

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

Θεόδωρος Κ. Ζάννης^α, Ιωάννης Σ. Κατσάνης^α και Απόστολος Ι. Ευθυμιάδης^β

^αΤομέας Ναυπηγικής και Ναυτικής Μηχανολογίας, Σχολή Ναυτικών Δοκίμων, Τέρμα Λεωφ. Χατζηκυριακού, 18539 Πειραιάς, Ελλάδα
^βΤεχνομετρική 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^{ου} 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 κραμβέλαιο 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 Νο.1 και D-2 για το καύσιμο Νο.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 θερμομαντική 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
Άνθρακας (%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 Θόλωσης (°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^{ου} 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 αναμειγμένα 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

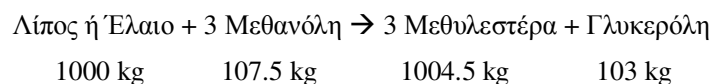
Γενικά

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:



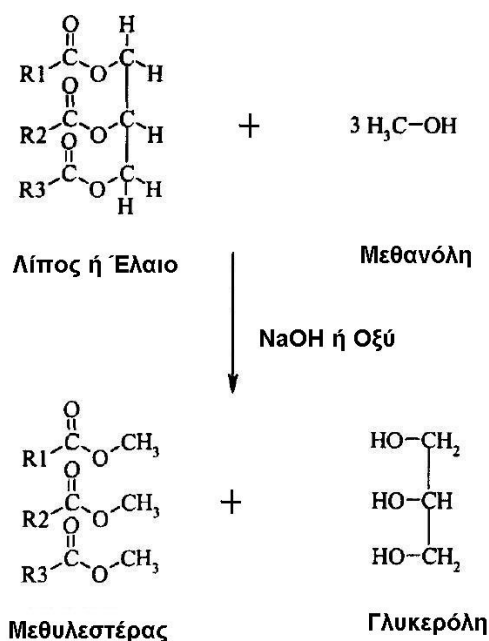
Σε αυτήν την περίπτωση, ο όρος εστεροποίηση είναι συνώνυμη της αλκοόλυσης των καρβοξυλικών εστέρων. Η εστεροποίηση είναι μια αντίδραση που καταλήγει σε ισορροπία και ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται ουσιαστικά με τη μίξη των αντιδραστηρίων. Εντούτοις, η παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως ένα ισχυρό οξύ 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 διαδικασία 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

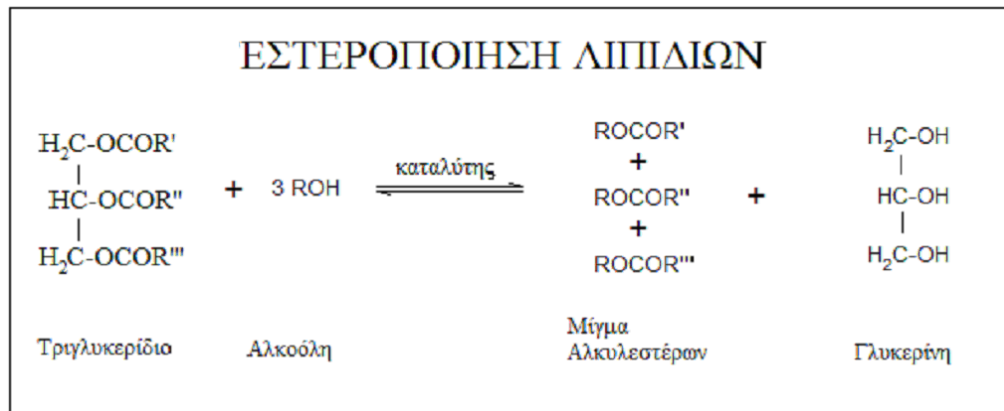
λιπαρού οξέος και νερό (σαπωνοποίηση). Μέχρι 5%κ.β. καταλύτη απαιτείται για την πραγματοποίηση της εστεροποίησης. Στις περισσότερες διεργασίες ροής ο καυστικός καταλύτης δεν επανακτάται και ανακυκλώνεται. Έτσι, νέα ποσότητα καυστικού καταλύτη πρέπει συνεχώς να προστίθεται. Ο καθαρισμός του καυστικού 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 απόσταση για την απομάκρυνση των ιχνών τριγλυκεριδίων. Η γλυκερόλη μπορεί να καθαρισθεί από διάφορα υπολείμματα άλλων ουσιών με απόσταση 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.



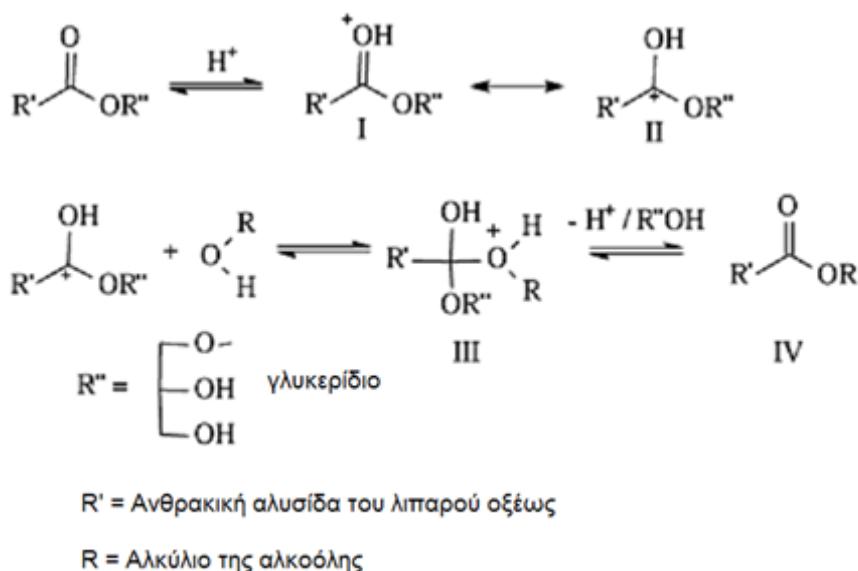
ΣΧΗΜΑ 9. Αντίδραση εστεροποίησης τριγλυκεριδίου με αλκοόλη

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% H₂SO₄ 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⁺. 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.



