



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΝΤΗΖΕΛ-ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΟΥΣ

ΚΑΝΑΒΕΛΗ ΙΩΑΝΝΑ – ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Ε. ΛΟΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2015

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
ABSTRACT	9
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΝΤΗΖΕΛ.....	11
1.1. Παραγωγή και σύσταση ντήζελ.....	11
1.2. Ιδιότητες και προδιαγραφές ντήζελ κίνησης	12
1.2.1. Αριθμός κετανίου	13
1.2.2. Δείκτης κετανίου	15
1.2.3. Πυκνότητα	16
1.2.4. Περιεκτικότητα σε αρωματικά.....	17
1.2.5. Περιεκτικότητα σε θείο	18
1.2.6. Σημείο ανάφλεξης	19
1.2.7. Ανθρακούχο υπόλειμμα - Εξανθράκωμα	19
1.2.8. Περιεκτικότητα σε τέφρα.....	20
1.2.9. Περιεκτικότητα σε νερό	20
1.2.10. Διαβρωτικότητα	20
1.2.11. Ιξώδες.....	21
1.2.12. Απόσταξη.....	22
1.2.13. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	23
1.2.14. Οξειδωτική σταθερότητα.....	23
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ-BIONΤΗΖΕΛ	25
2.1. Φυτικά έλαια	25
2.2. Παραγωγή βιοντήζελ.....	26
2.2.1. Ανάμιξη με πετρελαϊκό ντήζελ.....	26
2.2.2. Πυρόλυση	27

2.2.3. Μικρογαλακτωματοποίηση	27
2.2.4. Μετεστεροποίηση	27
2.2.5. Προεπεξεργασία ελαίου με όξινο καταλύτη	30
2.2.6. Βιομηχανική παραγωγή	31
2.3. Ιδιότητες και προδιαγραφές βιοντήζελ.....	33
2.3.1. Περιεκτικότητα σε εστέρες.....	35
2.3.2. Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	35
2.3.3. Ελεύθερη γλυκερόλη.....	36
2.3.4. Ολική γλυκερόλη - Περιεκτικότητα σε μονο-, δι-, τριγλυκερίδια	36
2.3.5. Αριθμός οξύτητας.....	36
2.3.6. Οξειδωτική σταθερότητα	37
2.4. Πλεονεκτήματα / Μειονεκτήματα βιοντήζελ.....	37
2.5. <i>Jatropha curcas</i>	39
2.5.1. Εισαγωγή.....	39
2.5.2. Βοτανική περιγραφή του <i>Jatropha curcas</i>	39
2.5.3. Καλλιέργεια του <i>Jatropha curcas</i>	40
2.5.4. Απόδοση σε σπόρους.....	41
2.5.5. Εξαγωγή ελαίου	42
2.5.6. Ιδιότητες του ελαίου του <i>Jatropha curcas</i>	42
2.5.7. Παράγωγή και ιδιότητες του βιοντήζελ του <i>Jatropha curcas</i>	43
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	45
3.1. Προετοιμασία μιγμάτων.....	45
3.2. Παράγωγή μεθυλεστέρων του <i>Jatropha curcas</i>	46
3.2.1. Εστεροποίηση.....	46
3.2.2. Μετεστεροποίηση	47
3.3. Μέθοδοι ανάλυσης.....	48

3.3.1. Πυκνότητα και ιξώδες.....	48
3.3.2. Περιεκτικότητα σε νερό	49
3.3.3. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου	51
3.3.4. Αριθμός οξύτητας.....	53
3.3.5. Περιεκτικότητα σε εστέρες.....	53
3.3.6. Απόσταξη.....	55
3.3.7. Αριθμός κετανίου	56
3.3.8. Οξειδωτική σταθερότητα - Μέθοδος Rancimat	57
3.3.9. Οξειδωτική σταθερότητα - Μέθοδος PetroOXY.....	59
3.4. Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων.....	60
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	63
4.1. Ιδιότητες ελαίου <i>Jatropha curcas</i> – Απόδοση αντίδρασης.....	63
4.2. Ιδιότητες καθαρών καυσίμων (ντήζελ, βιοντήζελ).....	64
4.2.1. Προφίλ εστέρων.....	64
4.2.1. Περιεκτικότητα σε νερό	65
4.2.2. Αριθμός Οξύτητας.....	66
4.3. Ιδιότητες μιγμάτων	66
4.3.1. Πυκνότητα στους 15°C.....	66
4.3.2. CFPP.....	69
4.3.3. Οξειδωτική σταθερότητα	71
4.3.4. Καμπύλες απόσταξης.....	74
4.3.5. Δείκτης και αριθμός κετανίου.....	78
4.3.6. Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων	80
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	95

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε από τον Δεκέμβριο του 2013 μέχρι τον Φεβρουάριο του 2015 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στόχος της ήταν η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των μιγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ και συγκεκριμένα της πυκνότητας, του ιξώδους, του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου, της οξειδωτικής σταθερότητας και με την μέθοδο Rancimat και με την μέθοδο PetroOXY, της καμπύλης απόσταξης, του δείκτη και του αριθμού κετανίου. Επίσης μελετήθηκαν μοντέλα πρόβλεψης των ιδιοτήτων των μιγμάτων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ε. Λόη για την ανάθεση της εργασίας καθώς και για τις γνώσεις που αποκόμισα από αυτόν. Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα Ατζέμη Μαίρη για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε και τον χρόνο που μου αφιέρωσε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Σ. Καλλίγερο για την βοήθειά του στην προμήθεια του ελαίου του *Jatropha curcas*, τον κ. Π. Πέττα για την προμήθεια του βιοντήζελ από ηλιέλαιο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δ. Καρώνη και τα Ελληνικά Πετρέλαια για την προμήθεια των καυσίμων βάσης που χρησιμοποιήθηκαν. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Σ. Κοντολάτη, τους φίλους και την οικογένεια μου για την βοήθεια, την υποστήριξη και την συμπαράστασή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παγκοσμίως, η ευαισθητοποίηση για ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την καύση ορυκτών καυσίμων έχει ενθαρρύνει πολλούς ερευνητές να μελετήσουν την δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας στην θέση του πετρελαίου και των παραγώγων του, όπως το βιοντήζελ. Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των μιγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ με βάση τις προδιαγραφές κατά EN 590:2013 για το ντήζελ κίνησης και κατά EN 14214:2012 για το καθαρό βιοντήζελ.

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν δυο σειρές μιγμάτων. Η πρώτη αποτελούταν από μίγματα ντήζελ χαμηλού αριθμού κετανίου και βιοντήζελ που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο από έλαιο του φυτού *Jatropha curcas*. Η προμήθεια του ελαίου έγινε από την εταιρία Jatrosolutions, Stuttgart, Germany. Εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας του ελαίου σε FFAs χρειάστηκαν δυο διεργασίες για την παραγωγή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (FAME). Αρχικά έγινε όξινη εστεροποίηση με θειικό οξύ (H_2SO_4), με σκοπό τη μετατροπή των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες και στη συνέχεια έγινε μετεστεροποίηση με καταλύτη μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa). Το ντήζελ χαμηλού αριθμού κετανίου δεν πληρούσε την προδιαγραφή κατά EN 590:2013 λόγω της αυξημένης του πυκνότητας. Για τον λόγο αυτό αναμείχθηκε με κηροζίνη (30% κατ'όγκο). Η δεύτερη σειρά αποτελούταν από μίγματα ντήζελ και βιοντήζελ του εμπορίου από ηλιέλαιο. Η προμήθεια του βιοντήζελ έγινε από την εταιρία Πάυλος Ν. Πέττας ΑΒΕΕ.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μελετήθηκαν ήταν η πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, η οξειδωτική σταθερότητα, η καμπύλη απόσταξης, ο δείκτης κετανίου και ο αριθμός κετανίου. Η οξειδωτική σταθερότητα μελετήθηκε και με την μέθοδο Rancimat και με την μέθοδο PetroOXY. Απώτερος σκοπός ήταν η μελέτη της συσχέτισης ανάμεσα στις δυο μεθόδους. Τα αποτελέσματα για την πυκνότητα και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου ήταν τα αναμενόμενα. Η πυκνότητα μεταβάλλεται γραμμικά και ενώ το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου δεν αποτελεί προσθετική

ιδιότητα. Ο αριθμός κετανίου συμπεριφέρεται γραμμικά ενώ η σχέση για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου δεν ισχύει για τα όλα μίγματα ντήζελ – βιοντήζελ. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε βιοντήζελ, τόσο μεγαλώνουν και οι παρατηρούμενες αποκλίσεις. Επιπλέον, το ιξώδες των μιγμάτων απέκλινε από την λογαριθμική σχέση που προτείνεται για τα μίγματα πετρελαιοειδών. Για τον λόγο αυτό μελετήθηκαν μοντέλα για την πρόβλεψη του ιξώδους των μιγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ.

ABSTRACT

This thesis aimed to study the physicochemical properties of diesel-biodiesel blends, in accordance with the European Standard EN 590:2013 for automotive diesel and EN 14214:2012 for pure biodiesel.

Two series of blends were prepared, measured and evaluated. The first consisted of low quality diesel and biodiesel blends. The biodiesel was produced in the laboratory, using *Jatropha curcas* oil. The oil was supplied by Jatrosolutions, Stuttgart, Germany. Two procedures were required in order to produce Fatty Acid Methyl Esters due to the oil's high concentration of FFAs. Thus, a pretreatment step was implemented for the acidic esterification with sulfuric acid (H_2SO_4) of free fatty acids to FAME. Afterwards the conversion of triglycerides to FAME was done with basic transesterification in the presence of sodium methoxide (CH_3ONa). It's worth noticing that the low ignition quality (as described by cetane number and index) diesel used, also had a higher value of density, out of the stipulated range as presented in EN 590:2013. In order to overcome these obstacles, a blend with kerosene was prepared for upgrading the quality of diesel (30% v/v kerosene). The latter consisted of blends of commercial diesel and biodiesel from sunflower oil. The biodiesel was supplied by the company Pavlos N. Pettas SA.

The physicochemical properties measured were the density, viscosity, cold filter plugging point, oxidation stability, distillation curve, cetane index and cetane number. The oxidation stability of blends was examined by two methods,

i.e. Rancimat and PetroOXY. The ultimate aim was the investigation of any correlation between them. The results show that density and cold properties were as expected, the density varies linearly and the cold filter plugging point is not an additive property. The set of experiments revealed that the cetane number of blends varied linearly. Conversely, the equation used to calculate the cetane index appeared not appropriate for all diesel-biodiesel blends. As the concentration of biodiesel increased, so did the noted deviations. Moreover, it was noticed that the viscosity of blends does not comply with the logarithmic equation which is used for petroleum mixtures. Thus, a variety of models for the prediction of viscosities of diesel-biodiesel blends were examined.

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΝΤΗΖΕΛ

Η κηροζίνη, το ντήζελ και τα καύσιμα αεροπορίας (jet fuels) ανήκουν στην ίδια κατηγορία πετρελαϊκών προϊόντων γνωστά ως μεσαία αποστάγματα. Είναι προϊόντα με υψηλότερο σημείο βρασμού από την βενζίνη και αποτελούνται από υδρογονάνθρακες με 8 έως 24 άτομα άνθρακα.

Οι κινητήρες εσωτερικής καύσης, στους οποίους η ανάφλεξη προκαλείται από την συμπίεση του καυσίμου ονομάζονται κινητήρες ντήζελ, από το όνομα του γερμανού Rudolf Diesel. Η ονομασία του καυσίμου ντήζελ προήλθε από τους κινητήρες αυτούς, στους οποίους και χρησιμοποιείται.

1.1. Παραγωγή και σύσταση ντήζελ

Τα ντήζελ είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων C₁₀-C₂₀ που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης γενικά στην περιοχή 150 έως 380°C. Χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, προερχόμενα κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και συστατικά από άλλες μονάδες, για αύξηση της παραγωγής ντήζελ στα σύνθετα διυλιστήρια.

Η βασική διεργασία παραγωγής gasoil σε ένα διυλιστήριο είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Ο τύπος του αργού πετρελαίου από το οποίο προέρχεται επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου ντήζελ. Τα καύσιμα ντήζελ περιέχουν παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου και αζώτου. Οι ιδιότητές του εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων, καθώς και από το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας.

Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι ελκυστικοί για την παραγωγή ντήζελ εξαιτίας της υψηλής τους ποιότητας ανάφλεξης, αν και μπορεί να παρουσιάσουν προβλήματα στην ικανοποίηση των προδιαγραφών ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδίως εάν προέρχονται από αργά πετρέλαια υψηλής

περιεκτικότητας σε παραφίνες. Οι διεργασίες πυρόλυσης δίνουν συστατικά ανάμιξης χαμηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες, αλλά τα gasoil από καταλυτική και θερμική πυρόλυση ενώ έχουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν χαμηλότερη ποιότητα ανάφλεξης. (1- 3)

1.2. Ιδιότητες και προδιαγραφές ντήζελ κίνησης

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα οι προδιαγραφές για το ντήζελ κίνησης ορίζονται με το EN 590:2013. Οι προδιαγραφές κατά EN 590 φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 1.1. (4)

Πίνακας 1.1: Προδιαγραφές κατά EN 590:2013

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ	
		MIN	MAX	ISO/EN	ASTM/IP
Αριθμός Κετανίου		51,0	-	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144	D-613
Δείκτης Κετανίου		46,0	-	EN ISO 4264	D-4737
Πυκνότητα, 15°C	kg/m ³	820,0	845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185	D-1298 D-4052
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% m/m	-	8,0	EN 12916	IP-391/95
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032	D-4294
Σημείο Ανάφλεξης	°C	55,0	-	EN ISO 2719	D-93
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (στο υπόλειμμα 10% απόσταξης)	% m/m	-	0,30	EN ISO 10370	D-189 D-4530
Περιεκτικότητα σε Τέφρα	% m/m	-	0,010	EN ISO 6245	D-482

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ	
		MIN	MAX	ISO/EN	ASTM/IP
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	-	200	EN ISO 12937	D-1744
Περιεκτικότητα σε FAME	% v/v	-	7,0	EN 14078	
Οξειδωτική Σταθερότητα	g/m ³	-	25	EN ISO 12205	D-2274
(περιεκτικότητα σε FAME>2%)	h	20	-	EN 15751	
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h, 50 °C)		ΚΛΑΣΗ 1		EN ISO 2160	D-130
Λιπαντική Ικανότητα (διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60°C)	μm	-	460	EN ISO 12156-1	
Ιξώδες, 40°C	mm ² /s	2,000	4,500	EN ISO 3104	D-445
Απόσταξη, 250°C	% v/v	-	65	EN 3924	D-86
Απόσταξη, 350°C	% v/v	85	-		
Απόσταξη, 95% v/v	°C	-	360		
CFPP 1/10-31/3	°C	-	-5	EN 116	IP-309
CFPP 1/4-30/9		-	+5		

1.2.1. Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (cetane number, CN) ενός καυσίμου ντήζελ είναι μια σημαντική ιδιότητα και είναι το αριθμητικό αποτέλεσμα μέτρησης σχεδιασμένης να εκτιμήσει την καθυστέρηση ανάφλεξης του καυσίμου όταν αυτό εισέρχεται στον θάλαμο καύσης ενός κινητήρα.

Για τον καθορισμό του αριθμού κετανίου οποιουδήποτε καυσίμου, η καθυστέρηση ανάφλεξης συγκρίνεται σε πρότυπο κινητήρα με μίγμα καυσίμων αναφοράς.

Για τον ορισμό της κλίμακας του αριθμού κετανίου έχουν επιλεγεί δυο καύσιμα αναφοράς. Το ένα είναι το κετάνιο (κανονικό δεκαεξάνιο) που έχει άριστη ποιότητα ανάφλεξης και πολύ μικρή καθυστέρηση ανάφλεξης. Σε αυτό αποδίδεται αυθαίρετα αριθμός κετανίου 100. Το δεύτερο καύσιμο αναφοράς, το α-μεθυλοναφθαλένιο έχει κακή ποιότητα ανάφλεξης και του αποδίδεται αριθμός κετανίου 0. Το α-μεθυλοναφθαλένιο έχει αντικατασταθεί από το επταμεθυλοεννεάνιο, το οποίο έχει αριθμό κετανίου 15, λόγω της δυσκολίας ανάφλεξης που παρουσίαζε στον πρότυπο κινητήρα.

Σαν αριθμός κετανίου καυσίμου ντήζελ ορίζεται ο αριθμός που είναι πλησιέστερος στην τιμή που καθορίζεται από τον υπολογισμό του ποσοστού του όγκου κετανίου (αριθμός κετανίου 100) σε μίγμα με επταμεθυλοεννεάνιο (αριθμός κετανίου 15) που ταιριάζει με την ποιότητα ανάφλεξης του εξεταζόμενου δείγματος. Τα αντίστοιχα ποσοστά του μίγματος με ακρίβεια ενός δεκαδικού αντικαθίστανται στην παρακάτω σχέση για τον υπολογισμό του αριθμού κετανίου:

$$\text{Αριθμός κετανίου} = (\% \text{ κετάνιο}) + 0,15 (\% \text{ επταμεθυλοεννεάνιο}) \quad (1.1)$$

Όσο μικρότερη είναι η καθυστέρηση ανάφλεξης, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου. Ο αριθμός κετανίου του ντήζελ σχετίζεται άμεσα με το είδος των υδρογονανθράκων του καυσίμου, οι αρωματικοί έχουν τον μικρότερο αριθμό κετανίου, ακολουθούν οι ναφθενικοί και οι ισοπαραφινικοί υδρογονάνθρακες, ενώ τον μεγαλύτερο αριθμό κετανίου τον έχουν οι παραφίνες. Επίσης υδρογονάνθρακες με περισσότερα άτομα άνθρακα έχουν μεγαλύτερο αριθμό κετανίου. (1-2, 5)

1.2.2. Δείκτης κετανίου

Επειδή ο καθορισμός του αριθμού κετανίου με χρήση πρότυπων κινητήρων απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και είναι και χρονοβόρος και ακριβός, έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι εκτίμησης του αριθμού κετανίου. Οι εκτιμήσεις βασίζονται σε εξισώσεις που περιέχουν άλλες γνωστές ιδιότητες του καυσίμου.

Η πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι ο δείκτης κετανίου. Ο υπολογιζόμενος δείκτης κετανίου (calculated cetane index, CCI) εξαρτάται από την πυκνότητα και την καμπύλη απόσταξης του καυσίμου. Σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-4737 δίνεται η παρακάτω σχέση :

$$\begin{aligned}CCI = & 45,5 + 0,0892 \cdot T_{10N} + [0,131 + (0,901 \cdot B)] \cdot T_{50N} \\ & + [0,0523 - (0,420 \cdot B)] \cdot T_{90N} + 0,00049 \cdot [T_{10N}^2 - T_{90N}^2] \\ & + 107 \cdot B + 60 \cdot B^2\end{aligned}\tag{1.2}$$

Όπου:

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

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

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

$$T_{10} = \text{Θερμοκρασία ανάκτησης του 10\% (ASTM D-86), } ^\circ\text{C}$$

$$T_{50} = \text{Θερμοκρασία ανάκτησης του 50\% (ASTM D-86), } ^\circ\text{C}$$

$$T_{90} = \text{Θερμοκρασία ανάκτησης του 90\% (ASTM D-86), } ^\circ\text{C}$$

$$B = \exp(-3,5 \cdot DN) - 1$$

$$DN = D - 0,85$$

$$D = \text{Πυκνότητα στους 15 } ^\circ\text{C, gr/cm}^3$$

Ο δείκτης κετανίου δίνει καλές προσεγγίσεις του αριθμού κετανίου πρέπει όμως κατά την χρήση του να λαμβάνεται υπ όψιν ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καύσιμα που περιέχουν πρόσθετα για την βελτίωση του αριθμού κετανίου. Επίσης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καθαρούς υδρογονάνθρακες, σε καύσιμα που προέρχονται από λιγνίτη, σε υπολειμματικά καύσιμα ή σε αργό πετρέλαιο.

Για το 65% των δειγμάτων εάν ο αριθμός κετανίου κυμαίνεται από 32,5 έως 56,5 η αναμενόμενη διαφορά μεταξύ αριθμού και δείκτη κετανίου είναι μικρότερη από ± 2 . (3, 5-6)

1.2.3. Πυκνότητα

Η πυκνότητα, δηλαδή η μάζα ανά μονάδα όγκου, είναι μια ιδιότητα η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες για την σύσταση και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Αν και από μόνη της δεν είναι σημαντικός δείκτης της ποιότητας του καυσίμου, μπορεί να χρησιμεύσει στον υπολογισμό άλλων ιδιοτήτων. Η πυκνότητα έχει άμεση σχέση με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο και με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου. Για δεδομένο εύρος πτητικότητας, η υψηλή πυκνότητα συσχετίζεται με αρωματικούς ή ναφθενικούς υδρογονάνθρακες ενώ η χαμηλή πυκνότητα με παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Η αύξηση του αριθμού των ατόμων του άνθρακα στο μόριο αυξάνει την πυκνότητα του υδρογονάνθρακα. Επιπλέον, η θερμογόνος δύναμη μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας, ενώ η θερμογόνος δύναμη εκφρασμένη ανά μονάδα όγκου αυξάνεται.

Η πυκνότητα πολλές φορές εκφράζεται και σαν ειδικό βάρος (σχετική πυκνότητα), που είναι ο λόγος της πυκνότητας του καυσίμου προς αυτή ίσου όγκου νερού στην ίδια θερμοκρασία ή σαν βάρος API, ένα αυθαίρετο μέγεθος που ορίστηκε από το American Petroleum Institute και συσχετίζεται με το ειδικό βάρος με την ακόλουθη σχέση:


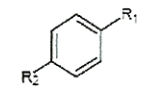
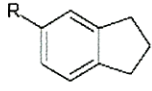
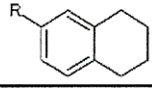
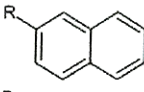
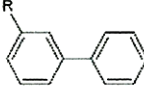
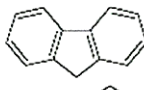
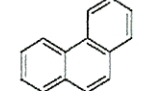
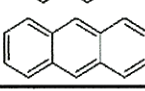
$$^{\circ}API = \frac{141,5}{SG_{60^{\circ}F}} - 131,5. \quad (1.3)$$

Εξαιτίας της αντίστροφης σχέσης με το ειδικό βάρος, όσο υψηλότερο είναι το βάρος API, τόσο ελαφρύτερο είναι το καύσιμο. (1- 2)

1.2.4. Περιεκτικότητα σε αρωματικά

Η περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις που στα μόρια τους υπάρχει τουλάχιστον ένας αρωματικός δακτύλιος, επηρεάζει τον αριθμό κετανίου και τις εκπομπές σε ρύπους. Η ανίχνευση αρωματικών ενώσεων γίνεται χρωματογραφικά. Είναι φανερό ότι εκτός από τον αρωματικό δακτύλιο έχουν και μη αρωματικό, παραφινικό ή ναφθενικό τμήμα. Σε μικρό ποσοστό υπάρχουν και μόρια με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους. Οι κύριες κατηγορίες αρωματικών ενώσεων που περιέχονται στο ντήζελ φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 1.2. (1- 3)

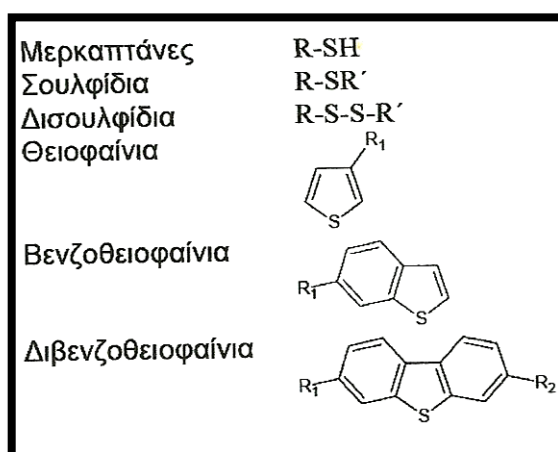
Πίνακας 1.2: Αρωματικές ενώσεις στο ντήζελ

Κατηγορία	Τύπος ενώσεων	Χημικός τύπος
Μono-αρωματικά		
Μono-υποκατεστημένα	n-Αλκυλο βενζόλια	
Δι και τρι-υποκατεστημένα	Βένζολια με αλκύλια διαφορετικού μήκους	
	Αλκυλο-ινδάνια	
	Αλκυλο-τετραλίνες	
Δι-αρωματικά		
Ναφθαλένια	Αλκυλο-ναφθαλένια	
Διφαινύλια	Αλκυλο-διφαινύλια	
Τρι-αρωματικά		
...	Φλουορένιο	
	Φαινανθρένιο	
	Ανθρακένιο	

1.2.5. Περιεκτικότητα σε θείο

Η σημασία της περιεκτικότητας σε θείο είναι μεγάλη λόγω της παραγωγής οξειδίων του θείου κατά την καύση του ντήζελ. Η περιεκτικότητα σε θείο του ντήζελ κυρίως εξαρτάται από το αργό πετρέλαιο από το οποίο έχει προέλθει. Το θείο μπορεί να περιέχεται στο ντήζελ σαν ετεροάτομο σε υδρογονάνθρακες και να είναι ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Οι κύριες κατηγορίες θειούχων ενώσεων που υπάρχουν στο ντήζελ φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3: Θειούχες ενώσεις στο ντήζελ



Η αποθείωση γίνεται όλο και δυσκολότερη όσο χαμηλότερη είναι η επιθυμητή περιεκτικότητα σε θείο στο τελικό προϊόν. Αυτό συμβαίνει επειδή συστατικά όπως τα διβενζοθειοφαίνια εμφανίζουν μικρό βαθμό μετατροπής σε ήπιες συνθήκες κατεργασίας. (1- 3)

1.2.6. Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) του ντήζελ είναι η θερμοκρασία στην οποία πρέπει να θερμανθεί το καύσιμο ώστε να υπάρξει αναφλέξιμο μίγμα αέρα-ατμών πάνω από το υγρό καύσιμο όταν εκτεθεί σε ανοιχτή φλόγα. Η μέτρηση του σημείου ανάφλεξης είναι ένας οδηγός για τους κινδύνους που σχετίζονται με την χρήση, την αποθήκευση και την μεταφορά του καυσίμου.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης, η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη είναι η ASTM D-93/ISO 2712 κατά Pensky-Martens. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι διάφορες μέθοδοι μέτρησης του σημείου ανάφλεξης μπορεί να αποδώσουν διαφορετικά αριθμητικά αποτελέσματα. Επιπλέον, ένα πολύ χαμηλό σημείο ανάφλεξης μπορεί να είναι σημάδι επιμόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά όπως η βενζίνη. (1- 2, 7-8)

1.2.7. Ανθρακούχο υπόλειμμα - Εξανθράκωμα

Το ανθρακούχο υπόλειμμα ενός πετρελαϊκού προϊόντος είναι ένας δείκτης της τάσης τους δείγματος να σχηματίσει ανθρακούχες αποθέσεις (θερμικό κωκ) κάτω από την επίδραση της θερμότητας. Τα βαρέα συστατικά που υπάρχουν στο καύσιμο δεν οξειδώνονται πλήρως κατά την καύση, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Οι δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του ανθρακούχου υπολείμματος είναι η κατά Conradson (ASTM D-189) και η κατά Ramsbottom (ASTM D-524). Στα ντήζελ, λόγω της μικρής ποσότητας εξανθρακώματος που δίνουν, η μέτρηση πραγματοποιείται στο υπόλειμμα 10% της απόσταξης. (1-2, 9-10)

1.2.8. Περιεκτικότητα σε τέφρα

Μικρές ποσότητες άκαυστων υλικών μπορούν να βρεθούν στο ντήζελ με την μορφή διαλυτών μεταλλικών σαπώνων και στερεών, και αυτά τα υλικά περιγράφονται σαν τέφρα, αν και ο όρος «υλικά που οδηγούν στον σχηματισμό τέφρας» είναι πιο σωστός. Η περιεκτικότητα σε τέφρα υπολογίζεται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 482, σύμφωνα με την οποία ποσότητα καυσίμου καίγεται μέχρι όλη η καύσιμη ύλη να καταναλωθεί και να απομείνουν μόνο τα άκαυστα ανόργανα συστατικά. Η τέφρα εκφράζεται σε ποσοστό επί τις εκατό της συνολικής μάζας του καυσίμου. (1- 2, 11)

1.2.9. Περιεκτικότητα σε νερό

Το νερό δεν είναι δυνατό να απομακρυνθεί εντελώς από το ντήζελ. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής του ή η παρουσία του να είναι αποτέλεσμα του χειρισμού του από την στιγμή που θα φύγει από το διυλιστήριο μέχρι την στιγμή που φτάνει στον κινητήρα, να εισέλθει στο καύσιμο δηλαδή κατά την αποθήκευση και την μεταφορά. Η ύπαρξη του στο καύσιμο μπορεί να οδηγήσει σε φραγή των φίλτρων καυσίμου και να προκαλέσει διάβρωση στο σύστημα ψεκασμού. Ο προσδιορισμός του νερού γίνεται είτε με απόσταξη (ASTM D-123) είτε με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση (ASTM D-1744). (1- 2, 12)

1.2.10. Διαβρωτικότητα

Τα πετρελαϊκά προϊόντα ακόμα και μετά την αποθείωση τους περιέχουν μικρές ποσότητες θειούχων ενώσεων οι οποίες παραμένουν στο καύσιμο και μπορεί να έχουν διαβρωτική δράση σε διάφορα μεταλλικά μέρη με τα οποία μπορεί να έρθουν σε επαφή (όπως το σύστημα διανομής, αποθήκευσης, τροφοδοσίας και ψεκασμού του καυσίμου στον κινητήρα). Αυτή η διαβρωτικότητα δεν εξαρτάται απαραίτητα άμεσα από την συνολική

περιεκτικότητα σε ενώσεις θείου και η δράση της μπορεί να εξαρτάται και από τα διάφορα χημικά είδη που είναι παρόντα. Η μέθοδος με την οποία πραγματοποιείται έλεγχος της διαβρωτικότητας του καυσίμου είναι η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος (ASTM D-130) και είναι σχεδιασμένη να εκτιμά την σχετική διαβρωτικότητα του καυσίμου. Σύμφωνα με την μέθοδο, χάλκινο έλασμα εμβαπτίζεται σε δείγμα καυσίμου και θερμαίνεται στους 100°C για μία ώρα. Στο τέλος το χάλκινο έλασμα αφαιρείται, καθαρίζεται και το χρώμα του και ο βαθμός διάβρωσης ταξινομούνται σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM. (1, 13)

1.2.11. Ιξώδες

Το ιξώδες είναι μέτρο της αντίστασης ενός υγρού στη ροή και συνήθως μετράται μετρώντας τον χρόνο που απαιτείται για δοσμένο όγκο καυσίμου να ρεύσει υπό την επίδραση της βαρύτητας, μέσω ενός τριχοειδούς σωλήνα σε σταθερή και γνωστή θερμοκρασία (ASTM D-445). Το ιξώδες του ντίζελ είναι πολύ σημαντική ιδιότητα και επηρεάζει σημαντικά το σύστημα άντλησης και ψεκασμού του καυσίμου και εξαρτάται από το είδος και το μοριακό βάρος των υδρογονανθράκων που υπάρχουν στο καύσιμο.

