



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας IV Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών
Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

ΕΘΝΙΚΟ
ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ,
ΣΧΟΛΗ
ΧΗΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
DIESEL/BIODIESEL ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Επιβλέπων καθηγητής: Δημήτριος Καρώνης, Αναπληρωτής
Καθηγητής ΕΜΠ | Διπλωματική Εργασία: Τσουλούφα Φωτεινή

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων βιοντήζελ/ντήζελ με χρήση αντιοξειδωτικών προσθέτων» εκπονήθηκε στο πλαίσιο των προπτυχιακών μου σπουδών στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Η εργασία αυτή μου ανατέθηκε από την αναπληρωτή καθηγήτη ΕΜΠ κ. Δημήτριο Καρώνη, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για το γεγονός ότι μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, καθώς και για την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της τριμελούς επιτροπής, κύριο Δημήτριο Καρώνη, αναπληρωτή καθηγήτη στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, τον κύριο Ευριπίδη Λόη, καθηγητή στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και τον κύριο Ζαννίκο Φανούριο, καθηγητή στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, που δέχτηκαν να αξιολογήσουν και να βαθμολογήσουν την παρούσα εργασία.

Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Αναστόπουλο Γεώργιο για το επιστημονικό υπόβαθρο και τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα που μου προσέφερε καθώς επίσης και το υπόλοιπο εργαστηριακό προσωπικό για την άριστη συνεργασία μας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρ. Δεληγιάννη Αλέξανδρο, για την πολύτιμη βοήθεια, τον χρόνο και την υπομονή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης και ολοκλήρωσης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις εταιρείες Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε. και ΕΛΙΝ Βιοκαύσιμα Α.Ε. για την προμήθεια των απαραίτητων καυσίμων βάσης για την παρασκευή των μιγμάτων της διπλωματικής μου εργασίας.

Τσουλούφα Φωτεινή
Νέος Κόσμος, 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για αντικατάσταση του πετρελαϊκού ντήζελ με αντίστοιχων ιδιοτήτων εναλλακτικό καύσιμο, οδήγησε την αυτοκινητοβιομηχανία σε θέσπιση κανονισμών για μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ. Το βιοντήζελ λόγω των παραπλήσιων ιδιοτήτων του με το πετρελαϊκόντήζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατό του. Το συγκεκριμένο καύσιμο όμως είναι ευάλωτο στην οξείδωση προκαλώντας διάβρωση σε μέταλλα και ελαστομερή υλικά. Συνεπώς, για την βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ μπορεί να γίνει χρήση αντιοξειδωτικών.

Το υπάρχον ευρωπαϊκό πρότυπο για το ντήζελ κίνησης (EN 590) συμπεριλαμβάνει πλέον και προδιαγραφή για την οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος του βιοντήζελ με το ντήζελ κίνησης. Η ανάγκη να καλυφθεί η οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος είναι επίκαιρη και λόγω της χαμηλής παρουσίας θείου στα καύσιμα της Ευρωπαϊκής αγοράς, καθώς το θείο δρα και ως φυσικό αντιοξειδωτικό αποτρέποντας τον σχηματισμό μурμηγκικού οξέος.

Η προδιαγραφή της τροποποιημένης μεθόδου Rancimat (EN 15751) απαιτεί χρόνο επαγωγής του μίγματος 20 ώρες στους 110°C. Επιπλέον, σύμφωνα με το EN 590:2010 η απαιτούμενη αναλογία του βιοντήζελ είναι 7% κ.ο., ενώ η μέγιστη συγκέντρωση σε θείο του ντήζελ μειώθηκε από τα 50ppm στα 10ppm. Μάλιστα, μία από τις μελλοντικές επιδιώξεις του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Τυποποίησης (CEN) είναι η τροποποίηση της προδιαγραφής EN 590:2010 ώστε να επιτρέπεται η χρήση μιγμάτων αναλογίας έως και 10% κ.ο. βιοντήζελ.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ με τις μεθόδους Rancimat (EN 14112 για αυτούσιο βιοντήζελ και EN 15751 για μίγμα) και PetroOXY (ASTMD 7525 και pr EN 16091). Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση τριών μη εμπορικών αντιοξειδωτικών, σε τρία μίγματα με διαφορετικές αναλογίες B7 και B10. Τα ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα StraightRun, HydroCracking και HydroTreating που μας προμήθευσαν τα Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε., ενώ το βιοντήζελ προμηθεύτηκε από την εταιρεία ΕΛΙΝ Βιοκαύσιμα Α.Ε.. Τα δύο από τα τρία αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φαινολικού τύπου, ενώ το τρίτο ήταν αμινικού.

Αναλυτικά τα μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Βιοντήζελ Elin – Ντήζελ Straight Run (SR) (B7)
- Βιοντήζελ Elin – Ντήζελ Straight Run (SR) (B10)
- Βιοντήζελ Elin – Ντήζελ Hydro Treating (HT) (B7)
- Βιοντήζελ Elin – Ντήζελ Hydro Treating (HT) (B10)
- Βιοντήζελ Elin – Ντήζελ Hydro Cracking (HC) (B7)
- Βιοντήζελ Elin – Ντήζελ Hydro Cracking (HC) (B10)

Καθένα από αυτά τα μίγματα μελετήθηκε για έξι συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών (50, 100, 200, 400, 600, 1000ppm).

Πιο συγκεκριμένα, για κάθε αντιοξειδωτικό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων και στις έξι προαναφερθέντες συγκεντρώσεις με χρήση των μηχανημάτων Rancimat και PetroOXY του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές απαιτούνται 8 ώρες για αυτούσιο βιοντήζελ (EN 14112) και 20 ώρες χρόνος επαγωγής για τα μίγματα (EN 15751). Για τη μέθοδο PetroOXY (ASTMD 7525) δεν έχουν θεσπιστεί ακόμα αντίστοιχες προδιαγραφές.

Ο χρόνος οξείδωσης για τα ντήζελ βάσης (SR, HC, HT) ήταν αντίστοιχα στο PetroOXY: 113min, 80,2min, 33,3min. Για το βιοντήζελ βάσης της Ελίν μετρήθηκε χρόνος οξείδωσης στο PetroOXY 10,26min, ενώ στο Rancimat 1,6h.

Όσον αφορά, τις μετρήσεις στο αυτούσιο βιοντήζελ, με χρήση της συσκευής Rancimat, παρατηρήθηκε ότι μόνο τα φαινολικά αντιοξειδωτικά βελτίωσαν την οξειδωτική του σταθερότητα ικανοποιώντας μάλιστα την προδιαγραφή των 8 ωρών. Το αντιοξειδωτικό αμινικού τύπου δεν αύξησε σε καμία περίπτωση τον χρόνο οξείδωσης των δειγμάτων. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στις αντίστοιχες μετρήσεις με τη συσκευή PetroOXY.

Στην περίπτωση των μιγμάτων, παρατηρήθηκε πως με χρήση των φαινολικών αντιοξειδωτικών η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων βελτιώθηκε. Το αντιοξειδωτικό αμινικού τύπου δεν παρουσίασε θετικά αποτελέσματα με εξαίρεση το μίγμα με ντήζελ βάσης το StraightRun που κατάφερε να ικανοποιήσει την προδιαγραφή των 20 ωρών.

Λέξεις κλειδιά: Βιοντήζελ, Ντήζελ, Μίγμα, Οξειδωτική Σταθερότητα, Rancimat, PetroOXY, Αντιοξειδωτικό

ABSTRACT

The need to replace diesel with an alternative fuel led to the use of biodiesel blends in automotive industry. Because of the similar properties of biodiesel and conventional diesel fuel, biodiesel can be used as its alternative. However, this specific fuel is susceptible to oxidation causing corrosion to metal and elastomer parts. Hence, to improve the oxidative stability of biodiesel antioxidants can be used to prevent autooxidation or blend the biodiesel with conventional diesel which presents higher oxidative stability.

In the European Standard for automotive diesel (EN 590) there is now a specification for the oxidative stability of biodiesel blends with conventional diesel. The low sulphur from the European fuels has made them more susceptible to oxidation, due to the fact that sulphur acts as a natural antioxidant for the fuel preventing the formation of acids and polymers.

The new specification refers to the modified Rancimat method (EN 15751) and demands a minimum induction period of 20 hours at 110 °C. Moreover, based to the 590:2010 the required biodiesel ratio for the blends is 7%v/v. Also, one of the future changes of CEN is the increase of this ratio to 10% v/v.

The purpose of this thesis is the study of oxidation stability of biodiesel/diesel blends using the methods (EN 14112 for neat biodiesel and EN 15751 for blends) and PetroOXY (ASTM D 7525). Specifically, the effect of three non commercial antioxidants additives, in three blends with different ratios B7 and B10. The diesels that were used were Straight Run, Hydro Cracking and Hydro Treating which were provided by Hellenic Petroleum S.A., whereas the biodiesel was provided by ELIN Biofuels S.A. Two of the three antioxidants were of phenolic type, whereas the other one was of aminic.

Extensively, the blends that were used were:

- Biodiesel Elin – Diesel Straight Run (SR) (B7)
- Biodiesel Elin – Diesel Straight Run (SR) (B10)
- Biodiesel Elin – Diesel Hydro Treating (HT) (B7)
- Biodiesel Elin – Diesel Hydro Treating (HT) (B10)
- Biodiesel Elin – Diesel Hydro Cracking (HC) (B7)
- Biodiesel Elin – Diesel Hydro Cracking (HC) (B10)

Each of the blends was measured for 6 antioxidant concentrations (50, 100, 200, 400, 600, 1000ppm).

Specifically, for each of the antioxidants the oxidative stability of the blends was measured for all the concentrations mentioned above using the apparatus of Rancimat and PetroOXY. The specifications that needed to be satisfied were minimum induction period of 8 hours for neat biodiesel (EN 14112) and minimum induction period of 20 hours for blends (EN 15751). For the method of PetroOXY there aren't yet any specifications.

The time of oxidation for the base diesel fuels (SR, HC, HT) were respectively according to PetroOXY: 113min, 80,2min, 33,3min. For the base biodiesel fuel of Elin the oxidation time according to PetroOXY was measured 10,26min, whereas according to Rancimat 1,6h.

For the neat biodiesel, using the Rancimat apparatus, it was observed that only the phenolic antioxidants improved its oxidative stability satisfying the specification of 8 hours. The aminic type antioxidant didn't increase the induction period. Same results were observed using the PetroOXY method.

As far as the blends are concerned, it was observed that with the use of phenolic antioxidants the oxidation stability of the blends was improved. The antioxidant of aminic type did not present positive results with the exception of the blend with base fuel the Straight Run diesel where the blend satisfied the specification of 20 hours.

Key words: Biodiesel, Diesel, Blend, Oxidative Stability, Rancimat, PetroOXY, Antioxidant

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Α΄ : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

| | |
|---|-----------|
| I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ | 10 |
| I.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ | 10 |
| I.2 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ | 10 |
| I.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ | 11 |
| I.3.1 Πλεονεκτήματα βιοντήζελ | 11 |
| I.3.2 Μειονεκτήματα βιοντήζελ | 12 |
| I.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ (ΓΕΝΙΚΑ) | 13 |
| I.5 ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ | 13 |
| I.5.1 Γενικά | 13 |
| I.5.2 Επίδραση κατάλυσης | 14 |
| I.5.3 Επίδραση υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων | 14 |
| I.5.4 Επίδραση αναλογίας αλκοόλης – ελαίου | 15 |
| I.5.5 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης | 15 |
| I.5.6 Επίδραση της θερμοκρασίας | 15 |
| I.6 ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ | 16 |
| I.7 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ | 17 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (ΜΕΡΟΣ Α1) | 18 |
| II. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΝΤΗΖΕΛ | 19 |
| II.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ | 19 |
| II.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΤΗΖΕΛ | 19 |
| II.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΤΗΖΕΛ | 21 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (ΜΕΡΟΣ Α2) | 23 |
| III. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ | 24 |
| III.1 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ | 24 |
| III.2 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ | 24 |
| III.2.1 Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ | 24 |
| III.2.2 Οξειδωτική σταθερότητα ντήζελ | 25 |
| III.2.3 Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ | 26 |
| III.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ | 26 |
| III.3.1 Έναρξη | 27 |
| III.3.2 Διάδοση | 27 |
| III.3.3 Τερματισμός | 28 |
| III.3.4 Προϊόντα οξείδωσης βιοντήζελ | 28 |
| III.4 ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ | 28 |
| III.4.1 Επικαθίσεις και διάβρωση | 28 |
| III.4.2 Αδιάλυτα πολυμερή | 29 |
| III.4.3 Αποικοδόμηση ελαστομερών | 29 |
| III.4.4 Αλλαγές στις ιδιότητες του καυσίμου | 29 |
| IV. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ | 30 |
| IV.1 RANCIMAT | 30 |
| IV.1.1 Αρχή της μεθόδου | 31 |
| IV.1.2 Αντιδραστήρια και υλικά | 31 |
| IV.1.3 Εξοπλισμός | 31 |
| IV.1.4 Δειγματοληψία | 32 |
| IV.1.5 Προετοιμασία μέτρησης – προετοιμασία του δείγματος | 33 |
| IV.1.6 Προετοιμασία εξοπλισμού | 33 |
| IV.1.7 Διαδικασία | 33 |
| IV.1.8 Υπολογισμός και αξιολόγηση | 34 |

| | | |
|--|--|-----------|
| IV.1.9 | Ακρίβεια των μετρήσεων | 35 |
| IV.2 | ΡΕΤΡΟΟΧΥ | 36 |
| IV.2.1 | Προετοιμασία μέτρησης | 37 |
| IV.2.2 | Διαδικασία | 39 |
| IV.2.3 | Αντιδραστήρια και υλικά | 39 |
| V. | ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ | 40 |
| V.1 | ΦΥΣΙΚΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ | 40 |
| V.2 | ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ | 41 |
| | ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (ΜΕΡΟΣ Α3) | 43 |
| ΜΕΡΟΣ Β΄: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | | |
| VI. | ΣΚΟΠΟΣ..... | 46 |
| VII. | ΠΡΟΦΙΛ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΒΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ..... | 46 |
| VII.1 | ΚΑΥΣΙΜΑ ΒΑΣΗΣ | 46 |
| VII.2 | ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ | 49 |
| VIII. | ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ | 52 |
| IX. | ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ | 54 |
| IX.1 | RANCIMAT | 54 |
| IX.1.1 | Καθαρισμός – Προετοιμασία συσκευής | 54 |
| IX.1.2 | Προετοιμασία δείγματος | 54 |
| IX.2 | ΡΕΤΡΟΟΧΥ | 55 |
| IX.2.1 | Καθαρισμός συσκευής..... | 55 |
| IX.2.2 | Προετοιμασία δείγματος | 55 |
| IX.3 | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ RANCIMAT..... | 55 |
| IX.4 | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΡΕΤΡΟΟΧΥ..... | 59 |
| IX.5 | ΑΥΧΗΤΙΚΗ ΤΑΣΗ | 63 |
| IX.5.1 | Ποσοστά αυξητικής τάσης στο βιοντήζελ βάσης | 63 |
| IX.5.2 | Ποσοστά αυξητικής τάσης στα μίγματα B7 για τη μέθοδο Rancimat | 65 |
| IX.5.3 | Ποσοστά αυξητικής τάσης στα μίγματα B10 για τη μέθοδο Rancimat | 68 |
| IX.5.4 | Ποσοστά αυξητικής τάσης στα μίγματα B7 για τη μέθοδο PetroOXY..... | 70 |
| IX.5.5 | Ποσοστά αυξητικής τάσης στα μίγματα B10 για τη μέθοδο PetroOXY | 73 |
| ΜΕΡΟΣ Γ΄: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | | |
| X. | ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 77 |
| X.1 | ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ | 79 |

ΜΕΡΟΣ Α΄ : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

I.1 Ιστορικά στοιχεία

Είναι γνωστό πως φυτικά έλαια και ζωικά λίπη είχαν ληφθεί υπόψη για χρήση τους αντί του συμβατικού ντήζελ πολύ πριν οι ενεργειακές κρίσεις της δεκαετίας του '70 και του '80 αναθερμάνουν το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας για εναλλακτικά καύσιμα. Η αρχή είχε γίνει από τον Rudolf Diesel (1858-1913) ο οποίος κατά τη διάρκεια μίας έκθεσης στο Παρίσι το 1900 λειτούργησε έναν ντηζελοκινητήρα με φυσικέλαιο υποστηρίζοντας ότι δεν έχει γίνει καμία μετατροπή σε αυτόν.

Αρκετές ευρωπαϊκές χώρες με αφρικανικές αποικίες όπως οι Βέλγιο, Γαλλία, Ιταλία, αλλά και το Ηνωμένο Βασίλειο έδειξαν από νωρίς το ενδιαφέρον τους για χρήση των φυτικών ελαίων και των παραγώγων τους ως εναλλακτικά καύσιμα. Επίσης, την ίδια περίοδο έγιναν και αρκετές δημοσιεύσεις από γερμανικά πανεπιστήμια. Ο Β' παγκόσμιος πόλεμος επανέφερε την ανάγκη για χρήση εναλλακτικών καυσίμων όπου τα φυτικά έλαια χρησιμοποιούντουσαν συχνά ως καύσιμα έκτακτης ανάγκης. Κατά τη διάρκεια του πολέμου η Βραζιλία μάλιστα απαγόρευσε την εξαγωγή βαμβακόσπορου ώστε να ικανοποιήσει τις ενεργειακές της ανάγκες αντικαθιστώντας το συμβατικό ντήζελ με το βαμβακέλαιο. Λόγω του πολέμου δημιουργήθηκαν οι πρώτες εργοστασιακές εγκαταστάσεις αν και η έρευνα για την παραγωγή και τη χρήση του βιοντήζελ βρισκόταν ακόμα σε πολύ αρχικά στάδια. Εξαιτίας του πολέμου που είχε εκτινάξει το κόστος των συμβατικών καυσίμων επιστήμονες στην Ινδία διεύρυναν την έρευνα τους σε 10 φυτικά έλαια όμως η έρευνα σταμάτησε όταν μετά το τέλος του πολέμου το συμβατικό ντήζελ ήταν και πάλι διαθέσιμο με χαμηλό κόστος.

Τα χρόνια μετά και τον Β' παγκόσμιο πόλεμο υπήρχαν ανησυχίες για την ολοένα και αυξανόμενη ενεργειακή εξάρτησή μας από τα προϊόντα του πετρελαίου με συνέπεια να ξαναρχίσουν οι έρευνες πολύ πιο εντατικά πλέον. Η αρχή έγινε στην Αμερική και πιο συγκεκριμένα στο πανεπιστήμιο του Οχάιο, όπου ερευνήθηκαν το βαμβακέλαιο, το καλαμποκέλαιο αλλά και τα μίγματά τους με το συμβατικό ντήζελ. [1]

Σήμερα, καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε άλλη μια ενεργειακή κρίση. Οι πηγές ορυκτών καυσίμων λιγοστεύουν καθημερινά με αποτέλεσμα η ανάγκη χρήσης εναλλακτικών καυσίμων να είναι περισσότερο επιτακτική από ποτέ. Αρκετές χώρες παγκοσμίως συνεχίζουν να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το πετρέλαιο ως κύρια πηγή ηλεκτρισμού, αλλά και ως μεταφορικό καύσιμο, ενώ η τιμή του σημειώνει νέα υψηλά ρεκόρ. Στην αντιμετώπιση της κρίσης αυτής το βιοντήζελ τυγχάνει της μεγαλύτερης προσοχής λόγω της ομοιότητάς του με το συμβατικό ντήζελ όσον αφορά τη χημική του δομή, αλλά και το ενεργειακό του περιεχόμενο. [2] [3]

I.2 Βασικά στοιχεία για το βιοντήζελ

Το βιοντήζελ είναι ένα εναλλακτικό καύσιμο για ντηζελοκινητήρες που παράγεται μέσω της αντίδρασης ενός φυτικού ελαίου ή ζωικού λίπους με αλκοόλη. Οι αλκοόλες που προτιμούνται είναι κυρίως η μεθανόλη και σε λιγότερες περιπτώσεις η αιθανόλη. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες αλκοόλες όπως η προπανόλη, η ισοπροπανόλη, η βουτανόλη, η tert – βουτανόλη, η οκτανόλη αλλά τότε το κόστος είναι αρκετά πιο υψηλό. Μεταξύ μεθανόλης και αιθανόλης η μεθανόλη είναι πιο φθηνή, αντιδρά πιο εύκολα και δίνει μεθυλεστέρα (FAME) πιο διαλυτό από τον αιθυλεστέρα (FAEE). Παρόλα αυτά η αιθανόλη είναι λιγότερο τοξική και θεωρείται πιο ανανεώσιμη γιατί μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές μέσω ζύμωσης. Εν αντιθέσει, η μεθανόλη παράγεται από μη ανανεώσιμες ορυκτές πηγές και κυρίως φυσικό αέριο. Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά τους ως καύσιμα, το FAME και το FAEE έχουν κάποιες διαφορές. Οι αιθυλεστέρες έχουν ελαφρώς πιο υψηλό ιξώδες και ελαφρώς πιο χαμηλό σημείο ροής και σημείο θόλωσης από τους μεθυλεστέρες. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης απαιτεί καταλύτη, συνήθως ισχυρή βάση, όπως υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου μέσω της οποίας παράγονται οι μεθυλεστέρες. Αυτοί οι εστέρες είναι αυτό που αποκαλούμε βιοντήζελ.

Το βιοντήζελ είναι ένα διαυγές υγρό, με χρώμα που ποικίλει ανάλογα με την πρώτη ύλη παραγωγής του. Το βιοντήζελ μπορεί να παραχθεί από μία μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, που περιλαμβάνουν φυτικά έλαια (σόγια, βαμβάκι, φοινικα, φιστικι, ελαιοκράμβη, ηλιοτρόπιο, κάρθαμος, καρύδα), ζωικά λίπη, αλλά και τηγανέλαια. Το βιοντήζελ δεν είναι εύφλεκτο και σε αντίθεση με το ντήζελ είναι μη εκρηκτικό. Είναι βιοδιασπώμενο και μη τοξικό και μειώνει σημαντικά τις τοξικές και άλλες εκπομπές όταν καίγεται. Επιπλέον, αναμιγνύεται με το ντήζελ σε όλες τις αναλογίες το οποίο έχει οδηγήσει πολλές χώρες στη χρήση μιγμάτων ντήζελ με βιοντήζελ αντί για καθαρό βιοντήζελ. [1, 2]

Διεθνώς έχει υιοθετηθεί μία ενιαία ονοματολογία για τον προσδιορισμό της ποσότητας του βιοντήζελ στο μίγμα που είναι γνωστή ως Bxx ονοματολογία, όπου ΧΧ είναι το ποσοστό κατόγκο του βιοντήζελ στο μίγμα βιοντήζελ/ντήζελ. Για παράδειγμα, Β2, Β5, Β20, Β100 είναι καύσιμα με συγκέντρωση 2%, 5%, 20% και 100% βιοντήζελ. Επί του παρόντος, υπάρχουν 4 βασικές συγκεντρώσεις βιοντήζελ στην αγορά καυσίμων, καθαρό βιοντήζελ (Β100), μίγματα (Β20-30), πρόσθετο (Β5) και λιπαντικό πρόσθετο (Β2). Τα μίγματα με ογκομετρικές αναλογίες ανάμεσα σε 5% και 20% είναι τα πιο συχνά.

Το βιοντήζελ μπορεί να αντληθεί, να αποθηκευθεί και να χρησιμοποιηθεί χρησιμοποιώντας τις ίδιες υποδομές, συσκευές και τη διαδικασία που συνήθως εφαρμόζεται για το συμβατικό ντήζελ. Στην πραγματικότητα, επειδή το βιοντήζελ δεν παράγει εκρηκτικούς ατμούς και έχει ένα σχετικά υψηλό σημείο ανάφλεξης η μεταφορά, η αποθήκευσή του και ο χειρισμός του είναι ασφαλέστερα από ότι με το συμβατικό ντήζελ. [2]

1.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του βιοντήζελ

1.3.1 Πλεονεκτήματα βιοντήζελ

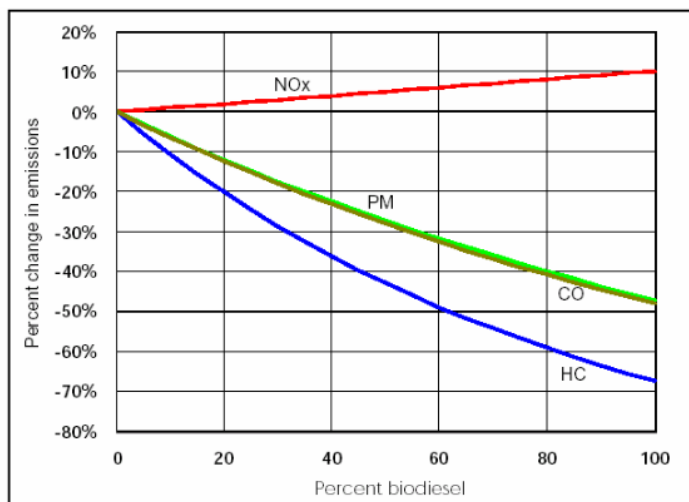
Το βιοντήζελ έχει πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με το πετρελαϊκό ντήζελ. Εκτός από το γεγονός ότι είναι πλήρως ανταγωνιστικό με το πετρελαϊκό ντήζελ στην πλειονότητα των τεχνικών χαρακτηριστικών πλεονεκτεί κυρίως στα εξής:

- Παράγεται από ανανεώσιμες οικιακές πηγές μειώνοντας την εξάρτησή μας από το εναπομείναν πετρέλαιο.
- Είναι βιοαποικοδομήσιμο.
- Μειώνει τις εκπομπές ρύπων (με εξαίρεση τα οξείδια του αζώτου NO_x).
- Έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης και επομένως πιο ασφαλή μεταφορά και αποθήκευσή του.
- Έχει εξαιρετική λιπαντική ικανότητα, λόγω του οξυγόνου που περιέχει. Η ιδιότητά του αυτή είναι εξαιρετικής σημασίας καθώς με την ολοένα και μειούμενη συγκέντρωση θείου στο πετρέλαιο μειώνεται και η λίπανση του κινητήρα. Με προσθήκη όμως 1-2% βιοντήζελ μπορούμε να επαναφέρουμε την λίπανση σε ικανοποιητικά επίπεδα. [1]

Είναι επίσης μη τοξικό, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και θείο και έχει υψηλότερο αριθμό κετανίου από το συμβατικό ντήζελ. Είναι το μοναδικό εναλλακτικό καύσιμο του οποίου τα χαμηλής συγκέντρωσης σε αυτό μίγματά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους ντηζελοκινητήρες χωρίς καμία μετατροπή τους. Το πιο συνηθισμένο μίγμα είναι το Β20 αν και ο ευρωπαϊκός κανονισμός κάνει λόγο για μέγιστη συγκέντρωση 7% προς το παρόν. [3][5]

Επιπλέον, έρευνες έχουν δείξει ότι κινητήρες που χρησιμοποιούν βιοντήζελ αντί για το συμβατικό ντήζελ παράγουν μικρότερες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα (CO), διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC), οξειδίων του θείου (SO_x), πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αιθάλη. Η μείωση σε άκαυστους υδρογονάνθρακες είναι πάνω από 90%, ενώ σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες η μείωση κυμαίνεται μεταξύ 75% και 90%. Η μείωση των εκπομπών των καυσαερίων αυτών, ειδικά του CO₂ που ευθύνεται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, είναι πολύ σημαντική για την αντιμετώπιση του παγκόσμιου κλιματικού προβλήματος της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η χρήση του βιοντήζελ

ως εναλλακτικού καυσίμου είναι ένας τρόπος μείωσης της μόλυνσης της ατμόσφαιρας και καθιστά το συγκεκριμένο καύσιμο ιδιαίτερα οικολογικό. [2]



Εικόνα 1. Αλλαγή στα ποσοστά εκπομπών καυσαερίων με χρήση βιοντίζελ [10]

1.3.2 Μειονεκτήματα βιοντίζελ

Το κύριο μειονέκτημα του βιοντίζελ, ειδικά αυτού που προέρχεται από το φοινικέλαιο, είναι οι κακές ιδιότητες ροής στις χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες μετρώνται από το σημείο ροής, το σημείο θόλωσης και το CFPP. Οι ιδιότητες αυτές είναι πολύ σημαντικές ειδικά όταν κάνουμε χρήση του βιοντίζελ στις αερομεταφορές. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να βελτιωθούν με τη μίξη με βιοντίζελ που προέρχεται από ακόρεστες πρώτες ύλες.

Άλλα κύρια μειονεκτήματα του βιοντίζελ είναι το υψηλότερο ιξώδες του, το χαμηλότερο ενεργειακό του περιεχόμενο, η υψηλότερη εκπομπή οξειδίων του αζώτου (NOx), η χαμηλότερη ταχύτητα και ισχύ στη μηχανή (κατά 5% σύμφωνα με έρευνες), η εξανθράκωση στον εγχυτήρα, η καταλληλότητα του κινητήρα, η υψηλή τιμή του, αλλά και η ποιοτική του υποβάθμιση μετά τη φύλαξη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Άλλα λειτουργικά μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση του βιοντίζελ περιλαμβάνουν προβλήματα εκκίνησης στο κρύο, διάβρωση ελασμάτων χαλκού και τη δυσκολία άντλησης του καυσίμου λόγω του υψηλού του ιξώδους. Αυτό αυξάνει την κατανάλωση του καυσίμου ανάλογα βέβαια με την αναλογία του βιοντίζελ στο χρησιμοποιούμενο μίγμα. Αν αναλογιστούμε και το υψηλότερο κόστος παραγωγής του βιοντίζελ σε σχέση με το ορυκτό ντίζελ, η αύξηση αυτής της κατανάλωσης αυξάνει ακόμα περισσότερο το συνολικό κόστος εφαρμογής του καυσίμου ως εναλλακτική επιλογή.

Το 95% της παραγωγής του βιοντίζελ προέρχεται από βρώσιμα λάδια αρκετοί υποστηρίζουν πως αυτό θα συμβάλει στην περαιτέρω αύξηση των οικονομικών προβλημάτων στην παραγωγή του καυσίμου. Πιστεύεται πως η παραγωγή βιοντίζελ από βρώσιμα λάδια σε μεγάλη κλίμακα μπορεί να δημιουργήσει μία παγκόσμια ανισοροπία στην βιομηχανία τροφίμων. Πρόσφατα, περιβαλλοντολόγοι σημείωσαν το αρνητικό αντίκτυπο στον πλανήτη από την παραγωγή του βιοντίζελ από βρώσιμα λάδια και πιο συγκεκριμένα την αποψίλωση των δασών και την καταστροφή των οικοσυστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ιδιαίτερο μεγάλο πρόβλημα αποψίλωσης δασών σε χώρες όπως η Μαλαισία, η Ινδονησία και η Βραζιλία καθώς ολοένα και μεγαλύτερη έκταση δασών έχει χρησιμοποιηθεί για φυτείες. Επιπλέον, η διαχωριστική γραμμή μεταξύ της βιομηχανίας τροφίμων και αυτής των καυσίμων είναι αρκετά θολή, καθώς και οι δύο βιομηχανίες διεκδικούν τις ίδιες πηγές ελαίων. Μπορούμε να πούμε δηλαδή πως το βιοντίζελ ανταγωνίζεται τη βιομηχανία τροφίμων για την περιορισμένη διαθεσιμότητα καλλιεργήσιμη γης για φυτείες που στην αντίθετη περίπτωση θα χρησιμοποιούσαν για την παραγωγή τροφίμων και όχι καυσίμων. [2] [6]

Αν και το βιοντήζελ έχει καλές λιπαντικές ικανότητες φθορά και τριβή εμφανίζονται λόγω της υγροσκοπικής του φύσης. Το βιοντήζελ είναι τέτοιου είδους καυσίμου που μπορεί να απορροφήσει υγρασία αυξάνοντας τη διάβρωση. Επιπλέον, το βιοντήζελ οξειδώνεται εύκολα, λόγω κυρίως της ύπαρξης ακόρεστων μορίων στη σύνθεσή του, προκαλώντας διάβρωση και υποβάθμιση στην ποιότητα των υλικών αλλά και των ιδιοτήτων του ίδιου του καυσίμου, όπως το ιξώδες, πυκνότητα, σημείο θόλωσης και ροής. Να σημειωθεί, ότι διάβρωση παρατηρείται ακόμα και σε αναλογίες έως 2% βιοντήζελ σε μίγμα με ντήζελ. Η έντονη πολικότητα, αλλά και διαλυτότητα του βιοντήζελ υποβαθμίζει και την ποιότητα των ελαστομερών υλικών. Αν και τα μέρη ενός κινητήρα είναι αρκετά ανθεκτικά στη διάβρωση η φθορά από αυτήν επιταχύνεται από την οξείδωση του καυσίμου, αλλά και την απορρόφηση υγρασίας από αυτό. Συγκριτικά με το ντήζελ το βιοντήζελ προσλαμβάνει πιο εύκολα νερό με αποτέλεσμα να προκαλείται μικροβιακή μόλυνση, αλλά και ηλεκτροχημική διάβρωση. Επιπλέον, εξαιτίας της διαλυτικότητάς του μπορεί να απομακρύνει την προστατευτική επικάλυψη/ βαφή από μεταλλικά μέρη φέρνοντας σε άμεση επαφή μέταλλο και βιοντήζελ εντείνοντας με αυτόν τον τρόπο την διάβρωση του μετάλλου. Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης παράγονται μονοκαρβοξυλικά οξέα, όπως το φορμικό και το οξικό οξύ, που αυξάνουν την οξύτητα του μίγματος και ευθύνονται για ενισχυμένη διάβρωση και την αλλοίωση των ιδιοτήτων του καυσίμου. [7]

1.4 Παραγωγή βιοντήζελ (γενικά)

Το βιοντήζελ έχει χαρακτηριστεί από την ASTM (American Society for Testing and Materials) ως μονοακυλικός εστέρας λιπαρών οξέων παραγόμενος από ανανεώσιμες τροφοδοσίες όπως τα φυτικά έλαια. Άλλες πηγές παραγωγής βιοντήζελ είναι τα ζωικά λίπη, αλλά και τα τηγανέλαια. Τα καύσιμα μπορούν να περιέχουν μέχρι και 14 διαφορετικούς τύπους λιπαρών οξέων που μετασχηματίζονται χημικά στους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Κάθε τύπος λιπαρού οξέος εμφανίζεται σε διαφορετική αναλογία στις διάφορες πρώτες ύλες επηρεάζοντας επομένως τις ιδιότητες του καυσίμου.

