



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Αξιολόγηση της Οξειδωτικής
Σταθερότητας Αιθυλεστέρων
Λιπαρών Οξέων (FAEE)

Σαμαράς Παντελής

Επιβλέπων Καθηγητής : Καρώνης Δημήτριος

ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2014

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Αξιολόγηση της Οξειδωτικής Σταθερότητας Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE)» εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2013–2014, στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον υπεύθυνο και επιβλέπων Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών, κ. Καρώνη Δημήτριο για την ανάθεση της εργασίας αυτής και την καθοριστική συμβολή του στην ολοκλήρωσή της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα Χείλαρη Δέσποινα που με καθοδήγησε σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και βοήθησε με τις παρατηρήσεις και επισημάνσεις της σε κάθε βήμα αυτής της προσπάθειας, αφιερώνοντας πολύτιμο χρόνο με υπομονή και ενδιαφέρον.

Τέλος ευχαριστώ θερμά όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου με το οποίο είχα άψογη συνεργασία και ιδιαίτερα την Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα Ατζέμη Μαίρη για την πολύτιμη βοήθειά της σε κάθε θέμα κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και τον Δρ. Αναστόπουλο Γεώργιο για το επιστημονικό υπόβαθρο που μου προσέφερε για την επίλυση διάφορων θεμάτων.

Παντελής Σαμαράς

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή βιοντήζελ από διάφορες πρώτες ύλες με την χρήση αιθανόλης και η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των παραγόμενων αιθυλεστέρων. Το βιοντήζελ προέρχεται από την μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων που βρίσκονται στα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη με την χρήση κατάλληλης αλκοόλης και καταλύτη. Η επιλογή της αιθανόλης ως τύπο αλκοόλης για την πραγματοποίηση της μετεστεροποίησης παρουσιάζει ορισμένα ενδιαφέροντα πλεονεκτήματα, όπως το ότι προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές και είναι λιγότερο τοξική από την συνήθως χρησιμοποιούμενη μεθανόλη.

Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ μπορούν να χρησιμοποιηθούν οποιαδήποτε φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη, ωστόσο ο μεγαλύτερος όγκος της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται κυρίως από τέσσερα έλαια: το φοινικέλαιο, το κραμβέλαιο, το σογιέλαιο και το ηλιέλαιο. Αν και τα φυτικά έλαια διαθέτουν υψηλό θερμικό περιεχόμενο, αρκετά κοντά σε αυτό του πετρελαϊκού ντήζελ, η χρήση τους απευθείας στον κινητήρα παρουσιάζει αρκετά προβλήματα λόγω του υψηλού τους ιξώδους. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να μειωθεί το ιξώδες των ελαίων όπως η πυρόλυση, η δημιουργία μικρογαλακτωμάτων, η ανάμιξη με ντήζελ και κυρίως η μετεστεροποίηση.

Η αντίδραση της βασικής μετεστεροποίησης είναι η πιο διαδεδομένη βιομηχανικά και απαιτεί την χρήση μιας αλκοόλης και κατάλληλου καταλύτη. Οι βασικοί παράμετροι της αντίδρασης είναι η αναλογία αλκοόλης-ελαίου, η ποσότητα και ο τύπος του καταλύτη, η θερμοκρασία και η ανάδευση. Αν και η μεθανόλη είναι η πιο χρησιμοποιούμενη αλκοόλη κυρίως λόγω χαμηλού κόστους, η χρήση της αιθανόλης οδηγεί σε παρόμοια αποτελέσματα και επιπλέον καθιστά την όλη παραγωγή φιλικότερη στο περιβάλλον, καθώς η ίδια μπορεί να προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και είναι λιγότερο τοξική. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης χρησιμοποιούνται κυρίως βασικοί καταλύτες καθώς απαιτούν πολύ λιγότερο χρόνο από ότι αν χρησιμοποιηθούν όξινοι. Υπάρχουν ωστόσο και άλλοι τρόποι μετεστεροποίησης, όπως με ετερογενή κατάλυση, με χρήση ενζύμων και με υπερκρίσιμες συνθήκες.

Το βιοντήζελ παρουσιάζει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα καθώς προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, είναι λιγότερο τοξικό και

περισσότερο βιοαποικοδομήσιμο. Επιπλέον μπορεί να γίνει απευθείας χρήση του στον πετρελαιοκινητήρα παρουσιάζοντας μάλιστα καλύτερη λιπαντική συμπεριφορά από το συμβατικό ντήζελ. Ορισμένα προβλήματα ωστόσο προκύπτουν από την χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ η οποία μπορεί να προκαλέσει την υποβάθμισή του με αποτέλεσμα την πρόκληση φθορών στον κινητήρα και την μη ικανοποιητική συμπεριφορά κατά την καύση.

Η οξείδωση του βιοντήζελ είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται κυρίως κατά την αποθήκευσή του και εξαρτάται από παράγοντες όπως ο αερισμός, η παρουσία φωτός και μετάλλων και η θερμοκρασία. Ο κυριότερος ωστόσο παράγοντας που προάγει την οξείδωση είναι η ύπαρξη διπλών δεσμών στις αλυσίδες των λιπαρών οξέων του καυσίμου. Η ροπή προς στην οξείδωση εξαρτάται έτσι από την προέλευση της πρώτης ύλης, καθώς το προφίλ των εστέρων λιπαρών οξέων του βιοντήζελ ακολουθεί αυτό του ελαίου που χρησιμοποιήθηκε. Το ελαϊκό (18:1), λινελαϊκό (18:2) και λινολενικό οξύ (18:3) είναι και τα πιο ευπαθή. Ο πιο εύκολος τρόπος για να περιοριστεί η οξείδωση είναι η προσθήκη κατάλληλων αντιοξειδωτικών ουσιών που θα επέμβουν στην διαδικασία παρεμποδίζοντάς την. Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 έχει θέσει ως όριο για την οξειδωτική σταθερότητα του παραγόμενου βιοντήζελ τις 8 ώρες, όπως αυτή μετράται με την μέθοδο EN 14112 (Rancimat).

Κατά την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, παρασκευάστηκαν αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων από πέντε διαφορετικά έλαια (μαγειρικά έλαια, αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και πυρηνέλαιο). Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης έγιναν σε δύο στάδια με ενδιάμεση απομάκρυνση της γλυκερινικής φάσης και προσθήκη νέας ποσότητας αιθανόλης και καταλύτη. Η βέλτιστη αναλογία αιθανόλης : ελαίου που βρέθηκε για τα αρχικά πειράματα ήταν η 9:1 και ακολουθήθηκε στη συνέχεια για τις υπόλοιπες μετεστεροποιήσεις. Η αναλογία καταλύτη (CH_3ONa) που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,75% κ.β. ελαίου. Ο εξευγενισμός πραγματοποιήθηκε με εκπλύσεις με νερό και ακολούθησε εξάτμιση υπό κενό.

Το βιοντήζελ που παράχθηκε εξετάστηκε ως προς την οξειδωτική του σταθερότητα και έγινε προσθήκη δύο εμπορικών αντιοξειδωτικών (BHT και DTBHQ) καθώς και τριών αντιοξειδωτικών που είχαν δημιουργηθεί στο εργαστήριο,

ως παράγωγα του κινναμικού οξέως. Δοκιμάστηκε επίσης ο συνδυασμός αντιοξειδωτικών για την εξέταση φαινομένων συνέργειας. Η σειρά οξειδωτικής σταθερότητας των βιοντήζελ ανάλογα με την προέλευση της πρώτης ύλης βρέθηκε ότι είναι: πυρηνέλαιο > αραβοσιτέλαιο > βαμβακέλαιο > ηλιέλαιο. Για τα αντιοξειδωτικά, το BHT φάνηκε να έχει καλύτερη επίδοση από το DTBHQ και δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα συνέργειας. Τα δύο από τα τρία μη εμπορικά αντιοξειδωτικά παρουσίασαν καλύτερες επιδόσεις από τα εμπορικά. Το βιοντήζελ από πυρηνέλαιο που παρουσίασε την καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα δοκιμάστηκε να αναμιχθεί με βιοντήζελ από τα άλλα τρία έλαια, ώστε να προσδιοριστεί σε ποιές αναλογίες το μίγμα παρουσιάζει την καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά και κατά πόσο ελαττώνεται η αναγκαία ποσότητα αντιοξειδωτικών προκειμένου να επιτευχθεί το όριο των 8 ωρών. Οι μετρήσεις της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων εκτός από την μέθοδο Rancimat έγιναν και με την μέθοδο PetroOXY και δοκιμάστηκε να γίνει μία συσχέτιση των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων. Κάτι τέτοιο ήταν δυνατόν να γίνει μόνο για κάθε αντιοξειδωτικό κατά περίπτωση, καθώς το DTBHQ παρουσίασε πολύ διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με το ποιά μέθοδος ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας.

Abstract

The purpose of this work is the production of biodiesel from a variety of sources with the use of ethanol and the study of the oxidation stability of the produced ethyl esters.

Any vegetable oil or animal fat can be used as raw material for the production of biodiesel, but the bulk of global production comes mainly from four sources: palm oil, rapeseed oil, soybean oil and sunflower oil. Although vegetable oils have a high heat content, close to that of petroleum diesel, their direct use leads to several problems due to their high viscosity. There are several ways to reduce the viscosity of oils such as pyrolysis, the creation of microemulsions, mixing with diesel and especially transesterification.

The basic reaction of transesterification is the most commonly used and requires the use of an alcohol and a suitable catalyst. The key parameters of the reaction is the alcohol to oil ratio, the amount and type of catalyst, temperature and stirring. Although methanol is the most commonly used alcohol because of its low cost, the use of ethanol leads to similar results, and further makes the whole production more environmentally friendly, as ethanol can be derived from renewable raw materials and is less toxic. Basic catalysis requires much less time than acidic one and therefore is the most commonly used. However, there are also other ways of transesterification, such as heterogeneous catalysis, using enzymes and supercritical conditions.

Biodiesel has clear advantages over fossil fuels since it is derived from renewable raw materials, is less toxic and more biodegradable. Furthermore it can be used directly in diesel engines, showing even better lubricating behavior than conventional diesel. Some problems, however, result from low oxidative stability of biodiesel, which can cause its deterioration thus causing damage to the engine and leading to poor combustion characteristics.

Oxidation of biodiesel occurs mainly during storage and depends on factors such as temperature, ventilation, the presence of light and metals. The main factor which promotes oxidation is the presence of double bonds in the fatty acid chains of the fuel. The propensity to oxidation is thus dependent on the origin of the raw

material, since the profile of the fatty acid esters of biodiesel follows that of the oil used. Oleic (18:1), linoleic (18:2) and linolenic acid (18:3) are the most susceptible ones. The easiest way to oxidation is the addition of suitable antioxidants that will intervene preventing process. The European standard EN 14214 has set the limit on the oxidation stability of biodiesel produced at eight hours, as measured by the method EN 14112 (Rancimat).

During the experimental procedure followed, fatty acid ethyl esters were prepared from five different oils (cooking oils, corn oil, sunflower oil, cottonseed oil and pomace oil). The transesterification reactions were carried out in two stages with intermediate removal of the glycerine phase and adding new amount of ethanol and catalyst. The optimum ratio ethanol:oil found in the initial experiments was 9: 1 and it was followed for the other transesterifications. The ratio of catalyst (CH_3ONa) used was 0.75% wt of oil. Refining was performed by washing with water followed by evaporation under vacuum.

The biodiesel produced was tested for its oxidation stability, followed by the addition of two commercial antioxidants (BHT and DTBHQ) and three antioxidants that were created in the laboratory, as derivatives of cinnamic acid. The combination of antioxidants was also tested for the examination of synergetic effects. The order of oxidative stability of biodiesel according to the origin of the raw material was found to be: pomace > corn > cotton > sunflower. The antioxidant BHT appeared to have better performance than the DTBHQ and no synergies were detected. Two of the three non-commercial antioxidants showed better performance than the commercial ones. Biodiesel from pomace which presented the best oxidative stability was blended with biodiesel from the other three oils, to determine in what proportions the mixture exhibits the best oxidation behavior and whether the necessary amount of antioxidants in order to achieve the maximum of 8 hours is decreased. The measurements of the oxidation stability of the mixtures were made by both the Rancimat and the PetroOXY methods in order to determine if a correlation of the results of both methods can be achieved. For each antioxidant a different correlation occurred, as the DTBHQ showed very different behavior depending on which method was followed for the determination of the oxidation stability.

Περιεχόμενα

1	Γενικά στοιχεία για το Βιοντήζελ.....	1
1.1	Εισαγωγή στο βιοντήζελ.....	1
1.2	Πρώτες ύλες.....	3
1.2.1	Φοινικέλαιο.....	3
1.2.2	Σογιέλαιο.....	4
1.2.3	Κραμβέλαιο.....	4
1.2.4	Ηλιέλαιο.....	5
1.2.5	Άλλες πηγές πρώτων υλών.....	5
1.3	Τρόποι παραγωγής καυσίμων από φυτικά και ζωικά έλαια.....	6
1.3.1	Απευθείας χρήση.....	6
1.3.2	Αραίωση και μικρογαλακτώματα.....	7
1.3.3	Πυρόλυση.....	7
1.3.4	Μετεστεροποίηση.....	7
1.4	Προδιαγραφές βιοντήζελ.....	8
1.5	Σύγκριση με το συμβατικό ντήζελ.....	13
1.5.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	13
1.5.2	Εκπομπές καυσαερίων.....	13
1.5.3	Απόδοση κινητήρα.....	14
1.5.4	Τοξικότητα – βιοαποικοδομησιμότητα.....	14
2	Παραγωγή αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων.....	16
2.1	Σύγκριση FAEE και FAME.....	16
2.1.1	Προέλευση και φύση των αλκοολών.....	16
2.1.2	Συνθήκες αντίδρασης μετεστεροποίησης.....	17
2.1.3	Ιδιότητες.....	18
2.1.4	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις – απόδοση καυσίμου.....	18
2.2	Αντίδραση αιθανόλυσης με βασική κατάλυση.....	19

2.3	Μεταβλητές της διεργασίας μετεστεροποίησης.....	22
2.3.1	Αναλογία αιθανόλης.....	22
2.3.2	Καταλύτες	23
2.3.3	Θερμοκρασία – ανάδευση – χρόνος αντίδρασης	24
2.3.4	Ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό.....	24
2.4	Διαχωρισμός, και τρόποι εξευγενισμού	26
2.5	Ετερογενής κατάλυση και Εναλλακτικές τεχνολογίες.....	27
3	Οξειδωτική σταθερότητα.....	29
3.1	Εισαγωγή.....	29
3.2	Σχέση οξειδωτικής σταθερότητας και προφίλ εστέρων.....	30
3.3	Επιπτώσεις οξείδωσης.....	31
3.4	Σταθερότητα βιοντήζελ κατά την αποθήκευση.....	33
3.5	Μηχανισμός οξείδωσης.....	35
3.5.1	Έναρξη	36
3.5.2	Διάδοση	36
3.5.3	Τερματισμός.....	37
3.5.4	Τελικά προϊόντα	37
3.5.5	Θερμική αστάθεια	38
3.5.6	Φώτο-οξείδωση	38
3.6	Επίδραση της οξείδωσης στις φυσικοχημικές ιδιότητες.....	39
3.6.1	Αριθμός Ιωδίου	39
3.6.2	Ιξώδες.....	41
3.6.3	Αριθμός Οξύτητας.....	41
3.6.4	Περιεκτικότητα σε εστέρες	42
3.6.5	Άλλοι δείκτες	42
3.6.6	Περίοδος επαγωγής.....	43
3.7	Μέθοδοι προσδιορισμού	44

3.7.1	EN14112. Μέθοδος Rancimat.....	44
3.7.2	ASTM 7545 Μέθοδος PetroOXY	46
3.7.3	Μέθοδος ενεργού οξυγόνου	47
3.7.4	ASTM D 2274. Σταθμική ανάλυση	47
3.7.5	ASTM D 5483. Μέθοδος διαφορικής θερμιδομετρίας PDSC	47
3.7.6	ASTM D 4625-04.....	47
3.8	Αντιοξειδωτικά.....	48
3.8.1	Φυσικά αντιοξειδωτικά	49
3.8.2	Συνθετικά αντιοξειδωτικά.....	50
3.8.3	Κινητική οξείδωσης παρουσία αντιοξειδωτικών	53
3.9	Βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας μέσω ανάμιξης βιοντήζελ από διαφορετικές πρώτες ύλες.....	54
4	Πειραματική διαδικασία.....	56
4.1	Σκοπός των πειραμάτων.....	56
4.2	Πρώτες ύλες	56
4.3	Διαδικασία μετεστεροποίησης	60
4.4	Διαδικασία εξευγενισμού	63
4.5	Περιεκτικότητα σε εστέρες	64
4.6	Ιξώδες – πυκνότητα.....	66
4.7	Οξύτητα.....	68
4.8	Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP)	69
4.9	Οξειδωτική σταθερότητα	70
4.9.1	Μέθοδος Rancimat (EN 14112).....	70
4.9.2	Μέθοδος PetroOXY (ASTM D7545, EN 16091)	74
5	Αποτελέσματα – Σχολιασμός.....	76
5.1	1 ^η φάση. Βέλτιστες συνθήκες μετεστεροποίησης.....	76
5.2	2 ^η φάση. Εξέταση αντιοξειδωτικής σταθερότητας με χρήση διάφορων αντιοξειδωτικών και συνδυασμό αυτών	82

5.3	3 ^η φάση. Δημιουργία μιγμάτων αιθυλεστέρων και εξέταση της αντιοξειδωτικής τους σταθερότητας.....	91
5.3.1	Σχέση Rancimat - petroOxy	100
5.3.2	Συμπεριφορά φυσικών ιδιοτήτων στα μίγματα.....	104
6	Συμπεράσματα.....	107
6.1	Αιθανόλυση σε δύο στάδια	107
6.2	Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από διάφορα έλαια.....	107
6.3	Δοκιμή αντιοξειδωτικών και συνδυασμός αυτών	108
6.4	Δημιουργία μιγμάτων βιοντήζελ.....	109
6.5	Σύγκριση Rancimat – PetroOxy.....	109
7	Βιβλιογραφία.....	111

1 Γενικά στοιχεία για το Βιοντήζελ


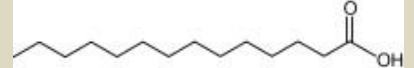
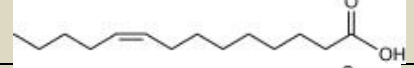
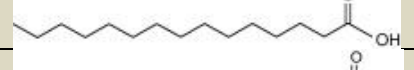
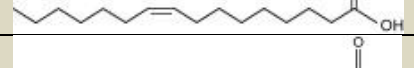

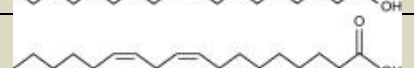
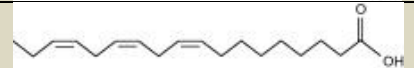
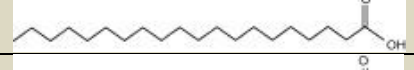
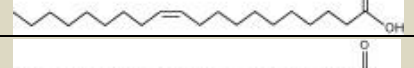


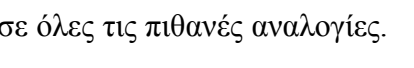
1.1 Εισαγωγή στο βιοντήζελ

Αν και η χρήση φυτικών ελαίων σαν υποκατάστατα καυσίμου είναι γνωστή για πάνω από 100 χρόνια, η ανάγκη για ένα ανανεώσιμο καύσιμο, εναλλακτικό του πετρελαίου και της βενζίνης άρχισε να εντείνεται τα τελευταία 30 χρόνια. Η πετρελαϊκή κρίση του 1973 και η αστάθεια στη Μέση Ανατολή, καθώς και η βαθμιαία εξάντληση των αποθεμάτων πετρελαίου οδήγησε σε σημαντική αύξηση των τιμών παγκοσμίως. Επιπλέον η κλιματική αλλαγή που οφείλεται στην συνεχόμενη αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου και κυρίως του CO₂ που εκλύεται κατά την καύση των υδρογονανθράκων, έχει δώσει ώθηση σε προσπάθειες ανάπτυξης φιλικών προς το περιβάλλον πηγών ενέργειας. Τα καύσιμα που προέρχονται από ανανεώσιμες φυτικές και ζωικές πρώτες ύλες μπορούν να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα στις ίδιες μηχανές καύσης με αυτά, λόγω των παρόμοιων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και του υψηλού τους ενεργειακού περιεχομένου. Επιπλέον είναι διαθέσιμα σε κάθε περιοχή του πλανήτη, είναι ανανεώσιμα και συμβάλουν στην μείωση των εκπομπών CO₂ μέσω της δέσμευσής του κατά την παραγωγή τους.

Ωστόσο η χρήση των ελαίων απευθείας σχετίζεται με μία σειρά προβλημάτων στον κινητήρα εξαιτίας του υψηλού τους ιξώδους. Προκειμένου να μπορεί το βιοκαύσιμο να χρησιμοποιείται στον κινητήρα ντήζελ χωρίς καμία σημαντική τροποποίηση είναι απαραίτητο να μετατραπεί χημικά σε ένα προϊόν με μικρότερο ιξώδες αλλά παρόμοιο ενεργειακό περιεχόμενο. Το βιοντήζελ ορίζεται ως μίγμα εστέρων μικρού μήκους αλειφατικών αλκοολών με μεγάλου μήκους λιπαρά οξέα οι οποίοι προέρχονται από την μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων που περιέχονται σε φυτικές και ζωικές πρώτες ύλες. Τα τριγλυκερίδια (TAG) είναι εστέρες λιπαρών οξέων (FA) με γλυκερόλη (1,2,3-προπανοτριόλη, ή γλυκερίνη). Σε ένα σκελετό γλυκερόλης μπορούν να συνδέονται τρία διαφορετικά λιπαρά οξέα και κάθε έλαιο χαρακτηρίζεται από το είδος των FA που περιέχει. Καθώς κάθε FA έχει διαφορετική χημική δομή, το είδος και η ποσότητα των FA που περιέχει κάθε έλαιο είναι και αυτό που καθορίζει τις φυσικοχημικές του ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές κληρονομούνται κατά κάποιο τρόπο και στους παραγόμενους εστέρες που αποτελούν το βιοντήζελ,

καθώς το ποσοστό και το είδος των FA παραμένει το ίδιο. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα κυριότερα λιπαρά οξέα (FA) που συναντώνται στο βιοντήζελ.

Πίνακας 1-1: Κυριότερα λιπαρά οξέα (FA) που συναντώνται στο βιοντήζελ.

Εμπορική και συστηματική ονομασία	Συντομογραφία	Μοριακός Τύπος	Μοριακό Βάρος	Συντακτικός Τύπος
Δαφνικό οξύ ή Δωδεκανικό οξύ	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32	
Μυριστικό οξύ ή Δεκατετρανικό οξύ	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,38	
Μυριστελαϊκό οξύ ή Δεκατετρενικό οξύ	14:1	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226,26	
Παλμιτικό οξύ ή Δεκαεξανικό οξύ	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,43	
Παλμιτελαϊκό οξύ ή Δεκαεξενικό οξύ	16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254,42	
Στεατικό οξύ ή Δεκαοκτανικό οξύ	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	
Ελαϊκό οξύ ή Δεκαοκτενικό οξύ	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,47	
Λινελαϊκό οξύ ή Δεκαοκταδιενικό οξύ	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,46	
Λινολενικό οξύ ή Δεκαοκτατριενικό οξύ	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,44	
Αραχιδονικό οξύ ή Εικοσανικό οξύ	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,54	
Εικοσενικό οξύ ή Εικοσενικό οξύ	20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,53	
Βαχενικό οξύ ή Εικοσιδιανικό οξύ	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,60	
Ερουκικό οξύ ή εικοσιδιενικό οξύ	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338,58	

Το βιοντήζελ μπορεί να αναμιχθεί με το ντήζελ σε όλες τις πιθανές αναλογίες. Τα μίγματα καθαρού βιοντήζελ – ντήζελ δηλώνονται με το ακρωνύμιο BXX, όπου XX το ποσοστό του καθαρού βιοντήζελ στο μίγμα. Πολλές χώρες και κυρίως η Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν θέσει στόχους για την συμμετοχή του βιοντήζελ στα καύσιμα μεταφορών σε όλο και αυξανόμενα ποσοστά. Σύμφωνα με την οδηγία 2009/28/EC το ποσοστό βιοντήζελ θα πρέπει να φτάσει το τουλάχιστον το 10% έως το 2020 για τις χώρες της ΕΕ [14]. Στην Ευρώπη βρίσκονται και οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή βιοντήζελ, με πρώτη την Γερμανία (28% της παγκόσμιας παραγωγής) και ακολουθούν Γαλλία (22%), Ισπανία (9,5%) και Ιταλία (8%) [15]. Άλλες χώρες με σημαντική παραγωγή είναι οι ΗΠΑ, Βραζιλία, Αργεντινή, Ταϊλάνδη.

1.2 Πρώτες ύλες

Θεωρητικά για την παρασκευή του βιοντήζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε φυτικό ή ζωικό προϊόν μπορεί να δώσει λίπος ή έλαιο, δηλαδή οποιαδήποτε πηγή τριγλυκεριδίων. Πρακτικά όμως μόνο συγκεκριμένες πηγές χρησιμοποιούνται, καθώς η επιλογή τους έχει να κάνει με τις ιδιαίτερες συνθήκες της χώρας παραγωγής, την απόδοση της πρώτης ύλης σε έλαιο, το κόστος και την διαθεσιμότητα. Οι κυριότερες πηγές είναι τα φυτικά έλαια και συγκεκριμένα τα έλαια που προέρχονται από καλλιέργειες φοίνικα στην τροπική Ασία, σόγιας στην Αμερική, ελαιοκράμβης και ηλίανθου στην Ευρώπη.

1.2.1 Φοινικέλαιο

Το φοινικέλαιο προέρχεται από το δέντρο του φοίνικα (*Elaeis guineensis*) και είναι το πιο άφθονο εδώδιμο λάδι παγκοσμίως, με την Μαλαισία και την Ινδονησία να είναι οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή. Το 90% της παραγωγής χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τροφίμων και το υπόλοιπο 10% για άλλες χρήσεις μεταξύ των οποίων η παρασκευή βιοντήζελ. Η κυριαρχία του φοινικέλαιου οφείλεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της καλλιέργειας του φοίνικα, καθώς διαθέτει την καλύτερη απόδοση ελαίου ανά στρέμμα, αλλά και το χαμηλό κόστος παραγωγής. Επιπλέον το φοινικέλαιο διαθέτει το καλύτερο ενεργειακό ισοζύγιο μεταξύ των ελαίων ενεργειακών φυτών, δηλαδή ενέργεια που παράγεται από την χρήση του προς ενέργεια που καταναλώνεται για την παρασκευή του. Δύο είδη ελαίων παράγονται από τον καρπό του φοίνικα. Το palm oil (φοινικέλαιο) από την σάρκα του καρπού και το palm kernel oil (φοινικοπυρηνέλαιο) από τον σπόρο (*Εικόνα 1-1*). Το palm oil περιέχει κυρίως παλμιτικό (16:0) και ελαϊκό οξύ (18:1) και περίπου 50% κορεσμένα λιπαρά οξέα, ενώ το palm kernel oil περιέχει κυρίως δαφνικό (12:0) και περισσότερο από 89% κορεσμένα λιπαρά οξέα. Εξαιτίας του υψηλού βαθμού κορεσμού του το φοινικέλαιο δίνει βιοντήζελ με υψηλή οξειδωτική σταθερότητα, μειονεκτεί όμως στις ψυχρές ιδιότητες περιορίζοντας την χρήση του σε θερμές χώρες εκτός και αν επεξεργασθεί με κατάλληλα πρόσθετα [2].



Εικόνα 1-1: Αριστερά φοινικόδεντρα και δεξιά ο καρπός τους.

1.2.2 Σογιέλαιο

Το σογιέλαιο προέρχεται από την καλλιέργεια της σόγιας (*Glycine max*), κυρίως στις ΗΠΑ, νοτιοανατολική Ασία και βόρεια λατινική Αμερική. Είναι το δεύτερο μετά το φοινικέλαιο έλαιο σε παραγωγή παγκοσμίως. Το περιεχόμενο σε έλαιο των σπόρων της σόγιας είναι μεταξύ 15% και 22% ανάλογα με τις συνθήκες καλλιέργειας και τα κυριότερα λιπαρά οξέα είναι το ελαϊκό (18:1) και το λινελαϊκό (18:2) [6,2].



Εικόνα 1-2: Καλλιέργεια σόγιας και ο σπόρος του φυτού.

1.2.3 Κραμβέλαιο

Η καλλιέργεια της ελαιοκράμβης (*Brassica napus*) είναι η κυριότερη πηγή για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ευρώπη. Η καλλιέργεια ευδοκιμεί στην βόρεια εύκρατη ζώνη, και οι σπόροι έχουν πάνω από 40% περιεκτικότητα σε έλαιο. Τα κυριότερα λιπαρά οξέα είναι το ελαϊκό (18:1) και λινελαϊκό (18:2) ενώ ανάλογα την ποικιλία μπορεί να περιέχει και ερουκικό (22:1) σε ποσοστά πάνω από 5% [2].



Εικόνα 1-3: Καλλιέργεια ελαιοκράμβης και ο σπόρος της.

1.2.4 Ηλιέλαιο

Το ηλιέλαιο παράγεται από τους σπόρους του φυτού ηλίανθος (*Εικόνα 1-4*). Ο ηλίανθος (*Helianthus annuus*) είναι μονοετής καλλιέργεια, κατάγεται από την Κ. και Ν. Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από ισπανούς εξερευνητές. Η καλλιέργεια του ηλίανθου έγινε δημοφιλής το 18ο αιώνα. Ο σπόρος του ηλίανθου περιέχει 30%- 45% έλαιο [2]. Η Ρωσία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιόσπορου και ακολουθείται από την Ανατολική Ευρώπη, την Αργεντινή και την ΕΕ. Οι χώρες που εξάγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιέλαιου είναι η Αργεντινή, οι ΗΠΑ και η Ανατολική Ευρώπη. Η ΕΕ παράγει 2,7 εκατ. τόνους ηλιόσπορου/έτος και εισάγει 1,6 εκατ. τόνους. Η Ιταλία που είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός βιοντήζελ στην Ευρώπη, χρησιμοποιεί σαν πρώτη ύλη κυρίως ηλίανθο, με το 10% της παραγωγής βιοντήζελ της Ε.Ε να προέρχεται από το συγκεκριμένο φυτό.



Εικόνα 1-4: καλλιέργεια ηλίανθου και οι σπόροι του φυτού.

1.2.5 Άλλες πηγές πρώτων υλών

Αυτές είναι οι κυριότερες καλλιέργειες παγκοσμίως, ενώ άλλες σημαντικές φυτικές πηγές για παραγωγή βιοντήζελ είναι τα βαμβακέλαιο, καλαμποκέλαιο, σησαμέλαιο, λάδι καρύδας και λινέλαιο. Ωστόσο το γεγονός ότι το έλαιο που

παράγουν αποτελεί εδώδιμο προϊόν έχει ως αποτέλεσμα την σχετικά υψηλή τιμή τους, καθώς ανταγωνίζεται την βιομηχανία τροφίμων. Γενικά η χρήση εδώδιμων ελαίων εγείρει ηθικά ερωτήματα γύρω από την χρήση τους για άλλους σκοπούς πλέον της σίτισης του πληθυσμού. Επίσης ακόμα και αν το σύνολο των εδώδιμων καλλιεργειών χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή βιοντήζελ, αυτό δεν θα επαρκούσε για να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα. Επομένως είναι αναγκαία η εξεύρεση εναλλακτικών πηγών ελαίων.

Τα μη εδώδιμα έλαια, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν αν και πάλι η καλλιέργειά τους είναι ανταγωνιστική με εδώδιμες καλλιέργειες, γι αυτό η επιλογή τους θα μπορούσε να αφορά είδη που ευδοκούν σε χέρσα εδάφη, ή για καλλιέργειες σε περιόδους αγρανάπαυσης από τις εδώδιμες. Κυριότερα μη εδώδιμα έλαια προέρχονται από καλλιέργειες *jatropha*, *jojoba*, *Pongamia pinnata*, καουτσούκ και καστορέλαιο.

Η χρήση χρησιμοποιημένων μαγειρικών λαδιών, καθώς επίσης και η χρήση υπολειμμάτων από την επεξεργασία φυτικών και ζωικών προϊόντων, όπως οι μη εδώδιμοι καρποί και σπόροι, απόβλητα σφαγείων και ελαιοτριβείων, αλλά και τα απόβλητα από την χρήση του καφέ, αποτελούν σημαντικές εναλλακτικές πηγές ελαίου με κύριο χαρακτηριστικό την χαμηλή τιμή αγοράς τους.

Η χρήση αλγών και μικροφυκών για παραγωγή ελαίου έχει αρχίσει να γίνεται ενδιαφέρουσα, καθώς δεν ανταγωνίζεται χερσαίες καλλιέργειες και αποδίδει μεγάλες ποσότητες μη εδώδιμου ελαίου. Οι αποδόσεις των αλγών ανά εκτάριο προβλέπεται ότι είναι μεγαλύτερες από οποιοδήποτε είδος χερσαίου φυτού (π.χ. η απόδοση μπορεί να είναι από 7 έως και 31 φορές μεγαλύτερη από αυτή του φοίνικα). Επίσης μπορούν να καλλιεργηθούν οπουδήποτε είναι διαθέσιμο ένα υδατικό περιβάλλον και ηλιακό φως, ενώ μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης συμβάλλουν στην ανακύκλωση του CO₂ της ατμόσφαιρας [7].

1.3 Τρόποι παραγωγής καυσίμων από φυτικά και ζωικά έλαια

1.3.1 Απευθείας χρήση

Τα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως υποκατάστατα των συμβατικών καυσίμων, καθώς έχουν υψηλό θερμικό περιεχόμενο που φτάνει στο 90% του ντήζελ [8]. Στην παγκόσμια έκθεση του 1900 στο Παρίσι είχε γίνει η πρώτη

επίδειξη μιας μηχανής ντήζελ που δούλευε εξολοκλήρου με χρήση φυσικέλαιου χωρίς καμία τροποποίηση [11]. Ωστόσο η απευθείας χρήση των ελαίων παρουσιάζει διάφορα μειονεκτήματα όπως αυξημένες αποθέσεις κοκ και άνθρακα δυσχεραίνοντας την λειτουργία των εγχυτήρων, προβληματική λίπανση και εισχώρηση στο λιπαντικό λάδι. Το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι το υψηλό ιξώδες των φυτικών ελαίων (11-17 φορές υψηλότερο του πετρελαϊκού ντήζελ) και η μικρή πτητικότητα που οδηγούν σε κακή ατομοποίηση, ελλιπή καύση και αυξημένες αποθέσεις στους εγχυτήρες και τα μέρη του θαλάμου καύσης. Προκειμένου να επιλυθούν τα προβλήματα αυτά είναι απαραίτητη η μείωση του ιξώδους στα επίπεδα του πετρελαϊκού ντήζελ [9].

1.3.2 Αραίωση και μικρογαλακτώματα

Ένας άμεσος τρόπος για να μειωθεί το ιξώδες είναι να γίνει αραίωση του ελαίου με πετρέλαιο ντήζελ. Για παράδειγμα μία αναλογία 25/75 ηλιέλαιου/ντήζελ κατά όγκο έδωσε μίγμα με ιξώδες 4.88 cSt στους 40 °C , ενώ μίγμα 50/50 σογιέλαιο/μίγμα από παραφίνες-ναφθένια είχε ιξώδες 5.12 cSt. [8].

Μία δεύτερη τεχνική μείωσης του ιξώδους είναι μέσω δημιουργίας μικρογαλακτωμάτων με χρήση αλκοολών μικρής αλυσίδας (μεθανόλη – αιθανόλη). Τα μικρογαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά σταθερές κolloειδείς διασπορές ελαίου, αλκοόλης και ενός αμφίφυλου συστατικού, συνήθως 2-οκτανόλη [10,8,6].

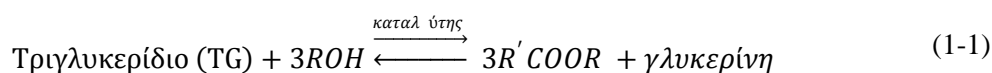
1.3.3 Πυρόλυση

Η πυρόλυση πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, παρουσίας κάποιου καταλύτη και απουσίας οξυγόνου, κατά τις οποίες συμβαίνει σπάσιμο χημικών δεσμών μεγάλων μορίων προς σχηματισμό μικρότερων. Τα προϊόντα της πυρόλυσης είναι δύσκολο να προβλεφθούν καθώς οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μπορούν να πάρουν διάφορες οδούς, με τα κυριότερα να είναι αλκάνια, αλκένια, αλκαδιένια, αρωματικές ενώσεις και καρβοξυλικά οξέα [5,10,8].

1.3.4 Μετεστεροποίηση

Η διεργασία της μετεστεροποίησης περιλαμβάνει την αντικατάσταση μιας αλκοόλης στο μόριο ενός εστέρα με μία άλλη αλκοόλη. Στην περίπτωση των τριγλυκεριδίων που περιέχονται στα έλαια γίνεται αντικατάσταση της γλυκερίνης με μόρια κατάλληλης αλκοόλης, συνήθως μεθανόλης. Έχουμε δηλαδή την αντίδραση τριών μορίων αλκοόλης με ένα μόριο τριγλυκεριδίου και ως προϊόντα παίρνουμε τρία μόρια εστέρων και ένα μόριο γλυκερίνης (1-1). Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή και

μπορεί να λάβει χώρα υπό βασικές ή όξινες συνθήκες κατάλυσης, παρουσία είτε ομογενούς είτε ετερογενούς καταλύτη. Αν και στοιχειομετρικά χρειάζονται τρία μόρια αλκοόλης για κάθε μόριο τριγλυκεριδίου, πρακτικά χρειάζεται μία περίσσεια αλκοόλης ώστε να μετακινηθεί η ισορροπία προς την μέγιστη απόδοση σε εστέρες.



Συνήθως η αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες ομογενούς βασικής κατάλυσης, καθώς η διαδικασία αυτή πλεονεκτεί ως προς την όξινη κατάλυση, κυρίως λόγω του πολύ υψηλότερου ρυθμού αντίδρασης. Οι βασικοί καταλύτες (KOH, NaOH, CH₃ONa) είναι δραστικότεροι σε ήπιες συνθήκες και επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Ωστόσο η χρήση τους περιορίζεται σε έλαια με μικρό αριθμό οξύτητας και περιεχόμενο νερό, καθώς η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων οδηγεί σε αντιδράσεις σαπωνοποίησης καταναλώνοντας τον καταλύτη. Σε περιπτώσεις υψηλής οξύτητας του ελαίου προτιμάται η όξινη κατάλυση, με συνηθισμένους καταλύτες τα θειικά και υδροχλωρικά οξέα.

Τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης περιλαμβάνουν την γλυκερίνη, την αλκοόλη που δεν αντέδρασε και τους εστέρες των λιπαρών οξέων, καθώς και μικρότερες ποσότητες μονο-, δι- και τρι- γλυκεριδίων. Αφού γίνει διαχωρισμός και εξευγενισμός, οι εστέρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο καθώς έχουν ιδιότητες παρόμοιες με το πετρελαϊκό ντήζελ. Αν και διαθέτουν το ίδιο προφίλ λιπαρών οξέων με το έλαιο από το οποίο προήλθαν, το ιξώδες τους είναι μειωμένο κατά δέκα φορές, ενώ οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες είναι βελτιωμένες [1,9].

1.4 Προδιαγραφές βιοντήζελ

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοντήζελ που προκύπτει από την μετεστεροποίηση λιπών και ελαίων μπορεί να διαφέρουν σημαντικά, ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε, την τεχνική παραγωγής και τις συνθήκες της αντίδρασης. Προκειμένου να μπορεί να γίνει η χρήση του ως υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ, είτε αυτούσιο είτε σε μίγματα, είναι απαραίτητο να πληρεί κάποιες προδιαγραφές, ως προς τα χαρακτηριστικά του. Η τήρηση αυτών των προδιαγραφών εγγυάται την σωστή λειτουργία κατά την καύση και την αποφυγή

φθορών στη μηχανή, την σταθερότητα κατά την αποθήκευση και την χρήση των ίδιων εγκαταστάσεων και μηχανημάτων με το πετρελαϊκό ντήζελ.

Πίνακας 1-2: Ευρωπαϊκές προδιαγραφές για το βιοντήζελ, EN 14214:2012 [16].

Ιδιότητα	Μονάδα	Όρια		Μέθοδος δοκιμής
		min	max	
Περιεχόμενο σε Εστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	120	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου	-	51,0	-	EN ISO 5165
Θεική Τεφρά	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Ολική Μόλυνση	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση Ελάσματος Χαλκού (3h στους 50 °C)	rating	-	1 degree	EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα, 110 °C	hours	8,0	-	prEN 15751 EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g iodine/100 g	-	120	EN 14111
Λινολενικός μεθυλεστέρας	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Πολυακόρεστα (> 4)	% (m/m)	-	1	
Μεθανόλη	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Τριγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Περιεκτικότητα σε φωσφόρο	mg/kg	-	4,0	EN 14107
Group I μέταλλα (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108
Group II μέταλλα (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14109 EN 14538

Το EN 14214 (Πίνακας 1-2) [16] είναι ένα ευρωπαϊκό πρότυπο που περιγράφει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους δοκιμών για τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), τον πιο κοινό τύπο του βιοντήζελ και είναι βασισμένο στο προγενέστερο γερμανικό πρότυπο DIN 51606. Το ευρωπαϊκό πρότυπο δίνει όλα τα σχετικά χαρακτηριστικά, τις απαιτήσεις και τις μεθόδους δοκιμής για τους FAME, ώστε να καθορίσει το προϊόν που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κινητήρων ντήζελ.

Το αντίστοιχο αμερικάνικο πρότυπο είναι το ASTM 5671 (Πίνακας 1-3). Αν και παρόμοιο με το ευρωπαϊκό, το αμερικάνικο πρότυπο θεωρείται πιο ελαστικό όσον αφορά αρκετές από τις παραμέτρους. Ειδικά για την οξειδωτική σταθερότητα το όριο στο αμερικάνικο πρότυπο είναι στις 3 ώρες ενώ για το ευρωπαϊκό το όριο φτάνει στις 8 ώρες. Τα μίγματα βιοντήζελ με ντήζελ πρέπει να τηρούν τα όρια που υπάρχουν και για το καθαρό ντήζελ (EN 590). Τα μίγματα χαρακτηρίζονται ως "B", ακολουθούμενα από έναν αριθμό που υποδηλώνει το ποσοστό βιοντήζελ. Για παράδειγμα: B100 είναι καθαρό βιοντήζελ, B99 είναι 99% βιοντήζελ, 1% ντήζελ, B20 είναι 20% βιοντήζελ και 80% ντήζελ, κοκ.

Πίνακας 1-3: Αμερικανικές προδιαγραφές για το βιοντήζελ B100, ASTM D6751.

Ιδιότητα	Μονάδες	Grade S15 Όρια	Grade S500 Όρια	Μέθοδος Δοκιμής
Ασβέστιο-Μαγνήσιο, συνδυασμένα	ppm (mg/kg)	5 max	5 max	EN 14538
Σημείο ανάφλεξης	°C	93 min	93 min	D 93
Περιεχόμενο μεθάνολης	% volume	0,2 max	0,2 max	EN 14110
Νερό και ιζήματα	% volume	0,050 max	0,050 max	D 2709
Κινηματικό ιξώδες, 40°C	mm ² /s	1,9-6,0	1,9-6,0	D 445
Θειική Τέφρα	% mass	0,020 max	0,020 max	D 874
Θείο	% mass (ppm)	0,0015 max	0,05 max	D 5453
Διάβρωση Ελάσματος Χαλκού		No. 3 max	No. 3 max	D 130
Αριθμός Κετανίου		47 min	47 min	D 613
Σημείο θάλωσης	°C	Report	Report	D 2500
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% mass	0,050 max	0,050 max	D 4530
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0,50 max	0,50 max	D 664
Ελεύθερη Γλυκερίνη	% mass	0,020	0,020	D 6584
Ολική Γλυκερίνη	% mass	0,240	0,240	D 6584
Περιεκτικότητα σε Φωσφόρο	% mass	0,001 max	0,001 max	D 4951
Θερμοκρασία απόσταξης, 90 %απόσταγμα	°C	360 max	360 max	D 1160
Νάτριο- Κάλιο	ppm(mg/kg)	5 max	5 max	EN 14538
Οξειδωτική Σταθερότητα	hours	3 min	3 min	EN 14112

Το ιξώδες είναι η σημαντικότερη ίσως παράμετρος που πρέπει να τηρείται εντός των προδιαγραφών, καθώς είναι ο κυριότερος λόγος που τα έλαια υπόκεινται σε μετεστεροποίηση. Για την αποφυγή προβλημάτων κατά την χρήση στους εγχυτήρες και τον σωστό διασκορπισμό του καυσίμου είναι απαραίτητο το ιξώδες να έχει τιμή κοντά σε αυτή του πετρελαϊκού ντήζελ. Η πυκνότητα του καυσίμου επηρεάζει εξίσου

την συμπεριφορά του κινητήρα. Το βιοντήζελ έχει κατά κανόνα πυκνότητα λίγο μεγαλύτερη από αυτή του ορυκτού ντήζελ, άρα μικρότερος όγκος καυσίμου περιέχει μεγαλύτερη μάζα. Επειδή οι αντλίες ψεκασμού του καυσίμου μετράνε το καύσιμο που θα περάσει στον θάλαμο καύσης κατ' όγκο και όχι κατά μάζα, η μεγαλύτερη ή μικρότερη μάζα καυσίμου που ψεκάζεται εξαρτάται από την πυκνότητα. Επομένως, το ποσοστό του αέρα που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου και το ενεργειακό περιεχόμενο της καύσης επηρεάζονται από την πυκνότητα του καυσίμου.