Το ιξώδες του καυσίμου έχει και πολύ σημαντική επίδραση κατά τον ψεκασμό του καυσίμου, μεγάλο ιξώδες μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλα σταγονίδια και την δημιουργία ενός πίδακα αντί ενός νέφους αποτελούμενου από μικρά σταγονίδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το καύσιμο να μην αναμιγνύεται με τον αέρα που απαιτείται για την καύση, να μην γίνεται τέλεια καύση και να υπάρχει απώλεια ισχύος και αυξημένη φθορά του κινητήρα. Από την άλλη και το πολύ χαμηλό ιξώδες μπορεί να προκαλέσει προβλήματα.

Μια ακόμα πολύ σημαντική ιδιότητα του καυσίμου που εξαρτάται άμεσα από το ιξώδες είναι η λιπαντική του ικανότητα. Η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού το καύσιμο είναι το μόνο που λιπαίνει τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού. (1- 3, 14)

1.2.12. Απόσταξη

Η βασική μέθοδος για τον καθορισμό του εύρους βρασμού των πετρελαϊκών προϊόντων είναι μια απλή batch απόσταξη και χρησιμοποιείται όσο καιρό υπάρχει η πετρελαϊκή βιομηχανία.

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης (η πτητικότητα) των υδρογονανθράκων επηρεάζουν σημαντικά την ασφάλεια και την επίδοση τους, ειδικά στην περίπτωση των καυσίμων και των διαλυτών. Η περιοχή βρασμού δίνει πληροφορίες για την σύσταση, τις ιδιότητες και την συμπεριφορά του καυσίμου κατά την αποθήκευση και την χρήση. Η πτητικότητα είναι κυρίως αυτό που καθορίζει την τάση του μίγματος υδρογονανθράκων να σχηματίζει πιθανώς εκρηκτικά μίγματα.

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 86 δείγμα καυσίμου αποστάζει και οι θερμοκρασίες του ατμού καταγράφονται καθ' όλη την διάρκεια για συγκεκριμένα ποσοστά απόσταξης.

Γενικά, η περιοχή βρασμού είναι επιθυμητό να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη χωρίς όμως αυτό να επηρεάζει αρνητικά το σημείο ανάφλεξης, την ποιότητα καύσης, το ενεργειακό περιεχόμενο ή το ιξώδες του καυσίμου. Εάν το σημείο 10% είναι πολύ υψηλό μπορεί να υπάρχουν προβλήματα εκκίνησης του κινητήρα. Υπερβολικά μεγάλο εύρος από το 10% έως το 50% απόσταξης μπορεί να αυξήσει τον χρόνο προθέρμανσης του κινητήρα. Ένα χαμηλό σημείο 50% είναι επιθυμητό για την αποφυγή καπνού και οσμών. Χαμηλό σημείο 90% και τελικό σημείο βρασμού τείνουν να εξασφαλίζουν χαμηλά υπολείμματα άνθρακα. Το σημείο που έχει αποστάξει το 50% συνήθως λαμβάνεται σαν γενικότερη ένδειξη των χαρακτηριστικών απόσταξης του καυσίμου. (2, 15)

1.2.13. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) χρησιμοποιείται ευρέως σαν μια δυναμική μέθοδος δοκιμής και πρόβλεψης της ικανότητας ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες που προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Κατά την μέτρηση το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από φίλτρο καθώς ψύχεται. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου θεωρείται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία 20 ml δείγματος πέρασαν από το φίλτρο σε λιγότερο από 60 δευτερόλεπτα. (1)

1.2.14. Οξειδωτική σταθερότητα

Στο ορυκτό ντήζελ, πρακτικά δεν υπάρχουν προβλήματα οξειδωτικής σταθερότητας και μπορεί να αποθηκευτεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς να δημιουργηθούν σημαντικά προβλήματα. Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μια ιδιότητα που έχει μεγάλη σημασία όμως στην περίπτωση που αναφερόμαστε σε μίγματα ορυκτού ντήζελ με FAME. Ο υπολογισμός της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων γίνεται σύμφωνα με την μέθοδο EN 15751. Εκτενέστερη αναφορά στην οξειδωτική σταθερότητα τόσο του FAME όσο και των μιγμάτων του με ντήζελ γίνεται σε επόμενα κεφάλαια. (3, 16)

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ-ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

2.1. Φυτικά έλαια

Παγκοσμίως, η ευαισθητοποίηση για ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την καύση ορυκτών καυσίμων έχει ενθαρρύνει πολλούς ερευνητές να μελετήσουν την δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας στην θέση του πετρελαίου και των παραγώγων του.

Αρχικά μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης φυτικών ελαίων στην θέση του ορυκτού ντήζελ. Η χημική σύσταση των φυτικών ελαίων διαφέρει πολύ από αυτή του ορυκτού ντήζελ. Τα φυτικά έλαια αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια (TAG, triacylglycerols). Χημικά τα TAG είναι εστέρες λιπαρών οξέων (FA) με γλυκερόλη (1,2,3-propanetriol). Τα TAG των φυτικών και ζωικών ελαίων τυπικά περιέχουν πολλά διαφορετικά λιπαρά οξέα. Έτσι, διαφορετικά λιπαρά οξέα μπορούν να είναι συνδεδεμένα με ένα μόριο γλυκερόλης. Τα διαφορετικά λιπαρά οξέα των TAG αποτελούν το προφίλ λιπαρών οξέων του ελαίου. Επειδή διαφορετικά λιπαρά οξέα έχουν και διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, το προφίλ των λιπαρών οξέων είναι η πιο σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τις αντίστοιχες ιδιότητες του ελαίου. Στον Πίνακα 2.1 φαίνεται η χημική δομή των πιο συνηθισμένων λιπαρών οξέων που απαντώνται σε TAG.

Πίνακας 2.1: Χημική δομή συνηθέστερων λιπαρών οξέων

Fatty acid	Structure	Systematic name	Chemical structure
Lauric	(12:0)	Dodecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Myristic	(14:0)	Tetradecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitic	(16:0)	Hexadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearic	(18:0)	Octadecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleic	(18:1)	cis-9-Octadecenoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleic	(18:2)	cis-9-cis-12-Octadecadienoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenic	(18:3)	cis-9-cis-12	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Arachidic	(20:0)	Eicosanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behenic	(22:0)	Docosanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erucic	(22:1)	cis-13-Docosenoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
Lignoceric	(24:0)	Tetracosanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$

Κάποια από τα πλεονεκτήματα που κάνουν ελκυστική την χρήση φυτικών ελαίων είναι:

- Η ευκολία κατά την μεταφορά τους
- Η διαθεσιμότητα
- Η ανανεωσιμότητα
- Είναι βιοδιασπώμενα
- Έχουν ικανοποιητική θερμογόνο δύναμη
- Μικρή περιεκτικότητα σε θείο
- Μικρή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που σχετίζεται με την χρήση φυτικών ελαίων σε κινητήρες ντήζελ είναι το μεγάλο ιξώδες τους. Τα φυτικά έλαια είναι πολύ παχύρρευστα και τυπικά έχουν ιξώδες 10 έως 20 φορές μεγαλύτερο από το ιξώδες του ορυκτού ντήζελ. (3, 17- 19)

2.2. Παραγωγή βιοντήζελ

Έχουν ερευνηθεί τέσσερις μέθοδοι για την μείωση του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, ώστε να είναι δυνατή η χρήση τους σε κοινούς κινητήρες ντήζελ χωρίς λειτουργικά προβλήματα όπως αποθέσεις στον κινητήρα: η ανάμιξη με πετρελαϊκό ντήζελ, η πυρόλυση, η μικρογαλακτωματοποίηση και η μετεστεροποίηση. Η μετεστεροποίηση είναι με διαφορά η πιο κοινή μέθοδος και η μόνη της οποίας το προϊόν χαρακτηρίζεται σαν βιοντήζελ, δηλαδή αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων. (18)

2.2.1. Ανάμιξη με πετρελαϊκό ντήζελ

Κυρίως, τα φυτικά έλαια αναμιγνύονται με ντήζελ ώστε να μειωθεί το ιξώδες τους και να βελτιωθεί η απόδοση του κινητήρα. Αυτή η μέθοδος δεν περιλαμβάνει καμία χημική διεργασία. Γενικά μίγματα με περιεκτικότητα 25% σε έλαιο και 75% ντήζελ μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά μακροπρόθεσμα

προκαλούνται προβλήματα. Γενικά, η απευθείας χρήση ελαίων και μιγμάτων τους με ντήζελ θεωρείται δύσκολη. (17)

2.2.2. Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η θερμική διάσπαση την οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου και παρουσία καταλύτη. Μπορούν να πυρολυθούν φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, λιπαρά οξέα ή μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Με θερμική πυρόλυση των TAG παράγονται αλκάνια, αλκένια, αλκαδιένια, αρωματικά και καρβοξυλικά οξέα. Η διεργασία της πυρόλυσης είναι απλή και αποτελεσματική. Η πυρόλυση φυτικών ελαίων μπορεί να οδηγήσει σε προϊόν υψηλού αριθμού κετανίου, χαμηλού ιξώδους, αποδεκτή περιεκτικότητα σε θείο, νερό και αποδεκτές τιμές διαβρωτικότητας. Ωστόσο, οι τιμές της περιεκτικότητας σε τέφρα, σε υπόλειμμα άνθρακα και του σημείου ροής δεν είναι αποδεκτές. (17)

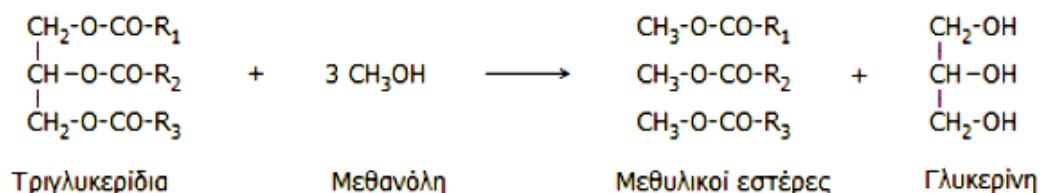
2.2.3. Μικρογαλακτωματοποίηση

Σαν μικρογαλάκτωμα ορίζεται η ισορροπία κολλοειδούς διασποράς μιας οπτικά ισοτροπικής ρευστής μικροδομής με διαστάσεις γενικά της τάξης των 1-150nm που σχηματίζεται αυθόρμητα από δυο κανονικά μη αναμίξιμα υγρά και ένα ή περισσότερα ιονικά αμφίφιλα. Έχουν ερευνηθεί μικρογαλακτώματα που χρησιμοποιούν σαν διαλύτες μεθανόλη, αιθανόλη, εξανόλη, βουτανόλη και 1-βουτανόλη. Τα μικρογαλακτώματα με αυτούς τους διαλύτες πληρούν τις προδιαγραφές για το ιξώδες του ντήζελ. (17)

2.2.4. Μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση θεωρείται καλύτερη από τις υπόλοιπες μεθόδους λόγω του χαμηλού κόστους και την απλότητάς της. Το βιοντήζελ είναι το κύριο προϊόν της διεργασίας. Η μετεστεροποίηση αποτελείται από μια σειρά διαδοχικών και

αντιστρεπτών αντιδράσεων. Σε αυτές τις αντιδράσεις τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σταδιακά σε διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια και τελικά γλυκερόλη.



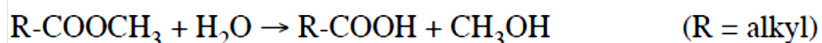
Σχήμα 2.1: Αντίδραση μετεστεροποίησης

Οι πιο ευρέως παραγόμενοι εστέρες είναι οι μεθυλεστέρες, κυρίως επειδή η μεθανόλη είναι η πιο φτηνή αλκοόλη. Σε χώρες όπως η Βραζιλία, όπου η αιθανόλη είναι λιγότερο ακριβή προτιμώνται οι αιθυλεστέρες. Εκτός από την μεθανόλη και την αιθανόλη έχει μελετηθεί η παραγωγή βιοντήζελ και με άλλες χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες.

Εκτός από φυτικά και ζωικά έλαια και άλλες πρώτες ύλες όπως χρησιμοποιημένα τηγανέλαια είναι κατάλληλες για παραγωγή βιοντήζελ αν και συχνά είναι απαραίτητο να γίνουν αλλαγές στην διεργασία της αντίδρασης εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας σε νερό ή σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs).

Η αντίδραση της μετεστεροποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με όξινο είτε με βασικό καταλύτη. Ωστόσο, στην ομογενή κατάλυση οι αλκαλικοί καταλύτες (υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου ή τα αντίστοιχα αλκοξείδια) οδηγούν σε σαφώς ταχύτερη διεργασία από τους όξινους καταλύτες.

Εκτός από την επιλογή του καταλύτη και άλλες παράμετροι επηρεάζουν την διεργασία της μετεστεροποίησης όπως η μοριακή αναλογία αλκοόλης προς το έλαιο, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, το πόσο εξευγενισμένο είναι το έλαιο και η παρουσία υγρασίας και FFAs. Για μέγιστη απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης η αλκοόλη θα πρέπει να είναι χωρίς υγρασία και το ποσοστό των FFAs στο έλαιο να είναι κάτω του 0,5%. Η απουσία υγρασίας στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι πολύ σημαντική για την αποφυγή της υδρόλυσης των σχηματιζόμενων αλκυλεστέρων προς FFAs, όπως φαίνεται και στην αντίδραση:



Ομοίως, τα τριγλυκερίδια μπορούν να υδρολυθούν προς FFAs. Στους 32°C η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώνεται κατά 99% σε 4 h όταν έχει χρησιμοποιηθεί αλκαλικός καταλύτης (NaOH ή NaOMe). Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 60°C με μοριακή αναλογία αλκοόλης : ελαίου 6:1 και πλήρως εξευγενισμένα έλαια η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 1 h αποδίδοντας μεθυλεστέρες ή βουτυλεστέρες. Αν και μη εξευγενισμένα έλαια θα μπορούσαν να μετεστεροποιηθούν, η απόδοση σε εστέρες είναι μειωμένη εξαιτίας της παρουσίας κομμένων και ξένων υλικών που υπάρχουν στα μη εξευγενισμένα έλαια. Αυτές οι παράμετροι (θερμοκρασία αντίδρασης 60°C και μοριακή αναλογία μεθανόλης: ελαίου 6:1) είναι τυπικές για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης που βασίζονται στην μεθανόλη. Άλλες αλκοόλες (αιθανόλη και βουτανόλη) απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες (75 και 114°C αντίστοιχα) για βέλτιστη μετατροπή. Τα αλκοξείδια σε διαλύματα με τις αντίστοιχες αλκοόλες έχουν το πλεονέκτημα απέναντι στα αντίστοιχα υδροξείδια ότι η παρακάτω αντίδραση στην οποία παράγεται νερό είναι αδύνατο να συμβεί κατά την αντίδραση μετεστεροποίησης, εξασφαλίζοντας έτσι ότι στο αντιδρών σύστημα υπάρχει η μικρότερη δυνατή περιεκτικότητα σε νερό.

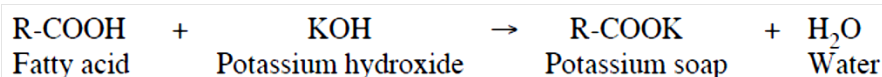


Επίσης, υπάρχουν αναφορές ότι η χρήση αλκοξειδίων οδηγεί στην παραγωγή καλύτερης ποιότητας γλυκερόλης.

Γενικά, η αντίδραση μετεστεροποίησης είναι αντιστρεπτή αν και κατά την παραγωγή βιοντήζελ η αντίστροφη δράση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα κυρίως επειδή η γλυκερόλη που παράγεται δεν είναι αναμίξιμη με το προϊόν, οδηγώντας έτσι σε διφασικό σύστημα. (17- 18)

2.2.5. Προεπεξεργασία ελαίου με όξινο καταλύτη

Ειδικές διεργασίες απαιτούνται στην περίπτωση που το έλαιο περιέχει σημαντικές ποσότητες FFAs. Τα χρησιμοποιημένα τηγανέλαια τυπικά έχουν περιεκτικότητα 2-7% σε FFAs. Όταν ένας αλκαλικός καταλύτης προστίθεται σε τέτοια έλαια τα FFAs αντιδρούν με τον καταλύτη και σχηματίζουν σάπωνες και νερό όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση:



Αν η περιεκτικότητα σε FFAs είναι μέχρι 5% η αντίδραση μετεστεροποίησης μπορεί να καταλυθεί με αλκαλικό καταλύτη, αλλά είναι απαραίτητη η προσθήκη επιπλέον ποσότητας καταλύτη για να αντισταθμίσει τις απώλειες. Όταν η περιεκτικότητα σε FFAs είναι μεγαλύτερη από 5% οι σάπωνες παρεμποδίζουν τον διαχωρισμό της γλυκερόλης από τους μεθυλεστέρες και συμβάλουν στον σχηματισμό γαλακτωμάτων κατά το στάδιο των εκπλύσεων με νερό. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ένας όξινος καταλύτης όπως το οξικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εστεροποίηση των FFAs σε μεθυλεστέρες όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



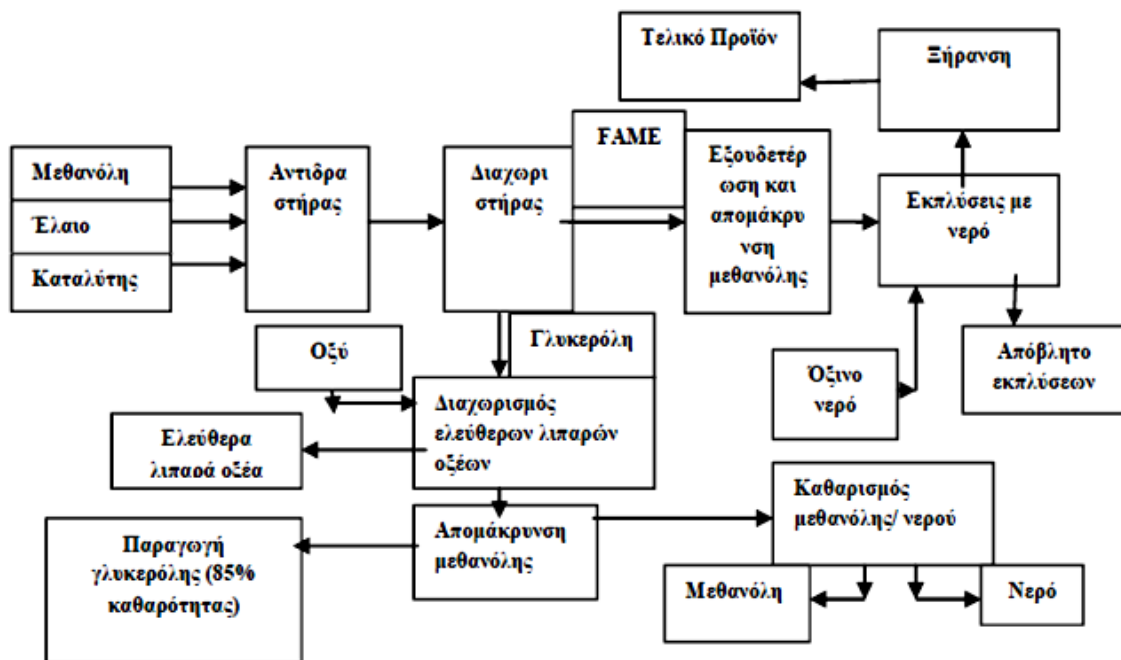
Αυτή η διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή των FFAs σε μεθυλεστέρες, μειώνοντας έτσι την περιεκτικότητα του ελαίου σε FFAs. Τότε το χαμηλής περιεκτικότητας σε FFAs προκατεργασμένο έλαιο μπορεί να μετεστεροποιηθεί με αλκαλικό καταλύτη για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Όπως φαίνεται και στην αντίδραση, παράγεται νερό το οποίο εάν συσσωρευτεί μπορεί να σταματήσει την αντίδραση της μετεστεροποίησης πριν την ολοκλήρωσή της. Για τον λόγο αυτό έχει προταθεί ο διαχωρισμός της αλκοόλης από το προκατεργασμένο έλαιο μετά την αντίδραση. Με την απομάκρυνση της αλκοόλης γίνεται και ταυτόχρονη

απομάκρυνση του νερού που σχηματίζεται κατά την εστεροποίηση και έτσι υπάρχει η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί είτε ένα δεύτερο στάδιο εστεροποίησης είτε εναλλακτικά μετεστεροποίηση με αλκαλικό καταλύτη. (18)

2.2.6. Βιομηχανική παραγωγή

Όσα περιγράφηκαν παραπάνω αποτελούν την βάση και της βιομηχανικής παραγωγής βιοντήζελ. Επίσης, οι διεργασίες που χρησιμοποιούνται για τον εξευγενισμό της πρώτης ύλης και για την μετατροπής της σε βιοντήζελ καθορίζουν εάν το παραγόμενο καύσιμο θα ικανοποιεί τις απαιτούμενες προδιαγραφές.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή βιοντήζελ στην περίπτωση πρώτων υλών με χαμηλή περιεκτικότητα σε FFAs.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα ροής για την παράγωγή βιοντήζελ

Αρχικά, η μεθανόλη, το έλαιο και ο καταλύτης αναμιγνύονται σε αντιδραστήρα (είτε συνεχούς είτε διαλείποντος έργου ανάλογα με την δυναμικότητα της μονάδας) και αναδεύονται για περίπου 1h στους 60°C. Σε ορισμένες περιπτώσεις η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια, στο

πρώτο περίπου το 80% της αλκοόλης και του καταλύτη προστίθενται στο έλαιο. Στην συνέχεια, το ρεύμα των προϊόντων περνά από ένα στάδιο αφαίρεσης γλυκερόλης πριν την είσοδό του σε δεύτερο αντιδραστήρα όπου αναμειγνύεται με το υπόλοιπο 20% της αλκοόλης και του καταλύτη. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης μετατροπή με την δυνατότητα κατανάλωσης μικρότερης ποσότητας αλκοόλης σε σχέση με τα συστήματα ενός σταδίου.

Μετά την αντίδραση η γλυκερόλη αφαιρείται από τους μεθυλεστέρες. Εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας της στους εστέρες, αυτός ο διαχωρισμός γενικά συμβαίνει γρήγορα και μπορεί να γίνει είτε σε δεξαμενή καθίζησης είτε με φυγοκέντρηση. Η περίσσεια μεθανόλης τείνει να δρα σαν διαλύτης και μπορεί να καθυστερήσει τον διαχωρισμό. Ωστόσο η περίσσεια μεθανόλης συνήθως δεν αφαιρείται παρά μετά τον διαχωρισμό της γλυκερόλης από τους μεθυλεστέρες για να εξασφαλιστεί ότι δεν θα πραγματοποιηθεί η αντίστροφη αντίδραση.

Μετά το στάδιο απομάκρυνσης της γλυκερόλης ακολουθεί στάδιο εξουδετέρωσης και εκπλύσεις των μεθυλεστέρων με νερό. Το οξύ προστίθεται για να εξουδετερώσει υπολείμματα καταλύτη και να διασπάσει όσους σάπωνες έχουν σχηματιστεί. Οι σάπωνες αντιδρούν με το οξύ και σχηματίζουν υδατοδιαλυτά άλατα και FFAs σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα άλατα αφαιρούνται κατά τις εκπλύσεις με νερό ενώ τα FFAs θα παραμείνουν στο βιοντήζελ. Στο στάδιο των εκπλύσεων με νερό αφαιρούνται τυχόν υπολείμματα καταλύτη, σάπωνες, άλατα, μεθανόλη και ελεύθερη γλυκερόλη από το βιοντήζελ. Η εξουδετέρωση με οξύ πριν από αυτό το στάδιο μειώνει την ποσότητα νερού που απαιτείται και ελαχιστοποιεί την πιθανότητα δημιουργίας γαλακτωμάτων στο στάδιο των εκπλύσεων με νερό. Μετά τις εκπλύσεις τυχόν υπολείμματα νερού αφαιρούνται σε διεργασία ξήρανσης υπό κενό.