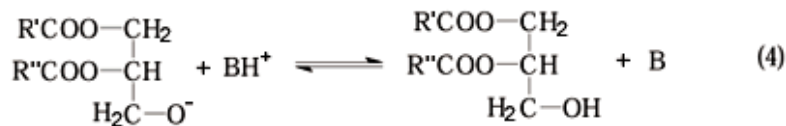
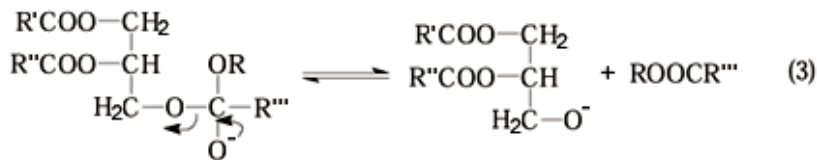
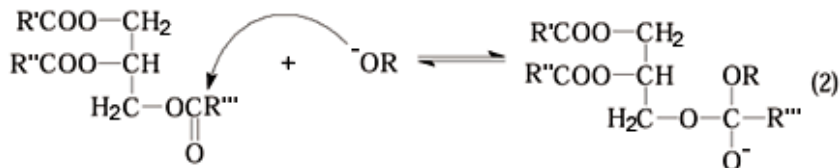
ΣΧΗΜΑ 10. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας όξινης κατάλυσης

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 B 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. Διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερίνης. Τα αλκοξειδία των αλκαλίων (όπως το CH_3ONa για την μεθάνολυση) 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 λίπαση

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 (διαλύτης, 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:

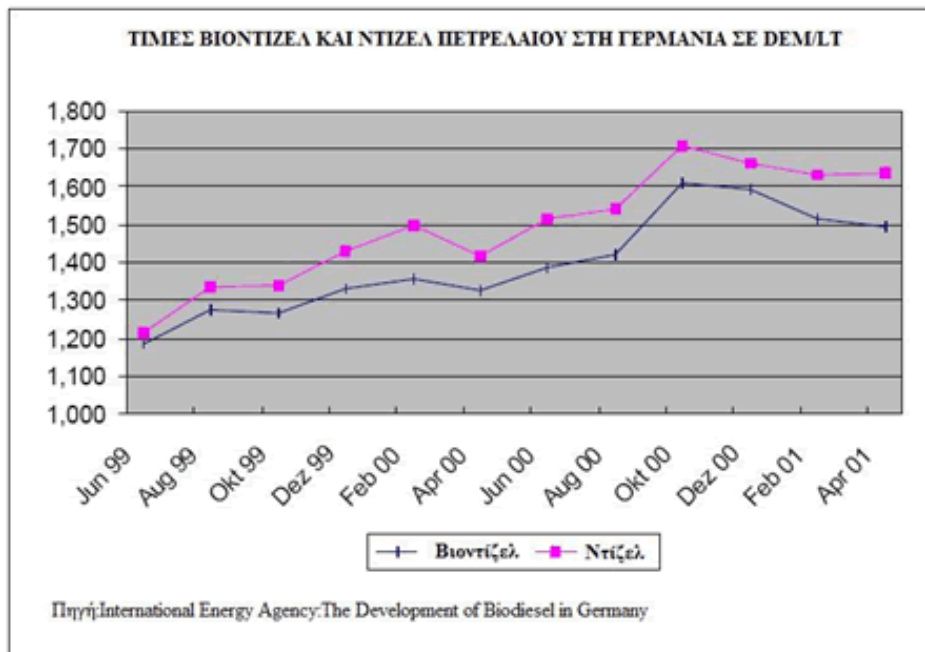
- Αμίνες όπως: τριεθλαμίνη, πιπεριδίνη, 1.2.2.6.6-πενταμέθυλοπιπεριδίνη, πιριδίνη, 2.6-δι-τριτοταγής-βουτιλοπιριδίνη και 4-διμεθυλο-αμινοπιριδίνη (DMAP).
- Αμιδίνες όπως: 1.8-διαζαδίκυκλο[5.4.0]ενδεκα-7-ένιο(DBU) and 1.5- διαζαδίκυκλο [4.3.0]ενεα-5-ένιο (DBN).
- Γουανιδίνες όπως: 1.5.7- τριαζαδίκυκλο [4.4.0]δέκα-5-ένιο (TBD), 1.1.3.3-τετραμεθυλογουανιδίνη (TMG), 1.1.2.3.3-πενταβουτυλογουανιδίνη (PBG), 1.3-διφαινυλογουανιδίνη, 1.2.3-τριφαινυλογουανιδίνη και άμινο- και νιτρογουανιδίνες.
- Τριαμινο(ιμινο)φωσφοράνια όπως τριτοταγής-βουτυλιμινο-2-διεθλαμινο-1.3-διμεθυλο-περυδρο-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 K₂CO₃). 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% CH₃ONa παράγει περισσότερο από 98% των μεθυλεστέρων μετά από 30 min), η χρήση της δεν απαιτεί οποιοσδήποτε 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-δίκυκλοεξυλ-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€/m³ 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
ΣΥΝΟΛΟ	1065	1434	2246

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 γαλόνι. 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 γαλόνι 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 υπολογίστηκε 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 γαλόνι 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.