Για την παραγωγή του βιοντήζελ από φυτικά έλαια έχουν χρησιμοποιηθεί η *απευθείας χρήση του λαδιού* σε καθαρή μορφή ή μετά από *ανάμειξη με διαλύτες* για την μείωση του ιξώδους, *μικρογαλάκτωμα*, *πυρόλυση* του λαδιού και η *μετεστεροποίηση*. Η πιο διαδεδομένη διεργασία παραγωγής βιοντήζελ είναι η μετεστεροποίηση που θα αναλυθεί παρακάτω.

Με την μετεστεροποίηση παράγεται βιοντήζελ χαμηλότερου ιξώδους αποφεύγοντας τον κίνδυνο σοβαρής ζημιάς στον κινητήρα από ατελή καύση και κακής έγχυσης του καυσίμου. Κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης το φυτικό έλαιο αντιδρά με μία αλκοόλη παράγοντας το βιοντήζελ και τη γλυκερίνη. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη αλκοόλη είναι η μεθανόλη κυρίως λόγω του χαμηλού της κόστους. Η χρήση της μεθανόλης επίσης παράγει μεθυλεστέρες με εξαιρετικά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τους εστέρες που παράγονται από άλλες αλκοόλες (πχ. αιθανόλη, ισοπροπανόλη, tert - βουτανόλη), όπως ότι αποτελούν καθαρό καύσιμο, χαμηλότερου μοριακού βάρους κατά 1/3, χαμηλότερου ιξώδους κατά 1/7, χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης, αυξημένη διαλυτότητα και αρκετά χαμηλότερο σημείο ροής.

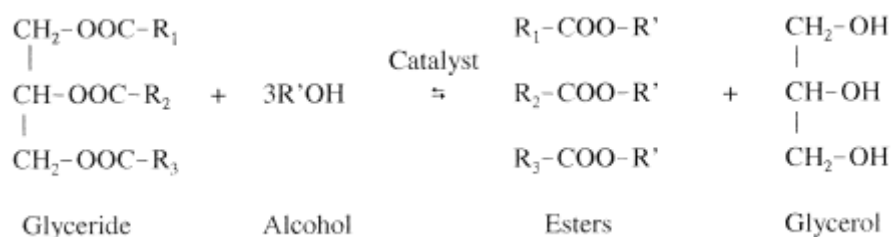
[8] [10]

1.5 Μετεστεροποίηση

1.5.1 Γενικά

Μετεστεροποίηση ονομάζουμε την αντίδραση ενός φυτικού ελαίου ή ζωικού λίπους με μία αλκοόλη με σκοπό τον σχηματισμό ενός εστέρα (βιοντήζελ) και γλυκερίνης. Η αντίδραση παρουσιάζεται στο σχήμα 2. Συνήθως γίνεται χρήση καταλύτη ώστε να αυξήσουμε την ταχύτητα της αντίδρασης, αλλά και την απόδοσή της. Επειδή η αντίδραση είναι αντιστρέψιμη η περίσσεια της αλκοόλης μπορεί να ανακτηθεί για τη μετατόπιση της ισορροπίας προς την πλευρά των προϊόντων. Όπως προαναφέρθηκε, η μεθανόλη είναι η αλκοόλη που χρησιμοποιείται στην

πλειονότητα των περιπτώσεων, η οποία μπορεί πολύ γρήγορα να αντιδράσει με τριγλυκερίδια και το NaOH διαλύεται πολύ εύκολα σε αυτήν. Για να ολοκληρωθεί μία εστεροποίηση στοιχειομετρικά χρειαζόμαστε 3:1 μοριακή αναλογία αλκοόλης και τριγλυκεριδίων. Πρακτικά όμως η αναλογία πρέπει να είναι υψηλότερη ώστε να οδηγηθεί η ισορροπία σε μέγιστη απόδοση εστέρα.



Εικόνα 2. Αντίδραση μετεστεροποίησης

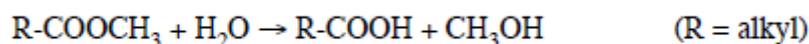
[9]

1.5.2 Επίδραση κατάλυσης

Η αντίδραση μπορεί να καταλυθεί από οξέα, βάσεις, αλλά και ένζυμα. Οι κύριες βάσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι KOH, NaOH, ενώ τα κύρια οξέα είναι το HCl, H₂SO₄ και το BF₃. Η λιπάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοκαταλύτης. Η εστεροποίηση με βασική κατάλυση είναι αρκετά πιο γρήγορη από την αντίστοιχη με όξινη κατάλυση με αποτέλεσμα να προτιμάται ιδιαίτερα σε εμπορική κλίμακα.

Στη βασική κατάλυση τα γλυκερίδια και η αλκοόλη πρέπει να είναι άνυδρα γιατί το νερό κάνει την αντίδραση να μετατρέπεται σε σαπωνωποίηση που παράγει σαπούνι. Το σαπούνι με τη σειρά του μειώνει την απόδοση των εστέρων και δυσκολεύει τον διαχωρισμό του εστέρα από τη γλυκερίνη και την πλύση του μεθυλεστέρα. Εάν έχουμε νερό, αλλά και πολλά ελεύθερα λιπαρά οξέα στο τριγλυκερίδιο τότε προτιμάται η όξινη κατάλυση.

Η δημιουργία σαπώνων γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Εικόνα 3. Αντίδραση σαπωνωποίησης

[1] [9]

1.5.2.1 Επίδραση από τη συγκέντρωση καταλύτη

Όσον αφορά τη συγκέντρωση του καταλύτη, έχει αναφερθεί ότι με συγκέντρωση μεταξύ 0,5 και 1% αλκαλικού καταλύτη, παίρνουμε μία απόδοση 94-99% σε εστέρες. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του καταλύτη δεν αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης, αλλά επιβαρύνει το κόστος της διεργασίας λόγω του διαχωρισμού που απαιτείται στο τέλος.

[14]

1.5.3 Επίδραση υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων

Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται κατά την εστεροποίηση με βασική κατάλυση πρέπει να είναι συγκεκριμένων προδιαγραφών. Πιο συγκεκριμένα, το τριγλυκερίδιο πρέπει να έχει αριθμό οξύτητας μικρότερο από 1 και όλα τα αντιδρώντα πρέπει να είναι άνυδρα. Εάν ο αριθμός οξύτητας είναι μεγαλύτερος από 1 τότε θα χρειαστεί μεγαλύτερη ποσότητα καυστικού νατρίου για να εξουδετερώσει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Το νερό, επίσης, προκαλεί δημιουργία σαπώνων που με τη σειρά του μειώνει την αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Οι σάπωνες αυξάνουν το ιξώδες, δημιουργούν συμπυκνώματα και καθιστούν δύσκολο τον διαχωρισμό της

γλυκερίνης. Έρευνες με ζωικό λίπος έχουν δείξει πως για να έχουμε τη βέλτιση μετατροπή η περιεκτικότητα σε νερό δε πρέπει να υπερβαίνει το 0,06% w/w και η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα πρέπει να είναι μικρότερη από 0,5% w/w. Τέλος, οι έρευνες έχουν δείξει ότι η περιεκτικότητα σε νερό είναι πιο κρίσιμος παράγοντας από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα για την ποιότητα της διεργασίας της μετεστεροποίησης.

[9]

Το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε διάφορες τροφοδοσίες, έχει ως εξής:

- Εξευγενισμένα φυτικά έλαια <0,05%
- Ακατέργαστα φυτικά έλαια 0,3 – 0,7%
- Χρησιμοποιημένα τηγανέλαια 2 – 7%
- Ζωικά λίπη 5 – 30%

[12]

1.5.4 Επίδραση αναλογίας αλκοόλης – ελαίου

Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους από την οποία εξαρτάται η απόδοση του εστέρα είναι η αναλογία αλκοόλης και χρησιμοποιούμενου ελαίου. Η στοιχειομετρική αναλογία απαιτεί 3 moles αλκοόλης για κάθε 1 mole ελαίου για να δώσει 3 moles εστέρα και 1 mole γλυκερίνη. Η αναλογία εξαρτάται και από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται. Μία όξινη κατάλυση απαιτεί αναλογία 30:1 με καταλύτη BuOH και σόγια, ενώ μία βασική κατάλυση απαιτεί μόνο 6:1 αναλογία για την ίδια απόδοση σε εστέρα για συγκεκριμένο χρόνο αντίδρασης. Οι Bradshaw και Meuly (1944) υποστήριξαν πως μία πρακτική αναλογία κυμαίνεται μεταξύ 3,3 και 5,25:1 με χρήση μεθανόλης. Χρησιμοποιήθηκε και η αναλογία 4,8:1 με απόδοση που έφτανε το 98% ανάλογα με την ποιότητα των φυτικών ελαίων. Το συμπέρασμα που βγήκε είναι ότι μεγαλύτερες αναλογίες δίνουν καλύτερη απόδοση σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Μετά από έρευνες παρατηρήθηκε πως η αναλογία 6:1 έδινε την καλύτερη απόδοση, ενώ σε περίπτωση που υπήρχε στο έλαιο μεγάλη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα χρειαζόταν αναλογία που έφτανε το 15:1 στην περίπτωση της όξινης κατάλυσης. Το σογιέλαιο, το ηλιέλαιο, το βαμβακέλαιο και το φιστικέλαιο παρατηρήθηκε, τέλος, πως έχουν παρόμοια συμπεριφορά και είχαν μεγαλύτερες αποδόσεις (93-98%) σε αναλογία 6:1.

1.5.5 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Η μετατροπή αυξάνεται όσο αυξάνεται και ο χρόνος της αντίδρασης. Ο Freedman το 1984 μετεστεροποίησε φιστικέλαιο, βαμβακέλαιο, σογιέλαιο και ηλιέλαιο με χρήση μεθανόλης με αναλογία 6:1, καταλύτη 0,5% μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa) στους 60°C . Παρατηρήθηκε απόδοση 80% μετά από ένα λεπτό αντίδρασης για το σογιέλαιο και το ηλιέλαιο. Μετά από μία ώρα όμως παρατηρήθηκαν σχεδόν ίδιες μετατροπές για όλα τα φυτικά έλαια (93-98%). Ο Ma το 1998 μελέτησε την επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην μετεστεροποίηση λίπους από βοδινό κρέας με χρήση και πάλι μεθανόλης. Η αντίδραση κατά το πρώτο λεπτό ήταν πολύ αργή λόγω της ανάμιξης και της διασποράς της μεθανόλης στο λίπος. Από το πρώτο έως το πέμπτο λεπτό, η αντίδραση συνέχισε πολύ γρήγορα, ενώ στο 15° λεπτό όπου έπιασε τη μέγιστη απόδοση άρχισε να μειώνεται.

1.5.6 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η μετεστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αρκετές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία της αντίδρασης εξαρτάται κυρίως από το είδος του φυτικού ελαίου που έχουμε επιλέξει. Στη μεθανόλυση καστορέλαιου η αντίδραση πραγματοποιήθηκε περισσότερο ικανοποιητικά στους $20-35^\circ\text{C}$ με αναλογία 6:1 – 12:1 και 0,005-0,35% (κατά βάρος) καυστικού νατρίου. [9]

Υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης επιταχύνει την κινητική της αντίδρασης (και της μετεστεροποίησης και της σαπωνοποίησης), μειώνει τον χρόνο της αντίδρασης, επηρεάζει την μετατροπή και την απόδοση της αντίδρασης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η απόδοση του βιοντήζελ

αυξήθηκε γρήγορα με χρόνο αντίδρασης από 5 έως 30 λεπτά. Μετά τα 30 λεπτά η απόδοση αυξανόταν αργά και μετά τα 80 λεπτά παρέμεινε σταθερή στο 98%. Σε ψηλότερες θερμοκρασίες η απόδοση του βιοντήζελ ήταν αρκετά σταθερή κατά τη διάρκεια του χρόνου από το 5^ο λεπτό μέχρι και στη μία ώρα αντίδρασης. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου αντίδρασης μείωνε την απόδοση του βιοντήζελ. Αυτό ίσως οφείλεται στις αντιδράσεις σαπωνωποίησης που δεν μπορούν να αγνοηθούν λόγω του μεγαλύτερου χρόνου αντίδρασης που επιλέχθηκε. [13]

1.6 Βιοντήζελ στην Ελλάδα

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα είναι οι:

- Καπνέλαιο
- Βαμβακέλαιο
- Ηλιέλαιο
- Σογιέλαιο
- Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια
- Αγριαγκινάρα
- Παραπροϊόντα ελαιοτριβείων και γεωργικά παραπροϊόντα

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει παραγωγή καπνελαίου, ενώ η ποσότητά του υπολογίζεται σε 13.500 τόνους/έτος. Το βαμβακέλαιο υπολογίζεται σε 160.000 τόνους/έτος, ενώ η ποσότητα ηλιέλαιου ανέρχεται στους 20.000 τόνους/έτος. Εκτιμήσεις σχετικά με τις ποσότητες αγριαγκινάρας και γεωργικών παραπροϊόντων είναι δύσκολο να καταγραφούν.

| A/A | Εταιρία | Προέλευση βιοντήζελ | Ετήσια δυναμικότητα έτους 2008 (MT) |
|---|--|--------------------------|-------------------------------------|
| 1 | ΕΛ.ΒΙ. - ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Β.Ε.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 79.200 |
| 2 | ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 99.000 |
| 3 | VERT OIL Α.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 10.450 |
| 4 | AGROINVEST Α.Ε.Β.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 230.000 |
| 5 | STAFF COLOUR - ENERGY Α.Β.Ε.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 11.000 |
| 6 | ΕΚΚΟΚΚΙΣΤΗΡΙΑ - ΚΛΩΣΤΗΡΙΑ ΒΟΡΕΙΟΥ ΕΜΜΑΔΟΣ Α.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 6.600 |
| 7 | ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ Ε.Π.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 21.000 |
| 8 | ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 73.300 |
| 9 | ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ Α.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 9.000 |
| 10 | MIL OIL HELLAS Α.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 9.900 |
| 11 | ΦΥΤΟΕΝΕΡΓΕΙΑ Α.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 21.000 |
| 12 | GF ENERGY Α.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 99.000 |
| 13 | ΜΑΝΟΣ Α.Ε. | Εγχώρια μονάδα παραγωγής | 33.000 |
| ΣΥΝΟΛΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑΣ (για τις εγχώριες μονάδες παραγωγής) | | | 702.450 |

Εικόνα 4. Δυναμικότητα παραγωγής βιοντήζελ από ελληνικές εταιρείες έτους 2008 [4]

1.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοντίζελ

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τη σύσταση σε ελεύθερα λιπαρά οξέα του ελαίου από το οποίο προέρχεται. Λόγω της σημαντικής περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο (συνήθως περίπου 11%) το βιοντίζελ έχει χαμηλότερο περιεχόμενο σε άνθρακα και υδρογόνο από το συμβατικό ντίζελ που συνεπάγεται και χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο κατά 10%. Επειδή όμως το βιοντίζελ έχει υψηλότερη πυκνότητα το ενεργειακό του περιεχόμενο ογκομετρικά είναι μόνο 5-6% χαμηλότερα από το αντίστοιχο του συμβατικού ντίζελ. Τυπικά, το βιοντίζελ έχει κάπως υψηλότερο μοριακό βάρος από το πετρελαϊκό ντίζελ που οδηγεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες απόσταξης. Το βιοντίζελ αποτελείται κυρίως από ευθείες αλυσίδες εστέρων και έτσι έχει εξαιρετικό αριθμό κετανίου. Το ιζώδες του βιοντίζελ είναι ελαφρά πιο υψηλό από αυτό του πετρελαϊκού ντίζελ.

Για τη μελέτη των ιδιοτήτων του βιοντίζελ σημαντικό ρόλο πρέπει να παίζουν και οι προδιαγραφές του καυσίμου όπως αυτές δίνονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (CEN), αλλά και την αντίστοιχη των ΗΠΑ. Οι κύριες ιδιότητες και οι προδιαγραφές τους παρουσιάζονται στον πίνακα παρακάτω.

[11]

| Property | Biodiesel blendstock (B100) | | | | B6-B20 Blends | |
|--|-----------------------------|----------|-------------------------------|-----------------------|----------------------|----------|
| | U.S. (ASTM D6751-08) | | Europe (EN 14214) | | U.S. (ASTM D7467-08) | |
| | Limits | Method | Limits | Method | Limits | Method |
| Water and sediment (vol.%, max) | 0.05 | D 2709 | 0.05 | EN 12937 [§] | 0.05 | D 2709 |
| Total contamination (mg/kg, max.) | | | 24 | EN 12662 | | |
| Kinematic viscosity @ 40 °C (mm ² /s) | 1.9-6.0 | D 445 | 3.5-5.0 | EN 3104/3105 | 1.9-4.1 | D 445 |
| Flash point, closed cup (°C, min) | 93 | D 93 | 101 | EN 3679 | 52 | D 93 |
| Methanol (wt.%, max.) | 0.20 ^a | EN 14110 | 0.20 | EN 14110 | | |
| Cetane no. (min) | 47 | D 613 | 51 | EN 5165 | 40 | D 613 |
| Cloud point (°C) | Report ^d | D 2500 | Country Specific ^d | | Report ^d | D 2500 |
| Sulfated ash (wt.%, max.) | 0.020 | D 874 | 0.020 | EN 3987 | | |
| Total ash (wt.%, max.) | | | | | 0.01 | D 482 |
| Gp I metals Na + K (mg/kg, max.) | 5.0 | EN 14538 | 5.0 | EN 14108/14109 | | |
| Gp II Metals Ca + Mg (mg/kg, max.) | 5.0 | EN 14538 | 5.0 | EN 14538 | | |
| Total Sulfur (ppm, max.) | 15 ^b | D 5453 | 10 | EN 20846 | 15 | D 5453 |
| Phosphorous (ppm, max.) | 10 | D 4951 | 4 | EN 14107 | | |
| Acid no. (mg KOH/g, max.) | 0.50 | D 664 | 0.50 | EN 14104 | 0.3 | D 664 |
| Carbon residue (wt.%, max) | 0.05 | D 4530 | 0.30 ^e | EN 10370 | 0.35 ^e | D 524 |
| Free glycerin (wt.%, max.) | 0.02 | D 6584 | 0.02 | EN 14105/14106 | | |
| Total glycerin (wt.%, max.) | 0.24 | D 6584 | 0.25 | EN 14105 | | |
| Mono glyceride (wt.%, max) | | | 0.80 | EN 14105 | | |
| Diglyceride (wt.%, max) | | | 0.20 | EN 14105 | | |
| Triglyceride (wt.%, max) | | | 0.20 | EN 14105 | | |
| Distillation (T ₉₀ °C, max.) | 36 ^c | D 1160 | | | 343 | D 86 |
| Copper strip corrosion (3-h at 50° C, max.) | No. 3 | D 130 | No. 1 | EN 2160 | No. 3 | D 130 |
| Oxidation Stability (h @ 110 °C, min) | 3.0 | EN 14112 | 6.0 | EN 14112 | 6 | EN 14112 |
| Linolenic acid methyl ester (wt.%, max) | | | 12.0 | EN 14103 | | |
| Polyunsaturated acid methyl esters (wt.%, max) | | | 1.0 | prEN 15799 | | |
| Ester Content (wt.%, min) | | | 96.5 | EN 14103 | 6-20 vol.% | D 7371 |
| Iodine Value (g I ₂ /100 g, max.) | | | 120 | EN 14111 | | |
| Density (kg/m ³) | | | 860-900 | EN 3675 | | |
| Lubricity @ 60 °C, WSD, microns (max.) | | | | | 520 | D 6079 |
| Cold Soak Filterability (seconds, max.) | 360 ^f | D 7501 | | | | |

^a Alternatively, flash point must be >130 °C.

^b For blending with ULSD. For other fuels, higher sulfur levels are allowed.

^c Atmospheric equivalent T-90 point.

^d Low temperature properties are not strictly specified, but should be agreed upon by the fuel supplier or purchaser.

^e This limit is based on the bottom 10% fraction of the fuel, not the entire fuel.

^f 200 s max. for use in diesel blends at low temperature (<-12 °C).

[§] Method EN 12937 measures total water (in units of µg/g), but not sediment.

Εικόνα 5. Προδιαγραφές B100 και B6-B20

Βιβλιογραφία (Μέρος Α1)

1. Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen, Jurgen Krahl, "The Biodiesel Handbook", (2005), pp. 10-18.
2. N.N.A.N. Yusuf, S.K. Kamarudin, Z. Yaakub, "Overview on the current trends in biodiesel production", *Energy Conversion and Management*, 52, (2011) pp. 2741-2751.
3. Ayhan Demirbas, "Progress and recent trends in biodiesel fuels", *Energy Conversion and Management*, 50, (2009) pp. 14-34
4. ΥΠΕΚΑ, "6^η εθνική έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010 (άρθρο 4 της οδηγίας 2003/30/EK)", (2010), p. 15.
5. Karavalakis, Hilari, Givalou, Karonis, Stournas, "Storage stability and ageing effect of biodiesels treated with different antioxidants", *Energy*, 36, (2011), pp. 369-374.
6. Demirbas, "Importance of biodiesel as transportation fuel", *Energy Policy*, 35, (2007), pp. 4661-4670.
7. Fazal, Haseeb, Masjuki, "Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, (2011), 1314-1324.
8. Mohammad Yaakob, Alam, Sopian, "Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil", *Renewable and Sustainable*, 18, (2012), pp. 184-193.
9. "Hanna, Ma, Biodiesel production: A review", *Bioresource Technology*, 70, (1999), pp. 1-15.
10. National Renewable Energy Laboratory (USA), "Biodiesel handling and use guide", fourth edition (2009).
11. Hoekman, Broch, Robbins, Ceniceros, Natarajah, "Review of biodiesel composition, properties and specifications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, (2012), pp. 143-169.
12. Λόης, Αναστόπουλος, "Χρήση του βιοντίζελ και της βιοαιθανόλης ως υποκατάστατων του πετρελαίου κίνησης και της βενζίνης", (n.d)
13. Al-Hamamre, Yamin, "Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for biodiesel production", *Energy Conversion and Management*, 79, (2014), pp. 246-254.
14. Α. Δεληγιάννης, "Διευρεύνηση παραμέτρων παραγωγής βιοντίζελ", διδακτορική διατριβή, (2013), pp. 41.

II. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΝΤΗΖΕΛ

II.1 Ιστορικά στοιχεία

Αρχικά, οι ντηζελοκινητήρες ήταν βαρείς και αργόστροφοι και χρησιμοποιούνταν σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σιδηροδρόμους και πλοία έως και το τέλος περίπου του Α΄ Παγκοσμίου Πολέμου. Η περιορισμένη διαθεσιμότητα βενζίνης όμως στη Γερμανία μετά το 1918 έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη των ντηζελοκινητήρων για χρήση στις οδικές μεταφορές. Κατά τη διάρκεια του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου οι Γερμανοί στηρίχθηκαν στους ντηζελοκινητήρες ακόμα και στην αεροπορία. Τα επόμενα χρόνια παρατηρήθηκε ακόμα μεγαλύτερη βελτίωση που οδήγησε στην παραγωγή ταχύστροφων κινητήρων που μπορούσαν να αποδώσουν μεγαλύτερη ισχύ και ώθησε στη θέσπιση αυστηρότερων προδιαγραφών στην ποιότητα του καυσίμου. Οι πρώτες απαιτήσεις ποιότητας του καυσίμου ήταν το χαμηλό ιξώδες και ο περιορισμός υπολειμμάτων απόσταξης που προστίθενταν στο καύσιμο. Επιπλέον, έγινε λόγος για πρώτη φορά της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου που προσδιοριζόταν αρχικά από το δείκτη ντήζελ, συνάρτηση του ειδικού βάρους και του σημείου ανιλίνης, καταλήγοντας τελικά στο δείκτη κετανίου που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα.

Στις δεκαετίες του '50 και του '60 η ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου ήταν απόλυτα ικανοποιητική. Στα επόμενα όμως χρόνια τέθηκαν περισσότεροι περιορισμοί στην γενικότερη ποιότητα του καυσίμου όπως στη διακύμανση του ιξώδους, στην περιεκτικότητα σε θείο και άλλες ανεπιθύμητες ουσίες (νερό, τέφρα). Επιπλέον, η διακύμανση των κλιματικών συνθηκών στις οποίες έπρεπε να λειτουργήσουν οι ντηζελοκινητήρες οδήγησε στη θέσπιση προδιαγραφών για τις χαμηλές θερμοκρασίες. Το σημείο θλώσης και το σημείο ροής χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως ένδειξη της πρώτης εμφάνισης παραφινών και παύσης της ικανότητας ροής του καυσίμου αντίστοιχα. Επίσης, η ύπαρξη χωρών όπως ο Καναδάς και οι Σκανδιναβικές χώρες οδήγησε στη χρήση προσθέτων που περιόριζαν τον διαχωρισμό παραφίνης από το καύσιμο και επέτρεπαν τη χρήση του σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα επόμενα χρόνια εισάχθηκε μία νέα μέτρηση, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

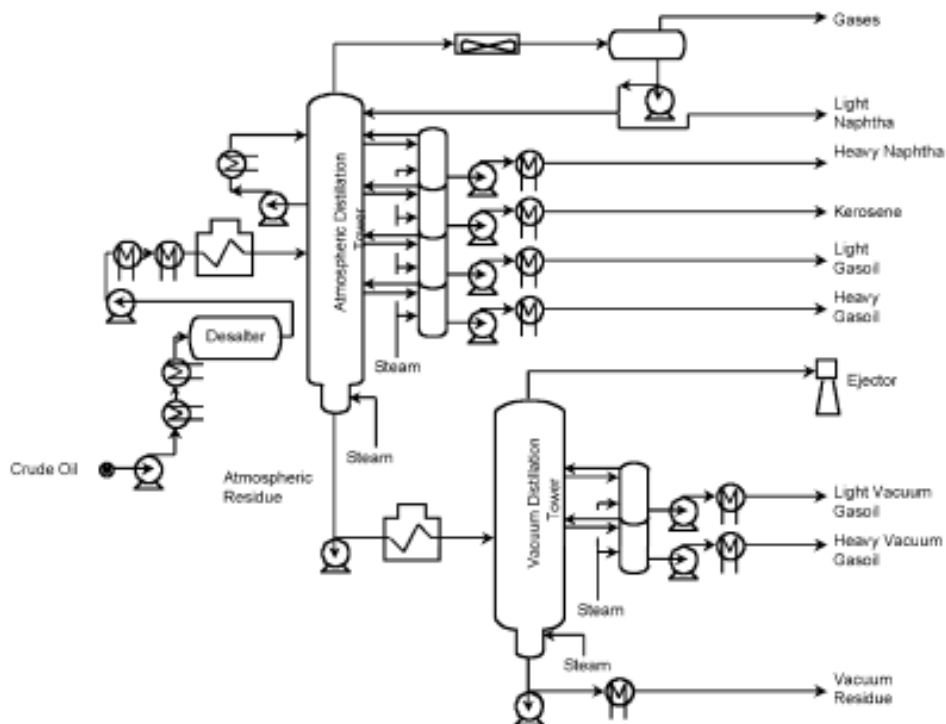
Σήμερα, γίνεται ευρεία χρήση προσθέτων στο ντήζελ για τη ροή (για τους χειμερινούς και για τους θερινούς μήνες), βελτιωτικά του αριθμού κετανίου, αλλά και αντιοξειδωτικά που βελτιώνουν την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου και χρησιμοποιούνται συνήθως σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 10 και 80ppm. Επίσης, σε αρκετές ευρωπαϊκές χώρες γίνεται παραγωγή ντήζελ υψηλής ποιότητας με πλεονεκτήματα όπως η ευκολότερη εκκίνηση, καλύτερη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, περιορισμό της φθοράς και της φραγής των ακροφύσιων ψεκασμού, περιορισμό των εκπομπών ρύπων, μείωση του θορύβου, αλλά και της τάσης αφρισμού του καυσίμου. [1, 3]

II.2 Παραγωγή ντήζελ

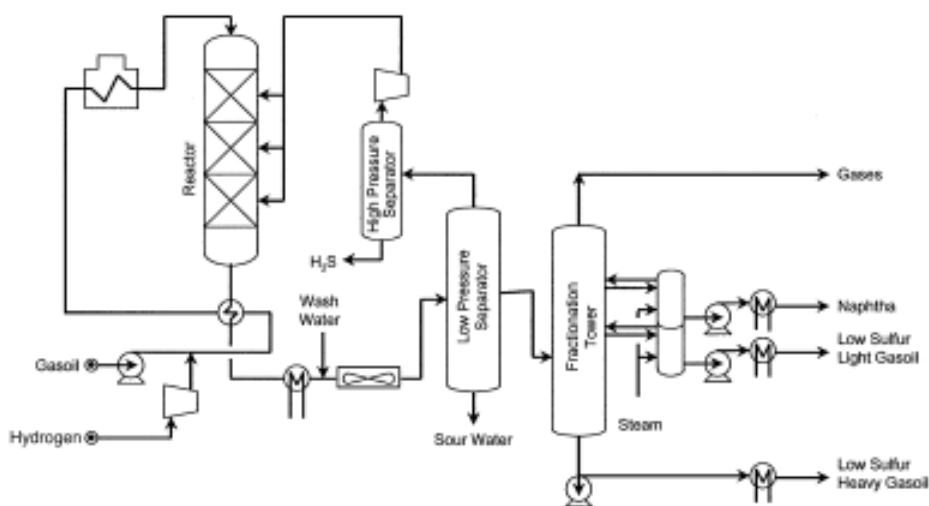
Το ντήζελ παρασκευάζεται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoilενός δυλιστηρίου με όρια απόσταξης περίπου από 150 έως 380°C. Για την παρασκευή των ντήζελ χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ρεύματα από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, αλλά και συστατικά από άλλες μονάδες. Η επιλογή των ρευμάτων γίνεται με αποκλειστικό στόχο την ικανοποίηση των απαιτούμενων προδιαγραφών του τελικού προϊόντος. Οι προδιαγραφές προέρχονται από τις απαιτήσεις των κατασκευαστών κινητήρων, αλλά και τα χαρακτηριστικά των καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ντήζελ.

Τα αποστάγματα που είναι βαρύτερα από την κηροζίνη στην ατμοσφαιρική απόσταση του αργού πετρελαίου είναι τα ρεύματα gasoil (εικόνα 6) που αποτελούν όπως προαναφέρθηκε τα κύρια συστατικά στην παραγωγή του ντήζελ αφού υποστούν αποθείωση (εικόνα 7). Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ρεύματα gasoil από τη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης. Τα συγκεκριμένα ρεύματα από την υδρογονοπυρόλυση έχουν πολύ καλή ικανότητα ανάφλεξης αλλά

προβληματική συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ τα gasoils απο τη θερμική και την καταλυτική πυρόλυση έχουν κακή ποιότητα ανάφλεξης, αλλά καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ανάλογα με τον τύπο του αργού πετρελαίου που αποστάζεται προκύπτουν και gasoils με διαφορετικές ιδιότητες.



Εικόνα 6. Μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης αργού πετρελαίου



Εικόνα 7. Μονάδα υδρογονοαποθείωσης gasoil

Τα ντήζελ περιέχουν παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου (μερκαπτάνες, δισουλφίδια, σουλφίδια, θειοφαίνια, βενζοθειοφαίνια, διβενζοθειοφαίνια) και αζώτου (πυριδίνες, πυρρόλες). Οι ιδιότητες των ντήζελ εξαρτώνται από την περιεκτικότητά τους σε κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων, καθώς και από το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας (εικόνα 8).

| Fuel property | Normal paraffin | Isoparaffin | Naphthene | Aromatic |
|--------------------------|-----------------|-------------|-----------|----------|
| Cetane number | ++ | 0/+ | 0/+ | 0/- |
| Cold flow properties | — | 0/+ | + | + |
| Volumetric heating value | — | — | 0 | + |

+ indicates a positive or beneficial effect on the fuel property.
0 indicates a neutral or minor effect.
— indicates a negative or detrimental effect.