Το ρεύμα της γλυκερόλης στην έξοδο του διαχωριστή αποτελείται μόνο κατά 50% περίπου από γλυκερόλη. Περιέχει και μέρος της περίσσειας μεθανόλης και το μεγαλύτερο μέρος του καταλύτη και των σαπώνων. Σε αυτή

την μορφή η γλυκερόλη έχει μικρή αξία και η απόρριψη της είναι δύσκολη καθώς η περιεκτικότητα της σε μεθανόλη απαιτεί τον χειρισμό της σαν επικίνδυνο απόβλητο. Το πρώτο στάδιο εξευγενισμού της γλυκερόλης είναι συνήθως η προσθήκη οξέως για την διάσπαση των σαπώνων σε FFAs και άλατα. Τα FFAs δεν είναι διαλυτά στην γλυκερόλη και παραμένουν στην κορυφή απ' όπου και συλλέγονται και ανακυκλώνονται. Στην συνέχεια η μεθανόλη απομακρύνεται από την γλυκερόλη με απόσταξη υπό κενό. (18)

2.3. Ιδιότητες και προδιαγραφές βιοντήζελ

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα οι προδιαγραφές για το βιοντήζελ ορίζονται με το EN 14214:2012. Οι προδιαγραφές κατά EN 14214 φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 2.2. (20)

Πίνακας 2.2: Προδιαγραφές κατά EN 14214

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ	
		MIN	MAX	EN/ISO	ASTM
Περιεκτικότητα σε εστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103	
Πυκνότητα, 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185	D-1298 D-4052
Ιξώδες, 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104	D-445
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679	D-93
Αριθμός Κετανίου	-	51,0	-	EN ISO 5165	D-613
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h, 50 °C)	-	ΚΛΑΣΗ 1		EN ISO 2160	D-130
Οξειδωτική Σταθερότητα, (110°C)	h	8,0	-	EN 14112 EN 15751	D-2274

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ	
		MIN	MAX	EN/ISO	ASTM
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104	D-664
Αριθμός Ιωδίου	g ιωδίου/ 100g	-	120	EN 14111 prEN 16300	
Μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% (m/m)	-	12,0	EN 14103	
Πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες (≥4 διπλοί δεσμοί)	% (m/m)	-	1,00	EN 15779	
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% (m/m)	-	0,20	EN 14110	
Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,70	EN 14105	D-6584
Περιεκτικότητα σε διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20		
Περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20		
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,25		
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106	
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937	
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032	D-4294
Περιεκτικότητα σε Φώσφορο	mg/kg	-	4,0	EN 14107	D-4951

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ	
		MIN	MAX	EN/ISO	ASTM
Περιεκτικότητα σε θειούχο τέφρα	mg/kg	-	0,02	ISO 3987	D-874
Μέταλλα: ομάδας I (Na,K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538	
Μέταλλα: ομάδας II (Ca,Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538	

Για την πλειοψηφία των ιδιοτήτων που αναφέρονται παραπάνω ισχύουν όσα έχουν ήδη αναφερθεί στην αντίστοιχη ενότητα για το ντήζελ κίνησης. Υπάρχουν όμως και ιδιότητες οι οποίες αφορούν αποκλειστικά το βιοντήζελ, οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω.

2.3.1. Περιεκτικότητα σε εστέρες

Η συνολική περιεκτικότητα σε εστέρες είναι μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες που εκφράζουν την ποιότητα του βιοντήζελ και εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό της μετεστεροποίησης. Η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες μετράται χρωματογραφικά σύμφωνα με τη μέθοδο EN 14103. (1, 21)

2.3.2. Περιεκτικότητα σε μεθανόλη

Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη είναι, όπως και η περιεκτικότητα σε εστέρες, μια ιδιότητα που εκφράζει την απόδοση τόσο της μετεστεροποίησης όσο και των σταδίων καθαρισμού. Επίσης, αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθανόλη οδηγεί σε υψηλή τοξικότητα του βιοντήζελ και δημιουργεί και προβλήματα και στην μεταφορά και αποθήκευση λόγω του χαμηλού σημείου

ανάφλεξης. Η περιεκτικότητα σε μεθανόλη προσδιορίζεται χρωματογραφικά σύμφωνα με την μέθοδο EN 14110. (1)

2.3.3. Ελεύθερη γλυκερόλη

Η ποσότητα της ελεύθερης γλυκερόλης στο βιοντήζελ εξαρτάται από την διεργασία της μετεστεροποίησης και τα στάδια καθαρισμού που ακολουθούν. Κάποιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η παρουσία ελεύθερης γλυκερόλης μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο σύστημα τροφοδοσίας του καυσίμου στον κινητήρα. Η παρουσία της μετράται χρωματογραφικά σύμφωνα με τις μεθόδους EN 14105 και EN 14106. (1)

2.3.4. Ολική γλυκερόλη - Περιεκτικότητα σε μονο-, δι-, τριγλυκερίδια

Η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε γλυκερίδια είναι μια ακόμα σημαντική ιδιότητα, καθώς υψηλή περιεκτικότητα σε γλυκερίδια μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό αποθέσεων στο ακροφύσιο έγχυσης, στα έμβολα και στις βαλβίδες. Ο προσδιορισμός τους γίνεται χρωματογραφικά σύμφωνα με την μέθοδο EN 14105. (1)

2.3.5. Αριθμός οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας εκφράζει την περιεκτικότητα τόσο σε ανόργανα όσο και σε ελεύθερα λιπαρά οξέα στο βιοντήζελ και εξαρτάται κυρίως από την πρώτη ύλη και τον βαθμό εξευγενισμού της, αλλά και από την προσθήκη ανόργανων οξέων στα στάδια παραγωγής. Ο υψηλός αριθμός οξύτητας μπορεί να προκαλέσει διάβρωση των μεταλλικών μερών του κινητήρα και βοηθά στην δημιουργία αποθέσεων. Ο προσδιορισμός του αριθμού οξύτητας γίνεται με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση σύμφωνα με την μέθοδο EN 14104. (1)

2.3.6. Οξειδωτική σταθερότητα

Λόγω της χημικής δομής του το βιοντήζελ είναι πολύ πιο ευαίσθητο στην οξείδωση και αυτοοξείδωση σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ. Η αιτία της αυτοοξείδωσης είναι η παρουσία διπλών δεσμών στις αλυσίδες πολλών λιπαρών συστατικών. Η αυτοοξείδωση των ακόρεστων λιπαρών συστατικών εξαρτάται από τον αριθμό και την θέση των διπλών δεσμών, συγκριτικά ο ρυθμός οξείδωσης είναι 1 για ολεϊκούς μεθυλεστέρες, 41 για λινολεϊκούς και 98 για λινολενικούς, συνεπώς η περιεκτικότητά τους στο καύσιμο επηρεάζει σημαντικά την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου. Μικρές ποσότητες πολυακόρεστων λιπαρών συστατικών έχουν δυσανάλογα ισχυρή επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα.

Το ζήτημα της οξειδωτικής σταθερότητας επηρεάζει κυρίως το βιοντήζελ κατά την αποθήκευση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την οξειδωτική σταθερότητα είναι η παρουσία αέρα, φωτός, μετάλλων (ειδικά χαλκού), η αυξημένη θερμοκρασία, η παρουσία αντιοξειδωτικών, η δομή των μεθυλεστέρων και κυρίως η ακορεστότητα τους.

Τα χημικά είδη που σχηματίζονται κατά την οξείδωση προκαλούν τελικά ποιοτική υποβάθμιση του καυσίμου, όπως αυξημένο ιξώδες και αυξημένη διαβρωτική δράση. Σύμφωνα με το EN 14214 η οξειδωτική σταθερότητα μετράται με την μέθοδο Rancimat που έχει αναπτυχθεί για εδώδιμα έλαια σύμφωνα με την μέθοδο EN 14112. (1, 18, 22)

2.4. Πλεονεκτήματα / Μειονεκτήματα βιοντήζελ

Το βιοντήζελ έχει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ και είναι πλήρως συμβατό με το ντήζελ στα περισσότερα τεχνικά χαρακτηριστικά του:

- Παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, ελαττώνοντας έτσι την εξάρτηση από τα αποθέματα πετρελαίου
- Έχει υψηλότερο αριθμό κετανίου από το πετρελαϊκό ντήζελ

- Είναι βιοαποικοδομήσιμο, ανανεώσιμο, μη-τοξικό, μη-εύφλεκτο, βιώσιμο, φιλικό προς το περιβάλλον και ελεύθερο θείου και αρωματικών, γεγονός που το καθιστά ιδανικό καύσιμο για βαριά μολυσμένες πόλεις.
- Μειώνει τις περισσότερες αέριες εκπομπές ρύπων (με εξαίρεση τα οξείδια του αζώτου, NO_x)
- Έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, που καθιστά ασφαλέστερο τον χειρισμό, την μεταφορά, την διάθεση και την αποθήκευση
- Έχει εξαιρετική λιπαντική ικανότητα, το οποίο είναι εξαιρετικής σημασίας καθώς τα χαμηλού θείου ντήζελ έχουν σημαντικά μειωμένη λιπαντική ικανότητα. Η προσθήκη σε αυτά βιοντήζελ σε χαμηλές περιεκτικότητες (1-2%) αποκαθιστά την λιπαντική τους ικανότητα.

Μερικά από τα προβλήματα του βιοντήζελ είναι:

- Η υψηλή τιμή του
- Έχει 12% χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το ντήζελ, αυτό οδηγεί σε αύξηση κατανάλωσης 2-10%
- Εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της νωρίτερης έναρξης της καύσης παράγονται ελαφρά περισσότερα NO_x
- Η οξειδωτική του σταθερότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του ντήζελ. Το βιοντήζελ όταν έρθει σε επαφή με τον αέρα οξειδώνεται προς λιπαρά οξέα και μπορεί να προκαλέσει διάβρωση
- Έχει υψηλότερο σημείο θόλωσης και ροής
- Η χαμηλότερη πτητικότητα του βιοντήζελ μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό αποθέσεων στον κινητήρα λόγω ατελούς καύσης.

Η υψηλότερη τιμή του θα μπορούσε να μετριαστεί από την χρήση λιγότερο ακριβών πρώτων υλών, γεγονός που έχει οδηγήσει σε μεγάλο ενδιαφέρον για πρώτες ύλες όπως τα χρησιμοποιημένα τηγανέλαια και τα μη εδωδιμα έλαια. (17- 18)

2.5. *Jatropha curcas*

2.5.1. Εισαγωγή

Οι μεθυλεστέρες ή οι αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές, όπως τα φυτικά έλαια, αποτελούν σημαντικά εναλλακτικά καύσιμα για κινητήρες ντήζελ. Περίσσεια εδώδιμων ελαίων όπως το σογιέλαιο στις ΗΠΑ, το κραμβέλαιο στην Ευρώπη και το φοινικέλαιο σε χώρες με τροπικό κλίμα, όπως η Μαλαισία, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ. Σε άλλες χώρες, η χρήση εδώδιμων ελαίων για την παραγωγή καυσίμων δεν συνηθίζεται και προτιμούνται μη εδώδιμα έλαια. Στην Κίνα, για παράδειγμα, δεν ενθαρρύνεται η παραγωγή βιοντήζελ από εδώδιμα έλαια καθώς η Κίνα εισάγει κάθε χρόνο περισσότερους από 400 εκατομμύρια τόνους εδώδιμων ελαίων για την κάλυψη των αναγκών της. Για τον λόγο αυτό οι παραγωγοί βιοντήζελ στρέφονται σε οικονομικότερες πρώτες ύλες όπως τα χρησιμοποιημένα τηγανέλαια. Παρόλο που, χρησιμοποιώντας τηγανέλαια μειώνεται σημαντικά το κόστος των πρώτων υλών, οι περίπλοκες διεργασίες που απαιτούνται για τον εξευγενισμό των ελαίων αυτών οδηγούν σε πολύ υψηλά λειτουργικά κόστη. Έτσι η χρήση μη εδώδιμων ελαίων όπως αυτό του *Jatropha curcas* είναι πολύ ελκυστική, καθώς είναι ένα είδος με πολλές χρήσεις, πολλά γνωρίσματα και σημαντικές δυνατότητες. Το έλαιο που προέρχεται από τους σπόρους του είναι δυνητικά το πιο πολύτιμο τελικό προϊόν με καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με άλλα εδώδιμα έλαια. Έχει καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σχέση με το σογιέλαιο, χαμηλότερο ιξώδες από το καστορέλαιο και καλύτερες ψυχρές ιδιότητες από το φοινικέλαιο. (23- 24)

2.5.2. Βοτανική περιγραφή του *Jatropha curcas*

Από την οικογένεια των Euphorbiaceae (Ευφορβιδών), στην υπο-οικογένεια των Platilobeae, στο γένος *Jatropha* ανήκουν περισσότερα από 70 είδη θάμνων, όπως τα *Jatropha pohliana*, *Jatropha gossypifolia* και *Jatropha*

curcas. Το *Jatropha curcas* είναι ένα μικρό δέντρο ή μεγάλος θάμνος, με ύψος 5-7 μέτρα, με μαλακό ξύλο και προσδόκιμο ζωής μέχρι και 50 χρόνια. Το φυτό είναι γηγενές του Μεξικού, της Κεντρικής Αμερικής, της Βραζιλίας, της Βολιβίας, του Περού, της Αργεντινής και της Παραγουάης αν και σήμερα μπορεί να βρεθεί οπουδήποτε με τροπικό κλίμα. Οι μαύροι σπόροι του περιέχουν υψηλά επίπεδα τοξινών, όπως εστέρες φορβόλης, κουρκίνη, αναστολείς θρυψίνης, λεκτίνες και άλατα του φυτικού οξέως με αποτέλεσμα τόσο οι σπόροι όσο και το έλαιο και η πάστα να είναι μη εδώδιμα, αν δεν υποστούν αποτοξικοποίηση. (25-26)



Εικόνα 2.1: Jatropha curcas

2.5.3. Καλλιέργεια του *Jatropha curcas*

Η καλλιέργεια του *Jatropha curcas* για την παραγωγή των καρπών που έχουν έλαιο θεωρείται το πρώτο στάδιο για την παραγωγή βιοντήζελ, αν και το φυτό έχει πολλές χρήσεις. Μπορεί να καλλιεργηθεί σαν φράχτης σε περιπτώσεις που είναι επιθυμητός ο περιορισμός ή ο αποκλεισμός ζώων αλλά και για την πρόληψη ή τον έλεγχο της διάβρωσης του εδάφους. Δεν βοσκείται καθώς τα φύλλα και ο κορμός του είναι τοξικά στα ζώα, αλλά μετά από κατάλληλη επεξεργασία οι σπόροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ζωοτροφή αλλά και σαν εδαφοβελτιωτικό καθώς είναι πλούσιοι σε άζωτο, φώσφορο και κάλιο.

Διάφορα μέρη του φυτού έχουν φαρμακευτική αξία, ο φλοιός του περιέχει ταννίνες, τα άνθη του προσελκύουν μέλισσες και έτσι δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή μελιού, το ξύλο και ο καρπός του έχουν πολλές χρήσεις ανάμεσά τους και η παραγωγή καυσίμου.

Η μεγάλη προσαρμοστικότητα του *Jatropha curcas* του επιτρέπει να αναπτύσσεται σε μεγάλο εύρος συνθηκών. (25, 27)

2.5.4. Απόδοση σε σπόρους

Για βέλτιστη απόδοση σε έλαιο, οι σπόροι θα πρέπει να συλλέγονται όταν είναι ώριμοι. Οι σπόροι έχουν ωριμάσει όταν το χρώμα των καρπών έχει αλλάξει από πράσινο σε κίτρινο-καφέ. Η ωριμότητα επιτυγχάνεται 90 μέρες μετά την άνθιση, αλλά όλοι οι καρποί δεν ωριμάζουν ταυτόχρονα. Συνεπώς, οι καρποί θα πρέπει να συλλέγονται με το χέρι σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η χρονική στιγμή και το μήκος της περιόδου συγκομιδής είναι πιθανό να μεταβάλλεται ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες της περιοχής.

Η απόδοση σε σπόρους εξαρτάται από χαρακτηριστικά της περιοχής (βροχοπτώσεις, τύπος και γονιμότητα εδάφους), από γενετικά χαρακτηριστικά, από την ηλικία του φυτού και από την διαχείριση (μέθοδος πολλαπλασιασμού, αποστάσεις ανάμεσα στα φυτά, κλάδεμα, λίπανση, άρδευση, κ.α.). Η ετήσια παραγωγή σε σπόρους ανά φυτό μπορεί να κυμαίνεται από 0,2 έως 2 kg.

Ο μέσος λόγος κελύφους : πυρήνα ως προς μάζα για τους σπόρους του *Jatropha curcas* είναι 37:63. Ο πυρήνας αποτελείται κυρίως από ακατέργαστες λιπαρές ουσίες και πρωτεΐνες και έχει μέση θερμογόνο δύναμη 30,4 MJ/kg. Το κέλυφος αποτελείται κυρίως από φυτικές ίνες και έχει θερμογόνο δύναμη 19,4 MJ/kg. Η μέση περιεκτικότητα σε έλαιο κατά μάζα είναι 34,4%.

Ένα σημαντικό παραπροϊόν είναι ο φλοιός του καρπού που αποτελεί και το 35-40% του συνολικού καρπού. Ο φλοιός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απευθείας καύση και παραγωγή βιοαερίου, επίσης είναι εξαιρετική πρώτη ύλη για αεριοποίηση. (25)

2.5.5. Εξαγωγή ελαίου

Αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα των πυρήνων των σπόρων του *Jatropha curcas* σε έλαιο είναι της τάξης των 40-60g/ 100g πυρήνων. Απόδοση του 43,8% του ελαίου επιτυγχάνεται με εκχύλιση με εξάνιο για 3 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η αύξηση του χρόνου εκχύλισης δεν επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας. Η απόδοση της εκχύλισης με πετρελαϊκό αιθέρα σε συσκευή Soxhlet κυμαίνεται από 46 έως 48,6%. Η εκχύλιση με κ-εξάνιο δίνει απόδοση 54,9%, με οξικό μεθύλιο 55,9% και με οξικό αιθύλιο 56,6%.

Η εξαγωγή του ελαίου μπορεί να γίνει με πολλές μεθόδους και πολλούς από τους διαθέσιμους εξοπλισμούς. Μπορεί να γίνει μηχανικά με πρέσες (με έμβολα, υδραυλικές ή με κοχλίες) ή χημικά με οργανικούς διαλύτες ή νερό ή με εκχύλιση τριφασικού διαχωρισμού ή με μεθόδους υπερκρίσιμης εκχύλισης. (28)

2.5.6. Ιδιότητες του ελαίου του *Jatropha curcas*

Το έλαιο του *Jatropha curcas* αποτελείται από 23,6 % κορεσμένα λιπαρά οξέα, κυρίως παλμιτικό, στεατικό και μυριστικό οξύ και 76,4% ακόρεστα λιπαρά οξέα, κυρίως ολεϊκό, λινοεϊκό και παλμιτελαϊκό οξύ. Οι μεθυλεστέρες των κορεσμένων λιπαρών οξέων αυξάνουν το σημείο θόλωσης, τον αριθμό κετανίου και είναι πιο σταθεροί, αντίθετα οι μεθυλεστέρες των ακόρεστων λιπαρών οξέων μειώνουν το σημείο θόλωσης, τον αριθμό κετανίου και την σταθερότητα. Ο τύπος και το ποσοστό των διάφορων λιπαρών οξέων στο έλαιο του *Jatropha curcas* εξαρτώνται από την ποικιλία και τις συνθήκες ανάπτυξης του φυτού.

Σε πολλές περιπτώσεις ακατάλληλος χειρισμός και αποθήκευση του ελαίου αυξάνουν την περιεκτικότητα σε νερό οδηγώντας έτσι σε σταδιακή υποβάθμιση του ελαίου. Επιπλέον, η έκθεση του ελαίου στον ήλιο και τον ατμοσφαιρικό αέρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα επιδρά στην περιεκτικότητα του ελαίου σε FFAs. Το έλαιο του *Jatropha curcas* έχει μέση περιεκτικότητα σε FFAs 14%, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από το 1% που είναι το η μέγιστη συγκέντρωση σε FFAs ώστε να μπορεί να γίνει απευθείας μετεστεροποίηση του ελαίου με αλκαλικό καταλύτη για την παραγωγή βιοντήζελ.

Το προφίλ των λιπαρών οξέων του ελαίου του *Jatropha curcas*, καθορίζεται χρωματογραφικά και φαίνεται στον Πίνακα 2.3. (23, 28)

Πίνακας 2.3: Προφίλ λιπαρών οξέων του ελαίου του J. Curcas

Προφίλ λιπαρών οξέων		Περιεκτικότητα % (m/m)
Μυριστικό οξύ	C 14:0	0,38
Παλμιτικό οξύ	C 16:0	max. 16,0
Παλμιτελαϊκό οξύ	C 16:1	1-3,5
Στεατικό οξύ	C 18:0	6-7,0
Ολεϊκό οξύ	C 18:1	42-43,5
Λινολεϊκό οξύ	C 18:2	33-34,4
Λινολενικό οξύ	C 18:3	>0,80
Αραχιδικό οξύ	C 20:0	0,20
Γαδελαϊκό οξύ	C 20:1	0,12

2.5.7. Παράγωγή και ιδιότητες του βιοντήζελ του *Jatropha curcas*

Τα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν βάση για υγρά καύσιμα με διάφορους τρόπους (καθαρό φυτικό έλαιο, μίγματα ελαίων, πυρόλυση, μικρο-γαλακτωματοποίηση, μετεστεροποίηση). Το έλαιο του *Jatropha curcas* μετεστεροποιείται σε μεθυλεστέρες (ή αιθυλεστέρες) και γλυκερόλη. Η γλυκερόλη είναι ένα σημαντικό παραπροϊόν. Μπορεί να καεί για παραγωγή ενέργειας ή να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία καλλυντικών. Ωστόσο, σε αρκετές μελέτες γίνεται λόγος και για χρήση καθαρού ελαίου *Jatropha curcas* ή μιγμάτων του.

Αν και η αντίδραση μετεστεροποίησης είναι αρκετά ξεκάθαρη, τα γενετικά και περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά του ελαίου μπορεί να κάνουν αναγκαίες κάποιες αλλαγές στις αναλογίες της αλκοόλης και του καταλύτη, καθώς και στην θερμοκρασία και τον χρόνο της αντίδρασης ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη παραγωγή βιοντήζελ. Το έλαιο του *Jatropha curcas* έχει υψηλή περιεκτικότητα σε FFAs και δεν μπορεί να μετεστεροποιηθεί απευθείας με αλκαλικό καταλύτη, καθώς τα FFAs αντιδρούν με τον αλκαλικό καταλύτη και σχηματίζουν σάπωνες

με αποτέλεσμα να υπάρχουν προβλήματα διαχωρισμού και δημιουργίας γαλακτωμάτων. Η εστεροποίηση με ομογενή όξινο καταλύτη όπως το θειικό οξύ, το φωσφορικό οξύ ή το σουλφονικό οξύ είναι μια τυπική και χρήσιμη μέθοδος για την μείωση της περιεκτικότητας σε FFAs μετατρέποντάς τα σε FAME και κάνοντας το έλαιο κατάλληλο για μετεστεροποίηση με βασικό καταλύτη.

Επειδή οι ιδιότητες του ελαίου κυμαίνονται η καλύτερη πρακτική για την βελτιστοποίηση της απόδοσης είναι κάθε φορά οι συνθήκες της αντίδρασης να καθορίζονται από τις ιδιότητες της κάθε παρτίδας που θα μετεστεροποιηθεί. Το βιοντήζελ που παράγεται από το *Jatropha curcas* γενικά πληροί τόσο τις Αμερικάνικες όσο και τις Ευρωπαϊκές προδιαγραφές. (24- 25)

Πίνακας 2.4: Τυπικές τιμές ιδιοτήτων JCME

Ιδιότητα	Μονάδες	Jatropha Curcas Methyl Esters
Πυκνότητα	kg/m ³	0,875
Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	4,2
Σημείο Ανάφλεξης	°C	186
Αριθμός Κετανίου		52,3
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0,27
Περιεκτικότητα σε θειούχο τέφρα	mg/kg	0,013
Θερμογόνος δύναμη	MJ/kg	39,65

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. Προετοιμασία μιγμάτων

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δυο σειρές μιγμάτων. Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 3.1. Η πρώτη σειρά ήταν μίγματα μεθυλεστέρων του *Jatropha curcas* και καυσίμου βάσης που αποτελούταν κατά 70% κατ' όγκο από gasoil μονάδας ήπιας υδρογονοκατεργασίας και κατά 30% από κηροζίνη μηδενικού θείου, από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης. Η ανάμιξη έγινε με σκοπό το καύσιμο να πληροί τις προδιαγραφές του ντήζελ κίνησης κατά EN 590 όσον αφορά την πυκνότητα και το ιξώδες. Οι ιδιότητες των καυσίμων που αναμίχτηκαν φαίνονται στον Πίνακα 3.2. Η δεύτερη σειρά ήταν μίγματα βιοντήζελ (μεθυλεστέρες από ηλιέλαιο) του εμπορίου, όπου είχε χρησιμοποιηθεί μόνο πρόσθετο για την βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας, και ντήζελ κίνησης, χωρίς προσθήκη βιοντήζελ.

Πίνακας 3.1: Καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων

<u>Καύσιμο</u>	<u>Προέλευση</u>	<u>Ονομασία</u>	
Gasoil (70% κ.ο.)	Μονάδα U4000 (ήπιας υδρογονοκατεργασίας), ΕΛΠΕ	MHT Gasoil	Diesel I
Κηροζίνη (30% κ.ο.)	Μονάδα υδρογονοπυρόλυσης	HC Kero	
Ντήζελ κίνησης	Μονάδα U34, ΕΛΠΕ	Diesel II	
FAME από έλαιο <i>Jatropha curcas</i>	Παραγωγή στο εργαστήριο	JCME	
FAME από ηλιέλαιο	Παύλος Ν. Πέττας ABEE	SOME	

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες καυσίμων MHT Gasoil και HC Kero

	Πυκνότητα, 15°C (gr/cm ³)	Ιξώδες, 40°C (mm ² /s)
MHT Gasoil	0.8618	2.7807
HC Kero	0.7997	1.2823

Τα μίγματα παρασκευάστηκαν κατ' όγκο και ήταν τα εξής: B0, B5, B7, B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70, B80, B90, B100. Ο συμβολισμός BX αναφέρεται σε μίγμα ντήζελ-βιοντήζελ, όπου X η επί τοις εκατό % κατ' όγκο περιεκτικότητα σε βιοντήζελ, για παράδειγμα το B10 αναφέρεται σε μίγμα που αποτελείται κατά 90% κατ' όγκο από ντήζελ και κατά 10% κατ' όγκο από βιοντήζελ, το B0 αναφέρεται σε καθαρό ντήζελ, ενώ το B100 σε καθαρό βιοντήζελ. Στη συνέχεια, μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες για κάθε μια από τις σειρές μιγμάτων.

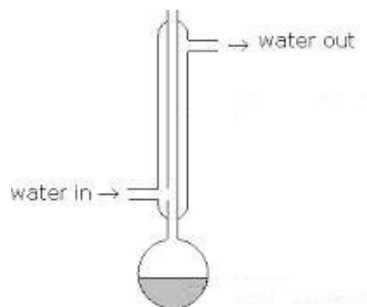
3.2. Παράγωγη μεθυλεστέρων του *Jatropha curcas*

Σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή των JCME (*Jatropha curcas* methyl esters) χρησιμοποιήθηκε εξευγενισμένο έλαιο του φυτού *Jatropha curcas*. Η προμήθεια του ελαίου έγινε από την εταιρία Jatrosolutions, Stuttgart, Germany. Επειδή το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν πλούσιο σε FFAs (αριθμός οξύτητας 1,35 mg KOH/gr), η παραγωγή των μεθυλεστέρων έγινε σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο εστεροποιήθηκε το έλαιο με όξινο καταλύτη (θειικό οξύ) και στην συνέχεια στο δεύτερο στάδιο μετεστεροποιήθηκε με βασικό καταλύτη (μεθοξείδιο του νατρίου).

3.2.1. Εστεροποίηση

Στις περιπτώσεις που υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση FFAs 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. Για την αντίδραση της εστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη σε μοριακή αναλογία 25:1 και σαν καταλύτης θειικό οξύ σε περιεκτικότητα 0,7% m/m ελαίου. Η μεθανόλη αναμείχθηκε με τον καταλύτη, μέχρι την διάλυση του, ενώ το έλαιο προθερμάνθηκε. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε σφαιρική φιάλη με επίπεδο πυθμένα (flat-bottomed), η οποία τοποθετήθηκε σε θερμομαντική εστία σε σταθερή θερμοκρασία 60-70°C υπό συνεχή ανάδευση. Ο χρόνος της αντίδρασης ήταν 3 ώρες. Προκειμένου να μην υπάρχει απώλεια μεθανόλης, έγινε χρήση κατακόρυφου ψυκτήρα Liebig

συνδεδεμένου με νερό, ώστε να επιτευχθεί συμπύκνωση και αναρροή της μεθανόλης, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.1: Διάταξη φιάλης αντίδρασης με κατακόρυφο ψυκτήρα

Μετά το τέλος της αντίδρασης τα προϊόντα μεταφέρθηκαν σε διαχωριστική χοάνη, όπου αφού αφέθηκαν επαρκές χρονικό διάστημα σε ηρεμία, έγινε ο διαχωρισμός την γλυκερόλης που παράχθηκε (πάνω φάση) κατά την αντίδραση από το εστεροποιημένο έλαιο (κάτω φάση).

Στην συνέχεια, έγιναν εκπλύσεις του εστεροποιημένου ελαίου με κρύο απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των σαπώνων που παράχθηκαν κατά την αντίδραση και του καταλύτη. Τέλος, η απομάκρυνση της εναπομένουσας μεθανόλης και του νερού έγινε με εξάτμιση υπό κενό σε συσκευή Rotavapor.

3.2.2. Μετεστεροποίηση

Για την αντίδραση της μετεστεροποίησης η μοριακή αναλογία μεθανόλης : εστεροποιημένου ελαίου ήταν 6:1 και ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεθοξείδιο του νατρίου σε περιεκτικότητα 0,7% m/m ελαίου. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια διάταξη με την αντίδραση της εστεροποίησης. Η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρήθηκε σταθερή στους 60-70°C και η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε μιάμιση ώρα.

Μετά το τέλος της αντίδρασης τα προϊόντα μεταφέρθηκαν σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκαν σε ηρεμία μέχρι να διαχωριστεί η φάση της γλυκερόλης (κάτω φάση) από τη φάση των μεθυλεστέρων (πάνω φάση). Η γλυκερόλη αφαιρέθηκε και έγιναν εκπλύσεις των μεθυλεστέρων με χλιαρό απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, απομακρύνθηκε η μεθανόλη και το νερό που

παρέμεναν στους μεθυλεστέρες με εξάτμιση υπό κενό σε συσκευή Rotavapor. Τέλος, πραγματοποιήθηκε διήθηση των μεθυλεστέρων.

3.3. Μέθοδοι ανάλυσης

3.3.1. Πυκνότητα και ιξώδες

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με βάση τις μεθόδους EN ISO 12185 και EN ISO 3104 αντίστοιχα, με χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει την τιμή της πυκνότητας σε g/cm^3 , την τιμή του δυναμικού ιξώδους σε $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cP) και μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του κινηματικού ιξώδους σε mm^2/s (cSt) διαιρώντας την τιμή του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα στην ίδια θερμοκρασία. Η συσκευή μπορεί να μετρήσει ιξώδη από 1 έως 20.000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ και πυκνότητα από 0,65 έως 3 g/cm^3 .

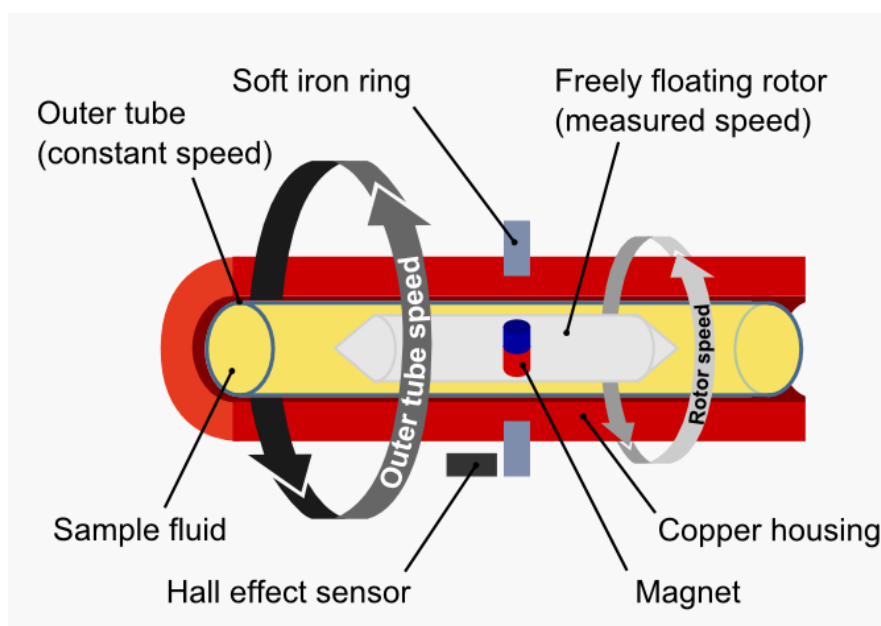


Σχήμα 3.2: Stabinger Viscometer SVM 3000

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή που χρησιμοποιεί ταλαντούμενο σωλήνα σχήματος U, μέσα στον οποίο εισέρχεται το δείγμα, και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με την βοήθεια χάλκινου περιβλήματος που περιβάλλει τους σωλήνες μέτρησης πυκνότητας και ιξώδους.

Η μέτρηση του ιξώδους γίνεται σε κελί ιξώδους που αποτελείται από δυο περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους, όπως φαίνεται και στο παρακάτω

σχήμα. Ο εξωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται με σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα, ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) παραμένει σταθερός στον άξονα, λόγω των φυγοκεντρικών δυνάμεων του δείγματος υψηλότερης πυκνότητας, και στην διαμήκη θέση του με την βοήθεια ενός μαγνήτη και ενός δαχτυλιδιού από μαλακό σίδηρο. Ο μαγνήτης του ρότορα προκαλεί ρεύματα δινών στο χάλκινο περίβλημα με αποτέλεσμα το ιξώδες να μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα ως αποτέλεσμα της ισοροπίας μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορευμάτων. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με την βοήθεια αισθητήρα επίδρασης Hall.



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση κελιού μέτρησης ιξώδους

Για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν περίπου 5 ml δείγματος. Για το κάθε δείγμα μετρήθηκε η πυκνότητα στους 15°C και το κινηματικό ιξώδες στους 40°C. (29-30)

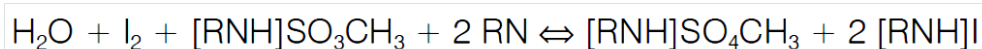
3.3.2. Περιεκτικότητα σε νερό

Η μέτρηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε νερό έγινε σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 12937 με χρήση κουλομέτρου Karl Fisher και συγκεκριμένα της συσκευής 831 Coulometric Titrator της Metrohm.

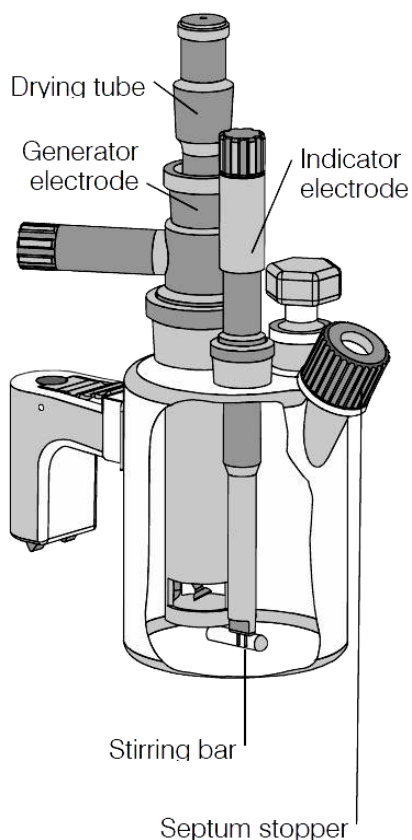


Σχήμα 3.4: 831 Coulometric Titrator

Σύμφωνα με την κλασική μέθοδο Karl Fisher το ιώδιο αντιδρά ποσοτικά με το νερό με βάση την παρακάτω αντίδραση, που αποτελεί την βάση του προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε νερό.



Στην κουλομετρική τιτλοδότηση Karl Fisher το ιώδιο που χρειάζεται παράγεται απευθείας στον ηλεκτρολύτη με ηλεκτροχημικά μέσα. Η αυστηρά ποσοτική σχέση μεταξύ του ηλεκτρικού φορτίου και του ποσού ιωδίου που παράγεται χρησιμοποιείται για την μεγάλης ακρίβειας παροχή ιωδίου. Το τελικό σημείο της τιτλοδότησης προσδιορίζεται βολταμετρικά εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ρεύμα σταθερής έντασης σε διπλό ηλεκτρόδιο Pt. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία διαφοράς τάσης ανάμεσα στα σύρματα Pt του ηλεκτροδίου η οποία μειώνεται δραστικά παρουσία μηδαμινών ποσοτήτων ελεύθερου ιωδίου. Το γεγονός αυτό χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της τιτλοδότησης.



Σχήμα 3.5: Δοχείο τιτλοδότησης

Για την πραγματοποίηση της μέτρησης ζυγισμένες ποσότητες δείγματος εισήχθησαν με ένεση στο δοχείο τιτλοδότησης που φαίνεται και στο σχήμα.

Για περιεκτικότητες σε νερό από 10μg έως 1.000μg η ακρίβεια της συσκευής είναι $\pm 3\mu\text{g}$. Για περιεκτικότητες σε νερό μεγαλύτερες των 1.000μg η ακρίβεια είναι τουλάχιστον 0,3%. (31- 32)

3.3.3. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Η μέτρηση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου έγινε σύμφωνα με την μέθοδο EN 116 χρησιμοποιώντας την συσκευή ISL FFP 5Gs. Τα βασικά μέρη της συσκευής φαίνονται στο σχήμα 3.8.



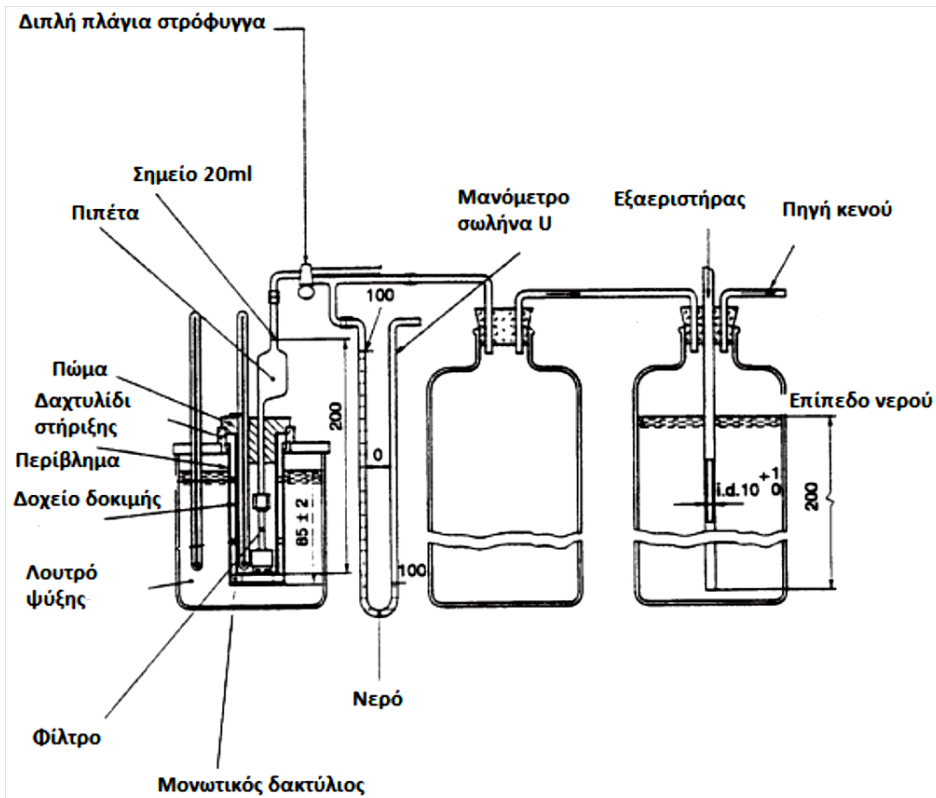
Σχήμα 3.6: FFP 5G



Σχήμα 3.7: Πιπέτα CFPP

Για την μέτρηση του CFPP χρησιμοποιήθηκαν 45 ml δείγματος. Κατά την μέτρηση το δείγμα ψύχθηκε με σταθερό ρυθμό. Το δείγμα αναρροφάται ανά ένα βαθμό κελσίου σε μια πιπέτα μέσα από φίλτρο. CFPP θεωρείται η θερμοκρασία στην οποία η ρόφηση και η εκρόφηση του δείγματος που διέρχεται διαμέσου του μεταλλικού φίλτρου ξεπερνά σε χρόνο τα 60 sec.

Η πρώτη μέτρηση γίνεται στους 10°C εάν το σημείο θόλωσης είναι άγνωστο ή σε θερμοκρασία κατά 5°C μεγαλύτερη από το σημείο θόλωσης εάν είναι γνωστό. Εάν δεν έχει βρεθεί το σημείο απόφραξης όταν το δείγμα φτάσει τους -20°C, η θερμοκρασία του λουτρού ψύξης πέφτει αυτόματα από τους -34°C στους -51°C. Εάν ακόμα και όταν φτάσει στους -51°C δεν έχει βρεθεί το σημείο απόφραξης σταματά η μέτρηση. (33-34)



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση οργάνου μέτρησης CFPP

3.3.4. Αριθμός οξύτητας

Η μέτρηση του αριθμού οξύτητας έγινε με τιτλοδότηση. Η μέτρηση έγινε σύμφωνα με την μέθοδο EN 14104. Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 10 gr δείγματος τα οποία διαλύθηκαν σε 50 ml μίγματος αιθανόλης (50%) – διαιθυλαιθέρα (50%) και τιτλοδοτήθηκαν με διάλυμα ΚΟΗ 0,1 Μ με δείκτη φαινολοφθαλείνη. Ο αριθμός οξύτητας υπολογίστηκε από την σχέση:

$$\text{Acid Value} = \frac{56,1 \cdot V_{\text{ΚΟΗ}} \cdot C_{\text{ΚΟΗ}}}{m} \quad (3.1)$$

Όπου:

$V_{\text{ΚΟΗ}}$, ο όγκος διαλύματος ΚΟΗ που καταναλώθηκε σε ml

$C_{\text{ΚΟΗ}}$, η συγκέντρωση του διαλύματος ΚΟΗ σε mol/L

m , η μάζα του δείγματος σε γραμμάρια. (35)

3.3.5. Περιεκτικότητα σε εστέρες

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες και μεθυλεστέρες του λινολενικού οξέος έγινε με χρήση αέριου χρωματογράφου Master GC Fast Gas Chromatograph της DANI, σύμφωνα με το πρότυπο EN 14103:2011. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για FAME που περιέχουν μεθυλεστέρες μεταξύ C6 και C24.

Η περιεκτικότητα σε εστέρες δεν αποτελεί φυσικοχημική ιδιότητα του βιοντήζελ αλλά επηρεάζει σημαντικά την πυκνότητα, το ιξώδες και την λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Είναι μια σημαντική παράμετρος και δείκτης απόδοσης της αντίδρασης της μετεστεροποίησης και της καθαρότητας του παραγόμενου βιοντήζελ.



Σχήμα 3.9: Master GC Fast Gas Chromatograph

Για την προετοιμασία των δειγμάτων έγινε ζύγιση 250 mg βιοντήζελ και ανάμιξη τους με 5 ml δεκαεπτανικού μεθυλεστέρα (C17), που αποτελεί το εσωτερικό πρότυπο της διεργασίας. Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε εστέρες, που εκφράζεται ως ποσοστό σε κλάσμα μάζας έγινε με χρήση της σχέσης :

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

Όπου:

$\sum A$, η συνολική επιφάνεια των κορυφών από C14 έως C24:1

A_{EI} , η επιφάνεια της κορυφής που αντιστοιχεί στο εσωτερικό πρότυπο

C_{EI} , η συγκέντρωση του διαλύματος του προτύπου σε mg/ml

V_{EI} , ο όγκος σε ml του διαλύματος του προτύπου

m , η μάζα σε mg του δείγματος

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες του λινολενικού οξέως έγινε με χρήση της σχέσης:

$$L = \frac{A_L}{\sum A - A_{EI}} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Όπου:

A_L , η επιφάνεια της κορυφής που αντιστοιχεί στους μεθυλεστέρες του λινολενικού οξέως. (21)

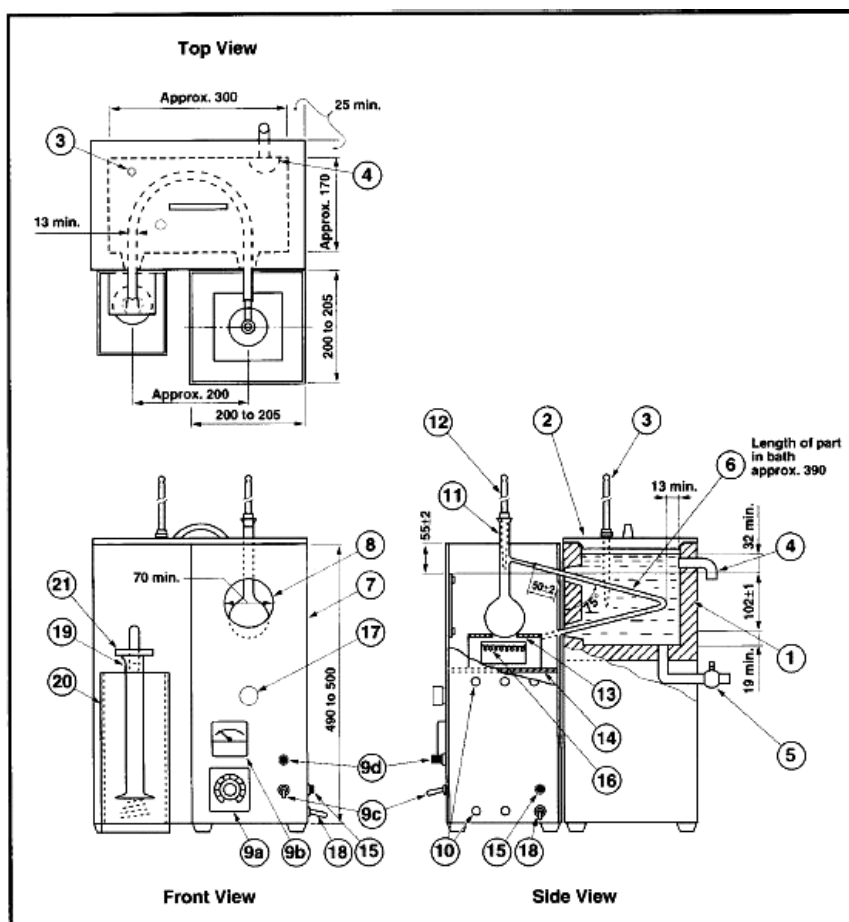
3.3.6. Απόσταξη

Η απόσταξη των μιγμάτων έγινε σε συσκευή απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση της Precision Scientific, σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 86. Για κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 100 ml διηθημένου δείγματος. Σε κάθε απόσταξη έγινε καταγραφή του αρχικού σημείου ζέσεως, του τελικού σημείου ζέσεως, και των θερμοκρασιών στις οποίες είχε γίνει ανάκτηση του 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95% του δείγματος και του υπολείμματος.



Σχήμα 3.10: Συσκευή ατμοσφαιρικής απόσταξης

Από τα δεδομένα της απόσταξης έγινε και ο υπολογισμός του δείκτη κετανίου. Σύμφωνα με τον πρότυπο ISO 4264 ο υπολογισμός γίνεται με την σχέση (1.2). (15, 36-37)



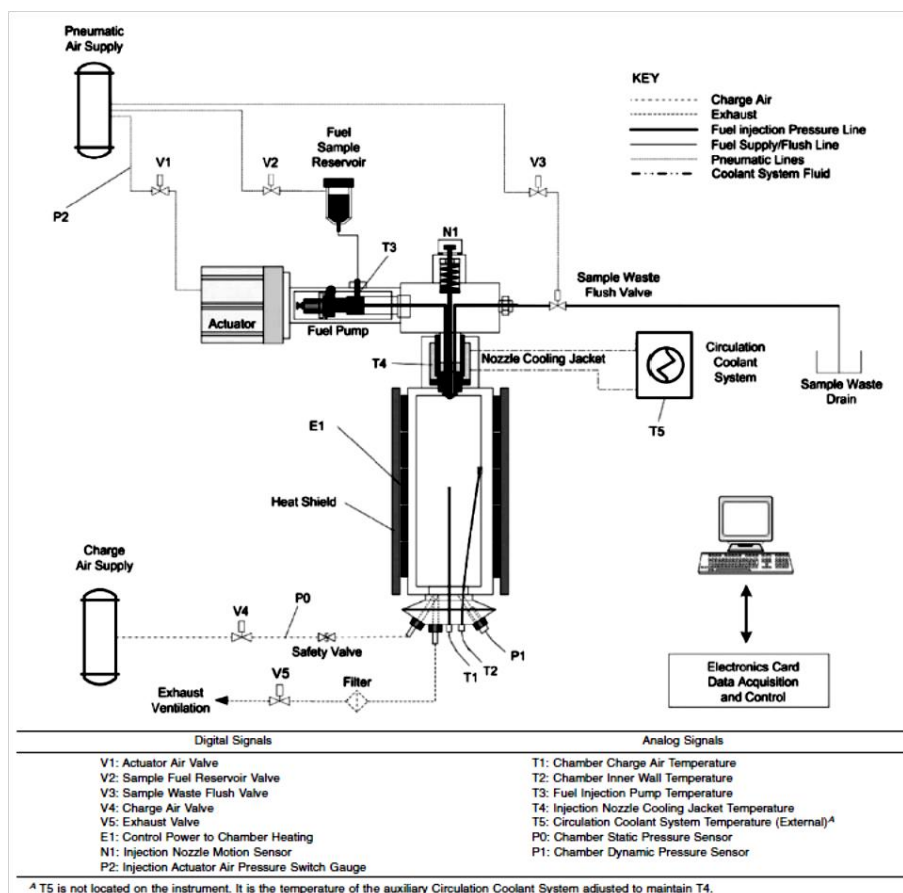
- | | |
|---------------------------|---|
| 1-Condenser bath | 11-Distillation flask |
| 2-Bath cover | 12-Temperature sensor |
| 3-Bath temperature sensor | 13-Flask support board |
| 4-Bath overflow | 14-Flask support platform |
| 5-Bath drain | 15-Ground connection |
| 6-Condenser tube | 16-Electric heater |
| 7-Shield | 17-Knob for adjusting level of support platform |
| 8-Viewing window | 18-Power source cord |
| 9a-Voltage regulator | 19-Receiver cylinder |
| 9b-Voltmeter or ammeter | 20-Receiver cooling bath |
| 9c-Power switch | 21-Receiver cover |
| 9d-Power light indicator | |
| 10-Vent | |

Σχήμα 3.11: Σχηματική περιγραφή συσκευής απόσταξης

3.3.7. Αριθμός κετανίου

Η μέτρηση του αριθμού κετανίου έγινε με το Fuel Ignition Tester (FIT) της Compass Instruments, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 7170-08. Ο αριθμός κετανίου υπολογίζεται με βάση την καθυστέρηση ανάφλεξης (ignition delay, ID) του καυσίμου, δηλαδή τον χρόνο σε ms από την έναρξη της έγχυσης του καυσίμου μέχρι την έναρξη της ανάφλεξης. Τα βασικά μέρη της συσκευής φαίνονται παρακάτω στο σχήμα 3.12. Με την μέθοδο αυτή μπορούν να

μετρηθούν καύσιμα με αριθμό κετανίου από 35,0 (ID 4,89 ms) έως 59,6 (ID 2,87 ms). (38)



Σχήμα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση FIT

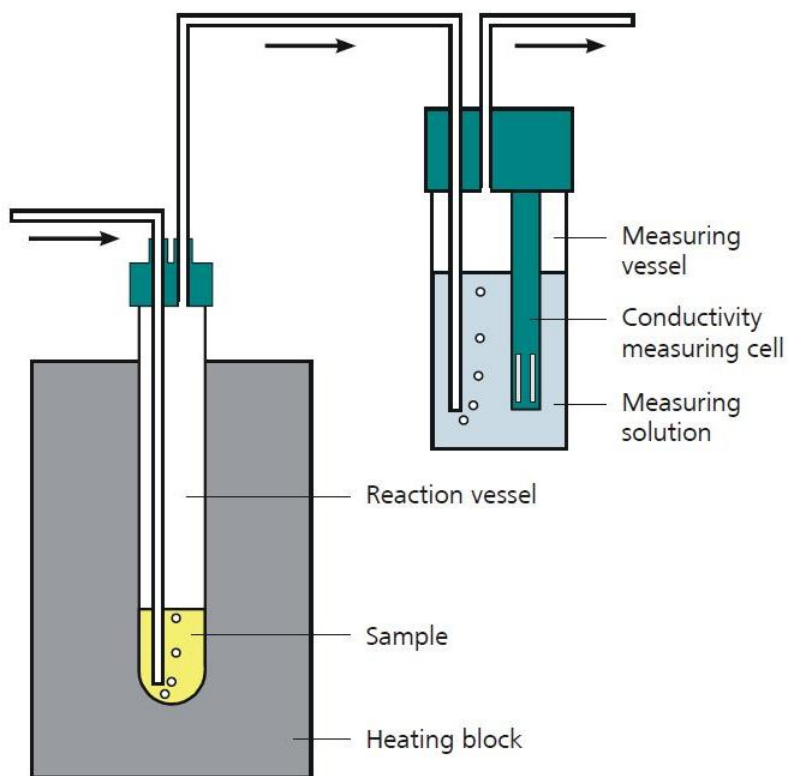
3.3.8. Οξειδωτική σταθερότητα - Μέθοδος Rancimat

Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων έγινε με δυο διαφορετικές μεθόδους. Η πρώτη είναι η μέθοδος Rancimat όπως αυτή ορίζεται από το πρότυπο EN 14112 για το καθαρό βιοντήζελ και το πρότυπο EN 15751 που ορίζει την τροποποιημένη μέθοδο Rancimat για μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ.

Κατά την μέθοδο Rancimat το μίγμα εκτίθεται σε ρεύμα αέρα σε σταθερή θερμοκρασία (110°C). Τα δευτερεύοντα προϊόντα της οξείδωσης (κυρίως μυρμηκικό οξύ) είναι εξαιρετικά πτητικά και μεταφέρονται με το ρεύμα αέρα στο δοχείο μέτρησης όπου και απορροφώνται από το απεσταγμένο νερό, του οποίου η αγωγιμότητα καταγράφεται συνεχώς. Με τον τρόπο αυτό γίνεται η ανίχνευση των οργανικών οξέων μέσα από την αύξηση της αγωγιμότητας. Ο

χρόνος μέχρι την ανίχνευση αυτών των προϊόντων οξείδωσης αναφέρεται σαν χρόνος ή περίοδος επαγωγής (induction time or period) και είναι καλός δείκτης της οξειδωτικής σταθερότητας.

Η διάταξη στην οποία γίνεται η μέτρηση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.13: Διάταξη μέτρησης με την μέθοδο Rancimat



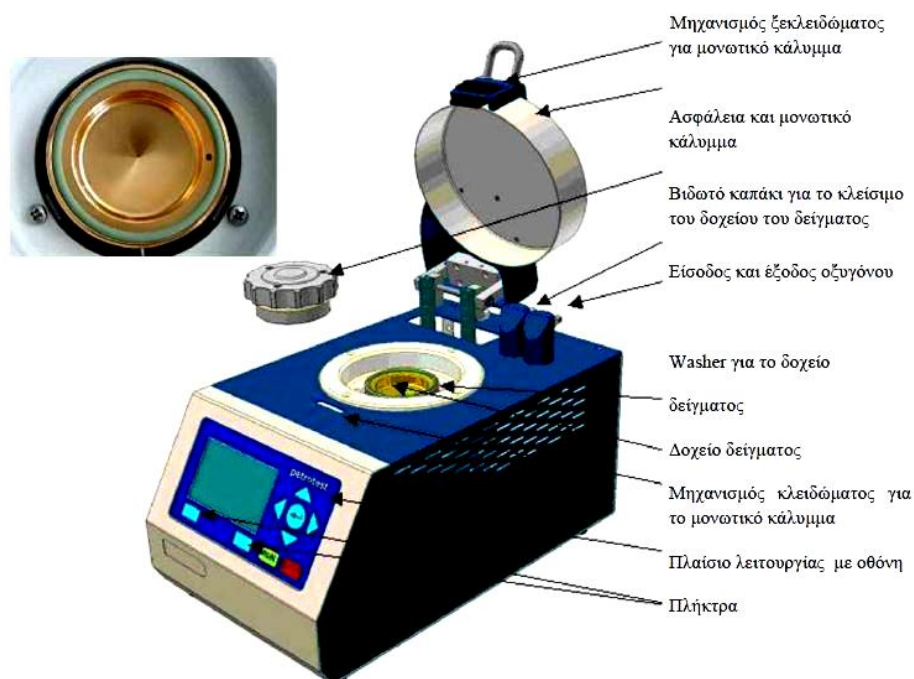
Σχήμα 3.14: Συσκευή Rancimat

Η μετρήσεις έγιναν με χρήση της συσκευής 743 Rancimat της Metrohm. Για τα δείγματα καθαρού βιοντήζελ σύμφωνα με την μέθοδο EN 14112 χρησιμοποιήθηκαν 3 gr δείγματος στο δοχείο αντίδρασης και 50 ml νερού HPLC στο δοχείο μέτρησης. Για τα μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ, σύμφωνα με την μέθοδο EN 15751 χρησιμοποιήθηκαν 7,5 gr δείγματος στο δοχείο αντίδρασης και 60 ml νερού HPLC στο δοχείο μέτρησης. (39 - 41)

3.3.9. Οξειδωτική σταθερότητα - Μέθοδος PetroOXY

Η δεύτερη μέθοδος με την οποία έγινε η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας είναι η μέθοδος PetroOXY, όπως αυτή ορίζεται από τα πρότυπα EN 16091 και ASTM D 7545. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή το δείγμα εκτίθεται σε θερμοκρασία 140°C και πίεση 700 kPa, ώστε να επιτευχθεί επιταχυνόμενη οξείδωση. Η περίοδος επαγωγής ορίζεται σαν ο χρόνος που πέρασε από την έναρξη του πειράματος μέχρι την στιγμή που παρατηρείται πτώση πίεσης 10% από την μέγιστη. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ο μικρότερος χρόνος που απαιτείται και το γεγονός ότι δεν λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο τα πτητικά προϊόντα της οξείδωσης αλλά όλα τα προϊόντα που προκύπτουν.

Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή PetroOXY της Petrotest και τα βασικά μέρη της φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Για κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 5 ml δείγματος. (41-42)



Σχήμα 3.15: Περιγραφή PetroOXY

3.4. Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων

Είναι γνωστό πως το κινηματικό ιξώδες δεν είναι προσθετική ιδιότητα, οπότε η απλή γραμμική σχέση δεν ισχύει σχεδόν ποτέ. Επίσης, το ιξώδες είναι συνήθως μικρότερο από αυτό που θα αναμενόταν αν ίσχυε η γραμμικότητα.

Οι διάφορες μέθοδοι που έχουν προταθεί για την πρόβλεψη του ιξώδους μιγμάτων πετρελαιοειδών είναι εμπειρικές. Η πρώτη σχέση που προτάθηκε για τον υπολογισμό του ιξώδους μιγμάτων ήταν από τον Arrhenius το 1887 και αποτέλεσε την βάση για πολλές σχέσεις που αναπτύχθηκαν αργότερα. Ο Bingham δημοσίευσε μια από τις πρώτες μελέτες που αφορούσαν θεωρητικές και πειραματικές βάσεις ιξώδους δυαδικών μιγμάτων, απέρριψε την επικρατούσα παραδοχή ότι το ιξώδες είναι προσθετικό και πρότεινε την αντίστροφη σχέση στα ιξώδη. Οι Kendall και Monro προτειναν μια εκθετική σχέση που βασιζόταν σε μετρήσεις μολαρικών κλασμάτων και ήταν σε συμφωνία με τα ιξώδη που παρατηρήθηκαν. Οι σχέσεις αυτές αναπτύχθηκαν για «ιδανικά» μίγματα και ενώ βρίσκουν εφαρμογή σε μίγματα καθαρών υδρογονανθράκων γενικά δεν έχουν ακρίβεια στην πρόβλεψη του ιξώδους μιγμάτων πετρελαιοειδών.

Αργότερα αναπτύχθηκαν πιο περίπλοκες σχέσεις που περιλάμβαναν και σταθερές υπολογισμένες από πειραματικά δεδομένα που περιέγραφαν ακόμα καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Ο Lederer πρότεινε μια τέτοια σχέση που περιείχε σταθερά που υπολογιζόταν πειραματικά. Άλλες τέτοιες σχέσεις είναι αυτές που πρότειναν οι Walther και Cragoe.

Μια άλλη μέθοδος για τον υπολογισμό του ιξώδους μιγμάτων είναι η μέθοδος Refutas που χρησιμοποιεί δείκτες ανάμιξης (blending index).

Οι περισσότερες από τις παραπάνω σχέσεις προτάθηκαν χρησιμοποιώντας μολαρικά κλάσματα. Στην ανάλυση που έγινε στην παρούσα εργασία όμως χρησιμοποιήθηκαν είτε τα αντίστοιχα κλάσματα όγκου είτε τα αντίστοιχα κλάσματα μάζας.

Για την εκτίμηση της επιτυχίας των μοντέλων στην περιγραφή των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε η επί τις εκατό μέση απόλυτη απόκλιση, %AAD (Average Absolute Deviation) που ορίζεται από την σχέση:

$$\%AAD = \frac{100}{NP} \cdot \sum \left| \frac{\eta_{exp} - \eta_{pr}}{\eta_{exp}} \right| \quad (3.4)$$

Όπου:

NP , το πλήθος των πειραματικών δεδομένων

η_{exp} , τα πειραματικά δεδομένα

η_{pr} , οι αντίστοιχες προβλέψεις του μοντέλου

Τα μοντέλα που μελετήθηκαν φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 3.3. (43-49)

Πίνακας 3.3: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων

Arrhenius	$\log \eta_{blend} = x_v \cdot \log \eta_1 + (1 - x_v) \cdot \log \eta_2$	(3.5)
Bingham	$1/\eta_{blend} = x_v/\eta_1 + (1 - x_v)/\eta_2$	(3.6)
Kendall & Monroe	$\eta_{blend}^{1/3} = x_v \cdot \eta_1^{1/3} + (1 - x_v) \cdot \eta_2^{1/3}$	(3.7)
Walther	$\log \log(\eta_{blend} + c) = x_v \cdot \log \log(\eta_1 + c) + (1 - x_v) \cdot \log \log(\eta_2 + c)$	(3.8)
Cragoe	$1/\ln(2000 \cdot \eta_{blend}) = x_v/\ln(2000 \cdot \eta_1) + (1 - x_v)/\ln(2000 \cdot \eta_2)$	(3.9)
Lederer	$\frac{x_w}{x_w + s \cdot (1 - x_w)} = \frac{\log \eta_{blend} - \log \eta_2}{\log \eta_1 - \log \eta_2}$	(3.10)
Shu	$s = \frac{17,04 \cdot \Delta \rho^{0,5237} \cdot \rho_1^{3,2745} \cdot \rho_2^{1,6316}}{\ln \frac{\eta_1}{\eta_2}}$	(3.11)
Barrufet & Setiadarma	$s = 0,35242695 \cdot (1 - x_w)^{-0,71154}$	(3.12)
Refutas	$VBI_i = 10,975 + 14,534 \cdot \ln \ln(\eta_i + 0,8)$	(3.13)
	$VBI_{blend} = x_w \cdot VBI_1 + (1 - x_w) \cdot VBI_2$	
	$\eta_{blend} = e^{\frac{VBI_{blend} - 10,975}{14,534}} - 0,8$	

Όπου :

η_{blend} , το ιξώδες του μίγματος

η_1 , το ιξώδες του FAME

η_2 , το ιξώδες του ντήζελ

x_v , το κλάσμα όγκου του FAME (βαρύ συστατικό) στο μίγμα

x_w , το κλάσμα μάζας του FAME στο μίγμα

ρ , η πυκνότητα

$$\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$$

s, c σταθερές

VBI: Viscosity Blending Index

4.1. Ιδιότητες ελαίου *Jatropha curcas* – Απόδοση αντίδρασης

Η παρασκευή των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το έλαιο *Jatropha curcas* πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια, λόγω της υψηλής οξύτητας του ελαίου. Αρχικά, έγινε όξινη εστεροποίηση του ελαίου χρησιμοποιώντας θειικό οξύ σε περιεκτικότητα 0,7% m/m ελαίου και ακολούθησε μετεστεροποίηση με βασικό καταλύτη (0,7% m/m CH₃ONa). Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι αρχικές φυσικοχημικές ιδιότητες του ελαίου και οι ιδιότητες μετά από την αντίδραση της εστεροποίησης. Επίσης, φαίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων που παράχθηκαν και η απόδοση της αντίδρασης. Η ολική απόδοση της διεργασίας είναι 82%.

Παρατηρούμε, ότι και η πυκνότητα αλλά κυρίως και το ιξώδες του παραγόμενου βιοντήζελ μειώνονται σημαντικά, όπως ήταν αναμενόμενο. Επίσης παρατηρούμε ότι μετά την αντίδραση της εστεροποίησης έχει μειωθεί ικανοποιητικά και ο αριθμός οξύτητας του ελαίου.

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του ελαίου *Jatropha curcas*, του εστεροποιημένου ελαίου και των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (JCME).

	Έλαιο J. Curcas	Εστεροποιημένο έλαιο	J.Curcas Methyl Esters
Πυκνότητα, 15°C (g/cm ³)	0.9183	0.9106	0.8809
Ιξώδες, 40°C (mm ² /s)	34.705	23.151	4.4458
Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)	1.35	0.84	0.36
Απόδοση Αντίδρασης (%)	-	90,5%	90,6%

4.2. Ιδιότητες καθαρών καυσίμων (ντήζελ, βιοντήζελ)

4.2.1. Προφίλ εστέρων

Στους Πίνακες 4.2 και 4.3 παρουσιάζονται τα προφίλ των εστέρων των δύο διαφορετικών βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων.

Παρατηρούμε ότι το προφίλ των μεθυλεστέρων του *Jatropha curcas* της 1^{ης} σειράς μιγμάτων μετά από χρωματογραφική ανάλυση είναι σε συμφωνία με το τυπικό προφίλ λιπαρών οξέων του ελαίου της βιβλιογραφίας, όπως αυτό έχει παρατεθεί παραπάνω στην ενότητα 2.5.6. Επίσης το προφίλ των μεθυλεστέρων του βιοντήζελ από ηλιέλαιο της 2^{ης} σειράς μιγμάτων είναι σε συμφωνία με τυπικά προφίλ λιπαρών οξέων του ηλιέλαιου της βιβλιογραφίας (50- 51).

Τέλος, και τα δύο βιοντήζελ πληρούν τόσο την προδιαγραφή για την ολική περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες (>96,5%) όσο και για την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες του λινολενικού οξέως (< 1,0 % (m/m), ίχνη).

Πίνακας 4.2: Προφίλ εστέρων του JCME της 1^{ης} σειράς μιγμάτων

Συνολική περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες		98,23 %
Μεθυλεστέρες Μυριστικού οξέως	C 14:0	0,07 %
Μεθυλεστέρες Μυριστελαϊκού οξέως	C 14:1	0,03 %
Μεθυλεστέρες Παλμιτικού οξέως	C 16:0	14,05 %
Μεθυλεστέρες Παλμιτελαϊκού οξέως	C 16:1	0,95 %
Μεθυλεστέρες Στεατικού οξέως	C 18:0	6,95 %
Μεθυλεστέρες Ολεϊκού οξέως	C 18:1	42,05 %
Μεθυλεστέρες Λινολεϊκού οξέως	C 18:2	34,18 %
Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως	C 18:3	0,35 %

Πίνακας 4.3: Προφίλ εστέρων του βιοντήζελ από ηλιέλαιο της 2^{ης} σειράς μιγμάτων

Συνολική περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες		98,40%
Μεθυλεστέρες Μυριστικού οξέως	C 14:0	0,20 %
Μεθυλεστέρες Μυριστελαϊκού οξέως	C 14:1	0,06 %
Μεθυλεστέρες Παλμιτικού οξέως	C 16:0	6,70 %
Μεθυλεστέρες Παλμιτελαϊκού οξέως	C 16:1	0,17 %
Μεθυλεστέρες Στεατικού οξέως	C 18:0	3,55 %
Μεθυλεστέρες Ολεϊκού οξέως	C 18:1	31,23 %
Μεθυλεστέρες Λινολεϊκού οξέως	C 18:2	54,95 %
Μεθυλεστέρες Λινολενικού οξέως	C 18:3	0,13 %
Μεθυλεστέρες Αραχιδικού οξέως	C 20:0	0,05 %

4.2.1. Περιεκτικότητα σε νερό

Στον Πίνακα 4.4 φαίνεται η περιεκτικότητα σε νερό για τα δυο ντήζελ και τα δύο βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δυο σειρών μιγμάτων. Παρατηρούμε ότι τόσο τα βιοντήζελ όσο και τα ντήζελ πληρούν την προδιαγραφή για την περιεκτικότητα σε νερό, η οποία δίνεται μέγιστη στα 500 ppm για το βιοντήζελ και στα 200 ppm για το ντήζελ.,

Πίνακας 4.4: Περιεκτικότητα καυσίμων σε νερό

Καύσιμα	Περιεκτικότητα σε νερό (ppm)
JCME	400
SOME	113
Diesel I	21
Diesel II	32

4.2.2. Αριθμός Οξύτητας

Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζεται ο αριθμός οξύτητας για τα βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία πληρούν και τα δυο την προδιαγραφή για τον αριθμό οξύτητας καθώς μετρήθηκαν κάτω από 0,5 mg KOH/g.

Πίνακας 4.5: Αριθμός οξύτητας των βιοντήζελ

Καύσιμα	Αριθμός Οξύτητας mg KOH/g
JCME	0.36
SOME	0.27
Diesel I	0.08
Diesel II	0.09

4.3. Ιδιότητες μιγμάτων

Ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν και για τις δυο σειρές μιγμάτων. **Η 1^η σειρά μιγμάτων αντιστοιχεί στα μίγματα του JCME με Diesel I, ενώ η 2^η σειρά μετρήσεων αντιστοιχεί στα μίγματα του SOME με Diesel II.**

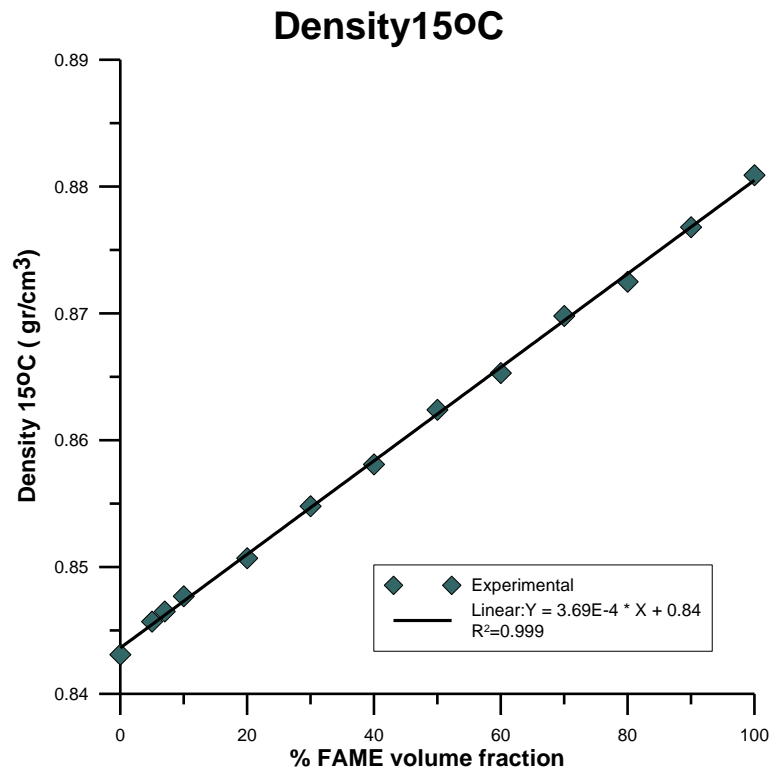
4.3.1. Πυκνότητα στους 15°C

Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζεται η πυκνότητα για όλα τα μίγματα και για τις δυο σειρές μιγμάτων. Παρατηρούμε ότι όλα τα καθαρά καύσιμα (B0 και B100) είναι εντός προδιαγραφών. Ωστόσο, επειδή στην 1^η σειρά μιγμάτων το B0 είναι κοντά στο ανώτερο όριο που ορίζει η προδιαγραφή (845 kg/m³), όλα τα μίγματα μεγαλύτερα του B5 δεν πληρούν την προδιαγραφή για ντήζελ κίνησης. Αντίθετα, στη δεύτερη σειρά μιγμάτων, τα μίγματα μέχρι και το B20 πληρούν την προδιαγραφή για ντήζελ κίνησης.

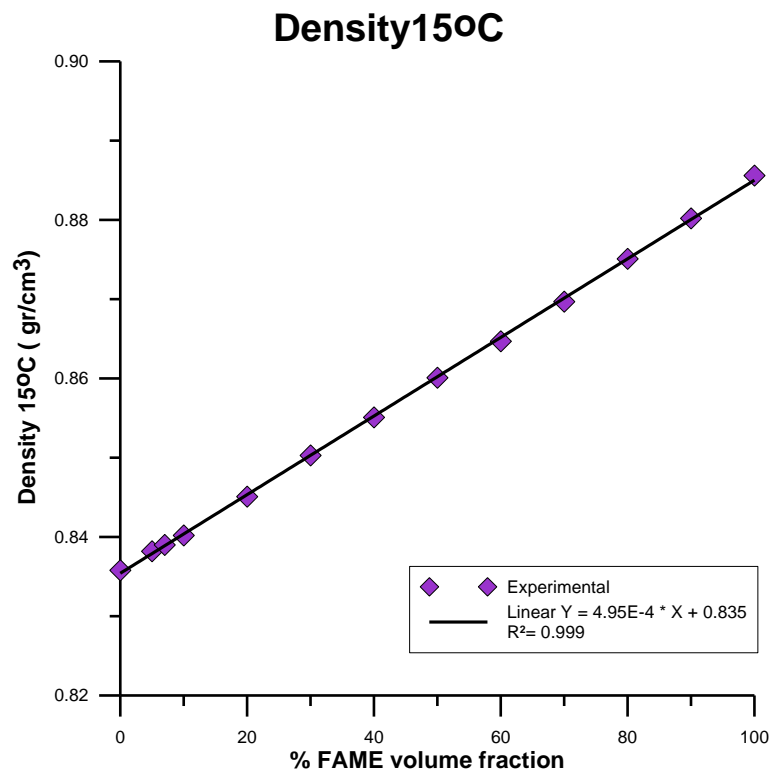
Πίνακας 4.6: Πυκνότητα μιγμάτων

	Πυκνότητα, 15°C (g/cm ³)	
	1 ^η σειρά	2 ^η σειρά
B0	0.8431	0.8358
B5	0.8457	0.8382
B7	0.8465	0.839
B10	0.8477	0.8402
B20	0.8507	0.8451
B30	0.8548	0.8503
B40	0.8581	0.8551
B50	0.8624	0.8601
B60	0.8653	0.8647
B70	0.8698	0.8697
B80	0.8725	0.8751
B90	0.8768	0.8802
B100	0.8809	0.8856

Η πυκνότητα είναι μια προσθετική ιδιότητα, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και πειραματικά όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα ($R^2=99,9\%$ και για τις δυο σειρές μιγμάτων).



Διάγραμμα 4.1: Πυκνότητα συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε FAME για την 1η σειρά μιγμάτων



Διάγραμμα 4.2: Πυκνότητα συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε FAME για την 2η σειρά μιγμάτων

4.3.2. CFPP

Στον Πίνακα 4.7 παρουσιάζεται το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου για τις δύο σειρές μιγμάτων. Όλα τα εξεταζόμενα μίγματα πληρούν την προδιαγραφή για CFPP για τους καλοκαιρινούς μήνες (+5°C), ενώ την προδιαγραφή για τους χειμερινούς μήνες (-5°C) την πληρούν τα μίγματα της 1^{ης} σειράς μέχρι το B60 και της 2^{ης} σειράς μέχρι το B80.

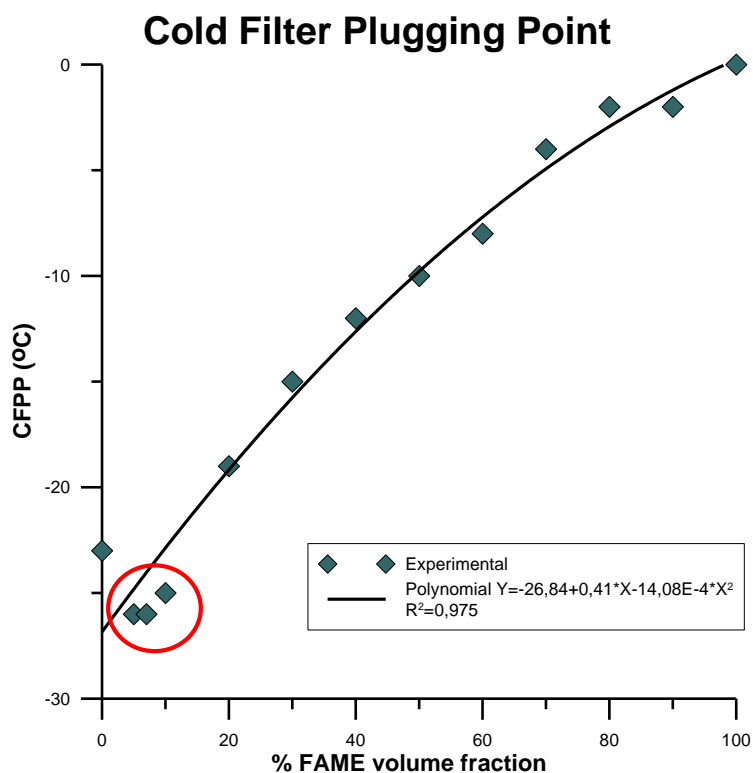
Πίνακας 4.7: Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

	CFPP (°C)	
	1 ^η σειρά	2 ^η σειρά
B0	-23	-9
B5	-26	-9
B7	-26	-8
B10	-25	-8
B20	-19	-12
B30	-15	-16
B40	-12	-16
B50	-10	-14
B60	-8	-15
B70	-4	-13
B80	-2	-12
B90	-2	-2
B100	0	0

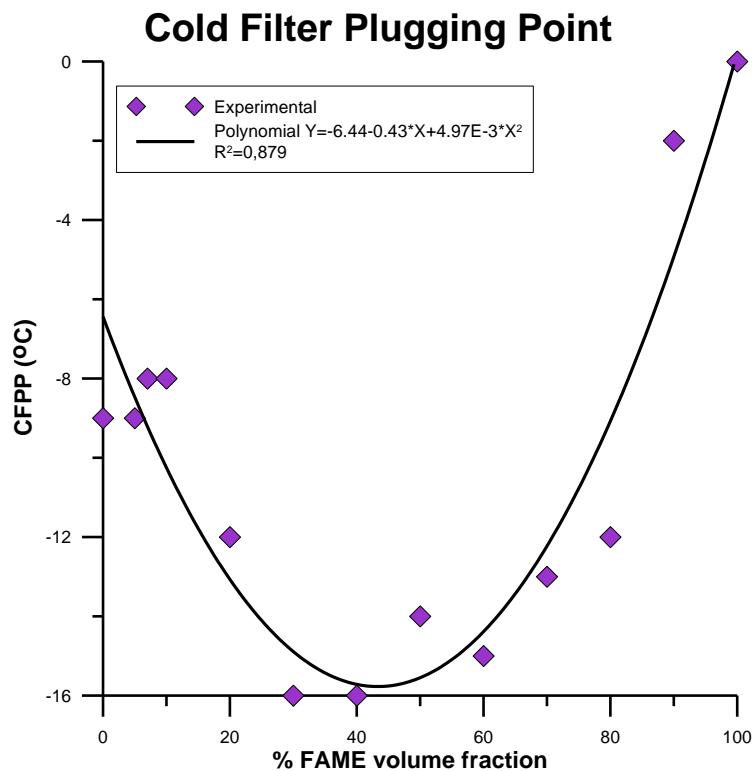
Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου είναι γνωστό ότι δεν είναι προσθετική ιδιότητα, γεγονός που είναι εμφανές και από τα πειραματικά δεδομένα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χαμηλότερη τιμή του CFPP και στις 2 σειρές μιγμάτων είναι μικρότερη από την τιμή του CFPP των καθαρών καυσίμων. Η ελάττωση αυτή του CFPP έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές (52- 55). Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι τα μόρια του FAME αλληλεπιδρούν με κάποια συστατικά του ντήζελ δημιουργώντας δομές που

παρεμποδίζουν την συσσωμάτωση των κρυστάλλων καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, καθυστερώντας με τον τρόπο αυτό την ανάπτυξή τους. (52)

Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και στις δυο σειρές μιγμάτων, ωστόσο στην 1^η σειρά περιορίζεται στα μίγματα B5, B7 και B10 ενώ στη 2^η σειρά μιγμάτων το φαινόμενο είναι πιο έντονο, όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 4.3: CFPP συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε FAME για την 1^η σειρά μιγμάτων



Διάγραμμα 4.4: CFPP συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε FAME για την 2^η σειρά μιγμάτων

4.3.3. Οξειδωτική σταθερότητα

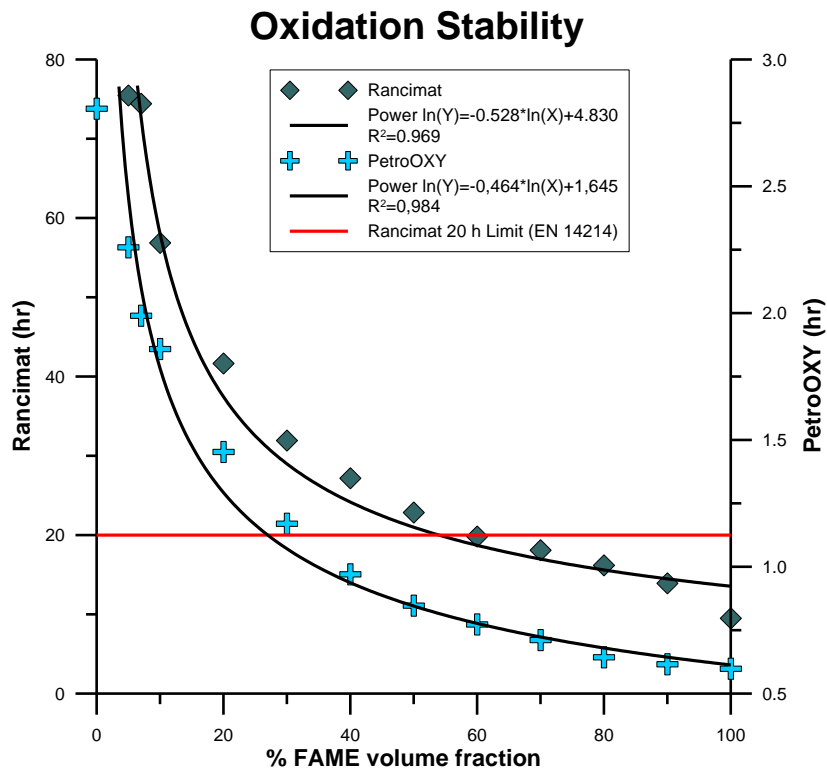
Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την οξειδωτική σταθερότητα για κάθε μια από τις σειρές μιγμάτων και με την μέθοδο Rancimat και με την μέθοδο PetroOXY.

Παρατηρούμε ότι και τα δύο βιοντήζελ πληρούν την προδιαγραφή για την οξειδωτική σταθερότητα (8 h). Στο βιοντήζελ της 2^{ης} σειράς μιγμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί πρόσθετα για την βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας. Για την 1^η σειρά μιγμάτων τα μίγματα μέχρι και το B50 πληρούν την προδιαγραφή για την οξειδωτική σταθερότητα ντήζελ (20 h), ενώ για την 2^η σειρά μιγμάτων πληρούν την προδιαγραφή τα μίγματα μέχρι B20. Τα παραπάνω είναι σε συμφωνία και με αποτελέσματα άλλων ερευνητών (56).

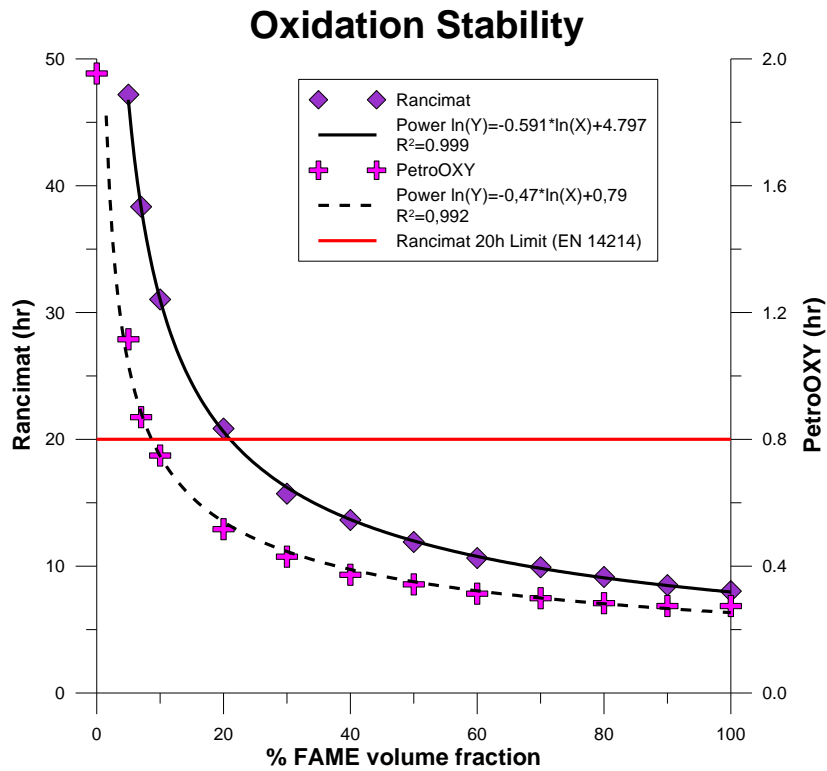
Πίνακας 4.8: Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων

	1 ^η σειρά μιγμάτων		2 ^η σειρά μιγμάτων	
	Rancimat (h)	PetroOXY (h)	Rancimat (h)	PetroOXY (h)
B0	-	2.81	-	1.95
B5	75.47	2.26	47.18	1.12
B7	74.42	1.99	38.34	0.87
B10	56.87	1.86	31.03	0.75
B20	41.65	1.45	20.85	0.52
B30	31.93	1.17	15.72	0.43
B40	27.18	0.97	13.64	0.37
B50	22.85	0.85	11.91	0.34
B60	19.83	0.77	10.64	0.31
B70	18.10	0.71	9.92	0.30
B80	16.19	0.64	9.15	0.28
B90	13.92	0.62	8.51	0.27
B100	9.51	0.60	8.03	0.27

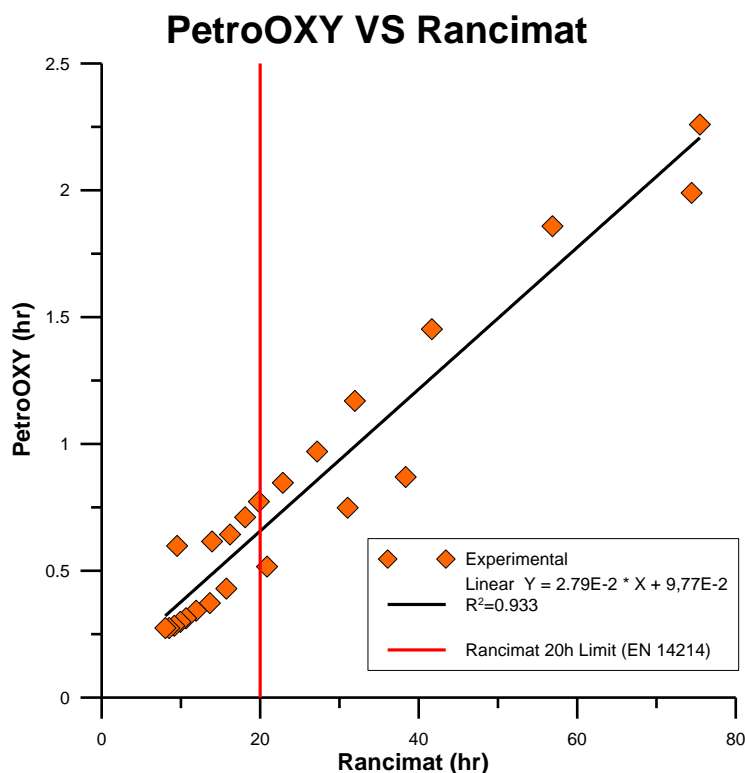
Όπως φαίνεται και παρακάτω στα διαγράμματα 4.5 και 4.6 η οξειδωτική σταθερότητα δεν είναι προσθετική ιδιότητα. Τόσο με την μέθοδο Rancimat όσο και με την μέθοδο PetroOXY ακολουθείται καμπύλη της μορφής $\ln Y = a \ln X + b$ ($R^2 > 97\%$), τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα δεν επαρκούν ώστε να γίνει απόπειρα συσχέτισης των σταθερών a, b με άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες ώστε να προταθεί γενικότερο μοντέλο πρόβλεψης της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων. Από το διάγραμμα 4.7 φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στις δυο μεθόδους ($R^2 = 93,3\%$), με την προδιαγραφή των 20 h με την μέθοδο Rancimat να αντιστοιχεί σε περίπου 40 min με την μέθοδο PetroOXY, αλλά και πάλι λόγω περιορισμένου αριθμού πειραματικών δεδομένων η αντιστοίχιση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για μια εκτίμηση της τάξης μεγέθους.



Διάγραμμα 4.5: Οξ. σταθερότητα συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε FAME για την 1^η σειρά μιγμάτων



Διάγραμμα 4.6: Οξ. σταθερότητα συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε FAME για την 2^η σειρά μιγμάτων



Διάγραμμα 4.7: Συσχετισμός PetroOXY-Rancimat

4.3.4. Καμπύλες απόσταξης

Στους Πίνακες 4.9 και 4.10 φαίνονται οι καμπύλες απόσταξης για την 1^η και την 2^η σειρά μιγμάτων αντίστοιχα.

Όλα τα εξεταζόμενα μίγματα πληρούν τις προδιαγραφές για την απόσταξη ντήζελ κίνησης (250°C → max ανάκτηση 65% v/v, 350°C → max ανάκτηση 85% v/v, ανάκτηση 95% → max 360°C).

Στην 1^η σειρά μετρήσεων δεν παρατηρείται η αναμενόμενη σιγμοειδής καμπύλη απόσταξης για το ντήζελ (B0) γεγονός που οφείλεται στην παρουσία της κηροζίνης.

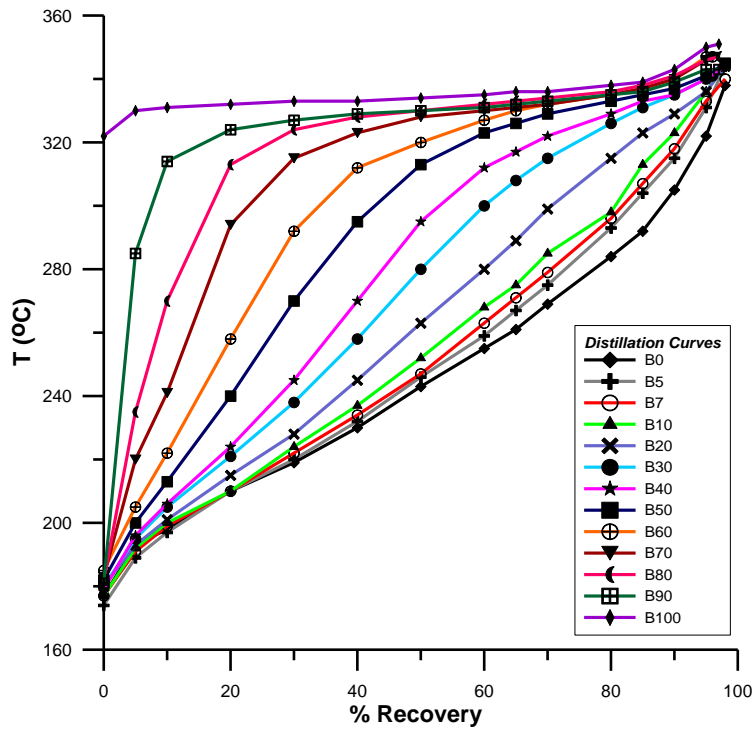
Πίνακας 4.9: Καμπύλες απόσταξης 1^{ης} σειράς μιγμάτων

1 ^Η ΣΕΙΡΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ													
Ανάκτηση (%)	Θερμοκρασία °C												
	B0	B5	B7	B10	B20	B30	B40	B50	B60	B70	B80	B90	B100
IBP	192	174	177	177	180	180	179	182	185	183	182	181	229
5	195	189	191	192	193	195	196	200	205	220	235	285	290
10	200	197	199	200	201	205	206	213	222	241	270	314	326
20	209	210	210	210	215	221	224	240	258	294	313	324	329
30	215	220	222	224	228	238	245	270	292	315	324	327	330
40	221	232	234	237	245	258	270	295	312	323	328	329	331
50	240	246	247	252	263	280	295	313	320	328	330	330	332
60	254	259	263	268	280	300	312	323	327	330	332	331	333
65	260	267	271	275	289	308	317	326	330	331	333	332	334
70	267	275	279	285	299	315	322	329	332	332	334	333	335
80	282	293	296	298	315	326	329	333	335	335	336	335	337
85	295	304	307	313	323	331	333	335	337	337	338	336	342
90	299	315	318	323	329	335	335	337	340	340	341	339	342
95	317	331	333	336	336	340	340	341	347	346	346	343	342
FBP	340	344	340	344	344	341	344	345	347	347	347	343	342
Ανάκτηση	99%	98%	98%	98%	98%	96%	98%	98%	96%	96%	97%	97%	96%
Υπόλειμμα	1%	1,8%	1,8%	1,8%	1,9%	3%	1,4%	1,8%	3,4%	2,8%	2,4%	1,6%	2,6%

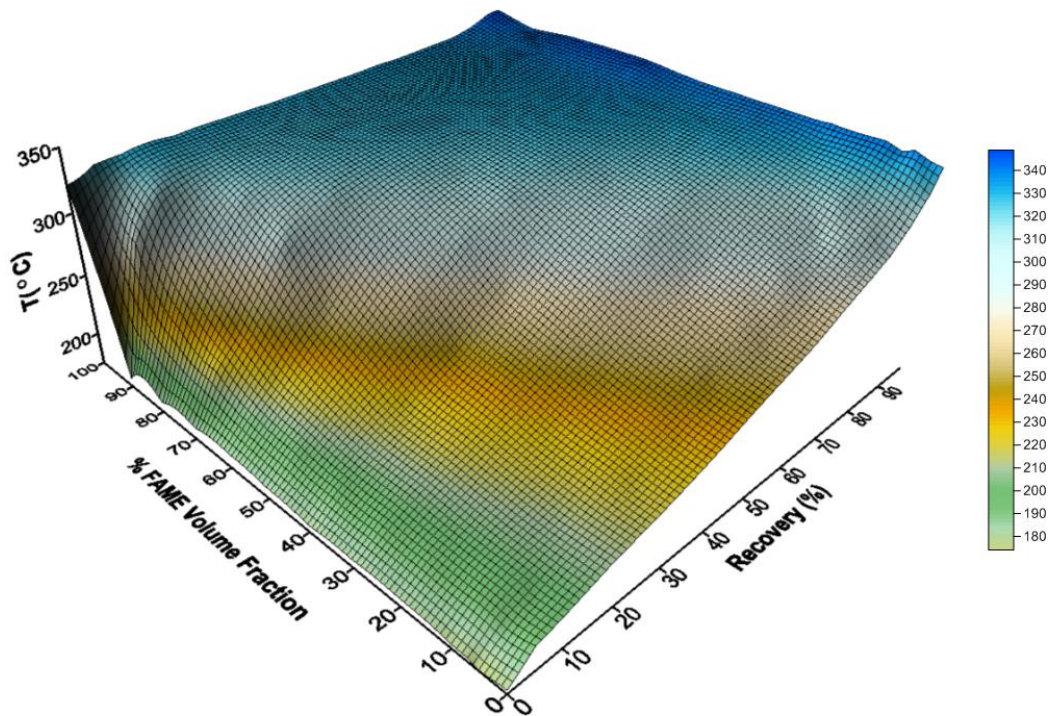
Πίνακας 4.10: Καμπύλες απόσταξης 2^{ης} σειράς μιγμάτων

2 ^Η ΣΕΙΡΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ													
Ανάκτηση (%)	Θερμοκρασία °C												
	B0	B5	B7	B10	B20	B30	B40	B50	B60	B70	B80	B90	B100
IBP	173	168	167	162	160	180	173	164	183	178	220	245	305
5	220	219	219	220	222	236	238	250	260	270	293	313	328
10	237	239	238	241	242	251	251	265	280	294	309	322	331
20	254	258	259	260	263	274	279	288	300	310	320	328	332
30	267	270	271	272	277	288	295	302	313	319	326	330	333
40	276	280	281	284	287	300	307	314	320	321	330	332	334
50	287	291	293	295	301	311	318	322	327	330	332	334	335
60	299	302	305	306	312	320	325	327	330	332	334	335	335
65	305	309	310	312	317	324	328	330	332	333	335	336	336
70	311	315	316	318	321	328	330	332	333	334	336	337	336
80	325	327	328	330	330	334	335	335	336	336	338	339	339
85	333	333	334	334	335	337	338	337	338	338	340	342	341
90	341	340	340	340	340	341	341	340	341	340	344	344	346
95	350	349	349	349	347	350	350	349	348	342	345	345	351
FBP	357	356	354	355	353	353	352	350	350		345		351
Ανάκτηση	98%	98%	97%	98%	98%	98%	98%	98%	98%	95%	96%	95%	97%
Υπόλειμμα	1,6%	1,4%	2,2%	1,6%	1,6%	1,2%	1%	1,8%	1,2%	4%	1,4%	4%	1,6%

Distillation Curves of Diesel-Biodiesel Blends

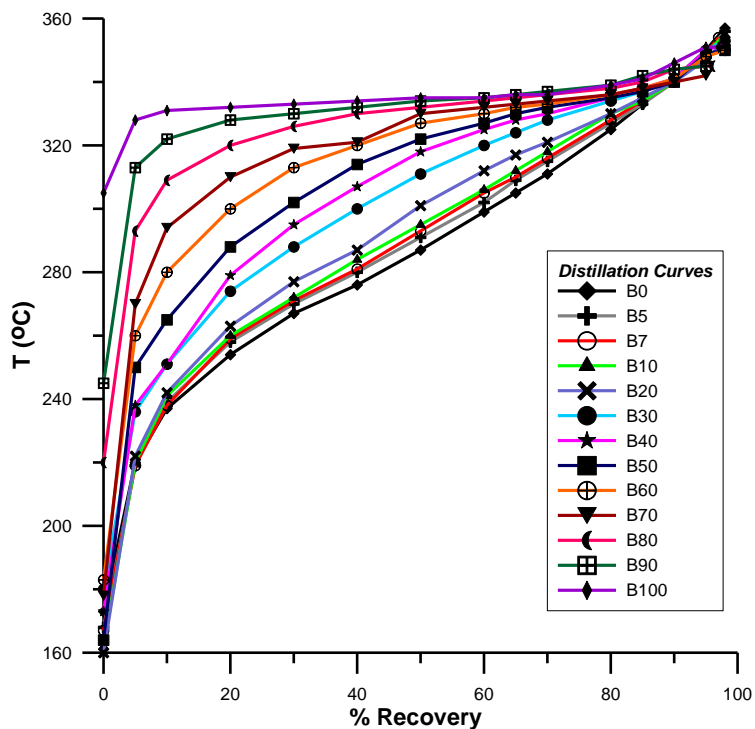


Διάγραμμα 4.8: Καμπύλες απόσταξης για την 1^η σειρά μιγμάτων

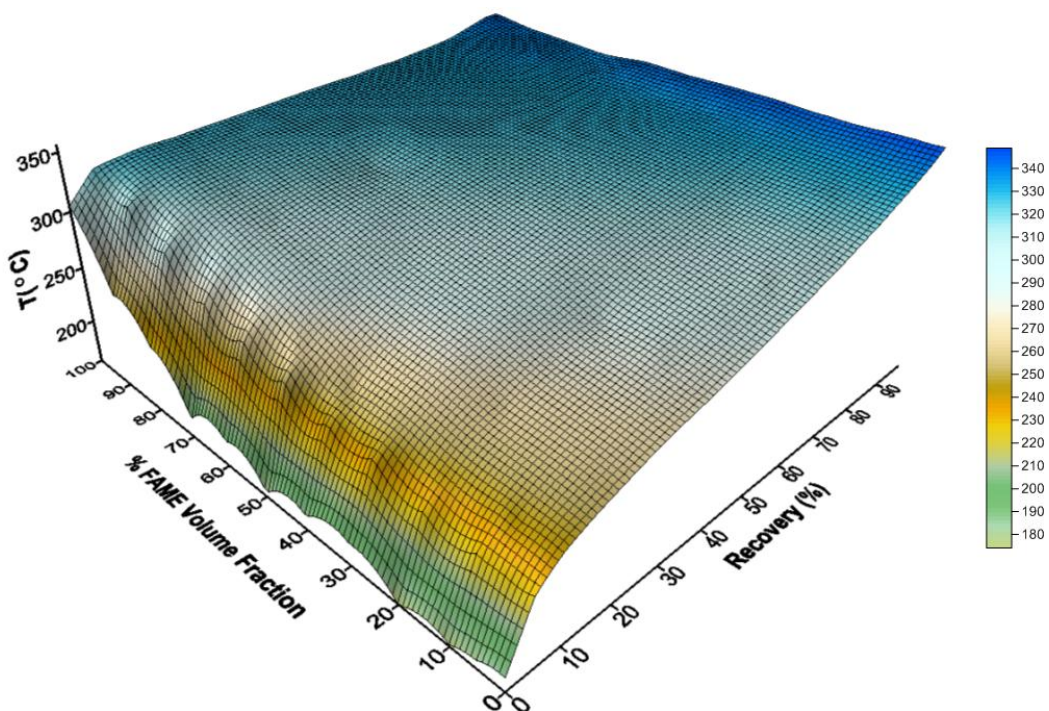


Διάγραμμα 4.9: Καμπύλες απόσταξης συναρτήσει της περιεκτικότητας σε FAME για την 1^η σειρά μιγμάτων

Distillation Curves of Diesel-Biodiesel Blends



Διάγραμμα 4.10: Καμπύλες απόσταξης για την 2^η σειρά μιγμάτων



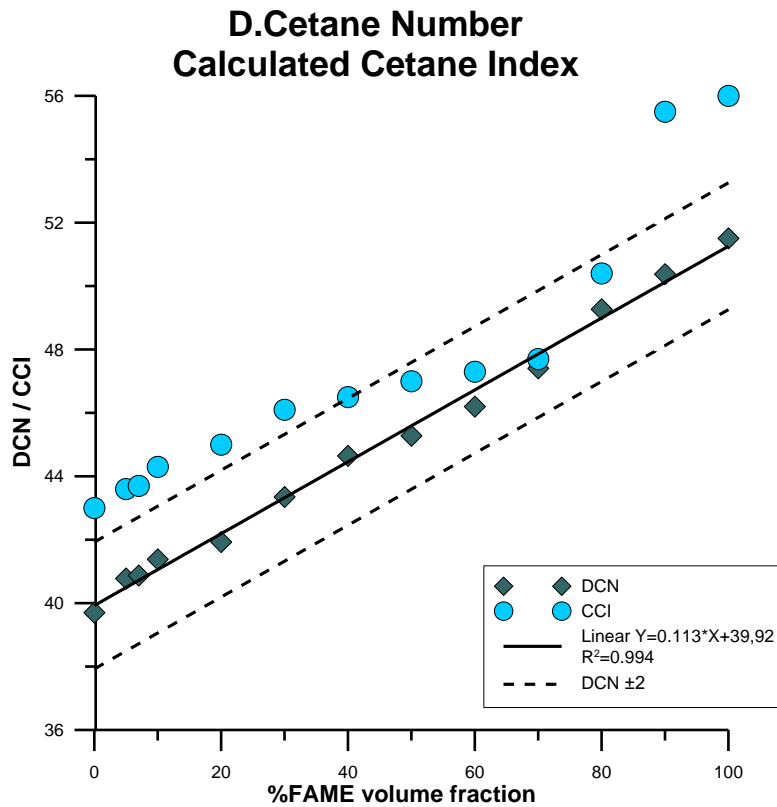
Διάγραμμα 4.11: Καμπύλες απόσταξης συναρτήσει της περιεκτικότητας σε FAME για την 2^η σειρά μιγμάτων

4.3.5. Δείκτης και αριθμός κετανίου

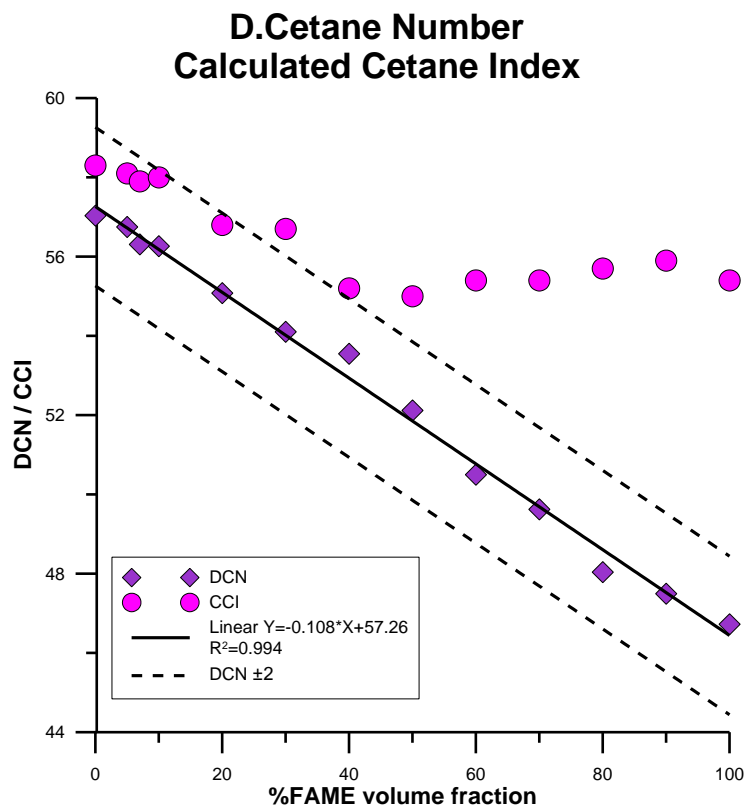
Στον Πίνακα 4.11 φαίνεται ο δείκτης κετανίου που υπολογίστηκε με βάση την πυκνότητα και τις καμπύλες απόσταξης και ο αριθμός κετανίου για κάθε μια από τις σειρές μιγμάτων. Παρατηρούμε ότι το ντήζελ της πρώτης σειράς μετρήσεων δεν πληροί ούτε την προδιαγραφή για τον δείκτη κετανίου ντήζελ κίνησης (min 46) ούτε την προδιαγραφή για τον αριθμό κετανίου (min 51). Αντίθετα, το ντήζελ της 2^{ης} σειράς μιγμάτων πληροί την προδιαγραφή και για τον δείκτη και για τον αριθμό κετανίου. Για τα βιοντήζελ υπάρχει μόνο προδιαγραφή για τον αριθμό κετανίου (min 51), την οποία ικανοποιεί μόνο το βιοντήζελ της πρώτης σειράς μιγμάτων.

Πίνακας 4.11: Δείκτης και αριθμός κετανίου μιγμάτων

	1 ^η σειρά μιγμάτων		2 ^η σειρά μιγμάτων	
	CCI	DCN	CCI	DCN
B0	43.0	39.7	58.3	57.0
B5	43.6	40.8	58.1	56.7
B7	43.7	40.9	57.9	56.3
B10	44.3	41.4	58.0	56.3
B20	45.0	41.9	56.8	55.1
B30	46.1	43.4	56.7	54.1
B40	46.5	44.6	55.2	53.5
B50	47.0	45.3	55.0	52.1
B60	47.3	46.2	55.4	50.5
B70	47.7	47.4	55.4	49.6
B80	50.4	49.3	55.7	48.0
B90	55.5	50.4	55.9	47.5
B100	56.0	51.5	55.4	46.7



Διάγραμμα 4.12: Δείκτης κετανίου συναρτήσει της περιεκτικότητας σε FAME για την 1^η σειρά μιγμάτων



Διάγραμμα 4.13: Δείκτης & αριθμός κετανίου συναρτήσει της περιεκτικότητας σε FAME για την 2^η σειρά μιγμάτων

Η σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή που ορίζεται από το πρότυπο ASTM 4737-03 και ορίζει πως για το 65% των δειγμάτων η διαφορά του δείκτη με τον αριθμό κετανίου είναι μικρότερη από ± 2 . Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 4.12 και 4.13 ο αριθμός κετανίου μεταβάλλεται γραμμικά, ενώ η σχέση υπολογισμού του δείκτη κετανίου δείχνει να μην ισχύει για όλα τα μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ. Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις αυξάνονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε βιοντήζελ.

Στην 2^η σειρά μιγμάτων το όριο του ± 2 ισχύει μέχρι το B40, αν και για τα B30 και B40 παρατηρούνται πολύ μικρές αποκλίσεις. Ωστόσο, για την 1^η σειρά μιγμάτων φαίνεται ότι ο δείκτης κετανίου δεν είναι στο όριο του ± 2 ούτε για το καθαρό ντήζελ, αν και μέχρι το B40 κυμαίνεται στο ± 3 . Και στις δυο σειρές μιγμάτων, παρατηρούμε ότι για τα μίγματα μέχρι το B40 ο δείκτης κετανίου μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά και μάλιστα παράλληλα με τον αριθμό κετανίου, ενώ παρατηρούνται πολύ μεγάλες αποκλίσεις για μίγματα μεγαλύτερα του B80.

4.3.6. Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων

Στους Πίνακες 4.12-4.15 φαίνεται το ιξώδες των μιγμάτων των δύο σειρών μιγμάτων που μετρήθηκε καθώς και οι τιμές του που προβλέφθηκαν από τα διάφορα μοντέλα. Όλα τα εξεταζόμενα μίγματα πληρούν την προδιαγραφή για το ιξώδες ντήζελ κίνησης (2-4,5 mm²/s).

Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τα μοντέλα πρόβλεψης του ιξώδους των μιγμάτων είναι αυτές που φαίνονται στον Πίνακα 3.1. Για την 1^η σειρά μιγμάτων, στη σχέση Walther η σταθερά C πήρε την τιμή 1,34, η οποία είναι ο μέσος όρος των τιμών της σταθεράς που υπολογίστηκαν για κάθε μίγμα με βάση τα πειραματικά δεδομένα και την τιμή 0,8 που προτείνεται από την ASTM για μίγματα πετρελαιοειδών. Στη σχέση Lederer η σταθερά S πήρε την τιμή 1,23 που είναι ο μέσος όρος των τιμών της σταθεράς που υπολογίστηκε για τα μίγματα από B0-B40 με βάση τα πειραματικά δεδομένα, την τιμή 2,55 που είναι ο μέσος όρος των τιμών της σταθεράς που υπολογίστηκε για το σύνολο των μιγμάτων με βάση τα πειραματικά δεδομένα, την τιμή 2,1 που υπολογίστηκε με χρήση της

σχέσης Shu και τέλος την τιμή 0,69 που υπολογίστηκε με χρήση της σχέσης Barrufet & Setiadarma.

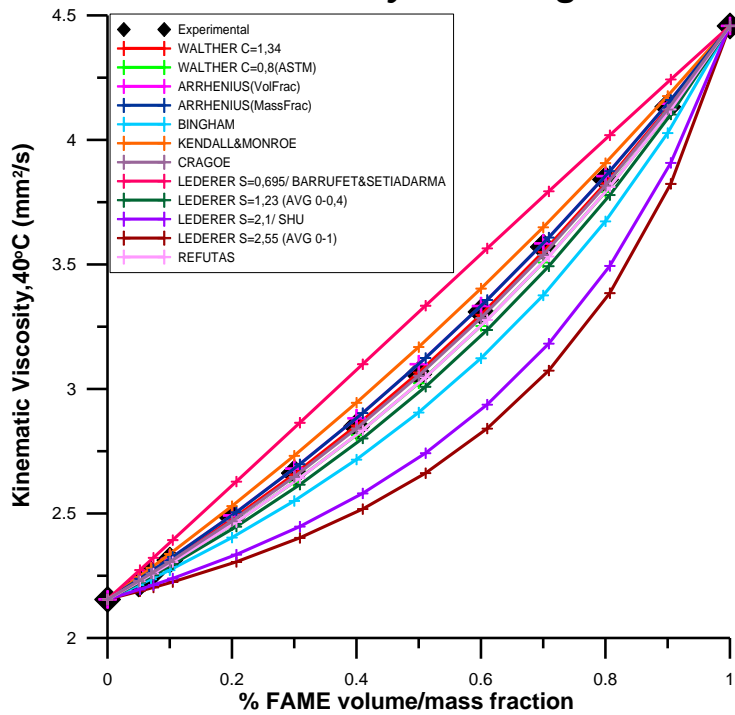
Πίνακας 4.12: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους για την 1^η σειρά μιγμάτων

	Ιξώδες, 40°C (mm ² /s)	Arrhenius Mass frac	Arrhenius Vol frac	Bingham	Kendall & Monroe	Walther C= 1,34	Walther C=0,8 (ASTM)
B0	2.1552						
B5	2.2175	2.2382	2.2350	2.2123	2.2450	2.2309	2.2250
B7	2.2565	2.2738	2.2677	2.2360	2.2817	2.2620	2.2538
B10	2.3130	2.3258	2.3177	2.2726	2.3374	2.3096	2.2980
B20	2.4849	2.5051	2.4924	2.4035	2.5295	2.4765	2.4545
B30	2.6623	2.6979	2.6803	2.5504	2.7319	2.6573	2.6262
B40	2.8500	2.9034	2.8824	2.7165	2.9448	2.8533	2.8150
B50	3.0606	3.1246	3.0997	2.9057	3.1685	3.0662	3.0231
B60	3.3102	3.3577	3.3334	3.1232	3.4033	3.2979	3.2531
B70	3.5703	3.6082	3.5847	3.3759	3.6493	3.5503	3.5079
B80	3.8414	3.8746	3.8549	3.6731	3.9070	3.8260	3.7909
B90	4.1333	4.1606	4.1456	4.0277	4.1765	4.1276	4.1061
B100	4.4581						
AAD %		1,12%	0,60%	3,47%	2,04%	0,30%	1,05%

Πίνακας 4.13: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους για την 1^η σειρά μιγμάτων (Συνέχεια)

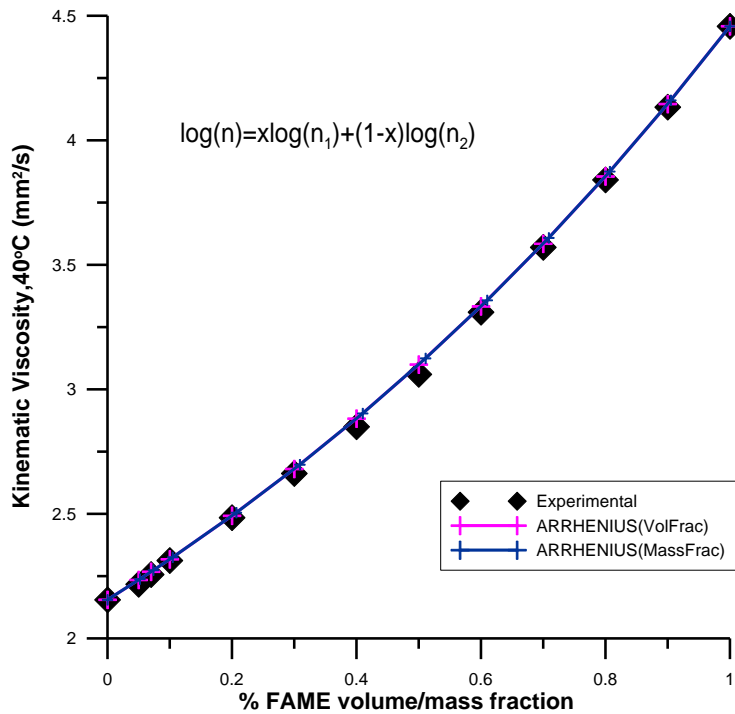
	Ιξώδες, 40°C (mm ² /s)	Cragoe	Lederer S=1,23 (B0-B40)	Lederer S=2,55 (B0-B100)	Lederer Shu S=2,1	Lederer Barrufet & Setiadarma S=0,69	Refutas
B0	2.1552						
B5	2.2175	2.2288	2.2231	2.1884	2.1953	2.2728	2.2279
B7	2.2565	2.2591	2.2525	2.2031	2.2129	2.3222	2.2592
B10	2.3130	2.3055	2.2956	2.2250	2.2392	2.3932	2.3052
B20	2.4849	2.4690	2.4475	2.3056	2.3349	2.6282	2.4660
B30	2.6623	2.6470	2.6159	2.4020	2.4476	2.8645	2.6424
B40	2.8500	2.8412	2.8016	2.5181	2.5808	3.0994	2.8349
B50	3.0606	3.0532	3.0091	2.6621	2.7423	3.3346	3.0473
B60	3.3102	3.2849	3.2370	2.8410	2.9373	3.5646	3.2774
B70	3.5703	3.5387	3.4931	3.0740	3.1823	3.7938	3.5322
B80	3.8414	3.8168	3.7789	3.3849	3.4943	4.0193	3.8119
B90	4.1333	4.1223	4.1024	3.8237	3.9081	4.2431	4.1228
B100	4.4581						
AAD %		0,48%	1,32%	8,78%	6,97%	5,56%	0,59%

Kinematic Viscosity Blending Rules



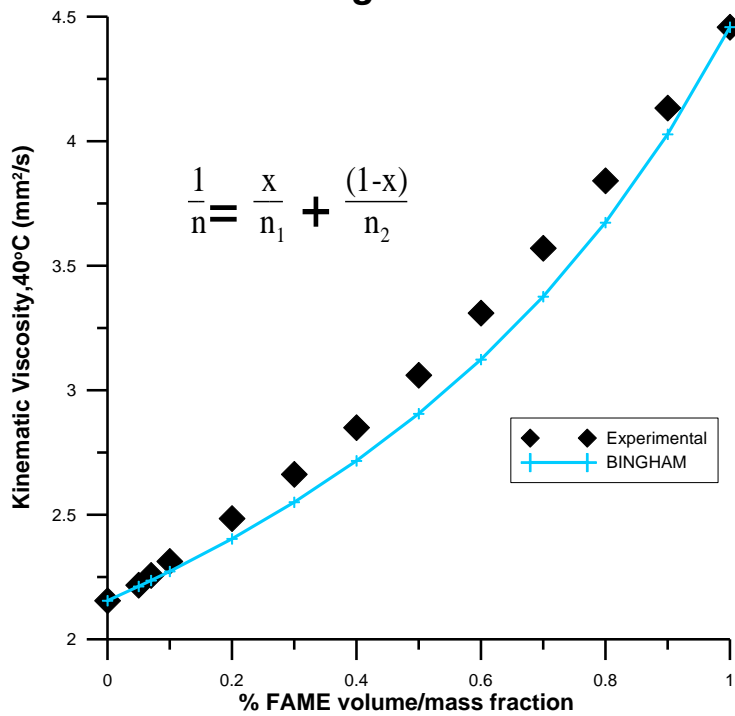
Διάγραμμα 4.14: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων για την 1^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Arrhenious



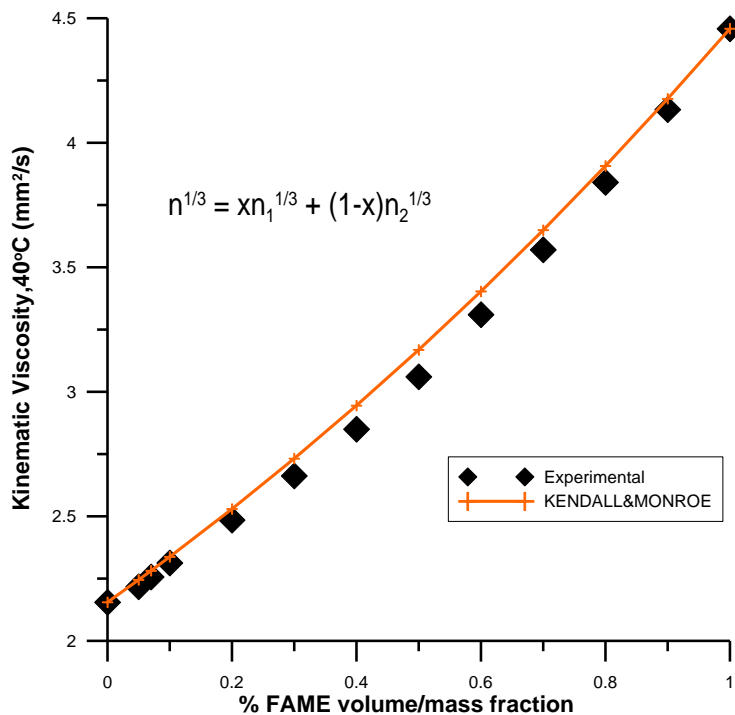
Διάγραμμα 4.15: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Arrhenius- για την 1^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Bingham



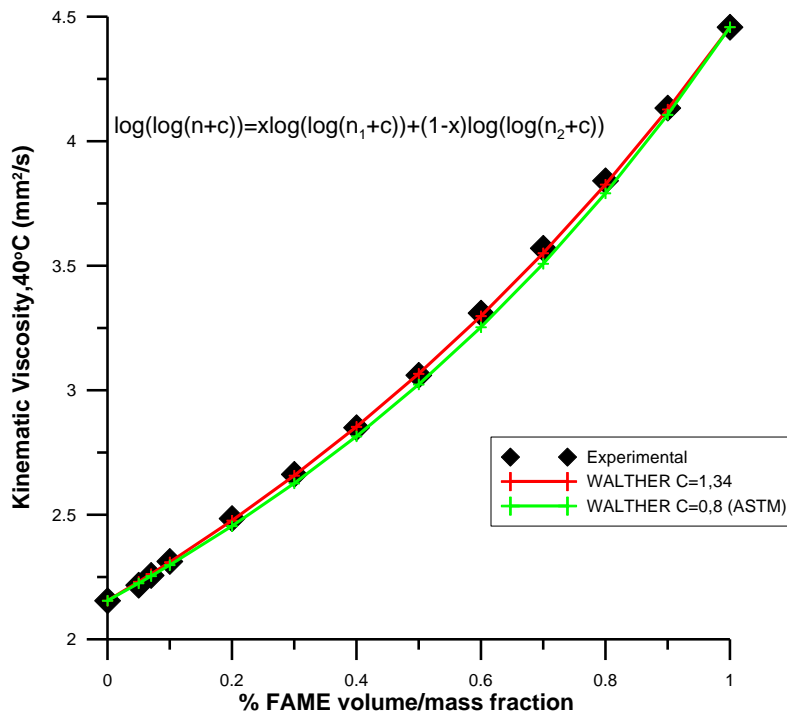
Διάγραμμα 4.16: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Bingham- για την 1^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Kendall & Monroe



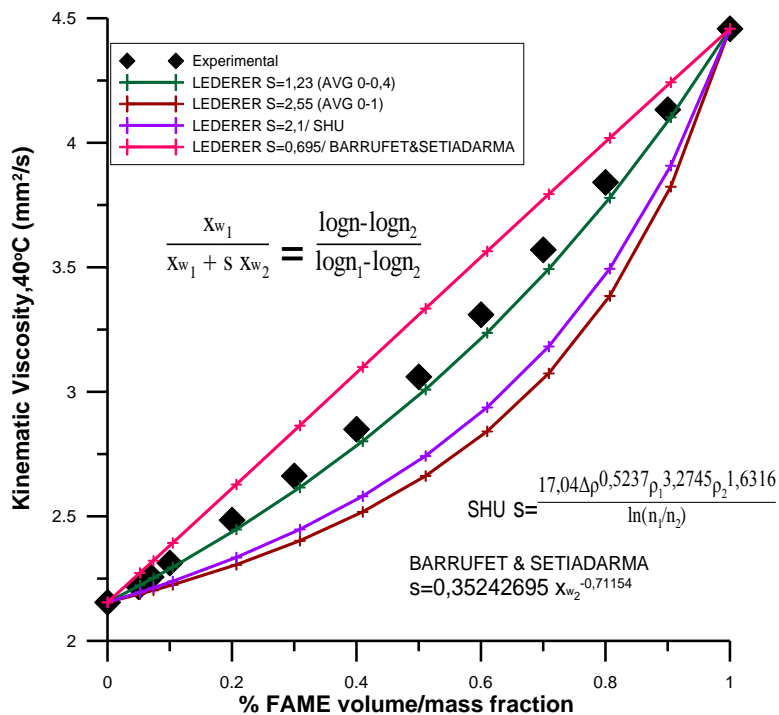
Διάγραμμα 4.17: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Kendall & Monroe- για την 1^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Walther



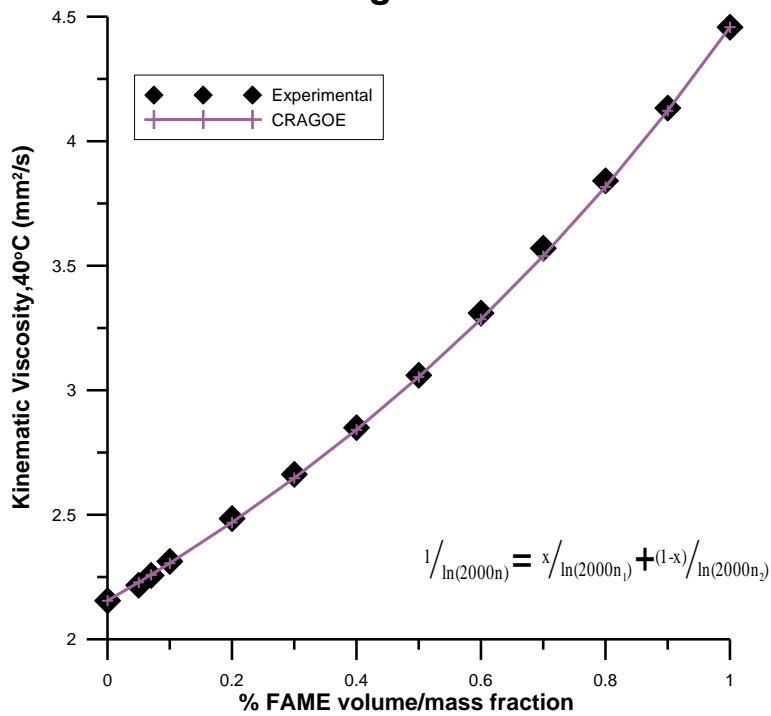
Διάγραμμα 4.18: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Walther- για την 1^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Lederer



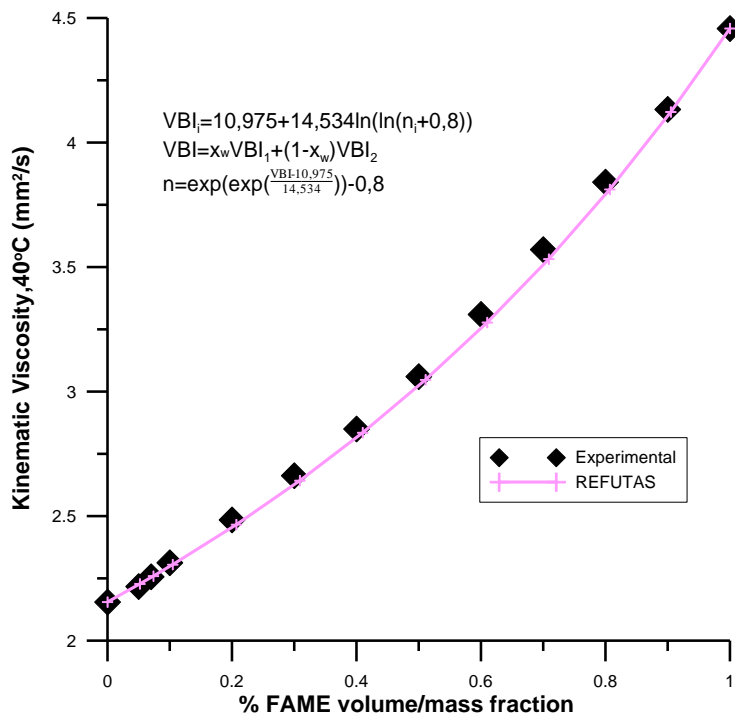
Διάγραμμα 4.19: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Lederer- για την 1^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Cragoe

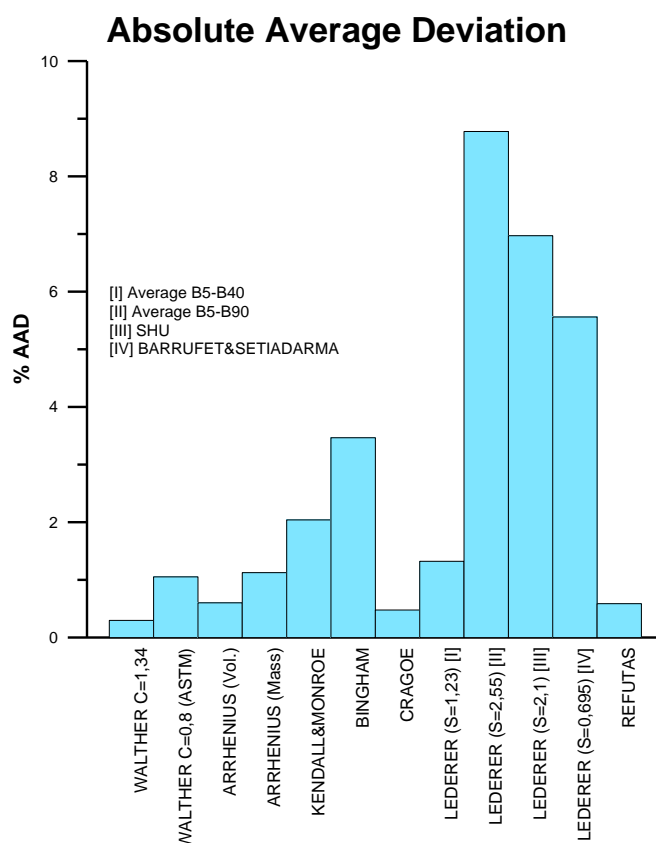


Διάγραμμα 4.20: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Cragoe- για την 1^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Refutas



Διάγραμμα 4.21: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Refutas- για την 1^η σειρά μιγμάτων



Διάγραμμα 4.22: Σύγκριση %AAD για τα διάφορα μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων για την 1^η σειρά μιγμάτων

Για την 2^η σειρά μιγμάτων, στη σχέση Walther η σταθερά C πήρε την τιμή 4793, η οποία είναι ο μέσος όρος των τιμών της σταθεράς που υπολογίστηκαν για κάθε μίγμα με βάση τα πειραματικά δεδομένα, την τιμή 1,34 που είναι η αντίστοιχη που υπολογίστηκε για τα μίγματα της 1^{ης} σειράς μιγμάτων και την τιμή 0,8 που προτείνεται από την ASTM για μίγματα πετρελαιοειδών. Στη σχέση Lederer η σταθερά S πήρε την τιμή 3,22 που είναι ο μέσος όρος των τιμών της σταθεράς που υπολογίστηκε για τα μίγματα από B0-B40 με βάση τα πειραματικά δεδομένα, την τιμή 4,42 που είναι ο μέσος όρος των τιμών της σταθεράς που υπολογίστηκε για το σύνολο των μιγμάτων με βάση τα πειραματικά δεδομένα, την τιμή 10,56 που υπολογίστηκε με χρήση της σχέσης Shu και τέλος την τιμή 0,70 που υπολογίστηκε με χρήση της σχέσης Barrufet & Setiadarma.

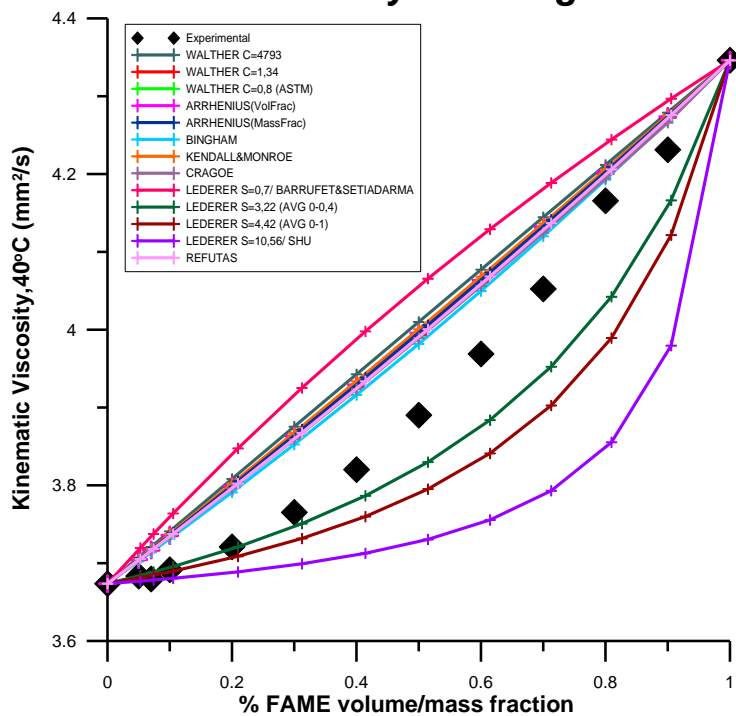
Πίνακας 4.14: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους για την 2^η σειρά μιγμάτων

	Ιξώδες, 40°C (mm ² /s)	Arrhenius Mass frac	Arrhenius Vol frac	Bingham	Kendall & Monroe	Walther C=4793	Walther C= 1,34	Walther C=0,8 (ASTM)
B0	3.6737							
B5	3.6835	3.7065	3.7047	3.7023	3.7056	3.7073	3.7042	3.7038
B7	3.6797	3.7196	3.7172	3.7139	3.7183	3.7208	3.7165	3.7160
B10	3.6916	3.7394	3.7360	3.7314	3.7376	3.7410	3.7351	3.7343
B20	3.7211	3.8055	3.7993	3.7910	3.8022	3.8082	3.7977	3.7962
B30	3.7654	3.8718	3.8637	3.8526	3.8676	3.8755	3.8615	3.8596
B40	3.8203	3.9387	3.9293	3.9161	3.9337	3.9427	3.9267	3.9244
B50	3.8903	4.0058	3.9959	3.9818	4.0006	4.0100	3.9931	3.9907
B60	3.9690	4.0735	4.0636	4.0497	4.0682	4.0772	4.0609	4.0586
B70	4.0525	4.1414	4.1325	4.1200	4.1366	4.1445	4.1301	4.1280
B80	4.1657	4.2094	4.2026	4.1928	4.2057	4.2118	4.2007	4.1991
B90	4.2314	4.2778	4.2738	4.2682	4.2756	4.2790	4.2728	4.2718
B100	4.3463							
AAD %		1,92%	1,76%	1,53%	1,83%	1,99%	1,71%	1,67%

Πίνακας 4.15: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους για την 2^η σειρά μιγμάτων (Συνέχεια)

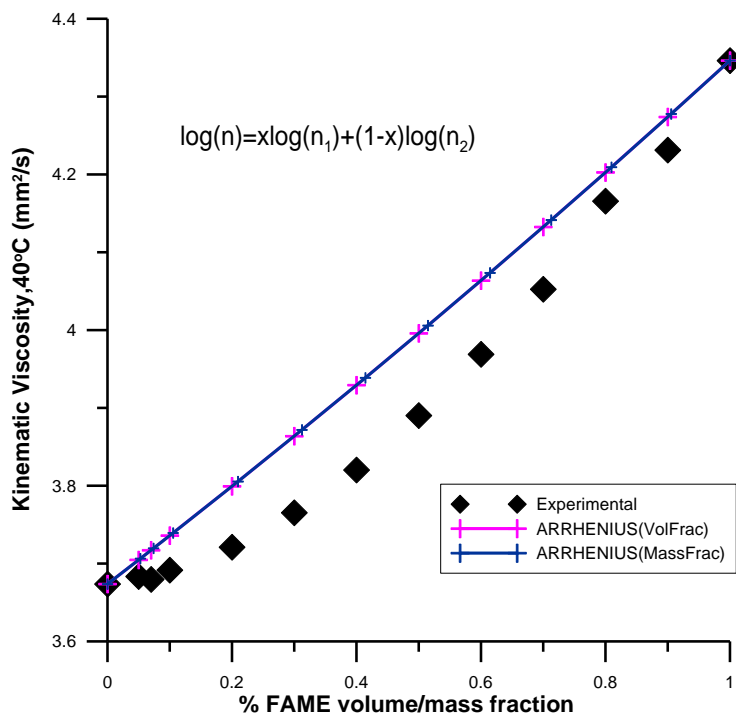
	Ιξώδες, 40°C (mm ² /s)	Cragoe	Lederer S=3,22 (B0-B40)	Lederer S=4,42 (B0-B100)	Lederer Shu S=10,56	Lederer Barrufet & Setiadarma S=0,70	Refutas
B0	3.6737						
B5	3.6835	3.7042	3.6842	3.6814	3.6769	3.7196	3.7055
B7	3.6797	3.7164	3.6887	3.6847	3.6783	3.7375	3.7183
B10	3.6916	3.7349	3.6955	3.6898	3.6805	3.7639	3.7376
B20	3.7211	3.7974	3.7210	3.7088	3.6889	3.8476	3.8022
B30	3.7654	3.8612	3.7508	3.7317	3.6993	3.9253	3.8676
B40	3.8203	3.9263	3.7866	3.7599	3.7127	3.9979	3.9338
B50	3.8903	3.9927	3.8299	3.7952	3.7305	4.0656	4.0007
B60	3.9690	4.0605	3.8839	3.8411	3.7556	4.1292	4.0686
B70	4.0525	4.1298	3.9525	3.9026	3.7931	4.1887	4.1370
B80	4.1657	4.2005	4.0424	3.9894	3.8553	4.2444	4.2060
B90	4.2314	4.2726	4.1662	4.1216	3.9796	4.2969	4.2759
B100	4.3463						
AAD %		1,70%	1,11%	1,75 %	3,20 %	2,92%	1,84%

Kinematic Viscosity Blending Rules



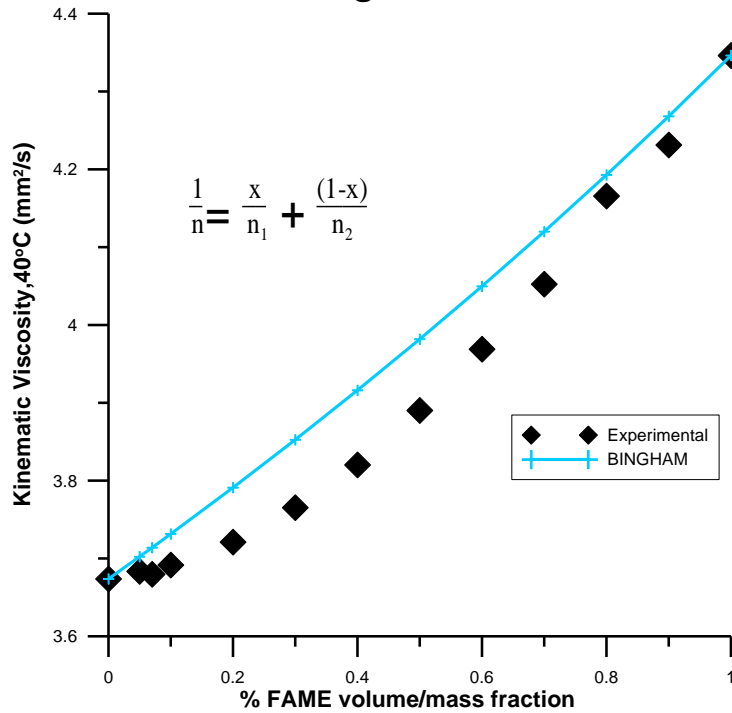
Διάγραμμα 4.23: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων για την 2^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Arrhenius



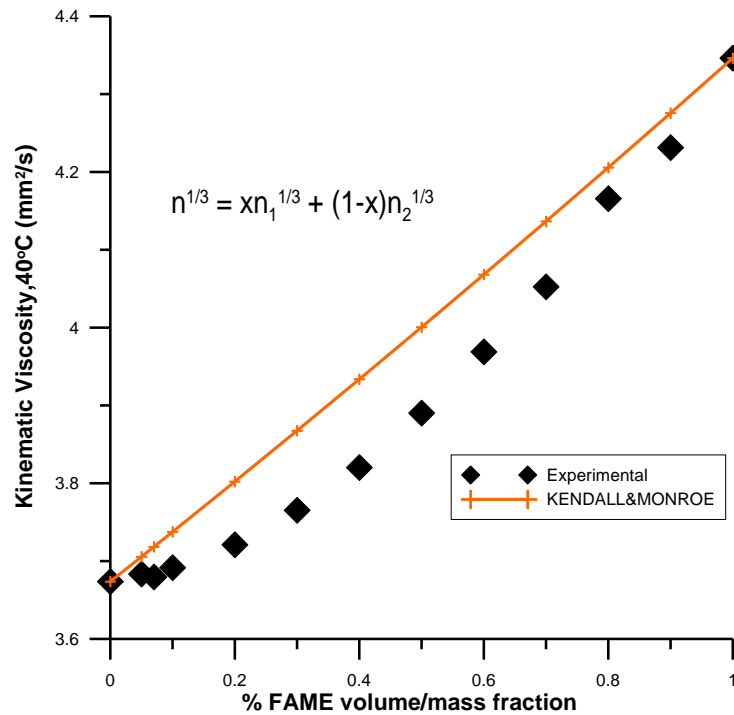
Διάγραμμα 4.24: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Arrhenius- για την 2^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Bingham



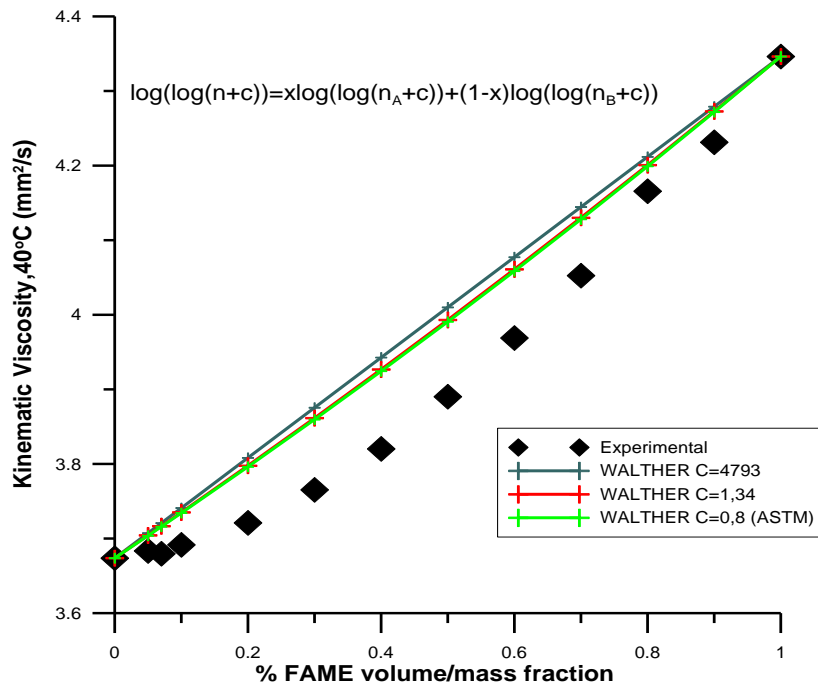
Διάγραμμα 4.25: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Bingham- για την 2^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Kendall & Monroe



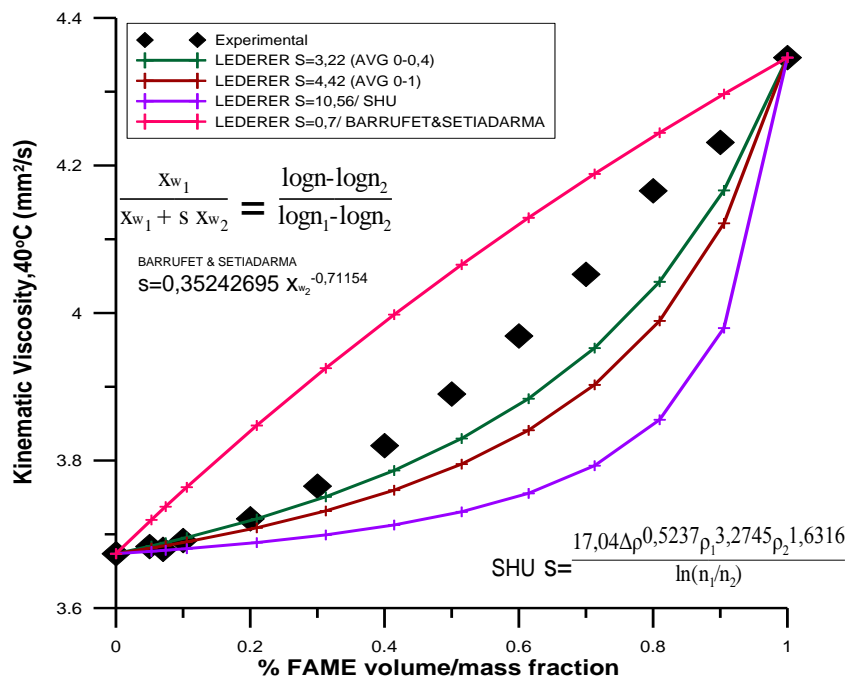
Διάγραμμα 4.26: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Kendall & Monroe - για την 2^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Walther



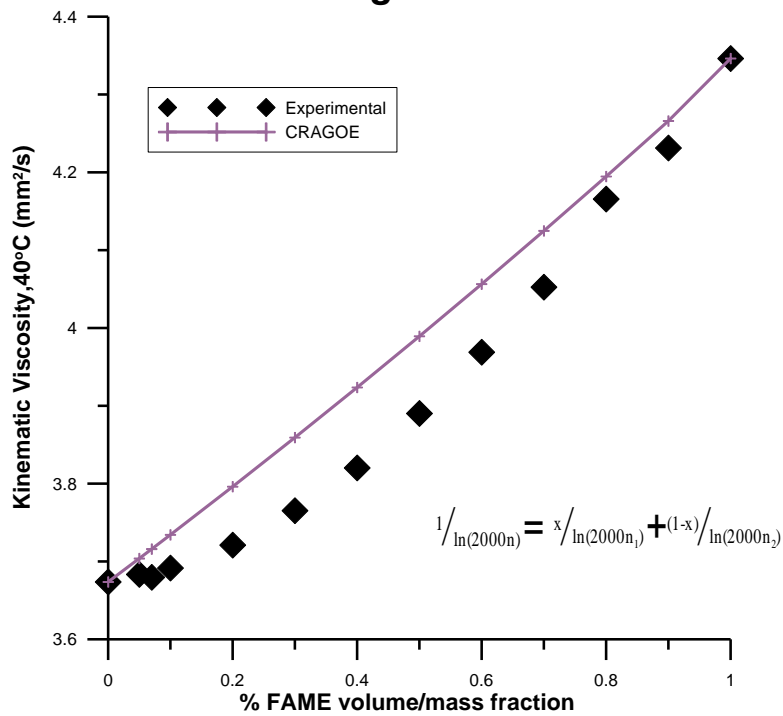
Διάγραμμα 4.27: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Walther - για την 2^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Lederer



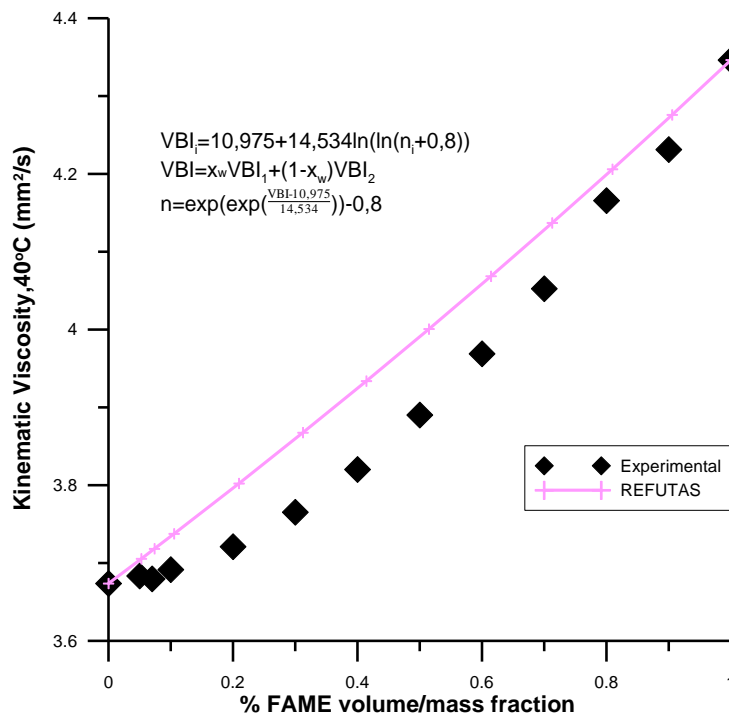
Διάγραμμα 4.28: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Lederer - για την 2^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Cragoe

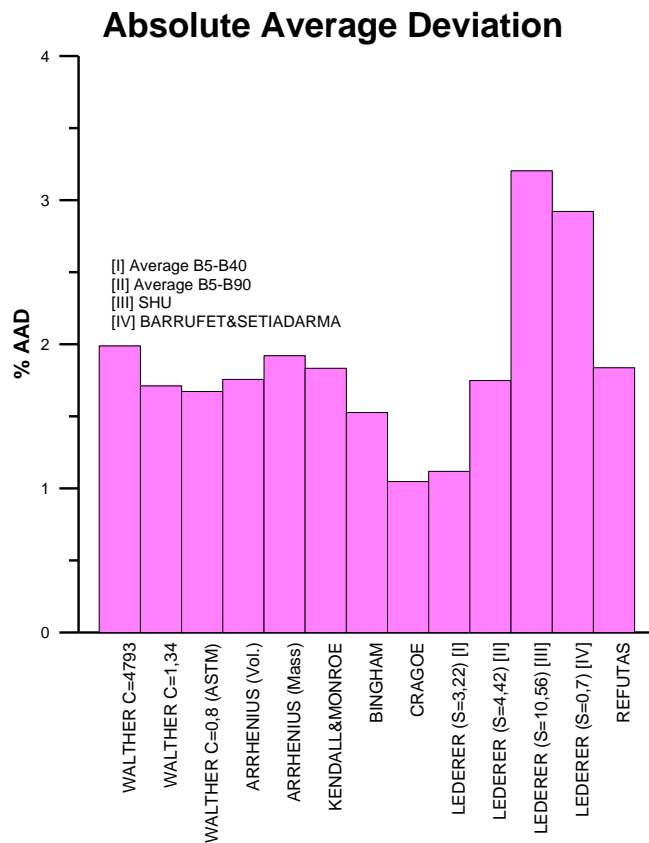


Διάγραμμα 4.29: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Cragoe - για την 2^η σειρά μιγμάτων

Kinematic Viscosity Blending Rules Refutas



Διάγραμμα 4.30: Μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων-σχέση Refutas - για την 2^η σειρά μιγμάτων



Διάγραμμα 4.31: Σύγκριση %AAD για τα διάφορα μοντέλα πρόβλεψης ιξώδους μιγμάτων για την 2^η σειρά μιγμάτων

Παρατηρούμε ότι και στις δυο σειρές μιγμάτων τα μοντέλα που περιγράφουν καλύτερα το ιξώδες των μιγμάτων (μικρότερο %AAD) είναι η σχέση του Cragoe και η σχέση του Lederer, όπου το S είναι ο μέσος όρος των S που υπολογίζονται από τα πειραματικά δεδομένα για τα μίγματα B5-B40. Η επιτυχία των μοντέλων αυτών που παρατηρήθηκε συμφωνεί και με τις παρατηρήσεις και άλλων ερευνητών (43).

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Στα μίγματα που παρασκευάστηκαν μετρήθηκε η πυκνότητα και επιβεβαιώθηκε ότι μεταβάλλεται γραμμικά ($R^2 > 99,9\%$).
- Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) δεν είναι προσθετική ιδιότητα και το πόσο έντονη είναι η μη-προσθετικότητα εξαρτάται πιθανώς από φαινόμενα συνέργειας.
- Οι καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων ήταν οι αναμενόμενες.
- Ο αριθμός κετανίου μεταβάλλεται γραμμικά ($R^2 = 99,4\%$).
- Η μαθηματική σχέση για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου δεν ισχύει για όλα τα μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ. Για περιεκτικότητα σε βιοντήζελ έως 40% κ.ο. η διαφορά του δείκτη κετανίου από τον αριθμό είναι $\pm 2-3$. Για περιεκτικότητα σε βιοντήζελ μεγαλύτερη από 80% κ.ο. παρατηρούνται πολύ μεγάλες αποκλίσεις, καθώς δεν ισχύει η σχέση υπολογισμού. Γενικά, η σχέση για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου δεν προορίζεται για καύσιμα με υψηλές συγκεντρώσεις βιοντήζελ.
- Επιβεβαιώθηκε και πειραματικά ότι το ιξώδες είναι μη προσθετική ιδιότητα. Μελετήθηκαν μοντέλα πρόβλεψης του ιξώδους των μιγμάτων. Τα καλύτερα αποτελέσματα (μικρότερο %AAD) δίνουν η σχέση που προτάθηκε από τον Cragoe και η σχέση που προτάθηκε από τον Ledeger όπου η σταθερά πήρε τιμή ίση με την μέση τιμή των σταθερών που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα για τα μίγματα με περιεκτικότητα σε βιοντήζελ έως 40%.
- Η οξειδωτική σταθερότητα δεν είναι προσθετική ιδιότητα. Τόσο με την μέθοδο Rancimat όσο και με την μέθοδο PetroOXY ακολουθείται καμπύλη της μορφής $\ln Y = a \ln X + b$, τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα δεν επαρκούν ώστε να γίνει απόπειρα συσχέτισης των σταθερών a, b με άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες ώστε να προταθεί γενικότερο μοντέλο πρόβλεψης της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων. Όσο αφορά την συσχέτιση των δυο μεθόδων φαίνεται ότι η προδιαγραφή των 20 h που ισχύει με την μέθοδο Rancimat αντιστοιχεί σε περίοδο επαγωγής της τάξης της μίας ώρας με την μέθοδο PetroOXY ($R^2 = 93,3\%$).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ. και Καρώνης, Δ.** *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2014.
2. **Speight, J. G.** *Handbook of Petroleum Product Analysis*. New Jersey : John Wiley & Sons, 2002.
3. **Μουστής, Α.** *Επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ σε ντήζελ στις ιδιότητες του μίγματος*. ΕΜΠ. Αθήνα : s.n., 2012. Μεταπτυχιακή Εργασία.
4. **Comité Européen de Normalisation.** EN 590:2013. *Automotive fuels-Diesel- Requirements and test methods*.
5. **Παπαγιάννης, Α.** *Εργαστηριακή Άσκηση: Ποιότητα Ανάφλεξης Μεσαίων Αποσταγμάτων Πετρελαίου*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2007.
6. **ASTM International.** ASTM D 4737-03. *Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation*.
7. —. ASTM D 93-02. *Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester*.
8. **Comité Européen de Normalisation.** EN ISO 2719:2002. *Determination of flash point-Pensky-Martens closed cup method*.
9. **ASTM International.** ASTM D 189-01. *Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products*.
10. —. ASTM D 524-03. *Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products*.
11. —. ASTM D 482-03. *Standard Test Method for Ash from Petroleum Products*.
12. —. ASTM D 1744-92. *Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent*.
13. —. ASTM D 130-04. *Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test*.
14. —. ASTM D 445-04. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)*.
15. —. ASTM D 86-04. *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*.

16. **Comité Européen de Normalisation.** EN 15751:2009. *Automotive fuels - Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel - Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method.*

17. **Atabani, A.E., et al.** A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2012, 16, pp. 2070-2093.

18. **Knothe, G., Van Gerpen, J. and Krahl, J.** *The Biodiesel Handbook.* Illinois : AOCS Press, 2005.

19. **Νάστος, Χ.** Παραγωγή μεθυλεστέρων από φυτικά έλαια με στερεούς καταλύτες. Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ. Αθήνα : s.n., 2007. Διπλωματική Εργασία.

20. **Comité Européen de Normalisation.** EN 14214:2012. *Liquid petroleum products-Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications-Requirements and test methods.*

21. —. EN 14103:2003. *Fat and oil derivatives-Fatty Acid Methyl Esters (FAME)- Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.*

22. **Karavalakis, G., Stournas, S. and Karonis, D.** Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel.* 2010, 89, pp. 2483-2489.

23. **Om Tapanes, N. C., et al.** Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel.* 2008, 87, pp. 2286-2295.

24. **Lu, H., et al.** Production of biodiesel from Jatropha curcas L. oil. *Computers and Chemical Engineering.* 2009, 33, pp. 1091-1096.

25. **Achten, W.M.J., et al.** Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy.* 2008, 32, pp. 1063-1084.

26. **de Oliveira, J.S., et al.** Characteristics and composition of Jatropha gossypifolia and Jatropha curcas L. oils and application for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy.* 2009, 33, pp. 449-453.

27. **Openshaw, K.** A review of Jatropha curcas: an oil plant of unfulfilled promise. *BIOMASS & BIOENERGY.* 2000, 19, pp. 1-15.

28. **Nazir, N., et al.** Extraction, transesterification and process control in biodiesel production from Jatropha curcas. *European Journal of Lipid Science and Technology.* 2009, Vol. 111, 12, pp. 1185-1200.

29. **Comité Européen de Normalisation.** EN ISO 3104:1996. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids, The Calculation of Dynamic Viscosity.*

30. Laboratory for Thermophysical Properties. *Viscosities and Rheology.* [Online] <http://www.ltp-oldenburg.de/index.php/viscosities.html>.

31. *Metrohm 831/756 KF Coulometer Manual.* [Online] 2003. http://www.kprime.net/pdf/products/831_756_KF_Coulometer_Manual.pdf.

32. Metrohm USA Inc. *831 and 756 Coulometric Karl Fischer Titrators®.* [Online] <http://www.metrohmusa.com/Products/Titration/Karl-Fischer/Coulometric/756-831-Coulometric-Titrator/index.html>.

33. **Instrumentation Scientifique de Laboratoire . FPP 5G & FPP 5Gs User Manual.** [Online] http://www.johnmorris.com.au/files/product/attachments/23354/233689_manual_instr.pdf.

34. **Κοντοζόγλου, Ε.** Έλεγχος Ιδιοτήτων Μιγμάτων Ντήζελ/Βιοντήζελ σε Υψηλές Συγκεντρώσεις Βιοντήζελ. Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ. Αθήνα : s.n., 2012. Διπλωματική Εργασία.

35. **Comité Européen de Normalisation.** EN 14104:2001. *Fat and oil derivatives-Fatty Acid Methyl Esters (FAME)- Determination of acid value.*

36. **Precision Scientific.** Instruction Manual TS-74730 AX-1.

37. **International Standard.** ISO 4264:2007. *Petroleum products- Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four-variable equation.*

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

39. *Metrohm 743 Rancimat Manual.* [Online] 2009. <http://metrohm.com/com/Produkte2/Stability/Rancimat.html?prdtName=87438003EN&prdtLang=en-US&prdtType=Dokware>.

40. **Χρήστου, Ι.** Οξειδωτική Σταθερότητα Μιγμάτων Ντήζελ-Βιοντήζελ: Αξιολόγηση της Μεθόδου Rancimat σε Μίγματα Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Βιοντήζελ. Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ. Αθήνα : s.n., 2013. Διπλωματική Εργασία.

41. **Σχορτσανίτη, Ε.Σ.** Αξιολόγηση Οξειδωτικής Σταθερότητας Βιοντήζελ. Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ. Αθήνα : s.n., 2013. Διπλωματική Εργασία.

42. **Σαμαράς, Π.** Αξιολόγηση της Οξειδωτικής Σταθερότητας Αιθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων (FAEE). Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ. Αθήνα: s.n., 2014. Διπλωματική Εργασία.
43. **Rahmes, M.H. and Nelson, W.L.** Viscosity Blending Relationships of Heavy Petroleum Oils. *ANALYTICAL CHEMISTRY*. October 1948, Vol. 20, No.10, pp. 912-915.
44. **Centeno, G., et al.** Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. *Fuel*. 2011, 20, pp. 3561-3570.
45. **Gao Y., Li K.** New models for calculating the viscosity of mixed oil. *Fuel*. 2012, 95, pp. 431-437.
46. **Alptekin, E. and Canakci, M.** Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. *Renewable Energy*. 2008, 33, pp. 2623-2630.
47. **Tesfa, B., et al.** Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. *Renewable Energy*. 2010, 35, pp. 2752-2760.
48. **Al-Besharah, J.M., et al.** Prediction of the viscosity of lubricating oil blends. *Fuel*. 1989, Vol. 68, pp. 809-811.
49. **Benjumea, P., Agudelo, J. and Agudelo, A.** Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel*. 2008, 87, pp. 2069-2075.
50. **Rashid, U., et al.** Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *BIOMASS & BIOENERGY*. 2008, 32, pp. 1202-1205.
51. **Berrios, M., et al.** Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel. *Fuel*. 2012, 91, pp. 119-125.
52. **Sharafutdinov, I., et al.** Cold flow properties and oxidation stability of blends of near zero sulfur diesel from Ural crude oil and FAME from different origin. *Fuel*. 2012, 96, pp. 556-567.
53. **Kleinova, A., et al.** Cold Flow Properties of Fatty Esters. *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*. 2007, 85(B5), pp. 390-395.
54. Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *Journal of the American Oil Society*. 1995, Vol. 72, No.8.

55. **Bickell, K.** Cold Flow Properties of Biodiesel and Biodiesel Blends-A Review of Data. *University of Minnesota Center for Diesel Research*.

56. **Jain, S. and Sharma, M.P.** Oxidation stability of blends of Jatropha biodiesel with diesel. *Fuel*. 2011, 90, pp. 3014-3020.