ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΑΓΕΙΡΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ GASOIL ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

Επιβλέπων Επ. Καθηγητής: ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΜΑΝΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2012-2013 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Θα ήθελα να εκφράσω την εκτίμηση και τις ευχαριστίες μου στον υπεύθυνο του θέματος, Επίκουρο Καθηγητή κ. Καρώνη Δημήτριο που μου έδωσε την δυνατότητα να ασχοληθώ με την συγκεκριμένη εργασία. Ιδιαίτερα πολύτιμη ήταν η επιστημονική του καθοδήγηση, συμβάλλοντας καθοριστικά στην διεκπεραίωση του θέματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την Χημικό Μηχανικό και Υποψήφια Διδάκτορα, Δέσποινα Χείλαρη που ήταν δίπλα μου σε όλη την διάρκεια της διαδικασίας. Το πλούσιο γνωστικό της υπόβαθρο με βοήθησε να λύσω τα τυχόν προβλήματα κατά την πειραματική διαδικασία και κατά την συγγραφή της εργασίας.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την Χημικό Μηχανικό και Υποψήφια Διδάκτορα Μαρία Ατζέμη για την επιστημονική και ψυχολογική της υποστήριξη. Επίσης, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και προς τα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής τους καθηγητές κ. Ευριπίδη Λόη και κ. Φανούριο Ζαννίκο που είχαν την καλοσύνη να αξιολογήσουν την εργασία. Αξιοσημείωτο ήταν το άριστο κλίμα συνεργασίας με τους συναδέλφους μου και γενικότερα με το προσωπικό του Εργαστηρίου.

Μάνου Κωνσταντίνα

Αθήνα, Οκτώβριος 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη του υδρογονοκατεργασμένου χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου (HUCO) ως υποκατάστατο του ντίζελ κίνησης. Η υδρογονοεπεξεργασία αποτελεί μία εναλλακτική μέθοδο για την μετατροπή των φυτικών ελαίων σε καύσιμα μεταφορών υψηλής ποιότητας, ακόμα και σε περιπτώσεις που το φυτικό έλαιο είναι υποβαθμισμένο, όπως τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Το δείγμα HUCO προμηθεύτηκε από τη πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ και η χρήση του ως αυτούσιο καύσιμο ήταν ανέφικτη εξαιτίας των δυσχερών του ιδιοτήτων ψυχρής ροής και της αρκετά χαμηλής του πυκνότητας. Παρόλα αυτά, το HUCO χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά καλό αριθμό κετανίου και σε συνδυασμό με την χαμηλή του πυκνότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμιξης για την αναβάθμιση μεσαίων αποσταγμάτων χαμηλής ποιότητας. Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν μίγματα HUCO με ένα δείγμα LCO (Light Cycle Oil) και ένα δείγμα gasoil χαμηλού αριθμού κετανίου LCN (Low Cetane Number), τα οποία προμηθεύτηκαν από το διυλιστήριο των ΕΛΠΕ του Ασπρόπυργου.

Παρασκευάστηκαν λοιπόν μίγματα HUCO-LCN και HUCO-LCO με περιεκτικότατα σε HUCO από 0-100 %vol και βήμα ανάμιξης 10 %vol. Μελετήθηκαν οι εξής βασικές ιδιότητες: καμπύλη απόσταξης, πυκνότητα, ιξώδες, ιδιότητες ψυχρής ροής, αριθμός και δείκτης κετανίου. Η περιεκτικότητα σε θείο δεν λήφθηκε υπόψη ως παράμετρος διότι ενώ το HUCO έχει μηδενικό ποσοστό θείου, τα δύο δείγματα gasoil που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αρκετά πάνω από το όριο των 10 mg/kg. Άλλωστε το διυλιστήριο έχει την δυνατότητα να εφαρμόσει πιο έντονες συνθήκες υδρογονοκατεργασίας, για την καλύτερη απομάκρυνση των ετεροατόμων στα κλάσματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως ντίζελ συστατικά ανάμιξης. Τα μίγματα χαρακτηρίστηκαν με βάση το πρότυπο EN 590, όπου εξαιτίας του υψηλού CFPP του HUCO, οι ιδιότητες ψυχρής ροής στόχευαν να πληρούν τις ήπιες καλοκαιρινές προδιαγραφές της εύκρατης ζώνης, στην οποία επάγεται η Ελλάδα αλλά και γενικότερα οι ζεστές περιοχές της Μεσογείου. Το καθαρό HUCO ήταν σύμφωνο με τα όρια που θέτει η τεχνική προδιαγραφή CEN/TS 15940 παραφινικών ντίζελ καυσίμων προερχόμενα από σύνθεση ή υδρογονοκατεργασία.

Συμπερασματικά, η χαμηλή πυκνότητα του HUCO ήταν εποικοδομητική για την ανάμιξη του με τα βαριά κλάσματα gasoil και ο υψηλός αριθμός κετανίου του συντέλεσε ουσιαστικά στην βελτίωση των ιδιοτήτων ανάφλεξης των προκύπτων μιγμάτων. Παρατηρήθηκε αναλογική μεταβολή της πυκνότητας, του ιξώδους, του αριθμού και του δείκτη κετανίου από την περιεκτικότητα σε HUCO. Αξιοσημείωτη συμπεριφορά παρουσίασαν οι ιδιότητες ψυχρής ροής

των μιγμάτων HUCO-LCO, όπου για μικρές συγκεντρώσεις HUCO (<30%vol) αντί της αναμενόμενης αύξησης τους με την προσθήκη του παραφινικού HUCO παρατηρήθηκε πτώση. Η προαναφερθείσα συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευτεί με την θεωρία ταπείνωσης του σημείου πήξεως (freezing point depression) που παρατηρήθηκε μόνο στα μίγματα HUCO-LCO εξαιτίας της μεγάλης διαφορά που υπάρχει μεταξύ της παραφινικής σύστασης του HUCO (91.4 %wt, C15-C18) και της αρωματικής φύσης του LCO (≈88% wt). Από τα μίγματα HUCO-LCN μόνο τα B30 και B40 ήταν σύμφωνα με όλες τις εξεταζόμενες παραμέτρους του EN 590, ενώ κανένα μίγμα HUCO-LCO δεν ήταν εντός προδιαγραφών γιατί μία του ιδιότητα και συγκεκριμένα η θερμοκρασίας ανάκτησης του 95 %vol συμπυκνώματος (T95) ήταν πολύ υψηλή. Έπειτα από υπολογισμούς θεωρήθηκε σκόπιμη η αξιοποίηση του LCO σε τριαδικό μίγμα. Η σύσταση του τριαδικού που μελετήθηκε βρέθηκε ύστερα από τον συνυπολογισμό πολλών παραμέτρων και ήταν ίση με 40% HUCO- 50% LCN- 10% LCO κατ΄ όγκο. Το τριαδικό μίγμα που παρασκευάστηκε ήταν εντός προδιαγραφών, έχοντας μάλιστα αρκετά καλή T95.

ABSTRACT

The scope of this work is to examine the use of hydroprocessed used cooking oils as substitute for automotive diesel fuel. Hydroprocessing is an alternative method for the transformation of vegetable oils into high quality transport fuels, even if the quality of the oils is low, such as used cooking oils. The HUCO sample was supplied from the small-scale pilot plant hydroprocessing unit of CPERI/CERTH and its use as neat fuel was proved to be very difficult, due to its poor cold flow properties and its low density. However, the HUCO is a high quality fuel with extremely good cetane number and in conjunction with its low density, it can be utilized as diesel blending component for the upgrading of low quality middle distillates. For this reason, there were examined mixtures of HUCO with one LCO sample and one low cetane number (LCN) gasoil, which were supplied from the ELPE refinery of Aspropyrgos.

As a result, mixtures of HUCO-LCN and HUCO-LCO prepared, with the addition of HUCO by a step of 10 %vol covered all the range from neat low cetane number gasoil and LCO to pure HUCO. So, the follow properties were measured: distillation curve, density, viscosity, cold flow properties, cetane number and cetane index. The sulphur content wasn't consider as a parameter, because although the HUCO has zero sulphur content, the two gasoil samples were over enough the limit of 10 ppm. Besides, the refinery has the opportunity to perform a more severe hydrotreatment in the gasoil samples that can be used as diesel blending components in order to

produce diesel that complies with the strict sulfur content. The mixtures were estimated with the EN 590 requirements, where due to the HUCO's high CFFP, the cold properties aimed to be conformed to the mild requirements of the summer grade fuels of the temperate climate zone, where Greece and generally the warm Mediterranean regions are included. The neat HUCO was in accordance with the technical specification CEN/TS 15940 for paraffinic diesel fuels derived from synthesis or hydrotreatment.

In conclusion, the HUCO's low density was beneficial for its blending with the heavy gasoil distillates and its high cetane number contributed to the improvement of the ignition characteristics of the resulting mixtures. It was observed analogically change of the density, the viscosity, the cetane number and cetane index according to the HUCO content. A remarkable behavior was noted at the cold flow properties of HUCO-LCO mixtures, where for small HUCO concentrations (<30 %vol), instead of their anticipated increase with the HUCO addition, they decreased. This phenomenon can be attributed to the freezing depression theory which took place only to the mixtures HUCO-LCO due to the significant difference between the paraffinic content of HUCO (91.4 %wt C15-C18) and the aromatic nature of LCO (≈88 %wt). From the HUCO-LCN mixtures, only the B30 and B40 where in conformance with the EN 590 for all the measured properties, while none mixtures of the HUCO-LCO blends was within specifications, because one property and especially the temperature of the 95 %vol distillate (T95) was very high. After calculations, the exploitation of LCO in ternary blends was considered valuable. The appropriate composition of the ternary blend was concluded after taking into consideration different parameters and it was decided to be 40% HUCO- 50% LCN- 10% LCO by volume. The ternary blend that prepared was in accordance with the EN 590, having a very good T95.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

BTL: Biomass to Liquid
CEN: European Normalization Committee
CFPP: Cold Filter Plugging Point
CFR: Cooperative Fuel Research
CI: Cetane Index
CN: Cetane Number
CTL: Coal to Liquid
DCN: Derived Cetane Number
DME: Di Methyl Ether
DO: Deoxygenation
ETBE: Ethyl Tetriary Boutyl Ether
FA: Fatty Acid
FAME: Fatty Acid Methyl Ester
FCC: Fluied Catalytic Cracking
FIT: Fuel Ignition Tester
F-T: Fischer Tropsch
GTL: Gas to Liquid
HDO: Hydrodeoxygenation
HPLT: High Pressure- Low temperature
HTFT: High Temperature Fisher Tropsch
HTU: Hydrothermal Upgrading
HUCO: Hydrotreated Used Cooking Oil
HVO: Hydrotreated Vegetable Oil
ID: Ignition Delay
IP: Injecting Period
IQT: Ignition Quality Tester
LCN: Low Cetane Number
LCO: Light Cycle Oil
LHSV: Liquid hourly space velocity
LTFT: Low Temperature Fisher Tropsch
TAG: Triglyceride
UCO: Used Cooking Oil
WGS: Water Gas Shift
ΕΚΕΤΑ: Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης
HPL: High Pressure Liquefaction
ΙΔΕΠ: Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων
ΣΘ: Σημείο Θόλωσης
ΣΡ: Σημείο Ροής

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΑΓΕΙΡΙΚΑ ΕΛΑΙΑ (UCO) 10
1.1. Χημική δομή των ελαίων και των λιπών 10
1.2. Ορισμός Απόβλητων Μαγειρικών Ελαίων 11
1.2.1. Ιδιότητες Απόβλητων Μαγειρικών Ελαίων 12
1.2.2. Νομοθεσία για τα Απόβλητα Μαγειρικά Έλαια 13
1.2.3. Προβλήματα ανεξέλεγκτης διάθεσης απόβλητων μαγειρικών ελαίων 14
1.2.4. Οφέλη ανακύκλωσης απόβλητων μαγειρικών ελαίων 15
1.2.5. Διαθεσιμότητα πρώτης ύλης 15

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ 17
2.1. Βιοκαύσιμα 17
2.1.1. Απαιτήσεις από τα βιοκαύσιμα 18
2.1.1.1. Απαιτήσεις για περιβαλλοντική προστασία από τα βιοκαύσιμα 18
2.1.1.2. Απαιτήσεις για οικονομική ανταγωνιστικότητα των βιοκαυσίμων έναντι των ορυκτών καυσίμων 20
2.2. Σύγκριση βιοκαυσίμων 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς 21
2.3. Τεχνολογίες παραγωγής 2^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων 24
2.3.1. Στερεή (φυτική) υπολειμματική βιομάζα 24
2.3.2. Άμεση καύση 25
2.3.3. Αεριοποίηση 25
2.3.4. Υγροποίηση 26
2.3.5. Πυρόλυση 26
2.3.6. Παραγωγή βιοκαυσίμων με την μέθοδο Fischer-Tropsch 28
2.4. Υγρή υπολειμματική βιομάζα 29
2.4.1. Υδρογονοκατεργασία 30
2.4.1.1. Υδρογονοεπεξεργασία 31
2.4.1.2. Υδρογονοπυρόλυση 31
2.4.1.2.1. Αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης 32
2.4.2. Μετεστεροποίηση 34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....35
3.1. Υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων.....35
3.1.1. Αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας.....35
3.1.2. Βασικά χαρακτηριστικά πράσινου ντίζελ (HVO).....38
3.2. Υδρογονοεπεξεργασία χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου (HUCO).....40
3.2.1. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του HUCO.....43
3.2.2. Επίδραση θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας στην σύσταση του HUCO.....45
3.2.3. Συμπεριφορά του HUCO κατά την αποθήκευση.....46
3.2.4. Επιλογή καταλύτη για την υδρογονοκατεργασία του UCO.....47
3.3. Διάφορα είδη ανανεώσιμου ντίζελ.....49
3.3.1. FAME βιοντίζελ.....50
3.3.2. Fischer- Tropsch βιοντίζελ.....52
3.3.3. Υβριδικό βιοντίζελ.....52
3.4. Σύγκριση μεταξύ διαφορετικών ανανεώσιμων ντίζελ.....53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....56
4.1. Βασικές ιδιότητες για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας του ντίζελ.....56
4.2. Καμπύλη Απόσταξης.....61
4.2.1. Μέθοδος ASTM D-86.....62
4.2.1.1. Συσκευή Απόσταξης.....63
4.2.1.2. Πειραματική διαδικασία.....64
4.3. Αριθμός Κετανίου.....66
4.3.1. Προσδιορισμός του προκύπτον αριθμού κετανίου (DCN) με την μέθοδο D 7170–08.....68
4.3.1.1. Αναλυτής Καύσης FIT (Fuel Ignition Tester).....69
4.3.1.2. Πρότυπες συνθήκες λειτουργίας.....71
4.3.1.3. Πειραματική διαδικασία.....72
4.3.1.3.1. Καλιμπράρισμα FIT.....74
4.3.1.3.2. Ακρίβεια- Επαναληψιμότητα- Αναπαραγωγισιμότητα.....75
4.4. Προδιαγραφές.....76
4.4.1. Πρότυπο EN 590:2013 ντίζελ κίνησης.....76
4.4.2. Πρότυπο CEN/TS 15940:2012 παραφινικών καυσίμων.....79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ 82
5.1. Πρώτες ύλες 82
5.1.1. HUCO (Hydrotreated Used Cooking Oil) 83
5.1.2. LCO (Light Cycle Oil) 84
5.1.3. Gasoil LCN (Low Cetane Number) 87
5.2. Απόσταξη 87
5.3. Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες 93
5.4. Ιδιότητες ψυχρής ροής 98
5.5. Αριθμός κετανίου και δείκτης κετανίου 102
5.6. Ανθρακούχο υπόλειμμα 108
5.7. Σύνοψη αποτελεσμάτων- Τριαδικό μίγμα 109

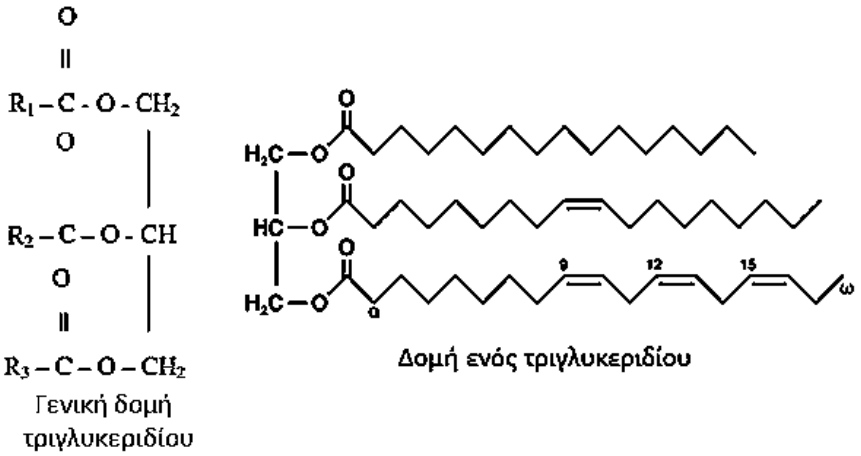
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 117

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 122

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΑΓΕΙΡΙΚΑ ΕΛΑΙΑ (UCO)

1.1. Χημική δομή των ελαίων και των λιπών

Το βασικό συστατικό των ελαίων και των λιπών είναι τα τριγλυκερίδια αποτελώντας το 90-98% της συνολικής τους μάζας [1]. Το Σχήμ.1. 1 δείχνει την χημική δομή ενός τριγλυκεριδικού μορίου, όπου R_1, R_2 και R_3 αντιστοιχούν σε ρίζες λιπαρών οξέων.



Σχήμ.1. 1: Η χημική δομή ενός τριγλυκεριδικού μορίου.

Τα τριγλυκερίδια αποτελούνται από τρία λιπαρά οξέα (R-COOH) και μία γλυκερόλη [$C_3H_5(OH)_3$]. Τα TAG (τριγλυκερίδια) των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών τυπικά περιέχουν αρκετά διαφορετικά FA (λιπαρά οξέα). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ βασίζονται κυρίως στην κατανομή των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του καυσίμου. Η χημική δομή ενός μορίου ελεύθερου λιπαρού οξέος φαίνεται στο Σχήμ.1. 2.

Σχήμ.1. 2: Η χημική δομή ενός μορίου λιπαρού οξέος

Τα τριγλυκερίδια τα οποία προέρχονται από φυτικές πρώτες ύλες ονομάζονται έλαια και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι σε υγρή μορφή, ενώ αυτά που προέρχονται από ζωικούς οργανισμούς ονομάζονται λίπη και η μορφή τους είναι στερεά ή ημιστέρεα. Η αιτιολογία αυτής

της διαφοροποίησης οφείλεται στη σύσταση των τριγλυκεριδίων. Τα φυτικά τριγλυκερίδια (έλαια) περιέχουν μεγάλες ποσότητες ακόρεστων λιπαρών οξέων. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα χαρακτηρίζονται από σημαντικά μικρότερα σημεία τήξεως, σε σύγκριση με αυτά των κορεσμένων, με αποτέλεσμα τα τριγλυκερίδια τους να έχουν μικρά σημεία τήξεως και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος να βρίσκονται σε υγρή μορφή. Αντίθετα, τα ζωικά τριγλυκερίδια (λίπη) περιέχουν κατά κύριο λόγο κορεσμένα λιπαρά οξέα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλότερα σημεία τήξεως. Τα τριγλυκερίδια είναι αδιάλυτα στο νερό, ελαφρότερα από αυτό, και κατά την διαδικασία της υδρόλυσης δίνουν γλυκερόλη και λιπαρά οξέα. Ειδικότερα, η υδρόλυση τους με αλκάλεα λέγεται σαπωνοποίηση και τα παραγόμενα προϊόντα, συνήθως τα άλατα καλίου ή νατρίου, λέγονται σάπωνες.

Τα λιπαρά οξέα παρουσιάζονται με δύο αριθμούς, ο πρώτος υποδεικνύει τον αριθμό ατόμων άνθρακα της αλυσίδας ενώ ο δεύτερος τον αριθμό των διπλών δεσμών. Για παράδειγμα, C18:3 (λινολεϊκό οξύ) δείχνει ότι το συγκεκριμένο λιπαρό οξύ έχει 18 άτομα άνθρακα και τρεις διπλούς δεσμούς. Συγκρίσεις μεταξύ λιπαρών οξέων δείχνουν ότι το σημείο τήξης των κορεσμένων και των ακόρεστων λιπαρών οξέων αυξάνει παράλληλα με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (φυτικά έλαια) μπορούν να μετατραπούν σε κορεσμένα με υδρογόνωση των διπλών δεσμών και τα κορεσμένα λιπαρά οξέα που προκύπτουν είναι στερεά. Για παράδειγμα, μαργαρίνη παράγεται από τη μερική υδρογόνωση των φυτικών ελαίων, όπως το καλαμποκέλαιο και το σογιέλαιο.

1.2. Ορισμός Απόβλητων Μαγειρικών Ελαίων

Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια είναι εγχώρια απόβλητα που παράγονται καθημερινά από τις βιομηχανίες τροφίμων, τα εστιατόρια και τα νοικοκυριά και δεν είναι πλέον κατάλληλα για ανθρώπινη κατανάλωση [2][3][4][5]. Τα έλαια που εμπίπτουν σε αυτήν την κατηγορία είναι οποιαδήποτε έλαια που χρησιμοποιούνται στις οικίες για το μαγείρεμα και το τηγάνισμα, δηλαδή σπορέλαια (ηλιέλαιο, καλαμποκέλαιο, βαμβακέλαιο, αραβοσιτέλαιο, φοινικέλαιο), ελαιόλαδο, πυρηνέλαιο αλλά και «καμένα» και ρυπογόνα έλαια. Όπως όλα τα λίπη, τα μαγειρικά έλαια είναι εστέρες της γλυκερόλης και ένα μίγμα λιπαρών οξέων που ποικίλλει [5].

1.2.1. Ιδιότητες Απόβλητων Μαγειρικών Ελαίων

Τα απόβλητα μαγειρικά έλαια δεν έχουν αυστηρά καθορισμένα χαρακτηριστικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα απόβλητα μαγειρικά έλαια συνήθως προέρχονται από ένα μίγμα ελαίων ή/και ζωικών λιπών με διαφορετικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά [6]. Τα απόβλητα μαγειρικά έλαια είναι εξευγενισμένα λίπη φυτικής προέλευσης, περιέχουν υπολείμματα τροφίμων και μετά από συχνή χρήση γίνονται σκουρόχρωμα, πιο παχύρευστα (ιξώδη) και αναπτύσσουν οσμές [5]. Η ποιότητα των απόβλητων ελαίων αναμένεται να ποικίλλει, καθώς εξαρτάται από τον τύπο του φυτικού ελαίου που χρησιμοποιήθηκε, τις διαφορετικές μαγειρικές πρακτικές και τα συστήματα συλλογής και αποθήκευσης των απόβλητων ελαίων.

Αναφορικά με τα φυσικά χαρακτηριστικά των απόβλητων μαγειρικών ελαίων, το πιο αξιοσημείωτο αφορά την κατάστασή τους, καθώς τα περισσότερα από αυτά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου [6][5]. Είναι βιοδιασπώμενα και αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Πέρα από τα φυσικά χαρακτηριστικά των απόβλητων μαγειρικών ελαίων, ο βαθμός μετουσίωσης των ελαίων επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες όπως η σύσταση του τροφίμου, η θερμοκρασία τηγανίσματος, η έκθεση σε οξυγόνο, ο χρόνος θέρμανσης και το υλικό του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για το τηγάνισμα [7][6]. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του ελαίου αλλάζουν κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων έχει βρεθεί ότι αυξάνεται εξαιτίας της οξείδωσης και της υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων υπό την παρουσία υγρασίας στο φαγητό. Αύξηση του ιξώδους έχει αναφερθεί επίσης εξαιτίας του πολυμερισμού, ο οποίος οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Άλλες παρατηρήσεις αφορούν την αύξηση του αριθμού οξύτητας, του ειδικού βάρους και του δείκτη σαπωνοποίησης στο τηγανισμένο έλαιο αλλά και τη μείωση της τιμής ιωδίου [8].

Το ευρύ φάσμα υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων στα απόβλητα μαγειρικά έλαια και στα ζωικά λίπη, καθιστά αναγκαία την δυνατότητα επεξεργασίας πρώτων υλών με ποικίλες ιδιότητες, προκειμένου να μετατραπούν τα τηγανέλαια σε βιοντίζελ [8]. Καθώς το έλαιο προέρχεται από προηγούμενη μαγειρική δραστηριότητα και περιέχει αιωρούμενα σωματίδια τροφίμων, η προ-επεξεργασία και το φιλτράρισμα θα πρέπει να θεωρούνται απαραίτητες διεργασίες πριν την χρήση των απόβλητων μαγειρικών ελαίων.

Πίν.1. 1 Σύγκριση χημικών και φυσικών ιδιοτήτων χρησιμοποιημένου τηγανελαίου [9].

Ιδιότητα	Απόβλητα μαγειρικά έλαια	Κραμβέλαιο
Αριθμ. οξύτητας [mg KOH/g]	2.1	<0.5
Κιν. ιξώδες 40°C [cSt]	35.3	30.2
Σύσταση Λιπαρών Οξέων [%w/w]		
Μυριστικό (C14:0)	0.9	0.1
Παλμιτικό (C16:0)	20.4	5.5
Παλμιτολεϊκό (C16:1)	4.6	1.1
Στεαρικό (C18:0)	4.8	2.2
Ολεϊκό (C18:1)	52.9	55
Λινολεϊκό (C18:2)	13.5	24
Λινολεϊνικό (C18:3)	0.8	8.8
Αραχιδικό (C20:0)	0.12	0.7
Εικοσιενικό (C20:1)	0.84	1.4
Μπεχενικό (C22:0)	0.03	0.5
Εουρσικό (C22:1)	0.07	0.4
Τετρακοανοϊκό (C24:0)	0.04	0.3
Μέσο μοριακό βάρος (g/mol)	856	882

1.2.2. Νομοθεσία για τα Απόβλητα Μαγειρικά Έλαια

Σε αρκετές χώρες του κόσμου, δεν υπάρχει νομοθεσία που να απαγορεύει την απόρριψη των απόβλητων μαγειρικών ελαίων στο αποχετευτικό σύστημα [9]. Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία είναι υποχρεωτική η σταδιακή μείωση της διάθεσης των βιοαποικοδομήσιμων αστικών αποβλήτων (δηλαδή των οικιακών οργανικών απορριμμάτων, περιλαμβανομένων και των ελαίων) στους ΧΥΤΑ (ΚΥΑ 29407/ 3508). Οι κυριότεροι λόγοι είναι η έκλυση μεθανίου (ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου) και η μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα εξαιτίας των οργανικών απορριμμάτων (ένα λίτρο ελαίου μολύνει σχεδόν ένα εκατομμύριο λίτρα νερού, ποσότητα ικανή για να καλύψει τις ανάγκες ενός ατόμου σε νερό για 14 χρόνια).

Στην Βραζιλία, σύμφωνα με νόμο, η ετικέτα των συσκευασιών βρώσιμων ελαίων πρέπει να περιλαμβάνει ένα σημείωμα με οδηγίες, σε ευανάγνωστη και ορατή μορφή, σχετικά με την τοποθέτηση του προϊόντος μετά τη χρήση του σε κλειστά δοχεία αλλά και την τοποθέτηση αυτών στα σκουπίδια, προστατεύοντας έτσι τη μόλυνση των υδάτινων πόρων. Αυτή η νομοθεσία θεωρείται ως συναγερμός για τις εταιρείες καθώς τις προετοιμάζει για το μέλλον, όπου υπάρχει μεγάλη πιθανότητα οι εταιρείες να κληθούν να αναλάβουν τις ευθύνες τους σχετικά με τα προϊόντα τους σε όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής αυτών, συμπεριλαμβανομένης και της απόρριψης [9].

Σχήμ.1. 3: Μοντέλο Ετικέτας Χρησιμοποιημένου Ελαίου [9].

1.2.3. Προβλήματα ανεξέλεγκτης διάθεσης απόβλητων μαγειρικών ελαίων

Τα απόβλητα μαγειρικά έλαια είναι υδρόφοβα και ως εκ τούτου δεν διαλύονται στο νερό με αποτέλεσμα να απλώνονται σε ένα λεπτό στρώμα και να καλύπτουν τεράστιες ποσότητες νερού. Το νερό κάτω από το έλαιο σταματάει να οξυγονώνεται με αποτέλεσμα να σταματούν οι αερόβιες διεργασίες, γεγονός που έχει δυσμενέστατη επίδραση στους βιολογικούς καθαρισμούς, αλλά και γενικότερα στο οικοσύστημα. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι απαγορεύεται λόγω πρόκλησης προβλημάτων, η απόρριψη των απόβλητων μαγειρικών ελαίων στους χώρους διάθεσης απορριμμάτων. Η διάθεση των λιπών και ελαίων στη γενική μάζα των απορριμμάτων ενισχύει την τάση τους για αναερόβια ζύμωση και ανάδυση δυσάρεστων οσμών όπου αποτεθούν [7][3].

Τα λίπη και έλαια σε υγρή μορφή μπορεί να μην φαίνονται επικίνδυνα, αλλά καθώς ψύχονται στερεοποιούνται, προσκολλώνται στα εσωτερικά τοιχώματα των αγωγών των αποχετεύσεων, μειώνουν την ενεργή διάμετρο αυτών και περιορίζουν τη ροή των απόβλητων υδάτων, προκαλώντας φραγή των αγωγών. Οι κακές πρακτικές διάθεσης αποβλήτων οδηγούν σε αυξημένο κόστος συντήρησης των αποχετεύσεων αλλά και για τον καθαρισμό της περιοχής [9][7]. Εάν η απόρριψή τους συνεχιστεί με τους ίδιους ρυθμούς, τα συσσωρευόμενα έλαια θα σχηματίσουν ένα σκληρό στρώμα που θα φράξει τους αγωγούς, ενώ παράλληλα το περιβάλλον στο οποίο παραμένουν τα έλαια γίνεται αναερόβιο, δηλαδή χωρίς ή με ελάχιστο οξυγόνο, με αποτέλεσμα τα έλαια να αρχίζουν να σαπίζουν. Η διεργασία αυτή της σήψης παράγει όχι μόνο έντονη δυσοσμία αλλά και σουλφονικά οξέα, τα οποία μπορεί να διαβρώσουν οποιοδήποτε μέταλλο με το οποίο έρχονται σε επαφή, προκαλώντας έτσι δομική εξασθένηση και τελικά αστοχία (τρύπημα). Ακόμα και αν όλα αυτά είναι ανεκτά, το στρώμα των λιπών και ελαίων που διαχωρίζεται οφείλει είτε να διατίθεται για υγειονομική ταφή είτε να αποδομείται με βιολογικό

τρόπο, δημιουργώντας βιολογική λάσπη, που πάλι πρέπει να διατίθεται για αξιοποίηση ή ταφή. Και στις δύο περιπτώσεις το περιβάλλον τελικά επιβαρύνεται με κάποιο είδος αποβλήτου χωρίς να έχει από αυτό ληφθεί καμία άλλη χρησιμότητα.

1.2.4. Οφέλη ανακύκλωσης απόβλητων μαγειρικών ελαίων

Τα κέρδη από την ανακύκλωση χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων και την περαιτέρω χρήση αυτών για την παραγωγή βιοντίζελ είναι πολλά και θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής [7]:

- Καθαρότερο περιβάλλον – μη ρύπανση υδροφόρου ορίζοντα.
- Μείωση εισαγόμενης ποσότητας ορυκτών καυσίμων, εξοικονόμηση φυσικών πόρων και συνεισφορά στο ενεργειακό και εμπορικό ισοζύγιο της χώρας.
- Μείωση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.
- Συμβολή στην «πράσινη ανάπτυξη» με παράλληλη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας.
- Μείωση του κόστους επεξεργασίας των αποβλήτων και του καθαρισμού των αποχετεύσεων.
- Μείωση του όγκου των απορριμμάτων που καταλήγει στους ΧΥΤΑ.

1.2.5. Διαθεσιμότητα πρώτης ύλης

Η ποσότητα των απόβλητων μαγειρικών ελαίων που παράγεται σε κάθε χώρα παγκοσμίως είναι τεράστια και ποικίλλει ανάλογα με το ποσό των βρώσιμων ελαίων που καταναλώνεται [10][3]. Εκτιμάται ότι στην Ευρώπη παράγονται ανά κάτοικο 5 kg απόβλητων μαγειρικών ελαίων, συνολικού ύψους 2,5 εκατομμυρίων μετρικών τόνων ανά έτος [4]. Ετησίως, ένα σύνολο μεγαλύτερο των 15 εκατομμυρίων τόνων απόβλητων μαγειρικών ελαίων παράγεται από επιλεγμένες χώρες του κόσμου, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί [3].

Πίν.1. 2: Ποσότητα Αποβλήτων βρώσιμων Ελαίων σε Διάφορες Χώρες Παγκοσμίως [3].

Χώρα	Ποσότητα [εκατ.τόν/χρον.]
Κίνα	4.5
Μαλαισία	0.5
Η.Π.Α.	10
Ταϊβάν	0.07
Ευρώπη	0.7-1
Καναδάς	0.12
Ιαπωνία	0.45-0.57

Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η ποσότητα των χρησιμοποιούμενων μαγειρικών ελαίων στην Ελλάδα που θα μπορούσε να συλλεχθεί και να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ ποικίλλει από 18.000 τόνους έως 22.000 τόνους. Η βελτίωση του συστήματος συλλογής απόβλητων μαγειρικών ελαίων με αυστηρότερο έλεγχο από τις αρμόδιες υπηρεσίες στους κύριους παραγωγούς απόβλητων μαγειρικών ελαίων και η ύπαρξη επιχορηγήσεων εκ μέρους της κοινωνίας θα μπορούσαν να αποτελέσουν κίνητρα, τόσο για τους παραγωγούς απόβλητων μαγειρικών ελαίων όσο και των εταιρειών συλλογής αυτών. Η τρέχουσα ποσότητα απόβλητων μαγειρικών ελαίων που συλλέγεται είναι ένα μόνο μέρος της συνολικής κατανάλωσης και της μετέπειτα ανεξέλεγκτης διάθεσης. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η παραγόμενη ποσότητα απόβλητων μαγειρικών ελαίων είναι 30.000 – 35.000 τόνοι μόνο από τα εστιατόρια σε ετήσια βάση [6].

Μία παράμετρος που αξίζει να διερευνηθεί περαιτέρω είναι η εποχικότητα που παρατηρείται στη διάθεση αυτής της πρώτης ύλης. Για να μειωθεί η διακύμανση λόγω εποχιακής ζήτησης έχει γενικά προταθεί η βελτίωση της συλλογής από τα νοικοκυριά. Αν και η συλλεγόμενη ποσότητα χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων από εγχώριες πηγές θα μπορούσε να είναι σημαντική, είναι συχνά αντιοικονομική η συλλογή μικρών ποσοτήτων από διάσπαρτες περιοχές [5].

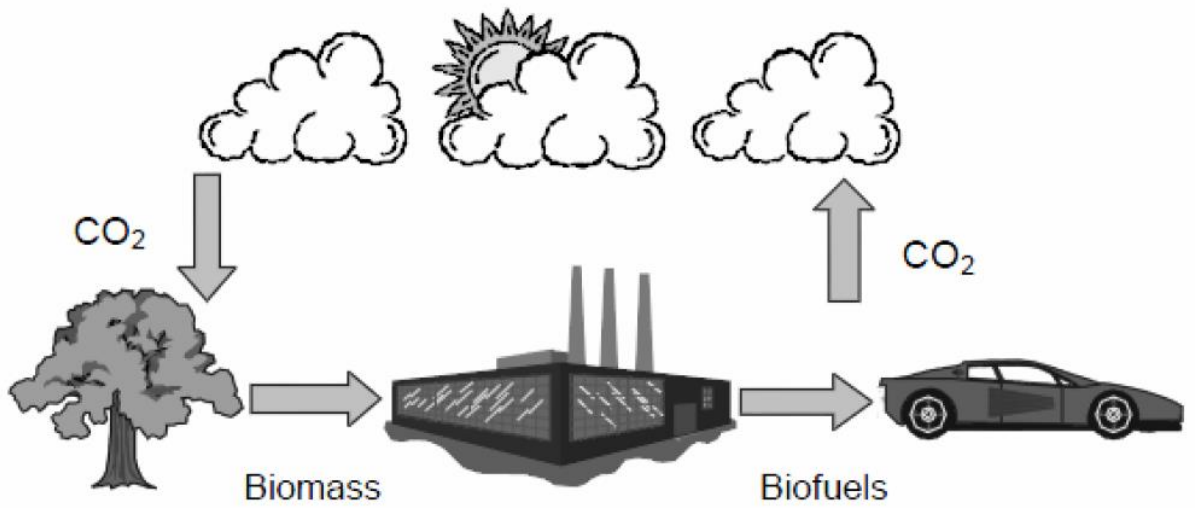
Πίν.1. 3: Εκτιμήσεις Ανεξέλεγκτης Ποσότητας Αποβλήτων Μαγειρικών ελαίων που διατέθηκαν στο Αποχετευτικό Δίκτυο για τις Επτά Κυριότερες Ελληνικές Πόλεις [6].

Κυριότερες ελληνικές πόλεις	Εκτιμώμενος πληθυσμός (2008)	Απόβλητα νερά, ημερίσια επεξεργασία (m3)	Μέση ποσότητα αποβλήτων ελαίων και λιπών στο δείγμα (mg/lt)	Συνολική ημερήσια επεξεργασμένη ποσότητα ελαίων και λιπών (ton)	Συνολική ετήσια επεξεργασμένη ποσότητα ελαίων και λιπών (ton)
Αθήνα	4.061.326	750.000	90,0	67,5	24.637,50
Θεσσαλονίκη	1.144.052	160.000	74,0	11,84	4.321,60
Πάτρα	341.784	33.000	62,0	2,05	748,25
Ηράκλειο	299.689	28.000	62,5	1,75	638,75
Λάρισα	285.845	33.200	58,0	1,93	704,45
Βόλος	203.914	27.000	50,0	1,35	492,75
Γιάννενα	181.026	19.000	50,0	0,95	346,75
Σύνολο	**6.517.636**	**1.050.200**	**63,8**	**87,37**	**31.890,05**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

2.1. Βιοκαύσιμα

Βιοκαύσιμα ονομάζονται τα καύσιμα εκείνα στερεά, υγρά ή αέρια τα οποία προέρχονται από τη βιομάζα. Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, των αποβλήτων και των κατάλοιπων που προέρχονται από γεωργικές, δασοκομικές, βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες. Η βιομάζα αποτελεί πηγή ενέργειας που ανανεώνεται συνεχώς λόγω της φωτοσυνθετικής ικανότητας των φυτικών οργανισμών. Τα φυτά δομούνται δεσμεύοντας διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ηλιακή ενέργεια την οποία μετατρέπουν σε χημική. Όταν τα φυτά και τα προϊόντα τους καίγονται, η περιεχόμενη σε αυτά χημική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική, ενώ μπορεί να μετατραπεί και σε άλλες μορφές ενέργειας, όπως ηλεκτρική, κινητική κ.ά..



Οι λόγοι που απαιτούν την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με βιοκαύσιμα είναι περιβαλλοντικοί, για μείωση των εκπομπών ρύπων, λόγοι στρατηγικής, για την εξασφάλιση της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών, καθώς και οικονομικοί και κοινωνικοί. Η ικανοποίηση της αυξανόμενης παγκόσμιας ζήτησης για ενέργεια με άντληση ορυκτών καυσίμων απαιτεί μεγάλο ποσό πρόσθετων επενδύσεων, ενώ η παραγωγή βιομάζας μπορεί να συμβάλει στην τοπική ανάπτυξη, με ενίσχυση της γεωργίας και δημιουργία νέων θέσεων εργασίας. Αναφέρεται ότι στην Ευρώπη για παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ύψους 133 Mtoe (μετρικοί τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου) ετησίως το 2020 θα δημιουργηθούν 1.509.000 νέες θέσεις εργασίας, συμβάλλοντας έτσι στην ανάπτυξη ενός αειφόρου ενεργειακού συστήματος όπου θα εξασφαλίζονται

ταυτόχρονα ασφάλεια τροφοδοσίας καυσίμων, οικονομική αποδοτικότητα και περιβαλλοντική προστασία. Τα κυριότερα είναι:

α) Το βιοντίζελ που παράγεται από τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη. Αποτελεί ένα άριστο υποκατάστατο του συμβατικού ντίζελ και μπορεί να χρησιμοποιείται αυτούσιο ή σε μίγματα με αυτό στους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες.

β) Η βιοαιθανόλη που παράγεται από σακχαρούχα, κυτταρινούχα και αμυλούχα φυτά και μπορεί να χρησιμοποιείται σε μίγματα με τη βενζίνη.

γ) Το βιοαέριο που παράγεται από τα οργανικά αγροτοβιομηχανικά και άλλα απόβλητα και υπολείμματα, καθώς και από ενεργειακά φυτά.

δ) Τα πέλλετς (pellets) και οι μπρικέττες (briquettes) που παράγονται από υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών και επεξεργασίας των γεωργικών προϊόντων (γεωργική βιομάζα), υπολείμματα καλλιέργειας των δασών και επεξεργασίας του ξύλου (δασική βιομάζα) κ.ά..

ε) Τα βιοκαύσιμα νέας γενιάς (βιοντίζελ, βιοαιθανόλη, πράσινο ντίζελ, αέριο σύνθεσης, βιοαέριο, βιοϋδρογόνο, συνθετικά βιοκαύσιμα κ.ά.) που θα παράγονται από απόβλητη και υπολειμματική βιομάζα με λιγότερα προβλήματα.

2.1.1. Απαιτήσεις από τα βιοκαύσιμα

Προκειμένου τα βιοκαύσιμα να μπορέσουν να αντικαταστήσουν αποδοτικά τα υπάρχοντα ορυκτά καύσιμα, δύο προϋποθέσεις πρέπει να ικανοποιούνται: να εκπέμπουν σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής τους μικρότερες ποσότητες ρύπων απ' ότι τα ορυκτά καύσιμα και να τα ανταγωνίζονται οικονομικά.

2.1.1.1. Απαιτήσεις για περιβαλλοντική προστασία από τα βιοκαύσιμα

Η περιβαλλοντική επίπτωση των βιοκαυσίμων εξαρτάται από τα ειδικά χαρακτηριστικά του κύκλου ζωής των διάφορων βιοκαυσίμων, όπως η περιοχή, η πηγή παραγωγής τους, το όχημα, η ειδική κατανάλωση καυσίμου του οχήματος, η χρήση των υποπροϊόντων, η χρήση της γεωργικής γης, το ποσοστό συμμετοχής των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο σύστημα, η μορφή της τεχνολογίας.

Η χρήση των βιοκαυσίμων μπορεί να μειώσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων επιβλαβών ρύπων που σχετίζονται με την παγκόσμια αλλαγή του κλίματος. Στη διάρκεια ανάπτυξης τους τα φυτά δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα για να

επιτελέσουν τη μοναδική από αυτά λειτουργία της φωτοσύνθεσης, απαραίτητης για τη θρέψη τους. Όταν τα παραγόμενα βιοκαύσιμα χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας, το διοξείδιο του άνθρακα που ελευθερώνεται δεν συμβάλει στην αύξηση του CO_2 της ατμόσφαιρας αθροιστικά, αφού ποσότητα CO_2 έχει δεσμευθεί κατά την παραγωγική διαδικασία της φυτικής καλλιέργειας, ανακυκλώνοντας έτσι αποδοτικά τον άνθρακα. Πολλά βιοκαύσιμα επίσης έχουν την ικανότητα να μειώνουν τις εκπομπές άλλων ανεπιθύμητων ρυπαντών κατά την καύση τους μαζί με ορυκτά καύσιμα. Για παράδειγμα, η χρήση οξυγονούχων βιοκαυσίμων, όπως η αιθανόλη και ο Ethyl- Tetriary-Boutyl-Ether ETBE, σε μείγματα με βενζίνη μειώνει τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, και η χρήση αιθανόλης στις μηχανές diesel μειώνει τις εκπομπές σωματιδίων κοντά στο μηδέν. Η χρήση του βιοντίζελ μειώνει τις εκπομπές CO, άκαυστων υδρογονανθράκων και καπνιάς σε σύγκριση με το ντίζελ.

Τα νέα μέτρα που πρόκειται να εφαρμοστούν θα ενθαρρύνουν την αυτοκινητοβιομηχανία να επενδύσει σε τεχνολογίες μείωσης των εκπομπών CO_2. Τα μέτρα αυτά εντάσσονται στη γενικότερη πολιτική της ΕΕ για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής. Η ΕΕ πρωτοστατεί στην αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και έχει δεσμευτεί να επιτύχει 3 βασικούς στόχους μέχρι το 2020. Οι στόχοι που αναμένεται να εφαρμοστούν ως το 2020 είναι γνωστοί ως 20-20-20 και είναι οι εξής [11]:

- Μείωση κατά 20% στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου της ΕΕ σε σχέση με τα επίπεδα του 1990.
- Κάλυψη των ενεργειακών αναγκών από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κατά 20%.
- Αύξηση κατά 20% της ενεργειακής απόδοσης.

Για να επιτευχθούν οι στόχοι αυτοί, απαιτείται δράση σε πολλά μέτωπα. Για παράδειγμα, η αυτοκινητοβιομηχανία θα πρέπει να επενδύσει σε νέες τεχνολογίες που μειώνουν τις εκπομπές CO_2 στα νέα αμάξια, με βάση την νομοθεσία που υιοθετήθηκε από την ΕΕ στις 25/7/11. Ο συγκεκριμένος κανονισμός επιτρέπει στους κατασκευαστές αυτοκινήτων να λάβουν πιστοποίηση για την εξοικονόμηση CO_2 μέσω οικολογικών καινοτομιών για την μείωση των εκπομπών CO_2. Ο στόχος της ΕΕ των εκπομπών CO_2 για τα νέα αμάξια είναι 130 grams/km μέχρι το 2015 δηλαδή περίπου στο ένα πέμπτο των επιπέδων του 2007. Σήμερα, στην ΕΕ τα αυτοκίνητα ευθύνονται για το 12% των εκπομπών CO_2, του κυριότερου αερίου του θερμοκηπίου [11].

Τα βιοκαύσιμα αποτελούν μια πολύτιμη εναλλακτική λύση για τις βιομηχανίες αυτοκινήτου, ώστε να επιτύχουν τους στόχους των εκπομπών CO_2 και αποτελούν μια όχι ακριβή λύση για τους καταναλωτές. Η ικανοποίηση του στόχου των χαμηλών εκπομπών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί με επιλογή κατάλληλων βιοκαυσίμων, στα οποία το ποσοστό συμμετοχής των

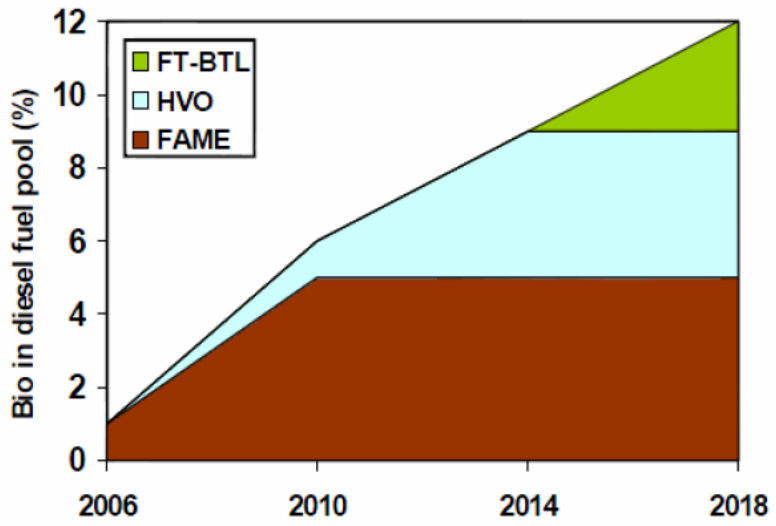
ορυκτών καυσίμων στη διαδικασία παραγωγής τους ελαχιστοποιείται. Στην περίπτωση αυτή οι εκπομπές CO_2 ορυκτής προέλευσης σχεδόν μηδενίζονται.

Παράλληλα, η αξιοποίηση απόβλητης και υπολειμματικής βιομάζας για την παραγωγή τους προστατεύει το περιβάλλον και τον υδροφόρο ορίζοντα, οπότε η κοινωνία κερδίζει από την ενέργεια που παράγεται χρησιμοποιώντας βιομάζα που διαφορετικά μολύνει. Στόχος των ερευνών παγκοσμίως και της πολιτικής των κοινωνιών αποτελεί η παραγωγή βιοκαυσίμων 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς, καθώς και ενέργειας από αυτά, αποκλειστικά από την απόβλητη και υπολειμματική βιομάζα, στα πλαίσια κάθετων επιχειρηματικών μοντέλων που θα συμβάλλουν στην ανάπτυξη της κοινωνίας σε τοπικό επίπεδο [14].