Το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αυξάνεται σε ψυχρό περιβάλλον. Αυτό προκαλεί προβλήματα στις ιδιότητες ροής του καυσίμου σε χώρες με ψυχρό κλίμα. Προκειμένου το βιοντήζελ να ανταποκρίνεται σε τέτοιες συνθήκες, πρέπει να διαθέτει ικανοποιητικές ψυχρές ιδιότητες: σημείο θόλωσης (cloud point, CP), σημείο ροής (pour point, PP) και σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point, CFPP). Επειδή η συμπεριφορά του βιοντήζελ εξαρτάται από την θερμοκρασία, οι τιμές των παραμέτρων αυτών δεν προσδιορίζονται στα πρότυπα EN 14214 και ASTM D6751. Κάθε χώρα, ανάλογα με τις κλιματικές συνθήκες και την εποχή του χρόνου ορίζει τα αποδεκτά όρια για το CFPP.

Ο αριθμός κετανίου του βιοντήζελ είναι συνήθως μεγαλύτερος από το όριο του 51 και αρκετά μεγαλύτερος από το πετρελαϊκό ντήζελ. Αυτό οφείλεται στο ότι το βιοντήζελ αποτελείται κυρίως από εστέρες με μακριές αλυσίδες ατόμων άνθρακα, παρόμοιες με το μόριο του δεκαεξανίου που λειτουργεί ως πρότυπο για τον αριθμό 100. Αντίθετα το πετρελαϊκό ντήζελ αποτελείται από μίγμα υδρογονανθράκων με αλυσίδες 12-20 άτομα άνθρακα, καθώς και κυκλοαλκάνια και αρωματικές ενώσεις που μειώνουν το αριθμό κετανίου.

Το σημείο ανάφλεξης είναι ένας παράγοντας που έχει να κάνει με την ασφάλεια του καυσίμου κατά τον χειρισμό του. Ένα από τα πλεονεκτήματα του βιοντήζελ είναι το υψηλότερο σημείο ανάφλεξης σε σχέση με το πετρέλαιο. Ενδεικτικά το ορυκτό ντήζελ παρουσιάζει σημεία ανάφλεξης που κυμαίνονται μεταξύ 55–66°C ενώ η αντίστοιχη τιμή για τη βενζίνη είναι μικρότερη από –40°C. Αντίθετα το βιοντήζελ διαθέτει πολύ υψηλό σημείο ανάφλεξης (> 150°C), με αποτέλεσμα να παρουσιάζει πολύ χαμηλό κίνδυνο πυρκαγιάς. Ωστόσο η παρουσία αλκοόλης στο βιοντήζελ μπορεί να μειώσει σημαντικά το σημείο ανάφλεξης, γι αυτό και το όριο

αυτό ουσιαστικά περιορίζει την περιεκτικότητα σε αλκοόλη σε πολύ χαμηλά ποσοστά.

Η παρουσία νερού, ο αριθμός οξύτητας, και η οξειδωτική σταθερότητα έχουν να κάνουν με την σταθερότητα του καυσίμου κατά την αποθήκευση και την αποφυγή αλλοίωσης των χαρακτηριστικών του. Νερό μπορεί να παραμένει στο βιοντήζελ μετά την διαδικασία εξευγενισμού του, ή να συσσωρευτεί κατά την αποθήκευση λόγω φαινομένων συμπύκνωσης και εξαιτίας της αυξημένης σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ απορροφητικότητάς του. Η παρουσία νερού οδηγεί σε υδρόλυση των εστέρων προς ελεύθερα λιπαρά οξέα, αυξάνοντας την ολική οξύτητα. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα με την σειρά τους μπορεί να επιταχύνουν μέσω μηχανισμών οξείδωσης την υποβάθμιση του βιοντήζελ. Η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα μέτρο της αντίστασης στην υποβάθμιση του καυσίμου μέσω της οξείδωσης και η αδυναμία τήρησης της προδιαγραφής των 8 ωρών αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα μειονεκτήματα του βιοντήζελ. Η προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών στο βιοντήζελ είναι συχνά ο μόνος τρόπος για να επιτευχθεί σύγκληση με την προδιαγραφή. Ο αριθμός ιωδίου που υπάρχει σαν προδιαγραφή στο ευρωπαϊκό πρότυπο έχει ως στόχο επίσης τον αποκλεισμό βιοντήζελ που διαθέτει μεγάλο αριθμό διπλών δεσμών και άρα είναι ευκολότερο να οξειδωθεί.

Οι προδιαγραφές για την τελική περιεκτικότητα του καυσίμου σε εστέρες, μεθανόλη, μονο- δι- και τρι- γλυκερίδια και γλυκερόλη έχουν στόχο την διαφύλαξη των κατάλληλων συνθηκών αντίδρασης, διαχωρισμού και εξευγενισμού, ώστε το τελικό προϊόν να είναι ομοιογενές και να έχει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Το EN 14214 θέτει περιορισμούς στη περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος (18:3) εξαιτίας της τάσης τους να οξειδώνονται. Ωστόσο, το όριο (12%) είναι ρυθμισμένο έτσι ώστε να μην αποκλείουν το υψηλό σε περιεκτικότητα λινολενικού οξέος έλαιο από κραμβέλαιο, την σημαντικότερη πρώτη ύλη για βιοντήζελ στην Ευρώπη. Η προδιαγραφή για μη ύπαρξη FAME με ≥ 4 διπλούς δεσμούς (1%) χρησιμεύει για την εξάλειψη των ιχθυελαίων ως πρώτη ύλη βιοντήζελ, καθώς τα λιπαρά οξέα που προέρχονται από ψάρια είναι ακόμα πιο επιρρεπή στην οξείδωση.[9,6,2,10]

1.5 Σύγκριση με το συμβατικό ντήζελ

Το βιοντήζελ προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και άρα έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα απέναντι στα ορυκτά καύσιμα. Οι πρώτες ύλες μπορούν να παραχθούν τοπικά και άρα η παραγωγή βιοντήζελ βοηθά στην απεξάρτηση των τοπικών οικονομιών από τις εισαγωγές πετρελαίου. Η φιλικότητα προς το περιβάλλον αντικατοπτρίζεται στην ανανεωσιμότητα των πρώτων υλών σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα που δεν είναι ανεξάντλητα, στους μειωμένους ρύπους κατά την χρήση, αλλά και στην σημαντική μείωση των αερίων του θερμοκηπίου, καθώς το CO₂ που απελευθερώνεται θα επαναδεσμευτεί κατά την καλλιέργεια της πρώτης ύλης.

1.5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Εκτός από το γεγονός ότι το βιοντήζελ προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, πλεονεκτεί και σε μία σειρά από τεχνικές προδιαγραφές σε σχέση με το ντήζελ από πετρέλαιο. Το βιοντήζελ διαθέτει ιξώδες λίγο μεγαλύτερο αλλά παρόμοιο με το πετρελαϊκό ντήζελ, ενώ το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε οξυγόνο του προσδίδει μεγαλύτερο αριθμό κετανίου αλλά μικρότερη θερμότητα καύσης. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του βιοντήζελ (39–41 MJ/kg) είναι ελαφρώς μικρότερη από ότι του πετρελαϊκού ντήζελ (43 MJ/kg) [6]. Το μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης που διαθέτει το βιοντήζελ το καθιστά πιο ασφαλές κατά την αποθήκευση τον χειρισμό και την μεταφορά. Από την άλλη διαθέτει υψηλά σημεία ροής και θόλωσης κάτι που έχει αρνητικές συνέπειες κατά την λειτουργία του κινητήρα σε ψυχρό περιβάλλον. Επίσης σε αντίθεση με το συμβατικό ντήζελ είναι λιγότερο σταθερό ως προς την οξειδωση, κάτι που κάνει αναγκαία την χρήση κατάλληλων αντιοξειδωτικών ουσιών [1,2,3].

1.5.2 Εκπομπές καυσαερίων

Η χρήση βιοντήζελ παρουσιάζει γενικά μία καλύτερη συμπεριφορά ως προς τις εκπομπές καυσαερίων. Λόγω της απουσίας θείου στην πρώτη ύλη του ελαίου, οι εκπομπές SO₂ είναι σχεδόν μηδενικές. Το οξυγόνο που περιέχουν οι εστέρες του βιοντήζελ βοηθάει στην καλύτερη καύση, που οδηγεί σε μικρότερες εκπομπές CO, H/C και σωματιδίων καπνού και αιθάλης. Επιπλέον το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών CO₂ που απελευθερώνονται θα ξαναδεσμευτούν κατά την παραγωγή της πρώτης ύλης, άρα δεν συνεισφέρει στην αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου. Οι εκπομπές NO_x από την άλλη φαίνεται να είναι μεγαλύτερες κατά την καύση βιοντήζελ, κάτι που ίσως συνδέεται με τον μεγαλύτερο αριθμό κετανίου και το περιεχόμενο οξυγόνο [3,4].

1.5.3 Απόδοση κινητήρα

Το βιοντήζελ έχει παρόμοια θερμική απόδοση με το συμβατικό ντήζελ, αλλά η κατανάλωση είναι μεγαλύτερη καθώς το ενεργειακό περιεχόμενο είναι μικρότερο. Η θερμοκρασία των καυσαερίων του βιοντήζελ είναι μικρότερη, κάτι που υποδεικνύει ότι η ανάφλεξη ξεκινάει νωρίτερα και η περίοδος εκτόνωσης διαρκεί περισσότερο [5]. Αυτό είναι σε συμφωνία με το γεγονός ότι το βιοντήζελ διαθέτει μεγαλύτερο αριθμό κετανίου από ότι το πετρελαϊκό ντήζελ. Επίσης η ροπή και η ισχύς είναι μειωμένες, ειδικά στις υψηλές στροφές, ενώ παρατηρούνται περισσότερες επικαθίσεις στους εγχυτήρες [3]. Γενικά όμως η χρήση βιοντήζελ δεν απαιτεί σημαντικές αλλαγές στον κινητήρα.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του βιοντήζελ στην χρήση του είναι η λιπαντική του ικανότητα, καθώς προσφέρει αυξημένη προστασία στα κινητά μέρη της μηχανής. Οι λιπαντικές ιδιότητες του βιοντήζελ οφείλονται στην χημική του δομή και την παρουσία οξυγόνου, που συμβάλει στην καλύτερη αλληλεπίδραση του καυσίμου με τις μεταλλικές επιφάνειες βελτιώνοντας την μεταξύ τους επαφή [2]. Η φθορά που υφίσταται η μηχανή με την χρήση συμβατικού ντήζελ μειωμένης περιεκτικότητας σε θείο είναι διπλάσια από ότι με βιοντήζελ. Η προσθήκη δε βιοντήζελ σε συμβατικό ντήζελ βοηθάει σημαντικά στην καλύτερη λίπανση των μερών που έρχονται σε επαφή με το καύσιμο. Ακόμα και η προσθήκη βιοντήζελ σε ποσοστό 1% οδηγεί σε αύξηση της λιπαντικής ικανότητας κατά 30%. Αυτό έχει γίνει πολύ σημαντικό καθώς πλέον η περιεκτικότητα του ντήζελ σε θείο επιβάλλεται για περιβαλλοντικούς λόγους να είναι περιορισμένη και έτσι η χρήση μιγμάτων με βιοντήζελ επαναφέρει την λιπαντική ικανότητα του καυσίμου.

Μειονέκτημα αποτελεί η οξειδωτική αστάθεια του βιοντήζελ που μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της οξύτητας και κατά συνέπεια σε διάβρωση των μεταλλικών μερών. Επίσης η μεγαλύτερη διάχυση στο λιπαντικό του κινητήρα μπορεί να προκαλέσει προβλήματα με την συσσώρευσή του στο δοχείο λίπανσης [3].

1.5.4 Τοξικότητα – βιοαποικοδομησιμότητα

Το βιοντήζελ είναι αρκετά λιγότερο τοξικό από το συμβατικό ντήζελ, καθώς δεν περιέχει καθόλου πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Επίσης είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο, καθώς το διαθέσιμο οξυγόνο συμβάλει στην διαδικασία αυτή γιατί είναι εύκολα προσβάσιμο από τα ένζυμα που την συντελούν. Σε μελέτη

των Pasqualino κ.α. [13] το βιοντήζελ μετά από 28 ημέρες παρουσιάζει βιοαποικοδομησιμότητα σε ποσοστό 98% αντί 56% και 50% για την βενζίνη και το ντήζελ αντίστοιχα, ενώ σε άλλη μελέτη τα ποσοστά αυτά είναι 95% για το βιοντήζελ και 40% για το συμβατικό ντήζελ [5]. Στην βιοαποικοδομησιμότητα βοηθάει και το γεγονός ότι το βιοντήζελ απορροφάει περισσότερο νερό από ότι το συμβατικό ντήζελ, αν και αυτό έχει και αρνητικές συνέπειες. Το περιεχόμενο νερό που στο βιοντήζελ είναι αυξημένο σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το ίδιο το βιοντήζελ αποτελεί τροφή για διάφορους μικροοργανισμούς, ευνοούν την ανάπτυξη μικροβίων που μπορεί να πολλαπλασιαστούν σε μεγάλους αριθμούς και να προκαλέσουν προβλήματα κατά την αποθήκευση και χρήση του [3,4].

2 Παραγωγή αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων

Η μεθανόλη είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη αλκοόλη στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης, κυρίως λόγω του μικρότερου κόστους αγοράς. Η μετεστεροποίηση όμως μπορεί να επιτευχθεί και με οποιαδήποτε άλλη μικρού μήκους αλυσίδας αλκοόλη, όπως αιθανόλη, προπανόλη, βουτανόλη και αμυλική αλκοόλη. Σε μελέτη των Freedman κ.α. η χρήση μεθανόλης, αιθανόλης και βουτανόλης, οδήγησε σε παρόμοιες αποδόσεις εστέρων μεταξύ 96-98% [17]. Η χρήση διακλαδισμένων αλκοολών οδηγεί σε εστέρες με ιδιαίτερα καλά χαρακτηριστικά ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, αν και το υψηλό κόστος και οι σύνθετες συνθήκες παραγωγής καθιστούν πρακτικά ακατάλληλη τη χρήση τους [18]. Η αιθανόλη αποτελεί την αμέσως πιο διαδεδομένη αλκοόλη μετά την μεθανόλη, καθώς το βιοντήζελ που προκύπτει έχει παρόμοια χαρακτηριστικά και οι συνθήκες παραγωγής δεν διαφέρουν σημαντικά.

2.1 Σύγκριση FAEE και FAME

Η επιλογή της αιθανόλης αντί για μεθανόλη έχει μερικά ιδιαίτερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που οφείλονται στην φύση και προέλευση της αλκοόλης, την διαδικασία μετεστεροποίησης, και στα αποτελέσματα από την χρήση των αντίστοιχων εστέρων.

2.1.1 Προέλευση και φύση των αλκοολών

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα έγκειται στο γεγονός ότι η αιθανόλη μπορεί να προέλθει από ανανεώσιμες γεωργικές πηγές, όπως η χρήση λιγνοκυτταρικής βιομάζας, καλλιέργειες ζαχαροκάλαμου, σιταριού και καλαμποκιού, σε αντίθεση με την μεθανόλη που προέρχεται από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου. Η χρήση άρα αιθανόλης θα οδηγούσε σε μία πλήρως ανανεώσιμη και φιλική στο περιβάλλον διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ, καθώς η χρήση μεθανόλης δεν παύει την εξάρτηση από τα πετρελαϊκά αποθέματα [19]. Η τιμή της μεθανόλης εξαρτάται από την τιμή του αργού πετρελαίου που σημαίνει ότι δεν υπάρχει σταθερότητα στην εξασφάλισή της. Η αιθανόλη εξακολουθεί να είναι πιο ακριβή από την μεθανόλη, εκτός από χώρες όπως η Βραζιλία, όπου η παραγωγή αιθανόλης κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα [20].

Οι φυσικές ιδιότητες των δύο αλκοολών είναι παρόμοιες (*Πίνακας 2-1*), με την αιθανόλη να έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού, κάτι που έχει αντίκτυπο στην θερμοκρασία παραγωγής βιοντήζελ, καθώς απαιτείται περισσότερη ενέργεια. Και οι

δύο αλκοόλες είναι παρόμοια διαλυτές στο νερό, όμως η αιθανόλη είναι περισσότερο διαλυτή στα έλαια, οπότε κατά την διαδικασία μετεστεροποίησης είναι ευκολότερη η επίτευξη μονοφασικού μίγματος με λιγότερη ανάδευση. Επιπλέον, δεν υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς μάζας για να καθυστερούν την αντίδραση [21]. Επίσης η αιθανόλη είναι λιγότερο τοξική και πτητική από την μεθανόλη κάτι που κάνει ασφαλέστερο και ευκολότερο τον χειρισμό της [12].

Πίνακας 2-1: Φυσικές ιδιότητες μεθανόλης – αιθανόλης.

	Μεθανόλη	Αιθανόλη
Μοριακό βάρος	31,0419 g/mol	46,0684 g/mol
Φυσική κατάσταση	Υγρή	Υγρή
Σημείο Τήξης	-98 °C	-114 °C
Σημείο Βρασμού	64,7 °C	78 °C
Πυκνότητα	0,791 g/cm ³	0,789 g/cm ³
Διαλυτότητα	Διαλυτή στο νερό	Διαλυτή στο νερό

2.1.2 Συνθήκες αντίδρασης μετεστεροποίησης

Η αντίδραση μετεστεροποίησης που λαμβάνει χώρα με την χρήση αιθανόλης, είναι παρόμοια με αυτή της χρήσης μεθανόλης, παρουσιάζει όμως αρκετές δυσκολίες. Η μεθανόλη είναι γενικά πιο ενεργή σε σχέση με την αιθανόλη, κάτι που οφείλεται στην μεγαλύτερη πολικότητα, και μικρότερο μέγεθος του μορίου της [2]. Είναι ευκολότερα διαλυτή στους βασικούς καταλύτες και αντιδρά ευκολότερα με τα τριγλυκερίδια [10]. Καθώς η αντίδραση δίνει την καλύτερη απόδοση σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο βρασμού της χρησιμοποιούμενης αλκοόλης, η χρήση αιθανόλης απαιτεί μεγαλύτερα ποσά ενέργειας.

Το βασικότερο πρόβλημα που προκύπτει από την χρήση αιθανόλης κατά την μετεστεροποίηση είναι η δημιουργία γαλακτωμάτων. Η παρουσία μονό- και δι-γλυκεριδίων, καθώς και σάπωνες που δημιουργήθηκαν κατά την σαπωνοποίηση ελεύθερων λιπαρών οξέων, δυσκολεύουν τον διαχωρισμό και τον εξευγενισμό της εστερικής φάσης. Τα γαλακτώματα δημιουργούνται εν μέρει εξαιτίας των μονό- και δι-γλυκεριδίων, τα οποία διαθέτουν συγχρόνως πολικά υδροξύλια και μη πολικές ανθρακικές αλυσίδες. Το μεγαλύτερο μέγεθος του μη πολικού μέρους της αιθανόλης σε σχέση με την μεθανόλη, βοηθά στην σταθεροποίηση αυτών των γαλακτωμάτων [22]. Επιπλέον η περίσσεια αιθανόλης μετά το τέλος της αντίδρασης είναι εξίσου διαλυτή στην γλυκερινική και στην εστερική φάση, και για υψηλές αναλογίες αιθανόλης : ελαίου οδηγεί σε μη σαφή διαχωρισμό [19,23]. Αντίθετα η χρήση

μεθανόλης οδηγεί σε εύκολο διαχωρισμό φάσεων και διάσπαση των γαλακτωμάτων. Σε μελέτη των Mendow κ.α. η χρήση αιθανόλης οδήγησε στη δημιουργία τριπλάσιας ποσότητας σαπώνων σε σχέση με την μεθανόλη για τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης [20].

Μία άλλη διαφορά που οφείλεται στην στοιχειομετρία της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι ότι η χρήση αιθανόλης οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις προϊόντος. Καθώς το MB της αιθανόλης είναι μεγαλύτερο από αυτό της μεθανόλης, το τελικό προϊόν, δεδομένου ότι η μετατροπή είναι ίδια, θα διαθέτει μεγαλύτερη μάζα. Στην περίπτωση που ένα εργοστάσιο έχει δυναμικότητα 300.000 t/y παραγωγής μεθυλεστέρων, στην περίπτωση χρήσης αιθανόλης αυτή θα αυξηθεί κατά 12.000 t/y [20].

2.1.3 Ιδιότητες

Οι αιθυλεστέρες παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους μεθυλεστέρες, όσον αφορά τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Το επιπλέον άτομο άνθρακα που υπάρχει στο μόριο αιθανόλης αυξάνει ελαφρώς την περιεκτικότητα θερμότητας και τον αριθμό κετανίου για τους αιθυλεστέρες [24]. Επίσης οι αιθυλεστέρες διαθέτουν καλύτερες ψυχρές ιδιότητες, όπως σημείο ροής, σημείο θόλωσης και σημείο απόφραξης φίλτρου [19]. Ακόμα, η οξειδωτική σταθερότητα και η ικανότητα λίπανσης είναι μεγαλύτερες, ενώ διαθέτουν μικρότερο αριθμό ιωδίου. Μειονέκτημα αποτελεί το υψηλότερο ιξώδες και αριθμός οξύτητας, σε σχέση με τους μεθυλεστέρες [25].

2.1.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις – απόδοση καυσίμου

Από περιβαλλοντικής απόψεως η χρήση αιθυλεστέρων είναι πλεονεκτικότερη των μεθυλεστέρων καθώς κατά την χρήση τους παράγονται λιγότερες εκπομπές CO, NOx και καπνού. Οι Makareviciene και Janulis μελέτησαν τις εκπομπές μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων από κραμβέλαιο και σύγκριναν με τις εκπομπές πετρελαϊκού ντήζελ [26]. Με την χρήση αιθυλεστέρων παρατηρήθηκε μείωση εκπομπών HC κατά 53%, εκπομπών CO κατά 7,2% και πυκνότητα του καπνού κατά 72,6% σε σύγκριση με τις εκπομπές ορυκτών καυσίμων ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, μειώθηκαν κατά 782,87 g/kWh. Επίσης βρέθηκε ότι οι αιθυλεστέρες κραμβέλαιου βιοαποικοδομούνται πιο γρήγορα

σε υδατικό περιβάλλον από τους μεθυλεστέρες κραμβέλαιου και ακόμα γρηγορότερα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα ντήζελ. Συγκεκριμένα σε μία περίοδο 21 ημερών, 97.7% των μεθυλεστέρων, 98% των αιθυλεστέρων και μόνο 61.3% του ορυκτού ντήζελ είχε αποικοδομηθεί. Σε μελέτη των Peterson και Reece όπου έγινε χρήση μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων κραμβέλαιου σε κινητήρα αυτοκινήτου οι αιθυλεστέρες παρουσίασαν μείωση 8,7% στις εκπομπές HC, 4,3% στις εκπομπές CO και 3,4% στις εκπομπές NOx σε σύγκριση με τους μεθυλεστέρες [27]. Σε δοκιμή με όχημα της Dodge και τον ίδιο με την προηγούμενη μελέτη κινητήρα που τροφοδοτείται με αιθυλεστέρες που παρήχθησαν από κραμβέλαιο, καλύφθηκε μία συνολική απόσταση 14.069 χιλιομέτρων και ελέγχθησαν η απόδοση του κινητήρα και η συμπεριφορά ως προς τις εκπομπές. Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των εκπομπών υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου, σε σχέση με την χρήση πετρελαϊκού ντήζελ. Αν και παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ισχύος και της οικονομίας καυσίμου, όπως αναμενόταν για βιοντήζελ, ο κινητήρας δεν παρουσίασε κανένα πρόβλημα από την χρήση των αιθυλεστέρων [28].

2.2 Αντίδραση αιθανόλυσης με βασική κατάλυση

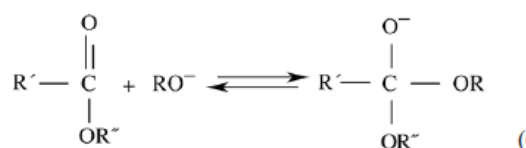
Η αντίδραση μετεστεροποίησης ελαίων με την χρήση αιθανόλης δεν διαφέρει σημαντικά από αυτή με την χρήση μεθανόλης και λαμβάνει χώρα συνήθως υπό συνθήκες βασικής κατάλυσης, καθώς η διαδικασία αυτή πλεονεκτεί ως προς την όξινη κατάλυση, κυρίως λόγω του πολύ υψηλότερου ρυθμού αντίδρασης σε ηπιότερες θερμοκρασίες. Οι συνήθεις βασικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι υδροξείδια και αλκοξείδια του νατρίου και του καλίου [10].

Η μετεστεροποίηση περιλαμβάνει μία σειρά τριών αντιστρεπτών αντιδράσεων κατά τις οποίες ένα μόριο τριγλυκεριδίου (TG) μετατρέπεται πρώτα σε διγλυκερίδιο (DG), αυτό σε μονογλυκερίδιο (MG) και τελικά το μονογλυκερίδιο σε γλυκερίνη καταναλώνοντας ένα μόριο αλκοόλης και αποδίδοντας ένα μόριο εστέρα σε κάθε βήμα.

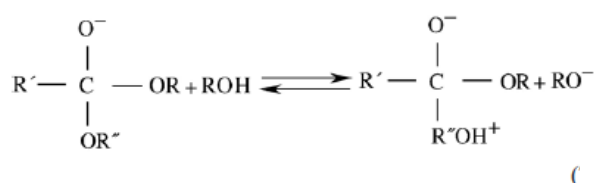


Το πρώτο βήμα στον μηχανισμό της αντίδρασης είναι η δημιουργία μιας ενδιάμεσης τετραεδρικής μορφής κατά την προσβολή του καρβονυλικού άνθρακα από το ανιόν της αλκοόλης, το οποίο έχει ήδη δημιουργηθεί από την επίδραση του καταλύτη. Κατά το δεύτερο βήμα το τετραεδρικό ενδιάμεσο αντιδρά με μία αλκοόλη ώστε να αναγεννηθεί το ανιόν και στο τρίτο βήμα η αναδιάταξη της τετραεδρικής μορφής δίνει ένα διγλυκερίδιο και απελευθερώνει ένα μόριο εστέρα λιπαρού οξέως (Σχήμα 2-1) [19]. Στην πράξη η αντίστροφη αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα ή είναι αμελητέα σε βαθμό επειδή η σχηματιζόμενη γλυκερίνη δεν είναι αναμίξιμη με το προϊόν, γεγονός που οδηγεί σε ένα σύστημα δύο φάσεων.

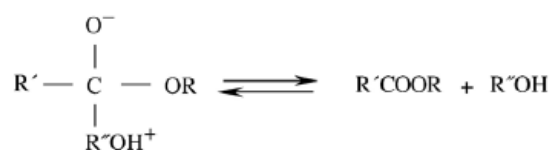
Step 1



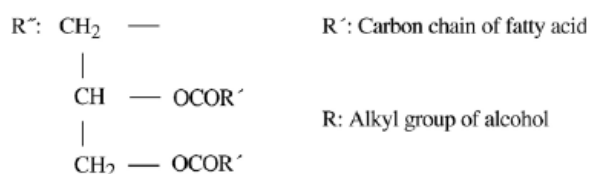
Step 2



Step 3

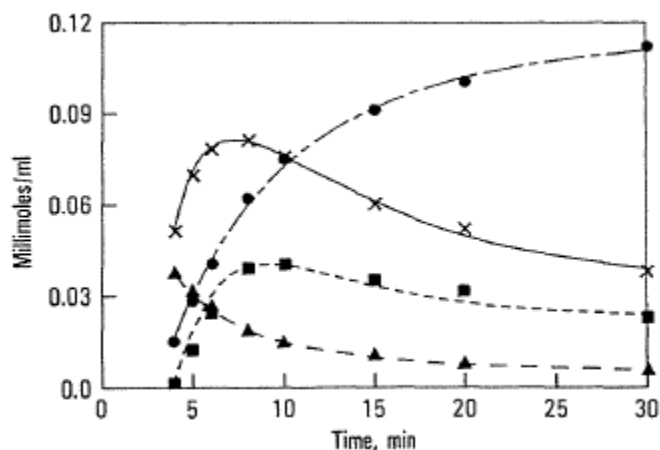


where:



Σχήμα 2-1: Μηχανισμός βασικά καταλυμένης μετεστεροποίησης.

Η κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την μετεστεροποίηση έχει μελετηθεί για την χρήση μεθανόλης. Ο Freedman κ.α. αναφέρουν ότι η αντίδραση ξεκινάει με αργούς ρυθμούς, συνεχίζει επιταχυνόμενη για να ξαναμειώσει ταχύτητα καθώς φτάνει στην ολοκλήρωση. Στο Σχήμα 2-2 φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ελαίου και προϊόντων με τον χρόνο [29]. Για χρήση μεθανόλης σε αναλογία 6:1 με σογιέλαιο και βασική κατάλυση, ο ρυθμός ακολουθεί ένα συνδυασμό κινητικής δευτέρας τάξεως για τις συνεχόμενες αντιδράσεις και τετάρτης τάξεως για παράλληλες αντιδράσεις όπου ένα μόριο TG δίνει απευθείας ένα μόριο γλυκερίνης μετά από προσβολή από τρία μόρια αλκοόλης. Ο Mittelbach κ.α. μελέτησαν την κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης ηλιέλαιου με μεθανόλη [30]. Παρατηρήθηκε ότι για τα πρώτα 2 λεπτά το σύστημα αποτελούταν από 2 φάσεις μεθανόλης-ελαίου. Με την πλήρη ομογενοποίηση των δύο φάσεων ξεκίνησε η ταχεία μετατροπή σε μεθυλεστέρες που φάνηκε να ακολουθεί κινητική δευτέρας τάξεως. Προς το τέλος της μετατροπής η αντίδραση φάνηκε να επιβραδύνεται σημαντικά και η κινητική να αποκλίνει από το μοντέλο της δεύτερης τάξεως, κάτι που μπορεί να εξηγηθεί από το ότι η γλυκερίνη που δημιουργείται αποτελεί ξεχωριστή φάση στην οποία διαλύεται ο καταλύτης και χάνει την δραστηριότητά του. Για την αποφυγή τη δημιουργίας διαφασικού μίγματος από την συσσώρευση της γλυκερίνης οι Zhou κ.α. προτείνουν την χρήση διάφορων συνδιαλυτών, όπως το THF (τετραϋδροφουράνιο) [22].



Σχήμα 2-2: Μεταβολή συγκέντρωσης με τον χρόνο: ● Μεθυλεστέρες, ▲ Τριγλυκερίδια, X Διγλυκερίδια, ■ Μονογλυκερίδια.

Στην περίπτωση χρήσης αιθανόλης επιτυγχάνεται καλύτερη αναμιξιμότητα με το έλαιο και άρα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, ούτε η

αδρανοποίηση του καταλύτη λόγω της συσσώρευσης γλυκερίνης. Το μειονέκτημα είναι ότι η παρουσία γλυκερίνης στο ομογενές μίγμα επιταχύνει τις αντίστροφες αντιδράσεις και φέρνει το μίγμα σε ισορροπία πριν επιτευχθεί ικανοποιητική μετατροπή. Είτε συμβαίνει απομόνωση του καταλύτη στην γλυκερινική φάση, είτε η συσσώρευση της γλυκερίνης επιβραδύνει την αντίδραση, είναι σαφές ότι η απομάκρυνσή της θα οδηγούσε σε μεγαλύτερες μετατροπές. Για την αύξηση της μετατροπής προτείνεται η διαδικασία της μετεστεροποίησης να λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια [31,32,45]. Με το τέλος του πρώτου σταδίου το μίγμα αφήνεται να διαχωριστεί σε μία εστερική φάση που περιλαμβάνει τους εστέρες και τα μη αντιδρώντα τρι- δι- και μονο-γλυκερίδια και μία γλυκερινική φάση που περιλαμβάνει τον καταλύτη και την περίσσεια αιθανόλης. Αφού απομακρυνθεί η γλυκερινική φάση, προστίθεται νέα ποσότητα αλκοόλης και καταλύτη στην εστερική φάση, ώστε να συνεχιστεί η αντίδραση και να επιτευχθεί η επιδιωκόμενη μετατροπή. Το ποσοστό του καταλύτη που πρέπει να προστεθεί σε κάθε φάση, πρέπει να επιλεγεί κατάλληλα, ώστε η μετατροπή του πρώτου σταδίου να μην υπερβαίνει το 90-92%, διαφορετικά δεν θα παραχθεί αρκετή γλυκερίνη και δεν θα είναι εύκολος ο διαχωρισμός φάσεων στο τέλος της δεύτερης φάσης [32].

Άλλες δυνατότητες για την επιτάχυνση της μετεστεροποίησης είναι η ακτινοβόληση της αντίδρασης με μικροκύματα [33] ή υπερήχους [34]. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις μεταδίδεται ενέργεια απευθείας στα αντιδρώντα οδηγώντας σε πολύ γρήγορους ρυθμούς αντίδρασης, σε σχέση με την συμβατική θέρμανση.

2.3 Μεταβλητές της διεργασίας μετεστεροποίησης

Η ταχύτητα της αντίδρασης μετεστεροποίησης, η απόδοση σε εστέρες και η συνολική μετατροπή των τριγλυκεριδίων εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες. Η αναλογία αλκοόλης-ελαίου, ο τύπος και η ποσότητα καταλύτη, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης και η προέλευση της πρώτης ύλης είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία.

2.3.1 Αναλογία αιθανόλης

Η στοιχειομετρική αναλογία που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση μετεστεροποίησης είναι 3 mole αλκοόλης για 1 mole TG για να αποδώσουν 3 mole εστέρων. Παρόλα αυτά η ελάχιστη αναλογία που χρησιμοποιείται συνήθως είναι 6:1 και όχι 3:1 [46]. Η περίσσεια αλκοόλης είναι αναγκαία

προκειμένου να οδηγηθεί η αντίδραση προς τα αριστερά, διαφορετικά η μετατροπή περιορίζεται σε πολύ μικρά ποσοστά. Γενικά, η αύξηση της αναλογίας οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις και γρηγορότερες μετατροπές [35]. Η βέλτιστη αναλογία εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η ποσότητα καταλύτη και κυρίως το είδος του ελαίου. Αν και για την μεθανόλη η βέλτιστη αναλογία που προτείνεται από τους περισσότερους ερευνητές φαίνεται να είναι η 6:1 [17,10], για την χρήση αιθανόλης μία αναλογία από 9:1 έως 12:1 φαίνεται να είναι καταλληλότερη [19,23,31,36]. Για αναλογίες μεγαλύτερες από 12:1 υπάρχει ο κίνδυνος το μίγμα γλυκερίνης – αιθυλεστέρων να μην είναι διαχωρίσιμο και μέρος της γλυκερίνης να παραμένει στην εστερική φάση [19,31]. Επιπλέον η μεγαλύτερη πολικότητα που αποκτά το μίγμα με την αύξηση της αναλογίας αιθανόλης οδηγεί σε μεγαλύτερη διαλυτότητα της γλυκερίνης στην εστερική φάση προάγοντας τις αντίστροφες αντιδράσεις [37].

2.3.2 Καταλύτες

Οι τυπικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην βασικά καταλυμένη μετεστεροποίηση είναι υδροξείδια και μεθοξείδια του καλίου και του νατρίου. Ωστόσο η χρήση βασικών καταλυτών προϋποθέτει ότι το έλαιο δεν περιέχει μεγάλα ποσά ελεύθερων λιπαρών οξέων, διαφορετικά προάγεται η αντίδραση σαπωνοποίησης δημιουργώντας σάπωνες και καταναλώνοντας τον καταλύτη. Το αποτέλεσμα είναι μικρή απόδοση σε εστέρες, αφού μειώνεται η συγκέντρωση του καταλύτη και μεγάλες ποσότητες σαπώνων που δυσχεραίνουν τον διαχωρισμό. Για έλαια με μεγάλες ποσότητες ελευθέρων λιπαρών οξέων η όξινη κατάλυση είναι καταλληλότερη, αλλά απαιτεί μεγάλες ποσότητες αλκοόλης, υψηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης και περισσότερο χρόνο [17,19].

Το υδροξείδιο του νατρίου χρησιμοποιείται ευρύτερα στην βιομηχανική παραγωγή βιοντήζελ, καθώς είναι ο φθηνότερος καταλύτης, πολλές μελέτες όμως δείχνουν ότι το αντίστοιχο μεθοξείδιο είναι αποτελεσματικότερο [38,32,20,5,39]. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι με την διάλυση του NaOH στην αλκοόλη δημιουργείται μία μικρή ποσότητα νερού, η οποία μπορεί στη συνέχεια να ευνοήσει την δημιουργία ελεύθερων λιπαρών οξέων μέσω υδρόλυσης [20,10]. Επίσης και ειδικότερα για την αιθανόλυση, η χρήση καταλύτη καλίου μπορεί να οδηγήσει σε προβληματικό διαχωρισμό φάσεων [38]. Η ποσότητα του καταλύτη κυμαίνεται από 0,3 έως και 1,5 % κ.β. ελαίου, αλλά η βέλτιστη ποσότητα εξαρτάται από παράγοντες όπως το είδος

του ελαίου, το είδος του καταλύτη και το είδος και αναλογία της αλκοόλης. Γενικά η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις, αλλά μετά από κάποιο όριο ευνοούνται περισσότερο οι αντιδράσεις σαπωνοποίησης, μειώνοντας την απόδοση.

2.3.3 Θερμοκρασία – ανάδευση – χρόνος αντίδρασης

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης είναι σημαντική μόνο για μικρούς χρόνους. Σε μελέτη του Freedman κ.α., η απόδοση σε εστέρες μετά από 0,1 ώρες ήταν 94, 87 και 64% για θερμοκρασίες 60, 45 και 32 °C αντίστοιχα. Μετά από μία ώρα ωστόσο οι αποδόσεις είχαν φτάσει σε παρόμοια επίπεδα [17]. Σε άλλη μελέτη αιθανόλυσης για θερμοκρασίες 35, 80 και 90 °C, οι αποδόσεις σε 2,5 ώρες ήταν 54,6, 81,4 και 83% αντίστοιχα [31]. Γενικά οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες δίνουν μεγαλύτερες μετατροπές σε ταχύτερους χρόνους, αλλά σε πολύ υψηλά επίπεδα ευνοούν την δημιουργία σαπώνων [40]. Μία θερμοκρασία κοντά στο σημείο βρασμού της αλκοόλης φαίνεται να είναι ευνοϊκότερη.

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης φαίνεται να ξεκινούν με πολύ γρήγορους ρυθμούς, οι οποίοι ελαττώνονται στη συνέχεια για να φτάσουν στην μέγιστη απόδοση ασυμπτωτικά με τον χρόνο. Ουσιαστικά η τελική απόδοση έχει επιτευχθεί μετά από χρόνο 30 με 60 λεπτών, αν και όσο παρατείνεται η αντίδραση τόσο προχωράει η μετατροπή.

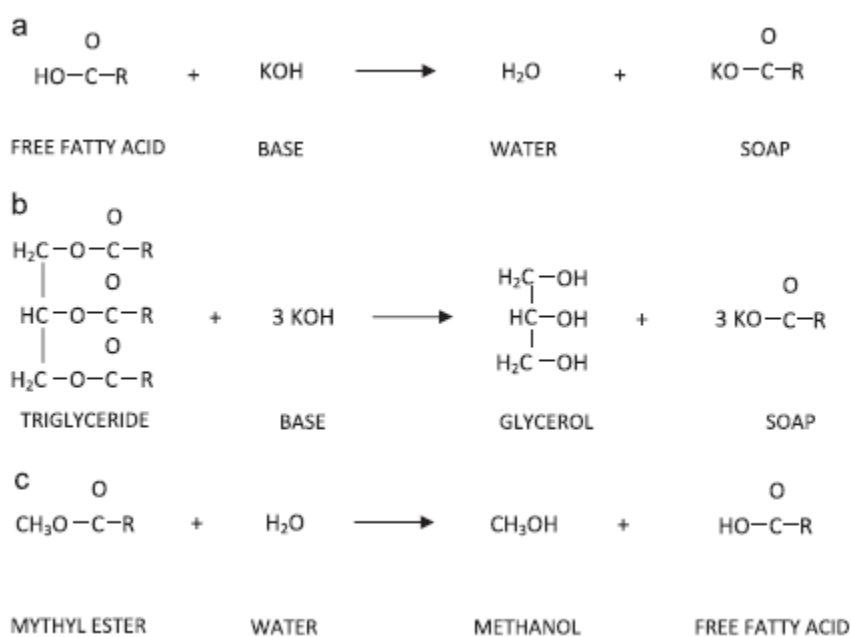
Παρά ότι η αιθανόλη είναι περισσότερο διαλυτή στα έλαια από ότι η μεθανόλη η ανάδευση του μίγματος είναι απαραίτητη για να εξαλειφθούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας ιδιαίτερα κατά τα αρχικά στάδια, καθώς η αντίδραση συμβαίνει στην διεπαφή των δύο φάσεων, ελαίου και αλκοόλης. Αφού αρχίσει να σχηματίζεται η εστερική φάση η ανάδευση παύει να είναι τόσο σημαντική, καθώς οι εστέρες είναι το ίδιο διαλυτοί στο έλαιο και στην αλκοόλη, οπότε προκύπτει ομογενές μίγμα. Στις περισσότερες μελέτες γίνεται ανάδευση με ρυθμούς 200 – 600 rpm και χρήση μηχανικού ή μαγνητικού αναδευτήρα [35,9].

2.3.4 Ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό

Η παρουσία νερού και ελεύθερων λιπαρών οξέων στο έλαιο έχει αρνητικές συνέπειες στην απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Μία τιμή οξύτητας μικρότερη της μονάδας απαιτείται προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι αντιδράσεις σαπωνοποίησης μεταξύ καταλύτη και οξέων (Σχήμα 2-3) [17]. Όπως αναφέρθηκε

προηγουμένως οι αντιδράσεις αυτές δεσμεύουν τον καταλύτη, μειώνοντας την απόδοση σε εστέρες και δημιουργούν αδιάλυτα τζελ τα οποία εμποδίζουν τον σωστό διαχωρισμό. Επίσης η αλκοόλη και ο καταλύτης θα πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας και άνυδροι. Ο βασικός καταλύτης θα πρέπει να φυλάσσεται σε αεροστεγείς συνθήκες, καθώς η επαφή του με τον αέρα οδηγεί σε μείωση της δραστικότητάς του εξαιτίας αντίδρασης με την υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα. Όταν υπάρχουν σημαντικές ποσότητες νερού στο σύστημα, τότε προάγονται αντιδράσεις υδρόλυσης που οδηγούν στην αποσύνθεση των εστέρων και των τριγλυκεριδίων προς δημιουργία ελεύθερων λιπαρών οξέων (Σχήμα 2-3c).

Καθώς έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ πηγές ελαίων χαμηλού κόστους, όπως τηγανέλαια και χρησιμοποιημένα λάδια, η βασική κατάλυση πολλές φορές δεν μπορεί να εφαρμοσθεί απευθείας, εξαιτίας της υψηλής οξύτητας και της περιεχόμενης υγρασίας αυτών των πρώτων υλών. Για την μετεστεροποίηση αυτών των ελαίων χρησιμοποιείται μία διαδικασία προεπεξεργασίας τους με όξινη κατάλυση. Σε πρώτο στάδιο χρησιμοποιείται όξινη κατάλυση για την μετατροπή των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε εστέρες και αφού μειωθεί με αυτόν τον τρόπο η οξύτητα του μίγματος σε λιγότερο από 1%, ακολουθεί η βασική κατάλυση [9].



Σχήμα 2-3: *a*: Σαπωνοποίηση ελεύθερων λιπαρών οξέων, *b*: σαπωνοποίηση TG, *c*: υδρόλυση μεθυλεστέρα.