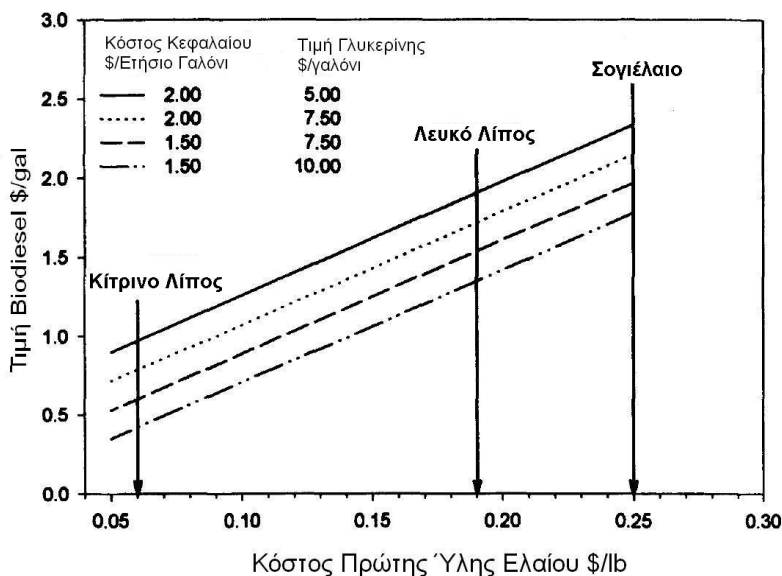
Το ΣΧΗΜΑ 6 παρουσιάζει ένα διάγραμμα ευαισθησίας για τις περιπτώσεις με χαμηλότερα κόστη εγκατάστασης και μεταβλητές τιμές γλυκερόλης ως συνάρτηση της τιμής του ελαίου τροφοδοσίας. Εικονίζονται τρεις διαφορετικές περιπτώσεις τροφοδοσίας με έλαιο. Αυτές είναι η χρήση σογιελαίου ή άλλων φυτικών ελαίων, 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 χρησιμοποίηση 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 το ενεργειακό του περιεχόμενο 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 τριαλκυλγλυκερίδια. 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 70°C ενώ το ολεϊκό οξύ λιώνει στους 16°C. Η μόνη διαφορά τους είναι η παρουσία ενός απλού διπλού δεσμού στη δομή του ολεϊκού 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 ολεϊκό οξύ. Το σογιέλαιο, το καλαμποκέλαιο, το φιστικέλαιο κ.α. περιέχουν κυρίως ακόρεστα οξέα. η πλειονότητα των οποίων αποτελείται από ολεϊκά και λινολεϊκά 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 Ανθρακα : Δεσμοί	Μοριακός Τύπος	Λιπαρά Οξέα		Μεθυλεστέρες	
			Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)
Καπρυλικό (Caprylic)	C8:0	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16.5	239	-40	193
Καπρικό (Capric)	C10:0	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31.3	269	-18	224
Λαουρικό (Lauric)	C12 :0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	43.6	304	5.2	262
Μυριστικό (Myristic)	C14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	58.0	332	19	295
Παλμιτικό (Palmitic)	C16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	62.9	349	30	338
Παλμιτολεϊκό (Palmitoleic)	C16:1	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	33	-	0	-
Στεαρικό (Stearic)	C18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69.9	371	39.1	352
Ολεϊκό (Oleic)	C18:1	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	16.3	-	-19.9	349
Λινολεϊκό (Linoleic)	C18:2	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-5	-	-35	366
Λινολεϊνικό (Linolenic)	C18:3	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-11	-	-	-
Αραχιδικό (Arachidic)	C20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	75.2	-	50	-
Εικοσιενικό (Eicosenoic)	C20:1	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₉ COOH	23	-	-15	-
Μπεχενικό (Behenic)	C22:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	80	-	54	-
Ευρυσικό (Eurcic)	C22:1	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	34	-	-	-

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

Αριθμός Ανθρακα	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	
Ηλιέλαιο	-	-	-	0.3	7-11	3-6	5-10	-	0-1	22-34	-	50-60	2-10
				-	6.0	4.2	1.4	-	-	18.7	-	69.3	0.3

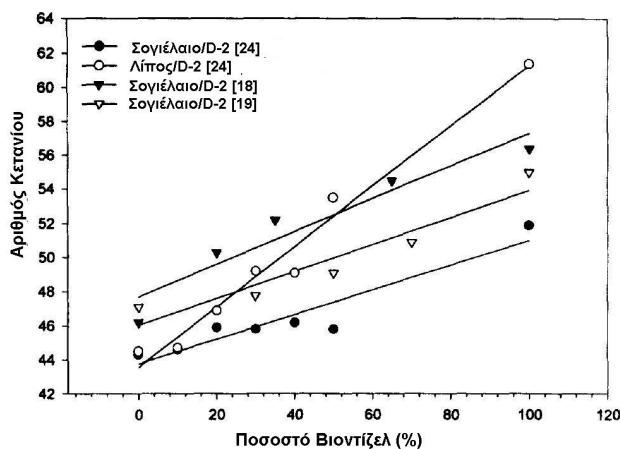
Ιδιότητες καύσης

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 αριθμός 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 δείχθει 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 No 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 No.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

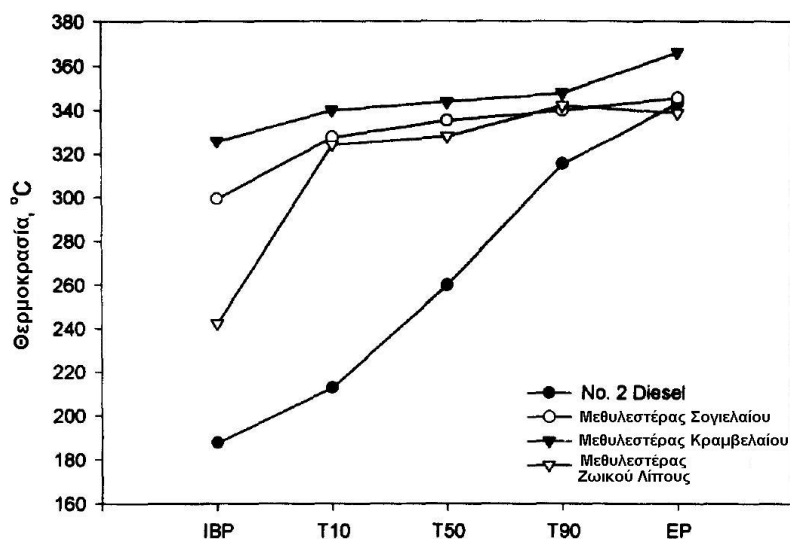
ΠΙΝΑΚΑΣ 13. Σημεία ανάφλεξης καυσίμου ντίζελ No 2 και διαφόρων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (βιοντίζελς) [Graboski].

Βιβλ. παραπομπή	Καύσιμο	Σημείο Ανάφλεξης (°C)
	Καύσιμο ντίζελ No 2	60-72
[16]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	>110
[17]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	179
[20]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	143
[21]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	174
[23]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	141
[24]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	>66
[25]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	117
[31]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	110
[43]	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	127
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας σογυλαίου	131
[26]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	84
[28]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	152
[30]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	188
[31]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	250
[32]	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	175
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας κραιμπελαίου	170
[25]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	138
[43]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	96
[44]	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	23
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας ζωικού λίπους	117
[23]	Αιθυλεστέρας σογυλαίου	160
[23]	Βουτυλεστέρας σογυλαίου	158
[32]	Αιθυλεστέρας κραιμπελαίου	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, μεθυλεστέρα κραμβελαίου και μεθυλεστέρα 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 κolloειδούς 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 κρυσταλλινών παχύρρευστου υποπροϊόντος, οι οποίοι σχηματίζονται κατά την ψύξη του καυσίμου και έτσι να μειώσουν 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 κolloειδούς 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 κρραμβελαίου. Οι μεθυλεστέρες σογιελαίου και κρραμβελαίου 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

