπική τιμή επιφανειακής τάσης για καύσιμο ντίζελ No 2 είναι 22.5 dyne/cm στους 100°C. Ο Stotler [24] αναφέρει τιμή επιφανειακής τάσης ίση με 34.9 dyne/cm στους 60°C για καθαρό μεθυλεστέρα σογυλαίου και οι Reece και Peterson [26] ανέφεραν τιμή επιφανειακής τάσης ίση με 25.4 dyne/cm στους 100°C για καθαρό μεθυλεστέρα κραμβελαίου.

#### *Αποθήκευση και ευστάθεια*

Η ευστάθεια συμπεριλαμβάνει την θερμική ευστάθεια τόσο υπό θερμές όσο και υπό ψυχρές συνθήκες. την αντίσταση στην οξειδωση. τον πολυμερισμό και τη μικροβιακή δραστηριότητα κατά την αποθήκευση και την απορρόφηση του νερού. Η βασική πηγή αστάθειας στα καύσιμα βιοντίζελ είναι ο βαθμός κορεσμού της ανθρακικής αλυσίδας του λιπαρού οξέος. Αν δυο ή περισσότεροι διπλοί δεσμοί είναι παρόντες. τότε έχουν κοινή ενεργή επίδραση. Τα μέταλλα και τα ελαστομερή που έρχονται σε επαφή με το βιοντίζελ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης μπορεί επίσης να έχουν επίδραση στην ευστάθεια του. Η οξειδωση οδηγεί σε σχηματισμό υδροπεροξειδίων. τα οποία μπορεί να προσβάλουν τα ελαστομερή ή να πολυμεριστούν δημιουργώντας μη διαλυτές γόμες.

#### *Αριθμός ιωδίου*

Ο αριθμός ιωδίου (DIN 53241/IP 84/81) αποτελεί μέτρο του βαθμού κορεσμού του καυσίμου. Ο μη κορεσμός οδηγεί σε σχηματισμό εναποθέσεων και προβλημάτων ευστάθειας κατά την αποθήκευση των καυσίμων όπως προαναφέρθηκε. Ο μεθυλεστέρας σογυλαίου και κραμβελαίου έχουν τιμές αριθμού ιωδίου περίπου ίσες με 133 και 97 όπως φαίνεται στον Πίνακα 16. Φαίνεται ότι δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για εστέρες λιπών αλλά χαμηλότερη τιμή αριθμού ιωδίου αναμένεται βασισμένη στο μεγαλύτερο βαθμό μη κορεσμού αυτού του καυσίμου. Η εταιρία Mercedes-Benz [55] με βάση την εμπειρία της προτείνει ότι καύσιμα με αριθμό ιωδίου μεγαλύτερο από 115 δεν είναι αποδεκτά λόγω των εκτεταμένων εξανθρακωμάτων. Πολλά καύσιμα βιοντίζελ έχουν αριθμούς ιωδίου μεγαλύτερους από αυτή την τιμή. ειδικά οι μεθυλεστέρες του σογυλαίου (Πίνακας 16). Οι Ryan et al. [56] εξέτασαν την χρήση σογυλαίου, ηλιελαίου και βαμβακελαίου σε κινητήρες και πρότειναν ότι η μέγιστη τιμή του αριθμού ιωδίου θα πρέπει να είναι μικρότερη από 135. Πολλά καύσιμα βιοντίζελ παράγονται από πρώτες ύλες που είναι πολύ ακόρεστες. Άρση του μη κορεσμού με για παράδειγμα προσθήκη υδρογόνου οδηγεί σε επιδείνωση των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Θα πρέπει να γίνει έρευνα για ανεύρεση προσθέτων τα οποία δίνουν ευστάθεια στους ακόρεστους δεσμούς των καυσίμων βιοντίζελ ώστε το προκύπτον καύσιμο να έχει επαρκή ευστάθεια.



**ΠΙΝΑΚΑΣ 19.** Αριθμοί ιωδίου (ευστάθεια) καυσίμου ντίζελ No 2 και διαφόρων βιοντίζελ

Βιβλ. παραπομπή	Βιοκαύσιμο	Αριθμός Ιωδίου
	Ντίζελ No 2	8.6
[17]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	
[20]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	133.9
[23]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	135.1
[24]	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	130.5
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας σογιελαίου	133.2
[23]	Αιθυλεστέρας σογιελαίου	123
[32]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	97.4
[32]	Αιθυλεστέρας κραμβελαίου	99.7
[34]	Μεθυλεστέρας ηλιελαίου	125.5
[34]	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	105.7
[35]	Μεθυλεστέρας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	63.5

### Οξειδωτική ευστάθεια και αριθμός γόμας

Η οξειδωτική ευστάθεια μετράται με το πρότυπο ASTM D2274. Η Ένωση Κατασκευαστών Κινητήρων στις ΗΠΑ [45] έχει αναφέρει ότι σε σύγκριση με το ντίζελ No.2, οι μεθυλεστέρες σογιελαίου και λίπους ήταν πολύ πιο επιρρεπείς στην οξειδωση κατά τη διάρκεια δοκιμών που πραγματοποίησαν. Το ντίζελ No.2 κατανάλωσε το 5% του διαθέσιμου οξυγόνου, ενώ οι μεθυλεστέρες λίπους κατανάλωσαν το 60% και οι μεθυλεστέρες σογιελαίου κατανάλωσαν το 90% του διαθέσιμου οξυγόνου. Ο Van Gerpen [54] έχει σημειώσει ότι ορισμένα περιορισμένου ποσοστού του βιοντίζελ όπως η τοκοφερόλη είναι φυσικά αντιοξειδωτικά και ότι αυτά απομακρύνονται αν το βιοντίζελ καθαρίζεται κατά τη διάρκεια της απόσταξης. Σε συγκριτικές δοκιμές οξειδωσης, η τιμή του υδροπεροξειδίου (αποτελεί μέτρο της ποσότητας των υδροπεροξειδίων που είναι παρόντα) αυξήθηκε περίπου 4 φορές ταχύτερα για ένα μεθυλεστέρα σογιελαίου που είχε αποσταχθεί από ότι για έναν που δεν είχε υποστεί απόσταξη. Παραδόξως, ο σχηματισμός των υδροπεροξειδίων οδήγησε σε σημαντική αύξηση του αριθμού κετανίου κατά τη διάρκεια αυτών των βραχείας διάρκειας δοκιμών (ως 24 μέρες). Αυτό που προκύπτει με σαφήνεια είναι ότι απαιτείται ο προσδιορισμός μέσα από λεπτομερείς διερευνήσεις του μέγιστου αποδεκτού επιπέδου υδροπεροξειδίων που πρέπει να έχει το βιοντίζελ. Αυτή η πληροφορία θα πρέπει να περιλαμβάνει την επίδραση των υδροπεροξειδίων στα ελαστομερή, στα μέταλλα, στις ιδιότητες καύσης, στη μικροβιακή δραστηριότητα και στο σχηματισμό γόμας. Τα προϊόντα της οξειδωσης που σχηματίζονται στο βιοντίζελ θα επηρεάσουν την διάρκεια αποθήκευσης και συνεισφέρουν στο σχηματισμό εναποθέσεων στις δεξαμενές, στα συστήματα καυσίμου και στα φίλτρα. Ο αριθμός γόμας αποτελεί μέτρο του σχηματισμού ξηρών εναποθέσεων. Καύσιμα με μεγάλο αριθμό ιωδίου μπορεί να εμφανίζουν επίσης μεγάλους αριθμούς γόμας. Οι Clark et al. [23] προσδιόρισαν τους αριθμούς γόμας των μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων σογιελαίου και βρήκαν ότι είναι 16400 και 19200 αντίστοιχα. Μια συγκρίσιμη τιμή για το καύσιμο ντίζελ No 2 είναι 6-7. Οι Bessee και Fey [57] εξέτασαν την συμβατότητα των καθαρών μεθυλεστέρων σογιελαίου όπως επίσης μιγμάτων με D-2 και JP-8 με έξι μέταλλα κοινά απαντώμενα σε συστήματα καυσίμων. Η δοκιμή συνεχίστηκε για 6 μήνες με περιοδικό οπτικό έλεγχο και μέτρηση του συνολικού αριθμού οξέος (Total Acid Number – TAN), ο οποίος αποτελεί μέτρο της έκτασης της οξειδωσης του καυσίμου όπως επίσης της τάσης για διάβρωση. Στο τέλος των εξάμηνων δοκιμών, ο αριθμός TAN δεν είχε αυξηθεί για τα βασικά καύσιμα, τα οποία δεν περιείχαν βιοντίζελ. Όλα τα καύσιμα βιοντίζελ εμφάνισαν είτε δραματική αύξηση του συνολικού αριθμού οξέος (TAN) ή σχημάτισαν εναποθέσεις γόμας. Οι εναποθέσεις γόμας ήταν πιο σημαντικές για μέταλλα που περιείχαν χαλκό ενώ οι αριθμοί οξέος ήταν υψηλότεροι για δείγματα που ήρθαν σε επαφή με χάλυβα και αλουμίνιο. Τα καύσιμα βιοντίζελ που βασίζονται στη σόγια

εμφάνισαν σαφώς χαμηλότερη ευστάθεια από το συμβατικό καύσιμο ντίζελ. Αυτό επίσης παρατηρήθηκε για το βιοντίζελ κραιμβελαιού όπως φάνηκε κατά τη διάρκεια διερευνήσεων της αποθηκευτικής του ευστάθειας διάρκειας 2 ετών. όπου οι τιμές των υδροπεροξειδίων και οι τιμές αριθμού οξέος παραπάνω από μια τάξη μεγέθους [32]. Αυτό αποτελεί ιδιαίτερη πρόκληση για έρευνα στο μέλλον ειδικά αν αυτά τα καύσιμα πρόκειται να γίνουν εμπορικώς αποδεκτά.

### *Απορρόφηση νερού και μικροβιακή δραστηριότητα*

Η παρουσία νερού στο καύσιμο μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό σκουριάς και σε συνδυασμό με την παρουσία οξέων και υδροπεροξειδίων ως προϊόντα οξειδωσης του καυσίμου. μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση. Το νερό είναι επίσης απαραίτητο συστατικό για την ανάπτυξη μικροβίων. η οποία μπορεί να συμβεί στην διεπιφάνεια μεταξύ καυσίμου και οποιαδήποτε ελεύθερης ένυδρης φάσης. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D-975 η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση νερού στο καύσιμο ντίζελ D-2 είναι 500 ppm. Καθώς η διαλυτότητα του νερού στο καύσιμο D-2 είναι μόνο περίπου 60 ppm (στους 25°C) [58] οποιαδήποτε ποσότητα νερού πάνω από αυτά τα επίπεδα θα είναι παρούσα ως ξεχωριστή φάση είτε στον πυθμένα της δεξαμενής ή θα είναι διαλυμένη ως γαλάκτωμα. Δεδομένα για τη διαλυτότητα του νερού είναι διαθέσιμα για μεθυλεστέρα σογιελαίου και για ένα μίγμα του (20%) με ντίζελ D-2 [54]. Η διαλυτότητα του νερού στο μεθυλεστέρα σογιελαίου βρέθηκε ότι είναι ίση με 1500 ppm ενώ μόνο 40 ppm (μια τιμή που θεωρήθηκε στατιστικά ίδια με τα 60 ppm που αναφέρθηκαν στην αναφορά [58]) διαλύθηκαν στο μίγμα B-20. Καθαροί εστέρες που υποβάλλονται σε τεχνικές επεξεργασίας συμβατικών καυσίμων είναι πολύ πιθανό να κορεστούν με νερό. Έτσι μετά την ανάμιξη του καυσίμου που έχει κορεσθεί με νερό με D-2. μια ξεχωριστή ένυδρη φάση θα σχηματισθεί. η οποία θα αποτελέσει μέρος για ανάπτυξη μικροβίων. Τα βιοντίζελ που παράγονται από σογιέλαιο και κραιμβέλαιο είναι άμεσα βιοδιασπάσιμα και επιπλέον. η παρουσία του βιοντίζελ στο μίγμα (B-20) ενισχύει την βιοδιασπασιμότητα των καυσίμων ντίζελ που παράγονται από το πετρέλαιο παρουσία νερού [32]. Παρολαυτά φαίνεται ότι δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα από δοκιμές σχετικά με την επίδραση της μικροβιακής δραστηριότητας στα καύσιμα βιοντίζελ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης ή για την χρήση πρόσθετων για την παρεμπόδιση της ανάπτυξης μικροβίων. Παρατηρήθηκε επίσης κατά τη διάρκεια ενός προγράμματος επίδειξης για τη χρήση βιοντίζελ σε λεωφορεία. η ανάπτυξη μούχλας στη δεξαμενή αποθήκευσης του [106].

### **Προδιαγραφές καυσίμων ντίζελ**

Τα δεδομένα για τις ιδιότητες βιοντίζελ που σχολιάστηκαν παραπάνω και τα αποτελέσματα για την συμπεριφορά και τις εκπομπές ρύπων τα οποία ακολουθούν αποδεικνύουν μια μεγάλη διακύμανση των ιδιοτήτων και των επιδράσεων στη απόδοση και στις εκπομπές ρύπων του κινητήρα ανάλογα με το είδος του βιοντίζελ που χρησιμοποιείται. Μια πιθανή αιτία για αυτό είναι το γεγονός ότι δεν έχει γίνει καμιά προσπάθεια για να εξασφαλιστεί ότι όλα τα καύσιμα βιοντίζελ πληρούν το ίδιο πρότυπο ποιότητας. Το Εθνικό Συμβούλιο Βιοντίζελ (NBB) έχει αναπτύξει ένα κανονιστικό πρότυπο για καύσιμα που προέρχονται από σόγια. το οποίο παρουσιάζεται στον Πίνακα 17 μαζί με ένα αντίστοιχο γερμανικό πρότυπο DIN για το μεθυλεστέρα κραιμβελαιού. Η Ένωση Κατασκευαστών Κινητήρων (EMA) στις ΗΠΑ [45] έχει διακηρύξει ότι η ανάπτυξη ενός τέτοιου κανονιστικού προτύπου είναι απαραίτητη αν κάποιος κατασκευαστής θελήσει να επεκτείνει την κάλυψη της εγγύησης και σε κινητήρες βιοντίζελ. Η EMA [45] παραθέτει ένα σημαντικό αριθμό περιοχών ενδιαφέροντος που θα πρέπει να εξετασθούν από το NBB σχετικά με τις προδιαγραφές των βιοντίζελ όπως είναι η συνεκτικότητα. οι ιδιότητες ροής. η οξειδωτική ευστάθεια. η διάβρωση. η ελεύθερη μεθανόλη και τα παραπροϊόντα εστεροποίησης και η βιολογική ανάπτυξη. Για πολλές από αυτές τις ιδιότητες όπως είναι η οξειδωτική ευστάθεια και ο αριθμός οξέος δεν έχουν αναπτυχθεί πρότυπα. Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενες παραγράφους έδειξαν ότι διαμόρφωση προτύπων για αυτές τις ιδιότητες είναι

κρίσιμη για την εμπορική ανάπτυξη των καυσίμων βιοντίζελ και έρευνα θα πρέπει να προσανατολισθεί για τη διαμόρφωση τους. Προσπάθειες που έχουν γίνει από ερευνητές για να διασφαλίσουν ότι τα βιοντίζελ που χρησιμοποιούν ικανοποιούν τα πρότυπα του Πίνακα 17 θα οδηγήσουν σε αποτελέσματα σε πιο αξιόπιστα αποτελέσματα σε σχέση με το παρελθόν.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 20.** Προτεινόμενο πρότυπο προδιαγραφών για τις ιδιότητες του βιοντίζελ [45]

Ιδιότητα	Μονάδα Μέτρησης	Μέθοδος Μέτρησης (Η.Π.Α)	Ντίζελ (ASTM D975)	Μεθυλεστέρας Σογιελαίου (Πρότυπο NBB)	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου (DIN V 51606)	
Πυκνότητα στους 15 (°C)	g/cc	ASTM D1298	-	0.86-0.90	0.875-0.900	
Ιξώδες στους 40 (°C)	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	ASTM D445	1.3-4.1	1.9- 6.0	3.5-5.0	
Σημείο Ανάφλεξης Ψυχρή	°C	ASTM D93	52 min	100 min	100 min	
απόφραξη φίλτρου						
Θερινή περίοδος	°C	ASTM D4359	*	Πελάτης	-	
Χειμερινή περίοδος	°C				-20 max	
Σημείο Έκχυσης						
Θερινή περίοδος	°C	ASTM D97	*	Πελάτης	-	
Χειμερινή περίοδος	°C				-	
Ποσοστό θείου	%κ.β.	ASTM D2622	0.05 max	0.01 max	0.01 max	
Θερμοκρασία ανάκτησης συμπτκνώματος						
5%	° C	ASTM D1160		Κανένα	Πρέπει καθοριστεί	να
95%	° C		282-338	Κανένα	Πρέπει καθοριστεί	να
Κατάλοιπα άνθρακα Coradson	%κ.β.	ASTM D189	0.35 max	0.5 max	0.3 max	
Αριθμός κετανίου		ASTM D613-86	40 min	40 min	49 min	
Περιεκτικότητα σε τέφρα	%κ.β.	ASTM D482	0.01 max	0.02 max	0.01 max	
Περιεκτικότητα νερού		ASTM D1796	0.05 vol % max	Οπτικό	300 mg/kg max	
Σωματιδιακό υλικό	g/m3	DIN 51419	-	Οπτικό	20 max	
Διάβρωση χαλκού (3 hr στους 50 °C)		ASTM D130-88	3 max	3 max	1 max	
Ευστάθεια οξειδωσης	έναντι g/m3	ASTM D2274		Πρέπει καθοριστεί	να -	
Αριθμός οξέος	mg KOH/g	ASTM D664		Πρέπει καθοριστεί	να 0.5 max	
Περιεκτικότητα μεθανόλη	σε %κ.β.		Πρέπει καθοριστεί	να Κανένα	0.3 max	
Μονογλυκερίδια	%κ.β.		Πρέπει καθοριστεί	να Κανένα	0.8 max	
Διγλυκερίδια	%κ.β.		Πρέπει καθοριστεί	να Κανένα	0.1 max	
Τριγλυκερίδια	%κ.β.		Πρέπει καθοριστεί	να Κανένα	0.1 max	
Γλυκερίνη (Bound)	%κ.β.		Πρέπει καθοριστεί	να -	-	
Καθαρή γλυκερίνη	%κ.β.		Πρέπει καθοριστεί	να Πρέπει καθοριστεί	να 0.02 max	
Συνολική γλυκερίνη	%κ.β.		Πρέπει καθοριστεί	να Πρέπει καθοριστεί	να 0.25 max	
Αριθμός ιωδίου		DIN 53241/IP84/81	-	Κανένα	115 max	
Περιεκτικότητα φώσφορο	σε mg/kg	DGF C-V14	Πρέπει καθοριστεί	να	10 max	

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΝΤΙΖΕΛ

### Ειδική Κατανάλωση Καυσίμου

Σε πρόσφατες μελέτες, η κατανάλωση καυσίμου υπολογίζεται από τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και από την ανάλυση του ποσοστού άνθρακα του καυσίμου. Μια πιο ακριβής προσέγγιση είναι ο συνδυασμός των μετρήσεων εκπομπών CO<sub>2</sub> με βαρυμετρική ανάλυση της κατανάλωσης καυσίμου. Η αβεβαιότητα των τιμών κατανάλωσης καυσίμου από την αξιοποίηση των μετρήσεων εκπομπών CO<sub>2</sub> μόνο είναι απαραίτητα μεγαλύτερη αφού οι ερευνητές δεν προσπαθούν να εξισορροπήσουν το ισοζύγιο ατόμων άνθρακα μεταξύ καυσίμου και εκπομπών ρύπων. Η προσέγγιση εξισορρόπησης του ισοζυγίου άνθρακα μεταξύ καυσίμου και ρύπων προτάθηκε από τους Graboski et al. [19] για μεθυλεστέρες σόγιας και μίγματα αυτών με ντίζελ No.2 που δοκιμάστηκαν σε έναν τετράχρονο κινητήρα ντίζελ χρησιμοποιώντας το πρότυπο δοκιμών μεταβατικής λειτουργίας για κινητήρες ντίζελ βαρέος φόρτου του Γραφείου Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) των ΗΠΑ. Ο Πίνακας 18 παρουσιάζει τα αποτελέσματα για την κατανάλωση καυσίμου αυτής της εργασίας σε Btu/bhp-hr (1 Btu/bhp-hr = 0.0141 MJ/kW-hr). Σε αυτές τις δοκιμές η ποσότητα του άνθρακα που εισάγεται στον κινητήρα και αντίστοιχη ποσότητα που εξέρχεται από αυτόν μέσω των ρύπων διέφερε λιγότερο από 2%. Η μέση απόκλιση της κατανάλωσης καυσίμου με αυτή τη μέθοδο είναι περίπου 1.5%. Τα αποτελέσματα έδειξαν με σαφήνεια ότι ο βαθμός απόδοσης είναι ανεξάρτητος της κατανάλωσης καυσίμου.

Ο Πίνακας 19 παρουσιάζει τα αποτελέσματα οικονομίας καυσίμου για μια σειρά κινητήρων που λειτούργησαν με βιοντίζελ με χρήση και χωρίς τη χρήση καταλύτη όπως επίσης και με διαφορετικές προπορείες έγχυσης. Οι μεταβολές της προπορείας έγχυσης που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας με βιοντίζελ είχαν σκοπό την εξάλειψη της επιδείνωσης των εκπομπών NO<sub>x</sub> που παρατήθηκε με αυτά τα καύσιμα. Γενικά, αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη βιοντίζελ σε καύσιμο ντίζελ No.2 δεν είχε ουσιώδη επίδραση στην οικονομία καυσίμου. Εντός της ακρίβειας αυτών των αποτελεσμάτων, η χρήση καταλύτη και η μείωση της προπορείας έγχυσης για τον έλεγχο των εκπομπών NO<sub>x</sub> δεν έχει επίσης σημαντική επίδραση στην οικονομία καυσίμου του κινητήρα. Εκτός από μετρήσεις μεταβατικής λειτουργίας, υπάρχουν διαθέσιμα αποτελέσματα μετρήσεων κατανάλωσης καυσίμου από δοκιμές κινητήρων σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Για παράδειγμα, οι Clark et al. [23] εξέτασαν τη χρήση ντίζελ, μεθυλεστέρα σογυλαίου και αιθυλεστέρα σογυλαίου σε έναν υπερπληρωμένο κινητήρα John Deere 4239TF αμέσου έγχυσης ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρική πύλη. Η ειδική κατανάλωση καυσίμου, η ροπή και η πραγματική ισχύς στο πλήρες φορτίο συσχετίστηκαν άμεσα με τη θερμογόνο δύναμη ανά μονάδα όγκου των καυσίμων.