Εικόνα 8. Επίδραση είδους υδρογονανθράκων στις ιδιότητες του ντήζελ

II.3 Ιδιότητες ντήζελ

Τα ντήζελ είναι μίγματα πάρα πολλών υδρογονανθράκων με διαφορετικές μεταξύ τους ιδιότητες. Οι ιδιότητες του τελικού καυσίμου εξαρτώνται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχει, καθώς και από την περιεκτικότητα σε κάθε είδος, όπως προαναφέρθηκε.

Η *πυκνότητα* του καυσίμου μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για τη σύστασή του, αλλά και χαρακτηριστικά όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά και η τάση για σχηματισμό καπνού. Έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο ντήζελ, καθώς και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα αυξάνει και την πυκνότητα του καυσίμου.

Η *ποιότητα ανάφλεξης* είναι η σημαντικότερη ιδιότητα του καυσίμου ντήζελ σε σχέση με τη χρήση του σε κινητήρες. Και η ποιότητα ανάφλεξης σχετίζεται άμεσα με το είδος των υδρογονανθράκων που συμμετέχουν στο καύσιμο με τους παραφινικούς να έχουν την καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης. Ακολουθούν οι ισοπαραφινικοί, μετά οι ναφθενικοί και τέλος αυτοί με τη χειρότερη ποιότητα ανάφλεξης είναι οι αρωματικοί. Αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα του μορίου αυξάνει και την τάση του καυσίμου για αυτανάφλεξη.

Ακόμη μία σημαντική ιδιότητα του καυσίμου είναι η *λιπαντική του ικανότητα*, καθώς το καύσιμο θα πρέπει να λιπαίνει κατά κύριο λόγο τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού. Η λιπαντική ικανότητα ενός καυσίμου μετριέται με το *ιξώδες* του, το οποίο και αυτό με τη σειρά του εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο.

Άλλες ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν στο ντήζελ είναι η *περιεκτικότητά του σε θείο και αρωματικά*. Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο εξαρτάται άμεσα από την αρχική περιεκτικότητα σε θείο του αργού πετρελαίου. Η μείωση του θείου του καυσίμου γίνεται στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης, οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής για να επιτύχουν τα αυστηρά όρια που ισχύουν. Η αποθείωση είναι πιο δύσκολη, όσο χαμηλότερη είναι η τελική περιεκτικότητα που πρέπει να επιτευχθεί.

Άλλη μία βασική ιδιότητα του καυσίμου είναι η *θερμογόνος δύναμη* που εκφράζει την ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την καύση του καυσίμου και επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε θείο, νερό και τέφρα.

Τέλος, σημαντική ιδιότητα του ντήζελ θεωρείται και η *ικανότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες*. Αν και οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στο ντήζελ λόγω της εξαιρετικής ποιότητας ανάφλεξής τους, λόγω του διαχωρισμού των μεγαλομορίων παραφίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες προκαλούν προβλήματα στο σύστημα διανομής του καυσίμου.

Ακολουθεί πίνακας με τις ευρωπαϊκές προδιαγραφές των ιδιοτήτων του ντήζελ κίνησης και τις μεθόδους ανάλυσής τους.

| Properties | Automotive | Heating | Test method |
|---|-------------|------------------|--------------------|
| Density (g/ml @ 15°C) | 0.820–0.845 | Report | EN ISO 3675, 22185 |
| Flash Point (°C), min. | 55 | 55 | EN 22179 |
| Sulfur (wt.%), max. | 0.035 | 0.20 | PrEN ISO 14596 |
| Distillation (vol.%) | | | ISO 3405 |
| Recovery at 250°C max. | 65 | — | |
| Recovery at 350°C min. | 85 | 85 | |
| Recovery at 360°C min. | 95 | — | |
| Cold filter plugging point (°C), max. | | | EN 116 |
| Kinematic viscosity (cSt @ 40°C) | 2.0–4.5 | 6 max. | EN ISO 3104 |
| Water (mg/kg), max. | 200 | — | PrEN ISO 12937 |
| Water and sediment (vol.%), max. | — | 0.10 | |
| Total contamination (mg/kg), max. | 24 | — | PrEN 12662 |
| Carbon Conradson Residue (wt%), max. | 0.30 | 0.30 | EN ISO 10370 |
| Ash (wt%), max. | 0.01 | 0.02 | EN ISO 6245 |
| Copper strip corrosion, max. | 3 | 3 | EN ISO 2160 |
| Cetane number, min. | 51 | — | EN ISO 5165 |
| Cetane index, min. | 46 | 40 | EN ISO 4264 |
| Polycyclic aromatic hydrocarbons (wt%), max. | 11 | — | IP 391 |
| Lubricity HFRR (WSD 1.4 @ 60°C), max. | 460 | — | ISO 12156-1 |
| Color | — | 3.0–5.0 (Red) | |
| Oxidation stability (g/m ³), max. | 25 | — | EN ISO 12205 |

Εικόνα 9. Ευρωπαϊκές προδιαγραφές ντήζελ κίνησης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (ΜΕΡΟΣ Α2)

1. Στούρνας, Λόης, Ζαννίκος, “Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών”, (2006), pp. 16-17, 99-100, 108-122
2. Καρώνης, Λόης, Ζαννίκος, “Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού αερίου”, (2011), pp. 96-99.
3. Lois, Keating, Gupta, Fuels, (n.d.), pp. 13-14

III. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

III.1 Σταθερότητα καυσίμου

Σταθερότητα καυσίμου είναι η αντίσταση του καυσίμου σε διεργασίες υποβάθμισης που μπορούν να αλλάξουν τις ιδιότητες του μέσω του σχηματισμού ανεπιθύμητων προϊόντων. Ένα καύσιμο χαρακτηρίζεται ασταθές όταν υφίσταται άμεσα τις αλλαγές αυτές. Οι ιδιότητες του βιοντίζελ μπορεί να υποβαθμιστούν από έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω μηχανισμούς: (i) οξείδωση ή αυτοοξείδωση από την επαφή με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα ή (ii) θερμική ή θερμική – οξειδωτική αποσύνθεση λόγω υψηλής θερμοκρασίας ή (iii) υδρόλυση από την επαφή με το νερό ή την υγρασία στις δεξαμενές αποθήκευσης των καυσίμων ή (iv) μικροβιακή μόλυνση από μετανάστευση σωματιδίων σκόνης ή σταγονιδίων νερού που περιέχουν βακτήρια ή μύκητες μέσα στο καύσιμο.

Οξειδωτική σταθερότητα καυσίμου είναι η τάση των καυσίμων να αντιδρούν με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος – μηχανισμός (i) και περιγράφει τη σχετική ευπάθεια του καυσίμου στην αποικοδόμηση με οξείδωση. Οι αντιδράσεις αυτές είναι βραδύτερες από αυτές που θα γινόντουσαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η *θερμική σταθερότητα* εξετάζει την ευαισθησία στην αποσύνθεση λόγω της έντονα υψηλής θερμοκρασίας, πολύ πιο υψηλή από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος – μηχανισμός (ii).

Η *σταθερότητα αποθήκευσης* είναι ένας συχνά χρησιμοποιούμενος όρος και αναφέρεται στην γενική σταθερότητα του καυσίμου ενώ βρίσκεται αποθηκευμένο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η υποβάθμιση λόγω οξείδωσης είναι μία από τις κύριες ανησυχίες της σταθερότητας κατά την αποθήκευση, αλλά η σταθερότητα αποθήκευσης μπορεί να περιλαμβάνει ακόμα θέματα όπως επιμόλυνση με νερό και ανάπτυξη μικροβίων. Το νερό μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη μικροβίων και να οδηγήσει τελικά σε διάβρωση της δεξαμενής αποθήκευσης, συμμετέχοντας στη δημιουργία γαλακτωμάτων, καθώς επίσης να προκαλέσει υδρόλυση ή οξειδωτική υδρόλυση. Η σταθερότητα αποθήκευσης μπορεί να επηρεαστεί επιπλέον από την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, τον ήλιο, εκτεθειμένες μεταλλικές επιφάνειες και θερμοκρασία. Έχει παρατηρηθεί ότι το βιοντίζελ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μετά από 6 μήνες αποθήκευσής του.

Ο όρος «οξειδωτική σταθερότητα» είναι πιο γενικός και διαφέρει από τον όρο «σταθερότητα αποθήκευσης», δεδομένου ότι η οξείδωση μπορεί να συμβεί όχι μόνο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, αλλά και κατά τη διάρκεια της παραγωγής και τελικής χρήσης του καυσίμου. [1, 7]

III.2 Οξειδωτική σταθερότητα

III.2.1 Οξειδωτική σταθερότητα βιοντίζελ

Η οξειδωτική σταθερότητα αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ποιοτικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων. Το βιοντίζελ λόγω της χημικής του δομής καθίσταται περισσότερο ευαίσθητο στους μηχανισμούς οξείδωσης ή αυτοοξείδωσης σε σχέση με τα μεσαία κλάσματα του πετρελαίου κατά τη μακροχρόνια αποθήκευσή του. Η ευαισθησία του βιοντίζελ εξαρτάται από το είδος των πρώτων υλών και από την παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών στο αρχικό λάδι (τοκοφερόλες).

Επομένως, οι μεθυλεστέρες με πλούσια περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα οξέα παρουσιάζουν ως βασικό μειονέκτημα την υψηλή ευπάθεια στην οξείδωση. Τα πιο συνηθισμένα ακόρεστα οξέα που περιέχονται στο βιοντίζελ είναι το λινολεϊκό και το λινολενικό οξύ.

Παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση του καυσίμου είναι το οξυγόνο του αέρα, το φως, η θερμοκρασία και η ύπαρξη μεταλλικών στοιχείων. Ο συνήθης παράγοντας που επιταχύνει την διαδικασία της οξείδωσης βρίσκεται στην αλληλεπίδραση των λιπαρών οξέων του μεθυλεστέρα

με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αυτοοξειδωση). Η αυτοοξειδωση είναι μία περίπλοκη αυτοκαταλυόμενη αλυσιδωτή αντίδραση που λαμβάνει χώρα με τον μηχανισμό των ελευθέρων ριζών και θα αναλυθεί στη συνέχεια.

Ένα επιπλέον στοιχείο που μπορεί να επηρεάσει τη συνολική οξειδωτική σταθερότητα του βιοντίζελ, είναι η διαμόρφωση cis / trans ισομερών στην υδρογονανθρακική αλυσίδα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ενώ ο απλός trans διπλός δεσμός είναι πιο σταθερός σε σχέση με τον cis διπλό δεσμό, η trans συζυγία διπλών δεσμών είναι περισσότερο ευπαθή στην οξείδωση από τη cis συζυγία.

Μέσω της οξείδωσης του βιοντίζελ παράγεται μία σειρά οργανικών ενώσεων, όπως χαμηλού μοριακού βάρους οξέα, αλδεΐδες, κετόνες καθώς και ολιγομερή που με τη σειρά τους προκαλούν μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποιότητα του καυσίμου. Η οξείδωση μπορεί να εκδηλωθεί κατά την αποθήκευση, μέσα στο σύστημα διανομής του καυσίμου ενός οχήματος ή μετά την ανάμειξή του με το λιπαντικό του κινητήρα μέσω διαλυτοποίησης.

Λόγω του μεγάλου ρόλου που παίζει η οξειδωτική σταθερότητα στην ποιότητα του καυσίμου η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης συμπεριέλαβε στο πρότυπο (EN 14214) τη μέθοδο EN 14112 την οποία τροποποίησαν το 2012 και σύμφωνα με την οποία το βιοντίζελ πρέπει να πληρεί μία ελάχιστη περίοδο 8 ωρών, όπως δοκιμάστηκε με τη μέθοδο Rancimat στους 110°C. Για την βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντίζελ μπορεί να γίνει χρήση αντιοξειδωτικών. [1 – 3]

III.2.2 Οξειδωτική σταθερότητα ντίζελ

Κατά τη διάρκεια της ζωής του ντίζελ, από την παραγωγή του στο δυλιστήριο έως και την κατανάλωσή του στον κινητήρα η σταθερότητα του καυσίμου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Το ντίζελ παρουσιάζει σαφώς καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα από το βιοντίζελ λόγω των παραφινών που περιέχει και οι οποίες οξειδώνονται αρκετά δύσκολα. Το ντίζελ αποτελείται κυρίως από παραφίνες, ναφθένια, αρωματικές ενώσεις, ολεφίνες και διολεφίνες. Η σειρά ευπάθειας τους στην οξείδωση είναι:

παραφίνες < ναφθένια < αρωματικά < ολεφίνες < διολεφίνες [8]

Η σύσταση του ντίζελ στα παραπάνω εξαρτάται από τον τύπο του αργού πετρελαίου, από την τοποθεσία εξόρυξής του, από τις δυλιστηριακές διεργασίες που έχει υποστεί, από τα gasoils που χρησιμοποιήθηκαν για το τελικό ντίζελ, αλλά και από το περιεχόμενό τους σε θείο. Γενικά, θεωρείται ότι ένα ντίζελ περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο 65-85% κορεσμένες ενώσεις (παραφίνες, ναφθένια), 5-30% αρωματικές και 0-5% ολεφίνες. [9]

Τη σταθερότητα του ντίζελ επηρεάζουν αρνητικά, όπως και στο βιοντίζελ, η παρουσία ακόρεστων ενώσεων (ολεφίνες, διολεφίνες), αλλά και οργανικές ενώσεις θείου και αζώτου που παρουσία του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα μπορούν να οδηγήσουν σε οξείδωση του καυσίμου. Μερικές από αυτές τις ενώσεις είναι οι μερκαπτάνες, πυρρόλη (C₄H₅N), σουλφίδια, πολυσουλφίδια, πυριδίνη (C₅H₅N), θειοφαίνιο (C₄H₄S), βενζοθειοφαίνιο, διβενζοθειοφαίνιο.[8]

Τέλος, υψηλότερη σταθερότητα έχουν τα ντίζελ που προέρχονται από υδρογονοεπεξεργασμένα gasoils ατμοσφαιρικής απόσταξης με πρώτη ύλη αργό πετρέλαιο παραφινικής βάσης. Οι διεργασίες καταλυτικής πυρόλυσης παράγουν προϊόντα με χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα από τα κλάσματα ατμοσφαιρικής απόσταξης. [4]

III.2.3 Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ

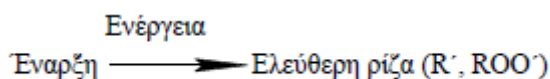
Η σημασία της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ στην ποιότητα του καυσίμου και εν μέρει την καταλληλότητά του στη χρήση του στους κινητήρες, αλλά και η ανάγκη για αντικατάσταση του συμβατικού ντήζελ με αντίστοιχων ιδιοτήτων εναλλακτικό καύσιμο οδήγησε στη θέσπιση κανονισμών για χρήση μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ στην αυτοκινητοβιομηχανία. Το υπάρχον ευρωπαϊκό πρότυπο για το ντήζελ κίνησης (EN 590) συμπεριλαμβάνει πλέον και προδιαγραφή για την οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος του βιοντήζελ με το ντήζελ κίνησης. Η ανάγκη να καλυφθεί η οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος είναι επίκαιρη και λόγω του χαμηλού θείου στα καύσιμα της Ευρωπαϊκής αγοράς που τα καθιστά περισσότερο ευπαθή στην οξείδωση καθώς το θείο δρα και ως φυσικό αντιοξειδωτικό αποτρέποντας τον σχηματισμό οξέων. Η νέα προδιαγραφή αφορά την τροποποιημένη μέθοδο Rancimat (EN 15751) και απαιτεί έναν ελάχιστο χρόνο επαγωγής του μίγματος στις 20 ώρες στους 110°C. Επιπλέον, σύμφωνα με το EN 590:2010η απαιτούμενη αναλογία του βιοντήζελ στα μίγματά του με ντήζελ ανέβηκε από το 5% v/v στο 7% v/v, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση σε θείο του ντήζελ μειώθηκε από τα 50ppm στα 10ppm. Μάλιστα, μία από τις μελλοντικές επιδιώξεις του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Τυποποίησης (CEN) είναι η τροποποίηση της προδιαγραφής EN 590:2010 ώστε να επιτρέπεται η χρήση μιγμάτων αναλογίας έως και 10% βιοντήζελ. Η άποψη αυτή όμως δεν υποστηρίζεται ιδιαίτερα από την αυτοκινητοβιομηχανία λόγω της υπερφόρτισης των φίλτρων, της επιδείνωσης στην ποιότητα των λιπαντικών, αλλά και την ασυμβατότητα με ορισμένα δομικά υλικά των κινητήρων.

Ελάχιστες πληροφορίες υπάρχουν στη βιβλιογραφία γύρω από την οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ. Οι λιγοστές έρευνες που έχουν γίνει πάνω στην οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων έχουν δείξει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία του βιοντήζελ στο τελικό μίγμα τόσο χαμηλότερη είναι η οξειδωτική σταθερότητα του τελικού μίγματος. Επιπλέον, αν και πιστευόταν πως το είδος της τροφοδοσίας και η χημική σύσταση του βιοντήζελ παίζει σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος, πειραματικά δεδομένα αποκάλυψαν ότι αυτοί οι παράγοντες δεν είχαν τόσο σημαντικό ρόλο. Η σύσταση του βιοντήζελ σε λιπαρά οξέα προκάλεσε μικρές διαφορές που δεν ήταν αξιόλογες για την οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος. Έτσι, η χημική σύσταση και οι φυσικές ιδιότητες του βιοντήζελ δεν έχουν τόσο σημαντικό ρόλο για τη συμπεριφορά του μίγματος όπως αρχικά είχε θεωρηθεί. Αντιθέτως, η σταθερότητα των μιγμάτων φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως από το στάδιο της οξείδωσης του μεθυλεστέρα, την παρουσία προσθέτων και της πιθανής συνέργειάς τους (αντιοξειδωτικών, βελτιωτικά ροής) και την ποιότητα του ντήζελ βάσης. Φυσικοχημικές ιδιότητες όπως η περιεκτικότητα σε πολυαρωματικές ενώσεις και τα χαρακτηριστικά απόσταξης των καυσίμων βάσης δε φάνηκαν να επηρεάζουν την οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων.

[3, 4, 10, 11]

III.3 Μηχανισμός οξείδωσης βιοντήζελ

Ο συνήθης παράγοντας που επιταχύνει την οξείδωση του βιοντήζελ βρίσκεται στην αλληλεπίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων του μεθυλεστέρα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αυτοοξείδωση). Η αυτοοξείδωση είναι μία περίπλοκη αυτοκαταλυόμενη αντίδραση που λαμβάνει χώρα, όπως προαναφέρθηκε, με τον μηχανισμό των ελευθέρων ριζών και διακρίνεται σε τρία στάδια αντιδράσεων: (1) έναρξης, (2) διάδοσης και (3) τερματισμού που πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Κατά το πρώτο στάδιο η αντίδραση προχωρά αργά, αλλά από ένα σημείο και μετά επιταχύνεται απότομα, εξαιτίας της καταλυτικής δράσης των ουσιών που σχηματίζονται. Συνοπτικά, οι αντιδράσεις έναρξης περιλαμβάνουν τη δημιουργία λιπαρών οξέων με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, δηλαδή των ελεύθερων ριζών λιπαρών οξέων.

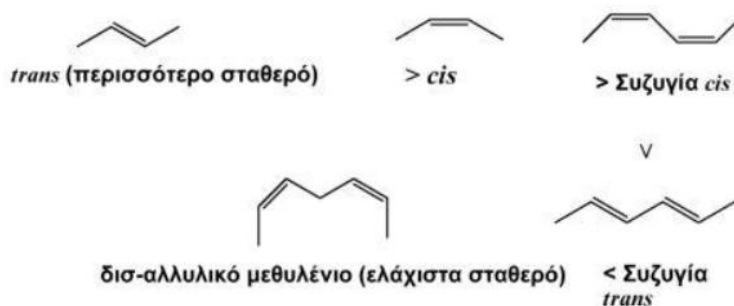


Εικόνα 10. Έναρξη αντίδρασης αυτοοξειδωσης

III.3.1 Έναρξη

Το πρώτο στάδιο της αυτοοξειδωσης ξεκινάει από ίχνη μετάλλων και θέρμανση οπότε αποσπάται ένα άτομο υδρογόνου από συγκεκριμένα άτομα άνθρακα της αλυσίδας του λιπαρού οξέος. Τα ίχνη μετάλλων δρουν ως εκκινητές των αντιδράσεων έναρξης του μηχανισμού ελευθέρων ριζών και ως καταλύτες της διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων. Η ταχύτητα των αντιδράσεων έναρξης εξαρτάται κυρίως από το πλήθος των ακόρεστων δεσμών και τη θέση των δισ-αλλυλικών μεθυλενίων στο μόριο του βιοντήζελ (-CH=CH-CH₂-CH=CH-). Ειδικότερα στα ακόρεστα οξέα οι δεσμοί C-H των α-ατόμων άνθρακα ως προς διπλό δεσμό είναι ασθενέστεροι. Στην περίπτωση των λιπαρών οξέων με δυο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς τα δισ-αλλυλικά υδρογόνα είναι ακόμα πιο ευπαθή στους μηχανισμούς της αυτοοξειδωσης.

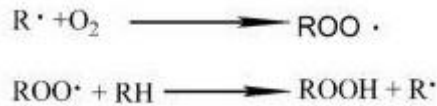
Συνεπώς ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται με τον αριθμό και την θέση των συζυγών διπλών δεσμών κατά τις αντιδράσεις έναρξης με την ακόλουθη σειρά: ελαϊκό < λινελαϊκό < λινολενικό. Επίσης η διαμόρφωση των cis/trans ισομερών στην υδρογονανθρακική αλυσίδα του μεθυλεστερά επηρεάζει την σταθερότητα του στην οξείδωση. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ ο απλός trans διπλός δεσμός είναι πιο σταθερός σε σχέση με τον cis διπλό δεσμό, η trans συζυγία διπλών δεσμών είναι περισσότερο ευπαθή στην οξείδωση από την cis συζυγία.



Εικόνα 11. Σειρά ευπάθειας στην οξείδωση για τα ισομερή του λινελαϊκού οξέος

III.3.2 Διάδοση

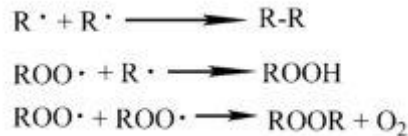
Στο στάδιο της διάδοσης η σχηματισθείσα αλκυλική ρίζα αντιδρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παράγοντας υπεροξειδικές ρίζες ROO \cdot . Οι τελευταίες σταθεροποιούνται αποσπώντας ένα μεθυλενικό H από κάποιο άλλο λιπαρό οξύ, ουσιαστικά οξειδώνοντας το και παράγοντας υδροϋπεροξειδία ROOH. Η επίδραση της θερμοκρασίας και του παρατεταμένου χρόνου αποθήκευσης, διασπά τα υδροϋπεροξειδία προς αλκοξυ-ρίζες και τελικά προς αλδεΐδες προωθώντας πλέον τις αντιδράσεις διάδοσης. Οι πιθανές θέσεις πρόσδεσης του οξυγόνου ποικίλουν ανάλογα με την ακορεσότητα του βιοντήζελ. Στους μεθυλεστερές με πλούσιο περιεχόμενο σε λινελαϊκό και λινολενικό οξύ, τα κέντρα προσβολής από το οξυγόνο είναι περισσότερα σε σχέση με τους μεθυλεστερές που είναι πλούσιοι σε ελαϊκό οξύ, καθώς υπάρχουν δύο αλλυλικά μεθυλένια και ένα δισ-αλλυλικό.



Εικόνα 12. Αντιδράσεις διάδοσης

III.3.3 Τερματισμός

Οι αντιδράσεις τερματισμού ολοκληρώνουν ένα κύκλο αντιδράσεων αυτοοξειδωσης, παράγοντας και αυτές ανεπιθύμητα προϊόντα που υποβαθμίζουν την ποιότητα του βιοντίζελ και κατ' επέκταση την ομαλή λειτουργία του σε κινητήρες έναυσης με συμπίεση.



Εικόνα 13. Αντιδράσεις τερματισμού

[3]

III.3.4 Προϊόντα οξείδωσης βιοντίζελ

Τα πρωτογενή προϊόντα από την οξείδωση του βιοντίζελ είναι τα υδροϋπεροξειδία. Τα υδροϋπεροξειδία δεν είναι σταθερά με αποτέλεσμα να σχηματίζουν διάφορες μορφές δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης, όπως είναι αλδεΐδες (εξανάλη, επτανάλη, προπανάλη), καρβοξυλικά οξέα χαμηλότερου μοριακού βάρους (οξικό και μυρμηγκικό οξύ), πεντάνιο και 2,4 – επταδιενάλη. Επιπλέον, μπορούν να σχηματιστούν διμερή και ολιγομερή (σπάνια πάνω από τετραμερή), κάτι που συμβάλλει στην αύξηση του ιξώδους του καυσίμου.

[6, 11]

III.4 Συνέπειες οξείδωσης

Τα παραπάνω προϊόντα οξείδωσης που αναφέρθηκαν υποβαθμίζουν την ποιότητα του καυσίμου προκαλώντας προβλήματα στον κινητήρα και άλλα μηχανικά μέρη του αυτοκινήτου. Με την οξείδωση του καυσίμου ο αριθμός οξύτητας, το ιξώδες και ο αριθμός υπεροξειδίων αυξάνονται αισθητά, ενώ η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες και ο αριθμός ιωδίου μειώνονται.

Η αύξηση του αριθμού των υπεροξειδίων, αλλά και του αριθμού οξύτητας δημιουργεί διαβρωτικό περιβάλλον που μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία και φθορά πολλών εξαρτημάτων του συστήματος ψεκασμού. Επιπλέον, ο σχηματισμός ολιγομερών και πολυμερών οδηγεί σε απόφραξη τα φίλτρα και τον εγχυτήρα του καυσίμου.

III.4.1 Επικαθίσεις και διάβρωση

Όταν οξειδώνεται το βιοντίζελ τα ιζήματα που προκύπτουν μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την απόδοση του συστήματος καυσίμου. Ένα πιθανό πρόβλημα είναι η τάση για σχηματισμό επικαθίσεων σε μέρη του κινητήρα, όπως οι εγχυτήρες και σε κρίσιμα εξαρτήματα στην αντλία του καυσίμου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα αποτελέσματα της οξείδωσης στη χημική δομή του βιοντίζελ σχετίζονται με το σπάσιμο της αλυσίδας για το σχηματισμό οξέων μικρότερης αλυσίδας και αλδεϋδών. Σε προχωρημένο στάδιο, η οξείδωση προκαλεί αύξηση του αριθμού οξύτητας του καυσίμου προκαλώντας διάβρωση στο σύστημα μεταφοράς του. Τα διαβρωτικά οξέα και οι επικαθίσεις μπορεί να προκαλέσουν αυξημένη φθορά στις αντλίες καυσίμου και στους εγχυτήρες. Το νερό που υπάρχει στο καύσιμο μπορεί να προκαλέσει το

σχηματισμό σκουριάς και η παρουσία οξέων και υδροϋπεροξειδίων, που σχηματίζονται με την οξείδωση, επιδεινώνουν τη διάβρωση.

III.4.2 Αδιάλυτα πολυμερή

Τα προϊόντα της οξείδωσης μπορεί να προκαλέσουν αντιδράσεις τύπου πολυμερισμού για την παραγωγή υψηλού μοριακού βάρους αδιάλυτων ιζημάτων. Η πιθανή επίπτωση του σχηματισμού ιζημάτων είναι το φράξιμο του φίλτρου καυσίμου και γενικότερα φράξιμο στα εξαρτήματα του συστήματος καυσίμου. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού οδηγούν στο σχηματισμό ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους που οδηγούν σε αύξηση του ιξώδους του καυσίμου. Ο σχηματισμός αδιάλυτων πολυμερών μπορεί να φράξει τις γραμμές και τις αντλίες καυσίμων. Έχει παρατηρηθεί ότι ενώ τα πολυμερή που σχηματίζονται μπορούν να είναι διαλυτά στο βιοντήζελ, με την ανάμειξη ντήζελ/βιοντήζελ γίνονται αδιάλυτα. Έτσι, σε προχωρημένα στάδια οξείδωσης το μίγμα ντήζελ/βιοντήζελ μπορεί να χωριστεί σε δύο φάσεις προκαλώντας περαιτέρω λειτουργικά προβλήματα στην αντλία και στο σύστημα έγχυσης καυσίμου.

III.4.3 Αποικοδόμηση ελαστομερών

Τα ασταθή προϊόντα της οξείδωσης, όπως είναι τα υδροϋπεροξειδία, έχουν την τάση να εναποτίθενται στα ελαστομερή. Ο σχηματισμός των υδροϋπεροξειδίων μπορεί να επηρεάσει τα ελαστομερή ή ακόμα και να οδηγήσει σε πολυμερισμό, προς τον σχηματισμό αδιάλυτων κόμμεων. Προϊόντα οξείδωσης όπως τα υδροϋπεροξειδία και τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να λειτουργήσουν ως πλαστικοποιητές των ελαστομερών.

III.4.4 Αλλαγές στις ιδιότητες του καυσίμου

Το σημείο ανάφλεξης, καθώς και άλλες ιδιότητες του καυσίμου, είναι πιθανό να αλλάξουν λόγω της οξειδωτικής αστάθειας. Οι χημικές αλλαγές του καυσίμου που προκαλούνται από την οξείδωση μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στην απόδοση του κινητήρα και στις εκπομπές. Η οξείδωση επηρεάζει και το ιξώδες και τον αριθμό κετανίου. Αν οι αλλαγές είναι μεγάλες τότε υπάρχει κίνδυνος ο κινητήρας να μην μπορεί να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις του κατασκευαστή ή περιβαλλοντικούς κανονισμούς κυβερνήσεων. Οι εκπομπές καυσαερίων από κινητήρες ντήζελ που λειτουργούν με βιοντήζελ ως καύσιμο επηρεάζονται από την οξείδωση του βιοντήζελ. Επιπλέον, το βιοντήζελ μπορεί να επιμολύνει το λιπαντικό του κινητήρα προκαλώντας σε αυτόν περαιτέρω φθορά.

[2, 11]

IV. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

Όπως προαναφέρθηκε η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ είναι σαφώς κατώτερη αυτής του συμβατικού ντήζελ. Επομένως έχει μεγάλη σημασία η αποτίμηση της οξειδωτικής του συμπεριφοράς ώστε να επαληθεύεται η επαρκής αντίστασή του στη γήρανση τόσο κατά την αποθήκευσή του, όσο και κατά τη χρήση του. Γι'αυτό τον λόγο, ο προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ, αλλά και των μιγμάτων του έχει συμπεριληφθεί στις απαιτήσεις τόσο του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN 14214 όσο και άλλων προδιαγραφών ανά την υφήλιο πχ ASTM D6751. Μέχρι πρόσφατα η μόνη προτυποποιημένη μέθοδος που υπήρχε για την μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας στο καθαρό βιοντήζελ και στα μίγματα ήταν η EN 14112/EN15751 αντιστοίχως με χρήση της συσκευής Rancimat. Βασίζεται στη μέθοδο του OxidationStabilityIndex (OSI) που έχει αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό της σταθερότητας των ελαίων, αλλά και της αποτελεσματικότητας των αντιοξειδωτικών προσθέτων που ενίοτε προστίθενται. Αν και η μέθοδος Rancimat έχει επικρατήσει στον υπολογισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ και των μιγμάτων του έχει μία βασική αδυναμία. Επειδή ο υπολογισμός του χρόνου επαγωγής γίνεται εμμέσως, με την εξέλιξη των προϊόντων που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, και συγκεκριμένα του μυρμηκικού και του οξικού οξέος, αποκλείεται από το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου το πετρελαϊκό ντήζελ λόγω διαφορετικών μηχανισμών οξείδωσης άρα και προϊόντων. Το μειονέκτημα αυτό παρατηρείται και στα μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ με περιεκτικότητα σε βιοντήζελ <2% όπου τα αποτελέσματα είναι μη επαναλήψιμα. Παρ'όλα αυτά παραμένει η κυρίαρχη μέθοδος υπολογισμού της οξειδωτικής σταθερότητας. Το κατώτατο όριο χρόνου επαγωγής για το καθαρό βιοντήζελ έχει θεσπιστεί στις 6 ώρες (EN 14112), ενώ προβλέπεται να ανέβει στις 8 ώρες. Σύμφωνα με το ASTM D6751-07 το καθαρό βιοντήζελ πρέπει να έχει χρόνο επαγωγής τουλάχιστον 3 ώρες. Στην περίπτωση των μιγμάτων 2-7% κ.ο. ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος έχει τεθεί στις 20 ώρες (EN 15751).