2.1.1.2. Απαιτήσεις για οικονομική ανταγωνιστικότητα των βιοκαυσίμων έναντι των ορυκτών καυσίμων

Στη διαμόρφωση της τιμής αγοράς των βιοκαυσίμων σημαντική επίδραση έχουν το είδος της πρώτης ύλης και το κόστος παραγωγής της, καθώς και η τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του καυσίμου. Νέες τάσεις διαμορφώνονται για εύρεση φθηνότερης πρώτης ύλης βιολογικής προέλευσης, είτε μέσω αύξησης των στρεμματικών αποδόσεων είτε με χρησιμοποίηση απορριμμάτων και αποβλήτων. χρησιμοποιημένα, τηγανισμένα λάδια. Η τεχνολογία παραγωγής του καυσίμου από την πρώτη ύλη επηρεάζει σημαντικά το τελικό κόστος του βιοκαυσίμου.

Η παραγωγή των βιοκαυσίμων 1^{ης} γενιάς σήμερα ανέρχεται σε 50 δισεκατομμύρια λίτρα ετησίως, αλλά αποτελεί ένα βασικό παράγοντα για την αύξηση της τιμής των τροφών [22]. Επί του παρόντος η παραγωγή των 2^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων δεν είναι εμπορεύσιμη λόγω των τεχνικών εμποδίων που πρέπει να ξεπεραστούν [20]. Όταν όμως εμπορικοποιηθούν, το κόστος παραγωγής τους θα έχει την δυνατότητα να είναι ανταγωνιστικό με το κόστος της βενζίνης και του ορυκτού ντίζελ. Έτσι, τα νέα βιοκαύσιμα θα είναι ο πιο οικονομικά συμφέρον δρόμος προς ανανεώσιμη ενέργεια χαμηλών εκπομπών, για τις οδικές μεταφορές. [21]



Σχήμ.2. 1: Μία διευκρινιστική εκτίμηση της αγοράς ντίζελ βιοκαυσίμων. [56]

2.2. Σύγκριση βιοκαυσίμων 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς

Τα βιοκαύσιμα που προορίζονται για τις μετακινήσεις διαχωρίζονται σε βιοκαύσιμα 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς ανάλογα με τη διαθεσιμότητά τους. Τα βιοκαύσιμα 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς ονομάζονται και προηγμένα (advanced biofuels).

Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς ή τυπικά βιοκαύσιμα είναι αυτά που παράγονται σήμερα με συμβατικές μεθόδους. Οι πρώτες ύλες των καυσίμων 1ης γενιάς είναι συνήθως φυτά όπως αραβόσιτος (καλαμπόκι), ζαχαροκάλαμο, σιτάρι κ.α. Τα φυτά αυτά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι εδώδιμα και παράλληλα καλλιεργούνται και για τροφή. Τα κυριότερα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς συνοψίζονται στον Πίν.2. 1. Ωστόσο τα πιο διαδεδομένα είναι τα υγρά βιοκαύσιμα βιοντίζελ (FAME) και βιοαιθανόλη που χρησιμοποιούνται σε μίγμα με τα αντίστοιχα ορυκτά καύσιμα κίνησης ντίζελ και βενζίνη.

Παρόλα αυτά, τα καύσιμα 1^{ης} γενιάς προβληματίζουν τους επιστήμονες για τις επιπτώσεις που μπορούν να έχουν στο περιβάλλον και στις ισορροπίες του άνθρακα και αυτό περιορίζει την παραγωγή τους. Το βασικό μειονέκτημα των καυσίμων αυτών είναι ο ανταγωνισμός μεταξύ τροφίμων και καυσίμων οδηγώντας σε αύξηση της τιμής των τροφίμων. Επιπλέον, για να καλυφθούν οι ανάγκες για βιοκαύσιμα έχουν αποψιλωθεί τεράστιες εκτάσεις δασών ώστε να καλλιεργηθούν σοδιές που προορίζονται για βιοντίζελ. Αυτό έχει οδηγήσει σε πολύ σοβαρές περιβαλλοντικές και οικολογικές επιπτώσεις. Τέλος, υποστηρίζεται ότι ο περιορισμός των GHGs μπορεί να αντιμετωπιστεί με πιο αποτελεσματικές εναλλακτικές, που βασίζονται στη συμβατική

τεχνολογία και στις ανανεώσιμες πηγές. Αυτός ο λόγος οδήγησε στην ανάπτυξη δεύτερης γενιάς βιοκαυσίμων.

Πίν.2. 1: Τυπικά βιοκαύσιμα ή βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς [19].

Τύπος Βιοκαυσίμου	Ονομασία	Διεργασία
Φυτικό έλαιο	Φυτικό έλαιο	Πίεση, εκχύλιση, διύλιση
Βιοντίζελ	Βιοντίζελ από σπόρους	Μετεστεροποίηση ελαίων
	Βιοντίζελ από απόβλητα ή χρησιμοποιημένα έλαια	Διύλιση, μετεστεροποίηση
Βιοαιθανόλη	Αιθανόλη από ζαχαρώδη φυτά	Ζύμωση, απόσταξη
	Αιθανόλη από αμυλώδη φυτά	Υδρόλυση, ζύμωση, απόσταξη
Βίο-ETBE	ETBE	Ζύμωση, σύνθεση
Βιοαέριο	Συνθετικό φυσικό αέριο από βιοαέριο	Χώνεψη, απομάκρυνση CO_2-H_2O
Βιοϋδρογόνο	Υδρογόνο από βιοαέριο	Χώνεψη, wgs, απομάκρυνση CO_2-H_2O

Τα 2^{ης} γενιάς βιοκαύσιμα παράγονται από την υπολειμματική βιομάζα (λιγνοκυτταρινούχα υλικά, χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο, ζωικά λίπη κλπ) και είναι ακόμα περισσότερο υποσχόμενα, καθώς δεν αντιπροσωπεύουν την διαμάχη «τροφίμων έναντι καυσίμων». Παρόλα αυτά, μέχρι στιγμής, η παραγωγή των συγκεκριμένων καυσίμων δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα γιατί υπάρχει πλήθος τεχνικών εμποδίων που πρέπει να ξεπεραστούν προκειμένου να υλοποιηθεί η παραγωγή [20].

Το θετικό των διεργασιών παραγωγής βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς είναι η επέκταση της παραγωγικής δυναμικότητας ενσωματώνοντας σαν πρώτη ύλη την υπολειμματική βιομάζα. Επίσης η βιωσιμότητα αυτών των διεργασιών είναι αυξημένη, αφού δεν παράγονται ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Η υπολειμματική βιομάζα αποτελείται από τα περισσεύματα των καλλιεργειών (όπως τα φύλλα, οι μίσχο, οι φλοιοί) και από τις μη βρώσιμες καλλιέργειες (όπως ο μίσχανθος, το φυτό jatropha και στελέχη σιταριού και καλαμποκιού). Επιπλέον, η υπολειμματική βιομάζα μπορεί να αυξηθεί από οργανικά βιομηχανικά και αστικά απόβλητα, όπως φλούδες από την αποχύμωση των φρούτων , χρησιμοποιημένο λάδι τηγανίσματος κτλ.[23][24].

Παρόλα αυτά, η παραγωγή βιοκαυσίμων από αγροτικά και δασικά παραπροϊόντα δεν καλύπτει παρά μόνο ένα μέρος των απαιτήσεων για υγρά βιοκαύσιμα. Για αυτό το λόγο, το ενδιαφέρον έχει στραφεί και στη καλλιέργεια σοδιών που προορίζονται αποκλειστικά και μόνο για τη παραγωγή βιοκαυσίμων (ενεργειακές σοδιές). Στόχος των ενεργειακών σοδιών είναι οι

μεγάλες αποδόσεις με χαμηλές απαιτήσεις. Τα καύσιμα 2^{ης} γενιάς συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα με σχεδόν ουδέτερο φορτίο άνθρακα (carbon neutral) και κάποια είδη βιοντίζελ 2^{ης} γενιάς έχουν βελτιωμένη απόδοση στους κινητήρες (κυρίως το βιοντίζελ από λίπος ζωικής προέλευσης). Επίσης, οι απαιτήσεις για καλλιεργήσιμη γη είναι λιγότερες εφόσον τα φυτά που χρησιμοποιούνται είναι ικανά να αναπτυχθούν σε άγονα εδάφη. Τα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς δεν έχουν βγει ακόμα στην αγορά αλλά είναι στο στάδιο της δοκιμής και της ανάπτυξης (R&D).

Στα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς ανήκουν τα συνθετικά βιοκαύσιμα που παράγονται από θερμοχημικές και καταλυτικές διεργασίες όπως πυρόλυση, εξαερίωση, και Fischer-Tropsch. Επίσης στην κατηγορία αυτή ανήκει και η βιοαιθανόλη που παράγεται από λιγνοκυτταρινικό υλικό, το οποίο δύσκολα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σήμερα. Το υδρογόνο από αέριο σύνθεσης καθώς και το βιοαέριο αποτελούν τα κύρια αέρια βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς [19].

Τα 2^{ης} γενιάς βιοδιυλιστήρια πρέπει να κατασκευαστούν για αειφόρα χημικά προϊόντα μέσω σύγχρονων και πράσινων χημικών τεχνολογιών όπως πυρόλυσης, Fisher Tropsch τεχνολογίας, υδρογονοκατεργασίας και άλλων καταλυτικών διεργασιών, ώστε να παραχθούν πιο περίπλοκα μόρια και υλικά, πάνω στα οποία θα βασιστεί μια μελλοντική αειφόρα κοινωνία. Στον Πίν.2. 2 παρουσιάζονται τα βασικότερα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς.

Πίν.2. 2: Πρωτοποριακά βιοκαύσιμα ή βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς [19].

Τύπος Βιοκαυσίμου	Ονομασία	Διεργασία
Συνθετικά βιοκαύσιμα	Fischer-Tropsch Βιοντίζελ	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση, HDC
	Αλκοόλη από αέριο σύνθεσης	Εξαέρωση, σύνθεση
	HTU ντίζελ	HTU, HDO, διύλιση
	Ντίζελ πυρόλυσης	Πυρόλυση, HDO, διύλιση
Βιομεθανόλη	Μεθανόλη	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση
Βιοαιθανόλη	Αιθανόλη από κυτταρίνη	Υδρόλυση, Ζύμωση, απόσταξη
Βιο-MTBE	MTBE	Σύνθεση
Βιοδιμέθυλαιθέρας	DME	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση
Βιοϋδρογόνο	Υδρογόνο από αέριο σύνθεσης	Εξαέρωση, wgs, απομάκρυνση CO_2
Βιοαέριο	Φυσικό αέριο από αέριο σύνθεσης	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση, απομάκρυνση CO_2-H_2O
	Συνθετικό φυσικό αέριο	Εξαέρωση

* Όπου HTU: Hydrothermal Upgrading, HDO: Hydrodeoxygenation, WGS: Water Gas Shift

Το κόστος των καυσίμων 2^{ης} γενιάς είναι αρκετά υψηλό ώστε να μην είναι δυνατή η εμπορευματοποίησή τους σε μεγάλη κλίμακα. Αυτό οφείλεται κυρίως στις δαπάνες για την καλλιέργεια και την ανάπτυξη των φυτών. Μια ακόμα ανησυχία για τα καύσιμα 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς είναι η ανεπάρκεια και η μη αειφορία. Αντίθετα, τα βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς, που η προέλευσή τους είναι από μικροφύκη, έχουν τη δυνατότητα να ξεπεράσουν τα παραπάνω προβλήματα και θεωρούνται ως μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική. Συγκεκριμένα για το βιοντίζελ, τα μικροφύκη αποτελούν πολύ καλές πηγές λιπιδίων. Φωτοσυνθέτοντας, παράγουν βιομάζα με πολύ καλές αποδόσεις, αναπτύσσονται εύκολα και γρήγορα καθώς και είναι πολύ καλοί παραγωγοί λιπιδίων [27].

2.3. Τεχνολογίες παραγωγής 2^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων

Τα εμπόδια που παρουσιάζουν τα 1^{ης} γενιάς βιοκαύσιμα που παράγονται από τις βρώσιμες καλλιέργειες (με εξαίρεση πιθανώς της αιθανόλης από ζαχαροκάλαμο) έχουν προκαλέσει την ανάγκη της αντικατάστασής τους από βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς που παράγονται από **(α) στερεή** (λιγνοκυτταρινούχα πρώτη ύλη) και από **(β) υγρή** υπολειμματική βιομάζα (χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, ζωικά λίπη). Στο παρόν, η παραγωγή των 2^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα λόγω διάφορων τεχνικών εμποδίων που πρέπει να ξεπεραστούν προτού γίνουν πλήρως υλοποιήσιμα. Παρόλο που σημαντική πρόοδος συνεχίζει να γίνεται για την αντιμετώπιση των τεχνικών και οικονομικών προκλήσεων, η παραγωγή των 2^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων συνεχίζει να έχει σοβαρούς περιορισμούς να ξεπεράσει μέχρι την πλήρη εμπορευματοποίηση της. [28].

2.3.1. Στερεή (φυτική) υπολειμματική βιομάζα

Η στερεή υπολειμματική βιομάζα, π.χ. λιγνοκυτταρινούχα υλικά, αντιπροσωπεύει μία από τις πιο άφθονες και ανεκμετάλλευτες βιολογικές πηγές στον πλανήτη και φαίνεται να είναι μία πολλά υποσχόμενη ενεργειακή πηγή (καύσιμα, χημικά κ.ά.). Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά περιλαμβάνουν γεωργικά παραπροϊόντα (στελέχη δημητριακών, ζάχαρη, δασικά υπολείμματα), απόβλητα (αστικά οργανικά στερεά απόβλητα) και διάφορες ιδιαίτερες πρώτες ύλες (ενεργειακές καλλιέργειες, δάση μικρού κύκλου ζωής). Η παραγωγή βιοκαυσίμων από υπολειμματική βιομάζα μπορεί να επιτευχθεί μέσω πέντε διαφορετικών διεργασιών [28] ***:***

- Άμεση καύση
- Αεριοποίηση
- Υγροποίηση
- Πυρόλυση
- Fisher Tropsch

2.3.2. Άμεση καύση

Καύση είναι η χημική αντίδραση μεταξύ ενός καυσίμου με οξυγόνο που συνήθως λαμβάνει χώρο παρουσία αέρα. Τα προϊόντα είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό με παράλληλη απελευθέρωση θερμότητας. Όταν η άμεση καύση της βιομάζας διεξάγεται σε καλά αεριζόμενο χώρο, η βιομάζα μπορεί να λειτουργήσει ως καλό αντικατάστατο των συμβατικών καυσίμων σε λέβητες και θερμάστρες. Οι εκπομπές θείου είναι πολύ λιγότερες (0.05-0.2 wt%) και ο σχηματισμός των σωματιδίων μπορεί να περιοριστεί στην. [29].

2.3.3. Αεριοποίηση

Γενικώς, η αεριοποίηση δεν αποτελεί καινούργια τεχνολογία, παρόλα αυτά η χρήση της για την μετατροπή βιομάζας σε βιώσιμο καύσιμο έχει μελετηθεί μόνο τα τελευταία τριάντα χρόνια. Το αέριο σύνθεσης (syngas) μπορεί να παραχθεί από την βιομάζα μέσω δύο οδών, καταλυτικών και μη καταλυτικών. Οι μη καταλυτικές διεργασίες απαιτούν πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, όπως 1300°C, ενώ οι καταλυτικές διεργασίες μπορούν να λειτουργήσουν σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με περαιτέρω εξελίξεις στους καταλύτες, η θερμοκρασία λειτουργίας υπολογίζεται να πέσει από την τωρινή τιμή κατά 800°C. [29].

Τα στάδια αεριοποίησης περιλαμβάνουν την αντίδραση της βιομάζας με αέρα, οξυγόνο ή ατμό προς την παραγωγή αέριου μίγματος CO, CO_2, H_2, CH_4 και N_2 γνωστό είτε ως αέριο παραγωγής (producer gas) είτε ως αέριο σύνθεσης (syngas), αναλόγως της σχετικής περιεκτικότητας των συστατικών του [30]. Το αέριο παραγωγής είναι χρήσιμο κυρίως για στατικές γεννήτριες παραγωγής ενέργειας, ενώ το αέριο σύνθεσης είναι χρήσιμο (και ήδη χρησιμοποιείται) για την παραγωγή διάφορων καυσίμων από χημικά ενδιάμεσα. Τα βασικά καύσιμα μεταφοράς που προέρχονται από το αέριο σύνθεσης παράγονται μέσω αντίδρασης WGS

(WGS: Water-Gas-Shift) [31], μέσω Fischer-Tropsch σύνθεσης ή μέσω σύνθεσης μεθανόλης για τη παραγωγή υδρογονανθρακικών ή οξυγονούχων υγρών καυσίμων [32]. Η WGS αντίδραση χρησιμοποιεί CO και H_2O για να δώσει H_2 και CO_2. Η συγκεκριμένη αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναβάθμιση του αερίου σύνθεσης εμπλουτίζοντας την περιεκτικότητα του σε H_2, ή αλλιώς να δώσει H_2 σαν τελικό προϊόν. Η F-T σύνθεση έχει χρησιμοποιηθεί από το 1930 για την παραγωγή υδρογονανθράκων ενώ η παραγωγή μεθανόλης από αέριο σύνθεσης έχει εφαρμοστεί από το 1920.[30].

2.3.4. Υγροποίηση

Η υγροποίηση της βιομάζας έχει διερευνηθεί παρουσία αλκαλικών διαλυμάτων, γλυκερίνης, προπανόλης, βουτανόλης ή μέσω άμεσης υγροποίησης. [33]. Η υγροποίηση συνήθως παράγει αδιάλυτα βιοέλαια υψηλού ιξώδους και συχνά χρειάζεται επιπρόσθετα με την βιομάζα διαλύτες, αναγωγικά αέρια όπως CO ή H_2 και/ή καταλύτες [30].

Στον τομέα των θερμοχημικών μετατροπών της βιομάζας, τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά μπορούν να μετατραπούν απευθείας σε υγρό παρόμοιο με τα βαριά καύσιμα μέσω της αντίδρασης τους με αέριο σύνθεσης παρουσία κατάλληλου καταλύτη [34]. Η υδατική υγροποίηση των λιγνοκυτταρινούχων περιλαμβάνει την αποδόμηση της υποδομής του ξύλου, που ακολουθείται από μερικό αποπολυμερισμό των δομικών ενώσεων [27].

Το βιοέλαιο που προκύπτει από αποξηραμένα ξύλα μέσω υγροποίησης υπό υψηλή πίεση (HPL: high pressure liquefaction), αποτελεί ένα μίγμα πτητικών οργανικών οξέων, αλκοολών, αλδεϋδών, αιθέρων, εστέρων, κετόνων και μη πτητικών ενώσεων. Αυτά τα έλαια μπορούν να αναβαθμιστούν καταλυτικώς προς τον σχηματισμό ενός οργανικού αποστάγματος που είναι πλούσιο σε υδρογονάνθρακες και χρήσιμα χημικά. Συγκριτικά με το βιοέλαιο που παράγεται από την γρήγορη πυρόλυση, η απόδοση από την HPL διεργασία είναι πολύ μικρότερη και το βιοέλαιο έχει υψηλότερο ιξώδες [33].

2.3.5. Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποδόμηση της βιομάζας μέσω θέρμανσης υπό απουσία οξυγόνου, οδηγώντας στην παραγωγή κοκ (στερεό), βιοελαίου (υγρό) και αέριων προϊόντων. Η πυρόλυση της βιομάζας έχει μελετηθεί με σκοπό την ανάκτηση βιοκαυσίμων που έχουν μέτρια-

χαμηλή θερμογόνο δύναμη. Αναλόγως των συνθηκών λειτουργίας, η πυρόλυση χωρίζεται σε τρεις υποκατηγορίες: (α) Αργή πυρόλυση (Conventional pyrolysis) (β) Γρήγορη πυρόλυση (Fast pyrolysis) και (γ) Αστραπιαία πυρόλυση (Flash pyrolysis) [27].

Αργή πυρόλυση (Slow pyrolysis)

Η αργή πυρόλυση συμβαίνει σε μεγάλα κομμάτια ξύλου υπό μικρό ρυθμό θέρμανσης (0.1-1 K/s) και ο χρόνος παραμονής είναι 45-550 s. Το πρώτο στάδιο αποδόμησης της βιομάζας που συμβαίνει στους 550-950K ονομάζεται προ-πυρόλυση. Κατά το συγκεκριμένο στάδιο, συμβαίνουν κάποιες εσωτερικές αναδιατάξεις όπως αποβολή του νερού, σπάσιμο δεσμών, εμφάνιση ελευθέρων ριζών, σχηματισμός καρβοξυλικών, καρβονυλικών και υδροϋπεροξειδικών ομάδων [35]. Το δεύτερο στάδιο της αποδόμησης του στερεού αντιστοιχεί στην κύρια διεργασία της πυρόλυσης. Διεξάγεται με υψηλό ρυθμό και οδηγεί στον σχηματισμό των προϊόντων πυρόλυσης. Κατά το τρίτο στάδιο, το στερεό (char) αποδομείται με χαμηλό ρυθμό σχηματίζοντας στερεά υπολείμματα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα.

Γρήγορη πυρόλυση (Fast pyrolysis)

Συμβαίνει σε υψηλά θερμοκρασιακά εύρη (850-1250 K) με μεγάλο ρυθμό θέρμανσης (10-200 K/s), σύντομο χρόνο παραμονής του στερεού (0.5-10 s) και λεπτά σωματίδια (<1 mm). Η γρήγορη πυρόλυση συνιστάται για παραγωγή υγρών και/ή αέριων προϊόντων. Η βιομάζα αποσυντίθεται δίνοντας ατμούς, αεροζόλ, και κοκ. Η ψύξη των ατμών και του αεροζόλ δίνει ένα σκούρο καφέ ρευστό υγρό που έχει την μισή θερμογόνο δύναμη από αυτή των συμβατικών καυσίμων. Η γρήγορη πυρόλυση παράγει 60-75% βιοέλαιο, 15-25% στερεό (char) και 10-20% μη συμπυκνωμένων αερίων ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της βιομάζας [35].

Flash πυρόλυση

Διαφέρει αρκετά από την αργή πυρόλυση αφού αφορά πολύ λεπτά σωματίδια (<0.2 mm), κυμαίνεται στο θερμοκρασιακό εύρος 1050-1300 K, έχει υψηλό ρυθμό θέρμανσης (>1000 K/s) και μικρό χρόνο παραμονής (<0.5 s). Η παραγωγή βιοελαίων από βιομάζα με πυρόλυση γίνεται συνήθως με τη flash πυρόλυση [33] το παραγόμενο έλαιο μπορεί να αναμιχθεί με το κοκ για τον σχηματισμό βιολάσπης. Η βιολάσπη μπορεί πιο εύκολα να τροφοδοτηθεί στον αεροποιητή για

τον σχηματισμό αερίου σύνθεσης. Η μετατροπή της βιομάζας σε έλαιο μπορεί να έχει απόδοση μέχρι και 70% για την flash πυρόλυση. Αυτό το βιοέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές και τουρμπίνες αλλά και ως τροφοδοσία σε διυλιστήρια. [33][36].

2.3.6. Παραγωγή βιοκαυσίμων με την μέθοδο Fischer-Tropsch

Η Fischer-Tropsch διεργασία, χαρακτηρίζεται από την ικανότητα μετατροπής ενός αερίου σε υγρό (GTL: Gas-to-Liquid), παράγοντας ένα πετρελαϊκό υποκατάστατο από άνθρακα, φυσικό αέριο ή βιομάζα για την χρήση του ως συνθετικό λιπαντικό ή καύσιμο. Αυτή η τεχνολογία αρχικά στόχευε στην παραγωγή υδρογονανθράκων από τον άνθρακα [86]. Πρόσφατα η F-T διεργασία έγινε ανταγωνιστική στον χώρο των βιοκαυσίμων, αφού είναι ικανή να μετατρέψει το αέριο σύνθεσης ($CO+H_2$) της υπολειμματικής βιομάζας προερχόμενο από την αεριοποίηση της, σε συνθετικό βιοκαύσιμο (διαδικασία γνωστή ως BTL: Biomass-to-Liquid).

Η βιομάζα έρχεται σε επαφή με αέρα και πυρολύεται. Το παραγόμενο αέριο και κοκ περνάει στη συνέχεια στον αεροποιητή και το παραγόμενο βιοαέριο σύνθεσης, αφού καθαριστεί και αποθειωθεί, διέρχεται μέσα από αντιδραστήρα Fischer-Tropsch. Εκεί το βιοαέριο σύνθεσης ($CO+H_2$) αντιδρά καταλυτικά και συνθέτει ένα μίγμα αλειφατικών υδρογονανθράκων που αποτελείται από ελαφρούς υδρογονάνθρακες (C_1-C_4), νάφθα (C_5-C_{11}), ντίζελ (C_{12}-C_{20}) και κηρό ($>C_{20}$). Η απόδοση της αντίδρασης Fischer-Tropsch εξαρτάται από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται και τις παραμέτρους λειτουργίας, ωστόσο η απόδοση σε υγρά προϊόντα (νάφθα, ντίζελ και FT-κηρό) ανέρχεται στο 95%. Η παραγόμενη νάφθα και ντίζελ αποτελούν βιοκαύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν αναλόγως με τα αντίστοιχα ορυκτά καύσιμα. Ο FT-κηρός ωστόσο πυρολύεται με τη βοήθεια υδρογόνου και το παραγόμενο προϊόν δίνει ένα εύρος προϊόντων όπως νάφθα, ντίζελ κτλ.

Υπάρχουν διάφορα είδη της τεχνολογίας Fischer- Tropsch που είναι σε εφαρμογή, γνωστά ως χαμηλής θερμοκρασίας Fischer-Tropsch (LTFT) και ως υψηλής θερμοκρασίας Fischer-Tropsch (HTFT). Η LTFT λειτουργία χρειάζεται χαμηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιεί καταλύτη με βάση το κοβάλτιο. Το συμπύκνωμα υδρογονανθράκων και κηρού που παράγεται από την F-T διαδικασία, αποτελείται κυρίως από γραμμικές παραφίνες με μικρό ποσοστό ολεφινών και οξυγονούχων ενώσεων [37]. Η μετέπειτα αναβάθμιση μέσω καταλυτικής υδρογόνωσης των ολεφινών και των οξυγονούχων και μέσω της καταλυτικής υδρογονοπυρόλυσης του κηρού σε νάφθα και ντίζελ, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σχετικά ήπιες συνθήκες. Αυτή η διαδικασία

είναι γνωστή για την χρήση της στο πρώτο ολοκληρωμένο GTL εργοστάσιο που λειτούργησε και χτίστηκε από την Shell στο Μπιντούλου Μαλαισίας. Σε αντίθεση, η HTFT διεργασία εφαρμόζει υψηλότερες θερμοκρασίες (330-350°C) και χρησιμοποιεί καταλύτη με βάση τον σίδηρο [38]. Η HTFT παράγει υγρά καύσιμα όπως ακριβώς και η LTFT. Οι πιο κρίσιμες παράμετροι των προϊόντων της HTFT είναι οι ιδιότητες ψυχρής ροής που είναι υψηλές εξαιτίας του πλούσιου παραφινικού περιεχομένου και η χαμηλή πυκνότητα [39]. Η Fischer- Tropsch τεχνολογία υιοθετήθηκε από την Sasol στην Νότια Αφρική και από τότε έχει βελτιωθεί, οδηγώντας στην μεγαλύτερη Coal-to-Liquid (CTL) εγκατάσταση στον κόσμο [38].

Οι τωρινές εξελίξεις επικεντρώνονται στην παραγωγή καθαρών Fischer- Tropsch καυσίμων που προέρχονται από την βιομάζα. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα σταθερής ή ρευστοποιημένης κλίνης με καταλύτη κοβαλτίου ή σιδήρου. Οι καταλύτες κοβαλτίου έχουν υψηλότερο ρυθμό μετατροπής, μεγαλύτερο χρόνο ζωής και καλύτερη δραστικότητα ενώ οι καταλύτες σιδήρου έχουν μεγαλύτερη ανεκτικότητα στις ακαθαρσίες και χαμηλότερη τιμή. Επιπλέον, παρουσιάζουν ισχυρή ικανότητα μετατροπής WGS (water gas shift) και το κλάσμα H_2/CO ρυθμίζεται από τις συνθήκες του αντιδραστήρα.

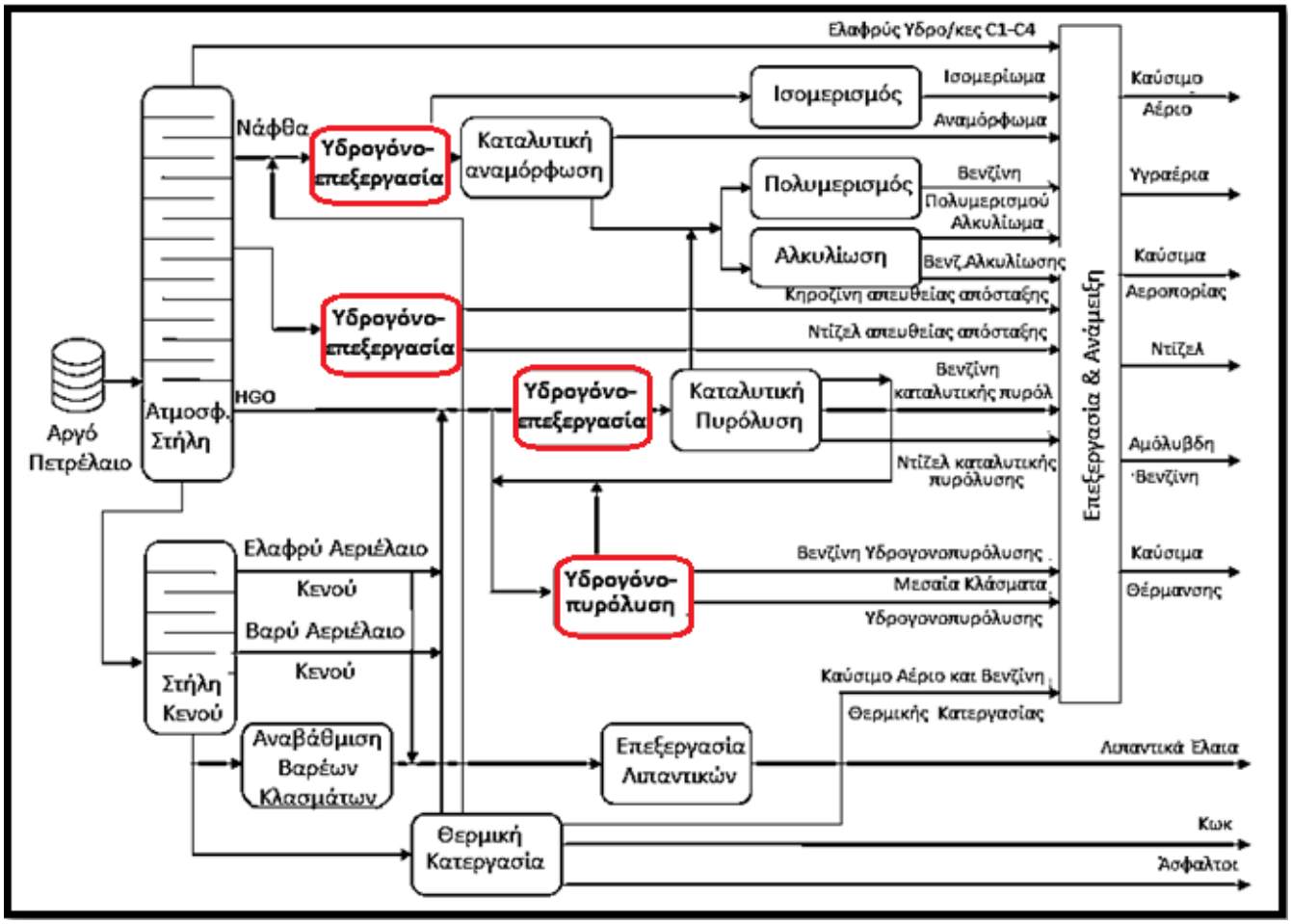
Τα Fischer-Tropsch προϊόντα μπορούν να παραχθούν από διάφορα είδη βιομάζας. Για την παραγωγή ενός τόνου FT- ντίζελ απαιτείται περίπου 8.5 τόνοι ξύλου [40]. Τον Οκτώβριο του 2006 η Φιλανδική εταιρεία παραγωγής χαρτιού UPM (Biofore Company) ανακοίνωσε τα σχέδια της για την παραγωγή βιοντίζελ μέσω της F-T διεργασίας, παράλληλα με τη κανονική της παραγωγική διαδικασία, χρησιμοποιώντας την υπολειμματική βιομάζα που δημιουργείται από τη παραγωγή χαρτιού [41].

2.4. Υγρή υπολειμματική βιομάζα

Η υγρή υπολειμματική βιομάζα αποτελεί μια σημαντική και αρκετά υποσχόμενη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή 2^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων. Η υγρή υπολειμματική βιομάζα περιλαμβάνει το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο (UCO) και τα ζωικά λίπη. Υπάρχουν αρκετές διεργασίες μετατροπής της υγρής υπολειμματικής βιομάζας σε βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς, οι οποίες όμως βρίσκονται υπό ανάπτυξη και έρευνα επί του παρόντος. Η πιο υποσχόμενη τεχνολογία είναι η υδρογονοκατεργασία της υγρής υπολειμματικής βιομάζας [28], για την οποία παρακάτω ακολουθείται μια πιο αναλυτική περιγραφή.

2.4.1. Υδρογονοκατεργασία

Υπό τον γενικό όρο υδρογονοκατεργασία, γίνεται αναφορά σε όλες τις διεργασίες που διενεργούν καταλυτική προσθήκη υδρογόνου. Η υδρογονοκατεργασία στοχεύει στην αύξηση του λόγου H/C, στην μείωση της συγκέντρωσης των ενώσεων S, N, O και των μετάλλων καθώς και στην μείωση του σημείου ζέσεως των κλασμάτων πετρελαίου. Σε μερικές περιπτώσεις, αυτή η διεργασία μπορεί να καταφέρει επιπλέον την μείωση των ολεφινών και περεταίρω μείωση των αρωματικών. Εξαιτίας του μεγάλου εύρους των εφαρμογών της, υπάρχουν αρκετές μονάδες υδρογονοκατεργασίας σε ένα συμβατικό διυλιστήριο όπως φαίνεται στο Σχήμ.2.2. Υπάρχουν δύο ξεχωριστές εφαρμογές της, η «υδρογονοεπεξεργασία» και η «υδρογονοπυρόλυση».



Σχήμ.2.2: Μονάδες υδρογονοκατεργασίας σε ένα διυλιστήριο [28].

2.4.1.1. Υδρογονοεπεξεργασία

Τα πετρελαϊκά κλάσματα όπως η νάφθα, το ντίζελ κίνησης και θέρμανσης, τα υγρά καύσιμα της βιομηχανίας και τα βαριά κλάσματα πετρελαίου μπορούν να περιέχουν σημαντικές ποσότητες θείου, αζώτου, οξυγόνου και μετάλλων. Αυτά τα ετεροάτομα παρόλο που βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, επηρεάζουν σημαντικά όχι μόνο την τελική χρήση του καυσίμου αλλά και τις ενδιάμεσες βασικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρο κατά την παραγωγική διαδικασία του καυσίμου.

Πλήθος χημικών αντιδράσεων παρουσιάζονται κατά την υδρογονοεπεξεργασία των πετρελαϊκών κλασμάτων. Οι χημικές αντιδράσεις που επικεντρώνονται στην απομάκρυνση του αζώτου, του θείου και του οξυγόνου από τις ετεροκυκλικές, οργανικές ενώσεις, χαρακτηρίζονται για την αντικατάσταση των ετεροατόμων (S, N και O) με υδρογόνο. Τα ετεροάτομα υδρογονοποιούνται προς σχηματισμό H_2S (υδρογονοαποθείωση), NH_3 (υδρογονοαπαζώτωση) και H_2O (υδρογονοαποξυγόνωση) και έπειτα απομακρύνονται από το προϊόν μέσω απογύμνωσης ή απόσταξης. Οι ολεφίνες μετατρέπονται σε παραφίνες και ναφθένια. Τα ίχνη μετάλλων απομακρύνονται μέσω της απορρόφησης τους σε καταλύτη (υδρογονοαπομετάλλωση), ενώ στα βαριά κλάσματα απομακρύνονται μέσω θερμικών ή χημικών αντιδράσεων. Άλλες αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην υδρογονοεπεξεργασία αφορούν τον σχηματισμό του κοκ και τον κορεσμό των αρωματικών ενώσεων.

Τα πετρελαϊκά κλάσματα περιέχουν θείο και άζωτο κυρίως σε μορφή ετεροκυκλικών ενώσεων. Το θείο εμφανίζεται σε θειοφαινικές και μη θειοφαινικές (μερκαπτάνες και σουλφίδια) ενώσεις. Ομοίως με την αποθείωση, η απαζώτωση περιλαμβάνει αντιδράσεις υδρογόνου με αμίνες, πυριδίνες και ινδόλες προς σχηματισμό αμμωνίας. Η απομάκρυνση του αζώτου είναι σημαντική για πολλές εφαρμογές, καθώς άμα δεν απομακρυνθούν οι αζωτούχες ενώσεις, θα δηλητηριαστούν οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την υδρογονοπυρόλυση βαριών υδρογονανθράκων [42][43].

2.4.1.2. Υδρογονοπυρόλυση

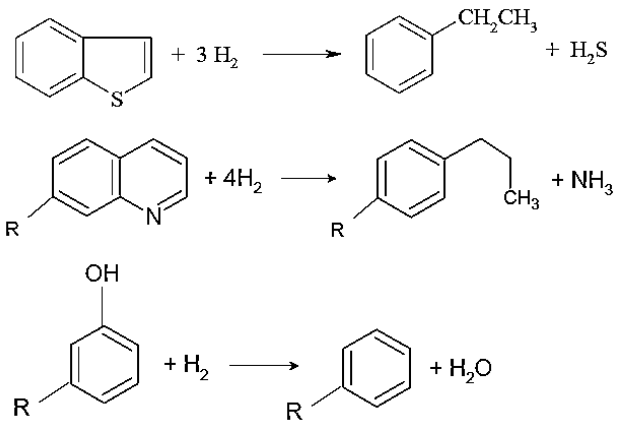
Η υδρογονοπυρόλυση είναι μια διεργασία υδρογονοκατεργασίας για την αναβάθμιση βαρέων ενδιάμεσων προϊόντων του διυλιστηρίου. Θεωρείται ως μία από τις πιο παλιές διεργασίες μετατροπής αλλά συνεχίζει να είναι αναγκαία σε ένα διυλιστήριο λόγω της ευελιξίας της και της ικανότητας παραγωγής προϊόντων υψηλής ποιότητας. Με την υδρογονοπυρόλυση

μετατρέπονται βαριά πολυκυκλικά αρωματικά προϊόντα σε ελαφρύτερα κορεσμένα. Οι απαιτήσεις της μονάδας σε υδρογόνο είναι υψηλές και συνήθως η μονάδα συνοδεύεται από μονάδα παραγωγής υδρογόνου. Η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 400-450°C και η πίεση μεταξύ 70-200 atm. Τα προϊόντα είναι ενδιάμεσα αποστάγματα υψηλής ποιότητας (βενζίνη. κηροζίνη, ντίζελ) καθώς και βαριά νάφθα που μπορεί να μετατραπεί σε βενζίνη υψηλού οκτανίου ή σε άλλα χημικά. Τέλος, οι τροφοδοσίες της υδρογονοπυρόλυσης μετατρέπονται ολοκληρωτικά σε χρήσιμα προϊόντα καθώς δεν παράγεται κοκ ή άλλα υπολειμματικά προϊόντα.

2.4.1.2.1. Αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης

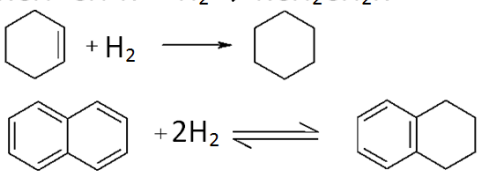
Οι διεργασίες υδρογονοπυρόλυσης στοχεύουν στην αύξηση του λόγου H/C, στο σπάσιμο των δεσμών C-C και συνεπώς στην μείωση του μοριακού βάρους. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά την υδρογονοπυρόλυση ευνοούν τις αντιδράσεις διάσπασης και υδρογόνωσης πολυπυρηνικών ενώσεων προς μονοπυρηνικές και παραφίνες (κ- και ισο- παραφίνες). Η παρουσία υδρογόνου και καταλύτη μετατρέπει τις ολεφίνες που παράγονται από τις διασπάσεις των μορίων σε παραφίνες. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται μέσω μίας σειράς αντιδράσεων υδρογονοεπεξεργασίας και υδρογονοπυρόλυσης. Για την ακρίβεια, στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές η τροφοδοσία πρώτα υδρογονοεπεξεργάζεται και έπειτα υδρογονοπυρολύεται στον ίδιο ή σε διαφορετικό αντιδραστήρα. Οι τρεις βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρο είναι:

α) Απομάκρυνση ετεροατόμων (κυρίως S και N). Η τροφοδοσία υδρογονοπυρόλυσης περιέχει θείο, άζωτο και μερικές οξυγονούχες ενώσεις που απομακρύνονται στο πρώτο στάδιο της υδρογονοπυρόλυσης. Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρο σε ένα πρώτο στάδιο υδρογονοεπεξεργασίας. Η απομάκρυνση των ετεροατόμων και ιδίως του αζώτου πρέπει πάντα να προηγούνται πριν των αντιδράσεων πυρόλυσης, καθώς αυτά τα άτομα δηλητηριάζουν τους καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης [42].



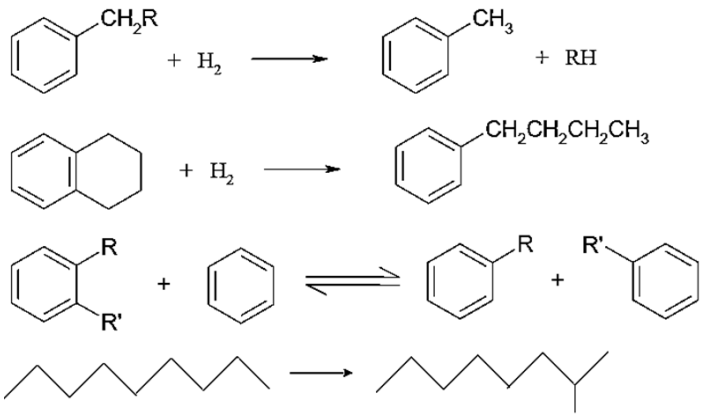
β) Ο κορεσμός των ολεφινών και των αρωματικών. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη για την διευκόλυνση της πυρόλυσης και συμβαίνει στα τμήματα υδρογόνωσης των καταλυτών.

$RCH{=}CH\text{-}R' + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2R'$



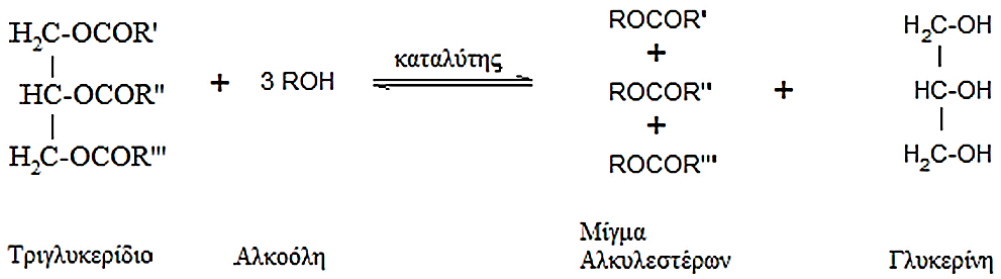
γ) Ισομερισμός και διάσπαση. Καθώς η υδρογόνωση συνεχίζεται, οι κορεσμένοι δακτύλιοι ανοίγουν σχηματίζοντας μικρότερους υδρογονάνθρακες. Ο ισομερισμός των παραφινών είναι μία παράλληλη αντίδραση που συμβαίνει. Όλες αυτές οι αντιδράσεις συντελούν στην μείωση του σημείου ζέσεως αλλά σταδιακά παρουσιάζεται ο σχηματισμός του κοκ.

$R\text{-}R' + H_2 \rightarrow RH + RH'$



2.4.2. Μετεστεροποίηση

Κατά την μετεστεροποίηση των λιπών και ελαίων, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μία αλκοόλη παρουσία ενός ισχυρού οξέος ή μιας βάσης, παράγοντας ένα μίγμα αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και γλυκερίνης. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίου και 3 mol 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 μετεστεροποίησης



<u>Ομογενής κατάλυση</u>

Η μετεστεροποίηση είναι μία αντίστροφη αντίδραση και λαμβάνει χώρο κυρίως από την ανάμιξη των αντιδρώντων, όπου ο καταλύτης είναι ένα υγρό οξύ ή μία υγρή βάση.

<u>Ετερογενής κατάλυση</u>

Η χρήση στερεών καταλυτών συνιστάται για έλαια που έχουν υψηλό περιεχόμενο ελεύθερων οξέων. Αυτό συμβαίνει γιατί οι στερεοί όξινοι καταλύτες μπορούν να εκτελούν ταυτόχρονα την μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων αλλά και την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, σε μεθυλεστέρες. Οι στερεοί όξινοι καταλύτες έχουν την δυνατότητα να αντικαταστήσουν την ομογενή κατάλυση, εξαλείφοντας την ανάγκη για διαχωρισμό, την διάβρωση καθώς και περιβαλλοντικά προβλήματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΥΔΡΟΓΟΝΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

3.1. Υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων

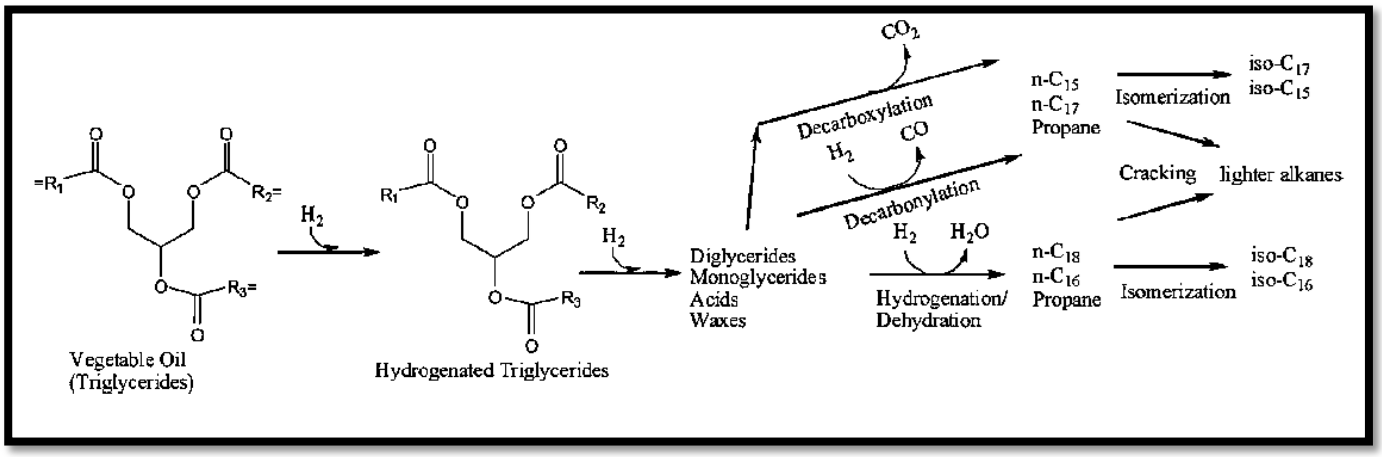
Η υδρογονοεπεξεργασία χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια για την απομάκρυνση του S, του N και των μετάλλων από διάφορα κλάσματα πετρελαίου συμπεριλαμβανομένου του βαριού gasoil και του gasoil κενού. Η υδρογονοκατεργασία των πρώτων υλών που περιέχουν τριγλυκερίδια αποτελεί μία διαφορετική οδό για την παραγωγή των ντίζελ υποκατάστατων [44][45]. Το καύσιμο που προέρχεται από την υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων είναι γνωστό ως υδρογονοκατεργασμένο φυτικό έλαιο (HVO: Hydrotreated Vegetable Oil) ως HDO-oil (hydrogenated vegetable oil), ως ανανεώσιμο ντίζελ , ως HDRD (hydrogenation-derived renewable diesel) ως ανανεώσιμο συνθετικό ντίζελ, ως πράσινο ντίζελ και ως H-bio. Ο όρος «HVO» χρησιμοποιείται από την CEN (European Normalization Committee), η οποία δημιούργησε και το πρότυπο προδιαγραφών και μεθόδων ελέγχου των παραφινικών καυσίμων που προέρχονται από την υδρογονοεπεξεργασία ή από την FT-σύνθεση (CWA 15940) [46].

