



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

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΧΕΙΛΑΡΗ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ
Οκτώβριος 2014



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

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΙΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΧΕΙΛΑΡΗ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. **Ε. Λόης, Καθ. ΕΜΠ**
2. **Φ. Ζαννίκος, Καθ. ΕΜΠ**
3. **Δ. Καρώνης, Αν. Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)**

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. **Ε. Λόης, Καθ. ΕΜΠ**
2. **Φ. Ζαννίκος, Καθ. ΕΜΠ**
3. **Δ. Καρώνης, Αν. Καθ. ΕΜΠ**
4. **Γ. Λυμπεράτος, Καθ. ΕΜΠ**
5. **Α. Μουτσάτσου, Καθ. ΕΜΠ**
6. **Δ. Κέκος, Καθ. ΕΜΠ**
7. **Ν. Πασαδάκης, Αν. Καθ. Πολυτεχνείου Κρήτης**

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέως»

(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

Αφιερώνεται στους γονείς μου που είναι πάντα δίπλα μου.....

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική εργασία είναι μια προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης της προσθήκης βιοκαυσίμων στις ιδιότητες των καυσίμων μεταφορών. Το μοναδικό βιοκαύσιμο που χρησιμοποιείται στην Ελλάδα είναι το βιοντήζελ (Fatty Acid Methyl Esters-FAME) ως υποκατάστατο του ντήζελ. Η ύπαρξη της μεθανόλης στο βιοντήζελ ως πετρελαϊκό προϊόν μειώνει τον ανανεώσιμο χαρακτήρα του καυσίμου. Εξετάστηκε η παραγωγή των FAEE με πιθανή αντικατάσταση των FAME στο ντήζελ. Επιπλέον διερευνήθηκε η επίδραση της εισαγωγής της αιθανόλης στη σύσταση των βενζινών. Στόχος ήταν η εισαγωγή βιοσυστατικών στη βενζίνη, ώστε να μειωθεί το ποσοστό των ορυκτών καυσίμων και να αντικατασταθεί ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE). Τα προβλήματα που εμφανίστηκαν με την εισαγωγή της αιθανόλης στη βενζίνη (αύξηση της τάσης ατμών, παρακράτηση νερού) αντιμετωπίστηκαν με τον αίθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρα (ETBE), που είναι κατά περίπου 47% V/V ανανεώσιμος και προέρχεται από αιθανόλη. Ακολούθως, μελετήθηκε ένα υβριδικό καύσιμο που προέκυψε μετά την υδρογονοεπεξεργασία τροφοδοσίας - 100% χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων ως υποκατάστατο του ντήζελ. Η διεργασία απαιτεί αρκετό υδρογόνο. Το υδρογόνο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανανεώσιμο και προέκυψε από ηλεκτρόλυση του νερού με ηλιακή ενέργεια. Η παραγωγή του καυσίμου πραγματοποιήθηκε στην Πιλοτική μονάδα του ΕΚΕΤΑ.

Η διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και η υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου αποτέλεσε τη βάση για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων.

Από τη μεριά μου θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλλαν στην πραγματοποίηση και ολοκλήρωση της διατριβής.

Ευχαριστώ εκ βάθρων τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δημήτριο Καρόνη για την ουσιαστική καθοδήγηση που είχα καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της διατριβής. Οι γνώσεις του και η υποστήριξή του ήταν σημαντική βοήθεια για την επιτυχή εκπόνηση της διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής. Τον Διευθυντή του Εργαστηρίου, Καθηγητή κ. Ευριπίδη Λόη και τον Καθηγητή κ. Φάνη Ζαννίκο για την υποστήριξη, τις επικοινωνητικές συμβουλές και τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της διατριβής.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ Γεώργιου Αναστόπουλου και την Υπατία Ζαννίκου για την συνεχή υποστήριξή και τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις τους.

Τους συναδέλφους Δρ Αλέξανδρο Δεληγιάννη, Δρ Γιώργο Ντόντο, Μαίρη Ατζέμη, Αντώνη Αναστασάκο, Γιώργο Τζαμαλή, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη και συνεργάτες του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία και τη συνεχή βοήθεια όλα αυτά τα χρόνια.

Δέσποινα Χείλαρη
Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Περίληψη

Σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Κιότο και με τις Ευρωπαϊκές Οδηγίες 2009/28/EK και 2009/30/EK κρίνεται υποχρεωτική η προσθήκη βιοκαυσίμων στα καύσιμα μεταφορών. Το θέμα της διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης βιοκαυσίμων στις ιδιότητες των καυσίμων μεταφορών. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28/EK υπάρχει υποχρέωση μέχρι το 2020 υποκατάστασης του 10% των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμα στον τομέα των μεταφορών, ώστε να μειωθούν οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά 20% συγκριτικά με τις εκπομπές του 1990. Το πλάνο αυτό είναι γνωστό ως 20-20-20. Το κύριο βιοκαύσιμο που χρησιμοποιείται στον Ελλαδικό χώρο είναι το βιοντήζελ ως υποκατάστατο του ντήζελ κίνησης. Στην εμπορικά διαθέσιμη βενζίνη στην Ελλάδα δεν προστίθεται κανένα βιοσυστατικό.

Η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει τρία κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την διερεύνηση της επίδρασης των βιοκαυσίμων στις ιδιότητες των βενζινών. Τα βιοσυστατικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η αιθανόλη (EtOH) και ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) σε αρχικά μίγματα βενζινών, με σύσταση που προσομοιάζει τις εμπορικές βενζίνες. Στη συνέχεια, αφού καταγράφηκε η επίδραση των βιοσυστατικών στις ιδιότητες των αρχικών μιγμάτων έγινε η προσθήκη των βιοσυστατικών σε μίγματα με σύσταση πολύ κοντά σε αυτήν των εμπορικών βενζινών (95 RON, 100 RON) χειμερινών και θερινών προδιαγραφών. Η σύσταση για τις εμπορικές βενζίνες προσδιορίστηκε σε συνεργασία με το Διυλιστήριο Ασπρόπυργου των ΕΛΠΕ. Τα καύσιμα βάσης που παρασκευάστηκαν είχαν αριθμούς οκτανίου μικρότερους από το κατώτερο όριο της προδιαγραφής του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN 228:2012. Στόχος της προσθήκης των οξυγονούχων προσθέτων ήταν η βελτίωση των αριθμών οκτανίου των καυσίμων.

Τα συστατικά των αρχικών μιγμάτων ήταν κλάσμα αναμόρφωσης, καταλυτικής πυρόλυσης και ισομερισμού, δίνοντας περισσότερο 'πολικές' (υψηλό ποσοστό κλασμάτων αναμόρφωσης και καταλυτικής πυρόλυσης) και λιγότερο 'πολικές' βενζίνες (υψηλό ποσοστό κλάσματος ισομερισμού). Το αντικείμενο της έρευνας ήταν να καταγράψει την επίδραση των οξυγονούχων προσθέτων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των βενζινών. Η αιθανόλη προστέθηκε σε ποσοστό από 0 έως 10% V/V με βήμα προσθήκης 1% V/V και το ETBE από 0 έως 20% V/V με ποσοστό προσθήκης 5% V/V.

Η εξέταση των δυαδικών μιγμάτων με EtOH έδειξε ότι η προσθήκη 2.5% V/V αιθανόλης δεν άλλαξε το προφίλ της καμπύλης απόσταξης παρά τον σχηματισμό των 'αζεότροπων' ελαχίστου. Αλλαγή σημειώθηκε μετά από 5% V/V προσθήκης αιθανόλης, δίνοντας μέγιστη απόκλιση για 7.5 - 10% V/V προσθήκη αιθανόλης. Η μεγαλύτερη απόκλιση από το προφίλ απόσταξης της βενζίνης βάσης σημειώθηκε για τις βενζίνες με υψηλό ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων. Η εμφάνιση του 'αζεότροπου' φαινομένου ανάμεσα στους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και την EtOH ήταν έντονη και οδήγησε στην αύξηση της πτητικότητας του καυσίμου. Η EtOH δημιουργεί, με τους υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους δεσμούς Van der Waals Η αιθανόλη παρασύρεται και βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (περίπου 69°C) συγκριτικά με το σημείο βρασμού της που είναι περίπου 79°C. Σημειώθηκε απόκλιση στο δείκτη E70 μετά την προσθήκη 5% V/V αιθανόλης στη βενζίνη. Η ανάκτηση στους 70°C ήταν σημαντικά μεγαλύτερη για τις αρωματικές βενζίνες, περίπου 25%, αυξάνοντας σημαντικά την ανάκτηση στο εύρος ανάκτησης από 10-40% V/V της καμπύλης απόσταξης. Μετά την προσθήκη αιθανόλης επηρεάστηκε ελάχιστα ο δείκτης E100, ενώ ο E150 σχεδόν καθόλου.

Από την άλλη πλευρά η 10% V/V προσθήκη ETBE στη βενζίνη βάσης έδειξε ότι ο ETBE βοηθάει στην πτητικοποίηση των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Η συμπεριφορά είναι εντονότερη στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ETBE (π.χ 20% V/V). Ο ETBE δεν σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης αλλά επηρεάζει την πτητικότητα των αρχικών μιγμάτων. Σημειώθηκε αύξηση της τιμής του δείκτη E100. Ο ETBE επηρέασε το εύρος ανάκτησης της καμπύλης απόσταξης 40-70% αφού έδειξε ότι Ο ETBE συμπαρασύρει τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες (σημείο βρασμού ETBE: 72°C). Η απόκλιση από το προφίλ απόσταξης της βενζίνης βάσης ήταν έντονη στις αρωματικές βενζίνες. Από την άλλη πλευρά η προσθήκη ETBE στις βενζίνες με υψηλό ποσοστό Isomerase (π.χ 40% V/V) οδήγησε σε πιο ομαλή καμπύλη απόσταξης λόγω της καλής ομογενοποίησης του μίγματος βενζίνης- ETBE (όμοιας φύσης).

Στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος παρατηρήθηκε ενδιάμεση συμπεριφορά συγκριτικά με τα δυαδικά μίγματα (βενζίνης- EtOH και βενζίνης – ETBE) για τους δείκτες E70 και E100 ενώ δεν μεταβλήθηκε ο δείκτης E150.

Επιπλέον εξετάστηκε η πτητικότητα των μιγμάτων με βάση την τάση ατμών με τη μέθοδο Reid (Reid Vapour Pressure - RVP). Σημειώθηκε σημαντικό ποσοστό αύξησης της τάσης ατμών για τις αρωματικές βενζίνες. Μετά την προσθήκη 7.5% V/V EtOHs το ποσοστό αύξησης ήταν π.χ για τις B2 και B3 έφτασε το 21% και 14% αντιστοίχως, ενώ για τις ισοπαραφινικές βενζίνες π.χ B6 και B5 σημειώθηκε αύξηση 10% και 11% αντιστοίχως.

Η προσθήκη του ETBE οδήγησε σε μείωση της RVP. Η μείωση ήταν σημαντικότερη στις ισοπαραφινικές βενζίνες, όπου σχετίζεται με την καλή ομογενοποίηση του μίγματος βενζίνη – ETBE, μικρότερη πτώση σημειώθηκε στις αρωματικές βενζίνες.

Η αντικροτικότητα των ‘αρχικών’ μιγμάτων βενζινών εξετάστηκε μέσω των αριθμών οκτανίου RON, MON. Η μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση σημειώθηκε για τις βενζίνες με τους χαμηλότερους αριθμούς οκτανίου π.χ ισοπαραφινικές βενζίνες B7. Η προσθήκη του ETBE οδήγησε σε αύξηση και των δυο αριθμών RON, MON. Μετά την προσθήκη του ETBE, η αύξηση του MON ήταν μεγαλύτερη συγκριτικά με την αύξηση που προκάλεσε η EtOH και δικαιολογείται από το μεγαλύτερο αριθμό MON του ETBE (EtOH: RON: 112 MON: 95) (ETBE: RON: 112 MON: 97). Η καλύτερη συμπεριφορά σημειώθηκε στο τριαδικό μίγμα (βενζίνη/ EtOH/ ETBE) σε ισοπαραφινική βενζίνη, όπου ο αριθμός RON αυξήθηκε σημαντικά (~ μέχρι 6 μονάδες), και ο MON (~ μέχρι 3.5 μονάδες). Μετά την προσθήκη των οξυγονούχων προσθέτων η ευαισθησία των βενζινών αυξήθηκε και δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα οξυγονούχα πρόσθετα έχουν υψηλή ευαισθησία EtOH:17 μονάδες και ETBE:15 μονάδες.

Όμοια συμπεράσματα προέκυψαν και στις εμπορικές βενζίνες μετά την προσθήκη βιοσυστατικών. Τα αποτελέσματα ήταν τα ακόλουθα:

Η EtOH και ο ETBE συμβάλλουν στην αύξηση των δυο αριθμών οκτανίου (RON, MON) των βενζινών. Πιο συγκεκριμένα, ο ETBE εμφανίζεται να έχει ελαφρώς καλύτερη αντικροτική ικανότητα από την EtOH έχοντας πάντα την ίδια περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο τελικό μίγμα. Η αύξηση στον αριθμό RON λόγω της προσθήκης αιθανόλης και ETBE είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης αύξησης στον αριθμό MON. Η προσθήκη ETBE οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό αύξησης του αριθμού MON συγκριτικά με την EtOH. Η EtOH και ο ETBE έχουν υψηλή ευαισθησία με αποτέλεσμα να αυξάνουν την ευαισθησία των βενζινών.

Η προσθήκη της αιθανόλης αυξάνει την πτητικότητα των βενζινών. Η αιθανόλη σχηματίζει αζεότροπα ελαχίστου με τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες της βενζίνης αυξάνοντας σημαντικά την τάση ατμών των τελικών βενζινών. Περισσότερο δραστικοί είναι οι ολεφινικοί και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Η τάση ατμών αυξάνει μέχρι 4% V/V EtOH

στο μίγμα και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Επομένως η σύσταση της βενζίνης βάσης καθορίζει την επίδραση των οξυγονούχων συστατικών. Η προσθήκη αιθανόλης μπορεί να αυξήσει την τάση ατμών σε τέτοιο βαθμό που η οξυγονούχα βενζίνη να μην πληροί τις απαιτήσεις του προτύπου EN 228:2012. Επιτρέπεται ποσοστό προσθήκης μέχρι 10% V/V στις εμπορικές βενζίνες σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 228:2012. Ορίζεται συντελεστής απόκλισης (waiver) της τάσης ατμών για τις θερινές βενζίνες ώστε να πληρούν τις προδιαγραφές του προτύπου ακόμη και μετά την 10% V/V προσθήκη αιθανόλης .

Από την άλλη μεριά η προσθήκη ETBE έχει θετική επίδραση στην πτητικότητα των βενζινών καθώς μειώνει την τάση ατμών. Η προσθήκη ETBE βοηθάει στο να ανασταλεί εν μέρει η δυσμενής επίπτωση της προσθήκης αιθανόλης, οδηγώντας σε περιορισμό της τάσης ατμών του τελικού μίγματος.

Η αύξηση της πτητικότητας των εμπορικών μιγμάτων μετά την προσθήκη της αιθανόλης επιβεβαιώθηκε και από το προφίλ της καμπύλης απόσταξης. Η προσθήκη της αιθανόλης δεν επηρεάζει το αρχικό σημείο βρασμού αλλά επηρεάζει αρνητικά τη μετωπική πτητικότητα των βενζινών, αυξάνοντάς την. Αιτία είναι τα αζεότροπα ελαχίστου που σχηματίζει η EtOH με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης. Αυτή η συμπεριφορά της αιθανόλης επιβεβαιώνεται και από τον όγκο ανάκτησης στους 70 °C (δείκτης E70) όπου αυξάνεται σημαντικά. Σε κάποιες περιπτώσεις η αύξηση του E70 είναι τέτοια που υπερβαίνει το μέγιστο επιτρεπτό όριο.

Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη ETBE επηρεάζει ελαφρά τη μέση πτητικότητα των βενζινών ενώ αφήνει ανεπηρέαστη τη μετωπική πτητικότητα, όπως άλλωστε φαίνεται από την αύξηση του όγκου ανάκτησης στους 100 °C (E100). Η προσθήκη του ETBE αυξάνει κυρίως την πτητικότητα για το εύρος απόσταξης υδρογονανθράκων από 40-80% V/V ανάκτησης χωρίς να επηρεάζει σημαντικά την μετωπική πτητικότητα της καμπύλης απόσταξης. Φυσικά, η προσθήκη ETBE βοηθάει στη διατήρηση των μιγμάτων βενζίνης – EtOH – ETBE εντός των ορίων που θέτει το πρότυπο EN 228:2012.

Στο 2^ο Κεφάλαιο της διδακτορική διατριβής εξετάστηκε ένα άλλο ‘ανανεώσιμο’ καύσιμο από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια με τη τεχνολογία της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας. Η παραγωγή του καυσίμου έγινε στην πιλοτική μονάδα του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΕΚΕΤΑ με τροφοδοσία χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια - (UCO). Συνολικά παρήχθησαν 2 ton καυσίμου από UCO, που είχε συγκεντρωθεί από εστιατόρια της Θεσσαλονίκης. Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία είναι μια διεργασία που χρησιμοποιείται για την αναβάθμιση των πετρελαϊκών κλασμάτων πριν γίνουν τελικά προϊόντα. Η διεργασία προσαρμόστηκε ώστε να μετατρέπει αποτελεσματικά το απόβλητο τηγανέλαιο σε πολύ χρήσιμο υποκατάστατο του ντήζελ και η καινοτομία βρίσκεται στη 100% χρήση καθαρού τηγανέλαιου. Επίσης, το υδρογόνο που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100% ανανεώσιμο μέσω ηλεκτρόλυσης με χρήση ηλιακής ενέργειας. Ο σχεδιασμός για την ένταξή του HUCO στην Ελληνική Αγορά καυσίμων κατά τη χειμερινή και θερινή περίοδο πραγματοποιήθηκε από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ. Επίσης μελετήθηκε η μελλοντική ένταξή του HUCO στις ήδη υπάρχουσες μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας του διυλιστηρίου ώστε να χρησιμοποιηθεί σαν συστατικό του ντήζελ.

Στην Πιλοτική Μονάδα του ΕΚΕΤΑ διαχωρίστηκε το προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας των UCO, κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας (HPLT), σε αέριο και υγρό προϊόν. Το αέριο προϊόν ήταν υδρογόνο, μεθάνιο, προπάνιο και υδρόθειο. Το υγρό προϊόν (Hydroprocessed Used Cooking Oils - HUCO) ήταν το 97.5% της τροφοδοσίας, όπου 10% του προϊόντος ήταν νερό, λόγω της υδρογονοαποξυγόνωσης κατά την διάρκεια της διεργασίας, αποδίδοντας τελικά 87.75% m/m- οργανικό προϊόν.

Στην πρώτη φάση των δοκιμών η τροφοδοσία της πιλοτικής μονάδας του ΕΚΕΤΑ είχε εύρος απόσταξης από 286 έως 740 °C. Μετά την υδρογονοεπεξεργασία το υγρό οργανικό προϊόν (HUCO) είχε χαμηλότερο εύρος απόσταξης: 127 – 570 °C. Η σύσταση του HUCO (1^η παρτίδα) ήταν n-C17, n-C18, με λόγο C17/C18 ίσο με 1.37, δείχνοντας την κυριαρχία της αντίδρασης αποκαρβοξυλίωσης και αποκαρβονυλίωσης έναντι της υδρογοναποοξυγόνωσης. Το HUCO της Πιλοτικής Μονάδας του ΕΚΕΤΑ με εύρος βρασμού 127- 570 °C, κλασματώθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D2892, ώστε να απομονωθεί το τμήμα του οργανικού προϊόντος που αντιστοιχεί στο πετρέλαιο. Η κλασμάτωση του οργανικού προϊόντος έγινε ανά ~ 20 °C.

Η αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των κλασμάτων (μέχρι τους 400 °C) που προέκυψαν έδειξε ότι το προφίλ της πυκνότητας και του ιξώδους ήταν όμοιο με του αργού πετρελαίου. Παρουσιάστηκε πρόβλημα στην περιεκτικότητα του θείου. Το προφίλ της περιεκτικότητας του θείου ήταν διαφορετικό από το προφίλ του αργού πετρελαίου λόγω της διαφορετικής φύσης της τροφοδοσίας και της θειούχου ένωσης που χρησιμοποιήθηκε για προστασία του καταλύτη. Το θερμοκρασιακό εύρος που προτάθηκε ήταν 160 – 380 °C του HUCO. Το καύσιμο δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αυτούσιο λόγω των άσχημων ιδιοτήτων ψυχρής ροής (CFPP: 7 °C). Το καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό του ντίζελ κατά τους θερινούς μήνες.

Αφού προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας στην Πιλοτική Μονάδα του ΕΚΕΤΑ παρασκευάστηκε καύσιμο με εύρος απόσταξης 160 – 380 °C, με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (2.6 mg/kg). Παρόλα αυτά οι ιδιότητες ψυχρής ροής ήταν υψηλές. Με στόχο την παρασκευή καυσίμου που να είναι κατάλληλο για το χειμώνα και το καλοκαίρι στον Ελλαδικό χώρο πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα:

Παρασκευάστηκαν μίγματα αυτού του HUCO με ντίζελ (ULSD) ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες ψυχρής ροής. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν μίγματα HUCO με ‘κατώτερης ποιότητας’ μεσαία αποστάγματα π.χ Light Cycle Oil (LCO) και Low Cetane Number Gasoil (LCN). Στόχος της παρασκευής των μιγμάτων ήταν η βελτίωση των άσχημων ιδιοτήτων ψυχρής ροής του HUCO και συγχρόνως η αναβάθμιση της ποιότητας ανάφλεξης των LCO, LCN, ώστε αυτά τα χαμηλής ποιότητας διυλιστηριακά προϊόντα να χρησιμοποιηθούν. Η προσθήκη 20%V/V HUCO σε ντίζελ οδήγησε σε θερινό καύσιμο με CFPP: 4°C και με δείκτη κετανίου στις 68 μονάδες, αφού το HUCO είχε δείκτη κετανίου στις 96 μονάδες.

Ακολουθώς σχηματίστηκαν δυαδικά μίγματα HUCO με LCN, LCO, με βήμα προσθήκης 10% V/V HUCO. Η πυκνότητα των δυαδικών μιγμάτων μειώθηκε με γραμμικό τρόπο. Το ιξώδες, οι ιδιότητες ψυχρής ροής, τα χαρακτηριστικά της απόσταξης και ο δείκτης κετανίου δεν μεταβλήθηκαν με γραμμικό τρόπο. Η προσθήκη 30-50% V/V HUCO στο LCN έδωσε αποδεκτές τιμές σύμφωνα με το EN 590:2013. Ενώ, απαιτήθηκε προσθήκη 60-70% V/V HUCO σε LCO λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας του LCO. Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης για τα μίγματα gasoil LCN – HUCO ήταν σύμφωνα με τα όρια στο EN 590:2013, και το προφίλ της απόσταξης ακολουθούσε τη σιγμοειδή μορφή. Το προφίλ απόσταξης των μιγμάτων LCO – HUCO απείχε αισθητά από την σιγμοειδή μορφή, αφού το προφίλ της απόσταξης του LCO απέχει από το προφίλ των συμβατικών καυσίμων (σχεδόν ευθεία γραμμή).

Στα μίγματα HUCO - LCO μέχρι 40% V/V προσθήκης HUCO παρατηρήθηκαν χαμηλότερες τιμές στις ιδιότητες ψυχρής ροής των μιγμάτων σε σχέση με τις τιμές των καθαρών συστατικών. Στα δυαδικά μίγματα HUCO – LCN, μετά από 40% προσθήκη HUCO σε LCN, σημειώθηκε μεταβολή από -16 °C σε +4 °C, παρασκευάζοντας καύσιμο θερινής περιόδου.

Επιπλέον, η προσθήκη 23%V/V HUCO στο LCN με αριθμό κετανίου στις 37.5 μονάδες, οδήγησε σε βελτίωση του αριθμού κετανίου στην αποδεκτή τιμή των 51 μονάδες σύμφωνα με το EN590:2013. Στην περίπτωση του LCO απαιτήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα 36%V/V HUCO ώστε να φτάσει στις 51 μονάδες.

Ακολούθως διερευνήθηκαν τριαδικά μίγματα HUCO - LCO - LCN ώστε από τη μια πλευρά να χρησιμοποιηθεί μια μικρότερη ποσότητα HUCO, λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας του HUCO στην Ελλάδα και επιπλέον να χρησιμοποιηθούν τα προϊόντα κατώτερης ποιότητας του διυλιστηρίου π.χ LCO, LCN. Σύμφωνα με τα μαθηματικά μοντέλα ανάμειξης κλασμάτων του διυλιστηρίου (Linear and non-Linear Programming model) και σε συμφωνία με τους περιορισμούς που θέτει το EN 590:2013 προτάθηκαν τα ακόλουθα ποσοστά (40%V/V HUCO- 50%V/V LCN- 10%V/V LCO) (35%V/V HUCO- 60%V/V LCN- 5%V/V LCO) (40%V/V HUCO- 50%V/V LCN- 10%V/V LCO) (40%V/V HUCO- 45%V/V LCN- 15%V/V LCO). Τα μίγματα παρασκευάστηκαν και ήταν καύσιμα θερινών προδιαγραφών.

Παραπέρα εξετάστηκε και άλλος τρόπος βελτίωσης των ψυχρών ιδιοτήτων του HUCO ώστε να προκύψει καύσιμο χειμερινών και θερινών προδιαγραφών. Στην Πιλοτική μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας του ΕΚΕΤΑ δοκιμάστηκε η συν-επεξεργασία (co-processing) βαρέος gasoil (HGO) με UCO. Το καύσιμο που προέκυψε χαρακτηρίστηκε ως υβριδικό καύσιμο. Μελλοντικός στόχος είναι η ένταξη του UCO στις μονάδες του διυλιστηρίου για αυτό και προτάθηκε η συν-επεξεργασία με HGO όπου παρουσιάζει όμοια δομή.

Η διαθεσιμότητα των UCO στην Ελλάδα είναι περιορισμένη. Επιπλέον, υψηλά ποσοστά UCO στη μονάδα υδρογονοαποθείωσης μπορεί να προκαλέσουν πρόβλημα στη δραστηριότητα του καταλύτη. Το νερό μπορεί να καλύψει τις ενεργές περιοχές του καταλύτη μειώνοντας την υδρογονοαποθείωση της τροφοδοσίας και την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε αλκάνια. Με βάση τους παραπάνω περιορισμούς αποφασίστηκε να εξεταστεί η υδρογονοεπεξεργασία μικρής αναλογίας (5% V/V UCO) χρησιμοποιημένου τηγανελαίου (95% V/V HGO - 5% V/V UCO) στο βαρύ gasoil. Σύμφωνα με την προτεινόμενη νέα τεχνολογία για την παραγωγή του τελικού καυσίμου, το υβριδικό καύσιμο (95% HGO – 5% UCO) αναμείχθηκε με 50% V/V υδρογονοαποθειωμένο LGO, όπως συμβαίνει σήμερα στο διυλιστήριο και στη συνέχεια στο προϊόν αυτό προστέθηκε βιοντήζελ (FAME) σε ποσοστό που απαιτείται για να πληρωθούν οι ανάγκες βιοκαυσίμου σύμφωνα με την υπάρχουσα νομοθεσία μέχρι 7% V/V. Το νέο ‘υβριδικό’ ντήζελ, υψηλής αειφορικότητας δεν παρουσίασε καμία σημαντική διαφοροποίηση από το καύσιμο αναφοράς (50% V/V HGO – 50% V/V LGO) έχοντας την ίδια περιεκτικότητα καυσίμου βιολογικής προέλευσης (7%V/V). Το καύσιμο ήταν ‘θερινών’ προδιαγραφών (CFPP= -2° C) και ήταν σύμφωνο με τις προδιαγραφές EN590:2013.

Στο τελευταίο μέρος της διδακτορικής διατριβής (3ο Κεφάλαιο) εξετάστηκε η παραγωγή βιοκαυσίμων με μετεστεροποίηση ελαίων με χρήση καταλύτη και αλκοόλης. Μέχρι σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα παράγονται μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται είναι η μεθανόλη και είναι προϊόν διυλιστηριακής προέλευσης. Η μεθανόλη έχει κατηγορηθεί για τοξικότητα και μόλυνση των υπόγειων υδάτων, μειώνοντας τον ανανεώσιμο χαρακτήρα του βιοκαυσίμου. Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η παραγωγή των αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων (Fatty Acid Ethyl Esters - FAEE), χρησιμοποιώντας ως αλκοόλη αιθανόλη, ανανεώσιμη μη τοξική και βιοδιασπώμενη αλκοόλη. Η αξιολόγηση των FAEE έγινε με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214:2012 που ισχύει για τους FAME λόγω της έλλειψης προτύπου στην περίπτωση των FAEE, αφού η παραγωγή τους βρίσκεται σε εργαστηριακό επίπεδο.

Έγινε η παραγωγή FAEE με διεργασία μετεστεροποίησης σε μονό και διπλό στάδιο. Η μετεστεροποίηση σε δύο στάδια περιελάμβανε δυο συνεχόμενες αντιδράσεις μετεστεροποίησης με αφαίρεση της γλυκερινικής φάσης από το 1^ο στάδιο και συγχρόνως προσθήκης νέου διαλύματος αιθανόλης - καταλύτη. Τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εξευγενισμένα εδώδιμα (οξύτητα < 0.5mg KOH/g): ηλιέλαιο και σογιέλαιο. Σε επόμενο στάδιο δοκιμάστηκαν και άλλα έλαια όπως πυρηνέλαιο και χρησιμοποιημένα μαγειρικά ελαία (Used Cooking Oils (UCO)). Στόχος της έρευνας ήταν ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών για την παραγωγή FAEE. Η παραγωγή των FAEE είναι δύσκολη υπόθεση και έχει περιοριστεί σε εργαστηριακό και πιλοτικό επίπεδο.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του μονού και διπλού σταδίου μετεστεροποίησης διαπιστώθηκαν τα εξής:

- Με τις δυο τεχνολογίες παραγωγής οι FAEE από ηλιέλαιο έδωσαν στη βέλτιστη αναλογία αιθανόλης μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε εστέρες συγκριτικά με τους FAEE από σογιέλαιο.
- Με μετεστεροποίηση σε δύο στάδια, στη βέλτιστη αναλογία αιθανόλης 9:1, με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa, στους 78°C, παρατηρήθηκε η μέγιστη ανάκτηση σε μάζα προϊόντος: 95 g για FAEE από σογιέλαιο και 86 g για FAEE από ηλιέλαιο.
- Οι ανακτήσεις σε μάζα προϊόντος FAEE από ηλιέλαιο ήταν πάντα μικρότερες από το σογιέλαιο, δείχνοντας μεγαλύτερες απώλειες κατά την διεργασία παραγωγής. Οι απώλειες σχετίζονται με την υφή των γαλακτωμάτων που σχηματίζονται κατά την παραγωγή, το προφίλ των λιπαρών οξέων του ελαίου και τον τύπο του καταλύτη.
- Μια ομοιότητα στις δυο τεχνικές μετεστεροποίησης είναι ότι στην αναλογία αιθανόλης προς έλαιο 15:1 σημειώθηκε η μικρότερη ανάκτηση εστέρων, κάτι που δικαιολογείται από τον εγκλωβισμό της ελεύθερης γλυκερόλης στην φάση των FAEE, επηρεάζοντας την απόδοση σε εστέρες και σε μάζα. Η επαφή των FAEE με το νερό δημιουργεί πολλά γαλακτώματα που μαρτυρούν την παρουσία 'ελεύθερης' γλυκερόλης.

Έχοντας ως στόχο τη διερεύνηση των ομογενών βασικών καταλυτών για μετεστεροποίηση σε δύο στάδια έγινε σύγκριση των υδροξειδίων και αλκοξειδίων Na και K (NaOH, KOH, CH₃ONa) σε εδώδιμα ή μη έλαια (π.χ ηλιέλαιο, πυρηνέλαιο και χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (UCO)). Στόχος ήταν η επιλογή του βέλτιστου και συγχρόνως οικονομικότερου καταλύτη για την παραγωγή FAEE με μελλοντική βιομηχανική εφαρμογή. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι για κάθε έλαιο ισχύουν διαφορετικές βέλτιστες συνθήκες που εξαρτώνται από τον τύπο του καταλύτη. Η διεργασία παραγωγής των FAEE είναι ιδιαίτερος ευαίσθητη.

Στην περίπτωση του ηλιελαίου οι βέλτιστες συγκεντρώσεις ήταν 0.7% m/m KOH, 0.7% m/m CH₃ONa και 0.4% m/m NaOH. Οι βέλτιστες μοριακές αναλογίες αιθανόλης προς έλαιο ήταν 9:1 με καταλύτες NaOH και CH₃ONa. Με καταλύτη KOH απαιτήθηκε μια μεγαλύτερη μοριακή αναλογία αιθανόλης/ έλαιο 12:1. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των FAEE από ηλιέλαιο με καταλύτη 0.7% m/m KOH και 0.4% m/m NaOH ήταν αποδεκτές σύμφωνα με το EN 14214:2012, αλλά οι απώλειες προϊόντος ήταν σημαντικές. Σημειώθηκαν βέλτιστες τιμές στις ιδιότητες ψυχρής ροής των FAEE από ηλιέλαιο (CFPP = -12 °C) με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa.

Ακολούθως εξετάστηκε η παραγωγή FAEE από πυρηνέλαιο. Νέες βέλτιστες αναλογίες βρέθηκαν για την παραγωγή FAEE από πυρηνέλαιο μιας και το προφίλ του ελαίου ήταν διαφορετικό. Οι βέλτιστες αναλογίες καταλύτη ήταν 0.8% m/m KOH, 0.7% m/m NaOH και 0.8% m/m CH₃ONa. Οι βέλτιστες μοριακές αναλογίες αιθανόλης προς έλαιο ήταν 12:1 με

καταλύτη 0.8% m/m KOH και με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.7% m/m CH₃ONa ήταν 9:1, με περιεκτικότητα σε εστέρες ~98% m/m. Σημειώθηκε μειωμένη ανάκτηση προϊόντος περίπου 75g. Στην περίπτωση των FAEE από πυρηνέλαιο, βέλτιστος καταλύτης ήταν 0.7% m/m CH₃ONa, με ικανοποιητικές τιμές ιδιοτήτων ψυχρής ροής (CFPP = -5 °C).

Στην περίπτωση των FAEE από χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο, με μετεστεροποίηση σε δύο στάδια, οι αποδόσεις σε εστέρες ήταν μικρότερες του κατώτερου αποδεκτού ορίου (96.5% m/m) σύμφωνα με το EN 14214:2012, με χαμηλή ανάκτηση σε μάζα FAEE ~ 75g.

Εξάγεται το συμπέρασμα ότι η παραγωγή FAEE με μετεστεροποίηση σε δύο στάδια έχει μικρότερο κόστος σε σχέση με τη μετεστεροποίηση σε ένα στάδιο. Απαιτείται μικρότερη αναλογία αιθανόλης και μικρότερος χρόνος αντίδρασης. Το στάδιο του εξευγενισμού αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας, αφού καθορίζει την τελική ανάκτηση σε εστέρες και μάζα προϊόντος.

Στις βέλτιστες συνθήκες παραγωγής FAEE για εδώδιμα έλαια, δοκιμάστηκε άλλη τεχνική εξευγενισμού. Στόχος ήταν η μείωση των σαπώνων και των γαλακτωμάτων που δημιουργούνται κατά το στάδιο του εξευγενισμού με νερό. Το στάδιο του εξευγενισμού είναι το περιοριστικό στάδιο της διεργασίας. Η εναλλακτική τεχνική εξευγενισμού είναι ο ξηρός εξευγενισμός όπου μειώνεται ο όγκος των αποβλήτων και το κόστος της διεργασίας (π.χ νερό, θέρμανση).

Δοκιμάστηκε λοιπόν η χρήση απορροφητικού μέσου - όξινου φωσφορικού νατρίου (Na₂HPO₄). Τα έλαια που δοκιμάστηκαν ήταν σογιέλαιο και ηλιέλαιο. Τα πειράματα έδειξαν ότι ο ξηρός εξευγενισμός ως τρόπος εξευγενισμού των FAEE δεν μείωσε το κόστος της διεργασίας. Το απορροφητικό μέσο λόγω της επαφής με την αιθανόλη διαλύθηκε και δεν επαναχρησιμοποιήθηκε. Η διεργασία απομόνωσης του απορροφητικού μέσου ήταν επίπονη και αύξησε τα στάδια του εξευγενισμού.

Άλλο μειονέκτημα του ξηρού εξευγενισμού ήταν η κακή αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην απομάκρυνση των μετάλλων. Στους FAEE παρέμειναν ίχνη των μετάλλων καλίου (K) και νατρίου (Na) από τον καταλύτη, ξεπερνώντας το αποδεκτό όριο όπως ορίζεται στο EN 14214 (K + Na < 5 mg/kg). Με τον υγρό εξευγενισμό, η απομάκρυνση των μετάλλων (K, Na) με το νερό ήταν αποτελεσματική. Οι υπόλοιπες φυσικοχημικές ιδιότητες, με εξαίρεση τη συγκέντρωση μετάλλων, ήταν σύμφωνες με τη προδιαγραφή EN 14214:2012.

Οι παραπάνω βέλτιστες συνθήκες μπορούν εύκολα να αλλάξουν ανάλογα την ποιότητα των πρώτων υλών (π.χ τροφοδοσία, καθαρότητα αντιδραστηρίων), την προσοχή του ερευνητή κατά το στάδιο του εξευγενισμού και τις συνθήκες που πραγματοποιείται η διεργασία παραγωγής των FAEE. Το περιοριστικό στάδιο της διεργασίας είναι το στάδιο του εξευγενισμού μέσω εκπλύσεων με νερό όπου μια εντονότερη ανάδευση κατά την πρώτη επαφή με το 'χλιαρό' νερό (50 °C) μπορεί να μειώσει την τελική ανάκτηση σε προϊόν κατά 50% και να επηρεάσει σημαντικά και την καθαρότητα των FAEE. Η ευαισθησία της διεργασίας είναι ένας από τους λόγους που η παραγωγή FAEE δεν έχει εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο (κόστος αιθανόλης, διαλυτική ικανότητα της αιθανόλης, σχηματισμός σταθερών γαλακτωμάτων). Για αυτό προτείνεται η συνέχιση των δοκιμών σε μεγάλο εύρος διαφορετικών ελαίων, ώστε να προσδιοριστεί ένα πρωτόκολλο εργασίας όπως επίσης και η επαναληψιμότητα της τεχνολογίας του υγρού εξευγενισμού.

Ακολούθως, θα πρέπει να δοκιμαστούν διαφορετικές τεχνικές εξευγενισμού FAEE. Στόχος είναι τα ελάχιστα γαλακτώματα και η μικρότερη απώλεια μάζας FAEE. Θα ήταν σκόπιμο να διερευνηθεί κατάλληλο προσροφητικό υλικό που να είναι ανθεκτικό στην παρουσία αιθανόλης και να συλλέγει αποτελεσματικά όλες τις επιμολύνσεις. Επιπλέον, θα πρέπει να

διερευνηθεί η στερεά κατάλυση με κατάλληλους καταλύτες για την παραγωγή FAEE. Αυτή η διεργασία θα μειώνει σημαντικά το κόστος της παραγωγής λόγω της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, με λιγότερο όγκο αποβλήτων αφού δεν θα υπάρχει επαφή με νερό.

Abstract

The subject of the assignment is the influence of biofuels addition in the properties of commercial fuels. The addition of biofuels is obligatory in accordance with the Protocol of Kyoto and the European Directives 2009/28/EC and 2009/30/EC. The 10% V/V replacement of fossil fuels by 2020 in transport sector is mandatory. Thus, the investigation for renewable fuels and their incorporation in fossil fuel composition may be necessary. The biofuels mainly used in Greece is biodiesel as a substitute in diesel. Furthermore, the biofuels influence on physicochemical properties of commercial fuels should be thoroughly examined.

The thesis comprises three parts. The first chapter is exclusively for gasoline fuel. It is the first time in Greece where the biocomponents for gasoline will be investigated. At present, the composition of gasoline isn't comprised of biofuels. The investigation includes the addition of bio-ethanol (EtOH) and bio- Ethyl-tert-butyl Ether (ETBE) in the 'Initial' samples which simulate gasoline's composition and then, in the 'commercial' gasolines (95RON, 100 RON). The recipe for the composition of 'commercial' gasolines was supplied by the Refinery of Aspropyrgos in Greece. The first part was done in order to record the grade of biofuels influence on the properties, and then having that knowledge, the investigation was expanded in the commercial fuels.

In the first set of experiments, 'initial' gasolines were prepared. Their components were Reformate, FCC and Isomate fractions in particular percentages, giving more 'polar' (a higher content of Reformate and FCC fractions) and 'less' polar gasolines (a higher content of isomate fraction). The objective of the research was to record the change of physicochemical properties with the bio-oxygenates addition in a composition which 'simulates' commercial gasoline and simultaneously, to record the main tendency (percentage of change) in every physicochemical property. The incorporation of bio- EtOH and ETBE in commercial gasoline is demanded by the last version of European Standard EN228:2012, allowing up to 10%V/V of EtOH in gasoline composition and increasing the oxygen content limit to 3.7%w/w in comparison to 2.7%w/w which was in the previous version of European Standard EN228:2008. Afterwards, commercial gasolines 95 RON and 100 RON were prepared for 'summer' and 'winter' period.

In the samples prepared, bio-components were added such as EtOH in the range of 0-10% V/V and ETBE from 0 to 20% V/V separately and in common use, forming binary and ternary systems correspondingly.

The samples were assessed by the European Standard EN 228:2012. The volatility of the gasolines was examined by the distillation profile, the Reid Vapor Pressure (RVP), the Driveability Index, and the Indices E70, E100, E150. Additionally, the octane numbers were determined, since the bio-components (EtOH, ETBE) were mainly used for upgrading the ignition quality of gasolines which at the same time drive to fewer emissions.

The first results, as derived from the 'Initial' gasolines:

- The addition of 5-10%V/V EtOH in gasolines significantly changed the distillation profile by the minimum azeotrope's formation which is a deviation from Raoult's Law. The grade of divergence from the distillation profile of the 'initial' gasoline (without oxygenates) was dependent on the type of gasoline. It was noticed a stronger deviation for the more 'polar' gasoline. That could be justified by the Van der Waals bonds between the low boiling-point polar compounds and EtOH, forming minimum azeotropes. Through azeotropes, the EtOH

is driven from liquid to vapor phase easier, increasing the volatility. The same tendency was recorded by the index E70. The volume of sample which was recovered at 70°C was larger, showing that the presence of EtOH increased the volatility. The indices E100, E150 were not influenced by the ethanol addition.

- In the case of ETBE – gasoline systems, ETBE didn't form azeotropes with hydrocarbons in gasoline. It was noticed that the significant addition of 10-20% V/V ETBE assisted the volatility of the 'heavier' hydrocarbons, affecting the profile of distillation. The deviation from the 'Initial' gasoline's profile was more severe for 'polar' gasolines, affecting severely the E100 index.
- In ternary systems EtOH-ETBE-gasoline, an intermediate behavior was noticed compared to binary systems. The distillation profile and the Indices E70, E100 values were between the initial profile (without bio-oxygenates) and the profile of binary systems EtOH- gasoline, showing a milder influence and less volatility.
- The volatility of samples was examined by Reid Vapor Pressure (RVP). The maximum increase of RVP was noticed in ethanol- gasoline systems at 7.5% V/V EtOH addition. A maximum percentage increase (ΔRVP) was noticed for 'polar' gasolines, whose RVP values were rather small, but the small values were able to be raised. The lower RVP values are justified by the high percentage of Reformate fractions and FCC fractions.
- The ETBE addition decreased the RVP value, especially for gasolines with a high content of isomerate compounds.
- In ternary systems gasoline- EtOH- ETBE an intermediate behavior was observed showing that the ETBE could be a good stabilizer for the EtOH addition, suppressing the increase of RVP.
- Furthermore, the Anti-Knocking behavior was assessed by octane numbers RON, MON. The addition of EtOH and ETBE increased the octane numbers of gasolines. The maximum increase was for the less 'polar' gasolines, whose initial octane numbers were lower.
- The addition of EtOH and ETBE increased the sensitivity of gasoline, as justified by the sensitivity of oxygenates EtOH: RON: 112 MON: 95 ETBE: RON: 112 MON: 97.

The results, as derived from the 'commercial' gasolines were:

- The bio-oxygenates in gasoline influenced the physicochemical properties in a similar way, as observed in the 'initial' samples. Moreover, it was noticed that ETBE in the commercial gasolines increased more MON number, while EtOH increased RON number, so the combination of EtOH and ETBE is suggested.
- The RVP value of gasoline - EtOH mixtures was dramatically increased up to 4% V/V EtOH addition. Then, the RVP was leveled off (stable) from 4% to 10% V/V EtOH addition,. In the case of 'summer' grade gasolines, the 'Waiver' was used according to European Standard EN 228:2012.
- The type of gasoline defines the water tolerance. It was revealed that a 'polar' gasoline has a higher water tolerance, especially in hot climatic conditions of ~ 20°C compared to cold conditions as ~ 0°C.

Summarizing, the optimum concentration of bio-oxygenates in commercial gasolines for Greece is the addition of 5% V/V EtOH and 5% V/V ETBE according to EN 228:2012.

In the second chapter of the thesis another ‘alternative’ fuel was examined as a ‘renewable’ substitute for diesel. It was Hydroprocessed Used Cooking Oils (HUCOs) which has a similar composition to diesel. The used cooking oils were collected and hydroprocessed at low temperature and high pressure conditions (350°C, 1200psig, LHSV: 1hR-1, H₂/Oil: 4000scfb) in a Pilot Unit of Chemical Process and Energy Resources Institute (CPERI) in Thessaloniki. Then, the hydroprocessed product was examined as a fuel by the Laboratory of Fuels and Lubricants in NTUA. The innovation of the project was the ‘Sustainable’ character of the raw product, Used Cooking Oil -UCO and the renewable way for producing Hydrogen through Electrolysis by using solar energy. The physicochemical properties of HUCO were measured and the plan for its further use as a commercial fuel (in a standalone mode) or as a substitute was organized by NTUA. The target was the production of a renewable fuel, which could be used all over the year in Greece. The HUCO was fractionated in NTUA Laboratory. Its distillation profile was in the range of 127-570°C. The fractionation of HUCO was necessary, so as to isolate the fraction which belongs to diesel fuel from 180 to 360°C. The fraction from 127 to 150°C was isolated in ambient pressure, while the isolation of fraction 180-360°C was done in reduced pressure for avoiding being the sample pyrolysed, by the Test Method ASTM D 2892.

HUCO has a high cetane number approximating to 100 units, and it is known as a ‘cetane booster’. Also, it has a low density and ‘poor’ cold flow properties. Both properties limit HUCO’s individual use as a commercial fuel. The HUCO in a pure form was assessed by the Technical Specification EN15940:2012. The only unpredictable properties were the distillation profile of the fuel and the cold flow properties. Their improving were done by blends with petroleum products. For facing these problems HUCO could be used as a substitute in petroleum blends. The blends were assessed by EN 590:2013. For avoiding the problem with the cold flow properties, mixtures with ULSD diesel and poor quality middle distillates were prepared. A ‘summer’ grade fuel was prepared allowing 20%V/V HUCO in ULSD diesel (80%V/V). That ‘summer’ grade fuel was used to set in motion a garbage truck in Thessaloniki, without problems.

Another way for improving the cold flow properties of HUCO was by blends with ‘low’ quality middle petroleum distillates such as Light Cycle Oil (LCO), Low Cetane Number diesel (LCN) to upgrade them and to improve its properties. Thus, at an initial stage, binary systems were prepared and then ternary systems, in order to reduce the HUCO’s participation due to the limited availability of HUCO in Greece. The designated fuels (LCO, LCN) suffer from low cetane number, but they could improve ‘HUCO’s’ cold flow properties also to improve themselves by HUCO’s properties. The blending of 60%V/V LCN diesel - 40%V/V HUCO is recommended and in line with the EN590:2013, giving a cetane number at 75 units. On the other hand, the availability of Used Cooking Oils in Greece is limited, and LCO should be used in fuel composition since its use is cost-effective for the refinery. Thus, in ternary systems (HUCO – LCN - LCO), the composition of 35% V/V HUCO – 60% V/V LCN - 5% V/V LCO is recommended by linear and non-linear models. The suggested mixture was prepared and it was in accordance with EN590:2013.

As a continuation of experiments, the blending formation drove to ‘summer’ grade fuels. In the presence of HUCO, the samples were dedicated only to the summer period. In the Pilot Plant of CPERI in Thessaloniki was developed another technology ‘Co-Processing’. The target of the technology was to produce a fuel for the winter and summer period. ‘Co-Processing’ was a promising method for an improvement of cold flow properties for the HUCO blends. The petroleum products and vegetable oils were hydroprocessed ‘in common’ at LTHP conditions. A

particular blending of 95% V/V Heavy Gasoil (HGO) – 5% V/V Used Cooking Oils (UCOs) was ‘Co-Processed’. The capacity of the pilot plant didn’t allow a higher percentage of UCO. The deoxygenation of triglycerides creates water which deactivates the catalyst. The produced organic fuel was mixed with Light Atmospheric Gasoil (LGO) at an appropriate analogy, simulating the refinery process to produce automotive diesel. That produced fuel has a renewable character, containing a percentage of residual biomass. Additionally, in the final mixture, traditional biodiesel ‘FAME’ was added in order to reach the specification of 7% V/V biofuels in automotive diesel, as stipulated in European Standard EN 590:2013. The fuel was defined as ‘Sustainable Diesel’ and it was comprised of the HUCO (residual biomass) and the ‘traditional biodiesel’ – Fatty Acid Methyl Esters.

The third part of thesis includes the Fatty Acid Ethyl Esters production (FAEE) as another bio-component for diesel. It is a more environmentally friendly fuel by removing methanol from processing (FAME). Methanol is a petroleum product, whereas ethanol is a non-toxic, biodegradable, and renewable alcohol. The produced FAEEs were evaluated by the European Standard EN14214:2012 which is exclusively for FAME assessment. Currently, there isn’t available a standard for FAEE estimation.

At First, edible oils were examined in a one-step transesterification with based homogeneous catalysts such as alkoxides (sodium methoxide - CH_3ONa) and sodium hydroxide (NaOH). The oils checked were soybean and sunflower, widely available in Greece. They were supplied by a local grocery. The results of produced FAEE were mediocre. The ester content, density, viscosity, carbon residue, water content, acidity values were acceptable but the free and bonded glycerol, oxidation stability, mass recovery were not in line with EN 14214:2012 and far away from the corresponding mass recovery in the case of FAME. Afterwards, Used Cooking Oils were examined and they were treated in the same process, but the physicochemical properties of produced FAEE deviated from the EN 14214:2012. The principle which dominates is that the quality of raw product defines the quality of produced biodiesel – FAEE.

For these reasons a two-step transesterification process was examined for FAEE production, in order to accelerate the reaction to the right side, eliminating the intermediate products. The catalysts used were NaOH , KOH , CH_3ONa at various concentrations in edible and non-edible oils (soybean, sunflower, used cooking oils). Different molar ratios of ethanol towards oil were examined in the range of 6:1 - 15:1. The optimum molar concentration of ethanol/ oil and the appropriate type of basic homogeneous catalyst at an optimal concentration were determined for producing FAEE in accordance to EN 14214:2012. The double step of transesterification for FAEE production is recommended because that technology improves the mass recovery of FAEE, the ester content, yielding a total glycerol content at 0.25 w/w. Through the set of experiments it was revealed that the type of oil affects the mass recovery. Additionally, the double step of transesterification was estimated as a cost-effective processing. The double step transesterification demands a lower molar ratio of ethanol to oil than a single-step transesterification and simultaneously, a lower reaction time, yielding better ester and mass recovery.

The process for FAEE production is enough difficult, because of the dissolving function of ethanol. The presence of ethanol doesn’t allow the separation of FAEE and glycerol phase. As well as, in the purification stage are being created emulsions. The ‘purification’ stage of FAEE includes rinsing with ‘warm’ water, likewise as in the case of FAME. For FAEE production, traces of free glycerol were remained in FAEE phase (upper). Also, emulsions were created by the presence of intermediate products, which are signs of incomplete transesterification reaction,

due to the first contact with water. Furthermore, through experiments it was revealed that the intensity of mixing FAEE with water was important. A vigorous mixing increased the emulsions, reducing the mass recovery of FAEE. In the 'purification stage', the presence of emulsions led easier FAEE to the water phase.

In order to avoid the contact with water and many downsides in down-stream processing (emulsions formation, wastewater treatment, energy for heating at 50°C) an alternative purification pathway was examined. Dry purification with 'absorbent' material was used, but traces from the absorbent and from catalyst were remained in FAEE composition, such as sodium and potassium metals, exceeding the specification limit in EN14214:2012. Also, the separation of FAEE from absorbent material was enough difficult, because traces of ethanol might have been remained in FAEE, leading to dissolution of absorbent material.

Summarizing, the production of FAEE is difficult, not only the cost of ethanol is rather high, but the process is also demanding. The plant units for FAME production are suitable for FAEE production, but the production of FAEE needs further investigation because it isn't defined a protocol for the process. The results of the investigation showed that the optimum catalyst for FAEE production was sodium methoxide (CH_3ONa), producing less emulsions. As well as, 'water' washing is recommended as an 'optimum' method for purification. In the close future, solid catalysts should be investigated for a more environmentally friendly and cost-effective solution, without water contact and wastes with a more rapid processing.

Concluding, the addition of bio-components in commercial fuels is limited by the technical specifications in European Standards EN 228:2012 for the gasoline fuel and EN 590:2013 for the diesel fuel. According to the target of 2020 for 10% V/V replacement of fossil fuels by bio-fuels, their presence in commercial fuels may be obligatory. At present in Greece, only 7% V/V of 'traditional' biodiesel or 'FAME' is used in commercial diesel. In gasoline, bio- EtOH or other 'renewable' components aren't being used. That condition creates environmental problems since the 'transport factor' in Greece is mainly based on gasoline usability. The widely used oxygenate component in refinery is Methyl tert-butyl Ether (MTBE), which is dependent on methanol, which has a non- renewable character, being not biodegradable and environmentally friendly.

Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα

Στη παρούσα διδακτορική εργασία έγινε μια προσπάθεια διερεύνησης της προσθήκης βιοκαυσίμων στις ιδιότητες των καυσίμων μεταφορών. Το μοναδικό βιοκαύσιμο που χρησιμοποιείται στην Ελλάδα είναι το βιοντήζελ (Fatty Acid Methyl Esters, FAME) ως υποκατάστατο του ντήζελ. Η ύπαρξη της μεθανόλης στους FAME που είναι πετρελαϊκό προϊόν μειώνει σε ένα βαθμό τον ανανεώσιμο χαρακτήρα του καυσίμου. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι το κύριο καύσιμο που χρησιμοποιείται στην Ελλάδα είναι η βενζίνη. Η βενζίνη που διακινείται στην ελληνική αγορά δεν περιέχει κανένα βιοσυστατικό. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28/EC υπάρχει η υποχρέωση υποκατάστασης του 10% των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμα καύσιμα στον τομέα των μεταφορών, μέχρι το 2020, ώστε να μειωθούν οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 228:2012, η μέγιστη περιεκτικότητα της αιθανόλης στην βενζίνη είναι 10% V/V και το μέγιστο όριο του συνολικού οξυγόνου φτάνει στο 3.7% m/m. Στο μέλλον, η χρήση της βιοαιθανόλης στη σύσταση των εμπορικών βενζινών αναμένεται να είναι υποχρεωτική. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής η καθαρή χρήση της αιθανόλης δημιουργεί προβλήματα. Η αιθανόλη σχηματίζει αζεότροπα ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης, αυξάνοντας την τάση ατμών. Ακόμη η ύπαρξη της αιθανόλης στη βενζίνη αυξάνει την παρακράτηση νερού που είναι μεγαλύτερη κατά τους θερινούς μήνες. Τα προβλήματα που δημιούργησε η προσθήκη της αιθανόλης στη βενζίνη αντιμετωπίστηκαν με τη χρήση του αιθυλο-τριτοταγούς-βουτυλ-αιθέρα (ή ETBE). Ο ETBE προέρχεται από την αντίδραση του ισο-βουτυλενίου με την αιθανόλη. Ο ETBE δεν δημιουργεί αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης, δεν έχει ανοχή σε νερό, μειώνει τη τάση ατμών. Από την άλλη πλευρά, βελτιώνει εξίσου σημαντικά τους αριθμούς οκτανίου RON, MON και αυξάνει το ποσοστό του οξυγόνου στο τελικό καύσιμο, κάτι που οδηγεί σε τέλεια καύση και λιγότερες εκπομπές. Ο ETBE είναι κατά 47% ανανεώσιμο συστατικό και προέρχεται από την αιθανόλη. Μελλοντικός λοιπόν στόχος είναι η ολοκληρωτική αντικατάσταση του MTBE, που περιέχει μεθανόλη και είναι τοξική για τα υπόγεια ύδατα. Στο μέλλον θα πρέπει να διερευνηθεί και άλλο βιοσυστατικό που να είναι ισάξιο του ETBE και να προέρχεται από την αιθανόλη και να δρα συνδυαστικά με αυτήν.

Το βιοσυστατικό που προτείνεται να χρησιμοποιηθεί στη σύσταση της βενζίνης είναι ο τριτοταγής άμυλο αιθυλ-αιθέρας (tert-amylethyl ether - TAEΕ). Ο TAEΕ προέρχεται από την αντίδραση του ίσο-αμυλενίου (tertiary amylene) με την αιθανόλη. Το σημείο βρασμού του TAEΕ είναι στους 116 °C. Με βάση τη συμπεριφορά του ETBE είναι πιθανό ο TAEΕ να επηρεάζει τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες της βενζίνης. Υπάρχει η πιθανότητα ανάπτυξης δυνάμεων Van der Waals ανάμεσα στον TAEΕ και στους υδρογονάνθρακες, συμπαρασύροντάς τους στην αέρια φάση, διευκολύνοντας έτσι την πτητικοποίησή τους. Επιπλέον ο TAEΕ έχει αριθμούς οκτανίου RON:105 και MON:95 και θα συμβάλει στην αύξηση της αντικροτικότητας της βενζίνης, αφού λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε οξυγόνο μπορεί να προστεθεί στη βενζίνη σε σημαντικό ποσοστό.

Μέσα από τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής διαπιστώθηκε ότι το υδρογονοεπεξεργασμένο τηγανέλαιο (HUCO) ως ανανεώσιμο υποκατάστατο του ντήζελ μπορεί να δώσει καύσιμο θερινών προδιαγραφών. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε από τα μίγματα του HUCO με τα πετρελαϊκά προϊόντα. Επίσης, η ένταξη ενός μικρού ποσοστού του HUCO στις μονάδες υδρογονοαποθείωσης του HGO έδωσε υβριδικό καύσιμο, αφού περιείχε υπολλειμματική βιομάζα, όπου όταν χρησιμοποιήθηκε ως συστατικό ανάμειξης για την παραγωγή ντήζελ έδωσε πάλι καύσιμο θερινών προδιαγραφών. Προτείνεται λοιπόν η συνεπεξεργασία του HUCO με gasoil χαμηλής ποιότητας (Low Cetane Number Gasoil). Με αυτόν τον τρόπο θα βελτιωθεί η ποιότητα ανάφλεξης του gasoil λόγω της παραφινικής βάσης

του HUCO, αλλά και οι ψυχρές ιδιότητες του HUCO λόγω της ύπαρξης αρωματικών υδρογονανθράκων στη σύσταση του gasoil. Φυσικά, απαιτείται διερεύνηση ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες διεργασίας και ο βέλτιστος καταλύτης.

Σε αυτή τη διατριβή μελετήθηκαν οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAEE) ως υποκατάστατο του ντήζελ κίνησης. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η παραγωγή των FAEE εξαρτάται από το τύπο της διεργασίας π.χ μονού ή διπλού σταδίου μετεστεροποίησης, τις συνθήκες της διεργασίας και την ποιότητα της πρώτης ύλης. Οι FAEE που παράχθηκαν στις βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας έδωσαν τις καλύτερες φυσικοχημικές ιδιότητες. Η ποιότητα των παραγόμενων FAEE εξαρτάται και από την τεχνική εξευγενισμού. Ο υγρός εξευγενισμός με ‘χλιαρό’ νερό (~50°C) οδήγησε σε πλήρη διάλυση των γαλακτωμάτων και την αποτελεσματική απομάκρυνση των ενδιάμεσων προϊόντων μετεστεροποίησης όπως και των ιχνών του καταλύτη. Το προϊόν ήταν σε συμφωνία με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214:2012. Από την άλλη πλευρά, η επαφή με το νερό όπως και με τα προσροφητικά υλικά οδήγησε σε σημαντικές απώλειες FAEE. Στην περίπτωση των FAEE από ηλιέλαιο, με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa και σε μοριακή αναλογία αιθανόλης προς έλαιο 9/1, βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα σε εστέρες ήταν 97.83% m/m και η ανάκτηση σε προϊόν ήταν μόνο 86g. Ποσότητα των FAEE εγκλωβίστηκε στους σάπωνες και στα γαλακτώματα και απομακρύνθηκε με τις εκπλύσεις με νερό. Η μειωμένη ανάκτηση σε προϊόν (FAEE) αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για την παραγωγή FAEE σε βιομηχανικό επίπεδο.

Νέες τεχνικές έχουν προταθεί για την παραγωγή FAEE ώστε να μειώσουν τις απώλειες σε προϊόν π.χ η τεχνολογία των μεμβρανών. Οι τεχνικές αυτές είναι υπό διερεύνηση για την παραγωγή FAEE, αφού απαιτείται μεγάλο πλήθος πειραμάτων ώστε να οριστεί πρωτόκολλο διεργασίας παραγωγής FAEE από διάφορες πρώτες ύλες. Στη τεχνική των μεμβρανών δεν υπάρχει επαφή του βιοντήζελ με νερό. Επίσης δεν υπάρχουν φαινόμενα κατακράτησης των FAEE στην επιφάνεια των μεμβρανών σε σύγκριση με ότι συμβαίνει στα απορροφητικά μέσα. Η τεχνική των μεμβρανών διαχωρίζει το γαλακτοπωματοποιημένο έλαιο από το βιοντήζελ και υπόσχεται τις μικρότερες απώλειες συγκριτικά με τις παραδοσιακές τεχνικές εξευγενισμού. Επίσης συστήνεται η διερεύνηση της παραγωγής FAEE μέσω της ετερογενούς κατάλυσης. Θα πρέπει να βρεθεί στερεός καταλύτης που να είναι αποτελεσματικός για τη πλήρη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες και επίσης, να είναι ανθεκτικός στη ύπαρξη ιχνών αιθανόλης. Η επαναχρησιμοποίηση του στερεού καταλύτη θα μειώσει το κόστος της διεργασίας παραγωγής FAEE. Η αντικατάσταση των FAME με FAEE θα ήταν εποικοδομητική λόγω της εισαγωγής της αιθανόλης στη διεργασία παραγωγής βιοντήζελ με το τελικό καύσιμο να έχει 100% ανανεώσιμο χαρακτήρα.

Δημοσιεύσεις

Κατά την εκπόνηση της διατριβής δημοσιεύτηκαν οι παρακάτω εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά και διεθνή συνέδρια:

Επιστημονικά Περιοδικά

D. Karonis, D. Chilari, C. Manou: "Characterization of Hydroprocessed Used Cooking Oils in Blend with Low Quality Gasoil Samples", SAE Technical Paper 2014-01-1468, 2014

SAE International Journal of Fuels and Lubricants, **7**, (2014), doi:10.4271/2014-01-1468.

G. Karavalakis, D. Hilari, L. Givalou, D. Karonis, S. Stournas: "Storage Stability and Ageing Effect of Biodiesel Blends Treated with Different Antioxidants", *Energy*, **36**, (2011), pp. 369 – 374

D. Karonis, G. Anastopoulos, D. Chilari: "Single Step Transesterification of Cottonseed Oil and Used Frying Oil Using Heterogeneous $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst", *Preprints Division of Energy and Fuels*, American Chemical Society, **57**, (2012), pp. 135 – 142

D. Karonis, D. Chilari, P. Lambrinoudakis: "Quality Characteristics of a Heavy Gasoil – Used Cooking Oil Co-Hydroprocessing Fuel and its Distillation Cuts", *Preprints Division of Energy and Fuels*, American Chemical Society, **58**, (2013), pp. 234 – 237

D. Chilari, G. Anastopoulos, D. Karonis: "Tetramethylguanidine – Catalyzed Transesterification for Fatty Acid Ethyl Esters (FAEE) Production", *Preprints Division of Energy and Fuels*, American Chemical Society, **58**, (2013), pp. 238 – 241

D. Karonis, S. Bezergianni, D. Chilari, E. Kelesidis: "Maximizing the Yield of Biodiesel from Waste Cooking Oil Hydroprocessing by Cut-Point Optimization", *Preprints Division of Fuel Chemistry*, American Chemical Society, **55**, (2010), pp. 405 – 410

Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια

G. Anastopoulos, G. Dodos, A. Deligiannis, D. Chilari, D. Karonis, F. Zannikos: "Lewis Acid-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oil", Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Science and Technology, pp. A.69-A.76, Rhodes, September 2011

D. Chilari, A. Lakkas, D. Karonis: "Fatty Acid Ethyl Esters Production with Sodium Methoxide Homogenous Catalyst", International Conference on Biofuels Development for Sustainable of Southern Europe – Bio4SuD, Thessaloniki, pp. 30 – 31, November 2012

D. Chilari, D. Karonis: "Properties of Used Cooking Oil Hydroprocessing Fuel and Blends with Automotive Diesel Fuel", International Conference on Biofuels Development for Sustainable of Southern Europe – Bio4SuD, Thessaloniki, pp. 90 – 91, November 2012

D. Karonis, D. Chilari, D. Bezergianni: "Quality Characteristics of Alternative Diesel for Hydrotreatment of Used Frying Oils", Fuels 2013 9th International Colloquium, Stuttgart, pp. 576 – 583, January 2013

D. Karonis, G. Anastopoulos, D. Chilari: "Production of Ethyl Esters by a Two-Stage Transesterification", 21st European Biomass Conference and Exhibition, pp. 1502 – 1508, Copenhagen, June 2013

D. Karonis, D. Chilari: "Properties of Fuel Derived from Hydroprocessing of Used Frying Oil with Heavy Atmospheric Gasoil and its Blends with Gasoil", 21st European Biomass Conference and Exhibition, pp. 1509 – 1516, Copenhagen, June 2013

D. Karonis, D. Chilari: "A Comparison Between Sodium Methoxide and Sodium Hydroxide Catalysts for Ethyl Esters Production", Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology, Paper ID: CEST2013_0360, Athens, September 2013

G. Anastopoulos, D. Karonis, D. Chilari: "Study on the Use of SrO/SiO₂ as Solid Heterogeneous Catalyst for an Efficient and Eco Friendly Synthesis of Biodiesel", Proceedings of the 4th International CEMEPE & SECOTOX Conference, pp. 57 – 62, Mykonos, June 2013

Ανακοινώσεις σε Εθνικά Συνέδρια

D. Chilari, E. Kelesides, D. Karonis, S. Bezergianni: "Characterization of Diesel Fuel Derived by Hydrogenation of Used Frying Oils", 8th Greek Scientific Conference of Chemical Engineering, Thessaloniki, 26 – 28 May, 2011

D. Chilari, D. Karonis: "Production of Fatty Acid Ethyl Esters by Two-Stage Process", 9th Greek Scientific Conference of Chemical Engineering, Athens, 23 – 25 May, 2013

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	1
Βενζίνη	1
Ορισμός	1
1.1 Πρόσθετα	2
1.2 Ιδιότητες Βενζινών	3
1.2.1 Αντικροτικότητα Βενζινών	3
1.2.2 Πτητικότητα	4
1.2.2.1 Καμπύλη Απόσταξης	5
1.2.2.2 Τάση Ατμών	6
1.2.2.3 Λόγος Ατμών-Υγρού	6
1.2.3 Πυκνότητα – Ιξώδες	7
1.2.4 Σύσταση	7
1.2.5 Διάβρωση και Χημική Σταθερότητα	8
1.2.6 Περιεκτικότητα σε Νερό	8
1.2.7 Περιεκτικότητα σε Θείο	9
1.2.8 Θερμογόνος Δύναμη	9
1.3 Η Βιοαιθανόλη ως Καύσιμο Βενζινοκινητήρων	9
1.3.1 Ιδιότητες	9
1.3.2 Τρόποι Παραγωγής Αιθανόλης	10
1.3.2.1 Βιομηχανική Αιθανόλη (EtOH)	10
1.3.2.2 Βιο- Αιθανόλη Αλκοολική ζύμωση (Fermentation of ethanol) (EtOH)	11
1.3.2.3 Η Χρήση της Βιοαιθανόλης ως Καύσιμο	14
1.4 ETBE	18
1.4.1 Γενικά	18
1.4.2 Παραγωγή	19
1.5 Επίδραση της προσθήκης οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη	19
1.6 Επίδραση της Προσθήκης Οξυγονούχων στις Ιδιότητες της Βενζίνης	21
1.6.1 Αριθμός Οκτανίου	21
1.6.2 Πτητικότητα	21
1.6.2.1 Αποκλίσεις από νόμο Raoult – Σχηματισμός Αζεότροπου βενζίνης- EtOH	23
1.6.3 Πυκνότητα	26
1.6.4 Διαλυτότητα στο Νερό	27
1.6.5 Επίδραση της Χρήσης Οξυγονούχων στη Λειτουργία των Οχημάτων	27
1.7 Πειραματική Διαδικασία	30
1.7.1 Μέθοδοι	30
1.7.1.1 Καμπύλη Απόσταξης	30
1.7.1.2 Τάση Ατμών	31
1.7.2 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση	31
1.7.3 Πυκνότητα – Ιξώδες	32
1.8 Πειραματική Διαδικασία	33
1.8.1 Μέρος Α - Παρασκευή ‘αρχικών’ μιγμάτων βενζινών	34
1.8.2 Διερεύνηση Επιπτώσεων της Χρήσης των Οξυγονούχων Πρόσθετων ως Συστατικό των ‘απλών μιγμάτων’ Βενζινών	38
1.8.2.1 Πτητικότητα	38
1.8.2.1.1 Καμπύλες Απόσταξης	38
1.8.2.1.2 Τάση Ατμών	60
1.8.2.1.3 Αντικροτικότητα	73

1.8.3	Μέρος Β - Διερεύνηση Επιπτώσεων της Χρήσης των Οξυγονούχων Πρόσθετων ως Συστατικό των Εμπορικών Βενζινών	81
1.8.3.1	Παρασκευή Εμπορικών Βενζινών	81
1.8.3.2	Εμπορικές Βενζίνες με	82
1.8.4	Πτητικότητα	83
1.8.4.1	Απόσταξη	84
1.8.4.2	Τάση Ατμών	98
1.8.4.3	Αντικροτικότητα	105
1.8.4.4	Ανοχή σε Νερό	113
1.8.5	Συνολικά Συμπεράσματα 1ου Κεφαλαίου	115
	Βιβλιογραφία	119
	Παράρτημα	121
Κεφάλαιο 2		164
	Συνθετικό Ντίζελ (Synthetic Diesel)	164
ΜΕΡΟΣ Α		165
2.1	Ορισμός	165
2.1.1	Μέθοδοι Παραγωγής Συνθετικού Ντίζελ	165
2.2	Υδρογονοεπεξεργασία Φυτικών Ελαίων	167
2.2.1	Εξέταση Συνθηκών Υδρογονοεπεξεργασίας – Επίδραση στις Αντιδράσεις Αποξυγόνωσης (DHO, dCO ₂ , dCO)	169
2.2.2	Τεχνολογία Υδρογονοεπεξεργασίας – Επίδραση Καταλύτη στο Προφίλ των Προϊόντων της Υδρογονοεπεξεργασίας	171
2.2.3	Διαφορές Υδρογονοεπεξεργασμένων Ελαίων (Hydroprocessed Vegetable Oils - HVO) και FAME	175
2.3	Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Υδρογονοεπεξεργασίας (Hydroprocessed Vegetable oils)	176
2.3.1	Μείωση Εκπομπών από τη Χρήση HVO	179
2.4	Πρότυπο CEN/TS 15940 Παραφινικών Καυσίμων	181
2.5	Βελτίωση των Ιδιοτήτων των Υδρογονοεπεξεργασμένων Φυτικών Ελαίων (HVOs) ή Αποβλήτων Ελαίων (HUCOs) μέσω Ανάμειξης με ‘Συμβατικά’ Καύσιμα	183
2.6	Διεργασία Συν-Επεξεργασίας (Co-processing) Πετρελαίου/Υδρογονοεπεξεργασμένου Μαγειρικού Ελαίου	184
2.6.1	Φαινόμενα Ανταγωνισμού ή Συνέργειας ανάμεσα στην Υδρογονοαποξυγόνωση και Υδρογονοεπεξεργασία Μιγμάτων με την Τεχνική ‘Co-Processing’	184
Μέρος Β		187
	Πειραματικά Δεδομένα - Ανάλυση Αποτελεσμάτων	187
2.7	Μεγιστοποίηση της Απόδοσης Ντίζελ από Χρησιμοποιημένα Μαγειρικά Έλαια μέσω Υδρογονοεπεξεργασίας - Ανάλυση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων	187
2.8	Παρασκευή Μιγμάτων Πετρελαίου Κίνησης με ‘Καθαρό’ Προϊόν Υδρογονοεπεξεργασίας (Hydroprocessed Used Cooking Oil – HUCO) / Ανάλυση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων	197
2.9	Αναβάθμιση Μεσαίων Αποσταγμάτων Χαμηλής Ποιότητας μετά την Ανάμειξη με Προϊόν Υδρογονοεπεξεργασίας Μαγειρικών Ελαίων (HUCO)	198
2.9.1	Χαρακτηρισμός των Μιγμάτων Υδρογονοεπεξεργασμένων Μαγειρικών Ελαίων (HUCO) με Χαμηλής Ποιότητας Μεσαία Αποστάγματα	203

2.9.2	Τριαδικά Μίγματα / Εξέταση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων	215
2.10	Ιδιότητες Προϊόντος Συνεπεξεργασίας (Co-processing) Μίγματος Μαγειρικών Ελαίων - Κλάσματος Βαρέος Ατμοσφαιρικού Gasoil	216
2.10.1	Παρασκευή Τριαδικών Μίγματα (Προϊόν Συν-Επεξεργασίας (~380 °C)/ HC Kerosene/ LCN) - Ανάλυση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων	217
2.11	Παραγωγή Υβριδικού Βιο-ντήζελ στο Δυλιστήριο - Συνολική Αξιολόγηση Καυσίμου Υψηλής Αειφορικότητας	223
2.12	Παραγωγή υβριδικού καυσίμου από συν-επεξεργασία βαρέος gasoil (HGO) – τηγανελαίου (UCO)	224
2.13	Ανάμιξη Υβριδικού Καυσίμου (95% V/V HGO + 5% V/V UCO), Υδρογοναποθειωμένου Ελαφρού gasoil (LGO) και Βιοντήζελ (FAME)	226
2.14	Συνολικά Συμπεράσματα 2ου Κεφαλαίου	232
	Βιβλιογραφία	235
Κεφάλαιο 3		240
	Βιοντήζελ- Αιθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων (Fatty Acid Ethyl Esters)	240
3.1	Εισαγωγή: Τι είναι το Βιοντήζελ;	241
3.1.1	Καλλιέργειες για Παραγωγή Βιοντήζελ	243
3.1.2	Μετεστεροποίηση των Φυτικών Ελαίων και Ζωικών Λιπών	247
3.2	Παραγωγή Βιοντήζελ	247
3.2.1	Η Αντίδρασης Μετεστεροποίησης	247
3.2.1.1	Μηχανισμός Κινητικής Αντίδρασης Μετεστεροποίησης- Τεχνολογίες Παραγωγής- Μεθανόλυσης / Αιθανόλυσης	252
3.2.1.2	Βιομηχανική Παραγωγή FAME / Πρόταση για Παραγωγή FAEE	255
3.2.1.3	Όξινη Μετεστεροποίηση	257
3.3	Σύγκριση Ιδιοτήτων των Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE) σε σχέση με τους Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων (FAME)	258
3.3.1	Οι FAEE ως Καύσιμο	258
3.3.2	Επιδράσεις των FAEE στον κινητήρα	260
3.3.3	Εκπομπές κατά την Τελική Χρήση, Τοξικότητα, Βιοαποικοδομησιμότητα	260
3.4	Ενεργειακή Απόδοση	261
3.5	Εκπομπές Αερίων Θερμοκηπίου	264
3.6	Οικονομική Ανάλυση των FAEE	265
3.7	Προδιαγραφές Βιοντήζελ- Προσδιορισμός Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων	268
3.7.1	Πρότυπα	268
3.7.1.1	Περιεκτικότητα σε Εστέρες	269
3.7.1.2	Πυκνότητα	272
3.7.1.3	Ιξώδες	272
3.7.1.4	Αριθμός Κετανίου	275
3.7.1.5	Σημείο Ανάφλεξης	275
3.7.1.6	Περιεκτικότητα σε Θείο	275
3.7.1.7	Οξύτητα	277
3.7.1.8	Ανθρακούχο Υπόλειμμα	277
3.7.1.9	Περιεκτικότητα σε Νερό	278
3.7.1.10	Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	278
3.7.1.11	Οξειδωτική Σταθερότητα	279
3.7.1.12	Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη	280
3.7.1.13	Αλκάλια-Αλκαλικές Γαίες	282
	Μέρος Β	
	Αποτελέσματα	282

3.8	Πειραματικό Μέρος	282
3.8.1	Προφίλ Λιπαρών Οξέων Ελαίων – Φυσικοχημικές Ιδιότητες	283
3.8.2	Διαδικασία Παραγωγής FAEE μέσω Αντίδρασης Μετεστεροποίησης	283
3.8.3	Μηχανισμός παραγωγής FAEE από Έλαια Υψηλής Συγκέντρωσης Ελεύθερων Λιπαρών Οξέων (>5 % m/m FFAs) Μέσω Αντίδρασης Εστεροποίησης	286
3.9	Παραγωγή Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE) μέσω Διεργασίας Μονού Σταδίου με Βασικό Καταλύτη- Μεθοξείδιο του Νατρίου (CH ₃ ONa)	286
3.9.1	Ηλιέλαιο (Sunflower Oil)	286
3.9.2	Σογιέλαιο (Soybean Oil)	287
3.9.3	Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο (Used Cooking Oil - UCO 1)	287
3.9.4	Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο (Used Cooking Oil - UCO 2)	287
3.9.5	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Μετεστεροποίησης Μονού Σταδίου	287
3.10	Παραγωγή Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE) μέσω Διεργασίας Ενός Σταδίου - Σύγκριση Ομογενών Βασικών Καταλυτών - Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH) και Μεθοξείδιο του Νατρίου (CH ₃ ONa)	291
3.10.1	Βελτιστοποίηση της Μοριακής Αναλογίας Αιθανόλης/Έλαιο	299
3.10.2	Ανάκτηση FAEE	299
3.10.3	Συμπεράσματα Τεχνολογίας Μονού Σταδίου Μετεστεροποίησης	300
3.11	Παραγωγή FAEE με Μετεστεροποίηση σε Δύο Στάδια	300
3.11.1	Επίδραση της Μοριακής Αναλογίας Αιθανόλης/Έλαιο	301
3.11.2	Ανάκτηση σε Προϊόν FAEE με Μετεστεροποίηση Δύο Σταδίων	304
3.12	Ομογενείς Βασικοί Καταλύτες (NaOH, KOH, CH ₃ ONa) για την Παραγωγή FAEE μέσω Διεργασίας Διπλού Σταδίου σε Εδώδιμα και μη Εδώδιμα Έλαια	306
3.12.1	FAEE από Εδώδιμα και μη Εδώδιμα Έλαια (Ηλιέλαιο, Πυρηνέλαιο, Χρησιμοποιημένα Μαγειρικά Έλαια)	306
3.12.2	Επίδραση της Μοριακής Αναλογίας της Αιθανόλης	310
3.12.3	Φυσικοχημικές Ιδιότητες των FAEE	311
3.13	Παραγωγή FAEE από Σογιέλαιο με Ομογενείς Βασικούς Καταλύτες μέσω Δύο Τεχνικών Εξευγενισμού	316
3.13.1	Ξηρός και Υγρός Εξευγενισμός ως Τεχνικές για την Παραγωγή FAEE	313
3.13.2	Επίδραση της Μοριακής Αναλογίας Αιθανόλης/Ελαίου για την Παραγωγή FAEE	316
3.13.3	Επίδραση της Ποσότητας του Καταλύτη για την Παραγωγή FAEE	318
3.13.4	Φυσικοχημικές ιδιότητες των FAEE	321
3.13.5	Ετερογενής Κατάλυση με Οξειδία Μετάλλων (SrO, CaO) για την Παραγωγή FAEE	323
3.13.6	Εναλλακτικές Τεχνολογίες Εξευγενισμού FAEE	328
3.14	Συμπεράσματα	330
	Βιβλιογραφία	334

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1.1: Συσχέτιση των σημείων ζέσεως με το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων και των δεσμών στο μόριο	5
Εικόνα 1.2: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης	6
Εικόνα 1.3: Χρωματογράφημα εμπορικής βενζίνης	8
Εικόνα 1.4: Παγκόσμια κατανομή της αιθανόλης ανά χρήση	12
Εικόνα 1.5: Τυπικές διεργασίες παραγωγής αιθανόλης	15
Εικόνα 1.6: Επίδραση του περιεχόμενου της αιθανόλης σε μίγματα με κορεσμένους υδρογονάνθρακες στο σχηματισμό του αζεότροπου	22
Εικόνα 1.7: Επίδραση των C1-C4 αλκοολών (MeOH: Μεθανόλη, EtOH: Αιθανόλη, IPA: Ισο-προπουλική Αλκοόλη, TBA: τριτοταγής-βουτυλική αλκοόλη) στη τάση ατμών των μιγμάτων με βενζίνη	23
Εικόνα 1.8: Συσχέτιση ανάμεσα στα σημεία βρασμού των υδρογονανθράκων, αιθέρων και αλκοολών με την τάση ατμών	24
Εικόνα 1.9: Επίδραση του ETBE στη τάση ατμών (RVP) των μιγμάτων EtOH- βενζίνης	24
Εικόνα 1.10: Μεταβολή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης λόγω της προσθήκης EtOH	25
Εικόνα 1.11: Μεταβολή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης λόγω της προσθήκης αιθανόλης και ETBE	25
Εικόνα 1.12: Διάγραμμα θερμοκρασίας- Σύστασης για δυαδικό αζεότροπο μίγμα. Ομογενές μίγμα με αζεότροπο ελάχιστης θερμοκρασίας	26
Εικόνα 1.13: Επίδραση της αύξησης του ποσοστού της αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης στο μίγμα βενζίνη/ αιθανόλη	27
Εικόνα 1.14: Συσκευή Απόσταξης	31
Εικόνα 1.15: Συσκευή Τάσης Ατμών (Minivap VPxpert)	
Εικόνα 1.16: Συσκευή GS-1000 της PetroSpec	32
Εικόνα 1.17: Η διάταξη του συστήματος μέτρησης ιξώδους	32
Εικόνα 2.1: Διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής συνθετικού πετρελαίου	166
Εικόνα 2.2: Παραγωγή υγρού οργανικού προϊόντος από αέριο σύνθεσης (Syngas)	167
Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της υδρογονοεπεξεργασίας	167
Εικόνα 2.4: Αντιδράσεις αφαίρεσης του οξυγόνου των τριγλυκεριδίων μέσω υδρογονοεπεξεργασίας	168
Εικόνα 2.5: Αντίδραση Μετεστεροποίησης Ελαίων	175
Εικόνα 2.6: Μετατροπή τριγλυκεριδίων σε υδρογονάνθρακες μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας (Huber G. W., 2007)	176
Εικόνα 2.7: Διαδικασία Παραγωγής Υβριδικού Καυσίμου - ντήζελ κίνησης υψηλής αειφορικότητας (καύσιμο SustainDiesel)	224
Εικόνα 2.8: Πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μεγάλης κλίμακας HDS	226
Εικόνα 3.1: Αντίδραση μετεστεροποίησης. Το R1,R2,R3 μπορεί να αντιστοιχεί σε διάφορες αλυσίδες λιπαρών οξέων. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντήζελ είναι συνήθως η μεθανόλη ($R = CH_3$)	242
Εικόνα 3.2: Εξέλιξη της Ευρωπαϊκής Παραγωγής και Κατανάλωσης Βιοκαυσίμων	244
Εικόνα 3.3: Εξέλιξη της Ευρωπαϊκής παραγωγής βιοντήζελ (billion Tones) (EU, 2013)	244
Εικόνα 3.4: Ελαιοκράμβη	245
Εικόνα 3.5: Ηλίανθος	246
Εικόνα 3.6: Σόγια	246
Εικόνα 3.7: Φοινικέλαιο	247
Εικόνα 3.8: Τα τρία στάδια της αντίδρασης μετεστεροποίησης	249
Εικόνα 3.9: Πυρηνόφιλη προσβολή της καρβονυλικής ομάδας του τριγλυκεριδίου από το βασικό αλκαλικό καταλύτη	249
Εικόνα 3.10: Ποιοτική απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης.	252

Εικόνα 3.11: Διάγραμμα της ροής της διαδικασίας για την παραγωγή βιοντήζελ.	256
Εικόνα 3.12: Αντίδραση όξινης μετεστεροποίησης	258
Εικόνα 3.13: Διεργασία παραγωγής FAME από φυτικά έλαια και κατώτερης ποιότητας πρώτες ύλες (π.χ ανακυκλωμένα λίπη).	259
Εικόνα 3.14: Ενεργειακή απόδοση των επιλεγμένων FAME σε σύγκριση με το πετρέλαιο	262
Εικόνα 3.15: Ενεργειακή απόδοση των FAEE έναντι των FAME από ελαιοκράμβη	263
Εικόνα 3.16: Ενεργειακή απόδοση των FAEE	263
Εικόνα 3.17: Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου επιλεγμένων FAME σε σύγκριση με το ντήζελ	264
Εικόνα 3.18: Ισοζύγιο των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου του FAEE σε σύγκριση με τον FAME από ελαιοκράμβη	265
Εικόνα 3.19: Ισοζύγιο εκπομπών αερίων θερμοκηπίου του FAEE σε σύγκριση με τον FAME από φοινικέλαιο	265
Εικόνα 3.20: Στο γράφημα δεξιά παρίσταται το κόστος παραγωγής FAME σε ευρώ ανά λίτρο βιοντήζελ και το ποσοστό επί του συνολικού κόστους (β). Στο γράφημα αριστερά τα κέρδη από την γλυκερίνη έχουν συνυπολογιστεί στο κόστος του βιοελαίου, προκειμένου να έχουμε μια σωστή αναπαράσταση του συνολικού κόστους παραγωγής του βιοντήζελ (α)	266
Εικόνα 3.21: (α) Κόστος για τους FAME και FAEE. Ένα σενάριο στο οποίο η πρώτη ύλη ελαίου παραμένει ίδια συγκρίνοντας την παραγωγή των FAEE και των FAME, (β) ένα σενάριο στο οποίο η πρώτη ύλη έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε φοινικέλαιο (25% αντί για 15%)	267
Εικόνα 3.22: Χρωματογράφημα ενός μίγματος μεθυλεστέρων κραιμβελαίου	269
Εικόνα 3.23: Ειδικό βάρος συναρτήσει του μέσου μήκους της αλυσίδας και της ακορεστότητας των εστέρων	273
Εικόνα 3.24: Κινηματικό ιξώδες στους 40 °C ως συνάρτηση του μοριακού βάρους (M) για μεθυλεστέρες σε λογαριθμικό διάγραμμα (Ramírez-Verduzco L. F.. 2012)	273
Εικόνα 3.25: Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000	274
Εικόνα 3.26: Αριθμός κετανίου συναρτήσει του μέσου μήκους της αλυσίδας και της ακορεστότητας των εστέρων (Hoekman S. K.. 2012)	275
Εικόνα 3.27: Διάταξη τιτλοδότησης	278
Εικόνα 3.28: Κουλομετρική συσκευή 831 Titrino της Metrohm	279
Εικόνα 3.29: Αυτοματοποιημένη συσκευή μέτρησης CFPP	279
Εικόνα 3.30: Διάταξη συσκευής Rancimat	280
Εικόνα 3.31: Μέτρηση ενδείξεων τερματισμού	281
Εικόνα 3.32: Συσκευή PetroOXY– ASTM D 7525	281
Εικόνα 3.33: Τρόπος προσδιορισμού της πτώσης της πίεσης με PetroOXY	282
Εικόνα 3.34: Ο διαχωρισμός των φάσεων γλυκερίνης και εστέρα	285
Εικόνα 3.35: Σχηματισμός γαλακτωμάτων κατά τις εκπλύσεις	285
Εικόνα 3.36: Βιοντήζελ διαυγές με νερό	286

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1.1: Προδιαγραφές της βιοαιθανόλης (E100), EN 15376	16
Πίνακας 1.2: Προδιαγραφές της βιοαιθανόλης E85, EN 15293	17
Πίνακας 1.3: Ιδιότητες Οξυγονούχων Συστατικών	20
Πίνακας 1.4: Χημικοί τύποι αιθέρων	21
Πίνακας 1.5: Προφίλ υδρογονανθρακων Καυσίμων	34
Πίνακας 1.6: Ιδιότητες συστατικών καυσίμων	36
Πίνακας 1.7: Ιδιότητες οξυγονούχων προσθέτων	36
Πίνακας 1.8: Ιδιότητες καυσίμων βάσεις.	37
Πίνακας 1.9: Μεταβολή (διαφορά σε %) του ποσοστού % V/V ανάκτησης των τιμών E70, E100 και E150 των βενζινών.	45
Πίνακας 1.10: Ιδιότητες συστατικών βενζινών βάσης	81
Πίνακας 1.11: Αναλογίες των βασικών διυλιστηριακών κλασμάτων στα καύσιμα βάσης	82
Πίνακας 1.12: Ιδιότητες των καυσίμων βάσης	85
Πίνακας 1.13: Περιεκτικότητες οξυγόνου στις βενζίνες 95RS	85
Πίνακας 1.14: Περιεκτικότητες οξυγόνου στις βενζίνες 95RW	86
Πίνακας 1.15: Περιεκτικότητες οξυγόνου στις βενζίνες 100RS	86
Πίνακας 1.16: Περιεκτικότητες οξυγόνου στις βενζίνες 100RW	86
Πίνακας 1.17: Συσχετισμός Περιεκτικότητας σε αιθανόλη (%V/V) με το ανώτατο όριο της τάσης ατμών για την κλάση A	100
Πίνακας 2.1: Διαφορές εμπορικών και ανανεώσιμων καυσίμων	180
Πίνακας 2.2: Τεχνική Προδιαγραφή CEN/TS 15940:2012	182
Πίνακας 2.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες της τροφοδοσίας και του υγρού οργανικού προϊόντος	189
Πίνακας 2.4: Προφίλ προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	190
Πίνακας 2.5: Ιδιότητες των προϊόντων της κλασματικής απόσταξης	191
Πίνακας 2.6: Ιδιότητες των μιγμάτων από την κλασματική απόσταξη στο θερμοκρασιακό εύρος του ντήζελ	196
Πίνακας 2.7: Ιδιότητες υδρογονοεπεξεργασμένων μαγειρικών ελαίων (HUCO) και πετρελαίου	200
Πίνακας 2.8: Φυσικοχημικές ιδιότητες καυσίμων βάσης	203
Πίνακας 2.9: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των τριαδικών μιγμάτων	220
Πίνακας 2.10: Ιδιότητες του καυσίμου (70/30) και των αποσταγμάτων της κλασματικής απόσταξης	221
Πίνακας 2.11: Φυσικοχημικές ιδιότητες gasoil χαμηλού αριθμού κετανίου (LCN), κηροζίνης υδρογονοπυρόλυσης (HCK) και κλάσματος (~380 °C) από συνεπεξεργασία 70% V/V HGO/30% V/V UCO	222
Πίνακας 2.12: Φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων (~380°C, κηροζίνης καταλυτικής πυρόλυσης, gasoil χαμηλής ποιότητας)	227
Πίνακας 2.13: Συστατικά και προέλευση για την παραγωγή καυσίμου αναφοράς και νέου καυσίμου υψηλής αειφορικότητας	228
Πίνακας 2.14: Φυσικοχημικές Ιδιότητες HGO και 95%V/VHGO+ 5% V/V UCO	228
Πίνακας 2.15: Ιδιότητες Τελικών Καυσίμων	230
Πίνακας 2.16: Συγκριτικός πίνακας χαρακτηριστικών μιγμάτων υδρογονοαποθειωμένου LGO - υβριδικού καυσίμου σε διάφορα ποσοστά υβριδικού καυσίμου (% V/V)	231
Πίνακας 3.1: Τυπικά λιπαρά οξέα (FA) στο βιοντήζελ.	241
Πίνακας 3.2: Η περιεκτικότητα των διαφόρων σπόρων σε έλαιο	243
Πίνακας 3.3: Ιδιότητες των C1-C4 αλκοολών	248
Πίνακας 3.4: Φυσικοχημικές Ιδιότητες FAME από ελαιούχους σπόρους και ζωικά λίπη	251
Πίνακας 3.5: Ευρωπαϊκές προδιαγραφές για το βιοντήζελ, EN 14214:2012	270

Πίνακας 3.6: Αμερικανικές προδιαγραφές για το βιοντήζελ B100 (ASTM D5671)	271
Πίνακας 3.7: Πυκνότητα των φυτικών ελαίων και των εστέρων τους στους 25 °C	272
Πίνακας 3.8: Κινηματικό ιξώδες (40 ° C mm ² / s) των κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών ενώσεων	274
Πίνακας 3.9: Προφίλ λιπαρών οξέων ελαίου σόγιας, ηλιέλαιου και χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων	284
Πίνακας 3.10: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Πρώτων Υλών	284
Πίνακας 3.11: Παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο με χρήση CH ₃ ONa μέσω διεργασίας ενός σταδίου	288
Πίνακας 3.12: Παραγωγή FAEE από σογιέλαιο με χρήση CH ₃ ONa μέσω διεργασίας ενός σταδίου	288
Πίνακας 3.13: Παραγωγή FAEE από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Αραβοσιτέλαιο - UCO1) με χρήση CH ₃ ONa μέσω διεργασίας ενός σταδίου	289
Πίνακας 3.14: Παραγωγή FAEE από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Πυρηνέλαιο – UCO2) με χρήση CH ₃ ONa μέσω διεργασίας ενός σταδίου	289
Πίνακας 3.15: Προφίλ λιπαρών οξέων ελαίων	291
Πίνακας 3.16: Περιεκτικότητα σε αιθυλεστέρες από σογιέλαιο (SoyEE) με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.7% m/m CH ₃ ONa σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης	293
Πίνακας 3.17: Περιεκτικότητα σε FAEE (% m/m) από σογιέλαιο (SoyEE) με καταλύτη 0.4% m/m NaOH και 0.7% m/m CH ₃ ONa σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης	296
Πίνακας 3.18: Ανάκτηση (% m/m) SoyEE με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.7% m/m CH ₃ ONa σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης	299
Πίνακας 3.19: Απόδοση (% m/m) SoyEE με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.4% m/m NaOH σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης	302
Πίνακας 3.20: Φυσικοχημικές ιδιότητες SoyFEE με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.4% m/m NaOH σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης	302
Πίνακας 3.21: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) με δυο τεχνικές παραγωγής FAEE με καταλύτη 0.7% m/m CH ₃ ONa σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης	304
Πίνακας 3.22: Φυσικοχημικές ιδιότητες FAEE με καταλύτη 0.7% m/m CH ₃ ONa	304
Πίνακας 3.23: Ανάκτηση σε προϊόν (% m/m) με δυο τεχνικές παραγωγής FAEE με καταλύτη 0.7% m/m CH ₃ ONa σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης	305
Πίνακας 3.24: Προφίλ Λιπαρών Οξέων Ελαίων	307
Πίνακας 3.25: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) SunEE με διαφορετικούς ομογενείς καταλύτες σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς έλαιο	308
Πίνακας 3.26: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) από πυρηνέλαιο και χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς έλαιο	309
Πίνακας 3.27: Φυσικοχημικές ιδιότητες FAEE	315
Πίνακας 3.28: Φυσικοχημικές ιδιότητες FAEE	324

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Καμπύλες απόσταξης καυσίμων	35
Διάγραμμα 1.2: Καμπύλες απόσταξης καυσίμων βάσης (B1-B7)	38
Διάγραμμα 1.3: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B3	40
Διάγραμμα 1.4: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B6 (Διάγραμμα A6, του Παραρτήματος Α)	40
Διάγραμμα 1.5: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα B2, του Παραρτήματος Β)	43
Διάγραμμα 1.6: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B6 (Διάγραμμα B6, του Παραρτήματος Β)	44
Διάγραμμα 1.7: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα B5, του Παραρτήματος Β)	44
Διάγραμμα 1.8: Μεταβολή του Δείκτη E70 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Γ1, του Παραρτήματος Γ)	46
Διάγραμμα 1.9: Μεταβολή του Δείκτη E70 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3 (Διάγραμμα Γ7, του Παραρτήματος Γ)	46
Διάγραμμα 1.10: Μεταβολή του Δείκτη E100 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Γ2, του Παραρτήματος Γ)	47
Διάγραμμα 1.11: Μεταβολή του Δείκτη E150 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Γ3, του Παραρτήματος Γ)	47
Διάγραμμα 1.12: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B2 (Διάγραμμα A5, του Παραρτήματος Α)	49
Διάγραμμα 1.13: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B7 (Διάγραμμα A20, του Παραρτήματος Α)	51
Διάγραμμα 1.14: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B5 (Διάγραμμα A14, του Παραρτήματος Α)	51
Διάγραμμα 1.15: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3 (Διάγραμμα B3, του Παραρτήματος Β)	53
Διάγραμμα 1.16: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B6 (Διάγραμμα B6, του Παραρτήματος Β)	53
Διάγραμμα 1.17: Μεταβολή του Δείκτη E70 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3 (Διάγραμμα Γ7, του Παραρτήματος Γ)	54
Διάγραμμα 1.18: Μεταβολή του Δείκτη E70 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Γ13, του Παραρτήματος Γ)	54
Διάγραμμα 1.19: Μεταβολή του Δείκτη E100 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Γ14, του Παραρτήματος Γ)	55
Διάγραμμα 1.20: Μεταβολή του Δείκτη E150 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Γ15, του Παραρτήματος Γ)	55
Διάγραμμα 1.21: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B3 (Διάγραμμα A9, του Παραρτήματος Α)	56
Διάγραμμα 1.22: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B6 (Διάγραμμα A18, του Παραρτήματος Α)	57
Διάγραμμα 1.23: Μεταβολή του Δείκτη E70 με τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2	59
Διάγραμμα 1.24: Μεταβολή του Δείκτη E100 με τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3	59
Διάγραμμα 1.25: Μεταβολή του Δείκτη E150 με τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3	60

Διάγραμμα 1.26: Μεταβολή της Τάσης Ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα Δ2, του Παραρτήματος Δ)	62
Διάγραμμα 1.27: Μεταβολή της Τάσης Ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Δ5, του Παραρτήματος Δ)	63
Διάγραμμα 1.28: Μεταβολή του Δείκτη Ατμόφραξης (VLI) με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα Ε2, του Παραρτήματος Ε)	63
Διάγραμμα 1.29: Μεταβολή του Δείκτη Ατμόφραξης (VLI) με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Ε5, του Παραρτήματος Ε)	64
Διάγραμμα 1.30: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Δ1, του Παραρτήματος Δ)	68
Διάγραμμα 1.31: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7 (Διάγραμμα Δ7, του Παραρτήματος Δ)	69
Διάγραμμα 1.32: Μεταβολή του Δείκτη Ατμόφραξης (VLI) με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Ε1, του Παραρτήματος Ε)	69
Διάγραμμα 1.33: Μεταβολή του Δείκτη Ατμόφραξης (VLI) με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7 (Διάγραμμα Ε7, του Παραρτήματος Ε)	70
Διάγραμμα 1.34: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7 (Διάγραμμα Δ7, του Παραρτήματος Δ)	71
Διάγραμμα 1.35: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3 (Διάγραμμα Γ3, του Παραρτήματος Γ)	72
Διάγραμμα 1.36: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B4 (Διάγραμμα Γ4, του Παραρτήματος Γ).	72
Διάγραμμα 1.37: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου RON με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα Ζ3, του Παραρτήματος Ζ)	76
Διάγραμμα 1.38: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου RON με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7 (Διάγραμμα Ζ13, του Παραρτήματος Ζ)	76
Διάγραμμα 1.39: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου MON με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα Ζ2, του Παραρτήματος Ζ)	77
Διάγραμμα 1.40: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου MON με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7 (Διάγραμμα Ζ14, του Παραρτήματος Ζ)	77
Διάγραμμα 1.41: Καμπύλες απόσταξης καυσίμων βάσης	84
Διάγραμμα 1.42: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RW	88
Διάγραμμα 1.43: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RS	89
Διάγραμμα 1.44: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RS	90
Διάγραμμα 1.45: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RW	91
Διάγραμμα 1.46: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RW με 4% EtOH	92
Διάγραμμα 1.47: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RS με 4% EtOH	93
Διάγραμμα 1.48: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RW με 10% EtOH	93
Διάγραμμα 1.49: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RS με 10% EtOH	94
Διάγραμμα 1.50: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E70 της βενζίνης 95RW	95

Διάγραμμα 1.51: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E70 της βενζίνης 95RS	95
Διάγραμμα 1.52: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E70 της βενζίνης 100RW	96
Διάγραμμα 1.53: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E70 της βενζίνης 100RS	96
Διάγραμμα 1.54: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 της βενζίνης 95RW	97
Διάγραμμα 1.55: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 της βενζίνης 95RS	97
Διάγραμμα 1.56: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 της βενζίνης 100RW	98
Διάγραμμα 1.57: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 της βενζίνης 100RS	98
Διάγραμμα 1.58: Μεταβολή της τάσης ατμών των καυσίμων βάσης λόγω της προσθήκης EtOH	100
Διάγραμμα 1.59: Μεταβολή της τάσης ατμών των καυσίμων βάσης θερινών προδιαγραφών λόγω της προσθήκης αιθανόλης	101
Διάγραμμα 1.60: Μεταβολή της τάσης ατμών των καυσίμων βάσης λόγω της προσθήκης ETBE	103
Διάγραμμα 1.61: Μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RW	104
Διάγραμμα 1.62: Μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RW	104
Διάγραμμα 1.63: Μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RS	105
Διάγραμμα 1.64: Μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RS	105
Διάγραμμα 1.65: Μεταβολή της τάσης ατμών των βασικών δυλιστηριακών κλασμάτων λόγω της προσθήκης αιθανόλης	106
Διάγραμμα 1.66: Μεταβολή του RON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RW	107
Διάγραμμα 1.67: Μεταβολή του RON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RS	107
Διάγραμμα 1.68: Μεταβολή του RON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RW	108
Διάγραμμα 1.69: Μεταβολή του RON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RS	108
Διάγραμμα 1.70: Μεταβολή του MON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RW	109
Διάγραμμα 1.71: Μεταβολή του MON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RS	109
Διάγραμμα 1.72: Μεταβολή του MON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RW	110
Διάγραμμα 1.73: Μεταβολή του MON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RS	110
Διάγραμμα 1.74: Μεταβολή της ευαισθησίας με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RW	111
Διάγραμμα 1.75: Μεταβολή της ευαισθησίας με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RS	112

Διάγραμμα 1.76: Μεταβολή της ευαισθησίας με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RW	112
Διάγραμμα 1.77: Μεταβολή της ευαισθησίας με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RS	113
Διάγραμμα 1.78: Ανοχή των καυσίμων βάσης σε νερό συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αιθανόλη (θερμοκρασία 30 °C)	114
Διάγραμμα 1.79: Ανοχή των καυσίμων βάσης σε νερό συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αιθανόλη (θερμοκρασία 4 °C)	115
Διάγραμμα 2.1: Προφίλ απόσταξης τροφοδοσίας και υγρού προϊόντος μετά την υδρογονοεπεξεργασία	190
Διάγραμμα 2.2: Συγκεντρωτικές αποδόσεις υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος μετά την κλασματική απόσταξη	191
Διάγραμμα 2.3: Κατανομή πυκνότητας του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος μετά την κλασματική απόσταξη	192
Διάγραμμα 2.4: Κατανομή ιξώδους του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος μετά την κλασματική απόσταξη	192
Διάγραμμα 2.5: Κατανομή συγκέντρωσης θείου του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος μετά την κλασματική απόσταξη	193
Διάγραμμα 2.6: Καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων από την κλασματική απόσταξη	194
Διάγραμμα 2.7: Πυκνότητα των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	199
Διάγραμμα 2.8: Ιξώδες των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	201
Διάγραμμα 2.9: Μεταβολή των ιδιοτήτων ψυχρής ροής των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	201
Διάγραμμα 2.10: Προφίλ απόσταξης των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	202
Διάγραμμα 2.11: Δείκτης κετανίου των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	202
Διάγραμμα 2.12: Καμπύλες απόσταξης των καυσίμων βάσης	205
Διάγραμμα 2.13: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με LCN σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	206
Διάγραμμα 2.14: Καμπύλη απόσταξης μιγμάτων με LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	207
Διάγραμμα 2.15: Θερμοκρασίες ανάκτησης 95% V/V μιγμάτων με LCN και με LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	207
Διάγραμμα 2.16: Μεταβολή της πυκνότητας σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	209
Διάγραμμα 2.17: Μεταβολή του ιξώδους σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	210
Διάγραμμα 2.18: Μεταβολή των ιδιοτήτων ψυχρής ροής μιγμάτων με LCN σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	210
Διάγραμμα 2.19: Μεταβολή των ιδιοτήτων ψυχρής ροής μιγμάτων με LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	211
Διάγραμμα 2.20: Μεταβολή του αριθμού κετανίου των μιγμάτων με LCN και LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	211
Διάγραμμα 2.21: Μεταβολή του δείκτη κετανίου των μιγμάτων με LCN σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	212
Διάγραμμα 2.22: Μεταβολή του δείκτη κετανίου των μιγμάτων με LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO	213
Διάγραμμα 2.23: Περιοχή λειτουργίας για τα τριαδικά μίγματα HUCO – LCN – LCO	215
Διάγραμμα 2.24: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων HUCO – LCN – LCO	216
Διάγραμμα 2.25: Καμπύλες απόσταξης προϊόντος συνεπεξεργασίας (70% HGO: 30% UCO) και των κλασμάτων ~ 370°C ~380°C.	218

Διάγραμμα 2.26: Καμπύλες απόσταξης προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας ~380°C, LCN, HC κηροζίνη	218
Διάγραμμα 2.27: Προφίλ απόσταξης των τελικών μιγμάτων κλάσματος ~380 °C προϊόντος συνεπεξεργασίας HGO/UCO, κηροζίνης υδρογονοπυρόλυσης και gasoil χαμηλής ποιότητας	223
Διάγραμμα 2.28: Καμπύλες απόσταξης HGO υδρογονοεπεξεργασίας και μίγματος HGO+UCO υδρογονοεπεξεργασίας	229
Διάγραμμα 2.29: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων υβριδικού με υδρογονοαποθειωμένο LGO	230
Διάγραμμα 3.1: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) συναρτήσει της συγκέντρωσης καταλύτη CH ₃ ONa με μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο:12:1	290
Διάγραμμα 3.2: Περιεκτικότητα σε FAEE από σογιέλαιο συναρτήσει της μοριακής αναλογίας αιθανόλης υπό την επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλυτών	297
Διάγραμμα 3.3: Περιεκτικότητα σε εστέρες σε διάφορα έλαια σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης	298
Διάγραμμα 3.4: Περιεκτικότητα σε FAEE σε μονό στάδιο συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης σε μοριακή αναλογία EtOH 12:1	298
Διάγραμμα 3.5: Η περιεκτικότητα σε FAEE συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης σε μοριακή αναλογία αιθανόλης 9:1	303
Διάγραμμα 3.6: Ανάκτηση σε προϊόν (% m/m) με παραγωγή FAEE σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο	306
Διάγραμμα 3.7: Η περιεκτικότητα σε εστέρες FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο	311
Διάγραμμα 3.8: Η περιεκτικότητα σε εστέρες των FAEE από Πυρηνέλαιο και Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο	312
Διάγραμμα 3.9: Ανάκτηση προϊόντος FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο	313
Διάγραμμα 3.10: Ανάκτηση προϊόντος FAEE από Πυρηνέλαιο και Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο	314
Διάγραμμα 3.11: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) με δυο τεχνικές εξευγενισμού με καταλύτη 0.7% CH ₃ ONa σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς το έλαιο	319
Διάγραμμα 3.12: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) με δυο τεχνικές εξευγενισμού σε σογιέλαιο με καταλύτες 0.7% KOH και 0.4% NaOH σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς το έλαιο	319
Διάγραμμα 3.13: Ανάκτηση προϊόντος FAEE (% m/m) από σογιέλαιο και ηλιέλαιο με ξηρό και υγρό εξευγενισμό	327
Διάγραμμα 3.14: Ανάκτηση προϊόντος FAEE (% m/m) από σογιέλαιο και ηλιέλαιο με ξηρό και υγρό εξευγενισμό	327

Κεφάλαιο 1 Βενζίνη

1 Ορισμός

‘Βενζίνη’ χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε πτητικό μίγμα υδρογονανθράκων (πετρελαιοειδές) προοριζόμενο για την λειτουργία των κινητήρων εσωτερικής καύσης με επιβαλλόμενη ανάφλεξη για την προώθηση των οχημάτων. Προέρχεται από την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Μετά την απόσταξη ακολουθούν άλλες διεργασίες όπως ισομερισμός, αναμόρφωση, αλκυλίωση, που έχουν ως στόχο την αλλαγή της μορφής της αλυσίδας των υδρογονανθράκων με στόχο την ενίσχυση της αντικροτικότητας της βενζίνης. Επιπλέον, γίνεται προσθήκη προσθέτων π.χ απορρυπαντικά, όπως και συστατικών π.χ αιθανόλης (EtOH) και αιθυλο-τριτοταγής βουτυλο- αιθέρα (ETBE) από ανανεώσιμες πρώτες ύλες με σκοπό να γίνει ανεξάρτητη από τα ορυκτά καύσιμα, δίνοντας ανανεώσιμο χαρακτήρα στη βενζίνη όπως επιβάλλει το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN228:2012.

Οι βενζίνες σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παράγονται από ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Οι βενζίνες είναι μίγματα υδρογονανθράκων με όρια απόσταξης στην περιοχή 30 ως 210 °C. Τα συστατικά που αναμιγνύονται για την παρασκευή των βενζινών προέρχονται κυρίως από μονάδες μετατροπής και σε μικρό μόνο ποσοστό από ατμοσφαιρική απόσταξη. Ο στόχος είναι η παρασκευή ενός τελικού προϊόντος που θα έχει ικανοποιητική συμπεριφορά όταν χρησιμοποιηθεί σε ένα όχημα υπό διαφορετικές συνθήκες οδήγησης. Με δεδομένο ότι η νάφθα που παράγεται με ατμοσφαιρική απόσταξη έχει πολύ χαμηλή αντικροτική ικανότητα, η ποσότητα της νάφθας που προστίθεται στη βενζίνη είναι πολύ μικρή και γίνεται μόνο για να έχει το καύσιμο την απαιτούμενη μετωπική πτητικότητα. Το βουτάνιο που έχει πολύ καλό αριθμό οκτανίου χρησιμοποιείται μόνο το χειμώνα λόγω της υψηλής τάσης ατμών.

Τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν πολύ καλή αντικροτική ικανότητα και χρησιμοποιούνται κατά κόρον για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου. Το μειονέκτημά τους είναι η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε αρωματικές ενώσεις που είναι ανεπιθύμητες λόγω τοξικότητας (βενζόλιο) και υψηλότερων εκπομπών κατά τη χρήση τους σε κινητήρες. Γι' αυτούς τους λόγους υπάρχει τάση περιορισμού της χρήσης τους για την παραγωγή βενζίνης.

Τα προϊόντα πυρόλυσης έχουν ικανοποιητική αντικροτική ικανότητα και μπορούν να αντικαταστήσουν σε σημαντικό βαθμό τα προϊόντα αναμόρφωσης. Το μειονέκτημά τους είναι η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες. Οι ολεφίνες είναι ασταθείς ενώσεις με αυξημένη τάση για συμπύκνωση και πολυμερισμό και δημιουργία αδιαλύτων κομμωδών ενώσεων. Φαίνεται δηλαδή ότι αυξημένη χρήση προϊόντων πυρόλυσης δημιουργεί προβλήματα στην παραγωγή βενζίνης υψηλής σταθερότητας.

Τα προϊόντα των διεργασιών αλκυλίωσης και ισομερισμού βοηθούν σημαντικά στην αντιμετώπιση του προβλήματος της παραγωγής βενζίνης με καλή αντικροτική ικανότητα και σταθερότητα. Τα προϊόντα αυτά είναι κυρίως ισοπαραφίνες. Με τη χρήση τους περιορίζεται και η περιεκτικότητα σε αρωματικά του τελικού καυσίμου. Βέβαια η διαθεσιμότητά τους δεν είναι μεγάλη και δε μπορούν να αντικαταστήσουν τα άλλα συστατικά ανάμιξης σε μεγάλο ποσοστό.

Σύμφωνα με την ανακοίνωση 25/2014 της Eurostat η κατανάλωση ενέργειας μειώθηκε περίπου 8% στις 28 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU28) στο χρονικό διάστημα 2006 έως 2012, με την πυρηνική ενέργεια και τις ανανεώσιμες πηγές να αποτελούν περίπου 50% της εγχώριας παραγόμενης ενέργειας στη EU28. Το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής (περίπου 29%) αντιστοιχούσε στην παραγωγή πυρηνικής ενέργειας (Γαλλία, Βέλγιο,

Γερμανία, Ουγγαρία, Σουηδία Ηνωμένο Βασίλειο), ακολουθεί η παραγωγή ανανεώσιμων πηγών (περίπου 22%), μετά τα στερεά καύσιμα (περίπου 21%), φυσικό αέριο (περίπου 17%) και τέλος αργό πετρέλαιο (περίπου 10%). Στη Ελλάδα η κατανάλωση ενέργειας μειώθηκε περίπου 14,4% το διάστημα 2006 έως 2012. Η κατανομή της ενέργειας είναι: περίπου 8% ενέργεια από στερεά καύσιμα, 0.1% από ορυκτό πετρέλαιο και 2.3% από ανανεώσιμες πηγές (π.χ βιομάζα, υδροηλεκτρική ενέργεια, γεωθερμική, αιολική και ηλιακή ενέργεια). (Allen T., 2014) Η μείωση της κατανάλωσης καυσίμου στην Ελλάδα συνδέεται με την οικονομική κρίση, επιπροσθέτως η συνεχής αύξηση στις εθνικές τιμές αργού πετρελαίου, το Ευρωπαϊκό Εμπόριο στο Ιρακινό αργό πετρέλαιο, η σημαντική μείωση του εισοδήματος των Ελλήνων Καταναλωτών, και η αύξηση του Ειδικού Φόρου Κατανάλωσης (ΕΦΚ) των καυσίμων αποτελούν τις κύριες αιτίες της μειωμένης κατανάλωσης καυσίμων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Hellstat AU η κατανάλωση καυσίμων είναι σε συνεχόμενη πτώση από το 2009. Ο ΕΦΚ έχει αυξηθεί κατά 87% από το 2009 έως το 2012.

Στην Ελλάδα διατίθενται επίσημα τρεις τύποι βενζινών όλες αμόλυβδες. Οι βενζίνες αυτές είναι η απλή αμόλυβδη (Unleaded 95 RON), η αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου (Super Unleaded 100 RON) και η βενζίνη με υποκατάστατο μολύβδου (Lead Replacement Petrol, LRP). Η βενζίνη με πρόσθετο μολύβδου έχει αποσυρθεί οριστικά από την αγορά την 1/1/2002. Η απλή αμόλυβδη βενζίνη πρέπει να ικανοποιεί τις προδιαγραφές του ευρωπαϊκού προτύπου EN 228:2012.

1.1 Πρόσθετα

Τα οργανομεταλλικά πρόσθετα στις βενζίνες βελτιώνουν σημαντικά τον αριθμό οκτανίου. Οι ενώσεις αυτές διασπώνται στην κατάλληλη θερμοκρασία στον κύκλο της καύσης μέσα στον κινητήρα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων καταλυτικά ενεργών οξειδίων του μετάλλου.

Μέχρι το 2002 επιτρεπόταν η χρήση των ακόλουθων οργανομεταλλικών προσθέτων: τετρααιθυλιούχος μολύβδος (TEL), καθώς ο τετραμεθυλιούχος (TML) και ο διμεθυλοδιαιθυλιούχος μολύβδος. Η χρήση αλκυλαλογονιδίων, όπως του διβρωμοαιθανίου ή μίγμα του με το διχλωροαιθάνιο, στο πρόσθετο ήταν απαραίτητη, γιατί μέσω αυτών ο μολύβδος απομακρύνεται από το θάλαμο καύσης με τη μορφή των πτητικών αλογονιδίων του.

Η κατάργηση του μολύβδου πραγματοποιήθηκε επίσημα την 1-1-2012 σε όλη την Ευρώπη. Ο μολύβδος έχει αρνητική επίδραση στην υγεία, καθώς επίσης έχουμε την απόθεση του μολύβδου στον θάλαμο καύσης και την δηλητηρίαση των καταλυτικών μετατροπέων. Όλα τα παραπάνω οδήγησαν στην παύση της χρήσης αλκυλίων του μολύβδου. Το μέθυλο-πενταδιένυλο-τρικαρβονυλιούχο-μαγγάνιο (MMT) και το φερροκένιο (δικυκλοπενταδιενυλιούχος σίδηρος) είναι πρόσθετα για την βελτίωση του αριθμού οκτανίου. Μπορεί να έχουν δείξει καλή αντικροτική συμπεριφορά δεν έχουν τύχει ευρείας εφαρμογής λόγω προβλημάτων αποθέσεων στον θάλαμο καύσης και τους σπινθηριστές, τοξικότητας, φθορών και υψηλού κόστους. Στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN228:2012 ορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση του επιτρεπόμενου μαγγανίου και MMT στα 2 και 6 mg/ Kg αντιστοίχως.

Αρκετά οργανικά αντικροτικά πρόσθετα έχουν αναπτυχθεί και αντικαταστήσει τις ενώσεις του μολύβδου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις όπως αρωματικές αμίνες, αζωτούχες αρωματικές ενώσεις, οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις και ιωδιούχες ενώσεις. Ωστόσο, ο πλέον σημαντικότερος αντικαταστάτης των οργανομεταλλικών ενώσεων είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και τα μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE), ο

αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τριτοταγής-αμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME) και τα μίγματά τους. Οι οξυγονούχες ενώσεις εμφανίζουν το πλεονέκτημα των μειωμένων εκπομπών αερίων, των μειωμένων αποθέσεων στον κινητήρα και μπορούν να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. (Στούρνας Σ., 2007), (Othmer, 1994), (Speight, 2002), (Lucas, 2000,U.S.A.).

1.2 Ιδιότητες Βενζινών

Η βενζίνη είναι ένα μίγμα από πολλά διαφορετικά συστατικά, καθένα από τα οποία έχει τις δικές του ιδιότητες. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στη βενζίνη είναι της τάξης C₄ ως C₁₂. Οι ιδιότητες των βενζινών είναι συνάρτηση των συστατικών και της περιεκτικότητας σε κάθε συστατικό.

Η βενζίνη πρέπει να εξατμίζεται εύκολα και η φλόγα να διαδίδεται ολοκληρωτικά στον κύλινδρο, μετά την έναρξη της φλόγας από τον σπινθηριστή. Έναρξη της καύσης πριν από τον σπινθηριστή μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ζημιές στους κυλίνδρους καύσης. Τα προβλήματα που μπορούν να προκύψουν κατά την λειτουργία του κινητήρα είναι καταρχάς το «κτύπημα» του κινητήρα (knock), κατά το οποίο τα αέρια στον θάλαμο καύσης συμμετέχουν σε προφλογικές αντιδράσεις προτού η φλόγα της καύσης διαχυθεί σε αυτά, με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης στον θάλαμο. Ακόμη, μπορεί να συμβεί προανάφλεξη (pre-ignition) του μίγματος στο θάλαμο καύσης προπορευόμενη της ανάφλεξης από τον σπινθηριστή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ανεξέλεγκτης φλόγας στον θάλαμο. Τέλος, υπάρχει η περίπτωση διαλείψεων του κινητήρα (misfire) όπου λόγω ελλειπούς μίγματος μειώνεται η απόδοση του κινητήρα και υπάρχει περίπτωση βλάβης του κινητήρα και του καταλύτη. Επιπλέον, πρέπει να είναι χημικά σταθερή, να μην εμφανίζει κομμιώδη ή άλλη πολυμερικά κατάλοιπα και να μην περιέχει επιμολυντές ή νερό στο μίγμα. (Karonis D, 2008), (Othmer, 1994), (Lucas, 2000,U.S.A.).

1.2.1 Αντικροτικότητα Βενζινών

Η πιο βασική ιδιότητα των βενζινών είναι η αντικροτικότητα και μετράται με τον **αριθμό οκτανίου**. Η αντικροτικότητα εξαρτάται από δύο παράγοντες, το είδος των υδρογονανθράκων και τα χαρακτηριστικά του κινητήρα.

Στο ισοοκτάνιο (2,2,4 τριμέθυλο πεντάνιο), που παρουσιάζει καλή αντικροτική συμπεριφορά, δόθηκε ο αριθμός 100, ενώ στο κ-επτάνιο, που παρουσιάζει άσχημη συμπεριφορά, δόθηκε ο αριθμός 0. Έτσι, ο αριθμός οκτανίου είναι το επί τοις εκατό κατ'όγκο ποσοστό ισοοκτανίου σε μίγμα του με κ-επτάνιο που παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το υπο δοκιμή καύσιμο όταν δοκιμαστεί στον πρότυπο κινητήρα CFR.

Η μέτρηση του αριθμού οκτανίου των βενζινών γίνεται με δύο διαφορετικές μεθόδους, με τον ερευνητικό αριθμό οκτανίου (Research Octane Number – RON) και με την μέθοδο του κινητήρα (Motor Octane Number – MON). Η πρώτη μέθοδος δίνει αποτελέσματα σε ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές, ενώ η δεύτερη σε υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, ορίζεται ο Δείκτης Αντικροτικότητας (Antiknock Index – AI):

$$AI = 0.5 \cdot (RON + MON) \quad (\text{Εξίσωση 1.1})$$

Η διαφορά μεταξύ RON και MON ονομάζεται ευαισθησία της βενζίνης και αντιπροσωπεύει την ευαισθησία της αντικροτικής ικανότητας του καυσίμου στις μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Στην Ευρώπη αναφέρονται χωριστά οι αριθμοί RON και MON, ενώ στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται ο Δείκτης Αντικροτικότητας.

Οι μέθοδοι μέτρησης του αριθμού οκτανίου είναι οι ASTM D-2699 (EN ISO 5164) για τον RON και ASTM D-2700 (EN ISO 5163) για τον MON. Για τα μίγμα

υδρογονανθράκων που παρουσιάζουν αριθμούς οκτανίου πάνω από 100 ή κάτω από 0, έχει προταθεί ο τύπος:

$$\text{Octane Number} = 100 + (\text{Performance Number} - 100)/3 \quad (\text{Εξίσωση 1.2})$$

Ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων, επηρεάζεται και η αντικροτικότητα των βενζινών. Η σειρά κατάταξης της αντικροτικότητας των οργανικών ενώσεων είναι:

Αρωματικά > Ισοπαραφίνες > Ναφθένια > Ολεφίνες > Παραφίνες

Η αύξηση της αλυσίδας των παραφινικών ενώσεων αυξάνει την τάση για κτύπημα στον κινητήρα, καθώς και η αύξηση του βαθμού κορεσμού των αρωματικών δακτυλίων. Από την άλλη, ο ισομερισμός των παραφινικών ενώσεων και η προσθήκη αρωματικού δακτυλίου στις παραφινικές ενώσεις αυξάνει την αντικροτική ικανότητα, καθώς και η αλκυλίωση των αρωματικών υδρογονανθράκων.

Παράλληλα, οι διακλαδισμένες και συντακτικά συμπαγείς παραφίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα από τις λιγότερο διακλαδισμένες και ευθείας αλυσίδας ισομερείς τους. Επιπλέον η παρουσία μεθυλίου, αντί άλλου αλκυλίου στις διακλαδώσεις αυξάνει τον αριθμό οκτανίου.










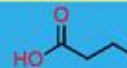
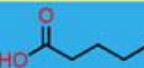
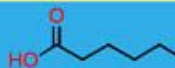



Η αντικροτικότητα των ολεφινών εξαρτάται από το βαθμό διακλάδωσής τους. Για ισομερείς ολεφίνες, αυτές με τη μεγαλύτερη κύρια αλυσίδα παρουσιάζουν τη χαμηλότερη αντικροτικότητα. Αύξηση του μήκους της αλυσίδας αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. Στις διολεφίνες φαίνεται ότι οι συζυγείς διπλοί δεσμοί προσδίδουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα από τους διαδοχικούς ή τους μεμονωμένους. Τα ναφθένια παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά με τις παραφίνες. Η αύξηση του μεγέθους του δακτυλίου και η προσθήκη πλευρικής αλυσίδας μειώνει την αντικροτικότητα. Ναφθένια με δύο διακλαδώσεις στο ίδιο άτομο άνθρακα του δακτυλίου εμφανίζουν σχετικά υψηλή αντικροτικότητα.

Οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν μικρή τάση για κτύπημα, λόγω της σταθερότητας του αρωματικού δακτυλίου και της αντίστασής του στην αυτανάφλεξη λόγω συμπίεσης. Η αύξηση του μήκους του υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο μειώνει τον αριθμό οκτανίου. Αύξηση του βαθμού διακλάδωσης του υποκαταστάτη αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. Στην περίπτωση αρωματικών με δύο υποκαταστάτες, ενώσεις με διάταξη μέτα-παραρσιάζουν υψηλότερη αντικροτικότητα από τις όρθο- και πάρα- ισομερείς τους.

Πέρα από το είδος των υδρογονανθράκων και ο σχεδιασμός του κινητήρα επηρεάζει την αντικροτική ικανότητα των βενζινών, καθώς το κτύπημα είναι χημική αντίδραση και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το χρόνο της αντίδρασης. Έτσι, υψηλές σχέσεις συμπίεσης, καθυστέρηση στον χρονισμό ανάφλεξης, υψηλές θερμοκρασίες ψυκτικών μέσων, περίσσεια ή έλλειψη μίγματος, καθώς και εναποθέσεις στον θάλαμο καύσης αυξάνουν την τάση για κτύπημα, ενώ η αύξηση της τύρβης κατά τη ροή, η ανακύκλωση των αερίων, η ψύξη του αέρα, τα μεγάλα ύψη και η αυξημένη υγρασία μειώνουν την τάση.

1.2.2 Πτητικότητα

Η πτητικότητα είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητες των βενζινών, καθώς επηρεάζει τη λειτουργία του κινητήρα, όπως την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα, το ρυθμό προθέρμανσης, την ατμόσφραξη, το σχηματισμό πάγο στον κινητήρα καθώς και την τάση για ανάμιξη του καυσίμου με το λιπαντικό του κινητήρα και την αλλοίωση των ιδιοτήτων του δεύτερου. Η πτητικότητα μετράται με τρεις διαφορετικούς τρόπους, των **τάση ατμών** (Reid Vapor Pressure – ASTM D-323, EN 13016), την **καμπύλη απόσταξης** (ASTM D-86, EN ISO 3405) και τον **λόγο ατμών-υγρού** (ASTM D-2533). Μέσω των τριών αυτών μεθόδων μπορούν να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά των βενζινών που σχετίζονται με την πτητικότητα και να προβλεφθεί η απόδοση οδηγισιμότητας. Στο Εικόνα 1.1 δίνεται η συσχέτιση του σημείου βρασμού με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και των δεσμών που αναπτύσσονται στο μόριο, επηρεάζοντας την πτητικότητα της ένωσης.

ALKANES				
Boiling point	-42 °C	0 °C	36 °C	69 °C
ALCOHOLS				
Boiling point	97 °C	117 °C	138 °C	158 °C
CARBOXYLIC ACIDS				
Boiling point	141 °C	164 °C	186 °C	202 °C
ETHERS				
Boiling point	-24 °C	35 °C	89 °C	

Εικόνα 1.1: Συσχέτιση των σημείων ζέσεως με το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων και των δεσμών στο μόριο

1.2.2.1 Καμπύλη Απόσταξης

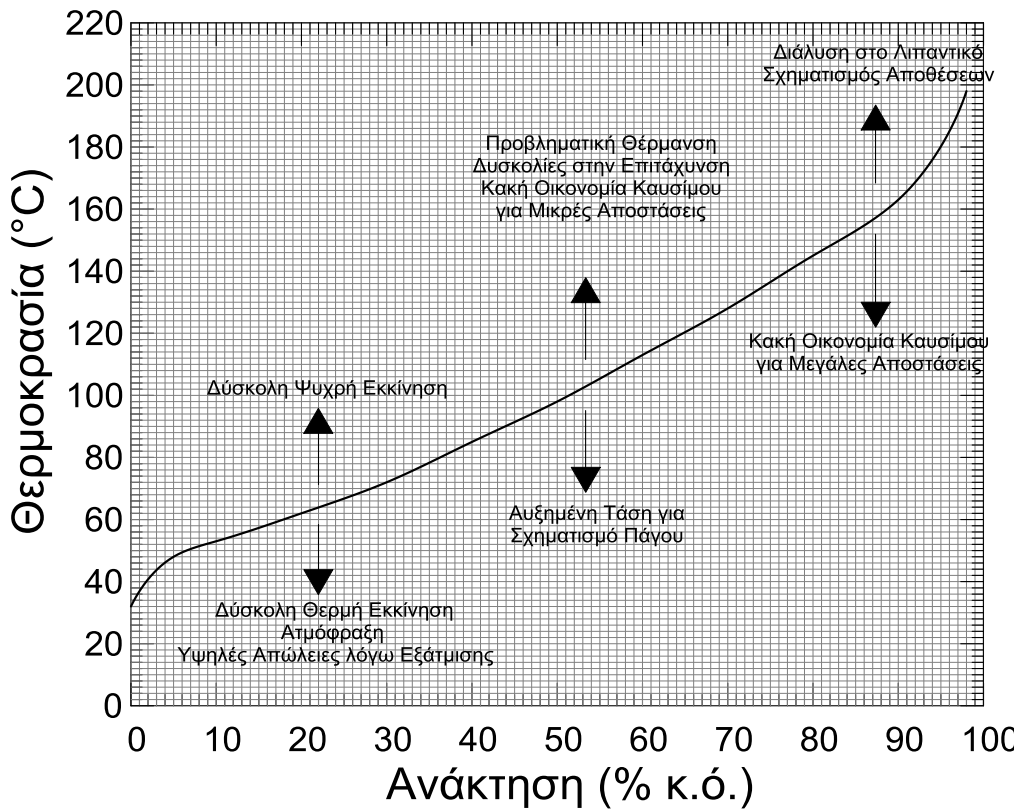
Η βενζίνη είναι μίγμα πολλών συστατικών, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται ένα σημείο βρασμού, αλλά μία καμπύλη με αρχικό και τελικό σημείο βρασμού. Η μετωπική πτητικότητα σχετίζεται με την ευκολία εκκίνησης και με τα προβλήματα ατμόφραξης του κινητήρα, όπως και με προβλήματα ψυχρής εκκίνησης ή/και με προβλήματα υψηλής εκπομπής αέριων ρύπων. Η πτητικότητα του μέσου κλάσματος σχετίζεται με το ρυθμό θέρμανσης του κινητήρα και το σχηματισμό πάγου, ενώ η πτητικότητα ουράς περιλαμβάνει τα συστατικά που έχουν υψηλά σημεία βρασμού και παρουσιάζουν υψηλό θερμικό περιεχόμενο καθώς επίσης η πτητικότητα ουράς σχετίζεται με την εξατμίσεις άκαυστων υδρογονανθράκων. Μερικά από αυτά τα συστατικά μπορεί να περάσουν μέσω των ελατηρίων στην ελαιολεκάνη, και να αλλάξουν προς το χειρότερο τις ιδιότητες του λιπαντικού. Επίσης μερικά από αυτά τα συστατικά να μην καούν πλήρως και να αυξήσουν τις αποθέσεις στο θάλαμο καύσης.

Έτσι, φαίνεται πως η καμπύλη απόσταξης πρέπει να βρίσκεται εντός ορίων για να μην εμφανίζονται προβλήματα στον κινητήρα (Εικόνα 1.2). Μέσω της καμπύλης απόσταξης ορίζονται οι δείκτες E70, E100 και E150 που σχετίζονται με τη μετωπική πτητικότητα (front-end volatility), την πτητικότητα του μέσου κλάσματος (mid-range volatility) και την πτητικότητα ουράς (back-end volatility), αντίστοιχα, και βρίσκονται εντός προδιαγραφών που ορίζονται από το πρότυπο EN 228.

Από την καμπύλη απόσταξης υπολογίζεται και ο δείκτης οδηγησιμότητας (Driveability Index – DI):

$$DI = 1.5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90} \quad (\text{Εξίσωση 1.3})$$

Γενικά, καύσιμα με τιμή DI μικρότερη από 570, για T σε °C (1200 όταν T είναι σε °F), παρέχουν καλό ρυθμό θέρμανσης του κινητήρα.



Εικόνα 1.2: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης

1.2.2.2 Τάση Ατμών

Η βενζίνη είναι μίγμα πολλών συστατικών, δεν μπορεί να προσδιοριστεί η τάση ατμών της όπως σε μία απλή ένωση. Ο παραδοσιακός τρόπος μέτρησης της τάσης ατμών των βενζινών είναι κατά Reid σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-323. Στη μέθοδο αυτή ο λόγος ατμών-υγρού είναι 4:1, και η θερμοκρασία 37.8 °C (100 °F). Το δείγμα αφού έχει ψυχθεί τοποθετείται σε μεταλλικό υποδοχέα και συνδέεται με το θάλαμο της αέριας φάσης που είναι συνδεδεμένος με μανόμετρο. Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο λουτρό και ανακινείται περιοδικά μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη του μανόμετρου και αναφέρεται σαν τάση ατμών κατά Reid (Reid Vapor Pressure, RVP).

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι της ASTM D-323, οι οποίες δίνουν αποτελέσματα συμβατά με αυτές της τεχνικής κατά Reid (χρησιμοποιούν θερμοκρασία 37.8 °C – 100 °F και λόγο ατμών-υγρού 4:1) αλλά χρησιμοποιούν πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (λιγότερο από 5 ml) και σε αρκετές περιπτώσεις δεν είναι υποχρεωτική η ψύξη του δείγματος πριν τη μέτρηση. Με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, η τάση ατμών προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 13016-1.

1.2.2.3 Λόγος Ατμών-Υγρού

Ο λόγος ατμών υγρού προσδιορίζει τον όγκο της βενζίνης που εξατμίζεται από συγκεκριμένη ποσότητα υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ο λόγος ατμών υγρού έχει ιδιαίτερη σημασία, ιδίως σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντος (ατμόφραξη). Χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D-2533. Μερικές φορές ενδιαφέρει η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ένας συγκεκριμένος λόγος ατμών υγρού. Στην περίπτωση αυτή μετριέται ο λόγος ατμών υγρού σε διάφορες θερμοκρασίες και χαράσσεται καμπύλη θερμοκρασίας-λόγου ατμών-υγρού και η απαιτούμενη θερμοκρασία βρίσκεται από αυτήν την καμπύλη.

Η τάση ατμών και ο λόγος ατμών – υγρού σχετίζονται κυρίως με το πρόβλημα

ατμόφραξης του κινητήρα σε υψηλές θερμοκρασίες, για το λόγο αυτό πρέπει να βρίσκονται εντός των ορίων που επιβάλλονται από τη νομοθεσία και είναι συνάρτηση των κλιματολογικών συνθηκών της περιοχής. Η τάση ατμών σχετίζεται άμεσα με την μετωπική πτητικότητα και με προβλήματα ατμόφραξης και εκπομπής υδρογονανθράκων. Μέσω της τάσης ατμών και της καμπύλης απόσταξης έχουμε τον Δείκτη Ατμόφραξης (Vapour Lock Index – VLI) σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:

$$VLI = 10 \cdot RVP + 7 \cdot E70 \quad (\text{Εξίσωση 1.4})$$

Η τιμή του VLI δεν βρίσκεται μεταξύ κάποιων ορίων, εκτός από την ομάδα μεταβατικών βενζινών που τότε η μέγιστη τιμή του είναι 1050 – 1250, ανάλογα με το είδος της βενζίνης. Ο δείκτης VLI σχετίζεται με την ευκολία οδήγησης σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς εξαρτάται από την τάση ατμών (RVP) και την μετωπική πτητικότητα (E70) του καυσίμου.

1.2.3 Πυκνότητα – Ιξώδες

Η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιείται με τη μέθοδο δοκιμής ASTM D-7042 (EN ISO 12185). Η πυκνότητα αναφέρεται πάντα στους 15 °C. Οι μονάδες της πυκνότητας στο SI είναι kg/m³ ή g/ml.

Παραφίνες < Ολεφίνες < Ναφθένια < Αρωματικά

Η πυκνότητα αναφέρεται γενικά στους 15 °C, αλλά πέρα από τον λόγο της μάζας του καυσίμου προς τον όγκο του, ορίζονται το σχετικό ειδικό βάρος (Specific Gravity – SG), που είναι το πηλίκο της πυκνότητας του δείγματος προς του νερού στην ίδια θερμοκρασία (60 °F) και το βάρος API που ορίζεται:

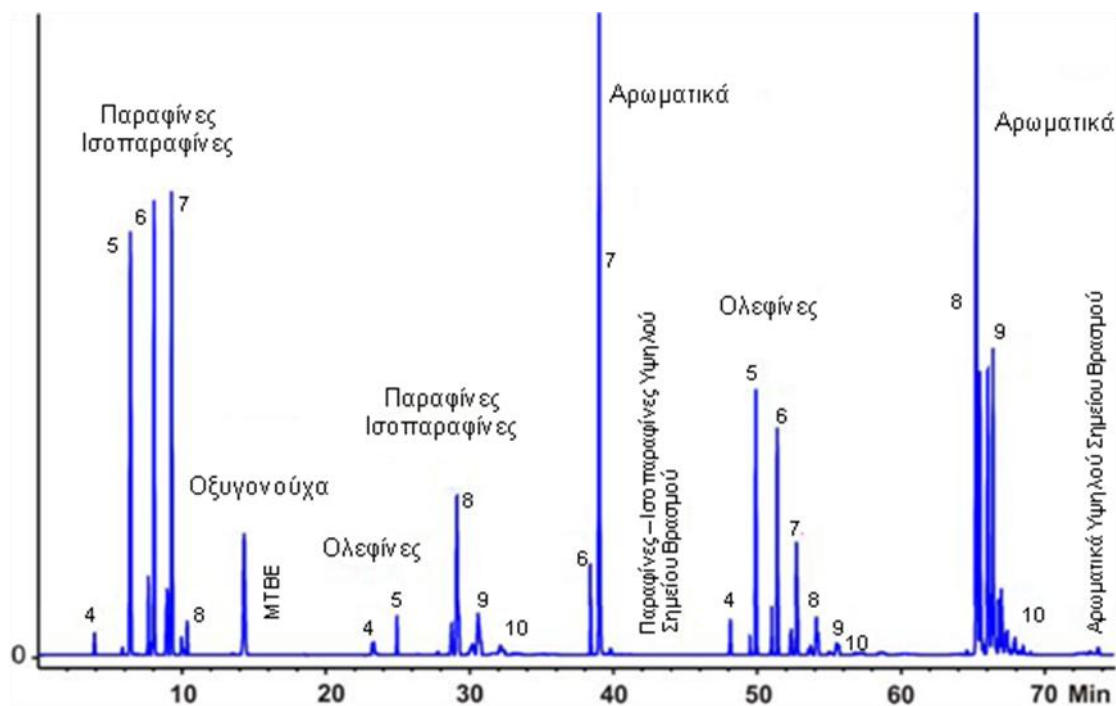
$$API(^{\circ}) = \frac{141.5}{SG_{60^{\circ}F}} - 131.5 \quad (\text{Εξίσωση 1.5})$$

Το ιξώδες επηρεάζει τη ροή μέσω των μετρητικών διαφραγμάτων, καθώς ο αριθμός Reynolds είναι συνάρτηση και του ιξώδους. Όμως ο συντελεστής ροής μέσω των διαφραγμάτων είναι περίπου σταθερός όταν ο αριθμός Reynolds είναι πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή κι επειδή για τους περισσότερους κινητήρες ο αριθμός Reynolds είναι πάνω από αυτό το όριο, δεν παρατηρούνται προβλήματα για τις συνήθεις τιμές κύμανσης του ιξώδους. Αν όμως αυξηθεί υπερβολικά το ιξώδες τότε η ροή παύει να είναι τυρβώδης, και το υψηλό ιξώδες δεν επιτρέπει ροή της απαιτούμενης ποσότητας καυσίμου και έτσι δημιουργείται φτωχό μίγμα. Το ιξώδες των βενζινών μετρείται με τη μέθοδο EN ISO 3104 (ASTM D-445), η οποία μετρά κινηματικό ιξώδες. Μετρείται ο χρόνος που κάνει να τρέξει μια συγκεκριμένη ποσότητα του δείγματος μέσω συγκεκριμένου τριχοειδούς λόγω βαρύτητας, υπό σταθερή θερμοκρασία. Το ιξώδες των βενζινών, που δεν αποτελεί προδιαγραφή σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 0.6 cSt σε συνήθη θερμοκρασία.

1.2.4 Σύσταση

Η περιεκτικότητα στις κατηγορίες υδρογονανθράκων είναι σημαντική γιατί μέσω αυτής μπορεί να γίνει η εκτίμηση της τάσης της βενζίνης για σχηματισμό κομμιωδών ουσιών και αποθέσεων. Η πιο απλή μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων είναι η EN ISO 22854. Η μέθοδος δοκιμής χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της βενζίνης στις διάφορες κατηγορίες υδρογονανθράκων αλλά παρέχει και την δυνατότητα για λεπτομερή προσδιορισμό των κατηγοριών υδρογονανθράκων στην περιοχή C₄ – C₁₁. Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 θέτει μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες 35% κ.ό., μέγιστη περιεκτικότητα σε βενζόλιο 1% κ.ό., περιεκτικότητα σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες 18% κ.ό. Ένα τυπικό χρωματογράφημα βενζίνης κατηγοριοποίησης

υδρογονανθράκων φαίνεται στην Εικόνα 1.3 που ακολουθεί



Εικόνα 1.3: Χρωματογράφημα εμπορικής βενζίνης

1.2.5 Διάβρωση και Χημική Σταθερότητα

Η σταθερότητα στην οξείδωση μιας βενζίνης εξαρτάται άμεσα από τη σύστασή της και μετράται με τη μέθοδο ASTM D-525 (EN ISO 7536). Οι ολεφινικές και διολεφινικές ενώσεις, που προέρχονται από διεργασίες πυρόλυσης, παρουσιάζουν μικρότερη σταθερότητα σε σύγκριση με τις παραφινικές και αρωματικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές παράγουν επίσης κομμωδείς ουσίες, λόγω οξείδωσης και πολυμερισμού, οι οποίες είναι αδιάλυτες στο καύσιμο με αποτέλεσμα τη δημιουργία αποθέσεων στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα και στις βαλβίδες. Η μέθοδος που προσδιορίζει τις δυνητικές κομμωδείς ουσίες είναι η ASTM D-873 (EN ISO 6246). Η οξείδωση ευνοείται από την παρουσία θειούχων και αζωτούχων ενώσεων και καταλύεται από ορισμένα μέταλλα, όπως ο χαλκός, με αποτέλεσμα την ανάγκη να αποφεύγεται η χρήση τους στα συστήματα καυσίμου.

Η διάβρωση που επέρχεται από το καύσιμο προκαλεί φθορές στο σύστημα καυσίμου, ενώ τα μέταλλα που αποσπώνται μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες οξείδωσης. Η διάβρωση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε νερό, οξυγονούχα συστατικά, θειούχες ενώσεις και αντιδιαβρωτικά πρόσθετα και μετράται με την μέθοδο ASTM D-130 (EN ISO 2160).

1.2.6 Περιεκτικότητα σε Νερό

Η περιεκτικότητα σε νερό μιας βενζίνης αποτελεί μία ακόμα σημαντική ιδιότητα του καυσίμου και σχετίζεται με την διάβρωση του κινητήρα. Η παρουσία του νερού στην βενζίνη μπορεί να προκαλέσει διάβρωση και φθορά στο σύστημα τροφοδοσίας, καθώς και σχηματισμό πάγου στη δικλείδα του εξαεριοτή, σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ αντίθετα μπορεί να οδηγήσει και σε ψύξη του άκαυστου μίγματος και να μειώσει το κτύπημα. Η διαλυτότητα του νερού στη βενζίνη μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά

και αυξάνει με τη θερμοκρασία και μετράται με την μέθοδο Karl Fisher. (Στούρνας Σ., 2007), (Καρώνης Δ., 2007), (Othmer, 1994)

1.2.7 Περιεκτικότητα σε Θείο

Σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 20884 πρέπει η περιεκτικότητα σε θείο των βενζινών να είναι πολύ χαμηλή με μέγιστο επιτρεπτό όριο τα 10 mg/kg. Η παρουσία του θείου είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους κι επειδή συμβάλλει στο σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης. Το θείο βρίσκεται στη βενζίνη στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Λόγω της πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο όπως απαιτούν οι προδιαγραφές, όλα τα κλάσματα που χρησιμοποιεί το διυλιστήριο για την παραγωγή της βενζίνης πρέπει να υποστούν έντονη αποθείωση. Οι μερκαπτάνες, τα σουλφίδια, δισουλφίδια απομακρύνονται εντελώς με την αποθείωση των συστατικών.

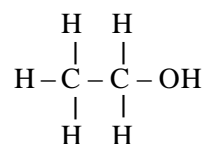
1.2.8 Θερμογόνος Δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου δίνει το ποσό της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Ανάλογα με τη φύση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση, η θερμογόνος δύναμη αναφέρεται ως ανώτερη (υδρατμοί σε υγρή κατάσταση) και ως κατώτερη (υδρατμοί σε αέρια κατάσταση). Στην πράξη μετριέται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη με τη μέθοδο ISO 1928 (ASTM D-240). Η θερμογόνος δύναμη της βενζίνης παρά το γεγονός ότι δεν αποτελεί προδιαγραφή σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί δίνει τη βάση για τον υπολογισμό του βαθμού απόδοσης και της οικονομίας καυσίμου. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη των βενζινών που δεν περιέχουν οξυγονούχα πρόσθετα είναι περίπου 43 MJ/kg.

1.3 Η Βιοαιθανόλη ως Καύσιμο Βενζινοκινητήρων

Η αιθανόλη (αιθυλική αλκοόλη) είναι ένα καθαρό, άχρωμο υγρό με μια χαρακτηριστική, ευχάριστη μυρωδιά. Σε αραιό διάλυμα έχει μια γλυκιά γεύση, αλλά στη πιο συμπυκνωμένη μορφή της έχει γεύση που προκαλεί μια αίσθηση καψίματος.

Ο Μοριακός της τύπος είναι:



Η αιθανόλη (EtOH) ή αιθυλική αλκοόλη είναι το δεύτερο μέλος της σειράς των κεκορεσμένων μονοσθενών αλκοολών. Χρησιμοποιείτε εκτενώς από τη βιομηχανία ως διαλύτης, παρασιτοκτόνο, από τη ζυθοποιία και τις βιομηχανίες ποτών, ως αντιπηκτικό, από την πετρο-βιομηχανία και ως καύσιμο. Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί η χρήση της αιθανόλης από ζύμωση ως πρόσθετο της βενζίνης προς αύξηση του αριθμού οκτανίου και μείωση των εκπομπών αερίων ρύπων.

1.3.1 Ιδιότητες

Η αιθυλική αλκοόλη (EtOH), κάτω από τις συνήθεις συνθήκες, είναι ένα πτητικό, εύφλεκτο, άχρωμο υγρό. Οι φυσικές και χημικές της ιδιότητες εξαρτώνται κυρίως στην ύπαρξη της υδροξυλομάδας. Η ομάδα του υδροξυλίου προκαλεί πόλωση στο μόριο με αποτέλεσμα την εμφάνιση δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων της αιθανόλης. Οι δύο αυτές ιδιότητες προκαλούν τις διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των αλκοολών χαμηλού μοριακού βάρους από τους υδρογονάνθρακες ίσου μοριακού βάρους.

Η αιθανόλη έχει:

Μοριακό βάρος:	46.07
Πυκνότητα (20 °C):	789 g/cm ³
Σημείο Τήξης:	-114 °C
Σημείο Ζέσης:	78.3 °C

1.3.2 Τρόποι Παραγωγής Αιθανόλης

1.3.2.1 Βιομηχανική Αιθανόλη (EtOH)

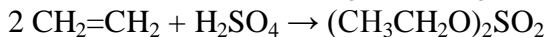
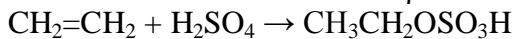
Η αιθανόλη παράγεται στη βιομηχανία είτε συνθετικά από το αιθυλένιο ή ως παραπροϊόν από διάφορες διεργασίες ή ως προϊόν αλκοολικής ζύμωσης από σακχαρότευτλα, στάρι ή κυτταρίνη. Η πρώτη συνθετική αιθανόλη από αιθυλένιο έγινε για πρώτη φορά το 1828 στο εργαστήριο του Michael Faraday στο Cambridge.

Παρακάτω αναφέρονται οι βιομηχανικοί μέθοδοι παραγωγής της αιθανόλης:

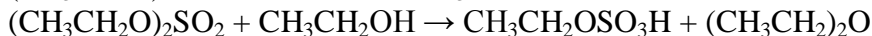
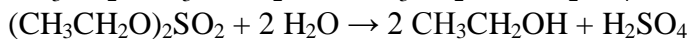
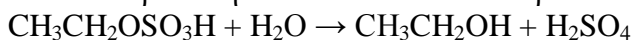
- **Έμμεση ενυδάτωση (Εστεροποίηση – Υδρόλυση) αιθυλενίου**

Κατά την μέθοδο αυτή παράγεται αιθανόλη από αιθυλένιο με τη χρήση θεικού οξέος σε μία διαδικασία τριών βημάτων:

1. Αντίδραση αιθυλενίου με πυκνό θεικό οξύ για την παραγωγή θεικού αιθυλεστέρα και θεικού διαιθυλεστέρα:



2. Υδρόλυση των θεικών αιθυλεστέρων σε αιθανόλη:



3. Επανασυμπύκνωση του θεικού οξέος:

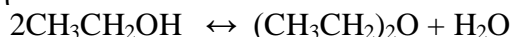
Η τροφοδοσία υδρογονανθράκων περιέχει 35 – 95 % αιθυλένιο. Τα υπόλοιπα αέρια είναι μεθάνιο και αιθάνιο. Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες είναι ανεπιθύμητοι καθώς η παρουσία τους οδηγεί στο σχηματισμό δευτερευόντων αλκοολών.

- **Άμεση ενυδάτωση αιθυλενίου**

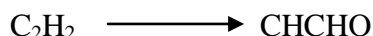
Η στοιχειομετρική εξίσωση για την ενυδάτωση αιθυλενίου σε αέρια φάση, πάνω σε όξινο καταλύτη φωσφορικού οξέος συνοψίζεται ακολούθως:



Διαιθυλαιθέρας μπορεί να παραχθεί από την αλκοόλη ή ακολούθως ο αιθέρας μπορεί να ενυδατωθεί σε αιθανόλη:



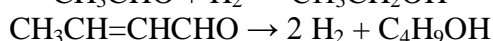
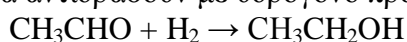
Η ακεταλδεΐδη παράγεται από την αντίδραση ενυδάτωσης ακετυλενίου που βρίσκεται στην τροφοδοσία:



Η ακεταλδεΐδη είναι ανεπιθύμητη καθώς οδηγεί στο σχηματισμό κροτοναλδεΐδης:



Οι αλδεΐδες μπορούν να αντιδράσουν με υδρογόνο προς σχηματισμό αλκοολών:

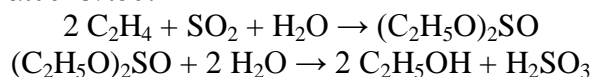


Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι στερεοποιημένο φωσφορικό οξύ επί υποστρώματος γης διατόμων.

Η άμεση ενυδάτωση του αιθυλενίου είναι η πιο ευρεία χρησιμοποιούμενη βιομηχανική μέθοδος παρασκευής αιθανόλης.

- Ενυδάτωση του αιθυλενίου με χρήση αραιών οξέων
- Ενυδάτωση του αιθυλαιθέρα
- Υδρόλυση του αιθυλεστέρα

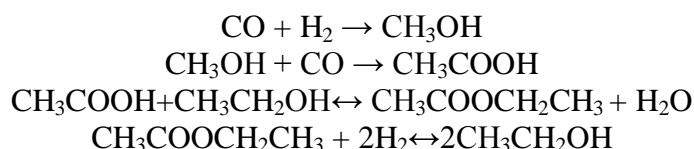
Κατά την υδρόλυση του θειώδους αιθυλεστέρα με καταλύτη θειικό αργίλιο γίνεται έμμεση ενυδάτωση του αιθυλενίου:



- Υδρογόνωση της ακεταλδεύδης
- Οξείδωση των υδρογονανθράκων

- **Μέσω αερίου σύνθεσης**

Το αέριο σύνθεσης, μίγμα CO/H₂, προέρχεται από το φυσικό αέριο και μπορεί να δώσει μεθανόλη. Το μόριο της μεθανόλης υφίσταται καρβονυλίωση προς οξικό οξύ το οποίο εστεροποιείται με αιθυλική αλκοόλη και κατόπιν υδρογονολύεται προς δύο μόρια αιθανόλης:



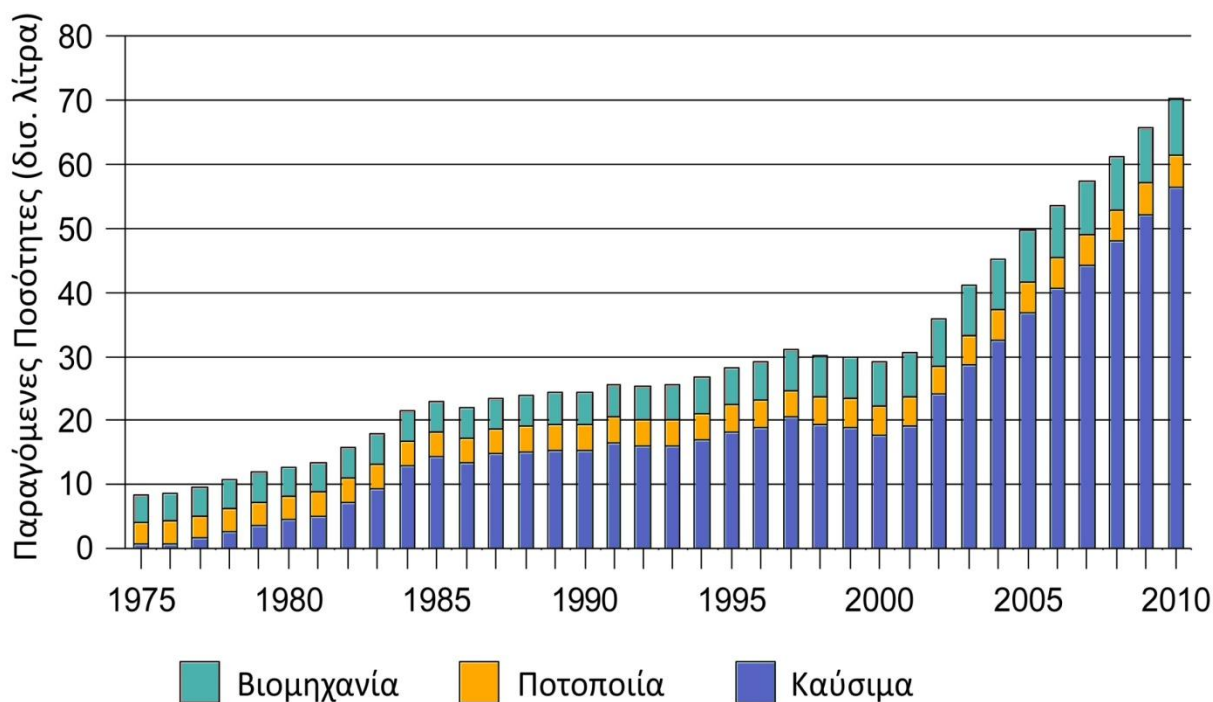
1.3.2.2 Βιο- Αιθανόλη Αλκοολική ζύμωση (Fermentation of ethanol)

Η EtOH παράγεται από τη ζύμωση των σακχάρων. Η αιθανόλη που χρησιμοποιείται στη ποτοποιία, καθώς και η πλειονότητα αυτής που προορίζεται για βιομηχανική χρήση παράγεται με αυτήν την διαδικασία. Τα απλά σάκχαρα είναι η πρώτη ύλη. Η ζυμάση, ένα ένζυμο της ζύμης, μετατρέπει τα απλά σάκχαρα σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα.

Η μεγαλύτερη ποσότητα της αιθανόλης που παράγεται σήμερα χρησιμοποιείται για καύσιμο, (Εικόνα 1.4).

Τα σημαντικότερα βήματα παραγωγής βιο-αιθανόλης (EtOH) είναι τα εξής:

- 1) Άλεση (Milling): Το καλαμπόκι (κριθάρι, ή σιτάρι) θα περάσει αρχικά από τους μύλους, οι οποίοι θα το αλέσουν και θα το μετατρέψουν σε μια λεπτή σκόνη.
- 2) Ρευστοποίηση (Liquefaction): Η σκόνη αυτή θα αναμιχθεί με νερό και άλφα-αμυλάση και θα περάσει από τους φούρνους όπου υπάρχει άμυλο υγροποιημένο. Οι φούρνοι δουλεύουν μεταξύ ενός σταδίου υψηλής θερμοκρασίας (120-150 °C) και ενός σταδίου χαμηλότερης θερμοκρασίας (95 °C). Αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες μειώνουν τα επίπεδα βακτηριδίων κατά τη φάση της πολτοποίησης.



Εικόνα 1.4: Παγκόσμια κατανομή της αιθανόλης ανά χρήση

- 3) Σακχαροποίηση (Saccharification): Στη συνέχεια ο πολτός που έχει δημιουργηθεί στους φούρνους θα ψυχθεί και ένα δεύτερο ένζυμο (γλυκο-αμυλάση) θα προστεθεί για να μετατρέψει το ρευστοποιημένο άμυλο σε ζυμώσιμα σάκχαρα.
- 4) Ζύμωση (Fermentation): Η ζύμη θα προστεθεί στη συνέχεια στο πολτό για να ζυμωθούν τα σάκχαρα και να μετατραπούν σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα.
- 5) Απόσταξη (Distillation): Ο ζυμωμένος πολτός περιέχει περίπου 10% αλκοόλη καθώς επίσης και όλα τα μη-ζυμώσιμα στερεά από το καλαμπόκι και τα κύτταρα ζύμης. Από το πολτό αυτό, μέσω του συστήματος απόσταξης θα διαχωριστεί η αλκοόλη από τα στερεά και το νερό.
- 6) Αφύγρανση (Dehydration): Η αλκοόλη στη συνέχεια θα περάσει μέσω ενός συστήματος αφύγρανσης όπου το υπόλοιπο νερό θα αφαιρεθεί. Το προϊόν της αλκοόλης σε αυτή τη φάση καλείται άνυδρη αιθανόλη.
- 7) Νόθευση (Denaturing): Η αιθανόλη που θα χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο νοθεύεται με ένα μικρό ποσοστό (περίπου 1% κ.ό.) κάποιου προϊόντος, όπως η βενζίνη ή ο αιθέρας ETBE (αιθυλικός τριτοταγής βουτυλαιθέρας) για να γίνει ακατάλληλη για ποτά. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη για δασμολογικούς σκοπούς, καθώς η αιθανόλη που προορίζεται για καύσιμο έχει άλλη φορολογική μεταχείριση από αυτή που προορίζεται για την ποτοποιία.
- 8) Υποπροϊόντα (Co – Products): Δύο είναι τα βασικά υπό-προϊόντα που δημιουργούνται κατά τη παραγωγή της αιθανόλης: διοξείδιο του άνθρακα και απόσταγμα σιταριού. Το διοξείδιο του άνθρακα εκπέμπεται σε μεγάλες ποσότητες κατά τη φάση της ζύμωσης και πολλές εγκαταστάσεις παραγωγής αιθανόλης συλλέγουν το διοξείδιο του άνθρακα, το καθαρίζουν από οποιοδήποτε υπόλοιπο αλκοόλης, το συμπιέζουν και το πωλούν για χρήση στην ποτοποιία. Το απόσταγμα του σιταριού, υγρό και ξηρό, είναι υψηλής περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη και άλλες θρεπτικές ουσίες και είναι ένα πολύ καλό συστατικό για ζωικές τροφές.

- **Πηγές παραγωγής Βιο-Αιθανόλης**

Η EtOH μπορεί να παραχθεί από μία πληθώρα αγροτικών προϊόντων, όπως δημητριακά (grains), ζαχαροκάλαμο (sugar cane) και τεύτλα (beets), φρούτα (fruits) και τυρόγαλα (whey). Επιπλέον, υπάρχει και η στροφή της έρευνας στην παραγωγή αιθανόλης από απορρίμματα. Τα προαναφερθέντα αγροτικά προϊόντα χαρακτηρίζονται ως τρόφιμα υψηλής αξίας, ενώ άλλα, όπως πχ. η πατάτα, είναι ασύμφορη για την παραγωγή βιοαιθανόλης λόγω της χαμηλής απόδοσής της σε αιθανόλη και την υψηλή τιμή στα μεταφορικά. Η χρήση της βιοαιθανόλης εξαρτάται από την διαθεσιμότητα και το κόστος των πρώτων υλών, την διαθεσιμότητα και το κόστος παραγωγής αιθυλενίου και την πολιτική του κράτους.

Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί μέσω της αλκοολικής ζύμωσης από πρώτες ύλες που περιέχουν σάκχαρα ή ενώσεις που μπορούν να μετατραπούν σε σάκχαρα. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της βιοαιθανόλης μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες, σάκχαρα, άμυλο και κυτταρινούχα υλικά.

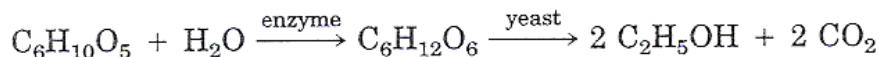
- **Σάκχαρα**

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από τα σάκχαρα ανήκει στην πρώτη γενιά βιοκαυσίμων (1st Generation of biofuels). Τα σάκχαρα μετατρέπονται με ζύμωση σε αιθανόλη. Οι πρώτες ύλες περιλαμβάνουν σάκχαρα από ζαχαροκάλαμο και τεύτλα, μελάσσα και φρούτα. Η μελάσσα αποτελεί την πλέον πιο αποδοτική πρώτη ύλη για την άμεση παραγωγή, αλλά η έρευνα έχει επιδείξει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την παραγωγή από ζαχαροκάλαμο. Το μειονέκτημα είναι πως το ζαχαροκάλαμο αποτελεί μία από τις πλέον υψηλά θρεπτικές τροφές και η χρήση του ως πρώτη ύλη για καύσιμο ίσως υποτιμήσει την αξία του.

Κατά την ζύμωση των σακχάρων, οι πρώτες ύλες αφήνονται σε περιβάλλον με χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου. Τότε, αφού οι πρώτες ύλες κονιοποιηθούν ώστε να είναι πιο εύκολη η εξαγωγή των σακχάρων τους, τροφοδοτούνται στους ζυμομύκητες σε αναερόβιο θάλαμο. Κατά τη ζύμωση, οι μύκητες μετατρέπουν ενζυμικά τα σάκχαρα (C₆H₁₂O₆) σε αιθανόλη (C₂H₅OH), με ταυτόχρονη παραγωγή γαλακτικού οξέος, υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).

- **Άμυλο**

Οι αμυλούχες πρώτες ύλες, π.χ τα δημητριακά, η πατάτα, ανήκουν στη δεύτερη γενιά βιοκαυσίμων (2nd Generation of biofuels). Οι πρώτες ύλες πρέπει να υποστούν υδρόλυση, για την παραγωγή σακχάρων, με τη χρήση ενζύμων κριθαριού ή μούχλας. Όταν παραχθούν τα σάκχαρα, τότε με τη χρήση ζυμομυκήτων είναι δυνατή η μετατροπή τους σε αιθανόλη. Το άμυλο μετατρέπεται σε αιθανόλη μέσω της εξίσωσης:



Το άμυλο μετατρέπεται ενζυματικά σε γλυκόζη είτε με διάσταση από τους βλαστούς των δημητριακών, είτε με μυκητώδη αμυλάση. Η παραγόμενη δεξτρόζη μετατρέπεται με ζύμωση σε αιθανόλη, παρουσία των ζυμομηκύντων, παράγοντας CO₂ ως παραπροϊόν. Άλλα παραπροϊόντα εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και τον τύπο της διεργασίας.

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από άμυλο γίνεται με δύο τρόπους, με υγρό άλεσμα (wet milling) και με ξηρό άλεσμα (dry milling). Κατά το υγρό άλεσμα, οι πρώτες ύλες διαποτίζονται στο νερό, παρουσία θειικού οξέος, με σκοπό τον διαχωρισμό του πλούσιου σε άμυλο ενδοσπερμίου, από την φύτρα που είναι πλούσια σε πρωτεΐνες και τον φλοιό που είναι

πλούσιος σε ίνες. Κατά το υγρό άλεσμα παράγονται αρκετά παραπροϊόντα πέρα από την αιθανόλη. Σε αντίθεση, στη διεργασία ξηρής άλεσης οι ακατέργαστοι σπόροι αλέθονται σε μορφή κόκκων, με αποτέλεσμα η διαδικασία να έχει μικρότερο κόστος επένδυσης και λιγότερα παραπροϊόντα.

Τα προϊόντα που παράγονται μαζί με την βιοαιθανόλη κατά την υγρή άλεση αποτελούνται από έλαιο καλαμποκιού, γλουτένη, αμυλούχες ενώσεις, δεξτρίνη και γλυκαντικές ουσίες όπως φρουκτόζη και σιρόπι καλαμποκιού. Το κύριο προϊόν της ξηρής άλεσης είναι η DDG (Dry Distillers Grain), ένα ινώδες υπόλειμμα πλούσιο σε πρωτεΐνες που χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή.

- **Κυτταρινούχα υλικά**

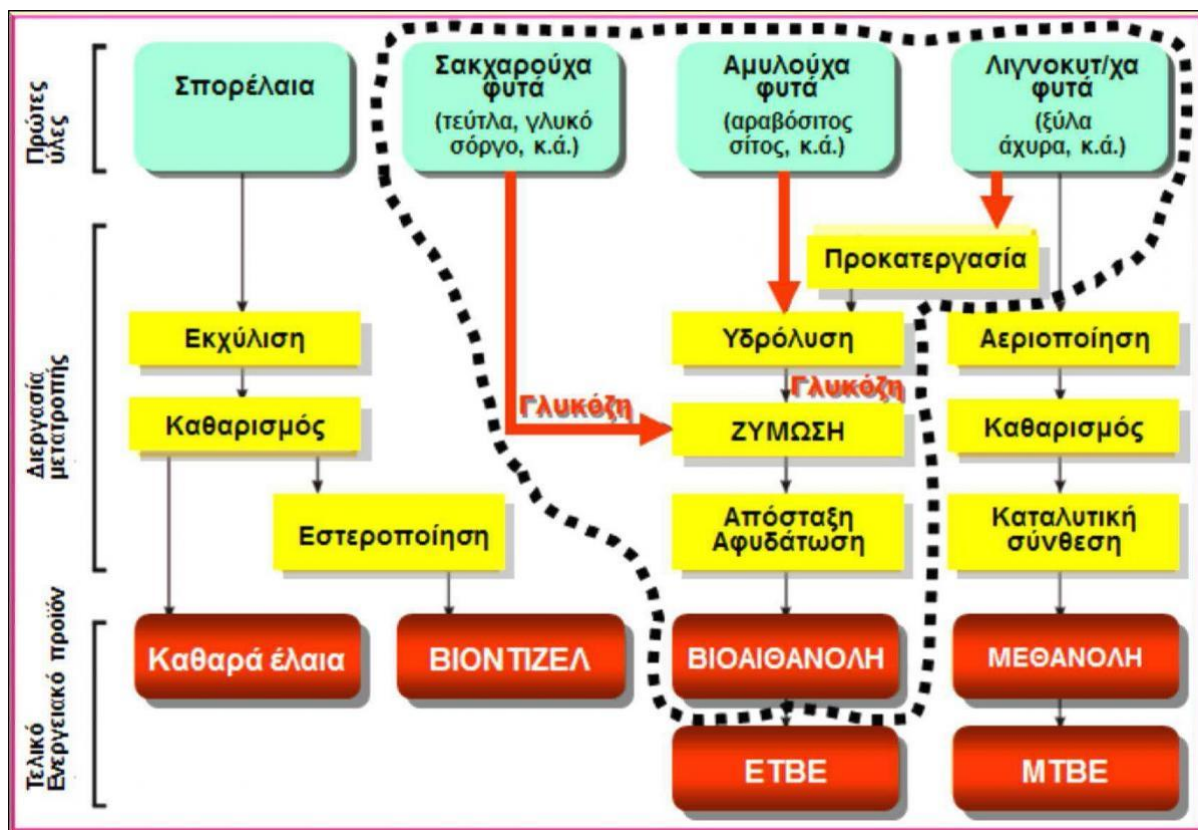
Η παραγωγή EtOH από κυτταρινούχες πρώτες ύλες, όπως ξύλο και υπολείμματα της αγροτικής βιομηχανίας, απαιτεί την μετατροπή της κυτταρίνης σε σάκχαρα, κυρίως με ανόργανα οξέα. Το άμυλο και η κυτταρίνη είναι και τα δύο πολυμερή της γλυκόζης, αλλά η υδρόλυση της κυτταρίνης σε σάκχαρα είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Αυτό οφείλεται στη δομή της κυτταρίνης, η οποία είναι πιο κρυσταλλική και προστατεύει τους εσωτερικούς δεσμούς από την υδρόλυση. Κατά τη διεργασία, τα υδατικά διαλύματα των ανόργανων οξέων που χρησιμοποιούνται στην υδρόλυση της κυτταρίνης προς γλυκόζη, καταστρέφουν ένα μέρος των σακχάρων, κυρίως τις πεντόζες. Μία δεύτερη μέθοδος παραγωγής αιθανόλης από κυτταρίνη, είναι μέσω της ενζυματικής υδρόλυσης.

Η παραγωγή EtOH έχει γνωρίσει ραγδαία αύξηση τα τελευταία χρόνια. Στις Η.Π.Α. αρκετές εταιρίες ασχολούνται με την αλκοολική ζύμωση βιόμαζας προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Στην Ευρώπη, κάποιες χώρες όπως Βέλγιο, Γαλλία, Ιταλία, Ολλανδία χρησιμοποιούν σε μεγάλο βαθμό την αλκοολική ζύμωση για την βιομηχανική παραγωγή της αιθανόλης, ενώ άλλες όπως Αγγλία, και Γερμανία επιμένουν στην συνθετική παραγωγή αιθανόλης. Η Ιαπωνία χρησιμοποιεί και τους δύο τύπους παραγωγής, ενώ στη Βραζιλία, όπου η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως καύσιμο έναντι της βενζίνης, τα προγράμματα χρήσης αιθανόλης ως καύσιμο, έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον την υψηλίου για την παραγωγή της βιοαιθανόλης μέσω της αλκοολικής ζύμωσης. (Γιμουχόπουλος), (Othmer, 1994), (Guffey F.D., 2002), (Cardona C. A., 2007), (EFOA, 2006).

Η παρασκευή και η καύση της αιθανόλης δεν αυξάνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, με δεδομένο ότι το εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα κατά την καύση της, επιστρέφει κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του στα φυτά. Έχει ήδη αρχίσει να χρησιμοποιείται βιοαιθανόλη δεύτερης γενιάς, η οποία παρασκευάζεται από τους ξυλώδεις ιστούς των φυτών, τα άχυρα, κλπ, χρησιμοποιώντας ως μέσον την ενζυμική τεχνολογία. Η παραγωγική διαδικασία αυτή βρίσκεται ακόμη σε νηπιακά βήματα, αλλά ελπίζεται στο μέλλον να είναι η κύρια παραγωγή βιοαιθανόλης. Οι τυπική διεργασία για την παραγωγή της αιθανόλης φαίνεται στο Σχήμα 1.5.

1.3.2.3 Η Χρήση της Βιοαιθανόλης ως Καύσιμο

Η EtOH έχει καλύτερη σχέση άνθρακα προς υδρογόνο, δηλ. C:H = 1:3, σε σχέση με τη βενζίνη C:H = 1:1,8, ενώ δεν είναι τοξική όπως τα ορυκτά υγρά καύσιμα. Η πρώτη χώρα που χρησιμοποίησε τη βιοαιθανόλη σαν καύσιμο MEK σε ευρεία εμπορική κλίμακα ήταν η Βραζιλία, με πρώτη ύλη το ζαχαροκάλαμο. Σταδιακά η χρήση της επεκτάθηκε και σε άλλες χώρες με πρωταγωνιστή της ΗΠΑ από πρώτη ύλη παραγωγής το καλαμπόκι, ενώ σημαντικός χρήστης αναδεικνύεται και η ΕΕ με πρώτες ύλες τα σιτηρά και τα ζαχαρότευτλα.



Εικόνα 1.5: Τυπικές διεργασίες παραγωγής αιθανόλης

Η χρήση της αιθανόλης σαν καύσιμο ΜΕΚ, άρχισε με ισχυρή οικονομική βοήθεια από την κυβέρνηση της Βραζιλίας, τόσο για την παραγωγή του ζαχαροκάλαμου, όσο και για τη στήριξη της βιομηχανίας παραγωγής της βιοαιθανόλης. Η πρακτική αυτή συνεχίζεται και σήμερα στις ΗΠΑ, όπου επί πολλά χρόνια επιδοτούνται γενναιόδωρα από το κράτος οι παραγωγοί της βιοαιθανόλης. Η ΕΕ εφάρμοσε την ίδια πολιτική οικονομικής επιδότησης για πολλά χρόνια, παρόλο που τελευταία μετατρέπει αυτή την πολιτική των επιδοτήσεων σε απλή νομική υποχρέωση για χρήση της βιοαιθανόλης, χωρίς τις επιδοτήσεις.

Οι Ευρωπαϊκές προδιαγραφές της αιθανόλης που χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε μίγματα με βενζίνη φαίνονται στον Πίνακα 1.1.

Πέραν της καθαρής βιοαιθανόλης (E100), στην Ευρωπαϊκή αγορά, αλλά και στη Βραζιλία και στις ΗΠΑ, υπάρχει και δεύτερος τύπος καυσίμου με βιοαιθανόλη, γνωστός ως E85, ο οποίος αποτελείται από μίγμα βιοαιθανόλης 85% V/V και 15% αμόλυβδη βενζίνη. Οι Ευρωπαϊκές προδιαγραφές αυτού του καυσίμου δίνονται στον Πίνακα 1.2. Ο τύπος αυτός χρησιμοποιείται κυρίως από οχήματα στα οποία έχουν υποστεί κατάλληλες μετατροπές, γνωστά ως Flexi-fuel vehicles (FFV). Το E85 απαιτεί μετατροπές στο κύκλωμα του καυσίμου και τον κινητήρα, εξαιτίας της διαβρωτικότητας της αιθανόλης και των χειρότερων ιδιοτήτων της στην ψυχρή εκκίνηση.

Το νομοθετικό πλαίσιο για την εισαγωγή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην αγορά περιλαμβάνει την οδηγία της Ευρωπαϊκής ένωσης 2009/28/EK, όπου εισάγεται στόχος για την μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (GHG) στον τομέα των μεταφορών. Έτσι, υιοθετείται η ανανεώσιμη ενέργεια σε όλες τις περιπτώσεις όπως: στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και στον τομέα των μεταφορών.

Πίνακας 1.1: Προδιαγραφές της βιοαιθανόλης (E100), EN 15376

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		min.	max.	
Αιθανόλη + Υψηλότερες κορεσμένες αλκοόλες	% (m/m)	98.7	–	EN 15721
Υψηλότερες κορεσμένες (C3-C5) μονοαλκοόλες	% (m/m)	–	2.0	EN 15721
Μεθανόλη	% (m/m)	–	1.0	EN 15721
Περιεκτικότητα σε νερό	% (m/m)	–	0.300	EN 15489 EN 15692
Ανόργανο Χλώριο	mg/l		6.0	EN 15492
Περιεκτικότητα σε θειικά	mg/kg	–	4.0	EN 15492
Περιεκτικότητα σε Χαλκό	mg/kg	–	0.100	EN 15488 EN 15837
Οξύτητα (ως Οξικό Οξύ)	% (m/m)	–	0.007	EN 15491
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	μS/cm	–	2.5	EN 15938
Οπτική Εμφάνιση		Clear and Bright		EN 15769
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/l	–	0.15	EN 15487 EN 15837
Αδιάλυτα	mg/100ml	–	10.0	EN 15691
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	–	10.0	EN 15485 EN 15486 EN 15837

Η παρούσα οδηγία θεσπίζει κοινό πλαίσιο για την προώθηση της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Θέτει υποχρεωτικούς εθνικούς στόχους για το συνολικό μερίδιο ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις μεταφορές και κανόνες για κοινά έργα μεταξύ κρατών μελών και με τρίτες χώρες. Καθιερώνει τέλος κριτήρια αειφορίας του περιβάλλοντος για τα βιοκαύσιμα και τα βιορευστά. Πιο συγκεκριμένα, ορίζει ότι το 20% της ολικής κατανάλωσης ενέργειας θα καλύπτεται από βιοκαύσιμα, με 10% στον τομέα των μεταφορών, ακόμη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου (GHG) περίπου 65% μέχρι το 2020 συγκριτικά με το 2009. Η μείωση των αερίων του θερμοκηπίου (GHG) θα γίνει σταδιακά 50% το 2017 και 60% το 2018, π.χ τα εργοστάσια ήταν υποχρεωμένα το 2013 να έχουν μείωση 35% GHG συγκριτικά με τις εκπομπές του 2009.

Η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ποιότητα των καυσίμων Fuel Quality Directive - FQD – 2009/30/EC (που αποτελεί τροποποίηση της οδηγίας 98/70/EC) ορίζει τα τεχνικά χαρακτηριστικά των καυσίμων μεταφορών, στοχεύει στην βελτίωση της ατμοσφαιρικής ποιότητας και την μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, μέσω περιβαλλοντικών προτύπων για τα καύσιμα.

Η οδηγία αναφέρει όταν τα καύσιμα που προέρχονται από πρώτες ύλες εντός της κοινότητας θα πρέπει να συμμορφώνονται προς τις κοινοτικές περιβαλλοντικές απαιτήσεις για την γεωργία, συμπεριλαμβανομένων των απαιτήσεων για την προστασία της ποιότητας των υπόγειων και των επιφανειακών υδάτων και τις κοινωνικές απαιτήσεις. Στην οδηγία επιτρέπεται η ανάμιξη αιθανόλης έως και 10 % V/V (E10). Τονίζεται επίσης ότι δεν θα πρέπει να απειλείται η αειφορία και η βιοποικιλότητα του πλανήτη, ώστε τα ανανεώσιμα να μην δημιουργούν προβλήματα ανταγωνισμού με τα τρόφιμα (Fuel versus Food). Στις 17-10-

2012 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δημοσίευσε πρόταση ώστε να περιοριστεί η εκμετάλλευση του εδάφους για την παραγωγή βιοκαυσίμων και όρισε ότι στο 10% της ανανεώσιμης ενέργειας που θα χρησιμοποιηθεί στο τομέα των μεταφορών, 5% θα είναι από έλαια 1^{ης} γενιάς και 5% 2^{ης} γενιάς (εναλλακτικές πηγές).

Πίνακας 1.2: Προδιαγραφές της βιοαιθανόλης E85, EN 15293

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		min.	max.	
Αριθμός Οκτανίου. RON		104.0	–	EN ISO 5164
Αριθμός Οκτανίου. MON		88.0	2.0	EN 15721
Πυκνότητα. 15 °C	kg/m ³	760.0	800.0	EN ISO 12185
Οξειδωτική Σταθερότητα	min.	360	–	EN ISO 7536
Κομμιώδη	mg/ 100 ml	–	5	EN ISO 6246
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος	Κατάταξη	Class 1		EN ISO 2160
Μεθανόλη	% (V/V)	–	1.0	EN 1601
Περιεκτικότητα σε νερό	% (m/m)	–	0.400	EN 15489 EN 15692
Ανόργανο Χλώριο	mg/kg	–	6.0	EN 15492
Περιεκτικότητα σε θειικά	mg/kg	–	4.0	EN 15492
Περιεκτικότητα σε Χαλκό	mg/kg	–	0.10	EN 15488 EN 15837
Οξύτητα (Ως Οξικό Οξύ)	% m/m	–	0.005	EN 15491
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	μS/cm	–	2.5	DIN 51627-4
pHe		6.5	9.0	EN 15490
Κορεσμένες μονο-αλκοόλες (C3-C5)	% V/V	–	6.0	EN 1601
Αιθέρες (C _≥ 5)	% V/V	–	7.7	EN 1601
Οπτική Εμφάνιση		Clear and Bright		EN 15769
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/l	–	0.15	EN 15487 EN 15837
Αδιάλυτα	mg/100ml	–	10.0	EN 15691
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	–	10.0	EN 15485 EN 15486

Τα περισσότερα πρατήρια βενζίνης στην ΕΕ ήδη προσφέρουν το E5 (5% V/V βιοαιθανόλη). Τα κυριότερα βιοκαύσιμα σε χρήση στην Ευρωπαϊκή Αγορά είναι η EtOH και το ETBE (παράγωγο της αιθανόλης - Ethyl tert-butyl Ether), του οποίου το βουτυλικό τμήμα του μορίου του παράγεται από ορυκτά καύσιμα (~40% ανανεώσιμο).

Μέχρι σήμερα η αγορά της Ελλάδας δεν έχει υποδεχτεί την βιοαιθανόλη. Δεν γίνεται παραγωγή ή εισαγωγή βιοαιθανόλης για χρήση ως καύσιμο μεταφορών, μόνο για την παρασκευή αλκοολούχων ποτών και φαρμάκων.

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία 2003/30/EC, μέχρι το τέλος του 2010, έπρεπε να υποκατασταθεί το 5.75% V/V της εγχώριας βενζίνης από EtOH ή από άλλο συμβατό ανανεώσιμο καύσιμο. Στόχος της οδηγίας ήταν η ικανοποίηση των δεσμεύσεων του πρωτόκολλου του Κιότο, στην φιλική προς το περιβάλλον ασφάλεια ανεφοδιασμού, και στην διασφάλιση της αγροτικής παραγωγής.

Στην Ελλάδα δεν έχει επιτευχθεί αυτή η αντικατάσταση, παρόλο που σύμφωνα με το νόμο 4062/2012 δόθηκαν κίνητρα για την ανάπτυξη βιοκαυσίμων. Αρχικά δόθηκαν στους αγρότες επιχορηγήσεις ανά στρέμμα αγροτικής καλλιέργειας, επιπλέον τα βιοκαύσιμα δεν υπόκεινται στο φόρο ορυκτού καυσίμου και τα διυλιστήρια υποχρεώνονται να χρησιμοποιήσουν όλο το βιοντίζελ που θα παραχθεί. Σήμερα, τα βιοκαύσιμα υπόκεινται σε Ειδικό Φόρο Κατανάλωσης, η διακίνησή τους παρακολουθείται από τις τελωνειακές αρχές και πρέπει να πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές ποιότητας, θεσμοθετημένες από το Ανώτατο Χημικό Συμβούλιο (ΑΧΣ).

Στη βελτιστοποίηση, συμπλήρωση και επικαιροποίηση του νομικού πλαισίου συμπεριλαμβάνεται η τροποποίηση και απλοποίηση της διαδικασίας κατανομής του βιοντίζελ (τροποποίηση του άρθρου 15Α του νόμου 3054/2002 με το άρθρο 34 του νόμου 4062/2012). Επιπλέον συμπεριλαμβάνεται η ενεργοποίηση διατάξεων για τα κριτήρια αειφορίας βιοκαυσίμων και βιορευστών όπως και η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου από την χρήση καυσίμων σύμφωνα με το νόμο 4062/2012, ενσωματώνοντας τις αντίστοιχες απαιτήσεις των Οδηγιών 2009/28/ ΕΚ (RED) και 2009/30/ΕΚ (FQD).

Επιπλέον βελτιώνεται και συμπληρώνεται το νομικό πλαίσιο που περιλαμβάνει σχέδιο της Κοινής Υπουργικής Απόφασης με το Εθνικό Σύστημα Αειφορίας Βιοκαυσίμων και Βιορευστών. Η μεθοδολογία υπολογισμού της μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου για τα συμβατικά καύσιμα εκκρεμεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή και αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την ενεργοποίηση των σχετικών διατάξεων του νέου άρθρου 15B του νόμου 3054/2002 που προστέθηκε με τον νόμο 4062/2012

Η Εθνική Έκθεση σύμφωνα με το άρθρο 19(2) της Οδηγίας 2009/28/ ΕΚ έχει γίνει αποδεκτή.

Σύμφωνα με την Εθνική Έκθεση θεωρούνται αιεφόρες οι καλλιέργειες: Ηλιανθου, Ελαιοκράμβης και Σόγιας σε επτά (7) περιφέρειες για παραγωγή βιοντίζελ, ακόμη θεωρούνται επίσης αιεφόρες για την παραγωγή βιοαιθανόλης καλλιέργειες Αραβόσιτου και Σιταριού σε οκτώ (8) περιφέρειες σύμφωνα με την Οδηγία 2009/28/ ΕΚ. Τέλος η ολοκλήρωση του νομικού πλαισίου περιλαμβάνει το Πληροφοριακό Σύστημα FUELSTATS.

Στην παρούσα δημοσιονομική κατάσταση είναι πολύ δύσκολη η εφαρμογή φορολογικών ή άλλων οικονομικών κινήτρων. Το πιο πιθανόν είναι να αφορούν βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς (από απόβλητα και κυτταρινούχα) και 3^{ης} γενιάς (από φύκη και άλγες), όπως συνέβη και με τα 1^{ης} γενιάς, όταν ξεκίνησαν. Το κίνητρο της χρήσης βιοκαυσίμων 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς είναι η διπλή προσμέτρηση (double counting) ως προς τους στόχους της Οδηγίας 2009/28/ΕΚ.

Στο μέλλον προβλέπεται Σχέδιο Οδηγίας τροποποίησης των RED και FQD από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (Οδηγία Indirect Land Use Change - ILUC). Τα βιοκαύσιμα της 1^{ης} γενιάς συμμετέχουν μόνο ως 5% του στόχου χρήσης (10% έως το 2020), το υπόλοιπο 5% προέρχεται από 2^{ης} γενιάς (όπου μετρούν διπλά) και 3^{ης} γενιάς (όπου μετρούν τετραπλά) βιοκαύσιμα. Προβλέπεται να δημιουργηθεί παράγοντας εκπομπών ILUC που θα προστίθεται στις εκπομπές GHG (ιδιαίτερα μεγάλος για τους ελαιούχους σπόρους και τους καθιστά μη αιεφόρους) και μεταβιβάζονται αρκετές αρμοδιότητες του συμβουλίου στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή.

Στους μελλοντικούς στόχους συμπεριλαμβάνεται η συμπλήρωση του θεσμικού πλαισίου με θέματα όπως ιδιοπαραγωγή και ιδιοκατανάλωση βιοκαυσίμων (Δήμοι, Ιδιώτες), εισαγωγή βιοντίζελ στο πετρέλαιο Θέρμανσης (τεχνικές προδιαγραφές), το αδειοδοτικό πλαίσιο συλλογής χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων/ τηγανέλαιων/ ζωϊκών λιπών προς επαναχρησιμοποίηση για την παραγωγή βιοντίζελ. (Ζαχαρόπουλος, 2013)

1.4 ETBE

1.4.1 Γενικά

Ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ethyl tert-butyl ether – ETBE) είναι οξυγονούχο πρόσθετο των βενζινών και προέρχεται από την αντίδραση της αιθανόλης με το ισοβουτυλένιο. Οι οξυγονούχες ενώσεις, αιθέρες, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα των βενζινών για περίπου 30 χρόνια, σε ποσοστό έως και 15 % κ.ο, και βρίσκονται σε πλήρη αναμιξιμότητα με την βενζίνη και την κατασκευή των κινητήρων. Ο ETBE χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στη Γαλλία το 1992 και έκτοτε έχει βρει ευρεία εφαρμογή ως πρόσθετο των βενζινών στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Ο ETBE είναι μία διαυγής, άχρωμη έως ελαφρώς κίτρινη ένωση με την χαρακτηριστική οσμή των αιθέρων. Ο ETBE ανήκει στην κατηγορία των βιοκαυσίμων και αποτελείται από 47 % V/V EtOH και 53 % V/V ισο-βουτυλένιο. Η EtOH μπορεί να παραχθεί είτε με αλκοολική ζύμωση σακχάρων ή κυτταρίνης ή συνθετικά από το αιθυλένιο. Το ισοβουτυλένιο προέρχεται από τις διεργασίες της καταλυτικής πυρόλυσης ή διεργασίες αφυδρογόνωσης ή/και αφυδάτωσης.

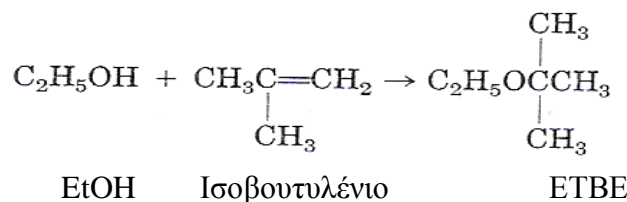
Ο ETBE έχει αντικαταστήσει τον MTBE ως οξυγονούχο πρόσθετο των βενζινών και μπορεί να αναμιχθεί με την βενζίνη σε ποσοστό έως και 15 % V/V, ενώ ταυτόχρονα μειώνει το ποσοστό αιθανόλης που αναμιγνύεται με τη βενζίνη. Τα πλεονεκτήματα του ETBE έναντι του MTBE και της αιθανόλης τον καθιστούν πιο προσιτό από τις πετρελαϊκές εταιρίες ως πρόσθετο για αύξηση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης και μείωσης της ποσότητας των υδρογονανθράκων και στροφής της παραγωγής βενζίνης προς τα βιοκαύσιμα. Ο ETBE παρουσιάζει μειωμένη διαλυτότητα στο νερό από ότι ο MTBE καθώς και μεγαλύτερη αναμιξιμότητα με τη βενζίνη. Όσον αφορά την αιθανόλη, ο ETBE δεν παρουσιάζει αζεότροπο με την βενζίνη, οπότε και αναμιγνύονται πλήρως σαν απλός υδρογονάνθρακας, ενώ η αιθανόλη παρουσιάζει αζεότροπο κατά την ανάμιξη. Επιπλέον, η τάση ατμών ανάμιξης δεν είναι διαφορετική από την αναμενόμενη, οπότε ο ETBE δεν παρουσιάζει προβλήματα μεγαλύτερης τάσης ατμών και άρα προβλήματα ατμόφραξης και ελαχιστοποίησης της χρήσης βουτανίου στη βενζίνη. Τέλος, ωστόσο, η ανοχή σε νερό του ETBE σε σχέση με της αιθανόλης εξαρτάται από τη σύσταση του μίγματος. Παρόλα αυτά, ο ETBE πρέπει να κρατάτε ξηρό με μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό ίση με 0,5 % V/V.

Χαρακτηριστικά του ETBE παρουσιάζονται παρακάτω: [EFOA, June 2006]

Μοριακό βάρος:	102.18
Πυκνότητα (20 °C):	0.745 g/cm ³
Σημείο Τήξης:	-94 °C
Σημείο Ζέσης:	72 °C
Τάση Ατμών:	28 mPa·s

1.4.2 Παραγωγή

Η κύρια αντίδραση παραγωγής ETBE είναι:



Η βιομηχανική παραγωγή προϋποθέτει την αντίδραση του ισοβουτυλενίου που παράγεται από την διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) με την EtOH που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως η αλκοολική ζύμωση σακχάρων. Η όλη διεργασία γίνεται σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης που ακολουθείται από στήλη καταλυτικής απόσταξης, σύμφωνα με τη διεργασία CD-ETBE, και ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι

ιοντοεναλλακτική ρητίνη που έχει υποστεί οξίνιση. Πέρα από τη συγκεκριμένη διεργασία, υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι, η τεχνολογία όμως και οι πρώτες ύλες παραμένουν οι ίδιες. (Othmer, 1994), ((EFOA), 2007)

1.5 Επίδραση της προσθήκης οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη

Η ιδέα της χρήσης της αιθανόλης και οξυγονούχων συστατικών ως καύσιμο για τους κινητήρες εσωτερικής καύσεως δεν είναι καινούργια. Ο Nicolaus Otto χρησιμοποίησε EtOH στην αίτηση απονομής διπλώματος ευρεσιτεχνίας για την πρώτη μηχανή εσωτερικής καύσης το 1860, αφού η βενζίνη δεν είχε ακόμη ανακαλυφθεί. Η απόδοση της βενζίνης έναντι της αιθανόλης οδήγησε στην εκτόπιση της αιθανόλης ως υποκατάστατο βενζίνης, αλλά παρέμενε η ιδέα χρήσης της αιθανόλης ως καύσιμο ή ως επιπλέον συστατικό της βενζίνης. Η χρήση οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη οδηγεί στη μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου λόγω της παρουσίας οξυγόνου και φυσικά υπάρχουν αλληλεπιδράσεις τους με τα υλικά του συστήματος τροφοδοσίας του καυσίμου.

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε σημαντικές ποσότητες για την παραγωγή βενζίνης είναι αλκοόλες και αιθέρες. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι: μεθανόλη (MeOH), αιθανόλη (EtOH), ισοπροπανόλη (IPA), τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι: μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE), τριτοταγής-αμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME), αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE) και μίγματά τους.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που έχει η χρήση οξυγονούχων συστατικών έναντι των συμβατικών καυσίμων είναι οι περιορισμένες τους εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα καθώς και η δυνατότητά τους να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η έρευνα πάνω στην παρασκευή οξυγονούχων συστατικών από ανανεώσιμες φυσικές πρώτες ύλες. Γι' αυτούς τους λόγους, η παραγωγή οξυγονούχων καυσίμων έχει τύχει ιδιαίτερης προσοχής από τη Διεθνή Επιτροπή Ενέργειας (International Energy Agency, IEA).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση επιτρέπεται η χρήση οξυγονούχων συστατικών που έχουν σημείο ζέσης κατώτερο από την προδιαγραφή του τελικού σημείου ζέσης των βενζινών. Οι αιθέρες θα πρέπει να περιέχουν περισσότερα από 5 άτομα άνθρακα στο μόριο. Η επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε οξυγονούχα συστατικά εξαρτάται από τον τύπο του οξυγονούχου και κυμαίνεται στην περιοχή 3% (μεθανόλη) ως 15% (αιθέρες).

Πίνακας 1.3: Ιδιότητες Οξυγονούχων Συστατικών

	MeOH	EtOH	IPA	TBA	MTBE	ETBE	TAME
Πυκνότητα (kg/m ³)	796	794	789	791	747	746	770
Διαλυτότητα σε νερό	100	100	100	100	1.4	0.6	0.4
Τάση Ατμών (kPa)	31.7	17.2	8.8	8.8	55.2	30.2	10.3
Αριθμός Οκτανίου- RON	112	112	99	117	110	112	108
Αριθμός Οκτανίου- MON	91	95	90	105	101	97	96
Θερμογόνος Δύναμη (KJ/kg)	19934	26749	30936	33215	35122	36495	36495

Η χρήση οξυγονούχων συστατικών σε αναλογίες μεγαλύτερες από τις προαναφερθείσες απαιτεί τροποποιήσεις των οχημάτων. Αυτές οι τροποποιήσεις περιλαμβάνουν μεταβολές στο σύστημα τροφοδοσίας ώστε να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη το οξυγόνο του καυσίμου καθώς και στα υλικά κατασκευής ώστε να μην παρατηρούνται προβλήματα προσβολής τους από τα οξυγονούχα συστατικά.

Η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών επηρεάζει την πτητικότητα και την επίδραση

της υγρασίας στο καύσιμο, με αποτέλεσμα σε πολλές χώρες οι δύο κατηγορίες βενζινών να μη θεωρούνται εναλλάξιμες. Η βιομάζα εμφανίζει πάντα μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα από τους υδρογονάνθρακες, επειδή περιέχει οξυγόνο. Η χρήση αιθανόλης ή/και οξυγονούχων συστατικών, όπως τον ETBE, στη βενζίνη παρουσιάζει κάποια πλεονεκτήματα, όπως αύξηση του αριθμού οκτανίου, μείωση της τάσης ατμών και της ανοχής σε νερό και μείωση της περιεκτικότητας σε βενζόλιο και των βλαβερών αερίων που επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα.

Στον Πίνακα 1.4 δίνονται οι χημικοί τύποι των αιθέρων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της βενζίνης.

Πίνακας 1.4: Χημικοί τύποι αιθέρων

Αιθέρας	Χημικός Τύπος
MTBE	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
ETBE	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
TAME	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

1.6 Επίδραση της Προσθήκης Οξυγονούχων στις Ιδιότητες της Βενζίνης

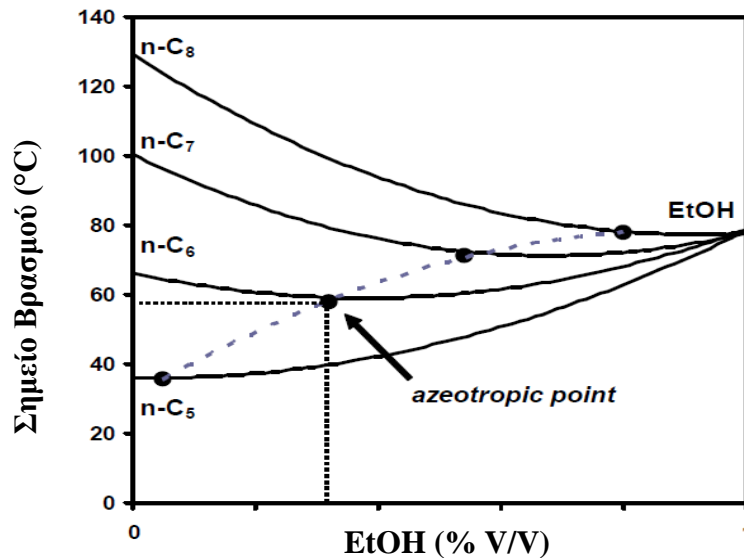
1.6.1 Αριθμός Οκτανίου

Μία σημαντική ιδιότητα των βενζινών είναι ο αριθμός οκτανίου, καθώς και η ευαισθησία του καυσίμου. Τα οξυγονούχα συστατικά, αιθέρες και αλκοόλες, άρχισαν να χρησιμοποιούνται κυρίως μετά την κατάργηση των οργανομεταλλικών ενώσεων του μολύβδου, προς αύξηση του αριθμού οκτανίου με σκοπό την τήρηση της παραγόμενης βενζίνης εντός των προδιαγραφών για τις υψηλές σχέσεις συμπίεσης των κινητήρων. Τα οξυγονούχα συστατικά έχουν υψηλούς αριθμούς οκτανίου και αριθμούς οκτανίου ανάμιξης, όμως η ευαισθησία που εμφανίζουν τα οξυγονούχα συστατικά είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα να μην είναι εύκολο να τηρηθούν τα όρια που ορίζονται από τις προδιαγραφές. Πιο συγκεκριμένα, η διαφορά μεταξύ RON και MON των αλκοολών είναι μεγάλη επειδή η μέτρηση του MON έχει σταθερή θερμοκρασία εισαγωγής του μίγματος και δεν επιτρέπει να φανούν τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η γρήγορη εξάτμισή τους, ψύχοντας ταυτόχρονα τον αέρα.