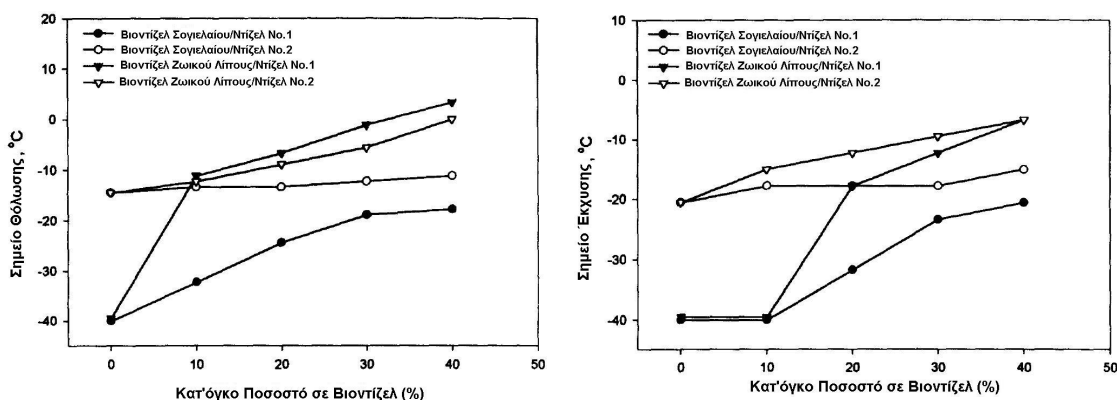
Midwest Biofuels [50] δημοσίευσε δεδομένα σχετικά με την ανάμιξη εστέρα σογιελαίου και εστέρα λίπους με καύσιμα ντίζελ No 1 και No 2 αντίστοιχα. Το καύσιμα ντίζελ που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάμιξη είχαν σημεία θόλωσης και έκχυσης κοντά στο κατώτερο όριο του τυπικού εύρους διακύμανσης των καυσίμων 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^α, 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 κραμβελαίου	-1	-9	-
[27]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	-4	-	-
[29]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	-4	-12	-13
[30]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	-11	-	20
[31]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	-	-7	-
[32]	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	0	-15	-
Μέση τιμή	Μεθυλεστέρας κραμβελαίου	-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 κραμβελαίου	-2	-15	-
[34]	Μεθυλεστέρας ηλιελαίου	-	-7	-
[33]	Μεθυλεστέρας βαμβακελαίου	-	3	-
[34]	Μεθυλεστέρας φοινικέλαιου	-	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

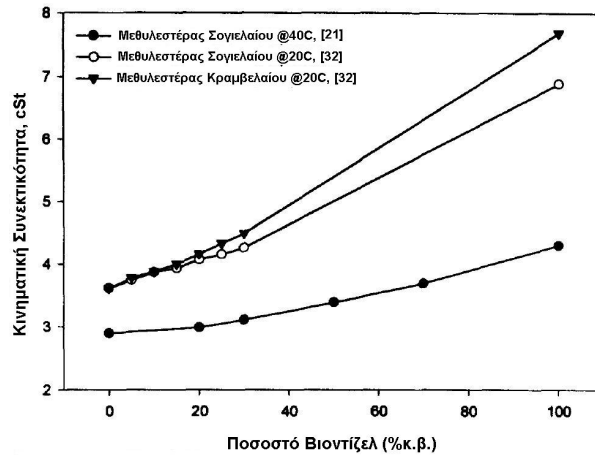
συνενωθούν. Αυτοί επηρεάζουν το σημείο έκχυσης και το σημείο απόφραξης του φίλτρου. Η χρήση προσθέτων βελτίωσης των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες θα απαιτηθεί στην περίπτωση των εμπορικά διαθέσιμων βιοντίζελ και μιγμάτων αυτών, ειδικά κατά τους χειμερινούς μήνες. Η εταιρεία Midwest Biofuels [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 θλώσης σε σχέση με τους εστέρες ολεϊκού οξέος. Τροποποίηση ή καθαρισμός αυτών των υλικών μπορεί να έχει ένα δυσανάλογο αποτέλεσμα στις ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες.



ΣΧΗΜΑ 16. Μεταβολή του σημείου θλώσης 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 κραιβελαιίου 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 Σογιέλαιου	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 σογιελαίου 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 σογιελαίου 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 οξείδωση. 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 οξείδωση 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 σογιελαίου 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 σογιελαίου (Πίνακας 16). Οι Ryan et al. [56] εξέτασαν την χρήση σογιελαίου. 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 οξείδωση 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 οξείδωσης, 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 οξείδωσης 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 οξείδωσης του καυσίμου όπως επίσης της τάσης για διάβρωση. Στο τέλος των εξαμήνων 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 κραμβελαίου 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 κραμβέλαιο 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]. Παραλαυτά 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 σχολιάσθηκαν 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 κραμβελαίου. 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 παρουσιάσθηκαν 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 Σογυελαίου (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 ² /s (cSt)	ASTM D445	1.3-4.1	1.9- 6.0	3.5-5.0	
Σημείο Ανάφλεξης	°C	ASTM D93	52 min	100 min	100 min	
Ψυχρή απόφραξη φίλτρου						
Θερμική περίοδος	°C	ASTM D4359	*	Πελάτης	-	
Χειμερινή περίοδος	°C				-20 max	
Σημείο Έκχυσης						
Θερμική 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 συμπυκνώματος						
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/m ³	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/m ³	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 CO₂ με βαρυμετρική ανάλυση της κατανάλωσης καυσίμου. Η αβεβαιότητα των τιμών κατανάλωσης καυσίμου από την αξιοποίηση των μετρήσεων εκπομπών CO₂ 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_x 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_x 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 σογιελαίου και αιθυλεστέρα σογιελαίου σε έναν υπερπληρωμένο κινητήρα John Deere 4239TF αμέσου έγχυσης ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρική πέδη. Η ειδική κατανάλωση καυσίμου, η ροπή και η πραγματική ισχύς στο πλήρες φορτίο συσχετίστηκαν άμεσα με τη θερμογόνο δύναμη ανά μονάδα όγκου των καυσίμων.