Δεν πρέπει να συγχέεται το πράσινο ντίζελ με το FAME αφού το πρώτο παράγεται με καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων και λιπών και όχι μέσω μετεστεροποίησης [88]. Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία των φυτικών ελαίων επικεντρώνεται στην παραγωγή βιοντίζελ υψηλής ποιότητας που είναι παρόμοιο σε σύσταση με αυτή του ντίζελ. Η τεχνολογία παραγωγής του πράσινου ντίζελ αποτελείται από δύο βήματα, αρχικά την καταλυτική υδρογόνωση που οδηγεί στην παραγωγή κανονικών παραφίνων και έπειτα ένα στάδιο ισομερισμού δημιουργώντας έτσι μίγμα κ- και ισο-παραφίνων [47].

3.1.1. Αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας

Η υδρογονοεπεξεργασία των φυτικών ελαίων απομακρύνει το οξυγόνο και πραγματοποιεί προσθήκη υδρογόνου στους διπλούς δεσμούς της αλυσίδας των τριγλυκεριδίων όπως φαίνεται στο Σχήμ.3. 1. Κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης, γίνεται υδρογόνωση των δεσμών C=C των φυτικών ελαίων. Έτσι, τα υδρογονοποιημένα φυτικά έλαια διασπούνται σε διάφορα ενδιάμεσα τα οποία είναι ελεύθερα λιπαρά οξέα, διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια. Γι αυτό τον λόγο πρέπει να κατασκευαστεί βιομηχανικός αντιδραστήρας που να αντέχει στην πιθανή διάβρωση που προκαλούν τα οξέα. Τα οξέα, τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια μπορούν να σχηματίσουν

κηρούς, οδηγώντας στο φράξιμο του αντιδραστήρα άμα δεν απομακρυνθούν ή μετατραπούν σε αλκάνια [48].



Σχήμ.3. 1: Αντιδράσεις μετατροπής τριγλυκεριδίων σε αλκάνια [48].

Στην συνέχεια αυτά τα ενδιάμεσα μετατρέπονται σε αλκάνια (κ-αλκάνια αλλά και ισο-αλκάνια) με τρεις διαφορετικούς τρόπους: αποκαρβοξυλίωση (decarboxylation), αποκαρβονυλίωση (decarbonylation) και υδρογονοαποξυγόνωση (hydrodeoxygenation/ dehydration/ hydrogenation). Και οι τρεις προαναφερθέντες αντιδράσεις, είναι γνωστές ως αντιδράσεις αποξυγόνωσης (DO: deoxygenation), αφού και στα τρία στάδια παρατηρείται αφαίρεση οξυγόνου. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι προπάνιο, νερό, CO, CO_2 [48]. Άμα η μερική πίεση του υδρογόνου είναι αρκετά υψηλή (γεγονός απαραίτητο για μεγάλες αποδόσεις αντίδρασης και για την αποφυγή του σχηματισμού αρωματικών [50], το μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα μπορούν να μετατραπούν μερικώς σε μεθάνιο, το οποίο αποτελεί πρόσθετο παραπροϊόν [49].

$$R{-}CH_2{-}COOH \rightarrow R{-}CH_3 + CO_2 \qquad (1)$$

$$R{-}CH_2{-}COOH + H_2 \rightarrow R{-}CH_3 + CO + H_2O \qquad (2)$$

$$R{-}CH_2{-}COOH + 3H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_3 + 2H_2O \qquad (3)$$

Οι εξισώσεις (1-3) φανερώνουν τους διαφορετικούς τρόπους παραγωγής αλκανίων, έχοντας ως αντιδρών λιπαρά οξέα. Παρόμοιες αντιδράσεις μπορούν να γραφθούν και για την παραγωγή μονο-, δι-, ή τρι-γλυκεριδίων. Η διαδικασία αποκαρβοξυλίωσης περιλαμβάνει την μετατροπή ενός καρβοξυλικού οξέος σε μία μεθυλομάδα και CO_2 (εξ. 1), χωρίς την ανάγκη υδρογόνου για την μετατροπή του οξέος σε αλκάνιο. Κατά την αποκαρβονυλίωση, η καρβοξυλική ομάδα του αντιδρά με H_2 για την παραγωγή αλκανίων, CO και νερού (εξ. 2). Κατά την

υδρογονοαποξυγόνωση, το υδρογόνο αντιδρά με την καρβοξυλική ομάδα προς την παραγωγή αλκανίων και νερού (εξ. 3). Αυτή η διαδικασία απαιτεί καταλύτες οι οποίοι έχουν περιοχές που συμβαίνουν οι αντιδράσεις υδρογόνωσης (συνήθως περιοχές NiMo) και όξινες περιοχές για τις αντιδράσεις αφυδάτωσης. Είναι πιθανόν, η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων να καταλύει τις αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης. Οι απαιτήσεις σε υδρογόνο μειώνονται με τη σειρά υδρογονοαποξυγόνωση> αποκαρβονυλίωση> αποκαρβοξυλίωση [48].

Η σημαντικότερη χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρο κατά την υδρογονοεπεξεργασία είναι η απομάκρυνση των ετεροατόμων από τα πετρελαϊκά κλάσματα (S, N, O και βαρέων μετάλλων στα βαρύτερα κλάσματα). Καθώς η περιεκτικότητα σε θείο κατέχει συνήθως τον σημαντικότερο ρόλο, πολλές φορές η υδρογονοεπεξεργασία ταυτίζεται με την αποθείωση, ενώ στην πραγματικότητα υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις που συμβαίνουν παράλληλα.

Παραδείγματα των αντιδράσεων αποθείωσης δίνονται παρακάτω:

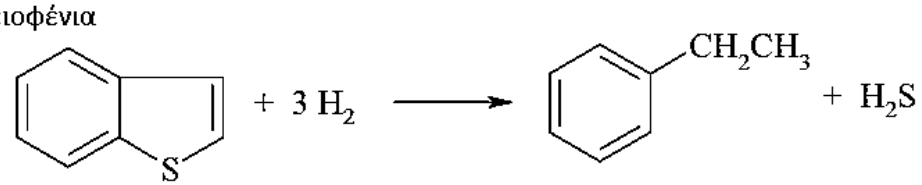
Μερκαπτάνες

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

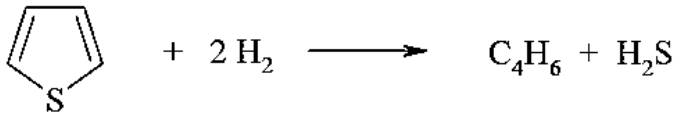
Σουλφίδια

$$RSR' + 2\,H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$$

Βενζοθειοφένια



Θειοφένια

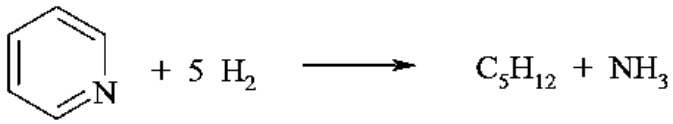


Χαρακτηριστικές αντιδράσεις απαζώτωσης είναι:

Αμίνες

$$RNH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$$

Πυριδίνες



Ινδόλες

Η υδρογονοεπεξεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασίας 300-360°C και πιέσεις μεταξύ 50-180 bar [51] παρουσία καταλύτη ζεόλιθου (συνήθως με βάση το μόλυβδο) [48] [49], αν και άλλοι λιγότερο συμβατικοί καταλύτες έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί [52][53]. Στο αναφερόμενο εύρος συνθηκών, υψηλότερη θερμοκρασία οδηγεί σε αύξηση των πρώτων αντιδράσεων (αποκαρβοξυλίωση και αποκαρβονυλίωση) σε σχέση με τις επακόλουθες αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης [52]. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης (μέχρι την θερμοκρασία που συμβαίνει η απενεργοποίηση του καταλύτη), ο λόγος ισο-αλκανίων/κ-αλκανίων στα τελικά προϊόντα αυξάνεται [52][51][26], ενώ τα υπολειπόμενα τριγλυκερίδια που δεν αντέδρασαν μειώνονται [26][51]. Ακόμα, η αύξηση της πίεσης της αντίδρασης οδηγεί σε αύξηση του λόγου ισο-αλκανίων/κ-αλκανίων (αν και η επίδραση της πίεσης είναι λιγότερο σημαντική από την επίδραση της θερμοκρασίας) και σε μείωση της ποσότητας των τριγλυκεριδίων που δεν αντέδρασαν [51].

3.1.2. Βασικά χαρακτηριστικά πράσινου ντίζελ (HVO)

Το πράσινο ντίζελ αποτελείται κυρίως από παραφίνες, ενώ δεν περιέχει καθόλου αρωματικές, οξυγονούχες και θειούχες ενώσεις. Σαν αποτέλεσμα, αυτό το παραφινικό καύσιμο έχει υψηλότερη τιμή θερμογόνου δύναμης και αριθμού κετανίου σε σχέση με το FAME. Ακόμα ένα πλεονέκτημα είναι ότι η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία δεν αφήνει παραπροϊόντα σε αντίθεση με το FAME το οποίο συνοδεύεται με την παραγωγή γλυκερίνης. Επιπλέον, καθώς η υδρογονοεπεξεργασία περιλαμβάνει αντιδράσεις αποθείωσης, το πράσινο ντίζελ είναι καύσιμο χαμηλού θείου (<10 ppmwt), δημιουργώντας ελάχιστες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [51]. Το πράσινο ντίζελ μπορεί να παραχθεί από διάφορα είδη φυτικών ελαίων χωρίς να συμβιβάζει την ποιότητα του παραγόμενου καυσίμου.

Ο αριθμός κετανίου του πράσινου ντίζελ κυμαίνεται μεταξύ 80 και 99 που είναι πολύ υψηλότερος συγκριτικά με τα πρότυπα του ντίζελ καθιστώντας το έτσι ως ανταγωνιστικό ντίζελ υποκατάστατο. Η πυκνότητα του είναι 0.77-0.83 g/ml συμβαδίζοντας με τις προδιαγραφές του βιοντίζελ [54][55][48]. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη παίρνει τιμές από 42 μέχρι 44 MJ/kg που είναι περίπου όμοιες με αυτές του ντίζελ [89][56], ενώ η χαμηλή περιεκτικότητα του σε αρωματικά (<0.1%wt) επιτυγχάνει καθαρότερη καύση [56]. Όσον αφορά τις ιδιότητες ψυχρής ροής, το σημείο ροής του κυμαίνεται από -1 μέχρι 29°C ενώ το σημείο θόλωσης του είναι από -25

μέχρι 30°C. Τέλος, το σημείο ανάφλεξης του είναι 68-120°C καθιστώντας το ασφαλές κατά τον χειρισμό και την αποθήκευσή του.

Το πράσινο ντίζελ αποτελεί ένα καινούριο βιοκαύσιμο, που παρόλα αυτά δεν παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα επί του παρόντος. Η πρώτη εμπορική μονάδα υδρογονοκατεργασίας λειτούργησε το καλοκαίρι του 2007 στο διυλιστήριο Neste Oil's Porvoo της Φιλανδίας. Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι γνωστή ως ''NExBTL'' [57].

Γενικά η υδρογονοκατεργασία φυτικών ελαίων είναι μία ελκυστική τεχνολογία παραγωγής καύσιμου ντίζελ αφού μπορεί να ενσωματωθεί στις μονάδες υδρογονοκατεργασίας του διυλιστηρίου μειώνοντας το κόστος κεφαλαίου [58]. αλλά και λόγω της παραγωγής ενός καυσίμου ντίζελ που πλησιάζει τις ιδιότητες του συμβατικού ντίζελ καλύτερα από το βιοντίζελ. Επιπλέον κάποιες πειραματικές έρευνες έχουν δείξει ότι τα παραφινικά καύσιμα έχουν σημαντικές ικανότητες για την μείωση της θολερότητας καπνού, τις εκπομπές των σωματιδίων, τον αριθμό των σωματιδίων, τα PAH και τις μεταλλαξιογόνες αντιδράσεις τους [59][60][56].Παρόλα αυτά υπάρχουν κάποιες ιδιότητες του HVO που μπορεί να περιορίσουν τη χρήση του ως ντίζελ υποκατάστατο:

- Ο αριθμός κετανίου (ή τάση αυτανάφλεξης) είναι πολύ υψηλός. Ο αριθμός κετανίου αποτελεί ένα δείκτη ποιότητας των ντίζελ καυσίμων, και η μεγάλη διαφορά μεταξύ του αριθμού κετανίου του συμβατικού ντίζελ και του HVO θα απαιτούσε ρυθμίσεις στο ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της μηχανής, ώστε να αντισταθμιστεί η νωρίτερη ανάφλεξη στον κύκλο.
- Η λιπαντική ικανότητα είναι πολύ χαμηλή λόγω της απουσίας θειούχων και οξυγονούχων ενώσεων στο καύσιμο [61]. Η πρώτη ύλη περιέχει ελάχιστο θείο και η διαδικασία της αποξυγόνωσης απομακρύνει όλο το οξυγόνο και το θείο.
- Το ενεργειακό περιεχόμενο του HVO είναι πολύ χαμηλό λόγω της αλειφατικής φύσης των συστατικών [62]. Παρόλο που το HVO έχει υψηλότερη κατώτερη θερμογόνο δύναμη (MJ/kg) από το ντίζελ, το ενεργειακό του περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου είναι μικρότερο ως αποτέλεσμα της χαμηλής του πυκνότητας. Όμως, καθώς το σύστημα έγχυσης και διασποράς των μηχανών διανέμει το καύσιμο με βάση τον όγκο καυσίμου, η θερμογόνος δύναμη που επηρεάζει την κατανάλωση καυσίμου και κατ' επέκταση την οικονομία του χρήστη είναι αυτή ανά μονάδα όγκου και όχι ανά μονάδα μάζας [46].
- Οι ψυχρές ιδιότητες, όπως το σημείο ροής και το CFPP μπορεί να είναι υποβαθμισμένες σε σχέση με αυτές ενός χειμερινού ντίζελ, εξαιτίας του παραφινικού του χαρακτήρα. Οι ιδιότητες

αυτές εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης [51][63] και από τις συνθήκες της αντίδρασης που μπορεί να επιφέρουν συγκεκριμένη απόδοση τριγλυκεριδίων [51].

Τα προαναφερθέντα προβλήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν με την ανάμιξη του HVO με συμβατικό ντίζελ. Έτσι, θα μειωθεί ο αριθμός κετανίου και οι ιδιότητες ψυχρής ροής του, καθώς και θα αυξηθεί η λιπαντική ικανότητα με αποτέλεσμα να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί το καύσιμο χωρίς κάποια τροποποίηση της μηχανής.

3.2. Υδρογονοεπεξεργασία χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου (HUCO)

Η υδρογονοεπεξεργασία είναι μία εναλλακτική τεχνολογία παραγωγής βιοντίζελ. Το βασικό της πλεονέκτημα είναι ότι ο εξοπλισμός που χρειάζεται βρίσκεται σε μεγάλο βαθμό σε όλα τα διυλιστήρια.

Το HUCO είναι το προϊόν της καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας από 100% χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (UCO: Used Cooking Oil) και περιλαμβάνει ένα μόνο στάδιο καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας. Η τεχνολογία παραγωγής του HUCO ερευνήθηκε στις εγκαταστάσεις της πιλοτικής μονάδας του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) [25][26]. Η συγκεκριμένη ερευνητική δραστηριότητα αναπτύχθηκε μέσω του περιβαλλοντικού προγράμματος βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς (BIOFUELS-2G) που εφαρμόστηκε για την λειτουργία ενός απορριμματοφόρου του δήμου της Θεσσαλονίκης [28].

Οι S. Bezergianni et al 2010 [25][26] διεξήγαγαν ποιοτική και ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου (UCO), πριν και μετά την υδρογονοκατεργασία του. Τα λάδια συλλέχθηκαν από τοπικά εστιατόρια και κάποια ποσότητα (10 vol%) από οικίες και υπέστησαν την διεργασία της υδρογονοκατεργασίας για την παραγωγή βιοντίζελ γνωστό ως «λευκό ντίζελ» (white diesel) ή ως «HUCO». Τυπικά χαρακτηριστικά χρησιμοποιημένου λαδιού μαγειρέματος φαίνονται στον Πίν.3. 1 και τυπικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας UCO που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα φαίνονται στον Πίν.3. 2 όπου παρατηρούμε ότι η αυξημένη περιεκτικότητα θείου και του αζώτου οφείλονται στην χρήση προσθέτων όπως το DMSD (Di-Methyl Di-Sulfide) και το TBA για την ρύθμιση της δραστικότητας του καταλύτη.

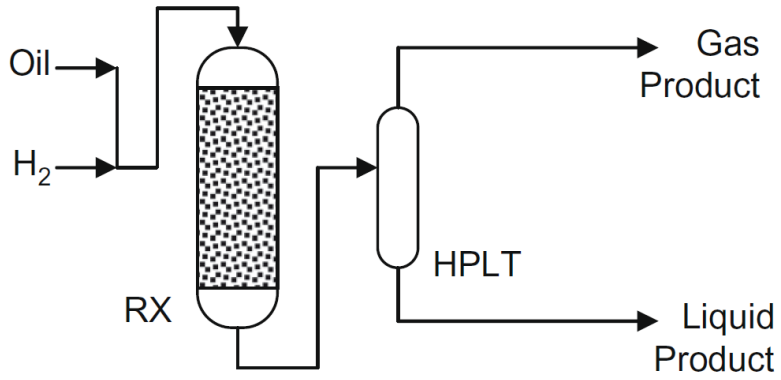
Πίν.3. 1: Ιδιότητες χρησιμοποιημένων μαγειρικών λαδιών από διάφορες πηγές συλλογής [64].

	Domestic	Restaurants, taverns	Fast food
Density (kgr/m^3)	0.8929	0.8993	0.8969
S (wppm)	0.00	187.70	26.30
N (wppm)	0.40	49.10	61.90
H (wt%)	11.56	11.52	11.58
C (wt%)	77.24	76.53	76.32
O (wt%)	11.20	11.92	12.09
Refractive index	1.45602	1.45561	1.45463
Bromine index	46.6	43.1	44.3

Πίν.3. 2: Βασικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας του UCO για την πιλοτική μονάδα καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας του ΙΔΕΠ κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων [24].

Βασικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας UCO				
Λιπαρά οξέα UCO	(wt%)	Ιδιότητες	UCO	Τροφοδοσία (UCO + DMDS+ TBA)
C8:0	0.07	ρ (kg/l)	0.8931	0.8955
C14:0	0.05	S (wt%)	0.5	27200
C16:0	7.46	N (wt%)	21.8	219.8
C16:1	0.10	H (wt%)	11.58	11.447
C17:1	0.03	C (wt%)	76.56	81.87
C18:0	2.97	O (wt%)	11.86	3.941
C18:1	33.52	IBP (^{o}C)	450.6	98.6
C18:2	54.79	FBP (^{o}C)	633.6	627.4
C18:3	0.31	C/H	6.61	7.15
C20:0	0.21	Br Ind. (gBr/100gr δγμ.)	-	41,300
C22:0	0.49			
Total	100.00			

Για τη μελέτη αυτή, χρησιμοποιήθηκε μια μικρής κλίμακας πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ. Η συγκεκριμένη μονάδα υδρογονοκατεργασίας μπορεί να λειτουργήσει για αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας αλλά και υδρογονοπυρόλυσης. Αποτελείται από ένα σύστημα υγρής τροφοδοσίας, ένα σύστημα παροχής υδρογόνου, ένα αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης και ένα σύστημα διαχωρισμού του προϊόντος όπως φαίνεται στο Σχήμ.3. 2.



Σχήμ.3. 2: Σχηματική παρουσίαση της πιλοτικής μονάδας υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ ΕΚΕΤΑ [64].

Αφού η τροφοδοσία αναμειχθεί με H_2 υψηλής πίεσης, εισάγεται στον αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας και/ή υδρογονοπυρόλυσης. Το προϊόν εξέρχεται από τον αντιδραστήρα σε αέρια και υγρή φάση και διαχωρίζεται από ένα διαχωριστή HPLT (high pressure-low temperature). Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας NiMo του εμπορίου και οι συνθήκες λειτουργίας ήταν T= 330-390°C, p= 1200 psig, LHSV= 1 h^{-1} (liquid hourly space velocity), H_2/oil =4000 scfb, τροφοδοσία υγρού= 0.33 ml/min και παροχή αερίου H_2= 0.4 scfh [25][26]. Έχουν διεξαχθεί κάποιες έρευνες όσον αφορά την υδρογονοκατεργασία των χρησιμοποιημένων ελαίων τηγανίσματος όπως:

- Η επίδραση της θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας στην απόδοση του προϊόντος (HUCO) και στην απομάκρυνση των ετεροατόμων [25] αλλά και στην σύσταση υδρογονανθράκων του HUCO [26].
- Αξιολόγηση καταλυτών για την υδρογονοκατεργασία του UCO [24].
- Συμπεριφορά του HUCO κατά την αποθήκευση [65].
- Έχει μελετηθεί ακόμα και η υδρογονοπυρόλυση του UCO σαν μία πιθανή διεργασία παραγωγής βιοντίζελ, όπου παρατηρήθηκε ότι ο κορεσμός των διπλών δεσμών του απόβλητου ελαίου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της διεργασίας. Δηλαδή η δραστικότητα του καταλύτη για υψηλές θερμοκρασίες ευνοούσε τις αντιδράσεις πυρόλυσης παρά τον κορεσμό των διπλών δεσμών με αποτέλεσμα να κριθεί συνετό ένα στάδιο υδρογονοεπεξεργασίας του UCO πριν την υδρογονοπυρόλυση [64].

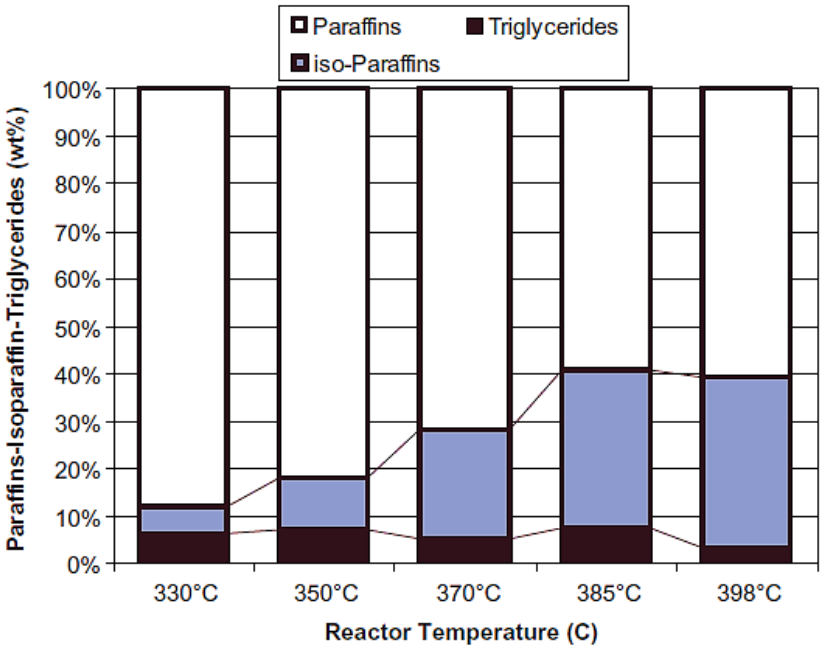
Στην συνέχεια ακολουθεί η ανάλυση των βασικών αποτελεσμάτων των προαναφερθέντων ερευνών.

3.2.1. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του HUCO

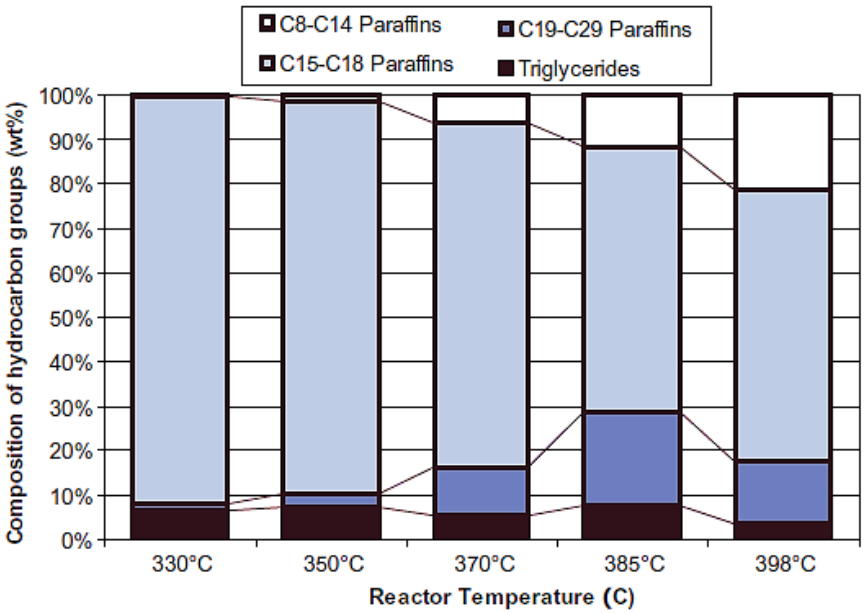
Η ποιοτική ανάλυση του HUCO (hydrotreated used cooking oil) στους 350°C έδειξε την παρουσία κυρίως παραφινών υποδεικνύοντας ότι στο προϊόν δεν περιέχονται ολεφίνες, αρωματικά και σίγουρα όχι οξυγονούχες ενώσεις. Η πλειοψηφία των παραφινών ήταν κανονικές του εύρους C15-C18. Από την ποσοτική ανάλυση φάνηκε ότι υπήρχαν τόσο κ-παραφίνες όσο και ισο-παραφίνες μεταξύ C8-C29. Παρόλα αυτά, οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες ήταν C15-C18, γεγονός αναμενόμενο αφού αυτό το UCO είναι προϊόν τυπικών μαγειρικών ελαίων, που χρησιμοποιούνται στα εστιατόρια (κυρίως καλαμποκέλαιο και ηλιέλαιο) [26]. Έτσι η υδρογονοκατεργασία του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου οδηγεί στον σχηματισμό υδρογονανθράκων C15-C18 απευθείας από τα τριγλυκερίδια που περιέχονται σε αυτό [18].

Μολονότι το χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο περιέχει υδρογονάνθρακες με ζυγό αριθμό ανθράκων [67], το υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν περιέχει άρτιο και περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις αντιδράσεις υδρογονοεπεξεργασίας που είναι η αποκαρβοξυλίωση/αποκαρβονυλίωση και η υδρογονοαποξυγόνωση. Το πρώτο είδος αντιδράσεων οδηγεί στην δημιουργία υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό άνθρακα (C15, C17, C19 κτλ.) ενώ το δεύτερος είδος σε άρτιο αριθμό άνθρακα (C16, C18, C20 κτλ.). Επιπλέον, λόγω των αντιδράσεων αποκαρβονυλίωσης/αποκαρβοξυλίωσης, το προϊόν δεν περιέχει μόνο μόρια C14 αλλά και μικρότερα.

Από το Σχήμ.3. 4 είναι φανερό ότι για μικρή θερμοκρασία υδρογονοκατεργασίας, (330°C), το προϊόν αποτελείται κυρίως από παραφίνες C15-C18 (91.4 wt%) και έχει μικρή ποσότητα μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων (6.2 wt%). Παρόλα αυτά με την αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζονται ελαφρύτερες και βαρύτερες παραφίνες αφού ευνοούνται αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης και αντιδράσεις πολυμερισμού. Το ποσοστό των μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων παρατηρείται σχεδόν σταθερό.



Σχήμ.3. 3: Αναλογία κ-παραφινών, ισο-παραφινών και μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων (wt%) σε διάφορες θερμοκρασίες υδρογονοεπεξεργασίας. Όλα τα πειράματα έγιναν σε p= 1200 psig, LHSV= 1 h^{-1}, H_2/oil =4071 scfb [26].



Σχήμ.3. 4: Σύσταση των υδρογονανθρακικών ομάδων C5-C14, C15-C18, C19-C29 σε όλες τις θερμοκρασίες υδρογονοκατεργασίας .Όλα τα πειράματα έγιναν σε p= 1200 psig, LHSV= 1 h^{-1} H_2/oil =4071 scfb [26].

Στον Πίν.3. 3 που ακολουθεί φαίνεται η περιεκτικότητα του HUCO σε ετεροάτομα καθώς και η ύπαρξη δεσμών C=C (δείκτης βρωμίου). Είναι φανερό η περιεκτικότητα σε ετεροάτομα του προϊόντος είναι αμελητέα εκτός από το S που είναι βέβαια σε μικρή συγκέντρωση. Παρατηρείται ότι η μείωση των διπλών δεσμών στο προϊόν των 350°C είναι κατά 99.1%, η απομάκρυνση του N

είναι 99.4% και του O είναι 78.3%. Γενικά ο κορεσμός των διπλών δεσμών και η απομάκρυνση των ετεροατόμων ευνοούνται από την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η τροφοδοσία UCO έχει υψηλή περιεκτικότητα θείου και αζώτου, γιατί τα στοιχεία αυτά έχουν τεχνικώς προστεθεί σε σημαντικές ποσότητες για να ρυθμίσουν την ενεργότητα του καταλύτη. Παρόλα αυτά, τα προϊόντα περιέχουν ίχνη των προαναφερθέντων στοιχείων.

Πίν.3. 3 Ποιοτικά χαρακτηριστικά του HUCO που παράγεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες υδρογονοκατεργασίας. Όλα τα πειράματα έγιναν σε p= 1200 psig, LHSV= 1 h^{-1}, H_2/oil =4071 scfb [26].

	Feed	330 °C	350 °C	370 °C	385 °C	398 °C
Density (kg/m^3)	0.89	0.75	0.76	0.77	0.79	0.79
S (wppm)	27,200.0	66.1	117.2	71.8	111.0	61.3
N (wppm)	219.8	0.0	0.5	0.6	0.1	0.3
H (wt.%)	11.4	15.0	15.0	14.8	14.3	14.1
C (wt.%)	81.9	84.1	84.6	85.0	85.5	85.8
O (wt.%)	3.9	0.8	0.4	0.2	0.2	0.1
Br index	41,300	125.9	35.4	130	434.9	913.8
IBP (°C)	98.6	215.2	151.4	49.2	122	98.6
FBP (°C)	627.4	485	526.2	536	562.4	566.4

3.2.2. Επίδραση θερμοκρασίας υδρογονοεπεξεργασίας στην σύσταση του HUCO

- Στην μικρότερη θερμοκρασία υδρογονοεπεξεργασίας (330°C) το ντίζελ είναι σχεδόν το μόνο προϊόν (90.1% του συνολικού υγρού προϊόντος) που παράγεται. Παρόλα αυτά, η απόδοση σε βενζίνη αυξάνει με την θερμοκρασία, καθώς ευνοούνται οι αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης.
- Καθώς η θερμοκρασία υδρογονοεπεξεργασίας αυξάνεται, η συγκέντρωση των κ-C17 και κ-C18 μειώνεται ενώ η συγκέντρωση των κ-C15 και κ-C16 αυξάνεται λόγω αντιδράσεων διάσπασης.
- Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι ισοπαραφίνες C15-C18 αυξάνονται, αφού η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί τις αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης (που συμπεριλαμβάνουν τον ισομερισμό και την διάσπαση των ενώσεων).
- Η μείωση των κ-παραφινών σε συνδυασμό με την αύξηση των ισο-παραφίνων οδηγεί σε βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής (CFPP, σημείο ροής, σημείο θόλωσης, κλπ.), αλλά και σε υποβάθμιση του αριθμού κετανίου. Αυτό συμβαίνει διότι οι ευθείς αλυσίδες αλκανίων έχουν υψηλό αριθμό κετανίου, γεγονός απαραίτητο για τα υποκατάστατα του ντίζελ. Παρόλα αυτά, αυξάνουν το σημείο ροής με αποτέλεσμα να είναι χρήσιμο ένα στάδιο ισομερισμού.

- Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρέασε σημαντικά τον αριθμό τον τριγλυκεριδίων που δεν είχαν αντιδράσει.
- Το προϊόν περιέχει ίχνη ετεροατόμων (N, S και O). Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την απομάκρυνση των ετεροατόμων. Το θείο και το άζωτο απομακρύνονται αποδοτικά σε όλες τις θερμοκρασίες αλλά το οξυγόνο απομακρύνεται πιο δύσκολα.
- Ο κορεσμός των διπλών δεσμών ενεργοποιεί την απομάκρυνση των ετεροατόμων αλλά και τις αντιδράσεις διάσπασης. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια περιέχουν μεγάλο ποσοστό διπλών δεσμών και η αύξηση της θερμοκρασίας βοηθά τον κορεσμό των διπλών δεσμών. [25][26]

3.2.3. Συμπεριφορά του HUCO κατά την αποθήκευση

Οι S. Bezergianni και L.P. Chrysikou, [65] διεξήγαγαν πειράματα όπου μελετούσαν την αλλοίωση του UCO και HUCO κατά την αποθήκευση του για διάστημα ενός χρόνου υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος, ατμοσφαιρικής πίεσης, με απουσία έκθεσης των δειγμάτων στο φως. Τα δείγματα UCO αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή μπουκάλια, ενώ τα δείγματα HUCO κρατήθηκαν τόσο σε αεροστεγή αλλά και σε συνήθη μπουκάλια. Παρακάτω παρατίθενται τα βασικότερα συμπεράσματα της συγκεκριμένης έρευνας [65].

Όσον αφορά το UCO, η πυκνότητα, το ανθρακούχο υπόλειμμα και η καμπύλη απόσταξης δεν άλλαξαν ιδιαιτέρα. Παρόλα αυτά το ιξώδες και η περιεκτικότητα σε νερό αυξανόταν με τον χρόνο. Η ολική οξύτητα (TAN) αυξήθηκε ραγδαία μετά τους 6 μήνες, ενώ αρχικά παρέμενε σταθερή, υποδεικνύοντας την έναρξη της περιόδου οξύνισης. Η περίοδος επαγωγής (IP: Induction Period) παρουσίασε αυξομειώσεις. Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα δείχνουν ότι το UCO έχει την τάση να αποσυντίθεται μετά από διάστημα ενός χρόνου.

Όσον αφορά το HUCO, το ιξώδες του καυσίμου διατηρήθηκε σχεδόν σταθερό, με τιμή περίπου 3.52 mm^2/s (40°C) τόσο για τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή μπουκάλια αλλά και αυτά που αποθηκεύτηκαν σε συνηθισμένα μπουκάλια. Το φαινόμενο αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω της παραφινικής φύσης του καυσίμου, που έχει αμελητέο ποσοστό διπλών δεσμών, μη επιτρέποντας έτσι την διεξαγωγή αντιδράσεων πολυμερισμού. Σε αντίθεση, το FAME βιοντίζελ παρουσιάζει μεταβολή του ιξώδους κατά την αποθήκευση του, εξαιτίας των αντιδράσεων πολυμερισμού [68][69][70].

Ιδιαίτερα ενδιαφέρον είχε η συμπεριφορά του HUCO αναφορικά με την ολική οξύτητα (TAN), αφού η αρχική τιμή ήταν 0 mg KOH/g, στους πρώτους 5 μήνες έφτασε τα 0.221 mg KOH/g και στους 12 μήνες επανήλθε στα 0 mg KOH/g. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη αφού το HUCO αποτελείται κυρίως από ισο και κ-παραφίνες, μη έχοντας έτσι την τάση σχηματισμού οξέων.

Ακόμα, έλεγχοι στο αποθηκευμένο καύσιμο για ανθρακώδη εναποθέσεις ύστερα από την χρονική διάρκεια του ενός χρόνου, έδειξαν οτι δεν υπάρχουν. Το υπόλειμμα άνθρακα είναι μία παράμετρος στην οποία υστερεί το FAME, αφού παρατηρούνται ανθρακώδη εναποθέσεις ύστερα από εκτεταμένη παραμονή του στην μηχανή.

Η πυκνότητα των δειγμάτων HUCO που αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή δοχεία δεν άλλαξε καθόλου ενώ στα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε κανονικά δοχεία, παρατηρήθηκε μία μικρή αύξηση, η οποία παρόλα αυτά ήταν εντός προδιαγραφών EN 590. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με την περίπτωση του βιοντίζελ που η πυκνότητα μπορεί να αυξηθεί πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια λόγω αύξησης των μοριακών αλληλεπιδράσεων μέσω οξείδωσης [71].

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής και το σημείο ανάφλεξης δεν άλλαξαν καθόλου. Επίσης, η καμπύλη απόσταξης δεν παρουσίασε αξιόλογη μεταβολή, πράγμα που σημαίνει ότι το HUCO δεν θα σχηματίσει αιθάλη ή καπνό. Η αποθήκευση του HUCO δεν οδήγησε σε αισθητό σχηματισμό νερού. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι σημαντικό, διότι ο σχηματισμός νερού προκαλεί διάβρωση των εξαρτημάτων έγχυσης της μηχανής. Μόνο μία μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό παρατηρήθηκε στα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε συνηθισμένα δοχεία, παρόλα αυτά, η τιμή δεν υπερέβη τα 58 wppm (εντός προδιαγραφών).

Συμπερασματικά, το HUCO είναι σταθερό κατά την αποθήκευσή του σε αντίθεση με το UCO. Η ανεπαίσθητη υποβάθμιση μπορεί να αποδοθεί στο μικρό ποσοστό των μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων που δεν επηρέασαν ουσιαστικά των οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου.

3.2.4. Επιλογή καταλύτη για την υδρογονοκατεργασία του UCO

Τα βασικότερα στοιχεία καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας νάφθας και ντίζελ, είναι ενεργά μέταλλα διασκορπισμένα σε αλουμίνα (Al_2O_3) υψηλής ενεργής επιφάνειας. Οι πιο γνωστές κατηγορίες βιομηχανικών καταλυτών είναι αυτές που βασίζονται σε κοβάλτιο-μολυβδαίνιο (CoMo) και νικέλιο-μολυβδαίνιο (NiMo). Έχει διαπιστωθεί στην βιβλιογραφία ότι οι

καταλύτες CoMo είναι πιο κατάλληλοι για αποθείωση εμφανίζοντας όμως χαμηλή ενεργότητα για την απομάκρυνση του αζώτου και τον κορεσμό των αρωματικών ενώσεων. Οι NiMo καταλύτες, παρουσιάζουν πάντα υψηλότερη ενεργότητα για την μείωση του αζώτου και τον κορεσμό των αρωματικών αλλά έχουν μικρή απόδοση για την απομάκρυνση του θείου.

Η επιλογή του καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας είναι μία κρίσιμη παράμετρος, που καθορίζει την απόδοση του υδρογονοκατεργασμένου προϊόντος, την ποιότητα καθώς και την διάρκεια της διεργασίας [72]. Συγκεκριμένα η επιλογή του καταλύτη για την υδρογονοεπεξεργασία είναι κρίσιμη για δύο λόγους: α) η ενεργότητα του καταλύτη διαφέρει σημαντικά, καθώς οι καταλύτες του εμπορίου κατασκευάζονται για διάφορες τροφοδοσίες (π.χ. τροφοδοσίες με υψηλή συγκέντρωση θείου, με υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, βαριές τροφοδοσίες κλπ.) β) Προσωρινά δεν υπάρχουν εμπορικοί καταλύτες διαθέσιμοι για την υδρογονοεπεξεργασία των χρησιμοποιημένων λαδιών τηγανίσματος.

Οι S. Bezergianni et al. 2012 [24] μελέτησαν την υδρογονοκατεργασία απόβλητων μαγειρικών ελαίων με τρεις διαφορετικούς καταλύτες. Ο ένας ήταν καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας HDT εμπορίου NiMo (προορισμένος για την αποθείωση και απαζώτωση βαρέων πετρελαϊκών ρευμάτων), ο δεύτερος καταλύτης ήταν καταλύτης υδρογονοπυρόλυσης μεσαίας δραστικότητας MID-HDC εμπορίου CoMo (κατασκευασμένος για τον κορεσμό των δ.δ. και την μερική πυρόλυση) και ο τρίτος ήταν καταλύτης υδρογονοπυρόλυσης HDC του εμπορίου NiMo (για αυξημένη παραγωγή μεσαίων κλασμάτων εκ των βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων). Οι βασικές ιδιότητες του UCO που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία φαίνονται στον Πίν.3. 2, όπου το αυξημένο περιεχόμενο θείου οφείλεται στο DMDS που προστέθηκε στο UCO για την ρύθμιση της ενεργότητας του καταλύτη.

Είναι γνωστό ότι η υδρογονοεπεξεργασία της υγρής βιομάζας προκαλεί έντονο δηλητηριασμό του καταλύτη [73]. Η αποξυγόνωση των φουρανίων και η καρβονυλίωση του βουτανίου οδηγεί στον σχηματισμό CO και νερού. Το CO προκαλεί τον δηλητηριασμό της επιφάνειας του καταλύτη ειδικά λόγω των αντιδράσεων διάσπασης του δεσμού C-O.

Σαν αποτέλεσμα της συγκεκριμένης έρευνας, βρέθηκε ότι ο καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας HDT είναι ο καταλληλότερος για την παραγωγή ντίζελ (σ.β. 200-360°C) από απόβλητα μαγειρικά έλαια. Η μετατροπή του UCO με τον HDC ήταν η υψηλότερη ίση με 90% στην χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας του (330°C), ακλούθησε με 82% μετατροπή ο καταλύτης MID-HDC στην υψηλότερη θερμοκρασία του (390°C) και τέλος με 47% ο καταλύτης HDC στους 385°C. Ακόμα, ο καταλύτης HDT παρουσίασε την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε ντίζελ ενώ η εκλεκτικότητα σε βενζίνη ήταν πολύ μικρή (<10%) για όλους τους καταλύτες. Η

απομάκρυνση των ετεροατόμων ήταν αποτελεσματική για τους καταλύτες HDT και HDC αλλά όχι για τον MID-HDC αφού η συγκέντρωση αζώτου στο προϊόν είχε αυξηθεί. Ο κορεσμός των διπλών δεσμών επιτεύχθηκε επιτυχώς από όλους τους καταλύτες (πάνω από το 99% των δεσμών), με τον HDT να δίνει το πιο κορεσμένο προϊόν [24].

3.3. Διάφορα είδη ανανεώσιμου ντίζελ

Στην Ευρώπη το πιο διαδεδομένο είδος βιοντίζελ είναι το FAME (Fatty Acid Methyl Ester). Παράγεται κυρίως από ακατέργαστα φυτικά έλαια ενεργειακών καλλιεργειών αλλά και διάφορα απορρίμματα λαδιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρά ποσοστά ως πρώτη ύλη. Το FAME βιοντίζελ κατατάσσεται στα 1^{ης} γενιάς βιοκαύσιμα αφού παράγεται αποκλειστικά από ενεργειακές καλλιέργειες, μέσω μιας συμβατικής τεχνολογίας, την μετεστεροποίηση. Η βασική τροφοδοσία για την παραγωγή του FAME βιοντίζελ, είναι φυτικά έλαια από σπόρους διάφορων καλλιεργειών όπως τον ηλίανθο, την ελαιοκράμβη, τη σόγια κτλ. που προκαλούν έντονες ανησυχίες λόγω του φαινομένου "τροφές έναντι καυσίμων", αλλά και της προβληματικής διαχείρισης της γλυκερίνης που αποτελεί παραπροϊόν της διεργασίας μετεστεροποίησης. Έτσι, η αυξανόμενη ανάγκη παραγωγής βιοντήζελ σε συνδυασμό με τα προαναφερθέντα προβλήματα του FAME οδήγησαν την εύρυνα να εστιάσει σε εναλλακτικές τεχνολογίες που να μπορούν να εκμεταλλευτούν την υπολειμματική βιομάζα.

Ως αποτέλεσμα, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες παραγωγής βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς ώστε να ξεπεραστούν τα προβλήματα που προκύπτουν από την παραγωγή των βιοκαυσίμων 1^{ης} γενιάς [27]. Καθώς η τροφοδοσία βιομάζας ποικίλει, προκύπτουν αρκετές διεργασίες με σημαντικές προοπτικές για μεγάλης κλίμακας παραγωγικότητα, οδηγώντας έτσι σε διαφορετικά ανανεώσιμα καύσιμα ντίζελ. Τα βασικότερα διαφορετικά είδη ανανεώσιμου βιοντίζελ είναι:

- FAME βιοντίζελ
- Fischer-Tropsch βιοντίζελ
- Πράσινο ντίζελ (HVO)
- Λευκό ντίζελ (HUCO)
- Υβριδικό ντίζελ (hybrid diesel) μέσω co-hydroprocessing περελαϊκού ντίζελ με φυτικά έλαια.

Το Fischer-Tropsch ντίζελ, είναι ένα συνθετικό ντίζελ που παράγεται μετατρέποντας την στερεά βιομάζα σε υγρό καύσιμο ντίζελ [77]. Το πράσινο ντίζελ παράγεται μέσω καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας φυτικών ελαίων, δίνοντας παραφινικό ντίζελ γνωστό ως HVOs

(Hydrotreated Vegetable Oil) [78]. Το HUCO (Hydrotreated Used Cooking Oil) παράγεται επίσης με καταλυτική υδρογονοκατεργασία, μόνο που ως πρώτη ύλη χρησιμοποιεί χρησιμοποιημένο λάδι τηγανίσματος (UCO: Used Cooking Oil) [25][26]. Το υβριδικό βιοντίζελ παράγεται μέσω συν-υδρογονοεπεξεργασίας μίγματος φυτικού ελαίου με κάποιο βαρύ ρεύμα του διυλιστηρίου [94][79].

Στην συνέχεια ακολουθεί μία συνοπτική περιγραφή των χαρακτηριστικών του FAME βιοντίζελ, του FT-βιοντίζελ και του υβριδικού ντίζελ. Οι ιδιότητες του HVO καθώς και του HUCO έχουν αναλυθεί στις παραπάνω παραγράφους (βλ. 3.1 και 3.2.) Τέλος, γίνεται σύγκριση μεταξύ των προαναφερθέντων διαφορετικών ειδών ανανεώσιμου ντίζελ.

3.3.1. FAME βιοντίζελ

Οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME : Fatty- Acid Methyl Esters) προέρχονται από τα φυτικά έλαια ή τα ζωικά λίπη τα οποία έχουν μετεστεροποιηθεί παρουσία αλκοόλης. Απλοϊκά η διαδικασία μετεστεροποίησης μπορεί να περιγραφθεί ως η χημική αποδόμηση των λιπαρών οξέων, που περιέχονται στα φυτικά έλαια με την βοήθεια αλκοόλης προς σχηματισμό αλκοολικού εστέρα και γλυκερόλης [80], οδηγώντας σε μείωση του ιξώδους και τις πτητικότητας των φυτικών ελαίων. Η αιθανόλη αποτελεί την καλύτερη επιλογή για την διεργασία της μετεστεροποίησης, λόγω της ανανεώσιμης μορφής προέλευσή της και της χαμηλής τοξικότητας της. Παρόλα αυτά, η μεθανόλη είναι η πιο ευρέος χρησιμοποιούμενη αλκοόλη, εξαιτίας της ανταγωνιστικής τιμής της σε σχέση με τις άλλες συνηθισμένες αλκοόλες (αιθανόλη, ισοπροπανόλη) [81]. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην επικράτηση των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) [82].

Το FAME μπορεί να παραχθεί από αρκετά είδη ελαίων, το συνηθέστερο στην Ευρώπη είναι το κραμβέλαιο (rapeseed methyl ester, RME) και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής το σογιέλαιο (soya methyl ester, SME). Κατά την διαδικασία της μετεστεροποίησης, καταλύτες όπως το υδροξύλιο του νατρίου και του καλίου χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των φυτικών ελαίων και της μεθανόλης σε FAME. Επιπρόσθετα, κατά την μετεστεροποίηση, τα ανεπιθύμητα προϊόντα πρέπει να απομακρυνθούν από το τελικό προϊόν μαζί με τα ίχνη μεθανόλης. Το FAME μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ντίζελ μηχανές όταν ο κατασκευαστής το εγκρίνει, αλλά συνηθίζεται η χρήση του σε μίγματα με συμβατικό ντίζελ. [83].

Τα χαρακτηριστικά του FAME βιοντίζελ τυποποιήθηκαν μέσω διεθνών προτύπων (ASTM, EN). Στην Ευρώπη, το βιοντίζελ υποχρεωτικά αναμιγνύεται με το ντίζελ με αποτέλεσμα να είναι

διαθέσιμο σε αρκετά πρατήρια καυσίμων. Η παγκόσμια απόδοση βιοντίζελ εκτιμήθηκε να είναι 11 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι το 2008, ενώ το 2010 έφτασε τους 20 εκατομμύρια μετρικούς τόνους.