1.6.2 Πτητικότητα

Η πτητικότητα είναι ακόμη μία ιδιότητα που επηρεάζει την αναμιξιμότητα των μιγμάτων βενζίνης – οξυγονούχων. Η παρουσία αλκοολών και ιδιαίτερα της μεθανόλης μπορεί να έχει δραματικές επιπτώσεις στην τάση ατμών της βενζίνης. Αρκετά από τα οξυγονούχα συστατικά που προστίθενται στη βενζίνη έχουν την τάση να σχηματίζουν αζεότροπα με τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες της βενζίνης, μεταβάλλοντας έτσι την τάση ατμών. Η EtOH σχηματίζει αζεότροπα με υδρογονάνθρακες σημείου βρασμού από 30°C έως 120°C και παρατηρείται πτώση του σημείου βρασμού του μίγματος βενζίνης- EtOH περίπου 42 έως 47°C σε σύγκριση με το σημείο βρασμού της καθαρής EtOH. (Εικόνα 1.6) Ιδιαίτερα η μεθανόλη αυξάνει πολύ την τάση ατμών του μίγματος, κάνοντας έτσι απαγορευτική τη χρήση βουτανίου σαν συστατικό ανάμιξης για τη βενζίνη (το βουτάνιο έχει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά). Η χρήση τ-βουτανόλης σαν συνδιαλύτη μαζί με μεθανόλη,

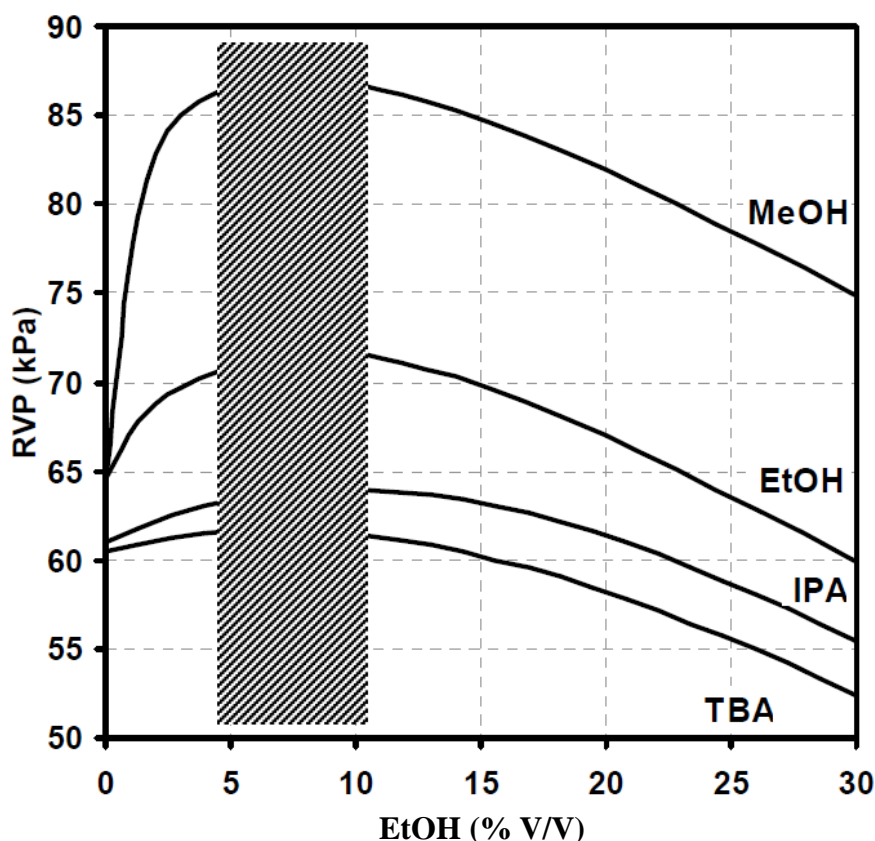
μειώνει την αύξηση στη τάση ατμών που προκαλεί η μεθανόλη. (Εικόνα 1.7) Στο Εικόνα 1.8 φαίνεται ότι οι αιθέρες (ETBE: αίθυλο τριτοταγής βουτυλο-αιθέρας, TAME: τριτοταγής άμυλο μεθυλ-αιθέρας, TAEE: τριτοταγής άμυλο αιθυλ-αιθέρας, DIPE: δι-ισοπροπυλ-αιθέρας) είναι μη-πολικές ενώσεις συγκριτικά με τις αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους, δεν σχηματίζουν αζεότροπα και δεν συμβάλουν στην αύξηση της τάσης ατμών. Η χρήση ETBE αντίθετα, μειώνει την τάση ατμών της βενζίνης κάτι που διευκολύνει τη χρήση αυξημένης ποσότητας βουτανίου. Η μεταβολή της τάσης ατμών της βενζίνης λόγω της προσθήκης ETBE φαίνεται στο Εικόνα 1.8. (Pospíšil M., 2007)



Εικόνα 1.6: Επίδραση του περιεχόμενου της αιθανόλης σε μίγματα με κορεσμένους υδρογονάνθρακες στο σχηματισμό του αζεότροπου

Είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι η προσθήκη συν-διαλυτών όπως MTBE, ETBE δεν αυξάνει την τάση ατμών των μιγμάτων EtOH- βενζίνης. Στην πραγματικότητα, η παρουσία τους (MTBE, ETBE) μπορεί να μειώσει την τάση ατμών μέχρι 2-3 KPa για προσθήκη 5 % V/V EtOH και 5 % V/V ETBE στη βενζίνη. (Εικόνα 1.9) (Pospíšil M., 2007)

Καθώς μεγαλώνει το μοριακό βάρος της αλκοόλης η επίδραση γίνεται λιγότερο σημαντική και επηρεάζει υψηλότερα σημεία της καμπύλης απόσταξης. Οι αιθέρες δεν επηρεάζουν κάποιο συγκεκριμένο τμήμα της καμπύλης απόσταξης, αλλά ανάλογα με τον τύπο του αιθέρα και της βενζίνης μπορεί να κάνει όλη τη βενζίνη περισσότερο ή λιγότερο πτητική. Στην Εικόνα 1.10 φαίνεται η μεταβολή της καμπύλης απόσταξης μιας βενζίνης λόγω της προσθήκης 5%, 10% V/V EtOH. Στο Εικόνα 1.11 δίνεται το προφίλ της καμπύλης απόσταξης μετά την προσθήκη 5% V/V ETBE και 5% V/V EtOH αλλά και μόνο 10% V/V ETBE παρουσιάζοντας απόκλιση από το προφίλ απόσταξης της τυχαίας συμβατικής βενζίνης στο εύρος 50% -80% ανάκτησης. (Pospíšil M., 2007)



Εικόνα 1.7: Επίδραση των C1-C4 αλκοολών (MeOH: Μεθανόλη, EtOH: Αιθανόλη, IPA: Ισο-προπουλική Αλκοόλη, TBA: τριτοταγής-βουτυλική αλκοόλη) στη τάση ατμών των μιγμάτων με βενζίνη

1.6.2.1 Αποκλίσεις από νόμο Raoult – Σχηματισμός Αζεότροπου βενζίνης- EtOH

Το αζεότροπο μίγμα εμφανίζεται όταν τα μόρια δύο ή περισσότερων ουσιών δεν διαχωρίζονται με απλή απόσταξη ούτε με διαδοχικές απλές αποστάξεις, καθώς η υγρή και η αέρια φάση έχει την ίδια σύσταση. Η σύσταση των ατμών και της υγρής φάσης ενός μίγματος μπορεί να εκφραστεί μέσω της ολικής πίεσης του μίγματος:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat}$$

όπου y_i , x_i η σύσταση της αέριας και της υγρής φάσης, αντίστοιχα, της ουσίας

P η ολική πίεση του μίγματος

γ_i ο συντελεστής ενεργότητας της ουσίας

P_i^{sat} η πίεση κορεσμού της ουσίας

Στα συστήματα που παρουσιάζουν ιδανική συμπεριφορά ο συντελεστής ενεργότητας των ουσιών είναι ίσος με τη μονάδα, με αποτέλεσμα η εξίσωση να γίνεται:

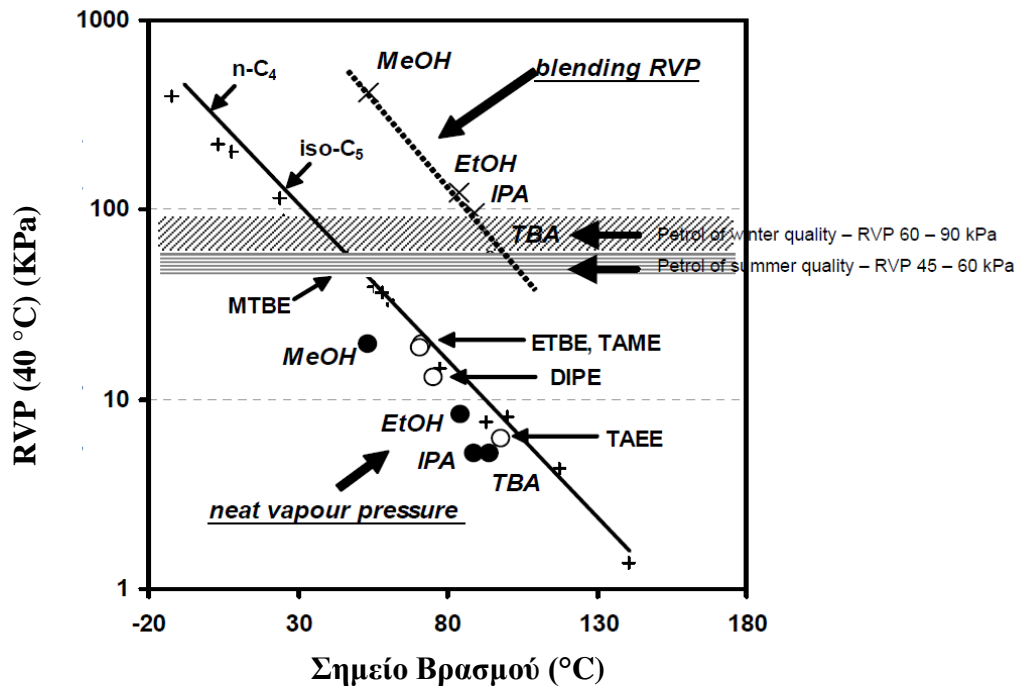
$$y_i \cdot P = P_i = x_i \cdot P_i^{sat}$$

η ολική πίεση είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών:

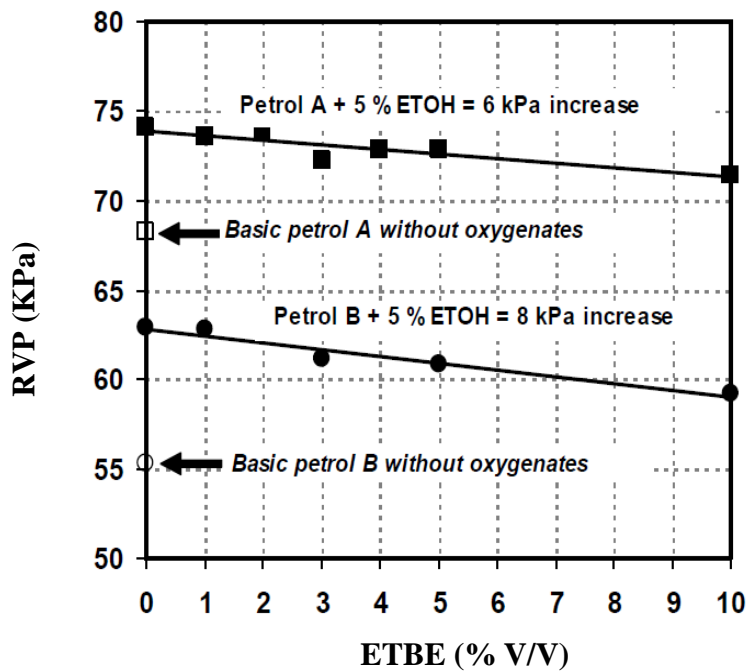
$$P = \sum_i P_i$$

Τα συστήματα που παρουσιάζουν μη ιδανική συμπεριφορά, ενδέχεται ο συντελεστής ενεργότητας να είναι μικρότερος της μονάδας ($\gamma_i < 1$), οπότε και το σύστημα παρουσιάζει αρνητική απόκλιση από το νόμο του Raoult ή να είναι μεγαλύτερος της μονάδας ($\gamma_i > 1$),

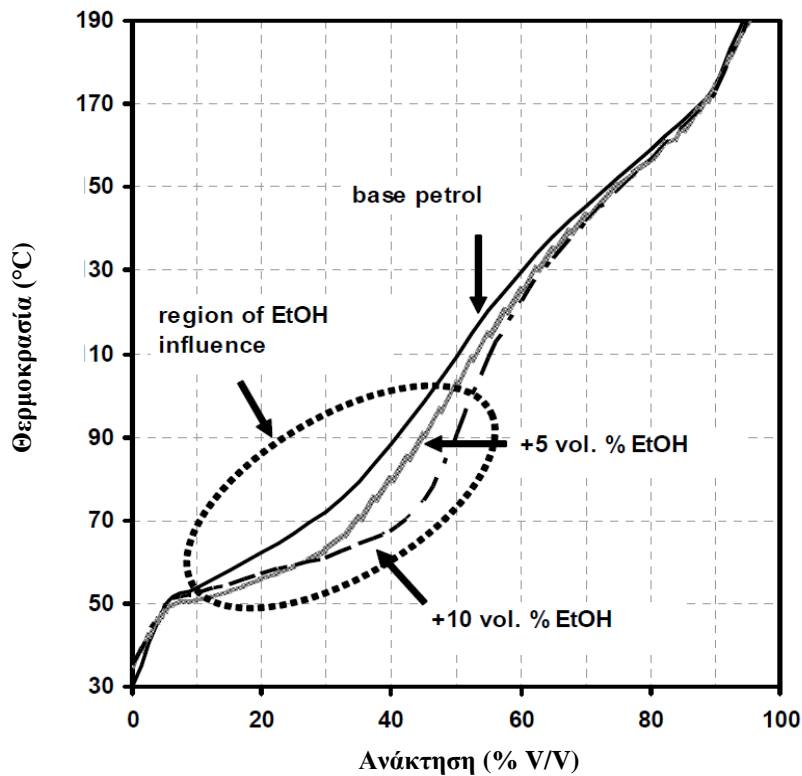
οπότε παρουσιάζει θετική απόκλιση. Όπως φαίνεται στην ανώτερη γραμμή, η απόκλιση είναι τόσο μεγάλη, ώστε η P παρουσιάζει μέγιστο και στο σημείο αυτό παρατηρείται αζεότροπο, όπου $x_i = y_i$.



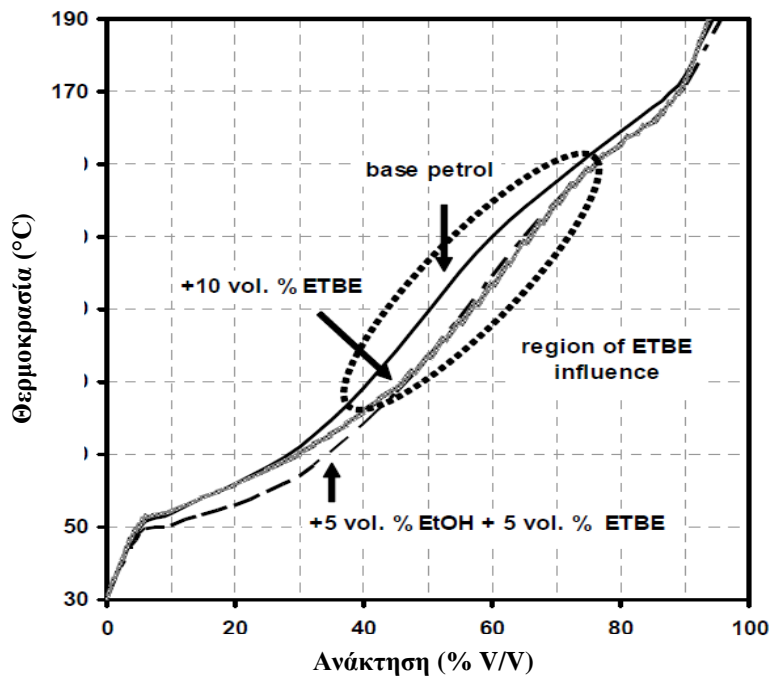
Εικόνα 1.8: Συσχέτιση ανάμεσα στα σημεία βρασμού των υδρογονανθράκων, αιθέρων και αλκοολών με την τάση ατμών



Εικόνα 1.9: Επίδραση του ETBE στη τάση ατμών (RVP) των μιγμάτων EtOH- βενζίνης



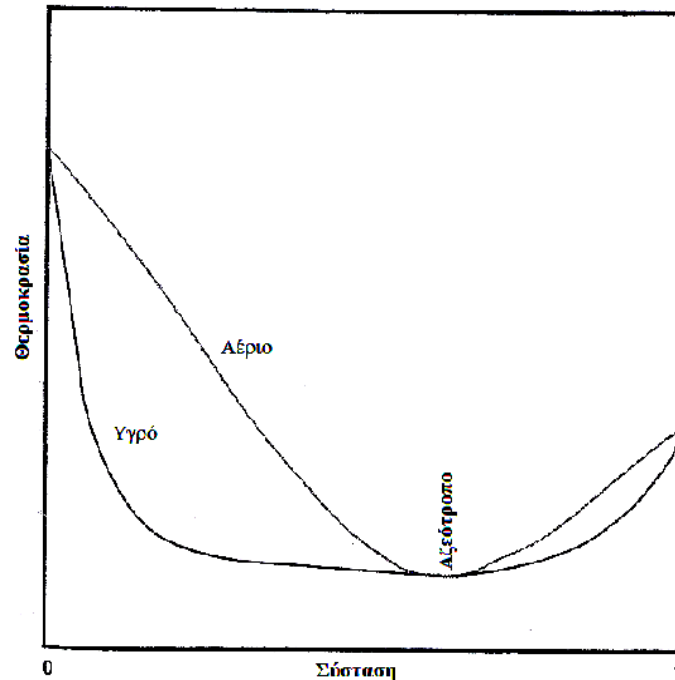
Εικόνα 1.10: Μεταβολή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης λόγω της προσθήκης EtOH



Εικόνα 1.11: Μεταβολή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης λόγω της προσθήκης αιθανόλης και ETBE

Η θετική απόκλιση από το νόμο του Raoult σημαίνει την εμφάνιση ελαχίστου στα διαγράμματα T-x-y, ενώ η αρνητική απόκλιση σημαίνει την εμφάνιση μεγίστου. Αξίζει να σημειωθεί πως το αζεότροπο τείνει στο σημείο ζέσεως του συστατικού με το μικρότερο σημείο βρασμού, για τα συστήματα που εμφανίζουν ελάχιστο, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για

τα συστήματα που εμφανίζουν μέγιστο, καθώς αυξάνεται η διαφορά στο σημείο βρασμού των συστατικών. (Εικόνα 1.12)



Εικόνα 1.12: Διάγραμμα θερμοκρασίας- Σύστασης για δυαδικό αζεότροπο μίγμα. Ομογενές μίγμα με αζεότροπο ελάχιστης θερμοκρασίας

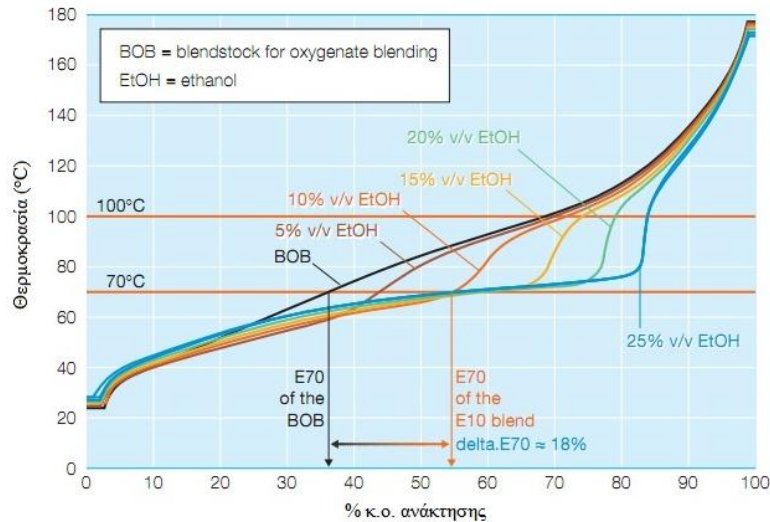
Αν και το αζεότροπο μίγμα έχει ζεσεοσκοπική συμπεριφορά καθαρής χημικής ένωσης, τα συστατικά του διαλύματος δεν έχουν αντιδράσει μεταξύ τους προς σχηματισμό σταθερής χημικής ένωσης. Αυτό αποδεικνύεται με την μεταβολή της αζεοτροπικής σύστασης με την αύξηση ή μείωση της εξωτερικής πίεσης (Εικόνα 1.12). Τα αζεοτροπικά μίγματα δεν δύναται να διαχωριστούν με απλή απόσταξη, αλλά χρησιμοποιούνται άλλες τεχνικές όπως η αζεοτροπική απόσταξη ή αποστάξεις με τη βοήθεια χημικών αντιδραστηρίων κατά τις οποίες αλλάζει η υγρή φάση του μίγματος με αποτέλεσμα την αλλαγή της αέρια φάσης λόγω της μεταβολής της πτητικότητας κάθε συστατικού (extractive distillation, reactive distillation).

Τα συστήματα Βενζίνης – EtOH παρουσιάζουν θετική απόκλιση από το νόμο του Raoult, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ελαχίστου στα διαγράμματα T-x-y, όπως παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα και αύξηση της τάσης ατμών (Εικόνα 1.13). Βέβαια, λόγω του σημείου βρασμού της αιθανόλης και των μοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αιθανόλης και των υδρογονανθράκων της βενζίνης, εμφανίζεται 'plateau' στις καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων Βενζίνης – EtOH, το οποίο αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη π.χ 25% V/V EtOH.(Εικόνα 1.13)

1.6.3 Πυκνότητα

Η πυκνότητα μίγματος παίζει σημαντικό ρόλο στην επιλογή της χρήσης οξυγονούχων συστατικών. Οι αλκοόλες δεν εμφανίζουν γραμμική ανάμιξη του όγκου κατά την ανάμιξής τους με τη βενζίνη και έτσι το τελικό μίγμα έχει μεγαλύτερο όγκο, από αυτόν που υπολογίζεται από τα γραμμικά συστήματα. Η προσθήκη αλκοολών σαν συστατικά ανάμιξης έχει μη αθροιστική επίδραση, καθώς ο όγκος του τελικού μίγματος μπορεί να είναι μεγαλύτερος από το άθροισμα των όγκων των αρχικών συστατικών. Έτσι, η πυκνότητα του τελικού μίγματος είναι μικρότερη από αυτήν που υπολογίζεται με γραμμική ανάμιξη. Για παράδειγμα, η 5% τ-βουτανόλη έχει πυκνότητα ανάμιξης 750 Kg/ml αντί για 785 Kg/ml που είναι η κανονική τιμή. Αυτή η συμπεριφορά δεν παρατηρείται με τους αιθέρες. Η πυκνότητα

έχει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες τις βενζίνης, διότι η παροχή στον κινητήρα είναι ογκομετρική, ενώ η αντίδραση καύσης είναι μαζική. Επιπλέον, λόγω της παρουσίας οξυγόνου στις αλκοόλες και τους αιθέρες η θερμογόνος δύναμη του μίγματος είναι μικρότερη από εκείνη της βενζίνης χωρίς οξυγονούχα πρόσθετα και ο χρόνος προθέρμανσης του κινητήρα είναι μεγαλύτερος όταν χρησιμοποιείται καταλυτικός μετατροπέας, αλλά αντισταθμίζονται από την αύξηση του αριθμού οκτανίου και την οικονομία του καυσίμου που επιτυγχάνεται λόγω της χρήση αυξημένων σχέσεων συμπίεσης στον κινητήρα.



Εικόνα 1.13: Επίδραση της αύξησης του ποσοστού της αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης στο μίγμα βενζίνη/ αιθανόλη

1.6.4 Διαλυτότητα στο Νερό

Η περιεκτικότητα σε νερό των μιγμάτων βενζίνης – οξυγονούχων συστατικών επηρεάζει όχι μόνο το καύσιμο, αλλά και τον κινητήρα. Οι αλκοόλες είναι πλήρως αναμιγνύμενες με το νερό με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται σε δύο φάσεις όταν έρχονται σε επαφή μαζί του. Οι αιθέρες, γενικά, θεωρείται ότι εμφανίζουν μεγαλύτερη ανοχή σε νερό, αλλά δεν παύει να προκαλείται το φαινόμενο του διαχωρισμού των φάσεων. Τόσο η μεθανόλη όσο και η αιθανόλη είναι πλήρως αναμιγνύμενες με το νερό, και απομακρύνονται από τη βενζίνη αν έλθουν σε επαφή μαζί του. Ο διαχωρισμός δίνει μία κάτω στιβάδα πλούσια σε αλκοόλη, και μία πάνω στιβάδα που αποτελείται μόνο από τη βενζίνη. Τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα αυτού του διαχωρισμού είναι: Ο διαχωρισμός της αλκοόλης από τη βενζίνη μειώνει τον αριθμό οκτανίου της βενζίνης και μπορεί να τη θέσει εκτός προδιαγραφών. Ακόμη μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα διάβρωσης του κινητήρα, ενώ ταυτόχρονα το σύστημα αλκοόλης – νερού που δημιουργείται είναι βαρύτερο της βενζίνης, με αποτέλεσμα να εισέρχεται στη δεξαμενή καυσίμου και να τροφοδοτεί τον κινητήρα, με αποτέλεσμα την παύση της λειτουργίας του. Τα μίγματα αιθανόλης με βενζίνη έχουν μεγαλύτερη ανοχή από τα αντίστοιχα μεθανόλης/βενζίνης. Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την ανοχή του μίγματος σε νερό. Αύξηση της περιεκτικότητας της βενζίνης σε αρωματικά αυξάνει την ανοχή σε νερό. Η παρουσία συνδιαλυτή έχει επίσης θετική επίδραση, όπως και η προσθήκη καταλλήλων επιφανειακά ενεργών ενώσεων.

1.6.5 Επίδραση της Χρήσης Οξυγονούχων στη Λειτουργία των Οχημάτων

Είναι σημαντικό όμως να διαπιστωθεί ο βαθμός που τα οξυγονούχα συστατικά παρουσιάζουν επίσης καλή συμπεριφορά, όταν χρησιμοποιηθούν σε πραγματικές συνθήκες. Ερευνητικό πρόγραμμα του Coordinating Research Council έδειξε ότι η χρήση οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη αύξησε τη συμπεριφορά τους στο δρόμο.

(<http://www.crcao.org/about/index.html>)

- Η χρήση MTBE έδωσε εξ ίσου καλά αποτελέσματα τόσο σε ήπιες όσο και σε έντονες συνθήκες οδήγησης.
- Η μεθανόλη παρουσίασε πρόβλημα σε υψηλές στροφές του κινητήρα.
- Η χρήση οξυγονούχων έδωσε καύσιμα με καλύτερη συμπεριφορά από τα υδρογονανθρακικά καύσιμα, όταν τα καύσιμα βάσης περιείχαν 10% ολεφίνες. Για καύσιμα βάσης με 20% ολεφίνες παρατηρήθηκε το ακριβώς αντίθετο.
- Σε σταθερές στροφές, τα καύσιμα με οξυγονούχα έδειξαν ελαφρώς κατώτερη συμπεριφορά από τα υδρογονανθρακικά καύσιμα.
- Η χρήση οξυγονούχων συστατικών σε ποσοστό μέχρι 20% V/V σε βενζίνες με χαμηλό αριθμό οκτανίου έχει θετικά αποτελέσματα.
- Η δυνατότητα παραγωγής ανανεώσιμου- ETBE από αιθανόλη είναι ιδιαίτερα ευεργετική, αφού ο ETBE παρουσιάζει υψηλή αντικροτικότητα, δεν σχηματίζει αζεότροπο με τις βενζίνες, δεν παρουσιάζει προβλήματα στους κινητήρες. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη αιθανόλης στο καύσιμο παρατηρήθηκε μείωση των αποθέσεων στην κεφαλή του κυλίνδρου και στις βαλβίδες.
- Η προσθήκη οξυγονούχων μπορεί να δυσχεράνει την ευκολία εκκίνησης σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ο χρόνος θέρμανσης του κινητήρα που δεν έχει καταλυτικό μετατροπέα (άρα και αισθητήρα της σχέσης αέρα-καυσίμου) είναι μεγαλύτερος όταν χρησιμοποιηθεί καύσιμο που περιέχει κάποιο οξυγονούχο συστατικό.
- Η προσθήκη αλκοολών συνήθως αυξάνει τη μετωπική πτητικότητα του καυσίμου, κάτι που επιτείνει τα προβλήματα ατμόφραξης σε υψηλές θερμοκρασίες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η χρήση αλκοολών αυξάνει το λόγο ατμών υγρού, κάτι που έχει άμεση σχέση με τα προβλήματα ατμόφραξης. Οι σχέσεις υπολογισμού του λόγου ατμών υγρού από την τάση ατμών και σημεία της καμπύλης απόσταξης δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περίπτωση που χρησιμοποιούνται αλκοόλες, ενώ δεν υπάρχει πρόβλημα όταν χρησιμοποιείται MTBE.
- Τα καύσιμα με οξυγονούχα συστατικά έχουν χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη από τα συμβατικά καύσιμα, οπότε θα ήταν αναμενόμενο να παρουσιάζεται μειωμένη οικονομία καυσίμου από τη χρήση τους. Στην πράξη όμως, η μειωμένη αυτή οικονομία καυσίμου αντισταθμίζεται από τον αυξημένο βαθμό απόδοσης λόγω καύσης σε περιοχή φτωχότερου μίγματος.

Η μέγιστη περιεκτικότητα σε EtOH και ETBE μεταβάλλεται ανάλογα με τη χώρα και την νομοθεσία, αλλά σύμφωνα με τη ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 η μέγιστη περιεκτικότητα σε EtOH και ETBE είναι 5 % V/V και 15 % V/V αντίστοιχα. Ωστόσο, η περιεκτικότητα και η χρήση των οξυγονούχων ποικίλει τόσο στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όσο και στις υπόλοιπες χώρες. Στη Σουηδία γίνεται χρήση μόνο EtOH σε περιεκτικότητα 5 % V/V (E5), ενώ στην Ισπανία και στην Γαλλία γίνεται χρήση μόνο ETBE. Οι Η.Π.Α. χρησιμοποιούν κυρίως βενζίνες με περιεκτικότητα 10 % V/V αιθανόλης (E10), ενώ στην Βραζιλία οι βενζίνες ποικίλουν, καθώς γίνεται χρήση είτε βενζινών με 20 – 25 % V/V αιθανόλης είτε χρησιμοποιείται άνυδρη αιθανόλη ως καύσιμο.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν και οι αντίθετες απόψεις, σχετικά με την χρήση της αιθανόλης. Η ομάδα του R.K. Niven εξέτασε την χρήση της αιθανόλης σαν καύσιμο-συστατικό της βενζίνης, σε ποσοστό 10% V/V (E10) και 85% V/V, (E85). Κατέληξαν σε μη προσδοκώμενο συμπέρασμα, δηλαδή ότι για το E10 είναι αμφισβητούμενο το πλεονέκτημα των λιγότερων αερίων του θερμοκηπίου (GHG), αφού σημειώθηκε αύξηση στις εκπομπές ακεταλδεϋδης, μιας καρκινογόνου ένωσης, αύξηση των NOx, οδηγώντας ακολούθως σε

φωτοχημικό νέφος (O_3), ακόμη αύξηση THC, των τοξικών εκπομπών και των εκτός μεθανίου οργανικών ενώσεων. Έχοντας μεγαλύτερο κίνδυνο ενσωμάτωσης νερού στο καύσιμο (μικρότερη επιφανειακή τάση κατά την ανάμειξη της αιθανόλης με το νερό), προκαλώντας μέχρι και διάβρωση (π.χ δεξαμενής αποθήκευσης). Ακόμη η επαφή των υπόγειων ή επιφανειακών νερών με το οξυγονούχο καύσιμο μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της διαλυτότητας επιβλαβών συστατικών της βενζίνης στο νερό π.χ βενζόλιο, τολουόλιο, αίθυλο-βενζόλιο, ξυλόλιο (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylene - BTEX) καθυστερώντας την βιοαποδοσιμότητα. Σε αντίθεση το E85, προσφέρει σημαντική μείωση των ρύπων, παρόλα αυτά αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για την βιοποικιλότητα του πλανήτη. (Niven R.K., 2004), (Στούρνας Σ., 2007), (Δ. Καρώνης, 2007), (Othmer K., 1994), (Speight G.J., 2002) (Perry R. H., 1977), (Basshuysen R., 2009), (Οικονομίδης Δ. Γ., 2010), (Πολυμένης Σ. Α., 2007), (Tassios D. P., 2001).

Στην εργασία της ομάδας του Γ. Καραβαλάκη (Karavalakis G., 2012) εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης αιθανόλης (10% V/V, 20% V/V, 50% V/V, 85% V/V) σε δυο τύπους βενζινών (CARB2 - 11% V/V MTBE), CARB3 -5.7% V/V αιθανόλη) στις εκπομπές αυτοκινήτων παλαιότερων και νεότερων (1984-2007). Διαπιστώθηκε ότι οι εκπομπές THC, NMHC, CO μειώθηκαν (με μοναδική εξαίρεση τους THC, NMHC για το E85 όπου σημείωσε αύξηση). Οι εκπομπές των NO_x αυξήθηκαν για την περίπτωση των παλαιότερων αυτοκινήτων και μειώθηκαν για τα νεότερα (2007). Αυτή η τάση μπορεί να δικαιολογηθεί από την αραιώση του μίγματος αέρα-καυσίμου, μετά την προσθήκη οξυγονούχων προσθέτων και την αδυναμία των παλαιότερων αυτοκινήτων να προσαρμοστούν σε αυτή την αλλαγή. Τα νεότερα αυτοκίνητα είναι λιγότερο ευαίσθητα σε αυτές τις αλλαγές και προσαρμόζουν εύκολα την αναλογία αέρα/ καυσίμου μετά την προσθήκη της αιθανόλης. Οι εκπομπές CO_2 δεν σημείωσαν κάποια τάση. Από την άλλη πλευρά οι μη θερμοθετημένες εκπομπές, όπως ακεταλδεΐδη και φορμαλδεΐδη αυξήθηκαν, ιδιαιτέρως για την βενζίνη E85. Ακόμη οι εκπομπές BTEX μειώθηκαν με την αύξηση του ποσοστού της αιθανόλης (π.χ E85 για το αυτοκίνητο 2007 Chevrolet Silverado). Η οικονομία καυσίμου μειώθηκε μετά την προσθήκη αιθανόλης λόγω της μικρότερης ενεργειακής πυκνότητας του οξυγονούχου καυσίμου. Συνοψίζοντας, η επίδραση της αιθανόλης στις εκπομπές εξαρτάται από πολλούς παράγοντες: π.χ την τεχνολογία του αυτοκινήτου, το ποσοστό της αιθανόλης στο καύσιμο, την ευαισθησία των διαφορετικών οχημάτων στις αλλαγές του περιεχόμενου της αιθανόλης, τις αλληλεπιδράσεις με τις άλλες ιδιότητες του καυσίμου, όπως πτητικότητα. (Karavalakis G., 2012)

Μια ακόμη έρευνα πραγματοποιήθηκε για την επίδραση των οξυγονούχων στην βενζίνη (όπως μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη, βουτανόλη και πεντανόλη). Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση CO , THC σε σύγκριση με την 'καθαρή' βενζίνη, η πτώση ήταν μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερο ποσοστό αιθανόλης ήταν στο μίγμα. Οι εκπομπές των NO ήταν μεγαλύτερες από της 'καθαρής' βενζίνης. Ακόμη η προσθήκη αλκοολών μεγαλύτερου μοριακού βάρους (π.χ βουτανόλης) οδήγησαν σε υψηλότερες εκπομπές συγκριτικά με τις αλκοόλες μικρότερου μοριακού βάρους, με εξαίρεση τις εκπομπές CO . (Gravalos I., 2013)

Η προσθήκη της αιθανόλης και του ETBE προσφέρει κέρδος στο διυλιστήριο και μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου (GHG). Μελετήθηκε διεξοδικά ο κύκλος ζωής της αιθανόλης και του ETBE (LCA). Λαμβάνοντας υπόψη τις τροποποιήσεις που πρέπει να γίνουν στην παραγωγή του διυλιστηρίου, όταν αντικατασταθεί ποσοστό βενζίνης με EtOH και ETBE, π.χ λόγω της πτώσης της τάσης ατμών της βενζίνης μετά την προσθήκη του ETBE επιτρέπεται η προσθήκη βουτανίου, ακόμη η προσθήκη του ETBE λόγω του υψηλού αριθμού οκτανίου (RON, MON) οδηγεί σε αλλαγή του ποσοστού του κλάσματος Reformate. Απαιτείται λοιπόν νέο ισοζύγιο μάζας για την μονάδα αναμόρφωσης (reformer), π.χ νέοι υπολογισμοί για καύσιμο, ατμό, και ηλεκτρικό ρεύμα. Η διαδικασία της

προσθήκης οξυγονούχων πρόσθετων οδηγεί σε τροποποιήσεις στη μονάδα καταλυτικής αναμόρφωσης αφού μπορεί να πραγματοποιηθεί σε λιγότερο έντονες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ακόμη μικρότερο ποσοστό θα χρησιμοποιηθεί στην τελική ανάμειξη. Σημαντικό κέρδος βρέθηκε από την αντικατάσταση με ETBE, αφού προστέθηκε βουτάνιο και ήταν μικρότερες οι απαιτούμενες ποσότητες Reformate. Παράλληλα, έχουμε προβάδισμα του ETBE στις εκπομπές GHG από το διυλιστήριο, λόγω του υψηλού αριθμού RON και της μικρότερης RVP. (Croezen H., 2009), (Croezen H., 2007)

1.7 Πειραματική Διαδικασία

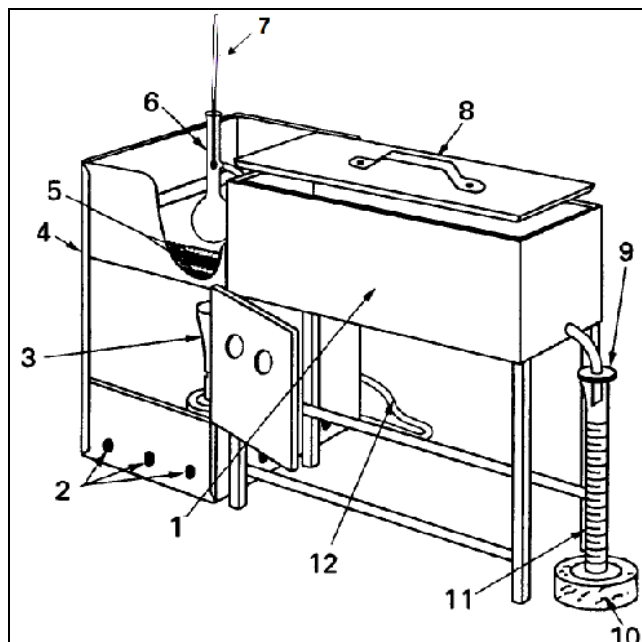
1.7.1 Μέθοδοι

1.7.1.1 Καμπύλη Απόσταξης

Η μέθοδος προσδιορισμού της πτητικότητας των βενζινών αξιολογείται μέσω της καμπύλης απόσταξης. Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε η μη – αυτόματη συσκευή απόσταξης MDF της Precision Scientific σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-86 (EN ISO 3405). Συλλέγονται 100 mL δείγματος με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου ίδιου όγκου και εγχύονται σε κλασματήρα όγκου 250 mL. Ο κλασματήρας θερμαίνεται με τη βοήθεια αντίστασης και το δείγμα καυσίμου αποστάζει υπό ατμοσφαιρική πίεση. Οι ατμοί του καυσίμου διέρχονται μέσω ενός σωλήνα, στον οποίο εισέρχεται η άκρη του κλασματήρα, τον συμπυκνωτή, όπου ψύχονται με τη βοήθεια λουτρού και στην άλλη άκρη του σωλήνα βρίσκεται ο ογκομετρικός κύλινδρος με τον οποίο συλλέχθηκε το δείγμα. Η θερμοκρασία του αντιστάτη ρυθμίζεται έτσι ώστε το μίγμα να αποστάζει με ρυθμό 4 -5 mL/min. Η μέτρηση της θερμοκρασίας ανάκτησης του δείγματος αναγνωρίζεται με τη βοήθεια ενός θερμομέτρου υδραργύρου που τοποθετείται στην άνω εσοχή του κλασματήρα σε κάθετη κλίση, με την αρχή του βολβού του υδραργύρου να βρίσκεται κάτω από την γραμμή που ορίζεται από τον σωλήνα του κλασματήρα. Το θερμομέτρο στον κλασματήρα και ο σωλήνας στον συμπύκνωτη ενώνονται με τη βοήθεια φελλού και τυλίγονται με φύλλα αλουμινοχαρτού για μόνωση. Κατά την πειραματική διαδικασία γίνεται καταγραφή των παρακάτω μετρήσεων:

- Αρχικό Σημείο Ζέσεως (Initial Boiling Point – IBP) είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η πτώση της πρώτης σταγόνας βενζίνης από τον συμπυκνωτή στον ογκομετρικό κύλινδρο. Η θερμοκρασία καταγράφεται με ακρίβεια 0.5 °C και εξαρτάται από την θερμοκρασία του χώρου, το ρυθμό θέρμανσης και την θερμοκρασία του συμπυκνωτή.
- Θερμοκρασίες απόσταξης είναι οι θερμοκρασίες όπου αποστάζει συγκεκριμένο ποσοστό του δείγματος της βενζίνης. Η θερμοκρασία και ο όγκος δείγματος καταγράφονται με ακρίβεια 0.5 °C και 0.5 mL αντίστοιχα. Κατά την διάρκεια της απόσταξης, μετά το ΑΣΖ, ο συμπυκνωτής ακουμπά στο εσωτερικό τοίχωμα του ογκομετρικού κυλίνδρου.
- Τελικό Σημείο Ζέσεως (Final Boiling Point – FBP) είναι η υψηλότερη θερμοκρασία βρασμού που παρατηρείται κατά την απόσταξη.
- Τελικός όγκος ανάκτησης (Recovery) είναι ο τελικός όγκος του δείγματος που ανακτήθηκε κατά την απόσταξη, ενώ το υπόλειμμα (Residue) είναι ο όγκος τους δείγματος που παρέμεινε στον κλασματήρα ως βαρύτερο συστατικό του δείγματος.

Στην Εικόνα 1.14 φαίνεται η διάταξη της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την απόσταξη των δειγμάτων.



1) Λουτρό ψύξης, 2) Οπές εξαερισμού, 3) Θερμαντήρας, 4) Προστατευτικό κάλυμμα, 5) Κεραμικές πλάκες, 6) Κλασματήρας, 7) Θερμόμετρο, 8) Κάλυμμα λουτρού, 9) Στυπόχαρτο, 10) Βάση στήριξης, 11) Ογκομετρικός κύλινδρος, 12) Σωλήνας αερίων.

Εικόνα 1.14: Συσκευή Απόσταξης

1.7.1.2 Τάση Ατμών

Η πτητικότητα των βενζινών καθορίζεται, από την καμπύλη απόσταξης, από τη τάση ατμών. Η μέτρηση της τάσης ατμών των δειγμάτων βενζίνης έγινε με τη βοήθεια του οργάνου Mini vap VPxpert της Grabner Instruments (Εικόνα 1.15), σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-323 (EN 13016), κατά την οποία υπολογίζεται η τάση ατμών (Reid vapour pressure – RVP) στους 37,8 °C.

Κατά τη μέτρηση των δειγμάτων, 1 mL δείγματος εγχύεται με τη βοήθεια παλινδρομικής αντλίας, πιστονιού με ενσωματωμένο αισθητήρα πίεσης, σε μεταλλικό κυλινδρικό θάλαμο ολικής χωρητικότητας 5 mL. Όταν ολοκληρωθεί η έγχυση του δείγματος, η βαλβίδα του δοχείου σφραγίζεται και ο θάλαμος, με τη βοήθεια του πιστονιού, εκτονώνεται στα 5 mL, ενώ το δείγμα παραμένει σε συνθήκες κενού. Η θερμοκρασία του θαλάμου μέτρησης ελέγχεται με τη βοήθεια θερμοηλεκτρική μονάδα υψηλής ισχύος και μετράται με τη βοήθεια ενός Platinum RTD αισθητήρα ακριβείας. Μετά την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας, μετράται η τάση ατμών και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στην οθόνη του οργάνου. Η μέτρηση της θερμοκρασίας ελέγχεται με ακρίβεια 0,1 °C και η πίεση με ακρίβεια 0.1 kPa. Η πίεση ελέγχεται με βαρόμετρο υδραργύρου. Κατά την ανάλυση του δείγματος, δίνονται οι τιμές Absolute Saturated Vapour Pressure και Dried Vapour Pressure Equivalent ώστε να αφαιρεθεί η περιεκτικότητα του εγκλωβισμένου νερού και αέρα.

1.7.2 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση

Η ανάλυση και ποσοτικοποίηση των δειγμάτων βενζίνης έγινε μέσω του αναλυτικού οργάνου GS-1000 της PetroSpec, το οποίο χρησιμοποιεί μία αναλυτική φασματοσκοπική τεχνική με βάση της ακτινοβολία του μέσου υπερύθρου. Η ποσοτικοποίηση γίνεται με βάση την ποσότητα ακτινοβολίας που απορροφάται, η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του συστατικού στο προς μέτρηση δείγμα. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, η θερμοκρασία του οπτικού συστήματος πρέπει να μένει σταθερή και μεταξύ 15 – 32 °C, το οποίο επιτυγχάνεται χάρις στο θερμοηλεκτρικό σύστημα ελέγχου το οποίο απαιτεί ένα εξωτερικό σύστημα

απαγωγής θερμότητας, το οποίο ψύχει ή θερμαίνει το οπτικό σύστημα ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας. Το σύστημα ελέγχου περιλαμβάνει έναν αγωγό θερμότητας, ανεμιστήρες, θερμομονωτικό και τα πτερύγια ψύξης.



Εικόνα 1.15: Συσκευή Τάσης Ατμών (Minivar VPxpert)

Η συσκευή GS-1000 της PetroSpec (Σχήμα 1.16) προσδιορίζει τους αριθμούς οκτανίου RON βάσει της μεθόδου ASTM D2699 (EN ISO 5164) και MON σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D2700 (EN ISO 5163). Η συνολική συγκέντρωση σε αρωματικούς, ολεφινικούς και κορεσμένους υδρογονάνθρακες γίνεται με βάση τη μέθοδο ASTM D1319 και του βενζολίου βάσει της μεθόδου ASTM D6277a. Η περιεκτικότητα των οξυγονούχων συστατικών και του ολικού οξυγόνου στο δείγμα προσδιορίζεται με βάση τη μέθοδο ASTM D5845.

1.7.3 Πυκνότητα – Ιξώδες

Η μέτρηση της πυκνότητας έγινε με τη μέθοδο EN ISO 12185 με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει στην ίδια θερμοκρασία τη τιμή του δυναμικού ιξώδους (η) σε mPa·s (cP), της πυκνότητας (ρ) σε g/cm³ (Kg/m³) και την τιμή του κινηματικού ιξώδους (ν) σε mm²/s (cSt) με τη διαίρεση του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία. Για την μέτρηση του ιξώδους EN ISO 3104, η συσκευή SVM 3000, χρησιμοποιεί ένα κελί ιξώδους που αποτελείται από 2 περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους.

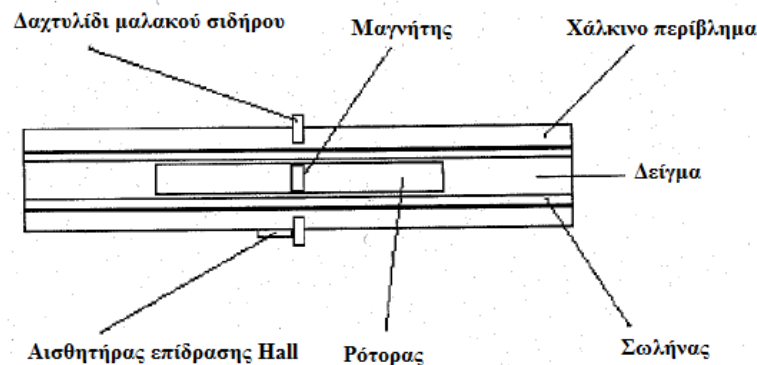


Εικόνα 1.16: Συσκευή GS-1000 της PetroSpec

Ο εξωτερικός κύλινδρος (σωλήνας) περιστρέφεται με συνεχή περιστροφική ταχύτητα, ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) χαμηλής πυκνότητας παραμένει σταθερός στον άξονα, λόγω των φυγοκέντρων δυνάμεων του δείγματος υψηλότερης πυκνότητας, και στην διαμήκη θέση του με τη βοήθεια ενός μαγνήτη και ενός δαχτυλιδιού από μαλακό σίδηρο. Ο μαγνήτης του ρότορα προκαλεί δινορρέυματα στο χάλκινο περίβλημα με αποτέλεσμα το ιξώδες να μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα ως το αποτέλεσμα από την ισορροπία μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορρευμάτων. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (Αισθητήρας επίδρασης Hall – Hall effect sensor) μετρώντας την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. Η διάταξη του συστήματος μέτρησης ιξώδους φαίνεται στο Εικόνα 1.17 που ακολουθεί.

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή που χρησιμοποιεί έναν ταλαντούμενο σωλήνα σε σχήμα U και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας. Η θερμοκρασία ελέγχεται με τη βοήθεια ενός χάλκινου περιβλήματος που περιβάλλει τους σωλήνες μέτρησης ιξώδους και πυκνότητας.

Για τη διεξαγωγή κάθε μέτρησης, χρησιμοποιήθηκαν 5 mL δείγματος και εγχύθηκαν περίπου 3 mL στο όργανο μέτρησης. Οι θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι 0 °C και 15 °C και μετρήθηκαν το δυναμικό ιξώδες, το κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα κάθε δείγματος.



Εικόνα 1.17: Η διάταξη του συστήματος μέτρησης ιξώδους

1.8 Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε δυο μέρη, το πρώτο μέρος περιλαμβάνει ‘αρχικά’ μίγματα με τρία καύσιμα βάσης (κλάσματα Reformate, FCC, και Isomerate) με διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (π.χ πτητικότητα, πυκνότητα, αριθμό οκτανίου) που προμηθεύτηκαν από το Διυλιστήριο Ασπροπύργου των Ελληνικών Πετρελαίων. Με βάση τον Πίνακα 1.5 που ακολουθεί δίνεται το προφίλ των υδρογονανθράκων καθενός συστατικού, με το κλάσμα ισομερισμού να έχει το μεγαλύτερο ποσοστό ισοπαραφινών, το κλάσμα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης (HCN FCC) να έχει υψηλό ποσοστό ολεφινών και αρωματικών και τέλος, το κλάσμα Reformate να έχει υψηλό ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων. Οι αριθμοί οκτανίου RON των ‘αρχικών’ μιγμάτων βενζινών που παρασκευάστηκαν ήταν μικρότεροι από 95, και η τάση ατμών (RVP) ήταν στο εύρος 45 έως 60 KPa (Class A) με τη βενζίνη B7 με 40 % V/V προϊόν Ισομερισμού όπου είχε την υψηλότερη Τάση Ατμών (RVP: 54.1 KPa). Στα ‘αρχικά’ μίγματα βενζινών έγινε προσθήκη αιθανόλης (EtOH) και αίθυλο-tert βουτυλοαιθέρα (ETBE), ώστε να βελτιωθεί ο αριθμός οκτανίου και να αντικατασταθεί ένα μέρος του ορυκτού καυσίμου με ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

Το δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας περιλαμβάνει τα ‘Εμπορικά Δείγματα’ που παρασκευάστηκαν με τα διαθέσιμα συστατικά ανάμειξης του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου των Ελληνικών Πετρελαίων, ώστε να προσομοιωθούν τα δείγματα με τη σύσταση των εμπορικών βενζινών π.χ ‘απλή’ αμόλυβδη και ‘Super’ με βάση τον αριθμό οκτανίου και χειμερινή ή θερινή με βάση τη τάση ατμών. Η σύσταση των βενζινών δόθηκε από το Διυλιστήριο Ασπροπύργου, τα συστατικά ανάμειξης περιελάμβαναν οξυγονούχο πρόσθετο tert-αμυλο μεθυλ-αιθέρας (TAME), προϊόν ισομερισμού και νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης (LSR), έχοντας ιδιαίτερες υψηλές τιμές τάσης ατμών, από την άλλη μεριά το προϊόν αναμόρφωσης και το βαρύ προϊόν της καταλυτικής πυρόλυσης διαθέτουν χαμηλές τιμές τάσης ατμών και το προϊόν αλκυλίωσης ενδιάμεση τιμή, η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε από κάθε συστατικό στο τελικό μίγμα, έδωσε βενζίνη σύμφωνη με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN228:2012. (Πίνακας 1.10) Οι βενζίνες που παρασκευάστηκαν χωρίστηκαν σε ‘χειμερινές’ και ‘θερινές’ με αριθμούς οκτανίου RON μικρότερους από 95 και 100 που αντιστοιχούν στην αμόλυβδη και στη ‘σούπερ’ αμόλυβδη. (Πίνακας 1.12) Στόχος ήταν η προσθήκη οξυγονούχων προσθέτων όπως αιθανόλη (EtOH), και αίθυλο-tert βουτυλοαιθέρας (ETBE), ώστε να βελτιωθεί η αντικροτικότητα των καυσίμων με ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

1.8.1 Μέρος Α - Παρασκευή ‘αρχικών’ μιγμάτων βενζινών

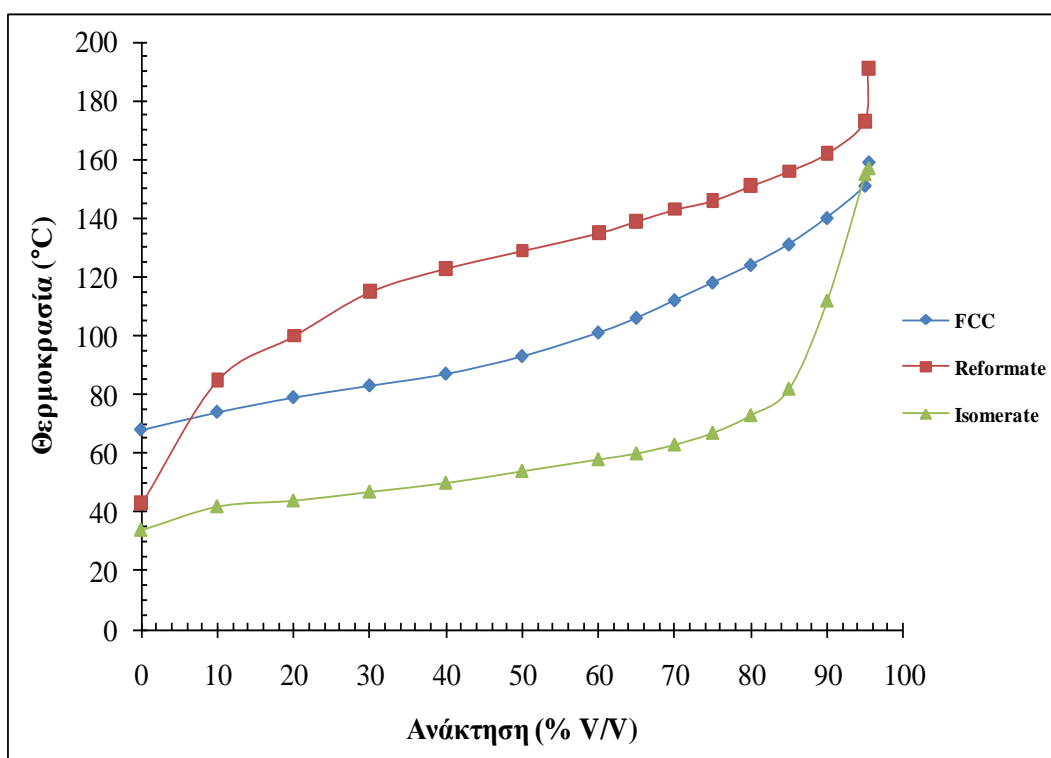
Για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα κλάσματα καταλυτικής αναμόρφωσης νάφθας (Reformate), ισομερισμού νάφθας (Isomerate) και της καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης (FCC), που παραχωρήθηκαν από το διυλιστήριο του ομίλου Ελληνικών Πετρελαίων (Ομίλος ΕΛΠΕ) του Ασπροπύργου. Τα οξυγονούχα πρόσθετα EtOH και ETBE ήταν προμήθεια του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π. Με τη χρήση των παραπάνω καυσίμων παρασκευάστηκαν 7 ειδών καύσιμα βάσης (B1 – B7):

- 40 % V/V Reformate + 40 % V/V FCC + 20 % V/V Isomerate (B1)
- 50 % V/V Reformate + 30 % V/V FCC + 20 % V/V Isomerate (B2)
- 30 % V/V Reformate + 50 % V/V FCC + 20 % V/V Isomerate (B3)
- 35 % V/V Reformate + 45 % V/V FCC + 20 % V/V Isomerate (B4)
- 30 % V/V Reformate + 45 % V/V FCC + 25 % V/V Isomerate (B5)
- 35 % V/V Reformate + 35 % V/V FCC + 30 % V/V Isomerate (B6)
- 30 % V/V Reformate + 30 % V/V FCC + 40 % V/V Isomerate (B7)

Οι ιδιότητες των συστατικών της βενζίνης (HCN FCC, Reformate, Isomerate) και των οξυγονούχων συστατικών όπως προκύπτουν από την καμπύλη απόσταξης, τη τάση ατμών, την πυκνότητα, τα ιξώδη και την ανάλυση του PetroSpec φαίνονται στους πίνακες 1.5 και 1.6. Οι καμπύλες απόσταξης των κυρίων συστατικών των καυσίμων φαίνονται στο Διάγραμμα 1.1 και το προφίλ υδρογονανθράκων των καυσίμων στον Πίνακα 1.5 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.5: Προφίλ υδρογονανθράκων Καυσίμων

Τύπος Υδρογονανθράκων	Τύπος Καυσίμου		
	Κλάσμα Ισομερισμού	HCN FCC	Κλάσμα Αναμόρφωσης
Ναφθένια	12.90	15.24	0.63
ισο-Παραφίνες	68.94	-	14.15
κ-Παραφίνες	8.7	35.70	3.20
Αρωματικά	9.46	24.64	80.78
κυκλο-Ολεφίνες	-	5.14	-
Ολεφίνες	-	19.22	-



Διάγραμμα 1.1: Καμπύλες απόσταξης καυσίμων

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν με βάση τα καύσιμα βάσης (B1-B7) δυαδικά μίγματα βενζινών με αιθανόλη (EtOH) ή ETBE, και ακολούθως τριαδικά μίγματα βενζινών που περιείχαν τις βενζίνες βάσεις μαζί με EtOH και ETBE. Οι συστάσεις των μιγμάτων για δυαδικά και τριαδικά μίγματα είναι:

- **Βενζίνη - EtOH**

97.5 % V/V Βενζίνη Βάσης + 2.5 % V/V EtOH

95 % V/V Βενζίνη Βάσης + 5 % V/V EtOH

92.5 % V/V Βενζίνη Βάσης + 7.5 % V/V EtOH

90 % V/V Βενζίνη Βάσης + 10 % V/V EtOH

- **Βενζίνη - ETBE**

95 % V/V Βενζίνη Βάσης + 5 % V/V ETBE

90 % V/V Βενζίνη Βάσης + 10 % V/V ETBE

80 % V/V Βενζίνη Βάσης + 20 % V/V ETBE

- **Βενζίνη - EtOH - ETBE**

92 % V/V Βενζίνη Βάσης + 2 % V/V EtOH + 6 % V/V ETBE

93 % V/V Βενζίνη Βάσης + 3 % V/V EtOH + 4 % V/V ETBE

84 % V/V Βενζίνη Βάσης + 4 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE

86 % V/V Βενζίνη Βάσης + 6 % V/V EtOH + 8 % V/V ETBE

94.5 % V/V Βενζίνη Βάσης + 1 % V/V EtOH + 4.5 % V/V ETBE

96 % V/V Βενζίνη Βάσης + 2 % V/V EtOH + 2 % V/V ETBE

85 % V/V Βενζίνη Βάσης + 3 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE

89 % V/V Βενζίνη Βάσης + 5 % V/V EtOH + 6 % V/V ETBE

Οι ιδιότητες των βενζινών βάσης (B1-B7) όπως προκύπτουν από την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.8. Επιπλέον, στο Διάγραμμα 1.2

απεικονίζονται οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών βάσης, καθώς και τα σημεία E70, E100 και E150.

Πίνακας 1.6: Ιδιότητες συστατικών καυσίμων

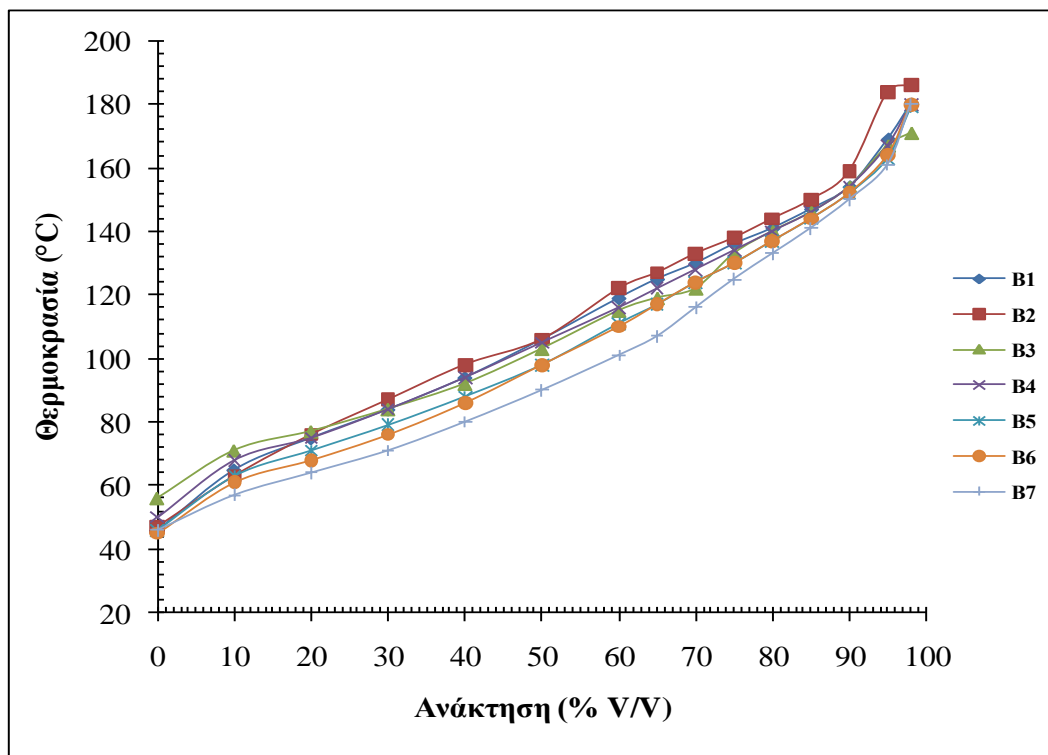
Συστατικά Καυσίμων	Διυλιστηριακά Κλάσματα		
	Αναμόρφωσης (Reformate)	HCN FCC	Ισομερισμού (Isomerase)
Μέθυλο-τριτοταγής βουτυλ-αιθέρας (MTBE) (% V/V)	0	0.3	1.1
Τριτοταγής-άμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME) (% V/V)	0	0.2	0
Ολικό Ξυλόλιο (% V/V)	17.4	6.2	2.9
Τολουόλιο (% V/V)	22.9	4.3	2.0
O (% m/m)	0.62	0.18	0.34
Ολεφίνες (% V/V)	0.0	19.8	4.0
Κορεσμένοι Υδρογονάνθρακες (% V/V)	21.9	53.0	81.7
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (% V/V)	74.4	26.1	12.3
Βενζόλιο (% V/V)	0.51	0.97	0.33
Ιδιότητες	Αναμόρφωσης (Reformate)	HCN FCC	Ισομερισμού (Isomerase)
Αριθμός Οκτανίου - RON	103.0	89.8	85.7
Αριθμός Οκτανίου - MON	92.1	79.9	83.3
Τάση Ατμών (Reid Vapour Pressure- RVP) (kPa)	46.1	24.9	93.9
Δείκτης Ατμόφραξης (Vapour Lock Index- VLI)	503	273.5	1478
Πυκνότητα $\rho_{15}^{\circ\text{C}}$ (Kg/m^3)	824.0	748.7	679.3
E70 (% V/V)	6	3.5	77
E100 (% V/V)	20	60	88
E150 (% V/V)	80	95	95
Δείκτης Οδηγισιμότητας (Driveability Index- DI) ($^{\circ}\text{C}$)	676.5	530	337

Πίνακας 1.7: Ιδιότητες οξυγονούχων προσθέτων

Ιδιότητες	Οξυγονούχα Πρόσθετα	
	EtOH	ETBE
Αριθμός Οκτανίου - RON	112	112
Αριθμός Οκτανίου - MON	95	97
Τάση Ατμών (Reid Vapour Pressure- RVP) (kPa)	19.6	35.1
Πυκνότητα 15 $^{\circ}\text{C}$ (kg/m^3)	793.1	747.7
Σημείο Ζέσεως ($^{\circ}\text{C}$)	77	72

Πίνακας 1.8: Ιδιότητες καυσίμων βάσεις.

Ιδιότητες Καυσίμων	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Αριθμός Οκτανίου - RON	94.1	95.1	92.8	93.6	92.6	93.5	92.1
Αριθμός Οκτανίου - MON	84.1	84.9	83.0	83.8	83.3	84.4	84.0
Τάση Ατμών (Reid Vapour Pressure- RVP) (kPa)	45.4	44.0	45.4	44.6	48.5	52.6	54.1
Δείκτης Ατμόφραξης (Vapour Lock Index- VLI)	559	542	524	530	611	680	737
Πυκνότητα (kg/m ³)	772.9	772.2	760.6	760.1	751.6	752.9	743.6
E70 (% V/V)	15	14.5	10	12	18	22	28
E100 (% V/V)	45	42	48	46	52	52	59
E150 (% V/V)	85	85	88	88	89	89	90
Δείκτης Οδηγισιμότητας (Driveability Index- DI) (°C)	569.5	571.5	569.5	571.0	540.5	537.5	505.5
Σύσταση Καυσίμων	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Ναφθένια	8.93	7.47	10.39	9.66	10.27	9.42	9.92
ισο-Παραφίνες	19.45	20.86	18.03	18.74	21.48	25.63	31.82
κ-Παραφίνες	17.30	14.05	20.55	18.93	19.20	16.23	15.15
Αρωματικά	44.06	49.67	38.45	41.25	37.69	39.74	35.41
κυκλο-Ολεφίνες	2.06	1.54	2.57	2.31	2.31	1.80	1.54
Ολεφίνες	7.69	5.77	9.61	8.65	8.65	6.73	5.77
Ξυλόλιο (% V/V)	10.1	10.9	9.0	9.3	8.7	9.1	8.3
Τολουόλιο (% V/V)	11.1	12.8	9.3	11.9	9.0	9.8	8.6
O% (m/m)	0.14	0.28	0.12	0.08	0.11	0.34	0.15
Ολεφίνες (% V/V)	5.0	3.0	7.7	6.9	7.0	5.3	5.0
Κορεσμένοι Υδρογονάνθρακες (% V/V)	52.3	50.0	54.0	51.7	55.7	54.3	59.1
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (% V/V)	41.9	45.6	37.5	40.8	36.6	38.8	35.0
Βενζόλιο (% V/V)	0.80	0.80	0.83	0.80	0.80	0.69	0.69



Διάγραμμα 1.2: Καμπύλες απόσταξης καυσίμων βάσης (B1-B7)

1.8.2 Διερεύνηση Επιπτώσεων της Χρήσης των Οξυγονούχων Πρόσθετων ως Συστατικό των ‘απλών μιγμάτων’ Βενζινών

1.8.2.1 Πτητικότητα

1.8.2.1.1 Καμπύλες Απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό της βενζίνης, καθώς μέσω αυτής μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά την πτητικότητα της βενζίνης (μετωπική, μεσαίων αποσταγμάτων και ουράς), καθώς επίσης προσδιορίζει τη συμπεριφορά του καυσίμου στον κινητήρα. Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών βάσης, των δυαδικών και των τριαδικών μιγμάτων που παρασκευάστηκαν βρίσκονται στο Παράρτημα Α (Διαγράμματα Α1-Α21).

Με βάση την καμπύλη απόσταξης η πτητικότητα των βενζινών μπορεί να αξιολογηθεί με βάση τους ακόλουθους δείκτες:

- Δείκτης Οδηγισιμότητας (DI) και
- E70, E100, E150

Ο DI σχετίζεται με τις θερμοκρασίες ανάκτησης 10, 50, 90% V/V βενζίνης.

Οι δείκτες E70, E100 και E150 παρουσιάζουν το ποσοστό % V/V που ανακτήθηκε κατά την απόσταξη σε θερμοκρασίες 70 °C, 100 °C και 150 °C, αντίστοιχα, και πρέπει να βρίσκονται μέσα σε συγκεκριμένα όρια, σύμφωνα με το πρότυπο βενζινών της Ευρωπαϊκής Ένωσης EN 228:2012, για περιεκτικότητα σε ολικό οξυγόνο 2.7% m/m Ο με μέγιστη περιεκτικότητα σε αιθανόλη 5% V/V EtOH.

E70: 20 – 48 % V/V (Κλάσεις A και B)

22 – 50 % V/V (Κλάσεις C, C1, D, D1, E, E1, F και F1)

E100: 46 – 71 % V/V

E150: >75 % V/V

Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών βάσης όπως φαίνονται στο Διάγραμμα 1.2, ακολουθούν τη σιγμοειδή μορφή, όπως συμβαίνει με τις εμπορικές βενζίνες. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε Isomerate μειώνει την κλίση της καμπύλης απόσταξης των μέσων κλασμάτων- η βενζίνη αποστάζει (βράζει) σε μικρότερη θερμοκρασία (π.χ B7), ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρατηρήθηκε μετά την αύξηση της περιεκτικότητας των βενζινών σε FCC και Reformate (βαρέων κλασμάτων).

Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 1.2, η πτητικότητα ουράς δεν εμφανίζει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των δειγμάτων καυσίμων βάσης. Η αύξηση της μετωπικής πτητικότητας αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης ατμόφραξης, καθώς και τις απώλειες των πτητικότερων συστατικών λόγω εξάτμισης. Η βενζίνη B3, εμφανίζει υψηλότερο IBP, λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε κλάσμα FCC.

Η πτητικότητα των βενζινών βάσης αξιολογείται με βάση την καμπύλη απόσταξης. Από την κλίση των καμπυλών απόσταξης, μπορεί να ειπωθεί πως με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πτητικότερα συστατικά (Isomerate) και μείωση των αρωματικών και ολεφινικών συστατικών η κλίση μειώνεται, δείχνοντας ευκολότερο βρασμό, κυρίως στο διάστημα 60 – 150 °C. Η βενζίνη B7 (Διάγραμμα 1.2) παρουσιάζει τη μέγιστη πτητικότητα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας στο πτητικότερο συστατικό- 40κ.ο% V/V. Isomerate.

Ο Δείκτης Οδηγησιμότητας (DI) δεν αποτελεί ιδιότητα στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 228:2012, είναι ιδιότητα κατά το Αμερικανικό Πρότυπο ASTM D 4814. Ο δείκτης εξετάζεται στα ‘αρχικά’ μίγματα βενζινών ώστε να προσδιοριστεί η μεταβολή του δείκτη μετά την προσθήκη των οξυγονουχών στις βενζίνες. Δεν εξετάζεται στο δεύτερο μέρος παρασκευής των Εμπορικών βενζινών.

Η αύξουσα σειρά του DI των βενζινών βάσης είναι:

DI: B7 < B6 < B5 < B3 = B1 < B4 < B2

Η μελέτη των καμπυλών απόσταξης και τα συμπεράσματα που εξάγονται επαληθεύονται και μέσω των δεικτών E70 και E100. Η φθίνουσα σειρά των E70 και E100 είναι:

E70 : B7 > B6 > B5 > B1 > B2 > B4 > B3

E100: B7 > B6 = B5 > B3 > B4 > B1 > B2

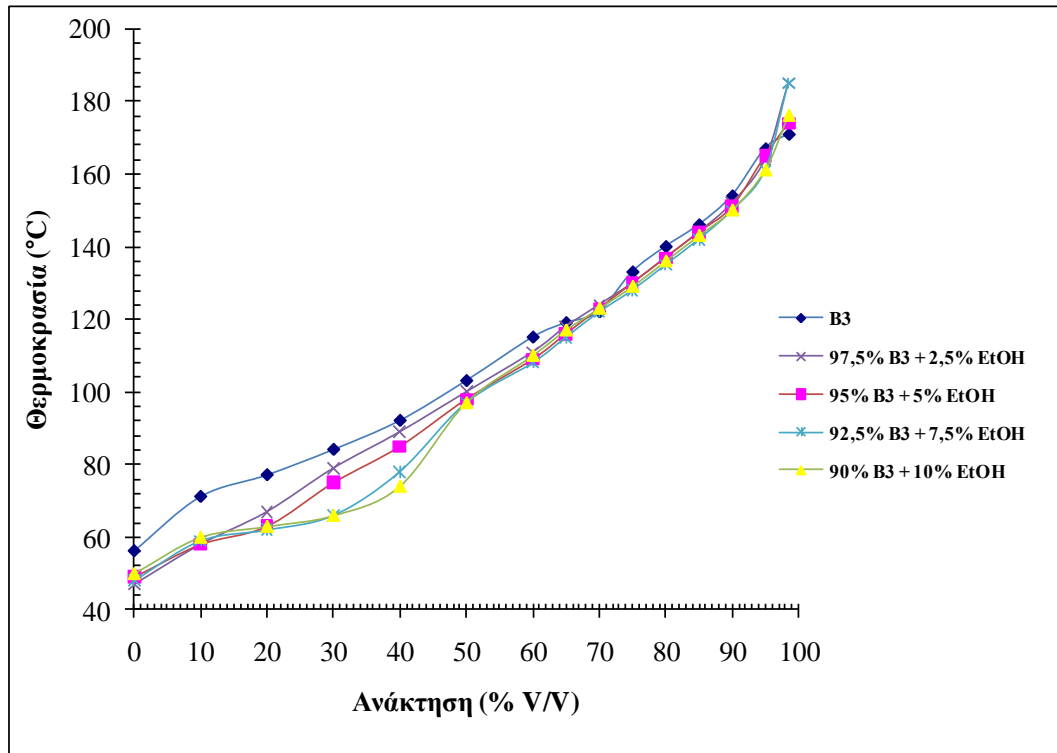
E150: B7 > B6 = B5 > B4 = B3 > B2 = B1

Στα Διαγράμματα A1 – A21 του Παραρτήματος A παρουσιάζονται οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών B1–B7, και τα μίγματα που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη EtOH, ETBE και EtOH/ ETBE.

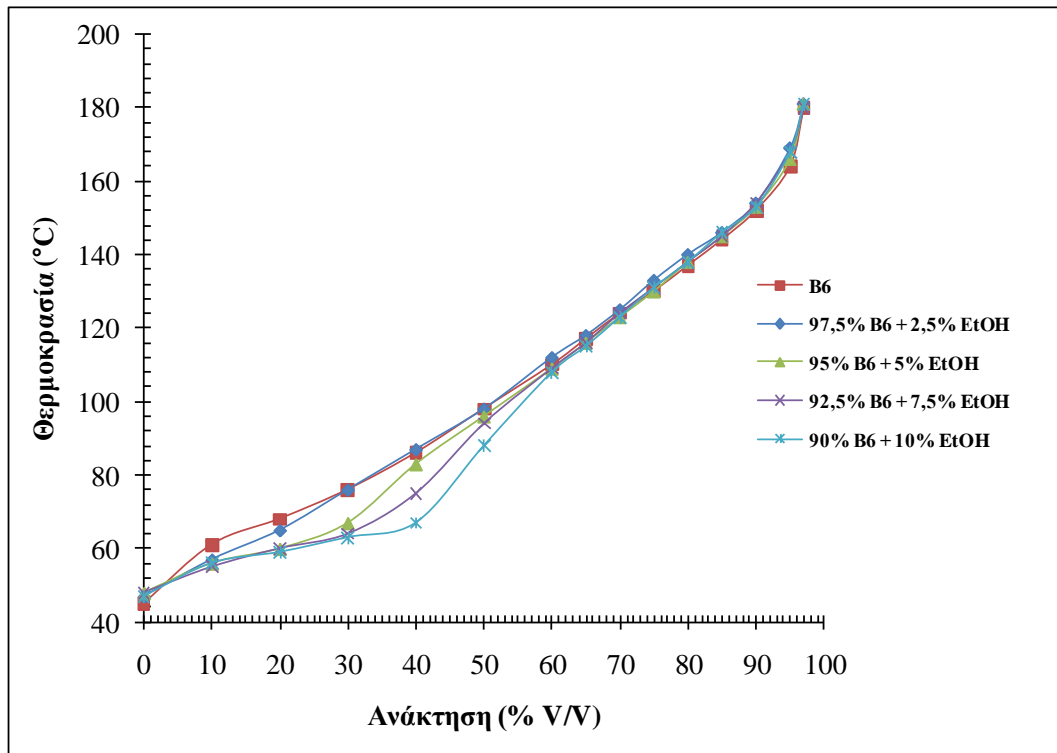
- **Διαδικό μίγμα Βενζίνης / EtOH**

Παρατηρώντας τις καμπύλες απόσταξης των βενζινών ανάμειξης- διαγράμματα Παραρτήματος A, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH αυξάνει την πτητικότητα των βενζινών.

Παρακάτω παρατίθενται οι καμπύλες απόσταξης δύο βενζινών (διαγράμματα 1.3, 1.4), μίας χαμηλής και μίας υψηλής πτητικότητας (B3 και B6 αντίστοιχα). Η προσθήκη 2.5 % (V/V) EtOH δεν επηρέασε σημαντικά την καμπύλη απόσταξης της βενζίνης. Παρατηρώντας όμως συνολικά τις καμπύλες απόσταξης του Παραρτήματος A, η προσθήκη 2.5 % V/V EtOH μπορεί να αυξήσει την πτητικότητά της από 3 έως 12 % V/V, ανάλογα με την σύσταση της βενζίνης. Έντονη αλλαγή παρατηρείται με την προσθήκη 5% V/V μέχρι 10 % V/V EtOH. (Διάγραμμα 1.3, Διάγραμμα 1.4).



Διάγραμμα 1.3: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B3



Διάγραμμα 1.4: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B6 (Διάγραμμα A6, του Παραρτήματος Α)

Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα του Παραρτήματος Α, η προσθήκη 5 % V/V EtOH μεταβάλλει την κλίση αλλά χωρίς δραματικές αλλαγές, ειδικά στις βενζίνες με χαμηλή πτητικότητα, ενώ οι βενζίνες υψηλής πτητικότητας παρουσιάζουν πιο ομαλή μεταβολή στην κλίση της καμπύλης απόσταξης (π.χ B4, B7 αντιστοίχως). Ανάλογα με την σύσταση της

βενζίνης βάσης και μετά την προσθήκη 2.5% V/V παρατηρήθηκε αύξηση στην ανάκτηση καυσίμου από 3-12%. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH από 7.5 έως 10 % V/V οδήγησε σε μεγάλη μεταβολή στην κλίση της καμπύλης στις βενζίνες χαμηλής και υψηλής πτητικότητας.

Η EtOH σε προσθήκη περίπου 5 έως 10 % V/V σχηματίζει έντονα αζεότροπο ελαχίστου με την βενζίνη, αλλάζοντας σημαντικά την πτητικότητα του δείγματος π.χ Διάγραμμα 1.4. Η βενζίνη δεν έχει ένα σταθερό σημείο ζέσεως, αλλά ένα εύρος βρασμού, ενώ αντίθετα, η EtOH παρουσιάζει ένα σταθερό σημείο βρασμού στους 77 °C. Οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της αιθανόλης και των μορίων της βενζίνης (με σημεία βρασμού από 30-120°C), π.χ των ολεφινών και των αρωματικών υδρογονανθράκων, είναι ισχυρές. Οι ισχυρές αυτές διαμοριακές δυνάμεις είναι δεσμοί υδρογόνου και ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, μεταξύ της υδροξυλομάδας της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων της βενζίνης (μικρού μοριακού βάρους). Έτσι η καμπύλη απόσταξης μετατοπίζεται (δεξιά), εμφανίζοντας πλατώ κοντά στους 70 °C. Τα μόρια της αιθανόλης έρχονται κοντά με τα μόρια των συστατικών της βενζίνης και συναποστάζουν σε κοντινή θερμοκρασία με την θερμοκρασία βρασμού της αιθανόλης σε σταθερή αναλογία (αζεότροπο). Η καμπύλη απόσταξης εμφανίζει πλατώ έως ότου αποστάξει η αιθανόλη και τα μόρια που αλληλεπιδρούν με αυτήν, αφήνοντας ανεπηρέστο το κλάσμα ουράς της καμπύλης.

Ανάλογες παρατηρήσεις δόθηκαν στην εργασία της ομάδας του P. Rosca σε βενζίνη (40% FCC- 40% Reformate- 20% Isomate) προστέθηκαν 2, 4, 6, 7, 10% V/V αλκοόλες (MeOH: Μεθανόλη, EtOH, ισο-προπανόλη (i-Propanol), τριτοταγής βουτανόλη (t- Butanol), και ισο-βουτανόλη (i- Butanol)) και σημειώθηκε ότι αυξάνοντας το σημείο βρασμού της αλκοόλης αυξάνεται και η αζεοτροπική περιοχή, π.χ για την MeOH (ΣΖ: 64,07°C), η αζεοτροπική περιοχή ήταν 0-35 (% V/V ανάκτηση), ενώ για την i- Butanol (ΣΖ: 107,7°C) ήταν 0-60 (κ.ο% V/V ανάκτηση). Η περιοχή του αζεότροπου επηρεάζει την μεταβατική περιοχή, πιο γρήγορο ζέσταμα, ομαλότερη οδήγηση, εξοικονομώντας καύσιμο και έχοντας καλή απόδοση κινητήρα. Στην ίδια εργασία επισημάνθηκε η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην ανάκτηση των 50 ml (T50) συναρτήσει της προσθήκης αλκοόλης και το κατά πόσο επηρεάζει το προφίλ της καμπύλης απόσταξης. Για την περίπτωση προσθήκης αιθανόλης και μεθανόλης το T50 ήταν εκτός της αζεοτροπικής περιοχής, και εντός της μεταβατικής περιοχής. Στις υπόλοιπες αλκοόλες συνέβη το αντίθετο, δείχνοντας μικρότερη μείωση του T50 μέχρι 6% V/V προσθήκης αλκοόλης, ομαλότερη πτώση της καμπύλης, μετά από 6% V/V προσθήκης η πτώση ήταν έντονη. Επίσης το T10 ήταν σε όλες τις περιπτώσεις στην αζεοτροπική περιοχή, ενώ το T90 επηρεάστηκε έντονα από την ποσότητα της αλκοόλης και το σημείο ζέσεως της. Οι ισχυρισμοί επιβεβαιώθηκαν από τον δείκτη οδηγησιμότητας, που εξαρτάται από την ποσότητα της αλκοόλης και το ποσοστό του οξυγόνου στο πρόσθετο, και από τον δείκτη ατμόφραξης (VLI), προτείνοντας την χρήση μεγαλύτερου σημείου ζέσεως αλκοόλες, με εξαίρεση την αιθανόλη για τις χειμερινές βενζίνες. (Rosca P., 2006)

Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα του Παραρτήματος Α της παρούσας εργασίας, το μεσαίο κλάσμα της καμπύλης απόσταξης και ένα μεγάλο μέρος του μετωπικού κλάσματος (όχι τόσο το IBP) επηρεάζεται από την παρουσία της αιθανόλης και την δημιουργία αζεότροπου, έχοντας συμφωνία με την εργασία του (Rosca P., 2006) το κλάσμα ουράς μένει ανεπηρέαστο ακόμα και μετά 10% V/V EtOH, δίνοντας σχεδόν σταθερή τιμή για το E150, χωρίς να αλλάζει το T90 (Διαγράμματα 1.11, 1.20, 1.25 - Παραρτήματος Γ) .

Όπως παρουσιάστηκε από την CONCAWE Fuels and Emissions Management Group (CONCAWE, 1999) η εμφάνιση του αζεότροπου ήταν εμφανής μέχρι την προσθήκη 10% EtOH. Παρατηρήθηκε λοιπόν γραμμική αύξηση στην ανάκτηση στους 70 °C μετά την προσθήκη 5% EtOH που συνεχίστηκε με μειωμένο ρυθμό μέχρι 10%. Εξετάστηκε ακόμη η μεταβολή της ανάκτησης στους 100 °C, όπου η διασπορά των τιμών ήταν μικρότερη. Το

αζεότροπο που σχηματίζεται ανάμεσα EtOH/βενζίνη αποστάζει στο εύρος 60-70 °C. Έτσι το E70 στο μίγμα αιθανόλης (7% V/V)- βενζίνης θα παρουσιάζει διαφορά συγκριτικά E100 και E150. Όταν το ποσοστό της αιθανόλης αυξήθηκε πάνω από 10 % V/V, οι δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια της αιθανόλης ήταν ισχυροί με αποτέλεσμα να παραμένουν τα μόρια της αιθανόλης στην υγρή φάση σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 70 °C. Καθώς όμως η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από 70 °C τα μόρια της αιθανόλης θα αναγκαστούν να αναμιχθούν με το καύσιμο επηρεάζοντας έτσι τον δείκτη E100.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η εμφάνιση αζεότροπου με την αύξηση της περιεκτικότητας της βενζίνης σε αρωματικά και ολεφίνες (Silva, 2005). Οι ολεφίνες, λόγω του διπλού δεσμού στο μόριό τους, εμφανίζουν υψηλότερη πολικότητα από τις παραφίνες, με αποτέλεσμα την αύξηση της ισχύος του δεσμού υδρογόνου μεταξύ του υδρογονάνθρακα και της αιθανόλης. Επιπλέον, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες περιέχουν διπλούς δεσμούς (υψηλής πολικότητας- φαινόμενο συντονισμού), αλληλεπιδρώντας ισχυρά με τα άτομα οξυγόνου του καρβοξυλίου της αιθανόλης.

Μελετώντας τα διαγράμματα του Παραρτήματος Α, επαληθεύονται οι εκτιμήσεις της βιβλιογραφίας, όσον αφορά τον συσχετισμό της περιεκτικότητας της βενζίνης στα συστατικά της και την EtOH. Είναι εμφανές ότι οι βενζίνες B1, B2, B4, περιεκτικότητας σε Reformate: 40 %, 50%, 35% V/V αντίστοιχα, εμφάνισαν με την αύξηση της συγκέντρωσης αιθανόλης στο τελικό μίγμα μεγαλύτερη απόκλιση συγκριτικά με τις βενζίνες με υψηλό ποσοστό Isomate, εμφανίζοντας εντονότερα τον σχηματισμό αζεότροπου. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του Reformate ήταν έντονος ο σχηματισμός του αζεότροπου. Από την άλλη μεριά, οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών με περιεκτικότητα 30 – 40 % Isomate, παρατηρήθηκε ότι δεν εμφανίσαν μεγάλη απόκλιση από τις βενζίνες βάσης. Το υψηλό ποσοστό κλάσματος Isomate, αποτελείται από πτητικούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες, μειώνοντας έτσι την περιεκτικότητα του τελικού καυσίμου σε αρωματικά και ολεφίνες, μειώνοντας ακολούθως την αλληλεπίδραση με την EtOH. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι βενζίνες B3 (50% V/V FCC) και B2 (50% V/V Reformate). Οι ισχυροί δεσμοί ανάμεσα στην EtOH και στους πολικούς υδρογονάνθρακες, επηρέασαν με παρόμοιο τρόπο τα χαρακτηριστικά της απόσταξης. Η ίδια τάση καταγράφεται και από τον δείκτη οδηγισιμότητας (DI) συναρτήσει της περιεκτικότητας σε οξυγόνο (% m/m O). Ο δείκτης οδηγισιμότητας, σύμφωνα με την Εξίσωση 1.3, επηρεάζεται από την θερμοκρασία ανάκτησης των 10%, 50% και 90%. Στα Διαγράμματα 1.5, 1.6 παρατηρήθηκε η πτώση του λόγω της αύξησης της πτητικότητας μετά την προσθήκη αιθανόλης στους δυο τύπους βενζινών B2 και B6.

Για τα Διαγράμματα B1–B7 γίνεται η μελέτη της οδηγισιμότητας με την περιεκτικότητα σε O % m/m της τελικής βενζίνης, μετά την προσθήκη ETOH, ETBE, ή και τα δυο μαζί.

Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο για κάθε δείγμα δίνεται από τον μαθηματικό τύπο:

$$O\% \text{ m/m} = \frac{(x_{EtOH} \cdot y_{O-EtOH} \cdot \rho_{EtOH}) + (x_{ETBE} \cdot y_{O-ETBE} \cdot \rho_{ETBE})}{x_{Benzine} \cdot \rho_{Benzine} + x_{EtOH} \cdot \rho_{EtOH} + x_{ETBE} \cdot \rho_{ETBE}} \times 100 \quad (\text{Εξίσωση 1. 6})$$

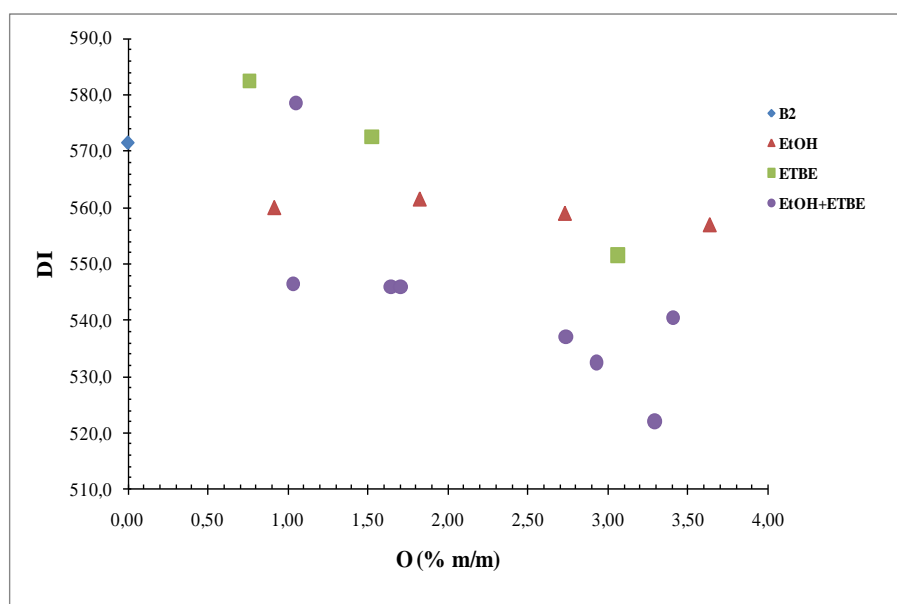
όπου: $x_{Benzine}$, x_{EtOH} , x_{ETBE} είναι οι περιεκτικότητες του μίγματος σε βενζίνη βάσης, EtOH και ETBE αντίστοιχα. y_{O-EtOH} , y_{O-ETBE} είναι οι περιεκτικότητες σε οξυγόνο για τα συστατικά EtOH και ETBE αντίστοιχα. $\rho_{Benzine}$, ρ_{EtOH} , ρ_{ETBE} είναι οι πυκνότητες των βενζινών βάσης, της αιθανόλης και του ETBE αντίστοιχα στους 15 °C.

Οι πυκνότητες των οξυγονούχων συστατικών είναι $\rho_{EtOH} = 793.1 \text{ kg/m}^3$ και $\rho_{ETBE} = 747.7 \text{ kg/m}^3$ (Πίνακας 1.4).

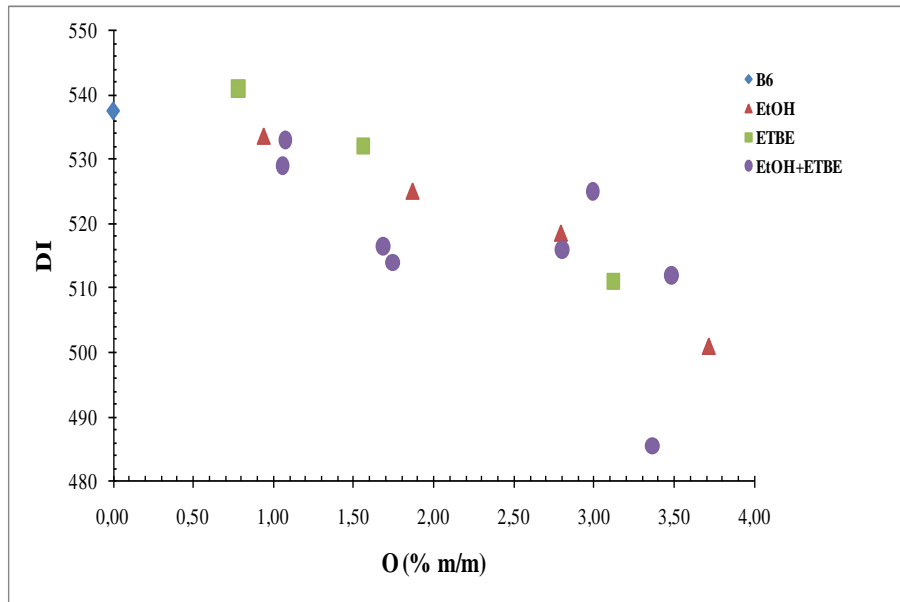
Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο σε κάθε δείγμα έγινε υπολογιστικά, με βάση την Εξίσωση 1.6, αλλά ελέγχθηκε και μέσω της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης με τη συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας PetroSpec GS-1000, βαθμονομημένη για εμπορικά δείγματα βενζινών.

Όπως είναι λογικό, η αύξηση της περιεκτικότητας της αιθανόλης στο μίγμα, οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης του ολικού οξυγόνου. Η αύξηση του οξυγόνου στο μίγμα μειώνει, όπως φαίνεται μέσω των διαγραμμάτων (Παράρτημα Β) τον Δείκτη Οδηγησιμότητας, αφού αυξάνεται η πτητικότητα του δείγματος. Οι μικρότερες τιμές παρατηρήθηκαν στις βενζίνες με υψηλή συγκέντρωση σε Isomerate (π.χ Β5, Β6). Απλά σε τόσο χαμηλούς δείκτες οδηγησιμότητας (π.χ Β5 έφτασε στους 510°C), υπάρχει ο κίνδυνος ατμόφραξης.

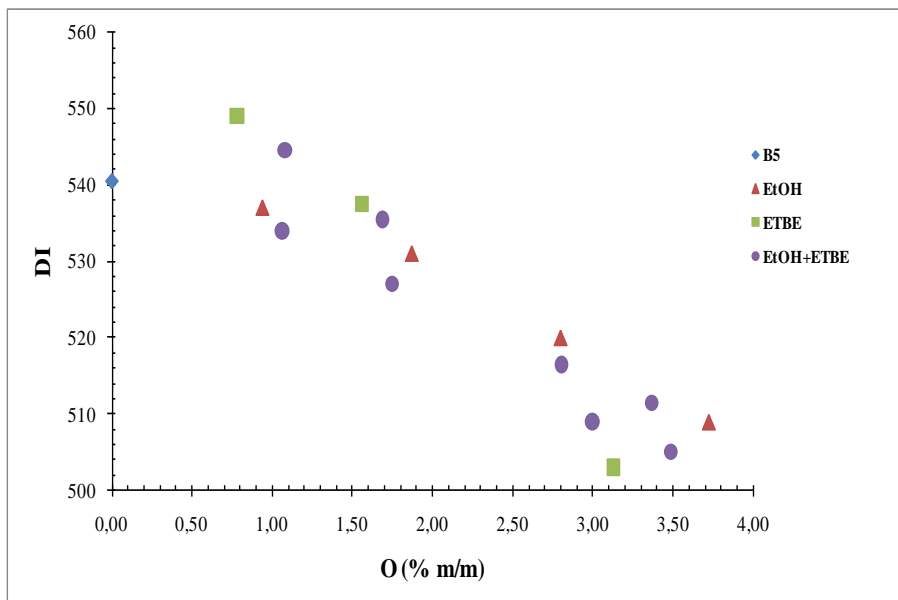
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης της πτητικότητας μέσω της καμπυλης απόσταξης ολοκληρώνονται με την ανάλυση των δεικτών E70, E100 και E150 για τις βενζίνες με την προσθήκη αιθανόλης (Διαγράμματα Παραρτήματος Γ). Η αύξηση της περιεκτικότητας της αιθανόλης αυξάνει το μέσο κλάσμα πτητικότητας και προκαλεί μεταβολή των τιμών E70, E100 και E150. Πιο αναλυτικά, οι τιμές E70, E100 και E150 μεταβάλλονται σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.9).



Διάγραμμα 1.5: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 Διάγραμμα B2, του Παραρτήματος Β



Διάγραμμα 1.6: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B6 (Διάγραμμα B6, του Παραρτήματος Β)



Διάγραμμα 1.7: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα B5, του Παραρτήματος Β)

Πίνακας 1.9: Μεταβολή (διαφορά σε %) του ποσοστού % V/V ανάκτησης των τιμών E70, E100 και E150 των βενζινών.

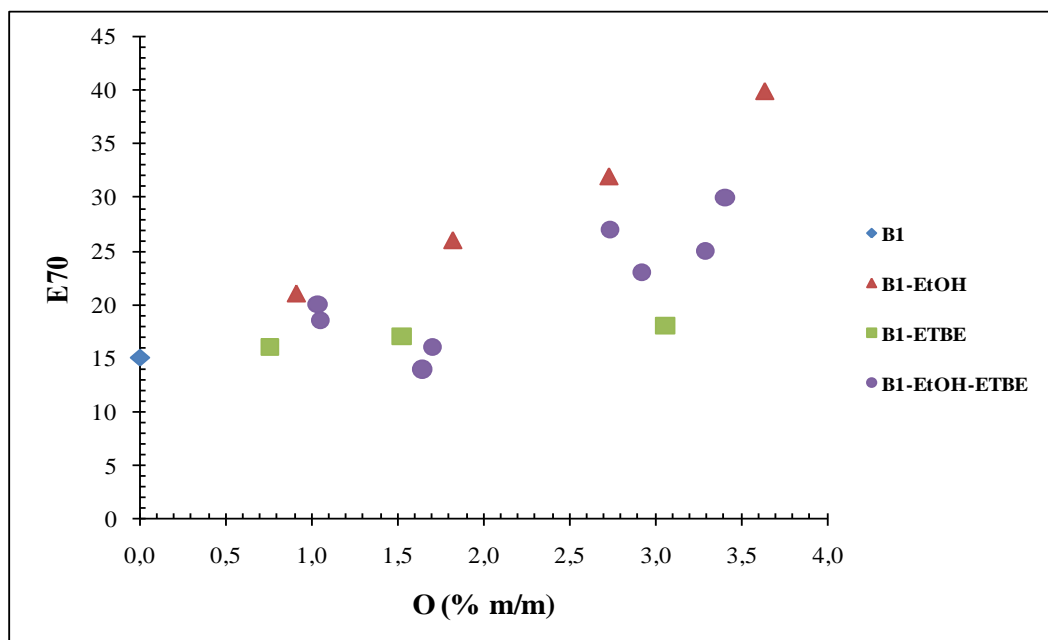
Βενζίνη	E70	E100	E150
97.5% V/V Βενζίνη Βάσης + 2.5% V/V EtOH	3 – 12	0 – 2	0 – 4
95% V/V Βενζίνη Βάσης + 5% V/V EtOH	9 – 28	0 – 6	0 – 3
92.5% V/V Βενζίνη Βάσης + 7.5% V/V EtOH	13 – 23	1 – 5	0.5 – 4
90% V/V Βενζίνη Βάσης + 10% V/V EtOH	17.5 – 25	1 – 5	0 – 4
95 % V/V Βενζίνη Βάσης + 5 % V/V ETBE	1 - 7	0 – 8	0 – 4
90 % V/V Βενζίνη Βάσης + 10 % V/V ETBE	2 – 5.5	3 – 18	0 – 6
80% V/V. Βενζίνη Βάσης + 20 % V/V ETBE	1 – 11	6 – 16	0.5 – 6
92% V/V. Βενζίνη Βάσης + 2 % V/V EtOH + 6 % V/V ETBE	1 – 6	1 – 7.5	0 – 3
93% V/V Βενζίνη Βάσης + 3 % V/V EtOH + 4 % V/V ETBE	1 – 15	2 – 11	0 – 3
84% V/V Βενζίνη Βάσης + 4 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE	8 – 15	6 – 17	0 – 3.5
86% V/V Βενζίνη Βάσης + 6 % V/V EtOH + 8κ.ο% V/V ETBE	11 – 23	6 – 12	1.5 – 4
94.5 % V/V. Βενζίνη Βάσης + 1 % V/V EtOH + 4.5κ.ο% V/V ETBE	0 – 8	1 – 5	0 – 3
96% V/V Βενζίνη Βάσης + 2 % V/V EtOH + 2 % V/V ETBE	2 – 11	1 – 7	0 – 2.5
85% V/V Βενζίνη Βάσης + 3 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE	2.5 – 15	3.5 – 11	1 – 4.5
89% V/V Βενζίνη Βάσης + 5 % V/V EtOH + 6 % V/V ETBE	9 – 19	4.5 – 10	0 – 4

Η τιμή του δείκτη E70 επηρεάζεται από την προσθήκη της αιθανόλης και την σύσταση της βενζίνης, λόγω της αλληλεπίδρασης της αιθανόλης με τα συστατικά της βενζίνης βάσης. Για δεδομένη ποσότητα αιθανόλης, η μεγαλύτερη μεταβολή σημειώνεται στις βενζίνες με υψηλά ποσοστά αρωματικών και ολεφινικών, πολυκλών δηλαδή υδρογονανθράκων (π.χ βενζίνη B1). (Διαγράμματα 1.8, 1.9)

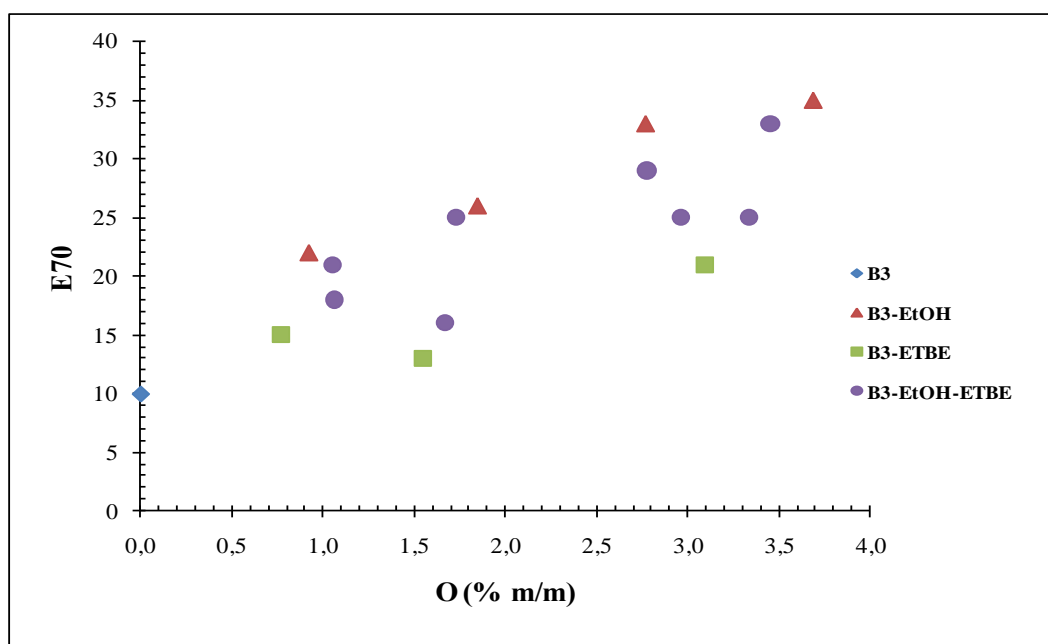
Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα για την βενζίνη B1 (40% Reformate, 40% FCC, 20% Isomerase), η αύξηση της ποσότητας αιθανόλης οδηγεί σε αύξηση της τιμής E70 σε όλα τα δυαδικά μίγματα βενζινών. Η προσθήκη και η αύξηση της ποσότητας αιθανόλης στο μίγμα της βενζίνης αυξάνει την πτητικότητα του μέσου κλάσματος. Η τιμή E100 επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό, με αποτέλεσμα να θεωρείται πως η EtOH δεν επηρεάζει το μέσο κλάσμα της βενζίνης. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με το προφίλ της καμπύλης απόσταξης και την τιμή του δείκτη DI. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αιθανόλης και βαρύτερων υδρογονανθράκων της βενζίνης δεν είναι ισχυρές, σε σύγκριση με τους ελαφρύτερους υδρογονανθράκες. Στους 100 °C αναμένεται να έχει εξατμισθεί πλήρως η EtOH από το δείγμα, για αυτό άλλωστε επηρεάζεται λιγότερο, όπου οι όγκοι ανάκτησης κυμάνθηκαν γύρω από μια μέση τιμή. (Διάγραμμα 1.10)

Στην περίπτωση των πτητικών βενζινών (B5, B6, B7) παρατηρήθηκε η ίδια τάση (όμως με μικρότερη μεταβολή του E100). Τέλος, ο δείκτης E150 παραμένει πρακτικά αμετάβλητος, οπότε και θεωρείται πως η προσθήκη αιθανόλης δεν επηρεάζει το κλάσμα ουράς. Η προσθήκη αιθανόλης ακόμη και στην μικρή συγκέντρωση 2.5% V/V βοήθησε τις

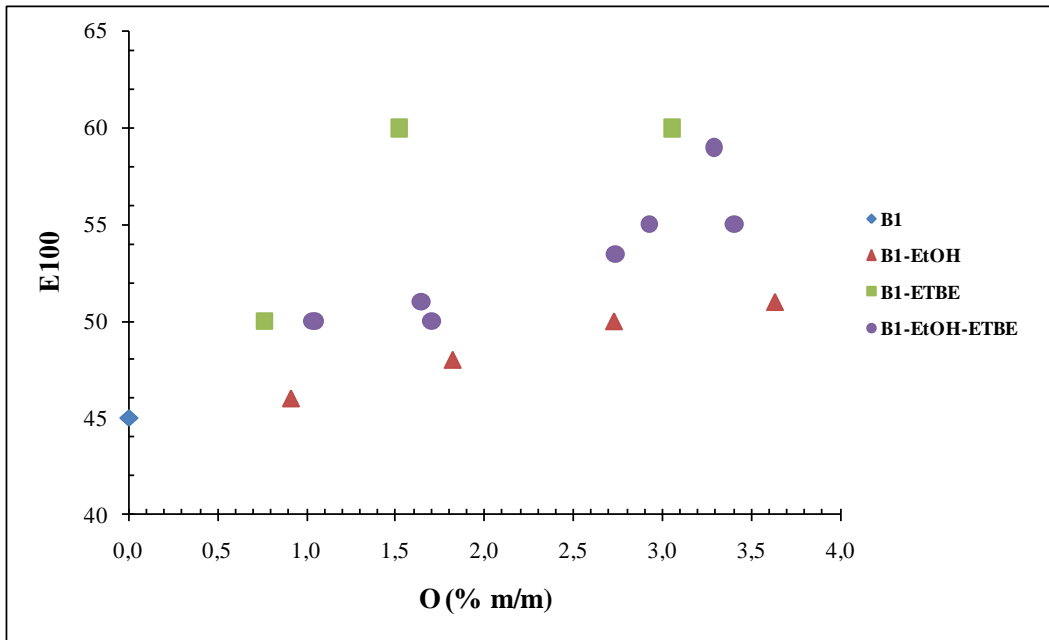
βενζίνες B1, B3 να ικανοποιούν το αποδεκτό εύρος σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN228:2012 για τον δείκτη E70, το B2 χρειάστηκε 7.5% V/V EtOH για να δώσει τιμές σύμφωνες με την προδιαγραφή. Η προσθήκη 2.5% V/V EtOH έδωσε στις βενζίνες B1, B2, B3 αποδεκτές τιμές για τον δείκτη E100. Όλες οι βενζίνες ήταν αποδεκτές για τον δείκτη E150. Φυσικά τα δείγματα με προσθήκη μεγαλύτερη από 5% V/V EtOH, ξεπερνούν την περιεκτικότητα σε οξυγόνο- 2.7% V/V, στο 10 % V/V EtOH όλα τα δείγματα ήταν σύμφωνα με το EN228:2012 με μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο- 3.7% V/V, με εξαίρεση τις βενζίνες B1, B3 όπου πληρούν το όριο μετά την προσθήκη 7.5 % V/V EtOH.



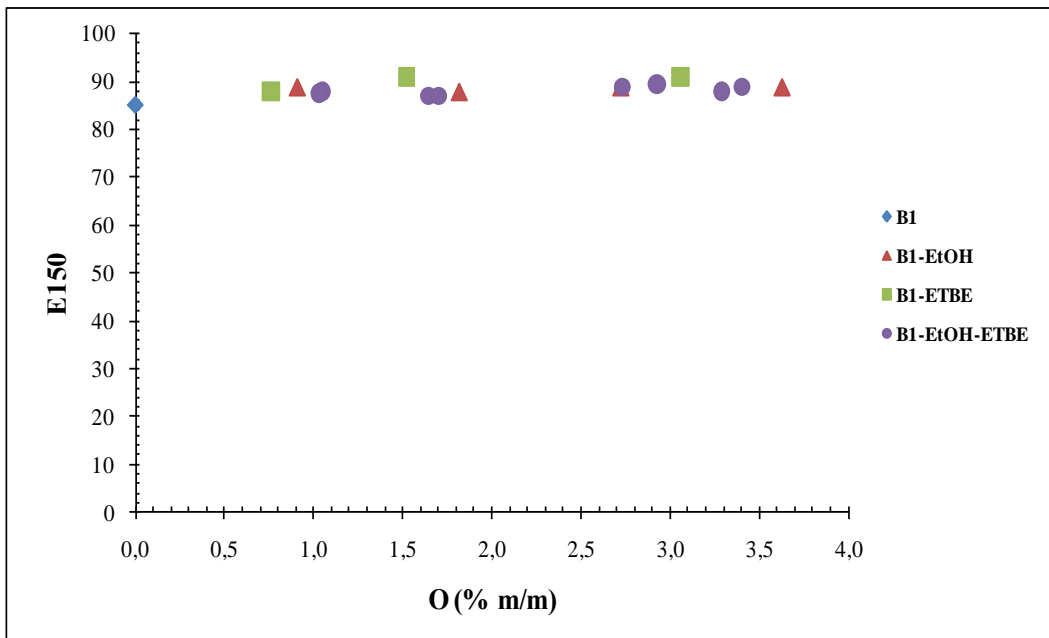
Διάγραμμα 1.8: Μεταβολή του Δείκτη E70 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Γ1, του Παραρτήματος Γ)



Διάγραμμα 1.9: Μεταβολή του Δείκτη E70 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3 (Διάγραμμα Γ7, του Παραρτήματος Γ)



Διάγραμμα 1.10: Μεταβολή του Δείκτη E100 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Γ2, του Παραρτήματος Γ)



Διάγραμμα 1.11: Μεταβολή του Δείκτη E150 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Γ3, του Παραρτήματος Γ)

Ανάλογα συμπεράσματα έχουν δημοσιευτεί από την ομάδα των Zlata Muzikova et al., οι οποίοι εξέτασαν βενζίνες μετά την προσθήκη 5% και 10% V/V EtOH. Παρατήρησαν λοιπόν ότι ο σχηματισμός αζεότροπου ήταν πιο έντονος στο 10% V/V προσθήκης αιθανόλης. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη 10% V/V EtOH επηρέασε σημαντικά το αρχικό τμήμα της καμπύλης, συγκεκριμένα την περιοχή των 50 °C – 70 °C σχηματίζοντας το αζεοτροπικό πλατώ (azeotropic plateau). Όπως διαπιστώθηκε στα πειράματα των ερευνητών, η σύσταση της βενζίνης ήταν σημαντική. Η αύξηση της συγκέντρωσης των κορεσμένων συστατικών στο μίγμα βενζίνης με 5% V/V EtOH, οδήγησε σε μεγαλύτερη αύξηση της τάσης ατμών. Αυτή η συμπεριφορά θα πρέπει να υπολογιστεί από το διυλιστήριο, αφού η τάση της

πετρελαϊκής βιομηχανίας είναι η μείωση του ποσοστού των αλκενίων και των αρωματικών υδρογονανθράκων στην βενζίνη. Ο δείκτης E70 αυξήθηκε από περίπου 5% έως περίπου 10% για προσθήκη αιθανόλης έως 10% V/V. (Mužíková Z., 2009)

Όμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και από την ομάδα Eliana Weber de Menezes et al. που εξέτασαν δυο τύπους βενζινών με διαφορετικό ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων (38,5% και 26,9% V/V αντίστοιχα). Οι μετρήσεις έδειξαν τον σχηματισμό του αζεότροπου σε δυο συγκεντρώσεις 4% και 7% EtOH, με εντονότερο σχηματισμό στην περίπτωση της υψηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά βενζίνης. Μετά την ανάκτηση του 55% V/V καυσίμου, δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά με την καμπύλη απόσταξης του 'καθαρού' καυσίμου, ακολουθώντας όμοια κλίση, αφού όλη η αιθανόλη είχε ήδη αποστάξει στους περίπου 90 °C. Στη Βραζιλία η προσθήκη άνυδρης αιθανόλης δεν περιορίζεται από τη μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο όπως συμβαίνει στις ευρωπαϊκές βενζίνες (2.7% m/m O), αλλά από μια μέγιστη ογκομετρική περιεκτικότητα 20±1% V/V Το ογκομετρικό ποσοστό στις βενζίνες της Βραζιλίας ποικίλλει, ανάλογα την εποχή και τον τύπο της καλλιέργειας για την παραγωγή της αιθανόλης. Φυσικά, ποσοστά που ξεπερνούν το 30% V/V αιθανόλης στο καύσιμο απαιτούν την τροποποίηση του κινητήρα. Η βενζίνη με το υψηλότερο ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων έδωσε την μεγαλύτερη ανάκτηση καυσίμου, αφήνοντας ελάχιστο υπόλειμμα (Menezes, 2006). Ξανά, η προσθήκη της αιθανόλης πάνω από 10% V/V οδηγεί σε ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια της αιθανόλης, διαχωρίζεται από την βενζίνη, σχηματίζοντας ξεχωριστή φάση.

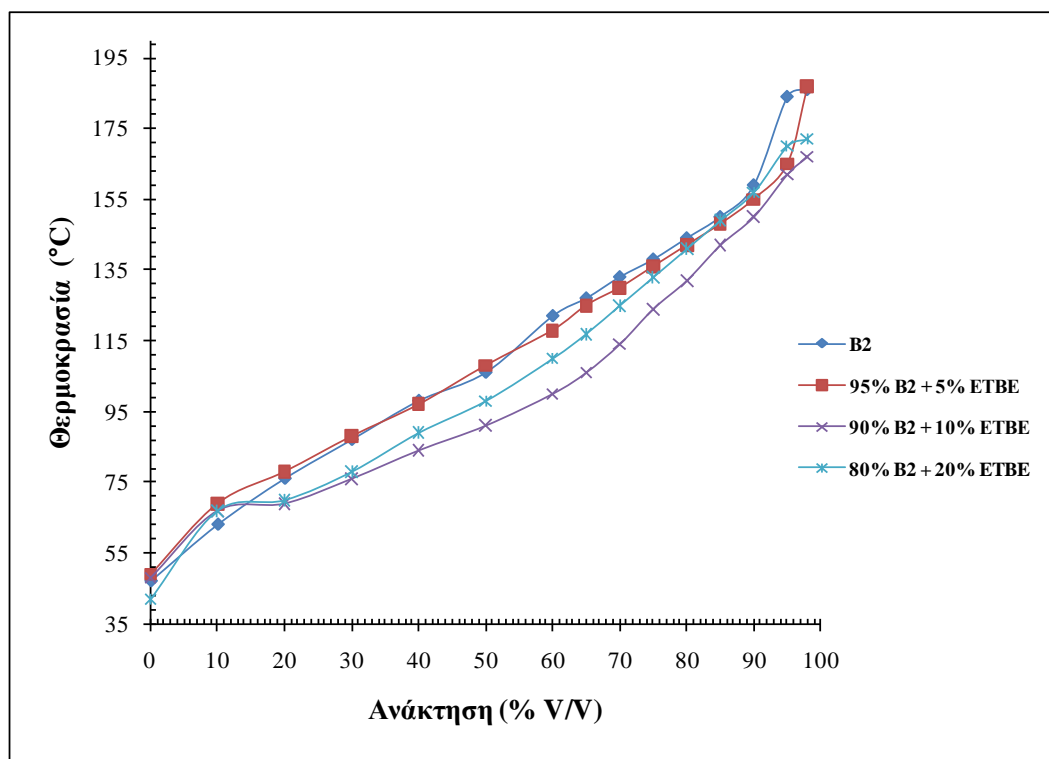
Η αύξηση της πτητικότητας με ταυτόχρονη προσθήκη από 2,5% έως 10% V/V EtOH επαληθεύεται μέσω του δείκτη DI των δυαδικών μιγμάτων, όπου και παρατηρείται έντονη μείωση της τιμής του δείκτη λόγω της αυξημένης πτητικότητας των δειγμάτων. Σε δυο τύπους βενζινών, με πολλούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (περίπου 33% V/V) και ισοπαραφίνες (περίπου 48% V/V) και ακόμη μια βενζίνη (δεύτερη), με μεγάλο ποσοστό ισοπαραφινών (περίπου 57% V/V) και ναφθενίων (περίπου 17% V/V), προστέθηκαν οξυγονούχα πρόσθετα (MTBE, ETBE, EtOH) και μη (οξυγονούχα πρόσθετα (ισοοκτάνιο, τολουόλιο)). Μέσα από τα προφίλ των καμπύλων απόσταξης παρατηρήθηκε ότι η βενζίνη βάσης με το μεγαλύτερο ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων παρουσίασε χαμηλότερη θερμοκρασία για την ανάκτηση του 10%, συγκριτικά με την βενζίνη με υψηλό ποσοστό ισοπαραφινών όπου το T10 και το T90 ήταν αρκετά ομοιόμορφα σύμφωνα με την γραμμικότητα του προφίλ απόσταξης της βενζίνης βάσης. Η προσθήκη της αιθανόλης άλλαξε σημαντικά το προφίλ απόσταξης των συνθετικών βενζινών μέσω του σχηματισμού αζεότροπου, κάτι που δεν εμφανίστηκε στην προσθήκη των αιθέρων (MTBE, ETBE), έχοντας ελάχιστη απόκλιση από την σιγμοειδή μορφή της βενζίνης βάσης και καθόλου διαφορά μετά την προσθήκη των μη-οξυγονούχων προσθέτων. (Silva, 2005).

Επίσης η ομάδα του (Andersen V.F., 2010), εξέτασε μίγματα βενζίνης με 5-85% V/V αλκοόλες (μεθανόλη (MeOH), αιθανόλη (EtOH), 1- προπανόλη (1-propanol), 2-προπανόλη (2-propanol), 1- βουτανόλη (1-butanol), 2-βουτανόλη (2-butanol), ισο-βουτανόλη (i-butanol), τριτοταγής (tert-) βουτανόλη (t-butanol)) και κατέληξε στο συμπέρασμα, ότι μίγμα δυο αλκοολών στη βενζίνη - 10% MeOH και 10% 1-butanol, που συνδυάζει δυο παραμέτρους: πολικότητα και πτητικότητα, ήταν περισσότερο αποτελεσματικό. Η MeOH είναι αρκετά πτητική και πολική ενώ 1-butanol είναι ελάχιστα πτητική αλκοόλη και λιγότερο πολική. Όπως φάνηκε, μετά την προσθήκη του συνδυασμού οξυγονούχων προσθέτων η καμπύλη απόσταξης απείχε ελάχιστα από το προφίλ της βενζίνης βάσης, έχοντας σαφώς καλύτερη μορφή συγκριτικά με την προσθήκη μεγάλης συγκέντρωσης καθαρής αλκοόλης - 20% V/V MeOH, ώστε να επιτευχθεί το ίδιο ποσοστό προσθήκης οξυγόνου. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι στα πρώτα βήματα της απόσταξης, το αζεότροπο σχηματίζεται από την μεθανόλη, μέχρι εκεί η καμπύλη μοιάζει με την καμπύλη M20. Αφού

φύγει όλη η MeOH, σχηματίζεται νέο αζεότροπο (1-butanol) επηρεάζοντας έτσι το υπόλοιπο της καμπύλης απόσταξης. Η ομάδα προτείνει τον συνδυασμό 10% EtOH- 10% 1-butanol για τους ίδιους λόγους. Η εναλλακτική πρόταση των δυο προσθέτων ίσως θα μπορέσει να αξιοποιηθεί στο μέλλον, αφού θα απαιτηθεί αντικατάσταση μεγαλύτερου μέρους των ορυκτών καυσίμων, έτσι αποφεύγεται η καθαρή χρήση 20% EtOH. (Andersen V.F., 2010), (Petre, 2008)

- **Δυαδικό μίγμα Βενζίνης/ ETBE**

Ο ETBE αναμιγνύεται πλήρως με την βενζίνη- δεν δημιουργούνται οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου βενζίνης – ETBE, δεν αλλάζει έτσι τη μορφή της καμπύλης απόσταξης, συγκριτικά με την προσθήκη της αιθανόλης και τον σχηματισμό του αζεότροπου ελαχίστου που παρατηρήθηκε. Ο ETBE εμφανίζει σημείο ζέσεως στους 72 °C (Πίνακας 1.4). Όπως φαίνεται στο παραπάνω Διάγραμμα 1.12 (Παράρτημα Α) των καμπυλών απόσταξης των βενζινών μετά την προσθήκη ETBE σε ποσοστό 5, 10 και 20 % V/V, οι καμπύλες απόσταξης μετατοπίζονται εμφανίζοντας ‘πλάτωμα’, κυρίως στο 40% και 70% V/V εύρος ανάκτησης, συγκριτικά πάντα με τις καμπύλες των καυσίμων βάσης. Έτσι, αν γίνει μία σύγκριση μεταξύ των δυαδικών μιγμάτων EtOH- βενζίνης και ETBE- βενζίνης η ανάμειξη με EtOH εμφάνισε σημαντική απόκλιση (μεγάλο πλατώ) από την καμπύλη του καύσιμου βάσης, που εστιάζεται στο εύρος από 10-40% ανάκτησης, επηρεάζοντας και το αρχικό σημείο ζέσεως του καυσίμου, ενώ η ανάμειξη με ETBE επηρεάζει κυρίως το εύρος του 40-70% ανάκτησης, όπως φαίνεται στο Παράρτημα Α αφήνοντας ανεπηρέαστο το αρχικό εύρος βρασμού του καυσίμου.



Διάγραμμα 1.12: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B2 (Διάγραμμα A5, του Παραρτήματος Α)

Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο των οξυγονούχων συστατικών διαφοροποιείται, αφού η EtOH περιλαμβάνει 34.9 % m/m O, ενώ ο ETBE 15.7 % m/m O (Menezes, 2006). Η επίδραση του ETBE στην βενζίνη είναι μικρότερη λόγω του μικρού ποσοστού κατά βάρος οξυγόνου αλλά και της στερεοδομής του μορίου του. Το οξυγόνο δεν βρίσκεται στην άκρη

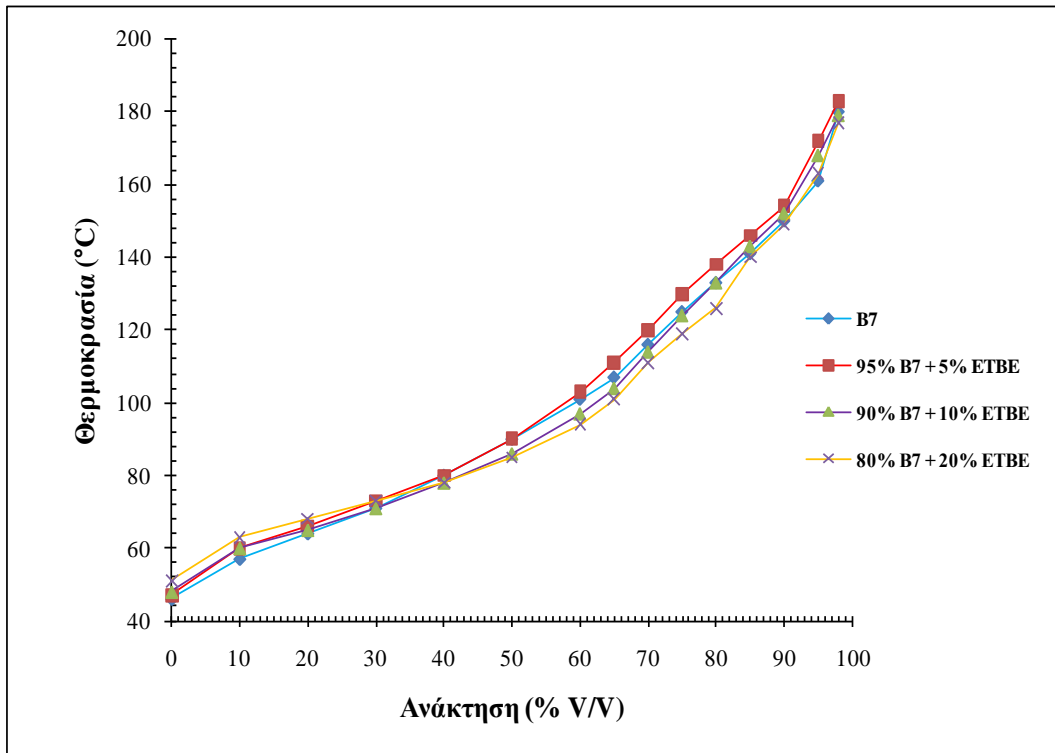
μιας υδροξυλομάδας, αλλά συνδεδεμένο με έναν τριτοταγή άνθρακα που «σφραγίζει» κατά μία έννοια το οξυγόνο και δεν είναι εύκολο να αλληλεπιδράσει με τα μόρια της βενζίνης.

Πρέπει να τονισθεί πως το plateau (πλατώ) - η μείωση της κλίσης των καμπυλών, όπως εμφανίστηκε στην περίπτωση των δυαδικών μιγμάτων Βενζίνη/ ETBE, ελαττώνεται καθώς γίνεται μετάβαση στις πιο πτητικές βενζίνες π.χ B5, B6, B7 (Διαγράμματα 1.13, 1.14).

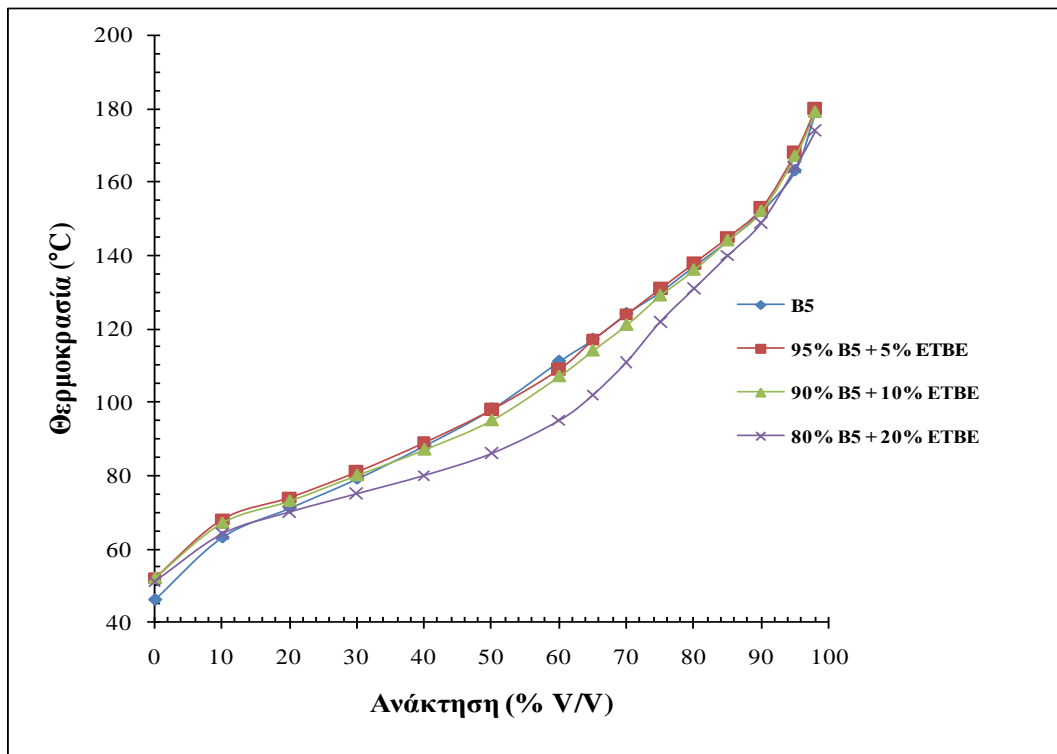
Η ομάδα της Mužíková Z., εξέτασε την προσθήκη 10% V/V ETBE στην βενζίνη και διαπίστωσε την μείωση των θερμοκρασιών ανάκτησης του μεσαίου τμήματος της καμπύλης απόσταξης (40- 70% V/V) με πτώση 6 °C- 10 °C. (Mužíková Z., 2009).

Επίσης, η ομάδα της Eliana Weber de Menezes et al. εξέτασε τα προφίλ των καμπυλών απόσταξης, μετά την προσθήκη 5% V/V και 17% V/V, ETBE σε δύο τύπους βενζινών. Αυτοί παρατήρησαν, όσο αναφορά το προφίλ της καμπύλης απόσταξης, ότι ελάχιστες διαφορές στο αρχικό σημείο βρασμού των μιγμάτων και στο εύρος μέχρι 30% V/V ανάκτησης καυσίμου σημειώθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη του ETBE μείωσε την πτητικότητα των ελαφρύτερων κλασμάτων, κάτι που επιβεβαιώθηκε από την πτώση της τάσης ατμών. Το εύρος 30-80% V/V ανάκτησης καυσίμου επηρεάστηκε αφού σημειώθηκαν μικρότερες θερμοκρασίες ανάκτησης, όσο μεγαλύτερη ήταν η προσθήκη του ETBE. Ακόμη φάνηκε ότι ο ETBE βοηθάει την εξάτμιση των βαρύτερων κλασμάτων της βενζίνης, κάτι που είναι ιδιαίτερος ωφέλιμο για τον κινητήρα. Φυσικά η καμπύλη με την προσθήκη ETBE ακολουθεί το σιγμοειδές της καμπύλης του καυσίμου βάσης. Ακόμη σημείωσαν ότι τόσο η EtOH όσο και ο ETBE βοηθούν στην τέλεια εξάτμιση των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα για την χρήση του ETBE ήταν η μειωμένη τάση ατμών, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs).

Στην εργασία του (Petre, 2008) εξετάστηκαν δυο τύποι βενζινών, όπου προστέθηκαν διάφοροι αιθέρες (μέθυλο-τριτοταγής βουτυλ-αιθέρας (MTBE), αιθύλο-τριτοταγής βουτυλ-αιθέρας (ETBE), τριτοταγής άμυλο μεθυλ-αιθέρας (TAME), τριτοταγής άμυλο αιθυλο-αιθέρας TAEE) και συγκρίθηκε η δράση τους, στόχος ήταν η μείωση των εκπομπών από τα οχήματα, μέσω της αντικατάστασης καυσίμου και μέσω της τελειότερης καύσης με την χρήση οξυγονούχων. Πιο συγκεκριμένα, ο MTBE έδειξε την χειρότερη συμπεριφορά, αφού καταγράφηκε έντονη εξάτμιση σε όλη την καμπύλη απόσταξης, παράγοντας μια πολύ πτητική βενζίνη (oxy-refolmulated gasoline). Από την άλλη μεριά ο ETBE, δεν επηρέασε σχεδόν καθόλου την καμπύλη απόσταξης μέχρι τους 70 °C, δίνοντας την εξάτμιση των υδρογονανθράκων στο υπόλοιπο τμήμα της καμπύλης απόσταξης, ανεξαρτήτως της σύστασης της βενζίνης. Ο TAME δεν ευνόησε τον δείκτη E70, αλλά τον δείκτη E100. Τέλος ο TAEE ευνόησε ελάχιστα τους δείκτες E70, E100, αλλά πολύ περισσότερο τον E150. Επομένως προτείνεται ο ETBE, μιας και οδήγησε στην εξάτμιση των βαρύτερων υδρογονανθράκων, έχει ανανεώσιμο χαρακτήρα και ενισχύει τον αριθμό οκτανίου της βενζίνης. Στην εργασία βρέθηκαν μαθηματικές σχέσεις που προσδιορίζουν τους δείκτες πτητικότητας των βενζινών- RVP, E70, E100, E150. (Petre, 2008) Στη παρούσα εργασία παρατηρήθηκε μέσα από τα Διαγράμματα 1.13, 1.14, πως σε βενζίνη βάσης με υψηλό ποσοστό Isomerase (B7), η προσθήκη 20% ETBE προκάλεσε ελάχιστη αλλαγή της μετωπικής πτητικότητας, ενώ μετά το 40% ανάκτησης (μετά τους 70 °C) παρατηρήθηκε πιο ομαλή απόκλιση από το προφίλ της καμπύλης απόσταξης του καυσίμου βάσης σε σύγκριση με τη βενζίνη B5. Ο ETBE λόγω της δομής του, αλληλεπιδρά με τις ισοπαραφίνες, έχοντας πλήρη ανάμειξη, βοηθώντας την πτητικοποίηση των βαρύτερων κλασμάτων όπως φαίνεται στις B6, B7. (de Menezes E.W., 2006) Μεγαλύτερη αύξηση πτητικότητας παρατηρήθηκε για τις περισσότερο πολικές βενζίνες (B1, B2), αφού οι παραφινικές βενζίνες είχαν πιο ομαλή αλλαγή της καμπύλης (π.χ B6, B7).



Διάγραμμα 1.13: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B7 (Διάγραμμα A20, του Παραρτήματος Α)



Διάγραμμα 1.14: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B5 (Διάγραμμα A14, του Παραρτήματος Α)

Η ομάδα της Z. Muzikova et al. εξέτασε τα οξυγονούχα πρόσθετα σε δυο καύσιμα, αυξάνοντας βαθμιαία την ακορεστότητα και το ποσοστό ισοπαραφινών στη σύσταση των καυσίμων, εξετάζοντας συγχρόνως τις μεταβολές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των

καυσίμων. Κατέληξε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι ο ETBE προκαλεί την μικρότερη απόκλιση από την καμπύλη της βενζίνης βάσης, κυρίως στο μεσαίο τμήμα της καμπύλης, μειωμένη αύξηση της τάσης ατμών συγκριτικά με την προσθήκη της αιθανόλης, επηρεάζοντας ελάχιστα το αρχικό σημείο βρασμού. (Mužiková Z., 2009)

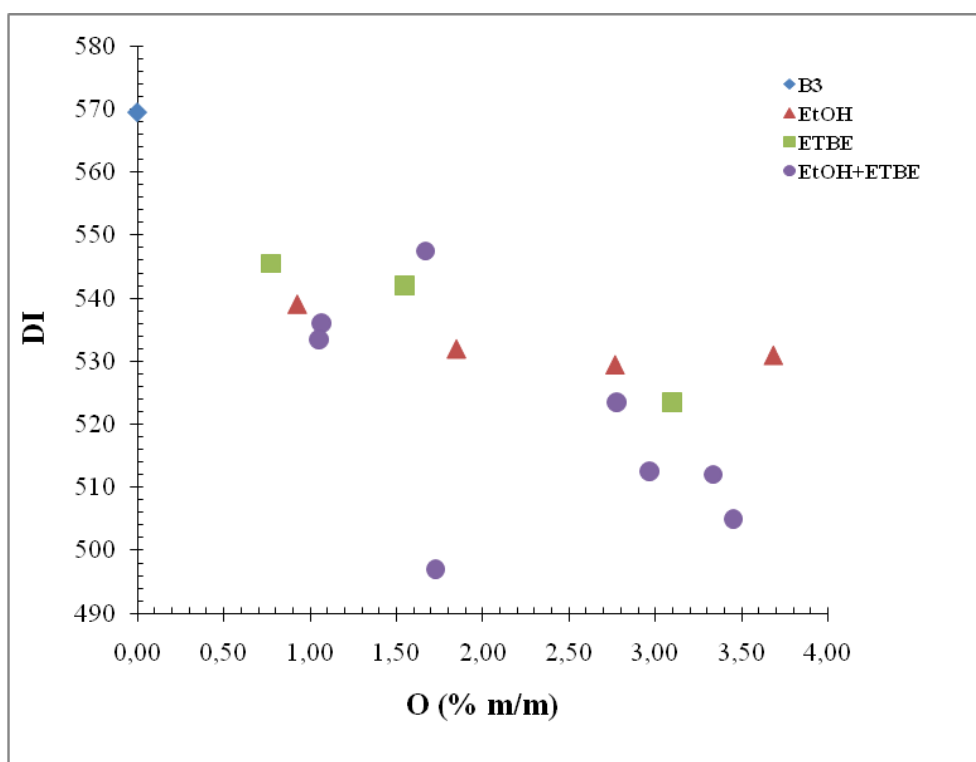
Παρόμοιο αποτέλεσμα διατυπώθηκε και από την ομάδα του da Silva et al., αυτοί υποστήριξαν ότι καύσιμα με υψηλή σύσταση σε ισοπαραφίνες μετά την προσθήκη ETBE παρουσίασαν πιο ομαλή καμπύλη σύμφωνα με την καμπύλη της βάσης - συγκριτικά με τα δυαδικά μίγματα EtOH- βενζίνη, και πιο βελτιωμένα αποτελέσματα συγκριτικά με βενζίνες υψηλής σύστασης σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως επιβεβαιώθηκε και από τις τάσεις ατμών των δυαδικών μιγμάτων και τις αντίστοιχες σταθερές Henry. (da Silva R. C. R., 2006)

Ακόμη βιβλιογραφικά έχει διερευνηθεί η επίδραση των οξυγονούχων βενζινών στην κατανάλωση καυσίμου, μιας και έχουν μειωμένη ενεργειακή πυκνότητα (Gross heating value). Βρέθηκε λοιπόν ότι η κατανάλωση βενζίνης μετά την προσθήκη 20% αιθανόλης αυξάνεται περίπου 7,5% , κάτι που δικαιολογείται και από τις ενθαλπίες καύσης των οξυγονούχων καυσίμων ($\Delta_{\text{com}}H_{\text{ethanol}} = -30 \text{ MJ/Kg}$ και $\Delta_{\text{com}}H_{\text{gasoline}} = -47 \text{ MJ/Kg}$). Στην περίπτωση όμως της προσθήκης ETBE, η κατανάλωση καυσίμου αυξήθηκε σε μικρότερο βαθμό περίπου 5% (Cataluña R., 2008).

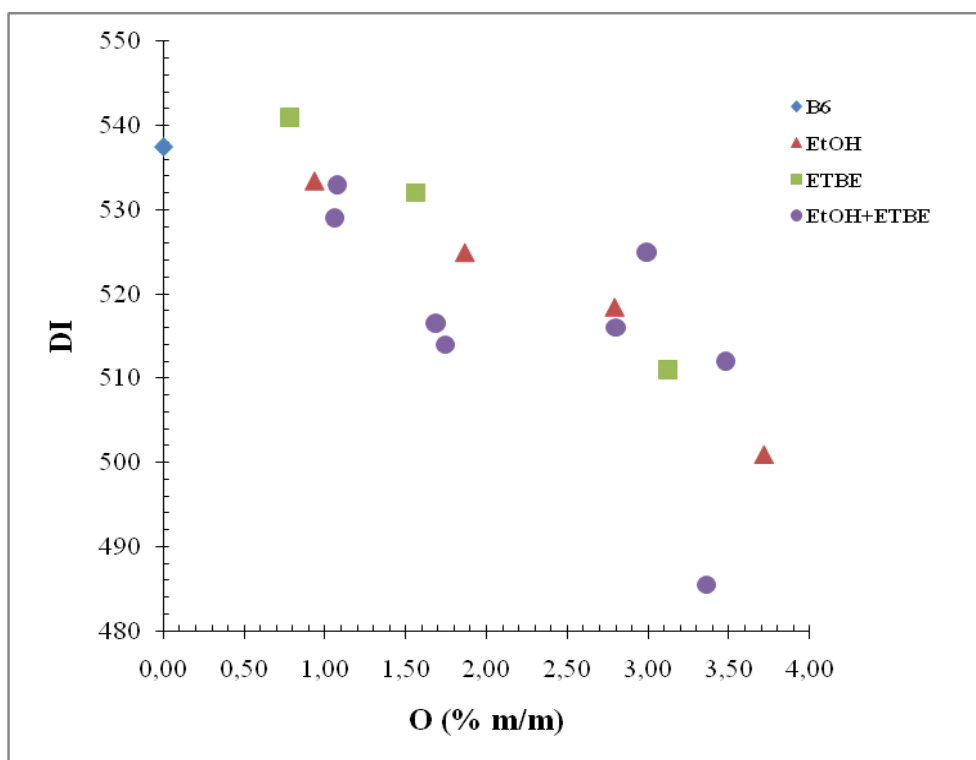
Η μελέτη των καμπυλών απόσταξης των βενζινών βάσης με ETBE συνδυάζεται με τη μελέτη του δείκτη DI των βενζινών αυτών (Εξίσωση 1.3). Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του Παραρτήματος Β, με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE στην βενζίνη, μειώνεται ο δείκτης DI, δηλαδή αυξάνεται η πτητικότητα των βενζινών. Η μείωση του DI είναι λογική, καθώς επηρεάζεται το μεσαίο κλάσμα της απόσταξης. Ο δείκτης DI για την βενζίνη B2 ήταν (571.5 °C) όπου μετά όμως την προσθήκη 20 % V/V ETBE έγινε περίπου 551.5 °C, ενώ η B3 είχε DI (569.5 °C) και μετά την προσθήκη 5% V/V ETBE έγινε περίπου 545.5 °C (Διάγραμμα 1.12). Η πτώση του δείκτη ήταν σημαντική μετά την προσθήκη 20% ETBE, και συγκρίσιμη με την προσθήκη αιθανόλης. (Διαγράμματα 1.15, 1.16) Με βάση τους δείκτες E70, E100 και E150, επαληθεύεται ότι ο ETBE δεν μεταβάλλει αισθητά την μορφή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης. Παρατηρώντας τα διαγράμματα του Παραρτήματος Γ και τον Πίνακα 1.9, η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρήθηκε στον δείκτη E100, που όπως ειπώθηκε ανωτέρω, επηρεάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από τον ETBE σε αντίθεση με την EtOH, ενώ επηρεάζει ελάχιστα έως καθόλου το E150, έχοντας παρόμοια συμπεριφορά με την EtOH.

Ο δείκτης E70 αυξήθηκε μετά την μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του ETBE στην βενζίνη. Η πιο μεγάλη μεταβολή παρατηρήθηκε για την βενζίνη B3. (Διάγραμμα 1.17) Η βενζίνη B3 έχει το μεγαλύτερο ποσοστό κλάσματος από την καταλυτική πυρόλυση- FCC, παρουσιάζοντας υψηλό αρχικό σημείο βρασμού, δίνοντας κλίση στην μορφή της καμπύλης απόσταξης, επηρεάζοντας έτσι το δείκτη E70. Παρατηρήθηκε ακόμη ότι η πτητικότητα των B5, B6 και B7, μετά την σημαντική προσθήκη ETBE, επηρέασε το E70 σε μικρό βαθμό. (Διαγράμματα 1.17, 1.18)

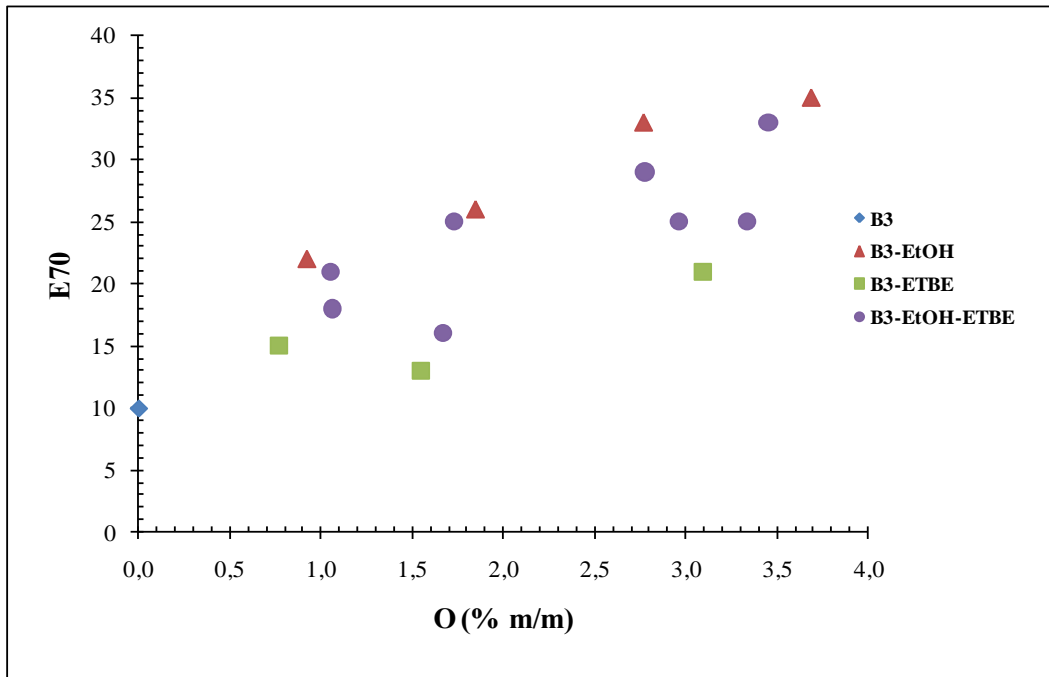
Ο δείκτης E100 επηρεάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από την προσθήκη ETBE συγκριτικά μετά την % V/V προσθήκη EtOH (Πίνακας 1.9). Ο δείκτης E150 παραμένει ανεπηρέαστος, αφού στους 150 °C έχει εξατμιστεί όλος ο ETBE. Ο δείκτης E70 έγινε αποδεκτός μετά την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας από 10% V/V ETBE στην βενζίνη βάσης, κάτι που για τις βενζίνες B1, B4, δεν ήταν εφικτό. Οι δείκτες E100 και E150, έγιναν αποδεκτοί σύμφωνα με το EN 228, μετά την προσθήκη 5 % V/V ETBE. Φυσικά στην τελική αξιολόγηση των δειγμάτων θα πρέπει να υπολογιστεί και ο περιορισμός για το μέγιστο ολικό οξυγόνο (%O) των βενζινών σύμφωνα με το EN228:2012. Η ολική συγκέντρωση σε οξυγόνο έχει μέγιστο όριο το %O: 3.7% V/V επιτρέποντας την προσθήκη 20% V/V ETBE.



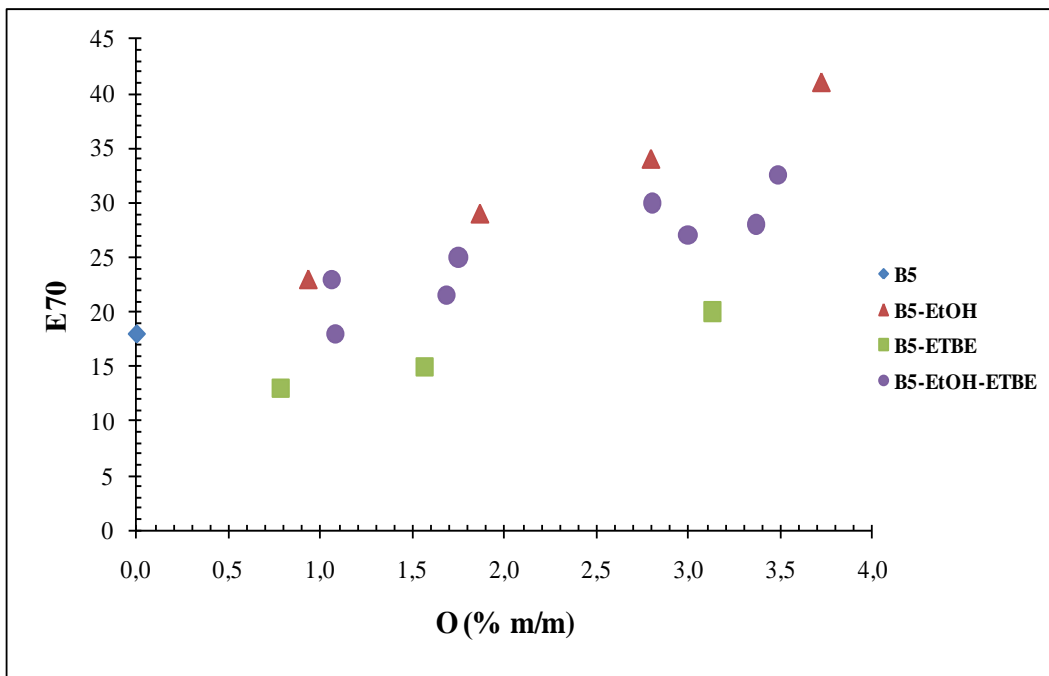
Διάγραμμα 1.15: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3 (Διάγραμμα B3, του Παραρτήματος Β)



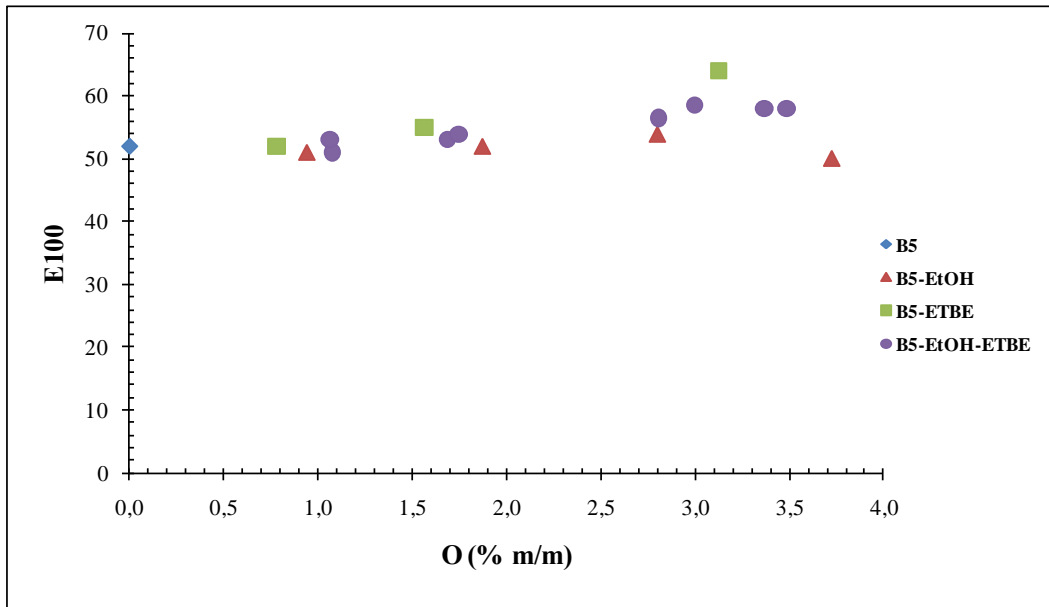
Διάγραμμα 1.16: Μεταβολή του Δείκτη Οδηγησιμότητας με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B6 (Διάγραμμα B6, του Παραρτήματος Β)



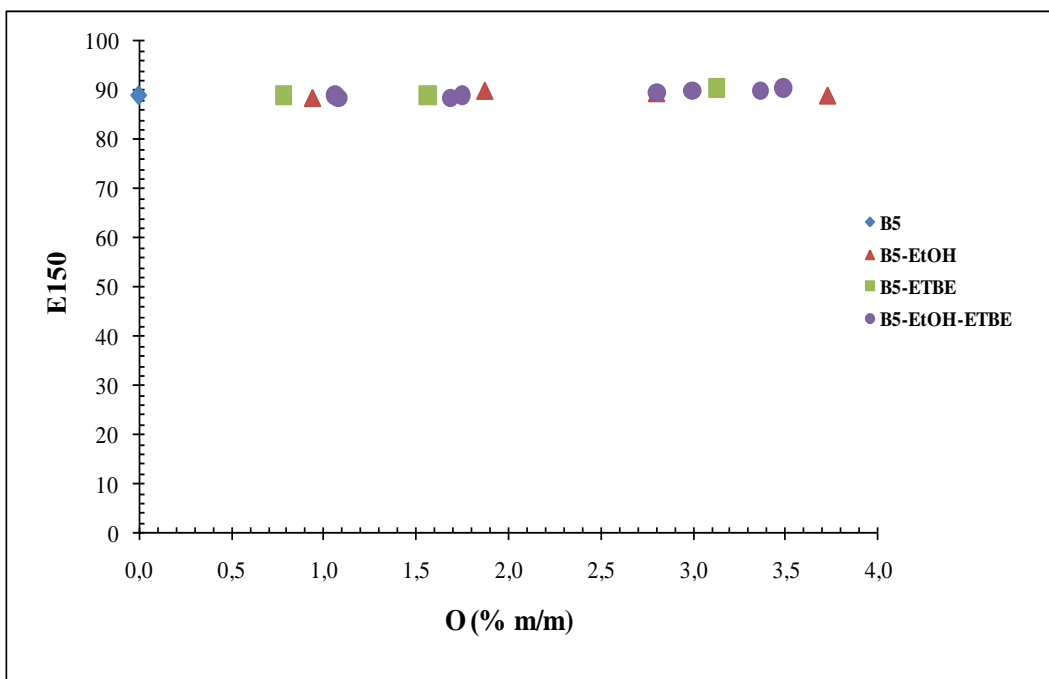
Διάγραμμα 1.17: Μεταβολή του Δείκτη E70 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3 (Διάγραμμα Γ7, του Παραρτήματος Γ)



Διάγραμμα 1.18: Μεταβολή του Δείκτη E70 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Γ13, του Παραρτήματος Γ)



Διάγραμμα 1.19: Μεταβολή του Δείκτη E100 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Γ14, του Παραρτήματος Γ)

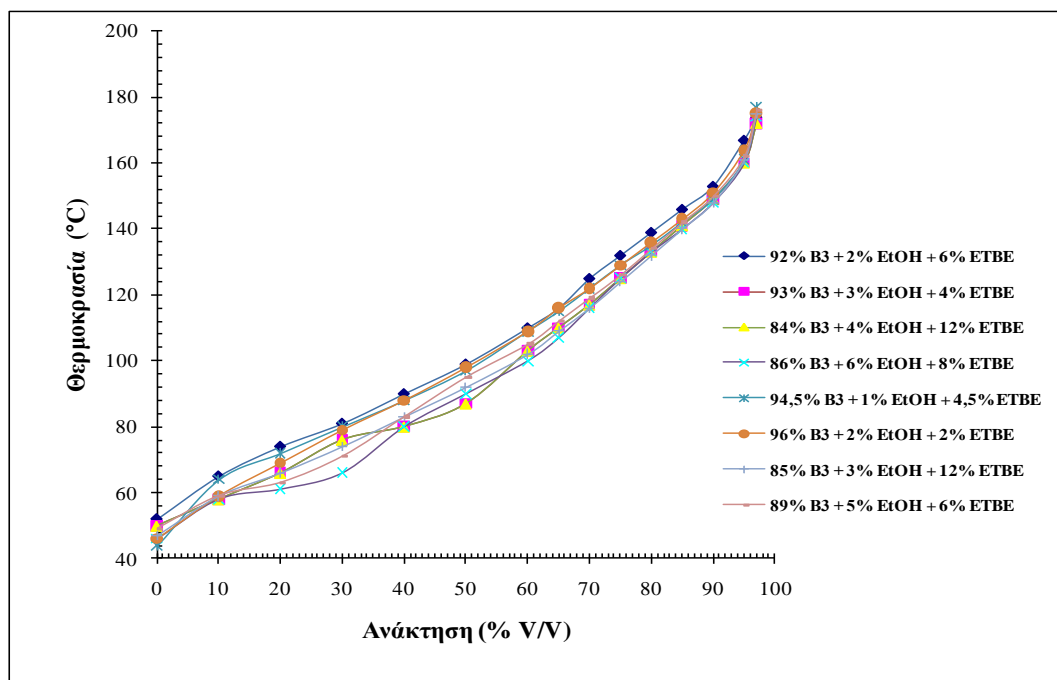


Διάγραμμα 1.20: Μεταβολή του Δείκτη E150 με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Γ15, του Παραρτήματος Γ)

- **Τριαδικό μίγμα Βενζίνης/ EtOH / ETBE**

Παρασκευάστηκαν τριαδικά μίγματα με εύρος ποσοστού EtOH από 1 % έως 6 % V/V και ETBE από 2 % έως 12 % V/V. Η μετωπική πτητικότητα της καμπύλης απόσταξης επηρεάζεται από την EtOH λόγω των αζεότροπων που σχηματίζονται, και της αύξησης της τάσης ατμών. Η EtOH και ο ETBE έχουν διαφορετική περιεκτικότητα σε οξυγόνο, δρούν αθροιστικά επηρεάζοντας τις υπόλοιπες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Στα Διαγράμματα (A1-A21) του Παραρτήματος Α φαίνονται οι καμπύλες απόσταξης για τα τριαδικά μίγματα. Η εμφάνιση 'plateau' παρατηρείται μόνο στις υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης (στο τριαδικό μίγμα 86 % V/V Βενζίνη Βάσης + 6 % V/V EtOH + 8 % V/V ETBE). Στη μέλετη των δυαδικών μιγμάτων Βενζίνης/EtOH, η εμφάνιση πλατώ παρουσιάστηκε μετά την προσθήκη 5 % V/V EtOH - στο εύρος ανάκτησης από 10% έως 40% V/V κυρίως (επίδραση αζεότροπου ελαχίστου EtOH- υδρογονανθράκων). Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η έντονη εμφάνιση plateau στην βενζίνη βάσης Β3, με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλάσμα FCC. Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η βενζίνη με την μικρότερη συγκέντρωση οξυγόνου έχει την μικρότερη πτητικότητα π.χ 96% V/V Βενζίνη Βάσης - 2% V/V EtOH - 2% V/V ETBE. Η εμφάνιση plateau μετά την προσθήκη των οξυγονούχων ήταν έντονη στις βενζίνες βάσης Β1-Β4. Ακόμη οι βενζίνες με παρόμοια συγκέντρωση οξυγόνου 92% V/V Β3- 2% V/V EtOH - 6% V/V ETBE, 93% V/V Βενζίνη Βάσης - 3% V/V EtOH - 4% V/V ETBE, παρουσίασαν όμοιο προφίλ καμπύλης απόσταξης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ανάμεσα στην EtOH και στον ETBE σχηματίζεται αζεότροπο, ώστε να δεσμεύεται ποσότητα αιθανόλης και να παραμένει μικρότερη ποσότητα EtOHs διαθέσιμη για να αντιδράσει με τους υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους στη σύσταση της βενζίνης. (de Menezes E.W., 2006)

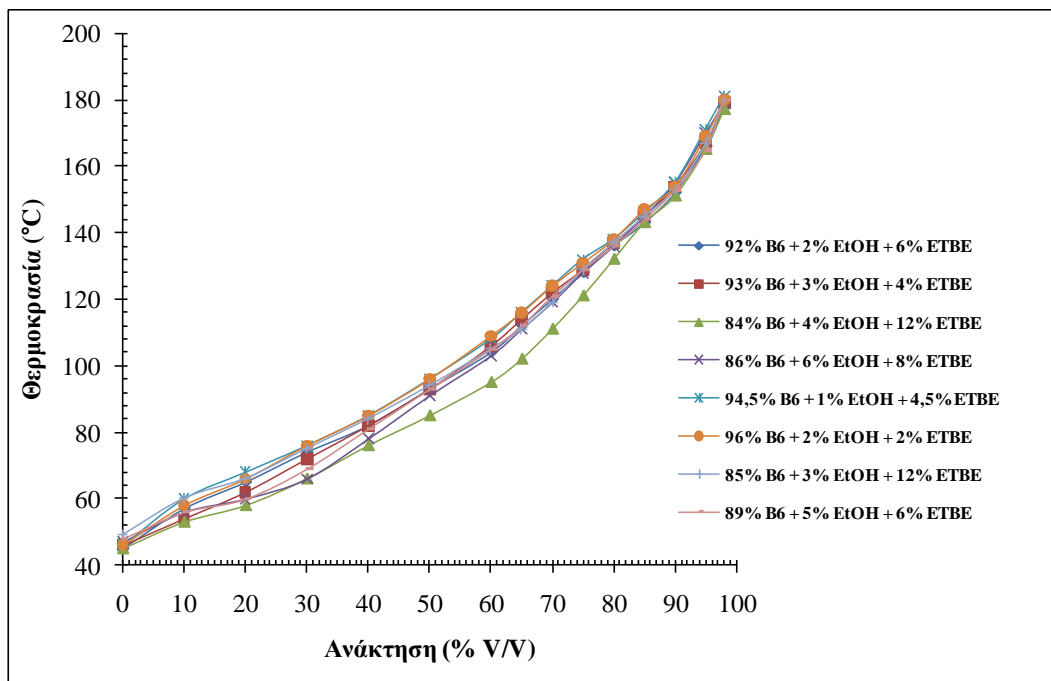


Διάγραμμα 1.21: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης Β3 (Διάγραμμα Α9, του Παραρτήματος Α)

Η προσθήκη αιθανόλης και ETBE επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο κάθε βενζίνη βάσης (Β1 – Β7) και οι τελικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη σύσταση της βενζίνης καθώς και από την ποσότητα κάθε συστατικού στο μίγμα. Στα τριαδικά μίγματα παρατηρήθηκε πως η ύπαρξη των οξυγονούχων προσθέτων αυξάνει την πτητικότητα των μιγμάτων αναλογικά. Είναι λογικό λοιπόν η αύξηση του ποσοστού της αιθανόλης να επηρεάζει έντονα το συνολικό ποσοστό οξυγόνου του μίγματος λόγω του 34,8% m/m O στο μόριο της αιθανόλης, συγκριτικά με το 15,7% m/m O στο ETBE. Το προφίλ της καμπύλης απόσταξης (Διάγραμμα 1.22) των τριαδικών μιγμάτων διαφοροποιείται στο εύρος 10%- 40% V/V ανάκτησης, εμφανίζοντας την εμφάνιση του αζεότροπου ελαχίστου σε μικρότερη κλίμακα (κυρίως στην μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης 6%). Κάτι ανάλογο σημειώθηκε και στα δυαδικά μίγματα με 5 % V/V EtOH. Ακόμη, από τις καμπύλες απόσταξης του Παραρτήματος Α για τα

τριαδικά μίγματα φάνηκε πως ακόμη και στις μικρές συγκεντρώσεις αιθανόλης- (περίπου 3% V/V) και υψηλές συγκεντρώσεις σε ETBE (12% V/V), παρατηρήθηκε πάλι αύξηση της πτητικότητας του δείγματος, αφού σημειώθηκε μείωση της κλίσης της καμπύλης, ανάλογη συμπεριφορά με τα δυαδικά μίγματα ETBE- βενζίνης, χωρίς όμως να εμφανίζεται 'plateau' όπως μετά την προσθήκη (> 5 % V/V) αιθανόλης.

Στο Διάγραμμα 1.22 που ακολουθεί φαίνεται η διαφορετική μορφή-plateau που σχηματίζεται. Στη βενζίνη B6 που περιείχε υψηλό ποσοστό Isomerase (30% V/V), δεν παρατηρήθηκε έντονος σχηματισμός plateau, ακόμη και για προσθήκη 6 % V/V αιθανόλης στα δείγματα, σύμφωνα με την συμπεριφορά των δυαδικών. Στα τριαδικά δείγματα παρατηρήθηκε αλλαγή της κλίσης, προς το σημείο βρασμού του ETBE (72°C). Η μικρότερη πτητικότητα ήταν πιο εμφανής στην περίπτωση της βενζίνης B7 (40% V/V Isomerase).



Διάγραμμα 1.22: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης B6 (Διάγραμμα A18, του Παραρτήματος Α)

Στα τριαδικά μίγματα που ετοιμάστηκαν προσδιορίστηκε ο δείκτης οδηγισιμότητας (DI). Η συνεχής αύξηση του ποσοστού οξυγόνου στο τελικό μίγμα οδήγησε σε μείωση του δείκτη π.χ DI: B3 (569,5 °C) μειώθηκε μετά την προσθήκη 6 % V/V EtOH και 8 % V/V ETBE έφτασε τους (505 °C). Για τα δείγματα με υψηλή πτητικότητα B6, B7, π.χ DI: B7 με DI: 505.5 °C οδηγήθηκε στους 472 °C, ώστε να υπάρχει ο κίνδυνος ατμόφραξης, λόγω εξάτμισης της βενζίνης και συγχρόνως αύξηση των εκπομπών Volatile Organic Compounds – VOCs. (CONCAWE, 2006), (Niven, 2005)..

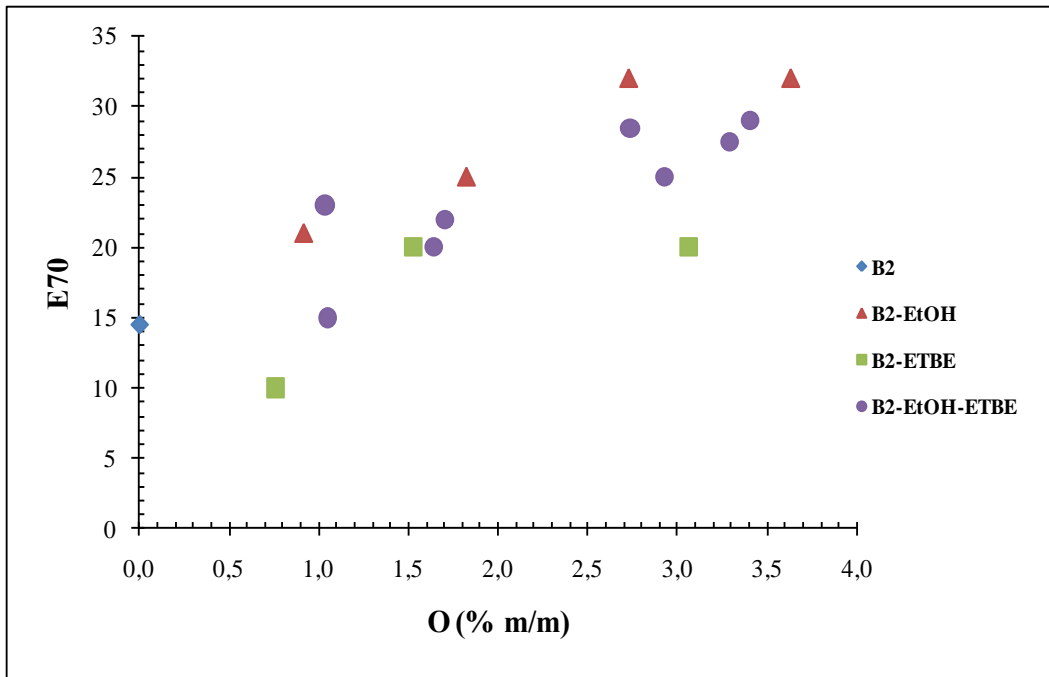
Η μελέτη της πτητικότητας μέσω του δείκτη E70 έδωσε τα ακόλουθα συμπεράσματα: η προσθήκη μέχρι 5 % V/V αιθανόλης δεν επηρεάζει την μετωπική πτητικότητα της καμπύλης απόσταξης, και ελάχιστα το αρχικό τμήμα του μέσου κλάσματος, κάτι ανάλογο με τα δυαδικά, ακόμη το προφίλ της καμπύλης απόσταξης (μεσαίο τμήμα της καμπύλης) δεν μεταβάλλεται σημαντικά για περιεκτικότητα ETBE μέχρι 10%,. Στο Διάγραμμα 1.23, φαίνεται ότι οι ανακτήσεις των τριαδικών δειγμάτων στους 70 °C ήταν σε ενδιάμεσες τιμές συγκριτικά με τα δυαδικά μίγματα. Στις βενζίνες B1-B5, ο δείκτης E70 ήταν εκτός προδιαγραφής, για την μικρή συγκέντρωση σε οξυγονούχα πρόσθετα, π.χ 94,5 % V/V

βενζίνη- 1 % V/V EtOH- 4,5 % V/V ETBE, κάτι που δεν ισχύει για τις B6, B7. (Διάγραμμα 1.23)

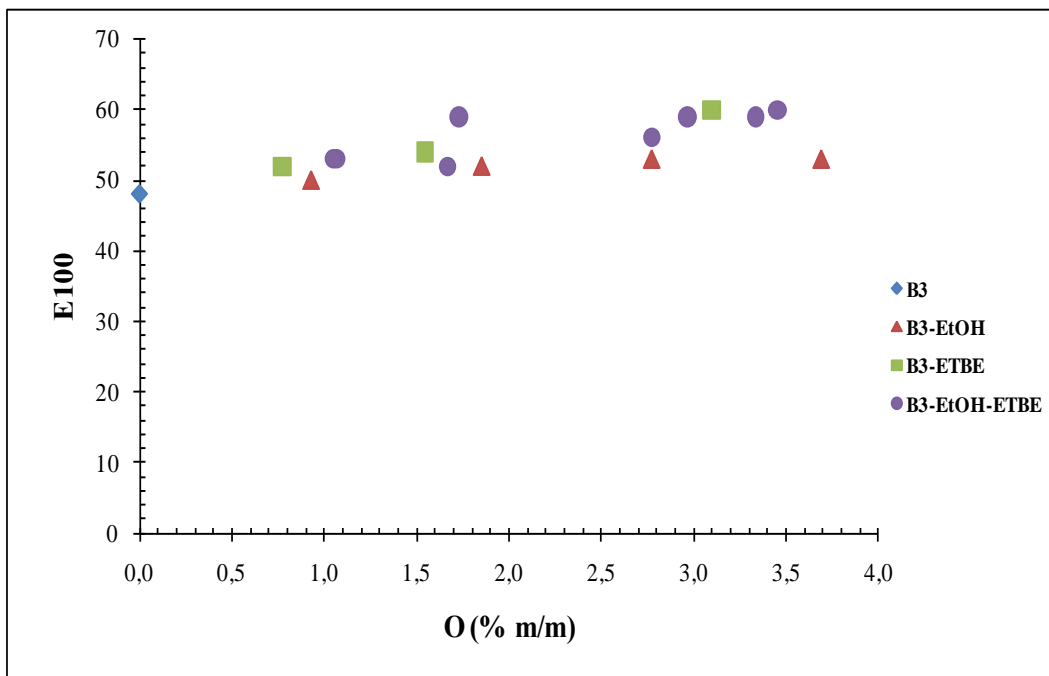
Στα τριαδικά μίγματα παρατηρήθηκε ότι ο δείκτης E100 επηρεάζεται κυρίως από την παρουσία του ETBE, σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 10 % V/V. Όπως άλλωστε φαίνεται στο Διάγραμμα 1.24 που ακολουθεί, η πτητικότητα αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου, πάλι σε ενδιάμεσες τιμές συγκριτικά με τα δυαδικά μίγματα. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1.24, η προσθήκη αιθανόλης δεν επιδρά στο δείκτη E100. Ο δείκτης E150 δεν επηρεάστηκε καθόλου (Διάγραμμα 1.25). Φυσικά η συμπεριφορά των μιγμάτων μετά την προσθήκη των οξυγονούχων (αιθανόλης και ETBE) εξαρτάται κυρίως από την σύσταση της βενζίνης βάσης, επηρεάζοντας έτσι τον σχηματισμό και την έκταση του αζεότροπου που εμφανίζεται κυρίως στους 50-70 °C. Επίσης, στα μίγματα EtOH / βενζίνης, λόγω της έντονα επίπεδης μορφής της καμπύλης απόσταξης (σε αυτή την περιοχή) ακολουθεί έντονη άνοδος επηρεάζοντας το E100 σε κάποιο βαθμό, αφού έχει εξατμιστεί η EtOH (CONCAWE, Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review, October 2009).

Αξίζει να αναφερθεί μια 'εναλλακτική' προσθήκη προσθέτου (οξυγονούχου) σε βενζίνες: κατά την παραγωγή ETBE από EtOH σχηματίζεται αζεότροπο μίγμα ETBE/EtOH. Όπως δημοσιεύτηκε από την ομάδα Eliana Weber de Menezes et. al η προσθήκη 5% V/V και 13% V/V του αζεότροπου μίγματος EtOH/ ETBE σε επιλεγμένα μίγματα βενζινών δεν επηρέασε το προφίλ της καμπύλης απόσταξης του καυσίμου βάσης, αφήνοντας ανεπηρέαστο το ποσοστό ανάκτησης των ελαφρύτερων και βαρύτερων κλασμάτων. Τα προφίλ των καμπύλων απόσταξης έδειξαν ότι αυξάνοντας την προσθήκη του αζεότροπου μίγματος στις βενζίνες, μειώνεται η θερμοκρασία ανάκτησης του καυσίμου αυξάνοντας την εξατμισή του. Παρόλα αυτά, η προσθήκη του αζεότροπου και του ETBE άλλαξαν ελάχιστα τα χαρακτηριστικά των καμπυλών απόσταξης, έχοντας μεγάλη ομοιότητα με την καμπύλη απόσταξης της κύριας βενζίνης. Υποστήριξαν επιπρόσθετα την προσθήκη του αζεότροπου μίγματος, έχοντας ως στόχο την βελτίωση του κινητήρα και τις μειωμένες εκπομπές με την χρήση ανανεώσιμων καυσίμων, λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσθήκη αιθανόλης αλλάζει έντονα την πτητικότητα των βενζινών και λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο ξεπερνάει εύκολα το όριο 2.7% V/V Ο στο EN 228:2008. (Menezes, 2006) Άλλη δημοσιευμένη εργασία από την ομάδα Z. Muzikova et. al επιβεβαίωσε τον παραπάνω ισχυρισμό με παρόμοια αποτελέσματα. Το αζεότροπο μίγμα 5% EtOH- 10% ETBE οδήγησε σε μείωση του αζεοτροπικού φαινομένου ανάμεσα στην βενζίνη- EtOH. (Μυζίκονά Ζ., 2009)

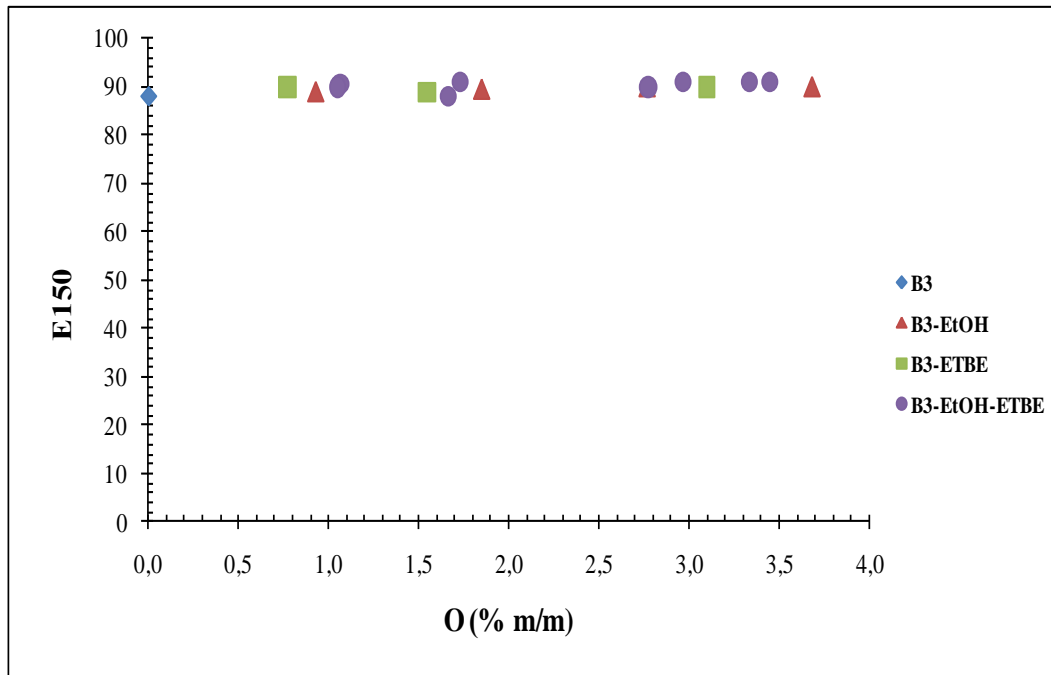
Ανάλογα συμπεράσματα διαπιστώθηκαν και από την ομάδα (Mihaela Neagu Petre P. R.-E. et al., 2011.). Παρατηρήθηκε 3% αύξηση στο E70 μετά την προσθήκη 15% ETBE, δίνοντας 6% αύξηση για το E100 χωρίς την εμφάνιση αζεοτροπικού φαινομένου. Η αύξηση της πτητικότητας του καυσίμου είναι ιδιαίτερος επιθυμητή γιατί υποδηλώνει εύκολη εκκίνηση, οικονομία καυσίμου για μικρές αποστάσεις, και μικρότερη κατανάλωση καυσίμου. Το γεγονός ότι ο ETBE δεν επηρεάζει την ζώνη μέχρι τους 70 °C, μειώνει την τάση ατμών, δίνει την δυνατότητα στην πετρελαϊκή βιομηχανία να χρησιμοποιεί μέρος του βουτανίου C₄ και των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων, κάνει ελκυστική την χρήση του και ιδιαίτερος αν προέρχεται από βιο-αιθανόλη (Neagu, 2008).



Διάγραμμα 1.23: Μεταβολή του Δείκτη E70 με τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2



Διάγραμμα 1.24: Μεταβολή του Δείκτη E100 με τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3



Διάγραμμα 1.25: Μεταβολή του Δείκτη E150 με τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3

1.8.2.1.2 Τάση Ατμών

Η τάση ατμών σχετίζεται με την μετωπική πτητικότητα του καυσίμου και σχετίζεται με την ικανότητα της βενζίνης να εξατμίζεται σε συνήθεις συνθήκες, αντιμετωπίζοντας προβλήματα ψυχρής εκκίνησης και προβλήματα ατμόφραξης του κινητήρα. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:2012, ανάλογα με την κατάταξη της βενζίνης σε κάθε μία από τις 10 κλάσεις, τα όρια της τάσης ατμών κυμαίνονται όπως φαίνεται παρακάτω:

Κλάση A: 45.0 – 60.0 KPa

Κλάση B: 45.0 – 70.0 KPa

Κλάση C/C1: 50.0 – 80.0 KPa

Κλάση D/D1: 60.0 – 90.0 KPa

Κλάση E/E1: 65.0 – 95.0 KPa

Κλάση F/F1: 70.0 – 100.0 KPa

Εκτός από την τάση ατμών χρησιμοποιείται και ο δείκτης ατμόφραξης VLI (Vapour Lock Index) που δίνεται από τον τύπο:

$$VLI = 10 \cdot VP + 7 \cdot E70 \quad (\text{Εξίσωση 1.7})$$

όπου: VP η τάση ατμών της βενζίνης, σε kPa, E70 το ποσοστό ανάκτησης % V/V στους 70 °C.

Με τον τρόπο αυτό δύναται να μελετηθούν τα μίγματα καυσίμων που παρασκευάστηκαν ως προς την πτητικότητά τους και να εκτιμηθεί η πιθανότητα εμφάνισης προβλημάτων ατμόφραξης του κινητήρα ή προβλήματα κατά την εκκίνηση, την προθέρμανση του κινητήρα ή ακόμα και κατά την αποθήκευση και μεταφορά του καυσίμου. Τα διαγράμματα του Παραρτήματος Δ (Δ1-Δ7) και Ε (Ε1-Ε7) αφορούν την μεταβολή της τάσης ατμών RVP και του δείκτη ατμόφραξης VLI συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξυγονούχου συστατικού και της συνολικής ποσότητας οξυγόνου στο μίγμα.

Παρατηρώντας τα δείγματα βάσης (B1 – B7), φαίνεται ότι τα B1 – B4, αποτελούνται από 20 % V/V Isomerate, παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές τάσης ατμών, με αποτέλεσμα τα αποτελέσματα του RVP και τα αποτελέσματα της απόσταξης να συμφωνούν ως προς την παραπλήσια πτητικότητα των δειγμάτων αυτών. Το καύσιμο B3 έχει μικρότερη ανάκτηση

στους 70 °C, λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε (50% V/V) FCC. Το ίδιο ισχύει και για το B4. Η τιμή του RVP δεν είναι γραμμική συνάρτηση των καθαρών καυσίμων βάσης: η διαμόρφωση της τάσης ατμών επηρεάζεται εκτός από τα συστατικά και την % V/V περιεκτικότητα σε καύσιμα βάσης από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Από την άλλη, τα δείγματα βάσης B5 – B7, όπου αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Isomerase, παρουσιάζουν αυξημένη τάση ατμών. Μέσω του δείκτη VLI γίνεται επίσης εμφανής η διαφορά της επίδρασης των καυσίμων βάσης στην διαμόρφωση της πτητικότητας του τελικού μίγματος του καυσίμου. Όπως φαίνεται και από την Εξίσωση 1.4 του VLI, ο υπολογισμός του δείκτη γίνεται με βάση την RVP και τον δείκτη E70, που καλύπτει την μετωπική πτητικότητα και την αρχή της πτητικότητας του μέσου κλάσματος. Από τον Πίνακα 1.8, φαίνεται ότι τα δείγματα B1 – B4 δεν παρουσιάζουν τόσο παραπλήσια τιμή VLI, σε αντίθεση με την τιμή RVP. Σημαντικό ρόλο κατέχει η περιεκτικότητα σε κλάσματα Reformate και FCC: το FCC δίνει μικρότερο όγκο ανάκτησης στους 70 °C, μειώνοντας τον δείκτη που επηρεάζεται σημαντικά από το RVP. Το δείγμα B1 έχει τιμή παραπλήσια με το B2, όπου υπερσχύει το Reformate, ενώ B3 και B4 διαφέρουν ελάχιστα που δικαιολογείται από την υψηλή περιεκτικότητα σε FCC.

Οι τιμές του VLI για τις βενζίνες βάσης B1 – B7 είναι:

$$B7 > B6 > B5 > B1 > B2 > B4 > B3$$

Οι τιμές του VLI για τα B5 – B7 παραμένουν υψηλές, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα όσον αφορά την πτητικότητα των βενζινών αυτών, δεδομένων των αποτελεσμάτων της απόσταξης και της τάσης ατμών.

- **Δυαδικά μίγματα βενζίνης/ EtOH**

Η μελέτη της τάσης ατμών έγινε για τα δυαδικά μίγματα Δειγμάτων Βάσης/ EtOH, καθώς

μελετήθηκε και η μεταβολή της τιμής RVP σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε EtOH, όπως και την συγκέντρωση οξυγόνου στο μίγμα.

Η προσθήκη αιθανόλης στα δείγματα βάσης επέφερε αύξηση της τάσης ατμών του συνολικού μίγματος, αλλά με την προσθήκη EtOH σε ποσοστό υψηλότερο του 7.5 % V/V παρατηρήθηκε μείωση.

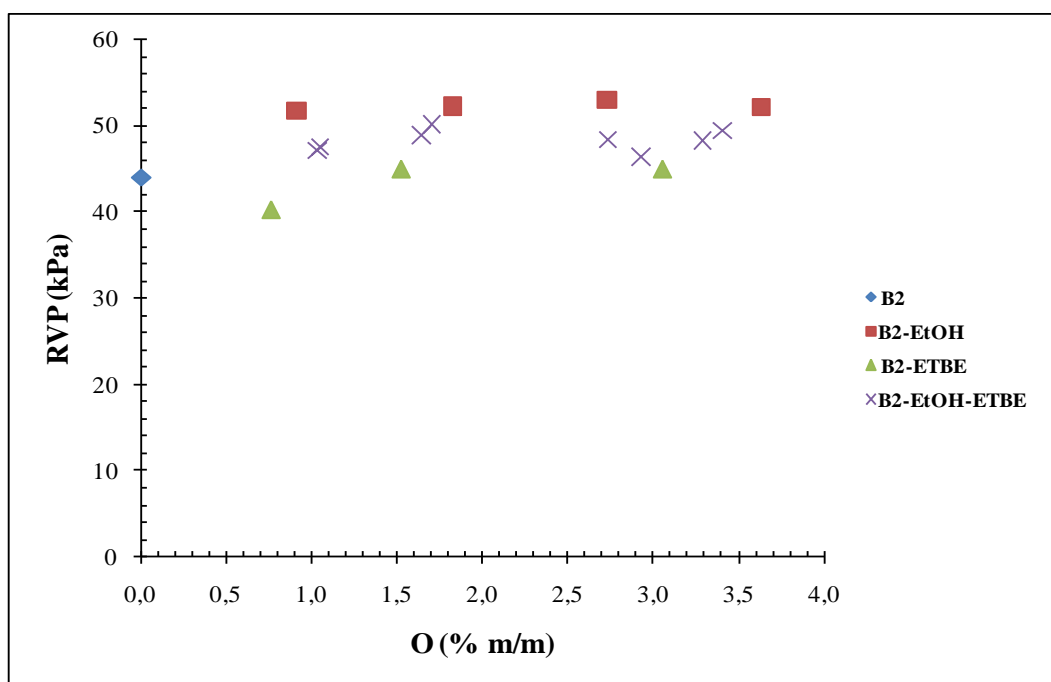
Κατά την δράση της αιθανόλης σε υψηλά ποσοστά (> 10% V/V), τα μόρια της αιθανόλης αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Αυτό οδηγεί στην παραμονή της αιθανόλης στην υγρή φάση και αργότερα το διαχωρισμό της, που οδηγεί στην πτώση της τάσης ατμών (CONCAWE, 2009), (Pumphrey, 1999). Στις μικρές συγκεντρώσεις EtOH οι δεσμοί που δημιουργούνται ανάμεσα στους υδρογονάνθρακες (μικρού μοριακού βάρους) και στα μόρια της αιθανόλης είναι ασθενείς, και οδηγούν την EtOH στην αέρια φάση (CONCAWE, October 2009), (J.A. Pumphrey, 1999).

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι ο σχηματισμός αζεότροπου, ευνοείται από την αύξηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά και ολεφίνες. Η τάση ατμών είναι μικρότερη συγκριτικά με τις βενζίνες με υψηλό ποσοστό του κλάσματος του Isomerase όπου παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αύξηση της τάσης ατμών. Πιο συγκεκριμένα, η εργασία της ομάδας Zlata Muzikova et al. τόνισε ότι η αύξηση ακορεστότητας της βενζίνης (ακορεστοί υδρογονάνθρακες/ κορεσμένοι υδρογονάνθρακες = περίπου 0,8%) οδήγησε σε αύξηση της τάσης ατμών (περίπου 1KPa) ενώ η τάση ατμών μετά την αύξηση του κλάσματος Isomerase (1<=ισοπαραφίνες/ n- αλκάνια<= 4) αυξήθηκε σταθερά περίπου 6-8 KPa.

Όπως φαίνεται από τα ακόλουθα Διαγράμματα 1.26, 1.27 η τάση ατμών των B2, B5 βενζινών (25% V/V Isomerase), αυξήθηκε με την προσθήκη αιθανόλης, σε μεγαλύτερο βαθμό (ποσοστό αύξησης) για την B2 συγκριτικά με την B5, παρόλο που η τελική τάση

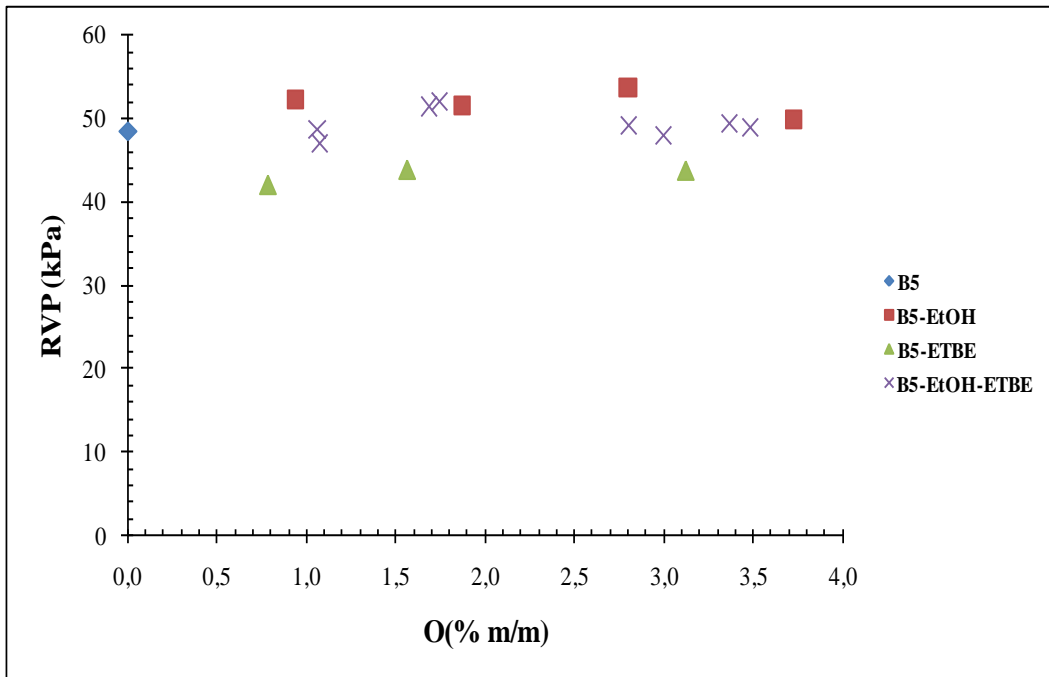
ατμών ήταν μεγαλύτερη για την B5, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε Isomerate (25% V/V). Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι το ποσοστό αύξησης που σημειώθηκε στις βενζίνες ήταν για B2, B3 περίπου 21% και 14% αντιστοίχως, ενώ για την βενζίνη B7 το ποσοστό αύξησης ήταν 18%, για την B6 περίπου 10% και B5 περίπου 11%.

Σχετικά με τον δείκτη ατμόφραξης (VLI) η μεγαλύτερη προσθήκη αιθανόλης οδήγησε σε μεγαλύτερη τιμή στις βενζίνες με μεγαλύτερο ποσοστό Isomerate π.χ B5. Σύμφωνα με την Εξίσωση 1.7, η τάση ατμών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο με μεγαλύτερο συντελεστή (*10) συγκριτικά με τον δείκτη E70 (*7), αυτό άλλωστε δικαιολογεί την παραπάνω διαπίστωση. Στις βενζίνες με υψηλά ποσοστά σε κλάσμα Reformate και FCC (π.χ B1-B4) παρατηρήθηκε μικρή μεταβολή σε μεγάλη προσθήκη 10% V/V EtOH (π.χ B4), στην τελική τιμή του δείκτη ατμόφραξης, συγκριτικά με τις περισσότερες πτητικές βενζίνες που έδωσαν σημαντική μεταβολή στην τιμή του δείκτη. (Διαγράμματα 1.28, 1.29)

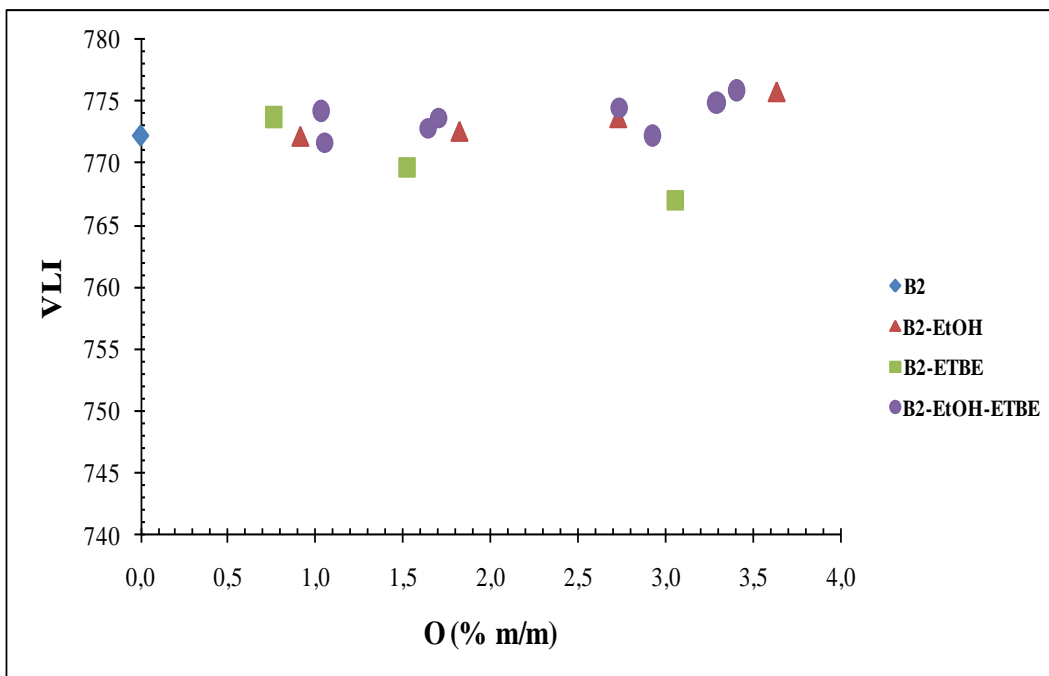


Διάγραμμα 1.26: Μεταβολή της Τάσης Ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα Δ2, του Παραρτήματος Δ)

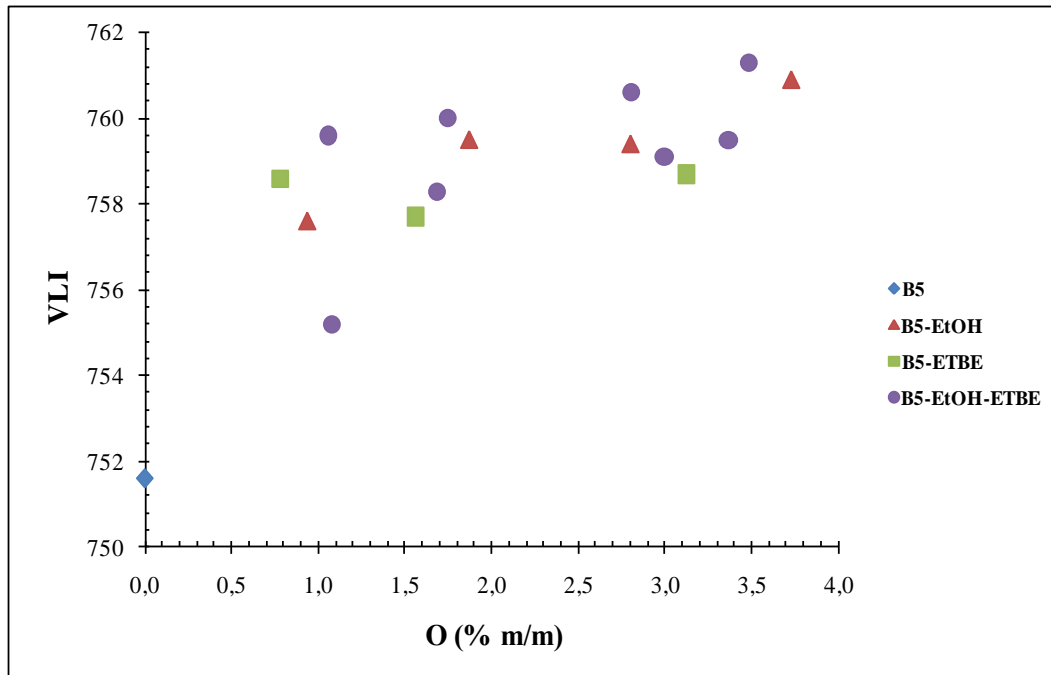
Η εργασία της ομάδας της Ζ. Μυζικονά έδειξε την επίδραση της σύστασης της βενζίνης στην τάση ατμών. Εξέτασε την επίδραση που έχει η προσθήκη (5- 10% V/V) EtOH στην τάση ατμών της βενζίνης, καθώς και την εξάρτηση από την σύσταση της βενζίνης. Πιο συγκεκριμένα, η χαμηλότερη αύξηση της τάσης ατμών μετά από 5% V/V EtOH ήταν 0.85 KPa, που αντιστοιχούσε σε σύσταση με λόγο ακόρεστων υδρογονανθράκων/ κορεσμένων υδρογονανθράκων ίσο με 0,8, ενώ μεγαλύτερη αύξηση περίπου 5 KPa σημειώθηκε για λόγο ακόρεστων υδρογονανθράκων/ κορεσμένων υδρογονανθράκων ίσο με 0,18, με μεγαλύτερο ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων στην σύσταση της βενζίνης. Η τάση ατμών σε κορεσμένο καύσιμο (100% ισοπαραφίνες) με προσθήκη (5% V/V) EtOH, αυξήθηκε κατά 8 KPa. Σε επόμενο κομμάτι της εργασίας αξιολογήθηκε η επίδραση του τύπου των κορεσμένων υδρογονανθράκων στο καύσιμο βάσης μετά την προσθήκη (5% V/V) αιθανόλης, ως συνάρτηση του λόγου ισοπαραφινών προς εξάνιο. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της τάσης ατμών δεν επηρεάζεται από το είδος των κορεσμένων υδρογονανθράκων, δείχνοντας ότι η τάση ατμών μετά την προσθήκη 5% V/V EtOH σημείωσε σταθερή αύξηση 6-8 KPa. (Μυζικονά Ζ., 2009)



Διάγραμμα 1.27: Μεταβολή της Τάσης Ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα Δ5, του Παραρτήματος Δ)



Διάγραμμα 1.28: Μεταβολή του Δείκτη Ατμόφραξης (VLI) με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα E2, του Παραρτήματος E)



Διάγραμμα 1.29: Μεταβολή του Δείκτη Ατμόφραξης (VLI) με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B5 (Διάγραμμα E5, του Παραρτήματος E)

Η προσθήκη της αιθανόλης σε υψηλά ποσοστά περιγράφηκε καλά και με την μαθηματική εξίσωση Wilson, που απευθύνεται σε μη ιδανικά μίγματα, αφού τα διαλύματα αιθανόλης/ βενζίνης μπορούν να αντιμετωπιστούν και σαν ψευδοδιφασικά (Pumphrey, 1999). Στην εργασία, η προσθήκη της αιθανόλης εξετάστηκε μόνο μέσω της τάσης ατμών στους 37.8°C μιγμάτων βενζίνης με μικρού μοριακού βάρους αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη, ισο-βουτανόλη και ισοπροπανόλη). Σε όλα τα συστήματα, διαπιστώθηκε ότι η τάση ατμών της βενζίνης αυξήθηκε μετά την προσθήκη των οξυγονούχων και στην συνέχεια, μειώθηκε σε χαρακτηριστική συγκέντρωση για κάθε αλκοόλη, π.χ (10%) γραμμομοριακή αναλογία για την περίπτωση της αιθανόλης, δείχνοντας την επίδραση στη μετωπική πτητικότητα της καμπύλης απόσταξης μετά την αύξηση του ποσοστού οξυγόνου. Στην εργασία της ομάδας του Brand, διαπιστώθηκε η αύξηση της τάσης ατμών της βενζίνης μέχρι περίπου 4% V/V προσθήκης αιθανόλης, αλλά υψηλό ποσοστό προσθήκης - 15% V/V αιθανόλης οδήγησε σε σημαντική πτώση της τάσης ατμών. Σημειώθηκε ο ρυθμός μείωσης της τάσης ατμών με ρυθμό 0.159 KPa/°C μετά την προσθήκη 15-25% V/V αιθανόλης, ενώ για το εύρος 25-30% V/V αιθανόλης ο ρυθμός πτώσης της τάσης ατμών μειώθηκε ακόμη περισσότερο 0,110 KPa/°C, δείχνοντας τη στενή σχέση ανάμεσα στην τάση ατμών και τον διαχωρισμό του αιθανολικού περιεχομένου. (Aleme H.G., 2009), (Pumphrey, 1999). Στην παρούσα εργασία, η προσθήκη 2.5 έως 10 % V/V αιθανόλης στις βενζίνες B1-B3 οδήγησε σε αύξηση της τάση ατμών (αζεότροπα φαινόμενα), ενώ για τις βενζίνες B4- B7 σημειώθηκε αύξηση μετά την προσθήκη 2,5 έως 7,5 % V/V αιθανόλης. Η προσθήκη 10% V/V αιθανόλης στις βενζίνες B4- B7 οδήγησε σε πτώση της τάσης ατμών, λόγω των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μόρια της αιθανόλης.