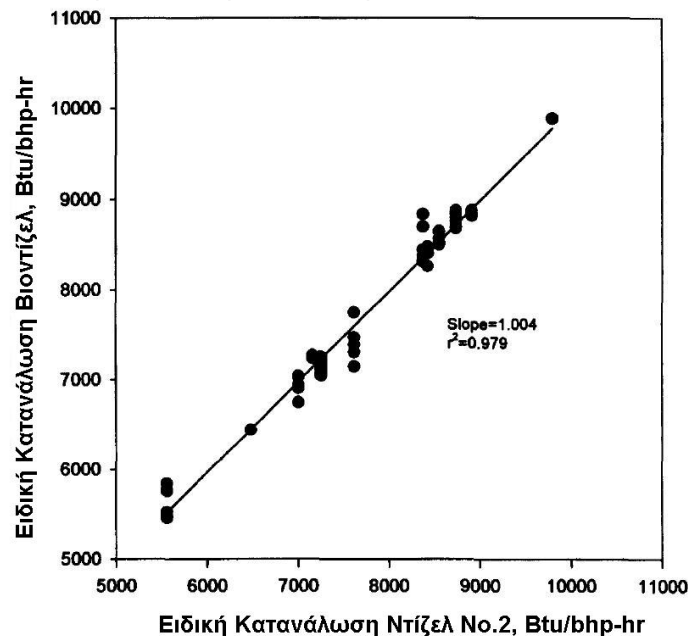
ΠΙΝΑΚΑΣ 21. Αποτελέσματα μετρήσεων για την ειδική κατανάλωση καυσίμου για βιοντίζελ (μεθυλεστέρες σογιελαίου) και μίγματα βιοντίζελ/καυσίμου ντίζελ No 2 που ελήφθησαν με το κύκλο μεταβατικής λειτουργίας EPA για τον κινητήρα DDC Series 60 [19]

Βιοντίζελ (%)	Εκπομπές CO ₂ (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 μήκους 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 [^]V-92TA DDECII. Η αναμενόμενη μεταβολή θα ήταν 2.2% απώλεια στην οικονομία καυσίμου.

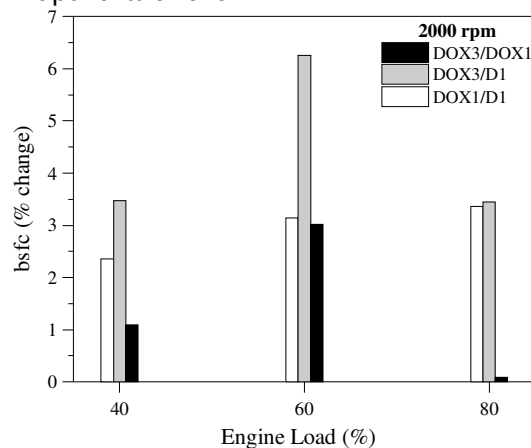
Οι Howes και Rideout [67.68] εξέτασαν τις εκπομπές ρύπων και την οικονομία καυσίμου δυο αστικών λεωφορείων χρησιμοποιώντας τρεις κύκλους πόλης για λεωφορεία με καύσιμο ντίζελ και μίγμα μεθυλεστέρα σογιελαίου 20% (B-20). Επίσης πραγματοποίησαν δοκιμές με το καύσιμο B-20 χρησιμοποιώντας καταλύτη NOx και μεταβάλλοντας τις προπορείες έγχυσης. Ο Πίνακας 17 δείχνει την αυτονομία καυσίμου σε mpg που υπολογίστηκε με βάση τις εκπομπές CO₂. 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 δύναμη 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 (D11) με LHV = 43.03 MJ/kg, μίγματος D11 με 30% κ.β. βιοντίζελ κραμβελαίου (RME30) με LHV = 41.22 MJ/kg και μίγματος D11 με 30% κ.β. με γλυκολιθέρες (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 Αριζόνα 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 φορητό μεταφορές 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 καύσιμο. 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 άκροστοι 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 σπηλαίωσης 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 σπηλαίωσης. 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 ωριότερη 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 οξείδωση 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 σογυελαίου (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 σογυελαίου. Ο Macchi [78] ανέφερε μεγαλύτερη διάλυση για το μεθυλεστέρα κραμβελαίου. Ο Schloegl [79] ανέφερε σοβαρά φαινόμενα διάλυσης καυσίμου στο λιπαντικό έλαιο με αποτέλεσμα την πτώση 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 υπόψιν 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 σογυελαίου 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 καμία 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 σογιελαίου όπως επίσης και μεθυλεστέρες κραιμβελαιίου

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 σογιελαίου [80]	6100	-	-
Μεθυλεστέρας κραιμβελαιίου [91]	7000	0.140	-
Αιθυλεστέρας κραιμβελαιίου [91]	>7000	0.085	-
B-2 (Μεθυλεστέρας σογιελαίου) [80]	4400		
B-5 (Μεθυλεστέρας σογιελαίου) [80]	4500		
B-10 (Μεθυλεστέρας σογιελαίου) [80]	5200		
B-20 (Μεθυλεστέρας σογιελαίου) [80]	5200	0.193	0.13
B-30 (Μεθυλεστέρας σογιελαίου) [80]	-	0.206	0.13
B-20 (Μεθυλεστέρας κραιμβελαιίου) [91]	4600	0.190	-
B-50 (Μεθυλεστέρας κραιμβελαιίου) [91]	5550	0.180	-
B-20 (Μεθυλεστέρας κραιμβελαιίου) [91]	4700	0.165	-
B-50 (Μεθυλεστέρας κραιμβελαιίου) [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 ± 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 σογιελαίου και κραιμβελαιίου 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_x δηλ. NO₂, 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_x 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_x 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.

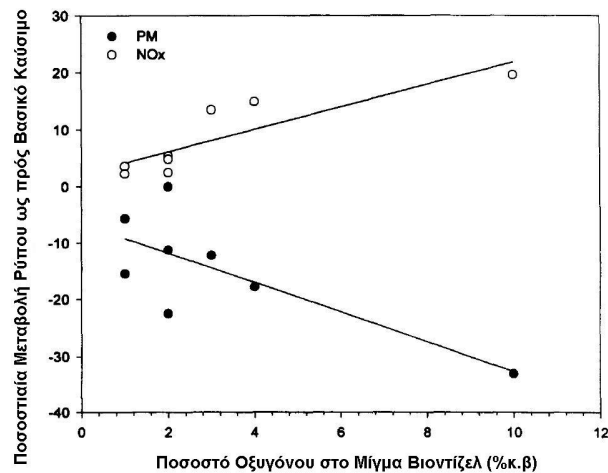
Η συλλογή των διερευνήσεων συντονίσθηκε κυρίως από το Εθνικό Συμβούλιο Βιοντίζελ (ΗΠΑ) για ένα πιλοτικό πρόγραμμα του Γραφείου Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA). Ο Πίνακας 21 παρουσιάζει μια σύνοψη των εκπομπών ρύπων που μετρήθηκαν από παλαιότερου τύπου 2-X κινητήρες χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο δοκιμών 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:

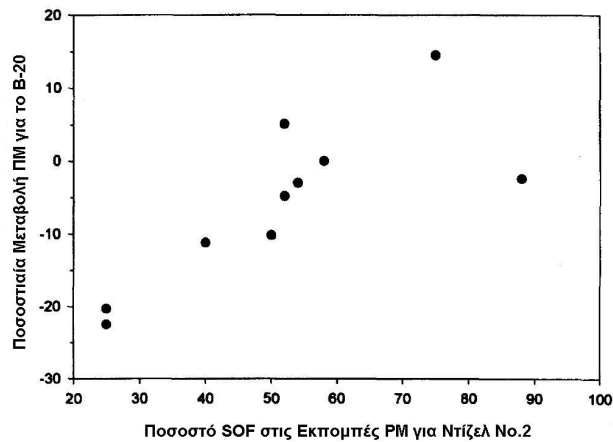
- Αύξηση των εκπομπών NOx
- Μείωση των εκπομπών PM, CO και THC
- Μείωση της εκπεμπόμενης ποσότητας στερεού άνθρακα

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.



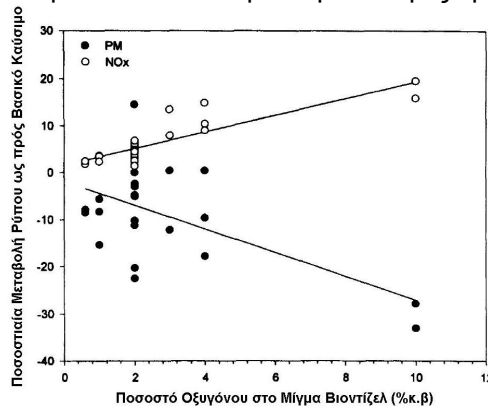
ΣΧΗΜΑ 20. Μεταβολή της ποσοστιαίας μεταβολής των εκπομπών PM και NOx συναρτήσεϊ του ποσοστού οξυγόνου στο μίγμα βιοντίζελ. Τα αποτελέσματα προέρχονται από μετρήσεις που έγιναν σε 2-Χ κινητήρες ντίζελ και παρουσιάζονται στον Πίνακα 23



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 φανερώουν 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 φανερώουν ότι η αύξηση των NO_x 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 κραμβελαίου και λίπους.



ΣΧΗΜΑ 22. Μεταβολή της ποσοστιαίας διακύμανσης PM και NO_x 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_x 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-X κινητήρων ντίζελ βαρέος φόρτου H = πραγματική λειτουργία (hot runs), A = σύνθετες δοκιμές (composite)

Βιβλ. παραπομπή	Κινητήρας	Ρυθμίσεις	Δοκιμή	Καύσιμο	NO _x (g/bhp-hr)	PM (g/bhp-hr)	CO (g/bhp-hr)	THC (g/bhp-hr)	SOF (g/bhp-hr)	Μεταβολή PM (%)	Μεταβολή NO _x (%)
[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 (ARB)	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	A	B-20/ Σόγια	8.2	0.21	1.59	0.55	0.134	5.0	-3.8
		1 deg									
		Εργοστασιακές + Καταλύτης	A	B-20/ Σόγια	9.12	0.11	0.95	0.21	0.058	-45.0	7.0
		Εργοστασιακές + Καταλύτη	A	B-20/ Σόγια	8.35	0.12	1.05	0.25	0.053	-40.0	-2.0
		+ 1 deg									
		Εργοστασιακές + Καταλύτη	A	D-2	8.18	0.14	1.21	0.29	0.049	-30.0	-4.0
		+ 1 deg									
		Αλλαγή προπορείας	A								
		1 deg									
[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	H	D-2	4.45	0.26	1.65	0.45	0.070	-5.8	1.1
		3 deg									

		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									
		Ρυθμίσεις μετασκευής	+	H	B-20/ Σόγια	10.29	0.32	2.47	0.72	0.259	13.5	-12.2
		Αλλαγή προπορείας deg	1.5									
		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									
		Ρυθμίσεις μετασκευής	+	A	B-20/ Σόγια	8.48	0.375	3.4	0.81	0.260	33.0	-27.7
		Αλλαγή προπορείας deg	4									
		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 Adept Group [31] πραγματοποίησε πειραματικές μετρήσεις σε έναν κινητήρα 6V92TA MUI του 1983, ο οποίος μετασκευάστηκε 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_x 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_x 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_x 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_x 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 _x (g/mile)	PM (g/mile)	SOF (%)	Αλδεύδες
1981 DDC 8V-71				
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
1988 DDC 6V-92TA				
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_x 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_x. 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_x φαίνεται ότι εξαρτώνται από το είδος του οξυγονούχου πρόσθετου που χρησιμοποιείται.

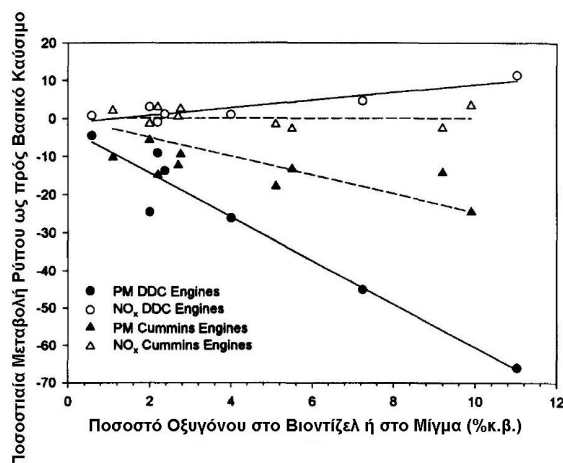
ΠΙΝΑΚΑΣ 29. Σύγκριση μεταξύ εκπομπών ρύπων από ένα καύσιμο ντίζελ χαμηλού θείου (D-2) και καθαρό μεθυλεστέρα σογυλαίου που ελήφθησαν με βάση το κύκλο οδήγησης CBD για ένα δίχρονο κινητήρα 6Ω-92 (μέσες τιμές από πολλούς κύκλους) [89]

Εκπομπές (g/mile)	Ντίζελ χαμηλού θείου	100% Μεθυλεστέρας σογυλαίου	Μεταβολή (%)
THC	2.58	1.04	-59.8
NO _x	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 σογυλαίου όπως επίσης μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες κρραμβελαίου. 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.