Ο βασικός παράγοντας που καθορίζει το τωρινό κόστος της παραγωγής βιοντίζελ είναι η τιμή της πρώτης ύλης η οποία μπορεί να είναι τόσο υψηλή που να φτάνει έως και το 88% του συνολικού κόστους παραγωγής [84]. Παρόλα αυτά το κόστος παραγωγής μπορεί να ελαττωθεί σημαντικά μειώνοντας το κόστος της πρώτης ύλης με την χρήση άλλων οικονομικών εναλλακτικών υλικών όπως είναι τα απόβλητα έλαια και λίπη, τα οποία όμως υποβαθμίζουν παράλληλα και την ποιότητα του FAME.

Με βάση τον Πίν.3. 4, το FAME βιοντίζελ έχει πολύ καλές ιδιότητες ως υποκατάστατο καύσιμο ντίζελ.. Το FAME βιοντίζελ θεωρείται καλό υποκατάστατο του πετρελαϊκού ντίζελ κυρίως λόγω της βιοδιασπασιμότητας του, της δυνατότητας χρήσης του (σε μικρές αναλογίες) χωρίς την τροποποίηση της υπάρχουσας μηχανής και λόγω της μειωμένης εκπομπής βλαβερών αερίων όπως οξειδίου του θείου [15][16][17]. Έχει εκτιμηθεί ότι το FAME βιοντίζελ μειώνει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ως 78% συγκριτικά με το συμβατικό ντίζελ [18].

Πίν.3. 4: Ιδιότητες των διάφορων ειδών βιοντίζελ [85].

Ανάλυση	Μονάδες	HUCO	FT ντίζελ	FAME	Πράσινο ντίζελ	Υβριδικό ντίζελ	Συμβατικό ντίζελ
Πυκνότητα	g/ml	0.79	0.72-0.82	0.855-0.9	0.77-0.83	0.781-0.85	0.85
Θείο	mg/kg (ppmwt)	1.54	<10	0-0.012	<10	3-13	12
Δείκτης κετανίου	-	77.23	70	58.3	50-105	51-64	54.57
Αριθμός κετανίου	-		55-99	45-72.7	80-99	50-101	50
Σημείο ανάφλεξης	^{o}C	116	55-78	96-188	68-120	74-105	52-136
Νερό	mg/kg	13	19	28.5-500	42-95	10-50	0.5
Εξανθράκωμα	(wt%)	0.0066	0.02-4.5	0.02-0.3		85.8	
Κιν. ιξώδες (40°C)	cSt	3.5	2.1-3.5	3.89-7.9	2.5-4.15	2.7-5.5	2.71
Διάβρωση χάλκ. ελάσματος	(3h σε 50°C)	1b		1			<3
HPLC	(wt%)		0		<0.1	0.1-1.2	
Χρόν. οξείδωσης (110°C)	h	>22	>22	0.9-10.9	>22	>22	
Θερμ. Ανάκτησης 90% vol	^{o}C	302.6	295-335		298-342	300-332	341
Κατ. θερμογόνος δύναμη	MJ/kg	49	43-45	37.1-40.4	42-44	43.3-47	34.97
CFPP	^{o}C	20	(-22)-0	(-13)-15	>20	(-24)-22	-6
Σημείο θόλωσης	^{o}C		(-25)-0	(-3)-17	(-25)-30	(-23)-20	-5
Σημείο ροής	^{o}C	23		(-15)-16	(-3)-29	(-26)-20	-21

3.3.2. Fischer- Tropsch βιοντίζελ

Το Fischer- Tropsch βιοντίζελ είναι παρόμοιο με το πετρελαϊκό ντίζελ όσον αφορά το ενεργειακό περιεχόμενο, την πυκνότητα, το ιξώδες και το σημείο ανάφλεξης. Αποτελεί καθαρό καύσιμο υψηλής ποιότητας με χαρακτηριστικά που το ευνοούν για τη χρήση του σε ντίζελ μηχανές [87]. Οι ιδιότητες του Fischer- Tropsch βιοντίζελ παρουσιάζονται στον Πίν.3. 4.

Η πυκνότητα του Fischer-Tropsch βιοντίζελ κυμαίνεται μεταξύ 0.72-0.82 g/ml συμβαδίζοντας με τα διεθνή πρότυπα του ντίζελ-βιοντίζελ [88][89][39][87][90][91][93]. Ακόμα, έχει πολύ χαμηλό περιεχόμενο αρωματικών (0-0.1 %wt) [39][57][56], δίνοντας έτσι καθαρή καύση αφού οι σωματιδιακές εκπομπές και τα εκλυόμενα NOx στα καυσαέρια είναι χαμηλά. Ακόμα, οι εκπομπές του θείου είναι περιορισμένες αφού το F-T ντίζελ έχει πολύ λίγο θείο (<0.1 ppmwt). Πρέπει να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι ο αριθμός κετανίου είναι αρκετά υψηλός, υποδεικνύοντας καλή ικανότητα εκκίνησης. Επίσης, η οξειδωτική σταθερότητα του είναι αρκετά καλή, αφού ο χρόνος επαγωγής είναι υψηλός (≈75.5 h) [54], χωρίς να χρειάζεται έτσι την παρουσία αντιοξειδωτικών προσθέτων, τα οποία όμως είναι απαραίτητα στο FAME λόγω του χαμηλού ποσού φυσικών αντιοξειδωτικών που περιέχει. Η θερμογόνος δύναμη του F-T βιοντίζελ παίρνει τιμές 43-45 MJ/kg, που είναι υψηλότερες από τα πρότυπα του βιοντίζελ, καθιστώντας ως ελκυστικό ντίζελ υποκατάστατο. Το σημείο ανάφλεξης είναι χαμηλό ενισχύοντας την ικανότητα αυτανάφλεξης [87][90][91][38]. Τέλος, το ιξώδες βρίσκεται εντός προδιαγραφών (2.1- 3.5 cSt).

3.3.3. Υβριδικό βιοντίζελ

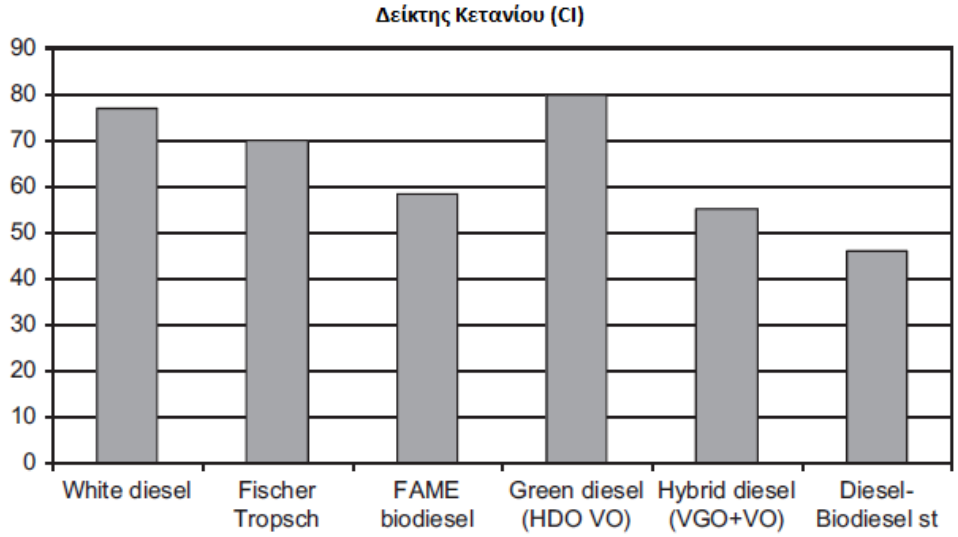
Εκτός από την υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων για την παραγωγή υδρογονανθράκων κατηγορίας ντίζελ, υπάρχει και η περίπτωση της συν-θδρογονοκατεργασίας (co-hydroprocessing) φυτικών ελαίων με πετρελαϊκά κλάσματα. Αυτή η εναλλακτική, επιτρέπει την χρήση των ήδη υπαρχόντων τεχνολογιών του διυλιστηρίου, δηλαδή του εξοπλισμού της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας, στον οποίο ενσωματώνεται η υγρή βιομάζα.

Αρκετά είδη φυτικών ελαίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την co-processing με τα πετρελαϊκά ρεύματα, όπως είναι το σογιέλαιο, το κραμβέλαιο, το λάδι καρύδας, το φοινικέλαιο, το λάδι Jatropha [64] καθώς και το UCO [94]. Οι λίγες έρευνες co-processing που έχουν γίνει, δείχνουν ότι η παρουσία φυτικού ελαίου αυξάνει την ολική απόδοση σε υβριδικό ντίζελ [64][96].

Η πυκνότητα του υβριδικού ντίζελ κυμαίνεται από 0.78-0.85 ενώ το 90% αποστάζει μέσα στο θερμοκρασιακό εύρος 300-330°C. Επιπλέον, το κινηματικό ιξώδες βρίσκεται εντός ντίζελ προδιαγραφών (2.7-5.5 cSt) και ο αριθμός κετανίου είναι αισθητά υψηλός (50-101) όπως και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (43.3- 47 MJ/kg). Οι ιδιότητες ψυχρής ροής ποικίλουν αναλόγως τον καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας, για παράδειγμα το σημείο ροής βρίσκεται μεταξύ -20 ^{o}C και 26°C ενώ το σημείο θόλωσης μεταξύ -23°C και 20°C [25][56][51][97]. Επιπλέον, το υβριδικό ντίζελ περιέχει χαμηλό θείο (3-13 %ppmwt) και αρωματικά (0.1-1.2 %wt) λειτουργώντας έτσι ως "καθαρό καύσιμο".

3.4. Σύγκριση μεταξύ διαφορετικών ανανεώσιμων ντίζελ

Γενικά το HUCO, το HVO, το υβριδικό ντίζελ και το FT-ντίζελ έχουν ανώτερες ιδιότητες σε σχέση με το 1^{ης} γενιάς FAME ντίζελ. Ακόμα η τεχνολογία της υδρογονοκατεργασίας φαίνεται περισσότερο ωφέλιμη σε σχέση με την μετεστεροποίηση του 1^{ης} γενιάς FAME βιοντίζελ καθώς δεν παράγει παραπροϊόντα και μπορεί να εφαρμοστεί στον είδη υπάρχοντα εξοπλισμό των διυλιστηρίων χωρίς την ανάγκη καινούριων επενδύσεων.



Σχήμ.3. 5: Τιμές του δείκτη κετανίου των υπό διερεύνηση βιοντίζελ [85].

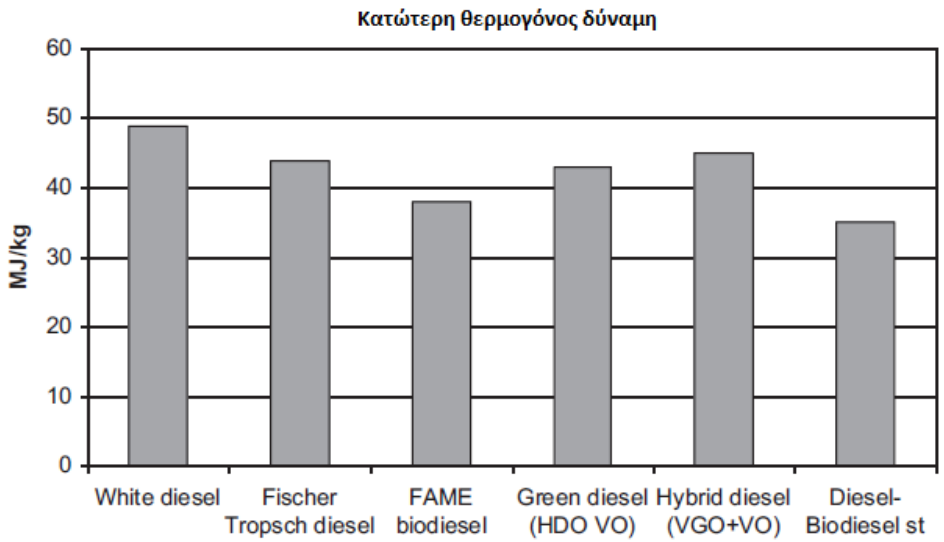
Επιπρόσθετα, τα προαναφερθέντα βιοκαύσιμα με βάση τον Πίν.3. 4, βρίσκονται εντός βιοντίζελ προδιαγραφών όσον αφορά την πυκνότητα 0.7-0.86 g/ml. Το περιεχόμενό τους σε θείο είναι μικρό, με το υβριδικό ντίζελ να έχει την μεγαλύτερη τιμή (13 wppm), ενώ το HUCO και το FAME να παίρνουν τις μικρότερες τιμές, διαθέτοντας έτσι ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τα άλλα είδη. Ακόμα, τα συγκεκριμένα είδη βιοντίζελ έχουν σημείο ανάφλεξης εντός των

ντίζελ/βιοντίζελ προδιαγραφών. Όσον αφορά το περιεχόμενο σε νερό, το HUCO πλεονεκτεί, έχοντας το μικρότερο ποσοστό που το καθιστά ως το λιγότερο διαβρωτικό βιοκαύσιμο σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Το HVO και το HUCO έχουν τον υψηλότερο δείκτη κετανίου συγκριτικά με τα άλλα είδη βιοντίζελ γεγονός που αποδίδεται στον υψηλό παραφινικό τους χαρακτήρα. Το συμβατικό ντίζελ, είναι πιθανόν μερικές φορές να παρουσιάζει δείκτη κετανίου (CI) χαμηλότερο από το κατώτερο όριο προδιαγραφών, καθιστώντας αναγκαία την χρήση βελτιωτικών προσθέτων αριθμού κετανίου, ενώ το HUCO έχει CI≈ 77 και το HVO έχει CI από 50 μέχρι 105.

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μία από τις πιο προβληματικές ιδιότητες των 1^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων ντίζελ, όπως του FAME, πράγμα που οφείλεται στην παρουσία οξυγονούχων ενώσεων λόγω του είδους της πηγής προέλευσής τους. Παρόλα αυτά, η οξειδωτική σταθερότητα του HUCO, του HVO, του FT-βιοντίζελ και του υβριδικού ντίζελ είναι εξαιρετικά υψηλή, λόγω της υποβολής τους σε υδρογονοκατεργασία, που οδηγεί στην υδρογονοαποξυγόνωση.

Όλα τα είδη βιοντίζελ έχουν πολύ χαμηλό ιξώδες (2-4 cSt) συμβαδίζοντας με τις προδιαγραφές του ντίζελ. Ακόμα, το HUCO έχει το μικρότερο απανθράκωμα μεταξύ των πέντε διαφορετικών ειδών βιοντίζελ [85].



Σχήμ.3. 6: Τιμές κατώτερης θερμογόνου δύναμης των υπό διερεύνηση βιοντίζελ [85].

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη αποτελεί έναν παράγοντα σύγκρισης μεταξύ διάφορων καυσίμων. Παρατηρώντας το Σχήμ.3. 6 είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το HUCO έχει την υψηλότερη τιμή κατώτερης θερμογόνου δύναμης (49 MJ/kg) καθώς η υδρογονοκατεργασία αυξάνει τον λόγο H/C. [85]

Το μειονέκτημα του HUCO είναι οι ψυχρές του ιδιότητες. Το σημείο ροής , το σημείο θόλωσης και το CFPP περιγράφουν τις ψυχρές ιδιότητες ενός καυσίμου. Το HUCO έχει το υψηλότερο σημείο ροής και CFPP, που είναι μεγαλύτερα από 20°C. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω των βελτιωτικών προσθέτων. Το 90% vol του HUCO αποστάζει στους <300°C, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα είδη βιοντίζελ που έχουν τιμές 300-340°C, πράγμα που σημαίνει ότι το HUCO αποτελείται από ελαφρύτερα μόρια σε σχέση με τα άλλα βιοντίζελ. Συμπερασματικά, το HUCO αποτελεί ένα αρκετά ανταγωνιστικό ντίζελ υποκατάστατο σε σχέση με τα άλλα είδη βιοντίζελ και πολλά υποσχόμενο καθώς εξαρτάται από την υπολειπόμενη ανανεώσιμη βιομάζα. [85]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1. Βασικές ιδιότητες για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας του ντίζελ

Στο συγκεκριμένο τμήμα αναφέρονται οι βασικές ιδιότητες καυσίμων που επηρεάζουν την ποιότητα του ντίζελ [18][76][62].

Πυκνότητα και ιξώδες

Η πυκνότητα είναι το μέτρο της ποσότητας μάζας καυσίμου ανά μονάδα όγκου. Εξαρτάται από την θερμοκρασία όπου για τα καύσιμα ντίζελ θερμοκρασία αναφοράς της είναι 15°C. Καθώς το ντίζελ αποτελείται από μείγμα πολλών υδρογονανθρακικών ενώσεων, διαφορετικών πυκνοτήτων και μοριακών βαρών, η ολική πυκνότητα εξαρτάται από την σύσταση του καυσίμου. Η πυκνότητα σχετίζεται άμεσα με άλλες ιδιότητες των καυσίμων, ιδιαίτερα με τον αριθμό κετανίου, την περιεκτικότητα σε αρωματικά, το ιξώδες και την απόσταξη (εύρος βρασμού ή πτητικότητα). Στις μηχανές ντίζελ, το καύσιμο εγχύεται απευθείας στον θάλαμο καύσης χρησιμοποιώντας ένα ογκομετρικό σύστημα (στις περισσότερες περιπτώσεις). Το ενεργειακό περιεχόμενο του καυσίμου είναι περίπου ανάλογο με την μάζα του εγχυόμενου καυσίμου. Έτσι, για ένα σύστημα έγχυσης σταθερού όγκου, διαφορές στη πυκνότητα του καυσίμου μπορούν να επιφέρουν διαφορές στην ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την καύση. Επομένως, η ισχύς της μηχανής, οι εκπομπές καυσαερίων και η κατανάλωση καυσίμου μπορεί να επηρεαστούν άμεσα από την πυκνότητα του καυσίμου. Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση της μηχανής και οι εκπομπές καυσαερίων, η πυκνότητα πρέπει να περιοριστεί σε ένα αρκετά μικρό εύρος.

Για την μέτρηση της αντίστασης της ροής του καυσίμου χρησιμοποιείται το ιξώδες. Η συγκεκριμένη παράμετρος επηρεάζει την απόδοση των συστημάτων άντλησης και έγχυσης καυσίμου. Το ιξώδες εξαρτάται από την σύσταση του καυσίμου και για τον λόγο αυτό αντικατοπτρίζεται από τα χαρακτηριστικά της απόσταξης, την πυκνότητα και τις ιδιότητες ψυχρής ροής. Υψηλό ιξώδες μπορεί να οδηγήσει σε ανεπαρκή ροή καυσίμου ενώ πολύ υψηλό ιξώδες μπορεί να προκαλέσει στρέβλωση της αντλίας καυσίμου. Σε αντίθεση, το χαμηλό ιξώδες θα αυξήσει την διαρροή από τα στοιχεία της αντλίας, οδηγώντας σε ανεπαρκή παροχή καυσίμου και έτσι σε προβλήματα κατά την εκκίνηση.

Σχήμ.4. 1: Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000.

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με τις μεθόδους EN ISO 12185 και EN ISO 3104 αντίστοιχα, με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή SVM 3000 που φαίνεται στο Σχήμ.4. 1 προσδιορίζει την τιμή του δυναμικού ιξώδους (η) σε mPa·s (cP) και της πυκνότητας (ρ) σε g/cm^3 (Kg/m^3) του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία, ενώ μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του κινηματικού ιξώδους (ν) σε mm^2/s (cSt) με βάση την εξίσωση ν= η/ρ. [104][105]

Θείο

Το θείο υπάρχει εκ φύσεως στο αργό πετρέλαιο και πρέπει να απομακρυνθεί έως κάποιο επιτρεπτό όριο κατά την διάρκεια του εξευγενισμού του. Το θείο στο καύσιμο ντίζελ συνεισφέρει στον σχηματισμό σωματιδίων (PM: particulate matter) στα καυσαέρια της μηχανής και επηρεάζει την απόδοση του συστήματος ελέγχου των εκπομπών του οχήματος. Κατά επέκταση, έχει άμεση συνέπεια στις εκπομπές CO, υδρογονανθράκων και NOx.

Δείκτης Κετανίου

Παράλληλα, για την εκτίμηση του αριθμού κετανίου, μπορεί να υπολογιστεί ο δείκτης κετανίου. Ο δείκτης κετανίου αποτελεί μία πρόβλεψη του CN μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης με αρκετά καλή ακρίβεια. Η μέθοδος ASTM D4737 χρησιμοποιεί μία εξίσωση τεσσάρων μεταβλητών και βασίζεται στις φυσικές ιδιότητες του καυσίμου, όπως είναι η πυκνότητα και τα σημεία ζέσεως. Στην συγκεκριμένη εργασία υπολογίστηκε ο δείκτης κετανίου με την ASTM D4737 αλλά και με την ASTM D976.

Σημείο Ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι η μικρότερη θερμοκρασία στην οποία ο ατμός επάνω στην επιφάνεια ενός υγρού εκρήγνυται όταν εκτεθεί σε φλόγα (ή άλλη κινητήρια πηγή που διαθέτει την επαρκή ενέργεια). Αποτελεί μέτρο της πτητικότητας και της ανφλεξιμότητας. Το σημείο ανάφλεξης είναι σημαντικό ιδίως όσον αφορά τον ασφαλή χειρισμό και την αποθήκευση του καυσίμου. Ακόμα, αντικατοπτρίζει τη πτητικότητα του ντίζελ και ως εκ τούτου καθορίζεται από τις ιδιότητες απόσταξης του καυσίμου. Τέλος, δεν επηρεάζει άμεσα την απόδοση της μηχανής.

Νερό και ιζήματα

Κάτω από συνηθισμένες συνθήκες, το ντίζελ πρέπει να είναι καθαρό από το νερό και από άλλα ιζήματα. Το νερό και τα ιζήματα μειώνουν την ζωή των φίλτρων καυσίμου και επιταχύνουν την διάβρωση και την ανάπτυξη μικροβίων. Το ντίζελ μπορεί να περιέχει μέχρι 10 ppm από ιζήματα και 200 ppm νερού και ακόμα να είναι καλής ποιότητας.

Ανθρακούχο Υπόλειμμα

Το ανθρακούχο υπόλειμμα προσδιορίζει την ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο και κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως αλλά πυρολύονται, σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα προσδιορίζει την τάση του καυσίμου να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις. Οι ανθρακούχες αυτές αποθέσεις μειώνουν την απόδοση των ακροφυσίων ψεκασμού περιορίζοντας την απόδοση του καυστήρα, ενώ ταυτόχρονα εντείνουν τη φθορά τους. Το ποσοστό άνθρακα στο καύσιμο μπορεί να συσχετιστεί με την τάση σχηματισμού εναποθέσεων μέσω μιας διαδικασίας μέτρησης του εξανθρακώματος. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται στον υπολειπόμενο όγκο καυσίμου έπειτα από εξάτμιση του 90% του αρχικού όγκου (10% υπόλειμμα).

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του είναι η EN ISO 10370, η οποία χρησιμοποιείται σε προϊόντα πετρελαίου τα οποία αποσυντίθενται σε ατμοσφαιρική απόσταξη και έχουν ανθρακούχο υπόλειμμα 0,10 %wt και κάτω. Μία ζυγισμένη ποσότητα του δείγματος ελαίου τοποθετείται σε ένα γυάλινο φιαλίδιο και θερμαίνεται στους 500°C από ρεύμα αδρανούς αέριου (αζώτου) με έναν ελεγχόμενο τρόπο για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Τα πτητικά που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων παρασύρονται από το αδρανές αέριο. Το ανθρακούχο υπόλειμμα που απομένει ζυγίζεται.

Υπολογίζεται το ποσοστό της μάζας του υπολείμματος άνθρακα στο αρχικό δείγμα, είτε στο υπόλειμμα απόσταξης 10 %vol με προσέγγιση 0,01 %wt, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1). Στην συγκεκριμένη εργασία υπολογίστηκε το ανθρακούχο υπόλειμμα στο 10 %vol της απόσταξης των τριών καθαρών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν (HUCO, LCO, LCN)

Carbon residue, % *(m/m)* =(m3-m1)/(m2-m1)x100.

Όπου:

m1 είναι η μάζα του άδειου φιαλιδίου σε γραμμάρια,

m2 είναι η μάζα του φιαλιδίου και η μάζα του δείγματος σε γραμμάρια,

m3 είναι η μάζα του φιαλιδίου και του υπολείμματος σε γραμμάρια.

Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος

Η δοκιμή διάβρωσης χάλκινου ελάσματος, αποτελεί μέτρο της διαβρωτικότητας του καυσίμου στα μέταλλα. Η διάβρωση μπορεί να επηρεάσει μεταλλικά στοιχεία στο σύστημα καυσίμου του οχήματος, στις αντλίες διανομής και στα συστήματα αποθήκευσης. Έτσι λοιπόν η ιδιότητα αυτή μετριέται με σκοπό να προστατευτούν κατάλληλα οι δεξαμενές καυσίμων, τα συστήματα διανομής και τα εξαρτήματα των κινητήρων. Η μέθοδος που εφαρμόζεται για την μέτρηση της διάβρωσης χάλκινου ελάσματος, είναι η ASTM D130.

Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH)

Οι PAHs (Polyaromatic Hydrocarbons), είναι ενώσεις που περιέχουν πολλαπλούς αρωματικούς δακτυλίους και καθόλου ετεροάτομα. Ενώ οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζένια) αποτελούν πρόβλημα στην βενζίνη, στην περίπτωση του ντίζελ οι PAHs είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητοι. Πρόσφατα στοιχεία δηλώνουν ότι μόνο οι PHAs συνεισφέρουν στις εκπομπές σωματιδίων, με αποτέλεσμα να είναι μόνο αυτοί και όχι όλες οι αρωματικές ενώσεις στο ντίζελ που χρήζουν περιορισμό.

Οξειδωτική Σταθερότητα

Η οξειδωτική σταθερότητα (Oxidation Stability / Induction Time) αποτελεί ένδειξη του ρυθμού αλλοίωσης του καυσίμου. Υπολογίζεται μέσω της μεθόδου Rancimat η οποία μετρά τον απαιτούμενο χρόνο για τον σχηματισμό κομμιωδών ενώσεων και ιζημάτων (που προκαλούν το φράξιμο των φίλτρων και τις εναποθέσεις στον κινητήρα) ύστερα από επιταχυνόμενη οξείδωση. Η οξειδωτική σταθερότητα δείχνει το μικρότερο δυνατό χρόνο για την αποθήκευση και τη σωστή χρήση του καυσίμου, έπειτα από την παραγωγή του.

Θερμογόνος Δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη είναι η θερμότητα που απελευθερώνεται όταν ένα καύσιμο υφίσταται πλήρη καύση παρουσία οξυγόνου υπό κανονικές συνθήκες. Διακρίνεται σε κατώτερη και ανώτερη θερμογόνο δύναμη. Για την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (gross heating value), το νερό που παράγεται κατά την καύση επανασυμπυκνώνεται σε υγρό ενώ για την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (net heating value), το νερό παραμένει στην αέρια φάση. Δεδομένου ότι στα καυσαέρια των μηχανών το νερό βρίσκεται στην αέρια φάση, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη είναι η κατάλληλη για την σύγκριση των καυσίμων. Οι τρεις σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την οικονομία, την ροπή και την ιπποδύναμη της μηχανής είναι ο τύπος του κινητήρα (ντιζελοκινητήρας ή βενζινοκινητήρας), η απόδοση του κινητήρα κατά την μετατροπή της ενέργειας σε ωφέλιμο έργο και η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου.

Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (CFPP)

Το CFPP (Cold Filter Plugging Point), αποτελεί την χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την οποία το καύσιμο μπορεί να περάσει μέσω ενός τυποποιημένου φίλτρου υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Το CFPP είναι πολύ ακριβές και αποτελεί εξαιρετικά καλή ένδειξη της απόδοσης του καυσίμου στον κινητήρα. Η μέθοδος δοκιμής καθορίζεται από το IP 309.

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point – CFPP) μετρήθηκε με τη μέθοδο EN 116. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι η εξής: Το αντιπροσωπευτικό δείγμα ψύχεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και σε διαστήματα του ενός βαθμού κελσίου, αναρροφάται μέσα σε σιφόνι κάτω από ελεγχόμενο κενό διαμέσου ενός τυποποιημένου φίλτρου συρμάτινου πλέγματος. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται καθώς το δείγμα συνεχίζει να ψύχεται για κάθε ένα βαθμό κελσίου χαμηλότερα από την πρώτη θερμοκρασία αναρρόφησης. Η μέτρηση συνεχίζεται μέχρι το ποσό των κρυστάλλων κεριού (αλυσίδες υδρογονανθράκων) που έχουν ξεχωριστεί από το μίγμα, να είναι επαρκές για να σταματήσει ή να επιβραδύνει τη ροή έτσι ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για να γεμίσει το σιφόνι, να ξεπερνά τα 60 sec ή το καύσιμο να μη έχει επανέλθει τελείως στο δοκιμαστικό δοχείο πριν η θερμοκρασία του εναπομείναντος καύσιμου στο δοκιμαστικό δοχείο να έχει ελαττωθεί κατά 1°C. Η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο διηθήθηκε την τελευταία φόρα, καταγράφεται ως CFPP. Η μέθοδος επιτρέπει την χρήση χειροκίνητης αλλά και αυτοματοποιημένης συσκευής. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε συσκευή τύπου ISL. Για την ακρίβεια της μεθόδου αναφέρεται πως κατά την επαναληψιμότητα του πειράματος η διαφορά δύο επιτυχημένων μετρήσεων δεν θα πρέπει να

ξεπερνά τον 1°C πάνω από μια φόρα στις 20, ενώ για την αναπαραγωγισιμότητα του πειράματος αναφέρεται πως η διαφορά δυο ανεξάρτητων μετρήσεων μπορεί να ξεπερνά τις τιμές που ορίζονται στο παρακάτω διάγραμμα μόνο μία φορά στις 20 [106].

Σημείο Θόλωσης και Σημείο Ροής

Το σημείο θόλωσης (Cloud Point) είναι η ανώτερη θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο με ταυτόχρονα τη θόλωση του. Προσδιορίζεται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D2500 και EN 23015 αλλά δίνει τα πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου.

Το σημείο ροής (Pour Point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την οποία το καύσιμο ρέει και προσδιορίζεται με την ASTM 2500 και την EN 23015. Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι κρίσιμη για καύσιμα που πρέπει να ρέουν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ένας συνηθισμένος κανόνας για την επιλογή των καυσίμων είναι η επιβεβαίωση ότι το σημείο ροής είναι τουλάχιστον 10°C (20°F) κάτω από την μικρότερη προβλεπόμενη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.2. Καμπύλη Απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης δείχνει τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καυσίμου ντίζελ. Η απόσταξη μπορεί να γίνει με πολλές μεθόδους, με πιο συνηθισμένη την ASTM D-86. Μέσω της μεθόδου ASTM D- 86 κατασκευάζεται η καμπύλη απόσταξης, δηλαδή η σχέση της θερμοκρασίας με την επί τοις εκατό ανάκτηση όγκου. Η θερμοκρασία T85 είναι αυτή όπου το 85% του όγκου του δείγματος καυσίμου έχει εξατμιστεί. Για το ντίζελ, τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της απόσταξης είναι οι θερμοκρασίες ανάκτησης στο άνω άκρο της καμπύλης απόσταξης (T85, T90, T95 κ.τ.λ.), καθώς αποτελούν ένδειξη του ποσοστού των βαρύτερων ενώσεων που περιέχονται και ιδιαιτέρα των αρωματικών [85].

Η απόσταξη, ή περιοχή βρασμού του καυσίμου, επηρεάζει και άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Καθώς η απόσταξη είναι ο δρόμος με τον οποίο το διυλιστήριο ξεχωρίζει τα ρεύματα από τα οποία με ανάμιξη παρασκευάζει τα τελικά προϊόντα, είναι ένας σημαντικός παράγοντας ελέγχου της ποιότητας του καυσίμου. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης (χαρακτηριστικά πτητικότητας) των υδρογονανθράκων έχουν σημαντική επίδραση στην ασφάλεια και στην

προετοιμασία προϊόντων, ιδιαίτερα για τις περιπτώσεις διαλυτών και καυσίμων. Η πτητικότητα είναι ο κύριος παράγοντας της τάσης ενός μείγματος υδρογονανθράκων να παράγουν εκρηκτικούς ατμούς. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των καυσίμων είναι κρίσιμης σημασίας αφού προσφέρουν πληροφορίες σχετικά με την εκκίνηση, την προθέρμανση και την τάση ατμόφραξης σε υψηλά επίπεδα λειτουργίας, μεγάλα υψόμετρα ή συνδυασμό και των δύο. Η ύπαρξη συστατικών με υψηλό σημείο βρασμού στα καύσιμα μπορεί να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό το επίπεδο σχηματισμού στερεών σωματιδίων κατά την καύση.

Γενικά, τα σημεία ζέσεως των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Αντίθετα, αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο αυξάνει το σημείο ζέσης του μορίου.

4.2.1. Μέθοδος ASTM D-86

Στη μέθοδο ASTM D-86 η απόσταξη του καυσίμου πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Οι ατμοί που σχηματίζονται καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει, συμπυκνώνονται και συλλέγονται σε ογκομετρικό κύλινδρο, σε ποσοστά του αρχικού όγκου του υγρού. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι το καύσιμο να αρχίσει να αποσυντίθεται, ή μέχρι να μη μπορεί να ανακτηθεί περισσότερο συμπύκνωμα.

Οι συστηματικές παρατηρήσεις και ο τρόπος καταγραφής θερμοκρασιών καθώς και οι αντίστοιχοι όγκοι ανακτώμενου δείγματος εξαρτώνται από τις ανάγκες του χρήστη της συσκευής και το πλήθος πληροφοριών που θέλει να συγκεντρώσει. Τα στοιχεία που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της απόσταξης είναι :

- Αρχικό σημείο βρασμού (IBP)
- Τελικό σημείο βρασμού (FBP)
- Ποσοστό ανάκτησης συμπυκνώματος (5%,10%, 20%,30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%)
- Τελικός όγκος ανάκτησης και υπόλειμμα απόσταξης.

Η ASTM D-86 δεν μπορεί να εφαρμοστεί για προϊόντα που περιέχουν σημαντικές ποσότητες υπολείμματος. Η μέθοδος αυτή μπορεί να διεξαχθεί χειροκίνητα με την παρουσία χρήστη ο οποίος και παίζει σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα που θα εξαχθούν αλλά και με αυτοματοποιημένη συσκευή στην οποία η όλη διαδικασία πραγματοποιείται μηχανικά. Στην συγκεκριμένη εργασία το σύνολο των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε χειροκίνητα.

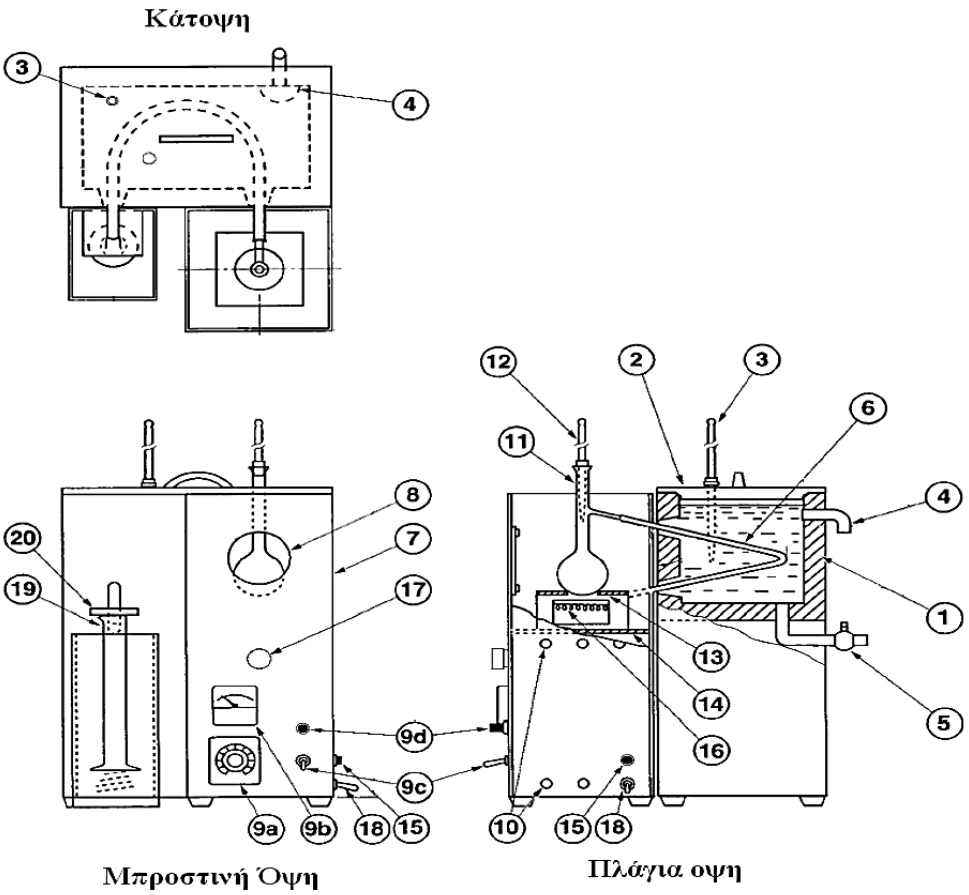
Οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στα ποσά που αποστάζουν κατά την πρόοδο της δοκιμής, επιτρέπουν να κατασκευαστεί η καμπύλη απόσταξης. Πάνω από τους 370°C, υπάρχει πιθανότητα αποσύνθεσης ή πυρόλυσης του καυσίμου, που τερματίζουν τη διεργασία της απόσταξης. Όμως, αν δεν παρατηρηθεί πυρόλυση, είναι δυνατόν να συνεχιστεί ως τους 400°C περίπου, όριο στο οποίο είναι βαθμονομημένο το θερμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε, χωρίς σημαντική απώλεια ακρίβειας. Οι θερμοκρασίες ανάκτησης του 10% και 90% ή 95%, χρησιμοποιούνται συχνά αντί του αρχικού και τελικού σημείου βρασμού, σαν πιο ρεαλιστικές ενδείξεις της μετωπικής πτητικότητας και της πτητικότητας ουράς του καυσίμου.

4.2.1.1. Συσκευή Απόσταξης

Τα βασικά μέρη της συσκευής απόσταξης που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι:

- Κλασματήρας απόσταξης
- Συμπυκνωτής και το αντίστοιχο λουτρό ψύξης
- Μεταλλικό περίβλημα για τον κλασματήρα απόσταξης
- Πηγή θέρμανσης (ηλεκτρική)
- Θερμόμετρο
- Ογκομετρικός κυλινδρικός σωλήνας συλλογής αποστάγματος (υποδοχέας)

Στο ακόλουθο Σχήμ.4. 2 φαίνονται όλα τα τμήματα και εξαρτήματα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμ.4. 2: Τμήματα και εξαρτήματα της συσκευής απόσταξης που χρησιμοποιήθηκε.

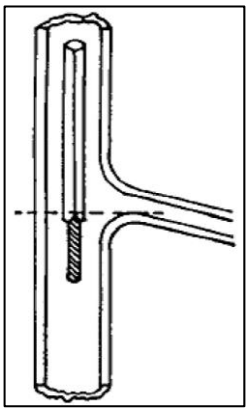
1.Λουτρό Συμπυκνώματος
2.Κάλυμα Λουτρού
3.Θερμόμετρο Λουτρού
4.Υπερχείλιση Λουτρού
5.Κρουνός Εκκένωσης Λουτρού
6.Αυλός Συμπυκνωτή
7.Προστατευτικό Περίβλημα
8.Παράθυρο Παρακολούθησης
9a.Ρυθμιστής Τάσης Ρεύματος
9b.Βολτόμετρο
9c.Διακόπτης Συσκευής
9d.Ενδεικτική Λυχνία Λειτουργιάς
10.Οπές Εξαερισμού
11.Κλασματήρας Απόσταξης
12.Θερμόμετρο Ατμών Αποστάγματος
13.Στήριγμα Φλάσκας Στην Βάση Της
14.Πλατφόρμα Στηρίξεως Φλάσκας
15.Σύνδεση Γείωσης
16.Ηλεκτρική Αντίσταση Θέρμανσης Δείγματος
17.Ρυθμιστής Κατακόρυφης Θέσης Στηρίγματος Φλάσκας
18.Καλώδιο Παροχής Ρεύματος
19.Ογκομετρικός Κύλινδρος Συγκέντρωσης Αποστάγματος
20.Κάλυμα

4.2.1.2. Πειραματική διαδικασία

Το πρώτο βήμα ήταν η παρασκευή 100 ml του επιθυμητού δείγματος σε ογκομετρικό σωλήνα των 100 ml. Πρώτη ύλη των πειραμάτων ήταν τρία βασικά καύσιμα, το HUCO, το LCO (Light Cycle Oil) και το Gasoil LCN (Low Cetane Number). Συνολικά διεξάχθηκαν δύο σειρές μετρήσεων: η Σειρά Α με μίγματα LCN-HUCO και η Σειρά Β με μίγματα LCO-HUCO. Κάθε σειρά

αποτελούταν από 11 δείγματα, όπου το καθένα είχε περιεκτικότητα σε HUCO σε αναλογίες από 0-100 %vol, με αύξοντα βήμα τα 10 %vol. Για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν βαθμονομημένες προχοΐδες των 5, 10, 20 και 50 ml.

Ακολούθησε η μετάγγιση του παρασκευασμένου δείγματος από τον ογκομετρικό σωλήνα στον κλασματήρα με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφευχθούν όσο το δυνατόν οι πιθανές απώλειες. Το θερμόμετρο τοποθετήθηκε στον κλασματήρα με την βοήθεια φελλού, ο οποίος το σταθεροποιούσε στο επιθυμητό ύψος του λαιμού του κλασματήρα. Έτσι ο βολβός του θερμομέτρου βρισκόταν στο ίδιο ύψος με τον αυλό απορροής ατμών του κλασματήρα όπως φαίνεται στο Σχήμ.4. 3 και μάλιστα ήταν κεντραρισμένος για την αποφυγή της επαφής του με τα τοιχώματα. Παράλληλα ο φελλός λειτούργησε ως στεγανοποιητικό του άνω άκρους του λαιμού και για την βελτίωση της μόνωσης έγινε χρήση αλουμινόχαρτου περιφερικά του φελλού, αφού οι πόροι του θα οδηγούσαν σε απώλειες.



Σχήμ.4. 3: Τοποθέτηση θερμομέτρου στον κλασματήρα.

Στην συνέχεια τοποθετούμε τον αυλό απορροής ατμών του κλασματήρα στο εσωτερικό της εισόδου του σωλήνα του συμπυκνωτή, χρησιμοποιώντας και εδώ για την μόνωση φελλό καλυμμένο με αλουμινόχαρτο. Τοποθετούμε τον κλασματήρα κατά τρόπο τέτοιο ώστε αυτός και το θερμόμετρο να είναι σε κατακόρυφη θέση. Εν συνεχεία ανυψώνουμε και ρυθμίζουμε το στήριγμα του κλασματήρα στην βάση του έτσι ώστε να έχουμε άνετη εφαρμογή του κλασματήρα και της πλατφόρμας στήριξης του. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι αποφεύγεται η υπερβολική ανύψωση της βάσης του κλασματήρα γιατί οδηγεί σε θραύση του λαιμού του.

Ο ογκομετρικός κυλινδρικός σωλήνας που αρχικά χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή του δείγματος τοποθετήθηκε χωρίς να σκουπιστεί από τυχόν κατάλοιπα του δείγματος, κάτω από το κατώτερο σημείο του σωλήνα συμπύκνωσης από όπου εξέρχεται το συμπύκνωμα. Μάλιστα, τοποθετήθηκε έτσι ώστε το άκρο του σωλήνα συμπυκνώσεως του να βρίσκεται στο κέντρο του ογκομετρικού σωλήνα και να εισέρχεται σε αυτόν για τουλάχιστον 25 mm αλλά όχι πιο κάτω από την ένδειξη των 100 ml.

Αφού ενεργοποιήθηκε η παροχή θερμότητας στο δείγμα, η απόσταξη ξεκίνησε με την εμφάνιση της πρώτης σταγόνας και καταγράφθηκε η θερμοκρασία της (IBP: Initial Boiling Point). Η παροχή θερμότητας ρυθμίστηκε έτσι ώστε η ροή του αποστάγματος να είναι 5 ml ανά 60-100 sec. Θα πρέπει να αναφερθεί πως λόγω διαμόρφωσης του κλασματήρα και των συνθηκών κάτω

από τις οποίες διεξάγεται η απόσταξη οι ατμοί και το υγρό του δείγματος γύρω από το θερμόμετρο δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία και αυτό έχει ως συνέπεια ο ρυθμός απόσταξης να έχει σημαντική επίδραση στις καταγραφόμενες θερμοκρασίες. Για τον λόγο αυτό ο ρυθμός απόσταξης του δείγματος είναι σημαντικό να διατηρείται σταθερός σε όλη την διάρκεια της απόσταξης.

Προς το τέλος της απόσταξης, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην ένδειξη του θερμομέτρου και καταγράφθηκε η αντίστοιχη θερμοκρασία του τελικού σημείου βρασμού (FBP). Αφού καταγράφθηκε η θερμοκρασία του τελικού σημείου βρασμού, κλείσαμε την παροχή θερμότητας στο δείγμα και αφήσαμε τον ογκομετρικό κυλινδρικό σωλήνα στην ίδια θέση ώστε να στραγγίσει όλη η ποσότητα του δείγματος που υπήρχε μέσα στον αυλό συμπύκνωσης. Όταν η στάθμη του ογκομετρικού σωλήνα είχε σταθεροποιηθεί, καταγράφθηκε η ένδειξη του συλλεγμένου αποστάγματος.

Αφού αφήσαμε τον κλασματήρα να ψυχθεί επαρκώς έτσι ώστε να μην παρατηρούνται πλέον ατμοί στο εσωτερικό του και αποσυνδέσαμε τον κλασματήρα από τον συμπυκνωτή. Στην συνέχεια προσθέσαμε στον κλασματήρα γνωστή ποσότητα τολουολίου (3-5 ml) και μετά αδειάσαμε το περιεχόμενό του σε ένα ογκομετρικό σωλήνα των 10 ml. Το υπόλειμμα της απόσταξης βρέθηκε από την ογκομέτρηση του περιεχομένου του κλασματήρα, μείον την ποσότητα τολουολίου που είχε προστεθεί έχοντας ακρίβεια ±0,1 ml. Επειδή το τολουόλιο έχει σ.ζ. τους 110°C, ο κλασματήρας πρέπει να έχει ψυχθεί επαρκώς πριν την προσθήκη του τολουολίου. Τέλος, οι απώλειες απόσταξης υπολογίστηκαν με την αφαίρεση του μετρούμενου αποστάγματος και υπολείμματος από τον αρχικό όγκο του δείγματος (100 ml). Στις περιπτώσεις που το άθροισμα του υπολείμματος και του αποστάγματος ήταν μεγαλύτερο από 100 ml, επαναλήφθηκε όλη η διαδικασία της απόσταξης από την αρχή.

4.3. Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (CN: Cetane Number) εκφράζει πόσο γρήγορα καίγεται ένα καύσιμο (αυτοαναφλέγεται) κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν σε ένα κινητήρα ντίζελ. Η ποιότητα αυτανάφλεξης ποσοτικοποιείται μετρώντας την καθυστέρηση αυτανάφλεξης (ID: Ignition Delay), που είναι ο χρόνος μεταξύ της έγχυσης του καυσίμου στο θάλαμο καύσης και της έναρξης της καύσης. Τα καύσιμα με μικρό ID (υψηλό CN), ξεκινούν την ανάφλεξη άμεσα μετά τον ψεκασμό τους στον κύλινδρο, έχοντας έτσι αρκετό χρόνο για να πραγματοποιήσουν μία πλήρη καύση κατά

την διάρκεια του κύκλου. Τα καύσιμα μ ε χαμηλό CN, συσσωρεύονται πριν την έναρξη της καύσης. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε ξαφνική αύξηση της πίεσης, προκαλώντας το χτύπημα στο ντιζελοκινητήρα, υπερβολικό θόρυβο και μειωμένο χρόνο ζωής των εξαρτημάτων. Μικρός CN σημαίνει υποβαθμισμένα χαρακτηριστικά καύσης, που οδηγούν σε υπερβολική εκπομπή καπνού και σωματιδίων. Βελτιώνοντας τον αριθμό κετανίου, προσφέρονται αρκετά πλεονεκτήματα στον κινητήρα. Ο υψηλός CN βελτιώνει την εκκίνηση σε ψυχρές συνθήκες και μειώνει τον καπνό κατά την εκκίνηση. Ακόμα συνεισφέρει στην καλύτερη οικονομία, μειώνει τις εκπομπές καυσαερίων, μειώνει το χτύπημα και τον θόρυβο στον κινητήρα και γενικά βελτιώνει την αντοχή του κινητήρα [99]. Παρόλα αυτά, υπερβολικά υψηλός αριθμός κετανίου μπορεί να κάνει πολύ μικρή καθυστέρηση ανάφλεξης, μετακινώντας την χρονική στιγμή της αιχμής της πίεσης και έτσι οδηγώντας σε απώλεια ενέργειας και σε άλλα προβλήματα, παρόμοια με αυτά που εμφανίζονται για χαμηλό CN.