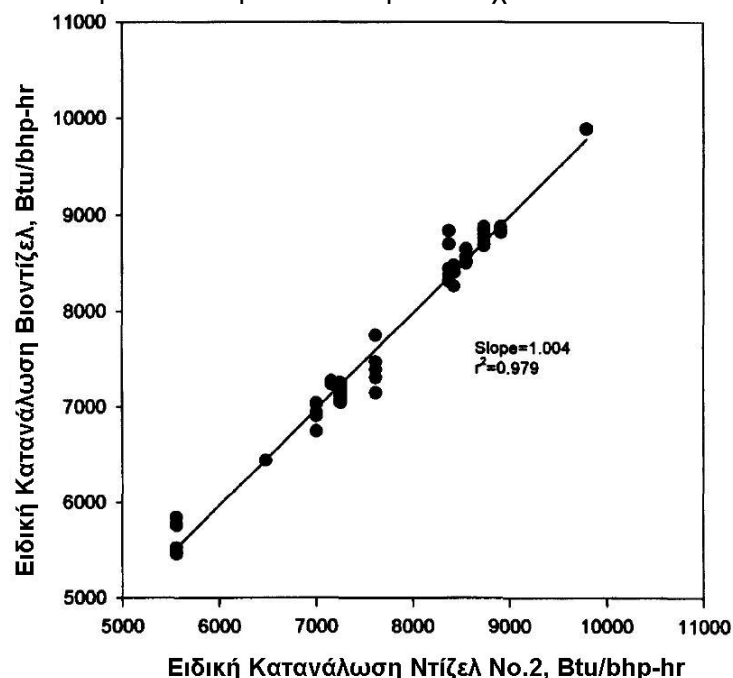
**ΠΙΝΑΚΑΣ 21.** Αποτελέσματα μετρήσεων για την ειδική κατανάλωση καυσίμου για βιοντίζελ (μεθυλεστέρες σογυλαίου) και μίγματα βιοντίζελ/καυσίμου ντίζελ No 2 που ελήφθησαν με το κύκλο μεταβατικής λειτουργίας EPA για τον κινητήρα DDC Series 60 [19]

Βιοντίζελ (%)	Εκπομπές CO <sub>2</sub> (Btu/bhp-hr)	Ειδική κατανάλωση καυσίμου (Btu/bhp-hr)
0	7176	7326
20	7040	7192
35	7080	7130
65	7006	7133
100	7038	7038
Μέση τιμή – τυπική απόκλιση	7068 - 66	7164 - 106

**ΠΙΝΑΚΑΣ 22.** Αποτελέσματα για την ειδική κατανάλωση καυσίμου (Btu/bhp-hr) από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορους κινητήρες ντίζελ με καταλύτη οξειδωσης και μεταβολή προπορείας

Καύσιμο	Ρυθμίσεις κινητήρα	DDEC 6V-92- TA 1991	MUI 6V - 71N 1977	DDEC 6V -92 TA 1988	MUI 6V-92- 1981/1989	MECH- L-10 1987	MUI 6V- 92TA 1987
Παραπομπή		[59]	[60]	[41]	[61]	[24]	[24]
DF-2	Εργοστασιακές	8593	8374	8426	8735	7252	8911
B-20	Εργοστασιακές	8529	8439	8258	8759	7192	8837
B-20	Μεταβολή προπορείας	8599	8375	8875	8874	7066	8873
B-20	Μεταβολή προπορείας + Χρήση οξειδωτικού καταλύτη	8580	8835	8421	8835	7138	8819
	Μεταβολή προπορείας (μοίρες γωνίας στροφάλου)	3	4	1	2	;	;

Τα περισσότερα από αυτά τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 11, το οποίο παρουσιάζει τα αποτελέσματα ειδικής κατανάλωσης καυσίμου για καύσιμα βιοντίζελ και μίγματα βιοντίζελ που συγκρίθηκαν με μετρήσεις για καύσιμο ντίζελ No.2, οι οποίες έγιναν δοκιμές δεδομένου σημείου λειτουργίας και μεταβατικής λειτουργίας και καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος τύπων κινητήρων. Τα μίγματα βιοντίζελ μεταβάλλονταν από 10% ως 100% σε βιοντίζελ και συμπεριλάμβαναν μεθυλεστέρες, αιθυλεστέρες και βουτυλεστέρες σογιελαίου και λίπους. Όπως φαίνεται στην Εικόνα, η οικονομία καυσίμου είναι ανεξάρτητη του μίγματος καυσίμου με το οποίο τροφοδοτήθηκε ο κινητήρας. Έτσι τα οφέλη από την υποκατάσταση του πετρελαίου από βιοντίζελ εξαρτώνται από την συνολική του ποιότητα και όχι από το ποσοστό ανάμιξης του.



**ΣΧΗΜΑ 18.** Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων ειδικής κατανάλωσης καυσίμου μεταξύ ντίζελ No.2 και βιοντίζελ

Αρκετές δοκιμές που έγιναν σε πραγματικά οχήματα επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα δοκιμών που έγιναν σε εργαστηριακούς κινητήρες. Ο Battelle [63] δημοσίευσε αποτελέσματα σχετικά με τη χρήση μίγματος μεθυλεστέρα σογιελαίου και ντίζελ (B-20) που έγιναν στα πλαίσια ενός πιλοτικού προγράμματος στο St Louis των ΗΠΑ. Αυτό το πρόγραμμα περιελάμβανε την κίνηση 5 λεωφορείων με το μίγμα βιοντίζελ B-20 και την κίνηση 5 λεωφορείων με ντίζελ No.2. Κάθε ομάδα λεωφορείων πραγματοποίησε διαδρομές συνολικού μήκος 200000 km. Τα λεωφορεία που κινούνταν με συμβατικό καύσιμο ντίζελ βρίσκονταν σε κυκλοφορία 7 ημέρες την εβδομάδα ενώ τα λεωφορεία που είχαν μίγμα βιοντίζελ και ντίζελ κυκλοφόρησαν 5 ημέρες την εβδομάδα. Η καταγεγραμμένη αυτονομία καυσίμου ήταν 3.76 miles/gallon για τα λεωφορεία που έκαιγαν μίγμα βιοντίζελ B-20 και 4.01 miles/gallon για εκείνα που έκαιγαν συμβατικό καύσιμο ντίζελ (6% μείωση αυτονομίας). Παρόλο που αναμενόταν μια απώλεια της τάξης του 1-3% εξαιτίας της χαμηλότερης κατανάλωσης καυσίμου, η απώλεια ήταν μεγαλύτερη χωρίς να δοθεί εξήγηση για αυτή την διαφορά. Δεν έγινε αλλαγή καυσίμων για ένα δεδομένο λεωφορείο. Επίσης το μέγεθος του στόλου λεωφορείων ήταν τόσο μικρό έτσι ώστε διαφορές στον εξοπλισμό να μην έχουν σημαντική επίδραση στην αυτονομία καυσίμου. Δεδομένα σχετικά με το φόρτο επιβατών και τις διαδρομές που ακολούθησε κάθε λεωφορείο δεν διατέθηκαν. Επομένως όλων αυτών των ασαφειών στη σχεδίαση της διερεύνησης, η οικονομία καυσίμου βάσει του ενεργειακού περιεχομένου των καυσίμων δεν επηρεάστηκε ουσιαστικά από την ανάμιξη του βιοντίζελ με το ντίζελ.

Η εταιρία ATE Management and Service [64] δημοσίευσε τα αποτελέσματα μιας διερεύνησης που έγινε από το Cincinnati Metro. Σύμφωνα με αυτή έγιναν δοκιμές σε 6 λεωφορεία με μεθυλεστέρα σογιελαίου σε ποσοστό ανάμιξης 30% (B-30). Τέσσερα λεωφορεία είχαν εξοπλιστεί με κινητήρες τύπου MUI (1987) και δυο με δίχρονους κινητήρες DDC 6V-92 (1989). Πριν από τη διενέργεια των δοκιμών έγινε ρύθμιση όλων των κινητήρων και εγκατάσταση νέων εγχυτήρων. Για κάθε λεωφορείο προσδιορίστηκε η βασική καμπύλη λειτουργίας (baseline operation) με δοκιμές που έγιναν σε πέδη οχήματος με καύσιμο D-2. Στα λεωφορεία δεν ανατέθηκε η κίνηση σε δεδομένες προδιαγεγραμμένες διαδρομές με αποτέλεσμα το καθένα να έρθει αντιμέτωπο με διαφορετικές κυκλοφοριακές συνθήκες. Τα αποτελέσματα για την αυτονομία καυσίμου που δόθηκαν για κάθε λεωφορείο έδειξαν ότι αυτή ήταν κατά μέση τιμή 5% χαμηλότερη για το καύσιμο B-30 σε σχέση με το καύσιμο ντίζελ. Η αναμενόμενη μείωση της αυτονομίας καυσίμου για το μίγμα βιοντίζελ αποδίδεται στην μείωση της θερμογόνου δύναμη κατά 3.2%. Η συμφωνία μεταξύ μείωσης θερμογόνου δύναμης και αυτονομίας καυσίμου είναι εξαιρετική για τέτοιου είδους διερεύνηση.

Ο Daniel [65] δημοσίευσε αποτελέσματα από ένα πιλοτικό πρόγραμμα χρήσης βιοντίζελ στην πολιτεία της Washington στις ΗΠΑ. Αυτή η διερεύνηση αφορούσε την μηνιαία κάλυψη 104000 μιλίων με χρήση βιοντίζελ μεθυλεστέρα σογιελαίου 20% κ.β. Το βασικό καύσιμο δεν προσδιορίστηκε. Η διερεύνηση έδειξε ότι δεν υπήρξε σημαντική μεταβολή στην οικονομία καυσίμου των κινητήρων 1991 και 1993 <sup>^</sup>V-92TA DDECII. Η αναμενόμενη μεταβολή θα ήταν 2.2% απώλεια στην οικονομία καυσίμου.

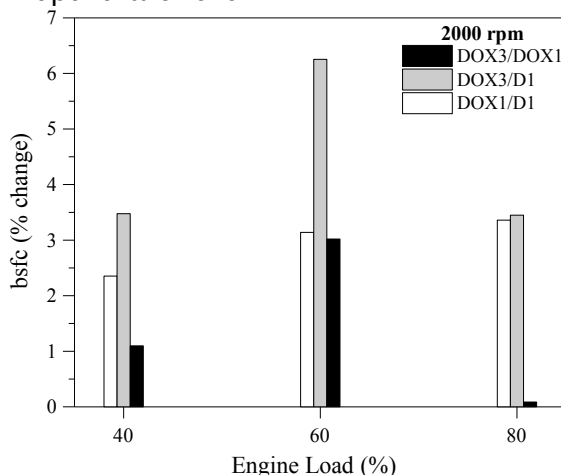
Οι Howes και Rideout [67.68] εξέτασαν τις εκπομπές ρύπων και την οικονομία καυσίμου δυο αστικών λεωφορείων χρησιμοποιώντας τρεις κύκλους πόλης για λεωφορεία με καύσιμο ντίζελ και μίγμα μεθυλεστέρα σογιελαίου 20% (B-20). Επίσης πραγματοποίησαν δοκιμές με το καύσιμο B-20 χρησιμοποιώντας καταλύτη NOx και μεταβάλλοντας τις προπορείες έγχυσης. Ο Πίνακας 17 δείχνει την αυτονομία καυσίμου σε mpg που υπολογίστηκε με βάση τις εκπομπές CO<sub>2</sub>. Δεν υπάρχουν δεδομένα σχετικά με τη σύσταση των καυσίμων σε αυτή τη διερεύνηση και δεν διευκρινίστηκε εάν το καύσιμο B-20 είχε παραχθεί με ανάμιξη με το καύσιμο ντίζελ που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις αναφοράς. Ο Πίνακας 20 δείχνει ότι δεν υπήρξε σημαντική επίδραση στην αυτονομία καυσίμου από την προσθήκη βιοντίζελ στο καύσιμο τόσο με αλλαγή της προπορείας έγχυσης κατά 1.5ο γωνίας στροφάλου όσο και χωρίς αυτή. Οι βαθμοί εμπιστοσύνης των αποτελεσμάτων συμπεριλαμβάνει την αναμενόμενη απώλεια του 2.2% στην αυτονομία καυσίμου με βάση την μείωση του ενεργειακού περιεχομένου του μίγματος λόγω της

προσθήκης του βιοκαυσίμου. Η προσθήκη ενός καταλύτη προκάλεσε απώλεια 6.2 και 8.3% για τους κινητήρες 6V-92 και 8V-71 αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται πιθανότητα στη επίδραση της πίεσης αντίθλιψης (back pressure) στην λειτουργική απόδοση των κινητήρων ανεξαρτήτως του καυσίμου παρόλο που δεν αναφέρονται σε αυτή την εργασία μετρήσεις πίεσης αντίθλιψης.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 23.** Πειραματικά αποτελέσματα για την αυτονομία οχήματος (mile/gal) [67,68]

Κύκλος οδήγησης	Ρυθμίσεις κινητήρα	Βιοντίζελ (%)	1988 DDC 6V-92TA (miles/gal)	1981 DDC 8V-71 (miles/gal)
CBD	Εργοστασιακές	0	3.69	3.59
CBD	Εργοστασιακές	20	3.68	3.63
CBD	Μεταβολή προπορείας	20	3.54	3.59
CBD	Καταλύτης οξειδωσης	20	3.35	3.18
CBD	Μεταβολή προπορείας & Καταλύτης οξειδωσης	20	3.26	3.30
Αστικός	Εργοστασιακές	0	4.67	3.92
Αστικός	Εργοστασιακές	20	4.72	3.91
Αστικός	Μεταβολή προπορείας	20	4.89	3.93
Αστικός	Καταλύτης οξειδωσης	20	4.64	3.40
Αστικός	Μεταβολή προπορείας & Καταλύτης οξειδωσης	20	4.56	3.84
Σύνθετος	Εργοστασιακές	0	3.70	3.66
Σύνθετος	Εργοστασιακές	20	3.63	3.52
Σύνθετος	Μεταβολή προπορείας	20	3.50	3.63
Σύνθετος	Καταλύτης οξειδωσης	20	3.34	3.21
Σύνθετος	Μεταβολή προπορείας & Καταλύτης οξειδωσης	20	3.33	3.43

Σύμφωνα με πειραματικές μετρήσεις σε μονοκύλινδρο κινητήρα ντίζελ αμέσου έγχυσης με συμβατικά καύσιμα ντίζελ και μίγματα με βιοντίζελ κραμβελαίου (RME) [109] (βλ. Σχήμα 12). η ποσοστιαία επιδείνωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου που παρατηρήθηκε κατά την καύση καυσίμου με RME είναι περίπου ίση ή και μικρότερη της ποσοστιαίας μείωσης της θερμογόνου δύναμης σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ π.χ. αν είναι 5% η μείωση της θερμογόνου δύναμης στην περίπτωση του μίγματος RME. η αύξηση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου δεν ξεπέρασε το 3% όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



**ΣΧΗΜΑ 19.** Ποσοστιαία μεταβολή της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου κατά τη καύση συμβατικού καυσίμου ντίζελ (DI1) με LHV = 43.03 MJ/kg, μίγματος DI1 με 30% κ.β. βιοντίζελ κραμβελαίου (RME30) με LHV = 41.22 MJ/kg και μίγματος DI1 με 30% κ.β. με γλυκολιθέρρες (GLY30) [109]

Με βάση τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, η χρήση του καθαρού βιοντίζελ και μιγμάτων ντίζελ με βιοντίζελ οδηγεί σε απώλειες της αυτονομίας για οχήματα ή της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου για κινητήρες ανάλογες ή ακόμα και μικρότερες σε ορισμένες περιπτώσεις της μείωσης της θερμογόνου δύναμης εξαιτίας της παρουσίας οξυγόνου στο βιοντίζελ. Σε κάθε περίπτωση δεν αναμένεται βελτίωση ή επιδείνωση του βαθμού απόδοσης του κινητήρα.

### Ροπή και Επιτάχυνση

Η ροπή που αναπτύσσει ένας κινητήρας σχετίζεται με το ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου. Δημοσιευμένες εργασίες έχουν δείξει μειώσεις της ροπής κινητήρων κατά τη χρήση μιγμάτων βιοντίζελ και καθαρού βιοντίζελ. Οι Graboski et al. [19] βρήκαν ότι η μέγιστη ροπή μειώθηκε με τη χρήση μίγματος βιοντίζελ χρησιμοποιώντας ως βασικό καύσιμο ντίζελ No.2 όπως φαίνεται στον Πίνακα 21. Η καταγεγραμμένη ροπή στην περίπτωση χρήσης καθαρού βιοντίζελ έφθασε στο 94.6% της αντίστοιχης ροπής που μετρήθηκε κατά τη χρήση καυσίμου ντίζελ No.2. Αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε ικανοποιητική συμφωνία με την μείωση στη ροπή που αναμενόταν εξαιτίας της μείωσης της θερμογόνου δύναμης στην περίπτωση του βιοντίζελ. Η μέγιστη ροπή δεν επηρεάζεται σημαντικά για χρήση μίγματος ντίζελ και βιοντίζελ για ποσοστά ανάμιξης ως 35%.

Η εταιρία Ortech International [18] δημοσίευσε αποτελέσματα για έναν κινητήρα DDC 6V-92 TA σύμφωνα με τα οποία δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ροπής για ποσοστά ανάμιξης βιοντίζελ ως 40%. Αυτή η παρατήρηση είναι σε συμφωνία με τις προαναφερθείσες παρατηρήσεις που έγιναν για τον κινητήρα Series 60. Σε μια δεύτερη εργασία της Ortech International [69] έγιναν δοκιμές σε έναν κινητήρα Cummins N14 και παρατηρήθηκε μείωση της μέγιστης ροπής με το ίδιο ποσοστό όπως η πυκνότητα ενέργειας για τα μίγματα βιοντίζελ.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 24.** Επίδραση του ποσοστού ανάμιξης με βιοντίζελ στη μέγιστη ροπή του κινητήρα. Οι μετρήσεις αφορούν έναν κινητήρα ντίζελ DDC σειράς 60 του 1991 [19]

Ποσοστό Βιοντίζελ (%) - Αριθμός δοκιμής	Μέγιστη Ροπή ft-lb (1200 σαλ)
0 - 1056	1283
0 - 1071	1279
0 - 1085	1278
0 - 1111	1286
20 - 1064	1275
65 - 1117	1270
100 - 1091	1210

Ο Στρατός των ΗΠΑ πραγματοποίησε δοκιμές επιτάχυνσης και ράβδου έλξης στις εγκαταστάσεις του στην Yuma της Arizona με 5 διαφορετικά στρατιωτικά οχήματα [70]. Ο στρατός χρησιμοποίησε πρόσφατα ως καύσιμο στο πεδίο μάχης το JP-8 σε αντικατάσταση του ντίζελ No.2. Το βιοντίζελ έχει μεγαλύτερη θερμογόνου δύναμη από το JP-8 και μπορεί να προκαλέσει μείωση της αιθάλης. Ένα μίγμα 20% βιοντίζελ με JP-8 έδωσε 6.8 και 5.6% μικρότερους χρόνους επιτάχυνσης για ένα όχημα μεταφοράς φορτίο και ένα φορτηγό μεταφοράς προσωπικού σε σχέση με τη λειτουργία αυτών των οχημάτων μόνο με JP-8. Τρία άλλα στρατιωτικά οχήματα δεν έδειξαν καμιά διαφορά στη ροπή μεταξύ του μίγματος και του JP-8. Οι χρόνοι επιτάχυνσης επιδεινώθηκαν για όλα τα οχήματα κατά 11-14.5% όταν το μίγμα JP-8/βιοντίζελ συγκρίθηκε με το καύσιμο ντίζελ No.2. Οι δοκιμές με ράβδο έλξης καταγράφουν την ροπή που αποδίδει το όχημα. Με την εξαίρεση ενός, όλα τα οχήματα παρουσίασαν ίδια ή αυξημένη τιμή ροπής έλξης όταν λειτούργησαν με μίγμα JP-8/βιοντίζελ σε σύγκριση με το καθαρό JP-8 και 6.2 ως 19.2% χαμηλότερες τιμές ροπής έλξης σε σχέση με τη λειτουργία με



ντίζελ D-2. Τα αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών έδειξαν ότι η επιτάχυνση και η ροπή σχετίζονται γενικά με την πυκνότητα ενέργειας του καυσίμου που χρησιμοποιείται. Η παραγωγή ροπής στα μερικά φορτία θα είναι μικρότερη αλλά η απαίτηση για ροπή μπορεί να αντιμετωπισθεί μεταβάλλοντας τη θέση του κανόνα στην αντλία καυσίμου. Οι ενδιάμεσες συνθήκες πορείας φαίνεται να μην επηρεάζονται από το μειωμένο ενεργειακό περιεχόμενο των βιοκαυσίμων.

### Λειτουργική Αξιοπιστία Κινητήρα

Στην παρούσα φάση, οι περισσότεροι κατασκευαστές κινητήρων δεν έχουν επεκτείνει την κάλυψη της εγγύησης που δίνουν για τους κινητήρες για καύσιμα βιοντίζελ [55,71-74]. Για αυτό, ένας σημαντικός ανασταλτικός παράγοντας στη χρήση του βιοντίζελ είναι η διενέργεια επαρκών δοκιμών λειτουργικής αξιοπιστίας με βιοντίζελ έτσι ώστε να επιτραπεί στους κατασκευαστές να εγγυηθούν τη λειτουργία των κινητήρων με βιοκαύσιμα. Γενικά απαιτείται μια εργαστηριακή δοκιμή λειτουργικής αξιοπιστίας διότι κατά τις δοκιμές με οχήματα σε πραγματικές συνθήκες, τα οχήματα δεν βρίσκονται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε λειτουργία με καύσιμο. Η Ένωση Κατασκευαστών Κινητήρων (EMA) [45] έχει συγκεντρώσει πολλά από τα βασικά ζητήματα λειτουργικής αξιοπιστίας και τις πιο σημαντικές ιδιότητες καυσίμου που μπορεί να επηρεάσουν την λειτουργική αξιοπιστία του κινητήρα. Μη αντιδρώντα μονο-, δι- και τριγλυκερίδια, όπως και λιπαρά οξέα, μεθανόλη και γλυκερόλη θα πρέπει να απομακρυνθούν από τα καύσιμα. Τα τριγλυκερίδια είναι φυτικό έλαιο ή λίπος το οποίο δεν έχει μετατραπεί σε εστέρα και δημιουργεί εξανθρακώματα που αποφράσσουν τους εγχυτήρες καυσίμου από ότι φάνηκε σε διερευνήσεις που έγιναν χρησιμοποιώντας διαφόρων ειδών έλαια σε καύσιμα. Τα μονογλυκερίδια, η γλυκερόλη και τα λιπαρά οξέα διαβρώνουν τα μέταλλα των εδράνων. Επίσης προβλήματα αποτελούν η διάλυση του καυσίμου στο λιπαντικό έλαιο και ο σχηματισμός εναποθέσεων στις βαλβίδες/θύρες εισαγωγής και εξαγωγής, τα οποία δημιουργούνται λόγω του υψηλού σημείου βρασμού του βιοντίζελ σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ. Η απόφραξη των βαλβίδων λόγω εξανθρακωμάτων πραγματοποιείται στο υψηλό φορτίο όπου καύσιμο χαμηλής πτητικότητας εναποτίθεται στις επιφάνειες των βαλβίδων και πραγματοποιούνται σε αυτό αντιδράσεις σχηματισμού ξηρού άνθρακα. Καύσιμο υψηλής πτητικότητας που αναμιγνύεται με το λιπαντικό έλαιο δεν πρόκειται να ατμοποιηθεί καθώς θερμαίνεται το λιπαντικό έλαιο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του κινητήρα. Η διάλυση του βιοντίζελ στο λιπαντικό οδηγεί σε διαφορετικές ιδιότητες λιπαντικού ελαίου (όπως είναι η οξειδωτική δράση του λιπαντικού) σε σχέση με εκείνες που έχει όταν ο κινητήρας λειτουργεί με καύσιμο ντίζελ. Αυτή η διαφορά στη συμπεριφορά του λιπαντικού ελαίου κατά τη λειτουργία με βιοντίζελ θα πρέπει να εξετασθεί προσεκτικά. Ιδιότητες διαλυτικού μέσου που σχετίζονται με τα μέρη του κινητήρα που είναι από ελαστομερές είναι επίσης σημαντικές καθώς άκορεστοι μεθυλεστέρες ή οξειδωτικά προϊόντα όπως τα υδροπεροξειδία και τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να δράσουν ως πλαστικοποιητές. Επίσης η απορρόφηση νερού από το βιοντίζελ μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση των τμημάτων του συστήματος έγχυσης του κινητήρα. Πολλά από αυτά τα προβλήματα μπορούν να αντιμετωπισθούν μέσω κατάλληλου καθαρισμού του καυσίμου μεθυλεστέρα ώστε να εξαλειφθούν η γλυκερίνη και τα μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια που δεν έχουν μετατραπεί σε εστέρες.

### Αντοχή Κινητήρα

Για την αντιμετώπιση τέτοιων ζητημάτων, έχει πραγματοποιηθεί ένας σημαντικός αριθμός μακροχρόνιων δοκιμών αντοχής του κινητήρα. Πολλές από αυτές τις διερευνήσεις χρηματοδοτήθηκαν από το Εθνικό Συμβούλιο Βιοντίζελ (NBB) στις ΗΠΑ και εδώ οι δυο πιο σημαντικές από αυτές. Έτσι το NBB [75] χρηματοδότησε μια δοκιμή αντοχής διάρκειας 1000 hr. η οποία έγινε χρησιμοποιώντας έναν κινητήρα DDC 6V-92TA με ηλεκτρονικό σύστημα έγχυσης

και μίγμα 20% μεθυλεστέρα. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής χρησιμοποιήθηκαν περίπου 10000 γαλόνια του μίγματος B-20. Ο κύκλος δοκιμών περιελάμβανε λειτουργία του κινητήρα εν κενώ (ρελαντί). σε πλήρες φορτίο και σε ενδιάμεσες συνθήκες. Μετά από 700 ώρες λειτουργίας παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα: Χαμηλή πίεση έγχυσης καυσίμου. μειωμένη πραγματική ισχύς. χαμηλή κατανάλωση καυσίμου και υψηλά ποσοστά διαρροών καυσαερίων διαμέσου των ελατηρίων του θαλάμου καύσης. Παρατηρήθηκε ότι οι επιστροφές καυσίμου σε ειδικό δοχείο συλλογής είχαν μαύρο χρώμα και διαπιστώθηκαν σημαντικές ποσότητες εξανθρακωμάτων στα καλύμματα των φίλτρων αέρα εισαγωγής. στα τμήματα του εμβόλου και στους εγχυτήρες καυσίμου. Οι γραμμές κατάθλιψης καυσίμου. τα φίλτρα καυσίμου και η αντλία καυσίμου αντικαταστάθηκαν κατά τη διάρκεια μιας σύντομης διακοπής μετά από λειτουργία 700 ωρών του κινητήρα.