2.4 Διαχωρισμός, και τρόποι εξευγενισμού

Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση της μετεστεροποίησης ακολουθεί η διαδικασία του διαχωρισμού και εξευγενισμού των εστέρων από το αντιδρών μίγμα. Ο διαχωρισμός της εστερικής από την γλυκερινική φάση συνήθως γίνεται με την βοήθεια της βαρύτητας αφού το μίγμα αφεθεί να ηρεμήσει μετά την αντίδραση. Η γλυκερίνη είναι αδιάλυτη στους εστέρες και ως πιο πυκνή φάση συγκεντρώνεται στο κάτω μέρος του δοχείου αντίδρασης ή της χοάνης διαχωρισμού όπου έχει γίνει μετάγγιση. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί συσκευή φυγοκέντρισης για την επιτάχυνση της διαδικασίας. Η χρήση αιθανόλης ωστόσο μπορεί να οδηγήσει σε δυσκολία διαχωρισμού των φάσεων, οπότε ο διαχωρισμός μπορεί να υποβοηθηθεί με την προσθήκη μικρής ποσότητας καθαρής γλυκερίνης, ή με την απομάκρυνση της περίσσειας αιθανόλης με απόσταξη υπό κενό. Προτιμάται η πρώτη επιλογή καθώς η απομάκρυνση αιθανόλης μπορεί να οδηγήσει προς την αντιστροφή της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

Τόσο η εστερική όσο και η γλυκερινική φάση περιέχουν επίσης υπολείμματα αλκοόλης, καταλύτη, ελαίου που δεν έχει μετατραπεί και σαπώνων που τυχόν έχουν σχηματιστεί [48]. Η απομάκρυνσή τους απαιτεί τον καθαρισμό των φάσεων προκειμένου το βιοντήζελ να πληρεί τις προδιαγραφές, αλλά και η γλυκερίνη να μπορεί να αποτελέσει εμπορεύσιμο προϊόν, ενώ παράλληλα απαραίτητη είναι και η ανάκτηση της αλκοόλης. Η εστερική φάση συνήθως υποβάλλεται σε διαδοχικές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό έως ότου απομακρυνθούν ο καταλύτης η γλυκερίνη και η αλκοόλη, καθώς όλα είναι ευδιάλυτα στο νερό. Το νερό σε κάθε πλύση αποτελεί την βαριά φάση που απομακρύνεται ενώ οι εστέρες την ελαφριά. Η χρήση ελαφρώς θερμού νερού και η απαλή ανάδευση βοηθούν στην αποφυγή δημιουργίας γαλακτωμάτων. Η διαύγεια του χρησιμοποιούμενου νερού υποδεικνύει το τέλος της διαδικασίας. Τα υπολείμματα νερού και αλκοόλης απομακρύνονται με ξήρανση υπό κενό ή χρήση ξηραντικών μέσων.

Εναλλακτική μέθοδος είναι η ξηρά έκπλυση όπου αντί για νερό χρησιμοποιείται προσροφητικό υλικό τύπου magnesol ($MgO:SiO_2$) ή ρητίνη ιοντοεναλλαγής. Σε μελέτη των Sabudak και Yildiz συγκρίθηκε η πλύση με νερό, magnesol και ρητίνη, με την ρητίνη να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα [41]. Σε μελέτη του Predojevic έγινε σύγκριση πλύσης με νερό, πλύσης με 5% διάλυμα φωσφορικού οξέως και εξευγενισμού μέσω στήλης silica gel. Τόσο το φωσφορικό

οξύ όσο και το silica gel είχαν καλύτερα αποτελέσματα από την απλή πλύση με νερό [42]. Το silica gel αποτελεί ένα μικροπορώδες υλικό από SiO₂ με μεγάλες ποσότητες παγιδευμένου νερού μέσα στους πόρους, του το οποίο παίζει τον ρόλο του πολικού συστατικού. Η πολικότητα αυτή και ο μεγάλος αριθμός πόρων κάνει το silica gel να απορροφά αποτελεσματικά κάθε ανεπιθύμητη πολική πρόσμιξη όπως σάπωνες, φωσφολιπίδια και ίχνη μετάλλων [49]. Μία άλλη μέθοδος για τον εξευγενισμό της εστερικής φάσης είναι μέσω της χρήσης ειδικών μεμβρανών. Το βιοντήζελ διοχετεύεται μέσα από μία μεμβράνη (1m μήκος, 1mm διάμετρο) που περιέχει αποσταγμένο νερό. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται ο σχηματισμός γαλακτωμάτων και η καθαρότητα που επιτυγχάνεται είναι υψηλότερη από τις άλλες μεθόδους [44].

Ο εξευγενισμός της γλυκερινικής φάσης γίνεται σε τρία βήματα. Πρώτα με κάποιο όξινο μέσο γίνεται η εξουδετέρωση του εναπομείναντα καταλύτη και η μετατροπή των σαπώνων σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Στη συνέχεια τα οξέα διαχωρίζονται καθώς δεν είναι διαλυτά στην γλυκερίνη και συλλέγονται από την επιφάνεια. Τέλος η αλκοόλη απομακρύνεται με απόσταξη υπό κενό έως ότου η γλυκερίνη αποκτήσει την επιθυμητή καθαρότητα (85%- 99%) [43].

2.5 Ετερογενής κατάλυση και Εναλλακτικές τεχνολογίες

Εκτός από την ομογενή όξινη και βασική κατάλυση, η ετερογενής κατάλυση είναι επίσης αρκετά αποτελεσματική στην παραγωγή βιοντήζελ. Οι ετερογενείς καταλύτες μπορούν να διαχωριστούν από το μίγμα εύκολα, διευκολύνοντας σημαντικά τη φάση του διαχωρισμού και της ανάκτησης. Το μειονέκτημα στην χρήση τους είναι η ύπαρξη φαινομένων μεταφοράς μάζας, καθώς η αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια των καταλυτών, μειώνοντας την ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης συνήθως απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ για την διασφάλιση συνεχούς διεργασίας είναι απαραίτητη η αναγέννησή τους, καθώς η δραστηριότητα μειώνεται με τον χρόνο χρήσης. Διάφοροι ετερογενείς καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί για αιθανόλυση ελαίων, όπως Mg₂CoAl, CaO, Cao/MgO και ρητίνες ιοντοεναλλαγής [35].

Η ενζυμική κατάλυση είναι μία τεχνική που έχει σαν πλεονέκτημα τον απλό διαχωρισμό και εξευγενισμό των προϊόντων. Επίσης οι λιπάσες που χρησιμοποιούνται μπορούν να καταλύσουν συγχρόνως τόσο τα τριγλυκερίδια, όσο και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Σοβαρά μειονεκτήματα που απαγορεύουν την

βιομηχανική παραγωγή είναι το υψηλό κόστος αγοράς και χρήσης των ενζύμων, ο αργός ρυθμός αντίδρασης και η ευαισθησία στις συνθήκες διεξαγωγής της αντίδρασης [47,35].

Η μετεστεροποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες είναι μία τεχνική που δεν απαιτεί καταλύτη. Σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, πέραν του κρίσιμου σημείου της αιθανόλης (243 °C και 6,4 MPa), το αντιδρών μίγμα βρίσκεται σε μία ομογενή φάση και η αιθανόλη, ιδανικά σε αναλογία 40:1, παίζει συγχρόνως τον ρόλο του αντιδρώντος και του καταλύτη. Ωστόσο αυτή η μέθοδος είναι δύσκολο να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής, καθώς απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας και υψηλό αρχικό επενδυτικό κόστος [47,35].

3 Οξειδωτική σταθερότητα

3.1 Εισαγωγή

Το βιοντήζελ σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντήζελ είναι πολύ πιο ευπαθές όσον αφορά την οξειδωτική του σταθερότητα [50], καθώς λόγω της ιδιαίτερης δομής του μπορεί εύκολα να υποστεί μία διαδικασία οξειδωτικής υποβάθμισης, ιδιαίτερα αν βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που μπορεί να αυξήσουν αυτή την ευαισθησία όπως η παρουσία μετάλλων, νερού ή άλλων ακαθαρσιών και η ηλιακή ακτινοβολία [51]. Ο κυριότερος όμως παράγοντας είναι η παρουσία ακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων στους εστέρες του βιοντήζελ, εξαιτίας της δραστηριότητας που παρουσιάζουν οι αλληλικές θέσεις δίπλα και μεταξύ των διπλών δεσμών [74].

Η οξείδωση είναι μία συνεχής και αναπόφευκτη διαδικασία που ξεκινάει από την στιγμή της παραγωγής του βιοντήζελ και συνεχίζεται κατά την αποθήκευση, μεταφορά και χρήση του στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η αλλοίωση της χημικής δομής του καυσίμου με άμεση αρνητική επίδραση στις τιμές πολλών χαρακτηριστικών παραμέτρων, όπως το ιξώδες, ο αριθμός οξύτητας, η πυκνότητα, το ενεργειακό περιεχόμενο (θερμογόνο δύναμη) και η περιεκτικότητα σε εστέρες [52].

Πρακτικά αυτές οι αλλαγές συνεπάγονται προβλήματα που εντοπίζονται στην λειτουργία των μηχανών που χρησιμοποιούν το βιοντήζελ και μπορεί να είναι είτε η κακή απόδοση, είτε η άμεση φθορά των εξαρτημάτων, είτε η μεταβολή της σύστασης των καυσαερίων. Για την αποφυγή των παραπάνω αρνητικών επιπτώσεων η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα από τα χαρακτηριστικά που ελέγχονται κατά την παρασκευή του βιοντήζελ και σύμφωνα με το πρότυπο EN14214 ορίζεται ότι το βιοντήζελ πρέπει να πληρεί μία ελάχιστη περίοδο επαγωγής 8 ωρών στις μετρήσεις με την μέθοδο Rancimat (EN 14112).

Προκειμένου να επιτευχθεί το παραπάνω όριο ο πιο συνηθισμένος τρόπος είναι με την προσθήκη διάφορων αντιοξειδωτικών ουσιών, οι οποίες επιμηκύνουν την περίοδο επαγωγής, χωρίς όμως να καταφέρνουν να εμποδίσουν την τελική οξείδωση του βιοκαυσίμου. Άλλοι τρόποι θα μπορούσαν να είναι η παρασκευή βιοντήζελ με ελεγχόμενη σύσταση του εστερικού του προφίλ και αυξημένο περιεχόμενο σε φυσικά

αντιοξειδωτικά, ή η μίξη διαφορετικών βιοντήζελ προς μίγματα με βελτιωμένες ιδιότητες.

3.2 Σχέση οξειδωτικής σταθερότητας και προφίλ εστέρων

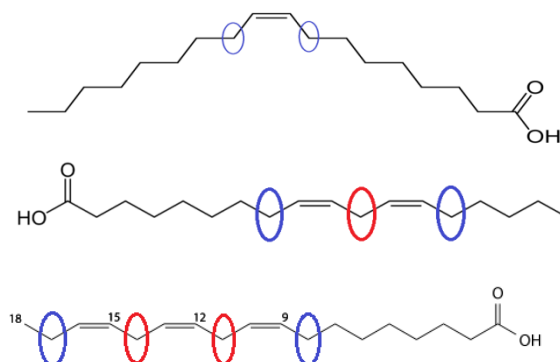
Η χημική δομή των αλυσίδων λιπαρών οξέων που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του μορίου του βιοντήζελ είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, μεταξύ των οποίων και την οξειδωτική του σταθερότητα. Το προφίλ των εστέρων του βιοντήζελ διαφοροποιείται ανάλογα με την προέλευση της πρώτης ύλης από την οποία παρασκευάστηκε (Πίνακας 3-1), και γι' αυτό το λόγο βιοντήζελ από διαφορετικές πηγές διαθέτουν και διαφορετική οξειδωτική σταθερότητα [72,73]. Η οξείδωση των εστέρων είναι αποτέλεσμα της ακορεστότητας των αλυσίδων λιπαρών οξέων, και όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο πιο γρήγορα οξειδώνεται το βιοκαύσιμο [92].

Πίνακας 3-1: Προφίλ λιπαρών οξέων των φυτικών ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν.

Λιπαρό οξύ	Συμβολισμός	Βαμβακέλαιο	Ηλιέλαιο	Αραβοσιτέλαιο	Πυρηνέλαιο
Κοινή ονομασία		Μέση τιμή	Μέση τιμή	Μέση τιμή	Μέση τιμή
Δαφνικό	12:0	0.1	0.1	0.1	0.3
Μυριστικό	14:0	0.1	0.1	0.1	0.1
Παλμιτικό	16:0	11.6	5.92	4.4	10.64
Παλμιτελαϊκό	16:1	0.2	0.1	4.43	0.1
Στεατικό	18:0	3.9	1.98	10.00	3.59
Ελαϊκό	18:1	23.7	24.39	33.99	76.61
Λινελαϊκό	18:2	53.8	66.52	45.19	4.72
Λινολενικό	18:3	5.9	0.12	1.3	1.6

Οι αλλυλικές θέσεις, δίπλα σε έναν διπλό δεσμό, είναι οι πιο ευάλωτες, καθώς εκεί πραγματοποιείται εύκολα προσβολή από ελεύθερες ρίζες, σύμφωνα με τον μηχανισμό που αναλύεται παρακάτω. Οι δις-αλλυλικές θέσεις που βρίσκονται μεταξύ δύο διπλών δεσμών όπως στο λινελαϊκό και λινολενικό οξύ (Σχήμα 3-1) είναι ακόμα πιο δραστικές. Η ταχύτητα των αντιδράσεων οξείδωσης εξαρτάται από το πλήθος αλλά και από την θέση των διπλών δεσμών, αφού οι δις-αλλυλικές ομάδες μεθυλενίου είναι πιο ευάλωτες από τις αλλυλικές [74,92]. Το ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ είναι τα πιο συνηθισμένα ακόρεστα λιπαρά οξέα που συναντώνται στο βιοντήζελ, και άρα αυτά που ευθύνονται κυρίως για την οξειδωτική αστάθεια. Η

σειρά οξειδωτικής σταθερότητας είναι ελαιϊκό (18:1) > λινελαϊκό (18:2) > λινολενικό (18:3), με σχετικούς ρυθμούς οξείδωσης 1, 48 και 98 αντίστοιχα [75].



Σχήμα 3-1: ελαιϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ. Σε μπλε κύκλους οι αλληλικές θέσεις και σε κόκκινους οι δις-αλληλικές

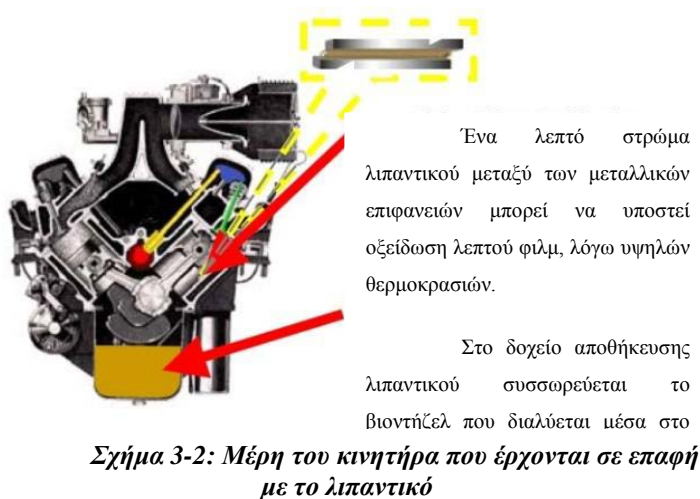
Σαν αποτέλεσμα, φυτικά έλαια πλούσια σε λινελαϊκό και λινολενικό οξύ, όπως σογιέλαιο και ηλιέλαιο δίνουν εστέρες με φτωχή οξειδωτική σταθερότητα, ενώ έλαια όπως το ελαιόλαδο και το φοινικέλαιο, με λιγότερα πολυακόρεστα οξέα δίνουν εστέρες με μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα [27].

3.3 Επιπτώσεις οξείδωσης

Ως αποτέλεσμα της οξείδωσης του βιοντήζελ, η μεταβολή της σύστασης του, μπορεί να έχει πολλές αρνητικές συνέπειες σχετικά με την χρήση του. Τα άμεσα προϊόντα της οξείδωσης είναι κυρίως υπεροξειδία τα οποία μπορεί στη συνέχεια να διασπασθούν προς αλδεΐδες και οξέα ή να σχηματίσουν αδιάλυτα πολυμερή [53]. Η αλλαγή αυτή της σύστασης που συνοδεύεται με αύξηση του αριθμού οξύτητας και του ιξώδους επηρεάζει άμεσα τα συστήματα που έρχονται σε επαφή με το βιοντήζελ.

Η αύξηση του ιξώδους λόγω πολυμερισμού μπορεί να οδηγήσει σε επικαθίσεις στο σύστημα των εγχυτήρων καυσίμου και να εμποδίσει τον σωστό ψεκασμό του καυσίμου. Επίσης η αύξηση της οξύτητας δημιουργεί συνθήκες διάβρωσης στα μεταλλικά μέρη του κινητήρα ή στις μεταλλικές δεξαμενές αποθήκευσης. Επιπλέον η παρουσία νερού στο καύσιμο σε συνδυασμό με τα οξέα και τα υδροϋπεροξειδία επιδεινώνει τις συνθήκες διάβρωσης και μπορεί να προκαλέσει ακόμα και σκουριά [65]. Το αποτέλεσμα είναι αυξημένη φθορά στα συστήματα του κινητήρα όπως αντλία καυσίμου, εγχυτήρες, έμβολα και θάλαμος καύσης. Σημαντική είναι επίσης η επίδραση του βιοντήζελ στο λιπαντικό του κινητήρα, καθώς είναι πολύ

πιο διαλυτό σε αυτό από ότι το πετρελαϊκό ντήζελ. Αν το βιοντήζελ διαλυθεί σε μεγάλο ποσοστό στο λιπαντικό, τότε θα προκαλέσει την υποβάθμιση της λιπαντικής του ικανότητας και εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών οι οποίες επικρατούν θα οξειδωθεί και θα δημιουργηθούν επικαθίσεις και διαβρώσεις στα μέρη που κυκλοφορεί το λιπαντικό [66] (Σχήμα 3-2).



Τα προϊόντα της οξείδωσης μπορεί να είναι και μεγάλου μοριακού βάρους αδιάλυτα πολυμερή και κόμματα. Τα συστατικά αυτά δημιουργούν ιζήματα κατά την αποθήκευση, ενώ είναι πολύ πιθανό να φράξουν φίλτρα και να δημιουργήσουν πρόβλημα στις γραμμές εφοδιασμού και στις αντλίες καυσίμου [65]. Έχει παρατηρηθεί ότι τέτοια πολυμερή είναι ευδιάλυτα στο καθαρό βιοντήζελ λόγω της πολικής του φύσης, ενώ καθίστανται αδιάλυτα σε μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ [51]. Αυτή η αδιαλυτότητα μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία διφασικού μίγματος ντήζελ-βιοντήζελ με αντίστοιχα προβλήματα στην αντλία καυσίμου και στο σύστημα έγχυσης [67].

Τα υδροϋπεροξειδία μπορούν επίσης να επηρεάσουν τα ελαστομερή που έρχονται σε επαφή με το οξειδωμένο βιοντήζελ. Τόσο αυτά όσο και τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να λειτουργήσουν σαν πλαστικοποιητές των ελαστομερών, προκαλώντας την αποικοδόμησή τους [65]. Τέτοια ελαστομερή χρησιμοποιούνται για την στεγανοποίηση διάφορων μερών του κινητήρα, των αντλιών καυσίμου και του δικτύου μεταφοράς.

Οι παράμετροι που επηρεάζονται σημαντικά από την οξείδωση του βιοντήζελ είναι το ιξώδες και ο αριθμός κετανίου, που και οι δύο αυξάνονται, επηρεάζοντας την

λειτουργία του κινητήρα, καθώς επιδρούν στον χρόνο ψεκασμού και ανάφλεξης. Επίσης η ανάμιξη του βιοντήζελ με το λιπαντικό αυξάνει το ιξώδες του, λόγω παρουσίας αδιάλυτων ιζημάτων και αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη τριβή των μερών του κινητήρα, αυξάνοντας την κατανάλωση και μειώνοντας την απόδοση [68]. Η χρήση οξειδωμένου βιοντήζελ ωστόσο, φαίνεται να μειώνει τις εκπομπές CO και άκαυτων υδρογονανθράκων στα καυσαέρια του κινητήρα, ενώ οι εκπομπές NOx παραμένουν σταθερές, σε σχέση με το μη οξειδωμένο βιοκαύσιμο [69,71].

Τα παραπάνω προβλήματα έχουν επισημανθεί και από τους ίδιους τους κατασκευαστές συστημάτων ψεκασμού κινητήρων και επισημαίνεται ότι η οξειδωτική σταθερότητα είναι μία εγγενής ιδιότητα του βιοντήζελ που αν δεν ελεγχθεί και συμμορφωθεί με καθορισμένα πρότυπα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική φθορά των συστημάτων αυτών [70]. Η κατανόηση της λειτουργίας του μηχανισμού της οξείδωσης και οι τρόποι αποφυγής οξειδωτικής υποβάθμισης του καυσίμου κατά την αποθήκευση, είναι απαραίτητο να διερευνηθούν προκειμένου να διασφαλιστεί η καλή ποιότητα του διαθέσιμου στην αγορά βιοντήζελ.

3.4 Σταθερότητα βιοντήζελ κατά την αποθήκευση

Η αστάθεια του βιοντήζελ αναφέρεται στις αλλαγές που επιφέρονται στην χημική του δομή και κατά συνέπεια στις φυσικοχημικές του ιδιότητες κατά τον χρόνο ζωής του, από την παραγωγή έως την κατανάλωση. Τέτοιες αλλαγές μπορεί να οφείλονται όχι μόνο σε οξειδωτικά φαινόμενα αλλά και στην υδρόλυση παρουσία νερού, σε μικροβιακή δράση ή σε θερμική αποσύνθεση [53]. Η αποθήκευση αποτελεί το κυριότερο στάδιο κατά το οποίο παρατηρείται η οξειδωτική συμπεριφορά, καθώς εκεί βρίσκεται το βιοκαύσιμο κατά το μεγαλύτερο μέρος του κύκλου ζωής του. Μπορεί ωστόσο να παρατηρηθεί και κατά την χρήση στην μηχανή, όταν το καύσιμο κυκλοφορεί μεταξύ του συστήματος ψεκασμού και της δεξαμενής, ή όταν το βιοντήζελ έχει επιμολύνει το λιπαντικό λάδι του κινητήρα [54,55]. Στις περιπτώσεις αυτές εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται επικρατεί κυρίως ο μηχανισμός της θερμικής οξείδωσης.

Η οξείδωση του βιοντήζελ είναι ένας μηχανισμός που λαμβάνει χώρα όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, οπότε και συμβαίνουν οι αντίστοιχες αντιδράσεις, οδηγώντας στην αποικοδόμηση των εστέρων του προς σχηματισμό μιας μεγάλης πληθώρας τελικών ανεπιθύμητων προϊόντων όπως οξέα,

κετόνες, αλδεΐδες και διάφορα πολυμερή. Οι αντιδράσεις αυτές προχωρούν με αργούς ρυθμούς σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι όμως γρήγορες σε θερμοκρασίες δωματίου και ακόμα πιο έντονες όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Ένας άλλος παράγοντας που έχει σημαντική επίδραση στην οξειδωτική συμπεριφορά είναι η παρουσία ιόντων μετάλλων ακόμα και σε λίγα ppm [56]. Το πιο δραστικό μέταλλο είναι ο χαλκός ενώ η σειρά δραστικότητας είναι $Cu > Co > Mn > Ni > Fe$ [53]. Τα μέταλλα αυτά μπορεί να βρίσκονται διαλυμένα μέσα στο βιοντήζελ ή να είναι το υλικό κατασκευής των δοχείων αποθήκευσης οπότε και πάλι προάγουν την οξείδωση του βιοκαυσίμου [57], ενώ η συμπεριφορά τους είναι καταλυτική, καθώς ακόμα και σε μικρές ποσότητες δίνουν τα ίδια αποτελέσματα με μεγαλύτερες δόσεις [58].

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι οι συνθήκες αποθήκευσης αποτελούν μία πολύ σημαντική παράμετρο για την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ. Δεδομένου ότι το σύστημα αποθήκευσης και μεταφοράς του βιοντήζελ είναι το ίδιο που χρησιμοποιείται και για τα συμβατικά καύσιμα, δεν υπάρχουν ιδιαίτερα μέτρα για την αποφυγή των παραμέτρων αυτών που επιδεινώνουν την οξείδωση, καθώς κάτι τέτοιο δεν είναι απαραίτητο για το πετρελαϊκό ντήζελ. Για την επίδραση των συνθηκών αποθήκευσης στην οξειδωτική σταθερότητα έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες και όλες επιβεβαιώνουν την αρνητική επίδραση που έχουν η θερμοκρασία, ο αερισμός, η παρουσία μετάλλων, το φώς, το νερό και η ανάδευση.

Ο Du Plessis κ.α. μελέτησαν την σταθερότητα δειγμάτων μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων από ηλιέλαιο στους 20, 30 και 50 °C για μία περίοδο 90 ημερών παρουσία ή μη, φωτός και αερισμού. Η περίοδος επαγωγής μειώθηκε δραστικά για τα δείγματα που ήταν σε συνθήκες αερισμού, και η μείωση ήταν μεγαλύτερη για υψηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα τα δείγματα που δεν αερίζονταν επέδειξαν σταθερότητα, ενώ οι μεθυλεστέρες ήταν ελάχιστα πιο σταθεροί από τους αιθυλεστέρες [59]. Παρόμοια ο Thomson κ.α. μελέτησαν μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες από κραμβέλαιο σε αποθήκευση για περίοδο 24 μηνών και διαπίστωσαν μία υποβάθμιση σε διάφορα χαρακτηριστικά του βιοντήζελ, όπως πυκνότητα, ιξώδες, οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίου και θερμότητα καύσης [60]. Ο Bondioli κ.α. προσομοίωσαν συνθήκες πραγματικής αποθήκευσης χρησιμοποιώντας δείγματα μεθυλεστέρων κραμβέλαιου αποθηκευμένα στους 20 και 40 °C σε κλειστά γυάλινα και μεταλλικά δοχεία για περίοδο 6 μηνών. Επιπλέον σε κάποια δείγματα πρόσθεσαν νερό για να μελετήσουν την επίδραση της αυξημένης υγρασίας κατά την

μακροχρόνια αποθήκευση. Τα δείγματα που βρίσκονταν στα μεταλλικά δοχεία φάνηκαν να υποβαθμίζονται εντονότερα από αυτά που βρίσκονταν στα γυάλινα, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, η δε παρουσία νερού είχε ελάχιστη επίδραση στην τιμή του αριθμού οξύτητας. Επίσης ο αριθμός υπεροξειδίου έδειξε να αυξάνεται σταθερά με τον χρόνο μόνο στα γυάλινα δοχεία, ενώ παρέμεινε σε μικρές τιμές για τα δείγματα στα μεταλλικά δοχεία, κάτι που δείχνει ότι τα υπεροξείδια οδήγησαν γρήγορα στον σχηματισμό δευτερευόντων προϊόντων παρουσία μετάλλου [61]. Σε μελέτη των Bouaid κ.α. δείγματα βιοντήζελ από διάφορα λάδια, όπως ηλιέλαιο και τηγανέλαια αποθηκεύτηκαν για 30 μήνες σε διαφανή και αδιαφανή γυάλινα δοχεία. Οι χαρακτηριστικές παράμετροι που σχετίζονται με την υποβάθμιση του καυσίμου μεταβλήθηκαν με γρηγορότερους ρυθμούς στα διαφανή δοχεία [62]. Ο Leung κ.α. μελέτησαν δείγματα βιοντήζελ αποθηκευμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, παρουσία ή μη αερισμού και υγρασίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συνδυασμός αερισμού και υψηλής θερμοκρασίας οδήγησε σε γρήγορη υποβάθμιση του καυσίμου, ενώ οι δύο παραπάνω συνθήκες από μόνες τους δεν ήταν το ίδιο καταστρεπτικές. Η παρουσία υγρασίας αν και οδηγεί σε υδρόλυση των εστέρων προς αλκοόλες και ελεύθερα οξέα δεν φάνηκε να επιδρά σημαντικά συγκριτικά με τους άλλους δύο παράγοντες [63]. Οι Mittelbach κ.α. μελέτησαν διάφορες συνθήκες αποθήκευσης για περίοδο 6 μηνών και παρατήρησαν μία αύξηση στις τιμές του αριθμού οξύτητας, αριθμού υπεροξειδίου και του ιξώδους με παράλληλη μείωση της περιόδου επαγωγής. Την χειρότερη επίδοση είχαν τα δείγματα που φυλάσσονταν σε ανοιχτά δοχεία παρουσία μετάλλων και φωτός [64].

3.5 Μηχανισμός οξείδωσης

Ο γενικός μηχανισμός με τον οποίο προχωράει μία αντίδραση οξείδωσης των ακόρεστων αλυσίδων των λιπαρών οξέων είναι αυτός της αλυσωτής αντίδρασης ελευθέρων ριζών και λέγεται αυτοοξείδωση [77]. Αυτός ο μηχανισμός ευθύνεται για την παραγωγή σε πρώτο στάδιο των υπεροξειδίων, τα οποία θα οδηγήσουν σε δεύτερο στάδιο σε μια πληθώρα ενώσεων, όπως αλδεΐδες, κετόνες, οξέα, διμερή και πολυμερή. Η αλυσωτή αντίδραση εξελίσσεται σε τρία βήματα τα οποία συμβαίνουν σε σειρά αλλά και ταυτόχρονα: Έναρξη, διάδοση και τερματισμός [92]. Εκτός από την αυτοοξείδωση το βιοντήζελ μπορεί να υποστεί υποβάθμιση μέσω της θερμικής αποσύνθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και μέσω της φώτο-οξείδωσης παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας.

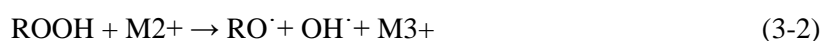
3.5.1 Έναρξη

Κατά το αρχικό στάδιο της οξειδωσης, οι μεθυλομάδες που βρίσκονται σε αλληλικές θέσεις προς τους διπλούς δεσμούς είναι εύκολο να χάσουν ένα πυρήνα υδρογόνου αν προσβληθούν από μία ελεύθερη ρίζα, σχηματίζοντας έτσι μία νέα δραστική ρίζα άνθρακα λιπαρού οξέως. Οι ελεύθερες ρίζες που είναι οι εκκινητές της οξειδωτικής διαδικασίας μπορεί να είναι ιόντα μετάλλων ή μπορεί να προκύψουν με διάφορους μηχανισμούς [54]:

- i. Θερμική διάσπαση υδροϋπεροξειδίων που προϋπάρχουν ως ακαθαρσίες.



- ii. Καταλύσιμη από μέταλλα διάσπαση υδροϋπεροξειδίων.

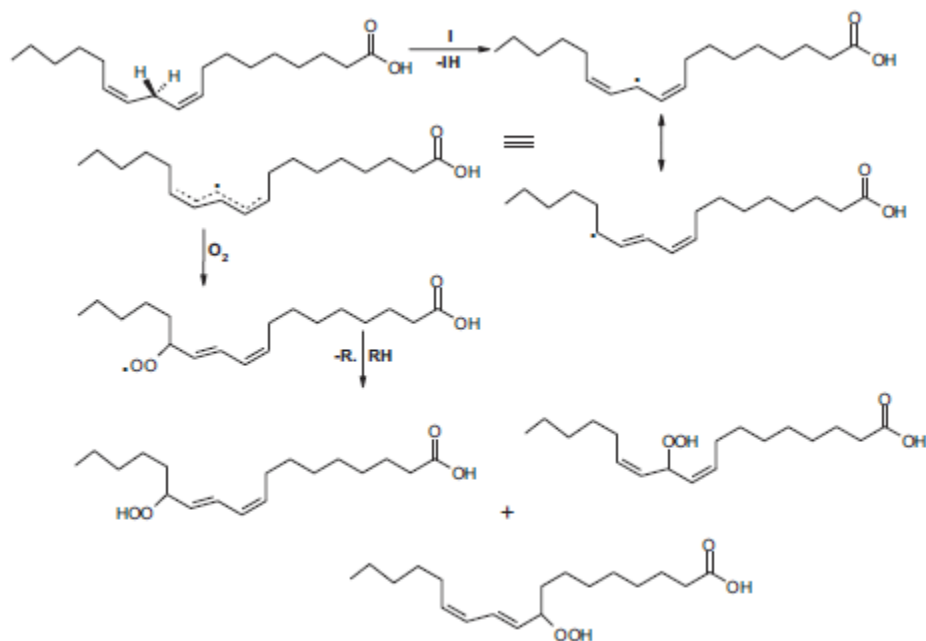


- iii. Φώτο-οξειδωση. Κατά την φώτο-οξειδωση η υπεριώδης ακτινοβολία αποσυνθέτει ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο και δημιουργεί έτσι ελεύθερες ρίζες που προάγουν την αυτοοξειδωση.

Η πιο συνήθης περίπτωση είναι αυτή της κατάλυσης από μέταλλα, καθώς ίχνη μετάλλων είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από το παραγόμενο βιοντήζελ, ενώ η επαφή με μέταλλα κατά την αποθήκευση και τον χειρισμό του είναι επίσης δύσκολο να αποφευχθεί.

3.5.2 Διάδοση

Κατά το στάδιο της διάδοσης η προκύπτουσα κατά την έναρξη ρίζα αφού υποστεί ισομερισμό προς μία πιο σταθερή συζυγή μορφή, αντιδρά με οξυγόνο οδηγώντας στο σχηματισμό ρίζας υπεροξειδίου [50]. Τα υπεροξειδία προάγουν την αλυσωτή αντίδραση καθώς δρουν ως ρίζες που αποκόπτουν ένα υδρογόνο από τις αλληλικές μεθυλομάδες και μετατρέπονται σε υδροϋπεροξειδία. Σχηματίζεται έτσι μία νέα δραστική ρίζα άνθρακα λιπαρού οξέως και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία. Παρακάτω (Σχήμα 3-3) φαίνεται ο μηχανισμός οξειδωσης για το λινελαϊκό οξύ με τον τελικό σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων [78].



Σχήμα 3-3: Έναρξη και διάδοση μηχανισμού οξείδωσης για το λινελαϊκό οξύ [78].

3.5.3 Τερματισμός

Στο στάδιο του τερματισμού, η αλυσωτή αντίδραση σταματάει όταν δύο δραστικές ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους και παράγουν ένα μη δραστικό προϊόν. Αυτό πρακτικά συμβαίνει μόνο όταν η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών είναι αρκετά μεγάλη, ώστε αυτά να βρεθούν και να δράσουν μεταξύ τους, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :



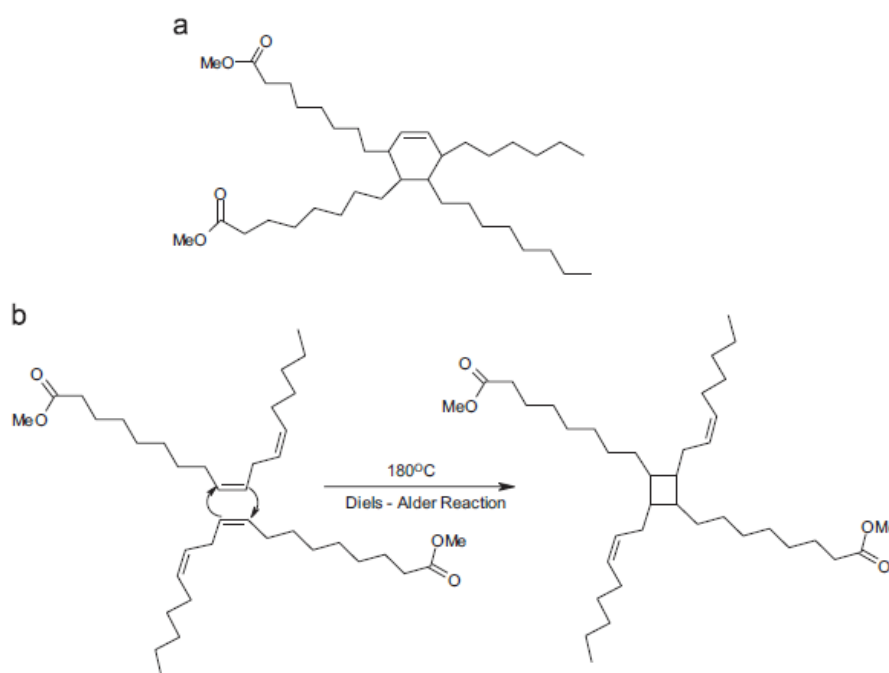
3.5.4 Τελικά προϊόντα

Κατά το πρώτο στάδιο της οξείδωσης η συγκέντρωση των υδροϋπεροξειδίων μπορεί είτε να αυξάνεται συνεχώς, αρχικά αργά και στη συνέχεια πιο γρήγορα έως να φτάσει σε κάποιο πλατό όπου και θα σταθεροποιηθεί για κάποιο διάστημα, είτε να κορυφωθεί και μετά να αρχίσει να μειώνεται καθώς τα υδροϋπεροξείδια θα διασπώνται προς νέες χημικές ενώσεις [79]. Το διάστημα αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα οξυγόνου και η παρουσία μετάλλων, και ονομάζεται περίοδος επαγωγής. Όσο μεγαλύτερη είναι η περίοδος επαγωγής, τόσο πιο ανθεκτικό είναι το βιοκαύσιμο στον μηχανισμό της οξείδωσης. Κατά το δεύτερο στάδιο, όπου πλέον η συγκέντρωση των υδροϋπεροξειδίων έχει αυξηθεί αρκετά, ώστε να αρχίσουν να διασπώνται ή να

αντιδρούν μεταξύ τους, σχηματίζονται διάφορες χημικές ενώσεις όπως αλδεύδες, κετόνες, αλειφατικές αλκοόλες, οξέα μικρών αλυσίδων όπως μυρμηκικό οξύ, καθώς και προϊόντα πολυμερισμού των αλυσίδων λιπαρών οξέων. Τα πολυμερή αυτά είναι συνήθως διμερή και ολιγομερή που δημιουργούνται με δεσμούς C-C και C-O-C και ευθύνονται για την αύξηση του ιξώδους και την δημιουργία αδιάλυτων επικαθίσεων και ακαθαρσιών [68].

3.5.5 Θερμική αστάθεια

Σε υψηλές θερμοκρασίες, 250-300°C, παρατηρείται ισομερισμός των πολυακόρεστων αλυσίδων λιπαρών οξέων προς πιο σταθερές συζυγείς δομές. Τον ισομερισμό ακολουθεί η δημιουργία ενός κυκλοεξανικού δακτυλίου όταν μία συζυγής διενική ομάδα μιας αλυσίδας λιπαρού οξέως αντιδράσει με μία ολεφινική ομάδα μιας άλλης αλυσίδας. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται Diels-Alder και οδηγεί στο σχηματισμό σταθερών διμερών ενώσεων [53] (Σχήμα 3-4).

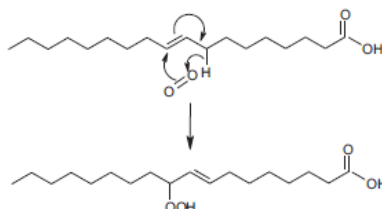


Σχήμα 3-4: Αντίδραση Diels Alder μεθυλεστέρων λινολεϊκού οξέως προς σχηματισμό διμερών [78].

3.5.6 Φώτο-οξείδωση

Η παρουσία φωτός και ιδιαίτερα υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει την φώτο-οξείδωση του βιοντίζελ. Αν και η επίδραση του φωτός είναι μικρότερη από άλλους παράγοντες, οι εκκινητές των αλυσωτών αντιδράσεων αυτοοξείδωσης μπορεί να δημιουργηθούν μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία αποσυνθέτει τις δομές με οξυγόνο στις χημικές ενώσεις που περιέχονται στο

βιοντήζελ. Η ταυτόχρονη παρουσία φωτός και οξυγόνου προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων του μοριακού οξυγόνου και η διεγερμένη αυτή μορφή είναι δραστικότερη της απλής δομής, κάτι που καθιστά την φώτο-οξειδωση πολύ ταχύτερη από την αυτοοξειδωση [77]. Το διεγερμένο οξυγόνο αντιδράει με τις ακόρεστες αλυσίδες λιπαρών οξέων προς τον άμεσο σχηματισμό υδροϋπεροξειδίου (Σχήμα 3-5)



Σχήμα 3-5: Αντίδραση φώτο-οξειδωσης ελαϊκού οξέως [78].

3.6 Επίδραση της οξειδωσης στις φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι παράμετροι που εξαρτώνται από το βαθμό οξειδωσης του βιοντήζελ είναι η περιεκτικότητα σε εστέρες, ο αριθμός οξύτητας, το ιξώδες, ο αριθμός ιωδίου, η πυκνότητα, ο αριθμός υπεροξειδίου, ο αριθμός κετανίου, το ενεργειακό περιεχόμενο και το σημείο ανάφλεξης. Πολλές από αυτές μπορεί να επηρεαστούν σε βαθμό που να βγαίνουν εκτός προδιαγραφών αν η οξειδωση έχει προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την διερεύνηση και τον έλεγχο του βαθμού οξειδωσης κατά την αποθήκευση ή για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των δειγμάτων.

3.6.1 Αριθμός Ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου ("iodine value" ή "iodine number" ή "iodine index") αποτελεί έναν δείκτη σταθερότητας για το βιοκαύσιμο καθώς η τιμή του εξαρτάται από τον αριθμό των διπλών δεσμών στο δείγμα. Όσο περισσότεροι οι διπλοί δεσμοί τόσο μεγαλύτερη η τιμή του αριθμού ιωδίου. Ο δείκτης εκφράζεται ως τα γραμμάρια I_2 που καταναλώνονται για 100 γραμμάρια δείγματος και σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 η τιμή του μετρούμενη με την μέθοδο EN 14111 δεν πρέπει να ξεπερνά τα 120 g I_2 /100 g βιοντήζελ. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τυπικές τιμές αριθμού ιωδίου για διαφορετικές πηγές σύνθεσης βιοντήζελ. Το βιοντήζελ που παράγεται με μετεστεροποίηση θα έχει παρόμοιο αριθμό ιωδίου με το έλαιο από το οποίο προήλθε.

Πίνακας 3-2: Τιμές αριθμού ιωδίου για διάφορα λάδια

Έλαιο	Αριθμός Ιωδίου
Καρυδέλαιο	007– 010
Φοινικέλαιο	016– 019
Έλαιο κακάο	035– 040
Ελαιόλαδο	080– 088
Φυστικέλαιο	084– 105
Βαμβακέλαιο	100– 117
Αραβοσιτέλαιο	109– 133
Σογιέλαιο	120– 136
Ηλιέλαιο	125– 144
Λινέλαιο	170– 204
Έλαιο Jojoba	~80

Θεωρητικά ο αριθμός ιωδίου ενός καθαρού συστατικού (εστέρας λιπαρού οξέος) μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την εξίσωση (3-6), όπου db ο αριθμός των διπλών δεσμών του μορίου, 253,81 το μοριακό βάρος του I_2 που θεωρητικά προστίθεται σε έναν διπλό δεσμό και MW_f το μοριακό βάρος του συστατικού (λιπαρό οξύ).

$$IV_{pure} = 100 \times \frac{253.81 \times db}{MW_f} \quad (3-6)$$

Αντίστοιχα ο αριθμός ιωδίου ενός μίγματος εστέρων λιπαρών οξέων, όπως είναι το βιοντήζελ, υπολογίζεται από την εξίσωση (3-7), όπου A_f το ποσοστό κατά βάρος ενός συστατικού στο μίγμα.

$$IV_{mix} = \sum A_f \times IV_{pure} \quad (3-7)$$

Από τον ορισμό του αριθμού ιωδίου είναι φανερό ότι ενώ προσδιορίζει τον βαθμό ακορεστότητας του δείγματος, δεν παρέχει καμία πληροφορία όσον αφορά την θέση των διπλών δεσμών και την μεταξύ τους σχέση στην ανθρακική αλυσίδα. Δεν μπορεί να εξεταστεί δηλαδή το εάν υπάρχουν αλλυλικές ή δις αλλυλικές θέσεις, καθώς, όλοι οι διπλοί δεσμοί έχουν την ίδια δραστηριότητα ως προς την προσθήκη I_2 . Καθώς όμως η θέση των διπλών δεσμών παίζει σημαντικό ρόλο ως προς την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ, ο αριθμός ιωδίου δεν μπορεί να συσχετιστεί απόλυτα με την οξειδωτική σταθερότητα. Επιπλέον μπορεί βιοντήζελ διαφορετικής σύνθεσης να διαθέτει ίδιο αριθμό ιωδίου και διαφορετική οξειδωτική σταθερότητα, καθώς τα διάφορα αντιοξειδωτικά πρόσθετα, είτε φυσικά είτε συνθετικά, δεν επηρεάζουν την τιμή του αριθμού ιωδίου [94].

Παρ' όλα αυτά, ένας υψηλός αριθμός ιωδίου, είναι δείκτης της εν γένει ροπής τους καυσίμου προς την οξειδωση και την δημιουργία αδιάλυτων πολυμερών και επικαθίσεων. Κατά την αποθήκευση, έχει παρατηρηθεί ότι ο αριθμός ιωδίου μειώνεται, κάτι που οφείλεται στην οξειδωση που λαμβάνει χώρα στις ακόρεστες αλυσίδες λιπαρών οξέων, οδηγώντας σε προϊόντα που δεν διαθέτουν πλέον διπλούς δεσμούς στο μόριό τους [62].

3.6.2 Ιξώδες

Το ιξώδες του βιοντήζελ είναι άλλη μία παράμετρος που αυξάνεται κατά την αποθήκευσή του, εξαιτίας της οξειδωσης [62,64]. Τα προϊόντα της οξειδωσης περιλαμβάνουν αδιάλυτα πολυμερή και κόμματα, διμερή και ολιγομερή με υψηλό μοριακό βάρος, που όλα έχουν ως συνέπεια την αύξηση του ιξώδους. Οι υψηλές τιμές ιξώδους έχουν ως αποτέλεσμα την κακή συμπεριφορά του καυσίμου στον θάλαμο καύσης. Κατά τον ψεκασμό παρατηρείται δημιουργία μεγαλύτερου μεγέθους σταγονιδίων με κακό διασκορπισμό, μειώνοντας την ποσότητα του καυσίμου και εντείνοντας την διείδυση στο λιπαντικό του κυλίνδρου. Για τους λόγους αυτούς η προδιαγραφή του ιξώδους στο EN 14214 δεν επιτρέπει την χρήση βιοντήζελ με κινηματικό ιξώδες πάνω από $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ μετρημένο στους $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Το ιξώδες αυξάνει με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας και τον βαθμό ακορεστότητας. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα παρουσιάζουν μεγαλύτερο ιξώδες από τους αντίστοιχους εστέρες. Επίσης οι cis διαμορφώσεις παρουσιάζουν μικρότερο ιξώδες από τις trans. Καθώς τα προϊόντα της οξειδωσης είναι μεγάλου μοριακού βάρους ολιγομερείς αλυσίδες, ελεύθερα οξέα, και ισομερισμός των διπλών δεσμών από cis σε trans, το ιξώδες του δείγματος αυξάνεται με τον χρόνο οξειδωσης [95,96].

3.6.3 Αριθμός Οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας (Acid number AN, ή Acid Value AV ή Total acid number TAN) καταδεικνύει την ποσότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) σε ένα δείγμα βιοντήζελ. Υψηλή οξύτητα του βιοκαυσίμου μπορεί να προκαλέσει διάβρωση σε μεταλλικά μέρη του κινητήρα. Η τιμή του μετριέται σε mg KOH/g δείγματος, δηλαδή η ποσότητα KOH σε mg που απαιτείται για να εξουδετερώσει τα οξέα που περιέχονται σε 1 γραμμάριο δείγματος. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214 το βιοντήζελ θα πρέπει να μην έχει αριθμό οξύτητας πάνω από 0,5 μετρημένο με την μέθοδο EN 14104 [95].

Σε μελέτες αποθήκευσης βιοντήζελ, έχει αποδειχθεί ότι ο αριθμός οξύτητας αυξάνεται παράλληλα με την οξείδωση του δείγματος [61,64]. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς κατά το δεύτερο στάδιο της οξείδωσης τα υδροϋπεροξειδία διασπώνται προς διάφορα προϊόντα μεταξύ των οποίων αλδεΐδες οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται προς οξέα. Επίσης η παρουσία νερού στο δείγμα μπορεί να προκαλέσει υδρόλυση των εστέρων προς αλκοόλες και οξέα παρουσία οξυγόνου, αυξάνοντας έτσι την ολική οξύτητα.

3.6.4 Περιεκτικότητα σε εστέρες

Το περιεχόμενο του δείγματος σε εστέρες λιπαρών οξέων θα πρέπει σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214 να είναι το ελάχιστο 96,5%. Η μέτρηση γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο EN 14103 με κατάλληλη χρήση αέριου χρωματογράφου. Κατά την οξείδωση παρατηρείται μείωση του περιεχομένου σε εστέρες καθώς αυτοί υποβαθμίζονται σε άλλα οξειδωτικά προϊόντα. Κατά την αποθήκευση του βιοντήζελ, η οξείδωση μπορεί να βγάλει εκτός προδιαγραφών την τιμή των εστέρων και άρα να προκύψει ακατάλληλο προς χρήση καύσιμο, καθώς το περιεχόμενο σε εστέρες επηρεάζει όλες σχεδόν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ. Επίσης υπάρχει ιδιαίτερη προδιαγραφή για περιεκτικότητα σε εστέρες λινολενικού οξέος, που προβλέπει να μην ξεπερνούν το 12% κ.β. καθώς με τρεις διπλούς δεσμούς στην ανθρακική αλυσίδα είναι οι πλέον επιρρεπείς εστέρες προς την οξείδωση [95].

3.6.5 Άλλοι δείκτες

Λόγω της αδυναμίας του αριθμού ιωδίου να συσχετιστεί επαρκώς με την οξειδωτική σταθερότητα έχουν προταθεί και κάποιοι άλλοι δείκτες δομής, οι οποίοι λαμβάνουν υπ' όψιν τους όχι μόνο τον αριθμό των διπλών δεσμών, αλλά και την θέση τους και την μεταξύ τους συσχέτιση μέσα στην ανθρακική αλυσίδα.

Ο δείκτης APE (allylic position equivalent) προσδιορίζει τον αριθμό των αλλυλικών θέσεων, ενώ ο δείκτης BAPE (bis-allylic position equivalent) τον αριθμό των δις αλλυλικών θέσεων [94]. Για ένα μίγμα λιπαρών συστατικών η τιμή APE μπορεί να προσδιοριστεί από την σχέση (3-8), όπου Ac_x είναι το ποσοστό του κάθε λιπαρού συστατικού στο μίγμα και ap_x ο αριθμός των αλλυλικών θέσεων του κάθε συστατικού. Αντίστοιχα για το BAPE θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν μόνο οι δις αλλυλικές θέσεις.

$$APE = (ap_a \times Ac_a) + (ap_b \times Ac_b) + (ap_c \times Ac_c) + \dots \quad (3-8)$$

Για παράδειγμα σε ένα μίγμα ελαϊκού, λινελαϊκού και λινολενικού περιεχομένου ισχύει:

$$APE = 2 \times (Ac18:1 + Ac18:2 + Ac18:3) \quad (3-9)$$

$$BAPE = Ac18:2 + 2 \times Ac18:3 \quad (3-10)$$

Διαιρώντας τους δείκτες με το 100 μπορεί να ληφθεί ο μέσος αριθμός αλλυλικών ή δις αλλυλικών θέσεων ανά μόριο ενός μίγματος λιπαρών συστατικών. Εξαιτίας της μεγαλύτερης δραστηριότητας των δις αλλυλικών θέσεων, ο BAPE είναι και ο πιο σημαντικός δείκτης. Ωστόσο αυτοί οι δείκτες έχουν εφαρμογή μόνο για δομές που οι διπλοί δεσμοί είναι διακοπτόμενοι από τουλάχιστον μία μεθυλομάδα. Η συσχέτισή τους με την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος είναι ανώτερη του δείκτη ιωδίου, καθώς δείγματα με ίδιο αριθμό ιωδίου μπορεί να έχουν τελείως διαφορετικούς δείκτες APE και BAPE. Οι Knothe και Dunn κατέληξαν σε μία γραμμική σχέση μεταξύ του BAPE και του δείκτη οξειδωτικής σταθερότητας [56]:

$$OSI = 3.91 - 0.045 \times BAPE \quad (3-11)$$

Η οξειδωτικότητα (oxidisability, OX) είναι ένας δείκτης που βασίζεται στην σχετική δραστηριότητα του ελαϊκού, λινολεϊκού και λινολενικού οξέως και εκφράζεται μέσω της σχέσης (3-12). Ο, L και Ln αναφέρονται στην ποσότητα ελαϊκού, λινολεϊκού και λινολενικού οξέως αντίστοιχα που βρίσκονται στο δείγμα. Οι αριθμητικοί συντελεστές εκφράζουν τους σχετικούς ρυθμούς οξείδωσης για το κάθε συστατικό.

$$OX = [0.02 \times (\%O) + (\%L) + 2 \times (\%Ln)]/100 \quad (3-12)$$

Η σχέση αυτή έχει εφαρμογή κυρίως για βιοντήζελ του οποίου τα κύρια ακόρεστα συστατικά είναι αλυσίδες των 18 ατόμων άνθρακα (18:1 18:2 18:3) [50,96].

3.6.6 Περίοδος επαγωγής

Όπως αναφέρθηκε, η οξείδωση του βιοντήζελ είναι το αποτέλεσμα μιας αλυσωτής αντίδρασης που οδηγεί στην δημιουργία υδροϋπεροξειδίων στην θέση των

εστέρων λιπαρών οξέων. Κατά το πρώτο στάδιο της οξείδωσης, αυτή η διαδικασία προχωράει σχετικά αργά και σταθερά, ενώ επιταχύνεται απότομα κατά το δεύτερο στάδιο, με την περαιτέρω υποβάθμιση και παραγωγή πληθώρας προϊόντων. Αυτή η περίοδος σταθερότητας, είναι διαφορετική για το κάθε δείγμα και εξαρτάται από μια πληθώρα παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η παρουσία μετάλλων, η παρουσία αντιοξειδωτικών και το διαθέσιμο οξυγόνο. Καθώς όσο διαρκεί η περίοδος επαγωγής το βιοντήζελ παρουσιάζει σταθερότητα και δεν θεωρείται οξειδωμένο, ο προσδιορισμός της είναι μία πολύ βασική παράμετρος που χαρακτηρίζει την ποιότητα του καυσίμου. Επιπλέον, από την εξέταση δειγμάτων που κυκλοφορούν στην αγορά, η περίοδος επαγωγής είναι ο πρώτος παράγοντας που βγαίνει εκτός προδιαγραφών, δείχνοντας την ευαισθησία του βιοντήζελ κατά την αποθήκευση [97].

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214 η τιμή της περιόδου επαγωγής μετρούμενη με την μέθοδο EN 14112 πρέπει να είναι τουλάχιστον 8 ώρες. Αυτή η τιμή ωστόσο είναι αρκετά υψηλή και δύσκολο να ξεπεραστεί για ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων από διάφορες πρώτες ύλες [76]. Προκειμένου να ξεπεραστεί το όριο των 8 ωρών, είναι αναγκαίο να ληφθούν μέτρα αύξησης της οξειδωτικής σταθερότητας, όπως η προσθήκη αντιοξειδωτικών. Συγκριτικά, η περίοδος επαγωγής για το πετρελαϊκό ντήζελ κυμαίνεται γύρω στις 36 ώρες, κάτι που καταδεικνύει την σοβαρότητα της παραμέτρου αυτής, προκειμένου να επιτευχθεί σύγκλιση των βιοκαυσίμων με τα παραδοσιακά καύσιμα.

3.7 Μέθοδοι προσδιορισμού

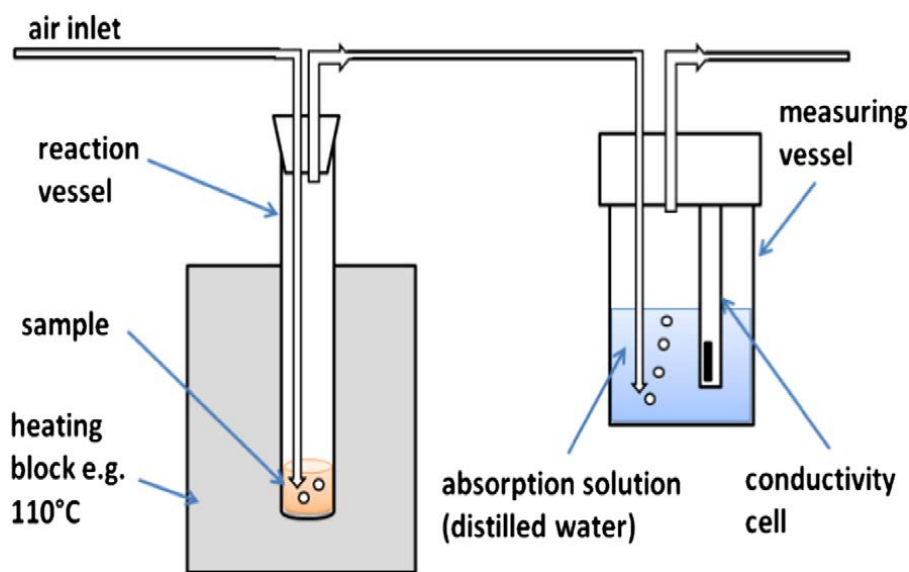
3.7.1 EN14112. Μέθοδος Rancimat

Η μέθοδος Rancimat είναι η επίσημη μέθοδος που χρησιμοποιείται για να πιστοποιηθεί η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214. Για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας χρησιμοποιείται μία συσκευή όπως η “873 Biodiesel Rancimat”, η οποία μετράει την περίοδο επαγωγής του δείγματος.

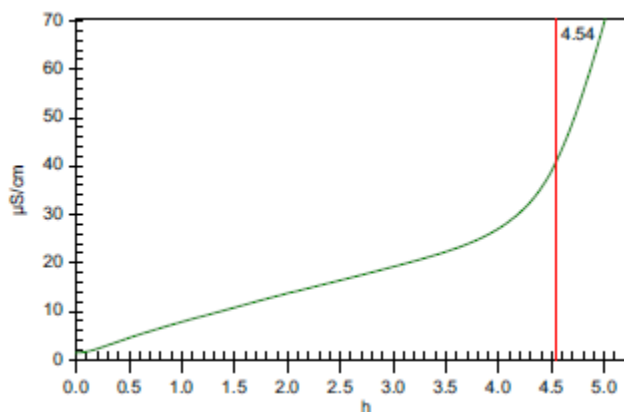
Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο ότι τα προϊόντα της διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων κατά το δεύτερο στάδιο της οξείδωσης περιλαμβάνουν πολλές πτητικές οργανικές ουσίες, όπως φορμικό και ακετικό οξύ, οι οποίες αν απορροφηθούν από κάποιο μέσο θα αυξήσουν την αγωγιμότητά του. Το δείγμα τοποθετείται σε σταθερή θερμοκρασία 110 °C και τροφοδοτείται με φυσαλίδες αέρα

σε σταθερή ροή, προκειμένου να επιτευχθεί επιταχυνόμενη οξείδωση. Τα αέρια που προκύπτουν διοχετεύονται μέσα σε απιονισμένο νερό, του οποίου η αγωγιμότητα μετριέται συνεχώς με την βοήθεια ηλεκτροδίου (Σχήμα 3-6). Αρχικά, η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή, καθώς κατά την περίοδο επαγωγής δεν έχουν αρχίσει ακόμα να διασπώνται τα υδροϋπεροξειδία. Όταν αυτό συμβεί παρατηρείται μία απότομη εκθετική αύξηση στην καμπύλη αγωγιμότητας, που καταδεικνύει το τέλος της περιόδου επαγωγής. Η συσκευή υπολογίζει αυτόματα την περίοδο επαγωγής, μέσω του μεγίστου της δεύτερης παραγώγου του διαγράμματος αγωγιμότητα-χρόνος (Σχήμα 3-7) [54,95,96].

Η μέθοδος στηρίζεται στην επιτάχυνση του μηχανισμού της οξείδωσης με το να εκθέτει το δείγμα σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και αερισμού. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι αυτό που συμβαίνει κατά την αποθήκευση σε πραγματικές συνθήκες. Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά την οξείδωση σε πραγματικές συνθήκες μπορεί να διαφέρει από αυτό που πραγματοποιείται στις συνθήκες της μεθόδου. Ως αποτέλεσμα, μπορεί να μην είναι αξιόπιστη η πρόβλεψη για μακρά αποθήκευση, μέσω των αποτελεσμάτων της. Επιπλέον, η μέθοδος δεν μπορεί να εξετάσει την δημιουργία επικαθίσεων και αδιάλυτων πολυμερών ενώσεων, ως αποτέλεσμα του μηχανισμού της οξείδωσης. Είναι περισσότερο μία μέθοδος μέτρησης της αντίστασης στην οξείδωση παρά, των άμεσων αποτελεσμάτων αυτής, τα οποία όμως είναι και αυτά που ενδιαφέρουν πρακτικά στη χρήση του [50].



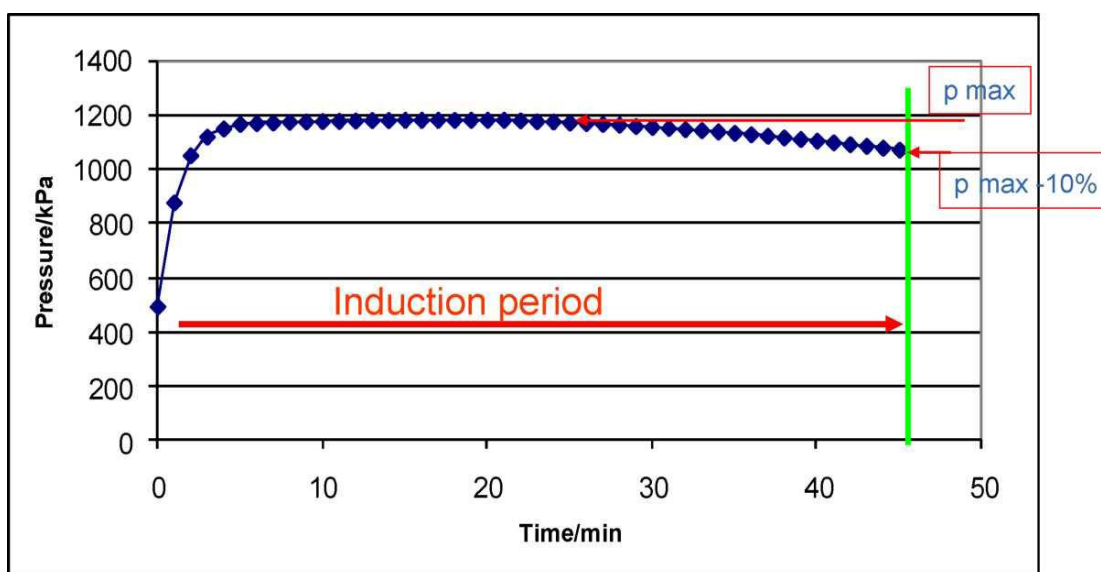
Σχήμα 3-6: Απεικόνιση της μεθόδου Rancimat.



Σχήμα 3-7: Αυτόματος υπολογισμός χρόνου επαγωγής με τη μέθοδο Rancimat

3.7.2 ASTM 7545 Μέθοδος PetroOXY

Μία άλλη μέθοδος που εφαρμόζεται για τον έλεγχο της οξειδωτικής σταθερότητας, μέσω της περιόδου επαγωγής, είναι η μέθοδος PetroOXY (ASTM D 7545 / EN 16091). Στη μέθοδο αυτή το δείγμα εκτίθεται σε θερμοκρασία 140 °C και πίεση 700 kPa, ώστε να επιτευχθεί επιταχυνόμενη οξείδωση. Η περίοδος επαγωγής περιλαμβάνει τη μέτρηση του χρόνου που πέρασε μεταξύ της έναρξης του πειράματος και του σημείου που παρατηρείται απότομη πτώση πίεσης 10% κάτω από τη μέγιστη (Σχήμα 3-8). Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μικρή χρονική διάρκεια που απαιτείται, καθώς και το γεγονός ότι δεν λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο τα πτητικά συστατικά της οξειδωτικής διαδικασίας, αλλά όλα τα προϊόντα που προκύπτουν από αυτήν.



Σχήμα 3-8: Αυτόματος υπολογισμός χρόνου επαγωγής με τη μέθοδο PetroOXY.

3.7.3 Μέθοδος ενεργού οξυγόνου

Κατά τη μέθοδο αυτή, το δείγμα θερμαίνεται σε σταθερή θερμοκρασία, ενώ αέρας διοχετεύεται σε μορφή φυσαλίδων. Η διαδικασία στηρίζεται στην μέτρηση του αριθμού υπεροξειδίων, καθώς αυτός αυξάνεται όσο προχωράει η οξείδωση. Η μέτρηση ολοκληρώνεται όταν επιτευχθεί κάποιο συγκεκριμένο όριο ή όταν παρατηρηθεί απότομη αύξηση. Γενικά είναι μια προβληματική μέθοδος, καθώς ο αριθμός υπεροξειδίου σχετίζεται μόνο με το πρώτο στάδιο της οξείδωσης και ο ρυθμός παραγωγής και διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων δεν μπορεί να συσχετιστεί με την έκταση της οξείδωσης [96].

3.7.4 ASTM D 2274. Σταθμική ανάλυση

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην σταθμική ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων που φιλτράρονται, ως προϊόντα της οξείδωσης. Το δείγμα θερμαίνεται στους 95 °C για 16 ώρες, ενώ διαμέσου του διοχετεύεται οξυγόνο με σταθερό ρυθμό. Μετά το πέρας των 16 ωρών, το δείγμα φιλτράρεται, ώστε να συγκρατηθούν όλες οι αδιάλυτες ενώσεις που σχηματίστηκαν, ενώ τα αδιάλυτα που παρέμειναν στο κελί της οξείδωσης απομακρύνονται με ένα διάλυμα τολουολίου, ακετόνης και μεθανόλης. Το άθροισμα όλων των στερεών εκφρασμένο σαν mg/100 ml αποτελεί τα συνολικά αδιάλυτα στερεά. Σε αντίθεση με την μέθοδο Rancimat αυτή η μέθοδος δεν μετράει την περίοδο επαγωγής, και υποθέτει ότι το δείγμα έχει εξαντλήσει κάθε αντίσταση στην οξείδωση με το πέρας της διαδικασίας. Είναι όμως πολύ χρήσιμη για τον προσδιορισμό των αδιάλυτων στερεών ως αποτέλεσμα της οξειδωτικής διαδικασίας και την διάκριση μεταξύ σταθερών και μη σταθερών δειγμάτων. [78]

3.7.5 ASTM D 5483. Μέθοδος διαφορικής θερμιδομετρίας PDSC

Η μέθοδος αυτή μετράει την περίοδο επαγωγής, ως τον χρόνο μέχρι να ανιχνευθεί μία εξώθερμη αντίδραση υπό σταθερή θερμοκρασία δείγματος. Για μία μη ισόθερμη διαδικασία, η θερμοκρασία στην οποία θα παρατηρηθεί μία κορυφή ονομάζεται θερμοκρασία οξείδωσης [98].

3.7.6 ASTM D 4625-04

Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για την εκτίμηση της αποθηκευτικής σταθερότητας του πετρελαϊκού ντήζελ και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και για βιοντήζελ. Το δείγμα αποθηκεύεται σε θερμοκρασία 43 °C για μία μακρά περίοδο. Μία εβδομάδα αποθήκευσης στους 43 °C ισοδυναμεί με ένα μήνα αποθήκευσης

στους 15 °C. Το δείγμα έπειτα φιλτράρεται για τον προσδιορισμό των αδιάλυτων στερεών. Επιπλέον, 100 ml του φιλτραρισμένου καυσίμου αναμιγνύεται με 400 ml ισοοκτανίου ώστε να καθιζάνουν τα πολικά πολυμερή που πιθανόν έχουν σχηματιστεί κατά την οξείδωση και διαφορετικά είναι διαλυτά στο βιοντήζελ. Αν και είναι η πιο αντιπροσωπευτική μέθοδος για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας σε πραγματικές συνθήκες, ο απαιτούμενος χρόνος και διαδικασία την καθιστούν ακατάλληλη ως μέθοδο προσδιορισμού προδιαγραφών [78].

3.8 Αντιοξειδωτικά

Η οξείδωση του βιοντήζελ είναι ένα φαινόμενο που μπορεί αρχικά να περιοριστεί ή να μετατεθεί, δεν μπορεί όμως τελικά να αποφευχθεί. Η αποφυγή των συνθηκών που επιταχύνουν την οξείδωση είναι μία βασική αρχή που πρέπει να τηρείται. Έτσι το βιοντήζελ θα πρέπει να αποθηκεύεται σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, απουσία φωτός και αερισμού και σε ειδικά αποθηκευτικά μέσα που δεν περιέχουν μέταλλα ή οποιαδήποτε άλλη ακαθαρσία μπορεί να επηρεάσει την σταθερότητά του. Αυτές οι συνθήκες αν και ιδανικές, είναι μεν δύσκολο να επιτευχθούν στο σύνολό τους, δεν εγγυώνται δε ότι και πάλι δεν θα παρουσιαστεί οξείδωση. Ο πιο εύκολος και εμπορικά αποδεκτός τρόπος να ελεγχθεί η ροπή του βιοντήζελ στην οξείδωση είναι η χρήση ειδικών αντιοξειδωτικών πρόσθετων ουσιών, οι οποίες αυξάνουν την αντίσταση του καυσίμου και επιμηκύνουν την περίοδο επαγωγής, όπως αυτή μετριέται με τα πρότυπα οξειδωτικής σταθερότητας, ώστε να είναι το βιοντήζελ εντός των απαιτούμενων προδιαγραφών.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι αντιοξειδωτικών και ο μηχανισμός δράσης τους μπορεί να είναι η δέσμευση ελευθέρων ριζών, η διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων και η απόσβεση της υπεριώδους ακτινοβολίας [80]. Οι δεσμευτές ελευθέρων ριζών είναι η πιο διαδεδομένη κατηγορία καθώς επιδρούν στον μηχανισμό της αυτοοξείδωσης αδρανοποιώντας τις ρίζες υπεροξειδίων και τερματίζοντας τις αλυσωτές αντιδράσεις (3-13). Οι πιο διαδεδομένοι δεσμευτές ελευθέρων ριζών, είναι τα φαινολικού και οι αμινικού τύπου αντιοξειδωτικά.

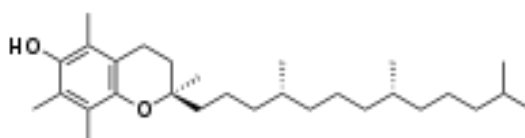


Το αντιοξειδωτικό περιέχει τουλάχιστον ένα αρκετά ασταθές υδρογόνο το οποίο αντιδράει με μία ρίζα υπεροξειδίου ευκολότερα από ότι θα αντιδρούσαν τα υδρογόνα των αλλυλικών και δις αλλυλικών μεθυλομάδων. Η δε ρίζα που προκύπτει από την οξείδωση του ίδιου του αντιοξειδωτικού είναι είτε σταθερή είτε αντιδρά προς σχηματισμό σταθερού προϊόντος χωρίς να συμβάλει στην διαδικασία της αλυσωτής αντίδρασης [79].

Τα αντιοξειδωτικά που δρουν διασπώντας τα υδροϋπεροξειδία είναι μεταλλικές χειλικές ενώσεις που τα μετατρέπουν σε αλκοόλες, ενώ τα ίδια παίρνουν μία μη ενεργή οξειδωμένη μορφή. Οι φωσφοροθειούχες ενώσεις που υπάρχουν σαν πρόσθετα σε λιπαντικά και λάδια μπορεί να δράσουν σαν τέτοιου είδους αντιοξειδωτικά.

3.8.1 Φυσικά αντιοξειδωτικά

Κάποιες αντιοξειδωτικές ουσίες υπάρχουν από μόνες τους στη φύση ιδίως σε φυτικής προέλευσης έλαια. Οι τοκοφερόλες, το ασκορβικό και κιτρικό οξύ, τα καροτένια και τα φλαβονοειδή είναι όλα φυσικά αντιοξειδωτικά [81]. Η βιταμίνη E, (τοκοφερόλη και τοκοτριενόλη) είναι ένα φυσικό αντιοξειδωτικό που υπάρχει σε διάφορα έλαια σε 4 ισομερείς μορφές (Σχήμα 3-9). Αν και τα αρχικά έλαια μπορεί να περιέχουν αρκετές ποσότητες φυσικών αντιοξειδωτικών, η επεξεργασία τους κατά τον εξευγενισμό ή την χρήση τους μειώνει σημαντικά τις ποσότητες αυτές. Έτσι εξευγενισμένα ή χρησιμοποιημένα έλαια (τηγανέλαια) παρουσιάζουν μικρότερη οξειδωτική σταθερότητα από τα αντίστοιχα ακατέργαστα έλαια. Η διαδικασία της μετεστεροποίησης μπορεί επίσης να απομακρύνει κάποιες ποσότητες φυσικών αντιοξειδωτικών, ιδιαίτερα κατά το στάδιο της έκπλυσης και καθαρισμού του βιοντήζελ. Ο Liang κ.α. μελετώντας ακατέργαστο και εξευγενισμένο βιοντήζελ από φοινικέλαιο διαπίστωσαν ότι το ακατέργαστο περιείχε γύρω στα 600 ppm βιταμίνης E και ο χρόνος επαγωγής του ξεπερνούσε τις 25 ώρες, σε αντίθεση με το εξευγενισμένο όπου η βιταμίνη E είχε απομακρυνθεί και παρουσίαζε χρόνο επαγωγής 3,5 ώρες [82].

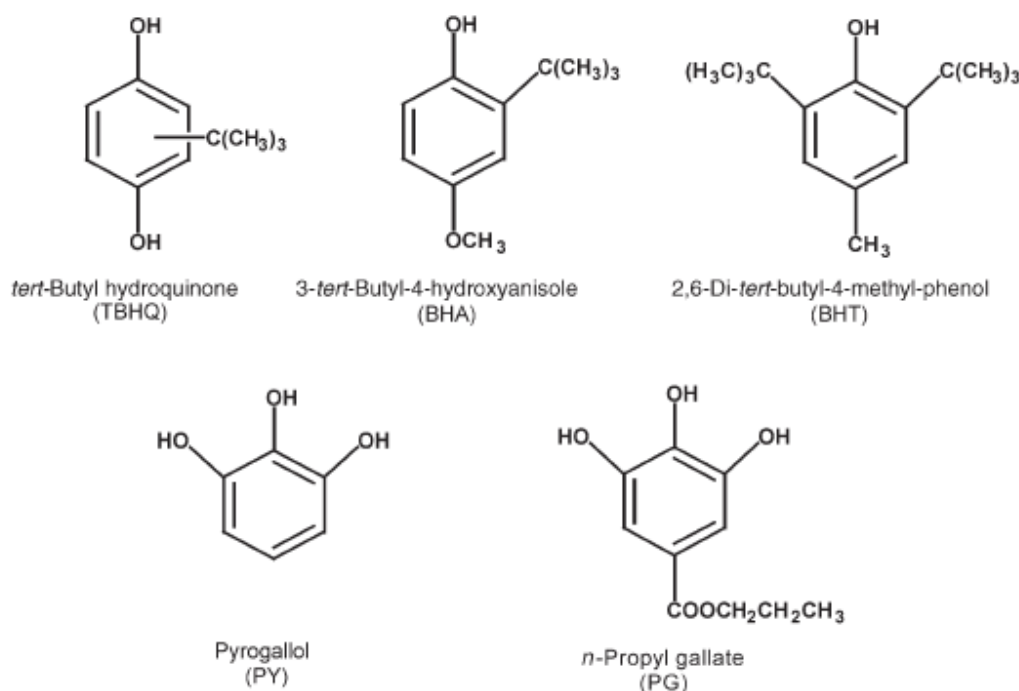


Σχήμα 3-9: α-τοκοφερόλη

Σε μελέτες που έχουν γίνει για την επίδραση της τοκοφερόλης στην οξειδωτική σταθερότητα οι 4 ισομερείς μορφές δεν φαίνεται να έχουν την ίδια δραστηριότητα. Οι Frohlich και Schober εξέτασαν την επίδραση των α, γ και δ ισομερών στην οξειδωτική σταθερότητα μεθυλεστέρων από κραμβέλαιο, ηλιέλαιο, χρησιμοποιημένα λάδια και ζωικό λίπος και διαπίστωσαν ότι η σειρά δραστηριότητας είναι $\delta > \gamma > \alpha$ –τοκοφερόλη [83]. Επίσης διαπιστώθηκε ότι όσο πιο ακόρεστοι είναι οι μεθυλεστέρες τόσο γρηγορότερα αδρανοποιούνται τα αντιοξειδωτικά. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά πάντως είναι αρκετά αναποτελεσματικά σε σχέση με τα συνθετικά, και η φυσική τους παρουσία στο βιοντήζελ δεν αρκεί για να επιτευχθεί η προδιαγραφή για τον χρόνο επαγωγής [84,93].

3.8.2 Συνθετικά αντιοξειδωτικά

Υπάρχει μία πληθώρα συνθετικών αντιοξειδωτικών, κυρίως φαινολικού τύπου, με τα κυριότερα εμπορικά να είναι τα BHA, BHT, TBHQ, PY και PG (Σχήμα 3-10) [85,93].



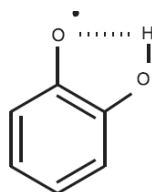
Σχήμα 3-10: Χημική δομή εμπορικών συνθετικών αντιοξειδωτικών.

Η δραστηριότητα των φαινολικών αντιοξειδωτικών οφείλεται στην θέση της φαινολικής ομάδας στον αρωματικό δακτύλιο. Ειδικότερα οι θέσεις 1,2 και 1,4

προάγουν την δραστικότητα του υδρογόνου της φαινολικής ομάδας, οδηγώντας στην παραχώρηση ενός πυρήνα υδρογόνου σε μία δραστική ρίζα, απενεργοποιώντας έτσι τον μηχανισμό της αλυσωτής αντίδρασης. Επιπλέον η ενδιάμεση αντιοξειδωτική ρίζα που προκύπτει σταθεροποιείται μέσω απεντοπισμού των αδέσμευτων ηλεκτρονίων στον αρωματικό δακτύλιο (Σχήμα 3-11). Η ύπαρξη δεύτερης ομάδας υδροξυλίου στις θέσεις όρθο ή πάρα ενισχύει την σταθερότητα μέσω της ανάπτυξης ενός ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου (Σχήμα 3-12) [86].



Σχήμα 3-11: Απεντοπισμός ηλεκτρονίων στην αντιοξειδωτική ρίζα.



Σχήμα 3-12: Σταθεροποιημένη φαινολική ρίζα.

Όσο περισσότερες φαινολικές ομάδες διαθέτει ένα αντιοξειδωτικό τόσο μεγαλύτερη και η δραστικότητά του, αν και η τελική αποτελεσματικότητα στην σταθερότητα του βιοντήζελ εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η προέλευση της πρώτης ύλης, η παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών, η παρουσία μετάλλων, οι συνθήκες αποθήκευσης και το προφίλ των εστέρων. Η δραστικότητα του κάθε αντιοξειδωτικού μπορεί να είναι διαφορετική καθώς μεταβάλλονται αυτοί οι παράγοντες.

Γενικά, αντιοξειδωτικά όπως το TBHQ, PY και PG που διαθέτουν περισσότερες της μίας φαινολικές ομάδες για να αντιδράσουν με τις δραστικές ρίζες, συνεισφέρουν περισσότερο στην οξειδωτική σταθερότητα από ότι τα BHT και BHA, που διαθέτουν μόνο μία ομάδα υδροξυλίου. Οι Tang κ.α. μελέτησαν μια πληθώρα αντιοξειδωτικών σε μεθυλεστέρες από σογιέλαιο, βαμβακέλαιο και ζωικό λίπος [84]. Ανάλογα με την πηγή προέλευσης διέφερε και η σειρά δραστικότητας. Για το σογιέλαιο η σειρά είναι PY>PG>TBHQ>BHA>BHT>DTBHQ> α-τοκοφερόλη, για

το βαμβακέλαιο TBHQ>PY>PG>DTBHQ>BHT>BHA> α-τοκοφερόλη και για το ζωικό λίπος PY>BHA> BHT> PG> TBHQ> DTBHQ> α-τοκοφερόλη. Οι Mittelbach και Schober μελέτησαν τα BHT, BHA, TBHQ, PY και PG σε μεθυλεστέρες από κραμβέλαιο, ηλιέλαιο, τηγανέλαιο και ζωικό λίπος και βρήκαν ότι τα BHT και BHA ήταν τα λιγότερο αποτελεσματικά [85]. Οι Focke κ.α. μελέτησαν την επίδραση αντιοξειδωτικών διαφορετικού τύπου (φαινολικού, φωσφορικού και αμινικού) σε μεθυλεστέρες ηλιέλαιου, σογιέλαιου και κραμβέλαιου. Σε μικρές ποσότητες DTBHQ παρατήρησαν αρνητική επίδραση στην περίοδο επαγωγής του βιοντήζελ από σογιέλαιο, και το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε στην προσθήκη του φωσφορικού τύπου Naugard P στο βιοντήζελ από ελαιοκράμβη. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αντιοξειδωτικών και άλλων ουσιών που είναι παρούσες στο βιοντήζελ, όπως τα φυσικά αντιοξειδωτικά των ελαίων [87]. Οι Domingos κ.α. μελέτησαν την επίδραση τριών εμπορικών αντιοξειδωτικών (BHA, BHT και TBHQ) στους αιθυλεστέρες σογιέλαιου καθώς και τα φαινόμενα συνέργειας από συνδυασμό αυτών. Το BHT φάνηκε να είναι το πιο αποτελεσματικό για συγκεντρώσεις έως 7000 ppm, ενώ το TBHQ είχε καλύτερη επίδοση για πάνω από 8000 ppm. Ο συνδυασμός των παραπάνω αντιοξειδωτικών σε μίγματα των δύο ή τριών δεν είχε καμία θετική ένδειξη συνέργειας [88]. Ο Dunn μελέτησε την επίδραση των BHA, BHT, TBHQ, PG και α-τοκοφερόλης στην οξειδωτική σταθερότητα μεθυλεστέρων σογιέλαιου. Για συγκεντρώσεις έως 1000 ppm η σειρά αποτελεσματικότητας ήταν BHA>PG>BHT>TBHQ>α-τοκοφερόλη, ενώ για υψηλές συγκεντρώσεις το TBHQ γινόταν πιο δραστικό από τα υπόλοιπα [89].

Από τις παραπάνω μελέτες είναι φανερό ότι δεν υπάρχει μία συγκεκριμένη σειρά στην δραστικότητα των διάφορων αντιοξειδωτικών, καθώς για διαφορετικές πρώτες ύλες και διαφορετικές συνθήκες εξέτασης παρουσιάζονται παρόμοια, αλλά όχι πανομοιότυπα αποτελέσματα. Η γενική αρχή είναι ότι η προσθήκη αντιοξειδωτικών αυξάνει την οξειδωτική σταθερότητα, με τα συνθετικά να υπερέχουν των φυσικών. Επίσης η επίδραση είναι μεγαλύτερη για μικρές ποσότητες, έως 1000 ppm, ενώ για μεγαλύτερες ποσότητες οι ουσίες γίνονται λιγότερο δραστικές. Επιπλέον σε μεγάλες ποσότητες είναι δυσκολότερο να διαλυθούν τα αντιοξειδωτικά μέσα στο βιοντήζελ, δημιουργώντας στερεά, ή θολώνοντας το δείγμα. Τα BHT, BHA και TBHQ είναι αρκετά διαλυτά στα έλαια, ενώ το PG παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα. Στις περισσότερες μελέτες αντιοξειδωτικά με περισσότερες του ενός

ομάδες υδροξυλίου (DTBHQ, PY, PG) παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα έναντι των αντιοξειδωτικών με μόνο μία ομάδα (BHA, BHT). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι οι περισσότερες υδροξυλομάδες κάνουν το αντιοξειδωτικό πιο δραστικό, και επιπλέον σταθεροποιούν καλύτερα την ρίζα που δημιουργείται. Επίσης, τα πολικά μόρια του βιοντήζελ μπορεί να παρεμποδίζουν τα αντιοξειδωτικά με μόνο μία υδροξυλομάδα μειώνοντας την δραστικότητά τους [79]. Το ότι το BHT είναι πιο πτητικό σε σχέση με τα υπόλοιπα αντιοξειδωτικά, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της συγκέντρωσής του κατά την διεξαγωγή μετρήσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως η μέθοδος Rancimat.

3.8.3 Κινητική οξείδωσης παρουσία αντιοξειδωτικών

Αν θεωρηθεί ότι η αρχική συγκέντρωση αντιοξειδωτικού είναι C_0 και η τελική C_{cr} επιτυγχάνεται με το τέλος της περιόδου επαγωγής, τότε ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιοξειδωτικού μέσου ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και είναι:

$$\frac{dc}{dt} = -k \times c \quad (3-14)$$

Όπου c η συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού, k η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης και t ο χρόνος επαγωγής. Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση στα όρια C_0 και C_{cr} για την συγκέντρωση και για τον χρόνο t_{i0} η περίοδος επαγωγής χωρίς αντιοξειδωτικό και t_i η περίοδος επαγωγής με αντιοξειδωτικό προκύπτει:

$$-\int_{C_0}^{C_{cr}} \frac{dc}{c} = \int_{t_{i0}}^{t_i} k dt \rightarrow \ln C_0 - \ln C_{cr} = kt_i - kt_{i0} \quad (3-15)$$

$$\text{ή } \ln C_0 = k(t_i - t_{i0}) + \ln C_{cr}$$

Η σχέση (3-15) δείχνει μία γραμμική συσχέτιση μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης αντιοξειδωτικού και της περιόδου επαγωγής. Ο όρος $(t_i - t_{i0})$ δείχνει την αλλαγή στην περίοδο επαγωγής μετά την προσθήκη αντιοξειδωτικού. Η τιμή της σταθεράς k ικανοποιεί την εξίσωση Arrhenius συσχετίζοντας την σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης με την θερμοκρασία:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B \quad (3-16)$$

Όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης με τιμές που κυμαίνονται από 40 έως 400 kJ/mol. Όσο μεγαλύτερη η ενέργεια ενεργοποίησης για μία αντίδραση, τόσο πιο ευαίσθητη στην επίδραση της θερμοκρασίας είναι αυτή. Για μία χρονική περίοδο αποθήκευσης t_s θα ισχύει η σχέση (3-17), όπου το k υπολογίζεται από την σχέση (3-16) για την θερμοκρασία αποθήκευσης. Ο χρόνος επαγωγής του αποθηκευμένου βιοντήζελ μπορεί τότε να υπολογιστεί αν στην σχέση (3-15) αντικατασταθεί το C_0 με το C της (3-17). [90,91]

$$C = C_0 \times e^{-kt_s} \quad (3-17)$$

3.9 Βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας μέσω ανάμιξης βιοντήζελ από διαφορετικές πρώτες ύλες

Εκτός από την προσθήκη αντιοξειδωτικών, ένας άλλος τρόπος για την αύξηση της οξειδωτικής σταθερότητας είναι η ανάμιξη διαφορετικής προέλευσης βιοντήζελ, ώστε το τελικό μίγμα να έχει βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Καθώς η σημαντικότερη παράμετρος για την οξειδωτική σταθερότητα είναι το προφίλ των εστέρων των λιπαρών οξέων, η τροποποίησή του θα μπορούσε να προσφέρει ένα βελτιωμένο προϊόν. Ο ευκολότερος τρόπος να τροποποιηθεί το προφίλ αυτό είναι μέσω της ανάμιξης βιοντήζελ διαφορετικών προφίλ σε συγκεκριμένες αναλογίες που θα οδηγούσαν σε τελικό προϊόν με το επιθυμητό προφίλ, και άρα τις επιθυμητές ιδιότητες. Συγκεκριμένα βιοντήζελ με μεγάλα ποσοστά ακόρεστων αλυσίδων λιπαρών οξέων διαθέτει χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα, άρα θα μπορούσε να αναμιχθεί με βιοντήζελ που περιέχει μεγαλύτερα ποσοστά κορεσμένων λιπαρών.

Εκτός από την οξειδωτική σταθερότητα, η ιδιότητα που επηρεάζεται περισσότερο από το προφίλ των λιπαρών οξέων και μπορεί να βγει εκτός προδιαγραφών είναι το σημείο απόφραξης φίλτρου (CFPP). Σε αντίθεση με την οξειδωτική σταθερότητα η ιδιότητα αυτή βελτιώνεται (η θερμοκρασία απόφραξης μειώνεται) όσο αυξάνεται η ακορεστότητα και χειροτερεύει (η θερμοκρασία απόφραξης αυξάνεται) όσο πιο κορεσμένες γίνονται οι αλυσίδες λιπαρών οξέων [76].

Αυτή η αντιδιαμετρική συμπεριφορά προκαλεί ένα εμπόδιο στην επιλογή μίας μόνο πηγής για παραγωγή βιοντήζελ, καθώς οι δύο παράμετροι δεν μπορούν να μεγιστοποιηθούν συγχρόνως. Με την κατάλληλη ανάμιξη βιοντήζελ διαφορετικών πηγών θα μπορούσε να επιτευχθεί βελτιστοποίηση και των δύο ιδιοτήτων και μείωση

των πρόσθετων αντιοξειδωτικών που απαιτούνται για την επίτευξη της προδιαγραφής.

Οι Serqueira κ.α. δοκίμασαν την ανάμιξη βιοντήζελ από σογιέλαιο και καλαμποκέλαιο με μεθυλεστέρες από βαμβακέλαιο, τηγανέλαια και ηλιέλαιο πετυχαίνοντας να αυξήσουν την οξειδωτική σταθερότητα των δευτέρων [99]. Ο Park κ.α. χρησιμοποίησαν βιοντήζελ από φοινικέλαιο, σογιέλαιο και κραμβέλαιο σε μίγματα τριών συστατικών και σε διάφορες αναλογίες για να βελτιώσουν την οξειδωτική σταθερότητα και το CFPP συγχρόνως. Κατέληξαν σε δύο σχέσεις που συνδέουν την οξειδωτική σταθερότητα με το ποσοστό λινολεϊκού και λινολενικού και το CFPP με το ποσοστό των ακόρεστων γενικά [100]. Ο Sendzikiene κ.α. μελέτησαν την ανάμιξη βιοντήζελ από φυτικά έλαια με βιοντήζελ από ζωικά λίπη και κατάφεραν να βελτιώσουν την οξειδωτική σταθερότητα των δευτέρων. Τα καλύτερα αποτελέσματα φάνηκαν σε μίγματα με 80-90% μεθυλεστέρες από ζωικά λίπη και 10-20% μεθυλεστέρες φυτικών ελαίων και ταυτόχρονη χρήση BHT 400 ppm [101]. Ο Moser κ.α. μελέτησαν μεθυλεστέρες από φοινικέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και λάδι colza. Η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ από σογιέλαιο βελτιώθηκε με ανάμιξη βιοντήζελ φοινικέλαιου, ηλιέλαιου και λαδιού colza. Αντίστοιχα το CFPP του βιοντήζελ φοινικέλαιου βελτιώθηκε με ανάμιξη βιοντήζελ από σογιέλαιο, ηλιέλαιο και λάδι colza [102].

