



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

*Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών*

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΤΗΖΕΛ-ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σταύρος Α. Ντίνος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δ. Καρώνης  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2014

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο: «Επίδραση της Οξειδωσης στα Χαρακτηριστικά των Μειγμάτων Ντηζελ-Βιοντηζελ» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Φεβρουάριο του 2012 έως τον Ιούλιο του 2013.

Για την ανάθεση και την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη, υπεύθυνο αυτής της εργασίας ο οποίος με την πολύτιμη και ουσιαστική καθοδήγηση και τις συμβουλές του συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της.

Για τις συμβουλές και παρατηρήσεις ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ. Φανούριο Ζαννίκο, η βοήθεια του οποίου ήταν καταλυτική.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στα μέλη του εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων και των μετρήσεων και ιδιαίτερος στον Δρ. Γεώργιο Αναστόπουλο και την Υ.Δ. Δέσποινα Χείλαρη.

Πάνω από όλους ευχαριστώ τον Δρ. Γεώργιο Ντόντο για την αγαστή συνεργασία, την ανιδιοτελή βοήθεια καθώς και την άψογη καθοδήγηση για την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας.

Μέσα από την καρδιά μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που όλα αυτά τα χρόνια βρίσκεται δίπλα μου και με στηρίζει στις επιλογές μου καθώς και σε όλες τις δυσκολίες μου και να της αφιερώσω την παραπάνω εργασία.

Τελειώνοντας, ιδιαίτερη αναφορά οφείλω στην Έφη, την Ευγενία και το Σωτήρη, τους ανθρώπους που σε κάθε άσχημη στιγμή της δύσκολης καθημερινότητας κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής ήταν παρόντες και με βοήθησαν να συνεχίσω ακάθεκτος προς την ολοκλήρωση της.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2014

Σταύρος Α. Ντίνος

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....iv

ABSTRACT .....vi

## I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

1.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ-ΕΙΔΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	2
1.2. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	3
1.2.1. Ελάττωση περιβαλλοντικής ρύπανσης.....	3
1.2.2. Περιστολή της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα.....	4
1.2.3. Μείωση τοξικών καυσαερίων εκπομπής οχημάτων μεταφοράς.....	4
1.2.4. Μείωση της ενεργειακής εξάρτησης.....	5
1.2.5. Ανάπτυξη Γεωργίας.....	6

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΤΟΥ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΝΤΗΖΕΛ ΚΙΝΗΣΗΣ

2.1. ΣΥΜΒΑΤΙΚΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΝΤΗΖΕΛ.....	8
2.2. ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	10
2.2.1. Διεργασία Παραγωγής Βιοντήζελ.....	10
2.2.2. Απαιτήσεις, προδιαγραφές και μέθοδοι έλεγχου βιοντήζελ.....	14
2.2.3. Τα πλεονεκτήματα και οι “αδυναμίες” του βιοντήζελ.....	16
2.2.4. Οξειδωτική σταθερότητα.....	17
2.2.4.1. Επιπτώσεις της οξείδωσης του βιοντήζελ.....	19
2.2.4.2. Δράση αντιοξειδωτικών.....	21
2.2.4.3. Επιπτώσεις της οξείδωσης του βιοντήζελ.....	22
2.2.5. Λιπαντική Ικανότητα.....	24

## II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΣΚΟΠΟΣ .....	28
3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ (FAME).....	29
3.2.1. Πρώτες Ύλες.....	29
3.2.2. Επεξεργασία πρώτων υλών - Εξευγενισμός των ελαίων.....	31
3.2.3. Αντιδράσεις μετεστεροποίησης.....	31
3.2.4. Προετοιμασία μειγμάτων Ντήζελ/βιοντήζελ.....	34
3.3. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΤΗΖΕΛ-ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	38
3.3.1. Προσδιορισμός Οξειδωτικής Σταθερότητας.....	38
3.3.1.1. Μέθοδος Rancimat.....	38
3.3.1.2. Μέθοδος PetrOxy.....	40
3.3.2. Προσδιορισμός Υπόλοιπων Ποιοτικών Παραμέτρων.....	42
3.3.2.1. Κινηματικό Ιξώδες – Πυκνότητα.....	42
3.3.2.2. Αριθμός Οξύτητας.....	42
3.3.2.3. Λιπαντική ικανότητα.....	43
3.3.2.4. Υπέρυθρα Φάσματα.....	45

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΧΘΕΝΤΩΝ FAME.....	46
4.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΠΑΡΑΧΘΕΝΤΩΝ FAME.....	47
4.3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ B7.....	51
4.4. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ .....	56
4.4.1. Οξειδωτική σταθερότητα των FAME.....	56
4.4.2. Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7.....	58
4.5. ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΩΝ B7 ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	61

<b>4.6. ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ FAME/ULSD.....</b>	<b>63</b>
<b>4.6.1. Μεταβολή Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών.....</b>	<b>63</b>
<b>4.6.2. Κινηματικό Ιξώδες – Πυκνότητα.....</b>	<b>65</b>
<b>4.6.3. Αριθμός Οξύτητας.....</b>	<b>68</b>
<b>4.6.4. Λιπαντική ικανότητα.....</b>	<b>70</b>
<b>4.6.5. Υπέρυθρα Φάσματα.....</b>	<b>72</b>
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</u></b>	<b><u>76</u></b>
<b><u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</u></b>	<b><u>80</u></b>
<b><u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (I).....</u></b>	<b><u>82</u></b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το βιοντήζελ ή αλλιώς οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων συνιστούν το πιο ευρέως διαδεδομένο βιοκαύσιμο σε παγκόσμια κλίμακα το οποίο χρησιμοποιείται σε ανάμειξη με το συμβατικό ντήζελ κίνησης πετρελαϊκής προέλευσης. Παρά τα πλεονέκτημα που απορρέουν από τη χρήση του, το βιοντήζελ χαρακτηρίζεται από δομικές αδυναμίες με την κυριότερη από αυτές αν είναι η μειωμένη οξειδωτική του σταθερότητα σε σύγκριση με το πετρελαϊκό ντήζελ.

Με βάση τα παραπάνω η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στις επιπτώσεις που δύναται να επιφέρει η οξείδωση σε συγκεκριμένες ιδιότητες καθώς και στη σύσταση-χαρακτηριστικά διαφόρων μειγμάτων ντήζελ - βιοντήζελ. Παρασκευάστηκαν μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAMES) από οκτώ τύπους πρώτων υλών (φυτικών ελαίων) - με διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων - και συγκεκριμένα από τα: καστορέλαιο, βαμβακέλαιο, κραμβέλαιο υψηλού ερουκικού οξέος, φοινικέλαιο, πυρηνέλαιο, σησαμέλαιο, ηλιέλαιο και χρησιμοποιημένα τηγανέλαια. Το κάθε FAME αναμειχθηκε ξεχωριστά με τρία είδη συμβατικού ντήζελ κίνησης σε συγκέντρωση 7% κ.ο. - που είναι και η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN590. Τα πετρελαϊκά ντήζελ ήταν διυλιστηριακά δείγματα πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD) (χωρίς πρόσθετα) και προέρχονταν από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης έντονων συνθηκών το πρώτο (H/C), από μονάδα ήπιας υδρογονοπυρόλυσης το δεύτερο (MHC) και από μονάδα υδρογονοκατεργασίας (H/T) το τρίτο.

Τα παραπάνω μείγματα ντήζελ-βιοντήζελ αναλύθηκαν ως προς κάποια βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά τους και εν συνεχεία υπέστησαν οξείδωση σε συσκευή επιταχυνόμενης οξείδωσης RSSOT. Εν συνεχεία, τα οξειδωμένα μείγματα αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν οι μεταβολές που προέκυψαν σε ιδιότητες όπως το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα, ο αριθμός οξύτητας και η λιπαντική ικανότητα. Επιπροσθέτως, τόσο τα αρχικά όσο και τα οξειδωμένα δείγματα αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των φασμάτων ώστε να υποδειχθούν οι σχετικές ποιοτικές μεταβολές στη σύσταση των B7 μειγμάτων που προκύπτουν υπό την επίδραση έντονα οξειδωτικών συνθηκών.

Όσον αφορά την οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ παρατηρήθηκε ότι σε γενικές γραμμές οι χρόνοι επαγωγής των μειγμάτων αντικατοπτρίζουν μέχρι ενός σημείου την οξειδωτική συμπεριφορά των καθαρών μεθυλεστέρων, εντούτοις σημαντικό ρόλο φαίνεται να διαδραματίζει και η οξειδωτική σταθερότητα των επιμέρους πετρελαϊκών καυσίμων βάσης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, πάντως, ότι σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη του CAME αυξάνει θεαματικά την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου βάσης με το οποίο αναμείχθηκε.

Στη συνέχεια, η οξείδωση στην οποία υποβλήθηκαν τα μείγματα επηρέασε αισθητά τις ποιοτικές παραμέτρους που αφορούν στον αριθμό οξύτητας –την οποία και αύξησε αισθητά- και στο κινηματικό ιξώδες, ενώ μικρότερης κλίμακας ήταν οι αυξήσεις που παρατηρήθηκαν στις τιμές της πυκνότητας.

Αναφορικά με την επίδραση της οξείδωσης στη λιπαντική ικανότητα παρατηρήθηκε ότι τα οξειδωμένα μείγματα B7 παρουσίασαν υψηλότερη τριβολογική φθορά καθώς και συντελεστή τριβής σε σύγκριση με τα μη-οξειδωμένα αντίστοιχα δείγματα.

Κλείνοντας, η ανάλυση των φασμάτων FTIR έδειξε ότι υπό την επίδραση της διαδικασίας οξείδωσης οι κύριες μεταβολές στη δομή των μειγμάτων B7 έχουν να κάνουν με την ελάττωση της απορρόφησης στη χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων και στη σταδιακή ανάπτυξη κορυφής στις ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων.

# **ABSTRACT**

Biodiesel is nowadays the most widely used biofuel overall. It is an alternative renewable fuel that comprises of Fatty Acid Methyl Esters and it is utilized in mixing ratios with conventional petroleum diesel fuel. Although several advantages follow its use, however it also has some drawbacks with the most important being its susceptibility in oxidative deterioration.

Based on the above, the present thesis focused on the impact of oxidation on various quality parameters and on the composition - characteristics of different mixtures of diesel - biodiesel . Fatty acid methyl esters (FAMEs) were prepared from eight different types of fatty oils - each with different fatty acids profile - such as: castor oil, cottonseed oil , high erucic acid rapeseed oil , palm oil , sesame oil , sunflower oil and used cooking oil. Each FAME was blended separately with three types of conventional diesel in mixing ratio of 7 % v/v - , which is the maximum allowable content of biodiesel according to European standard EN590. The ULSD samples were obtained from local refineries and were free of additives. They were taken from the first one from a severe hydrocracking unit (H / C), the second from a mild hydrocracking unit (MHC) and the third from a hydrotreater (H / T).

These diesel - biodiesel blends were analyzed concerning some key quality characteristics and they were subsequently subjected to oxidation in a RSSOT unit under accelerated oxidation conditions. Subsequently, the oxidized mixtures were analyzed in order to identify alteration due to oxidation in key parameters such as the kinematic viscosity , the density , the acid number and lubricity . Furthermore , both the original and oxidized samples were analyzed in an FTIR apparatus and a comparison of the spectra was made so as to indicate the relevant qualitative changes in the composition of mixtures B7 under the influence of strongly oxidizing conditions .

With regards to the oxidation stability of diesel / biodiesel blends it was observed that in general induction times of the mixtures reflect the oxidative behavior of pure methylesters , however the oxidative stability of the individual base fuel oil also seem to play an important role. It is noteworthy , however, that -in all cases- the addition of



CAME dramatically increases the oxidative stability of the base fuel to which it was blended.

The oxidative deterioration of the mixtures significantly affected the quality parameters, such as acid number - which also increased significantly - and kinematic viscosity, while smaller increases were observed in the density values.

Regarding the effect of oxidation on the lubricity, it was observed that the oxidized mixtures B7 had a higher tribological wear and coefficient of friction compared to non-oxidized samples respectively.

Finally, the analysis of the FTIR spectra revealed that -under the influence of the main oxidation process- the structure of B7 mixtures changes. The main detections have been a decrease of the absorption band of the esters' group along with an gradual evolution of absorption peaks in the characteristic band of the carbonyls (acids, ketons, aldehydes).

# I: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα

### 1.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ-ΕΙΔΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

Τα βιοκαύσιμα είναι καύσιμα των οποίων η πρώτη ύλη που ονομάζεται βιομάζα, περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικό προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς. Ειδικότερα, η βιομάζα για ενεργειακούς σκοπούς, περιλαμβάνει κάθε τύπο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή στερεών, υγρών και/ή αέριων καυσίμων.

Στην πράξη υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας: οι υπολειμματικές μορφές και η βιομάζα που παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες.

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Αγροτικά υπολείμματα (άχυρα, κλαδέματα κ.ά.).
- Δασικά υπολείμματα (υλοτομία, καθαρισμοί).
- Υπολείμματα γεωργικών/δασικών βιομηχανιών (πυρηνόξυλο, πριονίδια)
- Απόβλητα κτηνοτροφίας (κοπριές, απόβλητα σφαγείων).
- Αστικά απόβλητα.
- Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων.

Οι ενεργειακές καλλιέργειες περιλαμβάνουν:

- Παραδοσιακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την παραγωγή βιοκαυσίμων/ενέργειας (π.χ. ελαιοκράμβη, σόγια, ηλίανθος κ.ά).
- Φυτά που δεν καλλιεργούνται, προς το παρόν, εμπορικά και το τελικό προϊόν τους προορίζεται για την παραγωγή βιοκαυσίμων/ενέργειας (π.χ. σόργο).

Υπάρχουν πολλά είδη βιοκαυσίμων (Σχήμα 1.1), αλλά εκείνα στα οποία η τεχνολογία έχει επικεντρωθεί, είναι το βιοντήζελ και η βιοαιθανόλη.

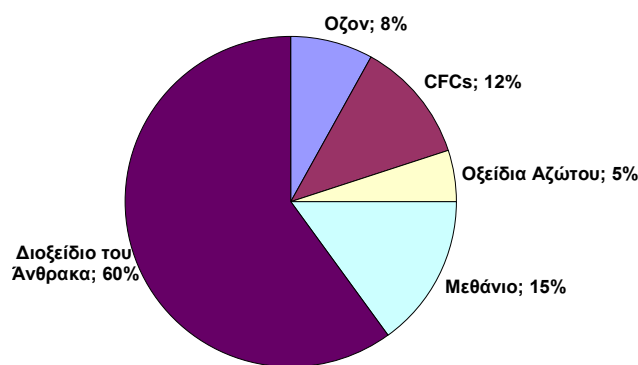
## 1.2. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

Τα βιοκαύσιμα παρέχουν πολλά πλεονεκτήματα και μπορούν να συμβάλουν καταρχήν στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος ελαττώνοντας κυρίως τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, μειώνουν την εξάρτηση από το πετρέλαιο συμβάλλοντας έτσι στην ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού και ταυτόχρονα παρέχουν και εναλλακτικές πηγές εισοδήματος στους αγρότες. Τα παραπάνω πλεονεκτήματα αναλύονται διεξοδικά στις επόμενες παραγράφους.

### 1.2.1. Ελάττωση περιβαλλοντικής ρύπανσης

Μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και που σχετίζονται με την ενέργεια που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του καυσίμου

Πριν τη βιομηχανική επανάσταση η τιμή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα της Γης ήταν 280 ppm. Ο ανθρωπίνος πολιτισμός θέλοντας να αναπτυχθεί βιομηχανικά, άντλησε από την γη κοιτάσματα πετρελαίου και άνθρακα και τα χρησιμοποίησε ως πρώτη ύλη για να κινήσει τον βιομηχανικό πολιτισμό. Καίγοντας αυτά τα κοιτάσματα προσθέτει επιπλέον ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα από αυτή που φυσιολογικά υπάρχει χάρις στο φαινόμενο της αναπνοής ζώων και φυτών. Η υπερφόρτωση της ατμόσφαιρας με το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και με άλλα βιομηχανικά αέρια, προκαλεί υπερθέρμανση του πλανήτη. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι φυσικό, ωστόσο ενισχύεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, η οποία συμβάλλει στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1 : Συμμετοχή των ανθρωπογενών ρύπων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

### 1.2.2. Περιστολή της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα

Στη θεωρία τα βιοκαύσιμα κατά την καύση τους ανακυκλώνουν το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα με τη φωτοσύνθεση κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού. Αντίθετα, η καύση των πετρελαιοειδών εκκλύει στην ατμόσφαιρα επιπλέον ποσότητες της ουσίας, οι οποίες βρίσκονταν θαμμένες υπόγεια για εκατομμύρια χρόνια. Στην πράξη όμως, η μείωση των εκπομπών από τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες είναι μικρότερη, γιατί η ανάπτυξη και η καλλιέργεια των φυτών απαιτεί τη χρήση συμβατικών καυσίμων. Έτσι, για την αποτελεσματική αξιολόγηση της παραγωγής ενός βιοκαυσίμου από μια συγκεκριμένη πρώτη ύλη πρέπει να υπολογίσει κάποιος και τον Συντελεστή Ορυκτής Ενέργειας (ΣΟΕ) που ορίζεται ως ο λόγος της ενέργειας που περιέχεται στο παραγόμενο καύσιμο (εκροή) προς την ενέργεια που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή του καυσίμου (εισροή). Όσο μεγαλύτερος υπολογίζεται ο ΣΟΕ για την παραγωγή κάποιου καυσίμου, τόσο πιο δραστική θα είναι και η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα που θα επιτευχθούν με την χρησιμοποίησή του. Ο ΣΟΕ για την βενζίνη και το πετρέλαιο ντήζελ είναι 0.8, για την αιθανόλη από καλαμπόκι είναι 1.36, για την αιθανόλη από σιτάρι και σακχαρότευτλα είναι 2, για την αιθανόλη από γλυκό σόργο είναι 2.2, για βιοντήζελ από ελαιοκράμβη είναι 2.5, για βιοντήζελ από σόγια είναι 3, για την αιθανόλη από σακχαροκάλαμο είναι 8, για βιοντήζελ από φοινικέλαιο είναι 9. Ενδεικτικά η χρησιμοποίηση του βιοντήζελ από φυτικά έλαια ως καύσιμο μεταφοράς, μειώνει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά 68%.

### 1.2.3. Μείωση τοξικών καυσαερίων εκπομπής οχημάτων μεταφοράς

Το πετρελαϊκό ντήζελ και η βενζίνη αποτελούνται από εκατοντάδες διαφορετικούς υδρογονάνθρακες, πολλοί από τους οποίους, όπως το βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλένιο, είναι τοξικοί και πτητικοί και απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της καύσης τους. Άλλες τοξικές ενώσεις που απελευθερώνονται είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, τα οξείδια του θείου και αιωρούμενα σωματίδια.

Η προσθήκη βιοντήζελ μειώνει τις εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις μειώνονται οι εκπομπές καπνού και σωματιδίων. Αύξηση παρατηρείται, κυρίως σε χαμηλά φορτία και

στροφές του κινητήρα. Η εκπομπή των οξειδίων του αζώτου έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές με πληθώρα αναφορών σχετικά με την αύξηση των εκπομπών αυτών. Η μείωση ή αύξηση των οξειδίων του αζώτου εξαρτάται από τον κύκλο οδήγησης, τον κινητήρα, και την παρουσία ή όχι καταλύτη. Η χρήση του βιοντήζελ μειώνει τις εκπομπές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, και αυξάνει τις εκπομπές ακρολεΐνης.

#### **1.2.4. Μείωση της ενεργειακής εξάρτησης**

Κατά τη σύνοδο κορυφής της Λισσαβόνας το Μάρτιο του 2000, οι ηγέτες των κυβερνήσεων της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) συμφώνησαν σ' ένα νέο στρατηγικό στόχο για την Ε.Ε.: να την αναδείξουν στην ανταγωνιστικότερη οικονομία του κόσμου έως το 2010. Επίκεντρο της νέας Ευρωπαϊκής Ενεργειακής πολιτικής είναι ο κύριος στρατηγικός ενεργειακός στόχος ότι η Ε.Ε. θα πρέπει να μειώσει τις εκπομπές των αερίων θερμοκηπίου κατά 20% μέχρι το 2020, σε σύγκριση με τα επίπεδα του 1990. Για την επίτευξη του κεντρικού στρατηγικού στόχου, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προτείνει παράλληλα, την επίτευξη τριών σχετιζόμενων στόχων, με ορίζοντα το 2020: βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 20%, αύξηση του ποσοστού διείσδυσης των ανανεώσιμων μορφών ενέργειας στο ενεργειακό μείγμα στο επίπεδο του 20% και αύξηση του ποσοστού των βιοκαυσίμων στις μεταφορές στο 10%. Σύμφωνα με μελέτες για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος χρησιμοποιώντας εγχώρια βιομάζα θα χρειαζόταν το 15% της καλλιεργήσιμης γης της ευρωπαϊκής ένωσης το οποίο δεν αποτελεί αποτρεπτικό παράγοντα.

Στην Ελλάδα, με νόμο που ψηφίστηκε το Νοέμβριο του 2005 (ν.3423/2005) εναρμονίζεται η Εθνική Νομοθεσία προς την Κοινοτική Οδηγία. Τα βασικότερα σημεία του νόμου αυτού είναι: Ο καθορισμός της συμμετοχής των βιοκαυσίμων και των άλλων ανανεώσιμων καυσίμων στην ελληνική αγορά σε ποσοστό 5,75% του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου που καταναλώνονται στον τομέα μεταφορών έως την 31η Δεκεμβρίου του 2010.

Η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης αναφορικά με τη διάδοση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών αντικατοπτρίζεται στις Οδηγίες 2009/28 και 2009/30 σύμφωνα με τις οποίες οι στόχοι για το έτος 2020 είναι αφενός μεν το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών να ανέλθει στο 10% (σε ενεργειακή βάση), και αφετέρου δε να

μειωθούν κατά 6% τα αέρια του θερμοκηπίου από καύσιμα που χρησιμοποιούνται στον τομέα των μεταφορών. Τα παραπάνω εμπλουτίζονται πλέον και με τις προτάσεις που έχει υποβάλλει πρόσφατα η ευρωπαϊκή επιτροπή αναφορικά με τον περιορισμό στο 5% ως το 2020 του ποσοστού των βασιζόμενων σε διατροφικές καλλιέργειες βιοκαυσίμων, καθώς και της αξιολόγησης αυτών με κριτήρια αειφορίας και επιπτώσεων από την έμμεση αλλαγή της χρήσης γης (ILUC). Σκοπός των τελευταίων είναι να προωθηθεί η ανάπτυξη των βιοκαυσίμων 2ης και μακροπρόθεσμα των 3ης γενιάς τα οποία δεν ανταγωνίζονται άμεσα προϊόντα προοριζόμενα για τη διατροφή και, ταυτόχρονα, είναι περισσότερο αειφόρα. Η ζήτηση του καυσίμου ντήζελ στην Ευρώπη εκτιμάται ότι θα αυξάνει τουλάχιστον μέχρι το 2020 - σε παγκόσμιο επίπεδο αναμένεται αύξηση της ζήτησης του ντήζελ κατά 85% μέχρι το 2040. Ταυτόχρονα όμως η Ευρώπη συνεχίζει να είναι ελλειμματική στην παραγωγή ντήζελ οδηγώντας σε ένα αρνητικό ισοζύγιο. Με βάση τα παραπάνω γίνεται κατανοητή η πολιτική που έχει ακολουθήσει η ευρωπαϊκή επιτροπή δίνοντας έμφαση κυρίως στην προώθηση του βιοντήζελ και γενικά των ανανεώσιμων υποκατάστατων του ντήζελ συγκριτικά με τα υπόλοιπα βιοκαύσιμα. Παρά το γεγονός της εισαγωγής των κριτηρίων αειφορίας/ILUC και της σταδιακής ανάδυσης των βιοκαυσίμων 2ης γενιάς, το βιοντήζελ (biodiesel) είναι και θα συνεχίσει να αποτελεί για καιρό το κυριότερο βιοκαύσιμο για τις επίγειες μεταφορές. Η μέγιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ στο καύσιμο ντήζελ ανέρχεται στο 7% κ.ο, (ευρωπαϊκή προδιαγραφή-EN590:2009) ενώ υπό το πρίσμα της περαιτέρω μείωσης των εκπομπών του CO<sub>2</sub> το ποσοστό υποκατάστασης έχει προταθεί να ανέλθει στο 10% κ.ο.

### **1.2.5. Ανάπτυξη Γεωργίας**

Με την εμφάνιση, των βιοκαυσίμων στο προσκήνιο προ τεσσάρων περίπου ετών, η απειλούμενη με εγκατάλειψη των αγρών (μετά τη δραστική μείωση των επιδοτήσεων της νέας Κοινής Αγροτικής Πολιτικής - ΚΑΠ) ελληνική γεωργία (σιτηρά, καλαμπόκια, τεύτλα, ηλίανθος, καπνά, κ.ά.), απέκτησε ένα παράθυρο στην προοπτική διάσωσης της.

Με αφορμή τη σχετική Οδηγία της Ε.Ε. για προώθηση των βιοκαυσίμων στις μεταφορές, ανοίγεται ένα μεγάλο πεδίο επιχειρηματικής δράσης που μπορεί να προσφέρει μεγάλη προστιθέμενη αξία στη γη και την εργασία του Έλληνα αγρότη. Στην παραγωγή βιοκαυσίμων από ειδικές καλλιέργειες φυτών μπορεί να βασιστεί το

μέλλον της ελληνικής γεωργίας. Η νέα τάση που «καθοδηγεί» την ελληνική γεωργία είναι οι ενεργειακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Κατά συνέπεια, οι παραδοσιακές καλλιέργειες μπορούν να μετατραπούν σε ενεργειακές. Το βιοντήζελ παράγεται από αγροτικά προϊόντα, όπως το ηλιέλαιο, το βαμβακέλαιο, ενώ το καπνέλαιο και το ντοματέλαιο αποτελούν πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές πρώτες ύλες. Ο νόμος για τα βιοκαύσιμα είναι σαφής: προτεραιότητα για την κατανομή βιοκαυσίμων έχουν οι εταιρείες, οι οποίες χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη ελληνικά ενεργειακά φυτά. Για παράδειγμα, όσον αφορά στην κατανομή του 2007, ορίστηκε ότι στο τελευταίο τρίμηνο το 30% των βιοκαυσίμων που θα παραδώσουν οι εταιρείες αυτές, θα πρέπει να προέρχεται από ελληνικά ενεργειακά φυτά. Για την παρασκευή βιοαιθανόλης, σημαντικό ρόλο αναμένεται να παίζει ο γλυκός σόργος, που έχει υψηλότερη στρεμματική απόδοση σε βιοαιθανόλη από το ζαχαρότευτλο, ενώ μετά από δοκιμαστικές καλλιέργειες δείχνει να ευδοκμεί στην Ελλάδα.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

# Το βιοντήζελ ως υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ κίνησης

### 2.1. ΣΥΜΒΑΤΙΚΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΝΤΗΖΕΛ

Το πετρέλαιο ντήζελ, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης που η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Οι κινητήρες αυτοί ονομάζονται κινητήρες ντήζελ από το όνομα του Γερμανού Rudolf Diesel που πρώτος κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία τον πρώτο κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση. Από τους κινητήρες στους οποίους χρησιμοποιείται το καύσιμο, οφείλει και την ονομασία του. Η άλλη χρήση του είναι σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης ή σε θερμάστρες πετρελαίου.

Το υγρό καύσιμο diesel είναι ένα σύνθετο μείγμα υδρογονανθράκων που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης γενικά στην περιοχή 150 ως 380 0C. Χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, προερχόμενα κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και συστατικά από άλλες μονάδες, για αύξηση της παραγωγής του diesel σε σύνθετα διυλιστήρια.

Τα διάφορα συστατικά αναμιγνύονται έτσι ώστε το τελικό diesel να ικανοποιεί τις αντίστοιχες προδιαγραφές. Οι προδιαγραφές προέρχονται από τα χαρακτηριστικά των καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του diesel και τις απαιτήσεις των κατασκευαστών κινητήρων με στόχο την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης και της αξιοπιστίας. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι ευρωπαϊκές προδιαγραφές του καυσίμου ντήζελ κίνησης (automotive diesel) σύμφωνα με το πρότυπο EN590:2009.

**Πίνακας 2.1 : Γενικές απαιτήσεις και μέθοδοι ελέγχου για το πετρέλαιο ντίζελ κίνησης στην Ευρώπη**

Παράμετρος	Μονάδες	Όρια		Μέθοδοι Ελέγχου
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Αριθμός Κετανίου	-	51.0	-	EN ISO 5165 EN 15195
Δείκτης Κετανίου	-	46.0	-	EN ISO 4265
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m <sup>3</sup>	820.0	845.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% (m/m)	-	11	EN 12916
Θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>55	-	EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Τέφρα	% (m/m)	-	0,01	EN ISO 6245
Νερό	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50oC)	(κατάταξη)	Κλάση 1		EN ISO 2160
Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων (FAME)	% (v/v)	-	7,0 a	EN 14078
Αντοχή στην οξείδωση	g/m <sup>3</sup> h	- 20 b	25 -	EN ISO 12205 EN 15751
Αιωρούμενα σωματίδια	mg/kg	-	24	EN 12662
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60°C	μm	-	460	ISO 12156-1
Ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Απόσταξη: Απόσταγμα στους 250°C Απόσταγμα στους 350°C Απόσταγμα 95% (v/v)	% (v/v) % (v/v) °C	- 85 -	65 - 360	EN ISO 3405
Θερμοκρασία αποφράξεως ψυχρού φίλτρου (CFPP)	°C		-5/+5c	EN 116

**a:** Πιθανή μελλοντική αύξηση στο 10% v/v

**b:** Επιπρόσθετη απαίτηση για μείγματα με συγκέντρωση FAME άνω του 2% v/v.

**c:** 1.10-1.3/ 1.4-30.9 (αφορά στην ελληνική επικράτεια)

## 2.2. BIONTHZEΛ

Η δυνατότητα χρήσης φυτικών ελαίων ως καυσίμου είναι γνωστή από τα τέλη του 19ου αιώνα. Ωστόσο τα καύσιμα με βάση τα φυτικά έλαια απέκτησαν μεγαλύτερη σημασία μετά την πετρελαϊκή κρίση, κατά τη δεκαετία του 1970. Τα φυτικά έλαια δοκιμάζονται όλο και περισσότερο στην ικανότητά τους να χρησιμεύουν ως μια εναλλακτική χρήση για το πετρέλαιο κίνησης. Καταρχήν δύο δυνατότητες υπάρχουν για το σκοπό αυτό. Από τη μία ο κινητήρας μπορεί να προσαρμοστεί στα καύσιμα, από την άλλη οι ιδιότητες του καυσίμου μπορούν να προσαρμοστούν στον κινητήρα.

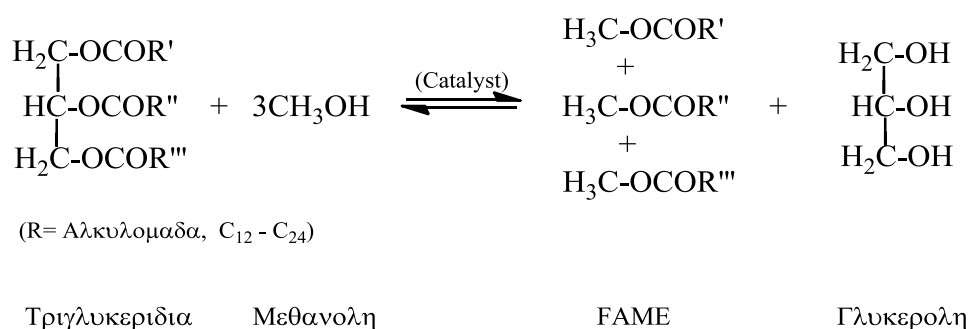
Το βιοντήζελ είναι το πιο διαδεδομένο και ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο 1ης γενιάς σε παγκόσμιο επίπεδο αυτή τη χρονική περίοδο. Συνιστά ουσιαστικά ένα ανανεώσιμο υποκατάστατο του πετρελαϊκού ντήζελ κίνησης και αποτελείται από μόνο-αλκυλοεστέρες λιπαρών οξέων διαφόρων λιπιδίων γεωργικής ή ζωικής προέλευσης. Υπογραμμίζεται ότι ως βιοντήζελ εννοείται μόνο το υποκατάστατο του πετρελαίου που διαθέτει αυτή τη χημική σύσταση. Η μετατροπή των διαφόρων τριγλυκεριδίων σε αλκυλοεστέρες έχει προκριθεί για την παραγωγή - σε σχέση με άλλες μεθόδους αξιοποίησης των λιπιδίων ως καύσιμης ύλης - λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που προσομοιάζουν ως ένα βαθμό με το πετρελαϊκό ντήζελ και το καθιστούν ικανό να χρησιμοποιηθεί σε μείγματα με το τελευταίο σε πετρελαιοκινητήρες που (τουλάχιστον μέχρι ποσοστό ανάμειξης 20% v/v) δεν χρειάζονται μετατροπές. Επίσης δεν θα πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι την εποχή της εισαγωγής του βιοντήζελ στην αγορά η τεχνολογία της μετατροπής των λιπιδίων σε αλκυλοεστέρες ήταν ήδη καταξιωμένη και συνεπώς μπορούσε άμεσα να ανταποκριθεί στις ανάγκες της εφοδιαστικής αλυσίδας.

Σύμφωνα με τις ισχύουσες προδιαγραφές για το πετρέλαιο κίνησης (EN590) η μέγιστη πειτρεπόμενη περιεκτικότητα μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων με συμβατικό πετρέλαιο κίνησης είναι 7% κατ' όγκο. (v/v) (EN590:2009)

### 2.2.1. Διεργασία Παραγωγής Βιοντήζελ

Η παραγωγή του βιοντήζελ πραγματοποιείται με χημική αντίδραση μετεστεροποίησης (transesterification), σύμφωνα με το γενικό τύπο που φαίνεται στο Σχήμα 2.1 κατά την οποία τα εκάστοτε τριγλυκερίδια αντιδρούν με μία μονο-αλκοόλη προς παραγωγή των επιθυμητών αλκυλοεστέρων. Στη συντριπτική

πλειοψηφία η αλκοόλη που χρησιμοποιείται είναι η μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH) καταλήγοντας με αυτό τον τρόπο στη σύνθεση μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (Fatty Acid Methyl Esters - FAME) που συνιστούν και την κύρια δομή του εμπορικού βιοντήζελ. Βιοντήζελ επίσης δύναται να παραχθεί και με χρήση της αιθανόλης (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) προς παραγωγή αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων ( Fatty Acid ethyl Esters - FAEE), εντούτοις για την ώρα η μεθανόλυση είναι η κυρίαρχη πρακτική λόγω του συγκριτικά χαμηλότερου κόστους της μεθανόλης καθώς και των πλεονεκτημάτων που προσφέρει κατά την παραγωγική διαδικασία. Η αντικατάσταση της μεθανόλης από την αιθανόλη βρίσκεται πάντως στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος και ένας από τους λόγους είναι ο δυνητικά ανανεώσιμος χαρακτήρας της (βιο-) αιθανόλης σε σύγκριση με τη μεθανόλη [Demirbas 2008; Anastopoulos et al. 2013].



**Σχήμα 2.1. Γενικός τύπος της αντίδρασης παραγωγής βιοντήζελ (FAME)**

Οι παράμετροι που επιδρούν σημαντικά στο ρυθμό της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι η θερμοκρασία, η αναλογία αλκοόλης/τριγλυκεριδίων, η καθαρότητα των αντιδρώντων καθώς και η συγκέντρωση και ο τύπος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Η κλασσική μέθοδος μετατροπής περιλαμβάνει περίσσεια αλκοόλης με μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου 6:1, θερμοκρασία κοντά στο σημείο ζέσης της μεθανόλης και χρήση ισχυρή βάσης (CH<sub>3</sub>ONa, NaOH, KOH) σε μια αλκαλική μετεστεροποίηση με ομογενή κατάλυση [Schuchardt et al,1998;].

Σε γενικές γραμμές για την παραγωγή βιοντήζελ μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλων των ειδών οι καταλύτες, ομογενείς ή ετερογενείς, αλκαλικοί ή όξινοι. Γενικά οι αλκαλικοί καταλύτες προτιμώνται λόγω του ταχύτερου ρυθμού αντίδρασης που

επιτυγχάνουν και της μικρότερης διαβρωτικής δράσης στον βιομηχανικό εξοπλισμό, ενώ ταυτόχρονα απαιτείται συγκριτικά μικρότερη αναλογία μεθανόλης. Το μεθοξείδιο του νατρίου ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) είναι ένας πολύ δραστικός καταλύτης που εύκολα δίνει άλκυλεστέρες (>98%) σε περίπου 30 min. Εντούτοις είναι ευαίσθητος στην υγρασία, οπότε τα αντιδρώντα (έλαιο και μεθανόλη) πρέπει να είναι ιδιαίτερος ξηρά για την αποτελεσματική μετεστεροποίηση του ελαίου. Από την άλλη μεριά με τη χρήση αζωτούχων ενώσεων είναι δυνατή η μείωση των σταδίων παραγωγής [Karavalakis et al, 2010].

Οι όξινοι καταλύτες είναι πιο αποδοτικοί στις περιπτώσεις πρώτων υλών χαμηλής ποιότητας [Anastopoulos et al 2011]. Υψηλή περιεκτικότητα σε νερό ή/και μεγάλη συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) έχουν την ικανότητα να μειώνουν σημαντικά τη δραστηριότητα των αλκαλικών καταλυτών και να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις παραγωγής σαπώνων που σε κάθε περίπτωση υποβαθμίζουν την απόδοση σε βιοντήζελ. Συγκεκριμένα, οι όξινοι καταλύτες σε μια συγκέντρωση 0,5-1% και μια μοριακή αναλογία αντιδρώντων έως και 30:1 αποδίδουν περίπου 99% βιοντήζελ σε 50 ώρες στους 55-80  $^{\circ}\text{C}$ . Όξινοι καταλύτες όπως το μεθανολικό  $\text{HCl}$  ή το μεθανολικό  $\text{H}_2\text{SO}_4$  μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντήζελ. Γενικά, η χημική κατάλυση αποδίδει FAME σε επίπεδα άνω του 98%.