Ακόμη η ομάδα R. Da Silva et al. παρατήρησε παρόμοια αποτελέσματα: η προσθήκη 5% V/V EtOH οδήγησε σε μεγαλύτερη αύξηση περίπου 10% στην βενζίνη με υψηλό ποσοστό από παραφίνες- αλκάνια, ισο- και κυκλοαλκάνια, έχοντας αρχικά μικρή τάση ατμών- RVP: 28 KPa σε 37 KPa, συγκριτικά με την βενζίνη με υψηλό ποσοστό αρωματικών και υψηλότερη RVP - 33% V/V όπου από RVP: 47 KPa αυξήθηκε στα 53 KPa, δίνοντας περίπου 6% αύξηση. Η ίδια τάση επιβεβαιώθηκε και από τους συντελεστές Henry, έχοντας

τιμή σταθεράς (K) για το καύσιμο με κορεσμένους υδρογονάνθρακες ίσο με 180, ενώ για το αρωματικό 160. (da Silva R., 2005)

Σύμφωνα με την δημοσιευμένη εργασία της ομάδας Eliana Weber de Menezes et.al, η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες επηρεάζει (αναλογική αύξηση) την τελική τιμή της τάσης ατμών μετά την προσθήκη (2, 4, 5, 7% V/V) αιθανόλης. Η επίδραση είναι σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με την προσθήκη (2, 5, 8, 10, 13% V/V) αζεότροπου μίγματος EtOH/ ETBE, ή την προσθήκη (2, 5, 10, 15, 17% V/V) ETBE, όπως ήδη φάνηκε από το προφίλ της καμπύλης απόσταξης, μικρότερη θερμοκρασία ανάκτησης λόγω σχηματισμού αζεότροπου ελαχίστου. Σε αυτήν την εργασία παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αύξηση της τάσης ατμών στη βενζίνη με το μεγαλύτερο ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων (και μικρότερη RVP), συγκριτικά με την κορεσμένη σε υδρογονάνθρακες βενζίνη. Τονίστηκε ακόμη από τους ερευνητές, ότι η εισαγωγή οξυγονούχων αυξάνει την ενθαλπία εξάτμισης του δείγματος, δυσκολεύοντας την εξάτμιση της βενζίνης και οδηγώντας σε μεγαλύτερη μαζική κατανάλωση καυσίμου στον κινητήρα. Μετά την προσθήκη 7% V/V αιθανόλης η τάση ατμών μειώθηκε σημαντικά λόγω της αλληλεπίδρασης των μορίων αιθανόλης με δεσμούς υδρογόνου.

Μέγιστη RVP σημειώθηκε για 7.5 % V/V προσθήκη αιθανόλης, ακολούθως σημειώθηκε μείωση για 10 % V/V προσθήκη αιθανόλης. Η διαφορά με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για το μέγιστο ποσοστό αιθανόλης στον σχηματισμό αζεότροπου ελαχίστου, σχετίζεται με τις διαφορετικές συστάσεις των βενζινών βάσης.

Στην εργασία της ομάδας Andersen V.F., προτείνεται η χρήση της αιθανόλης σαν οξυγονούχο πρόσθετο στην βενζίνη, ώστε να αντικατασταθεί πλήρως η μεθανόλη που είναι πολύ πτητική και πολική αλκοόλη, και σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης. Βέβαια, η αύξηση της τάσης ατμών μετά την προσθήκη της αιθανόλης φαίνεται ότι εξαρτάται άμεσα από την σύσταση της βενζίνης. Μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε στις βενζίνες με χαμηλή τάση ατμών και σε βενζίνες με μεγάλη συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων, κάτι που συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Η υψηλότερη τάση ατμών σημειώθηκε μετά την προσθήκη (5-10% V/V) αιθανόλης. Παρόλα αυτά όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και με την προσθήκη (5-10% V/V) προπανόλη και t-βουτανόλη, ενώ οι λιγότερες πολικές αλκοόλες (1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη, i-βουτανόλη), οδήγησαν σε μείωση της τάσης ατμών, σε όποια συγκέντρωση και αν προστέθηκαν. Στην εργασία προτείνεται μια εναλλακτική λύση ώστε να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερο ποσοστό οξυγονούχων συστατικών όπως η ανανεώσιμη αιθανόλη. Η βουτανόλη και η προπανόλη είναι κατάλληλα συστατικά ανάμειξης με την αιθανόλη με ποσοστό προσθήκης (10- 30% V/V), λόγω της μικρότερης επίδρασης στην τάση ατμών. Φυσικά σε μεγαλύτερα ποσοστά προσθήκης (70- 85% V/V) μπορεί να προκαλέσουν αρκετά χαμηλές τιμές προκαλώντας προβλήματα κατά την εξάτμιση του καυσίμου. Για αυτό από τους ερευνητές προτείνεται η χρήση δυο αλκοολών ώστε να δώσει τάση ατμών κοντά στην τιμή της βενζίνης βάσης (EtOH- 1-βουτανόλη). (Andersen V.F., 2010) Στην παρούσα εργασία ως συστατικό ανάμειξης χρησιμοποιήθηκε ο ETBE, με κοντινή πυκνότητα στην βενζίνη, με υψηλό αριθμό οκτανίου, που δεν εμφανίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης βάσης ενώ συγχρόνως μπορεί να παραχθεί από την αιθανόλη ως ανανεώσιμο συστατικό.

Σε δημοσιευμένη εργασία του M. Petre, δόθηκαν τα μαθηματικά μοντέλα που προσδιορίζουν: την τάση ατμών κατά Reid (RVP), τους δείκτες E70, VLI, σαν συνάρτηση του τύπου της αλκοόλης που προστίθεται και του ποσοστού προσθήκης (2-10κ.ο% V/V). Εξετάστηκαν λοιπόν οι ακόλουθες αλκοόλες: μεθανόλη (0-5,8% m/m O), αιθανόλη (0-4% m/m O), ισο-προπανόλη (0-3,1% m/m O), t-βουτανόλη (0-2,5% m/m O). Τα μοντέλα προσομοίωσαν την εξάρτηση των ιδιοτήτων των βενζινών ως συνάρτηση της προσθήκης

αλκοόλης με πολυωνυμική μαθηματική εξίσωση. Η μέγιστη απόκλιση μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών σημειώθηκε για τον δείκτη E70 μετά την προσθήκη αιθανόλης περίπου περίπου 1.41%, ενώ μικρότερη διακύμανση περίπου 0.8%) σημειώθηκε για την RVP και ακόμη μικρότερη διακύμανση σημειώθηκε στον δείκτη VLI, περίπου 0.2%, δείχνοντας έτσι ότι ο δείκτης E70 είναι δύσκολο να προβλεφθεί με μαθηματικά μοντέλα αφού εκτός του γεγονότος ότι η προσθήκη EtOH (περίπου 2,5% κ.β O), αύξησε έντονα την πτητικότητα του καυσίμου, η σύσταση του καυσίμου παίζει ακόμη σημαντικό ρόλο, αφού εμφανίζονται φαινόμενα συνέργειας και ανταγωνισμού που δεν γίνεται να προβλεφθούν για κάθε καυσίμο, αφού μέχρι και επιβράδυνση οξείδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε καύσιμα με υψηλό ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων, όπου δρουν ως παγίδες των ελεύθερων ριζών. Το φαινόμενο της συνέργειας φαίνεται έντονα στα μίγματα αιθανόλης- βενζίνης στον αριθμό οκτανίου MON (υψηλές θερμοκρασίες). (Andrae J.C.G., 2008) Τέλος η καθαρότητα της αλκοόλης- αιθανόλης είναι σημαντική αφού μπορεί να διαφοροποιήσει τα αποτελέσματα των μαθηματικών μοντέλων με τις πειραματικές μετρήσεις. (Petre M.N., 2010), (Foong T. M., 2014)

Μετά από πειραματικές μετρήσεις και θεωρητικούς υπολογισμούς για την καταλληλότητα των μιγμάτων EtOH/ βενζίνης σε βενζινοκινητήρες, διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν διαφορές ως προς την απόδοση του κινητήρα που πιθανόν οφείλονται στην καθαρότητα της αιθανόλης. Η προσθήκη της αιθανόλης στην βενζίνη είναι ωφέλιμη αφού οδηγεί σε λειτουργία με φτωχό μίγμα αέρα/καυσίμου, βελτιώνει την καύση, μειώνοντας έτσι τις εκπομπές CO. Σχετικά με τις εκπομπές NOx, η αύξηση του ποσοστού αιθανόλης οδηγεί σε μείωση των NOx, λόγω της μεγαλύτερης ενθαλπίας εξάτμισης της αιθανόλης συγκριτικά με την βενζίνη, μειώνοντας έτσι την μέγιστη θερμοκρασία στο εσωτερικό του κυλίνδρου. Η αύξηση όμως της συμπίεσης στον θάλαμο καύσης, οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας και αύξηση των NOx. Έτσι η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης στην βενζίνη βρέθηκε να είναι το 7.5% V/V μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων. Συγχρόνως, οι θεωρητικοί υπολογισμοί έδειξαν ανοχή μέχρι 16.5% V/V, με την απόκλιση θεωρητικών και πειραματικών μετρήσεων να δικαιολογείται από τους ερευνητές λόγω της καθαρότητας της αιθανόλης, όπου για τους μαθηματικούς υπολογισμούς θεωρήθηκε 99.9% κ.β, στην πραγματικότητα όμως ήταν περίπου 96% V/V (Bayraktar, 2005).

Μέσα από τα αποτελέσματα στην παρούσα εργασία, τα ‘αρχικά’ δείγματα βάσης μετά την προσθήκη 2.5% V/V αιθανόλης έγιναν αποδεκτά σύμφωνα με την κατηγορία A (45-60KPa). Το δείγμα (B7) με υψηλό ποσοστό (40 % V/V) Isomerase ξεκίνησε με υψηλή RVP:54.1 KPa δίνοντας τις υψηλότερες τιμές τάσης ατμών με μέγιστη τιμή RVP:63,6 KPa, που αντιστοιχεί σε προσθήκη 7.5 % V/V αιθανόλης. Το ποσοστό αύξησης της RVP για τις βενζίνες με υψηλή συγκέντρωση στα κλάσματα FCC και Reformate (B1-B5) ήταν μεγαλύτερο συγκριτικά με τις βενζίνες με υψηλό περιεχόμενο σε κλάσμα Isomerase (B6, B7).

- **Διαδικό μίγμα Βενζίνης/ ETBE**

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα Δ1 – Δ7 φαίνεται πως η προσθήκη ETBE μειώνει την τάση ατμών της βενζίνης, η αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE οδηγεί σε σταθεροποίηση της RVP γύρω από μία τιμή για περιεκτικότητα σε ETBE άνω του 5% V/V, ανάλογα με την σύσταση της βενζίνης. Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα Δ1 – Δ7, η προσθήκη 5% V/V ETBE οδηγεί σε μείωση της τάσης ατμών, για τις λιγότερο πτητικές - B1, B2, B3, B4 περίπου 10%, ενώ εντονότερη μείωση για τις βενζίνες με υψηλό κλάσμα σε Isomerase φτάνει περίπου 13% (Διαγράμματα 1.30, 1.31).

Όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε όλες τις ‘αρχικές’ βενζίνες π.χ οι B1-B5 κατατάχθηκαν στην κλάση A- ‘θερινές’ βενζίνες (RVP: 45-60 KPa), οι βενζίνες B6 - B7 είχαν υψηλό ποσοστό κλάσματος Isomerase με τάση ατμών B6 (RVP: 52.6 KPa) και η B7

(RVP: 54.1 KPa) κατατάχθηκαν στην κλάση C- 'χειμερινές' βενζίνες. Παρόλα αυτά μετά την προσθήκη 5-20% V/V ETBE σημειώθηκε πτώση της τάσης ατμών με πιο έντονη στις περισσότερες αρωματικές βενζίνες. Συνοψίζοντας, ο ETBE δεν σχηματίζει αζεότροπο μίγμα με τη βενζίνη, μειώνει την πτητικότητα της βενζίνης, κάτι που συμφωνεί και με το προφίλ της καμπύλης απόσταξης, χωρίς να επηρεάζει την μετωπική πτητικότητα με την αυξανόμενη προσθήκη του στο καύσιμο βάσης, αλλά κυρίως επηρεάζοντας το μεσαίο κλάσμα της απόσταξης, δίνοντας απόκλιση (plateau) για την ανάκτηση στους 100 °C (Eliaana Weber de Menezes, 2006).

Η ομάδα R. da Silva et al. διαπίστωσε διαφορετική εξάρτηση με αυξανόμενη προσθήκη ETBE σε δυο τύπους βενζίνης βάσης, η πρώτη με υψηλή συγκέντρωση αρωματικών (περίπου 33%) και η δεύτερη με υψηλό ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων, π.χ ναφθενίων (17%) και ισοπαραφινών (περίπου 57%). Η αυξανόμενη προσθήκη ETBE (5 - 25% V/V) στο καύσιμο με μεγάλο ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων οδηγεί σε μείωση της τάσης ατμών, ενώ το ισοπαραφινικό καύσιμο έδειξε ελάχιστη αύξηση από την τάση ατμών του καυσίμου βάσης μετά την κ.ο.προσθήκη 15% V/V ETBE. Στην εργασία εξετάστηκε παράλληλα και η δράση του MTBE στους δυο τύπους βενζινών, οδηγώντας σε αύξηση της τάσης ατμών, με εντονότερη αύξηση στην ισοπαραφινική βενζίνη. Η ομάδα εξέτασε ακόμη τις σταθερές του Henry στους 37,8°C (KHenry: KPa/ volumetric fraction) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για τον MTBE υψηλότερες τιμές σημειώθηκαν συγκριτικά με το ETBE, ενώ καταγράφηκε ομοφωνία και με τις τιμές της τάσης ατμών των οξυγονούχων βενζινών. Ο συνδυασμός EtOH και MTBE θα πρέπει να αποφεύγεται λόγω των απωλειών HC, εξαιτίας της ευκολότερης εξάτμισης του καυσίμου κατά την μεταφορά του στην αντλία ή από την δεξαμενή αποθήκευσης π.χ όταν το αυτοκίνητο είναι ακίνητο. (Silva, 2005)

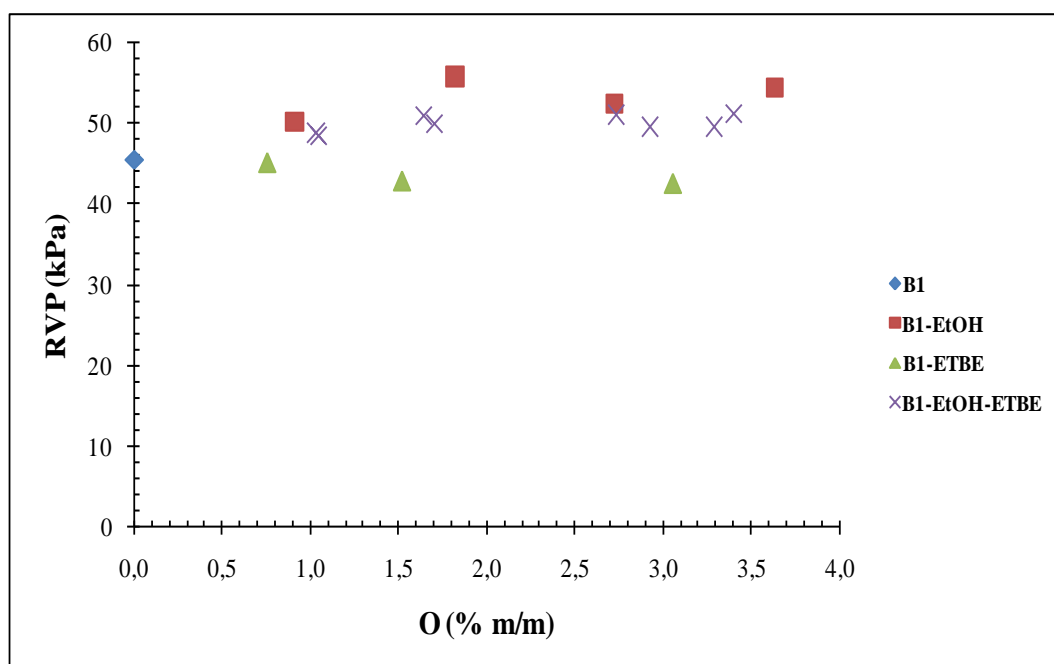
Ο συνδυασμός EtOH και MTBE θα πρέπει να αποφεύγεται σχετικά με τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου. Στην περίπτωση των υψηλών ταχυτήτων οι εκπομπές της ακεταλδεϋδης και της φορμαλδεϋδης αυξάνονται λόγω οξειδωσης της αιθανόλης και του MTBE στην επιφάνεια του καταλυτικού μετατροπέα. Παρόλα αυτά, η αιθανόλη δίνει μεγαλύτερη μείωση των θερμοθετημένων εκπομπών, χωρίς τον κίνδυνο μόλυνσης των υπόγειων και επιφανειακών νερών, συγκριτικά με τον MTBE λόγω της τοξικότητας της μεθανόλης, για αυτό και προτείνεται η χρήση της αιθανόλης και η μελλοντική αντικατάσταση του MTBE, ίσως με τον ETBE. (Song C.-L., 2006)

Μία ακόμα ένδειξη της μεταβολής της πτητικότητας συναρτήσει του ETBE είναι η τιμή του δείκτη ατμόφραξης- VLI. Ο δείκτης σε κάθε μίγμα μεταβάλλεται με την αύξηση του ETBE. Τα δείγματα B1- B4 έχουν μικρή τάση ατμών λόγω σύστασης. Επίσης, η επίδραση της προσθήκης (5-20κ.ο% V/V) ETBE στον δείκτη E70 εξαρτάται από τον τύπο της βενζίνης και το 'πλάτωμα' που θα σχηματιστεί στους 100 °C. Ο δείκτης VLI για τις B1, B2 μειώθηκε, αφού σημειώθηκε μείωση της τάσης ατμών που έχει μεγαλύτερο συντελεστή (*10) συγκριτικά με τον E70 (*7). Ο E70 αυξήθηκε μετά την προσθήκη 10-20% ETBE: αυτό δικαιολογείται από το προφίλ της καμπύλης απόσταξης, (Διαγράμματα A2, A5) όπου το 'πλάτωμα' ήταν μικρότερο συγκριτικά με την προσθήκη αιθανόλης, και η διαφορά άγγιζε μεγαλύτερο εύρος (30-70 % V/V ανάκτησης). Στη βενζίνη B5 αυξήθηκε με την αύξηση της προσθήκης ETBE, έχοντας την επίδραση του δείκτη E70 (Διάγραμμα A14), ενώ οι B6 και B7 σταθεροποιούνται γύρω από μια μέση, ελάχιστα υψηλότερη από εκείνη του καυσίμου βάσης, με μεγαλύτερη αύξηση σε μεγάλη (20% V/V) προσθήκη ETBE. (Διαγράμματα 1.32, 1.33)

Με βάση την δημοσιευμένη εργασία της ομάδας του Luis Miguel Rodriguez- Anton, η επίδραση του ETBE στην πτητικότητα της βενζίνης για τα ελαφρύτερα κλασματα είναι αντίθετη από την δράση της αιθανόλης μέχρι περίπου 50% V/V ανάκτηση, για αυτό και η

προσθήκη του ETBE είναι ωφέλιμη στα μίγματα EtOH/ βενζίνης. Η μείωση της τάσης ατμών των μιγμάτων είναι ανάλογη της ογκομετρικής προσθήκης ETBE. (Rodriquez- Anton L. M., 2013), (Silva, 2005)

Ανάλογη εργασία της CDTECH έχει υποστηρίξει την υπεροχή της χρήσης ETBE συγκριτικά με την EtOH στην βενζίνη, μιας και οδηγεί σε μικρότερη τάση ατμών, έχοντας υψηλό αριθμό οκτανίου, και μπορεί να βοηθήσει στην αντικατάσταση των αρωματικών υδρογονανθράκων. Ο ETBE έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο συγκριτικά με την EtOH και ενεργειακή πυκνότητα (BTU value). Η χρήση του ETBE οδήγησε σε μείωση των θεσμοθετημένων και μη εκπομπών περίπου 6% VOC, 13% CO, 2% NO_x, όπως και μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) και των (Cl⁻¹) (17%). Ακόμη στην συγκεκριμένη εργασία τονίστηκε η μειωμένη διαλυτότητα του ETBE στο νερό (περίπου 1.1%) σε σύγκριση με την EtOH (100%). ((CDTECH), 2009)



Διάγραμμα 1.30: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα Δ1, του Παραρτήματος Δ)

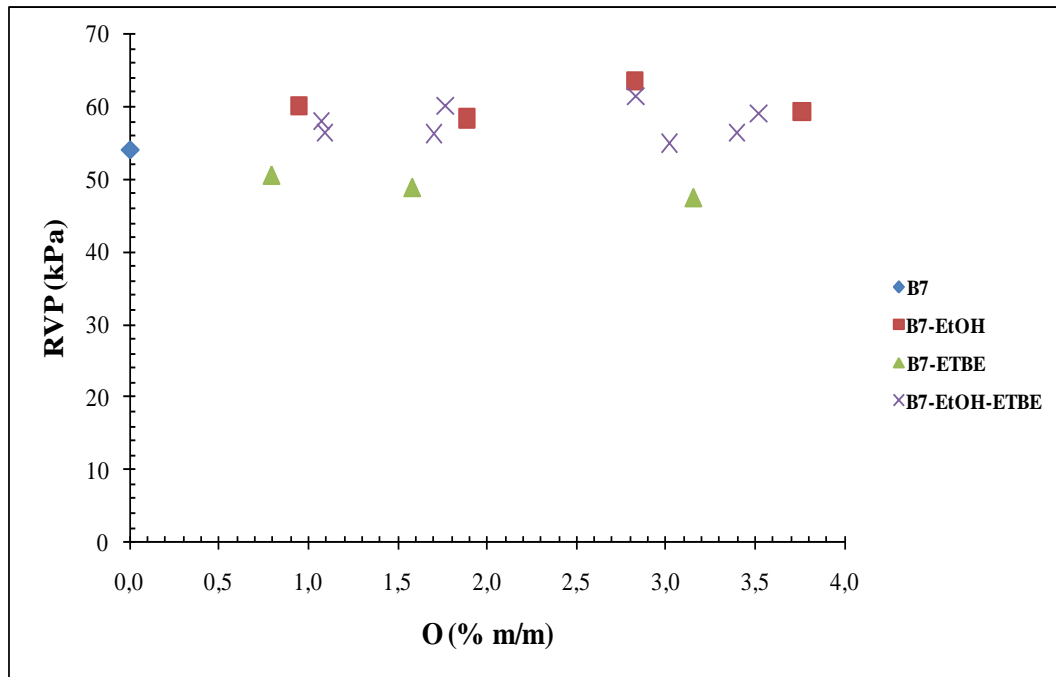
Συνοψίζοντας, η προσθήκη του ETBE μειώνει αναλογικά την πτητικότητα των βενζινών βάσης, κάτι που απαιτεί προσοχή, μιας και η μείωση της μετωπικής πτητικότητας μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα ψυχρής εκκίνησης. Παρατηρήθηκε ότι η 20% V/V προσθήκη ETBE οδήγησε σε μεγαλύτερη πτώση της RVP των περισσότερο πτητικών βενζινών π.χ B6 (52.6KPa σε 44.8KPa), B7 (54.1KPa σε 47.6 KPa) σε σύγκριση με B2 (44KPa σε 44.9 KPa) και B3 (45.4KPa σε 43.3 KPa). (Πίνακες H1-H7)

Ο κύριος στόχος των πετρελαϊκών βιομηχανιών είναι η χρήση οξυγονούχων προσθέτων ώστε να αντικαταστήσουν μέρος αρωματικών και να αυξήσουν τον αριθμό οκτανίου (Silva, 2005), (Dabbagh, 2013)

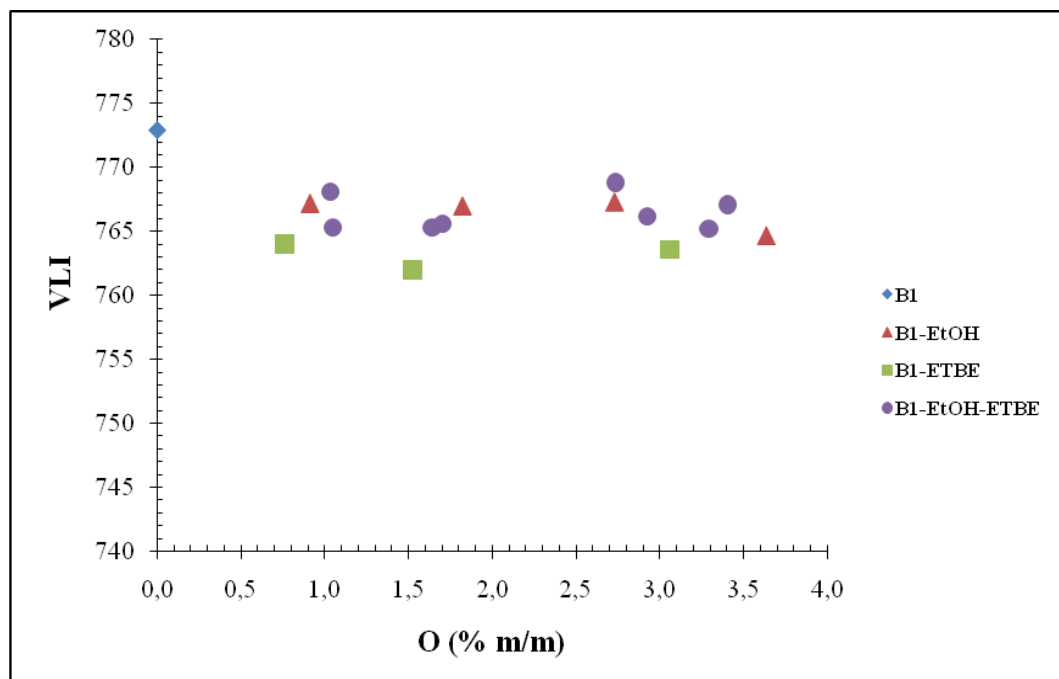
- **Τριαδικό μίγμα Βενζίνης/ EtOH/ ETBE**

Παρατηρώντας τα διαγράμματα των Παραρτημάτων Δ και Ε καθώς και τους πίνακες του Παραρτήματος Η, για τα τριαδικά μίγματα Βενζίνης/ EtOH/ ETBE, φαίνεται πως με την αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο, η τιμή της τάσης ατμών δεν ακολούθησε μία σταθερή ανοδική ή καθοδική πορεία, όπως παρατηρήθηκε στα δυαδικά μίγματα βενζίνης,

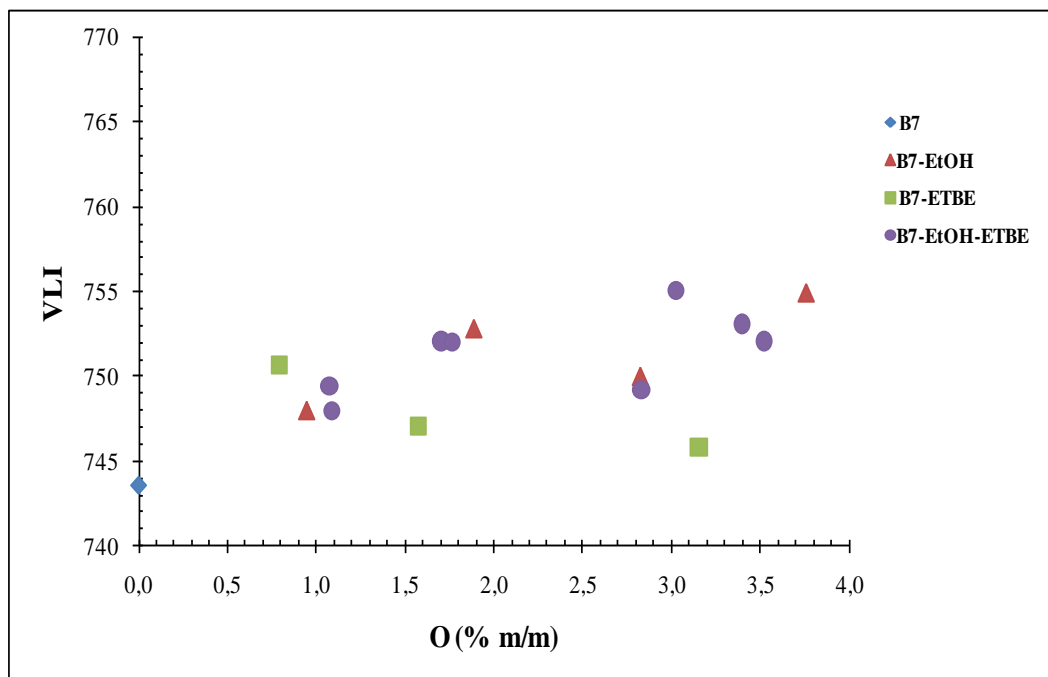
αλλά παρατηρήθηκε αύξηση ή μείωση της τιμής του RVP, συναρτήσει της αύξησης σε EtOH, ETBE ή της συνολικής περιεκτικότητας σε οξυγόνο.



Διάγραμμα 1.31: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7 (Διάγραμμα Δ7, του Παραρτήματος Δ)



Διάγραμμα 1.32: Μεταβολή του Δείκτη Ατμόφραξης (VLI) με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B1 (Διάγραμμα E1, του Παραρτήματος E)



Διάγραμμα 1.33: Μεταβολή του Δείκτη Ατμόφραξης (VLI) με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7(Διάγραμμα E7, του Παραρτήματος E)

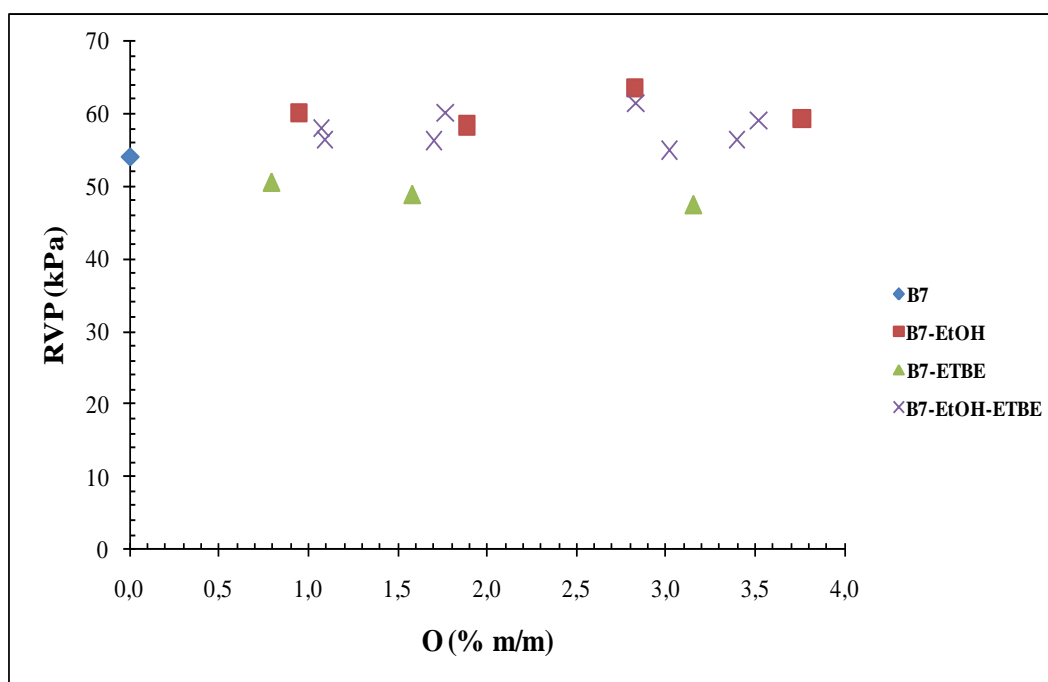
Παρατηρήθηκε πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH σε τιμές μεγαλύτερες από 4 % V/V επέφερε σημαντική αύξηση της τιμής RVP. Η επίδραση της προσθήκης ETBE ήταν σημαντικά μικρότερη, οδηγώντας σε μείωση στην RVP στις μεγάλες περιεκτικότητες (12% V/V), δείχνοντας ότι στα τριαδικά μίγματα η τιμή της τάσης ατμών καθορίζεται από το ποσοστό της αιθανόλης (> 4% m/m). Η τελική τιμή της τάσης ατμών επηρεάζεται εκτός από τα οξυγονούχα συστατικά και από την σύσταση των βενζινών. Παρατηρήθηκε ότι μετά την προσθήκη 3 % V/V EtOH και 12 % V/V ETBE σημειώθηκαν τα ακόλουθα: B7- RVP: 54.1 KPa σε 55 KPa, B5- RVP: 48.5 KPa σε 47.9 KPa, B4- RVP: 44.6 KPa σε 44 KPa, B3- RVP: 45.4 KPa σε 48.5 KPa, B2- RVP: 44 KPa σε 46.4 KPa, B1- RVP: 45.4 KPa σε 49.6 KPa. Φαίνεται επομένως η πτώση που σημειώνεται στην RVP στις βενζίνες με το υψηλό ποσοστό Isomerase, υπερτερεί επομένως η δράση του 12 % V/V ETBE έναντι του 3 % V/V EtOH. Η δράση όμως 3 % V/V αιθανόλης έχει επίδραση στα καύσιμα με υψηλό ποσοστό Reformate, FCC αυξάνοντας την RVP ακόμη και με την παρουσία 12 % V/V ETBE.

Όμοια με τα αποτελέσματα της τάσης ατμών, είναι και τα αποτελέσματα του δείκτη ατμόφραξης (VLI) συναρτήσει της περιεκτικότητας των οξυγονούχων συστατικών. Από τα Διαγράμματα E1 – E7 φαίνεται πως οι τιμές του VLI των τριαδικών μιγμάτων είναι μεταξύ των τιμών των δυαδικών μιγμάτων και των βενζινών βάσης. Η παρουσία του ETBE στα τριαδικά μίγματα βενζίνης οδήγησε σε μείωση της τάσης ατμών από την αντίστοιχη τιμή των βενζινών των δυαδικών μιγμάτων Βενζίνη/ EtOH, ακόμη και στις μεγάλες συγκεντρώσεις οξυγόνου π.χ 6% EtOH- 8% ETBE.

Στην βενζίνη B3- (RVP: 45.4 KPa) παρατηρήθηκε ότι η τάση ατμών των μιγμάτων με υψηλές περιεκτικότητες σε ETBE και χαμηλές σε EtOH (< 4% V/V), π.χ 85%B3- 3% EtOH- 12% ETBE, έδωσε αύξηση της RVP: 48.5KPa, ενώ για 84%B3- 4% EtOH-12% ETBE έδωσε μεγαλύτερη αύξηση της RVP: 48.9 KPa, δείχνοντας την επίδραση της αύξησης 1% V/V EtOH. (Διάγραμμα 1.35)

Στην περίπτωση της βενζίνης B4 (48.5 KPa), με την προσθήκη οξυγονούχων συστατικών π.χ 85% B4- 3% EtOH-12% ETBE, σημειώθηκε μείωση της RVP, ίση με 44 KPa. Όμως, σε μικρή αύξηση της αιθανόλης κατά 1κ.0% V/V, 84% B4- 4% EtOH-12%

ETBE, η τιμή της RVP: αυξήθηκε στα 47.2 KPa, δείχνοντας την δράση της αιθανόλης, συγκριτικά με τη βενζίνη B3. (Διάγραμμα 1.36)



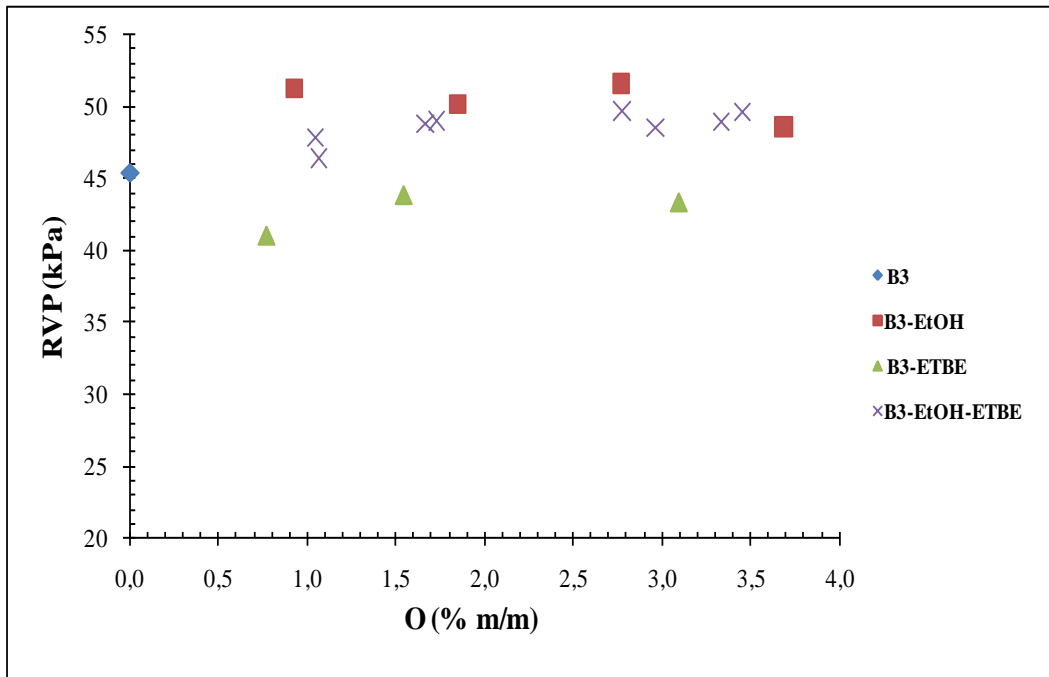
Διάγραμμα 1.34: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7(Διάγραμμα Δ7, του Παραρτήματος Δ)

Ακολούθως, η σύγκριση με τη βενζίνη B5 (48,5 KPa) επιβεβαιώνει τις μέχρι τώρα υποθέσεις. Στην βενζίνη B5 – αύξηση του κλάσματος Isomerate (25% V/V), στην περίπτωση προσθήκης 3% V/V EtOH-12% V/V ETBE, η τάση ατμών μειώνεται στα RVP: 47.9 KPa, ενώ η προσθήκη 4% V/V EtOH - 12% V/V ETBE οδήγησε σε μικρή αύξηση στα RVP: 49.4KPa ατμών. (Διάγραμμα 1.27)

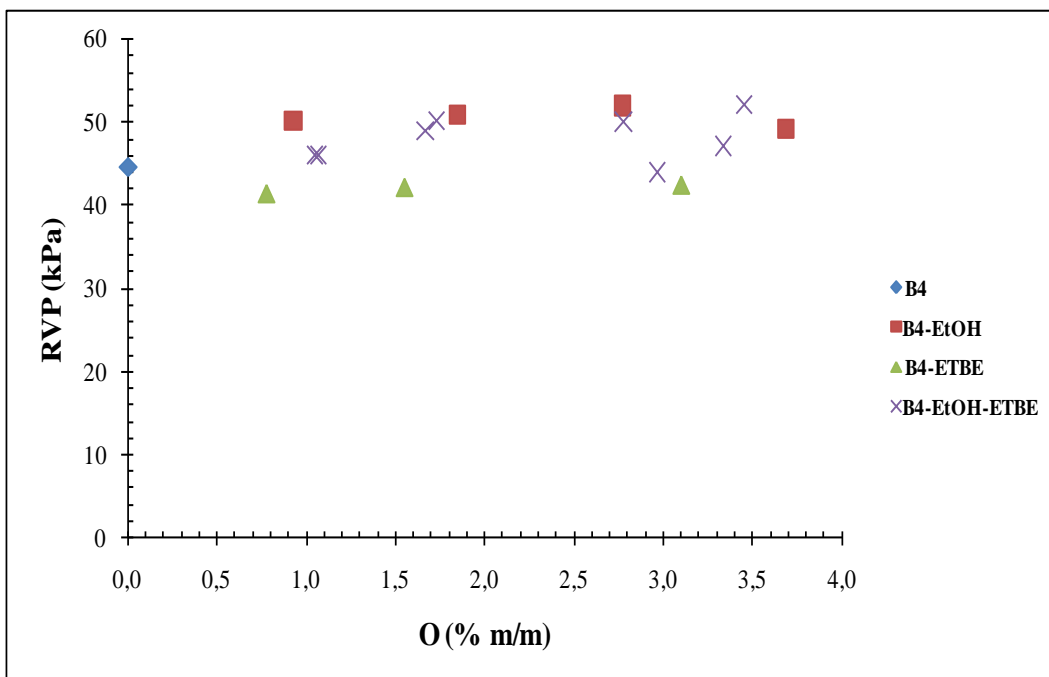
Η μεγάλη συγκέντρωση οξυγονούχων πρόσθετων με 6% EtOH-8% ETBE στις βενζίνες B1-B7, οδήγησε σε μεγαλύτερη αύξηση της RVP στις βενζίνες με υψηλό ποσοστό Reformate, FCC : π.χ B6- RVP: 52.6 KPa σε 53,6 KPa, B5- RVP: 48.5 KPa σε 49 KPa, B4- RVP: 44.6 KPa σε 52.1 KPa, και B3- RVP: 45.4 KPa σε 49.6 KPa, B2- RVP: 44 KPa σε 49.4 KPa, B1- RVP: 45.4 KPa σε 51.2 KPa, δείχνοντας την σημαντική επίδραση του υψηλού ποσοστού της αιθανόλης (περίπου 3.5 % m/m O) στην RVP. Η δράση του 8 % V/V ETBE είναι σημαντική στις B6, B5. (Διαγραμματα)

Άλλη δημοσιευμένη εργασία της (Petre, 2008) εξέτασε δυο τύπους βενζινών μετά την προσθήκη οξυγονούχων συστατικών: μικρού μοριακού βάρους αλκοόλες (2-10% V/V) και αιθέρες (4-15% V/V). Διαπίστωσε ότι οξυγονούχα πρόσθετα όπως οι αιθέρες παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τις μικρού μοριακού βάρους αλκοόλες, συγκριτικά με την EtOH. Αφού οι αιθέρες δεν σχηματίζουν αζεότροπα ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης, και ανάλογα με το μοριακό τους βάρος (το σημείο βρασμού) επηρεάζουν διαφορετικά την πτητικότητα της βενζίνης, όπως άλλωστε φάνηκε από τις καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων. Αυτή η διαπίστωση συμφωνεί και με τα συμπεράσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής αφού η προσθήκη ETBE δεν οδήγησε σε σχηματισμό αζεοτρόπων αλλά σε μείωση της τάσης ατμών, δείχνοντας την ευεργετική δράση του ETBE στα μίγματα βενζίνης- EtOH. Η ομάδα σύγκρινε τον ETBE με τον MTBE, η προσθήκη του MTBE οδήγησε σε πιο πτητική βενζίνη επηρεάζοντας την ανάκτηση στους 70 °C, δίνοντας προβάδισμα στον ETBE. Η ομάδα εξέτασε παραπέρα την προσθήκη των οξυγονούχων προσθέτων (EtOH, ETBE) με στόχο την αντικατάσταση κλάσματος αρωματικών και

ολεφινών με οξυγονούχα πρόσθετα στις ευρωπαϊκές βενζίνες ως μια πιο οικολογική λύση. Διαπίστωσαν λοιπόν ότι ο συνδυασμός τους ήταν ωφέλιμος, σημειώθηκε αύξηση του MON της βενζίνης με την χρήση ETBE και του αριθμού RON με την προσθήκη EtOH, ικανοποιώντας το όριο του EN228:2009 2.7% Ο κ.β (Petre, 2008)



Διάγραμμα 1.35: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B3(Διάγραμμα Γ3, του Παραρτήματος Γ)



Διάγραμμα 1.36: Μεταβολή της Τάσης ατμών με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B4 (Διάγραμμα Γ4, του Παραρτήματος Γ).

Η εργασία της ομάδας της Ζ. Μυζικονά εξέτασε την ταυτόχρονη προσθήκη 10% V/V ETBE και 5% V/V EtOH σε δυο τύπους βενζίνης μια χειμερινή- με RVP: 68.2KPa και

μια θερινή, με RVP: 55.3KPa. Η προσθήκη της αιθανόλης οδήγησε σε αύξηση 5.9 KPa και 7.6 KPa για την χειμερινή και την θερινή αντιστοίχως (μεγαλύτερη αύξηση στην λιγότερο πτητική βενζίνη). Η προσθήκη 5% V/V ETBE οδήγησε σε μείωση της αύξησης της τάσης ατμών κατά περίπου 1.3 KPa και περίπου 2 KPa για το χειμερινό και το θερινό καύσιμο αντιστοίχως. Στην περίπτωση της 10% V/V προσθήκης ETBE σημειώθηκε μείωση της αύξησης κατά 2.7 KPa και 3.7 KPa. Τονίστηκε η μείωση της τάσης ατμών των μιγμάτων βενζίνης- αιθανόλης μετά την προσθήκη ETBE, ακόμη και στο μικρό ποσοστό προσθήκης (5% V/V ETBE) με μείωση περίπου 2 KPa, κάτι που επιτρέπει χρήση μεγαλύτερου ποσοστού EtOH, ικανοποιώντας πάντα το EN228. (Mužiková Z., 2009) Όμοια τάση σημειώθηκε στη παρούσα διατριβή για τις λιγότερες πτητικές βενζίνες (π.χ B3) και περισσότερο πτητικές (π.χ B6).

1.8.2.1.3 Αντικροτικότητα

Σημαντική ιδιότητα των βενζινών είναι η αντικροτική τους ικανότητα, η οποία σχετίζεται κυρίως με την εμφάνιση «κτυπήματος» στον κινητήρα. Η αντικροτική ικανότητα των βενζινών εκφράζεται μέσω των αριθμών οκτανίου RON (ερευνητικός αριθμός οκτανίου) και MON (αριθμός οκτανίου κινητήρα), οι δυο μέθοδοι αντικροτικότητας διαφέρουν στις συνθήκες οδήγησης, στο φορτίο κινητήρα, στις στροφές του κινητήρα και στην θερμοκρασία εισαγωγής του μίγματος αέρα-καυσίμου. Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 228 αναφέρει πως οι αριθμοί RON και MON των βενζινών πρέπει να έχουν ελάχιστη τιμή 95,0 και 85,0 αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από Διαγράμματα Z1 – Z14 του Παραρτήματος Z και από τους πίνακες του Παραρτήματος Η. Η αντικροτικότητα σχετίζεται με την σύσταση των καυσίμων βάσης, αλλά και την περιεκτικότητα των οξυγονούχων προσθέτων.

Ο θεωρητικός υπολογισμός του αριθμού οκτανίου γίνεται μέσω της σχέσης:

$$ONBI_M = \sum x_i \cdot ONBI_i \quad (\text{Εξίσωση 1.8})$$

όπου $ONBI_M$ ο συντελεστής ανάμιξης αριθμού οκτανίου του τελικού μίγματος

x_i η κατ'όγκον αναλογία του συστατικού i

$ONBI_i$ ο συντελεστής ανάμιξης αριθμού οκτανίου του συστατικού i

Οι συντελεστές ανάμιξης αριθμού οκτανίου δίνονται από τον Πίνακα 16.3 της βιβλιογραφίας (Καρώνης Δ., 2007).

Για τις βενζίνες βάσης B1 – B7 που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, υπολογίστηκαν οι αριθμοί οκτανίου. Από τους παραπάνω πίνακες βλέπουμε ότι η ισχύει η ανισότητα, όσον αφορά την αντικροτικότητα των βενζινών βάσης:

RON

$$B7 < B5 < B3 < B6 < B4 < B1 < B2$$

MON

$$B3 < B5 < B4 < B7 < B1 < B6 < B2$$

(RON+MON)/2

$$B7 < B5 < B3 < B6 < B4 < B1 < B2$$

Από τις παραπάνω αύξουσες σειρές που αφορούν τους αριθμούς οκτανίου παρατηρείται ότι ο τελικός αριθμός οκτανίου (RON, MON ή/και (RON+MON)/2) μίας βενζίνης εξαρτάται από τους αντίστοιχους αριθμούς οκτανίου των καυσίμων βάσης από τα

ποία αποτελείται. Με βάση τον Πίνακα 1.3 βλέπουμε ότι η αντίστοιχη αύξουσα σειρά των καυσίμων βάσης όσον αφορά τους αριθμούς οκτανίου είναι:

RON	Isomerase < FCC < Reformate
MON	FCC < Isomerase < Reformate
(RON+MON)/2	Isomerase < FCC < Reformate

Η αύξηση του αριθμού οκτανίου ακολουθεί καταρχήν την αύξηση της περιεκτικότητας σε Reformate, όπου εμφανίζει τους υψηλότερους αριθμούς οκτανίου. Έτσι η αύξηση του RON και του δείκτη αντικροτικότητας (RON+MON)/2 των βενζινών βάσης γίνεται με αύξηση του ποσοστού σε Reformate από 30 % V/V σε 50 % V/V, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και το ποσοστό του FCC. Ο αριθμός MON παρουσιάζει μία διαφοροποίηση, καθώς η αύξηση του αριθμού ακολουθεί την αύξηση της περιεκτικότητας σε Reformate και μετά σε Isomerase, καθώς το κλάσμα FCC έχει μικρότερο αριθμό MON. Βέβαια, αξίζει να τονισθεί πως όσον αφορά τον αριθμό RON, οι βενζίνες βάσης B5 και B3, όπως και οι B4 και B6, παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές, κάτι που πιθανότητα οφείλεται στην σύστασή τους, αφού οι βενζίνες αυτές έχουν την ίδια σύσταση σε Reformate και παραπλήσια σύσταση σε FCC.

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.5, ακολουθώντας το πρότυπο EN 228, οι βενζίνες βάσης είχαν αριθμούς οκτανίου μικρότερους από RON: 95 και MON: 85, με εξαίρεση τη βενζίνη βάσης B2 με αριθμό οκτανίου RON: 95,1 και MON: 84,9.

- **Διαδικό μίγμα Βενζίνης / EtOH**

Μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην τελική τιμή του αριθμού οκτανίου για τα δυαδικά μίγματα Βενζίνη/ EtOH. Η μεταβολή των τιμών RON και MON συναρτήσει της περιεκτικότητας σε EtOH φαίνεται στα διαγράμματα του Παραρτήματος Z (Z1-Z14).

Η αύξηση της προσθήκης αιθανόλης στην βενζίνη οδηγεί στη μεταβολή των αριθμών οκτανίου RON και MON (διαγράμματα Z1 – Z14). Όσον αφορά τον αριθμό RON, η προσθήκη αιθανόλης από 2,5 % V/V σε 10 % V/V έδωσε αύξηση της τιμής του RON η οποία φυσικά εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης βάσης. Η αύξηση του αριθμού οκτανίου RON είναι μεγαλύτερη στις βενζίνες βάσης μικρού αριθμού οκτανίου, αυξημένο ποσοστό σε Isomerase, με μεταβολή του RON (σε μονάδες αύξησης): π.χ B7 περίπου 3,5, μεγαλύτερη από ότι των βενζινών B1 και B2 (περίπου 2,3), ενώ για τον αριθμό MON: B2 περίπου 0,4 και για την B7 περίπου 0,5. Ο αριθμός MON παρουσιάζει ελάχιστη αύξηση και σταθεροποιείται γύρω από μία μέση τιμή (Διαγράμματα Z1 – Z4). Η μεταβολή του MON είναι αρκετά μικρότερη σε σύγκριση με εκείνης του RON και έτσι μπορεί να επιβεβαιωθεί πως η EtOH δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το MON, ανεξαρτήτως ουσιαστικά σύστασης (Dimitrios Karonis, 2008). Η επίδραση της EtOH μπορεί να δικαιωγηθεί από τον υψηλό αριθμό οκτανίου RON στις 112 μονάδες και μικρότερο MON: 95. Για τον δείκτη αντικροτικότητας- (RON+MON)/2 παρατηρήθηκε αύξηση (σε μονάδες) μετά την προσθήκη - 10 % V/V EtOH ως εξής: B1 και B2 περίπου 1,3, B3 περίπου 2, B4, B5 και B6 περίπου 1,3, τέλος B7 περίπου 1,2.

Σε μια δημοσιευμένη εργασία της ομάδας του Foong T.M., καταγράφηκε η επίδραση της αιθανόλης με τα συστατικά των βενζινών στους αριθμούς οκτανίου (RON, MON). Στην εργασία τονίστηκε λοιπόν το φαινόμενο συνέργειας ανάμεσα στην αιθανόλη και στο ισοοκτάνιο, επτάνιο, που οδήγησε σε σημαντική αύξηση του αριθμού RON, ξεπερνώντας (στην περίπτωση του ισοοκτανίου) τον αριθμό οκτανίου της καθαρής αιθανόλης, σε μικρό ποσοστό (40κ.ο% V/V) προσθήκης. Από την άλλη μεριά καταγράφηκε από την ομάδα, το φαινόμενο ανταγωνισμού ανάμεσα στην αιθανόλη και το τολουόλιο, οδηγώντας έτσι στην

γενίκευση ότι ο ανταγωνισμός της αιθανόλης με τα αρωματικά, περιορίζει το φαινόμενο συνέργειας της αιθανόλης με τις παραφίνες. Επομένως, ένας αριθμός οκτανίου θα μπορεί να επιτευχθεί με μίγματα αιθανόλης με βενζίνη- υψηλού περιεχομένου σε παραφίνες, χρησιμοποιώντας μικρό ποσοστό αρωματικών (π.χ. τολουόλιο) (Foong T. M., 2014), (Andrae J.C.G., 2008)

Η ευαισθησία της βενζίνης ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ των τιμών RON και MON ενός καυσίμου, καθώς οι αριθμοί οκτανίου RON και MON αναφέρονται σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα, επιθυμητή λοιπόν είναι η σταθερότητα του καυσίμου, η ελαχιστοποίηση της Ευαισθησίας. Παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη 10% V/V αιθανόλης στη βενζίνη η Ευαισθησία του καυσίμου αυξήθηκε ως εξής: B1 περίπου 1.2% και B2 περίπου 1.18% B3 περίπου 1.17%, B4 περίπου 1.22%, B5 περίπου 1.2% και B6 περίπου 1.2% , τέλος B7 περίπου 1.3%. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι με την προσθήκη αιθανόλης αυξήθηκε η ευαισθησία των βενζινών με παρόμοιο τρόπο κάτι που δικαιολογείται λόγω της ευαισθησίας της αιθανόλης RON:112 και MON: 95.

Η σύσταση του καυσίμου βάσης είναι σημαντική, αφού καθορίζει τον αρχικό αριθμό οκτανίου. Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 1.37, 1.38, για την βενζίνη B2 ο αριθμός οκτανίου αρχίζει από 95 μονάδες, ενώ για την B7 από τις 92 μονάδες. Η κλίση της αύξησης ήταν μεγαλύτερη για την βενζίνη B7 (40 % V/V ισοπαραφίνες). Από τα Διαγράμματα 1.39, 1.40 φαίνεται η ελάχιστη επίδραση της αιθανόλης στον αριθμό MON στις βενζίνες B2, B7, όπου σταθεροποιούνται γύρω από μια μέση τιμή, κάτι που δικαιολογείται αφού ο MON: 95. Ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην αιθανόλη και στην υψηλή συγκέντρωση αρωματικών στην βενζίνη όσο αναφορά τον αριθμό MON ήταν σημαντικός. Η μικρότερη αύξηση του MON παρατηρήθηκε στην βενζίνη B2 (50% Reformate).

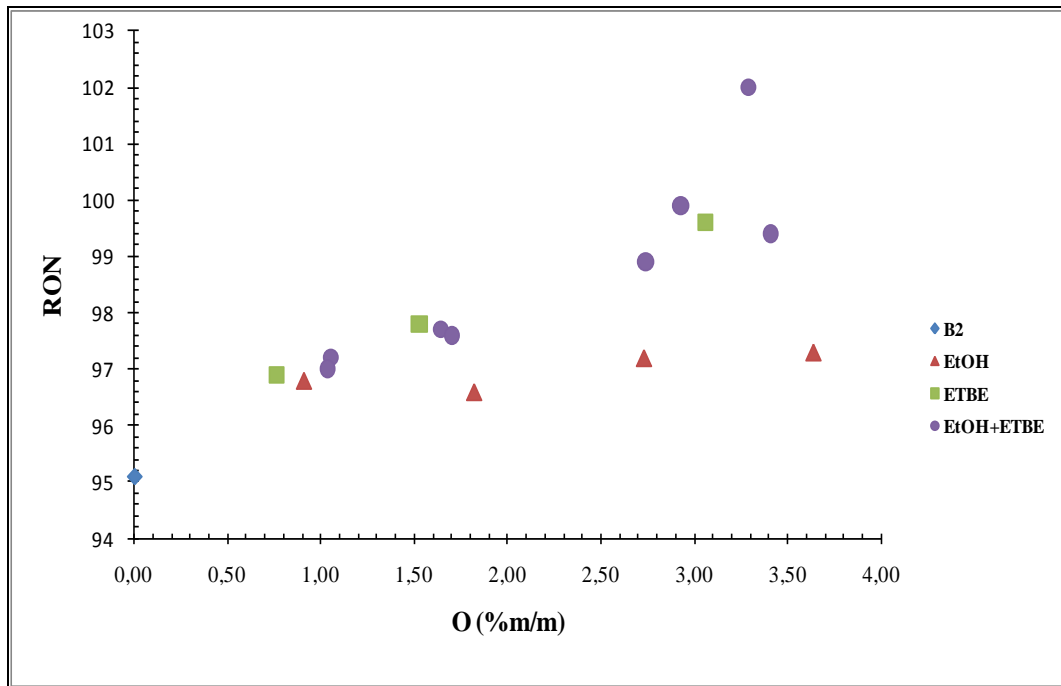
Η προσθήκη της αιθανόλης αυξάνει τους αριθμούς οκτανίου των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν και τα θέτει εντός προδιαγραφών. Τα καύσιμα B3 – B7 τίθενται εντός των απαιτούμενων προδιαγραφών μετά την προσθήκη 7.5 % V/V αιθανόλης, ενώ οι βενζίνες B1 και B2 είχαν ήδη αυξημένους αριθμούς οκτανίου.

Αξίζει ακόμη να τονιστεί ότι η προσθήκη (2-7% V/V) EtOH σε βενζίνες με υψηλό ποσοστό κορεσμένων υδρογονανθράκων (με ισοπαραφίνες περίπου 60% V/V), όπως μελετήθηκε από την ομάδα της Eliana Weber de Menezes et al., 2006, οδήγησε σε μεγαλύτερη αύξηση στον αριθμό οκτανίου RON, και ελάχιστη στο MON συγκριτικά με τις βενζίνες με υψηλό ποσοστό (περίπου 40% V/V) σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, παρόλο που είχαν μεγαλύτερο αριθμό οκτανίου (98.5) έναντι 96.1. Η προσθήκη των οξυγονούχων προσθέτων σε ισοπαραφινικές βενζίνες οδήγησε σε υψηλότερη αντικροτικότητα (RON, MON, δείκτη αντικροτικότητας) συγκριτικά με τις αρωματικές βενζίνες. Φυσικά στην εργασία τονίστηκε ότι το οξυγονούχο πρόσθετο με την μεγαλύτερη επίδραση ήταν η αιθανόλη, επηρεάζοντας κυρίως τον αριθμό RON, και σχεδόν καθόλου τον MON.

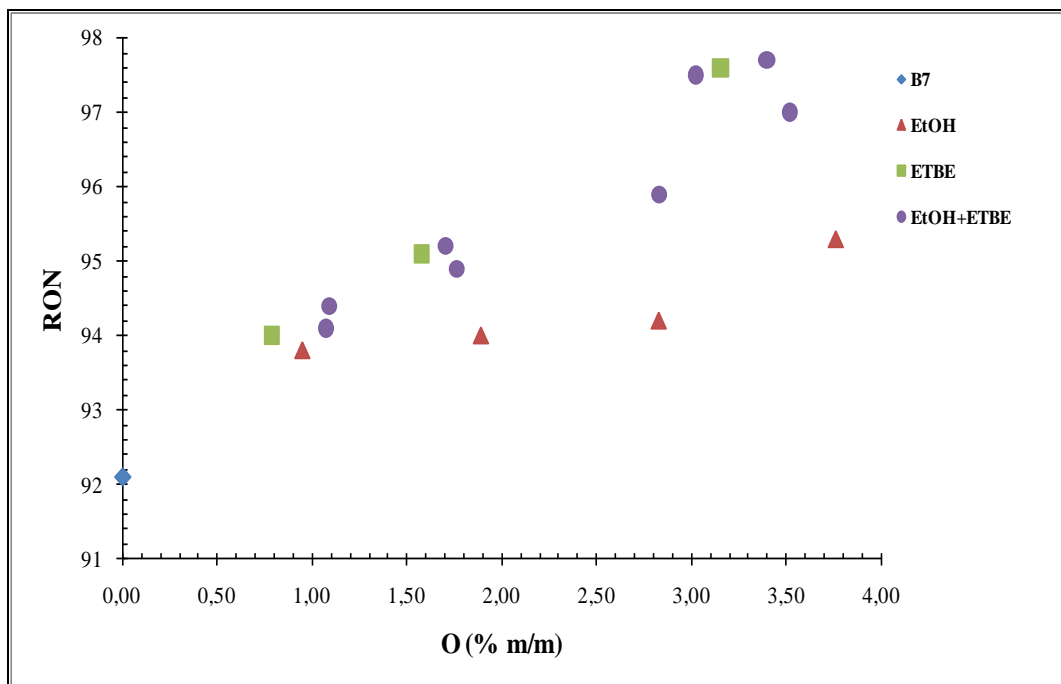
Αυτό το συμπέρασμα ήταν ανάλογο με τον ισχυρισμό της ομάδας του Rosangelo da Silva et al., 2005, οι οποίοι εξέτασαν ισοπαραφινικές βενζίνες (περίπου 60%) (RON= 82) και αρωματικές βενζίνες (περίπου 30%) (RON= 98) μετά την προσθήκη 25% V/V EtOH και σημείωσαν αύξηση, με RON= 152 (αύξηση 49%) για τις ισοπαραφινικές σε σύγκριση με RON= 122 για τις αρωματικές βενζίνες. Η προσθήκη 25% V/V αιθανόλης σε ισοπαραφινική βενζίνη οδήγησε σε υψηλότερες τιμές RON, ξεπερνώντας ακόμη και τις αρωματικές βενζίνες που αρχικά ξεκίνησαν με υψηλότερες τιμές. Οι ερευνητές τόνισαν ότι η αιθανόλη επηρεάζει τον αριθμό RON, συγκριτικά με τα υπόλοιπα οξυγονούχα ή μη οξυγονούχα πρόσθετα όπως είναι (MTBE, ETBE, ισοοκτάνιο και τολουόλιο) (Silva, 2005)

Στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας η αύξηση του RON, μετά την προσθήκη 10% EtOH στην B7, ήταν περίπου 3.2 μονάδες, ενώ στην B2 ήταν περίπου 2.2 μονάδες. Τα αποτελέσματα ήταν σύμφωνα με την βιβλιογραφία, επιβεβαιώνοντας τις δράσεις συνέργειας

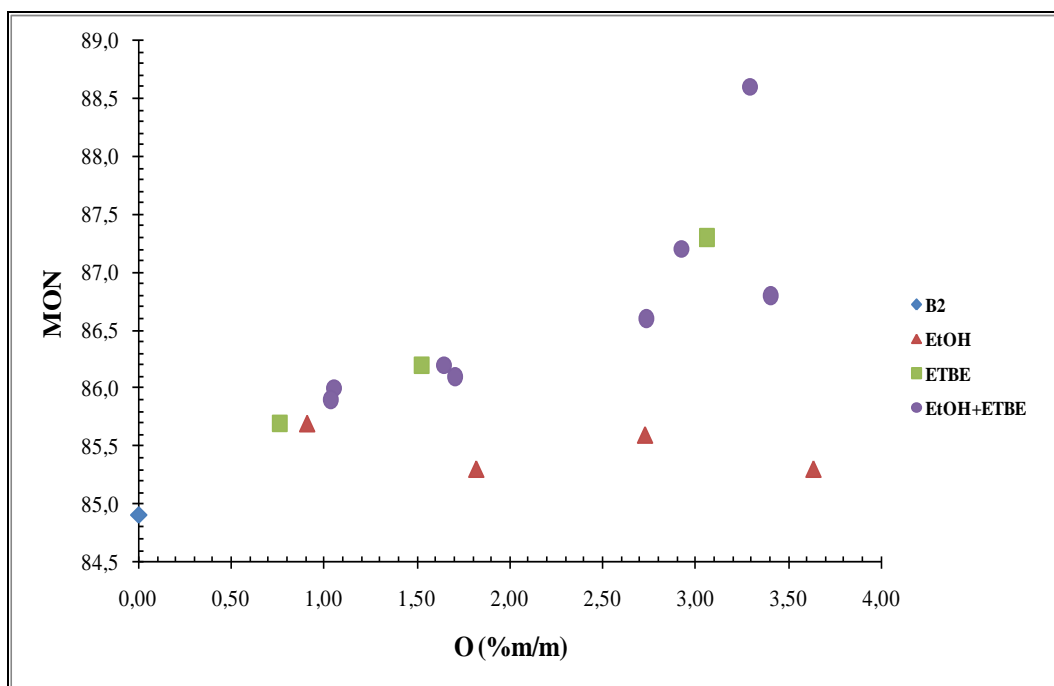
και ανταγωνισμού κατά την επίδραση της αιθανόλης με τους διαφορετικούς υδρογονάνθρακες στην βενζίνη.



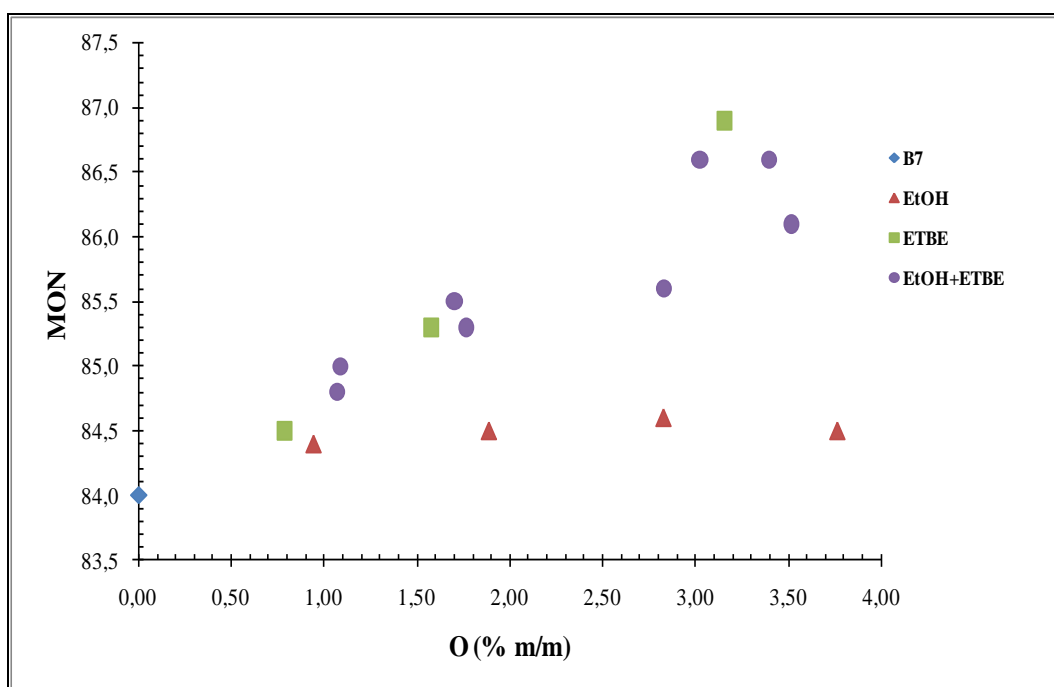
Διάγραμμα 1.37: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου RON με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα Z3, του Παραρτήματος Z)



Διάγραμμα 1.38: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου RON με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7 (Διάγραμμα Z13, του Παραρτήματος Z)



Διάγραμμα 1.39: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου MON με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B2 (Διάγραμμα Z2, του Παραρτήματος Z)



Διάγραμμα 1.40: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου MON με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο για τη βενζίνη B7 (Διάγραμμα Z14, του Παραρτήματος Z)

- **Διαδικό μίγμα Βενζίνης / ETBE**

Στο Παράρτημα Z δίνονται οι μεταβολές του RON και MON με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του Παραρτήματος Z, η αύξηση της προσθήκης ETBE στο μίγμα βενζίνης αυξάνει τόσο το RON, όσο και το MON του τελικού μίγματος. Πιο αναλυτικά, η αύξηση του ETBE σε ποσοστό 20% V/V αυξάνει το RON κατά τις

ακόλουθες μονάδες: B1 (περίπου 5), B2 (περίπου 4.7), B3 (περίπου 6), B4 (περίπου 5), ενώ στις B5 (περίπου 6), B6 (περίπου 5), B7 (περίπου 6). Ο αριθμός MON αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE ως εξής: B1 (περίπου 2.7), B2 (περίπου 2.8), B3 (περίπου 4), B4 (περίπου 3), ενώ στις B5 (περίπου 3.6), B6 (περίπου 3), B7 (περίπου 3.5). Η προσθήκη 20% V/V ETBE οδηγεί σε αύξηση του MON συγκριτικά με την προσθήκη 10% V/V EtOH, κάτι που δικαιολογείται από τον αριθμό οκτανίου MON: 97 του ETBE σε σύγκριση με τον αριθμό MON: 95 της αιθανόλης. Το ολικό οξυγόνο στο μίγμα μετά την προσθήκη 10% V/V EtOH ήταν 3.67 O% m/m (μέση τιμή), μεγαλύτερο συγκριτικά μετά την προσθήκη 20% ETBE που ισοδυναμεί με 3.11 O% m/m (μέση τιμή). Επομένως, η μεγαλύτερη αύξηση του MON, με την χρήση του ETBE δικαιολογείται από τη έστω λίγο μεγαλύτερη τιμή του MON (97) συγκριτικά με την αιθανόλη (95), ακόμη αναμιγνύεται ικανοποιητικά με την σύσταση των βενζίνων που περιέχουν περιεκτικότητα σε κλάσμα ισοπαραφινών, ενισχύοντας την δράση των ισοπαραφινών.

Ακόμη, η Ευαισθησία των μιγμάτων Βενζίνης/ ETBE ακολουθεί την ίδια τάση όπως στην περίπτωση της προσθήκης αιθανόλης στο μίγμα, αυξάνοντας την ευαισθησία των οξυγονούχων μιγμάτων. Οι βενζίνες αυξημένης πτητικότητας δηλαδή με υψηλό ποσοστό Isomerate μετά την προσθήκη 20% V/V ETBE παρουσιάζουν αύξηση της Ευαισθησίας ως εξής: B5 (περίπου 1.27%), B6 (περίπου 1.25%), B7 (περίπου 1.32%). Οι βενζίνες με υψηλά ποσοστά σε ολεφινικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες μετά την προσθήκη 20% V/V ETBE παρουσιάζουν αύξηση της ευαισθησίας στα ακολουθία ποσοστά: B1 (περίπου 1.19%), B2 (περίπου 1.21%), B3 (περίπου 1.21%), B4 (περίπου 1.22%).

Με βάση την βιβλιογραφία και την εργασία των Eliana Weber de Menezes et al., 2006 αναφέρθηκε πως η προσθήκη 2- 17% V/V ETBE και η 2- 13% V/V προσθήκη του αζεοτρόπου μίγματος EtOH/ ETBE, έδειξε μικρότερη τάση να αυξήσει τον αριθμό RON των μιγμάτων συγκριτικά με την 2-7 % V/V προσθήκη αιθανόλης. Στην περίπτωση της προσθήκης 2- 17% V/V ETBE σημειώθηκε βελτίωση στους αριθμούς MON, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από την παρούσα διδακτορική διατριβή. Σημειώθηκε ότι η αύξηση στον αριθμό οκτανίου RON στην ισοπαραφινική βενζίνη ήταν σημαντικότερη έναντι της αρωματικής βενζίνης. Η αιθανόλη έδωσε μεγαλύτερη τιμή στον δείκτη αντικροτικότητας.

Κάτι ανάλογο επιβεβαιώθηκε και από την ομάδα του (Silva, 2005), που παρατήρησαν την μικρή υπεροχή του ETBE, ιδιαιτέρως στην περίπτωση του αριθμού MON. Ακόμη στην εργασία τονίζεται ότι η δράση του ETBE, είναι καλύτερη σε σχέση με το MTBE. Τα μη-οξυγονούχα συστατικά (ισοοκτάνιο, τολουόλιο) διαπιστώθηκε ότι προσφέρουν μικρότερο κέρδος. Σε συμφωνία με αυτήν την παρατήρηση είναι τα αποτελέσματα αυτής της παρούσας διδακτορικής εργασίας. Η προσθήκη 10%V/V ETBE βελτίωσε περισσότερο τον αριθμό MON συγκριτικά με 10% EtOH, π.χ B1 (1.3 έναντι 0.5) και B6 (1 έναντι 0.7).

Στην έκθεση της Catalytic Distillation Technology – CDTECH κρίνεται η χρήση του bio- ETBE στα εμπορικά καύσιμα ως ευεργετική. Ακόμη τονίζεται το κέρδος στον αριθμό οκτανίου μετά από χρήση 12% V/V bio- ETBE, αντικαταστάοντας τρεις φορές περισσότερα αρωματικά στις βενζίνες ευρωπαϊκών προδιαγραφών. Αυτή η αντικατάσταση οδηγεί σε σημαντικά ποσοστά μείωσης θεσμοθετημένων και μη ρύπων: περίπου 6% VOC, 13% CO, περίπου 2% NOx, PM. ((CDTECH), 2010), ((CDTECH), 2009)

- **Τριαδικό μίγμα Βενζίνης/ EtOH/ ETBE**

Μέσα από και τα διαγράμματα του Παραρτήματος Z για τα τριαδικά μίγματα Βενζίνης / EtOH / ETBE, γίνεται εμφανές ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο επιφέρει μία σταθερή ανοδική πορεία των αριθμών οκτανίου. Όπως ήδη αναλύθηκε στις παραγράφους §1.1.3 και §1.2.3 η ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE οδηγεί στο σχηματισμό μιγμάτων με ενδιάμεσες ιδιότητες από τα δυαδικά μίγματα Βενζίνη/EtOH και Βενζίνη/ETBE. Η

προσθήκη όμως των οξυγονούχων αυξάνει την ευαισθησία των καυσίμων που δικαιολογείται από την υψηλή ευαισθησία της αιθανόλης (RON=112, MON=95, ευαισθησία=17) και του ETBE (RON=112, MON=97, ευαισθησία=15) (Dimitrios Karonis, 2008).

Στην περίπτωση των τριαδικών μιγμάτων, η επίδραση κάθε οξυγονούχου προσθέτου ήταν διαφορετική. Στην περίπτωση του αριθμού οκτανίου, ο ETBE προσφέρει στην αύξηση του RON αλλά και του MON, συγκριτικά με την EtOH που μετάβαλλε ελάχιστα τον αριθμό MON μετά την προσθήκη 10 % V/V (περίπου 0,35%). Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα Z1 – Z14, η αύξηση της συνολικής περιεκτικότητας σε οξυγόνο στο μίγμα οδηγεί σε αύξηση των αριθμών οκτανίου. Η αύξηση των αριθμών οκτανίων από τα οξυγονούχα προσθετα εξαρτάται από την ποιοτική σύσταση της βενζίνης. Χαρακτηριστικό παραδειγμα τα ακολουθα μίγματα: 84 % V/V Βενζίνη Βάσης + 4 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE και 85 % V/V Βενζίνη Βάσης + 3 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE.

Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης κατά 1 % V/V, επέφερε στην B7 μικρή αύξηση στον αριθμό RON (περίπου 0,2) και καθόλου στο MON στις μικρές συγκεντρώσεις. Στην περίπτωση της βενζίνης B2 η τιμή του RON αυξήθηκε (περίπου 2,1), και ο MON (περίπου 1,7). Παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη επίδραση της αιθανόλης στον αριθμό RON. Επίσης η επίδραση του ETBE στο MON ήταν σημαντική.

Ακόμη, παρατηρήθηκε για τις βενζίνες B1- B7 η ακόλουθη αύξηση στον αριθμό RON και MON σε υψηλή συγκέντρωση οξυγονούχων συστατικών π.χ 86 % V/V Βενζίνη Βάσης + 6 % V/V EtOH + 8 % V/V ETBE, λοιπόν: περίπου από 1.045% έως 1.055% ενώ στον αριθμό MON: περίπου από 1.020%, έως 1.028% . Παρατηρήθηκε η ίδια τάση, όπως και στα δυαδικά απλά σε συνδυασμό, η συγκέντρωση της αιθανόλης, οδήγησε σε αύξηση του αριθμού RON, ακολούθως η συγκέντρωση του ETBE οδήγησε σε αύξηση του αριθμού MON.

Συγκρίνοντας τις τιμές της αύξησης των αριθμών οκτανίου μεταξύ των δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων, φαίνεται πως ο ETBE επιφέρει παρόμοια αύξηση είτε όταν χρησιμοποιείται μόνο του, είτε σε μίγμα μαζί με EtOH (Διάγραμμα 1.40). Παρατηρήθηκε πως η μεταβολή του MON είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την αύξηση που παρατηρείται από το ίδιο ποσοστό οξυγόνου στην περίπτωση της προσθήκης EtOH. Συνοψίζοντας μπορεί να ειπωθεί πως ο συνδυασμός της αιθανόλης και του ETBE φαίνεται ότι επηρεάζει θετικά την αύξηση του RON και του MON π.χ B7 (Διαγράμματα 1.38, 1.40).

Επιπλέον, μελετήθηκε η Ευαισθησία όλων των τριαδικών μιγμάτων και παρατηρήθηκε πως η αύξηση των οξυγονούχων προσθέτων αυξάνει την ευαισθησία των καυσίμων. Στα τριαδικά μίγματα παρατηρήθηκε η ακόλουθη αύξηση της ευαισθησίας μετά την προσθήκη των οξυγονούχων σε διάφορα ποσοστά:

B1 περίπου 1.1-1.28%, B2 περίπου 1.09-1.31%, B3 περίπου 1.08-1.25%, B4 περίπου 1.05-1.25%, B5 περίπου 1.08-1.31%, B6 περίπου 1.08-1.31% B7 περίπου 1.1-1.37%.

Στην περίπτωση των βενζινών με το μικρότερο ποσοστό των δυο οξυγονούχων προσθέτων, όπως 96 % V/V Βενζίνη Βάσης + 2 % V/V EtOH + 2 % V/V ETBE π.χ B1, παρατηρήθηκε η μικρότερη αύξηση του αριθμού RON και του MON περίπου 1.7 και περίπου 0.8 μονάδες αντιστοίχως. Η μεγαλύτερη αύξηση σημειώθηκε στο μίγμα 84 % V/V Βενζίνη Βάσης + 4 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE με αύξηση του RON και του MON περίπου 5.5 και περίπου 2.7 μονάδες. Η ευαισθησία αυξήθηκε αντίστοιχα από 1.1% έως 1.3%. Επομένως, η ευαισθησία των καυσίμων αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης οξυγονούχων συστατικών, κάτι που συμφωνεί με τα συμπεράσματα της εργασίας της ομάδας του Δ. Καρώνη. (Karonis D, 2008)

Η μέγιστη αύξηση σε RON και MON σημειώθηκε για την ακόλουθη αναλογία των βιοσυστατικών όπως : 84 % V/V Βενζίνη Βάσης + 4 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE (μέση τιμή οξυγόνου 3.3%κ.β Ο). Την μέγιστη συγκέντρωση σε οξυγόνο την είχε το τριαδικό

δείγμα: 86 % V/V Βενζίνη Βάσης + 6 % V/V EtOH + 8 % V/V ETBE (μέση τιμή οξυγόνου 3.43% κ.β O). Παρατηρείται έτσι η ευεργετική επίδραση του 12% V/V ETBE στους αριθμούς RON και ιδιαίτερος του MON.

Η αύξηση των αριθμών οκτανίων των τριαδικών μιγμάτων ήταν παραπλήσια με την συμπεριφορά του ETBE στα δυαδικά μίγματα. Μετά την προσθήκη 20% V/V ETBE σημειώθηκε στα μίγματα βενζίνης / 20% V/V ETBE η ακόλουθη αύξηση σε μονάδες αριθμού οκτανίου:

RON: B1 περίπου 5, B2 περίπου 4.7, B3 περίπου 5.8, B4 περίπου 5.1, B5 περίπου 6.05, B6 περίπου 5.03, B7 περίπου 5.97

MON: B1 περίπου 2.73, B2 περίπου 2.83, B3 περίπου 3.9, B4 περίπου 3.1, B5 περίπου 3.6, B6 περίπου 2.8, B7 περίπου 3.5,

Για τα τριαδικά μίγματα που παρασκευάστηκαν σημειώθηκαν τα ακόλουθα:

RON: B1 περίπου 2- 6, B2 περίπου 2- 7, B3 περίπου 1.9- 6.1, B4 περίπου 1.1- 4,9, B5 περίπου 2- 6, B6 περίπου 2.5- 5.4, B7 περίπου 2.2- 6.1,

MON: B1 περίπου 1- 3.2, B2 περίπου 1.2- 2.2, B3 περίπου 1.2- 3.7%, B4 περίπου 1.3- 2.7, B5 περίπου 1- 3.4, B6 περίπου 0.7- 2.49, B7 περίπου 0.95- 3.1.

Η ταυτόχρονη προσθήκη αιθανόλης και ETBE προκαλεί αύξηση των αριθμών οκτανίου των βενζινών και τις εντάσσει εντός προδιαγραφών, με εξαίρεση στην μικρή περιεκτικότητα σε οξυγονούχα πρόσθετα (96% V/V -2% V/V EtOH- 2% V/V ETBE) (μέση τιμή οξυγόνου 1.05% m/m O), όσον αναφορά τις πτητικές βενζίνες B5, B6, B7. Η προσθήκη EtOH/ ETBE αυξάνει τόσο το RON, όσο και το MON σε όλες οι βενζίνες που παρασκευάστηκαν. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε για μεγάλη περιεκτικότητα σε αιθανόλη και ETBE, τόσο για RON όσο και για MON- 84 % V/V Βενζίνη Βάσης + 4 % V/V EtOH + 12 % V/V ETBE (μέση τιμή οξυγόνου 3.3% m/m O).

Το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην ανάπτυξη μεθόδων υπολογισμού του αριθμού οκτανίου με τη χρήση 'ΝΕΥΡΩΝΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ' (Nikos Pasadakis, 2006). Με βάση την δημοσιευμένη έρευνα της (Neagu, 2008) η προσθήκη των οξυγονούχων προσθέτων όπως αλκοολών, και αιθέρων στην βενζίνη έδειξε, ότι η προσθήκη αιθέρων για την βελτίωση του αριθμού MON ήταν πιο αποτελεσματική, ενώ για την βελτίωση του αριθμού RON ήταν προτιμότερη η χρήση αιθανόλης, ακολούθως ETBE και τέλος MTBE. Έτσι, οι οξυγονούχες βενζίνες με αιθέρες παρουσίασαν υψηλότερες τιμές των δυο αριθμών οκτανίου, συγκριτικά με τις αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους, όπως η αιθανόλη.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, η προσθήκη των δυο οξυγονούχων συστατικών σε παραφινικές βενζίνες οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού οκτανίου (RON, MON), λαμβάνοντας υπόψιν τα φαινόμενα συνέργειας και ανταγωνισμού μεταξύ των οξυγονούχων προσθέτων και των συστατικών της βενζίνης. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί με την πρόταση της εργασίας της ομάδας Eliana Weber de Menezes et al., όπου και το ότι η προσθήκη του αζεότροπου ETBE/ EtOH οδηγεί σε αύξηση του RON, MON, και του δείκτη αντικροτικότητας, σε μεγαλύτερο βαθμό από το καθαρό ETBE, μετα την έντονη αύξηση που καταγράφηκε στις ισοπαραφινικές βενζίνες. Με βάση την συνολική αξιολόγηση των οξυγονούχων προσθέτων διαπιστώθηκε στην εργασία ότι το αζεότροπο ETBE/EtOH είναι η καλύτερη επιλογή, αφού δεν σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης ενώ περιέχει αιθανόλη με υψηλό αριθμό οκτανίου, και υψηλή περιεκτικότητα οξυγόνου- οδηγώντας σε τέλεια καύση του μίγματος, έχοντας συγχρόνως μικρότερο κόστος αφού δεν απαιτεί διεργασία εξευγενισμού συγκριτικά με το 'καθαρό' ETBE και την 'καθαρή' αιθανόλη.

Σε όμοια συμπεράσματα κατέληξαν και η ομάδα του da. Silva, με την χρήση του αζεότροπου ETBE/ EtOH για την παρασκευή βενζίνης προδιαγραφών EN228. Η ομάδα τόνισε το αζεότροπο μίγμα ETBE/ EtOH παρουσιάζει ενδιάμεση συμπεριφορά ανάμεσα στα

μίγματα βενζίνης/EtOH και βενζίνης/ETBE, κερδίζοντας συγχρόνως μικρότερη πτητικότητα, χωρίς τον σχηματισμό αζεότροπου, μικρότερη διαλυτότητα στο νερό συγκριτικά με την αιθανόλη, και από την άλλη, υψηλούς αριθμούς οκτανίου, με μικρότερο κόστος συγκριτικά με την χρήση του καθαρού ETBE. (da Silva R., 2006) Φυσικά θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι οξυγονούχες βενζίνες αυξάνουν την ειδική κατανάλωση καυσίμου περίπου 2.7% m/m (g/KWh). Πιο συγκεκριμένα η προσθήκη 30% V/V αιθανόλης σε βενζίνη οδήγησε σε αύξηση της κατανάλωσης περίπου 12% (στοιχειομετρική αναλογία αέρα/ καυσίμου- μοριακή συγκέντρωση O στα καυσαέρια (0.48%)), ενώ η προσθήκη 30% ETBE οδήγησε σε 6% αύξηση (Cataluña R., 2008).

1.8.3 Μέρος Β - Διερεύνηση Επιπτώσεων της Χρήσης των Οξυγονούχων Πρόσθετων ως Συστατικό των Εμπορικών Βενζινών

1.8.3.1 Παρασκευή Εμπορικών Βενζινών

Στόχος της εργασίας ήταν να διερευνηθεί η επίδραση της προσθήκης της αιθανόλης και του ETBE στις ιδιότητες των βενζινών. Παρασκευάστηκαν τέσσερα καύσιμα βάσης που κάλυπταν τα χαρακτηριστικά των βενζινών που διατίθενται στην αγορά τη χειμερινή και τη θερινή περίοδο. Λόγω της διεθνούς τάσης για αντικατάσταση του MTBE λόγω προβλημάτων επιμόλυνσης υπογείων υδάτων. Ένας από τους βασικούς στόχους της εργασίας είναι να διερευνηθεί και η δυνατότητα χρήσης του ETBE ως εναλλακτικό του MTBE. (Deeb R.A., 2000), (U.S. Department of Agriculture, 1997), (U.S. Department of Agriculture, 1997)

Τα βασικά διωλιστηριακά κλάσματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτά που χρησιμοποιεί το Διωλιστήριο Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ για την παρασκευή των βενζινών που διαθέτει στην αγορά, και πιο συγκεκριμένα τα εξής κλάσματα:

- Προϊόν Αναμόρφωσης (Reformate)
- Προϊόν Ισομερισμού (Isomerase)
- Νάφθα Καταλυτικής Πυρόλυσης (FCC HDT C₆₊)
- Μίγμα C₅ Raffinate – TAME – Reformate
- Αποθειωμένη Ελαφριά Νάφθα (Light Straight Run)
- Προϊόν Αλκυλίωσης (Alkylate)

Πίνακας 1.10: Ιδιότητες συστατικών βενζινών βάσης

Τύπος κλάσματος	RVP (kPa) (37.8 °C)	Πυκνότητα (15 °C) (Kg/m ³)	RON	MON	O (%m/m)
Reformate	35.8	822.4	102.2	91.7	0.6
FCC C ₆₊	24.9	748.1	92.6	82.2	0.14
Isomerase	92.6	674.8	86.4	82.2	0.29
Alkylate	49.7	705.3	98.4	91.3	0.35
C ₅ Raffinate + TAME + Reformate	89.3	733.4	99.7	89.7	1.82
FCC C ₅ Raffinate	124.2	651.1	94.5	88.1	0.75
LSR	88.8	664.1	77.1	78.3	2.62

Η πυκνότητα, η τάση ατμών, η ποιότητα ανάφλεξης, και το συνολικό οξυγόνο των συστατικών ανάμειξης, φαίνονται στον Πίνακα 1.10 που ακολουθεί. Οι τάσεις ατμών του προϊόντος ισομερισμού, του TAME και της ελαφριάς νάφθας της ατμοσφαιρικής απόσταξης (LSR) κυμάνθηκαν σε επίπεδα της τάξεως των 90 kPa, υψηλή τιμή για συστατικό βενζίνης, που όμως είναι διαχειρίσιμη καθώς οι ποσότητες που απαιτούνται από τα προϊόντα αυτά δεν

είναι μεγάλες, βοηθώντας με αυτόν τον τρόπο τις βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών. Τέλος τα προϊόντα αναμόρφωσης και καταλυτικής πυρόλυσης εμφανίζουν χαμηλές τιμές τάσης ατμών (περίπου 35 kPa) γι' αυτό και αποτελούν αθροιστικά το μεγαλύτερο ποσοστό της τελικής σύστασης του μείγματος, καθώς έρχονται να αντισταθμίσουν τις υψηλές τιμές των ελαφρύτερων συστατικών διατηρώντας το μείγμα εντός προδιαγραφών σύμφωνα με το EN 228:2012.

Τα βασικά διωλισθηριακά κλάσματα παραχωρήθηκαν από το Διωλιστήριο Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ. Χρησιμοποιώντας τα ανωτέρω συστατικά σε κατάλληλες αναλογίες ανάμιξης παρασκευάστηκαν καύσιμα βάσης που κάλυπταν τα χαρακτηριστικά τόσο της βενζίνης 95 RON όσο και της βενζίνης 100 RON.

Παρασκευάστηκαν τα εξής μίγματα:

- Βενζίνη 95 RON χειμερινών προδιαγραφών (95RW)
- Βενζίνη 95 RON θερινών προδιαγραφών (95RS)
- Βενζίνη 100 RON χειμερινών προδιαγραφών (100RW)
- Βενζίνη 100 RON θερινών προδιαγραφών (100RS)

Πίνακας 1.11: Αναλογίες των βασικών διωλισθηριακών κλασμάτων στα καύσιμα βάσης

Τύπος Κλάσματος	95 RW	95 RS	100 RW	100 RS
Isomerase	30	21	10	
Reformat	15	20	16	20
FCC HDT C6+	10	28	4	15
C5Raffinate + TAME + Reformat	35	25	65	48
Light Straight Run (LSR)	10	6	-	-
Alkylate	-	-	5	17
Σύνολο	100	100	100	100

Οι αναλογίες ανάμιξης των βασικών διωλισθηριακών κλασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καυσίμων βάσης επιλέχθηκαν σε συνεργασία με την Ελληνικά Πετρέλαια ΑΕ και η σύσταση των τελικών καυσίμων φαίνεται στον Πίνακα 1.11. Λόγω της αδυναμίας χρήσης βουτανίου για την παρασκευή των καυσίμων βάσης, χρησιμοποιήθηκε λίγο μεγαλύτερη ποσότητα από τα πιο πτητικά συστατικά (Isomerase, LSR, μίγμα TAME) για να επιτευχθούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά πτητικότητας των καυσίμων βάσης. Οι βασικές ιδιότητες των καυσίμων βάσης δίνονται στον Πίνακα 1.12. Σημειώνεται ότι ο αριθμός οκτανίου των καυσίμων βάσης ήταν κατώτερος της αντίστοιχης προδιαγραφής (95 RON και 100 RON αντίστοιχα). Η αιθανόλη και ο ETBE είναι συστατικά που αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου και η προσθήκη τους στο καύσιμο βάσης θα αυξήσει τους αντίστοιχους αριθμούς οκτανίου των τελικών μιγμάτων.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1.12, οι ιδιότητες των καυσίμων βάσης πληρούν τις βασικές προδιαγραφές που προβλέπει το πρότυπο EN 228:2012, εκτός του αριθμού οκτανίου και εντοπίζεται μια μικρή υπέρβαση του ορίου της τάσης ατμών για τα δείγματα θερινών προδιαγραφών (100 RS- 62,3 KPa). Λόγω της χρήσης συστατικού ανάμιξης (C₅ Raffinate – TAME – Reformat) που περιέχει ποσοστό αιθέρα (TAME) όλα τα καύσιμα βάσης περιέχουν οξυγόνο. Στο Διάγραμμα 1.41 δίνονται οι καμπύλες απόσταξης των τεσσάρων καυσίμων βάσης.

1.8.3.2 Εμπορικές Βενζίνες με EtOH – ETBE

Στόχος της Διδακτορικής Εργασίας ήταν η διερεύνηση της επίπτωσης της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στις ιδιότητες των εμπορικών βενζινών. Χρησιμοποιήθηκαν τα τέσσερα

καύσιμα βάσης που προαναφέρθηκαν και στα οποία προστέθηκε αιθανόλη και/ή ETBE σε αναλογίες έως 10% (V/V) για την EtOH και έως 20% (V/V) για το ETBE. Με αυτόν τον τρόπο καλύπτονται όλες οι επιτρεπόμενες αναλογίες προσθήκης που αναφέρονται στην τελευταία αναθεώρηση του ευρωπαϊκού προτύπου EN 228 για την αμόλυβδη βενζίνη (EN 228:2012). Σύμφωνα με αυτήν την αναθεώρηση η μέγιστη επιτρεπτή περιεκτικότητα των βενζινών σε οξυγόνο αυξάνει σε 3.7% (m/m) από 2.7% (m/m) που ίσχυε μέχρι πριν την αναθεώρηση. Με την αναθεώρηση αυτή δίνεται η δυνατότητα αύξησης του ποσοστού χρήσης οξυγονούχων συστατικών στην αμόλυβδη βενζίνη. Ο βασικός σχεδιασμός για τη δημιουργία των μιγμάτων βενζίνης – EtOH – ETBE φαίνεται στους Πίνακες 1.13, 1.14, 1.15 για τους δυο τύπους βενζινών. Η προσθήκη αιθανόλης έγινε με βήμα 1% (V/V) ενώ η αντίστοιχη προσθήκη του ETBE με βήμα 2.5% (V/V). Όσο αυξάνει η αναλογία των οξυγονούχων συστατικών στο τελικό μίγμα, τόσο αυξάνει και η περιεκτικότητα του τελικού μίγματος σε οξυγόνο. Έτσι, είναι δεδομένο ότι ένας αριθμός μιγμάτων περιέχει οξυγόνο πολύ πάνω από το μέγιστο επιτρεπτό 3.7% (m/m). Έγινε υπολογισμός της περιεκτικότητας σε οξυγόνο των προς διερεύνηση μιγμάτων, με στόχο τον εντοπισμό αυτών που ικανοποιούσαν την απαίτηση του προτύπου EN 228:2012 για περιεκτικότητα σε οξυγόνο κάτω από 3,7% (m/m). Τα δείγματα που είχαν περιεκτικότητα σε οξυγόνο υψηλότερη του επιτρεπτού δεν παρασκευάστηκαν, εκτός κάποιων συγκεκριμένων που εξετάστηκαν για να φανεί η επίδραση της προσθήκης οξυγονούχων σε υψηλές συγκεντρώσεις ώστε να υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία σε περίπτωση που μελλοντικά επιτραπεί η αύξηση της χρήσης τους πάνω από τα σημερινά δεδομένα.

1.8.4 Πιητικότητα

Στο σημείο αυτό θα ήταν σκόπιμο να γίνει αναφορά σχετικά με την ισχύουσα προδιαγραφή EN 228:2012 για τις βενζίνες. Η προδιαγραφή αυτή, σε αντίθεση με την προηγούμενη EN 228:2008, διαχωρίζει τα καύσιμα σε δύο κατηγορίες. Μια κατηγορία αποτελούν τα καύσιμα με περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2,7% m/m, διατηρώντας όλους τους περιορισμούς της EN 228:2008, με μοναδική διαφορά ότι δεν καθορίζονται μεμονωμένα οι μέγιστες περιεκτικότητες στα διάφορα οξυγονούχα πρόσθετα αλλά από την στιγμή που πληρείται ο περιορισμός του οξυγόνου, η σύσταση του δείγματος μπορεί να διαφοροποιείται ελεύθερα. Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται τα καύσιμα με περιεκτικότητα σε οξυγόνο έως και 3,7% m/m, τα οποία ταυτόχρονα διέπονται από περιορισμούς σχετικά με την περιεκτικότητα τους στα οξυγονούχα συστατικά. Στο EN 228:2012 περιλαμβάνονται πίνακες που αφορούν τη μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2,7% m/m με μέγιστη τιμή αιθανόλης 5% V/V, αφού η εφαρμογή είναι σε μεταβατικό στάδιο. Επίσημα στον Ελλαδικό Χώρο δεν κυκλοφορεί 'εμπορική' βενζίνη με EtOH.

Η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι ο άξονας γύρω από τον οποίο κινείται η ανάλυση και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Σύμφωνα με το EN 228:2008 οι κλάσεις με τα αντίστοιχα όρια για καύσιμα περιεκτικότητας σε οξυγόνο 2.7 % m/m είναι:

- E70

Κλάση A, B : 20-48 % V/V

Κλάση C/C1, D/D1, E/E1, F/F1 : 22-50 % V/V

- E100

Κλάση A, B, C/C1, D/D1, E/E1, F/F1: 46-71 % V/V

- E150

Κλάση A, B, C/C1, D/D1, E/E1, F/F1: 75 % V/V (ελάχιστη)

Σύμφωνα με το EN 228:2012 για καύσιμα με περιεκτικότητα σε οξυγόνο 3.7 % m/m οι κλάσεις και τα αντίστοιχα όρια είναι:

- E70

Κλάση A,B : 22-50 % V/V

Κλάση C/C1, D/D1, E/E1, F/F1 : 24-52 % V/V

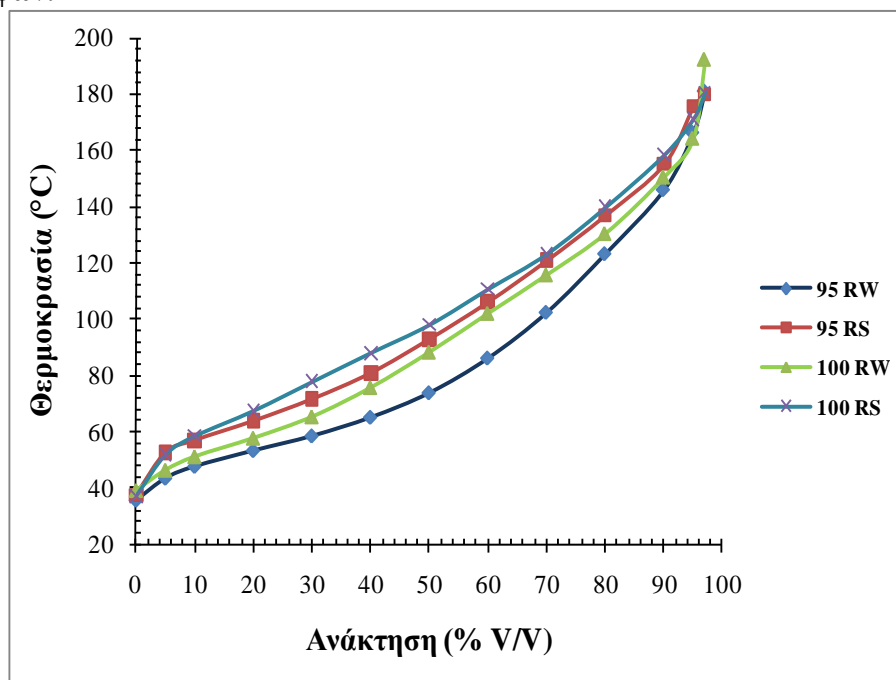
- E100

Κλάση A, B, C/C1, D/D1, E/E1, F/F1: 46-72 % V/V

- E150

Κλάση A, B, C/C1, D/D1, E/E1, F/F1: ελάχιστη 75 % V/V

Στους Πίνακες 1.13, 1.14 δίνεται το συνολικό οξυγόνο των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν. Με τον μπλέ χρωματισμό σημειώνονται τα δείγματα που είναι αποδεκτά σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:2008, με κίτρινο χρώμα σημειώνονται τα αποδεκτά μίγματα με το EN 228:2012, ενώ με τον κόκκινο χρωματισμό δίνονται τα δείγματα που είναι εκτός προδιαγραφών.



Διάγραμμα 1.41: Καμπύλες απόσταξης καυσίμων βάσης

1.8.4.1 Απόσταξη

Η απόσταξη όπως ήδη ειπώθηκε αποτελεί ιδιότητα μέσω αυτής γίνεται η κατηγοριοποίηση των καυσίμων ως προς την πτητικότητά τους. Η βενζίνη περιέχει πολλές διαφορετικές ενώσεις, δεν έχει ένα συγκεκριμένο σημείο βρασμού, αλλά μια καμπύλη η οποία καλύπτει το εύρος απόσταξης από 30 °C έως 210 °C περίπου. Η περιοχή βρασμού της βενζίνης εξαρτάται από τη σύστασή της. Οι βενζίνες περιέχουν πάρα πολλά συστατικά κι έτσι εμφανίζουν ομαλές καμπύλες βρασμού, ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί στήλη με υψηλό βαθμό διαχωρισμού. Δεν έχει πολύ μεγάλη σημασία ο "τέλειος" διαχωρισμός των συστατικών μιας βενζίνης, καθώς η συμπεριφορά της σε έναν κινητήρα δεν έχει να κάνει με αυτόν καθαυτό το διαχωρισμό, αλλά με το σύνολο των συστατικών.

Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης. Υπάρχει περίπτωση η βενζίνη να περιέχει συστατικά που αποστάζουν σε μία στενή περιοχή, οπότε η καμπύλη απόσταξης θα έχει πεπλατυσμένη μορφή. Μπορεί όμως να περιέχει σε μεγάλο ποσοστό συστατικά με χαμηλή

πητικότητα και συστατικά με υψηλή πητικότητα, οπότε η καμπύλη παρουσιάζει απότομη αύξηση στο μέσο περίπου της. Η συμπεριφορά στην οδήγηση βενζινών που εμφανίζουν τέτοιες "μη τυπικές" καμπύλες απόσταξης, μπορεί να διαφέρει σημαντικά από αυτή των τυπικών βενζινών.

Πίνακας 1.12: Ιδιότητες των καυσίμων βάσης

Ιδιότητες	Μονάδα	95RW	95RS	100RW	100 RS	Μέθοδοι Δοκιμής
Πυκνότητα	kg/m ³	720.8	736.5	737.9	745.6	EN ISO 12185
RON		92.2	93.1	98.1	98.3	EN ISO 5164
MON		85.2	84.6	88.2	87.9	EN ISO 5163
Αρωματικά	% V/V	26.3	30.3	33.2	33.2	
Ολεφίνες	% V/V	7.3	10.5	9.8	10.3	
Βενζόλιο	% V/V	0.60	0.63	0.49	0.52	
Τάση Ατμών, 37.8 °C	kPa	75.0	50.9	75.0	62.3	
Απόσταξη	°C					
ΑΣΖ		35.8	37.5	39.1	37.2	EN ISO 3405
5		43.6	52.4	46.3	51.9	
10		47.8	56.8	51.1	58.5	EN ISO 3406
50		73.9	92.9	88.3	98.1	EN ISO 3407
90		143.9	155.2	150.6	158.5	EN ISO 3408
95		166.2	175.8	164.4	171.4	
ΤΣΖ		180.9	180	192.5	180.6	
E70	% V/V	45.9	28.3	35.0	22.8	EN ISO 3410
E100	% V/V	68.7	55.8	58.0	45.7	
E150	% V/V	92.8	87.3	89.7	86.0	
TAME	% V/V	6.85	4.89	12.72	9.39	
Οξυγόνο	% m/m	0.65	0.50	1.18	0.90	EN 1601

Η χρήση οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη μπορεί να μεταβάλει και την καμπύλη απόσταξής της. Οι αλκοόλες που σχηματίζουν αζεότροπα ελαχίστου με τα συστατικά του καυσίμου μπορούν να τη μεταβάλλουν σημαντικά. Καθώς μεγαλώνει το μοριακό βάρος της αλκοόλης η επίδραση γίνεται λιγότερο σημαντική και επηρεάζει υψηλότερα σημεία της καμπύλης απόσταξης. Από την άλλη μεριά οι αιθέρες δεν επηρεάζουν κάποιο συγκεκριμένο τμήμα της καμπύλης απόσταξης, αλλά ανάλογα με τον τύπο του αιθέρα και της βενζίνης μπορεί να κάνει όλη τη βενζίνη περισσότερο ή λιγότερο πητική.

Πίνακας 1.13: Περιεκτικότητα οξυγόνου στις βενζίνες 95RS

Περιεκτικότητα σε Αιθανόλη (% V/V)	Περιεκτικότητα σε ETBE (% V/V)									
	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	
0	0.65	1.05	1.41	1.79	2.17	2.55	2.92	3.3	3.68	
1	0.99	1.37	1.75	2.13	2.51	2.89	3.27	3.64	4.02	
2	1.34	1.72	2.09	2.47	2.85	3.23	3.61	3.99	4.36	
3	1.68	2.06	2.44	2.82	3.19	3.57	3.95	4.33	4.7	
4	2.02	2.4	2.78	3.16	3.53	3.91	4.29	4.66	5.04	
5	2.36	2.74	3.12	3.5	3.87	4.25	4.63	5	5.38	
6	2.71	3.08	3.46	3.84	4.21	4.59	4.97	5.34	5.72	
7	3.05	3.42	3.8	4.18	4.55	4.93	5.3	5.68	6.06	
8	3.39	3.76	4.14	4.52	4.89	5.27	5.64	6.02	6.39	
9	3.73	4.1	4.48	4.85	5.23	5.6	5.98	6.35	6.73	
10	4.07	4.44	4.82	5.19	5.57	5.94	6.32	6.69	7.07	

Πίνακας 1.14: Περιεκτικότητες οξυγόνου στις βενζίνες 95RW

Περιεκτικότητα σε Αιθανόλη (% V/V)	Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ (% V/V)									
	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	
0	0.50	0.89	1.25	1.63	2.01	2.39	2.77	3.14	3.52	
1	0.84	1.22	1.59	1.97	2.35	2.73	3.10	3.48	3.86	
2	1.18	1.56	1.93	2.31	2.69	3.06	3.44	3.82	4.2	
3	1.52	1.9	2.27	2.65	3.03	3.4	3.78	4.16	4.54	
4	1.86	2.23	2.61	2.99	3.36	3.74	4.12	4.5	4.87	
5	2.20	2.57	2.95	3.32	3.7	4.08	4.46	4.83	5.21	
6	2.53	2.91	3.29	3.66	4.04	4.42	4.79	5.17	5.55	
7	2.87	3.25	3.62	4.00	4.38	4.75	5.13	5.5	5.88	
8	3.21	3.58	3.96	4.34	4.71	5.09	5.46	5.84	6.22	
9	3.54	3.92	4.3	4.67	5.05	5.42	5.8	6.18	6.55	
10	3.88	4.26	4.63	5.01	5.38	5.76	6.13	6.51	6.89	

Στους Πίνακες 1.15, 1.16 δίνεται η περιεκτικότητα σε οξυγόνο για 100 RON για τους δυο τύπους ‘θερινής’ και ‘χειμερινής’ βενζίνης.

Πίνακας 1.15: Περιεκτικότητες οξυγόνου στις βενζίνες 100RS

Περιεκτικότητα σε Αιθανόλη (% V/V)	Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ (% V/V)									
	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	
0	0.90	1.28	1.62	1.98	2.35	2.71	3.07	3.44	3.80	
1	1.23	1.59	1.95	2.32	2.68	3.04	3.40	3.77	4.13	
2	1.56	1.92	2.28	2.65	3.01	3.37	3.73	4.1	4.46	
3	1.89	2.25	2.61	2.97	3.34	3.70	4.06	4.43	4.79	
4	2.22	2.58	2.94	3.3	3.67	4.03	4.39	4.76	5.12	
5	2.55	2.91	3.27	3.63	4.00	4.36	4.72	5.09	5.45	
6	2.88	3.24	3.60	3.96	4.32	4.69	5.05	5.41	5.78	
7	3.2	3.57	3.93	4.29	4.65	5.02	5.38	5.74	6.11	
8	3.53	3.89	4.26	4.62	4.98	5.34	5.71	6.07	6.44	
9	3.86	4.22	4.58	4.95	5.31	5.67	6.04	6.4	6.76	
10	4.19	4.55	4.91	5.27	5.64	6.00	6.36	6.73	7.09	

Πίνακας 1.16: Περιεκτικότητες οξυγόνου στις βενζίνες 100RW

Περιεκτικότητα σε Αιθανόλη (% V/V)	Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ (% V/V)									
	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	
0	1.18	1.57	1.90	2.25	2.61	2.97	3.33	3.69	4.05	
1	1.51	1.87	2.22	2.58	2.94	3.30	3.66	4.02	4.38	
2	1.84	2.2	2.55	2.91	3.27	3.63	3.99	4.35	4.71	
3	2.17	2.53	2.88	3.24	3.6	3.96	4.32	4.67	5.03	
4	2.50	2.85	3.21	3.57	3.93	4.29	4.64	5.00	5.36	
5	2.83	3.18	3.54	3.9	4.26	4.61	4.97	5.33	5.69	
6	3.15	3.51	3.87	4.23	4.58	4.94	5.3	5.66	6.02	
7	3.48	3.84	4.2	4.55	4.91	5.27	5.63	5.99	6.34	
8	3.81	4.17	4.52	4.88	5.24	5.6	5.95	6.31	6.67	
9	4.14	4.49	4.85	5.21	5.57	5.92	6.28	6.64	7.00	
10	4.46	4.82	5.18	5.53	5.89	6.25	6.61	6.97	7.32	

- **Δυαδικά μίγματα Εμπορικών βενζινών/ EtOH**

Στα πλαίσια της Διδακτορικής Εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις προσδιορισμού καμπύλης απόσταξης στα δείγματα βενζινών που παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας τα καύσιμα βάσης με EtOH και ETBE στις αναλογίες που προέκυπτε καύσιμο με περιεκτικότητα σε οξυγόνο έως (3,7% m/m). Στα Διαγράμματα 1.42 και 1.43 φαίνονται οι καμπύλες απόσταξης των δυαδικών μιγμάτων μετά την προσθήκη της αιθανόλης. Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα της βενζίνης σε EtOH τόσο εντονότερη είναι η αλλοίωση της καμπύλης απόσταξης σε σχέση με αυτήν της καθαρής βενζίνης. Από τη στιγμή που τα αζεότροπα έχουν απομακρυνθεί εντελώς, η απόσταξη συνεχίζει με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και η καμπύλη απόσταξης στο βαρύτερο μέρος της είναι ουσιαστικά η ίδια με την αντίστοιχη της καθαρής βενζίνης.

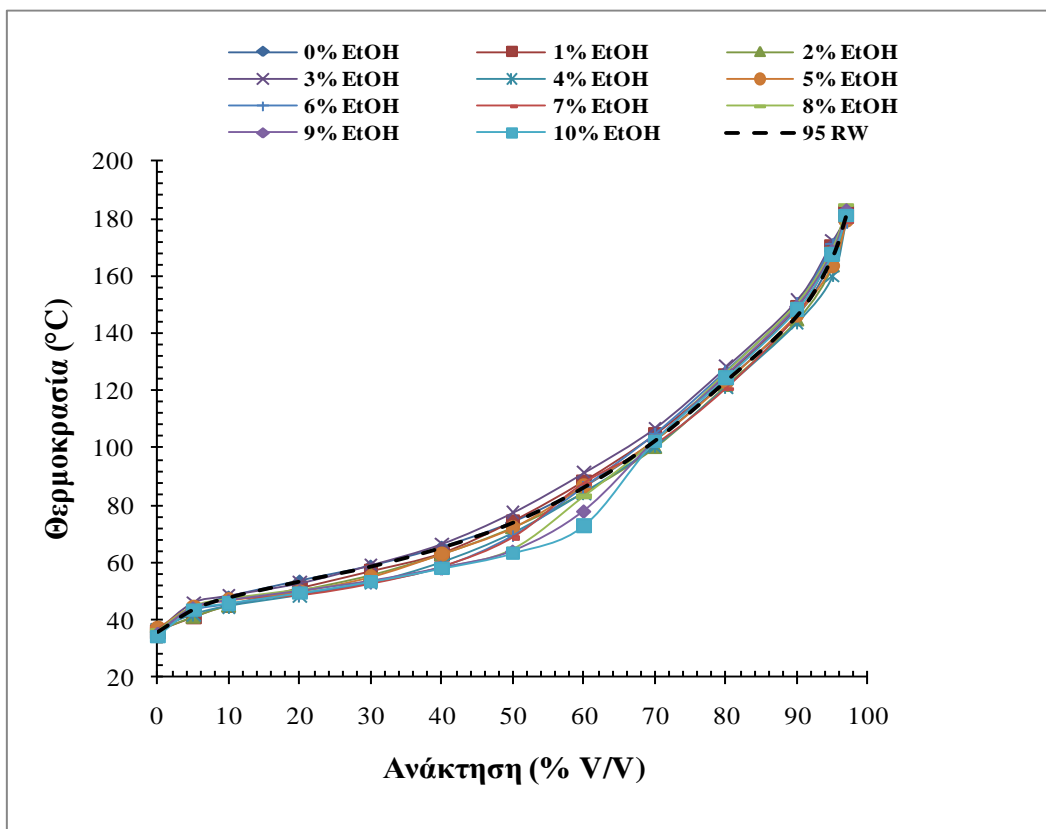
Μετά την προσθήκη αιθανόλης στις βενζίνες θερινών προδιαγραφών παρατηρήθηκε η ίδια τάση: μετατόπιση της μετωπικής πτητικότητας προς χαμηλότερες θερμοκρασίες λόγω του σχηματισμού αζεοτρόπων ελαχίστου μεταξύ της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων της βενζίνης. Η μεταβολή της καμπύλης απόσταξης λόγω της προσθήκης αιθανόλης δείχνει να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για τα δείγματα θερινών προδιαγραφών, παρά το γεγονός ότι τα δείγματα αυτά δεν έχουν υψηλή πτητικότητα. Το καύσιμο βάσης θερινών προδιαγραφών έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε ολεφινικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι λόγω του πιο πολωμένου χαρακτήρα τους (σε σχέση με τις ελαφρές ισοπαραφίνες που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία στο καύσιμο βάσης χειμερινών προδιαγραφών) έχουν μεγαλύτερη τάση σχηματισμού αζεοτρόπων με την EtOH. (da Silva R., 2005)

Ακόμη, σύμφωνα με την βιβλιογραφία η προσθήκη (5-25% V/V) EtOH στην βενζίνη παρουσιάζει όμοιο προφίλ απόσταξης με την μεθανόλη, χωρίς να επηρεάζει το αρχικό σημείο βρασμού παρά μόνο το εύρος απόσταξης από 10-40% V/V. Για το ποσοστό προσθήκης (10-25% V/V) η καμπύλη απόσταξης κινείται σταδιακά προς την βενζίνη βάσης, όσο αναφορά το κομμάτι της πτητικότητας ουράς. Μεγαλύτερες προσθήκες π.χ 50 % V/V ή 85% V/V οδηγούν σε καμπύλη απόσταξης όμοια με της καθαρής EtOH. (Andersen V.F., 2010)

Αντίστοιχη είναι και η μεταβολή της καμπύλης απόσταξης λόγω της προσθήκης αιθανόλης για τα δείγματα βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON). Τα αντίστοιχα διαγράμματα φαίνονται στο Παράρτημα Η (Διαγράμματα Η1, Η2). (de Menezes E.W., 2006)

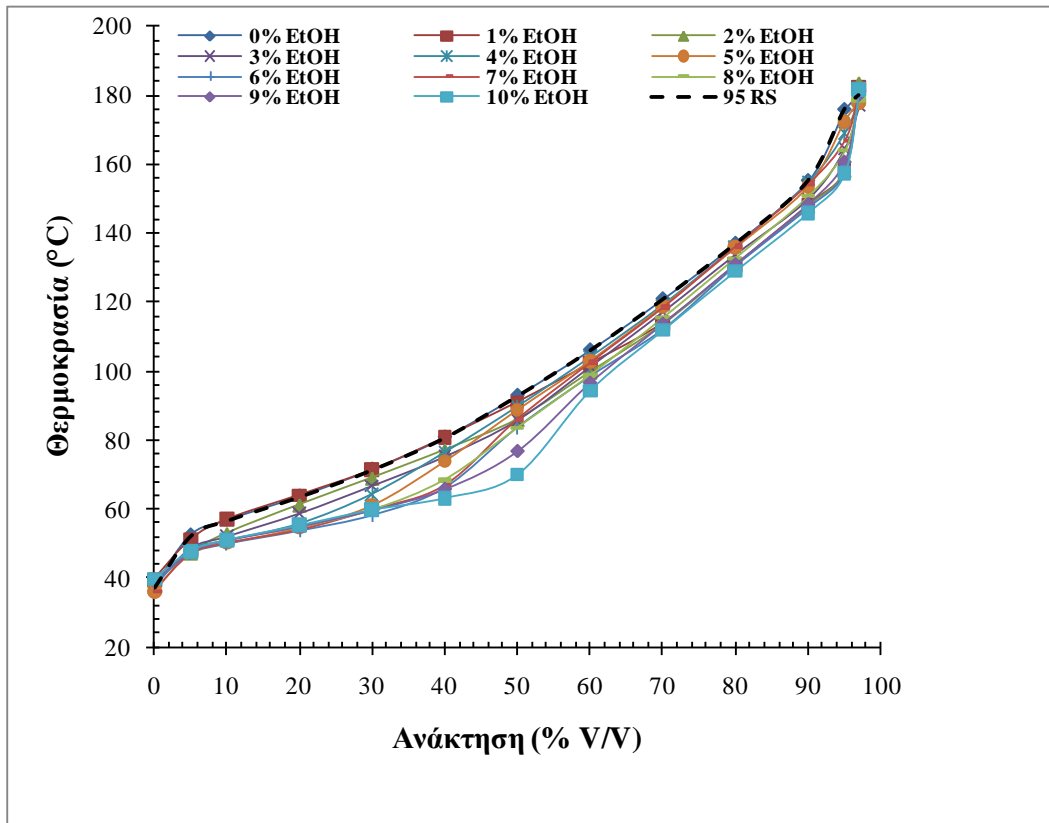
- **Δυαδικά μίγματα Εμπορικών βενζινών / ETBE**

Η προσθήκη μόνο ETBE δεν έχει τόσο σημαντική επίδραση στην καμπύλη απόσταξης όσο η EtOH. Το Διάγραμμα 1.44 δείχνει τη μεταβολή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης θερινών προδιαγραφών. Η επίδραση του ETBE ήταν σχεδόν μηδενική στο αρχικό τμήμα της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης, ενώ αρχίζει να εμφανίζεται διαφοροποίηση και στις βενζίνες των θερινών προδιαγραφών, και η παραμόρφωση που προκαλεί εμφανίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80 °C περίπου.



Διάγραμμα 1.42: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RW

Πιο συγκεκριμένα και όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1.44, σε θερμοκρασίες στη ζώνη 80 έως 140 °C εμφανίζεται μία αύξηση της πτητικότητας του δείγματος που γίνεται εμφανής από την ελαφριά μείωση των θερμοκρασιών απόσταξης των συστατικών της βενζίνης. Η μεταβολή αυτή των θερμοκρασιών απόσταξης είναι κατά πολύ μικρότερη από αυτήν της αιθανόλης στη μετωπική πτητικότητα της βενζίνης, είναι όμως αντιληπτή. Πιο συγκεκριμένα, οι αλληλεπιδράσεις και οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ETBE και των υδρογονανθράκων είναι ασθενείς και δεν οδηγούν στο σχηματισμό αζεοτρόπων, όπως στην περίπτωση της αιθανόλης, φαίνεται ότι η εξάτμιση του ETBE συμπαρασύρει με φυσικό τρόπο (χωρίς να σχηματίζει αζεότροπα) ένα μέρος από τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο μίγμα. Όσον αφορά τις ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν μεταξύ του ETBE και των υδρογονανθράκων σε σχέση με την EtOH αυτές οφείλονται στην απουσία πολωμένου οξυγόνου (όπως συμβαίνει στις ελαφρές αλκοόλες) καθώς το οξυγόνο των αιθέρων είναι συνδεδεμένο με τριτοταγές άτομο άνθρακα και ως εκ τούτου δεν εμφανίζονται ιδιαίτερες δυνάμεις.



Διάγραμμα 1.43: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RS

Ελαφριά μεταβολή της καμπύλης απόσταξης στο μέσο και βαρύτερο κλάσμα της βενζίνης παρατηρήθηκε με τη βενζίνη χειμερινών προδιαγραφών (95 RW) ως καυσίμου βάσης. Η μεταβολή αυτή απεικονίζεται στο Διάγραμμα 1.45.

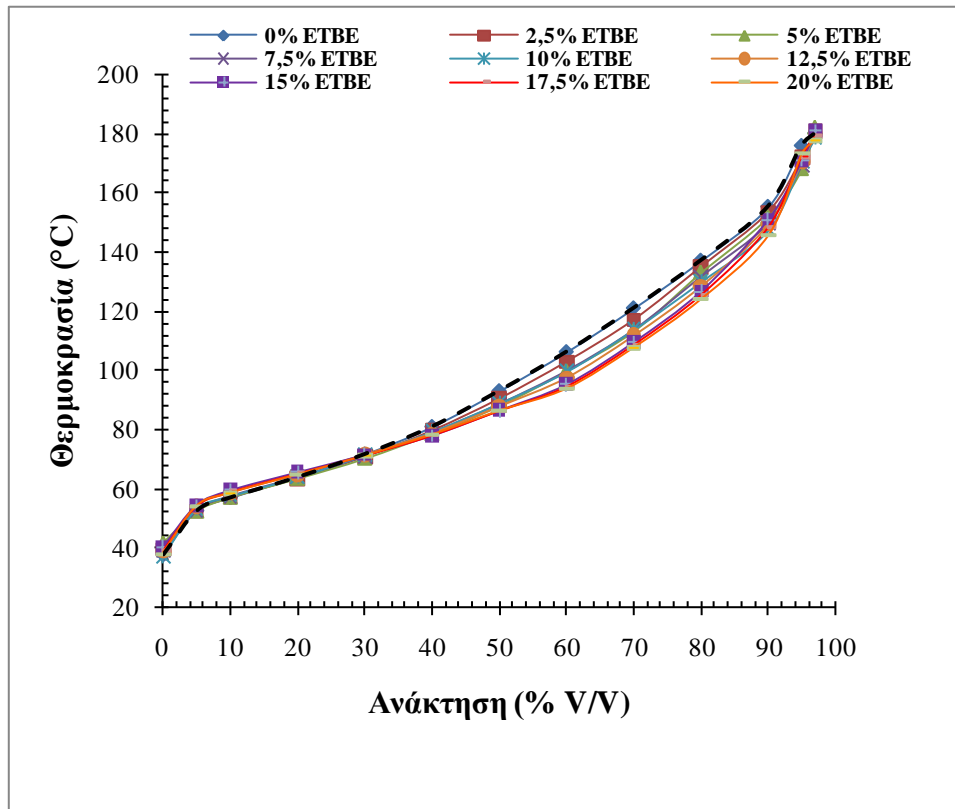
Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα η EtOH προκαλεί έντονη αλλαγή στο προφίλ της καμπύλης συγκριτικά με άλλα συστατικά που δοκιμάστηκαν όπως ETBE, MTBE, ισοοκτάνιο, τολουόλιο. (da Silva R., 2005)

Αντίστοιχη είναι και η μεταβολή της καμπύλης απόσταξης λόγω της προσθήκης ETBE για τα δείγματα βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON). Τα αντίστοιχα διαγράμματα φαίνονται στο Παράρτημα Η (Διάγραμμα Η3, Η4).

- **Τριαδικά μίγματα Εμπορικών βενζινών/ EtOH/ ETBE**

Στα πλαίσια της εργασίας διερευνήθηκε η από κοινού προσθήκη EtOH και ETBE στις ιδιότητες δειγμάτων βενζίνης. Τα περισσότερα από τα μίγματα που παρασκευάστηκαν περιείχαν EtOH και ETBE. Η από κοινού προσθήκη και των δύο συστατικών έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται στην καμπύλη απόσταξης τόσο τα χαρακτηριστικά που αποδίδονται στην EtOH όσο και τα χαρακτηριστικά που αποδίδονται στο ETBE.

Για να γίνει πιο εύκολα κατανοητή αυτή η επίδραση, ο σχολιασμός θα βασιστεί στα Διαγράμματα 1.46 και 1.47 που δίνουν τη μεταβολή της καμπύλης απόσταξης των δειγμάτων 95RW και 95RS αντίστοιχα με 4% αιθανόλη (μικρό ποσοστό προσθήκης), και επιπλέον προσθήκη ETBE σε διάφορες αναλογίες. Και στα δύο διαγράμματα, με μαύρη διακεκομμένη γραμμή εμφανίζεται η καμπύλη απόσταξης του αντίστοιχου καυσίμου βάσης.



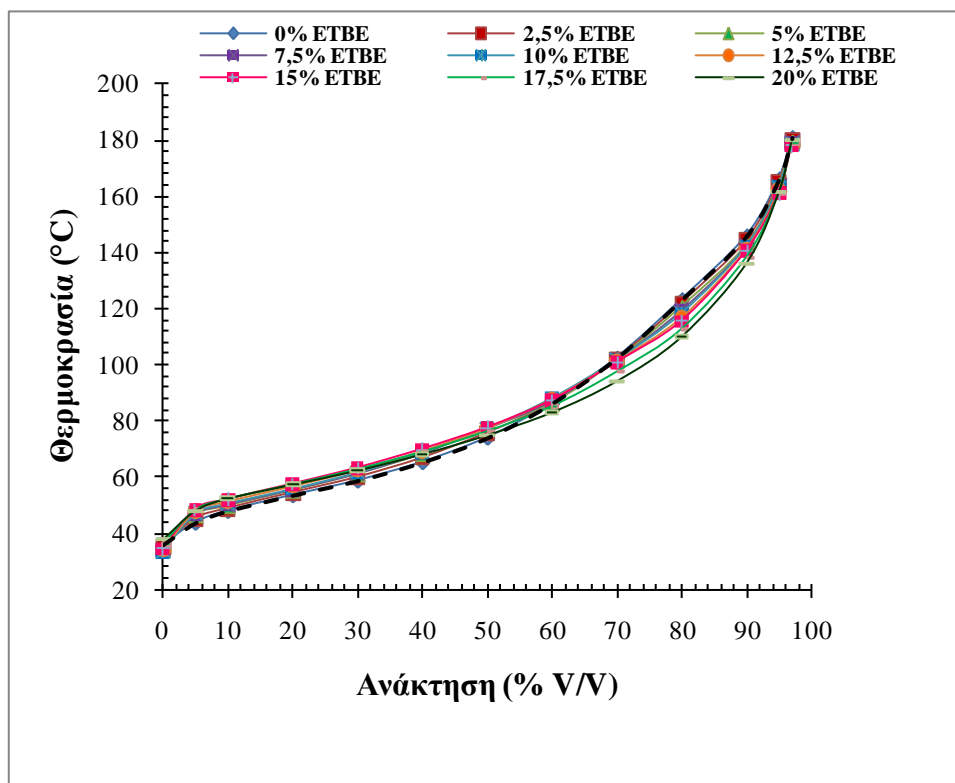
Διάγραμμα 1.44: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RS

Με βάση τις καμπύλες απόσταξης παρατηρούνται και οι δύο επιδράσεις που έχουν ήδη αναφερθεί. Η πρώτη επίδραση εμφανίζεται στη μετωπική πτητικότητα του δείγματος που είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της αιθανόλης, καθώς παρατηρήθηκε ελαφριά μετατόπιση της καμπύλης απόσταξης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η δεύτερη επίδραση εμφανίζεται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από 70 μέχρι 140 °C και ουσιαστικά αντιστοιχεί στην επίδραση της προσθήκης ETBE στο δείγμα. Από τα διαγράμματα φαίνεται πως το μίγμα που περιέχει και EtOH παρουσιάζει συνδυαστικά και τις δύο μεταβολές στην καμπύλη του με σημαντική διαφορά όμως στην ένταση του φαινομένου.

Αναλυτικότερα το εύρος θερμοκρασιών που παρουσιάζει την παραμόρφωση έχει διευρυνθεί ώστε να καλύπτει το άθροισμα των επιμέρους θερμοκρασιών, αλλά η αύξηση της ανάκτησης για δεδομένη θερμοκρασία παρουσιάζει αισθητά μικρότερη μεταβολή. Η πιθανότερη εξήγηση της μειωμένης επίδρασης, κυρίως της αιθανόλης, αφορά το σχηματισμό αζεότροπου μεταξύ EtOH και ETBE. Με αυτόν τον τρόπο δεσμεύεται μέρος της αιθανόλης οπότε μένει λιγότερη αιθανόλη διαθέσιμη για να σχηματίσει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης. Λιγότερη διαθέσιμη EtOH σημαίνει λιγότερα αζεότροπα (υπενθυμίζεται πως είναι αζεότροπα ελαχίστου), οπότε η παραμόρφωση στην καμπύλη απόσταξης είναι μικρότερη. (de Menezes E.W., 2006)

Ενδιαφέρον έχει η περίπτωση χρήσης αιθανόλης σε υψηλές συγκεντρώσεις. Τα Διαγράμματα 1.48 και 1.49 δίνουν τη μεταβολή της καμπύλης απόσταξης για τα δείγματα 95RW και 95RS αντίστοιχα με 10% V/V αιθανόλη και μεταβλητές περιεκτικότητες σε ETBE. Σημειώνεται ότι όλα αυτά τα δείγματα έχουν περιεκτικότητα σε οξυγόνο που υπερβαίνει το μέγιστο επιτρεπτό 3.7% m/m σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:2012, όμως, έχει ενδιαφέρον να φανεί η μεταβολή της καμπύλης απόσταξης. Όπως φαίνεται από αυτά τα δύο διαγράμματα, παρατηρείται διαφοροποίηση της καμπύλης απόσταξης τόσο στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (επίδραση της αιθανόλης), όσο και στο κομμάτι της μέσης

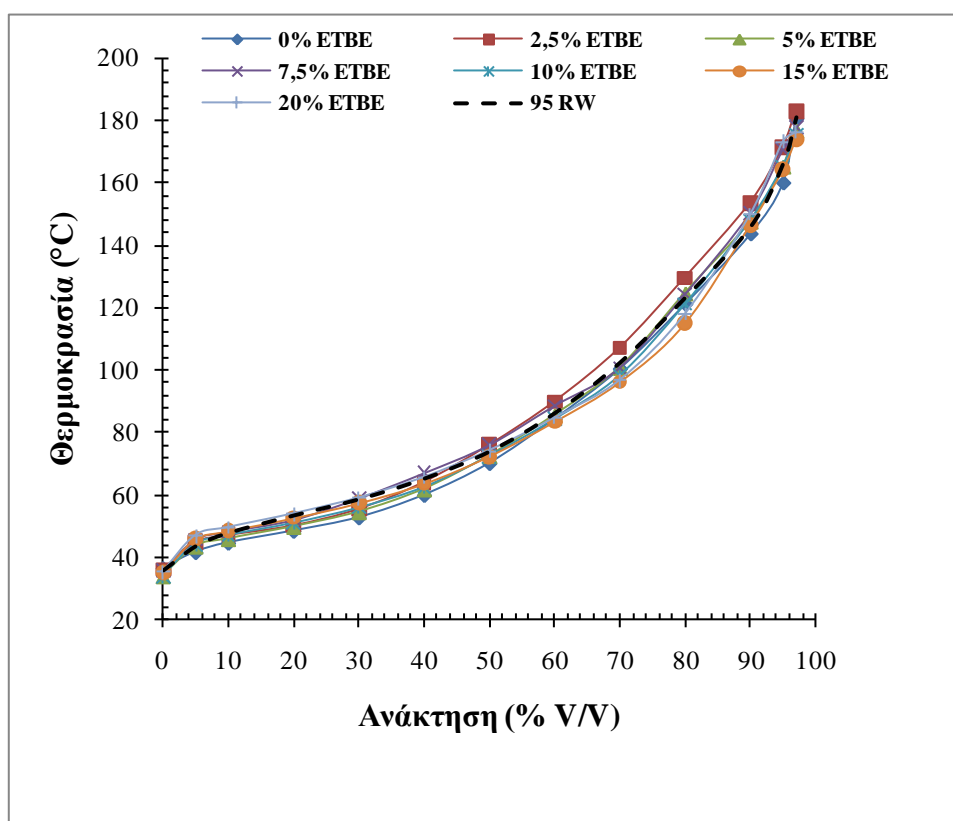
πητικότητας (επίδραση του ETBE). Στην περίπτωση του πιο πτητικού χειμερινού δείγματος (95RW), υπάρχει εμφανής διάκριση της καμπύλης απόσταξης σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος κυριαρχεί η επίδραση της αιθανόλης που σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και μετατοπίζει τη μετωπική πτητικότητα προς χαμηλότερες θερμοκρασίες εξάτμισης. Λόγω του υψηλού ποσοστού αιθανόλης στο δείγμα (10% V/V), υπάρχει διαθέσιμη αρκετή EtOH για να σχηματίσει αζεότροπα τόσο με το ETBE όσο και με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και να αλλοιώσει έτσι τη μορφή της καμπύλης απόσταξης. Αφού απομακρυνθεί όλη η αιθανόλη, απομένουν τα βαρύτερα κλάσματα της βενζίνης, όπου γίνεται εμφανής η επίδραση του ETBE, όπου όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητά του στο τελικό μίγμα τόσο βοηθάει να εξατμιστεί ευκολότερα το μέσο προς βαρύ κλάσμα της βενζίνης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η προσθήκη του αζεότροπου EtOH / ETBE οδήγησε σε μικρότερη απόκλιση από το προφίλ απόσταξης του καυσίμου βάσης, αφού παρουσιάστηκε μια ενδιάμεση συμπεριφορά ανάμεσα στα δυαδικά μίγματα, έχοντας πλεονεκτήματα ως προς την πτητικότητα μετά την ανάμειξη με την EtOH, τους υψηλούς αριθμούς οκτανίου μετά την ανάμειξη με ETBE και παράλληλα την μείωση του κόστους της διεργασίας (δεν απαιτείται περαιτέρω εξευγενισμός στο αζεότροπο). (da Silva R., 2006)



Διάγραμμα 1.45: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RW

Με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN228:2012, η πτητικότητα των βενζινών ελέγχεται μέσω συγκεκριμένων σημείων που αφορούν ποσοστό εξάτμισης σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, όπως προσδιορίζονται με τη μέθοδο EN ISO 3405. Τα σημεία ελέγχου όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.1.1 είναι το ποσοστό εξάτμισης στους 70 °C (E70), το ποσοστό εξάτμισης στους 100 °C (E100) και το ποσοστό εξάτμισης στους 150 °C (E150).

Στο Παράρτημα Η δίνονται οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών 100 RW και 100RS με σταθερή περιεκτικότητα σε EtOH - 4% και 10% V/V EtOH με μεταβολή της περιεκτικότητας ETBE. Τα αντίστοιχα διαγράμματα φαίνονται στο Παράρτημα Η (Διαγράμματα Η5 έως Η8).



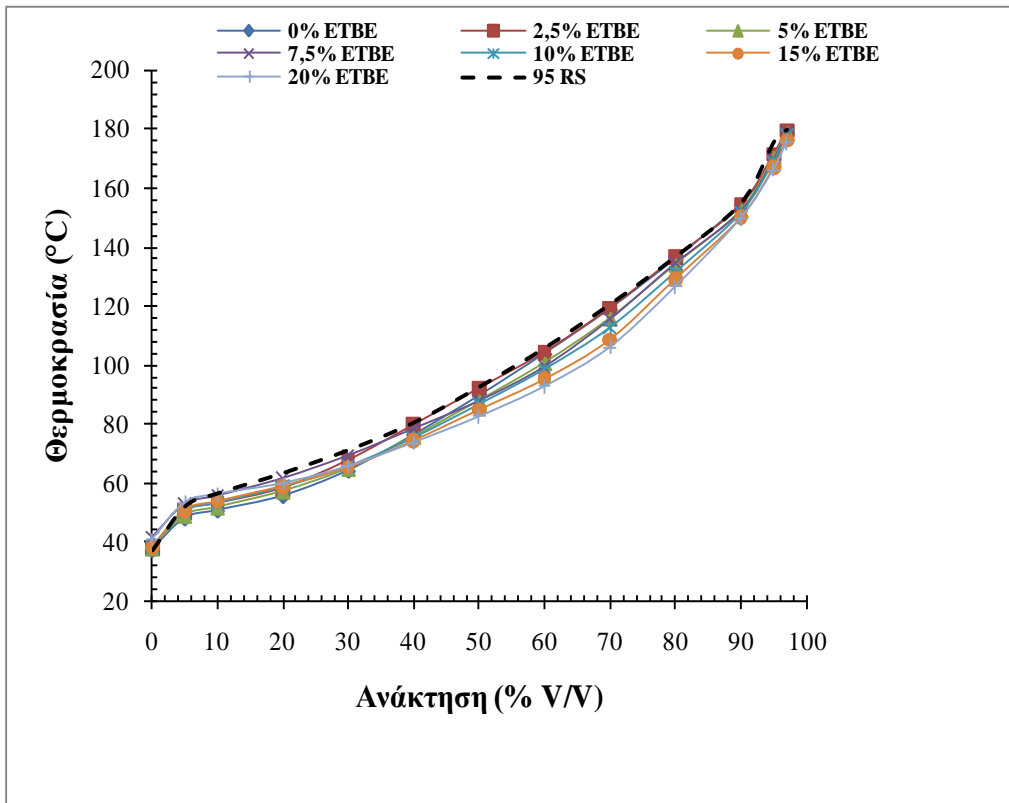
Διάγραμμα 1.46: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RW με 4% EtOH

- **Σχολιασμός E70 για τα τριαδικά μίγματα Εμπορικών Δειγμάτων/ EtOH /ETBE**

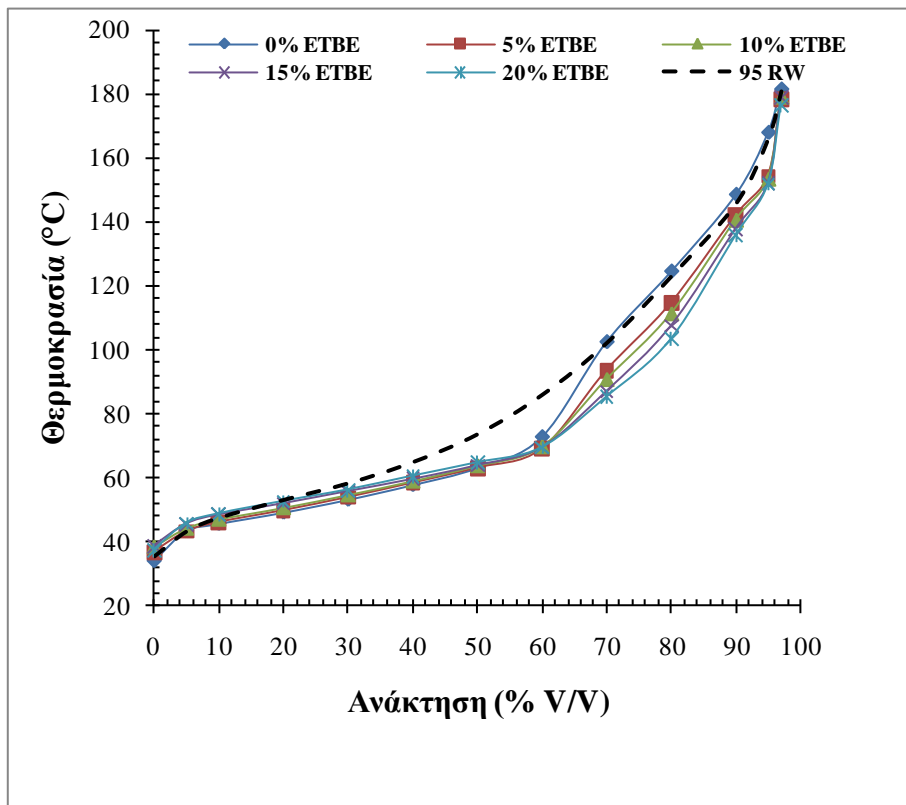
Και τα δύο συστατικά που αναμιγνύονται με τη βενζίνη (EtOH και ETBE) αυξάνουν την περιεκτικότητα της βενζίνης σε οξυγόνο. Επομένως, παρατηρώντας τη μεταβολή της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε οξυγόνο φαίνεται εμμέσως η επίδραση και της αιθανόλης και του ETBE. Στο Διάγραμμα 1.51 φαίνεται η μεταβολή του E70 συναρτήσει της περιεκτικότητας σε οξυγόνο για τα δείγματα με βάση το καύσιμο 95RW. Ως δεύτερη παράμετρος χρησιμοποιείται η περιεκτικότητα σε ETBE. Η προσθήκη αιθανόλης αυξάνει το κλάσμα E70 (στον οριζόντιο άξονα αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο σημαίνει αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH), αφού το ETBE φαίνεται στις αντίστοιχες ομάδες δειγμάτων, ενώ το ETBE έχει την τάση να μειώνει ελαφρά το κλάσμα E70.

Έτσι, η από κοινού χρήση και των δύο οξυγονούχων έχει μια ευνοϊκή τάση, αφού το ETBE τείνει να αναιρέσει σε κάποιο βαθμό την αρνητική επίδραση που έχει η προσθήκη EtOH. (CONCAWE, 2009)

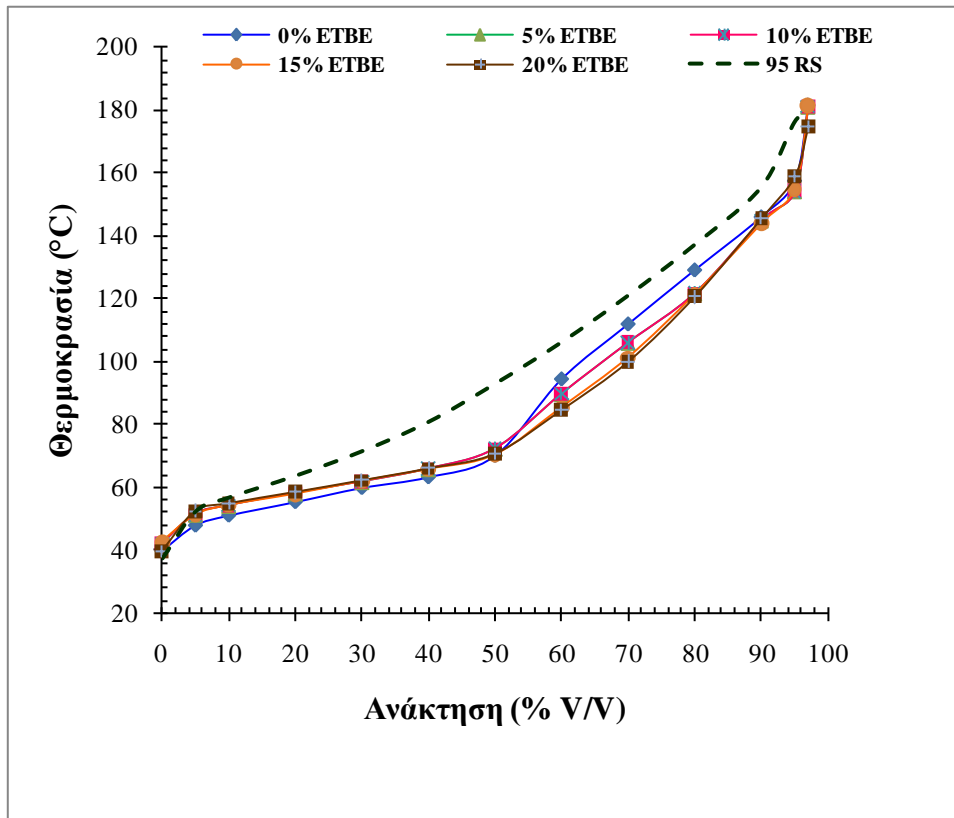
Η επίδραση των αιθέρων εξαρτάται από το είδος και από το ποσοστό προσθήκης των αιθέρων. Ακόμη, το εύρος της καμπύλης που επηρεάζει εξαρτάται από το σημείο βρασμού των αιθέρων, π.χ 10% V/V MTBE (περίπου 55 °C) επηρεάζει αισθητά το E70, δίνοντας μέχρι 10% αύξηση της εξάτμισης. Ο ETBE βράζει στους περίπου 72 °C, οπότε επηρεάζει ελάχιστα το E70, δίνοντας μέγιστη απόκλιση 3% V/V, ενώ ο TAME έχει σημείο βρασμού περίπου 86 °C, δεν επηρεάζει το E70 παρα μόνο σχετικά λίγο το εύρος από 100 °C μέχρι 150 °C, σημειώνοντας για το E100, αύξηση της εξάτμισης κατά 3,5%. (Petre M. N., 2011)



Διάγραμμα 1.47: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RS με 4% EtOH



Διάγραμμα 1.48: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RW με 10% EtOH



Διάγραμμα 1.49: Επίδραση της προσθήκης ETBE στην καμπύλη απόσταξης της βενζίνης 95RS με 10% EtOH

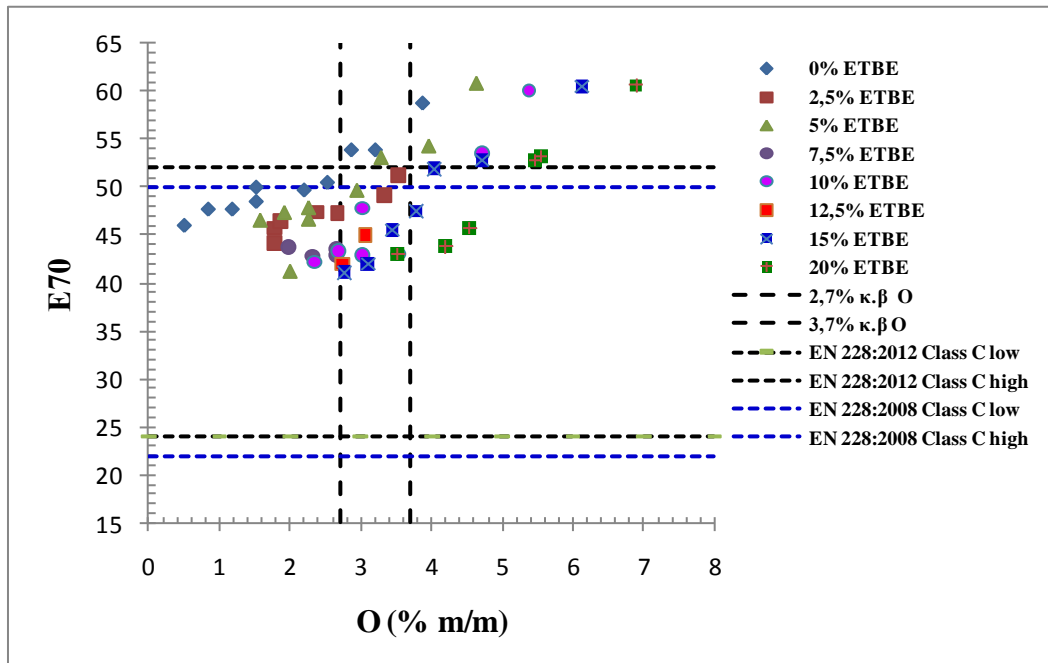
Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα μίγματα με καύσιμο βάσης το δείγμα θερινών προδιαγραφών 95RS, που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 1.51. Εδώ, το σύνολο των δειγμάτων βρίσκεται εντός προδιαγραφής ως προς το κλάσμα E70. Το δείγμα θερινών προδιαγραφών 95RS έχει μειωμένη πτητικότητα σε σχέση με το δείγμα χειμερινών προδιαγραφών 95RW, έτσι, παρά την αύξηση της πτητικότητας λόγω της προσθήκης αιθανόλης τα δείγματα παραμένουν εντός προδιαγραφών.

Αντίστοιχες παρατηρήσεις ισχύουν και για τα δείγματα υψηλού αριθμού οκτανίου 100RW και 100RS, τα διαγράμματα των οποίων φαίνονται στα Διαγράμματα 1.52 και 1.53.

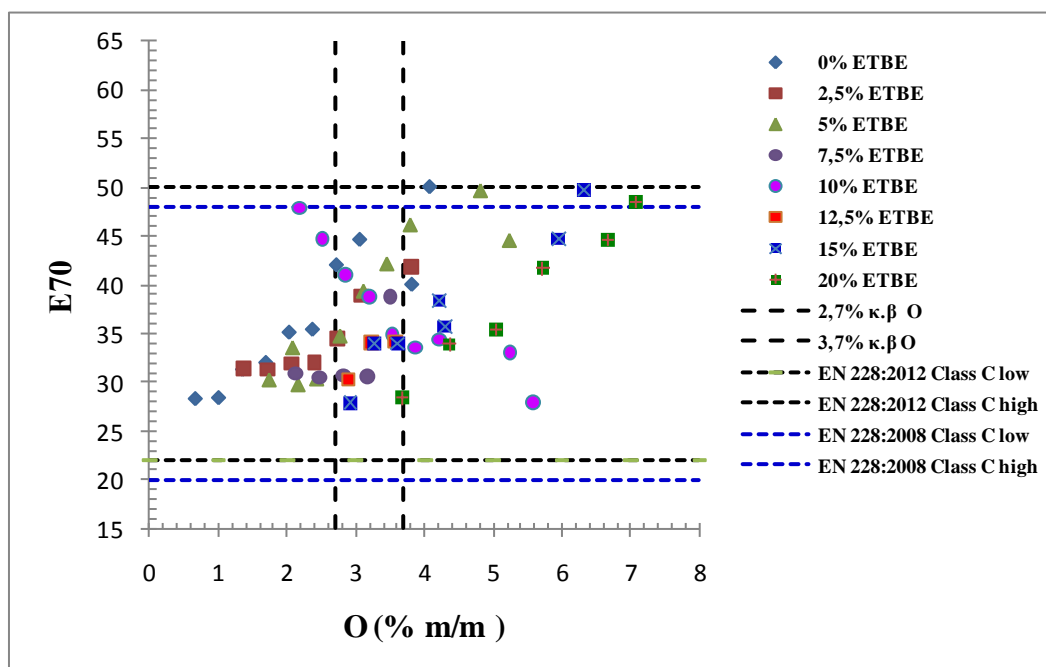
- Σχολιασμός E100 για τα τριαδικά μίγματα Εμπορικών Δειγμάτων/ EtOH /ETBE**
 Το κλάσμα E100 σχετίζεται με την πτητικότητα του μέσου κλάσματος της βενζίνης (μέση πτητικότητα). Στα Διαγράμματα 1.54 και 1.55 που ακολουθούν απεικονίζεται η επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 για τα δείγματα με καύσιμο βάσης το 95RW και 95RS αντίστοιχα.

Τα περισσότερα δείγματα ικανοποιούν την προδιαγραφή μέγιστης αποδεκτής περιεκτικότητας σε οξυγόνο 3.7% m/m. Επίσης ικανοποιούν την απαίτηση για μέγιστο αποδεκτό κλάσμα E100 72% V/V. Ένας μικρός αριθμός δειγμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε ETBE υπερβαίνει το μέγιστο επιτρεπτό όριο (τα δείγματα 4% EtOH - 12.5% ETBE και 4% EtOH - 15% ETBE). Επίσης, δείγματα με περιεκτικότητα σε οξυγόνο άνω του 3,7% m/m έχουν κλάσμα E100 πάνω από 72% V/V. Σε αντίθεση με την παρατήρηση για το κλάσμα E70, τα δείγματα που έχουν υψηλό κλάσμα E100 είναι αυτά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα ETBE. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις ως προς την επίδραση της προσθήκης ETBE στο σύνολο της καμπύλης απόσταξης όπου είχε φανεί πως το ETBE βοηθά να αποστάξει το μέσο κλάσμα της βενζίνης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ως προς το κλάσμα θερινών προδιαγραφών 95RS, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1.55, το

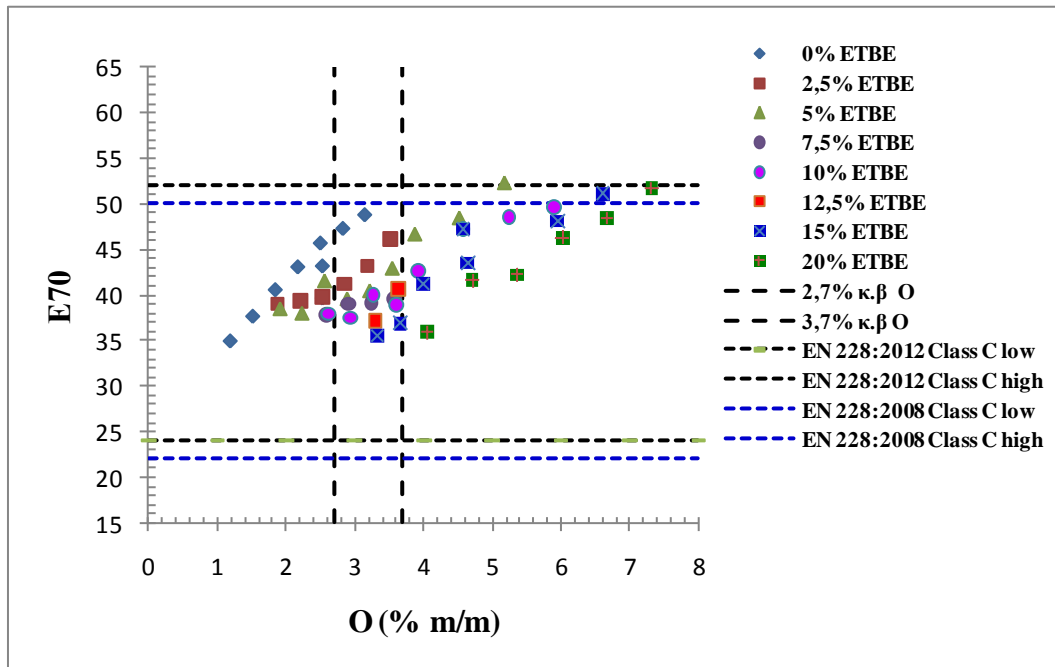
σύνολο των δειγμάτων ικανοποιεί την απαίτηση του προτύπου EN 228:2012 για μέγιστο αποδεκτό κλάσμα E100 72% V/V. Το δείγμα 'θερινών' προδιαγραφών έχει χαμηλότερη πτητικότητα, οπότε παρά την προσθήκη αιθανόλης και ETBE δεν παρατηρείται υπέρβαση του αποδεκτού ορίου σε καμία περίπτωση.



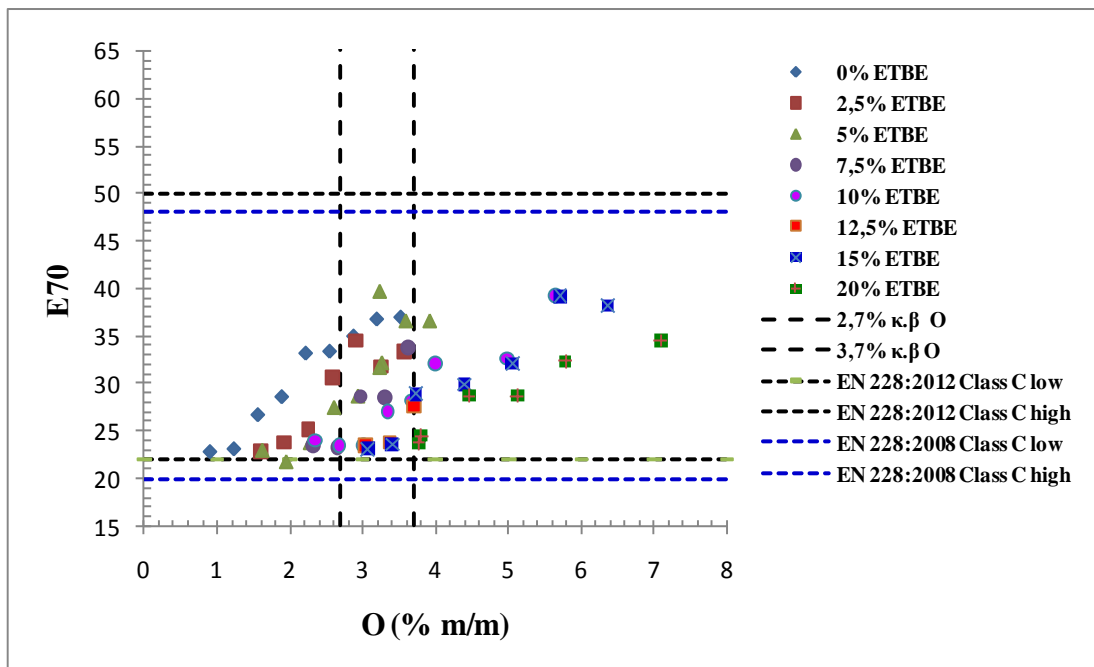
Διάγραμμα 1.50: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E70 της βενζίνης 95RW



Διάγραμμα 1.51: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E70 της βενζίνης 95RS

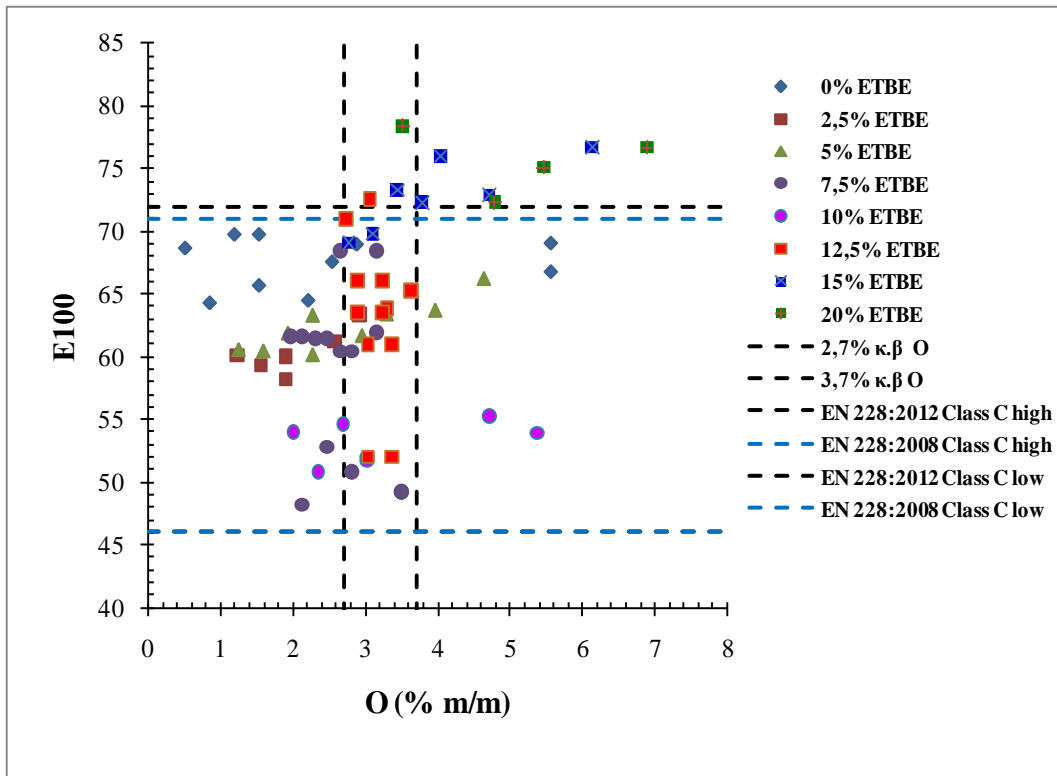


Διάγραμμα 1.52: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E70 της βενζίνης 100RW

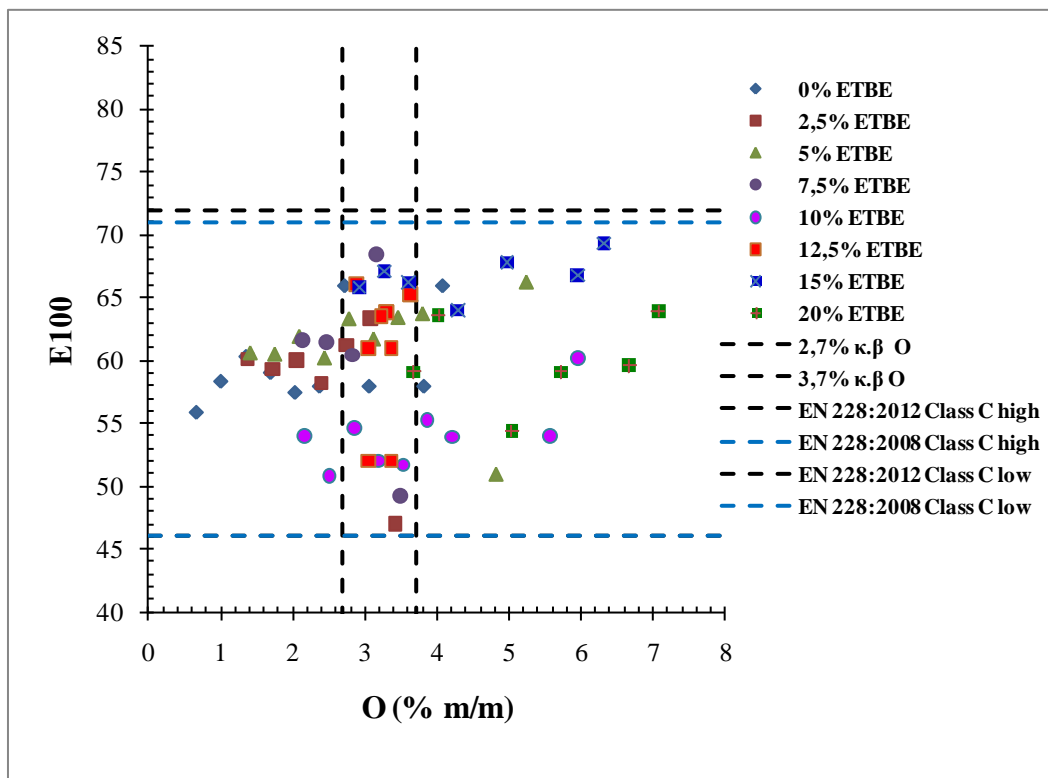


Διάγραμμα 1.53: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E70 της βενζίνης 100RS

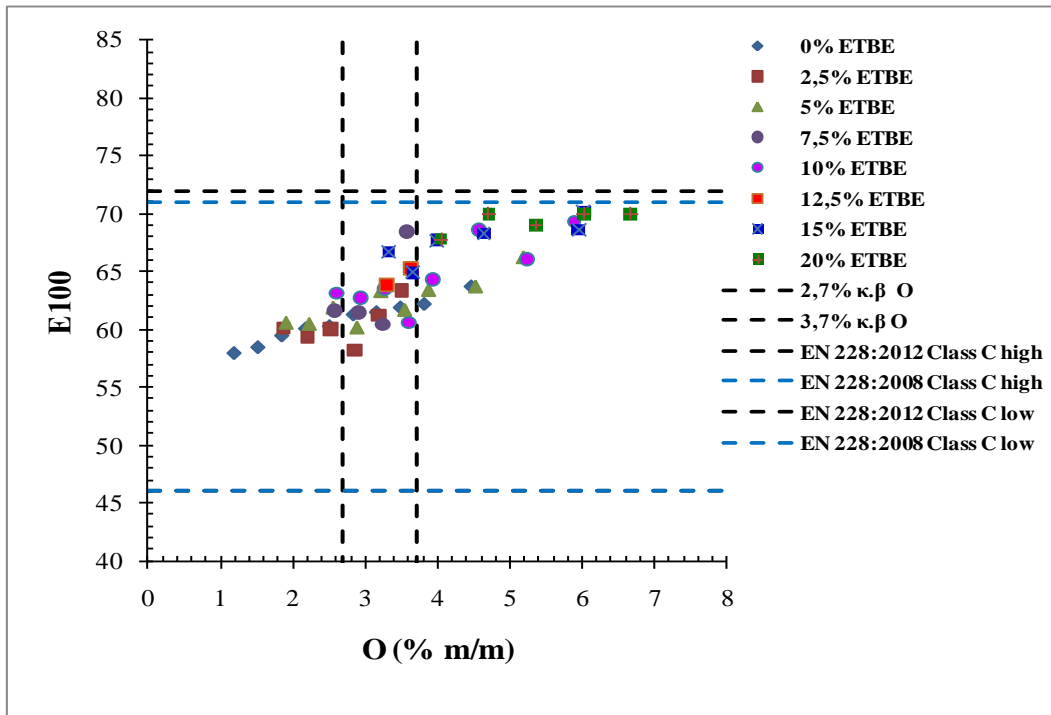
Αντίστοιχες παρατηρήσεις ισχύουν και για τα δείγματα υψηλού αριθμού οκτανίου 100RW και 100RS, τα διαγράμματα των οποίων φαίνονται στα Διαγράμματα 1.56 και 1.57 αντίστοιχα. Στην περίπτωση του δείγματος χειμερινών προδιαγραφών 100RW όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός των αποδεκτών ορίων, ενώ στην περίπτωση του δείγματος θερινών προδιαγραφών υπάρχουν δείγματα (χαμηλής περιεκτικότητας σε EtOH και ETBE) που έχουν κλάσμα E100 κάτω από το ελάχιστο αποδεκτό όριο (46% V/V), (Διάγραμμα 1.57).



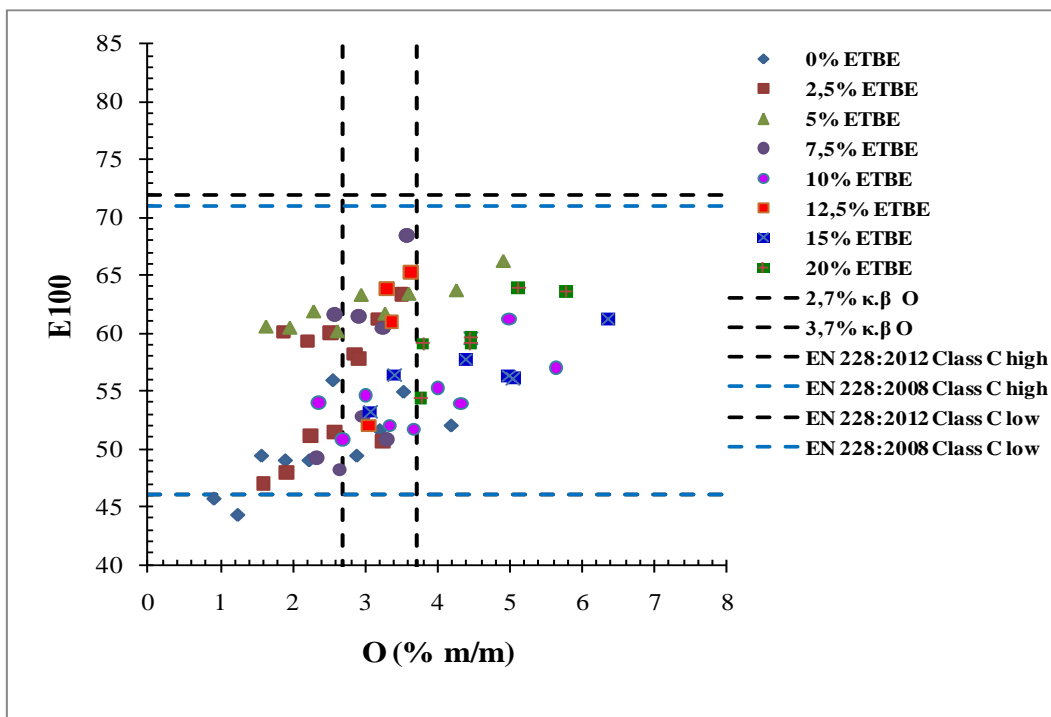
Διάγραμμα 1.54: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 της βενζίνης 95RW



Διάγραμμα 1.55: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 της βενζίνης 95RS



Διάγραμμα 1.56: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 της βενζίνης 100RW



Διάγραμμα 1.57: Επίδραση της προσθήκης αιθανόλης και ETBE στο κλάσμα E100 της βενζίνης 100RS

1.8.4.2 Τάση Ατμών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 4.1.2 σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:2012 προβλέπονται ανώτερα και κατώτερα όρια για την τιμή της τάσης ατμών ανάλογα με την

κλάση στην οποία ανήκει. Στην Ελλάδα χρησιμοποιούνται: η κλάση A (45 – 60 kPa) για τη ‘θερινή’ περίοδο και η κλάση C/C1 (50 – 80 kPa) για τη ‘χειμερινή’ περίοδο.

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της αύξησης της τάσης ατμών της βενζίνης λόγω της προσθήκης αιθανόλης, η τελευταία αναθεώρηση του προτύπου EN228:2012 προβλέπει τη διαφοροποίηση των ορίων της τάσης ατμών στην περίπτωση που χρησιμοποιείται EtOH ως συστατικό ανάμιξης με χρήση συντελεστών προσαύξησης (waiver). Οι τιμές των συντελεστών προσαύξησης αφορούν αποκλειστικά το μέγιστο όριο της τάσης ατμών για την κλάση A, δηλαδή αυτή των ‘θερινών’ προδιαγραφών, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε EtOH.

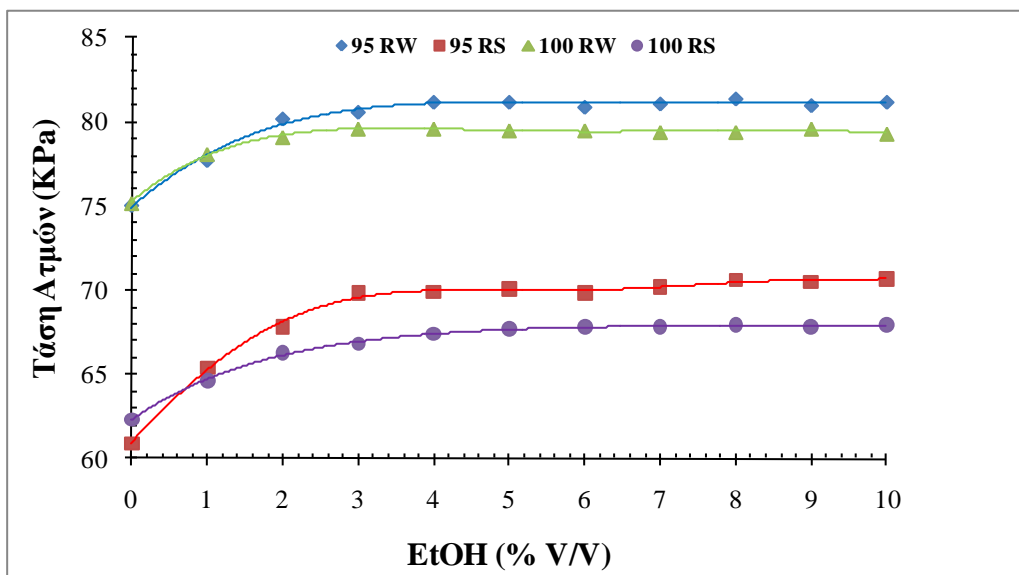
Μετρήθηκε η τάση ατμών για όλες τις αναλογίες EtOH και ETBE που έχουν αναφερθεί, και όχι μόνο για όσες αναλογίες η περιεκτικότητα σε οξυγόνο ήταν κάτω από 3,7% m/m. (Διάγραμμα 1.58)

- **Λυαδικά μίγματα Εμπορικών βενζινών / EtOH**

Το Διάγραμμα 1.59 δείχνει την επίδραση αιθανόλης στην τάση ατμών των καυσίμων βάσης. Παρατηρείται ότι με την προσθήκη αιθανόλης η τάση ατμών αυξάνει σε όλα τα δείγματα. Η τάση ατμών είναι σημαντική μέχρι το ποσοστό της αιθανόλης να φτάσει στο 4% V/V και από εκεί και πέρα παρατηρείται σταθεροποίηση σε όλο το φάσμα συγκεντρώσεων που μετρήθηκε (έως 10% V/V). Παρατηρείται επίσης πως η αύξηση της τάσης ατμών είναι σημαντικότερη για τη βενζίνη 95 RON σε σχέση με τη βενζίνη 100 RON τόσο για τη ‘χειμερινή’ όσο και για τη ‘θερινή’ περίοδο. Αυτή η παρατήρηση σχετίζεται με τη σύσταση της εκάστοτε βενζίνης. Το σημαντικό συμπέρασμα έχει να κάνει με τη δυσκολία χρήσης μόνο αιθανόλης ως συστατικό ανάμιξης των βενζινών, καθώς είναι πολλές οι περιπτώσεις στις οποίες το μίγμα βενζίνης – EtOH έχει τάση ατμών υψηλότερη του μέγιστου επιτρεπού ορίου, ακόμη και με τη χρήση του συντελεστή προσαύξησης (waiver) που προτείνει το πρότυπο EN 228:2012.

Η μεταβολή της τάσης ατμών σε συνάρτηση και με την επιτρεπτή διόρθωση για τα δείγματα ‘θερινών’ προδιαγραφών φαίνεται στο Διάγραμμα 1.59. Είναι φανερό ότι η μεταβολή της τάσης ατμών για το ‘θερινό’ δείγμα 95 RON είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της αύξησης για το ‘θερινό’ δείγμα 100 RON, όπου και ξεκινάει με μικρότερη τιμή τάσης ατμών. Η σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο καυσίμων είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε TAME του δείγματος 100 RON (περίπου 48 % V/V), η χαμηλή του περιεκτικότητα σε C₆ υδρογονάνθρακες (περίπου 15% V/V) και η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε C₅ παραφίνες (κλάσμα C₅ Raffinate) (περίπου 17% V/V) σε σχέση με το δείγμα 95 RON. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση είναι μεγαλύτερη στα δείγματα που ξεκινούν με χαμηλότερη τιμή τάσης ατμών (RVP). (da Silva R., 2005)

Η προσθήκη αποκλειστικά αιθανόλης στις βενζίνες αναμένεται να δημιουργήσει πρόβλημα στην τάση ατμών, ιδίως στη θερινή περίοδο. Φαίνεται επίσης πως η σύσταση της βενζίνης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο καθώς η περιεκτικότητα στις διάφορες ομάδες υδρογονανθράκων οδηγεί σε διαφοροποίηση όχι ως προς την τάση αύξησης της τάσης ατμών, αλλά ως προς το μέγεθος αυτής της αύξησης. Ωστόσο στην γενικότερη προσπάθεια που γίνεται για χρήση βιοκαυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δημιουργήθηκε μια τροποποίηση των προδιαγραφών για την χρήση αιθανόλης ως πρόσθετο. Έτσι, τα ανώτερα όρια επεκτείνονται αθροιστικά ανάλογα με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε EtOH, κάτι που απευθύνεται στις βενζίνες ‘θερινών’ προδιαγραφών (Class A).



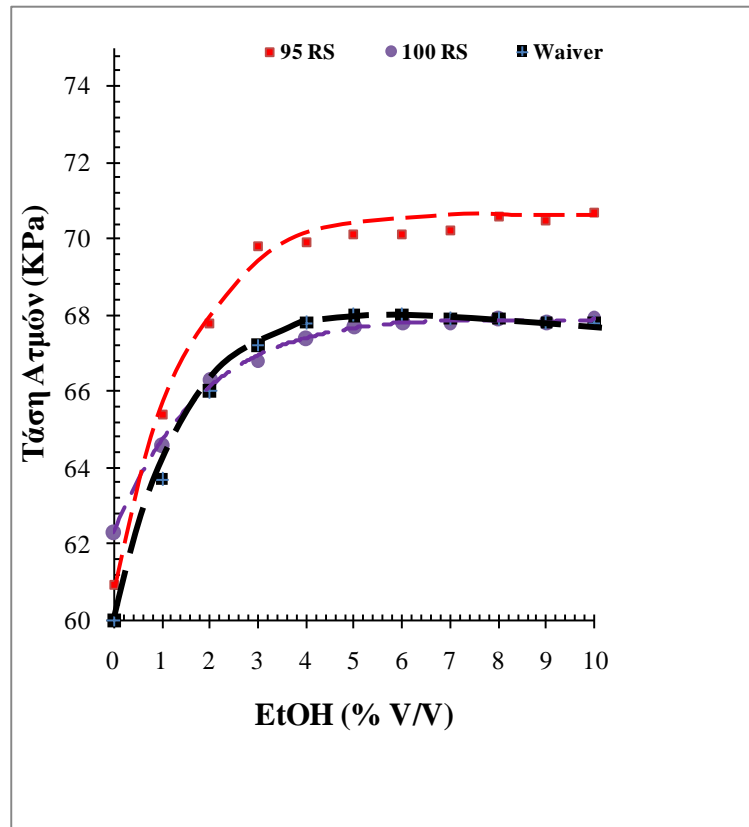
Διάγραμμα 1.58: Μεταβολή της τάσης ατμών των καυσίμων βάσης λόγω της προσθήκης αιθανόλης

Τα ποσά προσαύξησης παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 1.17.

Πίνακας 1.17: Συσχετισμός Περιεκτικότητας σε αιθανόλη (%κ.ο) με το ανώτατο όριο της τάσης ατμών για την κλάση A

Περιεκτικότητα σε αιθανόλη (%κ.ο)	Ποσό που αθροίζεται στο ανώτατο όριο της τάσης ατμών (KPa)
0	0
1	3.7
2	6
3	7.2
4	7.8
5	8
6	8
7	7.9
8	7.9
9	7.8
10	7.8

Ο λόγος που δημιουργήθηκε η τροποποίηση είναι ότι η προσθήκη της αιθανόλης αυξάνει την τάση ατμών των δειγμάτων, θέτοντάς τα εκτός προδιαγραφών. Με αυτόν τον τρόπο εννοείται η χρήση της αιθανόλης για υποκατάσταση των καυσίμων μεταφορών.



Διάγραμμα 1.59: Μεταβολή της τάσης ατμών των καυσίμων βάσης θερινών προδιαγραφών λόγω της προσθήκης αιθανόλης

- **Διαδικά μίγματα Εμπορικών βενζινών / ETBE**

Ο καθαρός ETBE έχει τάση ατμών 30.6 kPa στους 37.8 °C, τιμή περίπου διπλάσια της αντίστοιχης της αιθανόλης. Το Διάγραμμα 1.60 απεικονίζει την επίδραση της προσθήκης μόνο ETBE στην τάση ατμών των καυσίμων βάσης. Όπως παρατηρείται η τάση ατμών μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις και μάλιστα, η μείωση είναι μεγαλύτερη για τα μίγματα υψηλής περιεκτικότητας σε ETBE. Ο ETBE είναι αιθέρας που δεν περιέχει "πολωμένο" άτομο οξυγόνου. Έτσι, σε αντίθεση με την αιθανόλη δε σχηματίζει αζεότροπα με τα υπόλοιπα συστατικά της βενζίνης, αλλά αναμιγνύεται μαζί τους σχεδόν ιδανικά. Αποτέλεσμα της ανάμιξης αυτής είναι η παρασκευή δειγμάτων με χαμηλές τιμές τάσης ατμών. Μια ιδιότητα που χρησιμεύει στον περιορισμό της αύξησης που προκαλεί η EtOH στην τάση ατμών όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

Η προσθήκη αιθέρων όπως ETBE, TAME οδήγησε σε σημαντική πτώση της τάσης ατμών, η οποία ενισχύεται από την αύξηση του ποσοστού των αιθέρων, δίνοντας την δυνατότητα προσθήκης φθηνότερων συστατικών στην βενζίνη π.χ βουτάνιο και μειώνοντας συγχρόνως τις απώλειες VOC. (Petre M. N., 2011)

- **Τριαδικά μίγματα Εμπορικών βενζινών / EtOH / ETBE**

Η από κοινού προσθήκη αιθανόλης και ETBE στα δείγματα βενζίνης έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται και η επίδραση της αιθανόλης και του ETBE. Τα Διαγράμματα 1.61- 1.64 δίνουν τη μεταβολή της τάσης ατμών λόγω της προσθήκης αιθανόλης και ETBE για το σύνολο των καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν και για όλες τις αναλογίες αιθανόλης και ETBE (έως 10% V/V EtOH και έως 20% V/V ETBE). Όπως φαίνεται και σε συμφωνία με ότι φάνηκε στην περίπτωση χρήσης μόνο EtOH και μόνο ETBE, η αύξηση της

περιεκτικότητας σε EtOH αυξάνει την τάση ατμών του δείγματος ενώ από την άλλη η αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE ελαττώνει την τάση ατμών του μίγματος. Η συνδυαστική δράση της αιθανόλης και του ETBE έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές της τάσης ατμών των μιγμάτων να κυμαίνονται μεταξύ αυτών που εμφανίζονται με την αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης και ETBE. Η γενική τάση που παρατηρείται είναι της αύξησης της τάσης ατμών σε χαμηλές συγκεντρώσεις EtOH και η σταθεροποίηση της τιμής για συγκεντρώσεις EtOH από 4% έως 10% V/V. Την ίδια στιγμή, η προσθήκη του ETBE μειώνει την τάση ατμών και αυτό φαίνεται καθαρά στα Διαγράμματα 1.61 – 1.64, όπου για την ίδια περιεκτικότητα σε EtOH, τα δείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε ETBE εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές τάσης ατμών.

Στην περίπτωση των θερινών δειγμάτων (Διαγράμματα 1.63 και 1.64) είναι ενδιαφέρον να φανεί η επίδραση που έχει η προσθήκη ETBE σε μίγματα που περιέχουν αιθανόλη, αν ληφθεί υπόψη και η επιτρεπτή απόκλιση (waiver) σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:2012. Στην περίπτωση του δείγματος 95 RON, η προσθήκη 2.5% V/V ETBE σε συνδυασμό με την επιτρεπτή απόκλιση δίνει τη δυνατότητα στα μίγματα να ικανοποιούν το μέγιστο επιτρεπτό της τάσης ατμών. Όλα τα δείγματα με περιεκτικότητα σε ETBE από 5% V/V και πάνω βρίσκονται εντός της προδιαγραφής. Στην περίπτωση του δείγματος 100 RON, η χρήση της αποδεκτής απόκλισης (Waiver) καθιστά αποδεκτά όλα τα δείγματα, ανεξαρτήτως της χρήσης ή μη ETBE.

Στην περίπτωση των δειγμάτων χειμερινών προδιαγραφών (Class C), παρατηρείται υπέρβαση του μέγιστου επιτρεπτού ορίου των 80 kPa για το καύσιμο βάσης 95RW στα δείγματα με περιεκτικότητα σε EtOH πάνω από 2% V/V και χωρίς καθόλου ETBE. (Διάγραμμα 1.61) Η προσθήκη ETBE (> 2.5% V/V) επιτρέπει σε όλα τα δείγματα να καλύπτουν το μέγιστο επιτρεπτό όριο της προδιαγραφής. (Διάγραμμα 1.61)

Στα Διαγράμματα 1.63, 1.64 για τις ‘θερινές’ βενζίνες έγινε η προσθήκη της καμπύλης ‘Waiver’ όπως επιτρέπει το EN 228:2012. Στη βενζίνη 100RS παρατηρήσαμε ότι και χωρίς την προσθήκη του ETBE, οι τάσεις ατμών ήταν αποδεκτές. Στην περίπτωση όμως της 95RS απαιτείται η προσθήκη 2.5% V/V ETBE. Μετά την προσθήκη 4% V/V αιθανόλης η τάση ατμών διατηρείται σταθερή για όλες τις βενζίνες 95 και 100 ‘θερινές’ και ‘χειμερινές’.

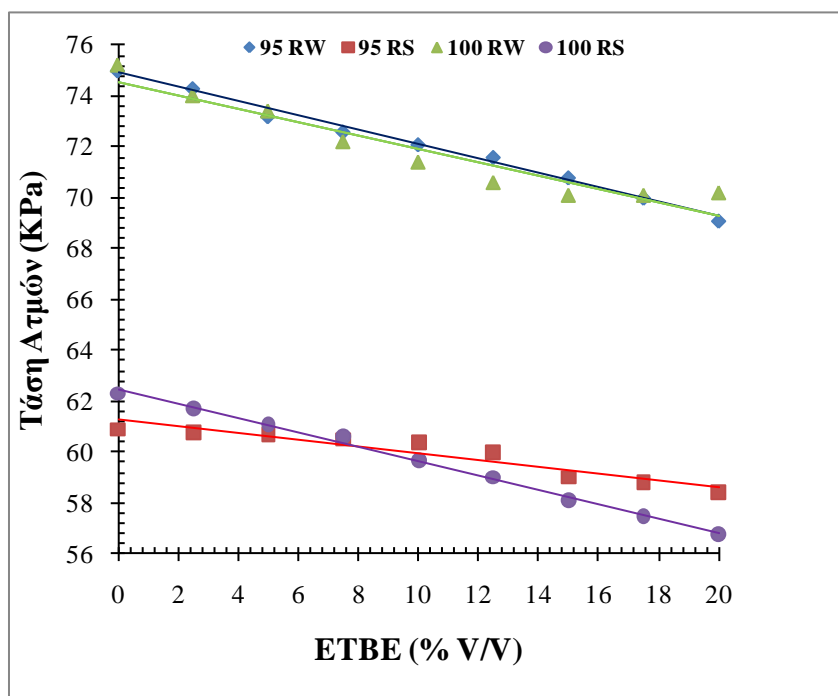
Με στόχο τη διερεύνηση της προσθήκης αιθανόλης στην τάση ατμών των διυλιστηριακών κλασμάτων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βενζίνης μετρήθηκε η τάση ατμών αυτών των κλασμάτων με την προσθήκη αιθανόλης. Επειδή τα βασικά διυλιστηριακά κλάσματα έχουν σημαντικές διαφορές στην τάση ατμών όπως δίνεται στον Πίνακα 1.11. Το Διάγραμμα 1.65 απεικονίζει τη διαφορά της τάσης ατμών των δειγμάτων με EtOH (ΔRVP) ως προς την τιμή της τάσης ατμών του εκάστοτε καθαρού διυλιστηριακού κλάσματος.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 1.65, η τάση μεταβολής της τάσης ατμών συναρτήσει της περιεκτικότητας σε EtOH είναι αντίστοιχη για όλα τα κλάσματα: η τάση ατμών αυξάνει έως το 4% V/V αιθανόλης και από εκεί και πέρα σταθεροποιείται. Παρατηρούνται όμως διαφορές στα επίπεδα μεταβολής.

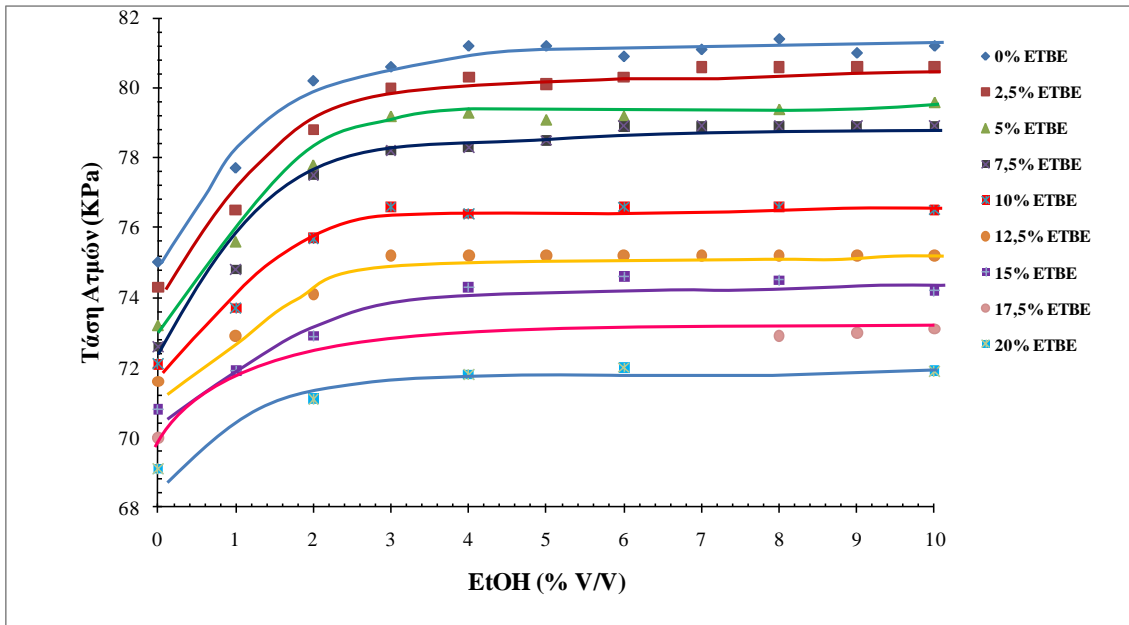
Το βαρύ κλάσμα της καταλυτικής πυρόλυσης FCC (FCC HDT C₆₊) εμφανίζει τη μεγαλύτερη αύξηση στην τάση ατμών στα 11 kPa (περίπου 55% αύξηση). Ακολουθεί το κλάσμα αναμόρφωσης (Reformate) που παρουσιάζει και αυτό μέγιστη αύξηση της τάσης ατμών, φτάνοντας κοντά στα 11 kPa (περίπου 48% αύξηση). Ακολουθούν το προϊόν αλκυλίωσης (Alkylate) με μέγιστη αύξηση γύρω στα 9 kPa (περίπου 25% αύξηση), η αποθειωμένη ελαφριά νάφθα (Light Straight Run) με μέγιστη αύξηση περίπου 8.5 kPa (περίπου 11% αύξηση) και το προϊόν ισομερισμού με μέγιστη αύξηση περίπου 7.8 kPa (περίπου 9% αύξηση). Η μικρότερη αύξηση στην τιμή της τάσης ατμών μετρήθηκε για το

μίγμα TAME (C₅ Raffinate – TAME – Reformate) γύρω στα 6,5 kPa (περίπου 10% αύξηση). Οι διαφοροποιήσεις αυτές έχουν να κάνουν κυρίως με το είδος των μορίων που περιέχει κάθε κλάσμα. Τα πιο "πολωμένα" μόρια όπως οι ολεφίνες και τα αρωματικά που περιέχονται κυρίως στα κλάσματα FCC HDT C₆+ και Reformate παρουσιάζουν υψηλότερη μεταβολή στην τάση ατμών. Τα μόρια αυτά σχηματίζουν ευκολότερα αζεότροπα με την αιθανόλη λόγω της ύπαρξης των π-ηλεκτρονίων και έτσι παρατηρείται έντονη μεταβολή στην τάση ατμών. Οι ισοπαραφίνες των Isomerate και Alkylate εμφανίζουν μικρότερη τάση σχηματισμού αζεοτρόπων άρα και χαμηλότερη μεταβολή στην τάση ατμών. (Petre M.N., 2011)

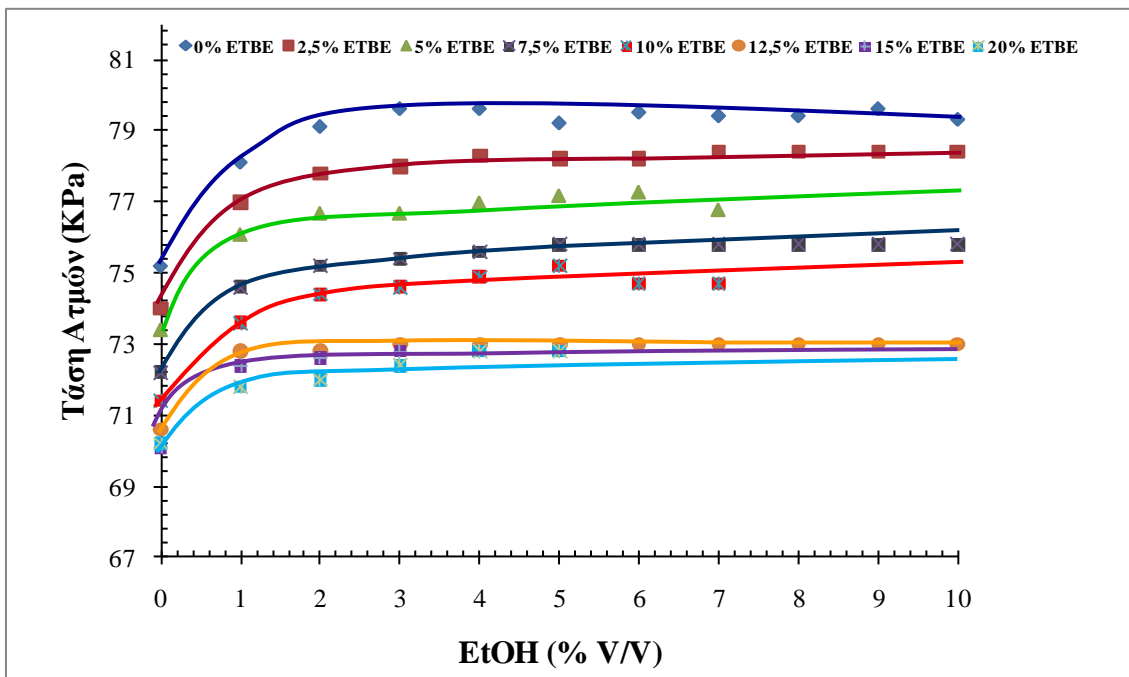
Οι μεγαλύτερου μοριακού βάρους ισοπαραφίνες του Alkylate (κυρίως C₈), εμφανίζουν μεγαλύτερη μεταβολή της τάσης ατμών σε σχέση με τις μικρότερου μοριακού βάρους παραφίνες του Isomerate (C₅, C₆) και δικαιολογείται από το γεγονός ότι οργανικά μόρια που καταλαμβάνουν μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας, θα δημιουργούν περισσότερους δεσμούς Van der Waals με τους υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους συγκριτικά με τα μικρότερα μόρια (π.χ. ισο-οκτανίου έναντι εξανίου) αυξάνοντας τη τάση ατμών. (www.uiowa.edu, 2006) Το μίγμα TAME περιέχει τον τριτοταγή αμυλο μεθυλαιθέρα (TAME), ελαφρές παραφίνες, ελαφρές ολεφίνες που δεν μετατράπηκαν κατά την αντίδραση (μη ενεργά αμυλένια) καθώς και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες του Reformate που προστίθεται για σταθεροποίηση. Είναι πιθανόν ο TAME (περιέχεται σε αναλογία περίπου 20%) να σχηματίζει αζεότροπο με την EtOH (όπως και ο ETBE), να τη δεσμεύει με αυτόν τον τρόπο και να μην της επιτρέπει το σχηματισμό αζεοτρόπων με τους υδρογονάνθρακες που αυξάνουν τελικά την τάση ατμών του μίγματος.