Ο αριθμός κετανίου έχει συμπεριληφθεί ως παράμετρος ποιότητας καυσίμου στα πρότυπα του πετρελαϊκού ντίζελ από το έχοντας κατώτερο όριο 51 με βάση το EN 590:2013. Ορίζεται ως το ποσοστό κατ' όγκο κανονικού δεκαεξανίου (κετάνιο, $C_{16}H_{34}$), σε ένα μίγμα με 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλοεννεάνιο (ισοκετάνιο), το οποίο ταιριάζει στην ποιότητα ανάφλεξης του υπό εξέταση ντίζελ καυσίμου που έχει μετρηθεί υπό τις συνθήκες δοκιμής της ASTM D613-08 μέσω πρότυπο κινητήρα CFR. Εξ' ορισμού και κάπως αυθαίρετα, έχει αποδοθεί στο κ-δεκαεξάνιο η τιμή 100 ως CN ενώ για το επταμεθυλοεννεάνιο έχει δοθεί η τιμή 15. Έτσι, ο αριθμός κετανίου ενός δείγματος ορίζεται ως:

CN= (%vol κ-δεκαεξάνιο) + 0.15(%vol επταμεθυλοεννεάνιο)

Η μέθοδος D613 περιλαμβάνει την διεξαγωγή της μέτρησης σε έναν ακριβό, μονοκύλινδρο ντιζελοκινητήρα γνωστό ως CFR (Cooperative Fuel Research), με συνεχόμενη μεταβλητή τη σχέση συμπίεσης υπό σταθερές συνθήκες. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι η σχετικά μεγάλη απαίτηση ποσότητας δείγματος, η μεγάλη διάρκεια της μέτρησης και το υψηλό σφάλμα αναπαραγωγησιμότητας.

Έτσι έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την δημιουργία εναλλακτικών μεθόδων για την αντικατάσταση της D 613. Αυτό, περιλαμβάνει τον σχεδιασμό καλύτερων μεθόδων ελέγχου σε κινητήρες και τον συσχετισμό τους με μοντέλα που να προβλέπουν τον CN από τις φυσικές ιδιότητες του καυσίμου, οι οποίες θα μπορούν να μετρούνται πιο γρήγορα και πιο αξιόπιστα. Μία συχνή μέθοδος μέτρησης του αριθμού κετανίου είναι η ASTM D 6890 που χρησιμοποιεί ως συσκευή τον IQT (Ignition Quality Tester), υπολογίζοντας την καθυστέρηση ανάφλεξης και μετέπειτα τον προκύπτον αριθμό κετανίου (DCN). Η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι 0.7 για

DCN 33-60 [100][101]. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D 7170 που χρησιμοποιεί ως συσκευή τον FIT (Fuel Ignition Tester).

4.3.1. Προσδιορισμός του προκύπτον αριθμού κετανίου (DCN) με την μέθοδο D 7170–08.

Η μέθοδος D 7170-08 στηρίζεται στην έγχυση καυσίμου σε θάλαμο καύσης σταθερού όγκου, με ρυθμιζόμενο ρυθμό έγχυσης. Αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ανάφλεξης των συμβατικών ντίζελ καυσίμων, των ντίζελ καυσίμων που περιέχουν βελτιωτικά αριθμού κετανίου και είναι εφαρμόσιμη σε προϊόντα που ακολουθούν τις προδιαγραφές D975 (ντίζελ Grade No. 1-D και 2-D, καθώς και χαμηλού θείου), το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 και τα Καναδικά πρότυπα CGSB-3.517-2000 και CAN/CGSB 3.6-2000. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί και σε μίγματα καυσίμων που περιέχουν βιοντίζελ, καθώς και συστατικών ανάμιξης ντίζελ καυσίμων.

Η συγκεκριμένη μέθοδος μετρά την καθυστέρηση ανάφλεξης χρησιμοποιώντας θάλαμο καύσης σταθερού όγκου, με συμπιεσμένο αέρα και κάνοντας άμεση έγχυση του καυσίμου μέσα στο θάλαμο. Μία εξίσωση μετατρέπει την καθυστέρηση ανάφλεξης στον προκύπτον αριθμό κετανίου (DCN).

Μία μικρή ποσότητα δείγματος ντίζελ καυσίμου εγχύεται σε ένα θερμό θάλαμο σταθερού όγκου και ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ο οποίος είναι ήδη γεμάτος με συμπιεσμένο αέρα. Κάθε έγχυση παράγει ένα μόνο κύκλο καύσης συμπίεσης με ανάφλεξη. Το ID (Ignition Delay) μετρείται με την βοήθεια αισθητήρων που ανιχνεύουν την στιγμή έναρξης της έγχυσης του καυσίμου και την έναρξη της βασικής καύσης κάθε κύκλου. Μία πλήρης σειρά μετρήσεων περιλαμβάνει 2 προαιρετικούς κύκλους και άλλους 25 κύκλους. Το αποτέλεσμα ID της σειράς προκύπτει από τον μέσο όρο των 25 βασικών κύκλων. Στην συνέχεια μία εξίσωση μετατρέπει το αποτέλεσμα ID σε DCN.

Οι τιμές ID και DCN προσφέρουν ένα μέτρο για τον χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων ανάφλεξης ντίζελ καυσίμων σε μηχανές συμπίεσης με ανάφλεξη. Η μέθοδος D 7170 μπορεί να χρησιμοποιηθεί από κατασκευαστές μηχανών, στα διυλιστήρια και στην αγορά πεταλοειδών καθώς και στο εμπόριο ως βοηθητική προδιαγραφή για τον συσχετισμό ή την αντιστοίχηση καυσίμων με μηχανές.

Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μη συμβατικά καύσιμα. Είναι γνωστό ότι η επίδοση των μη συμβατικών καυσίμων σε μηχανές δεν είναι πλήρως κατανοητή. Για

τον λόγο αυτό, ο χρήστης θα πρέπει να ερευνήσει την επάρκεια των χαρακτηριστικών ανάφλεξης για την πρόβλεψη της απόδοσης αυτής της κατηγορίας καυσίμων στις μηχανές [103].

4.3.1.1. Αναλυτής Καύσης FIT (Fuel Ignition Tester)

Η μέθοδος D-7170 χρησιμοποιεί ένα ενσωματωμένο αυτόματο αναλυτικό σύστημα μέτρησης που αποτελείται από [103]:

- *Θάλαμο Καύσης*- Κυλινδρικός θάλαμος όγκου 0.60±0.03 lt, με εξωτερικά στοιχεία θέρμανσης, προστατευτικό θερμότητας και βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής που ενεργοποιούνται ηλεκτρονικώς. Υπάρχει ένα άνοιγμα στην μία άκρη του θαλάμου για την εισαγωγή του ακροφυσίου ψεκασμού και ένα άλλο άνοιγμα στην άλλη άκρη για τα καυσαέρια και τους διάφορους αισθητήρες.
- *Δεξαμενή/Δοχείο Καυσίμου*: Έχει χωρητικότητα 100 ml.
- *Σύστημα Ψεκασμού Καυσίμου*- Είναι ένα σύστημα ψεκασμού που ενεργοποιείται πνευματικώς, έχοντας μία αντλία έγχυσης, ένα ακροφύσιο ψεκασμού και μία συνδεδεμένη δεξαμενή δείγματος των 100 ml για την εξασφάλιση του σωστού και επαναλαμβανόμενου ψεκασμού.
- *Σύστημα Ψύξης*- Είναι ένα κλειστό σύστημα ψύξης που επανακυκλοφορεί το ψυκτικό μέσο, κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία του ακροφυσίου ψεκασμού. Το σύστημα περιλαμβάνει ένα βοηθητικό εναλλάκτη θερμότητας.
- *Αισθητήρες Μέτρησης*- Οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν την τιμή μίας μεταβλητής όπως:

- *Αισθητήρας Στατικής Πίεσης Θαλάμου (P0)*: Μετρά την στατική πίεση του θαλάμου πριν και μετά κάθε κύκλου καύσης.

- *Αισθητήρας Δυναμικής Πίεσης Θαλάμου (P1)*: Μετρά την πίεση του θαλάμου κατά την διάρκεια κάθε κύκλου καύσης. Ο αισθητήρας πίεσης είναι τοποθετημένος με ένα ενσωματωμένο αισθητήρα θερμοκρασίας, καταγράφοντας έτσι την θερμοκρασία λειτουργίας.

- *Ρυθμιστής Πίεσης Αέρα Ενεργοποίησης (P2)*: Είναι ένας βαθμονομημένος ρυθμιστής πίεσης εγκατεστημένος μεταξύ της πνευματικής παροχής αέρα και του ενεργοποιητή έγχυσης της αντλίας.

- *Αισθητήρας Εσωτερικού Τοιχώματος Θαλάμου Καύσης (T2)*: Ένα θερμοστοιχείο τύπου K με περίβλημα ανοξείδωτου χάλυβα, τοποθετημένο σε μία ρωγμή της εσωτερικής επιφάνειας του θαλάμου.

- *Αισθητήρας Θερμοκρασίας Αέρα του Θαλάμου (T1)*: Ένα θερμοστοιχείο τύπου K με περίβλημα ανοξείδωτου χάλυβα, τοποθετημένο στο εσωτερικό του θαλάμου.

- *Αισθητήρας Θερμοκρασίας Εγχυόμενου Καυσίμου (T3)*: Ένας αισθητήρας θερμοκρασίας τύπου PT100 με περίβλημα από ανοξείδωτο χάλυβα, τοποθετημένος μέσα στην αντλία έγχυσης καυσίμου.

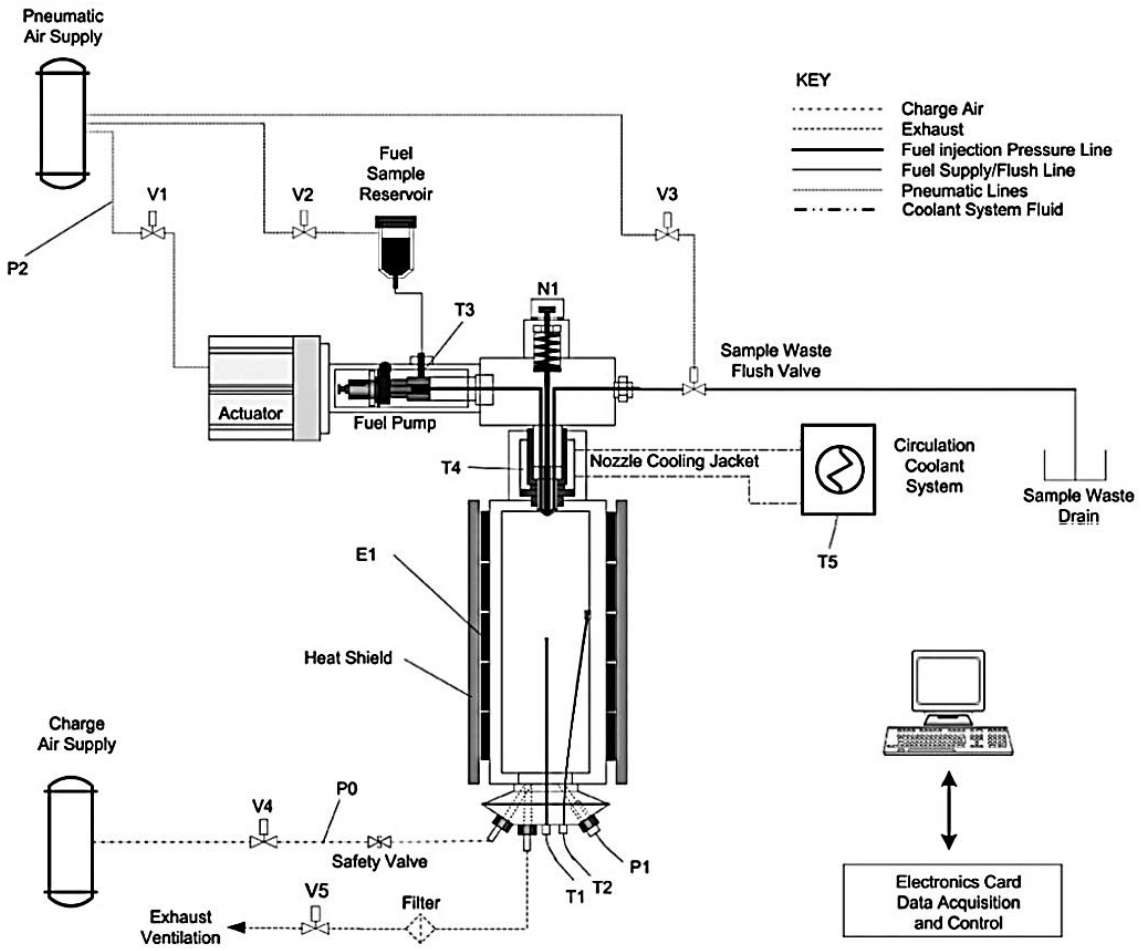
- *Αισθητήρας Θερμοκρασίας Ψυκτικού στο Περίβλημα Ακροφυσίου Ψεκασμού (T4)*: Ένας αισθητήρας τύπου PT100 με περίβλημα από ανοξείδωτο χάλυβα, τοποθετημένος κατά τη διέλευση του ψυκτικού του ακροφυσίου.

- Αισθητήρας Κίνησης Ακροφυσίου Ψεκασμού (N1): Ένας αισθητήρας κίνησης που μπορεί να προσαρμοστεί έτσι ώστε να παρέχει το κατάλληλο κενό μεταξύ της επιφάνειας αναφοράς και του τέλους της βελόνας του ακροφυσίου ψεκασμού.

- *Ρυθμιστής Πίεσης Αέρα για τον Θάλαμο*: Είναι ένας ρυθμιστής δύο σταδίων, ικανός να ελέγξει την πίεση στην ελάχιστη τιμή των 2.40 MPa.

- *Ρυθμιστής Πνευματικού Αέρα*: Είναι ένας ρυθμιστής δύο σταδίων, ικανός να ελέγξει την πίεση στην ελάχιστη τιμή των 0.75 MPa.

- *Υπολογιστική Μονάδα Ελέγχου, Απόκτηση Δεδομένων, Ανάλυση Δεδομένων και Σύστημα Αναφοράς*: Ένα σύστημα ελεγχόμενο από μικροεπεξεργαστή, συνδεδεμένο σε έναν υπολογιστή με πληκτρολόγιο για χειροκίνητη εισαγωγή των συνθηκών λειτουργίας, μία οθόνη για οπτική παρατήρηση όλων των λειτουργιών ελέγχου και ένας εκτυπωτής για την εκτύπωση των αποτελεσμάτων. Το σύστημα αυτό, προσφέρει αυτόματο έλεγχο του αναλυτή καύσης και των λειτουργιών των υποσυστημάτων καθώς και την συλλογή και την επεξεργασία όλων των σημάτων από την αντλία έγχυσης, τα θερμοστοιχεία και τα μανόμετρα [103].



Σχήμ.4. 4: Σχηματική παρουσίαση τμημάτων και εξαρτημάτων FIT μετρητή [103].

Ψηφιακά σήματα	Αναλογικά σήματα
V1: Βαλβίδα Αέρα Ενεργοποίησης V2: Βαλβίδα Δεξαμενής του Δείγματος V3: Βαλβίδα Ξεπλύματος για το Υπόλειμμα Δείγματος V4: Βαλβίδα Αέρα Θαλάμου V5: Βαλβίδα Καυσαερίων E1: Ρυθμιστής Ισχύος Θέρμανσης Θαλάμου N1: Αισθητήρας Κίνησης Ακροφυσίου Ψεκασμού P2: Μετρητής Πίεσης Αέρα Ενεργοποίησης Έγχυσης	T1: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Αέρα του Θαλάμου T2: Αισθητήρας Εσωτερικού Τοιχώματος Θαλάμου Καύσης T3: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Εγχυόμενου Καυσίμου T4: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Ψυκτικού του Περιβλήματος Ακροφυσίου Ψεκασμού T5: Θερμοκρασία Επανακυκλοφορούντος Ψυκτικού P0: Αισθητήρας Στατικής Πίεσης Θαλάμου P1: Αισθητήρας Δυναμικής Πίεσης Θαλάμου

4.3.1.2. Πρότυπες συνθήκες λειτουργίας

- Η μέση τιμή στατικής πίεσης του θαλάμου (P0) για τους 25 κύκλους καύσης πρέπει να είναι 2.40±0.02 MPa.

- Η θερμοκρασία του αέρα του θαλάμου (T1) θα πρέπει να είναι 510±50°C.
- Η θερμοκρασία του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου (T2) παρακολουθείται και ελέγχεται από τον υπολογιστή σύμφωνα με τις αρχικές ρυθμίσεις του κατασκευαστή. Απαραίτητη είναι η ρύθμιση του σημείου ελέγχου, με βάση την διαδικασία καλιμπραρίσματος.
- Η διαφορά θερμοκρασίας $T2_{max}$-$T2_{min}$ που καταγράφεται από τον υπολογιστή θα πρέπει να είναι μικρότερη από τους 2.5°C κατά την διάρκεια μίας σειράς 25 κύκλων καύσης.
- Η διαφορά θερμοκρασίας T2-T1 που καταγράφεται από τον υπολογιστή θα πρέπει να είναι μέσα στα αποδεκτά όρια που ορίζει ο κατασκευαστής για κάθε κύκλο καύσης.
- Η θερμοκρασία του εγχυόμενου καυσίμου (T3) θα πρέπει να είναι 35±2°C.
- Η θεοκρασία ψύξης του περιβλήματος του ακροφυσίου ψεκασμού (T4) θα πρέπει να είναι 30.0±0.5°C. Η T4 ρυθμίζεται μέσω καθορισμού της θερμοκρασίας του ψυκτικού στην δεξαμενή του (T5).
- Πίεση του αέρα ενεργοποίησης της έγχυσης P2= 0.75±0.05 MPa.
- Ο χρόνος έγχυσης (IP) θα πρέπει να έχει μέση τιμή 5.00±0.25 ms σε ένα κύκλο 25 καύσεων. Ακόμα, για κάθε καύση ξεχωριστά, θα πρέπει IP= 5.00±1.00 ms. Όλα τα IP κάθε καύσης αλλά και η προκύπτον νέα μέση τιμή, ελέγχεται και καταγράφεται στον υπολογιστή. Έτσι, άμα η τιμή του χρόνου έγχυσης ξεφύγει από τα όρια προδιαγραφών, πρέπει να επανέλθει μέσω της βίδας που βρίσκεται στην αντλία έγχυσης [103].

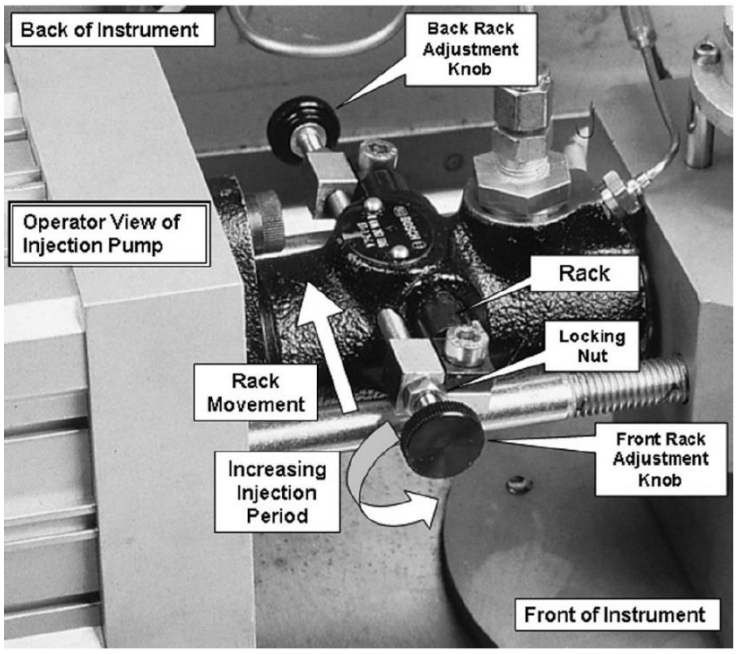
4.3.1.3. Πειραματική διαδικασία

Αρχικά τοποθετείται ο διακόπτης λειτουργίας στην θέση ON. Η βαλβίδα του αέρα του θαλάμου πρέπει να ανοιχθεί και να ρυθμιστεί η πίεση στις απαραίτητες τιμές βάση προδιαγραφών. Στην συνέχεια ενεργοποιείται ο υπολογιστής, το σύστημα ψύξης και η πνευματική παροχή αέρα. Τίθεται σε λειτουργία η αυτόματη διαδικασία προθέρμανσης χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες εντολές του υπολογιστή. Ο αναλυτής είναι έτοιμος προς χρήση αφού διεξαχθεί μία δοκιμή ποιότητας ελέγχου. Η δοκιμή ποιότητας ελέγχου γίνεται με τον καθορισμό της καθυστέρησης ανάφλεξης για το επτάνιο και για ένα γνωστό δείγμα QC (Quality Control).

Προετοιμάζεται ένα δείγμα τουλάχιστον 220 ml, απομακρύνεται το καπάκι του δοχείου καυσίμου, γεμίζει το δοχείο και ξανακλείνει με το καπάκι του να είναι αρκετά καλά σφιγμένο. Ξεβγάζεται όλο το δείγμα μέσω της αντλίας έγχυσης πιέζοντας το κατάλληλο κουμπί. Έτσι ξαναγεμίζουμε το δοχείο καυσίμου με το επιθυμητό δείγμα και ξεβγάζουμε την αντλία έγχυσης

με λίγο δείγμα πιέζοντας για 3 s το αρμόδιο κουμπί. Στην συνέχεια προσθέτουμε και άλλο δείγμα στο δοχείο μέχρι η στάθμη να φτάσει το ανώτερο σημείο.

Τίθεται σε λειτουργία μία αυτοματοποιημένη μέτρηση της καθυστέρησης ανάφλεξης χρησιμοποιώντας την κατάλληλη εντολή του υπολογιστή. Μετά τις δύο προ-εγχύσεις, παρακολουθείται άμα ο μέσος όρος της καθυστέρηση ανάφλεξης είναι 5.00±0.25 ms και οι χρόνοι έγχυσης κυμαίνονται μεταξύ 4.0-6.0 ms. Άμα χρειαστεί ρύθμιση της αντλίας έγχυσης μέσω της βίδας της για να επιτευχθούν οι απαραίτητες προδιαγραφές, επαναλαμβάνεται η μέτρηση της καθυστέρησης ανάφλεξης, αφού ξαναγεμίσουμε το δοχείο καυσίμου με το ίδιο δείγμα μέχρι το επιθυμητό σημείο. Για να γίνουν οι απαραίτητες ρυθμίσεις ακολουθούμε το Σχήμ.4. 5 και τις οδηγίες του κατασκευαστή. Μετακινώντας την βίδα της αντλίας προς το πίσω μέρος της συσκευής αυξάνεται ο χρόνος έγχυσης (IP), ενώ μετακινώντας την βίδα προς το μπροστά μέρος της συσκευής μειώνεται ο IP. Άμα ο χρόνος έγχυσης είναι εκτός επιτρεπτών ορίων, εμφανίζεται στον υπολογιστή στο “Result Status”η ένδειξη “Test Completed with errors”.



Σχήμ.4. 5: Ρύθμιση της βίδας της αντλίας έγχυσης του καυσίμου για τον καθορισμό του χρόνου έγχυσης (IP) [103].

Στο τέλος της δοκιμής, το αποτέλεσμα αποθηκεύεται αυτομάτως στον σκληρό δίσκο και εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή. Η αναφορά του αποτελέσματος περιέχει πληροφορίες κάθε μιας από τους 25 κύκλους καύσης συμπεριλαμβανομένου του ID, DCN, IP (Injection Period), καθώς και κάποιες από τις βασικότερες παραμέτρους λειτουργίας. Στο τέλος της αναφοράς

παρουσιάζεται οι μέσες τιμές, οι ελάχιστες, οι μέγιστες, οι διακυμάνσεις και οι αποκλίσεις από τις πρότυπες τιμές των βασικότερων μετρήσεων.

Το αποτέλεσμα του ID που εμφανίζεται στην αναφορά της μέτρησης προκύπτει από το μέσο όρο των 25 κύκλων καύσης. Ο DCN που φαίνεται στο τέλος της σελίδας αναφοράς υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση: $DCN = 171\frac{1}{ID}$

Το υπόλειμμα του δείγματος στο δοχείο καυσίμου απομακρύνεται πιέζοντας το κουμπί ξεπλύματος, έως ότου το δοχείο αδειάσει. Για την απενεργοποίηση του FIT γίνεται έλεγχος ότι το δοχείο/δεξαμενή καυσίμου είναι άδειο και πρέπει να κλείσει η βαλβίδα παροχής του αέρα θαλάμου. Έπειτα χρησιμοποιείται η εντολή του υπολογιστή που απενεργοποιεί τον αναλυτή καύσης (αποσυμπίεση του θαλάμου καύσης και σβήσιμο των θερμαντικών του στοιχείων) . Ακόμα, πρέπει να κλείσει ο υπολογιστής, το ανατροφοδοτούμενο σύστημα ψύξης και η παροχή του πνευματικού αέρα. Τέλος κλείνουμε το διακόπτη του FIT στο OFF [103].

4.3.1.3.1. Καλιμπράρισμα FIT

Το καλιμπράρισμα του αναλυτή θα πρέπει να γίνεται α) μετά την εγκατάσταση του, β) μία φορά την βδομάδα, γ) μετά την αντικατάσταση βασικών κομματιών ή στοιχείων του θαλάμου καύσης, του συστήματος έγχυσης καυσίμου ή των αισθητήρων, δ) μετά τη ρύθμιση της πίεσης του αέρα ενεργοποίησης, ε) κάθε φορά που τα πρότυπα ελέγχου ή τα αποτελέσματα της ποιότητας ελέγχου δεν είναι αποδεκτά.

Δύο υλικά αναφοράς χρησιμοποιούνται για το καλιμπράρισμα: (1) Επτάνιο για να επιβεβαιώσει ότι η θερμοκρασία του αέρα στο θάλαμο καύσης δίνει μετρήσεις της καθυστέρησης ανάφλεξης εντός προδιαγραφών για το συγκεκριμένο υλικό, (2) Μεθυλοκυκλοεξάνιο για να επιβεβαιώσει ότι η ευαισθησία των μετρήσεων ID είναι εντός προδιαγραφών για το συγκεκριμένο υλικό.

Όσον αφορά το επτάνιο, θα πρέπει να εκτελεστούν τρεις διαδοχικοί προσδιορισμοί καθυστέρησης ανάφλεξης (ID). Κάθε αποτέλεσμα ID του έκαστου κύκλου καύσης θα πρέπει να είναι 3.15±0.04 ms. Ο μέσος όρος ID των αποδεκτών μετρήσεων, θα πρέπει να είναι 3.15±0.02 ms. Άμα κάποιο από τα τρία αποτελέσματα είναι εκτός ορίων, πολύ πιθανή είναι κάποια δυσλειτουργία του συστήματος και επιθυμητό θα ήταν να γίνουν διαδικασίες εξακρίβωσης και διόρθωσης του προβλήματος, πριν ξεκινήσει καινούριο καλιμπράρισμα. Άμα ο μέσος όρος ID είναι εκτός ορίων, χρειάζεται ρύθμιση του σημείο αναφοράς της θερμοκρασίας του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου καύσης, ώστε να αλλάξει η θερμοκρασία του αέρα του θαλάμου.

Μάλιστα το ID αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου. Άμα το νέο σημείο αναφοράς διαφέρει κατά ±4°C από την προηγούμενη ρύθμιση, πολύ πιθανή είναι κάποια δυσλειτουργία του συστήματος και επιθυμητό θα ήταν να γίνουν διαδικασίες εξακρίβωσης και διόρθωσης του προβλήματος. Μετά από οποιαδήποτε θερμοκρασιακή ρύθμιση, αναγκαία είναι η αναμονή για τουλάχιστον 10 min προτού ξεκινήσει το νέο καλιμπράρισμα, ώστε να επέλθει θερμική ισορροπία στην συσκευή. Η επαρκής θερμοκρασιακή σταθερότητα ανιχνεύεται και ελέγχεται από τον υπολογιστή.

Όσον αφορά το μεθυλοκυκλοεξάνιο, απαραίτητες είναι δύο διαδοχικές μετρήσεις της καθυστέρησης ανάφλεξης. Θα πρέπει κάθε κύκλος καύσης να έχει ID= 10.1±0.6 ms και ο μέσος όρος των δύο αποδεκτών μετρήσεων να έχει ID= 10.1±0.5 ms. Άμα κάποια από τις δύο δοκιμές είναι εκτός ορίων, η απόδοση του συστήματος είναι μη αποδεκτή και θα πρέπει να διαγνωστεί και να λυθεί το πρόβλημα, πριν το επόμενο καλιμπράρισμα. Το καλιμπράρισμα του αναλυτή έχει πραγματοποιηθεί όταν διεξαχθούν αποδεκτές μετρήσεις του επτανίου και του μεθυλοκυκλοεξανίου [103].

4.3.1.3.2. Ακρίβεια- Επαναληψιμότητα- Αναπαραγωγισιμότητα

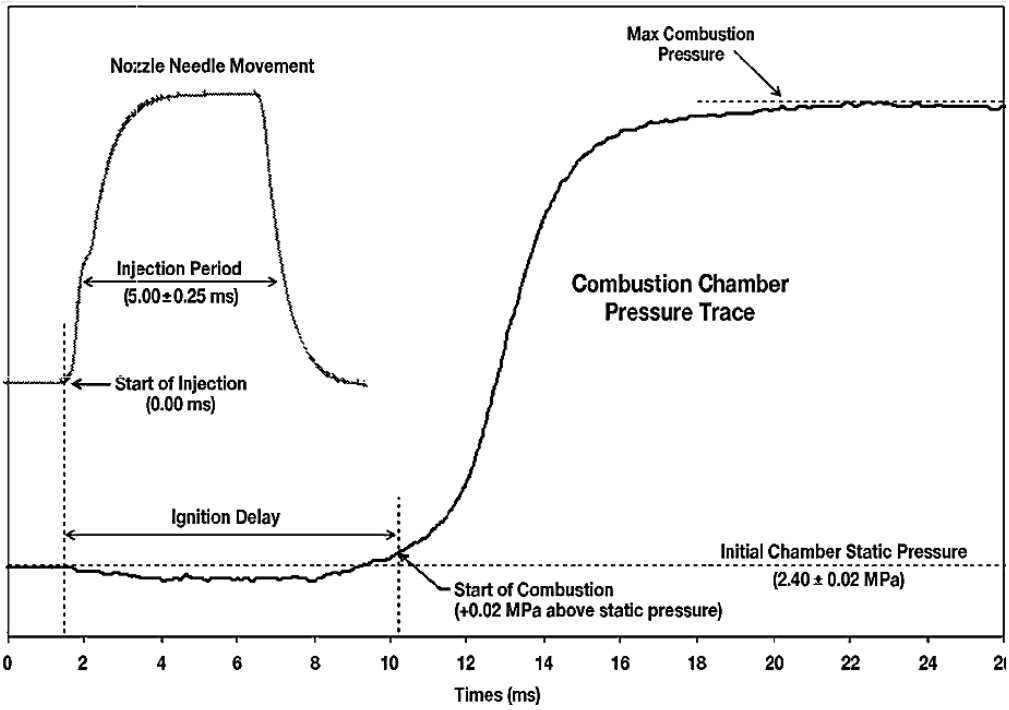
Η ακρίβεια των τιμών ID και DCN βασίζονται στα αποτελέσματα της Διεργαστηριακής Έρευνας (ILS) που διεξάχθηκε στις 5/7/2007. Η έρευνα που διεξάχθηκε περιλάμβανε 15 δείγματα (15 όργανα, 12 χρήστες) και κάλυψε αποτελέσματα DCN από 35.0 (ID= 4.89 ms) έως 59.6 (ID= 2.87 ms)

Επαναληψιμότητα είναι η διαφορά μεταξύ διαδοχικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τον ίδιο χρήστη στην ίδια μηχανή, υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας, σε πανομοιότυπα δείγματα, σε μακροπρόθεσμη βάση και υπό κανονική και σωστή λειτουργία της μεθόδου. Για τον αναλυτή FIT η επαναληψιμότητα είναι 1/20, δηλαδή η περίπτωση να είναι η διαφορά μεταξύ διαδοχικών αποτελεσμάτων εκτός των τιμών του Πίν.4. 1 είναι μία φορά στις είκοσι.

Η αναπαραγωγισιμότητα, δηλαδή η διαφορά μεταξύ δύο ανεξάρτητων αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από πανομοιότυπο δείγμα, υπό επαναλαμβανόμενες συνθήκες, σε μακροπρόθεσμη βάση και υπό κανονική και σωστή λειτουργία της μεθόδου είναι 1/20. Άρα η πιθανότητα της διαφοράς δύο αποτελεσμάτων να λάβει τιμή εκτός των ορίων του Πίν.4. 1 είναι μία φορά στις είκοσι.

Πίν.4. 1: Επαναληψιμότητα (r) και αναπαραγωγισιμότητα (R) για τον FIT [103].

	ID (ms)	DCN
Επαναληψιμότητα (r)	0.023*ID	$0.072*DCN^{0.7}$
Αναπαραγωγισιμότητα (R)	0.082*ID	$0.262*DCN^{0.7}$



Σχήμ.4. 6: Σήματα αντλίας έγχυσης και δυναμικής πίεσης θαλάμου κατά την διάρκεια ενός κύκλου καύσης [103].

4.4. Προδιαγραφές

4.4.1. Πρότυπο EN 590:2013 ντίζελ κίνησης

Το πρότυπο EN 590 σκοπό έχει τη καθιέρωση των προδιαγραφών, λοιπών απαιτήσεων και μεθόδων δοκιμών του πετρελαίου κίνησης (ντίζελ), το οποίο προορίζεται να χρησιμοποιηθεί σε οχήματα με κινητήρες ντίζελ στην Ευρωπαϊκή Ένωση, Κροατία, Νορβηγία, Ισλανδία και Ελβετία. Με βάση το 98/70/EC, επιτρέπεται η ανάμιξη του συμβατικού ντίζελ με έως 7% FAME.

Το EN 590 εισάχθηκε μαζί με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα εκπομπών. Σε κάθε του έκδοση, μειωνόταν σταδιακά το περιεχόμενο θείου και το 2007 το προϊόν ονομάστηκε ντίζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας θείου (ULSD) καθώς η βασική λειτουργία του θείου ως λιπαντικό ήταν απούσα (και απαραίτητη ήταν η αντικατάστασή του από πρόσθετα).

Το EN 590:2013 υπερκαλύπτει το EN 590:2009, παρουσιάζοντας την μεγαλύτερη διαφορά στο περιεχόμενο των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, το οποίο έχει μειωθεί στα 8 %wt. Το

περιεχόμενο πολυαρωματικών υδρογονανθράκων θεωρείται ως το σύνολο των αρωματικών, μειωμένο κατά το την ποσότητα των μονοαρωματικών. Άλλη μία σημαντική αλλαγή του νέου προτύπου είναι ότι για την μέτρηση του αριθμού κετανίου συμπεριλαμβάνεται πλέον η μέθοδος EN 16144 που χρησιμοποιεί τον FIT. Αξιοσημείωτο είναι ακόμα το γεγονός ότι το επιτρεπόμενο όριο του FAME δεν αφορά άλλους ανανεώσιμους υδρογονάνθρακες όπως το HVO ή όπως τους υδρογονάνθρακες προερχόμενους από την GTL και την BTL διεργασία, αφού τα παραφινικά ντίζελ συστατικά επιτρέπονται σε οποιαδήποτε αναλογία με την προϋπόθεση το τελικό μίγμα να πληροί τις απαιτήσεις του EN 590.

Πίν.4. 2: Προδιαγραφές εκπομπών θείου στο ντίζελ κίνησης Euro 1-6.

Πρότυπα εκπομπών	Αργότερη ημ/νία	Περιεκτικότητα θείου	Αριθμός Κετανίου
Euro 1	1/1/1993	max. 0.200%	min. 49
Euro 2	1/1/1996	max. 0.050%	min. 49
Euro 3	1/1/2001	max. 0.035%	min. 51
Euro 4	1/1/2006	max. 0.005%	min. 51
Euro 5	1/1/2009	max. 0.001%	min. 51
Euro 6	1/1/2014		

Το EN 590 ταξινομεί τα ντίζελ καύσιμα σε δύο κατηγορίες προοριζόμενες για συγκεκριμένα κλιματολογικά περιβάλλοντα. Για την εύκρατη κλιματική ζώνη στην οποία συμπεριλαμβάνεται και η Ελλάδα, υπάρχουν έξι κλάσεις από το A μέχρι το F. Από αυτές, ιδιαίτερα για την Ελλάδα θα πρέπει να τηρείται η Class A για την καλοκαιρινή περίοδο (1 Απριλίου έως 30 Σεπτεμβρίου) και η Class C για την χειμερινή περίοδο (1 Οκτωβρίου έως 31 Μαρτίου). Για την αρκτική κλιματική ζώνη, υπάρχουν πέντε κλάσεις, από το 0 μέχρι το 4.

Πίν.4. 3: Προδιαγραφές EN 590 για το CFPP, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες για εύκρατες περιοχές [12].

Εύκρατη κλιματική ζώνη							
Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Class A	Class B	Class C	Class D	Class E	Class F
CFPP	^{o}C	5	0	-5	-10	-15	-20
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m^3	820-860	820-860	820-860	820-860	820-860	820-860
Ιξώδες στους 40°C	mm^2/s	2-4,5	2-4,5	2-4,5	2-4,5	2-4,5	2-4,5
Δείκτης Κετανίου		46	46	46	46	46	46
Αριθμός Κετανίου		49	49	49	49	49	49

Πίν.4. 4: Πρότυπο προδιαγραφών ντίζελ κίνησης EN 590:2009 [12].

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο	
Δείκτης κετανίου		46.0	-	EN ISO 4264
Αριθμός κετανίου ([1])		51.0	-	EN ISO 5165 EN 16144 EN 15795
<u>Απόσταξη</u> % vol ανάκτηση στους 250°C % vol ανάκτηση στους 350°C 95 %vol συμπύκνωμα στους	%vol %vol °C	85	<65 360	EN ISO 3405 EN ISO 3924
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m^3	820.0	845.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Πολυκυκλικοί αρωματικοί HC	%wt	-	8.0	EN ISO 12916
Περιεκτικότητα FAME	%vol	-	7.0	EN 14078
Περιεκτικότητα θείου	mg/kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
<u>Περιεκτικότητα μαγνησίου</u> μέχρι 31/12/2013 από 1/1/2014 και έπειτα	mg/l	- -	6.0 2.0	
Σημείο ανάφλεξης	°C	>55.0	-	EN ISO 2719
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)	%wt	-	0.30	EN ISO 10370
Περιεχόμενο τέφρας	%wt	-	0.010	EN ISO 6245
Περιεχόμενο νερού	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Συνολική επιμόλυνση	mg/kg	-	24	EN ISO 12662
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h, 50°C)	ταξινόμηση	Class 1		EN ISO 2160
Αντοχή στην οξείδωση	g/m^3 h	- 20	25 -	EN ISO 12205 EN 15751
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60 °C	μm	-	460	EN ISO 12156-1
Ιξώδες στους 40°C	mm^2/s	2.000	4.500	EN ISO 3104

([1]) Η οριακή τιμή του αριθμού κετανίου είναι βασισμένη σε καθαρό προϊόν, πριν την ανάμιξή του με βελτιωτικά αριθμού κετανίου. Για τον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές μέθοδοι από αυτές του Πίν.4. 4, υπό την προϋπόθεση ότι αυτές οι μέθοδοι είναι αναγνωρισμένες έχοντας έγκυρη ακρίβεια, η οποία είναι σύμφωνη με το EN ISO 4259.

4.4.2. Πρότυπο CEN/TS 15940:2012 παραφινικών καυσίμων

Το CEN/TS 15940:2012 αντικαθιστά το CWA 15940:2009 και περιέχει προδιαγραφές για συνθετικά καύσιμα ντίζελ με βάση το αέριο σύνθεσης (προερχόμενο από φυσικό αέριο, άνθρακα ή βιομάζα) ή από υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Αυτή η τεχνική προδιαγραφή περιγράφει απαιτήσεις και μεθόδους ελέγχου για παραφινικά καύσιμα που περιέχουν μέχρι 7 %vol FAME, για χρήση τους σε ντιζελοκίνητα οχήματα. Το CEN/TS 15940 ορίζει δύο τάξεις παραφινικών καυσίμων: υψηλού και κανονικού αριθμού κετανίου.

Η συγκεκριμένη προδιαγραφή εγκρίθηκε από την CEN (European Committee for Standardization) στις 9/7/2012 για προσωρινή χρήση. Η διάρκεια ισχύος της αρχικά έχει περιοριστεί στα τρία χρόνια. Μετά τα δύο χρόνια χρήσης της, θα ζητηθεί από τα μέλη της CEN να καταθέσουν τα σχόλια τους, κυρίως για το αν το CEN/TS μπορεί να μετατραπεί σε Ευρωπαϊκό πρότυπο. Τα μέλη της CEN είναι υποχρεωμένα να ανακοινώσουν το CEN/TS με τον ίδιο τρόπο που θα έκαναν για ένα EN πρότυπο, καθώς και να κάνουν το CEN/TS διαθέσιμο άμεσα σε εθνικό επίπεδο και στην κατάλληλη μορφή.

Τα παραφινικά καύσιμα δεν συμφωνούν προσωρινά με τις προδιαγραφές EN 590 του ντίζελ. Οι κυριότερες διαφορές παρουσιάζονται στην πυκνότητα, στην καμπύλη απόσταξης, στο θείο, στα αρωματικά και στον αριθμό κετανίου. Επιπρόσθετα, έχουν υψηλή ποιότητα, κάνουν καθαρή καύση και στην ουσία δεν περιέχουν καθόλου θείο και αρωματικά. Το παραφινικό ντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές ντίζελ μειώνοντας τις εκπομπές [102].

Τα όρια του CFPP των παραφινικών καυσίμων καθορίζονται με βάση τον Πίν.4. 3 του προτύπου EN 590:2013. Δηλαδή, για την Ελλάδα και γενικά για τις θερμές περιοχές της Μεσογείου θα πρέπει να τηρείται η Class A για την καλοκαιρινή περίοδο (CFPP<+5°C) και η Class C για την χειμερινή περίοδο (CFPP<-5°C) [102].

Πίν.4. 5: Απαιτήσεις και μέθοδοι ελέγχου παραφινικών καυσίμων CEN/TS 15940:2012 [102].

CEN/TS 15940						
Ιδιότητες	Μονάδες	Όρια Κλάση A		Όρια Κλάση B		Μέθοδος Ελέγχου
		Κατώτερο	Ανώτερο	Κατώτερο	Ανώτερο	
Αριθμός Κετανίου ([1])		70,0	-	51,0	-	EN ISO 5165 EN 15195
Πυκνότητα στους 15 ^{o}C	kg/m^3	765,0	800,0	780,0	810,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Σημείο ροής	^{o}C	>55	-	>55	-	EN ISO 2719
Ιξώδες στους 40°C	mm^2/s	2,00	4,50	2,00	4,50	EN ISO 3104
95 %vol συμπυκνώματος στους	^{o}C	-	360	-	360	EN 3405
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60°C ([2])	μm	-	460	-	460	EN ISO 12156-1
Περιεκτικότητα FAME	%vol	-	7,0	-	7,0	EN 14078
Περιεκτικότητα Αρωματικών ([4])	%wt	-	1,0	-	1,0	EN 12916 SIS 155116
Περιεκτικότητα Θείου	mg/kg	-	5,0	-	5,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Εξανθράκωμα (στο 10 %vol υπόλειμμα απόσταξης)	%wt	-	0,30	-	0,30	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα Τέφρας	%wt	-	0,01	-	0,01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα Νερού ([5])	mg/kg	-	200	-	200	EN ISO 12937
Συνολική επιμόλυνση	mg/kg	-	24	-	24	EN 12662
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h, 50°C)	Ταξινόμ.	Class 1		Class 1		EN ISO 2160
Αντοχή στην οξείδωση	g/m^3	-	25	-	25	EN ISO 12205
	h	20 ([6])	-	20 ([6])	-	EN 15751

([1]) Η οριακή τιμή του αριθμού κετανίου είναι βασισμένη σε καθαρό προϊόν, πριν την ανάμιξή του με βελτιωτικά αριθμού κετανίου. Για τον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές μέθοδοι από αυτές του Πίν.4. 5, υπό την προϋπόθεση ότι αυτές οι μέθοδοι είναι αναγνωρισμένες έχοντας έγκυρη ακρίβεια, η οποία είναι σύμφωνη με το EN ISO 4259.

([2]) Υπάρχουν ενδείξεις ότι το παραφινικό ντίζελ δεν προστατεύει πάντα επαρκώς τα εξαρτήματα όσον αφορά την απόξεση. Οι απαιτήσεις λιπαντικής ικανότητας στον πίνακα εξασφαλίζουν προστασία έναντι της φθοράς αλλά όχι και της απόξεσης. Η απαραίτητη προστασία

έναντι της απόξεσης μπορεί να παρέχεται από την χρήση κατάλληλων προσθέτων ή με την ανάμιξη τουλάχιστον κατά 2 %vol με FAME.

([4]) Τα ολικά αρωματικά συμπεριλαμβάνουν πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Μόλις καθοριστεί μία κατάλληλη μέθοδος για τον προσδιορισμό του FAME περιεχομένου, θα συμπεριληφθεί και ένα όριο για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Το παραφινικό ντίζελ, προτού αναμιχθεί με FAME, αναμένεται να περιέχει περισσότερο από 98,5 %wt παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Οποιαδήποτε προσθήκη μη-παραφινικού υλικού πέρα των προσθέτων, των δεικτών και των χρωστικών, δεν επιτρέπεται. Οι μέθοδοι ελέγχου του ολικού αρωματικού περιεχομένου και του αριθμού κετανίου δεν έχουν αξιολογηθεί σε όλα τα απαιτούμενα επίπεδα, αλλά μία πρώτη μελέτη δυνατοτήτων τους έδειξε ότι είναι εφαρμόσιμες.

([5]) Γενικά, τα παραφινικά καύσιμα είναι καθαρά κατά την οπτική επιθεώρηση στο σημείο πώλησης.

([6]) Αυτή είναι μία πρόσθετη απαίτηση για το παραφινικό ντίζελ που περιέχει FAME πάνω του 2 %vol [102].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

5.1.Πρώτες ύλες

Ως πρώτες ύλες στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δείγματα υδρογονοκατεργασμένου τηγανελαίου (HUCO), LCO (Light Cycle Oil) και Gasoil LCN (Low Cetane Number). Το υδρογονοκατεργασμένο τηγανέλαιο αναμείχθηκε με το LCN και με το LCO με βήμα 10 %vol, καλύπτοντας το εύρος από τα καθαρά καύσιμα LCO και LCN μέχρι το καθαρό HUCO. Για λόγους διευκόλυνσης ονομάστηκαν ως Σειρά Α οι μετρήσεις των δειγμάτων HUCO-LCN και ως Σειρά Β οι μετρήσεις HUCO-LCO. Ακόμα, κάθε μίγμα ονομάστηκε ανάλογα με το ποσοστό υδρογονοκατεργασμένου τηγανελαίου που περιείχε ως Bi όπου i= %vol περιεκτικότητα σε HUCO, παίρνοντας τιμές από 0-100 με βήμα 10. Για την παρασκευή των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκαν βαθμονομημένες προχοΐδες των 5, 10, 20 και 50 ml.

Πίν.5. 1: Ιδιότητες καθαρών καυσίμων.

Ιδιότητες	HUCO	LCO	LCN
Πυκνότητα στους 15°C (g/cm^3)	0,792	0,911	0,862
Κινηματικό ιξώδες 40°C (cSt)	3,77	3,53	2,82
IBP (°C)	265	185	200
Συμπύκνωμα 10% vol στους	293	229	228
Συμπύκνωμα 50% vol στους	299	288	266
Συμπύκνωμα 90% vol στους	314	371	310
Συμπύκνωμα 95% vol στους	339	384	328
FBP (°C)	339	387	347
Σημείο θόλωσης (°C)	20	3	-17
Σημείο ροής (°C)	19	-2	-18
CFPP (°C)	21	4	-16
Αριθμός κετανίου	97,2	27,7	37,5
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί 10% υπολείμ. αποστάξεως)	0,01%	0,26%	0,02%

Για κάθε δείγμα μετρήθηκαν οι εξής ιδιότητες: πυκνότητα, κινηματικό/ δυναμικό ιξώδες, καμπύλη απόσταξης, αριθμός κετανίου και οι ιδιότητες ψυχρής ροής (σημείο θόλωσης, σημείο ροής και CFPP). Επιπρόσθετα, για τα καθαρά καύσιμα μετρήθηκε το εξανθράκωμα του 10 vol% υπολείμματος της απόσταξης. Οι ιδιότητες κάθε καθαρού καυσίμου παρατίθενται στον Πίν.5. 1. Σε κάθε μέτρηση το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν πρωτότυπο.