Σημαντική πρόοδος πάντως έχει γίνει στην μελέτη ετερογενών καταλυτών για την παραγωγή βιοντήζελ – όπως διάφορα οξείδια μετάλλων ή ρητίνες σουλφονικού οξέος (π.χ. Amberlyst -15) καθώς η χρήση τους έχει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τους ομογενείς, όπως η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και ο ευκολότερος διαχωρισμός τους από τα προϊόντα [Semwal et al 2011]. Πέραν αυτών των μεθόδων μελετάται επίσης η δυνατότητα παραγωγής βιοντήζελ μέσω βιοκατάλυσης με χρήση της ενζυμικής τεχνολογίας ενώ τέλος αναφέρεται και η περίπτωση της μη καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης με τη μέθοδο της υπερκρίσιμης μεθανόλης. [Balat 2010]. Το στοίχημα πάντως για όλες τις αναδυόμενες τεχνολογίες παραγωγής είναι η βελτιστοποίηση του κόστους καθώς και η θετική αποτίμηση του κύκλου ζωής τους.

Όσον αφορά στις πρώτες ύλες για την παραγωγή του βιοντήζελ, θεωρητικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε τριγλυκερίδιο είτε φυτικής είτε ζωικής προέλευσης. Επί του πρακτέου βέβαια τίθενται περιορισμοί οι οποίοι έχουν να κάνουν αφενός μεν

με την ικανοποίηση των προδιαγραφών (EN14214) και αφετέρου δε με ζητήματα κόστους, διαθεσιμότητας και σταθερότητας στην ποιότητα της πρώτης ύλης. Τα έλαια που προκύπτουν από τις λεγόμενες ενεργειακές καλλιέργειες καταλαμβάνουν τη μερίδα του λέοντος στην τροφοδοσία του βιοντήζελ. Στον παγκόσμιο χάρτη παρατηρούνται διαφοροποιήσεις ως προς το είδος των πρώτων υλών που αξιοποιούνται, άμεσα συνυφασμένες με τις κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες που επικρατούν αλλά και με την αγροτική πολιτική που εφαρμόζεται. Συνεπώς, στην Ευρώπη η κύρια τροφοδοσία της βιομηχανίας του βιοντήζελ είναι το κραμβέλαιο (rapeseed oil) και το ηλιέλαιο (sunflower oil), ενώ στη Βόρειο Αμερική και την Ανατολική Ασία κυριαρχεί το σογιέλαιο (soybean oil) και το έλαιο κοκοφοίνικα (palm -, palm kernel oil) αντίστοιχα. Άλλες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για την παραγωγή βιοντήζελ είναι το ηλιέλαιο, το βαμβακέλαιο, το έλαιο καρύδας, το έλαιο jatropha καθώς και χαμηλού κόστους πρώτες ύλες όπως τα ζωικά λίπη και τα χρησιμοποιημένα τηγανέλαια (used frying oil) [Hoekman et al 2012]. Υπό το πρίσμα και των νέων οδηγιών της Ε.Ε. αναφορικά με τη τον περιορισμό στο τρέχον επίπεδο κατανάλωσης — 5% έως το 2020 — της ποσότητας των βιοκαυσίμων που παράγονται από καλλιεργούμενα φυτά προοριζόμενα για διατροφή, επιδιώκεται η μεγαλύτερη αξιοποίηση των μη εδώδιμων ελαίων ως τροφοδοσίας για την παραγωγή βιοντήζελ [COM(2012) 595]. Σε παγκόσμια κλίμακα έχει μελετηθεί η χρήση διαφόρων ελαιούχων φυτών/σπόρων που δύναται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντήζελ. Ο λόγος που υφίσταται σχετικά με τη διερεύνηση ενός μεγάλου φάσματος δυνητικών πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ πρωτίστως σχετίζεται με τη διαφορετική κατανομή και περιεκτικότητα των περιεχόμενων λιπαρών οξέων. Τα τελευταία είναι ουσιαστικά υπεύθυνα για την πλειονότητα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος - π.χ. ιξώδες, πυκνότητα, αριθμός κετανίου, οξειδωτική σταθερότητα, ιδιότητες ψυχρής ροής - και επομένως η επιλογή της τροφοδοσίας επιλέγεται με γνώμονα την ικανοποίηση των προδιαγραφών [Hoekman et al 2012]. Σε βιομηχανική κλίμακα η τροφοδοσία δεν αποτελείται ποτέ από έναν μόνο τύπο πρώτης ύλης αλλά από έναν μείγμα περισσότερων ελαίων ή/και λιπών. Ο συνδυασμός γίνεται αφενός μεν για να επιτευχθεί σε κάθε περίπτωση η βέλτιστη αναλογία λιπαρών οξέων - ποιοτικών παραμέτρων, και αφετέρου δε για λόγους ευελιξίας που έχουν να κάνουν με τη διαθεσιμότητα των πρώτων υλών. Πάντως από το σύνολο των λιπαρών οξέων

που ανιχνεύονται σε ένα οποιοδήποτε βιοντήζελ, τα κυριότερα αυτών - που βρίσκονται στα περισσότερα λιπίδια και στις μεγαλύτερες συγκριτικά συγκεντρώσεις - είναι πέντε: τα κορεσμένα οξέα παλμιτικό (C16:0) και στεατικό (C18:0), και τα ακόρεστα ελαϊκό (C18:1), λινελαϊκό (C18:2) και λινολενικό (C18:3) οξύ.

Παρά το γεγονός, λοιπόν, ότι η σύσταση του βιοντήζελ ποικίλει σημαντικά ανάλογα με την τροφοδοσία, εντούτοις τα βασικά χαρακτηριστικά του γνωρίσματα είναι σαφή. Σε σύγκριση με συμβατικό ντήζελ, επομένως, το βιοντήζελ διαθέτει παρεμφερή χαρακτηριστικά όσον αφορά το ιξώδες και την πυκνότητα, σχετικά χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη και καλλίτερη συμπεριφορά όσον αφορά στον αριθμό κετανίου, στο σημείο ανάφλεξης και φυσικά στη λιπαντική ικανότητα. Από την άλλη μεριά τα κύρια σημεία αδυναμίας του είναι οι ιδιότητες ψυχρής ροής η οξειδωτική σταθερότητα, η δυνατότητα ανάπτυξης μικροοργανισμών και η συμβατότητα με διάφορα υλικά των συστημάτων εφοδιασμού και διακίνησης του καυσίμου.

### **2.2.2. Απαιτήσεις, προδιαγραφές και μέθοδοι έλεγχου βιοντήζελ**

Η εγγύηση ποιότητας και προτυποποίηση του βιοντήζελ είναι βασικοί παράγοντες για την καθιέρωση του στην αγορά ως καύσιμο κατάλληλο. Το βιοντήζελ χρησιμοποιείται σε πολλές χώρες ως καύσιμο και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η καθιέρωση κάποιων προτύπων για την περιγραφή της ποιότητας του καυσίμου. Έτσι υπάρχουν κάποιες τιμές που αποτελούν τα όρια για συγκεκριμένες τεχνικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η προτυποποίηση αυτή είναι αναγκαία για την καλύτερη διείσδυση του προϊόντος στην αγορά. Οι προδιαγραφές που αφορούν στην ποιότητα του βιοντήζελ, καθορίζονται από το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214:2013 και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

**Πίνακας 2.2 : Γενικά εφαρμοζόμενες προδιαγραφές και μέθοδοι μέτρησης για το Βιοντήζελ**

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όρια		Μέθοδοι Μέτρησης
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	-	EN ISO 3679 EN ISO 2719
Θείο	mg/Kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Αριθμός Κετανίου		51.0		EN ISO 5165
Τέφρα	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Αιωρούμενα σωματίδια	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50°C)	(κατάταξη)	Κλάση 1		EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα, 110°C	hours	8.0	-	EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0.5	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου		-	120	EN 14111 EN 16300
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% (m/m)	-	12	EN 14103
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες με $\geq 4$ διπλούς δεσμούς	% (m/m)	-	1	EN15779
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% (m/m)	-	0.2	EN 14110
Περιεκτικότητα σε μονο-γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.7	EN 14105
Περιεκτικότητα σε δι-γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Περιεκτικότητα σε τρι-γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερίνη	% (m/m)	-	0.02	EN 14105 EN 14106
Συνολική γλυκερίνη	% (m/m)	-	0.25	EN 14105
Μέταλλα (Na + K)	mg/kg	-	5.0	EN 14108 EN 14109
Αλκαλικές Γαιες (Ca + Mg)	mg/kg	-	5.0	EN 14538
Περιεκτικότητα σε φώσφορο	mg/kg	-	4.0	EN 14107 FprEN 16294



### 2.2.3. Τα πλεονεκτήματα και οι “αδυναμίες” του βιοντήζελ

#### Πλεονεκτήματα του βιοντήζελ

- Η κατά βάρος περιεκτικότητα του σε οξυγόνο είναι 10-12%. Το οξυγόνο που περιέχει το βιοντήζελ. Έχει μεγαλύτερη απόδοση καύσης και μειώνει την ανάγκη συντήρησης, καθώς έχει καλύτερες ιδιότητες λίπανσης.
- Είναι πιο εύκολο στο χειρισμό, όντας λιγότερο τοξικό, δεν περιέχει αρωματικά, με μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης, μεγαλύτερο αριθμό κετανίου σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ και βιοαποικοδομείται πιο γρήγορα. Το βιοντήζελ διασπάται περίπου 4 φορές ταχύτερα από το πετρέλαιο ντήζελ. Τα χημικά της βιοδιάσπασης μπορούν να ελευθερωθούν στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να είναι αυξημένο το ενδιαφέρον για το αντίκτυπο των διεργασιών μεταφοράς αποθήκευσης και επεξεργασίας.
- Επίσης το βιοντήζελ μειώνει τις εκπομπές των υδρογονανθράκων (HC) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και γενικότερα μειώνει τους κινδύνους υγείας και περιβαλλοντικής ρύπανσης που συσχετίζονται με το συμβατικό ντήζελ. Επειδή το βιοντήζελ περιέχει ίχνη θείου, οι εκπομπές SO<sub>2</sub> είναι ουσιαστικά περιορισμένες.

#### Μειονεκτήματα του βιοντήζελ

Παρόλα αυτά, το βιοντήζελ παρουσιάζει και μειονεκτήματα. Το κόστος του είναι μεγαλύτερο απ’ αυτό του ντήζελ, γεγονός το οποίο οφείλεται στο κόστος των φυτικών ελαίων. Επίσης επειδή το βιοντήζελ δεν έχει καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα κατά την εκκίνηση της μηχανής γεγονός που μειώνει την χρήση του βιοντήζελ στα ψυχρά κλίματα. Η θερμογόνος δύναμη του βιοντήζελ είναι περίπου 8% μικρότερη απ’ αυτή του ντήζελ. Επίσης όσον αφορά τις εκπομπές NO<sub>x</sub>, υπάρχουν κάποιες μελέτες που αναφέρουν ότι η χρήση βιοντήζελ οδηγεί σε αύξηση τους και κάποιες άλλες που αναφέρουν ότι οδηγεί σε μείωση τους.

Κάποια επιπρόσθετα τεχνικά μειονεκτήματα είναι η μεγαλύτερη διάβρωση σε χάλκινα μέρη. Ένα άλλο πρόβλημα που αξίζει να αναφερθεί είναι, σχετίζεται με την χρήση των μιγμάτων βιοντήζελ και του συμβατικού ντήζελ όταν αυτά

πρωτοεισάγονται σε μια μηχανή που έχει μια μακρά ιστορία χρήσης καθαρών υδρογονανθράκων. Τα συμβατικά καύσιμα υδρογονανθρακικής φύσης σχηματίζουν ένα στρώμα αποθέσεων στο εσωτερικό των θαλάμων, ελαστικών εξαρτημάτων κ.ο.κ. Τα μίγματα χαλαρώνουν τις αποθέσεις αυτές προκαλώντας έτσι την απόφραξη των φίλτρων καυσίμου. Αυτό ωστόσο αντιμετωπίζεται με τη συστηματική συντήρηση των φίλτρων.

Ένα από τα σημαντικότερα τεχνικά θέματα που αντιμετωπίζει το βιοντήζελ είναι η επιδεκτικότητα του στην οξείδωση κατά την έκθεση του στο οξυγόνο του περιβάλλοντα αέρα. Τέλος, Ένα βασικό πρόβλημα με το βιοντήζελ προέρχεται από την περιεκτικότητα σε νερό και την ανάπτυξη μικροοργανισμών σε αυτό. Υπάρχουν στοιχεία ότι το βιοντήζελ είναι περισσότερο επιρρεπές σε μικροβιακή επιδείνωση [Dodds and Zannikos, 2013].

#### 2.2.4. Οξειδωτική σταθερότητα

Η μεγαλύτερη επιδεκτικότητα του βιοντήζελ σε οξειδωτική υποβάθμιση είναι ένα από τα κυριότερα τεχνικά ζητήματα που προκύπτουν κατά τη χρήση του ως καύσιμο. Η οξείδωση του βιοντήζελ είναι μια σύνθετη διαδικασία που περιλαμβάνει διάφορους μηχανισμούς και παράγει μια σειρά οργανικών χημικών ενώσεων όπως οξέα, αλδεΐδες, κετόνες καθώς και ολιγομερή τα οποία προκαλούν με τη σειρά τους μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποιότητα του καυσίμου.

Η οξείδωση μπορεί να λάβει χώρα κατά το στάδιο της αποθήκευσης, μέσα στο σύστημα διανομής καυσίμου ενός οχήματος ή έπειτα από την ανάμειξή του με το λιπαντικό του κινητήρα μέσω διαλυτοποίησης. Σε γενικές γραμμές η οξείδωση του βιοντήζελ προάγεται σύμφωνα με το μηχανισμό αυτο-οξείδωσης των λιπιδίων. Ο μηχανισμός βασίζεται στην αρχή ότι το οξυγόνο έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με οργανικά υποστρώματα (RH) προς παραγωγή υδροϋπεροξειδίων και άλλων οξυγονούχων ενώσεων. Ουσιαστικά συνιστά μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών που περιλαμβάνει τα στάδια της έναρξης, της διάδοσης και του τερματισμού [Frankel 1980] όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο Σχήμα 2.2.

Η αυτο-οξειδωση χαρακτηρίζεται από έναν χρόνο επαγωγής (Induction Period- IP) κατά τον οποίο η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών αυξάνει μέχρι το αυτο-καταλυόμενο στάδιο της διάδοσης να γίνει κυρίαρχο.

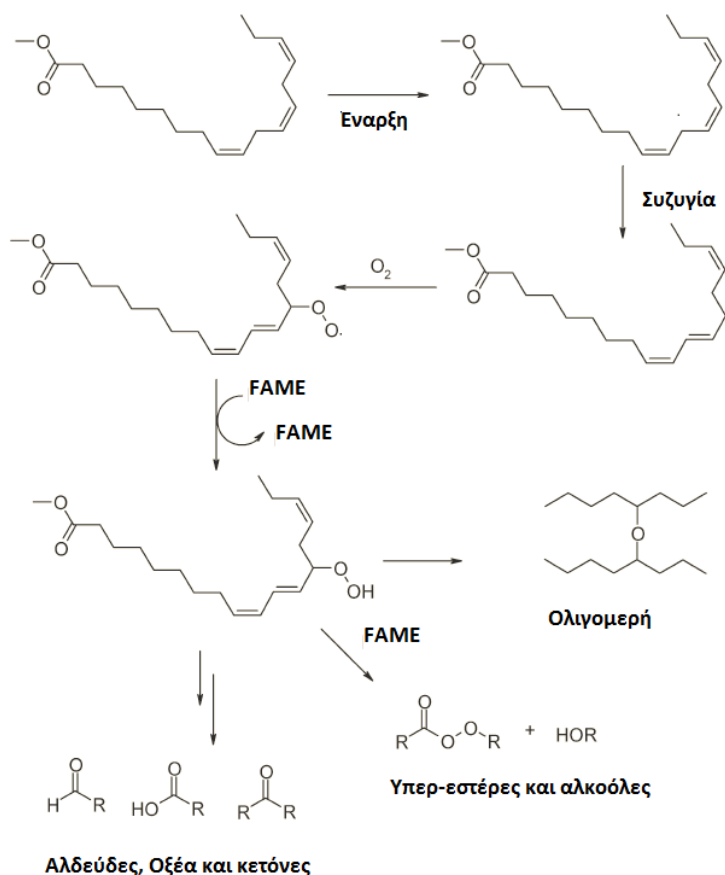
<b>Έναρξη</b>		$R_nH \rightarrow R_n^*$	
<b>Διάδοση</b>	Πρώτη φάση	$R_n^* + O_2 \leftrightarrow R_nOO^*$	
	Δεύτερη Φάση	$R_nOO^* + R_{n+1}H \rightarrow R_{n+1}^* + R_nOOH$	
<b>Τερματισμός</b>	Συνδυασμός	$R_nOO^* + R_nO^*$	} Ολιγομερή, κετόνες, αιθέρες, αλκάνια, αλδεΐδες
		$R_nOO^* + R_nOO^*$	
		$R_nO^* + R_nO^*$	
	Διάσπαση	$R_nOO^*$ $R_nOO^*$	} Αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες, αλκάνια,

### Σχήμα 2.2. Αντιπροσωπευτικά στάδια της οξειδωσης του βιοντήζελ

Η συσχέτιση της επιδεκτικότητας ενός βιοντήζελ με την εξέλιξη του παραπάνω μηχανισμού μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψη τις θέσεις από τις οποίες πραγματοποιείται η απόσπαση του υδρογόνου από τις ελεύθερες ρίζες. Αυτή γίνεται κατά προτίμηση στις θέσεις όπου η ενέργεια του δεσμού μεταξύ του υδρογόνου και του άνθρακα είναι χαμηλή. Τέτοιες είναι θέσεις δίπλα σε έναν διπλό δεσμό (αλλυλική,) ενώ είναι ακόμα χαμηλότερη στις θέσεις μεταξύ δύο διπλών δεσμών (δισ-αλλυλική). Επομένως το δισ-αλλυλικό υδρογόνο αποσπάται ευκολότερα από το αλλυλικό και αυτό στην περίπτωση των λιπαρών οξέων μεταφράζεται σε σειρά αυξανόμενης σταθερότητας ελαιικό > λινελαϊκό >> λινολενικό [Knothe 2007; Bannister et al 2010; Zuleta et al 2012] Συνεπώς γίνεται κατανοητή η αυξημένη σταθερότητα του βιοντήζελ με αυξημένη περιεκτικότητα σε μονο-ακόρεστα λιπαρά οξέα σε σχέση με βιοντήζελ με υψηλότερη συγκέντρωση πολυακόρεστων και δη λινολενικού οξέος.

Κατά τη φάση του σταδίου τερματισμού λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οι οποίες απομακρύνουν τις σχηματισθείσες στα προηγούμενα στάδια ελεύθερες ρίζες. Κατά κύριο λόγο συμβαίνουν αντιδράσεις αναδιάταξης μεταξύ των ριζών προς σχηματισμό μονομερών και πολυμερών και αντιδράσεις αποδόμησης των υδροϋπεροξειδίων. Τα

υδροϋπεροξειδία του λινελαϊκού οξέος είναι τα πιο δραστικά και εύκολα διασπώνται σε σύνθετα μείγματα δευτερογενών προϊόντων οξειδωση όπως φαίνεται και στο απλοποιημένο Σχήμα 2.3. Τα κυριότερα δευτερογενή προϊόντα που παράγονται είναι αλδεύδες, κετόνες, λακτόνες, αιθέρες, αλκάνια μικρο-μοριακά οξέα (μυρμηκικό και οξικό οξύ) καθώς και ολιγομερή (αλδολική συμπύκνωση, πολυμερισμός βινυλίου, αντίδραση Diels-Alder).



**Σχήμα 2.3. Τα στάδια της οξειδωσης και τα προϊόντα αποδόμησης του λινολενικού μεθυλεστέρα**

#### 2.2.4.1. Επιπτώσεις της οξειδωσης του βιοντήζελ

Σε κάθε περίπτωση, καθώς η οξειδωση του βιοντήζελ προχωράει, λαμβάνει χώρα μια σειρά μεταβολών στις ποιοτικές του παραμέτρους. Ιδιότητες όπως ο αριθμός οξύτητας, ο αριθμός υπεροξειδίου και το ιξώδες αυξάνονται ενώ αντίστοιχα ο

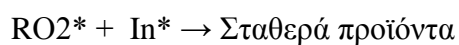
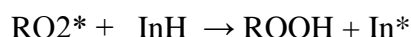
αριθμός ιωδίου και η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες μειώνονται [Bondioli et al 2002]. Οι μεταβολές αυτές των ιδιοτήτων εμπνέουν ιδιαίτερη ανησυχία αναφορικά με τις δραματικές επιπτώσεις που δύναται να επιφέρουν στη λειτουργία και τη κατάσταση του κινητήρα. Η αύξηση του ιξώδους και της πυκνότητας συνδυαζόμενες με χαμηλότερη πτητικότητα μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του στον θάλαμο καύσης. Ως επακόλουθο, ποσότητα του εκνεφώματος ψεκάζεται στα τοιχώματα του κυλίνδρου και -ειδικά στις περιπτώσεις των οχημάτων με φίλτρο σωματιδίων (Diesel Particulate Filters - DPF) - αυξημένες ποσότητες του βιοντήζελ καταλήγουν στο λιπαντικό. Το συσσωρευμένο βιοντήζελ στην ελαιολεκάνη του κινητήρα σταδιακά οξειδώνεται προκαλώντας αύξηση του ιξώδους του λιπαντικού που στην καλλίτερη περίπτωση μειώνει τα διαστήματα αλλαγών, ενώ στη χειρότερη μπορεί να προκαλέσει αυξημένη φθορά. Από την άλλη μεριά η αύξηση του αριθμού οξύτητας και του αριθμού υπεροξειδίων δημιουργεί διαβρωτικό περιβάλλον που μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία και φθορά πολλών εξαρτημάτων του συστήματος ψεκασμού. Επίσης η αύξηση της συγκέντρωσης των υδροϋπεροξειδίων αυξάνει τον αριθμό κετανίου του βιοντήζελ προκαλώντας μείωση του χρόνου ανάφλεξης καθώς οι ενώσεις αυτές είναι πιο δραστικές και επιταχύνουν την καύση του μείγματος. Επιπροσθέτως, ο σχηματισμός αδιάλυτων ολιγο- και πολυμερών οδηγεί σε απόφραξη των φίλτρων και των εγχυτήρων του καυσίμου. Τέλος δεν θα πρέπει να παραβλέπονται και οι πιθανές επιπτώσεις της χρήσης οξειδωμένου βιοντήζελ στις εκπομπές [Bannister et al 2010; Zuleta et al 2012; Knothe 2007].

Σχετικά με την επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ στο συμβατικό ντήζελ, οι έως τώρα μελέτες έχουν δείξει ότι η οξειδωτική σταθερότητα του μείγματος ελαττώνεται όσο αυξάνει το ποσοστό υποκατάστασης [McCormick et al 2006]. Σύμφωνα με μελέτη των Park et al (2008) η οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων σχετίζεται με το άθροισμα της περιεκτικότητας σε λινελαϊκό και λινολενικό οξύ. Οι συνθήκες αποθήκευσης και το χρονικό διάστημα επηρεάζουν τη διαδικασία γήρανσης και μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση του χρόνου επαγωγής κάτω από το αποδεκτό όριο του EN590 (< 20h) ακόμα και σε διάστημα 4-6 εβδομάδων. Παρ' όλα αυτά ρόλο φαίνεται να διαδραματίζει ο τύπος και η σύσταση του πετρελαϊκού ντήζελ. Υποστηρίζεται ότι η ελαχιστοποίηση του θείου επιδρά και αυτή αρνητικά καθώς

θεωρείται ότι οι θειούχες ενώσεις λειτουργούν ως φυσικά αντιοξειδωτικά εμποδίζοντας το σχηματισμό όξινων ενώσεων και κατακαθίσεων [Karavalakis et al 2009]. Πάντως σε αυτό το πεδίο τα δεδομένα είναι περιορισμένα και αυτό κυρίως οφείλεται στην μέχρι τώρα έλλειψη μιας μεθόδου η οποία υπό τις ίδιες συνθήκες να μπορεί να προσδιορίζει την οξειδωτική σταθερότητα τόσο του βιοντήζελ όσο και του πετρελαϊκού ντήζελ.

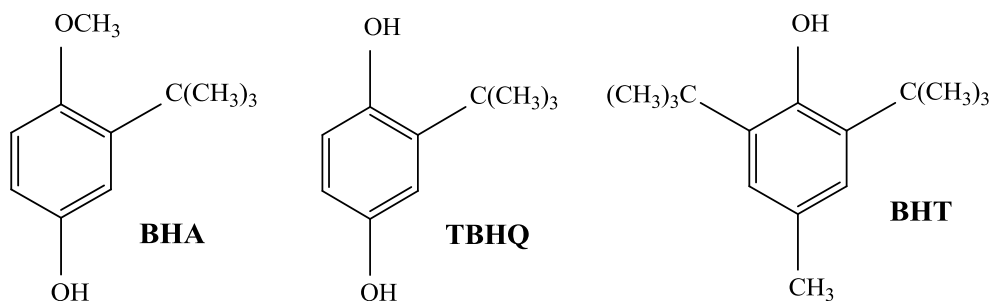
#### 2.2.4.2. Δράση αντιοξειδωτικών

Επί του πρακτέου ελάχιστα είναι τα βιοντήζελ που μπορούν να ικανοποιήσουν την ελάχιστη προδιαγραφή των 8h που απαιτεί το πρότυπο EN14214. Όπως φάνηκε από τα παραπάνω, όμως, η αυξημένη επιδεκτικότητα του βιοντήζελ δημιουργεί ιδιαίτερη ανησυχία όσον αφορά στην απρόσκοπτη λειτουργία των κινητήρων και των περιφερειακών εξαρτημάτων αυτών. Τα φυτικά έλαια συνήθως περιέχουν βιταμίνη E (α-, β-, γ- τοκοφερόλη) μόνο που οι ποσότητες απομειώνονται σταδιακά με την επεξεργασία της πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντήζελ. Επομένως η καταστολή των οξειδωτικών δράσεων είναι υψίστης σπουδαιότητας και επιτυγχάνεται συνήθως με την προσθήκη συνθετικών αντιοξειδωτικών ουσιών. Τα αντιοξειδωτικά συνήθως κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κλάση περιλαμβάνει τα λεγόμενα πρωτογενή αντιοξειδωτικά (primary antioxidants) όπως οι φαινόλες τα οποία για να είναι δραστικά θα πρέπει να ανταγωνιστούν το ακόρεστο υπόστρωμα των λιπιδίων το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση. Η δεύτερη κλάση των αντιοξειδωτικών περιλαμβάνει ουσίες όπως οι κινόνες οι οποίες ανταγωνίζονται το O<sub>2</sub> μέσω ταχέων αντιδράσεων. Η παρεμποδιστική δράση των αντιοξειδωτικών (InH) έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτέλεσμα του τερματισμού των αλυσιδωτών αντιδράσεων με την εισδοχή των υπεροξειδικών ριζών



Κατά κύριο λόγο οι αντιοξειδωτικές ουσίες που προστίθενται στο βιοντήζελ είναι φαινολικού τύπου με πιο συνήθεις τις ουσίες BHA (butylated hydroxyanisole), BHT

(butylated hydroxytoluene) και TBHQ (tert -butyl hydroquinone) [Mittelbach and Schober 2003]. Στο Σχήμα 2.4 φαίνονται οι συντακτικοί τύποι των παραπάνω ενώσεων.



**Σχήμα 2.4.** Συνήθη φαινολικά αντιοξειδωτικά που προστίθενται στο βιοντήζελ

Τα αντιοξειδωτικά αυτά συνήθως προστίθενται σε συγκεντρώσεις μέχρι το πολύ 1000ppm. Γενικά η προστιθέμενη ποσότητα εξαρτάται από την ποιότητα του βιοντήζελ. Διαφορετικά συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν διαφορετική επίδραση ανάλογα με την πρώτη ύλη του βιοντήζελ, χωρίς όμως να επηρεάζονται ιδιότητες όπως το ιξώδες, το CFPP, η πυκνότητα, το ανθρακούχο υπόλειμμα και η τέφρα. Μόνο σε κάποιες περιπτώσεις φαίνεται η προσθήκη αντιοξειδωτικών να επηρεάζει σε μικρό βαθμό τον αριθμό οξύτητας [Knothe 2007].

#### 2.2.4.3. Μέθοδοι προσδιορισμού οξειδωτικής σταθερότητας

Όπως επισημάνθηκε και παραπάνω η οξειδωτική και θερμική σταθερότητα του βιοντήζελ υπολείπεται του συμβατικού ντήζελ. Επομένως η αποτίμηση της οξειδωτικής του συμπεριφοράς είναι υψίστης σπουδαιότητας ώστε να επαληθεύεται η επαρκή αντίστασή του στη γήρανση τόσο κατά την αποθήκευση όσο και κατά τη χρήση του. Για αυτό το λόγο ο προσδιορισμός της οξειδωτικής του σταθερότητας έχει συμπεριληφθεί στις απαιτήσεις τόσο του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214 όσο και υπολοίπων ανά την υφήλιο προδιαγραφών - π.χ. ASTM D 6751. Μέχρι πρόσφατα η μόνη προτυποποιημένη μέθοδος που υφίστατο για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας στο καθαρό βιοντήζελ και τα μείγματά του ήταν η EN 14112 /EN 15751 που χρησιμοποιεί τη συσκευή Rancimat για τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής. Η μέθοδος προκρίθηκε για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας του

βιοντήζελ - καθώς αποτελεί μια καταξιωμένη μέθοδο στο ευρύτερο πεδίο των λιπιδίων - εντούτοις η εφαρμογή της στο πεδίο των βιοκαυσίμων, παρά τα αξιόπιστα αποτελέσματα που δίνει, έφερε στο προσκήνιο μια από τις βασικότερες αδυναμίες της. Καθώς ο προσδιορισμός του χρόνου επαγωγής πραγματοποιείται εμμέσως, ήτοι με την εξέλιξη των προϊόντων που παράγονται από τις αντιδράσεις οξείδωσης - και συγκεκριμένα του μυρμηκικού και οξικού οξέος -, το πετρελαϊκό ντήζελ (και γενικά τα πετρελαιοειδή) αυτομάτως αποκλείεται από το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου λόγω διαφορετικών μηχανισμών οξείδωσης άρα και προϊόντων. Το μειονέκτημα αυτό γίνεται επίσης σαφές στην περίπτωση της μέτρησης μειγμάτων ντήζελ - βιοντήζελ με περιεκτικότητες σε βιοντήζελ < 2% κ.ο. σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Rancimat EN 15751, όπου τα αποτελέσματα είναι συγκεχυμένα και μη επαναλήψιμα. Επομένως γίνεται κατανοητό ότι δεν υπήρχε δυνατότητα άμεσης συγκριτικής αξιολόγησης της οξειδωτικής συμπεριφοράς του βιοντήζελ - και των μειγμάτων με ντήζελ - με αυτής του καθαρού συμβατικού ντήζελ. Παρόλα αυτά η μέθοδος Rancimat συνεχίζει να αποτελεί την πρωταρχική μέθοδο που ακολουθείται για την αξιολόγηση των οξειδωτικών χαρακτηριστικών του βιοντήζελ με το κατώτερο επιτρεπτό όριο να είναι στις 8 ώρες. Για τα μείγματα με συγκέντρωση βιοντήζελ μεταξύ 2% - 7% κ.ο. υφίσταται μια μεταβατική απαίτηση για ελάχιστη επίδοση 20 ωρών.

Η ανάγκη για τη ύπαρξη μιας μεθόδου η οποία θα έχει τη δυνατότητα να μετράει άμεσα την οξειδωτική σταθερότητα των βιοκαυσίμων και ταυτόχρονα να έχει εφαρμογή και στα πετρελαιοειδή οδήγησε στην ανάπτυξη μιας Ταχείας Δοκιμής Οξείδωσης Μικρής Κλίμακας (Rapid Small Scale Oxidation Test - RSSOT) η οποία προτυποποιήθηκε αρχικά από τον αμερικανικό οργανισμό ASTM (ASTM D 7545 και ASTM D 7525) ενώ υιοθετήθηκε προσφάτως και από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης (CEN) και φέρει τον αριθμό EN16091 (PetroOxy test). Στη δοκιμαστική αυτή μέθοδο η προσδιορισμός της οξείδωσης πραγματοποιείται άμεσα καταμετρώντας την παρατηρούμενη πτώση της πίεσης του συστήματος, η οποία λαμβάνει χώρα λόγω κατανάλωσης του οξυγόνου κατά την εξέλιξη των οξειδωτικών δράσεων. Η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή τόσο σε βιοκαύσιμα (κυρίως βιοντήζελ) όσο και στα πετρελαιοειδή διότι η κατανάλωση οξυγόνου είναι ανεξάρτητη από τον εκάστοτε μηχανισμό οξείδωσης. Λόγω των έντονων συνθηκών υπό τις οποίες διεξάγεται η μέτρηση το αποτέλεσμα τη οξειδωτικής σταθερότητας δίνεται σε πολύ

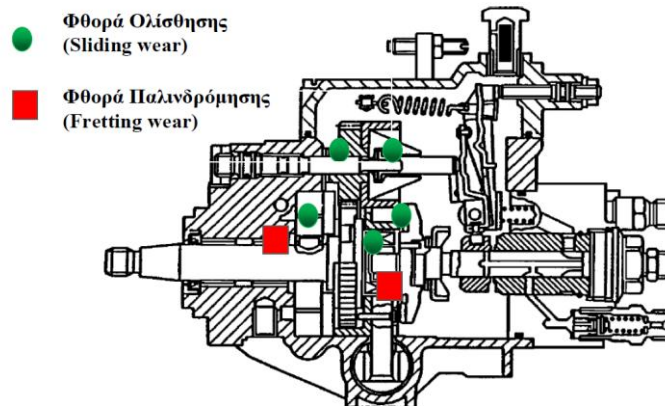


λιγότερο χρόνο σε σχέση με το Rancimat. Η μέθοδος βρίσκεται ακόμα σε εμβρυικό στάδιο επομένως, η συσχέτισή της με τη μέθοδο Rancimat είναι ακόμα υπό διερεύνηση, ενώ σε κάθε περίπτωση κάποιο κατώτατο αποδεκτό όριο για την οξειδωτική σταθερότητα δεν έχει θεσμοθετηθεί ακόμα.

### 2.2.5. Λιπαντική ικανότητα

Πολλά επιμέρους εξαρτήματα του συστήματος έγχυσης καυσίμου ενός ντηζελοκινητήρα όπως οι αντλίες και οι εγχυτήρες ουσιαστικά λιπαίνονται από το ίδιο το καύσιμο. Επομένως η απρόσκοπτη λειτουργία ενός ντηζελοκινητήρα εξαρτάται και από τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου ντήζελ καθώς πολλές περιπτώσεις πρόωρης φθοράς των παραπάνω εξαρτημάτων έχουν αποδοθεί στην έλλειψη αυτής της ιδιότητας [Wei and Spikes 1986]. Στο Σχήμα 2.5 δίνεται ένα σκαρίφημα μιας αντλίας καυσίμου ντήζελ με σημειωμένα τα σημεία στα οποία είναι πιθανότερη η εμφάνιση φθοράς λόγω ανεπαρκούς λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου.

Οι διεργασίες διύλισης που εφαρμόζονται στην παραγωγή των καυσίμων Ντήζελ χαμηλού και πολύ χαμηλού θείου (Low Sulphur Diesel & Ultra Low Sulphur Diesel) έχουν ως αποτέλεσμα την αισθητή μείωση των εγγενών λιπαντικών ιδιοτήτων του καυσίμου. Συγκεκριμένα, όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες της μονάδας υδρογονοαπωθείωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταυτόχρονη ελάττωση των περιεχόμενων στο καύσιμο οξυγονούχων, αζωτούχων και πολυαρωματικών ενώσεων. [Knothe and Steidley 2005]. Η απώλεια των πολικών αυτών ενώσεων θεωρείται υπεύθυνη για τη μειωμένη λιπαντική ικανότητα. Η περιεκτικότητα σε θείο είθισται να συσχετίζεται με τη λιπαντική ικανότητα του ντήζελ καθώς αντικατοπτρίζει τη σφοδρότητα της διύλισης την οποία έχει υποστεί το καύσιμο και επομένως τα επίπεδα των πολικών και πολυαρωματικών ενώσεων. Ως αντιστάθμιση προστίθενται συνήθως βελτιωτικά της λιπαντικής ικανότητας. Στην περίπτωση του ντήζελ κίνησης η προσθήκη του βιοντήζελ (FAME) ως συστατικού ανάμιξης βελτιώνει τη λιπαντική ικανότητα καθώς οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων λόγω πολικότητας και δυνατότητας προσρόφησης στις μεταλλικές επιφάνειες διαθέτουν άριστα τριβολογικά χαρακτηριστικά.



**Σχήμα 2.5.** Αντλία καυσίμου ντήζελ και πιθανά σημεία εμφάνισης φθοράς.

Η άριστη λιπαντική ικανότητα του βιοντήζελ - και γενικά των οξυγονούχων ενώσεων - καθώς και η ευεργετική δράση αυτού στα χαρακτηριστικά του συμβατικού ντήζελ έχουν μελετηθεί εξονυχιστικά [Knothe and Steidley 2005]. Η προσθήκη τους ακόμα και σε συγκέντρωση της τάξης των 0.15 % μπορεί να βελτιώσει δραματικά τις τριβολογικές ιδιότητες του πετρελαϊκού ντήζελ [Anastopoulos et al. 2005]. Γενικά αναφέρεται ότι για τις οξυγονούχες ενώσεις η κατάταξη αναφορικά με την καλλίτερη λιπαντική ικανότητα είναι  $-COOH > -OH > -COOCH_3 \gg C=O > C-O-C$ . Στους μεθυλεστέρες η ικανότητα λίπανσης παρέχεται κυρίως από την ομάδα  $-COOCH_3$  [Agarwal et al. 2013]. Από την άλλη μεριά όσον αφορά στην επίδραση της οξείδωσης του βιοντήζελ στη λιπαντική ικανότητα του συμβατικού ντήζελ, η βιβλιογραφία είναι πολύ περιορισμένη. Ελάχιστες είναι οι δημοσιευμένες εργασίες και δεν καταλήγουν σε σύμφωνα αποτελέσματα γεγονός που υποδηλώνει ότι περαιτέρω μελέτη του ζητήματος είναι απαραίτητη.

Η λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς με χρήση εξέδρας υψηλών συχνοτήτων παλινδρόμησης HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 12156-1. Λεπτομερής περιγραφή της μεθόδου και των συνθηκών μέτρησης δίνεται στο πειραματικό μέρος. Το αποτέλεσμα που δίνεται είναι η

διορθωμένη - ως προς την πρότυπη τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa - διάμετρος φθοράς (WS 1.4) εκφρασμένη σε μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ) και συνιστά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Οι παράμετροι της δοκιμαστικής μεθόδου είναι τέτοιες ώστε να προσομοιάζουν συνθήκες οριακής λίπανσης. Ως εκ τούτου το ιξώδες διαδραματίζει δευτερεύον ρόλο στη λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ. Η προδιαγραφή της λιπαντικής ικανότητας σύμφωνα με το πρότυπο EN590 για το Ντήζελ κίνησης καθορίζεται ως μέγιστη στα 460  $\mu\text{m}$  (Αντίστοιχη προδιαγραφή ASTM D975: 520  $\mu\text{m}$ ).

Η λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς με χρήση εξέδρας υψηλών συχνοτήτων παλινδρόμησης HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 12156-1. Λεπτομερής περιγραφή της μεθόδου και των συνθηκών μέτρησης δίνεται στο πειραματικό μέρος. Το αποτέλεσμα που δίνεται είναι η διορθωμένη - ως προς την πρότυπη τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa - διάμετρος φθοράς (WS 1.4) εκφρασμένη σε μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ) και συνιστά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Οι παράμετροι της δοκιμαστικής μεθόδου είναι τέτοιες ώστε να προσομοιάζουν συνθήκες οριακής λίπανσης. Ως εκ τούτου το ιξώδες διαδραματίζει δευτερεύον ρόλο στη λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ. Η προδιαγραφή της λιπαντικής ικανότητας σύμφωνα με το πρότυπο EN590 για το Ντήζελ κίνησης καθορίζεται ως μέγιστη στα 460  $\mu\text{m}$  (Αντίστοιχη προδιαγραφή ASTM D975: 520  $\mu\text{m}$ ).

## II: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Πειραματική διαδικασία

#### 3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΣΚΟΠΟΣ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της οξείδωσης σε μια σειρά φυσικοχημικών χαρακτηριστικών σε μείγματα συμβατικού ντίζελ με βιοντίζελ καθώς και η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων αυτών σε σχέση με τις αρχικές των μη οξειδωμένων μειγμάτων. Η μελέτη αποσκοπεί στο να εξετάσει τη συμπεριφορά διαφόρων τύπων βιοντίζελ -που προέρχονται από πρώτες ύλες με διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων και διαφορετικές ιδιότητες- - μετά από προσθήκη τους σε δείγματα συμβατικού ντίζελ διαφορετικής σύστασης και προέλευσης . Αρχικά παρασκευάστηκαν τα προς εξέταση δείγματα βιοντίζελ (FAME) από πρώτες ύλες όπως είναι το βαμβακέλαιο, το ηλιέλαιο, το καστορέλαιο, το κραμβέλαιο, το πυρηνέλαιο, το σησαμέλαιο, το φοινικέλαιο και το τηγανέλαιο. Εν συνεχεία, έγινε ανάμειξη αυτών με τους διαφορετικούς τύπους συμβατικού ντίζελ σε συγκέντρωση 7%, η οποία είναι η ανώτερα επιτρεπτή συγκέντρωση στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση τρεις τύποι ντίζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra Low Sulphur Diesel - ULSD) ως εξής: 1. ULSD - H/C (από μονάδα υδρογονοπυρόλησης), 2. ULSD-H/T (από υδρογονοκατεργασία), 3. ULSD -MHC (από μονάδα ήπιας υδρογονοπυρόλησης). Στα μείγματα βιοντίζελ καθώς και σε αυτά που προέκυψαν μετά την οξείδωση των αρχικών μειγμάτων πραγματοποιήθηκε διερεύνηση των ποιοτικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, όπως του κινηματικού ιξώδους, της πυκνότητας, της οξύτητας, του φάσματος FTIR , της οξειδωτικής τους σταθερότητας καθώς και σε της λιπαντικής ικανότητας σε ορισμένες περιπτώσεις. Η οξείδωση των μειγμάτων έγινε με δύο διαφορετικές μεθόδους, σε δύο διαφορετικές συσκευές. Αφενός μεν με τη μέθοδο Rancimat στην αντίστοιχη συσκευή και αφετέρου δε με τη μέθοδο RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test) στη συσκευή PetroOxy. Παρακάτω αναλύεται λεπτομερώς η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

## 3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ (FAME)

### 3.2.1. Πρώτες Ύλες

Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή των βιοντήζελ χρησιμοποιήθηκαν τα εξής φυτικά έλαια:

- Βαμβακέλαιο (Cottonseed Oil - CO)
- Ηλιέλαιο (Sunflower Oil - SUNO )
- Καστορέλαιο (Castor Oil - CAO)
- Κραμβέλαιο υψηλού ερουκικού οξέος (High Erucic acid Rapeseed Oil – HEARO)
- Πυρηνέλαιο (Pomace Olive Oil - POMO)
- Σησαμέλαιο (Sesame Oil - SEO)
- Φοινικέλαιο (Palm Oil - PALO)
- Τηγανέλαιο (Used Frying Oil – UFO)

Τα επτά πρώτα έλαια ήταν εμπορικά διαθέσιμα ενώ το τηγανέλαιο συλλέχθηκε ως απόβλητο έλαιο από καταστήματα ταχυφαγίας. Τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παραπάνω πρώτων υλών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Αρχικά επισημαίνεται ότι οι παραπάνω πρώτες ύλες επελέγησαν πρωτίστως με γνώμονα τις διαφοροποιήσεις που παρουσιάζουν μεταξύ τους ως προς το προφίλ των λιπαρών οξέων. Από εκεί και πέρα το ηλιέλαιο, το φοινικέλαιο και το βαμβακέλαιο βρίσκουν ήδη χρήση στην παραγωγή βιοντήζελ. Το κραμβέλαιο υ.ε.ο. συνιστά ένα έλαιο που χρησιμοποιείται γενικά στο βιομηχανικό τομέα, ενώ το πυρηνέλαιο παρότι αξιοποιείται στη σαπωνοποιία, κάποια εξονυχιστική διερεύνηση για την παραγωγή βιοντήζελ με αυτό ως πρώτη ύλη δεν υφίσταται στη βιβλιογραφία. Το σησαμέλαιο έχει αναφερθεί σε μεμονωμένες περιπτώσεις στο παρελθόν για την παραγωγή βιοντήζελ, όμως από τη μία η υψηλή τιμή του όσο και η εξαιρετική διατροφική του αξία συνιστούν περιοριστικούς παράγοντες. Το καστορέλαιο είναι ένα μη εδώδιμο φυτικό έλαιο από το οποίο παρότι δεν παράγονται αντίστοιχοι εμπορικοί μεθυλεστέρες, βρίσκεται σχεδόν πάντα στο επίκεντρο του βιομηχανικού ενδιαφέροντος λόγω της χαρακτηριστικής σύστασής του.

**Πίνακας 3.1: Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών**

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Μονάδες</b>	<b>Βαμβακέλαιο (CO)</b>	<b>Ηλιέλαιο (SUNO)</b>	<b>Καστορέλαιο (CAO)</b>	<b>Κραμβέλαιο Υψηλού ερουκικού οξέος (HEAR)</b>	<b>Πυρηνέλαιο (POMO)</b>	<b>Σησαμέλαιο (SEO)</b>	<b>Φοινικέλαιο (PALO)</b>	<b>UFO</b>	<b>Μέθοδος</b>
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m <sup>3</sup>	<b>922.0</b>	<b>922.8</b>	<b>962.7</b>	<b>915.4</b>	<b>918.3</b>	<b>923.0</b>	<b>916.0</b>	<b>922.8</b>	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm <sup>2</sup> /s	<b>34.85</b>	<b>32.10</b>	<b>253.5</b>	<b>45.13</b>	<b>40.27</b>	<b>34.95</b>	<b>40.32</b>	<b>32.78</b>	ASTM D 7042
Κ. Ιξώδες @ 100°C	mm <sup>2</sup> /s	<b>7.995</b>	<b>7.718</b>	<b>19.45</b>	<b>9.848</b>	<b>8.570</b>	<b>8.030</b>	<b>8.468</b>	<b>7.742</b>	
Δείκτης Ιξώδους (VI)	-	<b>213</b>	<b>224</b>	<b>87</b>	<b>213</b>	<b>198</b>	<b>214</b>	<b>194</b>	<b>219</b>	ASTM D 2270
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	<b>300</b>	<b>350</b>	<b>&gt;1000</b>	<b>200</b>	<b>400</b>	<b>200</b>	<b>250</b>	<b>700</b>	EN ISO 12937
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	<b>0.45</b>	<b>0.30</b>	<b>7</b>	<b>1.45</b>	<b>0.35</b>	<b>0.5</b>	<b>0.39</b>	<b>2.8</b>	EN 14104
Αριθμός Σαπωνοποίησης	mg KOH/g	<b>201</b>	<b>193</b>	<b>183</b>	<b>179</b>	<b>195</b>	<b>192</b>	<b>199</b>	<b>195</b>	AOAC CD3-25

### 3.2.2. Επεξεργασία πρώτων υλών - Εξευγενισμός των ελαίων

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι πρώτες ύλες αξιοποιήθηκαν ως είχαν χωρίς περαιτέρω εξευγενισμό καθώς η περιεκτικότητα σε νερό και σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ήταν σε ικανοποιητικά επίπεδα. Όπου απαιτήθηκε εξευγενισμός (π.χ. UFO, καστορέλαιο) πραγματοποιήθηκε αντίδραση όξινης εστεροποίησης με σκοπό τη μείωση της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA). Η αντίδραση γινόταν παρουσία θεικού οξέος ως καταλύτη σε συγκέντρωση 2% w/w και με μοριακή αναλογία μεθανόλης/ελαίου 3:1. Μετά το πέρας της αντίδρασης ακολουθούσαν εκπλύσεις με κρύο νερό και αραιό διάλυμα ανθρακικού νατρίου για την απομάκρυνση του καταλύτη. Εξαίρεση αποτελεί η επεξεργασία του καστορέλαιου όπου χρησιμοποιήθηκε όξινος ετερογενής καταλύτης (Amberlyst 15) με σκοπό την αποφυγή του σταδίου των εκπλύσεων λόγω του έντονου υγροσκοπικού χαρακτήρα του καστορέλαιου.

### 3.2.3. Αντιδράσεις μετεστεροποίησης

Η διαδικασία παράγωγης βιοντήζελ έγινε με αντίδραση μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων με βασική κατάλυση ως εξής:

1. Ετοιμάζουμε την διάταξη του κάθετου ψυκτήρα ή ψυκτήρα αναρροής ως εξής: ενώνουμε τον σωλήνα παροχής νερού στην κάτω πλάγια παροχή του ψυκτήρα και το λάστιχο της εξόδου στην άνω πλάγια υποδοχή (ομοροή) . Ασφαλίζουμε με συρματάκια τα σημεία που έχουμε τοποθετήσει το λάστιχο πάνω δηλαδή στα σημεία σύνδεσης με τον ψυκτήρα καθώς και το σημείο σύνδεσης. Ανοίγουμε την βρύση και ελέγχουμε για τυχόν διαρροές νερού
2. Διαλέγω έναν θερμοαντήρα (μαζί με ανάδευση και το ανοίγουμε να προθερμανθεί περίπου στους 40-50 C. Παίρνουμε μια σφαιρική φιάλη την οποία ζυγίζουμε και καταγράφουμε το απόβαρο. Προσέχουμε η φιάλη να είναι στεγνή
3. Μηδενίζουμε τον ζυγό με την φιάλη πάνω και ζυγίζουμε την επιθυμητή προς μετεστεροποίηση ποσότητα λαδιού μέσα στην φιάλη. Βάζουμε μέσα στην φιάλη ένα μαγνητικό αναδευτήρα και τοποθετούμε την φιάλη για προθέρμανση πάνω στο ήδη αναμμένο μάτι



4. Σε ένα ποτήρι ζέσεως ζυγίζουμε την απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης για την αντίδραση λαμβάνοντας υπόψιν ότι χρειαζόμαστε περίσσια μεθανόλης σε γραμμομοριακή αναλογία ( 6 : 1)

5. Υπολογίζουμε την ποσότητα του καταλύτη που χρειαζόμαστε για την αντίδραση . Συνήθως χρησιμοποιούμε το μεθοξείδιο του νατρίου σε ποσότητα 0,75% κατά βάρος της ποσότητας του φυτικού ελαίου. Εάν χρησιμοποιήσουμε διάλυμα 30% μεθοξείδιο του νατρίου σε μεθανόλη τότε η ποσότητα του καταλύτη υπολογίζεται ως εξής:

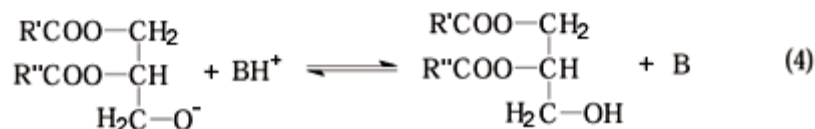
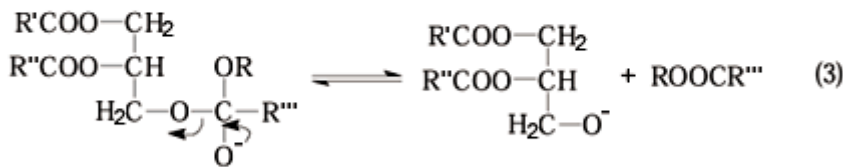
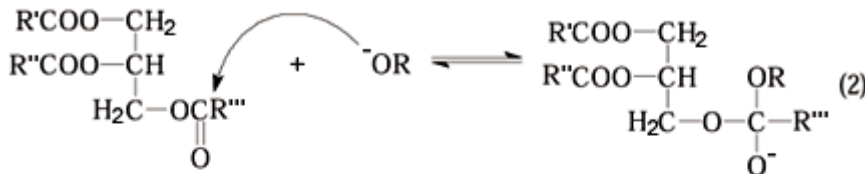
$$\text{Μάζα καταλύτη} = 0,0075 * 3,3 * \text{μάζα λαδιού}$$

6. Ρίχνουμε μέσα στην σφαιρική φιάλη που έχουμε βάλει για προθέρμανση την ποσότητα της μεθανόλης και του καταλύτη χωρίς να σταματήσουμε την ανάδευση. Συνδέουμε τον ψυκτήρα με την φιάλη έχοντας βάλει βαζελίνη στο εσμιρισμένο τμήμα του ψυκτήρα. Τυλίγουμε την φιάλη με αλουμινόχαρτο για να περιορίσουμε τις απώλειες θερμότητας και γυρίζουμε τον διακόπτη της θέρμανσης στην ένδειξη 200 C. Αφήνουμε την αντίδραση να εξελιχθεί για περίπου 2 ώρες. Παρακάτω παραθέτεται αναλυτικά η αντίδραση παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων.

#### Αντίδραση παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ)

Η παραγωγή των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε μέσω αλκαλικής αντίδρασης μετεστεροποίησης - βλ. Μηχανισμό στο Σχήμα 3.1- με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 6:1 και καταλύτη μονοξείδιο του νατρίου (CH<sub>3</sub>ONa) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0.7% και 1%κ.β. ανάλογα με την πρώτη ύλη. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν κοντά στο σημείο ζέσης της μεθανόλης (~ 65°C), ενώ ο χρόνος στις 2 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης η υπερκείμενη φάση των μεθυλεστέρων διαχωρίζονταν από τη γλυκερίνη και εξευγενιζόταν μέσω εκπλύσεων με θερμό νερό και με αραιό διάλυμα θεικού οξέος (5%w/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Η περίσσεια της μεθανόλης απομακρυνόταν μέσω απόσταξης υπό κενό και τέλος πραγματοποιούνταν ξήρανση των μεθυλεστέρων με άνυδρο θεικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Σε κάποιες περιπτώσεις - και ιδιαίτερα στην περίπτωση του καστορέλαιου λόγω υγροσκοπικού χαρακτήρα - ο υγρός εξευγενισμός αντικαταστάθηκε από διαδικασία ξηρού εξευγενισμού. Συγκεκριμένα αντί για εκπλύσεις με νερό και θεικό οξύ η απομάκρυνση του καταλύτη και των σαπώνων έγινε σε στήλη εξευγενισμού με silica gel. Το πλεονέκτημα της διαδικασίας αυτής είναι ότι δεν υπεισέρχεται νερό στο

σύστημα - και άρα δεν υπάρχουν υγρά απόβλητα αλλά από την άλλη μεριά η στήλη χρειάζεται αναγέννηση σε τακτά διαστήματα.



**Σχήμα 3.1. Μηχανισμός αλκαλικής μετεστεροποίησης**

Το πρώτο στάδιο (Εξίσωση 1) αφορά την αντίδραση μεταξύ βάσης και αλκοόλης προς σχηματισμό αλκοξειδίου και πρωτονιμένου καταλύτη. Ακολουθεί η νουκλεοφιλική επίθεση του αλκοξειδίου στις καρβονυλικές ομάδες του τριγλυκεριδίου προς ανάπτυξη ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου (Εξίσωση 2), από το οποίο παράγεται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν (Εξίσωση 3). Το τελευταίο συμμετέχει στην αποπρωτονίωση του καταλύτη (Εξίσωση 4), βελτιώνοντας την ενεργότητα του, έτσι ώστε αυτός να αντιδράσει με δεύτερο μόριο αλκοόλης, ξεκινώντας ένα νέο καταλυτικό κύκλο. Διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερίνης.

7. Μετά το πέρας 2 ωρών κλείνουμε την θέρμανση, βγάζουμε το αλουμινόχαρτο και αφήνουμε την ανάδευση για 30 έως 45 λεπτά για να μπορούμε να κάνουμε τους κατάλληλους χειρισμούς
8. Αποσυνδέουμε την διάταξη, βγάζουμε το μαγνητικό αναδευτήρα και ζυγίζουμε το μεικτό βάρος. Παρατηρούμε εάν έχουν σχηματιστεί μέσα στην φιάλη δύο φάσεις που σημαίνει ότι έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση (αυτό είναι μια ποιοτική και όχι ποσοτική ένδειξη της ολοκλήρωσης της αντίδρασης).
9. Στην συνέχεια τοποθετούμε το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης σε μια κατάλληλου όγκου καθαρή, στεγνή, διαχωριστική χοάνη. Ποματίζουμε την χοάνη και στο κάτω μέρος της τοποθετούμε μια κωνική φιάλη ώστε να συλλέξουμε τυχόν διαρροές. Αφήνουμε την διαχωριστική χοάνη σε ηρεμία για περίπου 12 έως 24 ώρες.

10. Συλλέγουμε την κάτω γλυκερινική φάση
11. Πραγματοποιούμε εκπλύσεις της άνω φάσης των μεθυλεστέρων αρχικά με χλιαρό νερό και εν συνεχεία με 5% wt υδατικού διαλύματος θειικού οξέως. Οι εκπλύσεις πραγματοποιούνται μέχρι η κάτω υδατική φάση να γίνει σχετικά διαυγής. Η διαδικασία αυτή γίνεται αφενός για να απομακρυνθούν οι σάπωνες που μπορεί να έχουν σχηματιστεί κατά την αντίδραση και αφετέρου να εξουδετερωθούν ποσότητες του καταλύτη που μπορεί να έχουν παραμείνει στην φάση των μεθυλεστέρων
12. Τοποθετούμε την φάση των μεθυλεστέρων σε καθαρή σφαιρική φιάλη και πραγματοποιούμε απόσταξη υπό κενό στον περιστροφικό εξατμιστήρα (ROTARY EVAPORATOR) ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα της μεθανόλης και του νερού. Το αφήνουμε για 30-45 min στους 45-60 °C.
13. Κατόπιν πραγματοποιείται ξήρανση των μεθυλεστέρων με προσθήκη ποσότητας άνυδρου θειικού νατρίου και ταυτόχρονη ανάδευση για 12 έως 24 ώρες. Η φιάλη ποματίζεται όσο διαρκεί η ξήρανση
14. Τέλος οι εξυγениσμένοι μεθυλεστέρες παραλαμβάνονται μετά από διήθηση υπο κενό.

#### **3.2.4. Προετοιμασία μειγμάτων Ντήζελ/βιοντήζελ**

Η παραπάνω μεθυλεστέρες αναμείχθηκαν με τρεις διαφορετικούς τύπους ντήζελ:

- ULSD - H/C (από μονάδα υδρογονοπυρόλωσης)
- ULSD - H/T (από υδρογονοκατεργασία)
- ULSD - MHC (από μονάδα ήπιας υδρογονοπυρόλωσης)

Τα παραχθέντα FAME αναμείχθηκαν με τρεις διαφορετικούς τύπους πετρελαϊκού ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra Low Sulphur Diesel - ULSD). Για κάθε τύπο βιοντήζελ παρασκευάστηκαν τα μείγματα 7% κατ' όγκο (που είναι και η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση FAME στο ντήζελ εμπορίου σύμφωνα με το πρότυπο EN590). Τα ULSD ήταν διυλιστηριακά δείγματα που δεν περιείχαν πρόσθετα, αλλά διέφεραν σημαντικά στη σύστασή τους. Το πρώτο προέρχεται από

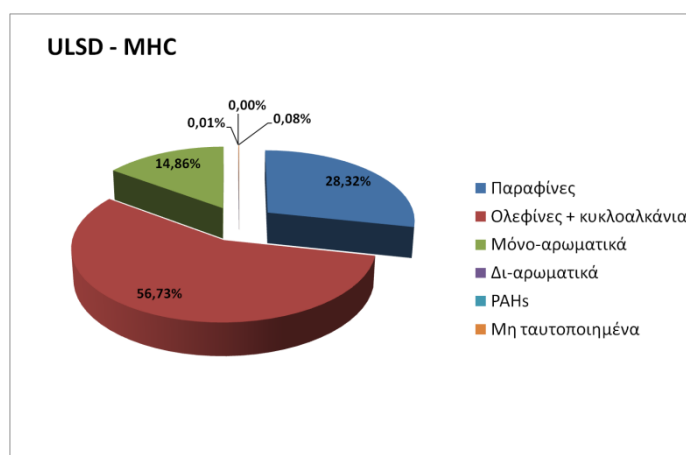
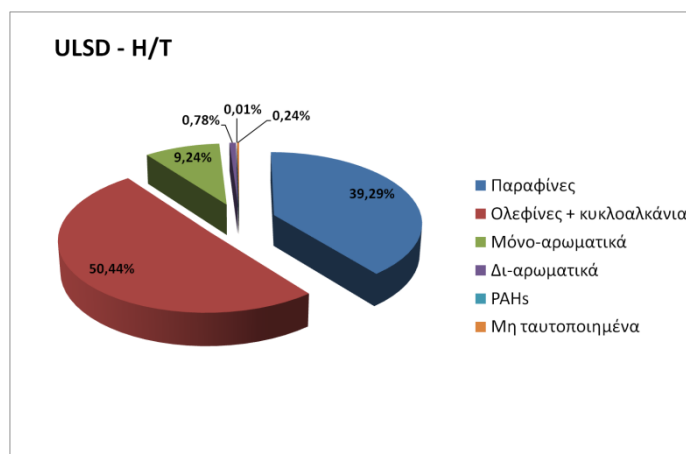
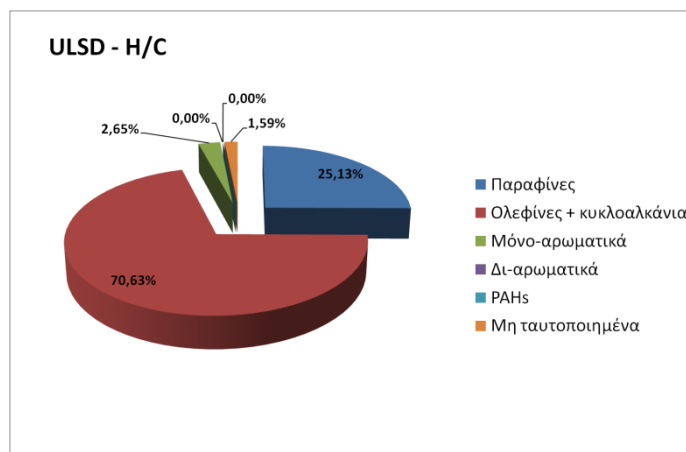
μονάδα υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (Fuel Hydrocracker) και αναφέρεται ως ULSD - H/C. Επίσης χρησιμοποιήθηκε πετρελαϊκό ντήζελ που προέρχεται από υδρογονοκατεργασία και ντήζελ από μονάδα ήπιας υδρογονοπυρόλυσης, που αναφέρονται ως H/T (hydrotreated) και MHC (mild hydrocracking) αντίστοιχα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων βάσης παρουσιάζονται στον Πινάκα 3.2 μαζί με τις πρότυπες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Επιπλέον στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αφορούν στη σύσταση (κατανομή - περιεκτικότητα ανά κατηγορία υδρογονανθράκων) των τεσσάρων τύπων συμβατικού ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας με φασματογραφία μάζας (GC-MS).

Τα μείγματα ντήζελ/βιοντήζελ εξετάστηκαν ως προς τα εξής φυσικοχημικά χαρακτηριστικά:

- Ιξώδες
- Πυκνότητα
- Οξειδωτική Σταθερότητα
- Αριθμό Οξύτητας
- Λιπαντική Ικανότητα
- Περιεκτικότητα σε θείο

Πίνακας 3.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πετρελαϊκών Ντήζελ (καύσιμα βάσης)

Ιδιότητα	Μονάδες	ULSD (H/C)	ULSD (H/T)	ULSD (MHC)	Μέθοδος
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm <sup>2</sup> /s	<b>4.15</b>	<b>3.07</b>	<b>3.09</b>	EN 3104
Πυκνότητα @ 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	<b>827.2</b>	<b>835.5</b>	<b>830.0</b>	EN 3675
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	<b>&lt;1</b>	<b>9.4</b>	<b>1.6</b>	EN 20846
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	<b>12</b>	-	-	EN 12937
C.F.P.P.	°C	<b>-14</b>	-5	-	EN 116
Απόσταξη	°C				EN 3405
IBP		<b>207</b>	<b>201</b>	<b>192</b>	
10%		<b>246</b>	<b>227</b>	<b>207</b>	
20%		<b>258</b>	<b>240</b>	<b>232</b>	
50%		<b>296</b>	<b>270</b>	<b>282</b>	
65%		<b>316</b>	<b>287</b>	<b>300</b>	
85%		<b>342</b>	<b>318</b>	<b>332</b>	
90%		<b>349</b>	<b>330</b>	<b>348</b>	
95%		<b>357</b>	<b>348</b>	<b>359</b>	
FBP		<b>364</b>	<b>372</b>	<b>370</b>	
Ανάκτηση (%)		-	<b>97.2</b>	-	
Ανάκτηση 250 °C	% v/v	-	<b>29.2</b>	-	
Ανάκτηση 350 °C	% v/v	-	<b>95.4</b>	-	
Δείκτης κετανίου	-	<b>46</b>	<b>54.9</b>	-	EN 4264
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (κατάταξη)	(κατάταξη)	<b>1A</b>	<b>1A</b>	<b>1A</b>	EN ISO 2160
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	mg/kg	<b>0.5</b>	<b>1.4</b>	<b>1.6</b>	EN 12916
Λιπαντική Ικανότητα, WS 1.4	μm	<b>504</b>	-	-	CEC F-06-A-96



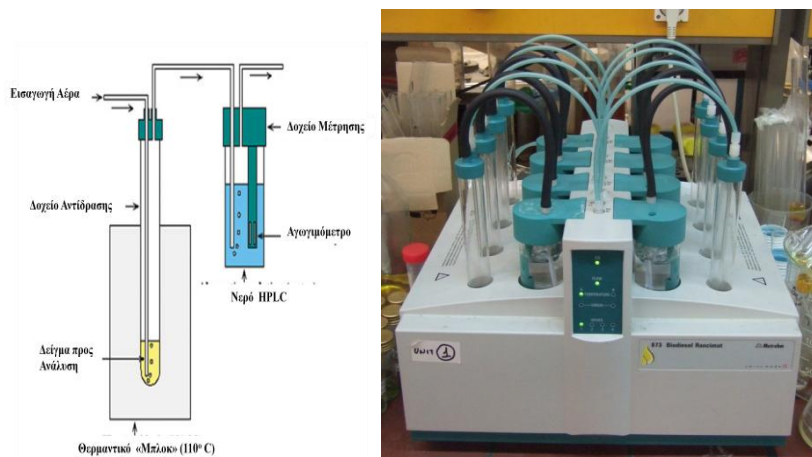
**Σχήμα 3.2. Σύσταση των τεσσάρων συμβατικών ντήζελ βάσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη**

### 3.3. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΤΗΖΕΛ-ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

#### 3.3.1. Προσδιορισμός Οξειδωτικής Σταθερότητας

##### 3.3.1.1. Μέθοδος Rancimat

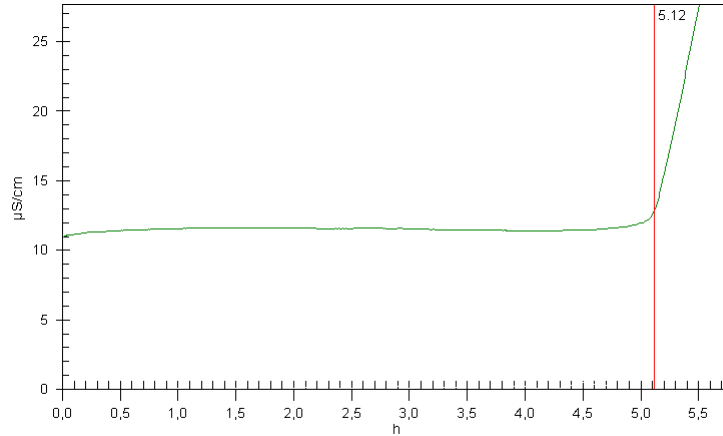
Η μέθοδος επιταχυνόμενης οξείδωσης Rancimat εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ και των μειγμάτων του βιοντήζελ με πετρελαικό ντήζελ σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN14112 και EN15751 αντίστοιχα. Και στις δυο δοκιμαστικές μεθόδους η αρχή λειτουργίας είναι πανομοιότυπη και αναπαριστάται στο Σχήμα 3.3.



**Σχήμα 3.3. Αρχή λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat.**

Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται στο δοχείο αντίδρασης και υπόκειται σε επιταχυνόμενη οξείδωση υπό σταθερή παροχή αέρα στα 10L/h και θερμοκρασία 110°C. Κατά τη διάρκεια των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα τα πτητικά δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (κυρίως μυρμηκικό και οξικό οξύ) διοχετεύονται στο δοχείο αντίδρασης το οποίο περιέχει δισ-απεσταγμένο νερό με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η αγωγιμότητα του τελευταίου. Η οξειδωτική σταθερότητα καθορίζεται ως ο Χρόνος Επαγωγής σε ώρες (Induction Period -hours) που παρέρχεται από την έναρξη της δοκιμής μέχρι του χρονικού σημείου όπου παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση της αγωγιμότητας. Στο Σχήμα 3.4 δίνεται ένα

τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο Rancimat.



**Σχήμα 3.4. Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή Rancimat.**

Μεταξύ των προτύπων EN14112 και EN15751 υπάρχουν ορισμένες διαφοροποιήσεις, οι οποίες κυρίως αντισταθμίζουν την υψηλότερη πτητικότητα του πετρελαίου συγκριτικά με το βιοντήζελ. Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τις κύριες διαφορές.

**Πίνακας 3.3: Κύριες διαφορές αμιγούς βιοντήζελ-μειγμάτων**

	EN 14112 (Αμιγές βιοντήζελ)	EN 15751 (Μίγμα πετρελαίου-βιοντήζελ)
Μάζα δείγματος, g	3	7.5
Δοχεία αντίδρασης, mm	150 x 24	250 x 24
Ποσότητα νερού, mL	50	60
Καταγραφή αποτελέσματος	Αυτόματα (2 <sup>η</sup> παράγωγος)	Χειροκίνητα (προσδιορισμός με 2 εφαπτόμενες)
Επαναληψιμότητα (r)	0.09*IP + 0.16	0,22027 + 0.04344*IP

Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η αδυναμία της - λόγω της αρχής λειτουργίας - να μετρήσει την οξειδωτική σταθερότητα σε πετρελαιοειδή καθώς και

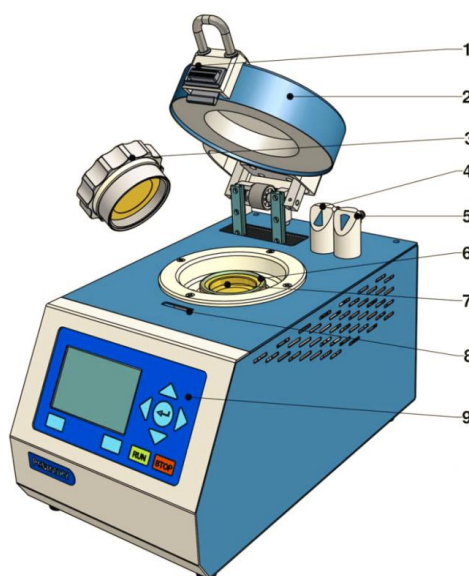


τα μη αξιόπιστα αποτελέσματα που δίνει για μείγματα με συγκέντρωση βιοντήζελ μικρότερη από 2% v/v.

Τέλος επισημαίνεται ότι παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει πρότυπη διαδικασία για τη μέτρηση τη οξειδωτικής σταθερότητας των βιολιπαντικών με τη μέθοδο Rancimat εντούτοις η τελευταία εφαρμόζεται πολύ συχνά για τη συγκριτική αξιολόγηση αυτής της κατηγορίας προϊόντων.

### 3.3.1.2. Μέθοδος RSSOT (PetroOxy)

Η ταχεία μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας σε μικρή κλίμακα (Rapid Small Scale Oxidation Test) συνιστά και αυτή μία δοκιμή επιταχυνόμενης οξείδωσης η οποία πραγματοποιείται στη συσκευή PetroOxy σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους EN 16091 και ASTM D 7545. Η συσκευή αναπαριστάται στο Σχήμα 3.5.

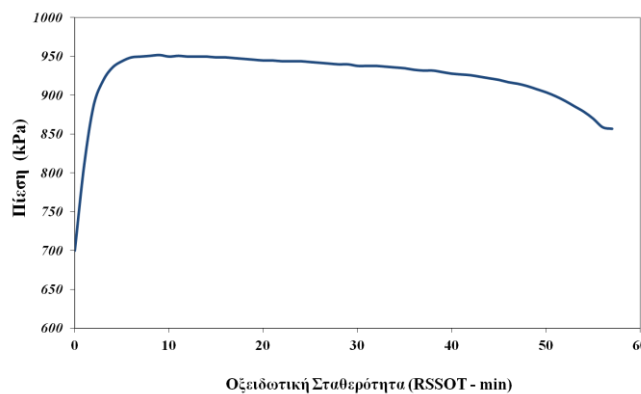


**Σχήμα 3.5. Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy**

1. Μηχανισμός ξεκλειδώματος καλύμματος, 2. Προστατευτικό κάλυμμα, 3. Καπάκι θαλάμου πίεσης, 4. Έξοδος οξυγόνου 5. Παροχή οξυγόνου 6. Παρέμβυσμα 7. Υποδοχέας δείγματος, 8. Κλείδωμα ασφαλείας, 9. Οθόνη και πλήκτρα λειτουργίας

Η λειτουργία αυτής της μεθόδου βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε ουσία οξειδώνεται καταναλώνει οξυγόνο ανεξάρτητα από το μηχανισμό που ακολουθείται και τα προϊόντα που παράγονται. Ένα δείγμα 5ml εισάγεται στο θάλαμο πίεσης της συσκευής και η οποία εν συνεχεία πληρώνεται με οξυγόνο σε πίεση 700kPa. Ο θάλαμος θερμαίνεται στους 140°C και η πίεση καταγράφεται συνεχώς. Μόλις η πτώση πίεσης ξεπεράσει το 10% της μέγιστης τιμής τότε η δοκιμή τερματίζεται και ο χρόνος που έχει παρέλθει συνιστά ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος και καταγράφεται ως Χρόνος Επαγωγής σε λεπτά.

Αυτό επομένως δίνει στη μέθοδο RSSOT συγκριτικό πλεονέκτημα σε σχέση με τη συσκευή Rancimat καθώς η πρώτη μπορεί να προσδιορίσει την οξειδωτική σταθερότητα όχι μόνο σε αμιγή βιοντήζελ και μείγματα με συμβατικό ντήζελ αλλά και σε καθαρά πετρελαιοειδή. Επομένως δίνει τη δυνατότητα για άμεση συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασης των βιοκαυσίμων. Επιπλέον λόγω των πιο έντονων συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το προς εξέταση δείγμα η δοκιμή είναι σημαντικά γρηγορότερη. Περαιτέρω γίνεται κατανοητό ότι η εφαρμογή της μπορεί να επεκταθεί και σε άλλες ουσίες όπως σε βιολιπαντικά, σε συμβατικά υγρά λιπαντικά και σε γράσσα. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται - για την ώρα - η μη ύπαρξη θεσμοθετημένου ορίου για την οξειδωτική σταθερότητα. Η επαναληψιμότητα ( $\tau$ ) έχει προκαταρκτικά οριστεί στα 3.4 λεπτά. Στο Σχήμα 3.6 δίνεται ένα τυπικό δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο RSSOT.



**Σχήμα 3.6. Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT**

### 3.3.2. Προσδιορισμός Υπόλοιπων Ποιοτικών Παραμέτρων

Για την ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων βιοντήζελ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αναφορικά με βασικές ποιοτικές παραμέτρους σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214.

#### 3.3.2.1. Προσδιορισμός Ιξώδους

Η μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας των δειγμάτων έγινε στη συσκευή SVM300 της εταιρίας Anton Paar (ιξωδόμετρο Stabinger – Σχήμα 3.7)) σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042.



Σχήμα 3.7. Συσκευή μέτρησης ιξώδους και πυκνότητας

#### 3.3.2.2. Προσδιορισμός Οξύτητας

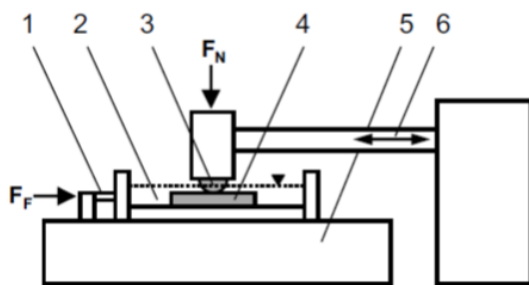
Ο αριθμός οξύτητας προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN14104 (Σχήμα 3.8.).



Σχήμα 3.8. Διάταξη τιτλοδότησης

### 3.3.2.3. Προσδιορισμός Λιπαντικής Ικανότητας

Για την αξιολόγηση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου ντήζελ εφαρμόζεται κατά κόρον η εργαστηριακή συσκευή υψηλών συχνοτήτων παλινδρόμησης HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ISO 12156-1, CEC-F-06-A και ASTM 6079. Η λιπαντική ικανότητα προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς στη διάταξη του οργάνου όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα. 3.9.



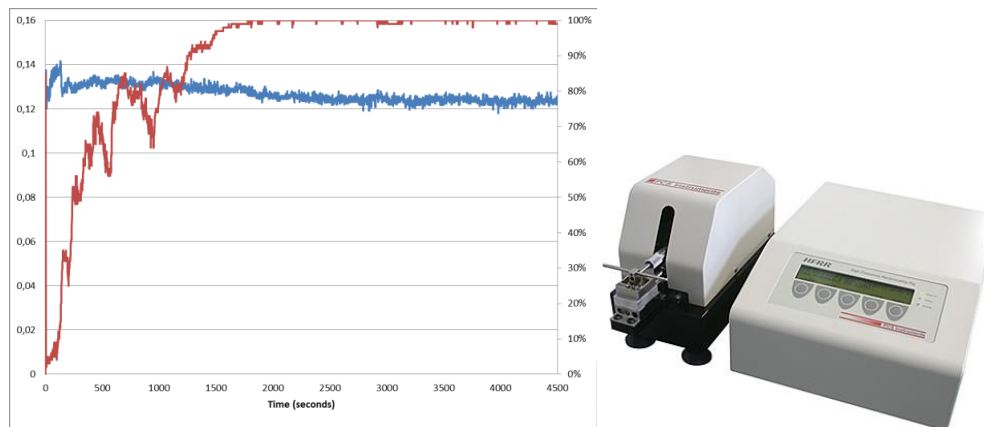
1. Αισθητήρας Τριβής
2. Καύσιμο προς εξέταση
3. Σφαιρικό δοκίμιο
4. Επίπεδο δοκίμιο

5. Θερμαντική πλάκα
6. Ηλεκτρομαγνητικός Ταλαντωτής

**Σχήμα 3.9. Περιγραφή της συσκευής μέτρησης λιπαντικής ικανότητας HFRR**

Ένα σφαιρικό δοκίμιο διαμέτρου 6mm υπόκειται σε παλινδρομική κίνηση με συχνότητα 50Hz και πλάτος ταλάντωσης 1mm με τη βοήθεια ενός ηλεκτρομαγνητικού ταλαντωτή. Το σφαιρικό δοκίμιο εφάπτεται σε επίπεδο δοκίμιο υπό την εφαρμογή βάρους 200g ενώ το σημείο επαφής είναι καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής εμβαπτισμένο σε ποσότητα 2ml του υπό εξέταση καυσίμου. Το καύσιμο προθερμαίνεται σε θερμοκρασία 60°C και η δοκιμή διαρκεί 75 λεπτά. Μετά το πέρας της δοκιμής μετράται σε στερεοσκόπιο η μέση φθορά (MWSD) που έχει προκληθεί στο σφαιρικό δοκίμιο και με βάση αυτή υπολογίζεται η διορθωμένη - ως προς την πρότυπη τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa - διάμετρος φθοράς (WS 1.4). Η τελευταία αυτή τιμή εκφρασμένη σε μικρόμετρα (μm) συνιστά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Η συσκευή έχει επίσης τη δυνατότητα να υπολογίζει την δύναμη τριβής

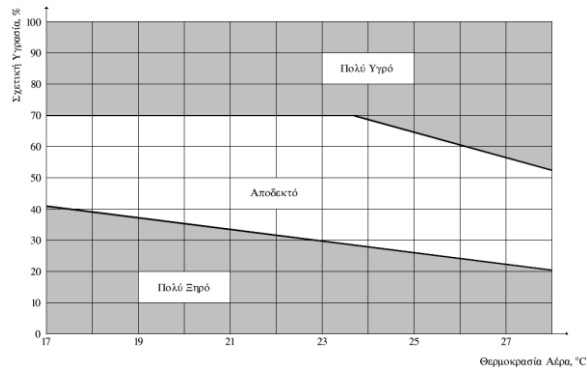
που αναπτύσσεται ανάμεσα στα μεταλλικά δείγματα καθώς και το ηλεκτρικό δυναμικό επαφής (ECP). Από αυτά υπολογίζεται ο μέσος συντελεστής τριβής και το επί τοις εκατό πάχος της οριακής λιπαντικής στοιβάδας (λιπαντικό φιλμ) αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3.10 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα της εξέλιξης της τιμής του συντελεστή τριβής και του λιπαντικού φιλμ κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης. Η καταμέτρηση της μέσης διαμέτρου φθοράς πραγματοποιούνταν σε στερεοσκόπιο (Leica M165C) και σε μεγέθυνση 120x.



**Σχήμα 3.10.** Τυπικό διάγραμμα της εξέλιξης του συντελεστή τριβής (μπλε γραμμή) και του λιπαντικού φίλμ (κόκκινη γραμμή) κατά τη διάρκεια της μέτρησης λιπαντικής ικανότητας στη συσκευή HFRR.

Οι παράμετροι της δοκιμαστικής μεθόδου είναι τέτοιες ώστε να προσομοιάζουν συνθήκες οριακής λίπανσης και φθοράς συγκόλλησης. Οι μετρήσεις θα πρέπει να πραγματοποιούνται μόνο εντός των επιτρεπτών συνθηκών περιβάλλοντος που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.11, και τα οποία μπορούν να δοθούν με τον ακόλουθο τρόπο:

- Για θερμοκρασία 17.0°C-23.5°C απαιτείται πίεση  $\geq 0.8$  kPa και σχετική υγρασία  $.RH \leq 70\%$
- Για θερμοκρασία 23.5°C-28.0°C πρέπει η πίεση να κυμαίνεται μεταξύ 0.8 – 2.0 kPa.



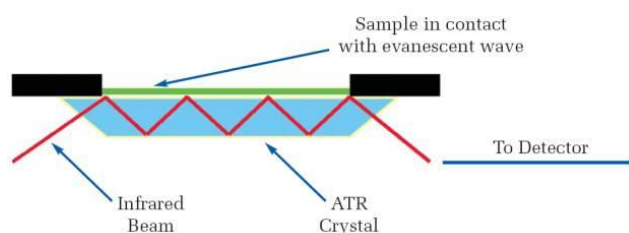
Σχήμα 3.11. Επιτρεπτές Συνθήκες Διεξαγωγής πειραματικών μετρήσεων

### 3.3.2.4. Υπέρυθρα Φάσματα

Σε επόμενο στάδιο τα παραπάνω μείγματα (B7 FAME/ULSD) αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) τόσο στην αρχική όσο και στην (επιταχυνόμενα) οξειδωμένη τους κατάσταση. Σκοπός ήταν να υποδειχθούν οι σχετικές μεταβολές στη σύσταση των B7 μειγμάτων που προκύπτουν υπό την επίδραση έντονα οξειδωτικών συνθηκών. Τα φάσματα ελήφθησαν με χρήση της τεχνικής εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection - ATR). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer της Shimadzu και το λογισμικό επεξεργασίας των μετρήσεων IRsolution.



Σχήμα 3.12. Συσκευή FTIR



Σχήμα 3.13. Αρχή λειτουργίας της τεχνικής ATR στη συσκευή FTIR

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Αποτελέσματα - Συζήτηση αποτελεσμάτων

#### 4.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΧΘΕΝΤΩΝ FAME

##### Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα

Από την ανάλυση των λιπαρών οξέων, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.1 προκύπτουν τα εξής. Το COME, το SUNME, το UFOME και το SEME είναι πλούσια σε πολυ-ακόρεστα λιπαρά οξέα -κυρίως λινελαϊκό οξύ (C18:2). Το COME αποτελείται από λινελαϊκό οξύ σε ποσοστό περίπου 53% κ.β. ενώ περιέχει ελαϊκό οξύ (C18:1) σε συγκέντρωση 15.5% κ.β. και αξιόλογη ποσότητα παλμιτικού οξέος (C16:0: ~22% κ.β.). Τα δύο κυριότερα λιπαρά οξέα που απαρτίζουν το SUNME είναι το λινελαϊκό (~52% κ.β.) και το ελαϊκό (~37% κ.β.), παρόμοια σύσταση έχει και το UFOME (λινελαϊκό 53% κ.β. - ελαϊκό 30% κ.β.), ενώ το ίδιο παρατηρείται και στο SEME μόνο που η αναλογία των οξέων αυτών είναι σχεδόν 1:1. Αντιθέτως το PALME παρουσιάζει συγκριτικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα (παλμιτικό οξύ) με ταυτόχρονα αυξημένη συγκέντρωση ελαϊκού οξέος (~44% κ.β.) και αρκετά μειωμένο περιεχόμενο λινελαϊκό οξύ (~ 12% κ.β.). Από την άλλη μεριά τα υπόλοιπα έλαια χαρακτηρίζονται από την αυξημένη περιεκτικότητά τους σε διάφορους τύπους μονο-ακόρεστων λιπαρών οξέων. Το POME έχει πολύ υψηλή συγκέντρωση ελαϊκού οξέος της τάξης του 72% κ.β. κάτι που είναι φυσιολογικό καθώς προέρχεται από την επεξεργασία του πυρήνα της ελιάς. Το υπόλοιπο ποσοστό βασικά κατανέμεται ισόποσα σε λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ. Το HEARME, όπως μαρτυρά και η ονομασία του, έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ερουκικό οξύ (C22:1) που αγγίζει το 45% κ.β. ενώ υπογραμμίζεται ότι περιέχει ασυνήθιστα υψηλή συγκέντρωση σε λινολενικό οξύ (C18:3) σε ποσοστό 9.7% κ.β. Αναφορικά με το CAME αυτό αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά (>85% κ.β.) από το ρικινελαϊκό οξύ (C18:1-OH). Αυτό το υδρόξυ-οξύ συνιστά το χαρακτηριστικό συστατικό του καστορέλαιου και δύσκολα απαντάται σε κάποιο από τα υπόλοιπα λίπη και έλαια [Canoira et al 2010].

**Πινάκας 4.1: Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των μεθυλεστέρων (βιοντήζελ)**

Προφίλ Λιπαρών Οξέων		% κ.β. περιεκτικότητα							
		COME	SUNME	CAME	HEARME	POME	SEME	PALME	UFOME
Μυριστικό	C14:0	-	0.10	-	0.13	-	0.11	1.00	-
Παλμιτικό	C16:0	22.66	6.80	1.00	3.25	10.18	8.96	36.58	10.69
Παλμιτελαϊκό	C16:1	0.58	0.25	-	0.22	0.89	0.15	0.24	0.15
Στεατικό	C18:0	2.47	2.85	1.00	0.98	3.15	6.16	4.17	1.99
Ελαϊκό	C18:1	16.36	36.57	2.30	15.25	72.49	40.98	44.44	30.05
Ρικινελαϊκό	C18:1- OH	-	-	89.5	-	-	-	-	-
Λινελαϊκό	C18:2	53.75	51.42	4.20	14.63	10.01	42.06	11.85	53.82
Λινολενικό	C18:3	0.47	0.10	0.30	9.70	0.66	0.33	0.22	0.80
Αραχιδικό	C20:0	0.27	0.23	0.30	0.65	0.48	0.67	0.39	0.45
Γαδελαϊκό	C20:1	-	0.16	0.51	6.97	0.38	0.21	0.18	0.37
Μπεχενικό	C22:0	0.13	0.77	-	0.50	0.19	0.13	-	0.21
Ερουκικό	C22:1	-	-	-	44.00	-	-	-	-

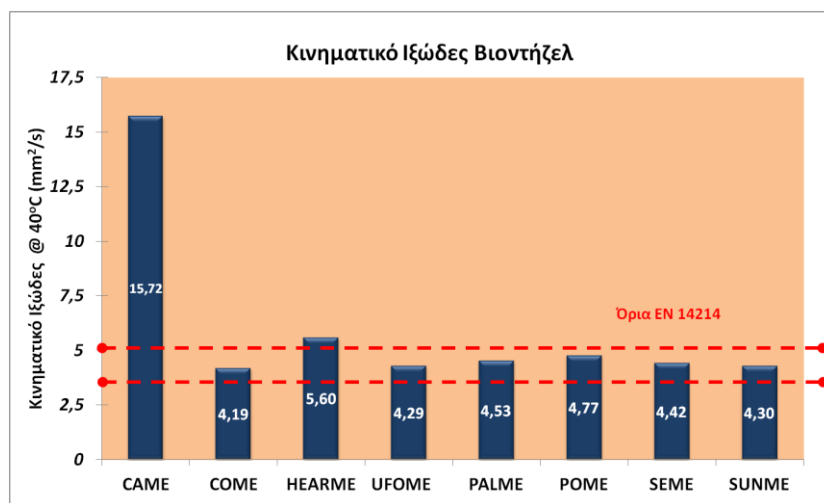
#### 4.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΠΑΡΑΧΘΕΝΤΩΝ FAME

Οι μετρήσεις των ποιοτικών παραμέτρων των παραχθέντων μεθυλεστέρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 ενώ επιμέρους ιδιότητες δίνονται επίσης διαγραμματικά στα Σχήματα 4.1-4.4. Στην πλειοψηφία τους οι μετρήσεις ικανοποιούν τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού προτύπου για το βιοντήζελ EN 14214.

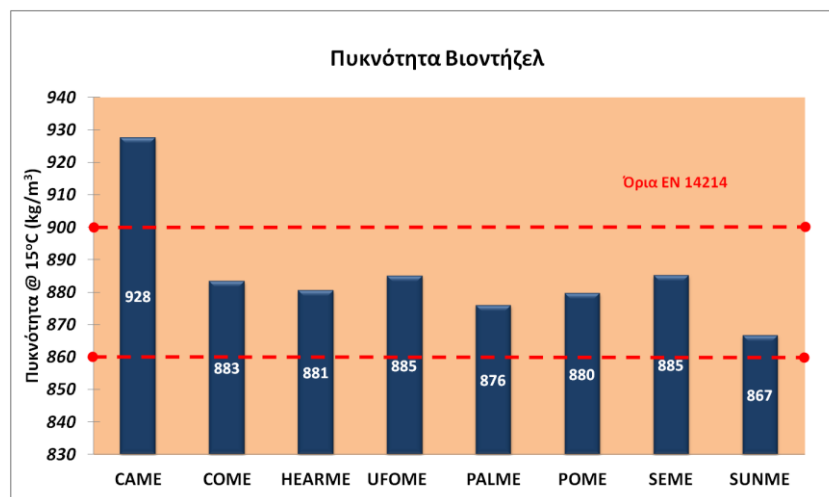
Σε κάθε περίπτωση η χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα των αρχικών πρώτων υλών ελαχιστοποίησε τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις σαπωνοποίησης και εξουδετέρωσης κατά τη διαδικασία μετεστεροποίησης. Ως αποτέλεσμα η μετατροπή των τριγλυκεριδίων ήταν πρακτικά και ως εκ τούτου η περιεκτικότητα σε



μεθυλεστέρες προσδιορίστηκε σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη από την κατώτερη επιτρεπτή τιμή (96,5%). Από εκεί και πέρα οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων είναι εμφανείς. Αρχής γενομένης το ιξώδες των CAME και HEARME βρίσκεται πάνω από το ανώτερο όριο των  $5\text{mm}^2/\text{s}$ , όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και στο Σχήμα 4.1. Αυτό οφείλεται για το πρώτο στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλίων [Canpoira et al 2010], και για το δεύτερο στην υψηλή περιεκτικότητα σε μεγαλομοριακά λιπαρά οξέα [Knothe and Steidley 2011].



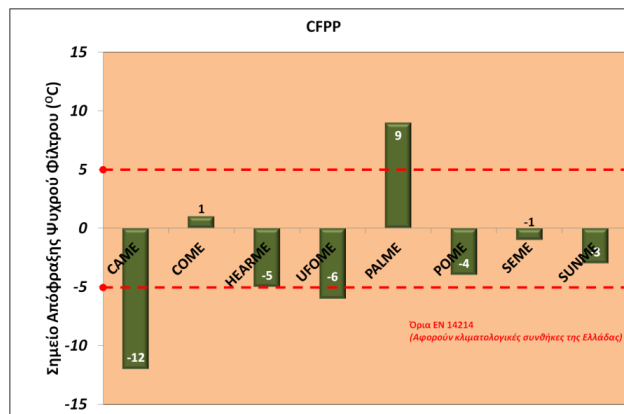
Σχήμα 4.1. Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C των παραθέντων FAME



Σχήμα 4.2. Πυκνότητα στους 15°C των παραθέντων FAME

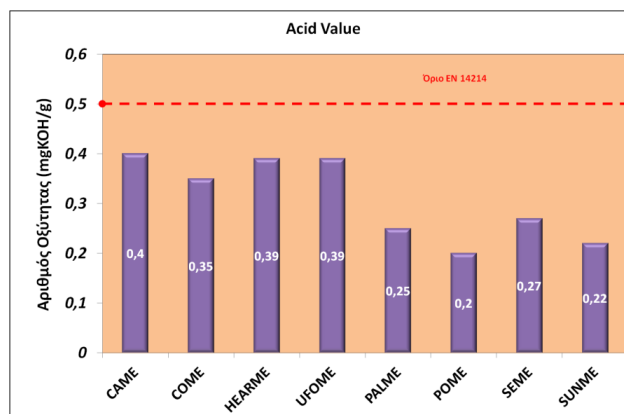
Αντιστοίχως και η πυκνότητα του CAME ξεπερνάει την ανώτερη επιτρεπτή τιμή των  $900\text{kg}/\text{m}^3$  (βλ. Σχήμα 4.2) Πάντως για τους μεθυλεστέρες που είναι εντός των

προδιαγραφών όσον αφορά το ιξώδες παρατηρείται ότι το τελευταίο αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ελαϊκό οξύ. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής επίσης έχουν μεγάλες αποκλίσεις άμεσα συνυφασμένες με το προφίλ των λιπαρών οξέων - αν και επίσης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια κορεσμένων λιπαρών οξέων, για τα οποία όμως για την ώρα δεν υφίσταται πρότυπη μέθοδος ανίχνευσης [EN 14214: 2012]. Από το Σχήμα 4.3 πάντως φαίνεται οι μεθυλεστέρες με αφθονία μονοακόρεστων λιπαρών οξέων να παρουσιάζουν βελτιωμένα χαρακτηριστικά.



Σχήμα 4.3. Ιδιότητες ψυχρής ροής των παραθθέντων FAME

Το CAME επιδεικνύει την καλλίτερη συμπεριφορά, επιτυγχάνοντας τιμή CFPP ίση με  $-12^{\circ}\text{C}$ , που είναι πολύ χαμηλότερη από τη μέση τιμή που γενικά κατέχουν οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων [Hoekman et al 2012; Demirbas, 2008]. Αντίθετα το PALME έχει ανεπαρκή χαρακτηριστικά ψυχρής ροής. Τέλος, οι τιμές που αφορούν στον αριθμό οξύτητας, την περιεκτικότητα σε νερό και την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος είναι σε όλες τις περιπτώσεις εντός προδιαγραφής.



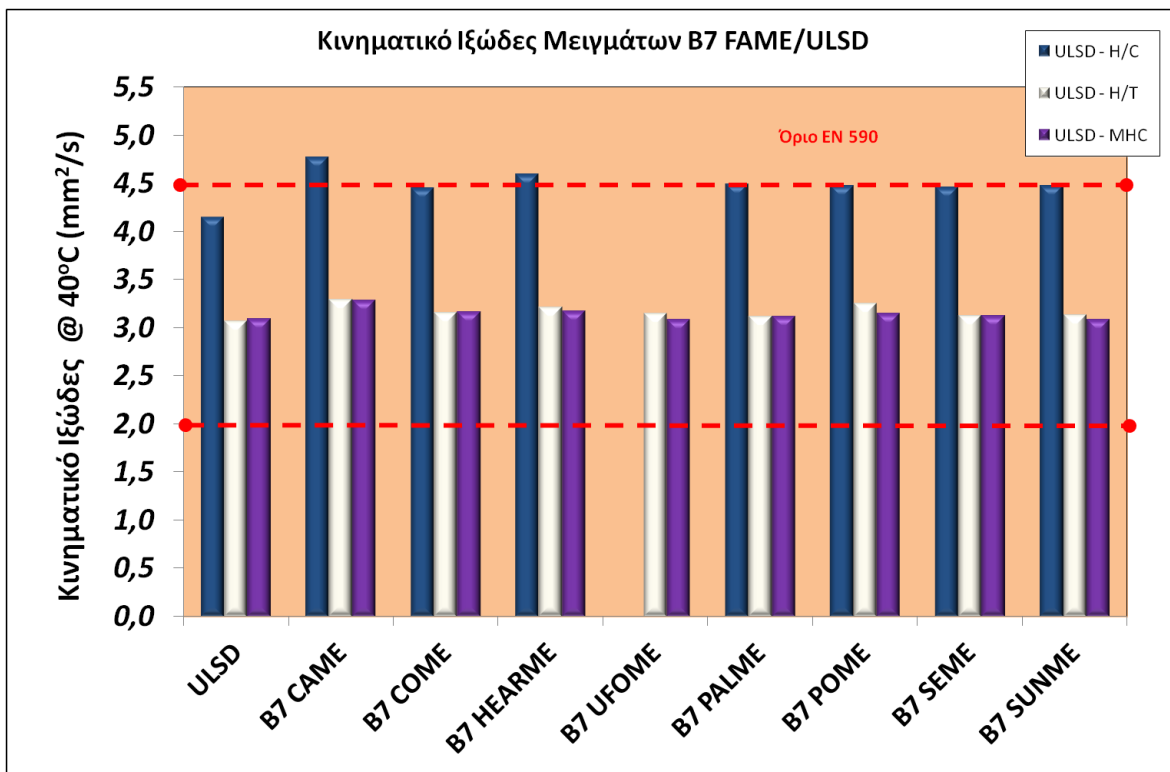
Σχήμα 4.4. Αριθμός Οξύτητας των παραθθέντων FAME

**Πίνακας 4.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά παραχθέντων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ)**

<b>Ιδιότητα</b>	<b>Μονάδες</b>	<b>CAME</b>	<b>COME</b>	<b>HEARME</b>	<b>UFOME</b>	<b>PALME</b>	<b>POME</b>	<b>SEME</b>	<b>SUNME</b>	<b>Μέθοδος</b>
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% m/m	97.5	97.0	98.0	97.2	97.9	97.9	98.2	96.8	EN 14103
Πυκνότητα (15°C)	kg/m <sup>3</sup>	927.6	883.4	880.6	885.0	876.0	879.7	885.1	866.7	EN ISO 12185
Κινηματικό Ιξώδες (40°C)	mm <sup>2</sup> /s	15.72	4.188	5.596	4.289	4.532	4.769	4.420	4.297	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	350	300	200	350	350	150	140	395	EN ISO 12937
CFPP	°C	-12	1	-5	-6	9	-4	-1	-3	EN 116
Οξειδωτική Σταθερότητα										
Rancimat (140°C)	h	49.90	2.45	5.70	0.71	14.04	10.53	5.62	2.30	EN 14112
RSSOT (110°C, 700kPa)	min	113	13	19	8	39	32	20	12	ASTM 7545
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% m/m	0.30	0.38	9.7	0.80	0.25	0.67	0.33	0.10	EN 14103
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.4	0.35	0.39	0.39	0.25	0.20	0.27	0.22	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g I <sub>2</sub> /100g	87	109	102	122	60	83	109	121	EN 14111
Μono-γλυκερίδια	% m/m	0.361	0.296	0.141	0.252	0.198	0.267	0.250	0.267	EN 14105
Δι-γλυκερίδια	% m/m	0.034	0.068	0.045	0.066	0.043	0.142	0.042	0.063	EN 14105
Τρι-γλυκερίδια	% m/m	0.018	0.004	0.023	0.032	0.004	0.071	0.096	0.060	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% m/m	0.001	0.005	0.01	0.014	0.002	0.003	0.010	0.003	EN 14106
Συνολική γλυκερόλη	% m/m	0.099	0.091	0.054	0.091	0.060	0.099	0.090	0.087	EN 14105

### 4.3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ B7

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των B7 μειγμάτων FAME με τα τρία καύσιμα βάσης (H/C, H/T, MHC) παρατίθενται στους Πίνακες 4.3 - 4.5. Επισημαίνεται ότι το UFOME αναμείχθηκε μόνο με τα καύσιμα βάσης H/T (hydrotreated) και MHC (mild hydrocracking) λόγω ετεροχρονισμένης παραγωγής του σε σχέση με τα υπόλοιπα FAME. Ως εκ τούτου απουσιάζουν τα αντίστοιχα αποτελέσματα με τα ντήζελ βάσης H/C (hydrocracked).



Σχήμα 4.5. Κινηματικό Ιξώδες στους 40 °C των μειγμάτων B7 με τα ULSD-H/C, - H/T, -MHC

Τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων μεθυλεστέρων αντικατοπτρίζονται στις ιδιότητες των μειγμάτων B7 με τα καύσιμα βάσης χωρίς βέβαια να παραβλέπεται και η συνεισφορά των χαρακτηριστικών των τελευταίων. Αρχικά παρατηρείται ότι τα πετρελαϊκά ντήζελ διαφέρουν ως προς την τιμή του κινηματικού τους ιξώδους στους 40°C με τη σειρά κατάταξης να είναι  $H/C > H/T \approx MHC$  όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 4.5.

**Πίνακας 4.3: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων B7 FAME/ULSD-H/C (Hydrocracked)**

Ιδιότητα	Μονάδες	B7 CAME	B7 COME	B7 HEARME	B7 PALME	B7 POME	B7 SEME	B7 SUNME	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m <sup>3</sup>	836.4	833.9	833.9	833.4	832.8	833.4	833.9	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4.769	4.452	4.593	4.489	4.478	4.458	4.477	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	EN ISO 20846
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.15	0.12	0.13	0.12	0.07	0.13	0.11	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα									
Rancimat (110°C)	h	82.35	16.64	39.64	52.33	38.5	34.52	8.94	EN 14112
RSSOT (140°C, 700kPa)	min	230	36	82	106	74	66	30	ASTM 7545
Λιπαντική Ικανότητα WS1.4	μm	129	182	200	198	182	184	192	EN 14103

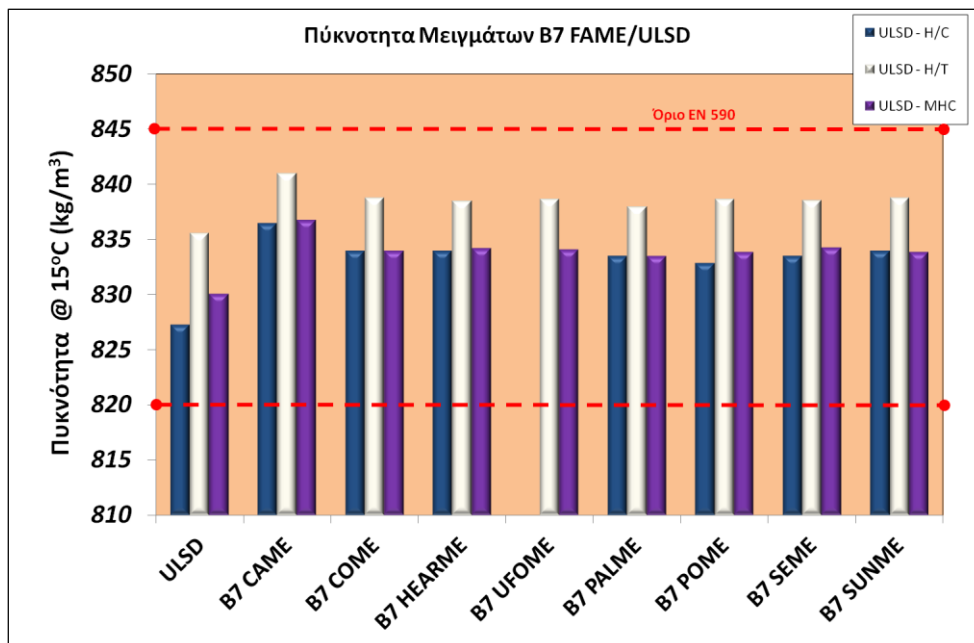
**Πίνακας 4.4: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων B7 FAME/ULSD-H/T (Hydrotreated)**

Ιδιότητα	Μονάδες	B7 CAME	B7 COME	B7 HEARME	B7 UFOME	B7 PALME	B7 POME	B7 SEME	B7 SUNME	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m <sup>3</sup>	840.9	838.7	838.4	838.6	837.9	838.6	838.5	838.7	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.295	3.154	3.213	3.148	3.113	3.254	3.127	3.131	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	<10								EN ISO 20846
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.65	0.56	0.84	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα										
Rancimat (110°C)	h	25.38	6.69	4.44	12.48	9.20	10.98	13.31	3.39	EN 14112
RSSOT (140°C, 700kPa)	min	61	22	22	36	35	37	35	20	ASTM 7545

**Πίνακας 4.5: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μειγμάτων B7 FAME/ULSD-MHC (Mild Hydrocracking)**

Ιδιότητα	Μονάδες	B7 CAME	B7 COME	B7 HEARME	B7 UFOME	B7 PALME	B7 POME	B7 SEME	B7 SUNME	Μέθοδος
Πυκνότητα @ 15°C	kg/m <sup>3</sup>	836.7	833.9	834.1	834.0	833.4	833.8	834.2	833.8	EN ISO 12185
Κ. Ιξώδες @ 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.286	3.163	3.173	3.087	3.118	3.145	3.124	3.086	ASTM D 7042
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	<10								EN ISO 20846
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0.37	0.28	0.27	0.42	0.28	0.27	0.28	0.41	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα										
Rancimat (110°C)	h	44.49	12.08	8.96	22.06	15.96	28.24	28.59	6.40	EN 14112
RSSOT (140°C, 700kPa)	min	139	29	32	54	54	65	62	25	ASTM 7545

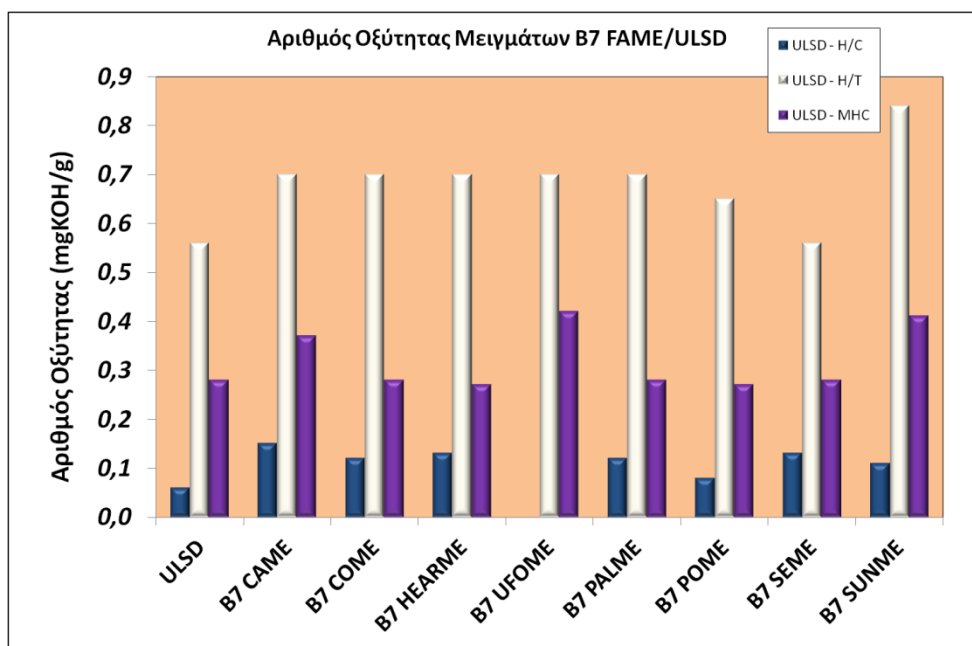
Οι μεθυλεστέρες σε γενικές γραμμές είναι περισσότερο ιξώδεις σε σχέση με το συμβατικού ντήζελ, επομένως η τιμή ιξώδους του καυσίμου βάσης διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στο κατά πόσο το τελικό μείγμα θα ικανοποιεί την προδιαγραφή που ορίζεται στο πρότυπο EN590. Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.5 αυτό γίνεται άμεσα αντιληπτό. Τα μείγματα B7 των COME, SUNME, SEME PALME και POME με το ULSD-H/C βρίσκονται οριακά εντός προδιαγραφής παρότι καλύπτουν επαρκώς την απαίτηση του προτύπου EN14214. Αναμενόμενο, λοιπόν, τα μείγματα των HEARME και CAME με το ULSD-H/C να έχουν ιξώδες άνω των  $4.5\text{mm}^2/\text{s}$  και να είναι συνεπώς, εκτός προδιαγραφής στη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση του 7% v/v. Καθώς όμως οι αποκλίσεις δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλες πιθανότατα σε μικρότερη συγκέντρωση αυτών των FAME το ιξώδες των μειγμάτων να είναι αποδεκτό. Από τη άλλη μεριά όλα τα μείγματα - ακόμα και τα B7-HEARME και -CAME με τα καύσιμα βάσης ULSD - H/T και -MHC επιδεικνύουν ιξώδες το οποίο είναι αρκετά χαμηλότερο από το ανώτερο όριο.



Σχήμα 4.6. Πυκνότητα στους 15°C των μειγμάτων B7 με τα ULSD-H/C, -S/R, - H/T, - MHC

Όσον αφορά στα υπόλοιπα χαρακτηριστικά, η πυκνότητα (Σχήμα 4.6) σε κάθε περίπτωση είναι ικανοποιητική και εντός προδιαγραφής ακόμα και στις περιπτώσεις όπου το ιξώδες παρατηρείται άνω του αποδεκτού ορίου. Στο Σχήμα

4.7 δίνονται οι μετρήσεις που αφορούν στον αριθμό οξύτητας τόσο των ντήζελ βάσης όσο και των B7 μειγμάτων τους. Αν και για την ιδιότητα αυτή δεν υπάρχει προδιαγραφή κατά EN590 παρατηρείται ότι τα καύσιμα βάσης έχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Έτσι το H/C παρουσιάζουν χαμηλή οξύτητα (0,06 mgKOH/g) σε σύγκριση με τα H/T και MHC. Ειδικότερα το ULSD-H/T παραδόξως έχει αρκετά υψηλό αριθμό οξύτητας της τάξης των 0,56 mgKOH/g. Από εκεί και πέρα οι συγκριτικά υψηλότερες τιμές οξύτητας των μειγμάτων FAME με τα ULSD H/T και MHC αποδίδεται αφενός μεν στην οξύτητα των καυσίμων βάσης και αφετέρου δε στο γεγονός ότι τα μείγματα αυτά παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν αφότου είχε παρέλθει αρκετό χρονικό διάστημα από την παραγωγή των FAME γεγονός που επέδρασε αρνητικά.



Σχήμα 4.7. Αριθμός Οξύτητας των μειγμάτων B7 με τα ULSD-H/C, -S/R, - H/T, - MHC

Οι διαφορετικές διεργασίες που ακολουθούνται για την παραγωγή των καυσίμων βάσης επιδρούν, τέλος σημαντικά στην περιεκτικότητα σε θείο. Η διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης είναι πιο αποτελεσματική στη μείωση του θειούχων ενώσεων σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο της κλασσικής υδρογονοκατεργασίας - υδρογονοαποθείωσης, και αυτό αντανακλάται στις τιμές θείου που επιδεικνύουν

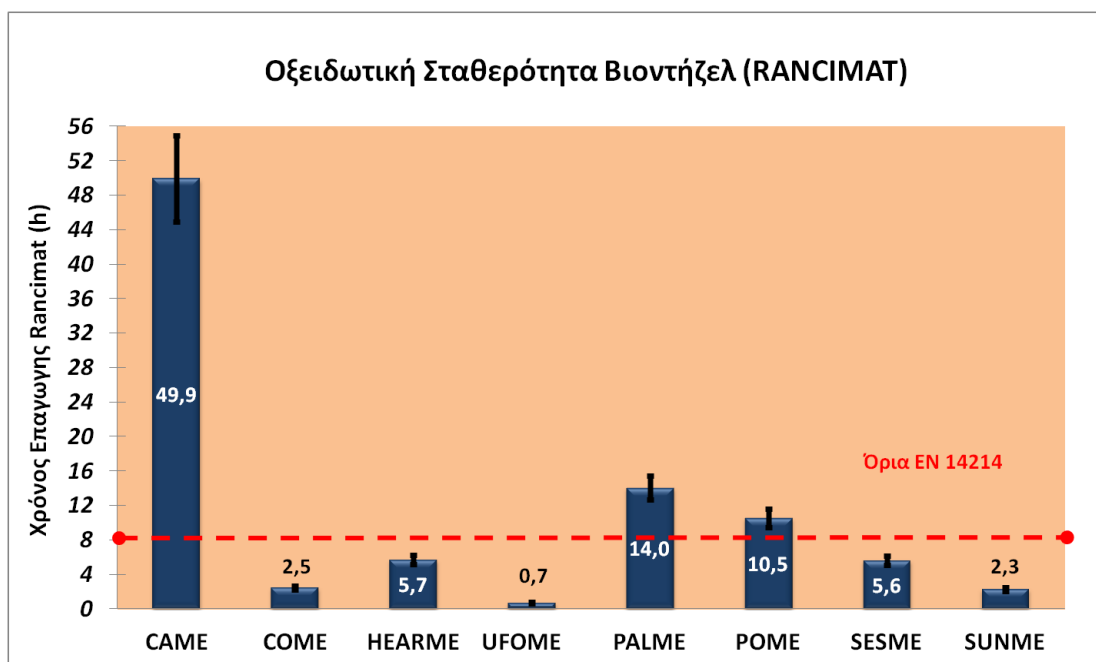


(<1ppm ULSD-H/C, 9.4 ppm ULSD-H/T, 1.6ppm ULSD-MHC). Σε όλα τα μείγματα, πάντως, τα επίπεδα του θείου είναι χαμηλότερα των 10ppm.

#### 4.4. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

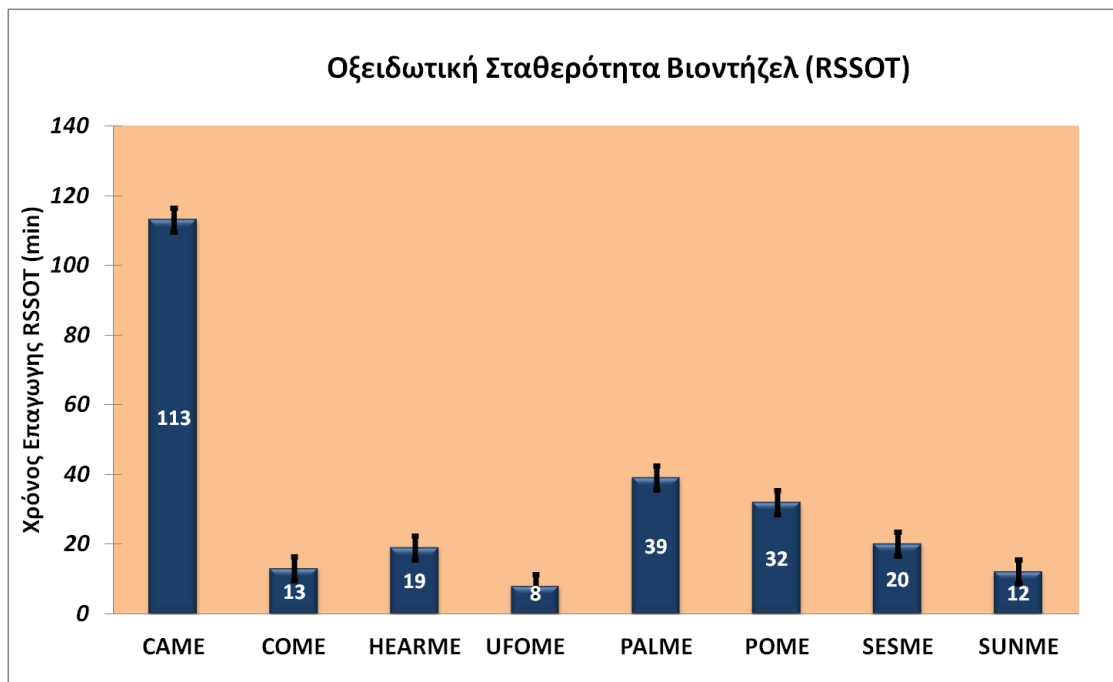
##### 4.4.1. Οξειδωτική σταθερότητα των FAME

Στα Σχήματα 4.8-4.9 δίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τους καθαρούς μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων από τις συσκευές Rancimat και PetroOxy αντίστοιχα. Στη συσκευή Rancimat παρατηρείται η εξής κατάταξη αυξανόμενης σταθερότητας: UFOME < SUNME ≈ COME < SESME ≈ HEARME < POME < PALME << CAME. Η ταξινόμηση κατά βάση ακολουθεί τον κανόνα που ισχύει για την περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα: λινολενικό < λινελαϊκό < ελαϊκό (ή γενικά μονοακόρεστα). Συνεπώς, τα UFOME, SUNME και COME με αυξημένη περιεκτικότητα σε C18:2 επιδεικνύουν τη φτωχότερη οξειδωτική σταθερότητα, ενώ από την άλλη το SEME που περιέχει ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ σε αναλογία σχεδόν 1:1 έχει υπερδιπλάσιο χρόνο επαγωγής. Η περίπτωση πάντως του σησαμελαίου είναι ιδιαίτερη διότι η οξειδωτική του σταθερότητα θεωρείται ασυνήθιστα υψηλή λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση >40 % κ.β. σε λινελαϊκό οξύ. Σημαντικό ρόλο σε αυτό φαίνεται να διαδραματίζουν τα φυσικά αντιοξειδωτικά που περιέχει το σησαμέλαιο. [Konsoula et al 2010].



Σχήμα 4.8. Οξειδωτική σταθερότητα των παραχθέντων FAME με τη μέθοδο Rancimat

Η αφθονία ελαϊκού οξέος έχει ευεργετική δράση στην περίπτωση του POME με αποτέλεσμα η οξειδωτική του σταθερότητα να ανέρχεται σε σχεδόν 10.5h - τιμή που του δίνει σαφές πλεονέκτημα εάν αναλογιστεί κανείς και το γεγονός ότι είναι το μόνο μεταξύ των 8 μεθυλεστέρων που υπερκαλύπτει όλες τις απαιτήσεις του προτύπου EN 14214. Η ταυτόχρονη παρουσία ικανών ποσοτήτων τόσο ελαϊκού αλλά και παλμιτικού οξέος στη δομή του PALME είναι καθοριστική για τον εκτεταμένο χρόνο επαγωγής που παρουσιάζει. Από την άλλη μεριά το HEARME παρά το γεγονός ότι περιέχει μονοακόρεστα λιπαρά οξέα σε συγκέντρωση ~60% κ.β. εντούτοις έχει παρόμοια οξειδωτική σταθερότητα με το σησαμέλαιο λόγω της συγκριτικά μεγάλης περιεκτικότητας σε λινολενικό οξύ του οποίου τα υπεροξειδία που σχηματίζονται κατά την αρχική φάση της οξείδωσης είναι ιδιαίτερα ασταθή και αποσυντίθενται εύκολα σε δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης [Frankel, 1980]. Τέλος το CAME με το ιδιαίζων προφίλ μονοακόρεστων λιπαρών οξέων επιδεικνύει εντυπωσιακή οξειδωτική σταθερότητα με χρόνο επαγωγής περίπου 50 ωρών που δύσκολα απαντάται μεταξύ των μεθυλεστέρων. Γενικά αυτή η συμπεριφορά αξίζει προσοχής καθώς η προσθήκη του σε κατάλληλη αναλογία στην τροφοδοσία της παραγωγής βιοντίζελ έχει τη δυναμική να βελτιώσει τη σταθερότητα των τελικών προϊόντων χωρίς αναγκαστικά να επηρεάσει αισθητά το ιξώδες τους.

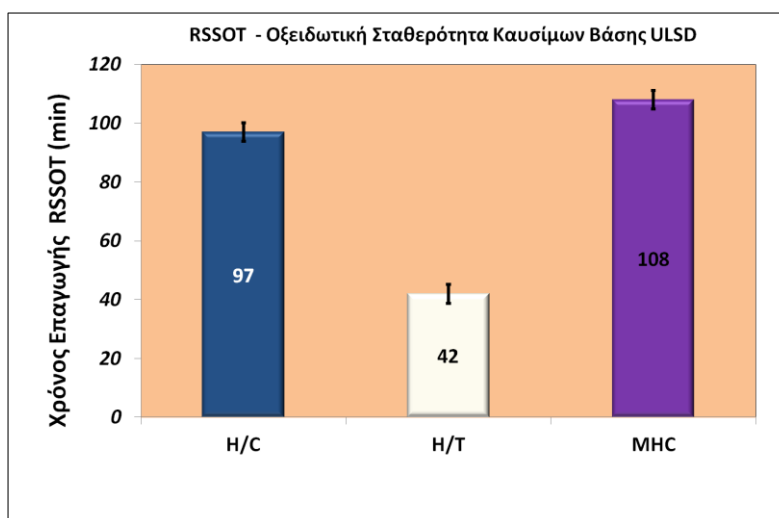


**Σχήμα 4.9.** Οξειδωτική σταθερότητα των παραχθέντων FAME με τη μέθοδο RSSOT

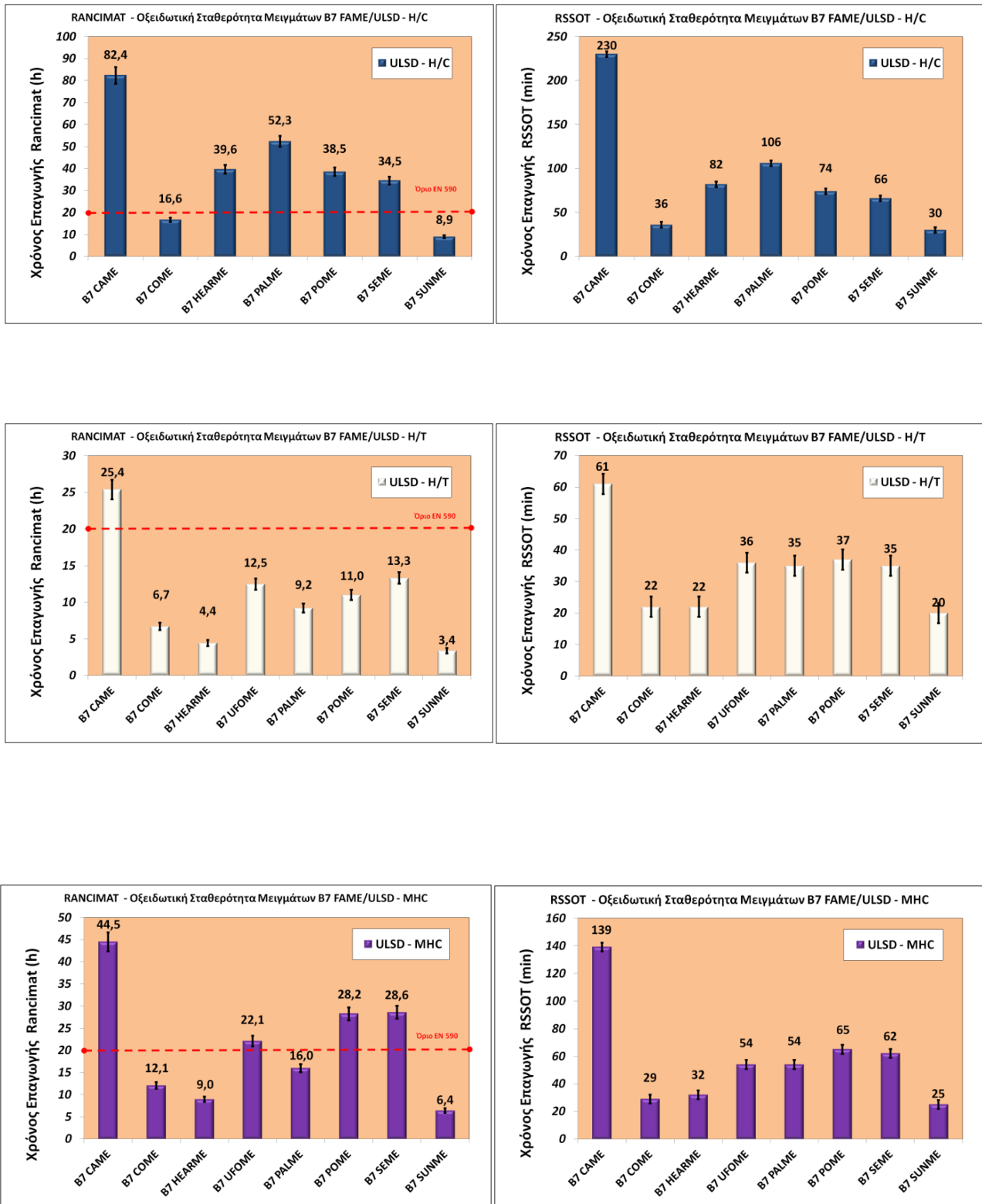
Όσον αφορά την κατώτερη προδιαγραφή των 8 ωρών που προδιαγράφεται στο ισχύων πρότυπο EN 14214, παρατηρείται ότι εκτός από το CAME, το όριο ξεπερνάνε εύκολα τα PALME και POME. Κοιτάζοντας κανείς τα αποτελέσματα από τη μέθοδο RSSOT, παρατηρεί ότι τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλη ομοιογένεια με αυτά της μεθόδου Rancimat καθώς η κατάταξη της οξειδωτικής σταθερότητας είναι σχεδόν ίδια. Ο χρόνος επαγωγής του CAME και σε αυτές τις πιο έντονες συνθήκες οξείδωσης είναι πολύ υψηλότερος σε σχέση με το σύνολο των υπόλοιπων FAME.

#### 4.4.2. Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7

Αρχικά στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζονται οι προσδιορισμοί οξειδωτικής σταθερότητας που πραγματοποιήθηκαν στα τέσσερα καύσιμα βάσης ULSD με τη μέθοδο RSSOT. Η σειρά αυξανόμενης οξειδωτικής σταθερότητας βρέθηκε να είναι  $H/T < H/C < MHC$ . Με άλλα λόγια τα ντήζελ από τις μονάδες υδρογονοπυρόλυσης έχει την υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα ενώ το ντήζελ από τη μονάδα υδρογονοκατεργασίας είναι το πιο ευπαθές και μάλιστα με σημαντικά - μη αναμενόμενο - χαμηλό χρόνο επαγωγής. Πιθανότατα αυτό να οφείλεται στον τύπο της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη διεργασία. Λαμβάνοντας υπ' όψιν πάντως τις τιμές του Σχήματος 4.9 ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι κανένα καύσιμο ντήζελ δεν καταφέρνει να δώσει χρόνο επαγωγής μεγαλύτερο από το χρόνο του καθαρού μεθυλεστέρα CAME.



**Σχήμα 4.10. Οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων βάσης ULSD με τη μέθοδο RSSOT.**



Σχήμα 4.11. Οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7 με τη μέθοδο RSSOT και Rancimat

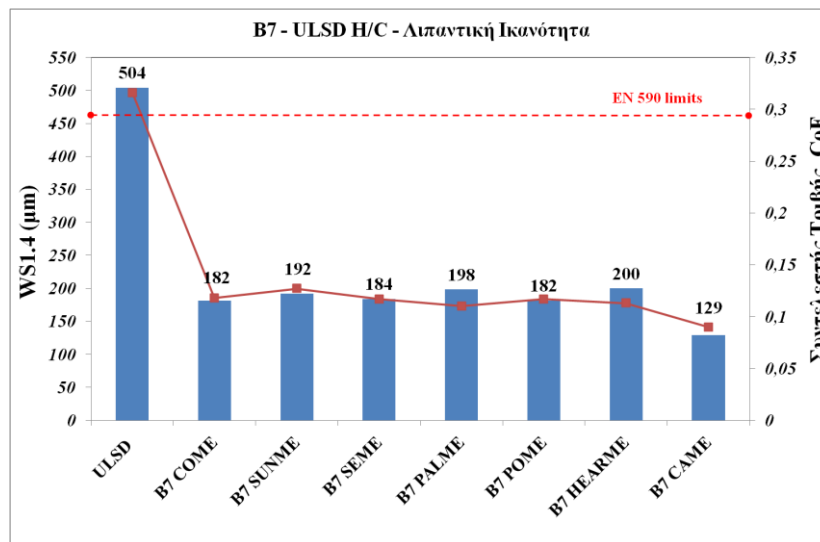
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της οξειδωτικής σταθερότητας των B7 μειγμάτων FAME/ντήζελ με τις μεθόδους Rancimat και RSSOT παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11. Από τα γραφήματα αρχικά παρατηρείται ότι η πλειοψηφία των μειγμάτων B7 με H/C ικανοποιεί την - έστω και μεταβατική - προδιαγραφή των 20 ωρών κατ' ελάχιστο. Οι μόνες εξαιρέσεις παρατηρούνται στα μείγματα του H/C με COME και SUNME. Σε γενικές γραμμές οι χρόνοι επαγωγής των μειγμάτων αντικατοπτρίζουν ως ένα σημείο την οξειδωτική συμπεριφορά των καθαρών μεθυλεστέρων, με κάποιες όμως διαφοροποιήσεις. Αφενός μεν τα μείγματα του POME δεν έχουν μεγάλη απόκλιση από τα μείγματα του SEME ή το B7 HEARME-H/C παρά το σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο επαγωγής του καθαρού μεθυλεστέρα του πυρηνέλαιου σε σχέση με τους υπόλοιπους μεθυλεστέρες. Στα υπόλοιπα δείγματα παρατηρείται ότι τα μείγματα με ULSD H/T δεν μπορούν να ικανοποιήσουν την προδιαγραφή των 20h με εξαίρεση το CAME. Μόνο τέσσερα μείγματα B7 - MHC ξεπερνούν το όριο των 20h, συγκεκριμένα τα CAME, UFOME, POME, SEME. Γενικά αξίζει να σημειωθεί η συμπεριφορά των μειγμάτων του CAME. Ανεξάρτητα από το καύσιμο βάσης τα μείγματα του CAME επιδεικνύουν σαφώς καλλίτερη οξειδωτική συμπεριφορά και γενικά τον μεγαλύτερο χρόνο επαγωγής στο σύνολο των μειγμάτων. Όσον αφορά στην επίδραση του καυσίμου βάσης στην οξειδωτική σταθερότητα αυτό που συνολικά παρατηρείται είναι ότι τα μείγματα με το ULSD -H/T, -MHC να δίνουν μικρότερους χρόνους επαγωγής σε σύγκριση με τα μείγματα ULSD-H/C. Η σύσταση των καυσίμων βάσης λόγω των διαφορετικών διεργασιών που ακολουθούνται για την παραγωγή τους πιθανόν να είναι ένας λόγος για αυτή τη συμπεριφορά. Επίσης θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε μεταξύ της προετοιμασίας των μειγμάτων με H/C με τα μείγματα με H/T και MHC. Συνοπτικά η κατάταξη αύξουσας σταθερότητας που παρατηρείται είναι η εξής: SUNME < COME < SEME < POME ≈ HEARME < PALME < CAME όσον αφορά στα μείγματα με το ντήζελ υδρογονοπυρόλησης (H/C), για το ντήζελ υδρογονοκατεργασίας (H/T) SUNME ≈ COME ≈ HEARME < SEME ≈ POME ≈ PALME ≈ UFOME < CAME, ενώ τέλος για το ντήζελ ήπιας υδρογονοπυρόλησης SUNME ≈ COME ≈ HEARME < UFOME ≈ PALME < SEME ≈ POME < CAME.

Καθώς όμως η μέθοδος Rancimat όπως προαναφέρθηκε δεν έχει εφαρμογή στα πετρελαιοειδή η σύγκριση της οξειδωτικής σταθερότητας των καθαρών καυσίμων βάσης με αυτήν των αντίστοιχων μειγμάτων τους πραγματοποιείται με τη μέθοδο RSSOT. Σε πρώτη ανάγνωση αυτό που γίνεται αντιληπτό είναι ότι - ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες ιδιότητες - η υποκατάσταση του συμβατικού ντήζελ με μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων δεν σηματοδοτεί αυτομάτως μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας, καθώς υφίστανται περιπτώσεις όπου τα μείγματα - αλλά και οι καθαροί μεθυλεστέρες - φαίνεται να έχουν βραδύτερο ρυθμό οξείδωσης, τουλάχιστον υπό τις συνθήκες της προκείμενης δοκιμαστικής μεθόδου. Από εκεί και πέρα φαίνεται πως υπό τις συνθήκες της μεθόδου η επίδραση των διαφόρων μεθυλεστέρων στα μείγματα με το συμβατικό ντήζελ είναι εμφανής και αντικατοπτρίζει ως ένα βαθμό την οξειδωτική συμπεριφορά των καθαρών βιοντήζελ. Σημειώνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη του CAME σε συγκέντρωση 7% v/v αυξάνει θεαματικά την οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων βάσης γεγονός που δημιουργεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για αυτή την πρώτη ύλη. Επίσης η προσθήκη 7%v/v PALME στο H/C φαίνεται να βελτιώνει την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου βάσης. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, η επίδραση των μεθυλεστέρων ήταν αρνητική, όχι όμως ιδιαίτερα δραματική ειδικότερα στις περιπτώσεις του POME και του SEME. Σε σχέση με το καύσιμο βάσης δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις στους χρόνους επαγωγής με εξαίρεση τα μείγματα του CAME και του HEARME.

#### 4.5. ΛΙΠΑΝΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΩΝ Β7 ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η λιπαντική ικανότητα των μειγμάτων των παραχθέντων μεθυλεστέρων προσδιορίστηκε μόνο στην περίπτωση όπου το με καύσιμα βάσης ήταν το ULSD-H/C, με τη διεξαγωγή τριβολογικών μετρήσεων στην εξέδρα παλινδρόμησης υψηλών συχνοτήτων HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο CEC F-06-A-96. Εκτός από τη φθορά δίνεται και ο μέσος συντελεστής τριβής. (Coefficient of friction - CoF) Αρχικά αναλύθηκε το καύσιμο βάσης ως προς τα χαρακτηριστικά λιπαντικής ικανότητας. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.12, η διορθωμένη διάμετρος φθοράς (WS1.4) στο ULSD H/C ανέρχεται σε 504μm και συνεπώς η λιπαντική τους ικανότητα είναι υποδεέστερη από αυτή

που απαιτείται σύμφωνα με το πρότυπο EN 590 (max. 460 $\mu$ m) Αυτό, είναι αναμενόμενο καθότι και το καύσιμο αναφοράς έχει υποστεί υδρογονοκατεργασία κατά την οποία αφενός μεν απομακρύνονται οι θειούχες ενώσεις και αφετέρου δε απομειώνονται σε μεγάλο βαθμό και οι πολικές ενώσεις με άλλα ετεροάτομα, όπως το οξυγόνο και το άζωτο, που δρουν ευεργετικά στη λιπαντική ικανότητα. Σε κάθε περίπτωση, τα πολύ καλά τριβολογικά χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων προσδίδονται στα αντίστοιχα μείγματα B7. Η διάμετρος φθοράς των καυσίμων βάσης μειώθηκε δραματικά, σε τιμές πολύ κατώτερες από το όριο των 460 $\mu$ m. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και ο συντελεστής τριβής που από τιμές κοντά στο 0.3 κυμαίνεται πλέον μεταξύ 0.09 - 0.14.



Σχήμα 4.12. Τριβολογικά χαρακτηριστικά (WS1.4, CoF) των μειγμάτων B7 με ULSD-H/C

Όπως έχει αναφερθεί, γενικά οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων - και γενικά οι οξυγονούχες ενώσεις - είναι γνωστό ότι έχουν πολύ καλύτερη λιπαντική ικανότητα σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ. Μεταξύ των υπό εξέταση μειγμάτων την καλλίτερη συμπεριφορά τόσο όσον αφορά στη μέση διάμετρο φθοράς όσο και στο συντελεστή τριβής επιδεικνύει το B7 CAME. Αυτό είναι λογικό εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλίων των υδροξύ-λιπαρών οξέων [Goodrum and Geller, 2005]. Από την άλλη μεριά οι υπόλοιποι παραχθέντες μεθυλεστέρες παρουσιάζουν σχετικά παρεμφερή λιπαντική ικανότητα με διαφοροποιήσεις που στις περισσότερες των περιπτώσεων εμπίπτουν στην επαναληψιμότητα της μεθόδου.

## 4.6. ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ FAME/ULSD

### 4.6.1. Μεταβολή Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών

Τα υπό εξέταση μείγματα FAME/ULSD που παρασκευάστηκαν καθώς και τα αντίστοιχα ULSD αναλύθηκαν μετά τη διαδικασία οξείδωσης στη συσκευή RSSOT ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες:

- Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C
- Πυκνότητα στους 15 °C
- Αριθμός Οξύτητας

Επίσης μελετήθηκε και η μεταβολή της λιπαντικής ικανότητας με προσδιορισμούς που πραγματοποιήθηκαν μετά τη διεργασία της οξείδωσης των μειγμάτων. Ο σκοπός ήταν να μελετηθεί η έκταση της μεταβολή αυτών των ποιοτικών χαρακτηριστικών λόγω των διεργασιών οξείδωσης.

Στο σημείο αυτό - ώστε να γίνει κατανοητή η απουσία μετρήσεων σε κάποια δείγματα - είναι σημαντικό να σημειωθεί το εξής. Λόγω της μικρής ποσότητας οξειδωμένου δείγματος (~5ml) που σε κάθε περίπτωση ήταν διαθέσιμη για περαιτέρω μετρήσεις, δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί το σύνολο των παραπάνω προσδιορισμών σε όλα τα υπό εξέταση οξειδωμένα μείγματα. Επομένως η εξέταση της μεταβολής των διαφόρων ιδιοτήτων μετά την οξείδωση έγινε ως εξής:

- Στα οξειδωμένα μείγματα με ULSD H/C πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αφορούν στον Αριθμό Οξύτητας και στη Λιπαντική Ικανότητα
- Στα οξειδωμένα μείγματα με ULSD H/T και MHC πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αφορούν στον Αριθμό Οξύτητας, Κινηματικό Ιξώδες και στην Πυκνότητα.

Σε όλα πάντως τα οξειδωμένα δείγματα έγινε σύγκριση των υπέρυθρων φασμάτων (FTIR) τους (φρέσκα σε αντιπαράθεση με οξειδωμένα) με σκοπό να καταδειχθούν τυχόν διαφοροποιήσεις στις ενώσεις που περιέχονται/σχηματίζονται.

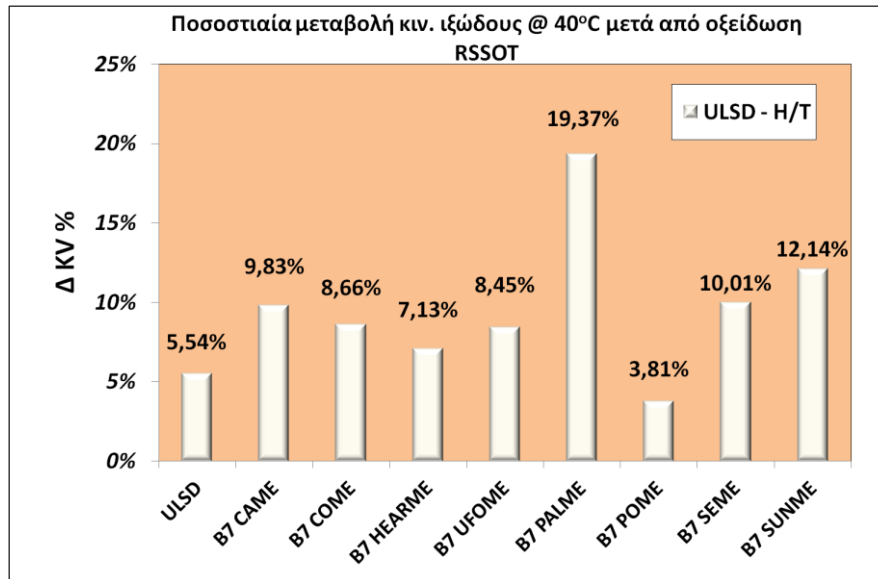


**Πίνακας 4.6. Συγκεντρωτικός πίνακας μετρήσεων που αφορούν στα οξειδωμένα μείγματα**

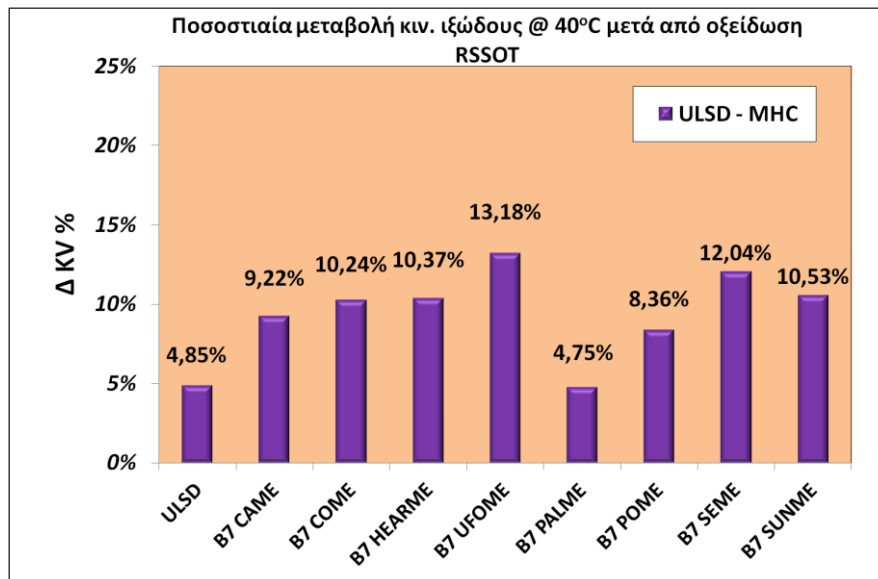
Δείγμα	Αριθμός Οξύτητας (mgKOH/g)	Κινηματικό Ιξώδες @ 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Πυκνότητα @ 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	Λιπαντική Ικανότητα (WS1.4 - μm)
ULSD H/C	0.81	-	-	360
B7 CAME- H/C	1.33	-	-	330
B7 COME- H/C	1.33	-	-	310
B7 HEARME- H/C	1.57	-	-	291
B7 PALME - H/C	1.08	-	-	243
B7 POME - H/C	1.07	-	-	272
B7 SESME- H/C	1.87	-	-	298
B7 SUNME- H/C	1.31	-	-	306
ULSD H/T	1.68	3.240	840	-
B7 CAME- H/T	2.24	3.619	846	-
B7 COME- H/T	3.09	3.427	845	-
B7 HEARME- H/T	2.2	3.442	844	-
B7 UFOME- H/T	2.24	3.414	845	-
B7 PALME - H/T	1.96	3.716	845	-
B7 POME - H/T	1.68	3.378	843	-
B7 SESME- H/T	1.6	3.440	844	-
B7 SUNME- H/T	1.68	3.511	845	-
ULSD MHC	1.12	3.240	835	-
B7 CAME- MHC	0.56	3.589	841	-
B7 COME- MHC	0.56	3.487	840	-
B7 HEARME- MHC	0.84	3.502	837	-
B7 UFOME- MHC	0.56	3.494	839	-
B7 PALME - MHC	0.84	3.266	838	-
B7 POME - MHC	0.56	3.408	839	-
B7 SESME- MHC	0.56	3.500	840	-
B7 SUNME- MHC	0.84	3.411	840	-

#### 4.6.2. Κινηματικό Ιξώδες - Πυκνότητα

Στα Σχήματα 4.13 - 4.14 δίνονται οι ποσοστιαίες μεταβολές του κινηματικού ιξώδους και της πυκνότητας για τα οξειδωμένα στη συσκευή RSSOT μείγματα τόσο με H/T όσο και με MHC. Επίσης στον Πίνακα 4.7 δίνονται οι τιμές των ποιοτικών παραμέτρων όπως προσδιορίστηκαν μετά την οξείδωση.



Σχήμα 4.13. Ποσοστιαία μεταβολή του κινηματικού ιξώδους των μειγμάτων B7 -ULSD H/T μετά από οξείδωση στη συσκευή RSSOT



Σχήμα 4.14. Ποσοστιαία μεταβολή του κινηματικού ιξώδους των μειγμάτων B7 -ULSD MHC μετά από οξείδωση στη συσκευή RSSOT

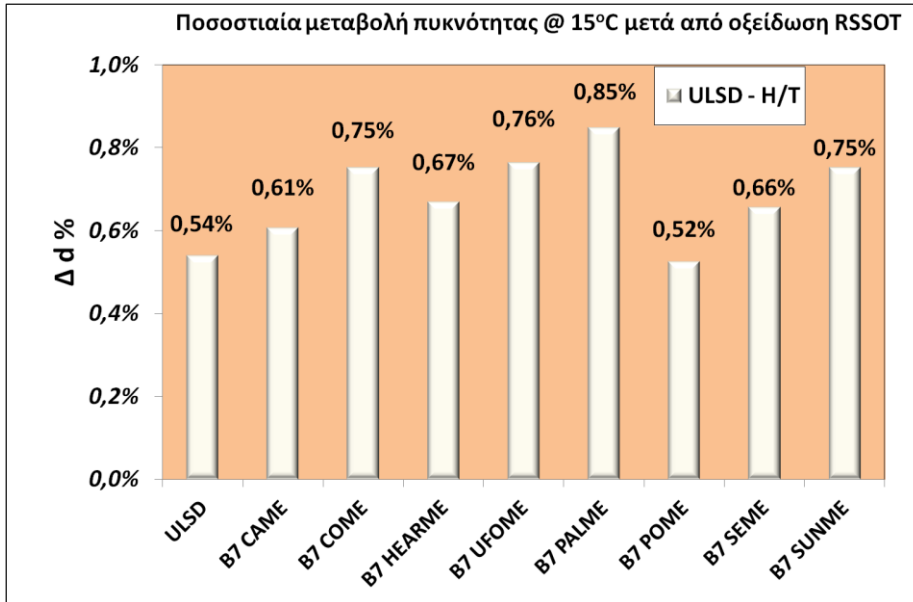
Γενικά η αύξηση του ιξώδους και της πυκνότητας συνδυαζόμενες με χαμηλότερη πτητικότητα μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του στον θάλαμο καύσης.

Αρχικά είναι εμφανές ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές των υπό εξέταση ποιοτικών παραμέτρων έχουν αυξηθεί αισθητά μετά το πέρας της οξειδωτικής δράσης, με την αύξηση αυτή να παρουσιάζεται διαφοροποιημένη ανάλογα με το καύσιμο βάσης άλλα όχι αναλογική για τους διάφορους τύπους μειγμάτων.

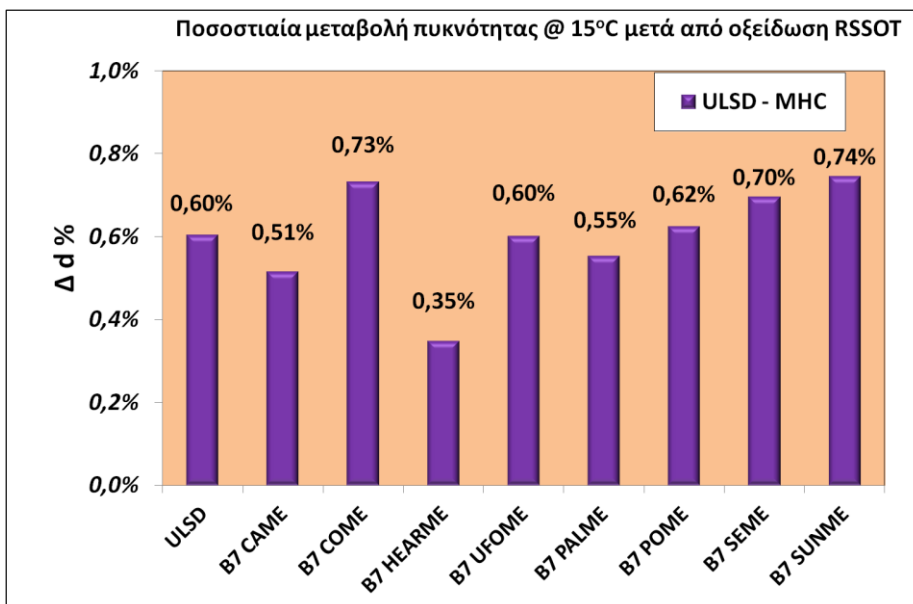
Για τα δυο καύσιμα βάσης παρατηρείται ότι η αύξηση του κινηματικού ιξώδους μετά την οξείδωση είναι σχετικά χαμηλή με την ποσοστιαία μεταβολή να είναι ίση με 5.54% και 4.85% για το H/T και MHC αντίστοιχα. Όσον αφορά στα μείγματα δεν φαίνεται οι όποιες μεταβολές να μπορούν να συσχετιστούν με την οξειδωτική σταθερότητα. Στα μείγματα με H/T η μεγαλύτερη αύξηση του κινηματικού ιξώδους παρατηρήθηκε στο δείγμα B7 PALME. Για τα υπόλοιπα δείγματα η σειρά αυξανόμενης ποσοστιαίας μεταβολής του ιξώδους είναι POME < HEARME < UFOME  $\approx$  COME < CAME  $\approx$  SEME < SUNME. Από την άλλη μεριά στα οξειδωμένα μείγματα με MHC το μείγμα B7 PALME έδωσε - παραδόξως - τη μικρότερη μεταβολή ιξώδους (4.75%). Όσον αφορά στα άλλα μείγματα η κατάταξη είναι POME < CAME < COME  $\approx$  HEARME  $\approx$  SUNME < SEME < UFOME. Αξίζει να σημειωθεί πάντως ότι στην πλειονότητα των μειγμάτων (με εξαίρεση το B7 PALME) η μεταβολή του κινηματικού ιξώδους είναι υψηλότερη στην περίπτωση του καυσίμου βάσης MHC σε σχέση με το καύσιμο βάσης H/T. Σε κάθε περίπτωση πάντως η αύξηση του ιξώδους είναι το προφανές αποτέλεσμα του σχηματισμού συστατικών υψηλού μοριακού βάρους.

Η διαδικασία της οξείδωσης έχει επιφέρει ποσοστιαία μεταβολή και στην πυκνότητα των μειγμάτων, με τη διαφορά όμως ότι οι μεταβολές - όπως και αναμενόταν - είναι αισθητά μικρότερης κλίμακας σε σχέση με τις αντίστοιχες μεταβολές που παρατηρήθηκαν στην περίπτωση του κινηματικού ιξώδους. Σε κάθε περίπτωση η αύξηση είναι μικρότερη του 1% ενώ κυμαίνεται μεταξύ 0.52% - 0.85% για τα μείγματα με ULSD-H/T και μεταξύ 0.35% - 0.74% για τα μείγματα με ULSD - MHC. Γενικά στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι κυρίως ο σχηματισμός

όξινων και πολυμερών προϊόντων κατά τη διαδικασία της οξείδωσης συμβάλλει στην αύξηση της πυκνότητας [Waynick 2005].



Σχήμα 4.15. Ποσοστιαία μεταβολή της πυκνότητας των μειγμάτων B7 -ULSD H/T μετά από οξείδωση στη συσκευή RSSOT



Σχήμα 4.16. Ποσοστιαία μεταβολή της πυκνότητας των μειγμάτων B7 -ULSD MHC μετά από οξείδωση στη συσκευή RSSOT

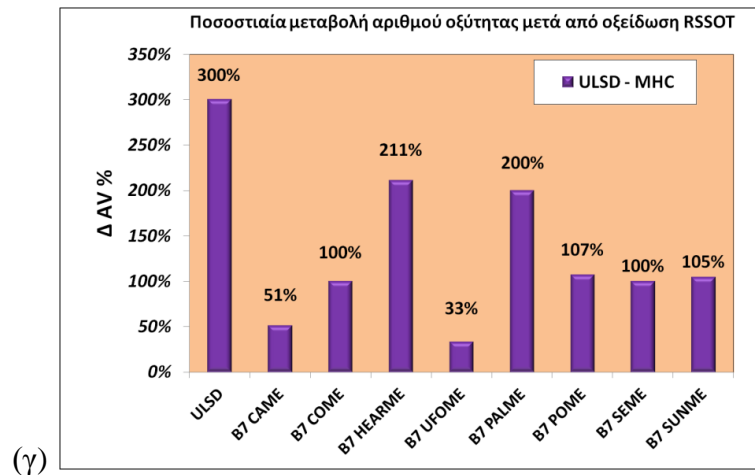
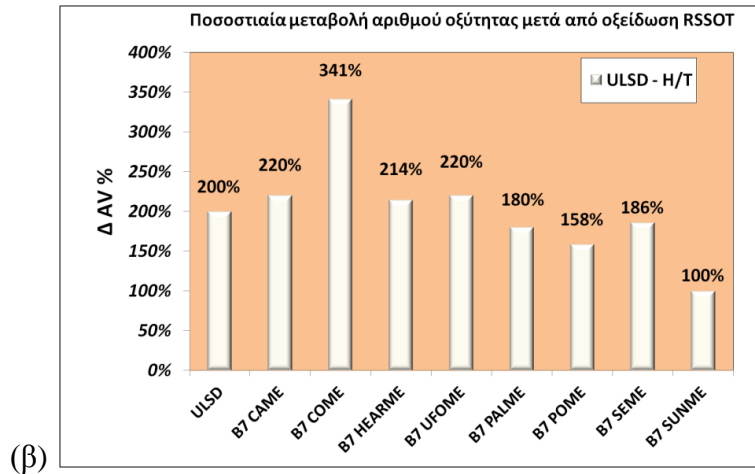
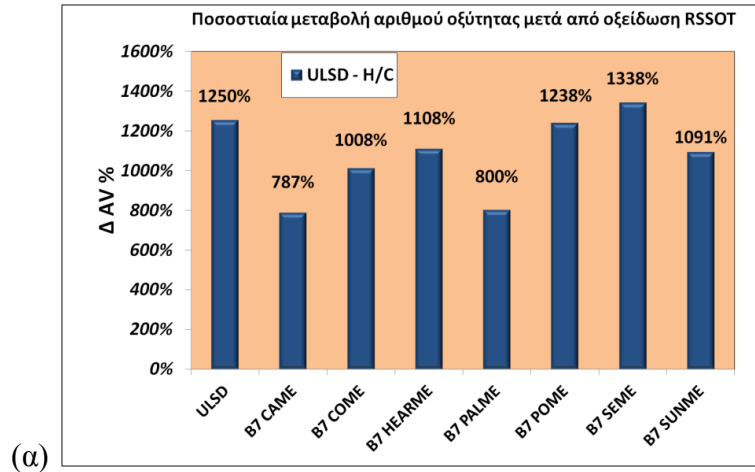
### 4.6.3. Αριθμός Οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ συνιστά μία από τις βασικότερες ποιοτικές του παραμέτρους καθώς είναι δηλωτικός τόσο της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα όσο και της συγκέντρωσης των όξινων ενώσεων που παράγονται κατά την οξείδωση [Waynick 2005]. Επί του πρακτέου η χαμηλότερη οξύτητα μεταφράζεται σε μικρότερου διαβρωτική δράση του καυσίμου. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214, η τιμή 0.5 mgKOH/g, ορίζεται ως η ανώτερη επιτρεπτή τιμή για τον αριθμό οξύτητας του βιοντήζελ. Αντιθέτως για το συμβατικό ντήζελ και τα μείγματα αυτού με βιοντήζελ δεν υφίσταται συγκεκριμένη προδιαγραφή. Εντούτοις, καθότι η παράμετρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν ένδειξη της στάθμης οξείδωσης τη δεδομένη στιγμή, η ανάλυση των οξειδωμένων μειγμάτων με βάση αυτή την ιδιότητα παρέχει ενδιαφέρουσες πληροφορίες.

Τα οξειδωμένα B7 μείγματα αναλύθηκαν ως προς την παράμετρο του αριθμού οξύτητας αμέσως μετά την παραλαβή τους από τη συσκευή οξείδωσης RSSOT, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 14104 Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.16 όπου απεικονίζεται η ποσοστιαία μεταβολή.

Οι συνθήκες που εφαρμόζονται στη μέθοδο οξείδωσης RSSOT (140°C, 700kPa) έχουν δραματική επίπτωση στην οξύτητα των μειγμάτων. Η εξέλιξη της οξύτητας, σε τέτοιο βαθμό ώστε να υπερβαίνει τη μονάδα, γενικά κατά το στάδιο αποθήκευσης, δεν είναι κάτι το μη ρεαλιστικό, παρ' όλα αυτά απαιτείται μακροχρόνια παρακολούθηση και πιο απαιτητικές συνθήκες. Ο ρυθμός αύξησης της οξύτητας είναι συνήθως ανεξάρτητος της αρχικής τιμής εκκίνησης αλλά εξαρτάται από την οξειδωτική σταθερότητα ως εξής: όσο υψηλότερη είναι η οξειδωτική σταθερότητα τόσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός παραγωγής όξινων συστατικών. Γενικά ο υψηλός αριθμός οξύτητας είναι αποτέλεσμα της παραγωγής κατά την οξείδωση μικρο-μοριακών καρβοξυλικών οξέων και όξινων δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης.

Από τα διαγράμματα του Σχήματος 4.17 παρατηρείται ότι στην περίπτωση των μειγμάτων του ULSD - H/C οι ποσοστιαίες μεταβολές του αριθμού οξύτητας είναι σημαντικά υψηλότερες.



Σχήμα 4.17. Διαγράμματα της ποσοστιαίας μεταβολής του αριθμού οξύτητας μετά τη διαδικασία της οξείδωσης των καυσίμων βάσης και των B7 μειγμάτων με (α) ULSD -H/C, (β) ULSD - H/T, (γ) ULSD - MHC

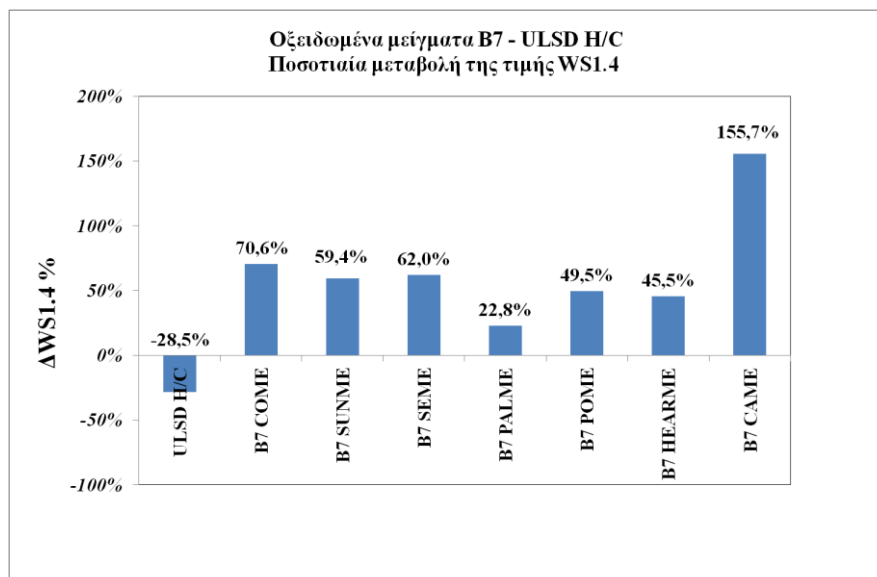
Σε πολλές περιπτώσεις η αύξηση είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα και η ποσοστιαία μεταβολή κυμαίνεται μεταξύ 780-1304%. Οι μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις καταγράφηκαν στα μείγματα με SEME και POME καθώς και στο συμβατικό Ντήζελ ενώ από την άλλη μεριά τα μείγματα PALME και CAME επιδεικνύουν τη μικρότερη μεταβολή.

Στην περίπτωση των μειγμάτων με ULSD - H/T οι μεταβολές είναι αισθητά μικρότερης κλίμακας. Η μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού οξύτητας παρατηρείται στο μείγμα B7-COME με τις υπόλοιπες ποσοστιαίες μεταβολές να κυμαίνονται μεταξύ 100% - 220%. Στο καύσιμο βάσης H/T η αύξηση βρέθηκε να είναι της τάξης του 200%.

Τέλος στα δείγματα του ULSD - MHC σημειώνεται πρωτίστως η πολύ μεγάλη αύξηση που παρουσίασε ο αριθμός οξύτητας του καυσίμου βάσης σε σχέση με τη μεταβολή της ιδιότητας αυτής στα B7 μείγματα. Σε γενικές γραμμές πάντως τα μείγματα FAME/ ULSD-MHC εμφάνισαν συνολικά μικρότερες μεταβολές στον αριθμό οξύτητας σε σύγκριση με τα μείγματα των άλλων δυο καυσίμων βάσης.

#### 4.6.4. Λιπαντική ικανότητα

Από τα μείγματα των παραχθέντων μεθυλεστέρων που αναλύθηκαν στην προηγούμενη ενότητα χρησιμοποιήθηκε η σειρά στην οποία καύσιμο βάσης είναι το ντήζελ από τη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης (ULSD H/C). Τα δείγματα αυτά οξειδώθηκαν με τη βοήθεια της συσκευής RSSOT (PetroOxy) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D 7545. Αμέσως μετά το πέρας της διαδικασίας οξείδωσης αξιολογήθηκε η λιπαντική τους ικανότητα με τη μέθοδο της HFRR και πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση ώστε να φανούν οι ενδεχόμενες μεταβολές που οφείλονται στις αντιδράσεις οξείδωσης. Εκτός από τα μείγματα στην ίδια διαδικασία υπεβλήθη και το καύσιμο βάσης (ULSD H/C) ώστε να εξεταστεί και η γενικότερη συμπεριφορά των πετρελαιοειδών. Τα αποτελέσματα που αφορούν στη μέση διορθωμένη διάμετρο φθοράς που προέκυψαν από την εξέταση των οξειδωμένων δειγμάτων απεικονίζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 4.18 με τη μορφή της ποσοστιαίας μεταβολής. Επίσης στο Σχήμα 4.19 φαίνονται συγκριτικά οι συντελεστές τριβής πριν και μετά τη διαδικασία της οξείδωσης.

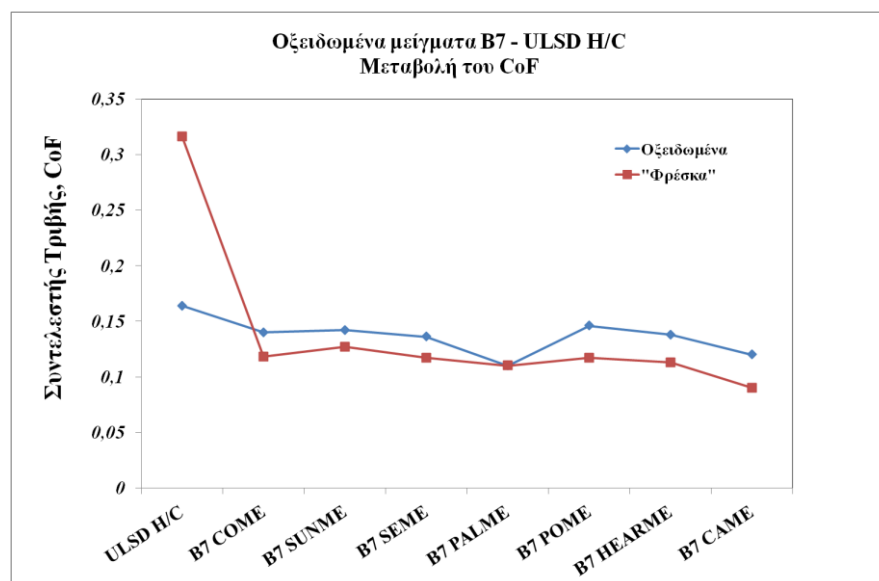


**Σχήμα 4.18. Ποσοστιαία μεταβολή της μέσης διαμέτρου φθοράς (WS1.4) λόγω οξείδωσης.**

Εξαρχής αυτό που παρατηρείται είναι ότι οι διεργασίες της οξείδωσης φαίνεται πως έχουν θετική επίδραση στην λιπαντική ικανότητα του συμβατικού καυσίμου ενώ αντίθετα υποβαθμίζουν αισθητά τα χαρακτηριστικά των μειγμάτων τους με μεθυλεστέρες. Η λιπαντική ικανότητα του ULSD H/C βελτιώθηκε κατά 28,5% με την τιμή της φθοράς να μειώνεται στα 360μm αντίστοιχα. Μία πιθανή εξήγηση μπορεί να είναι ότι κάποια από τα προϊόντα της οξείδωσης έχουν πολικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα αυτό να ευνοεί τη μείωση του συντελεστή τριβής στις συνθήκες οριακής λίπανσης που πραγματοποιείται η μέτρηση. Από την άλλη μεριά είναι εμφανές ότι η πλειοψηφία των μειγμάτων B7 απώλεσε την πολύ καλή λιπαντική ικανότητα που διέθετε. Υπογραμμίζεται πάντως ότι σε καμία περίπτωση οι τιμές της διορθωμένης μέσης διαμέτρου φθοράς δεν ξεπέρασαν το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 460 μm. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρήθηκε στο B7 CAME και είναι της τάξης του 155%. Στα υπόλοιπα παρατηρείται ότι η αύξηση της φθοράς σχετίζεται ως ένα βαθμό με την οξειδωτική σταθερότητα τους. Τα μείγματα COME, SUNME και SEME επιδεικνύουν μεγαλύτερη μεταβολή στην τιμή WS1.4 σε σχέση με τα μείγματα του POME και HEARME. Τέλος η οξειδωτική διαδικασία δεν φαίνεται να μεταβάλλει ιδιαίτερα τη λιπαντική ικανότητα του PALME. Δεδομένης λοιπόν της "βελτιωμένης" συμπεριφοράς των οξειδωμένων συμβατικών ντίζελ στη HFRR, η υποβάθμιση της λιπαντικής



ικανότητας των οξειδωμένων δειγμάτων δύναται να αποδοθεί στην οξείδωση του περιεχόμενου βιοντήζελ.



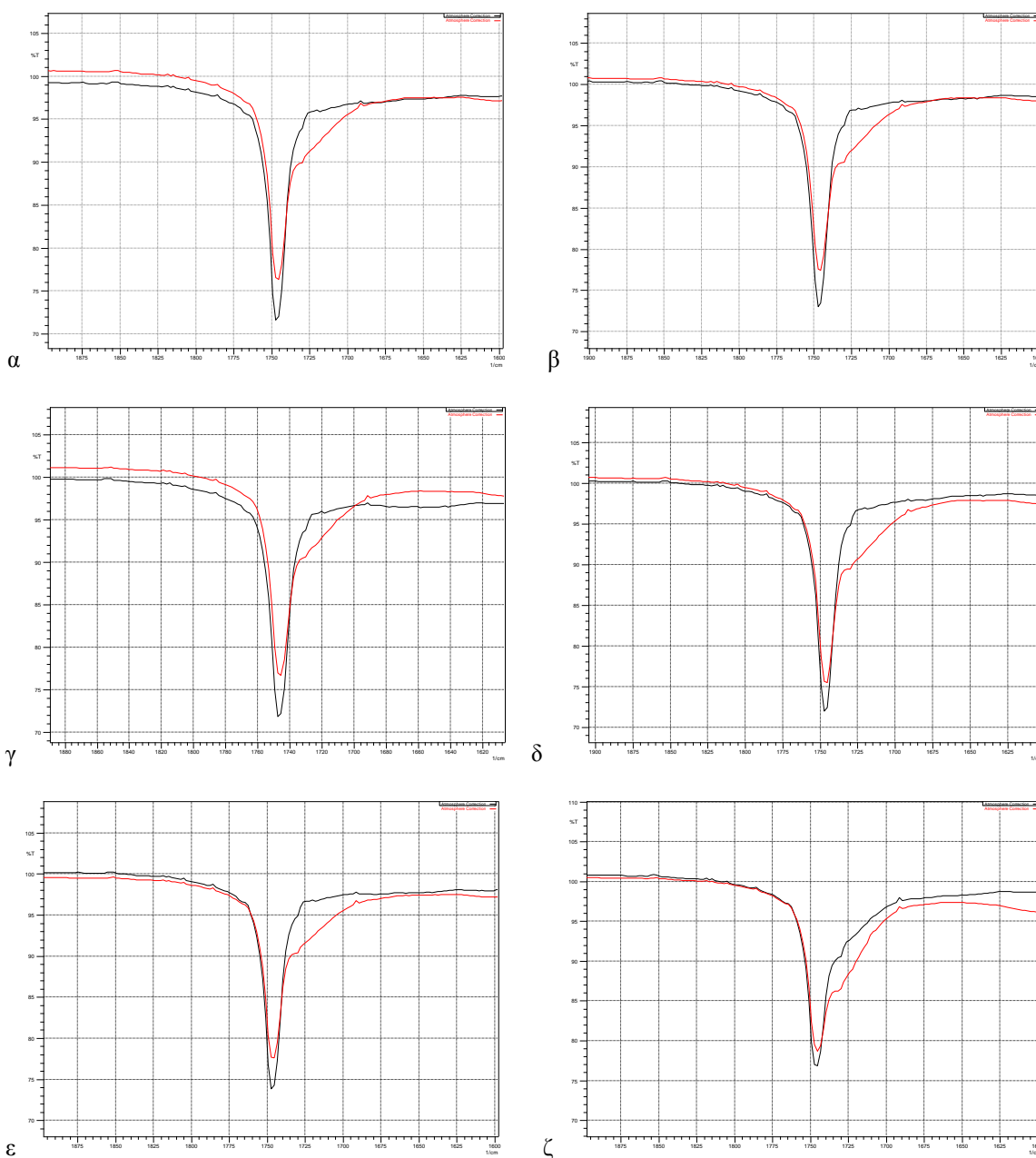
**Σχήμα 4.19.** Συντελεστής τριβής των μειγμάτων B7-ULSD H/C πριν και μετά την οξείδωση

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρεί κανείς και στη σχετική μεταβολή του συντελεστή τριβής. Αφενός μεν στο δείγμα συμβατικού ντήζελ ελαττώνεται δραματικά πράγμα που εξηγεί στην περίπτωση αυτή και τη θεαματική αύξηση του λιπαντικού φιλμ. Από την άλλη μεριά στα B7 μείγματα παρατηρείται σχετική αύξηση του συντελεστή τριβής μετά την οξείδωση με εξαίρεση τα δείγματα που είχαν αμελητέα μεταβολή στη μέση διάμετρο φθοράς, οπότε και κατά τον ίδιο τρόπο δεν επηρεάστηκε και ο συντελεστής τριβής τους. Πάντως αυτό που φαίνεται στο διάγραμμα είναι μια τάση η οξείδωση να εξισώσει το συντελεστή τριβής του συμβατικού ντήζελ με το αντίστοιχο μείγμα με βιοντήζελ - τουλάχιστον για τη συγκέντρωση 7%v/v.

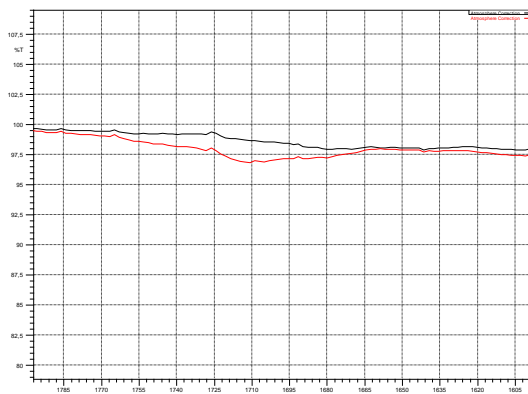
#### 4.6.5. Υπέρυθρα Φάσματα

Σε επόμενο στάδιο τα παραπάνω μείγματα (B7 FAME/ULSD -H/C) αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) τόσο στην αρχική όσο και στην (επιταχυνόμενα) οξειδωμένη τους κατάσταση. Σκοπός ήταν να υποδειχθούν οι

σχετικές μεταβολές στη σύσταση των B7 μειγμάτων που προκύπτουν υπό την επίδραση έντονα οξειδωτικών συνθηκών. Τα φάσματα ελήφθησαν με χρήση της τεχνικής εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection - ATR). Συγκρίνοντας τα φάσματα πριν και μετά την οξείδωση παρατηρήθηκε ότι οι ζώνες απορρόφησης που παρουσιάζουν ουσιαστική μεταβολή είναι δύο και συγκεκριμένα η πρώτη μεταξύ  $1680 - 1760 \text{ cm}^{-1}$  και η δεύτερη στο εύρος  $1240 - 1320 \text{ cm}^{-1}$ .



**Σχήμα 4.20.** Φάσματα υπερόθρου στην περιοχή  $1600 - 1900 \text{ cm}^{-1}$  των φρέσκων (μαύρο) και οξειδωμένων (κόκκινο) μειγμάτων (α)B7COME, (β)B7SUNME, (γ)B7SEME (δ)B7PALME (ε)B7POME (στ)B7HEARME, (ζ)B7CAME

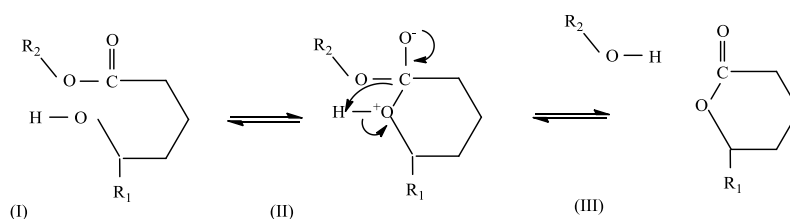


**Σχήμα 4.21. Φάσμα υπερόθρου στην περιοχή  $1600-1900\text{ cm}^{-1}$  του φρέσκου (μαύρο) και οξειδωμένου (κόκκινο) συμβατικού ντήζελ**

Στα Σχήματα 4.20 - 4.21 παρουσιάζονται σε αντιπαραβολή το φάσμα υπερόθρου του αρχικού (μαύρη γραμμή) και του οξειδωμένου (κόκκινη γραμμή) για τη ζώνη απορρόφησης  $1680-1760\text{ cm}^{-1}$ . Αυτά αφορούν τα μείγματα B7 FAME με ULSD H/C. Τα διαγράμματα των υπολοίπων μειγμάτων δίνονται στο Παράρτημα Ι. Σε όλα τα δείγματα - εκτός από το συμβατικό καύσιμο βάσης - η οξείδωση επιφέρει μείωση στην ένταση της κορυφής που συναντάται στον κυματαριθμό  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων και η μείωση της απορρόφησης υποδηλώνει διεργασίες υδρόλυσης και γενικά αποδόμησης του εστέρα [Stromberg et al 2013]. Στη γειτονική ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων αντίθετα παρατηρείται σε όλα τα δείγματα φάρδεμα της κορυφής και σταδιακή ανάπτυξη της απορρόφησης η οποία είναι ιδιαίτερα εμφανής και είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας καρβοξυλικών οξέων καθώς και άλλων προϊόντων της οξείδωσης με καρβονυλομάδα (αλδεΐδες, κετόνες.) [Conceição et al 2007; Araújo et al 2011]. Μεταβολή στην περιοχή αυτή παρατηρείται όχι μόνο στα δείγματα B7 αλλά και στο καθαρό συμβατικό ντήζελ. Για το βιοντήζελ πάντως η παραγωγή των οξέων, των αλδεϋδών και των κετόνων, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, γίνεται μέσω της διάσπασης των υδρο-υπεροξειδίων κατά τις αντιδράσεις του σταδίου τερματισμού.

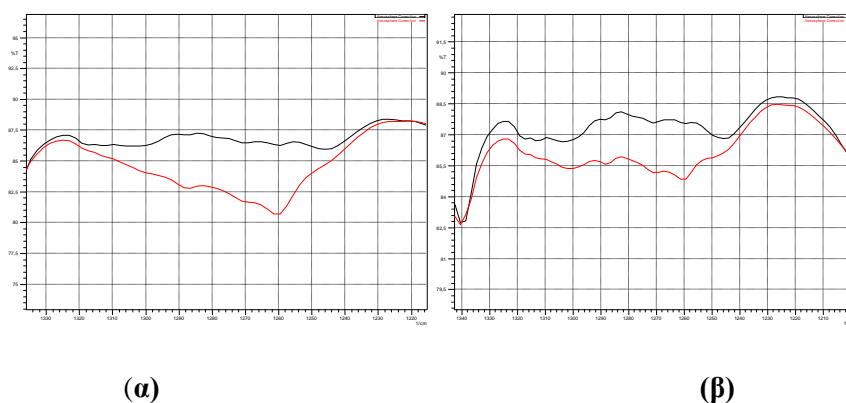
Η επόμενη ζώνη απορρόφησης στην οποία εμφανίζεται η δημιουργία νέων κορυφών στα οξειδωμένα δείγματα είναι μεταξύ των κυματαριθμών  $1240-1320\text{ cm}^{-1}$  όπως φαίνεται και στα δύο αντιπροσωπευτικά φάσματα του Σχήματος 4.23 και αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης C-O. Δεδομένων και των συνθηκών που

επικρατούν στη διαδικασία οξείδωσης στο PetroOxy και καθώς η παρουσία τους σε προϊόντα οξείδωσης λιπιδίων δεν είναι ασυνήθιστη οι μεταβολές αυτές πιθανών να οφείλονται στις σχηματισθείσες κατά την οξείδωση λακτόνες [Frankel 1980; Zuleta et al 2012]. Οι λακτόνες (κυκλικοί εστέρες) σχηματίζονται είτε με αντίδραση των - σχηματιζόμενων από τις αλδεϋδες - υπερόξυ-οξέων με τις κετόνες (Οξείδωση Bayer–Villiger) είτε με ενδομοριακή αντίδραση συμπύκνωσης μιας υδρόξυ- και μιας καρβοξυλ-ομάδας ενός υδρόξυ-οξέος [Vogel's 1989].



**Σχήμα 4.22.** Υποτιθέμενος μηχανισμός σχηματισμού λακτόνων μέσω ενδομοριακής συμπύκνωσης

Η υπόθεση για τη δημιουργία λακτόνων ενισχύεται και από το γεγονός ότι το οξειδωμένο μείγμα B7 CAME (με πολύ υψηλή παρουσία υδρόξυ-οξέων οπότε πιθανών να λαμβάνει χώρα η μετατροπή ρικινελαϊκό → γ-οκταδεκανολακτόνη [Granata et al 1994]) παρουσιάζει της εντονότερη απορρόφηση στην περιοχή αυτή όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.22 (αριστερή εικόνα).



**Σχήμα 4.23.** Αντιπροσωπευτικά φάσματα υπερόθρου στην περιοχή  $1240-1320 \text{ cm}^{-1}$  των φρέσκων (μαύρο) και οξειδωμένων (κόκκινο) μειγμάτων (α) B7CAME και (β) B7COME

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στις επιπτώσεις που δύναται να επιφέρει η οξείδωση σε συγκεκριμένες ιδιότητες καθώς και στη σύσταση-χαρακτηριστικά διαφόρων μειγμάτων ντήζελ - βιοντήζελ. Παρασκευάστηκαν μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAMES) από οκτώ τύπους πρώτων υλών (φυτικών ελαίων) - με διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων - και συγκεκριμένα από τα: καστορέλαιο, βαμβακέλαιο, κραμβέλαιο υψηλού ερουκικού οξέος, φοινικέλαιο, πυρηνέλαιο, σησαμέλαιο, ηλιέλαιο και χρησιμοποιημένα τηγανέλαια. Το κάθε FAME αναμειχθηκε ξεχωριστά με τρία είδη συμβατικού ντήζελ κίνησης σε συγκέντρωση 7% κ.ο. - που είναι και η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN590. Τα πετρελαϊκά ντήζελ ήταν διωλιστηριακά δείγματα πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD) (χωρίς πρόσθετα) και προέρχονταν από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης έντονων συνθηκών το πρώτο (H/C), από μονάδα ήπιας υδρογονοπυρόλυσης το δεύτερο (MHC) και από μονάδα υδρογονοκατεργασίας (H/T) το τρίτο.

Τα παραπάνω μείγματα ντήζελ-βιοντήζελ αναλύθηκαν ως προς κάποια βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά τους και εν συνεχεία υπέστησαν οξείδωση σε συσκευή επιταχυνόμενης οξείδωσης RSSOT σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM 7545 / EN 16091. Εν συνεχεία τα οξειδωμένα μείγματα αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν οι μεταβολές που προέκυψαν σε ιδιότητες όπως το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα, ο αριθμός οξύτητας και η λιπαντικά ικανότητα. Επιπροσθέτως, τόσο τα αρχικά όσο και τα οξειδωμένα δείγματα αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των φασμάτων ώστε να υποδειχθούν οι σχετικές ποιοτικές μεταβολές στη σύσταση των B7 μειγμάτων που προκύπτουν υπό την επίδραση έντονα οξειδωτικών συνθηκών.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Αρχικά η μελέτη της οξειδωτικής συμπεριφοράς των καθαρών μεθυλεστέρων έδειξε ότι η σταθερότητα στην οξείδωση τους ακολουθεί την εξής σειρά: UFOME < SUNME  $\approx$  COME < SESME  $\approx$  HEARME < POME < PALME  $\ll$  CAME. Η ταξινόμηση κατά βάση ακολουθεί τον κανόνα που ισχύει για την περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα: λινολενικό < λινελαϊκό < ελαϊκό (ή γενικά μονοακόρεστα). Σημειώνεται ότι το CAME με το ιδιαίζων προφίλ λιπαρών οξέων (αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από ρισινελαϊκό οξύ) επιδεικνύει εντυπωσιακή οξειδωτική σταθερότητα με χρόνο επαγωγής στο Rancimat περίπου 50 ωρών που δύσκολα απαντάται μεταξύ των μεθυλεστέρων.
- Για την οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων B7 παρατηρήθηκε ότι σε γενικές γραμμές οι χρόνοι επαγωγής των μειγμάτων αντικατοπτρίζουν μέχρι ενός σημείου την οξειδωτική συμπεριφορά των καθαρών μεθυλεστέρων. Εντούτοις σημαντικό ρόλο φαίνεται να διαδραματίζει και η οξειδωτική σταθερότητα των επιμέρους πετρελαϊκών καυσίμων βάσης με χαρακτηριστικό παράδειγμα την περίπτωση του καυσίμου H/T που είχε και τη χειρότερη συμπεριφορά. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, πάντως, ότι σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη του CAME σε συγκέντρωση 7% v/v αυξάνει θεαματικά (αντί να μειώνει όπως στις υπόλοιπες περιπτώσεις) την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου βάσης. Γενικά αυτή η συμπεριφορά αξίζει προσοχής καθώς η προσθήκη του σε κατάλληλη αναλογία στην τροφοδοσία της παραγωγής βιοντήζελ έχει τη δυναμική να βελτιώσει τη σταθερότητα των τελικών προϊόντων χωρίς αναγκαστικά να επηρεάσει αισθητά το ιξώδες τους.
- Η εξέταση των οξειδωμένων μειγμάτων έδειξε ότι η οξείδωση επηρέασε αισθητά τις ποιοτικές παραμέτρους που αφορούν στον αριθμό οξύτητας και στο κινηματικό ιξώδες, ενώ μικρότερης κλίμακας ήταν οι αυξήσεις που παρατηρήθηκαν στις τιμές της πυκνότητας. Η αύξηση του

κινηματικού ιξώδους κυμάνθηκε μεταξύ περίπου 4% και 20% αναλόγως του μείγματος και του καυσίμου βάσης, ενώ η μεταβολή της πυκνότητας δεν ξεπέρασε σε καμία περίπτωση το 1%.

- Ειδικότερα οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν στη μέθοδο οξείδωσης RSSOT (140°C, 700kPa) είχαν δραματική επίπτωση στην οξύτητα των μειγμάτων. Η αύξηση του αριθμού οξύτητας ανάλογα και με το καύσιμο βάσης παρουσίασε σημαντικές διαφοροποιήσεις με αποτέλεσμα οι μεταβολές να καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος που κυμαινόταν από 33% μέχρι άνω του 1000%. Στην περίπτωση, πάντως, των μειγμάτων του ULSD - H/C οι ποσοστιαίες μεταβολές του αριθμού οξύτητας είναι σημαντικά υψηλότερες - με την αύξηση να κυμαίνεται μεταξύ 780-1304% - πράγμα που ίσως να οφείλεται και στην μεγάλη αύξηση του αριθμού οξύτητας που δίνει το οξειδωμένο αμιγές καύσιμο βάσης H/C. Σε κάθε περίπτωση αξιοσημείωτη είναι η αισθητή μεταβολή της οξύτητας και στα τρία οξειδωμένα καύσιμα βάσης.
- Αναφορικά με την επίδραση της οξείδωσης στη λιπαντική ικανότητα παρατηρήθηκε ότι τα οξειδωμένα μείγματα B7 παρουσίασαν υψηλότερη τριβολογική φθορά καθώς και συντελεστή τριβής σε σύγκριση με τα μη-οξειδωμένα αντίστοιχα δείγματα. Από την άλλη μεριά η οξείδωση του συμβατικού ντήζελ H/C είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας και την αξιόλογη μείωση του συντελεστή τριβής. Συνεπώς, η απομείωση των λιπαντικών ιδιοτήτων των οξειδωμένων μειγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ σε συνθήκες οριακής λίπανσης θα μπορούσε πρωτίστως να αποδοθεί στην οξείδωση των FAME. Επίσης - με εξαίρεση το μείγμα B7 CAME - παρατηρείται ότι η αύξηση της φθοράς σχετίζεται ως ένα βαθμό με την οξειδωτική σταθερότητα τους. Τα μείγματα του H/C με COME, SUNME και SEME επιδεικνύουν μεγαλύτερη μεταβολή στην τιμή WS1.4 σε σχέση με τα μείγματα του POME και HEARME, ενώ η οξειδωτική διαδικασία δεν φαίνεται να μεταβάλλει ιδιαίτερα τη λιπαντική ικανότητα του PALME.

- Η ανάλυση των φασμάτων FTIR έδειξε ότι υπό την επίδραση της διαδικασίας οξείδωσης οι κύριες μεταβολές στη δομή των μειγμάτων B7 έχουν να κάνουν με την ελάττωση της απορρόφησης στη χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων - που οφείλεται στην αποδόμηση του FAME - και στη σταδιακή ανάπτυξη κορυφής στις ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων ως αποτέλεσμα της δημιουργίας καρβοξυλικών οξέων καθώς και άλλων προϊόντων της οξείδωσης με καρβονυλομάδα (αλδεΐδες, κετόνες). Τέλος, παρατηρήθηκαν μεταβολές στα φάσματα που ενισχύουν την υπόθεση της δημιουργίας λακτόνων.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agarwal S., Chhibber V.K. , Bhatnagar A.K.(2013), Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives, *Fuel* 106. 21–29
- Anastopoulos G., Dodos G.S., Kalligeros S., Zannikos F (2013a): Biodiesel Production by Ethanolysis of Various Vegetable Oils Using Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst, *International Journal of Green Energy*, 10 (5), 468-481
- Anastopoulos G, Lois E., Karonis D., Kalligeros S., Zannikos F.(2005): Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. *Energy* 30, 415–426.
- Anstopoulos G., Dodos G.S., Deligiannis A., Chilari D., Karonis D, Zannikos F. (2011), Lewis Acid-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oil, *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes 2011*
- Araújo S.V., Rocha B.S., Murilo F., Luna T., Rola E.M. Jr., Azevedo D.C.S., Cavalcante C.L. Jr (2011)., FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods, *Fuel Processing Technology* 92, 1152–1155
- Balat M., Balat H.(2010), Progress in biodiesel processing, *Applied Energy* 87, 1815–1835
- Bannister C.D., Chuck C.J., Bounds M., Hawley J.G.(2011), Oxidative stability of biodiesel fuel, *Proc. IMechE Part D: J. Automobile Engineering*, 225 , 99-114
- Canoira L., Galeán J.G., Alcántara R., Lapuerta M., Garcia-Conteras R.(2010) Fatty acid methyl esters (FAMEs) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties, *Renewable Energy* 35 (2010) 208–217
- COM(2012) 595 final, Proposal for a directive of the European Parliament and of the Council amending directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources, 2012/0288 (COD). Brussels, 17.10.2012
- Conceicua M.M., Fernandes V.J. Jr, Araujo A.S., Farias M.F., Santos I.M.G., Souza A.G, (2007) Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel, *Energy & Fuels* 21, 1522-1527
- Demirbas A.,(2008) Biodiesel : a realistic fuel alternative for diesel engines, Springer-Verlag London, ISBN 978-1-84628-994-1
- Dodos G.S. and Zannikos F., "Microbiological Growth Study of Biodiesel Fuel," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 6(2): 2013, doi:10.4271/2013-01-1148
- Dodos, G.S., Deligiannis, A., Karonis, D., and Zannikos, F., "Impact of Oxidation on Lubricating Properties of Biodiesel Blends," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 6(3):2013, doi:10.4271/2013-01-2596.
- EN 14214:2012 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN)
- EN 590:2009, Automotive fuels-Diesel-Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN)
- Frankel E.N.(1980), Lipid Oxidation, *Pray. Lipid Res.* 19. 1-22
- Goodrum J.W., Geller D.P.(2005), Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity, *Bioresource Technology* 96, 851–855.
- Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Ceniceros E., Natarajan M. (2012), Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 143–169

- Karavalakis G., Anastopoulos A., Karonis D., Stournas S. (2010), Biodiesel production using tetramethyl- and benzyltrimethyl ammonium hydroxides as strong base catalysts, *Fuel Processing Technology* 91, 1585–1590
- Karavalakis G., Karonis D., Stournas S.(2009): Evaluation of the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends using the Modified Rancimat Method, SAE Technical Paper 2009-01-1828 - SAE International Journal of Fuels and Lubricants 2, 1839-1849, doi: 10.4271/2009-01-1828
- Knothe G.(2007), Some Aspects of Biodiesel Oxidative Stability, *Fuel Processing Technology*, 88, 669–677
- Knothe G., Steidley K R.(2005), Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity, *Energy Fuel*, 19 (3), 1192-1200
- Knothe G., Steidley K R.(2011), Kinematic viscosity of fatty acid methyl esters: Prediction, calculated viscosity contribution of esters with unavailable data, and carbon–oxygen equivalents, *Fuel* 90, 3217–3224
- Konsoula Z., Liakopoulou-K.M.(2010), Effect of endogenous antioxidants of sesame seeds and sesame oil to the thermal stability of edible vegetable oils, *LWT - Food Science and Technology* 43 (9) 1379-1386
- McCormick R.L, Alleman T.L., Waynick A. and Westbrook S.R., Porter S. (2006), Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends: Interim Report, Technical Report NREL/TP-540-39721
- Mittelbach M. and Schober S.(2003), The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 817–823
- Park J-Y, Kim D-K, Lee J-P, Park S-C, Kim Y, Lee J-S.(2008), Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties, *Bioresource Technology* 99 1196–1203
- Schuchardt U., Sercheli R., and Vargas R.M. (1998), Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1) 199-210
- Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K. (2011), Biodiesel production using heterogeneous catalysts, *Bioresource Technology* 102, 2151–2161
- Stromberg N., Saramat A., Eriksson H. (2013), Biodiesel degradation rate after refueling. *Fuel* 105 301-305
- Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th Edition (1989) Revised by Furniss B.S., Hannaford, A.J., Smith W.G.P., Tatchell A.R., John Wiley and Sons, ISBN: 0-582-46236-3
- Waynick J.A. (2005), Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products: CRC Project no. AVFL-2b. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-540-39096,
- Wei D., Spikes H.A.(1986), The Lubricity of Diesel Fuels, *Wear* 111, 217 - 235
- Zuleta E.C., Baena L., Rios L.A., Calderón J.A. (2012), The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (12) 2159-2175,
- Καρώνης Δ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου , Αθήνα 2011
- Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Αθήνα 2007

# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (I)**

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ (FTIR)

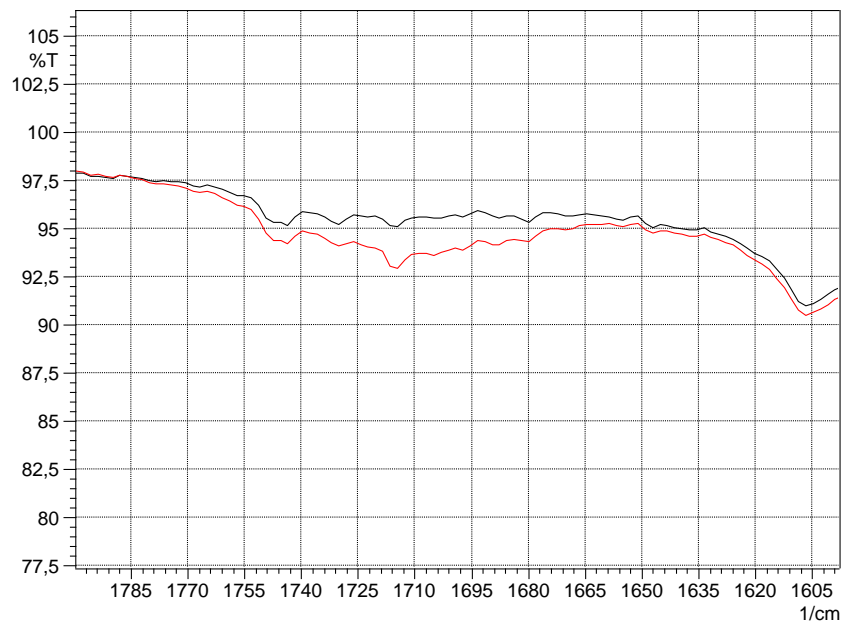
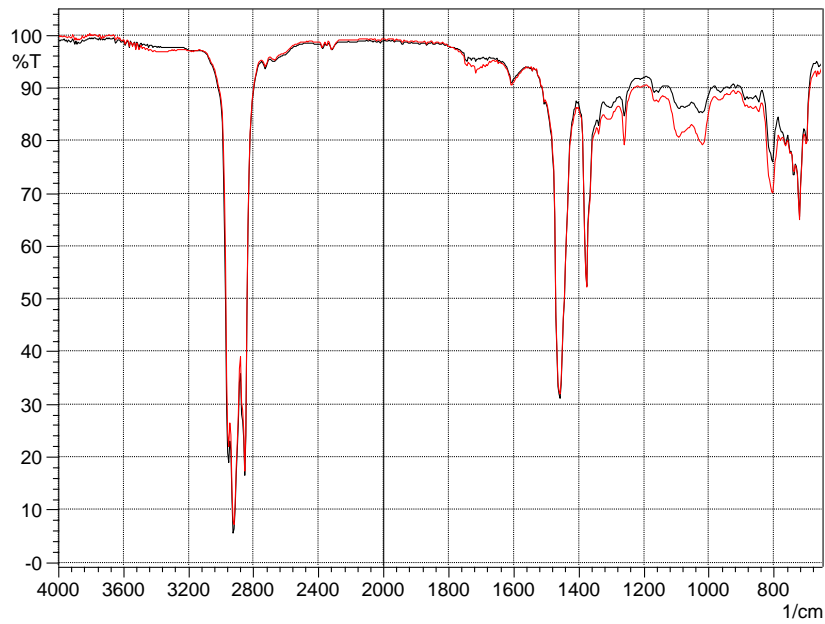
## Διαγράμματα FTIR

**Μαύρο: "Φρέσκα" Δείγματα**

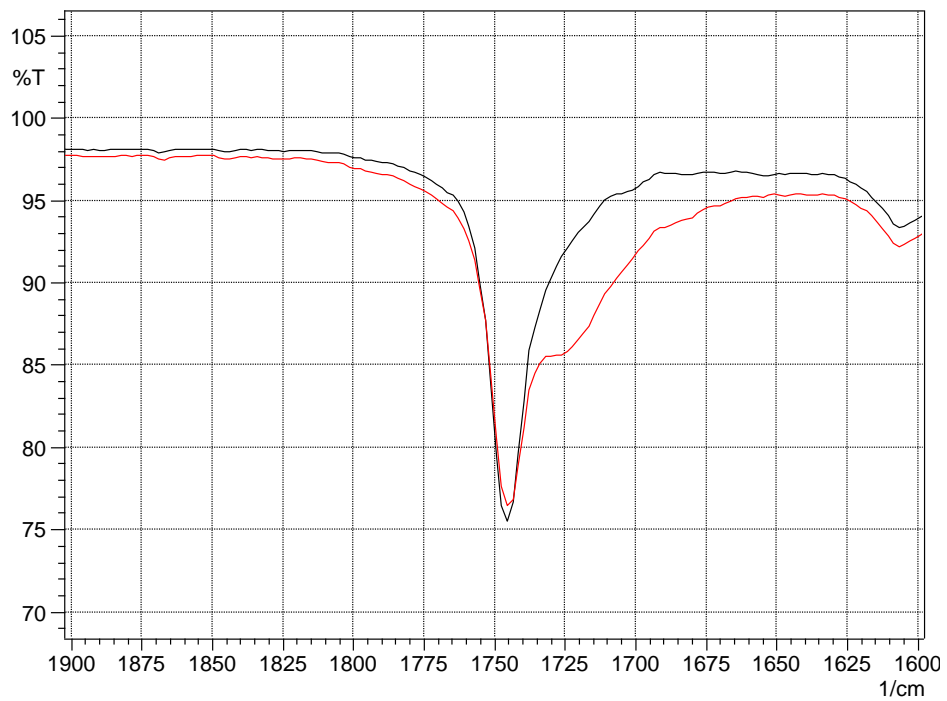
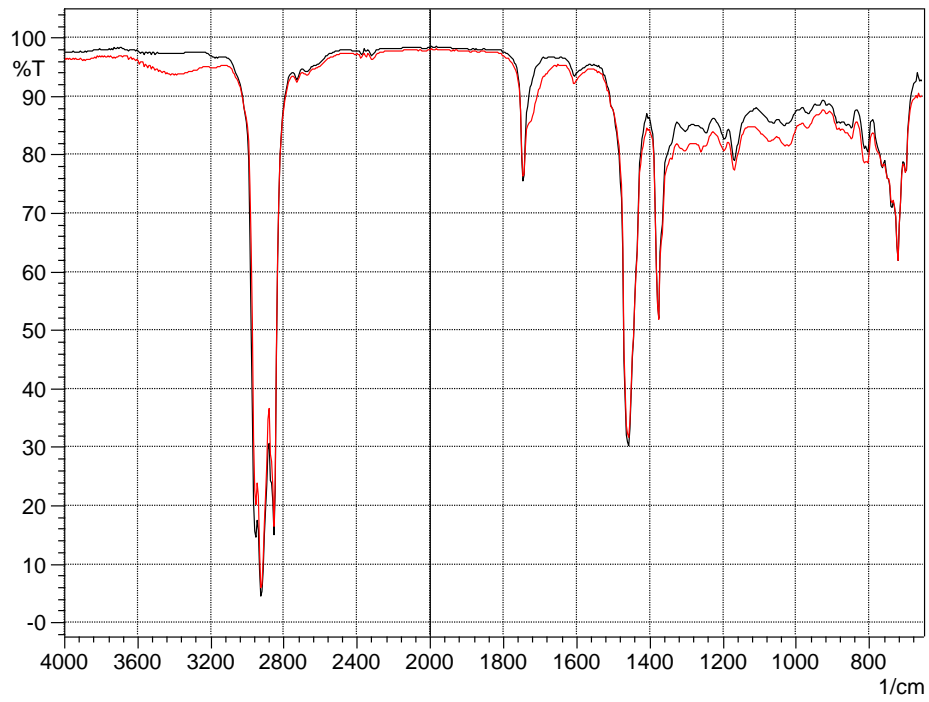
**Κόκκινο: Οξειδωμένα Δείγματα (με τη μέθοδο RSSOT)**

A. Καύσιμο Βάσης : ULSD H/T

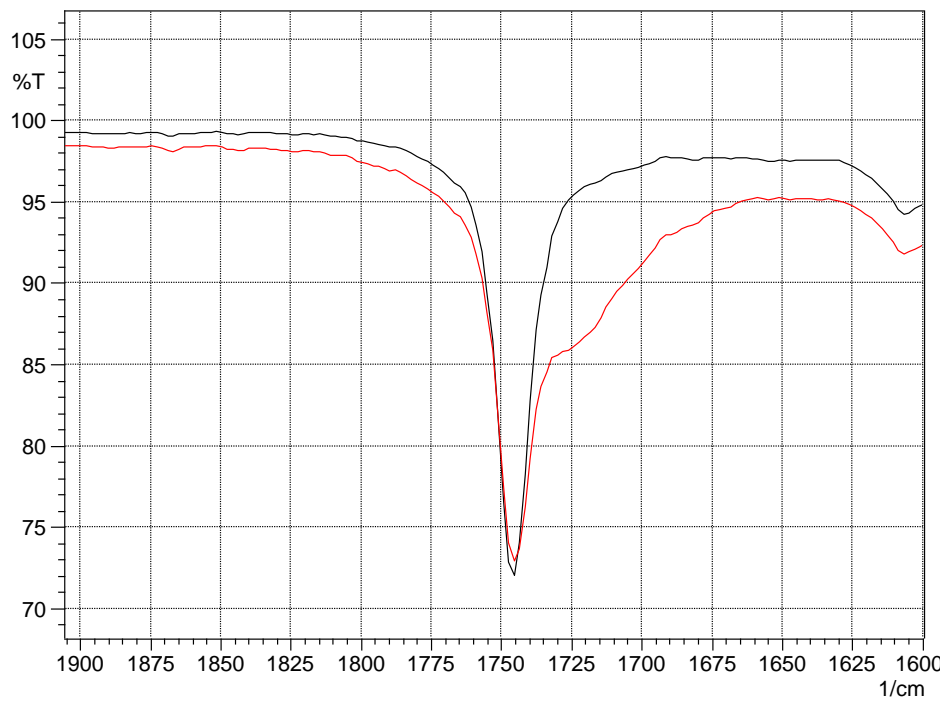
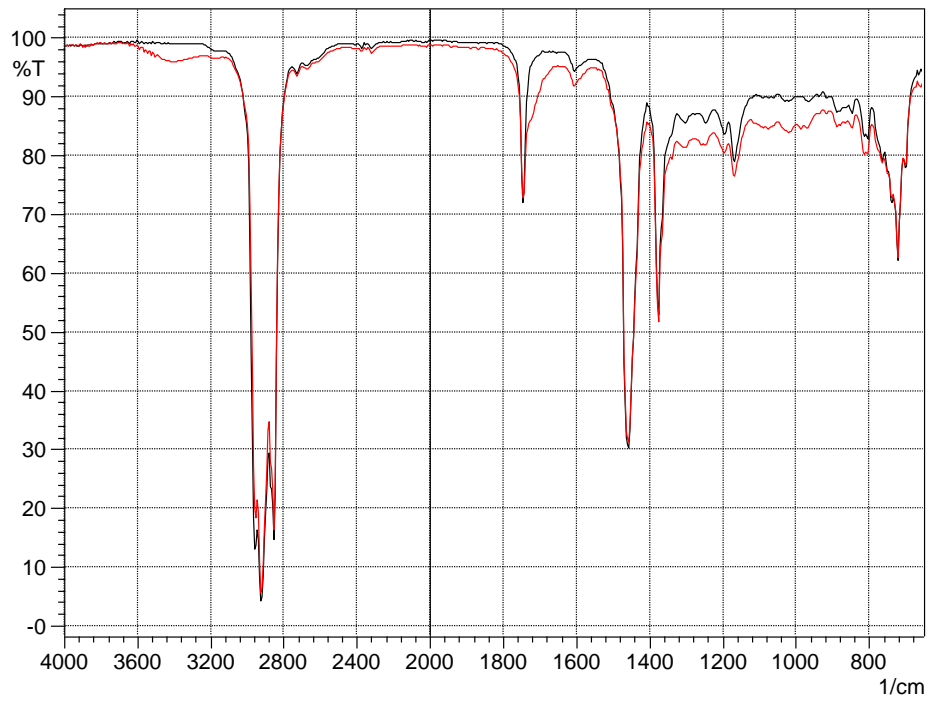
ULSD H/T (χωρίς FAME)



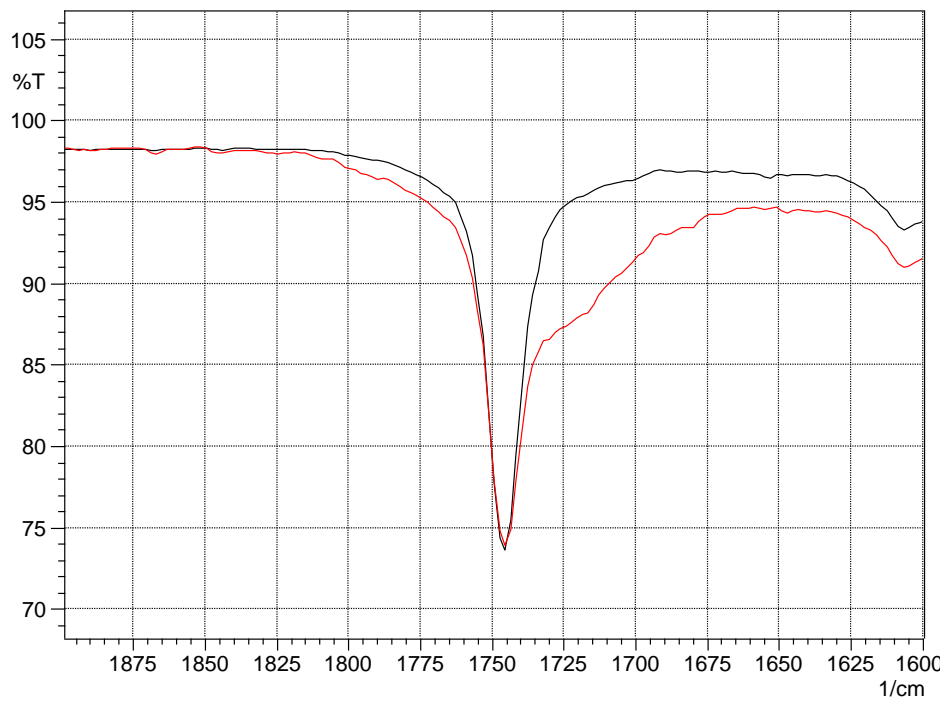
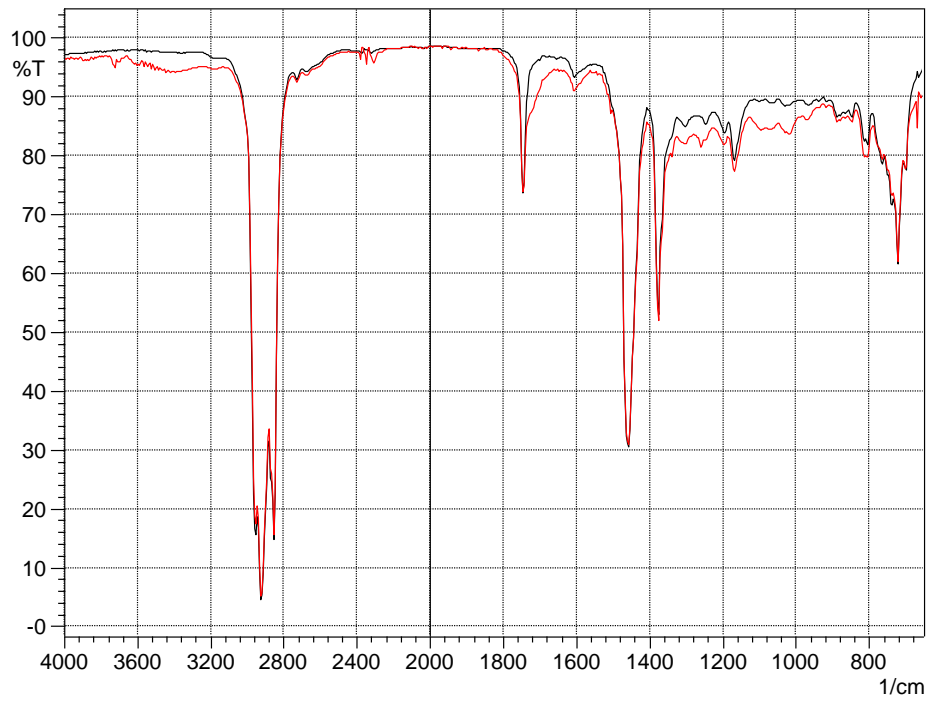
1. B7 CAME



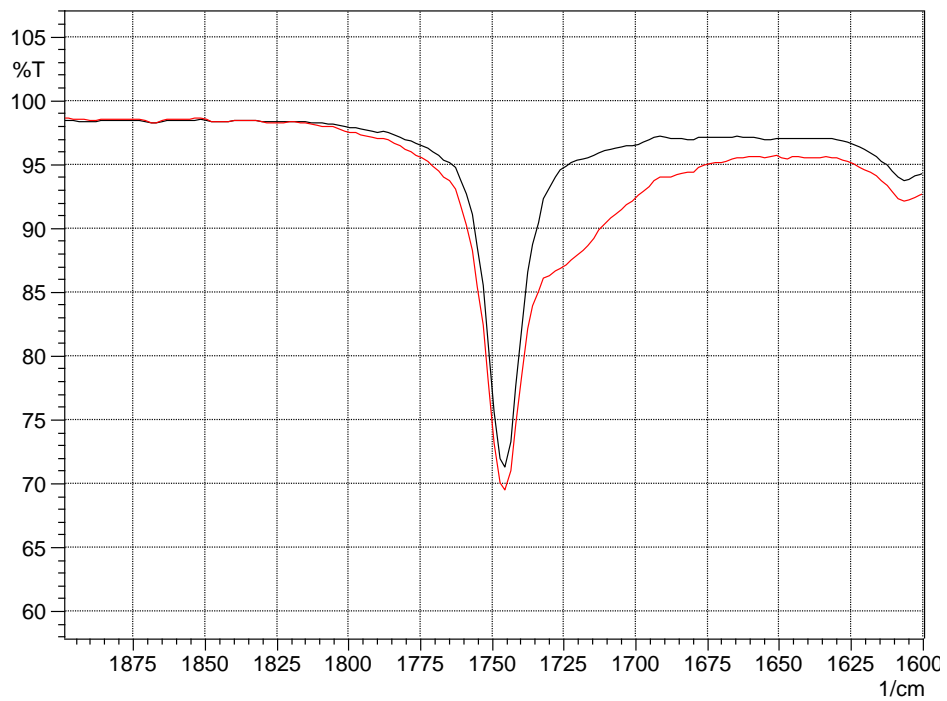
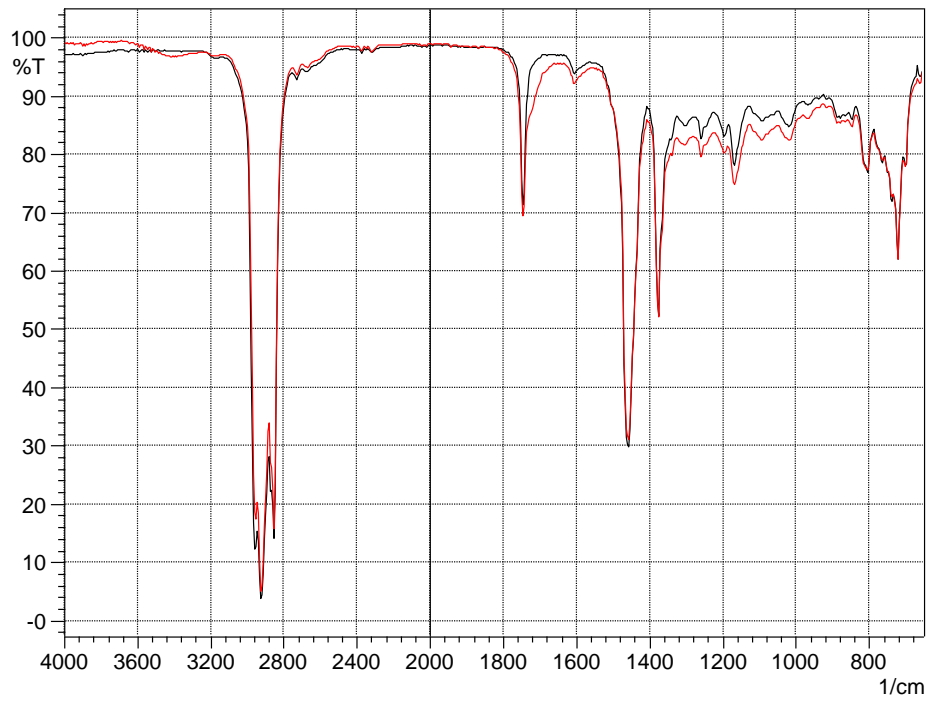
2. B7 COME



3. B7 HEARME

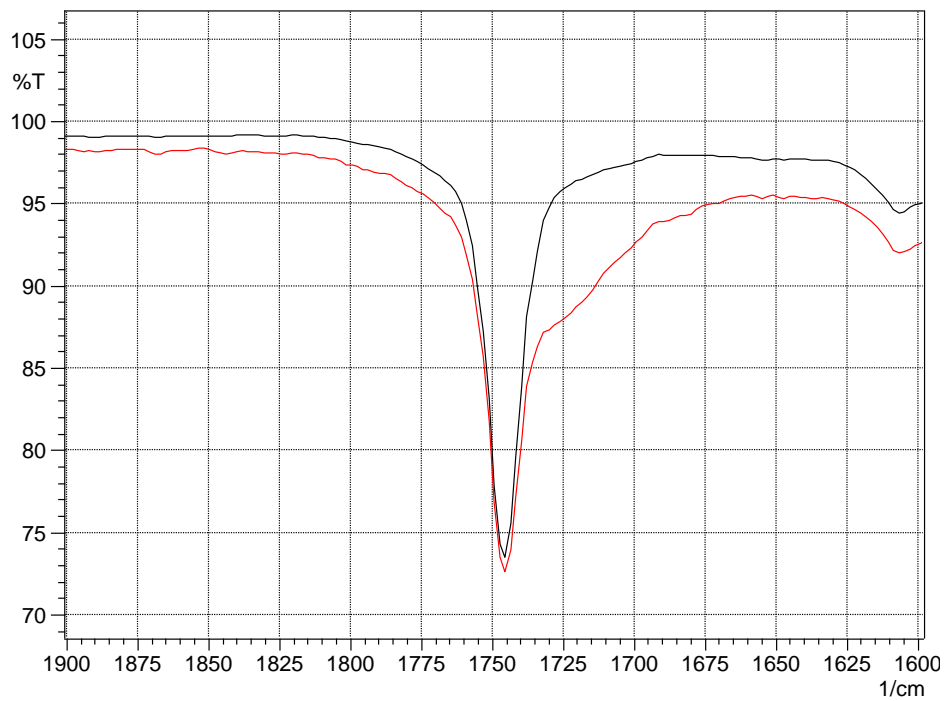
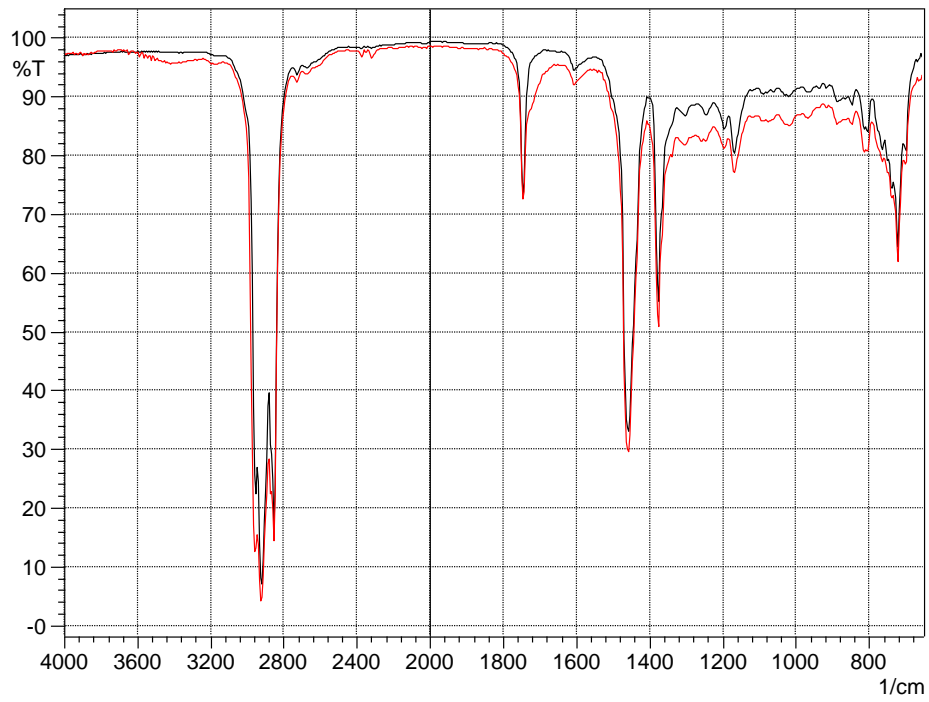


#### 4. B7 PALME

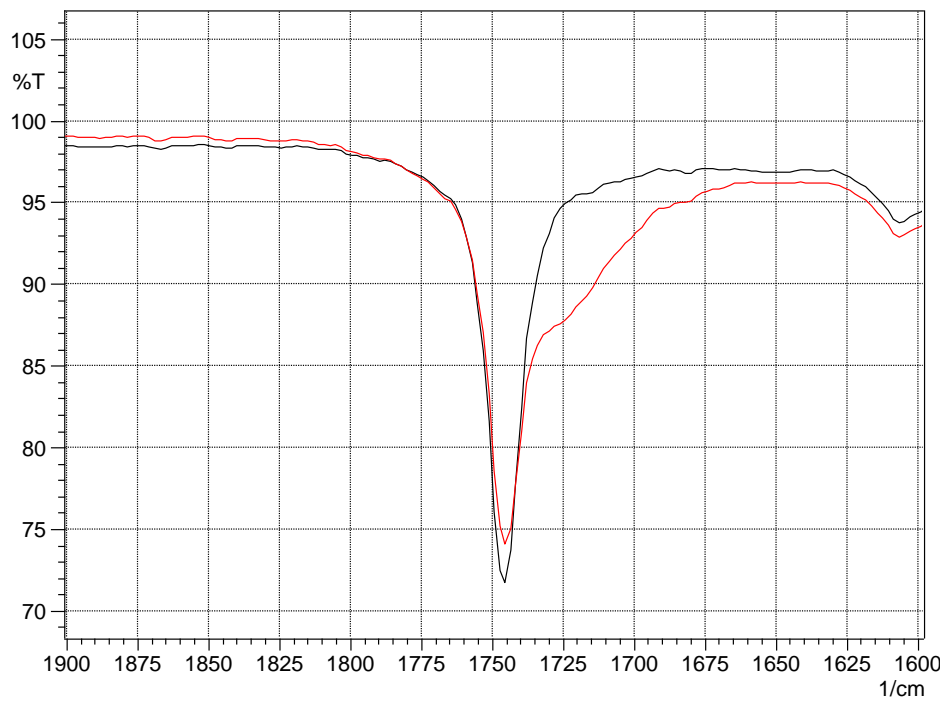
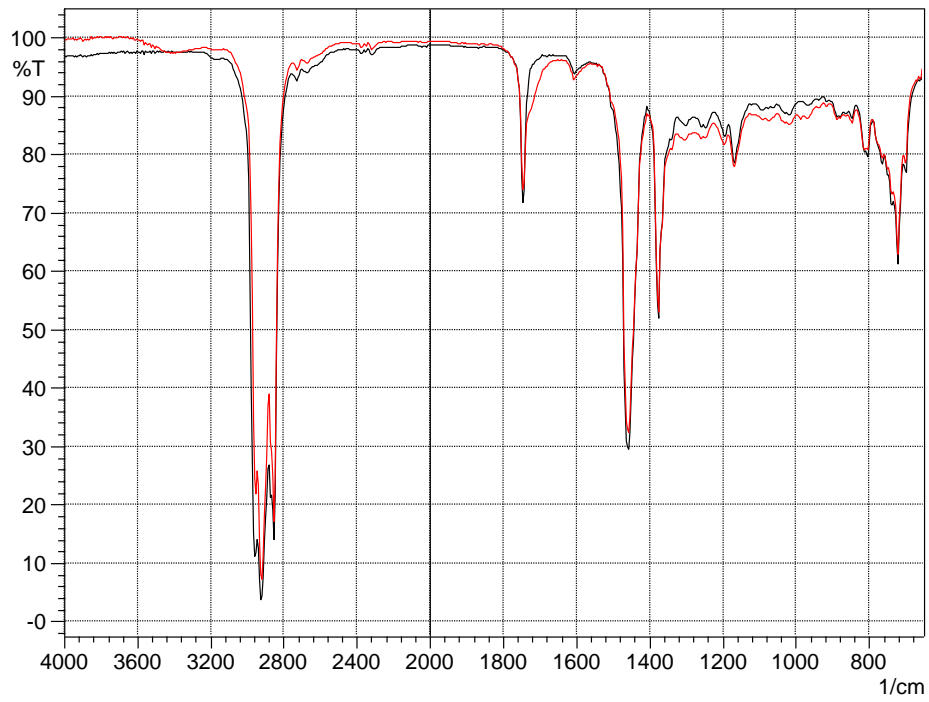




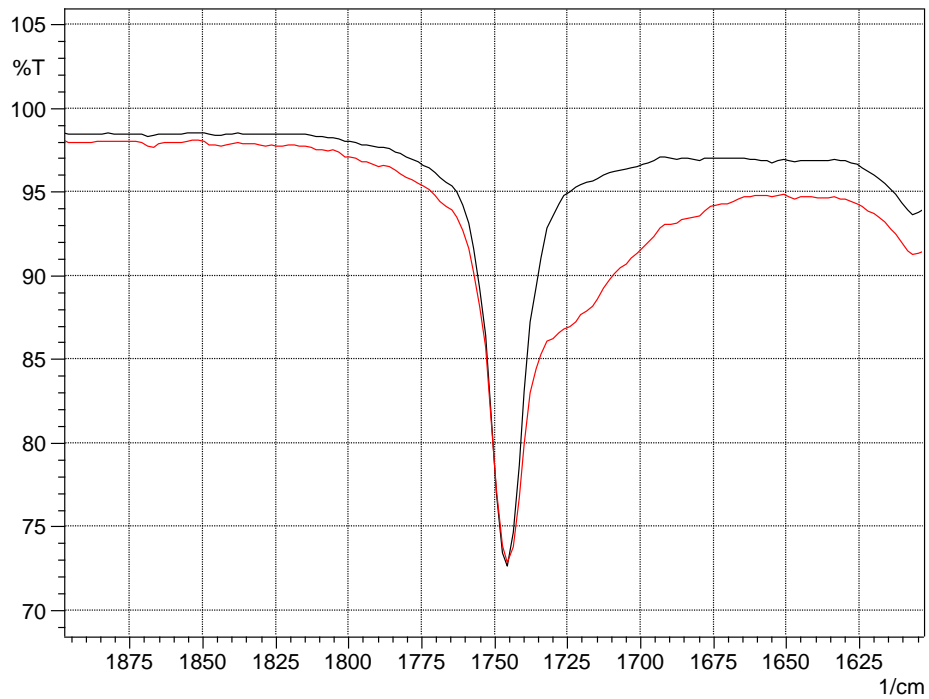
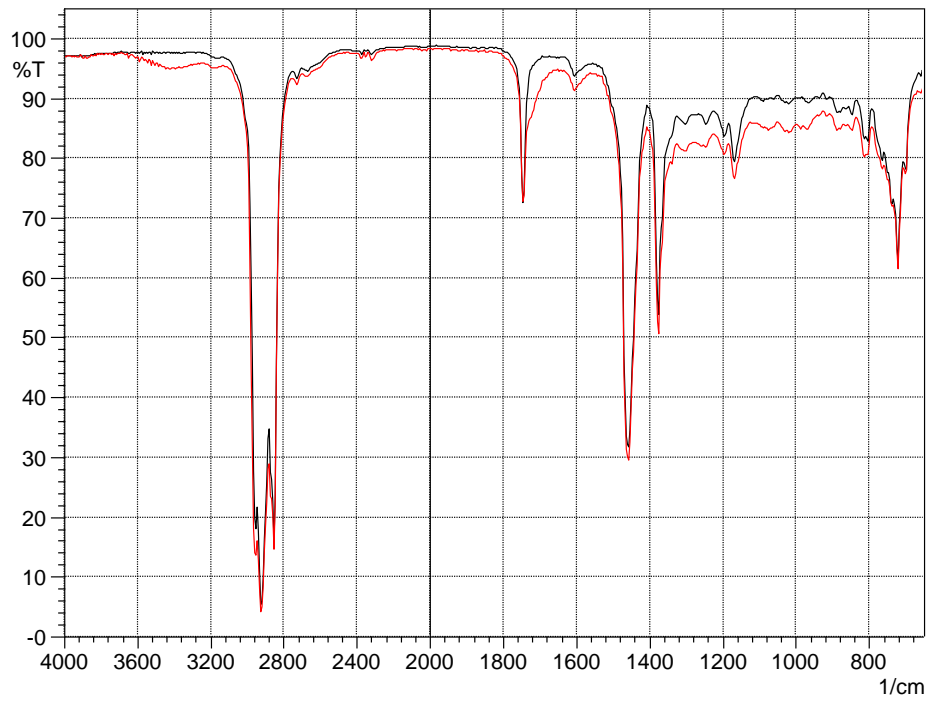
5. B7 POME