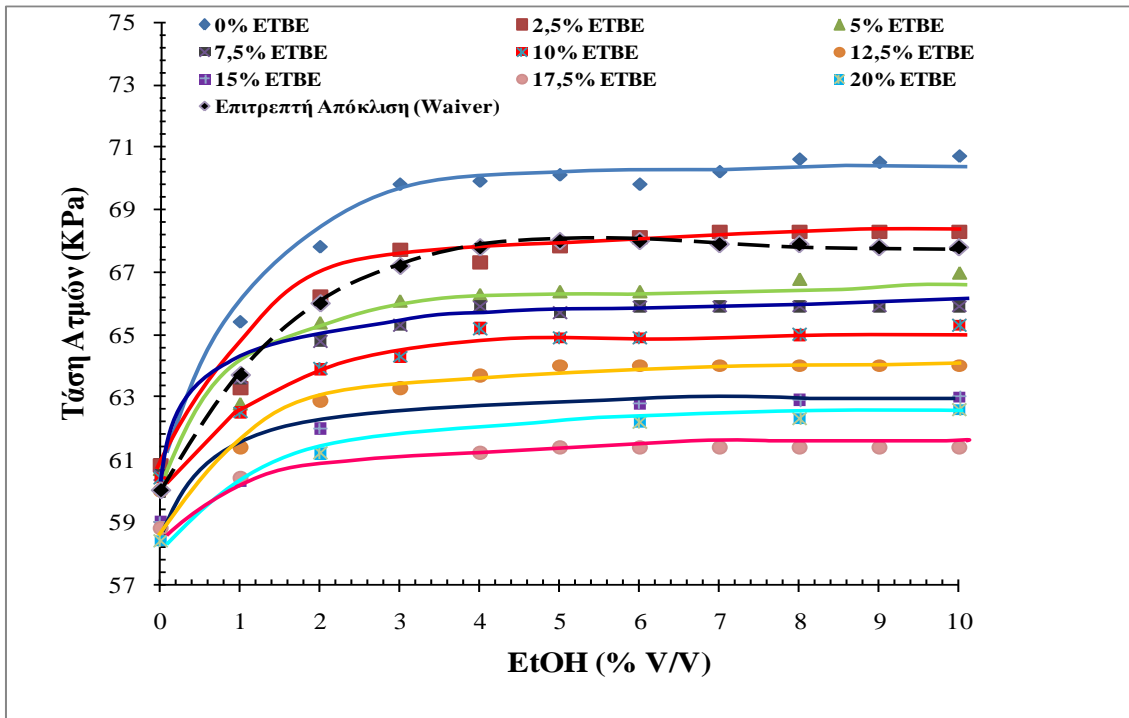
Διάγραμμα 1.60: Μεταβολή της τάσης ατμών των καυσίμων βάσης λόγω της προσθήκης ETBE



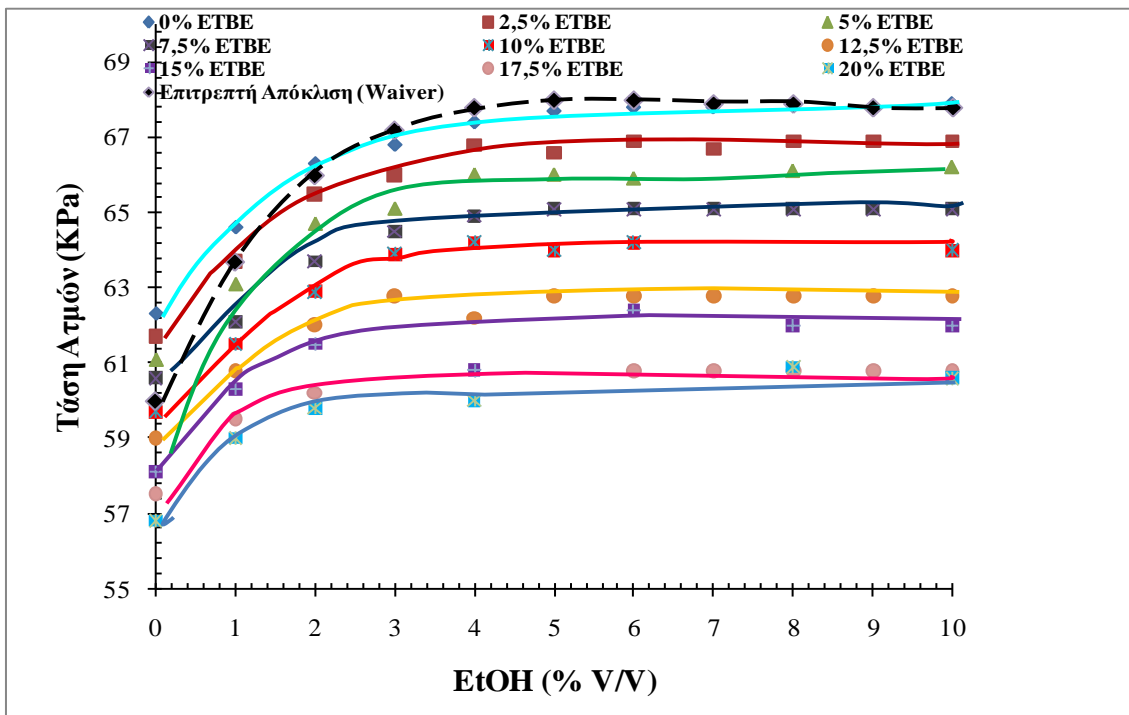
Διάγραμμα 1.61: Μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RW



Διάγραμμα 1.62: Μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RW



Διάγραμμα 1.63: Μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RS



Διάγραμμα 1.64: Μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RS

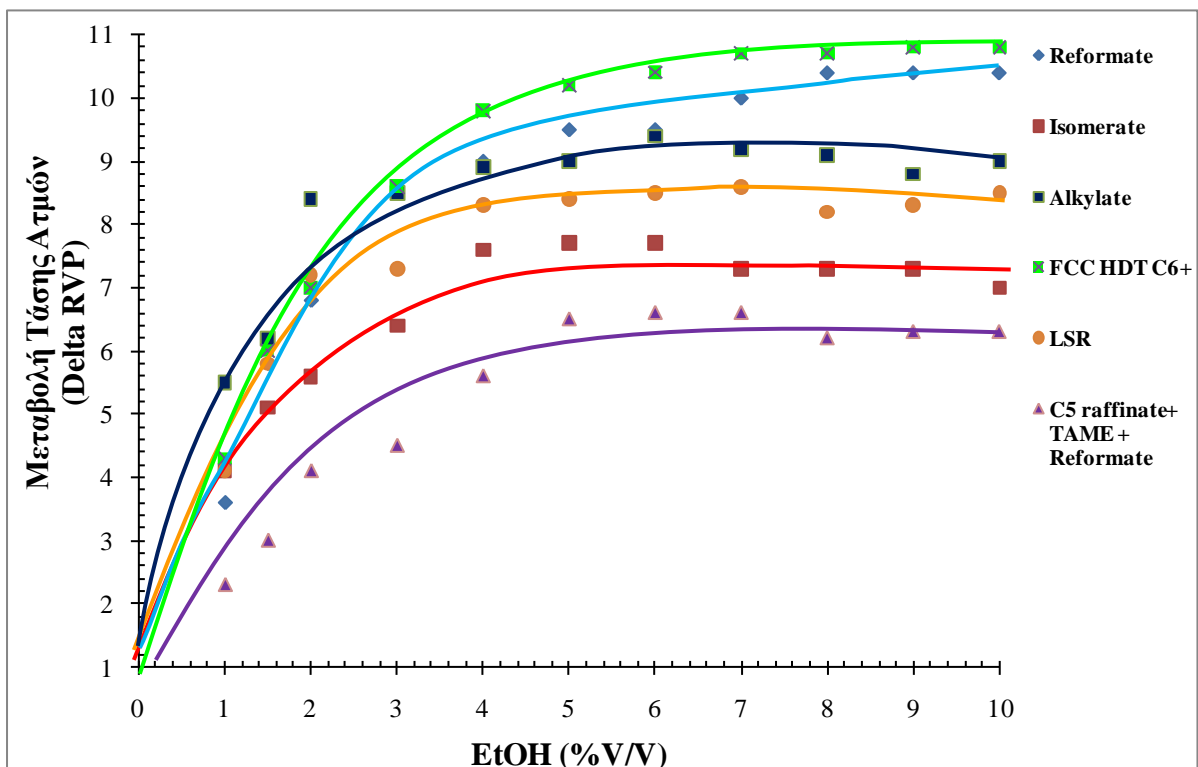
1.8.4.3 Αντικροτικότητα

- **Τριαδικά μίγματα Εμπορικών βενζινών/ EtOH/ ETBE**

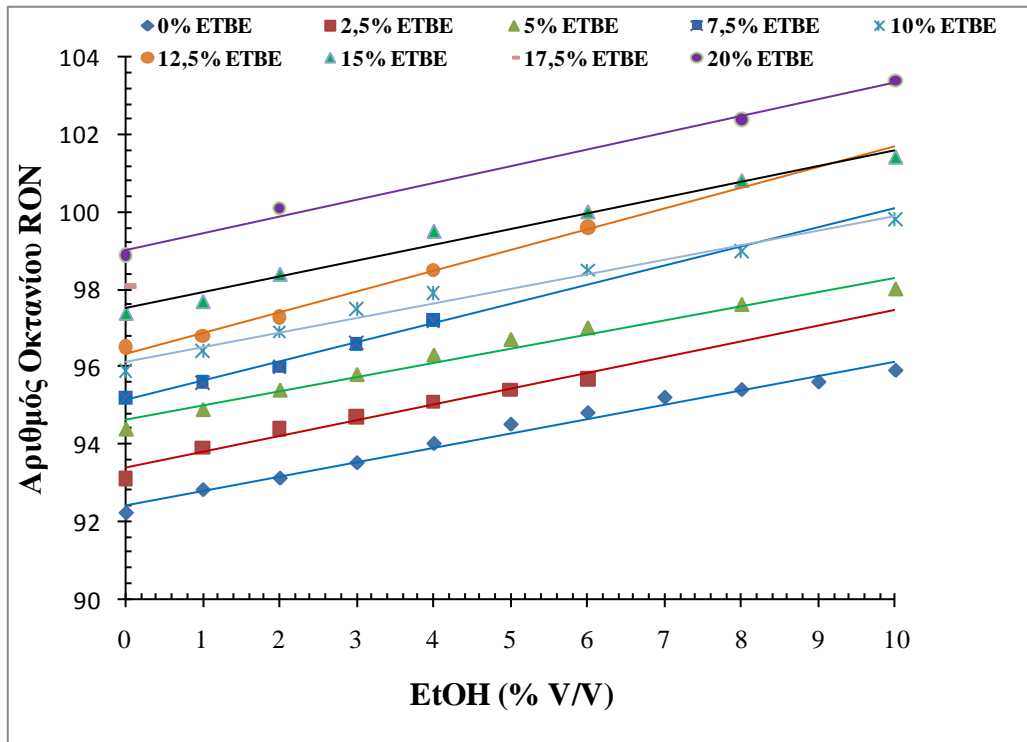
Στα Διαγράμματα 1.66 και 1.67 απεικονίζεται η μεταβολή του αριθμού οκτανίου RON συναρτήσει της περιεκτικότητας σε EtOH και ETBE για τα δύο καύσιμα βάσης που χρησιμοποιήθηκαν με στόχο την παρασκευή βενζίνης με RON 95. Είναι εμφανές ότι σε όλες

τις περιπτώσεις η αύξηση της περιεκτικότητας και στα δύο οξυγονούχα συστατικά οδηγεί σε αύξηση του RON του αντίστοιχου καυσίμου βάσης. Στην περίπτωση του καυσίμου 95RW που είχε τη χαμηλότερη τιμή RON (92.2) η επιθυμητή τιμή 95 RON φαίνεται να επιτυγχάνεται με προσθήκη 7% V/V EtOH ή με προσθήκη 7.5% V/V ETBE, σε περίπτωση χρήσης αυτούσιων οξυγονούχων. (Διάγραμμα 1.66)

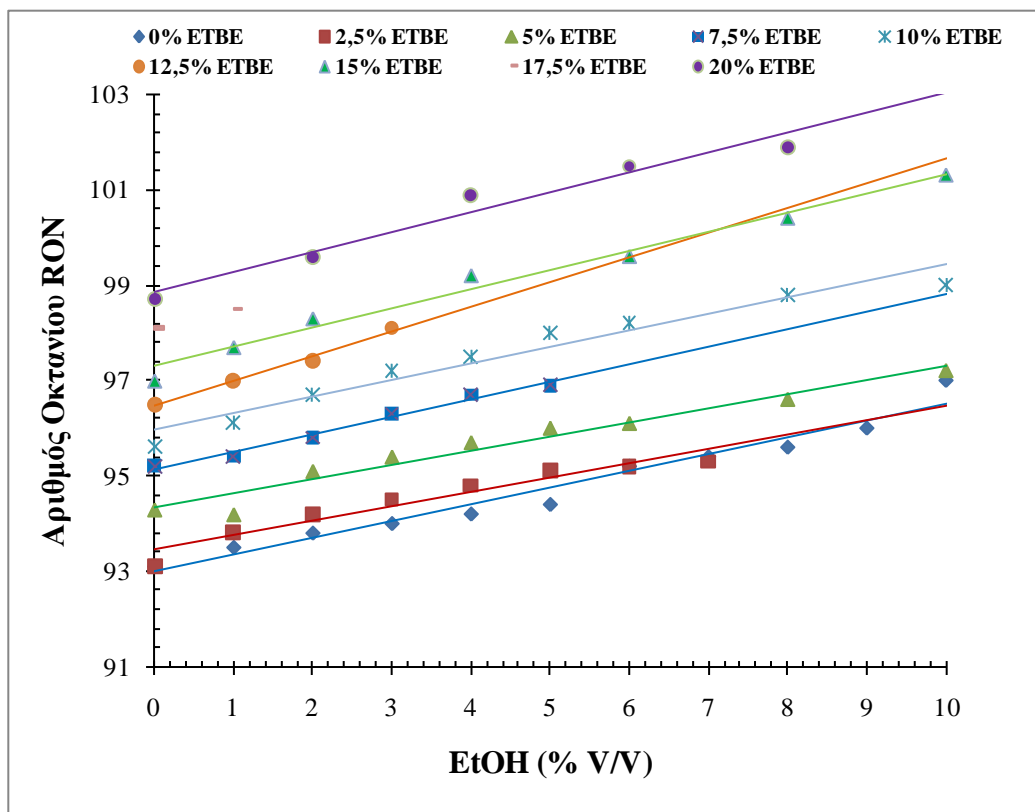
Η EtOH και το ETBE προκαλούν αύξηση του αριθμού οκτανίου RON. Το ETBE και η EtOH προκαλούν έντονη αύξηση στις βενζίνες χειμερινής περιόδου. (Διαγράμματα 1.66, 1.68) Το γεγονός αυτό πιθανώς δικαιολογείται από την διαφορετικότητα των συστάσεων των δύο βενζινών βάσης. Επαναλαμβάνεται ότι η βενζίνη βάσης χειμερινών προδιαγραφών έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ισοπαραφίνες σε σχέση με τη βενζίνη καλοκαιρινών προδιαγραφών που περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος αναμόρφωσης, αρωματικών υδρογονανθράκων. Σε δημοσιευμένη εργασία της ομάδας του Foong T. M., καταγράφηκε η επίδραση της αιθανόλης με τα συστατικά των βενζινών στους αριθμούς οκτανίου (RON, MON). Παρατηρήθηκαν λοιπόν φαινόμενα συνέργειας ανάμεσα στην αιθανόλη και στο ισοοκτάνιο, επτάνιο, που οδήγησαν σε σημαντική αύξηση του αριθμού RON, ξεπερνώντας (στην περίπτωση του ισοοκτανίου) τον αριθμό οκτανίου της καθαρής αιθανόλης, σε μικρό ποσοστό (40 % V/V) προσθήκης. Από την άλλη μεριά καταγράφηκε από την ομάδα, το φαινόμενο ανταγωνισμού ανάμεσα στην αιθανόλη και το τολουόλιο, περιορίζοντας το φαινόμενο συνέργειας της αιθανόλης με τις παραφίνες. (Foong T. M., 2014), (Andrae J.C.G., 2008)



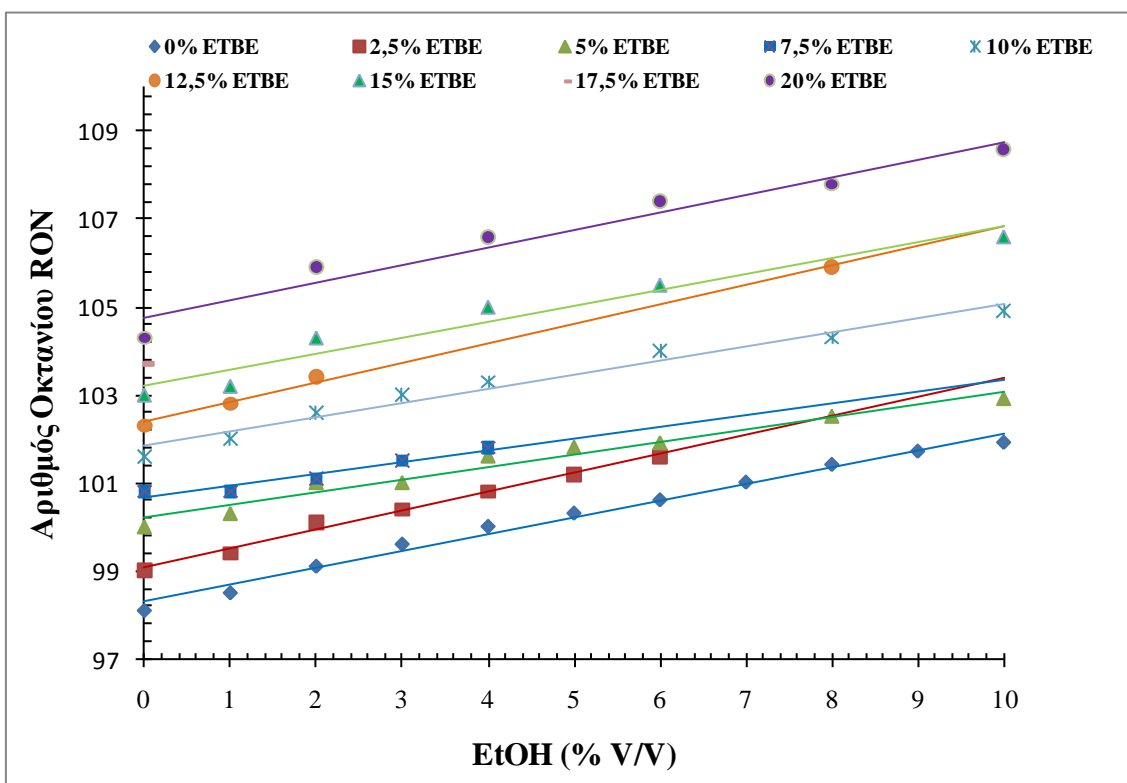
Διάγραμμα 1.65: Μεταβολή της τάσης ατμών των βασικών διυλιστηριακών κλασμάτων λόγω της προσθήκης αιθανόλης



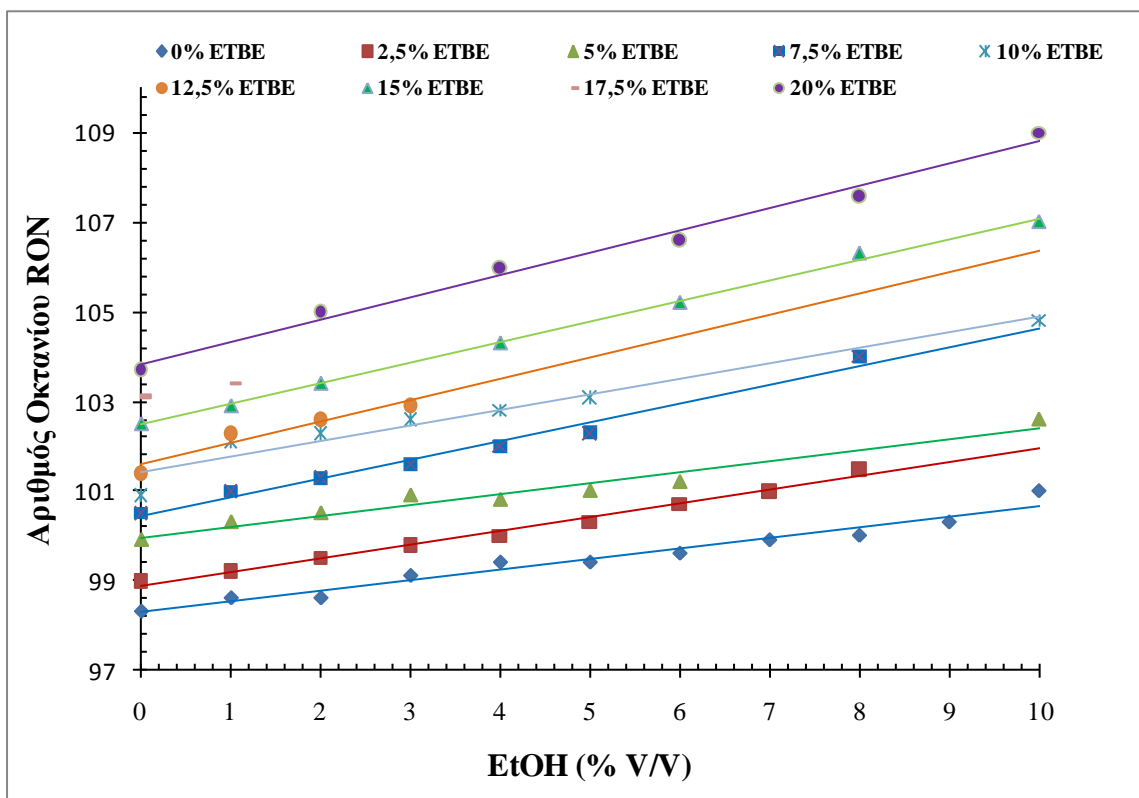
Διάγραμμα 1.66: Μεταβολή του RON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RW



Διάγραμμα 1.67: Μεταβολή του RON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RS

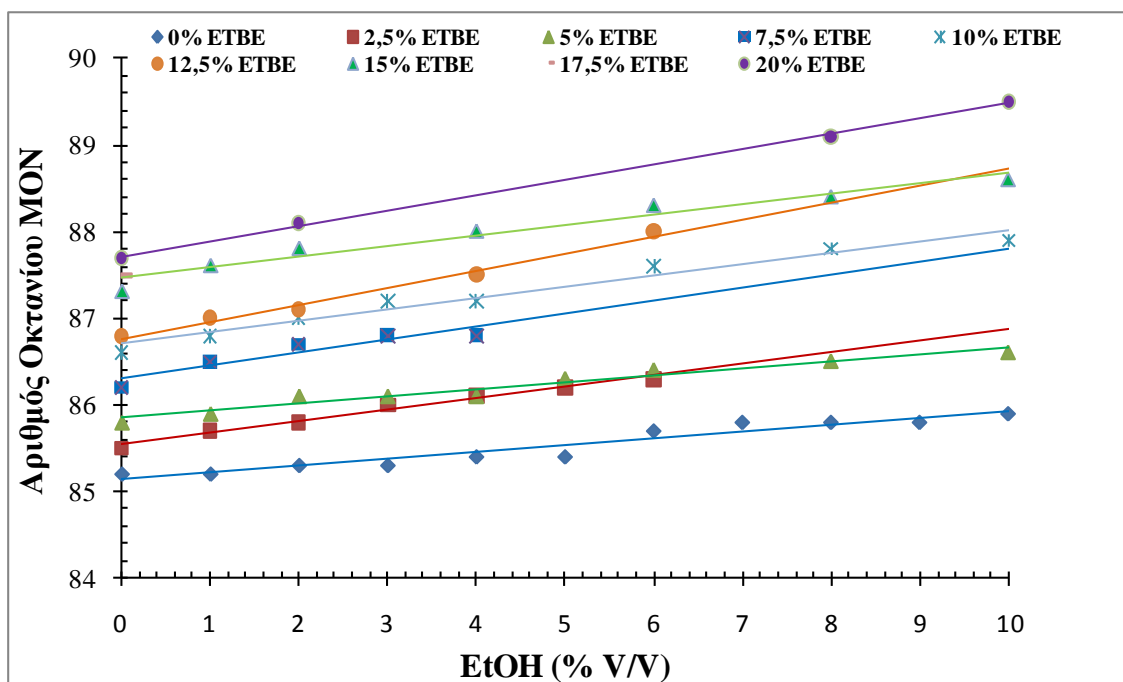


Διάγραμμα 1.68: Μεταβολή του RON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RW

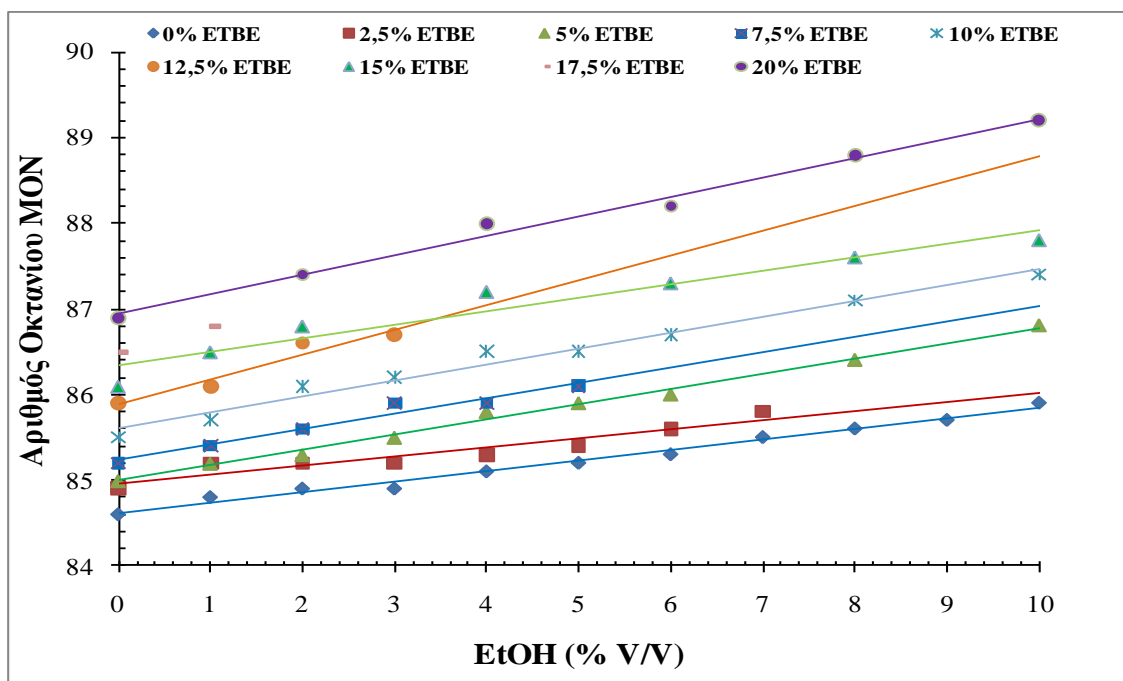


Διάγραμμα 1.69: Μεταβολή του RON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RS

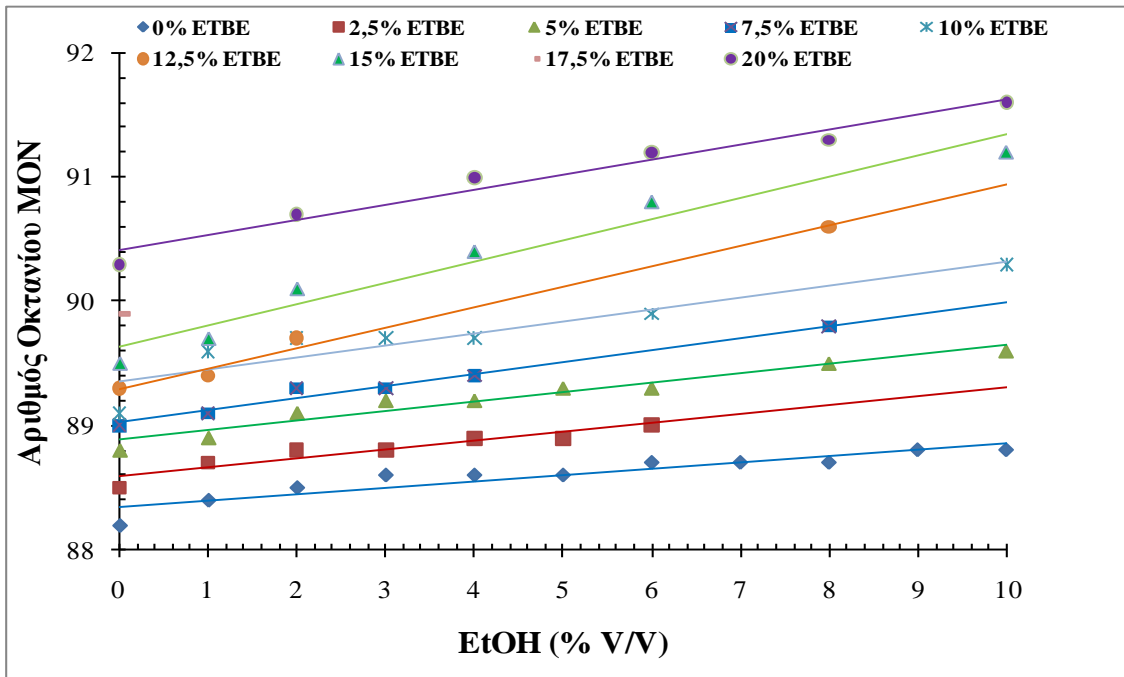
Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα του αριθμού οκτανίου κινητήρα (MON) συναρτήσει με την προσθήκη των οξυγονούχων συστατικών.



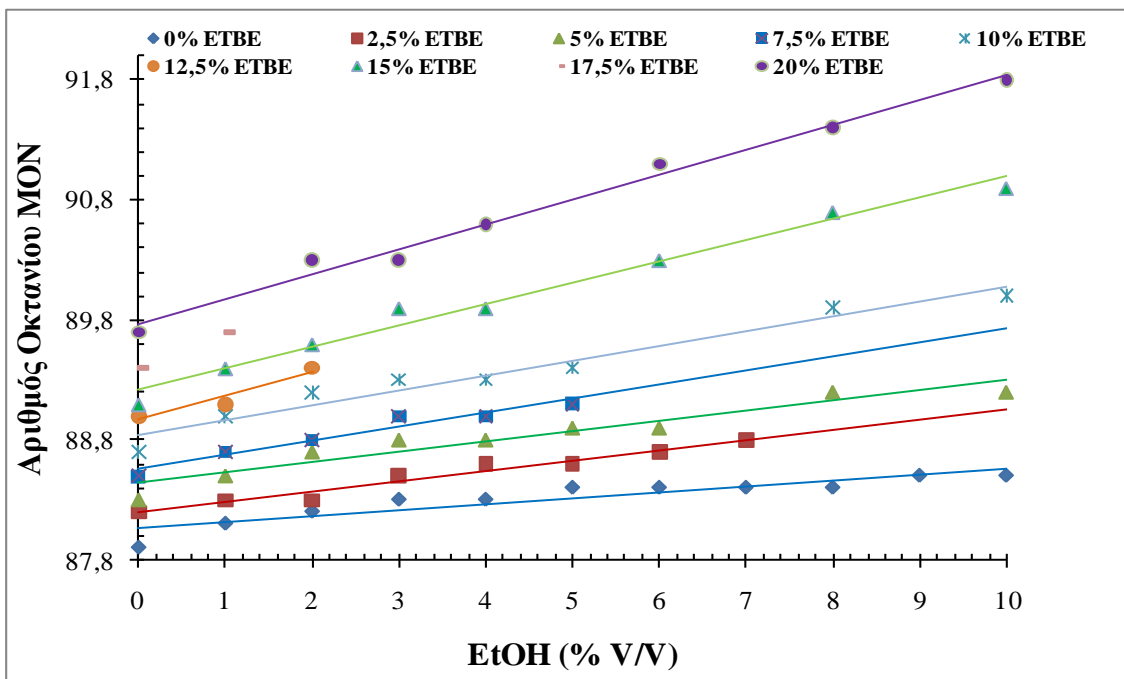
Διάγραμμα 1.70: Μεταβολή του MON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RW



Διάγραμμα 1.71: Μεταβολή του MON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RS



Διάγραμμα 1.72: Μεταβολή του MON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RW

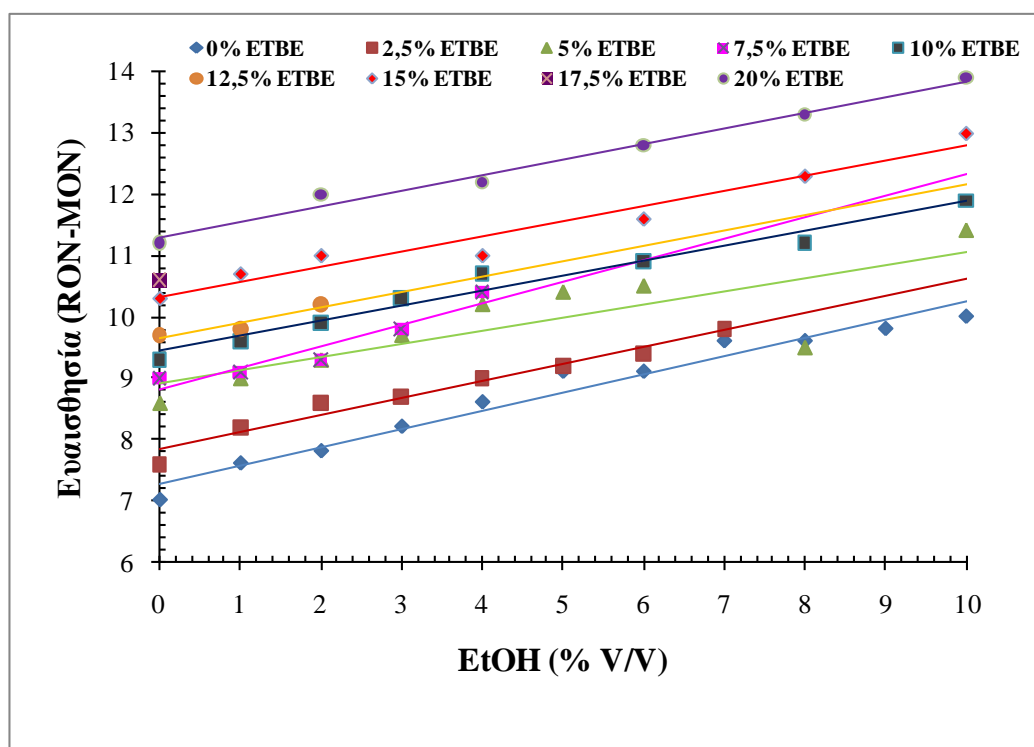


Διάγραμμα 1.73: Μεταβολή του MON με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RS

Τα οξυγονούχα πρόσθετα, EtOH και ETBE, αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου κινητήρα MON. Επίσης διαπιστώνεται η τάση του ETBE να βελτιώνει εντονότερα τον αριθμό οκτανίου κινητήρα για υψηλότερες περιεκτικότητες σε EtOH, πέραν του 4% V/V προσθήκης. Ακόμη διαπιστώνεται ότι τα φαινόμενα συνέργειας ανάμεσα στην EtOH και στην προσθήκη μέχρι 10% V/V ETBE δεν ήταν έντονα, αφού η καμπύλη παρουσιάζει μια ελάχιστη ανοδική κλίση. Από την άλλη το ETBE συνεχίζει να επιδρά σημαντικά και πάντα αυξητικά στα δείγματα σε όλο το φάσμα των αναλογιών. Το γεγονός της εντονότερης

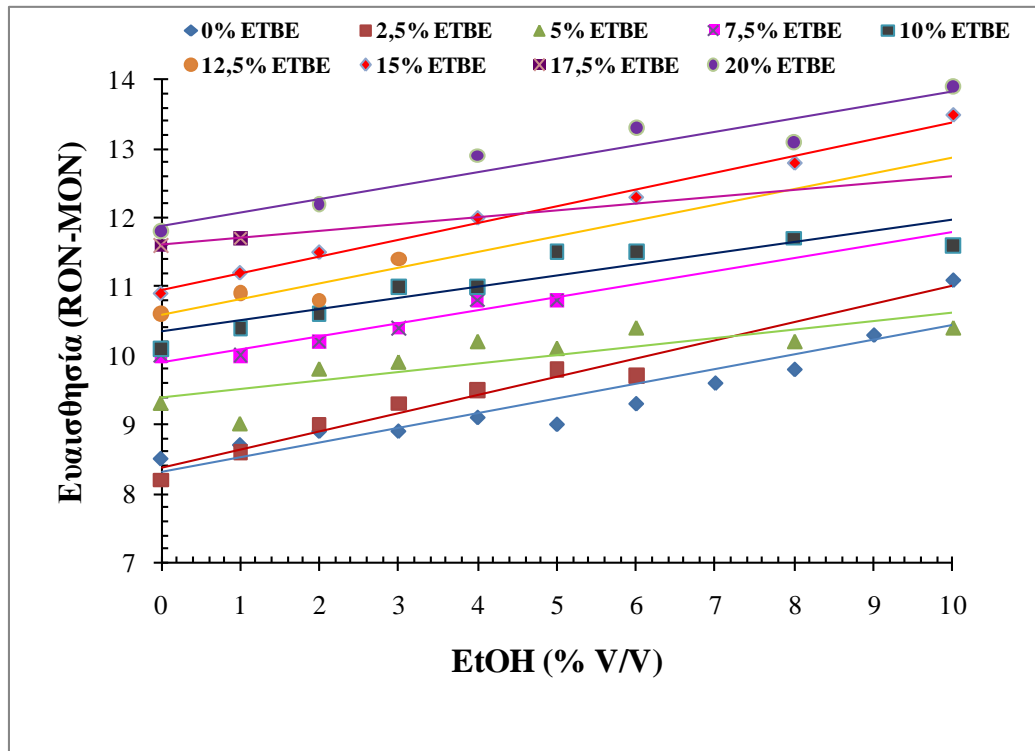
επίδρασης του ETBE σε σχέση με την EtOH στα συγκεκριμένα δείγματα χειμερινών προδιαγραφών, όπως αναφέρθηκε και για τον ερευνητικό αριθμό οκτανίου, σχετίζεται με την διαφοροποίηση των βενζινών βάσης στην σύστασή τους.

Η παρατήρηση που ισχύει τόσο για τις βενζίνες 95 RON όσο και για τις βενζίνες 100 RON είναι πως: τόσο η EtOH όσο και ο ETBE αυξάνουν περισσότερο το RON και λιγότερο το MON, έχοντας μέγιστη αύξηση στις χειμερινές βενζίνες. (Διαγράμματα 1.70, 1.72) Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι ο αριθμός οκτανίου RON είναι για την EtOH: 112 και για τον ETBE:112, ενώ για τον MON είναι για την EtOH: 95 και για τον ETBE: 97. Σημαντική αύξηση σημειώθηκε για προσθήκη 10% V/V EtOH και 20% V/V ETBE με ιδιαίτερη αύξηση στις 95 RW. Η προσθήκη ETBE έχει λίγο καλύτερη τάση αύξησης των αριθμών οκτανίου MON σε σχέση με την EtOH, δίνοντας υψηλό ποσοστό αύξησης κυρίως στις ισοπαραφινικές βενζίνες. (da Silva R., 2006) Η ευαισθησία μιας βενζίνης είναι η διαφορά RON – MON. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η διαφορά, τόσο πιο διαφορετική αναμένεται να είναι η συμπεριφορά της αντίστοιχης βενζίνης σε διαφορετικές συνθήκες οδήγησης.

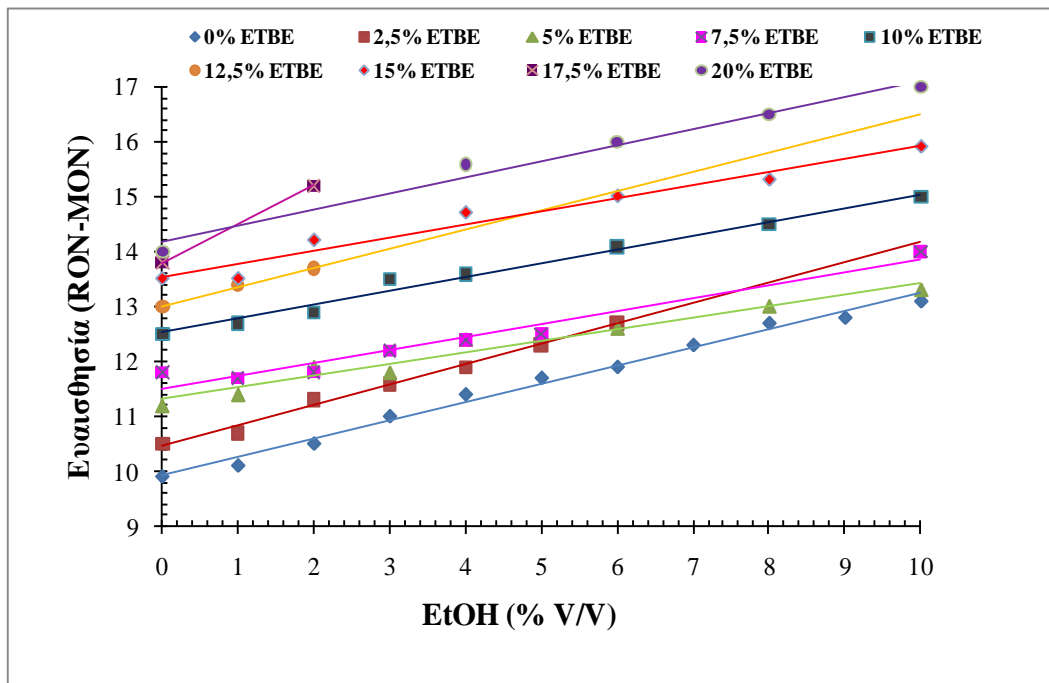


Διάγραμμα 1.74: Μεταβολή της ευαισθησίας με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RW

Η διαφορά αυτή δεν πρέπει να είναι μεγάλη, για τη βενζίνη 95 RON είναι 10 (σύμφωνα και με το πρότυπο EN 228), ενώ για τη βενζίνη 100 RON η μέγιστη επιτρεπτή τιμή της ευαισθησίας είναι 13 (RON 100, MON 87). Η μεταβολή της ευαισθησίας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε EtOH και ETBE δίνεται στα Διαγράμματα 1.74 – 1.77. Είναι εμφανές πως όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε EtOH και ETBE αυξάνει και η τιμή της ευαισθησίας των βενζινών. Αυτό οφείλεται στη σημαντική διαφορά στην τιμή RON και MON των ίδιων των οξυγονούχων συστατικών, που είναι 112 και 95 για την EtOH και 112 και 97 για τον ETBE αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά στην ευαισθησία αποτελεί και ένα σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης των οξυγονούχων συστατικών, που ενώ μπορούν εύκολα να αυξήσουν το RON μιας βενζίνης, δεν έχουν την ίδια αποτελεσματικότητα και στο MON.



Διάγραμμα 1.75: Μεταβολή της ευαισθησίας με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 95RS



Διάγραμμα 1.76: Μεταβολή της ευαισθησίας με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RW

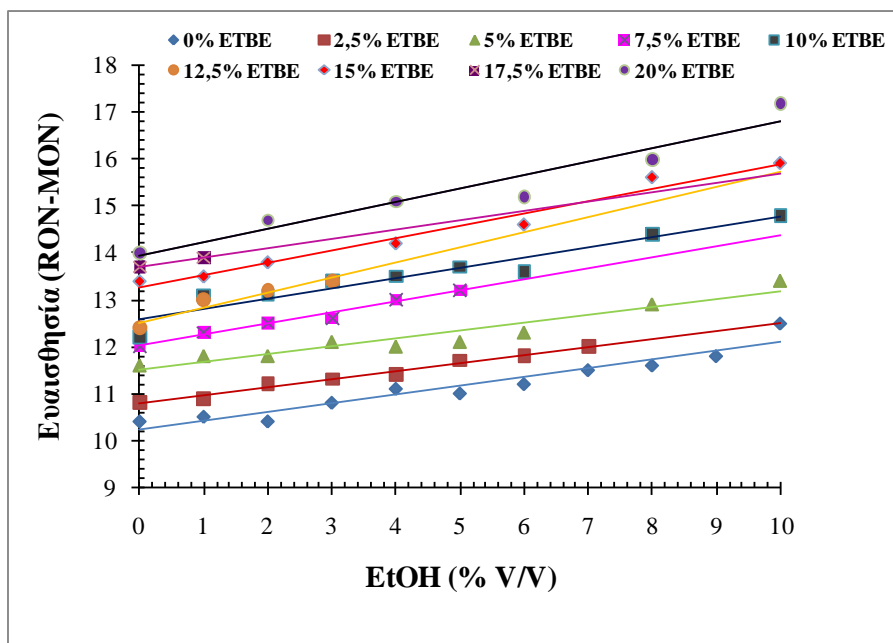
Η προσθήκη των οξυγονούχων προσθέτων είτε αιθανόλης είτε ETBE αυξάνει την ευαισθησία, κάτι που δεν είναι επιθυμητό, λόγω των προβλημάτων που θα δημιουργήσει κατά την οδήγηση, ως μη σταθερό καύσιμο. Έχει διαπιστωθεί ότι η προσθήκη μεγάλου ποσοστού ETBE οδηγεί σε μεγαλύτερη ευαισθησία συγκριτικά με ένα μικρότερο ποσοστό προσθήκης ή καμίας προσθήκης. (Karonis D., 2008)

1.8.4.4 Ανοχή σε Νερό

Μία σημαντική παράμετρος που διαφοροποιεί τις αλκοόλες από τους αιθέρες και δυσχεραίνει τη χρήση τους ως συστατικά ανάμιξης των βενζινών είναι η αναμιξιμότητά τους με το νερό. Η EtOH στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι πλήρως αναμιξιμή με το νερό, ενώ ο ETBE έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό (0.5% στους 20 °C). Το πρόβλημα της αναμιξιμότητας της αιθανόλης με το νερό μπορεί να είναι πολύ κρίσιμο σε περιπτώσεις στις οποίες υπάρχει κίνδυνος ανάμιξης της βενζίνης με νερό, καθώς η EtOH θα διαχωριστεί και θα περάσει στην υδατική φάση, αλλοιώνοντας έτσι όχι μόνο τη σύσταση του καυσίμου, αλλά μειώνοντας ταυτόχρονα τον αριθμό οκτανίου, καθώς ένα συστατικό υψηλού αριθμού οκτανίου θα απομακρυνθεί από τη φάση του καυσίμου και θα περάσει στην υδατική φάση. (de Oliveira E., 1997)

Έχει διαπιστωθεί ότι τα περισσότερα πολικά συστατικά της βενζίνης (αρωματικά και ολεφίνες) είναι αυτά με τη μεγαλύτερη τάση παρακράτησης νερού, δείχνοντας υψηλότερη παρακράτηση στα κλάσματα αναμόρφωσης (Reformate) και καταλυτικής πυρόλυσης (FCC Gasoline). (Mueller S.A., 2009)

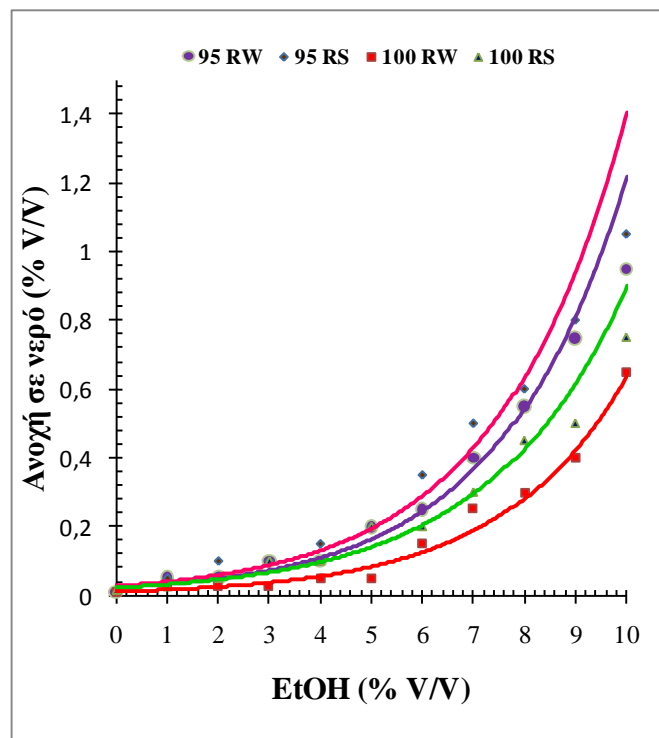
Στο παρελθόν, υπήρχαν ανησυχίες για την πιθανότητα απορρόφησης υγρασίας από την ατμόσφαιρα των μιγμάτων βενζίνης – EtOH που θα μπορούσε να προκαλέσει διαχωρισμό φάσεων. Γενικά, για κάθε λίτρο μίγματος χρειάζονται ελάχιστες σταγόνες προκειμένου να προκληθεί ο διαχωρισμός. Για να απορροφήσει όμως το μίγμα βενζίνης – EtOH αυτήν την ποσότητα από την ατμόσφαιρα (με σχετική υγρασία στο 70%) θα χρειαζόταν εκατοντάδες μέρες. Παρόλα αυτά όμως, η ανοχή σε νερό της αιθανόλης και των μιγμάτων βενζίνης – αιθανόλης απαιτεί ειδικές διαδικασίες διαχείρισης. (Johansen T., 2009)



Διάγραμμα 1.77: Μεταβολή της ευαισθησίας με την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στο δείγμα 100RS

Ο διαχωρισμός του νερού είναι αναμφισβήτητο το σοβαρότερο τεχνικό πρόβλημα που σχετίζεται με τα μίγματα βενζίνης – EtOH. Για την αποφυγή πιθανού διαχωρισμού φάσης τα περισσότερα διυλιστήρια δεν μεταφέρουν τέτοια μίγματα μέσω αγωγών. Η EtOH συνήθως προστίθεται στη βενζίνη στον τελικό προορισμό της προκειμένου να μειωθεί η έκθεση στο νερό που μπορεί να εισέλθει στις υποδομές των συστημάτων μεταφοράς και αποθήκευσης. (Mueller S.A., 2009), (Rajan S., 1983)

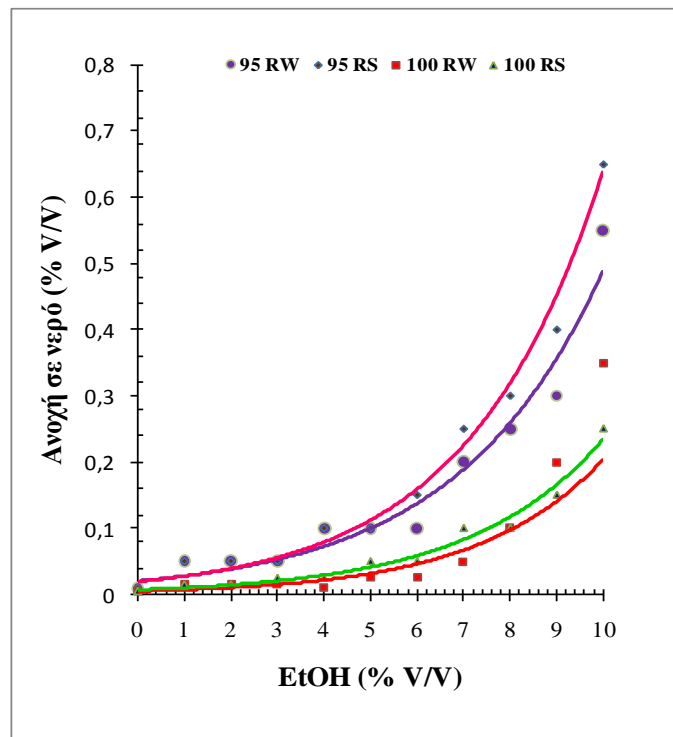
Για τον προσδιορισμό της ανοχής της βενζίνης σε νερό έγιναν μετρήσεις τόσο σε χαμηλή θερμοκρασία (περίπου 4 °C) όσο και σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (περίπου 30 °C). Το Διάγραμμα 1.78 απεικονίζει την επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην ανοχή σε νερό των τεσσάρων καυσίμων βάσης στην υψηλή θερμοκρασία, ενώ το Διάγραμμα 1.79 απεικονίζει την ανοχή σε νερό στη χαμηλή θερμοκρασία. Και στα δύο δείγματα απεικονίζονται τα καύσιμα βάσης μόνο με αιθανόλη και χωρίς ETBE. Ο λόγος είναι ότι σε όσες μετρήσεις έγιναν σε δείγματα που περιείχαν και αιθανόλη και ETBE δεν παρουσιάστηκε ουσιαστικά καμία διαφορά σε σχέση με τα δείγματα ίδιας περιεκτικότητας σε αιθανόλη που δεν περιείχαν καθόλου ETBE. Φάνηκε από τις μετρήσεις ότι ο ETBE έχει παραπλήσια συμπεριφορά με αυτήν των υδρογονανθράκων της βενζίνης και δεν επηρεάζει την ανοχή των δειγμάτων σε νερό. (Μυζίκονά Ζ., 2009)



Διάγραμμα 1.78: Ανοχή των καυσίμων βάσης σε νερό συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αιθανόλη (θερμοκρασία 30 °C)

Όπως δείχνουν τα Διαγράμματα 1.78, 1.79 η αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH επιτρέπει στο καύσιμο να κατακρατά περισσότερο νερό (μεγαλύτερη ανοχή σε νερό). Η αύξηση της ανοχής σε νερό εξηγείται από την πλήρη αναμιξιμότητα της αιθανόλης με το νερό. Αν συγκριθούν οι τιμές φαίνεται καθαρά ότι η τάση κατακράτησης νερού είναι υψηλότερη σε υψηλή θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει πως καθώς το δείγμα ψύχεται μειώνεται η ανοχή του σε νερό. Η μείωση της ανοχής σε νερό σημαίνει ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το νερό τείνει να διαχωριστεί από το μίγμα βενζίνης – αιθανόλης και να σχηματίσει ξεχωριστή στιβάδα. Αυτό μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα λειτουργίας του κινητήρα σε περίπτωση που διαχωριστεί νερό στο κάτω μέρος του δοχείου καυσίμου του οχήματος. Συνοψίζοντας, η προσθήκη αιθανόλης επηρεάζει την τάση παρακράτησης νερού από το μίγμα βενζίνης – αιθανόλης. Η παρακράτηση νερού οφείλεται στην πλήρη αναμιξιμότητα της αιθανόλης με το νερό. Διαπιστώθηκε ότι η τάση παρακράτησης νερού αυξάνει ελαφρά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι δείγμα που έχει παρακρατήσει νερό μπορεί να διαχωρίσει μέρος του σε περίπτωση που εκτεθεί σε χαμηλή

θερμοκρασία. Παράλληλα, η ύπαρξη του ETBE δε φάνηκε να επηρεάζει την τάση παρακράτησης νερού σε μετρήσιμο βαθμό.



Διάγραμμα 1.79: Ανοχή των καυσίμων βάσης σε νερό συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αιθανόλη (θερμοκρασία 4 °C)

1.8.5 Συνολικά Συμπεράσματα 1^{ου} Κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης οξυγονούχων συστατικών στις ιδιότητες της βενζίνης. Τα οξυγονούχα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η βιο-αιθανόλη (EtOH) και ο ETBE. Η προσθήκη της αιθανόλης και του ETBE έδειξε να μεταβάλλει τις ιδιότητες της βενζίνης, επηρεάζοντας κυρίως την πτητικότητα, αυξάνοντας παράλληλα την αντικροτικότητα του καυσίμου.

Παρασκευάστηκαν 'αρχικά' μίγματα βενζινών B1-B7 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών που προέκυψαν μετά την ανάμιξη των κλασμάτων καταλυτικής αναμόρφωσης νάφθας (Reformate), καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης (FCC) και ισομερισμού νάφθας (Isomerate). Στόχος της διερεύνησης της προσθήκης βιοσυστατικών στις βενζίνες ήταν η αντικατάσταση του MTBE με οξυγονούχα πρόσθετα όπως EtOH, ETBE. Τα αρχικά μίγματα παρασκευάστηκαν με σκοπό να καταγραφεί η επίδραση των οξυγονούχων συστατικών στις ιδιότητες των βενζινών ώστε αργότερα να προστεθούν η EtOH και ο ETBE και στις εμπορικές βενζίνες. Επίσης οι αριθμοί οκτανίου των αρχικών μιγμάτων ήταν μικρότεροι από 95RON. Η προσθήκη των οξυγονούχων βελτίωσε τους αριθμούς οκτανίου.

Οι συστάσεις των δυαδικών μιγμάτων των βενζινών B1-B7 που εξετάστηκαν με προσθήκη EtOH και ETBE ήταν στις ακόλουθες περιεκτικότητες: 2,5, 5, 7,5 και 10 % V/V αιθανόλης και 5, 10 και 20 % V/V ETBE. Επιπλέον παρασκευάστηκαν και τριαδικά μίγματα βενζίνης, με ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης των οξυγονούχων πρόσθετων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των 'αρχικών' μιγμάτων βενζινών.

Η μελέτη των ιδιοτήτων των δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων περιελάμβανε την εξέταση της πτητικότητας μέσω της καμπύλης απόσταξης με τη μέθοδο EN ISO 3405 (ASTM D-86) και της τάσης ατμών RVP σύμφωνα με τη μέθοδο EN 13016-1 (ASTM D-323). Πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των μιγμάτων με τη χρήση της συσκευής GS-1000 της PetroSpec, ως προς την εκτίμηση των αριθμών οκτανίου, την σύσταση των βενζινών σε ολικό οξυγόνου, ποσοστό οξυγονούχων προσθέτων. Κατά την ανάλυση, έγινε συγκριτική μελέτη των υπό εξέταση ιδιοτήτων βάσει του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN 228:2012.

Μέσω του προφίλ των καμπυλών απόσταξης, μελετήθηκαν: οι Δείκτες E70, E100 και E150, και ο Δείκτης DI. Κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε ότι:

- Η προσθήκη 2.5 - 10 % V/V EtOH, οδήγησε σε αύξηση της πτητικότητας όπως φάνηκε από τα χαμηλότερα σημεία βρασμού- μείωση της κλίσης της καμπύλης, κυρίως στις μη πτητικές βενζίνες, με υψηλό ποσοστό κλάσματος FCC, Reformate, (π.χ B1-B4) εμφανίζοντας 'plateau' λόγω του αζεότροπου φαινομένου, για το εύρος ανάκτησης 10-40 % V/V (περίπου 70 °C).
- Στα δυαδικά μίγματα Βενζίνης/ ETBE δεν εμφανίστηκε ο σχηματισμός 'plateau', καθώς δεν σχηματίστηκε αζεότροπο με την βενζίνη. Παρατηρήθηκε αύξηση της πτητικότητας για το εύρος ανάκτησης 40-70% V/V, επηρεάζοντας τον δείκτη E100. Η αύξηση της πτητικότητας ήταν έντονη στις βενζίνες με υψηλό ποσοστό Isomerase.
- Κατά τη μελέτη των τριαδικών μιγμάτων έγινε εμφανές πως η ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE προκαλεί αύξηση της πτητικότητας του μίγματος, χωρίς την εμφάνιση 'plateau' στην καμπύλη απόσταξης, δείχνοντας ενδιάμεση συμπεριφορά συγκριτικά με τα δυαδικά μίγματα.
- Ο δείκτης E70 μεταβλήθηκε κυρίως μετά την προσθήκη 2.5- 10% V/V EtOH κατά 7.5 – 21 μονάδες.
- Ο δείκτης E100 μεταβλήθηκε μετά την προσθήκη 5 - 20 % V/V ETBE κατά 4 – 11 μονάδες.
- Στα τριαδικά μίγματα η μεταβολή των δεικτών ήταν ενδιάμεση: E70 ήταν 6.5 – 17 μονάδες και του E100 ήταν 3 – 11.5 μονάδες.
- Η τάση ατμών (RVP) είναι άλλος τρόπος εξέτασης της πτητικότητας των μιγμάτων. Η προσθήκη 2.5 - 10 % V/V EtOH οδήγησε σε αύξηση της RVP των μιγμάτων, με μεγαλύτερο ποσοστό αύξησης στις B1-B4 (περίπου 21%). Οι B5 - B7 έδωσαν τις μεγαλύτερες τελικές τιμές, αφού ξεκίνησαν από υψηλότερες τιμές.
- Ο ETBE μειώνει την τάση ατμών των βενζινών (περίπου 13%), δείχνοντας μέγιστη πτώση στις βενζίνες με υψηλό ποσοστό Isomerase, λόγω όμοιας φύσης του ETBE με την σύσταση των βενζινών με υψηλό ποσοστό κλάσματος Isomerase (π.χ B6, B7).
- Στα τριαδικά μίγματα παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση κάθε οξυγονούχου συστατικού επηρεάζει ξεχωριστά την πτητικότητα του μίγματος. Η προσθήκη 3 % V/V αιθανόλης οδήγησε σε αύξηση (αν και μικρή) στις βενζίνες με υψηλό περιεχόμενο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ στις βενζίνες με υψηλό κλάσμα Isomerase εντοπίστηκε σημαντική διαφορά για μια μεγαλύτερη συγκέντρωση >4 % V/V αιθανόλης. Η ταυτόχρονη προσθήκη ETBE μετρίασε την αύξηση, αλλά η επίδραση του ήταν μέτρια ακόμη και για προσθήκη 12 % V/V ETBE. Οπότε ο συνδυασμός έδειξε να είναι αποτελεσματικός, ως τρόπος αντιμετώπισης του αζεότροπου φαινομένου, επιτρέποντας συγχρόνως μεγαλύτερο ποσοστό αιθανόλης, δίνοντας ένα ανανεώσιμο καύσιμο με υψηλή περιεκτικότητα σε O % m/m.
- Η αντικροτικότητα αποτελεί σημαντική ιδιότητα για την αξιολόγηση των βενζινών. Η αντικροτική συμπεριφορά, εξετάστηκε μέσω των αριθμών οκτανίου RON και MON.

Στην εργασία διαπιστώθηκε ότι η EtOH και ο ETBE αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου RON, αλλά ο ETBE αυξάνει περισσότερο τον αριθμό MON. Η αύξηση του ολικού O % m/m στο μίγμα οδήγησε σε υψηλή αντικροτική συμπεριφορά.

- Η προσθήκη EtOH σε μίγματα με υψηλό ποσοστό Isomerate οδήγησε σε μεγαλύτερη αύξηση των αριθμών RON, και MON δείχνοντας φαινόμενα συνέργειας αιθανόλης-κορεσμένων υδρογονανθράκων όπου ενισχύουν τους αριθμούς οκτανίου, από την άλλη μεριά η μικρότερη αύξηση στις πολικές βενζίνες δικαιολογείται από τα φαινόμενα ανταγωνισμού μεταξύ EtOH και αρωματικών υδρογονανθράκων, που περιορίζουν την αύξηση.
- Η αύξηση του ολικού οξυγόνου στα μίγματα των βενζινών μετά την προσθήκη των οξυγονούχων προσθέτων αύξησε την ευαισθησία των τελικών καυσίμων, κάτι που ήταν αναμενόμενο αφού η ευαισθησία της αιθανόλης είναι 33 μονάδες και του ETBE 16 μονάδες.

Ακολούθως αφού διερευνήθηκε η επίδραση των οξυγονούχων συστατικών στα ‘αρχικά’ μίγματα βενζινών δημιουργήθηκαν τέσσερις (4) εμπορικές βενζίνες χρησιμοποιώντας ως συστατικά ανάμιξης τα βασικά διυλιστηριακά κλάσματα που χρησιμοποιεί το Διυλιστήριο Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ. Τα καύσιμα παρασκευάστηκαν έτσι ώστε οι ιδιότητές τους να αντιστοιχούν με τις ιδιότητες των βενζινών χωρίς MTBE, ώστε να εξεταστεί η υποκατάστασή του MTBE με αιθανόλη και ETBE. Στα καύσιμα υπήρχε οξυγόνο λόγω ότι η σύστασή τους είχε κλάσμα τριτοταγής άμυλο μεθυλ-αιθέρας (TAME). Τα καύσιμα βάσης ήταν δύο ‘θερινών’ προδιαγραφών και δύο ‘χειμερινών’ προδιαγραφών με στόχο βενζίνες 95 RON και 100 RON αντίστοιχα. Οι βενζίνες είχαν αριθμούς οκτανίου χαμηλότερους των αντίστοιχων προδιαγραφών (95, 100) για να φανεί η επίδραση της χρήσης της αιθανόλης και του ETBE στη μεταβολή του αριθμού οκτανίου.

Στα καύσιμα βάσης προστέθηκε EtOH και ETBE σε αναλογίες έως 10 % V/V αιθανόλη και έως 20 % V/V ETBE. Σε όλες τις περιπτώσεις λήφθηκε υπόψη η περιεκτικότητα σε οξυγόνο των δειγμάτων να ικανοποιεί τις απαιτήσεις του αναθεωρημένου προτύπου EN 228:2012 που επιτρέπει μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 3.7 % m/m.

Τα κύρια συμπεράσματα από την εκτέλεση του έργου και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων είναι τα εξής:

- Η EtOH και ο ETBE συμβάλλουν στην αύξηση του αριθμού οκτανίου των βενζινών.
- Ο ETBE εμφανίζεται να έχει ελαφρώς καλύτερη αντικροτική ικανότητα από την αιθανόλη.
- Η αύξηση στο RON λόγω της προσθήκης αιθανόλης και ETBE είναι πάντα μεγαλύτερη της αντίστοιχης αύξησης στο MON.
- Η προσθήκη αιθανόλης και ETBE στη βενζίνη αυξάνει την ευαισθησία των τελικών μιγμάτων.
- Η αύξηση της ευαισθησίας αυξάνει όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε EtOH και ETBE.
- Η προσθήκη αιθανόλης αυξάνει σημαντικά την πτητικότητα των βενζινών.
- Η τάση ατμών αυξάνει μέχρι 4 % V/V αιθανόλης στο μίγμα και στη συνέχεια σταθεροποιείται.
- Η προσθήκη ETBE έχει θετική επίδραση στην πτητικότητα των βενζινών καθώς τη μειώνει.
- Η συμπεριφορά του μίγματος βενζίνης – ETBE είναι σχεδόν ιδανικού μίγματος.
- Η προσθήκη ETBE βοηθά στο να ανασταλεί εν μέρει η δυσμενής επίπτωση της προσθήκης αιθανόλης.

- Η προσθήκη αιθανόλης επηρεάζει αρνητικά τη μετωπική πτητικότητα των βενζινών, αυξάνοντάς την.
- Η επίδραση της προσθήκης αιθανόλης επηρεάζει κυρίως το κλάσμα E70 που το αυξάνει.
- Η προσθήκη ETBE επηρεάζει ελαφρά τη μέση πτητικότητα των βενζινών ενώ αφήνει ανεπηρέαστη τη μετωπική πτητικότητα.
- Η προσθήκη ETBE βοηθά στον περιορισμό της αύξησης της μετωπικής πτητικότητας λόγω της προσθήκης αιθανόλης και στη διατήρηση των μιγμάτων βενζίνης – αιθανόλης – ETBE εντός των ορίων που θέτει το πρότυπο EN 228:2012.
- Η προσθήκη αιθανόλης επηρεάζει την τάση παρακράτησης νερού από το μίγμα βενζίνης – αιθανόλης.
- Η τάση παρακράτησης νερού αυξάνει ελαφρά με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι δείγμα που έχει παρακρατήσει νερό μπορεί να διαχωρίσει μέρος του σε περίπτωση που εκτεθεί σε χαμηλή θερμοκρασία.
- Ο ETBE δε φάνηκε να επηρεάζει την τάση παρακράτησης νερού σε μετρήσιμο βαθμό.

Συνοπτικά, όπως φάνηκε από τις μετρήσεις και την επεξεργασία τους, η χρήση αποκλειστικά αιθανόλης ως συστατικό ανάμιξης των βενζινών κρίνεται προβληματική καθώς εμφανίζονται σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με την αυξημένη πτητικότητα (τάση ατμών, καμπύλη απόσταξης) και την τάση παρακράτησης νερού. Το πρόβλημα της αυξημένης πτητικότητας είναι πολύ σοβαρό στις θερμές χώρες της Μεσογείου λόγω της σημαντικής συμβολής των πτητικών υδρογονανθράκων στο φαινόμενο της φωτοχημικής ρύπανσης.

Η χρήση ETBE είτε ως αποκλειστικό οξυγονούχο πρόσθετο είτε ως συμπληρωματικό της αιθανόλης βοηθά να αντιμετωπιστούν σε σημαντικό βαθμό τα προβλήματα αυξημένης πτητικότητας που προκαλεί η χρήση της αιθανόλης ως συστατικό ανάμιξης της βενζίνης. Επομένως, προτείνεται η χρήση τριαδικών μιγμάτων βενζίνης – EtOH – ETBE περιεκτικότητας σε EtOH έως 5 % V/V και περιεκτικότητας σε ETBE γύρω στο 5 % V/V, καθώς τα μίγματα που προκύπτουν από ανάμιξη των συστατικών σε αυτήν την περιοχή αναλογιών ικανοποιούν το σύνολο των προδιαγραφών αριθμού οκτανίου και πτητικότητας και ταυτόχρονα έχουν σχετικά χαμηλή τάση παρακράτησης νερού.

Βιβλιογραφία

- Catalytic Distillation Technologies (CDTECH) CDETBE – ETBE from Steam Cracker and Dehydro C4 Feeds, Report, USA.
- Aleme H.G., Costa L.M., Barbeira P.J.S. Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis, *Talanta*, (**78**), (2009), pp. 1422–1428.
- Allen T. Sturc M. Energy consumption down by 8% between 2006 and 2012 in the EU28, Eurostat Press Office, Report, 2014.
- Andersen V.F., Andersen J.E., Wallington T.J., Mueller S.A., Nielsen O.J. Distillation Curves for Alcohol - Gasoline Blends, *Energy Fuel*, (**24**), 2010, pp. 2683-2691.
- Andersen V.F., Andersen J.E., Wallington T.J., Mueller S.A., Nielsen O.J. Vapor Pressures of Alcohol- Gasoline Blends, *Energy Fuels*, (**24**), 2010, pp. 3647-3654.
- Basshuysen R. [Editor] In Gasoline Engine with Direct Injection – Processes, Systems, Development, Potential, Deutsche Nationalbibliothek. Deutsche Nationalbibliothek, 2009, Germany.
- Bayraktar H. Experimental and theoretical investigation of using gasoline–ethanol blends in spark-ignition engines, *Renewable Energy*, (**30**), 2005, pp. 1733-1747.
- Cardona C.A., Sánchez O.J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities, *Bioresource Technology*, (**98**), 2007, pp. 2415–2457.
- Cataluña R. da Silva R., de Menezes E.W., Ivanov R.B. Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines, *Fuel*, (**87**), 2008, pp. 3362-3368.
- CONCAWE Evaporative Emissions and Ethanol Blends, (**15**), 2006, Brussels.
- CONCAWE Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review: CONCAWE Fuels and Emissions Management Group, 2009, Brussels.
- Croezen H., Kampman B. The impact of ethanol and ETBE blending on refinery operations, *Energy Policy*, 2009, (**37**), pp. 5226- 5238.
- Croezen H., Kampman B., Gardien van de Vreede, Sevenster M. ETBE and Ethanol: A comparison of CO2 Savings, Report, 2007, Netherlands : CE Delft.
- da Silva R., Cataluña R., de Menezes E.W., Samios D. Addition of an azeotropic ETBE/ ethanol mixture in eurosuper-type gasolines, *Fuel*, (**85**), 2006, pp. 2567-2577.
- da Silva R., Cataluña R., de Menezes E.W., Samios D., Piatnicki M.S. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline, *Fuel*, (**84**), 2005, pp. 951–959.
- Dabbagh H.A., Ghobadi F., Ehsani M.R., Moradmand M. The influence of ester additives on the properties of gasoline, *Fuel*, (**104**), 2013, pp. 216-223.
- The European Fuel Oxygenates Association (EFOA) Technical Product Bulletin – ETBE, Report, 2006.
- Foong T.M., Morganti K.J., Brear M.J., da Silva G., Yang Y., Dryer F.L. The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates, *Fuel*, (**115**), 2014, pp. 727-739.
- Guffey F.D., Wingerson R.C. Fractionation Of Lignocellulosic Biomass For Fuel - grade Ethanol Production, Western Research Institute, Report, 2002, U.S.A..
- Hill M. (Editor) Encyclopedia of Science & Technology, (**7**), 9th Edition, 2002, U.S.A. : McGraw – Hill Publication.
- Hobson G.D. (Editor) Modern Petroleum Technology, Applied Science Publishers LTD, 4th Edition, 1973.
- House of Common Environmental Audit Committee, Reducing Carbon Emissions from Transport, Report, (2), 2005 – 2006, UK .
- <http://www.crao.org/about/index.html>

<http://www.uiowa.edu> Introduction to Organic Molecules and Functional Groups, 2006.

Karonis D., Anastopoulos G., Lois E., Stournas S. Impact of Simultaneous ETBE and Ethanol Addition on Motor Gasoline Properties, SAE Technical Paper, 2008.

Lucas A.G. (Editor) Modern Petroleum Technology, (2), 6th Edition, 2000, U.S.A..

Menezes E.W., Cataluña R., Samios D., Silva R. Addition of an azeotrope ETBE/ ethanol mixture in eurosuper-type gasolines, *Fuel*, (85), 2006, pp. 2567-2577.

Mužíková Z. Pospíšil M., Šebor G. Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol, *Fuel*, (88), (2009), pp. 1351–1356.

Niven R.K. Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (9), 2004, pp. 535- 555.

Othmer K. In Encyclopedia of Chemical Technology, (12), 4th Edition , 1994, New York, U.S.A.

Othmer K. In Encyclopedia of Chemical Technology, (9), 4th Edition, 1994. New York, U.S.A.

Pasadakis N., Gaganis V., Foteinopoulos C. Octane number prediction for gasoline blends, *Fuel Processing Technology*, (87), 2006, pp. 505–509.

Perry R.H., Green D.W. (Editors) Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, U.S.A. : 7th Edition, 1977.

Petre M.N., Rosca P., Dragomir R. The Effect of Bio-ethers on the Volatility Properties of Oxygenated Gasoline, *Revista de Chimie*, (62), 2011, pp. 567-574.

Petre M.N. The Potential Environmental Benefits of Utilizing Oxy- Compounds as Additives in Gasoline, a Laboratory Based Study, Report, 2008, Romania.

Pospíšil M., Mužíková Z., Šebor G. Volatility and Distillation Properties of Ethanol-Petrol Blends, *goriva i maziva*, (46), 2007, pp. 335-353.

Pumphrey J.A., Brand J.I, Scheller W.A. Vapour pressure measurements and predictions for alcohol- gasoline blends, *Fuel*, (79), 2000, pp. 1405-1411.

Rodríguez-Anton L.M., Hernández-Campos M., Sanz-Pérez F. Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE blends, *Fuel*, (112), 2013, pp. 178-184.

Rosca P., Petre M., Dragomir R.E., Mihai O. The Volatility of Reformulated Gasolines with Alcohols, *Energy, Environment, Ecosystems, Development and Landscape Architecture*, Romania, 2006, pp.116-120.

Speight G.J. (Editor) Handbook of Petroleum Products, 2002, New Jersey, U.S.A.

Tassios D.P. Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Ε.Μ.Π., 2001, Αθήνα.

Γιμουχόπουλος Κ.Ι. Εγχειρίδιον Τεχνολογίας Πετροχημικών, 5η Έκδοση. Αθήνα : Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

Ζαχαρόπουλος Α. Μέτρα Αδειοδότησης και Κίνητρα Παραγωγής και Χρήσης των Βιοκαυσίμων, Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, 2013, Αθήνα.

Καρώνης Δ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Στούρνας Σ. Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2007, Αθήνα.

Οικονομίδης Δ.Γ. Ανανεώσιμες Πρώτες Ύλες Οργανικών Βιομηχανιών – Σημειώσεις, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2010, Αθήνα.

Πολυμένης Σ.Α. Υπολογιστικές Ασκήσεις Φυσικοχημείας ΙΙ – με συνοπτική θεωρία, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2007, Αθήνα.

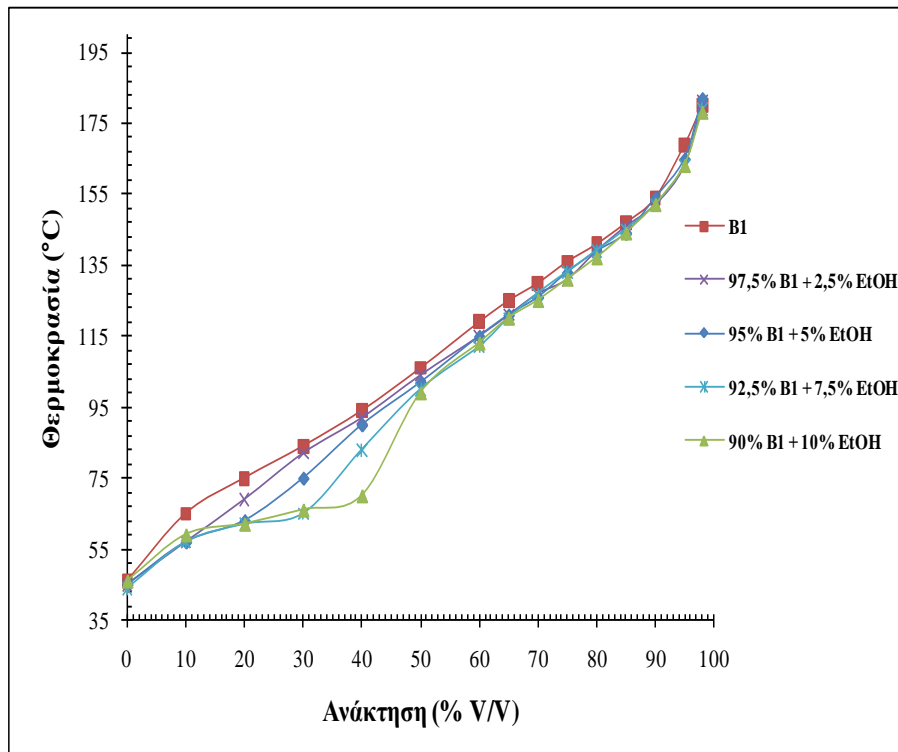
Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ. Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2007, Αθήνα.

Παράρτημα

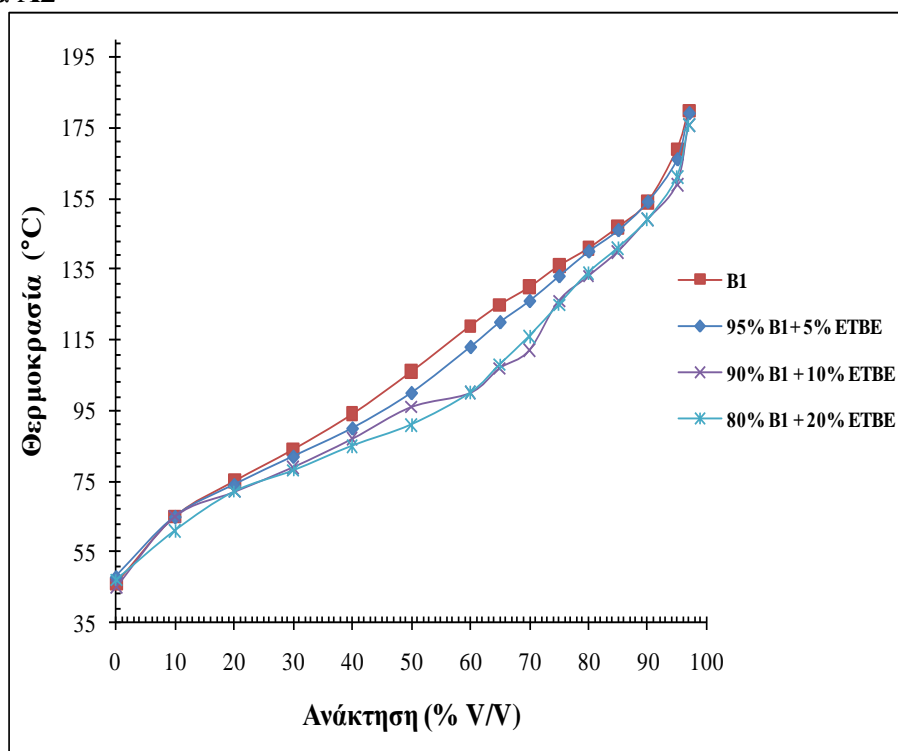
Παράρτημα Α

Συγκριτικές καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Δίνονται ακόμη οι δείκτες E70 και E100.

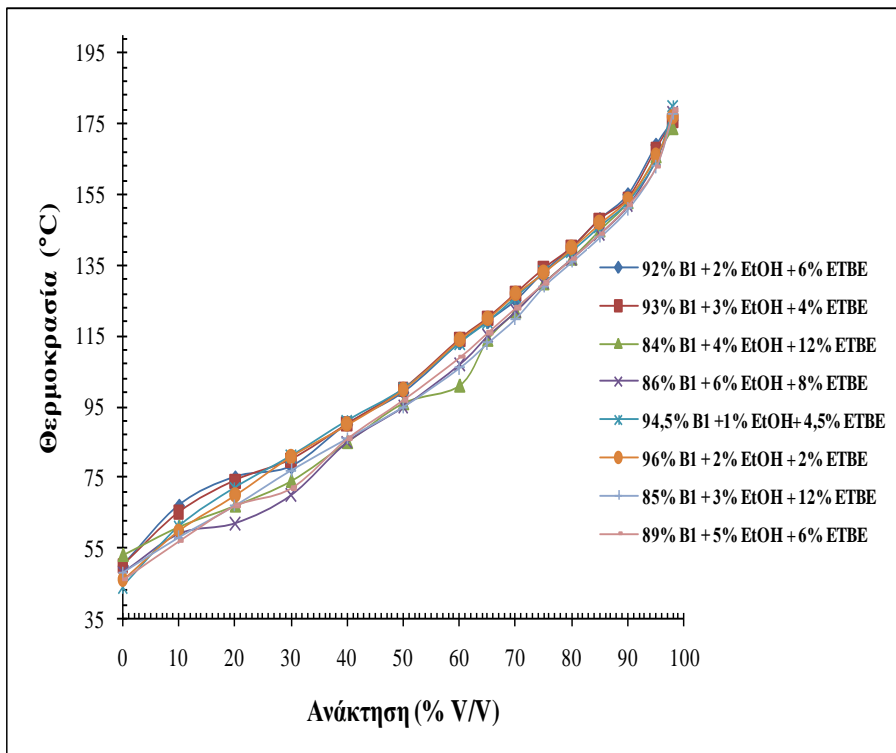
Διάγραμμα Α1



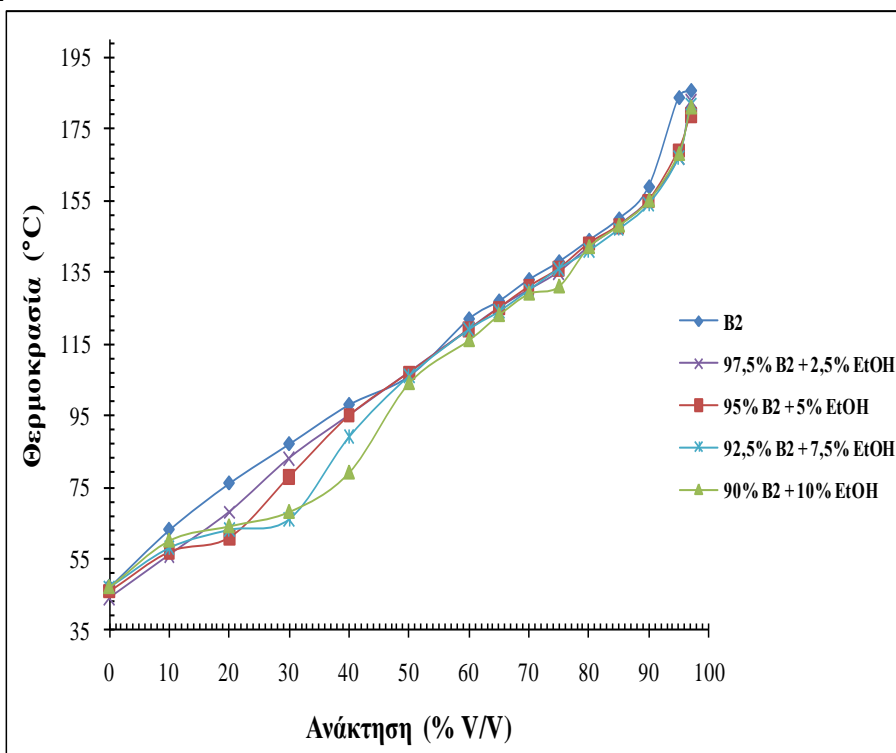
Διάγραμμα Α2



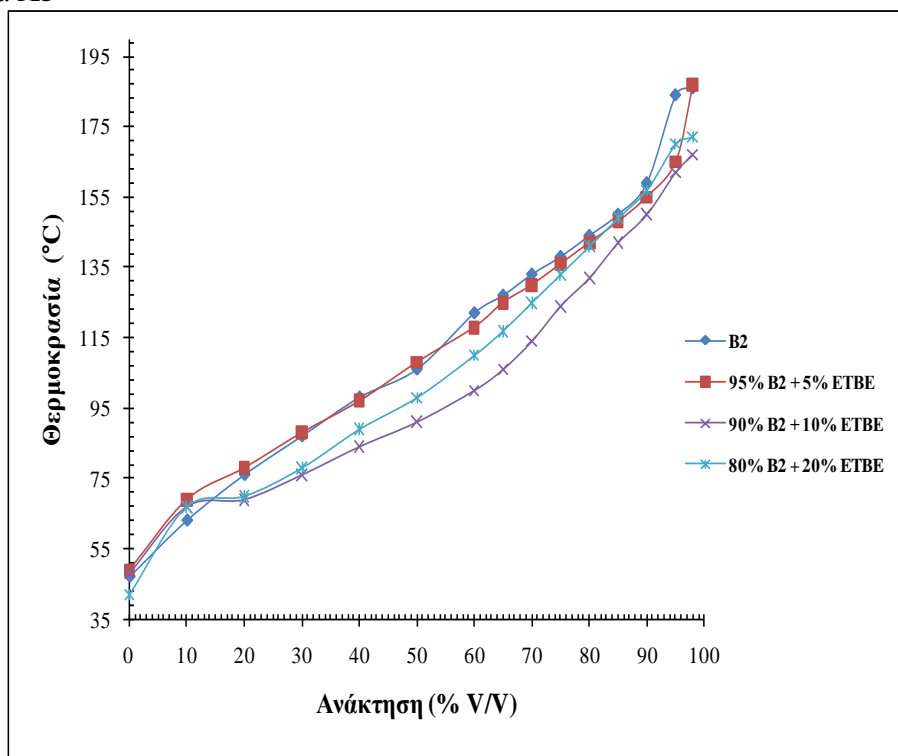
Διάγραμμα Α3



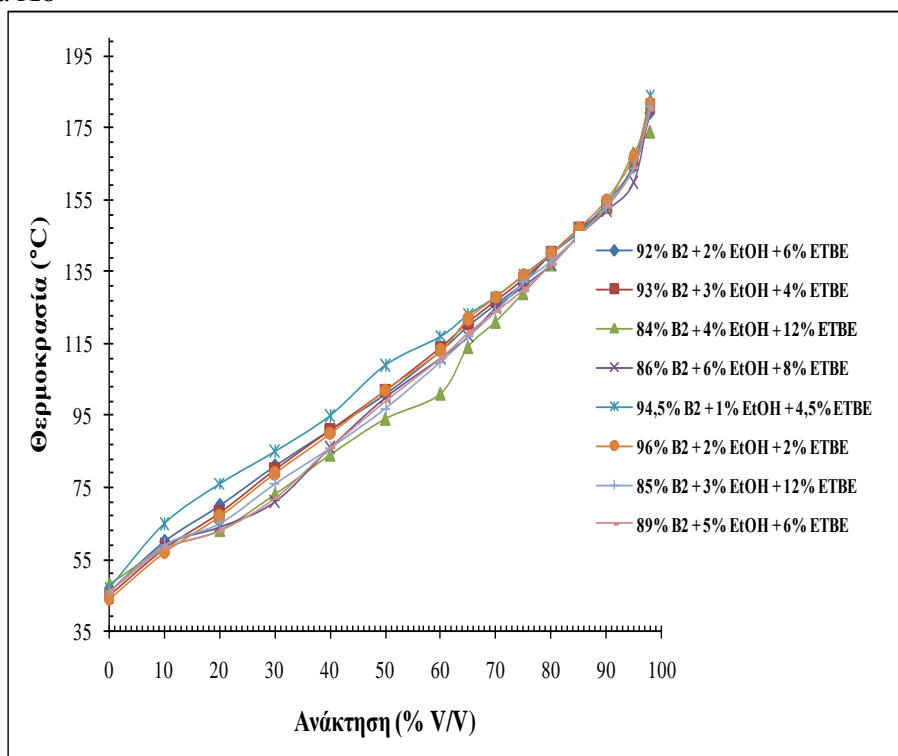
Διάγραμμα Α4



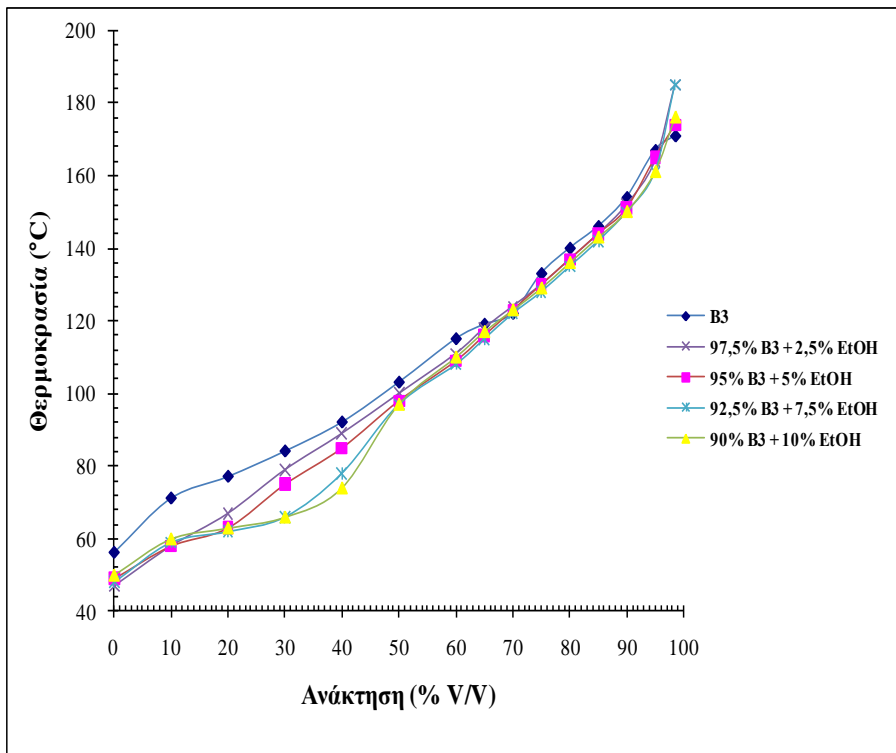
Διάγραμμα Α5



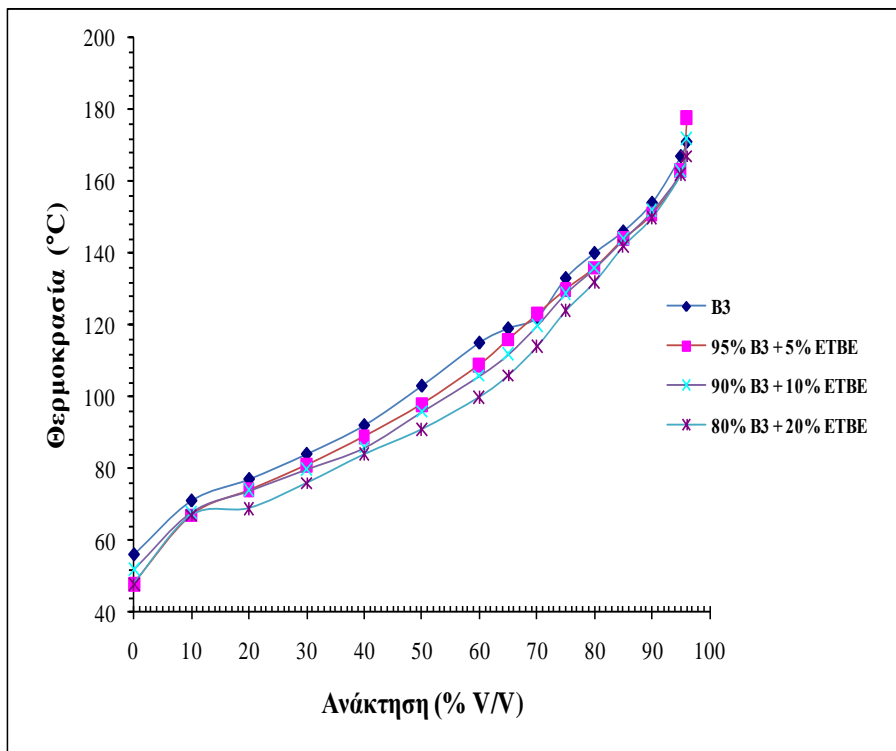
Διάγραμμα Α6



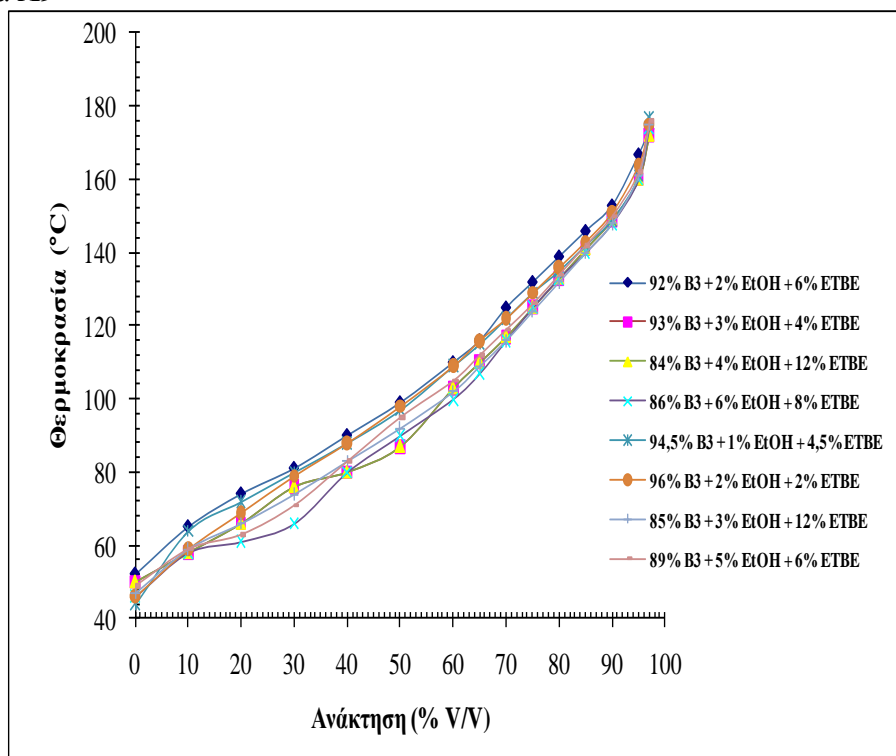
Διάγραμμα Α7



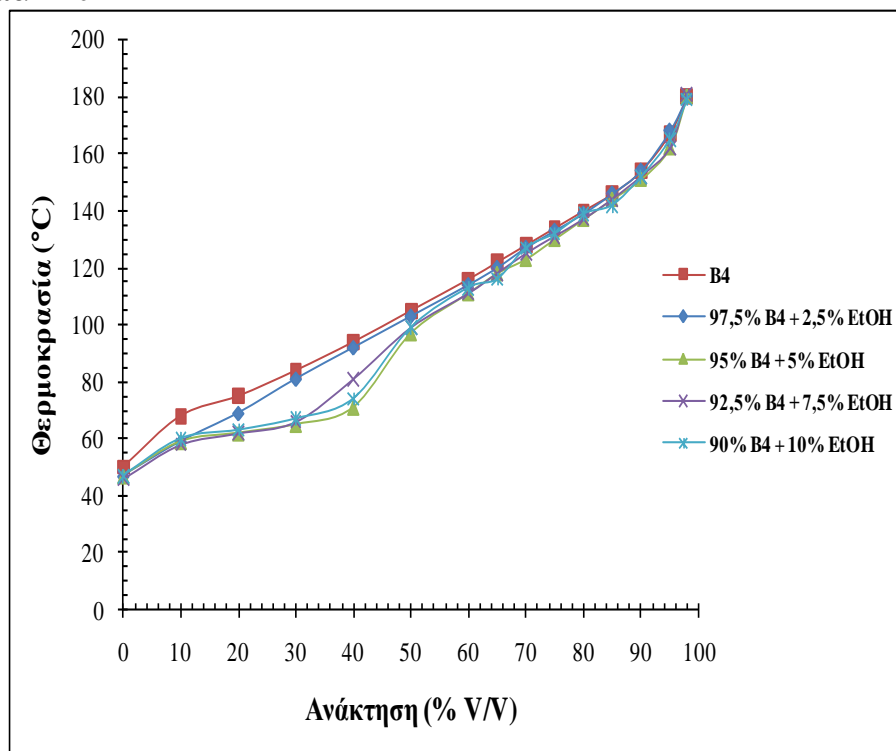
Διάγραμμα Α8



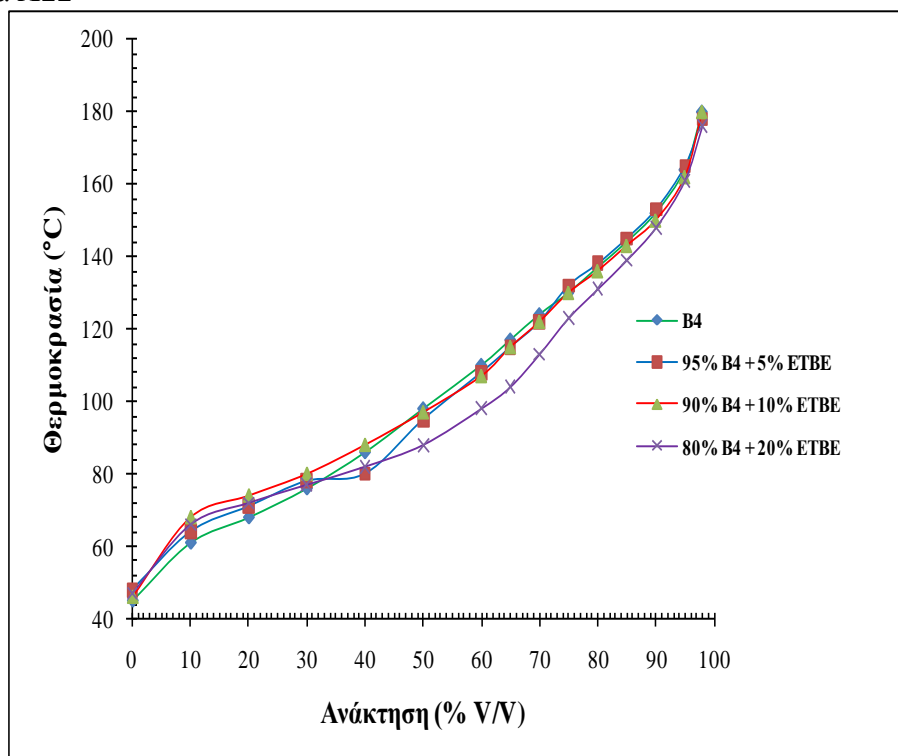
Διάγραμμα Α9



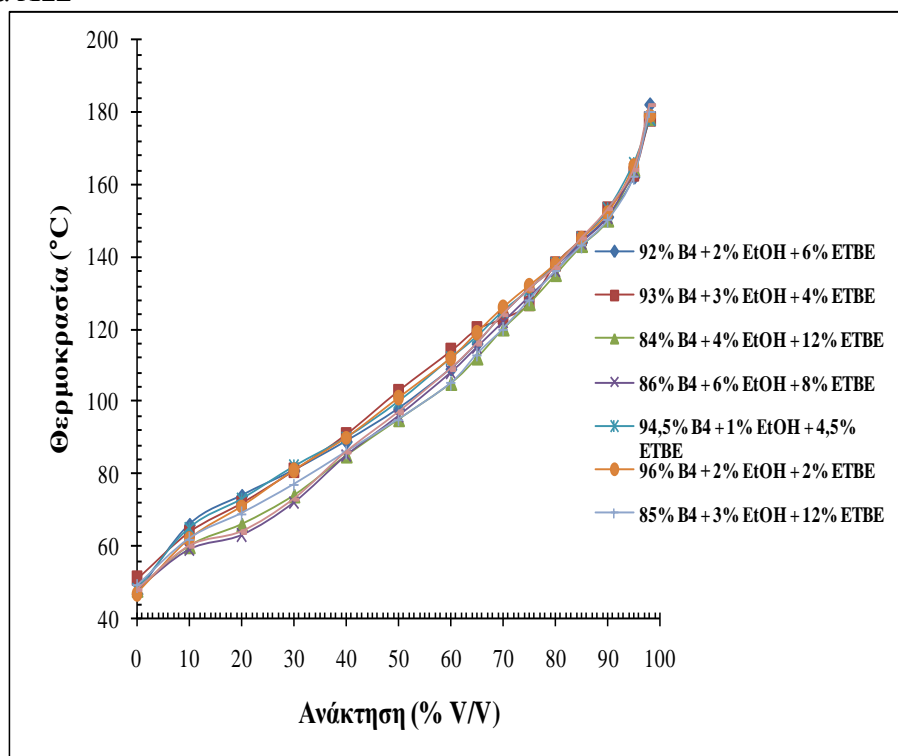
Διάγραμμα Α10



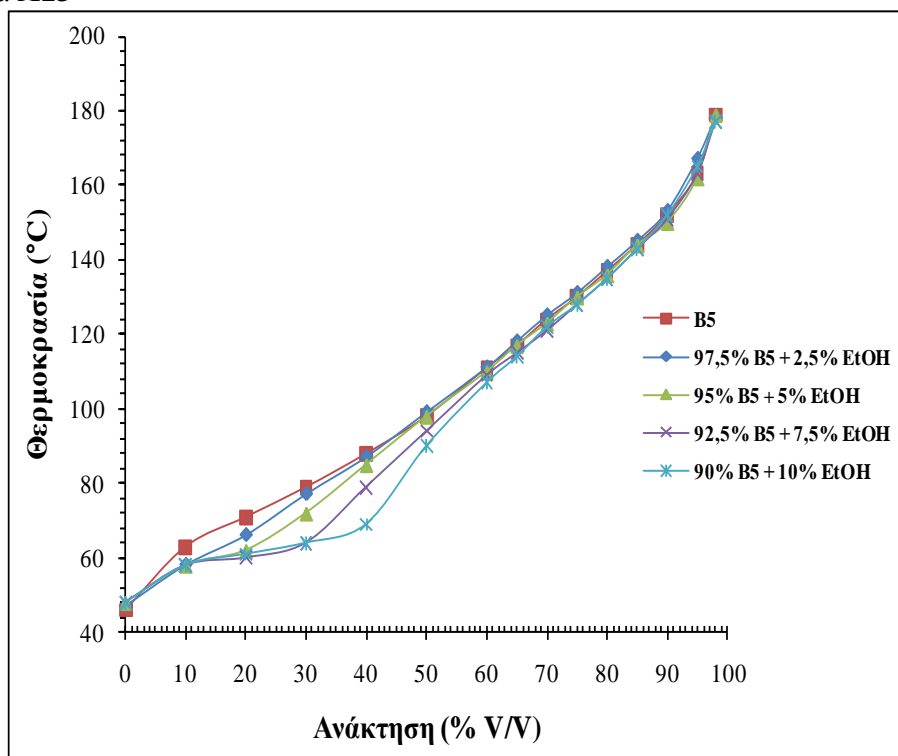
Διάγραμμα A11



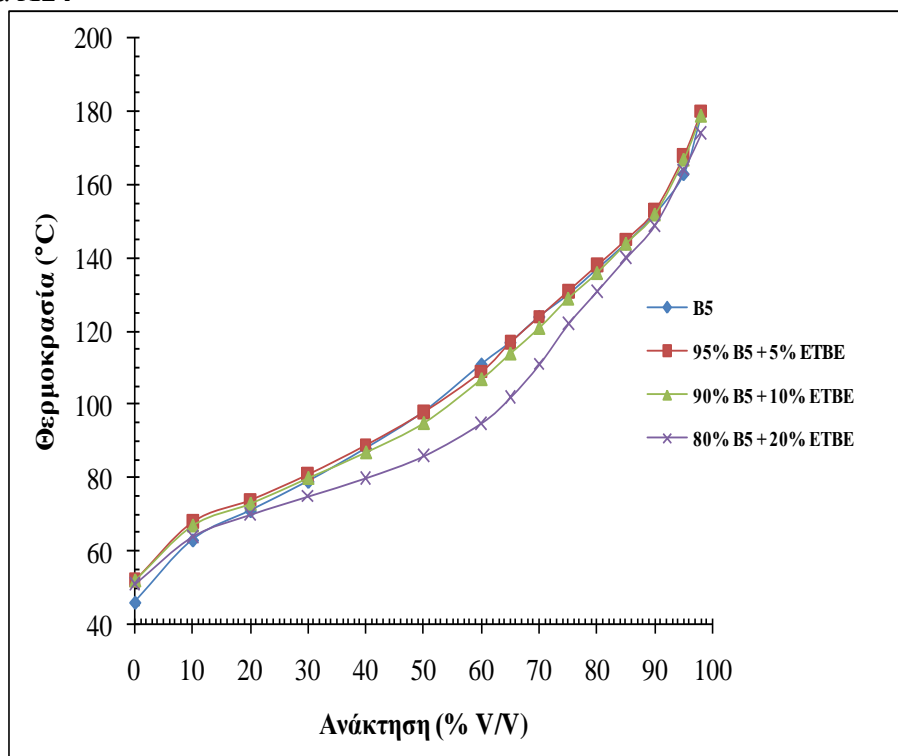
Διάγραμμα A12



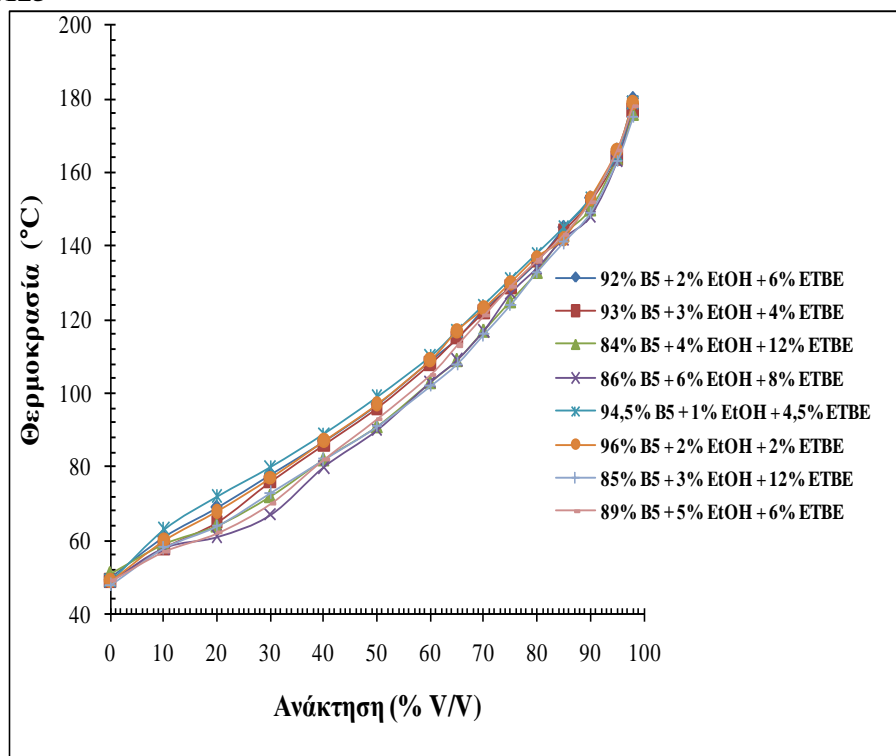
Διάγραμμα A13



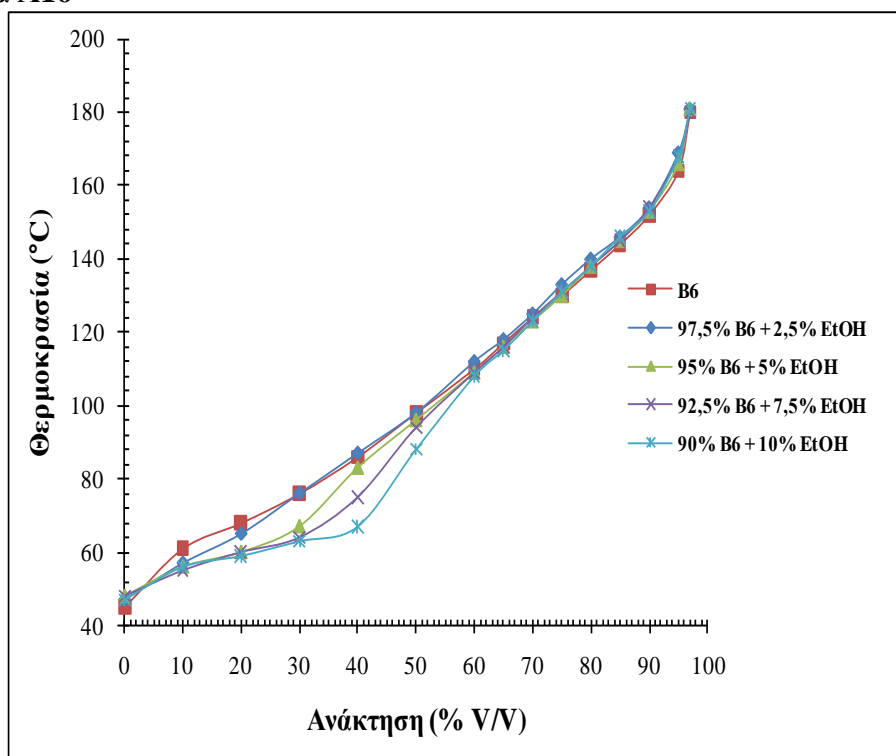
Διάγραμμα A14



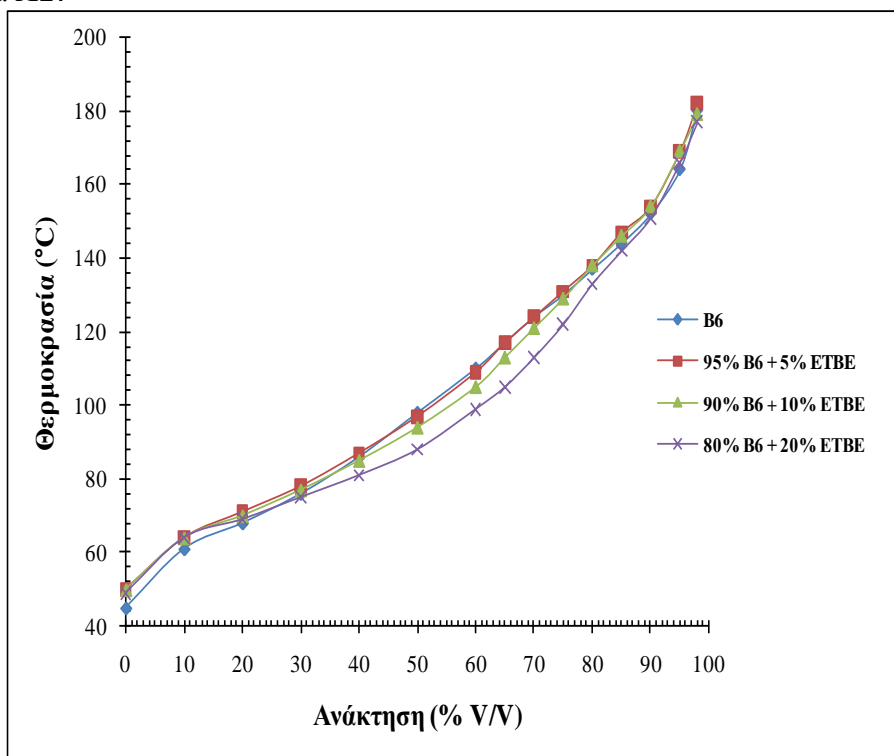
Διάγραμμα Α15



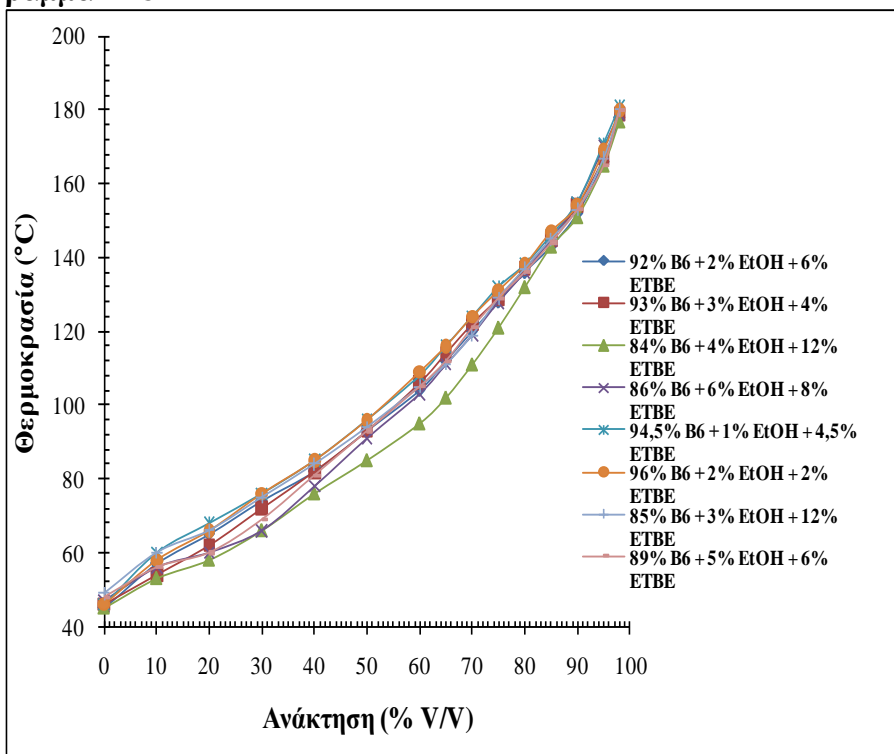
Διάγραμμα Α16



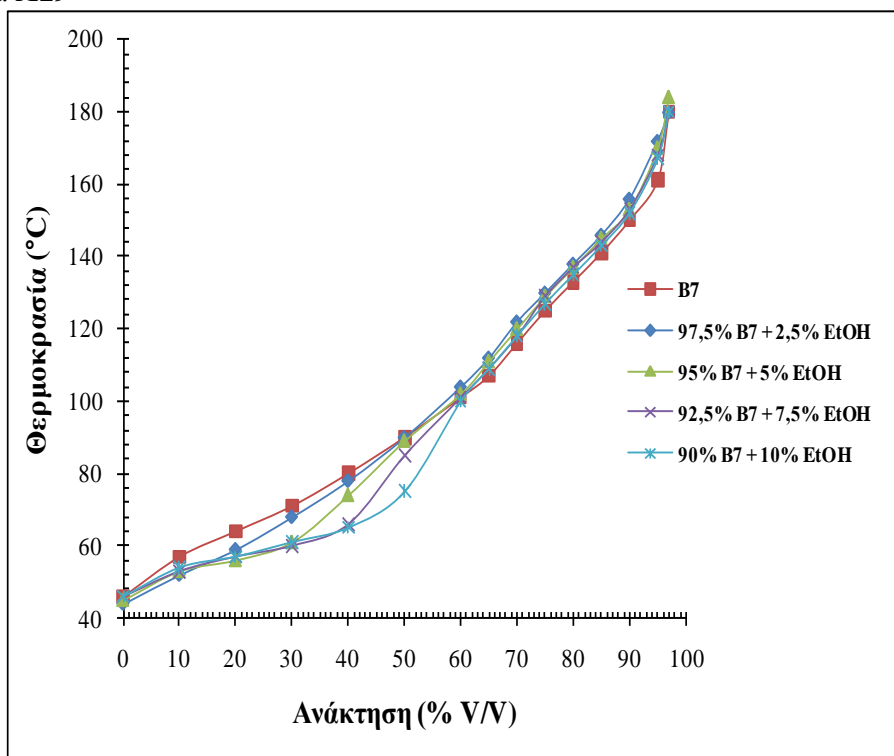
Διάγραμμα A17



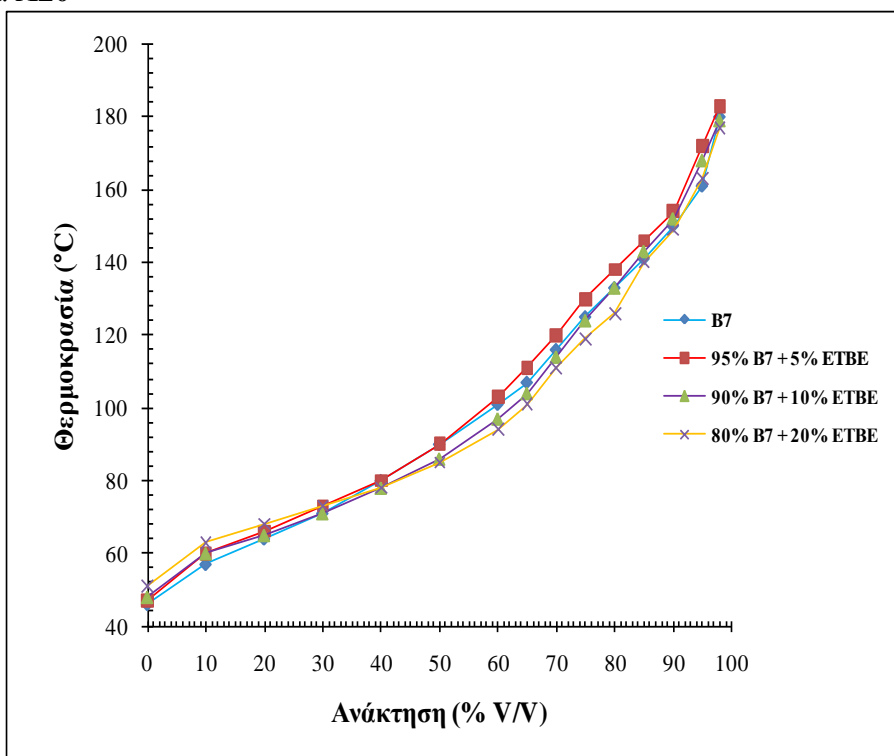
Διάγραμμα A18



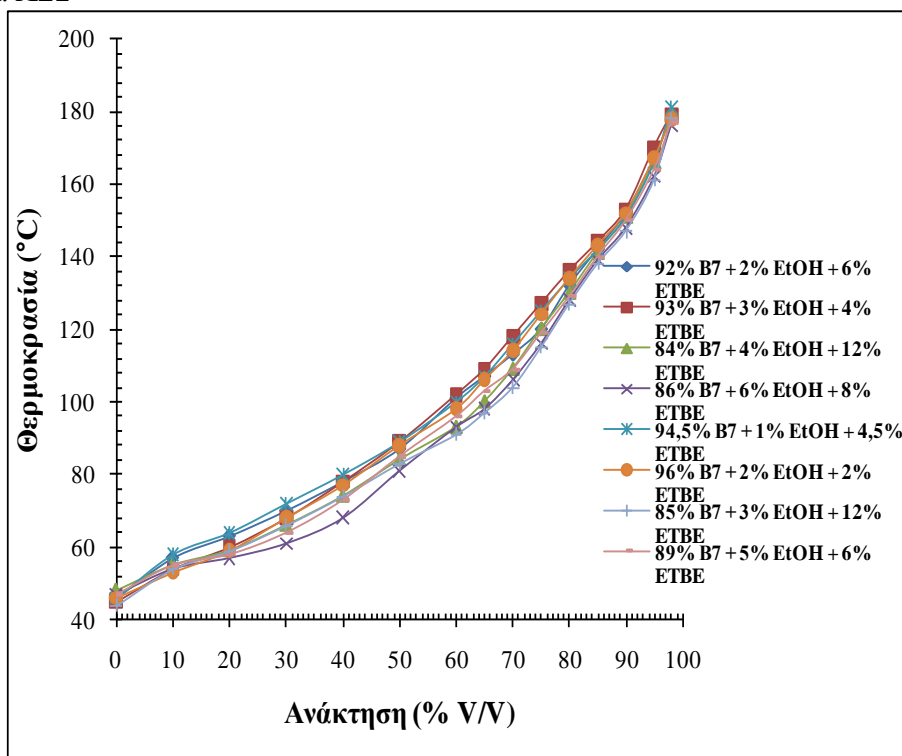
Διάγραμμα A19



Διάγραμμα A20



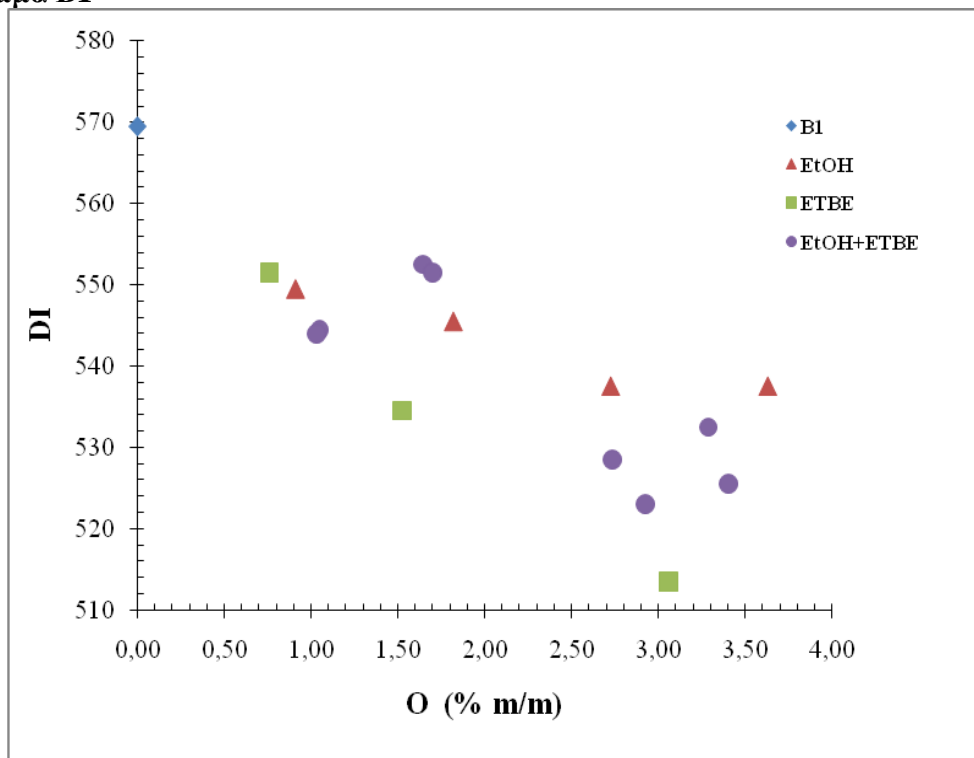
Διάγραμμα Α21



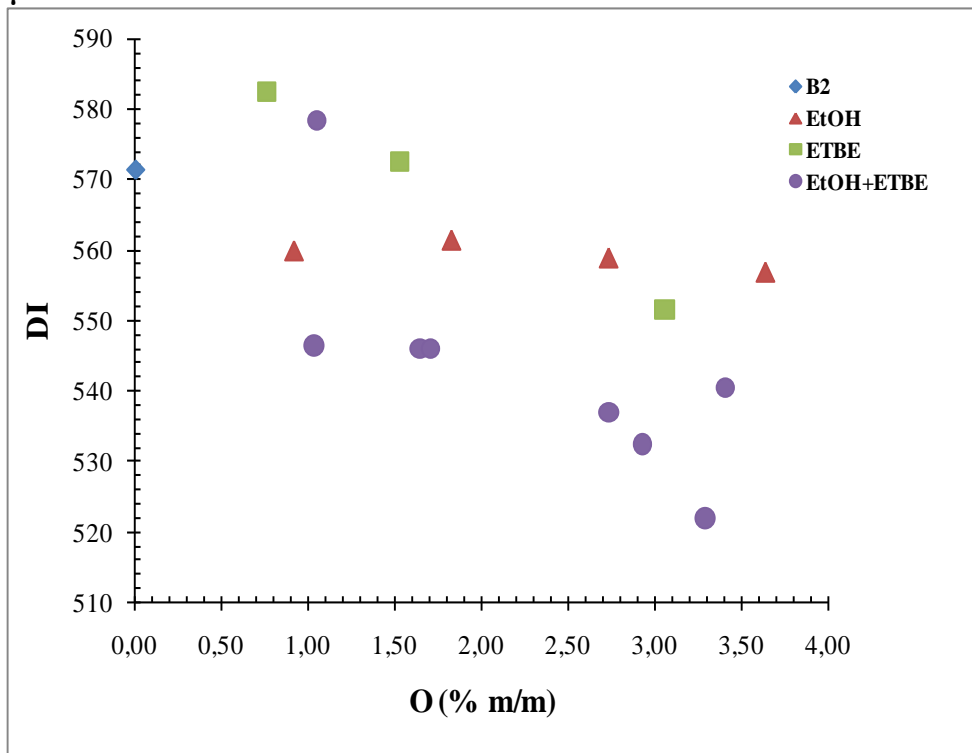
Παράρτημα Β

Διαγράμματα Δείκτη Οδηγισιμότητας (DI) των βενζινών σε συνάρτηση με το ποσοστό % O m/m

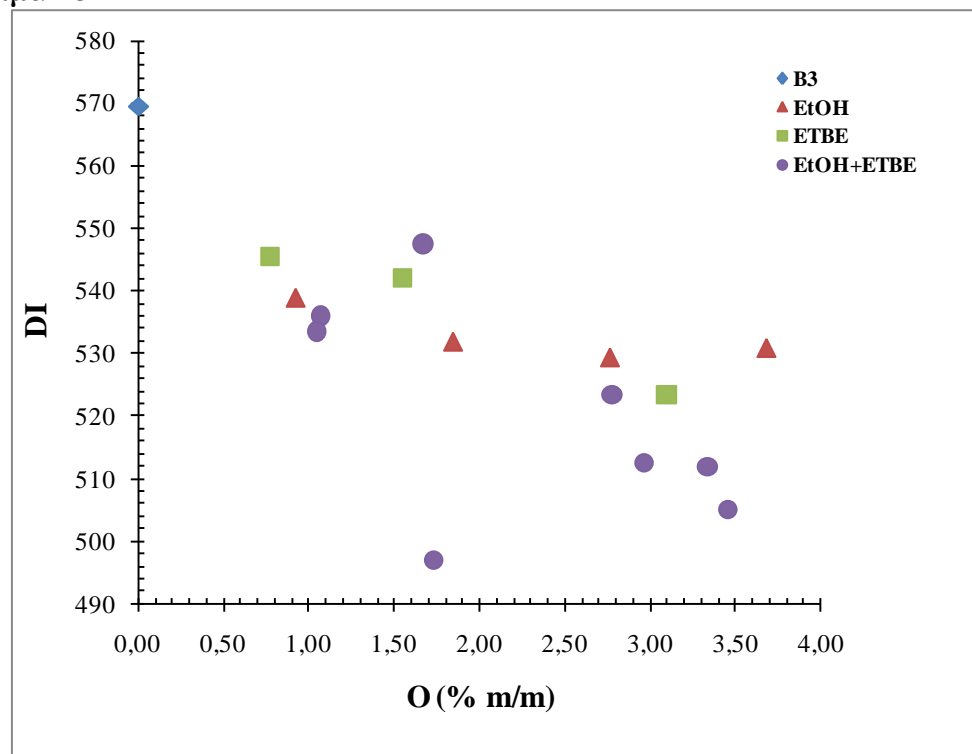
Διάγραμμα Β1



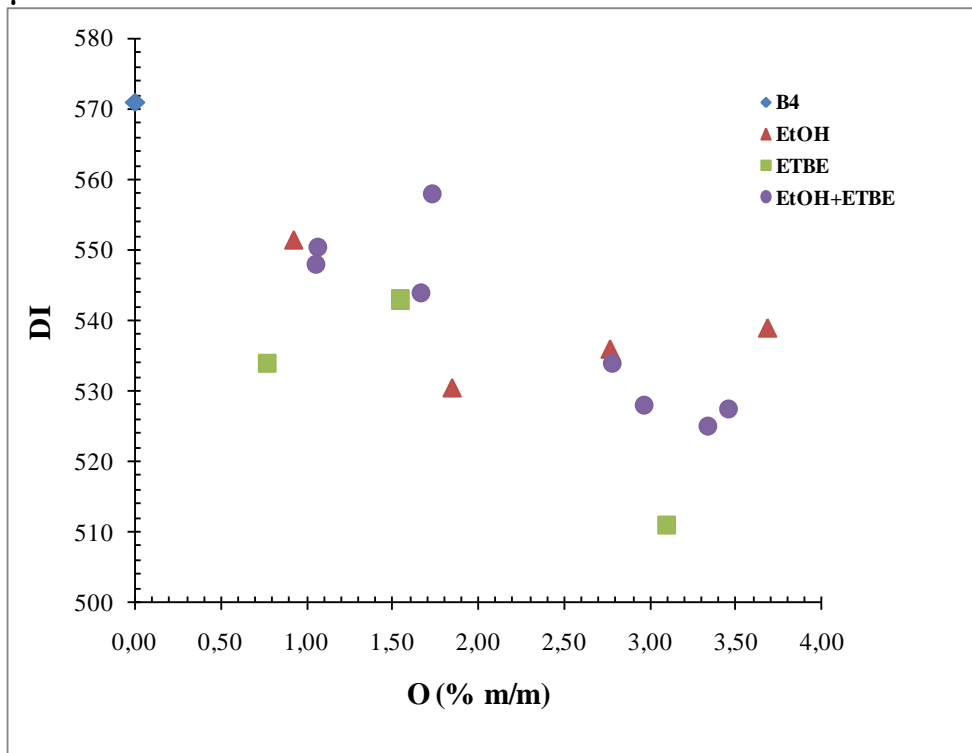
Διάγραμμα Β2



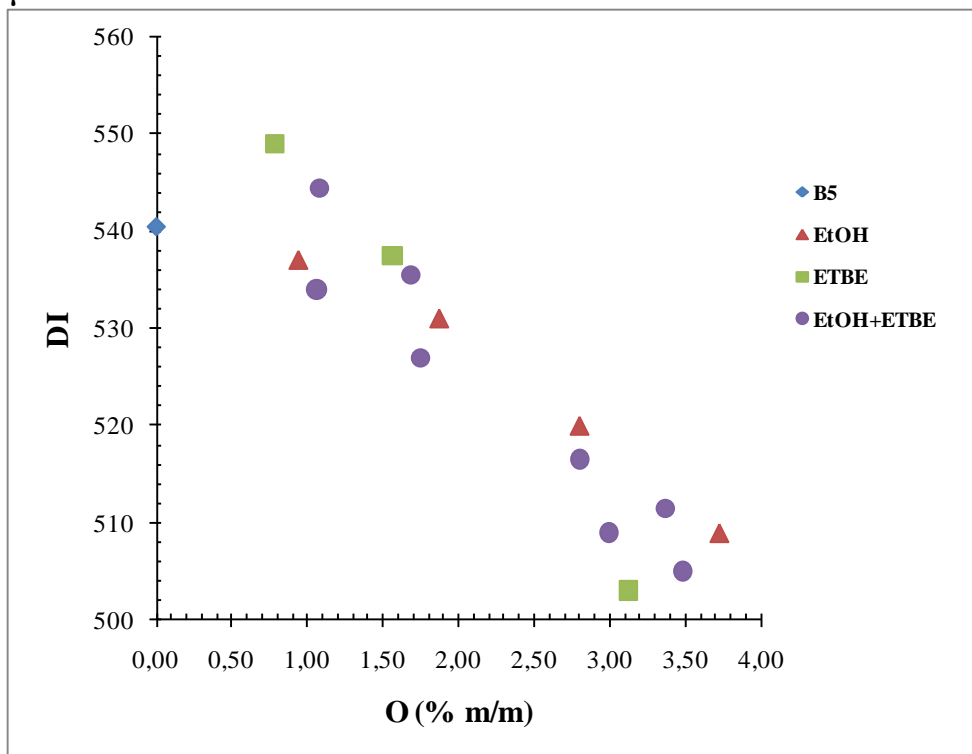
Διάγραμμα Β3



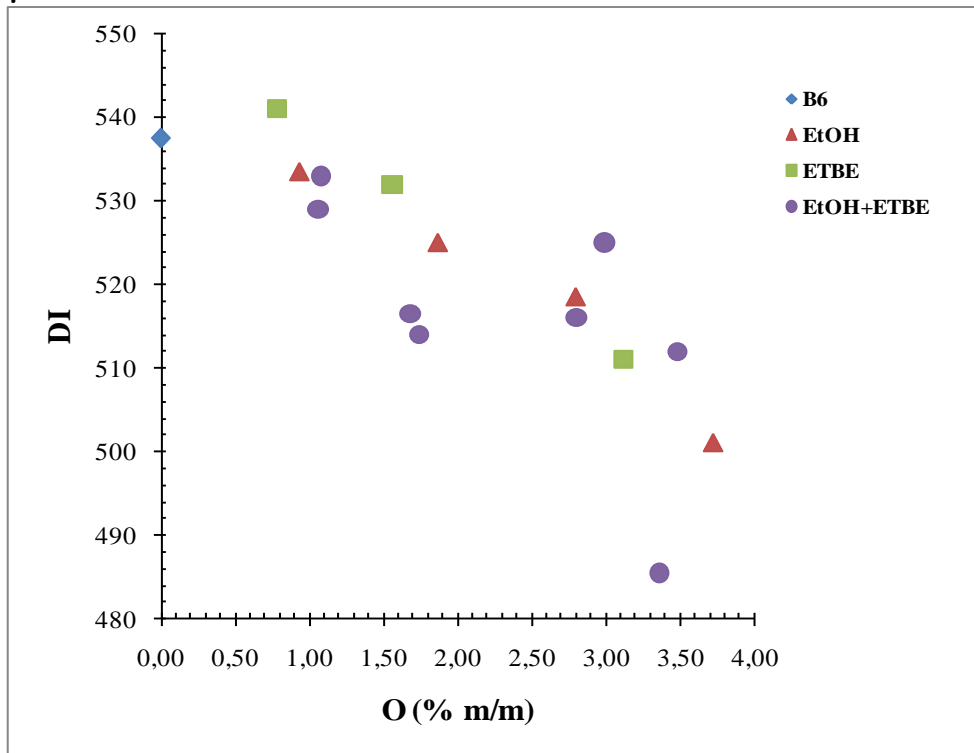
Διάγραμμα Β4



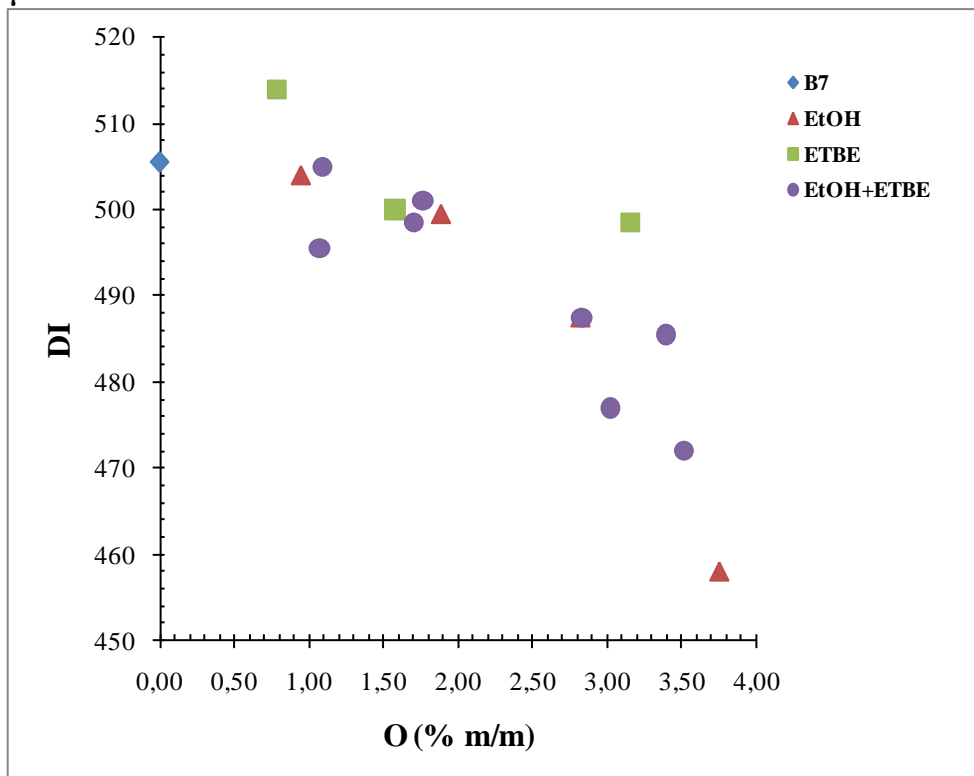
Διάγραμμα Β5



Διάγραμμα Β6

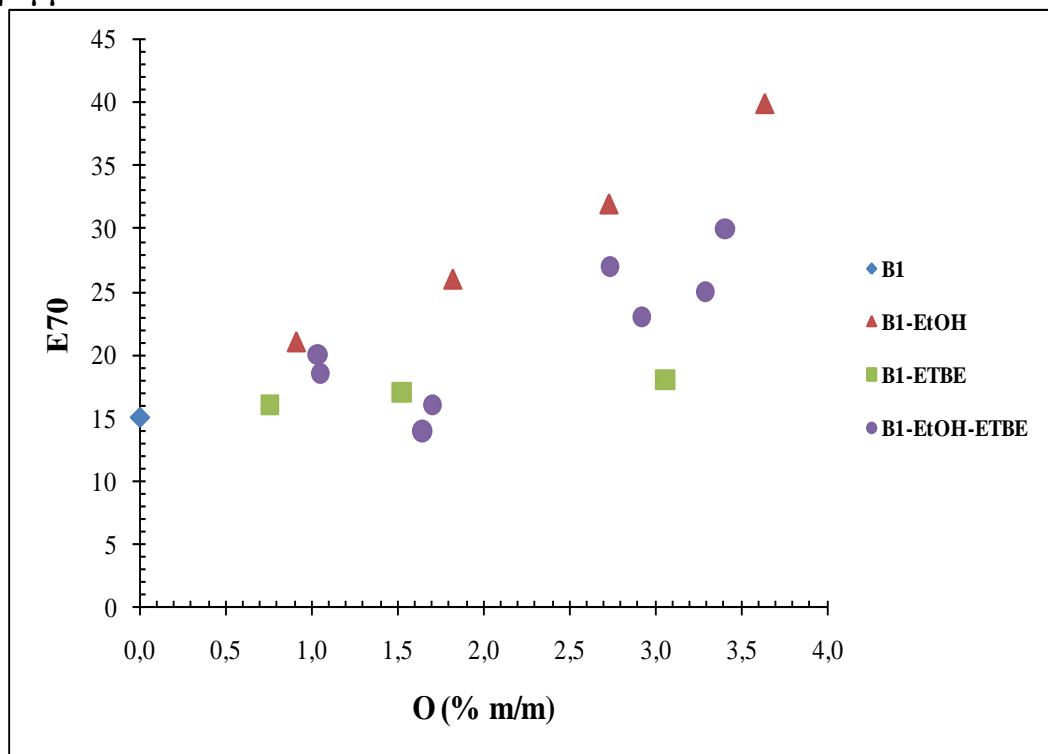


Διάγραμμα Β7

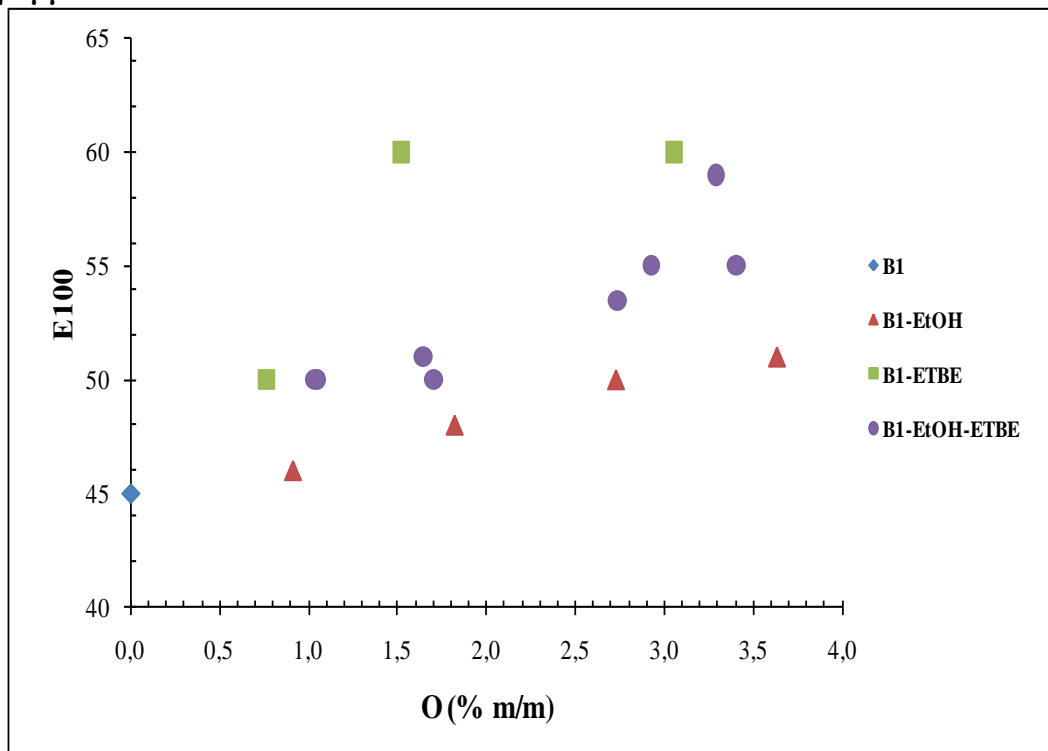


Παράρτημα Γ

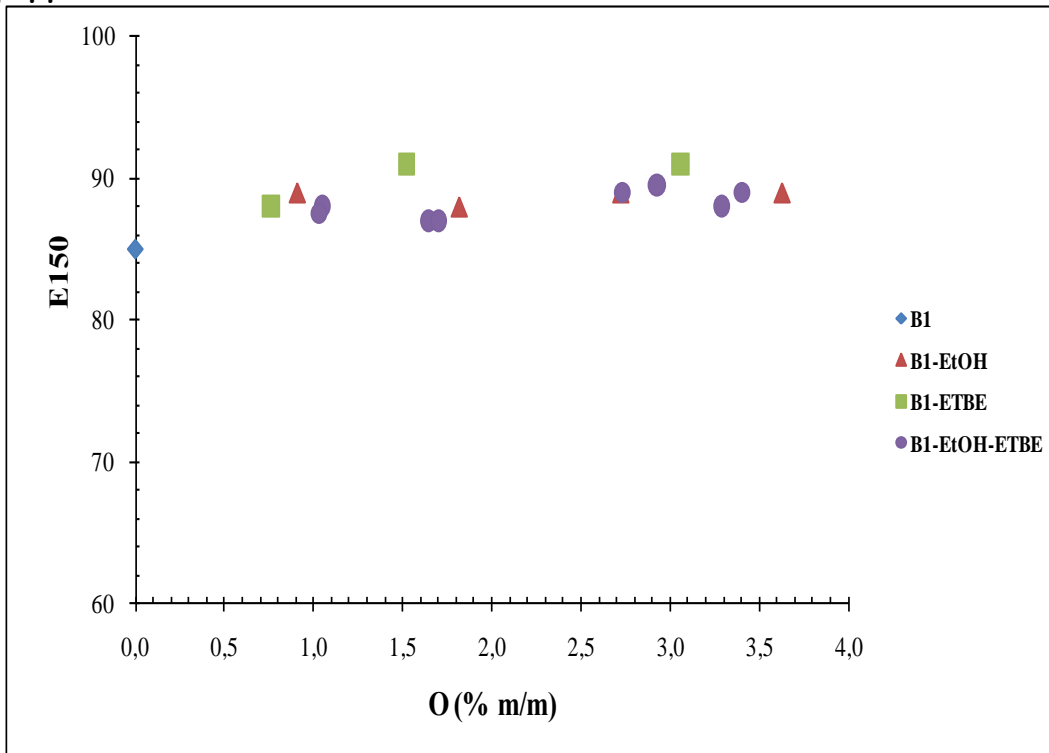
Διαγράμματα των Δεικτών E70, E100 και E150 σε συνάρτηση με το ποσοστό % m/m O
Διάγραμμα Γ1