Η ανάγκη για μία μέθοδο που θα έχει τη δυνατότητα να μετράει άμεσα την οξειδωτική σταθερότητα τόσο των βιοκαυσίμων, όσο και των πετρελαιοειδών οδήγησε στην ανάπτυξη μίας Ταχείας Δοκιμής Οξείδωσης Μικρής Κλίμακας (RapidSmallScaleOxidationTest – RSSOT) η οποία προτυποποιήθηκε αρχικά από τον οργανισμό ASTM (ASTM D 7545 και ASTM D 7525). Αυτή η μέθοδος έχει εφαρμογή και στα πετρελαιοειδή καθώς βασίζεται στην κατανάλωση οξυγόνου κατά την οξείδωση και είναι ανεξάρτητη των προϊόντων οξείδωσης. Λόγω των έντονων συνθηκών που υποβάλλονται τα δείγματα οι χρόνοι επαγωγής που δίνει αυτή η μέθοδος είναι σαφώς μικρότερη από τους αντίστοιχους της μεθόδου Rancimat. Η μέθοδος βρίσκεται ακόμα σε εβρικό στάδιο, ενώ η συσχέτισή της με αυτή του Rancimat βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση, ενώ δεν έχουν θεσμοθετηθεί ακόμα προδιαγραφές για την μέθοδο. Η μέθοδος μόλις τον Νοέμβριο του 2011 υιοθετήθηκε από την Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης (CEN) και φέρει τον αριθμό EN 16091 (PetroOXYtest) ενώ σε μία προσπάθεια συσχέτισης των δύο μεθόδων η ομάδα εργασίας του CEN έχει καταλήξει σε μία προκαταρκτική σχέση της μορφής: $IP_{\text{petrooxy}} = (5.5069 * IP_{\text{Rancimat}})^{0.782}$ η οποία δεν έχει επαληθευτεί ακόμα. Σύμφωνα με δημοσίευση πανεπιστημίου της Βραζιλίας βιοντήζελ με χρόνο επαγωγής στο Rancimat πάνω από 10 ώρες στο PetroOXY δίνουν χρόνους επαγωγής κοντά στα 30 λεπτά, ενώ η ίδια έρευνα υποστηρίζει ότι για συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών προσθέτων μεταξύ 0 – 3000ppm υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ των δύο μεθόδων. Επίσης, σύμφωνα με το εγχειρίδιο του μηχανήματος για τη μέθοδο PetroOXY μπορεί να γίνει μετατροπή της τιμής του χρόνου επαγωγής σε αυτήν της μεθόδου Rancimat σύμφωνα με την εξίσωση: $IP_{\text{Rancimat}} = 20 * IP_{\text{petrooxy}}$ (σε ώρες). Τέλος, σύμφωνα με δημοσίευση πανεπιστημίου της Ισπανίας υπάρχει συσχέτιση των δύο μεθόδων σύμφωνα με τη σχέση $Rancimat (min) = (31.89 - 20.63 * f) * Petrooxy (min) + (-214.65 + 319.68 * f)$, όπου $f=0$ αν δεν υπάρχει αντιοξειδωτικό πρόσθετο και $f=1$ αν έχει γίνει χρήση προσθέτου. [2, 12 – 14, 17]

IV.1 Rancimat

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτυποποίησης (EuropeanCommitteeforStandardization) καθιέρωσε ένα πρότυπο (EN14214) για το βιοντήζελ το 2003, το οποίο απαιτεί έλεγχο των δειγμάτων με τη

μέθοδο Rancimat στους 110°C. Η μέθοδος Rancimat εφαρμόζεται σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) που προτίθεται να χρησιμοποιηθούν ως καθαρά καύσιμα, καθώς και σε μίγματα μεθυλεστέρων και στηρίζεται στο πρότυπο EN14112.

IV.1.1 Αρχή της μεθόδου

Ρεύμα καθαρού αέρα διαβιβάζεται στο δείγμα, το οποίο έχει αποκτήσει συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι ατμοί που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής διαδικασίας, μαζί με το ρεύμα αέρα, διοχετεύονται σε ένα δοχείο που περιέχει υπερκάρθαρο ή αποσταγμένο νερό και περιέχει ένα ηλεκτρόδιο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο αυτό, συνδέεται με μια συσκευή μέτρησης και καταγραφής, η οποία υποδεικνύει το τέλος του χρόνου επαγωγής, δηλαδή του χρόνου οξείδωσης, όταν η ειδική αγωγιμότητα αυξάνεται ραγδαία. Αυτή η επιταχυνόμενη αύξηση προκαλείται από τη διάσπαση των πτητικών καρβοξυλικών οξέων που παράγονται κατά της διάρκεια της οξείδωσης και την απορρόφηση τους από το νερό.

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο, η διαδικασία οξείδωσης χωρίζεται σε δύο φάσεις :

Η πρώτη φάση (περίοδος επαγωγής) χαρακτηρίζεται από αργή αντίδραση του οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίζονται υπεροξείδια. Η δεύτερη φάση, χαρακτηρίζεται από ταχεία αντίδραση κατά την οποία τα υπεροξείδια που σχηματίζονται, διαχωρίζονται κάτω από την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας. Τότε, σχηματίζονται προϊόντα όπως αλδεύδες, κετόνες και μικρής αλυσίδας λιπαρά οξέα.

IV.1.2 Αντιδραστήρια και υλικά

Γίνεται χρήση αντιδραστηρίων μόνο συγκεκριμένου βαθμού καθαρότητας και υπερκάρθαρο νερό (HPLC). Συγκεκριμένα :

- Τριαδικό μίγμα διαλυτών, αποτελούμενο από μεθανόλη / τολουόλιο / ακετόνη 1:1:1 (κατ' όγκο)
- Αλκαλικό διάλυμα καθαρισμού εργαστηριακού εξοπλισμού
- 2-Προπανόλη

IV.1.3 Εξοπλισμός

Χρησιμοποιείται ο συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός και υάλινα σκεύη καθώς και τα ακόλουθα :

- Α) Συσκευή για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας, η οποία αποτελείται από τα παρακάτω:

A1) Φίλτρο αέρα (airfilter), το οποίο περιλαμβάνει σωλήνα, στο άκρο του οποίου έχει προσαρμοστεί ένα διηθητικό χαρτί. Ο σωλήνας είναι ένα μοριακό κόσκινο, συνδεδεμένο στο τέλος μιας αναρροφητικής αντλίας.

A2) Αντλία διαφράγματος (gasdiaphragmpump) εφοδιασμένη με αέριο. Η ροή είναι ρυθμιζόμενη με τιμή 10 L/h σε συνδυασμό με μια συσκευή η οποία ελέγχει το βαθμό ροής είτε χειροκίνητα είτε μηχανικά με μέγιστη απόκλιση ± 1 L/h από την αρχική τιμή.

A3) Δοχεία αντίδρασης (reactionvessels) από βιοπολυμερική ύαλο, εφοδιασμένα με ειδικό καπάκι. Κάθε καπάκι πρέπει να περιλαμβάνει ένα σωλήνα για την είσοδο αερίου (airinlet) και ένα σωλήνα για την έξοδο. Επιπλέον, σε κάθε δοχείο αντίδρασης περιέχεται δείγμα καυσίμου (oilsample).

A4) Δοχεία μέτρησης (measuringvessels) τα οποία περιέχουν νερό HPLC ως μέσο μέτρησης (absorption solution). Διαθέτουν ενσωματωμένο σωλήνα για την είσοδο του αέρα και των πτητικών συστατικών που απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της οξείδωσης.

A5) Ηλεκτρόδια (electrode conductivity cell), για τη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας, με κλίμακα μέτρησης από 0 μS/cm σε αναλογία με τις διαστάσεις του δοχείου μέτρησης.

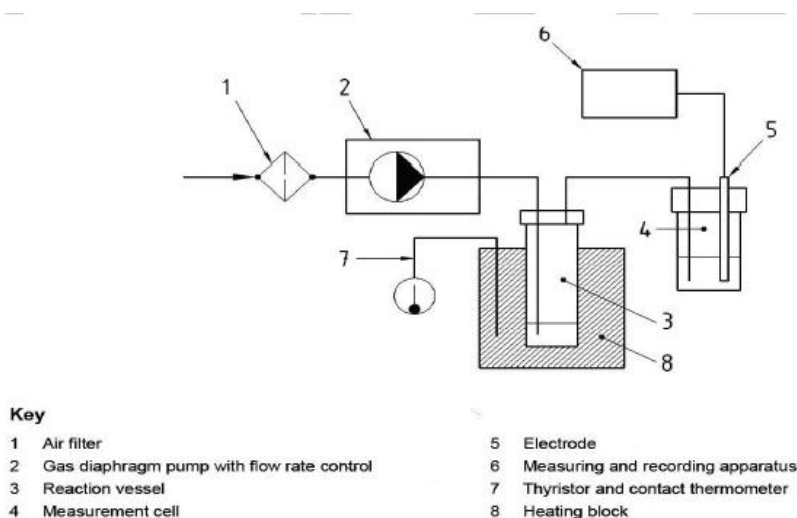
A6) Συσκευή μέτρησης και καταγραφής (measuring and recording apparatus) αποτελούμενη από :

- Έναν ενισχυτή
- Μια συσκευή εγγραφής για την καταγραφή του σήματος των ηλεκτροδίων

A7) Θερμόμετρο επαφής (contact thermometer), βαθμονομημένο ανά 0,1°C ή θερμοστοιχείο Pt100 για την μέτρηση της θερμοκρασίας του δοχείου. Η κλίμακα θερμοκρασίας είναι 0-150°C.

A8) Μονάδα θέρμανσης (heating block) από χυτό αλουμίνιο ρυθμιζόμενη σε θερμοκρασίες $150 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Η μονάδα αυτή πρέπει να περιλαμβάνει θέσεις για δοχεία αντίδρασης και ένα στενό άνοιγμα για το θερμόμετρο επαφής στη συγκεκριμένη περίπτωση η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 110°C. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί θερμόλουτρο, συμπληρωμένο με έλαιο κατάλληλο σε θερμοκρασίες μέχρι και 150°C ρυθμιζόμενο ανά 0,1°C.

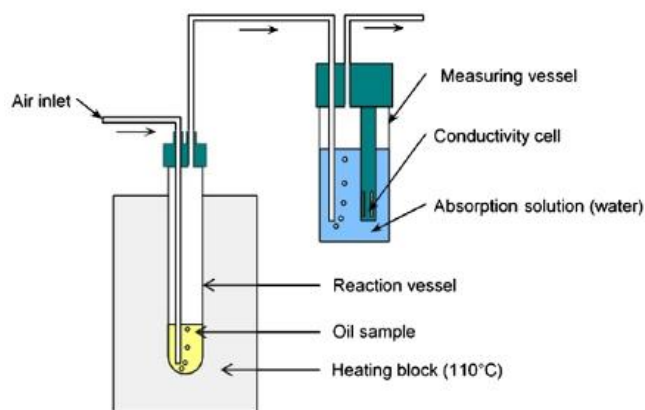
- Β) Πιστοποιημένο και καλιμπραρισμένο θερμόμετρο με θερμοκρασίες να κυμαίνονται μέχρι 150°C, διαβαθμισμένο ανά 0,1°C.
- Γ) Σιφόνια μέτρησης
- Δ) Φούρνος, ο οποίος διατηρείται στους $150 \pm 3^\circ\text{C}$
- Ε) Συνδετικοί εύκαμπτοι σωλήνες από αδρανές υλικό [πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) ή σιλικόνη.
- ΣΤ) Μοριακά κόσκινα, με δείκτη υγρασίας και μέγεθος όρων 0,3 μm. Το κόσκινο ξηραίνεται σε φούρνο στους 150°C και έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου σε ξηραντήρα πριν τη χρήση.



Εικόνα 14. Διαγραμματική αναπαράσταση της συσκευής Rancimat

IV.1.4 Δειγματοληψία

Είναι σημαντικό το δείγμα να είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικό και να μην έχει υποστεί κάποια αλλοίωση κατά τη μεταφορά ή την αποθήκευσή του. Το δείγμα πρέπει να αποθηκεύεται σε σκοτεινό μέρος σε περίπου 4°C και να μετρηθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα μετά τη λήψη του.



Εικόνα 15. Διαγραμματική αναπαράσταση της μονάδας θέρμανσης και των δοχείων μέτρησης και αντίδρασης

IV.1.5 Προετοιμασία μέτρησης – προετοιμασία του δείγματος

Προκειμένου να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων κατά τη διάρκεια προετοιμασίας των δειγμάτων, ο χειρισμός των εργαστηριακών δειγμάτων πρέπει να ακολουθεί τα βήματα που δίνονται παρακάτω.

Η απαιτούμενη ποσότητα του δείγματος πρέπει να λαμβάνεται προσεκτικά από το κέντρο του ομογενοποιημένου δείγματος χρησιμοποιώντας ένα σιφώνιο.

Τα δείγματα πρέπει να αναλύονται αμέσως μετά την παρασκευή του δείγματος

IV.1.6 Προετοιμασία εξοπλισμού

IV.1.6.1 Διαδικασία καθαρισμού

Σημείωση 1: Η χρήση καινούριων αναλώσιμων, σε σχέση με τα δοχεία αντίδρασης, τους σωλήνες εισαγωγής αέρα και τους ελαστικούς σωλήνες συνίσταται, προκειμένου να διαφυλαχθεί η διαδικασία καθαρισμού. Απαιτείται πάντα το πλύσιμο των εξαρτημάτων της συσκευής Rancimat, πριν τη χρήση τους, με 2-προπανάλη, για να απομακρυνθούν τα οργανικά υπολείμματα. Στη συνέχεια ακολουθούν εκπλύσεις με νερό βρύσης και σαπούνι και τέλος με υπερκάθαρο νερό HPLC. Στη συνέχεια, τα εξαρτήματα πρέπει να στεγνώσουν σε φούρνο για τουλάχιστον δύο ώρες στους 80°C.

Σημείωση 2: Ο χρόνος ξήρανσης είναι τουλάχιστον δύο ώρες και η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 80°C για την σταθερότητα των ελαστομερών. Εάν δεν αντικατασταθούν τα δοχεία αντίδρασης, οι σωλήνες εισόδου αέρα και οι ελαστικοί σωλήνες, πρέπει να πλυθούν τουλάχιστον τρεις φορές με το τριαδικό μίγμα διαλυτών προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα καυσίμων και τα προσκολλημένα οργανικά υπολείμματα. Κατόπιν, ακολουθεί η διαδικασία καθαρισμού που περιγράφηκε παραπάνω.

Σε περίπτωση αμφιβολίας για την καθαρότητα των εξαρτημάτων, αυτή μπορεί να ελεγχθεί με τη δοκιμή καθαρότητας του εξοπλισμού, χωρίς δείγμα, αλλά κάτω από τις πρότυπες πειραματικές συνθήκες. Εάν ο εξοπλισμός είναι καθαρός, δεν πρέπει να εμφανίζει αγωγιμότητα που υπερβαίνει τα 10μS/cm σε 5 ώρες.

IV.1.7 Διαδικασία

Η διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μέτρηση έχει ως εξής :

Αρχικά, κατασκευάζεται η συνδεσμολογία όπως φαίνεται στην εικόνα 14. Εάν η συνδεσμολογία είναι εμπορικά διαθέσιμη ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή. Αφού συνδεθεί η συσκευή με τον Η/Υ και τεθούν και τα δύο σε λειτουργία, γίνεται εκκίνηση του προγράμματος που ελέγχει την συσκευή.

Τα δείγματα που πρέπει να αναλυθούν προετοιμάζονται ως εξής: Ζυγίζονται 3g δείγματος (για καθαρό βιοντήζελ) και 7,5g δείγματος (για μίγμα), τα οποία τοποθετούνται στο δοχείο αντίδρασης. Ετοιμάζεται το καπάκι του δοχείου αντίδρασης, περνώντας το λεπτό γυάλινο σωλήνα με τη μαύρη φλάντζα από το επάνω μέρος του καπακιού και βιδώνοντας το με μια πλαστική βίδα. Το δοχείο αντίδρασης με το καπάκι κλείνεται προσεκτικά.

Τα δοχεία μέτρησης ετοιμάζονται ως εξής:

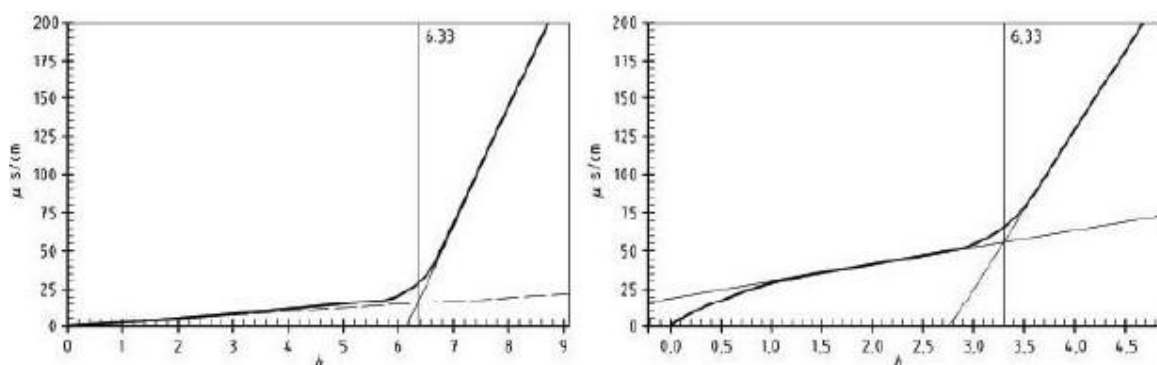
Τοποθετούνται 50ml(για καθαρό βιοντήζελ) και 60ml (για μίγμα) νερού HPLC σε κάθε δοχείο μέτρησης.

Αφού προσαρμοστεί στα ηλεκτρόδια ο πλαστικός σωλήνας, που διαβιβάζει τον αέρα και βιδωθεί με μια πλαστική βίδα, προσαρμόζονται στα δοχεία μέτρησης και εν συνεχεία όλο το σύστημα τοποθετείται στην ειδική υποδοχή της συσκευής.

Ρυθμίζεται η ροή του αέρα (gasflow) στα 10 l/h και η θερμοκρασία στους 110°C. Όταν το μπλοκ φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία πρέπει να παραμείνει στους (110 ± 0,1)°C σε όλο το χρονικό διάστημα της διαδικασίας οξείδωσης, τοποθετούνται τα δοχεία αντίδρασης στις αντίστοιχες θέσεις της συσκευής. Οι συνδετικοί σωλήνες προσαρμόζονται στα καπάκια των δοχείων και βιδώνονται καλά οι πράσινοι σωλήνες.

Επιλέγεται η ένδειξη “start” σε κάθε θέση στην οποία έχει τοποθετηθεί δείγμα και αρχίζει η διαβίβαση του αέρα. Παρακολουθείται σε κάθε θέση η καμπύλη αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου.

Μόλις η αγωγιμότητα αυξηθεί απότομα σε κάποιο δοχείο μέτρησης, υπολογίζεται αυτόματα ο χρόνος οξείδωσης και σταματάει η μέτρηση. Η διαδικασία μπορεί να τερματιστεί, όταν το σήμα έχει φτάσει στο 100% της καταγεγραμμένης βαθμίδας, συνήθως σε αγωγιμότητα 200μS/cm (εικόνα 16–γράφημα στα αριστερά). Αντίστοιχα, η μέτρηση μπορεί να τερματιστεί, όταν η καμπύλη αγωγιμότητας εξομαλυνθεί ξανά, αφού έχει ξεπεραστεί ο χρόνος οξείδωσης (εικόνα 16-γράφημα στα δεξιά). Απαιτείται προσοχή, ώστε η μέτρηση να μην τερματιστεί πριν την επαρκή εξομάλυνση της καμπύλης, ώστε να επιτευχθεί ακριβής προσαρμογή της δεύτερης εφαπτομένης.

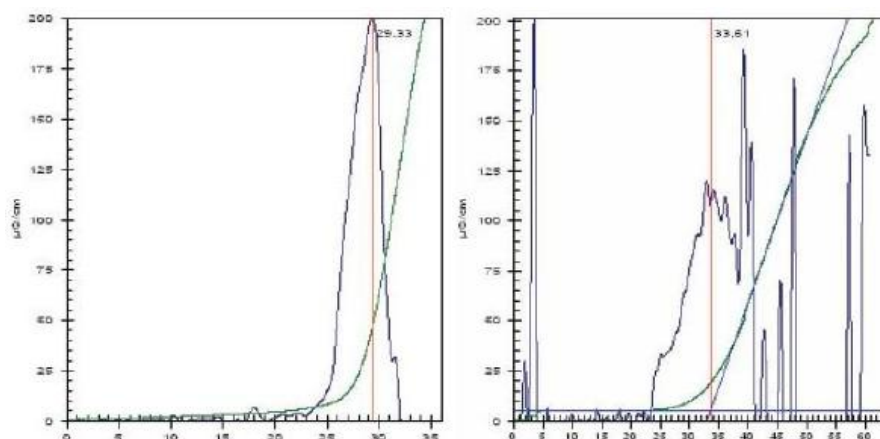


Εικόνα 16. Παραδείγματα τερματισμού των μετρήσεων

IV.1.8 Υπολογισμός και αξιολόγηση

Η αυτόματη αξιολόγηση (automatic evaluation) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αν η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης της ειδικής αγωγιμότητας εμφανίσει ένα ξεκάθαρο μέγιστο. Αυτή είναι και η γενική περίπτωση, όταν εξετάζονται δείγματα καθαρού FAME ή μίγμα ντήζελ/FAME με

ποσοστά σε περιεχόμενο FAME ίσου ή μεγαλύτερου του 10% (Εικόνα 17 -γράφημα στα αριστερά).



Εικόνα 17. Παραδείγματα αξιολόγησης

Αν η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης ειδικής αγωγιμότητας περιέχει θόρυβο και δεν μπορεί να αναγνωρισθεί ξεκάθαρο μέγιστο, ο υπολογισμός πρέπει να γίνει από τον ίδιο τον χρήστη (manualevaluation) (Εικόνα 17 -γράφημα στα δεξιά). Αρχικά φέρεται η πρώτη εφαπτομένη στο πιο εξομαλυμένο (flattest) τμήμα της αργά αυξανόμενης καμπύλης αγωγιμότητας. Η δεύτερη εφαπτομένη τοποθετείται μετά το σημείο καμπής, στο πιο απότομο σημείο της καμπύλης. Τέλος, ο χρόνος οξείδωσης βρίσκεται από την τομή των δύο εφαπτομένων.

IV.1.9 Ακρίβεια των μετρήσεων

Επαναληψιμότητα, r

Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων, που λαμβάνεται από τον ίδιο αναλυτή, με το ίδιο όργανο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, με το ίδιο δείγμα, ορίζεται ως επαναληψιμότητα της μεθόδου. Για τη συσκευή του Rancimat υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση, όπου x , ο μέσος όρος των μετρήσεων :

$$r = 0,22027 + 0,04344 x$$

Αναπαραγωγιμότητα, R

Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικό αναλυτή σε διαφορετικές συνθήκες εργαστηρίου, για το ίδιο δείγμα, ονομάζεται αναπαραγωγιμότητα. Ο υπολογισμός της στη συσκευή Rancimat γίνεται μέσω της εξίσωσης, όπου x ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων :

$$R = 0,37269 + 0,19038 x$$

[15]



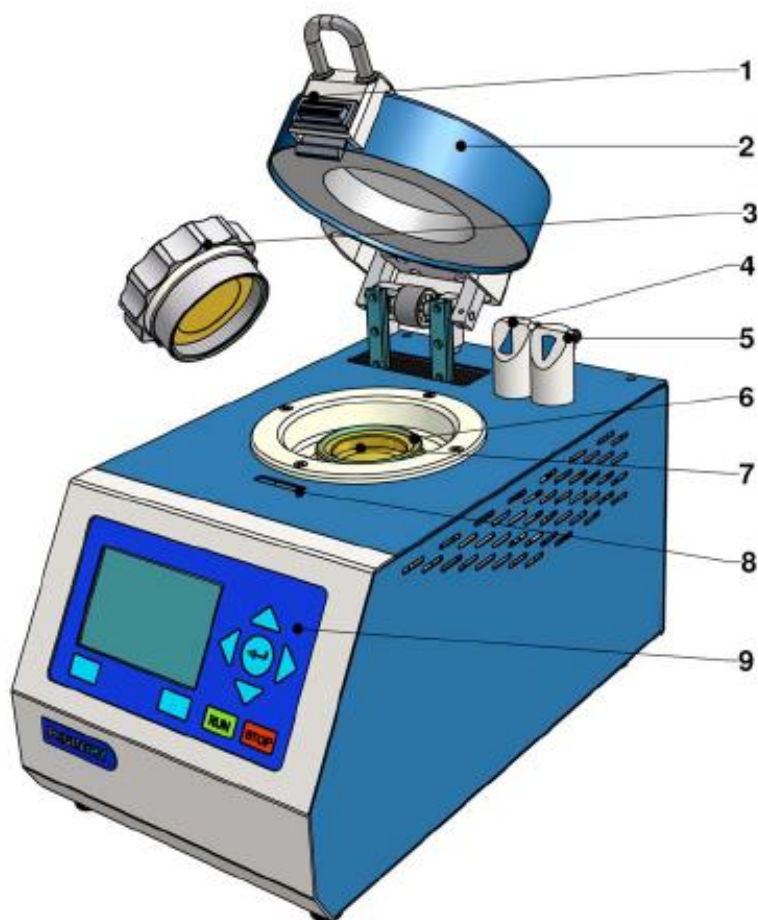
Εικόνα 18. Συσκευή Rancimat

IV.2 PetroOXY

Για περισσότερα από 50 χρόνια, η παραδοσιακή μέθοδος για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας των καυσίμων είναι η προδιαγραφή ASTM D 7525 / pr EN 16091. Μετά από δύο ατυχήματα, η μέθοδος επανεξετάστηκε στη δεκαετία του '80 για τη βελτίωση της ασφάλειας.

Προκειμένου να αυξηθεί η ασφάλεια του χρήστη, αναπτύχθηκε μια εναλλακτική ή συμπληρωματική μέθοδος για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας (προδιαγραφή ASTM D 7525 / pr EN 16091), η μέθοδος PetrotestPetroOXY.

Η μέθοδος PetrotestPetroOXY δεν σχεδιάστηκε μόνο για να ενισχύσει την ασφάλεια του χρήστη, αλλά και να μειωθεί ο χρόνος (περίπου 20 φορές γρηγορότερα).



1. Unlocking mechanism for insulating hood
2. Safety and insulating hood
3. Screw cap for closing the test container
4. Oxygen outlet
5. Oxygen inlet
6. "O-ring" seal for test sample cup
7. Test sample cup
8. Locking mechanism for insulating hood
9. Operating panel with display

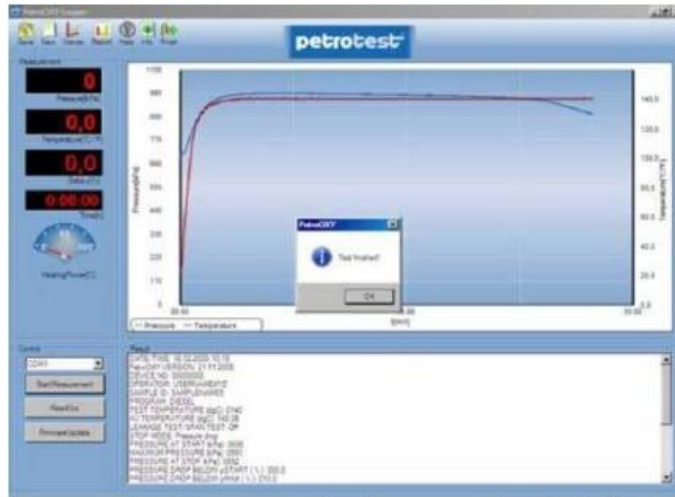
Εικόνα 19. Συσκευή PetroOXY

IV.2.1 Προετοιμασία μέτρησης

Τοποθετούνται 5 ml δείγματος στο δοχείο, τότε το κάλυμμα κλείνεται. Ο θάλαμος σφραγίζεται και στη συνέχεια γεμίζει αυτόματα με οξυγόνο σε πίεση 700kPa και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 140°C. Τότε ξεκινά μια πολύ γρήγορη οξειδωτική διαδικασία. Όσο το καύσιμο οξειδώνεται, καταναλώνει το οξυγόνο με αποτέλεσμα να εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου μια πτώση πίεσης.

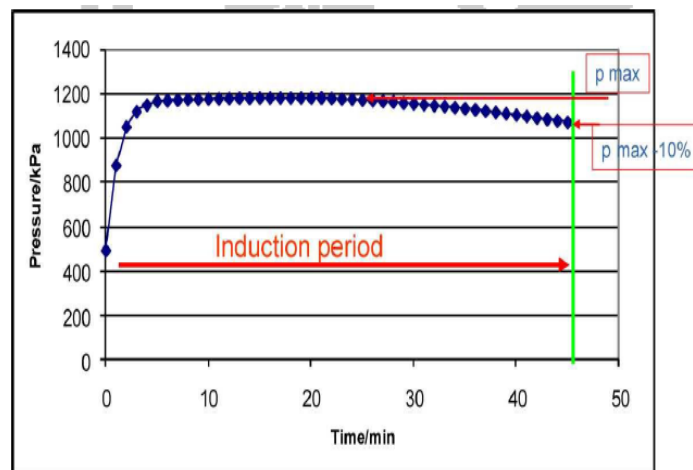
Η περίοδος επαγωγής περιλαμβάνει τη μέτρηση του χρόνου που πέρασε μεταξύ της έναρξης του πειράματος και το "σημείο θραύσης», η οποία ορίζεται ως μια πτώση πίεσης 10% κάτω από τη μέγιστη πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο δοχείο δοκιμής καθώς θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία του πειράματος.

Με τον καθορισμό του σημείου θραύσεως με τον τρόπο αυτό, μπορεί να μετρηθεί ο χρόνος αντίδρασης ενός δείγματος με μία σταθερή ποσότητα οξυγόνου.

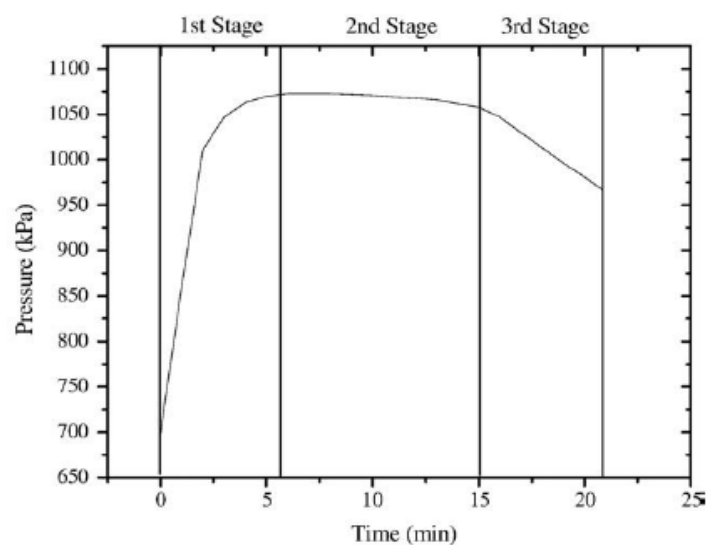


Εικόνα 20. Αποτέλεσμα μέτρησης όπως εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή

Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται ένα παράδειγμα στο οποίο φαίνεται το διάγραμμα της πίεσης συναρτήσει του χρόνου. Η πτώση πίεσης ορίζεται ως: $p_{max} -10\%$.



Εικόνα 21. Διάγραμμα της πίεσης συναρτήσει του χρόνου



Εικόνα 22. Διάγραμμα της πίεσης συναρτήσει του χρόνου με τα στάδια της οξείδωσης

IV.2.2 Διαδικασία

Αρχικά, ανάβουμε τη συσκευή και ανοίγουμε την παροχή του οξυγόνου. Με τη βοήθεια σύριγγας παίρνουμε 5ml δείγματος και το εισάγουμε στο δοχείο όπου θα οξειδωθεί. Στη συνέχεια, βιδώνουμε το καπάκι για να κλείσουμε το δοχείο του δείγματος ερμητικά και κατεβάζουμε την ασφάλεια και το μονωτικό κάλυμμα. Το δοχείο κατόπιν γεμίζει με οξυγόνο μέχρι να φτάσει πίεση 700kPa σε θερμοκρασία δωματίου, αδειάζει και ξαναγεμίζει με οξυγόνο μέχρι τα 700kPa ώστε να μειωθεί η πιθανότητα ύπαρξης αέρα στο δοχείο οξείδωσης και να ξεκινήσει η θέρμανση του δείγματος στους 140°C. Αφού ο όγκος του δοχείου παραμένει σταθερός η αύξηση της θερμοκρασίας προσδίδει ενέργεια με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης. Η συσκευή καταγράφει συνέχεια τη θερμοκρασία και την πίεση στο δοχείο οξείδωσης και όταν παρατηρηθεί πτώση πίεσης 10% από την μέγιστη πίεση η μέτρηση τελειώνει. Μετά το πέρας της μέτρησης καταγράφουμε τον χρόνο της μέτρησης και περιμένουμε να μειωθεί η θερμοκρασία της συσκευής στους 25-26 °C. Στη συνέχεια, κάνουμε αποσυμπίεση στο μηχάνημα και μεταφέρουμε τη μέτρηση στον ηλεκτρονικό υπολογιστή με τον οποίο επικοινωνεί η συσκευή. Τέλος, απασφαλίζουμε το μονωτικό κάλυμμα και ξεβιδώνουμε το καπάκι. Αφού αφαιρέσουμε το οξειδωμένο δείγμα, καθαρίζουμε το δοχείο του δείγματος με αιθανόλη και διαβιβάζουμε σε αυτό οξυγόνο ώστε να μην μείνουν υπολείμματα από τον διαλύτη.