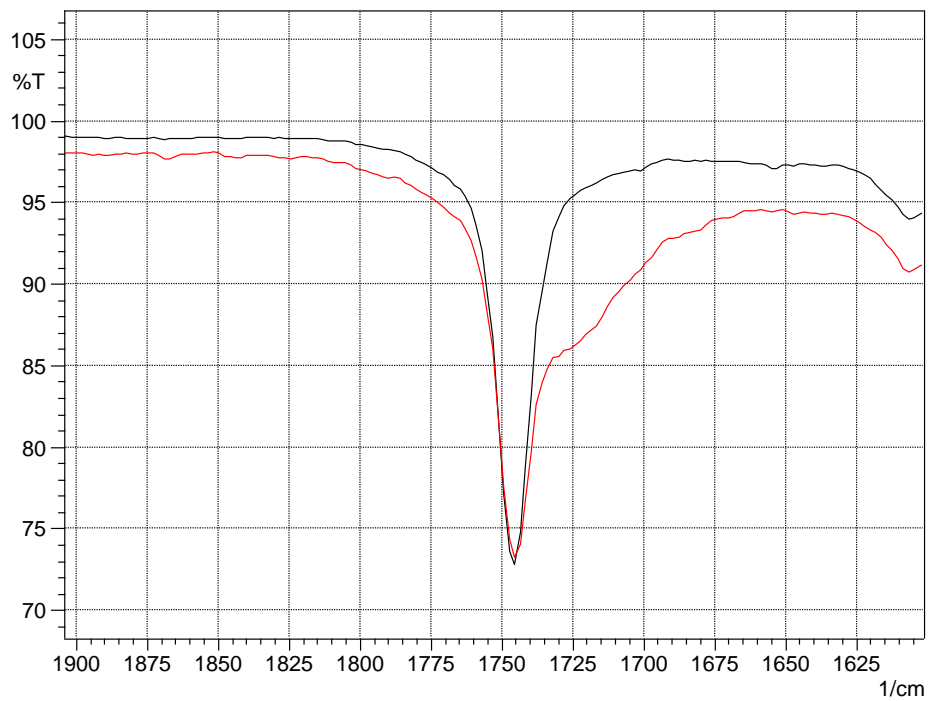
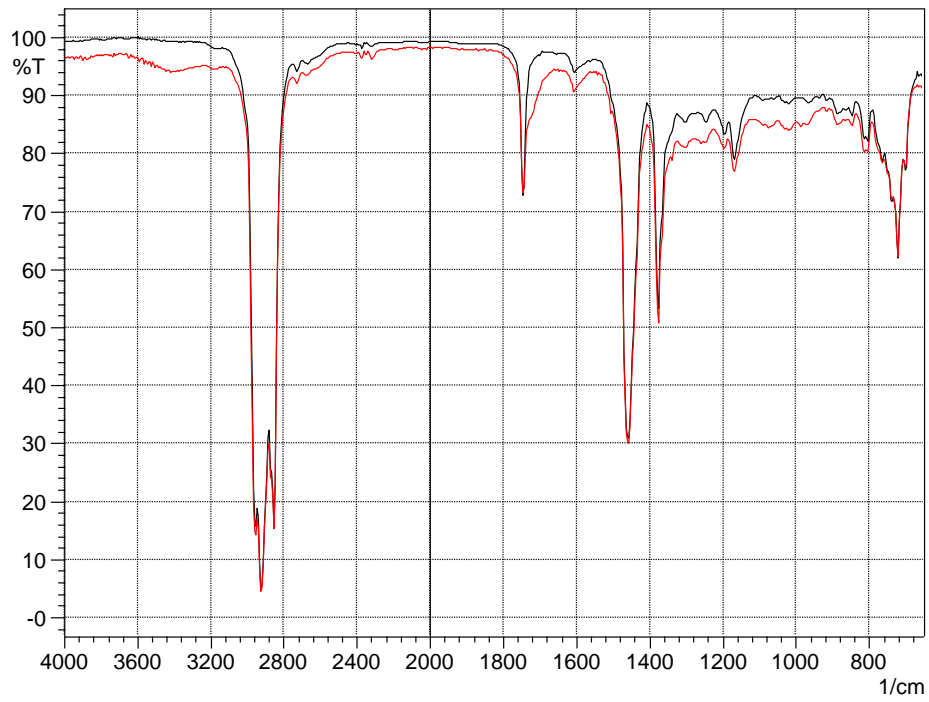
6. B7 SEME



7. B7 SUNME

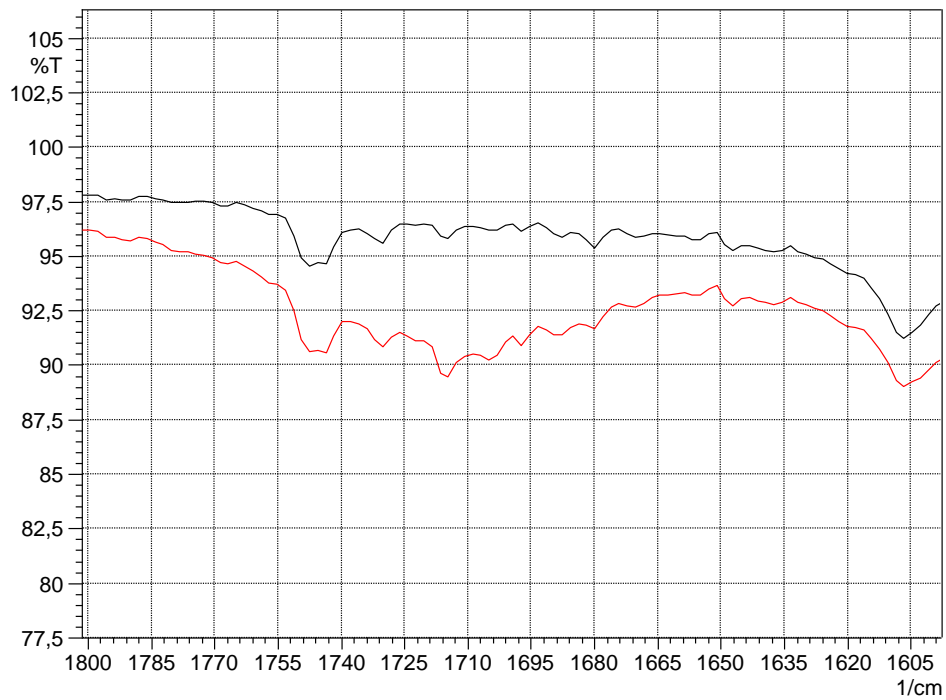
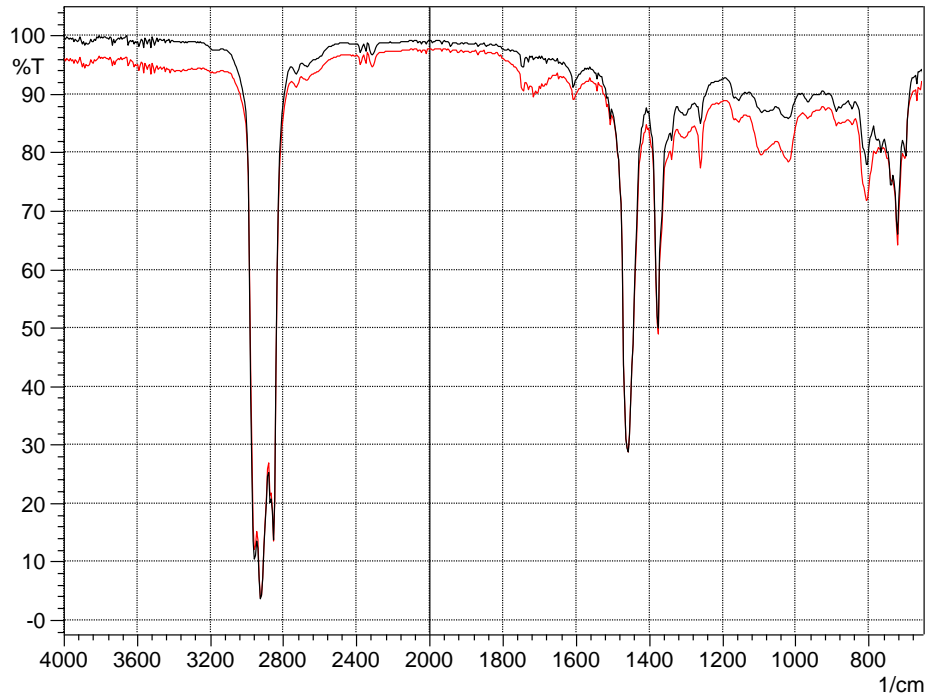


8. B7 UFOME

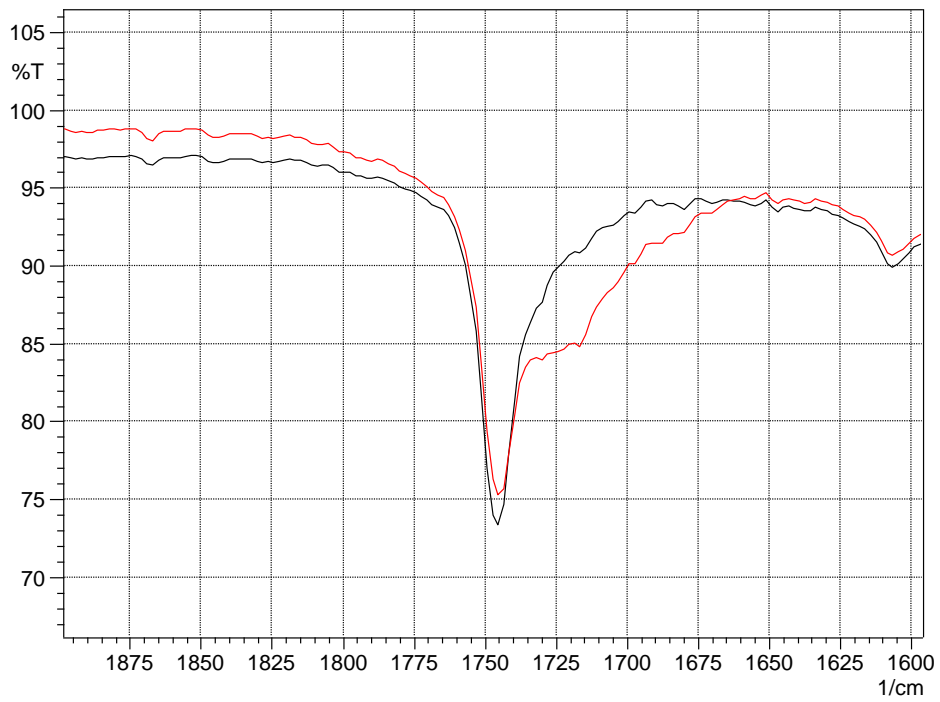
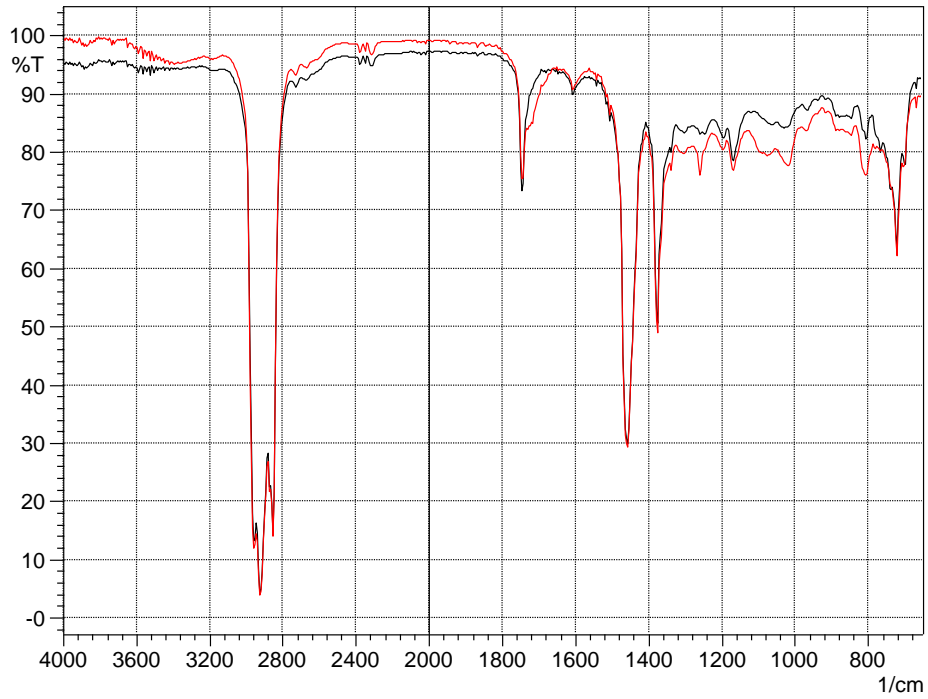


## Β. Καύσιμο Βάσης : ULSD MHC

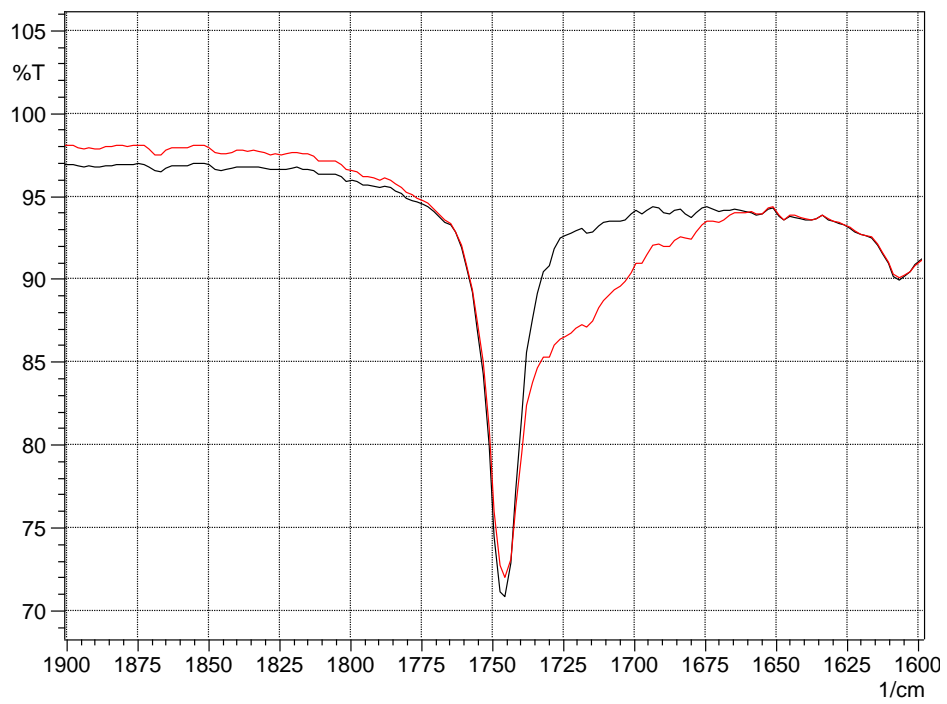
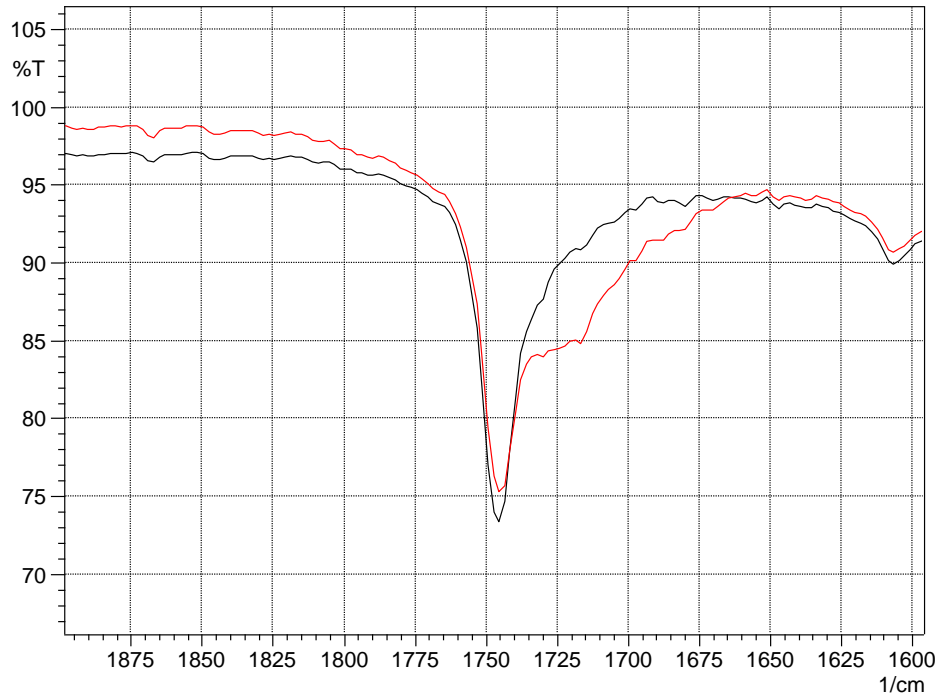
ULSD MHC (χωρίς FAME)



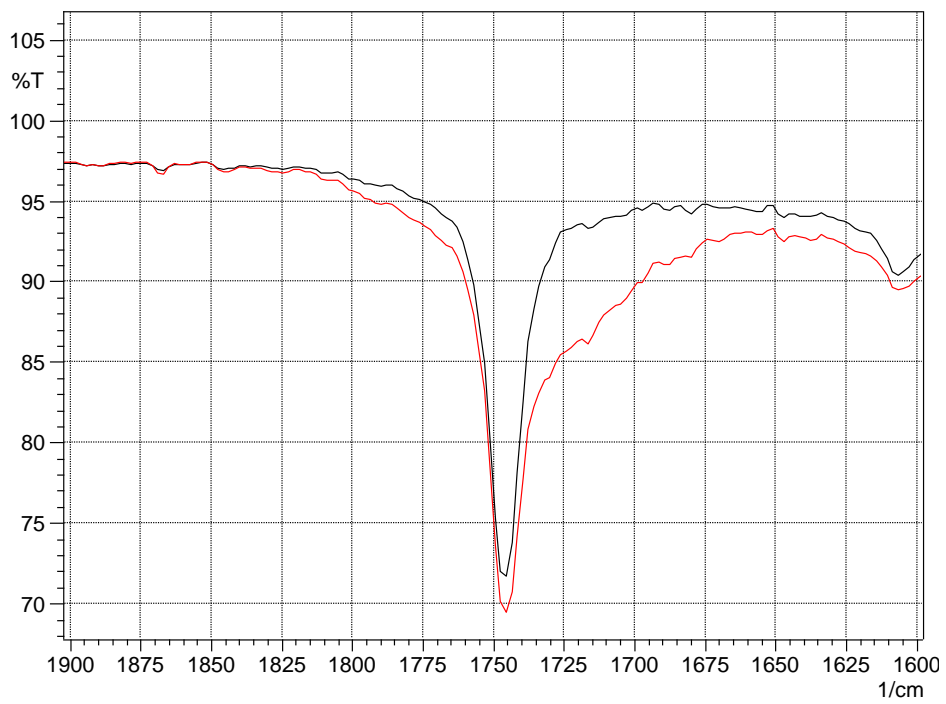
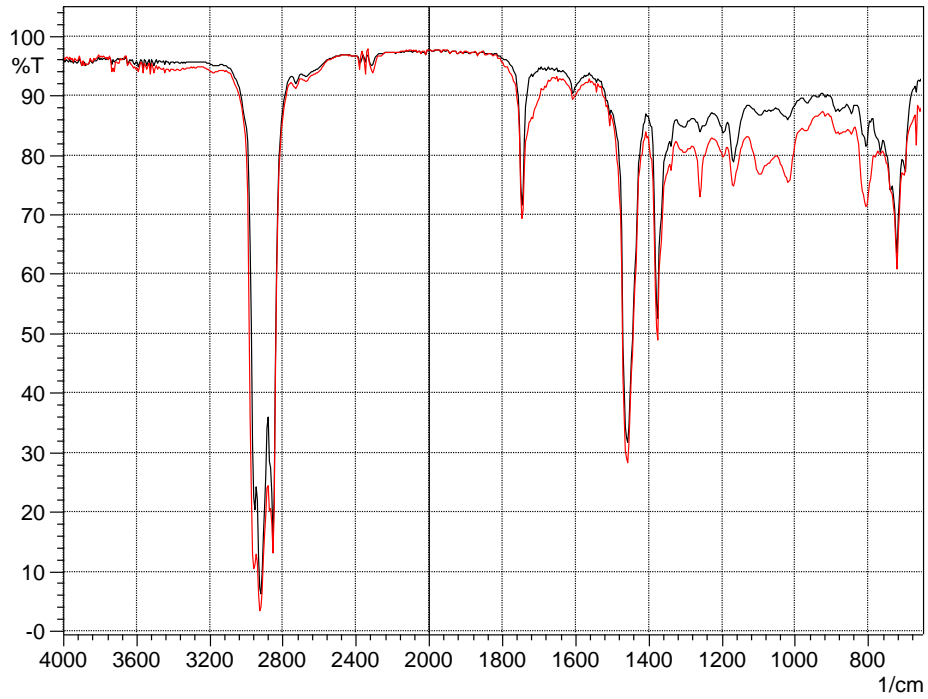
1. B7 CAME



2. B7 COME

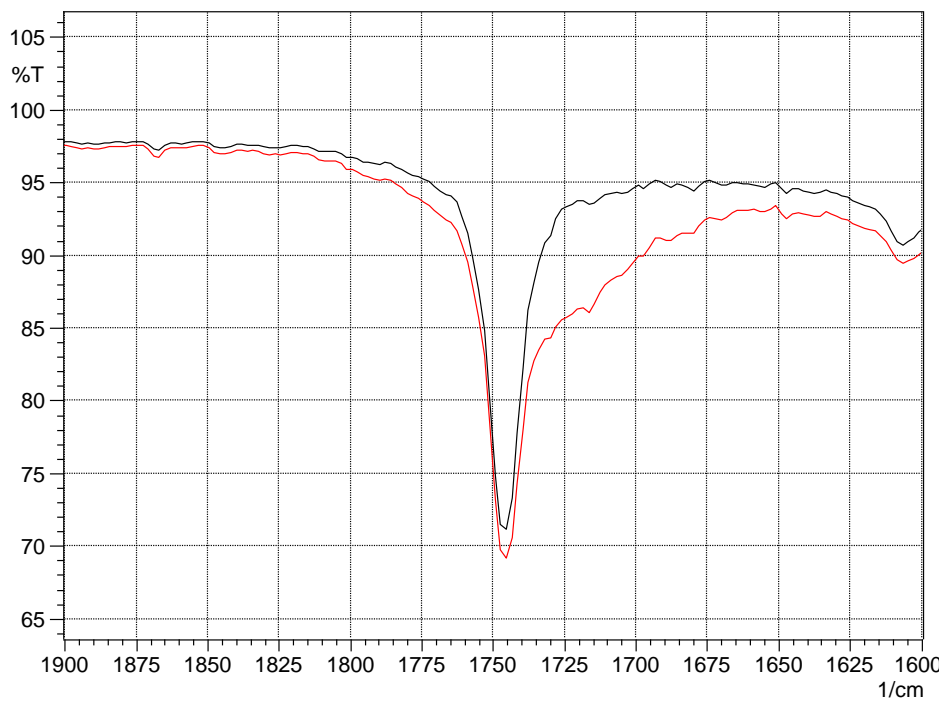
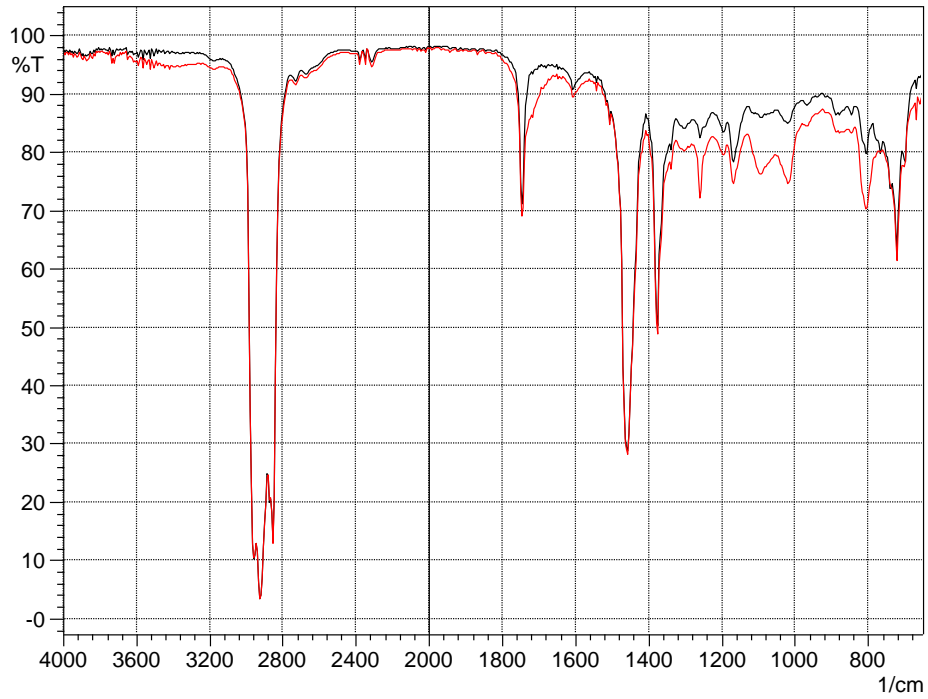


### 3. B7 HEARME

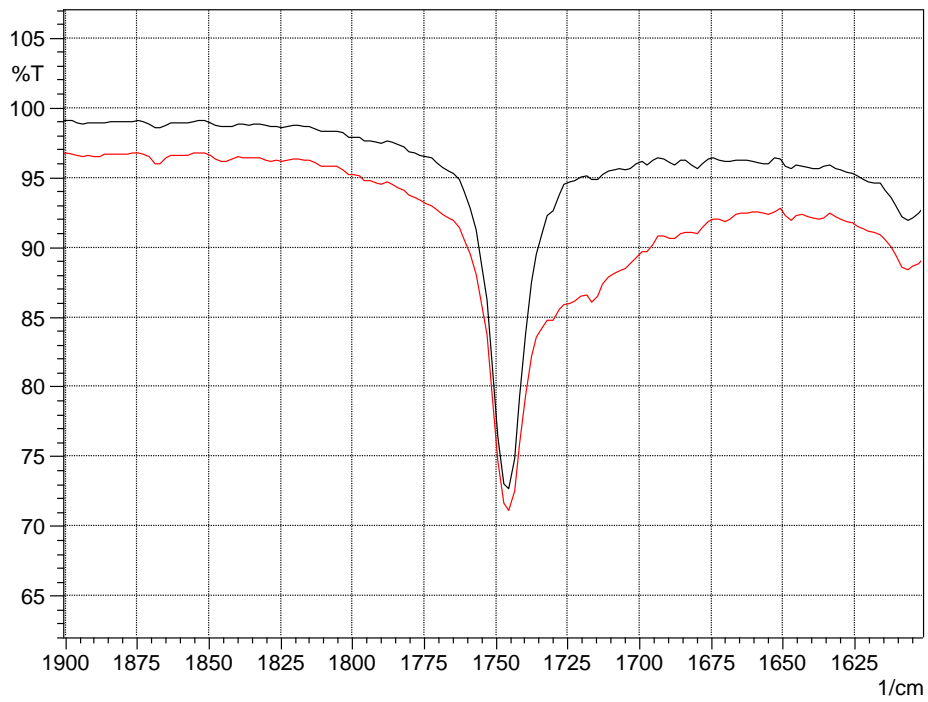
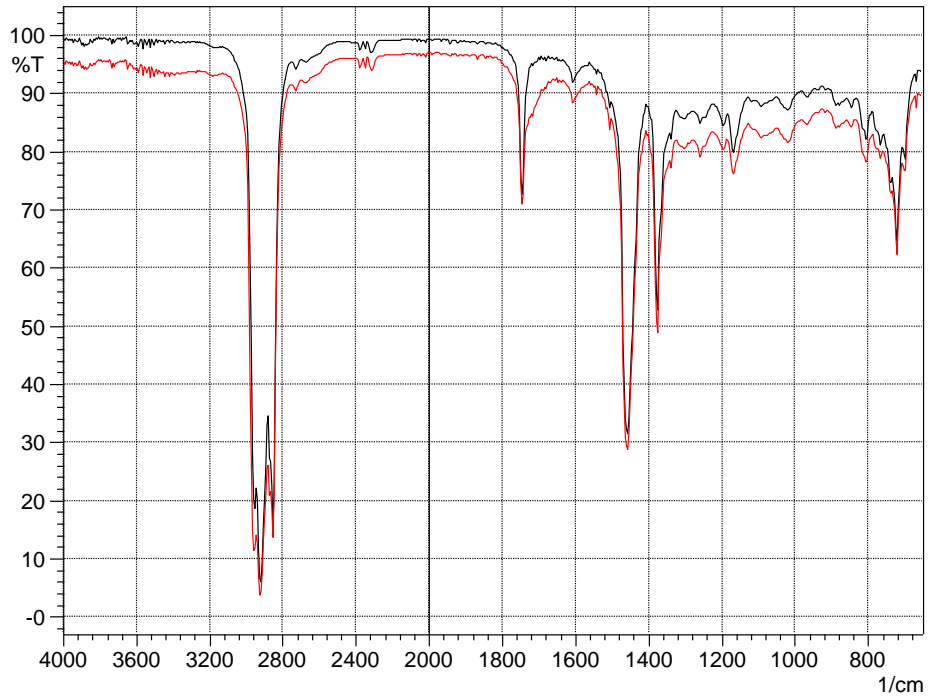




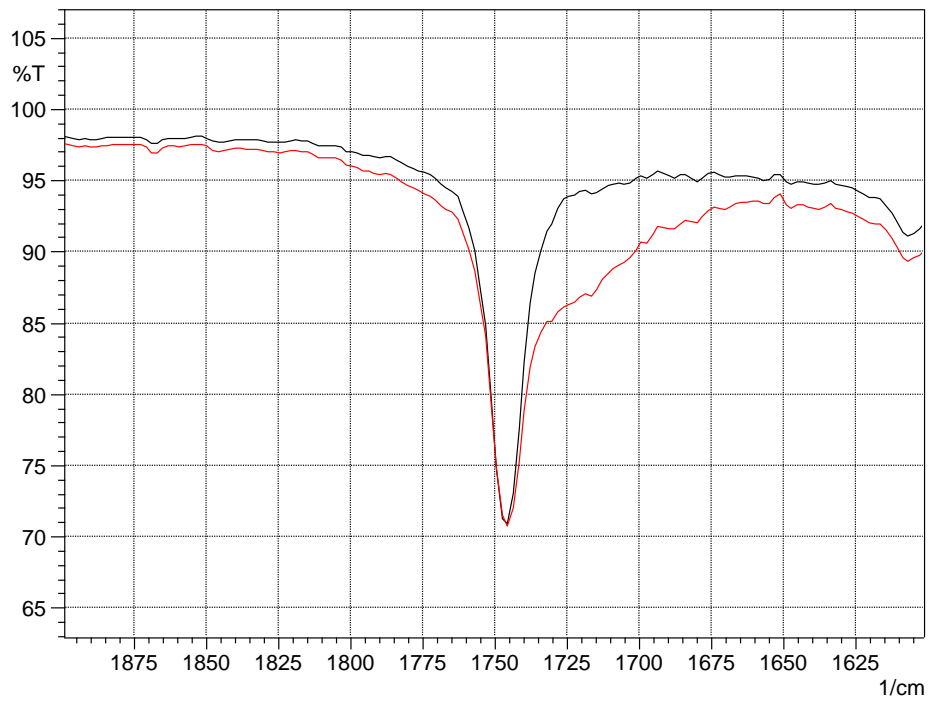
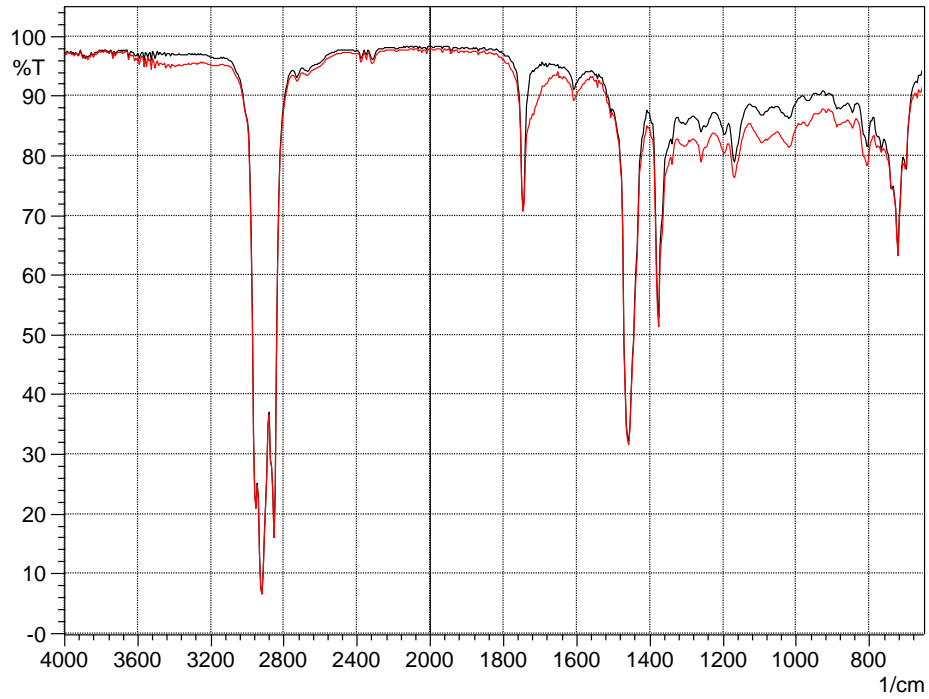
#### 4. B7 PALME



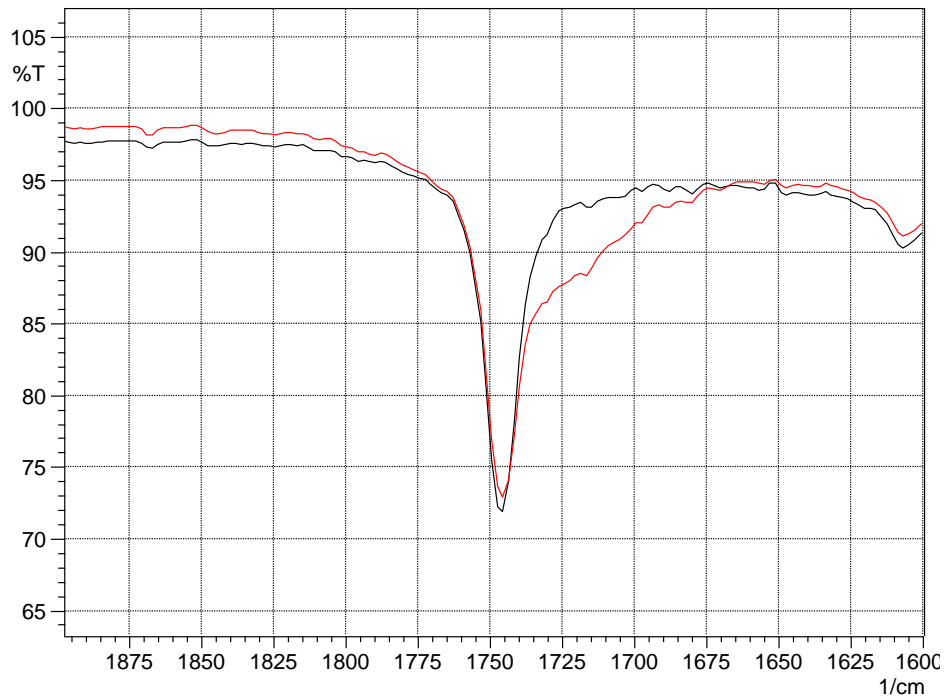
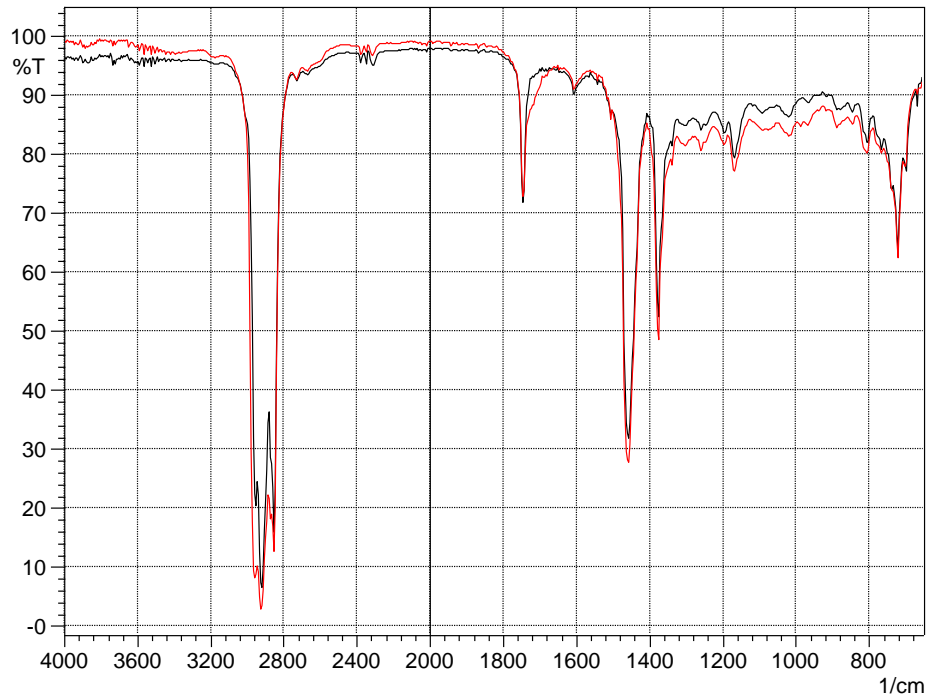
5. B7 POMME



6. B7 SEME



7. B7 SUNME



8. B7 UFOME