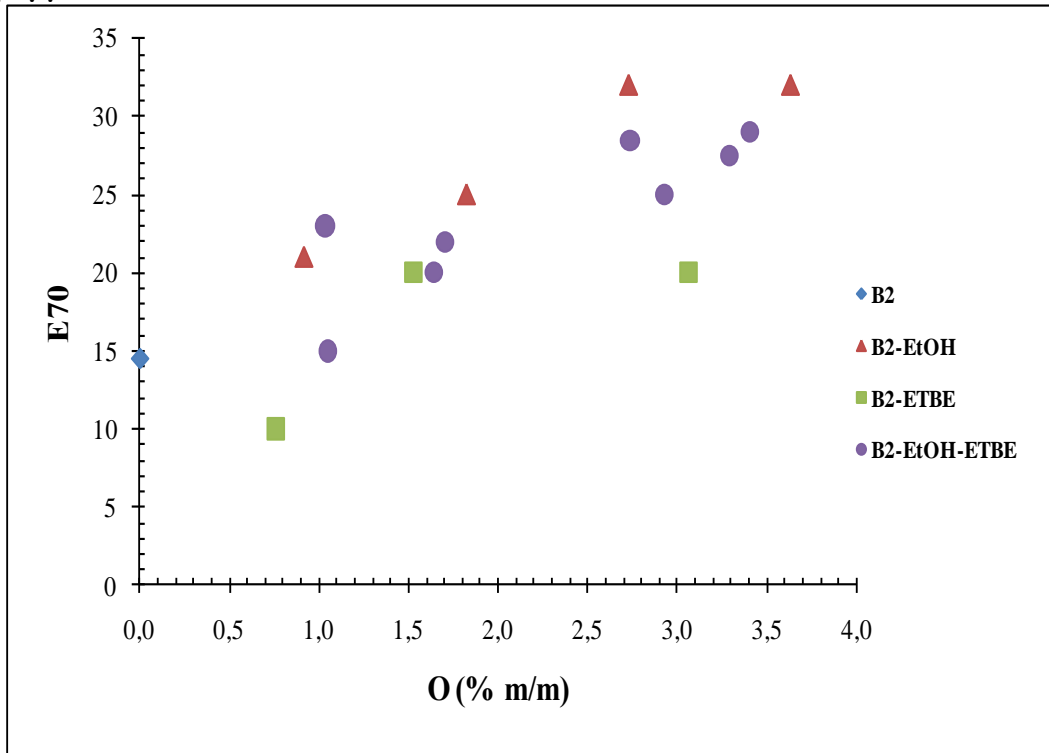
Διάγραμμα Γ2



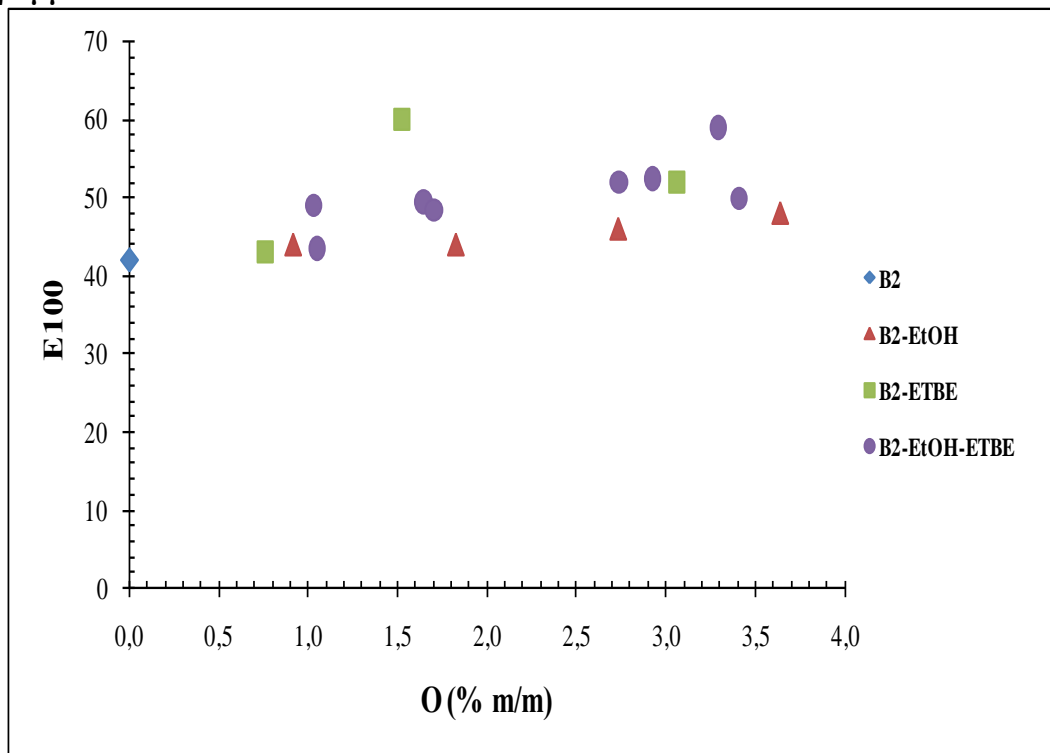
Διάγραμμα Γ3



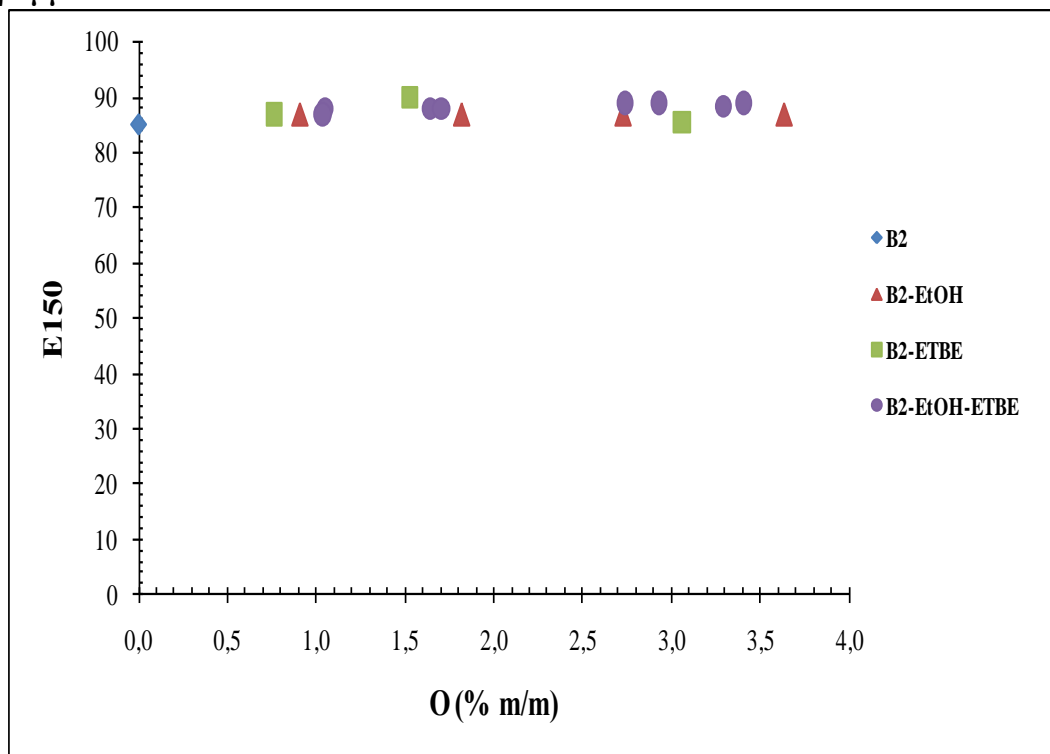
Διάγραμμα Γ4



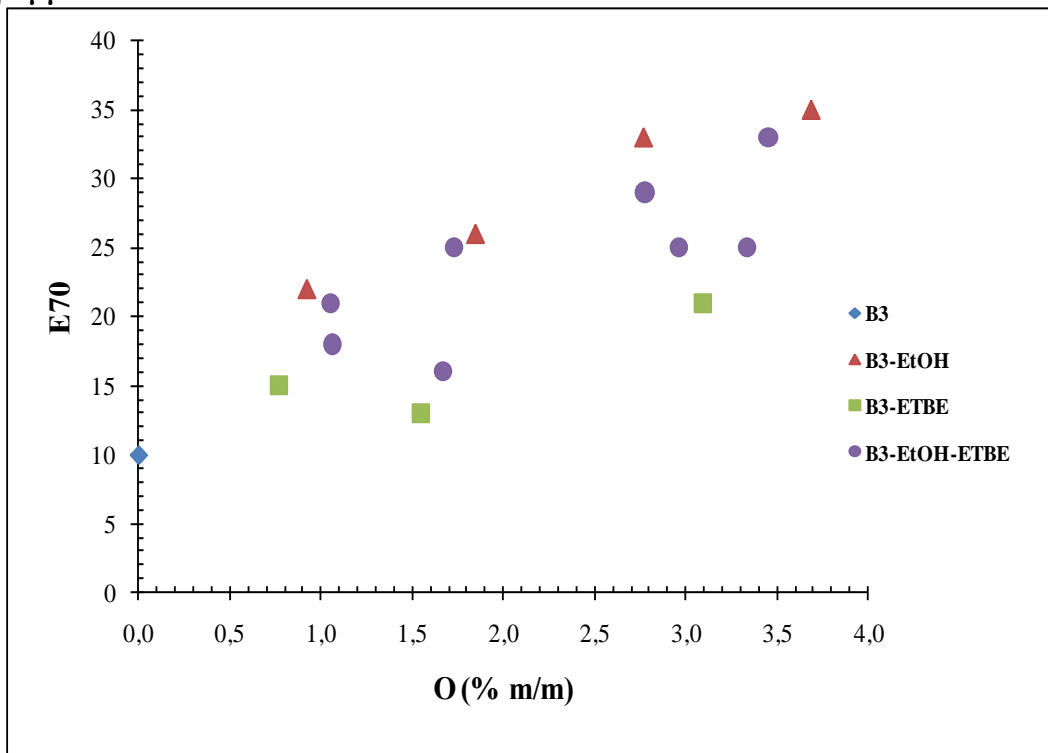
Διάγραμμα Γ5



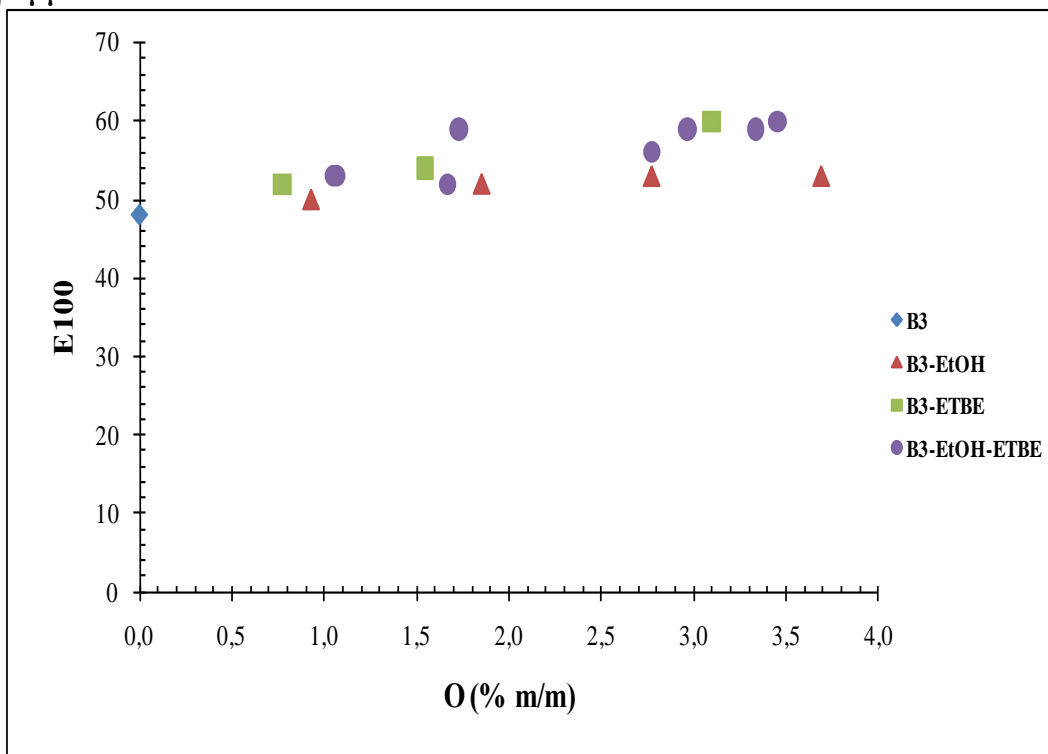
Διάγραμμα Γ6



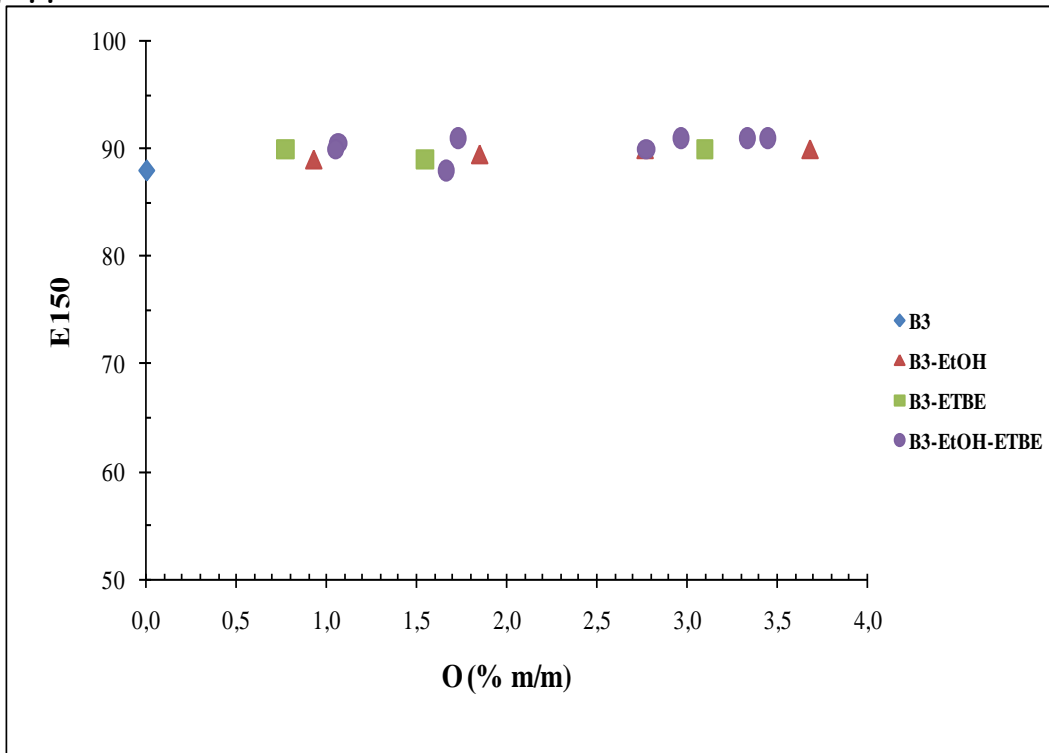
Διάγραμμα Γ7



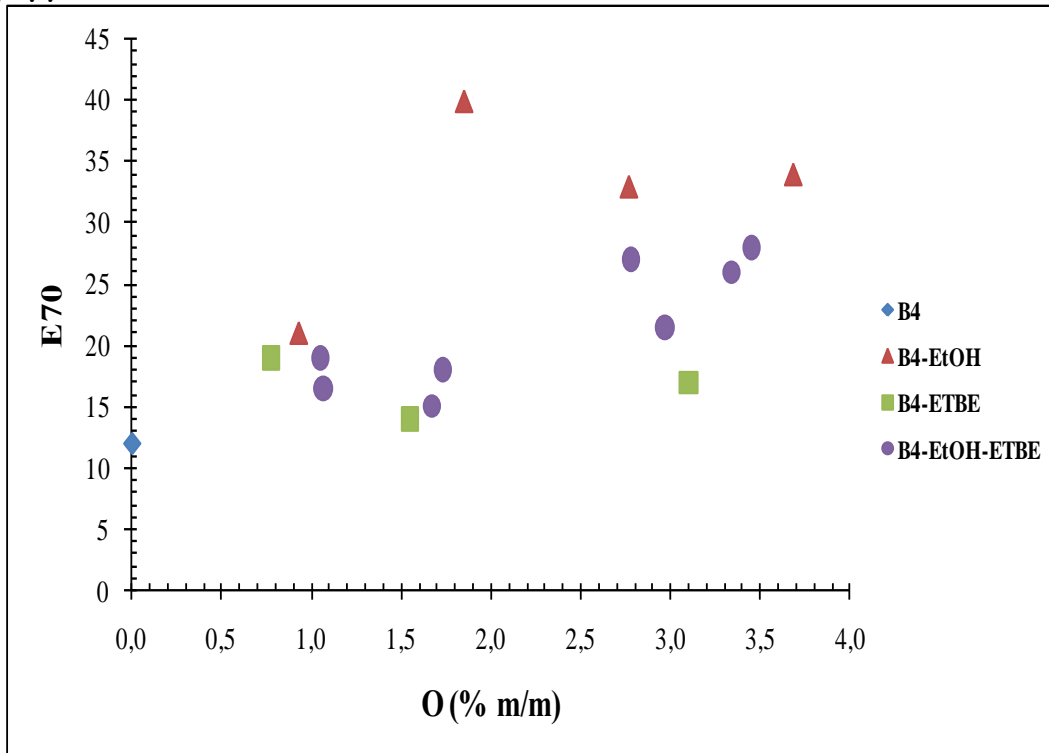
Διάγραμμα Γ8



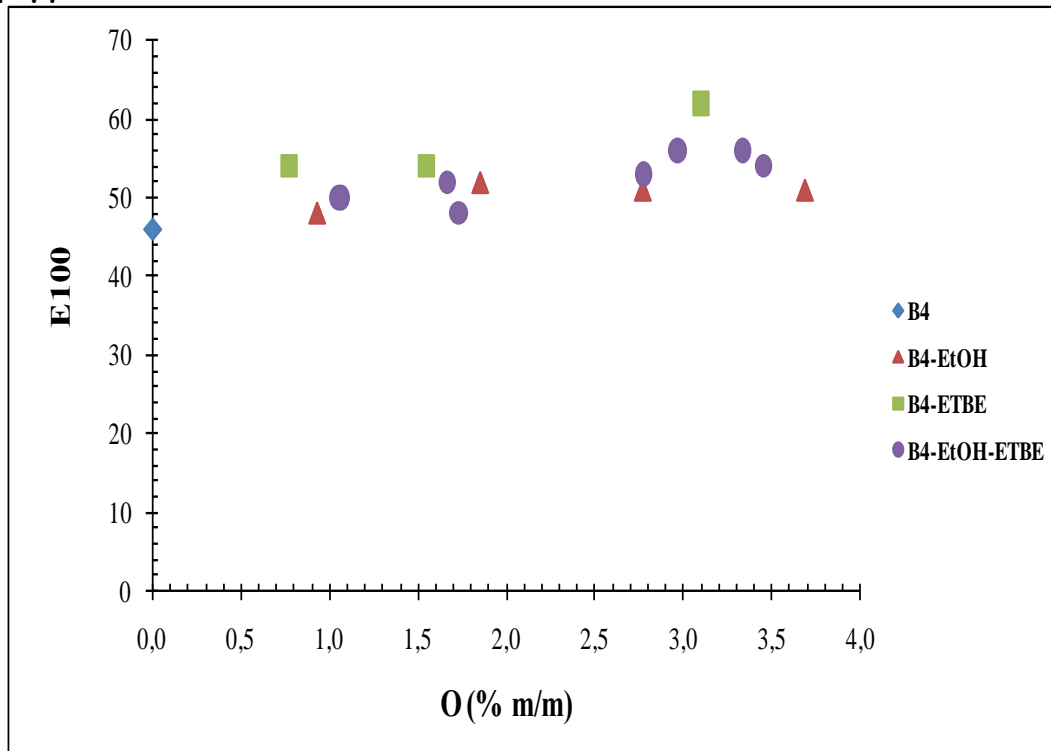
Διάγραμμα Γ9



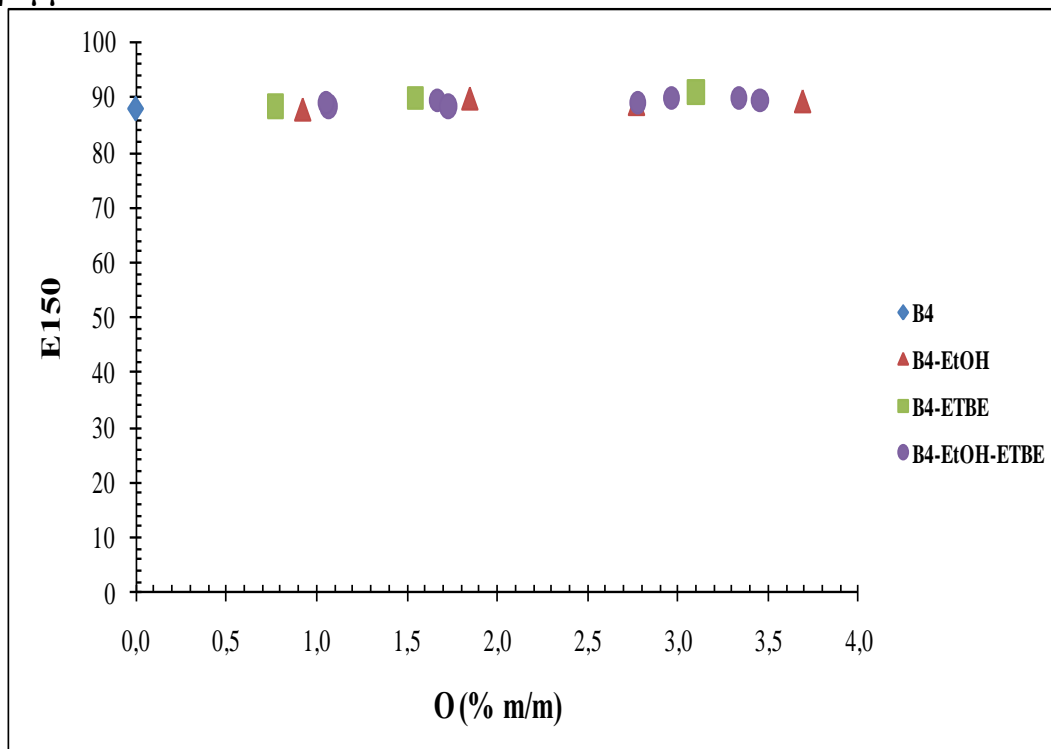
Διάγραμμα Γ10



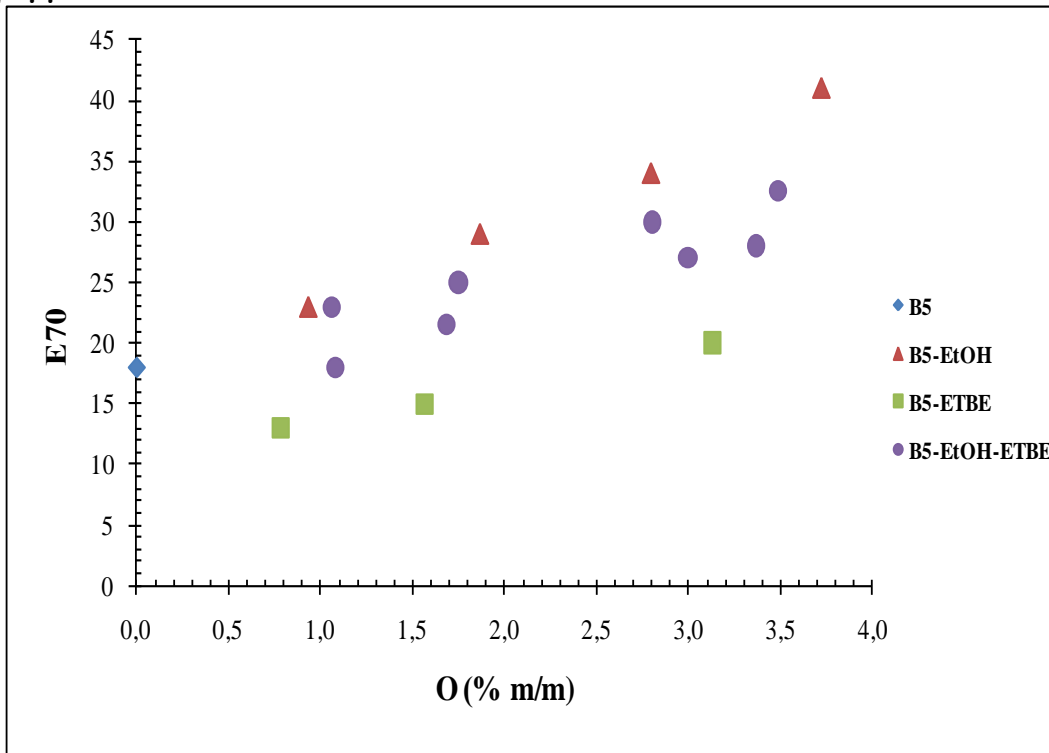
Διάγραμμα Γ11



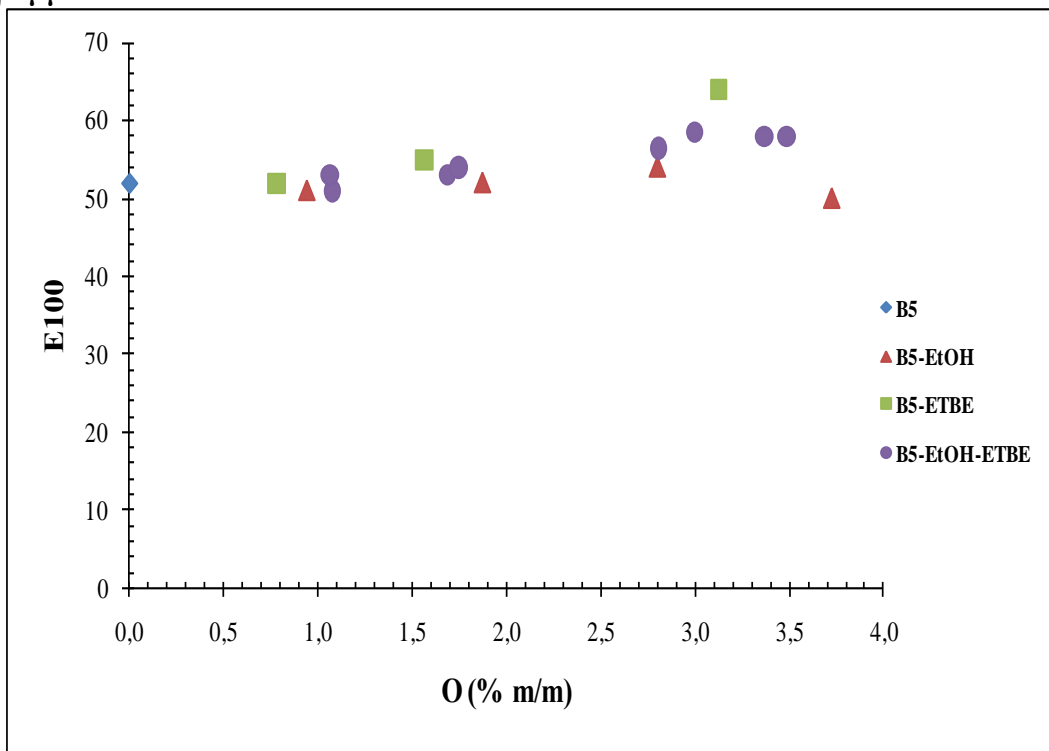
Διάγραμμα Γ12



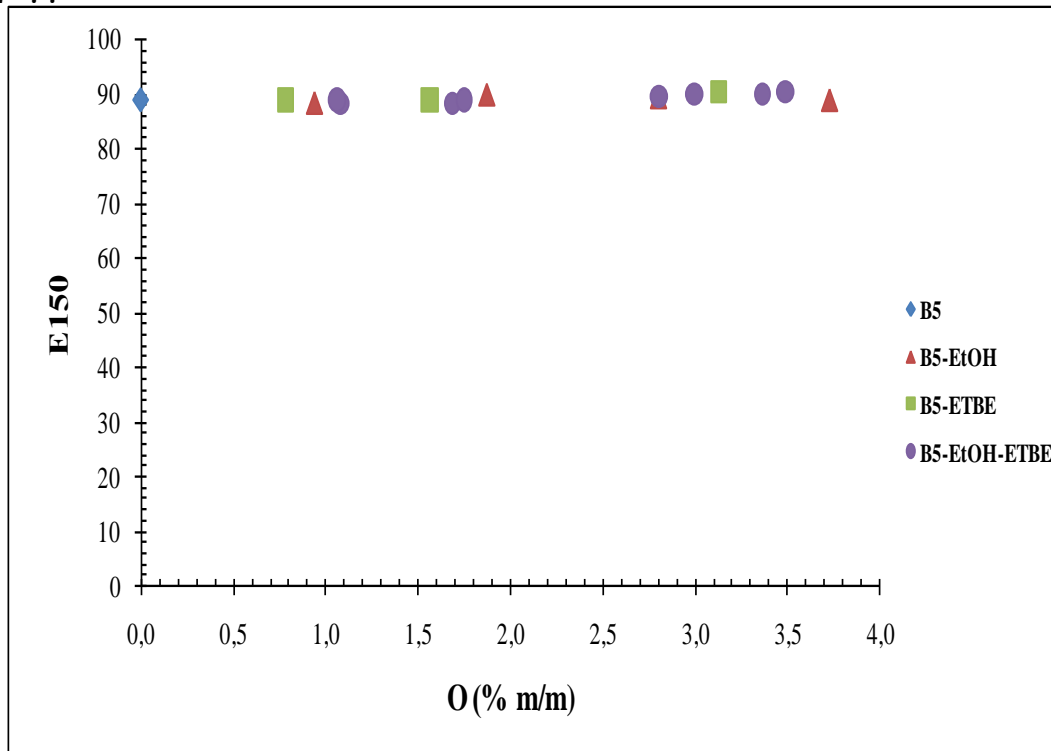
Διάγραμμα Γ13



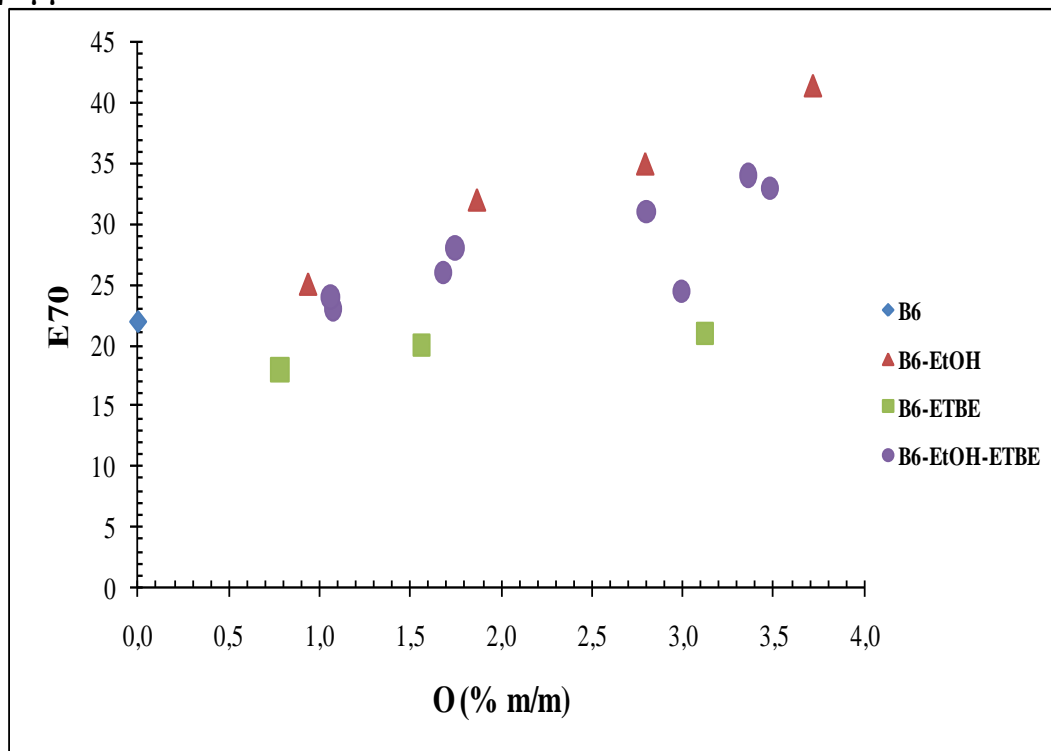
Διάγραμμα Γ14



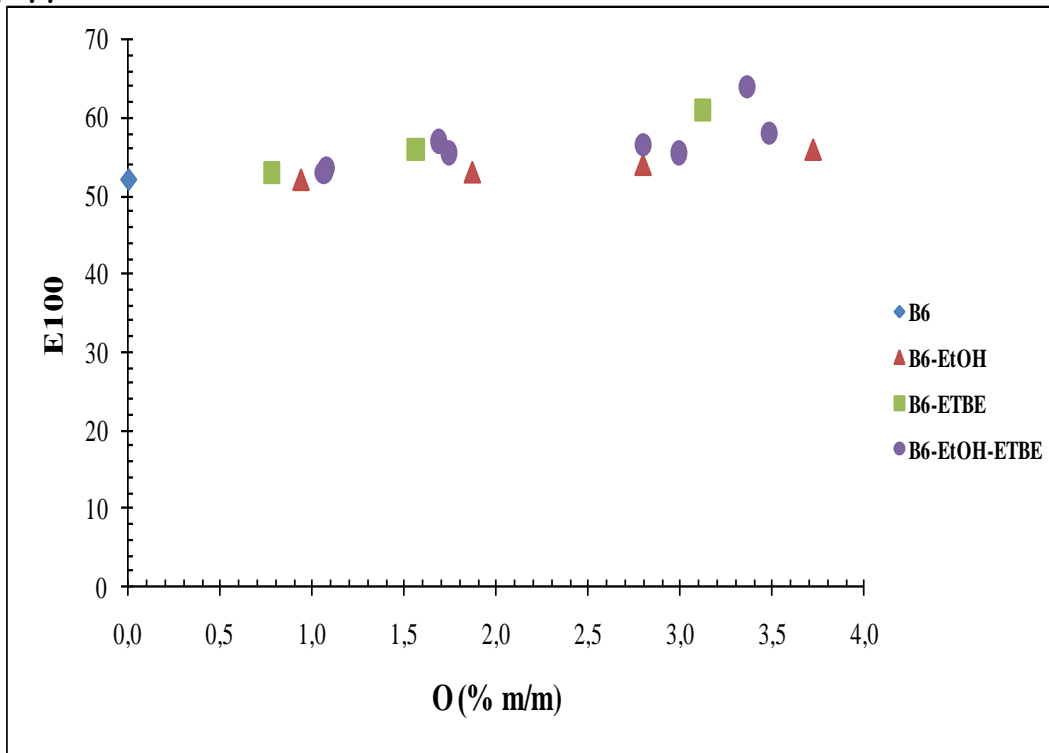
Διάγραμμα Γ15



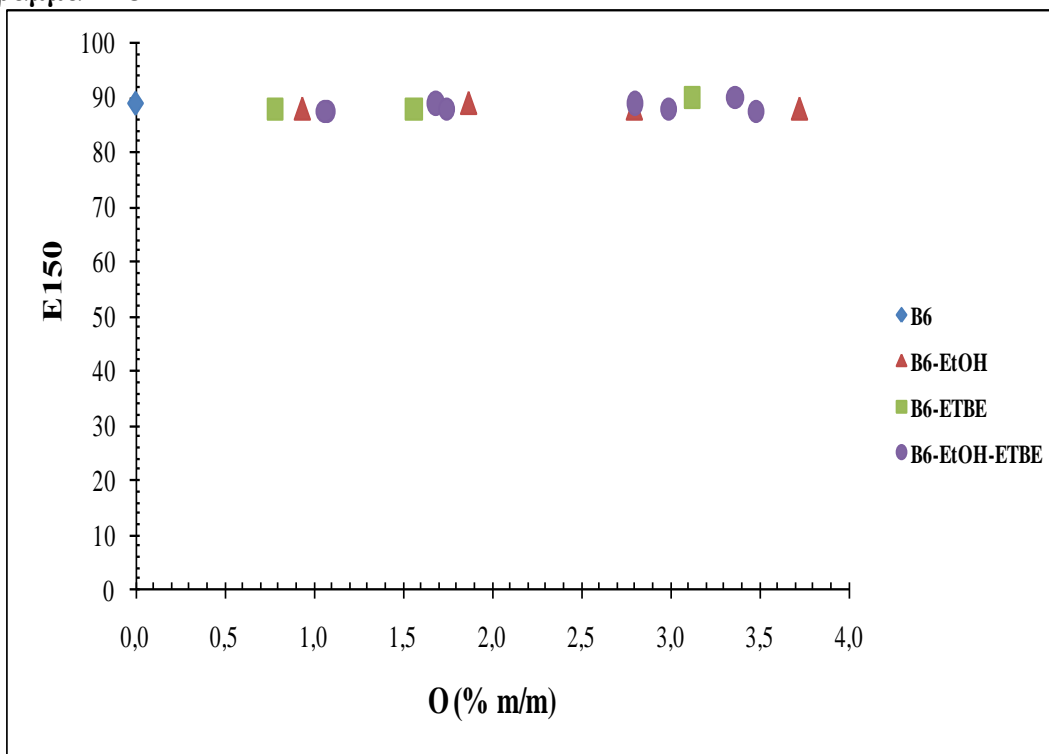
Διάγραμμα Γ16



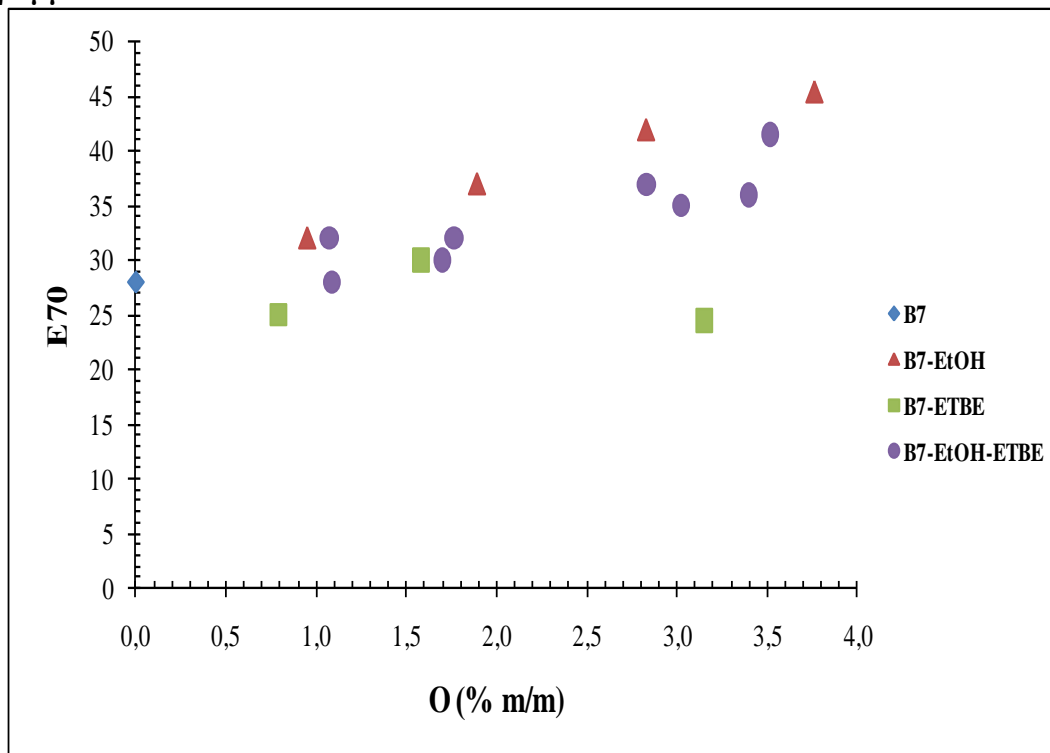
Διάγραμμα Γ17



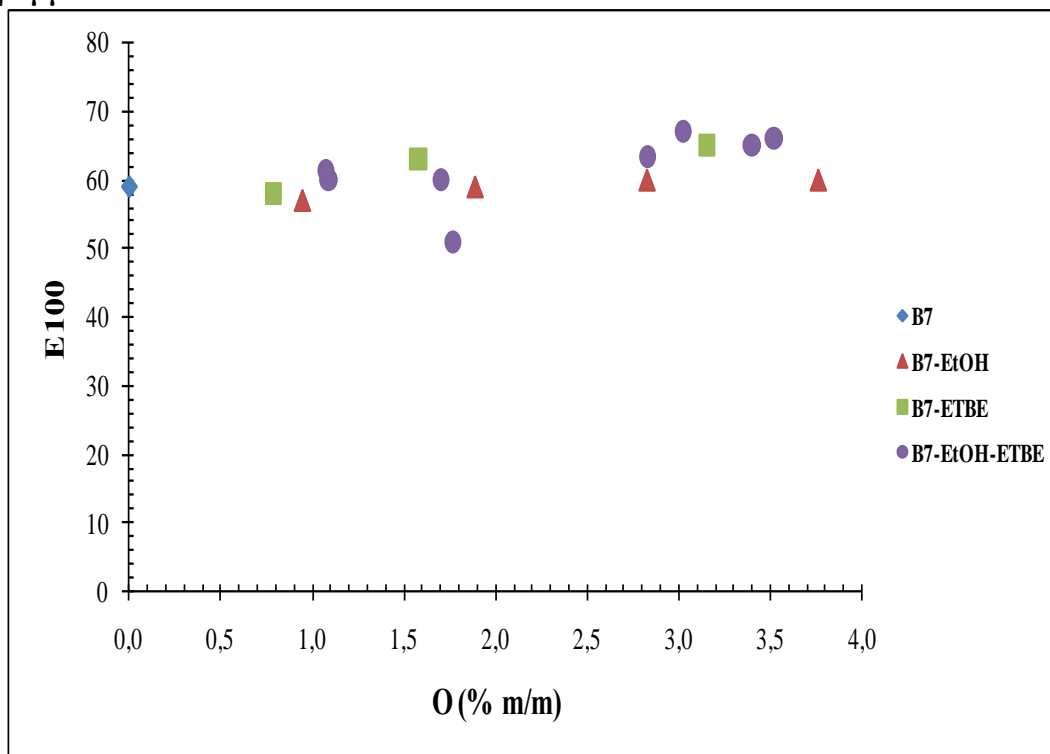
Διάγραμμα Γ18



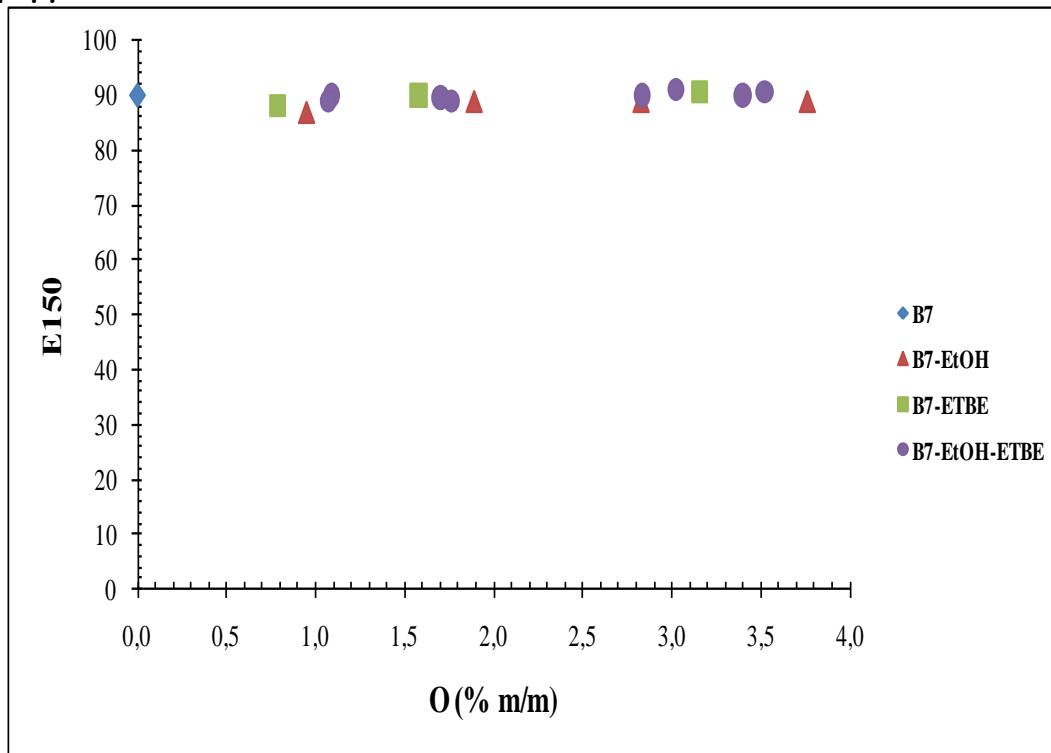
Διάγραμμα Γ19



Διάγραμμα Γ20



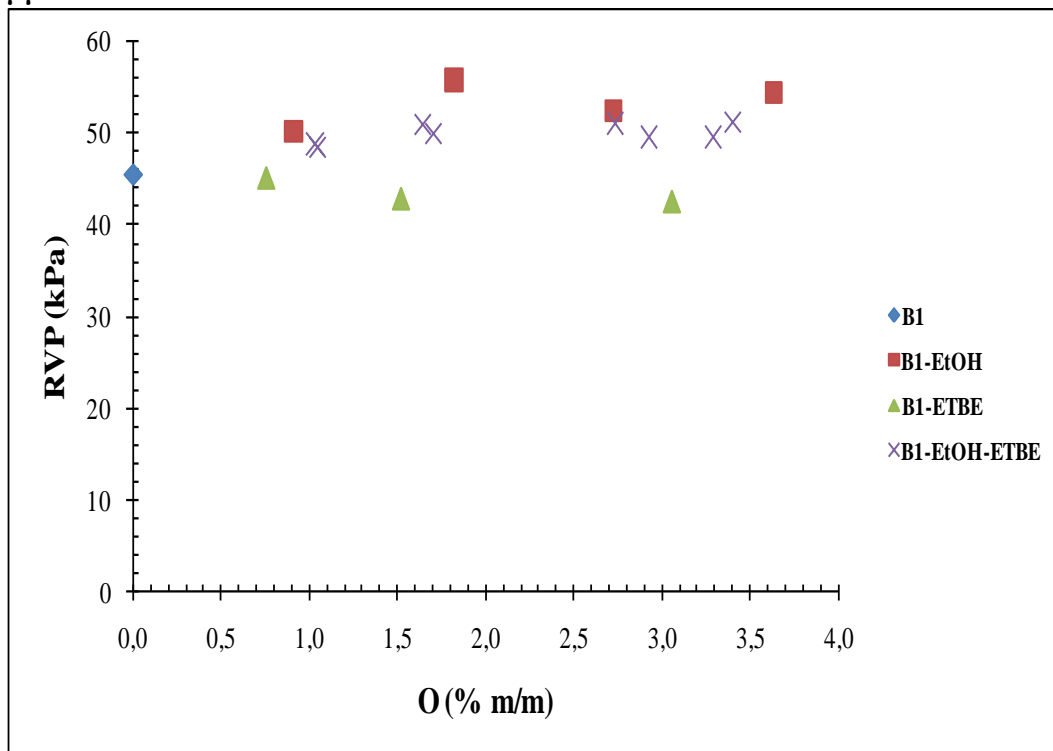
Διάγραμμα Γ21



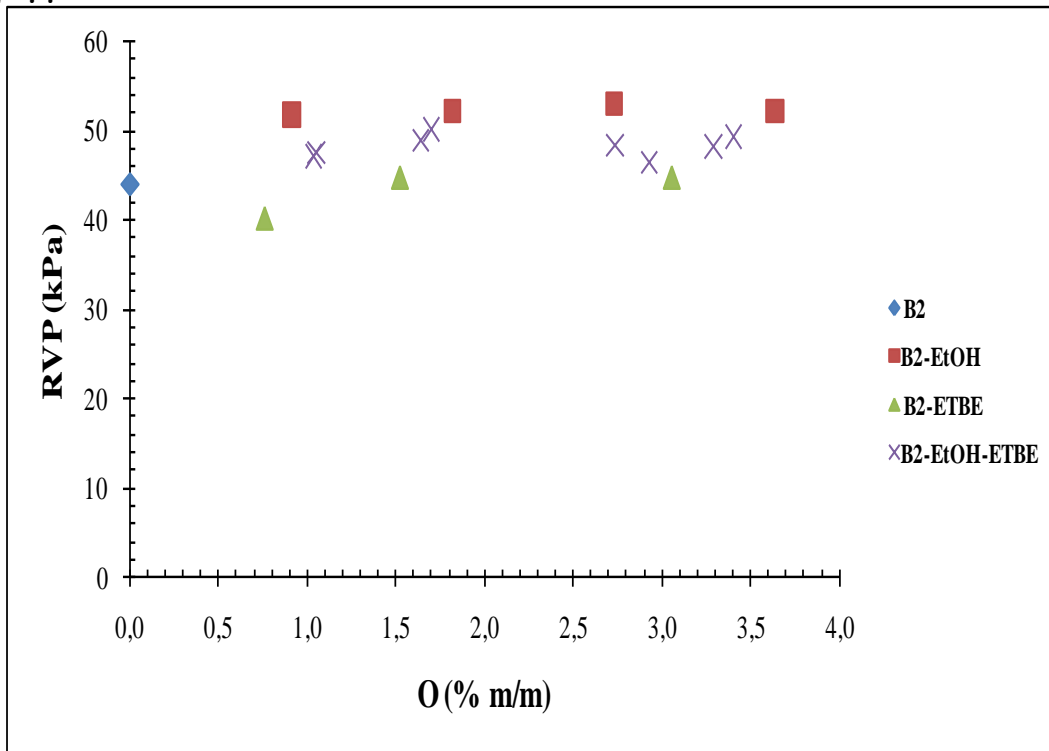
Παράρτημα Δ

Διαγράμματα της Τάσης Ατμών σε συνάρτηση με το ποσοστό % m/m O

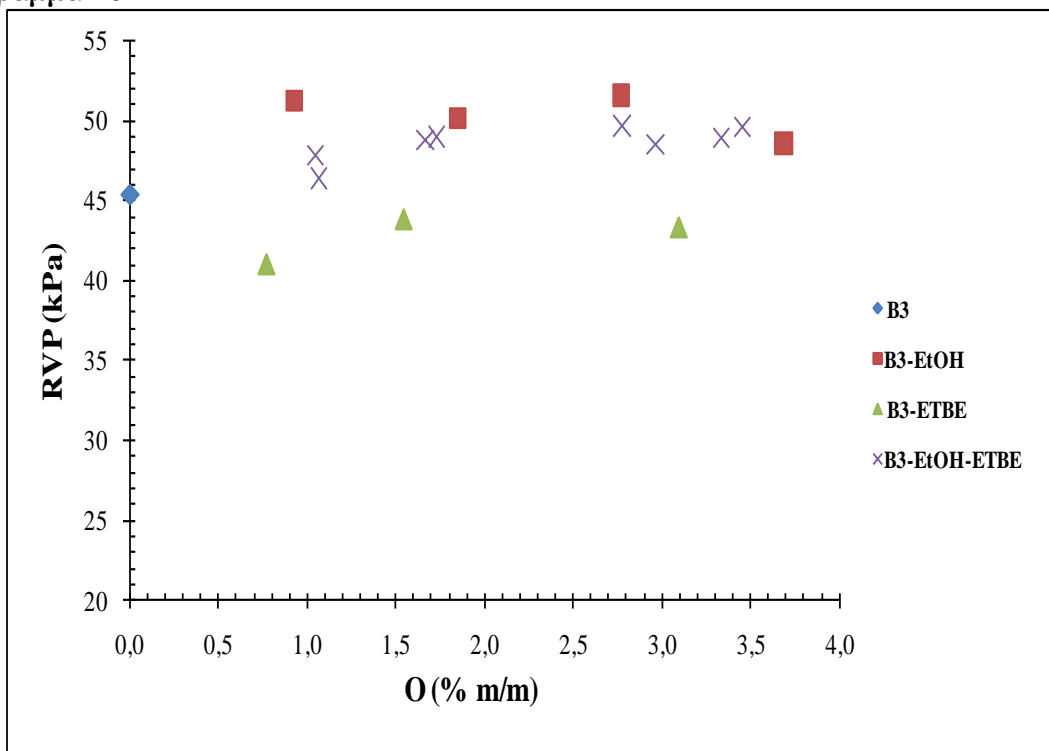
Διάγραμμα Δ1



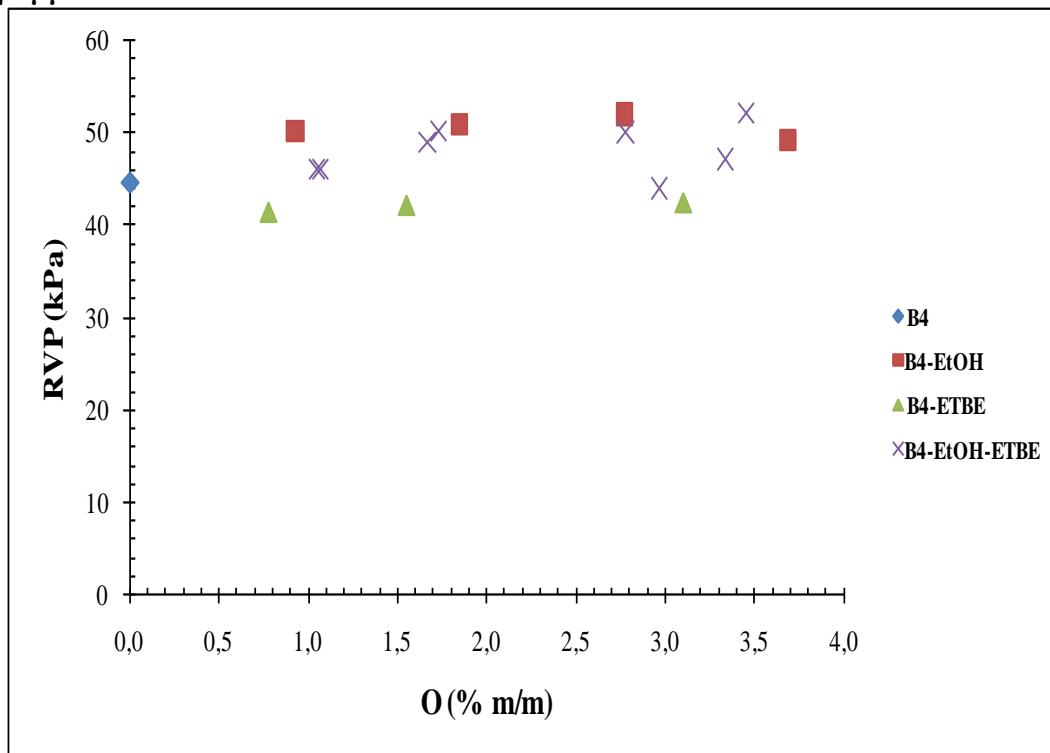
Διάγραμμα Δ2



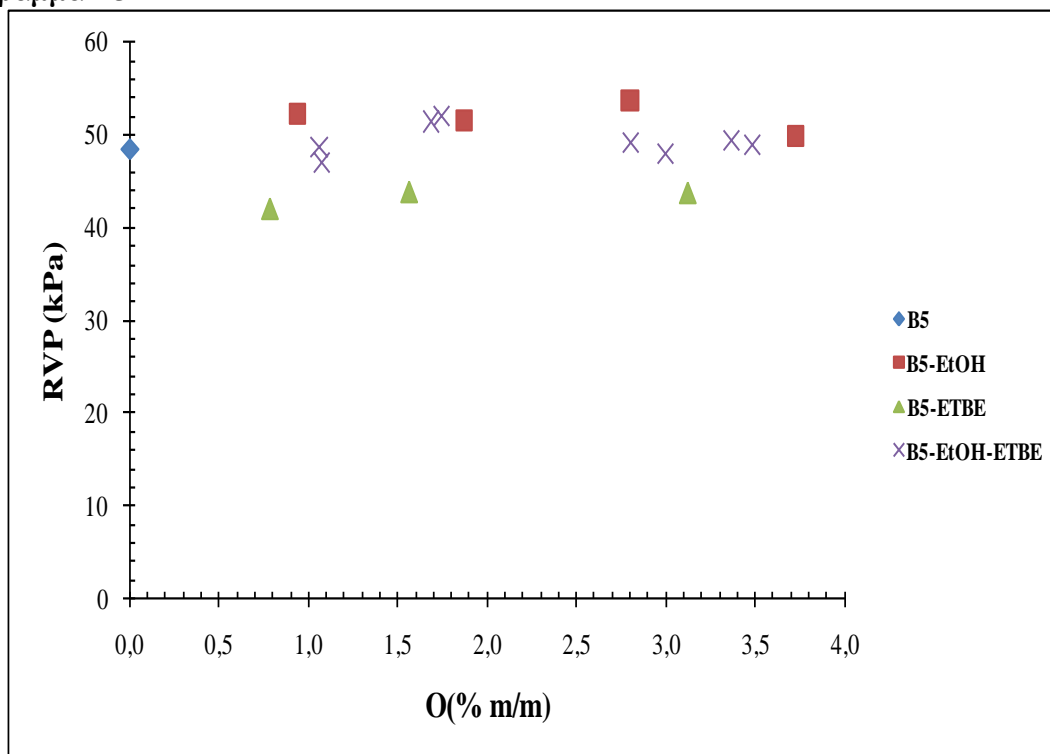
Διάγραμμα Δ3



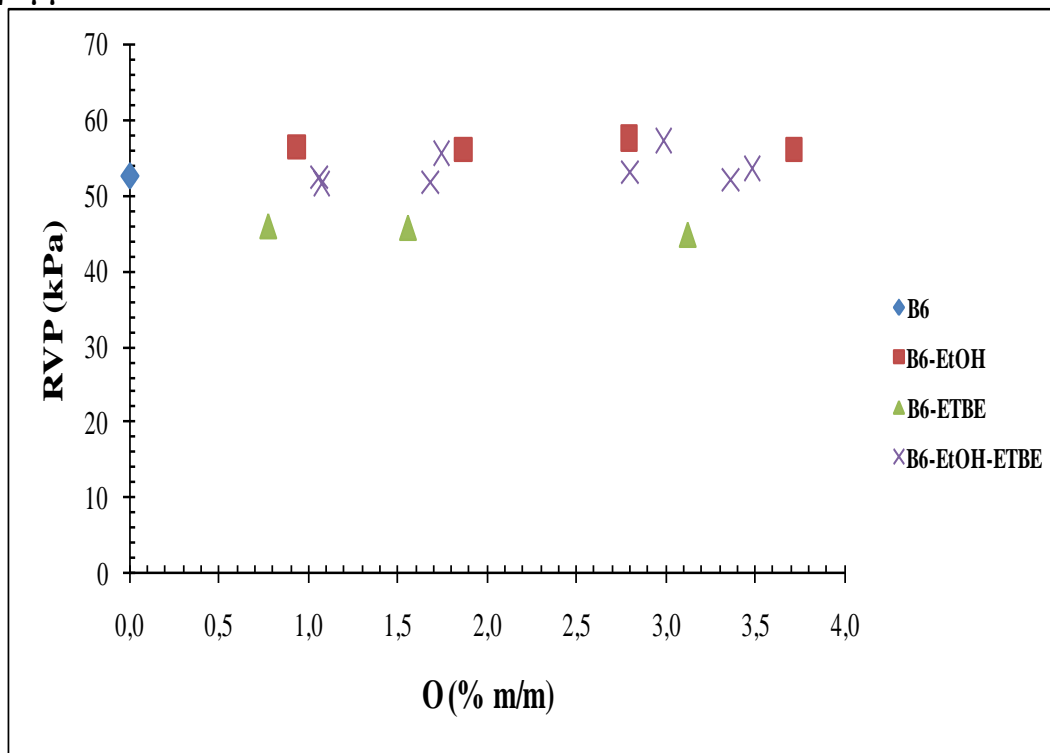
Διάγραμμα Δ4



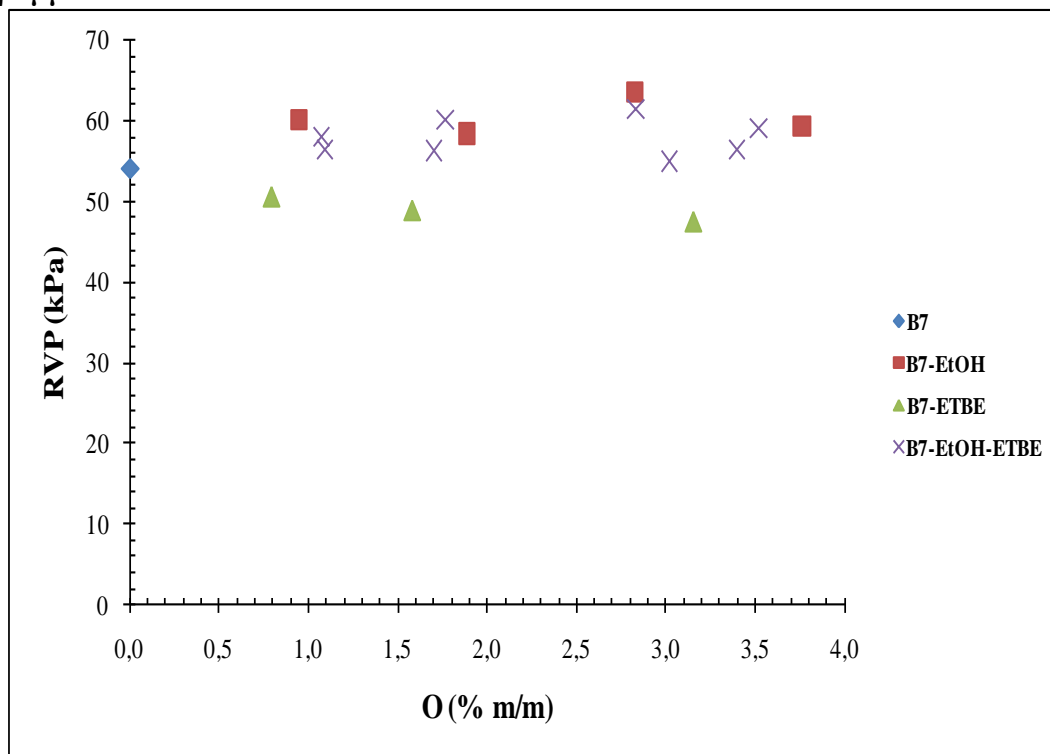
Διάγραμμα Δ5



Διάγραμμα Δ6



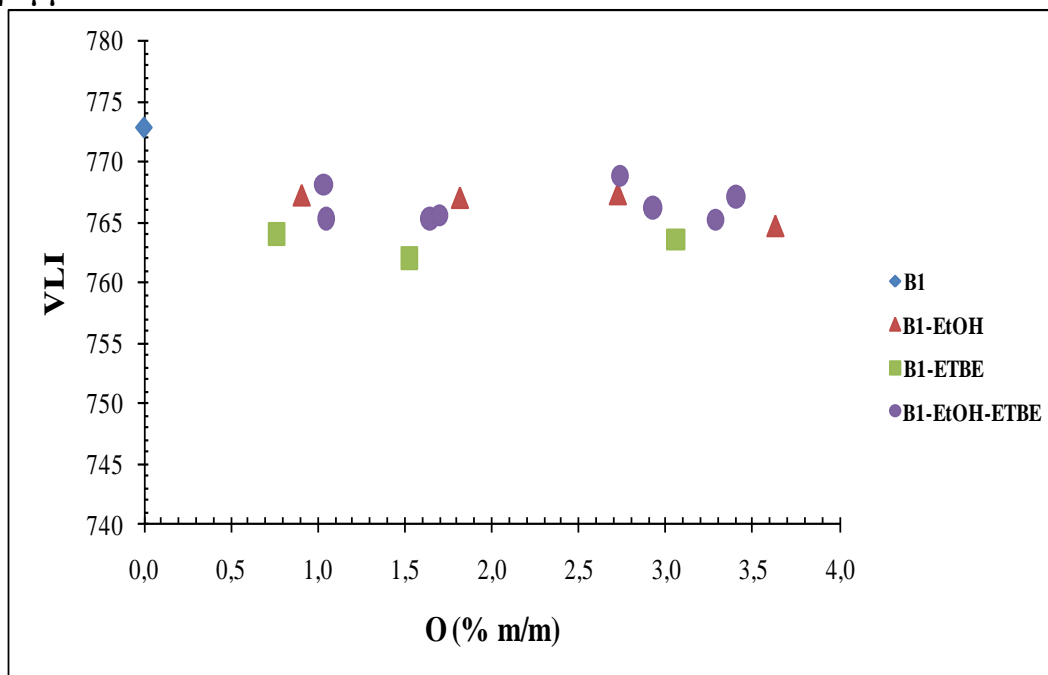
Διάγραμμα Δ7



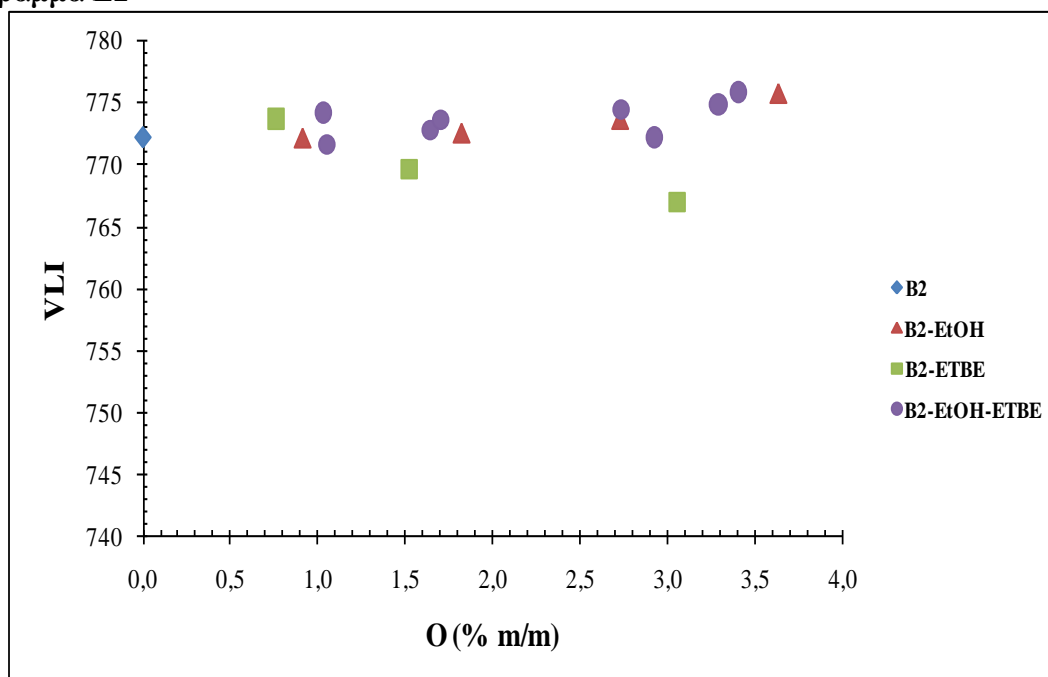
Παράρτημα Ε

Διαγράμματα του δείκτη VLI σε συνάρτηση με το ποσοστό % m/m O

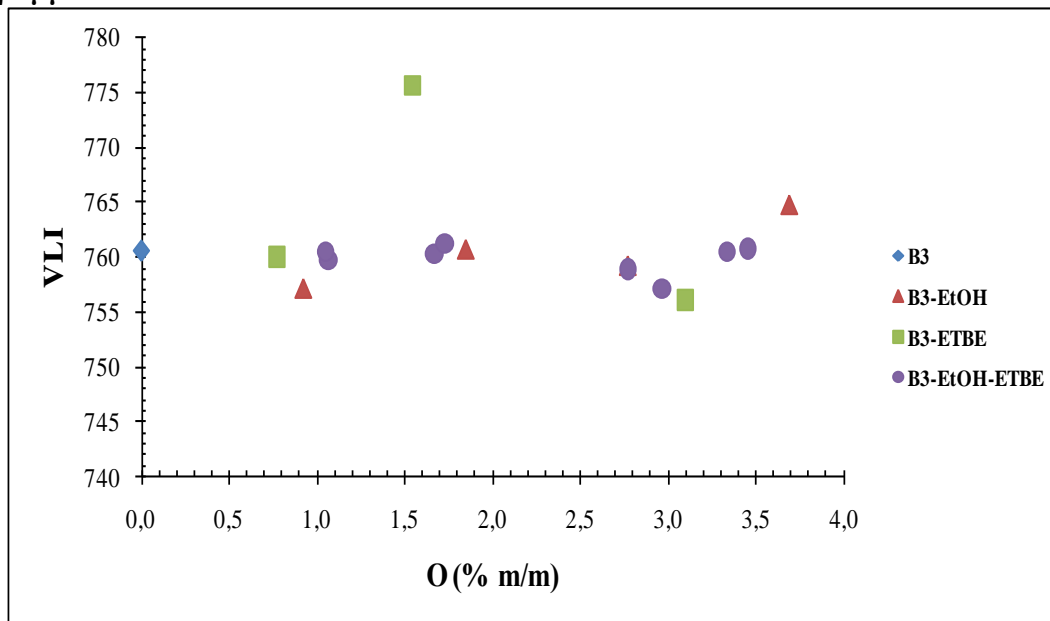
Διάγραμμα Ε1



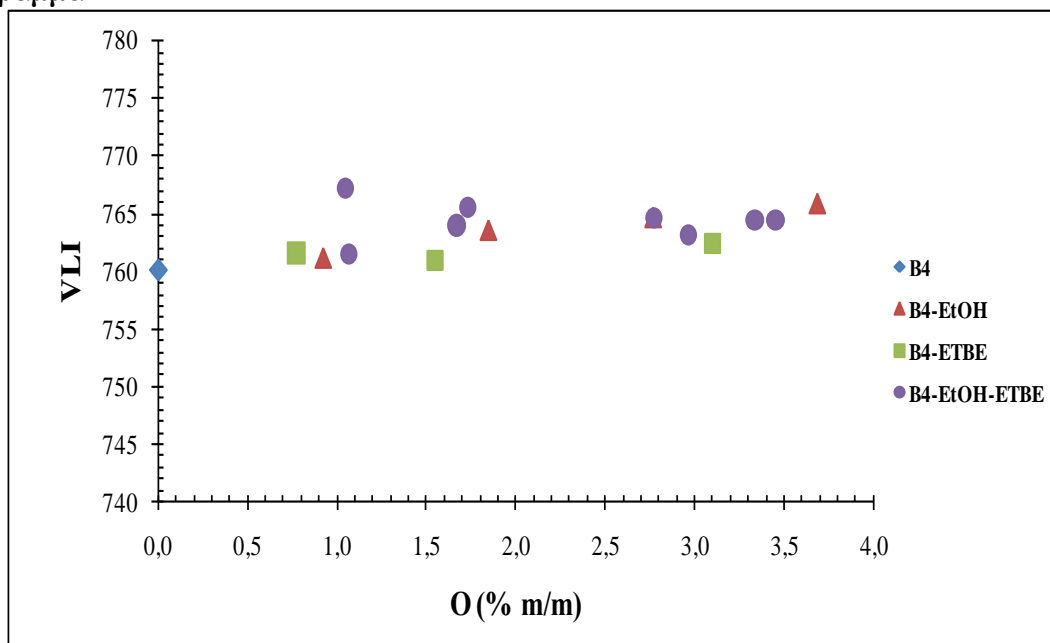
Διάγραμμα Ε2



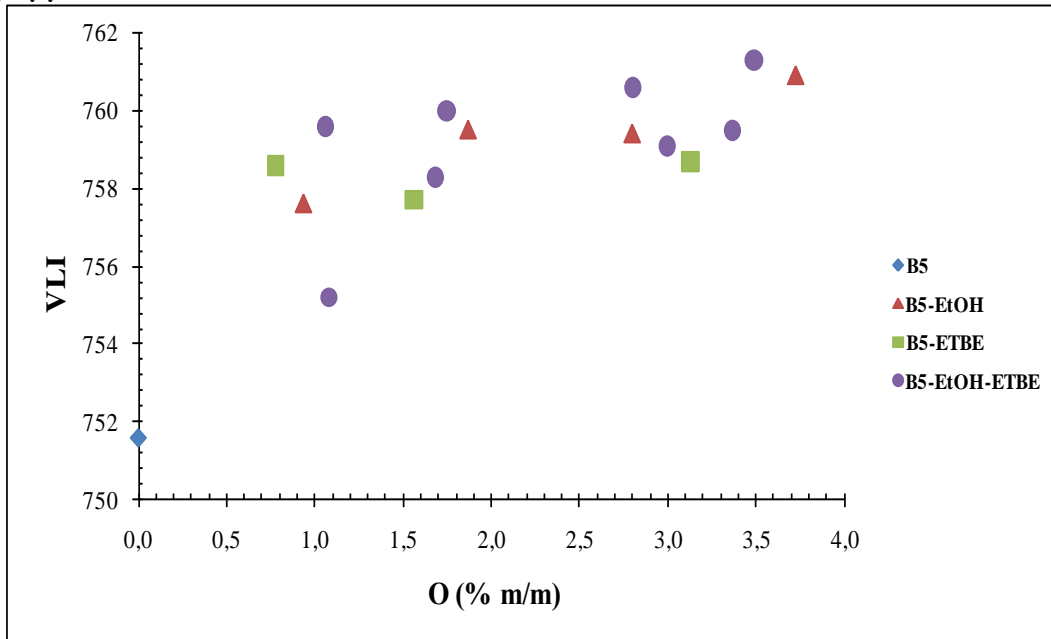
Διάγραμμα Ε3



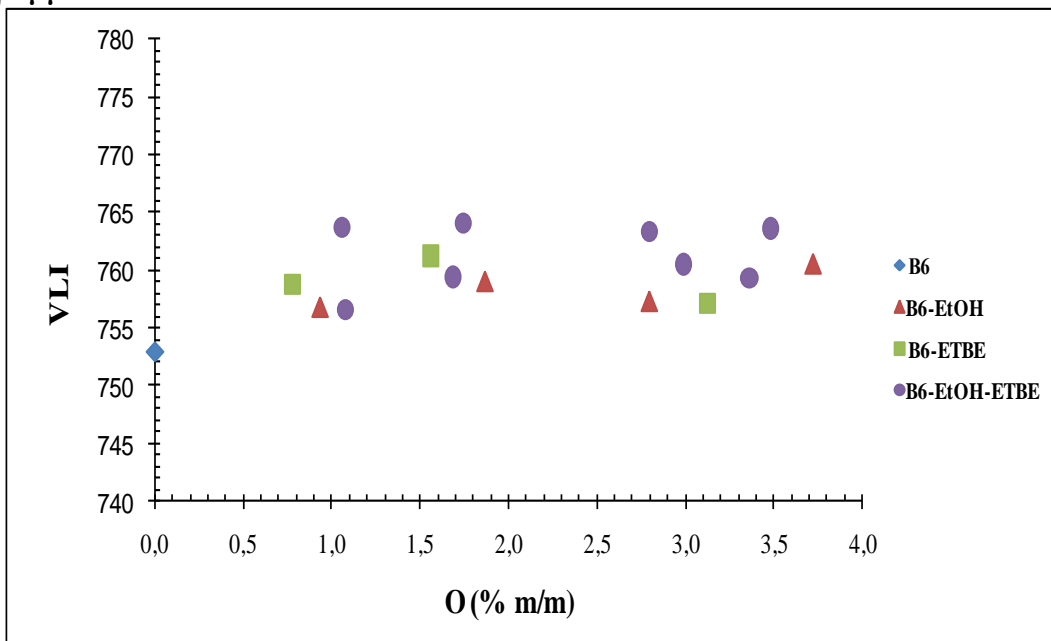
Διάγραμμα Ε4



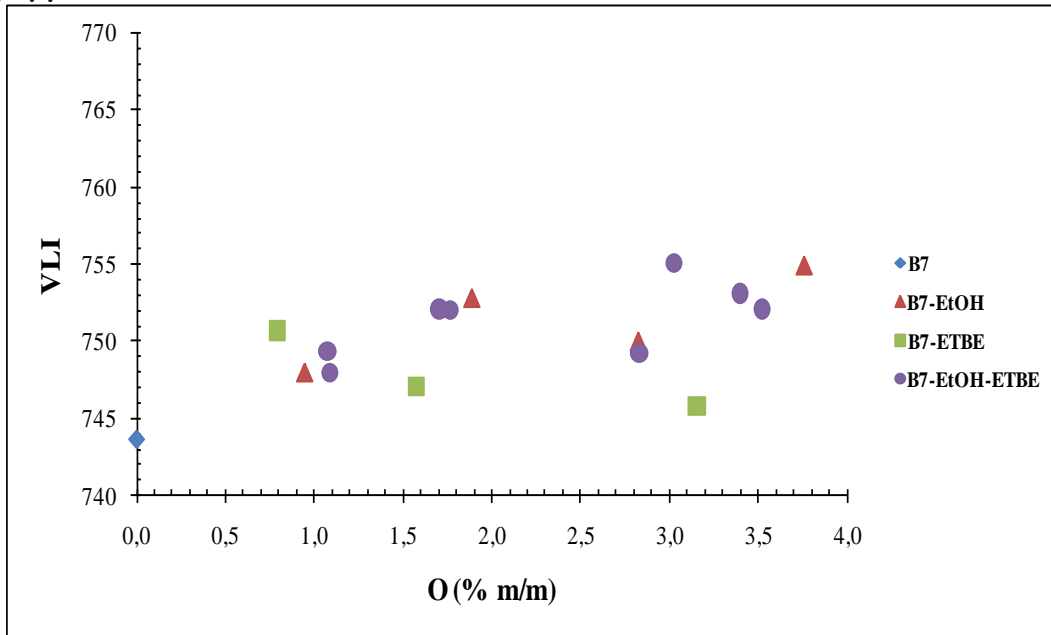
Διάγραμμα Ε5



Διάγραμμα Ε6



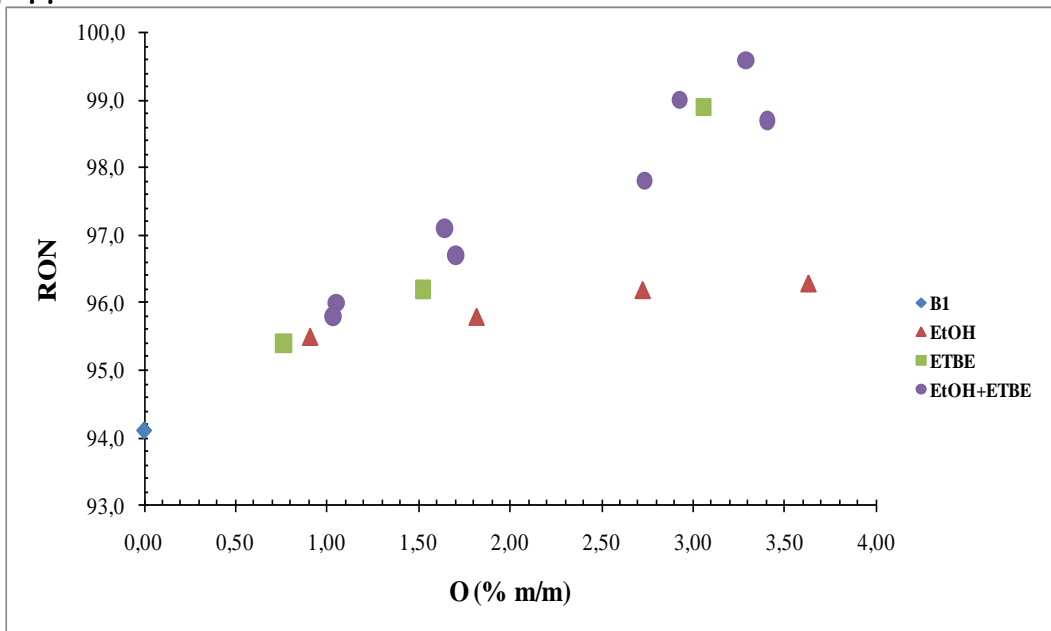
Διάγραμμα E7



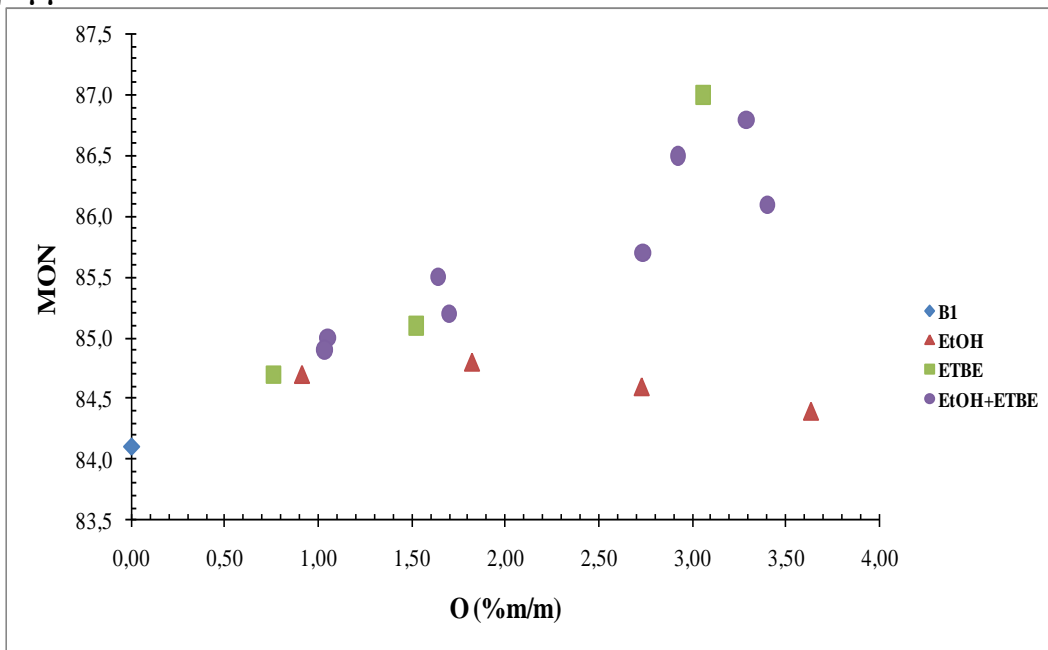
Παράρτημα Z

Διαγράμματα αριθμού οκτανίου- RON και MON σε συνάρτηση με το ποσοστό % m/m O

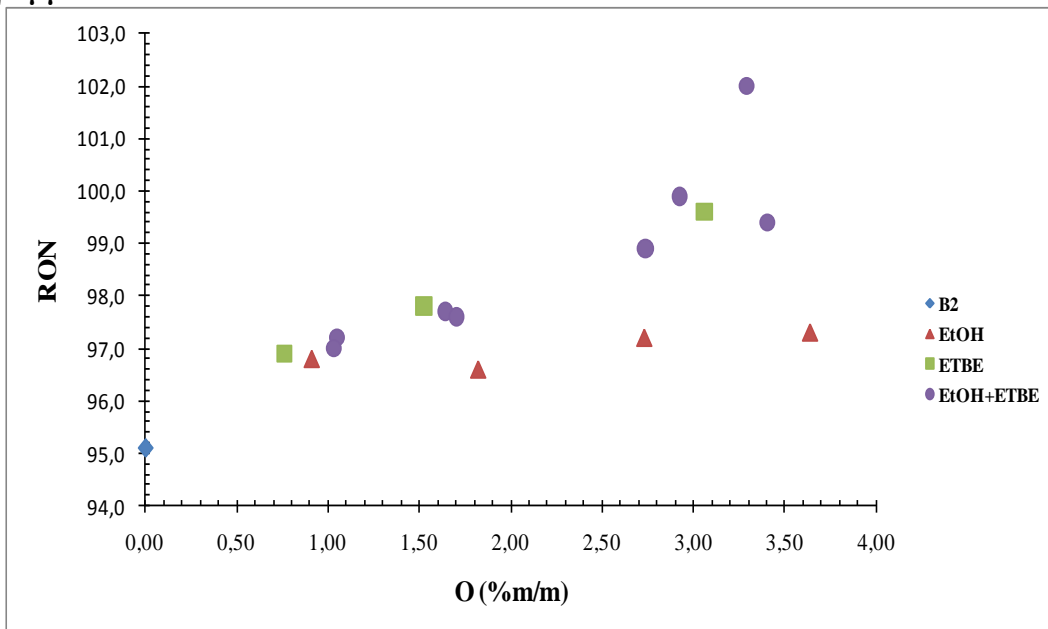
Διάγραμμα Z1



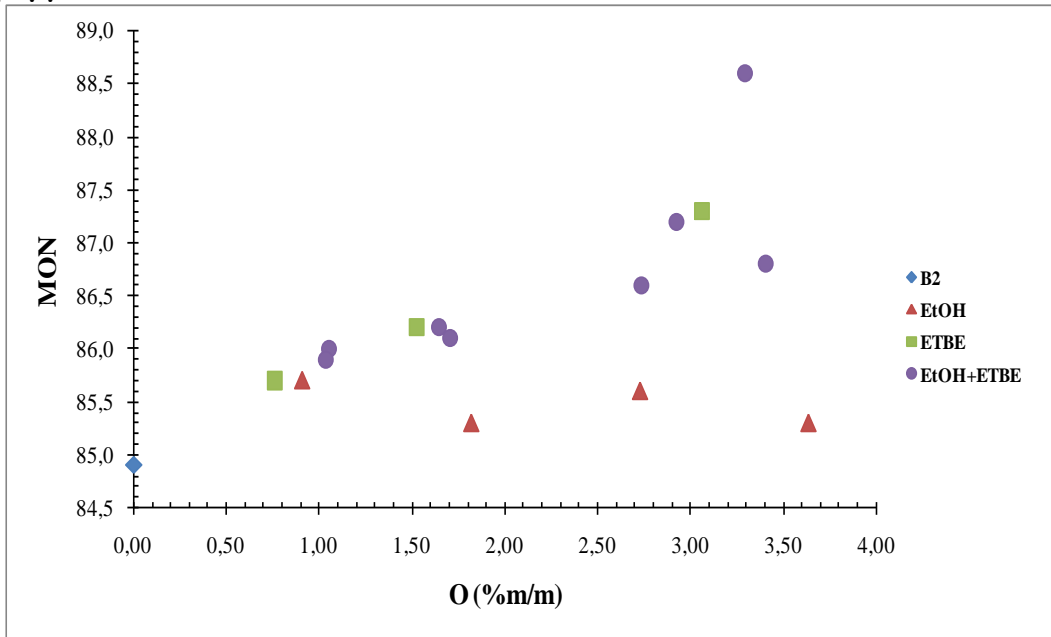
Διάγραμμα Z2



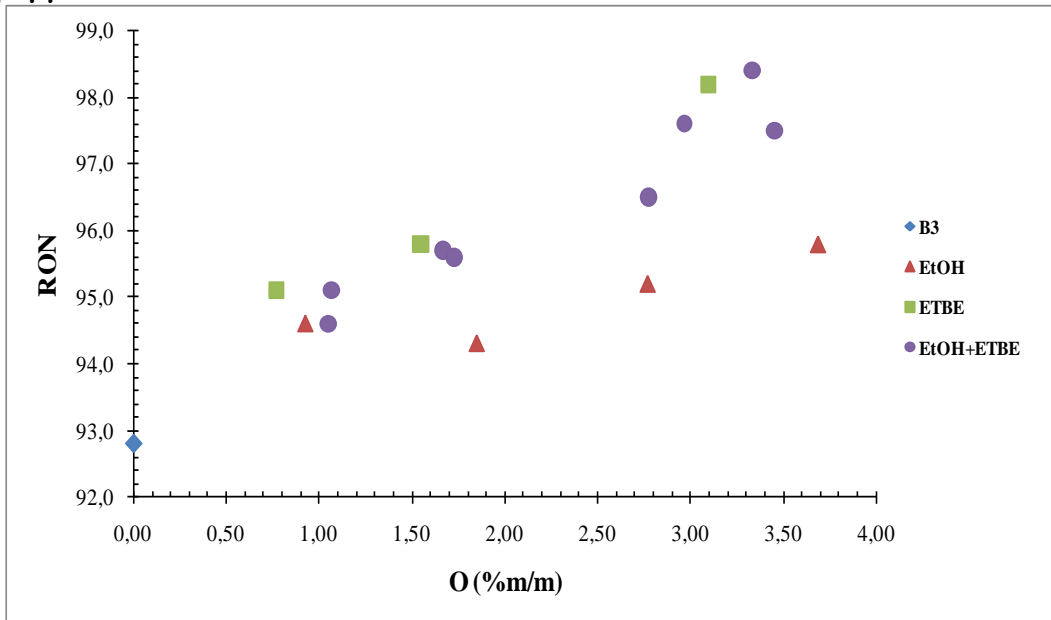
Διάγραμμα Z3



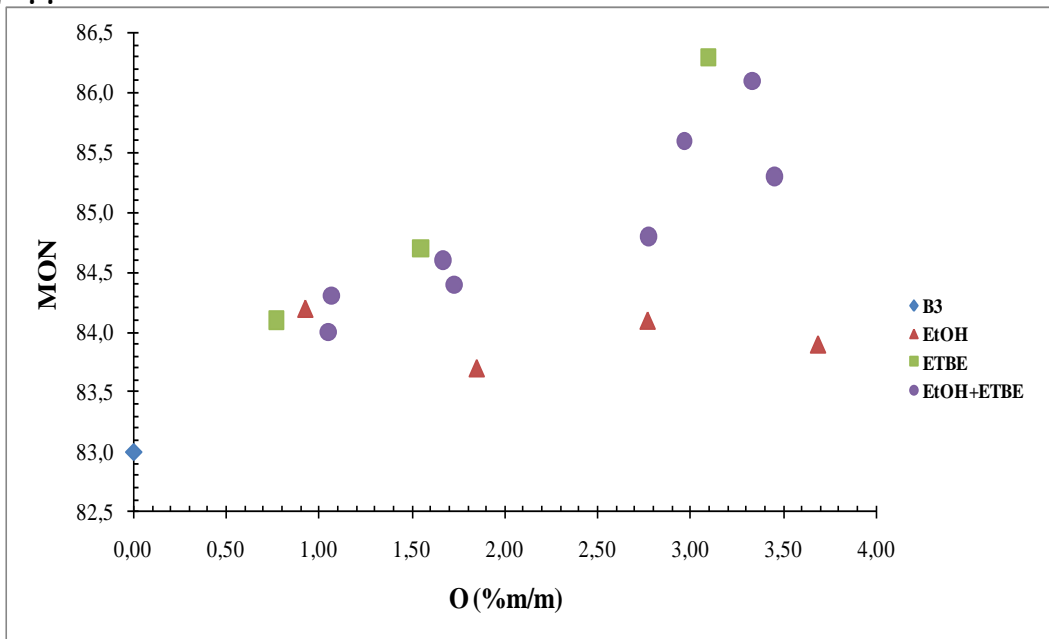
Διάγραμμα Z4



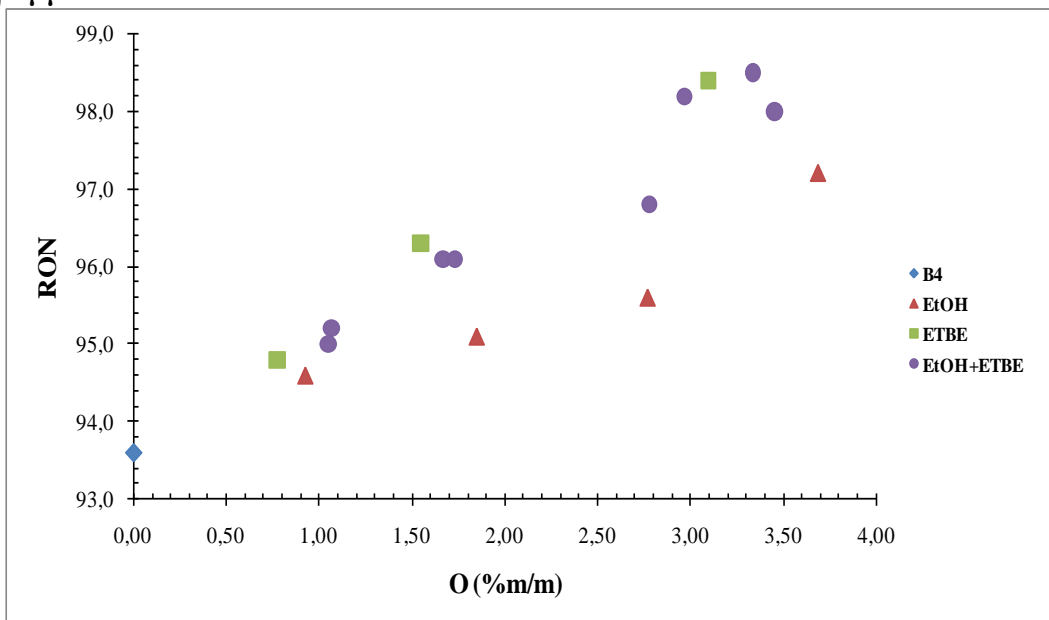
Διάγραμμα Z5



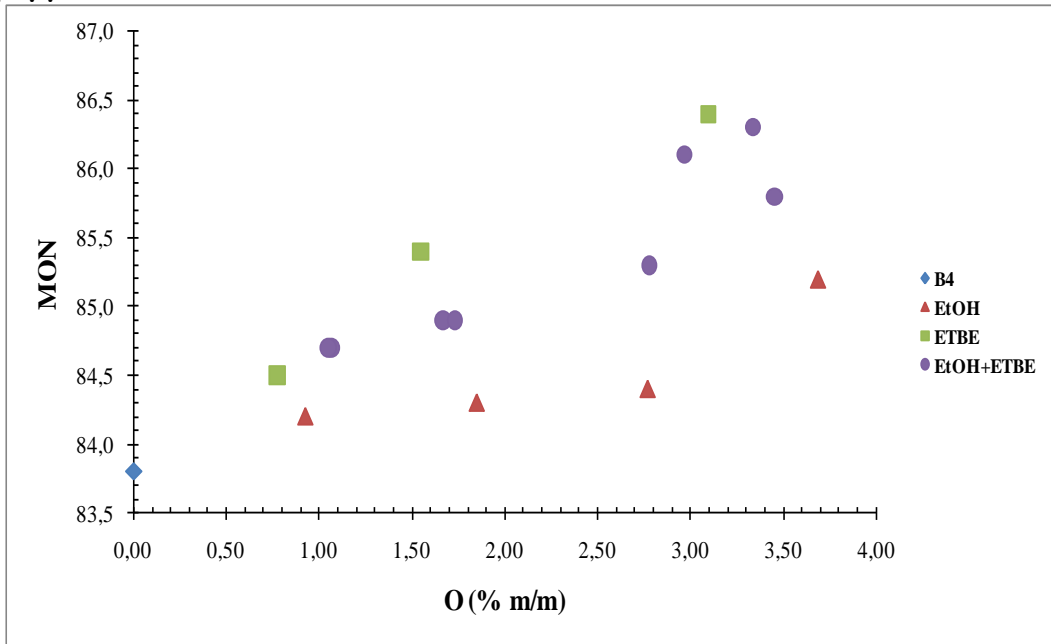
Διάγραμμα Z6



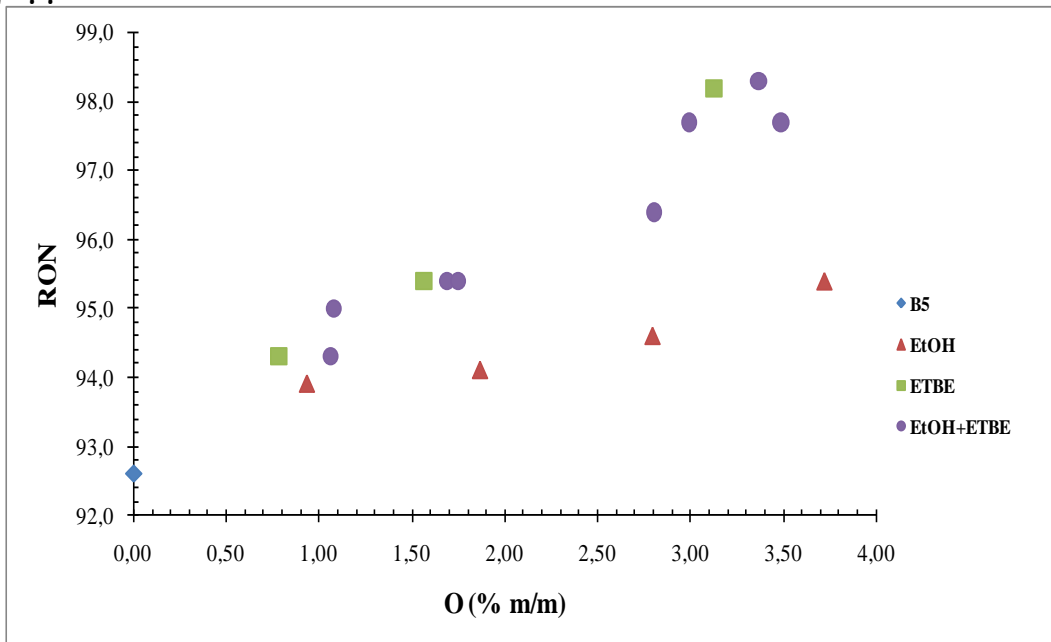
Διάγραμμα Z7



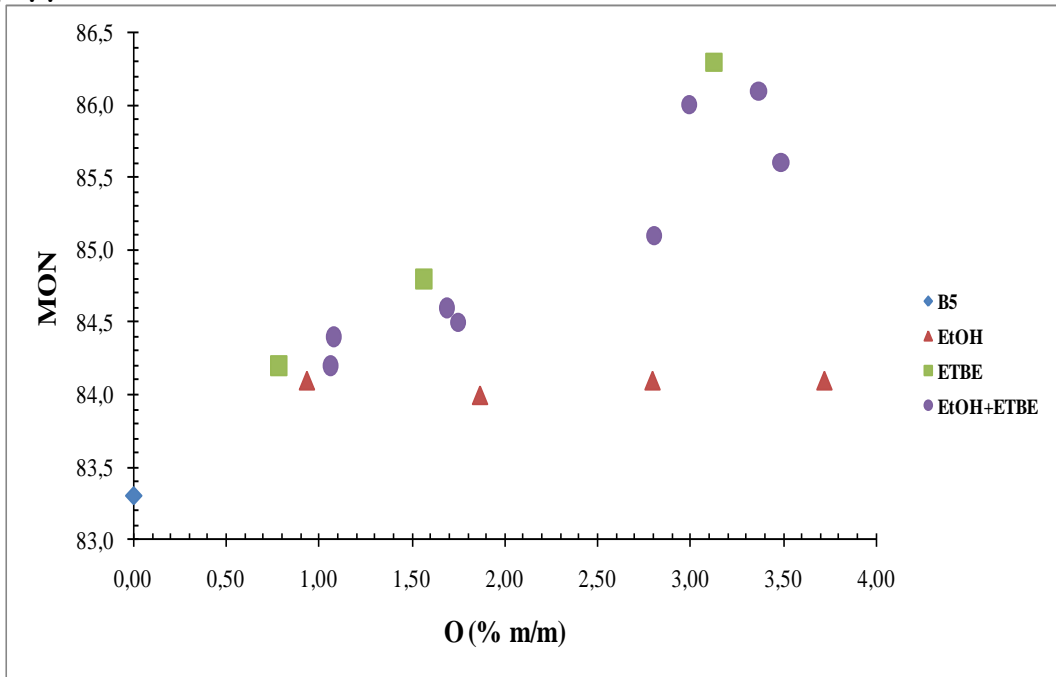
Διάγραμμα Z8



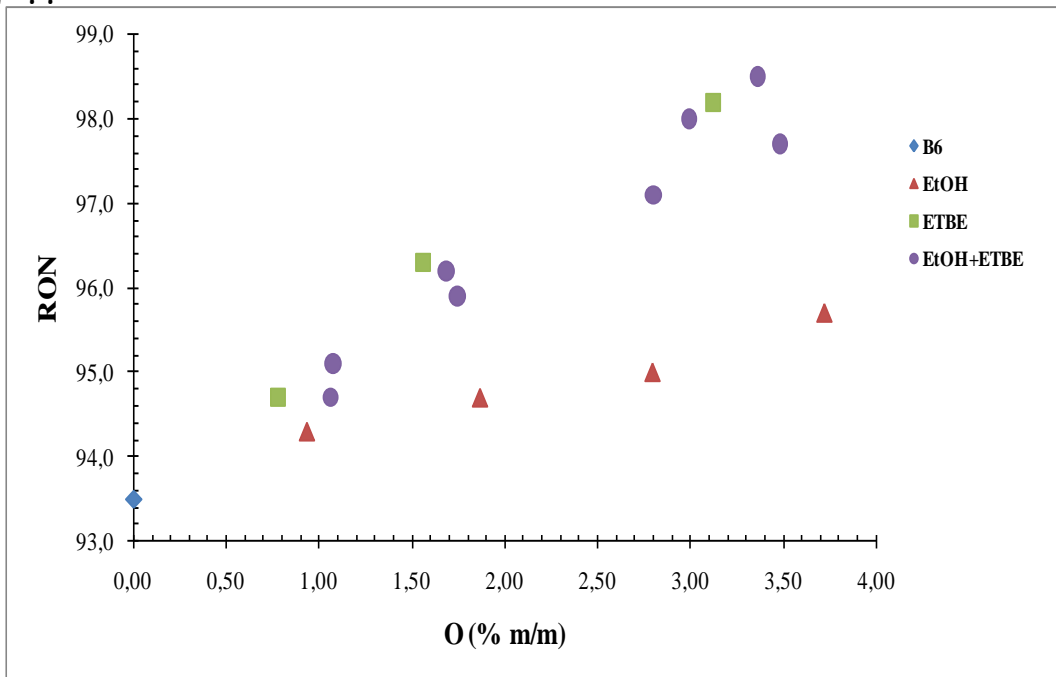
Διάγραμμα Z9



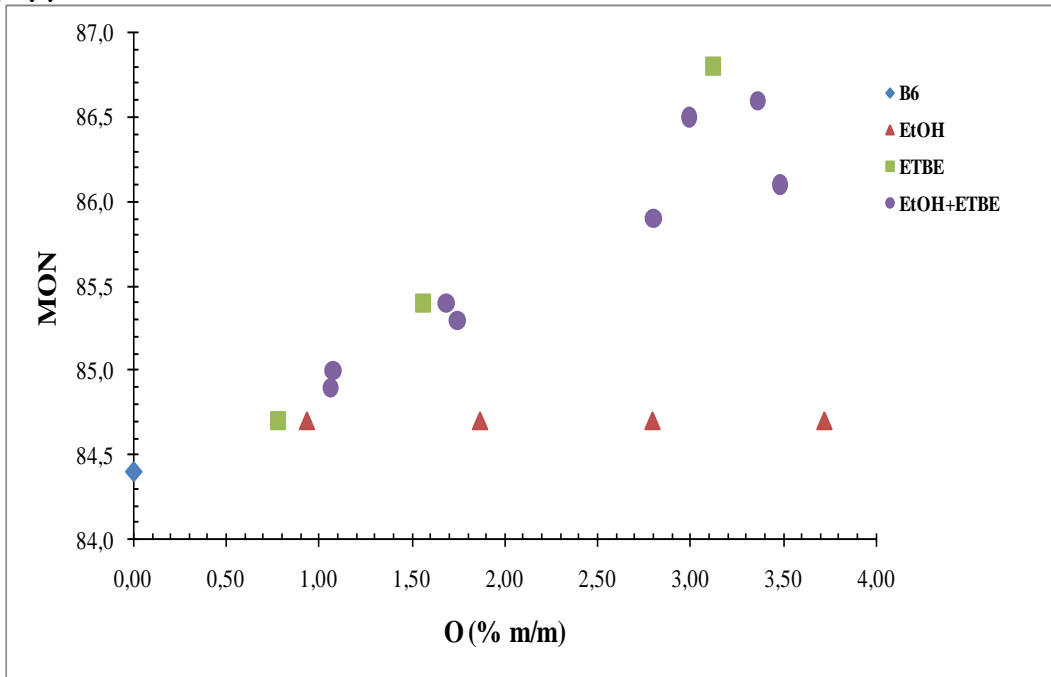
Διάγραμμα Z10



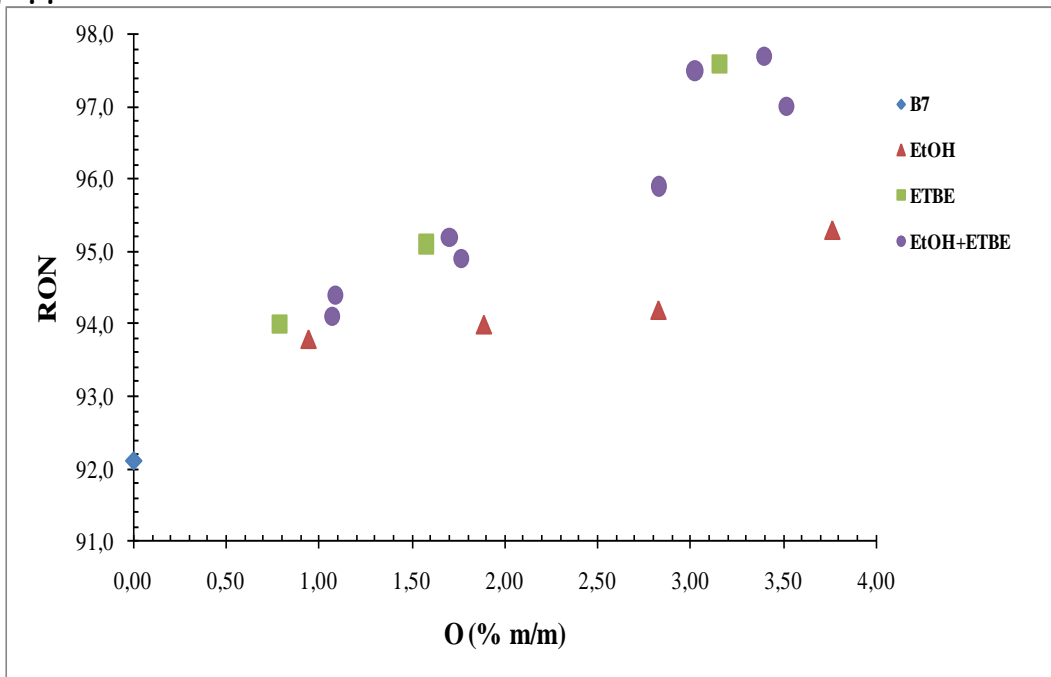
Διάγραμμα Z11



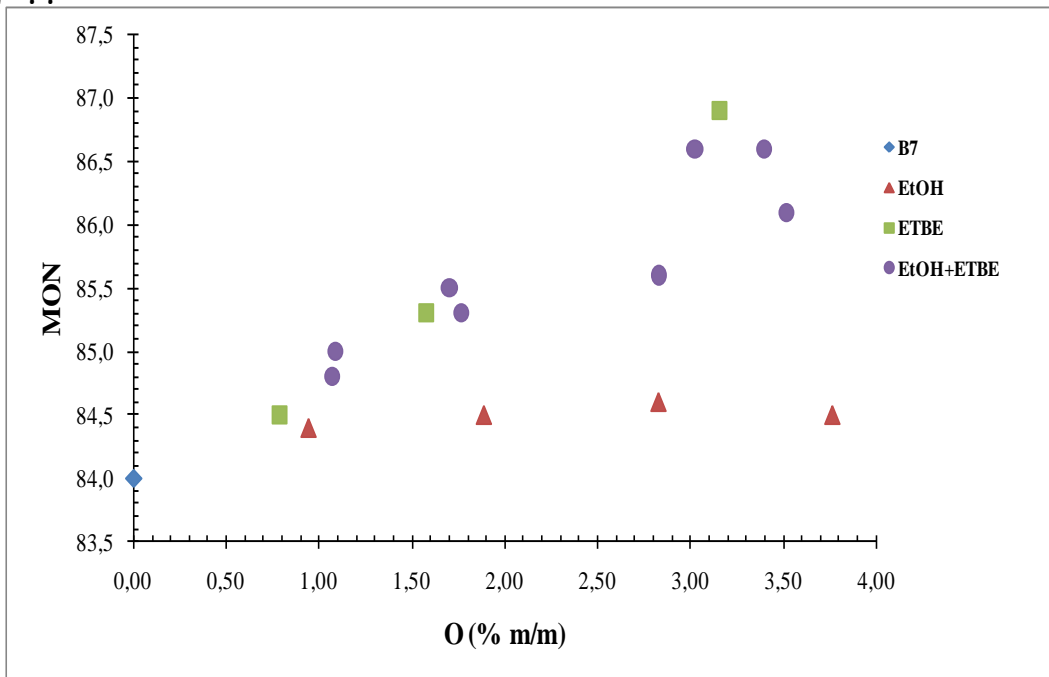
Διάγραμμα Z12



Διάγραμμα Z13

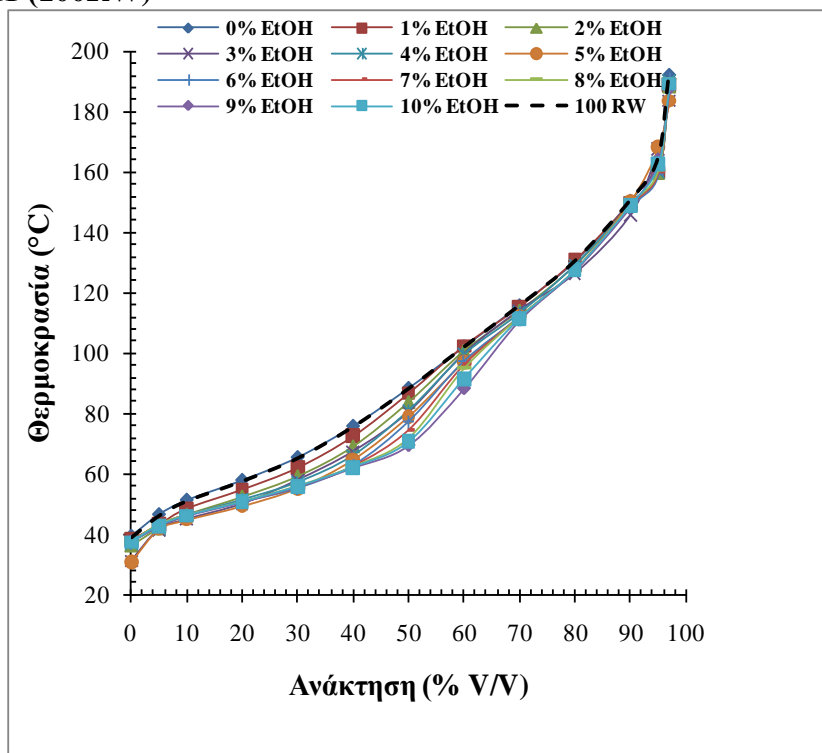


Διάγραμμα Z14

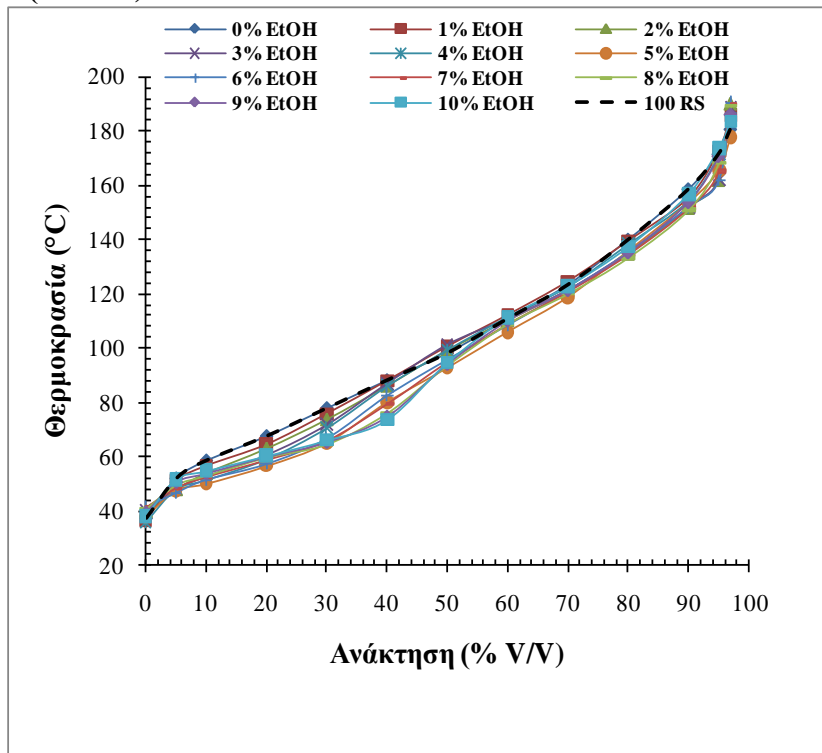


Παράρτημα Η

Αποστάξεις βενζινών 100 RW και 100 RS μετά την προσθήκη (0-10% V/V) αιθανόλης:
Διάγραμμα Η1 (100RW)

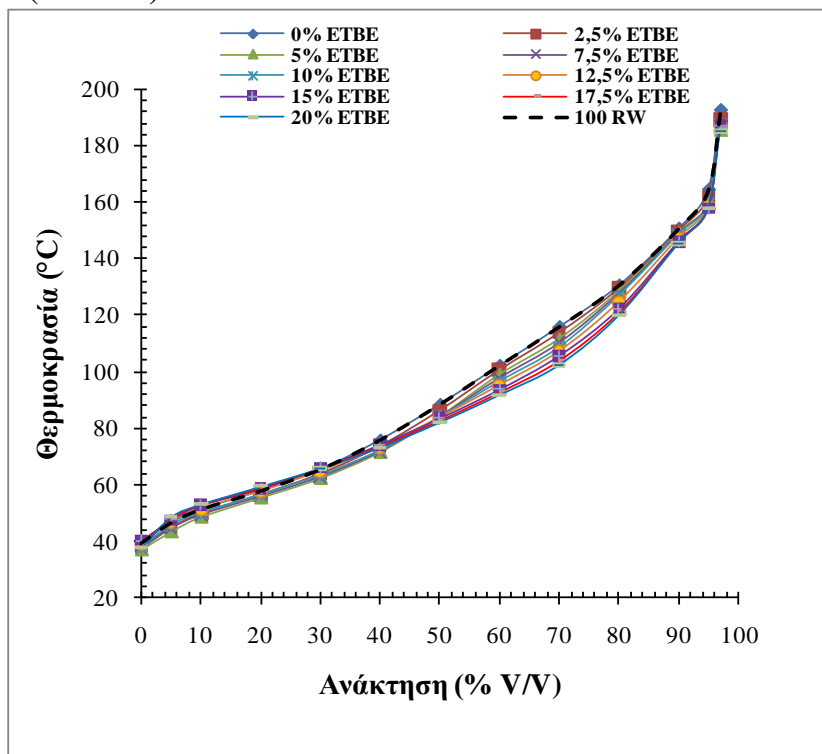


Διάγραμμα Η2 (100 RS)

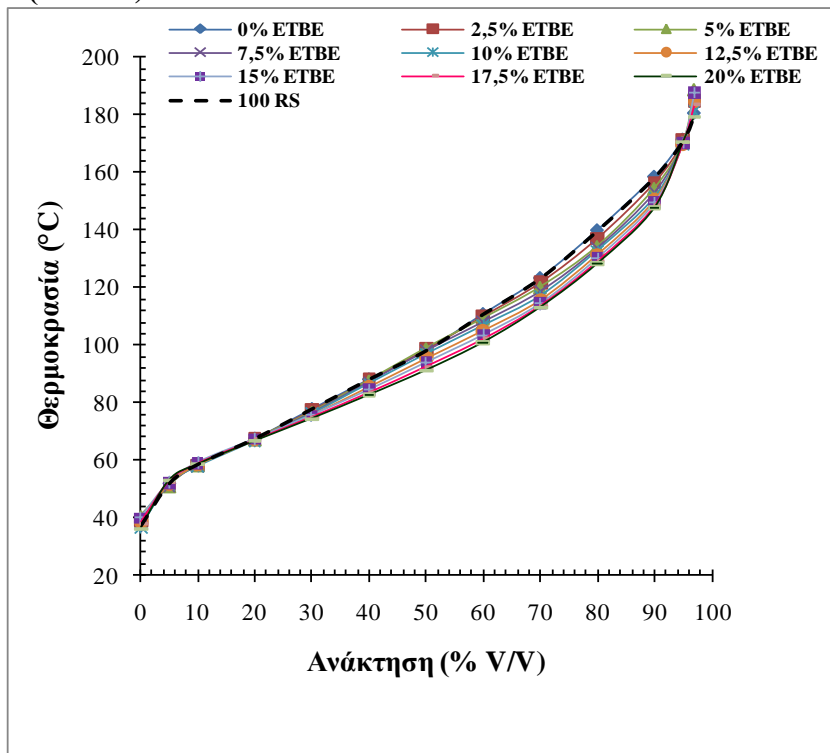


Αποστάξεις βενζινών 100 RW και 100 RS μετά την προσθήκη (0-20% V/V) ETBE:

Διάγραμμα Η3 (100 RW)

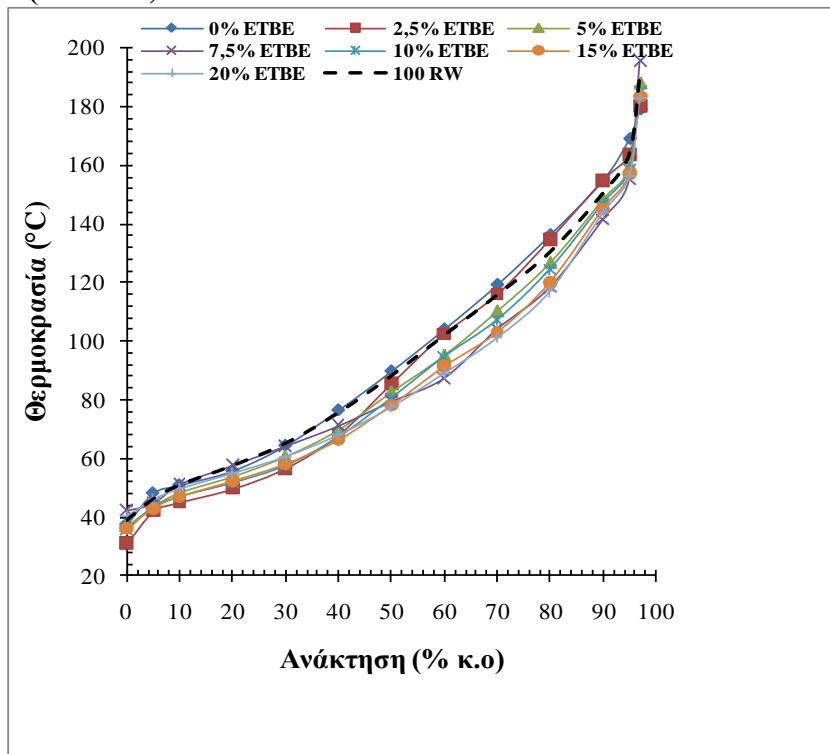


Διάγραμμα Η4 (100 RS)

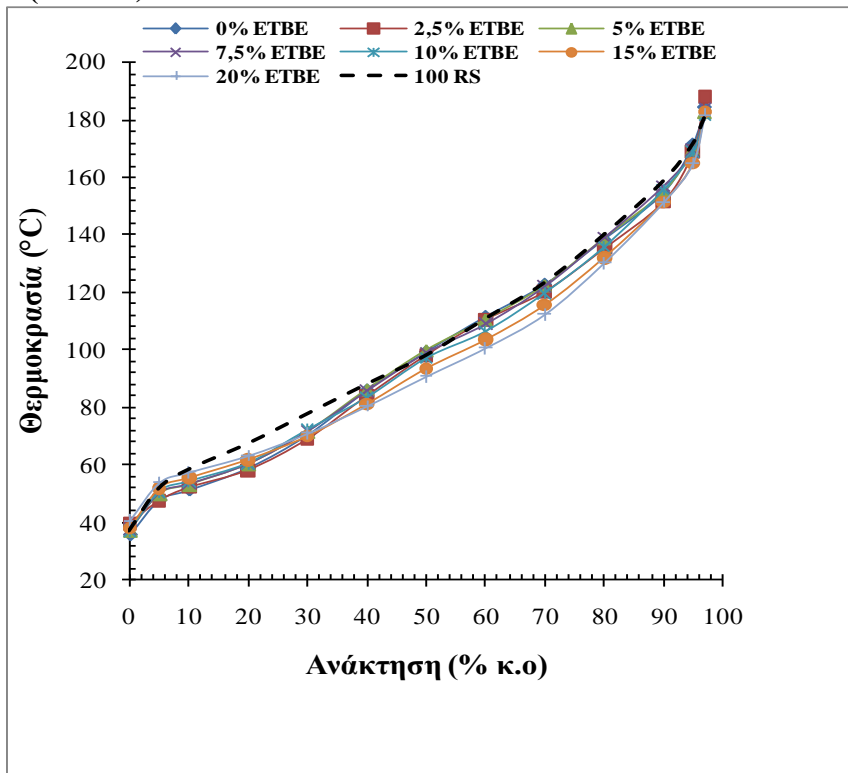


| Αποστάξεις βενζινών 100 RW και 100 RS μετά την προσθήκη 4% % V/V αιθανόλης με (0-20% V/V) ETBE:

Διάγραμμα Η5 (100 RW)

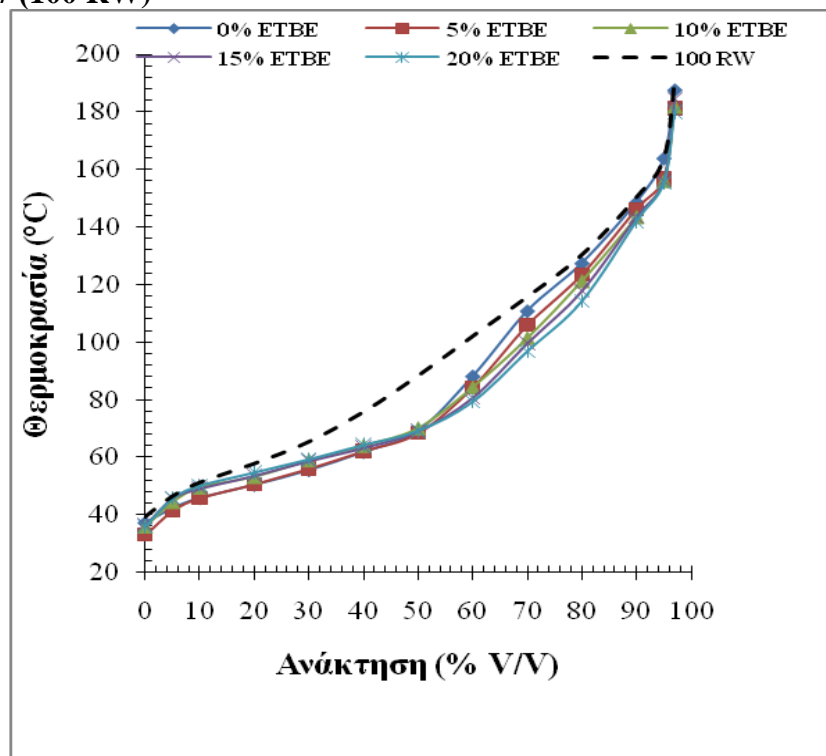


Διάγραμμα I6 (100 RS)

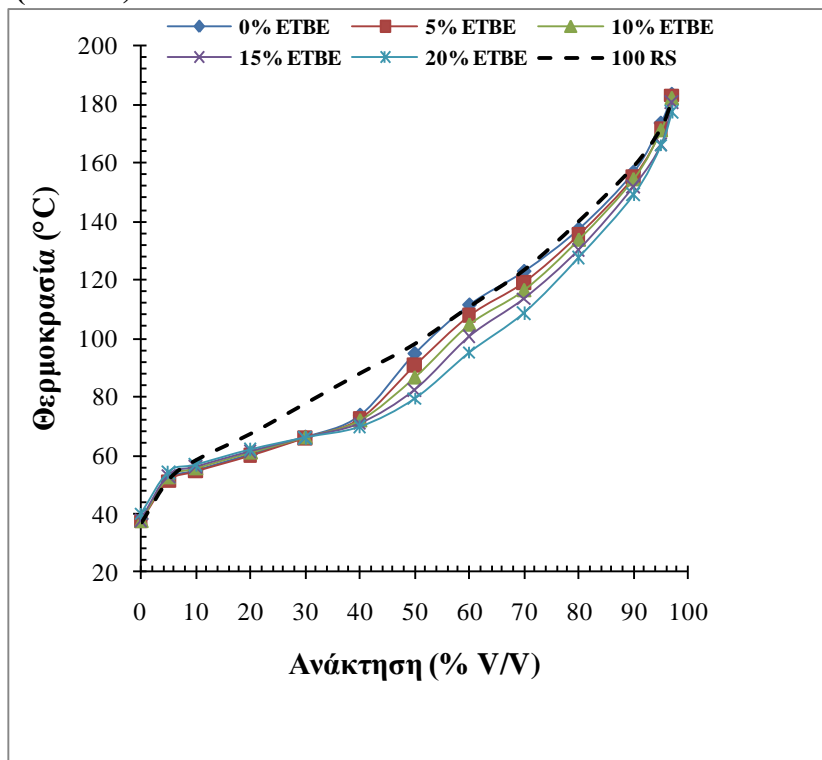


Αποστάξεις βενζινών 100 RW και 100 RS μετά την προσθήκη 10% % V/V αιθανόλης με (0-20% V/V) ETBE:

Διάγραμμα I7 (100 RW)



Διάγραμμα I8 (100 RS)



Κεφάλαιο 2 Συνθετικό Ντίζελ (Synthetic Diesel)

ΜΕΡΟΣ Α

2.1 Ορισμός

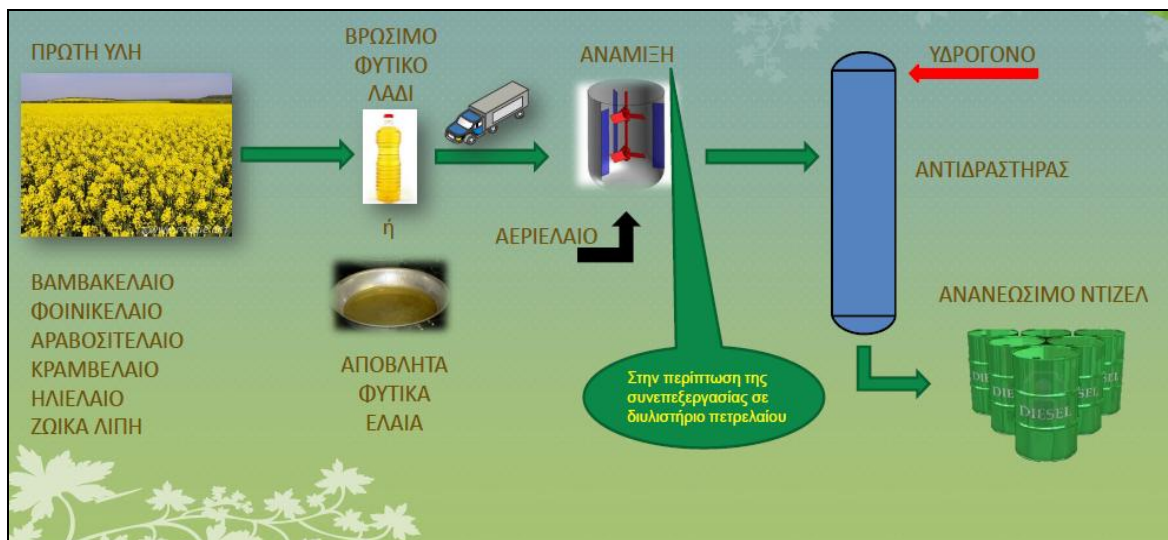
Το συνθετικό ντίζελ είναι ένα είδος ντίζελ το οποίο παράγεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και είναι ‘χημικά όμοιο’ με το πετρελαϊκό ντίζελ. Αποτελείται από μακρινές αλυσίδες υδρογονανθράκων, και μπορεί να αναμιχθεί με το πετρελαϊκό ντίζελ σε οποιαδήποτε αναλογία για χρήση ως καύσιμο μεταφορών. Η τεχνολογία του συνθετικού ντίζελ αναφέρεται συχνά ως τεχνολογία ανανεώσιμου ντίζελ. Το συνθετικό ντίζελ δεν πρέπει να συγχέεται με το “παραδοσιακό” FAME (βιοντίζελ) το οποίο είναι αρκετά διαφορετικό χημικά και παράγεται μέσω της διαδικασίας της μετεστεροποίησης σε αντίθεση με το συνθετικό ντίζελ (‘green diesel’) που παράγεται μέσω υδρογονοεπεξεργασίας σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης (LTHP). (Σ. Στούρνας, 2007), (Knothe, 2010).

2.1.1 Μέθοδοι Παραγωγής Συνθετικού Ντίζελ

Υπάρχουν δύο μέθοδοι παραγωγής συνθετικού ντίζελ. Η πρώτη μέθοδος είναι η υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων ή ζωικών λιπών. Η υδρογονοεπεξεργασία μπορεί να εφαρμοστεί στις ίδιες εγκαταστάσεις με την επεξεργασία του πετρελαϊκού ντίζελ. Η δεύτερη μέθοδος παραγωγής ‘συνθετικού’ ντίζελ περιλαμβάνει τη μερική καύση μιας πηγής βιομάζας για να παραχθεί αέριο σύνθεσης (μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο) και έπειτα τη χρήση της αντίδρασης Fischer-Tropsch για να παραχθούν σύνθετοι υδρογονάνθρακες. Αυτή η διαδικασία καλείται συνήθως διαδικασία BTL (biomass-to-liquids) (<http://www.energystocksblog.com/2009/01/19/renewable-diesel-primer/>).

Η Neste Oil ίδρυσε το 2007 στο Porvoo της Φιλανδίας το πρώτο εργοστάσιο για την εμπορική παραγωγή προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας, έχοντας απόδοση 190000 ton/yr. Δεύτερο εργοστάσιο δημιουργήθηκε στην ίδια περιοχή το 2009, έχοντας την ίδια δυναμικότητα (190000 ton/yr). Η εταιρεία επεκτάθηκε το 2010 στη Σιγκαπούρη και το 2011 στο Rotterdam της Ολλανδίας, με απόδοση 800000 ton/yr. Στις ΗΠΑ η εταιρεία Dynamic Fuels ίδρυσε το 2010 εργοστάσιο στο Geismar της Louisiana συνολικής παραγωγής 220000 ton/yr. Η εταιρεία Valero στη Louisiana των ΗΠΑ έχει ετήσια παραγωγή 625000 ton/yr παραφινικού ανανεώσιμου καυσίμου από ξεχωριστές εγκαταστάσεις υδρογονοεπεξεργασίας. Επίσης η εταιρεία Amyris έχει παραγωγή 90000 ton/yr σε παραφινικό καύσιμο, χρησιμοποιώντας τις εγκαταστάσεις βιοτεχνολογίας (από σάκχαρα σε υδρογονάνθρακες) παράγοντας παραφινικό καύσιμο. Περαιτέρω, οι εταιρείες Galp και Petrobras έχουν ανακοινώσει συνεργασία για παραγωγή 250000 ton/yr παραφινικού καυσίμου. Το σχέδιο περιλαμβάνει την παραγωγή φοινικέλαιου στη Βραζιλία (300000 ton/yr) και την επεξεργασία του ελαίου να γίνεται στις εγκαταστάσεις της Petrobras. Η από κοινού επεξεργασία (co-processing) πετρελαϊκού gasoil και ζωικού λίπους (crude) εφαρμόζεται στο διυλιστήριο της Conoco Phillips στο Cork της Ιρλανδίας, στις εγκαταστάσεις της BP στο Bulwer στην Αυστραλία και επίσης στην Σουηδία (Global Biofuels Center) στο Preem. Το τελικό καύσιμο περιέχει 20% υδρογονοεπεξεργασμένα ζωικά λίπη και πωλείται κάτω από την ονομασία ‘Evolution Diesel’. Η δυναμικότητα του προϊόντος ανέρχεται στους 90000 ton/yr. (Aatola H., 2008) Η διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας έχει ως πρώτη ύλη ‘καθαρό’ βιο-έλαιο και το υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν είναι συγκρίσιμο ως προς την ποιότητά του με το ντίζελ κίνησης, έχοντας βέλτιστες τιμές για τις ψυχρές ιδιότητες ροής. (Aatola H, 2008), (<http://www.uop.com/hydroprocessing-ecofining/>)

Στην Εικόνα 2.1 απεικονίζεται μια διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής συνθετικού ντίζελ.



Εικόνα 2.1: Διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής συνθετικού πετρελαίου

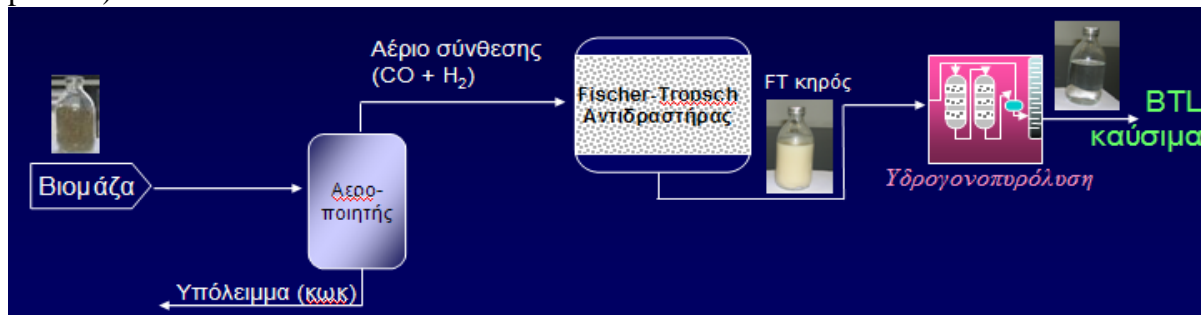
Η υδρογονοεπεξεργασία είναι η διαδικασία της αντίδρασης ενός τροφικού υπολείμματος με υδρογόνο κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης έτσι ώστε να αλλάξει η χημική δομή του τροφικού υπολείμματος. Με την τεχνολογία αυτή, τα λιπίδια των τροφικών υπολειμμάτων μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες της περιοχής των μέσων κλασμάτων του πετρελαίου, με ιδιότητες παραπλήσιες αυτών του πετρελαϊκού ντήζελ. Ως παραπροϊόν της διεργασίας παράγεται προπάνιο.

Η υδρογονοεπεξεργασία είναι μια διαδικασία απαραίτητη για όλα τα διυλιστήρια που παράγουν καύσιμα μεταφορών. Η υδρογονοεπεξεργασία χρησιμοποιείται αρχικά για να αφαιρέσει ετεροάτομα και μέταλλα. Οι αυστηρές προδιαγραφές για τα καύσιμα (π.χ., περιεκτικότητα θείου σε ντήζελ και βενζίνη), η επεξεργασία αργού πετρελαίου χαμηλής ποιότητας και υψηλής περιεκτικότητας σε θείο, η ανάγκη για μείωση των εκπομπών από τα διυλιστήρια (π.χ., μείωση οξειδίων θείου και αζώτου) και η αυξημένη κατανάλωση βενζίνης και ντήζελ είναι παράγοντες που μεταφράζονται σε υψηλότερη ζήτηση για υδρογονοεπεξεργασία (<http://www.hydrocarbonpublishing.com/ReportP/ht.php>), (Šimáček P., 2009), (Helwani Z., 2009), (Lapuerta M, 2011)).

Εκτός από την υδρογονοεπεξεργασία, η δεύτερη μέθοδος παραγωγής ‘συνθετικού’ ντήζελ περιλαμβάνει την καύση ενός οργανικού υλικού (π.χ. άνθρακα, βιομάζα), αποδίδοντας διοξείδιο του άνθρακα και νερό (πλήρης καύση), ή μερικώς σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Η μερική οξείδωση (POX), ή αντίδραση αεριοποίησης, πραγματοποιείται περιορίζοντας την ποσότητα οξυγόνου κατά τη διάρκεια της καύσης. Το προκύπτον μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου καλείται αέριο σύνθεσης (Syngas) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πολλών οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των καυσίμων μεταφορών (<http://www.energystocksblog.com/2009/01/19/renewable-diesel-primer/>). Το Syngas μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεγάλων αλυσίδων υδρογονανθράκων μέσω της αντίδρασης Fischer-Tropsch (FT). Η αντίδραση FT, που επινοήθηκε από τους γερμανούς χημικούς Franz Fischer και Hans Tropsch την δεκαετία του '20, χρησιμοποιήθηκε από τη Γερμανία κατά τη διάρκεια του Δεύτερου Παγκόσμιου Πολέμου, για να παραχθούν συνθετικά καύσιμα για πολεμικές εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια έχει επανέλθει στο προσκήνιο λόγω της δυνατότητας να μετατρέπει το φυσικό αέριο, τον άνθρακα, ή τη βιομάζα σε υγρά καύσιμα μεταφορών. Οι διεργασίες αυτές αναφέρονται αντίστοιχα ως μετατροπή αερίου σε υγρό (Gas to Liquid GTL), άνθρακα σε υγρό (Coal to Liquid CTL), και βιομάζα σε υγρό (Biomass to Liquid

BTL), και τα προκύπτοντα καύσιμα χαρακτηρίζονται ως ‘συνθετικά καύσιμα’ (<http://www.energystocksblog.com/2009/01/19/renewable-diesel-primer/>). (Εικόνα 2.2)

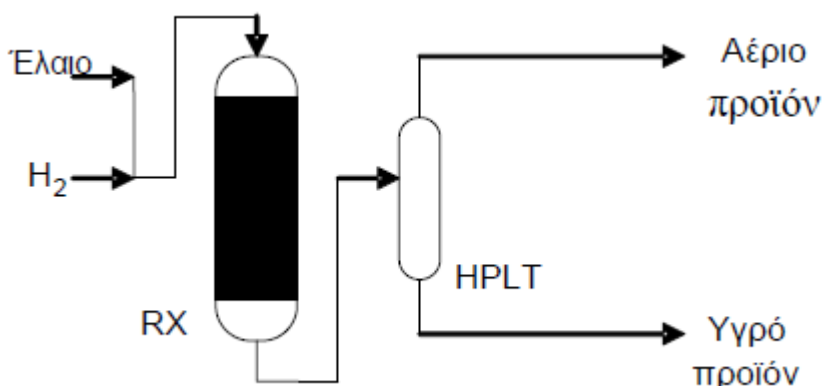
Το καύσιμο που παράγεται μέσω της τεχνολογίας BTL έχει ένα ουσιώδες πλεονέκτημα σε σχέση με τις τεχνολογίες παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME). Οι πρώτες ύλες της διεργασίας της υδρογονοεπεξεργασίας και της παραγωγής FAME περιορίζονται κυρίως στα λιπίδια και σε τροφικά υπολείμματα, ώστε να ικανοποιούν πλήρως την Ευρωπαϊκή Προδιαγραφή EN14214, αποτελώντας όμως μικρό κομμάτι της παγκόσμια διαθέσιμης βιομάζας. Το BTL είναι η μόνη τεχνολογία παραγωγής ‘ανανεώσιμου’ πετρελαίου με τη δυνατότητα μετατροπής ενός ευρέος φάσματος υπολειμματικής βιομάζας (<http://www.energystocksblog.com/2009/01/19/renewable-diesel-primer/>).



Εικόνα 2.2: Παραγωγή υγρού οργανικού προϊόντος από αέριο σύνθεσης (Syngas)

2.2 Υδρογονοεπεξεργασία Φυτικών Ελαίων

Η προοπτική χρήσης φυτικών ελαίων ως ένα εναλλακτικό καύσιμο ντήζελ περιορίζεται από το μεγάλο ιξώδες τους. Έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές διαδικασίες για τη μείωση του ιξώδους, όπως η αραίωση φυτικών ελαίων με καύσιμο ντήζελ, η πυρόλυση, η μετεστεροποίηση, η γαλακτωματοποίηση. Τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία της υδρογονοεπεξεργασίας έχει χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή φρέσκων φυτικών ελαίων αλλά και αποβλήτων όπως χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Used Cooking Oils) σε καύσιμα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3 τα δύο κύρια προϊόντα που παράγονται είναι ένα υγρό προϊόν (το οποίο στην συνέχεια θα υποστεί κλασματική απόσταξη) και ένα αέριο προϊόν, το οποίο περιέχει κυρίως H_2 και CO_2 , CO , καθώς και μικρές ποσότητες προπανίου, μεθανίου, αιθανίου.



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της υδρογονοεπεξεργασίας

Κάτω από υψηλές πιέσεις υδρογόνου, τουλάχιστον 3 MPa και θερμοκρασίες από 300–360 °C, τα φυτικά έλαια μετατρέπονται σε παραφίνες δίνοντας ως παραπροϊόντα νερό, προπάνιο και αέρια CO_x . Ενδιάμεσα προϊόντα όπως τα μονογλυκερίδια, τα διγλυκερίδια, οι κετόνες και οι αλδεύδες σχηματίστηκαν στο αρχικό στάδιο και στην συνέχεια

υδρογονώθηκαν ή διασπάστηκαν (Guzman A., 2010). Οι καταλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται για την υδρογονοεπεξεργασία είναι NiMo, CoMo, NiW/γ-Al₂O₃ (Šimáček P., 2009), (Sebos I., 2009).

Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι περίπλοκος και αποτελείται από μια σειρά διαδοχικών βημάτων, εκ των οποίων το γρηγορότερο είναι η μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε λιπαρά οξέα. Οι τρεις βασικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την υδρογονοεπεξεργασία και οδηγούν στην αφαίρεση του οξυγόνου (deoxygenation) και στη μετατροπή σε αλκάνια είναι: (Bezergianni S. D., 2010) (Mikulec J., 2010), (Huber G. W., 2007)

- Η υδρογονοαποοξυγόνωση (HDO), η οποία έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ατόμων οξυγόνου από τις καρβοξυλικές ομάδες, παράγοντας νερό.
- Η υδρογονοαποκαρβοξυλίωση (HDC- dCO₂), η οποία οδηγεί στην εξάλειψη των καρβοξυλικών ομάδων παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα.
- Η υδρογονοαποκαρβονυλίωση (HDC- dCO) η οποία οδηγεί στην εξάλειψη των καρβοξυλικών ομάδων παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα.

Κατά την υδρογονοεπεξεργασία, τα τριγλυκερίδια υφίστανται τις παρακάτω αντιδράσεις:

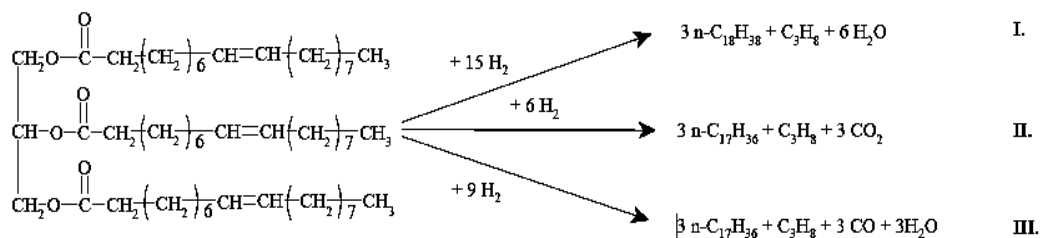
- Κορεσμός διπλών δεσμών (υδρογόνωση)
- Αφαίρεση ετεροατόμων

Η αφαίρεση των ετεροατόμων περιλαμβάνει την απομάκρυνση του οξυγόνου και την μείωση της περιεκτικότητας σε θείο και άζωτο. Η απομάκρυνση του οξυγόνου γίνεται με δύο διαδικασίες: την υδρογονοαποοξυγόνωση και την υδρογονοαποκαρβοξυλίωση.

Η Εικόνα 2.4 απεικονίζει τον κορεσμό των διπλών δεσμών και τις τρεις πιθανές αντιδράσεις αφαίρεσης του οξυγόνου από ένα τριγλυκερίδιο.

- Η υδρογονοαποοξυγόνωση (HDO), όπως φαίνεται στην αντίδραση I. Ένα μόριο τριγλυκεριδίου μετατρέπεται σε 3 αλυσίδες (ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με την αλυσίδα του λιπαρού οξέος), παραφινικών μορίων, 1 προπάνιο και 6 H₂O.
- Η υδρογονοαποκαρβοξυλίωση (HDC - dCO₂), επίσης λαμβάνει χώρα κατά την αντίδραση II, όπου το οξυγόνο σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα.
- Η υδρογονοαποκαρβονυλίωση (HDC - dCO), όπου το οξυγόνο σχηματίζει μονοξείδιο του άνθρακα (αντίδραση III).

Στην περίπτωση των αντιδράσεων II και III ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στην σχηματιζόμενη ανθρακική αλυσίδα των παραφινικών μορίων είναι κατά έναν άνθρακα λιγότερο από τον αριθμό των ανθράκων που υπήρχαν στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος (Toth C., 2009).



Εικόνα 2.4: Αντιδράσεις αφαίρεσης του οξυγόνου των τριγλυκεριδίων μέσω υδρογονοεπεξεργασίας

Επίσης πραγματοποιούνται οι ακόλουθες παράπλευρες αντιδράσεις που καταναλώνουν υδρογόνο μειώνοντας την μερική του πίεση:

- CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂ (Water Gas Shift - WGS)

- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (Methanation - Μεθανίωση)

Η εικόνα 2.4 δείχνει τις διαφορές των αντιδράσεων, οι οποίες είναι:

- Η αντίδραση HDO απαιτεί περισσότερο υδρογόνο από τις υπόλοιπες αντιδράσεις. Κατά την υδρογονοαποκαρβοξυλίωση και υδρογονοκαρβονυλίωση ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στη σχηματιζόμενη αλυσίδα είναι μικρότερος από αυτόν της αλυσίδας του λιπαρού οξέος. Αυτό συνεπάγεται μικρότερη απόδοση και υψηλότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Στην αντίδραση υδρογονοαποξυγόνωσης ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στη σχηματιζόμενη αλυσίδα είναι ίσος με εκείνον της αλυσίδας του λιπαρού οξέος. Οι παραπάνω μηχανισμοί (υδρογονοαποκαρβοξυλίωση, υδρογονοαποκαρβονυλίωση) αυξάνουν την παραγωγή αερίων μειώνοντας την μερική πίεση του υδρογόνου, κάτι που περιορίζει την παραγωγή παραφινών όσου ή κατά ένα μικρότερο αριθμού ατόμων άνθρακα σε σχέση με το λιπαρό οξύ. ((Lapuerta M, 2011)), (Sankaranarayanan T.M., 2011), (Veriansyah B., 2012)

- Κατά την αντίδραση HDO, πέρα από το κύριο προϊόν, σχηματίζεται και νερό το οποίο μπορεί εύκολα να διαχωριστεί με διαχωρισμό φάσεων και δεν προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα, βλάπτει όμως τον καταλύτη (Sankaranarayanan T.M., 2011)

Η διάρκεια κάθε αντίδρασης εξαρτάται από τον καταλύτη και τις συνθήκες της διεργασίας. Η αλυσίδα των τριών ανθράκων (μόριο τριγλυκεριδίου) στη διαδικασία παραγωγής 'green diesel' απελευθερώνει προπάνιο, το οποίο μπορεί να ανακτηθεί εύκολα και μπορεί να είναι ένα πολύτιμο ανανεώσιμο προϊόν LPG. Το οξυγόνο στην πρώτη ύλη απομακρύνεται είτε ως μονοξείδιο του άνθρακα είτε ως διοξείδιο του άνθρακα είτε ως νερό. Επιπλέον, πραγματοποιείται κορεσμός των ολεφινών και έτσι παράγεται ένα σταθερό, παραφινικό προϊόν.

Η επίδραση της υδρογονοεπεξεργασίας στα φυτικά έλαια έχει να κάνει με την απομάκρυνση του οξυγόνου. Στα τριγλυκερίδια (ή τρι-εστέρες της γλυκερόλης) το οξυγόνο είναι ο σύνδεσμος μεταξύ των λιπαρών οξέων και της γλυκερίνης. Επομένως η απομάκρυνση του οξυγόνου κατά την υδρογονοεπεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία παραφινών μεγάλης αλυσίδας στο εύρος βρασμού του ντήζελ. Η ποιότητα ανάφλεξης (αριθμός κετανίου) είναι σημαντικά υψηλότερη από ότι απαιτείται με βάση το πρότυπο EN 590 και εφάμιλλη με το καύσιμο που προέρχεται από τη διεργασία Fisher – Tropsh (Naik S.N., 2010,14).

Τα υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια (HVO) είναι μίγματα παραφινικών υδρογονανθράκων και δεν περιέχουν θείο και αρωματικά. Οι ψυχρές ιδιότητες των HVO μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να ικανοποιούν τους κανονισμούς, ρυθμίζοντας την δριμύτητα της διαδικασίας ή προσθέτοντας καταλυτικές διεργασίες. Ο αριθμός κετανίου των HVO είναι πολύ υψηλός, (Mikkonen S., 2008) και άλλες ιδιότητες είναι παρόμοιες με εκείνες των gas –to– liquid (GTL) και biomass-to-liquid (BTL) καυσίμων ντήζελ που παράγονται από της διεργασία Fischer – Tropsh.

2.2.1 Εξέταση Συνθηκών Υδρογονοεπεξεργασίας – Επίδραση στις Αντιδράσεις Αποξυγόνωσης (DHO, dCO₂, dCO)

Στην εργασία των Jozef Mikulec et.al. εξετάστηκε η επίδραση των παραμέτρων της διεργασίας στη μετατροπή του κραμβέλαιου και στο είδος των προϊόντων που παράχθηκαν. Η αύξηση της θερμοκρασίας με σταθερή πίεση υδρογόνου, οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης των παραφινών με μειωμένο κατά ένα άτομο άνθρακα, σε σχέση με την πρώτη ύλη, κάτι που έδειξε την κυριαρχία του μηχανισμού της αποκαρβοξυλίωσης. Επίσης διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση των μόνο-αρωματικών και ολεφινών. Η αύξηση της πίεσης του υδρογόνου σε σταθερή θερμοκρασία, οδήγησε στην κυριαρχία της υδρογονοαποξυγόνωσης, κάτι που περιορίζει αισθητά τον σχηματισμό ολεφινών και δεν αγγίζει σημαντικά τον σχηματισμό αρωματικών. Ακόμη η μείωση της

ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (LHSV) οδηγεί σε καλή μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεσαία αποστάγματα, αφού αυξήθηκε ο χρόνος παραμονής στη μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας, π.χ. η υδρογονοαποοξυγόνωση απαιτεί περισσότερο χρόνο συγκριτικά με την αποκαρβοξυλίωση, για αυτό ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής καθορίζει τα τελικά προϊόντα της υδρογονοεπεξεργασίας. Τονίστηκε ακόμη ότι η αύξηση του αέριου κλάσματος: CO₂, CO, CH₄, προπάνιο, αιθάνιο, προπυλένιο, αποτελεί περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας, μειώνοντας την μερική πίεση του υδρογόνου, επηρεάζοντας την μετατροπή. (Mikulec J., 2010).

Οι συνθήκες της διεργασίας καθορίζουν τον τύπο των προϊόντων, σύμφωνα με την εργασία των George W. Huber et.al., που αξιολογούν την αντίδραση που επικρατεί κάθε φορά από το λόγο των παραφινών n-C17/n-C18 που σχηματίζονται. Η θερμοκρασία των 350 °C οδήγησε σε πλήρη μετατροπή των τριγλυκεριδίων του ηλιέλαιου σε αλκάνια. Η μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε αλκάνια στα μίγματα με gasoil απόσταξης υπό κενό (Heavy Vacuum Gasoil-HVGO) αυξήθηκε κατά ~10% (συγκριτικά με την καθαρή κατάσταση του ελαίου) λόγω της αραίωσης του ποσοστού των ελεύθερων λιπαρών οξέων, επιτρέποντας την αύξηση της ταχύτητας ροής στον αντιδραστήρα. Η κυριαρχία των μηχανισμών αποκαρβοξυλίωσης και αποκαρβονυλίωσης αυξήθηκε μετά την αύξηση της θερμοκρασίας και την συγκέντρωση του ηλιέλαιου στα μίγματα με HVGO, παρόλα αυτά στη βιβλιογραφία δεν διαχωρίζονται οι ρυθμοί αποκαρβοξυλίωσης και αποκαρβονυλίωσης, αλλά αντιμετωπίζονται σαν ένας μηχανισμός, αποδίδοντας n-C17 παραφίνες και απλώς διαχωρίζονται από την υδρογονοαποοξυγόνωση, που αποδίδει n-C18 παραφίνες. (Huber G. W., 2007), (Z. Helwani, 2009)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία αποτελεί μια από τις βασικότερες διεργασίες των διυλιστηρίων καθώς οδηγεί στην απομάκρυνση ετεροατόμων (S, N, O), στον κορεσμό των ολεφινών και των αρωματικών δεσμών, καθώς και στη διάσπαση βαριών μορίων σε ελαφρύτερα. Στα παραπροϊόντα της διεργασίας συγκαταλέγονται CO₂, H₂O που επηρεάζουν την διεργασία. Η ομάδα της Σ. Μπεζεργιάννη εξέτασε την επίδραση των παραπροϊόντων του CO₂, H₂O στην καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία gasoil προκειμένου να αξιολογηθεί η συν-επεξεργασία βαρέος gasoil (Heavy Gasoil) με χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (αποξυγόνωση υγρής βιομάζας). Έτσι έγινε από τους ερευνητές τεχνητή προσθήκη CO₂, H₂O. Το CO₂ και το H₂O σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης αποκαρβοξυλίωσης και υδρογονοαποοξυγόνωσης στην καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία gasoil. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε CoMo/Al₂O₃. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η προσθήκη H₂O δεν δρα ανασταλτικά καθώς συμβάλει θετικά στην απομάκρυνση των ετεροατόμων που είναι ο κύριος στόχος της υδρογονοεπεξεργασίας. Αντίθετα η προσθήκη CO₂ επηρεάζει αρνητικά τις αντιδράσεις καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας καθώς συμβάλει αρνητικά στην απομάκρυνση των ετεροατόμων, δε βοηθά στη διάσπαση βαριών κλασμάτων σε ελαφρύτερα, δεν επηρεάζει όμως την απόδοση σε ντήζελ του τελικού προϊόντος. Πιθανή αιτία είναι ότι το H₂ που προοριζόταν για την απομάκρυνση των ετεροατόμων καταναλώνεται στις παράπλευρες αντιδράσεις (Water Gas Shift(WGS) και Methanation). (Σ. Μπεζεργιάννη, 2013)

Η μετατροπή των τριγλυκεριδίων του ελαίου σε αλκάνια και η αφαίρεση των ετερογενών ατόμων (S, N, O), μπορεί να γίνει μέσω της υδρογονοπυρόλυσης, με καταλύτες υδρογονοπυρόλυσης (π.χ. CoMo/Al₂O₃), αποδίδοντας ανανεώσιμο καύσιμο, όμως αποφεύγεται ως 'τεχνική' γιατί περιορίζει την απόδοση σε ντήζελ (C17, C18). Έχει διαπιστωθεί από την ομάδα της Σ. Μπεζεργιάννη ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δρά ευεργετικά στην υδρογονοπυρόλυση χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων οδηγώντας γρηγορότερα στην αφαίρεση των S, N, συγκριτικά με τις αντιδράσεις της υδρογονοεπεξεργασίας (υδρογονοαποοξυγόνωση). Η αύξηση του ποσοστού του φυτικού ελαίου στη τροφοδοσία ελαίου/gasoil οδηγεί σε αύξηση της πυρόλυσης των μορίων των

υδρογονανθράκων. (Bezergianni S., 2009), (Lappas A.A.L., 2009) Η πυρόλυση οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ακορεστότητας και περιορισμό στην απόδοση ντήζελ. Επίσης αυξήθηκαν τα αέρια προϊόντα μειώνοντας τη μερική πίεση του υδρογόνου. Η ύπαρξη προϊόντων όπως CO₂ και CO στον αντιδραστήρα οδήγησε σε κατανάλωση υδρογόνου μέσω των παράπλευρων αντιδράσεων (μεθανώση (methanation), Water Gas Shift), κάτι που δεν είναι επιθυμητό αν στόχος είναι η παραγωγή βιο-ντήζελ (C17, C18), αφού μειώνει την ένταση της υδρογονοεπεξεργασίας. (Bezergianni S., 2009), (Lapuerta M, 2011), (Sankaranarayanan T.M., 2011), (Veriansyah B., 2012)

Ακόμη έχει καταγραφεί από την ίδια ομάδα (Bezergianni S.) ότι μέχρι 15% V/V προσθήκης ηλιέλαιου στην τροφοδοσία, δεν επηρεάζει την αποθείωση του βαρέος gasoil και συγχρόνως τη μετατροπή των εστερικών ομάδων σε υδρογονάνθρακες. Ως τροφοδοσία εξετάστηκαν χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, δείχνοντας ότι η καλύτερη απόδοση σε συνθετικό ντήζελ επετεύχθη σε μέτρια πίεση, καθώς η μεγαλύτερη πίεση οδήγησε σε αντιδράσεις πυρόλυσης αυξανοντας το ποσοστό της νάφθας κι έτσι για μεγάλο λόγο H₂/έλαιο μειώθηκε η μετατροπή σε ντήζελ. Σε αυτήν την εργασία τονίστηκε η επίδραση του χρόνου παραμονής της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα, αφού μέτριες τιμές ταχύτητας χώρου (LHSV) βοήθησαν την μετατροπή των μαγειρικών ελαίων σε ανανεώσιμο ντήζελ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πραγματοποιήθηκε 99% απομάκρυνση S, N, και (>90%) απομάκρυνση O (Bezergianni S., 2011), δείχνοντας πάλι ότι η αντίδραση της υδρογονοαποοξυγόνωσης απαιτεί περισσότερο χρόνο. (Bezergianni S., 2009)

Στόχος της υδρογονοεπεξεργασίας είναι η αφαίρεση των ετεροατόμων και η παραγωγή n-C17 και n-C18, που σχετίζεται και με την ενεργότητα του καταλύτη. Στην εργασία της ομάδας των Kubička D. et. al., εξετάστηκε η επίδραση της θείωσης ή μη του καταλύτη στην προτεραιότητα των αντιδράσεων αποοξυγόνωσης. Έγινε χρήση δι-μέθυλο-δι-σουλφιδίου (DMDS) ώστε να διατηρηθεί η ενεργότητά του καταλύτη. Στην περίπτωση της απουσίας DMDS ο λόγος n-C18/n-C17 κυμάνθηκε περίπου από 3 έως 4, δηλαδή η υδρογονοαποοξυγόνωση ήταν 3 μέχρι 4 φορές ταχύτερη, συγκριτικά με την υδρογονοαποκαρβοξυλίωση. Στην περίπτωση της προσθήκης DMDS ο λόγος C18/C17 ήταν περίπου 1. Η παρουσία των θειούχων ενώσεων αυξάνει την οξύτητα του καταλύτη και τις αντιδράσεις πυρόλυσης οπότε και την περιεκτικότητα σε n-C17 παραφίνες. Οι ανθρακούχες αποθέσεις από τις αντιδράσεις πυρόλυσης, η παρουσία ιόντων φωσφόρου, και αλκαλικών μετάλλων, και οι ενεργές περιοχές μειωμένης οξύτητας, οδηγούν σε μειωμένη αποοξυγόνωση της τροφοδοσίας. (Kubička D., 2011)

2.2.2 Τεχνολογία Υδρογονοεπεξεργασίας – Επίδραση Καταλύτη στο Προφίλ των Προϊόντων της Υδρογονοεπεξεργασίας

Η τεχνολογία της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων - (UCO) αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στην Πιλοτική μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του ΕΚΕΤΑ. Η ερευνητική ομάδα του ΕΚΕΤΑ ανέπτυξε σύστημα για την συλλογή των μαγειρικών ελαίων σε συνεργασία με το Δήμο Θεσσαλονίκης και το σύλλογο των εστιατόρων Θεσσαλονίκης όπου περιελάμβανε 23 εστιατόρια (Εργο biofuels2g στα πλαίσια του Προγράμματος LIFE). Η τεχνολογία είναι καινοτόμος λόγω της φύσης της πρώτης ύλης. Η τροφοδοσία της μονάδας υδρογονοεπεξεργασίας ήταν 100% χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια υδρογονοεπεξεργάστηκαν σε υψηλές πιέσεις και σε θερμοκρασίες μικρότερες από 350 °C και μετατράπηκαν σε υποκατάστατο του ντήζελ, που θεωρείται ως βιοκαύσιμο λόγω της υψηλής βιολογικής σημασίας των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων, όπου όχι μόνο δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον ως υπολειμματική βιομάζα με υψηλή συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων, αλλά μετατρέπονται σε κάτι χρήσιμο όπως είναι το υποκατάστατο του

ντήζελ. Παρήχθησαν συνολικά 2 ton καυσίμου χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Used Cooking Oils – UCO) Η τεχνολογία περιελάμβανε την καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία των UCO χρησιμοποιώντας υδρογόνο μέσω ηλεκτρόλυσης νερού με χρήση ηλιακής ενέργειας, αποδίδοντας ανανεώσιμο καύσιμο. Συνολικά παρήχθησαν 2110 lt biodiesel-2G και απαιτήθηκε συνολικός όγκος ηλιακού υδρογόνου (H_2) $243m^3$, με απόδοση 92%V/V μετατροπής των UCOs σε biodiesel-2G. Η ολική διαδικασία παραγωγής και κατανάλωσης του biodiesel-2G οδήγησε σε συνολική μείωση του αερίου του θερμοκηπίου CO_2 κατά 15% μετά και τον υπολογισμό της παραγωγής του υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης με χρήση ηλιακής ενέργειας. (<http://www.sustaindiesel.gr/index.php/dimosieuseis>) Η διεργασία ενισχύει την περιφέρεια αφού δημιουργεί νέες θέσεις εργασίας στις τοπικές κοινότητες. Απαιτείται προσωπικό και ο ανάλογος εξοπλισμός για την συλλογή των UCO, την μεταφορά του στις μονάδες του διυλιστηρίου και για την τελική μετατροπή των UCOs σε καύσιμο. Το παραγόμενο προϊόν έχει άσχημες ιδιότητες ψυχρής ροής, κάτι που περιορίζει την αυτούσια χρήση του ως καύσιμο. Για αυτό το λόγο προτάθηκε η χρήση του σε μίγματα με ντήζελ. Το biodiesel-2G χρησιμοποιήθηκε για να κινήσει απορριματοφόρο του Δήμου Θεσσαλονίκης. Η αναλογία μίγματος 50% V/V biodiesel-2G - 50% V/V ντήζελ ήταν το καύσιμο του απορριματοφόρου αποκλειστικά κατά τους θερινούς μήνες. (<http://www.biofuels2g.gr/>)

Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία είναι μια πετρελαϊκή διεργασία που χρησιμοποιείται στο διυλιστήριο για την αναβάθμιση των πετρελαϊκών κλασμάτων πριν γίνουν προϊόντα. Απλά η διεργασία προσαρμόστηκε στις κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ώστε να μετατρέπει αποτελεσματικά το απόβλητο τηγανέλαιο σε πολύ χρήσιμο βιο-ντήζελ. Η καινοτομία της διεργασίας βρίσκεται στη 100% χρήση ‘καθαρού’ τηγανελαιού. Στη διεργασία χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης ο δι-μεταλλικός καταλύτης NiMo- Al_2O_3 . Ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι εμπορικός καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας και χρησιμοποιείται για αποτελεσματική και γρήγορη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε ντήζελ αλλά και σε μίγματα Πετρελαίου/ Ελαιού. Όμοια συμπεράσματα για την αξιολόγηση των καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας και βέλτιστης παραγωγής ντήζελ έχουν προκύψει και από την ομάδα των Layman's, 2010.

Ο μηχανισμός της παραγωγής αλκανίων με υδρογονοεπεξεργασία έχει απασχολήσει την ερευνητική κοινότητα. Οι υδρογονάνθρακες παράγονται από αλειφατικές αλυσίδες μεθυλεστέρων μέσω τριών ‘παράλληλων’ μονοπατιών όπου οι αλκοόλες και τα καρβοξυλικά οξέα (free fatty acids - ffa) είναι τα ενδιάμεσα προϊόντα της διεργασίας. Κατά το 1^ο ‘μονοπάτι’: Οι αλκοόλες που σχηματίζονται είναι μικρού μοριακού βάρους αλκοόλες π.χ. μεθανόλη λόγω υδρογονόλυσης (hydrogenolysis) του δεσμού C-O (σ δεσμού) του καρβοξυλίου. Η αφυδάτωση (dehydration) της αλκοόλης αποδίδει αλκένια τα οποία υδρογονώνονται αμέσως δίνοντας αλκάνια. Κατά το 2^ο ‘μονοπάτι’ η αντίδραση διάσπασης του εστέρα (de-esterification) μπορεί να δώσει καρβοξυλικά οξέα και μεθανόλη. Για να γίνει αυτή η αντίδραση απαιτείται νερό, που πιθανόν προέρχεται από το πρώτο στάδιο (αφυδάτωση των αλκοολών). Τα καρβοξυλικά οξέα είτε υδρογονοαποξυγωνώνονται δίνοντας αλκοόλη και νερό ή αποκαρβοξυλιώνονται, μετατρέπονται σε αλκένια και ακολουθεί η άμεση υδρογόνωσή τους σε αλκάνια, με ένα άτομο άνθρακα λιγότερο. Στην περίπτωση παραγωγής αλκοόλης έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων με το 1^ο ‘μονοπάτι’ Ακολουθώς, στο 3^ο ‘μονοπάτι’ μπορεί να γίνει η άμεση αποκαρβοξυλίωση των εστέρων σε αλκένια, π.χ. από το δεκαεπτανικό μεθυλεστέρα να παραχθεί εξένιο ή από το δεκαεξανικό μεθυλεστέρα να παραχθεί πεντένιο, σε αυτό το στάδιο παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα ‘μονοπάτια’ του μηχανισμού συνδέονται με τον τύπο του καταλύτη. Σε αξιολόγηση παράλληλα με τον μηχανισμό δυο εμπορικών διμεταλλικών καταλυτών NiMo/ Al_2O_3 , CoMo/ Al_2O_3 , ο NiMo έδειξε ξανά την καλύτερη συμπεριφορά στη μετατροπή των τριγλυκεριδίων συγκριτικά με τον CoMo, σε μικρότερη θερμοκρασία 275 °C έναντι 300 °C αντιστοίχως. (Senol O.I., 2005)

Η ομάδα των Sankaranarayanan T.M., et al. υδρογονοεπεξεργάστηκε μίγματα 80% gasoil (Straight Run Gasoil) - 20% ηλιέλαιο. Οι ερευνητές εξέτασαν την επίδραση του τύπου του καταλύτη στην μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε αλκάνια. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν NiO(3%) - MoO₃(12%) - γ-Al₂O₃ με ενσωματωμένο ζεόλιθο (beta zeolite (beta zeolite - BEA) σε διάφορες συγκεντρώσεις (0%, 15%, 30% m/m). Η ομάδα χρησιμοποίησε τροποποιημένο καταλύτη NiO(3%) - MoO₃(12%) - γ-Al₂O₃ ενσωματώνοντας 0, 15, 30% W/W beta zeolite (BEA) που είχε υποστεί θείωση, σε 320 °C, 7 MPa, με ταχύτητα χώρου WHSV: 2h⁻¹, και διαπίστωσε μέγιστη υδρογονοαποοξυγόνωση με 15% BEA δίνοντας n-C18 υδρογονάνθρακες. Η ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς δεν ήταν ξεκάθαρη, αφού δυο παράλληλες δράσεις έλαβαν μέρος, οξύτητα καταλύτη και υδρογόνωση, επιταχύνοντας την αντίδραση της υδρογονοαποοξυγόνωσης HDO, δίνοντας n-C18. Παράλληλα, εξέτασαν την προσθήκη 10% V/V 'καθαρού' ελαϊκού οξέος τόσο στο gasoil όσο και στο μίγμα 80% gasoil (straight run gasoil) - 20% ηλιέλαιο υπό την παρουσία διμεταλλικού καταλύτη NiO(3%) - MoO₃(12%) - γ-Al₂O₃- BEA. Η προσθήκη 10% ελεύθερων λιπαρών οξέων σε gasoil έδειξε ότι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα ήταν τα ενδιάμεσα προϊόντα για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε αλκάνια ακόμη και σε ήπιες συνθήκες π.χ. 30 bar και 320 °C. Η μετατροπή όμως π.χ. του στεατικού οξέος ήταν ευκολότερη συγκριτικά με το μόριο του τριγλυκεριδίου όπου διασπάται σταδιακά σε μόνο, δίγλυκερίδια. Στην περίπτωση του μίγματος 80% gasoil (straight run gasoil) - 20% ηλιέλαιο δεν σημειώθηκε διαφορά στον λόγο C18/C17 δείχνοντας ότι ρυθμοί πυρόλυσης και υδρογόνωσης είναι όμοιοι για τους εστέρες και τα οξέα και ότι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι τα ενδιάμεσα προϊόντα τόσο στο gasoil όσο και στα μίγματα 80% gasoil (straight run gasoil) - 20% ηλιέλαιο. Στην εργασία σχολιάστηκε ότι η παραγωγή κυρίως n-C18 αύξησε την απόδοση σε gasoil, αλλά απαιτήθηκε περισσότερο υδρογόνο, αυξάνοντας το κόστος της διεργασίας. Από την ομάδα δεν καθορίστηκε τι θα ήταν καλύτερο (οικονομικότερο), n-C18 ή n-C17.

Οι ερευνητές θέλησαν να μελετήσουν τον μηχανισμό (ενδιάμεσα στάδια) της μετατροπής σε αλκάνια, και ισχυρίστηκαν ότι η αποοξυγόνωση επικρατεί μέσω σχηματισμού ελεύθερων λιπαρών οξέων, όπως αποδείχτηκε μετά την προσθήκη 10% ελαϊκού οξέος στο μίγμα 80% gasoil (Straight Run Gasoil) - 20% ηλιέλαιο όπου δεν σημειώθηκε διαφορά. Ο ρυθμός σχηματισμού n-C18 και n-C17 είναι ίδιος για τους εστέρες και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα με την σειρά τους μπορούν να υδρογονοαποοξυγονωθούν, σχηματίζοντας σαν ενδιάμεσο προϊόν αλκοόλη (με ίδιο αριθμό ανθράκων), είτε να αποκαρβοξυλιωθούν (dCO₂) μέσω πυρόλυσης των δεσμών - C (O) - C17, δίνοντας κατά ένα μικρότερο αριθμό ατόμων άνθρακα. Στις όξινες περιοχές του καταλύτη, η αλκοόλη μετατρέπεται σε ολεφίνη, άμεσα όμως υδρογονώνεται δίνοντας n-C18, αυτός ο μηχανισμός δείχνει την συνήπαρξη της πυρόλυσης λόγω 'υψηλής οξύτητας' και συγχρόνως της υδρογόνωσης. Ο μηχανισμός δικαιολογεί την αύξηση του ποσοστού των n-C18, μετά την χρήση του όξινου καταλύτη όπως NiO(3%) - MoO₃- (12%) Al₂O₃ με 15% m/m BEA. Σε παράπλευρο στάδιο, η ολεφίνη που σχηματίστηκε θα μπορούσε να πυρολυθεί με σχηματισμό καρβονυλικών ιόντων, οδηγώντας σε n-C15. Παρόλα αυτά, δεν παρατηρήθηκαν n-C15 παραφίνες, δείχνοντας ότι η υδρογόνωση των ολεφινών ήταν γρηγορότερη από την πυρόλυση στις συνθήκες του πειράματος. Επίσης, η παρουσία των καρβονυλικών ιόντων θα μπορούσε να οδηγήσει σε ισοπαραφίνες, που δεν παρατηρήθηκαν πάλι στο τελικό προϊόν. Ακόμη τονίστηκε ότι ούτε στεατική αλκοόλη βρέθηκε, πιθανόν λόγω της άμεσης μετατροπής της. Ακόμη, μια άλλη πιθανότητα μπορεί να είναι η διάσπαση των τριγλυκεριδίων στον δεσμό - O - C(O)-C17, και η άμεση υδρογόνωση ώστε να παραχθεί C18 αλκοόλη, η οποία ακολούθως μετατρέπεται σε C18 παραφίνη (υδρογονόλυση). Η μετατροπή αυτή ήταν αρκετά δύσκολη, αφού απαιτήθηκε μεγαλύτερη ενέργεια για την διάσπαση του δεσμού -O-C(O), συγκριτικά με τον δεσμό (C-C). (Sankaranarayanan T.M., 2011), (Mikulec J., 2010)

Ο τύπος του καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στη διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας, αφού καθορίζει τα προϊόντα. Σύμφωνα με τη δημοσιευμένη εργασία της ομάδας Σ. Μπεζεργιάννη εξετάστηκαν τρεις (3) καταλύτες με στόχο την εύρεση της βέλτιστης απόδοσης σε ντήζελ: α) καταλύτης υδρογόνωσης (hydrotreating catalyst), β) καταλύτης ελαφριάς υδρογονοπυρόλυσης, και γ) καταλύτης έντονης υδρογονοπυρόλυσης, έχοντας ως τροφοδοσία χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια στους 370 °C. Η θερμοκρασία δοκιμής ήταν στους 370°C, ώστε να είναι σύμφωνη με το εύρος λειτουργίας και των τριών καταλυτών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης υδρογόνωσης ήταν ο πιο αποτελεσματικός, δίνοντας τη μεγαλύτερη μετατροπή των τριγλυκεριδίων και την καλύτερη εκλεκτικότητα σε ντήζελ (ανάκτηση ~83% V/V). Επίσης αυτός ο καταλύτης έδειξε τη μεγαλύτερη απομάκρυνση ετεροατόμων, και μειωμένο δείκτη βρωμίου (ένδειξη ακορεστότητας). (Bezergianni S., 2012) Οι βέλτιστες συνθήκες για τον καταλύτη NiMo-Al₂O₃ προσδιορίστηκαν στους 350 °C, 1200 psig, ταχύτητα χώρου - LHSV 1 hr⁻¹, ενώ το κλάσμα H₂/έλαιο ήταν στα 4000 scfb, αποδίδοντας κυρίως ντήζελ κίνησης. (Bezergianni S., 2009), (Bezergianni S., 2011), (Šimáček P., 2008). Σε υψηλότερη πίεση πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις πυρόλυσης, παράγοντας ελαφρύτερα προϊόντα. Η ταχύτητα χώρου (LHSV) δρα συμπληρωματικά αφού καθορίζει τη μετατροπή και το χρόνο ζωής του καταλύτη. Υψηλότερος χρόνος παραμονής της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα (1,5h⁻¹ LHSV) βελτίωσε την μετατροπή σε ντήζελ αλλά μεγάλος χρόνος παραμονής μπορεί να οδηγήσει σε πυρόλυση και δηλητηρίαση του καταλύτη. (Bezergianni S., 2011)

Η εργασία της ομάδας του B. Veriansyah αποκάλυψε ότι ο δι-μεταλλικός καταλύτης NiMo/Al₂O₃ ήταν ο βέλτιστος για παραγωγή κορεσμένων υδρογονανθράκων, σε συνθήκες ανάλογες με την σύσταση της τροφοδοσίας. Πιο συγκεκριμένα, έχοντας λόγο: (καταλύτη-NiMo/Al₂O₃)/έλαιο ίσο με 0,088, 400 °C, 9,2 MPa, τα τριγλυκερίδια μετατράπηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό αλκανίων C17 και C18 (~ 82%), συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες που δοκιμάστηκαν: όπως Ni, Pd, CoMo/Al₂O₃. Ο καταλύτης CoMo/Al₂O₃, ως περισσότερο όξινο καταλύτης, οδήγησε σε ισομερισμό των αλκανίων και σε αντιδράσεις πυρόλυσης, αυξάνοντας τα ελαφρύτερα προϊόντα όπως νάφθα, μειώνοντας το ποσοστό ανάκτησης ντήζελ. (Veriansyah B., 2012), (Hancsók J., 2010)

Στην εργασία της ομάδας του F. Pinto, εξετάστηκε η υδρογόνωση ενός απόβλητου, 'μη εξευγενισμένου πυρηνέλαιου (crude olive pomace oil)', με τη τεχνική 'διπλού σταδίου' για την παραγωγή ανανεώσιμου ντήζελ. Χρησιμοποιήθηκε καταλύτης CoMo/Al₂O₃ σε αυτόν τον τύπο του αποβλήτου ελαίου και πραγματοποιήθηκε η μεγαλύτερη μετατροπή σε αλκάνια με την τεχνική της πυρόλυσης - υδρογόνωσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το στάδιο πυρόλυσης πριν την υδρογόνωση ήταν αποτελεσματικό, αυξάνοντας το ποσοστό των υδρογονανθράκων του μεσαίου κλάσματος (C17, C18), μειώνοντας σημαντικά το υπόλειμμα της διεργασίας. Η αύξηση των ενώσεων μικρότερου μοριακού βάρους και η μείωση του υπολείμματος μέσω της διεργασίας των δυο σταδίων, μπορεί να αξιοποιηθεί για την διαχείριση αποβλήτων ελαίων και να προσφέρει σημαντικό κέρδος στο διυλιστήριο. (Pinto F., 2013)

Οι συνθήκες του πειράματος και ο τύπος του καταλύτη καθορίζουν τον μηχανισμό της υδρογονοεπεξεργασίας. Με βάση τη βιβλιογραφία βέλτιστος καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας είναι ο διμεταλλικός NiMo/Al₂O₃ για την παραγωγή C17, C18. (Bezergianni S., 2012), (Bezergianni S., 2011) Η ελαφριά αύξηση της οξύτητάς του σε πρώτη φάση θα επιταχύνει τις αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης, αποδίδοντας κυρίως C17 υδρογονάνθρακες. Δοκιμάστηκε εντονότερη οξύτητα του καταλύτη όπου και άλλαξε το προφίλ των προϊόντων. Ένας 'τροποποιημένος' καταλύτης προτείνεται στην εργασία του S. Κονάcs. Χρησιμοποιήθηκε καταλύτης όπου πραγματοποίησε παράλληλα με την υδρογονοεπεξεργασία και ισομερισμό, έχοντας ως στόχο την παραγωγή ντήζελ με βελτιωμένες τιμές ψυχρών ιδιοτήτων. Καύσιμο που αποτελείται κυρίως από μεγάλες

κορεσμένες αλυσίδες C17, C18, έχει άσχημη συμπεριφορά στα ψυχρά κλίματα. Χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης NiMo/Al₂O₃ με ενισχυμένη ειδική επιφάνεια με φθόριο (NiMo/Al₂O₃/F), δίνοντας όξινη συμπεριφορά. Αυτός ο τύπος του καταλύτη ενίσχυσε την αντίδραση ισομερισμού, δίνοντας συγχρόνως κορεσμένες αλυσίδες αλκανίων, βελτιώνοντας τις ιδιότητες ψυχρής ροής. Τα προϊόντα δεν περιείχαν αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κάτι που συμβάλλει θετικά στον περιορισμό των εκπομπών ρύπων. (Konács S., 2011).

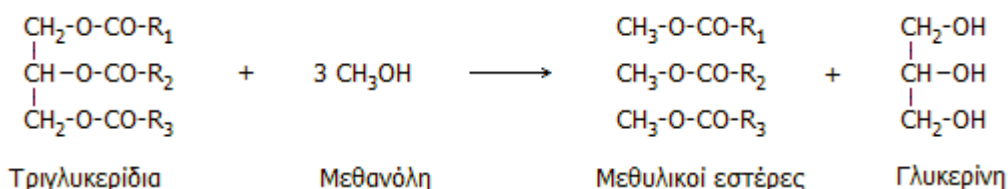
Συμπεραίνεται λοιπόν ότι σε κάθε ποιότητα τροφοδοσίας απαιτείται η κατάλληλη τεχνική, διερεύνηση βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας, τύπου καταλύτη ανάλογα τα επιθυμητά προϊόντα.

2.2.3 Διαφορές Υδρογονοεπεξεργασμένων Ελαίων (Hydroprocessed Vegetable Oils - HVO) και FAME

Τα ανανεώσιμα καύσιμα μπορούν να αποτελέσουν σημαντική εναλλακτική λύση έναντι των ορυκτών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών, δημιουργώντας συγχρόνως οικονομικές λύσεις στα παραδοσιακά διυλιστήρια.

Η παραδοσιακή μέθοδος για την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων ντήζελ είναι μέσω μετεστεροποίησης με μεθανόλη για να παραχθούν μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (Fatty Acid Methyl Esters – FAME) και γλυκερόλη ως παραπροϊόν. Η παραχθείσα γλυκερόλη απαιτεί επιπλέον στάδια εξυγениσμού ώστε να έχει χρήση στον χώρο των φαρμάκων και καλλυντικών, έχοντας έτσι περιορισμένη ζήτηση (Holmgren J., 2007), (Endisch M.).

Η στοιχειομετρία της αμφίδρομης αντίδρασης μετεστεροποίησης (όπου 1 γραμμομόριο τριγλυκεριδίου απαιτεί 3 γραμμομόρια μεθανόλης) είναι η παρακάτω:



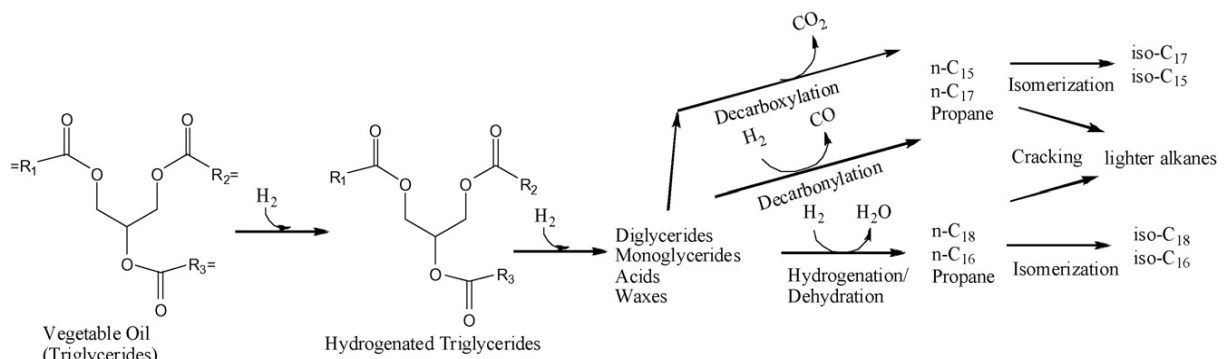
Εικόνα 2.5: Αντίδραση Μετεστεροποίησης Ελαίων

Περίπου 8% του όγκου του τελικού προϊόντος είναι γλυκερόλη. Η ποιότητα των FAME αντικατοπτρίζει την ποιότητα της πρώτης ύλης. Οι φθηνές πρώτες ύλες περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων λιπαρών οξέων, προκαλώντας έτσι αρκετές δυσκολίες στην διεργασία εξαιτίας των αντιδράσεων σαπωνοποίησης. Οι καινούριες μονάδες παραγωγής FAME περιλαμβάνουν τεχνολογία για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων (Holmgren J., 2007)

Από την άλλη πλευρά, η τεχνική της υδρογονοεπεξεργασίας (hydroprocessing), αφαιρεί τα ετεροάτομα (S, N, O) μέσω της αντίδρασης με υδρογόνο, παράγοντας ένα καθαρά παραφινικό προϊόν. Έτσι, χαμηλής ποιότητας πρώτες ύλες, με υψηλό περιεχόμενο ελεύθερων λιπαρών οξέων, μπορούν να επεξεργαστούν κατά την παραγωγή του ανανεώσιμου ντήζελ χωρίς τα προβλήματα που προκαλούνται στην παραγωγή του FAME: (Εικόνα 2.6)



Τα υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια δεν έχουν περιορισμό ποιότητας της πρώτης ύλης, μπορούν να παραχθούν από πολλά και διαφορετικά φυτικά έλαια, χωρίς περιορισμό. Απόβλητα ζωικά λίπη μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογονοεπεξεργασμένων μαγειρικών ελαίων Hydroprocessed Vegetable Oils (HVO).



Εικόνα 2.6: Μετατροπή τριγλυκεριδίων σε υδρογονάνθρακες μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας (Huber G. W., 2007)

2.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Υδρογονοεπεξεργασίας (Hydroprocessed Vegetable oils)

Τα πλεονεκτήματα της υδρογονοεπεξεργασίας σε σχέση με την παραγωγή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) ((Alexander Guzman, 2010)):

1. Το παραγόμενο προπάνιο είναι προτιμότερο από το παραπροϊόν γλυκερόλη
2. Το ενεργειακό περιεχόμενο των υδρογονοεπεξεργασμένων ελαίων είναι μεγαλύτερο και κατά όγκο και κατά μάζα συγκριτικά με τους FAME και μικρότερο συγκριτικά με το εμπορικό ντίζελ. Στην κατά όγκο εκτίμηση η μικρότερη πυκνότητα των HVO καθορίζει την διαφορά με το ντίζελ. Σε αντίθεση, το κατά βάρος ενεργειακό περιεχόμενο μπορεί να δικαιολογηθεί από το ποσοστό του υδρογόνου στα HVOs που ανέρχεται στο 15,2% κ.β, συγκριτικά με το 13,5% m/m του ντίζελ.
3. Ο αριθμός κετανίου είναι μεγαλύτερος
4. Το κόστος επένδυσης και το λειτουργικές κόστος είναι χαμηλότερα, μιας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο υπάρχον εξοπλισμός του διυλιστηρίου.
5. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής εξαρτώνται άμεσα από τον τύπο του καταλύτη και από τις συνθήκες της διεργασίας ((Seppo Mikkonen, 2008)).
6. Υψηλή οξειδωτική σταθερότητα όμοια με το ντίζελ κίνησης.
7. Τα HVOs έχουν όμοια χημική δομή με το ντίζελ, δεν περιέχουν επικίνδυνες επιμολύνσεις συγκριτικά με τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων που μπορούν να έχουν ενδιάμεσα προϊόντα όπως μόνο, δι, τρι-γλυκερίδια. Έτσι δεν υπάρχει κίνδυνος καταβύθισης στις χαμηλές θερμοκρασίες.
8. Η μικρότερη πυκνότητα των HVOs μπορεί να αποτελέσει πλεονέκτημα για το διυλιστήριο, μιας και μπορεί να αναμειξει κατώτερης ποιότητας προϊόντα ώστε να προκύψει πετρέλαιο σύμφωνο με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN590. Στα μίγματα η πυκνότητα συμπεριφέρεται με γραμμικό τρόπο.
9. Δεν έχει παρατηρηθεί κίνδυνος για αραίωση του ελαίου με καύσιμο που δεν έχει καεί στον κινητήρα. (Mikkonen S. H. T., 2012)
10. Με τη χρήση των HVOs εμφανίζεται μικρή τάση σχηματισμού επικαθίσεων στον εγχυτήρα καυσίμου. Επίσης, τα απορρυπαντικά, αντιαφριστικά πρόσθετα, οι αναστολείς διάβρωσης είναι κοινά με τα πρόσθετα του ντίζελ κίνησης. (Mikkonen S. H. T., 2012)
11. Τα παραφινικά καύσιμα που προέρχονται από την υδρογονοεπεξεργασία ή την από κοινού επεξεργασία ελαίου με gasoil προτείνονται από τις αυτοκινητοβιομηχανίες, λόγω της παραφινικής φύσης των καυσίμων, της υψηλής συμβατότητας με το ντίζελ κίνησης και την ομοιότητα στο σύστημα μεταφοράς, όπου οι βιο-παραφίνες είναι κατάλληλες για μίγματα με ντίζελ μέχρι 7% V/V (Mikkonen S. H. T., 2012)

Συνοψίζοντας, το προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας γνωστό και ως 'green' diesel ή συνθετικό ντίζελ έχει συμβατότητα με ντίζελ κίνησης, υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (~44 MJ/kg), χαμηλή ειδική πυκνότητα (~780 kg/m³), υψηλή σταθερότητα αποθήκευσης και χαμηλές εκπομπές κατά την καύση. Οι ψυχρές ιδιότητες του προϊόντος μπορούν να βελτιωθούν κατά την διάρκεια της διεργασίας, δίνοντας ευελιξία στον παραγωγό τόσο για την ποιότητα της τροφοδοσία όσο για την προσαρμογή του τελικού προϊόντος στις εποχιακές συνθήκες. Η αξιολόγηση του κύκλου ζωής (Life Cycle Assessment) του green diesel έδειξε 66-84% και 41-85% κέρδος από τα ορυκτά καύσιμα και από τις εκπομπές αντιστοίχως, π.χ. για ένα τόνο green diesel καταναλώνεις λιγότερη ανανεώσιμη τροφοδοσία συγκριτικά με τον άλλον τύπο συνθετικού πετρελαίου BTL, όταν ο υπολογισμός γίνει ανά τόνο ανανεώσιμη τροφοδοσίας. Για αυτό προτείνεται η συνέχιση της έρευνας για αυτήν την τεχνολογία ώστε να ενσωματωθεί στην βιομηχανική παραγωγή. Η χρήση του FAME στο ντίζελ κίνησης λόγω πυκνότητας (880 kg/m³) περιορίζει την χρήση κατώτερης ποιότητας μεσαίου κλάσματος π.χ. gasoil καταλυτικής πυρόλυσης FCC (Light Cycle Oil), σε αντίθεση με το green diesel (~790 kg/m³) επιτρέποντας την ανάμειξη και την αξιοποίηση τους προσφέροντας κέρδος στη βιομηχανία. (Kalnes T., 2008)

Επίσης το υδρογόνο που απαιτείται για την υδρογονοεπεξεργασία είναι άμεσα διαθέσιμο για το διυλιστήριο, και όλα τα παραγόμενα προϊόντα είναι ενώσεις που συνιστούν φυσιολογικά προϊόντα διυλιστηρίου και δεν απαιτούν κάποια ιδιαίτερη μεταχείριση (Holmgren J., 2007). Σύμφωνα με έρευνα της φιλανδικής εταιρείας Neste Oil ένα σημαντικό πλεονέκτημα των υδρογονοεπεξεργασμένων ελαίων είναι ότι χαρακτηρίζονται ως φυσικά βελτιωτικά του αριθμού κετανίου που οδηγούν σε 'γραμμική' βελτίωση της ποιότητας του καυσίμου. Εξέτασαν περαιτέρω τεχνητά βελτιωτικά όπως είναι το 2-ethyl hexyl nitrate και διαπίστωσαν περιορισμένη δράση, με μέγιστη βελτίωση 4 μονάδων. (Mikkonen S., 2008), (Bell A., 2007)

Ακόμη οι αυτοκινητοβιομηχανίες ενισχύουν την παραπάνω διαπίστωση λέγοντας ότι η απόδοση του κινητήρα βελτιώνεται μόνο με την χρήση των φυσικών βελτιωτικών. Ακόμη στην ίδια εργασία τονίζεται ότι ο χαρακτηρισμός της ποιότητας των υδρογονοεπεξεργασμένων ελαίων δεν μπορεί να γίνει με το δείκτη κετανίου, παρόλο που έχει την ίδια χημική δομή με το πετρέλαιο, αφού ο τύπος (μαθηματική σχέση) που προσδιορίζει τον δείκτη απευθύνεται σε εμπορικά καύσιμα πετρελαίου χωρίς βελτιωτικά, με αλυσίδες υδρογονανθράκων C12-C22. Τα υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά και χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια έχουν ένα περιορισμένο εύρος C15-C18. (Mikkonen S., 2008)

Φυσικά υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση των HVO, καθώς οι ψυχρές ιδιότητες σε καύσιμο χωρίς ισομερισμό είναι εκτός των ορίων του EN590. Τα HVO έχουν χαμηλή πυκνότητα και ιξώδες, προκαλώντας μικρότερη απόδοση στον κινητήρα και μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμου. Ο ισομερισμός των HVO δεν έχει επίδραση στην πυκνότητα του καυσίμου επειδή η διεργασία αλλάζει μόνο το σχήμα των μορίων, αφήνοντας ίδια την καμπύλη απόσταξης. Η διεργασία του ισομερισμού οδηγεί σε μείωση κατά μερικές μονάδες του αριθμού κετανίου.

Στην έρευνα της Neste Oil ο ισομερισμός έδωσε πολύ ικανοποιητική συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες (-40°C) και αριθμό κετανίου 75. Εξαιτίας της παραφινικής φύσης των HVO, η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου ήταν μειωμένη λόγω της έλλειψης των θειούχων και οξυγονούχων ενώσεων και βελτιώθηκε με την χρήση προσθέτων. Ακόμη οποιαδήποτε ανάμειξη με FAME μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα κατά την αποθήκευση, μιας και τα HVO δεν είναι καλοί διαλύτες για τους FAME, κάτι που πρέπει να υπολογιστεί κατά την δημιουργία μιγμάτων πετρελαίου – HVO - FAME και την αποθήκευσή τους. Σε μίγματα με μέχρι 7% V/V FAME η προσθήκη HVO είναι ανεκτή, περαιτέρω προσθήκη μπορεί να δημιουργήσει καταβύθιση (Mikkonen S., 2008), (Lapuerta M, 2011).

Θα πρέπει ακόμη να τονιστεί ότι τόσο οι συνθήκες της διεργασίας όσο και η φύση του καταλύτη καθορίζουν την ποιότητα των προϊόντων.

Η καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων για την απομάκρυνση του οξυγόνου είναι μια υποσχόμενη προοπτική για την πραγματοποίηση μεγαλύτερων αναλογιών ανάμειξης ελαίων. Η διαδικασία της υδρογονοεπεξεργασίας είναι γνωστή και ταχεία διαθέσιμη. (Endisch M., 2011)

Σύμφωνα με τους ευρωπαϊκούς κανονισμούς είναι όλο και μεγαλύτερη η αναγκαιότητα ενσωμάτωσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στα καύσιμα μεταφορών. Αναλογίες ανάμειξης μεγαλύτερες από 7% V/V FAME σε ντήζελ μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στα αυτοκίνητα εξαιτίας του χημικού χαρακτήρα των μεθυλεστέρων (πολικότητα) αλλά και υψηλότερου ιξώδους δημιουργώντας επικαθίσεις στον κινητήρα. Το ανανεώσιμο ντήζελ δεύτερης γενιάς μέσω της αεριοποίησης βιομάζας, γνωστό και ως Btl – diesel (Biomass to Liquid) δεν είναι άμεσα εμπορικά διαθέσιμο. Όλες οι προσπάθειες παραγωγής καυσίμου από βιομάζα μέσω της διεργασίας Fischer Tropsch είναι ακόμη σε πιλοτική κλίμακα. (http://www.greencarcongress.com/biomasstoliquids_btl/). Χαρακτηριστική είναι η προσπάθεια της British Airways που θα λειτουργήσει μέχρι το 2017 εργοστάσιο παραγωγής κηροζίνης από δεύτερης γενιάς βιομάζας μέσω της διεργασίας Fischer Tropsch. (GreenSky London) (<http://www.imeche.org/news/engineering/british-airways-to-build-waste-to-jet-fuel-plant-160414-02>)

Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διαφορές (πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα) των τριών τύπων καυσίμων εμπορικών και μη: πετρελαϊκό ντήζελ, πρώτης γενιάς βιοκαύσιμα και δεύτερης γενιάς βιοκαύσιμα. (Naik S.N., 2010)

Η προσθήκη του FAME περιορίζεται στο 7% V/V σύμφωνα με το EN590:2013. Υψηλότερη αναλογία π.χ. 10% V/V προς το παρόν αποφεύγεται, με στόχο την σταθερότητα του καυσίμου, την σωστή διασπορά του καυσίμου στον κινητήρα λόγω της αύξησης του ιξώδους του καυσίμου μετά την ανάμειξη με FAME, προκαλώντας επικαθίσεις στον κινητήρα, αραίωση του λαδιού της μηχανής, είτε ακόμη και τον σχηματισμό ιζήματος (Mikkonen S., 2008).

Από την άλλη πλευρά, τα υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια (HVO) μπορούν να αναμειχθούν με ντήζελ κίνησης λόγω της όμοιας χημικής δομής βελτιώνοντας την ποιότητα του καυσίμου, τη λειτουργία της μηχανής με σημαντική μείωση των εκπομπών. Τα υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια (HVO) έχουν αυξημένο αριθμό κετανίου και μειωμένο αρωματικό περιεχόμενο, οδηγώντας έτσι σε πλήρη καύση. Η ανάμειξη μπορεί να παράγει καύσιμα που συμφωνούν με τα αντίστοιχα πρότυπα για τα εμπορικά καύσιμα - ντήζελ όπως το EN590 και το ASTM D975 (Mikkonen S., 2008), (Stumborg M., 1996), (Lapuerta M, 2011). Η χρήση λοιπόν των υδρογονοεπεξεργασμένων φυτικών ελαίων (HVOs) ως 'καθαρό' εμπορικό καύσιμο σε λεωφορεία και οχήματα ορυχείων μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική λύση ώστε να μειωθούν οι εκπομπές και να βελτιωθεί η ποιότητα του αέρα της περιοχής. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να τονιστεί ότι η 100% χρήση των υδρογονοεπεξεργασμένων φυτικών ελαίων (HVO) μπορεί να απαιτεί να γίνουν τροποποιήσεις στο σύστημα έγχυσης του καυσίμου, λόγω της υψηλότερης τιμής του αριθμού κετανίου και της χαμηλότερης πυκνότητας των υδρογονοεπεξεργασμένων φυτικών ελαίων, ώστε να γίνει πλήρης χρήση των πλεονεκτημάτων του καυσίμου και να αυξηθεί η απόδοση του κινητήρα.

Η χρήση των βιοκαυσίμων έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως δυνατότητα εγχώριας παραγωγής, μειωμένες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, μειωμένη εξάρτηση από πετρελαϊκά καύσιμα, συντελώντας έτσι στην πρόοδο των αγροτικών οικονομιών (Huber G. W., 2007). Για αυτούς τους λόγους η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θέσει ως στόχο ότι το 2020 τα βιοκαύσιμα θα αποτελούν το 10% των καυσίμων μεταφοράς στην Ευρωπαϊκή Ένωση (http://europa.eu/legislation_summaries/energy/renewable_energy/en0009_en.htm)(Toth C.,

2009). Η παραγωγή βιοντίζελ μέσω μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων είναι μέχρι στιγμής η κύρια μέθοδος παραγωγής βιοκαυσίμου από φυτικά έλαια. Αυτή η μέθοδος έχει πολλά πλεονεκτήματα, παρόλα αυτά πρέπει να κατασκευαστούν καινούρια εργοστάσια παραγωγής βιοντίζελ, τα οποία απαιτούν μεγάλες επενδύσεις κεφαλαίων. Η οικονομική αξιολόγηση της παραγωγής βιοντίζελ εξαρτάται από το κόστος της πρώτης ύλης και την πώληση του παραπροϊόντος της γλυκερόλης, φυσικά η αυξημένη παραγωγή βιοντίζελ θα προκαλέσει μείωση στην τιμή της γλυκερόλης. Η παραγωγή βιοκαυσίμων όπως το 'green diesel' κάνει χρήση των ήδη υπαρχόντων πετρελαϊκών διυλιστηρίων. Η χρήση των ήδη υπαρχουσών υποδομών για την παραγωγή βιοκαυσίμων θα απαιτήσει πολύ λιγότερες επενδύσεις κεφαλαίων. Αποδίδοντας ανανεώσιμο καύσιμο, έχοντας ως πρώτη ύλη έλαια χαμηλής ποιότητας 'απόβλητα', (χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια) όπου τα αλκάνια που παράγονται μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας έχουν υψηλή ποιότητα, με αριθμό κετανίου πάνω από 98. (Βονόρτας Α., 2013)

2.3.1 Μείωση Εκπομπών από τη Χρήση HVO

Η χρήση υδρογονοεπεξεργασμένων φυτικών ελαίων μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση των εκπομπών CO, NO_x και υδρογονανθράκων (Total Hydrocarbon Emissions, THC) χωρίς καμία μετατροπή στον κινητήρα ή στα συστήματα ελέγχου.

Στην εργασία της ομάδας του M. Stumborg επισημάνθηκε η ευεργετική δράση των υδρογονοεπεξεργασμένων ελαίων από κραμβέλαιο ως 'φυσικά' βελτιωτικά του αριθμού κετανίου. Στην εργασία συγκρίθηκε η απόδοση του κινητήρα και οι εκπομπές: 100% καθαρού ντίζελ αλλά και μιγμάτων πετρελαίου με (8 - 20% V/V) υδρογονοεπεξεργασμένα έλαια (ως 'φυσικό' πρόσθετο του αριθμού κετανίου) και με (0.13 - 0.20% κ.ο) συνθετικό πρόσθετο DH-3. Η σύσταση του ντίζελ βάσης καθορίζει τις εκπομπές για αυτό και εξετάστηκαν δυο τύποι ντίζελ, με υψηλή συγκέντρωση σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (45% κ.ο) και με υψηλότερο ποσοστό σε παραφινικούς (24% V/V) όπου και στους δυο τύπους έγινε προσθήκη HVO και DH-3. Μεγαλύτερη μείωση των θερμοθετημένων και μη εκπομπών πραγματοποιήθηκε στα μίγματα των προσθέτων (HVO και DH-3) με το ντίζελ με αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Στα μίγματα με το υψηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά ντίζελ καταγράφηκε μείωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) μέχρι 11%, ενώ τα οξείδια του αζώτου (NO_x) παρουσίασαν μικρή μείωση (περίπου 4%). Στο παραφινικό πετρέλαιο η μείωση των NO_x έφτασε το 13% έχοντας ως πρόσθετο HVO. Οι εκπομπές των NO_x εξαρτώνται από τον κινητήρα και από τις συνθήκες κατά την διάρκεια της ανάφλεξης π.χ. η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον κινητήρα. Σημαντική μείωση σημειώθηκε στις εκπομπές των άκαυστων υδρογονανθράκων δίνοντας 10% μείωση για το παραφινικό καύσιμο και μέχρι 60% μείωση για το καύσιμο με το υψηλό περιεχόμενο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Στο παραφινικό καύσιμο σημειώθηκε αύξηση στις εκπομπές των σωματιδίων, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο αρωματικό. Υπάρχει διαφορά στην πυκνότητα των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν και γενικά οι λιγότερες εκπομπές στο αρωματικό καύσιμο σχετίζονται με την μειωμένη κατανάλωση, λόγω της πυκνότητας του καυσίμου. Η χρήση των υδρογονοεπεξεργασμένων ελαίων αντικαθιστά πλήρως τα συνθετικά πρόσθετα, συνεισφέροντας γραμμικά στη βελτίωση του αριθμού κετανίου (M. Stumborg, 1996).

Πίνακας 2.1: Διαφορές εμπορικών και ανανεώσιμων καυσίμων

	Πετρελαϊκά προϊόντα	Πρώτης γενιάς καύσιμα	Δεύτερης γενιάς βιοκαύσιμα
Τροφοδοσία	Αργό πετρέλαιο	Φυτικά έλαια	Φτηνή, άφθονη και μη εδάδιμη βιομάζα
		Ζάχαρη	
		Καλαμπόκι	
Προϊόντα	Βενζίνη	FAME	Υδρονοεπεξεργασμένο έλαιο
	Κηροζίνη	Βιοντήζελ	
	Ντήζελ	Αιθανόλη	
	Καύσιμα αεροπορίας		
Μειονεκτήματα	Μείωση των πετρελαϊκών αποθεμάτων	Περιορισμένη τροφοδοσία	Υψηλές τιμές στις ιδιότητες ψυχρής ροής
	Περιβαλλοντική μόλυνση – ρύπανση	Διαμάχη τρόφιμο - καύσιμο	
	Οικονομικά προβλήματα	Μερική ανάμιξη με συμβατικά καύσιμα	
	Οικολογικά προβλήματα		
Πλεονεκτήματα		Φιλικό στο περιβάλλον	Έλλειψη ανταγωνισμού με τρόφιμα
		Οικονομική ασφάλεια	Φιλικό στο περιβάλλον
		Κοινωνική Ασφάλεια	Οικονομικά Βιώσιμη Τεχνολογία σε διυλιστήριο

Σε άλλη εργασία των Mikulec J. et.al. διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη 5% V/V βιο-συστατικών όπως υδρογονοεπεξεργασμένων φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών) ή ακόμη η 5% προσθήκη FAME από κραμβέλαιο οδήγησε σε σημαντική μείωση των εκπομπών συγκριτικά με το ντήζελ βάσης (ατμοσφαιρικής απόσταξης). Επιπλέον τονίστηκε ότι οι εκπομπές των οξειδίων αζώτου εξαρτώνται από την θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο θάλαμο καύσης, η οποία εξαρτάται από το φορτίο που εφαρμόζεται στον κινητήρα: όσο μεγαλύτερο τόσο αυξάνονται και οι εκπομπές. Σημαντική μείωση παρατηρήθηκε στις μη θερμοθετημένες εκπομπές όπως VOCs, αλδεΐδες μετά την χρήση των βιο-συστατικών (Mikulec J., 2010).

Σύμφωνα με την εργασία της Neste Oil, η χρήση των υδρογονοεπεξεργασμένων ελαίων (HVO) δίνει την δυνατότητα μείωσης των εκπομπών CO, THC, NOx και των εκπομπών καπνού, χωρίς αλλαγές στον κινητήρα, όμοια συμπεράσματα με τις προηγούμενες αναφορές. Η μείωση των CO, THC δεν ήταν τόσο σημαντική όσο των NOx. Έτσι, με σταθερό τον χρόνο έγχυσης καυσίμου στον κινητήρα, η χρήση 100% HVO οδήγησε σε μείωση 6% NOx και 35% του καπνού σε σύγκριση με το ντήζελ κίνησης. Με βελτιστοποίηση των παραμέτρων έγχυσης καυσίμου μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη μείωση των εκπομπών. Έχοντας ως σταθερή παράμετρο την κατανάλωση καυσίμου, τα HVO, και τα μίγματα ντήζελ EN590 - 30% V/V HVO έδωσαν σημαντική μείωση στις εκπομπές NOx, καπνού, 16% και 23% αντιστοίχως, σε σύγκριση με το καθαρό ντήζελ. Η κατανάλωση καυσίμου με βάση τη θερμική απόδοση του καυσίμου κατά μάζα (mass based

effective heating value) μειώθηκε, ενώ αυξήθηκε για την θερμική απόδοση κατά όγκο (volumetric based effective heating value), μιας και η έγχυση του καυσίμου διαρκεί περισσότερο για να δώσει την ίδια απόδοση. Η προπορεία ή η καθυστέρηση έγχυσης καυσίμου μπορεί να καθαρήσει τις εκπομπές NOx π.χ. η καθυστέρηση έγχυσης μπορεί να μειώσει τα NOx, αλλά η κατανάλωση θα αυξηθεί (Aatola H., 2008), (Mikkonen S. H. T., 2012)

Επίσης στην εργασία των Lapuerta M. et.al., διαπιστώθηκε ότι αυξάνοντας το ποσοστό του HVO στα μίγματα με ντήζελ κίνησης, μειώθηκε η τάση για σχηματισμό καπνού (soot tendency) μέχρι και 39%. Αυτή η τάση φάνηκε να είναι γραμμική και εύκολα εξηγείται από την έλλειψη των προδρόμων ενώσεων σχηματισμού καπνού, όπως είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι ολεφίνες, οδηγώντας ακολούθως σε σημαντική μείωση των αιωρούμενων σωματιδίων, κάτι που θα οδηγήσει σε κέρδος από την μη συχνή αντικατάσταση των φίλτρων (Lapueta M, 2011)

Έχουν γίνει δοκιμές και με καύσιμο 'GTL' σημειώνοντας όμοια μείωση εκπομπών. Επιπλέον δοκιμάστηκαν συστήματα μίγματος -GTL/FAME μέχρι 7% V/V FAME. Βελτιώθηκε η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου (χρήση FAME) και η κατάσταση του κινητήρα. (de Goede S., 2013)

2.4 Πρότυπο CEN/TS 15940 Παραφινικών Καυσίμων

Σύμφωνα με τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης οι προδιαγραφές για τα 'ανανεώσιμα' καύσιμα ντήζελ δίνονται από το πρότυπο CEN/TS 15940:2012 που περιλαμβάνει τις τεχνικές προδιαγραφές για τα υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια και λίπη καθώς και για τα καύσιμα που προέρχονται από το αέριο σύνθεσης (Biomass To Liquid) μέσω της διεργασίας Fisher-Tropsch.

Το CEN/TS 15940:2012 αντικαθιστά το CWA 15940:2009 και περιέχει προδιαγραφές για 'ανανεώσιμα' καύσιμα ντήζελ μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch, καύσιμα GTL, BTL, CTL ή από υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη (HVO). Η παλαιότερη έκδοση δεν επιτρέπει την χρήση FAME. Η τεχνική προδιαγραφή περιγράφει απαιτήσεις και μεθόδους ελέγχου για παραφινικά καύσιμα που περιέχουν μέχρι 7% V/V FAME, για χρήση σε ντηζελοκίνητα οχήματα. Ο ευρωπαϊκός συμβολισμός για τα καύσιμα είναι 'XTL/HVO', όπου XTL απευθύνεται στα συνθετικά καύσιμα GTL (Gas To Liquid), BTL(Biomass To Liquid), CTL (Coal To Liquid). Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 δεν απευθύνεται στα 'παραφινικά' καύσιμα (Hydroprocessed Vegetable oil - HVO). Το υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν (HVO) αποτελείται από υδρογονάνθρακες, παραπλήσιας χημικής σύστασης με το πετρελαϊκό ντήζελ. Το υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν (μετά από στάδιο ισομερισμού) διαφέρει από το ντήζελ κίνησης σύμφωνα με το EN 590:2013 στην πυκνότητα, όπου είναι χαμηλότερη από την κατώτερη αποδεκτή τιμή (820 kg/m³), συμφωνεί όμως με το Αμερικανικό πρότυπο ASTM D975.

Στο EN 590:2013 δεν οριοθετείται ο τύπος των ανανεώσιμων πηγών, ούτε προσδιορίζεται η τεχνολογία παραγωγής του, αφήνοντας τη δυνατότητα στους παραγωγούς (fuel company) να επιλέξουν το ανανεώσιμο καύσιμο που θα χρησιμοποιήσουν. Η νομοθεσία θέτει περιοριστικούς όρους σχετικά με την αειφορία της τροφοδοσίας, την ποσότητα της βιοενέργειας, τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (GHG), και την ποιότητα του τελικού προϊόντος όπου σχετίζεται τόσο με τις εκπομπές όσο και τεχνική συμβατότητα με τους κινητήρες των οχημάτων. Η οδηγία 2009/30/EC ορίζει τις απαιτήσεις για την ποιότητα καυσίμου που σχετίζονται με την υγεία, το περιβάλλον, και την τεχνολογία του κινητήρα και προσδιορίζει στόχους για την μείωση των αερίων του θερμοκηπίου (GHG). Η οδηγία 2009/30/EC επιτρέπει ως ανώτερο όριο 7% V/V FAME στο ντήζελ, σύμφωνα με τη λειτουργικότητα των κινητήρων (απόδοση). Δεν υπάρχει περιορισμός στον τύπο των ανανεώσιμων συστατικών σύμφωνα με το EN590, για αυτό επιτρέπεται ο συνδυασμός

FAME και HVO. Το FAME θα πρέπει να αξιολογείται σύμφωνα με το EN 14214 πριν την ανάμειξή του με το ντίζελ κίνησης, π.χ. η ύπαρξη μετάλλων όπως και η οξειδωτική σταθερότητα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής. Θα πρέπει ακόμη να προσδιοριστεί τρόπος ποσοτικοποίησης των HVO, ίσως με χρήση ραδιοϊσοτόπων ¹⁴C.

Ο λόγος ύπαρξης του CEN/TS 15940 είναι για να καθορίσει τις ιδιότητες των παραφινικών καυσίμων τα οποία χρησιμοποιούνται σε ‘καθαρή’ μορφή π.χ. στα μέσα μαζικής μεταφοράς (π.χ. λεωφορεία), φαίνεται επομένως η απόκλιση των FAME και HVO. Πρέπει ακόμη να τονιστεί ότι όταν το HVO που χρησιμοποιείται ως συστατικό (ανανεώσιμο) στο ντίζελ κίνησης, δεν χρειάζεται να υπακούει στο CEN/TS 15940, επειδή είναι απολύτως αναμίξιμο με το ντίζελ κίνησης, το τελικό μίγμα θα πρέπει να συμφωνεί με το EN 590, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τελική χρήση.

Το CEN/TS 15940 ορίζει δύο τάξεις παραφινικών καυσίμων: υψηλού και κανονικού αριθμού κετανίου (Πίνακας 2.2.)

Πίνακας 2.2: Τεχνική Προδιαγραφή CEN/TS 15940:2012

Ιδιότητες	Μονάδες	Class A		Class B		Μέθοδος Ελέγχου
		min	max	min	max	
Αριθμός Κετανίου		70.0	-	51.0	-	EN ISO 5165 EN 15195
Πυκνότητα	kg/m ³	765.0	800.0	780.0	810.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Σημείο ανάφλεξης	°C	>55	-	>55	-	EN ISO 2719
Ιξώδες	mm ² /s	2.00	4.50	2.00	4.50	EN ISO 3104
Απόσταξη - ανάκτηση 95% V/V στους	°C	-	360	-	360	EN 3405
Λιπαντική ικανότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς (wsd 1,4) (60 °C)	μm	-	460	-	460	EN ISO 12156-1
Περιεκτικότητα σε FAME	% V/V	-	7.0	-	7.0	EN 14078
Περιεκτικότητα σε Αρωματικά	% m/m	-	1.0	-	1.0	EN 12916 SIS 155116
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	-	5.0	-	5.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Εξανθράκωμα (στο 10 % V/V υπόλειμμα απόσταξης)	% m/m	-	0.30	-	0.30	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	-	0.01	-	0.01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	-	200	-	200	EN ISO 12937
Συνολική επιμόλυνση	mg/kg	-	24	-	24	EN 12662
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h, 50 °C)	Κατάταξη	Class 1		Class 1		EN ISO 2160
Αντοχή στην οξείδωση	g/m ³	-	25	-	25	EN ISO 12205
	hr	20	-	20	-	EN 15751

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

Τα παραφινικά καύσιμα δε συμφωνούν προσωρινά με τις προδιαγραφές EN 590. Οι κυριότερες διαφορές παρουσιάζονται στην πυκνότητα, στη μορφή της καμπύλης απόσταξης, στην περιεκτικότητα σε θείο, στην περιεκτικότητα των αρωματικών υδρογονανθράκων και στον αριθμό κετανίου. Επιπρόσθετα, έχουν υψηλή ποιότητα, κάνουν καθαρή καύση και στην ουσία δεν περιέχουν καθόλου θείο και αρωματικά. Το παραφινικό ντήζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές ντήζελ μειώνοντας τις εκπομπές.

Τα όρια του CFPP για τα εύκρατα κλίματα ελέγχονται με βάση το πρότυπο EN 590:2013. Δηλαδή, για την Ελλάδα και γενικά για μεσογειακές χώρες θα πρέπει να τηρείται η Class A για την καλοκαιρινή περίοδο (CFPP < 5°C) και η Class C για την χειμερινή περίοδο (CFPP < -5°C).

2.5 Βελτίωση των Ιδιοτήτων των Υδρογονοεπεξεργασμένων Φυτικών Ελαίων (HVOs) ή Αποβλήτων Ελαίων (HUCOs) μέσω Ανάμειξης με ‘Συμβατικά’ Καύσιμα

Τα υδρογονοεπεξεργασμένα φυτικά έλαια (HVOs) αποτελούνται από μακριές αλυσίδες κορεσμένων υδρογονανθράκων, για αυτό και χαρακτηρίζονται ως ‘παραφινικά’ καύσιμα. Από τη μια πλευρά, αυτή η χημική δομή βελτιώνει την ποιότητα ανάφλεξής τους και τα χαρακτηρίζει ως ‘βελτιωτικά του αριθμού κετανίου – Cetane boosters’, με χαμηλή πυκνότητα χωρίς θείο, άζωτο και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Από την άλλη πλευρά, έχουν άσχημες ιδιότητες ψυχρής ροής, εμποδίζοντάς την αυτόνομη χρήση τους ως καύσιμα. Εναλλακτική λύση βελτίωσης των ιδιοτήτων ψυχρής ροής των HVOs είναι μέσω μιγμάτων με ‘συμβατικό’ ντήζελ ή με ντήζελ χαμηλής ποιότητας (υψηλής συγκέντρωση αρωματικών), βελτιώνοντας την ποιότητα ανάφλεξής τους.

Η ομάδα των Lapuerta M. et.al., εξέτασε τις ιδιότητες των μιγμάτων μετά την προσθήκη του υδρογονοεπεξεργασμένου σογιέλαιου (Soybean Hydroprocessed oil) σε ντήζελ κίνησης ‘χειμερινών’ προδιαγραφών (ULSD). Τα υδρογονοεπεξεργασμένα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν λόγο n-C17/n-C18 ίσο με 1,28, δείχνοντας το προβάδισμα της αντίδρασης υδρογονοαποκαρβοξυλίωσης και υδρογονοαποκαρβονυλίωσης (HDC) συγκριτικά με την υδρογονοαποοξυγόνωση (HDO). Παρασκευάστηκαν μίγματα 10% έως 75% V/V HVO με ULSD και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες αξιολογήθηκαν. Η πυκνότητα μεταβλήθηκε με γραμμικό τρόπο με την προσθήκη HVO στο ντήζελ. Το ιξώδες δεν μεταβλήθηκε με γραμμικό τρόπο. Το ιξώδες των HVO ήταν κατά 18% υψηλότερο από το ντήζελ κίνησης. Στην εργασία σχολιάστηκε ότι η απόκλιση από τη γραμμικότητα μετά την προσθήκη του ανανεώσιμου HVO ήταν μικρότερη συγκριτικά με την προσθήκη του παραδοσιακού βιοντήζελ ‘μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων - FAME’. Η απόκλιση αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός της μείωσης των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, στην περίπτωση του παραδοσιακού ‘βιοντήζελ’, κάτι που δεν ισχύει στην περίπτωση των HVOs, λόγω της όμοιας φύσης των συστατικών (μη-πολικές αλυσίδες υδρογονανθράκων) και της έλλειψης των πολικών ομάδων του οξυγόνου. Φυσικά, η αδυναμία των δυαδικών μιγμάτων θα πρέπει να διορθωθεί με χρήση βελτιωτικών ψυχρών ιδιοτήτων, αφού οι ψυχρές ιδιότητες αποτελούν το κύριο μειονέκτημα της προσθήκης HVO. Η βελτίωση των ψυχρών ιδιοτήτων εξαρτάται από τη σύσταση του HVO (Lapueta M., 2011) Από την ίδια ομάδα

παρασκευάστηκαν τριαδικά συστήματα ντήζελ- HVO- βιοντήζελ, με στόχο να αυξηθεί το ανανεώσιμο ποσοστό και να αντικατασταθεί μεγαλύτερο ποσοστό ορυκτού καυσίμου και επιπλέον να βελτιωθεί η λιπαντική ικανότητα του ντήζελ (χρήση βιοντήζελ), χωρίς τη χρήση ‘συνθετικών’ προσθέτων. Παρατηρήθηκε μείωση στις εκπομπές των αιωρούμενων σωματιδίων, (Lapuerta M., 2013), και αύξηση στην κατανάλωση καυσίμου, π.χ. 50% V/V HVOs στο μίγμα με ντήζελ, οδήγησε σε αύξηση της κατανάλωσης περίπου 3%. (Lapuerta M, 2011)

Στην εργασία της ομάδας των Mikkonen S. et. al. παρασκευάστηκαν μίγματα ντήζελ - HVO (70% V/V ντήζελ/30% V/V HVO), και εξετάστηκαν ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τις εκπομπές και την κατανάλωση καυσίμου μετά την (30% V/V) υποκατάσταση του ντήζελ. Από τους ερευνητές προτείνεται η υποκατάσταση του ορυκτού καυσίμου κατά 30% V/V με HVO αφού οδήγησε σε σημαντική μείωση στις εκπομπές: αιωρούμενων σωματιδίων (λόγω της έλλειψης μονοαρωματικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων λόγω του HVO) συγκριτικά με το ντήζελ, μείωση των άκαυστων υδρογονανθράκων (Total Hydrocarbons – THC) (περίπου 14%), και μονοξειδίου του άνθρακα - CO (περίπου 15%). Η κατανάλωση του καυσίμου μετά την υποκατάσταση κατά 30% V/V με HVO αυξήθηκε μόλις 0,8%. (Mikkonen S., 2008)

Ένα τριαδικό καύσιμο προτάθηκε από τη Neste Oil. Παρασκευάστηκαν τριαδικά μίγματα ντήζελ – βιοντήζελ - HVO, ώστε τα ανανεώσιμα καύσιμα να αντικαταστήσουν το ορυκτό καύσιμο. Το ντήζελ έχει όμοια φύση με το υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν (HVO), οπότε πρέπει πρώτα να αναμειγνύονται ντήζελ - HVO και να ακολουθεί η ανάμειξη με τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), η οποία δεν πρέπει να ξεπερνάει το 7 % V/V. Το πρόβλημα της προσθήκης του παραδοσιακού βιοντήζελ - FAME είναι η ύπαρξη επιμολύνσεων στην σύστασή του, επιταχύνοντας την καταβύθιση και τον διαχωρισμό του βιοντήζελ στο τριαδικό σύστημα. Ο ρυθμός διαχωρισμού του FAME εξαρτάται από την σύσταση του ντήζελ (π.χ. υψηλό ποσοστό αρωματικών), από τον χρόνο αποθήκευσης, τις κλιματολογικές συνθήκες και είναι αναπόφευκτος.

Η χρήση των μιγμάτων ντήζελ – υδρογονοεπεξεργασμένων μαγειρικών ελαίων (HUCOs), (σε μονό στάδιο επεξεργασίας χωρίς ισομερισμό- ‘White Diesel’) προτείνεται στην εργασία της Σ. Μπεζεργιάννη, (Bezergianni S., 2013), ως ένας εναλλακτικός τρόπος βελτίωσης των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος (HUCO) με CFPP ~ 20 °C και συγχρόνως, εκμετάλλευσης των πλεονεκτημάτων του (υψηλό αριθμό κετανίου) βελτιώνοντας την ποιότητα ενός χαμηλού αριθμού κετανίου πετρελαίου.

2.6 Διεργασία Συν-Επεξεργασίας (Co-processing) Πετρελαίου/ Υδρογονοεπεξεργασμένου Μαγειρικού Ελαίου

2.6.1 Φαινόμενα Ανταγωνισμού ή Συνέργειας ανάμεσα στην Υδρογονοαποοξυγόνωση και Υδρογονοεπεξεργασία Μιγμάτων με την Τεχνική ‘Co-Processing’

Ένας ακόμη τρόπος παραγωγής ανανεώσιμου μεσαίου αποστάγματος (C17, C18) είναι η ‘από κοινού’ επεξεργασία βαρέος πετρελαίου με φυτικά έλαια. Μέσω της συν-επεξεργασίας γίνεται συγχρόνως αποθειώση (de-sulfurization) του gasoil και αποοξυγόνωση (de-oxygenation) του φυτικού ελαίου. Η συν-επεξεργασία φυτικών ελαίων με gasoil θα μπορούσε να ενταχθεί στο διυλιστήριο, αφού υπάρχουν οι μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας. Κατά την διάρκεια αυτής της διεργασίας δυο μηχανισμοί κυριαρχούν: υδρογονοεπεξεργασίας για τη μετατροπή των φυτικών ελαίων και υδρογονοαποθειώσης του βαρέος gasoil. Η συν-επεξεργασία είναι αποτελεσματική όταν οι μηχανισμοί δρουν παράλληλα, φθάνοντας στη μέγιστη απόδοση. Η συν-επεξεργασία φυτικού ελαίου με πετρέλαιο δίνει καλύτερα αποτελέσματα αποοξυγόνωσης και μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αλκάνια (C17, C18 υδρογονάνθρακες), συγκριτικά με την υδρογονοεπεξεργασία μόνο του ελαίου. Κατά την διάρκεια της συν-επεξεργασίας απαιώνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων

του ελαίου εμποδίζοντας τις αντιδράσεις πυρόλυσης, παράγοντας προϊόν C15 - C18. Ακόμη η ύπαρξη των ελεύθερων λιπαρών οξέων δημιουργεί 'τοπικά' όξινες περιοχές στο μίγμα ελαίου-πετρελαίου και βοηθάει την διάσπαση των θειούχων ενώσεων με δύσκολη δομή. (Rana B.S., 2013)

Στην εργασία της ομάδας της Σ. Μπεζεργιάννη et.al. προτείνεται η 'από κοινού' υδρογονο- επεξεργασία πετρελαίου με φυτικό έλαιο (Co-processing), δίνοντας μεγαλύτερη απόδοση σε «υβριδικό» καύσιμο, έχοντας δύσκολη τροφοδοσία με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα. Η τεχνολογία της καταλυτικής υδρογονοπυρόλυσης σε συνδυασμό με υδρογονοεπεξεργασία και ισομερισμό έδωσε καύσιμο με βελτιωμένες ψυχρές ιδιότητες. (Bezergianni S., 2013)

Οι μηχανισμοί αποξυγόνωσης (dO) και υδρογονοαποθείωσης (HDS) στα μίγματα gasoil - φυτικών ελαίων με την 'τεχνολογία' της από-κοινού υδρογονοεπεξεργασίας έχουν μελετηθεί. Όπως παρουσιάστηκε από την ομάδα των Sankaranarayanan T.M. et.al., μίγμα gasoil - 20% V/V ηλιελαίου υδρογονοεπεξεργάστηκε με την τεχνολογία 'Co-processing'. Η αφαίρεση των ατόμων θείου επηρεάστηκε ελάχιστα από την παρουσία του ελαίου. Η μικρή διαφορά που εντοπίστηκε δικαιολογήθηκε από τον σχηματισμό νερού πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, ώστε να καλυφθούν ενεργές περιοχές του καταλύτη με το ιόν οξυγόνου μετά την υδρογονοαποξυγόνωση του ελαίου. Επιπλέον, διαπιστώθηκε από τους ερευνητές ότι το είδος του καταλύτη καθορίζει τους μηχανισμούς της 'από κοινού' υδρογονοεπεξεργασίας π.χ. η προσθήκη 15% Beta Zeolite (BEA) στην επιφάνεια του καταλύτη NiO(3%)-MoO(12%)- γ- Al₂O₃, βοήθησε στην μετατροπή σε υδρογονάνθρακες n-C18 και συγχρόνως επιτάχυνε την υδρογονοαποθείωση του gasoil (HDS). Η ομάδα θέλοντας να εξετάσει την επίδραση του νερού που ελευθερώνεται από την αποξυγόνωση των τριγλυκεριδίων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, εκτός της προσθήκης 20% V/V ελαίου εξέτασε και την προσθήκη 10% ελαϊκού οξέος στο gasoil, διαπιστώνοντας αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης HDS, ειδικά στις υψηλές πιέσεις. Το νερό που σχηματίστηκε από την μετατροπή του 10% V/V ελαϊκού οξέος σε αλκάνια ήταν σαφώς λιγότερο συγκριτικά με το 20% V/V φυτικό έλαιο, και η δραστηριότητα του καταλύτη σε αυτήν την τροφοδοσία ήταν μεγαλύτερη οδηγώντας σε υψηλή HDS. (Sankaranarayanan T.M., 2011)

Επιπρόσθετα, στην εργασία των Huber G.W. et.al. δόθηκε διαφορετική ερμηνεία μετά τη διαπίστωση ότι ο ρυθμός μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αλκάνια ήταν μεγαλύτερος, συγκριτικά με τον ρυθμό αποθείωσης, υποδεικνύοντας ότι τα έλαια θα πρέπει να εισάγονται στον αντιδραστήρα αργότερα από το gasoil (π.χ. στους 350 °C), αφού η μετατροπή των τριγλυκεριδίων του ηλιέλαιου ήταν 100% (στη βέλτιστη θερμοκρασία), ενώ για τον ίδιο χρόνο επεξεργασίας η αφαίρεση S ήταν 41%. Η ανάμειξη του ηλιέλαιου με το ντήζελ κίνησης δεν μείωσε καθόλου την απομάκρυνση θείου, συμπεραίνοντας ότι πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις σε διαφορετικές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη. Η επιλογή της εισαγωγής του ελαίου εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε θείο της τροφοδοσίας, τη συγκέντρωση του ελαίου στο μίγμα και τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα. Έτσι, η προσθήκη ελαίου στο gasoil (π.χ. 5% V/V προσθήκης ελαίου) απέδωσε παραφίνες C15-C18. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα του ελαίου αραιώθηκαν, αποφεύγοντας τις αντιδράσεις πυρόλυσης και πολυμερισμού, αποδίδοντας κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Όπως διαπιστώθηκε, ένα μεγαλύτερο ποσοστό ελαίου και μια υψηλότερη θερμοκρασία αύξησε την αποκαρβονυλίωση, όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, αυξάνοντας το αέριο προϊόν και μειώνοντας το ποσοστό του μεσαίου αποστάγματος (Veriansyah B., 2012).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η 'συν-επεξεργασία' μίγματος φυτικού ελαίου (10% m/m κραμβέλαιο) με ελαφρύ πετρέλαιο (90% m/m Light Gas Oil), φτάνοντας σε 95% απόδοση με εξαιρετικές τιμές ιδιοτήτων ψυχρής ροής (CFPP < -20 °C). Ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι όμοιος με το μίγμα φυτικό έλαιο/ βαρύ gasoil. Αρχικά γίνεται η διάσπαση των εστερικών δεσμών, ακολουθεί η άμεση υδρογόνωσή τους, και συγχρόνως γίνεται η

υδρογόνωση των ολεφινικών δεσμών στην επιφάνεια του καταλύτη NiMo/Al₂O₃. Οι συνθήκες της διεργασίας ήταν πίεση 5 MPa σε θερμοκρασιακό εύρος από 350 έως 380 °C. (Walendziewski J., 2009), (Chen S., 2012) Ο μηχανισμός άλλαξε στην περίπτωση της προσθήκης 20% m/m κραμβέλαιου και 80% m/m Light Gas Oil και περιελάμβανε ήπια υδρογονοπυρόλυση με ισομερισμό σε αυτές τις συνθήκες. Οι τιμές των ιδιοτήτων ψυχρής ροής αυξήθηκαν (π.χ. CFPP > 0°C) συγκριτικά με την μικρότερη προσθήκη 10% m/m κραμβέλαιου. Η μετατροπή σε αλκάνια έφτασε στο 95%, έχοντας καταλύτη υδρογονοεπεξεργασίας με μέτρια δραστηριότητα για πυρόλυση και ισομερισμό, κάτι που είχε έντονη επίδραση στις ιδιότητες ψυχρής ροής (π.χ. CFPP). (Walendziewski J., 2009) Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα στο μίγμα βαρύ gasoil (HGO) - φυτικά έλαια, κατά τη διάρκεια της από κοινού επεξεργασίας (co-processing) υπήρξαν φαινόμενα συνέργειας συγκριτικά με ένα ελαφρύ gasoil, όπως φαίνεται από την αύξηση του λόγου H/C. Όσο μεγαλύτερη είναι περιεκτικότητα ελαίου στο μίγμα τόσο μεγαλύτερη η μετατροπή, αυτό ίσως έχει να κάνει με την ομοιότητα ανάμεσα στα μεγαλομόρια του φυτικού ελαίου με τα μεγαλομόρια του gasoil (HGO). (Chen S., 2012)

Σε παρόμοια συμπεράσματα σχετικά με την προτεραιότητα των αντιδράσεων στην τεχνολογία Co-processing κατέληξε η ομάδα του Ν. Παπαγιαννάκου, τονίζοντας ότι ο ρυθμός αποθείωσης (HDS) του gasoil επηρεάζεται από τον τύπο του καταλύτη και το μηχανισμό απομάκρυνσης του θείου που ποικίλει ανάλογα τον καταλύτη. Παρατηρήθηκε ότι ο μηχανισμός δεν επηρεάζεται από την προσθήκη εξευγενισμένου ελαίου (μέχρι 10% V/V φοινικέλαιου) και ελαίου υψηλής οξύτητας (Acid Vegetable Oil) στο gasoil, δείχνοντας ότι τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται αρχικά σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και ακολούθως σε αλκάνια. Στην εργασία έγινε σύγκριση των δυο διαφορετικών καταλυτών υδρογονοεπεξεργασίας NiMo/Al₂O₃ και CoMo/Al₂O₃ σχετικά με την αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση των ετεροατόμων (S, O). Ο πρώτος έδειξε εκλεκτικότητα για την υδρογονοαποοξυγόνωση (HDO), ενώ ο δεύτερος για την υδρογονοαποκαρβοξυλίωση/ υδρογονοαποκαρβονυλίωση. Ο CoMo/Al₂O₃ έδειξε διαφορά ανάμεσα στον ρυθμό αποοξυγόνωσης και αφαίρεσης θείου. Η διαφορετική δράση των καταλυτών δικαιολογήθηκε από τους διαφορετικούς μηχανισμούς αφαίρεσης θείου. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι ο CoMo/Al₂O₃ προτιμάει την άμεση απομάκρυνση θείου, ενώ ο NiMo/Al₂O₃ προτιμάει άλλη τεχνική: αρχικά το στάδιο της υδρογόνωσης της ένωσης και μετά της απομάκρυνσης του θείου. Τα άτομα θείου και οξυγόνου έχουν το ίδιο μέγεθος, οπότε κατά την άμεση αφαίρεση επικρατούν ανταγωνιστικές τάσεις πάνω στις ενεργές περιοχές του CoMo/Al₂O₃. (Papayannakos N., 2014), (Satyarthi J.K., 2014).

Στην εργασία της ομάδας του Α. Λάππα (Lappas A.A.L. et.al) διαπιστώθηκε ότι η συνεπεξεργασία μίγματος gasoil κενού (VGO), (που είχε σε προηγούμενο στάδιο υδρογονοεπεξεργαστεί) με ηλιέλαιο στην πιλοτική μονάδα του ΕΚΕΤΑ οδήγησε σε σημαντική αύξηση του λόγου H/C. Επιπλέον, οι δοκιμές που έγιναν σε μίγματα (70% V/V VGO - 30% V/V ηλιέλαιο) έδειξαν την μεγαλύτερη αύξηση του λόγου H/C, δείχνοντας ότι η συν-επεξεργασία αρχικά μετατρέπει τα μεγαλομόρια του ηλιέλαιου στο μίγμα. Επίσης, ενώ η αφαίρεση του οξυγόνου έγινε εύκολα, η αφαίρεση του θείου του βαρέος gasoil, που δεν είχε υδρογονοεπεξεργαστεί σε προηγούμενο στάδιο, δεν πραγματοποιήθηκε και η απομάκρυνση του αζώτου ήταν ανεπηρεάστη. Οι θειούχες ενώσεις του VGO (π.χ. σουλφίδια, βενζοθειοφαίνια, θειοφαίνια) απαιτούν ειδικούς καταλύτες για υδρογονοαποθείωση (HDS) και υδρογονοαπαζώτωση (HDN). (Lappas A.A.L., 2009)

Στη τεχνική 'Co-processing' η υδρογονοαποθείωση του gasoil πραγματοποιείται παράλληλα με την αποοξυγόνωση του ελαίου για την παραγωγή υβριδικού καυσίμου. Η μετατροπή των τριγλυκεριδίων του ελαίου σε αλκάνια (n-C17 και n-C18) επιταχύνεται αφού η συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων αραιώνεται, μειώνοντας την οξύτητα όπως μελετήθηκε από την ομάδα του Rana B.S. et.al.. Πιο συγκεκριμένα η ομάδα εξέτασε την

υδρογονοεπεξεργασία μίγματος χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων - gasoil, παράλληλα με την υδρογονοαποθείωση (HDS), έχοντας υψηλά ποσοστά προσθήκης ελαίου (>25% m/m) σε δυο διαφορετικής οξύτητας καταλύτες: Ni-W (σε φορέα σίλικας - αλουμίνας) και Ni-Mo (σε φορέα γ-αλουμίνας). Η οξύτητα του καταλύτη καθόρισε τα στάδια της αποοξυγόνωσης (deoxygenation) και τα τελικά προϊόντα. Αποδείχτηκε ότι η αποοξυγόνωση ήταν περισσότερο αποτελεσματική στον καταλύτη Ni-Mo, σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. 380 °C αποδίδοντας C17/C18 ~ 1). Η προσθήκη του ελαίου δε μείωσε τη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης του πετρελαίου. Οι ερευνητές ισχυρίστηκαν είτε ότι η αποοξυγόνωση γίνεται σε διαφορετικές περιοχές συγκριτικά με την υδρογονοαποθείωση, είτε ότι ο αριθμός των ενεργών περιοχών ήταν αρκετά μεγάλος, κι έτσι οι δυο αντιδράσεις έγιναν ταυτόχρονα. Ο ρυθμός υδρογονοαποθείωσης αυξήθηκε λόγω της αραίωσης μετά την προσθήκη του ελαίου και της αύξησης της οξύτητας λόγω της ύπαρξης των ελεύθερων λιπαρών οξέων, δίνοντας σημαντική απομάκρυνση S στους 380 °C. (Rana B.S., 2013)

Η ομάδα των Rana B.S. et. al. εξέτασε και υψηλότερο εύρος θερμοκρασιών 320 °C – 350°C, όπου τα αποτελέσματα δεν άλλαξαν, δίνοντας περίπου 9 φορές μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για την υδρογονοαποθείωση συγκριτικά με την αποοξυγόνωση. (Rana B. S., 2013). Γενικά η διεργασία της υδρογονοαποοξυγόνωσης του ελαίου απαιτεί αρκετό χρόνο για αυτό και επιλέγεται μέτρια τιμή στην ταχύτητα χώρου και θερμοκρασία στους 350°C ώστε να αυξηθεί η απόδοση σε μεσαία αποστάγματα (C15 - C18) όπως έδειξε η υδρογονοεπεξεργασία φυτικών ελαίων. (Rana B. S., 2013), (Chen, 2012) Σύμφωνα με τα παραπάνω βιβλιογραφικά δεδομένα, παρατηρήθηκε στην εργασία ότι στους 300°C η αποθείωση δεν επιβραδύνθηκε από την παρουσία των μαγειρικών ελαίων, έχοντας $K_{HDS}=3.86 S^{-1} > K_{HDO}= 1.24 S^{-1}$ Μια μικρότερη θερμοκρασία από 320 °C και ένας μικρότερος χρόνος παραμονής μπορεί να επιβραδύνουν την υδρογονοαποθείωση. Ακόμη, μικρές διαφορές σημειώθηκαν στους ρυθμούς αφαίρεσης θείου και οξυγόνου για θερμοκρασίες υδρογονοεπεξεργασίας στο εύρος 324 έως 350 °C. (Rana B. S., 2013)

Μέρος Β

Πειραματικά Δεδομένα - Ανάλυση Αποτελεσμάτων

2.7 Μεγιστοποίηση της Απόδοσης Ντίζελ από Χρησιμοποιημένα Μαγειρικά Έλαια μέσω Υδρογονοεπεξεργασίας - Ανάλυση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων

Το ΕΚΕΤΑ έχει δυο μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας, μια μονάδα μικρής κλίμακας υδρογονοαποθείωσης/ υδρογονοδιάσπασης ντίζελ και gasoil, όπου εκεί πραγματοποιούνται όλες οι δοκιμές ως προς τις παραμέτρους της διεργασίας π.χ. συνθήκες υδρογονοεπεξεργασίας (πίεση, θερμοκρασία), καταλύτη, και μια Πιλοτική Μονάδα Υδρογόνωσης κλασμάτων πετρελαίου HDS. Η HDS αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας, το σύστημα αντίδρασης και το σύστημα διαχωρισμού προϊόντων, όπου γίνεται εφαρμογή των βέλτιστων συνθηκών της μικρής μονάδας, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τα έξοδα της διεργασίας (υδρογόνο, καταλύτη). Το τελικό προϊόν της Πιλοτικής Μονάδας στάλθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ (Ε.Τ.Κ.Λ) ώστε να μετρηθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του προϊόντος. Μετά την αξιολόγηση των δειγμάτων σύμφωνα με το EN590:2013 ακολουθούν προτάσεις για την βελτίωσή τους.

Στην Πιλοτική Μονάδα Υδρογόνωσης κλασμάτων πετρελαίου το προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας διαχωρίζεται σε δοχείο κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας (HPLT) σε αέριο και υγρό προϊόν. Το αέριο προϊόν είναι υδρογόνο, μεθάνιο, CO_x και υδρόθειο. Το υγρό προϊόν είναι το 97,5% της τροφοδοσίας, 10% του προϊόντος είναι νερό, από την αντίδραση της υδρογονοαποοξυγόνωσης κατά την διάρκεια της διεργασίας, αποδίδοντας τελικά 87,75% m/m οργανικό προϊόν, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3 που ακολουθεί.

Το προϊόν που παρελήφθη από το ΕΚΕΤΑ ήταν αυτό που παράχθηκε στη φάση δοκιμών για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών υδρογονοεπεξεργασίας ‘καθαρού’ χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου. Το υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν της μονάδας στην περίοδο των δοκιμών είχε εύρος βρασμού 127 – 570 °C και ήταν εκτός του εύρους απόσταξης του ντήζελ (160 - 380 °C). Το προϊόν κλασματώθηκε στο Ε.Τ.Κ.Λ σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D2892-05, που χρησιμοποιείται για την απόσταξη αργού πετρελαίου με στόχο την εκτίμηση της εμπορικής του αξίας. Η διαδικασία περιγράφει την απόσταξη αργού πετρελαίου υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και υπό συνθήκες ‘κενού’ με τελικό κλάσμα απόσταξης τους 400 °C (Atmospheric Equivalent Temperature - AET). Η μετατροπή της παρατηρούμενης θερμοκρασίας εξάτμισης υπό συνθήκες κενού σε ατμοσφαιρική πίεση υπολογίζεται σύμφωνα με μαθηματικούς τύπους όπως ορίζονται στη μέθοδο δοκιμής ASTM D1160-13 (Atmospheric Equivalent Temperature - AET). Η μέθοδος δοκιμής ASTM D2892-05 χρησιμοποιεί στήλη απόσταξης με υψηλή διαχωριστική ικανότητα 14-18 θεωρητικών βαθμίδων και λόγο αναρροής 5:1, για αυτό και η αποτελεσματικότητα της στήλης αναφέρεται ως 15/5. Οι αποδόσεις σε % μάζα (% m/m) και % όγκο (% V/V) υπολογίζονται από τα δεδομένα της απόσταξης και αναφέρονται με $\pm 0.1\%$ ενώ οι θερμοκρασίες εξάτμισης δίνονται με ± 0.5 °C (Πίνακας 2.3) Τα κλάσματα που παρήχθησαν με την απόσταξη μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε μόνα τους ως καύσιμα ή σε συνδυασμό με άλλα κλάσματα. Το ελαφρύτερο κομμάτι του δείγματος 127-150 °C διαχωρίστηκε υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και στη συνέχεια το υπόλοιπο καύσιμο, υπό συνθήκες ‘κενού’ σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D2892-05 για να αποφευχθεί τυχόν πυρόλυση του οργανικού προϊόντος. Στόχος της κλασμάτωσης ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής ανανεώσιμου υποκατάστατου του ντήζελ από το προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας των μαγειρικών ελαίων μέσω της απομάκρυνσης των ελαφρύτερων και των βαρύτερων συστατικών που είχαν προκύψει από τα στάδια της υδρογονοεπεξεργασίας.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η διεργασία την αποοξυγόνωσης (deoxygenation) βιοελαίου αποδίδει 81% m/m και υψηλότερο ποσοστό σύμφωνα με την κατά όγκο εκτίμηση 92% V/V. Ανάλογη απόδοση έχει η διεργασία και με τροφοδοσία συμβατικού πετρελαίου με 15-20% m/m μεθυλεστέρες (FAME). Το υδρογονοεπεξεργασμένο οργανικό προϊόν (HVO) έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα κατά βάρος συγκριτικά με τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Λόγω της παραφινικής δομής του μπορεί να θεωρηθεί ως συστατικό βελτίωσης του αριθμού κετανίου (Cetane Booster). Επιπλέον οι μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας υπάρχουν ήδη στο διυλιστήριο, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε με καθαρό έλαιο είτε μίγμα ελαίου/gasoil. (Chen S., 2012)

Όπως φαίνεται από τις τιμές του Πίνακα 2.3, το κύριο τμήμα του παραχθέντος από το ΕΚΕΤΑ καυσίμου ήταν στο εύρος απόσταξης του ντήζελ κίνησης. Ο κύριος λόγος της κλασμάτωσης ήταν ο διαχωρισμός των ελαφρύτερων κλασμάτων (όπως η νάφθα) και των βαρύτερων κλασμάτων (όπως το gasoil κενού). Για να μειωθεί η πιθανότητα πυρόλυσης του προϊόντος μετά την απομάκρυνση του ελαφρύτερου κλάσματος (μέχρι 150 °C), η κλασμάτωση συνεχίστηκε σε μειωμένη πίεση σύμφωνα με τη μέθοδο δοκιμής ASTM D2892-05 και με διαχωρισμό κάθε 20 °C.

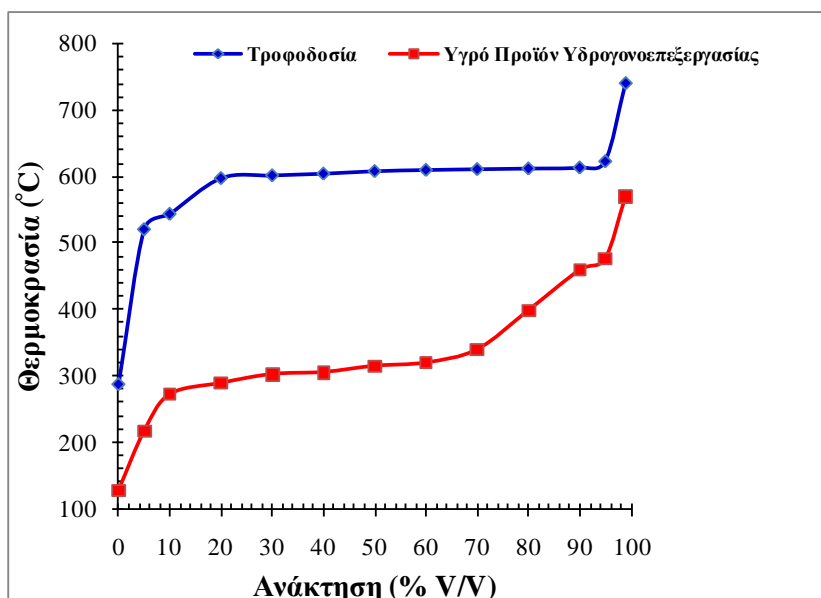
Στο Διάγραμμα 2.1 παρουσιάζεται η προσομειωμένη - κλασματική απόσταξη της τροφοδοσίας της πιλοτικής μονάδας (286 – 740 °C) και του υγρού οργανικού προϊόντος μετά την υδρογονοεπεξεργασία (127 – 570 °C). (Πίνακας 2.3) Είναι φανερό ότι το προφίλ απόσταξης του προϊόντος είναι θερμοκρασιακά αρκετά χαμηλότερο από την τροφοδοσία, μιας και το κύριο μέρος αποστάζει στο θερμοκρασιακό εύρος του ντήζελ (180 - 360 °C). Από το κλάσμα του προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας αφαιρέθηκαν τα ελαφρύτερα (<150 °C) και τα βαρύτερα κλάσματα (>380 °C).

Στον Πίνακα 2.4 δίνεται η σύσταση του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος το ποσοστό των ισο-παραφινών και των κανονικών n-παραφινών. Με βάση τις προηγούμενες παρατηρήσεις, το ποσοστό κάθε τύπου υδρογονανθράκα εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης. Το ποσοστό ισο-παραφινών/ n-παραφινών δείχνει ποιός μηχανισμός κατά την διάρκεια της υδρογονοεπεξεργασίας προηγείται, υδρογονοαποοξυγόνωση, αποκαρβοξυλίωση ή αποκαρβονυλίωση. Η ύπαρξη στη χημική σύσταση του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα (όπως C17, C15), αποκαλύπτει την ύπαρξη των διεργασιών της αποκαρβονυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης, ενώ η ύπαρξη ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα π.χ. C18 δείχνει την κυριαρχία της υδρογονοαποοξυγόνωσης.

Στην παρούσα εργασία το ποσοστό (C17/C18) υπολογίζεται στο 1,37, δείχνοντας την κυριαρχία της αποκαρβοξυλίωσης - αποκαρβονυλίωσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.4 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.3: Φυσικοχημικές ιδιότητες της τροφοδοσίας και του υγρού οργανικού προϊόντος

Ιδιότητα	Μονάδα	Τροφοδοσία	Προϊόν	Μέθοδος
Πυκνότητα	kg/m ³	898.4	777.0	EN ISO 12185
Θείο	mg/kg	21960.0	53.7	EN ISO 20846
Άζωτο	mg/kg	543.9	0.0	ASTM D5373
Υδρογόνο	% m/m	11.43	14.60	ASTM D5373
Άνθρακας	% m/m	74.08	84.49	ASTM D5373
Οξυγόνο	% m/m	12.24	0,90	ASTM D5373
Δείκτης Διάθλασης		1.45614	1.42863	ASTM D6591
Αριθμός Βρωμίου		31.5		ASTM D1159
Δείκτης Βρωμίου			177.3	ASTM D2710
Απόσταξη	°C			ASTM D2887
IBP		286.6	127.2	
5%		519.8	216.6	
10%		543.0	271.8	
20%		596.8	288.8	
30%		601.0	302.2	
40%		603.6	305.2	
50%		607.4	314.6	
60%		609.2	319.6	
70%		610.4	339.4	
80%		611.4	398.4	
90%		612.8	459.4	
95%		622.2	476.6	
FBP		739.8	570.4	



Διάγραμμα 2.1: Προφίλ απόσταξης τροφοδοσίας και υγρού προϊόντος μετά την υδρογονοεπεξεργασία

Πίνακας 2.4: Προφίλ προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων

Υδρογονάνθρακες	n - Παραφίνες	Ίσο-Παραφίνες
C ₁₅	7.8	0.0
C ₁₆	7.0	5.9
C ₁₇	41.8	5.0
C ₁₈	30.6	1.0

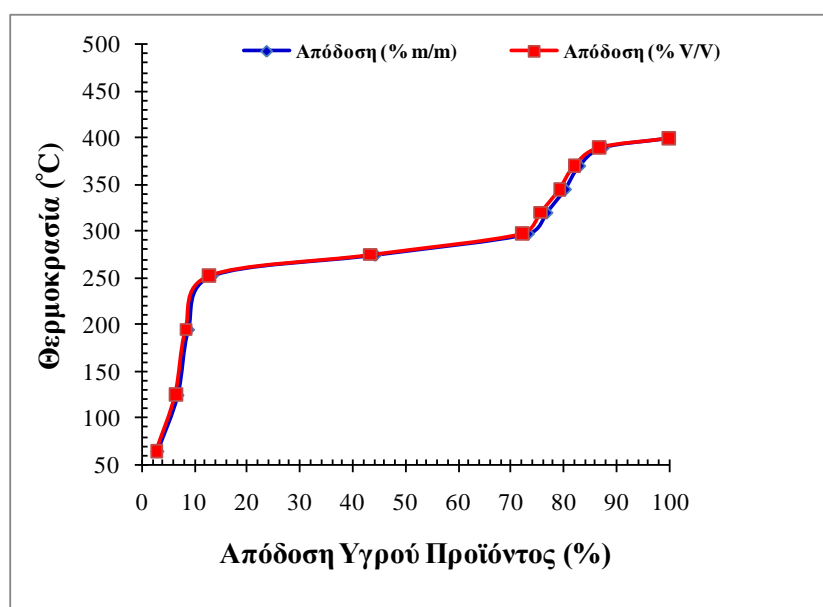
Ακολούθως, τα κλάσματα που προέκυψαν (ανά περίπου 20 °C) αναμείχθηκαν μεταξύ τους ώστε να παραχθεί καύσιμο στο εύρος βρασμού του ντήζελ κίνησης (180 - 360 °C), και εξετάστηκαν ως προς τις βασικές τους ιδιότητες σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN590. (Πίνακας 2.5)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το υγρό προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας κλασματώθηκε σε κλάσματα μικρού θερμοκρασιακού εύρους, επειδή ο στόχος της κλασμάτωσης ήταν η μεγιστοποίηση της παραγωγής υποκατάστατου του ντήζελ κίνησης (180 °C – 360 °C). Η κλασμάτωση πραγματοποιήθηκε μέχρι τους 400 °C, και το βαρύτερο τμήμα χαρακτηρίστηκε ως υπόλειμμα της κλασματικής απόσταξης. Τα αποτελέσματα των αποδόσεων κατά βάρος και κατά όγκο (m/m και V/V) φαίνονται στο Διάγραμμα 2.2.

Η πυκνότητα, το ιξώδες και η περιεκτικότητα σε θείο του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 2.3, 2.4, 2.5 αντιστοίχως. Το προφίλ της πυκνότητας είναι αντίστοιχο με το προφίλ πυκνότητας του αργού πετρελαίου. Όμοια συμπεριφορά έδειξε και το προφίλ ιξώδους όπου τα συστατικά υψηλότερου σημείου ζέσεως είχαν τα μεγαλύτερα ιξώδη.

Πίνακας 2.5: Ιδιότητες των προϊόντων της κλασματικής απόσταξης

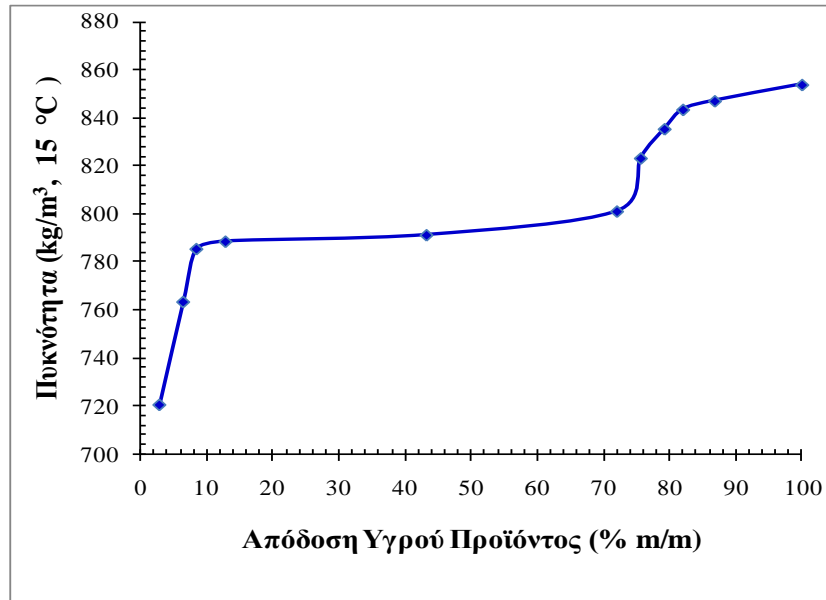
Κλάσμα	Σημείο Βρασμού (°C)	Απόδοση (% V/V)	Απόδοση (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³ , 15 °C)	Ιξώδες (mm ² /s, 40 °C)	Θείο (mg/kg)	Νερό (mg/kg)	Δείκτης Διάθλασης
1	30–100	3.1	2.8	720.2	0.67	82.8	608	1.4168
2	100–150	3.8	3.6	763.2	1.26	58.9	593	1.4280
3	150–240	2.0	2.0	785.3	1.77	38.6	899	1.4381
4	240–265	4.5	4.4	788.4	2.56	34.6	146	1.4407
5	265–285	30.9	30.4	791.1	3.24	39.2	51	1.4423
6	285–310	28.9	28.8	801.0	4.11	48.4	20	1.4471
7	310–330	3.5	3.6	823.2	6.36	52.2	50	1.4573
8	330–360	3.5	3.6	835.4	8.76	54.4	72	1.4636
9	360–380	2.7	2.8	843.5	12.39	56.8	–	1.4671
10	380–400	4.6	4.8	847.1	16.33	60.8	–	1.4698
11	+400	12.4	13.2	853.9	38.13	88.4	–	1.4722



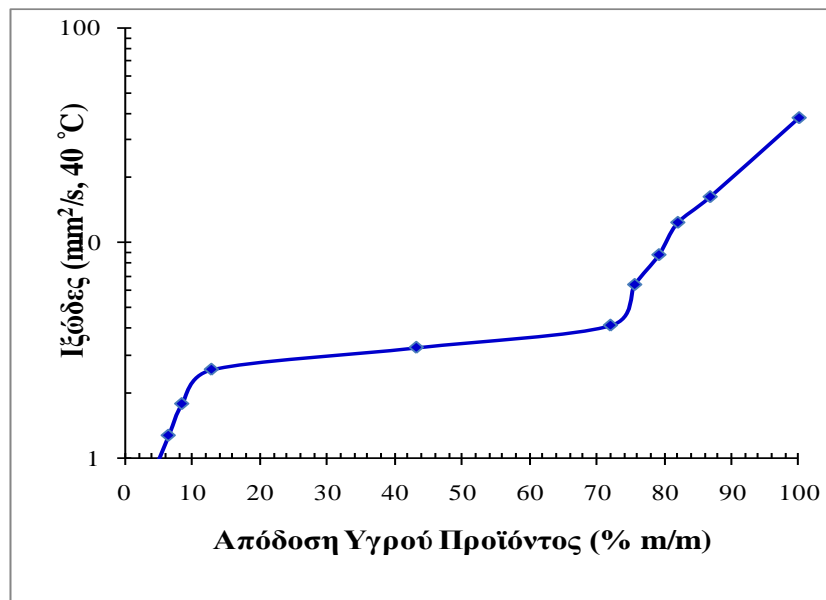
Διάγραμμα 2.2: Συγκεντρωτικές αποδόσεις υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος μετά την κλασματική απόσταξη

Στην περίπτωση όμως του θείου, το προφίλ ήταν διαφορετικό. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το θείο της τροφοδοσίας δεν προέρχεται από θειούχες ενώσεις που είναι φυσικά συστατικά της τροφοδοσίας, αλλά από την προσθήκη του δι-μεθυλο-δι-σουλφιδίου (DMDS), που απαιτείται για να διατηρήσει την ενεργότητα του καταλύτη. Το DMDS κατά τη διάρκεια της διεργασίας απομακρύνεται καθώς αποθειώνεται προς μεθάνιο και H₂S.

Τα κύρια συστατικά του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος βρίσκονται στο εύρος 265 – 310 °C, αποτελώντας το 59,2% m/m του συνολικού προϊόντος. Αν όμως υπολογιστεί όλο το θερμοκρασιακό εύρος των ‘μεσαίων’ αποσταγμάτων (180 °C – 360 °C), τότε το ποσοστό αυξάνεται στο 75,6% m/m του συνολικού προϊόντος. Το βαρύτερο κλάσμα της απόσταξης (380 – 400 °C) δε χρησιμοποιήθηκε σαν συστατικό ανάμειξης επειδή όχι μόνο είχε υψηλό ιξώδες, αλλά είχε και πολύ άσχημες ψυχρές ιδιότητες καθώς στερεοποιήθηκε (έπηξε) σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες. (Πίνακας 2.6)



Διάγραμμα 2.3: Κατανομή πυκνότητας του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος μετά την κλασματική απόσταξη

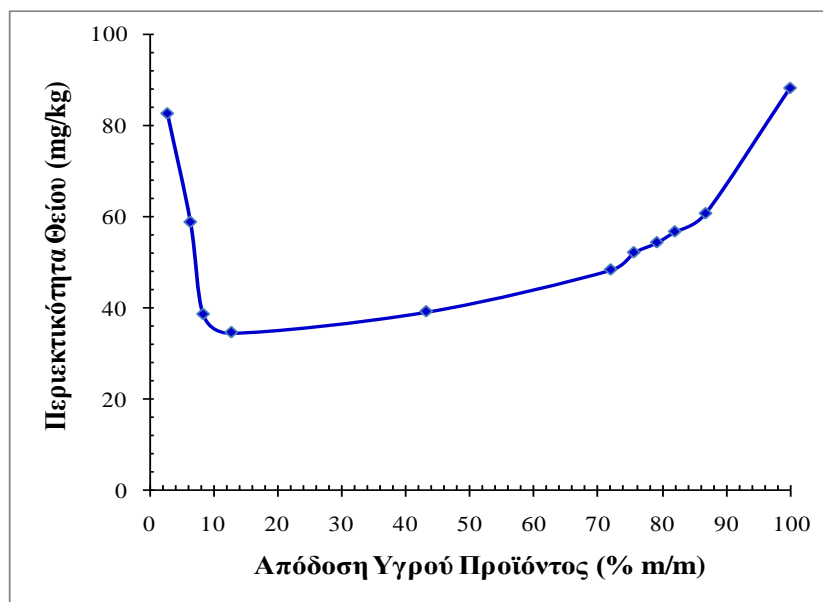


Διάγραμμα 2.4: Κατανομή ιξώδους του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος μετά την κλασματική απόσταξη

Βασιζόμενοι στις προηγούμενες παρατηρήσεις ετοιμάστηκαν τέσσερα διαφορετικά καύσιμα μετά από ανάμειξη των ενδιάμεσων προϊόντων της κλασματικής απόσταξης, στα ακόλουθα θερμοκρασιακά εύρη: 160 – 360 °C, 160 – 380 °C, 240 – 360 °C, 240 – 380 °C. Τα καύσιμα αναλύθηκαν ως προς τις βασικές τους ιδιότητες και αξιολογήθηκαν με βάση το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN590. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 2.6.

Η πτητικότητα του ντήζελ είναι κρίσιμη παράμετρος για την εκτίμηση της ποιότητάς του. Η πτητικότητα των ντήζελ προσδιορίζεται με τα μέθοδο EN ISO 3405 που είναι αντίστοιχη της κλασσικής μεθόδου ASTM D86. Το θερμοκρασιακό εύρος απόσταξης δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη σύσταση του καυσίμου, και τη συμπεριφορά του κατά τη διάρκεια την αποθήκευσης και της χρήσης του. Από την άλλη πλευρά τα δεδομένα της

απόσταξης δεν είναι αρκετά για να δώσουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την σύσταση και την ποιότητα του καυσίμου, επειδή το σημείο βρασμού των διάφορων τύπων υδρογονανθράκων εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος του μορίου, δηλαδή τη μοριακή μάζα, και λιγότερο από τον τύπο των υδρογονανθράκων. Η πτητικότητα ουράς του καυσίμου συσχετίζεται με τις εκπομπές σωματιδίων από τους ντηζελοκινητήρες (CONCAWE, 1999). Για αυτό η Ευρωπαϊκή Νομοθεσία θέτει μέγιστο θερμοκρασιακό όριο για την 95% ανάκτηση καυσίμου τους 360 °C.

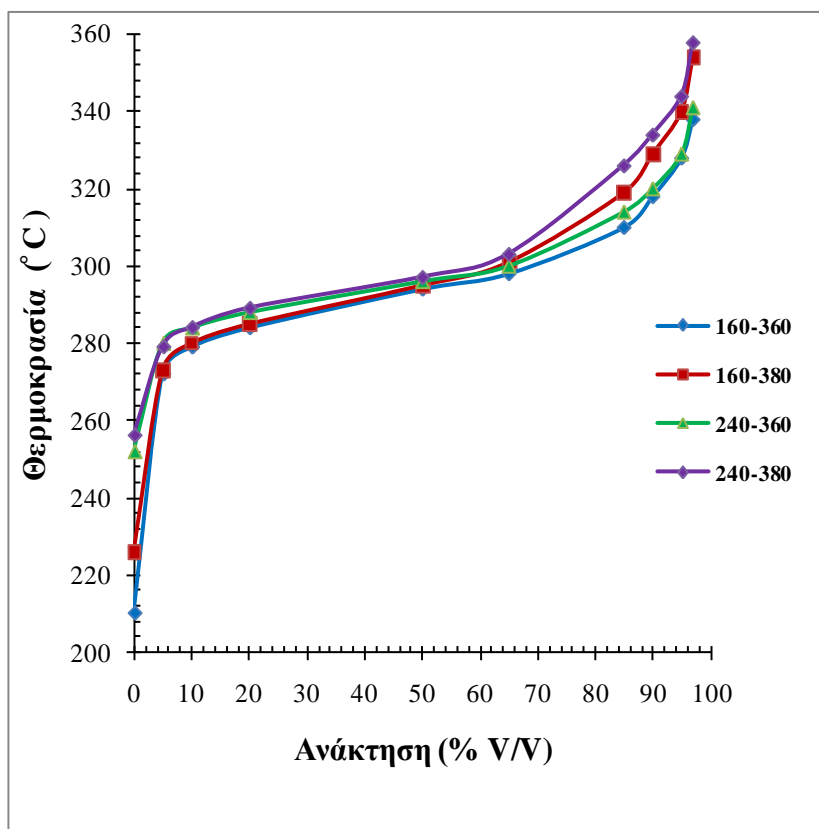


Διάγραμμα 2.5: Κατανομή συγκέντρωσης θείου του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος μετά την κλασματική απόσταξη

Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης συσχετίζονται με την ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου, αφού ο δείκτης κετανίου υπολογίζεται από την πυκνότητα και τα δεδομένα της καμπύλης απόσταξης (T10, T50, T90). Οι καμπύλες απόσταξης των τεσσάρων καυσίμων φαίνονται στο Διάγραμμα 2.6. Οι καμπύλες απόσταξης αυτών των καυσίμων ήταν παραπλήσιες με την καμπύλη απόσταξης του εμπορικού πετρελαίου κίνησης, έχοντας όμοιο προφίλ. Τα καύσιμα που είχαν το απόσταγμα με το μικρότερο σημείο βρασμού (160 – 240 °C) είχαν χαμηλότερη μετωπική πτητικότητα, συγκριτικά με τα καύσιμα που δεν είχαν αυτό το θερμοκρασιακό εύρος απόσταξης. Από την άλλη πλευρά, τα καύσιμα με το υψηλό σημείο βρασμού (360 – 380 °C) είχαν υψηλότερη πτητικότητα ουράς, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.6. Στα τέσσερα δείγματα που δοκιμάστηκαν η θερμοκρασία για την ανάκτηση 95% V/V ήταν κάτω από το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο των 360 °C σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590.