Τα μίγματα χαρακτηρίστηκαν με βάση το πρότυπο EN 590, εκτός από το δείγμα B0 (καθαρό HUCO) που κρίθηκε σύμφωνα με την τεχνική προδιαγραφή CEN TS 15940 παραφινικών καύσιμων προερχόμενα από σύνθεση ή υδρογονοεπεξεργασία. Λόγω των υποβαθμισμένων ιδιοτήτων ψυχρής ροής του HUCO, τα μίγματα που μετρήθηκαν στόχευαν να πληρούν τις καλοκαιρινές προδιαγραφές καυσίμων (Class A) του EN 590, για χρήση στον Ελλαδικό χώρο αλλά και στις θερμές περιοχές της Μεσογείου, όπου μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή του CPPP είναι +5°C.

5.1.1. HUCO (Hydrotreated Used Cooking Oil)

Το δείγμα HUCO που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία προέρχεται από την πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Βασικά χαρακτηριστικά του παρατίθενται στον Πίν.5. 1, που όπως φαίνεται όλες οι μετρούμενες ιδιότητες του βρίσκονται εντός προδιαγραφών CEN TS 15940, εκτός από τις ιδιότητες ψυχρής ροής του. Το HUCO δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καθαρό καύσιμο εξ΄ αιτίας της χαμηλής του πυκνότητας και των δυσχερών του ιδιοτήτων ψυχρής ροής.

Το HUCO είναι ένα παραφινικό καύσιμο απαλλαγμένο από θείο και αρωματικά. Καθώς η καταλυτική υδρογονοκατεργασία επικεντρώνεται στην απομάκρυνση των ετεροατόμων, το συγκεκριμένο καύσιμο έχει αμελητέο ποσοστό θείου (περίπου 1.54 wppm) Επιπλέον έχει χαμηλή πυκνότητα, ίση με 0.792 g/cm^3, η οποία είναι χαμηλότερη από αυτή των προδιαγραφών του ντίζελ και του βιοντίζελ (FAME) [74][18]. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι περισσότερος όγκος καυσίμου πρέπει να εγχυθεί για την ίδια ενεργειακή απόδοση καύσης σε σχέση με αυτή που προέρχεται από την καύση ντίζελ ίσου όγκου. Παρόλα αυτά, καθώς είναι καύσιμο χαμηλής πυκνότητας, έχει την ικανότητα να μειώνει το επίπεδο καπνού [75].

Ο αριθμός κετανίου του είναι πολύ υψηλός (97.2) λειτουργώντας έτσι ως πολύ καλό βελτιωτικό του ντίζελ. Το HUCO έχει υψηλή οξειδωτική σταθερότητα (>22h) [65] σε σχέση με τα πρότυπα του ντίζελ και του βιοντίζελ [76], γεγονός που σημαίνει ότι δεν χρειάζεται αντιοξειδωτικά πρόσθετα ώστε να αποκτήσει το επιθυμητό βαθμό οξειδωτικής σταθερότητας. Εμφανισιακά το HUCO είναι άχρωμο και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες είναι στερεό.

Σημαντικό μειονέκτημα του HUCO είναι οι ιδιότητες ψυχρής ροής, γεγονός που μπορεί να αντιμετωπιστεί με ένα δεύτερο στάδιο κατεργασίας, τον ισομερισμό (διεργασία που αυξάνει το κόστος παραγωγής), ή μέσω παρασκευής μιγμάτων του με συμβατικό ντίζελ. Μάλιστα, η τιμή του

CFPP είναι 21°C, πολύ υψηλότερη από το ανώτερο όριο των καυσίμων Class A (<+5°C). Ακόμα, ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην λιπαντική ικανότητα, αφού κατά την παρασκευή των προϊόντων καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας απομακρύνεται το μεγαλύτερο ποσοστό ετεροατόμων, καθιστώντας έτσι αναγκαία την χρήση λιπαντικών προσθέτων προκειμένου να γίνουν εμπορεύσιμα.

5.1.2. LCO (Light Cycle Oil)

Το δείγμα LCO που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία προέρχεται από την μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ του Ασπρόπυργου. Βασικά χαρακτηριστικά του παρατίθενται στον Πίν.5. 1, όπου παρατηρείται ότι το συγκεκριμένο καύσιμο στην μορφή που είναι δεν είναι εμπορεύσιμο, καθώς όλες του οι ιδιότητες είναι εκτός προδιαγραφών EN 590. Μία από τις πιο προβληματικές ιδιότητές του είναι η πυκνότητα (0.911 g/cm^3) που είναι κατά 7.8% πάνω από το ανώτερο όριο (0.845 g/cm^3). Ακόμα, ο αριθμός κετανίου του είναι πολύ χαμηλός έχοντας τιμή 27.7, δηλαδή 45.6% κάτω από το όριο του EN 590 (>51.0). Η πολύ υψηλή πυκνότητα σε συνδυασμό με τον χαμηλό αριθμό κετανίου είναι αποτέλεσμα της μεγάλης περιεκτικότητας σε αρωματικά (ιδίως σε πολυαρωματικά).

<u>Βασικές πληροφορίες του LCO</u>

Το LCO είναι ένα πλευρικό προϊόν, προερχόμενο από την μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC: Fuel Catalytic Cracking). Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης και του ιξώδους του είναι εντός ντίζελ προδιαγραφών, αλλά αποτελεί ένα υποβαθμισμένο συστατικό ανάμιξης του ντίζελ εξαιτίας της κακής ποιότητας ανάφλεξης στην μηχανή (χαμηλός CN), την υψηλή του πυκνότητα και το μεγάλο του περιεχόμενο σε θείο και άζωτο. Η βασική χρήση του LCO είναι η μείωση του ιξώδους βαρέων υπολειμματικών κλασμάτων. Η αναβάθμιση του στις συνήθη μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας είναι δύσκολη, έτσι έχουν αναφερθεί μονάδες υδρογονοπυρόλυσης υψηλής πίεσης, προκειμένου να παράξουν νάφθα και ελαφρύτερα προϊόντα από το LCO [107].

Τα χαρακτηριστικά του LCO εξαρτώνται από την τροφοδοσία του FCC, και οι συνθήκες λειτουργίας εξαρτώνται από την επιθυμητή ποιότητα του προϊόντος με βάση την αγορά. Τα προϊόντα πυρόλυσης, όπως το LCO και τα αποστάγματα της μονάδας εξανθράκωσης, έχουν σημαντικά χαμηλότερο αριθμό κετανίου συγκριτικά με τα αποστάγματα της ατμοσφαιρικής απόσταξης, για τις περισσότερες πηγές αργού στον κόσμο. Ο αριθμός κετανίου του LCO

κυμαίνεται μεταξύ 15-25 ενώ τα αποστάγματα ατμοσφαιρικής απόσταξης της ίδιας πηγής είναι μεταξύ 40-60.

Η περιεκτικότητα σε θείο του LCO κυμαίνεται από 0.2- 2.5 wt%, αναλόγως του περιεχομένου θείου της τροφοδοσίας. Μία αναλυτική ταυτοποίηση θείου στο LCO έδειξε ότι μια σημαντική μερίδα του θείου βρίσκεται στα αλκυλο-διβενζοθειοφαίνια (DBT), τα οποία είναι σχετικά δύσκολα να αποθειωθούν κατά την υδρογονοεπεξεργασία. Το ποσοστό των αρωματικών υδρογονανθράκων στο LCO από μονάδες FCC που επικεντρώνονται στη παραγωγή βενζίνης, μπορεί να είναι τόσο υψηλό όσο 80 wt%. Περισσότερο από το 70% των αρωματικών υδρογονανθράκων στο LCO έχουν δύο δακτυλίους, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο μεταξύ ενός και 3+ δακτυλίων. Οι υδρογονάνθρακες με 2 και 3+ δακτυλίους έχουν πολύ χαμηλό αριθμό κετανίου και είναι ο κυρίως λόγος της υποβαθμισμένης ποιότητας ανάμειξης του LCO. Το οργανικό άζωτο βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά σε μη αρωματικές ενώσεις όπως είναι τα καρβαζόλια [ετεροκυκλική ένωση με χημικό τύπο $(C_6H_4)_2NH$], με συγκέντρωση περίπου 100-750 ppm.Οι ενώσεις του LCO βράζουν στο εύρος του ντίζελ, με το σημείο ανάκτησης 95 %vol συμπυκνώματος να έχει θερμοκρασία >360°C, αντιπροσωπεύοντας θερμικά σταθερούς υδρογονάνθρακες που δεν αντιδρούν περεταίρω κατά την διεργασία του FCC.

Εξαιτίας των κακών ιδιοτήτων ανάμιξης, το LCO δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό καυσίμου ντίζελ κίνησης, παρά μόνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (<10%). Έτσι, άμα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ντίζελ κίνησης πρέπει να αναβαθμιστεί. Η αναβάθμιση με διάφορες διεργασίες υδρογονοεπεξεργασίας και υδρογονοπυρόλυσης είναι υπό μελέτη, δίνοντας αποδεκτά αποτελέσματα αλλά έχοντας πολύ υψηλό κεφάλαιο κίνησης [107].

Ο Πίν.5. 2 δείχνει τα βασικά χαρακτηριστικά ενός τυπικού δείγματος LCO που περιέχει 0.7 %wt θείο. Περίπου 300 ppm του θείου περιέχεται σε μόρια που είναι πολύ δύσκολο να αποθειωθούν με υδρογονοεπεξεργασία. Ο Πίν.5. 3 δείχνει την κατανομή υδρογονανθράκων ενός τυπικού δείγματος LCO και Πίν.5. 1 περιέχει βασικές ιδιότητες του δείγματος LCO που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Πίν.5. 2 Ανάλυση θειούχων ενώσεων χαρακτηριστικού δείγματος LCO που περιέχει 0.7 wt% [108].

API	**15.4**
IBP – EP, °F	**410-680**
Cetane Index	**23.1**
Total Sulfur, wt-%	**0.7**
4,6 dimethyldibenzothiophene, ppm	**56**
4-methyldibenzothiopene, ppm	**231**
Other sulfur species, ppm	**702**
Total Nitrogen, ppm	**257**

Πίν.5. 3: Ανάλυση θειούχων ενώσεων και υδρογονανθράκων σε mg/kg LCO ενός χαρακτηριστικού δείγματος LCO [107].

Compound	LCO	Compound	LCO
n-C11	172	n-C22	1931
n-C12	373	n-C23	1474
n-C13	870	n-C24	905
n-C14	1335	n-C25	426
n-C15	1689	Napthalene	3043
n-C16	1991	Fluorene	956
n-C17	2139	Dibenzothiophene	568
n-C18	2484	Phenanthrene	2800
n-C19	2355	Anthracene	410
n-C20	2433	Fluoranthene	67
n-C21	2266	Chrysene	28
		Pyrene	385

<u>Αναβάθμιση LCO μέσω υδρογονοκατεργασίας</u>

Η υδρογονοεπεξεργασία του LCO για την βελτίωση των ντίζελ χαρακτηριστικών του αποτελεί πρόκληση λόγω του υψηλού περιεχομένου του σε θείο αλλά και της φύσης των θειούχων ενώσεων. Η μετατροπή του LCO σε ντίζελ χαμηλής περιεκτικότητας θείου (ULSD) απαιτεί αυστηρές λειτουργικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, η μεγάλη πίεση υδρογονοεπεξεργασίας συμβάλει στον υπερκορεσμό των αρωματικών και στη μη αποδοτική χρήση του υδρογόνου για μία απλά μικρή βελτίωση του CN. Μερικά αρωματικά με 3+ δακτυλίους μετατρέπονται σε μικρότερα αρωματικά αλλά το συνολικό περιεχόμενο αρωματικών του LCO παραμένει υψηλό ενώ μόνο σχετικά μικρή αύξηση του CN κατορθώνεται.

Ακόμα μία σημαντική πτυχή της αναβάθμισης του LCO είναι ότι υπό την απουσία της μετατροπής των αρωματικών μέσω αντιδράσεων πυρόλυσης, οι αντιδράσεις κορεσμού προχωρούν μόνο μέχρι το σημείο ισορροπίας τους. Οι τυπικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης των περισσότερων μονάδων υδρογονοεπεξεργασίας έχουν όριο όσον αφορά το πόσο ο

δείκτης κετανίου του LCO μπορεί να βελτιωθεί μέσω του απλού μερικού κορεσμού των αρωματικών δακτυλίων.

Συνοψίζοντας η υδρογονοεπεξεργασία του LCO για αποτελεσματική απομάκρυνση του θείου απαιτεί υψηλές πιέσεις και μεγάλη κατανάλωση υδρογόνου, κατορθώνοντας μόνο μικρή βελτίωση του αριθμού κετανίου, των ολικών αρωματικών και της πυκνότητας. Ως εναλλακτική λύση της συμβατικής υδρογονοεπεξεργασίας, οι συνθήκες λειτουργίας της μπορούν να γίνουν πιο αυστηρές, συμπεριλαμβάνοντας και αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης. Ο σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι να κορεστούν και να ανοίξουν οι πολυαρωματικές ενώσεις ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα των προϊόντων. Η ολική μετατροπή μέσω υδρογονοπυρόλυσης του LCO σε νάφθα είναι μία καθιερωμένη εμπορική διεργασία. Παρόλα αυτά, το προϊόν με εύρος βρασμού στην περιοχή της βενζίνης από την ολική υδρογονοπυρόλυση του LCO είναι πολύ ναφθενικό, έχοντας χαμηλό αριθμό οκτανίου και είναι απαραίτητη η αναμόρφωση του [108].

5.1.3. Gasoil LCN (Low Cetane Number)

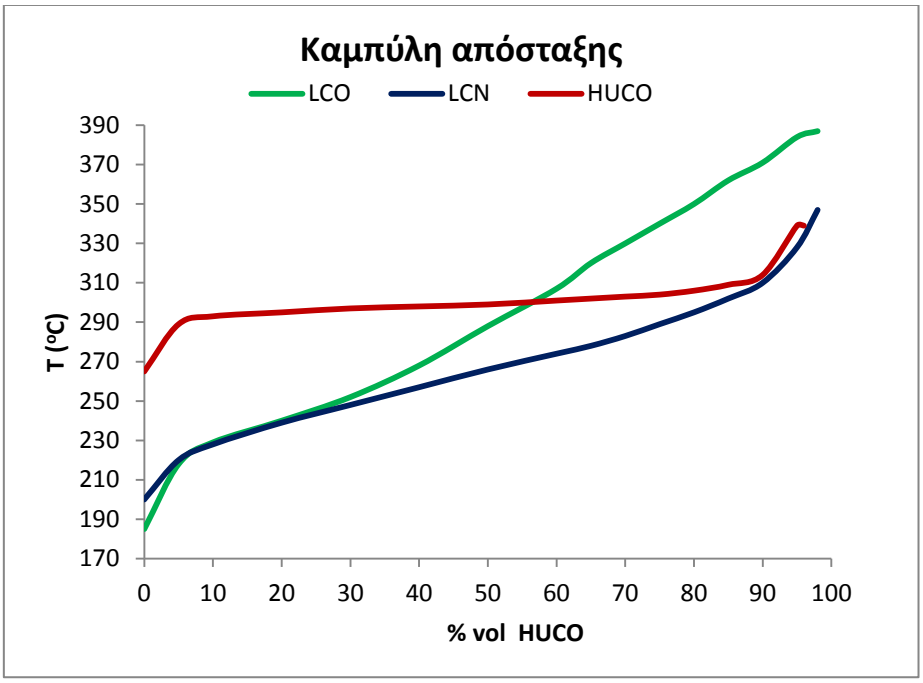
Το δείγμα LCN που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από το διυλιστήριο ΕΛΠΕ του Ασπρόπυργου. Βασικά χαρακτηριστικά του παρατίθενται στον Πίν.5. 1. Το συγκεκριμένο καύσιμο δεν είναι εμπορεύσιμο λόγω του υποβαθμισμένου αριθμού κετανίου, που έχει τιμή 37.5, όντας κατά 26.5% κάτω από το κατώτερο όριο του EN 590 (>51.0). Άλλη μία προβληματική ιδιότητα του είναι η πυκνότητα (0.862 g/cm^3) που είναι κατά 2% πάνω από το ανώτερο όριο (<0.845 g/cm^3). Οι υπόλοιπες μετρούμενες ιδιότητες έχουν αποδεκτές τιμές.

5.2. Απόσταξη

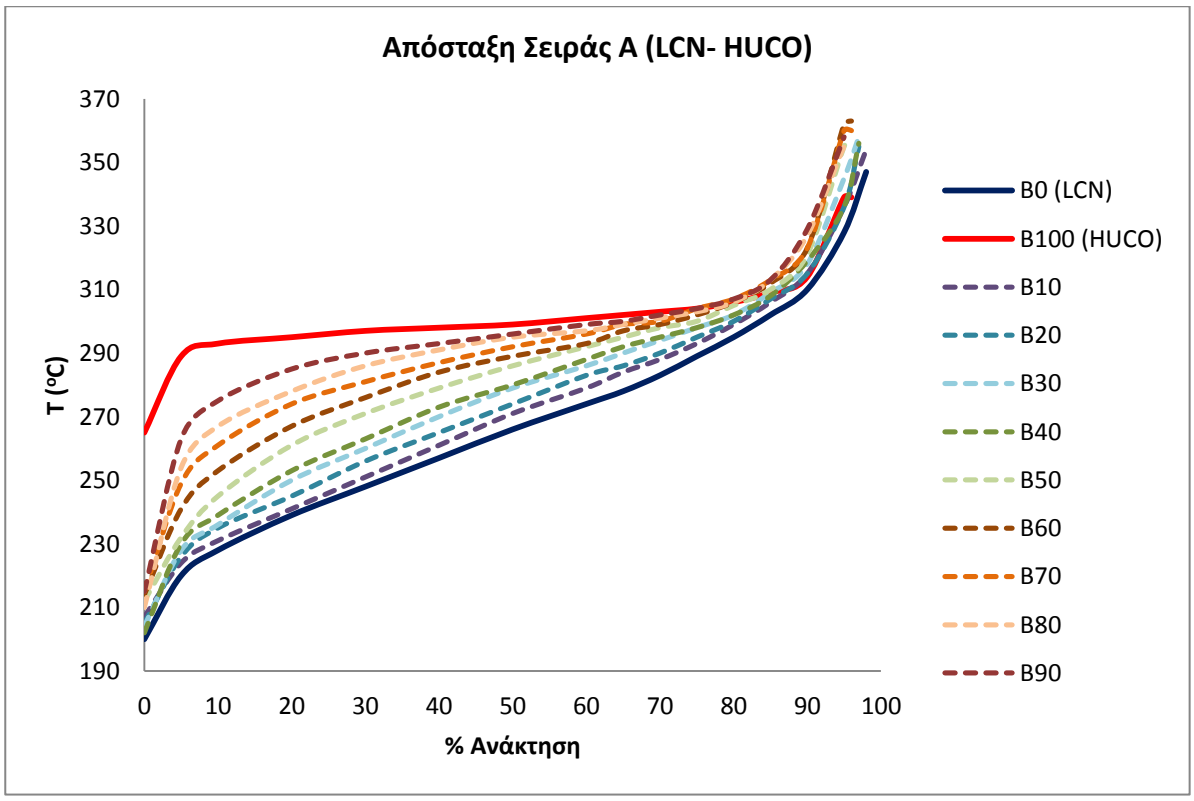
Είναι γνωστό ότι η πτητικότητα ενός καυσίμου υποδεικνύει πόσο βαρύ ή ελαφρύ είναι. Από το Σχήμ.5. 1 γίνεται φανερό ότι το LCN έχει τα χαμηλότερα σ.ζ. δείχνοντας ότι το συγκεκριμένο καύσιμο έχει το μικρότερο μέσο μοριακό βάρος. Το HUCO είναι λίγο βαρύτερο από το LCN. Άλλωστε σε αντίστοιχα πειράματα με υδρογονοκατεργασμένο φυτικό έλαιο (HVO), οι M. Lapuerta et all [46] είχαν υπολογίσει ότι το μέσο μοριακό βάρος του HVO ήταν λίγο μεγαλύτερο από του ντίζελ (ULSD) που χρησιμοποίησαν. Το LCO παρουσιάζεται ως το βαρύτερο καύσιμο έχοντας τελικό σημείο βρασμού πάνω από το όριο των ντίζελ καυσίμων (380°C), ίσο με 387°C.

Πρέπει να επισημανθεί ότι το εύρος απόσταξης. του HUCO και του LCN είναι εντός ντίζελ προδιαγραφών (150-380°C) αλλά δεν ισχύει το ίδιο για το LCO. Από τις τρεις καμπύλες των καθαρών καυσίμων που απεικονίζονται στο Σχήμ.5. 1, γίνεται φανερό ότι μόνο το LCN παρουσιάζει την σιγμοειδή καμπύλη του εμπορικού ντίζελ. Η καμπύλη του LCO ήταν αρκετά απότομη, γεγονός χαρακτηριστικό για προϊόντα προερχόμενα από την μονάδα του FCC. Το HUCO παρουσιάζει ένα ευρύ πλάτωμα υποδεικνύοντας ότι το θερμοκρασιακό εύρος απόσταξης είναι αρκετά περιορισμένο. Μάλιστα, το 80 %vol του HUCO αποστάζει στο εύρος 293-314°C, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην σύσταση του καυσίμου, που αποτελείται κυρίως από παραφίνες C15-C18 (91.4 wt%).

Για το ντίζελ, τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της απόσταξης είναι οι θερμοκρασίες ανάκτησης στο άνω άκρο της καμπύλης απόσταξης (T85, T90, T95 κ.τ.λ.), καθώς αποτελούν ένδειξη του ποσοστού των βαρύτερων ενώσεων που περιέχονται και ιδιαιτέρα των αρωματικών. Τα χαμηλά τελικά σημεία ζέσεως είναι εποικοδομητικά για πλήρη εξάτμιση στον θάλαμο καύσης σε χαμηλά φορτία και ψυχρές συνθήκες κινητήρα. Στις συγκεκριμένες συνθήκες, η συνεισφορά των βαρύτερων ενώσεων στον σχηματισμό επικαθίσεων και σωματιδίων αιθάλης είναι σπουδαία [46]. Η πτητικότητα ουράς εκφράζεται κυρίως από την θερμοκρασία ανάκτησης του 95 %vol της απόσταξης. Εντός προδιαγραφών EN 590 για το 95 %vol (<360°C) είναι το HUCO και το LCN με τιμές 339°C και 328°C αντίστοιχα, ενώ εκτός είναι το LCO με τιμή 384°C.



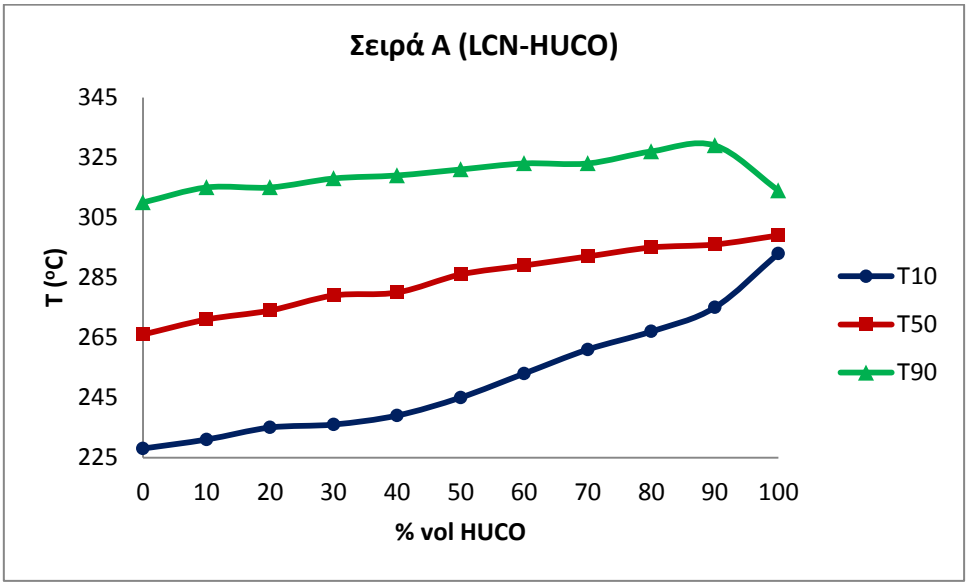
Σχήμ.5. 1: Καμπύλη απόσταξης καθαρών καυσίμων.



Σχήμ.5. 2: Καμπύλες απόσταξης πειραμάτων σειράς Α (LCN-HUCO)

Μεταξύ των καθαρών καυσίμων HUCO και LCN, το LCN έχει FBP 347°C φθάνοντας 98 %vol ανάκτηση σε αντίθεση με το HUCO που παρουσιάζει χαμηλότερο FBP (339°C) αλλά και μικρότερη ανάκτηση (96 %vol). Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι το FBP των μιγμάτων της Σειράς Α θα κυμαίνεται μεταξύ 339-347°C λαμβάνοντας υπόψη το FBP των καθαρών καυσίμων. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει όπως φαίνεται και στο Σχήμ.5. 2 και μάλιστα όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του HUCO στα μίγματα, υπάρχει η τάση αύξησης του FBP. Μάλιστα όλα τα μίγματα B10-B90, παρουσίασαν υψηλότερο FBP από τα καθαρά δείγματα που κυμάνθηκε στο εύρος 354-363°C. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι το IBP και το FBP που υπολογίζονται μέσω της μεθόδου D86 δεν έχουν μεγάλη ακρίβεια αφού αποδεκτή απόκλιση από την πραγματική τιμή είναι ±10°C. Οι υπόλοιπες θερμοκρασίες για τα ενδιάμεσα σημεία ανάκτησης. έχουν μεγαλύτερη ακρίβεια με απόκλιση ±3°C. Όπως φαίνεται από το Σχήμ.5. 2, σε χαμηλές συγκεντρώσεις HUCO (<40 %vol) το προφίλ απόσταξης των μιγμάτων της Σειράς Α είναι σχεδόν παράλληλο με το αυτό του καθαρού LCN, ακλουθώντας την σιγμοειδή μορφή. Ακόμα, όλα τα μίγματα της Σειράς Α αποστάζουν στην περιοχή ντίζελ (150-380°C) και καλύπτουν τις προδιαγραφές της θερμοκρασίας ανάκτησης του 95 %vol (<360°C) του EN 590. Μόνο το B60 αποκλίνει ελάχιστα από το όριο της T95 και μόλις κατά 2°C.

Στο Σχήμ.5. 3 απεικονίζονται οι θερμοκρασίες ανάκτησης του 10, 50, 90 %vol συμπυκνώματος για κάθε δείγμα της Σειράς Α. Τα σημεία αυτά αναφέρονται έως Τ10, Τ50 και Τ90 αντίστοιχα και είναι χαρακτηριστικά της μετωπικής πτητικότητας, της μέσης πτητικότητας και της πτητικότητας ουράς αντίστοιχα. Στα μίγματα Β10-Β90 παρουσιάζεται γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας με την περιεκτικότητα σε υδρογονοκατεργασμένο τηγανέλαιο για τις καμπύλες Τ10, Τ50 και Τ90. Μεγαλύτερη κλίση έχει η καμπύλη Τ10 ίση με 0.56 (R^2=0.957), ακολουθεί η Τ50 με κλίση 0.33 (R^2=0.984) και τελευταία η Τ90 με κλίση 0.17 (R^2=0.970). Δηλαδή η πτητικότητα των μιγμάτων με την προσθήκη HUCO επηρεάζεται περισσότερο κατά την έναρξη της απόσταξης και σταδιακά η τάση αυτή μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά που έχουν τα καθαρά δείγματα HUCO και LCN για ανάκτηση 0-50 %vol. Έτσι αυξάνοντας το περιεχόμενο των μιγμάτων σε HUCO, αυξάνει έντονα η μετωπική πτητικότητα.

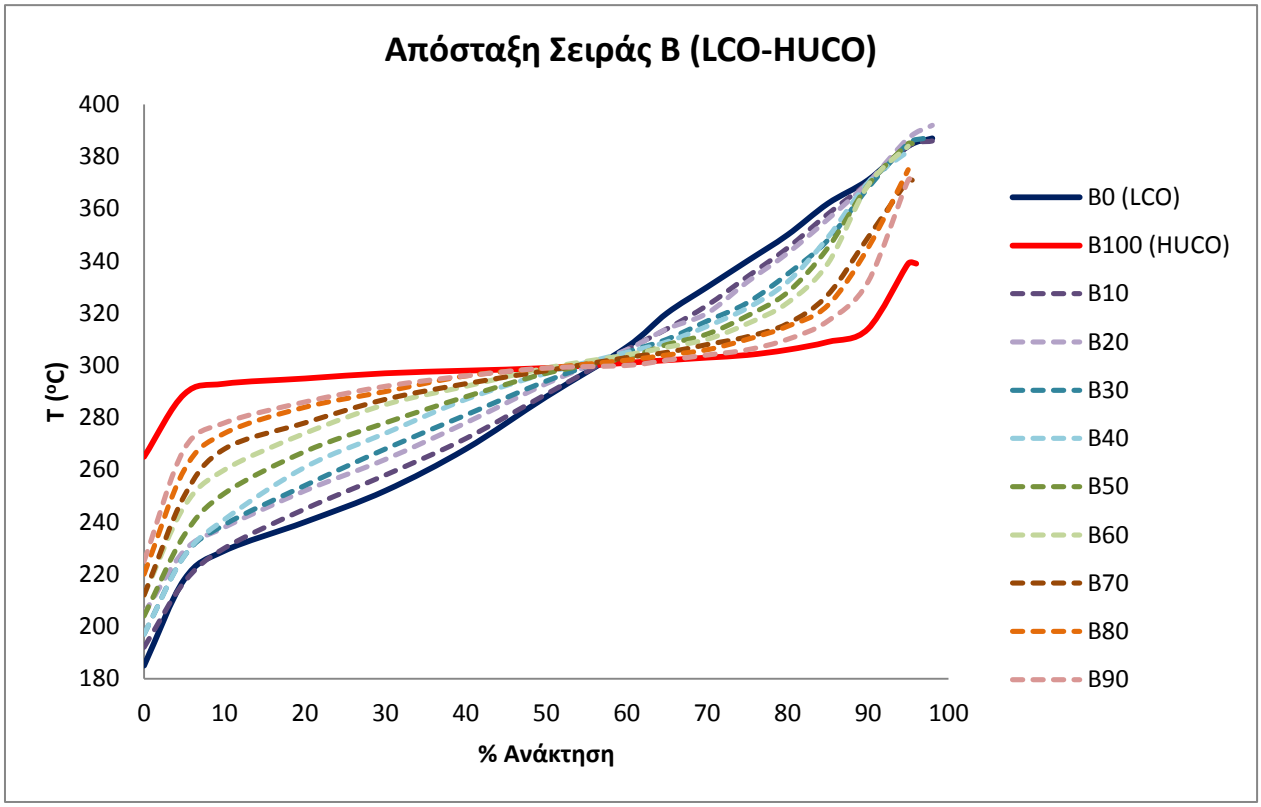


Σχήμ.5. 3: Θερμοκρασίες ανάκτησης του 10, 50, 90 %vol για κάθε μίγμα της Σειράς Α (Τ10, 50, Τ90).

Όσον αφορά τα πειράματα της Σειράς Β, από το Σχήμ.5. 1 γίνεται φανερό ότι τα δύο καύσιμα έχουν αρκετά διαφορετική πτητικότητα, αφού το HUCO αποστάζει σχεδόν σε σταθερή θερμοκρασία όπως έχει προαναφερθεί ενώ η καμπύλη απόσταξης του LCO είναι πολύ απότομη. Οι δύο καμπύλες τέμνονται για περίπου 55 %vol ανάκτηση με το HUCO να έχει μεγαλύτερα σ.ζ. για το διάστημα 0-55 %vol ανάκτησης, ενώ στο υπόλοιπο διάστημα να συμβαίνει το αντίθετο. Οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων της Σειράς Β απεικονίζονται στο Σχήμ.5. 4 όπου όλες βρίσκονται μεταξύ των ορίων που θέτουν οι καμπύλες των καθαρών καυσίμων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι για το διάστημα 0-55 %vol ανάκτησης, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε

τηγανέλαιο τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία, ενώ για το διάστημα 55 %vol ανάκτηση και άνω συμβαίνει το αντίθετο. Το γεγονός αυτό συμβαίνει διότι όπως αναφέρθηκε για 0-55 %vol το HUCO έχει υψηλότερα σημεία ζέσεως από το LCO ενώ για >55 %vol παρουσιάζεται το αντίθετο.

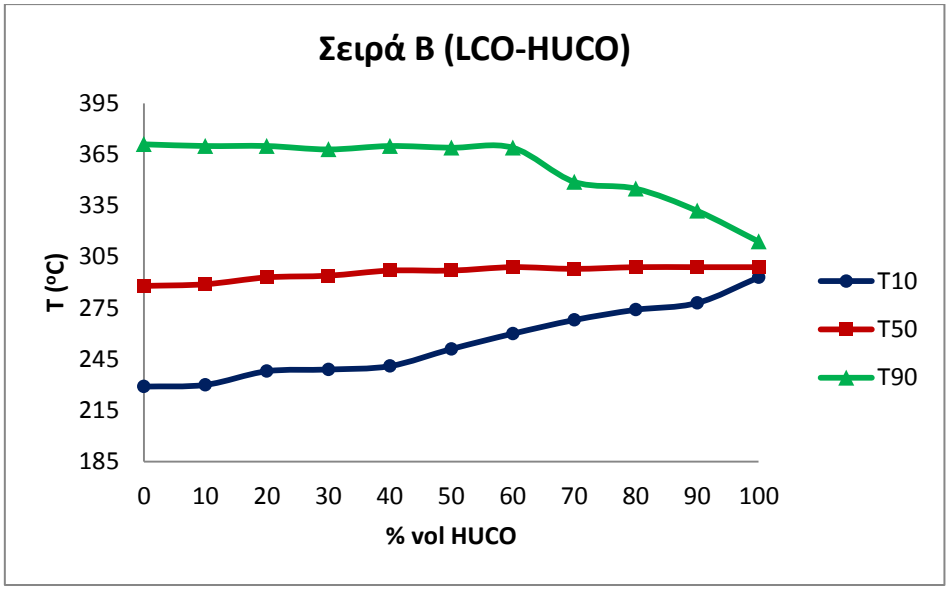
Το θερμοκρασιακό προφίλ των μιγμάτων της Σειράς Β προσεγγίζει την σιγμοειδή μορφή του εμπορικού ντίζελ μόνο για υψηλές συγκεντρώσεις HUCO (60-80 %vol). Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα μίγματα της Σειράς Β, μόνο τα Β70-Β90 αποστάζουν στο θερμοκρασιακό εύρος του ντίζελ, υποδεικνύοντας πόσο απαραίτητη είναι σε αυτή την περίπτωση η υψηλή περιεκτικότητα σε HUCO προκειμένου να μειωθούν τα υψηλά FBP. Παρόλα αυτά, κανένα μίγμα της Σειράς Β δεν είναι εντός προδιαγραφών Τ95. Είναι φανερή η έντονη επίδραση των βαρέων ενώσεων του LCO στην πτητικότητα ουράς των μιγμάτων της Σειράς Β αφού ακόμα και το δείγμα Β90 που είχε την μικρότερη περιεκτικότητα LCO (μόλις 10 %vol), το Τ95 του ήταν εκτός προδιαγρφών.



Σχήμ.5. 4: Καμπύλες απόσταξης των πειραμάτων της σειράς Β (LCO- HUCO)

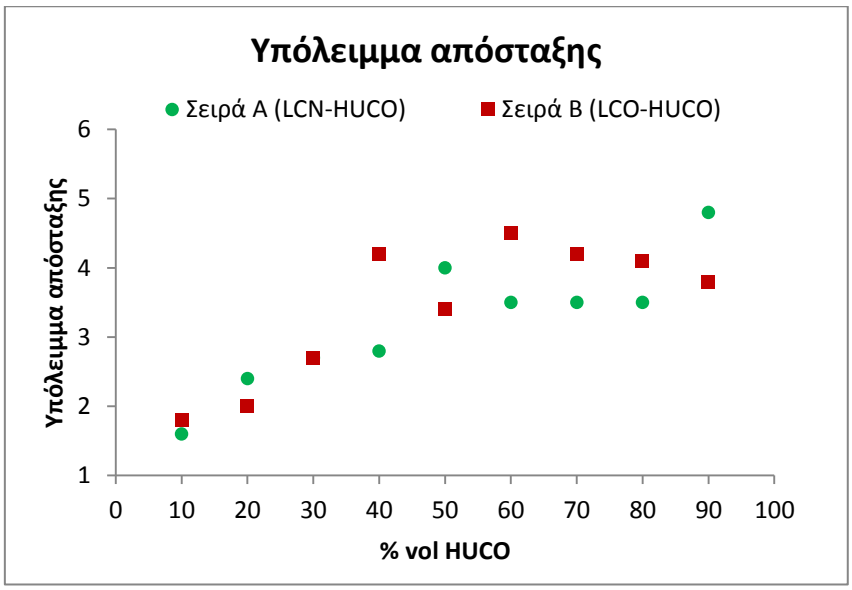
Από το Σχήμ.5. 5 παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ανάκτησης του 50 %vol της απόσταξης διατηρείται περίπου σταθερή για όλα τα μίγματα με τιμή κατά μέσο όρο ίση με 296°C. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα κοινά σ.ζ. των καθαρών δειγμάτων LCO και HUCO για ανάκτηση περίπου 55 % vol. Για τα μείγματα Β10-Β90, η καμπύλη Τ10 είναι γραμμική και αύξουσα με κλίση

0.62 (R^2=0.972). Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με την καμπύλη T90 η οποία είναι σταθερή για το διάστημα B0-B60 με τιμή περίπου ίση με 369°C, ενώ για τα μίγματα B70-B100 είναι φθίνουσα.



Σχήμ.5. 5: Θερμοκρασίες ανάκτησης του 10, 50, 90 %vol για κάθε μίγμα της Σειράς B (T10, 50, T90).

Μία ακόμα σημαντική παρατήρηση αφορά το υπόλειμμα της απόσταξης. Από τα τρία καθαρά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν το LCN και το LCO είχαν το μεγαλύτερο υπόλειμμα ίσο με 2.8 %vol, ενώ το HUCO είχε μόλις 1.6 %vol. Ωστόσο, η προσθήκη του HUCO στα μίγματα, οδήγησε σε σημαντικό υπόλειμμα. Μάλιστα η Σειρά A παρουσίασε αύξηση από 1.6 %ovl (B10) σε 4.8 %vol (B90) ενώ η Σειρά B από 1.8 %vol σε 4 %vol (B90). Πιο αναλυτικά, η τάση αυτή απεικονίζεται στο Σχήμ.5. 6.



Σχήμ.5. 6: Υπόλειμμα απόσταξης για τις δύο σειρές μετρήσεων συναρτήσει της περιεκτικότητας HUCO.

5.3.Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες

Κατά την πειραματική διαδικασία, δεν ήταν εφικτή η διεξαγωγή μετρήσεων με χρήση του αυτόματου ιξωδομέτρου Stabinger Viscometer SVM 3000 των δειγμάτων B80, B90 και B100 και των δύο Σειρών στους 15°C (θερμοκρασία αναγκαία για την έκφραση της πυκνότητας), λόγω του υψηλού παραφινικού περιεχομένου του HUCO που στερεοποιούσε τα συγκεκριμένα μίγματα. Έτσι λοιπόν, πάρθηκαν μετρήσεις στους 40, 60 και 100°C όπως φαίνεται στον Πίν.5. 4 για τα προαναφερθέντα μίγματα. Ο υπολογισμός της πυκνότητας στους 15°C έγινε με βάση την εξίσωση: $\rho(15^{o}C) = \rho(\mathrm{T}) + \alpha(\mathrm{T} - 15)$

όπου:

α= Συντελεστής διόρθωσης πυκνότητας ανά 1°C όπως παρατίθεται στον Πίν.5. 5.

Πίν.5. 4: Πυκνότητα δειγμάτων B80, B90, B100 στους 40, 60 και 100°C

	Πυκνότητα (g/cm^3) σειράς A			Πυκνότητα (g/cm^3) σειράς B		
	40°C	60 ^{o}C	100 ^{o}C	40 ^{o}C	60 ^{o}C	100 ^{o}C
B80	0,7862	0,7724	0,745	0,7982	0,7845	0,7567
B90	0,7781	0,7643	0,7371	0,8184	0,7682	0,741
B100	0,7689	0,7552	0,7279	0,8059	0,7552	0,7279

Πίν.5. 5: Εύρεση συντελεστή διόρθωσης πυκνότητας ανά 1°C.

Πυκνότητα σε 15 °C gr / cm³	Συντελεστής Διόρθωσης ανά 1°C	Πυκνότητα σε 15 °C gr / cm³	Συντελεστής Διόρθωσης ανά 1°C
0,5967 – 0,6049	0,00103	0,7422 – 0,7534	0,00079
0,6050 – 0, 6133	0,00101	0,7535 – 0,7646	0,00077
0,6134 – 0,6219	0,00099	0,7647 – 0,7757	0,00076
0,6220 – 0,6319	0,00097	0,7758 – 0,7866	0,00074
0,6320 – 0,6418	0,00095	0,7867 – 0,7984	0,00072
0,6419 – 0,6529	0,00094	0,7985 – 0,8020	0,00070
0,6530 – 0,6648	0,00092	0,8021 – 0,8279	0,00068
0,6649 – 0,6773	0,00090	0,8280 – 0,8594	0,00067
0,6774 – 0,6897	0,00088	0,8595 – 0,9245	0,00065
0,6898 – 0,7023	0,00086	0,9246 – 1,0243	0,00063
0,7024 – 0,7164	0,00085	1,0244 – 1,0742	0,00061
0,7165 – 0,7298	0,00083	1,0743 – 1,1241	0,00059
0,7299 – 0,7421	0,00081		

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιξώδους και πυκνότητας όλων των μιγμάτων φαίνονται στον Πίν.5. 6.

Πίν.5. 6: Πυκνότητα και κινηματικό ιξώδες πειραμάτων Σειράς Α και Β.

	Σειρά Α		**Σειρά Β**	
Μίγματα	**Πυκν. 15°C [g/cm³]**	**Κιν. Ιξώδες 40°C [cSt]**	**Πυκν. 15°C [g/cm³]**	**Κιν. Ιξώδες 40°C [cSt]**
B0	0,862	2,82	0,911	3,53
B10	0,854	2,85	0,899	3,53
B20	0,850	2,89	0,887	3,53
B30	0,841	2,99	0,876	3,51
B40	0,834	3,08	0,861	3,52
B50	0,825	3,18	0,849	3,54
B60	0,818	3,27	0,836	3,57
B70	0,811	3,39	0,823	3,59
B80	0,808	3,48	0,819	3,63
B90	0,801	3,61	0,804	3,64
B100	0,792	3,77	0,792	3,77

Η πυκνότητα είναι μία πολύ βασική ιδιότητα των καυσίμων που επηρεάζει την απόδοση των μηχανών και τον διασκορπισμό του καυσίμου. Η πυκνότητα του άχρωμου HUCO μετρήθηκε

0.792 g/cm^3 στους 15°C, που είναι αρκετά χαμηλότερη (κατά 3.4%) από το κατώτερο όριο του EN 590 (0.820-0.845 g/cm^3). Άλλωστε είναι γνωστό ότι η πυκνότητα των προϊόντων της υδρογονοκατεργασίας λιπιδίων (όπως το HVO) έχουν χαμηλότερη πυκνότητα από αυτή του εμπορικού ντίζελ η οποία οφείλεται στην αλειφατική φύση των ενώσεων, την πολύ μικρή συγκέντρωση των αρωματικών, καθώς και το χαμηλό FBP που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι 339°C (αρκετά χαμηλότερο από του συμβατικού ντίζελ 380°C). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα παραφινικά καύσιμα προερχόμενα από σύνθεση ή υδρογονοκατεργασία χαρακτηρίζονται με βάση την τεχνική προδιαγραφή CEN/TS 15940, που για τα καύσιμα Κλάσης Β (υψηλού CN) το όριο πυκνότητας είναι 0.780-0.810 g/cm^3, μέσα στο οποίο βρίσκεται και το δείγμα HUCO που χρησιμοποιήθηκε. Η χαμηλή πυκνότητα του HUCO μπορεί να αποβεί αρκετά χρήσιμη για ένα διυλιστήριο αφού επιτρέπει την ανάμιξη του με βαρύτερα-χαμηλής ποιότητας κλάσματα με σκοπό την αναβάθμισή τους, οδηγώντας έτσι σε σημαντική εξοικονόμηση.

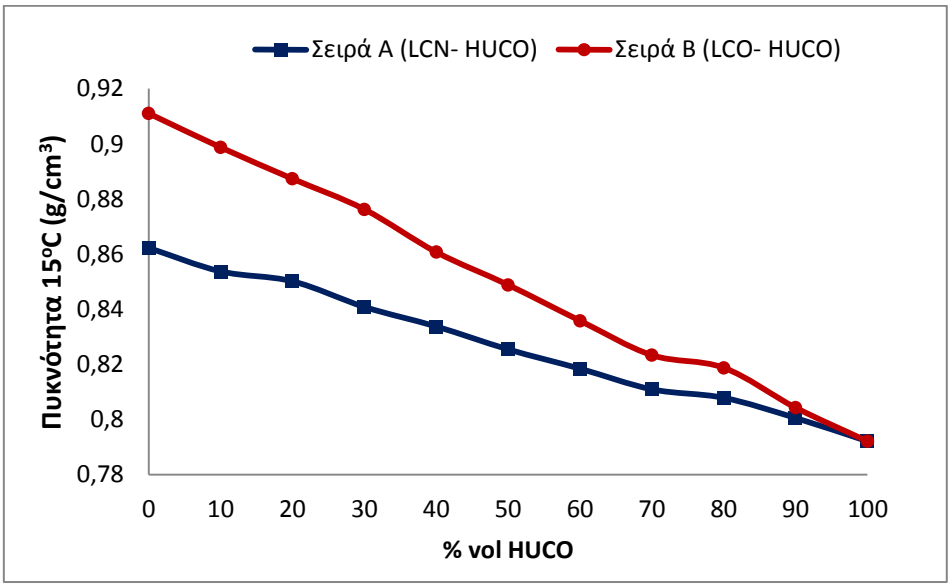
Η θερμογόνος δύναμη δεν συμπεριλαμβάνεται μέσα στις προδιαγραφές του ντίζελ αλλά η επίγνωση της κατώτερης θερμογόνου δύναμης είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό της ενεργειακής απόδοσης του καυσίμου κατά την καύση, που ασκεί επιρροή στην κατανάλωση καυσίμου και κατ' επέκταση στην οικονομία του χρήστη. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Σχήμ.3. 6 το HUCO εμφανίζει την υψηλότερη κατώτερη θερμογόνο δύναμη (49 MJ/kg) καθώς η υδρογονοκατεργασία αυξάνει τον λόγο Η/C. Παρόλα αυτά η θερμογόνος δύναμη που αφορά την κατανάλωση καυσίμου είναι ανά μονάδα όγκου και όχι ανά μονάδα μάζας αφού το σύστημα έγχυσης καυσίμου διακινεί το καύσιμο ογκομετρικά. Όμως η χαμηλή πυκνότητα του HUCO οδηγεί σε χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου, παρέχοντας στην μηχανή λιγότερη ενέργεια σε σχέση με αυτή που παράγεται από την καύση ίδιου όγκου συμβατικού ντίζελ.

Τόσο το καθαρό LCO όσο και το LCN ήταν εκτός προδιαγραφών όσον αφορά την πυκνότητα, με το LCO να είχε κατά 15% και το LCN κατά 9% μεγαλύτερη πυκνότητα από το HUCO. Παρατηρούμε σε αυτό το σημείο, ότι οι πυκνότητες των βαρέων κλασμάτων gasoil που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αρκετά δυσχερής, με το LCN να έχει τιμή 0.862 g/cm^3 και το LCO να φτάνει την 0.911 g/cm^3.

Η μεταβολή της πυκνότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε HUCO όπως φαίνεται στο Σχήμ.5. 7 παρουσιάζει γραμμικότητα τόσο στα μίγματα HUCO-LCN, όσο και στα HUCO-LCO. Ο συντελεστής προσδιορισμού που υπολογίστηκε με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων ήταν R^2= 0.996 για την Σειρά Α και 0.997 για την Σειρά Β. Και οι δύο καμπύλες είναι φθίνουσες, δηλαδή αυξάνοντας την περιεκτικότητα υδρογονοκατεργασμένου τηγανελαίου, μειώνεται η τιμή της πυκνότητας του εκάστου μίγματος. Επιπρόσθετα, η κλίση της Σειράς Β είναι μεγαλύτερη από

αυτή της Σειράς Α, λόγω της υψηλότερης διαφοράς μεταξύ των τιμών των πυκνοτήτων του καθαρών δειγμάτων. HUCO με το LCO.