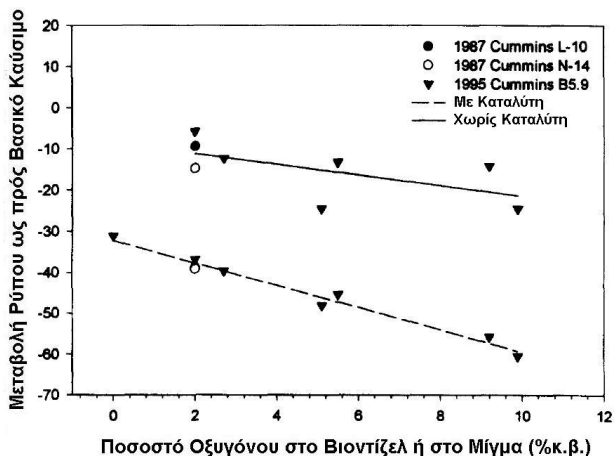
ΣΧΗΜΑ 23. Μεταβολή της ποσοστιαίας διακύμανσης των εκπομπών PM και NO_x συναρτήσει του ποσοστού οξυγόνου στο μίγμα βιοντίζελ/ντίζελ ή στο καθαρό καύσιμο βιοντίζελ. Δίνονται αποτελέσματα για διάφορους κινητήρες ντίζελ.

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

Βιβλ. παραπομπή	Κινητήρας	Ρυθμίσεις	Δοκιμή	Καύσιμο	NO _x (g/bhp-hr)	PM (g/bhp-hr)	CO (g/bhp-hr)	THC (g/bhp-hr)	SOF (g/bhp-hr)	Μεταβολή PM (%)	Μεταβολή NO _x (%)
[19]	DDC Series 60-91 DDECII	Εργοστασιακές	A	D-2	4.635	0.300	4.458	0.164	-	-	-
Εργοστασιακές		A	B-20/ Βιοντίζελ	4.688	0.259	4.141	0.143	-	-13.72	1.14	
Εργοστασιακές		A	B-35/ Βιοντίζελ	4.680	0.222	3.668	0.148	-	-26.13	0.97	
Εργοστασιακές		A	B-65/ Βιοντίζελ	4.848	0.165	3.178	0.120	-	-45.08	4.60	
		Εργοστασιακές	A	Καθαρό Βιοντίζελ	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	5.78	0.280	1.96	0.82	-	-9.4	2.5	
Αλλαγή προπορείας κατά ? deg		A	B-20/ Βιοντίζελ	5.55	0.301	1.86	0.89	-	-2.9	-1.6	
Εργοστασιακές + Καταλύτης		A	B-20/ Βιοντίζελ	5.78	0.189	0.91	0.28	-	-38.8	2.5	
Αλλαγή προπορείας κατά ? deg + Καταλύτης		A	B-20/ Βιοντίζελ	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 θεσμοθετημένα 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 Νο 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 οξείδωσης 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

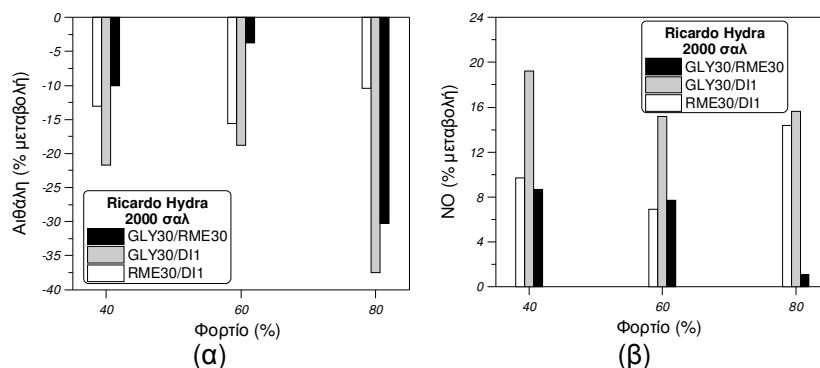
Αποτελέσματα υπάρχουν διαθέσιμα μόνο για κινητήρες Cummins και φανερώνουν ότι η πτώση των εκπομπών σωματιδίων αιθάλης μπορεί να ενταθεί με συνδυασμό χρήσης βιοντίζελ και καταλυτών οξειδωσης. Με βάση απομονωμένα αποτελέσματα από διαφορετικές διερευνήσεις δεν μπορεί να εξαχθεί ένα σαφές συμπέρασμα. Παρολαυτά 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%) αναμίχθηκε με βιοντίζελ ώστε να δώσουν ένα μίγμα με ποσοστό βιοντίζελ 20% (B-20) και αυτό αναμίχθηκε 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).

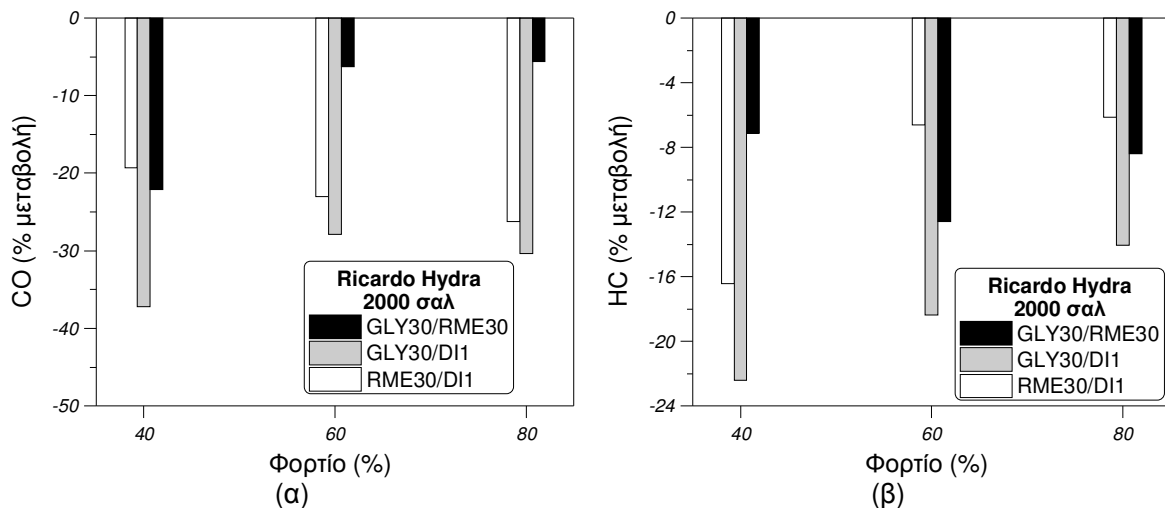
Η ποσοστιαία μεταβολή των εκπομπών NOx μεταξύ των ζευγών καυσίμων DI1-RME30, DI1-GLY30 και RME30-GLY30 δίνεται στο Εικόνα 15β για όλες τις περιπτώσεις λειτουργίας που εξετάζονται εδώ. Όπως παρατηρείται, η προσθήκη είτε RME είτε Γλυκολαιθέρων συνοδεύεται από μια αύξηση των εκπομπών NOx, η οποία είναι 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_x 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_x 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_x για δεδομένα επίπεδα PM αλλά όχι η ταυτόχρονη μείωση των PM και των NO_x 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_x 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_x και διαπιστώθηκε ότι αυτή η τεχνική (όχι απαραίτητα βέλτιστη) μπορεί να προκαλέσει μείωση των εκπομπών NO_x 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 _x	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_x 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_x παρέμεινε σταθερός και ίσος με 1.2. Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι εκπομπές NO_x 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 Cl. 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 λειτουργήσε 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 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 Methyl ester – 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 ουσιαστικά 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-Χ 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 σογιελαίου)
3. Δεκαεξάνιο
4. Δωδεκάνιο
5. Καθαρός μεθυλεστέρας λαουρικού οξέος
6. Καθαρός μεθυλεστέρας παλμικού οξέος
7. Καθαρός μεθυλεστέρας ολεικού οξέος'