Η πυκνότητα είναι σημαντική παράμετρος για την αποτελεσματική χρήση των καυσίμων στους ντηζελοκινητήρες. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.6, όλα τα καύσιμα που παρασκευάστηκαν είχαν πολύ χαμηλή πυκνότητα, σημαντικά μικρότερη από το ελάχιστο όριο της προδιαγραφής EN 590 (820 kg/m³). Αλλωστε η χαμηλή πυκνότητα είναι ένδειξη του υψηλού παραφινικού περιεχομένου των καυσίμων (Hochart, et al., 2000) (CONCAWE, 1999) (Watanabe, Tahara, Tamanouchi, & Iida, 1998). Τα καύσιμα στην εργασία αξιολογήθηκαν με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN590:2013. Το 2012 έγινε αποδεκτή η ευρωπαϊκή τεχνική προδιαγραφή για τα υδρογονοεπεξεργασμένα προϊόντα CEN/TS 15940:2012, δείχνοντας ότι και τα τέσσερα καύσιμα είναι αποδεκτά (με εξαίρεση το βαρύτερο κλάσμα 240 - 380 που έχει πυκνότητα 801,9 kg/m³). Ακόμη και τα τέσσερα καύσιμα ήταν αποδεκτά όσο αναφορά την περιεκτικότητα σε αρωματικούς

υδρογονάνθρακες, όπου σύμφωνα με το Πίνακα 2.2 είναι 1% m/m. Στο CEN/TS 15940:2012 δεν υπάρχουν προδιαγραφές για τις ιδιότητες ψυχρής ροής. Τα τέσσερα καύσιμα είχαν υψηλές τιμές, καθιστώντας δύσκολη την χρήση τους ακόμη και τους θερινούς μήνες στον ελλαδικό χώρο. Η περιεκτικότητα σε θείο ήταν υψηλή για τα τέσσερα καύσιμα, αλλά το προϊόν ήταν από την φάση δοκιμών της Πιλοτικής Μονάδας του ΕΚΕΤΑ, όπου στόχος σε πρώτη φάση ήταν η μετατροπή της υπολειμματικής βιομάζας σε υποκατάστατο του ντήζελ.



Διάγραμμα 2.6: Καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων από την κλασματική απόσταξη

Η ποιότητα ανάφλεξης είναι επίσης σημαντική ιδιότητα αφού επηρεάζει την αποτελεσματικότητα και τις εκπομπές του κινητήρα (CONCAWE, 1999), (Karonis D., 2003). Ο αριθμός κετανίου είναι η πιο γνωστή και αποδεκτή μέθοδος για την μέτρηση της ποιότητας ανάφλεξης. Εναλλακτικά, όταν δεν είναι διαθέσιμος ο πρότυπος κινητήρας χρησιμοποιείται ο δείκτης κετανίου, μια εμπειρική παράμετρος που υπολογίζεται από την πυκνότητα και χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης του καυσίμου, που δίνει μια καλή εκτίμηση του αριθμού κετανίου. Στις μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι οι δείκτες κετανίου από τα τέσσερα καύσιμα ήταν αρκετά υψηλοί. Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D976 οι τιμές που υπολογίστηκαν ήταν στο εύρος 70 – 71.3. Σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO4264 (ASTM D4737) οι τιμές των δεικτών ήταν στο εύρος 85 – 87.2. Και στις δυο περιπτώσεις οι τιμές ήταν σημαντικά υψηλότερες από την ελάχιστη τιμή 46, όπως έχει οριστεί στο EN590:2013. Πάλι οι υψηλές τιμές των δεικτών κετανίου δείχνουν την παραφινική βάση του καυσίμου, όπως άλλωστε διαπιστώθηκε και από την πυκνότητα. Ο αριθμός κετανίου στα 4 καύσιμα δεν μετρήθηκε αφού το 2010 που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις δεν ήταν διαθέσιμη η συσκευή μέτρησης αριθμού κετανίου Fuel Injection Tester (FIT) στον εξοπλισμό του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών. Άλλη ένδειξη του υψηλού παραφινικού περιεχομένου των καυσίμων είναι οι τιμές των ιδιοτήτων ψυχρής ροής. Το EN 590 θέτει ελάχιστο όριο για το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

(CFPP), με βάση τις εθνικές κλιματικές συνθήκες και την εποχικότητα (χειμερινό ή θερινό καύσιμο). Στα αρκτικά κλίματα, απαιτείται επίσης και το σημείο θόλωσης. Για παράδειγμα, για την περίπτωση της Ελλάδας, το όριο του CFPP είναι +5 °C για τα 'θερινά' καύσιμα (Class A) και -5 °C για τα χειμερινά καύσιμα (Class C).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.6 το CFPP των τεσσάρων καυσίμων ήταν ανάμεσα στο +7 °C έως + 9 °C, ξεπερνώντας την υψηλότερη αποδεκτή τιμή. Το σημείο ροής και θόλωσης των καυσίμων ήταν επίσης αρκετά υψηλά π.χ. σημείο ροής για το καύσιμο 240 – 380 °C: 10 °C. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τις προηγούμενες παρατηρήσεις, σχετικά με το παραφινικό περιεχόμενο των τεσσάρων καυσίμων. Άλλωστε οι τιμές των ιδιοτήτων ψυχρής ροής είναι το αντίτιμο για την καλή ποιότητα ανάφλεξης, σαν αποτέλεσμα του υψηλού παραφινικού περιεχομένου.

Το ιξώδες είναι άλλη κρίσιμη ιδιότητα που πρέπει να ακολουθεί το Ευρωπαϊκό Πρότυπο, αφού επηρεάζει τις ρεολογικές ιδιότητες του καυσίμου, τη διανομή και την έγχυση του καυσίμου, επομένως και τη λειτουργία του κινητήρα. Το ιξώδες καθορίζει το μέγεθος των σταγονιδίων του εκνεφώματος, κάτι που επηρεάζει τη διασπορά και τη διεύθυνση και τον ατομισμό κατά την έγχυση του καυσίμου. Στα αποτελέσματα των τεσσάρων καυσίμων (Πίνακα 2.6) τα ιξώδη βρέθηκαν στο εύρος από 3,60 μέχρι 4,08 mm²/s, και εντός των ορίων του EN 590 από 2 - 4.5 mm²/s.

Η περιεκτικότητα σε θείο είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα που επηρεάζει τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά των σύγχρονων κινητήρων. Η περιεκτικότητα σε θείο όχι μόνο επηρεάζει τις εκπομπές των σωματιδίων, αλλά και την ενεργότητα του καταλυτικού μετατροπέα, που χρησιμοποιείται για να μειώσει τις εκπομπές των οξειδίων του αζώτου - NOx. Αυτός άλλωστε είναι ο λόγος της μείωσης της περιεκτικότητας του θείου σύμφωνα με την τελευταία έκδοση του EN 590 και του Euro 5. Τα τέσσερα καύσιμα που παρασκευάστηκαν και αξιολογήθηκαν είχαν περιεκτικότητα σε θείο στο εύρος από 43.9 μέχρι 46.5 mg/kg, υπερβαίνοντας το όριο της προδιαγραφής των 10 mg/kg (Πίνακας 2.6). Αυτό είναι ένα σημαντικό μειονέκτημα της διεργασίας, το οποίο θα πρέπει να υπολογιστεί, αφού το θείο δεν προέρχεται από την φύση των χρησιμοποιημένων ελαίων, αλλά από την προσθήκη DMDS στην τροφοδοσία ώστε να διατηρηθεί η ενεργότητα του καταλύτη σταθερή. Το πρόβλημα της περιεκτικότητας σε θείο επιλύεται στο στάδιο της παραγωγής του καυσίμου, όταν πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις μετατροπής της τροφοδοσίας. Η συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων αφορούσε δείγμα που παρασκευάστηκε στα πρώτα στάδια της παραγωγής υποκατάστατων του ντήζελ από υδρογονοεπεξεργασία τηγανελαιίων, όπου στόχος ήταν η αξιολόγηση της δυνατότητας μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε υδρογονάνθρακες και λιγότερο η δυνατότητα αποθείωσης. Όπως θα φανεί στη συνέχεια του κεφαλαίου, τα υπόλοιπα καύσιμα που παρήχθησαν στο ΕΚΕΤΑ και απεστάλησαν για αξιολόγηση δεν είχαν πρόβλημα ως προς την περιεκτικότητά τους σε θείο.

Παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει προδιαγραφή στο πρότυπο EN 590 για την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (Gross Calorific Value), και στα τέσσερα καύσιμα μετρήθηκαν υψηλές τιμές, μεγαλύτερες από 46.2 MJ/ kg. Αυτό σημαίνει ότι τα καύσιμα έχουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και υψηλό λόγο H/C. Το ποσοστό του οξυγόνου της τροφοδοσίας έχει μειωθεί σημαντικά κατά τη διάρκεια της αποοξυγόνωσης (deoxygenation) και ως εκ τούτου η θερμογόνος δύναμη είναι υψηλή.

Πίνακας 2.6: Ιδιότητες των μιγμάτων από την κλασματική απόσταξη στο θερμοκρασιακό εύρος του ντήζελ

Ιδιότητα	Εύρος (°C)	160 – 360	160 – 380	240 – 360	240 – 380	Όρια		Μέθοδος Δοκιμής
	Απόδοση (% V/V)	73.4	76.1	71.3	74.0			
	Απόδοση (% m/m)	72.8	75.6	70.8	73.6			
	Μονάδα					min.	max.	
Δείκτης Κετανίου		86.8	85.0	85.7	87.2	46	–	EN ISO 4264
Πυκνότητα	kg/m ³	798.2	800.8	799.1	801.9	820	845	EN ISO 12185
Ιξώδες	mm ² /s	3.69	3.93	3.81	4.08	2	4.5	EN ISO 3104
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	–	–	–	–	–	8	EN 12916
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	43.9	44.4	46.5	44.6	–	10	EN ISO 20846
Σημείο ανάφλεξης	°C	72	76	84	85	55	–	EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (10% Υπόλειμμα Απόσταξης)	% m/m	0.058	0.050	0.055	0.055	–	0.3	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	–	–	–	–	–	0.01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	70	65	48	62	–	200	EN ISO 12937
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3 h, 50 °C)	Κατάταξη	1	1	1	1	class 1		EN ISO 2160
Απόσταξη								EN ISO 3405
IBP		210	226	252	256			
10		279	280	284	284			
20		284	285	288	289			
50		294	295	296	297			
65		298	301	300	303	250	–	
85		310	319	314	326	–	350	
90		318	329	320	334			
95		328	340	329	344	–	360	
FBP		338	354	341	358			
CFPP	°C	7	8	8	9			EN 116
Σημείο Θόλωσης	°C	0	0	1	2			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	-5	-3	0	10			ISO 3016
Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg	46.75	46.20	46.60	46.39			ISO 1928

Η σύσταση του ντήζελ είναι από τα κύρια χαρακτηριστικά που σημαντικά επηρεάζουν την ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου, αλλά επίσης και άλλες σημαντικές ιδιότητες όπως είναι η πυκνότητα, το ιξώδες, και οι ιδιότητες ψυχρής ροής. Το EN 590:2009 όριζε μέγιστη συγκέντρωση πολυαρωματικών (δι, τρι, +) υδρογονανθράκων στο 11% m/m, σύμφωνα όμως με την τελευταία έκδοση του EN590:2013 η περιεκτικότητα των πολυαρωματικών μειώθηκε στο 8% m/m. Η συγκέντρωση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων υπολογίζεται μέσω της μεθόδου EN 12916, χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Κατά τη μέτρηση υπολογίστηκε και η συγκέντρωση των μονοαρωματικών υδρογονανθράκων. Τα αποτελέσματα έδειξαν μη ανιχνεύσιμες τιμές πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Η συγκέντρωση των μονοαρωματικών υδρογονανθράκων βρέθηκε να είναι μικρότερη από 3% m/m, δείχνοντας απόλυτη συμφωνία με το EN 590. Αυτά τα αποτελέσματα ήταν σε συμφωνία με την βιβλιογραφία, όπου τονίζεται ότι καύσιμα μετά από την διεργασία της υδρογονοεπεξεργασίας περιέχουν υψηλό ποσοστό παραφινικών υδρογονανθράκων, κυρίως κορεσμένες n-παραφίνες. (Bezergianni, 2013)

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, η ανάμειξη των προϊόντων κλασματικής απόσταξης του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος στο θερμοκρασιακό εύρος απόσταξης του πετρελαίου (160 – 380 °C) προτείνεται να συμπεριληφθεί σαν συστατικό του τελικού καυσίμου για την παραγωγή ‘θερινού’ καυσίμου.

2.8 Παρασκευή Μιγμάτων Πετρελαίου Κίνησης με ‘Καθαρό’ Προϊόν Υδρογονοεπεξεργασίας (Hydroprocessed Used Cooking Oil – HUCO) / Ανάλυση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων

Με βάση τα αποτελέσματα της παραγράφου 2.7 διαπιστώνεται ότι το HUCO της μονάδας του ΕΚΕΤΑ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσιο ως καύσιμο λόγω των υψηλών τιμών στις ιδιότητες ψυχρής ροής. Επιπλέον, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28/EC υπάρχει υποχρέωση μέχρι το 2020 αντικατάστασης του 10% των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμα στον τομέα των μεταφορών, ώστε να μειωθούν οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά 20% συγκριτικά με τις εκπομπές του 1990. Το πλάνο αυτό είναι γνωστό ως 20-20-20. Έχοντας ως βάση τα παραπάνω, συνεχίστηκε η έρευνα ως ακολούθως: Αρχικά παρασκευάστηκαν μίγματα HUCO της Πιλοτικής Μονάδας του ΕΚΕΤΑ (HUCO) με gasoil (ULSD) και μίγματα HUCO με ‘κατώτερης ποιότητας’ μεσαία αποστάγματα π.χ. Light Cycle Oil (LCO) και Low Cetane Number diesel. Στόχος της παρασκευής των μιγμάτων ήταν η βελτίωση των άσχημων ιδιοτήτων ψυχρής ροής του HUCO και συγχρόνως, επιτυγχάνεται η αύξηση του αριθμού κετανίου του μίγματος από την δράση του HUCO επιτρέποντας τη χρήση συστατικών με μικρό αριθμό κετανίου όπως είναι LCO, LCN. Η αξιολόγηση των μιγμάτων έγινε με βάση το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590:2013.

Αρχικά παρασκευάστηκαν μίγματα εμπορικού ντήζελ, που προμηθεύτηκε από τα Ελληνικά Πετρέλαια, με προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων (Hydroprocessed Used Cooking Oil - HUCO) από την πιλοτική μονάδα του ΕΚΕΤΑ, ώστε το τελικό καύσιμο να είναι σύμφωνο με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590:2013. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.7, σε αυτή την ‘παρτίδα’ HUCO επιτεύχθηκε ο στόχος παραγωγής καυσίμου με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (2.7 mg/kg), είχε όμως υψηλές τιμές στις ιδιότητες ψυχρής ροής. Παρασκευάστηκαν μίγματα που περιείχαν προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας από 10% έως 90%, με 10% V/V βήμα προσθήκης, καλύπτοντας όλη την περιοχή ανάμεσα στο ‘καθαρό’ προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας και το ‘καθαρό’ ντήζελ. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες και το προφίλ απόσταξης των δυο συστατικών φαίνονται στο Πίνακα 2.7 που ακολουθεί. Όλες οι φυσικοχημικές ιδιότητες (πυκνότητα, χαρακτηριστικά απόσταξης, δείκτης κετανίου, ιξώδες, ψυχρές ιδιότητες) μετρήθηκαν σύμφωνα με τις πρότυπες διαδικασίες που καθορίζει το EN 590:2013. Η παρτίδα HUCO είχε εύρος απόσταξης 255 – 345 °C, εντός του εύρους

απόσταξης του συμβατικού ντήζελ (160 – 378 °C), σύμφωνα με την ατμοσφαιρική απόσταξη κατά EN ISO 3405.

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές των ιδιοτήτων του προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων και του ντήζελ κίνησης όπως φαίνονται στον Πίνακα 2.7, είναι φανερό πως οι ψυχρές ιδιότητες θα πρέπει να βελτιωθούν, αυτό άλλωστε είναι το εμπόδιο για την εμπορική τους χρήση. Εναλλακτική λύση αποτελεί η ανάμιξη με πετρέλαιο, παρακάμπτοντας έτσι ένα δεύτερο στάδιο επεξεργασίας, τον ισομερισμό που αναμφισβήτητα αυξάνει σημαντικά το κόστος της διεργασίας, απαιτώντας διαφορετικές συνθήκες και περισσότερο ‘όξινους’ καταλύτες, χάνοντας συγχρόνως το πλεονέκτημα της υψηλής απόδοσης των μεσαίων αποσταγμάτων λόγω των αντιδράσεων πυρόλυσης.

Η πυκνότητα και η περιεκτικότητα σε θείο των μιγμάτων HUCO - ντήζελ είχε γραμμική συμπεριφορά, και οι τιμές είχαν ανάλογη σχέση με την % V/V προσθήκη HUCO. Η πυκνότητα είναι μια ιδιότητα που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μεταβάλλεται γραμμικά κατά την ανάμιξη (Lois E, 1991) (Διάγραμμα 2.7)

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.8 το ιξώδες των μιγμάτων ντήζελ - HUCO δε μεταβάλλεται με γραμμικό τρόπο. Η απόκλιση των τιμών είναι μικρή μιας και οι τιμές των κυρίων συστατικών (HUCO, πετρέλαιο) δεν απέχουν πολύ. Μη γραμμική μεταβολή έδειξαν τα χαρακτηριστικά απόσταξης, ο δείκτης κετανίου και ιδιότητες ψυχρής ροής (Διάγραμμα 2.9 και 2.10). Στην περίπτωση της ατμοσφαιρικής απόσταξης των μιγμάτων όπου αξιολογήθηκαν σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590:2013, οι θερμοκρασίες ανάκτησης για όλα τα μίγματα ήταν ανάμεσα στις θερμοκρασίες ανάκτησης των βασικών συστατικών όπως φαίνονται στον Πίνακα 2.7, μάλλον πλησιέστερα στο ντήζελ, ακόμη και σε μεγάλα ποσοστά προσθήκης προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων.

Οι τιμές της θερμοκρασίας ήταν σύμφωνες με το EN 590 για ανάκτηση 65%, 85%, 95% V/V. (Διάγραμμα 2.10) Επιπροσθέτως, όπως φάνηκε από την απόσταξη των μιγμάτων, η προσθήκη του προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων προκάλεσε περισσότερο υπόλειμμα και μειωμένο τελικό σημείο βρασμού στα μίγματα. Φυσικά, στις μεγάλες περιεκτικότητες HUCO, λόγω της σημαντικής ποσότητας υπολείμματος, η ανάκτηση προϊόντος ήταν σημαντικά μειωμένη.

Θα πρέπει ακόμη να τονιστεί ότι σημαντικό πλεονέκτημα των HUCO ήταν η καλύτερη ποιότητα ανάφλεξης όπως άλλωστε φάνηκε, μετά την % V/V προσθήκη HUCO στο ντήζελ. Όσο υψηλότερο το ποσοστό προσθήκης τόσο καλύτερη η τιμή του δείκτη κετανίου. (Διάγραμμα 2.11) Ο δείκτης κετανίου υπολογίστηκε με την μέθοδο δοκιμής EN ISO 4264 (ASTM D4737) και με τη μέθοδο δοκιμής ASTM D976.

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής των μιγμάτων καθορίζουν το ποσοστό (% V/V) προσθήκης HUCO, αφού μετά την 20% V/V προσθήκης HUCO οι ψυχρές ιδιότητες φτάνουν την προδιαγραφή των ‘θερινών’ Ελληνικών Καυσίμων (σημείο θόλωσης: 6°C, σημείο ροής: 2°C, σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP): 4°C. (Διάγραμμα 2.9)

2.9 Αναβάθμιση Μεσαίων Αποσταγμάτων Χαμηλής Ποιότητας μετά την Ανάμιξη με Προϊόν Υδρογονοεπεξεργασίας Μαγειρικών Ελαίων (HUCO)

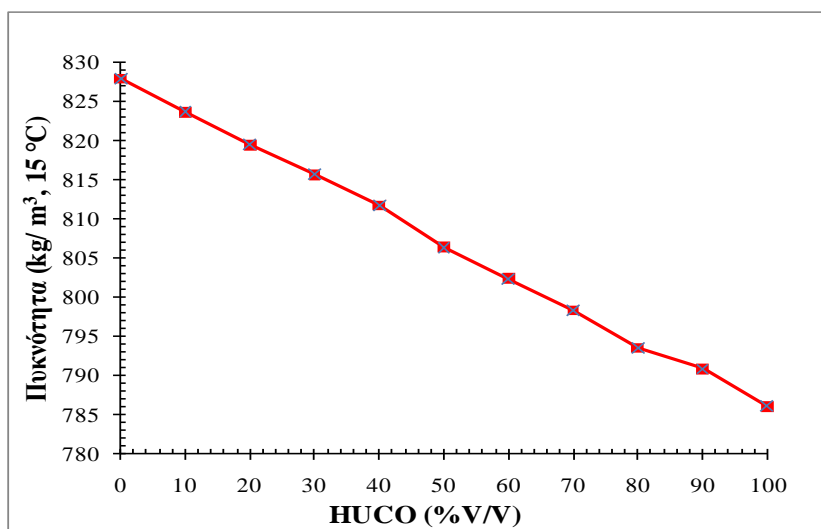
Σαν συνέχεια της προηγούμενης παραγράφου δηλαδή της ανάμιξης προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων με ντήζελ, εξετάστηκε παραπέρα η αναβάθμιση μεσαίων κλασμάτων ‘χαμηλής ποιότητας’ με χρήση του προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων, ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων με χρήση φυσικών βελτιωτικών. Τα μεσαία κλάσματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δυο: ένα gasoil χαμηλού αριθμού κετανίου (Low Cetane Number - LCN) και ένα gasoil μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης FCC- (Light Cycle Oil - LCO). Σχηματίστηκαν δυαδικά μίγματα – προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων - HUCO με τα δυο μεσαία κλάσματα (LCN, LCO). Η προσθήκη του προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων (HUCO) έγινε με βήμα 10%, καλύπτοντας το εύρος από 100% χαμηλής ποιότητας μεσαίο

κλάσμα μέχρι 100% HUCO. Η σύσταση της παρτίδας του προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων (HUCO) από την Πιλοτική μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας του ΕΚΕΤΑ, φαίνεται στο Πίνακα 2.8.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των τριών καυσίμων βάσης φαίνονται στον Πίνακα 2.8. Επιπλέον δίνονται και οι μέθοδοι δοκιμής σύμφωνα με τις οποίες εξετάστηκαν και αξιολογήθηκαν τα καύσιμα. Οι ιδιότητες ήταν εκτός των προδιαγραφών του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN 590:2013 για αυτό τα καύσιμα δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε καθαρή κατάσταση σαν εμπορικά ντίζελ. Σημαντική ιδιότητα για την αξιολόγηση ενός καυσίμου είναι η περιεκτικότητα σε θείο. Τα χαμηλής ποιότητας μεσαία αποστάγματα LCN, LCO είχαν υψηλές περιεκτικότητες σε θείο 140 και 850 mg/kg αντιστοίχως, απέχοντας σημαντικά από το ανώτερο όριο των 10 mg/kg, όπως ορίζεται στο EN 590:2013, δεν ήταν εύκολη η εύρεση πετρελαϊκών κλασμάτων χαμηλού θείου.

Αξίζει να τονιστεί ότι η υδρογονοαποθείωση (HDS) των χαμηλής ποιότητας αποσταγμάτων όπως το LCO έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κατά την υδρογονοεπεξεργασία μιγμάτων ελαίων/gasoil μιας και αποτελεί την πιο επίπονη διαδικασία στο διυλιστήριο, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης υποκαταστημένων δι-βενζοθειοφαινίων στο LCO (substituted dibenzothiophenes).

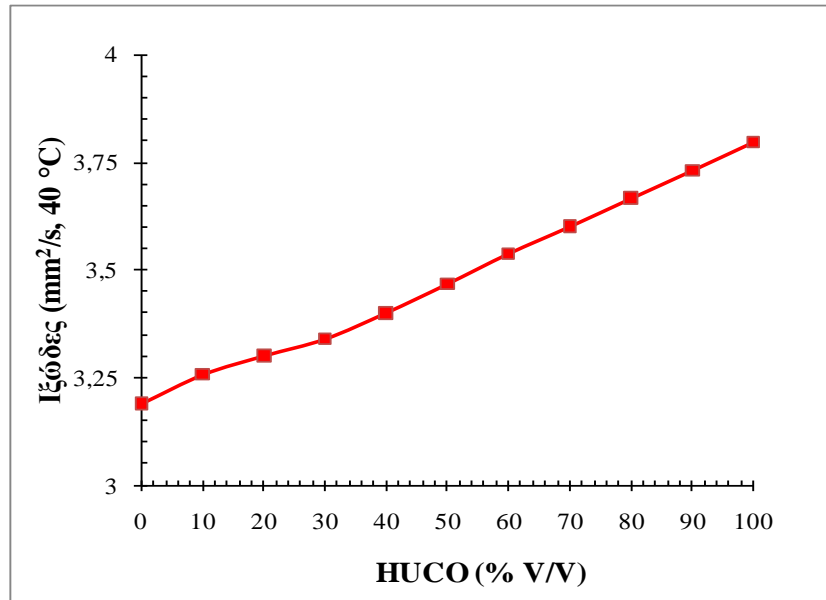
Στην εργασία της ομάδας του Azizi N. Et. al., πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η υδρογονοαποθείωση του LCO που είναι μια δύσκολη διεργασία και εξετάστηκαν δυο εμπορικοί καταλύτες: CoMo και NiMo σε διάφορα υποστρώματα, λιγότερο ή περισσότερο όξινα [π.χ. Al_2O_3 (μέτριας οξύτητας), alumina coated zeolite (ACZ) με έντονη όξινη συμπεριφορά), και μη πολικές ενώσεις χαμηλής οξύτητας (π.χ. TiO_2 , Power Activated Carbon)]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στα μη πολικά υποστρώματα οι καταλύτες CoMo και NiMo έδωσαν τη μεγαλύτερη απομάκρυνση θείου, π.χ. με καταλύτη CoMo η περιεκτικότητα σε θείο μειώθηκε από περίπου 2.7% m/m (27.000 mg/kg S) σε 12 mg/kg S (στους 350 °C, με λιγότερες αντιδράσεις πυρόλυσης συγκριτικά με τα όξινα υποστρώματα, με τροφοδοσία με περιεκτικότητα 70% V/V σε αρωματικές ενώσεις). Η διεργασία της υδρογονοαποθείωσης για δύσκολη τροφοδοσία π.χ. LCO, SGO, LCGO προσομοιώνεται με κινητικά μοντέλα όπως μελετήθηκε από την ομάδα των de la Paz-Zavala C. et. al., 2013. Πραγματοποίησαν δοκιμές με τρεις καταλύτες υδρογονοεπεξεργασίας σε θερμοκρασίες 340 – 370 °C, ταχύτητα χώρου 0.7 - 1.5h⁻¹, πίεση 60 - 80 kg/cm². Η περιεκτικότητα σε θείο μειώθηκε από περίπου 1% m/m (10.000 mg/kg S) σε 10 mg/kg S. Στις μονάδες του διυλιστηρίου το μίγμα LCO/ HUCO μπορεί να υδρογονοαποθειωθεί και να μετατραπεί σε ανανεώσιμο υποκατάστατο. Η ανάμειξη με συστατικό μικρής περιεκτικότητας σε θείο (HUCO) δεν αποτελεί λύση.



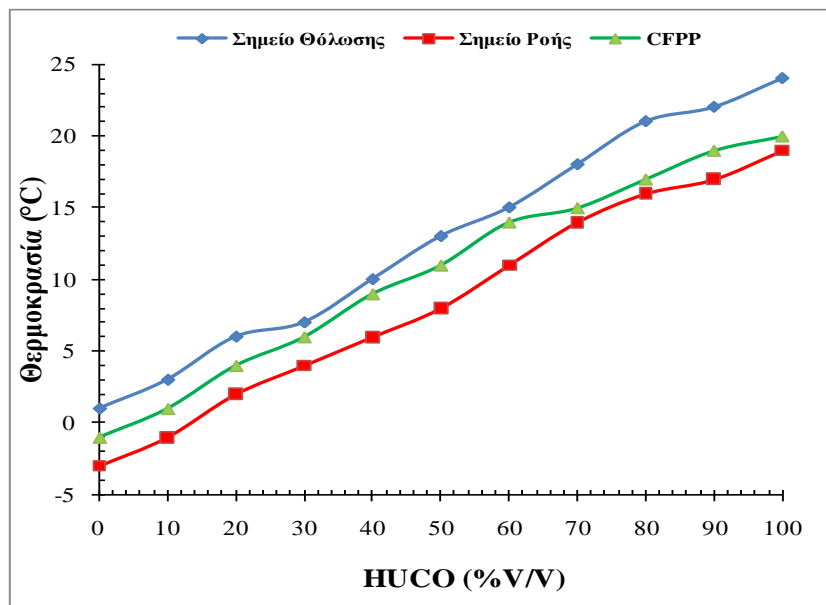
Διάγραμμα 2.7: Πυκνότητα των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

Πίνακας 2.7: Ιδιότητες υδρογονοεπεξεργασμένων μαγειρικώνέλαιων (HUCO) και πετρελαίου

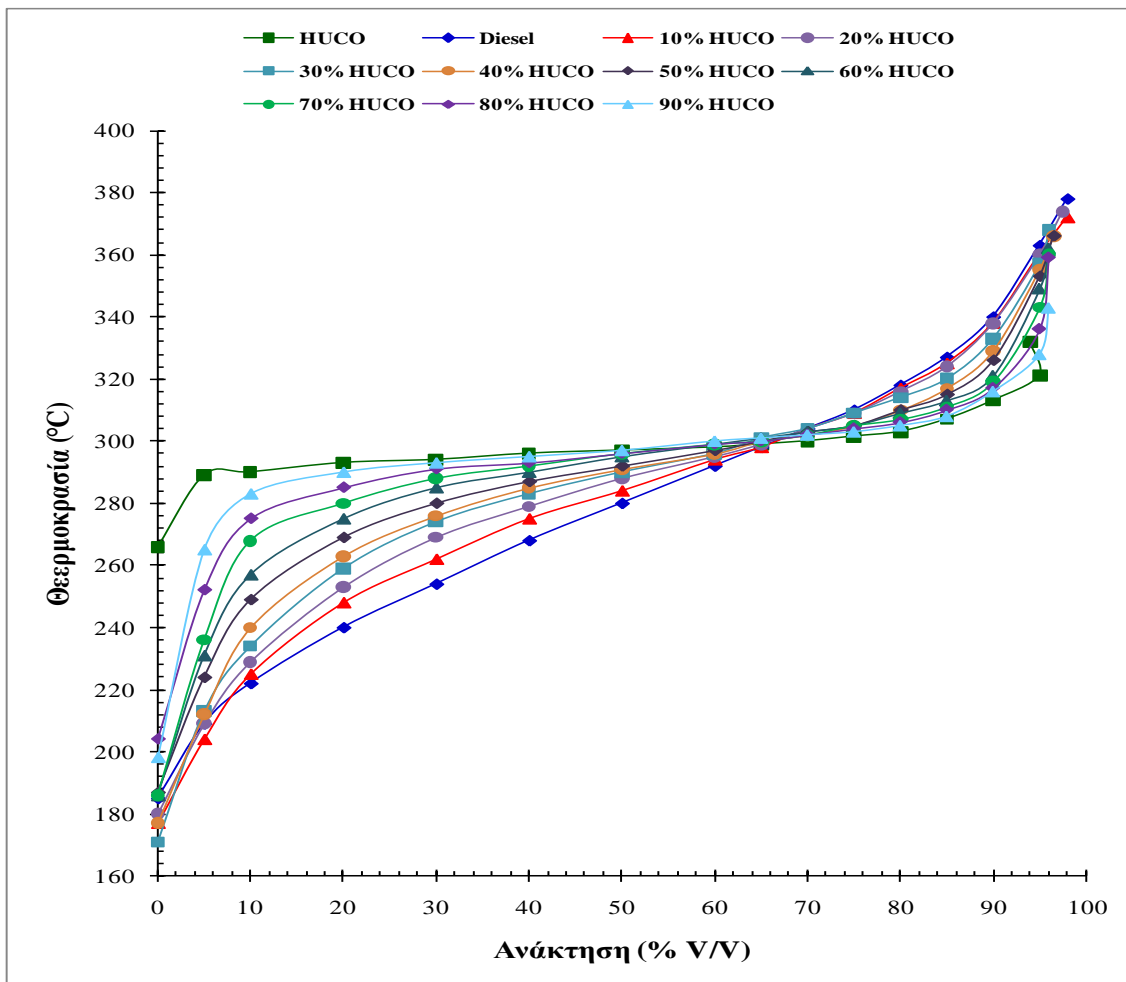
Ιδιότητα	Μονάδα	Προϊόν Υδρογονοεπεξεργασίας	Ντίζελ Κίνησης	Όρια EN590		Μέθοδος Δοκιμής
				min.	max.	
Αριθμός Κετανίου (DCN)		96.9		51		EN 16144
Δείκτης Κετανίου		95.6	59.0	46		EN ISO 4264
Πυκνότητα 15 °C	kg/m ³	790.8	828.0	820	845	EN ISO 12185
Ιξώδες 40 °C	mm ² /s	3.78	3.19	2	4.5	EN ISO 3104
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	–	2.1		8	EN 12916
Περιεχόμενο σε Θείο	mg/kg	2.6	7.8		10	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>100	68	55		EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	0.002			0.01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	22	200		200	EN ISO 12937
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% m/m	0.019			0.3	EN ISO 10370
Λιπαντική Ικανότητα (wsd1.4) στους 60 °C	μm	518			460	EN ISO 12156-1
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h σε 50 °C)	Κατάταξη	1A			Class 1A	EN ISO 2160
Απόσταξη						EN ISO 3405
Ανάκτηση στους 250 °C	% V/V	–	28.4	65		
Ανάκτηση στους 350 °C	% V/V	96.3	91.2		85	
95% (V/V) Ανάκτηση στους	°C	321.5	363		360	
Υπόλειμμα	% V/V	3.2	1.8			
IBP	°C	255	185			
10%	°C	292	222			
50%	°C	298	280			
90%	°C	311	340			
95%	°C	344	363			
FBP	°C	345	378			
Σημείο Θόλωσης	°C	24	2			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	19	-3			ISO 3016
CFPP	°C	20	-2			EN 116



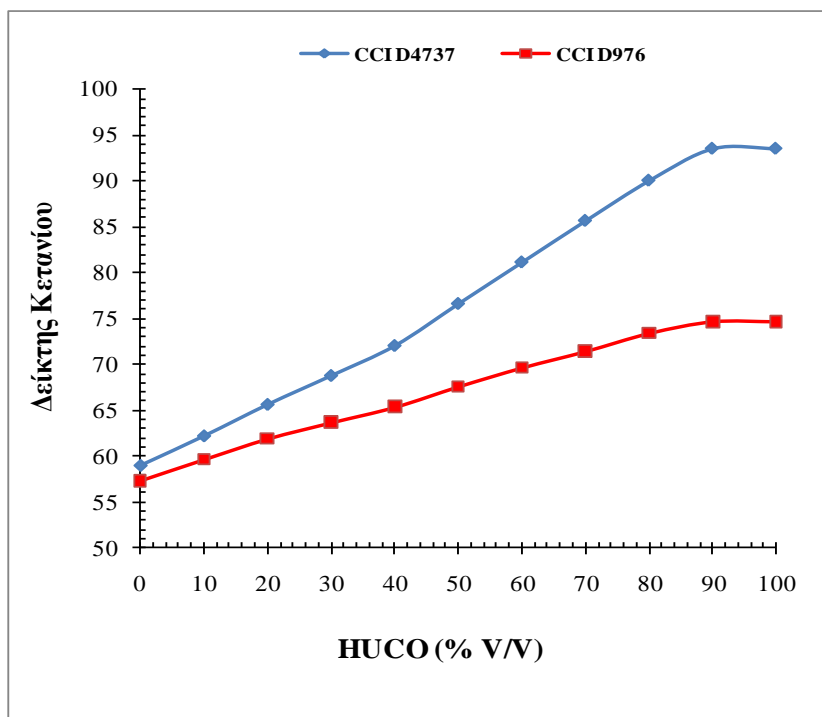
Διάγραμμα 2.8: Ιξώδες των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO



Διάγραμμα 2.9: Μεταβολή των ιδιοτήτων ψυχρής ροής των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO



Διάγραμμα 2.10: Προφίλ απόσταξης των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO



Διάγραμμα 2.11: Δείκτης κετανίου των μιγμάτων σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

Πίνακας 2.8: Φυσικοχημικές ιδιότητες καυσίμων βάσης

Ιδιότητα	Μονάδα	HUCO	LCN	LCO	Όρια EN 590		Μέθοδος Δοκιμής
					min.	max.	
Αριθμός Κετανίου (DCN)		102.7	37.5	27.7	51		EN 16144
Δείκτης Κετανίου		96.0	42.6	33.2	46		EN ISO 4264
Πυκνότητα 15 °C	kg/m ³	790.8	862.2	911.0	820	845	EN ISO 12185
Ιξώδες 40 °C	mm ² /s	3.78	2.82	3.53	2.0	4.5	EN ISO 3104
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m						EN 12916
Μόνο	% m/m	0.6	43.4	20.6			
Δι	% m/m	–	5.2	32.4			
Τρι ⁺	% m/m	–	0.1	8.9			
Πόλυ	% m/m	–	5.3	41.3		8	EN 12916
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	2.6	140	850		10	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>100	84	73	55		EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% m/m	0.010	0.020	0.200		0.3	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	22.0				200	EN ISO 12937
Λιπαντική Ικανότητα WSD1.4 σε 60 °C	µm	518				460	EN ISO 12156-1
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	%m/m	0.002	0.002	0.005		0.01	EN ISO 6245
Ολική Επιμόλυνση	mg/kg	6.0	4.2	8.6		24	EN 12662
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h σε 50 °C)		1A	1A	1A	Class 1A		EN ISO 2160
Απόσταξη							EN ISO 3405
Υπόλειμμα	% V/V	3.2	1.6	2.0			
IBP	°C	254.7	200.2	184.5			
10%	°C	291.5	228.1	228.9			
50%	°C	297.7	266.4	288.4			
90%	°C	311.1	310.7	370.2			
95%	°C	321.5	328.2	382.1			
FBP	°C	345.2	347.1	389.3			
Ανάκτηση στους 250 °C	% V/V	–	31.4	29.2		65	
Ανάκτηση στους 350 °C	% V/V	96.3	98.1	80.2	85		
95% (V/V) ανάκτηση	°C	321.5	328.2	382.1		360	
Σημείο Θόλωσης	°C	24	-17	3			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	19	-18	-2			ISO 3016
CFPP	°C	20	-16	4			EN 116
Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη	MJ/kg	46.65					ISO 1928

2.9.1 Χαρακτηρισμός των Μιγμάτων Υδρογονοεπεξεργασμένων Μαγειρικών Ελαίων (HUCO) με Χαμηλής Ποιότητας Μεσαία Αποστάγματα

Παρασκευάστηκαν δυαδικά μίγματα προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων (HUCO) με χαμηλής ποιότητας gasoil (LCN) και light cycle oil (LCO) με βήμα 10%. Οι ιδιότητες των μιγμάτων ελέγχθηκαν και αξιολογήθηκαν με βάση το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590. Μια σημαντική ιδιότητα για τον ορισμό ενός καυσίμου ως εμπορικό είναι η πτητικότητα, όπως αξιολογείται από την καμπύλη απόσταξης. Η καμπύλη απόσταξης δίνει τη θερμοκρασία στην οποία εξατμίζεται ποσότητα καυσίμου σε ατμοσφαιρική πίεση αυξάνοντας βαθμιαία τη θερμοκρασία. Έτσι η πτητικότητα δείχνει πόσο βαρύ ή ελαφρύ είναι ένα καύσιμο - τα ελαφρύτερα κλάσματα απαιτούνται για την εκκίνηση του κινητήρα - τα

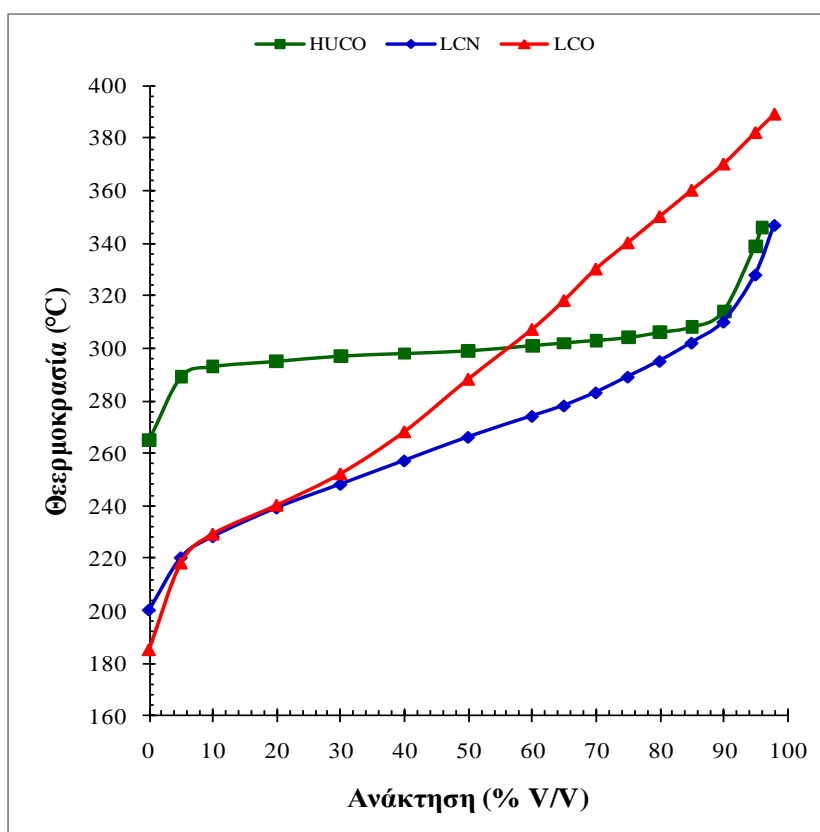
βαρύτερα κλάσματα προκαλούν προβλήματα μη καύσης, αποθέσεις στον κινητήρα, αραιώνουν επίσης το λιπαντικό και αυξάνουν τις εκπομπές καυσαερίων. Η χημική σύσταση του HUCO προσδιορίζει το σημείο βρασμού των συστατικών που περιέχει. Το προφίλ απόσταξης του HUCO ήταν κατά ~80% επίπεδο, αποστάζοντας στο εύρος 255 – 345 °C (Διάγραμμα 2.12). Το εύρος απόσταξης ήταν στο εύρος βρασμού του ντίζελ κίνησης, και η μορφή της καμπύλης εξηγείται από την ύπαρξη μικρού εύρους υδρογονανθράκων C16 έως C18, εξηγώντας το μικρό εύρος απόσταξης και την επίπεδη μορφή της καμπύλης, απέχοντας έτσι σημαντικά από το προφίλ της καμπύλης απόσταξης ενός εμπορικού ντίζελ. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.12 το HUCO και το LCN έχουν μικρότερη πτητικότητα ουράς. Το LCO είχε υψηλό τελικό σημείο βρασμού και το προφίλ της καμπύλης απόσταξης του LCO δεν ακολουθεί τη σιγμοειδή μορφή των καυσίμων π.χ. LCN. Ακόμη τα χαρακτηριστικά απόσταξης του HUCO δίνουν τη δυνατότητα ανάμειξης με βαρύτερα συστατικά (μη χρήσιμα) με στόχο το σχηματισμό αποδεκτού καυσίμου. Στο Διάγραμμα 2.12 που ακολουθεί φαίνεται το προφίλ απόσταξης των καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν. Το LCO είναι βαρύτερο καύσιμο όπως φαίνεται από την ανάκτηση 95% V/V του καυσίμου και το τελικό σημείο βρασμού, 382 °C και 389 °C αντιστοίχως, ξεπερνώντας τις αποδεκτές τιμές του EN590:2013. Επίσης το προφίλ απόσταξης του LCO απέχει σημαντικά από το προφίλ του LCN. (Διαγράμμα 2.12)

Στα Διαγράμματα 2.13, 2.14 δίνονται οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων LCO και LCN με HUCO, με βήμα 10%, καλύπτοντας το εύρος 100% HUCO μέχρι 100% LCO και 100% LCN αντιστοίχως. Κατά τη διάρκεια των αποστάξεων των μιγμάτων παρατηρήθηκε ότι το υπόλειμμα απόσταξης αυξήθηκε σημαντικά, αναλογικά με την προσθήκη HUCO, όπως μετρήθηκε με την μέθοδο δοκιμής EN ISO 3405, αυξάνοντας το υπόλειμμα απόσταξης από 1.6% σε 4.8% V/V μετά την σταδιακή προσθήκη HUCO. Μια παρόμοια παρατήρηση υπήρξε και για το LCO, δίνοντας υπόλοιπο ανάμειξης 1.8% V/V ανάκτησης μετά την προσθήκη 10% (V/V) HUCO και φτάνοντας στο 4% V/V μετά την προσθήκη 90% HUCO. Παρόλα αυτά θα πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχει όριο για το υπόλειμμα της απόσταξης των μεσαίων αποσταγμάτων στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590. Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά της απόσταξης και τα όρια στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN590, τα μίγματα LCN – HUCO ήταν απολύτως αποδεκτά, ενώ τα μίγματα LCO – HUCO, ήταν εκτός για την θερμοκρασία ανάκτησης 95% V/V του καυσίμου (Διάγραμμα 2.14). Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.13, το προφίλ της καμπύλης απόσταξης μέχρι την 30% V/V προσθήκη HUCO, ήταν παράλληλο με το προφίλ του ‘καθαρού’ LCN, ακολουθώντας την σιγμοειδή μορφή, αυξάνοντας όμως την προσθήκη HUCO απέχει αισθητά. Επίσης, το προφίλ των μιγμάτων LCO – HUCO απέχει από την ιδανική σιγμοειδή καμπύλη απόσταξης, όπως αντιστοιχεί σε εμπορικό ντίζελ και η μορφή της καμπύλης απόσταξης βελτιώνεται μετά την 60-80% V/V προσθήκης HUCO. (Διάγραμμα 2.14) Ακόμη στο Διάγραμμα 2.15 δίνεται η θερμοκρασία ανάκτησης του 95% V/V των μιγμάτων, δείχνοντας ότι το LCO-HUCO απέχει από τη μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία των 360 °C.

Η πυκνότητα είναι ιδιότητα απαραίτητη για τον χαρακτηρισμό των εμπορικών καυσίμων, μιας και είναι ένας δείκτης για το παραφινικό ή αρωματικό περιεχόμενο. Η πυκνότητα του HUCO ήταν 790.8 kg/m³ στους 15 °C. Θα πρέπει να τονιστεί ότι αυτό το προϊόν δεν περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι οδηγούν σε αύξηση της πυκνότητας, κάτι που συμφωνεί απολύτως και με τα χαμηλά σημεία βρασμού στο τέλος της καμπύλης απόσταξης (πτητικότητα ουράς), έχοντας σαν τελικό σημείο βρασμού τους 346 °C, ενώ ένα συμβατικό ντίζελ κίνησης έχει τελικό σημείο βρασμού περί τους 380 °C.

Το HUCO ήταν εκτός της κατώτερης τιμής του οριοθετημένου εύρους για την πυκνότητα σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590:2013. Το HUCO θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμειξης για την παρασκευή των εμπορικών καυσίμων. Η μικρή πυκνότητα του HUCO επιτρέπει την ανάμειξη με βαρύτερα πετρελαϊκά κλάσματα, ώστε τα τελικά καύσιμα να είναι σύμφωνα με το EN590:2013. Επιπλέον, η μικρή πυκνότητα

του HUCO επιτρέπει την ανάμειξη και με FAME, ώστε το τελικό καύσιμο gasoil- HUCO-FAME να είναι σε συμφωνία με το EN590:2013. Η πυκνότητα του LCN στους 15 °C, βρέθηκε 862.2 kg/m³, ξεπερνώντας το ανώτερο όριο του EN 590:2013. Μετά την προσθήκη όμως 30% έως 50% HUCO η πυκνότητα μειώθηκε σε αποδεκτές τιμές. Στην περίπτωση του LCO που έχει πυκνότητα αρκετά υψηλότερη 911 kg/m³, απαιτήθηκε προσθήκη από 60% έως 70% ώστε το μίγμα να βρεθεί εντός προδιαγραφής.

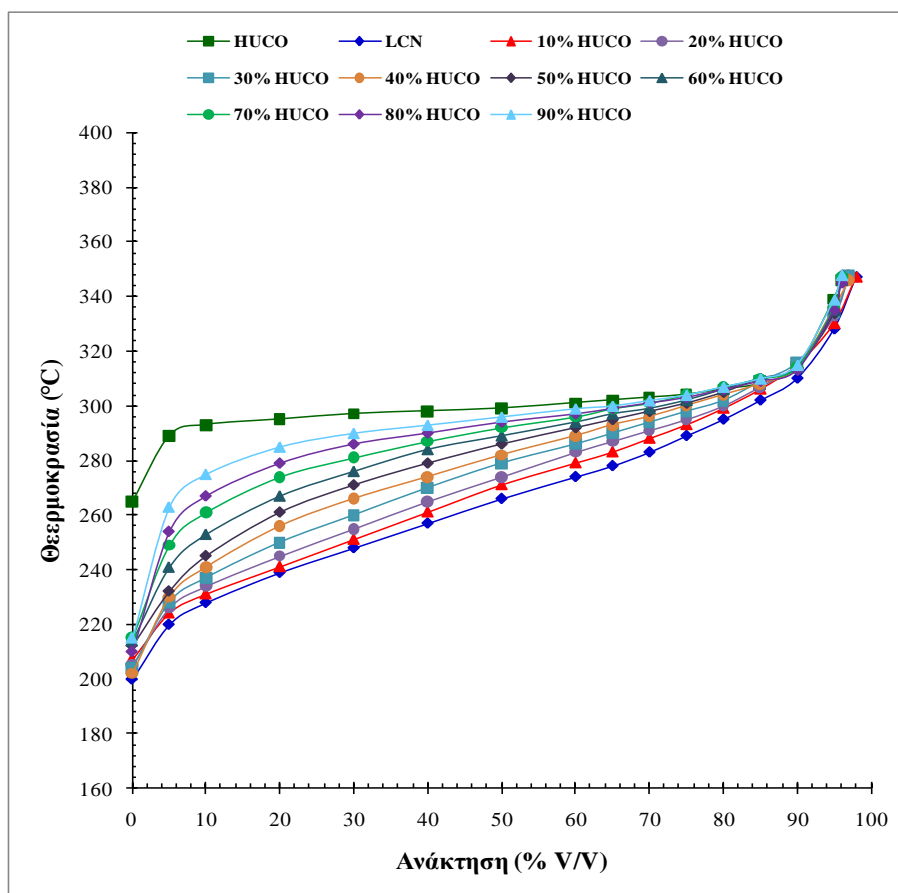


Διάγραμμα 2.12: Καμπύλες απόσταξης των καυσίμων βάσης

Ακόμη όσο μεγαλύτερη ήταν η προσθήκη HUCO στα μίγματα τόσο μικρότερη ήταν η πυκνότητα των μιγμάτων. Η πυκνότητα μειώθηκε με γραμμικό τρόπο, έχοντας συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,998$ για τα μίγματα που σχηματίστηκαν και για τους δυο τύπους μεσαίων κλασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. (Στούρνας Σ., 2007) (Διάγραμμα 2.16)

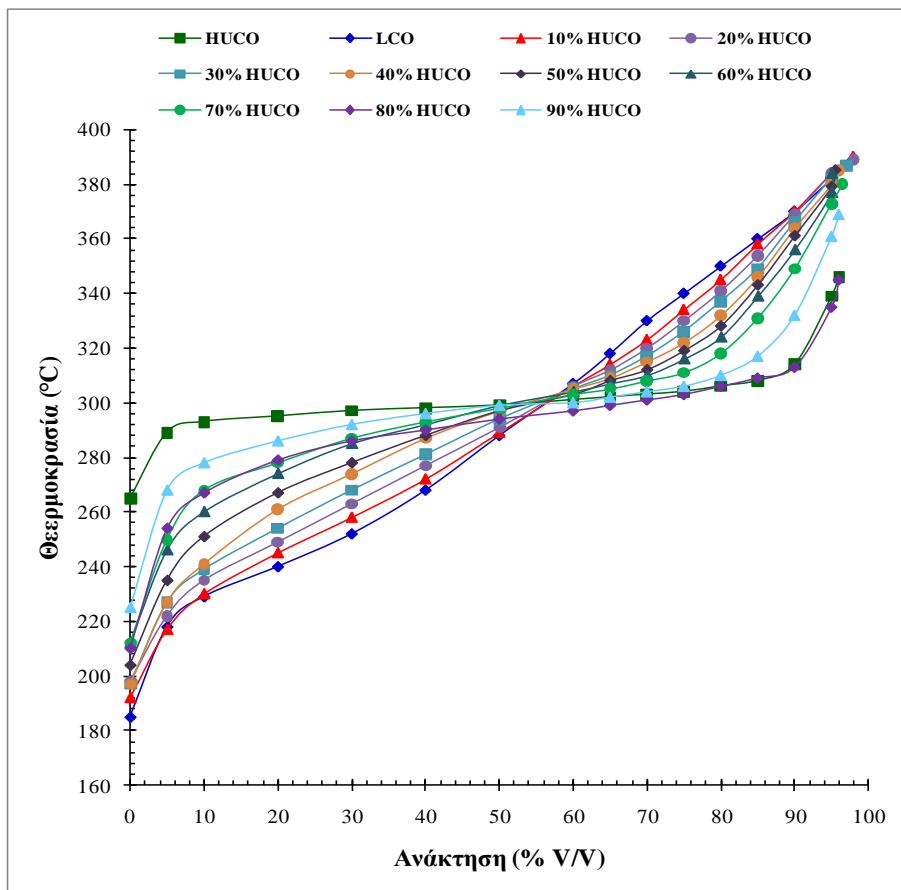
Το ιξώδες αποτελεί άλλη σημαντική παράμετρος επειδή σχετίζεται με τη μεταφορά του καυσίμου και την έγχυσή του. Στους κινητήρες ντήζελ το καύσιμο εγχύεται σε συμπιεσμένο αέρα και ατομοποιείται. Η ατομοποίηση του καυσίμου σχετίζεται με το ιξώδες, μιας και μια υψηλή τιμή οδηγεί σε μη καλή ανάμειξη του καυσίμου με τον αέρα, οδηγώντας αργότερα σε αποθέσεις στον κινητήρα, επηρεάζοντας την απόδοση του κινητήρα, για αυτούς τους λόγους θα πρέπει οι τιμές του ιξώδους να είναι σύμφωνες με το οριοθετημένο εύρος στο EN 590. Σε εργασία των J. Mikulec et al., μελετήθηκαν οι εκπομπές σωματιδίων πετρελαίου και των μιγμάτων: πετρελαίο- HVO και πετρελαίο- HVO- FAME, αφού οι εκπομπές αυτές σχετίζονται με το ιξώδες. Το ιξώδες δείχνει την ύπαρξη των αρωματικών υδρογονανθράκων, που είναι οι πρόδρομες ενώσεις των σωματιδίων. Η παρουσία των βιο-συστατικών σε ντήζελ όπως HVO ή ακόμη ο συνδυασμός HVO με 'παραδοσιακό βιοντήζελ' (FAME από κραμβέλαιο) απέδωσε μειωμένες εκπομπές σωματιδίων και μειωμένες εκπομπές οξειδίων του αζώτου, μονοξειδίου άνθρακα και άκαυστων υδρογονανθράκων: NO_x, CO, HC. Οι τιμές ήταν όμοιες με τις τιμές του καθαρού ντήζελ. Οι μη θερμοθετημένες εκπομπές όπως πτητικοί οργανικοί υδρογονάνθρακες - VOCs, αλδεΐδες, μειώθηκαν σημαντικά με την παρουσία των βιοσυστατικών. Η ύπαρξη μιας μικρής συγκέντρωσης βιοσυστατικών στο

πετρέλαιο περίπου 5%V/V οδηγεί σε μείωση των θεσμοθετημένων και μη εκπομπών (Mikulec J., 2010) Η έλλειψη των αρωματικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στην χημική σύσταση των βιοσυστατικών μπορεί να εξηγήσει τις χαμηλές τιμές των θεσμοθετημένων και μη εκπομπών (Stumborg M., 1996).

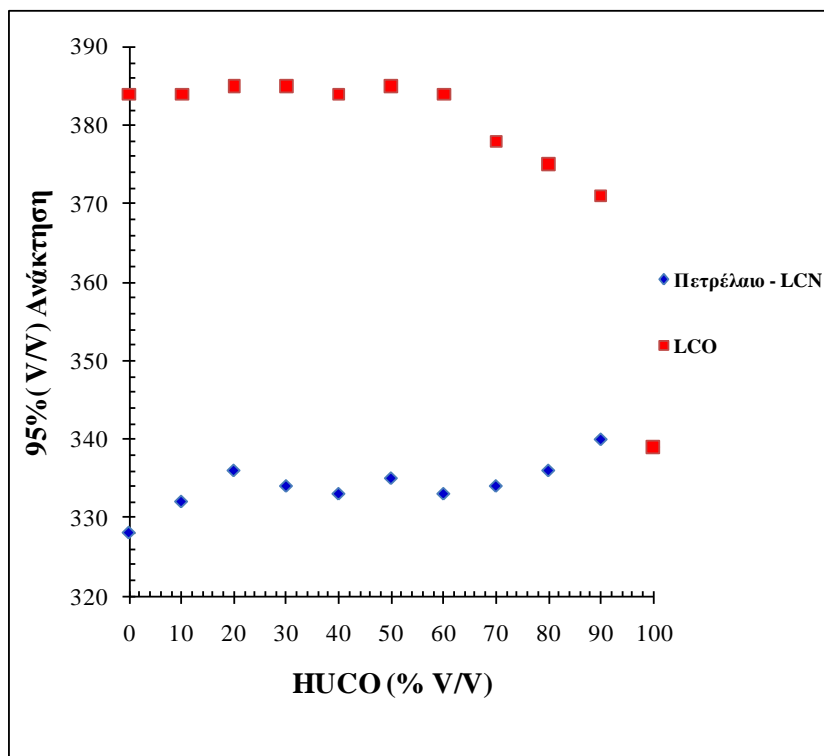


Διάγραμμα 2.13: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με LCN σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

Σύμφωνα με τον Πίνακα 2.8, το ιξώδες του HUCO ήταν $3.78 \text{ mm}^2/\text{s}$, εντός του επιτρεπόμενου εύρους $2.0- 4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$. Οι τιμές ιξώδους για το LCN ήταν $2.82 \text{ mm}^2/\text{s}$ ενώ για το LCO ήταν $3.53 \text{ mm}^2/\text{s}$. Η προσθήκη HUCO με βήμα 10% (V/V) σε LCN, οδήγησε σε αύξηση από 2.82 σε $3.61 \text{ mm}^2/\text{s}$, ενώ η προσθήκη σε LCO οδήγησε σε αύξηση από 3.53 σε $3.71 \text{ mm}^2/\text{s}$ όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.17 που ακολουθεί. Παρόλα αυτά οι τιμές είναι εντός του εύρους από 2 έως $4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$. Οι τιμές του ιξώδους δεν έχουν γραμμική σχέση με την προσθήκη HUCO στα μίγματα. Η αύξηση του ιξώδους δεν ήταν γραμμική, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 2.8, αλλά επειδή η διαφορά του ιξώδους στα βασικά καύσιμα ήταν μικρή και εντός του αποδεκτού εύρους σύμφωνα με το EN590, η απόκλιση από την γραμμικότητα δεν ήταν ορατή. Η μεταβολή του ιξώδους δεν ήταν γραμμική με την αύξηση του ποσοστού του HUCO και η παρατήρηση δικαιολογείται από την διαφορετική σύσταση των καυσίμων, μιας και η μεγαλύτερη συγκέντρωση των αρωματικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων οδήγησε σε μεγαλύτερη απόκλιση από την γραμμικότητα (π.χ. εντονότερη απόκλιση στο LCO). (Semwal P. G., 1995), (Claudy P., 1993) (Διάγραμμα 2.17)



Διάγραμμα 2.14: Καμπύλη απόσταξης μιγμάτων με LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO



Διάγραμμα 2.15: Θερμοκρασίες ανάκτησης 95% V/V μιγμάτων με LCN και με LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής είναι πολύ σημαντικές για τη λειτουργικότητα του καυσίμου. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής εξαρτώνται από τη χημική σύσταση του καυσίμου και από το βαθμό ακορεστότητας, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και τον βαθμό διακλάδωσης. Τα όρια των ψυχρών ιδιοτήτων εξαρτώνται από τις κλιματικές συνθήκες και από την εποχικότητα, έτσι το καύσιμο κατατάσσεται σαν θερινό και σαν χειμερινό. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής προσδιορίζονται με τρία σημεία: σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP), σημείο θόλωσης, σημείο ροής. Το σημείο θόλωσης του καυσίμου προσδιορίζεται με βάση τη μέθοδο δοκιμής EN 23015, ενώ το σημείο ροής προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 3016. Οι δυο μέθοδοι έχουν επαναληψιμότητα ± 2 °C και ± 3 °C αντιστοίχως. Η μέτρηση του CFPP, έχει επαναληψιμότητα (± 1.7 °C), επιπλέον η μέθοδος του CFPP είναι δυναμική μέθοδος για αυτό και προτείνεται αφού προσομοιώνει τις πραγματικές συνθήκες στον κινητήρα συγκριτικά με το σημείο ροής και θόλωσης που είναι στατικές μέθοδοι. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής του υδρογονοεπεξεργασμένου HUCO ήταν άσχημες, ξεπερνώντας και τους 20 °C, περιορίζοντας την χρήση του ως καύσιμο, ακόμη και σε εύκρατα κλίματα κατά τους θερινούς μήνες. Οι ψυχρές ιδιότητες των μιγμάτων αυξήθηκαν σημαντικά μετά την προσθήκη του HUCO, κάτι που μπορεί να δικαιολογηθεί από το υψηλό παραφινικό ποσοστό. Η προσθήκη του HUCO στο LCN οδήγησε σταδιακά στην αύξηση του CFPP από -16°C στους +18°C (Διάγραμμα 2.18), ενώ για το LCO η αύξηση ήταν από 4°C έως 18°C (Διάγραμμα 2.19).

Στα μίγματα του LCO - HUCO παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη 10-40% V/V HUCO στο LCO οδήγησε σε σημαντική μείωση των ψυχρών ιδιοτήτων (ευτηκτικό σημείο), δείχνοντας ότι επικρατεί το 'θερμοδυναμικό φαινόμενο' της ταπείνωσης του σημείου πήξεως καθορίζοντας την συμπεριφορά του καυσίμου (Freezing Point Depression). Η πτώση των ψυχρών ιδιοτήτων ενός διαλύματος που περιέχει μικρού μεγέθους μόρια μετά την διάλυση ουσιών με μεγάλα μόρια, δείχνει την ύπαρξη φυσικοχημικών φαινομένων και αποδίδεται στις διαφορές στην αλληλεπίδραση ανάμεσα στα τόσο διαφορετικά είδη μορίων (π.χ. θερμότητα ανάμειξης), κάτι που είναι έντονο στην εντροπία ανάμειξης στις μακρινές, ευέλικτες ανθρακικές αλυσίδες. (Huggins M.L., 1941), (Mirante F.I.C., 2001) Η τάση αυτή δεν παρατηρήθηκε στο LCN, πιθανόν λόγω της διαφορετικής σύστασης των LCO και HUCO. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι η προσθήκη μέχρι 40% V/V HUCO σε LCO καύσιμο οδήγησε σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές από τις αρχικές των ψυχρών ιδιοτήτων και με τις τρεις μεθόδους προσδιορισμού. Η επίδραση της σύστασης του LCO σταμάτησε στις υψηλές συγκεντρώσεις προσθήκης HUCO, όπου οι αλληλεπιδράσεις των μορίων του HUCO ήταν ισχυρές.

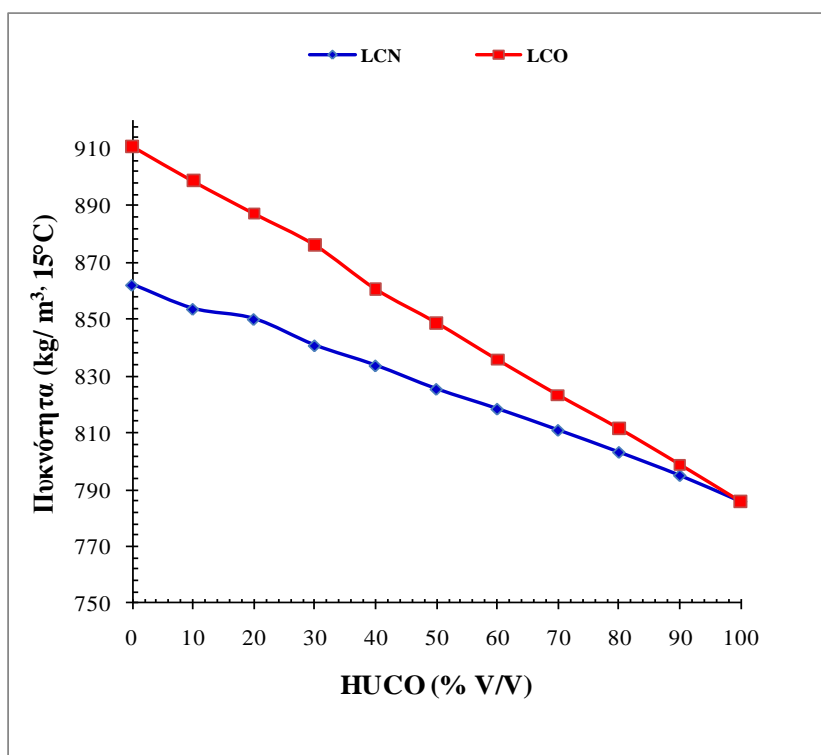
Τα αποτελέσματα του CFPP, έδειξαν επιτρεπόμενες τιμές για θερινό καύσιμο με 40% προσθήκη HUCO σε LCN, LCO. (Διαγράμματα 2.18 και 2.19)

Ο αριθμός κετανίου δείχνει την ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου. Ο αριθμός κετανίου μετρήθηκε σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590:2013 βάσει της μεθόδου δοκιμής EN 16144. Εναλλακτικά, πέραν του αριθμού κετανίου η ποιότητα ανάφλεξης του καυσίμου μπορεί να υπολογιστεί με τον δείκτη κετανίου, που απαιτεί την πυκνότητα του καυσίμου στους 15 °C και τα χαρακτηριστικά της απόσταξης του καυσίμου. Ο δείκτης κετανίου υπολογίστηκε με δυο μεθόδους: EN ISO 4264 και ASTM D976. Η μέθοδος EN ISO 4264 χρησιμοποιεί εξίσωση τεσσάρων μεταβλητών, βασίζεται στην πυκνότητα και στα χαρακτηριστικά της απόσταξης, ενώ η ASTM D976 χρησιμοποιεί εξίσωση δυο μεταβλητών (την πυκνότητα και T50), που είναι και η παλαιότερη μέθοδος εκτίμησης του δείκτη κετανίου, (έχοντας συσχετιζόμενο εύρος με τον αριθμό κετανίου 30-60, και η μέθοδος δοκιμής EN ISO 4264 έχει εύρος δοκιμής από 32 μέχρι 56,5). Ο αριθμός κετανίου μετρήθηκε με την μέθοδο δοκιμής EN 16144.

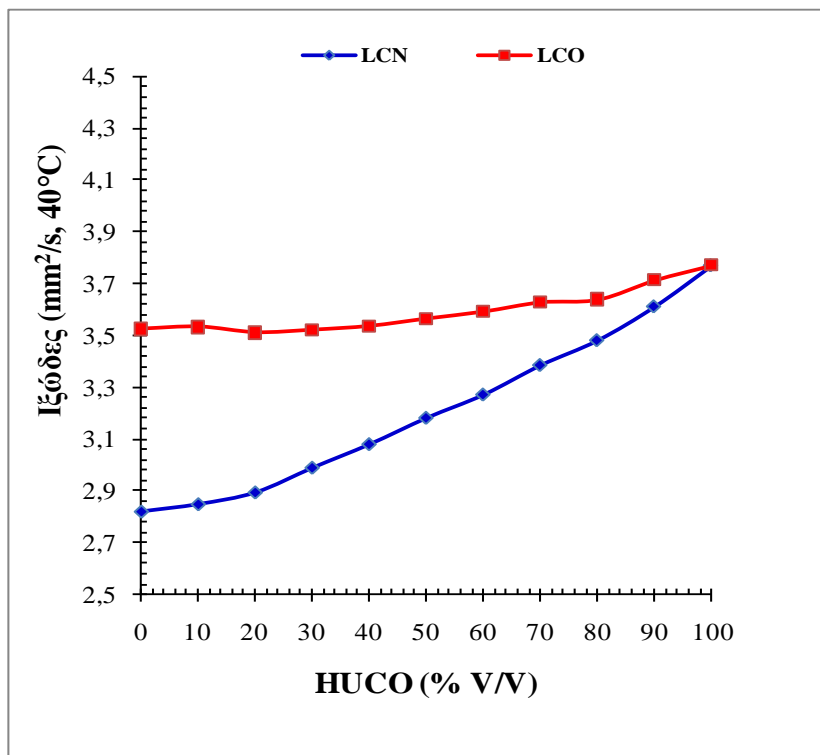
Ο αριθμός και ο δείκτης κετανίου ήταν αρκετά υψηλοί για το HUCO. Ο αριθμός κετανίου μετρήθηκε 102.7 ενώ ο δείκτης κετανίου υπολογίστηκε σε 96.0 και 76.7 μονάδες με χρήση των μεθόδων EN ISO 4264 and ASTM D976 αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ακόμη ότι η

προσθήκη του HUCO στο LCO και στο LCN, έδωσε τιμές ανάλογες με την προσθήκη. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η προσθήκη συνθετικών βελτιωτικών του αριθμού κετανίου οδήγησε σε μέγιστη αύξηση των 4 μονάδων ανεξαρτήτως της ποσότητας, δίνοντας έντονο πλάτωμα (Plateau) στην αντίστοιχη καμπύλη απόσταξης. (Mikkonen S., 2008)

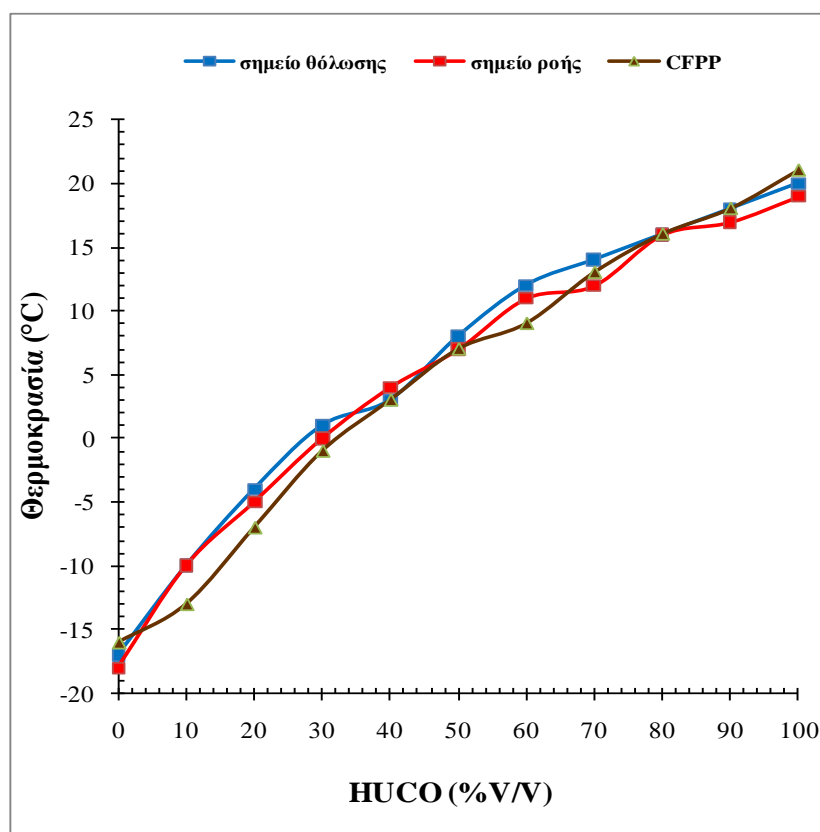
Επιπροσθέτως οι αυτοκινητοβιομηχανίες υποστηρίζουν τη χρήση των υδρογονοεπεξεργασμένων ελαίων ως ‘φυσικά’ βελτιωτικά του αριθμού κετανίου επειδή επιτυγχάνουν καλύτερη απόδοση (Mikkonen S., 2008). Επίσης, ο αριθμός κετανίου στα μίγματα με HUCO αυξήθηκε σχεδόν γραμμικώς στην περίπτωση του LCN, δίνοντας συντελεστή συσχέτισης $R^2: 0.997$. Από την άλλη πλευρά η προσθήκη HUCO σε LCO, οδήγησε σε μη γραμμική αύξηση του αριθμού κετανίου, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.20. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, ο αριθμός κετανίου αυξήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό από το δείκτη κετανίου, όπως άλλωστε φαίνεται στα Διαγράμματα 2.21, 2.22. Επιπλέον, ο δείκτης κετανίου όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο δοκιμής EN ISO 4264 έδωσε κοντινές τιμές με τον αριθμό κετανίου, συγκριτικά με την μέθοδο δοκιμής ASTM D976. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η μέθοδος δοκιμής EN ISO 4264 είναι νεότερη και απευθύνεται σε περισσότερα σύγχρονα καύσιμα, ενώ η μέθοδος δοκιμής ASTM D976 απευθύνεται σε καύσιμα που κυρίως προέρχονται από την ατμοσφαιρική απόσταξη. (Totten G.E., 2003)



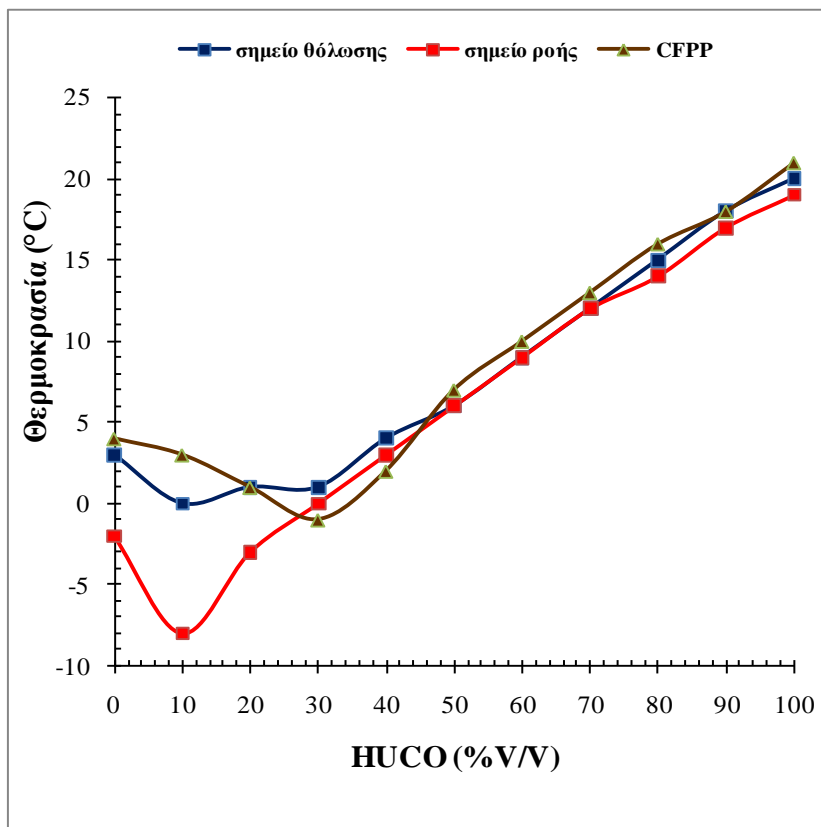
Διάγραμμα 2.16: Μεταβολή της πυκνότητας σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO



Διάγραμμα 2.17: Μεταβολή του ιξώδους σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

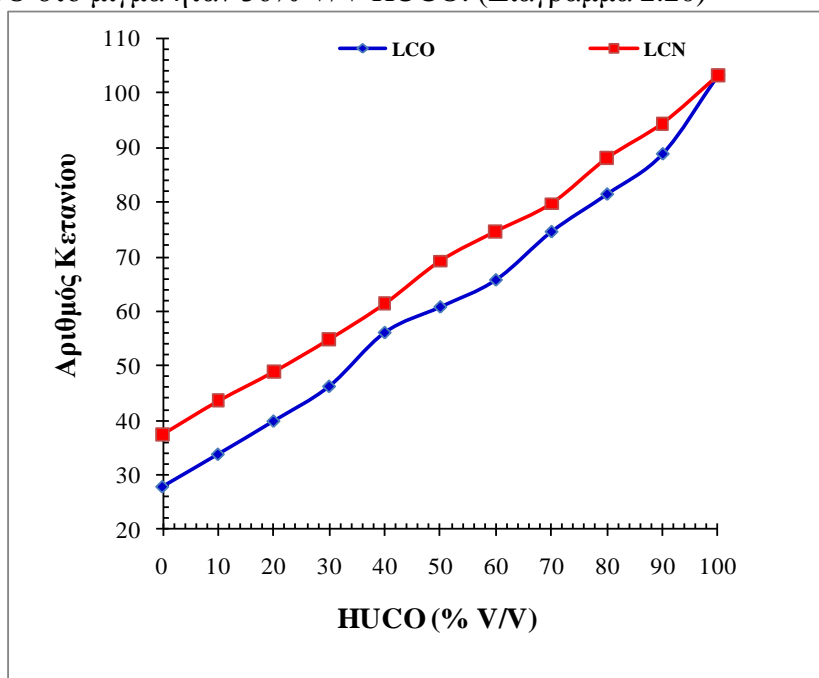


Διάγραμμα 2.18: Μεταβολή των ιδιοτήτων ψυχρής ροής μιγμάτων με LCN σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

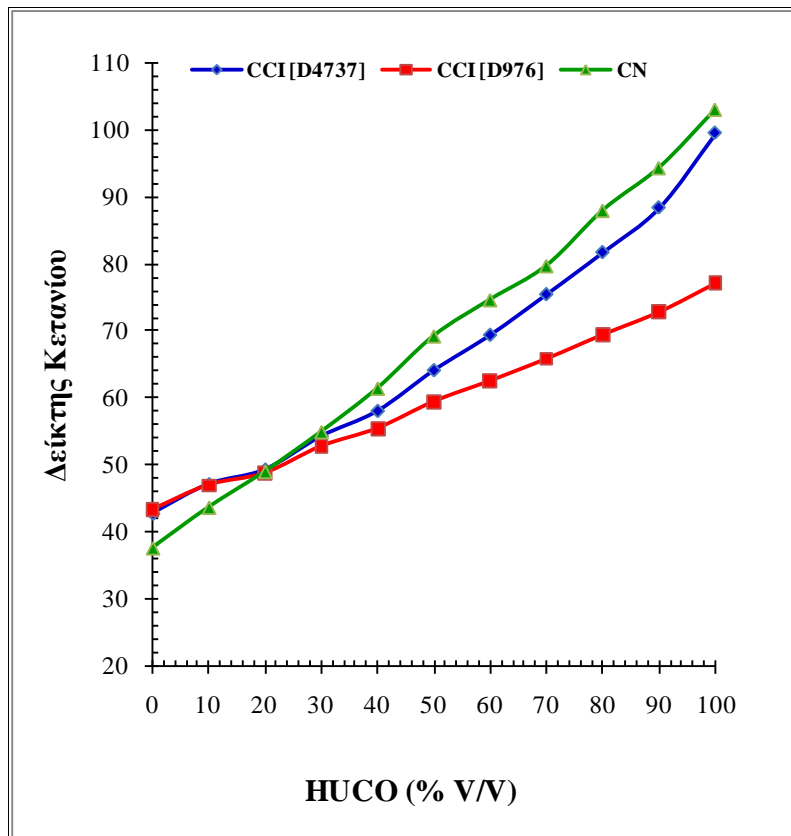


Διάγραμμα 2.19: Μεταβολή των ιδιοτήτων ψυχρής ροής μιγμάτων με LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

Στόχος της προσθήκης HUCO ήταν τα χαμηλής ποιότητας μεσαία αποστάγματα να αποκτήσουν αποδεκτές τιμές ποιότητας ανάφλεξης, δηλαδή αριθμό κετανίου τουλάχιστον 51 μονάδες. Στην περίπτωση του LCN, που έχει αριθμό κετανίου 37.5, το κατώτερο όριο της προδιαγραφής επιτεύχθηκε μετά την προσθήκη 23% V/V HUCO στο τελικό μίγμα. Στην περίπτωση του χαμηλής ποιότητας LCO, το οποίο έχει αριθμό κετανίου 27.7, η απαιτούμενη ποσότητα HUCO στο μίγμα ήταν 36% V/V HUCO. (Διάγραμμα 2.20)

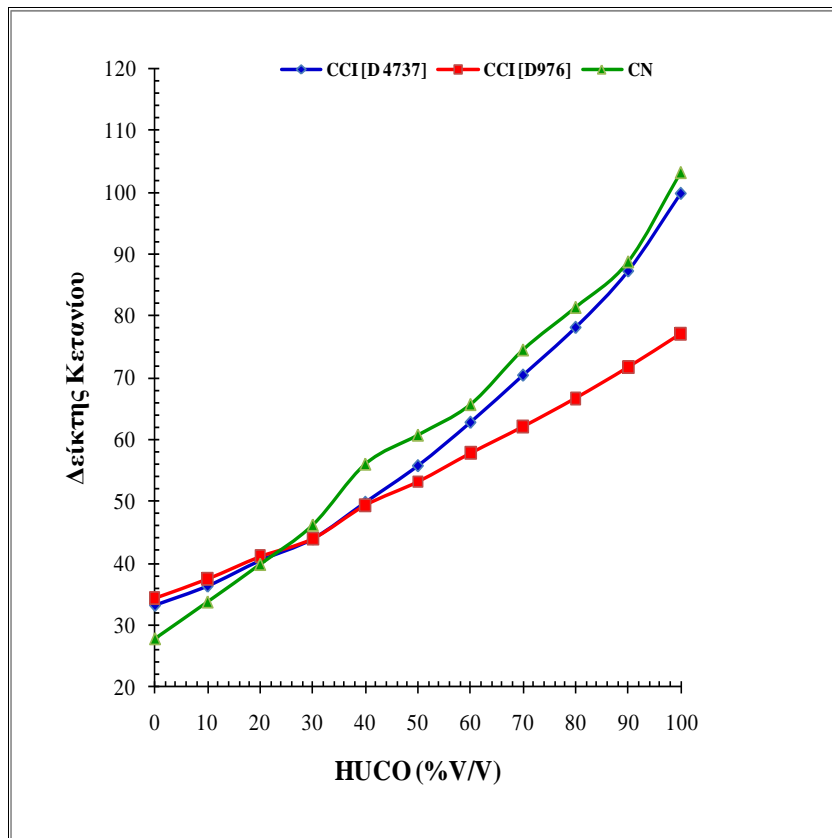


Διάγραμμα 2.20: Μεταβολή του αριθμού κετανίου των μιγμάτων με LCN και LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO



Διάγραμμα 2.21: Μεταβολή του δείκτη κετανίου των μιγμάτων με LCN σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

Η επιλογή της κατάλληλης τροφοδοσίας αποτελεί ένα από τα σημαντικά βήματα στη βελτιστοποίηση της διαχείρισης των διυλιστηρίων. Κάθε διυλιστήριο σχεδιάζεται για να διαχειρίζεται συγκεκριμένους τύπους πετρελαίου με συγκεκριμένες ιδιότητες. Για αυτό οι διαφορετικοί τύποι αργού πετρελαίου (crude oil) θα πρέπει να αναμειγνύονται κατάλληλα για να δώσουν την τροφοδοσία του διυλιστηρίου. Αυτή η εργασία μπορεί να γίνει πειραματικά αλλά απαιτεί χρόνο και έχει υψηλό κόστος. Έχει αναπτυχθεί κατάλληλο μοντέλο για να υπολογίσει το βέλτιστο ποσοστό ανάμειξης αργών πετρελαίων, ώστε να παραχθεί στο τέλος κατάλληλη τροφοδοσία για το κάθε διυλιστήριο. Το μαθηματικό μοντέλο χρησιμοποιεί γραμμικές και μη γραμμικές εξισώσεις για να χαρακτηρίσει τα πετρέλαια και να προσδιορίσει το ποσοστό ανάμειξής τους. Τα επιλεγμένα πετρέλαια θα πρέπει να έχουν κατάλληλες ιδιότητες ώστε να είναι σε συμφωνία με τους περιορισμούς των μονάδων του διυλιστηρίου. Οι κύριες ιδιότητες που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι οι καμπύλες απόσταξης, το ειδικό βάρος, το θείο, το ιξώδες, η τάση ατμών, το σημείο ροής η περιεκτικότητα σε μέταλλα και σε άζωτο. Για να προσδιοριστεί η βέλτιστη τροφοδοσία αναπτύσσονται μαθηματικά μοντέλα που περιέχουν διαφορετικά τμήματα: τον χαρακτηρισμό του αργού πετρελαίου, την βέλτιστη ανάμειξη των πετρελαϊκών αποσταγμάτων και τη μοντελοποίηση των μονάδων του διυλιστηρίου. Τα γραμμικά και μη γραμμικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν για ελαφριά η βαρέα πετρέλαια βασίστηκαν σε πλήθος μετρήσεων αυτούσιων αργών πετρελαίων είτε μιγμάτων τους. Οι φυσικές ιδιότητες όπως πυκνότητα, η περιεκτικότητα σε θείο, η περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, σε παραφίνες, άζωτο, ασφαλτένια, οξύτητα, βαρέα μέταλλα μεταβάλλονται γραμμικά. Η ανάμειξη προϊόντων είναι μια σημαντική διεργασία για την λειτουργία του διυλιστηρίου, αφού υπάρχουν πολλά ενδιάμεσα προϊόντα. Συγκεκριμένα για την παραγωγή πετρελαίου υπάρχουν αρκετοί περιορισμοί. (Στούρνας Σ., 2007)



Διάγραμμα 2.22: Μεταβολή του δείκτη κετανίου των μιγμάτων με LCO σαν συνάρτηση της προσθήκης (% V/V) HUCO

Αρκετοί ερευνητές έχουν αναπτύξει συστήματα που βασίζονται σε νευρωνικά δίκτυα με χρήση μαθηματικών μοντέλων όπου ρυθμίζονται αποτελεσματικά οι διεργασίες του διωληστηρίου. Για το στάδιο της ανάμειξης ρευμάτων παραγωγής χρησιμοποιούνται μη-γραμμικά μοντέλα προγραμματισμού (non-linear Programming Models). (Ganji H., 2010)

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ομάδα του Alves JCL., όπου μελέτησε κινητικά μοντέλα που συνδυάζουν με γραμμικό και μη γραμμικό τρόπο βάσεις δεδομένων. Η ομάδα προσδιόρισε το σημείο ανάφλεξης και τον αριθμό κετανίου χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Support Vector Regression (SVR) έχοντας καλή αντιστοίχιση με το Αμερικανικό Πρότυπο ASTM για τις αντίστοιχες ιδιότητες. (Alves JCL., 2012) Μη γραμμικά μοντέλα προτάθηκαν και από την ομάδα του Wenkai Li et.al για μεγαλύτερη ακρίβεια συγκριτικά με τα γραμμικά μοντέλα. (Li W., 2005), (Mendez C.A., 2005)

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, έχοντας ως στόχο τη διερεύνηση της συμφωνίας ανάμεσα στους μαθηματικούς υπολογισμούς και στα εργαστηριακά πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν μαθηματικοί υπολογισμοί για να προσδιοριστούν τα ποσοστά ανάμειξης κάθε συστατικού (HUCO, LCN, LCO). Η διαδικασία ήταν όμοια με την διεργασία του διωληστηρίου για τον προσδιορισμό της κατάλληλης τροφοδοσίας ή της κατάλληλης ανάμειξης των προϊόντων κάθε μονάδας για την παρασκευή των τελικών 'εμπορικών' καυσίμων. Λαμβάνοντας υπόψιν κάθε φορά τους περιορισμούς στις φυσικοχημικές ιδιότητες σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590:2013. Ακολούθως, επιλέχθηκαν τέσσερα τριαδικά μίγματα που παρασκευάστηκαν και αξιολογήθηκαν σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590:2013. (Στούρνας Σ., 2007)

Συνοπτικά, οι περιορισμοί για τα μίγματα είναι:

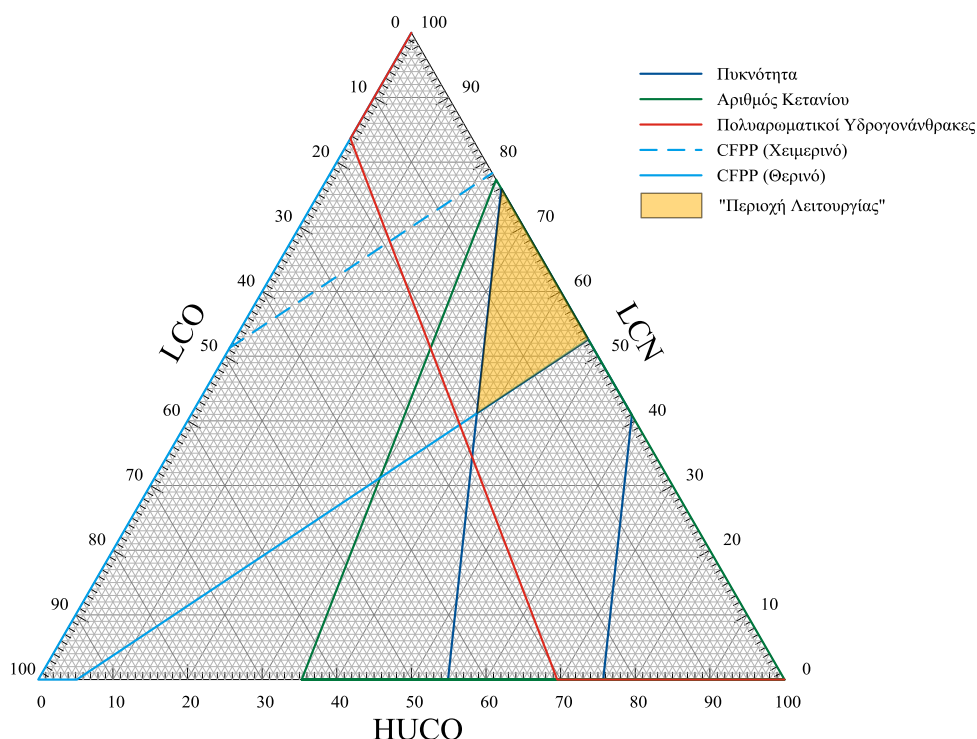
- Πυκνότητα: 820 – 845 kg/m³

- Ιξώδες: 2 – 4.5 mm²/s
- CFPP: -5 – +5 °C (Κλάσεις C και A αντιστοίχως, εφαρμόσιμες τιμές για την χειμερινή και την καλοκαιρινή περίοδο στην Ελλάδα)
- Αριθμός Κετανίου: 51 min
- Περιεκτικότητα σε Πολυαρωματικούς Υδρογονάνθρακες: 8% m/m

Όπως τονίστηκε προηγουμένως, η περιεκτικότητα σε θείο των χαμηλής ποιότητας μεσαίων κλασμάτων (LCN, LCO), ήταν εκτός του ορίου των 10 mg/kg. Η περιεκτικότητα σε θείο παρότι αποτελεί ένα σοβαρό θέμα για όλα τα καύσιμα μεταφορών, δεν ελήφθη υπόψη σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, επειδή στόχος ήταν να αξιολογηθεί η δυνατότητα χρήσης του HUCO ως συστατικού ανάμιξης πολύ υψηλού αριθμού κετανίου και δεν ήταν εφικτό να βρεθούν μεσαία κλάσματα χαμηλού αριθμού κετανίου πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Στην πράξη όμως, τα διυλιστήρια έχουν τη δυνατότητα να υποβάλλουν σε έντονη υδρογονοεπεξεργασία τα μεσαία κλάσματα υψηλού θείου, τα οποία ακολούθως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν συστατικά ανάμιξης για την παραγωγή ντήζελ, σε συμφωνία με το όριο των 10 mg/kg.

Βασιζόμενοι στις προηγούμενες παρατηρήσεις, έγιναν υπολογισμοί σε μια προσπάθεια να προσδιοριστεί μια περιοχή λειτουργίας όπου όλες οι παράμετροι (πλην του θείου) θα είναι εντός προδιαγραφής. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 2.23. Το πολύγωνο που σχηματίζεται είναι η περιοχή λειτουργίας για τα μίγματα HUCO με LCN και LCO με αποδεκτές τιμές ιδιοτήτων. Σε κάθε περίπτωση η κύρια τάση είναι η ελαχιστοποίηση της ποσότητας του HUCO στο τελικό μίγμα, επειδή αυτό το καύσιμο δεν θα είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες, αφού παράγεται από υδρογονοεπεξεργασία μαγειρικών ελαίων. Τα πλεονεκτήματα στην λειτουργικότητα του κινητήρα, σχετικά με την ποσότητα του HUCO στο τελικό μίγμα είναι ο υψηλός αριθμός κετανίου και το μηδενικό περιεχόμενο σε πολυαρωματικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, λαμβάνοντας υπόψη ότι το LCO έχει υψηλό περιεχόμενο σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες και αρκετά χαμηλό αριθμό κετανίου (27.7). Για αυτό και το LCO είναι ένα αρκετά δύσκολο συστατικό ανάμιξης για την παραγωγή ντήζελ κίνησης.

Από την άλλη μεριά το CFPP του HUCO δημιουργεί προβλήματα στην λειτουργικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι τιμές των ψυχρών ιδιοτήτων, CFPP, σημείο θόλωσης, σημείο ροής εξαρτώνται από τις εθνικές κλιματικές συνθήκες και την εποχικότητα (χειμερινή ή θερινή περίοδος). Για παράδειγμα, οι τιμές του (CFPP) όπως ορίζονται στο EN 590 είναι για τα εύκρατα κλίματα την θερινή περίοδο +5 °C (Class A) και για την χειμερινή περίοδο -5 °C (Class C). Όπως φαίνεται στο Διαγράμματα 2.18, 2.19 η παραγωγή χειμερινού καυσίμου μετά την προσθήκη HUCO στα μεσαία αποστάγματα (LCN, LCO) δεν ήταν δυνατή, αφού μπορεί να ακολουθούσαν το ελάχιστο όριο της αποδεκτής τιμής -5 °C, αλλά δεν πληρούσαν τις υπόλοιπες ιδιότητες του EN 590:2013. Η παραγωγή του θερινού καυσίμου ήταν δυνατή σύμφωνα με τους μαθηματικούς υπολογισμούς με συνδυασμό των παρακάτω ποσοστών των καυσίμων βάσης: π.χ. 40% V/V HUCO - 50% V/V LCN - 10% V/V LCO, 35% V/V HUCO - 60% V/V LCN - 5% V/V LCO, 40% V/V HUCO - 45% V/V LCN - 15% V/V LCO. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών έδειξαν ότι το HUCO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμιξης κατά τη θερινή περίοδο. Η πιο δύσκολη παράμετρος για να προβλεφθεί είναι το προφίλ απόσταξης του καυσίμου. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης προσδιορίζονται με τη μέθοδο δοκιμής EN ISO 3405 και όπως έχει ήδη αναφερθεί μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την σύσταση του καυσίμου, την συμπεριφορά του κατά την αποθήκευση και την χρήση του. Η πτητικότητα ουράς έχει συσχετιστεί με αυξημένες εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες ντήζελ. Τα μίγματα που ξεπέρασαν το όριο της 95% V/V ανάκτησης καυσίμου στους 360 °C του EN 590 και σχετίζονται άμεσα με αυξανόμενες εκπομπές σωματιδίων είναι τα μίγματα με 80% LCO ή περισσότερο. Τα προτεινόμενα μίγματα παρασκευάστηκαν και αξιολογήθηκαν στην Παραγραφο 2.9.1.1 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 2.23: Περιοχή λειτουργίας για τα τριαδικά μίγματα HUCO – LCN – LCO

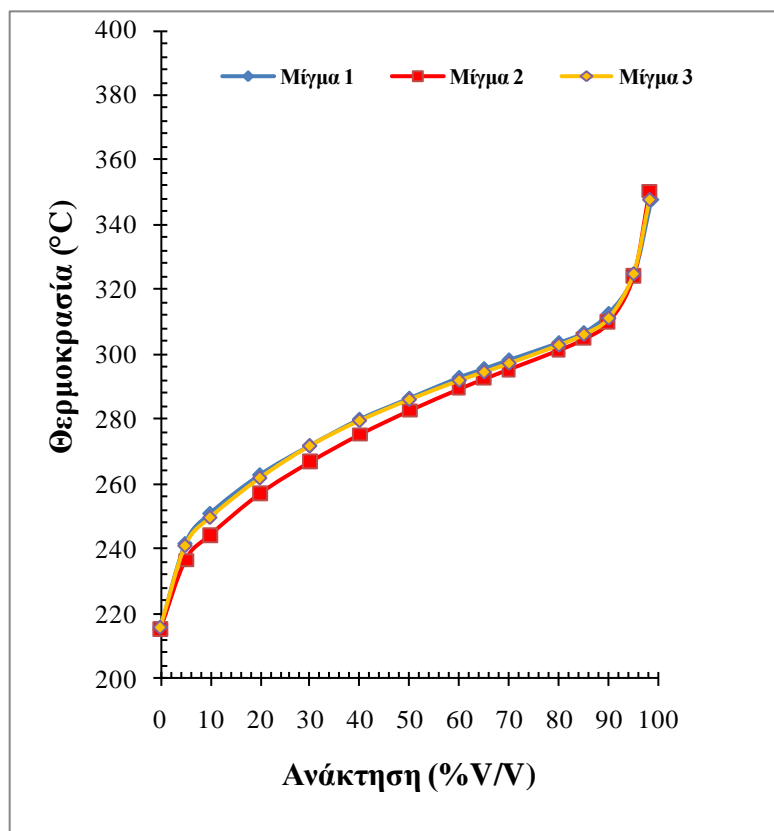
2.9.2 Τριαδικά Μίγματα / Εξέταση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων

Η κύρια τάση κατά το σχηματισμό ενός τριαδικού μίγματος HUCO – LCN – LCO είναι η ελαχιστοποίηση του HUCO στο τελικό μίγμα, αφού η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης - HUCO είναι περιορισμένη και η κατά το δυνατόν μεγιστοποίηση της χρήσης του LCO. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει το HUCO κατά την ανάμιξη είναι ο υψηλός αριθμός κετανίου και το μηδενικό του περιεχόμενο σε αρωματικά, η μικρή πυκνότητα, που συμβάλλει θετικά στη δυνατότητα προσθήκης του LCO, που έχει υψηλό αρωματικό περιεχόμενο, χαμηλό αριθμό κετανίου και υψηλή πυκνότητα.

Παρασκευάστηκαν τα τριαδικά μίγματα έχοντας ως στόχο τον περιορισμό στη χρήση του HUCO, λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητάς του στον ελλαδικό χώρο και συγχρόνως την χρησιμοποίηση των κατώτερης ποιότητας μεσαίων αποσταγμάτων του διυλιστηρίου. Τα τριαδικά μίγματα που ετοιμάστηκαν ήταν : 40% V/V HUCO- 45% V/V LCN- 15% V/V LCO, 35% V/V HUCO- 60% V/V LCN- 5% V/V LCO, 40% V/V HUCO- 50% V/V LCN- 10% V/V LCO. Στα μίγματα που ετοιμάστηκαν αξιολογήθηκε το προφίλ της καμπύλης απόσταξης των μιγμάτων και μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, το CFPP και ο αριθμός κετανίου. Οι ιδιότητες των τριαδικών μιγμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν εντός προδιαγραφών EN 590:2013 για ‘θερινό’ καύσιμο με εξαίρεση το μίγμα - 40% HUCO- 45% LCN-15% LCO που υπερβαίνει το όριο της συγκέντρωσης των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων όπως αναλύεται και παρακάτω. (Πίνακας 2.9)

Όπως φαίνεται από την καμπύλη απόσταξης στο Διάγραμμα 2.24, τα τριαδικά μίγματα αποστάζουν στο εύρος του ντήζελ κίνησης και το θερμοκρασιακό προφίλ ακολουθεί την σιγμοειδή μορφή. Η θερμοκρασία ανάκτησης 95% V/V βρέθηκε να είναι στους 324 – 325 °C, εντός προδιαγραφής, ενώ το τελικό σημείο βρασμού ήταν περίπου 350 °C. Ο συνδυασμός των τριών συστατικών οδήγησε σε αποδεκτά αποτελέσματα, ως προς την καμπύλη απόσταξης περιλαμβάνοντας 5 - 15% V/V LCO, συγκριτικά με το αποδεκτό δυαδικό μίγμα 90% V/V HUCO - 10% V/V LCO. Ο τελικός όγκος ανάκτησης για το τριαδικό μίγμα ήταν περίπου 98% V/V ενώ για το δυαδικό 90% V/V HUCO - 10% V/V LCO ήταν μόνο 95% V/V. Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει προδιαγραφή για το ποσοστό του

υπολείμματος απόσταξης στο πρότυπο EN 590:2013. Στο μίγμα 40% HUCO - 45% LCN - 15% LCO παρατηρήθηκε 0.3% m/m υπέρβαση του μέγιστου ορίου της συγκέντρωσης των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων αλλά η απόκλιση είναι πολύ μικρή σε σχέση με το σύνολο των ιδιοτήτων που αξιολογήθηκαν και σίγουρα εντός των αποδεκτών ορίων σύμφωνα με την αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου δοκιμής. Οπότε και τα τρία τριαδικά μίγματα που παρασκευάστηκαν έχοντας 5-15% V/V LCO θεωρούνται αποδεκτά για καύσιμα θερινών προδιαγραφών. Υπενθυμίζεται ότι τα καύσιμα αυτά δεν πληρούν την κρίσιμη προδιαγραφή της περιεκτικότητας σε θείο όπως εξηγήθηκε ανωτέρω λόγω έλλειψης LCN, LCO μικρής περιεκτικότητας.



Διάγραμμα 2.24: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων HUCO – LCN – LCO

2.10 Ιδιότητες Προϊόντος Συνεπεξεργασίας (Co-processing) Μίγματος Μαγειρικών Ελαίων - Κλάσματος Βαρύς Ατμοσφαιρικού Gasoil

Στον Ελλαδικό χώρο το ντίζελ καλύπτει το 1/3 της ενέργειας μεταφορών καθιστώντας σημαντική οποιαδήποτε προσπάθεια βελτίωσης του αειφορικού του χαρακτήρα. Η πρώτη προσπάθεια αύξησης της αειφορικότητας του ντίζελ στον ελλαδικό χώρο έγινε με την ανάμιξη του πετρελαϊκού ντίζελ με το ‘παραδοσιακό’ βιοντίζελ FAME (που παράγεται από εστέρες λιπαρών οξέων) και παρουσιάζει αρκετά τεχνικά και οικονομικά προβλήματα. Το ‘εμπορικό’ ντίζελ που κυκλοφορεί στον ελλαδικό χώρο έχει 7% V/V FAME. Σε αυτήν τη διδακτορική διατριβή αξιολογείται ως υποκατάστατο του ντίζελ το προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας μαγειρικών ελαίων ως πρόσθετο υψηλής βιολογικής αξίας αφού προέρχεται από υπολειμματική βιομάζα. Οι φυσικοχημικές του ιδιότητες περιορίζουν την αυτούσια χρήση του ως ‘εμπορικό’ καύσιμο και επιτρέπουν την χρήση του σε μίγματα με ντίζελ κατά τους θερινούς μήνες στον ελλαδικό χώρο. Στόχος της έρευνας ήταν η ένταξη του ‘υβριδικού’ καυσίμου στην μονάδα του διυλιστηρίου, η μέγιστη χρήση της υπολειμματικής βιομάζας και η κυκλοφορία στον ελλαδικό χώρο κατά την χειμερινή και την θερινή περίοδο.

Η νέα τεχνολογία βασίζεται στην συν-υδρογονοεπεξεργασία (Co-Processing) πετρελαϊκών κλασμάτων με υπολειμματική βιομάζα (π.χ. τηγανέλαια). Η διεργασία παραγωγής του στηρίζεται στην συνεπεξεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων και χρησιμοποιημένων τηγανελαιών και ειδικότερα της υδρογονοεπεξεργασίας μίγματος ντήζελ με χρησιμοποιημένο τηγανέλαιο. Το ‘υβριδικό’ ντήζελ 2^{ης} γενιάς με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) θεωρείται καύσιμο υψηλής ‘αιφορικότητας’ λόγω της υπολειμματικής βιομάζας που περιέχει και χαρακτηρίζεται ως SustainDiesel. Η παραγωγή του ‘υβριδικού’ ντήζελ απαιτεί μεγάλες ποσότητες υδρογόνου. Το υδρογόνο της διεργασίας παράγεται από αειφορικές τεχνολογίες μέσω ηλεκτρόλυσης νερού με χρησιμοποίηση ηλιακής ενέργειας. Η αξιολόγηση του υβριδικού ντήζελ ως προς τα περιβαλλοντικά οφέλη του σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής (ΕΕΘ) του ΑΠΘ. (<http://www.sustaindiesel.gr/index.php/dimosieuseis>)

Στην Πιλοτική Μονάδα του ΕΚΕΤΑ υδρογονοεπεξεργάστηκε ‘από κοινού’ μίγμα χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου με βαρύ ατμοσφαιρικό gasoil (HGO). Στόχος ήταν η παραγωγή ενός ‘υβριδικού’ καυσίμου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590:2013. Ακολούθως διερευνήθηκε η δυνατότητα ένταξης του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου στις μονάδες του διυλιστηρίου ώστε να παραχθεί το ‘αειφόρο’ καύσιμο, αφού υπολειμματική βιομάζα θα έχει αντικαταστήσει ορυκτό καύσιμο. Ο τρόπος παραγωγής του ‘αειφόρου’ καυσίμου θα ακολουθεί την διεργασία παραγωγής του ‘εμπορικού’ ντήζελ.

Στην πρώτη φάση των δοκιμών εξετάστηκε στην Πιλοτική Μονάδα του ΕΚΕΤΑ η παράλληλη υδρογονοεπεξεργασία μίγματος πετρελαϊκού ντήζελ και βιομάζας σε μορφή τηγανελαιού αρχίζοντας από την αναλογία 70% V/V gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης (Heavy Gasoil - HGO) - 30% V/V UCOs ώστε να καθοριστούν οι συνθήκες της διεργασίας για την παραγωγή του υβριδικού καυσίμου.

Το προϊόν της ‘από κοινού’ επεξεργασίας αξιολογήθηκε σύμφωνα με το EN 590:2013. Το εύρος απόσταξης του προϊόντος ήταν εκτός του εύρους απόσταξης του πετρελαίου (238 – 400 °C). Στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ (Ε.Τ.Κ.Λ.) πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός του προϊόντος υπό συνθήκες κενού ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος πυρόλυσης. Το προϊόν συνεπεξεργασίας διαχωρίστηκε σε δυο κλάσματα μέχρι περίπου 370 °C και ένα μέχρι 380 °C με απόδοση 73.3% m/m και 82.7 % m/m αντιστοίχως.

Στον Πίνακα 2.10 φαίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του προϊόντος συνεπεξεργασίας ως προϊόν της πιλοτικής μονάδας και των δυο κλασμάτων του (~370 °C, ~380 °C) μετά την απόσταξη υπό κενό. Τα δυο ‘υπό κενό’ κλάσματα που ελήφθησαν μπορεί να βελτίωσαν τις ιδιότητές του αρχικού καυσίμου, αλλά πάλι ήταν εκτός του ευρωπαϊκού προτύπου EN 590:2013.

2.10.1 Παρασκευή Τριαδικών Μίγματα (Προϊόν Συν-Επεξεργασίας (~380 °C)/ HC Kerosene/ LCN) - Ανάλυση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων

Τα μίγματα καυσίμων που παρασκευάστηκαν είχαν ως συστατικά: το κλάσμα ~380 °C του προϊόντος συνεπεξεργασίας HGO/UCO, κηροζίνη υδρογονοπυρόλυσης (HCK), gasoil χαμηλού αριθμού κετανίου (LCN).

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN590:2013 υπάρχουν οι ακόλουθοι περιορισμοί:

Πυκνότητα: 820 – 845 kg/m³

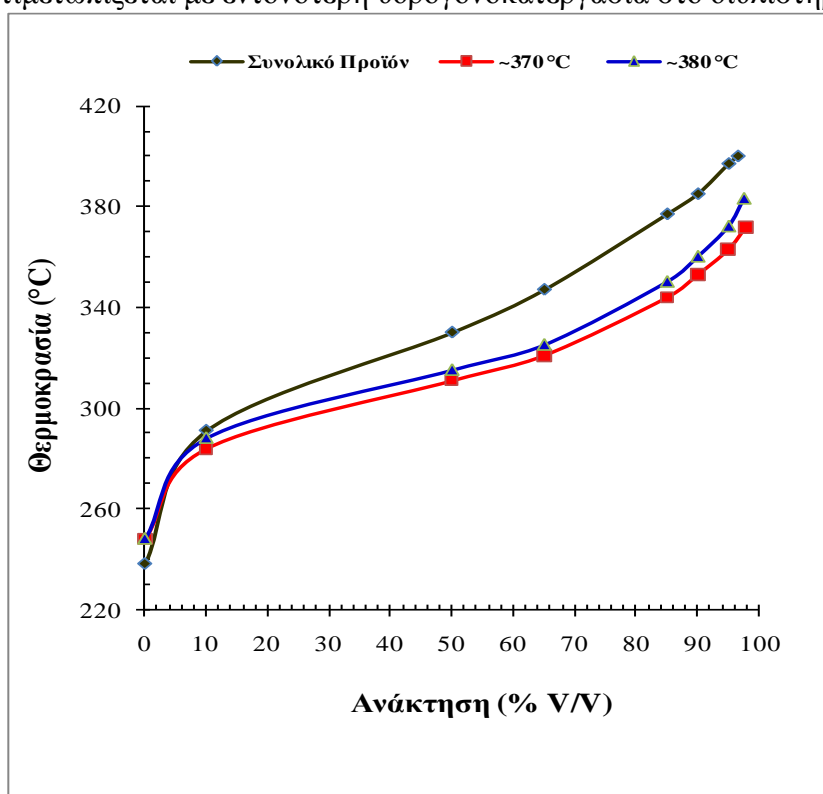
Ιξώδες: 2 – 4.5 mm²/s

CFPP: -5°C - +5°C (εφαρμόσιμο όριο για την ‘χειμερινή’ και ‘θερινή’ περίοδο στην Ελλάδα)

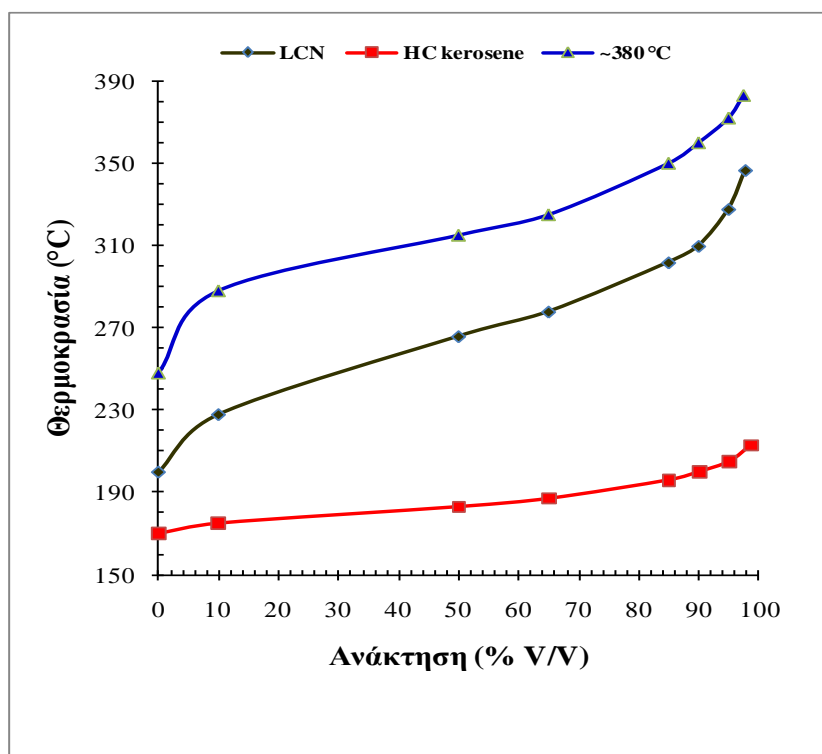
Αριθμός Κετανίου: 51 (ελάχιστο)

Σημείο Ανάφλεξης: 55 °C (ελάχιστο)

Επειδή τόσο το κλάσμα $\sim 380^\circ\text{C}$ όσο και το LCN είχαν περιεκτικότητα σε θείο υψηλές, το θείο δεν ελήφθη υπόψη στην αξιολόγηση των ιδιοτήτων των καυσίμων. Ο λόγος είναι η αδυναμία εύρεσης gasoil χαμηλού αριθμού κετανίου με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, που αντιμετωπίζεται με εντονότερη υδρογονοκατεργασία στο διυλιστήριο.



Διάγραμμα 2.25: Καμπύλες απόσταξης προϊόντος συνεπεξεργασίας (70% HGO: 30% UCO) και των κλασμάτων $\sim 370^\circ\text{C}$ $\sim 380^\circ\text{C}$.



Διάγραμμα 2.26: Καμπύλες απόσταξης προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας $\sim 380^\circ\text{C}$, LCN, HC κηροζίνη

Μια δύσκολη παράμετρος για να προβλεφθεί είναι το προφίλ της απόσταξης του καυσίμου. Η απόσταξη με τη μέθοδο EN ISO 3405 δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη σύσταση και τη συμπεριφορά του καυσίμου κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της χρήσης του. Η πτητικότητα ουράς σχετίζεται με αυξημένες εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες ντίζελ. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2.10, τα κλάσματα ~370 °C και ~380 °C είχαν ανάκτηση 95%V/V υψηλότερη από 360 °C, 363 °C και 372 °C αντιστοίχως. Όπως φαίνεται η ανάκτηση 95%V/V του κλάσματος ~370 °C, είναι πολύ κοντά στο όριο της προδιαγραφής, στα όρια της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Όμως το κλάσμα ~380 °C με απόδοση 82.7% m/m επί του αρχικού καυσίμου επιλέχτηκε συγκριτικά με το κλάσμα των ~370 °C που είχε ανάκτηση 73.3% m/m, μιας και μπορεί να μεγιστοποιήσει την πιθανή χρήση του προϊόντος συνεπεξεργασίας HGO/UCO.

Επειδή το κλάσμα ~380 °C του προϊόντος συνεπεξεργασίας HGO/UCO είχε υψηλή τιμή CFPP, τέθηκε αρχικά ως στόχος η παραγωγή ντίζελ θερινών προδιαγραφών, οπότε το απαιτούμενο ποσοστό της κηροζίνης υδρογονοπυρόλυσης στο τελικό μίγμα (60%V/V ~380 °C, 25%V/V LCN, 15%V/V HCK) να είναι 15% V/V, για να επιτευχθεί το όριο των +5 °C, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.12. Για θερινό καύσιμο με CFPP στους 0 °C, το απαιτούμενο ποσοστό προσθήκης της κηροζίνης υδρογονοπυρόλυσης αυξήθηκε, απαιτώντας προσθήκη κηροζίνης περίπου 29% V/V. Όταν στόχος είναι η παρασκευή καυσίμου χειμερινών προδιαγραφών, η απαιτούμενη ποσότητα κηροζίνης για αυτή την περίπτωση είναι σημαντικά υψηλότερη, ώστε να επιτευχθεί το ελάχιστο απαιτούμενο όριο για CFPP στους -5 °C, απαιτώντας προσθήκη ~50% V/V ώστε φτάσει το CFPP στους -7 °C. Αυτά τα αποτελέσματα είναι μια καθαρή ένδειξη ότι τα προϊόντα συνεπεξεργασίας HGO/UCO ή τα μίγματά τους είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται κυρίως κατά την θερινή περίοδο. Διαφορετικά απαιτείται η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας κηροζίνης στο τελικό μίγμα. Η προσθήκη κηροζίνης αυξάνει το κόστος παραγωγής του καυσίμου.

Για την επιβεβαίωση των θεωρητικών υπολογισμών (Στούρνας Σ., 2007) παρασκευάστηκαν τέσσερα τριαδικά μίγματα (~380 °C, LCN, HCK) χειμερινών και θερινών προδιαγραφών. Δύο από τα καύσιμα που παρασκευάστηκαν ήταν χειμερινά καύσιμα και τα άλλα δυο ήταν θερινά καύσιμα (Πίνακας 2.12). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.12 που ακολουθεί τα χαρακτηριστικά των καυσίμων ήταν εντός των προδιαγραφών του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN590. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής που εκφράστηκαν με βάση τις τιμές του CFPP, ήταν οριακά εκτός προδιαγραφής για τα υψηλά ποσοστά του κλάσματος ~380 °C (70-15-15). Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το υψηλό ποσοστό του κλάσματος ~380 °C στο τελικό καύσιμο, κάτι που όπως φαίνεται επηρέασε αρνητικά και την πτητικότητα ουράς του καυσίμου.

Το προφίλ απόσταξης των μιγμάτων έδειξε ότι η πτητικότητα ουράς, για δυο από τα τέσσερα μίγματα ήταν εκτός της προδιαγραφής, ξεπερνώντας την θερμοκρασία των 360 °C, ως μέγιστη για την ανάκτηση 95% του καυσίμου σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590:2013. Για το θερινό καύσιμο (70-15-15), η θερμοκρασία ανάκτησης 95% ήταν 362 °C, οριακά αποδεκτή, λαμβάνοντας υπόψη και την επαναληψιμότητα της μεθόδου. Η παρουσία συστατικών υψηλού σημείου βρασμού οδήγησε στην αύξηση της ουράς απόσταξης. Ακόμη, το προφίλ της καμπύλης απόσταξης των μιγμάτων ήταν διαφορετικό (Διάγραμμα 2.24), μην έχοντας την σιγμοειδής μορφή ενός εμπορικού ντίζελ κίνησης. Το κλάσμα της κηροζίνης υδρογονοπυρόλυσης (ΑΣΖ 170 °C), επηρέασε τη μετωπική πτητικότητα, ενώ το κλάσμα ~380°C επηρέασε την πτητικότητα ουράς (95% 362 °C).

Πίνακας 2.9: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των τριαδικών μιγμάτων

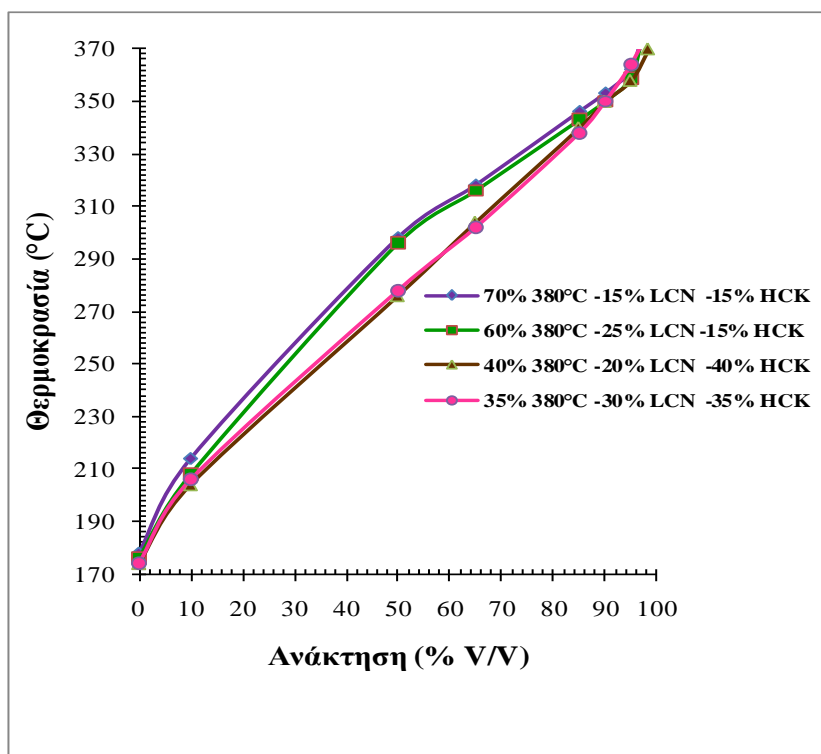
Ιδιότητες/ Συστατικό (% V/V)	Μονάδα	Μίγμα 1	Μίγμα 2	Μίγμα 3	Όρια		Μέθοδος Δοκιμής
					min	max	
HUCO		40	35	40			
LCN		45	60	50			
LCO		15	5	10			
Αριθμός Κετανίου (DCN)		58.1	56.8	59.4	51.0	–	EN 16144
Δείκτης Κετανίου		56.9	56.0	57.8	46.0	–	EN ISO 4264
Πυκνότητα (15 °C)	kg/m ³	841.1	839.7	838.5	820.0	845.0	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	mm ² /s	3.27	3.15	3.23	2.00	4.50	EN ISO 3104
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m						EN 12916
Μόνο	% m/m	22.3	25.9	23.1			
Δι	% m/m	7.0	5.2	5.9			
Τρι+	% m/m	1.3	1.0	1.0			
Πόλυ	% m/m	8.3	6.2	6.9	–	8.0	EN 12916
Σημείο Ανάφλεξης	°C	88.0	90.0	90.0	55.0	–	EN ISO 2719
Απόσταξη							EN ISO 3405
Ανάκτηση στους 250 °C	% V/V	9.6	14.0	10.2	–	65	
Ανάκτηση στους 350 °C	% V/V	98.6	97.4	98.2	85	–	
95% (V/V) ανάκτηση στους	°C	324.1	324.1	324.8	–	360	
Τελικό Σημείο Βρασμού (FBP)	°C	347.6	350.4	347.7			
Υπόλειμμα	% V/V	1.2	1.6	1.6			
Σημείο θόλωσης	°C	5	2	3	–		EN 3015
Σημείο Ροής	°C	5	2	5	–		ISO 3016
CFPP	°C	2	-1	2	-5	+5	EN 116

Πίνακας 2.10: Ιδιότητες του καυσίμου (70/30) και των αποσταγμάτων της κλασματικής απόσταξης

Ιδιότητα	Εύρος (°C)	Συνολικό Προϊόν	- 370	- 380	Όρια		Μέθοδος Δοκιμής
	Απόδοση (% V/V)		72.7	82.4			
	Απόδοση (% m/m)		73.3	82.7	min	max	
Αριθμός Κετανίου (DCN)		73.0	71.0	71.3	51	-	EN 16144
Δείκτης Κετανίου		72.4	72.5	72.8	46	-	EN ISO 4264
Πυκνότητα	kg/m ³	835.5	828.8	835.4	820	845	EN ISO 12185
Ιξώδες	mm ² /s	6.31	4.85	5.13	2	4.5	EN ISO 3104
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	3.4	3.6	3.7	-	8	EN 12916
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	76.4	43.9	46.5	-	10	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	88	84	85	55	-	EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% m/m	0.078	0.065	0.065	-	0.3	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	-	-	-	-	0.01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	70	63	62	-	200	EN ISO 12937
Απόσταξη							EN ISO 3405
IBP		238	248	248			
10		291	284	288			
50		330	311	315			
65		347	321	325	250	-	
85		377	344	350	-	350	
90		385	353	360			
95		397	363	372	-	360	
FBP		400	372	383			
Ανάκτηση	% V/V	96.5	97.9	97.5			
Υπόλειμμα	% V/V	2.8	1.3	1.6			
Σημείο Θόλωσης	°C	16	10	12			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	15	10	10			ISO 3016
CFPP	°C	16	10	11	-5	+5	EN 116

Πίνακας 2.11: Φυσικοχημικές ιδιότητες gasoil χαμηλού αριθμού κετανίου (LCN), κηροζίνης υδρογονοπυρόλυσης (HCK) και κλάσματος (~380 °C) από συνεπεξεργασία 70% V/V HGO/30% V/V UCO

Ιδιότητα	Μονάδα	LCN	HCK	Κλάσμα ~380 °C	Όρια		Μέθοδος Δοκιμής
					min	max	
Αριθμός Κετανίου (DCN)		37.2	43.8	71.3	51	–	EN 16144
Δείκτης Κετανίου		42.6	39.1	72.8	46	–	EN ISO 4264
Πυκνότητα 15 °C	kg/m ³	862.2	799.6	835.4	820	845	EN ISO 12185
Ιξώδες 40 °C	mm ² /s	2.82	1.29	5.13	2	4.5	EN ISO 3104
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	7.4	0.0	3.7	–	8	EN 12916
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	140.0	0.5	46.5	–	10	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	74	52	85	55	–	EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% m/m	0.038	0.005	0.025	–	0.3	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε τέφρα	% m/m	–	–	–	–	0.01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	80	76	62	–	200	EN ISO 12937
Απόσταξη							EN ISO 3405
IBP		200	170	248			
10		228	175	288			
50		266	183	315			
65		278	187	325	250	–	
85		302	196	350	–	350	
90		310	200	360			
95		328	205	372	–	360	
FBP		347	213	383			
Ανάκτηση	% V/V	97.8	98.6	97.5			
Υπόλειμμα	% V/V	1.6	0.7	1.6			
Σημείο Θόλωσης	°C	-17		12			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	-18		10			ISO 3016



Διάγραμμα 2.27: Προφίλ απόσταξης των τελικών μιγμάτων κλάσματος ~380 °C προϊόντος συνεπεξεργασίας HGO/UCO, κηροζίνης υδρογονοπυρόλυσης και gasoil χαμηλής ποιότητας

Βασιζόμενοι στις παραπάνω παρατηρήσεις η επιλογή του κλάσματος ~380 °C, μετά την κλασμάτωση του προϊόντος συνεπεξεργασίας 70% V/V HGO/30% V/V UCO μπορεί να οδηγήσει σε καύσιμο κοντινό στις προδιαγραφές, αλλά απαιτείται η ύπαρξη ελαφρύτερων συστατικών όπως π.χ. κηροζίνης, ή ελαφρύτερου ντήζελ, ώστε να παραχθεί καύσιμο εντός του EN 590:2013. Από το Διάγραμμα 2.27 συμπεραίνεται ότι τα χαρακτηριστικά απόσταξης αυτών των καυσίμων απέχουν από τη μορφή ενός ‘εμπορικού’ καυσίμου.

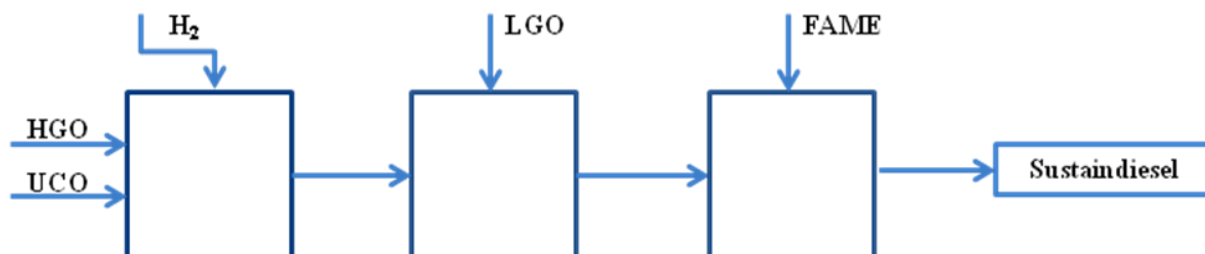
Μια εναλλακτική λύση μπορεί να είναι η από κοινού υδρογονοεπεξεργασία των χρησιμοποιημένων ελαίων με gasoil χαμηλής πτητικότητας ουράς, ώστε να περιοριστούν τα υψηλά σημεία βρασμού και οι υψηλές τιμές στις ιδιότητες ψυχρής ροής. Βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με χρήση μικρότερης ποσότητας UCO στο μίγμα με HGO, υπολογίζοντας συγχρόνως το διπλό ποσοστό αειφορικότητας της υπολειμματικής βιομάζας.

2.11 Παραγωγή Υβριδικού Βιο-ντήζελ στο Διυλιστήριο - Συνολική Αξιολόγηση Καυσίμου Υψηλής Αειφορικότητας

Το επόμενο στάδιο δοκιμών της Πιλοτικής Μονάδας του ΕΚΕΤΑ περιελάμβανε τη μελέτη συν-υδρογονοεπεξεργασίας του πετρελαϊκού κλάσματος με ένα μικρότερο ποσοστό προσθήκης τηγανελαιίου ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες ψυχρής ροής του ‘υβριδικού’ καυσίμου. Στόχος ήταν η ένταξη του υβριδικού καυσίμου στη μονάδα του διυλιστηρίου για αυτό προτάθηκε η μελέτη της συν-υδρογονοεπεξεργασίας βαρέος gasoil (HGO) με τηγανέλαιο (UCO), καθώς η ομάδα των Ελληνικών Πετρελαίων έκρινε ως πιο πιθανό τρόπο ενσωμάτωσης του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου (τηγανελαιίου) μέσω της συνεπεξεργασίας του με το βαρύ αερίελλαιο. Το προϊόν της συν-επεξεργασίας βαρέος gasoil (HGO) και τηγανελαιίου (UCO) αποτελεί ένα υδρογονοεπεξεργασμένο υβριδικό καύσιμο όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.7 με μικτή προέλευση π.χ. ορυκτής από HGO και βιολογικής από UCO. Στο διυλιστήριο, η παρασκευή του τελικού ντήζελ απαιτεί την ανάμειξη του βαρέος gasoil (HGO) με το ελαφρύ gasoil (LGO), ώστε το καύσιμο να είναι σε συμφωνία με το EN 590:2013. Στην περίπτωση της ένταξης της υπολειμματικής βιομάζας στο βαρύ gasoil

απαιτείται η διερεύνηση της βέλτιστης αναλογίας ανάμειξης του LGO. Το τελικό ντήζελ θα πρέπει να είναι χειμερινών και θερινών προδιαγραφών και θα πρέπει να περιέχει 7% V/V βιοκαύσιμο. Το ποσοστό προσθήκης βιοκαυσίμων στα καύσιμα μεταφοράς αυξάνεται συνεχώς. Σύμφωνα με την οδηγία 2009/28/EK μέχρι το 2020 στόχος είναι η 10% V/V αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμα καύσιμα στον τομέα των μεταφορών.

Η συνύπαρξη του ‘παραδοσιακού’ βιοντήζελ FAME με το υδρογονοεπεξεργασμένο προϊόν (UCO) θα ενισχύσει τον ανανεώσιμο χαρακτήρα του ντήζελ. Ακόμη το HUCO έχει διπλή βιολογική αξία λόγω της υπολειμματικής του προέλευσης ώστε αργότερα να ικανοποιήσει τους ευρωπαϊκούς στόχους. Το τελικό προϊόν θα αποτελεί το νέο ντήζελ υψηλής αιφορικότητας που αποτελεί και το ζητούμενο αυτής της ενότητας (Sustaindiesel).



Εικόνα 2.7: Διαδικασία Παραγωγής Υβριδικού Καυσίμου - ντήζελ κίνησης υψηλής αιφορικότητας (καύσιμο SustainDiesel)

2.12 Παραγωγή υβριδικού καυσίμου από συν-επεξεργασία βαρέος gasoil (HGO) – τηγανελαίου (UCO)

Για την παρασκευή του υψηλής αιφορικότητας καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν συστατικά καθαρά διυλιστηριακής παραγωγής τα οποία διέθεσαν τα ΕΛΠΕ, αλλά και συστατικά που παρήχθησαν στην Πιλοτική μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας του ΕΚΕΤΑ. Το καύσιμο αναφοράς ήταν μίγμα υδρογονοαποθειωμένου βαρέος gasoil (HGO) με υδρογονοαποθειωμένο ελαφρύ gasoil και βιοντήζελ όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.7. Το υδρογονοαποθειωμένο ελαφρύ gasoil ή HDT-LGO και το FAME ήταν προσφορά του διυλιστηρίου των ΕΛΠΕ στη Θεσσαλονίκη. Το HDT-LGO είναι συστατικό ανάμειξης για την παραγωγή του ντήζελ κίνησης της αγοράς και θα χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση που εισαχθεί υπολειμματική βιομάζα ως συστατικό ανάμειξης. Στον Πίνακα 2.13 δίνονται τα συστατικά ανάμειξης και η προέλευσή τους.

Από την άλλη μεριά το υδρογονοαποθειωμένο HGO και το υδρογονοαποθειωμένο μίγμα HGO – UCO παράχθηκε μέσω της υδρογονοεπεξεργασίας στο ΕΠΚΥ/ΕΚΕΤΑ. Το ΕΠΚΥ/ΕΚΕΤΑ έχει δυο μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας την μικρή μονάδα όπου αξιολογούνται οι συνθήκες και οι αναλογίες HGO- τηγανέλαιου και την πιλοτική μονάδα μεγάλης κλίμακας υδρογονοαποθείωσης (HDS) όπου εκεί γίνεται η παραγωγή του υδρογονοεπεξεργασμένου καυσίμου. (Εικόνα 2.8) Η δυναμικότητα της HDS είναι μεγάλη (~14 lit τροφοδοσίας ημερησίως). Στη μεγάλη Πιλοτική μονάδα έγινε η υδρογονοαποθείωση του μίγματος HGO-UCO αλλά και η υδρογονοαποθείωση του HGO που αποτελεί το καύσιμο αναφοράς. Τα δυο συστατικά παράχθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες και ίδιους καταλύτες στην Πιλοτική μονάδα. Η δυναμικότητα της πιλοτικής μονάδας (HDS) του ΕΚΕΤΑ επιτρέπει την παραγωγή των δυο συστατικών ανάμειξης για το νέο υβριδικό καύσιμο υψηλής αιφορικότητας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως (Εικόνα 2.3) η HDS αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας, το σύστημα αντίδρασης και το σύστημα διαχωρισμού προϊόντων. Η μονάδα HDS φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 2.8. Η απομάκρυνση του νερού που παραγεται κατά την διάρκεια της υδρογονοεπεξεργασίας (υδρογονοαποξυγόνωση) γίνεται άμεσα για να μην μειωθεί η ποιότητα του καυσίμου.

Η διαθεσιμότητα των UCO στην Ελλάδα είναι περιορισμένη. Επιπλέον, υψηλά ποσοστά UCO στην Πιλοτική μονάδα υδρογονοαποθείωσης μπορεί να προκαλέσουν πρόβλημα στη δραστηριότητα του καταλύτη. Το νερό μπορεί να καλύψει τις ενεργές περιοχές του καταλύτη μειώνοντας την υδρογονοαποθείωση της τροφοδοσίας και την μετατροπή των

τριγλυκεριδίων σε αλκάνια. Με βάση τους παραπάνω περιορισμούς αποφασίστηκε να εξεταστεί η υδρογονοεπεξεργασία μικρής αναλογίας (5% V/V UCO) χρησιμοποιημένου τηγανέλαιου (95% V/V HGO - 5% V/V UCO) στο βαρύ gasoil. Το προϊόν μετά την επεξεργασία αποτελείται από δύο φάσεις (οργανική και υδατική) όπου και πραγματοποιείται διαχωρισμός σε αποστακτική στήλη. (Εικόνα 2.3) Οι συνθήκες λειτουργίας που υιοθετήθηκαν για την παραγωγή στην μονάδα HDS ήταν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας όπως αυτές βρέθηκαν σε προηγούμενο στάδιο του έργου και ήταν: $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 812\text{ psig}$, ταχύτητα χώρου $LHSV = 1\text{ hr}^{-1}$ και $H_2/Oil = 3000\text{ scfh}$. Για την παραγωγή χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης υδρογονοαποθείωσης NiMo που κρίθηκε ως βέλτιστος σε προηγούμενο στάδιο του έργου.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτής της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του 100% V/V υδρογονοεπεξεργασμένου HGO και του υδρογονοεπεξεργασμένου μίγματος 95% V/V HGO+5% V/V UCO ώστε να προσδιοριστούν οι διαφορές των δυο υδρογονοεπεξεργασμένων προϊόντων από την παρουσία 5% V/V UCO. Το HUCO έχει υψηλό αριθμό κετανίου και βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων αλλά επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες ψυχρής ροής, καθιστώντας αδύνατη την αυτούσια χρήση του όπως είδαμε στην Παράγραφο 2.7. Η ύπαρξη του σε μίγματα με μεσαία κλάσματα απόσταξης δημιουργεί καύσιμα για τους θερινούς μήνες στον ελλαδικό χώρο. Με βάση τον Πίνακα 2.14 φαίνεται ότι η ύπαρξη του τηγανέλαιου στη διεργασία της συνεπεξεργασίας οδήγησε σε αύξηση του αριθμού και του δείκτη κετανίου συγκριτικά με την υδρογονοεπεξεργασία του 100% V/V HGO. Επίσης, μειώθηκε η τιμή της πυκνότητας που δικαιολογείται από την ύπαρξη των παραφινών. (Στούρνας Σ., 2007) Σημειώθηκε μείωση και στο ιξώδες μετά την προσθήκη 5% V/V UCO, η τιμή του ιξώδους δεν αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα για τον καθορισμό του τύπου του καυσίμου δηλαδή πόσο παραφινικό ή πόσο αρωματικό είναι. (Στούρνας Σ., 2007)

Παρατηρήθηκε ακόμη ότι το αρχικό σημείο βρασμού του 95% V/V HGO+5% V/V UCO ήταν σημαντικά μικρότερο και δικαιολογείται από το γεγονός ότι η ύπαρξη ελαίου βοηθάει την πυρόλυση του μίγματος. (Huber G. W., 2007), (Mikulec J., 2010) Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά απόσταξης δεν σημείωσαν σημαντική διαφορά από τα χαρακτηριστικά του 'καθαρού' HGO. Η περιεκτικότητα θείου του 95%V/V HGO+5%V/V UCO αυξήθηκε δείχνοντας ότι η αποξυγόνωση του UCO περιορίζει 'εν μέρει' την αποθείωση (HDS) του HGO αφού οι δυο διεργασίες δρουν ανταγωνιστικά ως προς την κατανάλωση H_2 , αλλά η περιεκτικότητα σε θείο είναι μικρότερη από 10 mg/kg και σύμφωνη με το EN590:2013. Η μείωση στη συγκέντρωση των δι, τρι- αρωματικών στην περίπτωση του 95%V/V HGO+5%V/V UCO δικαιολογείται από αραίωση της συγκέντρωσης των δι, τρι- αρωματικών του HGO λόγω της μηδενικής συγκέντρωσης σε δι, τρι- αρωματικά του UCO. Επίσης, η μικρή συγκέντρωση του UCO (5% V/V) δεν επηρέασε τις ιδιότητες ψυχρής ροής όπως φάνηκε από τις ιδιότητες ψυχρής ροής CFPP. Στο Διάγραμμα 2.28 που ακολουθεί φαίνεται ότι η διαφοροποίηση των καμπύλων απόσταξης HGO και HGO+UCO ήταν στο αρχικό σημείο βρασμού μέχρι και την 5% V/V ανάκτηση, ακολούθως το προφίλ των καμπύλων απόσταξης ήταν όμοιο δείχνοντας ότι η προσθήκη μικρού ποσοστού 5%V/V UCO στο HGO δεν επηρέασε την πτητικότητα ουράς του HGO κατά την διάρκεια συνεπεξεργασίας τους.



Εικόνα 2.8: Πιλοτική μονάδα υδρογονοεπεξεργασίας μεγάλης κλίμακας HDS

2.13 Ανάμιξη Υβριδικού Καυσίμου (95% V/V HGO + 5% V/V UCO), Υδρογονοαποθειωμένου Ελαφρού gasoil (LGO) και Βιοντίζελ (FAME)

Το αειφόρο ντίζελ κίνησης αποτελείται από ένα μίγμα υδρογονοαποθειωμένου υβριδικού καυσίμου (95% V/V HGO + 5% V/V UCO) μαζί με υδρογονοαποθειωμένο LGO και FAME, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.7. Στόχος είναι η ένταξη στις μονάδες του διυλιστηρίου όλο και μεγαλύτερης ποσότητας UCO. Η πιθανή ενσωμάτωση του UCO στο ντίζελ κίνησης σημαίνει την απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και συγχρόνως, προκύπτει καύσιμο υψηλής βιολογικής αξίας αφού προέρχεται από υπολειμματική βιομάζα.

Για την παραγωγή του νέου υβριδικού καυσίμου - ντίζελ κίνησης υψηλής αειφορικότητας (καύσιμο SustainDiesel) θα πρέπει να αναμιχθούν αντίστοιχα το υδρογονοεπεξεργασμένο υβριδικό κλάσμα, το υδρογονοαποθειωμένο LGO και FAME, ώστε το τελικό ντίζελ κίνησης να περιέχει 7% V/V βιοκαύσιμα. Η αναλογία ανάμιξης του υδρογονοαποθειωμένου LGO (που δόθηκε από τα ΕΛΠΕ) με το υβριδικό καύσιμο από την συνεπεξεργασία HGO + 5% V/V UCO, έγινε βάσει των ποιοτικών χαρακτηριστικών του μίγματος και το πρότυπο EN590:2013. Ένα από τους στόχους αυτής της διδακτορικής διατριβής ήταν η εύρεση της αναλογίας ανάμιξης μεταξύ υδρογονοαποθειωμένου LGO και υβριδικού καυσίμου με στόχο την επίτευξη των προδιαγραφών που απαιτεί το πρότυπο EN 590:2013. Στον Πίνακα 2.16 δίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των συστατικών ανάμειξης και των μιγμάτων υβριδικού καυσίμου - LGO. Στο Διάγραμμα 2.29 δίνονται τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης για τα τέσσερα μίγματα του υβριδικού καυσίμου με το υδρογονοαποθειωμένο LGO. Τα μίγματα με ποσοστό ανάμειξης από 40% V/V έως 60% V/V υβριδικού καυσίμου έδειξαν θερμοκρασία της 95% V/V ανάκτησης υψηλότερη από τους 360°C που είναι το ελάχιστο όριο σύμφωνα με το EN590:2013. Το μίγμα 50% V/V HGO-UCO+50% V/V LGO είχε θερμοκρασία ανάκτησης 363.5 °C, ενώ η αναλογία ανάμειξης 40% V/V HGO-UCO+60% V/V LGO είχε θερμοκρασία 361.2 °C. Οι τιμές είναι αποδεκτές σύμφωνα με την επαναληψιμότητα της μεθόδου δοκιμής EN ISO 3405.

Οι κρίσιμες ιδιότητες ως προς το EN590:2013 είναι οι ιδιότητες ψυχρές ροής και συγκεκριμένα το CFPP (°C) και τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης. Η θερμοκρασία της 95% V/V ανάκτησης (max 360 °C) είναι μη προβλέψιμη ιδιότητα. Με βάση τα αποτελέσματα όπως δίνονται στον Πίνακα 2.15 και λαμβάνοντας υπόψη ότι ο στόχος του διυλιστηρίου είναι η χρήση μέγιστου ποσοστού HGO και άρα υβριδικού καυσίμου προτείνεται η αναλογία 50% V/V / 50% V/V υδρογονοαποθειωμένου LGO/ υβριδικού καυσίμου

Πίνακας 2.12: Φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων (~380°C, κηροζίνης καταλυτικής πυρόλυσης, gasoil χαμηλής ποιότητας)

Ιδιότητα	Συστατικό	70-15-15	60-25-15	40-20-40	35-30-35	Όρια		Μέθοδος Δοκιμής
	Κλάσμα ~380 °C	70%	60%	40%	35%	min	max	
	LCN	15%	25%	20%	30%			
	HCK	15%	15%	40%	35%			
Αριθμός Κετανίου (DCN)		59.9	58.2	57.6	56.3	51	–	EN 16144
Δείκτης Κετανίου		58.7	56.6	57.1	55.7	46	–	EN ISO 4264
Πυκνότητα	kg/m ³	834.2	836.8	826.6	831.1	820	845	EN ISO 12185
Ιξώδες	mm ² /s	3.65	3.45	2.39	2.42	2	4.5	EN ISO 3104
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	4.4	4.9	3.6	4.2	–	8	EN 12916
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	42.3	38.0	26.4	25.1	–	10	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	69	68	66	69	55	–	EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% m/m	0.053	0.050	0.035	0.035	–	0.3	EN ISO 10370
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	–	–	–	–	–	0.01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	75	76	62	70	–	200	EN ISO 12937
Απόσταξη	°C							EN ISO 3405
IBP		178	176	174	174			
10		214	208	204	206			
50		298	296	276	278			
65		318	316	304	302	250	–	
85		346	343	340	338	–	350	
90		353	350	350	350			
95		362	359	358	364	–	360	
FBP		379	376	370	378			
Ανάκτηση	% V/V	97.8	97.4	98.4	98.6			
Υπόλειμμα	% V/V	2.8	2.1	1.0	0.9			
Σημείο Θόλωσης	°C	+8	+6	0	+1			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	+4	+5	-6	-6			ISO 3016
CFPP	°C	+6	+5	-5	-4	-5	+5	EN 116

Πίνακας 2.13: Συστατικά και προέλευση για την παραγωγή καυσίμου αναφοράς και νέου καυσίμου υψηλής αειφορικότητας

	Συστατικό παραγωγής καυσίμου αναφοράς	Προμήθεια από ΕΛΠΕ	Παραγωγή στο ΕΠΚΥ/ΕΚΕΤΑ
Συστατικά παραγωγής καυσίμου αναφοράς	Υδρογονοαποθειωμένο βαρύ gasoil ή HDT-HGO		√
	Υδρογονοαποθειωμένο ελαφρύ gasoil ή HDT-LGO	√	
	Βιοντήζελ FAME	√	
Συστατικά παραγωγής νέου καυσίμου υψηλής αειφορικότητας	Υδρογονοεπεξεργασμένο υβριδικό καύσιμο		√
	Υδρογονοαποθειωμένο ελαφρύ gasoil ή HDT-LGO	√	
	Βιοντήζελ FAME	√	

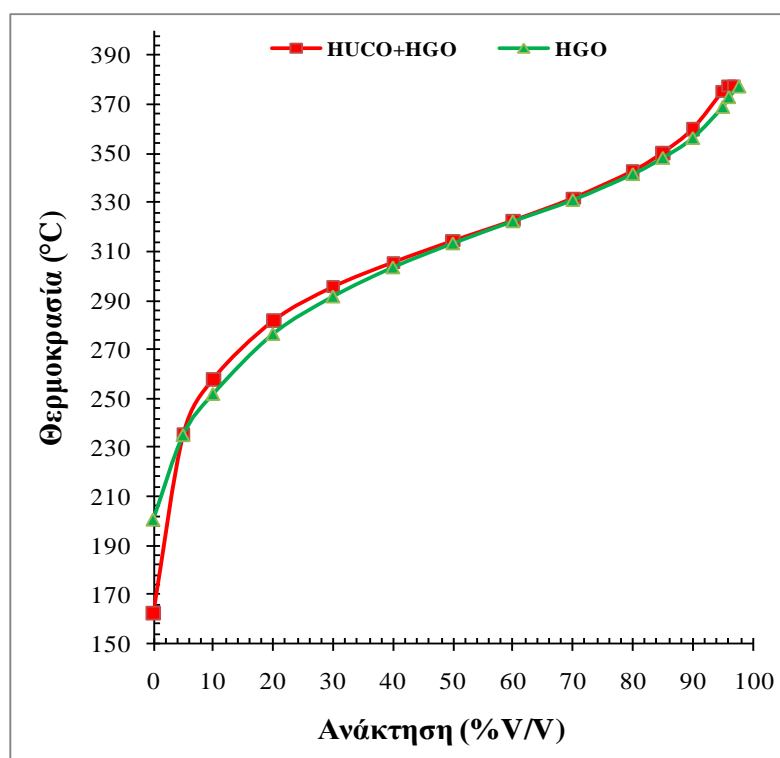
Πίνακας 2.14: Φυσικοχημικές Ιδιότητες HGO και 95%V/VHGO+ 5% V/V UCO

Ιδιότητα	Μονάδα	HGO	HGO-UCO	Μέθοδος
Δείκτης Κετανίου		63.8	66.3	EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου		63	65.5	
Πυκνότητα 15 °C	kg/m ³	837.0	834.3	EN ISO 12185
Ιξώδες 40 °C	mm ² /s	4.8	4.6	EN ISO 3104
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m			EN 12916
Μονο		17.69	18.93	
Δι		1.78	0.91	
Τρι+		0.8	0	
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	2.9	9.4	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	77	60	EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg			EN ISO 12937
Λιπαντική Ικανότητα	μm	505	478	EN ISO 12156-1
Αντοχή στην Οξείδωση	min	114.5	131.4	EN 16091
Απόσταξη	°C			EN ISO 3405
IBP		200.6	162.3	
10%		251.9	258	
50%		313.4	314.4	
90%		356.4	360	
95%		369.1	375.3	
FBP		377.4	379.1	
CFPP	°C	6	7	EN 116

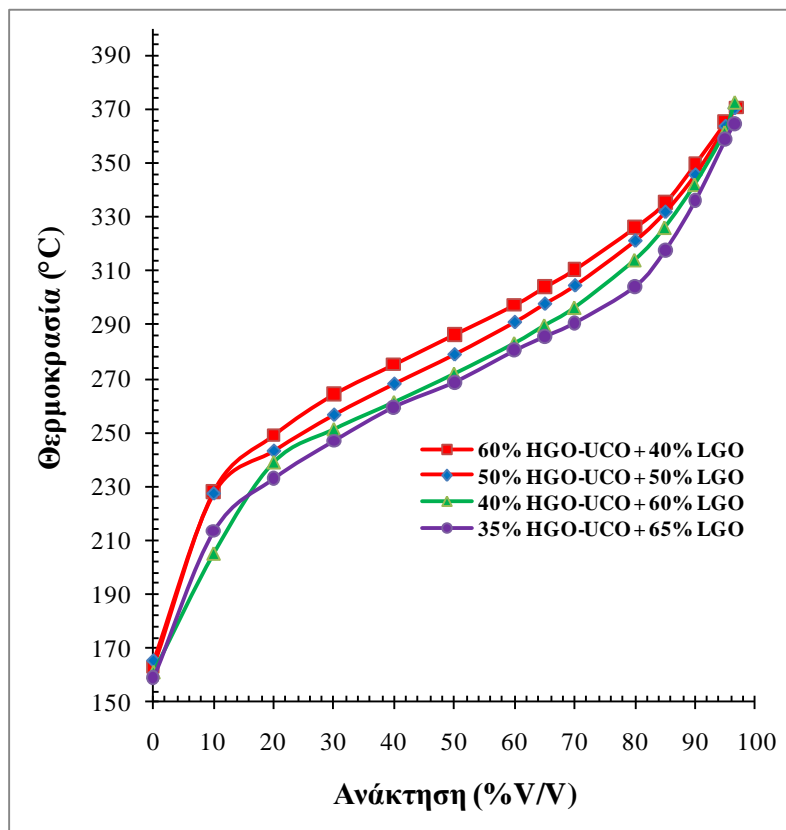
Το μίγμα 50/50 είναι καύσιμο θερινών προδιαγραφών (CFPP= -2 °C). Το πρόβλημα των άσχημων ιδιοτήτων ψυχρής ροής μπορεί να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά με την χρήση προσθέτων ή βελτιωτικών των ψυχρών ιδιοτήτων. Η αναλογία αυτή είναι εντός των αναλογιών υδρογονοαποθειωμένου LGO/HGO που εφαρμόζεται στο διυλιστήριο. Στον Πίνακα 2.15 δίνεται η σύγκριση ανάμεσα στο αειφόρο καύσιμο και το καύσιμο αναφοράς. Τα καύσιμα διαφοροποιούνται στην ύπαρξη 5% V/V UCO στην τροφοδοσία. Οι ιδιότητες είναι όμοιες και το αειφόρο καύσιμο έχει ελάχιστα πιο υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (8 mg/kg), μικρότερη συγκέντρωση πολύ- αρωματικών υδρογονανθράκων και λίγο υψηλότερη μόνο- αρωματικών υδρογονανθράκων. Κατά τη διάρκεια της υδρογονοεπεξεργασίας

συμβαίνουν παράλληλα η αποξυγόνωση των τριγλυκεριδίων και η υδρογονοαποθείωση της τροφοδοσίας. Παρατηρήθηκαν μικρές μεταβολές στις ιδιότητες των καυσίμων, κάτι που δείχνει ότι ο ρυθμός αποξυγόνωσης είναι όμοιος με το ρυθμό αποθείωσης. Τα τελικά καύσιμα ήταν εντός των ορίων του EN590:2013.

Καθώς το 5% V/V του υβριδικού καυσίμου προέρχεται από τηγανέλαιο, το 2.5% V/V του μίγματος 50/50 υδρογονοαποθειωμένου LGO/ υβριδικού καυσίμου έχει βιολογική προέλευση. Η βιομάζα (τηγανέλαιο) που χρησιμοποιήθηκε ήταν υπολειμματική, οπότε το ποσοστό αυτό διπλασιάζεται σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28/EK. Έτσι το μίγμα 50/50 υδρογονοαποθειωμένου LGO/ υβριδικού καυσίμου θεωρείται ότι έχει ποσοστό βιολογικής προέλευσης 5% V/V. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.29 το καύσιμο έχει σιγμοειδές προφίλ καμπύλης απόσταξης. Μελλοντικός στόχος είναι η αύξηση του ποσοστού των βιοκαυσίμων στα καύσιμα κίνησης, φτάνοντας το 10% V/V ως το 2020. Στο EN 590:2013 δεν ορίζεται η προέλευση των βιοκαυσίμων, οπότε θα μπορούσαν να συνυπάρξουν HUCO με παραδοσιακό βιοντήζελ, ακριβώς όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.7. Η Ελληνική νομοθεσία επιβάλλει σήμερα τη χρήση βιοντήζελ FAME στο ντήζελ κίνησης σε ποσοστό 7% V/V. Το καύσιμο υψηλής αιεφορικότητας πρέπει να περιέχει 7% βιοκαύσιμο, οπότε αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί και βιοντήζελ FAME σε αναλογία 2% V/V.



Διάγραμμα 2.28: Καμπύλες απόσταξης HGO υδρογονοεπεξεργασίας και μίγματος HGO+UCO υδρογονοεπεξεργασίας



Διάγραμμα 2.29: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων υβριδικού με υδρογονοαποθειωμένο LGO

Πίνακας 2.15: Ιδιότητες Τελικών Καυσίμων

Ιδιότητα	Μονάδα	Καύσιμο Υψηλής Αειφορικότητας	Καύσιμο Αναφοράς	Μέθοδος
Δείκτης Κετανίου		59.1	58.3	EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου		56.7	55.7	EN 16144
Πυκνότητα 15 °C	kg/m ³	825.8	829.2	EN ISO 12185
Ιξώδες 40 °C	mm ² /s	3.00	3.07	EN ISO 3104
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m			EN 12916
Μονο		18.42	16.90	
Δι		1.17	1.52	
Τρι+		0.05	0.43	
Πολυ		1.22	1.95	
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	8.2	5.8	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	61.0	62.0	EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	100	60	EN 16144
Απόσταξη	°C			EN ISO 3405
IBP		166.2	165.5	
10%		216.8	215.2	
50%		278.6	281.7	
90%		280.6	360.0	
95%		353.2	353.0	
FBP		372.8	372.0	
Απόσταγμα στους 250 °C	% V/V	26.8	25.8	
Απόσταγμα στους 350 °C	% V/V	94.2	94.0	

Πίνακας 2.16: Συγκριτικός πίνακας χαρακτηριστικών μιγμάτων υδρογονοαποθειωμένου LGO - υβριδικού καυσίμου σε διάφορα ποσοστά υβριδικού καυσίμου (% V/V)

Ιδιότητα	Μονάδα	Υδρ/νο LGO	Υβριδικό καύσιμο	Ποσοστό υβριδικού καυσίμου (% V/V)				Όρια EN 590		Μέθοδος
				60%	50%	40%	35%	min	max	
Δείκτης Κετανίου		57.2	66.3	57.7	60.3	63.4	58.9	51	-	EN ISO 4264
Αριθμός Κετανίου		53.1	65.5	60.1	58.7	56.7	56.2	46	-	EN 16144
Πυκνότητα (15 °C)	kg/m ³	814.3	834.3	826.6	824.5	822.5	821.4	820	845	EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	cSt	2.07	4.6	3.26	3.03	2.79	2.65	2.0	4.5	EN ISO 3104
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m							-	8	EN 12916
Μονο		18.67	17.69	18.07	18.17	18.27	18.32			
Δι		1.49	1.78	1.67	1.67	1.61	1.59			
Τρι+		0.11	0.80	0.53	0.46	0.39	0.36			
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	7.6	9.4	8.7	8.5	8.3	8.2	-	10	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	61	60	60	60	60	59	-	55	EN ISO 2719
Απόσταξη	°C									EN ISO 3405
IBP	°C	164.0	162.3	163.1	165.2	161.4	159.1			
10%		209.0	258.0	228.2	222.7	205.3	213.4			
20%		224.3	281.7	249.0	243	239.1	233.0			
50%		250.3	314.4	286.4	278.7	271.8	268.8			
60%		256.3	322.7	297.4	290.8	283.1	280.5			
65%		259.5	327.3	304.0	297.6	289.7	285.7	250	-	
80%		270.0	342.9	326.2	321.0	313.9	304.3			
85%		274.9	350.4	335.4	331.7	325.9	317.7	-	350	
90%		280.6	360	349.8	345.5	341.8	336.1			
95%		288.0	375.3	365.3	363.5	361.2	358.7	-	360	
FBP		298.9	379.1		370.2	372.3	364.7			
Σημείο Θόλωσης	°C	-23	7.5	1	-1	-3	-5			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	-32	1	-9	-12	-15	-17			ISO 3016
CFPP	°C	-26	7	0	-2	-5	-7	-5	+5	EN 116

2.14 Συνολικά Συμπεράσματα 2^{ου} Κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάστηκε ένα άλλο ‘ανανεώσιμο’ καύσιμο μέσω της τεχνολογίας της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας. Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια - (UCO) αποτέλεσαν τροφοδοσία στην Πιλοτική μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας του ΕΠΚΥ/ΕΚΕΤΑ. Συνολικά παρήχθησαν 2 ton του καυσίμου από UCO, που είχε συγκεντρωθεί από εστιατόρια της Θεσσαλονίκης. Στη διεργασία χρησιμοποιήθηκε ένας εμπορικός καταλύτης υδρογονοεπεξεργασίας NiMO - Al₂O₃ για αποτελεσματική μετατροπή των τριγλυκεριδίων ή και μιγμάτων gasoil/τηγανελαιών. Οι βέλτιστες συνθήκες για τον καταλύτη NiMO - Al₂O₃ προσδιορίστηκαν σε: T = 350 °C, p = 1200 psig, LHSV = 1 hr⁻¹, ενώ το κλάσμα H₂/oil = 4000 scfb, αποδίδοντας κυρίως μεσαία κλάσματα - ντήζελ κίνησης. Το προϊόν της υδρογονοεπεξεργασίας διαχωρίστηκε σε δοχείο κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας (HPLT) σε αέριο και υγρό προϊόν. Το αέριο προϊόν ήταν υδρογόνο, μεθάνιο, προπάνιο και υδρόθειο. Το υγρό προϊόν ήταν το 97.5% της τροφοδοσίας, 10% του υγρού προϊόντος ήταν νερό, λόγω της υδρογονοαποοξυγόνωσης κατά την διάρκεια της διεργασίας, αποδίδοντας τελικά 87.75% m/m - οργανικό προϊόν.

Η αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του οργανικού προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών (Ε.Τ.Κ.Λ) του ΕΜΠ. Τα δείγματα αξιολογήθηκαν στο Ε.Τ.Κ.Λ κατά παρτίδες ανάλογα την παραγωγή της Πιλοτικής μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας του ΕΠΚΥ/ΕΚΕΤΑ.

Η υδρογονοεπεξεργασία ελαίων αποτελεί διεργασία παλαιότερη της μετεστεροποίησης. Η καινοτομία βρίσκεται στην υδρογονοεπεξεργασία 100% χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου (Used Cooking Oil - UCO) (δεύτερης γενιάς βιοκαύσιμο).

Η σύσταση του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος ήταν n-C17, n-C18, με λόγο C17/C18 ίσο με 1.37, δείχνοντας την κυριαρχία της αντίδρασης αποκαρβοξυλίωσης.

- Η πρώτη παρτίδα προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας (HUCO) από την Πιλοτική μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας του ΕΚΕΤΑ είχε εύρος βρασμού 127 – 570 °C, εκτός του εύρους απόσταξης του ντήζελ (180 – 360 °C, οπότε κλασματώθηκε σε κλάσματα στενών περιοχών βρασμού σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D2892. Η κλασμάτωση του προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας πραγματοποιήθηκε στο Ε.Τ.Κ.Λ.. Από τα αποτελέσματα της κλασμάτωσης προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:
 - Η πυκνότητα και το ιξώδες των κλασμάτων ήταν όμοιο με το προφίλ της καμπύλης του αργού πετρελαίου. Στην περίπτωση όμως του θείου το προφίλ ήταν διαφορετικό λόγω της προσθήκης DMDS στην τροφοδοσία για τη διατήρηση της ενεργότητας του καταλύτη. Το θείο του προϊόντος ήταν υψηλό, κάτι που βελτιστοποιήθηκε στα επόμενα στάδια παραγωγής προϊόντος υδρογονοεπεξεργασίας HUCO.
 - Μετά την ανάμειξη των κλασμάτων, σχηματίστηκαν τέσσερα καύσιμα με περιοχές βρασμού 160 – 360 °C, 160 – 380 °C, 240 – 360 °C, 240 – 380 °C. Ο έλεγχος των ιδιοτήτων σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN590 έδειξε ότι τα χαρακτηριστικά απόσταξης για τα τέσσερα καύσιμα ήταν αποδεχτά, με υψηλή περιεκτικότητα όμως σε θείο (44mg/kg), και υψηλές τιμές ψυχρών ιδιοτήτων (CFPP) (7°C). Στόχος στη φάση δοκιμών ήταν η μετατροπή των γλυκεριδίων του τηγανέλαιου σε παραφίνες και όχι η συγκέντρωση σε θείο του προϊόντος.
 - Προτείνεται η χρησιμοποίηση του κλάσματος 160-380°C που μπορεί να προστεθεί σε συμβατικό ντήζελ κατά τους θερινούς μήνες. Στόχος της προσθήκης ήταν η αξιοποίηση της υψηλής ποιότητας ανάφλεξης (υψηλός δείκτης κετανίου) του κλάσματος 160 – 380 °C επιτρέποντας την ανάμειξη με χαμηλής ποιότητας ντήζελ, με στόχο την βελτίωση των ψυχρών ιδιοτήτων ροής του HUCO.
- Μετά τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών, η δεύτερη παρτίδα της Πιλοτικής Μονάδας Υδρογονοεπεξεργασίας του ΕΚΕΤΑ ήταν HUCO στο εύρος απόσταξης του ντήζελ (160 – 380 °C) με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (κάτω από 3 mg/kg) αλλά

υψηλές τιμές στις ιδιότητες ψυχρής ροής (CFPP = 20 °C). Για την βελτίωση των ψυχρών ιδιοτήτων έγινε ανάμειξη με συμβατικό ντίζελ κίνησης (ULSD) με βήμα προσθήκης 10% V/V HUCO. Βρέθηκε ότι μετά την προσθήκη 20% V/V 'καθαρό' HUCO σε συμβατικό πετρέλαιο προέκυψε θερινό καύσιμο με CFPP: 4°C, πλήρως αποδεκτό σύμφωνα με το EN590:2013.

- Επιπλέον εξετάστηκε η δυνατότητα βελτίωσης των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του HUCO gasoil χαμηλής ποιότητας (LCN) και gasoil από μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης FCC (LCO). Στόχος ήταν η αναβάθμιση των 'χαμηλής ποιότητας' μεσαίων αποσταγμάτων με HUCO υψηλού αριθμού κετανίου. Παρασκευάστηκαν δυαδικά μίγματα HUCO με LCN, LCO, με βήμα προσθήκης 10% V/V HUCO.
 - Η πυκνότητα των δυαδικών μιγμάτων μειώθηκε με γραμμικό τρόπο μετά την προσθήκη HUCO. Το LCN μετά την προσθήκη 30-50% V/V HUCO έδωσε αποδεκτές τιμές σύμφωνα με το EN 590:2013, ενώ το βαρύτερο προϊόν LCO χρειάστηκε 60-70% V/V HUCO προσθήκη ώστε το καύσιμο να πληροί την Ευρωπαϊκή Προδιαγραφή EN 590:2013.
 - Το ιξώδες, οι ιδιότητες ψυχρής ροής, τα χαρακτηριστικά της απόσταξης, ο δείκτης και ο αριθμός κετανίου δεν μεταβλήθηκαν με γραμμικό τρόπο μετά την προσθήκη % V/V HUCO.
 - Στην περίπτωση του προσδιορισμού της πυκνότητας των μιγμάτων HUCO-LCN και HUCO-LCO απαιτήθηκε προσθήκη 30-50% V/V HUCO σε LCN και μεγαλύτερη προσθήκη 60-70% V/V HUCO σε LCO ώστε η πυκνότητα των τελικών μιγμάτων να είναι σε συμφωνία με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590:2013. Όμως οι τιμές του ιξώδους για όλα τα μίγματα ήταν στο εύρος 2.0 - 4.5 mm²/s όπως ορίζεται στο EN 590:2013. Ακόμη την 95%V/V ανάκτηση στην θερμοκρασία των 360°C επιτεύχθηκε για όλα τα μίγματα HUCO-LCN και για κανένα μίγμα HUCO-LCO όπου έδωσαν υψηλότερες τιμές πτητικότητας ουράς. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη 0-30% V/V HUCO σε LCN δεν επηρέασε το προφίλ της καμπύλης απόσταξης, όπου ήταν σχεδόν παράλληλο με το προφίλ του καθαρού LCN. Από την άλλη μεριά, το προφίλ της καμπύλης απόσταξης του LCO δεν είχε σ-μορφή και βελτιώθηκε μετά την προσθήκη 60-80% V/V HUCO, αλλά ήταν εκτός η θερμοκρασία για την 95%V/V ανάκτηση σύμφωνα με το EN 590:2013.
 - Όσον αφορά την ποιότητα ανάφλεξης όπως δίνεται με τον αριθμό κετανίου η προσθήκη 23%V/V HUCO σε LCN έδωσε αποδεκτό καύσιμο στις 51 μονάδες, όπως ορίζεται στο EN 590:2013 ενώ μεγαλύτερη ποσότητα προσθήκης HUCO 36% V/V HUCO απαιτήθηκε στην περίπτωση του LCO ώστε το τελικό καύσιμο να έχει αριθμό κετανίου στις 51 μονάδες.
 - Σε κάθε περίπτωση, οι διαθέσιμες ποσότητες του HUCO στην Ελλάδα Χώρο δεν αναμένεται να είναι σημαντικές. Από την πλευρά του διυλιστηρίου που πιθανόν να είναι ο χώρος στον οποίο θα γίνει η παραγωγή και ανάμειξη του HUCO, στόχος είναι η δυνατότητα χρησιμοποίησης των μεσαίων αποσταγμάτων 'χαμηλής ποιότητας'. Το τελικό εμπορικό καύσιμο προκύπτει πάντα μετά την ανάμειξη των προϊόντων των μονάδων του διυλιστηρίου. Η ανάμειξη των προϊόντων πραγματοποιείται σύμφωνα με μαθηματικούς υπολογισμούς ώστε το τελικό καύσιμο να είναι σε συμφωνία με τις ισχύουσες προδιαγραφές. Τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται είναι γραμμικά και μη γραμμικά. Χρησιμοποιώντας μοντέλα εκτίμησης ιδιοτήτων, προτάθηκαν οι ακόλουθες αναλογίες: (40% V/V HUCO- 50% V/V LCN- 10% V/V LCO), (35% V/V HUCO- 60% V/V LCN- 5% V/V LCO), (40% V/V HUCO- 50% V/V LCN- 10% V/V LCO), (40% V/V HUCO- 45% V/V LCN- 15% V/V LCO). Το προφίλ της καμπύλης απόσταξης των καυσίμων είναι δύσκολο να προβλεφθεί με βάση τα μαθηματικά μοντέλα. Για αυτό τα καύσιμα παρασκευάστηκαν και αξιολογήθηκαν

με βάση το EN 590:2013.. Η θερμοκρασία της 95% V/V ανάκτησης ήταν μικρότερη από 360°C όπως ορίζεται στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590:2013. Οι μετρήσεις των υπόλοιπων φυσικοχημικών ιδιοτήτων καυσίμων ήταν σε συμφωνία με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590:2013. Τα καύσιμα αξιολογήθηκαν ως θερινών προδιαγραφών.

- Πέραν της επεξεργασίας και χρήσης προϊόντος από 100% τηγανέλαια, εξετάστηκε και η δυνατότητα συνεπεξεργασίας (co-processing) gasoil με τηγανέλαια. Στην πιλοτική μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας του ΕΚΕΤΑ δοκιμάστηκε η παραγωγή του υβριδικού καυσίμου με στόχο τη διερεύνηση της ένταξης των HUCO στις μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας του διωλιστηρίου. Αρχικά υδρογονοεπεξεργάστηκε μίγμα 70% V/V βαρύ gasoil (Heavy Atmospheric Gasoil - HGO) και 30% V/V χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (UCO). Στόχος ήταν η εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης% V/V HUCO σε βαρύ πετρέλαιο σε 'από κοινού' επεξεργασία ώστε το τελικό καύσιμο να είναι σύμφωνο με το EN 590:2013.
 - Το προϊόν υδρογονοεπεξεργασίας είχε εύρος απόσταξης από 238 – 400 °C. και ήταν εκτός του εύρους απόσταξης ενός 'συμβατικού' ντίζελ. Για αυτό κλασματώθηκε μέχρι τους ~370°C και ~ 380°C, πάλι όμως η ανάκτηση 95% V/V ήταν εκτός του ορίου των 360 °C όπως ορίζεται στο EN 590:2013.
 - Παρασκευάστηκαν τέσσερα τριαδικά καύσιμα με ανάμειξη με ελαφρύτερα συστατικά όπως gasoil χαμηλού αριθμού κετανίου -(LCN) και κηροζίνη υδρογονοπυρόλυσης (HCK). Τα καύσιμα που παρασκευάστηκαν ήταν σε συμφωνία με τα μαθηματικά μοντέλα ανάμειξης προϊόντων που ισχύουν στο διωλιστήριο για την παρασκευή εμπορικών καυσίμων σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα και με το ελάχιστο κόστος. Παρασκευάστηκαν δυο θερινά καύσιμα και δυο χειμερινά καύσιμα: 70% V/V HUCO -15% V/V LCN - 15% V/V HCK, 60% V/V HUCO V/V- 25% V/V LCN - 15% V/V V/V HCK, 40% V/V HUCO - 20% V/V LCN - 40% V/V HCK, 35% V/V HUCO - 30% V/V LCN - 35% V/V HCK.
 - Το μίγμα 70% V/V HUCO -15% V/V LCN - 15% V/V HCK έδωσε λίγο υψηλότερη τιμή για την 95% V/V ανάκτηση στους 362 °C, η οποία είναι οριακά αποδεκτή σύμφωνα με την επαναληψιμότητα της μεθόδου. Οι ιδιότητες ψυχρής ροής ήταν υψηλές για το μίγμα 70% V/V HUCO -15% V/V LCN - 15% V/V HCK αλλά αποδεκτές σύμφωνα με την επαναληψιμότητα της μεθόδου EN 116. Το καύσιμο ήταν θερινών προδιαγραφών (CFPP=+6°C).
 - Τα καύσιμα που παρασκευάστηκαν είχαν προφίλ απόσταξης που δεν ακολουθούσε την σιγμοειδή μορφή των εμπορικών καυσίμων.
- Στα πλαίσια της μελέτης συν-υδρογονοεπεξεργασίας πετρελαϊκού κλάσματος με χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (τηγανέλαιο - UCO) επιλέχθηκε τελικά η αναλογία προσθήκης 5% V/V τηγανελαιίου σε 95% V/V βαρύ gasoil. Η επιλογή αυτή έγινε έπειτα από συζητήσεις και με τους Μηχανικούς των Ελληνικών Πετρελαίων ως πιο πιθανός τρόπος ενσωμάτωσης του τηγανελαιίου στο διωλιστήριο. Το σκεπτικό ήταν ότι οι μακριές αλυσίδες των τηγανελαιίων προσεγγίζουν καλύτερα τις μακρές αλυσίδες των υδρογονανθράκων του βαρέος gasoil, σε σχέση με τις μικρότερες αλυσίδες των υδρογονανθράκων του light gasoil.
- Σύμφωνα με την προτεινόμενη νέα τεχνολογία για την παραγωγή του τελικού 'εμπορικού' καυσίμου, το υβριδικό καύσιμο (95% V/V HGO - 5% V/V UCO) αναμειχθηκε με 50% V/V υδρογονοαποθειωμένο ελαφρύ gasoil (LGO), όπως συμβαίνει σήμερα στο διωλιστήριο και στη συνέχεια στο προϊόν αυτό προστέθηκε βιοντίζελ (FAME) σε ποσοστό που απαιτείται για να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις προσθήκης βιοκαυσίμων σύμφωνα με την υπάρχουσα νομοθεσία (μέχρι 7% V/V).
- Το νέο υβριδικό ντίζελ υψηλής αειφορικότητας δεν παρουσίασε καμία σημαντική διαφοροποίηση από το καύσιμο αναφοράς (ντίζελ αγοράς) για την ίδια περιεκτικότητα

καυσίμου βιολογικής προέλευσης (7% V/V), και ήταν σύμφωνο με τις προδιαγραφές EN590:2013 του ντήζελ κίνησης για την παραγωγή 'θερινού' καυσίμου (CFPP = -2 °C).

Βιβλιογραφία

- Aatola H., Larmi M., Sarjovaara T., Mikkonen S. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine, Helsinki : SAE Technical Paper, 2008.
- Alves JCL., Henriques CB., Poppi RJ. Determination of Diesel Quality Parameters Using Support Vector Regression and Near Infrared Spectroscopy for an In-line Blending Optimizer System, *Fuel*, (97), 2012, pp. 710 – 717.
- Azizi N., Ali SA, Alhooshani K., Kim T., Lee Y., Park J-I., Miyawaki J., Yoon S-H, Mochida I. Hydrotreating of Light Cycle Oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports, *Fuel Processing Technology*, (109), 2013, pp. 172 – 178.
- Bezair N., Wadumesthrige K., Simon Ng K.Y., Salley S.O. Limitations of the use of cetane index for alternative compression ignition, *Fuel*, (89), 2010, pp. 3807-3813.
- Bezergianni S. (Chapter Editor) Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production, 2013, pp. 299-326.
- Bezergianni S., Dimitriadis A. Comparison between different types of renewable fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (21), 2013, pp. 110-116.
- Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A. Catalyst Evaluation for Waste Cooking Oil Hydroprocessing, *Fuel*, (93), 2012, pp. 638 – 647.
- Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A., Knudsen K.M. Toward Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production. Effect of Pressure H₂/Oil Ratio, and Liquid Hourly Space Velocity, *Industrial and Engineering Chemistry Research IECR*, (50), 2011, pp. 3874-3879.
- Bezergianni S., Kalogianni A. Hydrocracking of Used Cooking Oil for Biodiesel Production, *Bioresource Technology*, (100), 2009, pp. 3927-3932.
- Bezergianni S., Kalogianni A., Vasalos I.A. Hydrocracking of Vacuum Gas Oil- Vegetable Oil Mixtures for Biodiesel Production, *Bioresource Technology*, (100), 2009, pp. 3036-3042.
- Chen S. Green Oil Production by Hydroprocessing, *International Journal of clean coal and Energy*, (1), 2012, pp. 43-55.
- Claudy P., Létoffé J.M., Bonardi B., Vassilakis D., Damin B. Interactions Between n-Alkanes and Cloud Point – Cold Filter Plugging Point Depressants in a Diesel Fuel. A Thermodynamic Study, *Fuel*, (72), 1993, pp. 821-827.
- CONCAWE, Fuel Quality, Vehicle Technology and their Interactions, Report, No 99/55, 1999, Brussels.
- de Goede S., Roets P., Wilken C., Vermeulen J., Velaers A., Woolard C. The chemical properties, injector fouling and fuel dilution behaviour of FAME/ GTL diesel blends, 6th International Conference on Biodiesel, 2013, pp. 1-2.
- de la Paz-Zavala C. Burgos-Vázquez E., Rodríguez-Rodríguez JE, Ramírez-Verduzco LF. Ultra low sulfur diesel simulation. Application to commercial units, *Fuel*, (110), 2013, pp. 227–234.
- Endisch M., Balfanz U., Olschar M., Kuchling Th. Vegetable Oil Hydrotreating for Production of High Quality Diesel Components, *Global Fuels Technology Bochum*, 2008.
- Guzman A., Torres J.E., Prada L.P., Nuñez M.L. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale, *Catalysis Today*, (156), 2010, pp. 38-43.
- Hancsók J., Krár M., Kovács S., Kalló D. Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/ Al₂O₃ catalyst, *Bioresource Technology*, (101), 2010, pp. 9287-9293.
- Helwani Z., Othman M.R., Aziz M., Fernando W.J.N., Kim V. Technologies for Production of Biodiesel Focusing on Green Catalytic Techniques: A Review, *Fuel Processing Technology*, (90), 2009, pp. 1502-1514.
- Hochart N., Raux, S.; Montagne, X.; Belot, G.; Delage, A.; Faucon, R.; Petit, A.; and Michon S. Present Day Diesel Engine Pollutant Emissions: Proposed Model for Refinery Bases Impact, SAE Technical Paper, 2000.

Holmgren J., Gosling C., Marinangeli R., Marker T., UOP LLC, Des Plaines, Illinois, Faraci G., Perego C., Eni S.p.A. Vegetable oil-based diesel can offer better integration within crude-oil refineries for fuels blending, Novara, Italy : 2007, pp. 67-71.
http://biomass.ucdavis.edu/materials/forums%20and%20workshops/f2007/f2007_Anumakon da.pdf .
http://scitizen.com/biotechnology/neste-moves-forward-with-green-diesel_a-28-2086.html.
http://europa.eu/legislation_summaries/energy/renewable_energy/en0009_en.htm
<http://www.energystocksblog.com/2009/01/19/renewable-diesel-primer>.
http://www.greencarcongress.com/biomasstoliquids_bt/
<http://www.hydrocarbonpublishing.com/ReportP/ht.php>.
http://biomass.ucdavis.edu/materials/forums%20and%20workshops/f2007/f2007_Anumakon da.pdf.
<http://www.biofuels2g.gr>.
<http://www.imeche.org/news/engineering/british-airways-to-build-waste-to-jet-fuel-plant-160414-02>)
<http://www.sustaindiesel.gr/index.php/dimosieuseis>
<http://www.uop.com/hydroprocessing-ecofining/>
 Huber G.W., O' Connor P., Corma A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Applied Catalysis A: General*, (329), 2007, pp. 120-129.
 Huggins M.L. [Editor] Some properties of solutions of long-chain compounds, New York : Kodak Research Laboratories, 1941.
 Kalnes T., Marker T., Shonnard D., Koers K. Green diesel and biodiesel a technoeconomic and life cycle comparison, Prague, Czechoslovakia. : Proceedings of the 1st Alternative Fuels Technology Conference, 2008.
 Karonis D., Lois E., Zannikos F., Alexandridis A., Sarimveis H. A neural network approach for the correlation of exhaust emissions from a diesel engine with diesel fuel properties, *Energy & Fuels*, (17), 2003, pp. 1259-1265.
 Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison, *Progress in Energy and Combustion Science*, (36), 2010, pp. 364-373.
 Kovács S., Kasza T., Thernesz A., Horváth, Hancsók J. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMO/Al₂O₃/F catalyst, *Chemical Engineering Journal*, (176-177), 2011, pp. 237-243.
 Kubička D., Horáček J. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils, *Applied Catalysis A: General*, (394), 2011, pp. 9-17.
 Lappas A.A.L., Bezergianni S., Vasalos I.A. Production of Biofuels via Co-Processing in Conventional Refining Processes, *Catalysis Today*, (145), –2009, pp. 55-62.
 Lapuerta M., Villajos M., Agudelo J.R., Boehman A.L. Key properties and blending strategies of hydroprocessed vegetable oil as biofuel for diesel engine, *Fuel Processing Technology*, 2011, pp. 2406-2411.
 Lapuerta M., Rodriguez-Fernandez J., Agudelo J.R., Boehman A.L. Blending scenarios for soybean oil derived biofuels with conventional diesel, *Biomass and Bioenergy*, (49),– 2013, pp. 74-85.
 Lois E., Stournas S., Karonis D. Mathematical Expressions of Some Non-Additive Properties of Gasoil-Residual-Fuel Blends, *Energy and Fuels*, (5), 1991, pp. 855 – 860.
 Mikkonen S., Aatola H., Larmi M., Sarjovaara T. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a renewable Diesel fuel: Trade off between NOx, Particulate Emission and fuel consumption of a heavy duty engine: SAE International, 2008.
 Mikkonen S., Hartikko T., Kuronen M., Saikkonen P. HVO, Hydrotreated Vegetable Oil- A Premium Renewable Biofuel for Diesel Engines, Report, Finland : Neste Oil, 2012.
 Mikulec J., Cvengroš J., Joríková L., Banič M., Kleinová A. Second Generation Diesel Fuel from Renewable Sources, *Journal of Cleaner Production*, (18), 2010, pp. 917-926.

- Mirante F.I.C., Coutinho J.A.P. Cloud point prediction of fuels and fuel blends, *Fluid Phase Equilibria*, (**180**), 2001, pp. 247-255.
- Monserrat L.M., Aguadelo J.R., Boehman A.L. Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines, *Fuel Processing Technology*, (**92**), 2011, pp. 2406-2411.
- Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (**14**), 2010, pp. 578-597.
- Papayannakos N., Vonortas A., Kubicka D. Catalytic co-hydroprocessing of gasoil-palm oil/AVO mixtures over a NiMo/c-Al₂O₃ catalyst, *Fuel*, (**116**), 2014, pp. 49-55.
- Pinto F., Varela F.T., Gonçalves M., Neto André R., Costa P., Mendes B. Production of biohydrocarbons by hydrotreating of pomace oil, *Fuel*, (**116**), 2013, pp. 84-93.
- Rana B.S., Kumar R., Tiwari R., Kumar R., Joshi R.K., Garg M.O., Sinha A.K. Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures, *Biomass and Bioenergy*, (**56**), 2013, pp. 43-52.
- Sankaranarayanan T.M., Banu M., Panduragan A., Sivasanker S. Hydroprocessing of Sunflower Oil- gas Oil blends over sulfided Ni-Mo-Al-Zeolite, *Bioresource Technology*, (**102**), 2011, pp. 10717-10723.
- Satyarthi J.K., Chiranjeevi T., Gokak D.T., Viswanathan P.S. Studies on co-processing of jatropha oil with diesel fraction in hydrodesulfurization, *Fuel Processing Technology*, (**118**), 2014, pp. 180-186.
- Sebos I., Matsoukas A., Apostolopoulos V., Papayannakos N. Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixture for production of renewable diesel, *Fuel*, (**88**), 2008, pp. 145-149.
- Semwal P.G., Varshney R.G. Predictions of Pour, Cloud and Cold filter Plugging Point for Future Diesel Fuels with Application to Diesel Blending Models, *Fuel*, (**74**), 1995, pp. 437-444.
- Senol O.I., Viljava T.-R., Krause A.O.I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/g-Al₂O₃ and CoMo/g-Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, (**100**), 2005, pp. 331-335.
- Šimáček P., Kubička D. Hydrocracking of petroleum vacuum distillate containing rapeseed oil: Evaluation of diesel fuel, *Fuel*, (**89**), 2009, pp. 1508-1513.
- Šimáček P., Kubička D., Kubicková I., Homola F., Pospíšil M., Chudoba J. Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil, *Fuel*, (**90**),– 2011, pp. 2473-2479.
- Šimáček P., Kubička D., Šebor G., and Pospíšil M. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel, *Fuel*, (**88**), 2008, pp. 456 – 460.
- Šimáček P., Kubička D., Šebor G., and Pospíšil M. Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil, *Fuel*, (**89**), 2009, pp. 611-615.
- Stumborg M., Wong A., Hogan E. Hydroprocessed Vegetable Oils for Diesel Fuel Improvement, *Bioresource Technology*, (**56**), 1996, pp. 13-18.
- Toth C., Kasza T., Kovacs S., Baladincz P., Hancsok J. Investigation of Catalytic Conversion of Vegetable Oil/ Gas Oil Mixtures, 44th International Petroleum Conference, 2009, Bratislava, Slovak Republic.
- Totten G.E., (Editor) Westbrook S.R., Shah R.J. (Section Editors) Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing, 2003, West Conshohocken : ASTM.
- Veriansyah B., Han J., Kim S.K., Hong S., Kim Y.J., Lim J.S., Shu Y., Oh S., Kim J. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts, *Fuel*, (**94**), 2012, pp. 578-585.
- Walendziewski J., Stolarski M., Luźny R., Klimek B. Hydroprocessing of light gas oil — rape oil mixtures, *Fuel Processing Technology*, (**90**), 2009, pp. 686-691.

Watanabe H., Tahara T., Tamanouchi M., Iida J. Study of the effects on exhaust emissions in direct injection diesel engines: Effects of fuel injection system, distillation properties and cetane number, *JSAE Review*, (19), 1998, pp. 21 – 26.

Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ. Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, 2007, Αθήνα: ΕΜΠ.

Κεφάλαιο 3
Βιοντήζελ- Αιθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων (Fatty Acid Ethyl Esters)

3.1 Εισαγωγή: Τι είναι το Βιοντήζελ;

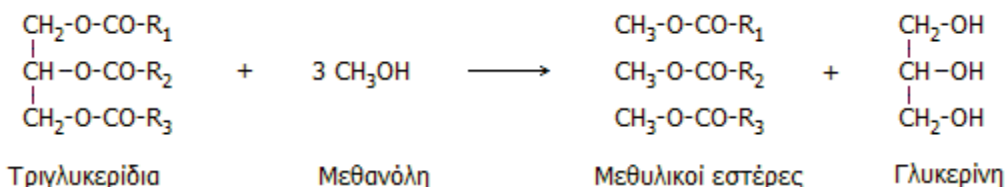
Τα κύρια συστατικά των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών είναι τα τριγλυκερίδια (TAG). Χημικώς τα TAG είναι εστέρες λιπαρών οξέων (FFA) με γλυκερόλη (1,2,3-προπανοτριόλη) ή αλλιώς τρι-εστέρες λιπαρών οξέων. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης, ένα μόριο τρι-γλυκεριδίου διασπάται και ελευθερώνει τρία μόρια εστέρων λιπαρών οξέων και ένα μόριο γλυκερόλης. Ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται με βάση την αλκοόλη που χρησιμοποιείτε κάθε φορά π.χ έχοντας ως αλκοόλη τη μεθανόλη, ο μηχανισμός ονομάζεται μεθανόλυση, ενώ με αλκοόλη αιθανόλη ο μηχανισμός ονομάζεται αιθανόλυση. (Εικόνα 3.1) Τα τρι-γλυκερίδια (TAG) των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών περιέχουν αρκετά διαφορετικά λιπαρά οξέα (FFA). Συνήθως, διαφορετικά FFA μπορούν να συνδέονται με ένα μόριο γλυκερόλης. (Πίνακας 3.1)

Πίνακας 3.1: Τυπικά λιπαρά οξέα (FA) στο βιοντήζελ.

Κοινή ονομασία	Συστηματική Ονομασία	Συντομο- γραφία	Μοριακός Τύπος	Μοριακό Βάρος (g/mol)
Δαφνικό οξύ	Δωδεκανικό οξύ	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32
Μυριστικό οξύ	Δεκατετρανικό οξύ	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,38
Μυριστελαϊκό οξύ	<i>cis</i> -9- Δεκατετρενικό οξύ	14:1	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226,26
Παλμιτικό οξύ	Δεκαεξανικό οξύ	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,43
Παλμιτελαϊκό οξύ	<i>cis</i> -9- Δεκαεξενικό οξύ	16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254,42
Στεατικό Οξύ	Δεκαοκτανικό οξύ	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48
Ελαϊκό οξύ	<i>cis</i> -9- Δεκαοκτενικό οξύ	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,47
Λινελαϊκό οξύ	<i>cis</i> -9,12- Δεκαοκταδιενικό οξύ	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,46
Λινολενικό οξύ	<i>cis</i> -9,12,15- Δεκαοκτατριενικό οξύ	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,44
Αραχιδονικό οξύ	Εικοσανικό οξύ	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,54
Εικοσενοϊκό οξύ	<i>cis</i> -11-Εικοσενικό οξύ	20:1	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,53
Βαχενικό οξύ	Εικοσιδιανικό οξύ	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,60
Ερουκικό οξύ	<i>cis</i> -13- Εικοσιδιενικό οξύ	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338,58

Για την παραγωγή βιοντήζελ, τα φυτικά ή ζωικά λίπη υποβάλλονται σε μία χημική αντίδραση που ονομάζεται μετεστεροποίηση (trans-esterification). Σε αυτή την αντίδραση, το

φυτικό έλαιο ή το ζωικό λίπος αντιδρά υπό την παρουσία ενός καταλύτη (όξινου ή βασικού) με μια αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους (μεθανόλη ή αιθανόλη) για να δώσει τους αντίστοιχους αλκυλεστέρες, μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (Fatty Acid Methyl Esters) με αλκοόλη-μεθανόλη και αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων (Fatty Acid Ethyl Esters) με αλκοόλη αιθανόλη. (Korus R.A., 1983)



Εικόνα 3.1: Αντίδραση μετεστεροποίησης. Το R₁,R₂,R₃ μπορεί να αντιστοιχεί σε διάφορες αλυσίδες λιπαρών οξέων. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντήζελ είναι συνήθως η μεθανόλη (R '= CH₃)

Το βιοντήζελ μπορεί να παραχθεί από μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών. Αυτές οι πρώτες ύλες περιλαμβάνουν τα πιο κοινά φυτικά έλαια (π.χ., σογιέλαιο, βαμβάκαιο, φοινικέλαιο, φυστικέλαιο, κραμβέλαιο canola, ηλιέλαιο, καρδαμέλαιο, καρυδέλαιο) και τα ζωικά λίπη (συνήθως στεατέλαιο) καθώς και απόβλητα έλαια (π.χ., χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (ή τηγανέλαια)). Η επιλογή της πρώτης ύλης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωγραφία. Ανάλογα με την προέλευση και την ποιότητα της πρώτης ύλης, μπορεί να είναι απαραίτητες ορισμένες αλλαγές στην διαδικασία παραγωγής.

Το βιοντήζελ μπορεί να αναμιχθεί με το πετρελαϊκό ντήζελ σε όλες τις πιθανές αναλογίες. Σε πολλές χώρες, αυτό έχει οδηγήσει στη χρήση μιγμάτων βιοντήζελ με ντήζελ αντί χρήσης αμιγούς βιοντήζελ. Συχνά τα μίγματα με ντήζελ δηλώνονται με ακρωνύμια όπως B20, το οποίο υποδηλώνει ένα μίγμα ντήζελ με 20% βιοντήζελ.

Η μεθανόλη χρησιμοποιείται σαν αλκοόλη για την παραγωγή βιοντήζελ επειδή είναι η πιο φθηνή αλκοόλη, συγκριτικά με άλλες αλκοόλες, όπως η αιθανόλη ή η ισοπροπανόλη που μπορούν επίσης να δώσουν βιοντήζελ.

Το βιοντήζελ παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το ντήζελ:

- Παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμους - εγχώριους ενεργειακούς πόρους, μειώνοντας έτσι την εξάρτηση από το πετρέλαιο.
- Βιοδιασπασιμότητα.
- Μείωση των περισσότερων εκπομπών καυσαερίων (με εξαίρεση τα οξείδια του αζώτου, NO_x).
- Υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, που οδηγεί σε πιο ασφαλή χειρισμό και αποθήκευση.
- Εξαιρετική λιπαντική ικανότητα, γεγονός που αποκτά όλο και μεγαλύτερη σπουδαιότητα με την επέκταση της χρήσης ντήζελ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, τα οποία έχουν μειωμένη σε πολύ μεγάλο βαθμό τη λιπαντική ικανότητα. Η προσθήκη βιοντήζελ σε χαμηλά επίπεδα (1-2%) αποκαθιστά τα επίπεδα της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου.

Κάποια προβλήματα που σχετίζονται με το βιοντήζελ είναι:

- Η εγγενής υψηλότερη τιμή του, η οποία σε πολλές χώρες, αντισταθμίζεται από νομοθετικά και κανονιστικά κίνητρα ή με επιδοτήσεις με τη μορφή μειωμένων φόρων κατανάλωσης.
- Η ελαφρά αύξηση των εκπομπών καυσαερίων NO_x.
- Η σταθερότητα του όταν εκτίθεται σε αέρα και υψηλές θερμοκρασίες (σταθερότητα έναντι της οξειδώσεως).
- Οι ιδιότητες ψυχρής ροής που είναι ιδιαίτερα σημαντικές στις χώρες με πιο ψυχρό κλίμα.

Η υψηλότερη τιμή μπορεί επίσης να αντισταθμίζεται (μερικώς) από τη χρήση λιγότερο δαπανηρών πρώτων υλών, το οποίο έχει προκαλέσει ανάπτυξη ενδιαφέροντος για υλικά όπως τα χρησιμοποιημένα έλαια (π.χ., χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια).

3.1.1 Καλλιέργειες για Παραγωγή Βιοντήζελ

Σήμερα το βιοντήζελ πρώτης γενιάς παράγεται κυρίως από ελαιούχους σπόρους καλλιιεργειών, όπως η ελαιοκράμβη, η σόγια και ο ηλίανθος, από δένδρα, όπως ο φοίνικας και η καρύδα, αλλά μπορεί να παραχθεί και από θάμνους, όπως η *jatropha* και η *jojoba*. Τα παραγόμενα φυτικά έλαια μετατρέπονται με κατάλληλη επεξεργασία σε βιοντήζελ.

Πίνακας 3.2: Η περιεκτικότητα των διαφόρων σπόρων σε έλαιο

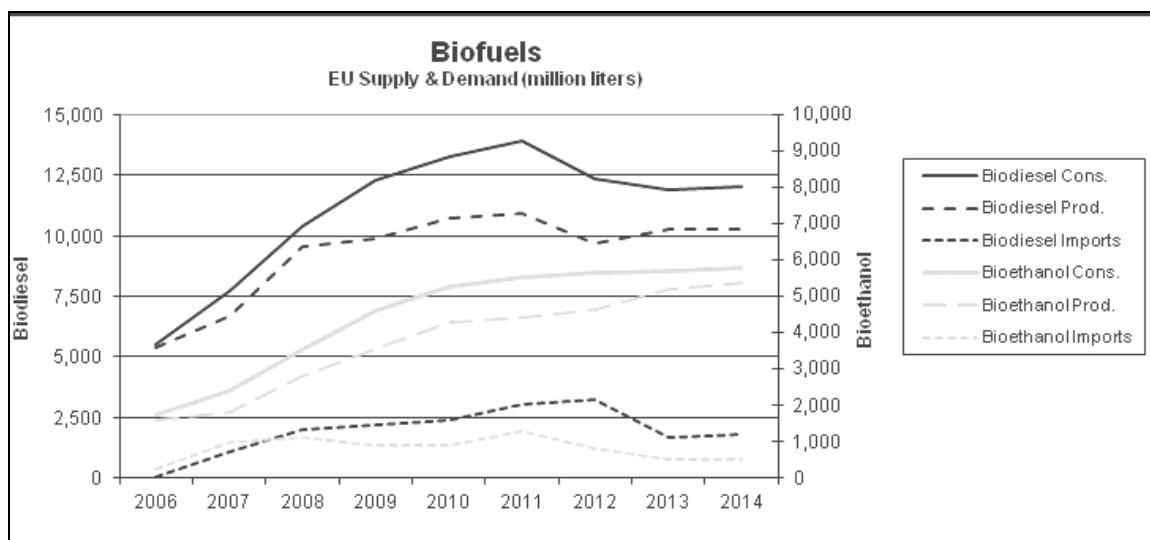
Σπόροι και άλλες πρώτες ύλες	Έλαιο (%m/m)		
	Τυπική	Ελάχιστη	Μέγιστη
Αραχίδα	47.5	36.1	44.4
Σόγια	17.5	16.0	19.4
Ελαιοκράμβη	39	40	43
Ηλίανθος	42	36.2	43.9
Βαμβάκι	-	13	18
Αποξηραμένη Καρύδα (<i>Cocopa</i>)	63.5	-	-
Σπόροι φοίνικα	46	-	-
Λινάρι	37	29.7	38.5
Ρετσίνολαδιά	47	45	46
Καλαμπόκι (σπόροι)	48	35	-
Αγριαγκινάρα	-	15	25
Σπόροι καπνόφυτων	-	38	40
Τοματόσπορος	30	-	-
<i>Jatropha</i>	-	-	40

Σχετικά με την παγκόσμια παραγωγή, τα τελευταία 10 χρόνια η παραγωγή του σογιέλαιου και του φοινικέλαιου έχουν σχεδόν διπλασιαστεί, κυριαρχώντας στην παγκόσμια αγορά. Κατά την ίδια περίοδο η παραγωγή του κραιμβέλαιου και του ηλιελαίου έχουν μεταβληθεί ελάχιστα. (<http://www.Fediol.eu/>) Στην Εικόνα 3.2 και στην Εικόνα 3.3 δίνεται η εξέλιξη της παγκόσμιας Ευρωπαϊκής Παραγωγή και Κατανάλωσης Βιοντήζελ, καθώς και η πρώτη ύλη παραγωγής. Στην Εικόνα 3.4 φαίνεται ότι την ερχόμενη δεκαετία θα αυξηθεί η παραγωγή βιοντήζελ από τηγανέλαια. (www.globalbiofuelscenter.com)

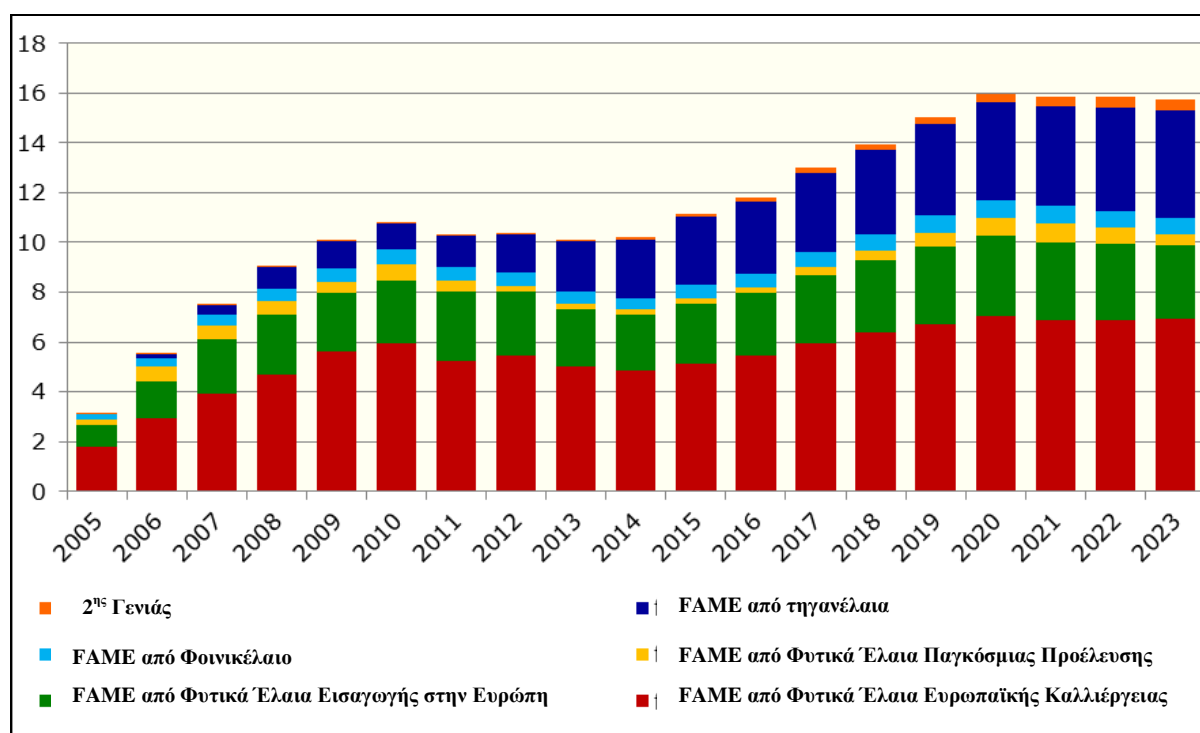
Ακολουθώς συνοψίζονται τα κυριότερα ελαιούχα φυτά που καλλιεργούνται παγκοσμίως, τα οποία χρησιμοποιούνται ή δοκιμάζονται για ενεργειακούς σκοπούς.