Μετά από μια πιο διακοπή λίγου μεγαλύτερου χρόνου που έγινε μετά από 750 ώρες λειτουργίας. βρέθηκε ότι οι παράμετροι του κινητήρα είχαν επιστρέψει στα κανονικά τους επίπεδα. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 250 ωρών λειτουργίας. η λειτουργική απόδοση του κινητήρα επιδεινώθηκε όπως ακριβώς είχε γίνει και μετά τη διάρκεια των αρχικών 750 ωρών λειτουργίας. Μετά την αποσυναρμολόγηση του κινητήρα. βρέθηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις εξανθρακωμάτων σε πολλά τμήματα του κινητήρα. Η πηγή αυτών των εναποθέσεων φαίνεται να είναι το λιπαντικό έλαιο. Η διάβρωση των βελόνων των εγχυτήρων λόγω σπηλαιώσης προκάλεσε την επιδείνωση της λειτουργίας τους σε σημείο που να έχουμε καθόλου διασκορπισμό καυσίμου σε σταγόνες. Ένα πιθανό σενάριο είναι ότι η φθορά των στεγανωτικών δακτυλίων της αντλίας καυσίμου προκάλεσε την παρείσφρηση αέρα στο εσωτερικό της και τη δημιουργία μικροσκοπικών φυσαλίδων στο εσωτερικό του καυσίμου που προκάλεσαν τη διάβρωση λόγω σπηλαιώσης. Μεγάλη ποσότητα εξανθρακωμάτων και φθαρμένα μέταλλα βρέθηκαν στο λιπαντικό έλαιο. Επίσης σε πολλούς κυλίνδρους βρέθηκαν σπασμένα ελατήρια κορυφής και συμπίεσης. Επίσης παρατηρήθηκε οι στεγανωτικοί δακτύλιοι του συστήματος έγχυσης είχαν μαλακώσει.

Μια δεύτερη δοκιμή αντοχής κινητήρα που χρηματοδοτήθηκε από το NBB έγινε χρησιμοποιώντας έναν κινητήρα Cummins N14 του 1987 και μίγμα B-20 (μεθυλεστέρας σογιελαίου) [76]. Η δοκιμή είχε στόχο να διαρκέσει 1000 ώρες αλλά δυστυχώς τερματίστηκε μετά από 650 ώρες λειτουργίας εξαιτίας αστοχίας της αντλίας έγχυσης καυσίμου. Η αστοχία οφείλεται στο σχηματισμό στην αντλία ενός υπολείμματος από εστέρες λιπαρών οξέων. ελεύθερων λιπαρών οξέων και αλάτων οξέων. Το ίδιο υπόλειμμα προκάλεσε απόφραξη του φίλτρου καυσίμου και νωρίτερη απόφραξη της αντλίας καυσίμου κατά τη διάρκεια της δοκιμής αντοχής. Οι εγχυτήρες καυσίμου ήταν σε καλή κατάσταση στο τέλος της δοκιμής. Η ανάλυση του λιπαντικού δεν φανέρωσε σημαντική επιδείνωση. Σύμφωνα με αυτή την διερεύνηση. τα λειτουργικά προβλήματα που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια της δοκιμής προκλήθηκαν από την τάση για οξειδωτική δράση του καυσίμου μίγματος B-20. Είναι αξιοσημείωτο ότι τόσο το καθαρό ντίζελ σογιελαίου και το ντίζελ No 2 που χρησιμοποιήθηκαν για την Παρασκευή του μίγματος B-20 διαπιστώθηκε ότι είναι ευσταθή από την άποψη της οξειδωτικής δράσης.

Το Πανεπιστήμιο του Idaho [32] πραγματοποίησε δοκιμές αντοχής διάρκειας 200 ωρών με 4-X κινητήρες ντίζελ αμέσου έγχυσης φυσικής αναπνοής. Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το D-2. ο καθαρός μεθυλεστέρας και αιθυλεστέρας κραμβελαίου. ο καθαρός αφυδρογονωμένος αιθυλεστέρας σογιελαίου (αιθυλεστέρας χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου) όπως επίσης και μίγματα του αφυδρογονωμένου καθαρού αιθυλεστέρα σογιελαίου με D-2 σε ποσοστά 80 και 20% αντίστοιχα. Δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερα προβλήματα στη λειτουργία των κινητήρων κατά τη διάρκεια αυτών των δοκιμών σχετικά περιορισμένης διάρκειας. Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών. διαπιστώθηκε ότι το περιεχόμενο σε σίδηρο του λιπαντικού ελαίου ήταν σημαντικό υψηλότερο στα καύσιμα με βάση το κραμβέλαιο σε σύγκριση με το D-2 φανερώνοντας υπερβολική φθορά. Αυτό δεν παρατηρήθηκε στη περίπτωση των αφυδρογονωμένων καυσίμων σογιελαίου. Ο μη κορεσμός των ανθρακικών αλυσίδων των

λιπαρών οξέων κραμβελαίου οδήγησε πιθανότατα στην οξειδωση και στο σχηματισμό οξέος που προκάλεσε διάβρωση.

Ο Goyal [74] δημοσίευσε αποτελέσματα από μια δοκιμή που έγινε με βάση το πρότυπο ISO 8178-4 με καύσιμο το μεθυλεστέρα κραμβελαίου. Σε αυτή τη δοκιμή αξιολογήθηκε η λειτουργική συμπεριφορά ενός κινητήρα Deere 4239T που λειτούργησε για διάστημα 1450 ωρών. Οι απώλειες ισχύος ήταν 6-8%. Μετά από 1000 ώρες λειτουργίας, παρατηρήθηκε σχηματισμός εξανθρακωμάτων στις θύρες εισαγωγής και εξαγωγής και στα ελατήρια εμβόλου. Μετά από 300 ώρες δοκιμής σε χαμηλό φορτίο λειτουργίας, διαπιστώθηκε η ύπαρξη γραμμώσεων - γυαλάδων σε διάφορα μέρη του θαλάμου καύσης. Ορισμένες κυλινδροκεφαλές βρέθηκαν παραμορφωμένες φανερώνοντας ασυμβατότητα λειτουργίας με μεθυλεστέρες.

Επιπρόσθετες διερευνήσεις που έγιναν επιβεβαίωσαν τα ευρήματα που προαναφέρθηκαν. Ο Lucas [70] ανέφερε παρόμοια προβλήματα με το φίλτρο και της αντλία καυσίμου με εκείνα που περιγράφηκαν παραπάνω στη διερεύνηση που πραγματοποίησε με μίγμα μεθυλεστέρα σογιελαίου (20%) και JP-8 (αεροπορικό καύσιμο). Πειραματικές διερευνήσεις που έγιναν με μεθυλεστέρες κραμβελαίου [29.30] έδειξαν ότι τα βιοντίζελ μπορούν να προκαλέσουν αλλοίωση των επιστρώσεων των δεξαμενών καυσίμου. Η επίδραση αυτών των φορέων μόλυνσης στο σύστημα έγχυσης καυσίμου δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς. Η διάλυση του βιοντίζελ στο λιπαντικό έλαιο και η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του τελευταίου μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα ειδικά στους κινητήρες ντίζελ χαμηλού φόρτου. Ο Blackburn [77] ανέφερε ότι 50% απώλεια της συνεκτικότητας του λιπαντικού ελαίου μετά από 50 ώρες λειτουργίας του κινητήρα με αιθυλεστέρα σογιελαίου. Ο Macchi [78] ανέφερε μεγαλύτερη διάλυση για το μεθυλεστέρα κραμβελαίου. Ο Schloegl [79] ανέφερε σοβαρά φαινόμενα διάλυσης καυσίμου στο λιπαντικό έλαιο με αποτέλεσμα την πώση κατά 50% της συνεκτικότητας του λιπαντικού. Δοκιμές που έγιναν σε κινητήρες ντίζελ χαμηλού φόρτου με βιοντίζελ φανέρωσαν φθορά των βαλβίδων και σχηματισμό εξανθρακωμάτων στις θύρες εισαγωγής – εξαγωγής.

#### *Συμβατότητα Βιοντίζελ και Ελαστομερών*

Η αιτία πολλών από τα προβλήματα που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών αντοχής κινητήρων με βιοντίζελ μπορούν να αναζητηθεί στην ασυμβατότητα του βιοντίζελ με ορισμένα ελαστομερή. Οι διαλυτικές ιδιότητες του βιοντίζελ μπορούν να φθείρουν διάφορα ελαστικά μέρη του κινητήρα όπως επίσης να δημιουργήσουν εναποθέσεις στη δεξαμενή καυσίμου και να οδηγήσουν σε απόφραξη του φίλτρου καυσίμου και του εγχυτήρα. Τα περισσότερα από τα ελαστομερή που χρησιμοποιούνται με συμβατικό καύσιμο ντίζελ διογκώνονται λόγω της απορρόφησης αρωματικών συστατικών. Αυτή η διογκωση είναι αποδεκτή και λαμβάνεται υπόψη κατά τη σχεδίαση του συστήματος έγχυσης. Τα καύσιμα βιοντίζελ μπορεί να επαναπορροφήσουν αρωματικές ενώσεις από τα ελαστικά μέρη του κινητήρα όπως επίσης και πρόσθετα που είχαν σχεδιασθεί για την παρεμπόδιση της σκλήρυνσης και θραύσης των ελαστικών μερών του κινητήρα. Οι μεθυλεστέρες έχει αποδειχθεί ότι απορροφούν τριλοβουτυλοδιλένιο και ελαστομερές νιτριλίου, που είναι τα πιο κοινά υλικά των στεγανωτικών δακτυλίων του κινητήρα [55]. Οι Bessee και Fey [57] εξέτασαν την επίδραση της έκθεσης σε μίγματα μεθυλεστέρα σογιελαίου και ντίζελ D-2 στην αντοχή σε εφελκυσμό, την επιμήκυνση, την σκλήρυνση και την απορροφητικότητα διαφόρων ελαστομερών. Το ελαστομερές νιτριλίου, το Nylon 6/6 και το πολυπροπυλένιο υψηλής πυκνότητας παρουσίασαν μεταβολή των φυσικών τους ιδιοτήτων. Τα ελαστομερή Teflon®, Viton®401-C και Viton® GFLT δεν παρουσίασαν καμιά μεταβολή στις φυσικές τους ιδιότητες. Έτσι κατέστη γενικά αποδεκτό ότι τα ελαστικά μέρη του κινητήρα που θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με βιοντίζελ θα πρέπει να αποτελούνται από φθοριούχα ελαστομερή [29.55.73]. Οι περισσότεροι κατασκευαστές κινητήρων φαίνεται να χρησιμοποιούν τέτοιου είδους ελαστομερή στους νεότερου τύπου κινητήρες τους. Η επίδραση της δομής του λιπαρού οξέος (δηλ. ο βαθμός κορεσμού του) στα ελαστικά μέρη του κινητήρα φαίνεται να μην έχει διερευνηθεί επαρκώς. Παρολαυτά, υψηλής

αστάθειας ελεύθερα λιπαρά οξέα όπως επίσης μη αντιδρώντας μονο-, δι- και τριγλυκερίδια. γλυκερόλη και μεθανόλη μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στα ελαστικά μέρη του κινητήρα.

### Λιπαντική Ικανότητα Βιοντίζελ

**ΠΙΝΑΚΑΣ 25.** Αποτελέσματα μετρήσεων λιπαντικής ικανότητας καυσίμου για μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες σογιέλαιου όπως επίσης και μεθυλεστέρες κραμβελαιίου

Καύσιμο	Λιπαντική ικανότητα Δοκιμή BOCLE (g)	Λιπαντική ικανότητα Δοκιμή HFRR	
		Βάθος ουλής λόγω τριβής (mm)	
Ντίζελ χαμηλού θείου [80]	4200	0.492	0.24
Ντίζελ χαμηλού θείου [91]	4250	0.405	-
Μεθυλεστέρας σογιέλαιου [80]	6100	-	-
Μεθυλεστέρας κραμβελαιίου [91]	7000	0.140	-
Αιθυλεστέρας κραμβελαιίου [91]	>7000	0.085	-
B-2 (Μεθυλεστέρας σογιέλαιου) [80]	4400		
B-5 (Μεθυλεστέρας σογιέλαιου) [80]	4500		
B-10 (Μεθυλεστέρας σογιέλαιου) [80]	5200		
B-20 (Μεθυλεστέρας σογιέλαιου) [80]	5200	0.193	0.13
B-30 (Μεθυλεστέρας σογιέλαιου) [80]	-	0.206	0.13
B-20 (Μεθυλεστέρας κραμβελαιίου) [91]	4600	0.190	-
B-50 (Μεθυλεστέρας κραμβελαιίου) [91]	5550	0.180	-
B-20 (Μεθυλεστέρας κραμβελαιίου) [91]	4700	0.165	-
B-50 (Μεθυλεστέρας κραμβελαιίου) [91]	5700	0.165	-

Η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου είναι σημαντική διότι σε πολλές αντλίες καυσίμου τα κινούμενα τμήματα τους λιπαίνονται μόνο από το ίδιο το καύσιμο. Η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου μετράται με τη δοκιμή BOCLE (Ball On Cylinder Lubricity Evaluator) και δοκιμή παλινδρομούσας κλίνης υψηλής συχνότητας (High Frequency Reciprocating Rig - HFRR). Αποτελέσματα αυτών των δοκιμών φαίνονται στον Πίνακα 22. Η δοκιμή BOCLE έχει ακρίβεια  $\pm 200$  g και καύσιμα με καλή λιπαντική ικανότητα δίνουν αποτελέσματα στην κλίμακα BOCLE της τάξης 4500-5000g. Για τη δοκιμή HFRR τιμές βάθος ουλής μεγαλύτερες από 0.4 mm θεωρούνται μη αποδεκτές. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα βιοντίζελ ή τουλάχιστον οι μεθυλεστέρες σογιέλαιου και κραμβελαιίου έχουν καλύτερη λιπαντική ικανότητα από τα συμβατικά καύσιμα ντίζελ χαμηλού θείου. Η ανάμιξη βιοντίζελ με ντίζελ σε συγκεντρώσεις πάνω από 20% κ.ο. ή παραπάνω οδηγεί σε μια βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας σε τιμές υψηλότερες αυτών του συμβατικού ντίζελ No.2.

## ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ

### Ρύποι με Θεσμοθετημένα Όρια Εκπομπής: Δοκιμές σε Κινητήρες και Οχήματα

Τα μίγματα βιοντίζελ και τα βιοντίζελ μπορούν να προκαλέσουν μεταβολές σε όλους τους ρύπους με θεσμοθετημένα όρια εκπομπής σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα ντίζελ. Μια σημαντική ιδιότητα των οξυγονούχων καυσίμων που προστίθενται στο καύσιμο ντίζελ είναι γενικά η ικανότητα τους να προκαλούν μείωση των εκπεμπόμενων σωματιδίων αιθάλης. Το σωματιδιακό υλικό που εκπέμπεται από κινητήρες ντίζελ περιλαμβάνει στερεό άνθρακα. άκαυστα παράγωγα καυσίμου και λιπαντικού ελαίου και αεροδιαλύματα θειικού οξέος. Οι

εκπομπές σωματιδιακών ρύπων διακρίνονται σε σουλφίδια, διαλυτό οργανικό προϊόν (Soluble organic fraction – SOF) ή πτητικό οργανικό προϊόν (volatile organic fraction – VOF) και άνθρακα [85]. Εξαγωγή δειγμάτων σωματιδίων (μέθοδος SOF) χρησιμοποιώντας διαλύματα αιθανόλης και τολουενίου δίνει παρόμοια αποτελέσματα με την δημιουργία πτητικών ενώσεων υπό κενό σε υψηλές θερμοκρασίες (μέθοδος VOF). Στις επόμενες παραγράφους, το διαλυτό οργανικό προϊόν αναφέρεται στο ποσοστό σωματιδίων αιθάλης που έχει μετρηθεί είτε με τη μέθοδο SOF είτε με τη μέθοδο VOF. Η αιθάλη παράγεται από αντιδράσεις πυρόλυσης στο μέτωπο της φλόγας στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης. Οι εκπομπές SOF που οφείλονται στο καύσιμο σχηματίζονται βασικά κατά τη διάρκεια της εκκίνησης του κινητήρα. Λιπαντικό έλαιο εκπέμπεται από τον κινητήρα εξαιτίας των φάσεων εισαγωγής αέρα και απόπλυσης του θαλάμου καύσης από τα καυσαέρια, οι οποίες προκαλούν διάτμηση και ατμοποίηση των σταγονιδίων λιπαντικού ελαίου που βρίσκονται στα τοιχώματα του κυλίνδρου. Τα καύσιμα βιοντίζελ μπορούν να προκαλέσουν μείωση της αιθάλης και του διαλυτού οργανικού προϊόντος (SOF) που προέρχονται από την καύση του καυσίμου αλλά δεν μπορούν να παρεμποδίσουν το σχηματισμό SOF από την εξάτμιση του λιπαντικού ελαίου επειδή αυτό δεν εμπλέκεται στην καύση. Οι ρύποι με θεσμοθετημένα όρια εκπομπές (NO<sub>x</sub> δηλ. NO<sub>2</sub>, CO, THC και PM) όπως το ποσοστό διαλυτού οργανικού προϊόντος (SOF) της συνολικής ποσότητας σωματιδιακών ρύπων (PM) που δίνονται σε gr/bhp-hr διακρίνονται σε εκείνες που προέρχονται από παλαιότερους 2-X και σε εκείνες που προέρχονται από σύγχρονους 4-X κινητήρες ντίζελ. Οι κινητήρες ντίζελ συνεισφέρουν σημαντικά στις εκπομπές NO<sub>x</sub> και PM. Η ποσότητα των εκπομπών CO και THC που εκπέμπεται από κινητήρες ντίζελ είναι γενική μικρή σε σχέση με τις εκπομπές από οχήματα με κινητήρες ελαφρού φόρτου. Για αυτό το λόγο η χρήση των καυσίμων βιοντίζελ αξιολογείται επί τη βάση της επίδρασης τους στις εκπομπές PM και NO<sub>x</sub> και η ακόλουθη έκθεση κινείται κυρίως προς αυτή την κατεύθυνση.

#### *Πειραματικά Αποτελέσματα Ρύπων για 2-X Κινητήρες Ντίζελ*

Πριν τη εφαρμογή των αυστηρών κανονισμών εκπομπών ρύπων από κινητήρες ντίζελ στις αρχές του 1990, ευνοούνταν η χρήση δίχρονων κινητήρων ντίζελ εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης ισχύος που παρουσίαζαν. Παρολαυτά, οι απώλειες λιπαντικού ελαίου προς την εξαγωγή του κινητήρα είναι πολύ περισσότερες στους 2-X κινητήρες από ότι στους 4-X κινητήρες οδηγώντας έτσι σε αυξημένες εκπομπές σωματιδίων αιθάλης. Επίσης ένα σημαντικό ποσοστό του αέρα που παρέχεται στον κινητήρα από τον υπερπληρωτή δεν χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των εκπομπών ρύπων κατά τη διάρκεια της καύσης αλλά αντί για αυτό χρησιμοποιείται για τη βελτίωση του ογκομετρικού βαθμού απόδοσης μέσω της απόπλυσης των κυλίνδρων κατά τη διάρκεια κοινού ανοίγματος θυρίδων εισαγωγής και εξαγωγής. Για αυτό ένα ποσοστό του αέρα εισαγωγής εξωθείται διαμέσου των κυλίνδρων ενώ οι θυρίδες εισαγωγής και εξαγωγής είναι ανοικτές με σκοπό την απόπλυση των κυλίνδρων από τα καυσαέρια. Σταγονίδια λιπαντικού μπορεί να εξωθηθούν προς την εξαγωγή κατά τη διάρκεια της φάσης απόπλυσης του δίχρονου κύκλου λειτουργίας. Αυτό οδηγεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καυσαερίων (μέγιστη τιμή θερμοκρασίας καυσαερίων 345°C που είναι μικρότερη από αυτή των περίπου 540°C που έχει παρατηρηθεί για 4-X κινητήρες ντίζελ κατά τη διάρκεια της δοκιμής μεταβατικής λειτουργίας κινητήρων ντίζελ βαρέος φόρτου). Αυτό επηρεάζει αρνητικά τη λειτουργική απόδοση του υπερπληρωτή και των καταλυτών καυσαερίων.

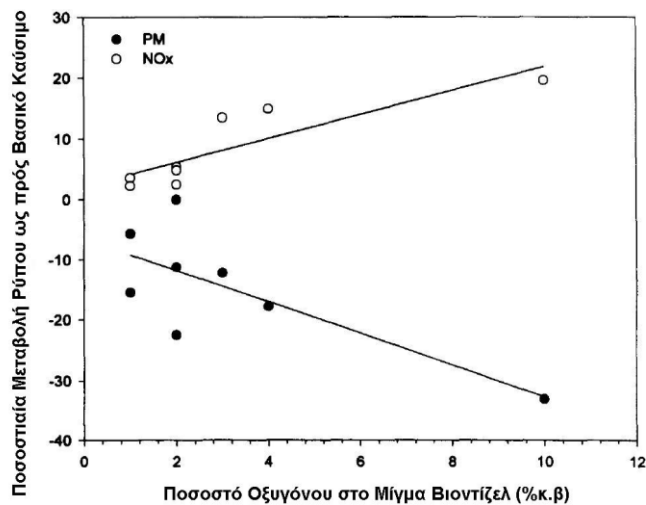
Η συλλογή των διερευνήσεων συντονίσθηκε κυρίως από το Εθνικό Συμβούλιο Βιοντίζελ (ΗΠΑ) για ένα πιλοτικό πρόγραμμα του Γραφείου Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA). Ο Πίνακας 21 παρουσιάζει μια σύνοψη των εκπομπών ρύπων που μετρήθηκαν από παλαιότερου τύπου 2-X κινητήρες χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο δοκιμών μεταβατικής λειτουργίας κινητήρων ντίζελ βαρέος φόρτου του EPA. Οι περισσότερες από αυτές αναφέρονται σε κινητήρες που βρίσκονται σε λειτουργία και είχαν συμπληρώσει ένα μεγάλο αριθμό ωρών λειτουργίας πριν γίνουν οι δοκιμές με τη χρήση βιοντίζελ. Σε όλες τις δοκιμές που έγιναν με καύσιμα βιοντίζελ, τα οποία

προσδιορίζονται ως B-XX όπου XX είναι το ποσοστό κατ' όγκο του βιοντίζελ στο μίγμα χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο αναφοράς το συμβατικό καύσιμο ντίζελ D-1 ή το D-2. Γενικά, η χρήση μιγμάτων καυσίμου ντίζελ No 1 ή No 2 με μεθυλεστέρες σογιελαίου σε υπάρχοντες δίχρονους κινητήρες, στους οποίους δεν έγιναν τροποποιήσεις στην προπορεία έγχυσης ή δεν τοποθετήθηκε καταλύτης NOx οδήγησε σε:

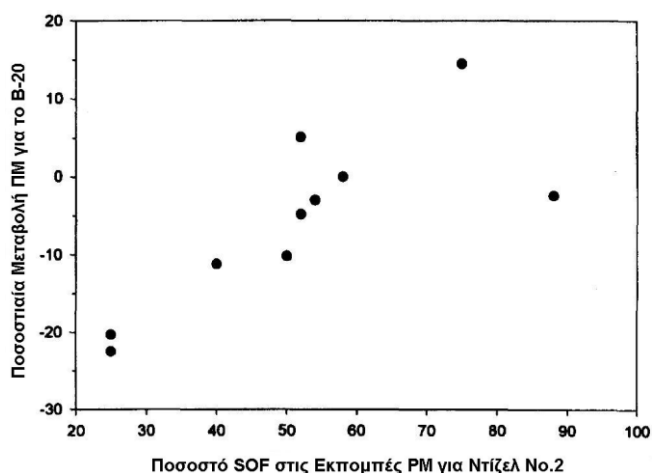
- Αύξηση των εκπομπών NOx
- Μείωση των εκπομπών PM, CO και THC
- Μείωση της εκπεμπόμενης ποσότητας στερεού άνθρακα

Το Σχήμα 13 είναι αντιπροσωπευτικό της μεταβολής των εκπομπών NOx και PM με το ποσοστό οξυγόνου μιγμάτων ντίζελ και μεθυλεστέρα σογιελαίου για δίχρονους κινητήρες. Αυτό το διάγραμμα περιλαμβάνει αποτελέσματα από έναν ηλεκτρονικά ελεγχόμενο κινητήρα Detroit Diesel DDEC II 6V-92TA.

Ο Πίνακας 21 παρουσιάζει αποτελέσματα ποσοστιαίας μεταβολής των PM και NOx και των επιπέδων SOF από τη χρήση μιγμάτων B-20 σε μια σειρά μηχανικά και ηλεκτρονικά δίχρονων κινητήρων. Με 20% βιοντίζελ (2% οξυγόνο) το NO αυξήθηκε από 1.4 ως 6.1%. τα PM μεταβλήθηκαν από -22.5% ως +14.5% και το SOF κυμάνθηκε από 25 ως 75%. Αφού το ποσοστό SOF των σωματιδίων αιθάλης από παλαιότερου τύπου κινητήρες είναι 50-75% της συνολικής ποσότητας PM, η πλήρης τιμή του οξυγονούχου που είναι απαραίτητο για μείωση των PM δεν είναι εμφανής και οι εκπομπές PM μπορεί να φαίνεται ότι αυξάνονται. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 11 όπου εικονίζεται η ποσοστιαία μείωση των συνολικών εκπομπών PM ως συνάρτηση των εκπομπών SOF του βασικού καυσίμου ντίζελ για δίχρονες και τετράχρονες μηχανές.



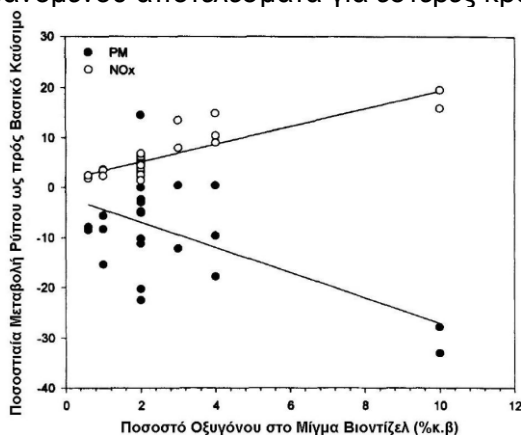
**ΣΧΗΜΑ 20.** Μεταβολή της ποσοστιαίας μεταβολής των εκπομπών PM και NOx συναρτήσει του ποσοστού οξυγόνου στο μίγμα βιοντίζελ. Τα αποτελέσματα προέρχονται από μετρήσεις που έγιναν σε 2-Χ κινητήρες ντίζελ και παρουσιάζονται στον Πίνακα 23



**ΣΧΗΜΑ 21.** Ποσοστιαία μείωση των συνολικών εκπομπών PM ως συνάρτηση των εκπομπών SOF του βασικού καυσίμου ντίζελ για δίχρονες και τετράχρονες μηχανές

Καθώς οι εκπομπές SOF μειώνονται, γίνεται εμφανής η επίδραση του βιοντίζελ στις εκπομπές σωματιδίων. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η αύξηση ή η μείωση των εκπομπών PM είναι ανεξάρτητη της παλαιότητας ή του τύπου του συστήματος έγχυσης του κινητήρα. Η επίδραση στις εκπομπές PM δεν εξαρτάται από τη φθορά του κινητήρα όσο επιδρά στην κατανάλωση καυσίμου. Φθαρμένοι κινητήρες διοχετεύουν λιπαντικό διαμέσου των ελατηρίων στις εισαγωγές αέρα. Η χρήση βιοντίζελ σε κινητήρες με υψηλές εκπομπές SOF (>50% των PM είναι λάδι) θα παράσχει πολύ λίγα οφέλη όσον αφορά τη μείωση των PM.

Οι Πίνακες 20 και 21 φανερώνουν ότι η αύξηση των NO<sub>x</sub> με τα βιοντίζελ είναι ανεξάρτητη από την παλαιότητα του κινητήρα, την τεχνολογία του εγχυτήρα και τη φθορά του κινητήρα. Το Σχήμα 15 είναι παρόμοιο με το Σχήμα 14 εκτός από το ότι περιέχει όλα τα αποτελέσματα από τον Πίνακα 20 συμπεριλαμβανομένου αποτελέσματα για εστέρες κρραμβελαίου και λίπους.



**ΣΧΗΜΑ 22.** Μεταβολή της ποσοστιαίας διακύμανσης PM και NO<sub>x</sub> συναρτήσει του ποσοστού οξυγόνου του μίγματος ντίζελ/βιοντίζελ.

Η μείωση των PM δεν συσχετίζεται ισχυρά με το ποσοστό οξυγόνου του καυσίμου. Για αυτή την ομάδα αποτελεσμάτων η χρήση βιοντίζελ μπορεί να μην είχε καμία επίδραση στα σωματίδια αιθάλης. Παρολαυτά, η αύξηση των NO<sub>x</sub> συσχετίζεται ικανοποιητικά και είναι έτσι ανεξάρτητη του τύπου του κινητήρα και των επιπέδων SOF.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 26.** Σύνοψη πειραματικών αποτελεσμάτων από δοκιμές κύκλων μεταβατικής λειτουργίας παλαιότερων 2-Χ κινητήρων ντίζελ βαρέος φόρτου Η = πραγματική λειτουργία (hot runs), Α = σύνθετες δοκιμές (composite)

Βιβλ. παραπομπή	Κινητήρας	Ρυθμίσεις	Δοκιμή	Καύσιμο	NOx (g/bhp-hr)	PM (g/bhp-hr)	CO (g/bhp-hr)	THC (g/bhp-hr)	SOF (g/bhp-hr)	Μεταβολή PM (%)	Μεταβολή NOx (%)
[16]	6V-71N-77 MUI	Εργοστασιακές	A	D-2	9.96	0.83	3.59	2.01	0.729	-	-
		Εργοστασιακές	A	B-20/Σόγια	10.2	0.81	2.73	1.43	0.730	-2.4	2.4
[17]	6V—92TA-91 DDECH	Εργοστασιακές	A	D-1	4.23	0.197	1.51	0.72	0.0788	-5.6	-
		Εργοστασιακές	A	B-10/Σόγια	4.38	0.186	1.43	0.63	-	-11.2	3.6
		Εργοστασιακές	A	B-20/Σόγια	4.46	0.175	1.32	0.56	0.0893	-12.2	5.4
		Εργοστασιακές	A	B-30 / Σόγια	4.8	0.173	1.14	0.54	-	-17.8	13.5
		Εργοστασιακές	A	B-40 / Σόγια	4.86	0.162	1.07	0.43	-	-31.5	14.9
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	A	B-20 / Σόγια	4.62	0.135	1.19	0.38	0.054		9.2
[24]	6V-92TA-91 DDECH	Εργοστασιακές	A	D-2	10.77	0.59	0.71	-	-	-	-
		Εργοστασιακές	A	B-20/Σόγια	11.1	0.56	0.63	-	-	-5.1	3.1
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	A	B-20/Σόγια	10.0	0.59	0.63	-	-	0	7.2
		?deg	A	B-20/Σόγια	10.95	0.446	0.55	-	-	-24	1.7
		?deg + Καταλύτης	A	B-20/Σόγια	9.92	0.428	0.55	-	-	-27	-7.9
[31]	DDC-6V-92TA-87	1978 Μετασκευασμένη	H	D-2 (EPA)	5.62	0.265	1.19	0.435	0.133	-	-
			H	B-6/Σόγια	5.72	0.244	1.06	0.411	0.143	-7.9	1.8
			H	B-10/Κράμβης	5.81	0.243	1.02	0.376	0.140	-8.3	3.4



			H	B-20/ Κράμβης	5.87	0.238	1.04	0.363	0.145	-10.2	4.5
			H	D-2	5.34	0.270	1.24	0.546	0.141	-	-
			H	B-6/ Κράμβης	5.47	0.247	1.24	0.508	0.138	-8.5	2.4
			H	B-20/ Κράμβης	5.54	0.257	1.20	0.437	0.158	-4.8	3.8
			H	B-40/ Κράμβης	5.82	0.244	0.95	0.346	0.178	-9.6	9.0
			H	D-2 (ARB)	4.43	0.257	1.22	0.57	0.134	-	-
			H	B-20/ Σόγιας	4.70	0.270	1.12	0.48	0.160	-5.1	6.1
			H	B-30/ Σόγιας	4.78	0.258	1.03	0.42	0.172	0.4	7.9
			H	B-40/ Σόγιας	4.89	0.258	0.95	0.38	0.181	0.4	10.4
[41]	6V-92TA- 88DDECH	Εργοστασιακές	A	D-2	8.52	0.2	1.6	0.6	0.116	-	-
		Εργοστασιακές	A	B-20/ Σόγια	8.93	0.2	1.39	0.53	0.142	0	4.8
		Αλλαγή προπορείας 1 deg	A	B-20/ Σόγια	8.2	0.21	1.59	0.55	0.134	5.0	-3.8
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	A	B-20/ Σόγια	9.12	0.11	0.95	0.21	0.058	-45.0	7.0
		Εργοστασιακές + Καταλύτη + 1 deg	A	B-20/ Σόγια	8.35	0.12	1.05	0.25	0.053	-40.0	-2.0
		Εργοστασιακές + Καταλύτη + Αλλαγή προπορείας 1 deg	A	D-2	8.18	0.14	1.21	0.29	0.049	-30.0	-4.0
[59]	6V-92TA- 91DDECH	Εργοστασιακές	H	D-2	4.4	0.276	1.65	0.42	0.07	-	-
		Εργοστασιακές	H	B-20/ Σόγια	4.51	0.214	1.46	0.38	-	-22.5	2.5
		Αλλαγή προπορείας 3 deg	H	D-2	4.45	0.26	1.65	0.45	0.070	-5.8	1.1

		Αλλαγή προπορείας deg	3	H	B-20/ Σόγια	4.25	0.22	1.5	0.38	0.087	-20.3	-3.4
		Αλλαγή προπορείας deg + Καταλύτης Εργοστασιακές	3	H	B-20/ Σόγια	4.32	0.191	0.45	0.12	0.053	-30.8	-1.8
		Αλλαγή προπορείας deg	3	H	B-20/ Ζωικό Λίπος	4.7	0.22	1.49	0.38	0.095	-20.3	6.8
		Αλλαγή προπορείας deg	3	H	B-20/ Ζωικό Λίπος	4.01	0.254	1.8	0.37	0.119	-8.0	8.9
[60]	6V-71N-77MUI	Ρυθμίσεις μετασκευής		A	D-2	11.72	0.282	3.18	0.86	0.212	-	-
		Ρυθμίσεις μετασκευής		A	B-20/ Σόγια	11.88	0.323	3.1	0.74	0.260	14.5	1.4
		Ρυθμίσεις μετασκευής		A	D-2	11.72	0.159	1.64	0.42	0.095	-43.6	0
		Καταλύτης Ρυθμίσεις μετασκευής	+	A	B-20/ Σόγια	12.11	0.166	0.86	0.38	0.118	-41.1	3.3
		Καταλύτης Ρυθμίσεις μετασκευής	+	A	D-2	8.31	0.378	3.88	1.02	0.221	34.0	-29.1
		Αλλαγή προπορείας deg	4	H	B-20/ Σόγια	10.29	0.32	2.47	0.72	0.259	13.5	-12.2
		Αλλαγή προπορείας deg	1.5	H	B-20/ Σόγια	9.5	0.312	3.15	0.79	0.215	10.6	-13.9
		Ρυθμίσεις μετασκευής	+	H	B-20/ Σόγια	9.5	0.312	3.15	0.79	0.215	10.6	-13.9
		Αλλαγή προπορείας deg	2.5	A	B-20/ Σόγια	8.48	0.375	3.4	0.81	0.260	33.0	-27.7
		Ρυθμίσεις μετασκευής	+	A	B-20/ Σόγια	8.48	0.375	3.4	0.81	0.260	33.0	-27.7
		Αλλαγή προπορείας deg	4	A	B-20/ Σόγια	8.47	0.213	0.94	0.42	0.119	-24.5	-27.7
		Ρυθμίσεις		A	B-20/ Σόγια	8.47	0.213	0.94	0.42	0.119	-24.5	-27.7

		μετασκευής + Αλλαγή προπορείας 4 deg + Καταλύτης		Σόγια							
[61]	6V-92TA- 81/99 MUI	Εργοστασιακές	A	D-2	10.06	0.268	2.16	0.42	0.144	-	-
		Εργοστασιακές	A	B-20/ Σόγια	10.5	0.26	1.81	0.36	0.171	-3.0	4.4
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	A	B-20/ Σόγια	10.4	0.15	1.08	0.14	0.064	-44.0	3.4
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	A	B-30/ Σόγια	10.7	0.26	1.69	0.29	0.183	-3.0	6.4
		Αλλαγή προπορείας 1.5 deg	A	D-2	9.69	0.26	2.13	0.41	-	-3.0	6.7
		Αλλαγή προπορείας 3 deg	A	B-20/ Σόγια	9.04	0.27	2.19	0.35	-	0.8	-10.8
		Αλλαγή προπορείας 1.5 deg	A	B-20/ Σόγια	10.0	0.24	1.77	0.32	-	-10.5	-0.6
		Αλλαγή προπορείας 2 deg (1.488 in.)	A	B-20/ Σόγια	9.61	0.263	2.03	0.33	-	-1.9	-4.5
		Αλλαγή προπορείας 2 deg + Καταλύτης	A	B-20/ Σόγια	9.35	0.161	1.54	0.11	-	-39.9	-7.1
[86]	DDC 6V- 92TA-91 DDECH	Εργοστασιακές	H	D-2	4.84	0.227	1.51	0.44	-	-	-
		Εργοστασιακές	H	Καθαρή Κράμβη	5.61	0.164	0.81	0.09	-	-27.8	15.9
		Εργοστασιακές	H	Καθαρή Σόγια	5.79	0.152	0.87	0.12	-	-33.0	19.6
[87]	DDC 6V- 92TA-89 DDECH	Εργοστασιακές	H	D-2	4.855	0.338	2.499	0.526	-	-	-
		Εργοστασιακές	H	B-10 Σόγια	4.9666	0.286	2.366	0.530	-	-15.4	2.3

**ΠΙΝΑΚΑΣ 27.** Επίδραση προσθήκης 20% μεθυλεστέρα σογιελαίου σε καύσιμο ντίζελ στις εκπομπές PM και NOx 2-X κινητήρων ντίζελ

Παραπομπή	Κινητήρας	Σχετική μεταβολή διαλυτού οργανικού κλάσματος σε σχέση με το βασικό καύσιμο	Ποσοστιαία μεταβολή εκπομπών PM	Ποσοστιαία μεταβολή εκπομπών NOx
[16]	6V-71N-77MUI	88	-2,4	2,4
[17]	6V-92TA-91 DDECII	40	-11,2	5,4
[24]	6V-92TA-87 MUI	NA	-5,1	3,1
[31]	1987 6V-92TA MUI	52	+5,1	6,1
[41]	1988 6V-92TA DDECII	58	0	4,8
[59]	1991 6V-92TA DDECII	25	-22,5	2,5
[60]	1977 6V-71N-MUI	75	+14,5	1,4
[61]	1981/89 6V-92TA-MUI	54	-3,0	4,4
[87]	1989 6V-92TA DDECII*	NA	-15,4	2,3

\* Μετρήσεις μίγματος για το B-10

Μια σειρά διερευνήσεων απέδειξε ότι οι εκπομπές NOx για χρήση βιοντίζελ B-20 μπορούν να μειωθούν σε επίπεδα ίδια ή ακόμα και μικρότερα αυτών που προκύπτουν για καύση καυσίμου ντίζελ D-2 με μείωση της προπορείας έγχυσης κατά 1-4ο της γωνίας στροφάλου. Η μείωση της προπορείας προκαλεί εντούτοις αύξηση των σωματιδίων αιθάλης αφού οι μεταβολές που είναι υπεύθυνες για τη μείωση των NOx προκαλούν μειώσεις στη μέγιστη θερμοκρασία καύσης οδηγώντας έτσι σε αύξηση των σωματιδιακών εκπομπών και σε αντίστοιχη αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου. Το ποσοστό μείωσης των NOx για διάφορους 2-X κινητήρες ντίζελ κυμάνθηκε από 1.9% ως 7.3% ανά μοίρα μεταβολής της προπορείας έγχυσης. Ταυτόχρονα, οι εκπομπές σωματιδίων αυξήθηκαν από 0.5% ως 8.5% σε σχέση με την μη αλλαγή της προπορείας για το καύσιμο B-20. Μεταβολή της προπορείας έγχυσης κατά πολλές μοίρες μπορεί να δράσει αρνητικά στην λειτουργία του κινητήρα.

Για να διατηρηθεί η μείωση των σωματιδίων αιθάλης με τη χρήση βιοντίζελ και να παραμείνουν οι εκπομπές NOx σε επίπεδα ίδια με τα αντίστοιχα από τη χρήση συμβατικών καυσίμων ντίζελ, το NBB πρότεινε το συνδυασμό μεταβολής της προπορείας έγχυσης με τη εγκατάσταση καταλύτη. Βρέθηκε συνεπώς ότι η χρήση καταλύτη σε συνδυασμό με αλλαγή της προπορείας έγχυσης σε 2-X κινητήρες ντίζελ που λειτουργούν με βιοκαύσιμα έδωσε ένα μικρό πλεονέκτημα σε σχέση με τη συμβατική λειτουργία των κινητήρων με καταλύτη NOx και καύσιμο ντίζελ No 2. Ο λόγος για αυτό το αποτέλεσμα είναι ότι οι οξειδωτικοί καταλύτες μπορούν να κατακρατήσουν μόνο το ποσοστό διαλυτού οργανικού προϊόντος των σωματιδίων αιθάλης. Οι εκπομπές υγρών σταγόνων ελαίου και αιθάλης είναι γενικά μέγεθος μικρότερο από 1 μm και συγκρατούνται άμεσα λόγω της πρόσκρουσης με τα τοιχώματα του καταλύτη λόγω των αλλαγών ροής διαμέσου αυτού. Έτσι αυτά τα υλικά περνούν διαμέσου του μονόλιθου του καταλύτη. Μόνο καύσιμα συστατικά που μπορούν να διαχυθούν άμεσα στην επιφάνεια του καταλύτη και έτσι να οξειδωθούν. Άκαυστα συστατικά καυσίμου και λιπαντικού ελαίου βρίσκονται σε αέρια φάση όταν ο κινητήρας λειτουργεί σε υψηλό φορτίο για αρκετό χρονικό

διάστημα ώστε να παράγει επαρκώς υψηλές θερμοκρασίες καυσαερίων. Έτσι, η ικανότητα κατακράτησης σωματιδίων αιθάλης των καταλυτών οξειδωσης είναι γενικά μικρότερος από 100% και εξαρτάται από την ένταση του κύκλου οδήγησης.

Η εταιρία Aderft Group [31] πραγματοποίησε πειραματικές μετρήσεις σε έναν κινητήρα 6V92TA MUI του 1983, ο οποίος μετασκευάσθηκε το 1987 ώστε να έχει χαμηλές εκπομπές ρύπων με βάση τα όρια που είχε θέσει εκείνη την εποχή το EPA. Οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας μεθυλεστέρες σογιελαίου και κραμβελαίου αναμεμιγμένους με συμβατικά καύσιμα ντίζελ. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων δίνονται στον Πίνακα 25. Η μέση τιμή εκπομπών SOF από αυτό τον κινητήρα κυμάνθηκαν στο 51% των συνολικών εκπομπών PM για τα δυο καύσιμα αναφοράς. Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> αυξήθηκαν τόσο κατά τη χρήση εστέρων κραμβελαίου και όσο και κατά τη χρήση μιγμάτων εστέρων σογιελαίου σε αναλογία με το ποσοστό οξυγόνου που περιείχε το εκάστοτε μίγμα και αυτά τα αποτελέσματα περιλαμβάνονται στην Εικόνα 10. Όταν χρησιμοποιήθηκαν μίγματα μεθυλεστέρα κραμβελαίου σε ποσοστό 20% οι εκπομπές NO<sub>x</sub> αυξήθηκαν κατά 4.5 και 3.8% αντίστοιχα για τα μίγματα με καύσιμα ντίζελ EPA και CARB. Οι εκπομπές PM μειώθηκαν κατά 10.2 και 4.8% αντίστοιχα για τα ίδια μίγματα. Ο Πίνακας 20 επίσης παρουσιάζει αποτελέσματα που είχαν συλλεχθεί χρησιμοποιώντας έναν κινητήρα 6V-92TA DDECII για μίγματα μεθυλεστέρων σογιελαίου και λίπους με συμβατικό καύσιμο ντίζελ No 2 [59]. Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> για τα μίγματα μεθυλεστέρα σογιελαίου και λίπους ήταν 4.51 και 4.71 g/bhp-hr αντίστοιχα ενώ οι εκπομπές PM ήταν 0.214 και 0.219 g/bhp-hr αντίστοιχα. Από ότι φαίνεται δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στις εκπομπές NO<sub>x</sub> και PM μεταξύ των καυσίμων που περιείχαν βιοντίζελ σογιελαίου και λίπους αντίστοιχα.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 28.** Πειραματικές μετρήσεις ρύπων από δυο παλαιότερους 2-X κινητήρες οχημάτων για καύσιμο B-20 που ελήφθησαν με βάση το σύνθετο κύκλο NY [66.68]

	NO <sub>x</sub> (g/mile)	PM (g/mile)	SOF (%)	Αλδεύδες
<b>1981 DDC 8V-71</b>				
D-2	35.2	0.91	51.8	0.40
B-20	30.7	1.48	72.2	0.42
B-20 + καταλύτης	32.2	0.89	48.3	0.25
B-20 + μεταβολή προπορείας	26.3	1.55	67.1	0.48
B-20 + καταλύτης + μεταβολή προπορείας	34.3	1.12	49.4	0.30
<b>1988 DDC 6V-92TA</b>				
D-2	27.3	1.30	65.6	0.31
B-20	27.1	1.46	68.0	0.31
B-20 + καταλύτης	23.7	1.02	51.0	0.28
B-20 + μεταβολή προπορείας	26.9	1.79	52.0	0.39
B-20 + καταλύτης + μεταβολή προπορείας	-	1.21	36.5	0.34

Οι McCormick et al. [87] διερεύνησαν την επίδραση οξυγονούχων μιγμάτων (1% ποσοστό οξυγόνου) σε έναν κινητήρα 6V-92TA DDECII του 1989 χρησιμοποιώντας κανονική οκτανόλη, δεκανοικό οξύ και μεθυλεστέρα σογιελαίου. Όλα τα οξυγονούχα καύσιμα προκάλεσαν σημαντική μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης που κυμάνθηκε από 12 ως 17%. Το μίγμα μεθυλεστέρα σογιελαίου προκάλεσε αύξηση των εκπομπών NO<sub>x</sub> κατά 2% σε σχέση με τη συμβατική λειτουργία του κινητήρα με βαθμό εμπιστοσύνης 95%. Τα οξυγονούχα μίγματα χαμηλότερου μοριακού βάρους σε σχέση με το βιοντίζελ (δεκανοικό οξύ και οκτανόλη) δεν

επηρέασαν σημαντικά τις εκπομπές NO<sub>x</sub>. Αυτή η διερεύνηση έδειξε η χρήση των οξυγονούχων καυσίμων προκαλεί γενικά μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης, η οποία είναι ανάλογη του ποσοστού οξυγόνου που προστίθεται στο καύσιμο. Επιπλέον, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι εκπομπές NO<sub>x</sub> φαίνεται ότι εξαρτώνται από το είδος του οξυγονούχου πρόσθετου που χρησιμοποιείται.

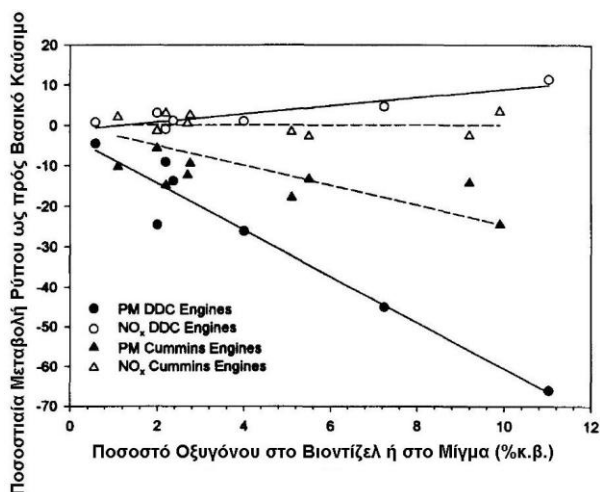
**ΠΙΝΑΚΑΣ 29.** Σύγκριση μεταξύ εκπομπών ρύπων από ένα καύσιμο ντίζελ χαμηλού θείου (D-2) και καθαρό μεθυλεστέρα σογιελαίου που ελήφθησαν με βάση το κύκλο οδήγησης CBD για ένα δίχρονο κινητήρα 6Ω-92 (μέσες τιμές από πολλούς κύκλους) [89]

Εκπομπές (g/mile)	Ντίζελ χαμηλού θείου	100% Μεθυλεστέρας σογιελαίου	Μεταβολή (%)
THC	2.58	1.04	-59.8
NO <sub>x</sub>	44.53	48.64	9.3
CO	56.87	36.23	-36.3
PM	5.10	2.71	-46.8

*Πειραματικά Αποτελέσματα Ρύπων από 4-Χ Κινητήρες Ντίζελ*

Διαθέσιμα πειραματικά αποτελέσματα ρύπων από τετράχρονους κινητήρες ντίζελ έχουν συγκεντρωθεί στον Πίνακα 27. Τα αποτελέσματα αφορούν μίγματα μεθυλεστέρων σογιελαίου όπως επίσης μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες κραμβελαίου. Το Σχήμα 16 δείχνει πως μεταβάλλονται οι εκπομπές ρύπων με το ποσοστό ανάμιξης σε βιοντίζελ από δυο κατασκευαστές κινητήρων και τύπους κινητήρων.

Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τέσσερις ανεξάρτητες διερευνήσεις που έγιναν χρησιμοποιώντας διαφορετικούς κινητήρες DDC Σειράς 60 [9.19.42.87]. Επίσης περιλαμβάνονται αποτελέσματα από κινητήρες Cummins L-10, N-14 και B5.9 [24.69]. Διαφορές μεταξύ των κινητήρων των δυο κατασκευαστών οφείλονται πιθανότατα στις διαφορετικές προσεγγίσεις που ακολουθήθηκαν για τη βελτιστοποίηση της συνδιακύμανσης αιθάλης-NO (Soot-NO trade-off). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι κινητήρες και των δυο κατασκευαστικών οίκων εκπλήρωσαν τα όρια εκπομπών ρύπων εκείνης της περιόδου όταν λειτούργησαν με καύσιμο ντίζελ No.2.



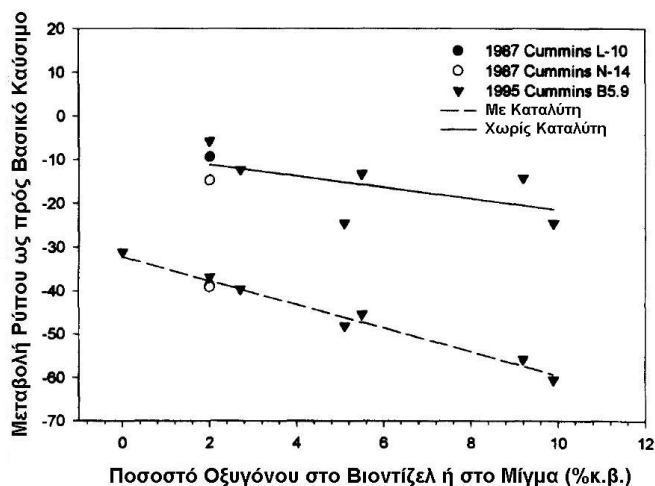
**ΣΧΗΜΑ 23.** Μεταβολή της ποσοστιαίας διακύμανσης των εκπομπών PM και NO<sub>x</sub> συναρτήσει του ποσοστού οξυγόνου στο μίγμα βιοντίζελ/ντίζελ ή στο καθαρό καύσιμο βιοντίζελ. Δίνονται αποτελέσματα για διάφορους κινητήρες ντίζελ.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 30.** Σύνοψη πειραματικών αποτελεσμάτων από δοκιμές κύκλων μεταβατικής λειτουργίας 4-X κινητήρων ντίζελ βαρέος φόρτου H = πραγματική λειτουργία (hot runs), A = σύνθετες δοκιμές (composite)

Βιβλ. παραπομπή	Κινητήρας	Ρυθμίσεις	Δοκιμή	Καύσιμο	NOx (g/bhp-hr)	PM (g/bhp-hr)	CO (g/bhp-hr)	THC (g/bhp-hr)	SOF (g/bhp-hr)	Μεταβολή PM (%)	Μεταβολή NOx (%)
[19]	DDC Series 60-91 DDECII	Εργοστασιακές	A	D-2	4.635	0.300	4.458	0.164	-	-	-
Εργοστασιακές		A	B-20/ Βιοντίζελ Σογιελαίου	4.688	0.259	4.141	0.143	-	-13.72	1.14	
Εργοστασιακές		A	B-35/ Βιοντίζελ Σογιελαίου	4.680	0.222	3.668	0.148	-	-26.13	0.97	
Εργοστασιακές		A	B-65/ Βιοντίζελ Σογιελαίου	4.848	0.165	3.178	0.120	-	-45.08	4.60	
Εργοστασιακές		A	Καθαρό Βιοντίζελ Σογιελαίου	5.166	0.102	2.363	0.092	-	-66.05	11.46	
[24]	Cummins L-10-87 MUI	Εργοστασιακές	A	DF-2	5.64	0.309	2.33	0.89	-	-	-
Εργοστασιακές		A	B-20/ Βιοντίζελ Σογιελαίου	5.78	0.280	1.96	0.82	-	-9.4	2.5	
Αλλαγή προπορείας κατά ? deg		A	B-20/ Βιοντίζελ Σογιελαίου	5.55	0.301	1.86	0.89	-	-2.9	-1.6	
Εργοστασιακές + Καταλύτης		A	B-20/ Βιοντίζελ Σογιελαίου	5.78	0.189	0.91	0.28	-	-38.8	2.5	
Αλλαγή προπορείας κατά ? deg + Καταλύτης		A	B-20/ Βιοντίζελ Σογιελαίου	5.36	0.217	1.04	0.34	-	-29.8	-5.0	

Το Σχήμα 15 συγκρινόμενο με το Σχήμα 14 που αφορούσε δίχρονους κινητήρες ντίζελ δείχνει ότι η αύξηση των NOx συναρτήσεϊ του ποσοστού οξυγόνου του καυσίμου στους νεότερους τετράχρονους κινητήρες ντίζελ μπορεί να είναι μικρότερη από εκείνη που παρατηρήθηκε στους 2-Χ κινητήρες. Για παράδειγμα, για ποσοστό 2% στο καύσιμο η αύξηση των NOx είναι περίπου 3% σε σύγκριση με την αντίστοιχη αύξηση στους 2-Χ κινητήρες που ήταν 5%. Επίσης η μείωση των PM στους 4-Χ κινητήρες ήταν περίπου 15% ενώ αντίθετα η αντίστοιχη μείωση στους 2-Χ κινητήρες ήταν περίπου 10%. Η μεγαλύτερη σχετική μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης που παρατηρήθηκε στους 4-Χ κινητήρες ντίζελ ίσως ήταν αναμενόμενη εξαιτίας της σημαντικά χαμηλότερης ποσότητας διαλυτού οργανικού κλάσματος (SOF) των εκπομπών αιθάλης από 4-Χ κινητήρες ντίζελ. Για τους τρεις κινητήρες Cummins, η μέση ποσοστιαία αύξηση των NO ήταν μόνο 0.4% και η κλίση της καμπύλης παλινδρόμησης ήταν λιγότερη από 0.02. Για αυτό με δεδομένη το βαθμό αβεβαιότητας αυτών των αποτελεσμάτων, οι εκπομπές NOx δεν αυξήθηκαν ουσιαστικά για την ομάδα των κινητήρων Cummins ως σύνολο. Η επιθεώρηση των αποτελεσμάτων του Πίνακα 27, φανερώνει παρολαυτά ότι στους δυο κινητήρες έτους κατασκευής 1987 δεν αυξήθηκαν οι εκπομπές NOx. Στο κινητήρα B5.9 παρατηρήθηκε μείωση των εκπομπών NOx κατά τη λειτουργία του είτε με μεθυλεστέρα σογιελαίου είτε με μεθυλεστέρα κραμβελαίου. Παρολαυτά, η μείωση των εκπομπών PM που επιτεύχθηκε στους κινητήρες Cummins ήταν αξιοσημείωτα χαμηλότερη από εκείνη που ελήφθη στους κινητήρες DDC.

Το Σχήμα 17 δείχνει ότι οι εκπομπές ρύπων με θερμοθετημένα όρια εκπομπής μεταβάλλονται σχεδόν γραμμικά με το ποσοστό οξυγόνου για μια σειρά κινητήρων του ίδιου κατασκευαστή ή για μια δεδομένη προσέγγιση ανάπτυξης κινητήρων. Αν θεωρήσουμε ότι υπάρχει γραμμικότητα, τότε οι αέριες εκπομπές ρύπων 4-Χ κινητήρων ντίζελ που λειτουργούν με βιοντίζελ είναι ανεξάρτητες του ποσοστού σε καύσιμο ντίζελ No 2 και εξαρτώνται από το είδος του κινητήρα ή των ρυθμίσεων του κινητήρα. Για ποσοστά βιοντίζελ πάνω από 20%, τα αποτελέσματα του Πίνακα 27 δείχνουν συστηματικά μια μικρή αύξηση των εκπομπών οργανικού διαλυτού κλάσματος για διερευνήσεις που μετρήθηκε το διαλυτό οργανικό κλάσμα. Αυτό αποδεικνύει ότι ο συνδυασμός βιοντίζελ ή μίγματος βιοντίζελ και οξειδωτικού καταλύτη ντίζελ μπορεί να δώσει αυξημένα οφέλη από την μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης. Πολλές από αυτές τις διερευνήσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 27 εξέτασαν την επίδραση των καταλυτών οξειδωσης και τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 17.



**ΣΧΗΜΑ 24.** Μεταβολή της % διακύμανσης των εκπομπών ρύπων ως συνάρτηση του ποσοστού οξυγόνου στο καθαρό βιοντίζελ ή στο μίγμα βιοντίζελ/ντίζελ. Παρουσιάζονται αποτελέσματα για κινητήρες Cummins διαφόρων ετών κατασκευής και επίσης δίνονται αποτελέσματα για και χωρίς την παρουσία καταλύτη



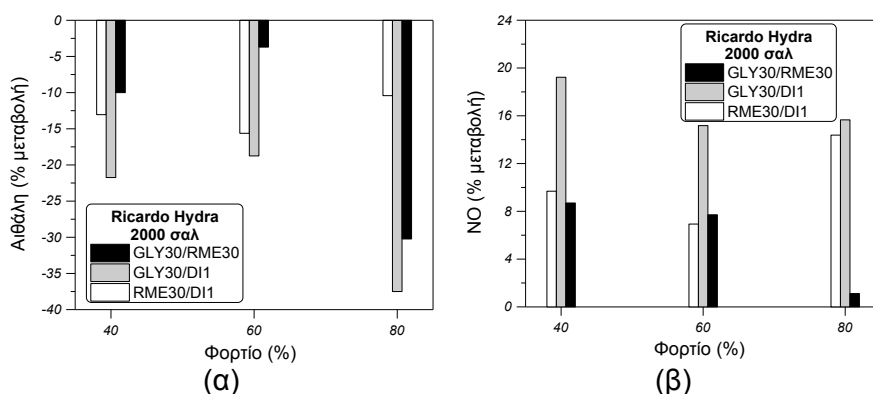
Αποτελέσματα υπάρχουν διαθέσιμα μόνο για κινητήρες Cummins και φανερώσουν ότι η πτώση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης μπορεί να ενταθεί με συνδυασμό χρήσης βιοντίζελ και καταλυτών οξειδωσης. Με βάση απομονωμένα αποτελέσματα από διαφορετικές διερευνήσεις δεν μπορεί να εξαχθεί ένα σαφές συμπέρασμα. Παρολαυτά τα αποτελέσματα στο σύνολο τους δείχνουν ότι η χρήση καταλύτη οξειδωσης σε 4-X κινητήρες είναι πολύ πιο αποτελεσματική από τη χρήση βιοντίζελ σε οποιοδήποτε ποσοστό ανάμιξης όσον αφορά την μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης. Όταν βέβαια συνδυάζεται η χρήση καταλύτη οξειδωσης και βιοντίζελ τότε μπορούν να επιτευχθούν μειώσεις των εκπομπών PM ακόμη και 50%.

Μια μέθοδος μείωσης των εκπομπών NOx κατά τη χρήση βιοκαυσίμων και διατήρησης τους σε επίπεδα ίδια με εκείνα που προκύπτουν από την καύση συμβατικού καυσίμου ντίζελ No 2 αφορά την αύξηση είτε του αριθμού κετανίου ή την μείωση των αρωματικών υδρογονανθράκων του καυσίμου. Η επίδραση αυτών των ιδιοτήτων στις εκπομπές από κινητήρες ντίζελ έχει εξετασθεί σε διάφορες διερευνήσεις (βλέπε βιβλ. παραπομπή [40]). Γενικά, τα μίγματα βιοντίζελ δεν αντιδρούν κατά την προσθήκη προσθέτων αύξησης του αριθμού κετανίου [23.41.42]. Ο Sharp [42] βρήκε ότι ήταν δυνατή η μείωση των εκπομπών NOx κατά 6.2% με ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης κατά 9.1% κατά τη χρήση βιοντίζελ. Ας σημειωθεί επίσης ότι σε αυτή την περίπτωση το μίγμα βιοντίζελ B-20 δεν προκάλεσε αύξηση των εκπομπών NOx.

Οι Graboski et al. [19] πρότεινε ότι ουδέτερα ως προς τις εκπομπές NOx μίγματα καυσίμων ντίζελ με βιοντίζελ μπορούν να παραχθούν μεταβάλλοντας είτε το αρωματικό περιεχόμενο του βασικού καυσίμου ντίζελ είτε τον αριθμό κετανίου τους. Αυτή η πρόταση δοκιμάστηκε από τους Daniels et al. [92] σε ένα κινητήρα DDC Series 50. Ένα καύσιμο ντίζελ με χαμηλό αρωματικό περιεχόμενο (23.9%) αναμείχθηκε με βιοντίζελ ώστε να δώσουν ένα μίγμα με ποσοστό βιοντίζελ 20% (B-20) και αυτό αναμείχθηκε με μια μικρή ποσότητα κανονικού δεκαεξανίου (κετάνιο) με σκοπό το προκύπτον μίγμα να έχει αριθμό κετανίου να έχει ίδια τιμή αριθμού κετανίου με το πιστοποιημένο καύσιμο ντίζελ No 2. Το χαμηλότερο αρωματικό περιεχόμενο του καυσίμου εν συγκρίσει με εκείνο του πιστοποιημένου καυσίμου ήταν αρκετό για να εξουδετερώσει την αύξηση των εκπομπών NOx που προκλήθηκε από την προσθήκη του βιοντίζελ. Την ίδια στιγμή, οι σωματιδιακές εκπομπές μειώθηκαν ως προς εκείνες που είχε το πιστοποιημένο καύσιμο κατά 24%. Θα μπορούσε να υποστηριχθεί ότι τα οφέλη μείωσης των εκπομπών PM οφείλονταν στις ιδιότητες του βασικού καυσίμου ανάμιξης και όχι στην προσθήκη βιοντίζελ αφού η μείωση του αρωματικού περιεχομένου προκαλεί επίσης μείωση των σωματιδιακών ρύπων. Παρολαυτά, οι εκπομπές σωματιδίων για το μίγμα βιοντίζελ και καυσίμου με χαμηλό αρωματικό περιεχόμενο ήταν 14% κάτω από εκείνες που έδωσε το βασικό καύσιμο χαμηλού αρωματικού περιεχομένου. Αυτό δείχνει η αναμόρφωση του καυσίμου με προσθήκη οξυγόνου και μείωση του αρωματικού περιεχομένου αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη πρακτική μείωσης των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης χωρίς παράλληλη επιβάρυνση των εκπομπών NOx. Η επίδραση της μεταβολής προπορείας έγχυσης στις εκπομπές ρύπων κατά τη λειτουργία με βιοκαύσιμα έχει εξετασθεί σε κινητήρες Cummins L-1024 και Cummins N-1469 και αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 24. Όπως παρατηρήθηκε σε 2-X κινητήρες ντίζελ, η μείωση της προπορείας έγχυσης κατά τη λειτουργία με μίγματα βιοντίζελ μπορεί να προκαλέσει μείωση των εκπομπών NOx χωρίς αλλοίωση της μείωσης εκπομπών PM και επιδείνωση της οικονομίας καυσίμου. Για παράδειγμα, στη διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε από την Ortech [69] η μεταβολή της προπορείας έγχυσης κατά τη λειτουργία με καύσιμο B-20 προκάλεσε αύξηση των εκπομπών PM κατά 4.1% σε σχέση με τα αντίστοιχα επίπεδα για λειτουργία με ντίζελ. Η χρήση ίδιας τιμής προπορείας με έναν καταλύτη οξειδωσης παρήγαγε μείωση των εκπομπών PM κατά 23% και ταυτόχρονη μείωση των NOx κατά 3.5%. Επιπρόσθετα αποτελέσματα απαιτούνται για την επιβεβαίωση και ποσοτικοποίηση αυτών των ευρημάτων. παρολαυτά, είναι σαφής η απαίτηση για πραγματοποίηση ρυθμίσεων σε συμβατικούς 4-X κινητήρες ντίζελ ώστε αυτοί να λειτουργούν ικανοποιητικά με βιοκαύσιμα ή μίγματα αυτών χωρίς αρνητικές επιπτώσεις στη λειτουργική του απόδοση και στις εκπομπές ρύπων.

Στο Σχήμα 18 που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση του τύπου του οξυγονούχου πρόσθετου (εστέρα ελαίου και γλυκολαιθέρα) στις εκπομπές αιθάλης και NOx. Η σχετική μεταβολή των εκπομπών αιθάλης μεταξύ του βασικού καυσίμου DI1 και των οξυγονούχων καυσίμων RME30 (70%κ.β. βασικό καύσιμο ντίζελ & 30%κ.β. RME) και GLY30 (70%κ.β. βασικό καύσιμο ντίζελ & 30%κ.β. γλυκολαιθέρες (Glymes)) όπως επίσης μεταξύ των καυσίμων RME30 και GLY30 ως συνάρτηση του φορτίου του κινητήρα στις 2000 σαλ παρουσιάζεται στο Εικόνα 15α. Όπως διαπιστώνεται, η αιθάλη μειώνεται όταν τόσο το RME όσο και οι Γλυκολαιθέρες προστίθενται σε ένα εμπορικό καύσιμο ντίζελ DI1. Η θετική επίδραση στις εκπομπές αιθάλης είναι υψηλότερη στην περίπτωση του ζεύγους καυσίμων DI1- GLY30, όπου η σχετική μείωση κυμαίνεται μεταξύ 19% ως 37.5% στο 80% του φορτίου. Στην περίπτωση των καυσίμων δοκιμής DI1 και RME30 η ποσοστιαία μεταβολή κυμαίνεται μεταξύ 10.5% στο 80% του φορτίου ως 15.5% στο 60% του πλήρους φορτίου. Παρατηρείται μια σχετική μείωση της αιθάλης όταν μεταβαίνουμε από το RME30 στο GLY30, η οποία κυμαίνεται από 3.5% στο 60% του φορτίου ως 30% στο 80% του φορτίου. Οι υψηλότερες σχετικές μειώσεις αιθάλης στην περίπτωση των ζευγών καυσίμων DI1-GLY30 και RME30 - GLY30 παρατηρούνται στο υψηλό φορτίο (80% του πλήρους φορτίου).

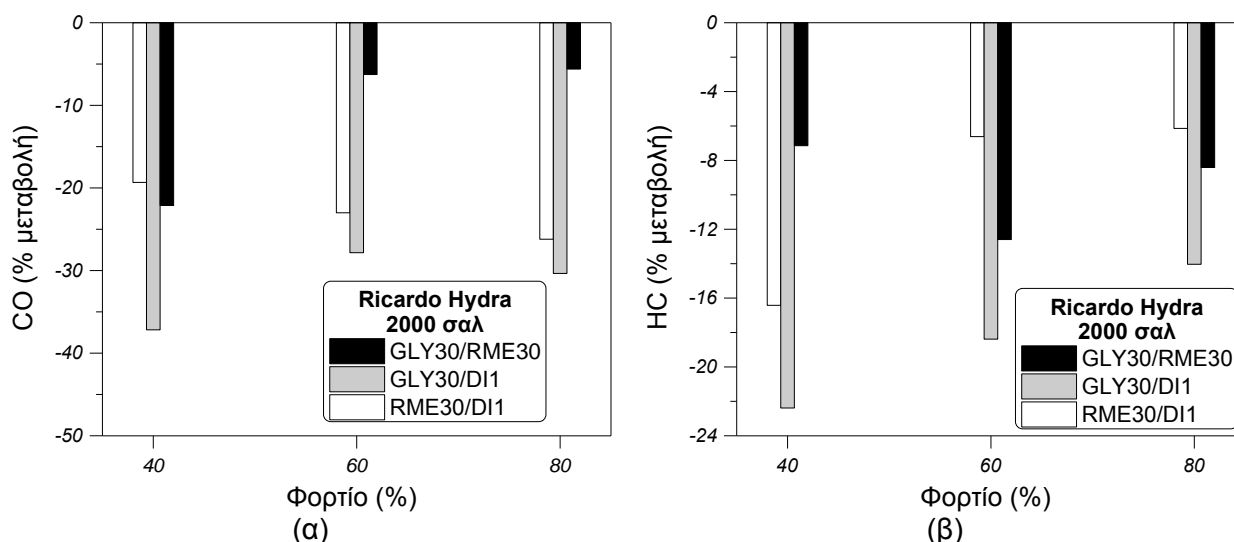
Η ποσοστιαία μεταβολή των εκπομπών NOx μεταξύ των ζευγών καυσίμων DI1-RME30, DI1-GLY30 και RME30-GLY30 δίνεται στο Εικόνα 15β για όλες τις περιπτώσεις λειτουργίας που εξετάζονται εδώ. Όπως παρατηρείται, η προσθήκη είτε RME είτε Γλυκολαιθέρων συνοδεύεται από μια αύξηση των εκπομπών NOx, η οποία είναι πιο χαρακτηριστική στην περίπτωση που το καύσιμο περιέχει Γλυκολαιθέρες (GLY30). Ειδικότερα, η σχετική αύξηση των εκπομπών NOx είναι υψηλότερη για το καύσιμο GLY30 συγκρινόμενο με το RME30. Η αύξηση των εκπομπών NOx με την προσθήκη και των δυο τύπων του οξυγονούχου πρόσθετου αποδίδεται στην αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης οξυγόνου στο θάλαμο καύσης και κυρίως, σε περιοχές της δέσμης που είναι πλούσιες σε καύσιμο. Η παρουσία του οξυγόνου σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου εξαιτίας της αύξησης της πίεσης κυλίνδρου κατά την διάρκεια της καύσης ευνοεί τον σχηματισμό των θερμικά παραγόμενων οξειδίων του αζώτου. Όσο για το οξυγονούχο ζεύγος καυσίμων RME30 - GLY30, διαπιστώνεται αύξηση των εκπομπών NOx όταν μεταβαίνουμε από το RME30 στο GLY30, η οποία κυμαίνεται από 1% στο 80% του φορτίου ως 8.5% στο 40% του πλήρους φορτίου. Η διαφορά στις εκπομπές NOx μεταξύ των οξυγονούχων καυσίμων RME30 και GLY30 μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο ποσοστό του οξυγόνου (9%) που περιέχεται στο καύσιμο GLY30 συγκρινόμενο με το RME30 (3%) παρόλο που το ποσοστό ανάμιξης παραμένουν ίδια και στις δυο περιπτώσεις (30%κ.β.). Συνεπώς, οι Γλυκολαιθέρες εκπέμπουν περισσότερα NOx αλλά προκαλούν υψηλότερη μείωση των εκπομπών αιθάλης συγκρινόμενοι με το Μεθυλεστέρα Κραμβελαίου (RME).



**ΣΧΗΜΑ 25.** Διακύμανση της σχετικής μεταβολής (α) της Αιθάλης και (β) του NO με το φορτίο του κινητήρα για τα καύσιμα DI1, RME30 και GLY30. Τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν ληφθεί από τον Κινητήρα Ricardo Hydra στις 2000 σαλ και σε 3 φορτία (40%, 60% και 80% του πλήρους φορτίου).

Στο Σχήμα 19 απεικονίζεται η επίδραση του ποσοστού και του τύπου του οξυγονούχου πρόσθετου στην μετρημένες εκπομπές CO και HC για όλες τις περιπτώσεις λειτουργίας που εξετάστηκαν. Η προσθήκη των οξυγονούχων συστατικών RME και Γλυκολαιθέρων συνοδεύεται από μείωση των εκπομπών CO. Η ποσοστιαία μεταβολή των εκπομπών CO είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του ζεύγους καυσίμων DI1-GLY30 συγκρινόμενη με το ζεύγος καυσίμων DI1-RME30 και κυμαίνεται μεταξύ 28% στο 60% του φορτίου ως 37% στο 40% του φορτίου. Στην περίπτωση του ζεύγους DI1-RME30 η σχετική μεταβολή του ζεύγους καυσίμων DI1-RME30. η σχετική μεταβολή κυμαίνεται από 19.5% στο 40% του φορτίου ως 26% στο 80% του φορτίου αυξανόμενο με την αύξηση του φορτίου του κινητήρα. Όσον αφορά το ζεύγος οξυγονούχων καυσίμων RME30-GLY30, παρατηρείται μείωση του CO όταν μεταβαίνουμε από το καύσιμο RME30 στο GLY30 σε όλες τα σημεία λειτουργίας, η οποία κυμαίνεται από 6% στο 60% του φορτίου ως 22% στο 40% του φορτίου. Για τα ζεύγη καυσίμων DI1-RME30 και RME30-GLY30 οι υψηλότερες ποσοστιαίες μειώσεις του CO παρατηρήθηκαν στο 40% του φορτίου.