IV.2.3 Αντιδραστήρια και υλικά

- Αιθανόλη ελάχιστης καθαρότητας 94% για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων της οξείδωσης από το δοχείο δείγματος.
- Οξυγόνο, εμπορικά διαθέσιμο ξηρό οξυγόνο ελάχιστης καθαρότητας 99,6%.
- Ειδικό καθαριστικό πανί για ευαίσθητες επιφάνειες ώστε να μην χαραχθεί το καπάκι και το δοχείο δείγματος.
- Φλάντζα
- Υγρό για τη βαθμονόμηση της θερμοκρασίας.

Η επαναληψιμότητα r για τη συγκεκριμένη συσκευή δεν έχει οριστεί ακόμη. Μια καλή προσέγγιση της είναι $r=2,4$ min.

Για την αναπαραγωγιμότητα ακόμη δεν υπάρχουν δεδομένα, αν και αναμένονται το επόμενο διάστημα.

[1, 12, 16]

V. ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Για πάνω απο 80 χρόνια τα αντιοξειδωτικά έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της οξειδωσης του βιοντήζελ. Η χρήση αντιοξειδωτικών δεν σταματάει την οξειδωση, αλλά καθυστερεί την έναρξή της σε σημαντικό βαθμό. Τα αντιοξειδωτικά περιέχουν εξαιρετικά ασταθή υδρογόνα όπου είναι πιο εύκολο να αφαιρεθούν απο μία ρίζα υπεροξυ σε σχέση με το υδρογόνο των μεθυλεστέρων. Θα πρέπει να σημειωθεί οτι οι φαινόλες γίνονται κινόνες ή αντιδρούν με μία ρίζα. Το προκύπτον αντιοξειδωτικό είναι είτε σταθερό ή αντιδρά περαιτέρω για να σχηματίσει ένα σταθερό μόριο ώστε να διακόψει την αλυσιδωτή αντίδραση της οξειδωσης.

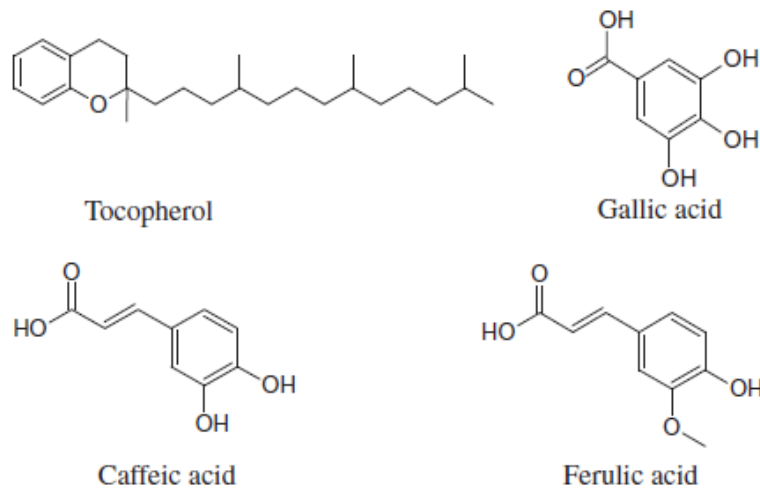
Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν συστηματικά δείξει οτι είναι περισσότερο αποτελεσματικά απο τα φυσικά καθώς μικρότερη δόση (περίπου 17 φορές μικρότερη) χρειάζεται για την επίτευξη των προδιαγραφών στο Rancimat σύμφωνα με τους Liang κ.α.. Αποτελεσματικές συγκεντρώσεις των αντιοξειδωτικών φαίνεται να είναι συνήθως μεταξύ 200 – 1000ppm εξαρτώμενες απο το είδος του καυσίμου, αλλά και το είδος της μεθόδου προσδιορισμού της σταθερότητάς του. Γενικά όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού τόσο αυξάνεται και η δραστηριότητά του. Σύμφωνα με έρευνα του Dunhse χαμηλές συγκεντρώσεις (<1000ppm) η δραστηριότητα του προσθέτου αυξανόταν σε μεγαλύτερο βαθμό απ'οτι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (2000 – 5000ppm). Η μεγάλη διαφορά στη χημική δομή των εστέρων και των μη πολικών υδρογονανθράκων παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα των φαινολικών αντιοξειδωτικών. Επιπλέον, η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται απο την ποσότητα σε φυσικά αντιοξειδωτικά, αλλά και τις συνθήκες αποθήκευσης του καυσίμου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ορισμένα αντιοξειδωτικά χάνουν την αντιοξειδωτική τους ικανότητα μετά απο κάποιο χρόνο αποθήκευσης. Προηγούμενες μελέτες μας υποδεικνύουν οτι τα αντιοξειδωτικά έχουν θετικό αντίκτυπο στην αύξηση της περιόδου επαγωγής και στην επίτευξη της προδιαγραφής των διαφόρων βιοντήζελ. Επιπλέον, μπορεί να υπάρξει συνέργεια μεταξύ 2 ή περισσότερων αντιοξειδωτικών που επηρεάζει και αυτή με τη σειρά της την αποτελεσματικότητά τους. Τέλος, έρευνες έχουν δείξει και ανταγωνιστική σχέση μεταξύ αντιοξειδωτικών. Πιο συγκεκριμένα, ανταγωνιστική σχέση έχει παρατηρηθεί όταν ένα πιο αποτελεσματικό μόριο αντιοξειδωτικού αναγεννά ένα λιγότερο αποτελεσματικό. Οι Peyrat – Maillard κ.α. παρατήρησαν ανταγωνιστικά φαινόμενα μεταξύ διμερών μιγμάτων αντιοξειδωτικών α – τοκοφερόλης/καφεϊκού οξέους, κατεχίνης/καφεϊκού οξέους και καφεϊκού οξέους/κερσετίνης οι οποίοι απέδωσαν αυτή τη συμπεριφορά στον πιθανό σχηματισμό ενός σταθερού μοριακού σύμπλοκου και σε έναν μηχανισμό αναγέννησης μεταξύ των αντιοξειδωτικών. Επίσης, έχει παρατηρηθεί οτι η προσθήκη αντιοξειδωτικού αμινικού τύπου κάποιες φορές οδηγεί σε αποσταθεροποίηση εξαιτίας και πάλι των πολύπλοκων ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φυσικών αντιοξειδωτικών που βρίσκονται ήδη στο καύσιμο.

[1, 18–22, 25, 26]

V.1 Φυσικά αντιοξειδωτικά

Μερικά απο τα πιο συχνά φυσικά αντιοξειδωτικά που βρίσκονται στα φυτικά έλαια είναι οι τοκοφερόλες, τοκοτριενόλες (4 ισομερή για την καθεμία, α, β, γ και δ), στερόλες και φαινολικά οξέα όπως το κινναμικό οξύ και παράγωγά του όπως το κουμαρικό, καφεϊκό και φερουλικό οξύ. Η ποσότητα ενός ελαίου σε φυσικά αντιοξειδωτικά επηρεάζεται απο τις δυλιστηριακές διεργασίες και απο τη μέθοδο παραγωγής του βιοντήζελ. Διεργασίες παραγωγής που περιλαμβάνουν δυλιστηριακό στάδιο για εξευγενισμό των μεθυλεστέρων μπορεί να αφήσουν ελάχιστη ή και καμία ποσότητα φυσικών αντιοξειδωτικών. Έλαια τα οποία δεν έχουν επεξεργαστεί στο δυλιστήριο και διατηρούν την αρχική ποσότητα τους σε φυσικά αντιοξειδωτικά έχουν καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα απο τα αντίστοιχα επεξεργασμένα έλαια, αλλά δεν πληρούν βασικές προδιαγραφές καυσίμων, όπως ιξώδες και πυκνότητα.

[5, 21]



Εικόνα 23. Δομή φυσικών αντιοξειδωτικών

Ερευνητές έχουν μελετήσει την πιθανότητα αντικατάστασης των συνθετικών αντιοξειδωτικών από φαινολικές ενώσεις που συναντώνται ευρέως στη φύση. Οι ενώσεις αυτές είναι καλά φυσικά αντιοξειδωτικά και μπορούν να αποτρέψουν την οξειδωτική υποβάθμιση των πολυακόρεστων ελεύθερων λιπαρών οξέων. Ανάμεσα σε αυτές τις ενώσεις είναι το καφεϊκό και φερουλικό οξύ που αναγνωρίζονται ευρέως ως φυσικά αντιοξειδωτικά.

[23]

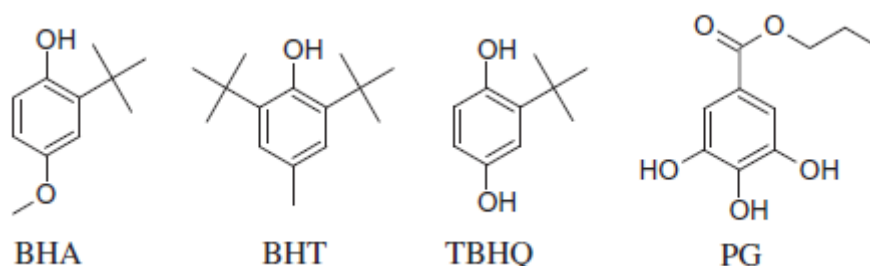
Οι Kowalski κ.α. παρατήρησαν την ικανότητα του καφεϊκού οξέος στην αναστολή της οξείδωσης του λινολεϊκού οξέος ελαίων διαφορετικών πρώτων υλών (καλαμπόκι, κουκούτσι από σταφύλι, φιστίκι, σόγια, κράμβη, σουσάμι) κατά την αποθήκευση και τη θέρμανσή τους. Η αντιοξειδωτική του ικανότητα εξαρτιόταν από την πρώτη ύλη του ελαίου με το έλαιο από κουκούτσι σταφυλιού να έχει την καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά. Οι Marinov κ.α. έδειξαν τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες του καφεϊκού οξέος και του χλωρογενικού οξέος κατά την αυτοοξείδωση ηλιελαίου. Οι Reblon κ.α. παρατήρησαν πως η αντιοξειδωτική δραστηριότητα του καφεϊκού και του φερουλικού οξέος στο χοιρινό λίπος μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το καφεϊκό οξύ παρουσίασε μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από το φερουλικό στους 150°C. Οι Σάντος κ.α. μελέτησαν το αντιοξειδωτικό προφίλ του καφεϊκού οξέος σε βιοντήζελ από σογιέλαιο επιμολυσμένο με μέταλλα και συνέκριναν την αποτελεσματικότητά του σε σχέση με την αντίστοιχη των συνθετικών αντιοξειδωτικών BHT και TBHQ. Η επιμόλυνση από μέταλλα οδήγησε σε σημαντική μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ. Το μειονέκτημα αυτό ξεπεράστηκε όταν μικρή ποσότητα καφεϊκού οξέος (500mg/L) ήταν παρούσα στο βιοκαύσιμο, που οδήγησε σε χρόνους επαγωγής μεγαλύτερους από 6 ώρες. Οι Luo κ.α. εκτίμησαν την δραστηριότητα του φερουλικού, καφεϊκού και άλλων αντιοξειδωτικών προσθέτων για αύξηση της οξειδωτικής σταθερότητας βιοντήζελ από σογιέλαιο. Το καφεϊκό οξύ παρουσίασε υψηλότερη απόδοση σε εύρος συγκεντρώσεων από 500 έως 1500ppm. Επιπλέον, έρευνες έχουν δείξει ότι παράγωγα του κινναμικού οξέος, όπως είναι το p-κουμαρικό, φερουλικό και το καφεϊκό οξύ, εκτός από την αντιοξειδωτική τους ικανότητα έχουν και αντιμικροβιακή και αντιμυκητιακή δράση. Αυτό τα καθιστά ιδιαίτερα σημαντικά για τη χρήση τους στην αντιμετώπιση της υποβάθμισης της ποιότητας του βιοντήζελ, καθώς το συγκεκριμένο καύσιμο εκτός από ευαίσθητο στην οξείδωση είναι επιρρεπές και στη μικροβιακή μόλυνση λόγω της ευκολίας με την οποία προσλαμβάνει νερό. [19, 27, 28]

V.2 Συνθετικά αντιοξειδωτικά

Οι δύο πιο συχνοί τύποι αντιοξειδωτικών είναι οι φαινολικοί και οι αμινικοί. Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά, που γενικά χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται 100 – 200ppm, έχουν διαφορετική διαλυτότητα και αποτελεσματικότητα. Για παράδειγμα, η propylgallate (PG)

έχει καλύτερη διαλυτότητα από τα butylatedhydroxytoluene (BHT), tert – butylhydroquinone (TBHQ), butylatedhydroxyanisole (BHA). Άλλα συνθετικά αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται συχνά είναι τα pyrogallol (PA), 4-tertbutylcatechol (TBC) και 2,5 di-tert-butylhydroquinone (DTBHQ). Διαφορετικά συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν διαφορετική επίδραση στο βιοντήζελ, ανάλογα με τις πρώτες ύλες, χωρίς να επηρεάζονται ιδιότητες του καυσίμου όπως το ιξώδες, το σημείο ψυχρής ροής, πυκνότητα, υπόλειμμα άνθρακα και θειική τέφρα. Μόνο ο αριθμός οξύτητας δείχνει να επηρεάζεται ελάχιστα μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών. Η αποτελεσματικότητα των TBHQ, PG, PA μπορεί να εξηγηθεί από την μοριακή τους δομή. Αυτά τα πρόσθετα έχουν 2 ομάδες OH στον αρωματικό δακτύλιο τους, ενώ και το BHT και το BHA έχουν από ένα. Έτσι, σύμφωνα με την ηλεκτραρνητικότητα, τα TBHQ, PG, PA προσφέρουν περισσότερες θέσεις για το σχηματισμό ένωσης μεταξύ ελεύθερης ρίζας και αντιοξειδωτικού σταθεροποιώντας την αλυσίδα του εστέρα. Άλλος ένας λόγος για την χειρότερη αποτελεσματικότητα των BHT και BHA είναι η σχετικά υψηλή πτητικότητα, που ειδικά στις συνθήκες διεξαγωγής της οξείδωσης σύμφωνα με την μέθοδο Rancimat αρκετό από το πρόσθετο μπορεί να χαθεί στα αρχικά στάδια της μέτρησης. [1, 5, 21]

Αν και το TBHQ αυξάνει την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ σε μεγάλο βαθμό, η συμπεριφορά του όταν χρησιμοποιήθηκε σε μίγμα ντήζελ/βιοντήζελ παρατηρήθηκε πως ήταν κακή και μάλιστα ο χρόνος επαγωγής του μίγματος χωρίς αντιοξειδωτικό ήταν μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του μίγματος με χρήση του συγκεκριμένου προσθέτου. Αντιθέτως, τα αντιοξειδωτικά PG και PA είχαν καλή συμπεριφορά και στο καθαρό βιοντήζελ και σε μίγμα ντήζελ/βιοντήζελ. Τα αντιοξειδωτικά BHT και BHA είχαν την χειρότερη απόδοση στο καθαρό βιοντήζελ, αλλά και τα δύο οδήγησαν όλα τα μίγματα σε υψηλότερη σταθερότητα. [24]



Εικόνα 24. Δομή συνθετικών αντιοξειδωτικών

Ένα από τα προβλήματα που έχει παρατηρηθεί, όπως προαναφέρθηκε, κατά τη χρήση ορισμένων συνθετικών προσθέτων είναι η εξάτμισή τους στα αρχικά στάδια της μέτρησης. Πιο συγκεκριμένα, τα BHT και BHA, σύμφωνα με το θερμικό προφίλ τους, παρουσιάζουν πρόβλημα στον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας σύμφωνα με τη μέθοδο Rancimat σε θερμοκρασία 110°C. Η πτητικότητα και η αστάθεια των συνθετικών αντιοξειδωτικών σε υψηλές θερμοκρασίες έχει στρέψει την βιομηχανία στην εξέταση χρήσης φυσικών αντιοξειδωτικών ως εναλλακτική λύση. [23]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ (ΜΕΡΟΣ Α3)

1. Α. Δεληγιάννης, “Διευρέυση παραμέτρων παραγωγής βιοντήζελ”, διδακτορική διατριβή, (2013), pp. 144-146, 203, 210.
2. Γ. Ντόντος, “Επιπτώσεις ανανεώσιμων υποκαταστατών στη λιπαντική ικανότητα, την οξειδωτική συμπεριφορά και το μικροβιακό φορτίο των πετρελαιοειδών”, διδακτορική διατριβή, (2013), pp. 18-19.
3. Γ. Καραβαλάκης, “Βελτιστοποίηση παραγωγής βιοντήζελ και επιπτώσεις στις εκπομπές οχημάτων”, διδακτορική διατριβή, (2009), pp. 129-133.
4. Karavalakis, Stournas, Karonis, “Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends”, *Fuel*, 89, (2009), pp. 2483 - 2489.
5. Karavalakis, Hilari, Glvalou, Karonis, Stournas, “Storage ability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants”, *Fuel and Energy*, 36, (2010), pp. 369-374.
6. Pullen, Saeed, “An overview on biodiesel oxidation stability”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, (2012), pp. 5924 - 5950.
7. Jakeria et al., “Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, (2014), pp. 154-163.
8. Batts et al., “A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil”, *Energy Fuels*, 5, (1991), pp. 2-21.
9. Liang et al., “The organic composition of diesel particulate matter, diesel fuel and engine oil of a non – road diesel generator”, *Journal Environ. Monit.*, 7, (2005), 983-988.
10. European Standard EN 590, “Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods”, (2009), pp. 3.
11. Beck et al., “Investigation of the effect of detergent – dispersant additives on the oxidation stability of biodiesel, diesel fuel and their blends”, *Biomass and Bioenergy*, 66, (2014), pp. 328-336.
12. Araujo et al., “A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration”, *Fuel Processing Technology*, 90, (2009), pp. 1272-1277.
13. Deligiannis, Anastasakos, “Effectiveness of Various Phenolic Compounds (Commercial and Non – Commercial) on Biodiesel Oxidation Stability”, *SAE International*, (2012), pp. 1-10.
14. ASTM International, “Standard Test Method for Oxidation Stability of Spark Ignition Fuel – Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)”, Designation: D7525 – 09.
15. Automotive Fuels – Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel – Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method, European Standard EN 15751, (2009).
16. Petrotest, “PetroOXY, Fully automated oxidation stability tester according to ASTM D7525, ASTM D7545, EN16091”, pp. 1-8.
17. Botella et al., “Oxidation stability of biodiesel fuel and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability”, *Frontiers in Chemistry*, Vol. 2, Article 43, (2014), pp. 1-7.
18. Dinkov, et al., “Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability”, *Fuel*, 88, (2009), 732-737.
19. Damasceno et al., “Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage”, *Fuel*, 107, (2012), pp. 641-646.
20. Liang et al., “The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel”, *Fuel*, 85, (2006), pp. 867-870.
21. Knothe, “Some aspects of biodiesel oxidative stability”, *Fuel Processing Technology*, 88, (2007), pp. 669-677.
22. Dunn, “Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)”, *Fuel Processing Technology*, 86, (2005), pp. 1071-1085.
23. Santos et al., “Commercial antioxidants and thermal stability evaluations”, *Fuel*, 97, (2012), pp. 638-643.

24. Karavalakis, Stournas, Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends, *Energy and Fuels*, 24, (2010), pp. 3682-3686.
25. Focke et al., "The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel", *Fuel*, 94, (2011), pp. 227-233.
26. Fattah et al., "Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, (2014), pp. 356-370.
27. Nowacka et al., "Analysis of phenolic constituents, antiradical and antimicrobial activity of edible mushrooms growing wild in Poland", *Food Science and Technology*, (2014), pp. 1-6.
28. Sadeghi et al., "Antifungal cinnamic acid derivatives from Persian leek", *Phytochemistry letters*, 6, (2013), pp. 360-363.

ΜΕΡΟΣ Β΄ : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

VI. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η μελέτη της αποτελεσματικότητας τριών αντιοξειδωτικών (I, II και III) σε μίγματα διαφόρων ντήζελ/βιοντήζελ. Τα μίγματα που μελετήθηκαν ήταν τα παρακάτω:

- ΒιοντήζελΕΙin – ΝτήζελStraight Run (SR) (B7)
- ΒιοντήζελΕΙin – ΝτήζελStraight Run (SR) (B10)
- ΒιοντήζελΕΙin – ΝτήζελHydro Treating(HT) (B7)
- ΒιοντήζελΕΙin – ΝτήζελHydro Treating(HT) (B10)
- ΒιοντήζελΕΙin – ΝτήζελHydro Cracking (HC) (B7)
- ΒιοντήζελΕΙin – ΝτήζελHydro Cracking (HC) (B10)

Για καθένα απο τα παραπάνω μίγματα μετρήθηκε η οξειδωτική τους σταθερότητα για 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών, 50, 100, 200, 400, 600, 1000ppm.

VII. ΠΡΟΦΙΛ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΒΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

VII.1 Καύσιμα βάσης

Τα καύσιμα βάσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τρία πετρέλαια και ένα βιοντήζελ. Τα πετρέλαια προμηθεύτηκαν απο τα Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε., ενώ το βιοντήζελ απο την Ελίν Βιοκαύσιμα Α.Ε.. Αναλυτικά στοιχεία για όλα τα καύσιμα παρουσιάζονται παρακάτω.

Το δελτίο ανάλυσης του βιοντήζελ της Ελίν που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων με τα αντίστοιχα ντήζελ παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 1. Δελτίο ανάλυσης βιοντήζελ Ελίν

| Ανάλυση | Chemical-Physical Tests | Μονάδες Units | Μέθοδος Method | Αποτέλεσμα Results |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|
| Πυκνότητα (15° C) | Density (15° C) | kg/m ³ | EN ISO 3675 | 884,22 |
| Ιξώδες (40 °C) | Viscosity (40 °C) | mm ² /s | EN ISO 3104 | 4,29 |
| C.F.P.P. | C.F.P.P. | ° C | EN-116 | -10 |
| Νερό (K-F) προϊόντος | Water (K-F) in product | ppm-w | ISO-12937 | 84 |
| Σταθερότητα στην οξείδωση 110° C | Oxidation stability, 110° C | hr | ISO-14112 | 1.6 |
| Petroxy | | min | prEN 16091 | 10,26 |
| Σημείο ανάφλεξης (P-M) | Flash point (P-M) | ° C | ASTM D - 93 | 124 |
| Οξύτητα | Acid value | mg KOH/g | EN-14104 | 0,29 |
| Μεθυλεστέρες | Methyl-esters | % w/w | EN-14103 | 98,3 |
| Μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος | Linolenic acid methyl- esters | % w/w | EN-14103 | 0,28 |
| Μονογλυκερίδια | Monoglycerides | % w/w | EN-14105 | 0,649 |
| Διγλυκερίδια | Diglycerides | % w/w | EN-14105 | 0,257 |
| Τριγλυκερίδια | Triglycerides | % w/w | EN-14105 | 0,193 |
| Ελεύθερη γλυκερόλη | Free glycerol | % w/w | EN-14105 | 0,0057 |
| Ολική γλυκερόλη | Total glycerol | % w/w | EN-14105 | 0,229 |
| Μεθανόλη | Methanol content | % w/w | EN-14110 | 0,06 |

Το ντήζελ **HC** είναι προϊόν έντονης υδρογονοπυρόλυσης του οποίου η σύσταση παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2. Σύσταση ντήζελ HC

| | |
|---------------------------|-------|
| Παραφίνες | 25,13 |
| Ολεφίνες και κυκλοαλκάνια | 70,63 |
| Μονο αρωματικά | 2,65 |
| Δι αρωματικά | 0,00 |
| Πολυαρωματικά | 0,00 |
| Άλλα | 1,59 |

Το ντήζελ **SR** είναι αποθειωμένο gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης και περιέχει δισουλφιδικά τα οποία δρουν ως φυσικό αντιοξειδωτικό. Αναλυτικά η σύστασή του παρουσιάζεται παρακάτω.

Πίνακας 3. Σύσταση ντήζελ SR

| | |
|---------------------------|-------|
| Παραφίνες | 39,29 |
| Ολεφίνες και κυκλοαλκάνια | 50,44 |
| Μονοαρωματικά | 9,24 |
| Δι αρωματικά | 0,78 |
| Πολυαρωματικά | 0,01 |
| Άλλα | 0,24 |

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται αναλυτικά η σύσταση σε αρωματικά για καθένα από τα ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 4. Σύγκριση σύστασης αρωματικών ενώσεων για τα ντήζελ HC, SR, HT

| Αρωματικά | HC | SR | HT |
|-----------------|------|-------|-------|
| Μόνο | 6,01 | 20,24 | 25,06 |
| Δυ | 0,37 | 3,10 | 1,32 |
| Τρι+ | 0,1 | 0,33 | 0,05 |
| Πολυ | 0,47 | 3,43 | 1,37 |
| Συνολικά | 6,48 | 23,67 | 26,42 |

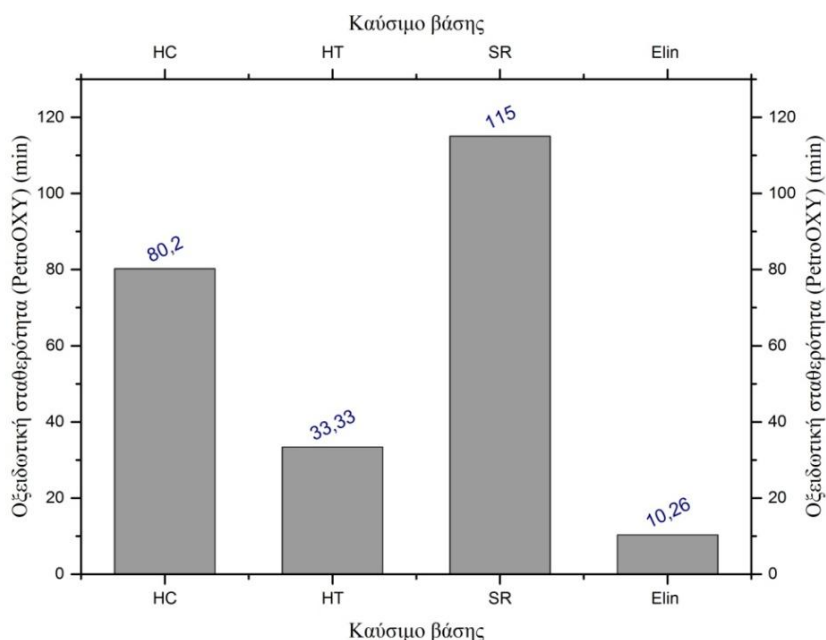
Το δελτίο ανάλυσης για όλα τα ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5. Δελτίο ανάλυσης ντήζελ βάσης

| Ιδιότητα | Μονάδες | ULSD (H/C) | ULSD (H/T) | ULSD (S/R) | Μέθοδος |
|------------------------|--------------------|------------|------------|------------|-------------|
| Κ. Ιξώδες @ 40°C | mm ² /s | 4.15 | 3.07 | 3.72 | EN 3104 |
| Πυκνότητα @ 15 °C | kg/m ³ | 827.2 | 835.5 | 836.4 | EN 3675 |
| Περιεκτικότητα σε θείο | mg/kg | <1 | 9.4 | 9 | EN 20846 |
| Περιεκτικότητα σε νερό | mg/kg | 12 | 149 | 100 | EN 12937 |
| Σημείο Ανάφλεξης | °C | 86 | 83.5 | - | EN ISO 2719 |
| C.F.P.P. | °C | -14 | -5 | - | EN 116 |

| Απόσταξη | | °C | | | EN 3405 |
|---|------------|-----|------|------|---------------|
| IBP | | 207 | 201 | 197 | |
| 10% | | 246 | 227 | 238 | |
| 20% | | 258 | 240 | 253 | |
| 50% | | 296 | 270 | 282 | |
| 65% | | 316 | 287 | 296 | |
| 85% | | 342 | 318 | 321 | |
| 90% | | 349 | 330 | 333 | |
| 95% | | 357 | 348 | 353 | |
| FBP | | 364 | 372 | 367 | |
| Ανάκτηση (%) | | - | 97.2 | 97.8 | |
| Ανάκτηση 250 °C | %v/v | - | 29.2 | - | |
| Ανάκτηση 350 °C | %v/v | - | 95.4 | - | |
| Δείκτης κετανίου | - | 65 | 55 | 57 | EN 4264 |
| Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος | (κατάταξη) | 1A | 1A | 1A | EN ISO 2160 |
| Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες | mg/kg | 0.5 | 1.4 | 3.4 | EN 12916 |
| Λιπαντική Ικανότητα, WS 1.4 | µm | 504 | - | 496 | CEC F-06-A-96 |

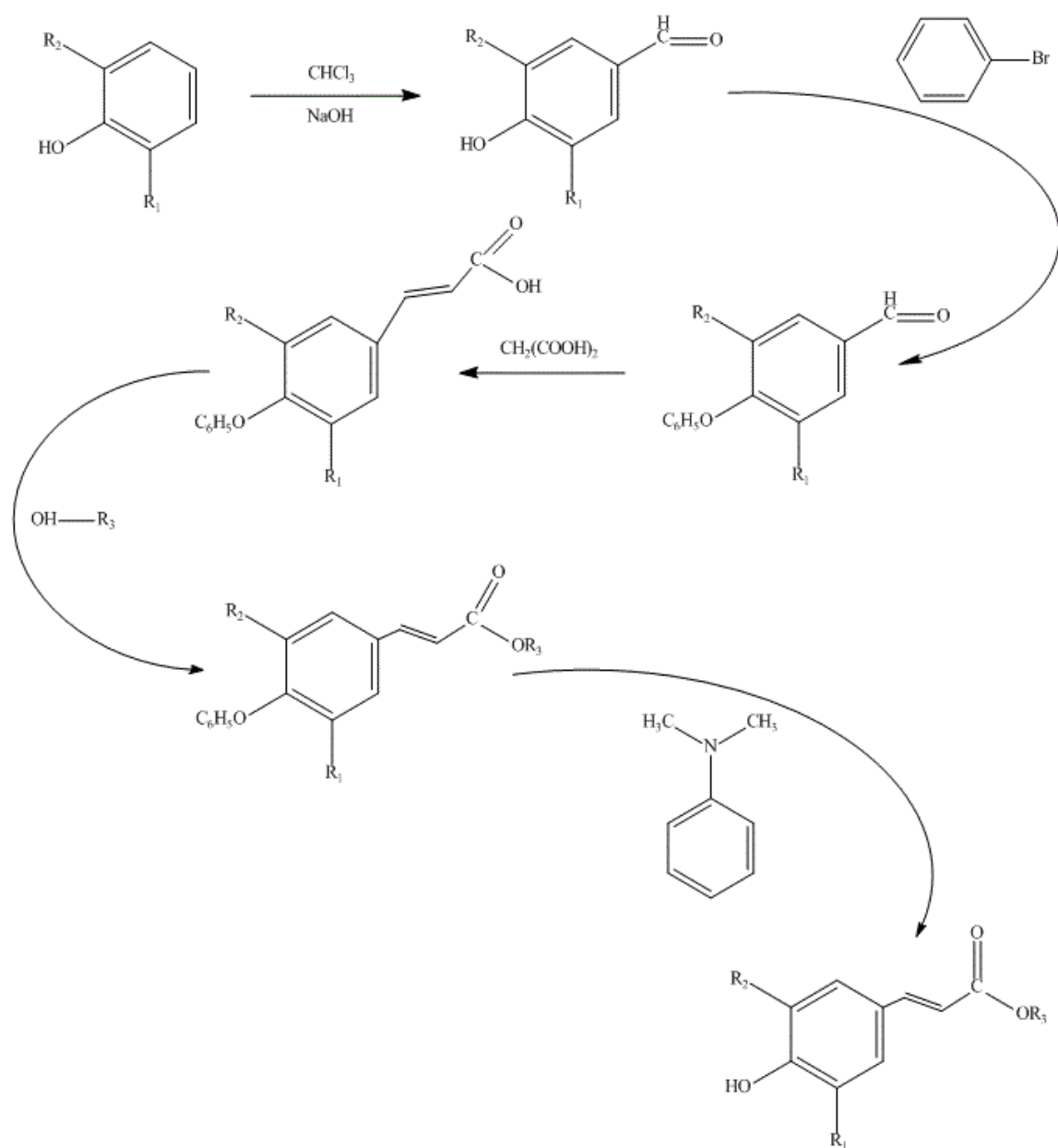
Τα αποτελέσματα μέτρησης της οξειδωτικής σταθερότητας όλων των καυσίμων βάσης με τη μέθοδο PetroOXY παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 25. Οξειδωτική σταθερότητα καυσίμων βάσης (PetroOXY)

VII.2 Αντιοξειδωτικά

Και τα τρία αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία είχαν παρασκευαστεί στο εργαστήριο και ήταν παράγωγα του κιναμικού οξέους. Τα δύο από αυτά προέρχονται από την παρακάτω σειρά αντιδράσεων:

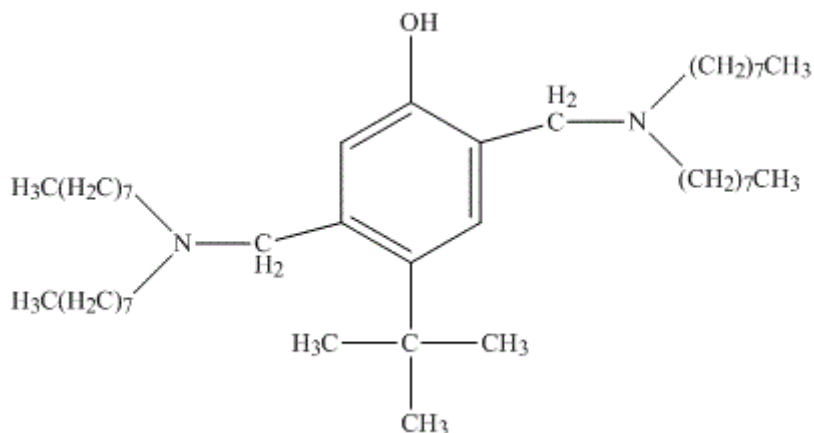


Εικόνα 26. Σειρά αντιδράσεων παρασκευής αντιοξειδωτικών

Όπου για το **αντιοξειδωτικό I**: $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_4\text{H}_9$

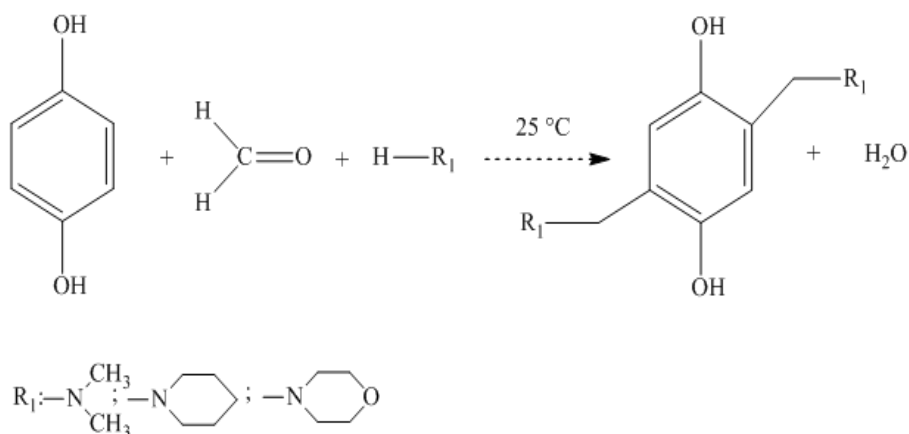
και για το **αντιοξειδωτικό III**: $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$

Το **αντιοξειδωτικό II** ήταν το 4-*tert*-butyl-2,5-bis (dioctylamino)-1- benzenol.