Για την Σειρά Α μόνο τα μίγματα B30, B40, B50 είναι εντός προδιαγραφών EN 590, ενώ για την Σειρά Β μόνο τα μίγματα B60 και B70. Είναι φανερό ότι λόγω της εξαιρετικά μεγάλης πυκνότητας του LCO, απαιτείται υψηλή ανάμειξη με το χαμηλής πυκνότητας HUCO προκειμένου να δημιουργηθούν μίγματα εντός προδιαγραφών. Δηλαδή όσο πιο μεγάλη είναι η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος, τόσο περισσότερη ποσότητα HUCO πρέπει να προστεθεί προκειμένου να προκύψουν μίγματα εντός προδιαγραφών EN 590.



Σχήμ.5. 7: Πυκνότητα (15°C) συναρτήσει της %vol περιεκτικότητας σε υδρογονοκατεργασμένο τηγανέλαιο για τις δύο σειρές μετρήσεων.

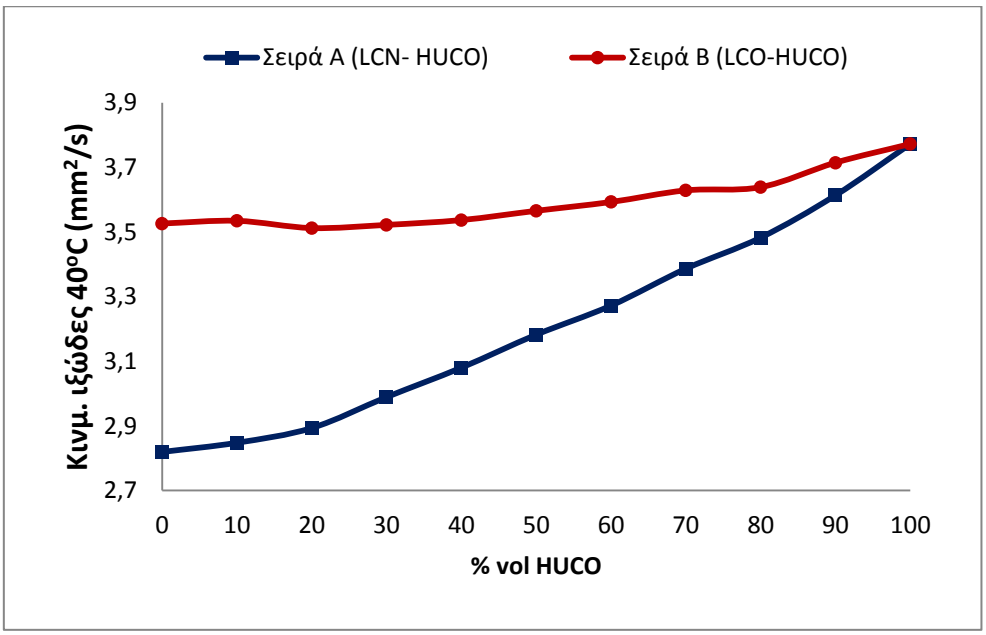
Σε μία μηχανή ντίζελ, το καύσιμο ψεκάζεται στον θάλαμο παρουσία συμπιεσμένου αέρα και διασκορπίζεται σε μικρά σωματίδια ακριβώς μετά την έξοδο του μπεκ ακροφυσίου. Το υψηλό ιξώδες οδηγεί σε μη επαρκή διασκορπισμό, ατελή καύση, αυξάνει τις εναποθέσεις στον κινητήρα, χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για την άντληση του καυσίμου και φθείρει τα στοιχεία της αντλίας και τους εγχυτήρες.

Όλες οι τιμές ιξώδους ήταν εντός προδιαγραφών τόσο για τα τρία καθαρά δείγματα αλλά και για τα μίγματά τους με βάση το πρότυπο EN 590 (2.0-4.5 cSt). Όπως φαίνεται από τον Πίν.5. 6, από τα καθαρά δείγματα μεγαλύτερο ιξώδες έχει το HUCO ίσο με 3.77 cSt, ακολουθεί το LCO με 3.53 cSt και τελευταίο είναι το LCN με 2.82 cSt. Δηλαδή το κινηματικό ιξώδες του LCO είναι

παρόμοιο με το ιξώδες του HUCO έχοντας μόλις κατά 7% μικρότερη τιμή από το δεύτερο, αλλά το LCN έχει αρκετά χαμηλότερο ιξώδες, περίπου 34% λιγότερο από του HUCO.

Είναι γνωστό ότι για το ιξώδες δεν ισχύει η γραμμικότητα κατά την ανάμιξη και χρειάζονται ιδιαίτερες τεχνικές για την εκτίμηση του ιξώδους ενός μίγματος από τα ιξώδη των συστατικών του. Μία από τις πιο αποδεκτές μεθόδους είναι η χρήση των ειδικών διαγραμμάτων της ASTM. Στο βιβλίο Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου για τον υπολογισμό του ιξώδους μιγμάτων χρησιμοποιούνται συντελεστές ανάμιξης, που γραμμικοποιούν την μη γραμμική σχέση του ιξώδους κάνοντας χρήση πινάκων που προέρχονται από την Chevron Research Company [109]. Τα κινηματικά ιξώδη και των δύο Σειρών απεικονίζονται στο Σχήμ.5. 8, όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως σχεδόν γραμμική η εξάρτηση του ιξώδους από την περιεκτικότητα σε HUCO των μιγμάτων της Σειράς Α αφού ο συντελεστής προσδιορισμού που υπολογίστηκε με την μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων έχει τιμή R^2= 0.980. Σε αυτή την περίπτωση η απόκλιση από την γραμμικότητα είναι μικρή επειδή τα ιξώδη των καθαρών δειγμάτων της Σειράς Α, LCN και HUCO, έχουν κοντινές τιμές έχοντας διαφορά ίση με 0.95 cSt. Μη γραμμική εξάρτηση έχει συχνά αναφερθεί μεταξύ μιγμάτων ντίζελ-βιοντίζελ, που αποδίδεται στην μείωση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων [107]. Αξίζει να αναφερθεί ότι σε αντίστοιχα πειράματα με μίγματα HVO-ULSD οι M. Lapuerta et al χαρακτήρισαν την ανάμιξη του ιξώδους σχεδόν γραμμική, αποδίδοντας το στην απώλεια μείωσης των ενδομοριακών δυνάμεων πιθανόν λόγω απουσίας οξυγονούχων ενώσεων στα μίγματα [46]. Αναφορικά με την Σειρά Β, η απόκλιση από την γραμμικότητα είναι εμφανέστατη αφού R^2=0.834, παρόλο που στη περίπτωση αυτή η διαφορά ιξώδους των καθαρών καυσίμων LCO και HUCO είναι πιο κοντινή σε σχέση με τα καθαρά δείγματα της Σειράς Α και μόλις 0.24 cSt.

Τα μίγματα HUCO-LCO δεν παρουσιάζουν μεγάλη μεταβολή του ιξώδους σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα HUCO, διότι οι τιμές των καθαρών καυσίμων είναι παρεμφερής. Σε αντίθεση, η κλίση της καμπύλης LCN-HUCO είναι μεγαλύτερη. Γενικά, αύξηση της περιεκτικότητας HUCO οδήγησε σε αύξηση του ιξώδους, αφού όπως έχει προαναφερθεί το HUCO παρουσιάζει το μεγαλύτερο ιξώδες.



Σχήμ.5. 8: Εξάρτηση κινηματικού ιξώδους [40°C] συναρτήσει της %vol περιεκτικότητας σε υδρογονοκατεργασμένο τηγανέλαιο για τις δύο σειρές μετρήσεων. Στην Σειρά Α απεικονίζονται μίγματα Gasoil- HUCO, ενώ στην Β μίγματα LCO- HUCO.

5.4.Ιδιότητες ψυχρής ροής

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής καθορίζονται από τρία σημεία, το σημείο θόλωσης (ΣΘ), το σημείο ροής (ΣΡ) και το CFPP (Cold Filter Plugging Point), όπου τα αποδεκτά τους όρια εξαρτώνται από τις κλιματικές συνθήκες και την εποχή (καλοκαιρινά/ χειμερινά καύσιμα). Στην συγκεκριμένη εργασία όπως έχει προαναφερθεί, εξαιτίας των υποβαθμισμένων ιδιοτήτων ψυχρής ροής του HUCO τα μίγματα θα χαρακτηριστούν με βάση την Class A (CFPP<+5°C), προσπαθώντας να συμβαδίσουν με τις ήπιες προδιαγραφές των καλοκαιρινών καυσίμων των εύκρατων περιοχών. Το σημείο ροής είναι συνήθως χαμηλότερο από το σημείο θόλωσης, υπερεκτιμώντας την λειτουργικότητα του κινητήρα. Μεταξύ των τριών ιδιοτήτων, το CFPP έχει την καλύτερη ακρίβεια (± 1.7°C) σε σχέση με το σημείο ροής (± 3°C) και το σημείο θόλωσης (± 2°C).

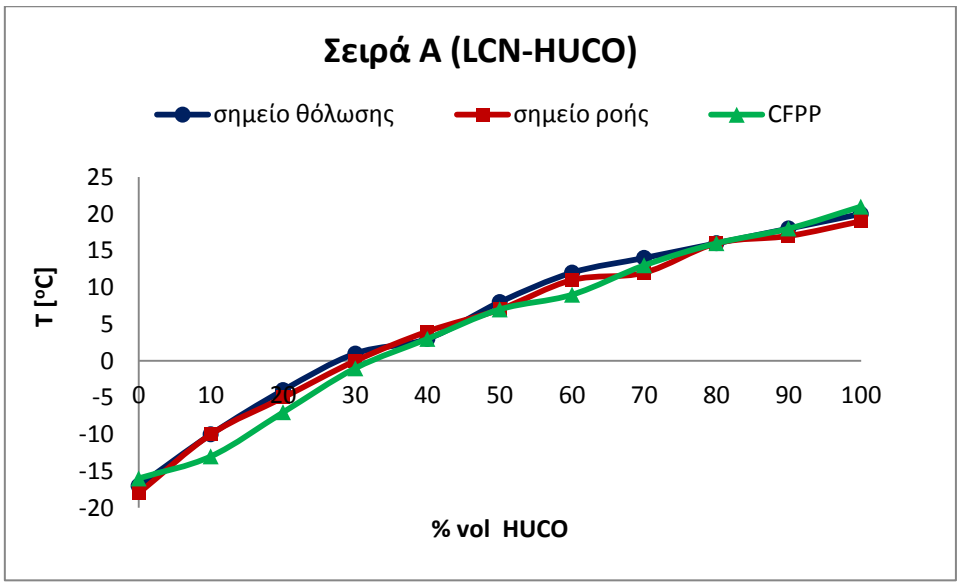
Από τα τρία καθαρά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν, το LCN είχε το καλύτερο CFPP με τιμή -16°C, ακολούθησε το LCO με τιμή 4°C που είναι οριακά αποδεκτή και τελευταίο υπήρξε το HUCO με το αρκετά δυσχερές CFPP των 21°C. Η χρήση συνθετικών βελτιωτικών ψυχρής ροής για την μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων παραφίνης μπορεί να είναι μη αποτελεσματική λαμβάνοντας υπόψη την σύσταση των μιγμάτων [51]. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής του HUCO μπορούν να βελτιωθούν με την βοήθεια ενός σταδίου ισομερισμού μέσω σχεδιασμένων συνθηκών αντίδρασης ή μέσω όξινου καταλύτη.

Πίν.5. 7: Ιδιότητες ψυχρής ροής Σειράς Α και Β.

	Σειρά Α			Σειρά Β		
Μίγματα	**ΣΘ**	**ΣΡ**	**CFPP**	**ΣΘ**	**ΣΡ**	**CFPP**
B0	-17	-18	-16	3	-2	4
B10	-10	-10	-13	0	-8	3
B20	-4	-5	-7	1	-3	1
B30	1	0	-1	1	0	-1
B40	3	4	3	4	3	2
B50	8	7	7	6	6	7
B60	12	12	9	9	9	10
B70	14	12	13	12	12	13
B80	16	16	16	15	14	16
B90	18	17	18	18	17	18
B100	20	19	21	20	19	21

Γενικά αύξηση της περιεκτικότητας του HUCO επέφερε αύξηση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής της Σειράς Α όπως φαίνεται και από το Σχήμ.5. 9. Παρατηρείται ότι οι ιδιότητες ψυχρής ροής πλησιάζουν την γραμμικότητα για την Σειρά Α κατά την ανάμιξη, με συντελεστή προσαρμογής για το CFPP ίσο R^2=0.978 και μικρότερο για το ΣΡ και το ΣΘ ίσο με R^2=0.95. Είναι φανερή η αύξηση της θερμοκρασίας με την αύξηση της συγκέντρωσης του HUCO, εξαιτίας του παραφινικού χαρακτήρα του HUCO, αυξάνοντας το CFPP από τους -13°C στους +18°C στα δείγματα B10-B90 αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες και των τριών ιδιοτήτων είναι αρκετά κοντινές για κάθε δείγμα με το ΣΘ να παρουσιάζει συνήθως την υψηλότερη θερμοκρασία, να ακολουθεί με μικρή διαφορά το ΣΡ και τέλος το CFPP. Εντός καλοκαιρινών προδιαγραφών για την Σειρά Α (CFPP<+5°C) είναι τα μίγματα B10, B20, B30 και B40.

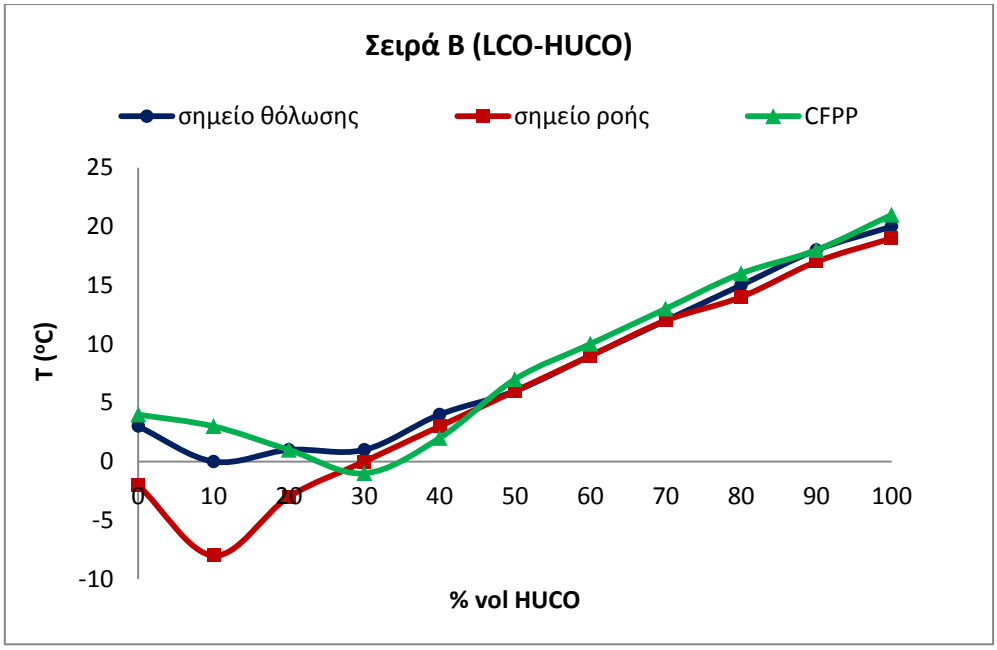
Πρόσφατα περιστατικά φραξίματος των φίλτρων παρατηρούμενα από την χρήση βιοντίζελ, συχνά αποδίδονται στην παρουσία κορεσμένων μονο-, δι- και τριγλυκεριδίων [111]. Έτσι συνίσταται απαραίτητη μια προσεκτική επανεξέταση των φίλτρων της μηχανής πριν από την κατάληξη του αποδεκτού ποσοστού HUCO στα μίγματα, αφού έχει αναφερθεί ότι μετά την υδρογονοεπεξεργασία παραμένει κάποιο μικρό ποσό μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων, αναλόγως των συνθηκών αντίδρασης [26].



Σχήμ.5. 9: Ιδιότητες ροής συναρτήσει της περιεκτικότητας σε υδρογονοκατεργασμένο τηγανέλαιο για τα μίγματα της Σειράς Α.

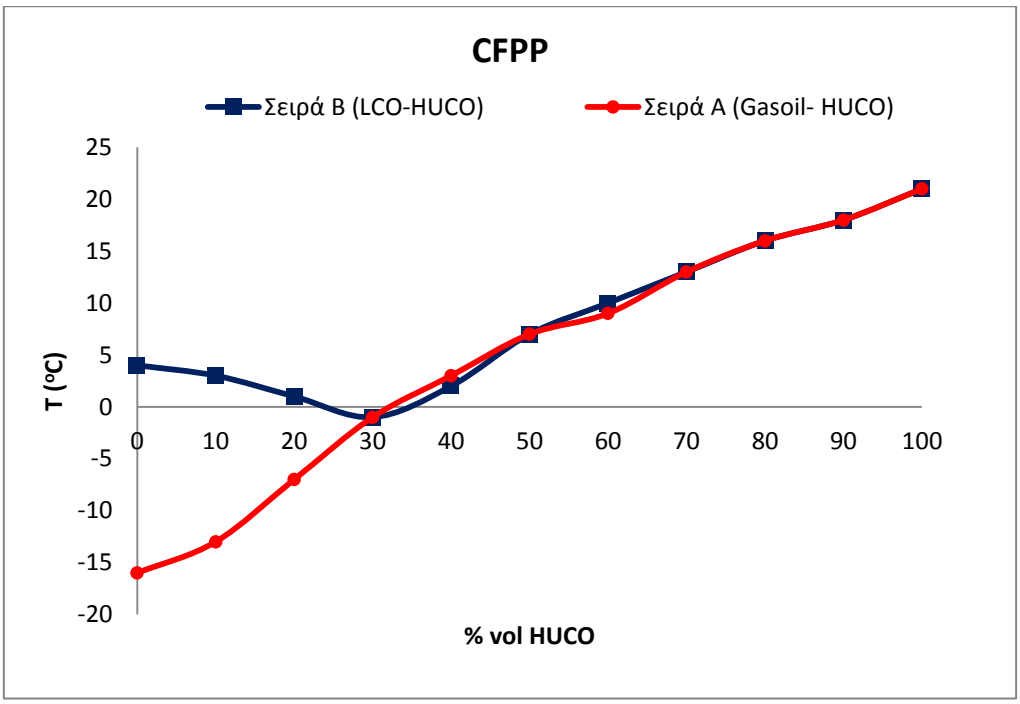
Στο Σχήμ.5. 10, παρουσιάζονται οι ιδιότητες ψυχρής ροής των μιγμάτων της Σειράς Β, όπου πρέπει να επισημανθεί ότι για τα μίγματα Β0, Β10, Β20 οι τιμές των ΣΡ και ΣΘ είναι κατά προσέγγιση, λόγω της μη επαρκούς διαύγειας τους κατά την πειραματική διαδικασία, αφού το LCO προκαλούσε θολερότητα στα δείγματα. Σε αντίθεση με την Σειρά Α, οι καμπύλες των ιδιοτήτων ψυχρής ροής για τα μίγματα HUCO-LCO συναρτήσει της περιεκτικότητας HUCO δεν είναι γνησίως αύξουσες. Σε μικρές συγκεντρώσεις τηγανελαίου, δηλαδή από 0-30 %vol οι ιδιότητες ψυχρής ροής παρουσιάζουν ανεξήγητη μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης HUCO. Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού με την αύξηση της περιεκτικότητας του HUCO παρατηρείται βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής αντί της αναμενόμενης υποβάθμισης. Μάλιστα ενώ το δείγμα Β0 (καθαρό LCO) έχει CFPP +4°C, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε HUCO το CFFP μειώνεται αντί να αυξάνεται φθάνοντας την τιμή -1°C στο μίγμα Β30. Δηλαδή οι ενώσεις με υψηλά σημεία πήξεως του HUCO δεν προκαλούν αύξηση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής μέχρι να φθάσουν μία συγκεκριμένη συγκέντρωση, η οποία διαφέρει ανάλογα με την εξεταζόμενη ιδιότητα ψυχρής ροής. Το συγκεκριμένο φαινόμενο μπορεί να ερμηνευτεί με την θεωρεία ταπείνωσης του σημείου πήξεως (freezing point depression) σύμφωνα με την οποία τα σημεία πήξεως και ζέσεως ενός καθαρού διαλύτη μπορούν να αλλάξουν όταν γίνει προσθήκη κάποιας ουσίας. Μάλιστα το σημείο πήξεως ταπεινώνεται ενώ το σημείο ζέσεως αυξάνεται. Η διαλυμένη ουσία για να προκαλέσει μεταβολή των προσθετικών ιδιοτήτων (ιδιότητες ενός διαλύματος όπως το σημείο πήξεως και ζέσεως που εξαρτώνται από τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και όχι από την φύση της) θα πρέπει να πληροί δύο

συνθήκες. Πρώτον, δεν πρέπει να συνεισφέρει στην αύξηση της τάσης ατμών του διαλύματος και δεύτερον πρέπει να παραμένει αδρανής (suspended) στο διάλυμα ακόμα και όταν συμβαίνει αλλαγή φάσης. Η ταπείνωση του σημείου πήξεως παρουσιάζεται μόνο στα μίγματα HUCO-LCO εξαιτίας της αισθητής διαφοράς που υπάρχει μεταξύ της σύστασης του παραφινικού HUCO (91.4 %wt C15-C18) και του αρωματικού LCO (≈88 %wt αρωματικά). Ωστόσο για υψηλή ανάμιξη, 30 %vol και άνω, το συγκεκριμένο φαινόμενο παύει να υφίσταται και η προσθήκη HUCO αυξάνει την θερμοκρασία των ιδιοτήτων όπως έτσι κι αλλιώς αναμενόταν. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα μίγματα της Σειράς Α, το CFPP από την αναλογία 50 %vol και μετά, παίρνει μεγαλύτερες τιμές από το ΣΘ και το ΣΡ. Τέλος, τα μίγματα της Σειράς Β που είναι εντός καλοκαιρινών προδιαγραφών CFPP είναι τα Β10- Β40.



Σχήμ.5. 10: Ιδιότητες ροής συναρτήσει της περιεκτικότητας σε υδρογονοκατεργασμένο τηγανέλαιο για τα μίγματα της Σειράς Β.

Με βάση το Σχήμ.5. 11, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το CFPP παίρνει σχεδόν ίδιες τιμές στις δύο σειρές μετρήσεων για αναλογία HUCO 30 %vol και πάνω. Δηλαδή ενώ το CFPP των δειγμάτων Β0 των δύο σειρών έχουν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους αφού το LCN έχει CFPP -16°C και το LCO έχει +4°C, από τα μίγματα Β30 και άνω παρουσιάζονται ίδιες περίπου τιμές. Είναι φανερό ότι από μία συγκέντρωση και μετά, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι 30 %vol, το HUCO ασκεί έντονη επίδραση για στερεοποίηση των μιγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες.



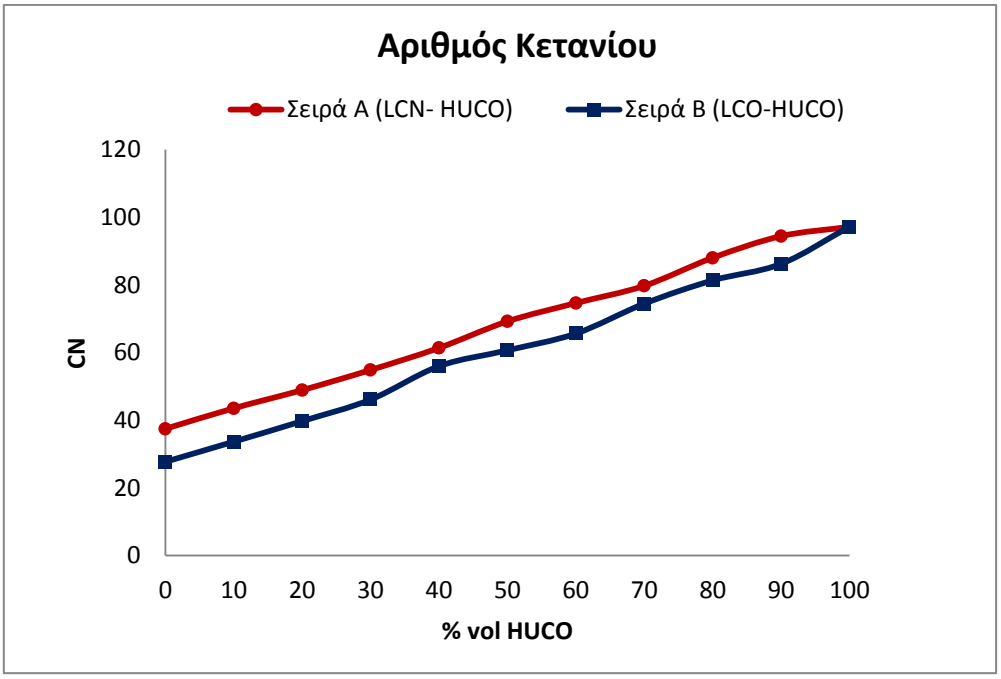
Σχήμ.5. 11: CFPP συναρτήσει της περιεκτικότητας σε υδρογονοκατεργασμένο τηγανέλαιο για τις δύο σειρές μετρήσεων.

5.5.Αριθμός κετανίου και δείκτης κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (CN) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ικανότητας ανάφλεξης των καυσίμων και υπολογίζεται με ένα πρότυπο μονοκύλινδρο ντιζελοκινητήρα, γνωστός ως CFR. Ο CFR έχει αρκετά μειονεκτήματα μερικά από τα οποία είναι η απαίτηση σχετικά μεγάλης ποσότητας δείγματος, η μεγάλη διάρκεια της μέτρησης και το υψηλό σφάλμα αναπαραγωγησιμότητας. Στην συγκεκριμένη εργασία οι μετρήσεις πάρθηκαν στον FIT βάση της μεθόδου ASTM D 7170-08 η οποία εγκρίθηκε ως μέθοδος μετρήσεις του DCN από το EN 590:2013..

Όπως ήταν αναμενόμενο το HUCO εμφάνισε τον μεγαλύτερο DCN ίσο με 97.2, ακολούθησε το LCN με τιμή 37.5 και τέλος το LCO με 27.7. Είναι φανερό ότι το LCN και το LCO είναι εκτός προδιαγραφών EN 590 (CI>51), όντας κάτω από το όριο κατά 26.5% και κατά 45.6% αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμ.5. 12 παρουσιάστηκε σχεδόν γραμμική συμπεριφορά του DCN από την σύσταση HUCO και για τις δύο σειρές μετρήσεων με συντελεστή προσαρμογής ίσο με R^2=0.997 για την Σειρά A και R^2=0.996 για την Σειρά B. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε HUCO, τόσο αυξάνεται και ο DCN. Η Σειρά A έχει τιμές DCN κατά μέσο όρο 8 βαθμούς μεγαλύτερες από την Σειρά B. Μέγιστη διαφορά παρατηρείται στα δείγματα B10, που είναι ίση με 9.88 και ελάχιστη στα δείγματα B70 ίση με 5.28.

Εντός προδιαγραφών (CN>51) είναι τα μίγματα B40 και άνω της Σειράς A, ενώ από την Σειρά B τα δείγματα B50 και άνω. Βέβαια, πολύ υψηλός CN δεν είναι επιθυμητός διότι οδηγεί σε πολύ μικρή καθυστέρηση ανάφλεξης μετακινώντας την χρονική στιγμή που συμβαίνει η κορύφωση της πίεσης, οδηγώντας έτσι σε απώλεια δύναμης και σε άλλα προβλήματα, παρόμοια με αυτά που εμφανίζονται για χαμηλό CN. Στο σημείο αυτό παρατηρείται ότι όσο πιο χαμηλός ήταν ο CN του καθαρού δείγματος που χρησιμοποιήθηκε, τόσο περισσότερη ήταν η ποσότητα HUCO που απαιτήθηκε για να πληροί το προκύπτον μίγμα τις προδιαγραφές. Γενικά, οι βιομηχανίες αυτοκινήτων ενθαρρύνουν την χρήση των HVOs, υποστηρίζοντας ότι η αύξηση του CN μέσω των συνθετικών προσθέτων δεν είναι τόσο αποδοτική όσο αυτή μέσω των «φυσικών βελτιωτικών CN» όπως τα HVOs. Φυσικά, πρέπει να σημειωθεί ότι καύσιμα όπως το HVO και το HUCO, ερευνούνται ως συστατικά ανάμιξης και όχι σαν βελτιωτικά ανάφλεξης αφού χρησιμοποιούνται σε σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο τελικό μίγμα συγκριτικά με τα βελτιωτικά πρόσθετα ανάφλεξης.



Σχήμ.5. 12: Αριθμός κετανίου συναρτήσει της %vol περιεκτικότητας σε HUCO για την σειρά A και B αντίστοιχα.

Ο δείκτης κετανίου (CCI: Calculated Cetane Index) αποτελεί μία πρόβλεψη του CN μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης με αρκετά καλή ακρίβεια. Η μέθοδος ASTM D4737 [112] χρησιμοποιεί μία εξίσωση τεσσάρων μεταβλητών για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου και βασίζεται στις φυσικές ιδιότητες του καυσίμου όπως η

πυκνότητα και η θερμοκρασία βρασμού. Αυτή η μέθοδος κυκλοφόρησε το 1996 ως ASTM 4737-96a αλλά η τωρινή χρησιμοποιούμενη εκδοχή της είναι η ASTM D4737-04. Ο υπολογισμός του CCI με αυτή την μέθοδο δεν θα έπρεπε να χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί βελτιωτικά αριθμού κετανίου και είναι έγκυρος μόνο σε περιπτώσεις που η θερμοκρασία βρασμού του 90 vol% συμπυκνώματος είναι λιγότερη από 382°C, προϋπόθεση που στην συγκεκριμένη περίπτωση ισχύει σε όλα τα μίγματα που αναλύθηκαν.

Η μέθοδος ASTM D976-06 [113] είναι μία συμπληρωματική εκτίμηση του δείκτη κετανίου που βασίζεται στην API βαρύτητα του Αμερικάνικου Ινστιτούτου Πετρελαίου, και στις θερμοκρασίες βρασμού της μεσαίας περιοχής. Αναφέρεται στην ASTM D976-06, ότι η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί εργαλείο διαθέσιμο για τον υπολογισμό του CCI όταν δεν υπάρχει διαθέσιμη κάποια μηχανή εύρεσης του αριθμού κετανίου. Μπορεί ακόμα να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις για την προσέγγιση του CN όταν η ποσότητα των δειγμάτων είναι ανεπαρκής για την λειτουργία της μηχανής. Σε περιπτώσεις που ο CN του καυσίμου έχει ήδη υπολογιστεί, ο δείκτης κετανίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο ελέγχου των επόμενων δειγμάτων του συγκεκριμένου καυσίμου, με την προϋπόθεση ότι οι πρώτες ύλες και ο τρόπος παραγωγής του καυσίμου έχει παραμείνει ίδιος [113], δείχνοντας ότι η διαδικασία αυτή είναι κατάλληλη για την διασταύρωση των τιμών του αριθμού κετανίου μεταξύ καυσίμων με παρόμοια σύσταση.

Λόγω της απλοϊκότητας και της ευκολίας διαθεσιμότητας των οργάνων που μετρούν τις φυσικές ιδιότητες, οι δύο προαναφερθέντες δείκτες κετανίου χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την εκτίμηση της ποιότητας εκκίνησης τόσο σε βιομηχανικό αλλά και σε ακαδημαϊκό περιβάλλον, ανεξαρτήτως του είδους του καυσίμου (π.χ. πετρελαϊκό ντίζελ, συνθετικά F-T καύσιμα, καύσιμα Jet και μίγματα βιοντίζελ). Σε μερικές αναφορές, ο υπολογισμένος δείκτης κετανίου με την ASTM D976 αναφέρεται ως αριθμός κετανίου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν διαφορές των τιμών κετανίου μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων. Ο αριθμός κετανίου που υπολογίζεται από την καθυστέρηση ανάφλεξης, εξαρτάται ισχυρά από τις χημικές ιδιότητες των καυσίμων. Η παρουσία χημικών ενώσεων ακόμα και σε επίπεδα ιχνών που επηρεάζουν την ποιότητα έναρξης της καύσης, όπως είναι τα βελτιωτικά κετανίου, ενώσεις του βιοντίζελ και οξειδωτικά προϊόντα του βιοντίζελ, μπορεί να μην επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα και τα σημεία βρασμού). Όμως, ο CCI επηρεάζεται από τις φυσικές ιδιότητες. Ως αποτέλεσμα, ο δείκτης κετανίου μπορεί να μην είναι κατάλληλη μέθοδος για την προσέγγιση του αριθμού κετανίου για τα μίγματα με βιοντίζελ.

Γενικώς, έχει βρεθεί πως η χρήση της μεθόδου ASTM D4737 δίνει αποτελέσματα με μικρότερες αποκλίσεις από την μέθοδο ASTM D976 χωρίς όμως αυτό να είναι απόλυτο γιατί

υπάρχουν και περιπτώσεις δειγμάτων όπου αυτό το γενικό συμπέρασμα καταρρίπτεται ή ακόμα και αντιστρέφεται.

Ο υπολογισμός του δείκτη κετανίου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις (εξ. 1) και (εξ. 2):

<u>ASTM D 976-06</u>

$$CCI = -420.34 + 0.016 \times API^2 + 0.192 \times API \times \log T_{50} + 65.01 \times \log^2 T_{50} - 0.0001809 T_{50}{}^2$$

$$CCI = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554T_{50} + 97.803 \log^2 T_{50} \quad \textbf{\textit{(εξ. 1)}}$$

<u>ASTM D 4737-04</u>

$$CCI = 45.2 + 0.0892T_{10N} + (0.131 + 0.901B)T_{50N} + 0.00049 \cdot (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2 \quad \textbf{\textit{(εξ. 2)}}$$

όπου:

D = πυκνότητα στους 15,5^{o}C ή 60°F (gr/ml).

T_i = θερμοκρασία ανάκτησης ^{o}C (i= 10%, 50%, 90%).

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

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

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

$$B = e^{-3.5(D-0.85)} - 1$$

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

SG = ειδικό βάρος καυσίμου, ίσο με τον λόγο της πυκνότητας του προϊόντος προς την πυκνότητα του νερού στην ίδια θερμοκρασία (συνήθως 60 ^{o}F).

Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του CCI από τις μεθόδους ASTM D976 (εξ. 1) και ASTM D4737 (εξ. 2) παρουσιάζονται στον Πίν.5. 8 και στον Πίν.5. 9 για της Σειρές μετρήσεων Α και Β αντίστοιχα.

Πίν.5. 8: Αριθμός κετανίου που βρέθηκε μέσω FIT και οι δύο δείκτες κετανίου που υπολογίστηκαν με τις μεθόδους ASTM D4737 και ASTM D976 για τα πειράματα της σειράς Α (Gasoil-HUCO).

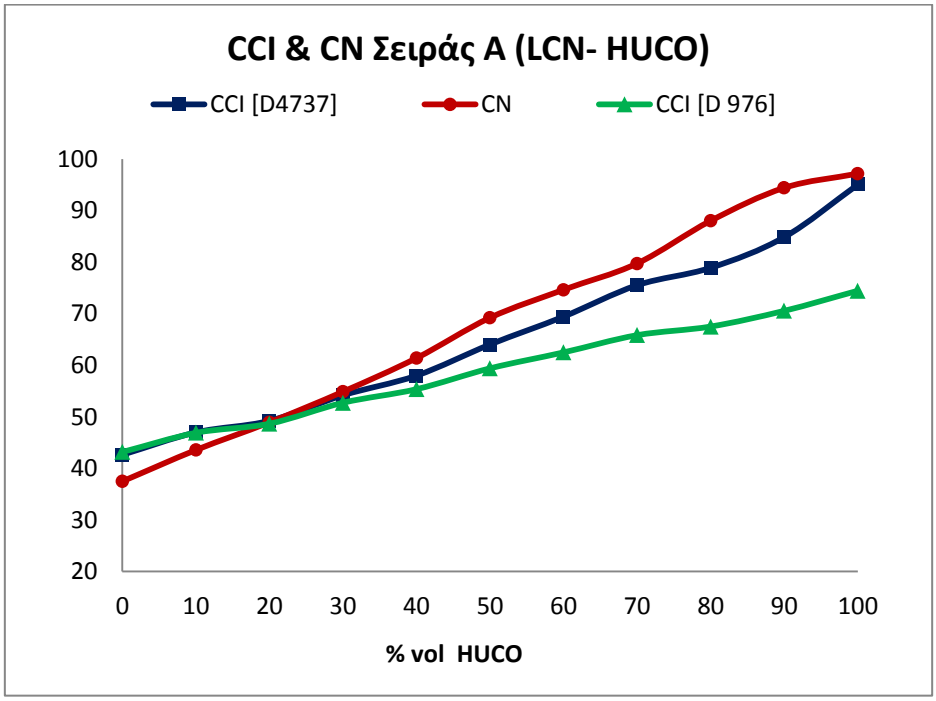
Μίγματα Σειράς Α	Αριθμός κετανίου	Δείκτης κετανίου CCI [ASTM D4737]	Δείκτης κετανίου CCI [ASTM D976]
B0	37	43	43
B10	44	47	47
B20	49	49	49
B30	55	54	53
B40	61	58	55
B50	69	64	59
B60	75	69	63
B70	80	76	66
B80	88	79	68
B90	94	85	71
B100	97	95	74

Πίν.5. 9: Αριθμός κετανίου που βρέθηκε μέσω FIT και οι δύο δείκτες κετανίου που υπολογίστηκαν με τις μεθόδους ASTM D4737 και ASTM D976 για τα πειράματα της Σειράς Β (LCO-HUCO).

Μίγματα Σειράς Β	Αριθμός κετανίου	Δείκτης κετανίου CCI [D4737]	Δείκτης κετανίου CCI [D976]
B0	28	33	34
B10	34	36	38
B20	40	40	41
B30	46	44	44
B40	56	50	49
B50	61	56	53
B60	66	63	58
B70	74	70	62
B80	81	74	64
B90	86	84	70
B100	97	95	74

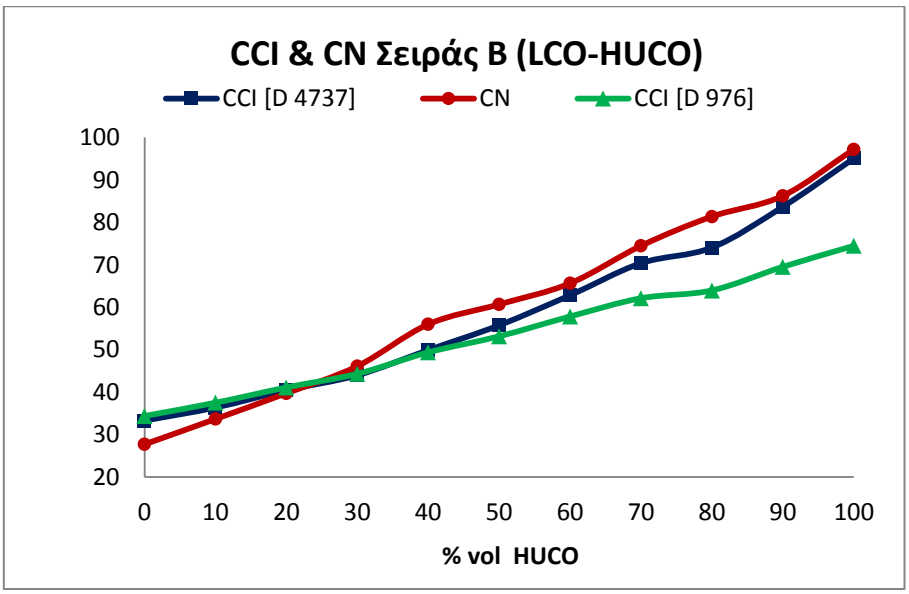
Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο CN παρουσιάζει σχεδόν γραμμική εξάρτηση από την περιεκτικότητα HUCO και το ίδιο παρουσιάζεται στους δείκτες κετανίου όπως φαίνεται στο Σχήμ.5. 13 της Σειράς Α. Παρατηρείται ότι για μικρές αναλογίες HUCO, μέχρι 20 %vol, οι δύο CCI έχουν λίγο μεγαλύτερη τιμή από τον CN αλλά για τα υπόλοιπα μίγματα >B20 το φαινόμενο αυτό

ανατρέπεται. Ακόμα είναι φανερό ότι για τα μίγματα της Σειράς Α. ο CCI D4737 συγκλίνει ικανοποιητικά με τις τιμές του CN, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη απόκλιση στο B90 ίση με 9.6 και μικρότερη στο B30 ίση με 0.3. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με τον CCI [D976] που αποκλίνει σημαντικά από τον αριθμό κετανίου, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη απόκλιση στο B90 ίση με 23.9. Η σπουδαία αυτή διαφορά τιμών, υποδεικνύει την μη εγκυρότητα της μεθόδου ASTM D976 για υψηλές συγκεντρώσεις HUCO.



Σχήμ.5. 13: Διαγράμματα αριθμού κετανίου που βρέθηκε μέσω FIT και των δύο δεικτών κετανίου (D4737 και D976), συναρτήσει της περιεκτικότητας %vol HUCO για τα πειράματα της Σειράς Α.

Τα αντίστοιχα αποτελέσματα αριθμού και δείκτη κετανίου για την Σειρά Β φαίνονται στο Σχήμ.5. 14.Ομοίως, για μικρές αναλογίες HUCO, μέχρι 20 %vol, οι δύο CCI έχουν λίγο μεγαλύτερη τιμή από τον CN αλλά για τα υπόλοιπα μίγματα B20–B100 το φαινόμενο αυτό ανατρέπεται. Ο CCI [D4737] συγκλίνει επίσης ικανοποιητικά με τις τιμές του DCN, έχοντας μεγαλύτερη απόκλιση στο B80 ίση με 7.3 και μικρότερη στο B30 ίση με 0.7. Ομοίως, ο CCI [D976] αποκλίνει σημαντικά από τον DCN, εμφανίζοντας μεγαλύτερη απόκλιση στο B100 ίση με 22.7. Έτσι λοιπόν και στην Σειρά Β η μέθοδος ASTM D976 δεν είναι έγκυρη για υψηλές συγκεντρώσεις HUCO.



Σχήμ.5. 14: Διαγράμματα αριθμού κετανίου που βρέθηκε μέσω FIT και των δύο δεικτών κετανίου (D4737 και D976), συναρτήσει της περιεκτικότητας %vol HUCO για τα πειράματα της Σειράς Α.

Άρα συμπερασματικά, και στις δύο σειρές μετρήσεων η μέθοδος ASTM D4737 συγκλίνει ικανοποιητικά με τον αριθμό κετανίου. Στο διάστημα 0-20 %vol ο CCI D4737 είναι κατά μέσο όρο 3 βαθμούς υψηλότερος από τον DCN και για τις δύο σειρές μετρήσεων, ενώ στο διάστημα B30-B100 ο DCN είναι κατά 4.9 και κατά 4 βαθμούς υψηλότερος από τον CCI D4737 για την Σειρά Α και Β αντίστοιχα. Αντιθέτως, η ASTM D976 συγκλίνει μόνο για μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας HUCO (μέχρι περίπου 30 %vol), ενώ για υψηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζει τεράστια διαφορά τιμών μέχρι της τάξεως των 23.9 βαθμών (στο B90 της Σειράς Α) .

5.6.Ανθρακούχο υπόλειμμα

Με βάση το EN 590, ανώτερο επιτρεπόμενο όριο του ανθρακούχου υπολείμματος είναι 0.30% wt. Εντός προδιαγραφών ήταν και τα τρία καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν με το HUCO και το LCN να έχουν μηδενικό εξανθράκωμα και το LCO να έχει οριακό. Έτσι θεωρήθηκε ότι τα μετρούμενα μίγματα θα είναι εντός προδιαγραφών.

Δείγμα	Εξανθράκωμα
LCO	0,26%
LCN	0,02%
HUCO	0,01%

5.7.Σύνοψη αποτελεσμάτων- Τριαδικό μίγμα

Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραπάνω ιδιότητες που αναλύθηκαν, τελικά τα μοναδικά μίγματα που ήταν εντός προδιαγραφών EN 590 ήταν τα B30 και B40 από την Σειρά A (LCN-HUCO). Κανένα μίγμα της Σειράς B (LCO-HUCO) δεν ήταν σύμφωνο με το πρότυπο EN 590 γιατί μία ιδιότητα, συγκεκριμένα η θερμοκρασία ανάκτησης του 95 %vol συμπυκνώματος, ήταν πάνω από το επιτρεπόμενο όριο. Πιο αναλυτικά, στον Πίν.5. 10 φαίνονται για κάθε ιδιότητα ποια δείγματα πληρούσαν τις απαραίτητες προδιαγραφές.

Πίν.5. 10: Συγκεντρωτικός πίνακας με μίγματα εντός προδιαγραφών.

	EN 590		Μίγματα εντός προδιαγραφών	
Ιδιότητα	**Κατ. όριο**	**Αν. όριο**	**Σειρά A**	**Σειρά B**
Πυκνότητα στους 15°C (kg/m^{3})	0.820	0.845	B30 - B50	B60, B70
Κινηματικό ιξώδες 40°C (cSt)	2.00	4.50	όλα	όλα
Αριθμός κετανίου	51.0	-	B30 - B100	B40 - B100
CFPP [Class A]	-	5	B10 - B40	B10 - B40
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί 10% υπολείμ. αποστάξεως)	-	0.30	όλα	όλα
Συμπύκνωμα 95% vol στους	-	360	όλα εκτός B60	κανένα

Στο σημείο αυτό, πρέπει να επισημανθεί ότι στις μετρήσεις που διεξάχθηκαν δεν συμπεριλαμβάνεται το θείο, το οποίο αποτελεί βασικότατη προδιαγραφή για τα καύσιμα. Ήταν γνωστό ότι το περιεχόμενο θείου των δύο gasoil δειγμάτων του διυλιστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αισθητά πάνω από το όριο των 10 mg/kg. Έτσι, δεν πάρθηκαν μετρήσεις του γιατί τα προκύπτοντα μίγματα ήταν αναμενόμενο να είναι εκτός προδιαγραφών. Άλλωστε το διυλιστήριο έχει την πιθανότητα να εφαρμόσει μια πιο αυστηρή υδρογονοκατεργασία των συγκεκριμένων δειγμάτων, τα οποία θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ως συστατικά ανάμιξης ντίζελ, έτσι ώστε να τηρηθούν οι αυστηροί περιορισμοί θείου.

<u>Τριαδικό μίγμα</u>

Αφού κανένα μίγμα της Σειράς B δεν ήταν σύμφωνο με το EN 590 όσον αφορά την θερμοκρασία ανάκτησης του 95 %vol συμπυκνώματος, θεωρήθηκε σκόπιμη η μελέτη

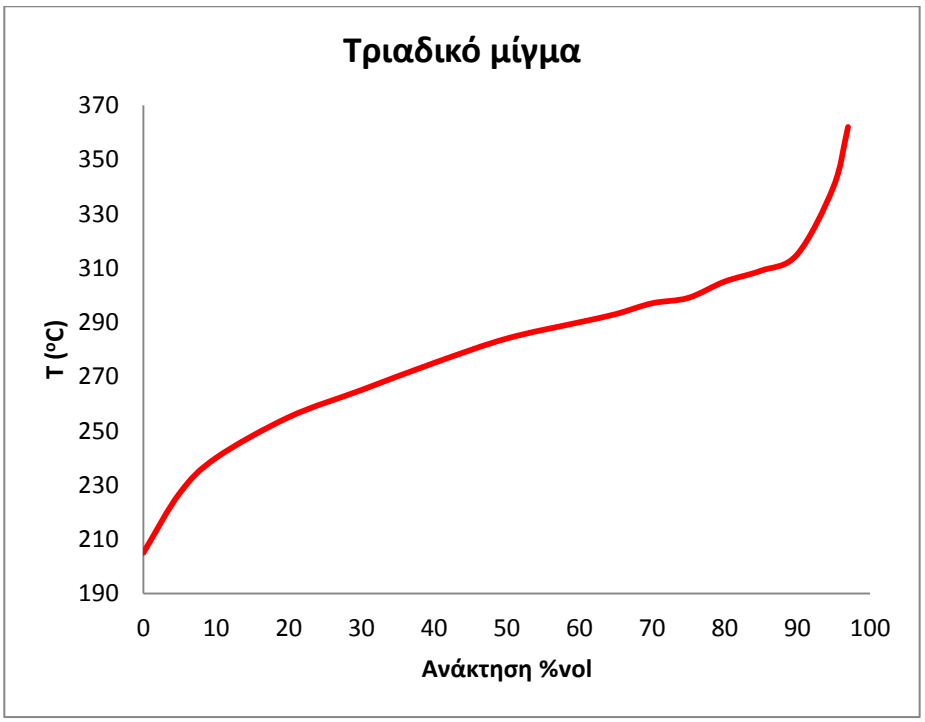
αξιοποίησης του LCO σε τριαδικό μίγμα (LCN-LCO-HUCO). Η βασική ιδέα είναι η όσο το δυνατόν ελαχιστοποίηση του HUCO στο τελικό μίγμα αφού η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης του, δηλαδή τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, είναι περιορισμένη. Τα κρίσιμα πλεονεκτήματα που προσφέρει το HUCO κατά την ανάμιξη είναι ο υψηλός αριθμός κετανίου και το μηδενικό του περιεχόμενο σε αρωματικά, που είναι ιδιαίτερα εποικοδομητικά για την περίπτωση του LCO το οποίο έχει υψηλό αρωματικό περιεχόμενο και χαμηλό αριθμό κετανίου. Επιπρόσθετα, το LCO ως πρώτη είναι διαθέσιμο σε μικρές ποσότητες από τα διυλιστήρια, περιορίζοντας έτσι την ανάμιξή του σε μεγάλη ποσότητα, γεγονός θετικό λαμβάνοντας υπόψη τις δυσχερείς του ιδιότητες. Η αναλογία των συστατικών του τριαδικού επιλέχθηκε λαμβάνοντας υπόψη διάφορες παραμέτρους, οι βασικότερες από τις οποίες είναι:

- Μόνο τα δείγματα B30 και B40 από την ανάμιξη LCN-HUCO βρέθηκαν ότι πληρούν όλες τις εξεταζόμενες προδιαγραφές. Έτσι, θεωρήθηκε φρόνιμο να χρησιμοποιήσουμε HUCO σε 30 ή 40 %vol.
- Επιλέχθηκε το LCO να χρησιμοποιηθεί σε μικρή ποσότητα, αφού παρατηρώντας τα αποτελέσματα της Σειράς B ακόμα και το μίγμα B90 που περιείχε μόνο 10 %vol LCO, δεν πληρούσε την θερμοκρασία ανάκτησης του 95 %vol συμπυκνώματος. Για τον λόγω αυτό καταλήξαμε στην χρήση μόνο 10 %vol LCO για την παρασκευή του τριαδικού.
- Λαμβάνοντας υπόψη ότι η πυκνότητα παρουσίασε γραμμική συμπεριφορά κατά την δημιουργία των δυαδικών μιγμάτων, θεωρήσαμε ότι ο κανόνας της γραμμικότητας θα ισχύει και για τα τριαδικά μίγματα. Υπολογίσαμε έτσι την θεωρητική πυκνότητα που θα προέκυπτε από δύο αναλογίες τριαδικού μίγματος:

  - <u>Για 30% HUCO, 60% LCN, 10% LCO</u>. Η θεωρητική πυκνότητα θα ισούται με 0.3*0.792+ 0.6*0.862+ 0.1*0.911= 0.846 g/cm^3 που η τιμή αυτή είναι λίγο πάνω από το όριο των 0.845 g/cm^3. Για το λόγο αυτό, η συγκεκριμένη σύσταση τριαδικού απορρίφθηκε.

  - <u>Για 40% HUCO, 50% LCN, 10% LCO</u>. Η θεωρητική πυκνότητα είναι 0.4*0.792+ 0.5*0.862+ 0.1*0.911= 0.839 g/cm^3 η οποία είναι εντός επιτρεπόμενων ορίων. Άρα το τριαδικό μίγμα που παρασκευάστηκε επιλέχθηκε να αποτελείται από την συγκεκριμένη σύσταση.

Για το τριαδικό μίγμα μετρήθηκε η καμπύλη απόσταξης, η πυκνότητα, το ιξώδες, το CFPP και υπολογίστηκε ο δείκτης κετανίου με τις μεθόδους D4737 και D976. Τελικά όλες οι ιδιότητες του τριαδικού μίγματος ήταν εντός προδιαγραφών EN 590 όπως αναλύεται και παρακάτω.



Σχήμ.5. 15: Καμπύλη απόσταξης τριαδικού μίγματος σύστασης 40% HUCO- 50% LCN- 10% LCO κατ΄ όγκο.

Όπως φαίνεται από την καμπύλη απόσταξης στο Σχήμ.5. 15, το τριαδικό μίγμα αποστάζει στο εύρος των ντίζελ καυσίμων και το θερμοκρασιακό προφίλ ακολουθεί την σιγμοειδή μορφή. Το σημαντικό είναι ότι η T95 (θερμοκρασία ανάκτησης του 95 %vol συμπυκνώματος) είναι 340°C που είναι εντός προδιαγραφών και το FBP είναι αποδεκτό ίσο με 362°C. Μάλιστα, συγκριτικά με το μείγμα B90 της Σειράς B που περιείχε και αυτό 10 %vol LCO παρατηρήθηκε τρομερή βελτίωση των χαρακτηριστικών ουράς της απόσταξης αφού το B90 είχε T95 και FBP ίσα με 371°C. Δηλαδή η T95 του τριαδικού έπεσε κατά 31°C και το FBP κατά 9°C σε σχέση με τα αντίστοιχα του B90. Το υπόλειμμα της απόσταξης του τριαδικού ήταν μικρό ίσο 2.2 %vol με τελικό όγκο ανάκτησης ίσο με 97 %vol ενώ του B90 ήταν 95 %vol. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο HUCO που κατά την μελέτη των δυαδικών δειγμάτων φάνηκε ότι αυξάνει το υπόλειμμα της απόσταξης, αφού το τριαδικό μίγμα έχει μόνο 40 %vol HUCO σε σχέση με το B90 της Σειράς B που έχει 90 %vol. Τα χαμηλά T95 και FBP του τριαδικού μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία του 50 %vol LCN σε σχέση με το B90 της Σειράς B που δεν έχει καθόλου LCN αλλά και στο μικρό υπόλειμμα απόσταξης.

Πίν.5. 11: Βασικά χαρακτηριστικά του τριαδικού μίγματος, σύστασης 40% HUCO- 50% LCN- 10% LCO κατ΄όγκο.

Ιδιότητες	Τριαδικό μίγμα
Πυκνότητα στους 15°C (g/cm^{3})	0,836
Κινηματικό ιξώδες 40°C (cSt)	3,18
IBP (^{o}C)	205
Συμπύκνωμα 10 %vol στους	240
Συμπύκνωμα 50 %vol στους	284
Συμπύκνωμα 90 %vol στους	315
Συμπύκνωμα 95 %vol στους	340
FBP (^{o}C)	362
Τελικός όγκος ανάκτησης (ml)	97
CFPP (^{o}C)	2
CCI [D4737]	57,5
CCI [D976]	55,2

Το CFPP του τριαδικού ήταν ίσο με +2°C που είναι εντός προδιαγραφών για τα καύσιμα Class A. Από την μελέτη των δυαδικών μιγμάτων παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη HUCO προκαλεί αύξηση του CFPP με εξαίρεση τα μίγματα LCO-HUCO που για μικρές συγκεντρώσεις HUCO (<30 %vol) παρουσίασαν ανεξήγητη μείωση του CFPP. Αξιοσημείωτο λοιπόν είναι το γεγονός ότι το μίγμα B40 της Σειράς A (LCN-HUCO) παρουσίασε CFFP +3°C. Θα μπορούσε λοιπόν να θεωρηθεί ότι το τριαδικό (40%HUCO- 50%LCN- 10%LCO) θα έχει μεγαλύτερο CFFP από το B40 (40%HUCO-60%LCN), γιατί συγκριτικά με το B40 που έχει την ίδια περιεκτικότητα HUCO, το τριαδικό έχει 10 %vol λιγότερο LCN (που έχει CFPP -16°C) και 10 %vol πρόσθετο LCO (που έχει CFPP +4°C). Το χαμηλό CFPP του τριαδικού αποδίδεται στην παρουσία του LCO λόγω του φαινομένου της ταπείνωσης του σημείου πήξεως.

Από τον Πίν.5. 11 βλέπουμε ότι το συγκεκριμένο τριαδικό μίγμα πληροί όλες τις προδιαγραφές του EN 590. Παραπάνω κάναμε την θεώρηση ότι η γραμμικότητα της πυκνότητας που ισχύει για τα δυαδικά, ισχύει και για τα τριαδικά και υπολογίσαμε την θεωρητική πυκνότητα του τριαδικού ίση με 0.839 g/cm^{3}. Παρατηρούμε λοιπόν ότι η πειραματική πυκνότητα μετρήθηκε ίση με 0.836 g/cm^{3} που είναι πολύ κοντά στην θεωρητική που είχαμε υπολογίσει, υποδεικνύοντας ότι πιθανότατα ο κανόνας της γραμμικότητας ισχύει και στα τριαδικά. Ακόμα είναι φανερό ότι ο CCI που μετρήθηκε με τις δύο μεθόδους είναι παρόμοιος.

Πίν.5. 12: Αποτελέσματα μετρήσεων Σειράς Α.

Ιδιότητες Σειράς Α	**B0 (LCN)**	**B10**	**B20**	**B30**	**B40**	**B50**	**B60**	**B70**	**B80**	**B90**	**B100 (HUCO)**
Πυκν. 15°C (g/cm^3)	0,862	0,854	0,850	0,841	0,834	0,825	0,818	0,811	0,808	0,801	0,792
Κινηματικό ιξώδες 40°C (cSt)	2,82	2,85	2,89	2,99	3,08	3,18	3,27	3,39	3,48	3,61	3,77
Δυνμ. ιξώδες 40°C (mPa*s)	2,38	2,38	2,41	2,46	2,51	2,57	2,62	2,69	2,74	2,81	2,90
IBP (°C)	200	207	205	204	202	212	214	215	210	215	265
Συμπύκνωμα 95% vol στους	328	336	336	345	336	355	362	360	355	358	339
FBP (°C)	347	354	355	358	356	357	363	360	355	358	339
Σημείο θόλωσης	-17	-10	-4	1	3	8	12	14	16	18	20
Σημείο ροής	-18	-10	-5	0	4	7	11	12	16	17	19
CFPP	-16	-13	-7	-1	3	7	9	13	16	18	21
Αριθμός κετανίου	37,5	43,6	48,9	54,9	61,4	69,2	74,7	79,8	88,0	94,4	97,2
CCI [D4737]	43	47	49	54	58	64	69	76	79	85	95
CCI [D976]	43	47	49	53	55	59	63	66	68	71	74
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί 10% υπολείμ. αποστάξεως)	0,02% w/w	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01% w/w

Πίν.5. 13: Αποτελέσματα μετρήσεων Σειράς Β.

Ιδιότητες Σειράς Β	**B0 (LCO)**	**B10**	**B20**	**B30**	**B40**	**B50**	**B60**	**B70**	**B80**	**B90**	**B100 (HUCO)**
Πυκν. στους 15°C (g/cm^{3})	0,911	0,899	0,887	0,876	0,861	0,849	0,836	0,823	0,819	0,804	0,792
Κινημ. ιξώδες 40°C (cSt)	3,53	3,53	3,53	3,51	3,52	3,54	3,57	3,59	3,63	3,64	3,77
Δυνμ. ιξώδες 40°C (mPa*s)	3,15	3,11	3,05	3,02	2,98	2,96	2,94	2,92	2,90	2,90	2,90
IBP (°C)	185	192	205	197	197	204	212	212	220	225	265
Συμπύκνωμα 95% vol στους	384	384	387	385	382	385	384	371	375	371	339
FBP (°C)	387	386	392	387	382	385	384	371	375	371	339
Σημείο θόλωσης	3	0	1	1	4	6	9	12	15	18	20
Σημείο ροής	-2	-8	-3	0	3	6	9	12	14	17	19
CFPP	4	3	1	-1	2	7	10	13	16	18	21
Αριθμός κετανίου	27,7	33,7	39,8	46,1	56,0	60,7	65,6	74,5	81,4	86,2	97,2
CCI [D4737]	33	36	40	44	50	56	63	70	74	84	95
CCI [D976]	34	38	41	44	49	53	58	62	64	70	74
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί 10% υπολείμ. αποστάξεως)	0,26% w/w	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01% w/w

Πίν.5. 14: Σημεία καμπύλης απόσταξης Σειράς Α.

Σειρά Α											
Ανάκτηση %vol	**B0**	**B10**	**B20**	**B30**	**B40**	**B50**	**B60**	**B70**	**B80**	**B90**	**B100**
IBP	200	207	205	204	202	212	214	215	210	215	265
5	220	224	226	228	230	232	241	249	254	263	289
10	228	231	235	236	239	245	253	261	267	275	293
20	239	241	245	250	253	261	267	274	278	285	295
30	248	251	256	260	263	271	276	281	286	290	297
40	257	261	265	270	273	279	284	287	291	293	298
50	266	271	274	279	280	286	289	292	295	296	299
60	274	279	283	286	288	292	293	296	297	299	301
65	278	284	286	290	292	295	297	299	299	300	302
70	283	288	290	294	295	298	299	300	301	302	303
75	289	293	295	298	298	300	302	304	303	304	304
80	295	299	300	302	302	305	306	307	306	307	306
85	302	306	307	309	308	310	312	313	313	313	309
90	310	315	315	318	319	321	323	323	327	329	314
95	328	336	336	345	336	355	362	360	355	358	339
FBP	347	354	355	358	356	357	363	360	355	358	339
Τελ. Ανάκτηση (%vol)	98	98	97	97	97	96	96	96	96	95	96

Πίν.5. 15: Καμπύλη απόσταξης σειράς Β.

Σειρά Β											
Ανάκτηση %vol	**B0**	**B10**	**B20**	**B30**	**B40**	**B50**	**B60**	**B70**	**B80**	**B90**	**B100**
IBP	185	192	205	197	197	204	212	212	220	225	265
5	218	217	229	227	227	235	246	250	260	268	289
10	229	230	238	239	241	251	260	268	274	278	293
20	240	245	252	254	261	267	274	278	284	286	295
30	252	258	264	268	274	278	285	287	290	292	297
40	268	272	278	281	287	288	292	293	296	296	298
50	288	289	293	294	297	297	299	298	299	299	299
60	307	306	306	305	305	303	304	303	302	300	301
65	320	314	314	310	309	308	307	305	304	302	302
70	330	323	320	317	315	312	310	308	306	304	303
75	340	334	332	324	322	319	316	311	310	306	304
80	350	345	343	335	332	328	324	316	315	310	306
85	362	358	356	348	349	345	339	327	323	317	309
90	371	370	370	368	370	369	369	349	345	332	314
95	384	384	387	385	382	385	384	371	375	371	339
FBP	387	386	392	387	382	385	384	371	375	371	339
Τελ. Ανάκτηση (%vol)	98	98	98	97	95	95,5	95	95,5	95	96	96

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το HUCO είναι ένα καύσιμο προερχόμενο από την καταλυτική υδρογονοπυρόλυση χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων που χαρακτηρίζεται από εξαιρετική ικανότητα ανάφλεξης έχοντας DCN=97.2. Όμως η εμπορική του χρήση δεν είναι εφικτή λόγω των υποβαθμισμένων ιδιοτήτων ψυχρής ροής (CFPP=21°C), που απορρέουν από την παραφινική του φύση. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί και στη λιπαντική του ικανότητα αφού η υδρογονοεπεξεργασία επικεντρώνεται στην απομάκρυνση των ετεροατόμων. Παρόλα αυτά, τα οφέλη που προσφέρει το HUCO είναι πολύ σημαντικά αφού:

- Είναι πλήρως συμβατό και αναμίξιμο με δείγματα ντίζελ και το εύρος απόσταξης του είναι εντός ντίζελ ορίων (150-380°C).
- Περιέχει μηδενικό ποσοστό θείου και αζώτου.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμιξης με κλάσματα gasoil χαμηλού CN για την αναβάθμισή τους.
- Η χαμηλή του πυκνότητα επιτρέπει την ανάμιξη, και κατ επέκταση την αξιοποίηση βαρέων κλασμάτων gasoil.
- Συγκριτικά με τις άλλες μορφές ανανεώσιμου ντίζελ το HUCO έχει το μικρότερο ανθρακούχο υπόλειμμα, την υψηλότερη κατώτερη θερμογόνο δύναμη (49 MJ/kg), και το μικρότερο περιεχόμενο νερού. Η οξειδωτική σταθερότητα του HUCO είναι εξαιρετικά υψηλή λόγω της διαδικασίας της υδρογονοαποξυγόνωσης, προσφέροντάς του ένα μεγάλο πλεονέκτημα έναντι του FAME.

Μελετήθηκε λοιπόν η ανάμιξη του HUCO με δύο δείγματα gasoil χαμηλής ποιότητας, το LCN και το LCO. Και τα δύο πετρελαϊκά κλάσματα ήταν μη εμπορεύσιμα, με το LCO να παρουσιάζει τις δυσμενέστερες ιδιότητες, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο. Οι ιδιότητες στις οποίες υστερούσαν το LCN και το LCO ήταν η υψηλή πυκνότητα (0.862 και 0.911 g/cm^3 αντίστοιχα), ο χαμηλό αριθμός κετανίου (37.5 και 27.7 αντίστοιχα) και το μεγάλο ποσοστό θείου. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν δείγματα LCN-HUCO και LCO-HUCO, μέσω της προσθήκης HUCO με βήμα 10 %vol καλύπτοντας το εύρος 0-100 %vol, όπου η χαμηλή πυκνότητα, ο υψηλός DCN και το μηδενικό περιεχόμενο θείου του HUCO ήταν ιδιαίτερα ευνοϊκά. Οι παράμετροι των δειγμάτων που μελετήθηκαν ήταν η καμπύλη απόσταξης, η πυκνότητα, το ιξώδες, ο αριθμός και ο δείκτης κετανίου και οι ιδιότητες ψυχρής ροής. Τα μίγματα χαρακτηρίστηκαν βάση προδιαγραφών EN 590:2013 και το καθαρό HUCO βάση της τεχνικής προδιαγραφής CEN/TS

15940 παραφινικών καυσίμων προερχόμενα από σύνθεση ή υδρογονοκατεργασία. Από τις διάφορες παραμέτρους που αναφέρονται στο EN 590, οι ιδιότητες ψυχρής ροής καθορίζονται από γεωγραφικά και κλιματολογικά χαρακτηριστικά. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη τις εξαιρετικά υποβαθμισμένες ιδιότητες ψυχρής ροής του HUCO, τα μίγματα που παρασκευάστηκαν σκόπευαν να πληρούν τις πιο επιεικείς προδιαγραφές του EN 590, οδεύοντας στην παραγωγή καλοκαιρινών καυσίμων Class A για χρήση στον Ελλαδικό χώρο αλλά και στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου.

Αναφορικά με την καμπύλη απόσταξης, από τα τρία καθαρά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν (HUCO, LCN, LCO) μόνο το LCN ακολούθησε την χαρακτηριστική σιγμοειδή καμπύλη του εμπορικού ντίζελ. Το HUCO παρουσίασε ένα ευρύ πλάτωμα αφού περίπου το 80 %vol αποστάζει στο εύρος 293-314°C, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην σύσταση του καυσίμου, που είναι παραφίνες C15-C18 (91.4 wt%). Το LCO είχε την χαρακτηριστική απότομη καμπύλη ενός προϊόντος προερχόμενο από την μονάδα του FCC.

Σχετικά με την Σειρά A (LCN-HUCO), η προσθήκη υδρογονοκατεργασμένου τηγανελαίου αύξησε τις θερμοκρασίες ανάκτησης συγκεκριμένου όγκου συμπυκνώματος. Περισσότερο επηρεάστηκε η μετωπική πτητικότητα, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά που έχουν τα καθαρά δείγματα LCN και HUCO στο πρώτο τμήμα της απόσταξης τους. Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας με την προσθήκη HUCO όπως φαίνεται από τις θερμοκρασίες T10, T50, T90 (για ανάκτηση 10, 50, 90 %vol αντίστοιχα) ήταν πολύ κοντά στην γραμμική συμπεριφορά, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη κλίση η T10. Η προσθήκη HUCO σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<40 %vol) οδήγησε σε θερμοκρασιακό προφίλ σχεδόν παράλληλο με αυτό του LCN, διαγράφοντας την σιγμοειδή του μορφή. Ωστόσο, η Σειρά B (LCO-HUCO) εμφάνισε αύξηση της θερμοκρασίας ανάκτησης με την προσθήκη HUCO μόνο για το διάστημα 0-55 %vol, ενώ για το υπόλοιπο διάστημα συνέβη το αντίθετο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο θερμοκρασιακό προφίλ των καθαρών καυσίμων, όπου το LCO είναι πιο πτητικό από το HUCO μόνο για το διάστημα 0-55 %vol. Σιγμοειδή μορφή για τα δείγματα της Σειράς B παρουσιάστηκε μόνο για υψηλές συγκεντρώσεις HUCO (60-80 %vol). Τελικά όλα τα μίγματα της Σειράς A απέσταξαν στην περιοχή ντίζελ, ενώ μόνο τα B70-B90 από την Σειρά B. Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα μίγματα της Σειράς A πληρούσαν την προδιαγραφή T95 (θερμοκρασία ανάκτησης του 95 %vol) αλλά κανένα από την Σειρά B. Είναι λοιπόν φανερή η έντονη επίδραση των βαρέων ενώσεων του LCO στην πτητικότητα ουράς των μιγμάτων της Σειράς B αφού ακόμα και το δείγμα B90 που είχε την μικρότερη περιεκτικότητα LCO (μόλις 10 %vol), η T95 του ήταν εκτός ορίων. Μία ακόμα σημαντική παρατήρηση σχετίζεται με το υπόλειμμα απόσταξης, που παρουσίασε αύξηση με την προσθήκη HUCO.

Η πυκνότητα παρουσίασε γραμμική συμπεριφορά κατά την ανάμιξη και μάλιστα η προσθήκη HUCO οδήγησε σε μείωση της. Όσο πιο πυκνό ήταν το δείγμα gasoil που χρησιμοποιήθηκε, τόσο μεγαλύτερη ήταν η ανάγκη για ανάμιξη με HUCO προκειμένου οι τιμές να γίνουν εντός προδιαγραφών. Έτσι τα μίγματα που ήταν εντός ορίων πυκνότητας ήταν τα B30-B50 της Σειράς A και τα B60, B70 της Σειράς B.

Όλες οι τιμές ιξώδους ήταν εντός προδιαγραφών τόσο για τα τρία καθαρά δείγματα αλλά και για τα μίγματα τους με βάση το πρότυπο EN 590 και γενικά η προσθήκη HUCO οδήγησε σε αύξηση του. Τα μίγματα LCN-HUCO παρουσίασαν σχεδόν γραμμική συμπεριφορά του ιξώδους με την προσθήκη HUCO. Μη γραμμική εξάρτηση έχει συχνά αναφερθεί μεταξύ μιγμάτων ντίζελ-βιοντίζελ, που αποδίδεται στην μείωση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων [107]. Στην συγκεκριμένη όμως περίπτωση δεν υπάρχει μείωση των ενδομοριακών δυνάμεων, πιθανόν λόγω απουσίας οξυγονούχων ενώσεων στα μίγματα [46]. Παρόλα αυτά, τα μίγματα LCO-HUCO εμφάνισαν μεγάλη απόκλιση από την γραμμική συμπεριφορά, πιθανόν λόγω της σύστασης του LCO που αποτελείται από ≈88 %wt αρωματικές ενώσεις διαφέροντας πολύ από την παραφινική φύση του HUCO.

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής της Σειράς A ακολούθησαν την αναμενόμενη αύξηση τους με την προσθήκη του παραφινικού HUCO αλλά δεν ίσχυε το ίδιο για την Σειρά B. Στα μίγματα LCO-HUCO για μικρές συγκεντρώσεις τηγανελαίου, δηλαδή 0-30 %vol, οι ιδιότητες ψυχρής ροής παρουσιάζουν ανεξήγητη μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης HUCO. Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, αφού με την αύξηση της περιεκτικότητας του HUCO παρατηρείται βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής αντί της προσδοκώμενης υποβάθμισης. Η προαναφερθείσα συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευτεί με την θεωρία της ταπείνωσης του σημείου πήξεως (freezing point depression) που παρατηρήθηκε μόνο στα μίγματα HUCO-LCO εξαιτίας της αισθητής διαφοράς που υπάρχει μεταξύ της παραφινικής σύστασης του HUCO (91.4 %wt, C15-C18) και της αρωματικής φύσης του LCO (≈88% wt). Αξιοσημείωτο είναι ακόμα το γεγονός ότι από μία συγκέντρωση και μετά, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι 30 %vol, το HUCO ασκεί έντονη επίδραση για στερεοποίηση των μιγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες αφού το CFPP έπαιρνε τις ίδιες τιμές και στις δύο σειρές. Τα μίγματα που ήταν εντός προδιαγραφών CFPP ήταν τα B10-B40 για κάθε σειρά αντίστοιχα.

Ο DCN μετρήθηκε μέσω της μεθόδου D7170-08 όπου η προσθήκη HUCO οδήγησε σε αύξηση του αριθμού κετανίου σχεδόν γραμμικά. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι το HUCO (όπως και το HVO) ερευνάται ως συστατικό ανάμιξης και όχι ως βελτιωτικό ανάφλεξης αφού χρησιμοποιείται σε σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο τελικό μίγμα συγκριτικά με τα

βελτιωτικά πρόσθετα ανάφλεξης. Όσο χαμηλότερος ήταν ο DCN του καθαρού δείγματος που χρησιμοποιήθηκε, τόσο περισσότερη ήταν η ποσότητα HUCO που απαιτήθηκε για να πληροί τον προκύπτων μίγμα τις προδιαγραφές (>51). Έτσι λοιπόν εντός προδιαγραφών ήταν από την Σειρά Α τα μίγματα B40-B90 και από την Σειρά Β τα B50-B90.

Ο δείκτης κετανίου υπολογίστηκε με δύο μεθόδους, την ASTM D976-06 και την ASTM D4737-04. Και στις δύο σειρές μετρήσεων η μέθοδος ASTM D4737 συγκλίνει ικανοποιητικά με τον αριθμό κετανίου. Αντιθέτως, η ASTM D976 συγκλίνει μόνο για μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας HUCO (μέχρι περίπου 30 %vol), ενώ για υψηλές συγκεντρώσεις παρουσιάζει τεράστια απόκλιση τιμών μέχρι της τάξεως των 23.9 βαθμών .

Συμπερασματικά, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραπάνω ιδιότητες, τελικά τα μοναδικά μίγματα που ήταν εντός προδιαγραφών EN 590 για όλες τις μετρούμενες ιδιότητες ήταν τα B30 και B40 από την ανάμιξη LCN-HUCO. Κανένα μίγμα της Σειράς Β (LCO-HUCO) δεν ήταν σύμφωνο με το πρότυπο EN 590 γιατί μία ιδιότητα, συγκεκριμένα η θερμοκρασία ανάκτησης του 95 %vol συμπυκνώματος, ήταν πάνω από το επιτρεπόμενο όριο για όλα τα μίγματα της σειράς.

Έτσι, θεωρήθηκε σκόπιμη η μελέτη αξιοποίησης του LCO σε τριαδικό μίγμα. Η σύσταση του τριαδικού που μελετήθηκε βρέθηκε ύστερα από τον συνυπολογισμό πολλών παραμέτρων, οι βασικότερες από τις οποίες είναι το γεγονός ότι μόνο τα B30 και B40 της Σειράς Α πληρούσαν τις προδιαγραφές, η περιορισμένη δυνατότητα ανάμιξης του LCO εξαιτίας των δυσχερών ιδιοτήτων του αλλά και της διαθεσιμότητας του στο διυλιστήριο και η γραμμική συμπεριφορά της πυκνότητας κατά την ανάμιξη. Έπειτα από τις απαραίτητες προβλέψεις, η σύσταση του τριαδικού που θεωρήθηκε φρόνιμο να μελετηθεί ήταν 40% HUCO- 50% LCN- 10% LCO κατ’ όγκο. Τελικά το τριαδικό που παρασκευάστηκε πληρούσε όλες τις εξεταζόμενες ιδιότητες. Μάλιστα, η T95 ήταν πολύ καλή αφού συγκριτικά με το αντίστοιχο μίγμα B90 της Σειράς Β (που έχει την ίδια ποσότητα LCO, 10 %vol), το τριαδικό είχε μόνο 40 %vol HUCO συγκριτικά με τα 90 %vol που είχε το B90, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερη ανάκτηση γιατί όπως έχει προαναφερθεί, η προσθήκη HUCO αυξάνει το υπόλειμμα της απόσταξης και κατ΄ επέκταση και τις τελικές θερμοκρασίες ανάκτησης. Μία ακόμα ιδιότητα του τριαδικού που παρουσίασε ενδιαφέρον ήταν το CFPP, το οποίο ήταν μειωμένο κατά 1°C σε σχέση με το αντίστοιχο μίγμα B40 της Σειράς Α, που περιείχε την ίδια ποσότητα HUCO αλλά καθόλου LCO. Άρα η προσθήκη LCO μείωσε το CFPP όπως ακριβώς έγινε και στα μίγματα LCO-HUCO χαμηλής περιεκτικότητας HUCO (<30 %vol).

Βιωσιμότητα

Το διυλιστήριο έχει την ικανότητα να εντάξει τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια στην παραγωγική διαδικασία αναμιγνύοντάς τα με κάποιο πετρελαϊκό ρεύμα πριν την μονάδα καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας, προς την παραγωγή υβριδικού ντίζελ. Αξιοσημείωτη είναι η μελέτη από τους S. Bezergianni et al [95], οι οποίοι μελέτησαν την συν-υδρογονοεπεξεργασία (co-hydroprocessing) ενός δείγματος βαριού gasoil (HGO) με χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (UCO) σε τρεις αναλογίες: 100% HGO, 90-10 HGO/UCO, 70-30 HGO/UCO. Τα πειράματα διεξάχθηκαν σε τρεις θερμοκρασίες (310, 330, 350°C), πίεση = 1200 psig, LHSV = 1.0 h^{-1}, λόγο H_2/Oil= 505.9 nl/l, υγρή τροφ. = 40 ml/h, αέρια τροφ. = 21804 ml/h. Η μεγαλύτερη μετατροπή (48%) παρουσιάστηκε στο μίγμα 70-30 HGO/UCO και μάλιστα διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη UCO ευνοεί την μετατροπή αλλά η αύξηση της θερμοκρασίας δεν έχει σημαντική επίδραση στην μετατροπή. Σε αντίθεση, η απομάκρυνση των ετεροατόμων ευνοήθηκε από την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά το περιεχόμενο του UCO δεν φάνηκε να την επηρεάζει. Το χαμηλότερο σημείο ροής (12°C) παρουσιάστηκε στο μίγμα με το περισσότερο περιεχόμενο UCO στους 330°C υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη UCO βελτίωσε τις ιδιότητες ψυχρής ροής. Παρόλα αυτά, η προσθήκη UCO στο HGO αύξησε την κατανάλωση H_2, αφού όσο μεγαλύτερο είναι το περιεχόμενο της βιομάζας στην τροφοδοσία, τόσο πιο υψηλές είναι οι απαιτήσεις H_2 για το σπάσιμο των τριγλυκεριδίων και για τις αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης. Τέλος ο κορεσμός των διπλών δεσμών ευνοείται από την προσθήκη UCO αλλά και από την αύξηση της θερμοκρασίας. [95]

Συμπερασματικά η συν-υδρογονοεπεξεργασία αυξάνει την απόδοση σε προϊόντα, ευνοεί τον κορεσμό των διπλών δεσμών, μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες ψυχρής ροής, δεν επηρεάζει την απομάκρυνση των ετεροατόμων αλλά αυξάνει την κατανάλωση H_2. Η μέθοδος αυτή είναι ίσως αποτελεσματική στην συγκεκριμένη περίπτωση που το περιεχόμενο θείου των δύο gasoil κλασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν είναι αρκετά πάνω από το όριο των 10 ppm. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην λιπαντική ικανότητα του προϊόντος αφού η υδρογονοκατεργασία απομακρύνει τα ετεροάτομα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] **A. Srivastava, R. Prasad**. Triglycerides-based diesel fuels. Renew Sustain Energy Rev 2000;4:111–133.

[2] **R. Groschen,** Overview of: The Feasibility of Biodiesel from Waste/ Recycled Greases and Animal Fats, 2002.

[3] **M. Gui,K. Lee, S. Bhatia**, Feasibility of Edible Oil vs. Non – Edible Oil vs. Waste Edible Oil as Biodiesel Feedstock, Elsevier, Energy, 2008.

[4] **L. Peiro, G. Mendez, X. Durany**. Exergy Analysis of Integrated Waste Management in the Recovery and Recycling of Used Cooking Oil, Environment Science Technology, 2008.

[5] www.greenergy.com

[6] **P. Papageorgiou**, Energy Crops and Waste Cooking Oil for Biodiesel Production: Case Study of Greec, Master of Science Degree Project, 335 Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, 2009.

[7] **A. Chherti, K. Chris Watts, M. Rafiqul Islam**, Waste Cooking Oil as An Alternate Feedstock for Biodiesel Production, Energies, 2008.

[8] **M. Canakci**, The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks, Elsevier, Bioresource Technology, 2007.

[9] **C. Castellanelli, C. Mello**, Analyzes of the Used Fried Oil Under Environmental Perspective and its Possibilities for Production of Biodiesel, 2007.

[10] **M. Balat, H. Balat**, Progress in Biodiesel Processing, Elsevier, Applied Energy, 2010.

[11] http://ec.europa.eu/clima/policies/package/

[12] **EN 590:2013.** European Standard, Automotive Fuels – Diesel – Requirements and test methods.

[13] http://ec.europa.eu/index_el.htm

[14] http://www.agroenergy.gr/

[15] **G. Knothe, J. H. Van Gerpen, J. Krahl.** The Biodiesel Handbook, AOCS Press, Champaign, IL, 2005.

[16] **G. Pahl,** Biodiesel: Growing a New Energy Economy, Chelsea Green Publishers, White River Junction, VT, 2005.

[17] **J.H. Van Gerpen,** Biodiesel processing and production, Fuel Processing Tech., 2005:86, 1097–1107.

[18] **K.S. Tyson**, Biodiesel Handling and Use Guidelines, NREL, Golden CO, p. 22, 2001.

[19] Σ. Μπεζεργιάννη, Ά. Λάππας, Σ. Βουτετάκης, Ι. Βασάλος, Βιοκαύσιμα και Βιοδιυλιστήρια, www.eng.auth.gr/IHT/Proc8th/Biofuels.doc.

[20] **N. Eisberg**. Harvesting energy. Chem Ind 2006;17:24–5.

[21] www.shell.com

[22] **W. Laursen,** Students take a green initiative. Chem Eng 2006;32–4.

[23] **Basheer Diya' uddeen H, Abdul Aziz AR, Daud WMAW, Chakrabarti MH,** Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review, Process Safety and Environmental Protection 2012;90:164–79.

[24] **S. Bezergianni, A. Kalogianni, A. Dimitriadis,** Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing, Fuel 2012;93:638–41.

[25] **S. Bezergianni, A. Dimitriadis, A. Kalogianni, PA. Pilavachi**, Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal, Bioresource Technology 2010;101:6651–6.

[26] **S. Bezergianni, A. Dimitriadis, T. Sfetsas, A. Kalogianni,** Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition, Bioresource Technology 2010;101:7658–60.

[27] **S.N. Naik, V. Vaibhav Goud, K. Prasant Rout, K. Ajay Dalai,** Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010:14;578–597.

[28] **S. Bezergianni, A. Kalogianni, T. Dimitriadis, D. Ipsakis, F. Stergiopoulos, M. Kousoulidou, Z. Samaras**, Demonstration of a sustainable & effective 2nd generation biobuels application in an urban environment, Biobuels-2G, Life and Environment Policy and Governance 2008.

[29] **S. Lee, JG. Speight, SK. Loyalka**, Hand book of alternative fuel technologies, USA: CRC Taylor and Francis Group; 2007.

[30] **WN. Rowland, A. Masters, T. Maschmeyer,** The biorefinery-challenges, opportunities, and an Australian perspective, Bull Sci Technol Soc 2008;28(2):149–58.

[31] **EV. Steen, M. Claeys,** Fischer–Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid (BTL) process, Chem Eng Technol 2008;31(5):655–60.

[32] **M. Balat**, Sustainable transportation fuels from biomass materials, Energy Educ Sci Technol 2006;17:83–103.

[33] **A. Demirbas**, Energy Sour 2004;26:715–30.

[34] **H.R. Appell, Y.C. Fu, S. Friedman, P.M. Yavorsky, I. Wender,** Technical report of investigation 7560, US Bureau of Mines, Pittsburgh; 1971.

[35] **F. Shafizadeh**, Introduction to pyrolysis of biomass, J Anal Appl Pyrolysis 1982;3:283–305.

[36] **D. Mohan, CU. Pitman, PH. Steele,** Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. Energy Fuel 2006;20:848–89.

[37] **Anton CVosloo**, Fischer–Tropsch: a futuristic view. Fuel Processing Technology 2001;71:149–55.

[38] **Kamara Bukirwa Irene, Coetzee Johan,** Overview of high-temperature Fischer–Tropsch Gasoline and diesel quality, Energy & Fuels 2009;23:2242–7.

[39] **D. Leckel**, Hydroprocessing Euro 4-type diesel from high-temperature Fischer–Tropcsh vacuum gas oils, Energy & Fuels 2009;23:38–45.

[40] **H. Boerrigter,** Green diesel production with Fischer–Tropsch synthesis, Slides for business-meeting Bioenergy, Platform Bio-energie, ECN, Petten, The Netherlands; 2002.

[41] http://www.upm.com/en/Pages/default.aspx

[42] **P. Leprince,** Petroleum Refining: Conversion Processes, Editions Technip 2001;3:46.

[43] **D.G. Avraam, I.A. Vasalos.** HdPro: A mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks, Cat. Today, 2003;79–80:275.

[44] **G.N. da Rocha Filho, D. Brodzki, G. Djega-Mariadassou.** Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils, Fuel 1993;72: 543–549.

[45] **J. Kubicka, P. Chudoba, Simacek.** Europacat VIII, Turku, Finland, August 26–31 2007.

[46] **M. Lapuerta, M. Villajos, John R. Agudelo, A. L. Boehman**, Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines, Fuel Processing Technology 2011;92:2406–2411.

[47] **M. Krar, S. Kovacs, D. Kallo, J. Hancsok**, Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on $CoMo/Al_2O_3$ catalyst, Bioresource Technology 2010;101:9287–93.

[48] **G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma,** Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, Applied Catalysis A: General 2007;329:120–9.

[49] **O.I. Senol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause**, Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided $NiMo/Al_2O_3$ and $CoMo/Al_2O_3$ catalysts, Catalysis Today 2005;100:331–335.

[50] **I. Kubicková, M. Snare, K. Eranen, P. Mäki-Arvela, D.Y. Murzin,** Hydrocarbons for diesel fuel decarboxylation of vegetable oils, Catalysis Today 2005;106:197–200.

[51] **P. Simacek, D. Kubicka, G. Sebor, M. Pospisil,** Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil, Fuel 89 2010;89:609–615.

[52] **O.V. Kikhtyanin, A.E. Rubanov, A.B. Ayupov, G.V. Echevsky,** Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAP-31 catalyst, Fuel 2010;89:3085–3092.

[53] **M. Snare, I. Kubicková, P. Mäki-Arvela, D. Chichova, K. Eränen, D.Y. Murzin,** Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons, Fuel 2008;87:933–945.

[54] **A. Guzman, JE. Torres, LP. Prada, L. Nunez,** Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale, Catalysis Today 2010;156:38–43.

[55] **MV. Landauan, M. Herskowitz, D. Givoni, S. Laichter, D. Yitzhaki,** Medium severity hydrotreating and hydrocracking of Israeli shale oil—Testing of novel catalyst systems in a trickle bed reactor, Fuel 1998;77:3–13.

[56] **H. Aatola, M. Larmi, T. Sarjovaara, S. Mikkonen,** Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: Trade-off between NOx, particulate emission and fuel consumption of a heavy duty engine, SAE International copyright & 2008.

[57] **Neste Oil,** NExBTL-second generation renewable diesel.

[58] **M. Stumborg, A. Wong, E. Hogan,** Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement, Bioresource Technology 56 1996;56:13–18.

[59] **M. Kuronen, S. Mikkonen, P. Aakko-Saksa, T. Murtonen,** Hydrotreated vegetable oil as fuel for heavy duty diesel engines, SAE technical paper 2007-01-4031(2007).

[60] **T. Murtonen, P. Aakko-Saksa, M. Kuronen, S. Mikkonen, K. Lehtoranta,** Emissions with heavy-duty diesel engines and vehicles using FAME, HVO and GTL fuels with and without DOC+POC after treatment, SAE technical paper 2009-01-2693

[61] **M.L. Núñez-Isaza, L.P. Prada-Villamizar,** Desempeño de biocombustibles en motores diesel, Revista Energética 2007;38:95–100.

[62] **G. Knothe,** Biodiesel and renewable diesel: A comparison, Progress in Energy and Combustion Science 2010;36(3):364–373.

[63] **P. Simacek, D. Kubicka, I. Kubicková, F. Homola, M. Pospisil, J. Chudoba,** Premium quality renewable diesel by hydroprocessed of sunflower oil, Fuel 2011;90:2473–2479.

[64] **S. Bezergianni, A. Kalogianni,** Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production, Bioresource Technology 2009;100:3927–3932.

[65] **S. Bezergianni, L. Chrysikou,** Oxidative stability of waste cooking oil and white diesel upon storage at room temperature, Bioresource Technology 2012;126: 341–4.

[66] **S. Bezergianni, A. Kalogianni, IA. Vasalos,** Hydrocracking of vacuum gas oil– vegetable oil mixtures for biofuels production, Bioresource Technology 2009;100:3036–42.

[67] **G. Knothe, K.R. Steidley,** A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. Bioresource Technology 2009, 100:5796– 5801.

[68] **S. Jain, M.P. Sharma,** Stability of biodiesel and its blends: A review. Renew. Sust. Energy Rev. 2010;14:667–678.

[69] **M. Mittelbach, S. Gangl,** Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 2001;78:573–577.

[70] **P. Bondioli, A. Gasparoli, L. Della Bella, S. Tagliabue, G. Toso,** Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2003;105:735–741.

[71] **C. Pattamaprom, W. Pakdee, S. Ngamjaroen,** Storage degradation of palm derived biodiesels: its effects on chemical properties and engine performance. Renew. Energy 2012;37:412–418.

[72] **T. Birchem,** Latest improvements in ACE™ catalysts technology for ULSD production & deep cetane increase. In: Proceedings of the 5th ERTC annual meeting, Istanbul, Turkey, November, 2010.

[73] **E. Funimsky,** Catalytic Hydrodeoxygenation, Appl Catal A: Gen 2000;199 :147–90.

[74] **B. Mustafa,** Potential alternatives to edible oils for biodiesel production—A review of current work, Energy Conversion and Management 2011;52:1479–92.

[75] **J. Xue, T.E. Grift, A.C Hansen,** Effect of biodiesel on engine performances and emissions, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011;15:1098–116.

[76] Backrounder on renewable fuels for diesel engines; June 29 2006.

[77] **P.K. Swain, L.M. Das, S.N. Naik,** Biomass to liquid: a prospective challenge to research and development in 21st century. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011;15(9):4917–33.

[78] **I. Kubickova, D. Kubicka,** Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: A review, Waste and Biomass Valorization 2010;1:293–308.

[79] **A. Dermibas,** Progress and recent trends in biodiesel fuels, Energy Conversion and Management 2009;50:14–34.

[80] **G. Tashtoush, M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh,** Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace, Applied Thermal Engineering 2003;23:285–93.

[81] **A. Demirbas,** Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels, Fuel 2008;87:1743–8.

[82] **Oh Pin Pin, Nang Lau Harrison Lik, Junghui Chen Mei Fong, Chong Yuen May Choo,** A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012;16:5131–45.

[83] **Robert Bosch GmbH Staff,** Bosch automotive handbook, 6th ed. John Wiley & Sons Inc. 2004;327–8.

[84] **R. Arvidsson, S. Persson, M.N. Froling, M. Svanstrom,** Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and Jatropha. Journal of Cleaner Production 2011;19:129–37.

[85] **S. Bezergianni, A. Dimitriadis.** Comparison between different types of renewable diesel, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013;21:110–116.

[86] **J. Collings,** Mind over matter the Sasol story: A half-century of technological innovation, Sasol: Johannesburg, South Africa; 2002.

[87] **P. Norton, K. Vertin, B. Bailey, N.N. Clark, D.W. Lyons, S. Goguen, et al**, Emissions from trucks using Fischer–Tropsch diesel fuel. Reprinted from: Alternative Fuels; 1998.

[88] **M. Lapuerta, O. Armas, J. Jose´ Hernandez, A. Tsolakis,** Potential for reducing emissions in a diesel engine by fuelling with conventional biodiesel and Fischer–Tropsch diesel, Fuel 2010;89:3106–13.

[89] **T. Kalnes, T. Marker D. Shonnard, K. Koers,** Green diesel and biodiesel a technoeconomic and life cycle comparison. In: Proceedings of the 1st alternative fuels technology conference February 18 2008 Prague, Czechoslovakia.

[90] **D. Lamprecht, L.P. Dancuart, K. Harrilall,** Performance synergies between low- temperature and high-temperature Fischer–Tropsch diesel blends, Energy & Fuels 2007;21:2846–52.

[91] **E. van Thuijl, C.J. Roos, L.W.M. Beurskens,** An overview of biofuel technologies, Markets and Policies in Europe; January 2003 ECN-C-03-008.

[92] **K. Yehliu, A.L. Boehman, O. Armas,** Emissions from different alternative diesel fuels operating with single and split fuel injection, Fuel 2010;89:423–37.

[93] **Seyfried Frank, A.G. Volkswagen,** Results of the RENEW project IP-502705, Project supported by European Commission under FP6. VOLKSWAGEN AG; September 2008.

[94] **S. Bezergianni, A. Dimitriadis,** Temperature effect on co-hydroprocessing of heavy gas oil-waste cooking oil mixtures for hybrid diesel production, Fuel 2013;103:579–84.

[95] **S. Bezergianni, D. Athanasios,** Temperature effect on co-hydroprocessing of heavy gas oil–waste cooking oil mixtures for hybrid diesel production, Fuel, 2013; 103:579–584.

[96] **H. Iki, Y. Iguchi, A. Koyama,** Applicability of hydrogenated palm oil for automotive fuels. In: Proceedings of the 16th Saudi Arabia–Japan joint symposium, Dhahran, Saudi Arabia; November 5–6 2006.

[97] **I. Sebos, A. Matsoukas, V. Apostolopoulos, N. Papayannakos,** Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel, Fuel 2009; 88:145–9.

[98] **A.M. Ickes, S.V. Bohac, D.N. Assanis,** Effect of fuel cetane number on a premixed diesel combustion mode, Int J Engine Res 2009;10(4):251–63.

[99] **B.G. Bunting, C.B. Wildman, J.P. Szybist, S. Lewis, J. Storey,** Fuel chemistry and cetane effects on diesel homogeneous charge compression ignition performance, combustion, and emissions. Int J Engine Res 2007;8(1):15–7.

[100] **ASTM D6890-08.** Standard test method for determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber. Philadelphia: ASTM International; 2008.

[101] **L.N. Allard, G.D. Webster, T.W. Ryan IIII, G. Baker, A. Beregszaszy, C.W. Fairbridge, A. Ecker, J. Rath,** Analysis of the ignition behaviour of the ASTM D-613 primary reference fuels and full boiling range diesel fuels in the ignition quality tester (IQT)—Part III, Gasoline and diesel fuel: performance and additives (SP-1479). SAE 1999; 1999-01-3591.

[102] **CEN/TS 15940:2012,** Automotive fuels - Paraffinic diesel fuel from synthesis or hydrotreatment - Requirements and test methods.

[103] **ASTM D 7170-08,** Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method.

[104] **EN ISO 3104,** European Standard, Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity, Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 1996.

[105] **EN ISO 12185,** European Standard, Crude petroleum and petroleum products - Determination of density - Oscillating U-tube method, Brussels : Technical Committee CEN/TC 28, Technical Committee CEN/TC 19, 1996.

[106] **EN 12662,** European Standard, Liquid petroleum products - Determination of contamination in middle distillates, Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 2008.

[107] **N. Pasadakis, D. Karonis, A. Mintza,** Detailed compositional study of the Light Cycle Oil (LCO) solvent extraction products, Fuel Processing Technology 2011;92:1568–1573.

[108] **V.P. Thakkar, S.F. Abdo, V.A. Gembicki, J.F. Mc Gehee,** LCO Upgrading: A Novel Approach for Greater Added Value and Improved Returns, UOP Report AM-05-53, 2005.

[109] **Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος,** Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, ΕΜΠ, Αθήνα 2011.

[110] **M.S. Graboski, R.L. McCormick,** Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, Progress in Energy and Combustion Science 1998:24,125–164.

[111] **R.O. Dunn,** Effect of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel, Progress in Energy and Combustion Science 2009:35,481–489.

[112] **ASTM D4737-04,** Standard test method for calculated cetane index by four variable equation, Philadelphia: ASTM International; 2004.

[113] **ASTM D976-06,** Standard test method for calculated cetane index of distillate fuels. Philadelphia: ASTM International; 2006.