Επιπλέον στο Σχήμα 19β δίνονται οι αντίστοιχες σχετικές μεταβολές των εκπομπών HC μεταξύ των ζευγών καυσίμων DI1-RME30, DI1-GLY30 και RME30-GLY30. Αποκαλύπτεται μείωση των εκπομπών HC με την προσθήκη των οξυγονούχων πρόσθετων στο βασικό καύσιμο. Η σχετική μείωση των εκπομπών HC (εν συγκρίσει με το καύσιμο DI1) είναι ισχυρότερη στην περίπτωση του καυσίμου που περιέχει γλυκολαιθέρους εμφανίζοντας μια μειούμενη τάση με το φορτίο του κινητήρα. Στην περίπτωση του ζεύγους καυσίμου DI1-RME30 διαπιστώνεται μια παρόμοια συμπεριφορά με την προηγούμενη αλλά με μικρότερη διακύμανση του φορτίου. Παρατηρείται μια σχετική μείωση των εκπομπών HC όταν μεταβαίνουμε από το καύσιμο RME30 στο GLY30 σε όλα τα φορτία. Η σχετική μεταβολή κυμαίνεται από 7% στο 40% του φορτίου ως 12.5% στο 60% του πλήρους φορτίου. Για τα ζεύγη καυσίμων DI1-RME30 και DI1-GLY30, η υψηλότερη ποσοστιαία μείωση των εκπομπών HC παρατηρείται στο χαμηλό φορτίο (40% του πλήρους φορτίου). Η μείωση των εκπομπών CO και HC όταν το RME ή οι Γλυκολαιθέρους προστίθενται στο βασικό καύσιμο εξηγείται πιθανώς από την βελτίωση της απόδοσης της καύσης ως αποτέλεσμα της επιτάχυνσης της καύσης εξαιτίας της προσθήκης οξυγόνου στο καύσιμο.



**ΣΧΗΜΑ 26.** Διακύμανση της σχετικής μεταβολής (α) των εκπομπών CO και (β) των εκπομπών HC με το φορτίο του κινητήρα για τα καύσιμα DI1, RME30 και GLY30. Τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν ληφθεί από τον Κινητήρα Ricardo Hydra στις 2000 σαλ και σε 3 φορτία (40%, 60% και 80% του πλήρους φορτίου).

Το ινστιτούτο FEV [18] εξέτασαν την επίδραση της προπορείας έγχυσης και της πίεσης έγχυσης κατά τη διάρκεια δοκιμών ενός κύκλου 13 σημείων με κινητήρα Navistar 7.3 1 HEUI ο οποίος λειτουργούσε με διάφορα μίγματα ντίζελ και βιοντίζελ σογιελαίου. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι εκπομπές NO<sub>x</sub> εξαρτώνται περισσότερο από το φορτίο και την ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα και λιγότερο από το εάν η λειτουργία του κινητήρα είναι μεταβατική ή όχι αλλά οι σωματιδιακές εκπομπές και άλλοι ρύποι επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από το είδος λειτουργίας του κινητήρα (μεταβατική ή μη). Ο Πίνακας 28 παρουσιάζει τις εκπομπές από αυτό τον κινητήρα. Παρουσιάζονται αποτελέσματα τα οποία δίνουν τη δυνατότητα για εφαρμογή διαφόρων στρατηγικών για τη βελτιστοποίηση της διαχείρισης του καυσίμου όσον αφορά τις εκπομπές ρύπων. Το FEV βρήκε ότι οι εκπομπές NO<sub>x</sub> αυξήθηκαν με τη χρήση βιοντίζελ για όλες τις περιπτώσεις λειτουργίας που εξετάστηκαν. Παρολαυτά, ο ρυθμός παραγωγής και η μορφή των σωματιδίων αιθάλης μεταβάλλονταν με τις συνθήκες λειτουργίας. Παρατηρήθηκε μείωση των σωματιδιακών εκπομπών με τη χρήση μιγμάτων βιοντίζελ για μεγάλες ταχύτητες περιστροφής και για όλα τα φορτία που εξετάστηκαν. Σε ενδιάμεσες ταχύτητες περιστροφής οι εκπομπές σωματιδίων αιθάλης μειώθηκαν τόσο στο χαμηλό όσο και στο πλήρες φορτίο αλλά οι σωματιδιακές εκπομπές αυξήθηκαν στα ενδιάμεσα φορτία. Οι τιμές του οργανικού διαλυτού κλάσματος (SOF) που μετρήθηκαν κατά τη λειτουργία με βιοντίζελ ήταν σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερες από τις αντίστοιχες που καταγράφηκαν με συμβατικό καύσιμο ντίζελ. Η διερεύνηση του FEV φανέρωσε επίσης ότι μίγματα μεθυλεστέρα σογιελαίου σε ποσοστό ανάμιξης 10-30% είναι περισσότερα ευαίσθητα σε μεταβολές διαφόρων παραμέτρων σε όλη την έκταση του χάρτη λειτουργίας του κινητήρα από ότι μίγματα υψηλού ποσοστού ανάμιξης (50 – 100%). Για τα μίγματα χαμηλού ποσοστού οξυγόνου, κατέστη δυνατή η μείωση των NO<sub>x</sub> για δεδομένα επίπεδα PM αλλά όχι η ταυτόχρονη μείωση των PM και των NO<sub>x</sub> μεταβάλλοντας τη προπορεία έγχυσης και την πίεση έγχυσης. Οποιαδήποτε μεταβολή στην πίεση ή στην προπορεία έγχυσης για μίγματα βιοντίζελ λειτούργησε το ίδιο ικανοποιητικά για καύσιμο ντίζελ No 2. Έτσι οι εκπομπές NO<sub>x</sub> αυξήθηκαν και οι εκπομπές PM, CO και THC έπεσαν σε σχέση με τη λειτουργία του κινητήρα με συμβατικό καύσιμο ντίζελ. Εξετάστηκε η χρήση ανακυκλοφορία καυσαερίων (EGR) με σκοπό την άρση της επιδείνωσης των εκπομπών NO<sub>x</sub> και διαπιστώθηκε ότι αυτή η τεχνική (όχι απαραίτητα βέλτιστη) μπορεί να προκαλέσει μείωση των εκπομπών NO<sub>x</sub> κατά 10% χωρίς επιδείνωση των εκπομπών PM ή της οικονομίας καυσίμου.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 31.** Πειραματικά αποτελέσματα εκπομπών ρύπων από ένα κύκλο δοκιμών 13 σημείων λειτουργίας που έγιναν σε κινητήρα Navistar HEUI. % μεταβολή ως προς το βασικό καύσιμο

Βιοντίζελ (%)	10	20	30	50	100
NO <sub>x</sub>	3.5	5.3	6.9	15.8	28.2
PM	-33.9	-24.1	-37.5	-26.8	-33.9
HC	-28	-32	-53	-50.7	-75.5
CO	-10.6	-8.1	-18.8	-6.9	-13.8
bsfc	1.9	2.2	3.2	8.5	12.4

Οι Police et al. [28] εξέτασαν τη λειτουργία ενός κινητήρα ντίζελ αμέσου έγχυσης 90 bhp ενός κύκλου 13 σημείων λειτουργίας χρησιμοποιώντας είτε καύσιμο ντίζελ No 2 είτε καθαρό μεθυλεστέρα κραμβελαίου. Τα δυο καύσιμα είχαν το ίδιο αριθμό κετανίου (51.5-51.6). Το συμβατικό καύσιμο ντίζελ είχε υψηλό σημείο βρασμού με θερμοκρασία ανάκτησης συμπυκνώματος 90% κ.ο. (T-90) ίση με 346°C. Στη χαμηλή ταχύτητα περιστροφής (2200 σαλ) καθώς αυξανόταν η ροπή προκλήθηκε αύξηση του λόγου εκπομπών NO<sub>x</sub> του καυσίμου εστέρα ως προς το συμβατικό ντίζελ από 1.2 ως 1.4 ενώ στη μέγιστη ταχύτητα περιστροφής (3800 σαλ) ο λόγος εκπομπών NO<sub>x</sub> παρέμεινε σταθερός και ίσος με 1.2. Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι εκπομπές NO<sub>x</sub> αυξήθηκαν σε όλα τα σημεία του χάρτη λειτουργίας του κινητήρα.

Ο Marshall [22] πραγματοποίησε μια σειρά δοκιμών πολλαπλών σημείων λειτουργίας χρησιμοποιώντας ένα κινητήρα ντίζελ Cummins L-10. οι οποίες εμφάνισαν αύξηση των εκπομπών NOx από 6.4 ως 7.4 g/bhp-hr εν συγκρίσει με τις αντίστοιχες για καύσιμο D-2 και 100% μεθυλεστέρα σογυλαίου. Εξέτασε την προσθήκη αιθανόλης, αιθυλοβουτυλαιθέρα και alkylate ως πρόσθετα μείωσης των εκπομπών NOx. Προσθήκη 20% alkylate δημιούργησε ένα καύσιμο με ουδέτερες εκπομπές NOx σε σχέση με το βασικό καύσιμο. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Daniels et al. [92] ο οποίος χρησιμοποίησε το κανονικό δεκαεξάνιο (είναι παρόμοιο με το alkylate) και τη μείωση του αρωματικού περιεχομένου για να μειώσει τις εκπομπές NOx. Αυτές οι διερευνήσεις απέδειξαν πως το καύσιμο ντίζελ μπορεί να αναμορφωθεί με την προσθήκη οξυγονούχων και την παράλληλη μείωση του αρωματικού περιεχομένου ώστε να επιτευχθεί ταυτόχρονος έλεγχος των εκπομπών NOx και PM.

Οι McDonald et al. [97] εξέτασε τη λειτουργία μεμονωμένων μεταβατικών κύκλων λειτουργίας. Οι δοκιμές έγιναν με και χωρίς τη χρήση καταλύτη οξειδωσης για καύσιμα D-2 και B-100. Ο καταλύτης παρήγαγε σουλφίδια σε κάποιες περιπτώσεις λειτουργίας υψηλού φορτίου οδηγώντας σε αυξημένες εκπομπές σωματιδίων αιθάλης. Στους κύκλους εκτέλεσης δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν, η χρήση μεθυλεστέρα σογυλαίου προκάλεσε μείωση των εκπομπών NOx και σωματιδίων αιθάλης. Οι εκπομπές NO έπεσαν από 5 ως 10% ενώ οι εκπομπές σωματιδίων αιθάλης μειώθηκαν χωρίς την παρουσία καταλύτη από 25 ως 33%. Με την παρουσία καταλύτη, η πτώση των εκπομπών PM έφθασε στο 50% σε σχέση με τις αντίστοιχες εκπομπές κατά τη λειτουργία του κινητήρα με D-2. Η μέγιστη ισχύς μειώθηκε κατά 9% και η κατανάλωση καυσίμου αυξήθηκε κατά 13.7% κατά τη λειτουργία με μεθυλεστέρα σογυλαίου. Η ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών NOx και PM μπορεί να ήταν αποτέλεσμα του είδους των κύκλων οδήγησης που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ή μπορεί να σχετίζεται με τις ρυθμίσεις που είχαν γίνει στον κινητήρα της Caterpillar που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία. Οι Schumacher et al. [88] πραγματοποίησαν μετρήσεις σε 5 ελκυστήρες χρησιμοποιώντας τον κύκλο δοκιμών 8 σημείων ISO 8178 CI. Γενικά η μέγιστη ισχύς μειώθηκε αναλογικά με το ποσοστό προσθήκης βιοντίζελ σογυλαίου. Η αιθάλη μειώθηκε για τα περισσότερα μίγματα βιοντίζελ σογυλαίου. Με χρήση καθαρού εστέρα, η αιθάλη μειώθηκε από 50 ως 70% και ταυτόχρονα οι εκπομπές NOx αυξήθηκαν από 3 ως 35%. Η εταιρία GoyalTM χρησιμοποίησε τον κύκλο δοκιμών για κινητήρες εκτός δρόμου ISO 8178-4 με καθαρό εστέρα σογυλαίου. Κινητήρας Deere 4045T που λειτούργησε με καθαρό βιοντίζελ σογυλαίου εμφάνισε απώλεια πραγματικής ισχύος κατά 4 ως 6%. Όσον αφορά τις εκπομπές ρύπων, παρατηρήθηκε 10% αύξηση των εκπομπές NOx και 4% μείωση των εκπομπών PM. Τροποποιώντας την αντλία καυσίμου ώστε η πραγματική ισχύς να παραμένει ίδια, παρατηρήθηκε περιορισμός της επιδείνωσης των εκπομπών NOx στο 2% σε σχέση με τις αντίστοιχες για λειτουργία με συμβατικό καύσιμο ντίζελ ενώ οι εκπομπές PM αυξήθηκαν κατά 12%. Η ποσότητα διαλυτού οργανικού κλάσματος στις εκπομπές σωματιδίων ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση της λειτουργίας με βιοντίζελ σογυλαίου (28% για ντίζελ έναντι 70% για βιοντίζελ σογυλαίου). Με μείωση της προπορείας έγχυσης κατά 4ο γωνίας στροφάλου, οι εκπομπές NOx έπεσαν περισσότερο από 20% και οι εκπομπές NOx για λειτουργία με βιοντίζελ σογυλαίου ήταν περίπου ίσες με εκείνες για λειτουργία με συμβατικό καύσιμο ντίζελ στις ίδιες ρυθμίσεις κινητήρα. Σε αυτή την περίπτωση οι εκπομπές PM ήταν 25% χαμηλότερες από τις αντίστοιχες για το βασικό καύσιμο. Οι Rantanen et al. [27] παρουσίασαν αποτελέσματα μετρήσεων που διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας 4 ευρωπαϊκούς κινητήρες ντίζελ βαρέος φόρτου με ισχύ που κυμαίνονταν από 200 ως 280 bhp με τον Ευρωπαϊκό κύκλο πόλης ECER49 πολλαπλών σημείων. Εκπομπές ρύπων από λειτουργία των 4 κινητήρων με μεθυλεστέρα κραμβελαίου συγκρίθηκαν με ένα συμβατικό καύσιμο ντίζελ που διατίθεται εμπορικά στη Φινλανδία και του οποίου η στοιχειακή ανάλυση είναι ουσιαστικά η ίδια με το μέσο καύσιμο ντίζελ No 2 των ΗΠΑ με την εξαίρεση υψηλότερου ποσοστού θείου. Η χρήση καθαρού μεθυλεστέρα κραμβελαίου σε τρεις διαφορετικούς κινητήρες προκάλεσε αύξηση 4-10% των εκπομπών NOx και 2-33% μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης. Οι Krahl et al. [99]

δημοσίευσαν μια λεπτομερή επισκόπηση πειραματικών αποτελεσμάτων από δοκιμές κινητήρων που έγιναν με βάση διαφόρους Ευρωπαϊκούς κύκλους πολλαπλών σημείων και του ομοσπονδιακού κύκλου οδήγησης (FTP) των ΗΠΑ για ελαφρού τύπου οχήματα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι εκπομπές ρύπων εξαρτώνται ισχυρά από τον κύκλο οδήγησης. Οι εκπομπές NOx αυξήθηκαν για όλες τις περιπτώσεις κύκλων δοκιμής και κινητήρων με τη χρήση καυσίμων βιοντίζελ. Μια τυπική αύξηση ήταν της τάξης του 20%. Η ποσότητα των σωματιδίων αιθάλης γενικά μειώθηκε και η μείωση αυτή εξαρτώνταν από το είδος του κύκλου οδήγησης με το κύκλο FTP να δίνει τη μικρότερη μείωση (0-20%) και τον κύκλο 13 σημείων να δίνει μείωση 0-60%. Οι Staat και Gateau [29] δημοσίευσαν αποτελέσματα από ένα πρόγραμμα διενέργειας πειραματικών δοκιμών χρησιμοποιώντας μεθυλεστέρα κραμβελαίου. Σε αυτό έγιναν μετρήσεις σε οχήματα και σε κινητήρες χρησιμοποιώντας κινητήρες λεωφορείων της Renault με συμβατικό καύσιμο ντίζελ και καθαρό μεθυλεστέρα κραμβελαίου (RME). Χρησιμοποιώντας τον κύκλο δοκιμών 13 σημείων λειτουργίας, οι εκπομπές NOx αυξήθηκαν κατά 9.5%. Χρησιμοποιώντας τον κύκλο οδήγησης οχήματος AQA οι εκπομπές NOx μειώθηκαν κατά 6.4%. Οι εκπομπές PM μειώθηκαν κατά 37.5% κατά τη δοκιμή σε κινητήρες και 8.3% κατά τη δοκιμή σε οχήματα.

Ο Montagne [30] παρουσίασε αποτελέσματα για κινητήρες Renault φυσικής αναπνοής και υπερπληρωμένους που εργάστηκαν με μίγματα καυσίμου που περιείχαν μεθυλεστέρα κραμβελαίου (Rapeseed Methylester – RME) σε ποσοστό 5 και 20% αντίστοιχα χρησιμοποιώντας τον Ευρωπαϊκό κύκλο οδήγησης φορτηγών οχημάτων. Οι εκπομπές NOx αυξήθηκαν ως 5% με την αύξηση του ποσοστού RME για τους δυο κινητήρες φυσικής αναπνοής και τους δυο υπερπληρωμένους κινητήρες οχημάτων που εξετάστηκαν. Οι εκπομπές σωματιδίων αιθάλης παρέμειναν ουσιωδώς οι ίδιες για τους τρεις από τους 4 κινητήρες αλλά διπλασιάστηκαν για τον 4ο κινητήρα όταν αυτός λειτούργησε με B-20. Για αυτό το όχημα, δεν παρατηρήθηκε καμιά μεταβολή όταν χρησιμοποιήθηκε μίγμα ντίζελ με 5% RME (B-5).

Οι Knothe et al. [110] σε πρόσφατη δημοσίευση τους εξέτασαν την επίδραση διαφόρων καυσίμων στις εκπομπές ρύπων με τη βοήθεια πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποίησαν σε έναν εξακύλινδρο 4-X κινητήρα αμέσου έγχυσης DDC (Detroit Diesel Corp.) Series 60 του 2003. Ο κινητήρας αυτός είναι από τους πλέον σύγχρονους και είναι εξοπλισμένος με σύστημα υπερπλήρωσης και ψυγείου αέρα εισαγωγής όπως επίσης και με ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της έγχυσης. Το σύστημα έγχυσης του εν λόγω κινητήρα ενσωματώνει κοινές μονάδες αντλίας-εγχυτήρα υψηλής πίεσης. Επίσης ο κινητήρας είναι εξοπλισμένος με σύστημα ανακυκλοφορίας καυσαερίων (EGR). Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με βάση τη διαδικασία που προβλέπει ο Κώδικας Ομοσπονδιακών Κανονισμών (CFR) των ΗΠΑ για τον έλεγχο των εκπομπών ρύπων από νέους και εν χρήσει οχήματα και κινητήρες για τα εξής καύσιμα:

1. Εμπορικά διαθέσιμο καύσιμο ντίζελ
2. Καθαρό βιοντίζελ (μεθυλεστέρας σογιαλαίου)
3. Δεκαεξάνιο
4. Δωδεκάνιο
5. Καθαρός μεθυλεστέρας λαουρικού οξέος
6. Καθαρός μεθυλεστέρας παλμιτικού οξέος
7. Καθαρός μεθυλεστέρας ολεικού οξέος

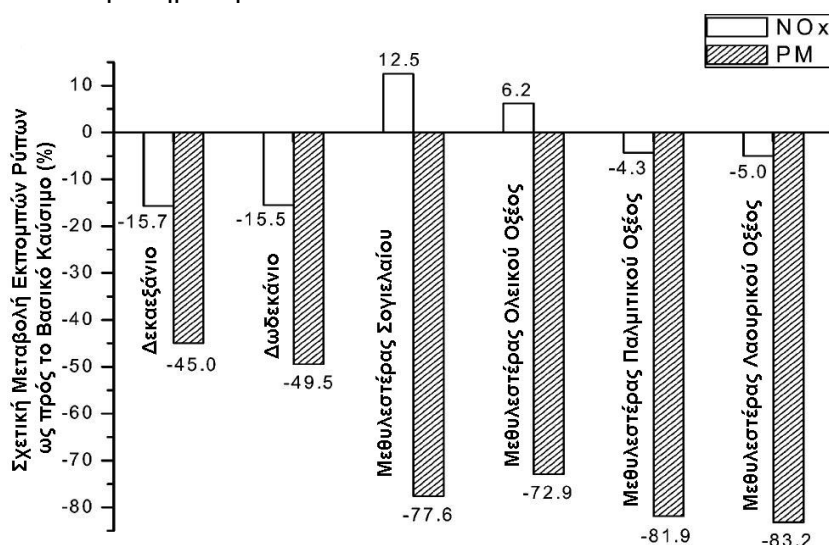
Τα αποτελέσματα για τις εκπομπές ρύπων φαίνονται στον επόμενο πίνακα ενώ στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η σχετική μεταβολή των ρύπων σε σχέση τις εκπομπές του βασικού καυσίμου ντίζελ.

ΠΙΝΑΚΑΣ 32. Πειραματικά αποτελέσματα εκπομπών ρύπων [110]

Καύσιμο	Εκπομπές ρύπων (g/hr-hr)			
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	PM
Ντίζελ	0.06 (0.017*)	0.53 (0.048)	2.27 (0.095)	0.109 (0.005)
Δεκαεξάνιο	0.02 (0.008)	0.39 (0.016)	1.91 (0.036)	0.060(0.002)
Δωδεκάνιο	0.06 (0.018)	0.45 (0.055)	1.92 (0.054)	0.055 (0.001)
Μεθυλεστέρας σογιελαίου	0.04 (0.024)	0.40 (0.003)	2.55 (0.007)	0.024 (0.001)
Μεθυλεστέρας ολεικού οξέος	0.03 (0.011)	0.27 (0.020)	2.41 (0.015)	0.029 (0.001)
Μεθυλεστέρας παλμιτικού οξέος	0.05 (0.018)	0.30 (0.003)	2.17 (0.012)	0.020 (0.001)
Ντίζελ**	0.04 (0.022)	0.45 (0.003)	2.08 (0.017)	0.077 (0.001)
Μεθυλεστέρας λαουρικού οξέος**	0.05 (0.008)	0.32 (0.011)	1.98 (0.022)	0.013 (0.000)

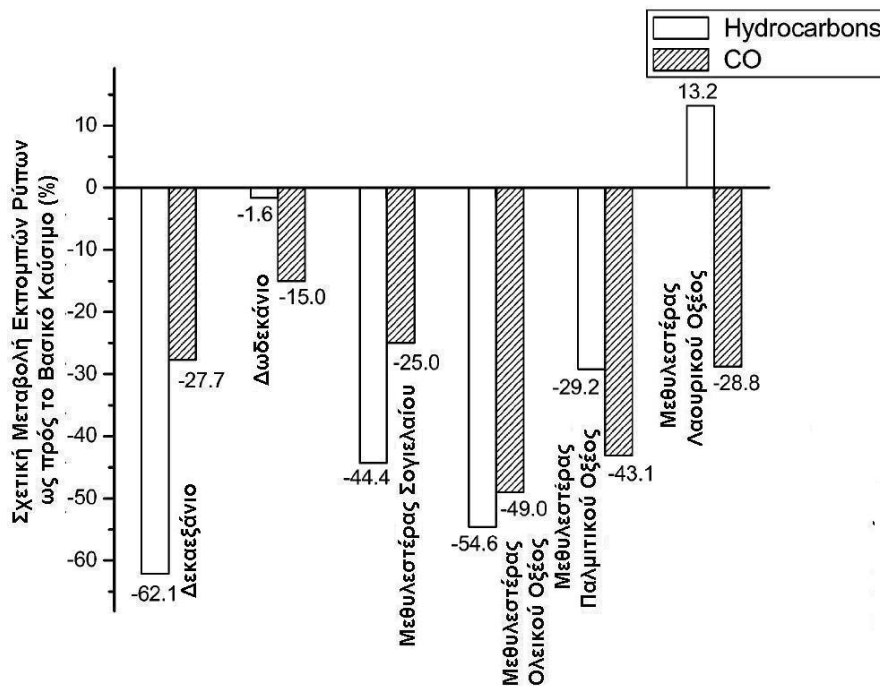
\*Σε παρένθεση δίνεται η τυπική απόκλιση

\*\*Μετρήσεις με νέο υπερπληρωτή.



ΣΧΗΜΑ 27. Ποσοστιαία μεταβολή των εκπομπών NO<sub>x</sub> και PM ως προς το συμβατικό καύσιμο ντίζελ.

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί η χρήση βιοντίζελ σογιελαίου όπως επίσης και μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων προκάλεσε σημαντική μείωση των εκπομπών PM (75-83%) σε σχέση με το συμβατικό καύσιμο ντίζελ. Παρολαυτά, οι εκπομπές NO<sub>x</sub> αυξήθηκαν έστω και λίγο κατά τη χρήση βιοντίζελ σογιελαίου και μεθυλεστέρας ολεικού οξέος. Αντίθετα η χρήση μεθυλεστέρων παλμιτικού και λαουρικού οξέος προκάλεσε μικρή μείωση των εκπομπών NO<sub>x</sub> σε σχέση με το βασικό καύσιμο. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των οργανικών ενώσεων επηρέασε ελάχιστα τις εκπομπές NO<sub>x</sub> και PM ενώ η επίδραση ήταν μεγαλύτερη στις εκπομπές CO και HC. Συγκεκριμένα, οι εκπομπές CO μειώθηκαν με την μείωση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας. Παρόλο που τα αποτελέσματα όλων των προαναφερθέντων διερευνήσεων σχετικά με τη σχέση ποσοστού βιοντίζελ και εκπομπών NO<sub>x</sub> δεν ταυτίζονταν ποσοτικά και σε πολλές περιπτώσεις ποιοτικά, όλες φαίνεται να επιβεβαιώνουν ότι παρατηρείται αύξηση των εκπομπών NO<sub>x</sub> σε κινητήρες ντίζελ κατά τη λειτουργία τους με βιοντίζελ. Οι εκπομπές NO<sub>x</sub> και PM βέβαια εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του κύκλου πειραματικών δοκιμών κινητήρα ή οχήματος που υιοθετείται. Δεν κατέστη σαφές από αυτές τις διερευνήσεις εάν υπήρξε αύξηση των NO<sub>x</sub> για όλες τις ταχύτητες περιστροφής και φορτία του κινητήρα ή σε δεδομένες περιοχές του χάρτη λειτουργίας του κινητήρα.



**ΣΧΗΜΑ 28.** Ποσοστιαία μεταβολή των εκπομπών CO και HC ως προς το συμβατικό καύσιμο ντίζελ.

## ΠΙΘΑΝΕΣ ΑΙΤΙΕΣ ΑΥΞΗΣΗΣ NOx ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Σύμφωνα με τον Parker [101] οι πιθανές αιτίες για την αύξηση των εκπομπών NOx κατά τη διάρκεια της καύσης οξυγονούχων καυσίμων ντίζελ και βιοντίζελ είναι:

1. Η αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας είτε κατά τη διάρκεια της φάσης προανάμειξης είτε κατά τη διάρκεια της φάσης διάχυσης. Ενώ η παρουσία οξυγόνου στο καύσιμο προκαλεί μείωση της θερμογόνου δύναμης και κατά συνέπεια μείωση της αδιαβατικής θερμοκρασίας της φλόγας. ένα μεγάλο ποσό θερμότητας απάγεται από τη φλόγα εξαιτίας της ακτινοβολίας των σωματιδίων αιθάλης. Για το λόγο αυτό το καθαρό όφελος από τη μείωση των εκπομπών αιθάλης λόγω της παρουσίας οξυγόνου στη ζώνη πυρόλυσης του καυσίμου μπορεί να είναι η αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας εξαιτίας της μείωσης των απωλειών ακτινοβολίας.
2. Η αύξηση της συνεκτικότητας, της επιφανειακής τάσης και του σημείου βρασμού που παρατηρείται κατά τη μετάβαση από τα συμβατικά καύσιμα στα καύσιμα βιοντίζελ έχει άμεση επίδραση στα χαρακτηριστικά της δέσμης καυσίμου. Συγκεκριμένα, αυξάνεται το μέγεθος των σταγόνων (SMD) (χειρότερος διασκορπισμός) και αντίστοιχα η ορμή τους και έτσι μειώνεται ο ρυθμός ανάμειξης της δέσμης σταγόνων καυσίμου με τον αέρα, μειώνεται ο ρυθμός ατμοποίησης των σταγόνων με αποτέλεσμα τη μείωση των απωλειών θερμότητας λόγω ακτινοβολίας. Μεταβολή μιας εκ των προαναφερθέντων παραμέτρων της δέσμης καυσίμου μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολή της διάρκειας της προαναμεμιγμένης φάσης έναντι της φάσης διάχυσης της καύσης. Η αλλαγή της χρονικής διάρκειας των δυο φάσεων της καύσης σημαίνει μεταβολή της ποσότητας του καυσίμου που καίγεται προαναμεμιγμένα και υπό συνθήκες διάχυσης και αφού διαφορετικοί ρύποι σχηματίζονται σε κάθε μια από τις φάσεις της καύσης, αυτή η διαφορά στην καθυστέρηση ανάφλεξης μπορεί να αποτελεί την αιτία αύξησης των NOx που παρατηρείται με την καύση βιοντίζελ.



- Μεταβολή των χαρακτηριστικών της δέσμης μπορεί να προκαλέσει επίσης μεταβολή του τρόπου καύσης του καυσίμου κατά τη φάση της διάχυσης. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας της φλόγας και υψηλότερες τιμές NO<sub>x</sub>.
3. Μια άλλη ιδιότητα που μπορεί να ευθύνεται για την αύξηση των εκπομπών NO<sub>x</sub> κατά τη καύση βιοντίζελ είναι το αυξημένο σημείο βρασμού αυτών των καυσίμων. Υψηλότερο σημείο βρασμού για ένα καύσιμο σημαίνει μεγαλύτερη διάρκεια θέρμανσης των σταγόνων έως ότου φθάσουν το σημείο κορεσμού και ξεκινήσει η εξάτμιση τους. Αυτή η επίδραση μπορεί να προκαλέσει μείωση του ρυθμού ατμοποίησης του καυσίμου και κατ' επέκταση μείωση της ποσότητας του καυσίμου που καταναλώνεται στην προαναμεμιγμένη φάση της καύσης σε σχέση με την αντίστοιχη που καίγεται υπό συνθήκες διάχυσης. Η διευκρίνιση των επιδράσεων των φυσικών ιδιοτήτων των καυσίμων βιοντίζελ προϋποθέτει επιπρόσθετες δοκιμές σε κινητήρες, ογκομετρικούς θαλάμους και διενέργεια θεωρητικών διερευνήσεων.
  4. Τα οξυγονούχα καύσιμα μπορεί να προκαλέσουν μεταβολή της καθυστέρησης ανάφλεξης και αυτό το γεγονός να μην οφείλεται στην αύξηση του αριθμού κετανίου. Η καθυστέρηση ανάφλεξης σε έναν κινητήρα μπορεί να είναι συνάρτηση τόσο των καυσίμων που χρησιμοποιούνται όσο και των ιδιοτήτων της δέσμης καυσίμου. Η σημασία που έχει καθυστέρηση ανάφλεξης για την καύση και το σχηματισμό ρύπων στον κινητήρα είναι ότι η αύξηση του χρόνου χημικής προετοιμασίας καυσίμου παρέχει περισσότερο χρόνο στο καύσιμο να προαναμιχθεί με τον αέρα και έτσι να καεί προαναμεμιγμένα από ότι υπό συνθήκες διάχυσης. Αυτό το γεγονός έχει άμεσες επιπτώσεις στον σχηματισμό των ρύπων και προφανώς στο σχηματισμό των NO<sub>x</sub>.
  5. Η χημεία της καύσης του καυσίμου στην περιοχή της φλόγας μπορεί να είναι υπεύθυνη για την παραγωγή NO<sub>x</sub>. Ο θερμικός μηχανισμός σχηματισμός NO ή αλλιώς μηχανισμός Zeldovich δεν επηρεάζεται από τη χημεία της καύσης. Εντούτοις, η ποσότητα NO που σχηματίζεται μέσω του άμεσου μηχανισμού (prompt NO) μπορεί να φθάσει το 30% ή και περισσότερο των συνολικών εκπομπών οξειδίων του αζώτου. Αφού ο άμεσος μηχανισμός σχηματισμού NO (prompt NO) είναι ευαίσθητος σε μεταβολές των συγκεντρώσεων των συστατικών που σχηματίζονται λόγω της καύσης στην περιοχή της φλόγας, η αύξηση του άμεσα σχηματιζόμενου NO μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της χημείας καυσίμου. Οι διάφοροι μηχανισμοί σχηματισμού NO περιγράφονται αναλυτικά στην βιβλ. παραπομπή [103].
  6. Η απομάκρυνση των σωματιδίων αιθάλης από την περιοχή της καύσης μπορεί να εξαλείψει τις αντιδράσεις μεταξύ άνθρακα και NO. Η σημασία των αντιδράσεων άνθρακα-NO κατά την καύση ντίζελ είναι άγνωστη. Δεδομένου ότι δεν προκάλεσαν αύξηση των NO<sub>x</sub> όλα τα οξυγονούχα καύσιμα βιοντίζελ που περιγράφηκαν στη βιβλιογραφία. Εντούτοις, όλα προκάλεσαν μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης.

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΗΝ ΑΜΑΥΡΩΣΗ ΑΙΘΑΛΗΣ

Ο καπνός σχετίζεται αμυδρά με τη συνολική ποσότητα σωματιδιακών ρύπων που εκπέμπεται από έναν κινητήρα αφού η αμαύρωση είναι μεγαλύτερη για μαύρο καπνό από ότι για λευκό καπνό και στην πραγματικότητα, η αμαύρωση της αιθάλης μπορεί να μην συσχετίζεται καθόλου με τις ποσότητες σωματιδίων που εκπέμπει ένας κινητήρας. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το ποσοστό αμαύρωσης της αιθάλης χρησιμοποιείται ως ένδειξη βλάβης κατά τη διάρκεια προγραμματισμένης επιθεώρησης και συντήρησης ενός κινητήρα. Μόνο ένας περιορισμένος αριθμός διερευνήσεων έχει ασχοληθεί με την εξέταση της επίδρασης των οξυγονούχων καυσίμων στην αμαύρωση αιθάλης χρησιμοποιώντας την διαδικασία CFR και αυτά τα

αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 30. Ο Fosseen [60] δημοσίευσε αποτελέσματα για ένα δίχρονο κινητήρα σύμφωνα με τα οποία δεν υπήρξε μείωση της αμαύρωσης αιθάλης με τη χρήση βιοντίζελ. Συνδυασμός ενός καταλύτη οξειδωτικής και βιοντίζελ προκάλεσε σημαντική μείωση της αμαύρωσης αιθάλης. Η Ortech [69] δημοσίευσε πειραματικά αποτελέσματα αμαύρωσης αιθάλης για μίγματα βιοντίζελ σόγιας B-10 και B-20 που ελήφθησαν από έναν 4-X κινητήρα ντίζελ. Η χρήση του βιοντίζελ προκάλεσε σημαντική μείωση της αμαύρωσης η οποία έφθασε το 28.6% για το B-10 και 50% για το B-20. Ο συνδυασμός χρήσης ενός οξειδωτικού καταλύτη και καυσίμου βιοντίζελ B-20 βελτίωσε ελάχιστα την κατάσταση όσον αφορά περαιτέρω μείωση της αιθάλης. Έχει δημοσιευθεί ένας σημαντικός αριθμός εργασιών που παρουσιάζουν αποτελέσματα για την επίδραση του βιοντίζελ στην αμαύρωση αιθάλης που ελήφθησαν από κινητήρες ή οχήματα σε διάφορες ταχύτητες περιστροφής και φορτία χωρίς να έχουν εφαρμοστεί πρότυπες διαδικασίες εκτέλεσης των μετρήσεων αυτών. Ο Lucas [70] παρουσίασε αποτελέσματα μακροχρόνιας μείωσης του καπνού από τη χρήση μιγμάτων βιοντίζελ με JP-8 σε σχέση με τη χρήση μόνο JP-8. Όλα τα οχήματα παρουσίασαν σημαντική μείωση του καπνού με τη χρήση μιγμάτων βιοντίζελ. Συγκεκριμένα, ένα όχημα που συμμετείχε στις μετρήσεις είχε αρχικά αμαύρωση αιθάλης 57% χρησιμοποιώντας συμβατικό καύσιμο. Μετά την προσθήκη βιοντίζελ στο καύσιμο, η αρχική αμαύρωση ήταν 46% και έπεσε στο 22% μετά από 10000 μίλια κίνησης. Αρκετές εργασίες έχουν φανερώσει ότι η τιμή αιθάλης μετρημένη σε κλίμακα Bosch μειώνεται κατά 10-20% ειδικά στα υψηλότερα φορτία όταν ο κινητήρας λειτουργεί με μίγμα βιοντίζελ B-20 [18,28,48]. Δεδομένων αυτών των παρατηρήσεων, είναι προφανές ότι η χρήση βιοντίζελ σε νεότερους 2-X και 4-X κινητήρες ντίζελ προκαλεί σημαντική μείωση της αμαύρωσης αιθάλης.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 33.** Αποτελέσματα αμαύρωσης αιθάλης (%) καύσιμο ντίζελ No.2 και μίγματα βιοντίζελ χρησιμοποιώντας την διαδικασία εκτέλεσης μετρήσεων σε κινητήρα CFR No. 40 - Τμήμα 86 - Υποπερίπτωση I

Βιβλιογραφική παραπομπή	Κινητήρας	Ρυθμίσεις	Καύσιμο	Κατάσταση Λειτουργίας		
				Συνθήκες Επιτάχυνσης	Συνθήκες Έλξης	Μέγιστο Φορτίο
[60]	DDC 6V-71N-77 MUI	Εργοστασιακές	D-2	1.2	1.8	1.8
		Εργοστασιακές	B-20 (Βιοντίζελ σογιελαίου)	1.1	1.9	2.0
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	D-2	1.4	2.1	2.1
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	B-20 (Βιοντίζελ σογιελαίου)	0.9	1.7	1.7
[69]	Cummins N-14-87 MUI	Εργοστασιακές	D-2	7.1	1.4	22.5
		Εργοστασιακές	B-10 ( Βιοντίζελ σογιελαίου )	6.3	1.0	20.7
		Εργοστασιακές	B-20 ( Βιοντίζελ σογιελαίου )	5.4	0.7	18.3
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	B-20 (Βιοντίζελ σογιελαίου)	5.3	0.7	17.3

## ΡΥΠΟΙ ΧΩΡΙΣ ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΌΡΙΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

### Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Ένας μεγάλος αριθμός ποιοτικών περισσότερο διερευνήσεων φαίνεται να υποστηρίζει ότι η χρήση βιοντίζελ προκαλεί μείωση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Οι McDonald et al. [97] εξέτασαν τις εκπομπές ρύπων που ελήφθησαν από έναν κινητήρα Caterpillar 3304 PCNA χρησιμοποιώντας τον κύκλο δοκιμών 8 σημείων λειτουργίας ISO 8178-C1 το οποίο έχει αναφερθεί και παραπάνω. Η τάση για μετάλλαξη μειώθηκε με τη χρήση βιοντίζελ σογιελαίου και καταλύτη στο μισό σε σχέση με την αντίστοιχη για χρήση καυσίμου D-2. Η μείωση οφείλεται στην μείωση των εκπομπών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH).

Οι Krahl et al. [99] παρουσίασαν αποτελέσματα για αέριες τοξικές ενώσεις που εκπέμπονται από κινητήρες που εργάζονται με μεθυλεστέρες κραμβελαίου. Τα περισσότερα από αυτά τα αποτελέσματα αφορούσαν πειραματικές δοκιμές που έγιναν σε κινητήρες ντίζελ ελαφρού φόρτου χρησιμοποιώντας διάφορους Ευρωπαϊκούς κύκλους εκτέλεσης μετρήσεων πολλαπλών σημείων λειτουργίας και τον ομοσπονδιακό κύκλο εκτέλεσης μετρήσεων (FTP) για κινητήρες ελαφρού τύπου των ΗΠΑ. Οι εκπομπές παρουσίασαν ισχυρή εξάρτηση από το είδος του κύκλου οδήγησης που υιοθετήθηκε. Οι εκπομπές PAH κατά τη χρήση βιοντίζελ σε κινητήρες αμέσου έγχυσης κυμάνθηκαν από 80% ως 110% των αντίστοιχων που εκπέμφθηκαν για καύσιμο D-2 κατά την εφαρμογή του κύκλου FTP και από 0 ως 80% κατά την εφαρμογή των ευρωπαϊκών κύκλων εκτέλεσης μετρήσεων.

Οι Staat και Gateau [29] δημοσίευσαν τα αποτελέσματα ενός τριετούς προγράμματος δοκιμών που έγινε μίγματα μεθυλεστέρων κραμβελαίου. Σύμφωνα με αυτά έγιναν εργαστηριακές δοκιμές και δοκιμές επί των οχημάτων σε κινητήρες λεωφορείων Renault για μίγματα βιοντίζελ 0, 30 και 50%. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι συνολικές εκπομπές PAH παρέμειναν αμετάβλητες.

Ο Montagne [30] παρουσίασε αποτελέσματα για κινητήρες Renault φορτηγών οχημάτων φυσικής αναπνοής και υπερπληρωμένους οι οποίοι τροφοδοτήθηκαν με μίγματα βιοντίζελ σε ποσοστό ανάμιξης 5 και 20% αντίστοιχα. Στην περίπτωση των υπερπληρωμένων κινητήρων, η χρήση μεθυλεστέρα κραμβελαίου προκάλεσε μείωση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων κατά 40-50%.

Ο Shafer [55] έχει αναφέρει αποτελέσματα μιας πειραματικής διερεύνησης που έγινε σε κινητήρα Mercedes Benz χρησιμοποιώντας εστέρες φοινικελαίου. Ο εμμέσου έγχυσης κινητήρας λεωφορείου Mercedes Benz παρουσίασε μείωση των συνολικών εκπομπών PAH με τη χρήση των βιοντίζελ. Σε πιο αναλυτικές διερευνήσεις, οι Rantanen et al [27] παρουσίασαν μετρήσεις για αέριες τοξικές ενώσεις όπως επίσης και για θερμοθετημένους ρύπους από μεθυλεστέρες κραμβελαίου. Παρουσιάστηκαν οι εκπομπές PAH ανά μονάδα πραγματικής ισχύος σε διάφορα σημεία λειτουργίας. Οι συνολικές εκπομπές PAH μειώθηκαν περίπου κατά 75% για το καύσιμο B-30 και περισσότερο από 85% για το καθαρό εστέρα σε σχέση με τις αντίστοιχες για ένα συμβατικό καύσιμο ντίζελ D-2.

Ο Sharp [91] ανέφερε ότι οι εκπομπές PAH μειώνονται με τη χρήση βιοντίζελ. Για χρήση καθαρών αιθυλεστέρων και μεθυλεστέρων κραμβελαίου, οι εκπομπές PAH ανά μονάδα ισχύος μειώθηκαν κατά 37% και 54% αντίστοιχα. Η μείωση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων ήταν της τάξης του 20-30% για μίγματα B-50 και ασήμαντη για το μίγμα B-20.

Ο Kado [108] παρουσίασε αποτελέσματα μετρήσεων για εκπομπές PAH από την καύση συμβατικού ντίζελ και καθαρών μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων κραμβελαίου. Σύμφωνα με αυτά, οι εκπομπές φαιναθρενίου, πυρενίου και βενζανθρακενίου (πολυαρωματικές ενώσεις) ήταν 20-40% μικρότερες για τους εστέρες σε σχέση με το ντίζελ.

## Αλδεύδες

Υπάρχουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με την επίδραση των βιοντίζελ στις εκπομπές αλδευδών. Οι McDonald et al. [97] στα πειράματα που πραγματοποίησε διαπίστωσε ότι οι εκπομπές φορμαλδεΐδης δεν αυξήθηκαν σημαντικά με τη χρήση ενός μίγματος ή καθαρού βιοντίζελ σογιελαίου. Η χρήση οξειδωτικού καταλύτη προκάλεσε μείωση των εκπομπών φορμαλδεΐδης κατά 26%. Οι Krahl et al. [99] διαπίστωσαν ότι οι συνολικές εκπομπές αλδευδών από αμέσου έγχυσης κινητήρες αυξάνονται γενικά με τη χρήση βιοντίζελ από 0 ως 75% ανεξάρτητα του κύκλου πειραματικών δοκιμών που χρησιμοποιήθηκε. Οι Staat και Gateau [9] παρατήρησαν ότι για μίγματα με 0, 30 και 50% ποσοστό βιοντίζελ οι εκπομπές αλδευδών με 1 ως 5 άτομα άνθρακα (C1 – C5) αυξήθηκαν με τη συγκέντρωση εστέρα. Η ακρολεΐνη αυξήθηκε κατά 50% με μίγματα που περιείχαν εστέρες σε ποσοστό 50%. Η αύξηση της ακρολεΐνης που είναι ένας καρκινογόνος αέριος ρύπος αποδόθηκε στην ύπαρξη τριγλυκεριδίων στο βιοντίζελ ενισχύοντας για άλλη μια φορά την ανάγκη για βιοντίζελ υψηλής καθαρότητας. Ο Montagne [30] στην πειραματική εργασία που πραγματοποίησε διαπίστωσε ότι η χρήση μεθυλεστέρα κραμβελαίου σε υπερπληρωμένους κινητήρες ντίζελ προκάλεσε αύξηση των εκπομπών φορμαλδεΐδης κατά 60% και των εκπομπών ακρολεΐνης κατά 25-40%. Σύμφωνα με τον Shafer [107], η χρήση εστέρων φοινικελαίου σε έναν κινητήρα Mercedes Benz προκάλεσε μείωση όλων των αλδευδών εκτός της ακρολεΐνης. Η αύξηση της ακρολεΐνης αποδόθηκε στην παρουσία γλυκερόλης στο καύσιμο. Για λειτουργία πάνω από το 50% του πλήρους φορτίου οι θερμοθετημένες και μη θερμοθετημένες εκπομπές ρύπων ήταν χαμηλότερες στην περίπτωση του εστέρα ενώ στο χαμηλότερο φορτίο και στη μέγιστη ταχύτητα περιστροφής οι εκπομπές ήταν μεγαλύτερες. Σε πειραματικές δοκιμές που έγιναν σε λεωφορεία από τους Howes και Rideout [67,68] δεν αναφέρθηκε αύξηση των εκπομπών φορμαλδεΐδης κατά τη χρήση βιοντίζελ σογιελαίου (B-20) σε σχέση με τη χρήση συμβατικού ντίζελ D-2. Οι Rantanen et al. [25] παρουσίασαν αποτελέσματα για διάφορους αέριους ρύπους όπως επίσης και για θερμοθετημένες εκπομπές ρύπων για καύση βιοντίζελ κραμβελαίου. Οι εκπομπές φορμαλδεΐδης είχαν τιμή μεγαλύτερη από το όριο που ανιχνεύθηκε κατά τη λειτουργία με ντίζελ και μεθυλεστέρα των ιδίων επιπέδων. Έτσι παρόλο που ο μεθυλεστέρας κραμβελαίου μπορεί να σχηματίσει φορμαλδεΐδη μέσω του σχηματισμού ριζών μεθυλίου από τον εστέρα, οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι ο ρυθμός σχηματισμού δεν ήταν σημαντικός. Βασισμένος σε αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών που έγιναν σε έναν κινητήρα Cummins 5.9-1 ο Sharp [91] ανέφερε ότι η χρήση βιοντίζελ κραμβελαίου δεν αυξάνει γενικά τις εκπομπές αλδευδών και η χρήση οξυγονούχων καυσίμων προκάλεσε στην πραγματικότητα την μείωση των εκπομπών φορμαλδεΐδης.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η διεξοδική εξέταση της επίδρασης των καυσίμων βιοντίζελ στη λειτουργική συμπεριφορά και στις εκπομπές ρύπων διαφόρων τύπων κινητήρων ντίζελ αξιοποιώντας σχετικά αποτελέσματα που έχουν καταγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία οδηγεί στην διατύπωση των ακόλουθων γενικών συμπερασμάτων:

- Η προσθήκη βιοκαυσίμων σε συμβατικά ντίζελ σε ποσοστό 20-30% δεν δημιουργεί προβλήματα στη λειτουργία του συστήματος έγχυσης εξαιτίας της αυξημένης συνεκτικότητας των βιοντίζελ σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Παρολαυτά θα πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια ώστε το τελικό προϊόν της εστεροποίησης να είναι απαλλαγμένο από τριγλυκερίδια, τα οποία προκαλούν οξειδωση διαφόρων ελαστικών δακτυλίων στεγάνωσης της αντλίας καυσίμου και των κυλινδροκεφαλών και φθείρουν γενικότερα τον κινητήρα λόγω της οξειδωτικής τους συμπεριφοράς.

- Η χρήση μιγμάτων βιοντίζελ και συμβατικού καυσίμου ντίζελ προκαλεί μικρή μείωση της καθυστέρησης ανάφλεξης μόνο στις περιπτώσεις που το βιοκαύσιμο έχει αρκετά μεγαλύτερο αριθμό κετανίου ως προς το βασικό καύσιμο. Ο γενικός κανόνας είναι ότι ο αριθμός κετανίου των εστέρων λιπιδίων (βιοντίζελ) είναι παραπλήσιος αυτού των συμβατικών καυσίμων σε αντίθεση με άλλα οξυγονούχα καύσιμα όπως είναι οι αιθέρες και οι γλυκολαιθέρες που έχουν ιδιαίτερα μεγάλο αριθμό κετανίου (100-120). Επίσης η πρόσμιξη βιοντίζελ σε καύσιμο ντίζελ προκαλεί μικρή μείωση της μέγιστης πίεσης καύσης και των θερμοκρασιών εντός του θαλάμου καύσης ως αποτέλεσμα της μείωσης της θερμογόνου δύναμης.
- Η χρήση βιοντίζελ σε κινητήρες ντίζελ προκαλεί μικρή αύξηση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου με άμεσο συνεπακόλουθο της μικρή μείωση της αυτονομίας καυσίμου οχημάτων. Η επιδείνωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου οφείλεται στη μείωση της θερμογόνου δύναμη που εμφανίζουν τα βιοκαύσιμα σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ λόγω της ύπαρξης οξυγόνου στη μοριακή τους δομή. Η σχετική επιβάρυνση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου σε όλες τις περιπτώσεις κινητήρων (2-X και 4-X) που εξετάστηκαν ήταν μικρότερη και στη χειρότερη περίπτωση ίση με τη σχετική μείωση της θερμογόνου δύναμης. Αξίζει να τονισθεί ότι το πρόβλημα της περιορισμένης επιδείνωσης της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου στη περίπτωση των βιοκαυσίμων είναι πλασματικό δεδομένου ότι τα καύσιμα αυτά προέρχονται από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές. Συνεπώς η ελάχιστη περισσότερη κατανάλωση ενός καυσίμου που συνεχώς ανανεώνεται για την επίτευξη της ίδιας πραγματικής ισχύος με το συμβατικό καύσιμο ντίζελ δεν αποτελεί πρόβλημα εκτός από μια μικρή επιβάρυνση των εκπομπών CO<sub>2</sub>.
- Γενικά, η χρήση εστέρων λιπιδίων (βιοντίζελ) είτε αναμιγμένοι με καύσιμο ντίζελ είτε ως καθαρό καύσιμο προκαλεί δραματική μείωση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης (PM). Η μείωση αυτή φθάνει το 75-85% στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν 100% βιοντίζελ και οφείλεται στην αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης οξυγόνου στο εσωτερικό της δέσμης καυσίμου η οποία έχει διπλό ρόλο:
  - ✓ Παρεμβαίνει στο σχηματισμό πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που είναι αρωματικές ενώσεις που θεωρούνται προπομποί της αιθάλης (soot precursors). Με άλλα λόγια, εμποδίζει το σχηματισμό αιθάλης.
  - ✓ Αυξάνει το ρυθμό οξειδωσης της αιθάλης κατά τη φάση εκτόνωσης του κύκλου λειτουργίας του κινητήρα.
- Σύμφωνα με τις περισσότερες πειραματικές διερευνήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε κινητήρες ντίζελ, η ανάμιξη βιοντίζελ με συμβατικό ντίζελ προκαλεί αύξηση των εκπομπών NO<sub>x</sub>. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση της τοπικής διαθεσιμότητας οξυγόνου στο θάλαμο καύσης αφού όπως είναι γνωστό ο σχηματισμός NO<sub>x</sub> ευνοείται από την ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών και οξειδωτικού μέσου (οξυγόνου). Εντούτοις, οι προαναφερθέντες μηχανισμοί δρουν ανταγωνιστικά στην περίπτωση των βιοντίζελ. Συγκεκριμένα, η αύξηση του οξυγόνου αντισταθμίζεται μερικώς ή ολικώς σε πολλές περιπτώσεις από την μείωση της θερμοκρασίας της φλόγας λόγω της μείωσης της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου. Για το λόγο αυτό έχει καταγραφεί ένας αριθμός πειραματικών διερευνήσεων στις οποίες η χρήση βιοντίζελ συνοδεύεται από μείωση τόσο των εκπομπών PM όσο και των εκπομπών NO<sub>x</sub>.
- Οι εκπομπές CO και ακαύστων υδρογονανθράκων μειώνονται σαφώς με τη χρήση βιοντίζελ. Οι μειώσεις αυτές σε σύγχρονους 4-X υπερπληρωμένους κινητήρες ντίζελ έφθασαν το 50-60% για χρήση αμιγούς βιοντίζελ.
- Η χρήση βιοντίζελ σε κινητήρες ντίζελ προκάλεσαν μείωση των εκπομπών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων οι οποίες έφθασαν ακόμα στο 80% σε σχέση με τη χρήση συμβατικού καυσίμου ντίζελ.

- Σύμφωνα με τις περισσότερες πειραματικές διερευνήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί, οι εκπομπές αλδευδών αυξάνονται με τη χρήση βιοντίζελ.
- Αυτό που πρέπει να καταστεί σαφές είναι ότι ο σχηματισμός ρύπων κατά τη χρήση βιοντίζελ σε κινητήρες ντίζελ εξαρτάται απολύτως από τις φυσικές (συνεκτικότητα, επιφανειακή τάση και πυκνότητα) και τις χημικές ιδιότητες (αριθμός κετανίου και θερμογόνος δύναμη) διότι αυτές καθορίζουν τα ποσοστά της συνολικά εγχυόμενης ποσότητας καυσίμου ανα κύκλο λειτουργίας που καίγονται υπό συνθήκες προανάμειξης και διάχυσης.
- Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι οι σύγχρονες εξελίξεις στον τομέα των κινητήρων ντίζελ (υψηλές πιέσεις υπερπλήρωσης με διβάθμιους συμπιεστές, ηλεκτρονικά ελεγχόμενα συστήματα έγχυσης με ιδιαίτερα υψηλές πιέσεις έγχυσης (2000-2500 bar), ανακυκλοφορία καυσαερίων (EGR)) επιτρέπουν την διατήρηση όλων των ωφελημάτων από τη χρήση βιοκαυσίμων (μείωση PM, CO, THC και PAH) με ταυτόχρονη άρση ή τουλάχιστον περιορισμό των αρνητικών τους επιπτώσεων (αύξηση NOx). Παραδείγματος χάριν, η έγχυση βιοντίζελ υπό ιδιαίτερα υψηλές πιέσεις έγχυσης μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τον διασκορπισμό του καυσίμου μειώνοντας τη μέση διάμετρο των σταγόνων ευνοώντας έτσι την ανάμιξη με τον αέρα και αυξάνοντας τον βαθμό απόδοσης της καύσης τους. Επίσης ο συνδυασμός χρήσης βιοντίζελ και μείωσης της προπορείας έγχυσης ή της χρήσης EGR μπορεί να προκαλέσει διατήρηση των εκπομπών NOx σε επίπεδα ίδια με αυτά του συμβατικού καυσίμου ντίζελ χωρίς αξιοσημείωτη επιβάρυνση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου και των εκπομπών PM. Γενικά, η χρήση βιοντίζελ σε συνδυασμό με τη βέλτιστη ρύθμιση του κινητήρα η οποία στους σύγχρονους κινητήρες ντίζελ είναι ευχερέστερη σε σχέση με παλαιότερους κινητήρες μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικό περιορισμό όλων των εκπομπών ρύπων χωρίς εκπτώσεις στον αυξημένο βαθμό απόδοσης των κινητήρων ντίζελ.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

1. Walton. J. Gas & Oil Power. p. 167. July 1938.
2. Martinez de Vedia. R. Diesel Power and Diesel Transportation. p. 1298. December 1944.
3. Huguenard. C. M. Dual fuel diesel engines using cottonseed oil with variable injection timing. M.S. thesis. Ohio State University. 1951.
4. Bruwer. J. J. van D Boshoff. B.. Hugo. F.. du Pleiss L. M.. Fuls. J.. Hawkins. C.. van der Walt. A. and Englebrecht. A. Sunflower seed oil as an extender for diesel fuel in agricultural tractors. Presented at the 1980 Symposium of the South African Institute of Agricultural Engineers. 11 June 1980.
5. Varde. K. S. Vegetable oil fuels. In Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels. American Society of Agricultural Engineers. Publication 4-82. p. 303. 1982.
6. Baranescu. R. A. and Lusco. J. J. Vegetable oil fuels. In Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels. American Society of Agricultural Engineers. Publication 4-82. p. 312. 1982.
7. Fort. E. F. and Blumberg. P. N. Vegetable oil fuels. In Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels. American Society of Agricultural Engineers. Publication 4-82. p. 374. 1982.
8. Johanson. O. and Mordstrom. O. Vegetable oil fuels. In Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels. American Society of Agricultural Engineers. Publication 4-82. p. 337. 1982.
9. Peterson. C. L. and Feldman. M. EMA test cycles: influence of fatty acid composition on engine deposits. in The potential of vegetable oil as an alternate source of liquid fuel for agriculture in the Pacific Northwest-V. Final report of College of Agriculture and Engineering. University of Idaho. pp. 132-137. 1987.
10. Bacon. D. M.. Brear. F. Moncrieff. I. D. and Walker. K. L. The use of vegetable oils in straight and modified form as diesel engine fuels. In Beyond the Energy Crisis. Volume 3. Third International

- Conference on Energy Use Management. ed. R. Fazzolare and C. B. Smith. Pergamon Press. New York. 1981. p. 1525.
11. Engler. C. R., Johnson. L. A., Jegasothy. H., Reddy. M.B. and Yarbrough. C.M.. Proceedings: Vegetable Oil as a Diesel Fuel Seminar 111. Peoria. IL. p. 71. 1983.
  12. Freedman. B., Pryde. E. H. and Mounts. T. L. J. Am. Oil Chem. Soc.. 1984. 61. 1638.
  13. Reed. T. B., Graboski. M. S. and Gaur. S.. Biomass and Bioenergy. 1992. 3. 111.
  14. Peters. M. S. and Timmerhans. K. D. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. McGraw-Hill. New York. 1980.
  15. Withers. R. V. and Noordam. M. Proceedings of the 3rd Liquid Fuels Conference. 15-17 September. Nashville. TN. pp. 366. 1996.
  16. Fosseen Manufacturing and Development. Emission testing on biodiesel and biodiesel blends. Final Report No. NSDB4F15 to National Soy Diesel Development Board. Jefferson. MO. July 1994.
  17. Manicom. B., Green. C. and Goetz. W.. Methyl soyate evaluation of various diesel blends in a DDC 6V-92TA engine. Ortech International. Final Report No. 93-E14-21 to Fosseen Manufacturing and Development. 12 April 1993.
  18. FEV Engine Technology. Inc. Emissions and performance characteristics of the Navistar T444E DI engine fueled with blends of biodiesel and low sulfur diesel. Phase 1 Final Report to National Bioνίξελ Board. 6 December 1994.
  19. Graboski. M. S., Ross. J. D. and McCormick. R. L.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 961166. 1996.
  20. Schumacher. L., Chellappa. A., Wetherell. W. and Russell. M. D. The physical and chemical characterization of biodiesel low sulfur diesel fuel blends. Final Report to National Biodiesel Board. Jefferson. MO. 30 December 1995.
  21. McDonald. J., Purcell. D., McClure. B. and Kittelson. D. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 950400. 1995.
  22. Marshall. W.. Improved control of NOx emissions with biodiesel fuels. Final Report. DOE Contract DE-AC22-94PC91008. March 1994.
  23. Clark. S. J., Wagner. L., Schrock. M. D. and Piennaar. P. G.. J. Am. Oil Chem. Soc.. 1984. 61 (10). 1632.
  24. Stotler. R. and Human. D.. Transient emission evaluation of biodiesel fuel blend in a 1987 Cummins L-10 and DDC 6V-92-TA. ETS Report No. ETS-95-128 to National Biodiesel Board. 30 November 1995.
  25. Midwest Biofuels Inc.. Biodiesel Cetane Number Engine Testing Comparison to Calculated Cetane Index Number. Midwest Biofuels Inc.. Overland Park. Kansas. 1993.
  26. Reece. D. and Peterson. C. L.. Progress report Idaho on-road test with vegetable oil as a diesel fuel. In Proceedings: First Biomass Conference of the Americas. National Renewable Laboratory. 30 August-2 September. p. 891. 1993.
  27. Rantanen. L., Mikkonen. S., Nylund. L., Kociba. P., Lappi. M. and Nylund. N.-O.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 932686. 1993.
  28. Police. G., Prati. M. V., Auriemma. M. and Alfuso. S.. Regulated emissions of DI diesel engines fuelled with methyl ester of rape seed oil. In Fuels for Automotive and Industrial Diesel Engines. Institution of Mechanical Engineers. London. p. 139. 1993.
  29. Staat. F. and Gateau. P.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 950053. 1995.
  30. Montagne. X.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 962065. 1996.
  31. Adept Group. Emissions and engine performance of soya and canola methyl esters with ARB#2 diesel fuels. Report to Saskatchewan Canola Development Commission. Saskatoon. Saskatchewan. July 1995.
  32. Peterson. C.L., Reece. D.L., Thompson. J.L., Zhang. X., Hammond. B. L. and Beck. S.. Development of rapeseed biodiesel for use in high-speed diesel engines. Report to U.S.D.O.E.. Contract No. 93BIO9233. University of Idaho. No. 302. September 1996.
  33. Geyer. S. M., Jacobus. M. J. and Lestz. S.S.. Trans ASAE. 1984. 27. 375.
  34. Masjuki. H., Zaki. A. M. and Sapuan. S. M. Methyl ester of palm oil as an alternative diesel fuel. In Fuels for Automotive and industrial Diesel Engines. Institution of Mechanical Engineers. London. p. 129. 1993.

35. Peterson. C., Reece. D., Hammond. B., Thompson. J. and Beck. S.. Making and testing a biodiesel fuel made from ethanol and waste french fry oil. Idaho Department of Water Resources Report. July 1995.
36. Freedman. B. and Bagby. M.O.. J. Am. Oil Chem. Soc.. 1990. 67(9). 565.
37. Klopfenstein. W.E.. Proceedings: Vegetable Oil as a Diesel Fuel Seminar 111. Peoria. IL. p. 104. 1983.
38. Knothe. G., Bagby. M.O. and Ryan. T. W.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 971681. 1997.
39. Heywood. J. B.. Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw-Hill. New York. 1988.
40. Ullman. T., Mason. R. and Montalvo. D.. Study of cetane number and aromatic content effects on regulated emissions from a heavy-duty engine. Southwest Research Institute Report No. 08-2940. CRC Contract VE-1. September 1990.
41. Sharp. C. A.. Transient emissions testing of biodiesel in a 6V-92TA DDEC engine. Southwest Research Institute Report 6602 and 6673 to National Biodiesel Board. October 1994.
42. Sharp. C. A.. Transient emissions testing of biodiesel and other additives in a DDC Series 60 engine. Southwest Research Institute Report for National Biodiesel Board. December 1994.
43. Ali. Y., Hanna. M. and Cuppett. S.. Am. Oil Chem. Soc.. 1995. 72(12). J7654-1.
44. Sims. R.. Trans ASAE. 1985. 29. 716.
45. Engine Manufacturers Association. Biodiesel Fuels. and Their Use in Diesel Engine applications. Engine Manufacturers Association. Chicago. IL. August 1995.
46. Klopfenstein. W. E. and Walker. H. S.. J. Am. Oil Chem. Soc.. 1983. 60(8). 81.
47. Ali. Y. and Hanna. M.. Bioresource Technology. 1994. 47. 131.
48. Scholl. K. W. and Sorenson. S. C.. Soc. Automotive Eng. Technical. Paper No. 930934. 1993.
49. Chandler. J. E., Horneck. F. G. and Brown. G. I.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 922186. 1992.
50. Midwest Biofuels Inc.. Biodiesel pour point and cold flow study. Report to National Soydiesel Development Board. 30 September 1993.
51. Schmidt. K. and Van Gerpen. J. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 961086. 1996.
52. Harrington. K.. Biomass. 1986. 9. 1.
53. Dunn. R. O., Shockley. M. W. and Bagby. M. O. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 971682. 1997.
54. Van Gerpen. J., Hammond. E. G., Yu. L. and Monyem. A.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 971685. 1997.
55. Shafer. A. Biodiesel research – Mercedes Benz-engine warranty policy. Presented at Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties. University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology. pp. 125-141. 1994.
56. Ryan III. T., Dodge. L. G. and Callahan. T. J.. J. Am. Oil Chem. Soc.. 1984.61. 1610.
57. Bessee. G. B. and Fey. J. P.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 971690. 1997.
58. Garrett. T.K.. Automotive Fuels. and Fuel Systems. Volume 2: Diesel. Society of Automotive Engineers. Warrendale. PA. 1994.
59. Ortech International. Evaluation of methylsoyate/diesel blend in a DDC 6V-92TA engine: optimization of NOX emissions. Report 93-E14-36. 20 July 1993; Evaluation of tallow/diesel blend in a DDC 6V-92TA engine. Report 93-E14-37. 21 July 1993.
60. Fosseen manufacturing and development. optimize 20% methylsoyate and diesel blend-1977 DDC 6V-71N coach. Report to National Biodiesel Board. Contract 219-2. 10 January 1995.
61. Fosseen manufacturing and development. DDC 6V-92 TA MUI coach upgrade emission optimization on 20%/80% soy/diesel blend. Report 260-2 and 241-1. 30 September 1994.
62. Ali. Y., Eskridge. K. M. and Hanna. M. A.. Bioresource Technology. 1995.53.243.
63. Batelle Institute. Interim alternative fuel transit bus assessment results. Columbus. OH. Report to National Renewable Energy Laboratory. August 1995.
64. ATE Management and Service Company. Inc.. Cincinnati metro soydiesel project-100000 mile field test. Final Report. Cincinnati. OH. January 1994.
65. Daniel. T.. Link Transit Biodiesel Demonstration Project. Presented at Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties. University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology. pp. 71-77. 1994.



66. Yost. D.. Biodiesel Research—Spokane Transit Project. Presented at Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties. University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology. p. 69. 1994.
67. Howes. P. and Rideout. G.. Evaluation of biodiesel in an urban transit bus powered with a 1988 DDEC II6V92 TA engine. MSED Report No. 95-26743-1. Environment Canada. 1995.
68. Howes. P. and Rideout. G.. Evaluation of biodiesel in an urban transit bus powered with a 1981 DDC 8V-71 engine MSED Report No. 95-26743-2. Environment Canada. 1995.
69. Ortech Corporation. Operation of Cummins NI4 diesel on biodiesel: Performance, emissions and durability. Final Report for Phase I to National Biodiesel Board. Report No. 95 EII-B004524. Mississauga, Ontario. 19 January 1995.
70. Lucas. W. Summary Test Report for the Bio-Diesel Fuel Evaluation for the U.S. Army Tactical Wheeled Vehicles. U.S. Army Yuma Proving Ground. Yuma, AZ. April 1995.
71. Baranescu. R.. Biodiesel research—engine warranty policy. Presented at Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties. University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology. pp. 102-106. 1994.
72. Koontz. K.. Biodiesel research—engine warranty policy-cummins. Presented at Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties. University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology. pp. 107-124. 1994.
73. Walker. L.. Biodiesel research-Detroit diesel-engine warranty policy. Presented at Commercialization of biodiesel: Establishment of Engine Warranties. University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology. p. 69. 1994.
74. Goyal. M.. Biodiesel research- Deere power-diesel engine durability issues using diesel. Presented at Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties. University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology. 1994.
75. Fosseen Manufacturing and Development. 1000 Hour durability testing DDC 6V-92TA DDEC II engine. Final Report to National Biodiesel Board Contract No. 214-1. 27 January 1995.
76. Ortech Corporation. Operation of Cummins NI4 diesel on biodiesel: Performance, emissions and durability. Final Report for Phase 2 to National biodiesel Board. Report No. 95 EI I-B004524. Mississauga, Ontario. 20 December 1995.
77. Blackburn. J.. Pinchen. R.. Nobre. J.. Crichton. B. and Cruse H.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 831355. 1983.
78. Macchi. S.. Overview on Biodiesel Utilization for S + L +H Tractor Engines. AVE AVL Conference. "Engine and Environment". Graz, Austria. 1991.
79. Schloegl. H. and Weisbauer. H.. Motor und Umwelt. Sommerakademie. Graz, Austria. 1989.
80. Howell. S.. Lubricity of biodiesel fuel: Update No. 3. Report to National Biodiesel Board. MARC-IV. Kansas City, MO. 21 July 1994.
81. Hawkins. D.. Fuls. J. and Hugo. F.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 831356. 1983.
82. United States Code of Federal Regulation. Vol. 40. Part 86. Subpart N.
83. Kortum. D.. New fuels and fuel additives. Section 21 I(b) Programs. Presented at Commercialization of Biodiesel: Environmental and Health Benefits. Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park. p.30. 21-22 May 1996.
84. Clean Air Act Amendments of 1990. Section 211.
85. Coordinating Research Council. Chemical methods for the measurement of unregulated diesel emissions - carbonyls, aldehydes, particulate characterization, sulfates, PAH-I/NO<sub>2</sub>PAH. CRC Report No. 551. 1987.
86. Winsor. R. E.. in Fuels for Automotive and Industrial Diesel Engines. Institute of Mechanical Engineers: Seminar 1993-2. London. 1993.
87. McCormick. R. L.. Ross. J. D. and Graboski. M.. Environmental Science and Technology. 1997. 31. 1144.
88. Bennethum. J. and Winsor. R.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 912325. 1991.
89. Graboski. M. S.. Chassis testing of Denver RTD bus #4882 fueled on neat soydiesel. Unpublished results. 1993.
90. Liotta. Jr. F. and Montalvo. D.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 932734. 1993.
91. Sharp. C. A.. Emissions and lubricity evaluation of rapeseed derived biodiesel fuels. Final Report from SWRI to Montana Department of Environmental Quality. November 1996.
92. Daniels. T. L.. McCormick. R. L. and Graboski. M. S. Unpublished results. 1996.

93. Ullman. T. L.. Spreen. K. E. and Mason. R. L.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 941020. 1994.
94. Spreen. K. E.. Ullman. T. L. and Mason. R. L.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 950250. 1995.
95. Spreen. K. E.. Ullman. T. L. and Mason. R. L.. Effects of fuel oxygenates. cetane number. and aromatic content on emissions from 1994 and 1998 prototype heavy-duty diesel engines. Southwest Research Institute. Final Report. CRC Contract VE-10. May 1995.
96. Peterson. C. L. and Reece. D. L.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 961114. 1996.
97. McDonald. J.. Purcell. D. L. and McClure. B.T.. Methyl ester oxygenated fuels for diesel mining applications. In Proceedings of the 7th US Mine Ventilation Symposium. pp. 16. 1994.
98. Schumacher. L. G.. Borgelt. S. C. and Hires. W. G.. Fueling diesel engines with blends of methyl ester soybean oil and diesel fuel. Agricultural Engineering Department. University of Missouri. Columbia. MO. 1994.
99. Krahl. J.. Munack. A.. Bahadir. M.. Schumacher. L. and Elser. N.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 962096. 1996.
100. Signer. M.. Heinze. P.. Mercogliano. R. and Stein. H. J.. Soc. Automotive Eng. Technical Paper No. 961074. 1996.
101. Parker. T. E.. Private communication. 1996.
102. Sato. J.. Konishi. K.. Okada. H. and Nioka. T.. 21st Symposium on Combustion. p. 695. 1986.
103. Miller. J. A. and Bowman. C. T.. Prog. Energy Combust. Sci.. 1989.15.287.
104. Hiroyasu. H.. in Diagnostics and Modeling of Combustion in Reciprocating Engines. COMODIA. Proceedings of Symposium. Tokyo. 4-6 September 1985. pp. 53-75.
105. United States Code of Federal Regulation. Vol. 40. Part 86. Subpart I.
106. Fosseen manufacturing and development. five seasons transportation Linn County lifts methyl soyate demonstration. Report to Iowa Soybean Promotion Board. Des Moines. IA. 19 December 1995.
107. Shafer. A.. Environmental and health concerns at Mercedes Benz. Presented at Commercialization of Biodiesel: Environmental and Health Benefits. Mammoth Hot Springs. Yellowstone National Park University of Idaho and DOE. 21-22 May 1996.
108. Kado. N.. Toxic compound studies with ethyl and methyl esters. Presented at Commercialization of Biodiesel: Environmental and Health Benefits. Mammoth Hot Springs. Yellowstone National Park University of Idaho and DOE. 21-22 May 1996.
109. Zannis T.C.. Hountalas D.T. and Kouremenos D.A., "Experimental investigation to specify the effect of oxygenated additive content and type on DI diesel engine performance and emissions", SAE Paper No 2004-01-0097, 2004.
110. Knothe G., Sharp C.A. and Ryan T.W II, "Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters and alkanes in a new technology engine", Energy & Fuels, 2006, Vol. 20, pp. 403-408.
111. T.C. Zannis, "Thermodynamic analysis and experimental investigation of the use of liquid fuels in diesel engines", PhD Thesis, National Technical University of Athens.