Εικόνα 27. Αντιοξειδωτικό II - *tert*-butyl-2,5-bis (dioctylamino)-1- benzenol

Το συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό δεν προκύπτει απο την σειρά αντιδράσεων της εικόνας 26, αλλά απο την παρακάτω αντίδραση που βασίζεται στην πατέντα «US patent 4322304 - Bis(disubstituted aminomethyl) phenols as ashless hydrocarbon additives, mar. 30, 1982».



Εικόνα 28. Αντίδραση παραγωγής *tert*-butyl-2,5-bis (dioctylamino)-1- benzenol

Διαλυτότητα αντιοξειδωτικών

Κατά την παρασκευή των πυκνών διαλυμάτων βιοντήζελ απο τα οποία προέκυψαν τα δείγματα της διπλωματικής εργασίας παρατηρήθηκαν διαφορές στη διαλυτότητα των συγκεκριμένων αντιοξειδωτικών στο βιοντήζελ βάσης. Πιο συγκεκριμένα,

- Το αντιοξειδωτικό I κατάφερε να διαλυθεί στο καύσιμο με ήπια θέρμανση και ανάδευση για χρονικό διάστημα 10 περίπου λεπτών.
- Το αντιοξειδωτικό II ήταν το πιο διαλυτό απο τα τρία και δεν χρειαζόταν σχεδόν καθόλου θέρμανση, παρά μόνο ήπια ανάδευση για 15 περίπου λεπτά.
- Το αντιοξειδωτικό III χρειαζόταν για πλήρη διάλυση περίπου 40 λεπτά ήπιας θέρμανσης και ανάδευσης. Στο συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό να σημειωθεί οτι στην πρώτη προσπάθεια παρασκευής πυκνού διαλύματος είχε παρατηρηθεί δυσκολία κατά τη διάλυση, πάνω απο 1 ώρα έως την πλήρη διάλυση, που αποδόθηκε στη συνέχεια όμως σε ανομοιογένεια του συγκεκριμένου δείγματος.

Συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών

Η αποτελεσματικότητα των τριών αντιοξειδωτικών μελετήθηκε για εξι συγκεντρώσεις (50, 100, 200, 400, 600, 1000ppm) που υπολογίζονταν στην ποσότητα του βιοντήζελ του μίγματος και όχι στην συνολική ποσότητα του μίγματος. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι για συγκεντρώσεις κάτω των 350ppm το αντιοξειδωτικό στο μίγμα χαρακτηρίζεται ως πρόσθετο, ενώ για συγκεντρώσεις άνω των 350ppm αποτελεί συστατικό του μίγματος.

VIII. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Παρουσιάζονται συνοπτικά τα υλικά/όργανα και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, καθώς επίσης εξηγείται λεπτομερώς ο τρόπος παρασκευής των δειγμάτων προς μέτρηση.

Υλικά/Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των δειγμάτων ήταν τα παρακάτω:

- Ζυγός ακριβείας
- Σπαθίδα
- Ποτήρια ζέσεως
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Θερμαντική συσκευή
- Σύριγγες
- Δοκιμαστικοί σωλήνες

Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των δειγμάτων ήταν τα παρακάτω:

- Καύσιμα βάσης (Ντήζελ HT, ντήζελ SR, ντήζελ HC, βιοντήζελ Ελιν)
- Αντιοξειδωτικά (I, II, III)

Προετοιμασία δειγμάτων

Για την παρασκευή των δειγμάτων βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών διαφόρων συγκεντρώσεων αρχικά παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα 2000ppm βιοντήζελ για καθένα από τα αντιοξειδωτικά. Πιο συγκεκριμένα, με χρήση του ζυγού ακριβείας ζυγίστηκαν 0,03g προσθέτου και προστέθηκαν 15g καθαρού βιοντήζελ. Από το πυκνό διάλυμα παρασκευάστηκαν και οι 6 απαιτούμενες συγκεντρώσεις μέσω αραιώσης για τη μελέτη του αντιοξειδωτικού στο βιοντήζελ. Η απαιτούμενη ποσότητα μιγμάτων βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών για μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας και από τις δύο μεθόδους υπολογίστηκε στα 10g ανά συγκέντρωση, καθώς 3g απαιτούνται για τη μέθοδο του Rancimat και 5ml για τη μέθοδο του PetroOXY. Οι αραιώσεις που έγιναν για την παρασκευή των 10g παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6. Μεθολογία παρασκευής μιγμάτων βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών

| Συγκέντρωση (ppm) | Μεθολογία παρασκευής μέσω αραιώσης (βιοντήζελ) |
|-------------------|--|
| 50 | $=C_1 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,25\text{g πυκνού}$ |
| 100 | $=C_2 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,5\text{g πυκνού}$ |
| 200 | $=C_3 * m / C_{\text{πυκνού}} = 1\text{g πυκνού}$ |
| 400 | $=C_4 * m / C_{\text{πυκνού}} = 2\text{g πυκνού}$ |
| 600 | $=C_5 * m / C_{\text{πυκνού}} = 3\text{g πυκνού}$ |
| 1000 | $=C_6 * m / C_{\text{πυκνού}} = 5\text{g πυκνού}$ |

Όπου $C_{1,2,\dots,6}$ οι επιθυμητές συγκεντρώσεις του δείγματος, m η μάζα του δείγματος ($m=10\text{g}$) και $C_{\text{πυκνού}} = 2000\text{ppm}$.

Για την παρασκευή των μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών η απαιτούμενη ποσότητα κάθε δείγματος υπολογίστηκε στα 15g (7,5g για τη μέθοδο του Rancimat και 5ml για το PetroOXY). Αρχικά, παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα 2000ppm ποσότητας 5g απο τα οποία μέσω αραιώσης παρασκευάστηκαν οι συγκεντρώσεις του βιοντήζελ στο τελικό μίγμα ντήζελ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικού σύμφωνα με το παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7. Μεθολογία παρασκευής μιγμάτων 7% ντήζελ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών

| Συγκέντρωση (ppm) | Μεθολογία παρασκευής μέσω αραιώσης (7%) |
|-------------------|---|
| 50 | $=C_1 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,02625\text{g πυκνού}$ |
| 100 | $=C_2 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,0525\text{g πυκνού}$ |
| 200 | $=C_3 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,105\text{g πυκνού}$ |
| 400 | $=C_4 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,21\text{g πυκνού}$ |
| 600 | $=C_5 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,315\text{g πυκνού}$ |
| 1000 | $=C_6 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,525\text{g πυκνού}$ |

Όπου $C_{1,2,\dots,6}$ οι επιθυμητές συγκεντρώσεις του δείγματος, m η μάζα του βιοντήζελ του τελικού δείγματος για αναλογία 7% ($m=0,07*15=1,05\text{g}$) και $C_{\text{πυκνού}} = 2000\text{ppm}$.

Μετά το ζύγισμα της απαραίτητης ποσότητας πυκνού για κάθε συγκέντρωση και την προσθήκη του βιοντήζελ έως το βάρος του 1,05g προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα απο το κάθε ντήζελ έως το τελικό βάρος των 15g.

Αντιστοίχως παρασκευάστηκαν και τα δείγματα για την αναλογία 10%.

Πίνακας 8. Μεθολογία παρασκευής μιγμάτων 10% ντήζελ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών

| Συγκέντρωση (ppm) | Μεθολογία παρασκευής μέσω αραιώσης (10%) |
|-------------------|--|
| 50 | $=C_1 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,0375\text{g πυκνού}$ |
| 100 | $=C_2 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,075\text{g πυκνού}$ |
| 200 | $=C_3 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,15\text{g πυκνού}$ |
| 400 | $=C_4 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,3\text{g πυκνού}$ |
| 600 | $=C_5 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,45\text{g πυκνού}$ |
| 1000 | $=C_6 * m / C_{\text{πυκνού}} = 0,75\text{g πυκνού}$ |

Όπου $C_{1,2,\dots,6}$ οι επιθυμητές συγκεντρώσεις του δείγματος, m η μάζα του βιοντήζελ του τελικού δείγματος για αναλογία 10% ($m=0,1*15=1,5\text{g}$) και $C_{\text{πυκνού}} = 2000\text{ppm}$.

ΙΧ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

Αρχικά, πριν την μελέτη της συμπεριφοράς των αντιοξειδωτικών στα επιλεγμένα μίγματα, ντήζελ/βιοντήζελ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας σε δείγματα βιοντήζελ στις συγκεντρώσεις που είχαν αρχικά επιλεχθεί για τα μίγματα. Έτσι, μπορούμε να συγκρίνουμε τη συμπεριφορά των αντιοξειδωτικών στο σκέτο βιοντήζελ και στη συνέχεια στα μίγματα του συγκεκριμένου βιοντήζελ με τα τρία επιλεγμένα εμπορικά ντήζελ.

Ο προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Rancimat και τη μέθοδο ASTM D7525 PetroOXY των οποίων οι αρχές λειτουργίας παρουσιάστηκαν αναλυτικά στο θεωρητικό μέρος της εργασίας.

ΙΧ.1 Rancimat

Για την μέθοδο Rancimat χρειάστηκαν δείγματα των 3g για τα μίγματα βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών και 7,5g για τα μίγματα των ντήζελ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν αφού είχε διαπιστωθεί ότι είχε επιτευχθεί σταθερή θερμοκρασία 110°C στο φούρνο του μηχανήματος και τα δείγματα είχαν τοποθετηθεί και συνδεθεί σωστά με την παροχή αέρα. Είναι σημαντικό το δείγμα να μετριέται αμέσως μετά την παρασκευή του ή αν αυτό δεν είναι δυνατό στο συντομότερο δυνατό διάστημα μετά από την προσεκτική αποθήκευσή του σε σκοτεινό και κρύο μέρος μακριά από υγρασία.

ΙΧ.1.1 Καθαρισμός – Προετοιμασία συσκευής

Ένα από τα σημαντικότερα σημεία για σωστή μέτρηση στο μηχάνημα του Rancimat είναι ο σωστός καθαρισμός της συσκευής πριν από κάθε μέτρηση.

Αρχικά, όλα τα πλαστικά εξαρτήματα τοποθετούνται σε διάλυμα ισοπροπανόλης έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα οργανικά υπολείμματα της οξείδωσης. Στη συνέχεια, ξεπλένονται όλα σχολαστικά αρχικά με νερό βρύσης, κατόπιν με νερό προερχόμενο από αντίστροφη ώσμωση και τέλος με υπερκάρθο νερό HPLC.

Τα δοχεία μέτρησης αρχικά ξεπλένονται με νερό βρύσης και πλένονται καλά με σαπούνι. Στη συνέχεια, ξεπλένονται καλά με νερό βρύσης, στη συνέχεια με νερό προερχόμενο από αντίστροφη ώσμωση και τέλος με υπερκάρθο νερό HPLC. Την ίδια σχολαστική διαδικασία ακολουθούμε και για τα ηλεκτρόδια.

Όλα τα παραπάνω μετά τον καθαρισμό τους τοποθετούνται σε φούρνο για τουλάχιστον 2 ώρες στους 75-80°C προσέχοντας τη θερμοκρασία να μην ξεπεράσει το συγκεκριμένο όριο έτσι ώστε να μην υπάρξει πρόβλημα με την σταθερότητα των ελαστομερών.

Τα δοχεία αντίδρασης, εφόσον δεν αντικατασταθούν, πρέπει να τοποθετηθούν σε τριαδικό μίγμα 1:1:1 (κατόγκο) τολουολίου/μεθανόλης/ακετόνης για μία ημέρα τουλάχιστον ώστε να διαλυθούν όλα τα οργανικά κατάλοιπα της αντίδρασης. Στη συνέχεια, ξεπλένονται καλά με νερό βρύσης και σαπούνι, κατόπιν με νερό προερχόμενο από αντίστροφη ώσμωση και αφήνονται στο φούρνο έως ότου στεγνώσουν πολύ καλά.

ΙΧ.1.2 Προετοιμασία δείγματος

Μετά την παρασκευή της αρχικής ποσότητας του δείγματος (10g για την περίπτωση βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών και 15g για την περίπτωση ντήζελ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών) ακολουθεί το ζύγισμα της κατάλληλης ποσότητας για τη μέτρηση στη συσκευή του Rancimat. Κατά το ζύγισμα της κατάλληλης ποσότητας δείγματος για τη μέτρηση πρέπει να προσεχθεί να ληφθεί από το κέντρο του ομογενοποιημένου δείγματος που έχει προκύψει μετά από ανάδευση.

Για μέτρηση των μιγμάτων βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών ζυγίστηκαν 3g στο δοχείο αντίδρασης, ενώ για τα μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών ζυγίστηκαν 7,5g.

Στη συνέχεια, το δοχείο αντίδρασης κλείνεται προσεκτικά με το καπάκι του, στο οποίο έχει τοποθετηθεί λεπτός γυάλινος σωλήνας με φλάντζα στην υποδοχή στο πάνω μέρος του καπακιού ο οποίος ασφαλίζεται με μία πλαστική βίδα. Αφού ελεγχθεί η σταθερότητα του σωλήνα στο δοχείο αντίδρασης το τοποθετούμε στη θέση του μηχανήματος που έχουμε επιλέξει.

Τα δοχεία μέτρησης προετοιμάζονται με την τοποθέτηση σε αυτά 50ml υπερκάρου νερού HPLC σε περίπτωση που το δείγμα που θα μετρηθεί είναι βιοντήζελ/αντιοξειδωτικό και 60ml υπερκάρου νερού HPLC σε περίπτωση που το δείγμα που θα μετρηθεί είναι ντήζελ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικό. Στη συνέχεια, προσαρμόζουμε στα ηλεκτρόδια τον πλαστικό σωλήνα που διαβιβάζει τον αέρα και το ειδικό προστατευτικό καπάκι πάνω από το ηλεκτρόδιο και τα τοποθετούμε πάνω από το δοχείο μέτρησης. Όλο το σύστημα τοποθετείται στην κατάλληλη υποδοχή του μηχανήματος.

Στη συνέχεια, δίνουμε εντολή μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με το μηχάνημα για θέρμανση των μπλοκ στην θερμοκρασία των 110°C. Μόλις σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία τοποθετούμε τα δοχεία αντίδρασης στις κατάλληλες θέσεις και συνδέουμε τους συνδετικούς σωλήνες στα καπάκια των δοχείων αντίδρασης. Αφού σιγουρευτούμε ότι η διάταξη είναι σωστά συνδεδεμένη πατάμε την ένδειξη "Start" στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και αρχίζει η διαβίβαση του αέρα σταθερής ροής 10Lt/hr.

IX.2 PetroOXY

Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων ήταν η ASTM D7525, Petrotest PetroOXY. Συγκριτικά με την μέθοδο Rancimat χρησιμοποιεί πιο έντονες συνθήκες οξείδωσης δίνοντας συνεπώς και μικρότερους χρόνους επαγωγής. Για τη συγκεκριμένη μέθοδο δεν υπάρχουν προδιαγραφές.

IX.2.1 Καθαρισμός συσκευής

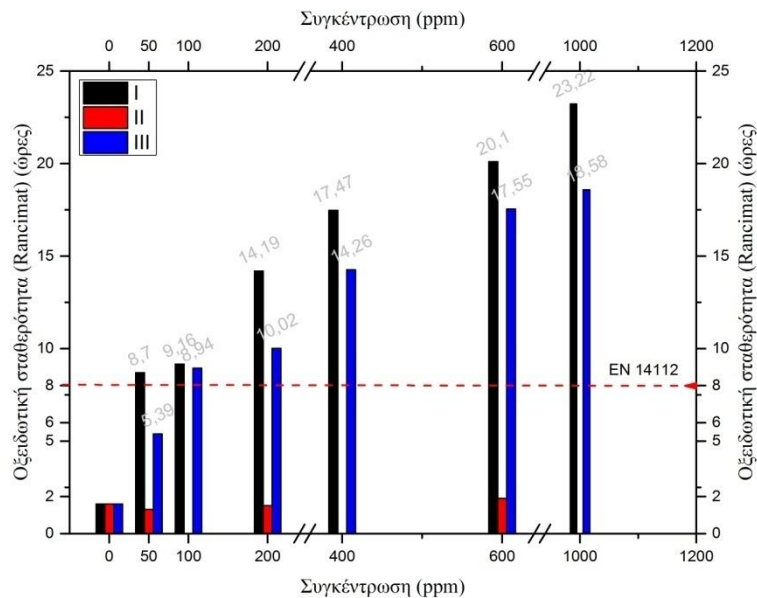
Στη μέθοδο αυτή ο καθαρισμός της συσκευής δεν είναι τόσο σχολαστικός. Πριν τοποθετήσουμε το δείγμα μας στο δοχείο της αντίδρασης αφαιρούμε τυχόν υπολείμματα του προηγούμενου οξειδωμένου δείγματος με σύριγγα ή άλλο παρόμοιο όργανο και καθαρίζουμε με αιθανόλη καθαρότητας τουλάχιστον 95%. Διαβιβάζουμε αέρα στο δοχείο για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων αιθανόλης και τοποθετούμε το δείγμα που είναι προς οξείδωση.

IX.2.2 Προετοιμασία δείγματος

Από το ήδη προετοιμασμένο και ζυγισμένο δείγμα μας παίρνουμε 5ml με τη βοήθεια σύριγγας και τα τοποθετούμε προσεκτικά στο δοχείο αντίδρασης. Βιδώνουμε το καπάκι για να κλείσουμε το δοχείο του δείγματος ερμητικά και κατεβάζουμε την ασφάλεια και το μονωτικό κάλυμμα. Το δοχείο στη συνέχεια γεμίζει με οξυγόνο μέχρι πίεση 700kPa, αδειάζει και ξαναγεμίζει έτσι ώστε να σιγουρευτούμε ότι δεν υπάρχει εγκλωβισμένος αέρας στο δοχείο αντίδρασης, παρα μόνο το οξυγόνο που παρέχουμε μέσω της φιάλης. Κατόπιν, αρχίζει η θέρμανση του δοχείου στους 140°C. Η μέτρηση τελειώνει όταν $P_{\text{δοχείου}} = 10\% P_{\text{max}}$.

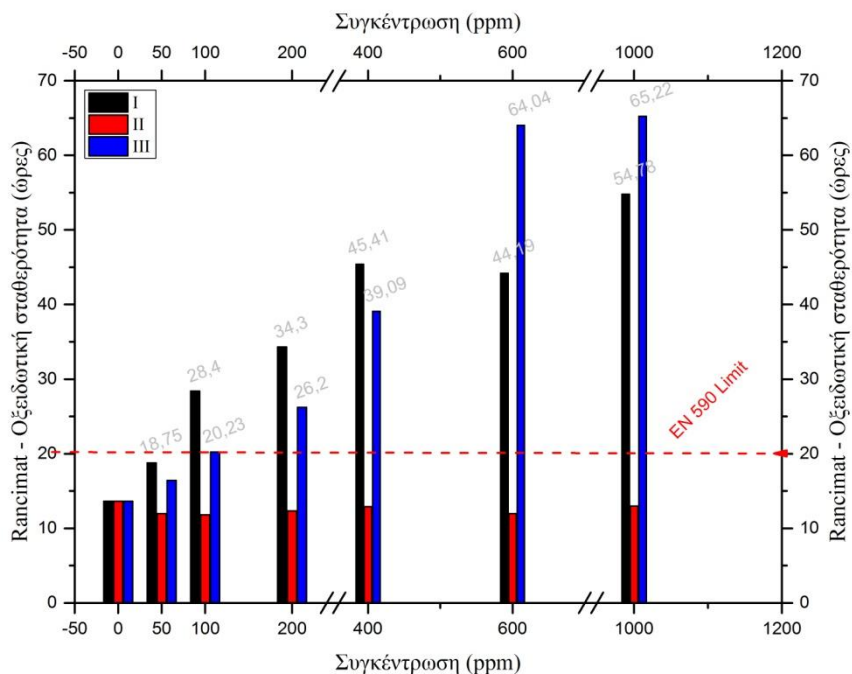
IX.3 Αποτελέσματα μετρήσεων Rancimat

Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό της οξειδωτικής σταθερότητας των δειγμάτων με τη μέθοδο Rancimat παρουσιάζονται στα διαγράμματα παρακάτω για όλες τις αναλογίες και συγκεντρώσεις και των τριών αντιοξειδωτικών.



Εικόνα 29. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών (Rancimat)

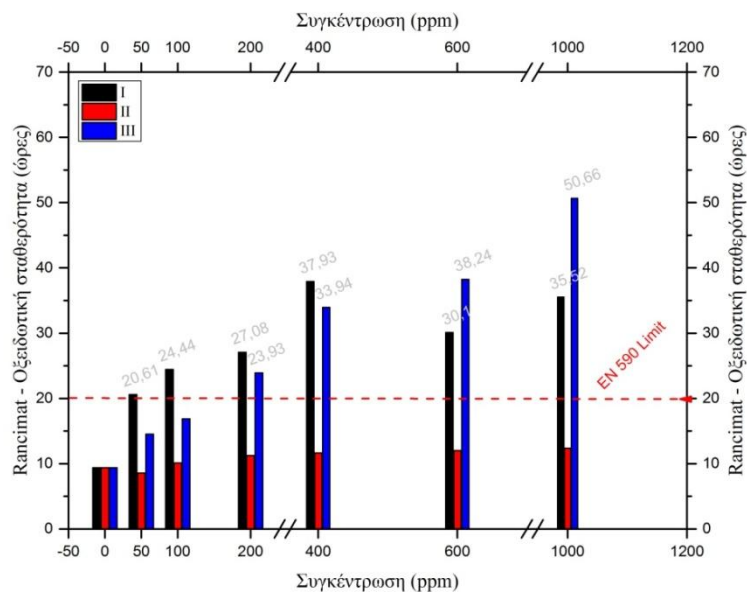
Σχόλια: Παρατηρούμε ότι η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ βελτιώθηκε σε σημαντικό βαθμό με χρήση των αντιοξειδωτικών I και III. Αντιθέτως, το αντιοξειδωτικό II δεν βελτίωσε καθόλου την σταθερότητα του καυσίμου σε καμία από τις τρεις συγκεντρώσεις που μετρήθηκε (50, 200, 600ppm). Το αντιοξειδωτικό I ικανοποίησε την προδιαγραφή των 8 ωρών μόλις στα 50ppm, ενώ το αντιοξειδωτικό III έπιασε την προδιαγραφή στα 100ppm. Και τα δύο αντιοξειδωτικά παρουσίασαν αύξηση του χρόνου επαγωγής του καυσίμου με αύξηση της συγκέντρωσής τους.



Εικόνα 30. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων HC/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B7 (Rancimat)

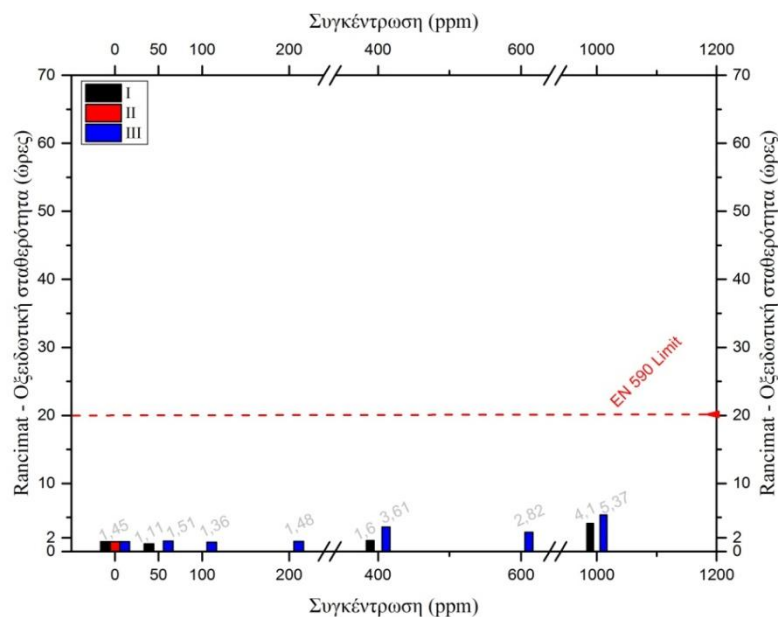
Σχόλια: Παρατηρούμε και εδώ, όπως και στην περίπτωση του σκέτου βιοντήζελ, πως το αντιοξειδωτικό II δεν βοήθησε την οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος σε καμία από τις έξι συγκεντρώσεις που μετρήθηκε. Αντιθέτως, τα άλλα δύο αντιοξειδωτικά βελτίωσαν τους χρόνους

οξειδωσης σε σημαντικό βαθμό. Πιο συγκεκριμένα, το αντιοξειδωτικό I έπιασε την προδιαγραφή των 20 ωρών μόλις στα 100ppm. Το ίδιο συνέβη και με το αντιοξειδωτικό III που ικανοποίησε την προδιαγραφή στα 100ppm δίνοντας λίγο χαμηλότερο χρόνο οξειδωσης από το αντίστοιχο μίγμα με αντιοξειδωτικό I.



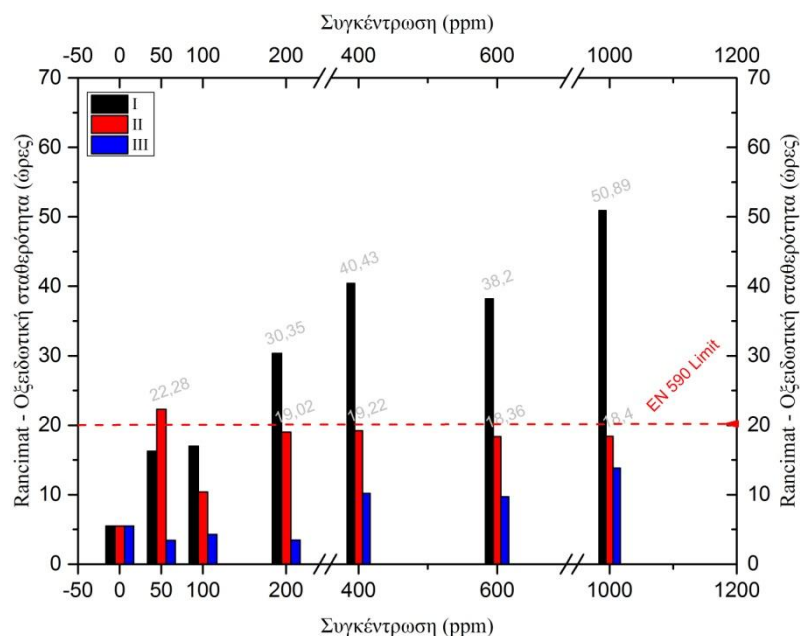
Εικόνα 31. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων HC/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B10 - (Rancimat)

Σχόλια: Όπως αναμενόταν η αύξηση της αναλογίας του βιοντήζελ στο τελικό μίγμα μείωσε την οξειδωτική σταθερότητά του. Το μίγμα B7 χωρίς αντιοξειδωτικό παρουσίασε χρόνο οξειδωσης κοντά στις 15 ώρες, ενώ το αντίστοιχο B10 μίγμα παρουσίασε χρόνο οξειδωσης κοντά στις 10 ώρες. Και σε αυτή την περίπτωση το αντιοξειδωτικό II δε έδειξε να βελτιώνει τη σταθερότητα του μίγματος. Αντιθέτως, το αντιοξειδωτικό I έπιασε την προδιαγραφή των 20 ωρών απο τα 50ppm και παρουσίασε μέγιστο χρόνο επαγωγής στα 400ppm. Το αντιοξειδωτικό III έπιασε το όριο των 20 ωρών στα 200ppm και παρουσίασε μία διαρκή αύξηση του χρόνου επαγωγής όσο αυξανόταν η συγκέντρωσή του στο μίγμα.



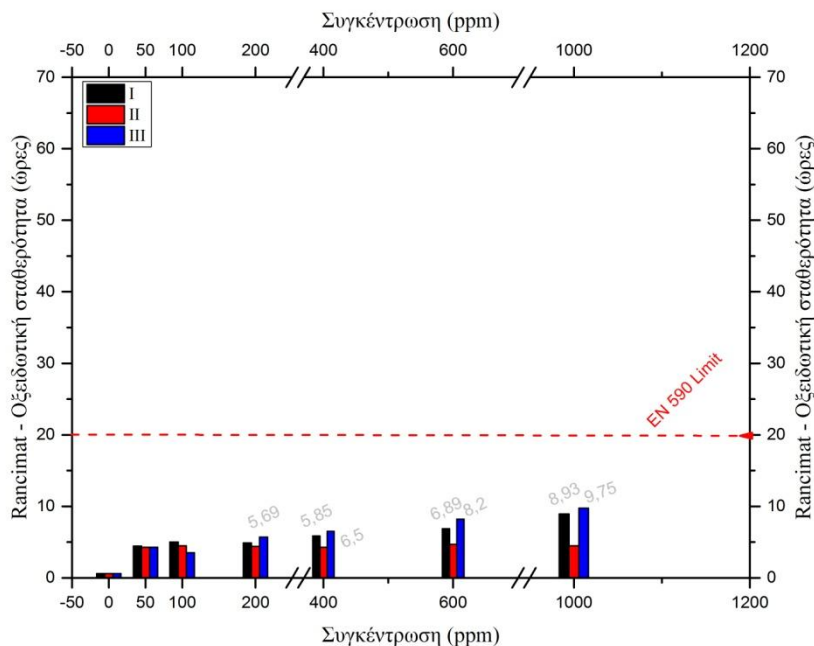
Εικόνα 32. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων HT/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B7 - (Rancimat)

Σχόλια: Παρατηρούμε ότι η οξειδωτική σταθερότητα του συγκεκριμένου μίγματος είναι εξαιρετικά χαμηλή. Σε καμία περίπτωση δεν ικανοποιήθηκε η προδιαγραφή των 20 ωρών, ενώ οι χρόνοι οξείδωσης αυξήθηκαν ελάχιστα με προσθήκη άνω των 400ppm αντιοξειδωτικού. Μάλιστα, η οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος είναι τόσο χαμηλή που ο χρόνος οξείδωσης του μίγματος με 200ppm αντιοξειδωτικού είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο χρόνο του καθαρού βιοντήζελ. Γι' αυτό το λόγο δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το αντίστοιχο B10 μίγμα.