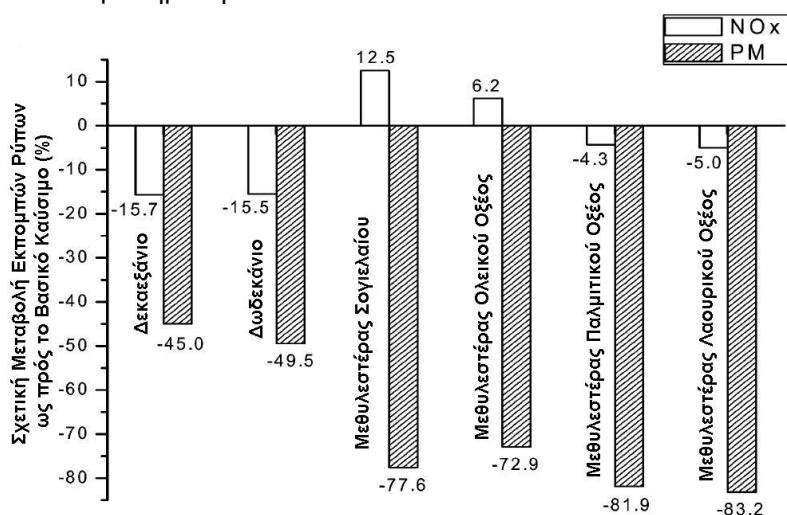
Τα αποτελέσματα για τις εκπομπές ρύπων φαίνονται στον επόμενο πίνακα ενώ στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η σχετική μεταβολή των ρύπων σε σχέση τις εκπομπές του βασικού καυσίμου ντίζελ.

ΠΙΝΑΚΑΣ 32. Πειραματικά αποτελέσματα εκπομπών ρύπων [110]

Καύσιμο	Εκπομπές ρύπων (g/hr-hr)			
	HC	CO	NO _x	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)

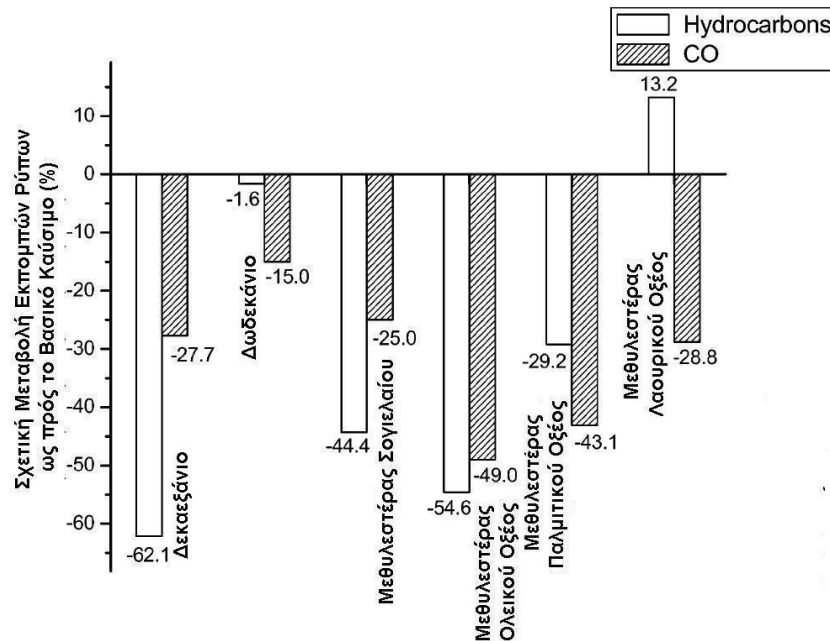
*Σε παρένθεση δίνεται η τυπική απόκλιση

**Μετρήσεις με νέο υπερπληρωτή.



ΣΧΗΜΑ 27. Ποσοστιαία μεταβολή των εκπομπών NO_x 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_x 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_x σε σχέση με το βασικό καύσιμο. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των οργανικών ενώσεων επηρέασε ελάχιστα τις εκπομπές NO_x 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_x δεν ταυτίζονταν ποσοτικά και σε πολλές περιπτώσεις ποιοτικά, όλες φαίνεται να επιβεβαιώνουν ότι παρατηρείται αύξηση των εκπομπών NO_x σε κινητήρες ντίζελ κατά τη λειτουργία τους με βιοντίζελ. Οι εκπομπές NO_x 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 υπήρχε αύξηση των NO_x 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 NO_x 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 NO_x 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_x.
3. Μια άλλη ιδιότητα που μπορεί να ευθύνεται για την αύξηση των εκπομπών NO_x 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_x.
 5. Η χημεία της καύσης του καυσίμου στην περιοχή της φλόγας μπορεί να είναι υπεύθυνη για την παραγωγή NO_x. 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_x 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 οξειδωσης 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 εκτέμφθηκαν 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 θεσμοθετημένους 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 σχηματίζει 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 CO₂.
- 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_x. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση της τοπικής διαθεσιμότητας οξυγόνου στο θάλαμο καύσης αφού όπως είναι γνωστό ο σχηματισμός NO_x 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_x.
- 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 ανάμειξη 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. NSDB4FI5 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 Biovíζη 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/NO2PAH. 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.