➤ **Ελαιοκράμβη (Oilseed rape, rapeseed Oil)**

Η ελαιοκράμβη είναι καλλιέργεια που συναντάται κυρίως στο βόρειο τμήμα της εύκρατης ζώνης. Τα είδη που καλλιεργούνται σήμερα ανήκουν στο γένος *Brassica* και είναι κυρίως τα *Brassica napus* (χειμερινή ελαιοκράμβη) και *Brassica rapa*. Η ελαιοκράμβη είναι μία από τις παλαιότερες καλλιέργειες και κατάγεται από την Ν.Α. Ευρώπη. Διακρίνεται σε χειμερινές και εαρινές ποικιλίες. Στη Ν. Ευρώπη κυριαρχούν οι χειμερινές ποικιλίες ενώ στον Καναδά καλλιεργούνται μόνο οι εαρινές. Η περιεκτικότητα του σπόρου σε λάδι είναι περίπου 40%. (Demirbas, 2009), (Issariyakul T., 2014)



Εικόνα 3.2: Εξέλιξη της Ευρωπαϊκής Παραγωγής και Κατανάλωσης Βιοκαυσίμων (www.globalbiofuelscenter.com)



Εικόνα 3.3: Εξέλιξη της Ευρωπαϊκής παραγωγής βιοντήζελ (billion Tones) (EU, 2013)

Καλλιεργείται κυρίως στην Ε.Ε (κεντρική και βόρεια Ευρώπη). Άλλες χώρες που καλλιεργούν την ελαιοκράμβη σε μεγάλη έκταση είναι η Κίνα, η Ινδία, ο Καναδάς και η Αυστραλία. Η Ε.Ε είναι αυτάρκης σε κραμβέλαιο (canola). Παράγει 5,5 εκατ. τόνους κραμβέλαιου, οι οποίοι καταναλώνονται εντός της ΕΕ. Το κραμβέλαιο είναι η κατεξοχήν πρώτη ύλη του Ευρωπαϊκού βιοντήζελ.



Εικόνα 3.4: Ελαιοκράμβη

Στην Ελλάδα άρχισε να καλλιεργείται ελαιοκράμβη τα τελευταία χρόνια, για τη χρήση του κραμβέλαιου στην παραγωγή βιοντήζελ. Στη χώρα μας η απόδοση σε σπόρο κυμαίνεται από 50-350 κιλά/στρέμμα που συνεπάγεται μέγιστη παραγωγή βιοκαυσίμου περί τα 120 λίτρα/στρέμμα. Η καλλιέργεια παρουσιάζει προβλήματα κατά τη συγκομιδή (μικρή περίοδος συγκομιδής και τίναγμα σπόρων). Σύμφωνα με τα πρώτα αποτελέσματα, η ελαιοκράμβη ενδείκνυται για καλλιέργεια μόνο στη βόρεια Ελλάδα. Κρίσιμο σημείο για την επιτυχία της καλλιέργειας είναι ο σωστός χρόνος σποράς, διότι η όψιμη σπορά οδηγεί σε αποτυχία. (<http://www.soya-mills.gr/en/products/fat-and-seed-oils#soyielaio>)

➤ **Ηλιάνθος (Sunflower)**

Ο ηλιάνθος (*Helianthus annuus*) είναι μονοετής καλλιέργεια, κατάγεται από την Κεντρική και Νότια Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από ισπανούς εξερευνητές. Η καλλιέργεια του ηλιάνθου έγινε δημοφιλής το 18^ο αιώνα. Ο σπόρος του ηλιάνθου περιέχει 30%- 45% έλαιο. (Issariyakul T., 2014)

Η Ρωσία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιόσπορου και ακολουθείται από την Ανατολική Ευρώπη, την Αργεντινή και την ΕΕ. Οι χώρες που εξάγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιέλαιου είναι η Αργεντινή, οι ΗΠΑ και η Ανατολική Ευρώπη. Η ΕΕ παράγει 2,7 εκατ. τόνους ηλιόσπορου/έτος και εισάγει 1,6 εκατ. τόνους.

Η Ιταλία που είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός βιοντήζελ στην Ευρώπη, χρησιμοποιεί σαν πρώτη ύλη κυρίως ηλιάνθο, με το 10% της παραγωγής βιοντήζελ της Ε.Ε να προέρχεται από το συγκεκριμένο φυτό.

Στη χώρα μας η απόδοση σε σπόρο κυμαίνεται από 100-400 κιλά/στρέμμα (ξηρική ή ποτιστική) οπότε η μέγιστη παραγωγή σε βιοκαύσιμο ανά στρέμμα είναι περίπου 150 λίτρα. Τεράστιες καταστροφές προκαλούνται στην παραγωγή (μείωση ως 80%) από τα πουλιά και χρειάζεται λήψη κατάλληλων μέτρων. Σύμφωνα με τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα, είναι η καταλληλότερη καλλιέργεια για παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα. (<http://www.soya-mills.gr/en/products/fat-and-seed-oils#soyielaio>), (<http://esse-community.eu/articles/biofuels-production-in-greece/>)



Εικόνα 3.5: Ηλιάνθος

➤ **Σόγια (Soybean Oil)**

Η σόγια (*Glycine max*) είναι μία από τις παλαιότερες μονοετείς καλλιέργειες, κατάγεται από την ανατολική Ασία και ανήκει στην οικογένεια των ψυχανθών. Το σογιέλαιο αποτελεί το 19,5% του σπόρου. (Issariyakul T., 2014)



Εικόνα 3.6: Σόγια

Η σόγια αποτελεί τη δεύτερη μεγαλύτερη, μετά το καλαμπόκι σοδειά των ΗΠΑ, με αξία περίπου 26,8 δισ. δολάρια. Η Βραζιλία και η Αργεντινή είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί μετά τις ΗΠΑ και την Κίνα. Σήμερα, η ΕΕ παράγει μόνο το 5% της σόγιας που χρειάζεται για κάλυψη των αναγκών της σε όλους τους τομείς (κυρίως κτηνοτροφία), ενώ το 95% (15 εκατ. τόνοι) εισάγεται.

➤ **Φοίνικας (Palm)**

Ο φοίνικας (*Elaeis guineensis*) καλλιεργείται σε τροπικές χώρες και παράγονται 200 κιλά φοινικελαίου ανά στρέμμα. Λόγω της υψηλής ζήτησης του προϊόντος στην παγκόσμια αγορά, σήμερα γίνεται ένα τεράστιο περιβαλλοντικό έγκλημα στις αναπτυσσόμενες τροπικές

χώρες (Μαλαισία, Ινδονησία) όπου καταστρέφονται τροπικά δάση για να καλλιεργηθεί ο φοίνικας.



Εικόνα 3.7: Φοινικέλαιο

Από τον καρπό του φοίνικα λαμβάνονται δύο είδη ελαίων. Το φοινικέλαιο (palm oil, σκούρο κίτρινο έως κίτρινο-κόκκινο χρώμα με άρωμα βιολέτας και γλυκιά γεύση), το οποίο προέρχεται από τη σάρκα του καρπού και το έλαιο που προέρχεται από τους σπόρους του καρπού (palm kernel oil, λευκό ή κίτρινο με ευχάριστη οσμή και γεύση. Η σύνθεσή του τελευταίου μοιάζει με αυτή του ελαίου από καρύδα). Το φοινικέλαιο είναι πρωτογενές υλικό και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την παραγωγή βιοντήζελ και πρέπει πρώτα να επεξεργαστεί ή και να επανεπεξεργαστεί. Η Μαλαισία παράγει το μισό περίπου φοινικέλαιο του πλανήτη. (http://www.iisd.org/gsi/sites/default/files/bf_eupalmoil.pdf)

3.1.2 Μετεστεροποίηση των Φυτικών Ελαίων και Ζωικών Λιπών

Τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη μετεστεροποιούνται σε αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων, ώστε να μειωθεί το κινηματικό ιξώδες του ελαίου, παράγοντας αλκυλεστέρες με κινηματικό ιξώδες πολύ κοντινό σε αυτό του ντήζελ. Το υψηλό ιξώδες των ελαίων και λιπών οδηγεί σε λειτουργικά προβλήματα στον κινητήρα ντήζελ, όπως εναποθέσεις. Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν κινητήρες και καυστήρες που μπορούν να χρησιμοποιήσουν τέτοιου είδους έλαια, η συντριπτική πλειοψηφία των κινητήρων απαιτούν καύσιμα χαμηλότερου ιξώδους.

3.2 Παραγωγή Βιοντήζελ

3.2.1 Η Αντίδρασης Μετεστεροποίησης

Τέσσερις είναι οι μέθοδοι που έχουν διερευνηθεί για τη μείωση του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, προκειμένου να καταστεί δυνατή η χρήση τους σε πετρελαιοκινητήρες χωρίς λειτουργικά προβλήματα:

- Ανάμειξη με ντήζελ
- Θερμική Πυρόλυση
- Μικρογαλακτωματοποίηση (ανάμειξη με διαλύτη)
- Μετεστεροποίηση (Broge, 2002)

Η μετεστεροποίηση είναι η πιο κοινή μέθοδος. Η αντίδραση μετεστεροποίησης οδηγεί σε προϊόντα, που είναι γνωστά ως αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων των ελαίων και λιπών.

Οι συνηθέστερα παρασκευαζόμενοι εστέρες είναι μεθυλεστέρες, κυρίως επειδή η μεθανόλη είναι η πιο φθηνή αλκοόλη, αν και υπάρχουν εξαιρέσεις σε ορισμένες χώρες. Στη Βραζιλία, για παράδειγμα, η αιθανόλη είναι λιγότερο ακριβή από τη μεθανόλη. Εκτός από τη μεθανόλη και την αιθανόλη, ερευνήθηκαν εστέρες φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών με άλλες (χαμηλού μοριακού βάρους) αλκοόλες για παραγωγή αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και περαιτέρω αξιολογήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους. (Πίνακας 3.3)

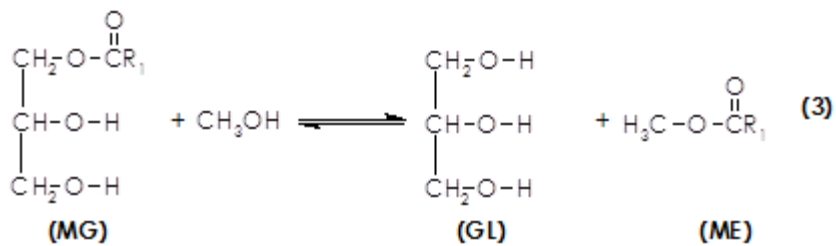
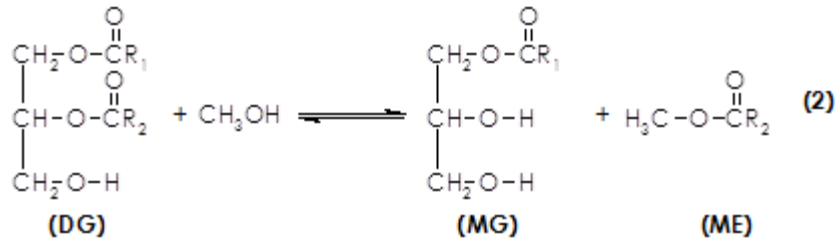
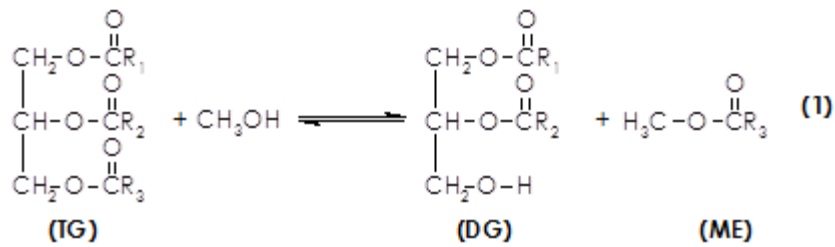
Πίνακας 3.3: Ιδιότητες των C1-C4 αλκοολών

	Μοριακός Τύπος	Μοριακό Βάρος	Σημείο Βρασμού (°C)	Σημείο τήξης (°C)	Πυκνότητα (kg/m ³)
Μεθανόλη	CH ₃ OH	32.042	65	-93.9	791.4
Αιθανόλη	C ₂ H ₅ OH	46.069	78.5	-117.3	789.3
1-Προπανόλη	C ₃ H ₇ OH	60.096	97.4	-126.5	803.5
2-Προπανόλη (ισο-προπανόλη)	CH ₃ CH(OH)CH ₃	60.096	82.4	-89.5	785.5
1-Βουτανόλη	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74.123	117.2	-89.5	809.8
2-Βουτανόλη	CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	74.123	99.5	-	808.0
2-Μέθυλο-1-Προπανόλη (ισο-βουτανόλη)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	74.123	108	-	801.8
2-Μέθυλο-2-Προπανόλη (tert-βουτανόλη)	(CH ₃) ₃ COH	74.123	82.3	25.5	788.7

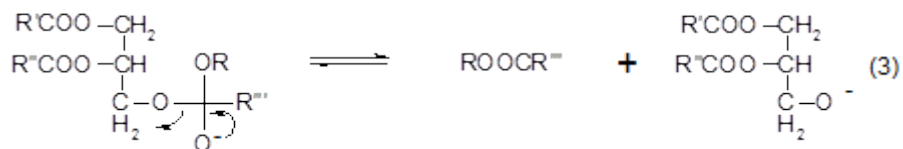
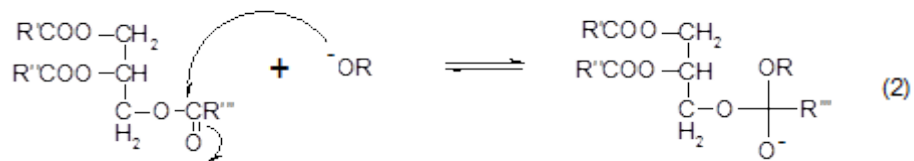
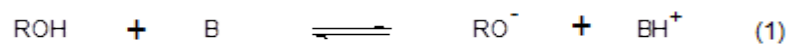
Εκτός από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, άλλα υλικά, όπως είναι τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Used Cooking Oil – UCO τηγανέλαια), μπορούν επίσης να είναι κατάλληλα για την παραγωγή βιοντήζελ. Η αντίδραση αλκαλικής μετεστεροποίησης δίνεται αναλυτικότερα στην Εικόνα 3.9 που ακολουθεί.

Η αλκαλική μετεστεροποίηση όπως δίνεται στην Εικόνα 3.10 αφορά την αντίδραση μεταξύ βάσης και αλκοόλης προς σχηματισμό αλκοξειδίου και πρωτονιομένου καταλύτη (βήμα 1). Ακολουθεί η πυρηνόφιλη επίθεση του αλκοξειδίου στις καρβονυλικές ομάδες του τριγλυκεριδίου προς ανάπτυξη του τετραεδρικού ενδιάμεσου (βήμα 2), από το οποίο προέρχεται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν (βήμα 3). Το ανιόν συμμετέχει στην αποπρωτονίωση του καταλύτη (βήμα 4) βελτιώνοντας τη δραστηριότητά του, έτσι ώστε αυτός να αντιδράσει με ένα δεύτερο μόριο αλκοόλης ξεκινώντας έναν νέο καταλυτικό κύκλο. (Boocock D.G.B., 1998)

Τα δι- και μόνο- γλυκερίδια, γνωστά και ως δι- αλκυλογλυκερόλες (DAG) και μόνο-αλκυλογλυκερόλες (MAG) σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα στην αντίδραση μετεστεροποίησης. Στην Εικόνα 3.10 απεικονίζεται ποιοτικά η μετατροπή σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης για την αντίδραση μετεστεροποίησης. Η μετεστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας ως καταλύτη βάση ή οξύ. Ωστόσο, σε ομογενή κατάλυση, η χρήση αλκαλικού καταλύτη (υδροξειδίου νατρίου ή καλίου, ή τα αντίστοιχα αλκοξειδία) είναι ταχύτερη διαδικασία από την όξινη κατάλυση.

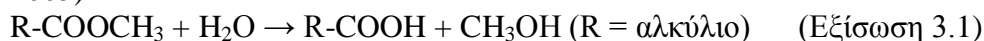


Εικόνα 3.8: Τα τρία στάδια της αντίδρασης μετεστεροποίησης



Εικόνα 3.9: Πυρηνόφιλη προσβολή της καρβονυλικής ομάδας του τριγλυκεριδίου από το βασικό αλκαλικό καταλύτη

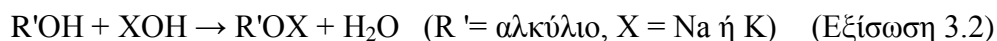
Εκτός από τον τύπο του καταλύτη (αλκαλικός ή όξινος), οι παράμετροι της καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης που μελετήθηκαν και επηρεάζουν την ποιότητα του παραγόμενου βιοντήζελ, είναι: η γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης ως προς το φυτικό έλαιο, η θερμοκρασία, ο χρόνος της αντίδρασης, ο βαθμός του εξευγενισμού του φυτικού ελαίου, η υγρασία και η συγκέντρωση FFA (Freedman B. E., 1984). Στη μετεστεροποίηση για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση, η αλκοόλη θα πρέπει να είναι χωρίς υγρασία και η περιεκτικότητα του ελαίου σε FFA θα πρέπει να είναι < 1% m/m. Η ύπαρξη υγρασίας προκαλεί φαινόμενα υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων του ελαίου και των σχηματιζόμενων εστέρων, οδηγώντας σε μικρές ανακτήσεις, ελευθερώνοντας λιπαρά οξέα. (Gerpen J.V., 2005)



Με βάση τη βιβλιογραφία η μετεστεροποίηση μπορεί να ολοκληρωθεί σε χαμηλή θερμοκρασία π.χ στους 32 °C, υπό την παρουσία αλκαλικού καταλύτη (NaOH ή NaOMe), αποδίδοντας ανάκτηση σε εστέρες 99% m/m έχοντας χρόνο αντίδρασης τις 4 ώρες. Αλλάζοντας την θερμοκρασία της αντίδρασης μετεστεροποίησης, με αλκοόλη (μεθανόλη, αιθανόλη, βουτανόλη) σε γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης προς έλαιο 3:1 - 6:1, στο σημείο βρασμού των αντίστοιχων αλκοολών (60 °C, 75 °C, 114 °C) και με πλήρως εξευγενισμένα έλαια (FFA < 0,5% m/m), η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 1 ώρα, δίδοντας μεθυλ-, αιθυλ-, ή βουτυλ-εστέρες. Ακόμη στην ίδια εργασία διερευνήθηκε η ποσότητα του καταλύτη (0,5% m/m και 1% m/m) έχοντας αλκαλικό καταλύτη - NaOH, CH₃ONa, αποδίδοντας μέγιστη μετατροπή σε συνθήκες 6:1 με 0,5% CH₃ONa. Ίδιο βαθμό μετατροπής έδωσε και ο καταλύτης- NaOH, αλλά με μεγαλύτερη συγκέντρωση 1% m/m. Η μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 3:1, δεν ήταν αρκετή για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Στην εργασία τονίστηκε ότι τα αλκοξείδια των αλκαλικών μετάλλων είναι περισσότερο δραστικά από τα αλκαλικά υδροξείδια, και οδηγούν σε σημαντική απόδοση σε εστέρες σε περισσεια αλκοόλης (Freedman B. E., 1984).

Οι παράμετροι (60 °C θερμοκρασία αντίδρασης και 6:1 γραμμομοριακή αναλογία μεθανόλης: έλαιο) έχουν αποτελέσει βάση για μία πρότυπη αντίδραση μετεστεροποίησης στην περίπτωση της μεθανόλης. Άλλες αλκοόλες (όπως είναι η αιθανόλη και η βουτανόλη) απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες (75 και 114 °C, αντίστοιχα) για βέλτιστη μετατροπή (Freedman B. E., 1984). Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα αλκοξείδια αλκαλικών μετάλλων δεν ελευθερώνουν νερό στο σύστημα της αντίδρασης, προστατεύοντας έτσι τόσο το έλαιο όσο και τους παραγόμενους εστέρες από πιθανές υδρόλύσεις.

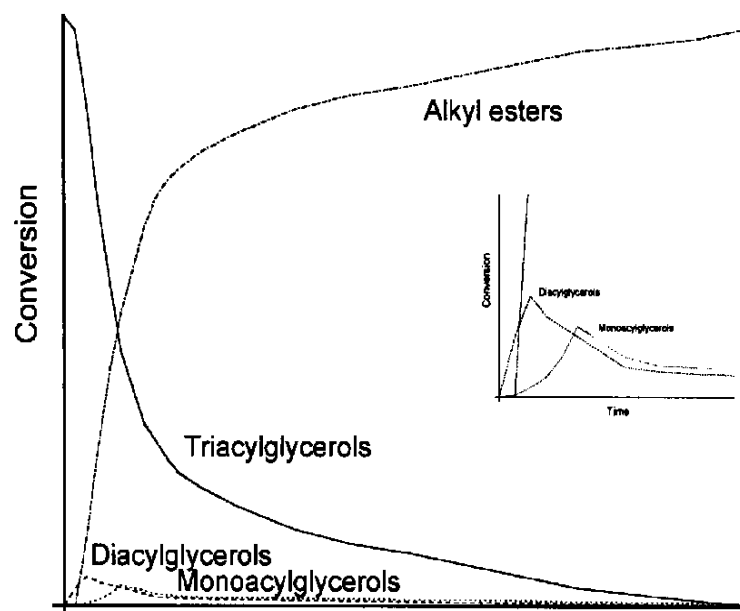
Η αντίδραση των υδροξειδίων αλκαλικών μετάλλων με την αλκοόλη, οδηγεί στην παραγωγή νερού στο σύστημα της αντίδρασης κατά την παρασκευή του αλκοολικού διαλύματος. Οι καταλύτες- υδροξείδια αλκαλικών μετάλλων είναι υγροσκοπικοί (ύπαρξη υδροξειδίου στο μόριο).



Θα πρέπει να ληφθούν προφυλάξεις, όπως κάλυψη με άζωτο, για να αποφευχθεί η επαφή των υδροξειδίων με την υγρασία της ατμόσφαιρας. Η χρήση των αλκοξειδίων αλκαλικών μετάλλων ως καταλύτες μετεστεροποίησης, λόγω της μεγάλης μετατροπής των τριγλυκεριδίων και της μη ύπαρξης νερού στο σύστημα, οδηγεί σε γλυκερόλη μεγαλύτερης καθαρότητας συγκριτικά με τα υδροξείδια των μετάλλων.

Πίνακας 3.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες FAME από ελαιούχους σπόρους και ζωικά λίπη

Πρώτη Ύλη	Σημείο Τήξης (°C)	Ασαπωνα ποίηση + Νερό (% m/m)	Πυκνότητα (15 °C) (kg/m ³)	Ιξώδες (40 °C) (mm ² /s)	Αριθμός Κετανίου	Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	Σημείο Ανάφλεξης (°C)	Αριθμός Σαπωνοποί- ησης	Αριθμός Ιωδίου
Canola	–	0.85	911.5	34.72	37.6	39.7	246	189.8	–
Σογιέλαιο	22–27	0.77	913.8	28.87	37.9	39.6	254	195.3	128–143
Ηλιέλαιο	16–20	0.65	916.1	35.84	37.1	39.6	274	193.14	125–140
Φοινικέλαιο	42–45	0.03	918	44.79	42.0	–	267	208.63	48–58
Φυστικέλαιο	26–32	–	902.6	39.60	41.8	39.8	271	191.5	84–100
Αραβοσιτέλαιο	14–21	1.67	909.5	30.75	37.6	39.5	277	183.06	103–128
Rice bran	24–28	2.73	918.5	36.68	–	–	–	201.27	90–108
Σησαμέλαιο	21–24	–	913.3	36.00	41.8	39.4	260	196.5	103–116
Βαμβακέλαιο	32–38	–	914.8	33.50	–	39.4	234	198.5	103–115
Jatropha	31	0.16	940.0	33.90	–	38.65	225	200.8	82–98
Neem	35–36	2.16	918.5	50.30	–	–	–	209.66	65–80
Karanja	30–31	0.72	936.5	43.61	–	–	–	188.5	81–90
Mahua	23–31	–	960.0	24.50	–	36.0	232	190.5	58–70
Λινέλαιο	19–21	0.64	923.6	25.75	34.6	39.3	241	187.63	–
Φοινικοπυρη- νέλαιο	20–24	2.74	918.0	27.26	–	–	–	267.56	7.5–10.5
Καστορέλαιο	3	0.41	955.0	251.2	42.3	37.4	–	191.08	83–86
Καπνέλαιο	16–18	–	917.5	27.70	–	–	–	191.5	125–154
Βοδινό Λίπος	–	0.84	–	45.34	–	–	–	198	–
Υπόλειμμα Μαργαρίνης	41	0.68	–	132.1	–	–	–	198.36	–



Εικόνα 3.10: Ποιοτική απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης. (Gerpen J.V., 2005)

3.2.1.1 Μηχανισμός Κινητικής Αντίδρασης Μετεστεροποίησης- Τεχνολογίες Παραγωγής- Μεθανόλυσης / Αιθανόλυσης

Η μετεστεροποίηση είναι μία αναστρέψιμη αντίδραση: η σχηματιζόμενη γλυκερόλη δεν είναι αναμίξιμη με το προϊόν, οδηγώντας σε ένα σύστημα δύο φάσεων. Η μετεστεροποίηση του σογιέλαιου με μεθανόλη ή 1-βουτανόλη έχει αναφερθεί ότι πραγματοποιείται μέσω ψευδο-πρώτης τάξεως ή δευτέρας τάξεως κινητική, ανάλογα με τη μοριακή αναλογία της αλκοόλης προς σογιέλαιο- π.χ 30:1 για ψευδο-πρώτης τάξεως, 6:1 για δευτέρας τάξεως, έχοντας καταλύτη NaOBu, ενώ η αντίστροφη αντίδραση ήταν δευτέρας τάξεως (Freedman B. B., 1986). Ωστόσο, η κινητική που είχε αναφερθεί αρχικώς, ήταν εκ νέου αντικείμενο έρευνας, από την οποία προέκυψαν διαφορές (Mittelbach M., 1990). Η μεθανόλυση του ηλιέλαιου σε γραμμομοριακή αναλογία (αλκοόλης/ηλιέλαιο: 3:1) αναφέρθηκε ότι αρχίζει με δευτέρας τάξεως κινητική και στη συνέχεια ο ρυθμός μειώνεται λόγω του σχηματισμού της γλυκερόλης (Mittelbach, 1990). Σε δημοσιευμένη εργασία του Krishnan D., μελετήθηκε ο μηχανισμός της μεθανόλυσης σε μαγειρικό έλαιο από φοινικέλαιο. Με την εξίσωση του Arrhenius προσδιορίστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό της αντίδρασης. Το τελικό βιοντήζελ είχε περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες 90.5% m/m, 1% m/m μονο-γλυκερίδια (MG), 3.1 % m/m δι-γλυκερίδια (DG) και 5.4 % m/m τρι-γλυκερίδια (TG). Οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης 1.9 (MG) < 1.93 (DG) < 2.58 (TG), δείχνουν ότι η μετατροπή των TG σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί. (Krishnan D., 2012)

Ανάλογα αποτελέσματα από την μελέτη της κινητικής της μεθανόλυσης κραιβέλαιου έχουν προκύψει από την ομάδα του Islam Md.S.et.al.. Η ομάδα τόνισε ότι ο μηχανισμός της μεθανόλυσης διαδραματίζεται στην διεπιφάνεια ελαίου και μεθανόλης και είναι ένα ελεγχόμενο φαινόμενο ανάμεσα στη μεταφορά μάζας και στον μηχανισμό της κινητικής. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στους 60 °C, όπου οι συντελεστές της κινητικής (kinetic coefficients) είχαν τη μεγαλύτερη τιμή. Τα στάδια της μετατροπής είχαν κινητική δεύτερης τάξης (second order), με σειρά συντελεστών κινητικής: 0,001 (TG→DG) < 0.003

(DG→MG) < 0.009 (MG →G), δίνοντας ακόμη τις ακόλουθες τιμές συντελεστών κινητικής για τις αντίστροφες αντιδράσεις: 0,0003 (DG→TG) < 0.0213 (MG→DG) < 2 (G→MG), καταλήγοντας στο ότι η μετατροπή των δι-γλυκεριδίων σε τρι-γλυκερίδια έχει την μικρότερη πιθανότητα να συμβεί. (Islam Md.S., 2012)

Η καταλυόμενη μετεστεροποίηση ηλιέλαιου μελετήθηκε από την ομάδα του S.Z. Hassan, (Hassan S.Z., 2013 μεταβάλλοντας την μοριακή αναλογία μεθανόλης προς έλαιο, την θερμοκρασία της αντίδρασης και την ποσότητα του καταλύτη, καταγράφοντας έτσι την διακύμανση στις συγκεντρώσεις των MG, DG, TG. Η ομάδα υποστήριξε ότι η συνολική αντίδραση μετεστεροποίησης αποτελείται από τρεις αναντιστρεπτές αντιδράσεις δεύτερης τάξης, όπως εκφράστηκαν με μαθηματικά μοντέλα, έχοντας καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι κύριες επιδράσεις ήταν η αύξηση των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, με ταυτόχρονη μείωση των MG, DG, TG, όταν αυξήθηκε η μοριακή αναλογία μεθανόλης, η θερμοκρασία και η ποσότητα του καταλύτη. Η συγκέντρωση των DG και TG επηρεάζεται με την ακόλουθη σειρά: ποσότητα καταλύτη > μοριακή αναλογία αιθανόλης > θερμοκρασία. Για τα MG η σειρά ήταν διαφορετική, μοριακή αναλογία αιθανόλης > θερμοκρασία > ποσότητα καταλύτη. Τονίστηκε λοιπόν ότι η μοριακή αναλογία μεθανόλης ήταν σημαντική για την αύξηση των FAME και τη μείωση των MG, DG, TG. Η ποσότητα του καταλύτη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Η ομάδα ισχυρίζεται ότι ένα ποσοστό μεγαλύτερο από 40% εξαρτάται από τον καταλύτη γιατί μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε FAME, ενώ η θερμοκρασία στη μεθανόλυση έδωσε την μικρότερη επίδραση, με εξαίρεση τα MG.

Στην περίπτωση της αιθανόλυσης δεν υπάρχει αρκετή βιβλιογραφία σχετικά με τον μηχανισμό της αντίδρασης. Σύμφωνα με τις δημοσιευμένες εργασίες που ασχολούνται με τους μηχανισμούς κινητικής η παραγωγή των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων ακολουθεί σιγμοειδή μορφή για την παραγωγή όπως και της γλυκερόλης (S- shape). (Nouredдини H., 1997) Αρχικά, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι αρκετά αργός, ακολούθως παρατηρείται αύξηση και στο τέλος ο ρυθμός μειώνεται ξανά – στάδιο ισορροπίας (ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες της αντίδρασης). Ο μηχανισμός της αντίδρασης μετεστεροποίησης για φυτικά έλαια αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια: ελεγχόμενη περιοχή από φαινόμενα μεταφοράς μάζας, που ακολουθείται από μια κινητικά ελεγχόμενη περιοχή, και τέλος περιοχή ισορροπίας- αργός ρυθμός λόγω της ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης. Οι αντιδράσεις είναι αναστροφες, δεύτερης τάξης, και διαπιστώθηκε ότι η παράπλευρη αντίδραση μετατροπής τριγλυκεριδίων δεν επηρέασε την κινητική των υπόλοιπων αντιδράσεων. (Poljanšek I., 2011), (Klofutar B.)

Στην περίπτωση της αιθανόλυσης η ελεγχόμενη περιοχή μεταφοράς μάζας δεν υπάρχει, αφού η ανάμειξη των αντιδρώντων είναι ικανή να οδηγήσει την αντίδραση σε ομογενή φάση από την έναρξη κιόλας της αντίδρασης. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι το αργό στάδιο-μεταφορά μάζας δεν υπάρχει, η σιγμοειδής μορφή παραγωγής αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων από ηλιέλαιο έχει αλλάξει και η κινητική, επηρεάζεται άμεσα από την θερμοκρασία (έντονη αύξηση στους 50 °C). Σύμφωνα με αυτές τις υποθέσεις, η ομάδα του Ahiekpor J.C., εξέτασε την αιθανόλυση ακατέργαστου φοινικοπυρηνελαιίου (1% KOH, μοριακή αναλογία αιθανόλης - 1:5, 90 min) και διατύπωσε ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης ήταν δεύτερης τάξης. Από τις σταθερές του ρυθμού της αντίδρασης προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι αντιδράσεις προς τα δεξιά είναι σημαντικά πιο γρήγορες συγκριτικά με αυτές προς τα αριστερά. Πιο συγκεκριμένα, TG σε DG, η προς τα δεξιά αντίδραση είναι 160 φορές πιο γρήγορη, DG σε MG η δεξιά είναι 736 φορές πιο γρήγορη και MG σε G είναι 28 φορές πιο γρήγορη. Για αυτό η προς τα δεξιά αντίδραση είναι η γρηγορότερη. (Ahiekpor J. C., 2010)

Η ομάδα των K. Komers et al εξέτασε το μηχανισμό της μεθανόλυσης λαμβάνοντας υπόψη και την αντίδραση σαπωνοποίησης. Το φυτικό έλαιο που χρησιμοποιείται ως υλικό

έναρξης και η μεθανόλη δεν είναι καλά αναμίξιμα μεταξύ τους. Τα φαινόμενα αναμιξιμότητας συντελούν σε μία καθυστέρηση στο σχηματισμό μεθυλεστέρων, συγχρόνως υπάρχουν και παράπλευρες αντιδράσεις. Ο σχηματισμός γλυκερόλης από τρι-γλυκερίδια (TG) προχωρά σταδιακά μέσω των δι- και μόνο-γλυκεριδίων (DG, MG), με ένα μόριο αλκυλεστέρα λιπαρού οξέος να σχηματίζεται σε κάθε στάδιο. Ο σχηματισμός της γλυκερόλης από MG, προχωρά πιο γρήγορα από τον σχηματισμό DG προς MG. (Hajek M., 2012) Στην εργασία της ομάδας του K. Komers, μελετήθηκε το κινητικό μοντέλο του σχηματισμού του αλκοξειδίου μέσω της μεθανόλυσης, συγχρόνως στο μοντέλο ενσωματώθηκε η παράπλευρη αντίδραση της σαπωνοποίησης, λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση του καταλύτη. Ακόμη έγιναν υποθέσεις για ισοθερμική, μίας φάσης αντίδραση, σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, όπου μόνο οι αντιδράσεις συμβαίνουν. (Komers K., 2001)

Η προσθήκη συν-διαλυτών για την αντιμετώπιση των φαινομένων μεταφοράς μάζας αποτελεί λύση για την παραγωγή FAME, π.χ η προσθήκη τετραϋδροφουράνιου (THF) ή μεθυλο-τριτοταγούς βουτυλαιθέρα (MTBE), στην αντίδραση μεθανόλυσης, αναφέρεται και από την ομάδα του Gerpen J.V.(Gerpen J.V., 2005) ότι επιταχύνει σημαντικά την μεθανόλυση των φυτικών ελαίων ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης διάλυσης της μεθανόλης στο έλαιο, σε ποσοστό συγκρίσιμο με εκείνο της ταχύτερης βουτανόλυσης, ώστε να επιτυγχάνεται κατά το αρχικό στάδιο της αντίδρασης η δημιουργία ενιαίας φάσης. Η τεχνική αυτή είναι εφαρμόσιμη για χρήση και με άλλες αλκοόλες, όπως και για την καταλυόμενη με οξύ προεπεξεργασία των χαμηλής ποιότητας πρώτων υλών (υψηλές σε FFA). (Zhou W., 2003) Η επιλογή του συν-διαλύτη γίνεται με βάση το σημείο βρασμού του, που θα πρέπει να είναι κοντά σε αυτό της αλκοόλης που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχουν ορισμένοι κίνδυνοι που να συνδέονται με τους πιο κοινά χρησιμοποιούμενους συνδιαλύτες, THF και MTBE (Gerpen J. V., 2005). Στην περίπτωση της παραγωγής FAEE, λόγω της πολύ καλής διαλυτικής ικανότητας της αιθανόλης δεν χρησιμοποιείται συνήθως συν-διαλύτης (ακόμη και σε τροφοδοσία με υψηλό ιξώδες π.χ καστορέλαιο). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χρήση συν-διαλυτών π.χ. CO₂, εξάνιο χρησιμοποιείται μονάχα στις μη-καταλυτικές αντιδράσεις σε υπερκρίσιμες συνθήκες παραγωγής FAEE. Σε αυτές τις συνθήκες η αιθανόλη αποκτά υδροφοβικό χαρακτήρα, και αναμιγνύεται καλά με το έλαιο. Στόχος της προσθήκης των συνδιαλυτών είναι να μειωθεί το υψηλό κόστος της διεργασίας (αντιδραστήρας PAAR), αφού η διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε λιγότερο έντονες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. (Li Q., 2013)

Η επιτάχυνση της μετεστεροποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί και με άλλους τρόπους: με ακτινοβολία της αντίδρασης με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας, έχοντας ως καταλύτη καρβίδιο του βορίου (B₄C), έναν μη διαβρωτικό καταλύτη, μεγιστοποιώντας την παραγωγή FAME, με ελάχιστα FFA και σάπωνες μέσα μόλις σε 2 min (Breccia A., 1999). Σε όμοια συμπεράσματα έχει καταλήξει και η ομάδα Barnard T.M., χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα συνεχούς ροής - CSTR για την παραγωγή του βιοντίζελ μέσω της μικροκυματικής ακτινοβολίας, όπου αποδείχτηκε να είναι οικονομικότερη ενεργειακά λύση συγκριτικά με την παραδοσιακή τεχνική της θέρμανσης. (Barnard T.M., 2007) Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στην περίπτωση παραγωγής FAEE, όπου η μικροκυματική ακτινοβολία αύξησε τον ρυθμό της αντίδρασης σε μεγαλύτερο ρυθμό συγκριτικά με την μηχανική ανάδευση. Στην περίπτωση όμως της μεθανόλυσης τα γαλακτώματα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ανάδευσης διαχωρίζονται αυθόρμητα μόλις αυτή σταματήσει, σε FAME και γλυκερόλη. Στην περίπτωση των FAEE ο διαχωρισμός είναι πολύ πιο αργός και λόγω της παρουσίας αιθανόλης και στις δυο φάσεις και ποτέ δεν είναι πλήρης. (Li Q., 2013)

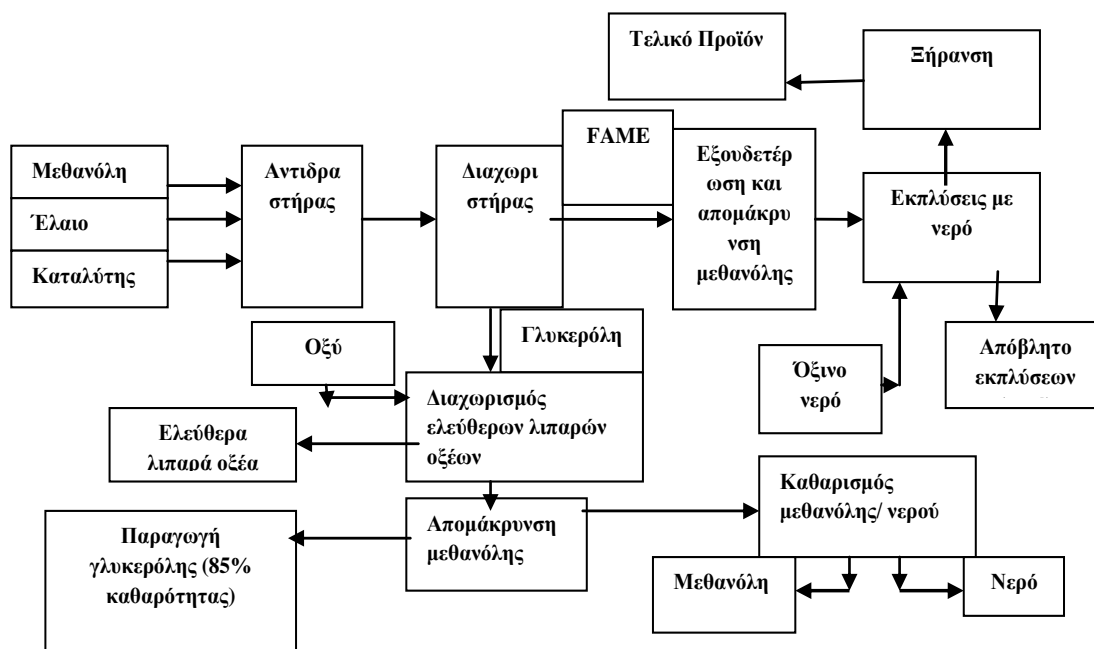
Άλλη τεχνολογία για την παραγωγή βιοντήζελ με οικονομικό τρόπο είναι μέσω υπερήχων. Όπως φάνηκε, η αιθανόλυση απαιτεί λιγότερο χρόνο συγκριτικά με την μεθανόλυση, λόγω της καλής ανάμειξης αιθανόλης- ελαίου, αλλά δίνει μικρότερη απόδοση σε εστέρες και μάζα όμοια με την 'θερμική' μετεστεροποίηση, απλά ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρόνο (30 min). Στην περίπτωση υψηλής συγκέντρωσης φωσφολιπιδίων στο έλαιο η αιθανόλη έχει μειωμένη δυνατότητα να τα εστεροποιήσει συγκριτικά με τη μεθανόλη με την τεχνική των υπερήχων, και παραμένουν στο βιοντήζελ ως επιμολυντές μειώνοντας την απόδοση. (Stavarache C., 2003). Η χρήση των ομογενών καταλυτών βρίσκει βιομηχανική εφαρμογή, με κύρια χρήση των αλκοξειδίων (π.χ CH_3ONa). Το κόστος των ομογενών καταλυτών και η δυσκολία απομάκρυνσής τους από το βιοντήζελ, οδηγεί τους επιστήμονες σε έρευνα για ετερογενείς καταλύτες, όπου όχι μόνο θα απομακρύνονται με απλό φιλτράρισμα του βιοντήζελ, αλλά θα έχουν την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης. Στην εργασία της ομάδας του Sercheli R. et. al, δοκιμάστηκε ως καταλύτης μετεστεροποίησης γουανιδίνη, εμποτισμένη στους πόρους μη-διαλυτού οργανικού φορέα (πολυστυρόλιο και ζεόλιθος), με σκοπό να εμποδιστούν φαινόμενα 'leaching'. Η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη έγινε 9 φορές, οδηγώντας ακόμη και τα FFA των λιπών σε ποσοστό FFA < 1% m/m. (Sercheli R., 1999) Τα συστήματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγαλύτερη ευκολία ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, χωρίς να επηρεάζονται από την ποιότητα της αλκοόλης.

3.2.1.2 Βιομηχανική Παραγωγή FAME / Πρόταση για Παραγωγή FAEE

Για την μετεστεροποίηση με ομογενή αλκαλικό καταλύτη, στην Εικόνα 3.12 δίνεται ένα σχηματικό διάγραμμα των διαδικασιών που εμπλέκονται στην παραγωγή βιοντήζελ από πρώτες ύλες που περιέχουν χαμηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων. Αυτές περιλαμβάνουν το σογιέλαιο, το κραμβέλαιο, και χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Used Cooking Oils - UCOs) που προέρχονται από εστιατόρια. Αλκοόλη, καταλύτης και έλαιο τοποθετούνται σε έναν αντιδραστήρα και αναδεύονται για ~ 1 ώρα στους 60 °C. Οι μικρότερες μονάδες χρησιμοποιούν αντιδραστήρες μη συνεχούς ροής- Batch, αλλά οι μεγαλύτερες μονάδες (> 4 εκατομμύρια λίτρα/ έτος) χρησιμοποιούν διαδικασίες συνεχούς ροής, αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης (CSTR) ή αντιδραστήρες εμβολικής ροής (plug flow reactors) (Gerpen J.V., 2005), (Assman G., 1996). Με βάση τη βιβλιογραφία ακολουθούνται τα ακόλουθα στάδια: Η αντίδραση γίνεται συνήθως σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης μετεστεροποίησης προστίθεται στο έλαιο το 80% m/m της συνολικής ποσότητας της αλκοόλης και το 50% m/m της συνολικής ποσότητας του καταλύτη.

Η μετεστεροποίηση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής CSTR. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται στάδιο απομάκρυνσης της γλυκερόλης. Το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται σε δεύτερο αντιδραστήρα CSTR. Σε αυτό το στάδιο προστίθεται το υπόλοιπο 20% m/m της συνολικής αλκοόλης και 50% m/m του συνολικού καταλύτη. Το διπλό σύστημα παρέχει πλήρη αντίδραση με χρήση λιγότερης αλκοόλης σε σχέση με τα συστήματα μονού σταδίου. (Gerpen J.V., 2005)

Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας της γλυκερόλης στους εστέρες, ο διαχωρισμός των φάσεων εμφανίζεται γρήγορα και μπορεί να επιτευχθεί είτε με μια δεξαμενή καθίζησης ή με μία φυγόκεντρο. Η περίσσεια μεθανόλης τείνει να δρα ως διαλύτης και μπορεί να επιβραδύνει το διαχωρισμό. Η περίσσεια μεθανόλης συνήθως δεν απομακρύνεται κατά τη ροή της αντίδρασης, μέχρι τον διαχωρισμό γλυκερόλης και μεθυλεστέρων, λόγω της ανησυχίας για πιθανή αναστροφή της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Μπορεί να προστεθεί νερό στο μίγμα της αντίδρασης μετά την ολοκλήρωση της μετεστεροποίησης για να βελτιωθεί ο διαχωρισμός της γλυκερόλης. (Gerpen J.V., 2005), (Stidham W.D., 2000)



Εικόνα 3.11: Διάγραμμα της ροής της διαδικασίας για την παραγωγή βιοντήζελ. (Gerpen J.V., 2005)

Εργασίες των Saka S. (Saka S., 1999) και Kusdiana D. (Kusdiana D., 2001) υποστήριξαν ότι ο καταλύτης δεν απαιτείται να βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες (300-350 °C), όμως απαιτείται μεγάλη μοριακή αναλογία μεθανόλης 42:1, και έχοντας χρόνο αντίδρασης μόλις 120 sec. Φυσικά, οι ερευνητές σχολίασαν ότι είναι πιθανά και ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

Επίσης, η ομάδα των Kreutzer et.al περιέγραψε πώς οι υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες (90 bar, 240 °C) μπορούν να προκαλέσουν μετεστεροποίηση των λιπών, χωρίς προηγούμενη αφαίρεση ή μετατροπή των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Ωστόσο, οι περισσότερες μονάδες παραγωγής βιοντήζελ χρησιμοποιούν χαμηλότερες θερμοκρασίες, πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική, και μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης, για να μειώσουν το κόστος του εξοπλισμού. (Kreutzer, 1984)

Επιστρέφοντας στην Εικόνα 3.11, μετά από διαχωρισμό της γλυκερόλης, οι μεθυλεστέρες εισέρχονται σε ένα στάδιο εξουδετέρωσης και έκπλυσης της περισσειας της μεθανόλης. Προστίθεται αραιό υδατικό διάλυμα οξέος (π.χ 1% κ.ο H₂SO₄) στο παραγόμενο βιοντήζελ για να εξουδετερώσει οποιοδήποτε υπολειπόμενο καταλύτη και να χωρίσει σάπωνες που μπορεί να έχουν σχηματιστεί κατά την αντίδραση. Οι σάπωνες θα αντιδράσουν με το οξύ για να δώσουν υδατοδιαλυτά άλατα και FFA σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



(Σάπωνας Νατρίου+ Οξύ → Λιπαρό Οξύ + Άλας)

Μετά τη διαδικασία της πλύσης, ίχνη νερού μπορούν να απομακρυνθούν από το βιοντήζελ με μια γρήγορη διαδικασία ξήρανσης υπό κενό.

Η ποσότητα γλυκερόλης που εγκαταλείπει το διαχωριστήρα δεν είναι εξευγενισμένη: περιέχει γλυκερόλη, ορισμένη από την περίσσεια μεθανόλης και το πλείστον του καταλύτη, καθώς και σάπωνες. Σε αυτή τη μορφή, η γλυκερόλη έχει μικρή αξία και η διάθεση της μπορεί να είναι δύσκολη. Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη μειώνει την ποιότητα της

γλυκερίνης ώστε να αντιμετωπίζεται ως επικίνδυνο απόβλητο. Το πρώτο βήμα για τον εξευγενισμό της γλυκερόλης είναι συνήθως η προσθήκη οξέος για να διαχωριστούν οι σάπωνες σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και άλατα. Τα FFA δεν είναι διαλυτά στη γλυκερόλη και ανέβουν στην επιφάνεια όπου μπορούν να αφαιρεθούν και να ανακυκλωθούν. Μετά την οξείδωση και τον διαχωρισμό των FFA, η μεθανόλη που περιέχεται στη γλυκερόλη αφαιρείται με μία διαδικασία που λαμβάνει χώρα υπό κενό. Σε αυτό το σημείο, η γλυκερόλη θα πρέπει να έχει καθαρότητα ~85%. Στη συνέχεια, η διαδικασία εξευγενισμού της γλυκερόλης ανεβάζει την καθαρότητα της σε επίπεδα έως 99,5 με 99,7%, με χρήση απόσταξης υπό κενό ή διαδικασιών ανταλλαγής ιόντων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η πιο συνηθισμένη επιλογή για τον εξευγενισμό είναι η προσθήκη ως καταλύτη της αντίδρασης μετεστεροποίησης KOH και H₃PO₄ ώστε να παραχθούν φωσφορικά άλατα καλίου τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα. (Mittelbach M., 1998), (Gerpen J.V., 2005)

Η μεθανόλη, η οποία αφαιρείται από τον μεθυλεστέρα και από τις ποσότητες γλυκερόλης, συλλέγει το νερό που μπορεί να έχει εισέλθει στη διαδικασία. Αυτό το νερό θα πρέπει να αφαιρεθεί με μία στήλη απόσταξης, πριν η μεθανόλη επιστρέψει στη διεργασία. Αυτό το βήμα είναι πιο δύσκολο αν η αλκοόλη, όπως είναι η αιθανόλη ή η ισοπροπανόλη, σχηματίζει αζεότροπο μίγμα με το νερό. Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιείται ένας μοριακός ηθμός για την απομάκρυνση του νερού, αυξάνοντας φυσικά το κόστος της διεργασίας.

Στην περίπτωση της αιθανόλωσης η διαδικασία που προτείνεται είναι όμοια, χρησιμοποιώντας τις ίδιες εγκαταστάσεις με τους FAME για την παραγωγή FAEE. Το διπλό στάδιο μετεστεροποίησης προτείνεται έχοντας αλκοξειδίο ως καταλύτη π.χ CH₃ONa, με απομάκρυνση γλυκερόλης ώστε να επιταχυνθεί η δεξιά αντίδραση προς τα προϊόντα. (Mendow G., 2011) Ακόμη, η μέθοδος εξευγενισμού που συνίσταται είναι με υγρό εξευγενισμό, κάνοντας εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. (Mendow G., 2012) Ο εξευγενισμός για την παραγωγή FAEE είναι επίπονος, αφού κατά την επαφή με το νερό σχηματίζονται σάπωνες και γαλακτώματα, δυσκολεύοντας τον διαχωρισμό FAEE- γλυκερόλης, οδηγώντας σημαντική ποσότητα FAEE στην φάση της γλυκερόλης, αποδίδοντας μικρότερη ανάκτηση. (Cernoch M., 2010) Στην εργασία της ομάδας των Korus R.A. et.al. εξετάστηκε η παραγωγή FAEE από κραμβέλαιο, σε θερμοκρασία δωματίου, με καταλύτες 0,5% m/m CH₃ONa και 1% m/m KOH και σε 50% και 100% περίσσεια αιθανόλης αντιστοίχως. Στην εργασία τονίστηκε ότι το αρχικό στάδιο της αντίδρασης θα πρέπει να έχει έντονη ανάδευση με ελάχιστο παφλασμό (Splashing), ώστε το μίγμα της αντίδρασης να γίνει άμεσα ομογενές. Ακόμη δόθηκε έμφαση στην ανάδευση του μίγματος κατά την επαφή με το νερό, όπου θα πρέπει να πραγματοποιείται ήπια ανάδευση, ώστε να μειωθεί ο σχηματισμός σαπώνων και γαλακτωμάτων. (Korus R. A., 1983)

3.2.1.3 Όξινη Μετεστεροποίηση

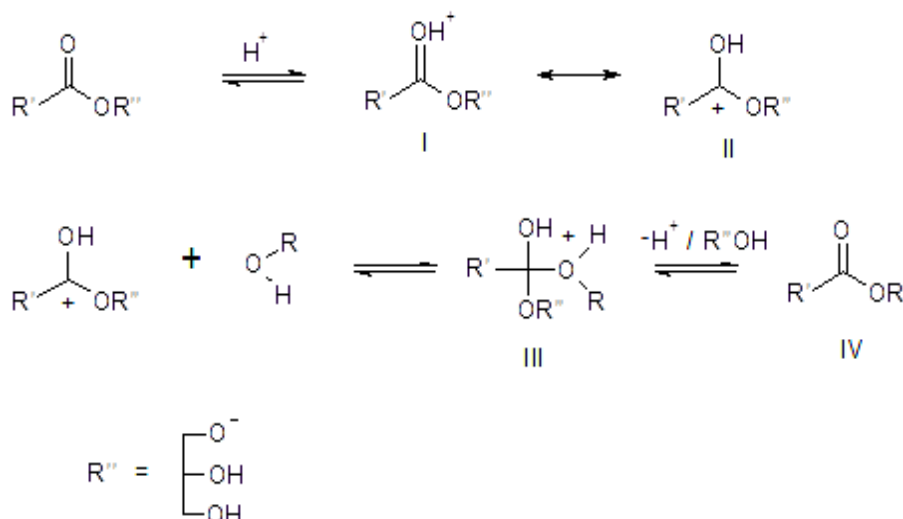
Απαιτούνται ειδικές διαδικασίες, εάν το έλαιο ή το λίπος περιέχει σημαντικές ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων. Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια συνήθως περιέχουν 2-7% FFA, ενώ τα ζωικά λίπη περιέχουν 5-30% FFA. Χαμηλής ποιότητας πρώτες ύλες, όπως είναι τα λίπη από λιποσυλλέκτες (trap grease) και μπορούν να πλησιάσουν το 100% FFA. (Gerpen J.V., 2005) Στην εργασία του M.J. Haas, χρησιμοποιήθηκε το παραπροϊόν της βιομηχανίας σαπώνων. Το προϊόν που περιείχε σάπωνες, νερό και έλαιο, μετά από ξήρανση, σαπωνοποίηση, εστεροποιήθηκε με μη οργανικό οξύ σαν καταλύτη, απαιτώντας τεράστια ποσότητα μεθανόλης, κάτι που πρέπει να αξιολογηθεί αφού αυξάνει σημαντικά το κόστος της διεργασίας. (Haas M.J., 2002)

Στις περιπτώσεις που υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση FFA και υγρασίας στην πρώτη ύλη- έλαιο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας όξινος καταλύτης όπως το θειικό οξύ για να

εστεροποιήσει τα FFAs σε μεθυλεστέρες, χρησιμοποιώντας μεγάλη αναλογία αλκοόλης. Έχει παρατηρηθεί βιβλιογραφικά ότι η αιθανόλη οδηγεί σε πιο γρήγορη πτώση των FFA συγκριτικά με τη μεθανόλη, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 3.4 (Canakci M., 2001):



(Λιπαρό Οξύ+ Αλκοόλη \leftrightarrow Αλκυλεστέρας+ Νερό)



Εικόνα 3.12: Αντίδραση όξινης μετεστεροποίησης

Η διαδικασία της όξινης μετεστεροποίησης δίνεται στην Εικόνα 3.12.

Στην Εικόνα 3.13 δίνεται η συνολική διαδικασία παραγωγής FAME από φυτικά έλαια και ανακυκλωμένα λίπη μέσω βασικής τεχνολογίας μετεστεροποίησης.

Ανάλογα με το περιεχόμενο σε FFA μπορούν να χρησιμοποιηθούν περισσότερα στάδια εστεροποίησης, π.χ διπλό στάδιο απαιτείται για τα ζωικά λίπη (yellow grease, brown grease) φτάνοντας σε οξύτητα λιγότερη από 2 mg KOH/g. Η διαδικασία της εστεροποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί και με όξινες ρητίνες μέσω ιοντοανταλλαγής (πακτωμένο υλικό σε γυάλινη στήλη). (Jeromin L., 1987) Ακολουθώντας, έχοντας εστεροποιήσει το μεγαλύτερο ποσοστό των FFA στο έλαιο ($FFA < 1\%$), ακολουθεί το δεύτερο στάδιο, της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων, με χρήση μικρότερης μοριακής συγκέντρωσης αλκοόλης και χρήση αλκαλικού καταλύτη. Η έρευνα έδειξε ότι το μεθοξείδιο του νατρίου είναι ο περισσότερο αποτελεσματικός καταλύτης- CH_3ONa , για την παραγωγή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME). (Canakci M., 2001)

Σε εργασία της ομάδας του Q. Li (Li Q., 2013) σημειώθηκε η αρνητική επίδραση της παρουσίας νερού στο σύστημα μιας όξινης καταλυόμενης αντίδρασης. Η ύπαρξη 15% V/V νερού στο σύστημα οδηγεί σε μείωση της απόδοσης μέχρι 40%, και η παρουσία νερού 7,5 % γραμμομοριακά οδηγεί σε 30% μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας. (Hu C.W., 1993)

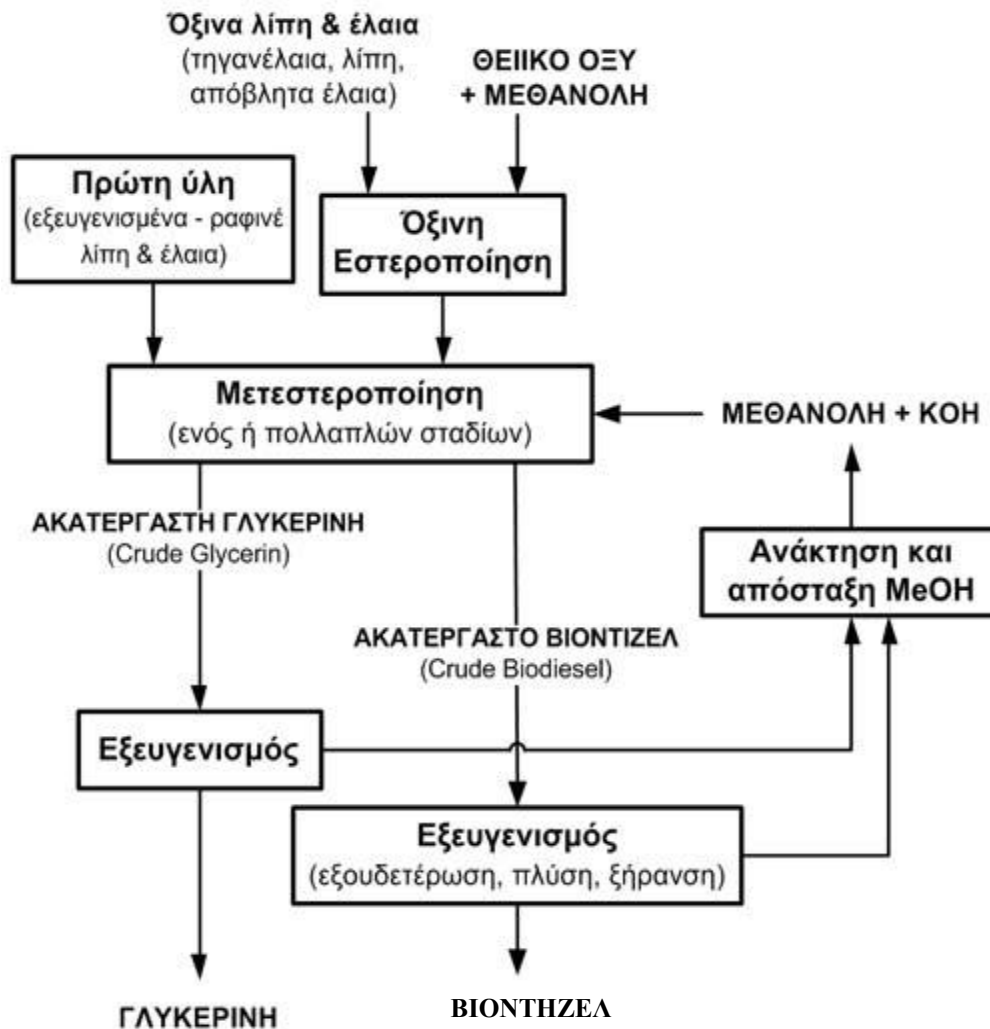
3.3 Σύγκριση Ιδιοτήτων των Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE) σε σχέση με τους Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων (FAME) (Hamelinck C. S., 2007)

3.3.1 Οι FAEE ως Καύσιμο

Οι αιθυλεστέρες έχουν παρόμοια χημική συμπεριφορά σε σύγκριση με τους αντίστοιχους μεθυλεστέρες. Αν και σε αμφότερες τις περιπτώσεις, η τεχνολογία που χρησιμοποιείται κατά τη διεργασία είναι παρόμοια, οι εστέρες που προκύπτουν θα έχουν κάποιες διαφορές σχετικά με τις παραμέτρους ποιότητας με βάση το EN14214:2012.

Παράμετροι που επηρεάζονται άμεσα από τη χρήση της αιθανόλης για την παραγωγή βιοντίζελ είναι: (Li Q., 2013)

- Ιξώδες: αναμένεται να είναι υψηλότερο σε σύγκριση με αυτό των μεθυλεστέρων, λόγω της μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας. Η τιμή του ιξώδους των αιθυλεστέρων εξαρτάται από το λάδι για παράδειγμα οι αιθυλεστέρες από καστορέλαιο ξεπερνούν το ανώτερο όριο του EN14214



Εικόνα 3.13: Διεργασία παραγωγής FAME από φυτικά έλαια και κατώτερης ποιότητας πρώτες ύλες (π.χ ανακυκλωμένα λίπη). (www.afdc.energy.gov/pdfs/biodiesel)

- Πυκνότητα: μικρές έως αμελητέες διαφορές υπάρχουν ανάμεσα στους μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες.
- Σημείο Ανάφλεξης: υψηλότερο σε σχέση με τους μεθυλεστέρες, αλλά στην πραγματικότητα εξαρτάται από την διεργασία εξευγενισμού των αιθυλεστέρων και την απομάκρυνση της αιθανόλης.
- Χαρακτηριστικά Απόσταξης: Θα διαφέρουν από τους μεθυλεστέρες αφού οι αιθυλεστέρες έχουν μεγαλύτερα σημεία βρασμού, λόγω της μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας.
- Ανθρακούχο υπόλειμμα: αναμένεται να είναι στα ίδια επίπεδα
- Οξειδωτική σταθερότητα: αναμένονται συγκρίσιμες ή ακόμη και ελαφρώς υψηλότερες σταθερότητες οξειδώσεως των αιθυλεστέρων.

- Ιδιότητες ψυχρής ροής: Οι FAEE αναμένεται να έχουν βελτιωμένες ιδιότητες ψυχρής ροής συγκριτικά με τους FAME (CFPP/PP/CP).

3.3.2 Επιδράσεις των FAEE στον κινητήρα

Η τεχνολογία της παραγωγής των FAEE είναι υπό εξέταση, αφού δεν υπάρχει ακόμη εμπορική παραγωγή αιθυλεστέρων. Τα μέχρι τώρα πειράματα γίνονται σε εργαστηριακό επίπεδο ή σε πιλοτικές μονάδες εργοστασίων. Η συμπεριφορά των FAEE ως καύσιμο έχει δοκιμαστεί σε κινητήρες, ώστε να προσδιοριστεί ο σχηματισμός εξανθρακώματος (Coking) και η φθορά στον κινητήρα. Επίσης, εξετάστηκε καύσιμο- FAEE από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Breccia A., 1999). Σε ερευνητικό πρόγραμμα του Πανεπιστημίου Idaho δοκιμάστηκε ο υδρογονωμένος αιθυλεστέρας από σογιέλαιο (HySEE), ως καύσιμο που υπέστη δόκιμη αντοχής σε κινητήρα για χρονική περίοδο 300 h. Στο τέλος της δοκιμής, ο κινητήρας αποσυναρμολογήθηκε και επιθεωρήθηκε για την αξιολόγηση της χρήσης του καυσίμου και της επίδρασης στα διάφορα μέρη του κινητήρα. Σε σύγκριση με το συμβατικό ντήζελ, η χρήση του HySEE αύξησε τον σχηματισμό κωκ κατά ένα συντελεστή 3, ενώ το συμβατικό ντήζελ έδωσε σχηματισμό κωκ με συντελεστή 2, αλλά εξακολουθεί να θεωρείται χαμηλό. Ισχύς κινητήρα και ροπή μειώνονται το καθένα κατά περίπου 5% σε σχέση με το ντήζελ. Παρατηρήθηκε ακόμη ότι η μέση κατανάλωση καυσίμου με βάση τη μάζα ήταν περίπου 7% υψηλότερη. (Peterson C.L., 1995) Οι διαφορές στην κατανάλωση καυσίμου και στην ισχύ αντικατοπτρίζουν τις διαφορές στη θερμοκρασία της καύσης και στην πυκνότητα μεταξύ των δύο καυσίμων. Επίσης, οι εκπομπές υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου μειώθηκαν σημαντικά μετά την χρήση των FAEE.

Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και από την πραγματοποίηση ενός παλαιότερου προγράμματος του Πανεπιστημίου του Idaho, σχετικά με την παραγωγή και τη δοκιμή των αιθυλ- και μεθυλ-εστέρων (Komers K., 2001). Επεξεργάστηκαν μεθυλ-εστέρες και αιθυλ-εστέρες τεσσάρων ανανεώσιμων καυσίμων (canola, κραμβέλαιο, σογιέλαιο, και βόειο λίπος). Ακολούθως οι μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες δοκιμάστηκαν σε πετρελαιοκινητήρες. Τα αποτελέσματα της μελέτης εστίασαν στις διαφορές μεταξύ βιοντήζελ και συμβατικού ντήζελ, ενώ FAEE και FAME λειτούργησαν το ίδιο. Ωστόσο, προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι αιθυλεστέρες δημιούργησαν υψηλότερα επίπεδα ανθρακούχου υπολειμματος στα μπεκ, συγκριτικά με τους μεθυλεστέρες.

Σε δοκιμή με όχημα της Dodge που τροφοδοτήθηκε με αιθυλεστέρες που παρήχθησαν από κραμβέλαιο (Nimcevic D., 2000) καλύφθηκε μία συνολική απόσταση 14.069 χιλιομέτρων και ελέγχθησαν η απόδοση του κινητήρα και η συμπεριφορά ως προς τις εκπομπές. Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των εκπομπών υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου, μείωση όμως και της ισχύος του κινητήρα.

Με βάση τα συμπεράσματα των παραπάνω ερευνών, οι αιθυλεστέρες των φυτικών ελαίων οδηγούν σε συγκρίσιμα αποτελέσματα με αυτά που είναι ήδη γνωστά για τους FAME. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν υποδεικνύουν ότι η απόδοση του κινητήρα είναι συγκρίσιμη, με βάση τα στοιχεία που λαμβάνονται για τους FAME μέχρι στιγμής. Φυσικά, το πλαίσιο σύγκρισης ήταν βιοντήζελ (ανανεώσιμο πετρέλαιο) με πετρελαϊκό ντήζελ και όχι FAME με FAEE.

3.3.3 Εκπομπές κατά την Τελική Χρήση, Τοξικότητα, Βιοαποικοδομησιμότητα

Οι περιβαλλοντικές επιδράσεις του βιοντήζελ έχουν εξεταστεί από διάφορους ερευνητές καθώς και οι επιδράσεις του βιοντήζελ στην υγεία. Σύμφωνα με την εργασία της ομάδας του C.Peterson το βιοντήζελ είναι μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο, με αποτέλεσμα να αποτελεί μικρότερο ενδεχόμενο κίνδυνο για τα ζώα, τους ανθρώπους, καθώς και για το υδάτινο περιβάλλον. (Peterson C., 1996) (Stidham W.D., 2000). Μια ειδική μελέτη έχει

πραγματοποιηθεί στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των αιθυλεστέρων (FAEE) που προέρχονται από κραμβέλαιο (Assman G., 1996), ενώ δοκιμές εκπομπών καυσαερίων διεξήχθησαν σε μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες από κραμβέλαιο και πετρελαϊκό ντήζελ, καθώς και σε μίγματα τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά την εξέταση οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x), μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και η πυκνότητα αιθάλης από τον παραγόμενο αιθυλεστέρα από κραμβέλαιο (RFEE) έχουν μικρότερη αρνητική επίδραση στο περιβάλλον, σε σύγκριση με εκείνη του μεθυλεστέρα (RFME). Σε χρήση του αιθυλεστέρα από κραμβέλαιο (RFEE) ως καύσιμο, οι εκπομπές NO_x παρουσίασαν αύξηση κατά 8,3% σε σχέση με εκείνες του πετρελαϊκού ντήζελ. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε RFEE σε αναλογία 25-50% με πετρελαϊκό ντήζελ, οι εκπομπές NO_x μειώνονται οριακά. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία καθαρό RFEE, οι εκπομπές των άκαυστων HC μειώνονται κατά 53%, οι εκπομπές CO κατά 7,2% και η πυκνότητα του καπνού κατά 72,6% σε σύγκριση με τις εκπομπές του 'καθαρού' ντήζελ. (Makareviciene V., 2003)

Σε δημοσιευμένη εργασία της ομάδας του Li Q. (Li Q., 2013) μειώθηκαν σημαντικά οι εκπομπές μετά την χρήση των FAEE, π.χ HC (~55,6%), CO (~50,6%), NO (~11,8%), μετά από δοκιμές που έγιναν στους δυο κύκλους οδήγησης (Arterial, EPA). Χαρακτηριστικό παράδειγμα ήταν το καύσιμο B20 που έδωσε τις ελάχιστες εκπομπές, χωρίς σημαντική μείωση στο CO₂. Στην εργασία τονίστηκε ότι η ειδική κατανάλωση καυσίμου μειώθηκε για τα καύσιμα 5-20% προσθήκης FAEE σε ντήζελ π.χ B5 (1.16%), B10 (1.73%), B15 (0.55%), B20 (0.36%) και αυξήθηκε η κατανάλωση για τα καύσιμα B25 (0.52%) και B30 (1.18%). (Li Q., 2013)

Με βάση τη βιβλιογραφία, ο αιθυλεστέρας από κραμβέλαιο (RFEE) είναι πιο γρήγορα βιοαποικοδομήσιμος σε υδάτινο περιβάλλον, σε σύγκριση με τον μεθυλεστέρα και ακόμα περισσότερο σε σύγκριση με το πετρελαϊκό ντήζελ. Κατά τη διάρκεια μιας τυπικής περιόδου 21 ημερών 97.7% της ποσότητας του μεθυλεστέρα κραμβελαιού, 98% του αιθυλεστέρα κραμβελαιού και μόνο 61,3% του ντήζελ, είχαν αποσυντεθεί βιολογικά (Assman G., 1996). Έρευνες έχουν γίνει και για αιθυλεστέρες από έλαιο - ινδικής οξιάς (pongamia) (Kreutzer U.R., 1984). Μελετήθηκε η χρήση του αιθυλεστέρα από μη βρώσιμη πρώτη ύλη αλλά και των μιγμάτων με ντήζελ και προσδιορίστηκε η απόδοσή των ντηζελοκινητήρων. Τα αποτελέσματα δείχνουν μία 65- 71% μείωση στην παραγόμενη αιθάλη κατά τη χρήση καθαρού αιθυλεστέρα από έλαιο pongamia (EEPO) σε σύγκριση με μίγμα ντήζελ – 10% EEPO.

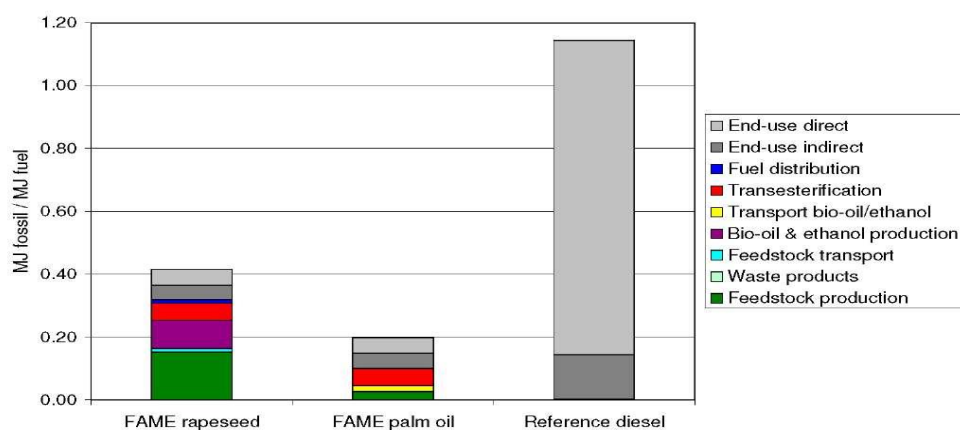
Οι περισσότερες επιβλαβείς εκπομπές καυσαερίων μειώνονται κατά την αντικατάσταση του ντήζελ με βιοντήζελ. (Gerpen J. V., 2005). (Knothe G., 2001) Εντούτοις, ορισμένα τεχνικά προβλήματα εξακολουθούν να συνδέονται με την απαιτούμενη μείωση των εκπομπών σε οξείδια του αζώτου προκειμένου να ανταποκριθούν στους αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Πρόσθετα βελτίωσης αριθμού κετανίου οδηγούν σε αύξηση των εκπομπών NO_x από το σύνθετο ντήζελ, κάτι που θα μπορούσε επίσης να είναι χρήσιμο για περαιτέρω μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου από την χρήση του βιοντήζελ.

3.4 Ενεργειακή Απόδοση

Η αποδοτική χρήση της ενέργειας, ή η ενεργειακή απόδοση, είναι ο στόχος των προσπαθειών να μειωθεί το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την παροχή προϊόντων και υπηρεσιών. Η ενεργειακή απόδοση και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι οι δύο πυλώνες της αειφόρου ενεργειακής πολιτικής. Σε πολλές χώρες, η ενεργειακή απόδοση φαίνεται επίσης να φέρει ένα εθνικό όφελος, επειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει το επίπεδο των εισαγωγών ενέργειας από χώρες του εξωτερικού και μπορεί να επιβραδύνει έτσι το ρυθμό με τον οποίο εξαντλούνται οι εγχώριοι ενεργειακοί πόροι.

Η ενεργειακή απόδοση στην περίπτωση των καύσιμων ορίζεται ως το κλάσμα της χρήσης της ενέργειας από ορυκτά καύσιμα που καταναλώνεται, ώστε να παραχθεί ενέργεια για την πραγματοποίηση μιας διεργασίας, με μονάδα $[MJ_{\text{fossil}}/MJ_{\text{fuel}}]$ όπου για το ορυκτό ντήζελ αυτό αντιστοιχεί στην πλήρη ενεργειακή απόδοση του ντήζελ (1 MJ/MJ). (Hamelinck C., 2007)

Οι ενεργειακές αποδόσεις των FAME από ελαιοκράμβη και φοινικέλαιο φαίνονται στην Εικόνα 3.14. Όπως μπορεί να φανεί από την Εικόνα 3.14, το FAME από ελαιοκράμβη και από φοινικέλαιο έχουν σημαντικά υψηλότερη ενεργειακή απόδοση από το πετρέλαιο: αντίστοιχα 0,42 και 0,20 $MJ_{\text{fossil}}/MJ_{\text{biodiesel}}$ σε σύγκριση με 1,14 που απαιτείται για το ντήζελ. Οι FAME από φοινικέλαιο απαιτούν 50% λιγότερη κατανάλωση συγκριτικά με FAME από κραμβέλαιο.

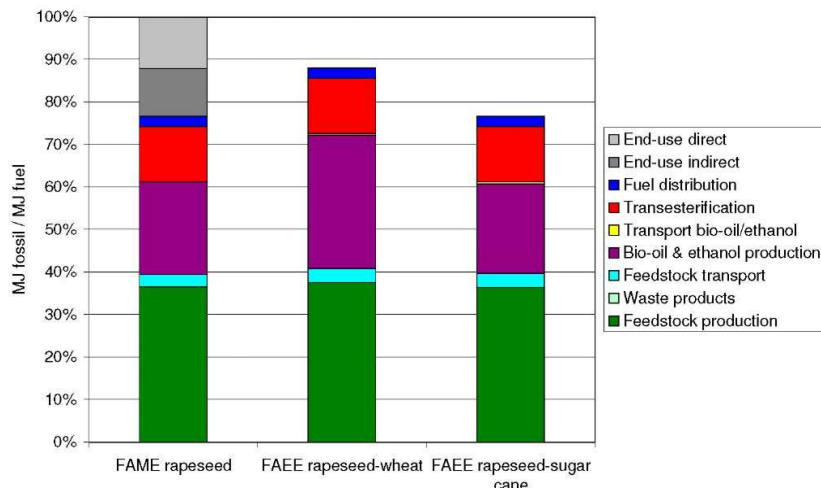


Εικόνα 3.14: Ενεργειακή απόδοση των επιλεγμένων FAME σε σύγκριση με το πετρέλαιο

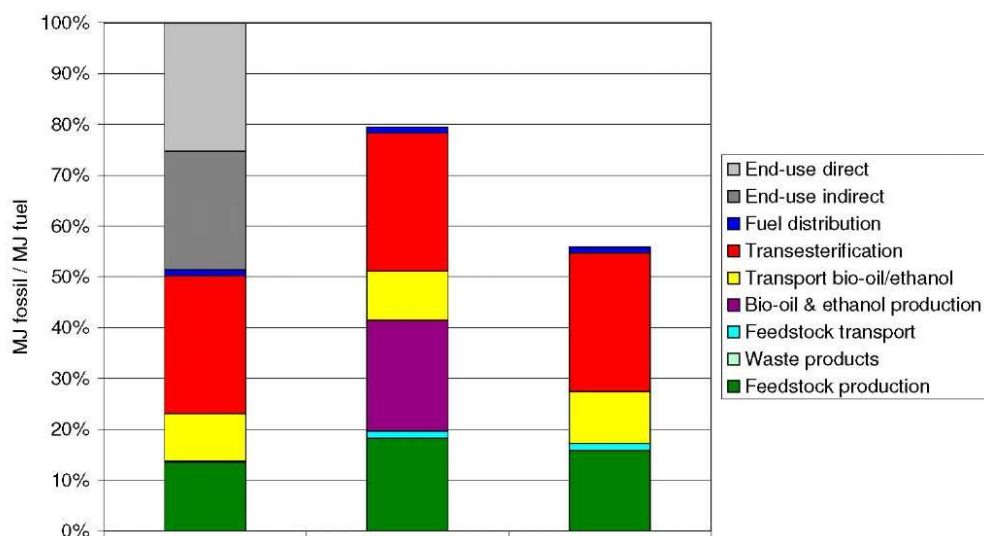
Τα αποτελέσματα της αντικατάστασης της μεθανόλης από EtOH στην ενεργειακή απόδοση του βιοντήζελ απεικονίζεται στις Εικόνες 3.15, 3.16. Στην περίπτωση του βιοντήζελ από ελαιοκράμβη, τα οφέλη των FAEE σε σύγκριση με τους FAME είναι αντίστοιχα 12% και 23% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Επίσης η ενεργειακή απόδοση FAEE ελαιοκράμβης με αιθανόλη από σιτάρι έδειξε μεγαλύτερη κατανάλωση συγκριτικά με την ενεργειακή απόδοση FAEE ελαιοκράμβης με EtOH από ζαχαροκάλαμο (Εικόνα 3.15). Με άλλα λόγια, η εξοικονόμηση ενέργειας σε σχέση με τα ορυκτά είναι διπλάσια όταν χρησιμοποιείται EtOH από ζαχαροκάλαμο, αντί της EtOH από σιτάρι. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.16 για FAEE φοινικελαίου με EtOH από σιτάρι και για FAEE φοινικελαίου με EtOH από ζαχαροκάλαμο, καταναλώνονται αντίστοιχα 21% και 44% λιγότερα ορυκτά καύσιμα από ό, τι για τον FAME φοινικελαίου.

Οι κυριότερες διαφορές ανάμεσα στους FAEE και FAME σχετικά με την ενεργειακή απόδοση είναι:

- Η αντικατάσταση της μεθανόλης από EtOH οδηγεί σε άμεσο κέρδος (η ορυκτή ενέργεια που περιέχεται στο τελικό καύσιμο, π.χ FAME το ποσοστό της μεθανόλης στο καύσιμο) και μη άμεσο (η ενέργεια που απαιτείται για να παραχθεί και να μεταφερθεί η ορυκτή ενέργεια στο τελικό καύσιμο), όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.16.
- Για την παραγωγή των FAEE απαιτούνται δυο τροφοδοσίες, φυτικό έλαιο και πρώτη ύλη για την παραγωγή του καυσίμου και της αιθανόλης αντιστοίχως, αυξάνοντας την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων: παραγωγή τροφοδοσίας, μεταφορά τροφοδοσίας, παραγωγή και μεταφορά βιο-ελαίου και αιθανόλης.



Εικόνα 3.15: Ενεργειακή απόδοση των FAEE έναντι των FAME από ελαιοκράμβη



Εικόνα 3.16: Ενεργειακή απόδοση των FAEE (2^η EtOH από σιτάρι, 3^η EtOH από ζαχαροκάλαμο) έναντι των FAME (1^η στήλη) από φοινικέλαιο

- Η παραγωγή των FAEE απαιτεί λιγότερο βιο-έλαιο/kg biodiesel συγκριτικά με τους FAME. Η παραγωγή των FAEE απαιτεί περισσότερη EtOH συγκριτικά με την μεθανόλη (διαφορά MB αιθανόλης - μεθανόλης, 46 συγκριτικά με 32). Οι FAEE κραμβέλαιου με EtOH από ζαχαροκάλαμο έχει θετικά αποτελέσματα στην ενεργειακή απόδοση, συγκριτικά με την αιθανόλη που προέρχεται από σιτάρι. Από την άλλη πλευρά χρειάζονται δυο τροφοδοσίες συγκριτικά με μια μόνο τροφοδοσία που απαιτείται για την παραγωγή FAME π.χ κραμβέλαιο (η μεθανόλη προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα). Μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση έχουν οι FAEE φοινικέλαιου με EtOH από ζαχαροκάλαμο. Ακόμη οι FAEE φοινικέλαιου με EtOH από σιτάρι είχαν καλύτερη απόδοση συγκριτικά με FAEE κραμβέλαιου με EtOH από σιτάρι.

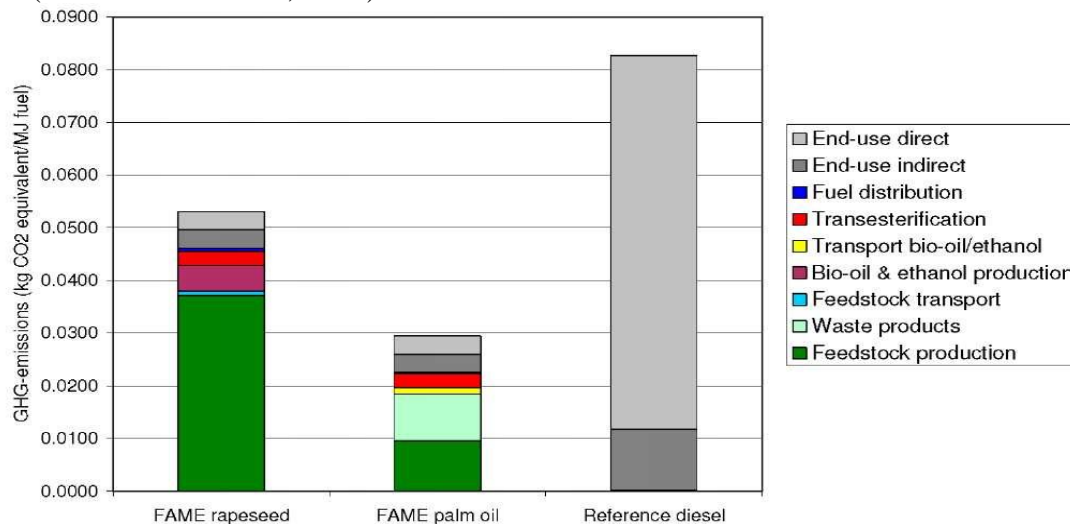
3.5 Εκπομπές Αερίων Θερμοκηπίου

- Η αντικατάσταση της μεθανόλης με EtOH επηρεάζει εκτός από την ενεργειακή απόδοση του βιοντήζελ και την ισορροπία των αερίων του θερμοκηπίου (GHG). Εξετάστηκαν FAME και FAEE από δυο διαφορετικές τροφοδοσίες ελαίων από

φοινικέλαιο και κραμβέλαιο με στόχο την επίδραση που έχει ο τύπος του ελαίου αλλά και ο τύπος της αλκοόλης στο ισοζύγιο των GHG. Η αντικατάσταση της μεθανόλης με EtOH οδήγησε σε θετικές επιπτώσεις στο ισοζύγιο των GHGs αλλά σε μέτριο βαθμό σε σύγκριση με την ενεργειακή απόδοση του βιοντήζελ. Για την παραγωγή FAEE από κραμβέλαιο σημειώθηκαν 7% και 13% λιγότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG-emissions). (Εικόνα 3.17) Η EtOH που χρησιμοποιήθηκε ήταν από σιτάρι ή από ζαχαροκάλαμο συγκριτικά με τους FAME. Στην περίπτωση των FAEE από φοινικέλαιο η μείωση ήταν 9% και 21% αντιστοίχως (Εικόνα 3.17).

Η μείωση των GHG-emissions από την αντικατάσταση της μεθανόλης με EtOH είναι μέτρια:

- Η παραγωγή της μεθανόλης κατέχει σημαντικό ποσοστό στην κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή των FAME, και μικρό ποσοστό στις εκπομπές GHG-emissions.
- Οι κύριες δραστηριότητες που είναι υπεύθυνες για τα αέρια του θερμοκηπίου είναι η διαδικασία παραγωγής του βιο-ελαίου και οι εκπομπές μεθανίου από τους μεθυλεστέρες φοινικέλαιου (POME). Η διαδικασία άλεσης του φοινικέλαιου (palm oil milling process) δημιουργεί απόβλητα που καθώς διοχετεύονται για επεξεργασία σε λίμνες, εκπέμπεται μεθάνιο. Οι εκπομπές μεθανίου είναι ισάξιες με τις εκπομπές παραγωγής του βιο-ελαίου. Το ισοζύγιο των αερίων του θερμοκηπίου επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από την αντικατάσταση της μεθανόλης με αιθανόλη. (Εικόνα 3.17)
- Οι εκπομπές N₂O από τα αζωτούχα λιπάσματα δεν μειώνονται. Η αντικατάσταση της μεθανόλης από την EtOH απαιτεί και δεύτερη τροφοδοσία για την παραγωγή της EtOH, αυξάνοντας την χρήση λιπασμάτων. Η παραγωγή EtOH από σιτάρι απαιτεί περισσότερο αζωτούχο λίπασμα συγκριτικά με το ζαχαροκάλαμο. (Εικόνα 3.19) (Hamelinck C. S. S., 2007)

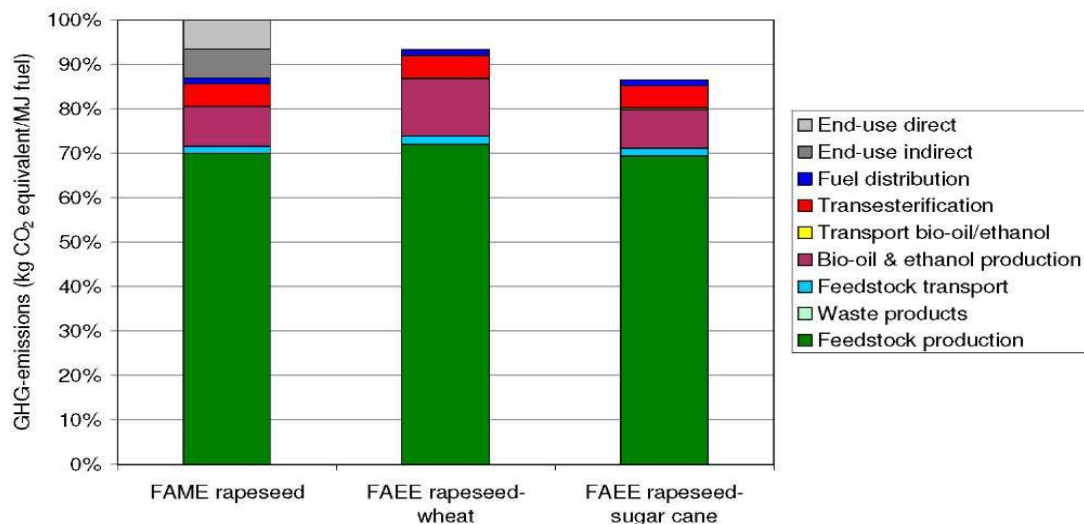


Εικόνα 3.17: Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου επιλεγμένων FAME σε σύγκριση με το ντήζελ

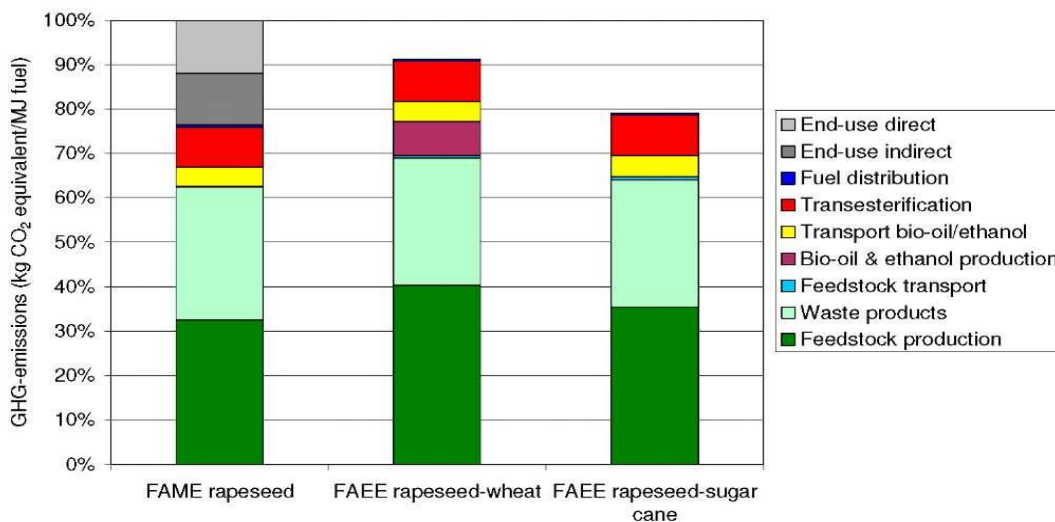
3.6 Οικονομική Ανάλυση των FAEE

Η πρώτη ύλη του βιο-ελαίου αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του κόστους για την παραγωγή βιοντήζελ και αγγίζει το 89% του συνολικού κόστους. (Εικόνα 3.20) Το κόστος της μεθανόλης αποτελεί ~4% του συνολικού κόστους, όπως και το ενεργειακό κόστος. Το κόστος επένδυσης (π.χ κόστος εξοπλισμού), το κόστος εργασίας, το κόστος του καταλύτη, της ενέργειας, της συντήρησης αποτελούν όλα ένα μικρό κλάσμα του συνολικού κόστους παραγωγής βιοντήζελ. (Hamelinck C., 2007) Στο κόστος λειτουργίας για την παραγωγή βιοντήζελ, το 75-80% του ολικού κόστους ανήκει στο βιο-έλαιο σύμφωνα και με τις δημοσιευμένες εργασίες (Haas M.J., 2006), (Zhang Y., 2003), (Korus R. A., 1983). Σε αυτές

τις εργασίες τονίστηκε ότι η παραγωγή των FAEE μπορεί να γίνει ανταγωνιστική συγκριτικά με την παραγωγή FAME αν χρησιμοποιηθεί κατώτερης ποιότητας έλαιο, π.χ χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (UCOs). Η EtOH θα πρέπει να είναι άνυδρη, μπορεί να είναι μετουσιωμένη, ώστε να εμποδιστεί ο σχηματισμός γαλακτωμάτων κατά την επαφή με το νερό, έχοντας πάντοτε ήπια ανάδευση, ώστε να εμποδιστούν οι απώλειες μάζας και ανάκτησης FAEE. (Korus R. A., 1983) Η διαφοροποίηση στο κόστος παραγωγής των FAEE, FAME, βρίσκεται στο κόστος της αλκοόλης, αφού η τεχνολογία παραγωγής των αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων είναι η ίδια. Σύμφωνα λοιπόν με την εργασία του Weber, οικονομική τροφοδοσία για την παραγωγή του βιοντήζελ ήταν: το κραμβέλαιο τύπου Canola και σογιέλαιο, όπου τα παραπροϊόντα, όπως η 'πίττα' της τροφοδοσίας (Oilseed meal), μπόρεσαν να αξιοποιηθούν ως τροφοδοσία υψηλής πρωτεϊνικής αξίας για κτηνοτροφικούς σκοπούς. Επίσης στην εργασία του Bam έγινε παραγωγή FAEE, έχοντας κόστος \$2.00/ gallon ενώ η παραγωγή FAME είχε κόστος \$1.85/ gallon, ανάλογη σύγκριση κόστους αναφέρθηκε και στην εργασία του Korus (Korus R. A., 1983). (Bam N.B., 1991), (Weber J.A., 1993)

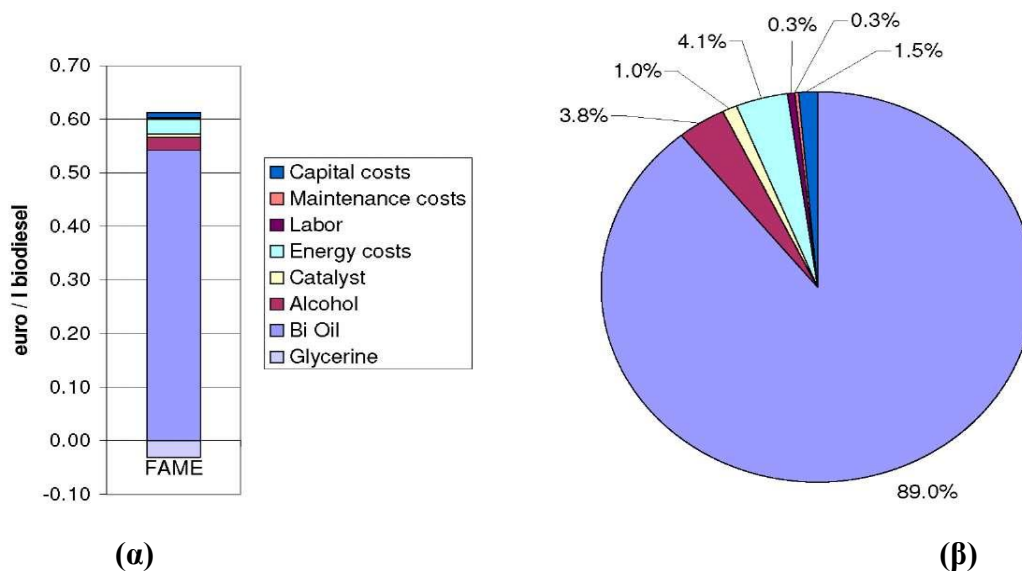


Εικόνα 3.18: Ισοζύγιο των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου του FAEE σε σύγκριση με τον FAME από ελαιοκράμβη



Εικόνα 3.19: Ισοζύγιο εκπομπών αερίων θερμοκηπίου του FAEE σε σύγκριση με τον FAME από φοινικέλαιο

Η εμπειρία στην παραγωγή αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAEE) σε μεγάλη κλίμακα δεν είναι άμεσα διαθέσιμη. Μόνο πιλοτικής κλίμακας εγκαταστάσεις παραγωγής έχουν λειτουργήσει μέχρι στιγμής. Αυτό σημαίνει ότι τέτοιου είδους μονάδες παραγωγής θεωρητικά λειτουργούν με την κλασική διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ, συμπεριλαμβανομένων των δύο σταδίων μετεστεροποίησης του ελαίου, τον τυπικό καθαρισμό και τα στάδια εξευγενισμού του παραγόμενου βιοντήζελ, την επεξεργασία της γλυκερόλης και την παραγωγή λιπασμάτων ως υποπροϊόντα.



Εικόνα 3.20: Στο γράφημα δεξιά παρίσταται το κόστος παραγωγής FAME σε ευρώ ανά λίτρο βιοντήζελ και το ποσοστό επί του συνολικού κόστους (β). Στο γράφημα αριστερά τα κέρδη από την γλυκερίνη έχουν συνυπολογιστεί στο κόστος του βιοελαίου, προκειμένου να έχουμε μια σωστή αναπαράσταση του συνολικού κόστους παραγωγής του βιοντήζελ (α)

- Χρησιμοποιείται κλασική αλκαλική αντίδραση μετεστεροποίησης, χρησιμοποιώντας KOH ως καταλύτη.
- Η EtOH που χρησιμοποιείται για τη μετεστεροποίηση θα πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας. Επομένως για τους υπολογισμούς επιλέγεται η τιμή της άνυδρης αλκοόλης.

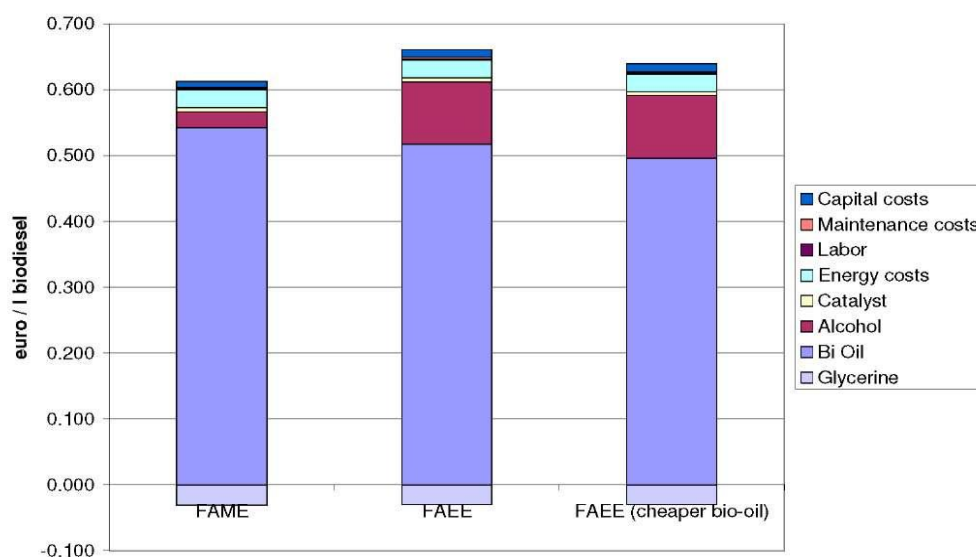
Το πρόσθετο κόστος για την ενέργεια (ανάκτηση αιθανόλης κλπ.) εκτιμάται να ανέρχεται στο 5%. Περισσότερες επενδύσεις αντιστοιχούν στην τεχνολογία και στον επιπλέον εξοπλισμό που είναι απαραίτητος στη μονάδα παραγωγής βιοντήζελ και αγγίζουν το 25%. Αυτές οι επενδύσεις αφορούν κυρίως την πορεία ανακύκλωσης της αιθανόλης. Η αιθανόλη πρέπει να βρίσκεται σε περίσσεια, κάτι που είναι αναγκαίο για την παραγωγή του εστέρα. Για να επαναχρησιμοποιηθεί η αιθανόλη, η αλκοόλη πρέπει να καθαριστεί πάλι για να είναι εγγυημένη η βέλτιστη ποιότητά της.

- Απαιτήσεις σε βιοέλαιο: 1,0047 kg ελαίου/kg βιοντήζελ χρησιμοποιείται αντί του 1,0053 kg ελαίου/kg βιοντήζελ, λόγω του υψηλότερου μοριακού βάρους της αιθανόλης σε σύγκριση με τη μεθανόλη.
- Απαιτήσεις σε αλκοόλη: 0,150 kg αιθανόλης/kg βιοντήζελ αντί του 0,109 kg αιθανόλης/kg βιοντήζελ (Elsayed MA, 2003). Πάλι λόγω της διαφοράς στο μοριακό βάρος μεταξύ μεθανόλης και αιθανόλης.

- Η κατανάλωση ενέργειας αυξάνει κατά 5%. Η ανάκτηση της EtOH απαιτεί περισσότερη ενέργεια, αφού έχει υψηλότερο σημείο βρασμού.
- Οι επενδυτικές δαπάνες εκτιμάται ότι θα αυξηθούν κατά 15%. Ενώ το μεγάλο μέρος της παραγωγής των FAME και των FAEE είναι παρόμοιο, οι FAEE απαιτούν πρόσθετο εξοπλισμό για τον εξευγενισμό της αιθανόλης η οποία ανακτάται από τη διαδικασία.
- Η τιμή της EtOH.
- Η τροφοδοσία ελαίου για την παραγωγή FAEE. Δυο επιλογές έχουν αναλυθεί: α) Η τροφοδοσία είναι η ίδια με την παραγωγή των FAME, π.χ 85% κραμβέλαιο και 15% φοινικέλαιο, και β) Οι ιδιότητες ψυχρής ροής των FAEE επιτρέπουν μεγαλύτερο ποσοστό φοινικέλαιου- 75% κραμβέλαιο και 25% φοινικέλαιο. Μειώνοντας το κόστος της τροφοδοσίας που αποτελεί το 89% του συνολικού κόστους (Εικόνα 3.21).

Συνοψίζοντας, το συνολικό κόστος για την παραγωγή των FAEE είναι ελαφρώς υψηλότερο (~7,7%) από εκείνο της παραγωγής των FAME, 0,66€/l έναντι 0,61€/l (Elsayed MA, 2003). Στην περίπτωση εκμετάλλευσης των καλύτερων ιδιοτήτων ψυχρής ροής των FAEE, επιτρέποντας ένα μεγαλύτερο κατά 10% κλάσμα φοινικέλαιου, οι δαπάνες στον ολοκληρωμένο FAEE μειώνονται , από 7,7% στο 4,3%, έχοντας πάλι υψηλότερο κόστος συγκριτικά με την παραγωγή των FAME. Στην Εικόνα 3.22, η φθηνότερη πρώτη ύλη ελαίου στο μίγμα μειώνει την διαφορά κόστους των FAEE σε σύγκριση με εκείνο των FAME, αλλά η παραγωγή των FAEE παραμένει πάλι πιο ακριβή.

Η τιμή της αιθανόλης σε σύγκριση με την μεθανόλη είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας που οδηγεί στη διαφορά του κόστους μεταξύ των FAME και FAEE, όπου οι τιμές της αιθανόλης είναι σχεδόν μεγαλύτερες σε σχέση με την τιμή της μεθανόλης, οδηγώντας σε ολική αύξηση του κόστους παραγωγής των FAEE. Η αύξηση στο κόστος προκαλείται και από την μεγαλύτερη μοριακή συγκέντρωση αιθανόλης στην αντίδραση μετεστεροποίησης για την παραγωγή των FAEE, που δικαιολογείται από το μεγαλύτερο μοριακό βάρος της αιθανόλης , και αυτή η αύξηση δεν ισοσταθμίζεται από το λιγότερο βιο-έλαιο/kg biodiesel που απαιτείται για την παραγωγή των FAEE, συγκριτικά με την παραγωγή FAME. (http://eothetis.blogspot.gr/2011/01/blog-post_7332.html), (Oxy-Fuel, 2006)



Εικόνα 3.21: (α) Κόστος για τους FAME και FAEE. Ένα σενάριο στο οποίο η πρώτη ύλη ελαίου παραμένει ίδια συγκρίνοντας την παραγωγή των FAEE και των FAME, (β) ένα σενάριο στο οποίο η πρώτη ύλη έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε φοινικέλαιο (25% αντί για 15%)

Οι τιμές της μεθανόλης έχουν αυξητική τάση. Αυτό σημαίνει ότι αν οι τιμές της μεθανόλης εξακολουθήσουν να αυξάνονται ταχύτερα από τις τιμές της αιθανόλης κατά τα επόμενα χρόνια, η παραγωγή των FAEE μπορεί να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση για τους FAME από οικονομική άποψη. Σε χώρες με χαμηλότερες τιμές καυσίμου αιθανόλης, όπως η Βραζιλία, οι FAEE μπορούν να είναι πιο οικονομικοί σε σχέση με τους FAME. Τέλος, οι FAEE έχουν την δυνατότητα να αλλάξουν την ποιότητα της τροφοδοσίας (π.χ. μεγαλύτερο ποσοστό φοινικέλαιου) μέσω φθηνότερων ελαίων μιας και έχουν βελτιωμένες ιδιότητες ψυχρής ροής σε σύγκριση με των FAME. Η αύξηση στο κλάσμα του φοινικέλαιου από 15% σε 25% καθιστά τους FAEE οικονομικότερους από τους FAME. Ωστόσο η βελτίωση στις ιδιότητες ψυχρής ροής φαίνεται να είναι περιορισμένη (Hamelinck C. S. S., 2007).

Συνοψίζοντας, η αντικατάσταση της μεθανόλης με την EtOH έχει θετική επίδραση στην ενεργειακή απόδοση και στις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (GHG) του παραγόμενου βιοντήζελ. Η ενεργειακή απόδοση των FAEE από φοινικέλαιο με EtOH από ζαχαροκάλαμο έδωσε 44% μεγαλύτερη βελτίωση των FAEE συγκριτικά με τους FAME. Έχοντας ως τροφοδοσία κραμβέλαιο καταγράφηκε μόλις 23% βελτίωση των FAEE. Επιπρόσθετα, η αιθανόλη από ζαχαροκάλαμο και έχοντας έλαιο το φοινικέλαιο σημειώθηκε 21% μεγαλύτερη μείωση του κόστους. Επομένως, θα ήταν ωφέλιμη η χρήση έστω μικρού ποσοστού φοινικέλαιου στην τροφοδοσία για την παραγωγή FAEE, μειώνοντας συγχρόνως το κόστος της τροφοδοσίας και ακολούθως της διεργασίας. (Hamelinck C.S.S., 2007)

3.7 Προδιαγραφές Βιοντήζελ- Προσδιορισμός Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων

3.7.1 Πρότυπα

Το EN 14214 είναι το ευρωπαϊκό πρότυπο που περιγράφει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους δοκιμών για τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). (Πίνακας 3.5)

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο δίνει όλες τις φυσικοχημικές ιδιότητες τις αντίστοιχες ευρωπαϊκές απαιτήσεις και τις μεθόδους δοκιμής για τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο μεταφορών.

Το αντίστοιχο Αμερικάνικο Πρότυπο είναι το ASTM D5671. (Πίνακας 3.6) Τα πρότυπα ASTM και EN προτείνουν δύο πολύ παρόμοιες μεθόδους. Τα μίγματα χαρακτηρίζονται ως "B". ακολουθούμενα από έναν αριθμό που υποδηλώνει το ποσοστό βιοντήζελ. Για παράδειγμα: B100 είναι καθαρό βιοντήζελ, B99 είναι 99% βιοντήζελ, 1% ντήζελ, B20 είναι 20% βιοντήζελ και 80% ντήζελ. κοκ.

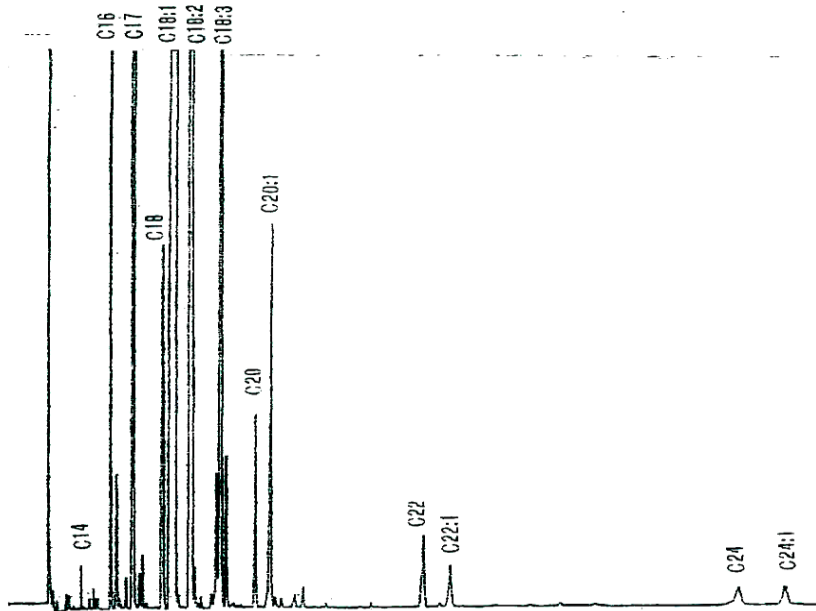
3.7.1.1 Περιεκτικότητα σε Εστέρες

Η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων προσδιορίζεται με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14103:2011, ενώ δεν περιλαμβάνεται στο αμερικανικό πρότυπο. Επιτρέπει τον προσδιορισμό των μεθυλεστέρων που προορίζονται για χρήση ως καθαρό βιοκαύσιμο ή ως συστατικό ανάμιξης με ντήζελ θέρμανσης και κίνησης, καθώς και το περιεχόμενο σε μεθυλεστέρα λινολενικού οξέος. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για FAME που περιέχουν μεθυλεστέρες μεταξύ C6 και C24.

Η περιεκτικότητα σε εστέρες δεν αποτελεί φυσικοχημική ιδιότητα του βιοντήζελ αλλά επηρεάζει σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες όπως την πυκνότητα και το ιξώδες. Είναι σημαντική παράμετρος και δείκτης της απόδοσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης και της καθαρότητας του παραγόμενου βιοντήζελ. Εκτός από την πυκνότητα και το ιξώδες, η περιεκτικότητα σε εστέρες επηρεάζει και τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Συγκεκριμένα, οι μεθυλεστέρες (FAME) και οι αιθυλεστέρες (FAEE) (Hoekman S. K., 2012), ενισχύουν τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για τους εγχυτήρες και τις αντλίες καυσίμου. Περίπου 1% σε βιοντήζελ μπορεί να αποδώσει κατά 30% μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα. Έτσι, η χρήση βιοντήζελ έναντι του ντήζελ,

μπορεί να επεκτείνει τον χρόνο ζωής του κινητήρα (Demirbas A., 2007). (Dmytryshyn S.L., 2004).

Επιπλέον με την αύξηση του ποσοστού βιοντήζελ (και επομένως των μεθυλεστέρων εξ' ορισμού), μειώνεται και η ενεργειακή απόδοση του κινητήρα λόγω της μικρότερης ενεργειακής πυκνότητας του βιοντήζελ σε σύγκριση με το πετρέλαιο, λόγω της ύπαρξης ατόμων (~10%) οξυγόνου (Borges M. E., 2011).



Εικόνα 3.22: Χρωματογράφημα ενός μίγματος μεθυλεστέρων κραμβελαίου

Πίνακας 3.5: Ευρωπαϊκές προδιαγραφές για το βιοντήζελ, EN 14214:2012

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		min.	max.	
Μεθυλεστέρες	% m/m	96.5	-	EN 14103
Πυκνότητα (15 °C)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες (40 °C)	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Θείο	mg/kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Εξανθράκωμα (σε υπόλειμμα 10 %)	% m/m	-	0.30	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51.0	-	EN ISO 5165
Θειική Τέφρα	% m/m	-	0.02	ISO 3987
Νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Ολικά Στερεά	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση Χαλκού (3 hr, 50 °C)	Κατάταξη		κλάση 1	EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα, 110 °C	hr	8.0	-	EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mgKOH/g	-	0.50	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g I/100 g	-	120	EN 14111
Μεθυλεστέρες Λινολενικού Οξέος	% m/m	-	12.0	EN 14103
Πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες (≥ 4 διπλοί δεσμοί)	% m/m	-	1	prEN 15779
Μεθανόλη	% m/m	-	0.20	EN 14110
Μονογλυκερίδια	% m/m	-	0.70	EN 14105
Διγλυκερίδια	% m/m	-	0.20	EN 14105
Τριγλυκερίδια	% m/m	-	0.20	EN 14105
Ελεύθερη Γλυκερόλη	% m/m	-	0.02	EN 14105 EN 14106
Ολική Γλυκερόλη	% m/m	-	0.25	EN 14105 EN 14108
Μέταλλα Ομάδας I (Na+K)	mg/kg	-	5.0	EN 14109 EN 14538
Μέταλλα Ομάδας II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5.0	EN 14538
Φωσφόρος	mg/kg	-	4.0	EN 14107

Πίνακας 3.6: Αμερικανικές προδιαγραφές για το βιοντήζελ B100 (ASTM D5671)

Ιδιότητα	Μονάδες	Μέθοδος	Grade S15	Grade S500
Ασβέστιο και Μαγνήσιο	mg/kg	EN 14538	5 max	5 max
Σημείο ανάφλεξης	°C	D 93	93 min	93 min
Έλεγχος Αλκοόλης				
1. Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% V/V	EN 14110	0.2 max	0.2 max
2. Σημείο Ανάφλεξης	°C	D 93	130 min	130 min
Νερό και ιζήματα	% V/V	D 2709	0.050 max	0.050 max
Κινηματικό ιξώδες, 40 °C	mm ² /s	D 445	1.9-6.0	1.9-6.0
Θευκή Τέφρα	% m/m	D 874	0.020 max	0.020 max
			0.0015	
Θείο	mg/kg	D 5453	max	0.05 max
Διάβρωση Ελάσματος Χαλκού		D 130	No. 3 max	No. 3 max
Αριθμός Κετανίου		D 613	47 min	47 min
Σημείο θόλωσης	°C	D 2500	Report	Report
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% m/m	D 4530	0.050 max	0.050 max
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	D 664	0.50 max	0.50 max
Ελεύθερη Γλυκερίνη	% m/m	D 6584	0.020	0.020
Ολική Γλυκερίνη	% m/m	D 6584	0.240	0.240
Περιεκτικότητα σε Φωσφόρο	% m/m	D 4951	0.001 max	0.001 max
Θερμοκρασία απόσταξης (90 %απόσταγμα)	°C	D 1160	360 max	360 max
Νάτριο και Κάλιο	mg/kg	EN 14538	5 max	5 max
Οξειδωτική Σταθερότητα	hr	EN 14112	3 min	3 min

Η μέθοδος EN 14103 είναι κατάλληλη για FAMES που περιέχουν λιπαρά οξέα μεταξύ των C6 (μυριστικός) και C24 (λιγνοκηρικός). Ζυγίζονται 250 mg του δείγματος σε φιαλίδια των 10 ml και προστίθενται 5 ml δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα (C17) που αποτελεί το εσωτερικό πρότυπο της διεργασίας. Το δείγμα είναι πλέον έτοιμο προς μέτρηση. Απαιτούνται 0.1 ml για κάθε μέτρηση. Τέλος, λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων μέσω του υπολογιστή. (π.χ Εικόνα 3.22)

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε εστέρες που εκφράζεται ως ποσοστό σε κλάσμα μάζας, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 3.5:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (\text{Εξίσωση 3.5})$$

Σ_A είναι το συνολικό εμβαδόν κορυφής από τον μεθυλεστέρα σε C6 έως C24:1.

A_{EI} είναι το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα.

C_{EI} είναι η συγκέντρωση (mg/ml) του διαλύματος δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα που χρησιμοποιείται.

V_{EI} είναι ο όγκος (ml) του διαλύματος δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα που χρησιμοποιείται.

m είναι η μάζα mg του δείγματος.

Προσδιορισμός του περιεχομένου λινολενικού μεθυλεστέρα. που εκφράζεται ως ποσοστό σε κλάσμα μάζας, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την Εξίσωση:

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} \times 100\% \quad (\text{Εξίσωση 3.6})$$

A_L είναι το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο λινολενικό μεθυλεστέρα.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε εστέρες πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο EN 14103, σε αέριο χρωματογράφο DANI GC AT-WAX (Heliflex Capillary, Alltech), με στήλη (μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm και πάχους 0,25 μ m). Η θερμοκρασία έγχυσης δείγματος ήταν 250 °C, ενώ η θερμοκρασία ανίχνευσης ιόντων (Flame Ionization Detector- FID) ήταν στους 255 °C. Το φέρον αέριο στη χρωματογραφική ανάλυση ήταν He με ρυθμό ροής 2 ml/min. Η έγχυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε σε Split mode, χρησιμοποιώντας ρυθμός 50 ml/min, με ποσότητα δείγματος 1 μ l.

3.7.1.2 Πυκνότητα

Η πυκνότητα ορίζεται ως η μάζα βιοντήζελ ανά μονάδα όγκου, στους 15 °C, σε ατμοσφαιρική πίεση. Γενικά, το βιοντήζελ είναι εστέρες που παρουσιάζουν σημαντικά μικρότερη πυκνότητα από τα φυτικά έλαια. (Πίνακας 3.7)

Για τους διάφορους αλκυλεστέρες οι οποίοι έχουν την ίδια προέλευση, η πυκνότητα μειώνεται με φθίνουσα σειρά: μεθυλ-ισοπροπυλ > αιθυλ > 1-βουτυλ- εστέρες.

Πίνακας 3.7: Πυκνότητα των φυτικών ελαίων και των εστέρων τους στους 25 °C

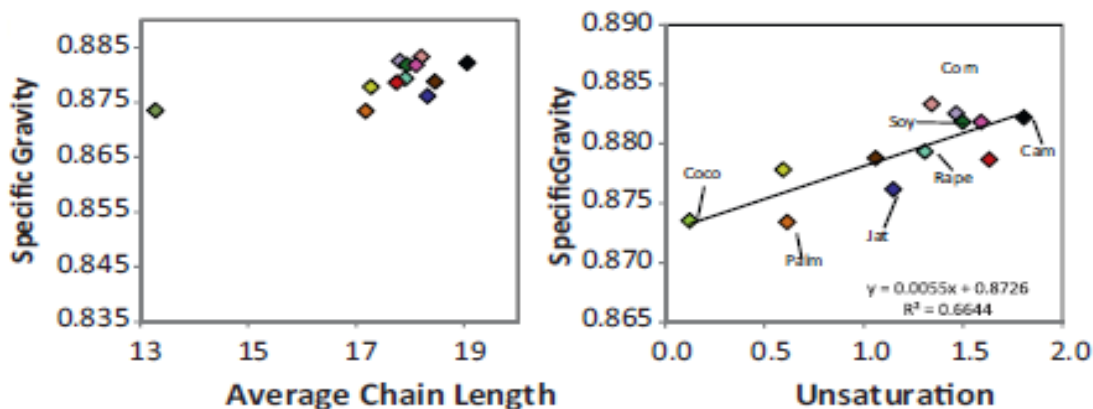
Τύπος Ελαίου	Πυκνότητα σε 25 °C (kg/m ³)				
	Έλαιο	Μεθυλ-	Αιθυλ-	2-Προπυλ-	Βουτυλ-
Λιναρόσπορος	925	887	884	888	877
Canola	912	875	869	874	861
Ηλιέλαιο	914	882	876	-	-
Ελαιοκράμβη	908	877	873	-	-

Δεδομένου ότι η πυκνότητα του ντήζελ είναι περίπου 830 kg/m³, παρατηρείται ότι το βιοντήζελ φυτικής προέλευσης έχει μεγαλύτερη πυκνότητα (~880 kg/m³). Έχοντας σταθερό όγκο στη δεξαμενή του αυτοκινήτου και λαμβάνοντας υπόψη την αυξημένη πυκνότητα σχετικά με την πυκνότητα του ντήζελ, η ποσότητα του βιοντήζελ που καίγεται είναι μεγαλύτερη. Από την άλλη πλευρά, το βιοντήζελ έχει μικρότερη θερμογόνο δύναμη (~10%) σε σύγκριση με το ντήζελ. (Hoekman S. K.. 2012). (Atadashi I.M.. 2010).

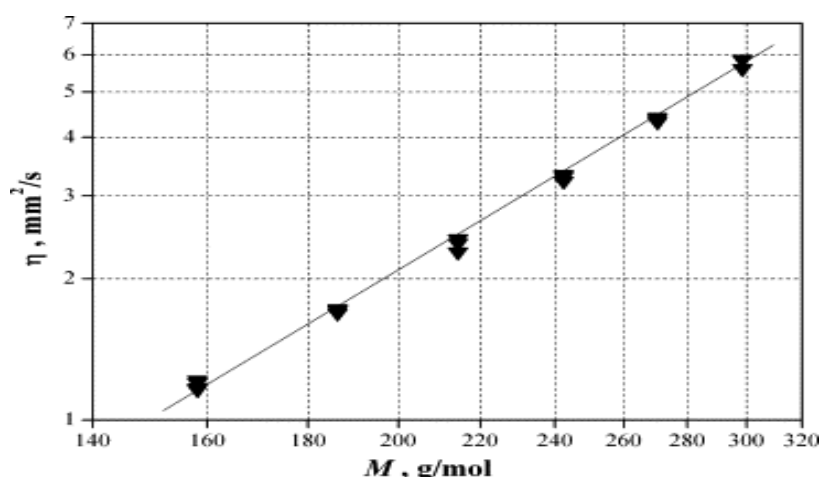
Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.24 το ειδικό βάρος των εστέρων λιπαρών οξέων από τους οποίους αποτελείται το βιοντήζελ, επηρεάζεται αισθητά από το μήκος της αλυσίδας τους και το βαθμό ακορεστότητας. (Hoekman S. K.. 2012). (Εικόνα 3.23)

3.7.1.3 Ιξώδες

Το κινηματικό ιξώδες αυξάνει με το μήκος της αλυσίδας είτε του λιπαρού οξέος ή της χαρακτηριστική ομάδα της αλκοόλης. σε ένα λιπαρό εστέρα ή σε έναν αλειφατικό υδρογονάνθρακα. Στην Εικόνα 3.24 φαίνεται ότι η αύξηση του μοριακού βάρους των ενώσεων από τις οποίες αποτελείται το βιοντήζελ, συνεπάγεται αύξηση της τιμής του ιξώδους, για συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέθοδος δοκιμής για τον προσδιορισμό του ιξώδους είναι η EN ISO 3104 σύμφωνα με το EN 14214:2012. Το κινηματικό ιξώδες των ακόρεστων λιπαρών ενώσεων εξαρτάται από τη θέση και τον αριθμό των διπλών δεσμών, με τη θέση του δεσμού να επηρεάζει λιγότερο το ιξώδες σε σύγκριση με τον αριθμό των διπλών δεσμών. Συγκεκριμένα, οι διπλοί δεσμοί μειώνουν το κινηματικό ιξώδες.



Εικόνα 3.23: Ειδικό βάρος συναρτήσει του μέσου μήκους της αλυσίδας και της ακορεστότητας των εστέρων (Hoekman S.K.. 2012)



Εικόνα 3.24: Κινηματικό ιξώδες στους $40\text{ }^\circ\text{C}$ ως συνάρτηση του μοριακού βάρους (M) για μεθυλεστέρες σε λογαριθμικό διάγραμμα (Ramírez-Verduzco L. F.. 2012)

Επιπλέον οι διακλαδώσεις που μπορεί να έχουν οι αλκοόλες από τις οποίες προκύπτουν οι εστέρες του βιοντήζελ, δεν επηρεάζουν σημαντικά το ιξώδες, συγκρινόμενες με αυτές που αποτελούνται από ευθείες αλυσίδες. Ελεύθερα λιπαρά οξέα με ύδροξυ - ομάδες παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερο ιξώδες (Knothe G., 2005). (Εικόνα 3.28)

Υψηλό ιξώδες οδηγεί σε φτωχότερη ατομοποίηση του καυσίμου γεγονός που επηρεάζει τη σωστή λειτουργία των εγχυτήρων (injectors) καυσίμου. Μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερο μέγεθος σταγονιδίων, φτωχότερη ατομοποίηση, μικρότερη γωνία ψεκασμού και μεγαλύτερη διείσδυση μέσα στον κύλινδρο. Αυτό οδηγεί σε φτωχότερη καύση, υψηλότερες εκπομπές και αυξημένη αραίωση του καυσίμου. Επιπλέον, υψηλότερη τιμή ιξώδους οδηγεί σε αύξηση του χρόνου για ψεκασμό του καυσίμου, μειωμένο όγκο καυσίμου που ψεκάζεται και αύξηση της μεταβλητότητας του καυσίμου. Οι μεθυλεστέρες έχουν κινηματικό ιξώδες: 3-5 mm^2/s , ~10 φορές λιγότερο από το φυτικό έλαιο που χρησιμοποιήθηκε. Μικρότερες τιμές ιξώδους αναστέλλουν την εκνέφωση του καυσίμου στο θάλαμο ανάφλεξης. (Πίνακας 3.8)

Η μέτρηση της πυκνότητας, του δυναμικού και του κινηματικού ιξώδους έγινε με χρήση αυτόματου ιξωδομέτρου Stabinger Viscometer SVM 3000. της εταιρείας ANTON PAAR (Εικόνα 3.30). Το σύστημα SVM 3000 διαθέτει δύο ξεχωριστές κυψελίδες ενσωματωμένες στην ίδια μονάδα για ταυτόχρονη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους και της πυκνότητας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ $-20\text{ }^\circ\text{C}$ – $100\text{ }^\circ\text{C}$. Από τις δύο αυτές μετρήσεις υπολογίζει αυτόματα το κινηματικό ιξώδες από την παρακάτω εξίσωση:

$$\rho = \eta / \nu \quad (\text{Εξίσωση 3.7})$$

όπου: ν – το κινηματικό ιξώδες
 η – το δυναμικό ιξώδες
 ρ – η πυκνότητα του υγρού

Πίνακας 3.8: Κινηματικό ιξώδες (40°C mm² / s) των κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών ενώσεων (Knothe G., 2005)

Οξέα/ αλκοόλη/ εστέρες	Κινηματικό Ιξώδες των Κορεσμένων και Ακόρεστων Λιπαρών Ενώσεων (40°C)								
	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:1- 12-OH
TAG	-	-	-	-	-	32.94	24.91	17.29	-
Οξέα	5.63	-	-	-	-	19.91	13.46	-	-
Αλκοόλη	8.24	-	-	-	-	17.53	11.94	-	142.21
Μεθυλ-	1.72	2.43	3.30	4.38	5.85	4.51	3.65	3.14	15.44
Αιθυλ	1.87	2.63	3.52	4.57	5.92	4.78	4.25	3.42	-
Πρόπυλ	2.30	3.04	4.05	5.30	6.78	5.44	4.39	-	-
Ισο-πρόπυλ	-	-	3.91	5.20	-	-	-	-	-
Βουτυλ	2.60	3.39	4.47	6.49	7.59	5.69	4.80	-	-
Ισο-βουτυλ	-	3.48	4.65	6.02	-	-	-	-	-



Εικόνα 3.25: Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000

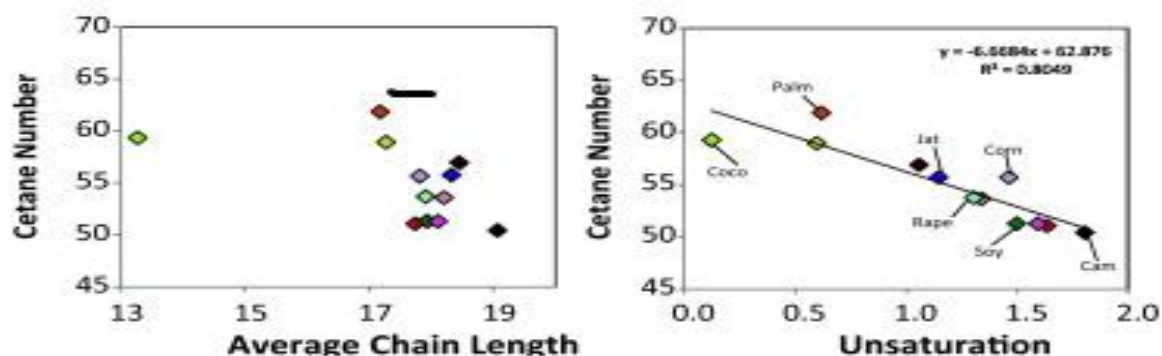
Το κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται μέσω της πυκνότητας που λαμβάνεται για ένα δείγμα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα υγρά που μετρώνται πρέπει να έχουν νευτόνια συμπεριφορά.

Το δείγμα εισέρχεται στα κελιά μέτρησης της συσκευής τα οποία έχουν γνωστή και σταθερή θερμοκρασία. Τα κελιά μέτρησης αποτελούνται από ένα ζεύγος περιστρεφόμενων ομόκεντρων κυλίνδρων και ένα ταλαντευόμενο σωλήνα σχήματος U. Το δυναμικό ιξώδες προσδιορίζεται από τη μεταβολή της περιστροφικής ταχύτητας του εσωτερικού κυλίνδρου υπό την επίδραση της διατμητικής τάσης του δείγματος που τον περιβάλλει. Η πυκνότητα προσδιορίζεται από την συχνότητα ταλάντωσης του σωλήνα σχήματος U και τελικά η συσκευή υποδεικνύει το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα του δείγματος στη

συγκεκριμένη θερμοκρασία μέτρησης η οποία θεωρείται σταθερή με σχετικό σφάλμα ± 0.005 °C.

3.7.1.4 Αριθμός Κετανίου

Η διακλάδωση και το μήκος της αλυσίδας επιδρούν στον αριθμό κετανίου. Ο αριθμός κετανίου αυξάνεται όταν αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και όσο ελαττώνονται οι αλκυλο- υποκαταστάτες. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που απαντώνται σε σημαντικό βαθμό στο συμβατικό ντίζελ έχουν χαμηλό αριθμό κετανίου αλλά αυτός αυξάνεται με την υποκατάσταση της κ-αλκυλο- πλευράς της ανθρακικής αλυσίδας. Η μέθοδος δοκιμής για τον αριθμό κετανίου είναι η EN ISO 5165.



Εικόνα 3.26: Αριθμός κετανίου συναρτήσει του μέσου μήκους της αλυσίδας και της ακορεστότητας των εστέρων (Hoekman S. K., 2012)

3.7.1.5 Σημείο Ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή φλόγας όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Το πετρελαϊκό ντίζελ παρουσιάζει σημεία ανάφλεξης που κυμαίνονται μεταξύ 55–66 °C ενώ η αντίστοιχη τιμή για τη βενζίνη είναι περίπου -40 °C. Το βιοντίζελ έχει υψηλό σημείο ανάφλεξης του (>150 °C) με αποτέλεσμα να παρουσιάζει ευκολότερη αποθήκευση και μεγαλύτερη ασφάλεια σε σύγκριση με τα υπόλοιπα καύσιμα. Τα χαμηλά σημεία ανάφλεξης που παρατηρούνται καμιά φορά σε διάφορα είδη βιοντίζελ, πιθανόν οφείλονται σε υπολείμματα μεθανόλης, αφού 1% μεθανόλης στο βιοντίζελ μπορεί να μειώσει το σημείο ανάφλεξης του από 170 °C έως < 40°C (Gerpen J. V., 2005). Η μέθοδος δοκιμής για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης είναι: EN ISO 2719 όπως ορίζεται στο EN 14214:2012. Το κατώτερο σημείο ανάφλεξης έχει οριοθετηθεί στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214 στους 101 °C, περιορίζοντας την ποσότητα εναπομένουσας αλκοόλης σε πολύ χαμηλό επίπεδο (<0.2% m/m). Η αντίστοιχη τιμή σύμφωνα με το ASTM D6751 είναι χαμηλότερη 93 °C. (Πίνακας 3.4)

Μελετήθηκαν 12 διαφορετικά είδη βιοντίζελ. Οι FAME που προέρχονται από φοινικέλαιο είχαν το χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης, όπως ήταν αναμενόμενο, αφού η σύνθεσή τους περιλαμβάνει περισσότερα συστατικά ($\leq C12$) σε σχέση με τα υπόλοιπα 11 είδη βιοντίζελ. (Hoekman et. al., 2012)

Πίνακας 3.8.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοντήζελ διαφόρων προελεύσεων (Atadashi I.M.. 2010)

Οξέα/ αλκοόλη/ εστέρες	Κινηματικό Ιξώδες των Κορεσμένων και Ακόρεστων Λιπαρών Ενώσεων (40 °C)						
	Μεθυλεστέρες Φυτικών Ελαίων	Κινηματικό Ιξώδες (40°)	Αριθμός Κετανίου	Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/L)	Σημείο Θόλωσης (°C)	Σημείο Ανάφλεξης (40 °C)	Πυκνότητα
Φιστικέλαιο	4.9 (37.8 °C)	54	33.6	5	176	883	-
Σογιέλαιο	4.5 (37.8 °C)	45	33.5	1	178	885	-
Σογιέλαιο	4.0 (37.8 °C)	45.7-56	32.7	-	-	880 (15 °C)	-
Babassu	3.6 (37.8 °C)	63	31.8	4	127	879	-
Φοινικέλαιο	5.7 (37.8 °C)	62	33.5	13	164	880	-
Φοινικέλαιο	4.3- 4.5 (40 °C)	64.3-70	32.4	-	-	872-877 (15 °C)	-
Ηλιέλαιο	4.6 (37.8 °C)	49	33.5	1	183	860	-
Μαγειρικό Λίπος	-	-	-	12	96	-	-
Κραμβέλαιο	4.2 (40 °C)	32.8	32.8	-	-	882 (15 °C)	-
Χρησιμοποιημένο Κραμβέλαιο	9.48 (30°C)	36.7	36.7	-	192	895 (15 °C)	0.002
Χρησιμοποιημένο Καλαμποκέλαιο	6.23 (30 °C)	42.3	42.3	-	166	884	0.0013

3.7.1.6 Περιεκτικότητα σε Θείο

Η περιεκτικότητα σε θείο επηρεάζει όχι μόνο τις εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες αλλά επίσης και την απόδοση του καταλυτικού συστήματος που χρησιμοποιείται για να μειώσει τις εκπομπές NO_x. Αυτός είναι ο κυριότερος λόγος για την μείωση του θείου, σύμφωνα με την τελευταία έκδοση του προτύπου EN 590 και το όριο εκπομπών Euro5 για τους ντίζελ. Όλα τα συμβατικά καύσιμα έχουν περιεκτικότητα σε θείο στο όριο των 10 mg/kg. Κατά το αμερικανικό πρότυπο η S15 προδιαγραφή απαιτεί περιεκτικότητα σε θείο κάτω του 0.0015% (m/m) ή 15 mg/kg (ppmw). Η μέθοδος δοκιμής για τον προσδιορισμό του θείου είναι η EN ISO 20884 σύμφωνα με το EN ISO 14214:2012.

Το θείο είναι ισχυρό δηλητήριο του καταλύτη και περιορίζει τις διαθέσιμες επιλογές για τον έλεγχο των εκπομπών και το μέλλον των αντίστοιχων κινητήρων. Το βιοντίζελ που προκύπτει από την επεξεργασία φυτικών ελαίων π.χ. σογιέλαιου περιέχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Ωστόσο το βιοντίζελ από ζωικά λίπη συνήθως έχει περιεκτικότητα θείου σε επίπεδα που υπερβαίνουν τα θεσπισμένα όρια.

Η ομάδα του A. Demirbas εξέτασε καθαρό βιοντίζελ αλλά και μίγματα με πετρέλαιο σε κινητήρες. Η προσθήκη σε χαμηλά επίπεδα του βιοντίζελ στο ντίζελ έδειξε ότι καθώς το βιοντίζελ δεν περιέχει θείο (μόνο ίχνη), οι εκπομπές SO₂, υδρογονανθράκων (HC) και σωματιδίων (PM) ήταν μειωμένες, συγκριτικά με τους αντίστοιχους συμβατικούς ντίζελ. (Demirbas A., 2008) Η μηδενική συγκέντρωση θείου στο βιοντίζελ μειώνει τις εκπομπές SO₂. (Moser BR. 2010).

Η ομάδα του S.K. Hoekman et al. (2012) ανέλυσαν 12 από τα κυριότερα είδη βιοντίζελ που προέρχονται από φυτικά έλαια και στα οποία βρέθηκαν μηδαμινές ποσότητες θείου χωρίς να παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Οι περιεκτικότητες σε θείο των 12 δειγμάτων βιοντίζελ βρέθηκαν πολύ πιο κάτω από τα αντίστοιχα όρια κατά ASTM D6751 (15 mg/kg) και EN 14214:2012 (10 mg/kg).

3.7.1.7 Οξύτητα

Είναι μία ένδειξη της παρουσίας ελεύθερων λιπαρών οξέων στη σύσταση του βιοντίζελ που σχηματίστηκαν κατά τη χημική αποδόμηση του ελαίου (π.χ. υδρόλυση). Η τιμή της συγκεκριμένης ιδιότητας εκτός των άλλων παραμέτρων, καθορίζει την τεχνολογία παραγωγής του βιοντίζελ. Η μέθοδος δοκιμής που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της οξύτητας είναι η EN 14104 σύμφωνα με το EN 14214:2012. Οι τιμές οξύτητας των φυτικών ελαίων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του θα πρέπει να βρίσκονται εντός επιθυμητών ορίων (Οξύτητα < 0.5% m/m) και συνεπώς να επιτρέπουν την άμεση μετεστεροποίησή τους προς παραγωγή βιοντίζελ χωρίς να μεσολαβήσει περαιτέρω εξευγενισμός τους. Υψηλή οξύτητα καυσίμου συνδέεται με διάβρωση και εναποθέσεις στον κινητήρα.

Τα λιπαρά οξέα αντιδρούν με τον καταλύτη και σχηματίζουν σάπωνες και νερό, τα οποία στη συνέχεια προκαλούν το σχηματισμό γαλακτωμάτων. Η παρουσία γαλακτωμάτων δημιουργεί προβλήματα στον εξευγενισμό του βιοντίζελ. Η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων καταναλώνει τον καταλύτη, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται η μετατροπή των τριγλυκεριδίων στο διαθέσιμο χρόνο αντίδρασης.

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος γνωστής συγκέντρωσης (διάλυμα τιτλοδότησης) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος του άλλου αντιδρώντος (Εικόνα 3.28).



Εικόνα 3.27: Διάταξη τιτλοδότησης

Το διάλυμα αναδεύεται και τιτλοδοτείται με αραιό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (0.1N) μέχρι πλήρους εξουδετέρωσης. Ο αριθμός οξύτητας δίνεται από την σχέση:

$$A.O. = V * C * 56.1 / m \quad (\text{Εξίσωση 3.8})$$

Όπου:

V – Όγκος διαλύματος KOH σε ml. που απαιτείται για την εξουδετέρωση του εξεταζόμενου δείγματος.

C- κανονικότητα διαλύματος KOH (στην συγκεκριμένη περίπτωση 0.1)

m – Βάρος δείγματος σε g

3.7.1.8 Ανθρακούχο Υπόλειμμα

Με τον όρο ανθρακούχο υπόλειμμα ή εξανθράκωμα εννοείται το υπόλειμμα που παραμένει από ένα δείγμα όταν αυτό υπόκειται σε θερμική αποσύνθεση. Το υπόλειμμα αυτό αντιπροσωπεύει μια ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο, τα οποία κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται, πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης.

Υπολογίζεται το ποσοστό της μάζας του υπολείμματος άνθρακα στο αρχικό δείγμα, είτε στο υπόλειμμα απόσταξης 10% (V/V). με προσέγγιση 0.01% (m/m). χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 3.9.

$$\text{Carbon residue \% (m/m)} = (m_3 - m_1) / (m_2 - m_1) * 100 \quad (\text{Εξίσωση 3.9})$$

Όπου m_1 είναι η μάζα του άδειου φιαλιδίου σε γραμμάρια.

m_2 είναι η μάζα του φιαλιδίου και η μάζα του δείγματος σε γραμμάρια.

m_3 είναι η μάζα του φιαλιδίου και του υπολείμματος σε γραμμάρια.

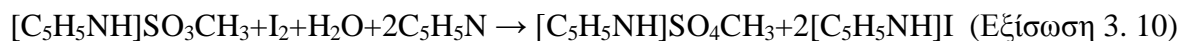
3.7.1.9 Περιεκτικότητα σε Νερό

Η παρουσία νερού στο δείγμα μπορεί προωθήσει την ανάπτυξη μικροβίων, να οδηγήσει σε διάβρωση της δεξαμενής, να συμμετάσχει στο σχηματισμό γαλακτωμάτων, καθώς και σε υδρόλυση ή υδρολυτική οξείδωση. Το σχηματιζόμενο ίζημα μπορεί να μειώσει τη ροή του καυσίμου από τη δεξαμενή προς το θάλαμο καύσης. Το πρότυπο EN14214 ορίζει ως ανώτατο όριο του περιεχόμενου νερού στο βιοντήζελ 500 mg/kg και 0.05% V/V σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 6751.

Μέρος του νερού που περιέχεται στο βιοντήζελ (και γενικά στα καύσιμα) είναι υπόλειμμα από την επεξεργασία του, ενώ το υπόλοιπο μπορεί να αποκτήθηκε κατά την αποθήκευση του καυσίμου. λόγω του φαινομένου της συμπύκνωσης που λαμβάνει χώρα μέσα στις δεξαμενές. (Jo-Han Ng. 2012).

Η μέτρηση της περιεκτικότητας σε νερό γίνεται με τη μέθοδο EN ISO 12937 με κουλομετρική τιτλοδότηση. Η μέγιστη τιμή ορίζεται στο EN 14214:2012 στα 500 mg/Kg.

Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή 831 Titrino της Metrohm. Η συσκευή λειτουργεί με βάση την αντίδραση Karl Fischer μετράει ποσότητα νερού της τάξεως του mg/l. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης ένα mole ιωδίου αντιδρά με ένα mole νερού. Η χημική εξίσωση (Εξίσωση 3.10) με μεθανόλη και πυριδίνη. είναι:



Τελικά η συσκευή υπολογίζει το κλάσμα μάζας του νερού (W) σαν ποσοστό % με βάση τη σχέση:

$$W = m_2 / (m_1 * 10^4) \quad (\text{Εξίσωση 3.11})$$

m_1 : μάζα του δείγματος που εισήχθηκε σε g.

m_2 : μάζα νερού που υπολογίζεται από την τιτλοδότηση σε μg.



Εικόνα 3.28: Κουλομετρική συσκευή 831 Titrino της Metrohm

3.7.1.10 Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (cold filter plugging point, CFPP) είναι η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο παύει να είναι λειτουργικό λόγω του διαχωρισμού συστατικών τα οποία παγώνουν. Η μέτρηση του CFPP πραγματοποιήθηκε με την πρότυπη μέθοδο EN116 χρησιμοποιώντας τη συσκευή ISL FPP 5Gs. Η μέθοδος επιτρέπει την χρήση χειροκίνητης αλλά και αυτοματοποιημένης συσκευής.



Εικόνα 3.29: Αυτοματοποιημένη συσκευή μέτρησης CFPP

Φιλτράρονται περίπου 50 ml του δείγματος σε θερμοκρασία εργαστηρίου ($T_{εργ} > 15$ °C). Τα δείγμα τοποθετείται στο δοκιμαστικό σωλήνα της συσκευής και ασφαλίζεται με το ειδικό καπάκι, πάνω στο οποίο βρίσκεται το σιφώνιο της συσκευής. Το θερμόμετρο

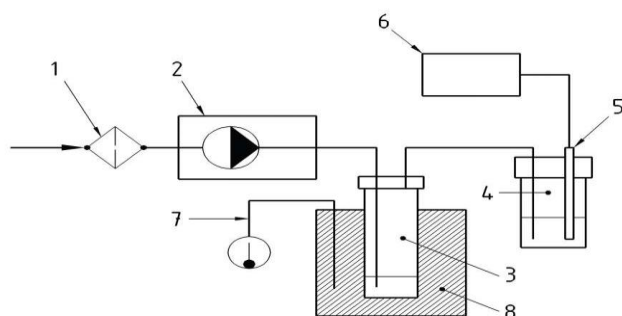
τοποθετείται προσεκτικά στο τέλος. Ρυθμίζεται η συσκευή και γίνεται η ρόφηση και η εκρόφηση του δείγματος ώστε να διέρχεται διάμεσου του μεταλλικού φίλτρου σε χρόνο μικρότερο των 60 sec. Καταγράφεται η θερμοκρασία CFPP.

3.7.1.11 Οξειδωτική Σταθερότητα

Το βιοντήζελ σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντήζελ είναι πολύ πιο ευπαθές ως προς την οξειδωτική του σταθερότητα. Λόγω της δομής του μπορεί εύκολα να υποστεί μία διαδικασία οξειδωτικής υποβάθμισης, ιδιαίτερα αν βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που μπορεί να αυξήσουν αυτή την ευαισθησία όπως η παρουσία μετάλλων, νερού ή άλλων ακαθαρσιών και η ηλιακή ακτινοβολία. (Knothe, 2007) Σημαντικός παράγοντας είναι η παρουσία ακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων στους εστέρες του βιοντίζελ. Μεγάλη δραστικότητα παρουσιάζουν οι αλλυλικές θέσεις δίπλα και μεταξύ των διπλών δεσμών. (Refaat, 2009) Η οξειδωτική υποβάθμιση είναι μία συνεχής και αναπόφευκτη διαδικασία που ξεκινάει από την στιγμή της παραγωγής του βιοντήζελ και συνεχίζεται κατά την αποθήκευση, μεταφορά και χρήση του στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η αλλοίωση της χημικής δομής του καυσίμου με άμεση αρνητική επίδραση στις τιμές πολλών χαρακτηριστικών παραμέτρων, όπως το ιζώδες, ο αριθμός οξύτητας, η πυκνότητα, το θερμικό περιεχόμενο και η περιεκτικότητα σε εστέρες. (Knothe, 2007)

Πρακτικά αυτές οι αλλαγές συνεπάγονται προβλήματα που εντοπίζονται στην λειτουργία των μηχανών που χρησιμοποιούν το βιοντήζελ και μπορεί να είναι είτε η κακή απόδοση, είτε η άμεση φθορά των εξαρτημάτων, είτε η μεταβολή της σύστασης των καυσαερίων. Για την αποφυγή των παραπάνω αρνητικών επιπτώσεων η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα από τα χαρακτηριστικά που ελέγχονται κατά την παρασκευή του βιοντίζελ. Σύμφωνα με το πρότυπο EN14214:2012 ορίζεται η μέθοδος δοκιμής Rancimat (EN 14112) ως τρόπος ελέγχου της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντίζελ με ελάχιστη περίοδο επαγωγής τις 8 ώρες.

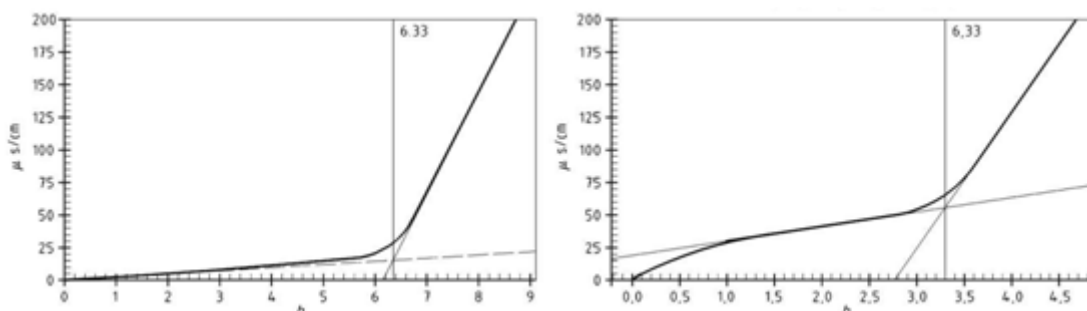
Προκειμένου να επιτευχθεί το παραπάνω όριο ο πιο συνηθισμένος τρόπος είναι με την προσθήκη διάφορων αντιοξειδωτικών ουσιών, οι οποίες επιμηκύνουν την περίοδο επαγωγής, χωρίς όμως να καταφέρνουν να εμποδίσουν την τελική οξείδωση του βιοκαυσίμου. Άλλοι τρόποι θα μπορούσαν να είναι η παρασκευή βιοντίζελ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



- | | |
|----------------------------|--|
| 1. Φίλτρο αέρα | 2 Αντλία διαφράγματος αερίου για τον έλεγχο ροής |
| 3 Φιαλίδιο αντίδρασης | 4 Φιαλίδιο μέτρησης |
| 5. Ηλεκτρόδιο | 6. Συσκευές μέτρησης και καταγραφής |
| 7 Θερμόμετρο για το μανδύα | 8. Μανδύας θέρμανσης |

Εικόνα 3.30: Διάταξη συσκευής Rancimat

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ζυγίζονται (3 ± 0.1 g) σε ένα δοχείο αντίδρασης. Τοποθετείται το δοχείο αντίδρασης με το πώμα σφράγισης μέσα στην οπή που προορίζεται για αυτό, εντός του ελαιόλουτρου θέρμανσης το οποίο έχει φθάσει στην απαιτούμενη θερμοκρασία. Η μέτρηση των ενδείξεων τερματισμού γίνεται όπως στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 3.31):



Εικόνα 3.31: Μέτρηση ενδείξεων τερματισμού

Εναλλακτικά χρησιμοποιήθηκε και η συσκευή PetroOXY– ASTM D7525, η οποία χρησιμοποιεί μια διαφορετική και γρηγορότερη διαδικασία για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας.

Με την χρήση της συσκευής Petrotest PetroOXY γίνεται μέτρηση της πτώσης πίεσης που συμβαίνει σε πολύ γρηγορότερο χρόνο.

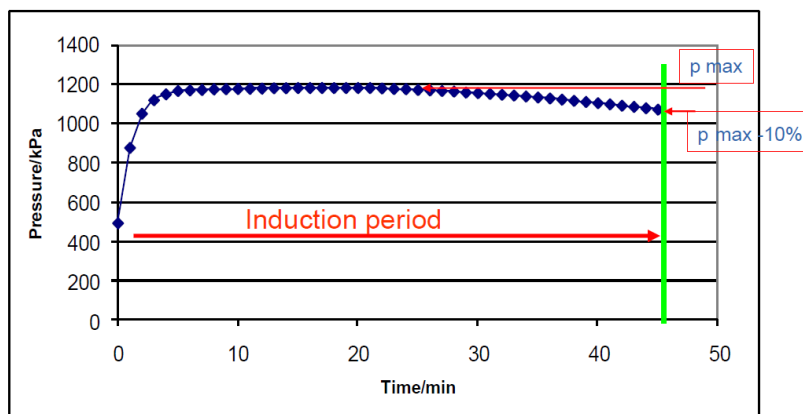
Η διαδικασία μέτρησης είναι η εξής:

1. 5 ml του δείγματος τοποθετούνται στο θάλαμο δοκιμής.
2. Σφραγίζεται το πώμα ασφαλείας.
3. Το δείγμα φορτώνεται με πίεση οξυγόνου σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέθοδος απαιτεί πίεση 700 kPa και θερμοκρασία 140 °C π.χ βιοντήζελ, ντήζελ. Η συσκευή μπορεί να λειτουργήσει σε ένα φάσμα πιέσεων 0-2000 kPa και θερμοκρασίας έως 200 °C.
4. Ο χρόνος της πτώσης κατά 10% της πίεσης είναι ο χρόνος οξείδωσης. Το αποτέλεσμα καταγράφεται αυτόματα και εμφανίζεται στην οθόνη της συσκευής. Μετά το πέρας της διαδικασίας μπορεί να γίνει μεταφορά του αποτελέσματος σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. (Εικόνα 3.33)

Όταν η θερμοκρασία επανέλθει σε χαμηλά επίπεδα ανοίγεται ο θάλαμος δοκιμής και ακολουθεί απομάκρυνση του δείγματος και καθαρισμός του θαλάμου με EtOH.



Εικόνα 3.32: Συσκευή PetroOXY– ASTM D 7525



Εικόνα 3.33: Τρόπος προσδιορισμού της πτώσης της πίεσης με PetroOXY

3.7.1.12 Περιεκτικότητα σε Μεθανόλη

Η πιο συνηθισμένη αλκοόλη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή βιοντήζελ, είναι η μεθανόλη, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες αλκοόλες, όπως η αιθανόλη, ισοπροπανόλη και η βουτανόλη. Η μεθανόλη μπορεί να αφαιρεθεί από FAME με υγρό εξευγενισμό π.χ εκπλύσεις με νερό, με ξηρό εξευγενισμό π.χ στερεά προσροφητικά (π.χ Magnesol), ρητίνες ιοντοανταλλαγής ή ακόμη με απόσταξη του βιοντήζελ λόγω της διαφοράς σημείου βρασμού. Υψηλές περιεκτικότητες μεθανόλης κρύβουν κινδύνους ασφάλειας λόγω του πολύ χαμηλού σημείου ανάφλεξης της (flash point). Η μέθοδος δοκιμής για τον προσδιορισμό της μεθανόλης είναι η EN ISO 14110 σύμφωνα με το EN 14214:2012.

3.7.1.13 Αλκάλια-Αλκαλικές Γαίες

Η συνολική περιεκτικότητα νατρίου και καλίου είναι 5 mg/kg σύμφωνα με το EN ISO 14108 και EN ISO 14109 όπως ορίζονται στο EN14214 και στο ASTM D5671 (Group I). Οι ουσίες αυτές πρέπει να απομακρυνθούν από το τελικό προϊόν (ή τουλάχιστον μεγάλο μέρος τους), γιατί ευθύνονται για τη δηλητηρίαση του καταλύτη, ευθύνονται για τα υψηλά επίπεδα τέφρας στον κινητήρα. Κατά την παραγωγή του βιοντήζελ χρησιμοποιούνται τα υδροξείδια του νατρίου και του καλίου (NaOH, KOH) ως καταλύτες. Ως γνωστόν τα μέταλλα μπορούν να καταλύσουν αντιδράσεις οξείδωσης και πολυμερισμού υδρογονανθράκων. Ομοίως για το ασβέστιο και το μαγνήσιο (Group II), με μέγιστη περιεκτικότητα ανοχής στα 5 mg/kg (EN ISO 14538). Αυτά τα μέταλλα προέρχονται από την χρήση σκληρού ύδατος για τον εξευγενισμό του βιοντήζελ, αλλά και από τον ξηρό εξευγενισμό με απορροφητικά μέσα (Magnesol, Trisyl).

Οι σάπωνες που προκύπτουν από το ασβέστιο και το μαγνήσιο σχηματίζουν εναποθέσεις και φράζουν τους εγχυτήρες του συστήματος ψεκασμού, μειώνοντας την παροχή του καυσίμου στον θάλαμο καύσης με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του κινητήρα.

Μέρος Β

Αποτελέσματα

3.8 Πειραματικό Μέρος

Ο σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η διερεύνηση της παραγωγής των αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων (Fatty Acid Ethyl Esters - FAEE) από διαφορετικά έλαια, και ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών παραγωγής FAEE σε εργαστηριακό επίπεδο. Η παραγωγή των FAEE έγινε με ομογενή βασική κατάλυση και η διαδικασία 'εξευγενισμού' περιελάμβανε εκπλύσεις με νερό. Μετά την αντίδραση της βασικής μετεστεροποίησης με ομογενείς καταλύτες, ακολούθησε ο εξευγενισμός των παραγόμενων αιθυλεστέρων και

τέλος, η αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214 που ισχύει για τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (Fatty Acid Methyl Esters- FAME), αφού δεν υπάρχει πρότυπο για τους FAEE. Η τεχνολογία παραγωγής των FAEE έδειξε ότι ο εξευγενισμός των FAEE ήταν το περιοριστικό στάδιο της διαδικασίας, επηρεάζοντας την ποσότητα και την ποιότητα των FAEE, κάτι που καθιστά δύσκολη την επέκταση σε βιομηχανικό επίπεδο.

3.8.1 Προφίλ Λιπαρών Οξέων Ελαίων – Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Τα ελαία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το ηλιέλαιο, το σογιέλαιο και χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Used Cooking oils -UCO) από 2 πηγές. Το προφίλ των λιπαρών οξέων των ελαίων φαίνεται στον Πίνακα 3.9. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια μετά από χρωματογραφική ανάλυση συμπίπτουν με το προφίλ του αραβοσιτέλαιου και του ελαιόλαδου. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ελαίων δίνονται στον Πίνακα 3.10.

3.8.2 Διαδικασία Παραγωγής FAEE μέσω Αντίδρασης Μετεστεροποίησης

Ποσότητα δείγματος ελαίου (~100 g) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη με επίπεδο πυθμένα (flat-bottomed). Ακολουθεί η ζύγιση της αλκοόλης σε ένα ποτήρι ζέσεως ανάλογα με την μοριακή αναλογία που απαιτείται κάθε φορά. Λαμβάνεται ένα μέσο μοριακό βάρος ελαίου ίσο με 885 g/mol. Το μοριακό βάρος της EtOH είναι 46.07 g/mol. Για στοιχειομετρική αναλογία ελαίου προς αλκοόλη 1:3 απαιτούνται 15,617g EtOH.

Για αναλογίες 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 οι ποσότητες αιθανόλης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αντίστοιχα 31.234 g, 46.851g, 62.468 g, 78.085 g. Η EtOH αναμειγνύεται με τον καταλύτη μέχρι την διάλυσή του, ενώ το έλαιο προθερμαίνεται στους 70 °C. Ο καταλύτης-μεθοξείδιο του νατρίου (CH₃ONa) βρίσκεται σε διάλυμα μεθανόλης 30% (m/m). Οπότε για 0.7% m/m διαλύματος CH₃ONa προκύπτει 2.333g. Ακολουθώντας, η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε θερμαντική εστία σε σταθερή θερμοκρασία περίπου 75 °C.

Προκειμένου να μην υπάρχει απώλεια αιθανόλης (Σ.ζ.: 79°C), στο στόμιο της σφαιρικής φιάλης τοποθετείται ψυκτήρας Liebig συνδεδεμένος με νερό, ώστε να επιτευχθεί συμπύκνωση της αιθανόλης. Η ανάδευση ήταν έντονη στα 300 rpm, με χρονική διάρκεια αντίδρασης 3 hr.

Μετά το τέλος της αντίδρασης, το μίγμα εγχύεται σε κωνική διαχωριστική χοάνη, όπου σε μικρό χρονικό διάστημα (περίπου μία ώρα) διαχωρίζεται σε δύο φάσεις: τη φάση των εστέρων και τη φάση της γλυκερόλης. Αφού το μίγμα διαχωριστεί (Εικόνα 3.34) γίνεται αφαίρεση της γλυκερινικής φάσης. Το στάδιο αυτό της διαδικασίας δεν ήταν πάντοτε εφικτό καθώς κάποιες φορές δημιουργείτο μονοφασικό μίγμα. Αυτό προκαλείτο από μεγάλη περίσσεια της αιθανόλης, η οποία έχει καλή διαλυτότητα τόσο στη φάση των εστέρων όσο και στη φάση της γλυκερόλης. Ο διαχωρισμός των φάσεων επειδή δεν έγινε αυθόρμητα λόγω βαρύτητας, πραγματοποιήθηκε μετά από μερική αφαίρεση της αιθανόλης.

Πίνακας 3.9: Προφίλ λιπαρών οξέων ελαίου σόγιας, ηλιέλαιου και χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων

Λιπαρό Οξύ	Συμβολισμός	Σογιέλαιο	Ηλιέλαιο	Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο - UCO1	Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο – UCO2
Δαφνικό	12:0	0.10	0.10	0.10	0.30
Μυριστικό	14:0	0.10	0.10	0.10	0.10
Παλμιτικό	16:0	11.60	5.92	4.40	10.64
Παλμιτελαϊκό	16:1	0.10	0.10	4.43	0.10
Στεατικό	18:0	3.90	1.98	10.00	3.59
Ελαϊκό	18:1	23.7	44.39	33.99	76.61
Λινελαϊκό	18:2	53.80	46.52	45.19	4.72
Λινολενικό	18:3	5.90	0.10	1.10	1.60

Πίνακας 3.10: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Πρώτων Υλών

Φυσικοχημικές Ιδιότητες	Μονάδα	Ηλιέλαιο	Σογιέλαιο	Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο UCO1	Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο UCO2	Αιθανόλη	Μέθοδος Δοκιμής
Πυκνότητα	kg/m ³	922.3	921.4	923.1	910.1	789	EN ISO 12185
Κινηματικό Ιξώδες	mm ² /s	33.64	32.63	42.89	21.23	1.5	EN ISO 3104
Αριθμός Οξύτητας	mgKOH/g	0.3	0.25	1.12	0.93	-	EN 14104
Υγρασία (mg/kg)	mg/kg	336	275	525	254	1000	EN ISO 12937



Εικόνα 3.34: Ο διαχωρισμός των φάσεων γλυκερίνης και εστέρα

Η αφαίρεση της αιθανόλης από τη φάση των εστέρων έγινε με περιστρεφόμενο εξατμιστήρα υπό κενό.

Η αφαίρεση της αιθανόλης κρύβει κινδύνους, αφού η EtOH είναι το αντιδρών: μετά την αφαίρεση της αιθανόλης, η ισορροπία της αντίδρασης μετεστεροποίησης σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier (Law of action and reaction) μετακινείται προς την πλευρά των αντιδρώντων, δηλαδή προς το σχηματισμό μονογλυκεριδίων.

Η αφαίρεση της αιθανόλης πραγματοποιήθηκε μερικώς, ώστε να εμποδιστούν οι αντίστροφες αντιδράσεις. Έγιναν δοκιμές για παράλειψη του βήματος της αφαίρεσης της αιθανόλης στον εξατμιστήρα και άμεσης έκπλυσης με νερό (στις υψηλές αναλογίες αιθανόλης/έλαιο), όμως αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρών γαλακτωμάτων, όπου στη συνέχεια ο διαχωρισμός FAEE – γαλακτωμάτων ήταν αρκετά επίπονος, χάνοντας σημαντικό μέρος των παραγόμενων αιθυλεστέρων. (Εικόνα 3.35)



Εικόνα 3.35: Σχηματισμός γαλακτωμάτων κατά τις εκπλύσεις

Το επόμενο βήμα της διαδικασίας ήταν οι εκπλύσεις της εστερικής φάσης με στόχο την αφαίρεση των υδατοδιαλυτών επιμολύνσεων και την απομάκρυνση ιχθών καταλύτη, αρχικά με απιονισμένο νερό και ακολούθως με αραιό (1% V/V) όξινο υδατικό διάλυμα, με στόχο την διάλυση των σαπώνων και των γαλακτωμάτων. Πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις με απιονισμένο νερό με στόχο την εξουδετέρωση οξύτητας που είχε παραμείνει στους FAEE. Ακολούθησε αφαίρεση της περίσσειας αιθανόλης και των ιχθών νερού που παρέμειναν μετά την επαφή, με τη χρήση περιστρεφόμενου εξατμιστήρα υπό κενό, αποδίδοντας διαυγή φάση FAEE. (Εικόνα 3.36) Τέλος, οι FAEE παρέμειναν για περίπου 6 ώρες σε απορροφητικό - αφυγραντικό μέσο θεικού νατρίου (Na_2SO_4), ώστε να εξαφανιστούν οποιαδήποτε ίχνη υγρασίας από το τελικό προϊόν.



Εικόνα 3.36: Βιοντήζελ διαυγές με νερό

3.8.3 Μηχανισμός παραγωγής FAEE από Έλαια Υψηλής Συγκέντρωσης Ελεύθερων Λιπαρών Οξέων (>5 % m/m FFAs) Μέσω Αντίδρασης Εστεροποίησης

Η αντίδραση της εστεροποίησης χρησιμοποιείται στην περίπτωση που το έλαιο περιέχει αυξημένη συγκέντρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων FFA > 1% m/m και υψηλό ποσοστό υγρασίας (π.χ UCO1, UCO2).

Η εξουδετέρωση του λιπαρού οξέος από το 0.1N KOH είναι μια αντίδραση ισομοριακή, κατά τη διαδικασία προσδιορισμού του αριθμού οξύτητας. (Εξίσωση 3.12)



Επομένως γνωρίζοντας τον αριθμό οξύτητας ενός ελαίου, προκύπτει μια πολύ καλή προσέγγιση για την % περιεκτικότητα σε FFA στο έλαιο.

Όταν το έλαιο έχει πάνω από 1 % m/m FFA έως 5 % m/m FFA, η διαδικασία της μετεστεροποίησης πραγματοποιείται μεν, αλλά μεγάλο μέρος του καταλύτη καταναλώνεται στην εξουδετέρωση των λιπαρών οξέων προς σχηματισμό σάπωνα. Από την τιμή των 5% m/m FFA και άνω, είναι απαγορευτικό να γίνει η μετεστεροποίηση, χωρίς να προηγηθεί εστεροποίηση του ελαίου, μέχρι η συγκέντρωση των FFA να φτάσει στο ~1% m/m ώστε να ακολουθήσει η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων (Gerpen J.V.. 2005). Η εστεροποίηση των FFAs πραγματοποιείται με όξινο καταλύτη και απαιτεί μερικές ώρες ανάλογα την ποιότητα του ελαίου. Η όξινη μετεστεροποίηση των χαμηλής ποιότητας ελαίων ενώ δείχνει ανοχή ως προς τις υψηλές συγκεντρώσεις FFA αποφεύγεται, μιας και απαιτεί μέρες για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Η όξινη εστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με όξινους ομογενείς και ετερογενείς καταλύτες. (Kaya K. H.. 2012), (Farag H.A.. 2011), (Loterio E.. 2009).

3.9 Παραγωγή Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE) μέσω Διεργασίας Μονού Σταδίου με Βασικό Καταλύτη- Μεθοξειδίο του Νατρίου (CH₃ONa)

3.9.1 Ηλιέλαιο (Sunflower Oil)

- 100 g ηλιέλαιου αναμίχθηκαν με διάλυμα που περιείχε 31.2, 41.6, 46.9, 62.5, 78.1 g αιθανόλης (μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 6:1, 8:1, 9:1, 12:1, 15:1 αντιστοίχως) και 2.33 g μεθανολικού διαλύματος (30% m/m CH₃ONa) που αντιστοιχεί σε 0.7% m/m CH₃ONa (ως προς τη μάζα του ελαίου). (Πίνακας 3.11)

3.9.2 Σογιέλαιο (Soybean Oil)

- 100 g σογιέλαιου αναμίχθηκαν με διάλυμα που περιείχε 31.2, 46.9, 62.5, 78.1g αιθανόλης (σε μοριακή αναλογία αιθανόλης 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 αντιστοίχως) και 2.33 g μεθανολικού διαλύματος που αντιστοιχεί σε 0.7% m/m CH₃ONa. (Πίνακας 3.12)

3.9.3 Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο (Used Cooking Oil - UCO 1)

- 100 g χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου- προφίλ βαμβακέλαιου, αναμίχθηκαν με διάλυμα που περιείχε 31.2, 46.9, 62.5, 78.1g αιθανόλης (σε μοριακή αναλογία αιθανόλης 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 αντιστοίχως) και 3.32 g μεθανολικού διαλύματος (30% m/m CH₃ONa) που αντιστοιχεί σε 1% m/m CH₃ONa (ως προς τη μάζα του ελαίου). (Πίνακας 3.13)

3.9.4 Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο (Used Cooking Oil - UCO 2)

- 100 g χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου με προφίλ ελαιόλαδου αναμίχθηκαν με διάλυμα που περιείχε 31.2, 46.9, 62.5, 78.1 g αιθανόλης (σε μοριακή αναλογία αιθανόλης 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 αντιστοίχως) και 2.33 g διαλύματος CH₃ONa (1% CH₃ONa ως προς τη μάζα του ελαίου). (Πίνακας 3.14)

3.9.5 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Μετεστεροποίησης Μονού Σταδίου

Η αναλογία ελαίου - αλκοόλης αποτελεί καθοριστική παράμετρο για την παραγωγή FAEE. Στην περίπτωση της μεθανόλυσης, η μεθανόλη χρησιμοποιείται σε περίσσεια –με μοριακή αναλογία 6:1 σε διεργασία ενός σταδίου μετεστεροποίησης. Στην περίπτωση της αιθανόλης η ελάχιστη αποτελεσματική αναλογία αιθανόλης/έλαιο ήταν 9:1, λόγω του μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Οι FAEE από ηλιέλαιο σε μοριακή αναλογία αιθανόλης 9:1 έδωσαν την καλύτερη απόδοση (περιεκτικότητα σε εστέρες 97.4% m/m) με αντίδραση ενός σταδίου. Η μοριακή αναλογία 12:1 αποδίδει μια καλή περιεκτικότητα σε εστέρες (~98% m/m), αλλά οι μεγάλες αναλογίες σε αλκοόλη πρέπει να αποφεύγονται μιας και δημιουργούν πολλά προβλήματα κατά τον διαχωρισμό και την τελική ανάκτηση των εστέρων. Στην περίπτωση των FAEE από σογιέλαιο η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης / έλαιο ήταν 12:1, αποδίδοντας 94% m/m περιεκτικότητα σε εστέρες.

Στην περίπτωση των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης, η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης ήταν πάλι 12:1, δίνοντας χαμηλή μετατροπή (~92% m/m), λόγω της κατώτερης ποιότητας του ελαίου. Αυτή η τιμή περιεκτικότητας σε εστέρες είναι εκτός προδιαγραφής σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214.

Η συγκέντρωση καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα εξευγενισμένα έλαια (ηλιέλαιο, σογιέλαιο) έδειξε ότι η περιεκτικότητα 0.7% m/m CH₃ONa δίνει καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με την μεγαλύτερη συγκέντρωση 1% m/m ή τις μικρότερες συγκεντρώσεις 0.3% m/m και 0.4% m/m CH₃ONa. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη (1% m/m) επιτάχυνε τις αντιδράσεις σαπωνοποίησης, οδηγώντας στη σαπωνοποίηση των τριγλυκεριδίων και των ελεύθερων λιπαρών οξέων του ελαίου.

Ακόμη η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας καταλύτη, κατά την αντίδραση μετεστεροποίησης, έκανε δυσκολότερη την επαφή των αντιδρώντων. Η αντίδραση δεν ολοκληρώθηκε δημιουργώντας ενδιάμεσα προϊόντα, μόνο, δι, τρι- γλυκερίδια που κατά το στάδιο του εξευγενισμού εμφανίστηκαν ως γαλακτώματα και σάπωνες. Στην περίπτωση της μικρότερης συγκέντρωσης από 0.7% m/m CH₃ONa, ο καταλύτης της αντίδρασης ήταν λίγος για να επιταχύνει την αντίδραση προς τα δεξιά χωρίς να μείνουν ενδιάμεσα προϊόντα. Η αντίδραση μετεστεροποίησης δεν ολοκληρώθηκε αφήνοντας ενδιάμεσα προϊόντα που εμφανίστηκαν στο στάδιο εξευγενισμού. (Διάγραμμα 3.1)

Πίνακας 3.11: Παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο με χρήση CH₃ONa μέσω διεργασίας ενός σταδίου

Αιθανόλη/ Έλαιο	CH ₃ ONa (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Ιξώδες (mm ² /s)	Περιεχόμενο σε εστέρες (% m/m)	Ανάκτηση σε Προϊόν (% m/m)	H ₂ O (mg/kg)	Petroxy (min)	Rancimat (hr)	CFPP (°C)
Μέθοδος Δοκιμής		EN ISO 12185	EN ISO 3104	EN 14103		EN ISO 12937		EN 14112	EN 116
6:1	0.70	880.5	5.63	90.95	85	250	9:08	1.68	4
8:1	0.70	880.6	4.67	97.51	86	402	6:55	1.02	2
9:1	0.70	880.9	4.36	97.38	86	153	7:55	1.52	1
12:1	0.70	881.0	4.56	98.06	83	190	7:59	3.34	1
15:1	0.70	882.1	5.66	90.47	81	230	6:54	0.63	2
9:1	1.00	881.2	5.69	87.39	82	250	6:48	0.62	3
6:1	1.00	881.7	4.66	93.92	81	190	7:24	1.06	3
12:1	1.00	880.4	5.59	90.20	81	315	7:25	0.70	2
15:1	1.00	880.5	5.63	89.30	79	290	7:01	0.65	3
9:1	0.40	880.7	5.61	88.40	80	280	7:02	1.20	3
9:1	0.30	881.6	5.70	87.20	75	165	6:34	1.10	6
9:1	0.20	883.5	5.86	85.10	71	170	6:42	1.02	6

Πίνακας 3.12: Παραγωγή FAEE από σογιέλαιο με χρήση CH₃ONa μέσω διεργασίας ενός σταδίου

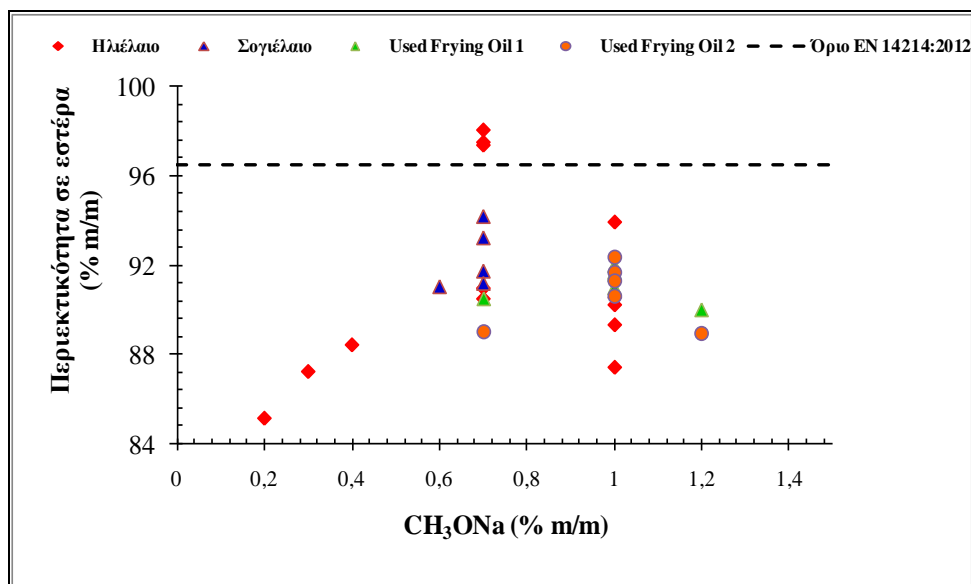
Αιθανόλη/ Έλαιο	CH ₃ ONa (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Ιξώδες (mm ² /s)	Περιεχόμενο σε εστέρες (% m/m)	Ανάκτηση σε Προϊόν (% m/m)	H ₂ O (mg/kg)	Petroxy (min)	Rancimat (hr)	CFPP (°C)
Μέθοδος Δοκιμής		EN ISO 12185	EN ISO 3104	EN 14103		EN ISO 12937		EN 14112	EN 116
6:1	0.70	880.8	5.50	90.95	92	454	15:52	1.97	3
9:1	0.70	880.9	4.53	97.51	93	390	9:59	1.29	8
12:1	0.70	881.1	4.66	97.38	91	250	9:13	1.12	4
15:1	0.70	879.8	4.23	98.06	89	340	11:35	1.33	9

Πίνακας 3.13: Παραγωγή FAEE από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Αραβοσιτέλαιο - UCO1) με χρήση CH₃ONa μέσω διεργασίας ενός σταδίου

Αιθανόλη/ Έλαιο	CH ₃ ONa (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Ιξώδες (mm ² /s)	Περιεχόμενο σε εστέρες (% m/m)	Ανάκτηση σε Προϊόν (% m/m)	H ₂ O (mg/kg)	Petroxy (min)	Rancimat (hr)	CFPP (°C)
Μέθοδος Δοκιμής		EN ISO 12185	EN ISO 3104	EN 14103		EN ISO 12937		EN 14112	EN 116
6:1	1	880.0	5.00	91.70	88	321	8:20	0.6	6
9:1	1	880.3	5.03	91.60	90	198	8:05	0.5	8
12:1	1	880.7	5.07	92.00	87	215	8:24	0.6	11
15:1	1	880.0	5.04	91.00	86	360	8:21	0.6	12

Πίνακας 3.14: Παραγωγή FAEE από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Πυρηνέλαιο – UCO2) με χρήση CH₃ONa μέσω διεργασίας ενός σταδίου

Αιθανόλη /έλαιο	CH ₃ ONa (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Ιξώδες (mm ² /s)	Περιεχόμενο σε εστέρες (% m/m)	Ανάκτηση σε Προϊόν (% m/m)	H ₂ O (mg/ kg)	Petroxy (min)	Rancimat (h)	CFPP (°C)
Μέθοδος Δοκιμής		EN ISO 12185	EN ISO 3104	EN 14103		EN ISO 12937		EN 14112	EN 116
6:1	1	880.3	5.66	91.70	89	368	9:06	0.5	-4
9:1	1	879.4	5.45	92.38	91	472	10:56	0.8	-5
12:1	1	877.8	5.17	91.26	89	450	9:12	1.7	-5
15:1	1	877.6	5.19	90.60	87	400	9:22	1.3	-1
9:1 (2 στάδια)	1	877.0	5.12	94.72	82	468	10:58	1.7	-7



Διάγραμμα 3.1: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) συναρτήσει της συγκέντρωσης καταλύτη CH₃ONa με μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο:12:1

Όσον αφορά την οξειδωτική σταθερότητα των FAEE που παρήχθησαν, σε κανένα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν δεν μπόρεσε να προσεγγίσει το κατώτερο όριο της προδιαγραφής των 8 h, ή ακόμη και αυτό των 6 h σύμφωνα με την προηγούμενη έκδοση του προτύπου EN 14214. (Πίνακες 3.10 - 3.13) Η μέγιστη τιμή οξειδωτικής σταθερότητας ήταν σε ηλιέλαιο 3.34 h. Τα ελαία όπου χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη είχαν προφίλ λιπαρών οξέων με υψηλή ακορεστότητα, άρα και μικρή οξειδωτική σταθερότητα. Οι τιμές ήταν αρκετά μικρότερες για τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (0.5 h), λόγω της υψηλής ακορεστότητας των ελαίων μετά την θερμική καταπόνηση (τηγάνισμα). Πολλές εργασίες υπάρχουν για την περίπτωση των FAME σχετικά με την βελτίωση της οξειδωτικής ικανότητας μέσω χρήσης προσθέτων. (Tang H., 2011). (de Guzman R., 2009) Στις εργασίες τονίστηκε ότι τα τεχνητά αντιοξειδωτικά σε συγκέντρωση μέχρι 1000 mg/kg δρουν αρκετά αποτελεσματικά, κάτι που εξαρτάται και από την σύσταση του ελαίου. Στην περίπτωση των FAME παρατηρήθηκαν φαινόμενα συνέργειας ανάμεσα στους διάφορους τύπους αναστολέων οξείδωσης με συγκεκριμένη αναλογία αυτών, αποδίδοντας μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με την χρήση ενός μόνο αντιοξειδωτικού προσθέτου.

Αξίζει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των FAEE η ποιότητα του ελαίου καθορίζει τη δράση των αντιοξειδωτικών, δείχνοντας μεγαλύτερη αντιοξειδωτική σταθερότητα στην περίπτωση του παραγόμενου βιοντήζελ από εξουδετερωμένο έλαιο, συγκριτικά με το εξευγενισμένο έλαιο και με χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο, όπου και στις δυο τελευταίες περιπτώσεις, τόσο η θερμική καταπόνηση (τηγάνισμα) όσο και η διεργασία του εξευγενισμού (εκπλύσεις) μείωσαν τη συγκέντρωση των φυσικών αντιοξειδωτικών του ελαίου. (Ferrari R. Ap., 2005) Επίσης, τονίστηκε ότι δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα συνέργειας σε συνδυασμό των τεχνητών αντιοξειδωτικών π.χ. BHT: βουτυλο-ύδροξυτολουόλιο, BHA: βουτυλο-υδροξυανισόλη, TBHQ: τριτοταγές- βουτυλοδωροξυκινόνη, έχοντας ελάχιστη συγκέντρωση αντιοξειδωτικού συστατικού στα 1500 mg/kg. Ιδιαίτερη βελτίωση σημειώθηκε από το BHT (1500 mg/kg) ή από δυαδικό συνδυασμό BHT (1500 mg/kg) και TBHQ (1500 mg/kg). (Domingos A.K., 2007). Η χρήση των αντιοξειδωτικών στους FAEE απαιτεί παραπέρα διερεύνηση.

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή αξιολογήθηκε η οξειδωτική σταθερότητα των FAEE που παρήχθησαν με τη μέθοδο δοκιμής Rancimat. Ομοιότητα παρουσιάστηκε στους

χρόνους επώασης (Induction Time) των FAEE με το παραδοσιακό βιοντήζελ (FAME). Στην περίπτωση των FAEE θα περιμέναμε μια καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα συγκριτικά με τους FAME, λόγω του μεγαλύτερου μήκους της ανθρακικής αλυσίδας, αλλά δεν παρατηρήθηκε διαφορά.

Η περιεκτικότητα σε νερό σε καμία περίπτωση δεν υπερέβη το όριο που θέτουν τόσο το Ευρωπαϊκό, όσο και το Αμερικανικό πρότυπο. Ο καθαρισμός των FAEE πραγματοποιήθηκε με την τεχνολογία εκπλύσεων με νερό και οι FAEE που παράχθηκαν είχαν συγκέντρωση σε νερό μικρότερη από 500 mg/Kg . Επίσης, ο αριθμός οξύτητας, του τελικού προϊόντος παρέμεινε χαμηλός, κάτω από το μέγιστο όριο που θέτουν οι προδιαγραφές.

Η απόδοση σε τελικό προϊόν (μάζα τελικού προϊόντος) αποτελεί μειονέκτημα της παραγωγής των FAEE με μονό στάδιο μετεστεροποίησης, μιας και κυμάνθηκε από 85-90%. Αυτό οφείλεται σε δυσκολίες κατά το διαχωρισμό των φάσεων, αλλά και κατά τη μεταφορά των μιγμάτων, δηλαδή στη τεχνολογία παραγωγής FAEE. Η αντίδραση μετεστεροποίησης σε διπλό στάδιο ίσως αποτελεί τη λύση για την μεγαλύτερη απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης τόσο σε περιεχόμενο εστέρων όσο και σε ανάκτηση προϊόντος. Με βάση τη δοκιμή που έγινε στο χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο - τηγανέλαιο που είχε σαν βάση το ελαιόλαδο, η περιεκτικότητα σε εστέρα ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με το μονό στάδιο.

Η σημαντικότερη δυσκολία με τη χρήση της αιθανόλης ως αλκοόλη στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι η μεγάλη διαλυτότητα της αιθανόλης στους αιθυλεστέρες και στη γλυκερόλη όπως φάνηκε στις αναλογίες 12:1 και 15:1, αφού δημιουργήθηκε μονοφασικό μίγμα. Στις πιο μικρές αναλογίες π.χ 9:1 ένα σημαντικό ποσοστό της γλυκερίνης συγκρατείται από την φάση των εστέρων. Επίσης, η ύπαρξη αιθανόλης στη φάση της γλυκερίνης μειώνει το ιξώδες της. Η μειωμένη πολικότητά της αιθανόλης σε σύγκριση με τη μεθανόλη, οδηγεί τη γλυκερίνη στη φάση των εστέρων δημιουργώντας πολλά προβλήματα τόσο κατά τον εξευγενισμό με νερό (γαλακτώματα) όσο και στη τελική ποιότητα-ποσότητα του βιοντήζελ.

3.10 Παραγωγή Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE) μέσω Διεργασίας Ενός Σταδίου - Σύγκριση Ομογενών Βασικών Καταλυτών - Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH) και Μεθοξείδιο του Νατρίου (CH₃ONa)

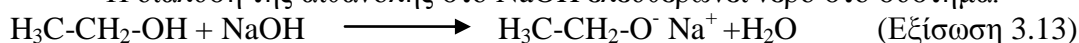
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η βέλτιστη συγκέντρωση ομογενούς καταλύτη μεθοξειδίου του νατρίου (CH₃ONa), σε εξευγενισμένα έλαια με χαμηλή οξύτητα (<0.5%), βρέθηκε ότι ήταν 0.7% m/m της ποσότητας του ελαίου που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Η ίδια συγκέντρωση καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa δοκιμάστηκε και με άλλο ομογενή βασικό καταλύτη, το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Με σκοπό να εξεταστούν οι απώλειες σε προϊόν κατά την παραγωγή των FAEE. Οι δοκιμές έγιναν σε εξευγενισμένο έλαιο - σογιέλαιο που έδειξε τις μικρότερες απώλειες στην Παράγραφο 3.6. Το προφίλ των λιπαρών οξέων αυτού του σογιέλαιου φαίνεται στον Πίνακα 3.15 που ακολουθεί:

Πίνακας 3.15: Προφίλ λιπαρών οξέων ελαίων

Λιπαρά Οξέα	Σογιέλαιο (% m/m)	Ηλιέλαιο (% m/m)
C16:0	9.44	5.92
C18:0	1.06	1.98
C18:1	32.00	44.39
C18:2	57.00	46.52
C18:3	0.26	0.12

Η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων περιλαμβάνει τρία στάδια, κάθε στάδιο μπορεί εύκολα να περιγραφεί σαν μια ‘επίθεση’ του άνθρακα του καρβονυλίου των μόνο, δι-τρι-γλυκεριδίων από το ανιόν του αιθοξειδίου ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$).

Η διάλυση της αιθανόλης στο NaOH ελευθερώνει νερό στο σύστημα.



Η ύπαρξη νερού στο σύστημα οδηγεί σε υδρόλυση των τριγλυκεριδίων, αντιδράσεις σαπωνοποίησης και υδρόλυση των σχηματιζόμενων εστέρων. Η αντίδραση μεταξύ των ελεύθερων λιπαρών οξέων με τον καταλύτη οδηγεί σε άλατα λιπαρών οξέων, καταναλώνοντας τον καταλύτη, με αποτέλεσμα να είναι διαθέσιμη στο σύστημα της αντίδρασης μειωμένη ποσότητα καταλύτη, κάτι που οδηγεί σε ελλιπή μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων. Με βάση την Εξίσωση 3.13 η ποσότητα του ανιόντος αιθοξειδίου ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) που θα σχηματιστεί, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καταλύτη.

Η παρουσία του νερού στο σύστημα της αντίδρασης μπορεί να οδηγήσει σε σαπωνοποίηση. Με βάση τη βιβλιογραφία, εξετάστηκαν ο προσδιορισμός του σχηματισμού σαπώνων και ο ρυθμός κατανάλωσης του καταλύτη σαν συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης από την ομάδα του G. Mendow et.al. Πραγματοποιήθηκε 99% μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες με την διεργασία δυο σταδίων μετεστεροποίησης για την παραγωγή FAEE, αφαίρεση της γλυκερόλης στο πρώτο στάδιο και προσθήκη νέου διαλύματος αιθανόλης- καταλύτη (CH_3ONa) στο δεύτερο στάδιο. Εξετάστηκαν ως καταλύτες της αντίδρασης μετεστεροποίησης το υδροξείδια του νατρίου και του καλίου ξεχωριστά, δυσκολεύοντας αρκετά το διαχωρισμό των φάσεων, με τη δημιουργία μονοφασικού διαλύματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν χρησιμοποιούνται υδροξείδια, η χαμηλή απόδοση δικαιολογείται από την κατανάλωση των καταλυτών και τη μετατροπή τους σε οργανικά άλατα νατρίου, σύμφωνα με την παράπλευρη αντίδραση σαπωνοποίησης η οποία οφείλεται στην ύπαρξη νερού στο σύστημα (Mendow G., 2011). Επιπλέον, διατυπώθηκε από την ομάδα, ότι η ύπαρξη νερού στο σύστημα οδηγεί στην υδρόλυση των σχηματιζόμενων FAEE, αλλά και στην υδρόλυση των τριγλυκεριδίων του ελαίου.

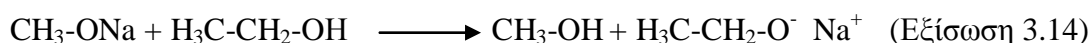
Πρέπει να τονιστεί ότι οι σάπωνες είναι δυο τύπων: σάπωνες από την αντίδραση των τριγλυκεριδίων με τον καταλύτη, όταν ο καταλύτης είναι σε περίσσεια, και σάπωνες μετά την εξουδετέρωση των λιπαρών οξέων με τον καταλύτη. Οι δύο τύποι δε μπορούν να γίνουν διακριτοί μεταξύ τους, δίνοντας μια άσχημη εικόνα στο μετεστεροποιημένο μίγμα. Η ύπαρξη ενδιάμεσων προϊόντων, σαπώνων και νερού οδηγεί στο σχηματισμό γαλακτωμάτων (Kwiecien J., 2009). Η συνύπαρξη σαπώνων, ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης, και γλυκερόλης στη φάση των FAEE οδήγησαν στο σχηματισμό γαλακτωμάτων κατά την πρώτη επαφή με νερό, κάτι που οδήγησε σε ιδιαίτερος επίπονο εξευγενισμό και δύσκολη ανάκτηση των FAEE όταν χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτης τα υδροξείδια των αλκαλικών μετάλλων. Από την άλλη πλευρά, η χρήση των αλκαλικών υδροξειδίων (NaOH , KOH) ως ομογενείς καταλύτες μετεστεροποίησης αποτελεί την πιο οικονομική λύση (Brunschwig C., 2012).

Στη συγκεκριμένη εργασία με βασικό καταλύτη- υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), η απώλεια μάζας FAEE ήταν έντονη, μιας και ποσότητα εστέρα που ήταν εγκλωβισμένη στους σάπωνες και στα γαλακτώματα, παρασύρθηκε στη φάση της γλυκερόλης, υποβαθμίζοντας ταυτόχρονα την ποιότητά της. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται ιδιαίτερος εξευγενισμός της γλυκερόλης ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη φαρμακευτική βιομηχανία, τη βιομηχανία καλλυντικών, ή για την παρασκευή σαπώνων και κηρών. Απαιτείται διάσπαση των σαπώνων, με χρήση οργανικού ή ανόργανου οξέος (π.χ CH_3COOH , H_2SO_4 , H_3PO_4), ώστε να ελευθερωθούν τα λιπαρά οξέα, τα οξέα με την σειρά τους μπορούν να εστεροποιηθούν με χρήση αιθανόλης, και να γίνει ανάκτηση της ποσότητας των FAEE που παρασύρθηκε.

Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιείται η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη, αφού μια μικρή ποσότητα καταλύτη δεν οδηγεί σε πλήρη μετεστεροποίηση, δίνοντας θολό μετεστεροποιημένο μίγμα αντίδρασης, λόγω της ύπαρξης ενδιάμεσων προϊόντων (μόνο- δι-τρι-γλυκερίδια), καθώς και μειωμένη ανάκτηση γλυκερόλης (<7% του συνολικού όγκου), δείχνοντας μερική μετατροπή των τριγλυκεριδίων. Φυσικά, αυτές οι παρατηρήσεις ήταν σε συμφωνία και με τις τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που ήταν εκτός των ορίων της κλίμακας του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN 14214:2012, με περιεκτικότητα σε εστέρες ~80% m/m και τιμή ιξώδους μεγαλύτερη από 5 mm²/s. Επίσης, μια υπερβολική ποσότητα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), οδηγεί στον άμεσο σχηματισμό σαπώνων κατά την διάρκεια της αντίδρασης, αφού αυξάνει το ιξώδες των αντιδρώντων στο σύστημα της αντίδρασης, μειώνοντας την μεταξύ τους επαφή κατά την διάρκεια της αντίδρασης, κάτι που οδηγεί σε μη ολοκληρωμένη μετατροπή των τριγλυκεριδίων.

Σε αντιδιαστολή με τη δράση των αλκαλικών υδροξειδίων (NaOH), η δράση των αλκοξειδίων του νατρίου π.χ μεθοξειδίου του νατρίου (CH₃ONa) ως καταλύτης αιθανόλυσης είναι διαφορετική.

Στην Εξίσωση 3.14 φαίνεται η δράση του CH₃ONa:



Με βάση την παραπάνω Εξίσωση 3.14 και σε αντιδιαστολή με την Εξίσωση 3.13, η αντίδραση δεν ελευθερώνει νερό αλλά μεθανόλη, προστατεύοντας το σύστημα από ανεπιθύμητες υδρολύσεις. Στον Πίνακα 3.16, γίνεται σύγκριση της περιεκτικότητας σε εστέρες για τους δυο καταλύτες στην ίδια συγκέντρωση (0.7% m/m). Οι τιμές της περιεκτικότητας σε εστέρες ήταν περίπου 94% στη μοριακή αναλογία 12:1, και σημαντικά μικρότερη στην αναλογία 15:1, δείχνοντας ότι η μεγάλη μοριακή αναλογία αιθανόλης / Έλαιο 15:1 οδηγεί στον εγκλωβισμό γλυκερόλης στη φάση των εστέρων, μειώνοντας την απόδοση στη βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη π.χ. 0.7% m/m CH₃ONa για την παραγωγή FAEE από σογιέλαιο (SoyEE).

Πίνακας 3.16: Περιεκτικότητα σε αιθυλεστέρες από σογιέλαιο (SoyEE) με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.7% m/m CH₃ONa σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης

Αιθανόλη/Έλαιο	0.7% CH ₃ ONa	0.7% NaOH
6:1	91.70	90.20
9:1	93.20	91.59
12:1	94.16	93.47
15:1	91.15	97.21

Η ομάδα του G. Mendow et.al. εξέτασε παράλληλα με τα υδροξείδια και τα μεθοξείδια των αλκαλικών μετάλλων (CH₃ONa, CH₃OK), προσδιορίζοντας το ρυθμό σχηματισμού των σαπώνων και το ρυθμό κατανάλωσης του καταλύτη κατά την εξέλιξη της αντίδρασης. Οι δοκιμές των ερευνητών έγιναν με ηλιέλαιο και σκοπός ήταν η σύγκριση των καταλυτών και συγχρόνως η παρατήρηση της επιβράδυνσης της μετατροπής μετά την ύπαρξη νερού στο σύστημα. Όπως έδειξαν τα πειράματα, η κατανάλωση του υδροξειδίου του νατρίου ήταν άμεση (~100% κατανάλωση), από την αρχή της αντίδρασης. Ο σχηματισμός σαπώνων ήταν επίσης ταχύς. Σε αντίθεση, το μεθοξείδιο του νατρίου (CH₃ONa) καταναλώθηκε με μικρότερο ρυθμό (~28% κατανάλωση) με άμεσο διαχωρισμό του μετεστεροποιημένου μίγματος. Παρόλα αυτά τα αλκαλικά υδροξείδια (π.χ NaOH, KOH) χρησιμοποιούνται ευρέως γιατί είναι η πιο οικονομική λύση, αν και οι απώλειες σε προϊόν FAEE ήταν σημαντικές. Η διαφορά των δυο καταλυτών ως προς τα μοριακά βάρη των ενώσεων ήταν σημαντική. Για την ίδια συγκέντρωση καταλύτη (ως προς το έλαιο), η μάζα

του υδροξειδίου που προστέθηκε στην αντίδραση ήταν μεγαλύτερη, οπότε σχηματίστηκαν περισσότερα γαλακτώματα και σάπωνες.

Στην παρούσα εργασία για την περιεκτικότητα 0.7% m/m NaOH με συγκέντρωση αιθανόλης (15:1) παρατηρήθηκε ικανοποιητική ανάκτηση εστέρων, δείχνοντας ότι η συγκέντρωση 0.7% m/m NaOH ήταν αρκετά υψηλή για τη μετατροπή του σογιέλαιου, όπως άλλωστε φαίνεται και στον Πίνακα 3.15 μιας και η αραίωση του καταλύτη στην υψηλή συγκέντρωση αιθανόλης (15:1), οδήγησε σε καλύτερη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες (Mendow G., 2011). Εκτός από τον τύπο του καταλύτη και τη δραστηριότητά του, η παρουσία της αιθανόλης επηρεάζει την αντίδραση μετεστεροποίησης όπως φάνηκε από την περιεκτικότητα σε εστέρες. Για αυτό το λόγο είναι αναγκαίο όχι μόνο να βρεθεί η βέλτιστη ποσότητα καταλύτη, αλλά και η βέλτιστη αναλογία αιθανόλης.

Οι παρατηρήσεις της παρούσας εργασίας ήταν σύμφωνες με την έρευνα της ομάδας Cernoch M., 2010. Η χρήση των αλκαλικών υδροξειδίων ως καταλύτες οδήγησε σε επίπονο διαχωρισμό αφού σχηματίστηκαν κυρίως μονοφασικά μίγματα μετά τη μετεστεροποίηση, κάτι που δεν σημειώθηκε με τα αλκαλικά μεθοξειδία, όπου υπήρξε άμεσος, αυθόρμητος διαχωρισμός, και προτάθηκε η χρήση του υδροξειδίου του νατρίου ως περισσότερο αποτελεσματικό, σε σύγκριση με το υδροξείδιο του καλίου. (Cernoch M., 2010) Η αυξημένη ποσότητα αιθανόλης στην αντίδραση έχει θετική επίπτωση στη μετατροπή των τριγλυκεριδίων, ενώ η αυξημένη συγκέντρωση καταλύτη έχει διαφορετικό αποτέλεσμα, μιας και βοηθάει στη μετατροπή των τριγλυκεριδίων, αλλά συγχρόνως δημιουργεί σάπωνες, μειώνοντας την ανάκτηση προϊόντος αλλά και την περιεκτικότητα σε FAEE. Οι παραπάνω παράμετροι (καταλύτης, αιθανόλη) σε συνδυασμό με την επίδραση της θερμοκρασίας μπορούν να επιταχύνουν την αντίδραση σαπωνοποίησης και να επιβραδύνουν τη μετεστεροποίηση, χωρίς την παραγωγή FAEE. Αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώθηκαν με μαθηματικά μοντέλα. Τα δεδομένα από τα πειράματα αναλύθηκαν με γραμμική παρεμβολή (multi-linear regression). Η στατιστική ανάλυση έδειξε συμφωνία ανάμεσα στις πειραματικές μετρήσεις και στα αποτελέσματα της μαθηματικής ανάλυσης (Cernoch M., 2009). Μέσα από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι το κύριο μέρος του καταλύτη θα πρέπει να συγκεντρώνεται στη φάση της γλυκερόλης, διαφορετικά η παρουσία του στη φάση των εστέρων θα προκαλέσει πολλά προβλήματα, αφού μπορεί να επιταχύνει τις αντίστροφες αντιδράσεις.

3.10.1 Βελτιστοποίηση της Μοριακής Αναλογίας Αιθανόλης/Ελαιο

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.16, φαίνεται η ανάγκη για την εύρεση της βέλτιστης μοριακής αναλογίας αιθανόλης. Για παράδειγμα η μοριακή αναλογία αιθανόλης 6:1 οδήγησε σε μικρή μετατροπή σε FAEE παρόλο που η αναλογία ήταν μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική (3:1). Η μετατροπή ήταν αρκετά μικρότερη από την θερμοθετημένη προδιαγραφή (96.5%) στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214:2012. Η αντίδραση μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε σε ένα στάδιο για την παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο και βρέθηκε ότι η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης/ ελαίου ήταν (12:1) με καταλύτη CH_3ONa (Chilari D., 2012). Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξε και η ερευνητική ομάδα των J.M Encicar et.al οι οποίοι εξέτασαν την παραγωγή FAEE από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια στους 78 °C με καταλύτη 1% KOH (Encicar J.M., 2007). Στην περίπτωση αυτή η λίγο μεγαλύτερη συγκέντρωση ομογενούς καταλύτη δικαιολογείται από τη σύσταση του ελαίου αφού μεγάλη ποσότητα καταλύτη χρησιμοποιήθηκε ώστε να εξουδετερώσει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα του ελαίου. Σε αντιδιαστολή η παραγωγή FAME με την ίδια πρώτη ύλη απαιτεί μια σημαντικά μικρότερη αναλογία (7:1), αποδίδοντας ανάκτηση σε εστέρες 94% m/m (Leung D.Y.C., 2006).

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε εξευγενισμένο σογιέλαιο με καταλύτη NaOH (Πίνακας 3.16). Σε αυτήν την περίπτωση ο διαχωρισμός των φάσεων ήταν αυθόρμητος λόγω βαρύτητας για τις μοριακές αναλογίες αιθανόλης 6:1 - 12:1. Στην περίπτωση των FAEE το ποσοστό της γλυκερινικής φάση του παραπροϊόντος της αντίδρασης ανέρχεται ~7% του συνολικού όγκου της αντίδρασης, ενώ στην περίπτωση της παραγωγής FAME η γλυκερινική φάση είναι ~10% του συνολικού όγκου. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνει την καλή σχέση που έχουν οι FAEE με την γλυκερόλη (Brunschiwig C., 2012) και επιβεβαιώθηκε και στην παρούσα εργασία όπου γλυκερόλη έμεινε στην φάση των εστέρων και εμφανίστηκε στη φάση των εκπλύσεων με νερό.

Σημαντική έρευνα έχει γίνει σε επίπεδο μικροσκοπίας με χρήση 'Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM)' ώστε να προσδιοριστούν τα σχετικά χαρακτηριστικά των γαλακτωμάτων εστέρα-γλυκερόλης, κατά τη μετεστεροποίηση με μικρού μοριακού βάρους αλκοόλες π.χ μεθανόλη, αιθανόλη και μιγμάτων αιθανόλης /μεθανόλης. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι στην περίπτωση της μεθανόλυσης, οι σταγόνες της γλυκερόλης διαχωρίζονται εύκολα από τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), όπου το σταγονίδιο της γλυκερόλης είναι αρκετά οξύ και απομακρύνεται εύκολα. Στην περίπτωση της αιθανόλυσης παρατηρήθηκε ένας μη καθαρός σχηματισμός των σταγόνων της γλυκερόλης στη φάση των αιθυλεστέρων (FAEE). Όταν αυξήθηκε η ποσότητα της αιθανόλης στα μίγματα αιθανόλης/μεθανόλης, το σχήμα των σταγόνων της γλυκερόλης έγινε μη σταθερό και διασπάστηκε, καθώς σχηματίστηκε ένας μεγάλος αριθμός σταγονιδίων που έκανε δύσκολο τον αυθόρμητο διαχωρισμό λόγω βαρύτητας από τη φάση των εστέρων. Η αιθανόλη δημιουργεί γαλακτώματα. Όταν παραμένει στο προϊόν μικραίνει τη διαφορά στην πολικότητα και στην πυκνότητα ανάμεσα στη γλυκερόλη και στους FAEE. Επειδή η πολικότητα της αιθανόλης είναι μικρότερη από της μεθανόλης έχει ως αποτέλεσμα μικρές ποσότητες γλυκερόλης θα εγκλωβιστούν στη φάση των εστέρων. (Nikhom R., 2011)

Στη μεγάλη αναλογία της αιθανόλης (15:1), σχηματίστηκε μια φάση, σε συμφωνία με τους προηγούμενους ισχυρισμούς: οι δυο φάσεις ήταν αναμειγμένες και ο διαχωρισμός τους δεν μπόρεσε να γίνει αυθόρμητα λόγω βαρύτητας. Σε αυτές τις περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε η μερική αφαίρεση της αιθανόλης. ώστε να διαχωριστούν αυθόρμητα οι φάσεις, μιας και η ύπαρξη της αιθανόλης στη γλυκερόλη, οδήγησε σε μείωση ιξώδους. με άμεσο αποτέλεσμα την ανάμειξη της γλυκερόλης με την φάση των FAEE. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η αφαίρεση έγινε μερικώς, μιας και η πλήρης αφαίρεση θα οδηγούσε σε εξαφάνιση των πρώτων υλών όπως EtOH και τριγλυκεριδίων. Η παρουσία FAEE και γλυκερόλης στο σύστημα, θα μετατόπιζε την αντίδραση προς την αριστερή πλευρά, οδηγώντας σε διάλυση των εστέρων και της γλυκερόλης σε μόνο-γλυκερίδια. Η ολική αφαίρεση της αιθανόλης προτείνεται στο τελικό στάδιο της παραγωγής βιοντήζελ αφού επηρεάζει την τιμή του σημείου ανάφλεξης των FAEE. Το όριο είναι 110 °C σύμφωνα με το EN14214:2012, για αυτό προτείνεται η αφαίρεση της αιθανόλης για 40 min, στα 3 kPa, και στους 90 °C, ώστε να προκύψουν τιμές σημείου ανάφλεξης μεγαλύτερες από 120 °C. (Cernoch M., 2009)

Θα πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή τόσο πριν την αφαίρεση της αιθανόλης από το μετεστεροποιημένο προϊόν όσο και μετά. Το φαινόμενο της αναστροφής της αντίδρασης στην περίπτωση των FAEE εξετάστηκε από την ομάδα των Hajek M. et.al. όπου εξέτασε FAEE από κραμβέλαιο με καταλύτες αλκαλικά υδροξείδια (NaOH, KOH) και διαπίστωσε ότι οι απώλειες FAEE με 0.87% NaOH και μοριακή αναλογία αιθανόλης 7.5:1 ήταν πολλές, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από την παρούσα εργασία αφού είναι μεγάλη ποσότητα καταλύτη και η αντίστοιχη μεγάλη ποσότητα νερού στο σύστημα σίγουρα θα επιταχύνει τις παράπλευρες αντιδράσεις σαπωνοποίησης και γαλακτωματοποίησης μειώνοντας την απόδοση σε εστέρες και σε ανάκτηση FAEE. Εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (90 °C και 25 °C) σε

μετεστεροποιημένο μίγμα που είχε ήδη υποστεί αφαίρεση αιθανόλης (de-ethanolized mixture) έχοντας έντονη ανάδευση. Στην υψηλή θερμοκρασία (90 °C) διαπιστώθηκαν έντονες χημικές αλλαγές, όπου μετά την εξουδετέρωση του καταλύτη με CO₂ δημιουργήθηκε π.χ Na₂CO₃ που έδρασε ως καταλύτης χαμηλής όμως αποτελεσματικότητας. Το σύστημα θέλει να φτάσει σε χημική ισορροπία οπότε και ενεργοποιεί τις αντίστροφες αντιδράσεις. Πραγματοποιήθηκε διάσπαση των εστέρων και της γλυκερόλης, δίνοντας μόνο-γλυκερίδια και δι-γλυκερίδια ενώ δεν παρατηρήθηκαν τρι-γλυκερίδια επειδή η αντίδραση φάνηκε να είναι αρκετά αργή. Στη μικρή θερμοκρασία δεν παρατηρήθηκε αύξηση των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης μετεστεροποίησης παρά την ύπαρξη του ασθενούς βασικού καταλύτη Na₂CO₃. (Hajek M., 2012)

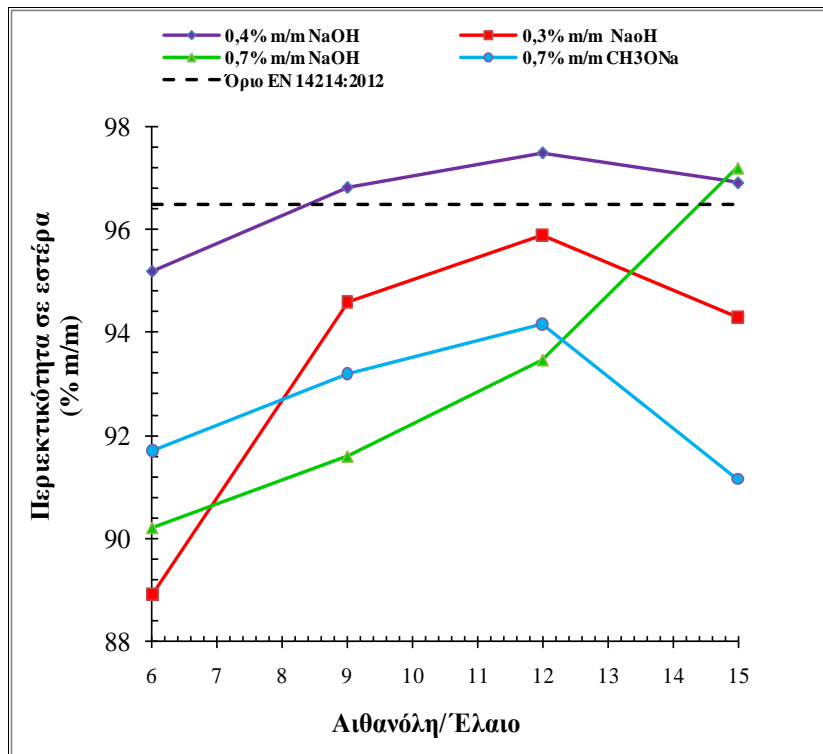
Όπως φάνηκε μέσα από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.17, η αραίωση της συγκέντρωσης 0.7% m/m NaOH στη μοριακή αναλογία EtOH 15:1 (αποδίδοντας ~97% m/m ανάκτηση σε εστέρες), οδήγησε στη δοκιμή μιας μικρότερης συγκέντρωσης 0.4% m/m NaOH στο ίδιο εύρος μοριακών αναλογιών EtOH (6:1- 15:1). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.16 που ακολουθεί. Μέγιστη ανάκτηση σε εστέρες επιτεύχθηκε πάλι στο (12:1) με διεργασία ενός σταδίου, ξεπερνώντας το κατώτερο όριο της προδιαγραφής (96.5%) σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214:2012.

Πίνακας 3.17: Περιεκτικότητα σε FAEE (% m/m) από σογιέλαιο (SoyEE) με καταλύτη 0.4% m/m NaOH και 0.7% m/m CH₃ONa σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης

Αιθανόλη/ Έλαιο	0.7% NaOH	0.4% NaOH
6:1	90.20	95.20
9:1	91.59	96.82
12:1	93.47	97.49
15:1	97.21	96.91

Στο Διάγραμμα 3.2 και στο Διάγραμμα 3.3 δίνεται η (% m/m) περιεκτικότητα σε εστέρα συναρτήσει της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς έλαιο, με την τεχνολογία του μονού σταδίου μετεστεροποίησης. Βέλτιστη μοριακή αναλογία EtOH είναι η 12:1. Στο Διάγραμμα 3.4 δίνεται η μετατροπή των τριγλυκεριδίων συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης (hr) σε σταθερή μοριακή αναλογία EtOH προς έλαιο (12:1), δίνοντας βέλτιστο χρόνο τις 3 hr. Παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητα σε FAEE σογιέλαιου υπό την παρουσία 0.4% m/m NaOH και σε μοριακή αναλογία EtOH /έλαιο 12:1 ήταν μεγαλύτερη συγκριτικά με 0.7% m/m CH₃ONa. (Διάγραμμα 3.3) Η περιεκτικότητα σε εστέρες υπό την παρουσία 0.7% m/m CH₃ONa FAEE από ηλιέλαιο ξεπερνάει το κατώτερο όριο της προδιαγραφής του προτύπου EN 14214:2012. Η χρήση του αλκαλικού υδροξειδίου - NaOH, ως καταλύτη μετεστεροποίησης, δημιουργεί προβλήματα κατά την ανάκτηση και τον εξευγενισμό των παραγόμενων FAEE.

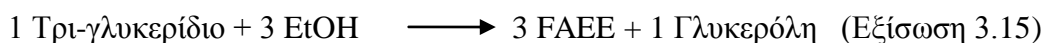
Η ολική αξιολόγηση της λειτουργικότητας του καταλύτη για την παραγωγή των FAEE απαιτεί την αξιολόγηση της ανακτώμενης ποσότητας για να μπορεί να έχει βιομηχανική εφαρμογή.



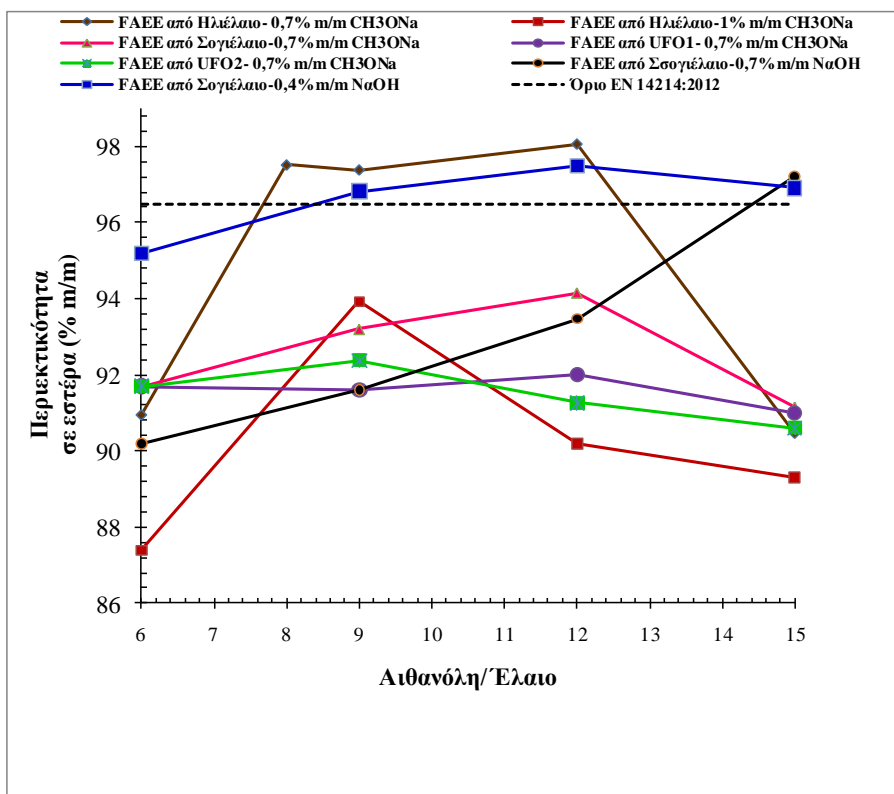
Διάγραμμα 3.2: Περιεκτικότητα σε FAEE από σογιέλαιο συναρτήσει της μοριακής αναλογίας αιθανόλης υπό την επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλυτών

3.10.2 Ανάκτηση FAEE

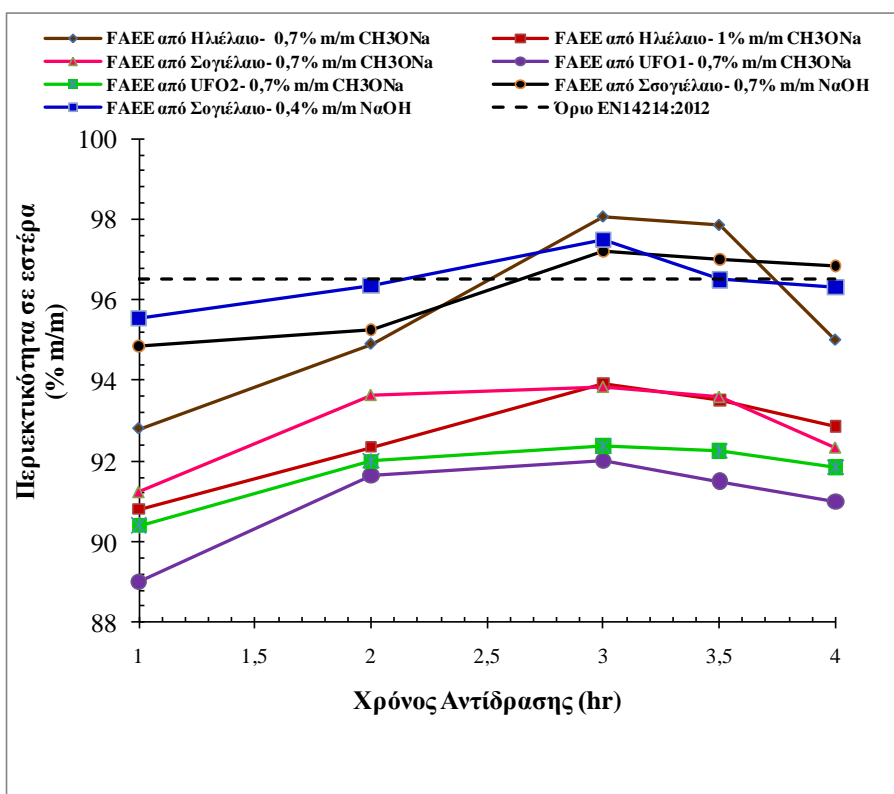
Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (Εικόνα 3.10) απαιτούνται τρία (3) γραμμομόρια αιθανόλης και ένα (1) γραμμομόριο τριγλυκεριδίου για να δώσουν τρία (3) γραμμομόρια αιθυλεστέρων και ένα (1) γραμμομόριο γλυκερόλης. Όπως έχει ειπωθεί παραπάνω, η αντίδραση αποτελείται από 3 αντίστροφες αντιδράσεις, στις οποίες μόνο και δι, τρι-γλυκερίδια είναι τα ενδιάμεσα προϊόντα. Αυτό μπορεί να περιγραφεί με συνοπτικό τρόπο από την ακόλουθη Εξίσωση 3.19:



Οι αιθυλεστέρες συγκριτικά με τους μεθυλεστέρες έχουν μεγαλύτερη θεωρητική απόδοση ανάκτησης σε μάζα των FAEE. Πιο συγκεκριμένα για να μετατραπεί η μοριακή αναλογία σε ανάκτηση μάζας, από 100 g ελαίου, η μέγιστη θεωρητική απόδοση FAEE είναι 105.2%, ενώ η μέγιστη θεωρητική απόδοση FAME είναι 100.45% (Vicente G., 2004), (Mendow G., 2011). Η εξήγηση είναι το διαφορετικό μοριακό βάρος: οι FAEE έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος αφού η αιθανόλη έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος συγκριτικά με την μεθανόλη. Για αυτό από οικονομική άποψη, η παραγωγή των FAEE θα μπορούσε να είναι πιο προσοδοφόρα για βιομηχανική παραγωγή. Επιπλέον η μειωμένη ανάκτηση γλυκερόλης (~7%) είναι ένα ακόμη πλεονέκτημα, όσο αναφορά την διαχείριση της. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της απόδοσης σε προϊόν όπως φαίνονται στον Πίνακα 3.18, διαπιστώνεται ότι το CH₃ONa έδωσε μεγαλύτερη απόδοση σε FAEE μιας και σχηματίστηκαν λιγότεροι σάπωνες και γαλακτώματα.



Διάγραμμα 3.3: Περιεκτικότητα σε εστέρες σε διάφορα έλαια σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης



Διάγραμμα 3.4: Περιεκτικότητα σε FAEE σε μονό στάδιο συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης σε μοριακή αναλογία EtOH 12:1

Πίνακας 3.18: Ανάκτηση (% m/m) SoyEE με καταλύτη 0.7% m/mNaOH και 0.7% m/m CH₃ONa σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης

Αιθανόλη/Έλαιο	0.7% CH ₃ ONa	0.7% NaOH
6:1	92	50
9:1	93	52
12:1	91	45
15:1	89	45

Θα πρέπει να τονιστεί ότι όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μέσω μετεστεροποίησης ενός σταδίου. Όμοια παρατήρηση για τη μειωμένη ανάκτηση FAEE καταγράφηκε και από την ομάδα των M. Cernoch et.al.. Στους FAEE από κραμβέλαιο με καταλύτες αλκαλικά υδροξείδια (KOH, NaOH) παρουσιάστηκαν δυσκολίες διαχωρισμού της φάσης των εστέρων λόγω της ύπαρξης σαπώνων και μονο-γλυκεριδίων στο μετεστεροποιημένο μίγμα. Επίσης, ένα ποσοστό αιθυλεστέρων εγκλωβίστηκε στους σάπωνες και στα γαλακτώματα και μεταφέρθηκε στη γλυκερινική φάση με αποτέλεσμα να μειωθεί η ανάκτηση προϊόντος (Cernoch M., 2010). Για λόγους σύγκρισης στην παρούσα εργασία εξετάστηκε και διπλό στάδιο μετεστεροποίησης με τη βέλτιστη συγκέντρωση 0.7% m/m CH₃ONa (όπως προσδιορίστηκε από το μονό στάδιο), δείχνοντας ότι η περιεκτικότητα σε εστέρες βελτιώθηκε. Επίσης παρατηρήθηκε ότι στο διπλό στάδιο μετεστεροποίησης τα γαλακτώματα και οι σάπωνες κατά το στάδιο του εξευγενισμού ήταν σημαντικά λιγότερα κερδίζοντας σε ανάκτηση σε μάζα και ευκολότερο εξευγενισμό.

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα προτείνεται η τεχνολογία των δυο συνεχόμενων σταδίων μετεστεροποίησης. Όπως διαπιστώθηκε από την ομάδα των S.Olivera Stamenkovic et. al., με τη διεργασία δυο σταδίων μετεστεροποίησης βελτιώθηκε σημαντικά η ανάκτηση, ξεπερνώντας σε περιπτώσεις το 16% αύξηση σε σύγκριση με το μονό στάδιο (Stamenkovic O. S.. 2011).

Άλλη δημοσιευμένη εργασία από τους J.M Encicar et. al έδειξε ότι με την τεχνική μετεστεροποίησης δύο σταδίων η παραγωγή FAEE από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια βελτιώθηκε η απόδοση σε εστέρες από 74.2% στο 94.5%. (Encicar J.M.. 2007)

Η ομάδα των Mendow G., et.al. σημείωσε 99% m/m τελική μετατροπή τριγλυκεριδίων σε FAEE με διεργασία δύο σταδίων, με συνολική μοριακή αναλογία αιθανόλης/ έλαιο 4.5: 1 (~25% V/V), με την ακόλουθη τεχνολογία: η αιθανόλη είχε χωριστεί στα δυο στάδια ως εξής- (15% V/V στο 1^ο στάδιο και 10% V/V στο 2^ο στάδιο) και ο καταλύτης 50%/50% αποδίδοντας συνολική γλυκερόλη στους FAEE: 0.172% m/m, δεικνύοντας ικανοποιητική μετατροπή των τριγλυκεριδίων (< 0.25% m/m) με αυτήν την τεχνολογία σύμφωνα με το EN 14214:2012. (Mendow G., 2011)

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η διεργασία μετεστεροποίησης δυο σταδίων 0.4% m/m NaOH στη βέλτιστη μοριακή αναλογία (12:1) και βελτιώθηκε η απόδοση σε μάζα ~30% m/m. Επιπλέον ο συνολικός χρόνος της αντίδρασης μειώθηκε σημαντικά, συνολικά 2 hr. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι ο εξευγενισμός ήταν αρκετά γρήγορος μιας και η συγκέντρωση των γαλακτωμάτων και των σαπώνων ήταν μειωμένη.

Στους Πίνακες 3.19 και 3.20 δίνονται οι ανακτήσεις σε προϊόν (% m/m) σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης και οι φυσικοχημικές ιδιότητες στις δυο συγκεντρώσεις (0.7% m/m NaOH, 0.4% m/m NaOH). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες ήταν σε συμφωνία με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214:2012, δεν αποτελούν επομένως περιοριστικό παράγοντα για την παραγωγή FAEE. Η περιεκτικότητα σε εστέρες για 0.7% m/m NaOH ήταν μη σύμφωνη με την κατώτερη αποδεκτή τιμή του ορίου, οπότε η βέλτιστη συγκέντρωση για την παραγωγή FAEE από εξευγενισμένο έλαιο - σογιέλαιο ήταν 0.4% m/m NaOH. Στον Πίνακα 3.20 φαίνεται η βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής (CFPP) με 0.4% m/m NaOH ενισχύοντας

έτσι το συμπέρασμα ότι στη βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη οι FAEE ακολουθούν το πρότυπο EN 14214:2012.

3.10.3 Συμπεράσματα Τεχνολογίας Μονού Σταδίου Μετεστεροποίησης

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δυο ομογενείς βασικοί καταλύτες σε εξευγενισμένο σογιέλαιο για την παραγωγή FAEE με την ‘τεχνική’ μονού σταδίου μετεστεροποίησης. Στις βέλτιστες συνθήκες για κάθε καταλύτη χωριστά, δηλαδή 0.7% m/m CH_3ONa και 0.4% m/m NaOH με μοριακή αναλογία αιθανόλης 12:1. Η περιεκτικότητα σε εστέρες ήταν 94.5 % m/m με καταλύτη CH_3ONa και 97 % m/m με καταλύτη NaOH . Σε αντίθεση, το NaOH απέδωσε μειωμένη ανάκτηση σε προϊόν, για αυτό το λόγο η χρήση του σε βιομηχανικό επίπεδο για την παραγωγή FAEE είναι υπό εξέταση, παρόλο που είναι ο πιο οικονομικός καταλύτης για βιομηχανική παραγωγή FAME. Από την άλλη πλευρά το αλκοξείδιο CH_3ONa έδωσε ικανοποιητική απόδοση σε εστέρα και καλύτερη ανάκτηση σε προϊόν με λιγότερους σάπωνες και γαλακτώματα.

Επιπροσθέτως, άλλο πλεονέκτημα της χρήσης του αλκαλικού μεθοξειδίου CH_3ONa σαν καταλύτη μετεστεροποίησης συγκριτικά με το αλκαλικό υδροξείδιο NaOH έχει να κάνει με την φύση του καταλύτη και την αποθήκευσή του. Ο καταλύτης CH_3ONa είναι έτοιμος για χρήση σε διάλυμα μεθανόλης, κάτι που είναι πλεονέκτημα συγκριτικά με το NaOH που είναι στερεός καταλύτης, υδρόφιλος και απαιτεί αραίωση στην αιθανόλη για χρήση. Επίσης, η ομάδα του υδροξειδίου (OH) στην περίπτωση του CH_3ONa μπορεί να εμφανιστεί μόνο σαν επιμόλυνση, εμποδίζοντας έτσι τον σχηματισμό νερού στο σύστημα της αντίδρασης. Ακολουθώντας, δεν παρατηρείται σαπωνοποίηση και γαλακτωματοποίηση των προϊόντων. Συνοψίζοντας, οι συνθήκες με την μεγαλύτερη ανάκτηση σε εστέρες και μάζα σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης είναι : μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 12:1, 80 °C, 3 h, 1 atm. Στην περίπτωση του CH_3ONa απαιτείται βελτίωση της περιεκτικότητας σε εστέρες. Το επόμενο στάδιο των δοκιμών περιελάμβανε διπλό στάδιο μετεστεροποίησης με στόχο την βελτίωση της περιεκτικότητας των εστέρων και την μείωση του συνολικού κόστους της διεργασίας.

3.11 Παραγωγή FAEE με Μετεστεροποίηση σε Δύο Στάδια

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την παραγωγή αιθυλεστέρων (FAEE) με μεθοξείδιο νατρίου (CH_3ONa), σε διεργασία δύο σταδίων μετεστεροποίησης, αφού το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) λόγω του δύσκολου εξευγενισμού και της μικρής ανάκτησης μάζας FAEE δεν κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή FAEE. Οι FAEE που παρασκευάστηκαν αξιολογήθηκαν με βάση το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214:2012. Τα έλαια που εξετάστηκαν ήταν εδώδιμα - εξευγενισμένο ηλιέλαιο και σογιέλαιο, με στόχο την ελάχιστη περιεκτικότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων και το βέλτιστο ποσοστό τριγλυκεριδίων (μεγάλο αριθμό σαπωνοποίησης), για να μη δημιουργηθούν πολλοί σάπωνες και γαλακτώματα κατά την διάρκεια του εξευγενισμού.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση και στους 80 °C, με διεργασία δυο σταδίων. Επιπροσθέτως, στο σύστημα υπήρξε συμπύκνωση και επανακυκλοφορία της αιθανόλης, οι μοριακές αναλογίες της αιθανόλης προς το έλαιο που εξετάστηκαν ήταν στο εύρος 6:1 – 15:1 και ο καταλύτης ήταν 0.7% m/m CH_3ONa ως προς την ποσότητα του ελαίου (Chilari D., 2012). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην περίπτωση του μονού σταδίου μετεστεροποίησης η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης σε σογιέλαιο και ηλιέλαιο ήταν 12:1, αποδίδοντας FAEE σε συμφωνία με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214:2012 (Stamenkovic O. S., 2011). Βιβλιογραφικά υποστηρίζεται το διπλό στάδιο μετεστεροποίησης για την παραγωγή FAEE, δείχνοντας βέλτιστη μετατροπή σε μικρότερη

αναλογία αιθανόλης προς έλαιο (9:1). (Encicar J.M., 2007). (Mendow G., 2011). Στο Διάγραμμα 3.5 δίνεται ο συνολικός χρόνος (των δυο συνεχόμενων αντιδράσεων μετεστεροποίησης), όπου ο χρόνος είχε ισοκατανεμηθεί στις δυο αντιδράσεις με βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης (9:1) για το διπλό στάδιο μετεστεροποίησης και (12:1) για το μόνο στάδιο μετεστεροποίησης.

Στην τεχνολογία του διπλού σταδίου μετεστεροποίησης απαιτείται μικρότερος χρόνος για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε FAEE, λόγω της ενίσχυσης της προς τα δεξιά αντίδρασης. Μέσα από τα πειράματα διαπιστώθηκε ότι στις δυο ώρες επιτεύχθηκε μέγιστη περιεκτικότητα σε εστέρες για ηλιέλαιο και σογιέλαιο. (Διάγραμμα 3.5)

- **Τεχνική Βασικής Μετεστεροποίησης Δύο Σταδίων**

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων προέκυψε ότι η βασική μετεστεροποίηση δύο σταδίων υπερτερεί της αντίστοιχης ενός σταδίου, στις ίδιες συνθήκες εκτέλεσης των πειραμάτων, αφού όχι μόνο βελτιώθηκε η απόδοση της αντίδρασης σε εστέρες και η απόδοση σε προϊόν, αλλά απαιτήθηκε μικρότερη ποσότητα αιθανόλης, μειώνοντας το κόστος της διεργασίας για περαιτέρω βιομηχανική εφαρμογή. Με τη διεργασία των δυο σταδίων ενισχύεται η κινητική της αντίδρασης, ώστε να προχωρήσει πιο γρήγορα προς τα δεξιά, προς τα προϊόντα της αντίδρασης (Henkel Industrial Process). Στο τέλος του πρώτου σταδίου πραγματοποιήθηκε η αφαίρεση της γλυκερόλης. Η αφαίρεση της γλυκερόλης εμπόδισε την πραγματοποίηση της αντίστροφης αντίδρασης ανάμεσα στη γλυκερόλη και στους σχηματιζόμενους αιθυλεστέρες, οδηγώντας την αντίδραση προς τα αριστερά, παράγοντας ενδιάμεσα προϊόντα όπως μονό-γλυκερίδια. Για αυτό η αφαίρεση του περιοριστικού προϊόντος- γλυκερόλη είναι μια αποτελεσματική μέθοδος, ώστε να οδηγηθεί η ισορροπία της αντίδρασης στα επιθυμητά προϊόντα. Πιο συγκεκριμένα, στο τέλος του πρώτου σταδίου στο μετεστεροποιημένο μίγμα συνυπάρχουν EtOH, τρι, δι, μονό-γλυκερίδια, γλυκερόλη και FAEE. Έτσι, η απομάκρυνση της γλυκερόλης και συγχρόνως η επανεκκίνηση της αντίδρασης με περισσότερη αιθανόλη και καταλύτη, οδηγεί το σύστημα σε δεύτερο σημείο ισορροπίας. Το νέο σημείο ισορροπίας μπορεί να οδηγηθεί γρηγορότερα προς τα δεξιά λόγω της μειωμένης ποσότητας γλυκερόλης και της μειωμένης συγκέντρωσης ενδιάμεσων προϊόντων. (Mendow G., 2011). (Tsoutsos T., 2012) (Mendow G. V. N., 2011). (Berrios M. M., 2011).

3.11.1 Επίδραση της Μοριακής Αναλογίας Αιθανόλης/Έλαιο

Λαμβάνοντας σταθερή συγκέντρωση καταλύτη - 0.7% m/m CH₃ONa, το χρόνο της αντίδρασης, την ταχύτητα ανάδευσης πραγματοποιήθηκαν διαφορετικά πειράματα στο εύρος των μοριακών αναλογιών αιθανόλης 6:1 - 15:1 μέσω μετεστεροποίησης δύο σταδίων με βασικό καταλύτη. Ο Πίνακας 3.20 δίνει την περιεκτικότητα σε εστέρες για τις δυο διαφορετικές τεχνικές παραγωγής FAEE. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.21, τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερος ικανοποιητικά για τους FAEE σε διπλό στάδιο μετεστεροποίησης ακόμη και στη μικρή αναλογία αιθανόλης π.χ αιθανόλη/έλαιο: 6:1.

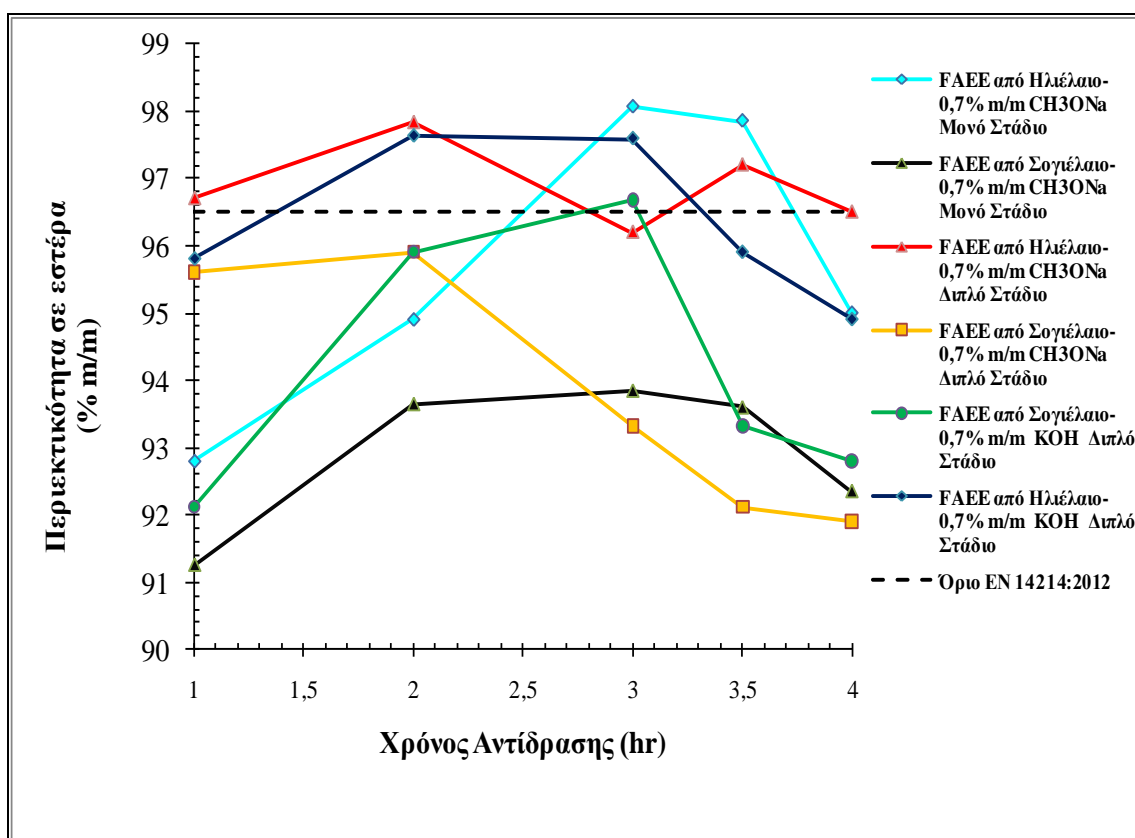
Η ομάδα του G.Mendow, 2011 τόνισε ότι η πρόοδος της μετεστεροποίησης στο πρώτο στάδιο θα πρέπει να περιορίζεται (< 90%), ώστε να παραχθεί αρκετή γλυκερόλη στο δεύτερο στάδιο για να μπορέσει να υπάρξει διαχωρισμός. Σύμφωνα με τα πειράματα που πραγματοποίησε η ομάδα, κατέληξε ότι βέλτιστη θερμοκρασία για την μετεστεροποίηση των ελαίων π.χ εξευγενισμένο ηλιέλαιο και λίπος μοσχαριού ήταν: 55 °C. Η μετατροπή των τριγλυκεριδίων στο πρώτο στάδιο έφτασε ~ 90% m/m FAEE. Ένα μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής στο πρώτο στάδιο, θα οδηγούσε στον εγκλωβισμό της γλυκερόλης στην φάση των εστέρων κατά το δεύτερο στάδιο μετεστεροποίησης. Αυτό θα ήταν εμφανές κατά τον εξευγενισμό με νερό λόγω των γαλακτωμάτων που θα σχηματίζονταν. (Mendow G., 2011)

Πίνακας 3.19: Απόδοση (% m/m) SoyEE με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.4% m/m NaOH σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης

Αιθανόλη / Έλαιο	0.7% NaOH	0.4% NaOH
6:1	50	52
9:1	52	55
12:1	45	57
15:1	45	52

Πίνακας 3.20: Φυσικοχημικές ιδιότητες SoyFEE με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.4% m/m NaOH σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης

Αιθανόλη/ Έλαιο	Πυκνότητα (kg/ m ³) EN ISO 12185		Ιξώδες (mm ² /s) EN ISO3104		Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g) EN 14104		Ανθρακούχο Υπόλειμμα (% m/m) EN ISO 10370		H ₂ O (mg/ kg) EN ISO 12937		CFPP (°C) EN 116	
	0.7% NaOH	0.4% NaOH	0.7% NaOH	0.4% NaOH	0.7% NaOH	0.4% NaOH	0.7% NaOH	0.4% NaOH	0.7% NaOH	0.4% NaOH	0.7% NaOH	0.4% NaOH
6:1	883.9	875.7	5.10	5.00	0.19	0.16	0.026	0.016	410	380	8	0
9:1	881.8	882.2	4.68	4.72	0.19	0.19	0.018	0.018	390	360	4	-2
12:1	880.5	881.2	4.58	4.61	0.23	0.20	0.010	0.010	250	200	3	-2
15:1	880.1	881.3	4.53	4.63	0.20	0.20	0.010	0.016	320	250	1	-1



Διάγραμμα 3.5: Η περιεκτικότητα σε FAEE συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης σε μοριακή αναλογία αιθανόλης 9:1

Τα σημεία κλειδιά που παρατηρήθηκαν στο διπλό στάδιο μετεστεροποίησης είναι ότι στο ηλιέλαιο η αναλογία αιθανόλης/ ελαίου 6:1 έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Το μονό στάδιο απέδωσε τη βέλτιστη απόδοση στη μοριακή αναλογία 12:1. Επίσης στην περίπτωση του μονού σταδίου, η μεγάλη συγκέντρωση αιθανόλης / έλαιο (15:1) οδήγησε σε μη διαχωρισμό και ανάμειξη των δυο φάσεων. Ακόμη υπήρξε αραίωση της συγκέντρωσης του καταλύτη μειώνοντας την δράση του και την τελική μετατροπή των τριγλυκεριδίων.

Στο μονό στάδιο μετεστεροποίησης, στη μικρή μοριακή αναλογία αιθανόλης (6:1), η παρουσία ενδιάμεσων προϊόντων οδήγησε σε μειωμένη μετατροπή, λόγω της ύπαρξης ενδιάμεσων προϊόντων. Επιπροσθέτως, στα κύρια μειονεκτήματα του μονού σταδίου είναι ότι στη μεγάλη συγκέντρωση αιθανόλης/έλαιο (15:1), δεν πραγματοποιήθηκε αυθόρμητα ο διαχωρισμός (λόγω βαρύτητας), αυξάνοντας το κόστος του εξευγενισμού για την ανάκτηση των FAEE. Αντίθετα, το διπλό στάδιο μετεστεροποίησης σε ηλιέλαιο έδειξε εύκολο διαχωρισμό των φάσεων ακόμη και στην αναλογία αιθανόλης / έλαιο 15:1, αποδίδοντας ανάκτηση 97.2 % m/m FAEE. Στο ηλιέλαιο η βέλτιστη μετατροπή βρέθηκε στη μοριακή αναλογία αιθανόλης / έλαιο 9:1, φτάνοντας το 97.83 (% m/m). Στην περίπτωση του σογιέλαιου η βέλτιστη μετατροπή σημειώθηκε για τη μοριακή αναλογία αιθανόλης / έλαιο 9:1, δίνοντας ανάκτηση σε εστέρες 95.91 (% m/m). Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Οι μεγαλύτερες μοριακές αναλογίες αιθανόλης/έλαιο (12:1, 15:1) οδηγούν στο εγκλωβισμό της γλυκερόλης στη φάση των εστέρων, λόγω του μειωμένου ιξώδους της γλυκερόλης μετά την ανάμειξη με την EtOH. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπάρχει

αραιώση του καταλύτη, δίνοντας μικρότερη μετατροπή. Η μέγιστη περιεκτικότητα επιτεύχθηκε με 0.7% m/m CH₃ONa για ηλιέλαιο συγκριτικά με το σογιέλαιο. (Πίνακας 3.20)

Στο διπλό στάδιο μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε δυο φορές η προσθήκη ‘καθαρής και άνυδρης’ γλυκερόλης στο μετεστεροποιημένο μίγμα κάθε αντίδρασης, ώστε να επιταχυνθεί ο διαχωρισμός των φάσεων λόγω βαρύτητας. Στη διεργασία ενός σταδίου μετεστεροποίησης με μοριακή αναλογία αιθανόλης 15:1 απαιτήθηκε στάδιο μερικής αφαίρεσης αιθανόλης, αφού η περίσσεια δε βοήθησε τον διαχωρισμό των φάσεων, κάτι που δε συνέβη στο διπλό στάδιο με τους δυο τύπους ελαίων και ακολούθως προσθήκη ‘καθαρής και άνυδρης’ γλυκερόλης. Επιπλέον πλεονέκτημα του διπλού σταδίου σε σχέση με το μονό στάδιο ήταν η χρησιμοποίηση λιγότερης αιθανόλης για να ολοκληρωθεί η αντίδραση, έτσι με αναλογία αιθανόλης 9:1 πραγματοποιήθηκε μετατροπή ~98% m/m για το ηλιέλαιο και ~96% m/m για το σογιέλαιο. Ακόμη το διπλό στάδιο της αντίδρασης έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα ακόμη και στη μοριακή αναλογία 6:1. (Πίνακας 3.21)

Πίνακας 3.21: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) με δυο τεχνικές παραγωγής FAEE με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης

Αιθανόλη/Έλαιο	Ηλιέλαιο		Σογιέλαιο	
	Μέθοδος Δοκιμής: EN 14103			
	Μονό Στάδιο	Διπλό Στάδιο	Μονό Στάδιο	Διπλό Στάδιο
6:1	90.95	96.70	91.47	95.61
9:1	97.38	97.83	93.20	95.91
12:1	98.06	96.20	94.16	93.32
15:1	90.47	97.20	91.15	92.12

3.11.2 Ανάκτηση σε Προϊόν FAEE με Μετεστεροποίηση Δύο Σταδίων

Τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων FAEE συγκρίθηκαν με τις προδιαγραφές του ευρωπαϊκού προτύπου EN14214:2012 πυκνότητα, ιξώδες, οξύτητα, CFPP, περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m). Επιπλέον οι τιμές των ψυχρών ιδιοτήτων όπως εκφράζονται μέσω του CFPP ήταν ικανοποιητικές για το ηλιέλαιο. Οι τιμές CFPP για το σογιέλαιο ήταν υψηλότερες, αλλά εντός του αποδεκτού εύρους. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί από το διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων στη σύσταση των δυο ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν - ηλιέλαιου και σογιέλαιου. Θα πρέπει ακόμη να τονιστεί ότι το περιοριστικό στάδιο στην παραγωγή FAEE ήταν το στάδιο του εξευγενισμού λόγω της επαφής με το νερό και της ύπαρξης ‘ιχνών’ ελεύθερης και δεσμευμένης γλυκερόλης στη φάση των εστέρων. (Πίνακας 3.22)

Πίνακας 3.22: Φυσικοχημικές ιδιότητες FAEE με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa

Αιθανόλη/ Έλαιο	Πυκνότητα (kg/ m3) EN ISO 12185		Ιξώδες (mm ² /s) EN ISO3104		Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g) EN 14104		CFPP (°C) EN 116	
	SunEE	SoyEE	SunEE	SoyEE	SunEE	SoyEE	SunEE	SoyEE
	6:1	881.5	880.8	4.73	4.56	0.17	0.14	-11
9:1	880.5	880.2	4.52	4.48	0.20	0.17	-12	-4
12:1	880.9	880.2	4.52	4.52	0.28	0.20	-9	-5
15:1	881.3	880.8	4.67	4.62	0.31	0.28	-12	5

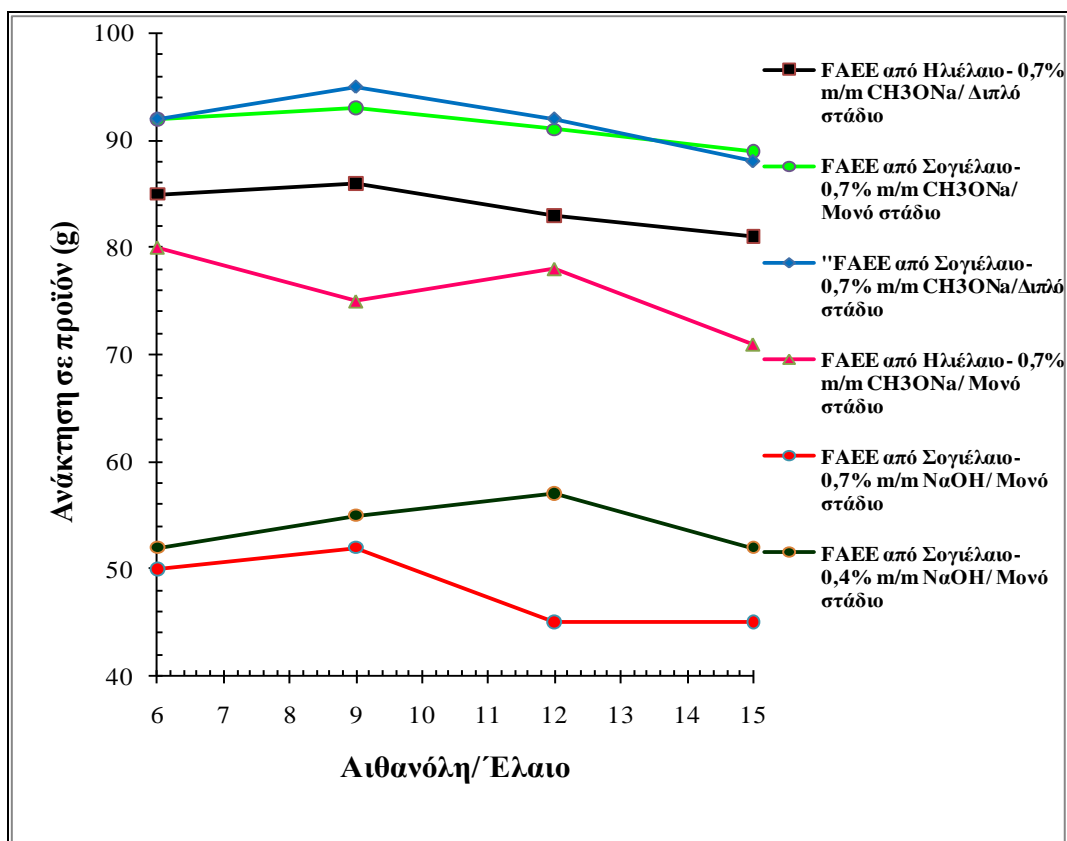
Συνεχόμενες εκπλύσεις οδήγησαν στην απομάκρυνση των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης από τη φάση των εστέρων, αλλά οδήγησαν και στην απώλεια ποσότητας FAEE. Μέσα από τα πειράματα διαπιστώθηκε ότι η απόδοση σε προϊόν ήταν καλύτερη στο σογιέλαιο συγκριτικά με το ηλιέλαιο (Πίνακας 3.23). Το ίδιο συμπέρασμα εξήχθη και από το μονό στάδιο μετεστεροποίησης, δείχνοντας ότι η συμπεριφορά σχετίζεται με το προφίλ των λιπαρών οξέων των ελαίων (τον αριθμό βρωμίου και ιωδίου των ελαίων δηλαδή το βαθμό ακορεστότητας των ελαίων). Επίσης στη μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 15:1 οι απώλειες μάζας εστέρων ήταν περισσότερες και ανεξάρτητες από την τεχνική που ακολουθήθηκε για την παραγωγή των FAEE.

Πίνακας 3.23: Ανάκτηση σε προϊόν (% m/m) με δυο τεχνικές παραγωγής FAEE με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης

Αιθανόλη/Έλαιο	Ηλιέλαιο		Σογιέλαιο	
	Μονό Στάδιο	Διπλό Στάδιο	Μονό Στάδιο	Διπλό στάδιο
6:1	80	85	92	92
9:1	75	86	93	95
12:1	78	83	91	92
15:1	71	81	89	88

Το διπλό στάδιο μετεστεροποίησης οδήγησε πιο γρήγορα την αντίδραση προς τη δεξιά κατεύθυνση. Η απομάκρυνση της γλυκερόλης και συγχρόνως η προσθήκη νέου διαλύματος αιθανόλης /καταλύτη οδήγησε την αντίδραση σε δεύτερο σημείο ισορροπίας, με λιγότερα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Η ύπαρξη μονο, δι, τρι-γλυκεριδίων οδηγεί σε περισσότερα γαλακτώματα δημιουργώντας προβλήματα κατά την επαφή με το νερό. Τα γαλακτώματα που σχηματίζονται εκτός από ότι διαλύονται δύσκολα συγκριτικά με τα γαλακτώματα των μεθυλεστέρων, οδηγούν σε μικρότερη και κατώτερης ποιότητας ανάκτηση FAEE.

Από τα αποτελέσματα αυτής της διατριβής προτείνεται βασική μετεστεροποίηση δύο σταδίων με μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 9:1, που αποδίδει για το εξευγενισμένο σογιέλαιο περιεκτικότητα σε εστέρες 95.91% και ανάκτηση προϊόντος 95 (% m/m). Η μέτρηση της ολικής γλυκερόλης (ελεύθερης και δεσμευμένης) ήταν 0.25% m/m. Επίσης, οι εκπλύσεις με νερό ήταν αρκετές και οδήγησαν σε FAEE εντελώς καθαρής από ελεύθερη γλυκερόλη. Επίσης η τιμή του CFPP ήταν -4 °C, εντός του εύρους -5 °C έως +5 °C που είναι οριοθετημένο στο πρότυπο EN14214. Φυσικά η ιδιότητα αυτή μπορεί να βελτιωθεί με ‘αντιπαγωτικά’ πρόσθετα, ώστε να παραχθεί ένα πλήρως ανανεώσιμο βιοκαύσιμο θερινών και χειμερινών προδιαγραφών.



Διάγραμμα 3.6: Ανάκτηση σε προϊόν (% m/m) με παραγωγή FAEE σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο

3.12 Ομογενείς Βασικοί Καταλύτες (NaOH, KOH, CH₃ONa) για την Παραγωγή FAEE μέσω Διεργασίας Διπλού Σταδίου σε Εδώδιμα και μη Εδώδιμα Έλαια

3.12.1 FAEE από Εδώδιμα και μη Εδώδιμα Έλαια (Ηλιέλαιο, Πυρηνέλαιο, Χρησιμοποιημένα Μαγειρικά Έλαια)

Σε συνέχεια των πειραμάτων εξετάστηκε το υδροξείδιο του καλίου (KOH), με σκοπό να αξιολογηθεί η απόδοσή του στη μετατροπή των τριγλυκεριδίων των ελαίων. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τρεις ομογενείς βασικοί καταλύτες - NaOH, KOH, CH₃ONa σε εξευγενισμένο εδώδιμο ηλιέλαιο και μη-εδώδιμο πυρηνέλαιο όπως και σε χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο χαμηλής οξύτητας (FFA~0,6% m/m). Μια κατά μέσο όρο εκτίμηση της παραγωγής πυρηνέλαιου έχει δείξει ότι για κάθε 100 τόνους ελιών μπορούν να παραχθούν 35-45 τόνοι πυρηνέλαιου. Το πυρηνέλαιο (Pomace Olive oil) συνήθως προκύπτει μετά την εκχύλιση του πυρήνα με διαλύτη π.χ εξάνιο. Πυρηνέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα FFAs (>25% m/m) δεν είναι βρώσιμο, για αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία σαπωνοποίησης. Το πυρηνέλαιο που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία ήταν βρώσιμο, χαμηλής οξύτητας, (< 0.5% m/m). Η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) ήταν 0.12 % m/m. Το προφίλ λιπαρών οξέων του πυρηνέλαιου δίνεται στον Πίνακα 3.24 που ακολουθεί.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη σειρά πειραμάτων ήταν 0.7% m/m KOH, 0.7% m/m CH₃ONa (30% διάλυμα σε μεθανόλη) και 0.4% m/m NaOH σε σχέση με την ποσότητα (% m/m) του ελαίου. Η EtOH που χρησιμοποιήθηκε ήταν 99.9% καθαρότητας (περιεκτικότητα σε νερό: 1000 mg/kg), και χρησιμοποιήθηκε σαν αλκοόλη μετεστεροποίησης. Ακόμη χρησιμοποιήθηκε άνυδρη γλυκερόλη (assay: 99.9%) στο στάδιο του εξευγενισμού. Ο συνολικός χρόνος της αντίδρασης ήταν 2hr. Η αντίδραση

μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε σε δυο συνεχόμενους αντιδραστήρες τύπου batch. Σε κάθε στάδιο πραγματοποιήθηκε αφαίρεση της φάσης της γλυκερόλης.

Πίνακας 3.24: Προφίλ Λιπαρών Οξέων Ελαίων

Λιπαρά Οξέα	Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο (UCO) (% m/m)	Πυρηνέλαιο (Pomace Olive Oil) (% m/m)	Ηλιέλαιο (Sunflower Oil) (% m/m)
C16:0	6.40	13.00	5.92
C18:0	11.44	3.00	1.98
C18;1	36.99	70.00	44.39
C18:2	47.19	11.50	46.52
C18:3	1.30	0.80	0.12

Με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα, οι βέλτιστες συγκεντρώσεις ήταν 0.7% m/m CH₃ONa και 0.4% m/m NaOH αντιστοίχως για FAEE από ηλιέλαιο. Έτσι, λοιπόν διερευνήθηκε η βέλτιστη συγκέντρωση για το KOH.

Αρχικά δοκιμάστηκε 1% m/m KOH σε ηλιέλαιο, αλλά αποδείχθηκε υψηλή συγκέντρωση καταλύτη, που οδήγησε σε σχηματισμό μεγάλης ποσότητας σαπώνων και γαλακτωμάτων, που δυσκόλευσαν το διαχωρισμό των φάσεων και μείωσαν σημαντικά την ανάκτηση προϊόντος. Δοκιμάστηκε μια μικρότερη συγκέντρωση 0.5% m/m KOH, η οποία όμως αποδείχθηκε ανεπαρκής για την ολοκλήρωση της αντίδρασης, δίνοντας περιεκτικότητα σε εστέρες ~80% m/m, σημαντικά μικρότερη από την απαιτούμενη (96.5% m/m). Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και για 0.6% m/m KOH, όπου πάλι υπήρξε σημαντική απόκλιση από τον επιθυμητό στόχο. Για αυτό επιλέχθηκε ως βέλτιστη ποσότητα καταλύτη 0.7% m/m KOH σε ηλιέλαιο (οξύτητας <0.5% m/m) όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.25.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η καλύτερη μετατροπή πραγματοποιήθηκε με 0.7% m/m CH₃ONa, ικανοποιώντας το κατώτερο όριο περιεκτικότητας σε εστέρες σύμφωνα με το πρότυπο EN14214:2012, για όλες τις μοριακές αναλογίες αιθανόλης που εξετάστηκαν (6:1-15:1). Επίσης η συγκέντρωση της ολικής γλυκερόλης ήταν στο 0.25% m/m. Παρόμοια συμπεριφορά με το CH₃ONa έδειξε και το NaOH, ενώ για το KOH χρειάστηκε μεγαλύτερη μοριακή αναλογία αιθανόλης (12:1) για να μπορέσει να ικανοποιηθεί η απαίτηση του προτύπου EN14214:2012. Αξίζει να τονιστεί ότι η καθαρότητα του KOH ήταν 85% m/m, κάτι που ίσως δικαιολογεί την μικρότερη περιεκτικότητα σε εστέρες συγκριτικά με το NaOH. Γενικά η μικρότερη περιεκτικότητα σε εστέρες με καταλύτη τα υδροξείδια των αλκαλικών μετάλλων, μπορεί να οφείλεται στην προετοιμασία του διαλύματος καταλύτη-αιθανόλη, και στην ύπαρξη νερού που ελευθερώνεται στο σύστημα της αντίδρασης μετά από την αντίδραση του αλκαλικού υδροξειδίου με την αιθανόλη, προκαλώντας περισσότερους σάπωνες και γαλακτώματα.

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με καταλύτες NaOH και KOH και CH₃ONa για την παραγωγή FAEE από πυρηνέλαιο. Οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν ως βέλτιστες ήταν 0.7% m/m NaOH και 0.8% m/m KOH και 0.8% m/m CH₃ONa.

Οι βέλτιστες μοριακές αναλογίες αιθανόλης προς έλαιο ήταν 9:1 με καταλύτη 0.8% m/m CH₃ONa και 0.7% m/m NaOH και αναλογία 12:1 με καταλύτη 0.8% m/m KOH. Επίσης, δοκιμάστηκαν και αξιολογήθηκαν μικρότερες συγκεντρώσεις καταλυτών π.χ 0.5, 0.6% m/m NaOH και 0.6, 0.7% m/m KOH, CH₃ONa. Η ύπαρξη θολής εικόνας στο 'βιοντήζελ' και ο σχηματισμός γαλακτωμάτων κατά την επαφή με το νερό, έδειξε ότι ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης έχουν παραμείνει στους FAEE, κάτι που επιβεβαιώθηκε τόσο από την περιεκτικότητα σε εστέρες, όσο και από την ανάκτηση προϊόντος, λόγω των πολλών γαλακτωμάτων (περίπου 45% m/m ανάκτηση). Επίσης η περιεκτικότητα σε εστέρες των FAEE από πυρηνέλαιο με καταλύτη 0.7% m/m KOH ήταν 93.9% m/m και με καταλύτη

0.6% m/m CH₃ONa ήταν 92% m/m αντιστοίχως, ενώ με καταλύτη 0.6% m/m NaOH ήταν 93.3% m/m, κάτι που επηρέασε και τις φυσικοχημικές ιδιότητες όπως είναι το ιξώδες για αυτό και απορρίφθηκαν. Το ανώτερο επιτρεπτό όριο για το ιξώδες των FAME σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214:2012 είναι 5.0 mm²/sec. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι οι FAEE από πυρηνέλαιο με καταλύτη NaOH είχαν ιξώδες 5.38 mm²/sec και με καταλύτη KOH είχαν 5.46 mm²/sec ξεπερνώντας τις επιτρεπόμενες τιμές. Επίσης, δοκιμάστηκε υψηλότερη συγκέντρωση καταλυτών π.χ 1% m/m KOH και 1% m/m NaOH και 1% m/m CH₃ONa, στις βέλτιστες μοριακές αναλογίες αιθανόλης για κάθε καταλύτη δηλαδή 12:1 και 9:1 αντιστοίχως, με στόχο την αξιολόγηση των παραγόμενων FAEE. Η μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη δημιούργησε περισσότερους σάπωνες και γαλακτώματα, δυσκολεύοντας το διαχωρισμό των φάσεων με σημαντικές απώλειες προϊόντος (~25% απώλεια). Η περιεκτικότητα σε εστέρες με καταλύτη 1% m/m KOH ήταν 84.22% m/m ενώ με καταλύτη 1% m/m NaOH ήταν 96.36% m/m, και τέλος με καταλύτη 1% m/m CH₃ONa ήταν 95% m/m. Διαπιστώθηκε συμφωνία ανάμεσα στη μη καλή απόδοση σε εστέρες και στην τιμή του ιξώδους. Με καταλύτη 1% m/m NaOH το ιξώδες ήταν 5.18 mm²/sec, με καταλύτη 1% m/m CH₃ONa ήταν 5.09 mm²/sec και με 1% m/m KOH ήταν 5.25 mm²/sec, ξεπερνώντας το ανώτερο όριο 5.00 mm²/sec για το ιξώδες στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214:2012.

Συνοψίζοντας στον Πίνακα 3.26 με καταλύτη 0.7% m/m NaOH σε πυρηνέλαιο παρήχθησαν FAEE με αποδεκτή περιεκτικότητα σε εστέρες, από 6:1 - 12:1, με βέλτιστη την αναλογία 9:1, που έδωσε προϊόν περιεκτικότητας σε εστέρες 97.84% m/m. Με καταλύτη 0.8% m/m CH₃ONa παρήχθησαν FAEE με περιεκτικότητα σε εστέρες 97.5% m/m. Στην περίπτωση 0.8% m/m KOH, η μέγιστη μετατροπή σε εστέρες ήταν 97.73% m/m, απαιτώντας μεγαλύτερη μοριακή αναλογία αιθανόλης 12:1, όμοια συμπεριφορά με το ηλιέλαιο.

Πίνακας 3.25: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) SunEE με διαφορετικούς ομογενείς καταλύτες σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς έλαιο

Αιθανόλη/Έλαιο	0.7 % KOH	0.7 % CH ₃ ONa	0.4 % NaOH
6:1	93.80	96.70	95.80
9:1	94.90	97.83	97.63
12:1	97.60	96.20	97.59
15:1	96.20	97.20	95.90

Με βάση τις μετρήσεις με διαφορετικούς καταλύτες που πραγματοποιήθηκαν στο πυρηνέλαιο ικανοποιητική μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε FAEE έδωσε το CH₃ONa και το NaOH, δίνοντας αποδεκτή περιεκτικότητα σε εστέρες με μικρή μοριακή αναλογία 6:1.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο με τους ίδιους καταλύτες αυξάνοντας την αναλογία αιθανόλης, ώστε να πραγματοποιηθεί σημαντική μετατροπή των γλυκεριδίων σε FAEE. Χρησιμοποιήθηκε μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 12:1 με 0.7% m/m NaOH, 0.9% m/m KOH και 0.9% m/m CH₃ONa χωρίς να επιτευχθεί το ελάχιστο όριο περιεκτικότητας σε εστέρες 96.5% σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214:2012.

Πίνακας 3.26: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) από πυρηνέλαιο και χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς έλαιο

Αιθανόλη /Έλαιο	Πυρηνέλαιο (Pomace Olive Oil)			Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο (Used Cooking Oil - UCO)		
	Μέθοδος Δοκιμής EN 14103					
	0.8% KOH	0.7% NaOH	0.7% CH ₃ ONa	0.7% NaOH	0.9% KOH	0.8% CH ₃ ONa
6:1	90.71	96.70	95.80	90.50	89.62	89.90
9:1	92.20	97.84	97.50	92.22	89.80	90.52
12:1	97.73	96.83	96.80	94.80	90.24	95.50
15:1	96.60	92.02	95.20	90.70	88.89	84.76

Με βάση τη βιβλιογραφία, σε αντίθεση με τους FAEE στην περίπτωση των FAME, ο ευρύτατα χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι το KOH. Ο KOH δείχνει καλύτερη συμπεριφορά στις βέλτιστες συνθήκες σε σύγκριση με το NaOH, σε διάφορα έλαια όπως ηλιέλαιο ή ακόμη σε χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. (Ruwwe J., 2008). (Vicente G., 2004). (Predojevic J.Z., 2008). (Stamenkovic O. S., 2011). Μέσα από τα πειράματα της παρούσας διατριβής διαπιστώθηκε ότι για την παραγωγή FAEE η χρήση KOH δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σημαντικό ρόλο διαδραμάτισε η καθαρότητα του KOH (85% m/m). Επίσης, ο εξευγενισμός ήταν ιδιαίτερος επίπονος λόγω των σαπώνων και γαλακτωμάτων που σχηματίστηκαν και το δύσκολο διαχωρισμό της φάσης του FAEE και της γλυκερόλης, λόγω της διαφορετικής μορφής των σαπώνων που δημιουργούνται με καταλύτη KOH.

Η ομάδα των J.M Encicar et. al. εξέτασε αλκοξείδια και υδροξείδια αλκαλικών μετάλλων σε χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, με μοριακή αναλογία EtOH 12:1 και κατέληξε σε αντίθετα συμπεράσματα: την καλύτερη συμπεριφορά την έδειξε η χρήση 1% m/m KOH στους 78 °C. Ακόμη παρατήρησαν ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραγόμενων FAEE είχαν άμεση σχέση με την περιεκτικότητα σε εστέρες και δεν σχετίζονταν με την τεχνική που ακολουθήθηκε για την παραγωγή των FAEE (Encicar J.M., 2007). Η διαφορά με την παρούσα εργασία μπορεί να αιτιολογηθεί από τη χαμηλή καθαρότητα του KOH που χρησιμοποιήθηκε.

Τα συμπεράσματα της ομάδας των X. Lang et.al. ήταν σύμφωνα με την παρούσα εργασία. Η ομάδα χρησιμοποίησε μεθοξείδια και υδροξείδια αλκαλικών μετάλλων με στόχο την παρασκευή μέθυλο, αίθυλο, 2-πρότυλο, βούτυλο-εστέρων από διάφορα έλαια (π.χ κραμβέλαιο (Canola υψηλής οξύτητας), λινέλαιο, κραμβέλαιο και ηλιέλαιο), με θερμοκρασία αντίδρασης στο σημείο βρασμού των αλκοολών που χρησιμοποιήθηκαν. Έτσι κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τόσο τα υδροξείδια όσο και τα μεθοξείδια αλκαλικών μετάλλων ως βασικοί ομογενείς καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ισάξια για την παραγωγή FAME, FAEE ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία μετεστεροποίησης. Από τα πειράματα διαπιστώθηκε ότι το CH₃ONa οδήγησε πιο αποτελεσματικά στην παραγωγή των αίθυλο, 2-πρότυλο, βούτυλο-εστέρων (Lang X.D.A., 2001). Αυτή η παρατήρηση συμβαδίζει με τις παρατηρήσεις της παρούσας εργασίας σε διαφορετικά έλαια.

Στην περίπτωση των FAEE, η ομάδα των D.S Giordani et. al., έδωσε αποτελέσματα συγκρίσιμα με τους FAME. Έχοντας μικρή μοριακή αναλογία αιθανόλης (6:1), με 1% KOH (καθαρότητας 85%), σε μη εδώδιμο έλαιο - babassu oil, με χρόνο αντίδρασης μόλις 1 h (χρόνος συγκρίσιμος με την παραγωγή FAME), έχοντας μηχανική ανάδευση (400 rpm), ή ακόμη ανάδευση με χρήση υπερήχων, πραγματοποιήθηκε μεγάλη μετατροπή γλυκεριδίων 99% m/m FAEE με δύο τεχνολογίες και με ανάκτηση προϊόντος 94.6% m/m FAEE. Από την ομάδα προτείνεται η ανάδευση μέσω υπερήχων δίνοντας ιδιαίτερος σημαντική απόδοση

μόλις σε 10 min. Αυτές οι αποδόσεις κρίνονται σημαντικές και συγκρίσιμες με την μεθανόλυση. (Giordani D.S., 2011)

Η υπεροχή του CH_3ONa για την παραγωγή των FAEE τονίστηκε στην εργασία του Korus R.A. αφού η αντίδραση με 1% m/m KOH (καθαρότητας 85%) σε κραμβέλαιο χειμερινής περιόδου απαίτησε 100% περίσσεια αιθανόλης (με βάση τη στοιχειομετρική αναλογία) και απέδωσε υψηλή μετατροπή. Στην ίδια εργασία το 0.5% m/m CH_3ONa έδωσε την ίδια απόδοση σε σύγκριση με το 1% m/m KOH με μικρότερη ποσότητα EtOH μόλις 50% περίσσεια EtOH, μειώνοντας το κόστος της διεργασίας και διευκολύνοντας τον εξευγενισμό. Στην εργασία τονίστηκε ότι στην αιθανόλυση η αργή ανάδευση κατά την διάρκεια της πρώτης επαφής με το νερό καθορίζει την ποιοτική και ποσοτική απόδοση σε FAEE. (Korus R.A., 1983)

3.12.2 Επίδραση της Μοριακής Αναλογίας της Αιθανόλης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω εξετάστηκαν τρεις βασικοί ομογενείς καταλύτες NaOH, KOH και CH_3ONa . Οι μοριακές αναλογίες αιθανόλης προς ηλιέλαιο, πυρηνέλαιο, και χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο ήταν 6:1. 9:1. 12:1. 15:1. Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.26 η καλύτερη μετατροπή τριγλυκεριδίων σε FAEE από ηλιέλαιο πραγματοποιήθηκε με καταλύτη 0.7% m/m CH_3ONa , για FAEE από πυρηνέλαιο με καναλύτη 0.7% m/m NaOH με βέλτιστη αναλογία αιθανόλης προς έλαιο 9:1 και με απόδοση σε εστέρες 96.7% m/m, κάτι που συμφωνεί και με βιβλιογραφικές αναφορές (Stamenkovic O. S.. 2011). (Encicar J.M., 2007). (Mendow G., 2011). (Freedman B. E., 1984).

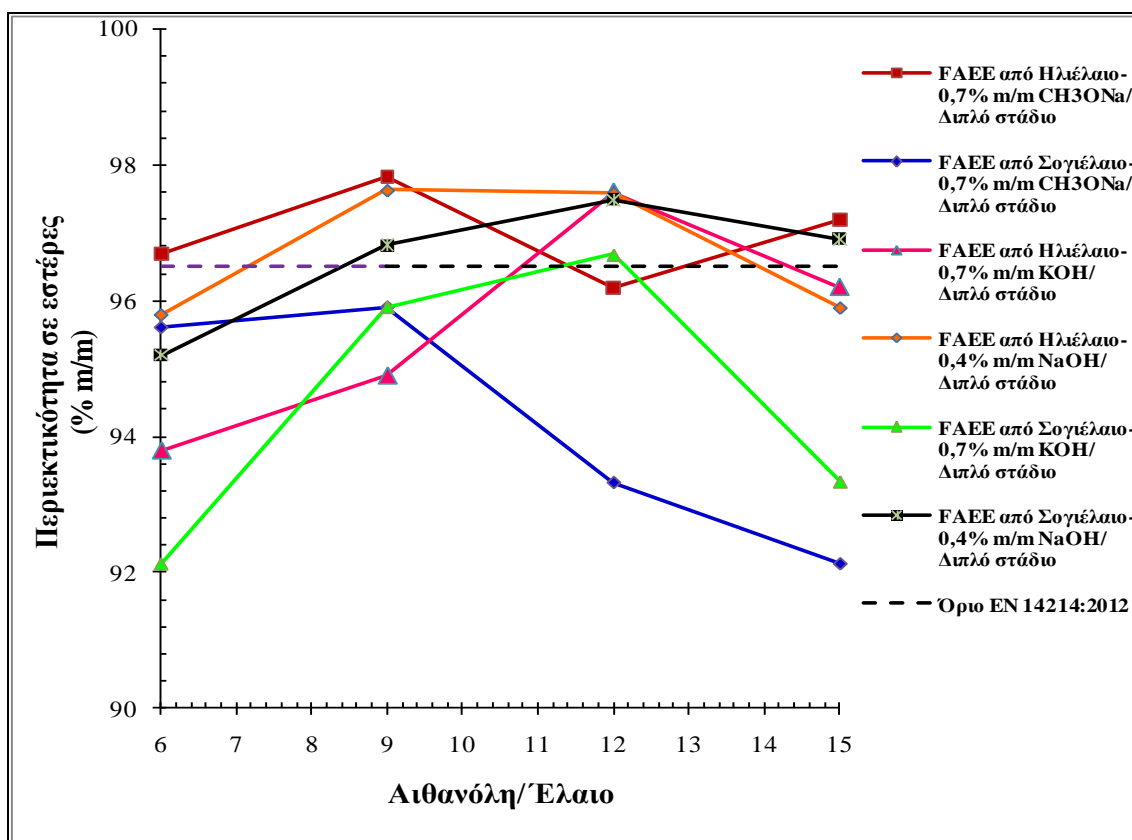
Η παραγωγή των FAME σε βιομηχανικό επίπεδο πραγματοποιείται με καταλύτες υδροξείδια των μετάλλων, αφού έχουν το μικρότερο κόστος. Με βάση τη βιβλιογραφία πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ των αλκαλικών υδροξειδίων NaOH και KOH. (Vicente G., 2004) Τα αποτελέσματα έδειξαν βελτίωση της περιεκτικότητας σε εστέρες υπό την παρουσία KOH ως καταλύτη. Σε αυτήν την περίπτωση επεκτάθηκε ο χρόνος διαχωρισμού των φάσεων στις 24 h, σε σύγκριση με την χρονική περίοδο των 8 h που συνήθως αφιερώνεται για τον διαχωρισμό των φάσεων με καταλύτη π.χ NaOH. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αιτιολογηθεί από την υφή των σαπώνων, που είναι αρκετά μαλακή και απαιτεί περισσότερο χρόνο για πλήρη διαχωρισμό.

Όμοια συμπεράσματα, για την παραγωγή FAEE από σογιέλαιο δόθηκαν από την ομάδα των C. Ofori-Boateng et. al. (Ofori-Boateng C. et. al., 2012). Στην εργασία των ερευνητών έγινε παράταση χρόνου για πλήρη διαχωρισμό των φάσεων με καταλύτη KOH και διαπιστώθηκε ότι η απόδοση σε εστέρες ήταν μικρότερη σε σχέση με το NaOH, αλλά η ποιότητα του βιοντήζελ ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες ήταν καλύτερη.

Στη διεργασία δυο σταδίων με καταλύτη KOH παρατηρήθηκε η ίδια τάση στη συγκέντρωση αιθανόλης/έλαιο (15:1), όπως και για τα NaOH και CH_3ONa . Η περιεκτικότητα σε εστέρες μειώθηκε και αυτό αντικατοπτρίζεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως το ιξώδες, δείχνοντας ότι ίχνη ενδιάμεσων προϊόντων μετεστεροποίησης έχουν μείνει στη φάση των εστέρων. Η ομάδα του B. Freedman et.al. υποστήριξε την καλύτερη συμπεριφορά του CH_3ONa σε σύγκριση με τα NaOH και KOH, ακόμη και σε μικρή συγκέντρωση 0.5% m/m CH_3ONa αποδίδοντας 96-98% εστέρες στους (~75 °C), αρκεί ο καταλύτης να είναι προστατευμένος από υγρασία. (Freedman B., 1984), (Korus R.A., 1983)

Στα Διαγράμματα 3.7 και 3.8 που ακολουθούν φαίνεται ότι 0.7% m/m CH_3ONa έδειξε υψηλότερη δραστηριότητα σε σύγκριση με 0.7% m/m KOH για FAEE από ηλιέλαιο και στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Στο διάγραμμα 3.8 φαίνεται ότι οι FAEE από πυρηνέλαιο έδειξαν καλύτερη απόδοση σε εστέρες με 0.8% m/m KOH σε υψηλότερη αναλογία αιθανόλης 12:1. Ακόμη οι FAEE από το χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο με καταλύτη

0.9% m/m CH₃ONa ήταν κατώτερης ποιότητας, αποδίδοντας στην αναλογία αιθανόλης/έλαιο 12:1 απόδοση σε εστέρες 95.5% m/m.



Διάγραμμα 3.7: Η περιεκτικότητα σε εστέρες FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο

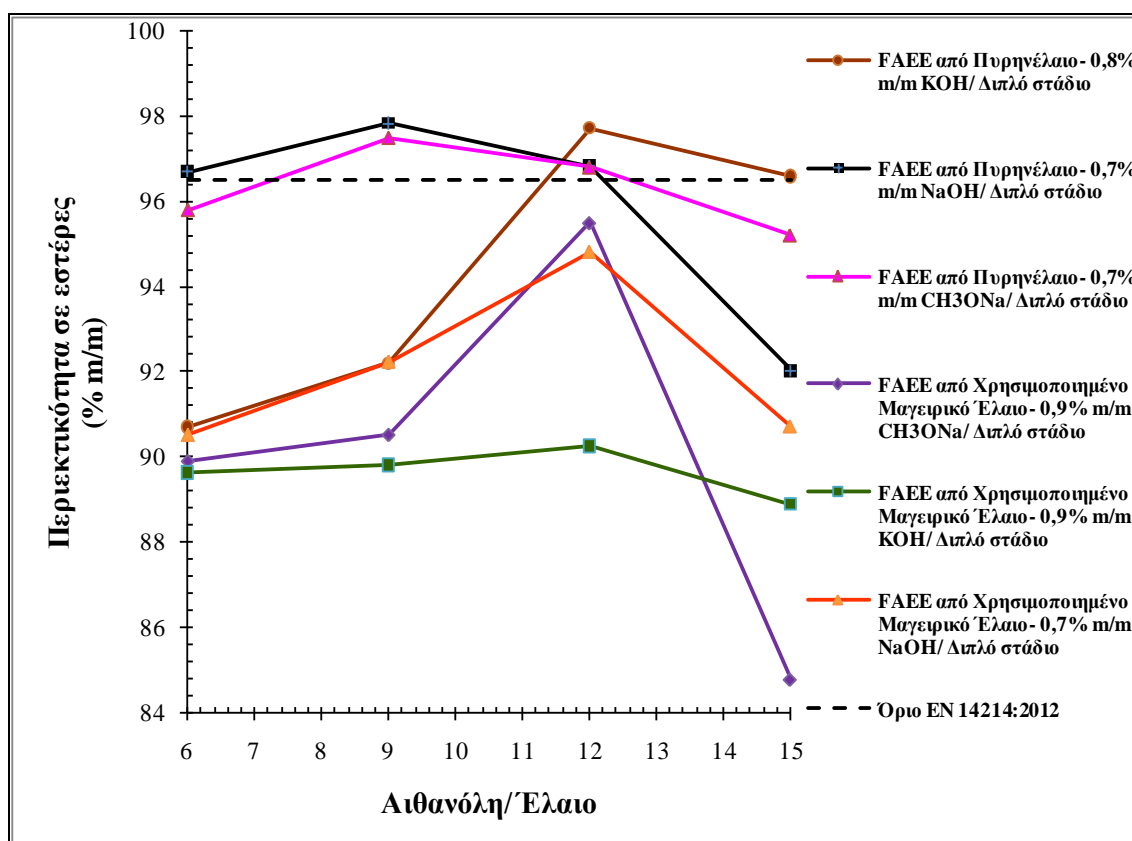
3.12.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες των FAEE

Η πυκνότητα μετρήθηκε στους 15 °C σύμφωνα με την μέθοδο δοκιμής EN ISO 12185 όπως περιγράφεται στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214. Η πυκνότητα είναι σημαντική ιδιότητα για την ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου, την ατομοποίηση του καυσίμου, και αποτελεί ένδειξη της ολοκλήρωσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι FAEE από ηλιέλαιο και πυρηνέλαιο που παρήχθησαν ήταν στο αποδεκτό εύρος 860-900 kg/m³ όπως προσδιορίζεται στο ευρωπαϊκό πρότυπο. Η πυκνότητα δεν αποτέλεσε τον περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.27.

Το κινηματικό ιξώδες μετρήθηκε στους 40 °C με βάση τη μέθοδο δοκιμής EN ISO 3104 και σχετίζεται άμεσα με την ατομοποίηση, τη διασπορά του καυσίμου, διασφαλίζοντας καλές συνθήκες ροής στις σωληνώσεις και καλή συμπεριφορά σε ψυχρά κλίματα. Το ιξώδες των παραγόμενων FAEE ήταν αρκετά χαμηλότερο συγκριτικά με το ιξώδες του εξευγενισμένου ηλιέλαιου και πυρηνέλαιου (10 φορές μικρότερο) και σύμφωνο με το αποδεκτό εύρος 3.5-5.0 mm²/s. Πιο συγκεκριμένα, το εύρος του ιξώδους των παραγόμενων FAEE από ηλιέλαιο με καταλύτη KOH ήταν 4.53-4.74 mm²/s, με καταλύτη CH₃ONa ήταν 4.52-4.73 mm²/s και με καταλύτη NaOH ήταν 4.58-4.77 mm²/s.

Για το πυρηνέλαιο ήταν 4.96-5.82 mm²/s, 4.61-5.10 mm²/s, 4.98-5.33 mm²/s αντιστοίχως. Η τιμή του ιξώδους εξαρτάται σημαντικά από τη βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης, όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 3.26. Το μικρότερο ιξώδες μετρήθηκε στη βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης. Πιο συγκεκριμένα, με καταλύτες NaOH και CH₃ONa βέλτιστη αναλογία αναλογία αιθανόλης/ έλαιο ήταν 9:1, ενώ με καταλύτη KOH βέλτιστη μοριακή

αναλογία αιθανόλης/έλαιο ήταν 12:1 και αποδεκτή περιεκτικότητα σε εστέρες. Επίσης, ο εγκλωβισμός της γλυκερόλης στη φάση των εστέρων φαίνεται στη μεγάλη μοριακή αναλογία αιθανόλης (15:1) και στην μεγάλη τιμή του ιξώδους. Στην περίπτωση του πυρηνέλαιου η μικρότερη τιμή ιξώδους καταγράφηκε στην αναλογία 9:1 με καταλύτη 0.7% m/m NaOH με τιμή 4.98 mm²/s. Το μικρότερο ιξώδες καταγράφηκε με καταλύτη 0.8% m/m CH₃ONa για μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 12:1 με τιμή 4.61 mm²/s. Επίσης οι FAEE από χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο με καταλύτη 0.9% m/m CH₃ONa είχαν τις μικρότερες τιμές ιξώδους.



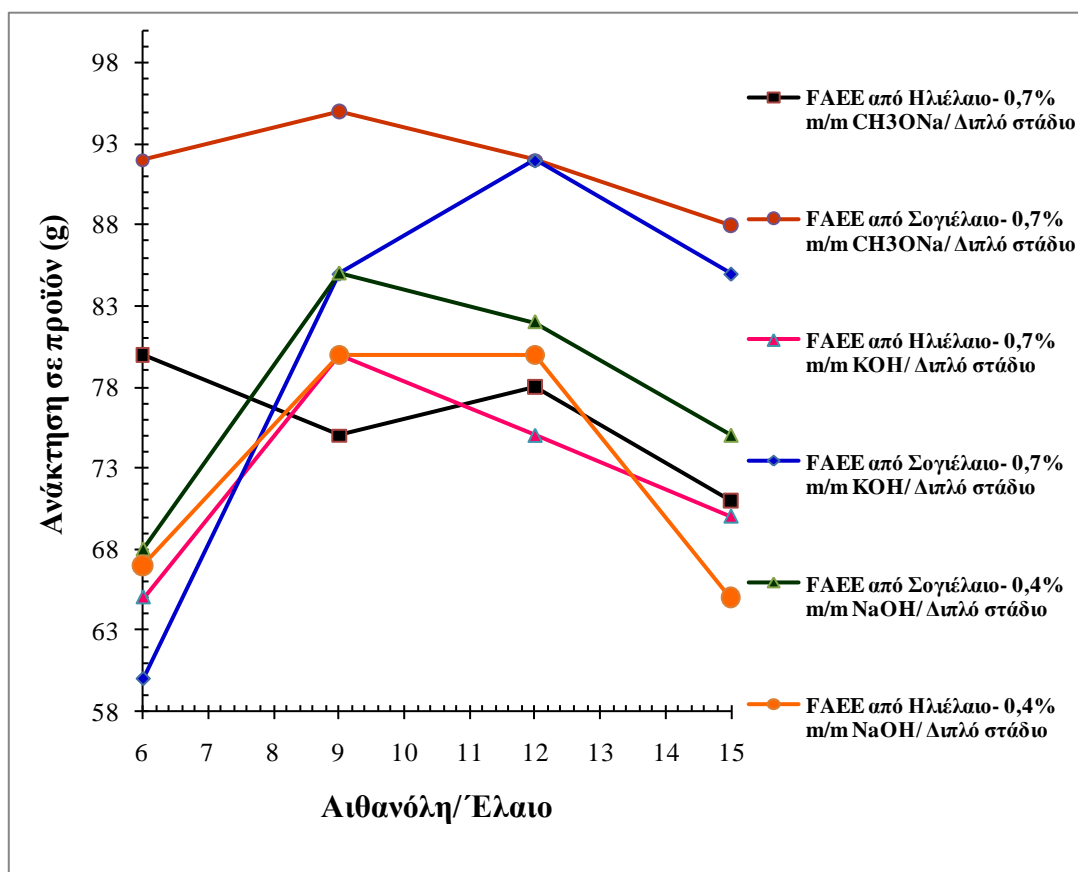
Διάγραμμα 3.8: Η περιεκτικότητα σε εστέρες των FAEE από Πυρηνέλαιο και Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο

Η οξύτητα είναι μια ακόμη σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση του βιοντήζελ. Η μέθοδος δοκιμής είναι η EN14104. Οι τιμές οξύτητας των FAEE από ηλιέλαιο και πυρηνέλαιο ήταν μικρότερες από το επιτρεπόμενο ανώτερο όριο (0.5 mg KOH/g) στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214. Υψηλότερες τιμές οξύτητας μπορούν να προκαλέσουν φθορά στις σωληνώσεις και στα πλαστικά τμήματα του κινητήρα.

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής εκφράζονται μέσω του CFPP με τη μέθοδο δοκιμής EN 116. Οι πειραματικές τιμές του CFPP για τους FAEE από ηλιέλαιο με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa ήταν στο εύρος -12 °C - 9 °C. Ενώ για FAEE από πυρηνέλαιο με καταλύτη 0.7% m/m NaOH ήταν στο εύρος από -6 °C έως -1 °C, με καταλύτη 0.8% m/m KOH ήταν από -6 °C έως 5 °C και με καταλύτη 0.8% m/m CH₃ONa ήταν από -5 °C έως 1 °C.

Όπως παρατηρήθηκε υψηλές τιμές ιξώδους, εκτός του εύρους 2.5 - 5 mm²/s συμβαδίζουν με τις υψηλές τιμές CFPP, δείχνοντας έτσι ότι ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης μετεστεροποίησης έχουν παραμείνει στους FAEE και έχουν μειώσει την ποιότητά τους. Οι υψηλές τιμές των ιδιοτήτων ψυχρής ροής θα πρέπει να αντιμετωπιστούν

ώστε τα καύσιμα να χρησιμοποιηθούν εμπορικά. Αυτή η βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής μπορεί να επιτευχθεί είτε με αντιπαγωτικά πρόσθετα είτε μέσω της ανάμιξης με ντήζελ.



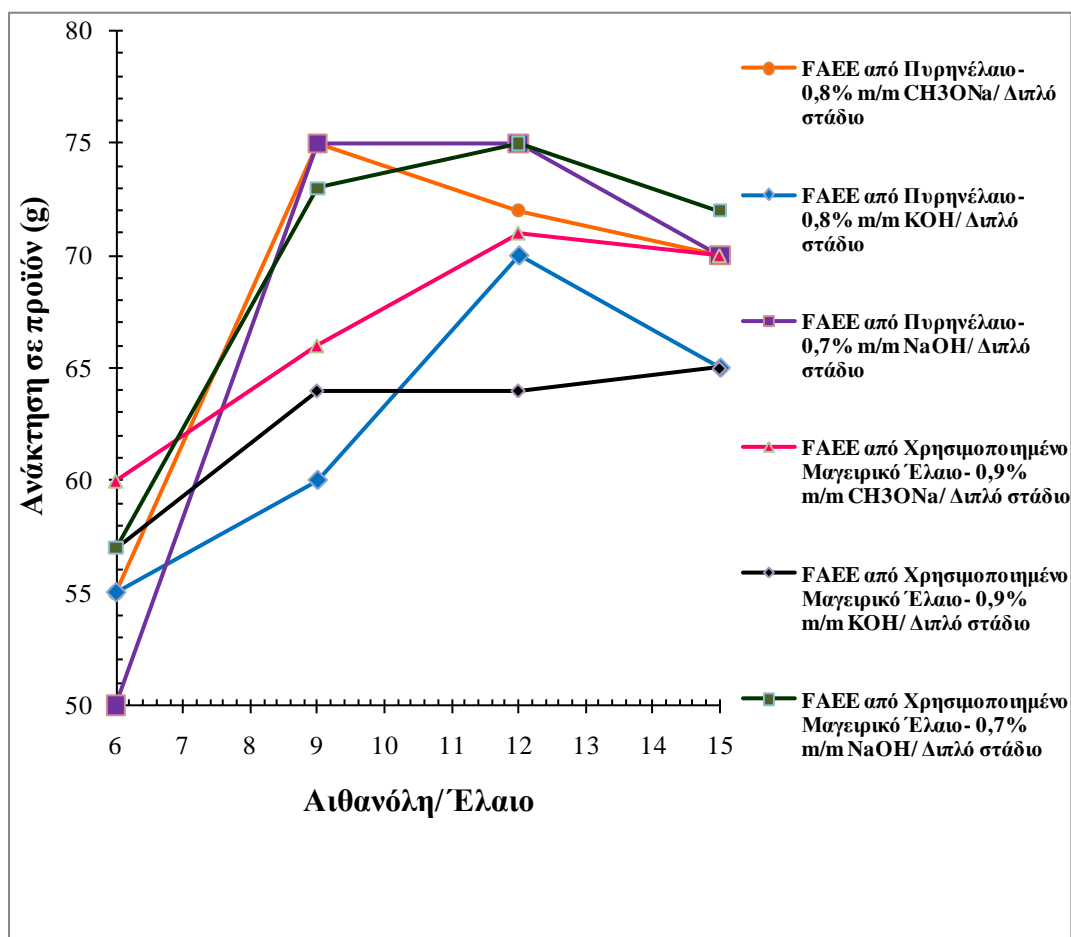
Διάγραμμα 3.9: Ανάκτηση προϊόντος FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο

Μια ακόμη σημαντική ιδιότητα για την ‘εμπορική’ αξιολόγηση των FAEE είναι το ποσοστό (% m/m) ανάκτησης σε τελικό προϊόν. Το περιοριστικό βήμα στη διεργασία παραγωγής FAEE είναι το στάδιο του εξευγενισμού. Μέσα από τα πειράματα διαπιστώθηκε ότι οι απώλειες μάζας στο ηλιέλαιο ήταν σημαντικές και περισσότερες από το σογιέλαιο. Πιθανόν, το νερό στο στάδιο εξευγενισμού να παρασύρει σημαντική ποσότητα ηλιέλαιου. Οι απώλειες με τις εκπλύσεις σχετίζονται με τη σύσταση του ελαίου, πιο συγκεκριμένα με το ποσοστό ακορεστότητας των FAEE από ηλιέλαιο, αφού το νερό είναι ένα πολικό μέσο εξευγενισμού. Με βάση τις ανακτήσεις μάζας της Παραγράφου 8.3.2 διαπιστώσαμε ότι οι FAEE από ηλιέλαιο έχουν μεγαλύτερες απώλειες σχετικά με το σογιέλαιο.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το διπλό στάδιο μετεστεροποίησης οδήγησε σε ‘φωτεινότερο’ χρώμα (διαυγέστερο) των παραγόμενων FAEE, αφού σχηματίστηκαν λιγότεροι σάπωνες και γαλακτώματα, κάτι που σχετίζεται άμεσα με την τεχνική του εξευγενισμού και απαιτήθηκαν λιγότερες εκπλύσεις. Στα Διαγράμματα 3.9, 3.10 φαίνονται ότι η ανάκτηση προϊόντος FAEE στη μοριακή αναλογία αιθανόλης 6:1 και στη μεγάλη μοριακή αναλογία 15:1 ήταν μικρή. Στην 6:1 ενδιάμεσα προϊόντα είχαν παραμείνει στην φάση των εστέρων, δημιουργώντας γαλακτώματα κατά την πρώτη επαφή με το νερό. Στην 15:1 η ύπαρξη γλυκερόλης στη φάση δημιούργησε γαλακτώματα κατά την επαφή με το νερό μειώνοντας πάλι την ανάκτηση.

Κατά την παραγωγή των FAEE ένα σημαντικό ποσοστό παρασύρεται στη γλυκερινική φάση, το οποίο εξαρτάται από το είδος του καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί. Οι

απώλειες των FAEE γίνονται μέσω των σαπώνων και των γαλακτωμάτων και μειώνονται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Παρατηρήθηκε λοιπόν από την ομάδα των M. Cernoch et.al ότι οι απώλειες σε εστέρα στην φάση της γλυκερόλης ήταν εντονότερες στην περίπτωση του NaOH σε σχέση με το KOH κατά την ανάκτηση των FAEE (από κραμβέλαιο), μετά τον καθαρισμό της γλυκερίνης. Με καταλύτη 0.87% m/m NaOH και με θέρμανση του μίγματος (~90 °C) πραγματοποιήθηκε ένας δεύτερος διαχωρισμός (13% ανάκτηση FAEE). ενώ δεν πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός στην περίπτωση του KOH (3% ανάκτηση), κάτι που δείχνει την ελάχιστη εγκλωβισμένη ποσότητα FAEE ή καλύτερα την υψηλή διαλυτότητα των FAEE στην γλυκερινική φάση λόγω της παρουσίας καταλύτη NaOH. (Hajek M.. 2012), (Cernoch M., 2010). Στη παρούσα διδακτορική διατριβή η περιεκτικότητα σε νερό των παραγόμενων FAEE ήταν σύμφωνη με την προδιαγραφή του ευρωπαϊκού πρότυπου EN14214. Το περιεχόμενο σε νερό βρέθηκε από 200 σε 350 mg/kg.



Διάγραμμα 3.10: Ανάκτηση προϊόντος FAEE από Πυρηνέλαιο και Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης/έλαιο

Πίνακας 3.27: Φυσικοχημικές ιδιότητες FAEE

Ηλιέλαιο															
Αιθανόλη/ Έλαιο	Πυκνότητα (kg/ m ³)			Ιξώδες (mm ² /sec)			Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)			Ανάκτηση Προϊόντος (% m/m)			CFPP (°C)		
	EN ISO 12185			EN ISO 3104			EN 14104			-			EN 116		
	0.7% KOH	0.4% NaOH	0.7% CH ₃ ONa	0.7% KOH	0.4% NaOH	0.7% CH ₃ ONa	0.7% KOH	0.4% NaOH	0.7% CH ₃ ONa	0.7% KOH	0.4% NaOH	0.7% CH ₃ ONa	0.7% KOH	0.4% NaOH	0.7% CH ₃ ONa
6:1	882.0	882.2	881.5	4.74	4.77	4.73	0.33	0.30	0.17	65	67	85	-1	-1	-11
9:1	880.6	880.9	880.5	4.62	4.58	4.52	0.30	0.28	0.2	80	80	86	-3	-6	-12
12:1	880.0	880.7	880.9	4.53	4.59	4.52	0.33	0.38	0.28	75	80	83	-1	-5	-9
15:1	880.5	880	881.3	4.53	4.66	4.67	0.45	0.39	0.31	70	65	81	-1	-1	-12
Πυρηγέλαιο															
Αιθανόλη/ Έλαιο	Πυκνότητα (kg/ m ³)			Ιξώδες (mm ² /sec)			Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)			Ανάκτηση Προϊόντος (% m/m)			CFPP (°C)		
	EN ISO 12185			EN ISO 3104			EN 14104			-			EN 116		
	0.8% KOH	0.7% NaOH	0.8% CH ₃ ONa	0.8% KOH	0.7% NaOH	0.8% CH ₃ ONa	0.8% KOH	0.7% NaOH	0.8% CH ₃ ONa	0.8% KOH	0.7% NaOH	0.8% CH ₃ ONa	0.8% KOH	0.7% NaOH	0.8% CH ₃ ONa
6:1	879.8	876.4	875.7	5.82	5.33	5.10	0.18	0.20	0.18	55	50	55	5	-4	-3
9:1	876.9	874.6	882.3	5.15	4.98	4.72	0.20	0.30	0.25	60	75	75	1	-6	-5
12:1	874.4	874.9	881.2	4.96	5.06	4.61	0.23	0.32	0.32	70	75	72	-6	-6	-5
15:1	875.5	876.7	881.5	5.12	5.17	4.63	0.30	0.30	0.32	65	70	70	-5	-1	1
Χρησιμοποιημένο Μαγειρικό Έλαιο															
Αιθανόλη/ Έλαιο	Πυκνότητα (kg/ m ³)			Ιξώδες (mm ² /sec)			Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)			Ανάκτηση Προϊόντος (% m/m)			CFPP (°C)		
	EN ISO 12185			EN ISO 3104			EN 14104			-			EN 116		
	0.9% KOH	0.7% NaOH	0.9% CH ₃ ONa	0.9% KOH	0.7% NaOH	0.9% CH ₃ ONa	0.9% KOH	0.7% NaOH	0.9% CH ₃ ONa	0.9% KOH	0.7% NaOH	0.9% CH ₃ ONa	0.9% KOH	0.7% NaOH	0.9% CH ₃ ONa
6:1	889.3	889.1	888.9	6.25	6.23	6.19	0.38	0.26	0.24	57	57	60	5	4	5
9:1	888.2	876.2	871.0	4.98	4.93	4.91	0.35	0.30	0.30	64	73	66	2	2	5
12:1	880.8	880.7	880.2	4.98	4.93	4.89	0.4	0.30	0.36	64	75	71	2	2	5
15:1	881.2	880.5	879.7	5.01	4.94	4.88	0.4	0.40	0.40	65	72	70	3	3	6

3.13 Παραγωγή FAEE από Σογιέλαιο με Ομογενείς Βασικούς Καταλύτες μέσω Δύο Τεχνικών Εξευγενισμού

3.13.1 Ξηρός και Υγρός Εξευγενισμός ως Τεχνικές για την Παραγωγή FAEE

Υπάρχουν δύο τρόποι για τον καθαρισμό του βιοντήζελ: ο υγρός και ο ξηρός εξευγενισμός. Ο ‘παραδοσιακός’ υγρός εξευγενισμός χρησιμοποιείται για να απομακρύνει επιμολύνσεις και τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Σε αυτή τη διεργασία το νερό διαχέεται σε όλο τον όγκο του βιοντήζελ συγκεντρώνοντας όλες τις επιμολύνσεις. Παρόλα αυτά η διεργασία έχει μειονεκτήματα όπως αυξημένο κόστος (λόγω της ανάγκης για την επεξεργασία των υδατικών αποβλήτων) και επιπλέον απαιτεί περισσότερο χρόνο. Από την άλλη μεριά, ο ξηρός εξευγενισμός είναι μια γρηγορότερη μέθοδος εξευγενισμού του βιοντήζελ. Ο ξηρός εξευγενισμός μειώνει σημαντικά το χρόνο παραγωγής του βιοντήζελ και έχει μικρότερο κόστος από τον υγρό εξευγενισμό. Στη διεργασία δεν χρησιμοποιείται νερό, επομένως δεν υπάρχει το κόστος για τον καθαρισμό και τη διάθεση του νερού. Τα πρόστιμα είναι σημαντικά από τους Περιβαλλοντικούς Οργανισμούς για τη παράνομη διάθεση αυτών των αποβλήτων. Για τον ξηρό εξευγενισμό απαιτούνται μικρότερες εγκαταστάσεις συγκριτικά με τον υγρό εξευγενισμό. Επιπλέον, η προσροφητική ύλη επαναχρησιμοποιείται και η ποιότητα του παραγόμενου βιοντήζελ είναι καλύτερη μιας και δεν έχει επαφή με το νερό. Στον υγρό εξευγενισμό παραμένουν ίχνη νερού (υγρασία) στο βιοντήζελ υποβαθμίζοντας την ποιότητά του, καθώς είναι δύσκολος ο καθαρισμός του. Ακόμη κατά την διάρκεια των εκπλύσεων με νερό αφαιρούνται τα φυσικά αντιοξειδωτικά. (<http://www.biodieselmagazine.com/articles/1918/a-dry-wash-approach-to-biodiesel-purification/>)

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε ξηρός εξευγενισμός μέσω του όξινου φωσφορικού νατρίου (Na_2HPO_4) που αποτελείται από όξινες περιοχές, που δημιουργούν δεσμούς με τις πολικές ενώσεις που υπάρχουν στο ‘μη εξευγενισμένο’ βιοντήζελ, όπως μεθανόλη, γλυκερόλη, γλυκερίδια, ίχνη σαπώνων και γαλακτωμάτων μέσω των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται. Το φυσικό φαινόμενο που είναι η προσρόφηση στις ενεργές περιοχές, μπορεί να επιταχυνθεί είτε με υψηλή θερμοκρασία είτε με επιμήκυνση του χρόνου επαφής (με έντονη ανάδευση).

Στην παρούσα εργασία δοκιμάστηκαν στο στάδιο του εξευγενισμού υψηλότερες θερμοκρασίες, έχοντας ως κύριο μειονέκτημα της τεχνολογίας τη διάλυση του προσροφητικού υλικού μετά την επαφή με την αιθανόλη. Κάνοντας δύσκολη τελικά την απομόνωση του βιοντήζελ. Το προσροφητικό υλικό δεν ήταν πακτωμένο σε γυάλινη στήλη (ως συνήθως συμβαίνει για τον καθαρισμό των FAME), αλλά ήταν υπό αιώρηση. Το μίγμα αναδεύτηκε αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου ($25\text{ }^\circ\text{C}$) και η επαφή βιοντήζελ - προσροφητικό υλικό διήρκεσε 5 h. Η ανάδευση ήταν έντονη 600 rpm, αλλά η ανάκτηση σε εστέρες ήταν χαμηλή (<80% m/m). Σε μια υψηλότερη θερμοκρασία (στους $40\text{ }^\circ\text{C}$) καταγράφηκε η απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας γλυκεριδίων και ελεύθερης γλυκερόλης με συνολικό χρόνο ανάδευσης 3 h.

Η μέθοδος είχε το πλεονέκτημα της απουσίας νερού. Ελαχιστοποίησε τη δημιουργία αποβλήτων και μείωσε το σχηματισμό γαλακτωμάτων. Η φύση του προσροφητικού υλικού είχε καλή συνάφεια με τις πολικές ομάδες των ενδιάμεσων προϊόντων, απαιτώντας λιγότερο χρόνο για εξευγενισμό και μικρότερο κόστος.

Σύμφωνα με δημοσιευμένες εργασίες, για την παραγωγή FAME με τον ξηρό εξευγενισμό όπου υπάρχουν αρκετές εργασίες, οι ερευνητές ισχυρίζονται ότι απαιτούνται λιγότερα στάδια, λιγότερη ενέργεια και μικρότερο κόστος. Στην παρούσα εργασία παραγωγής FAEE με ξηρό εξευγενισμό παρατηρήθηκαν αντίθετα αποτελέσματα.

Η ομάδα των Berrios M. et. al., εξέτασε διαφορετικές τεχνολογίες εξευγενισμού π.χ υγρό εξευγενισμό και ξηρό εξευγενισμό με ρητίνες ανταλλαγής ιόντων και στερεά προσροφητικά (Magnesium Silicate). Η αφαίρεση της γλυκερόλης, των σαπώνων και της μεθανόλης, πραγματοποιήθηκε αποτελεσματικά και με τις τρεις τεχνικές. Καμία τεχνική δεν είχε επίδραση στο περιεχόμενο σε γλυκερίδια, στην πυκνότητα, στο ιξώδες, στην περιεκτικότητα σε εστέρες. Η υγρή μέθοδος απομάκρυνε το 80% m/m της γλυκερόλης, λόγω όμοιας πολικότητας. Το προσροφητικό υλικό (Magnesol) και η υγρή εκχύλιση με άνυδρη γλυκερόλη (15% m/m με διπλή εκχύλιση) απομάκρυναν 90% m/m και 80% m/m των σαπώνων αντιστοίχως. Ο υγρός εξευγενισμός μέσω της προσθήκης άνυδρης γλυκερόλης υπερτερεί ως τρόπος εξευγενισμού και στην εργασία τονίζεται ότι μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Σε κάθε περίπτωση είναι αναγκαία η αφαίρεση της μεθανόλης (κυρίως πριν την προσθήκη του προσροφητικού υλικού), ώστε να αυξηθεί ο κύκλος ζωής του προσροφητικού υλικού. (Berrios M., 2008), (Berrios M., 2011)

Η ομάδα των K.Suppalakranya et. al., χρησιμοποίησε την τεχνική της μικροκυματικής ακτινοβολίας και μετεστεροποίησε ένα ήδη εστεροποιημένο φοινικέλαιο (FFA~ 2%), προτείνοντας διπλό στάδιο: την υγρή εκχύλιση και τον ξηρό εξευγενισμό συνδυαστικά. Το στάδιο του εξευγενισμού των παραγόμενων FAEE πραγματοποιήθηκε με την ακόλουθη τεχνική: αρχικά περιελάμβανε υγρή εκχύλιση με άνυδρη γλυκερόλη (10% m/m) και ακολούθως ξηρό εξευγενισμό με (1.2% m/m του μίγματος) γη διατομών, έχοντας αφαιρέσει την περίσσεια αιθανόλης. Η γη διατομών δεν επαναχρησιμοποιήθηκε. Ίχνη αιθανόλης επηρεάζουν το προσροφητικό υλικό, το οποίο με τη σειρά του στο τέλος της διεργασίας είχε εγκλωβίσει 1% m/m FAEE, η ανάκτηση των οποίων ήταν επίπονη. (Suppalakranya K., 2010)

Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν τον καθαρισμό του βιοντήζελ με 2% m/m Magnesol. Η τεχνολογία που ακολουθήθηκε από την ομάδα των Kucek K.T. et.al. περιελάμβανε καθαρισμό του βιοντήζελ με το προσροφητικό υλικό στο πρώτο κιάλας στάδιο, ώστε στο τέλος της διεργασίας να παραχθούν FAEE με ελάχιστα ενδιάμεσα προϊόντα (μόνο, δι-τρι-γλυκερίδια). (Kucek K.T., 2007) Η ομάδα των Karabesko P. et.al εστιάζει στην αντίδραση μετεστεροποίησης και υποστηρίζει άλλη τεχνολογία με τη χρήση υπερήχων (Ultrasonication). Η μετεστεροποίηση διαρκεί μόλις 0.5 h και ακολουθεί ξηρός εξευγενισμός με Magnesol. (Karabesko P., 2009), (Rachimoellah H.M.). Η τελική περιεκτικότητα σε εστέρες εξαρτάται από την ποιότητα του ελαίου και όχι από την τεχνική εξευγενισμού, όπως άλλωστε ειπώθηκε και παραπάνω.

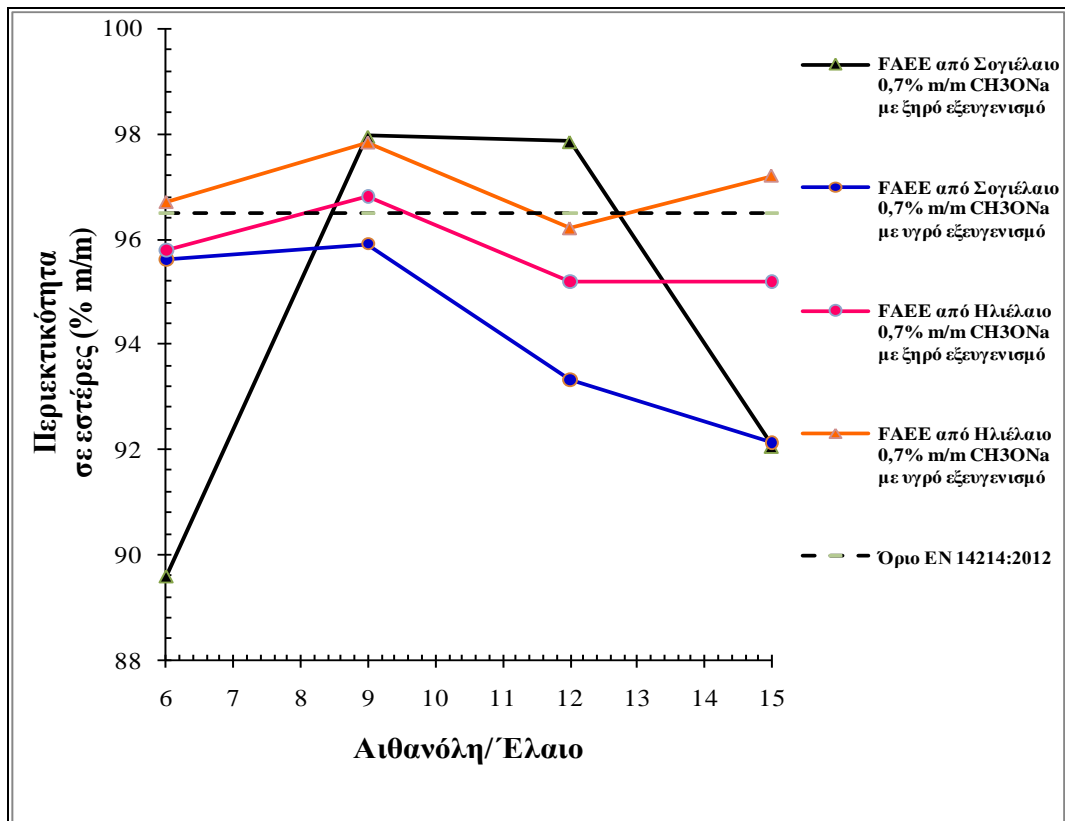
Η εργασία του Brian S. Cooke ασχολήθηκε με την παραγωγή FAEE, προτείνοντας τον ξηρό εξευγενισμό με Magnesium Silicate (Magnesol), δίνοντας όμοια αποτελέσματα με τον υγρό εξευγενισμό. Στην εργασία τονίστηκε το πλεονέκτημα του 'ξηρού' εξευγενισμού. Παρατηρήθηκε καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα (2.25 h) με ξηρό εξευγενισμό συγκριτικά με 0.49 h με υγρό εξευγενισμό. Η επαφή με το νερό μπορεί να αφήνει ίχνη υγρασίας στη φάση των FAEE, μειώνοντας την οξειδωτική σταθερότητα. (Cooke, 2005). (Stamenkovic O. S., 2011). Εναλλακτική πρόταση ήταν η χρήση οξινισμένου νερού με 1% m/m κιτρικό οξύ (0.1M) για να βελτιωθεί η οξειδωτική σταθερότητα, έχοντας λιγότερες απώλειες, λιγότερο όγκο αποβλήτων και μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, ώστε να αποφευχθούν οι πολλές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. (Serrano M., 2013)

Στην παρούσα εργασία ο υγρός εξευγενισμός οδήγησε σε παραγωγή FAEE σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214:2012. Η διεργασία είχε μειονεκτήματα αφού απαιτήθηκε μεγάλος όγκος νερού για τον εξευγενισμό, ενέργεια για την θέρμανση του νερού (~50 °C) και δημιουργήθηκε μεγάλος όγκος αποβλήτων. Αυτό σημαίνει ότι σε βιομηχανική κλίμακα απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας - καθαρισμού των αποβλήτων, αυξάνοντας έτσι το κόστος της διεργασίας. Σε αυτήν τη σειρά πειραμάτων εξετάστηκαν οι ακόλουθοι

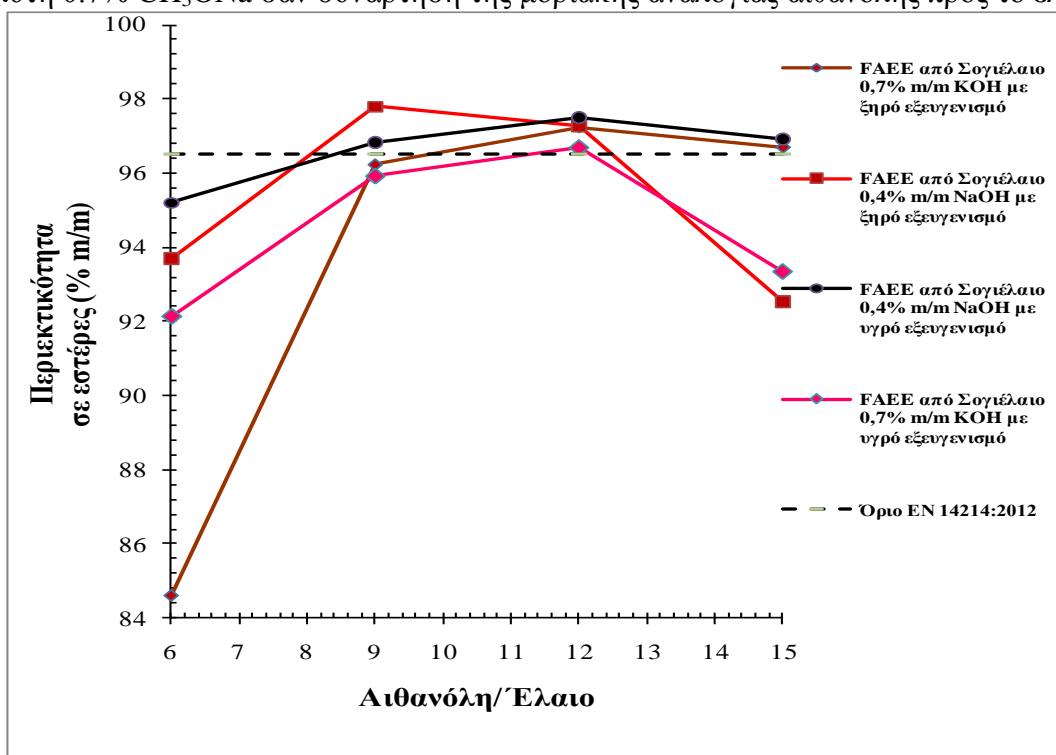
ομογενείς βασικοί καταλύτες: NaOH, CH₃ONa, KOH σε εξευγενισμένο σογιέλαιο και ηλιέλαιο για την παραγωγή FAEE μέσω δυο τεχνικών εξευγενισμού: ξηρό και υγρό εξευγενισμό. Ο εξευγενισμός των FAEE περιελάμβανε διπλό στάδιο επεξεργασίας: αρχικά εκχυλίσσεις με 'άνυδρη' γλυκερόλη (10% V/V του συνολικού μίγματος) και ακολούθως εκπλύσεις με νερό. Μετά το στάδιο της μετεστεροποίησης, η EtOH αφαιρέθηκε μερικώς μόνο στη μεγάλη μοριακή αναλογία αιθανόλης (15:1), για να μην διαταραχθεί η ισοροπία και υποκινηθούν οι αντίστροφες αντιδράσεις, κάνοντας ακόμη πιο επίπονο τον εξευγενισμό.

3.13.2 Επίδραση της Μοριακής Αναλογίας Αιθανόλης/Ελαίου για την Παραγωγή FAEE

Η μέγιστη (% m/m) περιεκτικότητα σε εστέρες πραγματοποιήθηκε για τις μοριακές αναλογίες 9:1 σε σογιέλαιο και ηλιέλαιο. (Διαγράμματα 3.11, 3.12) Η περαιτέρω αύξηση σε μοριακή αναλογία αιθανόλης 15:1 δεν οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητας των εστέρων, αλλά σε μείωση και στις δυο τεχνικές, δείχνοντας την παρουσία ιχνών γλυκερόλης στη φάση των εστέρων, λόγω της μείωσης του ιξώδους της γλυκερόλης, μετά την ανάμειξη με την περίσσεια της αιθανόλης. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε FAEE από σογιέλαιο και στις δυο τεχνικές πραγματοποιήθηκε με καταλύτες 0.4% m/m NaOH και 0.7% m/m CH₃ONa. Ακόμη, η μοριακή αναλογία αιθανόλης 6:1 απέδωσε μειωμένη περιεκτικότητα σε εστέρες κυρίως για τον ξηρό εξευγενισμό. Το προσροφητικό υλικό δεν κατάφερε να μαζέψει τη μεγάλη συγκέντρωση ενδιάμεσων προϊόντων. Ο ξηρός εξευγενισμός στο σογιέλαιο με 0.7% m/m CH₃ONa έδωσε περιεκτικότητα σε εστέρες 97.96% m/m ενώ ο υγρός εξευγενισμός 95.91% m/m. Ο ξηρός εξευγενισμός στο ηλιέλαιο έδωσε περιεκτικότητα 96.8% m/m και ο υγρός 97.83% m/m. Παρασκευάστηκαν FAEE από σογιέλαιο με καταλύτη 0.4% m/m NaOH, η μέγιστη περιεκτικότητα σε εστέρες σημειώθηκε στον ξηρό εξευγενισμό 97.79% m/m στην αναλογία 9:1, ενώ ο υγρός απέδωσε 96.82% m/m, κοντινές τιμές και εντός της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Στο ηλιέλαιο με καταλύτη 0.4% m/m NaOH, μοριακή αναλογία αιθανόλης 9:1 και με την τεχνική του υγρού εξευγενισμού η μέγιστη περιεκτικότητα σε εστέρες που σημειώθηκε ήταν 97.63% m/m. Η μικρότερη μετατροπή πραγματοποιήθηκε με καταλύτη 0.7% m/m KOH συγκριτικά με 0.7% m/m CH₃ONa και με 0.4% m/m NaOH και σε μια μεγαλύτερη βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης 12:1. (Πίνακας 3.28) Ο ξηρός εξευγενισμός FAEE από σογιέλαιο με καταλύτη 0.7% m/m KOH σε μοριακή αναλογία αιθανόλης 12:1 έδωσε περιεκτικότητα σε εστέρες 97.27% m/m, ενώ ο υγρός 96.68% m/m. Στην περίπτωση των FAEE από ηλιέλαιο με καταλύτη 0.7% m/m KOH ο ξηρός εξευγενισμός άφησε άσχημη εικόνα στους FAEE δηλώνοντας την ύπαρξη ενδιάμεσων προϊόντων μετεστεροποίησης και μη ολοκληρωμένο εξευγενισμό. Επιπλέον η ανάκτηση σε μάζα ήταν μικρή που αποτελεί χαρακτηριστικό του ξηρού εξευγενισμού για FAEE από ηλιέλαιο με καταλύτες υδροξείδια των μετάλλων. Επίσης, ο υγρός εξευγενισμός για FAEE από ηλιέλαιο δίνει μικρές ανακτήσεις μάζας. Στην περίπτωση του ξηρού εξευγενισμού των FAEE από ηλιέλαιο με καταλύτη 0.7% m/m KOH χρειάστηκε μεγαλύτερος χρόνος ανάδευσης των FAEE με το προσροφητικό υλικό ώστε να μαζέψει το απορροφητικό υλικό τις επιμόλυνσεις. Στο τέλος το προσροφητικό υλικό είχε διαλυθεί εντελώς και η απομόνωση του ήταν πραγματικά δύσκολη. Η μοναδική μέτρηση που πραγματοποιήθηκε για να αξιολογήσει το υλικό ήταν η μέτρηση του ιξώδους που βρέθηκε μεγαλύτερη από 5mm²/s. Έτσι δεν συνεχίστηκε η παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο με 0.7% m/m KOH με ξηρό εξευγενισμό (Na₂HPO₄). Στον υγρό εξευγενισμό, οι εκπλύσεις με νερό κατάφεραν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τις 'πολικές' επιμολύνσεις και να δώσουν περιεκτικότητα σε εστέρες 97.6% m/m.



Διάγραμμα 3.11: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) με δυο τεχνικές εξευγενισμού με καταλύτη 0.7% CH₃ONa σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς το έλαιο



Διάγραμμα 3.12: Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) με δυο τεχνικές εξευγενισμού σε σογιέλαιο με καταλύτες 0.7% KOH και 0.4% NaOH σαν συνάρτηση της μοριακής αναλογίας αιθανόλης προς το έλαιο

3.13.3 Επίδραση της Ποσότητας του Καταλύτη για την Παραγωγή FAEE

Η συγκέντρωση του καταλύτη επηρεάζει την τελική παραγωγή εστέρων (% m/m). Οι επιλεγμένες συγκεντρώσεις ήταν 0.4% m/m NaOH, και 0.7% m/m KOH και 0.7% m/m CH₃ONa, σε εξευγενισμένο σογιέλαιο και ηλιέλαιο. (Chilari D., 2012), (Karonis D., 2013) Το CH₃ONa έδωσε την καλύτερη απόδοση σε χαμηλή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 9:1 σε σχέση με τα υδροξείδια, αλλά η τελική περιεκτικότητα σε εστέρες ήταν λιγότερη συγκριτικά με το NaOH. Η τεχνική του ξηρού εξευγενισμού έδειξε ικανοποιητικά αποτελέσματα σε περιεκτικότητα σε εστέρες με καταλύτη 0.4% m/m NaOH και 0.7% m/m KOH με μοριακή αναλογία αιθανόλης/έλαιο 9:1 και 12:1 αντιστοίχως, όπως φαίνεται και από τα Διαγράμματα 3.11, 3.12.

Περαιτέρω, τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς την συγκέντρωση αλκαλικών μετάλλων με Ατομική Απορρόφηση- Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο υγρός εξευγενισμός οδήγησε σε εντελώς καθαρό βιοντήζελ απαλλαγμένο από αλκαλικά μέταλλα (Na, K), ενώ ο ξηρός οδήγησε σε συγκέντρωση μετάλλων μεγαλύτερη από το επιτρεπόμενο όριο των 5 mg/kg.

‘Καθαρή και άνυδρη’ γλυκερόλη (99%) προστέθηκε με σκοπό να παρασύρει από την φάση των εστέρων ίχνη ‘πολικών’ επιμολυντών όπως γλυκερόλης, τριγλυκερίδια, σάπωνες, γαλακτώματα και ίχνη καταλύτη και να τα οδηγήσει στη φάση της γλυκερόλης. Το στάδιο του διαχωρισμού των φάσεων διήρκησε 6 h με σκοπό την καλύτερη ποιότητα της φάσης των εστέρων και τον ευκολότερο εξευγενισμό (ώστε να συγκεντρωθούν οι επιμολύνσεις (ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης μετεστεροποίησης και καταλύτης) στη φάση της γλυκερόλης. Τα ίχνη αλκαλικών μετάλλων καταλύτη στο βιοντήζελ μετά τον ξηρό εξευγενισμό δεν επιτρέπουν τη χρήση του ως καύσιμο μεταφορών. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα με καταλύτη 0.4% m/m NaOH και 0.7% m/m CH₃ONa μετρήθηκαν 12 mg/kg και 10 mg/kg Na αντίστοιχα, ενώ με καταλύτη 0.7% m/m KOH βρέθηκαν 8 mg/kg K, ξεπερνώντας το όριο της προδιαγραφής του EN 14214:2012 για τα εμπορικά καύσιμα (K+Na < 5 mg/Kg).

Επιπλέον, το προσροφητικό μέσο (Na₂HPO₄) διαλύθηκε στο τέλος της διεργασίας λόγω της καλής διαλυτικής ικανότητας της αιθανόλης, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός του απορροφητικού υλικού με το βιοντήζελ να είναι δύσκολος. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε την ψύξη του μίγματος των FAEE με το προσροφητικό υλικό περίπου στους (~5 °C) και ακολούθως τη φυγοκέντρωσή του ώστε να επιτευχθεί γρηγορότερα ο διαχωρισμός βιοντήζελ- απορροφητικό υλικό. Στη συνέχεια ακολούθησε φιλτράρισμα των FAEE και περαιτέρω εξευγενισμός που περιελάμβανε την αφαίρεση της αιθανόλης. Στις μεγάλες μοριακές συγκεντρώσεις αιθανόλης (12:1, 15:1) χρειάστηκε ένα επιπλέον στάδιο μερικής απομάκρυνσης αιθανόλης πριν την εισαγωγή προσροφητικού υλικού ώστε να περιοριστεί η διάλυση του. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.28 σημαντικές ανακτήσεις FAEE από σογιέλαιο έγιναν με καταλύτη NaOH και KOH με την τεχνική του ξηρού εξευγενισμού: π.χ 0.4% m/m NaOH για αναλογία αιθανόλης 9:1 με απόδοση σε εστέρες 97,79% m/m και 0.7% m/m KOH με μοριακή αναλογία αιθανόλης 12:1 και με απόδοση σε εστέρες 97.24% m/m. Κοντινές αποδόσεις παρατηρήθηκαν και στον υγρό εξευγενισμό (εντός της επαναληψιμότητας της μεθόδου δοκιμής 14105). Επίσης, στην περίπτωση των FAEE από ηλιέλαιο με υγρό εξευγενισμό οι περιεκτικότητες σε εστέρες με καταλύτες τα υδροξείδια των μετάλλων ήταν περίπου 97.6% m/m. Στην περίπτωση του ξηρού εξευγενισμού η συγκέντρωση των γαλακτωμάτων και σαπώνων των FAEE από ηλιέλαιο με καταλύτη 0.4% m/m NaOH και 0.7% m/m KOH ήταν δύσκολη. Οι FAEE από ηλιέλαιο που προέκυψαν με την τεχνική του υγρού εξευγενισμού και με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa είχαν υψηλότερη απόδοση σε εστέρες σε σύγκριση με αυτούς που προέκυψαν με ξηρό εξευγενισμό. Επίσης

είχαν βελτιωμένες ιδιότητες ψυχρής ροής π.χ CFPP= -12°C. Μειονέκτημα είναι οι απώλειες σε προϊόν.

Στη μη - αποτελεσματικότητα του ξηρού εξευγενισμού έχει καταλήξει και η ομάδα του I.M. Atadashi, οι οποίοι εξέτασαν ρητίνες ανταλλαγής ιόντων και προσροφητικά υλικά (Magnesol), για τον καθαρισμό FAME. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το βιοντήζελ δεν ήταν σε συμφωνία με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN14214, ξεπερνώντας το όριο για την ελεύθερη και δεσμευμένη γλυκερόλη, όπου μόνο οι εκπλύσεις με νερό μπορούν να την απομακρύνουν λόγω όμοιας πολικότητας. Η ομάδα πρότεινε μια εναλλακτική 'τεχνολογία' εξευγενισμού μέσω μεμβρανών, παράγοντας FAME με ελεύθερη γλυκερόλη στο αποδεκτό εύρος (0.0013% m/m), χωρίς να αφήνει απόβλητα, αποθαρρύνοντας τον υγρό εξευγενισμό και τα μειονεκτήματά του. (Atadashi I.M. A. M., 2011)

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, ο υγρός εξευγενισμός με νερό οδήγησε σε αφαίρεση ιχνών γλυκερόλης από την φάση των FAEE, με χλιαρό νερό ~50 °C και με αρκετές συνεχόμενες εκπλύσεις, έχοντας ήπια ανάδευση. Η ενσωμάτωση της παραγωγής FAEE με υγρό εξευγενισμό σε βιομηχανικό επίπεδο απαιτεί έρευνα, μιας η ανάκτηση προϊόντος FAEE είναι μικρή, η κατανάλωση ενέργειας είναι σημαντική και τα απόβλητα της διεργασίας πολλά. Στην εργασία της ομάδας του K.Supralakranya, τονίστηκε ότι κατά τον ξηρό εξευγενισμό συγκρατήθηκε υλικό στο προσροφητικό υλικό, η τελική ανάκτηση FAEE ήταν μόλις 85% m/m, με αποδεκτή ποιότητα FAEE περιεκτικότητας 97.4% m/m σε εστέρες. Έτσι σε κάθε 'τεχνική' εξευγενισμού (ξηρός ή υγρός εξευγενισμός), η χαμηλή ποιότητα των FAEE λόγω της ύπαρξης επιμολύνσεων, οδηγεί σε μικρή ανάκτηση προϊόντος επηρεάζοντας και τις φυσικοχημικές ιδιότητες π.χ ιξώδες. (Berrios M., 2008), (Berrios M., 2011)

Ο υγρός εξευγενισμός με 'χλιαρό' νερό (~50°C) στις βέλτιστες συνθήκες οδήγησε σε πλήρη διάλυση των γαλακτωμάτων. Διαπιστώθηκε ακόμη ότι σε περίσσεια καταλύτη η ύπαρξη σαπώνων μπορεί να δράσει σαν γαλακτοποιητής στη διεργασία της υγρής εκχύλισης με νερό, δυσκολεύοντας το διαχωρισμό και υποβαθμίζοντας το τελικό προϊόν. Μεγάλος αριθμός εκπλύσεων οδήγησε σε βιοντήζελ με 'φωτεινότερο' χρώμα και με περιεκτικότητα σε FAEE σε συμφωνία με το EN 14214:2012. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να υπολογιστούν και οι απώλειες μάζας FAEE λόγω των πολυάριθμων εκπλύσεων και ο όγκος των αποβλήτων. Όμοια συμπεράσματα για την τεχνολογία εξευγενισμού και ανάκτησης των FAEE επιβεβαιώθηκαν βιβλιογραφικά. Η προσθήκη 20% V/V θερμού νερού (σε σχέση με την ποσότητα του βιοντήζελ) οδήγησε σε εύκολη διάλυση των γαλακτωμάτων. Δοκιμάστηκαν και μικρότερες ποσότητες αλλά η αύξηση της ποσότητας του νερού έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σχετικά με τη διάλυση των γαλακτωμάτων. (França B. B., 2009) Ο υγρός εξευγενισμός μέσω εκπλύσεων με νερό προτείνεται για την απομάκρυνση της αιθανόλης από τους FAEE, λόγω του υψηλού συντελεστή διασποράς της αιθανόλης στο νερό (ethanol distribution coefficient), όπου αυξάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Διαπιστώθηκε ομοφωνία ανάμεσα στους πειραματικούς και μαθηματικούς υπολογισμούς, δίνοντας κυβική συσχέτιση ανάμεσα στον υγρό εξευγενισμό και την απομάκρυνση EtOH. Οι απώλειες FAEE ήταν συγκρίσιμες με τις άλλες τεχνικές εξευγενισμού. (Follegatti-Romero L. A., 2010)

3.13.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες των FAEE

Οι παραγόμενοι FAEE εξετάστηκαν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες με βάση το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN14214:2012 που ισχύει για τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). Η πυκνότητα των παραγόμενων FAEE μετρήθηκε με βάση το EN 12185, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι τιμές ήταν στο αποδεκτό εύρος 860-890 kg/m³ και για τις δυο τεχνικές εξευγενισμού. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.28 οι τιμές πυκνότητας για τον ξηρό εξευγενισμό ήταν ελάχιστα υψηλότερες σε σύγκριση με τον υγρό, αλλά αποδεκτές για τους

τρεις καταλύτες με δυο διαφορετικές τεχνικές εξευγενισμού. Η μικρή μοριακή αναλογία αιθανόλης 6:1 με καταλύτη 0.7% m/m KOH σε σογιέλαιο έδωσε προϊόν με τη μεγαλύτερη πυκνότητα 891,9 kg/m³, ήταν όμως εντός του EN14214:2012. Με βάση τον Πίνακα 3.28 παρατηρείται ότι η πυκνότητα του ηλιέλαιου σε όλες τις μοριακές αναλογίες αιθανόλης /έλαιο είναι αυξημένη συγκριτικά με το σογιέλαιο. Οι τιμές της πυκνότητας εξαρτώνται από το προφίλ λιπαρών οξέων του ελαίου αλλά και από το πόσο καλός είναι ο εξευγενισμός. Ίχνη ενδιάμεσων προϊόντων της μετεστεροποίησης επηρεάζουν την πυκνότητα και το ιξώδες. Παρουσιάστηκαν μειωμένες ανακτήσεις σε προϊόν FAEE από ηλιέλαιο στις βέλτιστες αναλογίες (με καταλύτη 0.7% CH₃ONa) τόσο με τον υγρό εξευγενισμό όσο και με τον ξηρό εξευγενισμό, 86g και 78g αντιστοίχως. Οι απώλειες FAEE από ηλιέλαιο ήταν μεγαλύτερες με καταλύτες τα υδροξείδια των μετάλλων NaOH και KOH και σε συμφωνία και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Suppalakpanya, 2010). Δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στους FAEE από σογιέλαιο λόγω μεγαλύτερης ανάκτησης μάζας.

Ίδια συμπεράσματα προέκυψαν και από τις τιμές του ιξώδους, αφού το ιξώδες των παραγόμενων FAEE ήταν εντός του οριοθετημένου εύρους στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο, από 3.5 μέχρι 5 mm²/s. Μοναδική εξαίρεση ήταν οι παραγόμενοι FAEE από σογιέλαιο με καταλύτη KOH στη μικρή μοριακή αναλογία EtOH (6:1), δίνοντας υψηλό ιξώδες 6.28 mm²/s, κάτι που συμφωνεί απόλυτα με την υψηλότερη τιμή της πυκνότητας 891,9 kg/m³ και με τη μειωμένη περιεκτικότητα σε εστέρες (84% m/m). Οι υψηλές τιμές μαρτυρούν τη μη ολοκλήρωση της αντίδρασης και την ύπαρξη ενδιάμεσων προϊόντων, (μόνο, δι, τρι-γλυκερίδια). Ακόμη η πυκνότητα δεν δείχνει πάντα την μη ολοκλήρωση της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

Άλλη σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση των FAEE ως καύσιμο είναι οι ιδιότητες ψυχρής ροής, όπως εκφράζονται με το CFPP. Η τιμή των ιδιοτήτων ψυχρής ροής εξαρτάται άμεσα από το προφίλ των λιπαρών οξέων του καυσίμου. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και με τις δυο μεθόδους εξευγενισμού. Τα καύσιμα που παρασκευάστηκαν ικανοποιούσαν το ανώτερο όριο του εύρους της προδιαγραφής (-5°C- +5°C) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την θερινή περίοδο. Από τον Πίνακα 3.28 επιβεβαιώνεται η μη ολοκληρωμένη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σογιέλαιου και η ύπαρξη ενδιάμεσων προϊόντων όπως φαίνεται από την υψηλή τιμή του CFPP (4 °C) στην περίπτωση του ξηρού εξευγενισμού. Ακόμη φαίνεται ότι στην περίπτωση των FAEE από ηλιέλαιο, με καταλύτη CH₃ONa, σε μοριακή αναλογία αιθανόλης (9:1), με υγρό εξευγενισμό σημειώθηκε η καλύτερη μετατροπή σε εστέρες (~98% m/m) και οι βέλτιστες τιμές ψυχρών ιδιοτήτων ροής (-12 °C) κάτι που δεικνύει όχι μόνο πλήρη μετατροπή των τριγλυκεριδίων αλλά και πολύ καλό εξευγενισμό των FAEE.

Η ολοκληρωμένη αξιολόγηση των παραγόμενων FAEE για βιομηχανική εφαρμογή απαιτεί τον προσδιορισμό της ανάκτησης σε μάζα τελικού προϊόντος. Με βάση τα Διαγράμματα 3.13 και 3.14 ο ξηρός εξευγενισμός έδωσε μικρότερη ανάκτηση προϊόντος (% m/m) με μεγαλύτερες τιμές στις βέλτιστες συνθήκες, συγκριτικά με τον υγρό εξευγενισμό όπως παρατηρήθηκε στους FAEE από σογιέλαιο. Επειδή και οι δύο τεχνικές δίνουν ίδια περίπου καθαρότητα FAEE, ενδιαφέρει η μέγιστη ανάκτηση μάζας προϊόντος, που εξαρτάται από τον τύπο του ελαίου, τον καταλύτη, την αναλογία αιθανόλης και τα στάδια εξευγενισμού. Στον ξηρό εξευγενισμό γίνεται προσρόφηση σημαντικής ποσότητας FAEE στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Na₂HPO₄), δείχνοντας ότι η επαφή με το νερό στις βέλτιστες συνθήκες είναι πιο αποδοτική 'τεχνική' σχετικά με την απομάκρυνση ακαθαρσιών και των ιχνών καταλύτη. Επίσης, παρατηρήθηκαν χαμηλές ανακτήσεις προϊόντος στη μικρή μοριακή αναλογία αιθανόλης (6:1) και στη μεγάλη αναλογία (15:1). Όμοια τάση σημειώθηκε και στις δυο τεχνικές ξηρού ή υγρού εξευγενισμού και σχετίζεται με

το κατά πόσο έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση μετεστεροποίησης και κατά πόσο η περίσσεια αιθανόλης εμποδίζει τον αυθόρμητο διαχωρισμό των φάσεων.

Τα πειράματα έδειξαν ότι η αιθανόλυση θα πρέπει να πραγματοποιείται μόνο στις βέλτιστες συνθήκες για κάθε έλαιο. Μια αλλαγή στις συνθήκες μετεστεροποίησης και στη τεχνολογία παραγωγής μπορεί να επιταχύνει τις αντιδράσεις σαπωνοποίησης, μειώνοντας την ποιότητά και την ποσότητα των παραγόμενων FAEE.

Επιπλέον, κατά την διάρκεια του ξηρού εξευγενισμού οι παραγόμενοι FAEE είχαν πιο καθαρό και διαυγές χρώμα (colour bleaching), κάτι που οφείλεται είτε στο απορροφητικό υλικό, είτε στο γεγονός ότι η επαφή με το νερό σίγουρα αφήνει ίχνη νερού στο βιοντήζελ κάτι που δημιουργεί θολότητα, η οποία φυσικά διορθώνεται κατά το στάδιο αφαίρεσης της αιθανόλης με περιστρεφόμενο εξατμιστήρα υπό μειωμένη πίεση.

3.13.5 Ετερογενής Κατάλυση με Οξειδία Μετάλλων (SrO, CaO) για την Παραγωγή FAEE

Η κατάλυση χωρίζεται σε τρεις βασικούς κλάδους: την ομογενή, την ετερογενή και την ενζυμική. Η διαφοροποίηση έγκειται στη φύση του καταλύτη. Η βιομηχανική κατάλυση για την παραγωγή FAME συντελείται κατά το 85% περίπου με ετερογενή και κατά 15% με ομογενή καταλυτικά συστήματα. (<http://www.agroenergy.gr/en/categories>)

Στην ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης και το αντιδρών μίγμα είναι στην ίδια φάση, ενώ αντίθετα στην ετερογενή κατάλυση, ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Ο καταλύτης συνήθως βρίσκεται σε στερεά μορφή, ενώ τα αντιδρώντα σε αέρια ή υγρή μορφή. Η ετερογενής κατάλυση είναι μια σύνθετη διεργασία στην οποία η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη ακολουθεί διαδοχικά στάδια που περιλαμβάνουν τη διάχυση, προσρόφηση των αντιδρώντων και εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη. Ομοίως και ο χρωματογραφικός διαχωρισμός ενός μίγματος ουσιών είναι μία εξίσου σύνθετη διεργασία που βασίζεται εκτός των άλλων στις διεργασίες της διάχυσης της προσρόφησης και της κατανομής μεταξύ δύο φάσεων. Στην ενζυμική κατάλυση, ο καταλύτης είναι ένα ένζυμο (πρωτεΐνη) και η ουσία που τροποποιείται (υπόστρωμα) βρίσκεται σε υγρή ή και στερεά φάση. Πολλά από τα παλαιότερα προβλήματα στην ενζυμική κατάλυση έχουν λυθεί και σήμερα στον κλάδο αυτό ανοίγεται ένας νέος ελπιδοφόρος ορίζοντας.

Στα μεγάλα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης έναντι της ετερογενούς είναι η υψηλή δραστηριότητα και η εκλεκτικότητά της. Σοβαρό πλεονέκτημα είναι και οι ήπιες συνθήκες διεξαγωγής των αντιδράσεων (χαμηλή πίεση και θερμοκρασία), έναντι των δραστικών συνθηκών της ετερογενούς κατάλυσης. (<http://www.agroenergy.gr/en/categories>)

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάστηκαν οξειδία των μετάλλων (SrO, CaO) ως καταλύτες μετεστεροποίησης για την παραγωγή FAEE. Η αντίδραση μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε σε διπλό στάδιο. Η διεργασία της στερεάς κατάλυσης πραγματοποιήθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης/έλαιο και μεγάλη συγκέντρωση οξειδίων των μετάλλων σε σύγκριση με την ομογενή κατάλυση, ώστε να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε FAEE. (Hillion G., 2003)

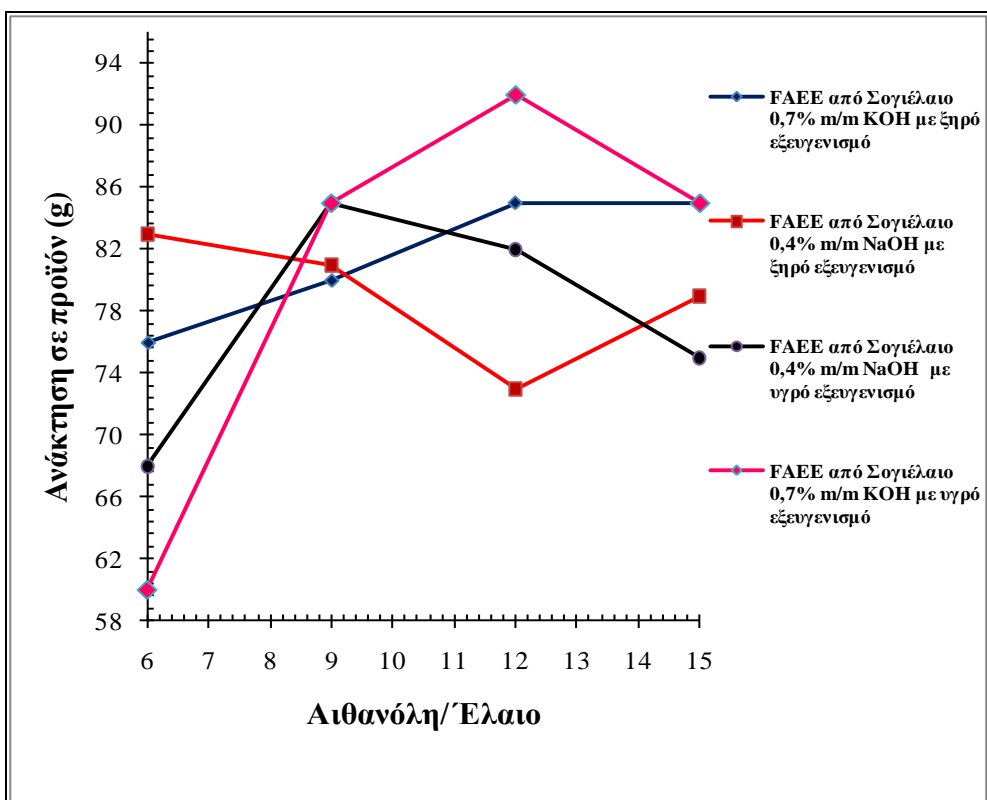
Τα οξειδία των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν CaO και SrO. Πραγματοποιήθηκε πύρωση των αλάτων CaCO₃, Sr₂CO₃ στους 750 °C και 1100 °C αντιστοίχως για την παραγωγή τους. Τα οξειδία των μετάλλων είχαν δράσει αποτελεσματικά για την παραγωγή FAME. (Lee H.V., 2014), (Dias A.P., 2012) Το κόστος των αρχικών αλάτων CaCO₃, Sr₂CO₃ ήταν μικρό. Απαιτήθηκαν όμως έντονες συνθήκες πύρωσης για την διάσπασή τους και την απομόνωση των οξειδίων των μετάλλων CaO, SrO.

Πίνακας 3.28: Φυσικοχημικές ιδιότητες FAEE

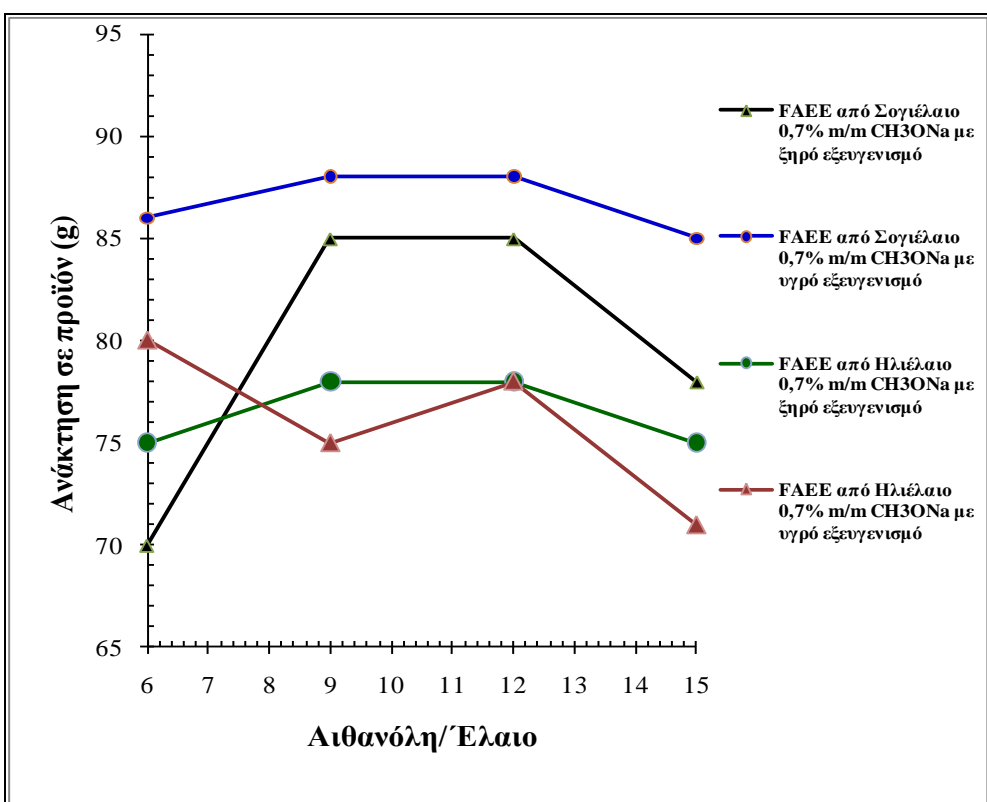
Τεχνική Εξευγενισμού	Τύπος Ελαίου	Αιθανόλη/ Έλαιο	Τύπος Καταλύτη CH ₃ ONa (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (mm ² /s) EN ISO3104	Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) EN 14103	Ανάκτηση προϊόντος (% m/m)	CFPP (°C) EN 116
Υγρός Εξευγενισμός	Σογιέλαιο	6:1	0.70%	880.8	4.56	95.61	92	-3
		9:1	0.70%	880.2	4.48	95.91	95	-4
		12:1	0.70%	880.2	4.82	93.32	92	-5
		15:1	0.70%	880.8	4.82	92.12	88	5
Ξηρός Εξευγενισμός	Σογιέλαιο	6:1	0.70%	881	5.76	89,58	70	3
		9:1	0.70%	880.8	4.62	97,96	85	-2
		12:1	0.70%	881	4.64	97,86	85	-2
		15:1	0.70%	881.2	4.83	92,05	78	-2
Υγρός Εξευγενισμός	Ηλιέλαιο	6:1	0.70%	881.5	4.73	96.70	85	-11
		9:1	0.70%	880.5	4.52	97.83	86	-12
		12:1	0.70%	880.9	4.52	96.20	83	-9
		15:1	0.70%	881.3	4.67	97.20	81	-12
Ξηρός Εξευγενισμός	Ηλιέλαιο	6:1	0.70%	880.8	4.65	95.80	75	-5
		9:1	0.70%	879.8	4.52	96.80	78	-6
		12:1	0.70%	880.5	4.53	95.20	78	-6
		15:1	0.70%	881.0	4.73	95.20	75	-5
Τεχνική Εξευγενισμού	Τύπος Ελαίου	Αιθανόλη/ Έλαιο	Τύπος Καταλύτη NaOH (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (mm ² /s) EN ISO3104	Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) EN 14103	Ανάκτηση προϊόντος (% m/m)	CFPP (°C) EN 116
Υγρός Εξευγενισμός	Ηλιέλαιο	6:1	0.4%	882.2	4.77	95.80	67	-1
		9:1	0.4%	880.9	4.58	97.63	80	-6
		12:1	0.4%	880.7	4.59	97.59	80	-5

		15:1	0.4%	880.0	4.66	95.90	65	-1
Τεχνική Εξευγενισμού	Τύπος Ελαίου	Αιθανόλη/ Έλαιο	Τύπος Καταλύτη ΚΟΗ (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (mm ² /s) EN ISO3104	Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) EN 14103	Ανάκτηση προϊόντος (% m/m)	CFPP (°C) EN 116
Υγρός Εξευγενισμός	Ηλιέλαιο	6:1	0.7%	882.0	4.84	93.80	65	-1
		9:1	0.7%	880.6	4.72	94.90	80	-3
		12:1	0.7%	880.0	4.53	97.60	75	-1
		15:1	0.7%	880.5	4.53	96.20	70	-1
Τεχνική Εξευγενισμού	Τύπος Ελαίου	Αιθανόλη/ Έλαιο	Τύπος Καταλύτη ΝαΟΗ (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (mm ² /s) EN ISO3104	Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) EN 14103	Ανάκτηση προϊόντος (% m/m)	CFPP (°C) EN 116
Υγρός Εξευγενισμός	Σογιέλαιο	6:1	0.40%	883.9	5.01	95.20	68	2
		9:1	0.40%	881.2	4.61	96.82	85	-4
		12:1	0.40%	881.3	4.63	97.49	82	-2
		15:1	0.40%	882.2	4.72	96.91	75	-1
Ξηρός Εξευγενισμός	Σογιέλαιο	6:1	0.40%	881.0	4.73	93.97	83	-2
		9:1	0.40%	881.5	4.65	97.79	81	-2
		12:1	0.40%	880.2	4.64	97.26	73	-2
		15:1	0.40%	881.7	4.97	92.54	79	-2
Τεχνική Εξευγενισμού	Τύπος Ελαίου	Αιθανόλη/ Έλαιο	Τύπος Καταλύτη ΚΟΗ (% m/m)	Πυκνότητα (kg/m ³) EN ISO 12185	Ιξώδες (mm ² /s) EN ISO3104	Περιεκτικότητα σε εστέρες (% m/m) EN 14103	Ανάκτηση προϊόντος (% m/m)	CFPP (°C) EN 116
Υγρός Εξευγενισμός	Σογιέλαιο	6:1	0.70%	883.7	4.96	92.12	60	2
		9:1	0.70%	880.9	4.67	95.91	85	-2
		12:1	0.70%	880.1	4.62	96.68	92	-3
		15:1	0.70%	882.0	4.98	93.33	85	-2

Ξηρός Εξευγενισμός	Σογιέλαιο	6:1	0.70%	891.9	6.28	84.6	60	4
		9:1	0.70%	882.0	4.79	96.23	75	-1
		12:1	0.70%	881.0	4.64	97.24	85	-1
		15:1	0.70%	881.3	4.72	96.7	80	0



Διάγραμμα 3.13: Ανάκτηση προϊόντος FAEE (% m/m) από σογιέλαιο και ηλιέλαιο με ξηρό και υγρό εξευγενισμό



Διάγραμμα 3.14: Ανάκτηση προϊόντος FAEE (% m/m) από σογιέλαιο και ηλιέλαιο με ξηρό και υγρό εξευγενισμό

Η χρήση του CaO ως καταλύτη μετεστεροποίησης για την παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο δεν ήταν αποτελεσματική. Οι αναλογίες αιθανόλης/έλαιο που δοκιμάστηκαν ήταν από 10:1 έως 30:1 με συγκέντρωση καταλύτη από 4% m/m έως 6 % m/m. Μετά την παραγωγή των FAEE, οι πρώτες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και αξιολογούσαν κάθε φορά την ποιότητα του βιοντίζελ ήταν το ιξώδες και η περιεκτικότητα σε εστέρες. Όταν οι τιμές ήταν σύμφωνες με το EN 14214:2012 ακολουθούσε περαιτέρω ανάλυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των FAEE. Το ιξώδες των παραγόμενων FAEE ήταν πολύ υψηλό ($> 5 \text{ mm}^2/\text{s}$), κάτι που δείχνει την ύπαρξη ενδιάμεσων προϊόντων στην αντίδραση μετεστεροποίησης. Τα δείγματα δεν μετρήθηκαν για την περιεκτικότητα σε εστέρες λόγω της άσχημης κατάστασής τους. Η εικόνα των δειγμάτων μαρτυρούσε την ύπαρξη ενδιάμεσων προϊόντων που επιβεβαιώθηκε μετά την ψύξη τους.

Ακολούθως δοκιμάστηκε SrO ως καταλύτης μετεστεροποίησης για την παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο. Το SrO δεν ήταν αποτελεσματικός καταλύτης για FAEE από σογιέλαιο, αλλά για FAEE από ηλιέλαιο έδωσε τιμή ιξώδους (στους $40 \text{ }^\circ\text{C}$) μικρότερη από $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ με περιεκτικότητα όμως σε εστέρες μικρότερη από 96.5% m/m. Πιο συγκεκριμένα, για τις βέλτιστες συνθήκες 79°C , 1 atm, 600 grm, για χρόνο αντίδρασης 3h και με 4% m/m καταλύτη ως προς το έλαιο παρατηρήσαμε τα εξής: Η μοριακή αναλογία αιθανόλης / έλαιο: 12:1, έδωσε πυκνότητα ($15 \text{ }^\circ\text{C}$): 890.8 kg/m^3 , ιξώδες ($40 \text{ }^\circ\text{C}$): $4.95 \text{ mm}^2/\text{s}$, περιεκτικότητα σε εστέρες: 83.81% m/m. Η μοριακή αναλογία EtOH/ έλαιο: 20:1, έδωσε πυκνότητα ($15 \text{ }^\circ\text{C}$): 883.4 kg/m^3 , ιξώδες ($40 \text{ }^\circ\text{C}$): $4.71 \text{ mm}^2/\text{s}$, περιεκτικότητα σε εστέρες 92.29 %m/m. Η μοριακή αναλογία EtOH/ έλαιο: 30:1, έδωσε πυκνότητα ($15 \text{ }^\circ\text{C}$): 861.3 kg/m^3 , ιξώδες ($40 \text{ }^\circ\text{C}$): $5.06 \text{ mm}^2/\text{s}$, περιεκτικότητα σε εστέρες 90.58 % m/m.

Ακολούθως δοκιμάστηκε μίγμα καταλυτών 50% SrO - 50% CaO στις βέλτιστες συνθήκες 79°C , 1 atm, 600 grm, για χρόνο αντίδρασης 3h και με 4% m/m καταλύτη ως προς το έλαιο. Οι FAEE είχαν τις ακόλουθες ιδιότητες: Η μοριακή αναλογία αιθανόλης / έλαιο 12:1, έδωσε πυκνότητα ($15 \text{ }^\circ\text{C}$): 881.8 kg/m^3 , ιξώδες ($40 \text{ }^\circ\text{C}$): $5.60 \text{ mm}^2/\text{s}$, περιεκτικότητα σε εστέρες 88.11% m/m. Η μοριακή αναλογία EtOH/ έλαιο: 20:1, έδωσε πυκνότητα ($15 \text{ }^\circ\text{C}$): 881.4 kg/m^3 , ιξώδες ($40 \text{ }^\circ\text{C}$): $4.80 \text{ mm}^2/\text{s}$, περιεκτικότητα σε εστέρες: 93.79 %m/m. Η μοριακή αναλογία EtOH/ έλαιο: 30:1, έδωσε πυκνότητα ($15 \text{ }^\circ\text{C}$): 884.6 kg/m^3 , ιξώδες ($40 \text{ }^\circ\text{C}$): $5.36 \text{ mm}^2/\text{s}$, περιεκτικότητα σε εστέρες 90.35% m/m. Μέσα από τα αποτελέσματα βλέπουμε ότι η αναλογία 20:1 αποδίδει τις μεγαλύτερες ανακτήσεις σε περιεκτικότητα εστέρων, αλλά μικρότερη τιμή από 96.5% m/m, με άσχημη εικόνα λόγω της ύπαρξης μονογλυκεριδίων.

Η στερεά κατάλυση δεν οδήγησε σε πλήρη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε FAEE μεγαλύτερη από 93.79% m/m. Επιπλέον η παραγωγή των FAEE με στερεά κατάλυση ήταν επίπονη. Η υψηλή διαλυτική ικανότητα της αιθανόλης οδήγησε στη διάλυση του στερεού καταλύτη επιμολύνοντας τους FAEE. Η απομόνωση των FAEE πραγματοποιήθηκε μετά από συνεχόμενα φιλτραρίσματα και ήταν επίπονη. Η περιεκτικότητα σε εστέρες των FAEE ήταν μη ικανοποιητική. Παραπέρα μελέτη θα πρέπει να πραγματοποιηθεί πάνω στη στερεά κατάλυση. Θα πρέπει να βρεθεί σταθερός καταλύτης που να αντέχει στην ύπαρξη της αιθανόλης με μεγάλο χρόνο ζωής.

3.13.6 Εναλλακτικές Τεχνολογίες Εξευγενισμού FAEE

Μια εναλλακτική μέθοδος εξευγενισμού ήταν η όξινη 'γη διατομών' (bleaching earth) ως υλικό για ξηρό εξευγενισμό. Η λειτουργία της πυριτίας (silicates $-\text{SiO}_2$), βασίζεται στην πολύ καλή συνάφεια που έχουν οι πολικές ενώσεις όπως EtOH, ελεύθερη γλυκερόλη, μόνο, δι. τρι-γλυκερίδια και τα μέταλλα με την επιφάνεια του μέσου. Η γη διατομών διαλύθηκε μετά την επαφή με την EtOH, και η απομάκρυνσή της ήταν επίπονη. Για το διαχωρισμό των FAEE από το απορροφητικό μέσο, απαιτήθηκε ψύξη, φυγοκέντρωση του

μίγματος βιοντήζελ - γη διατομών, και τέλος διπλό φιλτράρισμα (υπό κενό) για να απομονωθούν οι FAEE.

Έχουν χρησιμοποιηθεί και εναλλακτικά υλικά ως προσροφητικά μέσα για την παραγωγή FAEE. Η εργασία των Faccini C.S., et.al. έδειξε την υπεροχή του φλοιού ρυζιού (4% m/m), συγκριτικά με τις άλλες τεχνολογίες Magnesol (Magnesium Silicate) και με αραιό υδατικό διάλυμα φωσφορικού οξέος (1% m/m H₃PO₄), για την απομάκρυνση μεθανόλης, καταλύτη, και ολικής γλυκερόλης. Η ειδική επιφάνεια του φλοιού ρυζιού είναι μικρότερη από το Magnesol, αλλά αποτελείται από μεγάλους πόρους, επιτρέποντας έτσι την εισαγωγή των επιμολύνσεων στους πόρους και τη δέσμευσή τους. (Faccini C.S., 2011)

Ακόμη η ομάδα των Pighinelli A.L.M.T. et.al. εξέτασε την παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο, μέσω διαφορετικών εναλλακτικών μεθόδων εξευγενισμού. Την υψηλότερη περιεκτικότητα σε εστέρες έδωσε η τεχνολογία της απόσταξης με 92.3% m/m απόδοση απομακρύνοντας σάπωνες και άλλες επιμολύνσεις, χωρίς την ύπαρξη αποβλήτων, ενώ με τον υγρό ή ξηρό εξευγενισμό η ανάκτηση ήταν 84.2% και 84.6% m/m αντιστοίχως. Η ανάκτηση μάζας προϊόντος ήταν όμοια και στις τρεις μεθόδους, περίπου 85% m/m. Οι απώλειες μάζας FAEE (% m/m) αυξάνονται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των σαπώνων και των γαλακτωμάτων στο βιοντήζελ και δεν εξαρτώνται από την τεχνική εξευγενισμού, η οποία με την σειρά της καθορίζει την ποιότητα των παραγόμενων FAEE. (Pighinelli A.L.M.T, 2011)

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η 'όξινη γη διατομών' σε εξευγενισμένο ηλιέλαιο και σογιέλαιο. Έχοντας ως στόχο τη βελτίωση της απόδοσης των FAEE εξετάστηκε υψηλότερη θερμοκρασία (60 °C), με έντονη ανάδευση, ώστε να γίνει συλλογή των επιμολύνσεων. Δεν πραγματοποιήθηκε επιτυχής εξευγενισμός αποδίδοντας περίπου 80% m/m FAEE και μικρή ανάκτηση προϊόντος. Η 'γη διατομών' δεν ήταν ακινητοποιημένη σε γυάλινη στήλη. Όπως συμβαίνει συνήθως κατά τον εξευγενισμό των FAME, αλλά ήταν υπό αιώρηση στο βιοντήζελ σαν σκόνη (flow-bleaching powder), έχοντας επαφή για 1 h. Επιπλέον θα πρέπει να τονιστεί ότι η 'γη διατομών' δεν μπόρεσε να ανακτηθεί πίσω ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί, μειώνοντας το κόστος της διεργασίας. (Suppalakpanya K., 2010).

Επιπλέον, έγιναν πειράματα με άμμο θαλάσσης ως προσροφητικό. Η άμμος θαλάσσης δεν επηρεάστηκε από την διαλυτική φύση της αιθανόλης και ανακτήθηκε εύκολα με απλό φιλτράρισμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στη βέλτιστη μοριακή αναλογία EtOH (9:1) σε σογιέλαιο η βέλτιστη περιεκτικότητα εστέρων που επιτεύχθηκε ήταν 94.5% m/m, στην περίπτωση του ηλιελαίου η ανάκτηση σε εστέρες ήταν 95% m/m αλλά η ανάκτηση μάζας προϊόντος ήταν 70% m/m. Οι τιμές απέχουν από το κατώτερο επιτρεπόμενο όριο 96.5% m/m του ευρωπαϊκού προτύπου, έτσι δεν μπορεί να προταθεί ως απορροφητικό μέσο για βιομηχανική παραγωγή, λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε εστέρες FAEE και ανάκτησης σε μάζα προϊόντος.

Μια τεχνική που έχει προταθεί και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικό επίπεδο είναι η χρήση της τεχνολογίας των μεμβρανών, χωρίς επαφή με νερό και χωρίς φαινόμενα κατακράτησης στην επιφάνεια του απορροφητικού μέσου. Αυτή η τεχνική διαχωρίζει το γαλακτοπωματοποιημένο έλαιο από το βιοντήζελ. Τα αποτελέσματα αυτής της τεχνολογίας έδειξαν ότι η απομάκρυνση των μετάλλων (K, Na, Ca, Mg) και της ελεύθερης γλυκερόλης ήταν μεγαλύτερη συγκριτικά με τον υγρό εξευγενισμό. Με την τεχνική αυτή δεν πραγματοποιήθηκε γαλακτωματοποίηση, έχοντας μεγάλη ειδική επιφάνεια επαφής (interfacial area) για τον εξευγενισμό του βιοντήζελ. (Atadashi I.M., 2010) Σύμφωνα με τους ερευνητές η τεχνολογία των μεμβρανών έχει τις μικρότερες απώλειες συγκριτικά με τις παραδοσιακές τεχνικές εξευγενισμού. Πιο συγκεκριμένα, σημειώθηκαν 8% m/m απώλειες με τις μεμβράνες πολυσουλφόνης (Polysulfone) έναντι 15.2% m/m με την τεχνική του υγρού εξευγενισμού με απιονισμένο νερό στους 20 °C (He H.Y., 2006). Επίσης, συστήνεται η χρήση των ετερογενών καταλυτών ως η περισσότερο οικονομική και αποτελεσματική

λύση, για βιομηχανική παραγωγή παρόλο που μπορεί να συμβεί το φαινόμενο διάλυσης του καταλύτη 'Leaching' (Atadashi I.M. A. M.. 2011).

Η τεχνική των μεμβρανών (μεγέθους: 10kDa -Ultrafiltration) δεν μπορεί να απομακρύνει την περίσσεια του καταλύτη ή των ελεύθερων λιπαρών οξέων (σταθερή οξύτητα), αφού η πυκνότητα και το ιξώδες του μη εξευγενισμένου βιοντήζελ ήταν όμοια με τις ιδιότητες του καθαρού (μετά το φιλτράρισμα). Η μεμβράνη 10kDa πραγματοποίησε αποτελεσματικά την απομάκρυνση των σαπώνων και της ελεύθερης γλυκερόλης (<0.02% m/m). Η απομάκρυνση της γλυκερόλης ενισχύθηκε με ελάχιστη προσθήκη νερού, ώστε λόγω όμοιας πολικότητας των μορίων νερού-γλυκερόλης, να αυξηθεί το μέγεθος των διασπαρμένων σωματιδίων γλυκερόλης στο βιοντήζελ και να απομακρυνθούν πιο γρήγορα, δίνοντας καθαρό βιοντήζελ. (Alves M.J.. 2013)

Στην παρούσα εργασία ο 'υγρός' εξευγενισμός μέσω εκπλύσεων με νερό στις βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας έδωσε καλύτερα αποτελέσματα. Το CH₃ONa έδωσε όμοια αποτελέσματα απόδοσης FAEE στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας στις δυο τεχνικές εξευγενισμού, δίνοντας την καλύτερη ποιότητα βιοντήζελ στον υγρόεξευγενισμό όπως φαίνεται από τις τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, δείχνοντας ιδιαίτερη βελτίωση στις ιδιότητες ψυχρής ροής (CFPP), φτάνοντας στους -12 °C (Πίνακας 3.26). Το συμπέρασμα είναι ότι το κύριο μειονέκτημα του ξηρού εξευγενισμού είναι η παραμονή των ιχνών του καταλύτη επιμολύνοντάς το βιοντήζελ, παρόλο την προσθήκη καθαρής, άνυδρης γλυκερόλης με στόχο τη συλλογή καταλύτη, σαπώνων, αιθανόλης.

3.14 Συμπεράσματα

Στόχος αυτού του κεφαλαίου της Διδακτορικής Διατριβής ήταν η διεργασία της μετεστεροποίησης βιο-ελαίων με χρήση καταλύτη και έχοντας ως αλκοόλη την EtOH. Μέχρι σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα παράγονται μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). Επιχειρήθηκε η παραγωγή των αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAEE), αντικαθιστώντας την μεθανόλη και χρησιμοποιώντας ως αλκοόλη την EtOH, που είναι ανανεώσιμη, μη τοξική και βιοδιασπώμενη.

Καταρχήν δοκιμάστηκε η διεργασία μονού σταδίου μετεστεροποίησης και τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εξευγενισμένα και εδώδιμα (οξύτητα <0.5mg KOH/g): ηλιέλαιο και σογιέλαιο. Σε επόμενο στάδιο δοκιμάστηκαν και μη εξευγενισμένα έλαια όπως ήταν χρησιμοποιημένα μαγειρικά ελαία (Used Cooking Oils- UCO), δυο τύπων: Used Cooking Oils (UCOs) από αραβοσιτέλαιο και ελαιόλαδο. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια είχαν υψηλή οξύτητα (>5mg KOH/g), εμποδίζοντας την άμεση μετεστεροποίησή τους. Πραγματοποιήθηκε λοιπόν στάδιο εστεροποίησης και ακολούθησε μετεστεροποίηση ώστε να μετατραπούν τα γλυκερίδια σε FAEE.

Με διεργασία μονού σταδίου μετεστεροποίησης δοκιμάστηκαν διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη και μοριακές αναλογίες EtOH/έλαιο (6:1 – 15:1) με στόχο την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών που θα επέτρεπαν την παραγωγή FAEE, ώστε να είναι σε συμφωνία με τις απαιτήσεις του προτύπου EN 14214:2012.

- Η βέλτιστη αναλογία αιθανόλης/έλαιο για FAEE από ηλιέλαιο ήταν 12:1. Η ανάκτηση σε εστέρες ήταν 98% m/m και η απόδοση σε μάζα ήταν 83g στις βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας.
- Στην περίπτωση του σογιέλαιου σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης βέλτιστες συνθήκες ήταν η μοριακή αναλογία αιθανόλης 12:1 με 0.7% m/m CH₃ONa, με μικρότερη απόδοση σε εστέρες 94% m/m και απόδοση σε προϊόν 91% m/m.
- Στην περίπτωση του σογιέλαιου με καταλύτη 0.4% m/m NaOH απαιτήθηκε μοριακή αναλογία αιθανόλης 12:1, στους 78 °C, 1 atm, ανάδευση 300rpm, που έδωσε απόδοση σε εστέρες 97.49% m/m, με πολύ μικρή ανάκτηση σε μάζας 50% m/m

συγκριτικά με την ποσότητα σογιέλαιου που χρησιμοποιήθηκε λόγω των γαλακτωμάτων που σχηματίστηκαν στο στάδιο εξευγενισμού των FAEE.

- Η διαχείριση των μη εδωδιμων - χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων με 1% m/m CH_3ONa σε μονό στάδιο μετεστεροποίησης και στη βέλτιστη μοριακή αναλογία 12:1 πραγματοποιήθηκε ανάκτηση σε εστέρες περίπου 94% m/m, μικρότερη τιμή από την προδιαγραφή 96.5% m/m, όπως ορίζεται στο EN 14214:2012.

Έχοντας ως στόχο τη βελτίωση της απόδοσης σε εστέρες και σε μάζα προϊόντος πραγματοποιήθηκε η παραγωγή FAEE με διεργασία δυο σταδίων μετεστεροποίησης. Η τεχνολογία περιελάμβανε δυο συνεχόμενες αντιδράσεις μετεστεροποίησης.

- Αξιολογήθηκαν διάφορες μοριακές αναλογίες EtOH προς έλαιο σε εξευγενισμένα έλαια ηλιέλαιο και σογιέλαιο (6:1 - 15:1), έχοντας βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη 0.7% m/m CH_3ONa , 78 °C, σε 1 atm και 300 rpm. Βρέθηκε ότι η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης / έλαιο ήταν 9:1, δίνοντας απόδοση σε εστέρες 97.8% m/m για το ηλιέλαιο και 95.91% m/m απόδοση για το σογιέλαιο.
- Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στο διπλό στάδιο μετεστεροποίησης απαιτείται μικρότερη μοριακή αναλογία αιθανόλης/ έλαιο. Η αναλογία 6:1 EtOH/ έλαιο έδειξε υψηλή μετατροπή στην τεχνική των δυο σταδίων μετεστεροποίησης, με 96.7% m/m και 95.6% m/m απόδοση σε εστέρες για FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο αντιστοίχως. Προτείνεται η αναλογία 9:1 έχοντας συνολικά τις βέλτιστες τιμές στις φυσικοχημικές ιδιότητες .
- Στις μεγάλες μοριακές αναλογίες αιθανόλης (15:1) το μετεστεροποιημένο μίγμα με διεργασία διπλού σταδίου ήταν πάντα διφασικό σε σύγκριση με το μονό στάδιο, δίνοντας διακριτό διαχωρισμό των FAEE και της γλυκερόλης, κάτι που δεν συμβαίνει στο μονό στάδιο.
- Ο χρόνος μετεστεροποίησης για τη διεργασία του διπλού σταδίου παραγωγής FAEE ήταν 2 h ενώ για το μονό στάδιο ήταν 3 h. Ο χρόνος που συνήθως απαιτείται για την παραγωγή FAME είναι περίπου 1 h. Η διαφορά ανάμεσα στη μεθανόλυση και στην αιθανόλυση δικαιολογείται από το μεγαλύτερο μοριακό βάρος της αιθανόλης (μεγαλύτερο μόριο) κάτι που εμποδίζει την κίνηση σε σύγκριση με την μεθανόλη. Επίσης, η πολικότητα του μορίου της μεθανόλης είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την αιθανόλη. Φυσικά, η μεγάλη διαλυτική ικανότητα της αιθανόλης δυσχεραίνει τον διαχωρισμό των προϊόντων.
- Η σύγκριση των ομογενών βασικών καταλυτών υδροξειδίων των μετάλλων και αλκοξειδίων των μετάλλων (NaOH , KOH , CH_3ONa) σε εδωδιμα ή μη έλαια (π.χ ηλιέλαιο, πυρηνέλαιο και χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (UCO)) έδειξε διαφορετικές βέλτιστες συνθήκες παραγωγής FAEE. Η πρώτη ύλη παίζει σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις μετεστεροποίησης με EtOH.
- Στην περίπτωση του ηλιέλαιου οι βέλτιστες συγκεντρώσεις καταλύτη ήταν 0.7% m/m KOH , 0.7% m/m CH_3ONa και 0.4% m/m NaOH . Η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης για τους FAEE με καταλύτες NaOH και CH_3ONa ήταν 9:1 και για FAEE με καταλύτη KOH ήταν 12:1. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των FAEE από ηλιέλαιο με καταλύτες 0.7% m/m KOH και 0.4% m/m NaOH ήταν αποδεκτές αλλά οι απώλειες μάζας ήταν σημαντικές με ανάκτηση προϊόντος περίπου 80% m/m, δείχνοντας παραπλήσια συμπεριφορά. Οι βέλτιστες φυσικοχημικές ιδιότητες για FAEE από ηλιέλαιο με εντυπωσιακές τιμές ψυχρών ιδιοτήτων ροής, πραγματοποιήθηκαν με καταλύτη 0.7% m/m CH_3ONa .
- Στην περίπτωση των FAEE από πυρηνέλαιο οι βέλτιστες αναλογίες ήταν υψηλότερες 0.8% m/m KOH και 0.7% m/m NaOH και 0.8% m/m CH_3ONa ως προς το έλαιο. Οι

βέλτιστες μοριακές αναλογίες αιθανόλης προς έλαιο με καταλύτη 0.8% m/m KOH ήταν 12:1 και με καταλύτη 0.7% m/m NaOH και 0.8% m/m CH₃ONa ήταν 9:1, δίνοντας ~98% m/m μετατροπή σε εστέρες. Πάλι σημειώθηκε μειωμένη ανάκτηση μάζας προϊόντος, λόγω του τύπου των καταλυτών, με ανακτήσεις σε μάζα 70% m/m και 75% m/m αντίστοιχα.

- Για την παραγωγή FAEE από πυρηνέλαιο βρέθηκε ότι η χειρίστη μοριακή αναλογία EtOH /έλαιο ήταν 6:1 με καταλύτη 0.8% m/m KOH. Η περιεκτικότητα σε εστέρες ήταν 90.7% m/m, με υψηλό ιξώδες 5.82 mm²/s και CFPP 5°C. Με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa σημειώθηκαν οι βέλτιστες φυσικοχημικές ιδιότητες με σημαντικά χαμηλές τιμές ιδιοτήτων ψυχρής ροής (CFPP -5 °C).
- Στην περίπτωση FAEE από χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο οι αποδόσεις σε εστέρες ήταν μικρότερες του κατώτερου αποδεκτού ορίου (96.5% m/m) στο EN14214. Η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης προς έλαιο ήταν 12:1, όπου με καταλύτη 0.7% m/m NaOH έδωσε ανάκτηση σε εστέρες 94.8% m/m, ενώ με καταλύτη 0.8% m/m CH₃ONa η ανάκτηση σε εστέρες έφτασε το 95.5% m/m. Η ανάκτηση σε μάζα προϊόντος FAEE ήταν χαμηλή 75% m/m.

Με βάση τα ανωτέρω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η παραγωγή FAEE με διεργασία διπλού σταδίου μετεστεροποίησης έχει μικρότερο κόστος (μικρότερη αναλογία αιθανόλης), μικρότερο χρόνο αντίδρασης αλλά οι βέλτιστες συνθήκες EtOH και καταλύτη εξαρτώνται από το προφίλ λιπαρών οξέων του ελαίου. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη και η βέλτιστη μοριακή αναλογία αιθανόλης ήταν όμοιες για το μονό και το διπλό στάδιο μετεστεροποίησης. Το στάδιο του εξευγενισμού αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας, αφού καθορίζει την τελική ανάκτηση σε εστέρες και μάζα.

Σε μια προσπάθεια να βελτιωθεί η ανάκτηση σε μάζα προϊόντος δοκιμάστηκε μια άλλη τεχνική εξευγενισμού, με στόχο τη μείωση των σαπώνων και των γαλακτωμάτων που δημιουργούνται κατά το στάδιο του εξευγενισμού κατά την επαφή με το νερό. Δοκιμάστηκε ο ξηρός εξευγενισμός (dry washing) με χρήση απορροφητικού μέσου - όξινου φωσφορικού νατρίου (Na₂HPO₄). Στόχος ήταν η μείωση του όγκου των αποβλήτων και του κόστους της διεργασίας (π.χ νερό, θέρμανση).

- Τα έλαια που δοκιμάστηκαν ήταν εδώδιμα: σογιέλαιο και ηλιέλαιο. Οι παραγόμενοι FAEE με την τεχνική του ξηρού εξευγενισμού έδειξαν όμοια συμπεριφορά με τον υγρό εξευγενισμό.
- Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις καταλύτη και μοριακές αναλογίες αιθανόλης προς έλαιο ήταν όμοιες με πριν: 0.7% m/m CH₃ONa, 0.4% m/m NaOH, με μοριακή αναλογία 9:1 και 0.7% m/m KOH με αναλογία αιθανόλης 12:1, στους 78 °C, στο σημείο βρασμού της αιθανόλης. Η αναλογία EtOH 6:1 με ξηρό εξευγενισμό δεν έδωσε αποδεκτό προϊόν σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214:2012.
- Ο ξηρός εξευγενισμός ως τρόπος εξευγενισμού των FAEE δεν μείωσε το κόστος της διεργασίας αφού το απορροφητικό μέσο λόγω της επαφής με την EtOH διαλύθηκε και δεν ήταν επαναχρησιμοποιήσιμο.
- Η μέθοδος του ξηρού εξευγενισμού δεν ήταν αποτελεσματική αφού παρέμειναν ίχνη των καταλυτών καλίου και νατρίου στους παραγόμενους FAEE, ξεπερνώντας το αποδεκτό όριο όπως ορίζεται στο EN 14214 (K + Na < 5 mg/kg). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες, με εξαίρεση τη συγκέντρωση μετάλλων, ήταν σύμφωνες με τη προδιαγραφή EN ISO 14214.
- Οι βέλτιστες φυσικοχημικές ιδιότητες επιτεύχθηκαν με τον υγρό εξευγενισμό. Βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή FAEE από ηλιέλαιο και σογιέλαιο σημειώθηκαν στη μοριακή αναλογία EtOH/ έλαιο 9:1 με καταλύτη 0.7% m/m CH₃ONa. Στους FAEE από σογιέλαιο είχαμε τη μεγαλύτερη ανάκτηση σε μάζα.

Στους FAEE από ηλιέλαιο σημειώθηκε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε εστέρες και ιδιαίτερος ικανοποιητικές τιμές στις ιδιότητες ψυχρής ροής με CFPP= -12°C.

- Οι παραπάνω βέλτιστες συνθήκες μπορούν εύκολα να αλλάξουν ανάλογα την ποιότητα των πρώτων υλών (π.χ τροφοδοσία, καθαρότητα αντιδραστηρίων), την προσοχή του ερευνητή κατά το στάδιο του εξευγενισμού, και τις συνθήκες της διεργασίας. Η ευαισθησία της διεργασίας είναι ένας από τους λόγους που η παραγωγή FAEE δεν έχει εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο (κόστος αιθανόλης, υψηλή διαλυτική ικανότητα αιθανόλης, σχηματισμός σταθερών γαλακτωμάτων).

Βιβλιογραφία

- Ahiekpor J.C., Kuwornoo D.K. Kinetics of palm kernel oil and ethanol transesterification, *International Journal Of Energy and Environment*, (1), 2010, pp. 1097-1108.
- Aleme H.G., Costa L. M., Barbeira P.J.S. Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis, *Talanta*, (78), 2009, pp. 1422–1428.
- Alves M.J., Nascimento S.M., Pereira I.G., Martins M.I., Cardoso V.L., Reis M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes, *Renewable Energy*, (58), 2013, pp. 15-20.
- Assman G., Blasey G., Gutsche B., Jeromin L., Rigal J., Armengand R., Cormary B. Continuous Progress for the Production of Lower Alkyl Esters, Report, 1996, U.S..
- Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (14), 2010, pp. 1999–2008.
- Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman N.M.N. Biodiesel Separation and Purification: A Review Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (36), 2011, pp. 5051-5062.
- Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel, *Applied Energy*, (88), 2011, pp. 4239-4251.
- Bala B.K. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines, *Energy Education Science Technology*, (15), 2005, pp. 1-4.
- Bam N.B. Process development of rapeseed oil ethyl ester as a diesel fuel substitute, Report, 1991, Idaho : University of Idaho.
- Barnard T.M., Leadbeater N.E., Boucher M.B., Stencil L.M., Wilhite B.A. Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating, *Energy and fuels*, (21), 2007, pp. 1777-1781.
- Berrios M., Gutierrez M.C., Martin M.A., Martin A. Obtaining biodiesel from Spanish used frying oil: issues in meeting the EN14214 biodiesel standard, *Biomass and Bioenergy*, (34), 2010, pp. 312-318.
- Berrios M., Martin M.A., Chica A.F., Martin A. Purification of biodiesel from used cooking oils, *Applied Energy*, (88), 2011, pp. 3625-3631.
- Berrios M., Skelton R.L. Comparison of purification methods for biodiesel, *Chemical Engineering Journal*, (144), 2008, pp. 459-465.
- Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., LEE C., Buligan S. Fast Formation of high-purity Methyl Esters from Vegetable oils, *Journal America Oil Society of Chemistry*, (75), 1998, pp. 1167-1172.
- Borges M. E., Díaz L., Gavín J., Brito A. Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples from dynamic viscosity measurements, *Fuel Processing Technology*, (92), 2011, pp. 597–599.
- Breccia A., Esposito B., Fratadocchi G. B., Fini A. Reaction Between Methanol and Commercial Seed Oils Under Microwave Irradiation, *Journal Microwave Power Electromagnetic Energy*, (34), 1999, pp. 3–8.
- Broge J.L. Revving Up for Diesel, *Automotive Engineering International*, (110), 2002, pp.40-49.
- Brunschwig C., Moussavou W., Blin J. Use of bioethanol for biodiesel production, *Progress in Energy and Combustion Science*, (38), 2012, pp. 283-301.

Canakci M., Gerpen J.V. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids, *Soil & Water Division of ASAE*, Soil & Water Division of ASAE, 2001, pp. 1429-1436.

Caynak S., Curu M., Ricer A., Keskin A., Icingur Y. Biodiesel production from pomace oil and improvement of its properties with synthetic magnase additive, *Fuel*, **(88)**, 2009, pp. 534-538.

Cernoch M., Hajek M., Skopal F. Ethanolysis of rapeseed oil-Distribution of ethyl esters. glycerides and glycerol between ester and glycerol phases, *Bioresource Technology*, **(101)**, 2010, pp. 2071-2075.

Cernoch M., Hajek M., Skopal F. Study of effects of some reaction conditions on ethanolysis of rapeseed oil with dispergation, *Bioresource Technology*, **(101)**, 2009, pp. 1213-1219.

Chilari D., Lakkas A., Karonis D. Fatty Acid Ethyl Esters Production with sodium methoxide (CH₃ONa) Homogeneous Catalyst, *Biofuels for Sustainable Development of Southern Europe*, 9th Chemical Engineering Conference, 2012, Thessaloniki, Greece.

Cooke B.S. Purification of Biodiesel with Magnesium Silicate Absorbent Treatment, Report, 2005, Dallas Group of America.

de Guzman R., Tang H., Salley S., Simon Ng.K.Y. Synergistic Effects of Antioxidants on the Oxidative Stability of Soybean Oil- and Poultry Fat-Based Biodiesel, *Journal of American Oil Chemistry Society*, **(86)**, 2009, pp. 459-467.

Demirbas A. [Editor] *Biofuels: For securing the planet's future energy needs*, 2008, Springer-Verlag, London.

Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management*, **(50)**, 2009, pp. 14-34.

Demirbas A. Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy*, **(35)**, 2007, pp. 4661-4670.

Dmytryshyn S.L., Dalai A.K., Chaudhari S.T., Mishra H.K., Reaney M.J. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties, *Bioresource Technology*, **(92)**, 2004, pp. 55-64.

Domingos A.K., Saadi E. B., Vechiatio W.W.D., Wilhelm H. M., Ramos L.P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel), *Journal of Brazilian Chemical Society*, **(18)**, 2007, pp. 416-423.

Elsayed M.A., Matthews R., Mortimer N.D. Carbon and energy balances for a range of biofuels options, Report, 2003, Sheffield UK. : Sheffield Hallam University/Resources Research Unit.

Dias A.P., Bernardo J., Neiva Correia M.J. Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts: The relevance of the catalyst granulometry, *Fuel Processing Technology*, **(102)**, 2012, pp. 146-155.

Encicar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez-Reinares A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Processing Technology*, **(88)**, 2007, pp. 513-522.

European Commission, Agricultural and Rural Development, Prospects for Agricultural Markets and Income in the EU 2013-2023, Report, 2013.

Faccini C.S., Cunha M.E., Moraes M.S.A., Krause L.C., Manique M.C., Rodrigues M.R., Benvenuti E.V., Caramao E.B. Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Absorbents, *Journal of Brazilian Chemical Society*, **(22)**, 2011, pp. 558-563.

Farag H.A., El-Maghraby A., Taha N.A. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid, *Fuel Processing Technology*, **(92)**, 2011, pp. 507-510.

Ferrari R.Ap., da Silva Oliveira V., Scabio A. Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters, *Science of Agriculture* (Piracicaba. Brazilian), (**62**), 2005, pp. 291-295.

Follegatti-Romero L.A., Lanza M., Batista F.R.M., Batista E.A.C., Oliveira M.B., Coutinho J.A.P., Meirelles A.J.A. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ethyl Esters. Anhydrous Ethanol and Water at 298.15. 313.15. and 333.15 K, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (**49**), 2010, pp. 4436 - 4443.

França B.B.D., Amato Villardi H.G., Esteves T., Uller A.M.C., Pellegrini Pessoa F.L., Phase Equilibrium and Emulsion Stability on Ethyl Biodiesel Production, Report, 2009, Rio de Janeiro, Brazil.

Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, (**61**), 1984, pp. 1638–1643.

Freedman B., Butterfield R.O., and Pryde E.H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, (**63**), 1986, pp. 1375–1380.

Gerpen J.V. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, (**86**), 2005, pp. 1097-1107.

Gerpen J.V. Biodiesel Production and Fuel Quality, 2005, Report, Moscow. ID : University of Idaho.

Gerpen J.V., Gerpen V., Knothe I. (Editors) The Biodiesel Handbook, 2005, Champaign.

Gerpen J.V., Knothe G. (Section Editors) Basics of the Transesterification Reaction, 2005, AOCS Press.

Giordani D.S., Paiva E.J.M., Silva M.L.C.P., Castro H.F., Barboza J.C.S. Evaluation of biodiesel production from babassu oil and ethanol applying alkaline transesterification under ultrasonic technology, *World Renewable Energy Congress*, 2011, Sweden.

Gürü M., Koca A., Can Ö., Çınar C., Şahin F.. Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine, *Renewable Energy*, (**35**), 2010, pp. 637-643.

Haas M.J., Bloomer S., Scott K. Process for the Production of Fatty Acid Alkyl, 2002, USA.

Haas M.J., McAloon A.J., Yee W.C., Foglia T.A. A process model to estimate biodiesel production costs, *Bioresource Technology*, (**94**), 2006, pp. 671-678.

Hajek M., Skopal F., Cernoch M. Effect of phase separation temperature on ester yields from ethanolysis of rapeseed oil in the presence of NaOH and KOH as catalysts, *Bioresource Technology*, (**110**), 2012, pp. 288-291.

Hamelinck C., Schober S., Mittelbach M., Veroleet J., Dehue B. Biodiesel Improvement On Standards, Coordination of Producers and Ethanol Studies, Report, 2007, pp. 12-28.

Hamelinck C., Schober S., Mittelbach M., Veroleet J., Dehue B. Fatty acid ethyl esters, EC project TREND/D2/44-LOT3/S07.54848 : Biodiesel Improvement On Standards, Coordination of Producers and Ethanol Studies (BIOScopes), Report, 2007.

Harwood L.M., Moody C.J. (Editors) Experimental organic chemistry: Principles and Practice, 1989.

Hassan S.Z., Chopade S.A., Vinjamur M. Study of Parametric Effects and Kinetic Modeling of Trans-esterification Reaction for Biodiesel Synthesis, *Research Journal of Recent Sciences*, (**2**), 2013, pp. 67-75.

He H.Y., Guo X., Zhu S.L. Comparison of Membrane Extraction with Traditional Extraction Methods for Biodiesel Production, *Journal American Of Chemical Society*, (**83**), 2006, pp. 457-460.

Hillion G., Delfort B., Dominique le Pennec, Bournay L., Chodorge J.-A. Biodiesel Production by a Continuous Process Using A Heterogeneous Catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, (48), 2003, pp. 636-638.

Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros Mani Natarajan. Review of biodiesel composition. properties. and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (16), 2012, pp. 143– 169.

<http://www.agroenergy.gr/en/categories>

<http://esse-community.eu/articles/biofuels-production-in-greece/>

http://eothetis.blogspot.gr/2011/01/blog-post_7332.html

[http://www.factfish.com/statistic-country/greece/soybeans,+production+quantity,](http://www.factfish.com/statistic-country/greece/soybeans,+production+quantity)

http://www.iisd.org/gsi/sites/default/files/bf_eupalmoil.pdf

<http://www.Fediol.eu/> [Journal] // fediol@fediol.eu. Bruxelles.

<http://www.globalbiofuelscenter.com>

http://www.iisd.org/gsi/sites/default/files/bf_eupalmoil.pdf

[http://www.oliveoilsource.com/page/chemical-characteristics.](http://www.oliveoilsource.com/page/chemical-characteristics)

<http://www.soya-mills.gr/en/products/fat-and-seed-oils#soyielaio>

House of Commons Environmental Audit Committee, Reducing Carbon Emissions from Transport, 2006, Ninth Report of Session, UK.

Hu C.W., Hashimoto M., Okuhara T., Misono M., Aafaqi R. Catalysis by heteropolycompounds 22 reactions of esters and esterification catalyzed by heteropoly acids in a homogeneous liquid-phase effects of the central atom of hetero-polyanions having tungsten as the addenda atom, *Journal of Catalysis*, (143), 1993, pp. 437-448.

Islam Md.S., Bundy C. Kinetics of Rapeseed Oil Methanolysis in presence of KOH Catalyst – Studied with Gas Chromatography, *International Journal of Science and Technology*, (2), 2012, pp. 2224-3577.

Issariyakul T., Dalai A.K.. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (31), 2014, pp. 446–471.

Jeromin L., Peukert E., Wollman G. Process for the Pre-Esterification of Free Fatty Acids in Fats and Gils, 1987, USA : US Patent No. 4.698.186.

Jo-Han Ng., Hoon Kiat Ng., Suyin Gan. Development of emissions predictor equations for a light-duty diesel engine using biodiesel fuel properties, *Fuel*, (95), 2012, pp. 544–552.

Karabesko P., Strele M., Serzane R., Jure M. Environmentally Friendly Production Technology of Biodiesel, Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Report, 2009, Jelgava : Riga Technical University.

Karonis D., Chilari D. A comparison between of sodium methoxide and sodium hydroxide catalysts for ethyl esters production, International Conference on Environmental Science & Technology, (CEST), 2013, Athens, Greece.

Kaya K.H., Yasir S.Md. Biodiesel Production from Low Quality Crude Jatropha Oil Using Heterogeneous Catalyst, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, (3), 2012, pp. 23-27.

Klofutar B., Golob J., Likozar B., Klofutar C., Žagar E., Poljanšek L. Kinetics of the Transesterification of Rapeseed and Waste Sunflower Oils, Mass transfer and Kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial scale reactor/ separator set up, *Bioresource Technology*, (101), 2010, pp. 3333 - 3344.

Knothe G., Steidley K.R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components, *Fuel*, (84), 2005, pp. 1059–1065.

Knothe G. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. Review, National Center for Agricultural Utilization Research, Review, 2006, Illinois.

Knothe G., Dunn R.O. [Editors] *Biofuels Derived from Vegetable Oils and Fats. Oleochemical Manufacture and Applications*, 2001.

Knothe G., Some aspects of biodiesel oxidative stability, *Fuel Processing Technology*, (**88**), 2007, pp. 669–77

Knothe G. Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value?, *Journal of American Oil Chemical Society*, (**79**), 2002, pp. 847–854.

Komers K., Stloukal R., Machek J., Skopal F. Biodiesel from Rapeseed Oil. Methanol and KOH 3. Analysis of Composition of Actual Reaction Mixture, *European Journal Lipid Science Technology*, (**103**), 2001, pp. 359–362.

Korus R.A., Hoffmann D.S., Bam N., Peterson C.L., Drown D.C. Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil, Report, 1983, Moscow : Department of Chemical Engineering University of Idaho.

Kreutzer U.R. Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils, *Journal of American Oil Chemical Society*, (**61**), 1984, pp. 343–348.

Krishnan D., Mahendira D.D. A kinetic study of biodiesel in waste cooking oil, *African Journal of Biotechnology*, (**11**), 2012, pp. 9797-9804.

Kucek K.T., Aparecida F.M., Cesar-Oliveira, Wilhelm H.M., Ramos L.P. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides, *Journal of American Oil Chemical Society*, (**84**), 2007, pp. 385–392.

Kulkarni G.M., Dalai A.K., Bakhshi N.N. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive, *Bioresource Technology*, (**98**), 2007, pp. 2027-2033.

Kusdiana D., Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, (**80**), 2001, pp. 693-698.

Kwiecien J., Hajek M., Skopa F. The effect of the acidity of rapeseed oil in its transesterification, *Bioresource Technology*, (**100**), 2009, pp. 5555-5559.

Lang X, Dalai A. K., Bakhshi N.N., Reaney M.J., Hertz P.B. Preparation and characterization of biodiesel from various bio-oils, *Bioresource Technology*, (**80**), 2001, pp. 53-62.

Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N., Reaney M.J., Hertz P.B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, *Bioresource Technology*, (**80**), 2001, pp. 53-62.

Lee H.V., Juan J.C., Binti Abdullah N.F., MF R.N., Taufiq-Yap Y.H. Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production, *Chemistry Central Journal*, (**8**) 2009, pp. 1-9.

Leeruang U., Pengprecha S. Purification of Biodiesel by Adsorption with Activated Low Silica Bentonite, 2012, International Conference on Chemical Processes and Environmental issues (ICCEEI2012), Singapore.

Leung D.Y.C., Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, *Fuel Processing Technology*, (**87**), 2006, pp. 883-890.

Li Q., Xu J., Du W., Li Y., Liu D. Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (**25**), 2013, pp. 742-748.

Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, 2009, South Carolina : Department of Chemical Engineering. Clemson University, Clemson.

Makareviciene V., Janulis P. Environmental Effect of Rapeseed Oil Ethyl Ester, *Renewable Energy*, (**28**), 2003, pp. 2395-2403.

Manique M.C., Faccini C.S., Onorevoli B., Benvenuti E.V. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil, *Fuel*, (**92**), 2012, pp. 56-61.

Manique M.C., Faccini C.S., Onorevoli B., Benvenuti E.V., Caramao E.B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil, *Fuel*, (**92**), 2012, pp. 56-61.

Marjanovic A., Stamenkovic O., Veljkovic V., Todorovic Z., Lazic M., Skala D.. The Base-Catalyzed Ethanolysis of Sunflower Oil, 2008, Ohrid. Serbia : 20th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia.

Mendow G., Veizaga N.S., Querini C.A. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst, *Bioresource Technology*, (**102**), 2011, pp. 6385-6391.

Mendow G., Veizaga N.S., Querini C.A., Sanchez B.S. Biodiesel Production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide, *Bioresource Technology*, (**118**), 2012, pp. 598-602.

Mendow G., Veizaga N.S., Sanchez B.S., Querini C.A. Biodiesel Production by two-stage transesterification with Ethanol, *Bioresource Technology*, (**102**), 2011, pp. 10407-10413.

Mittelbach M., Koncar M. Method for the preparation of fatty acid alkyl esters, 1998, US.

Mittelbach M., Trathnigg B. Kinetics of Alkaline Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil, *Journal of American Oil Chemical Society*, (**92**), 1990, pp. 145–148.

Moser B.R. Vaughn S.F.. Evaluation of alkyl esters from camelina sativa oil as biodiesel and as blend components in ultra low-sulfur diesel fuel, *Bioresource Technolog*, (**101**), 2010, pp. 646–653.

Nikhom R., Kungsanant S., Ratanawilai S., Nuthong P., Tongurai C. Characterization of Glycerol- Ester Emulsions from Transesterification with Different Alcohols using the CLSM Technique, *International Journal Of Renewable Energy Research (IJRER)*, (**1**), 2011, pp. 245-251.

Nimcevic D., Puntigam R., Wörgetter M. Preparation of Rapeseed Oil Esters of Lower Aliphatic Alcohols, *Journal of American Oil Chemical Society*, (**77**), 2000, pp. 275-280.

Noureddini H., Zhu D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *Journal American Of Chemical Science*, (**74**), 1997, pp. 1457-1463.

Ofori-Boateng C., Kwofie E.M., Mensah M.Y. Comparative analysis of the effect of different alkaline catalysts on biodiesel yield, *World Applied Sciences Journal*, (**16**), 2012, pp. 1445-1449.

Oxy-Fuel, 2006, 2007 Fuel Ethanol Terminal Market Price - 18 Month History, posted at www.energy.ca.gov, 2006, California.

Peterson C., Reece D. Emission characteristics of ethyl and methyl ester of rapeseed oil compared to low sulphur diesel control fuel in a chassis dynamometer test of a picking truck, *ASAE*, 1996, pp. 805 - 816.

Peterson C.L., Reece D., Hammond B. HySEE Preliminary Processing and Screening – Making and Testing a Biodiesel Fuel made from Ethanol and Waste French-fry Oil, Report, 1995, Idaho : Energy Division.

Peterson C.L., Reece D.L., Thompson J.C. Ethyl Ester of Rapeseed Used as a Fuel – A Case Study, *Biomass and Bioenergy*, (**10**), 1996, pp. 331-336.

Pharmacopoeia British "Ph Eur monograph 1371", 2005, Norwich. England : British Pharmacopoeia.

Pighinelli A.L.M.T, Ferrari R. A., Miguel A.M.R.O., Park K.J. High oleic sunflower biodiesel: quality control and different purification methods, University of Campinas (UNICAMP), (**62**), 2011, pp. 171-180.

Poljanšek I., Likozar B. (Section Editors) Influence of Mass Transfer and Kinetics on Biodiesel Production Process, *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications / El-Amin Mohamed. (Editor)*, 2011, Slovenia : University of Ljubljana.

Predojevic J.Z. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps, *Fuel*, (**87**), 2008, pp. 3522-3528.

Rachimoellah H.M., Resti D.A., Zibbeni A., dan I Wayan Susila. Production of Biodiesel through Transesterification of Avocado (*Persea gratissima*) Seed Oil using Base Catalyst, *Jurnal Teknik Mesin*, (11), 2009, pp. 85-90.

Ramírez-Verduzco L.F., Rodríguez-Rodríguez J.E., Jaramillo-Jacob A. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition, *Fuel*, (91), 2012, pp. 102-111.

Refaat A.A. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties, *International Journal of Environmental Science Technology*, (6), 2009, pp. 677-694.

Ruwwe J. Biofuel. Metal alkoxides as catalysts for the biodiesel production, *Chemistry Today*. (26), 2008, pp. 26-28.

Saka S., Dadan K. Transesterification of rapeseed oils in supercritical methanol to biodiesel fuels, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas, 1999, Oakland.

Sercheli R., Vargas R.M., Schuchardt U. Alkylguanidine-Catalyzed Heterogeneous Transesterification of Soybean Oil, *Journal of American Oil Chemical Society*, (76), 1999, pp. 1207– 1210.

Serrano M., Bouaid A., Martínez M., Aracil J. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: Influence of commercial additives and purification step, *Fuel*, (113), 2013, pp. 50-58.

Sharma Y., Singh B., Korstad J. High yield and conversion of biodiesel from a non-edible feedstock (*Pongamia pinnata*), *Journal of agricultural and food chemistry*, (58), 2010, pp. 242-247.

Singh B., Sharma Y., Bux F. Comparison of Homogeneous and Heterogeneous catalysis for synthesis of biodiesel from *Madhuca indica* oil, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, (17), 2011, pp. 117-124.

Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolsis. Current state and perspectives, *Fuel*, (90), 2011, pp. 3141-3155.

Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y. Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Ultrasonic Irradiation, *Chemical Letters*, (32), 2003, pp. 716–717.

Stidham W.D., Seaman D.W., Danzer M.F. Method for Preparing a Lower Alkyl Ester Product from Vegetable Oil, 2000, U.S. Patent 6.127.560. 2000.

Suppalakpanya K. Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth, *Applied Energy*, (87), 2010, pp. 2356-2359.

Tang H., Simon Ng K.Y., Salley S.O. [Editors] Improved Oxidative Stability of Biodiesel Fuels: Antioxidant research and Development, 2011, Michigan : Michigan Ohio University Transportation Center.

Thomas A. (Editor) "Fats and Fatty Oils". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

Tsoutsos T., Quachab N. Study of the acid pretreatment and biodiesel production from olive pomace oil. Technical Note, *Society of Chemical Industry*, (88), 2013, pp. 1175-1181.

Vicente G., Martinez M., Aracil J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, (92), 2004, pp. 297-305.

Weber J.A.. The Economic Feasibility of Community Based Biodiesel Plants, M.S. Thesis, 1993, University of Missouri, Columbia.

Zagonel G.F., Peralta- Zamora P.G., Ramos L.P. Production of ethyl esters from crude soybean oil: optimization of reaction yields using 23 experimental design and development of a new analytical strategy for reaction control, *Research Center in Applied Chemistry (CEPESQ)*, (47), 2002, pp 62-65.

Zhang Y., Dubé M.A., McLean D.D., Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil:2.Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresource Technology*, (**90**), 2003, pp. 229-240.

Zhou W., Konar S.K., Boocock D.G.B. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *Journal American Of Chemical Society*, (**80**), 2003, pp. 367-371.

Στούρνας Σ., Λόης Ε. Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, 2007, Αθήνα : Εκδόσεις Ε.Μ.Π.