Εικόνα 33. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων SR/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B7 - (Rancimat)

Σχόλια: Παρατηρούμε ότι για το συγκεκριμένο μίγμα το αντιοξειδωτικό II δείχνει να βελτιώνει την οξειδωτική σταθερότητα και να ικανοποιεί την προδιαγραφή των 20 ωρών με χρήση μόλις 50ppm αντιοξειδωτικού. Αντιθέτως, το αντιοξειδωτικό III δεν κατάφερε να ικανοποιήσει την προδιαγραφή για καμία από τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Το αντιοξειδωτικό I παρουσίασε καλή βελτιωτική συμπεριφορά και έδωσε τους υψηλότερους χρόνους επαγωγής ικανοποιώντας την προδιαγραφή από τα 200ppm και πάνω.

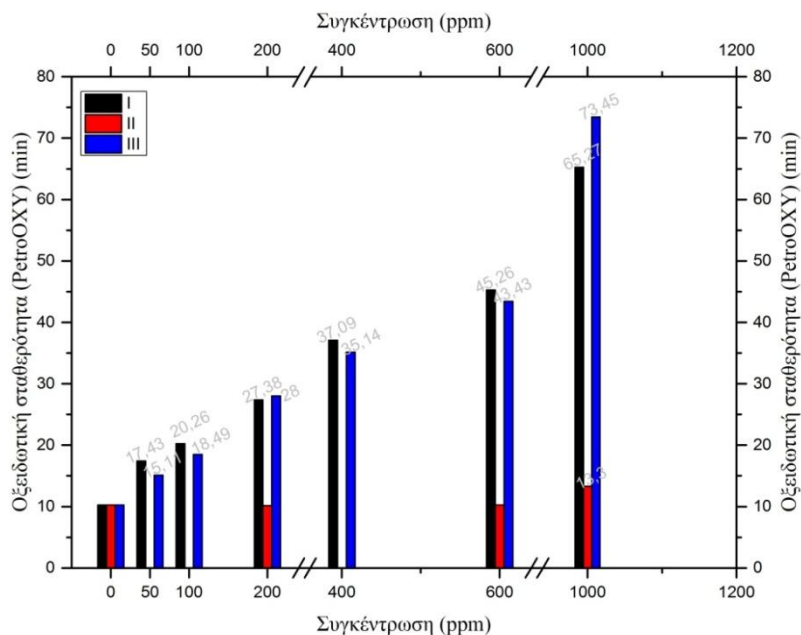


Εικόνα 34. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων SR/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B10 - (Rancimat)

Σχόλια: Όπως αναμενόταν η αύξηση της αναλογίας του βιοντήζελ στο μίγμα μείωσε την οξειδωτική του σταθερότητα. Παρατηρήθηκε αύξηση των χρόνων επαγωγής αλλά κανένα αντιοξειδωτικό δεν κατάφερε να ικανοποιήσει την προδιαγραφή των 20 ωρών.

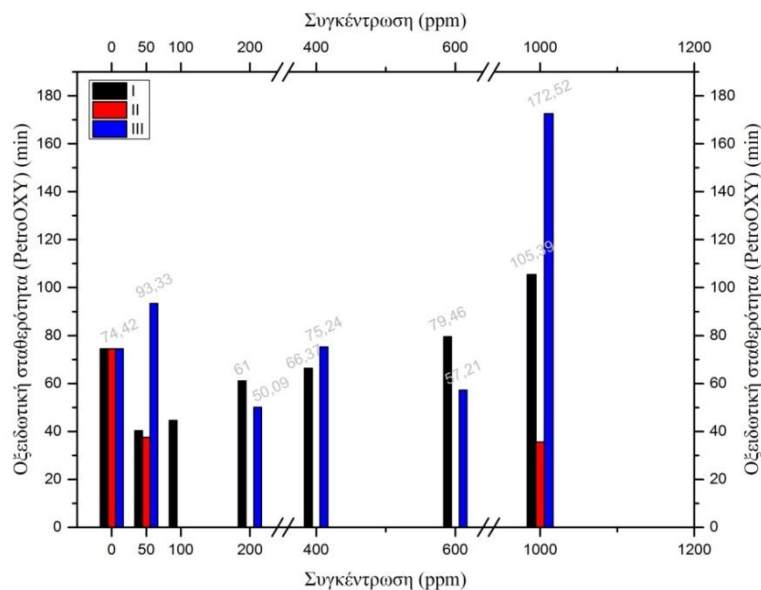
IX.4 Αποτελέσματα μετρήσεων PetroOXY

Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό της οξειδωτικής σταθερότητας των δειγμάτων με τη μέθοδο PetroOXY παρουσιάζονται στα διαγράμματα παρακάτω για όλες τις αναλογίες και συγκεντρώσεις και των τριών αντιοξειδωτικών.



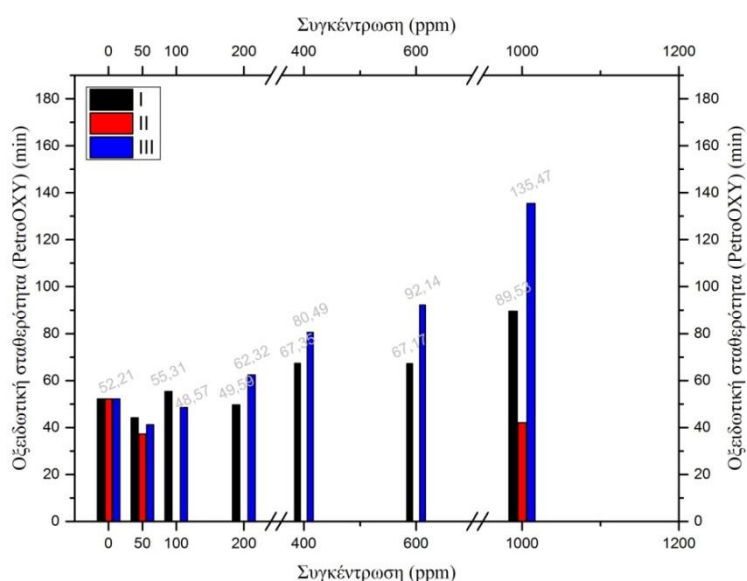
Εικόνα 35. Οξειδωτική σταθερότητα βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών (PetroOXY)

Σχόλια: Παρατηρούμε πως το αντιοξειδωτικό II δεν βελτιώνει καθόλου την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ. Τα αντιοξειδωτικά I και III παρουσιάζουν αύξηση του χρόνου επαγωγής όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους και δίνουν μάλιστα παραπλήσιους χρόνους σε όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν.



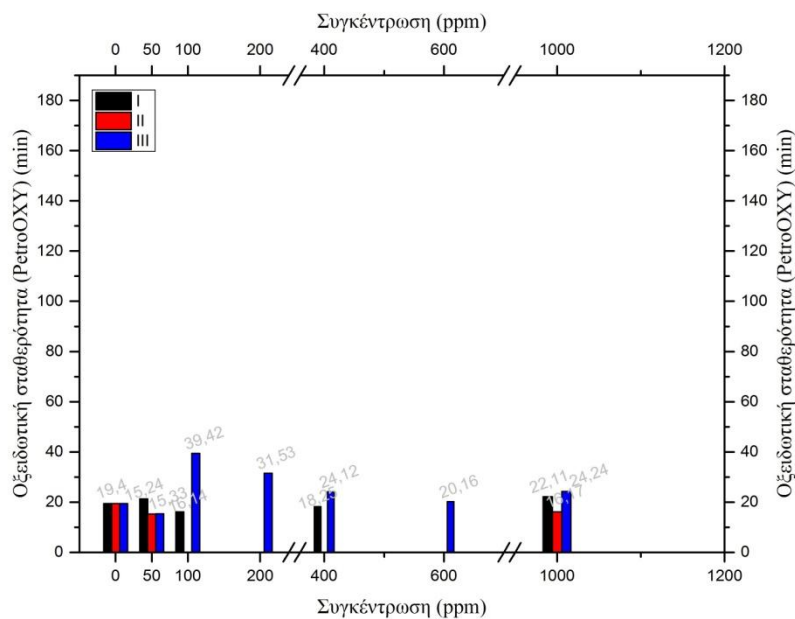
Εικόνα 36. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων HC/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B7 - PetroOXY

Σχόλια: Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρούμε σημαντική διαφορά (35 περίπου λεπτών) μεταξύ των μετρήσεων του δείγματος χωρίς αντιοξειδωτικό και του αντίστοιχου με 50ppm αντιοξειδωτικών. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πιθανή οξείδωση είτε του ντήζελ, είτε του βιοντήζελ βάσης. Επιπλέον, τα αντιοξειδωτικά κατά το διάστημα αποθήκευσής τους έδειξαν να έχουν απορροφήσει υγρασία σε σημαντικό βαθμό. Το αντιοξειδωτικό II μετρήθηκε μόνο για τις ακραίες συγκεντρώσεις 50 και 1000ppm επιβεβαιώνοντας τις αντίστοιχες μετρήσεις της μεθόδου Rancimat που έδειξαν μηδενική βελτιωτική συμπεριφορά του προσθέτου. Το αντιοξειδωτικό I παρουσίασε αύξηση του χρόνου επαγωγής με αύξηση της συγκέντρωσής του στο μίγμα, ενώ το αντιοξειδωτικό III έδωσε τον μεγαλύτερο χρόνο επαγωγής για τα 1000ppm.



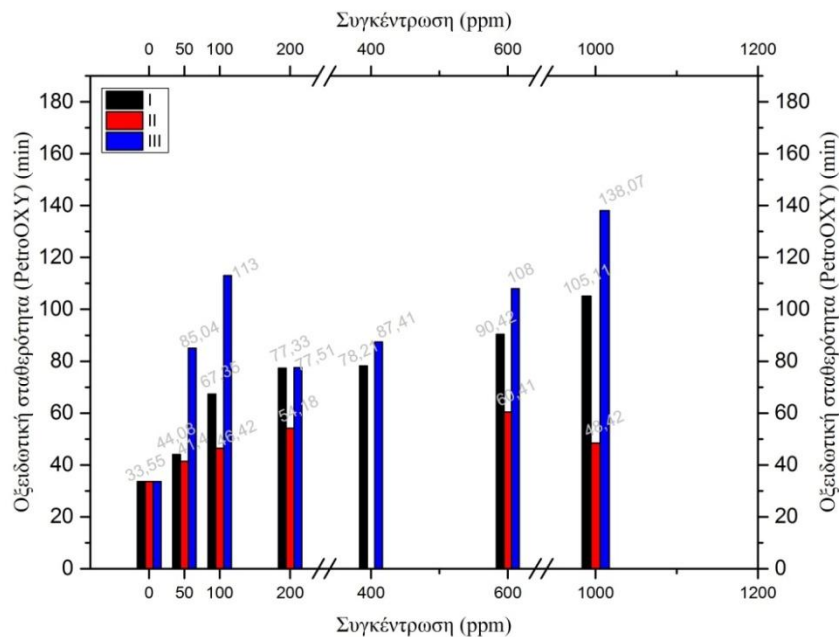
Εικόνα 37. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων HC/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B10- PetroOXY

Σχόλια: Όπως αναμενόταν παρατηρείται μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων με την αύξηση του ποσοστού του βιοντήζελ στο τελικό μίγμα. Και σε αυτή την περίπτωση το αντιοξειδωτικό III βελτιώνει σε μεγαλύτερο βαθμό το μίγμα από το αντιοξειδωτικό I σχεδόν για όλες τις συγκεντρώσεις (εκτός από τα 100ppm), ενώ το αντιοξειδωτικό II έδειξε και πάλι να μην βελτιώνει τους χρόνους οξείδωσης. Στις αντίστοιχες μετρήσεις με τη μέθοδο Rancimat επιβεβαιώνονται σε μεγάλο βαθμό τα παραπάνω με εξαίρεση το γεγονός ότι το αντιοξειδωτικό I έδωσε λίγο υψηλότερους χρόνους επαγωγής από το III στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, 50, 100, 200, 400ppm. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες κατά τις οποίες οξειδώνονται τα μίγματα με τις δύο μεθόδους. Τέλος, παρατηρείται και εδώ μία μικρή απόκλιση μεταξύ 0 και 50ppm που αποδίδεται σε πιθανή οξείδωση των καυσίμων βάσης.



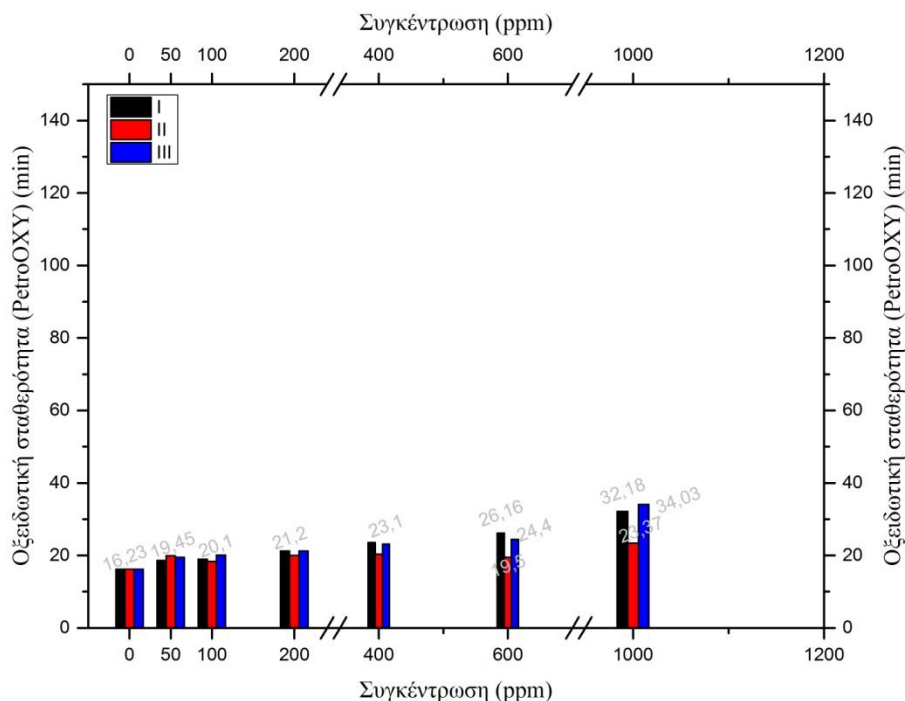
Εικόνα 38. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων ΗΤ/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών Β7 - PetroOXY

Σχόλια: Όπως και στην περίπτωση των μετρήσεων με Rancimat το συγκεκριμένο μίγμα έδειξε χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών που χρησιμοποιήθηκαν. Μόνη εξαίρεση οι συγκεντρώσεις 100, 200ppm του αντιοξειδωτικού III που έδειξε να αυξάνει την σταθερότητα του μίγματος. Αυτό όμως δεν επαληθεύεται από τις αντίστοιχες μετρήσεις στο Rancimat.



Εικόνα 39. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων SR/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B7 - PetroOXY

Σχόλια: Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρούμε πως το αντιοξειδωτικό II, σε αντίθεση με τα προηγούμενα δείγματα, βελτιώνει την οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος. Γι' αυτό το λόγο μετρήθηκαν σε αυτή την περίπτωση και οι ενδιάμεσες συγκεντρώσεις. Μεγαλύτερους χρόνους επαγωγής έδωσε το μίγμα με το αντιοξειδωτικό III, ενώ και το I έδωσε αντίστοιχους χρόνους, με εξαίρεση τις χαμηλές συγκεντρώσεις των 50 και 100ppm που παρουσίασε μικρότερους χρόνους οξείδωσης.



Εικόνα 40. Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων SR/βιοντήζελ/αντιοξειδωτικών B10 - PetroOXY

Σχόλια: Σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε μία μεγάλη μείωση του χρόνου επαγωγής μετά την αύξηση του ποσοστού του βιοντήζελ στο τελικό μίγμα. Και τα τρία αντιοξειδωτικά δίνουν

παραπλήσιους χρόνους οξείδωσης για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Η χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις του αντίστοιχου δείγματος με τη μέθοδο Rancimat.

IX.5 Αυξητική τάση

Για την καλύτερη κατανόηση της αποτελεσματικότητας των αντιοξειδωτικών σε καθ'ένα από τα μίγματα υπολογίστηκε το ποσοστό της αυξητικής τάσης του κάθε αντιοξειδωτικού για καθένα από τα μίγματα. Στη συνέχεια, κατασκευάστηκε το διάγραμμα (ποσοστό αυξητικής τάσης – συγκέντρωση αντιοξειδωτικού) για να εξεταστεί ποιο αντιοξειδωτικό επιδρά καλύτερα στο κάθε μίγμα.

Το ποσοστό της αυξητικής τάσης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Ποσοστό αυξητικής τάσης \%} = (C_t - C_{\text{base}}) / C_{\text{base}} * 100$$

Όπου το C_{base} είναι ο χρόνος επαγωγής για τη συγκέντρωση του μίγματος χωρίς αντιοξειδωτικό και C_t χρόνος επαγωγής για καθεμία από τις συγκεντρώσεις στις οποίες έγιναν οι μετρήσεις.

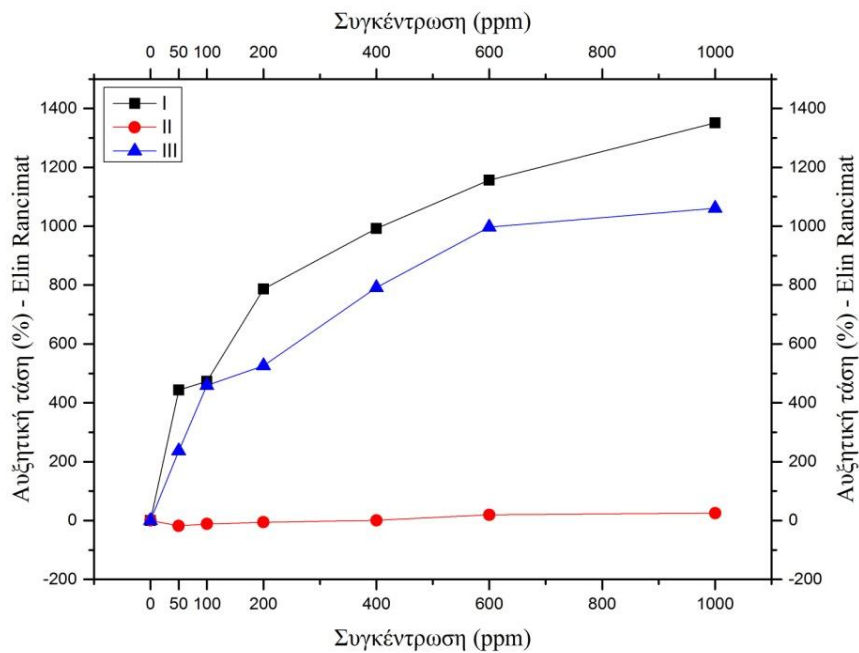
IX.5.1 Ποσοστά αυξητικής τάσης στο βιοντήζελ βάσης

Για τον υπολογισμό της αυξητικής τάσης των αντιοξειδωτικών με τη μέθοδο Rancimat κατασκευάζεται ο παρακάτω πίνακας με χρήση της παραπάνω εξίσωσης.

Πίνακας 9. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση (ppm) για καθαρό βιοντήζελ (Rancimat)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστά αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|--------|---------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 443,75 | -18,12 | 236,87 |
| 100 | 472,5 | -11,87 | 458,75 |
| 200 | 786,87 | -5,62 | 526,25 |
| 400 | 991,875 | 0,62 | 791,25 |
| 600 | 1156,25 | 19,37 | 996,87 |
| 1000 | 1351,25 | 25 | 1061,25 |

Το αντίστοιχο διάγραμμα του ποσοστού της αυξητικής τάσης συναρτήσει των συγκεντρώσεων των τριών αντιοξειδωτικών κατασκευάστηκε με χρήση του προγράμματος Origin 9.1.



Εικόνα 41. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων (Elin - Rancimat)

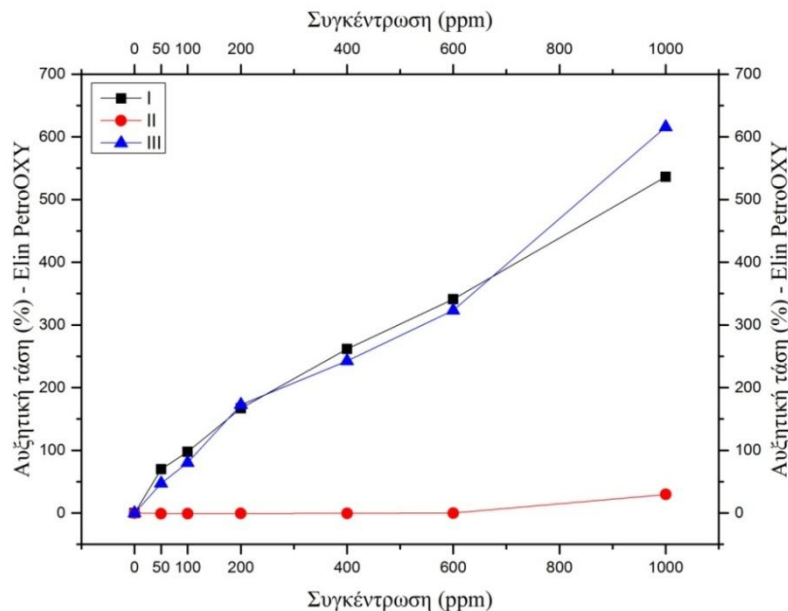
Σχόλια: Παρατηρούμε ότι στο αυτούσιο βιοντήζελ, τα αντιοξειδωτικά I και III παρουσιάζουν υψηλότερη αυξητική τάση. Το αντιοξειδωτικό II παρουσιάζει αρνητική τάση στις χαμηλές συγκεντρώσεις και μόνο για συγκεντρώσεις άνω των 400ppm δείχνει κάποια χαμηλή αυξητική τάση. Καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το αντιοξειδωτικό I το οποίο επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη αυξητική τάση στα 1000ppm. Αντίστοιχα υψηλά ποσοστά, λίγο χαμηλότερα όμως, δίνει και το αντιοξειδωτικό III. Σε όλες τις συγκεντρώσεις που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις το αντιοξειδωτικό I έδινε πάντα καλύτερο ποσοστό αυξητικής τάσης.

Για τον υπολογισμό της αυξητικής τάσης των αντιοξειδωτικών με τη μέθοδο PetroOXY κατασκευάζεται ο παρακάτω πίνακας με χρήση της ίδιας εξίσωσης.

Πίνακας 10. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση (ppm) για καθαρό βιοντήζελ (PetroOXY)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|-------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 69,88 | -0,97 | 47,27 |
| 100 | 97,46 | -0,87 | 80,21 |
| 200 | 166,86 | -0,77 | 172,90 |
| 400 | 261,50 | -0,58 | 242,49 |
| 600 | 341,13 | -0,19 | 323,29 |
| 1000 | 536,15 | 29,62 | 615,88 |

Το αντίστοιχο διάγραμμα είναι:



Εικόνα 42. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων (Elin - PetroOXY)

Σχόλια: Παρατηρείται και με τη συγκεκριμένη μέθοδο προσδιορισμού οξειδωτικής σταθερότητας ότι το αντιοξειδωτικό II δε παρουσιάζει αυξητική τάση. Μάλιστα, με τη συγκεκριμένη μέθοδο παρατηρήθηκαν αρνητικά ποσοστά (πολύ κοντά στο μηδέν) για όλες τις συγκεντρώσεις εκτός από αυτή των 1000ppm που παρατηρείται πολύ μικρή αυξητική τάση. Η διαφορά αυτή συμβαίνει λόγω των εντονότερων συνθηκών οξείδωσης που παρατηρούνται στο PetroOXY. Επίσης, τα αντιοξειδωτικά I και III παρουσιάζουν σχεδόν ίδια αυξητική τάση με ελάχιστη απόκλιση. Μόνη εξαίρεση έχουμε για την συγκέντρωση των 1000ppm όπου παρατηρείται μεταξύ τους μία απόκλιση κατά 13%. Να τονισθεί ότι σε αντίθεση με την μέθοδο Rancimat όπου το αντιοξειδωτικό I έδινε σταθερά καλύτερη αυξητική τάση, στο PetroOXY τα δύο αντιοξειδωτικά λειτούργησαν με ελάχιστη απόκλιση κατά τον ίδιο τρόπο.

IX.5.2 Ποσοστά αυξητικής τάσης στα μίγματα B7 για τη μέθοδο Rancimat

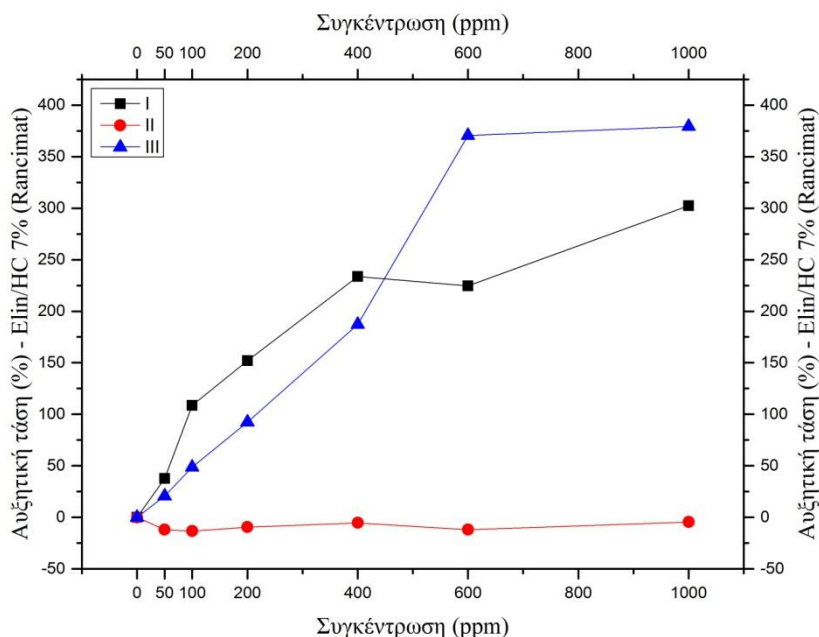
▪ Elin/HC

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/HC B7 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 11. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση (ppm) για Elin/HC B7 (Rancimat)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|--------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 37,76 | -11,97 | 20,64 |
| 100 | 108,67 | -13,37 | 48,64 |
| 200 | 152,02 | -9,40 | 92,50 |
| 400 | 233,65 | -5,29 | 187,21 |
| 600 | 224,68 | -11,97 | 370,53 |
| 1000 | 302,49 | -4,55 | 379,20 |

Το αντίστοιχο διάγραμμα στο Origin είναι:



Εικόνα 43. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων Elin/HC B7 (Rancimat)

Σχόλια: Παρατηρούμε ότι το αντιοξειδωτικό II δε βελτίωσε την οξειδωτική σταθερότητα του μίγματος και μάλιστα παρουσίασε αρνητικό ποσοστό έως και -12%. Αντιθέτως, τα άλλα δύο αντιοξειδωτικά παρουσίασαν καλή αυξητική τάση με το αντιοξειδωτικό III να παρουσιάζει μέγιστο στα 1000ppm. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η συγκέντρωση των 600ppm στο συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό δίνει παραπλήσια αυξητική τάση με το αντίστοιχο των 1000ppm. Το αντιοξειδωτικό I είχε μειωμένη βελτιωτική συμπεριφορά συγκριτικά με το III, αλλά και πάλι πέτυχε υψηλή αυξητική τάση.

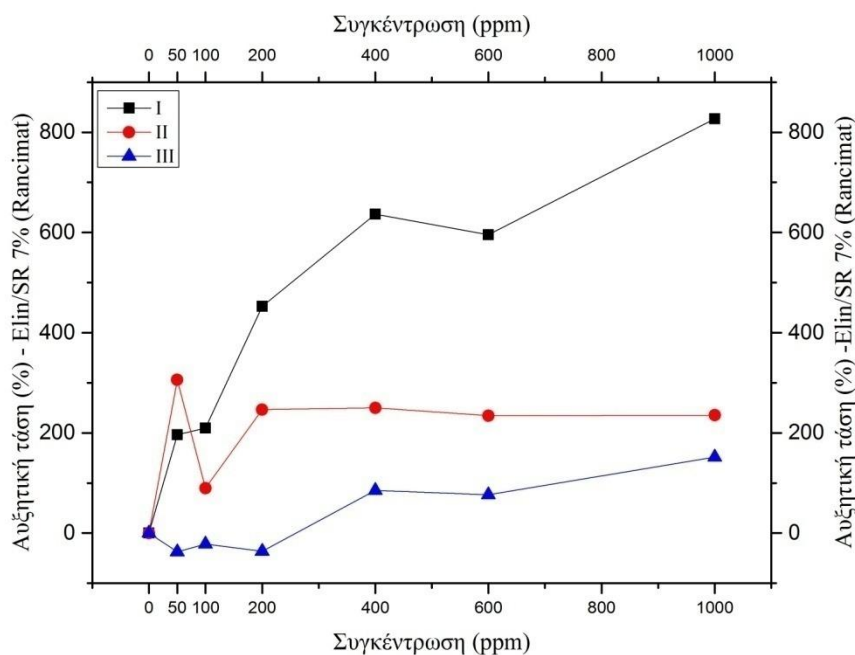
▪ Elin/SR

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/SRB7 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 12. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση (ppm) για Elin/SR B7 (Rancimat)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|--------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 196,35 | 305,82 | -37,34 |
| 100 | 209,65 | 89,61 | -21,85 |
| 200 | 452,82 | 246,44 | -36,42 |
| 400 | 636,42 | 250,09 | 85,42 |
| 600 | 595,81 | 234,42 | 76,86 |
| 1000 | 826,95 | 235,15 | 151,91 |

Και το αντίστοιχο διάγραμμα είναι:



Εικόνα 44. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων Elin/SRB7 (Rancimat)

Σχόλια: Στην περίπτωση του συγκεκριμένου μίγματος καλύτερη βελτιωτική συμπεριφορά στην οξειδωτική του σταθερότητα παρουσιάζει το αντιοξειδωτικό I. Επιπλέον, παρατηρούμε πως ενώ το αντιοξειδωτικό II έδειξε να μην έχει καθόλου βελτιωτική συμπεριφορά στα υπόλοιπα μίγματα εδώ όχι μόνο βελτίωσε τον χρόνο επαγωγής, αλλά πέτυχε και ποσοστό αυξητικής τάσης 305% για τα 50ppm. Μάλιστα, το αντιοξειδωτικό II ήταν καλύτερο του III το οποίο αν και παρουσίασε καλή αυξητική τάση στα 1000ppm δεν πέτυχε αντίστοιχα ποσοστά.

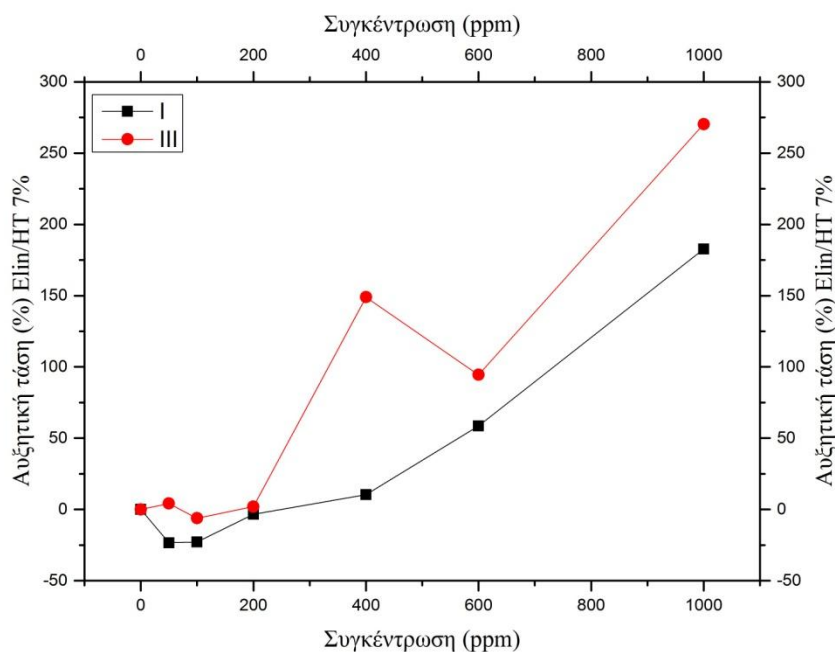
▪ Elin/HT

Επειδή το μίγμα αυτό είχε αρκετά κακή οξειδωτική συμπεριφορά σύμφωνα με τις μετρήσεις στο PetroOXY για εξοικονόμηση καυσίμου και αντιοξειδωτικών δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το αντιοξειδωτικό II. Επομένως, έχουμε δεδομένα μόνο για τα αντιοξειδωτικά I και III.