Όλες οι παραπάνω μελέτες δείχνουν πως η ανάμιξη διαφορετικών βιοντήζελ μπορεί να έχει θετική επίδραση στις σημαντικές ιδιότητες του CFPP και της οξειδωτικής σταθερότητας, ενώ παράλληλα μπορεί να οδηγήσει στην αξιοποίηση νέων πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ που μέχρι τώρα ήταν απαγορευτική, λόγω των φτωχών ιδιοτήτων τους.

4 Πειραματική διαδικασία

4.1 Σκοπός των πειραμάτων

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η μελέτη της παραγωγής αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAEE) με την τεχνική των δύο σταδίων, η εξέταση της οξειδωτικής τους σταθερότητας και η μελέτη της επίδρασης που έχουν σε αυτήν η χρήση αντιοξειδωτικών ουσιών και η ανάμιξη βιοντήζελ διαφορετικών πρώτων υλών.

Σε πρώτη φάση έγινε παραγωγή αιθυλεστέρων από χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (UCO) και αραβοσιτέλαιο σε διάφορες αναλογίες αιθανόλης και εξετάστηκαν πυκνότητα, ιξώδες, οξειδωτική σταθερότητα και η περιεκτικότητα σε εστέρες, ώστε να επιλεγθεί η βέλτιστη αναλογία. Η παρασκευή έγινε με σταθερή αναλογία καταλύτη και σε δύο στάδια.

Σε δεύτερη φάση παρασκευάστηκαν αιθυλεστέρες με βέλτιστη αναλογία αιθανόλης και καταλύτη από πρώτες ύλες ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, βαμβακέλαιο και πυρηνέλαιο. Εξετάστηκαν οι φυσικές τους ιδιότητες και στη συνέχεια έγινε προσθήκη αντιοξειδωτικών για την βελτίωση της αντιοξειδωτικής σταθερότητας. Μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα των διάφορων αντιοξειδωτικών και έγινε χρήση συνδυασμού δύο εμπορικών αντιοξειδωτικών σε διάφορες αναλογίες για μελέτη φαινομένων συνέργειας.

Σε τρίτη φάση έγινε η παρασκευή μιγμάτων αιθυλεστέρων από διαφορετικές πρώτες ύλες (πυρηνέλαιο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και αραβοσιτέλαιο). Οι αιθυλεστέρες από πυρηνέλαιο που παρουσίασαν την καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα συνδυάστηκαν με αιθυλεστέρες από τις υπόλοιπες πρώτες ύλες σε διάφορες αναλογίες προκειμένου να μελετηθεί το κατά πόσο βελτιώνεται η οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος. Έγινε προσθήκη δύο εμπορικών αντιοξειδωτικών για να βρεθεί η βέλτιστη ποσότητα που αναλογεί σε κάθε μίγμα ώστε να ικανοποιείται το πρότυπο EN 14214 για τις 8 ώρες.

4.2 Πρώτες ύλες

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν έλαια του εμπορίου και συγκεκριμένα ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, βαμβακέλαιο, πυρηνέλαιο καθώς και χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (UCO). Τα εμπορικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν απευθείας χωρίς προεπεξεργασία ενώ το UCO διηθήθηκε πριν την χρήση του για την απομάκρυνση

στερεών ακαθαρσιών. Το προφίλ των λιπαρών οξέων των παραπάνω ελαίων φαίνεται στον Πίνακα 4-1, ενώ οι φυσικοχημικές ιδιότητες στον Πίνακα 4-2.

Πίνακας 4-1: Προφίλ κυριότερων λιπαρών οξέων των ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν.

Λιπαρό οξύ	Συμβολισμός	UCO	Αραβοσιτέλαιο	Ηλιέλαιο	βαμβακέλαιο	Πυρηνέλαιο
Παλμιτικό	16:0	6.4	4.4	5.92	27.3	13
Στεατικό	18:0	9.44	10.00	1.98	2	3
Ελαϊκό	18:1	33.99	33.99	30.39	18.7	70
Λινελαϊκό	18:2	47.19	45.19	60.52	50.6	11.5
Λινολενικό	18:3	1.3	0.3	0.12	0.3	0.8
Συνολικά		98,32	93,88	98,93	98,9	98,3

Πίνακας 4-2: Φυσικοχημικές ιδιότητες ελαίων.

Τύπος ελαίου	UCO	Αραβοσιτέλαιο	Ηλιέλαιο	Βαμβακέλαιο	Πυρηνέλαιο
Κινηματικό ιξώδες 40 °C (mm ² /s)	36,69	32,86	32,53	33,29	39,17
Πυκνότητα 15°C (kg/m ³)	922,4	922,1	922,4	921,5	917,1
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,93	0,34	0,5	0,34	0,39

Η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε είναι άνυδρη υψηλής καθαρότητας (>99,8%). Η χρήση εμπορικής αιθανόλης με μεγαλύτερη περιεκτικότητα νερού κρίνεται απαγορευτική καθώς η παρουσία νερού κατά την διάρκεια της αντίδρασης προκαλεί την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και των εστέρων προς ελεύθερα λιπαρά οξέα και την επακόλουθη αύξηση των σαπώνων. Η αιθανόλη είναι ελάχιστα τοξική σε σχέση με την μεθανόλη και δεν απαιτεί ιδιαίτερα μέτρα προστασίας κατά τον χειρισμό της. Τα φυσικοχημικά της χαρακτηριστικά φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4-3: Φυσικές ιδιότητες αιθανόλης

Φυσικές ιδιότητες αιθανόλης	
Σημείο τήξης	-114 °C
Σημείο βρασμού	78 °C
Πυκνότητα	789 kg/m ³
Διαλυτότητα στο νερό	Ανάμιξη σε κάθε αναλογία
Ιξώδες	1,5 mPa·s (20 °C)
Δείκτης διάθλασης, nD (20 °C)	1,36
Τάση ατμών	5,95 kPa (20 °C)
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό

Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε μεθοξείδιο του νατρίου (Πίνακας 4-4) που ως ισχυρή βάση προάγει την βασική κατάλυση της μετεστεροποίησης. Το μεθοξείδιο δεν χρησιμοποιείται στην καθαρή του μορφή ως στερεό άλας αλλά σε διάλυμα του με διαλυτή τη μεθανόλη. Το διάλυμα προϋπήρχε στο εργαστήριο και αφού η μεθανόλη με την αιθανόλη είναι πλήρως αναμίξιμες, αλλά και επειδή η ποσότητα του διαλύματος του καταλύτη που προστίθεται στην αντίδραση είναι σχετικά μικρή, κρίθηκε σκόπιμο να μην αντικατασταθεί με διάλυμα αιθανόλης. Η περιεκτικότητα του διαλύματος είναι 30% (m/m) και κατά την κατά βάρος αναλογία στις αντιδράσεις λαμβάνεται η μάζα του καθαρού μεθοξειδίου του νατρίου που προστίθεται ανά μάζα ελαίου.

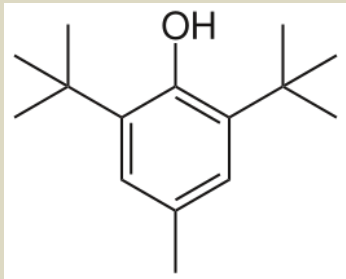

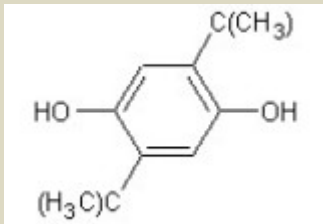

Πίνακας 4-4: Φυσικές ιδιότητες μεθοξειδίου του νατρίου

Φυσικές ιδιότητες μεθοξειδίου του νατρίου	
Μοριακός τύπος	CH ₃ NaO
Μοριακό Βάρος	54,02 g/mol
Εμφάνιση	Λευκό στερεό
Σημείο τήξεως	127 °C
Διαλυτότητα στο νερό	Αντιδρά
Διαλυτότητα	Αναμίξιμο με αιθανόλη και μεθανόλη, λίπη, εστέρες, αδιάλυτο σε υδρογονάνθρακες
Σημείο Βρασμού	>300 °C

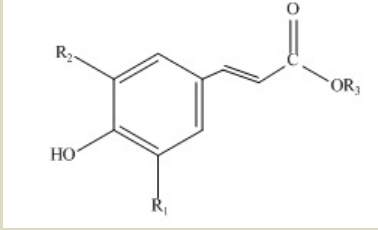

Ως αντιοξειδωτικά χρησιμοποιήθηκαν 2 εμπορικές ενώσεις (butylated hydroxytoluene, BHT και 2,5-di-tert-butylhydroquinone, DTBHQ) (Πίνακας 4-5) και

τρεις ενώσεις που δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο ως παράγωγα κινναμικού οξέως και θα αναφέρονται ως A1, A2 και A3 (Πίνακας 4-6).

Πίνακας 4-5: Εμπορικά Αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν.

ΒΗΤ			
Μοριακός τύπος	$C_{15}H_{24}O$		
ΜΒ	220,35 g/mol		
Εμφάνιση	Λευκή κρυσταλλική σκόνη		
Πυκνότητα	1048 kg/m ³		
Σημείο τήξεως	70–73 °C		
Σημείο βρασμού	265 °C		
ΔΤΒΗQ			
Μοριακός τύπος	$C_{14}H_{22}O_2$		
ΜΒ	222,33 g/mol		
Εμφάνιση	υπόλευκη κρυσταλλική σκόνη		
Πυκνότητα	1,07 g/cm ³		
Σημείο τήξεως	215 °C		
Σημείο βρασμού	321 °C		

Πίνακας 4-6: Αντιοξειδωτικά που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

Κωδικοποίηση	A1	A2	A3
Γενικός συντακτικός τύπος			
Υποκαταστάτες	R1: -OH R2: -H R3: -C ₁₄ H ₂₉	R1: -H R2: -H R3: -C ₂₀ H ₄₁	R1: -H R2: -H R3: -C ₁₄ H ₂₉
Μοριακός τύπος	C ₂₃ H ₃₈ O ₄	C ₂₉ H ₅₀ O ₃	C ₂₃ H ₃₈ O ₃
MB	379	447	363
Εμφάνιση	Γκρι κρυσταλλική σκόνη	Μαύρο κολλοειδές ημίρρευστο στερεό	Κιτρινωπή κρυσταλλική σκόνη
			

Σημειώνεται ότι τα αντιοξειδωτικά A1 A2 και A3 είχαν παρασκευασθεί στο Εργαστήριο πριν από ένα χρόνο και είχαν αποθηκευτεί σε γυάλινα δοχεία, σε συνθήκες δωματίου, γεγονός που οδήγησε στην αλλοίωσή τους. Ειδικά για το A2 είναι φανερό ότι έχει απορροφήσει υγρασία, μετατρέποντάς το από στερεή σε ημίρρευστη μορφή.

4.3 Διαδικασία μετεστεροποίησης

Για τον υπολογισμό της ποσότητας της αιθανόλης λαμβάνεται ένα μέσο μοριακό βάρος ελαίου ίσο με 885 g/mol. Το μοριακό βάρος της αιθανόλης είναι 46,07 g/mol, οπότε η ποσότητα της αιθανόλης για στοιχειομετρική αναλογία ελαίου προς αλκοόλη 1: x υπολογίζεται:

$$m_{et} = \frac{x \times 46}{885} \times m_{oil} \quad (4-1)$$

Ο καταλύτης (μεθοξείδιο του νατρίου) βρίσκεται σε διάλυμα 30% (m/m). Η μάζα του διαλύματος που προστίθεται προκύπτει από την απαραίτητη % κατά βάρος περιεκτικότητα σε καταλύτη ως προς τη μάζα του ελαίου της αντίδρασης. Για μια κατά βάρος περιεκτικότητα ίση με C%, η μάζα του δ/τος CH₃ONa υπολογίζεται ως εξής:

$$m_{\delta.κ.} = C\% \times \frac{C \times 100}{30} \times m_{oil} = \frac{C \times m_{oil}}{30} \quad (4-2)$$

Οι ποσότητες ελαίου και αιθανόλης υπολογίζονται με ακρίβεια δεκάτου του γραμμαρίου ενώ η ποσότητα διαλύματος καταλύτη με ακρίβεια χιλιοστού του γραμμαρίου. Η αντίδραση θα πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια, με διαχωρισμό και απομάκρυνση της γλυκερίνης με το τέλος του πρώτου σταδίου και αναπλήρωση αιθανόλης και καταλύτη. Επομένως από τις παραπάνω υπολογιζόμενες ποσότητες θα χρησιμοποιηθούν το 80% της αιθανόλης και το 50% του καταλύτη στο πρώτο στάδιο και το υπόλοιπο 20% της αιθανόλης και 50% του καταλύτη στο δεύτερο στάδιο.

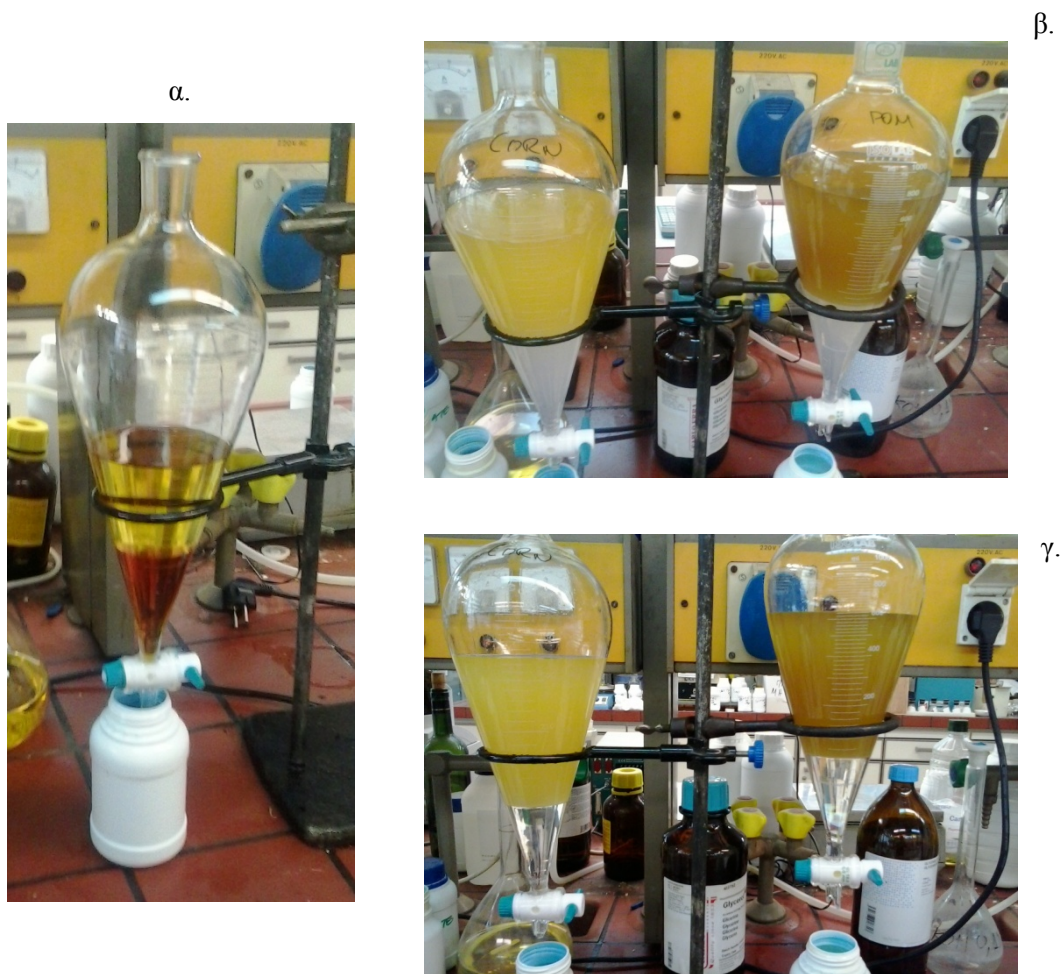
Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης λαμβάνουν χώρα σε σφαιρική φιάλη του ενός λίτρου, η οποία είναι κατάλληλα συνδεδεμένη με ψυκτήρα Liebig για την συμπύκνωση των ατμών της αιθανόλης και την αποφυγή διαφυγής της. Η φιάλη τοποθετείται πάνω σε ειδική εστία θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης (Εικόνα 4-1). Η ανάδευση του μίγματος γίνεται με πλαστικά επικαλυπτόμενο μαγνητικό αναδευτήρα 35x8 mm. Πρώτα προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα ελαίου και θερμαίνεται στους 75 °C (θερμοκρασία κοντά στο σημείο βρασμού της αιθανόλης). Παράλληλα ετοιμάζεται το διάλυμα αιθανόλης – καταλύτη. Σε ξεχωριστό δοχείο προστίθεται πρώτα η κατάλληλη ποσότητα καταλύτη και στη συνέχεια προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα αιθανόλης. Το μίγμα αναδύεται μαγνητικά για 10 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθεται το μίγμα αιθανόλης – καταλύτη στη σφαιρική φιάλη όπου βρίσκεται το έλαιο στη θερμοκρασία της αντίδρασης. Το μίγμα του ελαίου και της αιθανόλης είναι διφασικό, αφού η αιθανόλη και το έλαιο δεν είναι διαλυτά μεταξύ τους. Για το λόγο αυτό πραγματοποιείται ανάδευση. Η ανάδευση γίνεται στις 500 rpm έτσι ώστε να γίνεται ομοιόμορφη ανάμιξη σε όλη τη μάζα του μίγματος. Το πρώτο στάδιο της αντίδρασης λαμβάνει χώρα για 1,5 h περίπου, έτσι ώστε να ολοκληρωθεί. Την επομένη 0,5 h σταματά η θέρμανση του μίγματος, όχι όμως και η

ανάδευση, έτσι ώστε το μίγμα να ψυχθεί κοντά στους 50 °C, για να επιτρέπεται ο χειρισμός του χωρίς λαβίδες.



Εικόνα 4-1: Αντίδραση μετεστεροποίησης. Η σφαιρική φιάλη πάνω στη συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης συνδεδεμένη με ψυκτήρα Liebig.

Προκειμένου να επιτευχθεί ο διαχωρισμός της φάσης της γλυκερίνης από την φάση των εστέρων προστίθεται μικρή ποσότητα καθαρής γλυκερίνης (περίπου 30 ml) στην φιάλη ενώ το μίγμα είναι ακόμα υπό ανάδευση και έπειτα το μίγμα μεταγγίζεται σε κωνική διαχωριστική φιάλη του ενός λίτρου. Η προσθήκη της γλυκερίνης απομακρύνει τον εναπομείναντα καταλύτη και τυχόν σάπωνες που έχουν δημιουργηθεί και δημιουργεί μία διαφορά στην πυκνότητα των δύο φάσεων βοηθώντας στον βαρυντικό διαχωρισμό τους [31]. Μετά από μία ώρα ηρεμίας στην κωνική φιάλη η γλυκερινική φάση (κάτω φάση) απομακρύνεται και η εστερική φάση επανατοποθετείται στην σφαιρική φιάλη για το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης. Για το δεύτερο στάδιο ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τα υπολειπόμενα ποσά αλκοόλης και καταλύτη να προστίθενται. Μετά το τέλος της δεύτερης φάσης προστίθεται πάλι γλυκερίνη και το μίγμα αφήνεται να διαχωριστεί στην κωνική φιάλη σε εστερική και γλυκερινική φάση για ένα 24ωρο (Εικόνα 4-2).

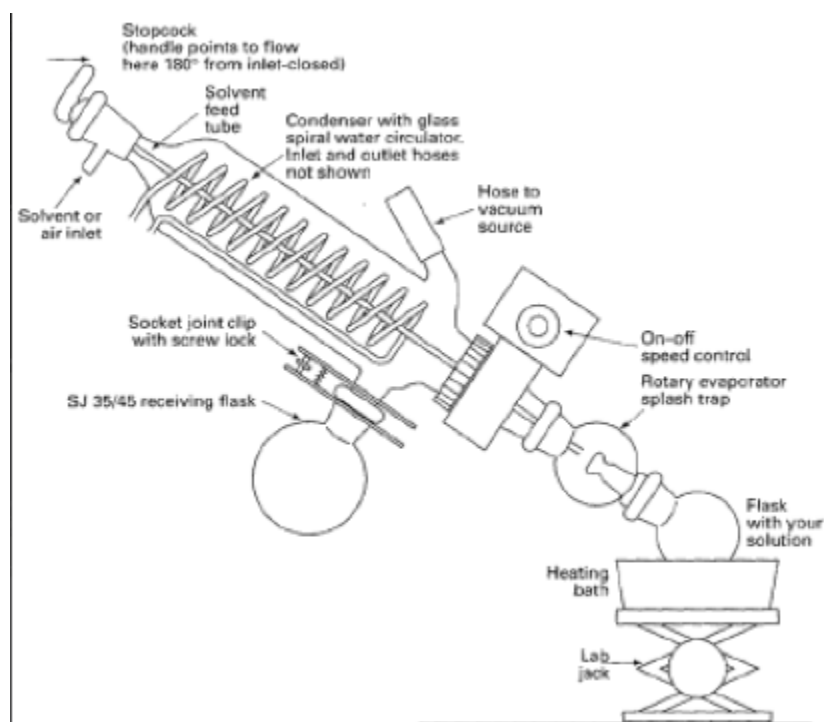


Εικόνα 4-2: α. Διαχωρισμός εστερικής (πάνω) και γλυκερινικής (κάτω)φάσης. β. Εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, αρχικά η υδατική φάση (κάτω) είναι θολή. γ. Διαυγής υδατική φάση στο τέλος των εκπλύσεων.

4.4 Διαδικασία εξευγενισμού

Αφού απομακρυνθεί η γλυκερινική φάση η φάση των εστέρων πρέπει να εξευγενιστεί, καθώς εκτός από εστέρες περιέχει υπολείμματα αιθανόλης, γλυκερίνης, καταλύτη, καθώς και σάπωνες και γλυκερίδια που δεν έχουν αντιδράσει. Ο εξευγενισμός της φάσης των εστέρων αρχικά γίνεται με εκπλύσεις με απιονισμένο νερό (Εικόνα 4-2). Γίνονται διαδοχικές εκπλύσεις με προσθήκη κάθε φορά 100 ml θερμού (50 °C) απιονισμένου νερού και απαλή ανάδευση προκειμένου να μην δημιουργηθούν γαλακτώματα τα οποία εμποδίζουν τον σαφή διαχωρισμό της υδατικής φάσης. Οι εκπλύσεις συνεχίζονται έως ότου η υδατική φάση γίνεται διάφανη, οπότε και δεν περιέχει άλλες προσμίξεις. Το νερό και η αιθανόλη που παραμένουν στην εστερική φάση απομακρύνονται με χρήση περιστρεφόμενου εξατμιστήρα υπό κενό (Σχήμα 4-1). Η πίεση είναι γύρω στα 150 mmHg και η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά από τους 80 °C στους 100 °C για μία περίπου ώρα,

ώστε να απομακρυνθούν αιθανόλη και νερό. Το βιοντήζελ που προκύπτει διηθείται για απομάκρυνση τυχών ακαθαρσιών και σαπώνων που παραμένουν και η τελική ποσότητα που προκύπτει φυλάσσεται σε αδιαφανές κλειστό δοχείο που αποθηκεύεται σε ψυγείο έως να μετρηθούν οι ιδιότητές του.



Σχήμα 4-1: Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας υπό κενό.

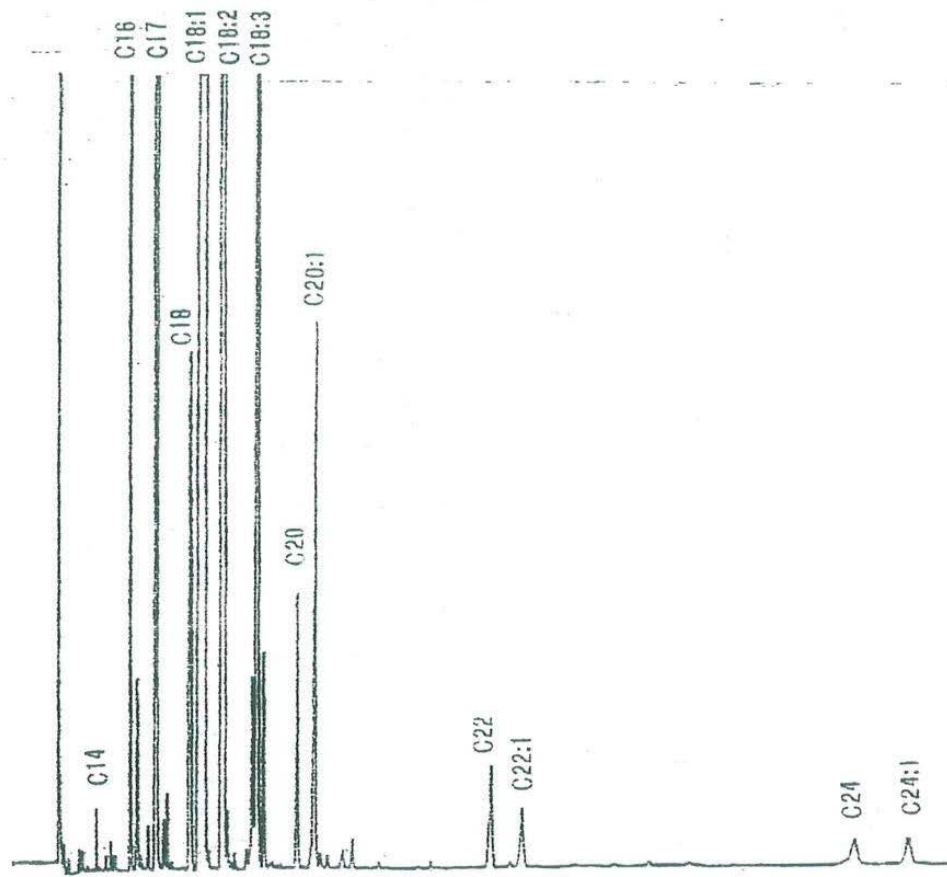
4.5 Περιεκτικότητα σε εστέρες

Η περιεκτικότητα των τελικών προϊόντων σε αιθυλεστέρες, προσδιορίστηκε σε αέριο χρωματογράφο DANI GC με ανιχνευτή FID και στήλη με διαστάσεις: μήκος 5 m, εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214 η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 96,5% και η μέθοδος προσδιορισμού είναι η EN 14103.

Αρχικά κατασκευάζεται το πρότυπο διάλυμα δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα σε επτάνιο, υψηλής καθαρότητας (10 mg/ml). Ζυγίζονται με ακρίβεια 500 mg δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα σε φιάλη των 50 ml και στη συνέχεια γεμίζεται η φιάλη με επτάνιο.

Έπειτα ζυγίζονται περίπου 250 mg του δείγματος σε φιαλίδια των 10 ml και στη συνέχεια προστίθενται σε αυτό 5 ml του προτύπου. Από το δείγμα αυτό απαιτούνται 0,1 ml για κάθε μέτρηση. Τέλος, λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα

των δειγμάτων μέσω του υπολογιστή (Σχήμα 4-2). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες χρωματογραφίας (ενέσιμη ποσότητα, θερμοκρασία φούρνου, πίεση φέροντος αερίου και διάσπαση της ταχύτητας ροής) είναι απαραίτητο να ρυθμίζονται έτσι ώστε να απεικονιστούν σωστά οι κορυφές των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων.



Σχήμα 4-2: Χρωματογράφημα μίγματος μεθυλεστέρων.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε εστέρες που εκφράζεται ως ποσοστό σε κλάσμα μάζας, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο τύπο:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (4-3)$$

Όπου $\sum A$ είναι το συνολικό εμβαδόν κορυφής από τον μεθυλεστέρα σε C6 έως C24. A_{EI} είναι το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στον δεκαεπτανικό μεθυλεστέρα. C_{EI} είναι η συγκέντρωση (mg/ml) του διαλύματος δεκαεπτανικού

μεθυλεστέρα που χρησιμοποιείται. V_{EI} είναι ο όγκος (ml) του διαλύματος δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα που χρησιμοποιείται και m είναι η μάζα (mg) του δείγματος.

4.6 Ιξώδες – πυκνότητα

Η μέτρηση της πυκνότητας, του δυναμικού και του κινηματικού ιξώδους έγινε με χρήση αυτόματου ιξωδομέτρου Stabinger Viscometer SVM 3000, της εταιρείας ANTON PAAR (Εικόνα 4-3) σύμφωνα με τις μεθόδους EN ISO 3104 και 3675.



Εικόνα 4-3: Stabinger Viscometer SVM 3000

Το σύστημα SVM 3000 διαθέτει δύο ξεχωριστές κυψελίδες ενσωματωμένες στο ίδιο μπλοκ για ταυτόχρονη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους και της πυκνότητας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Από τις δύο αυτές μετρήσεις υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες από την εξίσωση (4-4), όπου ρ η πυκνότητα, η το δυναμικό ιξώδες και ν το κινηματικό ιξώδες.

$$\rho = \frac{\eta}{\nu} \quad (4-4)$$

Τα χαρακτηριστικά του συστήματος έχουν ως εξής:

1. Εύρος μέτρησης: 0.2 έως 10.000 mPa·s για το δυναμικό ιξώδες.
2. 0.2 έως 10.000 mm²/s για το κινηματικό ιξώδες.

3. 0.65 έως 2 g/cm³ για την πυκνότητα.
4. - 40 έως + 100 °C για τη θερμοκρασία.
5. Ανάλυση: πέντε (5) ψηφία για το ιξώδες.
6. g/cm³ για την πυκνότητα.
7. °C για τη θερμοκρασία.
8. Ελάχιστη ποσότητα δείγματος περίπου 3 ml και για τις δύο κυψελίδες.
9. Τυπικός χρόνος ανάλυσης περίπου 1 min.
10. Έξοδος RS 232 για σύνδεση με εκτυπωτή και ηλεκτρονικό υπολογιστή.
11. Δυνατότητα σύνδεσης με πληκτρολόγιο.
12. Ψηφιακή οθόνη ενδείξεων (VFD).
13. Μνήμη που περιλαμβάνει έτοιμες μεθόδους και δυνατότητα αποθήκευσης νέων.
14. Μνήμη για αποθήκευση αποτελεσμάτων μέτρησης.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

1. Καθαρισμός των κελιών:
 - Εισαγωγή διαλύτη (τολουόλιο) μέσω του ανοίγματος εισαγωγής.
 - Εισαγωγή ξηραντικού μέσου (ακετόνη).
 - Ενεργοποίηση άντλησης ζεστού ρεύματος αέρα στο κελί από τη συσκευή έως ότου απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη δείγματος και διαλυτών.
2. Η τιμή της πυκνότητας που υποδεικνύει η συσκευή πριν την έναρξη νέας μέτρησης δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 0,0020 g/ ml.
3. Ρύθμιση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό ανάλογα με το προς μέτρηση δείγμα (15 °C για την πυκνότητα και 40 °C για το κινηματικό ιξώδες).
4. Ανακίνηση του προς μέτρηση δείγματος ώστε να γίνει ομοιογενές.
5. Εισαγωγή τουλάχιστον 3 ml δείγματος με σύριγγα, η οποία παραμένει στο άνοιγμα εισαγωγής της συσκευής μέχρι το τέλος της μέτρησης.
6. Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής και καταγραφή των τελικών τιμών που υποδεικνύει η συσκευή.
7. Εισαγωγή 1 ml επιπλέον από τη σύριγγα και επανεκκίνηση της μέτρησης. Αν οι δύο τελικές τιμές που υποδεικνύει η συσκευή διαφέρουν περισσότερο από 5%, τότε επαναλαμβάνεται η διαδικασία.
8. Καθαρισμός των κελιών.

4.7 Οξύτητα

Η αρχή της μεθόδου που περιγράφεται στο EN 14104 στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος γνωστής συγκέντρωσης (διάλυμα τιτλοδότησης) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος του άλλου αντιδρώντος (Εικόνα 4-4).



Εικόνα 4-4: Διάταξη τιτλοδότησης. Αριστερά το δείγμα πριν την έναρξη και δεξιά μετά την εξουδετέρωση.

Σε κωνική φιάλη 250 ml, ζυγίζονται 10 g του δείγματος δοκιμής. Σαν διαλύτης χρησιμοποιείται διαιθυλαιθέρας και 95% αιθανόλη, 1 + 1 κατ' όγκο μίγματος. 50 ml του μίγματος διαλύτη προστίθενται στα 10 g του δείγματος μαζί με 0,3 ml δείκτη φαινολοφθαλείνης. Το περιεχόμενο τιτλοδοτείται με αλκοολικό διάλυμα KOH συγκέντρωσης 0,1 N. Ενώ το διάλυμα αναδεύεται με στροβιλισμό, τιτλοδοτείται με το διάλυμα υδροξειδίου του καλίου μέχρι πλήρους εξουδετέρωσης. Αυτό λαμβάνει χώρα όταν η προσθήκη μιας μοναδικής σταγόνας παράγει μια ελαφρά, αλλά σαφή μεταβολή χρώματος (προς το μωβ-ροζ), που επιμένει για τουλάχιστον 15 δευτερόλεπτα.

Κατόπιν, υπολογίζεται ο αριθμός οξύτητας, ο οποίος δίνεται από την σχέση:

$$A.O. = \frac{V \times c \times 56.1}{m} \quad (4-5)$$

Όπου: V – όγκος διαλύματος ΚΟΗ σε ml, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του εξεταζόμενου δείγματος, c- κανονικότητα διαλύματος ΚΟΗ (στην συγκεκριμένη περίπτωση 0,1), m – βάρος δείγματος σε g (10 g για τις μετρήσεις που έγιναν). Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg ΚΟΗ/g δείγματος και στρογγυλοποιούνται στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο.

4.8 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP)

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 παραφίνης (αλυσίδες υδρογονανθράκων) που έχουν ξεχωρίσει 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 φορά, καταγράφεται ως CFPP. Η μέθοδος σύμφωνα με την οποία πραγματοποιείται η μέτρηση είναι η EN116 και γίνεται χρήση της αυτοματοποιημένης συσκευής τύπου ISL (Εικόνα 4-5).

Πριν από κάθε δοκιμή, αποσυναρμολογείται η διάταξη φίλτρου και ξεπλένονται τα τμήματα της συσκευής: ο δοκιμαστικός σωλήνας, το σιφόνι, το θερμόμετρο και η πλατινένια αντίσταση με εξάνιο και μετά, ξεπλένονται με ακετόνη. Ελέγχεται η καθαρότητα και η ξηρότητα όλων των στοιχείων, περιλαμβανομένου του μανδύα. Φιλτράρονται περίπου 60 ml του δείγματος σε θερμοκρασία εργαστηρίου αλλά σε καμία περίπτωση σε θερμοκρασία μικρότερη από 15 °C, με ένα χάρτινο ξηρό φίλτρο. Το δείγμα τοποθετείται στο δοκιμαστικό σωλήνα της συσκευής και ασφαρίζεται με το καπάκι, πάνω στο οποίο βρίσκεται το σιφώνιο της συσκευής. Το θερμόμετρο τοποθετείται στην ειδική γι αυτό οπή. Ρυθμίζεται η συσκευή και γίνεται

η αναρρόφηση και η εκροή του δείγματος έως ότου το δείγμα να διέρχεται διάμεσου του μεταλλικού φίλτρου σε χρόνο μικρότερο των 60 sec. Καταγράφεται αυτόματα η θερμοκρασία CFPP. Μετά το τέλος της διαδικασίας και αφού η θερμοκρασία του μανδύα φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επαναλαμβάνεται το πρώτο βήμα.



Εικόνα 4-5: Αυτοματοποιημένη συσκευή μέτρησης CFPP.

4.9 Οξειδωτική σταθερότητα

Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας γίνεται με την μέθοδο Rancimat (EN 14112) για το πρότυπο EN 14214 και εναλλακτικά με την μέθοδο PetroOXY (ASTM D7545, EN 16091). Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούνται 3 g δείγματος ενώ στην δεύτερη περίπου 5 ml. Για τα δείγματα που περιείχαν αντιοξειδωτικά γίνεται η εξής προετοιμασία:

Ζυγίζεται μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 80 ml και με χρήση ζυγού ακριβείας η απαιτούμενη ποσότητα αντιοξειδωτικού ώστε η τελική συγκέντρωση για μάζα δείγματος 25 g να είναι τα ζητούμενα ppm (π.χ. για 1000 ppm ζυγίζονται 0,025 g αντιοξειδωτικού). Προστίθεται βιοντήζελ μέχρι η μάζα του δείγματος να φτάσει τα 25 g. Το μίγμα βιοντήζελ-αντιοξειδωτικού σκεπάζεται με διαφανή μεμβράνη και τοποθετείται σε συσκευή θέρμανσης και ανάδευσης όπου και αναδεύεται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα σε θερμοκρασία 40 °C για 2 ώρες, προκειμένου να γίνει πλήρης και ομοιόμορφη διάλυση του αντιοξειδωτικού.

4.9.1 Μέθοδος Rancimat (EN 14112)

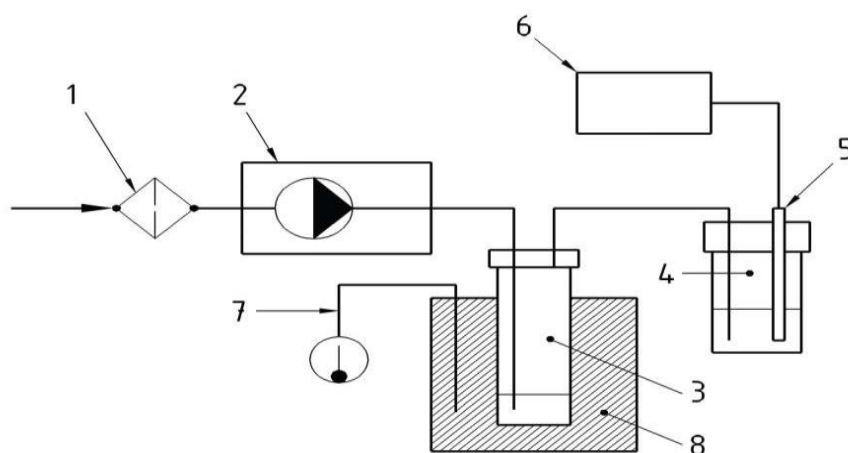
Όπως έχει αναφερθεί η μέθοδος Rancimat είναι η επίσημη μέθοδος που χρησιμοποιείται για να πιστοποιηθεί η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214. Για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής

σταθερότητας χρησιμοποιείται μία συσκευή όπως η “873 Biodiesel Rancimat” (Εικόνα 4-6), η οποία μετράει την περίοδο επαγωγής του δείγματος.



Εικόνα 4-6: Συσκευή 873 Biodiesel Rancimat

Ένα ρεύμα αέρα διέρχεται μέσα από το δείγμα, το οποίο έχει μια καθορισμένη θερμοκρασία 110 °C. Οι ατμοί που απελευθερώνονται κατά την διαδικασία της οξείδωσης μαζί με τον αέρα περνούν σε ένα δοχείο που περιέχει νερό το οποίο είναι απιονισμένο ή αποσταγμένο υψηλής καθαρότητας και περιέχει ένα ηλεκτρόδιο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο συνδέεται με μία συσκευή μέτρησης και καταγραφής. Όταν η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται γρήγορα, καταγράφεται ο χρόνος που χρειάστηκε το δείγμα για να οξειδωθεί.



Σχήμα 4-3: Σχηματική διάταξη συσκευής.

1. Φίλτρο αέρα, 2. Αντλία διαφράγματος, 3. Δοχείο αντίδρασης, 4. Δοχείο μέτρησης, 5. Ηλεκτρόδιο, 6. Συσκευές μέτρησης και καταγραφής, 7. Θερμόμετρο για το μανδύα, 8. Μανδύας θέρμανσης

Η συσκευή αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη, όπως φαίνονται στο Σχήμα 4-3:

1. Φίλτρο αέρα. Ο αέρας που χρησιμοποιείται στη συσκευή αναρροφάται από το περιβάλλον, οπότε το φίλτρο εγγυάται τον καθαρισμό του από σκόνες και ακαθαρσίες. Περιλαμβάνει επίσης μοριακό κόσκινο για την απορρόφηση της υγρασίας.
2. Αντλία διαφράγματος που ρυθμίζει την ροή του αέρα από 7 έως 25 l/h. Το πρότυπο μέτρησης προβλέπει σταθερή ροή 10 l/h.
3. Δοχείο αντίδρασης από βοριοπυριτική ύαλο στο οποίο τοποθετείται το προς έλεγχο δείγμα, Κλείνεται με ειδικό καπάκι στο οποίο προσαρμόζονται γυάλινος σωλήνας για την είσοδο και πλαστικός σωλήνας για την έξοδο των αερίων.
4. Δοχείο μέτρησης που περιέχει απιονισμένο νερό ποιότητας HPLC. Σκεπάζεται με καπάκι που φέρει τα ηλεκτρόδια και πλαστικό σωλήνα που οδηγεί τα αέρια μέσα στο νερό.
5. Τα ηλεκτρόδια βρίσκονται πάνω στο καπάκι του δοχείου μέτρησης. Η μία άκρη τους βυθίζεται στο δοχείο μέτρησης και η άλλη κουμπώνει πάνω στην συσκευή για την μεταφορά του σήματος. Μετράνε σε κλίμακα από 0 έως 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
6. Η συσκευή μέτρησης αποτελείται από έναν ενισχυτή για την ενίσχυση του σήματος και η καταγραφή γίνεται μέσω ειδικού λογισμικού σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.
7. Μανδύας θέρμανσης από χυτό αλουμίνιο ρυθμιζόμενος σε θερμοκρασίες 50-220 °C και θερμομόμετρο ακρίβειας 0,1 °C. Η θερμοκρασία που προβλέπεται από το πρότυπο είναι 110 °C.

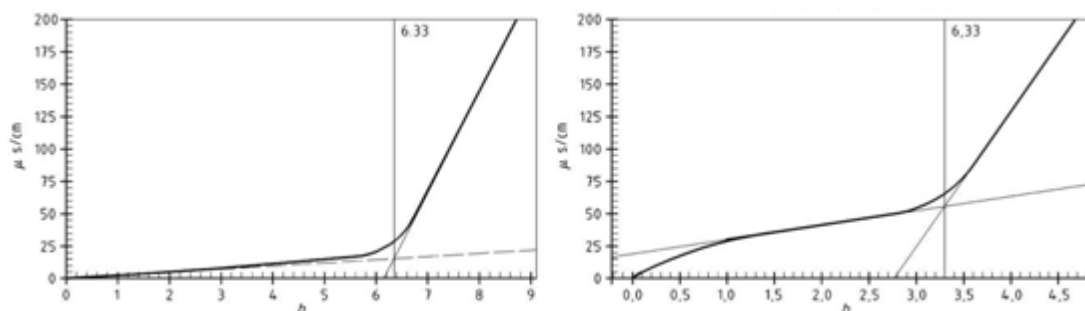
Πριν από κάθε χρήση είναι αναγκαίος ο σχολαστικός καθαρισμός των εξαρτημάτων που θα χρησιμοποιηθούν καθώς η μέτρηση είναι πολύ ευαίσθητη στην παρουσία ακαθαρσιών. Ειδικά όσον αφορά τα δοχεία αντίδρασης συνιστάται από την εταιρία η χρήση αναλωσίμων παρά ο καθαρισμός και επαναχρησιμοποίησή τους. Όλα τα εξαρτήματα πλένονται αρχικά με ισοπροπανόλη για την απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων. Στη συνέχεια ακολουθούν πλύσεις με σαπούνι και νερό και ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό. Το στέγνωμα γίνεται για τουλάχιστον 2 ώρες σε φούρνο με θερμοκρασία 65 °C ώστε να απομακρυνθεί κάθε υγρασία. Η θερμοκρασία δεν πρέπει

να υπερβαίνει τους 65 °C λόγω της σταθερότητας των ελαστομερών. Τα δοχεία αντίδρασης αν δεν αντικατασταθούν πρέπει να πλυθούν με μίγμα οργανικών διαλυτών (τολουόλιο - μεθανόλη - ακετόνη) πριν τον καθαρισμό τους με την ίδια διαδικασία.

Η διαδικασία μέτρησης είναι η εξής:

1. Αφού γίνει εκκίνηση της συσκευής και του υπολογιστή ρυθμίζονται οι παράμετροι και ενεργοποιείται η συσκευή θέρμανσης ώστε να φτάσει η θερμοκρασία στο επιθυμητό επίπεδο.
2. Ζυγίζονται 3 g από κάθε δείγμα και τοποθετούνται μέσα στα δοχεία αντίδρασης.
3. Ετοιμάζεται το καπάκι του δοχείου αντίδρασης προσαρμόζοντας τον λεπτό γυάλινο σωλήνα με την μαύρη φλάντζα στην οπή του πάνω μέρους και βιδώνοντας την πλαστική βίδα. Το δοχείο αντίδρασης κλείνει προσεκτικά με το καπάκι ώστε ο γυάλινος σωλήνας να είναι βυθισμένος μέσα στο δείγμα.
4. Σε κάθε δοχείο μέτρησης τοποθετούνται 50 ml νερού HPLC.
5. Τα καπάκια που διαθέτουν τα ηλεκτρόδια εφοδιάζονται με ειδικό πλαστικό σωλήνα από όπου θα γίνεται η τροφοδότηση των αερίων και τοποθετούνται πάνω στα δοχεία μέτρησης έτσι ώστε τα ηλεκτρόδια και τα σωληνάκια να είναι βυθισμένα στο νερό. Το όλο σύστημα τοποθετείται στην ειδική υποδοχή της συσκευής με τρόπο που να κουμπώσουν τα καπάκια στις οπές για τα ηλεκτρόδια.
6. Αφού η θερμοκρασία έχει φτάσει στους 110 °C τοποθετούνται τα δοχεία αντίδρασης στις ειδικές οπές και συνδέονται με τον σωλήνα εισαγωγής αέρα. Επίσης τοποθετείται ο ελαστικός σωλήνας μεταφοράς αερίων που τα συνδέει με τα δοχεία μέτρησης και ο οποίος προσαρμόζεται πάνω στα καπάκια των δοχείων.
7. Επιλέγεται η ένδειξη “start” στο λειτουργικό πρόγραμμα του υπολογιστή ώστε να αρχίσει η διαβίβαση του αέρα και η καταγραφή των μετρήσεων.
8. Με το τέλος της περιόδου επαγωγής, για κάθε δοχείο ξεχωριστά, το λειτουργικό πρόγραμμα καταγράφει αυτόματα τον χρόνο με βάση την καμπύλη αγωγιμότητας και το μέγιστο σημείο της δεύτερης παραγώγου με τον χρόνο (Σχήμα 4-4). Ο υπολογισμός του χρόνου επαγωγής μπορεί να γίνει και χειροκίνητα από τον χρήστη σε περίπτωση που η καμπύλη αγωγιμότητας με

τον χρόνο δεν παρουσιάζει σαφές σημείο καμπής και η δεύτερη παράγωγος περιέχει θόρυβο και δεν μπορεί να εξαχθεί ξεκάθαρο μέγιστο.



Σχήμα 4-4: Ενδείξεις τερματισμού μεθόδου Rancimat.

4.9.2 Μέθοδος PetroOXY (ASTM D7545, EN 16091)

Μία εναλλακτική μέθοδος για τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής είναι η μέθοδος PetroOXY (ASTM D7545, EN 16091). Με την χρήση της συσκευής Petrotest PetroOXY γίνεται μέτρηση της πτώσης πίεσης που σε αντίθεση με την μεταβολή της αγωγιμότητας συμβαίνει σε πολύ γρηγορότερο χρόνο. Η διαδικασία μέτρησης είναι η εξής:

1. 5 ml του δείγματος τοποθετούνται στο θάλαμο δοκιμής (Εικόνα 4-7).
2. Σφραγίζεται το πώμα ασφαλείας.
3. Το δείγμα φορτώνεται με πίεση οξυγόνου σε μια τυποποιημένη θερμοκρασία. Η μέθοδος απαιτεί πίεση 700 kPa και θερμοκρασία 140 °C, ενώ η συσκευή μπορεί να λειτουργήσει σε ένα φάσμα πιέσεων 0 - 2000 kPa και θερμοκρασίας έως 200 °C.
4. Η πίεση παρακολουθείται μέχρι να πέσει από το μέγιστο ύψος της. Η κατανάλωση οξυγόνου κατά την διαδικασία της οξείδωσης οδηγεί στην απώλεια πίεσης.
5. Ο χρόνος της πτώσης κατά 10% της πίεσης είναι ο χρόνος οξείδωσης. Το αποτέλεσμα καταγράφεται αυτόματα και εμφανίζεται στην οθόνη της συσκευής. Μετά το πέρας της διαδικασίας μπορεί να γίνει μεταφορά του σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.
6. Όταν η θερμοκρασία επανέλθει σε χαμηλά επίπεδα ανοίγεται ο θάλαμος δοκιμής και ακολουθεί απομάκρυνση του δείγματος και καθαρισμός του θαλάμου με αιθανόλη.



Εικόνα 4-7: Αριστερά η συσκευή Petrotest PetroOXY και δεξιά ο θάλαμος δοκιμής.

5 Αποτελέσματα – Σχολιασμός

5.1 1^η φάση. Βέλτιστες συνθήκες μετεστεροποίησης

Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μετεστεροποίησης σε UCO και αραβοσιτέλαιο σε διάφορες αναλογίες αιθανόλης. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, σε δύο στάδια, με το 80% της αιθανόλης και 50% του καταλύτη να προστίθεται στο πρώτο και το υπόλοιπο 20% της αιθανόλης και 50% καταλύτη στο δεύτερο. Το UCO διέθετε αριθμό οξύτητας μικρότερο της μονάδας (Πίνακας 4-2) οπότε και δεν κρίθηκε αναγκαίο να προηγηθεί η διαδικασία της όξινης εστεροποίησης, αλλά προστέθηκε μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη.

Πείραμα 1

100 g UCO αντέδρασαν με αιθανόλη σε αναλογία 6:1 παρουσία καταλύτη CH₃ONa 0,9% κ.β.

Πίνακας 5-1:FAEE από UCO (6:1, 0,9% CH₃ONa)

FAEE από UCO (6:1, 0,9%)	
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	-
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	80
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m ³)	888,9
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C(mm ² /s)	6,194
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,39
CFPP (°C)	7

Πείραμα 2

100 g UCO αντέδρασαν με αιθανόλη σε αναλογία 9:1 παρουσία καταλύτη CH₃ONa 0,9% κ.β.

Πίνακας 5-2: FAEE από UCO (9:1, 0,9% CH₃ONa)

FAEE από UCO (9:1, 0,9%)	
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	90,52
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	80
Πυκνότητα στους 15 °C (g/cm ³)	871
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C(mm ² /s)	4,91
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,28
CFPP (°C)	5

Πείραμα 3

100 g UCO αντέδρασαν με αιθανόλη σε αναλογία 12:1 παρουσία καταλύτη CH₃ONa 0,9% κ.β.

Πίνακας 5-3: FAEΕ από UCO (12:1, 0,9% CH₃ONa)

FAEE από UCO (12:1, 0,9%)	
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	95,15
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	85
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m ³)	880,2
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C(mm ² /s)	4,892
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,28
CFPP (°C)	5

Πείραμα 4

100 g UCO αντέδρασαν με αιθανόλη σε αναλογία 15:1 παρουσία καταλύτη CH₃ONa 0,9% κ.β.

Πίνακας 5-4: FAEΕ από UCO (15:1, 0,9% CH₃ONa)

FAEE από UCO (15:1, 0,9%)	
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	94,76
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	70
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m ³)	879,7
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C(mm ² /s)	4,879
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,39
CFPP (°C)	6

Πείραμα 5

100 g αραβοσιτελαίου αντέδρασαν με αιθανόλη σε αναλογία 6:1 παρουσία καταλύτη CH₃ONa 0,75% κ.β.

Πίνακας 5-5: FAEΕ από αραβοσιτέλαιο (6:1, 0,75% CH₃ONa)

FAEE από αραβοσιτέλαιο (6:1, 0,75%)	
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	93,69
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	65
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m ³)	881,7
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C(mm ² /s)	4,573
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,39
CFPP (°C)	-8

Πείραμα 6

100 g αραβοσιτελαίου αντέδρασαν με αιθανόλη σε αναλογία 9:1 παρουσία καταλύτη CH_3ONa 0,75% κ.β.

Πίνακας 5-6: FAEΕ από αραβοσιτέλαιο (9:1, 0,75% CH_3ONa)

FΑΕΕ από αραβοσιτέλαιο (9:1, 0,75%)	
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	97,52
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	95
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m^3)	880,8
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C(mm^2/s)	4,652
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,39
CFPP (°C)	-9

Πείραμα 7

100 g αραβοσιτελαίου αντέδρασαν με αιθανόλη σε αναλογία 12:1 παρουσία καταλύτη CH_3ONa 0,75% κ.β.

Πίνακας 5-7: FAEΕ από αραβοσιτέλαιο (12:1, 0,75% CH_3ONa)

FΑΕΕ από αραβοσιτέλαιο (12:1, 0,75%)	
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	96,43
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	90
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m^3)	881,3
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C(mm^2/s)	4,669
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,39
CFPP (°C)	-9

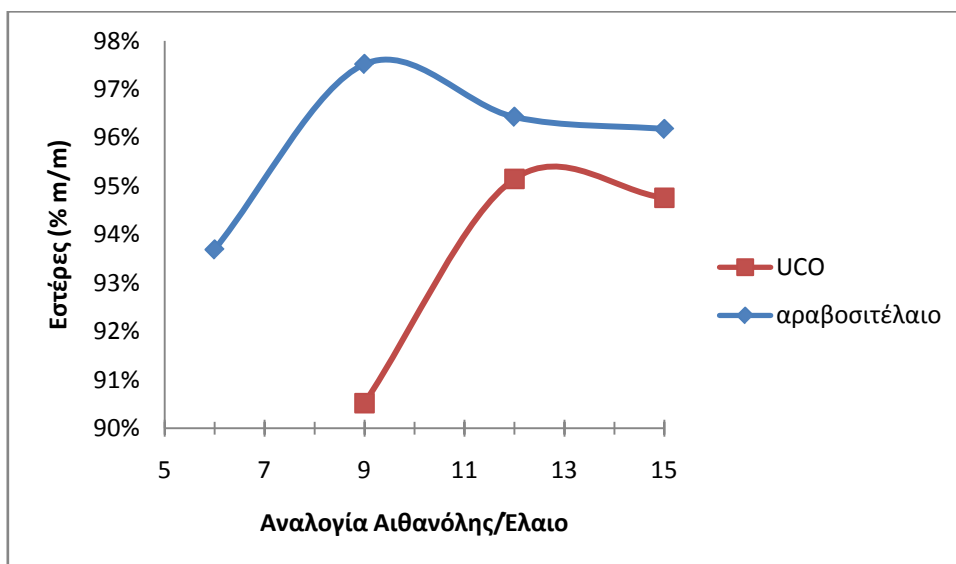
Πείραμα 8

100 g αραβοσιτελαίου αντέδρασαν με αιθανόλη σε αναλογία 15:1 παρουσία καταλύτη CH_3ONa 0,75% κ.β.

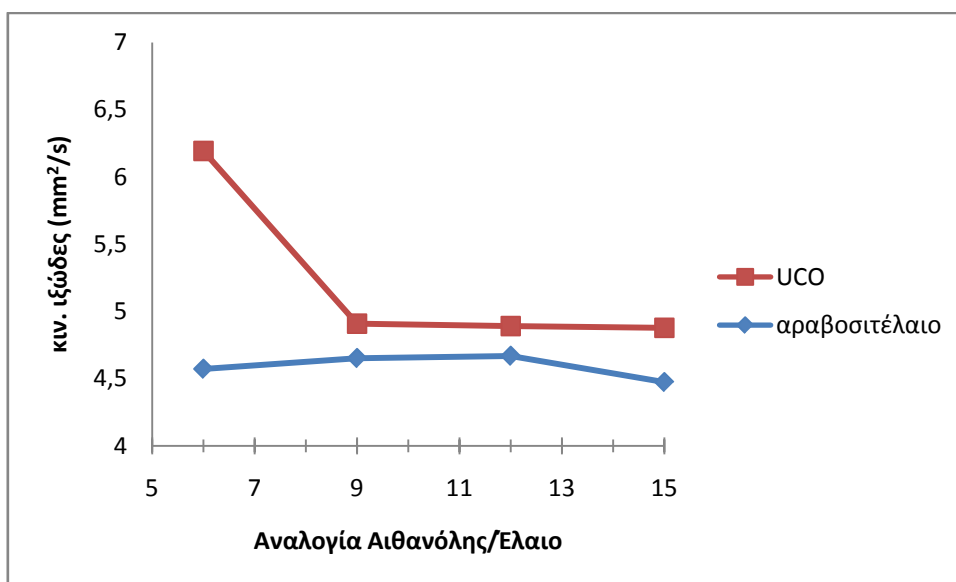
Πίνακας 5-8: FAEΕ από αραβοσιτέλαιο (15:1, 0,75% CH_3ONa)

FΑΕΕ από αραβοσιτέλαιο (15:1, 0,75%)	
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	96,18
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	85
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m^3)	886,2
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C(mm^2/s)	4, 474
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,39
CFPP (°C)	-9

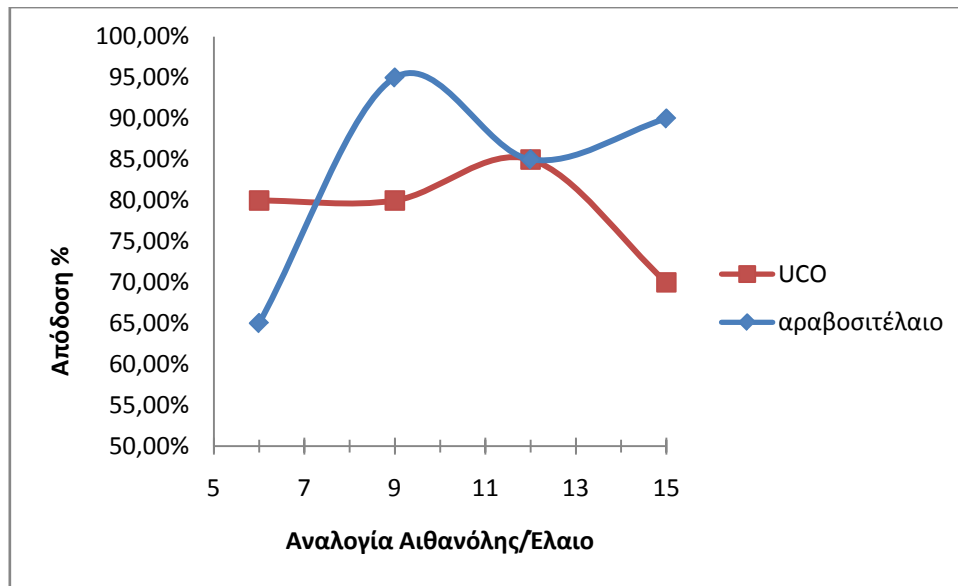
Η πυκνότητα και ο αριθμός οξύτητας ήταν μέσα στα όρια του EN 14214 για όλες τις περιπτώσεις. Τα υπόλοιπα αποτελέσματα συνοψίζονται στα παρακάτω διαγράμματα ως προς την αναλογία αιθανόλης :



Διάγραμμα 5-1: Περιεχόμενο σε εστέρες προς αναλογία αιθανόλης.



Διάγραμμα 5-2: Κινηματικό ιξώδες προς αναλογία αιθανόλης.



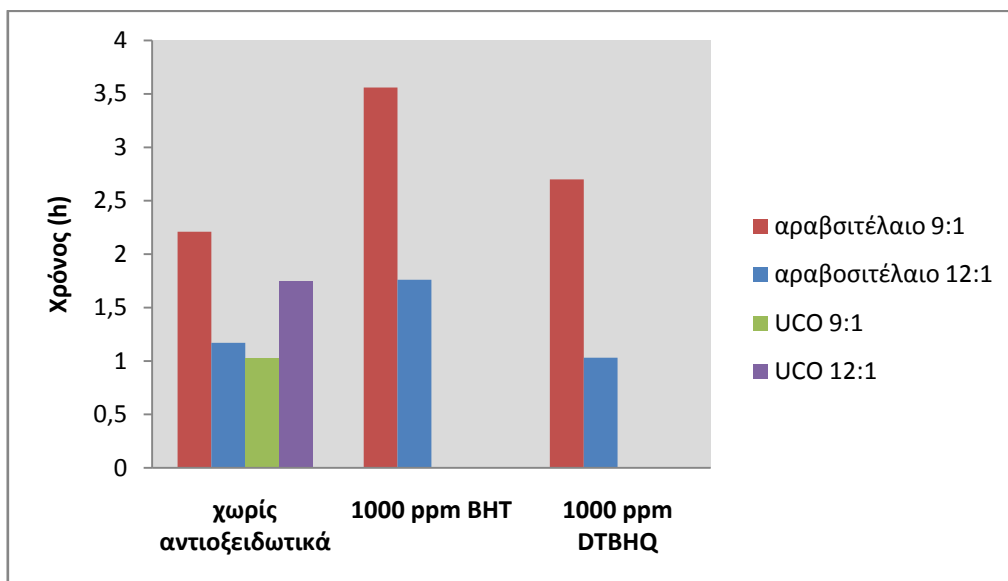
Διάγραμμα 5-3: Απόδοση αντίδρασης προς αναλογία αιθανόλης

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι η αναλογία 6:1 δίνει τα χειρότερα αποτελέσματα όσον αφορά την περιεκτικότητα σε εστέρες και την απόδοση για το βιοντήζελ που προέρχεται από αραβοσιτέλαιο. Το κινηματικό ιξώδες βρίσκεται σε παρόμοια επίπεδα για τις διάφορες αναλογίες και εντός των ορίων του EN 14214. Για το βιοντήζελ που προέρχεται από UCO η χειρότερη αναλογία για απόδοση και περιεκτικότητα σε εστέρες φαίνεται να είναι η 15:1. Για αναλογία δε 6:1 το κινηματικό ιξώδες βγαίνει εκτός της προδιαγραφής των 5 mm²/s. Η αναλογία 9:1 για το βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο είναι η μόνη που δίνει περιεκτικότητα σε εστέρες πάνω από το όριο 96,5% και παράλληλα δίνει την καλύτερη απόδοση σε προϊόν, καθώς ο διαχωρισμός και εξευγενισμός γίνεται ευκολότερα, χωρίς την δημιουργία πολλών σαπώνων και γαλακτωμάτων. Για το UCO καμιά αναλογία δεν έδωσε περιεκτικότητα σε εστέρες πάνω από το όριο, με την 12:1 να είναι η καλύτερη περίπτωση, σε περιεκτικότητα σε εστέρες και απόδοση σε προϊόν.

Με αυτά τα δεδομένα εξετάστηκε η οξειδωτική σταθερότητα για τα δύο βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν με αναλογίες 9:1 και 12:1. Επιπλέον για το βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο έγινε προσθήκη των εμπορικών αντιοξειδωτικών BHT και DTBHQ. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω (Πίνακας 5-9 και Διάγραμμα 5-4).

Πίνακας 5-9: Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από UCO και αραβοσιτέλαιο.

Τύπος βιοντήζελ	Οξειδωτική σταθερότητα (hr)		
	Χωρίς αντιοξειδωτικά	1000 ppm BHT	1000 ppm DTBHQ
UCO 9:1	1,02	-	-
UCO 12:1	1,75	-	-
Αραβοσιτέλαιο 9:1	2,21	3,56	2,7
Αραβοσιτέλαιο 12:1	1,17	1,76	1,03



Διάγραμμα 5-4: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat).

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μεγαλύτερη για το βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο με αναλογία αιθανόλης 9:1 ενώ για το βιοντήζελ από UCO καλύτερα αποτελέσματα δίνει η αναλογία 12:1. Η προσθήκη BHT αυξάνει την οξειδωτική σταθερότητα και δίνει καλύτερα αποτελέσματα από ότι το DTBHQ και για τις δύο αναλογίες. Η προσθήκη DTBHQ στην αναλογία 12:1 δεν βελτιώνει την οξειδωτική σταθερότητα.

Από την συνολική εξέταση των αποτελεσμάτων των δύο ελαίων προκύπτει ότι για το μεν αραβοσιτέλαιο η καλύτερη αναλογία είναι η 9:1 για το δε UCO η 12:1. Δεδομένου ότι στη συνέχεια θα εξεταστεί η οξειδωτική σταθερότητα και η επίδραση αντιοξειδωτικών σε βιοντήζελ από πρώτες ύλες εμπορικών ελαίων, επιλέγεται η

αναλογία 9:1 ως η πιο κατάλληλη. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες πάνω στην μετεστεροποίηση ελαίων με αιθανόλη, όπου η βέλτιστη αναλογία φαίνεται να είναι η 9:1 και όχι η 6:1 που συνηθίζεται σε μετεστεροποίηση με μεθανόλη [103].

5.2 2^η φάση. Εξέταση αντιοξειδωτικής σταθερότητας με χρήση διάφορων αντιοξειδωτικών και συνδυασμό αυτών

Σε δεύτερη φάση πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μετεστεροποίησης σε αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και πυρηνέλαιο σε δύο στάδια, με αναλογία αιθανόλης 9:1 και προσθήκη καταλύτη 0,75% κ.β ελαίου. Στη συνέχεια εξετάστηκε η οξειδωτική σταθερότητα και η επίδραση σε αυτήν της προσθήκης αντιοξειδωτικών σε διάφορες αναλογίες. Τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εμπορικά BHT και DTBHQ καθώς και τα A1, A2 και A3 (Πίνακας 4-6) των οποίων η σύνθεση είχε γίνει στο εργαστήριο. Εξετάστηκε επίσης αν υπάρχουν φαινόμενα συνέργειας από τον συνδυασμό των BHT και DTBHQ.

Πειράματα 1-2

500 g αραβοσιτελαίου και 500 g ηλιέλαιου αντέδρασαν το καθένα με αιθανόλη σε αναλογία 9:1 παρουσία καταλύτη CH_3ONa 0,75% κ.β. Οι φυσικές ιδιότητες που μετρήθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

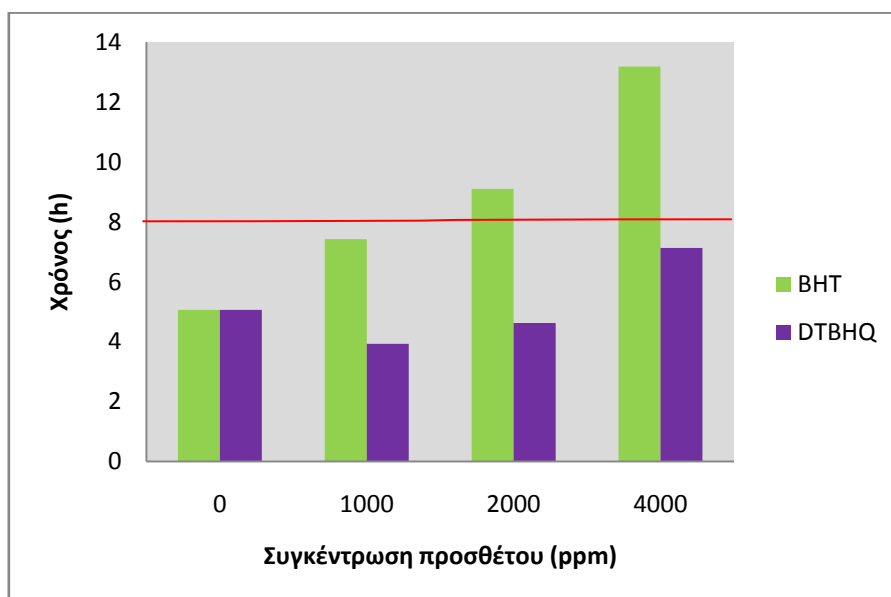
Πίνακας 5-10: Ιδιότητες βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο και ηλιέλαιο.

Τύπος FAEE	Αραβοσιτέλαιο (9:1 - 0,75%)	Ηλιέλαιο (9:1 - 0,75%)
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	97,52	97,83
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	90	86
Ποκνότητα στους 15 °C (kg/m^3)	880,1	880,3
Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C (mm^2/s)	4,692	4,499
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,34	0,34
CFPP (°C)	-7	-10

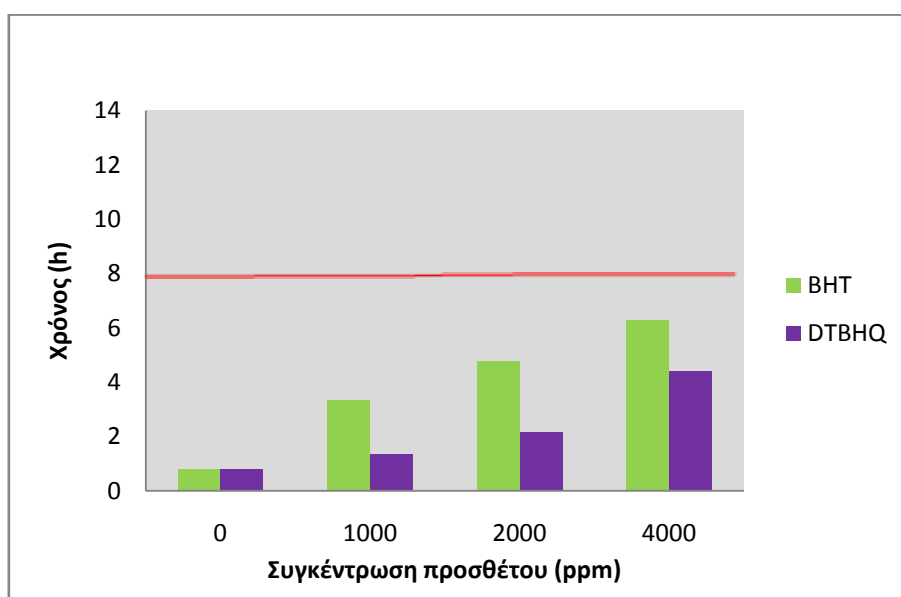
Ακολούθησε μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας με την μέθοδο Rancimat και προσθήκη αντιοξειδωτικών BHT και DTBHQ για την βελτίωσή της:

Πίνακας 5-11: Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο και ηλιέλαιο

Τύπος FAEE	Αραβοσιτέλαιο (9:1 - 0,75%)		Ηλιέλαιο (9:1 - 0,75%)	
	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ
Συγκέντρωση (ppm)				
0	5,06		0,8	
1000	7,42	3,93	3,35	1,36
2000	9,1	4,62	4,76	2,14
4000	13,18	7,13	6,29	4,41



Διάγραμμα 5-5: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) FAEE από αραβοσιτέλαιο.



Διάγραμμα 5-6: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) FAEE από ηλιέλαιο.

Παρατηρείται ότι το βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο διαθέτει πολύ καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σχέση με το βιοντήζελ από ηλιέλαιο. Αυτό οφείλεται κυρίως στο προφίλ των εστέρων καθώς το ηλιέλαιο διαθέτει περισσότερα ακόρεστα λιπαρά οξέα (Πίνακας 4-1). Τα αποτελέσματα για το βιοντήζελ από ηλιέλαιο δείχνουν ότι η σταθερότητα αυξάνεται με προσθήκη αντιοξειδωτικών και η τάση είναι αυξητική για αύξηση της αναλογίας. Η χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα για το βιοντήζελ ηλιέλαιου και τα αποτελέσματα για την προσθήκη BHT συμφωνούν με άλλες μελέτες [104,76]. Η προσθήκη DTBHQ αυξάνει επίσης την σταθερότητα σε μικρότερα όμως ποσοστά από ότι το BHT. Ωστόσο η οξειδωτική σταθερότητα για το βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο φαίνεται να είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή που συναντάται στην βιβλιογραφία [105,76], κάτι που μπορεί να οφείλεται σε παρουσία αντιοξειδωτικών στο ίδιο το έλαιο. Το γεγονός ότι η προσθήκη BHT αυξάνει την οξειδωτική σταθερότητα ενώ η προσθήκη DTBHQ σε μικρές ποσότητες έχει το αντίθετο αποτέλεσμα μπορεί επίσης να οφείλεται στην παρουσία άλλων αντιοξειδωτικών που δρουν ανταγωνιστικά με το DTBHQ, όπως περιγράφεται σε παρόμοιες περιπτώσεις στη βιβλιογραφία [87]. Μόνο για μεγάλες ποσότητες DTBHQ υπάρχει αισθητή βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας, αφού ξεπεραστούν τα φαινόμενα ανταγωνισμού. Σημειώνεται δε ότι η προσθήκη DTBHQ μέχρι τα 4000 ppm δεν κατάφερε να αυξήσει την οξειδωτική σταθερότητα πάνω από το όριο των 8 ωρών ούτε για το ηλιέλαιο, ούτε για το αραβοσιτέλαιο, ενώ η προσθήκη BHT κατάφερε να φτάσει την σταθερότητα πάνω από τις 8 ώρες μόνο στο αραβοσιτέλαιο.

Πειράματα 3-6

500 g βαμβακέλαιου, αραβοσιτελαίου, ηλιέλαιου και πυρηνέλαιου αντέδρασαν το καθένα με αιθανόλη σε αναλογία 9:1 παρουσία καταλύτη CH_3ONa 0,75% κ.β. Οι φυσικές ιδιότητες που μετρήθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5-12: Ιδιότητες βιοντήζελ από βαμβακέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο και πυρηνέλαιο.

Τύπος FAEE	Βαμβακέλαιο (9:1 - 0,75%)	Αραβοσιτέλαιο (9:1 - 0,75%)	Ηλιέλαιο (9:1 - 0,75%)	Πυρηνέλαιο (9:1 - 0,75%)
Περιεχόμ. σε εστέρες (%)	96,9	97,52	97,83	97,5
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	93,6	90	93	94
Ποκνότητα, 15 °C (kg/m^3)	878,6	879,8	880,6	875,3
Κιν. ιξώδες, 40 °C (mm^2/s)	4,505	4,533	4,546	5,011
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,39	0,34	0,34	0,42
CFPP (°C)	1	-7	-10	-8

Ακολούθησε μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας με την μέθοδο Rancimat και προσθήκη αντιοξειδωτικών BHT, DTBHQ, A1, A2 και A3 για την βελτίωσή της:

Πίνακας 5-13: Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από βαμβακέλαιο.

Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	A1	A2	A3
0	1,98				
100	-	-	10,32	-	-
500	-	-	22,15	7,25	-
800	-	-	26,5	9,46	3,45
1000	5,025	4,635	28,28	11	3,28
2000	6,2	6,95	-	-	-
4000	8,15	8,5	-	-	-

Πίνακας 5-14: Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο.

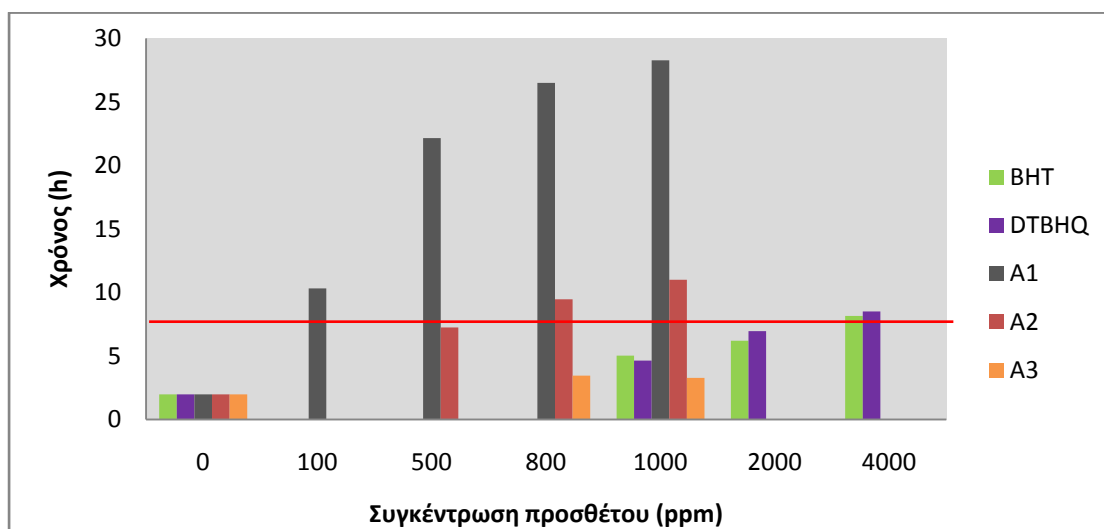
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	A1	A2	A3
0	4,49				
100	-	-	12,5	-	-
500	-	-	24,44	9,3	-
800	-	-	27,72	12,99	7,24
1000	7,9	5,06	28,77	16,19	6,8
2000	9,21	4,95	-	-	-
4000	12,98	5,55	-	-	-

Πίνακας 5-15: Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από ηλιέλαιο.

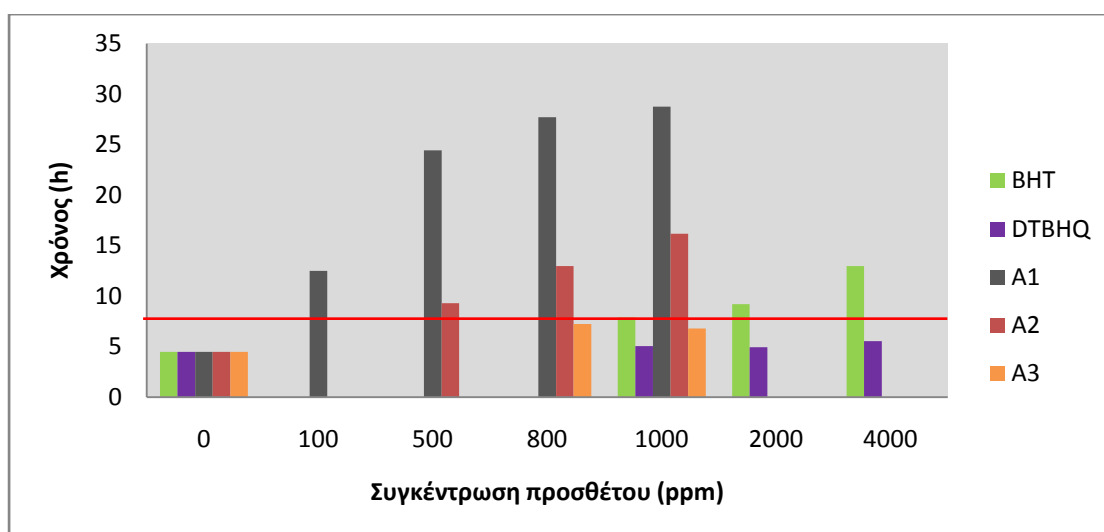
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	A1	A2	A3
0	1,38				
100	-	-	7,21	-	-
500	-	-	21,75	6,34	-
800	-	-	24,22	9,25	1,97
1000	4,2	3,8	24,62	10,56	2,57
2000	6,39	6,62	-	-	-
4000	7,95	8,1	-	-	-

Πίνακας 5-16: Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από πυρηγέλαιο.

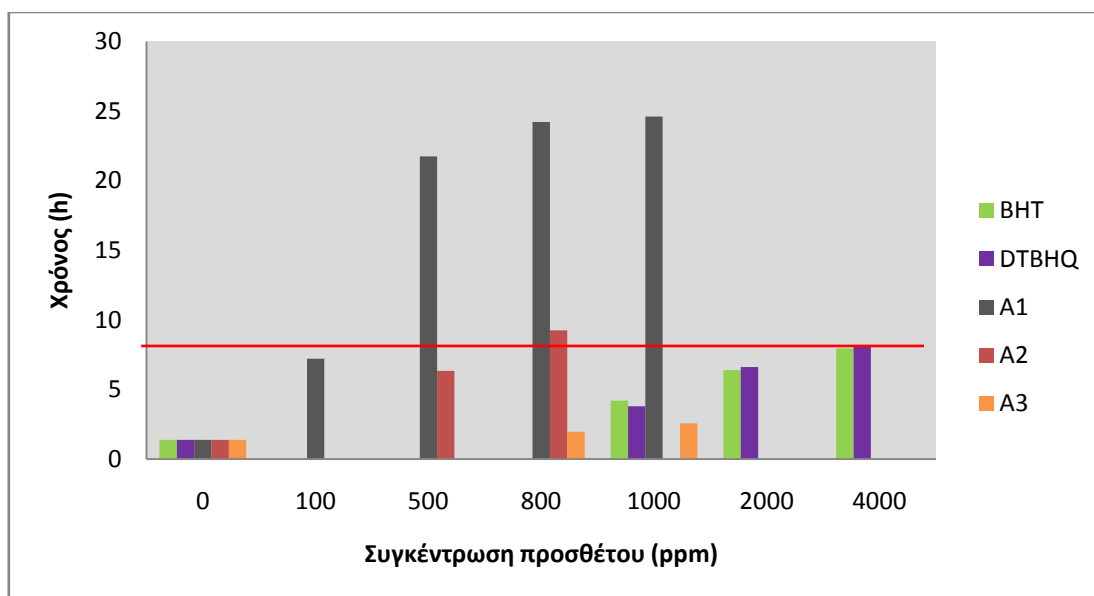
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	A1	A2	A3
0	5,49				
50	-	-	25,93	-	-
200	-	-	53,24	13,12	5,89
300	9,15	-	-	-	-
500	10,39	6,55	-	-	-
1000	15,11	7,11	-	-	-
2000	20,85	11,45	-	-	-



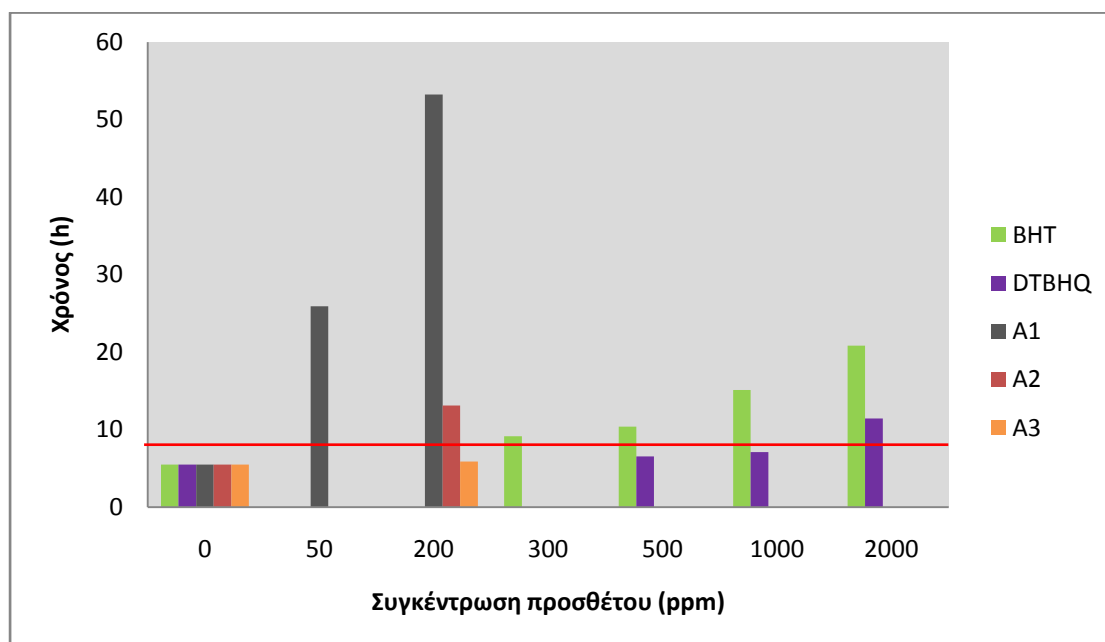
Διάγραμμα 5-7: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) FAEE από βαμβακέλαιο.



Διάγραμμα 5-8: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) FAEE από αραβοσιτέλαιο.



Διάγραμμα 5-9: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) FAEE από ηλιέλαιο.



Διάγραμμα 5-10: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) FAEE από πυρηνέλαιο.

Από την εξέταση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ των παραπάνω ελαίων είναι φανερή η ανωτερότητα που παρουσιάζει το βιοντήζελ από πυρηνέλαιο. Το προφίλ του συγκεκριμένου βιοντήζελ αποτελείται κυρίως από εστέρες του ελαϊκού οξέος (18:1) και πολύ μικρές ποσότητες εστέρων λινελαϊκού (18:2) και λινολενικού οξέος (18:3) σε σχέση με τα υπόλοιπα (Πίνακας 4-1). Το μικρότερο

ποσοστό ακορεστότητας της πρώτης ύλης είναι αυτό που οδηγεί στην καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα του προϊόντος.

Από την προσθήκη εμπορικών αντιοξειδωτικών σε όλα τα προϊόντα παρατηρείται ότι το BHT παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα με το DTBHQ για το βιοντήζελ από βαμβακέλαιο και ηλιέλαιο, ενώ είναι πιο αποτελεσματικό στην περίπτωση του αραβοσιτέλαιου και πυρηνέλαιου.

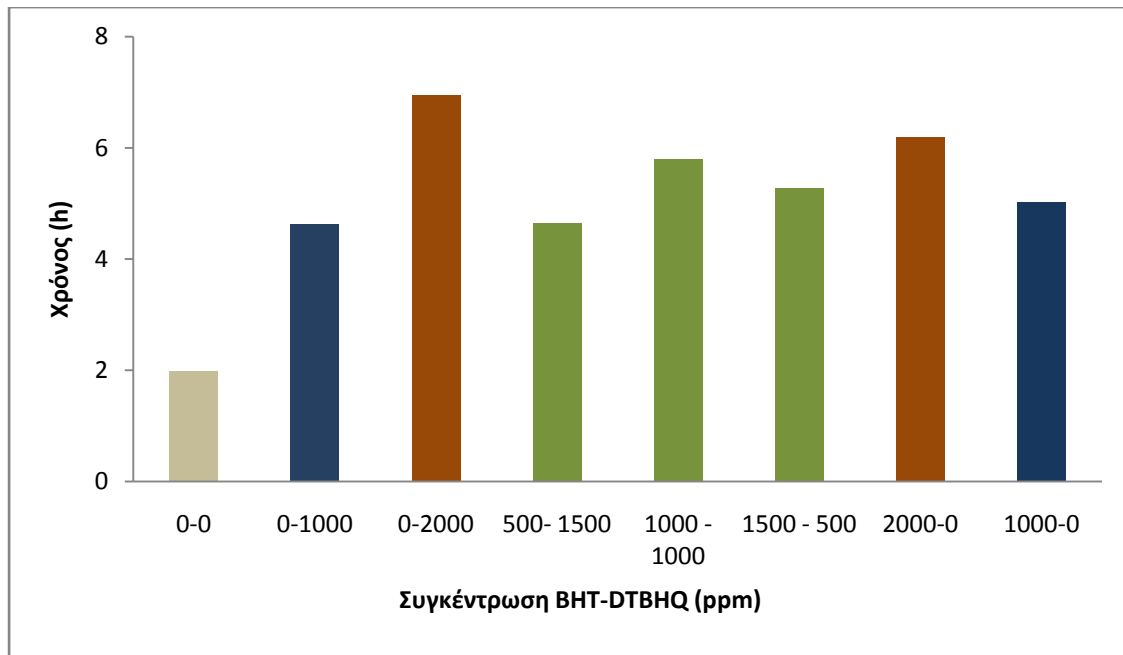
Από τα αντιοξειδωτικά των οποίων η σύνθεση είχε γίνει από το εργαστήριο και βασίζονταν σε παράγωγα του κινναμικού οξέως (Πίνακας 4-6) το A1 με δύο ομάδες υδροξυλίου στον βενζολικό δακτύλιο φαίνεται να είναι το πιο δραστικό. Ακολουθεί το A2 με μία ομάδα υδροξυλίου και αλυσίδα 20 ατόμων άνθρακα με επίσης πολύ καλή δραστικότητα. Το A3 με μία ομάδα υδροξυλίου και αλυσίδα 14 ατόμων άνθρακα δεν παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα και ήταν χειρότερο και από τα δύο εμπορικά αντιοξειδωτικά.

Συνδυασμός αντιοξειδωτικών για την μελέτη φαινομένων συνέργειας.

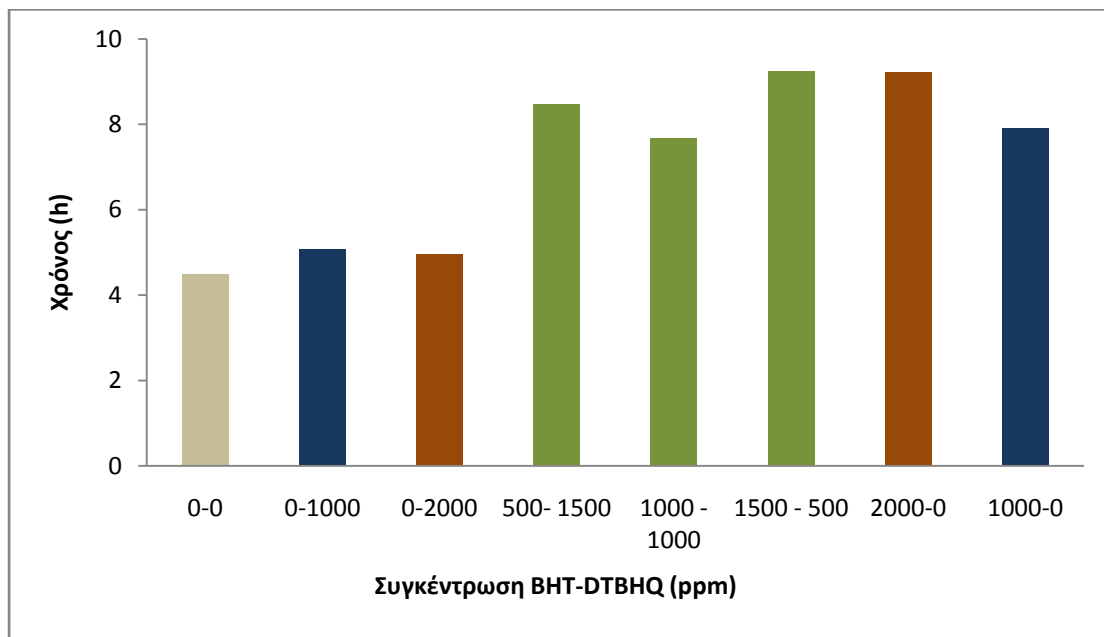
Για το βιοντήζελ των πειραμάτων 3-6 έγινε επίσης εξέταση της οξειδωτικής σταθερότητας με προσθήκη μίγματος BHT και DTBHQ σε αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25. Η συνολική ποσότητα αντιοξειδωτικού ήταν τα 2000 ppm. Τα μίγματα παρασκευάστηκαν με ανάμιξη δειγμάτων που περιείχαν την αντίστοιχη ποσότητα αντιοξειδωτικού. Για παράδειγμα για το μίγμα 50/50 αναμίχθηκαν δύο δείγματα που το καθένα περιείχε 2000 ppm αντιοξειδωτικού, ώστε το τελικό μίγμα να περιέχει 1000 ppm από το καθένα. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 5-17: Επίδραση ανάμιξης BHT και DTBHQ στην οξειδωτική σταθερότητα.

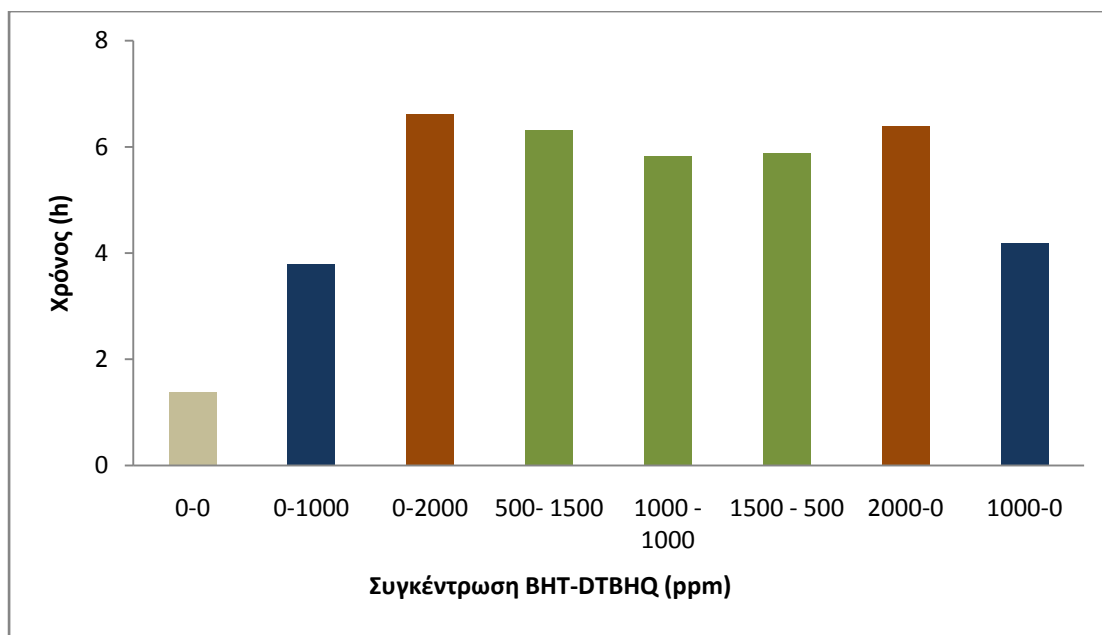
BHT-DTBHQ (ppm)	Οξειδωτική σταθερότητα (hr)			
	Βαμβακέλαιο (9:1 - 0,75%)	Αραβοσιτέλαιο (9:1 - 0,75%)	Ηλιέλαιο (9:1 - 0,75%)	Πυρηνέλαιο (9:1 - 0,75%)
0-0	1,98	4,49	1,38	5,49
0-1000	4,635	5,06	3,8	7,11
0-2000	6,95	4,95	6,62	11,45
500-1500	4,65	8,46	6,32	13,7
1000-1000	5,8	7,68	5,82	17,89
1500-500	5,28	9,25	5,89	18,3
2000-0	6,2	9,21	6,39	20,85
1000-0	5,025	7,9	4,2	15,11



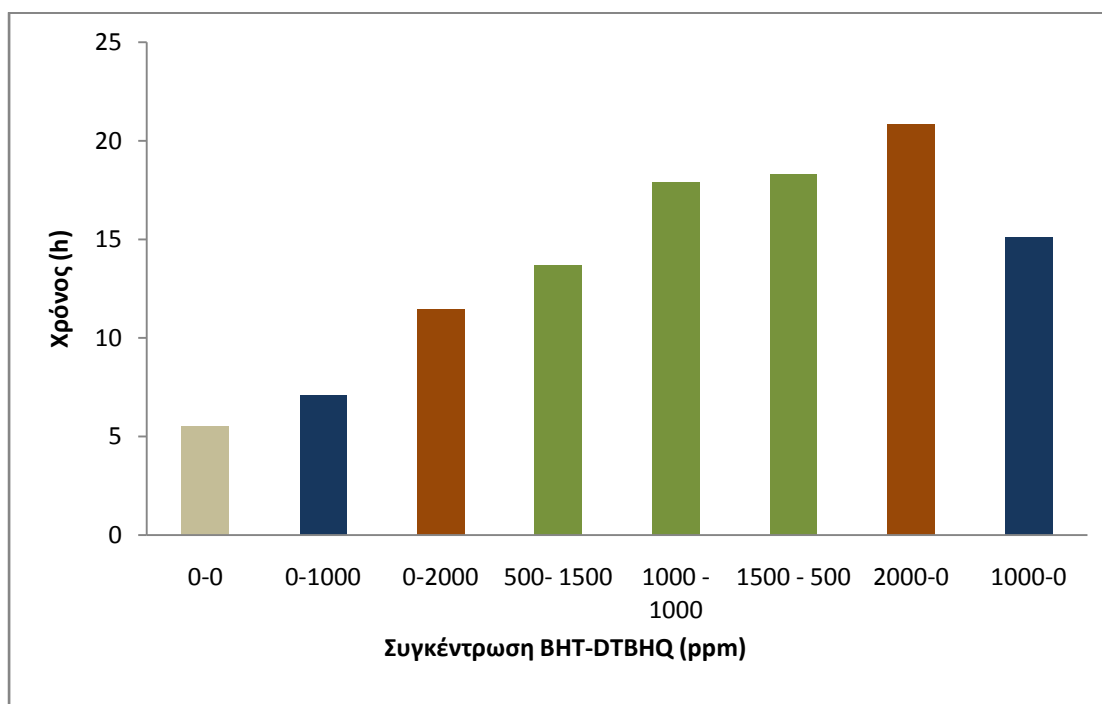
Διάγραμμα 5-11: Οξειδωτική σταθερότητα FAEE από βαμβακέλαιο με συνδυασμό αντιοξειδωτικών.



Διάγραμμα 5-12: Οξειδωτική σταθερότητα FAEE από αραβοσιτέλαιο με συνδυασμό αντιοξειδωτικών.



Διάγραμμα 5-13: Οξειδωτική σταθερότητα FAEE από ηλιέλαιο με συνδυασμό αντιοξειδωτικών.



Διάγραμμα 5-14: Οξειδωτική σταθερότητα FAEE από πυρηνέλαιο με συνδυασμό αντιοξειδωτικών.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι ο συνδυασμός των BHT και DTBHQ δεν συνεισφέρει στην αύξηση της οξειδωτικής σταθερότητας περισσότερο από ότι το κάθε αντιοξειδωτικό από μόνο του. Τα βιοντήζελ από βαμβακέλαιο και

ηλιέλαιο παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, με το κάθε αντιοξειδωτικό να είναι ανώτερο από τον συνδυασμό τους σε κάθε αναλογία. Για τις δύο αυτές περιπτώσεις τα δύο αντιοξειδωτικά φαίνεται να δρουν ανταγωνιστικά παρεμποδίζοντας το ένα το άλλο. Στην περίπτωση του βιοντήζελ από πυρηνέλαιο το BHT είναι σαφώς ανώτερο από το DTBHQ και η αντικατάσταση BHT από DTBHQ οδηγεί σε σταδιακή μείωση της σταθερότητας, χωρίς όμως να παρουσιάζονται ανταγωνιστικά φαινόμενα. Στην περίπτωση του βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο το BHT είναι και πάλι σαφώς ανώτερο από το DTBHQ αλλά η συμπεριφορά των μιγμάτων είναι διαφορετική. Για αναλογία 75/25 BHT προς DTBHQ παρατηρείται μία μικρή συνέργεια με την οξειδωτική σταθερότητα να βρίσκεται στις 9,25 ώρες αντί τις 9,21 ώρες που έχει το δείγμα με μόνο BHT. Με εξαίρεση αυτή την οριακή περίπτωση όλοι οι άλλοι συνδυασμοί και για όλα τα δείγματα δεν δείχνουν κάποια θετική επίδραση από τον συνδυασμό αντιοξειδωτικών. Παρόμοια αποτελέσματα με μη εμφάνιση συνέργειας σε περιπτώσεις συνδυασμού αντιοξειδωτικών παρουσιάζεται και στην βιβλιογραφία [88].

5.3 3^η φάση. Δημιουργία μιγμάτων αιθυλεστέρων και εξέταση της αντιοξειδωτικής τους σταθερότητας

Σε τρίτη φάση δημιουργήθηκαν μίγματα από τον συνδυασμό βιοντήζελ από πυρηνέλαιο με βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο και βαμβακέλαιο. Επιλέχθηκε το βιοντήζελ από πυρηνέλαιο να αναμιχθεί σε διάφορες αναλογίες με τα υπόλοιπα, καθώς αυτό είχε την καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα. Έγινε ξανά παραγωγή αιθυλεστέρων από πυρηνέλαιο, βαμβακέλαιο, αραβοσιτέλαιο και ηλιέλαιο σε δύο στάδια, με αναλογία αιθανόλης 9:1 και προσθήκη καταλύτη 0,75% κ.β ελαίου. Το βιοντήζελ από πυρηνέλαιο αναμίχθηκε σε αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 κ.ο. με το καθένα από τα υπόλοιπα και εξετάστηκε η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη BHT και DTBHQ για την επίτευξη του ορίου των 8 ωρών. Η οξειδωτική σταθερότητα μετρήθηκε εκτός από την μέθοδο EN 14112 (Rancimat) και με την μέθοδο EN 16091 (PetroOXY) ώστε να ελεγχθεί πιθανή συσχέτιση των δύο μεθόδων.

Πειράματα 1-2

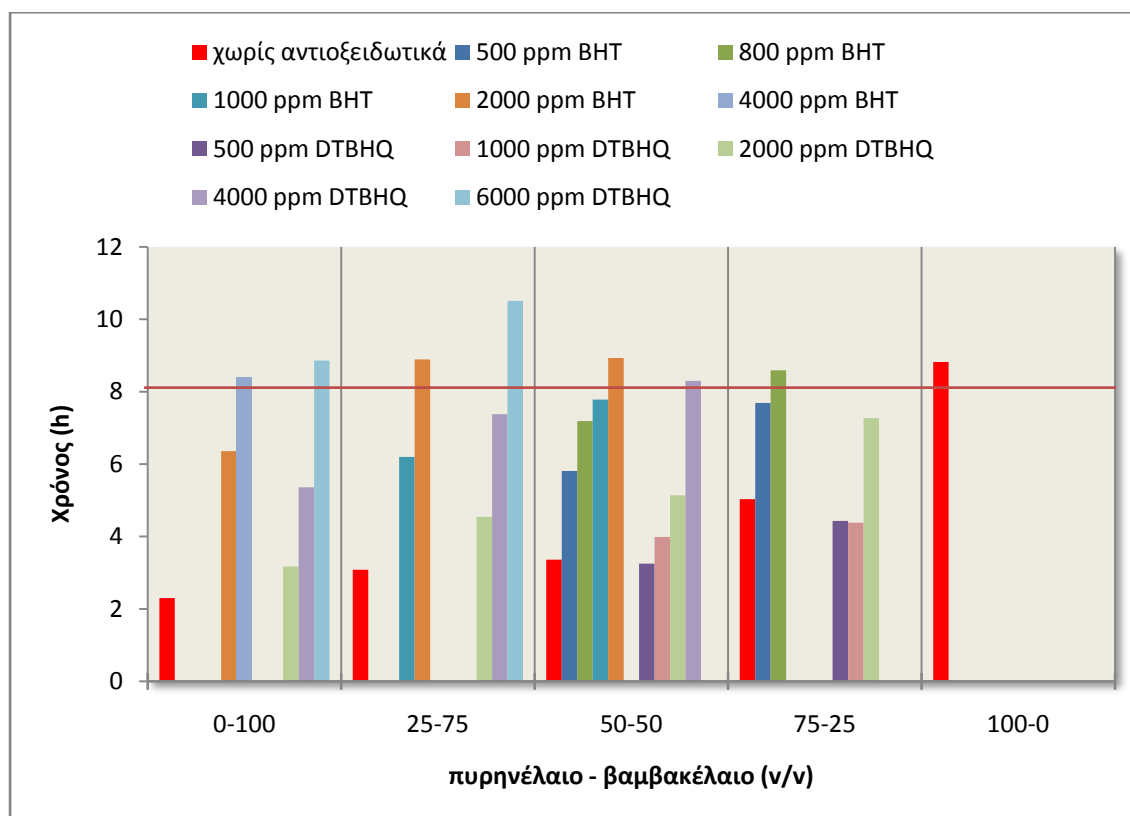
500 g βαμβακέλαιου και 500 g πυρηνέλαιου αντέδρασαν το καθένα με αιθανόλη σε αναλογία 9:1 παρουσία καταλύτη CH₃ONa 0,75% κ.β. Ακολούθησε ανάμιξη των δύο

βιοντήζελ σε αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 κ.ο. Οι φυσικές ιδιότητες που μετρήθηκαν για τα καθαρά βιοντήζελ και τα μίγματα αυτών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5-18: Ιδιότητες βιοντήζελ από βαμβακέλαιο, πυρηνέλαιο και μιγμάτων τους.

Τύπος FAEE	Καθαρά βιοντήζελ		πυρηνέλαιο/βαμβακέλαιο		
	Βαμβακέλαιο (9:1 - 0,75%)	Πυρηνέλαιο (9:1 - 0,75%)	25/75	50/50	75/25
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	96,9	97,5	-	-	-
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	90	89	-	-	-
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m^3)	878,8	875,7	878,1	877,4	876,8
Κιν. ιξώδες στους 40 °C (mm^2/s)	4,524	5,06	4,663	4,716	4,911
Αρ. οξύτητας ($mgKOH/g$)	0,39	0,34	0,39	0,39	0,34
CFPP (°C)	1	-5	3	-3	1

Ακολούθησε μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας με τις μεθόδους EN 14112 (Rancimat) και EN 16091 (PetroOXY) και προσθήκη αντιοξειδωτικών BHT, DTBHQ για την βελτίωσή της:



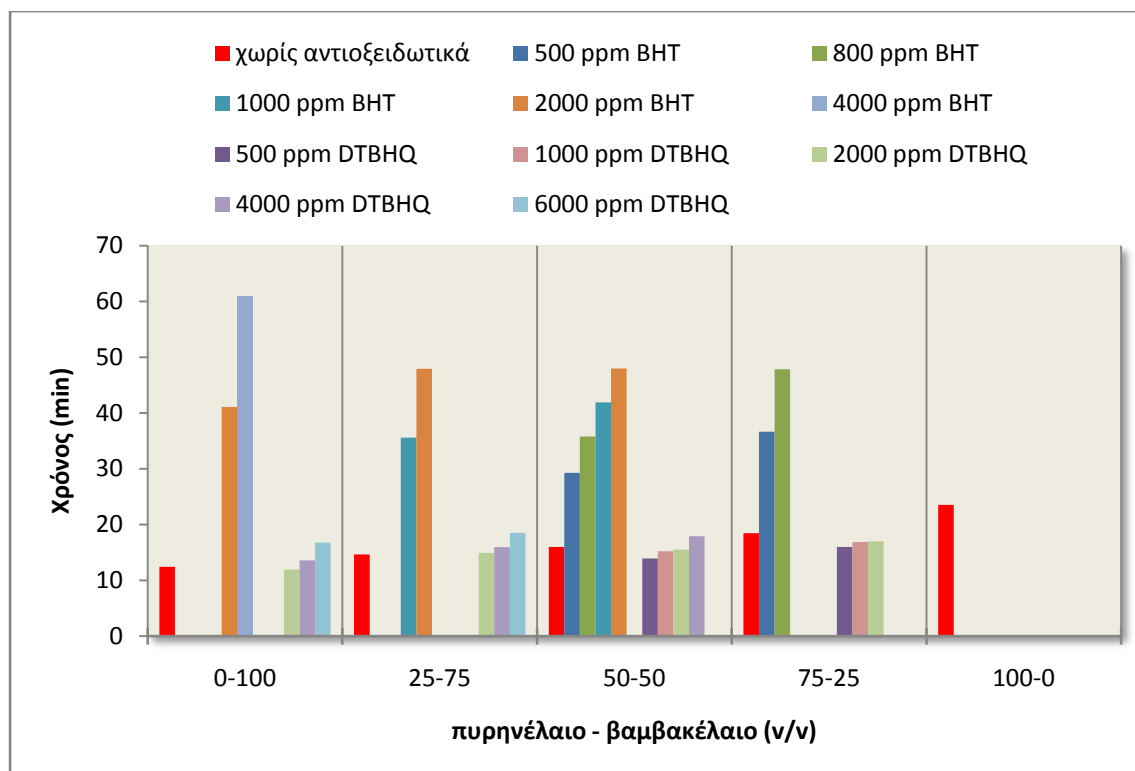
Διάγραμμα 5-15: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) μίγματος FAEE από πυρηνέλαιο-βαμβακέλαιο.

Πίνακας 5-19: Οξειδωτική σταθερότητα Rancimat (hr) για μίγμα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – βαμβακέλαιο.

Τύπος FAEE	Μίγμα πυρηνέλαιο - βαμβακέλαιο									
	0-100		25-75		50-50		75-25		100-0	
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ
0	2,3		3,08		3,36		5,03		8,82	
500	-	-	-	-	5,81	3,25	7,69	4,43	-	-
800	-	-	-	-	7,19	-	8,59	-	-	-
1000	-	-	6,2	-	7,78	3,99	-	4,38	-	-
2000	6,36	3,17	8,89	4,54	8,93	5,14	-	7,27	-	-
4000	8,39	5,36	-	7,38	-	8,3	-	-	-	-
6000	-	8,86	-	10,51	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 5-20: Οξειδωτική σταθερότητα PetroOxy (min) για μίγμα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – βαμβακέλαιο.

Τύπος FAEE	Μίγμα πυρηνέλαιο - βαμβακέλαιο									
	0-100		25-75		50-50		75-25		100-0	
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ
0	12,42		14,65		16		18,46		23,52	
500	-	-	-	-	29,27	13,92	36,65	16	-	-
800	-	-	-	-	35,78	-	47,85	-	-	-
1000	-	-	35,6	-	41,9	15,22	-	16,87	-	-
2000	41,1	11,95	47,93	14,92	47,98	15,53	-	16,98	-	-
4000	60,86	13,58	-	15,96	-	17,9	-	-	-	-
6000	-	16,76	-	18,52	-	-	-	-	-	-



Διάγραμμα 5-16: Οξειδωτική σταθερότητα (PetroOxy) μίγματος FAEE από πυρηνέλαιο-βαμβακέλαιο.

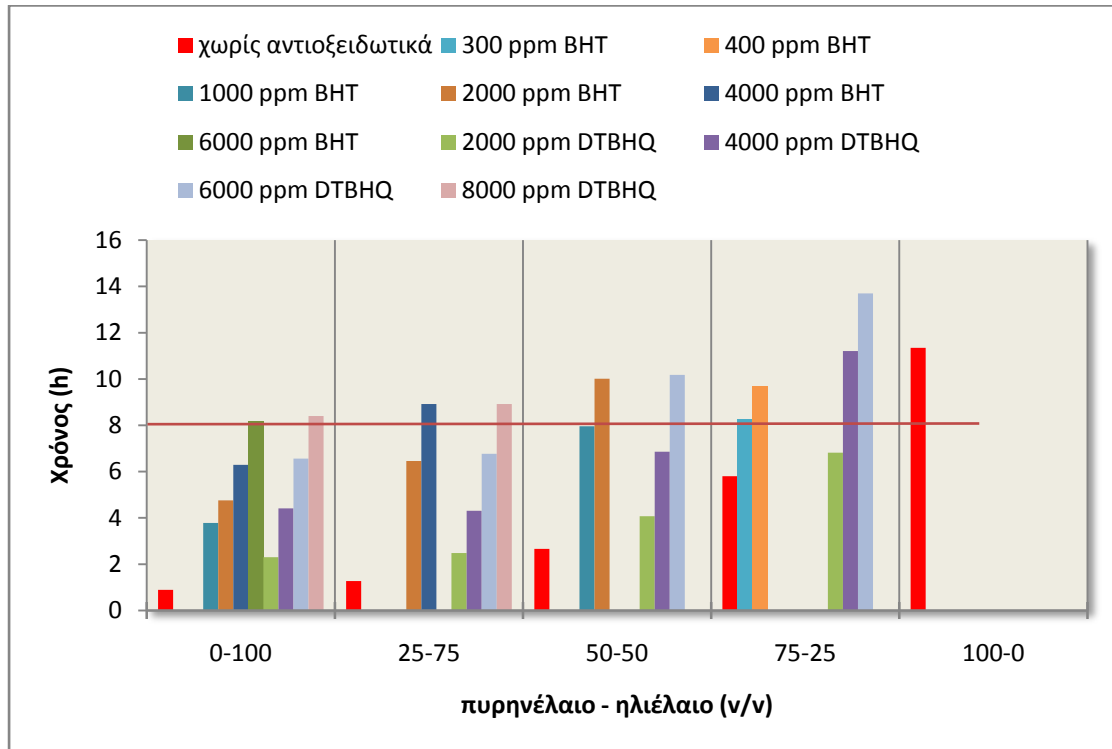
Πειράματα 3-4

500 g ηλιέλαιου και 500 g πυρηνέλαιου αντέδρασαν το καθένα με αιθανόλη σε αναλογία 9:1 παρουσία καταλύτη CH_3ONa 0,75% κ.β. Ακολούθησε ανάμιξη των δύο βιοντήζελ σε αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 κ.ο. Οι φυσικές ιδιότητες που μετρήθηκαν για τα καθαρά βιοντήζελ και τα μίγματα αυτών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

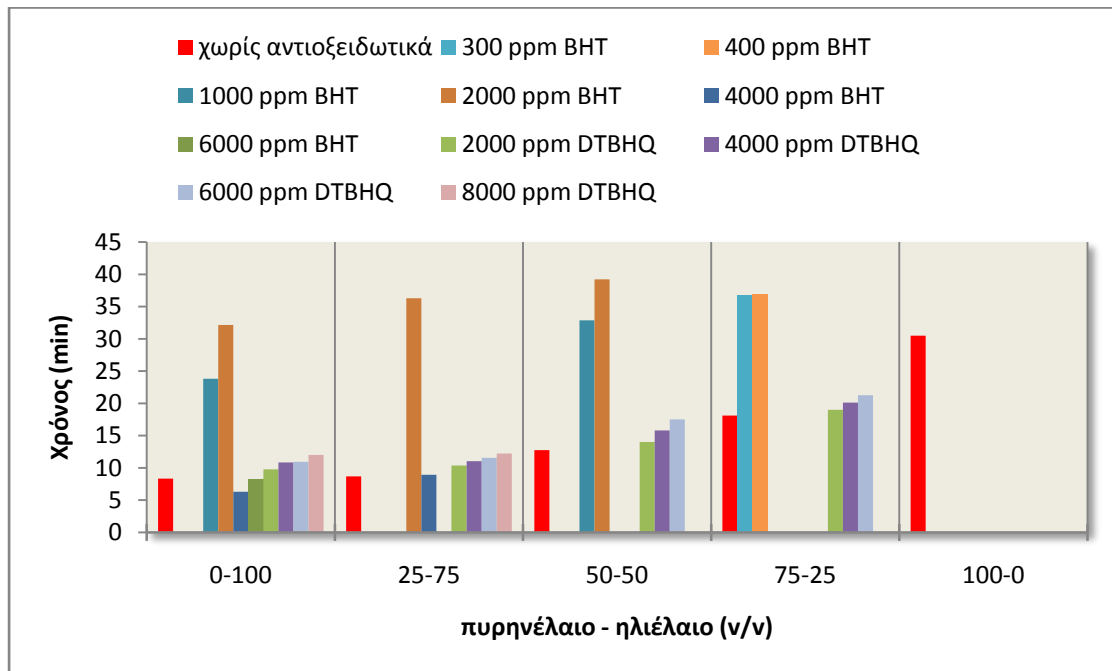
Πίνακας 5-21: Ιδιότητες βιοντήζελ από ηλιέλαιο, πυρηνέλαιο και μιγμάτων τους.

Τύπος FAEE	Καθαρά βιοντήζελ		πυρηνέλαιο/ηλιέλαιο		
	Ηλιέλαιο (9:1 - 0,75%)	Πυρηνέλαιο (9:1 - 0,75%)	25/75	50/50	75/25
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	97,83	97,5	-	-	-
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	90	90	-	-	-
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m^3)	880,6	875,4	879,8	877,8	876,1
Κιν. ιξώδες στους 40 °C (mm^2/s)	4,553	5,037	4,631	4,782	4,955
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,34	0,5	0,34	0,39	0,39
CFPP (°C)	-10	-8	-6	-7	-7

Ακολούθησε μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας με τις μεθόδους EN 14112 (Rancimat) και EN 16091 (PetroOXY) και προσθήκη αντιοξειδωτικών BHT, DTBHQ για την βελτίωσή της:



Διάγραμμα 5-17: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) μίγματος FAEE από πυρηνέλαιο-ηλιέλαιο.



Διάγραμμα 5-18: Οξειδωτική σταθερότητα (PetroOxy) μίγματος FAEE από πυρηνέλαιο-ηλιέλαιο.

Πίνακας 5-22: Οξειδωτική σταθερότητα *Rancimat* (hr) για μίγμα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – ηλιέλαιο.

Τύπος FAEE	Μίγμα πυρηνέλαιο - ηλιέλαιο									
	0-100		25-75		50-50		75-25		100-0	
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ
0	0,89		1,27		2,66		5,8		11,35	
300	-	-	-	-	-	-	8,27	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-	9,71	-	-	-
1000	3,78	-	-	-	7,96	-	-	-	-	-
2000	4,76	2,3	6,46	2,48	10,01	4,07	-	6,82	-	-
4000	6,29	4,41	8,92	4,31	-	6,86	-	11,21	-	-
6000	8,21	6,56	-	6,77	-	10,18	-	13,7	-	-
8000	-	8,4	-	8,92	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 5-23: Οξειδωτική σταθερότητα *PetroOxy* (min) για μίγμα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – ηλιέλαιο.

Τύπος FAEE	Μίγμα πυρηνέλαιο - ηλιέλαιο									
	0-100		25-75		50-50		75-25		100-0	
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ
0	8,33		8,68		12,75		18,12		30,5	
300	-	-	-	-	-	-	36,8	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-	37,02	-	-	-
1000	23,82	-	-	-	32,88	14,01	-	18,99	-	-
2000	32,16	9,78	36,3	10,38	39,22	15,8	-	20,12	-	-
4000	44,93	10,85	53,22	11,05	-	17,51	-	21,25	-	-
6000	51,15	10,93	-	11,55	-	-	-	-	-	-
8000	-	12,01	-	12,24	-	-	-	-	-	-

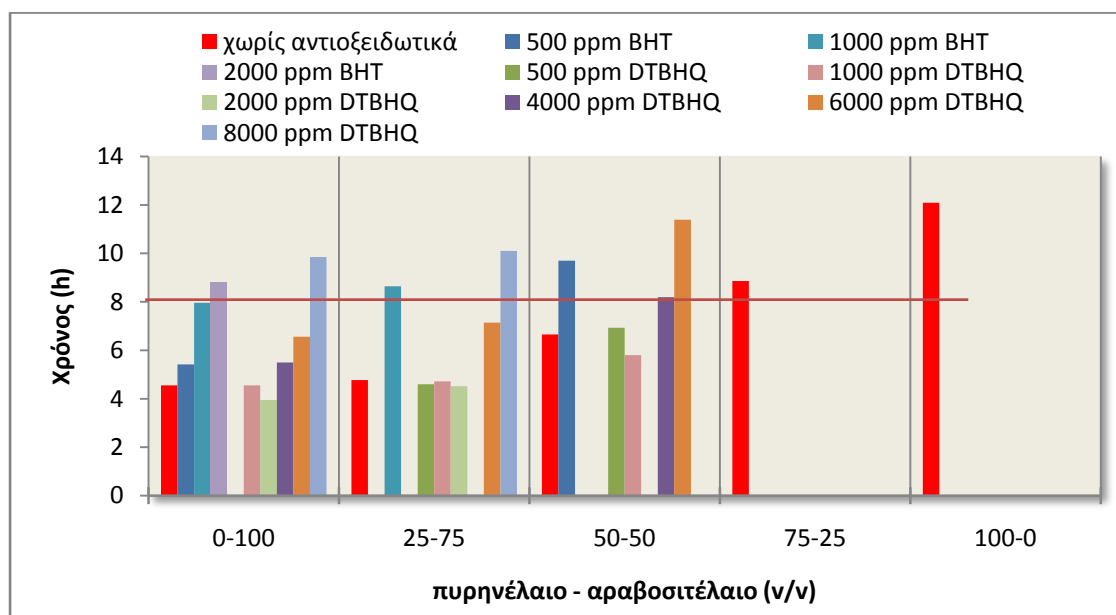
Πειράματα 5-6

500 g αραβοσιτέλαιου και 500 g πυρηνέλαιου αντέδρασαν το καθένα με αιθανόλη σε αναλογία 9:1 παρουσία καταλύτη CH_3ONa 0,75% κ.β. Ακολούθησε ανάμιξη των δύο βιοντήζελ σε αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 κ.ο. Οι φυσικές ιδιότητες που μετρήθηκαν για τα καθαρά βιοντήζελ και τα μίγματα αυτών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5-24: Ιδιότητες βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο, πυρηνέλαιο και μιγμάτων τους.

Τύπος FAEE	Καθαρά βιοντήζελ		Μίγμα πυρηνέλαιου/αραβοσιτέλαιου		
	Αραβοσιτέλαιο (9:1 - 0,75%)	Πυρηνέλαιο (9:1 - 0,75%)	25/75	50/50	75/25
Περιεκτικότητα σε εστέρες (%)	97,52	97,5	-	-	-
Απόδοση σε βιοντήζελ (%)	95	95	-	-	-
Πυκνότητα στους 15 °C (kg/m^3)	879,3	875	879	878	875,9
Κιν. ιξώδες στους 40 °C (mm^2/s)	4,579	5,004	4,641	4,796	4,869
Αρ. οξύτητας (mgKOH/g)	0,39	0,34	0,39	0,39	0,34
CFPP (°C)	-9	-8	-10	-10	-8

Ακολούθησε μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας με τις μεθόδους EN 14112 (Rancimat) και EN 16091 (PetroOXY) και προσθήκη αντιοξειδωτικών BHT, DTBHQ για την βελτίωσή της:



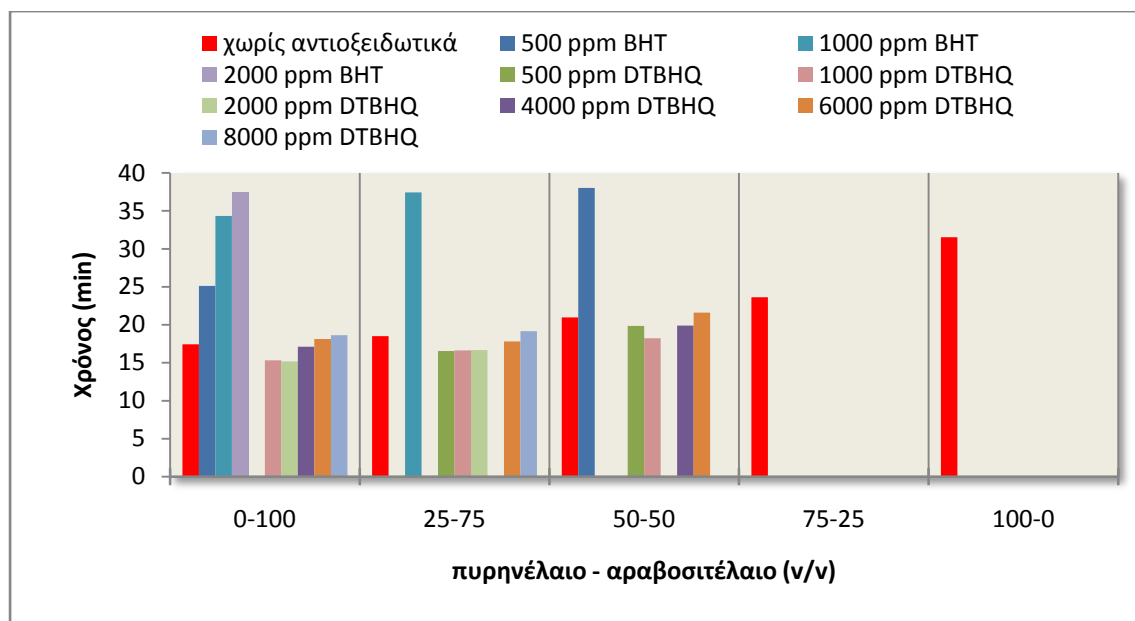
Διάγραμμα 5-19: Οξειδωτική σταθερότητα (Rancimat) μίγματος FAEE από πυρηνέλαιο-αραβοσιτέλαιο.

Πίνακας 5-25: Οξειδωτική σταθερότητα Rancimat (hr) για μίγμα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – αραβοσιτέλαιο.

Τόπος FAEE	Μίγμα πυρηνέλαιο - αραβοσιτέλαιο									
	0-100		25-75		50-50		75-25		100-0	
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ
0	4,55		4,77		6,65		8,86		12,09	
500	5,42	-	-	4,6	9,7	6,93	-	-	-	-
1000	7,96	4,55	8,64	4,72	-	5,8	-	-	-	-
2000	8,81	3,95	-	4,52	-	-	-	-	-	-
4000	-	5,5	-	-	-	8,19	-	-	-	-
6000	-	6,56	-	7,14	-	11,39	-	-	-	-
8000	-	9,45	-	10,1	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 5-26: Οξειδωτική σταθερότητα PetroOxy (min) για μίγμα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – αραβοσιτέλαιο.

Τόπος FAEE	Μίγμα πυρηνέλαιο - αραβοσιτέλαιο									
	0-100		25-75		50-50		75-25		100-0	
Συγκέντρωση (ppm)	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ	BHT	DTBHQ
0	17,43		18,5		20,97		23,62		31,52	
500	25,12	-	-	16,55	38,02	19,85	-	-	-	-
1000	34,33	15,32	37,43	16,63	-	18,23	-	-	-	-
2000	37,52	15,17	-	16,66	-	-	-	-	-	-
4000	-	17,12	-	-	-	19,9	-	-	-	-
6000	-	18,12	-	17,8	-	21,6	-	-	-	-
8000	-	18,64	-	19,15	-	-	-	-	-	-



Διάγραμμα 5-20: Οξειδωτική σταθερότητα (PetroOxy) μίγματος FAEE από πυρηνέλαιο-αραβοσιτέλαιο.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η δημιουργία μιγμάτων από βιοντήζελ διαφορετικού προφίλ μπορεί να βελτιώσει την οξειδωτική σταθερότητα του λιγότερου σταθερού συστατικού. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η προσθήκη βιοντήζελ από πυρηνέλαιο βελτίωσε την οξειδωτική σταθερότητα και των τριών άλλων συστατικών, ελαττώνοντας την αναγκαία ποσότητα αντιοξειδωτικών που απαιτείται για την επίτευξη του ορίου των 8 ωρών.

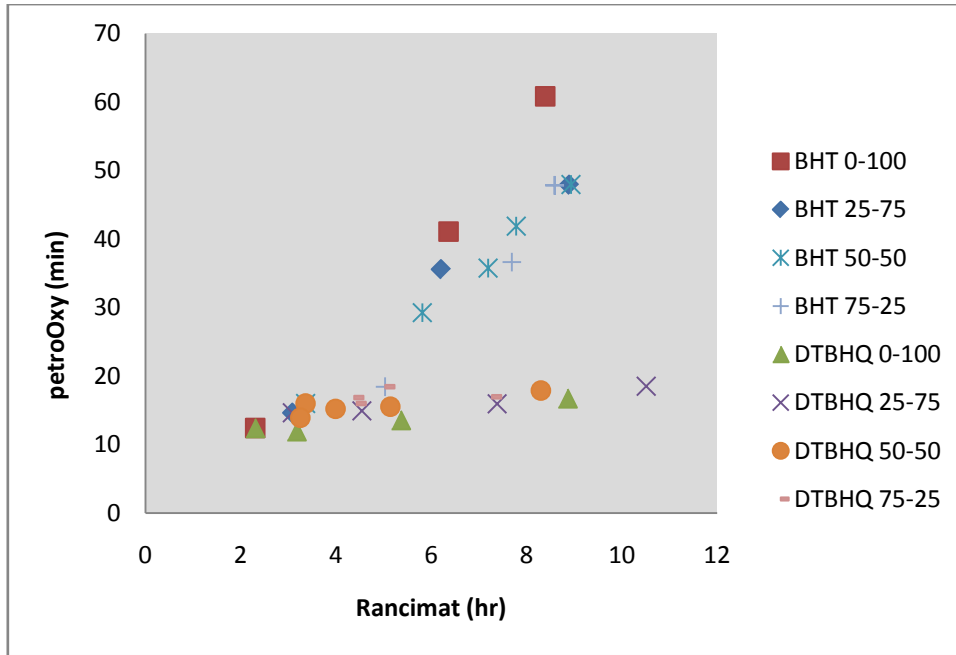
Στην περίπτωση του βαμβακέλαιου η ανάμιξη πυρηνέλαιου κατά 25% οδήγησε σε επίτευξη του ορίου με χρήση 2000 ppm BHT, ενώ για το καθαρό βαμβακέλαιο απαιτούνταν 4000 ppm BHT, ενώ για μίγμα με 75% πυρηνέλαιο απαιτούνταν μόνο 800 ppm BHT. Το DTBHQ παρουσίασε χειρότερα αποτελέσματα από το BHT αλλά η οξειδωτική σταθερότητα ακολούθησε την ίδια βελτίωση με την αύξηση της αναλογίας βιοντήζελ από πυρηνέλαιο.

Το βιοντήζελ από ηλιέλαιο έχει την μικρότερη οξειδωτική σταθερότητα από όλα τα υπόλοιπα και η προσθήκη σε αυτό βιοντήζελ από πυρηνέλαιο φαίνεται να την αυξάνει σημαντικά. Για μίγμα 50-50 αυτή γίνεται τριπλάσια της αρχικής του ηλιέλαιου και απαιτούνται 1000 ppm BHT για την επίτευξη του ορίου, ενώ για μίγμα με 75% πυρηνέλαιο χρειάζονται μόλις 300 ppm BHT για το δωρο. Το DTBHQ ακολουθεί την ίδια αυξητική τάση με το BHT, χρειάζονται όμως μεγαλύτερες ποσότητες για τα ίδια αποτελέσματα.

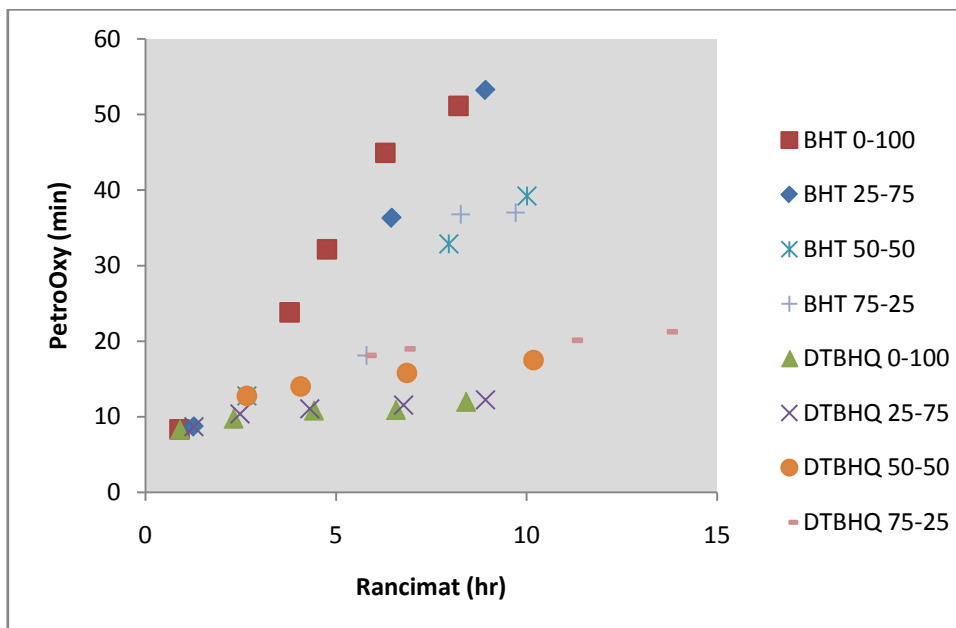
Στην περίπτωση του βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο το οποίο από μόνο του είχε περίοδο επαγωγής 4,55 ώρες η προσθήκη βιοντήζελ από πυρηνέλαιο σε αναλογία 75% οδήγησε σε μίγμα που η οξειδωτική του σταθερότητα ξεπερνούσε την προδιαγραφή (8,86 ώρες). Για το καθαρό βιοντήζελ αραβοσιτέλαιου χρειάζεται προσθήκη 1000 ppm BHT για την επίτευξη του ορίου, ενώ για ένα μίγμα 50-50 με πυρηνέλαιο η αναγκαία ποσότητα BHT είναι λιγότερη από μισή (<500 ppm). Η συμπεριφορά του DTBHQ δεν είναι η αναμενόμενη ειδικά για μικρές ποσότητες. Όπως και στα προηγούμενα βιοντήζελ από αραβοσιτέλαιο όπου δοκιμάστηκε, το DTBHQ σε μικρές ποσότητες δεν δρα καθόλου ή έχει ακόμα και ευνοϊκή προς την οξείδωση δράση. Σε ποσότητες από 4000 ppm και πάνω τα φαινόμενα αυτά φαίνεται να ξεπερνιούνται και να το δείγμα να αρχίζει να αυξάνει την σταθερότητά του.

5.3.1 Σχέση Rancimat - petroOxy

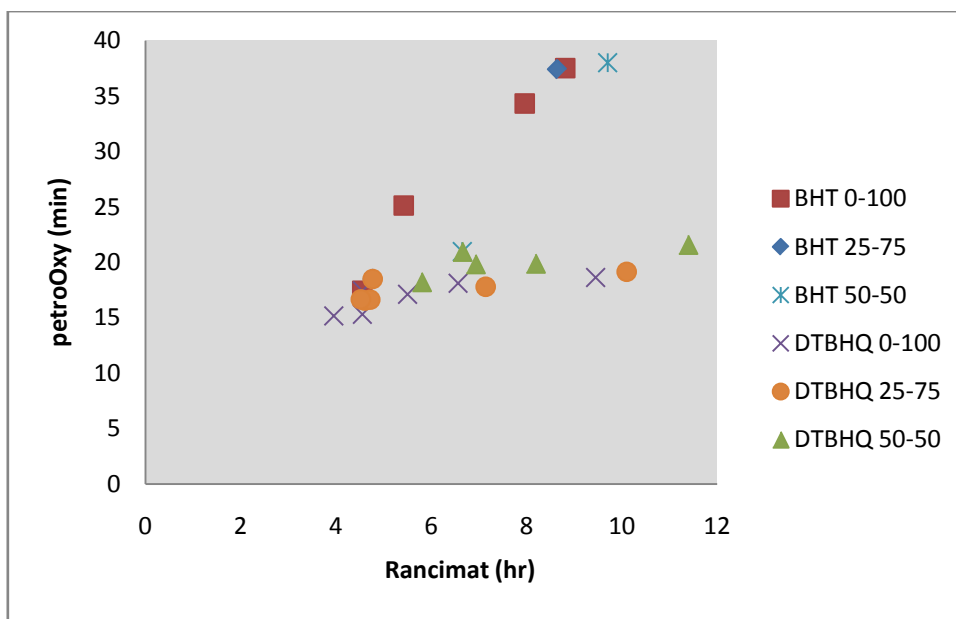
Η εξέταση της οξειδωτικής σταθερότητας με την χρήση της συσκευής petroOxy έδωσε παρόμοια ποιοτικά αποτελέσματα αλλά σε διαφορετική ποσοτική κλίμακα. Τα δύο αντιοξειδωτικά παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά όταν τα δείγματα εξετάστηκαν με την μέθοδο petroOxy. Αν και η αύξηση της ποσότητας του αντιοξειδωτικού οδήγησε σε αύξηση του χρόνου επαγωγής και με τις δύο μεθόδους, στην περίπτωση του DTBHQ αυτή η αύξηση στην συσκευή petroOxy ήταν λιγότερο έντονη και διαφοροποιήθηκε από την αύξηση στην περίπτωση του BHT. Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα (5-21, 5-22, 5-23) όπου γίνεται η συσχέτιση των αποτελεσμάτων Rancimat-petroOxy τα δείγματα με BHT και DTBHQ παρουσιάζουν δύο διαφορετικές μεταξύ τους συμπεριφορές. Για κάθε δείγμα η αύξηση της ποσότητας αντιοξειδωτικού μπορεί κατά προσέγγιση να απεικονιστεί με μία ευθεία πάνω στο διάγραμμα. Το σύνολο των ευθειών για κάθε αντιοξειδωτικό παρουσιάζει παρόμοια κλίση. Η πολύ μικρή κλίση που παρουσιάζουν οι ευθείες συσχέτισης για το DTBHQ υποδεικνύουν ότι το συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό έχει διαφορετική απόδοση ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης της οξειδωτικής σταθερότητας. Τέτοια διαφοροποίηση στην συσχέτιση των δύο μεθόδων ανάλογα με τον τύπο του αντιοξειδωτικού και το έλαιο βάσης συναντάται και στην βιβλιογραφία [106,107], αν και στην περίπτωση του DTBHQ τα αποτελέσματα ήταν πολύ πιο έντονα.



Διάγραμμα 5-21: Σχέση Rancimat-petroOxy για μίγματα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – βαμβακέλαιο με προσθήκη BHT και DTBHQ.



Διάγραμμα 5-22: Σχέση Rancimat-petroOxy για μίγματα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – ηλιέλαιο με προσθήκη BHT και DTBHQ.



Διάγραμμα 5-23: Σχέση Rancimat-petroOxy για μίγματα βιοντήζελ από πυρηνέλαιο – αραβοσιτέλαιο με προσθήκη BHT και DTBHQ

Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων ανεξαρτήτου ελαίου βάσης μπορεί να γίνει αναγωγή των χρόνων επαγωγής με αντιοξειδωτικά προς τον χρόνο επαγωγής χωρίς αντιοξειδωτικά για την κάθε μέθοδο σύμφωνα με τον τύπο:

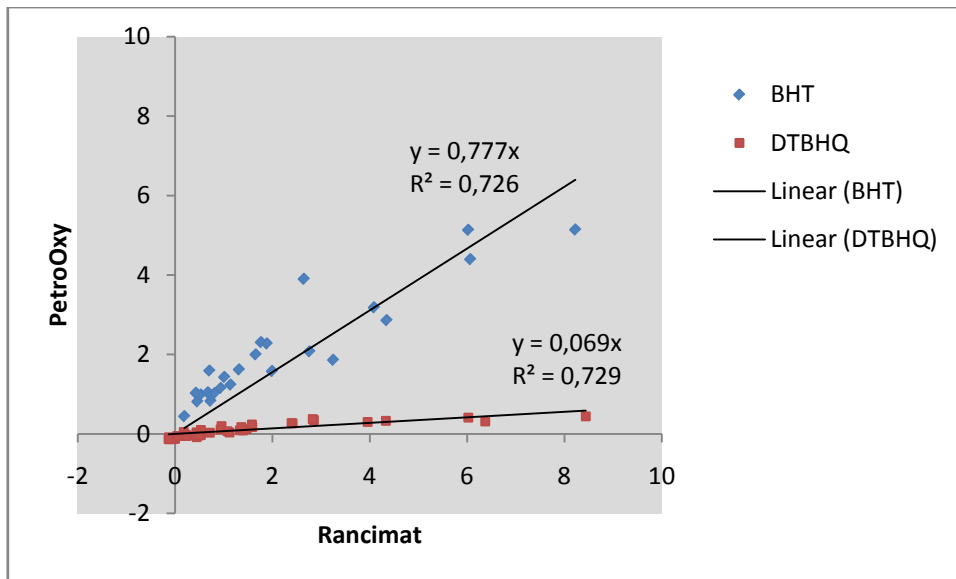
$$AT = \frac{t_i - t_0}{t_0} \quad (5-1)$$

Όπου AT η αυξητική τάση για συγκεκριμένη ποσότητα αντιοξειδωτικού, t_i ο χρόνος επαγωγής για αυτήν την ποσότητα αντιοξειδωτικού και t_0 ο χρόνος επαγωγής για το βιοντήζελ χωρίς αντιοξειδωτικά. Εφαρμόζοντας την παραπάνω σχέση στους πίνακες 5-19, 5-20, 5-22, 5-23, 5-25, 5-26, παίρνουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα (Πίνακας 5-27) τα οποία μπορούν να παρασταθούν όπως φαίνονται στο Διάγραμμα 5-24.

Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Διάγραμμα 5-24 η συσχέτιση των δύο μεθόδων για την αυξητική τάση δίνει για κάθε αντιοξειδωτικό μία ευθεία με σημαντική διαφορά στην κλίση της. Ενώ το BHT φαίνεται να έχει μία παρόμοια αυξητική τάση και στις δύο μεθόδους, το DTBHQ δείχνει να μην έχει ικανοποιητική απόδοση όταν εξετάζεται με την μέθοδο petroOxy. Ενώ δηλαδή παρουσιάζει βελτίωση της σταθερότητας όταν αυτό που μετράται είναι ουσιαστικά τα πτητικά προϊόντα της οξείδωσης (Rancimat), στο ίδιο δείγμα δεν φαίνεται να έχει βελτιωθεί η σταθερότητα όταν μετράται η κατανάλωση οξυγόνου, κατά τον μηχανισμό της οξείδωσης σε έντονες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (PetroOxy).

Πίνακας 5-27: Αυξητική τάση ΒΗΤ και ΔΤΒΗQ για κάθε μέθοδο και για όλα τα μίγματα.

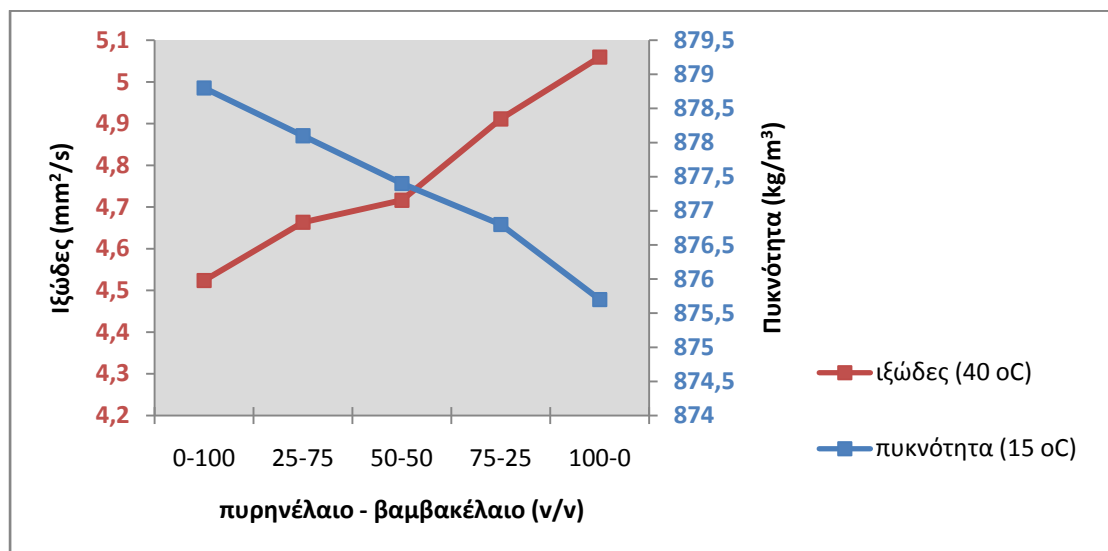
Συγκέντρωση (ppm)	0-100		25-75		50-50		75-25	
	ΒΗΤ	ΔΤΒΗQ	ΒΗΤ	ΔΤΒΗQ	ΒΗΤ	ΔΤΒΗQ	ΒΗΤ	ΔΤΒΗQ
0	Rancimat πυρηνέλαιο - βαμβακέλαιο							
500	-	-	-	-	0,73	-0,03	0,53	-0,12
800	-	-	-	-	1,14	-	0,71	-
1000	-	-	1,01	-	1,32	0,19	-	-0,13
2000	1,77	0,38	1,89	0,47	1,66	0,53	-	0,45
4000	2,65	1,33	-	1,40	-	1,47	-	-
6000	-	2,85	-	2,41	-	-	-	-
0	PetroOxy πυρηνέλαιο - βαμβακέλαιο							
500	-	-	-	-	0,83	-0,13	0,99	-0,13
800	-	-	-	-	1,24	-	1,59	-
1000	-	-	1,43	-	1,62	-0,05	-	-0,09
2000	2,31	-0,04	2,27	0,02	2,00	-0,03	-	-0,08
4000	3,90	0,09	-	0,09	-	0,12	-	-
6000	-	0,35	-	0,26	-	-	-	-
0	Rancimat πυρηνέλαιο - ηλιέλαιο							
300	-	-	-	-	-	-	0,43	-
400	-	-	-	-	-	-	0,67	-
1000	3,25	-	-	-	1,99	-	-	-
2000	4,35	1,58	4,09	0,95	2,76	0,53	-	0,18
4000	6,07	3,96	6,02	2,39	-	1,58	-	0,93
6000	8,22	6,37	-	4,33	-	2,83	-	1,36
8000	-	8,44	-	6,02	-	-	-	-
0	PetroOxy πυρηνέλαιο - ηλιέλαιο							
300	-	-	-	-	-	-	1,03	-
400	-	-	-	-	-	-	1,04	-
1000	1,86	-	-	-	1,58	-	-	-
2000	2,86	0,17	3,18	0,20	2,08	0,10	-	0,05
4000	4,39	0,30	5,13	0,27	-	0,24	-	0,11
6000	5,14	0,31	-	0,33	-	0,37	-	0,17
8000	-	0,44	-	0,41	-	-	-	-
0	Rancimat πυρηνέλαιο - αραβοσιτέλαιο							
500	0,19	-	-	-0,04	0,46	0,04	-	-
1000	0,75	0,00	0,81	-0,01	-	-0,13	-	-
2000	0,94	-0,13	-	-0,05	-	-	-	-
4000	-	0,21	-	-	-	0,23	-	-
6000	-	0,44	-	0,50	-	0,71	-	-
8000	-	1,08	-	1,12	-	-	-	-
0	PetroOxy πυρηνέλαιο - αραβοσιτέλαιο							
500	0,44	-	-	-0,11	0,81	-0,05	-	-
1000	0,97	-0,12	1,02	-0,10	-	-0,13	-	-
2000	1,15	-0,13	-	-0,10	-	-	-	-
4000	-	-0,02	-	-	-	-0,05	-	-
6000	-	0,04	-	-0,04	-	0,03	-	-
8000	-	0,07	-	0,04	-	-	-	-



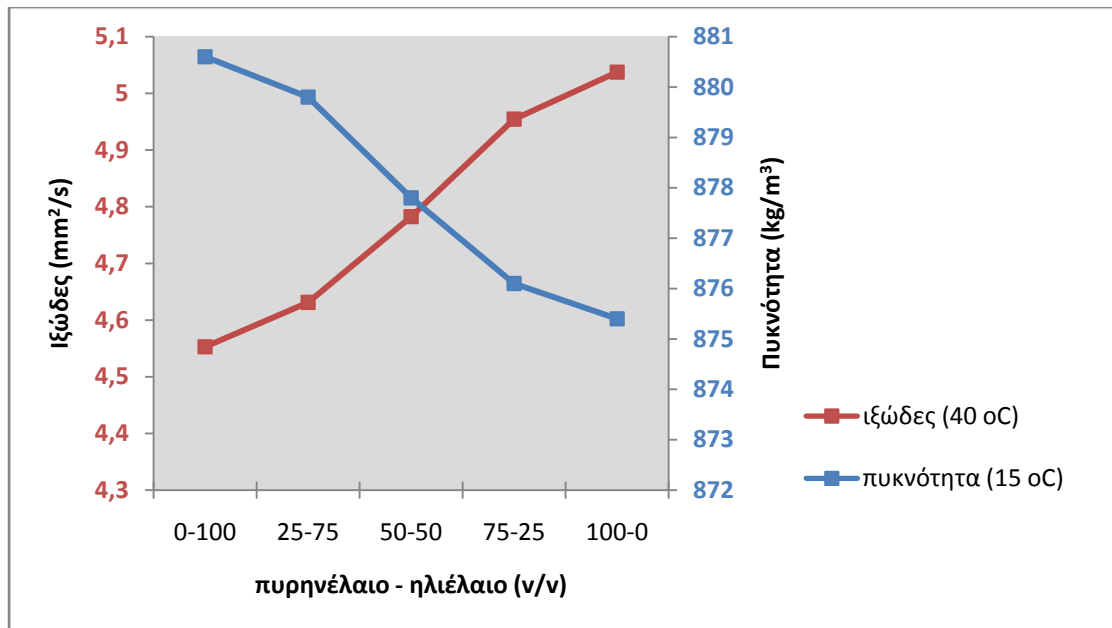
Διάγραμμα 5-24: Συσχέτιση αυξητικών τάσεων σε Rancimat και PetroOxy για τα BHT και DTBHQ.

5.3.2 Συμπεριφορά φυσικών ιδιοτήτων στα μίγματα

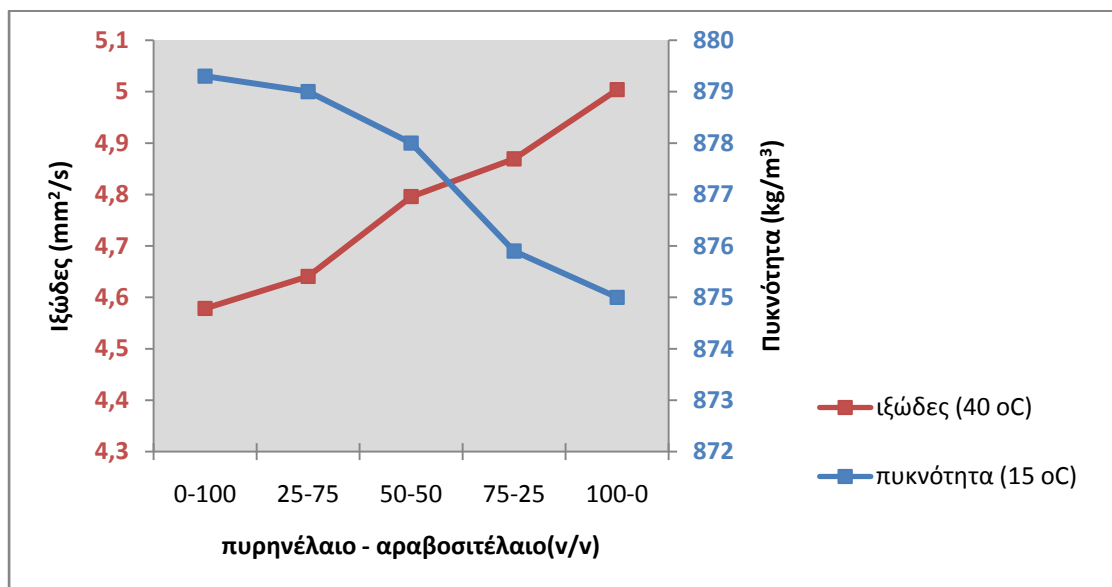
Το ιξώδες και η πυκνότητα παρουσιάζουν μία αναλογική συμπεριφορά κατά την δημιουργία των μιγμάτων, καθώς κυμαίνονται μεταξύ των δύο ακραίων τιμών των επιμέρους συστατικών. Παρατηρείται ότι αν και το καθαρό βιοντήζελ από πυρηνέλαιο διαθέτει ιξώδες ελαφρώς πάνω από το ελάχιστο όριο των 5 mm²/s, η ανάμιξή του με βιοντήζελ από άλλες πηγές οδηγεί σε προϊόν εντός των ορίων (διαγράμματα 5-23, 5-24, 5-25).



Διάγραμμα 5-25: Ιξώδες και πυκνότητα μίγματος FAEE πυρηνέλαιου – βαμβακέλαιου.



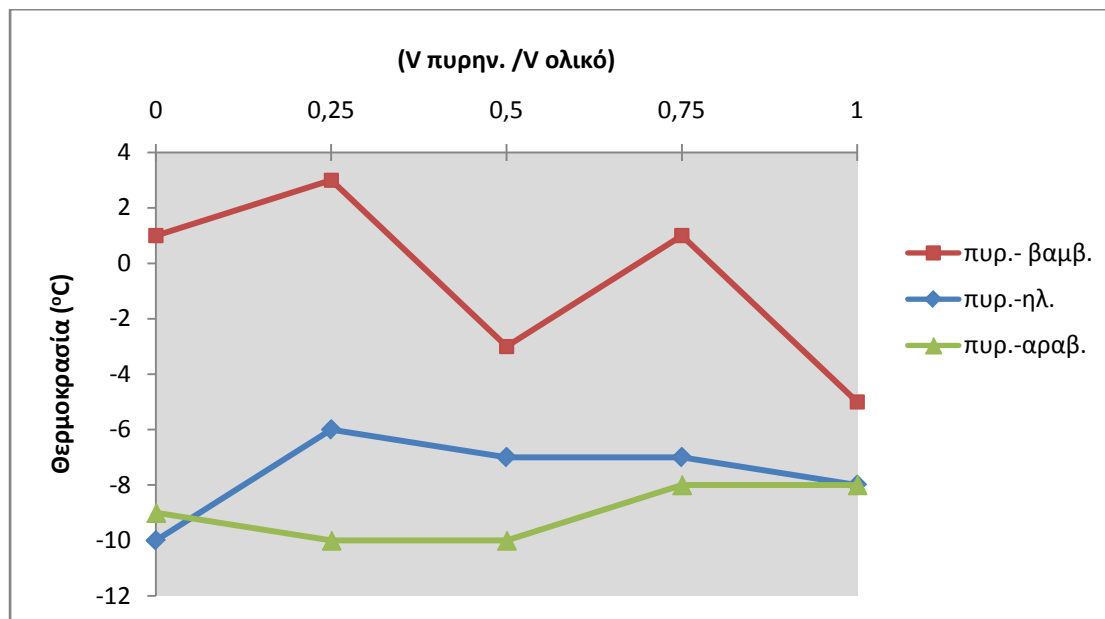
Διάγραμμα 5-26: Ιξώδες και πυκνότητα μίγματος FAEE πυρηνέλαιου – ηλιέλαιου.



Διάγραμμα 5-27: Ιξώδες και πυκνότητα μίγματος FAEE πυρηνέλαιου – αραβοσιτέλαιου.

Το CFPP είναι άλλη μία φυσική παράμετρος που εξαρτάται από την πρώτη ύλη που προέρχεται το βιοντήζελ και άρα η ανάμιξη διαφορετικών βιοντήζελ επιφέρει διαφοροποιήσεις στην τιμή του. Η συμπεριφορά των μιγμάτων ωστόσο δεν μπορεί να προβλεφθεί καθώς σε άλλες περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση και σε άλλες μείωση της τιμής, σε σχέση με τις τιμές των καθαρών βιοντήζελ. Σε κάθε περίπτωση οι διαφοροποιήσεις κυμαίνονται σε ένα εύρος δύο βαθμών πάνω ή κάτω

από τις τιμές των καθαρών βιοντήζελ. Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν και έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα.



Διάγραμμα 5-28: CFPP μιγμάτων FAEE

Η οξύτητα των μιγμάτων ακολουθεί την οξύτητα των καθαρών συστατικών και βρίσκεται και αυτή μέσα στα όρια του προτύπου EN 14214. Η μέτρηση του αριθμού οξύτητας για δείγματα που περιείχαν αντιοξειδωτικά έδειξε ότι αυτός δεν ξεπέρασε το όριο, υπήρχε όμως αύξηση για ποσότητες που ξεπερνούσαν τα 4000 ppm. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι μετρήσεις αριθμού οξύτητας για τις περιπτώσεις που είχαν προστεθεί μεγάλες ποσότητες αντιοξειδωτικού. Γενικά όσο πιο αποδοτικό είναι ένα αντιοξειδωτικό τόσο μεγαλύτερη αναμένεται να είναι και η δράση του ως οξύ καθώς οι υδροξυλομάδες του αντιοξειδωτικού είναι πρακτικά και δότες πρωτονίων.

Πίνακας 5-28: Αριθμοί οξύτητας για μεγάλες ποσότητες αντιοξειδωτικών

Τύπος FAEE	ηλιέλαιο	25 πυρ.-75 ηλιέλαιο	50 πυρ.- 50 αραβοσιτέλαιο	25 πυρ.- 75 αραβοσιτέλαιο	βαμβακέλαιο
Χωρίς αντιοξειδωτικά	0,34	0,34	0,39	0,39	0,39
4000 ppm BHT	0,39	-	-	-	0,5
6000 ppm BHT	0,45	-	-	-	-
4000 ppm DTBHQ	0,34	0,45	-	-	-
6000 ppm DTBHQ	-	-	0,5	-	0,45
8000 ppm DTBHQ	0,45	-	-	0,45	-

6 Συμπεράσματα

6.1 Αιθανόλυση σε δύο στάδια

Η χρήση αιθανόλης για την παρασκευή βιοντήζελ φαίνεται να είναι το ίδιο αποτελεσματική με την χρήση μεθανόλης, καθώς από όλα τα πειράματα που έγιναν με τις βέλτιστες συνθήκες προέκυψε βιοντήζελ που πληρούσε τις προδιαγραφές του EN 14214 όσον αφορά την περιεκτικότητα σε εστέρες, την πυκνότητα, και το κινηματικό ιξώδες. Η αναλογία αλκοόλης – ελαίου επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος και για την περίπτωση της αιθανόλης αυτή φαίνεται να είναι σε ένα εύρος 9:1 - 12:1. Για αναλογία 6:1 το τελικό προϊόν παρουσιάζει μικρό εστερικό περιεχόμενο που οφείλεται σε μικρή μετατροπή κατά την αντίδραση. Αυτό αποτυπώνεται και στο κινηματικό ιξώδες που για την περίπτωση της μετεστεροποίησης UCO με αναλογία 6:1 ήταν πάνω από το όριο του EN 14214. Για μεγάλες πάλι αναλογίες παρατηρείται επίσης μικρότερη μετατροπή καθώς μέρος του καταλύτη μεταφέρεται μέσω της μεγάλης διαλυτότητας της αιθανόλης στην γλυκερινική φάση, όπου και αδρανοποιείται, ή καταναλώνεται σε αντιδράσεις σχηματισμού σαπώνων.

Η τεχνική της αντίδρασης των δύο σταδίων βοήθησε κατά την παραγωγή, ώστε να προκύψει βιοντήζελ υψηλής μετατροπής και με ελάχιστες απώλειες κατά τον εξευγενισμό. Συγκριτικά με τα αποτελέσματα παλαιότερης εργασίας πάνω στην αιθανόλυση σε ένα στάδιο, προέκυψαν καλύτερες αποδόσεις σε τελικό προϊόν και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε εστέρες. Επίσης για την μετεστεροποίηση σε ένα στάδιο είχαν αναφερθεί προβλήματα με την διαδικασία των εκπλύσεων καθώς ήταν έντονη η δημιουργία γαλακτωμάτων κατά την επαφή του νερού με το προϊόν. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στην παρούσα εργασία, καθώς εδώ το τελικό προϊόν περιέχει λιγότερη αιθανόλη και γλυκερίνη στην εστερική φάση. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση της γλυκερίνης στο τέλος του πρώτου σταδίου και στην σταδιακή προσθήκη της αιθανόλης.

6.2 Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από διάφορα έλαια

Εξετάστηκε η οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ από τέσσερις διαφορετικές πρώτες ύλες, αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και πυρηνέλαιο. Η σειρά οξειδωτικής σταθερότητας που προέκυψε είναι: πυρηνέλαιο > αραβοσιτέλαιο > βαμβακέλαιο > ηλιέλαιο. Η παραπάνω κατάταξη συμφωνεί με το προφίλ των

εστέρων που περιέχει κάθε βιοντήζελ (Πίνακας 4-1), καθώς όπως αναμένεται, βιοντήζελ με υψηλό περιεχόμενο σε ακόρεστους και πολυακόρεστους εστέρες λιπαρών οξέων διαθέτει και χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα. Αν εφαρμοστούν στις εξισώσεις που περιγράφουν τους δείκτες οξειδωτικότητα (OX), APE, BAPE και OSI οι τιμές του πίνακα των προφίλ των εστέρων για το κάθε βιοντήζελ, προκύπτουν αποτελέσματα ποιοτικά σύμφωνα με τα πειραματικά:

Πίνακας 6-1: Δείκτες οξειδωτικής σταθερότητας για τα βιοντήζελ που παρασκευάστηκαν.

Δείκτης	Αραβοσιτέλαιο	Ηλιέλαιο	Βαμβακέλαιο	Πυρηνέλαιο
OX Εξίσωση: (3-12)	0,465	0,614	0,516	0,145
APE Εξίσωση (3-9)	158,96	182,06	139,2	164,6
BAPE Εξίσωση (3-10)	45,79	60,76	51,2	13,1
OSI Εξίσωση (3-11)	1,85	1,176	1,61	3,32
Μέση IP (h)	4	1	2,1	9,3

Το πυρηνέλαιο με τον καλύτερο δείκτη OX διαθέτει και την καλύτερη σταθερότητα στην οξείδωση, όπως αναμένεται άλλωστε, καθώς διαθέτει μόλις 12% πολυακόρεστα λιπαρά.

6.3 Δοκιμή αντιοξειδωτικών και συνδυασμός αυτών

Τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν επέδειξαν όλα την ίδια σειρά αποτελεσματικότητας ανεξάρτητα της προέλευσης του βιοντήζελ. Η σειρά αυτή είναι $A1 > A2 > BHT > DTBHQ > A3$. Μόνο για την περίπτωση του αραβοσιτέλαιου βρέθηκε $A3 > DTBHQ$. Για το αραβοσιτέλαιο η προσθήκη DTBHQ σε μικρές ποσότητες όχι μόνο δεν αυξάνει την οξειδωτική σταθερότητα αλλά φαίνεται να έχει και τα αντίθετα αποτελέσματα, επιταχύνοντάς την. Το μη λογικό αυτό φαινόμενο φαίνεται να ξεπερνιέται όταν το DTBHQ προστίθεται σε ποσότητες από 4000 ppm και πάνω. Μία εξήγηση θα μπορούσε να δοθεί σχετικά με φαινόμενα ανταγωνισμού μεταξύ του DTBHQ και φυσικών ή τεχνητών αντιοξειδωτικών που μπορεί να περιέχονται στο αρχικό έλαιο και δεν γνωρίζουμε. Από τα μη εμπορικά αντιοξειδωτικά το A1 που ήταν και το πιο αποτελεσματικό, διαθέτει δύο υδροξυλομάδες στον βενζολικό δακτύλιο, επαληθεύοντας την θεωρία του

μηχανισμού δράσης των αντιοξειδωτικών, όπου οι υδροξυλομάδες δρουν ως δότες πρωτονίων για την σταθεροποίηση των δραστικών ριζών. Επιπλέον το γεγονός ότι η δεύτερη υδροξυλομάδα βρίσκεται σε θέση –όρθο οδηγεί σε πρόσθετη σταθεροποίηση του αντιοξειδωτικού μέσω ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου και απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου (φαινόμενο συντονισμού). Αντίθετα το DTBHQ που και αυτό διαθέτει δύο υδροξυλομάδες στο μόριό του είχε πολύ χειρότερα αποτελέσματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι η δεύτερη υδροξυλομάδα βρίσκεται σε θέση –πάρα, οδηγώντας σε ασταθή συμπεριφορά. Στα πειράματα που έγιναν με τον συνδυασμό των δύο εμπορικών αντιοξειδωτικών δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα συνέργειας, αλλά μάλλον τα δύο αντιοξειδωτικά έδρασαν ανταγωνιστικά και η σταθερότητα ήταν χειρότερη από ότι αν προσθέτονταν μόνο το ένα.

6.4 Δημιουργία μιγμάτων βιοντήζελ

Η ανάμιξη βιοντήζελ διαφορετικής προέλευσης μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία μίγματος με βελτιωμένη οξειδωτική σταθερότητα αν το ένα από τα δύο συστατικά διαθέτει ήδη υψηλή τιμή σταθερότητας. Το πυρηνέλαιο αποδείχθηκε ιδανικό συστατικό για την δημιουργία τέτοιων μιγμάτων, καθώς σε αναλογία 1:1 διπλασίασε την σταθερότητα μίγματος με ηλιέλαιο και αύξησε σε ποσοστό πάνω από 50% την σταθερότητα μίγματος με βαμβακέλαιο και αραβοσιτέλαιο. Το ότι η πρώτη ύλη της παραγωγής του είναι μη εδώδιμο έλαιο και μάλιστα προέρχεται από απόβλητα της παραγωγικής διαδικασίας του ελαιολάδου, κάνουν την χρήση του ακόμα πιο ελκυστική, καθώς δίνει λύση σε δύο διαφορετικά προβλήματα, αυτό της χρήσης φτηνών και μη εδώδιμων ελαίων και αυτό της διάθεσης αποβλήτων. Στην Ελλάδα εκτιμάται ότι παράγονται ετησίως 40000 τόνοι πυρηνέλαιου με τιμή 0,6 € το λίτρο για το ακατέργαστο προϊόν. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της παραγωγής διατίθεται σήμερα στην βιομηχανία σαπουνιού και για δημιουργία χαμηλής ποιότητας εδώδιμων μιγμάτων με ελαιόλαδο. Ωστόσο η χρήση του ως εδώδιμο έλαιο είναι προβληματική καθώς περιέχει μεγάλο ποσοστό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων οι οποίοι έχουν κριθεί επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία [108].

6.5 Σύγκριση Rancimat – PetroOxy

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με τις δύο μεθόδους μπορούν να συσχετιστούν μόνο κατά περίπτωση, καθώς τα δύο αντιοξειδωτικά που δοκιμάστηκαν είχαν διαφορετική συμπεριφορά. Οι πολύ πιο έντονες συνθήκες μέτρησης του

PetroOxy δίνουν πολύ πιο γρήγορες μετρήσεις, περιλαμβάνουν δε όλα τα στάδια της οξείδωσης, σε αντίθεση με την μέθοδο Rancimat που μετράει ουσιαστικά μόνο τα πτητικά προϊόντα αυτής. Ειδικά η συμπεριφορά του DTBHQ φαίνεται να είναι πολύ διαφορετική όταν το δείγμα μετριέται με την μέθοδο PetroOxy. Τα αποτελέσματα αυτά που συμφωνούν και με προηγούμενες μελέτες [109] δείχνουν ότι ενώ η προσθήκη DTBHQ αυξάνει την σταθερότητα κατά Rancimat, δεν επηρεάζει ή ακόμα και μειώνει την σταθερότητα κατά την μέτρηση με PetroOxy. Αντίθετα το BHT φαίνεται να έχει παρόμοια συμπεριφορά και με τις δύο μεθόδους. Προκειμένου να μπορέσει να θεσπιστεί ένα όριο για τις μετρήσεις με την μέθοδο PetroOxy θα πρέπει να ερευνηθεί το κατά πόσο αλλάζει η συμπεριφορά ορισμένων αντιοξειδωτικών όταν αυτά υποβάλλονται στις έντονες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας της μεθόδου. Δεδομένου ότι στην πράξη η οξείδωση συμβαίνει υπό ατμοσφαιρική πίεση και κανονικές θερμοκρασίες θα πρέπει να εξεταστεί πώς αυτή συνδέεται με την ταχεία οξείδωση που συμβαίνει στην μέθοδο PetroOxy.

7 Βιβλιογραφία

1. Srivastava A., Prasad R.. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **4** (2000) pp. 111-133.
2. Issariyakul T., Dalai A. K.. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **31**, (2014), pp. 446–471.
3. Fazal M.A., Haseeb A.S.M.A., Masjuki H.H.. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **15**, (2011), pp. 1314–1324.
4. Demirbas A.. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*. **35**, (2007), pp. 4661–4670.
5. Cerveró J. M., Coca J., Luque S.. Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasas y Aceites*. **59** (2008), pp. 76-83.
6. Demirbas A.. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. **50**, (2009), pp. 14–34.
7. Janaun J., Ellis N.. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **14**, (2010), pp. 1312–1320.
8. Schwab A. W., Bagby M., Freedman B.. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*. **66**, (1987), pp. 1372-1378.
9. Meher L.C., Sagar V. D., Naik S.N.. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **10**, (2006), pp. 248-268.
10. Ma F., Hanna M. A.. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. **70**, (1999), pp. 1-15.
11. Gerpen J. V., Knothe G.. The Biodiesel Handbook. *Champaign, IL: AOCS Press.*, 2005.
12. Leung D. Y. C., Wu X., Leung M.K.H.. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **87**, (2010), pp. 1083–1095.

13. Pasqualino J.C., Montane D., Salvado J.. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. *Biomass Bioenergy*. **30**, (2006), pp. 874–879.
14. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the council.
15. Bozbas K.. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **12**, (2008), pp. 542–552.
16. EN 14214. Liquid petroleum products- Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications – requirements and test methods. April 2012.
17. Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L.. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*. **61**, (1984), pp. 1638–43.
18. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G.. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. *J Am Oil Chem Soc*. **72**, (1995), pp. 1155–60.
19. Encinar J.M., González J.F., Rodríguez-Reinares A.. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*. **88**, (2007), pp. 513–522.
20. Mendow G., Veizaga N.S., Querini C.A.. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst. *Bioresource Technology*. **102**, (2011), pp. 6385–6391.
21. Marjanovic A.V., Stamenkovic O.S., Todorovic Z.B., Lazic M.L., Veljkovic V.B.. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*. **89**, (2010), pp. 665–671.
22. Zhou W., Konar S.K., Boocock D.G.B.. Ethyl ester from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*. **80**, (2003), pp. 367–71.

23. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez J.J., Tajedor A.. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels*. **16**, (2002), pp. 443–50.
24. Clark S.J., Wagner L., Schrock M.D., Piennaar P.G.. Methyl and Ethyl Soybean Esters as Renewable Fuels for Diesel Engines. *JAACS*, **61**, (1984), pp. 1632-1638.
25. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Walker T.. Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. *Biomass and bioenergy*. **34**, (2010), pp. 14 – 20.
26. Makareviciene V., Janulis P.. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Renewable Energy*. **28**, (2003), pp. 2395–2403.
27. Peterson C.L., Reece D.L.. Emissions Tests with an On-Road Vehicle Fueled with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed Oil. ASAE paper no.946532. (1994), St. Joseph, MI.
28. Peterson C., Reece D.L., Thomson J.C., Beck S.M., Chase C. Ethyl ester of rapeseed used as a biodiesel fuel. - A case study. *Biomass and Bioenergy*. **10**, (1996), pp. 331-336.
29. Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H.. Transesterification kinetics of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc*. **63**, (1986), pp. 1375–80.
30. Mittelbach M., Trathnigg B.. Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Fat Sci Technol*. **4**, (1990), pp. 145–8.
31. Anastopoulos G., Zannikou Y., Stournas S., Kalligeros S.. Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies*. **2**, (2009), pp. 362-376.
32. Mendow G., Veizaga N.S., Sanchez B.S., Querini C.A.. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol. *Bioresource Technology*. **102**, (2011), pp. 10407–10413.

33. Breccia A., Esposito B., Breccia G., Fratadocchi, Fini A., Reaction Between Methanol and Commercial Seed Oils Under Microwave Irradiation. *J. Microwave Power Electromagn. Energy.* **34**, (1999), pp. 3-8.
34. Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y.. Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Ultrasonic Irradiation. *Chem. Lett.* **32**, (2003), pp. 716–717.
35. Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B.. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. *Fuel* **90**, (2011), pp. 3141–3155.
36. Kucek K.T., Aparecida Z.M., Cesar-Oliveira F., Wilhelm H.M., Ramos Z.L.P.. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. *J Amer Oil Chem Soc.* **84**, (2007), pp. 385–392.
37. Krisnamkura K., Simamaharnnop R.. Continuous transesterification of palm oil in an organic solvent. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69**, (1992), pp. 166-169 .
38. Korus R.A., Hoffman D.S., Barn N., Peterson C.L., Drown D.C.. Transesterification Process to manufacture ethyl ester of rape oil. *Proceedings of First Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture, and Industry* (Burlington VT USA), NREL, Golden CO USA.
39. Vicente G., Martinez M., Aracil J.. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology.* **92**, (2004), pp. 297–305.
40. Dorado M.P., Ballesteros E., Mittelbach M., López F.J.. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy Fuels.* **18**, (2004), pp. 1457–1462.
41. Sabudak T., Yildiz M.. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. *Waste Management.* **30**, (2010), pp. 799–803.
42. Predojevic Z.J.. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel.* **87**, (2008), pp. 3522–3528.

43. Gerpen J.V.. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* **86**, (2005), pp. 1097– 1107.
44. He H.Y., Guo X., Zhu S.L.. Comparison of Membrane Extraction with Traditional Extraction Methods for Biodiesel Production. *JAACS*, **83**, (2006), pp. 457-460.
45. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez-Reinares A.. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, (2005), pp. 5491-5499.
46. Leung D.Y.C., Guo Y.. Transesterification of neat and used frying oil : Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*. **87**, (2006), pp. 883–890.
47. Fukuda H., Kond A., Noda H.. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Bioscience. Bioeng.* **92**, (2001), pp. 405-416.
48. Cernoch M., Hajek M., Skopal F.. Ethanolysis of rapeseed oil – Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases. *Bioresource Technology*. **101**, (2010), pp. 2071–2075.
49. <http://lipidlibrary.aocs.org/processing/silica/index.htm>.
50. McCormick R.L., Ratcliff M., Moens L., Lawrence R.. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology*. **88**, (2007), pp. 651–657.
51. Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*. **88**, (2007) pp. 669–677.
52. Pullen J., Saeed K.. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. *Fuel Processing Technology*. **125**, (2014), pp. 223–235.
53. Jakeria M.R., Fazal M.A., Haseeb A.S.M.A.. Influence of different factors on the stability of biodiesel : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **30**, (2014), pp. 154–163.

54. Pullen J., Saeed K.. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **16**, (2012), pp. 5924–5950.
55. Mittelbach M., Worgetter M., Pernkopf J., Junek H.. Diesel fuel derived from vegetable oils: Preparation and use of rape oil methyl ester. *Energy in agriculture*. **2**, (1983), pp. 369-384.
56. Knothe G., Dunn R.O.. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists Society*. **80**, (2003), pp. 1021–6.
57. Aquino I.P., Hernandez R.P.B., Chicoma D.L., Pinto H.P.F., Aoki I.V.. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. *Fuel*. **102**, (2012), pp. 795–807.
58. Sarin A., Arora R., Singh N.P., Sharma M., Malhotra R.K.. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. *Energy*. **34**, (2009), pp. 1271–1275.
59. Du Plessis, L.M., J.B.M. De Villiers, and W.H. van der Walt, Stability Studies on Methyl and Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflower Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62**, (1985), pp. 748–752.
60. Thompson T.C., Peterson C.L., Reece D.L., Bech S.M.. Two year storage study with methyl and ethyl esters of rapeseed. *Trans. Am. Soc. Ag. Eng.* **41**, (1998), pp. 931-9.
61. Bondioli P., Gasparoli A., Lanzani A., Fedeli E., Veronese S., Sala M.. Storage Stability of Biodiesel. *JAACS*. **72**, (1995), pp. 699–702.
62. Bouaid A., Martinez M., Aracil J.. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*. **86**, (2007), pp. 2596–2602.
63. Leung D.Y.C., Koo B.C.P., Guo Y.. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*. **97**, (2006), pp. 250–256.
64. Mittelbach M., Gangl S.. Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil. *JAACS*. **78**, (June 2001), pp. 573–577.

65. Graboski M.S., Mc. Cormick R.L.. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. **24**, (1998), pp. 125–64.
66. Pethkar R.V., Urunkar S.A., Kulkarni P.D.. Effect of Biodiesel on Diesel Engine Performance, Lubricants and Emissions -A Review. *IJAuERD* **3**, (2013), pp. 43-50.
67. Terry B., McCormick R., Natarajan M.. Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability. *SAE Technical Paper 2006-01-3279* (2006).
68. Bannister C.D., Chuck C.J., Bounds M., Hawley J.G.. Oxidative stability of biodiesel fuel. Proceedings of the institution of mechanical engineers. Part D. *Journal of automobile engineering*. **225**, (2010), pp. 1–16.
69. Yamane K., Kawasaki K., Sone K., Hara T., Prakoso T.. Oxidation stability of biodiesel and its effects on diesel combustion and emissions characteristics. *International Journal of Engine Research*. **8**, (2007), pp. 307–19.
70. Manufacturers. Fatty acid methyl ester fuels – diesel fuel injection equipment manufacturers common position statement – issued Jan2007. Available from : <http://www.motorconsult.co.uk/images/stories/news/fame%20statement%20march%202007.pdf>S.
71. Monyem A., Gerpen V.J.H.. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*. **20**, (2001), pp. 317–25.
72. Knothe G.. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. *Energy & Environmental Science*. **2**, (2009), pp. 759–766.
73. Knothe G.. “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy & Fuels*. **22**, (2008), pp. 1358–1364.
74. Refaat A. A.. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* **6**, (2009), pp. 677-694.
75. Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*. **86**, (2005), pp. 1059–70.

76. Ramos M.J., Maria Fernandez C.M., Casas A., Rodriguez L., Perez A.. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology* **100**, (2009), pp. 261–8.
77. Gunstone F.D.. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. *JAOCS*, **61**, no. 2 (February 1984).
78. Yaakob Z., Narayanan B. N., Padikkaparambil S., SuryaUnni K., Akbar M. P.. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **35**, (2014), pp. 136–153.
79. Waynick J.A. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. *Subcontractor report, National Renewable Energy Laboratory ,SwRIs Project No.08-10721*, 2005.
80. Pospisil D.J., Klemchuk P.P.. Oxidation inhibition in organic materials. *CRC Press*. (1990).
81. De Sousa L.S., de Moura C.V.R, de Oliveira J.E., de Moura E.M.. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. *Fuel*. **134**, (2014), pp. 420–428.
82. Liang Y.C., May C., Foon C., Ngan M., Hock C., Basiron Y.. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. *Fuel* **85**, (2006), pp. 867–70.
83. Frohlich A., Schober S. The influence of tocopherols on the oxidation stability of methylesters. *J Am Oil Chem Soc*. **84**, (2007), pp. 579–85.
84. Tang H., Wang A., Salley S.. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *J Am Oil Chem Soc*. **85**, (2008), pp. 373–82.
85. Schober S., Mittelbach M.. The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*. **106**, (2004), pp. 382–9.
86. Fattah I.M., Masjuki H.H., Kalam M.A., Hazrat M.A., Masum B.M., Imtenan S., Ashraful A.M.. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **30**, (2014), pp. 356–370.

87. Focke W.W., I. van der Westhuizen., Grobler A.B.L, Nshoane K.T., Reddy J.K., Luyt A.S.. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel*, **94**, (2012), pp. 227–233.
88. Domingos A.K., Saad E.B., Vechiatto W.W.D., Wilhelm H.M., Ramos L.P.. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel). *J. Braz. Chem. Soc.* **18**, (2007), pp. 416-423.
89. Dunn R.O.. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*. **86**, (2005), pp. 1071–1085.
90. Chen Y.H., Luo Y.M.. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. *Fuel Processing Technology*. **92**, (2011), pp. 1387–1393.
91. Xin J., Imahara H., Saka S.. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. *Fuel*. **88**, (2009), pp. 282–286.
92. Cosgrove J.P., Church D.F., Pryor W.A.. The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids*. **22**, (1987), pp. 299–304.
93. Dunn R.O.. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2**, (2008), pp. 304–318.
94. Knothe G.. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine number. *Am Oil Chem Soc.* **79**, (2002), pp. 847–54.
95. Knothe G.. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemist's Society*. **83**, (2006), pp. 823–33.
96. Jain S., Sharma M.P.. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **14**, (2010), pp. 1937–1947.
97. Tang H., Abunasser N., Wang A., Clark B.R., Wadumesthrige K., Zeng S., Kim M., Salley S.O., Hirschlieb G., Wilson J., Ng K.Y.S.. Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations. *Fuel*. **87**, (2008), pp. 2951–5.

98. Moser B.R.. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. *J Am Oil Chem Soc.* **86**, (2009), pp. 699–706.
99. Serqueira D.S., Fernandes D.M., Cunha R.R., Squissato A.L., Santos D.Q., Richter E.M., Munoz R.A.A.. Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. *Fuel*. **118**, (2014), pp. 16–20.
100. Ji-Yeon Park, Deog-Keun Kim, Joon-Pyo Lee, Soon-Chul Park, Young-Joo Kim, Jin-Suk Lee. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology*. **99**, (2008), pp. 1196–1203.
101. Sendzikiene E., Makareviciene V., Janulis P.. Oxidation stability of biodiesel fuel produced from fatty wastes. *Polish Journal of Environmental Studies* **14**, (2005), pp. 335-339.
102. Moser B.R.. Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. *Energy Fuels*. **22**, (2008), pp. 4301–4306.
103. Λάκκας Α. Διπλωματική εργασία: Παραγωγή και αξιολόγηση ιδιοτήτων αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων. Οκτώβριος 2012, Αθήνα.
104. Tavares M., Queiroz N., Santos I. M. G., Souza A. L., Cavalcanti E. H. S., Barros A. K. D., Rosenhaim R., Soledade L. E. B., Souza A. G. Sunflower biodiesel. Use of P-DSC in the evaluation of antioxidant efficiency. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **106**, (2011), pp. 575-579.
105. Dantas M.B., Albuquerque A.R., Barros A.K., Rodrigues Filho M.G., Antoniosi Filho N.R., Sinfrônio F.S.M., Rosenhaim R., Soledade L.E.B., Santos I.M.G., Souza A.G.. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel*. **90**, (2011), pp. 773–778.
106. Araújo S.V., Luna M.F.T., Rola Jr E.M., Azevedo D.C.S., Cavalcante Jr C.L.. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. *Fuel Processing Technology*. **90**, (2009), pp. 1272–1277.

107. Botella L., Bimbela F., Martín L., Arauzo J., Sánchez J.L. Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. *Frontiers in Chemistry Chemical Engineering*. **2**, (2014), article 43.
108. Che F., Sarantopoulos I., Tsoutsos T., Gekas V.. Exploring a promising feedstock for biodiesel production in Mediterranean countries: A study on free fatty acid esterification of olive pomace oil. *Biomass and bioenergy*. **36**, (2012), pp. 427-431.
109. Δεληγιάννης Α.Δ. Διδακτορική διατριβή: Διερεύνηση παραμέτρων παραγωγής βιοντήζελ (FAME-FAEE), (πρώτες ύλες, ομογενής - ετερογενής κατάλυση, επίδραση βελτιωτικών πρόσθετων). Απρίλιος 2013, Αθήνα.