Πίνακας 13. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση (ppm) για Elin/HTB7 (Rancimat)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | |
|-------------------|-------------------------|--------|
| | I | III |
| 0 | 0 | 0 |
| 50 | -23,44 | 4,13 |
| 100 | -22,75 | -6,20 |
| 200 | -3,44 | 2,06 |
| 400 | 10,34 | 148,96 |
| 600 | 58,62 | 94,48 |
| 1000 | 182,75 | 270,34 |

Και το αντίστοιχο διάγραμμα είναι:



Εικόνα 45. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων για Elin/HTB7 (Rancimat)

Σχόλια: Στο συγκεκριμένο μίγμα παρατηρούμε πως η υψηλότερη αυξητική τάση επιτυγχάνεται με χρήση του αντιοξειδωτικού III για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Παρατηρήθηκε επίσης ότι δεν υπάρχει βελτίωση του χρόνου επαγωγής στις μικρές συγκεντρώσεις 50, 100ppm και για τα δύο αντιοξειδωτικά, αλλά στις υψηλότερες συγκεντρώσεις (άνω των 400ppm) επετεύχθηκε ικανοποιητική αυξητική τάση.

IX.5.3 Ποσοστά αυξητικής τάσης στα μίγματα B10 για τη μέθοδο Rancimat

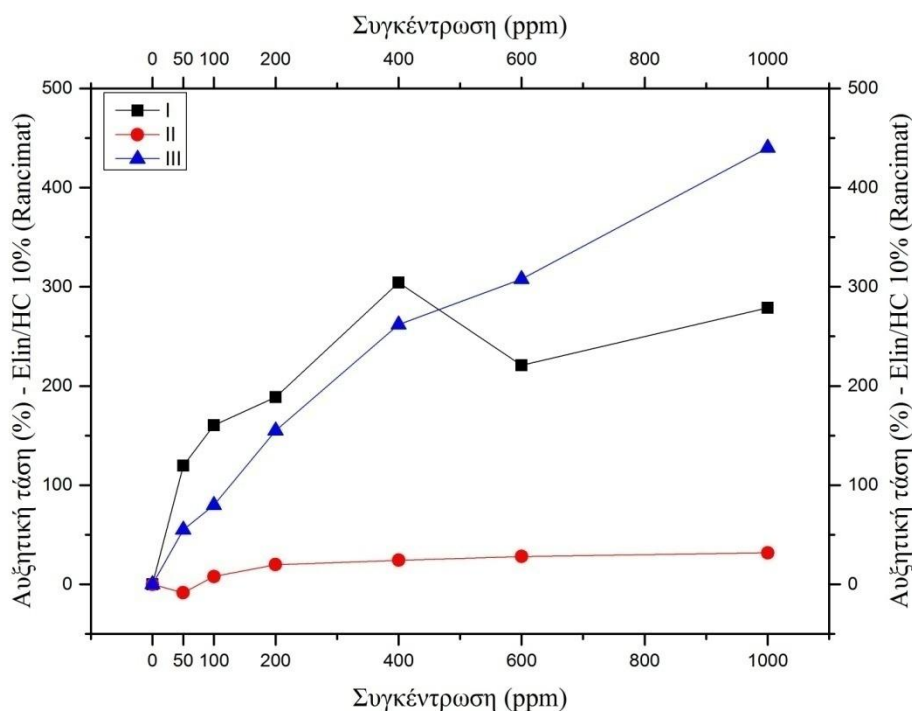
- Elin/HC

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/HCB10 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 14. Αυξητική τάση (%) - συγκέντρωση για Elin/HCB10 (Rancimat)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|-------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 119,72 | -8,42 | 55,01 |
| 100 | 160,55 | 7,88 | 79,74 |
| 200 | 188,69 | 19,82 | 155,11 |
| 400 | 304,37 | 24,30 | 261,83 |
| 600 | 220,89 | 28,14 | 307,67 |
| 1000 | 278,67 | 31,76 | 440,08 |

Και το αντίστοιχο διάγραμμα:



Εικόνα 46. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων για Elin/HCB10 (Rancimat)

Σχόλια: Και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στο αντίστοιχο μίγμα B7, παρατηρούμε ότι το αντιοξειδωτικό II δεν παρουσιάζει σημαντική αυξητική τάση. Το αντιοξειδωτικό III έδειξε να έχει μία σταθερή αύξηση στην βελτίωση της αυξητικής τάσης, ενώ το αντιοξειδωτικό I μετά τη συγκέντρωση των 400ppm παρουσίασε μείωση της. Γενικά, μεγαλύτερη αυξητική τάση επετεύχθη για το αντιοξειδωτικό III στα 1000ppm, ενώ μέγιστη αυξητική τάση για το αντιοξειδωτικό I παρουσιάστηκε στα 400ppm.

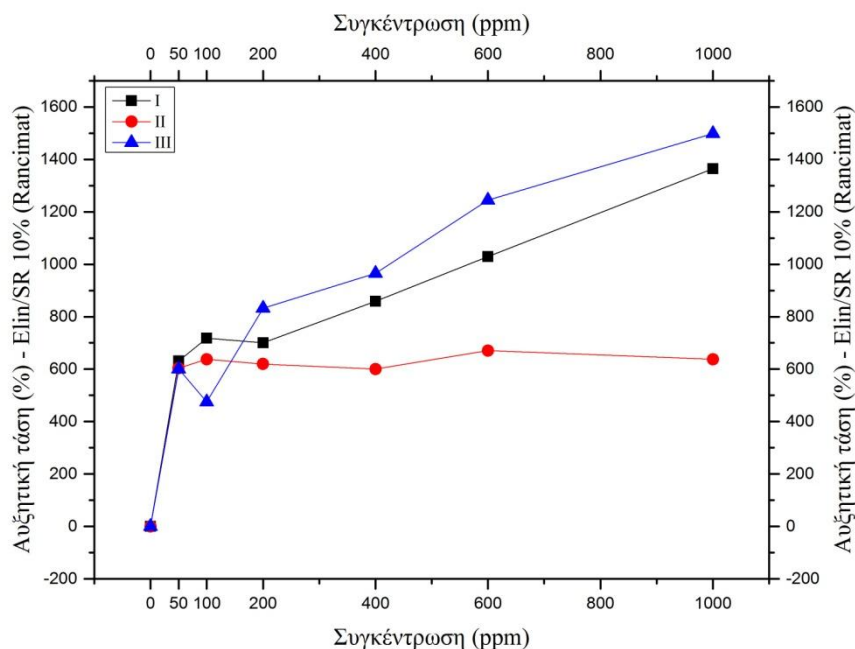
▪ Elin/SR

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/SRB10 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 15. Αυξητική τάση (%) - συγκέντρωση για Elin/SRB10 (Rancimat)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|--------|---------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 631,15 | 603,27 | 600 |
| 100 | 718,03 | 637,70 | 475,40 |
| 200 | 700 | 619,67 | 832,78 |
| 400 | 859,02 | 600 | 965,57 |
| 600 | 1029,51 | 670,49 | 1244,26 |
| 1000 | 1363,93 | 637,70 | 1498,36 |

Και το αντίστοιχο διάγραμμα:



Εικόνα 47. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων για Elin/SRB10 (Rancimat)

Σχόλια: Για το συγκεκριμένο μίγμα παρατηρήθηκαν υψηλή αυξητική τάση ακόμα και για τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στο αντίστοιχο B7 μίγμα, το αντιοξειδωτικό II παρουσίασε καλή αυξητική τάση. Επίσης, έδειξε να πλησιάζει το βέλτιστο της αυξητικής του τάσης από τη συγκέντρωση μόλις των 100ppm και στη συνέχεια παρουσίασε μία μικρή διακύμανση μεταξύ 620 – 670%. Τα αντιοξειδωτικά I και III παρουσίασαν συνεχιζόμενη αύξηση της τάσης με την αύξηση της συγκέντρωσης με μόνη εξαίρεση τα 100ppm του αντιοξειδωτικού III που παρουσίασε μία μικρή μείωση κατά 20%.

IX.5.4 Ποσοστά αυξητικής τάσης στα μίγματα B7 για τη μέθοδο PetroOXY

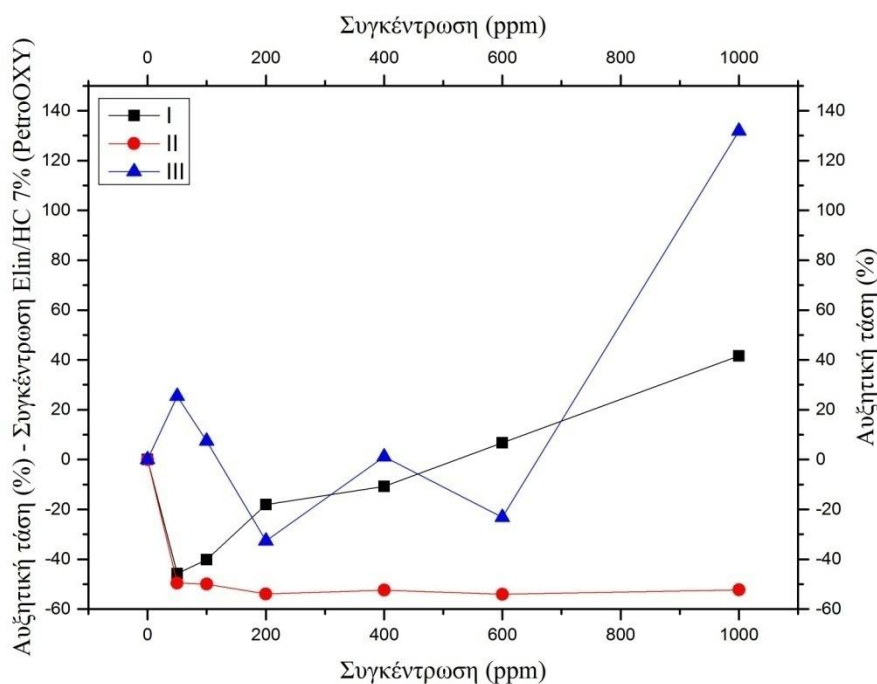
▪ Elin/HC

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/HCB7 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 16. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση για Elin/HCB7 (PetroOXY)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|--------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | -45,79 | -49,57 | 25,41 |
| 100 | -40,11 | -49,98 | 7,49 |
| 200 | -18,03 | -53,91 | -32,69 |
| 400 | -10,82 | -52,43 | 1,10 |
| 600 | 6,77 | -54,04 | -23,12 |
| 1000 | 41,61 | -52,26 | 131,82 |

Το αντίστοιχο διάγραμμα απο το Origin είναι:



Εικόνα 48. ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων για Elin/HC B7 (PetroOXY)

Σχόλια: Παρατηρούμε πως με τη συγκεκριμένη μέθοδο με χρήση του αντιοξειδωτικού II σημειώνεται αρνητική τάση που φτάνει το -54%. Αυτό οφείλεται στις έντονες συνθήκες οξείδωσης που επικρατούν στο μηχάνημα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Την μεγαλύτερη αυξητική τάση την παρατηρούμε με το αντιοξειδωτικό III. Αντίθετα, το αντιοξειδωτικό I παρουσιάζει και αυτό σε χαμηλές συγκεντρώσεις αρνητική τάση και δίνει τελικά ένα μέγιστο ποσοστό στα 1000ppm.

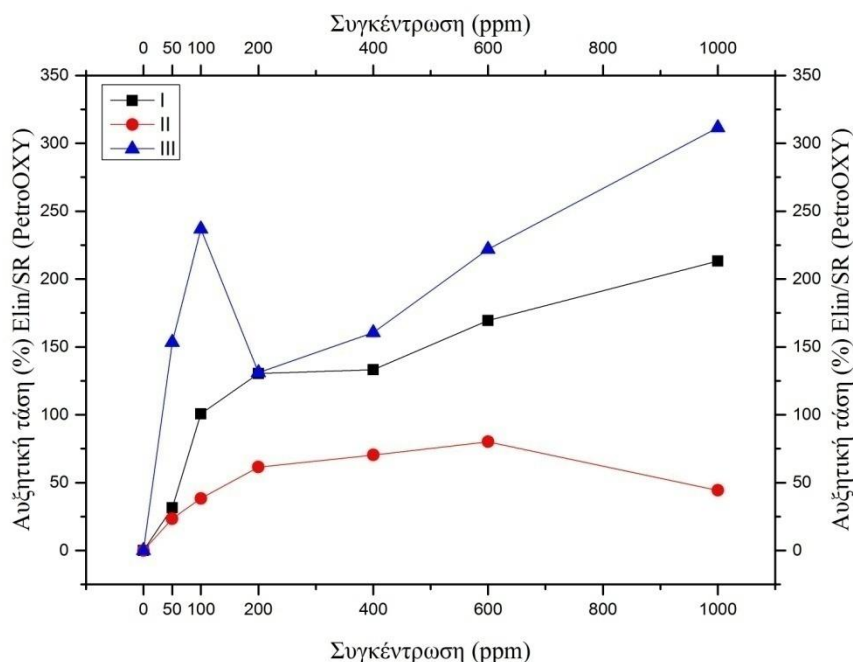
▪ Elin/SR

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/SRB7 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 17. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση για Elin/SRB7 (PetroOXY)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|-------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 31,38 | 23,39 | 153,47 |
| 100 | 100,74 | 38,36 | 236,81 |
| 200 | 130,49 | 61,49 | 131,02 |
| 400 | 133,11 | 70,31 | 160,53 |
| 600 | 169,50 | 80,05 | 221,90 |
| 1000 | 213,29 | 44,32 | 311,53 |

Το αντίστοιχο διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης – συγκεντρώσεων για το PetroOXY είναι το παρακάτω:



Εικόνα 49. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων για Elin/SRB7 (PetroOXY)

Σχόλια: Για το συγκεκριμένο μίγμα παρατηρούμε ότι και εδώ το αντιοξειδωτικό II παρουσιάζει αυξητική τάση με ποσοστό που φτάνει το 80%. Επίσης, το αντιοξειδωτικό I παρουσιάζει συνεχή βελτίωση της αυξητικής τάσης με την αύξηση της συγκέντρωσης και τελικά επιτυγχάνει ποσοστό 213%. Παρατηρούμε τέλος πως η υψηλότερη αυξητική τάση επιτυγχάνεται με το αντιοξειδωτικό III (311%).

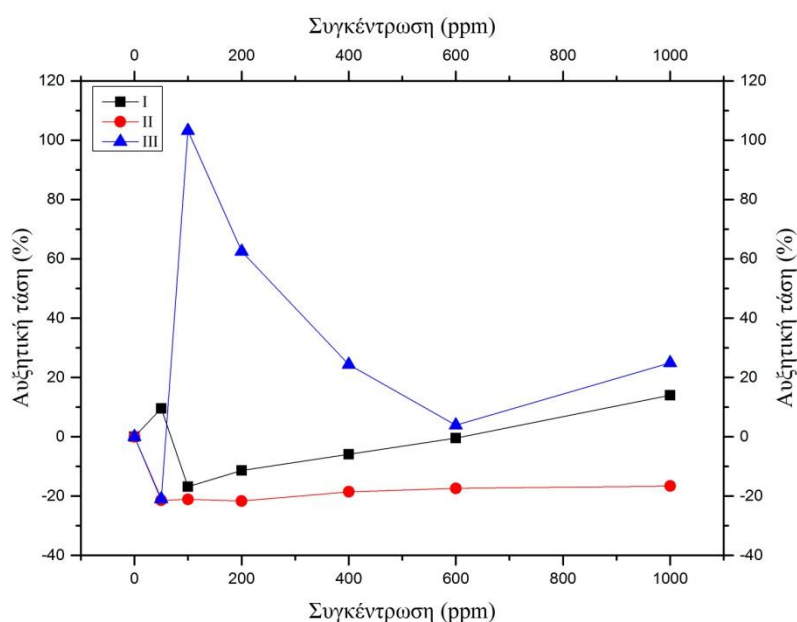
▪ Elin/HT

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/SRB7 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 18. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση για Elin/HT B7 (PetroOXY)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|--------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 9,53 | -21,44 | -20,97 |
| 100 | -16,80 | -21,13 | 103,19 |
| 200 | -11,34 | -21,16 | 62,52 |
| 400 | -5,92 | -18,55 | 24,33 |
| 600 | -0,41 | -17,42 | 3,91 |
| 1000 | 13,96 | -16,64 | 24,94 |

Και το αντίστοιχο διάγραμμα είναι:



Εικόνα 50. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων για Elin/HTB7 (PetroOXY)

Σχόλια: Το αντιοξειδωτικό II παρουσίασε αρνητική τάση για όλες τις συγκεντρώσεις. Το αντιοξειδωτικό III παρουσίασε απότομη αύξηση της τάσης στα 100ppm ενώ στη συνέχεια παρουσίασε κατά κύριο λόγο πτωτική τάση. Αντίθετα, το αντιοξειδωτικό I με εξαίρεση δύο συγκεντρώσεις (50, 1000ppm) παρουσίασε και αυτό αρνητική τάση.

ΙΧ.5.5 Ποσοστά αυξητικής τάσης στα μίγματα B10 για τη μέθοδο PetroOXY

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το μίγμα Elin/HT σε μεγαλύτερη αναλογία λόγω της πολύ χαμηλής οξειδωτικής σταθερότητας του αντίστοιχου μίγματος B7.

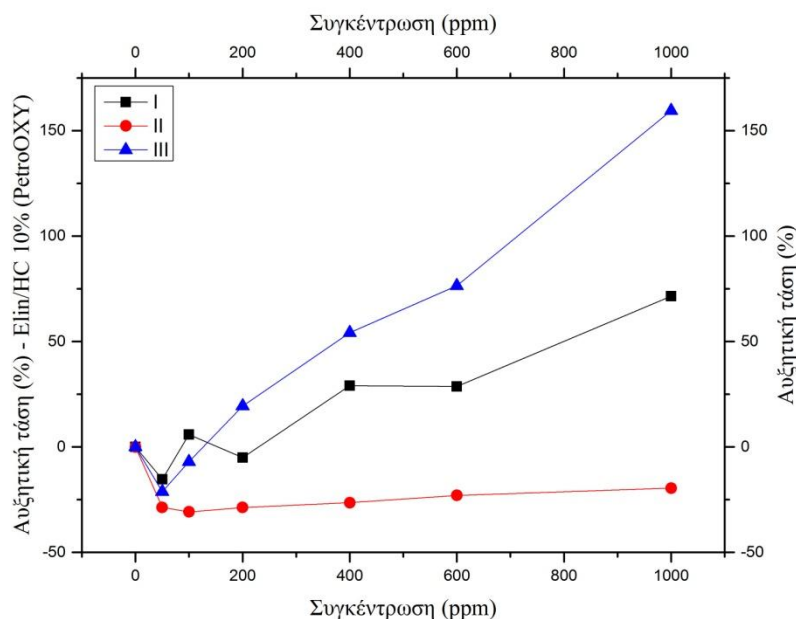
▪ Elin/HC

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/HCB10 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 19. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση για Elin/HCB10 (PetroOXY)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|--------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | -15,38 | -28,67 | -21,14 |
| 100 | 5,93 | -30,82 | -6,97 |
| 200 | -5,01 | -28,74 | 19,36 |
| 400 | 28,99 | -26,45 | 54,17 |
| 600 | 28,65 | -23,00 | 76,47 |
| 1000 | 71,48 | -19,51 | 159,47 |

Το αντίστοιχο διάγραμμα είναι:



Εικόνα 51. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων για Elin/HC B10 (PetroOXY)

Σχόλια: Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε ότι το αντιοξειδωτικό II παρουσιάζει αρνητική τάση για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Το αντιοξειδωτικό III στις συγκεντρώσεις 50 και 100ppm έδωσε αρνητική τάση, αλλά στη συνέχεια παρουσίασε σταθερή αύξηση. Το αντιοξειδωτικό I παρουσίασε αρνητικό ποσοστό στις συγκεντρώσεις 50 και 200ppm, ενώ στη συνέχεια και αυτό έδειξε σταθερή αύξηση της τάσης.

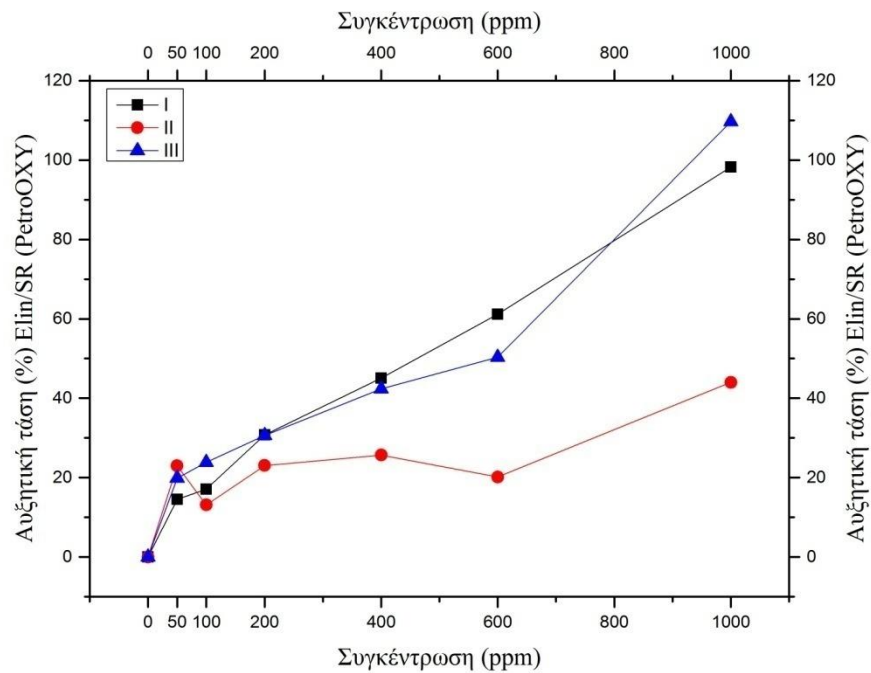
▪ Elin/SR

Ο πίνακας με τα υπολογισμένα ποσοστά αυξητικής τάσης για το Elin/HCB10 μίγμα παρουσιάζεται παρακάτω:

Πίνακας 20. Αυξητική τάση (%) - Συγκέντρωση για Elin/SRB10 (PetroOXY)

| Συγκέντρωση (ppm) | Ποσοστό αυξητικής τάσης | | |
|-------------------|-------------------------|-------|--------|
| | I | II | III |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 14,54 | 22,98 | 19,83 |
| 100 | 17,12 | 13,12 | 23,84 |
| 200 | 30,80 | 23,04 | 30,62 |
| 400 | 45,10 | 25,69 | 42,32 |
| 600 | 61,18 | 20,14 | 50,33 |
| 1000 | 98,27 | 43,99 | 109,67 |

Το αντίστοιχο διάγραμμα είναι:



Εικόνα 52. Διάγραμμα ποσοστού αυξητικής τάσης - συγκεντρώσεων για Elin/SR B10 (PetroOXY)

Σχόλια: Για το αντιοξειδωτικό II παρατηρούμε πως παρουσιάζεται αυξητική τάση για όλες τις συγκεντρώσεις η οποία κυμαίνεται μεταξύ 13-43%. Το αντιοξειδωτικό III επιτυγχάνει την υψηλότερη αυξητική τάση στα 1000ppm, ενώ και το αντιοξειδωτικό I επιτυγχάνει κοντινό ποσοστό. Και τα δύο αυτά αντιοξειδωτικά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά την αυξητική τάση τους. Να σημειωθεί πως σε αυτή την περίπτωση κανένα αντιοξειδωτικό δεν παρουσίασε αρνητική τάση.

ΜΕΡΟΣ Γ΄: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Χ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας μιγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ με τις μεθόδους Rancimat (EN 14112 για αυτούσιο βιοντήζελ και EN 15751 για μίγμα) και PetroOXY (ASTMD 7525). Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση τριών μη εμπορικών αντιοξειδωτικών (I, II και III) σε τρία μίγματα (Elin/HC, Elin/SR, Elin/HT) με διαφορετικές αναλογίες B7 και B10.

Παρατηρήθηκε ότι με χρήση των φαινολικών αντιοξειδωτικών (I και III) βελτιώθηκε η οξειδωτική σταθερότητα τόσο του αυτούσιου βιοντήζελ, όσο και των μιγμάτων του με τα αντίστοιχα ντήζελ. Το αμινικού τύπου αντιοξειδωτικό (II) δεν παρουσίασε αντίστοιχη βελτιωτική συμπεριφορά με μόνη εξαίρεση το μίγμα Elin/SRB7.

Ο χρόνος οξείδωσης για τα ντήζελ βάσης (SR, HC, HT) ήταν αντίστοιχα στο PetroOXY: 113min, 80,2min, 33,3min. Για το βιοντήζελ βάσης της Ελίν μετρήθηκε χρόνος οξείδωσης στο PetroOXY 10,26min, ενώ στο Rancimat 1,6h.

Για την καλύτερη κατανόηση της αποτελεσματικότητας των συγκεκριμένων αντιοξειδωτικών και τη συγκεντρωτική απεικόνισή τους παρατίθεται ο παρακάτω πίνακας που παρουσιάζει την ελάχιστη συγκέντρωση αντιοξειδωτικού που χρειάζεται για την επίτευξη της προδιαγραφής των 8 ωρών με τη μέθοδο Rancimat (EN 14112) για αυτούσιο βιοντήζελ και των 20 ωρών (EN 15751) στις περιπτώσεις των μιγμάτων.

Πίνακας 21. Ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση αντιοξειδωτικού για επίτευξη των προδιαγραφών

| Μίγμα | Συγκέντρωση αντιοξειδωτικών (ppm) | | |
|-------------|-----------------------------------|----|-----|
| | I | II | III |
| Elin/HC B7 | 100 | - | 100 |
| Elin/HC B10 | 50 | - | 200 |
| Elin/SR B7 | 200 | 50 | - |
| Elin/SR B10 | - | - | - |
| Elin/HT B7 | - | - | - |
| Elin | 50 | - | 100 |

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε Rancimat και PetroOXY προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Το **Elin/HC** και για τις δύο αναλογίες καταφέρνει να ικανοποιήσει τις προδιαγραφές για τα δύο απο τα τρία αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν. Μάλιστα οι προδιαγραφές ικανοποιούνται με προσθήκη πολύ μικρών συγκεντρώσεων αντιοξειδωτικού. Στην περίπτωση του Elin/HCB7 απαιτούνται 100ppm αντιοξειδωτικού, ενώ στην περίπτωση του Elin/HCB10 για το αντιοξειδωτικό I απαιτείται προσθήκη μόλις 50ppm και για το αντιοξειδωτικό III 200ppm. Το αντιοξειδωτικό II δεν κατάφερε να βελτιώσει την οξειδωτική του σταθερότητα του μίγματος σε καμία απο τις συγκεντρώσεις.
- Το **Elin/SRB7** ήταν το μοναδικό μίγμα το οποίο βελτίωσε την οξειδωτική του σταθερότητα σε τέτοιο βαθμό ώστε να ικανοποιεί την προδιαγραφή EN 15751 με μόλις 50ppm αντιοξειδωτικού II. Επιπλέον, στα 200ppm ικανοποίησε το όριο των 20 ωρών και με το αντιοξειδωτικό I. Αντιθέτως, το αντιοξειδωτικό III δεν κατάφερε να αυξήσει τον χρόνο επαγωγής πάνω απο τις απαιτούμενες 20 ώρες.
- Το **Elin/HTB7** δεν κατάφερε να ικανοποιήσει σε καμία περίπτωση την προδιαγραφή παρουσιάζοντας χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα τόσο με τη μέθοδο Rancimat, όσο και με το PetroOXY. Γι'αυτό το λόγο δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στη μεγαλύτερη αναλογία B10.

- Για το βιοντήζελ της **Elin** παρατηρήθηκε ότι το αμινικό αντιοξειδωτικό (II) δεν κατάφερε να ικανοποιήσει το όριο των 8 ωρών (EN 14112) σε καμία συγκέντρωση. Αντιθέτως, τα αντιοξειδωτικά I και III ικανοποίησαν την προδιαγραφή στις συγκεντρώσεις 50 και 100ppm αντιστοίχως.
- Παρατηρήθηκαν μικρές αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων σε Rancimat και PetroOXY ίδιων δειγμάτων οι οποίες οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες οξείδωσης που επιτυγχάνονται σε κάθε μηχανήμα. Το PetroOXY πραγματοποιεί τις μετρήσεις σε εντονότερες συνθήκες, υψηλότερη θερμοκρασία και παροχή καθαρού οξυγόνου, ενώ το Rancimat οξειδώνει τα δείγματα σε χαμηλότερη θερμοκρασία και με παροχή ατμοσφαιρικού αέρα. Γι'αυτό τον λόγο οι μετρήσεις στο PetroOXY παρατηρούμε πως είναι σαφώς πιο σύντομες από τις αντίστοιχες στο Rancimat.

Γενικότερα συμπεράσματα

Σύμφωνα με τη θεωρία, τα υψηλά ποσοστά κορεσμένων ενώσεων καθιστούν το καύσιμο λιγότερο ευάλωτο στην οξείδωση με αποτέλεσμα υψηλότερους χρόνους επαγωγής. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα προφίλ των ντήζελ βάσης που χρησιμοποιήθηκαν. Η σειρά των χρόνων οξείδωσης για τα ντήζελ βάσης (SR, HC, HT) ήταν:

SR>HC>HT

Η σειρά των χρόνων οξείδωσης των αντίστοιχων μιγμάτων τους (χωρίς χρήση αντιοξειδωτικού) με το βιοντήζελ της Ελίν ήταν:

Γιατα**B7**: Elin/HC > Elin/SR > Elin/HT

Γιατα**B10**: Elin/HC > Elin/SR

Και**συγκεντρωτικά**: Elin/HC B7 > Elin/HC B10 > Elin/SR B7 > Elin/SR B10 > Elin/HT B7

Παρατηρούμε δηλαδή, πως ενώ το SR είναι το ντήζελ με τον μεγαλύτερο χρόνο οξείδωσης, μετά την ανάμειξή του με το βιοντήζελ δεν παρουσιάζει ανάλογη οξειδωτική σταθερότητα. Μάλιστα, με χρήση του αντιοξειδωτικού III δεν καταφέρνει να ικανοποιήσει καν την προδιαγραφή EN 15751. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι ακόμα και το B10 μίγμα του Elin/HC παρουσιάζει καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα από το Elin/SRB7 (κατά 50% μάλιστα).

Αυξητική τάση αντιοξειδωτικών

Παρατηρούμε πως στην περίπτωση του αυτούσιου βιοντήζελ το ποσοστό αυξητικής τάσης παρουσιάζει διαρκή άνοδο για τα δύο από τα τρία αντιοξειδωτικά και για τις δύο μεθόδους. Αντιθέτως, στα μίγματα η αυξητική τάση παρουσιάζει αρκετές διακυμάνσεις που εξαρτώνται από το μίγμα, αλλά και τη συγκέντρωση και το είδος του χρησιμοποιούμενου αντιοξειδωτικού. Πιο συγκεκριμένα, για την περίπτωση της μεθόδου Rancimat παρατηρούνται αυξομειώσεις του ποσοστού για όλα τα μίγματα που μετρήθηκαν. Το μίγμα με τις λιγότερες αυξομειώσεις ήταν το Elin/HCB7 και ακολούθως το Elin/HCB10.

Για τα αντίστοιχα μίγματα Elin/HCB7 και B10 με χρήση του μηχανήματος PetroOXY παρατηρήθηκαν περισσότερες αυξομειώσεις από αυτές με χρήση της μεθόδου Rancimat. Ειδικά στην περίπτωση του μίγματος Elin/HCB7 με χρήση του αντιοξειδωτικού III παρατηρήθηκαν σημαντικές διακυμάνσεις της αυξητικής τάσης. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί στις εντονότερες συνθήκες που επικρατούν κατά την οξείδωση στο PetroOXY που επέδρασαν αρνητικά στην αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου προσθέτου. Το αντιοξειδωτικό I δεν έδειξε να

επηρεάζεται το ίδιο από τις έντονες συνθήκες, ενώ το II δεν έδειξε να δουλεύει για το συγκεκριμένο μίγμα.

X.1 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συνειδητοποιούμε πως περαιτέρω έρευνα χρειάζεται για την κατανόηση των μηχανισμών που επιδρούν στην οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων του βιοντήζελ με το πετρελαϊκό ντήζελ.

Παρατηρήθηκε πως τόσο η αναλογία, όσο και η παρουσία αντιοξειδωτικού προσθέτου έχει επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα του τελικού μίγματος, αλλά δεν υπάρχει δυνατότητα να προβλεφθεί το πώς θα λειτουργήσει ένα μίγμα μετά από την προσθήκη αντιοξειδωτικού.

Επιπλέον, χρειάζεται περαιτέρω μελέτη για την κατανόηση της επίδρασης του βιοντήζελ στο ντήζελ του μίγματος, καθώς όπως προαναφέρθηκε και παραπάνω, στην περίπτωση του μίγματος Elin/SR δεν περιμέναμε τόσο χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα στο αρχικό μίγμα πριν την προσθήκη του αντιοξειδωτικού.

Επιπλέον, στην παρούσα διπλωματική δεν μετρήθηκε ο αριθμός οξύτητας των οξειδωμένων δειγμάτων. Σύμφωνα, με τη βιβλιογραφία η προσθήκη αντιοξειδωτικών οδηγεί σε σημαντικές διαφορές στον αριθμό οξύτητας, αλλά και στο κινηματικό ιξώδες του μίγματος. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα, όπως η διάβρωση μετάλλων και διάφορων ελαστομερών υλικών και θα πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω.