ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χρήστου Ιωάννα

Οξειδωτική Σταθερότητα Μιγμάτων Ντήζελ – Βιοντήζελ: Αξιολόγηση της Μεθόδου Rancimat σε Μίγματα Χαμηλής Περιεκτικότητας σε Βιοντήζελ

Επιβλέπων: επίκουρος καθηγητής κ. Δ. Καρώνης

Αθήνα, Φεβρουάριος 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε από τον Οκτώβριο του 2010 έως τον Ιούνιο του 2011 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Δημήτριο Καρώνη, επίκουρο καθηγητή, για την ανάθεση της διπλωματικής μου εργασίας και τη Δέσποινα Χείλαρη, υποψήφια διδάκτορα, για την καθοδήγηση και τη βοήθειά τους κατά την εκπόνησή της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ταχεία ανάπτυξη της κατανάλωσης ενέργειας και, πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη χρήση συμβατικών καυσίμων στις μεταφορές με μέση ετήσια παγκόσμια αύξηση κατανάλωσης ενέργειας να κυμαίνεται μεταξύ του 4% και 5 %, το οποίο μεταφράζεται σε διπλασιασμό της κατανάλωσης ενέργειας κάθε δέκα ή δώδεκα χρόνια, έχει οδηγήσει σε υπερβάλλουσα μεγέθυνση εκπομπών ρύπων και κατά συνέπεια σε σημαντική ρύπανση του περιβάλλοντος. Οι υψηλές τιμές του αργού πετρελαίου, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, παράλληλα με τα πεπερασμένα αποθέματά του, δημιουργούν πρόσθετα οικονομικά κίνητρα για τη χρησιμοποίηση εναλλακτικών πηγών καυσίμων, και έτσι προσανατολίζουν την έρευνα προς αυτήν την περιοχή. Ακόμα, η αναζήτηση από μέρους των αγροτικών συνεταιρισμών/οργανώσεων νέων εναλλακτικών καλλιεργειών με υψηλότερες αποδόσεις, αποτελεί επίσης έναν παράγοντα που συντελεί στη σχετική συζήτηση.

Ο τομέας των μεταφορών εκτιμάται ότι συμμετέχει με ποσοστό πάνω από 30% στη συνολική κατανάλωση ενέργειας στην ΕΕ. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό λόγο λήψης άμεσων μέτρων για την μείωση της κατανάλωσης συμβατικών καυσίμων στις μεταφορές και την αποτροπή της αύξησης εκπομπών CO_2, δεδομένου ότι ο τομέας αυτός αναπτύσσεται ταχέως τις τελευταίες δεκαετίες. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η ΕΕ έχει ήδη θέσει συγκεκριμένους στόχους για την ανάπτυξη του τομέα των βιοκαυσίμων: έως το 2020 το 10% των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις οδικές μεταφορές θα πρέπει να αντικατασταθεί από βιοκαύσιμα. Έτσι θα μειωθεί σημαντικά η εξάρτηση της ΕΕ από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων.

Σήμερα το βιοντήζελ είναι το μόνο βιοκαύσιμο που παράγεται στην Ελλάδα και χρησιμοποιείται σε ποσοστό 7% σε ανάμιξη με το ντήζελ κίνησης.

Το βιοντήζελ είναι ένα μη τοξικό, βιοαποικοδομήσιμο, εναλλακτικό καύσιμο που μπορεί αποτελείται από μονο-αλκυλικούς εστέρες λιπαρών οξέων με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα που προέρχονται από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Από χημικής άποψης, το βιοντήζελ προκύπτει από τη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων ή

λιπών. Το προϊόν που προκύπτει έχει παρόμοιες ιδιότητες με το συμβατικό ντήζελ στα βασικά του χαρακτηριστικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ντηζελοκινητήρες αυτούσιο ή σε μίγματα με οποιαδήποτε αναλογία με το συμβατικό ντήζελ. Το ενεργειακό περιεχόμενο του ντήζελ είναι κατά 10% μικρότερο από το ντήζελ, παρ' όλα αυτά έχουν την ίδια απόδοση.

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μια παράμετρος που περιγράφει την τάση αποικοδόμησης του βιοντήζελ και παίζει σημαντικό ρόλο στο πλαίσιο των πιθανών προβλημάτων στο κάθε μέρος του κινητήρα. Γι' αυτό κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκαν μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ που εξετάστηκαν με τη μέθοδο προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ (EN 15751). Η μέθοδος αυτή είναι μέθοδος αγωγιμομετρικού προσδιορισμού των αποσπώμενων πτητικών οξέων που παράγονται κατά την οξείδωση του μετρούμενου μίγματος.

Παρασκευάσθηκαν μίγματα biodiesel-diesel με περιεκτικότητες 0,5%, 1%, 1.5%, 2%, 5%, 7%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% και 99,5% biodiesel.

Δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στα μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας biodiesel 0,5%, 1%, 1,5%, και 2%, επειδή υπήρχαν σοβαρές ενδείξεις ότι η μέθοδος Rancimat έχει αμφισβητήσιμη αξιοπιστία σε αυτήν την περιοχή, κάτι που τελικά επιβεβαιώθηκε. Γενικά παρατηρείται η σταδιακή μείωση του χρόνου οξείδωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biodiesel. Το εύρος των τιμών σε κάθε περιεκτικότητα είναι μεγάλο, όμως η διαπίστωση που γίνεται για τη σταδιακή μείωση του χρόνου οξείδωσης αφενός είναι αναμενόμενη και αφετέρου επιβεβαιώνεται ως γενική τάση και από τους μέσους όρους των χρόνων.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας είναι ικανοποιητική γιατί βρίσκεται εντός της προδιαγραφής που προβλέπει ελάχιστο χρόνο οξείδωσης 20h. Ο μέσος όρος χρόνου επαγωγής για μίγματα 0,5%bd είναι 54,54h, για τα 1%bd 52,52h, για τα 1,5%bd 51,31h, για τα 2%bd 43,69h. Κάτω από τις ίδιες εργαστηριακές συνθήκες μετρήθηκε ο χρόνος επαγωγής για το biodiesel 5,62h, ενώ η αντίστοιχη προδιαγραφή

προβλέπει 6h. Οι μετρήσεις δείχνουν αφενός την αναμενόμενη μείωση στους χρόνους, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε biodiesel μειώνεται ο χρόνος που χρειάζεται το μίγμα για να οξειδωθεί, αλλά παρόλα αυτά οι χρόνοι εμπίπτουν στην προδιαγραφή. Οι μετρήσεις έχουν μεγάλη διακύμανση, αλλά ο μεγάλος αριθμός επαναλήψεών τους δεν αφήνει περιθώριο αμφιβολίας για την ικανοποιητική οξειδωτική σταθερότητα.

Αντίστοιχα στα μίγματα μεσαίας και μεγάλης περιεκτικότητας biodiesel μετρήθηκε για 5% bd 42,48h, 7% bd 36,5h, 10% bd 30,69h, 20% bd 19,17h, 30% bd 14,83h, 40% bd 11,74h, 50% bd 10,28h, 60% 8,72h, 70% bd 7,87h, 80% bd 7,05h, 90% bd 6,21h, 95% bd 5,93h, 96% bd 5,93h, 97%bd 5,98h, 98% bd 5,9h, 99% bd 5,74h, 99,5% bd 5,79h.

Ισχύει και σε αυτά τα μίγματα σε γενικές γραμμές ότι και στα μικρά, δηλαδή όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε biodiesel μειώνεται ο χρόνος που χρειάζεται το μίγμα για να οξειδωθεί. Επομένως η προσθήκη βιοντήζελ μειώνει την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου. Έτσι παρατηρείται ότι στα μίγματα περιεκτικότητας από 20% βιοντήζελ και πάνω, η οξειδωτική σταθερότητα δεν εμπίπτει στην προδιαγραφή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

		σελίδα
Εισαγωγή		7
Κεφάλαιο 1	ΝΤΗΖΕΛ	10
Κεφάλαιο 2	ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ	27
Κεφάλαιο 3	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΑΚΑΣΙΑ	45
Κεφάλαιο 4	ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	62
Κεφάλαιο 5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
Βιβλιογραφία		88
Παράρτημα		90

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΤΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΝΤΗΖΕΛ

Το ντήζελ είναι καύσιμο που παράγεται από την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου στις θερμοκρασίες 200°C και 350 ^{o}C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Αποτελείται από ένα μίγμα αλυσίδων υγρογονανθράκων, που τυπικά εμπεριέχουν από 8 έως 21 άτομα άνθρακα. Πήρε το όνομά του από τους κινητήρες ντήζελ, που κατασκευάστηκαν το 1892 από τον Rudolf Diesel για να χρησιμοποιούν αρχικά σκόνη κάρβουνου. Η λειτουργία τους βασίζεται στην εισαγωγή εύφλεκτου μίγματος καυσίμου-αέρα, το οποίο δεν αναφλέγεται με σπινθήρα, αλλά διαχέεται το καύσιμο με μεγάλη περίσσεια αέρα σε σχέση περίπου 25:1 και αυτοαναφλέγεται στη θερμοκρασία των 700-900°C. Το σημαντικό πλεονέκτημα των κινητήρων εσωτερικής καύσης έναντι των εξωτερικής έγκειται στην εύκολη μεταφορά της δεξαμενής καυσίμου μαζί με το όχημα. Οι ηλεκτροκινητήρες δεν μπορούν να εγκατασταθούν σε μικρά και μεσαία οχήματα με ικανοποιητικές ισχείς, επειδή τα αποθηκευτικά μέσα της ηλεκτρικής ενέργειας έχουν χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα (αποθηκευμένη ενέργεια προς βάρος). Έτσι γρήγορα οι δεύτεροι εκτοπίστηκαν και η χρήση τους συρρικνώθηκε.

Σήμερα το ντήζελ χρησιμοποιείται στις “επαγγελματικές” χερσαίες μεταφορές ως ντήζελ κίνησης, στη θέρμανση ως ντήζελ θέρμανσης και στη ναυτιλία ως ναυτιλιακό. Η ταχεία ανάπτυξη της κατανάλωσης ενέργειας και, πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη χρήση των ορυκτών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών και της βιομηχανίας έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση εκπομπών ρύπων και κατά συνέπεια σε σημαντική ρύπανση του περιβάλλοντος. Οι υψηλές τιμές του αργού πετρελαίου, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, παράλληλα με τα πεπερασμένα αποθέματά του στρέφουν το παγκόσμιο ενδιαφέρον στον περιορισμό των συμβατικών καυσίμων ως και την αντικατάστασή τους από τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. Μία εναλλακτική που ήδη εφαρμόζεται αλλά έχει ακόμη προοπτικές υπό μελέτη είναι η αντικατάσταση του καθαρού ντήζελ από μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ, αραιής σύνθεσης σε βιοντήζελ.

ΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Βιοντήζελ είναι το όνομα των "καθαρών" καυσίμων που προέρχονται κυρίως από φυτικά έλαια και μπορούν να αντικαταστήσουν το ορυκτό πετρέλαιο ντήζελ ή να προστεθούν σε αυτό, και να σχηματιστούν καύσιμα μίγματα. Το βιοντήζελ έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ντήζελ, επομένως τα μίγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους ήδη υπάρχοντες κινητήρες χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις. Παρασκευάζεται από φυσικές, ανανεώσιμες πηγές όπως τα νέα ή και χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη. Είναι βιοδιασπώμενο, μη τοξικό και ουσιαστικά δεν περιέχει θείο και αρωματικές ενώσεις. Μπορεί να περιέχει μέχρι 14 διαφορετικούς τύπους λιπαρών οξέων που μετασχηματίζονται χημικά στους μεθυλικούς εστέρες λιπαρών οξέων. Κάθε τύπος λιπαρού οξέος εμφανίζεται με διαφορετικό ποσοστό στις αντίστοιχες πρώτες ύλες επηρεάζοντας ανάλογα τις ιδιότητες του καυσίμου. Το μόριο του βιοντήζελ περιέχει οξυγόνο 11% κατά βάρος επιτρέποντας τη χρήση φτωχότερου μίγματος αέρα-καυσίμου.

Η χρήση καυσίμων ντήζελ που παράγονται από φυτικά έλαια δεν είναι νέα διαδικασία, αλλά η παρουσία, τα τελευταία 60 χρόνια, του σχετικά φθηνού και τεχνικά ανώτερου πετρελαίου ντήζελ, εμπόδισε την ευρεία χρήση του. Η ιδέα της χρησιμοποίησης καυσίμων βασισμένων σε φυτικά έλαια χρονολογείται από το 1895 όταν ο Rudolf Diesel ανέπτυξε την πρώτη μηχανή ανάφλεξης με συμπίεση, σχεδιασμένη να λειτουργεί με φυτικά έλαια.

Κατά τις αρχές της δεκαετίας του 1970, με την πρώτη πετρελαϊκή κρίση, η ιδέα χρήσης βιοκαυσίμων επανήλθε στην επιφάνεια, αλλά εγκαταλείφθηκε από τη μετέπειτα ομαλοποίηση των διεθνών αγορών. Τα τελευταία χρόνια με αφορμή την πετρελαϊκή κρίση του 2008, τις πρόσφατες εξελίξεις στο περιβάλλον, την κλιματική αλλαγή και την κατάσταση της παγκόσμιας οικονομίας ανανεώθηκε το ενδιαφέρον για τη χρήση βιοκαυσίμων ώστε να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα που συνδέονται με τη χρήση του ορυκτού πετρελαίου.

Σήμερα, ο κύριος περιβαλλοντικός λόγος χρήσης του βιοντήζελ είναι η μείωση των εκπομπών CO_2 και των επιπτώσεων τους στο φαινόμενου του θερμοκηπίου. Η Ε.Ε. με την ψήφισή της οδηγίας 2003/30 προβλέπει για τα κράτη μέλη να προωθήσουν

τα βιοκαύσιμα στις αγορές τους σε κάποια μικρά ποσοστά. Ο στόχος για το 2010 ήταν το 5,75% των καυσίμων να είναι βιοκαύσιμα.

Κεφάλαιο 1
ΝΤΗΖΕΛ

1.1 Γενικά στοιχεία(7):

Το πετρέλαιο ντήζελ ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης που η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Η άλλες κύριες χρήσεις του πετρελαίου είναι ως καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης, στη ναυτιλία και στη γεωργία. Στην ελληνική αγορά δεν διατίθεται το τελευταίο.

Τα ντήζελ είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, έτσι ώστε το τελικό ντήζελ να ικανοποιεί τις αντίστοιχες επιθυμητές προδιαγραφές.

1.2 Το αργό πετρέλαιο(1,5)

1.2.1 Σύσταση και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Όλοι οι τύποι αργού πετρελαίου είναι πολύ σύνθετα μίγματα μεγάλου αριθμού υδρογονανθράκων. Περιέχουν μικρά ποσοστά οργανικών ενώσεων θείου, αζώτου και οξυγόνου καθώς επίσης και βανάδιο, νικέλιο, άλατα και νερό. Κάθε τύπος αργού πετρελαίου συνιστά ένα μοναδικό μίγμα από πλευράς τόσο ιδιοτήτων όσο και χημικής σύστασης. Σε γενικές γραμμές αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες, με μοριακό βάρος που κυμαίνεται από το ελαφρύτερο μεθάνιο μέχρι τα βαριά στερεά μόρια, που έχουν 80 άτομα άνθρακα. Η περιεκτικότητα του πετρελαίου σε άνθρακα κυμαίνεται γύρω στο 84%. Στις πετρελαιοπηγές εκλύονται επίσης αέρια με σημαντική περιεκτικότητα N_2, CO_2, H_2S, και He.

Οι κυριότερες ουσίες στο πετρέλαιο είναι παραφινικοί, ναφθενικοί, και αρωματικοί υδρογονάνθρακες καθώς και ασφαλτικές ουσίες. Οι παραφίνες συγκεντρώνονται στα χαμηλού σημείου ζέσης κλάσματα πετρελαίου, οι ναφθενικοί και αρωματικοί (6% εως 90%) συγκεντρώνονται στα μεσαία κλάσματα και οι ασφαλτικές ουσίες στα υψηλού σημείου ζέσης κλάσματα. Οι φυσικές διεργασίες διύλισης επηρεάζονται από τις ιδιότητες των υδρογονανθράκων, γιατί αυτοί αποτελούν την κύρια μάζα του πετρελαίου. Από την άλλη πλευρά οι χημικές διεργασίες επηρεάζονται από την παρουσία S, O, N και το είδος των υδρογονανθράκων που συμμετέχουν.

Σχετικά μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου έχουν τα ρωσικά πετρέλαια και τα πετρέλαια ναφθενικής βάσης. Το οξυγόνο βρίσκεται σε ενώσεις με τη μορφή ναφθενικών οξέων. Το άζωτο βρίσκεται συνήθως στα πετρέλαια ναφθενικής βάσης. Το θείο παρουσιάζεται είτε ως διαλυμένο ελεύθερο θείο είτε στις οργανικές

ενώσεις, όπως θειοφαίνεια, θειικά άλατα μερκαπτάνες, θειικά αλκύλια και θειούχα αλκύλια. Μερικές από αυτές τις ενώσεις του θείου δε βρίσκονται στο αργό πετρέλαιο αλλά προκύπτουν από άλλες ενώσεις θείου κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Οι ενώσεις του θείου δημιουργούν προβλήματα, γιατί έχουν δυσάρεστη οσμή, είναι διαβρωτικές, τοξικές για τον άνθρωπο και ρυπαίνουν ιδιαίτερα το περιβάλλον. Το πολύ μικρό ποσοστό των μεταλλοοργανικών ενώσεων που περιέχουν σίδηρο, νικέλιο, βανάδιο και αρσενικό δηλητηριάζει τους καταλύτες των χημικών διεργασιών κατά την επεξεργασία. Πολλές σειρές υδρογονανθράκων βρίσκονται ήδη στο αργό πετρέλαιο, ενώ άλλες προκύπτουν με την επεξεργασία.

1.2.2 Κατάταξη αργών πετρελαίων

Η παλαιότερη και ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος στηρίζεται στην περιεκτικότητα του αργού σε *παραφίνη* και *άσφαλτο.*

Ως *παραφίνη* χαρακτηρίζονται οι κορεσμένοι (παραφινικοί) υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, κρυσταλλικής μορφής και λευκού χρώματος που είναι σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ως *άσφαλτος* χαρακτηρίζονται πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες, μη κρυσταλλικής μορφής, χρώματος καστανόμαυρου που στη συνήθη θερμοκρασία είναι σε στερεή ή ημιστερεή κατάσταση.

Σύμφωνα με αυτόν τον τρόπο κατάταξης το αργό πετρέλαιο διακρίνεται σε παραφινικής και ασφαλτικής βάσης. Το παραφινικής βάσης με την ψύξη αποβάλλει την παραφίνη σε αντίθεση με το ασφαλτικής. Το παραφινικής βάσης έχει μικρότερο ειδικό βάρος και η κατεργασία του δίνει κυρίως παραφινικούς υδρογονάνθρακες ενώ τα ασφαλτικής βάσης δίνουν ναφθένια, γι’αυτό τα ασφαλτικής βάσης λέγονται και ναφθενικής βάσης.

Τα περισσότερα αργά πετρέλαια έχουν παραφίνη και άσφαλτο σε διάφορες αναλογίες και ονομάζονται *μικτής βάσης.* Όμως πολλές φορές το ίδιο αργό μπορεί να είναι ναφθενικής βάσης ως προς τα ελαφρά κλάσματά του και παραφινικής ως προς τα βαριά και αντίστροφα.

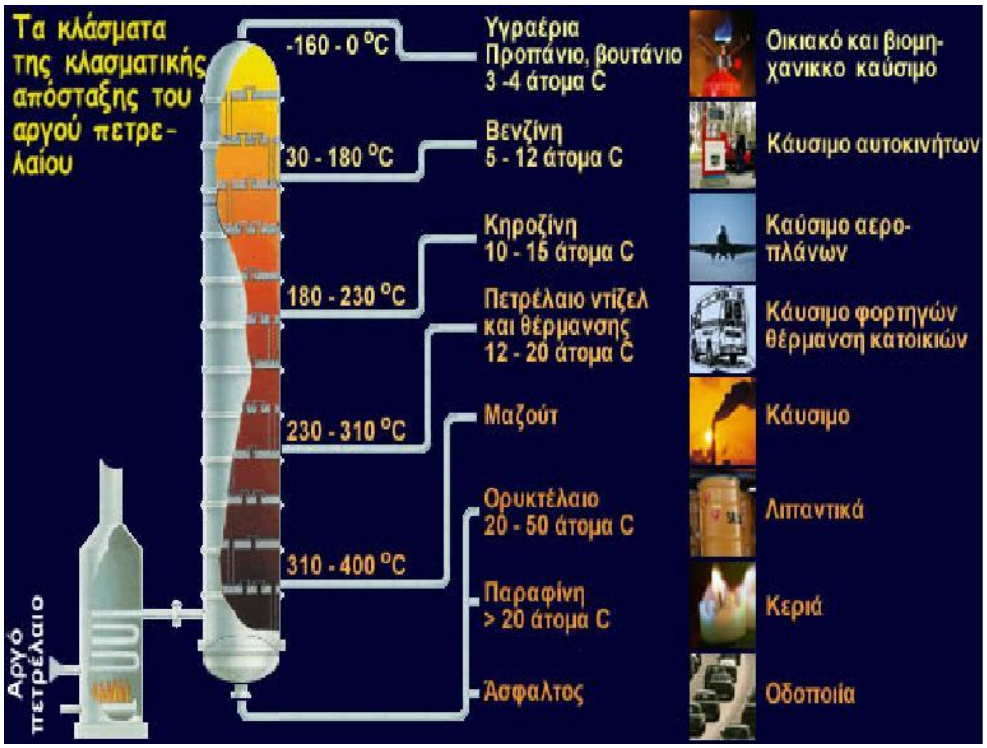
Άλλος τρόπος κατάταξης είναι με βάση την πυκνότητα. Η πυκνότητα επηρεάζεται από τον τύπο των περιεχόμενων υδρογονανθράκων. Αν και δεν είναι δυνατόν να υπάρξει ποιοτική σχέση ανάμεσα στην πυκνότητα και στο ποσοστό των περιεχόμενων τύπων υδρογονανθράκων, παρ’ όλα αυτά είναι κατά κανόνα σωστό ότι η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη όσο οι περιεχόμενες αρωματικές και ασφαλτικές ενώσεις είναι περισσότερες, ενώ αντίθετα μικρή πυκνότητα κατά κανόνα σημαίνει αυξημένη περιεκτικότητα σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Η πυκνότητα του αργού πετρελαίου δίνει συνήθως μια ένδειξη του ποσοστού των αποσταγμάτων (λευκών προϊόντων) που περιέχει το αργό, που είναι ο σπουδαιότερος παράγοντας

αξιολόγησης της εμπορικής του αξίας. Η πυκνότητα έχει επίσης άμεση σχέση με το περιεχόμενο θείο που είναι αυξημένο στους βαρύτερους τύπους αργού και με το ιξώδες, για το οποίο ισχύει το ίδιο. Επομένως, τα ελαφρά έχουν ειδικό βάρος <0,8390, τα μέσα 0,8390-0,8650 και τα βαριά >0,8650.

Μια άλλη κατάταξη γίνεται με βάση την περιεκτικότητα σε θείο. Όσο μεγαλύτερη η περιεκτικότητα του αργού σε θείο τόσο μεγαλύτερη και η περιεκτικότητά των ακατέργαστων προϊόντων της κλασματικής απόσταξης. Ως προς το περιεχόμενο θείο τα αργά πετρέλαια κατατάσσονται σε χαμηλού θείου με λιγότερο από 0,5% κατά βάρος, μέσου θείου με 0,5%-2% και υψηλού θείου 2% και πάνω. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα αργά μεγαλύτερου ειδικού βάρους έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θείο και δίνουν περισσότερο υπόλειμμα. Σε ότι αφορά τα προϊόντα, το θείο συγκεντρώνεται περισσότερο στα βαρύτερα κλάσματα. Το υπόλειμμα της απόσταξης συνήθως περιέχει 70%-90% του συνολικού θείου της πρώτης ύλης.

1.3 Διύλιση του αργού πετρελαίου(1,2,5).

Σκοπός της διύλισης είναι με την κλασματική απόσταξη να διαχωριστεί το αργό πετρέλαιο αρχικά σε κλάσματα, με βάση την περιοχή βρασμού κάθε κλάσματος, δίνοντας τα ενδιάμεσα ακατέργαστα προϊόντα και στη συνέχεια με περαιτέρω επεξεργασία και τις κατάλληλες μεταξύ τους αναμίξεις να παραχθούν τα τελικά προϊόντα με τις επιθυμητές ιδιότητες.



Εικόνα 1.1 Τα κλάσματα της κλασματικής απόσταξης του πετρελαίου

Πίνακας 1. 1 Κλάσματα κλασματικής απόσταξης του πετρελαίου και οι περιοχές βρασμού τους.

κλάσμα	περιοχές βρασμού, °C	
	ASTM	TBP
βουτάνια και ελαφρύτερα		
ελαφριά νάφθα (LSR)	32-105	35-88
βαριά νάφθα (HSR)	82-200	88-190
κηροζίνη	150-280	190-270
ελαφρύ gasoil (LGO)	215-330	270-320
βαρύ gasoil (HGO)	285-400	320-380
gasoil κενού (VGO)	440-565	380-565
υπόλειμμα κενού (VRC)		

Οι λειτουργικές διεργασίες ενός διυλιστηρίου μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- Διεργασίες διαχωρισμού
  - Αφαλάτωση αργού
  - Απόσταξη
  - Απορρόφηση
  - Εκχύλιση
- Διεργασίες χημικής μετατροπής
- Διεργασίες φινιρίσματος & αναμίξεως προϊόντων
  - Αναμίξεις
  - Επεξεργασία με οξέα-αλκάλια
  - Επεξεργασία με απορροφητικές γαίες
  - Οξειδωτικές εργασίες
  - Επεξεργασίες με διαλύτες

Το πρώτο κλάσμα είναι η ακατέργαστη νάφθα και λαμβάνεται στην περιοχή βρασμού του αργού μέχρι τους 150-200°C, ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα της νάφθας. Η ακατέργαστη νάφθα περιέχει διαλυμένα αέρια (υδρογονάνθρακες με 1-4 άτομα άνθρακα) και μετά από επεξεργασία δίνει ως τελικό προϊόν βενζίνη(4-10 άτομα άνθρακα).

Τα μέσα κλάσματα είναι η κηροζίνη και το gasoil που λαμβάνονται έως τους 370°C περίπου.

Το υπόλοιπο από το αργό πετρέλαιο το οποίο δεν αποστάζει αποτελεί το υπόλειμμα και συνιστά την πρώτη ύλη του μαζούτ.

Οι διεργασίες διαχωρισμού είναι φυσικές και επομένως δεν αλλοιώνονται οι δεσμοί των μορίων και των ατόμων των υδρογονανθράκων και των άλλων ενώσεων που περιέχονται στο αργό και κατά συνέπεια οι ιδιότητές τους.

Αντίθετα στις χημικές διεργασίες επιτυγχάνονται διασπάσεις, αναμορφώσεις και αναδομήσεις μορίων προκειμένου να παραχθούν προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες. Οι διεργασίες χημικής μετατροπής ταξινομούνται:

- Αποικοδόμηση μορίου
  - Θερμική πυρόλυση
  - Καταλυτική πυρόλυση
  - Υδρογονοπυρόλυση
- Αναμόρφωση μορίου
  - Θερμική αναμόρφωση
  - Καταλυτική αναμόρφωση
  - Ισομερισμός
- Αναδόμηση μορίου
  - Αλκυλίωση
  - Πολυμερισμός

Οι κύριοι στόχοι των μονάδων μετατροπής είναι:

1. **Παραγωγή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου**
   Αναμόρφωση
   Ισομερισμός
   Αλκυλίωση
   Πολυμερισμός
2. **Παραγωγή προϊόντων χαμηλού θείου**
   Υδρογονοαποθείωση
3. **Αναβάθμιση υπολείμματος**
   Αύξηση του λόγου H/C:

i. **Διάσπαση με απομάκρυνση άνθρακα:**
   Καταλυτική πυρόλυση
   Θερμική πυρόλυση

ii. **Διάσπαση με προσθήκη υδρογόνου**
   Υδρογονοπυρόλυση

1.3.1 Μονάδες μετατροπής υπολείμματος σε απόσταγμα

Στα πρώτα χρόνια της χρησιμοποίησης του πετρελαίου το μόνο κλάσμα που είχε αξία ήταν η κηροζίνη. Τα ελαφρύτερα και πολύ εύφλεκτα κλάσματα και τα βαρύτερα μαζί με το υπόλειμμα ήταν άχρηστα και τις περισσότερες φορές υπήρχε πρόβλημα για την απόρριψή τους. Με την αύξηση της ζήτησης της κηροζίνης αναζητήθηκαν τρόποι για την διάσπαση βαρύτερων κλασμάτων όπως το gasoil και τη μετατροπή τους σε κηροζίνη. Στη δεκαετία του 1860 η θερμική διάσπαση των βαρύτερων κλασμάτων ήταν ήδη γνωστή. Με την ανακάλυψη του αυτοκινήτου και τη μετέπειτα ταχεία διάδοσή του σύντομα η ζήτηση της βενζίνης σε σύγκριση με τη ζήτηση των υπολοίπων προϊόντων άρχισε να υπερβαίνει την αναλογία στην οποία το προϊόν αυτό παραγόταν από το φυσικό πετρέλαιο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ισχυρό οικονομικό κίνητρο για την ανάπτυξη μεθόδων διάσπασης των βαρύτερων κλασμάτων για την παραγωγή βενζίνης.

Από τότε και μέχρι σήμερα η ικανοποίηση της ζήτησης προϊόντων με την ελάχιστη δυνατή κατανάλωση αργού πετρελαίου και την ελαχιστοποίηση των χαμηλής αξίας προϊόντων δεν έχει πάψει να απασχολεί την έρευνα από πλευράς επιστημονικής κοινότητας και τη βιομηχανία από πλευράς της αγοράς.

Σήμερα χρησιμοποιούνται αρκετές μέθοδοι για τη διάσπαση των βαρύτερων υδρογονανθράκων σε ελαφρύτερους. Το υπόλειμμα της κλασματικής απόσταξης αποστάζεται περαιτέρω υπό συνθήκες κενού οπότε λαμβάνονται δύο ακόμη προϊόντα: το *απόσταγμα κενού* και το *υπόλειμμα κενού* που περιέχει τους πολύ βαρείς υδρογονάνθρακες ασφαλτικού κυρίως χαρακτήρα. Τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα μπορούν να διασπαστούν προς ελαφρύτερα προϊόντα.

Για την πυρόλυση του αποστάγματος κενού χρησιμοποιούνται δυο μέθοδοι: η *καταλυτική πυρόλυση σε ρευστοστερεά κλίνη* και η *υδρογονοπυρόλυση.* Από την καταλυτική πυρόλυση παράγεται κυρίως βενζίνη υψηλών οκτανίων και άλλα ελαφρά προϊόντα.

Οι μονάδες καταλυτικής διάσπασης είναι οι πιο διαδεδομένες μονάδες μετατροπής. Η συνολική εγκατεστημένη δυναμικότητα ανέρχεται στο 14% περίπου της παγκόσμιας δυναμικότητας επεξεργασίας αργού.

Κύρια προϊόντα της υδρογονοπυρόλυσης είναι τα μέσα κλάσματα *κηροζίνη* και *ντήζελ*. Οι μονάδες υδρογονοπυρόλυσης φτάνουν μόνο το 2,5% περίπου της παγκόσμιας διυλιστικής δυναμικότητας. Ο λόγος είναι ότι απαιτούν υψηλού επιπέδου τεχνολογία (λειτουργούν σε πίεση 160-170 atm), έχουν υψηλό κόστος επένδυσης, υψηλό λειτουργικό κόστος και απαιτούν πρόσθετες μονάδες παραγωγής υδρογόνου.

Για τη διάσπαση υπολείμματος κενού οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι είναι η *ιξωδόλυση* και η *εξανθράκωση*, μέθοδοι θερμικής πυρόλυσης.

Ακόμη για την αύξηση της παραγωγής της βενζίνης λειτουργούν οι μονάδες *ισομερισμού*, *πολυμερισμού* και *αλκυλίωσης.*

Στις μονάδες ισομερισμού τροφοδοτείται η πολύ ελαφριά νάφθα περιοχής βρασμού 30-70°C που αποτελείται κυρίως από πεντάνια και εξάνια. Στην μονάδα ισομερισμού το κανονικό πεντάνιο και το κανονικό εξάνιο μετατρέπονται στις ισομερείς ενώσεις που έχουν και οι δύο αριθμό οκτανίου περίπου 92.

Οι μονάδες πολυμερισμού και αλκυλίωσης χρησιμοποιούν ακόρεστους ελαφρούς υδρογονάνθρακες που παράγονται στη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης.

Στις μονάδες πολυμερισμού δύο ή περισσότερα μόρια αερίων ακόρεστων υδρογονανθράκων ενώνονται δίνοντας ένα μόριο υγρού υδρογονάνθρακα που μπορεί να αναμιχθεί στις βενζίνες.

Στις μονάδες αλκυλίωσης το ισοβουτυλένιο και το ισοβουτάνιο, δίνουν ισοοκτάνιο με αριθμό οκτανίου 100.

Ακολουθεί ενδεικτικός πίνακας των διεργασιών ενός διυλιστηρίου:

Πίνακας 1. 2 Διεργασίες ενός διυλιστηρίου

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	ΣΤΟΧΟΣ/ΠΡΟΪΟΝΤΑ
απόσταξη αργού	διαχωρισμός αργού σε αέρια, βενζίνη, κηροζίνη, gasoil, υπόλειμμα
αφαλάτωση αργού	αφαλάτωση αργού
απόσταξη υπό κενό	διαχωρισμός ατμοσφαιρικού υπολείμματος σε gasoil κενού και υπόλειμμα κενού
υδρογονοεπεξεργασία ναφθας	αποθείωση νάφθας, βενζίνης
υδρογονοεπεξεργασία κηροζίνης	αποθείωση κηροζίνης
υδρογονοαποθείωση gasoil	αποθείωση ντήζελ και πετρελαίου θέρμανσης
καταλυτική αναμόρφωση	μετατροπή αποθειωμένης νάφθας σε βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου, LPG, υδρογόνο,καύσιμο αέριο
επεξεργασία και διαχωρισμός αερίων	καθαρισμός LPG, καυσίμου αερίου(απομάκρυνση H2S)
καταλυτική πυρόλυση	μετατροπή gasoil κενού ή υπολείμματος σε καύσιμο αέριο LPG, βενζίνη και gasoil.
Ιξωδόλυση	θερμική πυρόλυσηυπολείμματος κενού σε καύσιμο αέριο, νάφθα, gasoil και βαρύ μαζούτ
Υδρογονοπυρόλυση	μετατροπή gasoil κενού ή υπολείμματος σε καύσιμο αέριο, βενζίνη, κηροζίνη και gasoil.
Εξανθράκωση	θερμική πυρόλυση υπολείμματος κενού σε καύσιμο αέριο, βενζίνη, gasoil και κοκ
Απασφάλτωση	εκχύλιση υπολείμματος υπό κενό με διαλύτη προς απασφαλτωμένο έλαιο και άσφαλτο
αλκυλίωση (C3/C4)	παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
πολυμερισμός (C3/C4)	παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
ισομερισμός (C3/C4)	παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου
μονάδα αρωματικών	εκχύλιση με διαλύτη προϊόντος αναμόρφωσης για την παραγωγή αρωματικών διαλυτών BTX
μονάδα λιπαντικών	εκχύλιση, αποπαραφίνωση και υδρογονοεπεξεργασία gasoil κενού προς παραγωγή ορυκτελαίων και λιπαντικών
εμφύσηση ασφάλτου	οξείδωση υπολείματος κενού προς άσφαλτο
ανάκτηση θείου	μετατροπή H2S σε S
μονάδα υδρογόνου	παραγωγή και καθαρισμός υδρογόνου

1.4 Προδιαγραφές πετρελαίου ντήζελ(8,9)

Ορισμοί:

«Ντήζελ», πετρέλαια εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούνται για αυτοπροωθούμενα οχήματα.
«Πετρέλαια εσωτερικής καύσης που προορίζονται για χρήση από κινητά μη οδικών μεταφορών».
«Πετρέλαιο θέρμανσης», πετρέλαιο που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης.
«Πετρέλαιο ναυτιλίας», πετρέλαιο που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο σε πλοία.
«Πετρέλαια εσωτερικής καύσης που προορίζονται για χρήση αποκλειστικά στη γεωργία, στις καλλιέργειες οπωροκηπευτικών, στις ιχθυοκαλλιέργειες και στη δασοκομία.

Οι προδιαγραφές των ανωτέρω αναφέρονται στο ΦΕΚ 501/Β/29.2.2012, νόμος ο οποίος εναρμονίζει τις προδιαγραφές με την ευρωπαϊκή νομοθεσία.

Τύποι πετρελαίων Ελληνικής αγοράς:

- πετρέλαιο κίνησης
- πετρέλαιο θέρμανσης
- πετρέλαιο εφοδιασμού πλοίων

Το πετρέλαιο κίνησης που προορίζεται για χρήση σε ντήζελοκινητήρες έχει σημαντικά αυστηρότερες προδιαγραφές από το πετρέλαιο θέρμανσης, ιδιαίτερα στην πυκνότητα και τον αριθμό κετανίου. Επίσης το πετρέλαιο κίνησης έχει σημαντικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο από το πετρέλαιο θέρμανσης. Για την αποφυγή της νοθείας προστίθεται στο πετρέλαιο θέρμανσης ο ιχνηθέτης solvent yellow 124 καθώς και κόκκινη χρωστική, ενώ στο πετρέλαιο ναυτιλίας προστίθεται ο ιχνηθέτης κινιζαρίνη και μαύρο χρώμα. Το πετρέλαιο κίνησης έχει το φυσικό του χρώμα και δεν περιέχει ιχνηθέτη.

1.5.1 Πετρέλαιο κίνησης και μέθοδοι ελέγχου(1,9)

Οι ιδιότητες των πετρελαίων που προδιαγράφονται και ελέγχονται στα εργαστήρια του Γ.Χ.Κ. είναι οι παρακάτω:
Πυκνότητα του ντήζελ: πυκνότητα, η μάζα της μονάδας όγκου του καυσίμου ντήζελ, μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις για τη σύσταση του και χαρακτηριστικά σχετικά με τη λειτουργία, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Η πυκνότητα του πετρελαίου δίνεται σε θερμοκρασία αναφοράς 150°C

Αριθμός Κετανίου

Η ετοιμότητα ενός καυσίμου να αναφλεγεί όταν ψεκάζεται σ' ένα κινητήρα ντήζελ δείχνεται από τον αριθμό κετανίου του. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη. Οι πολύστροφοι κινητήρες ντήζελ απαιτούν πετρέλαιο με υψηλότερο αριθμό κετανίου. Η μέτρηση της ποιότητας ανάφλεξης γίνεται με πρότυπο κινητήρα δοκιμών. Ο αριθμός κετανίου ενός καυσίμου ορίζεται με σύγκριση της ποιότητας ανάφλεξης, κάτω από πρότυπες συνθήκες λειτουργίας, με δυο γνωστά καύσιμα αναφοράς γνωστού αριθμού κετανίου. Τα καύσιμα αναφοράςετοιμάζονται με ανάμιξη κανονικού δεκαεξανίου (κετανίου), που έχει εξ' ορισμού αριθμό κετανίου 100, με επτα-μεθυλο-εννεάνιο, που έχει αριθμό κετανίου 15. Η βελτίωση του αριθμού κετανίου γίνεται με υδρογονοκατεργασία που αποσκοπεί στη μεταβολή της σύστασης του καυσίμου, ή με την προσθήκη βελτιωτικών του αριθμού κετανίου. Οι κυριότερες κατηγορίες ενώσεων που χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά είναι νιτρικοί αλκυλεστέρες και νιτρικοί αιθέρες..

Δείκτης Κετανίου

Η ανάγκη χρήσης κινητήρα για τον προσδιορισμό της ποιότητας ανάφλεξης των καυσίμων ντήζελ, έχει κάνει τη μέθοδο του αριθμού κετανίου να μην είναι ιδιαίτερα ελκυστική. Με δεδομένο ότι μέχρι τη δεκαετία του 70 όταν η χρήση προϊόντων πυρόλυσης για την παραγωγή ντήζελ ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη δεν υπήρχε ιδιαίτερο πρόβλημα με την ποιότητα ανάφλεξης του ντήζελ. Ο δείκτης κετανίου είναι μια προσπάθεια πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων, όπως η πυκνότητα και η καμπύλη απόσταξης με αρκετά καλή ακρίβεια.

Πτητικότητα του Ντήζελ

Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καυσίμου ντήζελ, εκφράζονται σε όρους θερμοκρασίας στην οποία αποστάζουν συγκεκριμένες ποσότητες από ένα δείγμα του καυσίμου, υπό ελεγχόμενη θέρμανση και εντός προτυποποιημένης συσκευής. Η απόσταξη, ή περιοχή βρασμού του καυσίμου, επηρεάζει και άλλες ιδιότητες όπως το ιξώδες, το σημείο ανάφλεξης, τη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, τον αριθμό κετανίου και την πυκνότητα. Καθώς η απόσταξη είναι ο δρόμος με τον οποίο το διυλιστήριο ξεχωρίζει τα ρεύματα από τα οποία με ανάμιξη παρασκευάζει τα τελικά προϊόντα, είναι ένας σημαντικός παράγοντας ελέγχου της ποιότητας του καυσίμου. Οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στα ποσά που αποστάζουν κατά την πρόοδο της δοκιμής, επιτρέπουν να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα καμπύλης απόσταξης. Πάνω από τους 370°C υπάρχει η πιθανότητα της αποσύνθεσης ή πυρόλυσης του καυσίμου, που τερματίζουν τη διεργασία της απόσταξης. Η απόσταξη είναι το μέσο με το οποίο παράγονται τα συστατικά των καυσίμων στα διυλιστήρια, και μερικές

νομοθετικές ρυθμίσεις περιλαμβάνουν ένα ή περισσότερα σημεία απόσταξης για τον καθορισμό των διαφόρων τύπων προϊόντων. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η Ευρωπαϊκή Ένωση, για να συμμορφωθεί με όσα συμφωνήθηκαν με τους ενδιαφερομένους, όρισε ότι τα ντήζελ εντός των ορίων ευθύνης της πρέπει να έχουν μέγιστο σημείο 85% στους 350°C και μέγιστη ανάκτηση 65% στους 250°C. Επιπλέον για το ντήζελ κίνησης ορίζεται μέγιστο σημείο 95% στους 360°C.

Ιδιότητες Ροής σε Χαμηλές θερμοκρασίες

Οι παραφινικές ενώσεις είναι επιθυμητές στα ντήζελ λόγω της πολύ καλής ποιότητας ανάφλεξης τους. Η ύπαρξη όμως μεγαλομορίων παραφίνης παρουσιάζει το πρόβλημα του διαχωρισμού της σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ο διαχωρισμός αυτός προκαλεί προβλήματα στο σύστημα διανομής του καυσίμου και είναι ανεπιθύμητος. Η λειτουργικότητα ενός οχήματος ακόμη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη και γι' αυτό το λόγο, το πρόβλημα της ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες αντιμετωπίζεται με χρήση καταλλήλων προσθέτων. Τα πρόσθετα αυτά είναι συνήθως πολυμερή που δεν επιτρέπουν τη συσσωμάτωση των κρυστάλλων παραφίνης σε μορφή που δεν επιτρέπει τη ροή του καυσίμου. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχουν τόσο στατικές όσο και δυναμικές μέθοδοι μέτρησης.

Σημείο θόλωσης

Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Η μέθοδος δίνει τα πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου.

Σημείο Ροής

Το σημείο ροής δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες. Η μέθοδος έχει πολύ μικρή ακρίβεια και ευρέα όρια επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας. Το πρόβλημα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι ότι δίνουν δύο ακραίες θερμοκρασίες. Το σημείο θόλωσης υποεκτιμά τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου, ενώ αντίθετα το σημείο ροής τις υπερεκτιμά.

Θερμοκρασία απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Αποτέλεσμα ερευνών που έγιναν σε ευρωπαϊκές χώρες είναι η ανάπτυξη της μεθόδου προσδιορισμού «θερμοκρασίας απόφραξης ψυχρού φίλτρου» (cold filter

plugging point, CFPP). Με τη μέθοδο αυτή αντλείται το πετρέλαιο με ορισμένη πίεση μέσω ενός φίλτρου ορισμένου ανοίγματος πόρων, το όλο σύστημα ψύχεται και σημειώνεται η θερμοκρασία στην οποία ποσότητα 20ml καυσίμου μπορεί να περάσει μέσω του φίλτρου σε χρόνο μικρότερο από 60sec κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου.

Περιεκτικότητα σε θείο

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου απ' το οποίο προήλθε. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο σαν ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες, και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Οι κατηγορίες θειούχων ενώσεων στο ντήζελ είναι μερκαπτάνες, σουλφίδια, δισουλφίδια, θειοφένια, βενζοθειοφαίνια και διβενζοθειοφαίνια.

Η μέτρηση του βασίζεται σε φθορισμό ακτίνων Χ (XRF) και σε φθορισμό στο υπεριώδες (UVF). Εφαρμόζονται οι μέθοδοι ISO 8754 που είναι EDXRF, ISO 14596 που είναι WDXRF και ISO 20846 που είναι UVF. Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης (hydrodesulfurization), οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής για να μπορέσουν να επιτύχουν τα αυστηρά όρια των προδιαγραφών που ισχύουν.

Νερό και Υπόστημμα

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί εντελώς από τα ντήζελ. Μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς. Η ύπαρξη νερού στο καύσιμο υποβοηθά την ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων που μπορεί να οδηγήσουν σε φραγή των φίλτρων καυσίμου.

Το υπόστημμα που εμφανίζεται στα ντήζελ είναι κυρίως ανόργανης προέλευσης: σωματίδια μετάλλων και σκουριά από τις δεξαμενές αποθήκευσης. Οργανικό υπόστημμα μπορεί να εμφανιστεί από τη συσσωμάτωση ολεφινών από πυρολυμένα gasoil, ή από βακτηριακή δράση.

Το νερό και το υπόστημμα συμβάλουν στη φραγή των φίλτρων των δικτύων διανομής και μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα λόγω διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού. Ο σχηματισμός γαλακτωμάτων του καυσίμου με νερό μπορεί να δώσει μια θολερότητα στην εμφάνιση του καυσίμου, κάτι που προκαλεί προβλήματα διάθεσης του στην αγορά. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση καταλλήλων προσθέτων. Η πιο απλή μέθοδος μέτρησης τους είναι με

φυγοκέντρηση. Ο προσδιορισμός του νερού γίνεται με ποτενσιομετρική ή κουλομετρική τιτλοδότηση (Karl Fisher).

Διαβρωτικότητα

Ένα από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα καύσιμο ντήζελ είναι η εξασφάλιση ότι δε θα προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία θα έρχεται σε επαφή στο σύστημα αποθήκευσης διανομής και τροφοδοσίας στον κινητήρα ή καυστήρα. Ο χαλκός και τα κράματα του είναι ευπρόσβλητα από συγκεκριμένες ενώσεις θείου που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα. Η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος δίνει μία ένδειξη της τάσης του καυσίμου να προσβάλει μεταλλικές επιφάνειες.

Σημείο Ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από

πρότυπες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με τη μετωπική πτητικότητα του καυσίμου, και καθορίζει εν μέρει τα ελαφρύτερα συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί μία προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, και αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά (βενζίνη).

Τέφρα

Τα ντήζελ μπορεί να περιέχουν μικρές ποσότητες υλικών που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέφρας κατά την καύση, όπως αιωρούμενα στερεά και διαλυτές οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα αποθέσεων στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου, καθώς και φθορά στο έμβολο ή τα ελατήρια.

Ανθρακούχο υπόλειμμα

Το ανθρακούχο υπόλειμμα προσδιορίζει τη μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο, και κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Το εξανθράκωμα προσδιορίζει την τάση του καυσίμου να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις.

Ιξώδες

Μετράει πόσο παχύρευστο ή λεπτόρευστο είναι το καύσιμο. Χαμηλό ιξώδες σημαίνει υπερβολική φθορά της αντλίας τροφοδοσία,, η οποία όπως είναι γνωστό λιπαίνεται με το ίδιο το καύσιμο. Αλλά και το υψηλό ιξώδες προκαλεί υπερβολική αύξηση της πίεσης στο σύστημα τροφοδοσίας, αλλά και δίνει καυσαέρια με μεγάλο ποσοστό καπνού.

Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες στο πετρέλαιο αυξάνουν όταν το πετρέλαιο δεν είναι straight run αλλά προέρχεται από πυρόλυση. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν χαμηλή ποιότητα αυτό-ανάφλεξης.Το ντήζελ που έχει μεγάλο ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων έχει χαμηλό αριθμό κετανίου και κατά την καύση του εκπέμπονται περισσότερα αιωρούμενα σωματίδια και καπνός. Μερικές ενώσεις της κατηγορίας PAH είναι μεταλλαξιογόνες σύμφωνα με το τεστ AMES ή καρκινογόνες όταν εφαρμόζονται στο δέρμα πειραματοζώων. Υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ των PAH που περιέχονται στο ντήζελ και των εκπομπών PAH από τον κινητήρα. Επομένως η μείωση της περιεκτικότητας του ντήζελ σε PAH είναι σημαντική τόσο για την απόδοση του κινητήρα όσο κυρίως για την προστασία της υγείας και του περιβάλλοντος. Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των αρωματικών σε ντήζελ είναι η χρωματογραφία στήλης με χρήση φθορίζοντος δείκτη. Για τον προσδιορισμό των PAH χρησιμοποιείται μέθοδος HPLC ή SFC. Για το πετρέλαιο θέρμανσης δεν έχει καθιερωθεί ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε PAH. Για το πετρέλαιο κίνησης το ανώτατο επιτρεπτό όριο είναι 11 % (κατά βάρος).

Λιπαντικότητα

Η λιπαντική ικανότητα του πετρελαίου κίνησης είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς το καύσιμο θα πρέπει να λιπαίνει κατά κύριο λόγο τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού. Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της λιπαντικής τους ικανότητας. Για τη βελτίωση της λιπαντικής ικανότητας των πετρελαίων χρησιμοποιούνται πρόσθετα. Η μέθοδος που εφαρμόζεται για τη μέτρηση της λιπαντικής ικανότητας του πετρελαίου είναι η ISO 12156-1: 1997, Diesel fuels- Assessment of lubricity by HFRR (including Cor. 1:1998). Σφαιρικό δοκίμιο τοποθετημένο σε μεταλλική επιφάνεια και εμβαπτισμένο στο υπό εξέταση ντήζελ σε ελεγχόμενη θερμοκρασία φορτίζεται με ορισμένο βάρος. Κατόπιν για ορισμένο χρόνο το σφαιρίδιο, με τη βοήθεια κινητήρα, πάλλεται με καθορισμένη συχνότητα και μήκος ταλάντωσης. Η όλη διαδικασία ελέγχεται αυτόματα από Η/Υ συνδεδεμένο με το σύστημα. Η εκτίμηση της λιπαντικής ικανότητας των δειγμάτων γίνεται με βάση την μέτρηση της διαμέτρου του σημαδιού φθοράς του σφαιρικού δοκιμίου με την βοήθεια μεταλλουργικού στερεοσκοπίου. Ως όριο φθοράς καθορίζονται τα 460μm για καύσιμα ντήζελ.

Χρώμα:

Για την εύκολη διάκρισή τους από το πετρέλαιο κίνησης το πετρέλαιο θέρμανσης χρωματίζεται κόκκινο και το πετρέλαιο εφοδιασμού πλοίων χρωματίζεται μαύρο.

- Πετρέλαιο κίνησης (Φυσικό χρώμα)
- Πετρέλαιο θέρμανσης (κόκκινο)

- Πετρέλαιο εφοδιασμού πλοίων (μαύρο)

Ιχνηθέττης:

Για την εύκολη διάκρισή τους από το πετρέλαιο κίνησης το πετρέλαιο θέρμανσης και το πετρέλαιο εφοδιασμού πλοίων ιχνηθετούνται. Ο ιχνηθέτης του πετρελαίου θέρμανσης είναι κοινός σε όλα τα Κ.Μ. της Ε.Ε. (euromarker) και είναι ο Solvent Yellow 124: N-ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy)ethyl]azo-benzene-4-amine) σε ποσοστό 6 χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο. Το πετρέλαιο εφοδιασμού πλοίων περιέχει ιχνηθέτη κινιζαρίνη σε ποσοστό 3 χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο.

Παρατίθεται πίνακας με ιδιότητες του ντήζελ, τις μονάδες που προσδιορίζονται, τα όριά τους και τις μεθόδους προσδιορισμού.

Πίνακας 1. 3 Ιδιότητες του ντήζελ

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ
		ΚΑΤΩΤΕΡΟ	ΑΝΩΤΕΡΟ	
Αριθμός κετανίου		51,0	–	EN ISO 5165 EN 15195
Δείκτης κετανίου		46,0	–	EN ISO 4264
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m3	820,0	845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδογονάνθρακες	% (m/m)	–	11	EN 12916
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	–	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Σημείο ανάφλεξης	^{o}C	πάνω από 55	–	EN ISO 2719
Υπόλειμμα άνθρακα(σε 10% υπόλειμμα απόσταξης)	% (m/m)	–	0,30	EN ISO 10370
Τέφρα	% (m/m)	–	0,01	EN ISO 6245
Νερό	mg/kg	–	200	EN ISO12937
Ολική μόλυνση	mg/kg	–	24	EN 12662
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων	% (V/V)	–	7,0	EN 14078
Οξειδωτική σταθερότητα	g/m^3	–	25	EN ISO 12205
	Hh	20	–	EN15751
Λιπαντικότητα	mm	–	460	EN ISO 12156-1
Ιξώδες στους 40°C	mm2/s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Απόσταξη				
%(v/v)ανάκτησης στους 250°C			<65	EN ISO3405
%(v/v)ανάκτησης στους 350°C		85		
95%(v/v)ανακτάται στους			360	

1.6 Ρύπανση από το ντήζελ και η ανάγκη στροφής στις ΑΠΕ(4,19).

Η ταχεία ανάπτυξη της κατανάλωσης ενέργειας και, πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη χρήση συμβατικών καυσίμων στις μεταφορές, έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση των εκπομπών ρύπων και κατά συνέπεια σε σημαντική ρύπανση του περιβάλλοντος. Οι υψηλές τιμές του αργού πετρελαίου, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, παράλληλα με τα πεπερασμένα αποθέματά του, δημιουργούν πρόσθετα οικονομικά κίνητρα για τη χρησιμοποίηση εναλλακτικών πηγών καυσίμων, και έτσι προσανατολίζουν την έρευνα προς αυτήν την περιοχή. Ακόμα, η αναζήτηση από μέρους των αγροτικών συνεταιρισμών/οργανώσεων νέων εναλλακτικών καλλιεργειών με υψηλότερες αποδόσεις, αποτελεί επίσης έναν παράγοντα που συντελεί στη σχετική συζήτηση.

Επίσης πρέπει να αναφερθεί, ότι τα τελευταία χρόνια η μέση ετήσια παγκόσμια αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας κυμαίνεται μεταξύ του 4% και 5 %, το οποίο μεταφράζεται σε διπλασιασμό της κατανάλωσης ενέργειας κάθε δέκα ή δώδεκα χρόνια. Το γεγονός αυτό από μόνο του είναι αρκετά ανησυχητικό, ιδίως εάν συνδυασθεί με την αναμενόμενη εξάντληση των βεβαιωμένων αποθεμάτων συμβατικών καυσίμων.

Ο τομέας των μεταφορών εκτιμάται ότι συμμετέχει με ποσοστό πάνω από 30% στη συνολική κατανάλωση ενέργειας στην ΕΕ. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό λόγο λήψης άμεσων μέτρων για την μείωση της κατανάλωσης συμβατικών καυσίμων στις μεταφορές και την αποτροπή της αύξησης εκπομπών CO_2, δεδομένου ότι ο τομέας αυτός αναπτύσσεται ταχέως τις τελευταίες δεκαετίες. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η ΕΕ έχει ήδη θέσει συγκεκριμένους στόχους για την ανάπτυξη του τομέα των βιοκαυσίμων: έως το 2020 το 10% των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις οδικές μεταφορές θα πρέπει να αντικατασταθεί από βιοκαύσιμα. Έτσι θα μειωθεί σημαντικά η εξάρτηση της ΕΕ από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων.

Σήμερα το βιοντήζελ είναι το μόνο βιοκαύσιμο που παράγεται στην Ελλάδα και χρησιμοποιείται σε ποσοστό 7% σε ανάμιξη με το ντήζελ κίνησης. Η χρήση του προβλέπεται από τις ευρωπαϊκές οδηγίες 2009/28/EC 2009/30/EC και στην ελληνική αγορά εναρμονίζεται από το νόμο Ν. 4062/2012 ΦΕΚ 70Α/30-3-2012.

Υπάρχουν ακόμη πολλές μορφές Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας που όσες από αυτές αξιοποιούνται έχουν ακόμη τεράστια περιθώρια, όπως *η βιομάζα, η ηλιακή ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η γεωθερμική ενέργεια και η υδραυλική ενέργεια.*

Κεφάλαιο 2
ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

2.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας(4,12,13,14,19,20)

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας έρχονται για να αντικαταστήσουν τα συμβατικά καύσιμα, και μάλιστα υπερτερώντας σε πολλά σημεία.

- Η ***βιομάζα*** είναι η πρώτη μορφή ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο. Πρόκειται για κάθε μορφή ύλης που έχει βιολογική προέλευση. Η βιομάζα είναι μια πηγή ενέργειας, που ανανεώνεται συνεχώς λόγω της φωτοσυνθετικής ικανότητας των φυτικών οργανισμών. Με τη φωτοσύνθεση δεσμεύεται η ηλιακή ενέργεια και μετατρέπεται σε χημική.

  Η βιομάζα χρησιμοποιείται για συμπαραγωγή ηλεκτρισμού-θερμότητας για κάλυψη των αναγκών θέρμανσης-ψύξης-ηλεκτρισμού σε γεωργικές βιομηχανίες, θέρμανση θερμοκηπίων, τηλεθέρμανση μέσω εγκαταστάσεων κεντρικής θέρμανσης και διανομής της θερμότητας μέσω ρευμάτων νερού στις προς θέρμανση εγκαταστάσεις, σε ενεργειακές καλλιέργειες φυτών που δεν καλλιεργούνται, προς το παρόν, που το τελικό προϊόν τους προορίζεται για την παραγωγή ενέργειας, σε καλλιέργειες αμυλούχων φυτών που δίνουν σάκχαρα και τελικά βιοιαιθανόλη. Ακόμα, χρησιμοποιείται στη διαχείριση ζωικών λυμάτων προς παραγωγή βιοαερίου, υδρογόνου και στη διαδικασία της κομποστοποίησης.
- Τα ***βιοκαύσιμα*** είναι καύσιμα που μπορούν να παραχθούν από βιολογικές πηγές, όπως οι γεωργικές, και άλλες. Στα βιοκαύσιμα συγκαταλέγονται η βιοαιθανόλη και το βιοντήζελ. Η βιοαιθανόλη χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη το άμυλο των αντίστοιχων φυτών, που δίνει σάκχαρα, τα οποία μετατρέπονται σε βιοαιθανόλη, εξαιρετικό υποκατάστατο της βενζίνης. Το βιοντήζελ χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη φυτικά έλαια προερχόμενα από σπόρους. Ακόμα, μη φαγώσιμα οργανικά υλικά, όπως τα κυτταρινικά υλικά από τις χλόες (συμπεριλαμβανομένου του άχυρου) και το ξύλο, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να παράγουν βιοκαύσιμα.
- Η ***Ηλιακή Ενέργεια*** είναι το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον Ήλιο. Το φώς και η θερμότητα που ακτινοβολούνται, απορροφούνται από στοιχεία και ενώσεις στη Γη και μετατρέπονται σε άλλες μορφές ενέργειας. Η τεχνολογία σήμερα αξιοποιεί ένα μηδαμινό ποσοστό της καταφθάνουσας στην επιφάνεια του πλανήτη μας ηλιακής ενέργειας με τριών ειδών συστήματα: τα θερμικά ηλιακά (θερμοσίφωνες), τα παθητικά ηλιακά (ρύθμιση φωτισμού και θερμοκρασίας μέσα στα κτίρια) και τα φωτοβολταϊκά

συστήματα (χωρίζονται σε αυτόνομα συστήματα και διασυνδεδεμένα με το δίκτυο συστήματα).

- Η ***Αιολική ενέργεια*** δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία, γιατί η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης προκαλεί τη μετακίνηση μεγάλων μαζών αέρα από τη μια περιοχή στην άλλη, δημιουργώντας έτσι τους ανέμους. Είναι μια ήπια μορφή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον, πρακτικά ανεξάντλητη, γι' αυτό και είναι ανανεώσιμη. Σήμερα η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας γίνεται με τις *ανεμογεννήτριες οριζοντίου άξονα*, όπου ο δρομέας είναι τύπου έλικας και ο άξονας μπορεί να περιστρέφεται συνεχώς παράλληλα προς τον άνεμο, και τις *ανεμογεννήτριες καθέτου άξονα* ο οποίος παραμένει σταθερός.
- Η ***Γεωθερμική ενέργεια*** ονομάζεται η θερμική ενέργεια που προέρχεται από το εσωτερικό της γης και εμφανίζεται με τη μορφή θερμού νερού ή ατμού. Είναι μια ήπια και σχετικά ανανεώσιμη ενεργειακή πηγή.

  Η κυριότερη θερμική χρήση της γεωθερμικής ενέργειας σήμερα, τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκόσμια, αφορά στη θέρμανση θερμοκηπίων. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στις υδατοκαλλιέργειες, δεδομένου ότι πολλά είδη υδροβίων οργανισμών αναπτύσσονται γρηγορότερα σε αυξημένες θερμοκρασίες (25 έως 30°C). Άλλη διαδεδομένη χρήση της γεωθερμίας είναι η θέρμανση οικισμών. Η θερμική ενέργεια που δεσμεύεται από τη γεωθερμική πηγή διοχετεύεται προς τους χρήστες με την βοήθεια ενός δικτύου αγωγών (τηλεθέρμανση). Στις άνυδρες νησιωτικές και παραθαλάσσιες περιοχές, μια άλλη εφαρμογή μπορεί να είναι θερμική αφαλάτωση θαλασσινού νερού, ενώ στις περιπτώσεις γεωθερμικών ρευστών υψηλής θερμοκρασίας (>150°C) μπορεί να γίνει παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με την εκτόνωση ατμού.
- Η ***υδραυλική ενέργεια*** θεωρείται μία από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, καθώς οφείλεται στην ηλιακή ενέργεια η οποία με την εξάτμιση του νερού, κινεί τον υδρολογικό κύκλο. Η υδροηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από την μετατροπή της δυναμικής ενέργειας του νερού σε κινητική και στην συνέχεια σε ηλεκτρισμό. Αυτό γίνεται: με την εκμετάλλευση της ροής του νερού σε υδάτινο αγωγό με φυσική κλίση, με αποθήκευση του νερού σε τεχνητή λίμνη ώστε να αυξηθεί το υδραυλικό ύψος, ή με ένα συνδυασμό των παραπάνω. Απαιτείται συνεπώς ένα σημαντικό δυναμικό υδραυλικού ύψους και μια ικανή ποσότητα ροής, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα υδροηλεκτρικής παραγωγής. Η υδροηλεκτρική ενέργεια είναι μία απόδειξη ότι η ηλιακή ενέργεια μπορεί να αναπτυχθεί κατά οικονομικό τρόπο σε μεγάλη κλίμακα. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι κατά κανόνα πιο οικονομική από την ηλεκτρική ενέργεια που έχει παραχθεί από καύση υδρογονανθράκων ή από πυρηνικά καύσιμα στους σημαντικούς θερμικούς σταθμούς.

2.2 Ορισμός του βιοντήζελ(10)

Το βιοντήζελ είναι ένα μη τοξικό, βιοαποικοδομήσιμο, εναλλακτικό καύσιμο που μπορεί αποτελείται από μονο-αλκυλικούς εστέρες λιπαρών οξέων με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα που προέρχονται από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Το προϊόν που προκύπτει έχει παρόμοιες ιδιότητες με το συμβατικό ντήζελ στα βασικά του χαρακτηριστικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ντηζελοκινητήρες αυτούσιο ή σε μίγματα με οποιαδήποτε αναλογία με το συμβατικό ντήζελ. Το ενεργειακό περιεχόμενο του ντήζελ είναι κατά 10% μικρότερο από το ντήζελ, παρ' όλα αυτά έχουν την ίδια απόδοση. Η τυπική αντίδραση καύσης του βιοντήζελ είναι:

$$\textbf{Βιοντήζελ} + (N_2+O_2) \rightarrow CO_2+CO+ H_2O+ N_2+ O_2+ (HC)+ O_3+ NO_2$$

2.3 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ(3,7,19,20)

Οι κυριότερες πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντήζελ είναι τα φυτικά έλαια, τα ζωικά λίπη και τα ελαιώδη οικιακά απόβλητα και εστιατορίων. Θεωρητικά βέβαια οι πρώτες ύλες είναι πολλές, δεν ενδείκνυνται όμως όλες, προς το παρόν τουλάχιστον. Διαφοροποιούνται μεταξύ τους σε μεγάλο βαθμό όσον αφορά τη διαθεσιμότητα, το κόστος, την απόδοση και την ποιότητα τους, που η κάθε πρώτη ύλη δίνει και άλλες ιδιότητες στο προϊόν.

2.3.1 Τα ενεργειακά φυτά (4,7)

- Η ***ελαιοκράμβη*** (Brassica napus) αποτελεί τη ναυαρχίδα των ενεργειακών φυτών στην Ευρώπη, ευδοκιμεί σε εύκρατο κλίμα και στην κεντρική Ευρώπη έχει την υψηλότερη απόδοση για βιομηχανική παραγωγή.
- Το ***φυτό σόγια*** (Glycane max) καλλιεργείται στην Ανατολική Ασία, στις Η.Π.Α. και στη Βόρεια Λατινική Αμερική. Παγκοσμίως, είναι το πρώτο ενεργειακό φυτό καθώς από αυτό παράγεται σχεδόν η μισή ποσότητα φυτικών ελαίων. Δεν ευδοκιμεί στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη, όμως έχει μεγάλη απόδοση ανά εκτάριο.
- Το ***βαμβάκι*** (Gosypium L. spec.) έχει 20% περιεκτικότητα σε έλαιο και εξαιτίας του υψηλού αριθμού ιωδίου είναι από τα πιο κατάλληλα για την παρασκευή βιοντήζελ. Καλλιεργείται στην Ινδία, Πακιστάν, Κίνα και Βραζιλία και κατέχει την τέταρτη θέση (από πλευράς σοδειάς) μετά τη σόγια, το φοινικέλαιο και την κράμβη.
- Ο ***ηλίανθος*** (Helianthus annuus) καλλιεργείται στη βόρεια Αμερική στην κεντρική και δυτική Ευρώπη και στην κεντρική Ασία. Το υψηλό ελαιούχο περιεχόμενο και η μεγάλη απόδοση ανά εκτάριο κάνει τον ηλίανθο το δεύτερο πιο σημαντικό φυτό στη Γερμανία.
- Το ***φοινικέλαιο*** (Elaeis guineensis) έχει τη μεγαλύτερη απόδοση. Στη Μαλαισία αποδίδει πάνω από επτά τόνους/εκτάριο και 1,25 τόνους επιπλέον

από την κατεργασία των σπόρων. Ευδοκιμεί στις τροπικές ζώνες του Ειρηνικού Ωκεανού και στην αφρικανική τροπική ζώνη.

- Η ***Camelina sativa*** είναι ένα φυτό που ευδοκιμεί σε εύκρατα κλίματα και σε φτωχά εδάφη και ωριμάζει πιο γρήγορα από τα άλλα φυτά. Οι σπόροι του είναι έτοιμοι προς συγκομιδή την άνοιξη. Το φυτό καλλιεργούνταν ευρέως στη Γαλλία το 19 αιώνα και σε μικρότερο ποσοστό στην Ολλανδία, το Βέλγιο και τη Ρωσία, όμως από το 1947 μόνο μικρές ποσότητες καλλιεργούνται σε φτωχά αμμώδη εδάφη στις παραπάνω χώρες.
- Ο φυσικός καρπός του φυτού ***jatropha*** μεγαλώνει σε θάμνους ύψους 6 μέτρων και ανήκει στην οικογένεια ευφόρβιων. Αρχικά, ο φυσικός καρπός προήλθε από την τροπική Αμερική στο Μεξικό και στην Χιλή και χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν ως καθαρτικό. Το λάδι εξάγεται από τους σπόρους του φυσικού καρπού. Η περιεκτικότητα των σπόρων σε λάδι είναι περίπου 35%. Το κύριο συστατικό του φάσματος των λιπαρών οξέων αποτελείται από ελαϊκό οξύ (37 – 63%) και λινελαϊκό οξύ (19-40%). Εν τω μεταξύ ο φυσικός καρπός καλλιεργείται σε πολλές τροπικές χώρες, κυρίως στην Ινδία και θεωρείται ότι είναι το «φυτό της υπόσχεσης των αναπτυσσόμενων χωρών» όσο αφορά την προσφορά ενέργειας.
- Το φυτό ***Ricinus*** συναντάται στην Ασία και στην Ν. Αμερική. Ευδοκιμεί σε τροπικές χώρες με μεγάλη βροχόπτωση. Έχει υψηλό ελαιούχο περιεχόμενο (42 – 56%) και αποδίδει ένα τόνο/εκτάριο. Στις Η.Π.Α. με τεχνητή άρδευση μπορεί να αποδώσει μέχρι και τρεις τόνους/εκτάριο.

2.3.2 Τα βρώσιμα έλαια(4,7,19)

Ένα σημαντικό εμπόδιο στην εμπορική εκμετάλλευση της παραγωγής βιοντήζελ από βρώσιμα φυτικά έλαια είναι το υψηλό κόστος παραγωγής του, το οποίο οφείλεται στο υψηλότερο κόστος των βρώσιμων ελαίων. Το υψηλό κόστος των φυτικών ελαίων, το οποίο μπορεί να ανέρχεται στο 75% του συνολικού κόστους παραγωγής, έχει οδηγήσει το κόστος παραγωγής του βιοντήζελ να είναι 1,5 φορά υψηλότερο από αυτό του ντήζελ.

Παρ' όλα αυτά η τιμή των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων είναι 2 – 3 φορές φθηνότερη από παρθένα φυτικά έλαια. Κατά συνέπεια, το συνολικό βιομηχανικό κόστος του βιοντήζελ μπορεί να μειωθεί σημαντικά.

2.4 Τα πλεονεκτήματα του βιοντήζελ(3,18,19,20)

- ✓ Η περιεκτικότητα του σε οξυγόνο είναι 10-12% κατά βάρος. Το οξυγόνο που περιέχει το βιοντήζελ, βελτιώνει τη διεργασία της καύσης και μειώνει την τάση οξείδωσης. Έχει μεγαλύτερη απόδοση καύσης και μειώνει την ανάγκη συντήρησης ενώ έχει και καλύτερες ιδιότητες λίπανσης.

- ✓ είναι πιο εύκολο στο χειρισμό, όντας λιγότερο τοξικό από το ντήζελ, δεν περιέχει αρωματικά, έχει μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης, μεγαλύτερο αριθμό κετανίου και βιοαποικοδομείται πιο γρήγορα. Το βιοντήζελ διασπάται περίπου 4 φορές ταχύτερα από το ντήζελ. Τα χημικά της βιοδιάσπασης μπορούν να ελευθερωθούν στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να είναι αυξημένο το ενδιαφέρον για τις διεργασίες μεταφοράς, αποθήκευσης και επεξεργασίας.
- ✓ επίσης το βιοντήζελ μειώνει τις εκπομπές των υδρογονανθράκων, του μονοξειδίου του άνθρακα και γενικότερα μειώνει τους κινδύνους υγείας και περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που προκύπτουν από τη χρήση του ντήζελ. Η περιεκτικότητα του σε θείο είναι πάρα πολύ μικρή γι' αυτό και οι εκπομπές του σε SO_2 είναι περιορισμένες.
- ✓ Το βιοντήζελ συμμετέχει στον κύκλο του CO_2 ανακυκλώνοντας το, ένωση που συνιστά ρύπο που ανακυκλώνεται από την ίδια τη φύση.
- ✓ Ανανεώσιμη πηγή
- ✓ Άμεσα διαθέσιμο

2.5 Τα μειονεκτήματα του βιοντήζελ(3,17,18,19,20)

- ✓ Το κόστος του είναι ακόμα μεγαλύτερο από αυτό του ντήζελ, γεγονός που οφείλεται στο κόστος παραγωγής των φυτικών ελαίων.
- ✓ Δεν έχει καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και συνεπώς μπορεί να προκαλέσει προβλήματα κατά την εκκίνηση της μηχανής, γεγονός που μειώνει τη χρήση του στα ψυχρά κλίματα.
- ✓ Έχει την τάση να οξειδώνεται με τον αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες.
- ✓ Η θερμογόνος δύναμή του είναι περίπου 8% μικρότερη από του ντήζελ.
- ✓ Προκαλεί μεγαλύτερη διάβρωση σε χάλκινα μέρη.
- ✓ Αντλείται δυσκολότερα από το ντήζελ λόγω μεγαλύτερου ιξώδους.
- ✓ Τα μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ χαλαρώνουν τις αποθέσεις των υδρογονανθράκων στο εσωτερικό των θαλάμων των μηχανών και αποφράσσουν τα φίλτρα.
- ✓ Η μείωση της εκπομπής NOx είναι αμφιλεγόμενη καθώς υπάρχουν μελέτες που δείχνουν μείωση και άλλες που δείχνουν αύξηση.

2.6 Η διαδικασία παραγωγής του βιοντήζελ(4,19)

Τα λίπη και τα έλαια είναι προϊόντα ως ζωικής και φυτικής προέλευσης και γνωστά ως γλυκερίδια. Τα γλυκερίδια είναι μικτοί εστέρες της γλυκερίνης με καρβοξυλικά οξέα ευθείας αλυσίδας, κορεσμένα και ακόρεστα. Τα λίπη, στερεά στη συνήθη θερμοκρασία περιέχουν σε μεγάλη αναλογία κορεσμένα λιπαρά οξέα άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα και κυρίως τα οξέα δαφνικό (C12), μυριστικό (C14), παλμιτικό (C16) και στεατικό (C18). Τα έλαια είναι υγρά και περιέχουν σε μεγάλη αναλογία ακόρεστα λιπαρά οξέα, κυρίως τα οξέα με C18 ελαϊκό και λινελαϊκό. Τα

φυτικά έλαια αποτελούνται από 98% τριγλυκερίδια και σε μικρή αναλογία μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια.
Στον πίνακα φαίνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα και δεσμών διαφόρων λιπαρών οξέων

Πίνακας 2. 1 Λιπαρά οξέα και ο αριθμός ανθράκων τους

Λιπαρό οξύ	Αριθμός ανθράκων
Μυριστικό οξύ	C14:0
Παλμιτικό οξύ	C16:0
Στεατικό οξύ	C18:0
Ελαϊκό οξύ	C18:1
Λινελαϊκό οξύ	C18:2
Λινολενικό οξύ	C18:3
Αραχιδικό οξύ	C20:0
Ερουκικό οξύ	C22:1

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η περιεκτικότητα των φυτικών ελαίων στα λιπαρά οξέα που αναφέρονται ανωτέρω.

Πίνακας 2. 2 Η περιεκτικότητα των φυτικών ελαίων σε γνωστά λιπαρά οξέα

Έλαιο	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1
Σόγιας		6–10	2–5	20–30	50–60	5–11		
Καλαμποκέλαιο	1–2	8–12	2–5	19–49	34–62	ίχνη		
Φυστικέλαιο		8–9	2–3	50–65	20–30			
Ελαιόλαδο		9–10	2–3	73–84	10–12	ίχνη		
Βαμβακέλαιο	0–2	20–25	1–2	23–35	40–50	ίχνη		
Ελαϊκή ελαιοκράμβη		4,3	1,3	59,9	21,1	13,2		
Ερουκική ελαιοκράμβη		3	0,8	13,1	14,1	9,7	7,4	50,7
Jatropha	0,1	14,2	7	44,7	32,8	0,2	0,2	
Camelina sativa		5–8	2–3	13–21	15–20	30–40		3–4

Η αναλογία των κορεσμένων και των ακόρεστων οξέων στα λίπη και έλαια διαφέρει ανάλογα με την προέλευσή τους και κάθε λίπος ή έλαιο έχει χαρακτηριστική σύσταση.
Ο βαθμός του ακόρεστου χαρακτήρα των λιπών και ελαίων εκφράζεται με τον αριθμό ιωδίου, ο οποίος αντιστοιχεί στα γραμμάρια του ιωδίου που δεσμεύονται από εκατό γραμμάρια λίπους κατά την προσθήκη των αντιδραστηρίων ICl ή IBr στους διπλούς δεσμούς μεταξύ των C.
Η αναγωγή των διπλών δεσμών των ελαίων πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες, ώστε να αποφευχθεί η υδρογονόλυση των εστέρων. Έτσι επιτυγχάνεται η μετατροπή των ελαίων στα υδρογονωμένα έλαια.
Η παρουσία στα λίπη και τα έλαια λιπαρών οξέων άρτιου αριθμού ατόμων άνθρακα οφείλεται στη βιοσύνθεσή τους από μόρια οξικού οξέος C_2. Τα λίπη και έλαια έχουν

ιδιαίτερη σημασία ως θρεπτικές ύλες και ως βιομηχανικές πρώτες ύλες για την παραγωγή γλυκερίνης, των οξέων ή αλκοολών ευθείας αλυσίδας C6- C18 και των σαπώνων. Τα οξέα λαμβάνονται με υδρόλυση των λιπών, οι αλκοόλες με αναγωγή ή υδρογονόλυση και οι σάπωνες με αλκαλική υδρόλυση.
Το βιοντήζελ κατασκευάζεται από φυτικά έλαια, ανακυκλωμένα μαγειρικά ή ζωικά λίπη, περιέχει μέχρι 14 διαφορετικούς τύπους λιπαρών οξέων που μετασχηματίζονται χημικά στους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Κάθε τύπος λιπαρού οξέος εμφανίζεται σε διαφορετικό ποσοστό στις διάφορες πρώτες ύλες επηρεάζοντας επομένως αντίστοιχα την ποιότητα και τις ιδιότητες του παραγόμενου καυσίμου.

2.7 Μέθοδοι παραγωγής(3,4,7,19)

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τρόποι παραγωγής του biodiesel:

2.7.1 Απευθείας χρήση και ανάμιξη

Σε αυτή την περίπτωση το biodiesel είναι κάποιο έλαιο ή χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια και χρησιμοποιούνται αυτούσια σε ντηζελοκινητήρες ή σε μίγματα με diesel από 99% diesel-1% biodiesel έως όπως αναφέρθηκε 100% βιοντήζελ.
Τα προβλήματα είναι πολλά σε αυτή την περίπτωση:
Βραχυπρόθεσμα:

- Λόγω σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας το biodiesel έχει μεγάλο ιξώδες, χαμηλό αριθμό κετανίου και χαμηλό σημείο ανάφλεξης
- Απόφραξη φίλτρων, σωληνώσεων, εγχυτών εξαιτίας των φωσφατιδίων που περιέχουν τα έλαια
- «χτύπημα του κινητήρα» εξαιτίας του πολύ χαμηλού αριθμού κετανίου και λάθος χρόνος έγχυσης στον κύλινδρο.

Μακροπρόθεσμα

Εξαιτίας του μεγάλου ιξώδους και της ατελούς καύσης του καυσίμου:

- Εναποτίθεται ατελώς καμμένος άνθρακας και άλλα υπολείμματα άνθρακα στους εγχυτές και στα έμβολα
- Ο κινητήρας που ανταποκρίνεται σε αυτό το καύσιμο είναι πολύ ακριβός
- Δε λιπαίνεται ο κινητήρας

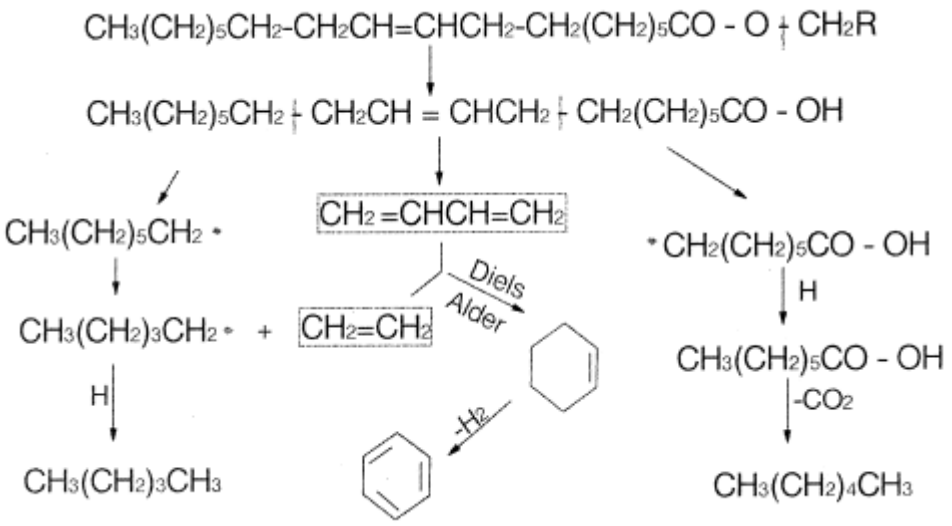
2.7.2 Μικρογαλακτώματα

Το πρόβλημα του μεγάλου ιξώδους πυροδότησε την έρευνα των μικρογαλακτωμάτων με διαλύτες όπως τη μεθανόλη, την αιθανόλη, και την 1-βουτανόλη. Το μικρογαλάκτωμα είναι ένα κολλοειδές με διασπορά γενικά 1-150nm

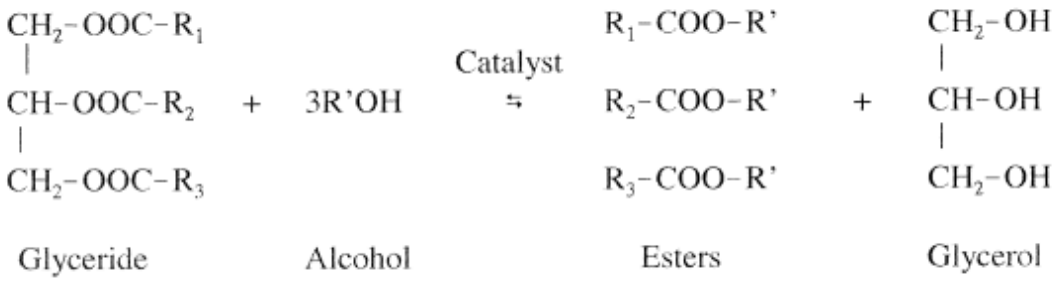
που διαμορφώνεται αυθόρμητα με την ανάμιξη δυο αναμίξιμων υγρών και ενός ή περισσοτέρων ιοντικών ή μη ιοντικών αμφίφιλων. Μπορούν να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά ψεκασμού με την εκρηκτική εξάτμιση λόγω του χαμηλού σημείου ζέσεως των συστατικών.

2.7.3 Θερμική πυρόλυση

Η θερμική πυρόλυση είναι η μετατροπή-διάσπαση ενός συστατικού σε δύο λόγω θερμότητας με τη βοήθεια ή όχι καταλύτη. Απαραίτητη προϋπόθεση της θερμικής πυρόλυσης είναι η απουσία οξυγόνου και το σπάσιμο χημικών δεσμών του αρχικού μορίου προς το σχηματισμό νέων μικρότερων. Η πυρολυτική χημεία είναι δύσκολο να χαρακτηριστεί λόγω της ποικιλίας των διαδρομών των αντιδράσεων αλλά και της ποικιλίας των προϊόντων που μπορεί κάθε αντίδραση να δώσει. Το υλικό που πυρολύεται μπορεί να είναι έλαιο φυτικής ή ζωικής προέλευσης, φυσικό λιπαρό οξύ ή μεθυλεστέρας λιπαρού οξέος.



Εικόνα 2. 1 Μηχανισμός θερμικής πυρόλυσης τριγλυκεριδίου



Εικόνα 2. 2 Μηχανισμός μετεστεροποίησης με καταλύτη

2.7.4 Μετεστεροποίηση

Η πιο κοινή μέθοδος είναι η μετεστεροποίηση λιπών φυτικής και ζωικής προέλευσης. Η μετεστεροποίηση επηρεάζεται από την αναλογία των γλυκεριδίων προς τις αλκοόλες, τους καταλύτες, τη θερμοκρασία της αντίδρασης, το χρόνο της αντίδρασης, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και την περιεκτικότητα σε νερό των ελαίων ή των λιπών.

Σήμερα υπάρχουν τρεις μέθοδοι παραγωγής μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη:

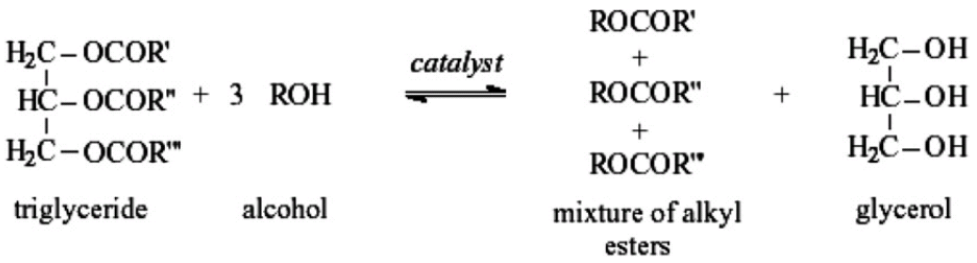
- Απευθείας καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε βασικό περιβάλλον.
- Απευθείας καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε όξινο περιβάλλον.
- Μετατροπή του ελαίου σε λιπαρά οξέα, και μετά σε μεθυλεστέρες με όξινη κατάλυση.

Η πλειοψηφία των μεθυλεστέρων παράγεται σήμερα με την πρώτη μέθοδο γιατί είναι η πιο οικονομική για πολλούς λόγους:

- ✓ Χαμηλή θερμοκρασία 65,6^{o}C και πίεση διεργασίας 1,4atm
- ✓ Υψηλό ποσοστό μετατροπής (99%) με ελάχιστες παράλληλες αντιδράσεις και μικρό χρόνο αντίδρασης.
- ✓ Άμεση μετατροπή σε μεθυλεστέρες χωρίς ενδιάμεσα στάδια.
- ✓ Κοινά υλικά και αντιδραστήρια για τη διεργασία.

Μετεστεροποίηση είναι ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη σημαντική κατηγορία των οργανικών αντιδράσεων όπου ένας εστέρας μετατρέπεται σε έναν άλλο μέσω της ανταλλαγής των ριζών των αλκοξυλομάδων. Όταν ο εστέρας αντιδράσει με μια αλκοόλη, η διαδικασία της μετεστεροποίησης ονομάζεται αλκοόλυση. Με αυτήν την αναθεώρηση ο όρος μετεστεροποίηση θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως συνώνυμο για αλκοόλυση των καρβοξυλικών εστέρων, σε συμφωνία με τις περισσότερες δημοσιεύσεις στον τομέα αυτό. Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση ισορροπίας και η μετατροπή εμφανίζεται κυρίως από την ανάμειξη του αντιδρώντων. Στη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μία αλκοόλη παρουσία ενός ισχυρού οξέος ή βάσης, που παράγουν ένα μίγμα αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και γλυκερίνης. Οι αλκοόλες είναι πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια μονοσθενείς αλειφατικών αλκοολών που έχουν 1 έως 8 άτομα άνθρακα. Ανάμεσα στις αλκοόλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εστεροποίηση είναι η μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη,

βουτανόλη και αμυλική αλκοόλη. Η μεθανόλη και αιθανόλη χρησιμοποιούνται πιο συχνά, ιδιαίτερα η μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους της και τα φυσικά και χημικά πλεονεκτήματά της (πολική και πιο κοντή αλυσίδα αλκοόλης). Μπορεί να αντιδράσει γρήγορα με τα τριγλυκερίδια και το NaOH διαλύεται εύκολα σε αυτή. Η στοιχειομετρική αντίδραση απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίων και 3 mol αλκοόλης. Εντούτοις, η παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως ένα ισχυρό οξύ ή βάση) επιταχύνει σημαντικά την προσαρμογή της ισορροπίας. Προκειμένου να επιτευχθεί μια υψηλή παραγωγή του εστέρα και πιο εύκολος διαχωρισμός της σχηματιζόμενης γλυκερίνης, η αλκοόλη πρέπει να χρησιμοποιηθεί καθ' υπέρβαση.



Εικόνα 2. 3 Μηχανισμός της αντίδρασης μετεστεροποίησης

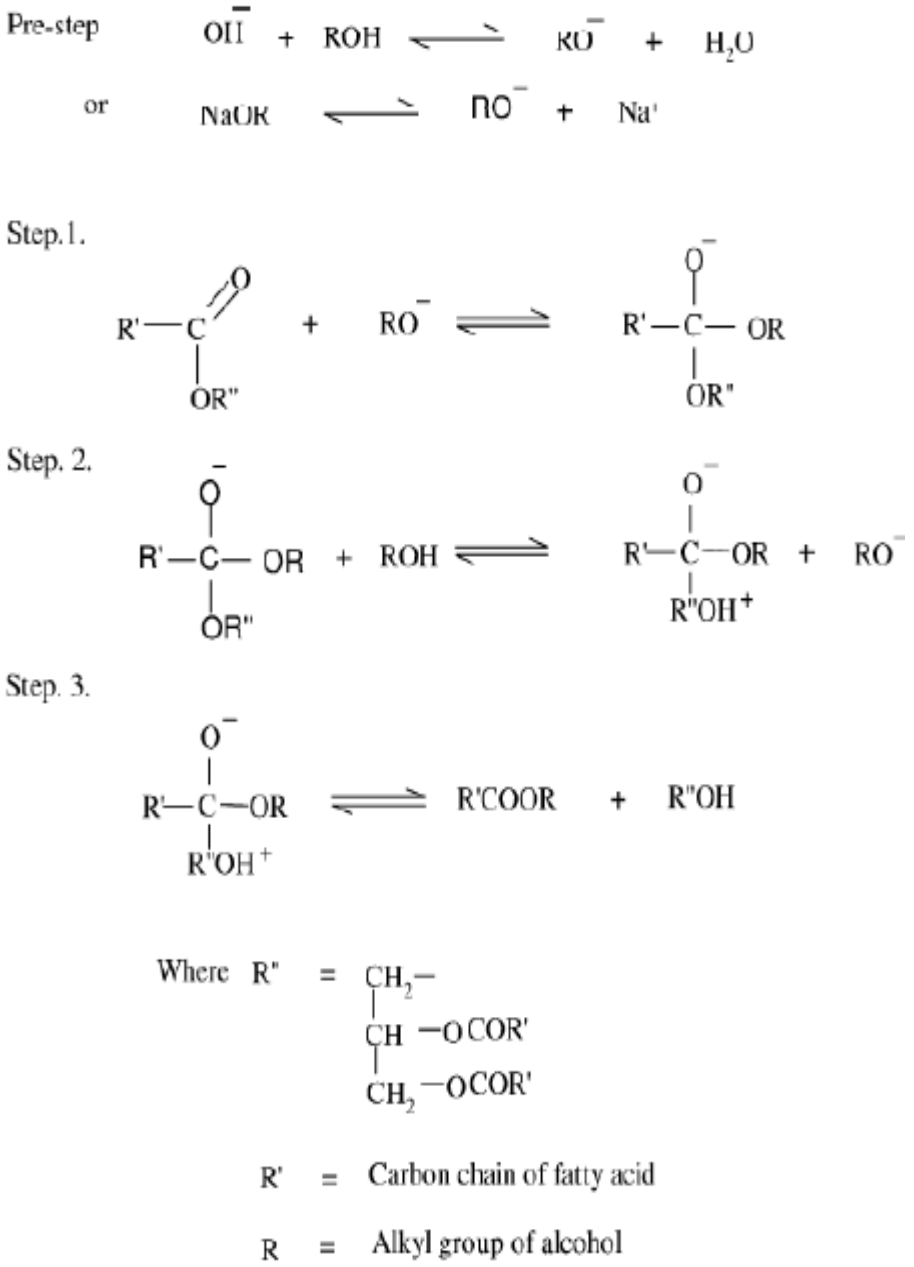
Ο μηχανισμός και η κινητική(19)

Η μετεστεροποίηση αποτελείται από ένα αριθμό συνεχόμενων, αναστρέψιμων αντιδράσεων. Τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σταδιακά σε διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια και, τέλος, γλυκερίνη. Ένα μόριο μονοαλκυλικού εστέρα απελευθερώνεται σε κάθε βήμα. Οι αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες, αν και η ισορροπία βρίσκεται προς την κατεύθυνση της παραγωγής των λιπαρών οξέων και γλυκερίνης.

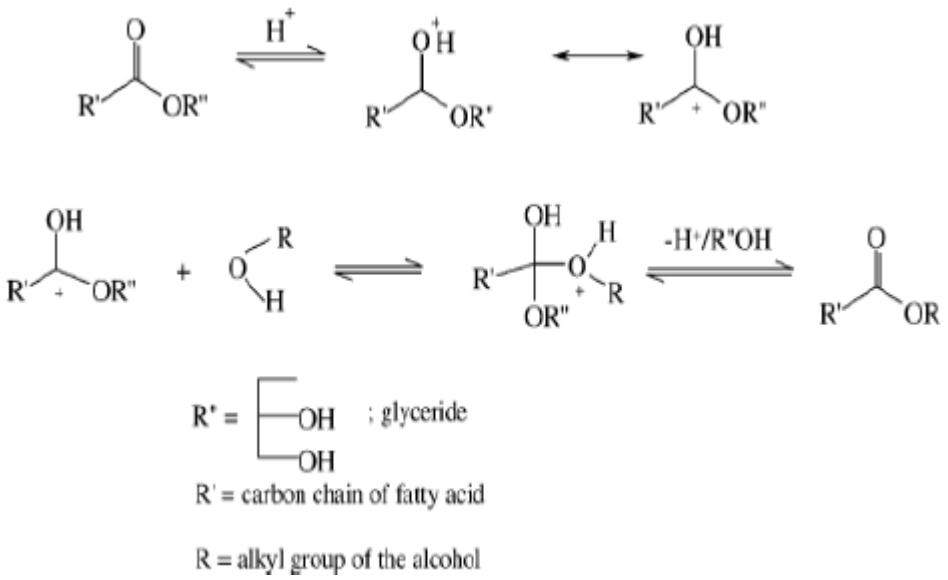
Ο μηχανισμός αντίδρασης για αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση είχε διατυπωθεί ως τρία βήματα. Το πρώτο βήμα είναι μια επίθεση στο άτομο του καρβονυλικού άνθρακα του μορίου των τριγλυκεριδίων, από το ανιόν της αλκοόλης (ιόντων μεθοξείδιου) για να διαμορφωθεί ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Στη δεύτερη φάση, το τετραεδρικό ενδιάμεσο αντιδρά με μία αλκοόλη (μεθανόλη) για την ανάπλαση του ανιόντος της αλκοόλης (ιόντων μεθοξειδίου). Στο τελευταίο βήμα, η αναδιάταξη των τετραεδρικών ενδιαμέσων καταλήγει σε σχηματισμό εστέρων λιπαρών οξέων και ενός διγλυκεριδίου. Όταν NaOH, KOH, K_2CO_3 ή άλλοι παρόμοιοι καταλύτες αναμίχθηκαν με την αλκοόλη, σχηματίστηκε ο πραγματικός καταλύτης, η αλκοξειδική ομάδα. Μια μικρή ποσότητα νερού, που παράγεται κατά την αντίδραση, μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό σαπώνων κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης.

Σχετικά με την κινητική της αντίδρασης έχει παρατηρηθεί ότι στην αρχή ο ρυθμός είναι μικρός, στη συνέχεια μεγαλώνει και φθάνει σε υψηλές τιμές και λίγο πριν την ολοκλήρωση της αντίδρασης χαμηλώνει πάλι. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί κινητικές

διαφόρων τάξεων. Η τάξη της αντίδρασης διαφοροποιείται ανάλογα με τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση, τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και την μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου. Οι κινητικές σταθερές είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες για αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση από ότι για όξινα καταλυόμενη και αυξάνουν όταν αυξάνεται η χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης Ea κυμαίνονται συνήθως από 8 έως 20 kcal/mol.



Εικόνα 2. 4 Μηχανισμός με αλκαλικό καταλύτη



Εικόνα 2. 5 Μηχανισμός όξινης κατάλυσης

2.8 Μεταβλητές διαδικασίας(19)

Οι σημαντικότερες μεταβλητές που επηρεάζουν τον χρόνο αντίδρασης της μετεστεροποίησης και την μετατροπή είναι :

- θερμοκρασία αντίδρασης
- μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου
- είδος και συγκέντρωση καταλύτη
- ένταση ανάμιξης
- καθαρότητα αντιδρώντων

2.8.1 Θερμοκρασία αντίδρασης

Ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται έντονα από την θερμοκρασία της αντίδρασης. Ωστόσο, δεδομένου αρκετού χρόνου, η αντίδραση θα προβεί σε σχεδόν ολοκλήρωση ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Σε γενικές γραμμές, η αντίδραση γίνεται κοντά στο σημείο βρασμού της μεθανόλης (60 έως 70 ^{o}C) σε ατμοσφαιρική πίεση. Αυτές οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης, ωστόσο, απαιτούν την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων από το έλαιο μέσω εξευγενισμού ή προ-εστεροποίησης. Ως εκ τούτου, η αποκομμιωμένη και αποξειδωμένη πρώτη ύλη χρησιμοποιείται σε αυτές τις συνθήκες. Η προεπεξεργασία δεν απαιτείται εάν η αντίδραση πραγματοποιείται υπό υψηλή πίεση (9000 kPa) και υψηλή θερμοκρασία (240°C). Υπό αυτές τις συνθήκες, πραγματοποιείται ταυτόχρονη εστεροποίηση και μετεστεροποίηση. Η μέγιστη απόδοση των εστέρων εμφανίζεται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 60 έως 80oC σε μια μοριακή αναλογία (αλκοόλης/ελαίου) της 6:1. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αναφέρεται ότι έχει αρνητική επίδραση

στην μετατροπή. Η βουτανόλυση και μεθανόλυση του σογιέλαιου μελετήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσία όξινων και αλκαλικών καταλυτών. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι δεδομένου αρκετού χρόνου, η μετεστεροποίηση μπορεί να προχωρήσει ικανοποιητικά σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος στην περίπτωση των αλκαλικών καταλυτών.

2.8.2 Μοριακή αναλογία αλκοόλης/ελαίου

Άλλη μια σημαντική μεταβλητή που επηρεάζει την απόδοση του εστέρα είναι η γραμμομοριακή αναλογία της αλκοόλης σε φυτικά έλαια. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης της μετεστεροποίησης απαιτεί 3 mol αλκοόλης ανά γραμμομόριο τριγλυκεριδίων σε απόδοση 3 mol λιπαρών οξέων και 1 mol γλυκερόλης. Για να στραφεί η αντίδραση της μετεστεροποίησης προς τα δεξιά, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί είτε μεγάλη περίσσεια αλκοόλης ή να αφαιρεθεί ένα από τα προϊόντα από το μείγμα αντίδρασης. Η δεύτερη επιλογή είναι προτιμότερη όπου αυτό είναι εφικτό, δεδομένου ότι με τον τρόπο αυτό, η αντίδραση μπορεί να οδηγηθεί στην ολοκλήρωση. Όταν χρησιμοποιείται το 100% καθ' υπέρβαση μεθανόλης, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι στο υψηλότερο σημείο της. Η μοριακή αναλογία των 6:1 χρησιμοποιείται συνήθως στις βιομηχανικές διαδικασίες για την απόκτηση των αποδόσεων μεθυλεστέρων υψηλότερες από 98% κατά βάρος.

2.8.3 Είδος και συγκέντρωση καταλύτη

Η καταλυτική μετεστεροποίηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην ομογενή και στην ετερογενή. Η διαφοροποίηση έγκειται στη φύση του καταλύτη, όπου στην πρώτη περίπτωση αντιδρών μίγμα και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο καταλύτης βρίσκεται συνήθως σε στερεά μορφή, ενώ τα αντιδρώντα είναι σε υγρή και η καταλυτική δράση στη συντριπτική πλειοψηφία περιορίζεται στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο διαφορετικών φάσεων ενώ η κυρίως μάζα του στερεού καταλύτη δε συμμετέχει.

Οι καταλύτες ταξινομούνται ως βασικοί (αλκαλικοί), όξινοι και ενζυμικοί. Η αλκαλικά-καταλυόμενη μετεστεροποίηση είναι πολύ πιο γρήγορη από ό, τι η όξινα-καταλυόμενη. Ωστόσο, αν το χρησιμοποιούμενο έλαιο έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό, η όξινα-καταλυόμενη μετεστεροποίηση είναι κατάλληλη.

Οι όξινοι καταλύτες μπορεί να είναι το θειικό οξύ, το φωσφορικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ ή το σουλφονικό οργανικό οξύ. Στους βασικούς καταλύτες περιλαμβάνονται το υδροξείδιο του νατρίου, το μεθοξείδιο του νατρίου, το υδροξείδιο του καλίου, το μεθοξείδιο του καλίου, το αμίδιο του νατρίου, το υδρίδιο νατρίου, το αμίδιο του καλίου και το υδρίδιο του καλίου. Σο μεθοξείδιο του νατρίου ήταν πιο αποτελεσματικό από το υδροξείδιο του νατρίου εξ' αιτίας μιας μικρής ποσότητας νερού που παράχθηκε μετά την ανάμιξη NaOH με MeOH.

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης παρουσία βασικού καταλύτη ολοκληρώνονται 4000 φορές γρηγορότερα από εκείνες που καταλύονται με ανάλογες ποσότητες όξινων καταλυτών. Γι' αυτόν τον λόγο και επιπλέον επειδή οι βασικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικοί σε βιομηχανικούς εξοπλισμούς απ' ότι οι όξινοι καταλύτες, οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης σε βιομηχανική κλίμακα διεξάγονται με βασικούς καταλύτες.

Ένα ικανοποιητικό εύρος συγκέντρωσης του καταλύτη είναι μεταξύ 0,5 και 1% κατά βάρος, με την χρήση των οποίων λαμβάνονται αποδόσεις 94 - 99% σε μεθυλεστέρες. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του καταλύτη όχι μόνο δεν βελτιώνει την απόδοση αλλά προσθέτει επιπλέον δαπάνες, αφού είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός του μετά το τέλος της αντίδρασης.

2.8.4 Ένταση ανάμιξης

Κατά τη διάρκεια της μετεστεροποίησης τα αντιδρώντα σχηματίζουν αρχικά δυο αδιάλυτες φάσεις, η αντίδραση ελέγχεται από τον ρυθμό μεταφοράς μάζας μεταξύ των φάσεων (διάχυση) και συνεπώς έχουμε χαμηλό ρυθμό αντίδρασης. Αργότερα σχηματίζονται οι μεθυλεστέρες, οι οποίοι δρουν ως αμοιβαίοι διαλύτες για τα αντιδρώντα και δημιουργείται μια νέα ενιαία φάση. Από τη στιγμή δημιουργίας της μιας φάσης η ταχύτητα της αντίδρασης καθίσταται ικανοποιητική, όσο όμως υπάρχουν δυο φάσεις είναι πολύ μικρή. Γι' αυτό τον λόγο καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος το μίγμα βρίσκεται σε έντονη ανάδευση. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η ανάδευση θα πρέπει να' ναι τέτοια ώστε να υπάρχει ομοιογένεια στο μίγμα της αντίδρασης, χωρίς όμως να' χουμε ανεπιθύμητα φαινόμενα πολύ έντονης ανάμιξης, όπως ο αφρισμός που μειώνουν τον ρυθμό της αντίδρασης.

2.9 Η παραγωγή βιοντήζελ ανά τον κόσμο(7)

Η παραγωγή βιοντήζελ ανθεί σε όλο τον κόσμο, με την Ευρώπη να αντιπροσωπεύει το κατά πολύ μεγαλύτερο μερίδιο της παγκόσμιας παραγωγής.

Οι Ευρωπαϊκές εταιρείες έχουν αποκτήσει μεγάλη εμπειρία στην τεχνολογία παραγωγής βιοντήζελ, καθώς και ένας αυξανόμενος αριθμός των τεχνικών εταιρειών προσφέρουν τις υπηρεσίες για την μηχανική και την κατασκευή εργοστασίων παραγωγής βιοντήζελ. Η Ευρωπαϊκή βιομηχανία βιοντήζελ έχει επιτύχει υψηλό επίπεδο ωριμότητας κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η ετήσια παραγωγή των χωρών της ΕΕ-27.

Χώρα	'000 Τόνοι
Αυστρία	560
Βέλγιο	710
Βουλγαρία	348
Κύπρος	20
Τσεχία	427
Δανία	250
Εσθονία	135
Φινλανδία	340
Γαλλία	2 505
Γερμανία	4 932
Ελλάδα	802
Ουγγαρία	158
Ιρλανδία	76
Ιταλία	2 265
Λετονία	156
Λιθουανία	147
Λουξεμβούργο	0
Μάλτα	5
Ολλανδία	1 452
Πολωνία	864
Πορτογαλία	468
Ρουμανία	277
Σλοβακία	156
Σλοβενία	113
Ισπανία	4 410
Σουηδία	277
Ηνωμένο Βασίλειο	404
Σύνολο	**22,117**

2.10 Προδιαγραφές του βιοντήζελ(7,16)

Δεδομένου ότι το βιοντήζελ παράγεται σε διαφορετικού μεγέθους εγκαταστάσεις από φυτικά έλαια που διαφέρουν στην ποιότητα και στην προέλευση, ήταν απαραίτητο να καθιερωθεί μια τυποποίηση της ποιότητας καυσίμων για να εγγυηθεί την απόδοση μηχανών χωρίς οποιαδήποτε δυσκολία. Η Αυστρία ήταν η πρώτη χώρα που προχώρησε στον καθορισμό και την έγκριση προτύπων για τους μεθυλεστέρες ελαίου. Δεδομένου ότι η τυποποίηση είναι προαπαιτούμενη για την επιτυχή εισαγωγή και διείσδυση του βιοντήζελ στην αγορά, πρότυπα ή οδηγίες για την ποιότητα του καθορίστηκαν γρήγορα και σε άλλες χώρες όπως η Γερμανία, Γαλλία, Τσεχία, ΗΠΑ.

Οι παράμετροι που καθορίζουν την ποιότητα του βιοντήζελ μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες. Η μία αμάδα περιέχει τις γενικές παραμέτρους, οι οποίες χρησιμοποιούνται και για τα συμβατικά καύσιμα και η άλλη ομάδα περιγράφει ειδικά τη χημική σύσταση και την καθαρότητα των αλκυλικών εστέρων λιπαρού οξέος.

Γενικοί παράμετροι biodiesel						
Παράμετροι	**Αυστρία**	**Τσεχία (CSN)**	**Γαλλία**	**Γερμανία (DIN)**	**Ιταλία (UNI)**	**USA (ASTM)**
πυκνότητα στους 15°C g/cm^2	0.85 - 0.89	0.87 - 0.89	0.87 - 0.89	0.875 - 0.89	0.86 – 0.90	-
Ιξώδες στους 40°C mm^2/s	3.5 - 5.0	3.5 - 5.0	3.5 - 5.0	3.5 - 5.0	3.5 - 5.0	1.9 - 6.0
Σημείο ανάφλεξης (^{0}C)	100	110	100	110	100	130
CFPP (^{0}C)	0/-5	-5	-	0 - 10/-20	-	-
Σημείο πήξης (0C)	-	-	-10	-	0/-5	-
Δείκτης κετανίου	>= 49	>= 48	>= 49	>= 49	-	>= 47
Δείκτης Εξουδετέρωσης (mgKOH/g)	<= 0.8	<= 0.5	<= 0.5	<=0.5	<= 0.5	<= 0.8

Ο αριθμός εξουδετέρωσης προσδιορίζεται για να εξασφαλίσει καλύτερες ιδιότητες που αφορούν τη μακροχρόνια αποθήκευση και διαδικασία παρασκευής. Απεικονίζει την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων ή χρησιμοποιημένων οξέων κατά την παρασκευή βιοντήζελ καθώς επίσης και την υποβάθμιση του λόγω των θερμικών αντιδράσεων.

Το πρότυπο EN 14214 ισχύει από το Μάιο του 2009 και αφορά όλα τα σχετικά χαρακτηριστικά, τις απαιτήσεις και τις μεθόδους ελέγχου του βιοντήζελ ώστε να μπορέσει το προϊόν να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε μηχανές ντήζελ. Στην οδηγία αυτή, αναφέρεται η δυνατότητα χρήσης πρόσθετων με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης. Όσον αφορά την σταθερότητα του βιοντήζελ κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση, συνιστάται η προσθήκη σταθεροποιητικών παραγόντων αμέσως μετά την παραγωγή του ή τουλάχιστον πριν την τελική του ανάμιξη με καύσιμο ντήζελ πετρελαϊκής προέλευσης. Οι μέθοδοι και οι απαιτήσεις τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2. 3 Ιδιότητες του βιοντήζελ και προσδιορισμός τους

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΜΟΝΑΔΕΣ	ΟΡΙΑ		ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ
		ΚΑΤΩΤΕΡΟ	ΑΝΩΤΕΡΟ	
Περιεχόμενο σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων	% (m/m)	96,5	–	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m3	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm2/s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Σημείο ανάφλεξης	^{o}C	101	–	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Αριθμός κετανίου	–	51,0	–	EN ISO 5165
Οξειδωτική σταθερότητα (στους 110C)	h	8,0	–	EN 14112 EN 15751
Οξέα	mg KOH/g	–	0,50	EN 14104
Αριθμός ιωδίου	g iodine/100 g	–	120	EN 14111 prEN16300
Μεθυλεστέρας λινολενικού οξέος	% (m/m)	–	12,0	EN14103
Πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες	% (m/m)	–	1,00	EN 15779
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% (m/m)	–	0,20	EN 14110
Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια	% (m/m)	–	0,70	EN 14105

Περιεκτικότητα σε διγλυκερίδια	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	–	0,02	EN 14105 EN 14106
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	–	0,25	EN 14105
Νερό	mg/kg	–	500,00	EN ISO 12937
Ολική μόλυνση	mg/kg	–	24,00	EN 12662
Περιεκτικότητα θειικής τέφρας	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Θείο	mg/kg	–	100,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Μέταλλα 1 (Na+K)	mg/kg	–	5,0	EN 14108 EN14109 EN 14538
Μέταλλα 2 (Ca+Mg)	mg/kg	–	5,0	EN 14538
Φώσφορος		–	4,0	EN 14107 prEN 16294

Κεφάλαιο 3

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ-

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Η οξειδωτική σταθερότητα(3,15)

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό ζήτημα της βιομηχανίας για τα καύσιμα ντήζελ και βιοντήζελ. Μερικά είδη βιοντήζελ είναι σταθερότερα από άλλα και τα ασταθή μίγματα βιοντήζελ περιέχουν πρόσθετα για την αύξηση της σταθερότητας που αποδίδουν πολύ καλά. Η τάση των καυσίμων να είναι ασταθή μπορεί να προβλεφθεί από τον αριθμό ιωδίου αλλά η μέθοδος προσδιορισμού μπορεί να μην υπολογίσει την παρουσία πρόσθετων ουσιών σταθερότητας. Ο αριθμός ιωδίου μετρά στην πραγματικότητα την παρουσία δεσμών C=C που είναι επιρρεπείς σε οξείδωση. Εμπειρικά είναι γνωστό ότι η αστάθεια αυξάνεται κατά έναν παράγοντα 1 για κάθε δεσμό C=C στην αλυσίδα λιπαρού οξέος έτσι, το 18:3 είναι τρεις φορές πιο ενεργό από το C18:0. Η σταθερότητα μπορεί να προβλεφθεί από τη γνώση της πρώτης ύλης μόνο εάν είναι γνωστό το ποσοστό των λιπαρών οξέων C18:2 και C18:3 και εάν είναι επίσης γνωστό αν τα καύσιμα έχουν περιέχουν πρόσθετα σταθερότητας. Υψηλά ποσοστά αυτών των δύο τύπων λιπαρών οξέων μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς τη σταθερότητα καυσίμων εάν δεν χρησιμοποιηθούν κατάλληλα πρόσθετα.

Χαμηλή σταθερότητα μπορεί να οδηγήσει σε όλο και μεγαλύτερες ποσότητες οξέων, αυξάνοντας το ιξώδες, και τον σχηματισμό ρητινών και ιζημάτων που μπορούν να φράξουν τα φίλτρα. Η σύγκριση του αριθμού οξύτητας και του ιξώδους των καυσίμων κατά τακτά χρονικά διαστήματα μπορεί υποψιάσει για το εάν τα καύσιμα οξειδώθηκαν ή όχι, αλλά πρέπει να ληφθεί δείγμα στην αρχή όταν τα καύσιμα είναι φρέσκα. Η μακρόχρονη αποθήκευση των καυσίμων με παρουσία ντήζελ, πρόσθετων ντήζελ, νερού, ιζημάτων, θερμότητας, και αέρα δεν έχει τεκμηριωθεί επαρκώς προς το παρόν. Το βιοντήζελ και τα μίγματα του δεν πρέπει να αποθηκευτούν για περισσότερο από 6 μήνες είτε στις δεξαμενές είτε τα οχήματα έως ότου μελετηθεί επαρκώς το θέμα.

Εάν είναι απαραίτητο να αποθηκευτεί το βιοντήζελ για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από 6 μήνες, ή οι συνθήκες αποθήκευσης είναι κακές, πρέπει να χρησιμοποιηθούν αντιοξειδωτικά. Τα κοινά αντιοξειδωτικά που λειτουργούν με το βιοντήζελ είναι το TBHQ (τ-βουτυλική υδροκινόνη), tenox 21, και τοκοφερόλη (βιταμίνη Ε) Τα περισσότερα πωλούνται από τις εταιρίες πρόσθετων για τρόφιμα. Τα κονιοποιημένα αντιοξειδωτικά είναι δύσκολο να αναμιχθούν στο βιοντήζελ. Ένα τέχνασμα που χρησιμοποιείται είναι να θερμανθεί ένα μικρό ποσό βιοντήζελ (γύρω

στα 5 Lt) μέχρι 38-40°C ή μέχρι όλο το κονιοποιημένο αντιοξειδωτικό διαλυθεί. Κατόπιν αναμιγνύεται αυτή την ποσότητα με το υπόλοιπο καύσιμο βιοντήζελ.

Βιοκτόνα μπορούν να χρησιμοποιηθούν οπουδήποτε η αύξηση βιολογικών παραγόντων στα καύσιμα δημιουργεί πρόβλημα. Εάν η βιολογική μόλυνση είναι πρόβλημα, πρέπει να βελτιωθούν οι συνθήκες αποθήκευσης και η περιεκτικότητα του νερού πρέπει να μειωθεί, δεδομένου ότι οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται στο νερό και όχι ίδια τα στα καύσιμα.

Επομένως η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ και των μιγμάτων του με το ντήζελ αποτελεί πολύ σημαντικό τομέα ενδιαφέροντος και ως εκ τούτου τα πειράματα που διεξήχθησαν επικεντρώθηκαν σε αυτό.

3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ και των μιγμάτων(21, 22, 24)

Το βιοντήζελ λόγω της χημικής του δομής, είναι πιο ευαίσθητο στην οξείδωση ή αυτοοξείδωση κατά την διάρκεια μακροχρόνιας αποθήκευσης σε σύγκριση με το πετρελαϊκό ντήζελ.

Ένα από τα σημαντικότερα τεχνικά θέματα σχετικά με τα μίγματα βιοντήζελ με ντήζελ είναι η οξειδωτική σταθερότητα του τελικού μίγματος, το οποίο είναι, σήμερα, ιδιαίτερα υψηλής ανησυχίας λόγω της εισαγωγής ντήζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, σε όλα τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Η σταθερότητα του βιοντήζελ εξαρτάται γενικά από το προφίλ των λιπαρών οξέων της πρώτης ύλης του βιοντήζελ. Συνεπώς, βιοντήζελ με υψηλά περιεχόμενα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως το λινελαϊκό και το λινολενικό, είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στην οξείδωση

Οι σχετικές τιμές οξειδώσης για αυτούς τους ακόρεστους εστέρες είναι λινολενικό> λινελαϊκό >> ελαϊκό. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι αυτές οι ακόρεστες αλυσίδες λιπαρών οξέων περιέχουν τις πιο δραστικές θέσεις που είναι ιδιαιτέρως επιρρεπείς στην ελεύθερη επίθεση των ριζών. Η σταθερότητα του βιοντήζελ σχετίζεται κυρίως με τον αριθμό και τη θέση του δις-αλλυλικού μεθυλενίου ήμισυ γειτονικό με το διπλό δεσμό (και όχι το συνολικό αριθμό των διπλών δεσμών που εκφράζεται με τον αριθμό ιωδίου, μέθοδος που μπορεί να βοηθήσει βέβαια ώστε να προβλεφθεί ή να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα, προς το παρόν βέβαια). Έτσι, οι πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες είναι πιο ευάλωτοι στην οξείδωση από τους μονοακόρεστους εστέρες, επειδή περιέχουν περισσότερες αλλυλικές διαμορφώσεις μεθυλενίου.

Ένα επιπλέον στοιχείο που μπορεί να έχει αντίκτυπο στη συνολική οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ είναι η cis / trans διαμόρφωση ισομερούς. Μία ακόρεστη δομή trans είναι πιο σταθερή από τη cis ενώ όταν πρόκειται για

συζευγμένους ακόρεστους δεσμούς η δομή trans είναι πιο επιρρεπής προς την οξείδωση από τη cis.

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μια παράμετρος που περιγράφει την τάση αποικοδόμησης του βιοντήζελ και παίζει σημαντικό ρόλο στο πλαίσιο των πιθανών προβλημάτων στο κάθε μέρος του κινητήρα. Τα κύρια προϊόντα της οξείδωσης είναι υπεροξείδια και υδροϋπεροξείδια. Σε εκτεταμένη αποικοδόμηση τα πρώτα προϊόντα σχηματίζουν μικρότερες χημικές ενώσεις όπως οξέα μικρού μοριακού βάρους, αλδεΰδες, κετόνες και αλκοόλες. Η παρουσία των αλκοολών ρίχνει το σημείο ανάφλεξης και η παρουσία των οξέων αυξάνει τη συνολική οξύτητα και αυξάνει τις πιθανότητες της διάβρωσης. Άλλες αντιδράσεις των ασταθών υπεροξειδίων με αλυσίδες λιπαρών οξέων μπορούν να σχηματίσουν ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που μπορούν να οδηγήσουν σε προβλήματα όπως απόφραξη φίλτρων, εγχυτών και άλλες χημικές εναποθέσεις.

Η οξειδωτική σταθερότητα ποικίλει ανάλογα με τις πρώτες ύλες, δηλαδή το βιοντήζελ από φυτικά έλαια είναι πιο σταθερό σε σχέση με αυτό του ζωικού λίπους εξαιτίας των φυσικών αντιοξειδωτικών που περιέχει το πρώτο όπως οι τοκοφερόλες. Βέβαια αυτό διορθώνεται με την προσθήκη των κατάλληλων αντιοξειδωτικών, κάτι που είναι απαραίτητο καθώς χωρίς αυτά το βιοντήζελ δεν πληροί την προδιαγραφή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο χρόνος έχει μετρηθεί στις 2h με απόκλιση 0,5h (δύο μετρήσεις δίνουν 1,7h και 2,6h)

Η οξειδωτική σταθερότητα επιδρά συνολικά στην ποιότητα του καυσίμου γι' αυτό έχουν προσδιορισθεί λεπτομερώς οι ιδιότητες του βιοντήζελ από την CEN. Σύμφωνα με αυτό η οξειδωτική σταθερότητα προσδιορίζεται για τα μίγματα με τη μέθοδο EN 15751 και οφείλει να είναι πάνω από 20h στους 110°C, ενώ για το βιοντήζελ με τη μέθοδο EN 14112 με χρόνο πάνω από 6h στους 110°C. Με σκοπό τη διασφάλιση καυσίμων ανώτερης ποιότητας αναμένεται σύντομα η προδιαγραφή του βιοντήζελ να γίνει 8h.

Έτσι, η επίδραση της δομής της ένωσης του λιπαρού εστέρα και ο αριθμός των διπλών δεσμών έχει μεγάλη σημασία για την επιδείνωση αυτών των καυσίμων. Παρατηρείται μια ισχυρή αντίστροφη σχέση μεταξύ της σταθερότητας στην οξείδωση και του περιεχομένου του σε ακόρεστα λιπαρά οξέα.

Το πολυακόρεστο περιεχόμενο έχει τη μεγαλύτερη επίπτωση τόσο στην αύξηση σχηματισμού των αδιάλυτων και τη μείωση του χρόνου οξείδωσης. Ωστόσο, ο σχηματισμός αδιάλυτων επίσης μειώνεται μετρήσιμα με αύξηση της περιεκτικότητας σε αντιοξειδωτικές ουσίες και αυξάνεται με την αύξηση της συνολικής περιεκτικότητας σε γλυκερίνη. Ο χρόνος οξείδωσης αυξάνεται επίσης αυξανομένης της περιεκτικότητας σε αντιοξειδωτικό.

Δείγματα με συνολική περιεκτικότητα γλυκερίνης που υπερβαίνει το όριο προδιαγραφής του 0.24wt.% (D6751) εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα εναποθέσεων. Ο σχηματισμός εναποθέσεων επηρεάζεται σημαντικά από τη δυνατότητα οξείδωσης, τα αντιοξειδωτικά και τη γλυκερίνη που περιέχεται. Γενικά υπάρχει η αίσθηση ότι το βιοντήζελ με μεγάλο χρόνο οξείδωσης έχει χαμηλά επίπεδα εναποθέσεων. Ο κύριος παράγοντας εξήγησης των διαφορών στο χρόνο επαγωγής (οξείδωσης) είναι η δυνατότητα οξείδωσης, αλλά παρόλα αυτά σχετικά αντιοξειδωτικό περιεχόμενο έδωσε επίσης αξιοσημείωτο αποτέλεσμα. Η μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας δεν καταγράφει πως επηρεάζει συνολικά η γλυκερίνη στο σχηματισμό των προϊόντων της οξείδωσης, ζήτημα που είναι πολύ σημαντικό βέβαια, ενώ η περιεκτικότητα σε μέταλλα δεν επηρεάζει σημαντικά την οξειδωτική σταθερότητα.

Είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι, όταν το θείο σχεδόν απουσιάζει από το ντήζελ του μίγματος, οι μηχανισμοί οξείδωσης επηρεάζονται ευνοϊκά από την παρουσία των αντιοξειδωτικών προσθέτων στα δείγματα μεθυλεστέρα. Τα αποτελέσματα δείχνουν πιθανώς μια αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε θείο και αντιοξειδωτικών πρόσθετων. Αν και πιστεύεται ότι ο τύπος της πρώτης ύλης του βιοντήζελ και η χημική σύνθεση του βιοντήζελ μπορούν να επηρεάσουν την οξειδωτική σταθερότητα, τα πειραματικά αποτελέσματα αποκαλύπτουν ότι αυτοί οι παράγοντες δεν είναι σημαντικοί επί της σταθερότητας των τελικών μιγμάτων. Η σύνθεση λιπαρών οξέων των δειγμάτων βιοντήζελ εμφανίζει μικρές διαφορές, οι οποίες δεν είχαν αρκετή σημασία ώστε να δικαιολογήσουν τις παρατηρούμενες διαφορές στη σταθερότητα των μιγμάτων. *Έτσι, η χημική δομή και ορισμένες ιδιότητες του βιοντήζελ δεν μπορούν να θεωρηθούν ως κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα οξείδωσης των μείγματων βιοντήζελ. Αντιθέτως, η σταθερότητα των μιγμάτων φαίνεται να επηρεάζεται από το στάδιο της οξείδωσης του μεθυλεστέρα (νωπό ή παλαιότερης ηλικίας δείγμα), η παρουσία των προσθέτων, καθώς και η ποιότητα του ντήζελ.*

Διαπιστώνεται ότι η σταθερότητα των μιγμάτων βιοντήζελ είναι μια πολύ σύνθετη διαδικασία που επηρεάζεται από μία ποικιλία παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της σύνθεσης των βιοντήζελ, της παρουσία προσθέτων αντιοξειδωτικών, και σε ποιό στάδιο της οξείδωσης βρίσκεται.

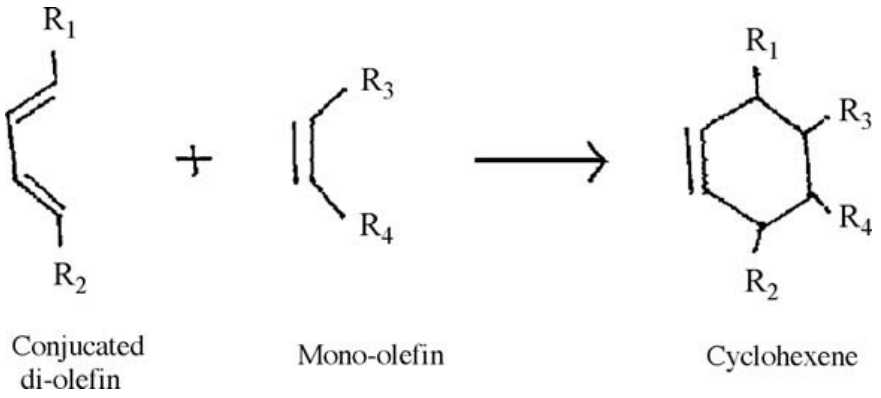
Σε γενικές γραμμές, η σταθερότητα του βιοντήζελ αντικατοπτρίζεται επί της σταθερότητας των μιγμάτων του με πετρέλαιο ντήζελ. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του βιοντήζελ και της σταθερότητας του μίγματος. Η αύξηση της συγκέντρωσης σε βιοντήζελ μειώνει τη σταθερότητα. Επιπλέον, η σταθερότητα των μιγμάτων μπορεί επίσης να επηρεαστεί από ορισμένα χαρακτηριστικά του ντήζελ. Ντήζελ εντονότερης επεξεργασίας με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο μειώνει την οξειδωτική σταθερότητα του τελικού μίγματος.

Εν απουσία του θείου από το ντήζελ, το οποίο δρα ως φυσικός αναστολέας οξείδωσης, η παρουσία του προσθέτου αντιοξειδωτικού στο μεθυλεστέρα είχε μια ισχυρή επίδραση επί της σταθερότητα των τελικών μιγμάτων.

Όσον αφορά στην ποιότητα του ντήζελ, αυτό που περιέχει καταλυτικά πυρολυμένες ενώσεις φάνηκε να είναι περισσότερο ασταθές, σε σύγκριση με το ντήζελ straight run(21).

3.3 Ο μηχανισμός της θερμικής σταθερότητας(23)

Σε επαρκώς υψηλές θερμοκρασίες η μεθυλενο-διακοπτόμενη ολεφινική δομή ξεκινά να ισομερίζεται προς πιο σταθερές συζυγείς δομές. Όταν ο ισομερισμός έχει ξεκινήσει, μια ομάδα συζυγούς διενίου από μια αλυσίδα λιπαρού οξέος αντιδρά με τη μονή ολεφινική ομάδα μιας άλλης αλυσίδας προς το σχηματισμό του δακτυλίου του κυκλοεξανίου. Αυτή η αντίδραση ανάμεσα σε μια συζυγή δι-ολεφίνη και μια μονο-ολεφινική ομάδα, ονομάζεται *αντίδραση Diels Alder* και πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 250-300°C και τα προϊόντα της ονομάζονται διμερή.



Εικόνα 3. 1 Η αντίδραση Diels Alder

Ο θερμικός πολυμερισμός μπορεί επίσης να δώσει τριμερή με την αντίδραση ενός απομονωμένου διπλού δεσμού στην πλευρική αλυσίδα ενός διμερούς με ένα συζευγμένο διένιο από ένα άλλο μόριο λιπαρού ελαίου ή εστέρα (αντίδραση Diels Alder).

Ο θερμικός πολυμερισμός χαρακτηρίζεται από ραγδαία μείωση των ακόρεστων δεσμών καθώς οι τρεις ολεφινικές ομάδες γίνονται μία. Για το λινέλαιο στους 300°C αρχικά μειώνονται δραματικά οι ακόρεστοι δεσμοί, ωστόσο δεν παρατηρείται καμία αύξηση στο μοριακό βάρος.

Αυτό διαπιστώθηκε ότι οφείλεται σε μια ενδομοριακή αντίδραση Diels Alder μεταξύ δύο αλυσίδων λιπαρών οξέων στο ίδιο μόριο. Αυτό μπορεί να έχει επιπτώσεις σε βιοντήζελ που προέρχεται από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια που έχουν υποβληθεί σε θερμοκρασίες άνω των 300°C σε κουζίνες με υψηλές πιέσεις.

Εάν τα ενδομοριακά διμερή σχηματίζονται σε αυτή τη θερμική καταπόνηση, τότε μπορεί να διατηρηθούν αυτοί οι δεσμοί στην εστεροποίηση προς μεθυλεστέρες για χρήση ως βιοντήζελ. Τα προκύπτοντα θα είναι δι-εστέρες με μοριακό βάρος περίπου διπλάσιο του φυσιολογικού εστέρα βιοντήζελ. Εάν τελικά το βιοντήζελ δεν αποσταχθεί, αυτά τα διμερή θα εμφανιστούν στο τελικό καύσιμο. Η πιθανή ύπαρξη αυτού του διμερούς δεν έχει εντοπιστεί σε δημοσιευμένη βιβλιογραφία (μέχρι το 2011). Ο θερμικός πολυμερισμός του βιοντήζελ μπορεί να είναι περιορισμένης σημασίας για το βιοντήζελ, το οποίο θερμαίνεται επανειλημμένα από τον κινητήρα και ανακυκλώνεται στο ρεζερβουάρ καυσίμου πριν από την τελική καύση. Ως εκ τούτου, ο θερμικός πολυμερισμός του δεν επηρεάζει τη σταθερότητα κατά την αποθήκευση του βιοντήζελ.

3.4 Μέθοδοι μέτρησης οξειδωτικής σταθερότητας βιοντήζελ και μιγμάτων με ντήζελ.(10,11,23,25,26)

Με τα χρόνια έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας ελαίων και λιπών. Κάποιες μέθοδοι είναι βασισμένες στο βαθμό απορρόφησης οξυγόνου από τα έλαια και τα λίπη, σε υγρή φάση πάντα, σε επαφή με τον αέρα. Η απορρόφηση του οξυγόνου μπορεί να μετρηθεί απευθείας με τη συσκευή Warburg ή μέσω του προσδιορισμού των υπεροξειδίων ή μέσω των προϊόντων που απομακρύνονται κατά την οξείδωση. Άλλη μέθοδος είναι η TGA / DTA που παρακολουθεί την υποβάθμιση του ελαίου(την αλλαγή στο βάρος του) σε σχέση με τη θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας ως παράμετρο την ενέργεια ενεργοποίησης και την τάξη της αντίδρασης.

Η πιο σύγχρονη μέθοδος είναι η petrooxy, η οποία μετρά τη μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο, δείγματος που θερμαίνεται μαζί με οξυγόνο σε σφραγισμένο θάλαμο. Η οξειδωτική σταθερότητα συνδέεται ευθέως με το χρόνο που χρειάζεται για την πτώση της πίεσης. Τα αποτελέσματα στηρίζονται σε όλα τα παράγωγα της οξείδωσης τόσο στα πτητικά, όσο και στα μη πτητικά.

Τα μεγάλα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η επαναληψιμότητα, η εξοικονόμηση χρόνου τόσο κατά την πειραματική διαδικασία (λιγότερο από 1h) όσο και στον καθαρισμό της συσκευής (5 min), μέτρηση και υδρογονανθράκων (βενζίνη, ντήζελ) χαρακτηριστικά που δε διέπουν το Rancimat. Η μέθοδος αφορά υγρά καύσιμα (βενζίνη, ντήζελ, βιοντήζελ και μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ), λιπαντικά και έλαια. Συγκεκριμένα η μέθοδος ASTM D 7525 αφορά βενζίνη, η ASTMD 7545 και η EN 16091 αφορούν ντήζελ, βιοντήζελ και μίγματά τους.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε (EN 15751) χωρίζει τη διαδικασία της οξείδωσης σε δύο φάσεις.

- Η πρώτη φάση ονομάζεται περίοδος επαγωγής και χαρακτηρίζεται από χαμηλή αντίδραση του οξυγόνου ενώ σχηματίζονται οξέα.
- η δεύτερη φάση χαρακτηρίζεται από γρήγορη αντίδραση στην οποία τα υπεροξείδια όχι μόνο έχουν σχηματιστεί αλλά αποσπώνται κάτω από την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας. Κατά τη φάση αυτή σχηματίζονται προϊόντα όπως αλδεΰδες και κετόνες. Αυτά τα προϊόντα ευθύνονται για τη διαφοροποίηση στην οσμή και τη γεύση.

Η μέθοδος αυτή είναι μέθοδος αγωγιμομετρικού προσδιορισμού των αποσπώμενων πτητικών οξέων που παράγονται κατά την οξείδωση. Ξεκίνησε για να ελέγχει τη σταθερότητα εδώδιμων ελαίων και στη συνέχεια εφαρμόστηκε στα βιοκαύσιμα, από εκεί πήρε και το όνομά της η συσκευή Rancimat (από το rancidity) που σημαίνει ταγγισμός, όρος που αφορά τα έλαια.

Εικόνα 3. 2 Η Συσκευή Rancimat

3.5 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου EN14112

Ένα ρεύμα φιλτραρισμένου αέρα διέρχεται δια μέσου του δείγματος, το οποίο (δείγμα) είναι σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα αέρια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση, μαζί με τον αέρα, περνάνε μέσα από ένα δοχείο που περιέχει διπλά απιονισμένο νερό και ένα ηλεκτρόδιο μέτρησης της αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένο με μια συσκευή μέτρησης και καταγραφής. Το τέλος της περιόδου επαγωγής σηματοδοτείται όταν η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται ραγδαία. Η επιταχυνόμενη αύξηση προκαλείται από τον αποχωρισμό πτητικών

καρβοξυλικών οξέων που παράγονται κατά την οξείδωση και απορροφούνται από το νερό.

3.6 Αντιδραστήρια και υλικά

- Μοριακό κόσκινο, με δείκτη υγρασίας και μέγεθος πόρων 0,3mm. Στεγνώνεται σε φούρνο σε σταθερή θερμοκρασία 150°C και κρυώνει σε θερμοκρασία δωματίου μέσα σε ξηραντήρα.
- Ακετόνη
- Αλκαλικό διάλυμα καθαρισμού για γυάλινα εργαστηριακά σκεύη
- Γλυκερόλη

3.7 Η συσκευή rancimat (εικ 3.1-3.2-3.3)

1. Φίλτρο αέρα, που περιλαμβάνει ένα σωληνάκι στερεωμένο με χάρτινο φίλτρο στις άκρες και στο εσωτερικό του ένα φίλτρο μοριακών κοσκίνων συνδεδεμένο με την αναρρόφηση στην άκρη της αντλίας.

2. Αντλία αέριου διαφράγματος με ρυθμιζόμενη ροή 10l/h σε συνδυασμό με συσκευή ελέγχου της ροής χειροκίνητα ή αυτόματα με μέγιστη διακύμανση 1 l/h από την επιθυμητή τιμή

3. Δοχεία αντίδρασης από βοριοπυριτικό γυαλί, συνδεδεμένα με ένα πώμα σφραγίσματος. στο πώμα προσαρμόζονται δύο σωληνάκια, ένα για εισαγωγή και ένα για εξαγωγή αέρα. Το κυλινδρικό μέρος του δοχείου πρέπει να είναι στενότερο μερικά εκατοστά κάτω από την κορυφή του, ώστε να σπάει τον αναδυόμενο αφρό. Για τον ίδιο σκοπό μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και τεχνητό εμπόδιο αφρού.

4. Κλειστά κελιά (δοχεία) μέτρησης, με χωρητικότητα περίπου 150ml, με σωληνάκι εισόδου αέρα που εκτείνεται μέχρι τον πυθμένα του δοχείου. Το δοχείο πρέπει να είναι εφοδιασμένο στην κορυφή του με οπές αερισμού.

5. Ηλεκτρόδια, για τη μέτρηση της αγωγής με εύρος μέτρησης από 0μS/cm έως 300Sμ/cm ευθυγραμμισμένο με τις διαστάσεις του δοχείου μέτρησης

6. Συσκευή μέτρησης και καταγραφής, περιλαμβάνει έναν ενισχυτή, ένα σύστημα καταγραφής για το σήμα μέτρησης για κάθε ένα από τα ηλεκτρόδια

7. Thyristor και θερμόμετρο επαφής βαθμονομημένο κατά 0,1^{o}C ή Pt 100 element για τη μέτρηση της θερμοκρασίας της συσκευής που είναι τοποθετημένα τα δοχεία αντίδρασης, με συνδέσεις για τη μετάδοση και τη ρύθμιση της θερμοκρασίας. Η κλίμακα μετράει από 0°C έως 150°C.

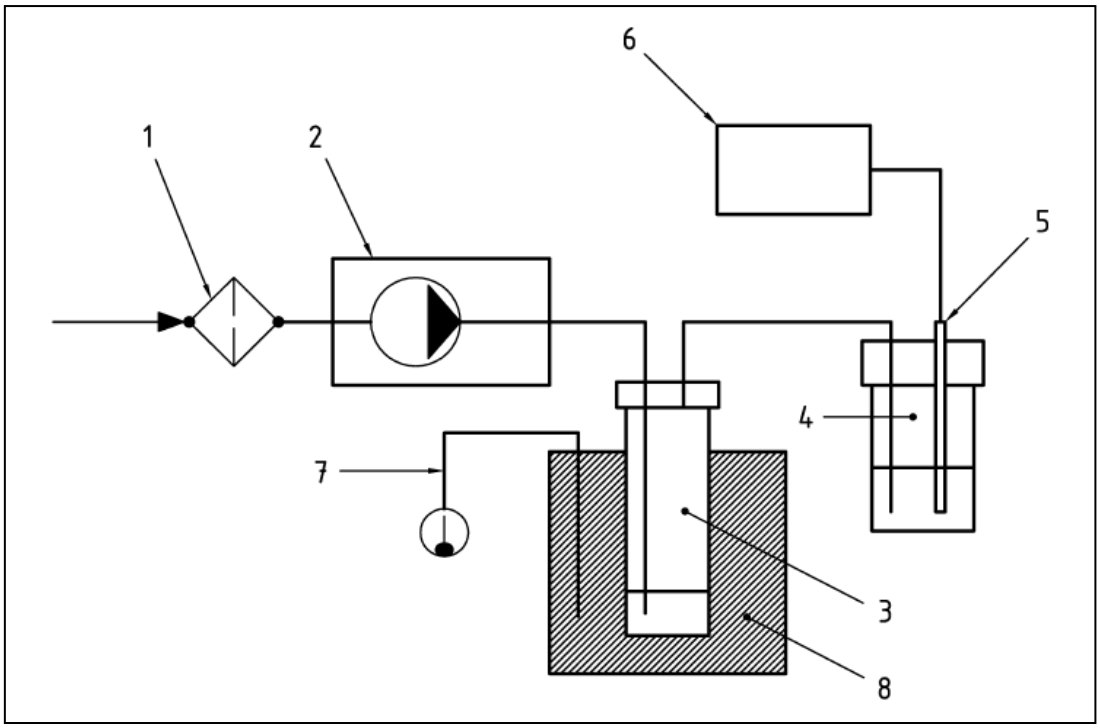
3.8 Συσκευή θέρμανσης

Είναι κατασκευασμένη από χυτό αλουμίνιο, προσαρμοζόμενη σε θερμοκρασία περίπου 150°C. Η συσκευή έχει υποδοχές για τα δοχεία αντίδρασης και το θερμόμετρο.

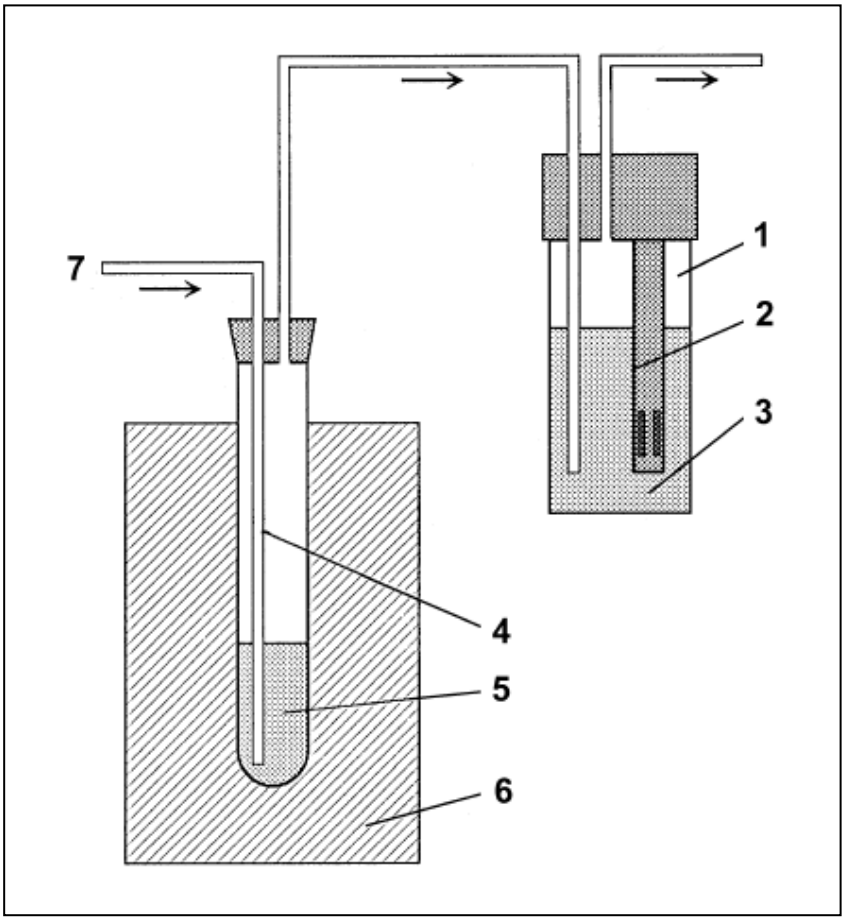
Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα λουτρό θερμότητας με λάδι κατάλληλο για θερμοκρασίες 150°C.

Ακόμη χρειάζεται:

- πιστοποιημένο και βαθμονομημένο θερμόμετρο, με βαθμονόμηση 0,1^{o}C και εύρος έως 150°C
- πιπέτες μέτρησης χωρητικότητας 5ml και 50ml
- φούρνος σε σταθερή θερμοκρασία 150°C±3°C
- εύκαμπτα συνδετικά σωληνάκια



Εικόνα 3. 3 Διάγραμμα ροής της συσκευής Rancimat



Εικόνα 3. 4 Διάταξη οξείδωσης-μέτρησης της συσκευής Rancimat

1. δοχείο μέτρησης
2. ηλεκτρόδιο
3. μετρούμενο διάλυμα
4. δοχείο αντίδρασης
5. δείγμα
6. συσκευή θέρμανσης
7. αέρας

3.9 Δειγματοληψία

Είναι σημαντικό το δείγμα που θα ληφθεί να είναι αντιπροσωπευτικό, σωστά συντηρημένο και να αναλυθεί αμέσως μόλις ετοιμασθεί.

3.10 Προετοιμασία της συσκευής

Διαδικασία καθαρισμού:

- τα δοχεία αντίδρασης, τα δοχεία μέτρησης και τα σωληνάκια εισαγωγής και εξαγωγής αέρα πλένονται τουλάχιστον τρεις φορές με ακετόνη για να φύγουν όσο περισσότερα οργανικά υπολείμματα. Μετά ξεπλένονται με νερό βρύσης.

- Τα δοχεία αντίδρασης και τα σωληνάκια εισαγωγής αέρα γεμίζονται με αλκαλικό υδατικό διάλυμα και τα δοχεία αποθηκεύονται για τουλάχιστον 2h στους 70°C.

- Έπειτα, τα καθαρισμένα δοχεία και τα σωληνάκια εισαγωγής και εξαγωγής αέρα ξεπλένονται με άφθονο νερό βρύσης και τελικά με απιονισμένο νερό ή απεσταγμένο νερό. Στη συνέχεια στεγνώνονται στο φούρνο για τουλάχιστον 1h στους110^{o}C

Έλεγχος της καθαρότητας των δοχείων:

Μετράται σε κανονικές συνθήκες πειράματος η αγωγιμότητα απεσταγμένου νερού για 6h. Αν η αγωγιμότητα δεν έχει αξιοσημείωτη αλλαγή τότε τα δοχεία είναι καθαρά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αφού στεγνώσουν στο φούρνο. Αν αποδειχθούν βρώμικα, τότε ξανακαθαρίζονται ακολουθώντας όλη τη διαδικασία.

Προσδιορισμός της θερμοκρασίας διόρθωσης.

Η διαφορά ανάμεσα στην πραγματική θερμοκρασία του δείγματος και τη θερμοκρασία της συσκευής θέρμανσης του δείγματος ονομάζεται *θερμοκρασία διόρθωσης ΔΤ*. Για τον προσδιορισμό του *ΔΤ* χρησιμοποιείται ένα εξωτερικό (μη ενσωματωμένο) βαθμονομημένο θερμόμετρο.

Πριν τον προσδιορισμό του ΔΤ, η συσκευή θέρμανσης ανοίγει και η θερμοκρασία της φτάνει την προβλεπόμενη τιμή.

Τοποθετούνται 5g θερμοσταθερού λαδιού σε ένα δοχείο αντίδρασης και εισάγεται ο αισθητήρας θερμότητας μέσα στο δοχείο. Ο αισθητήρας σταθεροποιείται μακριά από την παροχή εισαγωγής αέρα ώστε ταυτόχρονα να ακουμπά τον πάτο του δοχείου.

Αν η τιμή της μετρούμενης θερμοκρασίας είναι σταθερή, υπολογίζεται το *ΔΤ*:
ΔΤ=Τσυσκευής – Ταισθητήρα
το *ΔΤ* είναι η "θερμοκρασία διόρθωσης"
η θερμοκρασία της συσκευής διορθώνεται ως εξής:
Τσυσκευής=Τεπιθυμητή + ΔΤ
τελικά η θερμοκρασία του δοχείου αντίδρασης πρέπει να είναι ίση με την επιθυμητή

3.11 Η διαδικασία μέτρησης:

1. τοποθετείται η αντλία αέριου διαφράγματος και ρυθμίζεται η ροή του αέρα στα 10 l/h, αν δεν το ρυθμίζει αυτόματα η συσκευή. Ύστερα διακόπτεται.

2. Ρυθμίζεται η συσκευή θέρμανσης στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η διακύμανση της κατά τη διάρκεια του πειράματος δεν επιτρέπεται να είναι περισσότερο από 0,1^{o}C.

Αν κριθεί απαραίτητο μπορεί να χυθεί μικρή ποσότητα γλυκερόλης στης οπές της συσκευής θέρμανσης ώστε να βοηθηθεί η μεταφορά θερμότητας.

3. Τα δοχεία (κελιά) μέτρησης γεμίζονται με 50ml απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό με τη βοήθεια μιας πιπέτας

Σημείωση: σε θερμοκρασίες άνω των 20°C, τα πτητικά καρβοξυλικά οξέα εξατμίζονται μέσα από το νερό του δοχείου μέτρησης. Αυτό μπορεί να προκαλέσει μείωση της αγωγιμότητας στο υδατικό διάλυμα. Το κομμάτι της καμπύλης αγωγιμότητας που αντιστοιχεί στη ραγδαία αύξηση δίνει μια γραμμή τόσο αποκλίνουσα που είναι αδύνατο να προσδιοριστεί η εφαπτομένη σε αυτό το κομμάτι της καμπύλης.

4. Συνδέονται τα ηλεκτρόδια και ελέγχονται με τη βοήθεια του ποτενσιόμετρου βαθμονόμησης ώστε αρχικά η γραφίδα να βρίσκεται στο μηδενικό άξονα του χαρτιού καταγραφής.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε δίνει τα δεδομένα μέσω υπολογιστή.

5. Με μια πιπέτα ζυγίζονται 3g ±0,1g του δείγματος προς μέτρηση σε ένα δοχείο αντίδρασης.

6. Ανάβει η συσκευή, τοποθετείται η αντλία αέριου διαφράγματος και ρυθμίζεται η ροή του αέρα στα 10 l/h, (αν δεν το ρυθμίζει αυτόματα η συσκευή). Αμέσως συνδέονται τα σωληνάκια εισαγωγής και εξαγωγής αέρα με τα δοχεία αντίδρασης.

7. Εφόσον η συσκευή βρίσκεται στην επιθυμητή θερμοκρασία τοποθετούνται στις οπές τα δοχεία αντίδρασης.

Τώρα ξεκινάει άμεσα η καταγραφή.

8. Η μέτρηση τελειώνει όταν η καταγραφή της αγωγιμότητας φτάσει στο σημείο που έχει τεθεί ως τελικό, δηλαδή 200μS (100%).

3.12 Υπολογισμός (εκτίμηση)

1. χειροκίνητος:

σχεδιάζεται η βέλτιστη εφαπτομένη στο πρώτο κομμάτι της καμπύλης που αντιστοιχεί στην αργή αύξηση της αγωγιμότητας. Στη συνέχεια σχεδιάζεται η βέλτιστη εφαπτομένη της καμπύλης που αντιστοιχεί στο κομμάτι της ραγδαίας αύξησης της αγωγιμότητας.

Η οξειδωτική σταθερότητα δίνεται από το χρόνο που αντιστοιχεί στο σημείο που τέμνονται οι δύο εφαπτόμενες.

2. Αυτόματος:

η συσκευή υπολογίζει αυτόματα την οξειδωτική σταθερότητα από τη μέγιστη τιμή της δεύτερης παραγώγου.

Η οξειδωτική σταθερότητα υπολογίζεται πάντα σε ώρες (h) με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου.

Ακρίβεια 95%

επαναληψιμότητα:

η απόλυτη διαφορά ανάμεσα σε δύο ανεξάρτητες μετρήσεις, που γίνονται με την ίδια μέθοδο, στο ίδιο ιδανικό δείγμα, στο ίδιο εργαστήριο, από τον ίδιο χειριστή, την ίδια συσκευή αλλά μεσολαβώντας ένα σύντομο χρονικό διάστημα, δε μπορεί να υπερβαίνει την τιμή που δίνεται:

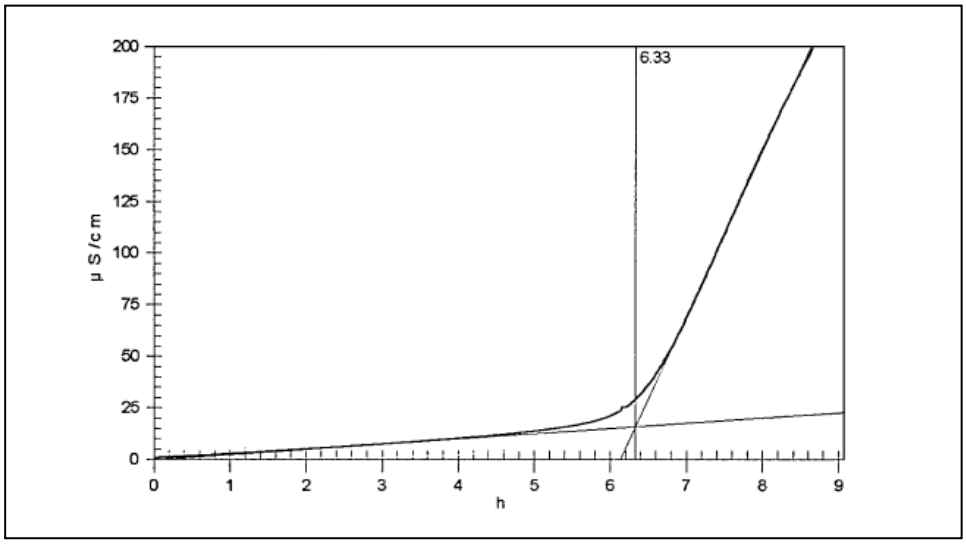
r = 0,09X + 0,16

σε περίπτωση που υπερβαίνει, απορρίπτονται και τα δύο πειράματα και διεξάγονται καινούργια.

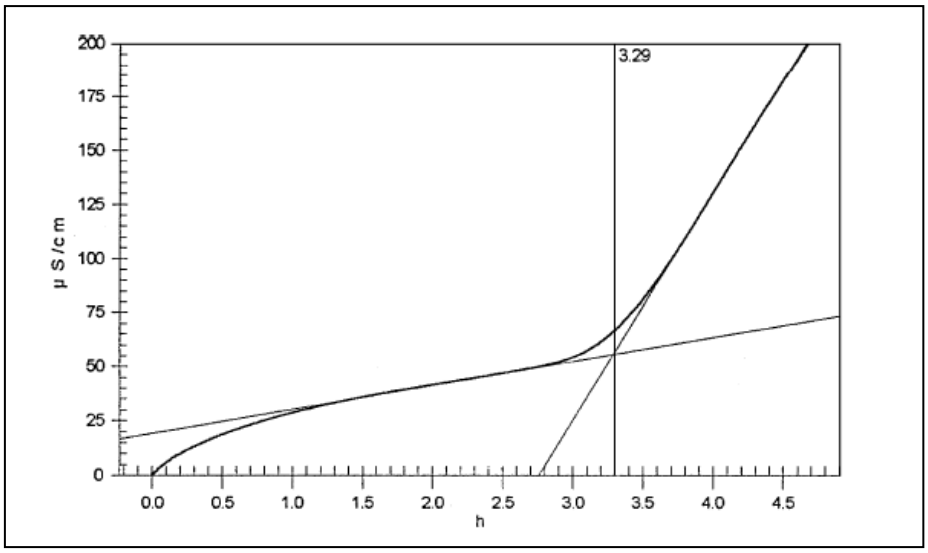
αναπαραγωγησιμότητα:

η απόλυτη διαφορά ανάμεσα σε δυο διαφορετικά πειράματα που διεξάγονται με την ίδια μέθοδο στο ίδιο ιδανικό δείγμα, σε διαφορετικά εργαστήρια, με διαφορετικές συσκευές και χειριστές, δε μπορεί να ξεπερνά την τιμή που δίνεται:

R = 0,26 + 0,23

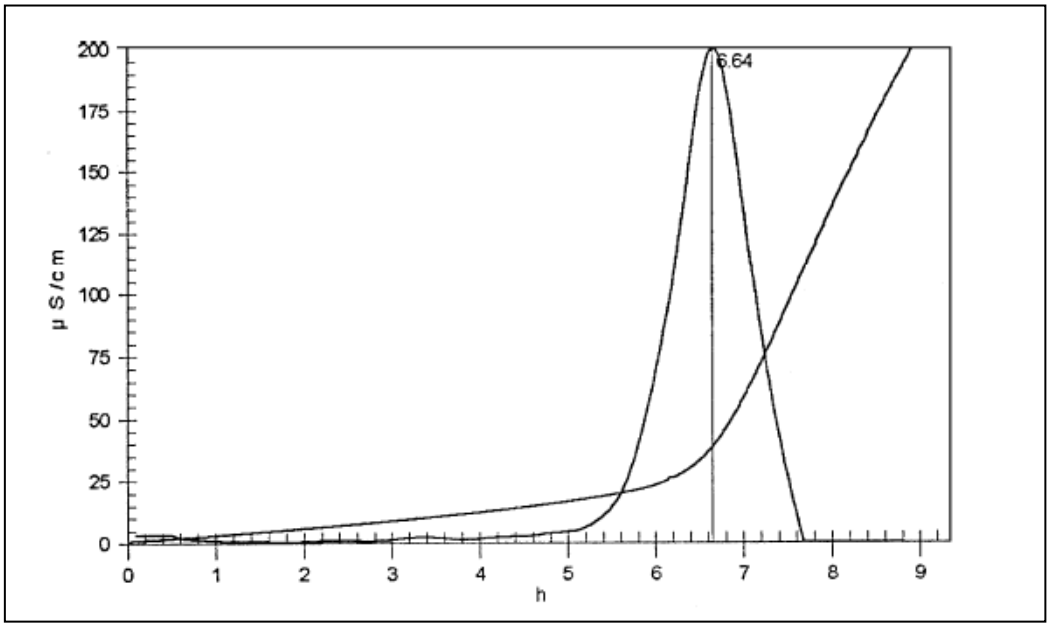


Εικόνα 3. 3 Χειροκίνητος υπολογισμός



Εικόνα 3.6 Χειροκίνητος υπολογισμός

Στις παραπάνω εικόνες φαίνεται ο τρόπος του χειροκίνητου υπολογισμού του χρόνου οξείδωσης. Μία τυπική καμπύλη που δίνει η πραγματοποίηση μιας πειραματικής μέτρησης είναι όπως φαίνεται στις δύο εικόνες, δηλαδή αρχικά η αγωγιμότητα αυξάνεται αργά, 1° στάδιο, ενώ στη συνέχει αυξάνεται ραγδαία. Σχηματίζονται δύο εφαπτόμενες ευθείες, η πρώτη είναι η βέλτιστη εφαπτόμενη ευθεία στο πρώτο κομμάτι της καμπύλης και δεύτερη είναι η βέλτιστη στο δεύτερο κομμάτι της καμπύλης. Στη συνέχεια σχηματίζεται η ευθεία που περνά από το σημείο τομής των δύο εφαπτόμενων και τέμνει κάθετα τον οριζόντιο άξονα του χρόνου. Ακριβώς στο σημείο αυτό ορίζεται ο χρόνος οξείδωσης.



Εικόνα 3. 7 Αυτόματος υπολογισμός

Στην εικόνα φαίνεται ο αυτόματος υπολογισμός, δηλαδή ο υπολογιστής υπολογίζει αυτόματα την οξειδωτική σταθερότητα και από τη μέγιστη τιμή της δεύτερης παραγώγου και σχηματίζει την ευθεία που δίνει την τιμή στον άξονα του χρόνου.

3.13 Η μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων diesel-biodiesel (EN 15751)

Η μέθοδος είναι πανομοιότυπη σε όλα της τα στάδια, την αρχή λειτουργίας και τις διαδικασίες εκτός από 3 μόνο σημεία:

1. Τα δοχεία αντίδρασης είναι ίδια αλλά μεγαλύτερου μήκους.
2. Μέσα στα δοχεία αντίδρασης μετρούνται και τοποθετούνται 5g μίγματος (και όχι 3g όπως στο καθαρό βιοντήζελ)
3. Μέσα στα δοχεία αντίδρασης τοποθετούνται 75ml απεσταγμένου (διπλά απιονισμένου) νερού.

3.14 Παρασκευή μιγμάτων diesel-biodiesel:

Για την παρασκευή των μιγμάτων μετρήθηκε στις ίδιες εργαστηριακές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων την πυκνότητα του diesel και του biodiesel και βρέθηκαν:

	40^oC	15^oC
diesel	0,8186 kg/m^3	0,8354 kg/m^3
biodiesel	0,8642 kg/m^3	0,882 kg/m^3

Έτσι για την παρασκευή του κάθε μίγματος χρειάζονται 2 υπολογισμοί:
(ποσοστό) x (πυκνότητα 15^oC) x (ποσότητα μίγματος)
Παράδειγμα υπολογισμού για μίγμα 150ml περιεκτικότητας 0,5%bd:

- Για την ποσότητα του diesel:

(0,995) x (0.8354) x (150) = 124,684g

- Για την ποσότητα του biodiesel:

(0,005) x (0.8820) x (150) = 0.6615g

Αντίστοιχα γίνονται οι υπολογισμοί για τα υπόλοιπα μίγματα.

Κεφάλαιο 4

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη από τον Οκτώβρη 2010 έως τον Ιούνιο 2011 Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος EN 15751 για να μετρηθεί η οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ σε περιεκτικότητες βιοντήζελ 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 5%, 7%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 100%. Ιδιαίτερο βάρος δόθηκε στα μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε biodiesel, δηλαδή έγιναν περισσότερες μετρήσεις στις συγκεντρώσεις 0,5%, 1%, 1,5%, 2% με στόχο να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου EN 15751 να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα στις χαμηλές περιεκτικότητες βιοντήζελ, καθώς υπήρχαν ενδείξεις ότι σε αυτό το πεδίο η ακρίβεια της είναι περιορισμένη. Το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στα μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας γιατί εκείνη την χρονική περίοδο ήταν πρόσφατη η εισαγωγή του αναθεωρημένου προτύπου EN 590:2009 που επέτρεπε τη χρήση του βιοντήζελ σε μίγμα με το ντήζελ σε περιεκτικότητα 5%, και στην ελληνική αγορά κυκλοφορούσαν μίγματα χαμηλότερης περιεκτικότητας σε βιοντήζελ, επομένως ήταν σημαντικό να διερευνηθεί η συμπεριφορά αυτών των μιγμάτων. Η πειραματική διαδικασία, όμως περιλαμβάνει και μετρήσεις με περιεκτικότητα σε βιοντήζελ πάνω από το 5% ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά, δηλαδή η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων σε όλο το φάσμα των περιεκτικοτήτων, ακόμη και σε περιπτώσεις πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε βιοντήζελ.

Χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα βάσης 4 διαφορετικά ντήζελ και 2 βιοντήζελ με τις εξής ιδιότητες:

Πίνακας 4. 1 Ιδιότητες ντήζελ καυσίμων βάσης των μιγμάτων

	ULSD 1	ULSD 2	ULSD 3	ULSD 4	Όρια	
Προέλευση	ΕΛΠΕ	Motor Oil	ΕΛΠΕ	ΕΛΠΕ	EN 590	Μέθοδος
Ιξώδες (cSt, 40 °C)	2,80	2,84	3,52	2,53	2.00 - 4.50	EN ISO 3104
Πυκνότητα (kg/m3, 15°C)	832,1	835,5	834,7	830,4	820 - 845	EN ISO 12185
Σημείο Ανάφλεξης, (°C)	78	69	81	70	55 min	EN ISO 3679
Περιεκτικότητα σε Θείο (mg/kg)	8	4	9	8	10 max	
Περιεκτικότητα σε Νερό (mg/kg)	49	52	73	58	200 max	EN ISO 12937
CFPP, (°C)	-9	-20	-5	-5	+ 5 max	EN 116
Απόσταξη						EN ISO 3405
ΑΣΖ	196	164	207	165		
5%	228	183	225	180		
10%	241	202	241	193		
20%	253	226	252	211		
50%	284	272	286	264		
65%	299	293	300	291	250 min	
85%	326	328	329	331	350 max	
90%	337	342	339	342		
95%	355	359	349	361	360 max	
ΤΣΖ	368	376	365	370		
Δείκτης Κετανίου	59,9	52,5	59,0	52,4	46 min	EN ISO 4264
Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες (% m/m)	4,3	1,2	1,6	2,4	11 max	EN 12916

Πίνακας 4. 2 Ιδιότητες βιοντήζελ καυσίμου βάσης μιγμάτων

	Biodiesel 1	Biodiesel 2		
			Όρια	
Προέλευση	GF Energy	Elin Βιοκαύσιμα	EN 14214	Μέθοδος
Ιξώδες (cSt, 40 °C)	4,2	4,6	3,5 - 5,0	EN ISO 3104
Πυκνότητα (kg/m3, 15°C)	0,885	0,8842	860 - 900	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε Νερό (mg/kg)	490	319	500 max	EN ISO 12937
CFPP, (°C)	-5	-4	-5 max	EN 116
Περιεκτικότητα σε Θείο (mg/kg)	2,7	4,7	10 max	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης, (°C)	>140	178	120 min	EN 22719
Αριθμός Ιωδίου	127	107	120 max	EN 14111
Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)	0,67	0,08	0,50 max	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα (h)	6,73	6,43	6 min	EN 14112
Μονογλυκερίδια (% m/m)	0,67	0,47	0,80 max	EN 14105
Διγλυκερίδια (% m/m)	0,16	0,05	0,20 max	EN 14105
Τριγλυκερίδια (% m/m)	0,05	0,08	0,20 max	EN 14105
Συνολική Γλυκερίνη (% m/m)	0,2	0,142	0,25 max	EN 14105
Μεθυλεστέρες (% m/m)	97,6	97,2	96,5 min	EN 14103
Λινολενικός Μεθυλεστέρας (% m/m)	6,27	0,9	12 max	EN 14103

Στον Πίνακα 4.3 παρατίθενται οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων biodiesel 1 και 2με το ULSD 1

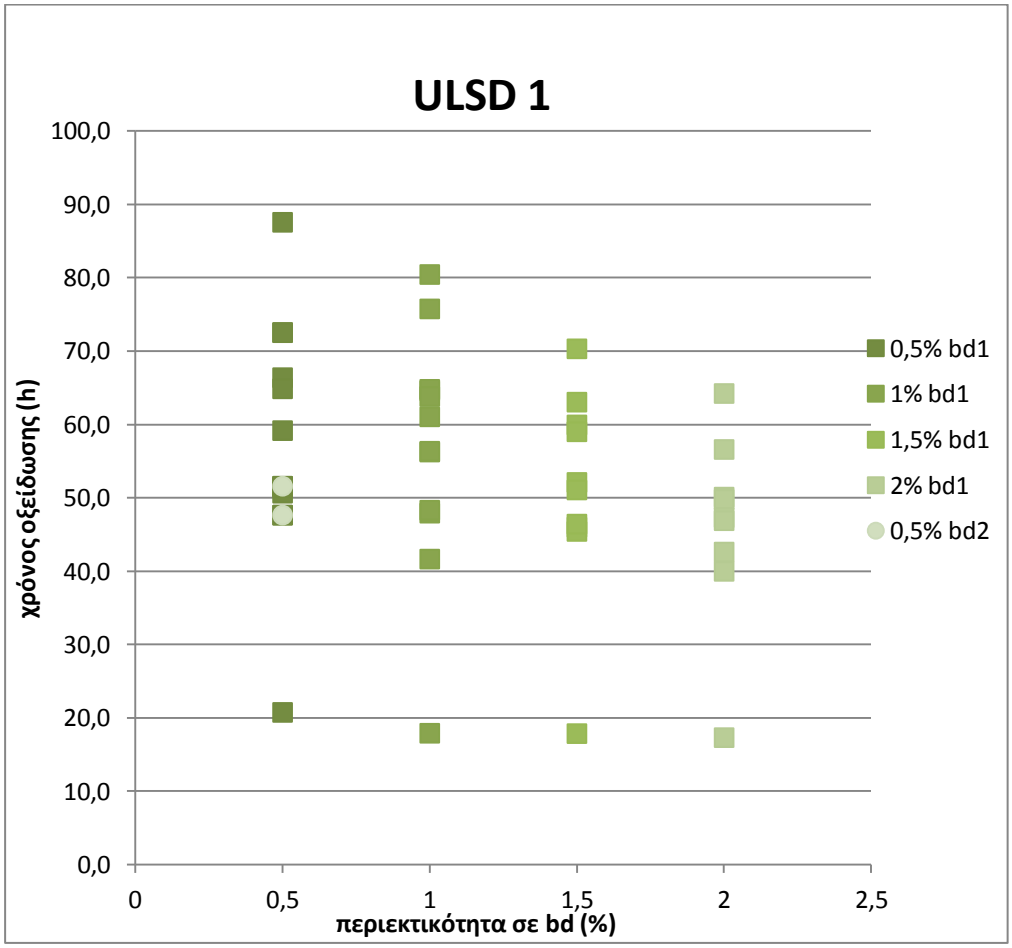
Πίνακας 4.3 Οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων biodiesel 1 και 2με το ULSD 1

	ULSD 1		
		Aut	Man
0% bd	10/1/2011	148,6	
0,5% bd1	5/10/2010	76,1	66,4
0,5% bd1	15/10/2011		87,6
0,5% bd2	18/11/2011	93,9	51,6
0,5% bd2	18/11/2011	42,7	47,7
0,5% bd1	10/1/2011	75,0	72,6
0,5% bd1	13/1/2011	66,4	64,9
0,5% bd1	13/1/2011	89,0	72,5
0,5% bd1	22/2/2011	71,1	59,2
0,5% bd1	16/3/2011	20,9	20,8
0,5% bd1	7/4/2011	76,3	50,6
0,5% bd1	11/4/2011		51,4
1% bd1	5/10/2011	79,8	41,7
1% bd1	15/10/2011	0,0	75,8
1% bd1	15/10/2011	0,0	80,5
1% bd1	10/1/2011	66,2	64,6
1% bd1	10/1/2011	66,3	64,8
1% bd 1	13/1/2011	89,0	63,8
1% bd1	13/1/2011	89,0	56,3
1% bd1	22/2/2011	68,2	61,1
1% bd1	22/2/2011	68,1	56,4
1% bd1	16/3/2011	30,1	17,9
1% bd1	7/4/2011	83,6	47,9
1% bd1	11/4/2011		48,3
1,5% bd1	5/10/2011	76,2	46,0
1,5% bd1	15/10/2011	62,4	60,0
1,5% bd1	15/10/2011	0,0	70,3
1,5% bd1	13/1/2011	61,7	59,0
1,5% bd1	13/1/2011	84,4	63,1
1,5% bd1	22/2/2011	55,0	52,1
1,5% bd1	22/2/2011	68,1	51,1
1,5% bd1	16/3/2011	18,5	17,9
1,5% bd1	7/4/2011	49,1	45,4
1,5% bd1	11/4/2011	66,5	46,4
2% bd1	5/10/2011	73,0	42,6

2% bd1	15/10/2011	75,3	50,1
2% bd1	10/1/2011	66,0	64,2
2% bd1	15/10/2011	0,0	56,6
2% bd1	22/2/2011	52,3	49,8
2% bd1	22/2/2011	48,3	47,3
2% bd1	16/3/2011	18,0	17,3
2% bd1	7/4/2011	89,9	46,9
2% bd1	11/4/2011	43,3	40,0
5% bd2	19/10/2011		42,5
5% bd2	18/11/2011	40,5	39,1
5% bd2	18/11/2011	41,8	39,7
5% bd1	11/1/2011	46,2	44,9
7% bd2	19/10/2011	37,3	36,5
7% bd2	19/10/2011	39,6	37,2
7% bd1	11/1/2011	42,0	41,3
10% bd2	19/10/2011	31,5	30,7
10% bd2	19/10/2011	35,2	33,2
10% bd1	11/1/2011	32,3	31,5
20% bd1	19/10/2011	19,7	19,2
20% bd2	19/10/2011	20,2	19,8
30% bd1	19/10/2011	15,1	14,8
40% bd1	21/10/2011	11,3	11,7
40% bd2	21/10/2011	12,1	11,9
50% bd1	21/10/2011	10,4	10,3
50% bd1	21/10/2011	10,5	10,3
60% bd1	21/10/2011	8,9	8,7
60% bd2	21/10/2011	8,9	8,7
70% bd1	21/10/2011	8,0	7,9
70% bd2	21/10/2011	8,1	8,1
80% bd1	21/10/2011	7,3	7,1
80% bd2	21/10/2011	7,2	6,9
90% bd1	29/10/2011	6,4	6,2
90% bd2	29/10/2011	6,4	6,1
95% bd1	29/10/2011	6,3	5,9
95% bd2	29/10/2011	6,3	6,1
96% bd1	29/10/2011	6,2	5,9
96% bd2	29/10/2011	6,2	6,0
97% bd1	29/10/2011	6,2	6,0
97% bd2	29/10/2011	6,2	5,9
98% bd1	29/10/2011	6,2	5,9
98% bd2	29/10/2011	6,1	5,9

99% bd1	2/11/2011	6,0	5,7
99% bd1	2/11/2011	6,0	5,8
99,5% bd1	2/11/2011	6,0	5,8
99,5% bd1	2/11/2011	0,0	
100% bd1	2/11/2011	6,0	5,8
100% bd1	2/11/2011	6,0	5,7
100% bd1	30/11/2011	4,4	
100% bd1	10/1/2011	6,7	
100% bd1	10/2/2011	5,9	

Στο διάγραμμα 4.1 που ακολουθεί παρατίθενται οι χρόνοι οξείδωσης για τα μίγματα biodiesel 1 – ULSD 1, για τις χαμηλές περιεκτικότητες 0,5 , 1, 1,5 και 2% bd1.

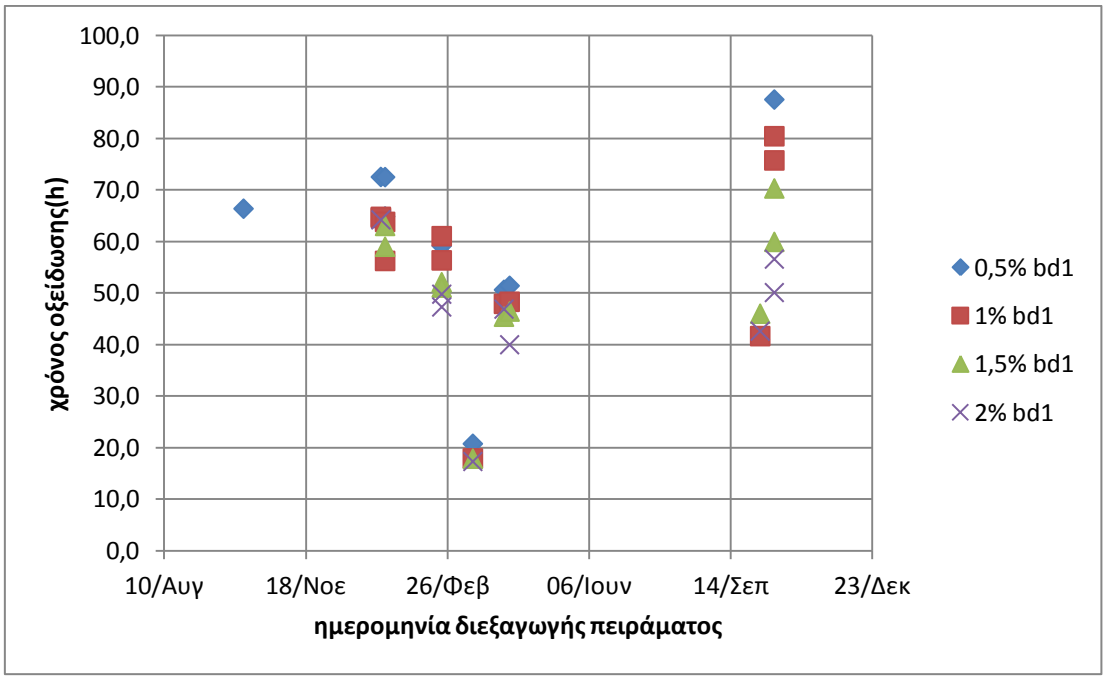


Διάγραμμα 4. 1 οι χρόνοι οξείδωσης για τα μίγματα biodiesel 1 – ULSD 1, για τις χαμηλές περιεκτικότητες 0,5 , 1, 1,5 και 2% bd1.

Στο διάγραμμα 4.1 παρατηρείται ότι ο χρόνος οξείδωσης των μιγμάτων κυμαίνεται:

για 0,5% bd από 20,76h έως 87,57h με μέσο όρο 58,65h και εύρος τιμών 66,81h
για 1% bd από 17,92h έως 80,45h με μέσο όρο 56,58h και εύρος τιμών 62,53h
για 1,5% bd από 17,87h έως 70,32h με μέσο όρο 51,13h και εύρος τιμών 52,45h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσο όρο 46,10h και εύρος τιμών 46,91h

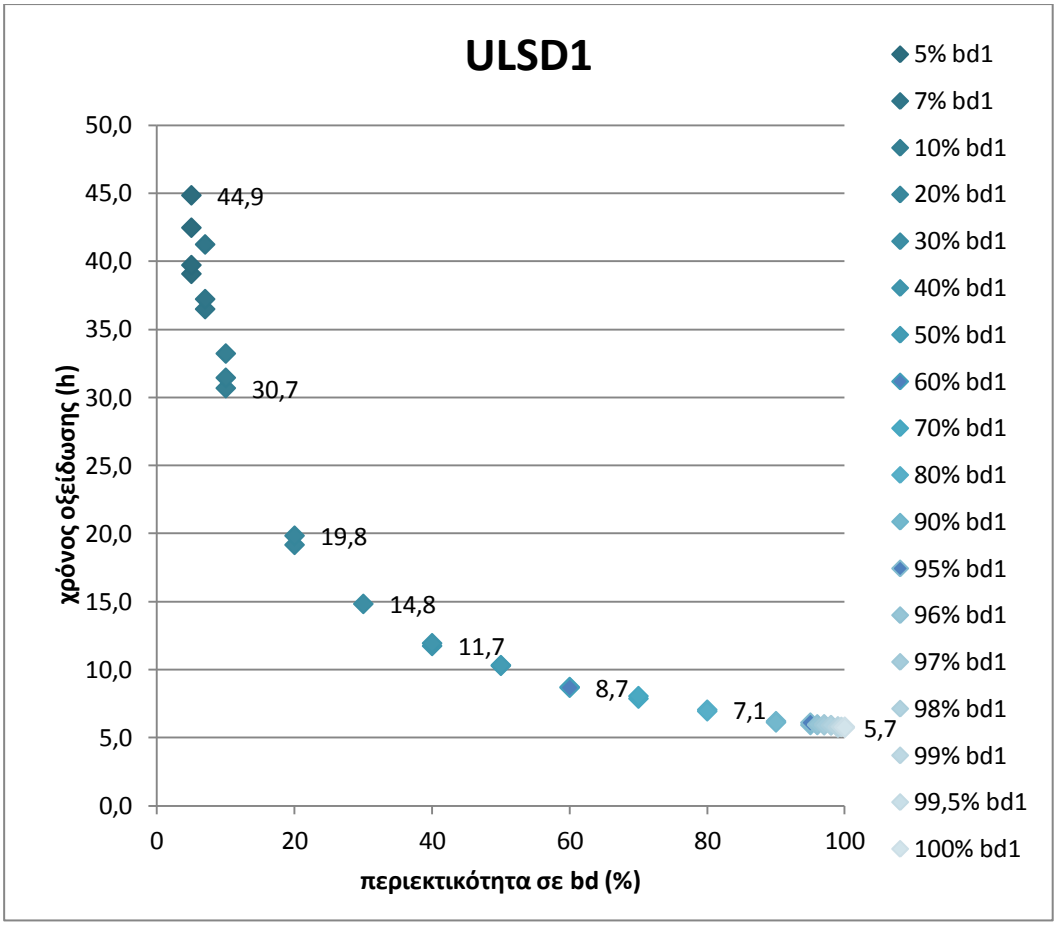
Παρατηρείται, όπως είναι απόλυτα φυσιολογικό, η σταδιακή μείωση του χρόνου οξείδωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biodiesel. Το εύρος των τιμών σε κάθε περιεκτικότητα είναι μεγάλο, όμως η διαπίστωση που γίνεται για τη σταδιακή μείωση του χρόνου οξείδωσης αφενός είναι αναμενόμενη και αφετέρου επιβεβαιώνεται ως γενική τάση και από τους μέσους όρους των χρόνων. Σχεδόν όλες οι μετρήσεις βρίσκονται εντός της προδιαγραφής, η οποία προβλέπει τις 20h. Για τα μίγματα 0,5% bd1 όλες οι μετρήσεις βρίσκονται εντός της προδιαγραφής, ενώ για τα μίγματα 1%, 1,5%, 2% μία μέτρηση από την κάθε σειρά βρίσκεται εκτός 17,9h, 17,9h και 17,3h αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4. 2 Ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης των μιγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας bd1- ULSD1

Από το διάγραμμα 4.2 φαίνεται καθαρά ότι είναι δύσκολο να φανεί μια συγκεκριμένη τάση και ότι μάλλον η μέθοδος δύσκολα δίνει επαναλήψιμες μετρήσεις στις χαμηλές περιεκτικότητες σε βιοντήζελ.

Ακολουθεί το διάγραμμα 4.3 ως συνέχεια του διαγράμματος 4.1 που απεικονίζει τους χρόνους οξείδωσης των μιγμάτων μεσαίας και μεγάλης περιεκτικότητας σε biodiesel 1 από 5% bd έως 100% bd.



Διάγραμμα 4. 3 Οι χρόνοι οξείδωσης για τα μίγματα biodiesel 1 – ULSD 1, για τις μεσαίες και υψηλές περιεκτικότητες bd1.

Στο διάγραμμα 4.3, επιβεβαιώνεται η τάση μείωσης του χρόνου οξείδωσης του μίγματος όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του σε biodiesel. Τα πειράματα αυτά δεν επαναλήφθηκαν τόσες φορές όσο για τις μικρές περιεκτικότητες, γιατί το ενδιαφέρον της παρούσας διπλωματικής εστιάστηκε στη «συμπεριφορά» των μιγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε bd. Βέβαια είναι ολοφάνερο ότι από την περιεκτικότητα 20% bd1 και πάνω η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων βρίσκεται εκτός της προδιαγραφής των 20h.

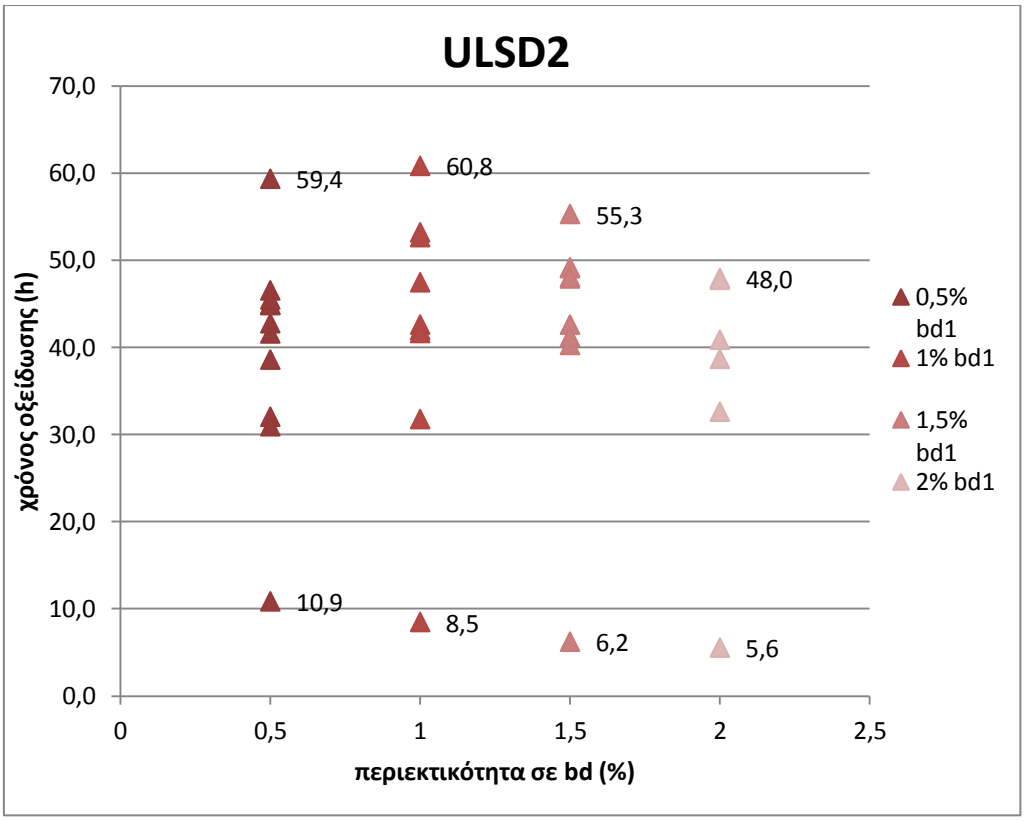
Ακολουθεί ο Πίνακας 4.3 που παρουσιάζει τους χρόνους οξείδωσης των μιγμάτων biodiesel1-ULSD2.

Πίνακας 4. 4 Οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων bd1-ULSD2

	ULSD 2		
		Aut	Man
0,5% bd1	14/1/2011	43,1	41,6
0,5% bd1	14/1/2011	45,6	44,9
0,5% bd1	18/1/2011	46,5	44,9
0,5% bd1	18/1/2011	47,4	46,5
0,5% bd1	21/1/2011	47,0	45,5
0,5% bd1	21/1/2011	44,6	42,8
0,5% bd1	25/2/2011	60,7	32,0
0,5% bd1	25/2/2011	40,1	38,6
0,5% bd1	2/3/2011	39,9	59,4
0,5% bd1	10/3/2011	29,2	10,9
0,5% bd1	2/5/2011		31,0
0,5% bd1	10/5/2011	45,9	
1% bd1	14/1/2011	49,0	47,5
1% bd1	18/1/2011	54,2	52,7
1% bd1	18/1/2011	61,8	60,8
1% bd1	25/2/2011	43,9	42,6
1% bd1	25/2/2011	42,6	42,0
1% bd1	2/3/2011	42,3	41,7
1% bd1	10/3/2011	19,9	8,5
1% bd1	2/5/2011	32,6	31,8
1% bd1	10/5/2011	53,2	53,2
1,5% bd1	14/1/2011	50,2	49,1
1,5% bd1	18/1/2011	50,2	49,2
1,5% bd1	18/1/2011	55,8	55,3
1,5% bd1	21/1/2011	49,6	48,1
1,5% bd1	21/1/2011	48,9	47,9
1,5% bd1	25/2/2011	43,9	42,6
1,5% bd1	25/2/2011	41,8	40,3
1,5% bd1	2/3/2011	42,4	41,2
1,5% bd1	10/3/2011	19,6	6,2
2% bd1	21/1/2011	48,9	48,0
2% bd1	21/1/2011	48,6	47,8
2% bd1	25/2/2011	42,4	40,9
2% bd1	2/3/2011	40,2	38,7
2% bd1	10/3/2011	17,6	5,6
2% bd1	2/5/2011	34,0	32,6
5% bd1	15/4/2011	29,7	28,9
5% bd1	2/5/2011	29,7	28,4
5% bd1	6/5/2011	29,6	29,1
7% bd1	15/4/2011	26,1	25,5
7% bd1	6/5/2011	26,6	26,0
10% bd1	15/4/2011	23,2	22,9
10% bd1	2/5/2011	23,9	23,3
10% bd1	6/5/2011	22,8	22,5
20% bd1	15/4/2011	17,0	16,4
20% bd1	2/5/2011	16,7	16,2
20% bd1	6/5/2011	16,4	15,9

30% bd1	15/4/2011	12,9	12,4
30% bd1	2/5/2011	13,0	12,7
30% bd1	6/5/2011	12,5	12,1
40% bd1	15/4/2011	10,9	10,4
40% bd1	6/5/2011	10,1	9,8
50% bd1	15/4/2011	9,6	9,2
50% bd1	6/5/2011	9,4	9,0
60% bd1	15/4/2011	8,8	8,3
60% bd1	6/5/2011	8,2	7,7
70% bd1	5/5/2011	7,4	6,8
80% bd1	5/5/2011	6,8	6,1
90% bd1	5/5/2011	6,1	5,4
95% bd1	5/5/2011	6,0	5,4
98% bd1	5/5/2011	5,6	5,1
99% bd1	5/5/2011	5,4	4,9
99% bd1	5/5/2011	5,6	5,2
99% bd1	10/5/2011	5,4	5,4
99,5% bd1	5/5/2011	5,5	5,0
100% bd1	10/5/2011	4,8	4,8

Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.4 που παρουσιάζει τον Πίνακα 4.4:

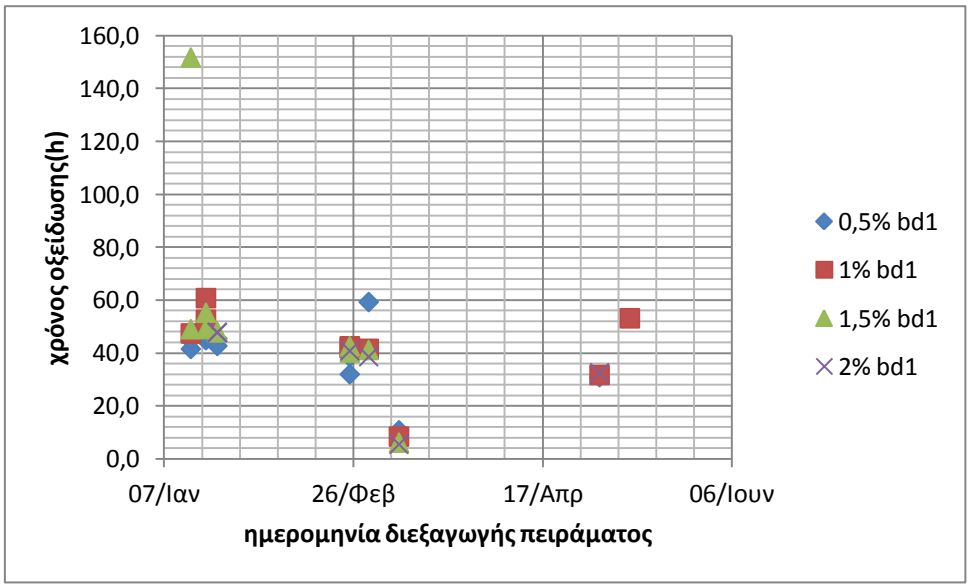


Διάγραμμα 4. 4 Οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων ULSD2 χαμηλής περιεκτικότητας σε bd1

Στο διάγραμμα 4.4 παρατηρείται ότι ο χρόνος οξείδωσης των μιγμάτων κυμαίνεται:

για 0,5% bd από 10,85h έως 59,35h με μέσο όρο 39,82h και εύρος τιμών 48,5h
για 1% bd από 8,48h έως 60,83h με μέσο όρο 42,30h και εύρος τιμών 52,35h
για 1,5% bd από 6,22h έως 55,3h με μέσο όρο 42,21h και εύρος τιμών 49,1h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσοόρο 35,58h και εύρος τιμών 46,91h

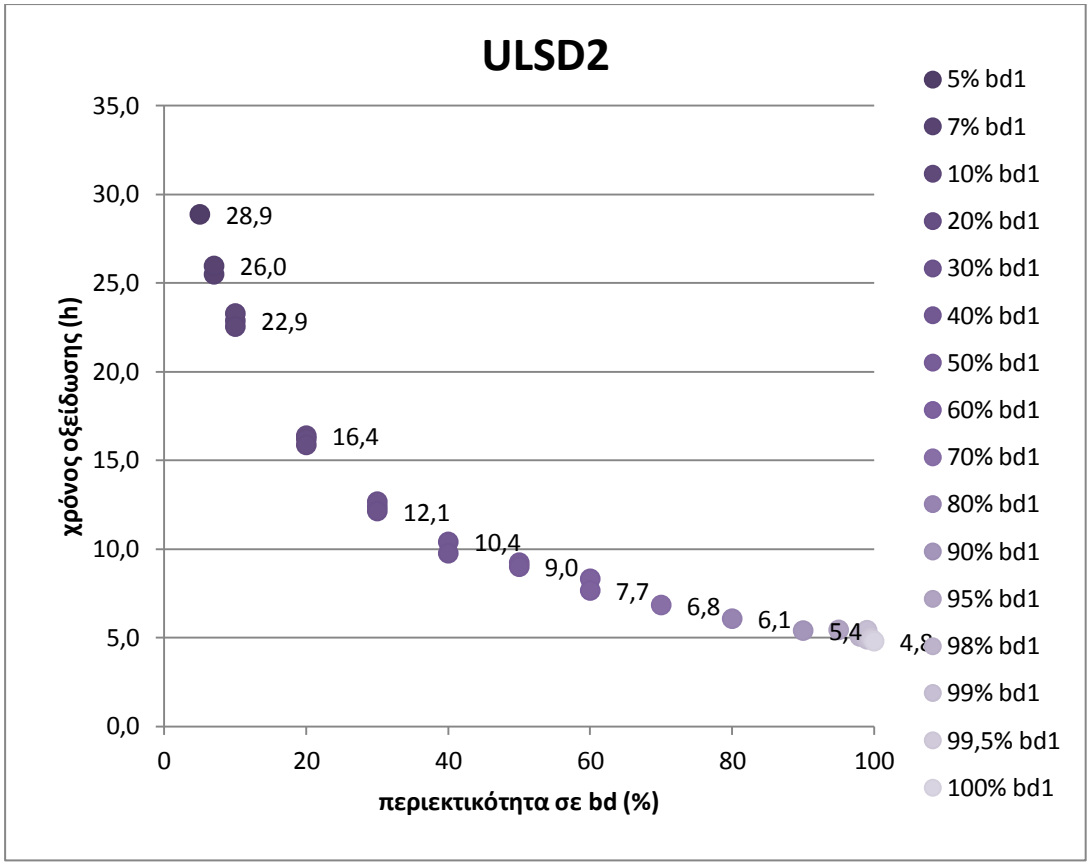
Παρατηρείται, η σταδιακή μείωση του χρόνου οξείδωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biodiesel. Το εύρος των τιμών σε κάθε περιεκτικότητα είναι μεγάλο, αντίστοιχο των αποτελεσμάτων του διαγράμματος 1, που αφορούσε το ulsd ΕΛ.ΠΕ. όμως παρόλα αυτά επιβεβαιώνεται η τάση μείωσης του χρόνου οξείδωσης.



Διάγραμμα 4. 5 Ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης των μιγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας bd1- ULSD2

Από το διάγραμμα 4.5 συμπεραίνεται ότι είναι δύσκολο να φανεί μια συγκεκριμένη τάση και ότι μάλλον η μέθοδος δύσκολα δίνει επαναλήψιμες μετρήσεις στις χαμηλές περιεκτικότητες σε βιοντήζελ.

Ακολουθεί το διάγραμμα 4.6, ως συνέχεια του 4.4, με την παρουσίαση των χρόνων οξείδωσης των μιγμάτων μεσαίας και μεγάλης περιεκτικότητας σε biodiesel.



Διάγραμμα 4. 6 Οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων ULSD2 μέσης και υψηλής περιεκτικότητας σε biodiesel1.

Στο διάγραμμα 4.6 παρατηρείται και επιβεβαιώνεται η αναμενόμενη μείωση των χρόνων οξείδωσης. Τα μίγματα με περιεκτικότητα 20% bd1 και πάνω βρίσκονται εκτός της προδιαγραφής των 20h.

ULSD1-bd1:

για 0,5% bd από 20,76h έως 87,57h με μέσο όρο 58,65h και εύρος τιμών 66,81h
για 1% bd από 17,92h έως 80,45h με μέσο όρο 56,58h και εύρος τιμών 62,53h
για 1,5% bd από 17,87h έως 70,32h με μέσο όρο 51,13h και εύρος τιμών 52,45h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσο όρο 46,10h και εύρος τιμών 46,91h

ULSD2-bd1:

για 0,5% bd από 10,85h έως 59,35h με μέσο όρο 39,82h και εύρος τιμών 48,5h
για 1% bd από 8,48h έως 60,83h με μέσο όρο 42,30h και εύρος τιμών 52,35h
για 1,5% bd από 6,22h έως 55,3h με μέσο όρο 42,21h και εύρος τιμών 49,1h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσοόρο 35,58h και εύρος τιμών 46,91h

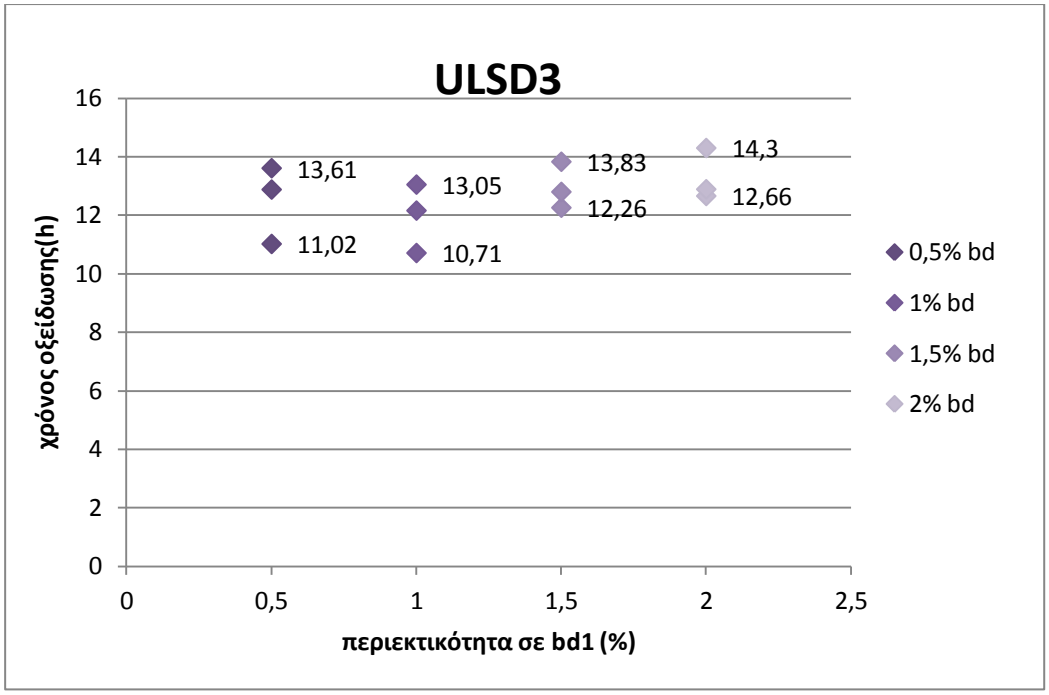
Συγκρίνοντας τις τιμές των ULSD1-bd1 και ULSD2-bd1 τόσο για τις χαμηλές συγκεντρώσεις του bd1 όσο και για τις υπόλοιπες φαίνεται ότι τα μίγματα του ULSD2 έχουν μικρότερο χρόνο οξείδωσης. Συγκρίνοντας τα ULSD καύσιμα βάσης

εντοπίζεται η διαφορά στην περιεκτικότητα του θείου. Το ULSD1 περιέχει 8mg/kg ενώ το ULSD2 4mg/kg. Το θείο λειτουργεί σαν φυσικός αναστολέας της οξείδωσης, επομένως είναι πιθανόν η διαφοροποίηση που παρουσιάζεται στις δυο σειρές μετρήσεων να οφείλεται στη στην επίδραση του θείου. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι η επεξεργασία που έχουν υποστεί τα καύσιμα βάσης. Το ULSD 1 (από τα ΕΛΠΕ) είναι αποθειωμένο gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης, ενώ το ULSD 2 (Motor Oil) περιέχει και συστατικά που προέρχονται από τη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης (hydrocracker). Αυτή η παρατήρηση όμως πρέπει να εξεταστεί μετρώντας μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων με καύσιμα βάσης διαφορετικής προέλευσης.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο Πίνακας 4.5, που περιέχει τα πειραματικά αποτελέσματα των μιγμάτων ULSD3-bd1.

Πίνακας 4. 5 Οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων ULSD3-bd1

	ULSD 3		
		Aut	Man
0,5% bd1	24/1/2011	21,1	11,0
0,5% bd1	24/1/2011	22,4	12,9
0,5% bd1	4/4/2011	29,3	13,6
1% bd1	24/1/2011	19,2	10,7
1% bd1	24/1/2011	21,0	12,2
1% bd1	4/4/2011	19,3	13,1
1,5% bd1	24/1/2011	21,0	13,8
1,5% bd1	24/1/2011	22,3	12,3
1,5% bd1	4/4/2011	28,4	12,8
2% bd1	24/1/2011	22,3	12,7
2% bd1	24/1/2011	21,0	12,9
2% bd1	4/4/2011	21,7	14,3



Διάγραμμα 4. 7 Οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων ULSD3 χαμηλής περιεκτικότητας σε bd1

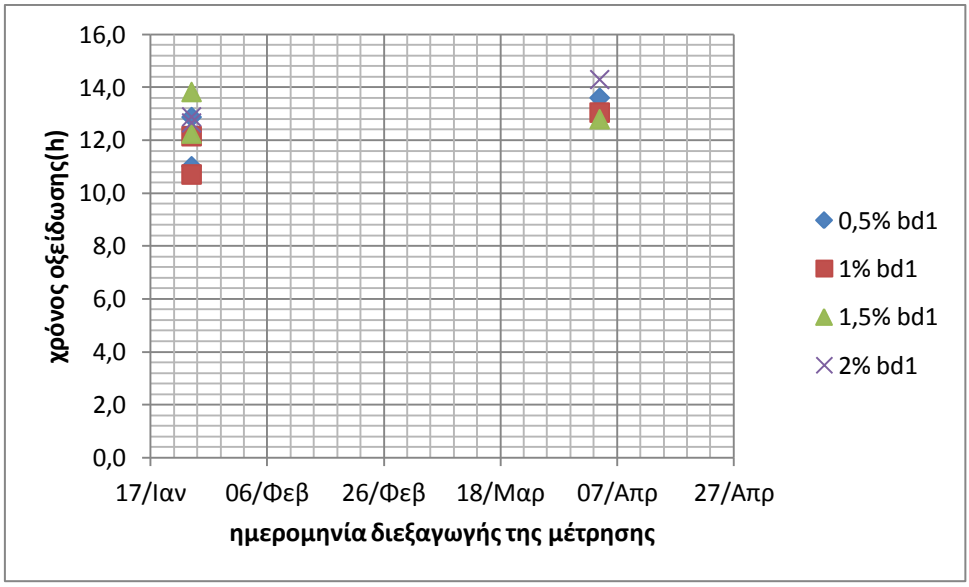
Στο διάγραμμα 4.7 παρατηρείται ότι ο χρόνος οξείδωσης των μιγμάτων κυμαίνεται:

ULSD3-bd1:
για 0,5% bd από 11,02h έως 13,61h με μέσο όρο 12,50 h και εύρος τιμών 2,59h
για 1% bd από 10,71h έως 13,05h με μέσο όρο 11,97h και εύρος τιμών 2,34h
για 1,5% bd από 12,26h έως 13,83h με μέσο όρο 12,96h και εύρος τιμών 1,57h
και για 2% bd από 12,66h έως 14,3h με μέσο όρο 13,28h και εύρος τιμών 1,64h

Παρατηρείται και εδώ η σταδιακή μείωση του χρόνου οξείδωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοντήζελ. Το εύρος των τιμών σε κάθε περιεκτικότητα δεν είναι πολύ μεγάλο, βέβαια και ο αριθμός των μετρήσεων είναι περιορισμένος. Παρατηρείται πως **όλες** οι μετρήσεις βρίσκονται πολύ κάτω από την προδιαγραφή, παρόλο που το ULSD3 έχει περιεκτικότητα σε θείο 9mg/kg, ποσότητα δηλαδή που είναι η μεγαλύτερη στα 4 καύσιμα ULSD που χρησιμοποιήθηκαν.

ULSD1-bd1:
για 0,5% bd από 20,76h έως 87,57h με μέσο όρο 58,65h και εύρος τιμών 66,81h
για 1% bd από 17,92h έως 80,45h με μέσο όρο 56,58h και εύρος τιμών 62,53h
για 1,5% bd από 17,87h έως 70,32h με μέσο όρο 51,13h και εύρος τιμών 52,45h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσο όρο 46,10h και εύρος τιμών 46,91h

ULSD2-bd1:
για 0,5% bd από 10,85h έως 59,35h με μέσο όρο 39,82h και εύρος τιμών 48,5h
για 1% bd από 8,48h έως 60,83h με μέσο όρο 42,30h και εύρος τιμών 52,35h
για 1,5% bd από 6,22h έως 55,3h με μέσο όρο 42,21h και εύρος τιμών 49,1h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσο όρο 35,58h και εύρος τιμών 46,91h



Διάγραμμα 4. 8 Ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης των μιγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας bd1- ULSD3

Από το διάγραμμα 4.8 επιβεβαιώνεται η δυσκολία που εντοπίστηκε και ανωτέρω να φανεί μια συγκεκριμένη τάση.

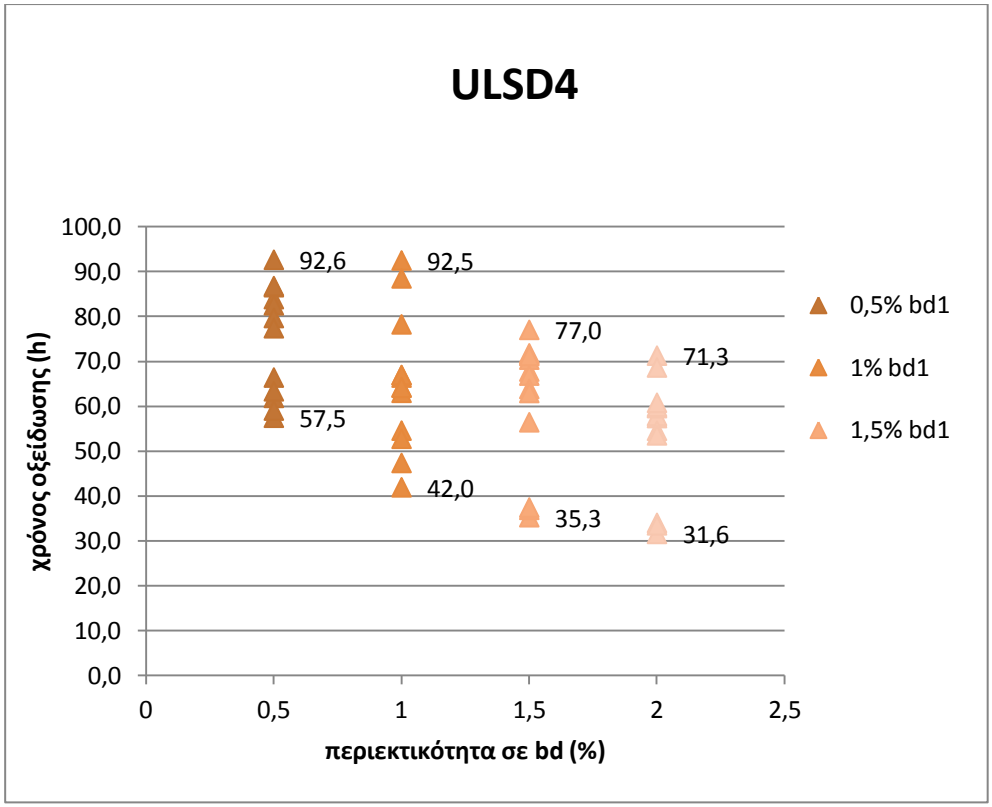
Ακολουθεί ο Πίνακας 4.6 με τα αποτελέσματα των μιγμάτων ULSD4-bd1:

Πίνακας 4. 6 Οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων ULSD4-bd1:

	ULSD 4		
		Aut	Man
0,5% bd1	10/2/2011	116,9	86,5
0,5% bd1	10/2/2011	89,6	66,4
0,5% bd1	28/2/2011	0,0	83,9
0,5% bd1	28/2/2011	0,0	82,5
0,5% bd1	28/2/2011	61,7	57,5
0,5% bd1	8/3/2011	74,0	61,9
0,5% bd1	8/3/2011	65,3	59,1
0,5% bd1	11/3/2011	0,0	86,8
0,5% bd1	15/3/2011	137,2	79,7
0,5% bd1	24/3/2011	0,0	92,6
0,5% bd1	29/3/2011	78,2	63,3
0,5% bd1	5/4/2011	129,8	77,4

1% bd1	10/2/2011	89,7	54,6
1% bd1	10/2/2011	113,8	92,5
1% bd1	18/2/2011	92,6	88,5
1% bd1	28/2/2011	68,8	66,4
1% bd1	28/2/2011	73,4	67,0
1% bd1	8/3/2011	67,9	52,8
1% bd1	8/3/2011	45,6	42,0
1% bd1	11/3/2011	66,9	63,0
1% bd1	15/3/2011	68,8	66,9
1% bd1	21/3/2011	67,5	64,3
1% bd1	24/3/2011	82,0	78,3
1% bd1	29/3/2011	49,8	47,4
1% bd1	5/4/2011	80,5	64,1
1,5% bd1	10/2/2011	67,0	56,4
1,5% bd1	10/2/2011	87,1	67,8
1,5% bd1	18/2/2011	74,9	71,8
1,5% bd1	18/2/2011	84,8	77,0
1,5% bd1	28/2/2011	73,5	70,4
1,5% bd1	28/2/2011	73,7	71,5
1,5% bd1	8/3/2011	42,6	35,3
1,5% bd1	8/3/2011	40,9	36,9
1,5% bd1	11/3/2011	77,9	71,2
1,5% bd1	11/3/2011	66,8	66,8
1,5% bd1	24/3/2011	66,8	63,9
1,5% bd1	29/3/2011	42,6	37,5
1,5% bd1	5/4/2011	75,9	63,0
2% bd1	10/2/2011	77,8	57,4
2% bd1	18/2/2011	75,3	71,3
2% bd1	18/2/2011	72,0	68,6
2% bd1	28/2/2011	59,2	57,9
2% bd1	8/3/2011	51,3	31,6
2% bd1	8/3/2011	37,1	34,0
2% bd1	11/3/2011	61,8	59,6
2% bd1	15/3/2011	91,8	54,6
2% bd1	21/3/2011	62,3	59,9
2% bd1	24/3/2011	63,7	60,8
2% bd1	29/3/2011	30,8	33,5
2% bd1	5/4/2011	70,3	53,5

Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.9 με τα πειραματικά δεδομένα του Πίνακα 4.6



Διάγραμμα 4. 9 Οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων ULSD4 χαμηλής περιεκτικότητας bd1

Στο Διάγραμμα 4.9 παρατηρείται ότι ο χρόνος οξείδωσης των μιγμάτων κυμαίνεται:

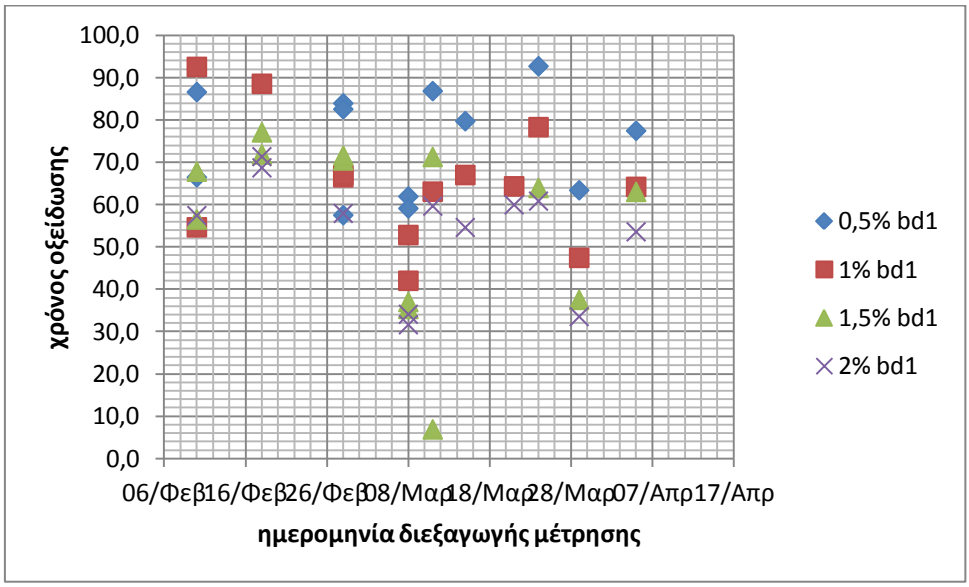
ULSD4:
για 0,5% bd από 57,45h έως 92,64h με μέσο όρο 74,79h και εύρος τιμών 35,19h
για 1% bd από 41,95h έως 92,48h με μέσο όρο 65,20h και εύρος τιμών 50,53h
για 1,5% bd από 35,3h έως 77,02h με μέσο όρο 60,73h και εύρος τιμών 41,72h
και για 2% bd από 31,57h έως 71,28h με μέσο όρο 53,55h και εύρος τιμών 39,71h

Παρατηρείται και εδώ η σταδιακή μείωση του χρόνου οξείδωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε biodiesel. Το εύρος των τιμών σε κάθε περιεκτικότητα είναι μεγάλο, αντίστοιχο των αποτελεσμάτων των ULSD1, ULSD2 και ULSD3 όμως παρόλα αυτά επιβεβαιώνεται η τάση μείωσης του χρόνου οξείδωσης. Οι μετρήσεις βρίσκονται εντός προδιαγραφής. Σε σύγκριση με τις άλλες σειρές μετρήσεων έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο του ULSD4 είναι 8mg/kg, δηλαδή σχετικά υψηλή (το ανώτερο όριο είναι 10mg/kg) και ίδια με το ULSD1. Να σημειωθεί ότι και εδώ ότι το ULSD 4 είναι αποθειωμένο gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης (από τα ΕΛΠΕ) και αυτό ενδεχομένως επηρεάζει θετικά την οξειδωτική σταθερότητα. Φυσικά αυτό για να επιβεβαιωθεί χρειάζεται να εξεταστεί μεγάλος αριθμός δειγμάτων διαφορετικής προέλευσης και να συγκριθούν τα αποτελέσματα τους.

ULSD1-bd1:
για 0,5% bd από 20,76h έως 87,57h με μέσο όρο 58,65h και εύρος τιμών 66,81h
για 1% bd από 17,92h έως 80,45h με μέσο όρο 56,58h και εύρος τιμών 62,53h
για 1,5% bd από 17,87h έως 70,32h με μέσο όρο 51,13h και εύρος τιμών 52,45h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσο όρο 46,10h και εύρος τιμών 46,91h

ULSD2-bd1:
για 0,5% bd από 10,85h έως 59,35h με μέσο όρο 39,82h και εύρος τιμών 48,5h
για 1% bd από 8,48h έως 60,83h με μέσο όρο 42,30h και εύρος τιμών 52,35h
για 1,5% bd από 6,22h έως 55,3h με μέσο όρο 42,21h και εύρος τιμών 49,1h και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσο όρο 35,58h και εύρος τιμών 46,91h

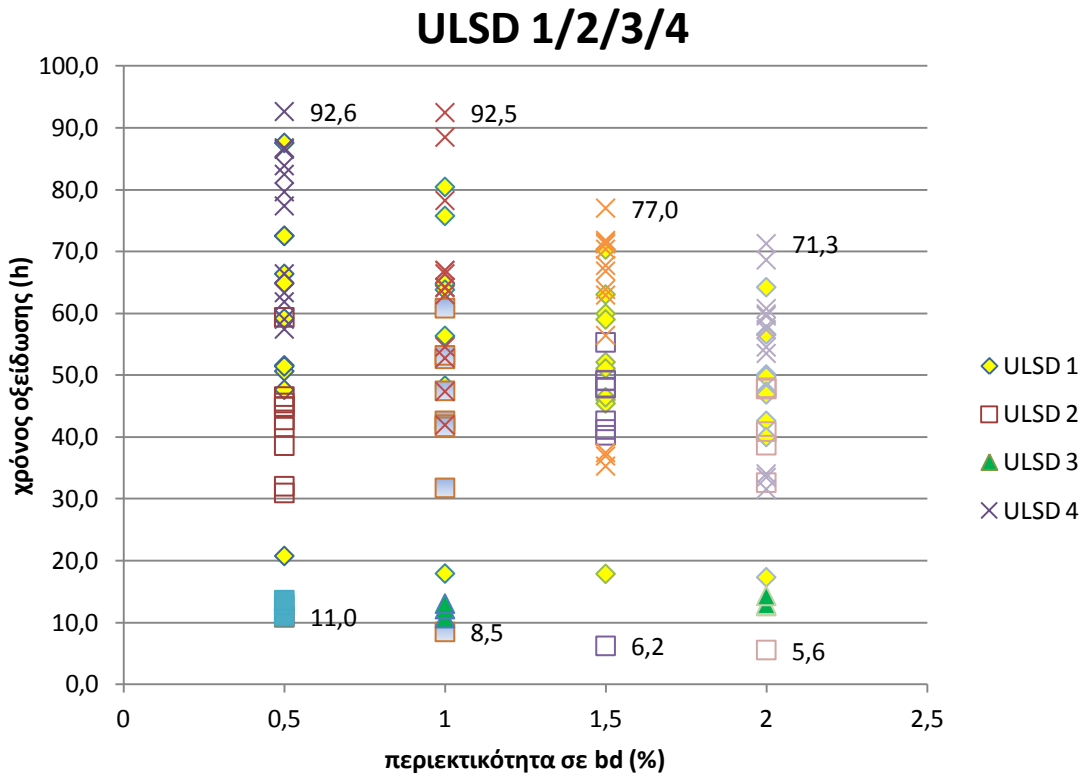
ULSD3-bd1:
για 0,5% bd από 11,02h έως 13,61h με μέσο όρο 12,50 h και εύρος τιμών 2,59h
για 1% bd από 10,71h έως 13,05h με μέσο όρο 11,97h και εύρος τιμών 2,34h
για 1,5% bd από 12,26h έως 13,83h με μέσο όρο 12,96h και εύρος τιμών 1,57h
και για 2% bd από 12,66h έως 14,3h με μέσο όρο 13,28h και εύρος τιμών 1,64h



Διάγραμμα 4. 10 Ημερομηνίες διεξαγωγής των πειραμάτων συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης των μιγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας bd1- ULSD4

Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι «παρόμοια» και «συγκρίσιμα» και με εύρη τιμών επίσης της ίδιας τάξης, γι' αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκεντρωτικά για όλα τα καύσιμα βάσης που χρησιμοποιήθηκαν, με στόχο την εξαγωγή πιο αντιπροσωπευτικών συμπερασμάτων.

Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.11, με τους χρόνους οξείδωσης όλων των μιγμάτων ULSD1/2/3/4- χαμηλής περιεκτικότητας σε bd1:



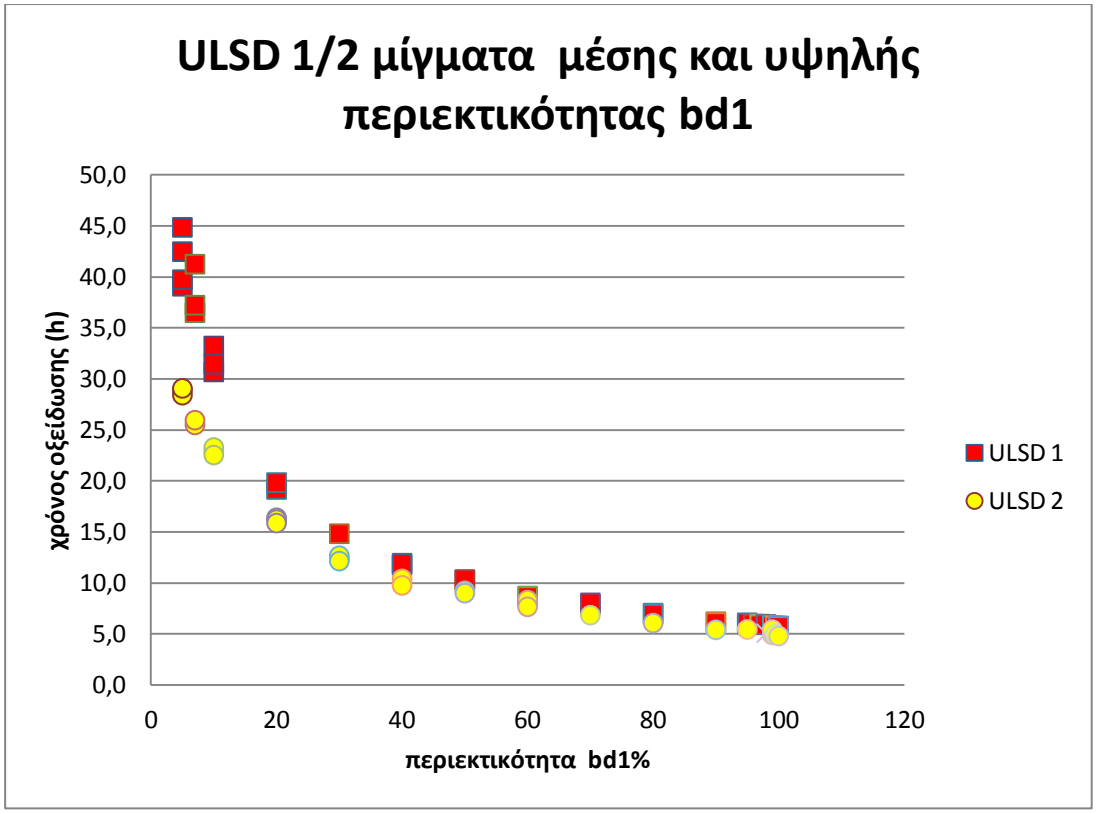
Διάγραμμα 4. 11 Οι χρόνοι οξείδωσης όλων μιγμάτων ULSD με χαμηλή περιεκτικότητα σε bd1

Στο Διάγραμμα 4.11 παρατηρείται ότι ο χρόνος οξείδωσης των μιγμάτων κυμαίνεται:

για 0,5% bd από 10,85h έως 92,64h με μέσο όρο 54,54h και εύρος τιμών 81,79h
για 1% bd από 8,48h έως 92,48h με μέσο όρο 52,52h και εύρος τιμών 84,00h
για 1,5% bd από 6,22h έως 151,8h με μέσο όρο 51,31h και εύρος τιμών 145,58h
και για 2% bd από 5,55h έως 71,28h με μέσο όρο 43,69h και εύρος τιμών 65,73h.

Στο Διάγραμμα 4.11 (όπως και στα προηγούμενα) παρατηρείται σταδιακή μείωση του χρόνου οξείδωσης του μίγματος όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε biodiesel. Αυτό συνεπάγεται ότι το μίγμα είναι πολύ λιγότερο σταθερό και με μεγαλύτερη τάση για οξείδωση από το καθαρό ντήζελ.

Ακολουθεί το Διάγραμμα 4.12 που παρουσιάζει συνολικά πως κυμαίνονται οι χρόνοι οξείδωσης



Διάγραμμα 4. 12 Οι χρόνοι οξείδωσης όλων μιγμάτων ULSD με μέση και υψηλή περιεκτικότητα σε bd1

Στο Διάγραμμα 4.12 παρουσιάζονται οι χρόνοι οξείδωσης των μιγμάτων μέσης και υψηλής περιεκτικότητας biodiesel έως το καθαρό βιοντήζελ.

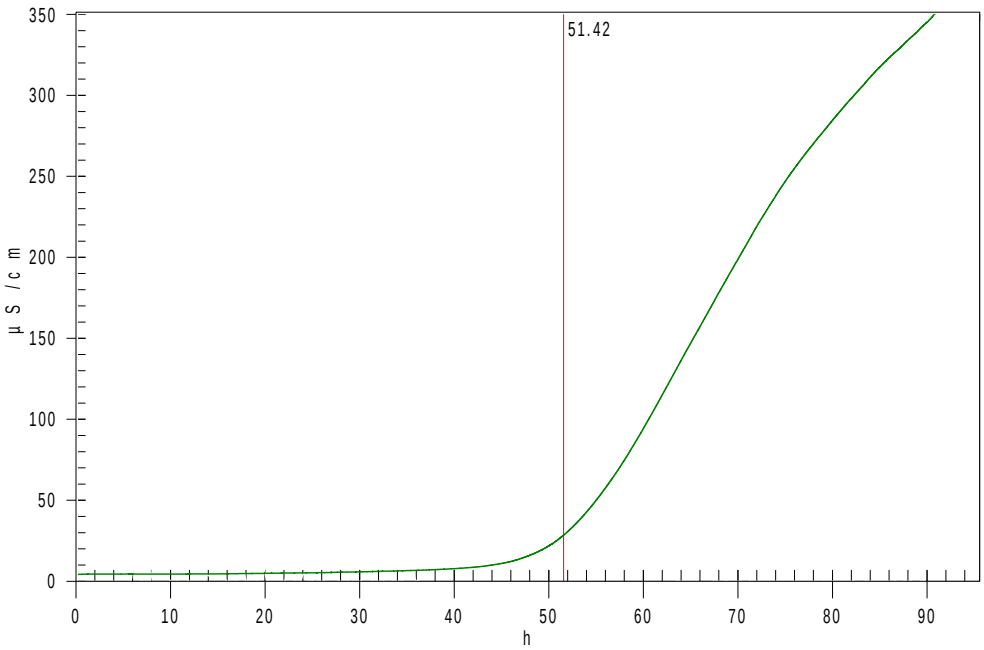
Παρατηρείται ότι τα μίγματα με ULSD 2 καύσιμο βάσης οξειδώνονται πιο γρήγορα. Αυτό ενδεχομένως συνδέεται με την προέλευση του ντήζελ. Το ULSD 1 (από τα ΕΛΠΕ) είναι αποθειωμένο gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης, ενώ το ULSD 2 (Motor Oil) περιέχει και συστατικά που προέρχονται από τη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης (hydrocracker).

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα που δίνει η μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και περιγράφουν την πορεία της αντίδρασης οξείδωσης.

Η μέθοδος EN 14112 και η EN 15751 έχουν αναλυθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο και σύμφωνα με αυτές τις μεθόδους λαμβάνονται τα διαγράμματα από τη συσκευή Rancimat, τα οποία θα σχολιαστούν ενδεικτικά.

Θα σχολιαστούν τρία διαγράμματα αντιπροσωπευτικά που αφορούν μίγματα 0,5% biodiesel και το ένα αντιστοιχεί σε μία επιτυχημένη μέτρηση ενώ τα άλλα δύο όχι.

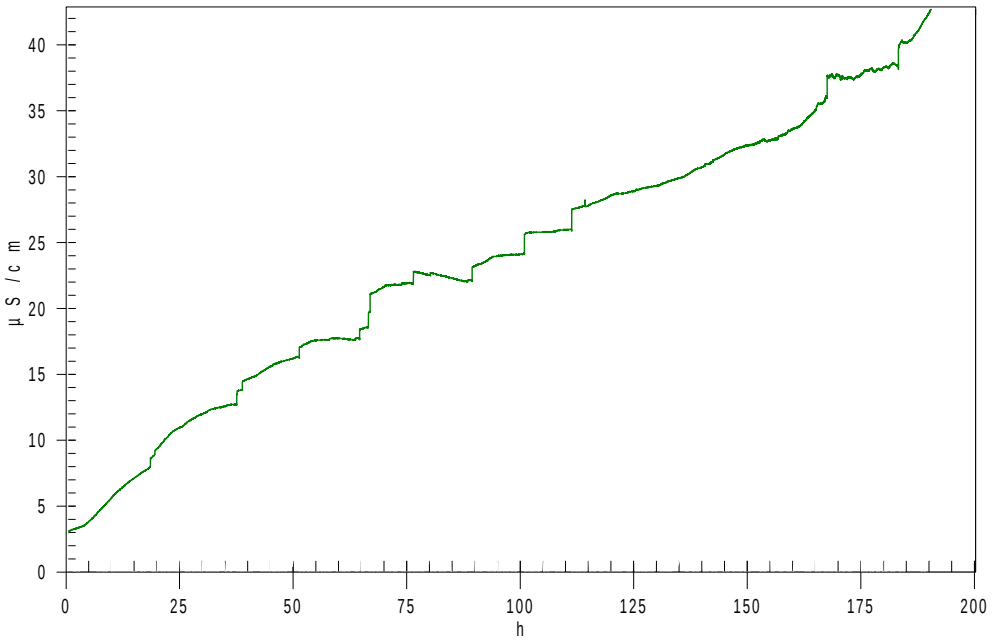
Το πρώτο πείραμα, από τα δύο, που διεξήχθη δίνει στο διάγραμμά του μία «πολύ καλή καμπύλη» και αυτόματο χρόνο οξείδωσης 51,42h, χρόνο πολύ κοντά στο μέσο όρο των μετρήσεων 54,54h.



Διάγραμμα 4. 13 Καμπύλη μέτρησης 0.5%bd1-ULSD1 (11/4/11)

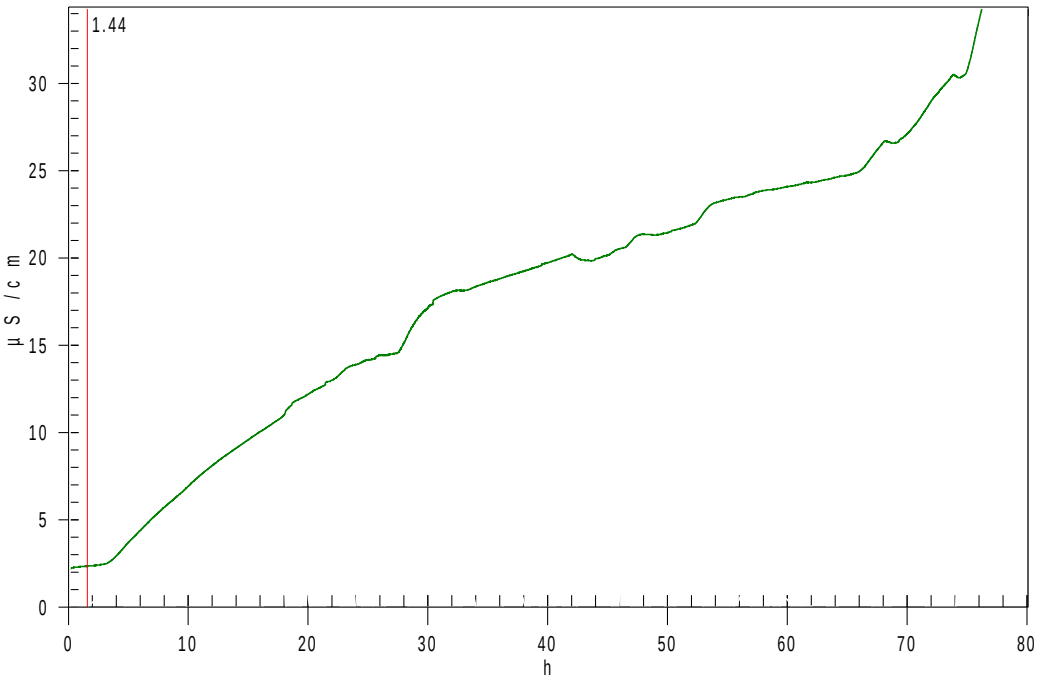
Κατά την πρώτη φάση η αγωγιμότητα του νερού είναι σχεδόν σταθερή και πάρα πολύ μικρή. Αυτό σημαίνει ότι το μίγμα δεν αποβάλλει πτητικά καρβοξυλικά οξέα ή πιο σωστά, αποχωρίζεται τόσο λίγα που η αύξηση της αγωγιμότητας δεν είναι μετρήσιμη. Ενώ στη δεύτερη φάση του πειράματος η αγωγιμότητα αυξάνεται ραγδαία ακριβώς γιατί το μίγμα αποχωρίζεται πτητικά καρβοξυλικά οξέα που αυξάνουν την αγωγιμότητα του διπλά απιονισμένου νερού.

Το δεύτερο πείραμα δίνει μια καμπύλη «πολύ κακή» που δε δίνει κανένα χρόνο.



Διάγραμμα 4. 14 Καμπύλη μέτρησης 0.5% bd1-ULSD2 (30/5/11)

Το τρίτο πείραμα δίνει επίσης μια «πολύ κακή» καμπύλη που δίνει ένα αυτόματο χρόνο πολύ μικρό 1,44h και πολύ μακριά από το μέσο όρο.



Διάγραμμα 4. 15 Καμπύλη μέτρησης 0.5% bd1-ULSD1 (10/1/11)

Το δεύτερο και το τρίτο διάγραμμα αντιστοιχούν σε μετρήσεις μιγμάτων που ενδεχομένως ένα από τα καύσιμα βάσης ή και τα δύο έχουν αποθηκευτεί για μεγάλο χρονικό διάστημα και έχουν ήδη αρχίσει να αποσταθεροποιούνται οξειδωτικά.

Το σύνολο των διαγραμμάτων επισυνάπτεται στο Παράρτημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rancimat για να μετρηθεί η οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων ντήζελ-βιοντήζελ σε περιεκτικότητες βιοντήζελ 0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 5%, 7%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 100%.

Τα μίγματα

Ιδιαίτερο βάρος δόθηκε στα μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε biodiesel, δηλαδή επιμείναμε στις συγκεντρώσεις 0,5%, 1%, 1,5%, 2% για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου EN 15751 να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα στις χαμηλές περιεκτικότητες βιοντήζελ, καθώς υπήρχαν ενδείξεις ότι σε αυτό το πεδίο η ακρίβεια της είναι περιορισμένη.

Τα αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοντήζελ. Η συντριπτική πλειψηφία των μετρήσεων δείχνει ότι τα αντίστοιχα μίγματα εμπίπτουν στην προδιαγραφή, η οποία προβλέπει ότι ο χρόνος οξείδωσης πρέπει να είναι πάνω από 20h (όσον αφορά τα μίγματα). Ο μέσος όρος χρόνου επαγωγής για μίγματα 0,5%bd είναι 54,54h, για τα 1%bd 52,52h, για τα 1,5%bd 51,31h, για τα 2%bd 43,69h. Κάτω από τις ίδιες εργαστηριακές συνθήκες μετρήθηκε ο χρόνος επαγωγής για το biodiesel 5,62h, και για το diesel 148,63h. Οι μετρήσεις δείχνουν αφενός την αναμενόμενη μεταβολή στους χρόνους, δηλαδή όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε βιοντήζελ, τόσο μειώνεται ο χρόνος που χρειάζεται το μίγμα για να οξειδωθεί.

Πιο συγκεκριμένα για τα μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε βιοντήζελ μετρήθηκαν:

ULSD1-bd1:
για 0,5% bd από 20,76h έως 87,57h με μέσο όρο 58,65h και εύρος τιμών 66,81h
για 1% bd από 17,92h έως 80,45h με μέσο όρο 56,58h και εύρος τιμών 62,53h
για 1,5% bd από 17,87h έως 70,32h με μέσο όρο 51,13h και εύρος τιμών 52,45h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσο όρο 46,10h και εύρος τιμών 46,91h

ULSD2-bd1:
για 0,5% bd από 10,85h έως 59,35h με μέσο όρο 39,82h και εύρος τιμών 48,5h
για 1% bd από 8,48h έως 60,83h με μέσο όρο 42,30h και εύρος τιμών 52,35h
για 1,5% bd από 6,22h έως 55,3h με μέσο όρο 42,21h και εύρος τιμών 49,1h
και για 2% bd από 17,32h έως 64,23h με μέσο όρο 35,58h και εύρος τιμών 46,91h

ULSD3-bd1:
για 0,5% bd από 11,02h έως 13,61h με μέσο όρο 12,50 h και εύρος τιμών 2,59h
για 1% bd από 10,71h έως 13,05h με μέσο όρο 11,97h και εύρος τιμών 2,34h
για 1,5% bd από 12,26h έως 13,83h με μέσο όρο 12,96h και εύρος τιμών 1,57h
και για 2% bd από 12,66h έως 14,3h με μέσο όρο 13,28h και εύρος τιμών 1,64h

ULSD4:
για 0,5% bd από 57,45h έως 92,64h με μέσο όρο 74,79h και εύρος τιμών 35,19h
για 1% bd από 41,95h έως 92,48h με μέσο όρο 65,20h και εύρος τιμών 50,53h
για 1,5% bd από 35,3h έως 77,02h με μέσο όρο 60,73h και εύρος τιμών 41,72h
και για 2% bd από 31,57h έως 71,28h με μέσο όρο 53,55h και εύρος τιμών 39,71h

Με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε βιοντήζελ. Είναι πιθανό η ποσότητα των πτητικών οξέων που δημιουργείται στη φάση της οξείδωσης να είναι μικρή και να μη μπορεί να δώσει πάντα με ακρίβεια την αύξηση της αγωγιμότητας που προσδιορίζει το κελί μέτρησης. Η αδυναμία εντοπίζεται στην περιοχή συγκεντρώσεων έως 2% σε βιοντήζελ. Η μέθοδος μετράει την αγωγιμότητα του διπλά απεσταγμένου νερού η οποία αυξάνεται από τα οργανικά πτητικά οξέα που παράγονται από την οξείδωση του βιοντήζελ στο δοχείο αντίδρασης και στη συνέχεια διαλύονται μέσα στο νερό. Επομένως συμπεραίνουμε ότι αφενός η ποσότητα αυτών των οξέων είναι πάρα πολύ μικρή στα μίγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε βιοντήζελ (0,5%, 1%, 1,5%, 2%) και αφετέρου είναι πιθανό να διαλύονται μέσα στο ντήζελ.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα τα ντήζελ καύσιμα βάσης κατατάσσονται σύμφωνα με την οξειδωτική τους σταθερότητα:
ULSD4 > ULSD1 > ULSD2 > ULSD3

Η περιεκτικότητα των καυσίμων βάσης σε θείο είναι:

ULSD 1	ULSD 2	ULSD 3	ULSD 4
8 mg/kg	4 mg/kg	9 mg/kg	8 mg/kg

Ενώ το ανώτερο όριο είναι 10mg/kg.

Δηλαδή όσον αφορά το θείο τα ντήζελ καύσιμα βάσης κατατάσσονται:
ULSD3 > ULSD1 = ULSD4 > ULSD2

Οι δυο κατατάξεις τελικά δε συμπίπτουν όπως θα αναμενόταν, δηλαδή με βάση τη λειτουργία του θείου ως φυσικού αναστολέα της οξείδωσης, όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε θείο, θα έπρεπε το μίγμα να γίνεται πιο ασταθές, όμως πρέπει οπωσδήποτε να ληφθεί υπόψιν ότι η περιεκτικότητα του θείου σε όλα τα μίγματα ανεξάρτητα από τις διακυμάνσεις του, είναι πρακτικά μηδενική. Έτσι, δύσκολα θα εμφανιστούν διακυμάνσεις που οφείλονται σε αυτό τον παράγοντα.
Ένας παράγοντας που εντοπίζεται να έχει πραγματικά σημασία και να επιδρά ουσιαστικά στην οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων είναι η επεξεργασία που έχει υποστεί το καύσιμο βάσης. Το ULSD 1 (από τα ΕΛΠΕ) είναι αποθειωμένο gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης, ενώ το ULSD 2 (Motor Oil) περιέχει και συστατικά που προέρχονται από τη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης (hydrocracker). Αυτή η παρατήρηση όμως πρέπει να εξεταστεί μετρώντας μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων με καύσιμα βάσης διαφορετικής προέλευσης.

Τελικά, ανεξάρτητα του ντήζελ που χρησιμοποιήθηκε, εμφανίστηκαν διακυμάνσεις στις μετρήσεις στα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε βιοντήζελ και συμπεραίνεται ότι η επίδραση του είδους του ντήζελ που χρησιμοποιείται στην οξειδωτική σταθερότητα χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Τα διαγράμματα

Τα διαγράμματα της συσκευής Rancimat απεικονίζουν ολόκληρη την πορεία της αντίδρασης οξείδωσης και μας δίνουν για κάθε στιγμή την αγωγιμότητα του μίγματος. Το τελικό σχήμα της καμπύλης είναι αυτό που επιτρέπει να ληφθεί υπόψη η μέτρηση ή να απορριφθεί. Οι περισσότερες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν αξιόπιστες. Οι καμπύλες παρατίθενται όλες στο Παράρτημα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. «ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ» Σ.ΣΤΟΥΡΝΑΣ, Ε.ΛΟΗΣ, Φ.ΖΑΝΝΙΚΟΣ, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ 2007

2. «ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ» Δ.ΚΑΡΩΝΗΣ, Ε.ΛΟΗΣ, Φ.ΖΑΝΝΙΚΟΣ, Σ.ΣΤΟΥΡΝΑΣ, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ 2007

3. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ «ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ» ΠΑΤΕΡΑΚΗ ΧΡΥΣΟΥΛΑ, ΕΜΠ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Κ.Δ.ΚΑΡΩΝΗΣ, ΑΘΗΝΑ 2009

4. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ «ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΦΕ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ» ΠΑΠΑΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ, ΕΜΠ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Κ.Φ.ΖΑΝΝΙΚΟΣ, ΑΘΗΝΑ 2011

5. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ «ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΔΙΥΛΙΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ» ΠΑΠΑΣΤΑΘΑΚΗ ΚΥΡΙΑΚΗ, ΑΤΕΙ ΔΥΤ.ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ Κ.Α. ΙΟΡΔΑΝΙΔΗΣ, ΚΟΖΑΝΗ 2009

6. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ «ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ BIODIESEL ΑΠΟ ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ» ΚΟΡΩΝΙΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ, ΕΠΙΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Κ.ΓΟΥΛΑ ΜΑΡΙΑ, ΑΤΕΙ ΔΥΤ.ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ, ΚΟΖΑΝΗ 2008

7. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ «ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ DIESEL/BIODIESEL ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ BIODIESEL» ΚΟΝΤΟΖΟΓΛΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ, ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Κ.Δ.ΚΑΡΩΝΗΣ, ΕΜΠ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΑΘΗΝΑ 2012

8. ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ- ΕΚΘΕΣΗ ΠΕΠΡΑΓΜΕΝΩΝ ΕΤΟΥΣ 2011

9. ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ-Κωδικοποιημένη Νομοθεσία αντικειμένων της Δ/νσης

10. EN 14112 EUROPEAN STANDARD "Fat and oil derivatives- Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)" April 2003, EUROPEAN COMITEE FOR STANDARDIZATION

11. EN 15751 EUROPEAN STANDARD "Automotive fuels – Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel – Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method", April 2009, EUROPEAN COMITEE FOR STANDARDIZATION

12. http://www.ecocrete.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=2500&Itemid=0

13. http://library.tee.gr/digital/m2067/m2067_stoimenidis.pdf

14. http://imarinakiss.webs.com/notes_hydraulic_energy.pdf

15. http://users.sch.gr/kefkleidou/METESTER/met004.htm

16. http://www.opengov.gr/minenv/?p=4367

17. «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΙΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΝΟΜΟΘΕΤΗΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΝΟΜΟΘΕΤΗΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΟΧΗΜΑΤΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΕΘΡΟ4+. ΜΕΡΟΣ 1^{ο}: ΝΟΜΟΘΕΤΗΜΕΝΟΙ ΡΥΠΟΙ» Καλογήρου Μ., Φονταράς Γ., Πιστικόπουλος Π., Σαμαράς Ζ., Rose K. ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧ. ΑΠΘ, 4^{ο} Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, 18-20 Μαρτίου 2011, Θεσσαλονίκη

18. «Η ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΣΤΗΝ ΚΙΝΗΣΗ ΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΕΛΚΥΣΤΗΡΩΝ» Ι. Γράβαλος, Θ. Γιαλαμάς, Ζ. Κουτσοφίτης, Α. Αυγουστής, Δ. Κατέρης, Π. Ξυραδάκης, Γ. Λιανός, Ζ. Τσιρόπουλος, Α. Γεωργιάδης, ΤΕΙ ΛΑΡΙΣΑΣ Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα Γεωργικών Μηχανών και Αρδεύσεων. Πρακτικά 5^{ου} Πανελληνίου συνεδρίου Γεωργικής Μηχανικής, Λάρισα.: 699-706.

19. Fangrui Ma, Milford A. Hanna: Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, **70**, (1999), pp. 1-15

20. Yusuf Ali & M. A. Hanna: ALTERNATIVE DIESEL FUELS FROM VEGETABLE OILS, *Bioresource Technology,* **50**, (1994), pp. 153-163

21. George Karavalakis, Stamoulis Stournas, Dimitrios Karonis: Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends, *Fuel*, **89**, (2010), pp. 2483 – 2489

22. R.L. McCormick, M. Ratcliff, L. Moens, R. Lawrence: Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests, *Fuel Processing Technology,* **88**, (2007), pp. 651–657

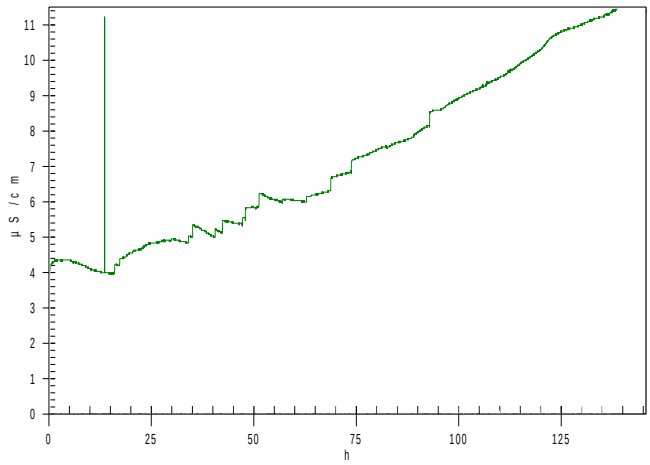
23. Siddharth Jain, M.P. Sharma: Thermal stability of biodiesel and its blends: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, (2011), pp. 438.1)l

24. Anildo Cunha Jr., Vivian Feddern, Marina C. De Prα, Martha M. Higarashi, Paulo G. de Abreu, Arlei Coldebella: Synthesis and characterization of ethylic biodiesel from animal fat wastes, *Fuel*, **105**, (2013), pp. 228–234

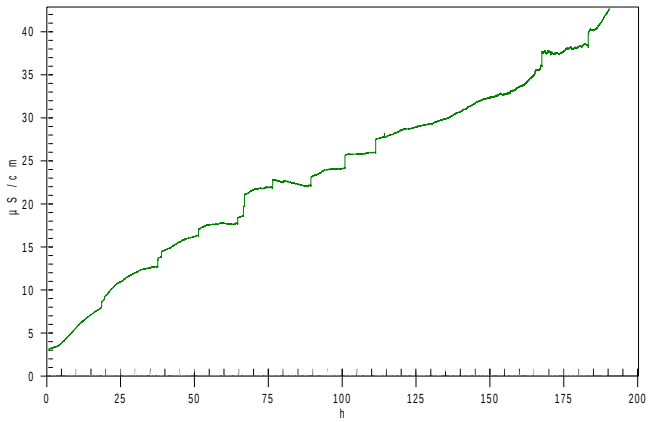
25. http://petrotest.net/petrotest_product_13-3002_en.pdf

26. Fereidom Shahidi and Ying Zhong: Lipid oxidation: Measurement Methods, Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland, Canada

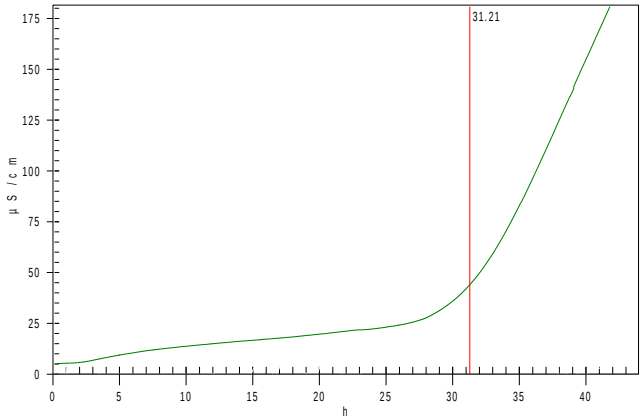
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



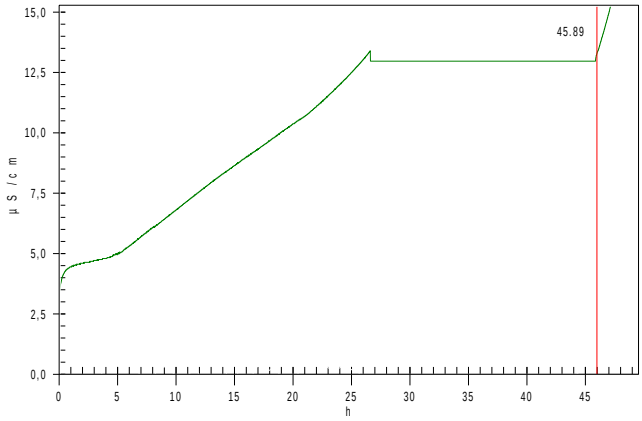
0.5% bd1 ULSD2 8/6/11



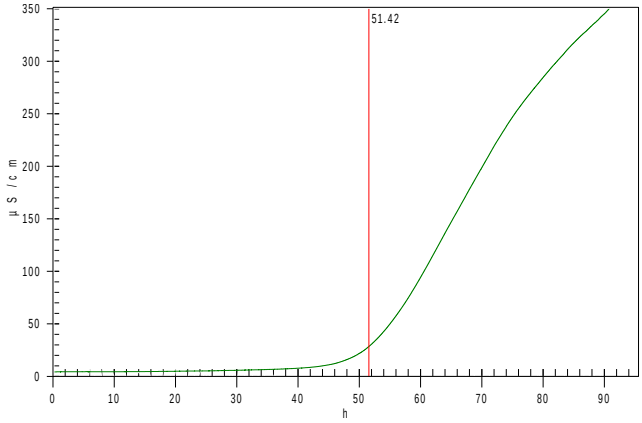
0.5% bd1 ULSD2 30/5/11



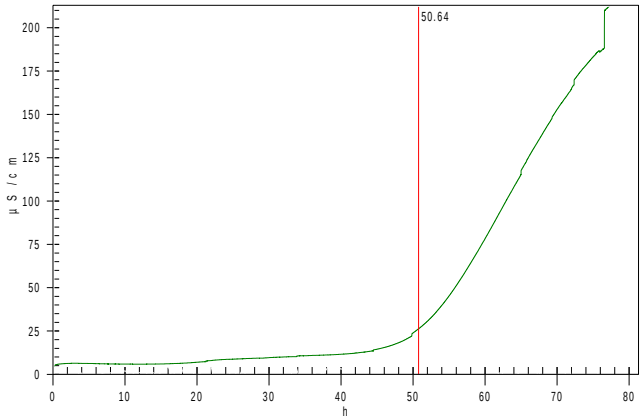
0.5% bd1 ULSD2 25/5/11



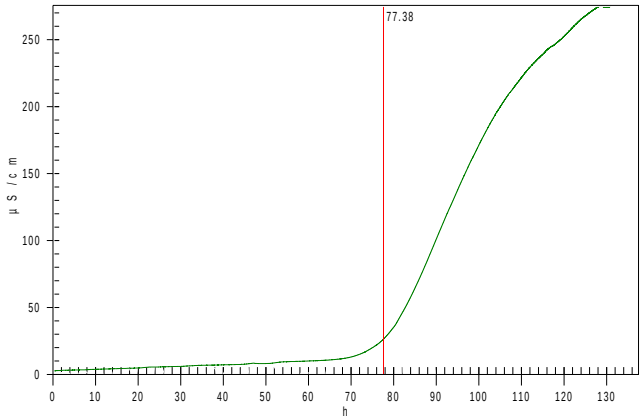
0.5% bd1 ULSD2 10/5/11



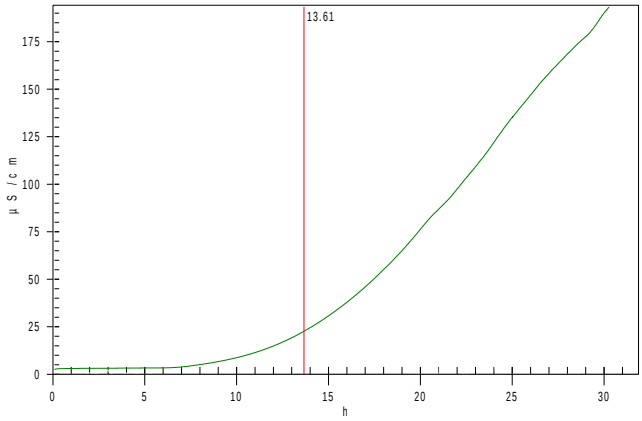
0.5%bd1 ULSD1 11/4/11



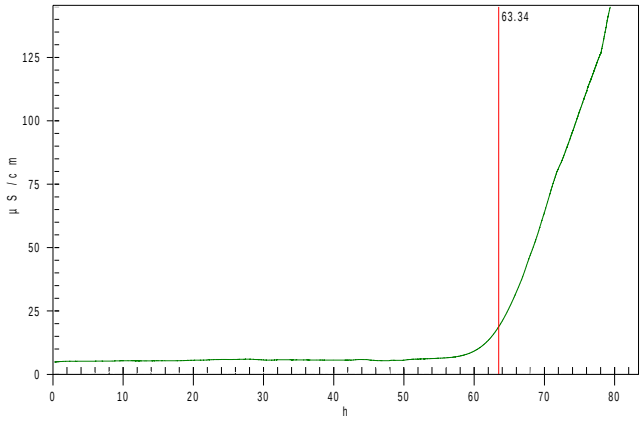
0.5% bd1 ULSD 7/4/11



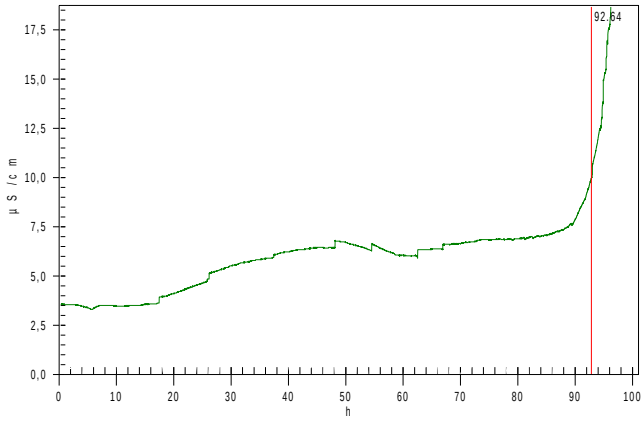
0.5% bd1 ULSD4 5/4/11



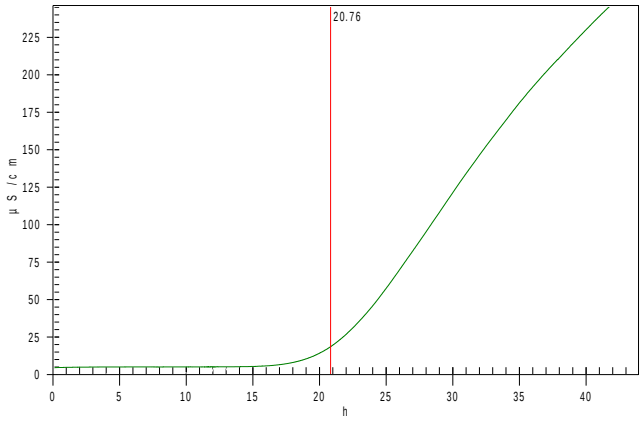
0.5% bd1 ULSD3 4/4/11



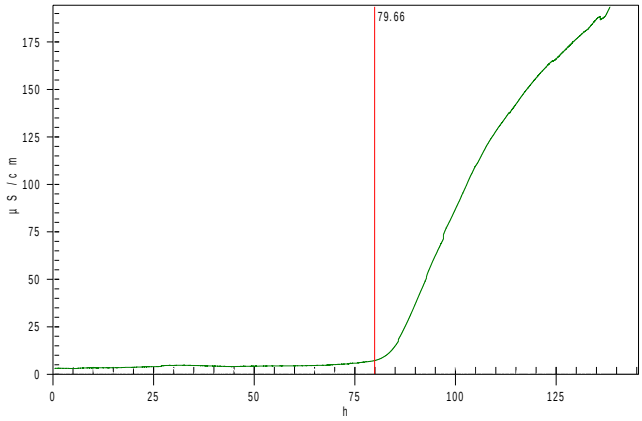
0.5% bd ULSD4 29/3/11



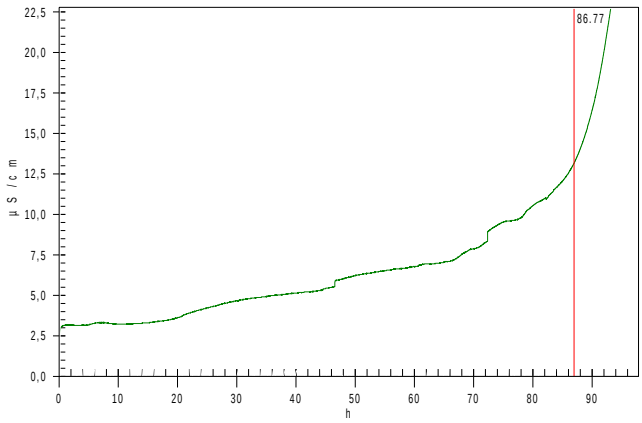
0.5% bd ULSD4 24/3/11



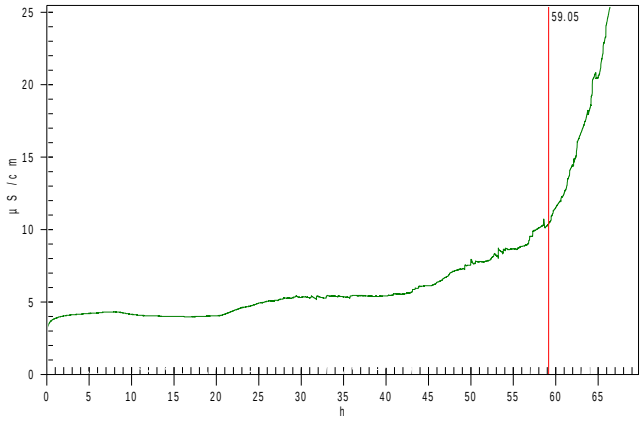
0.5% bd ULSD1 16/3/11



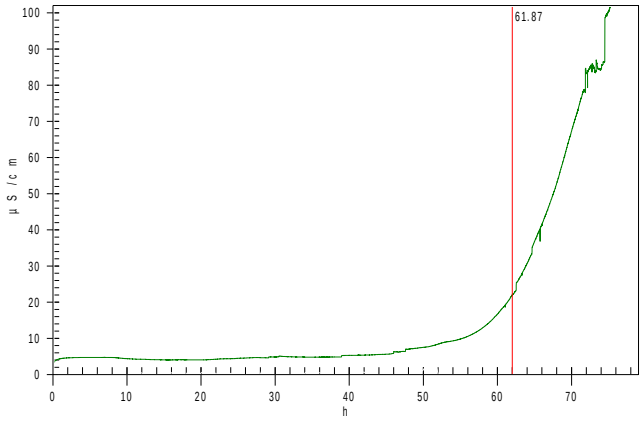
0.5% bd ULSD4 15/3/11



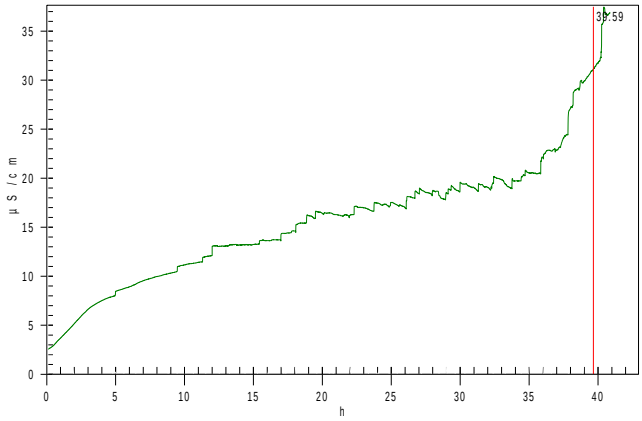
0,5%bd ULSD4 11/3/11



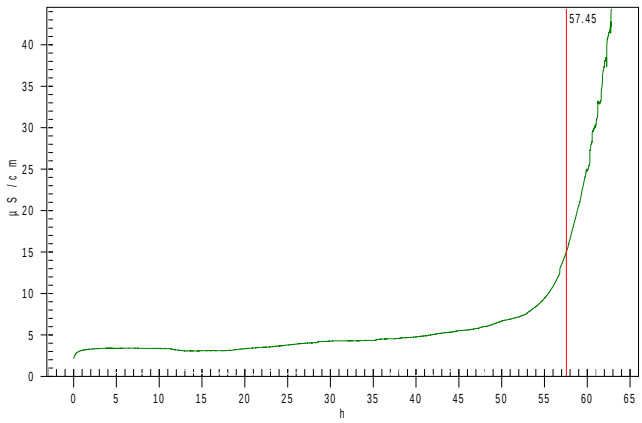
0.5% bd ULSD4 8/3/11



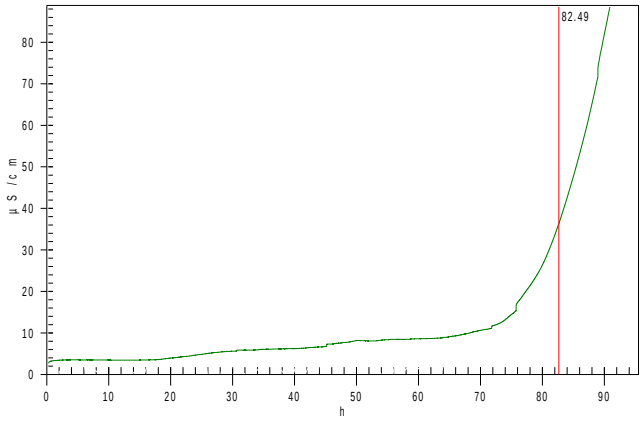
0.5% bd ULSD4 8/3/11



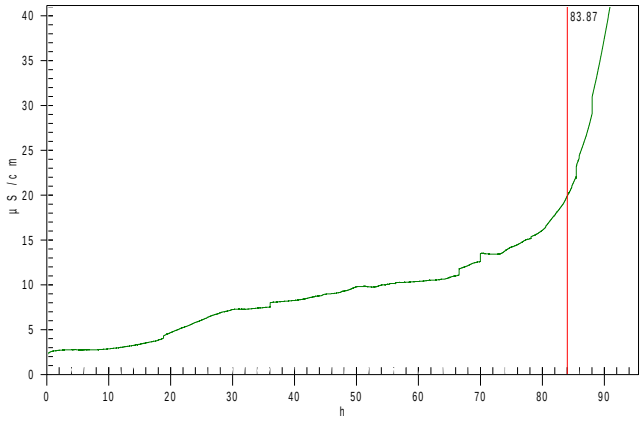
0.5% bd ULSD2 2/3/11



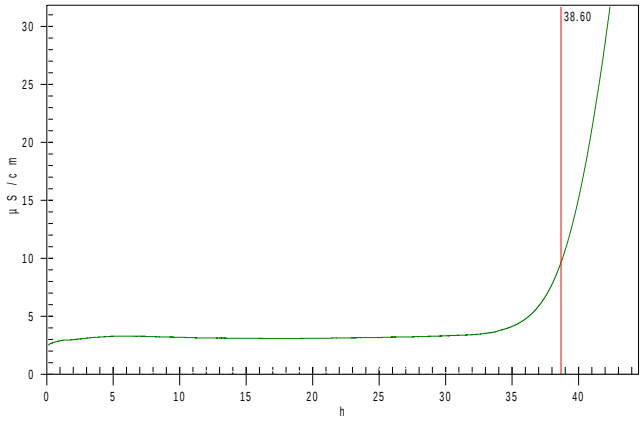
0.5% bd ULSD4 28/2/11



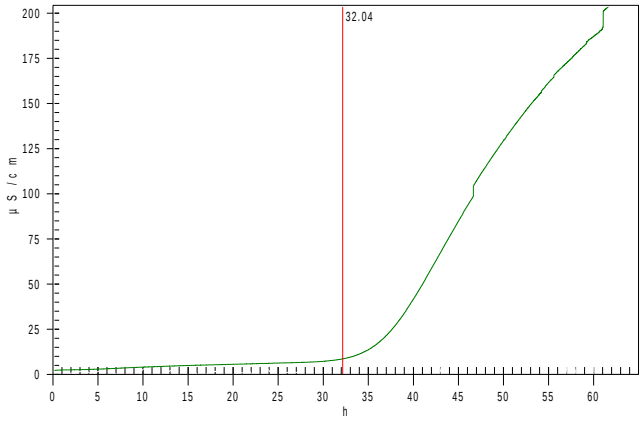
0.5% bd ULSD4 28/2/11



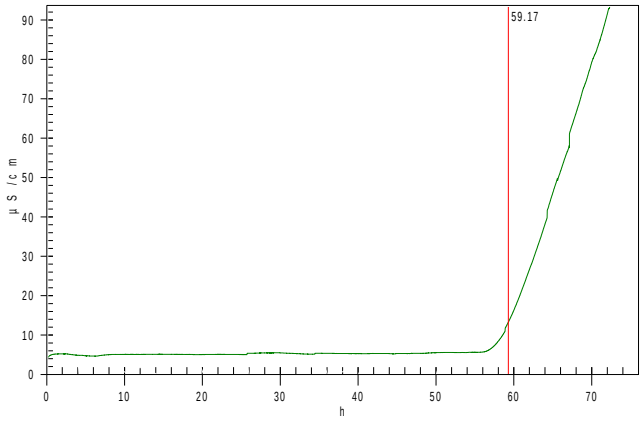
0.5% bd ULSD4 28/2/11



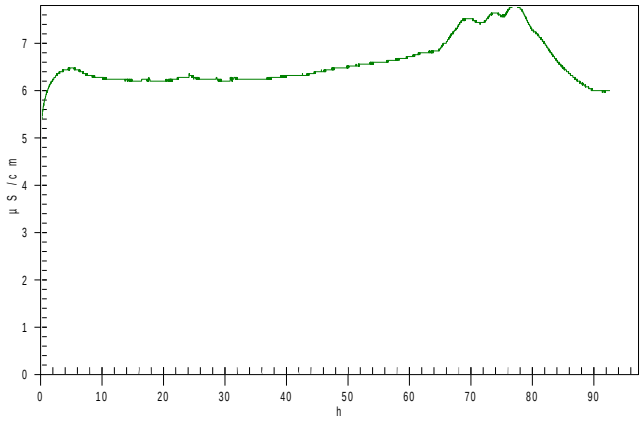
0.5% bd ULSD2 25/2/11



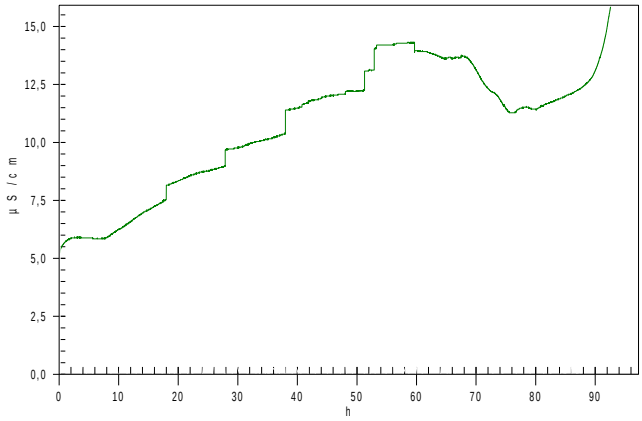
0.5% bd ULSD2 25/2/11



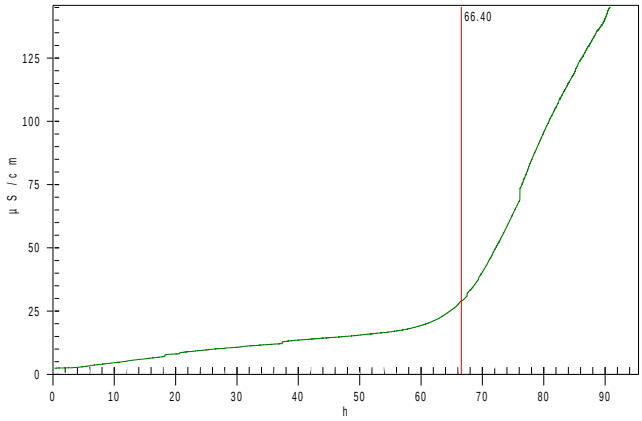
0.5% bd ULSD1 22/2/11



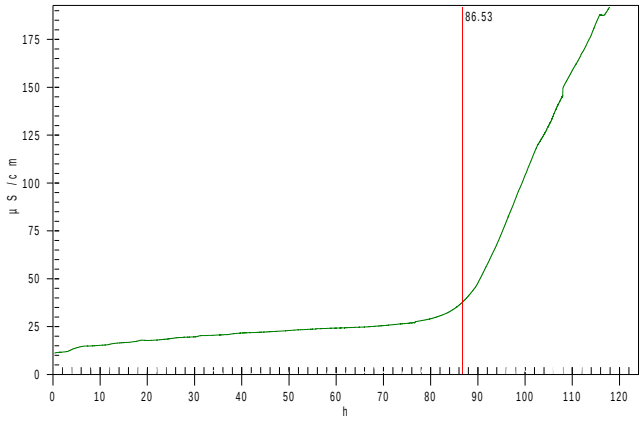
0.5% bd ULSD4 18/2/11



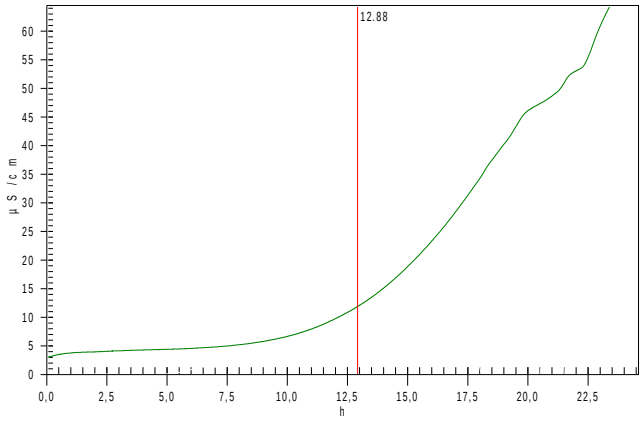
0.5% ULSD4 18/2/11



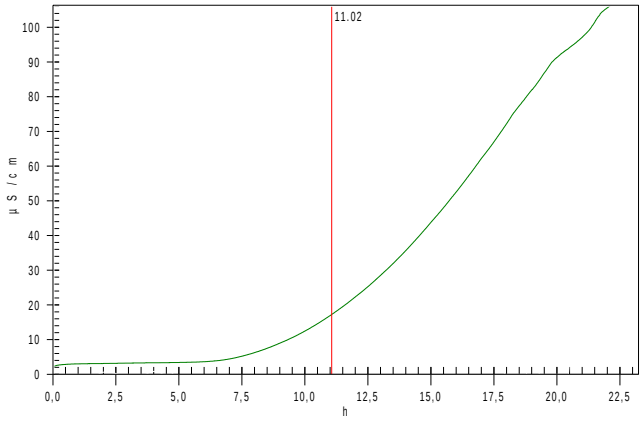
ULSD4 0.5% bd 10/2/11



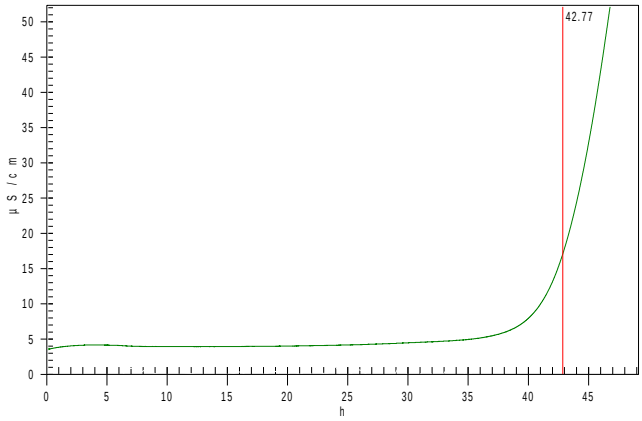
ULSD4 0.5%bd 10/2/11



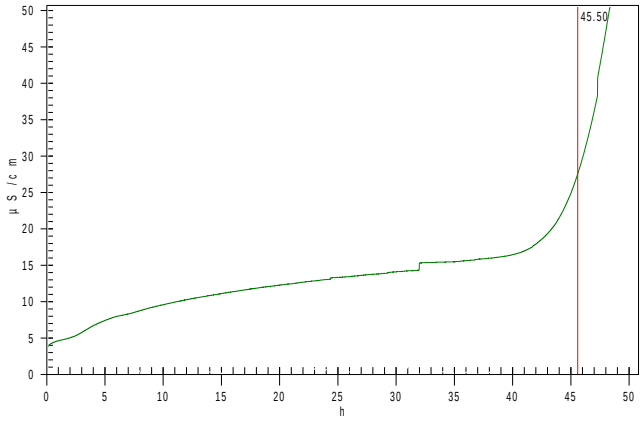
0.5% ULSD3 24/1/11



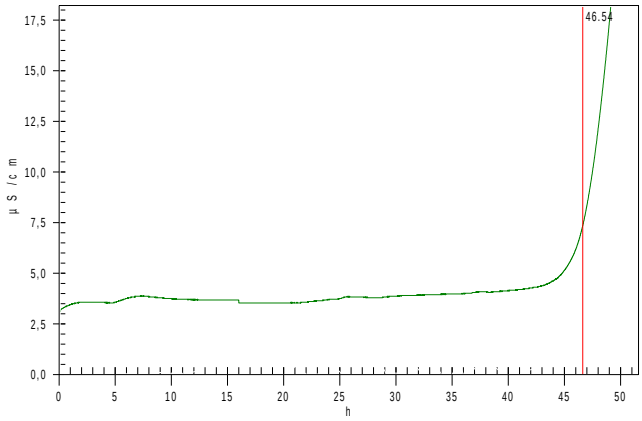
0.5% ULSD3 24/1/11



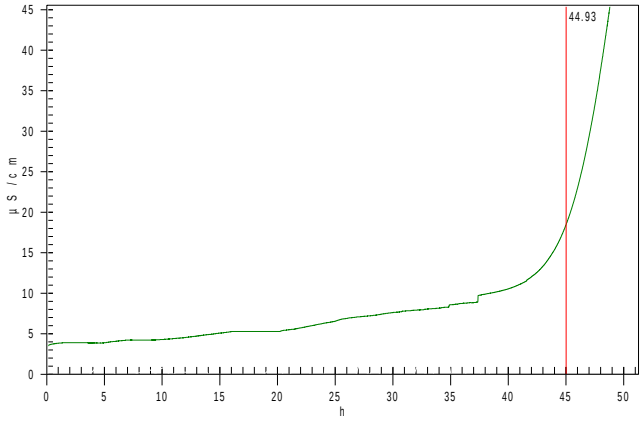
0.5% ULSD2 21/1/11



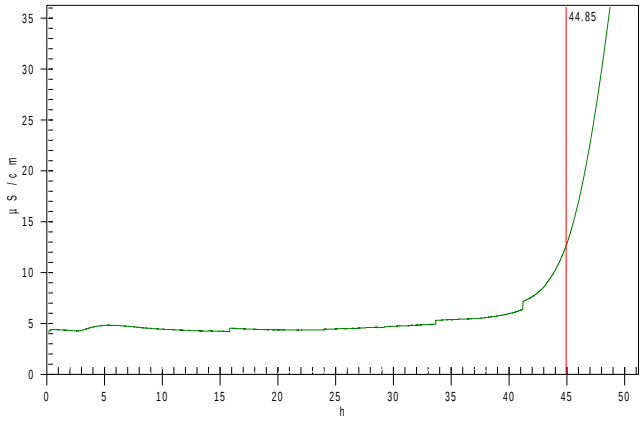
0.5% ULSD2 21/1/11



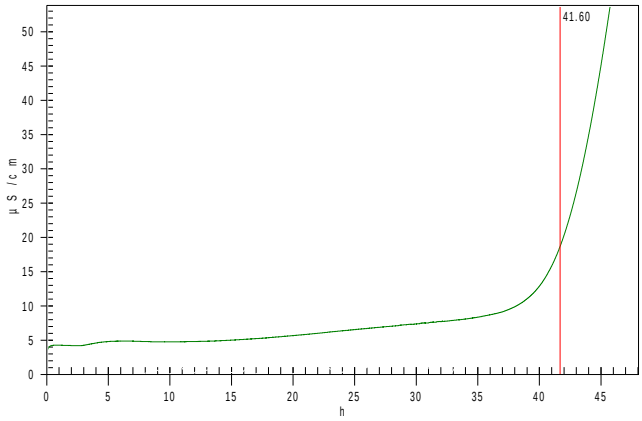
0.5% ULSD2 18/1/11



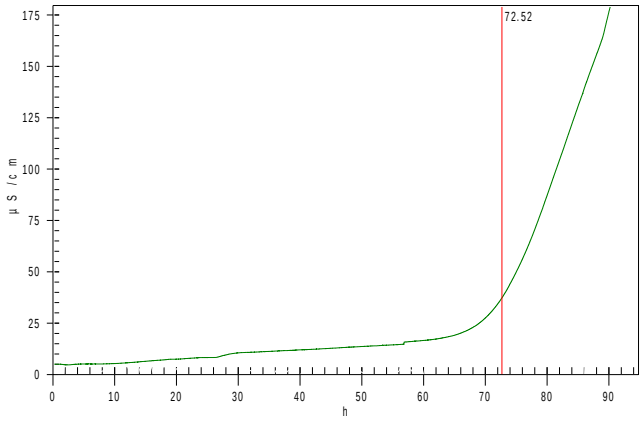
0.5% bd ULSD2 18/1/11



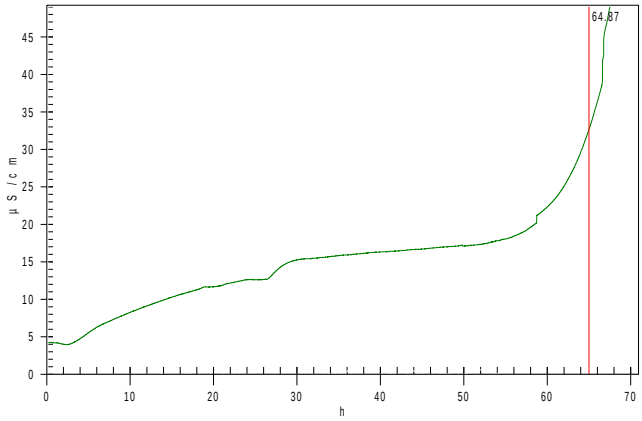
0.5% ULSD2 14/1/11



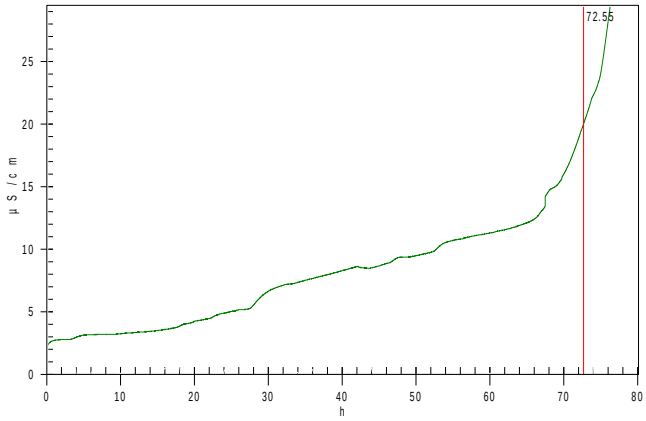
0.5% ULSD2 14/1/11



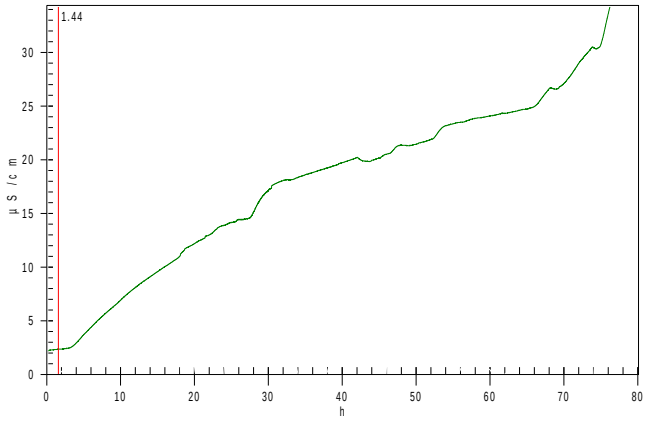
0.5%bd ULSD1 13/1/11



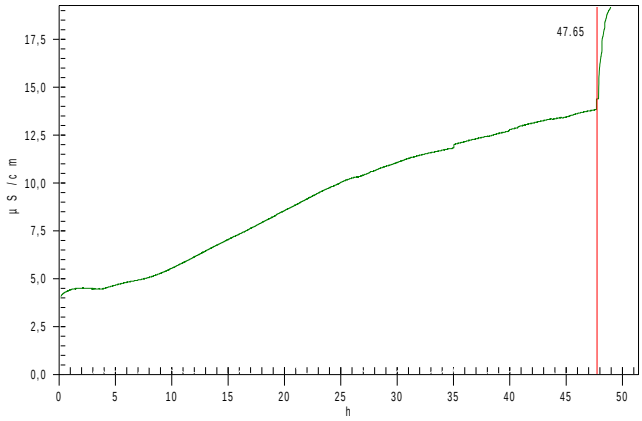
0.5%bd ULSD1 13/1/11



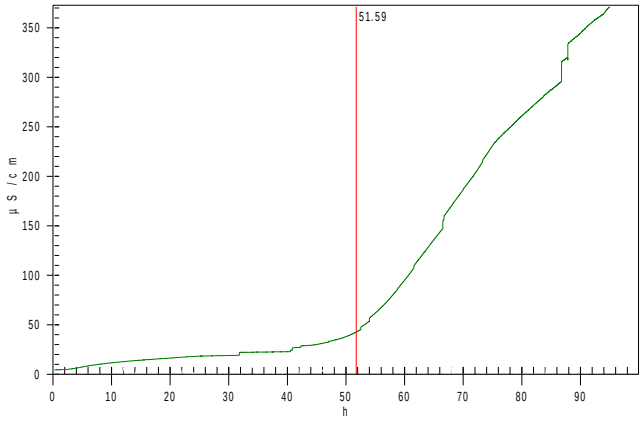
0.5%bd ULSD1 10/1/11



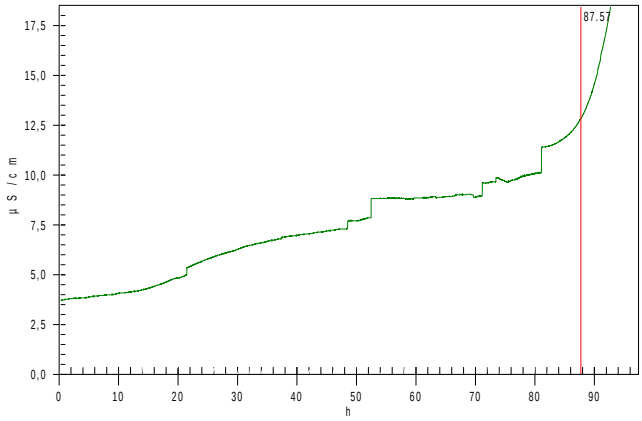
0.5% bd ULSD1 10/1/11



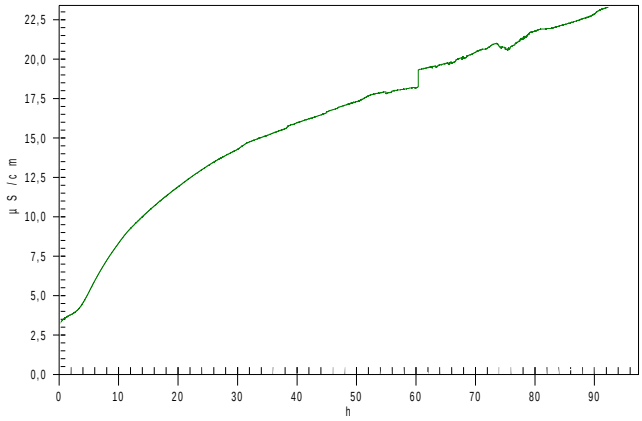
0.5% bd ULSD1 18/11/10



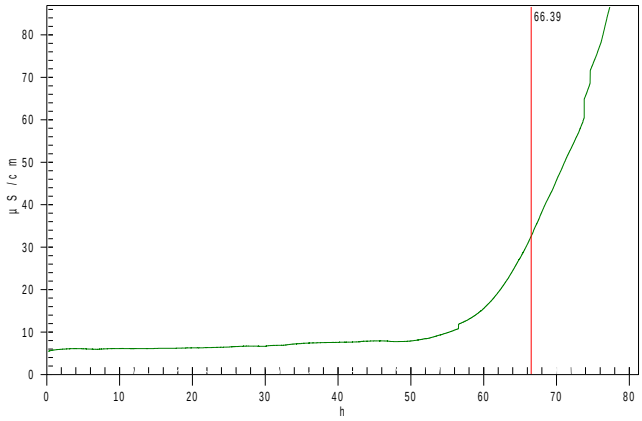
0.5% bd ULSD1 18/11/10



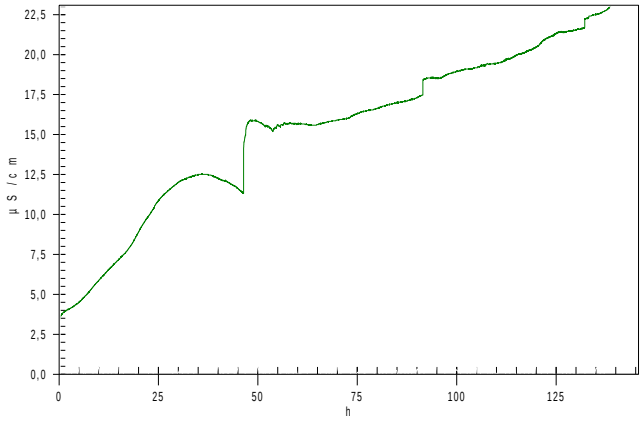
0.5% bd ULSD1 15/10/10



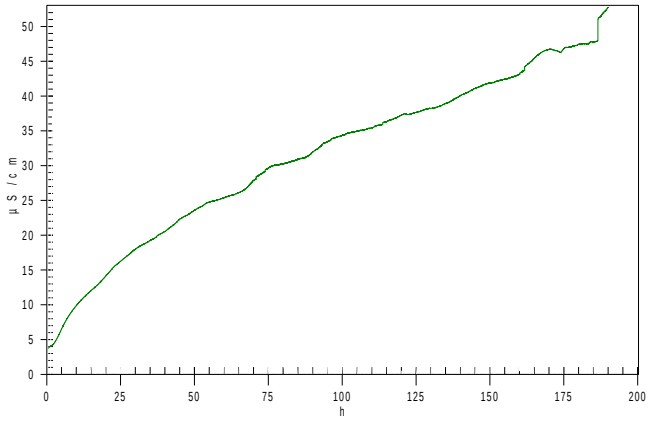
0.5% bd ULSD1 15/10/10



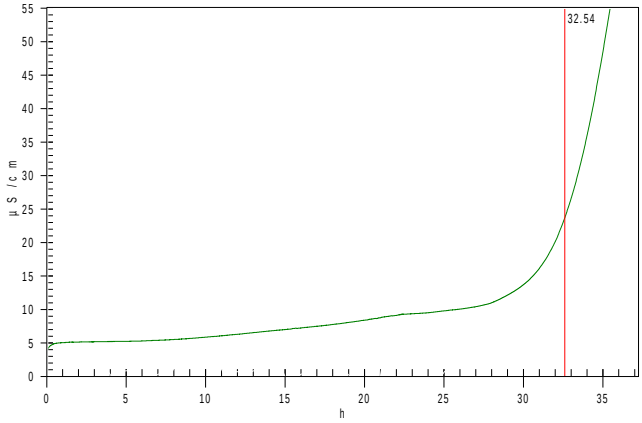
0.5% bd ULSD1 5/10/10



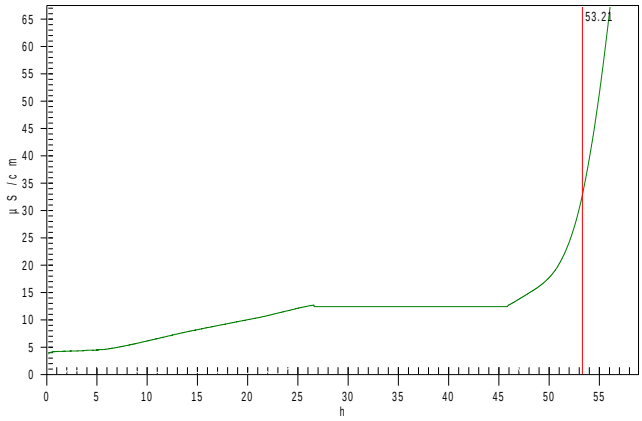
1% bd ULSD2 8/6/11



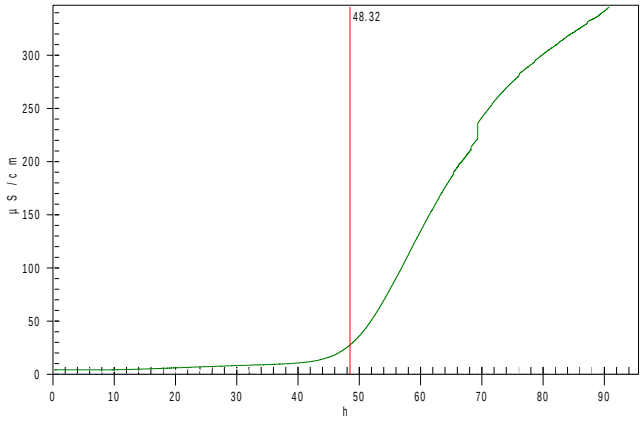
1% bd ULSD2 30/5/11



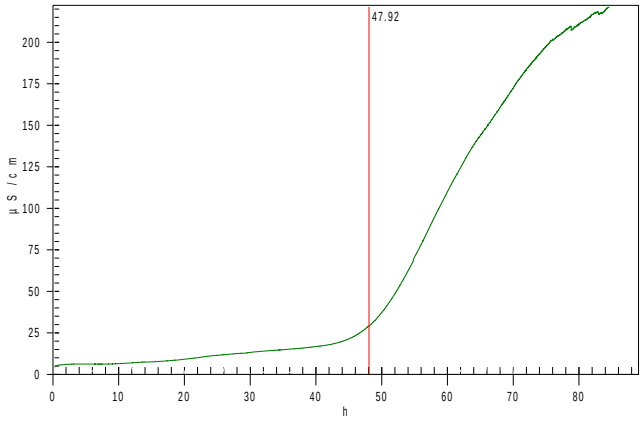
1% bd ULSD2 25/5/11



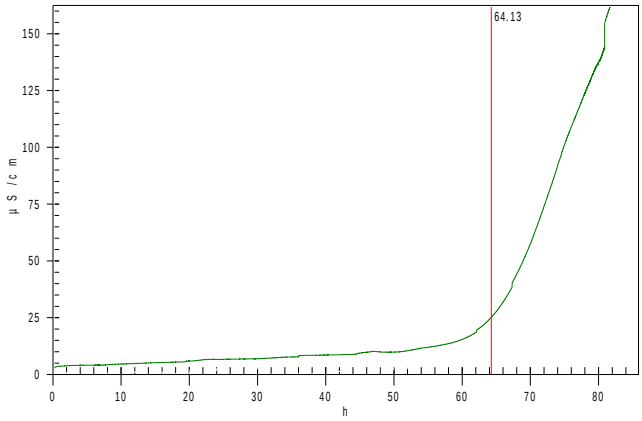
1% bd ULSD2 10/5/11



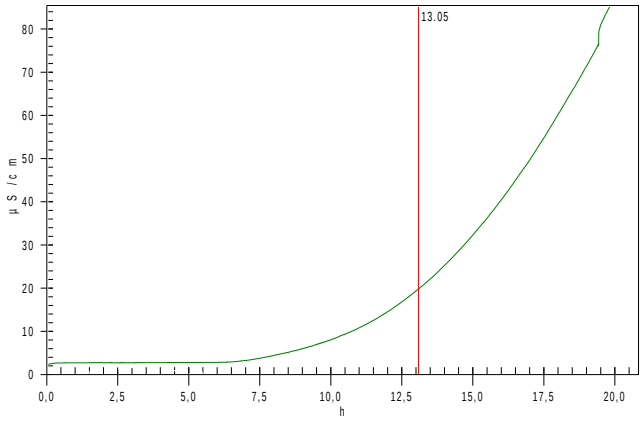
1% bd ULSD1 11/4/11



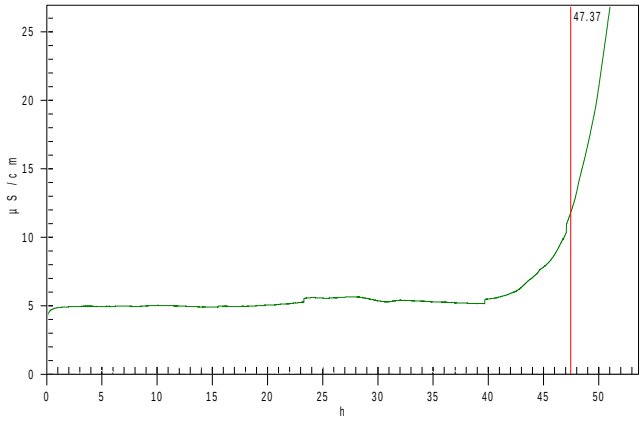
1% bd ULSD1 7/4/11



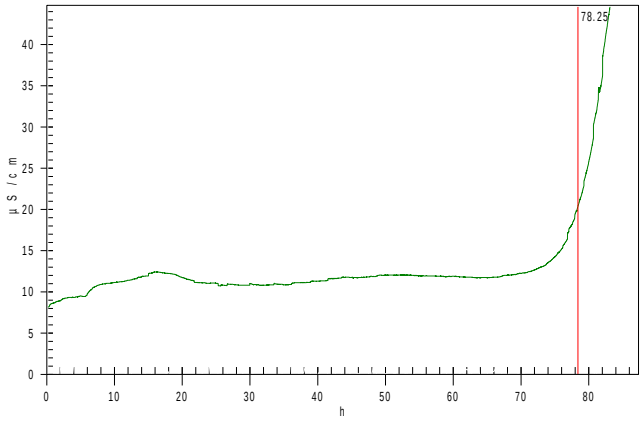
1 % bd ULSD4 5/4/11



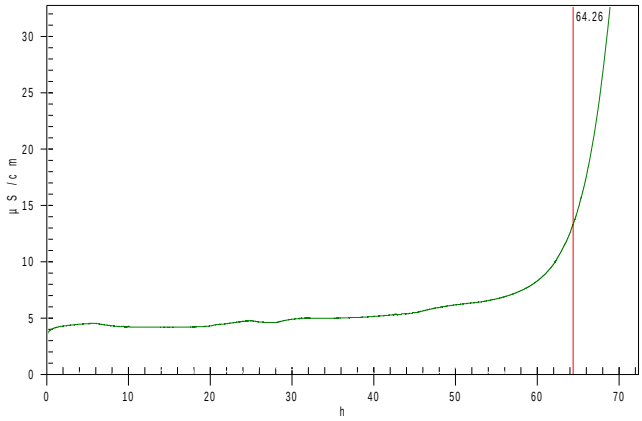
1% bd ULSD3 4/4/11



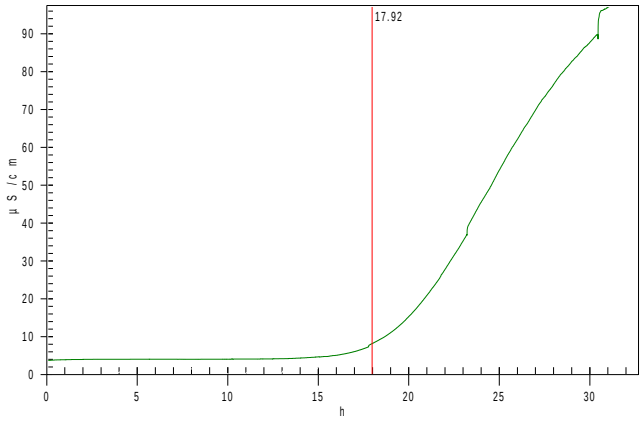
1% bd ULSD4 29/3/11



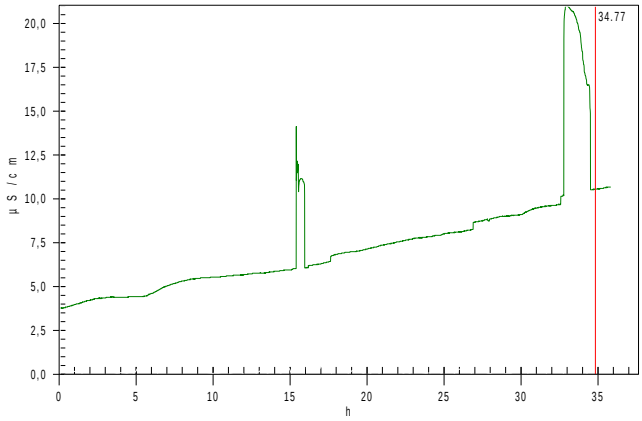
1% bd ULSD4 24/3/11



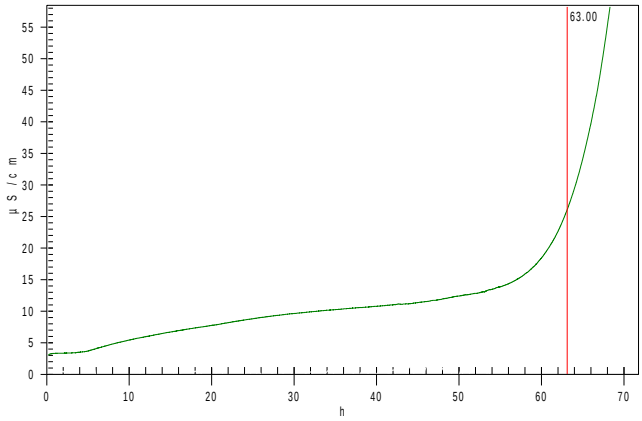
1%bd ULSD4 21/3/11



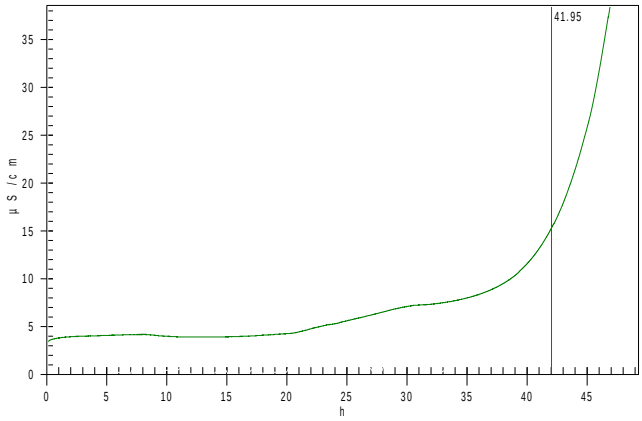
1%bd ULSD1 16/3/11



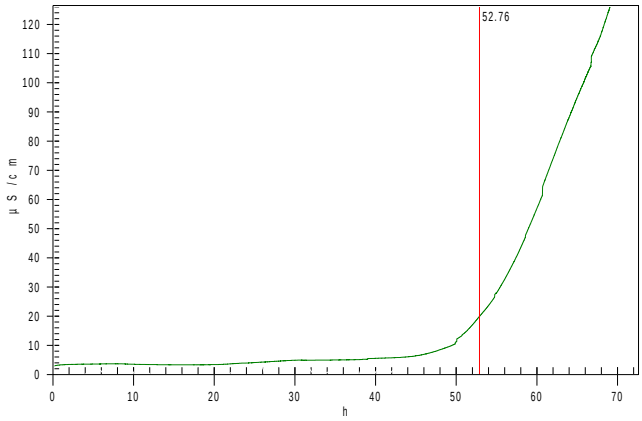
1%bd ULSD4 15/3/11



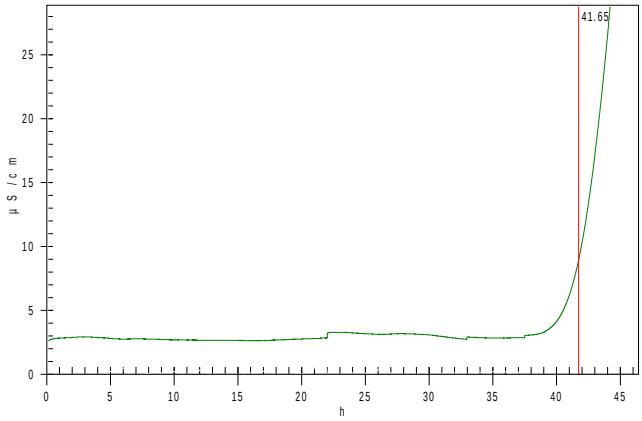
1% bd ULSD4 11/3/11



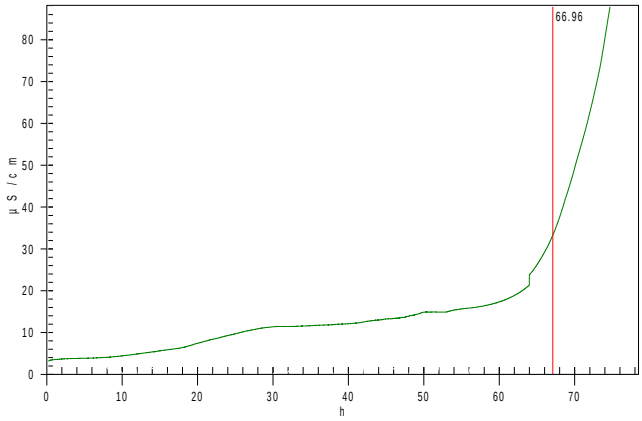
1% bd ULSD4 8/3/11



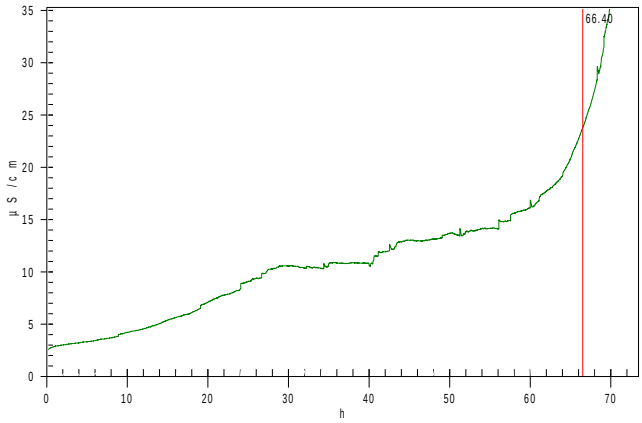
1% bd ULSD4 8/3/11



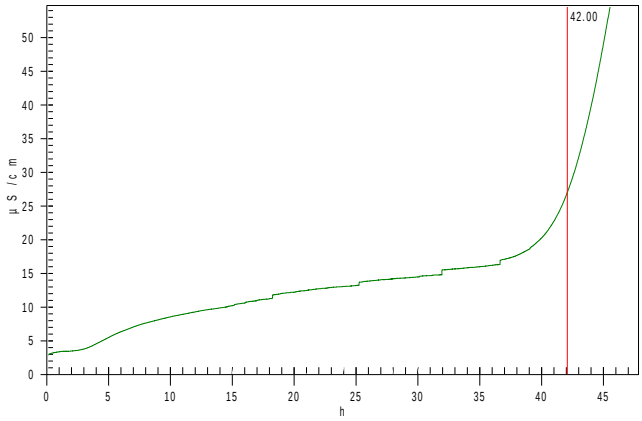
1% bd ULSD2 2/3/11



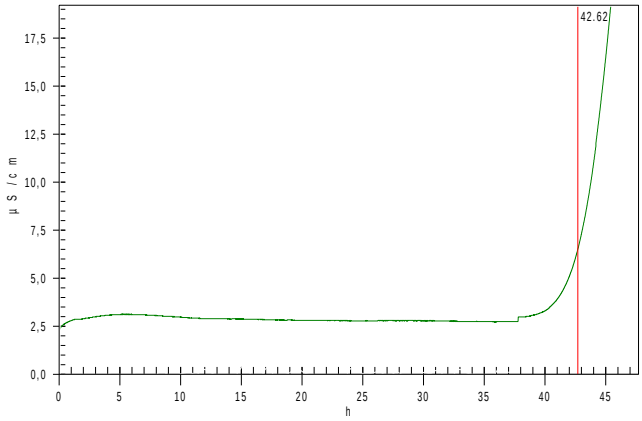
1% bd ULSD4 28/2/11



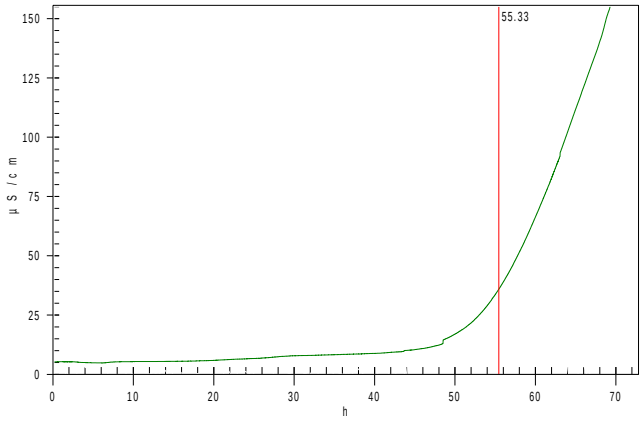
1% bd ULSD4 28/2/11



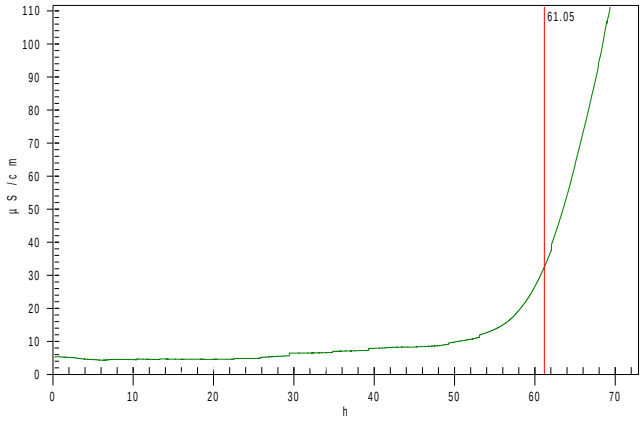
1% bd ULSD2 25/2/11



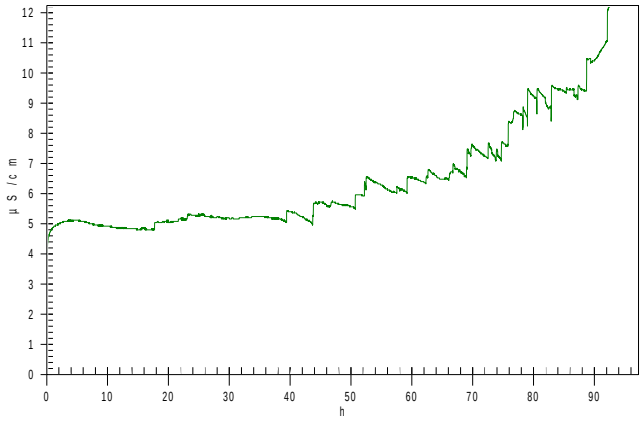
1% bd ULSD2 25/2/11



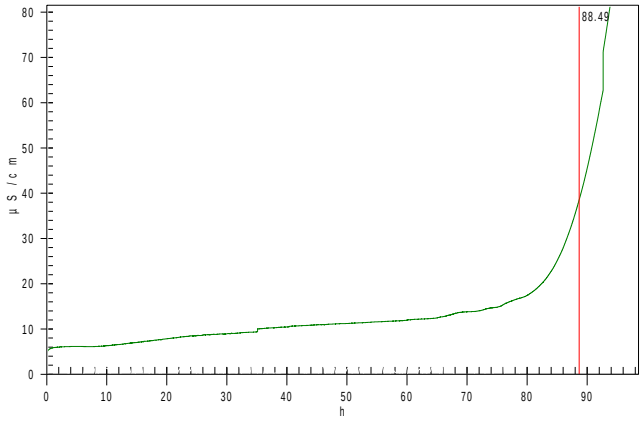
1% bd ULSD1 22/2/11



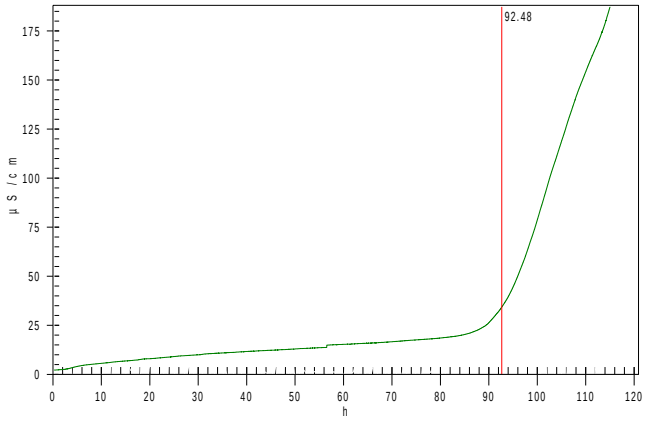
1% bd ULSD1 22/2/11



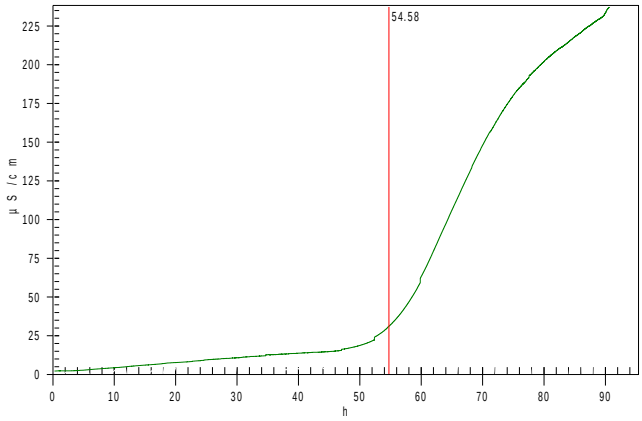
1% bd ULSD4 18/2/11



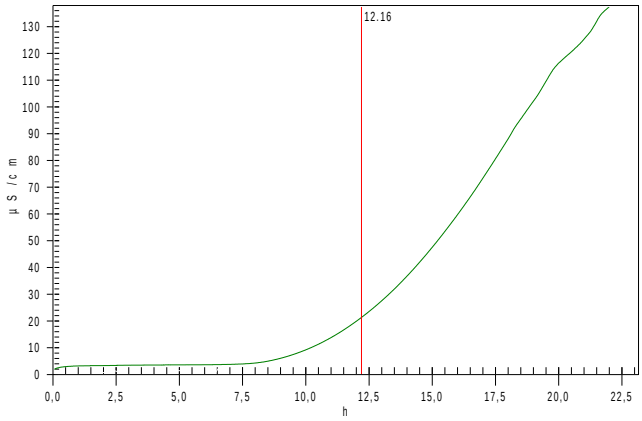
1%bd ULSD4 18/2/11



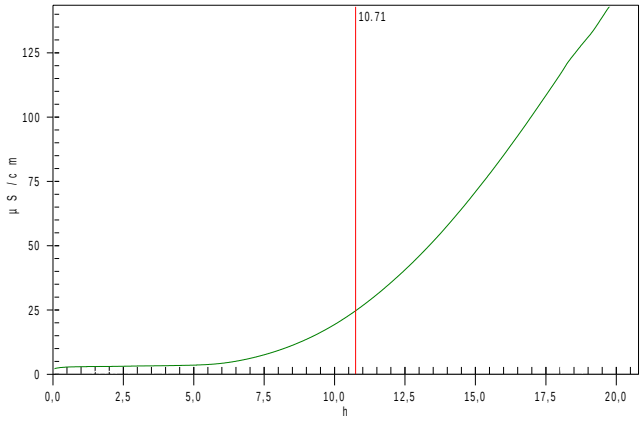
ULSD4 1%bd 10/2/11



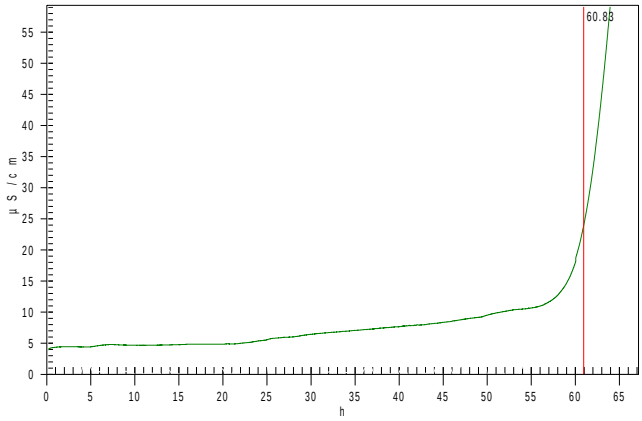
ULSD4 1%bd 10/2/11



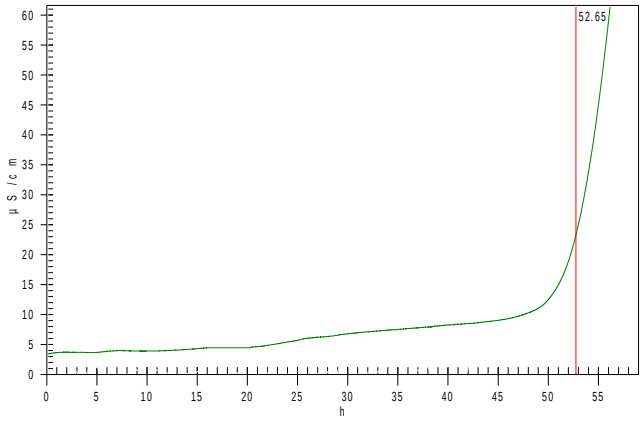
1%bd ULSD3 24/1/11



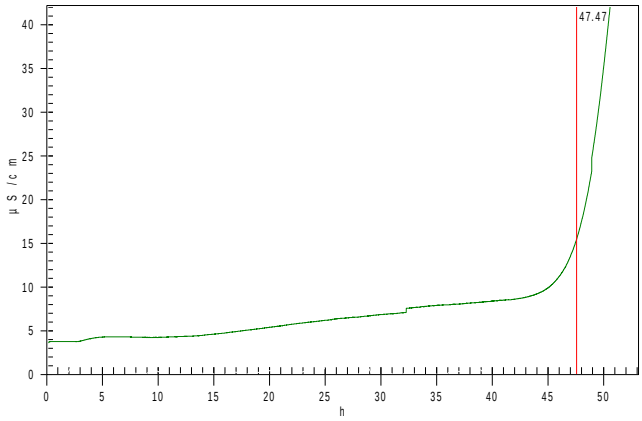
1%bd ULSD3 24/1/11



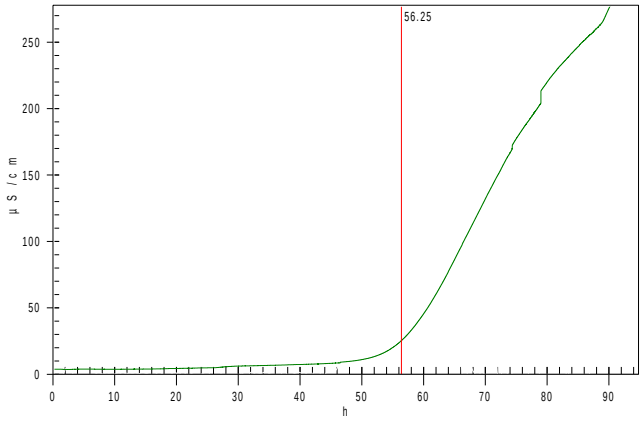
1%bd ULSD2 18/1/11



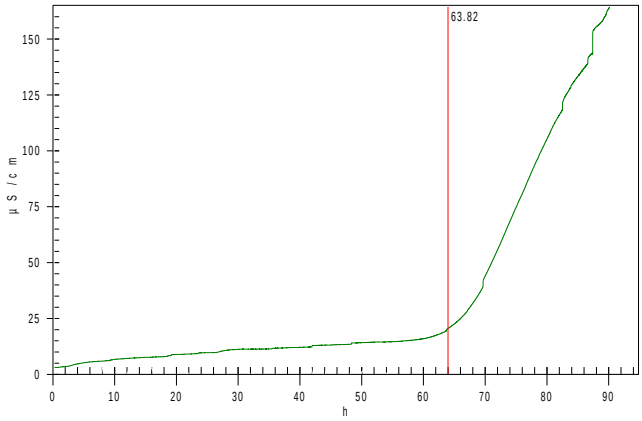
1%bd ULSD2 18/1/11



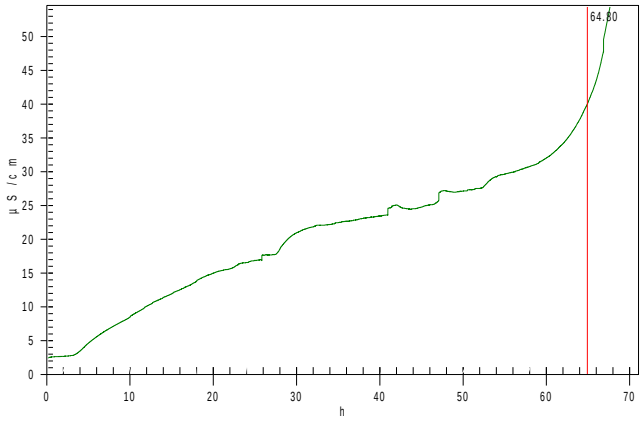
1%bd ULSD2 14/1/11



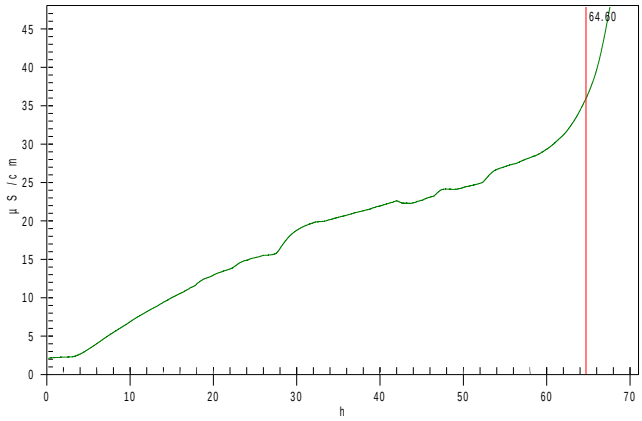
1% bd ULSD1 13/1/11



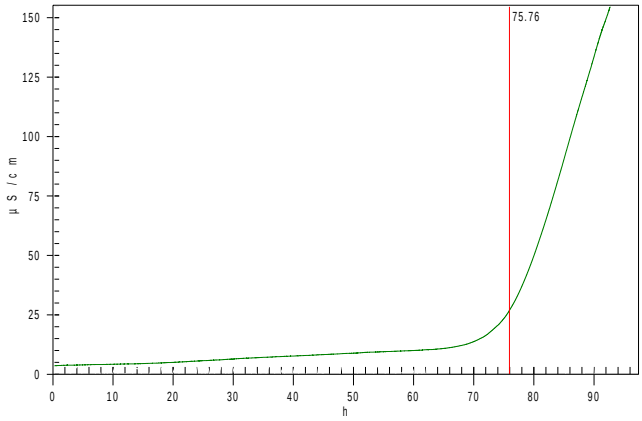
1% bd ULSD1 13/1/11



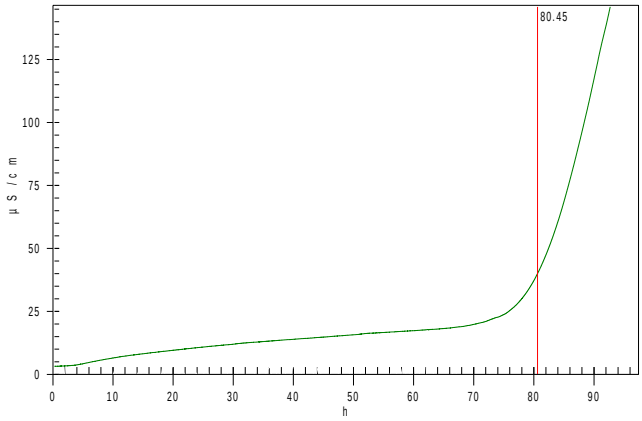
1%bd ULSD1 10/1/11



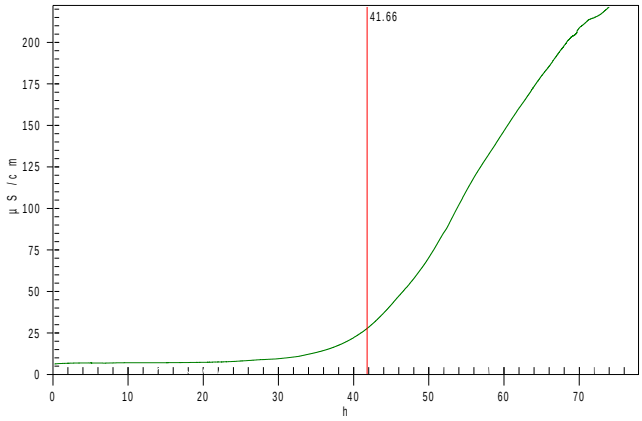
1% bd ULSD1 10/1/11



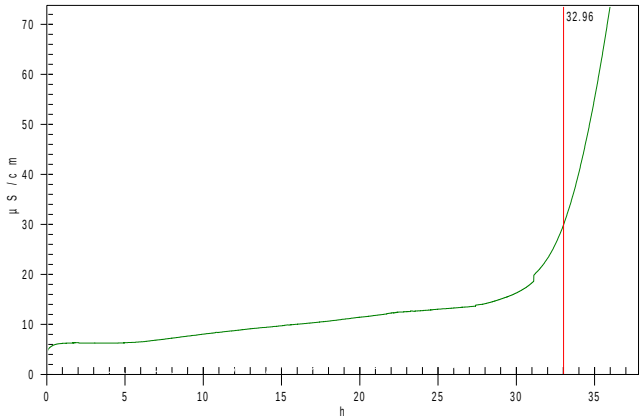
1% bd ULSD1 15/10/11



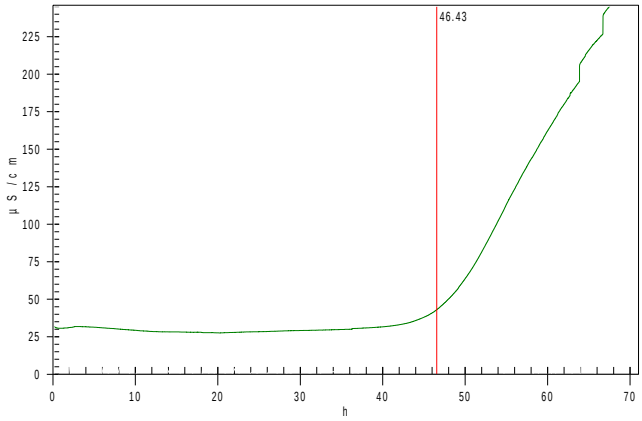
1% bd ULSD1 15/10/11



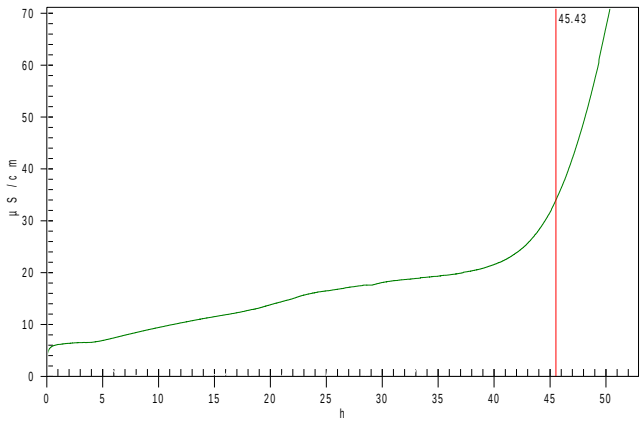
1% bd ULSD1 5/10/11



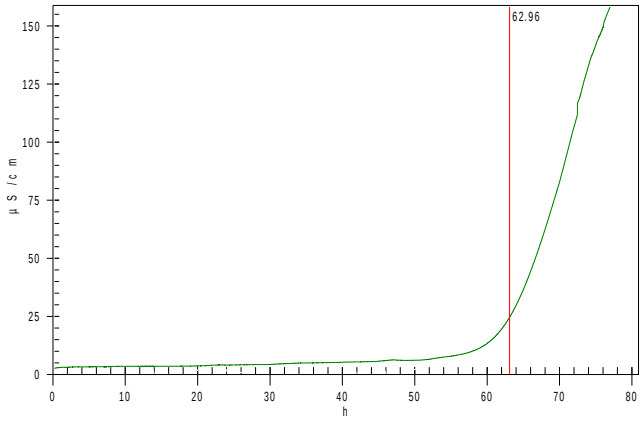
1,5% bd ULSD2 25/5/11



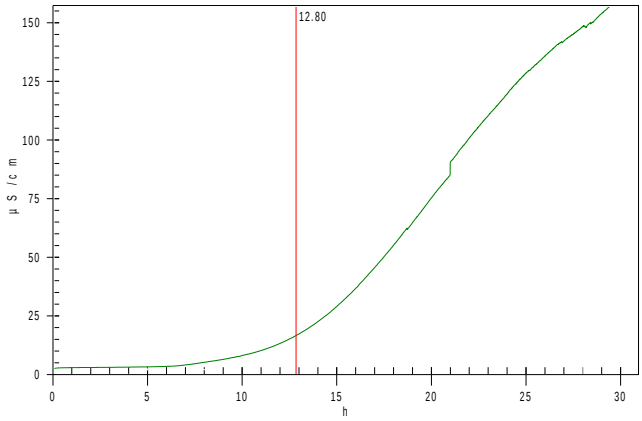
1,5% bd ULSD1 11/4/11



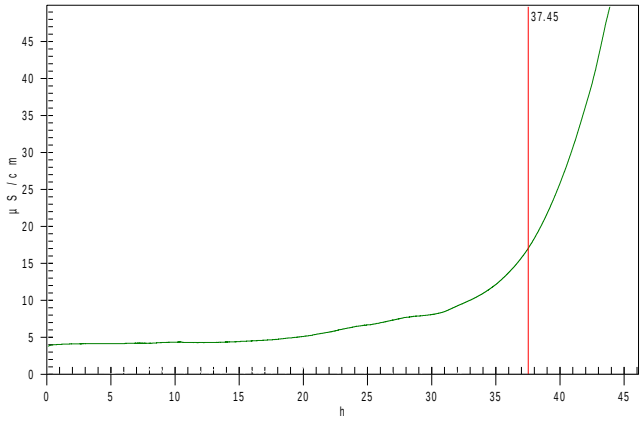
1,5% bd ULSD1 7/4/11



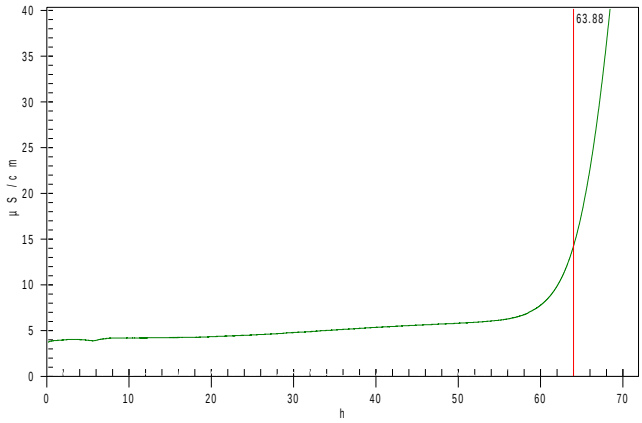
1.5% bd ULSD4 5/4/11



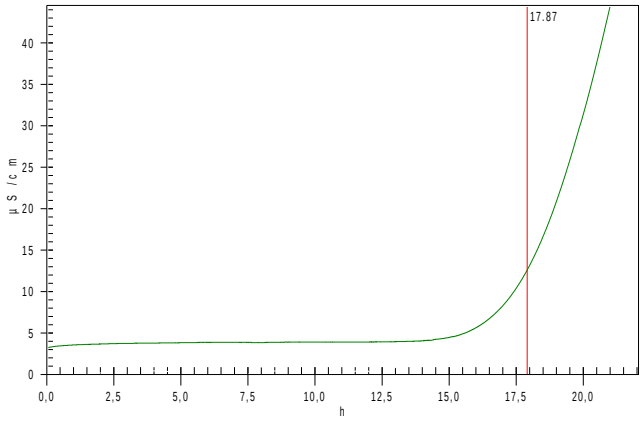
1.5% bd ULSD3 4/4/11



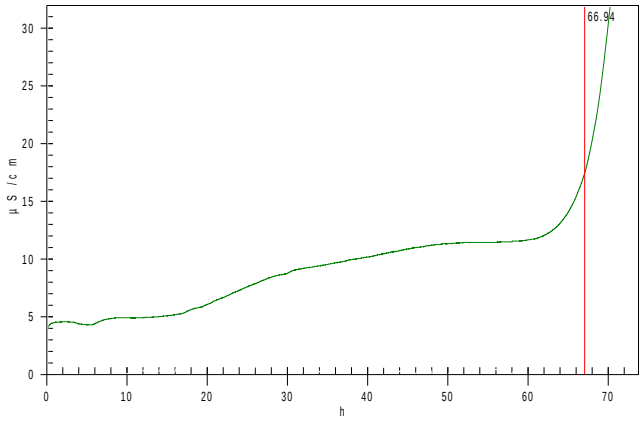
1,5% bd ULSD4 29/3/11



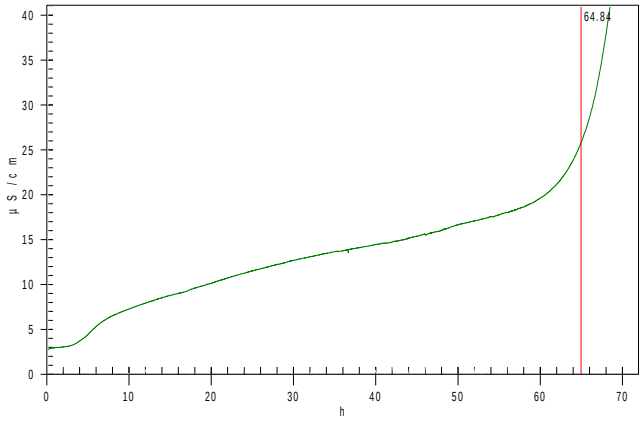
1,5% bd ULSD4 24/3/11



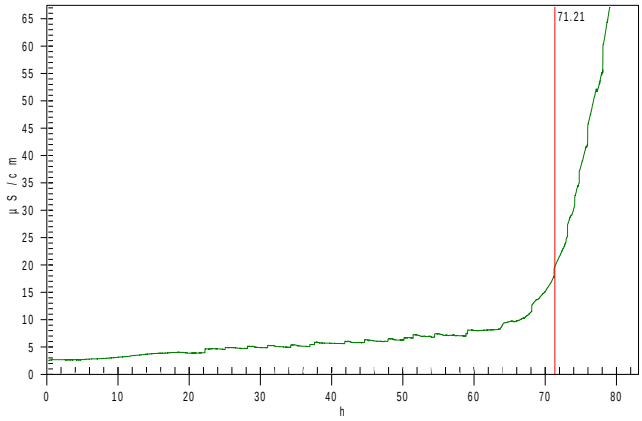
1.5% bd ULSD1 16/3/11



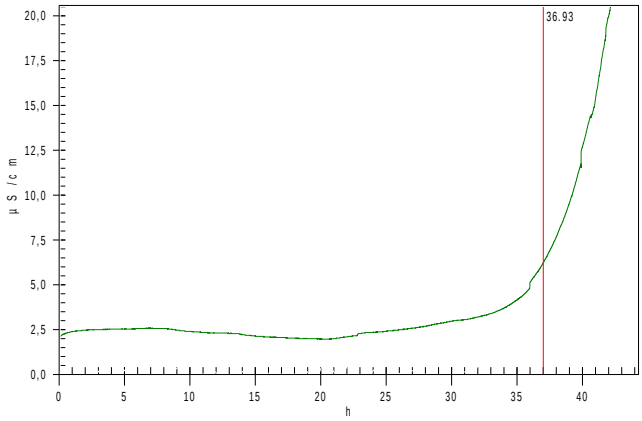
1.5% bd ULSD4 15/3/11



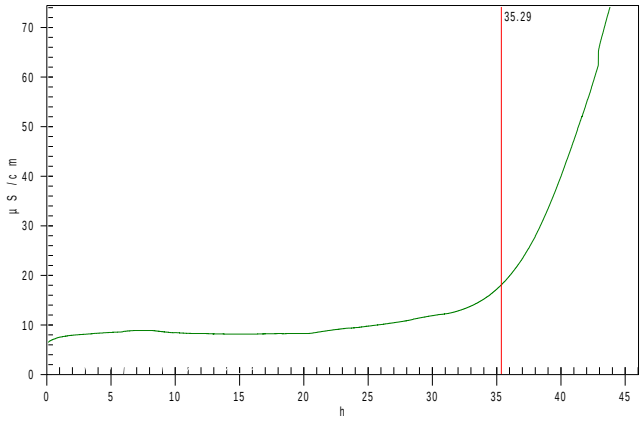
1.5% bd ULSD4 11/3/11



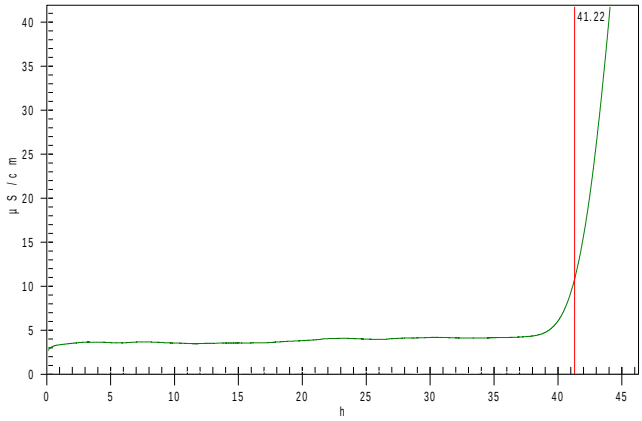
1.5% bd ULSD4 11/3/11



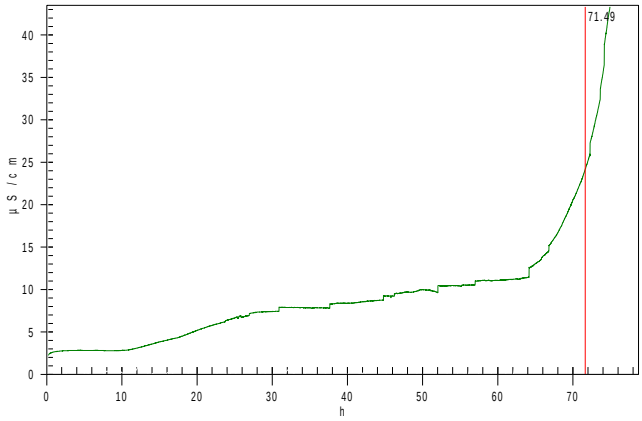
1.5% bd ULSD4 8/3/11



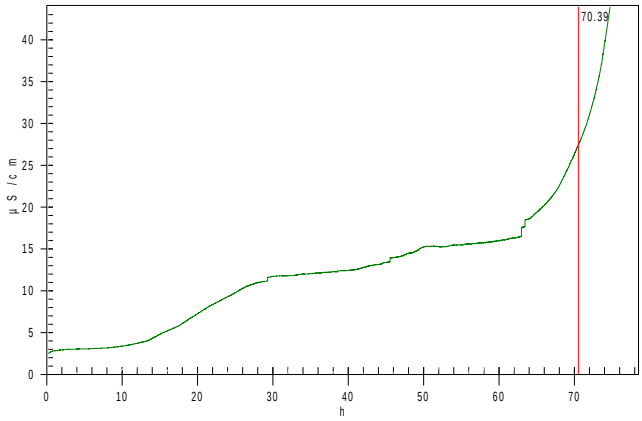
1.5% bd ULSD4 8/3/11



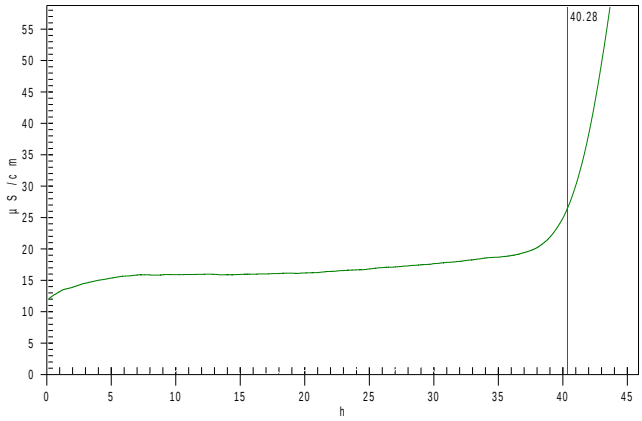
1,5% bd ULSD2 2/3/11



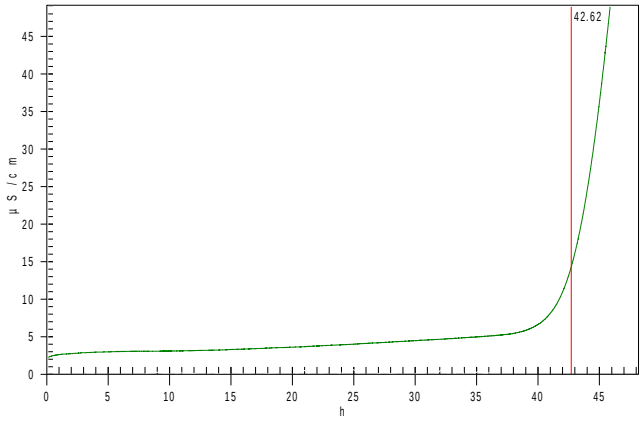
1.5%bd ULSD4 28/2/11



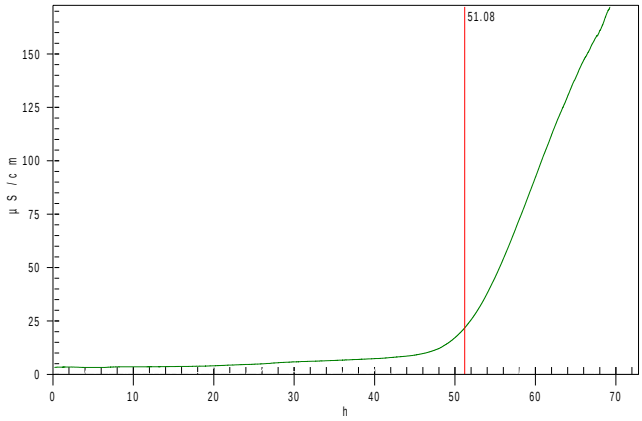
1.5% bd ULSD4 28/2/11



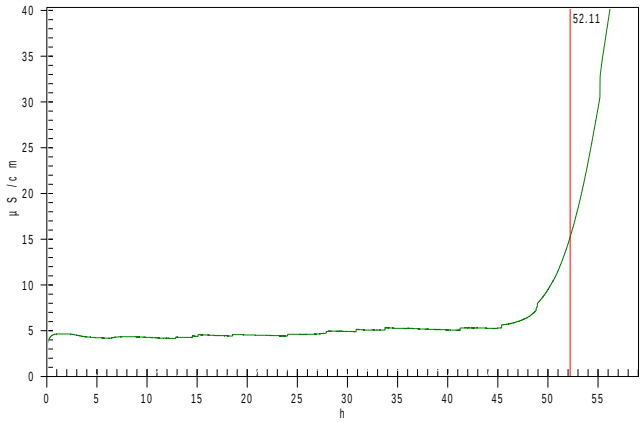
1.5% bd ULSD2 25/2/22



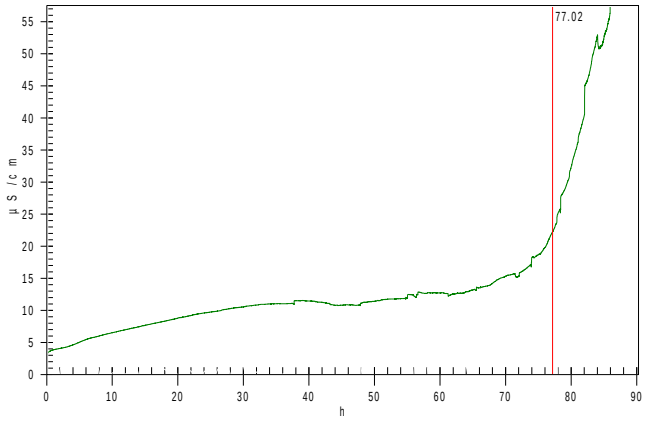
1.5% bd ULSD2 25/2/11



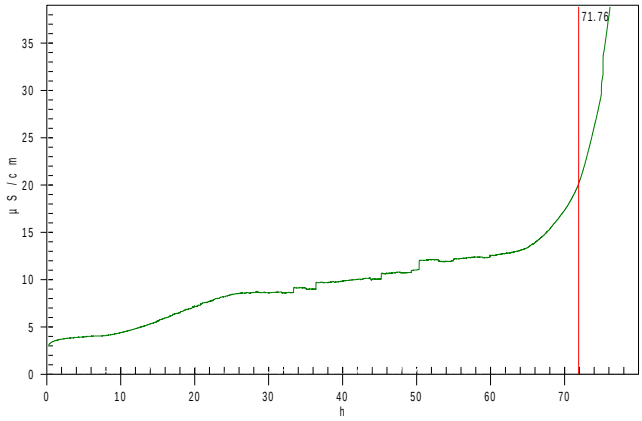
1.5% bd ULSD1 22/2/11



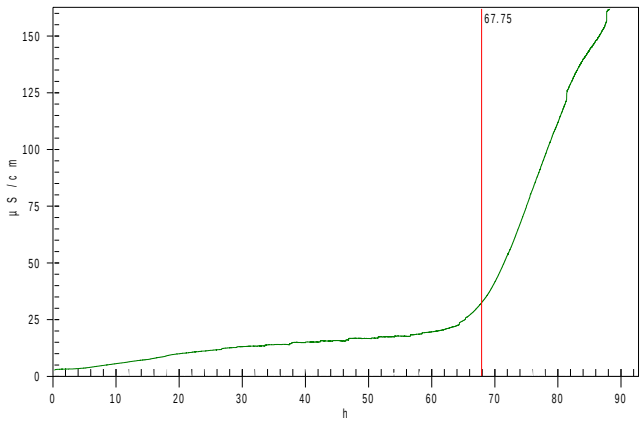
1.5% bd ULSD1 22/2/11



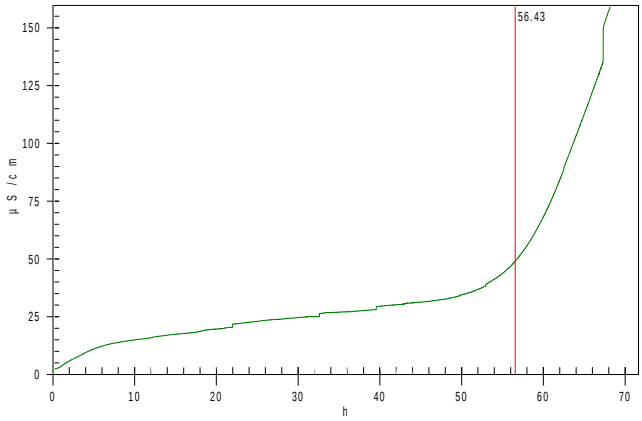
1.5% bd ULSD4 18/2/11



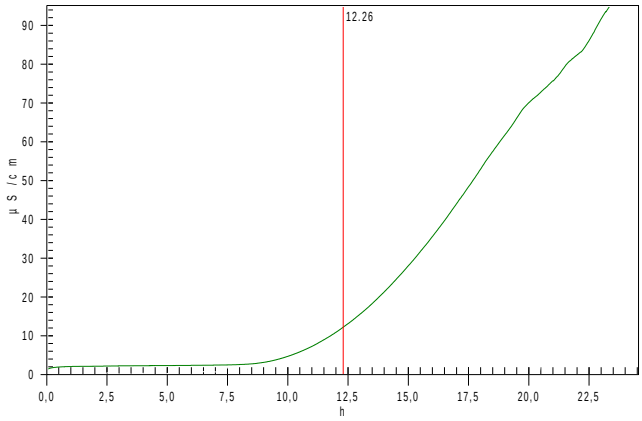
1,5% bd ULSD4 18/2/11



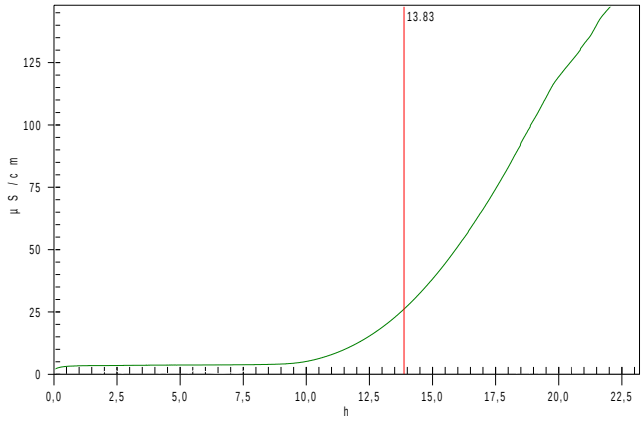
ULSD4 1.5%bd 10/2/11



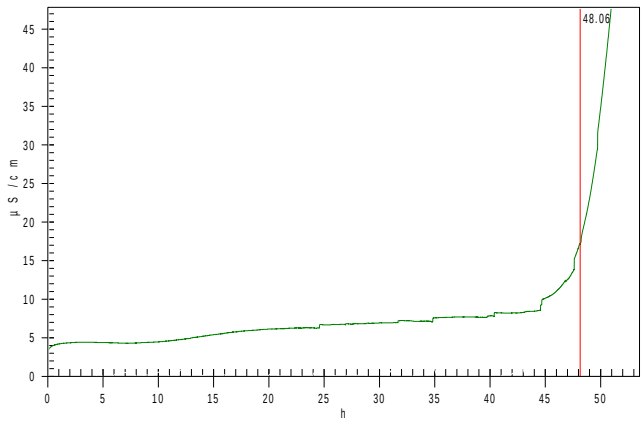
ULSD4 1.5%bd 10/2/11



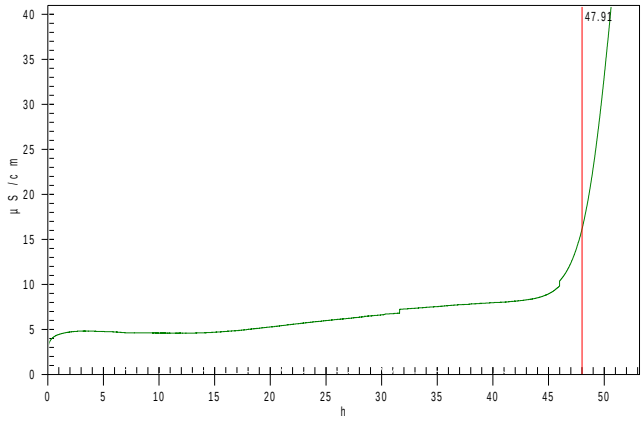
1,5% bd ULSD3 24/1/11



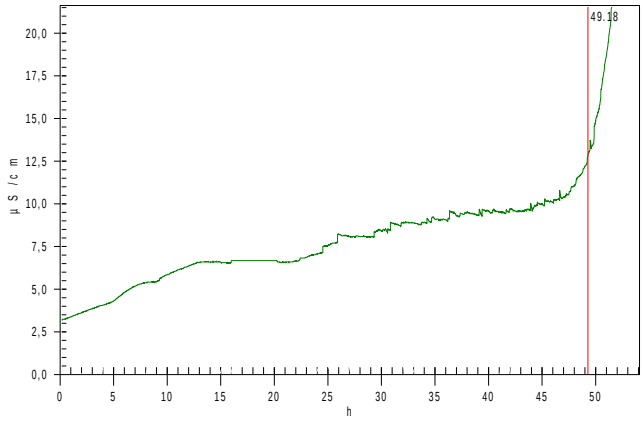
1.5% bd ULSD3 24/1/11



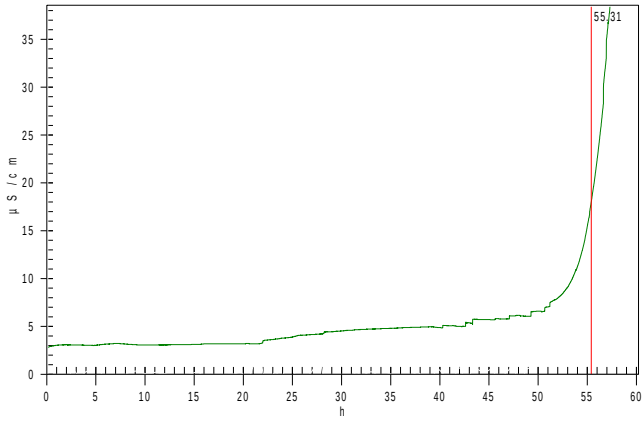
1.5% bd ULSD2 21/1/11



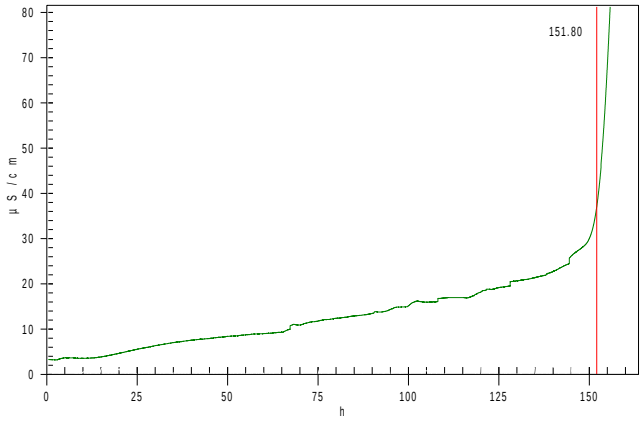
1.5% bd ULSD2 21/1/11



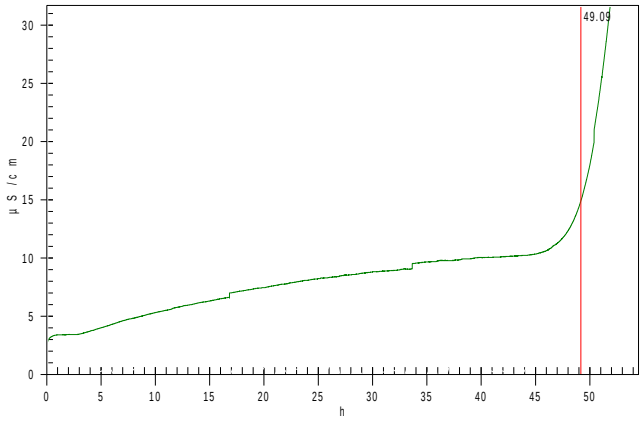
1.5% bd ULSD2 18/1/11



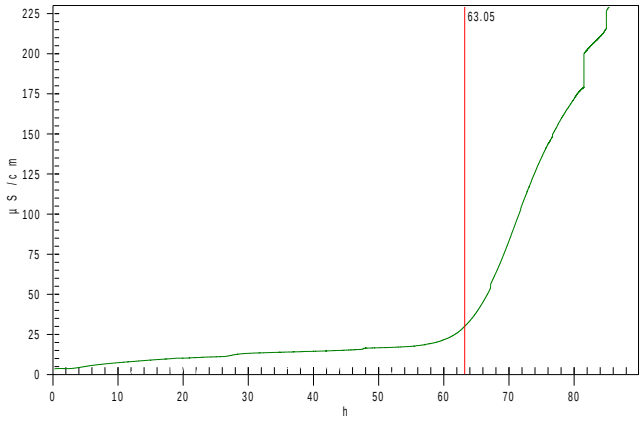
1.5% bd ULSD2 18/1/11



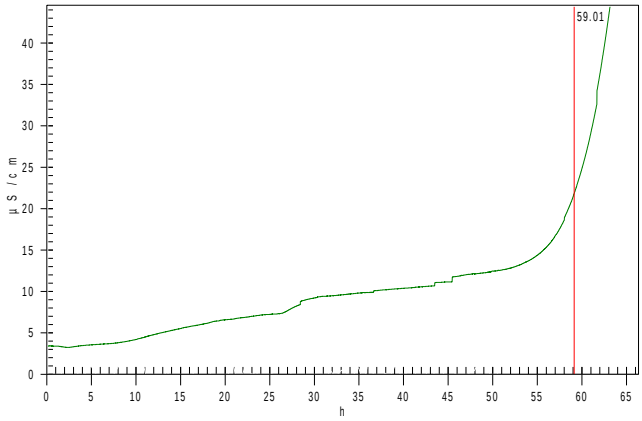
1,5% bd ULSD2 14/1/22



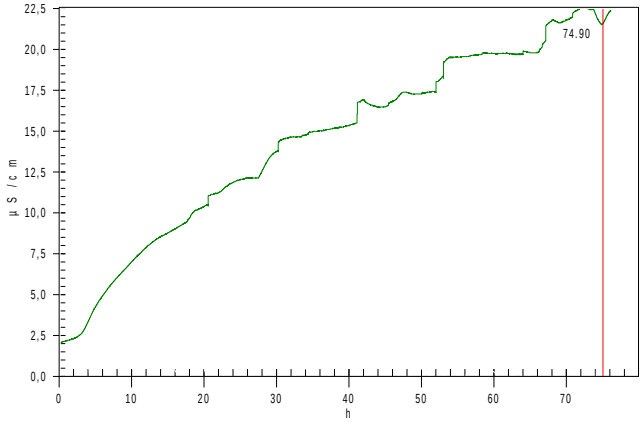
1.5% bd ULSD2 14/1/11



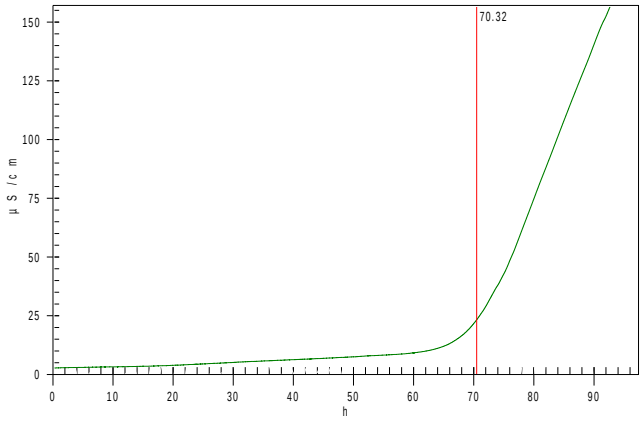
1.5%bd ULSD1 13/1/11



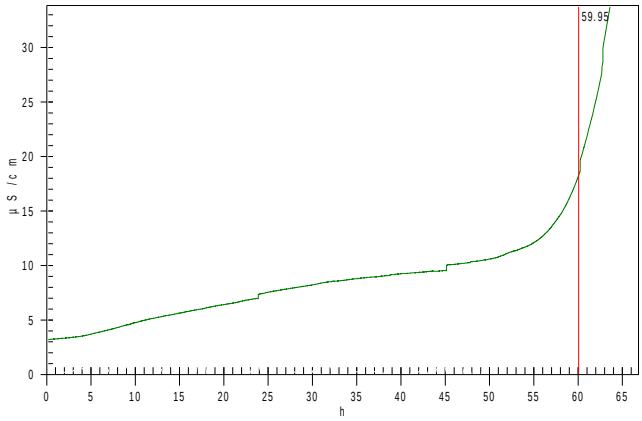
1.5%bd ULSD1 13/1/11



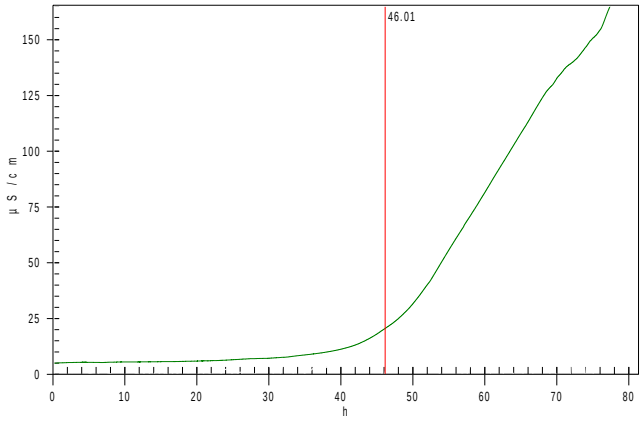
1.5% bd ULSD1 10/1/11



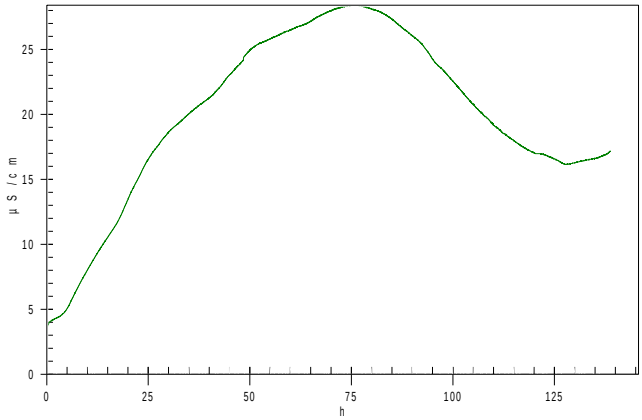
1,5%bd ULSD1 15/10/10



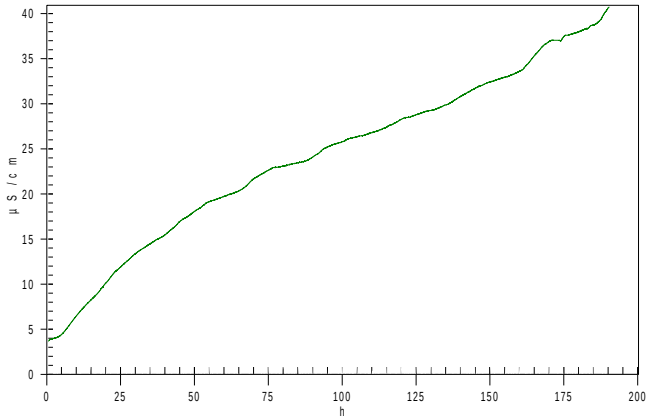
1,5%bd ULSD1 15/10/10



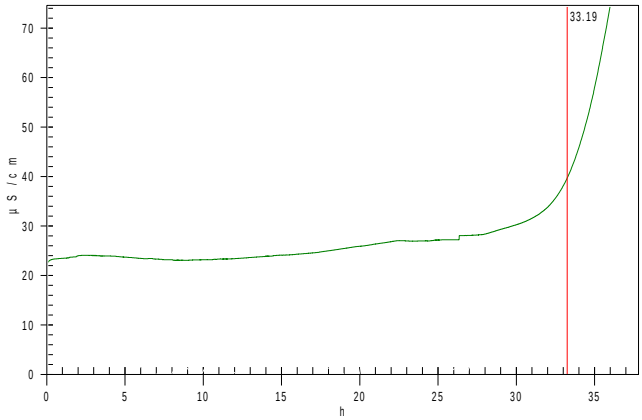
1,5% bd ULSD1 5/10/10



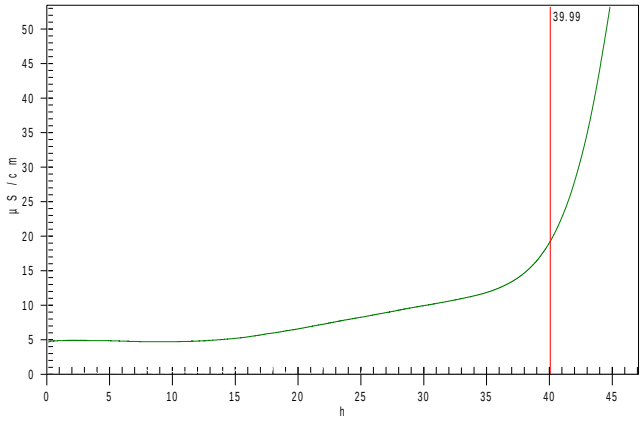
2% bd ULSD2 8/6/11



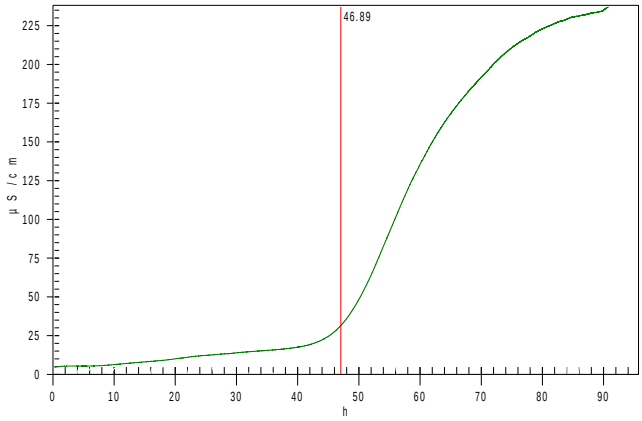
2% bd ULSD2 30/5/11



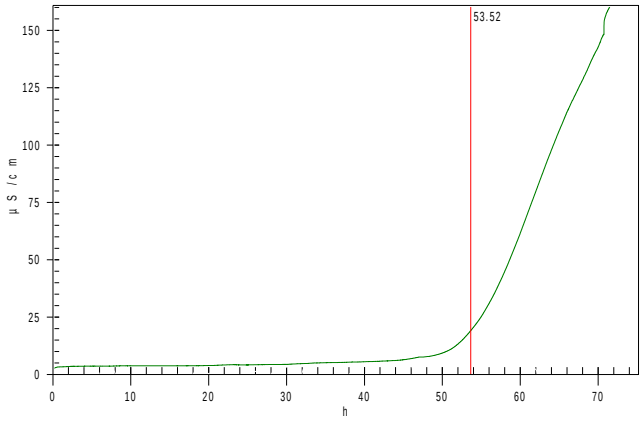
2% bd ULSD2 25/5/11



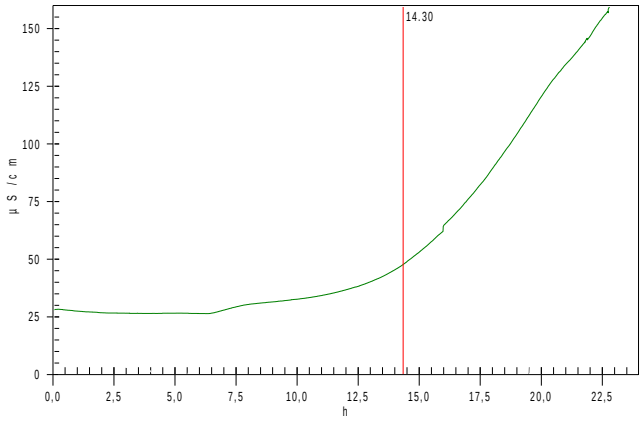
2% bd ULSD1 11/4/11



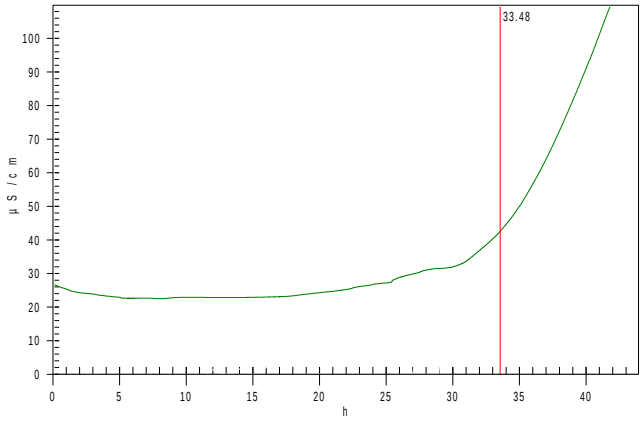
2% bd ULSD1 7/4/11



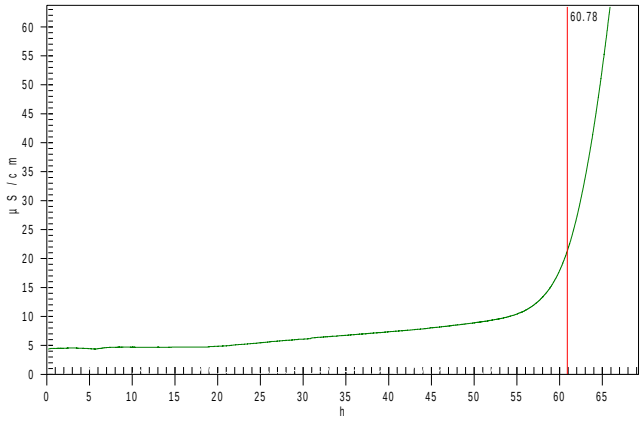
2% bd ULSD4 5/4/11



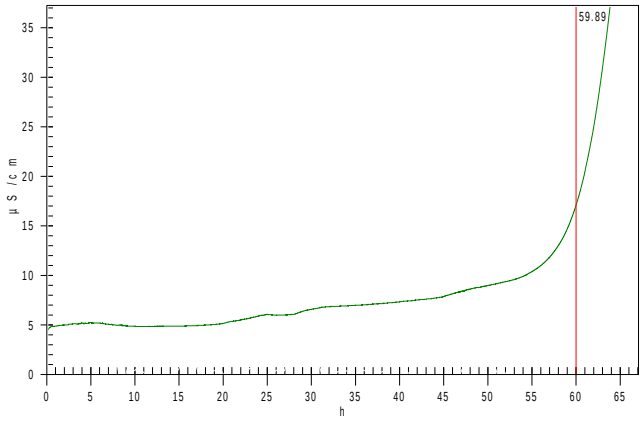
2% bd ULSD3 4/4/11



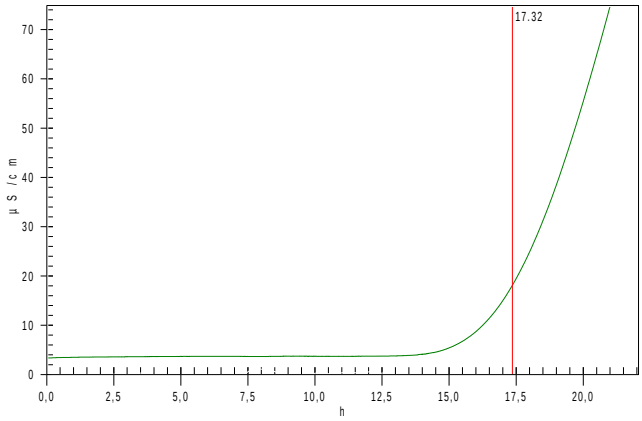
2% bd ULSD4 29/3/11



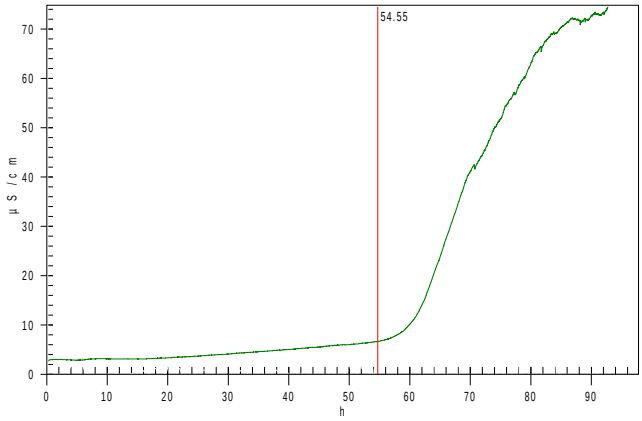
2% bd ULSD4 24/3/11



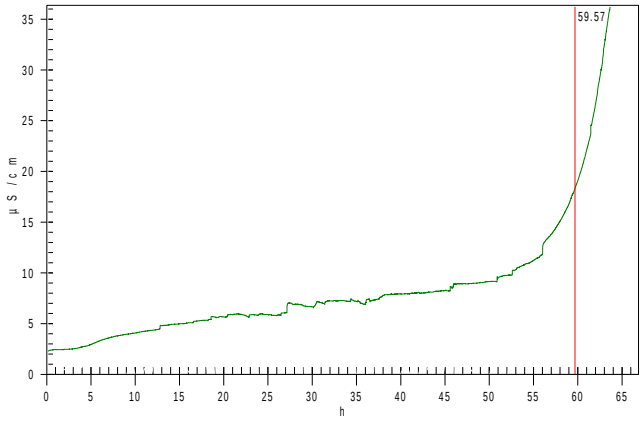
2%bd ULSD4 21/3/11



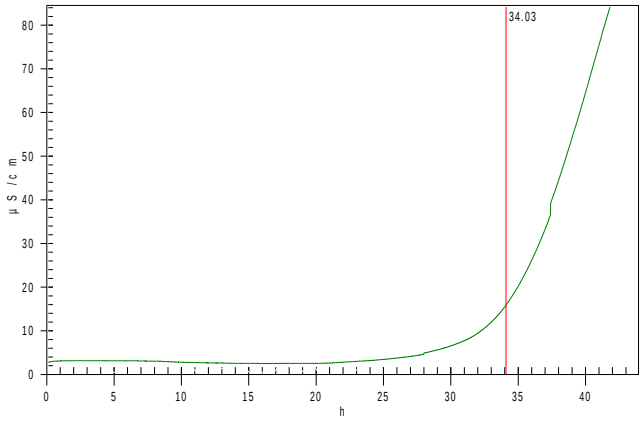
2%bd ULSD1 16/3/11



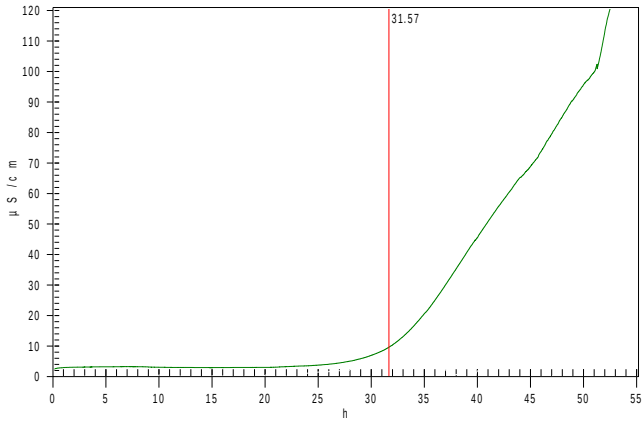
2%bd ULSD4 15/3/11



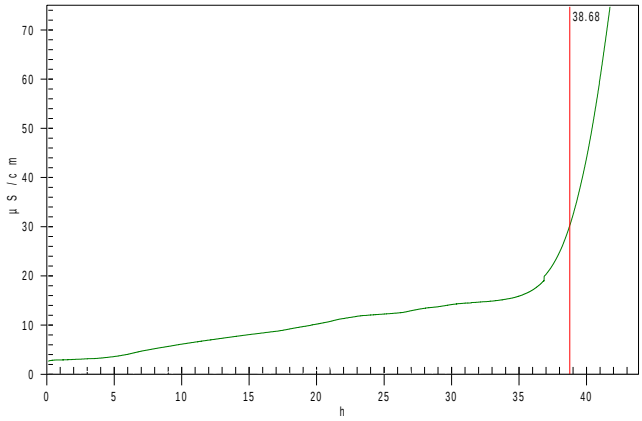
2% bd ULSD4 11/3/11



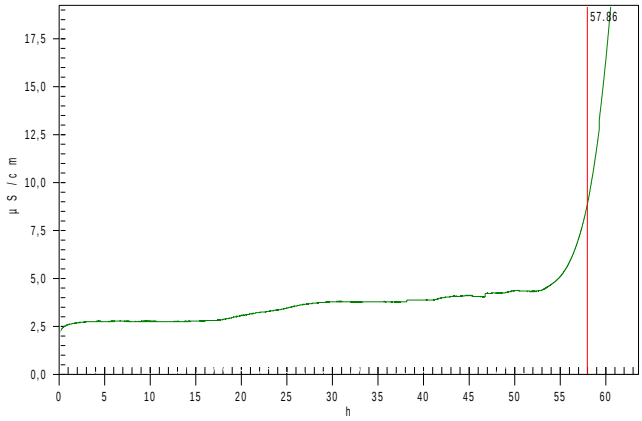
2%bd ULSD4 8/3/11



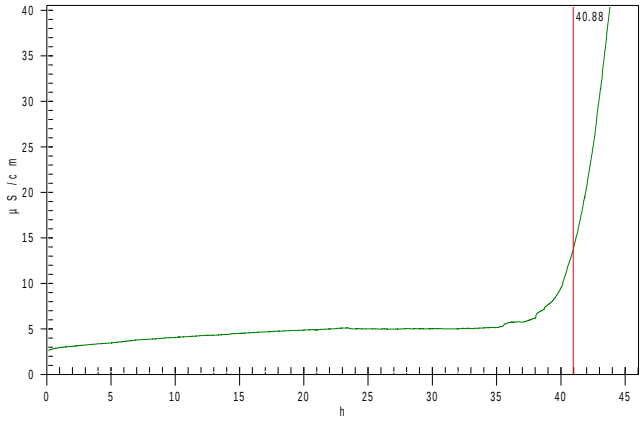
2%bd ULSD4 8/3/11



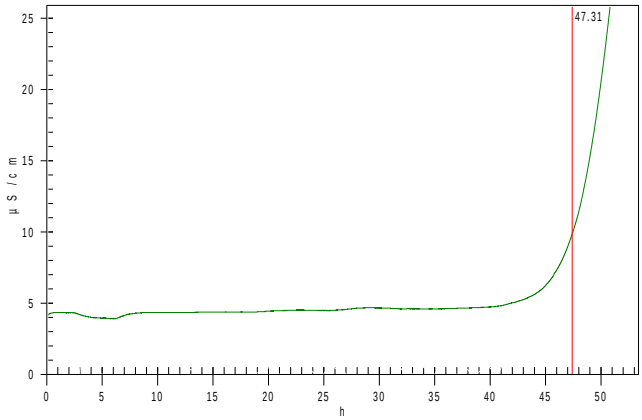
2%bd ULSD2 2/3/11



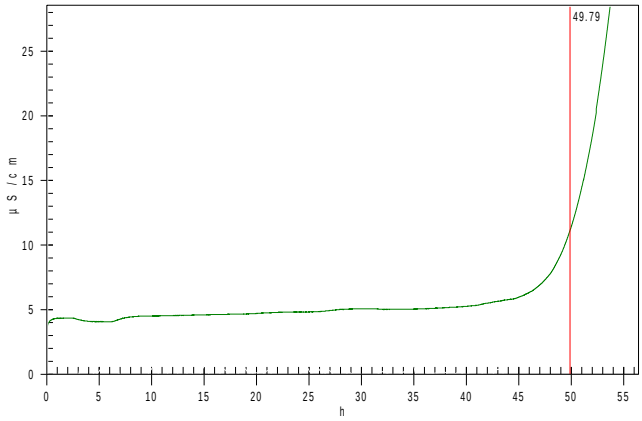
2%bd ULSD4 28/2/11



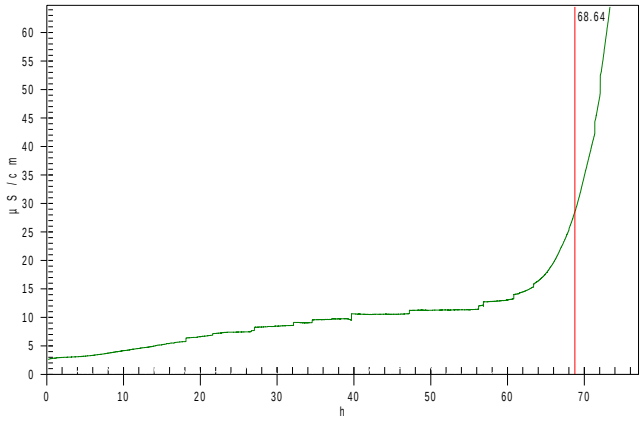
2%bd ULSD2 25/2/11



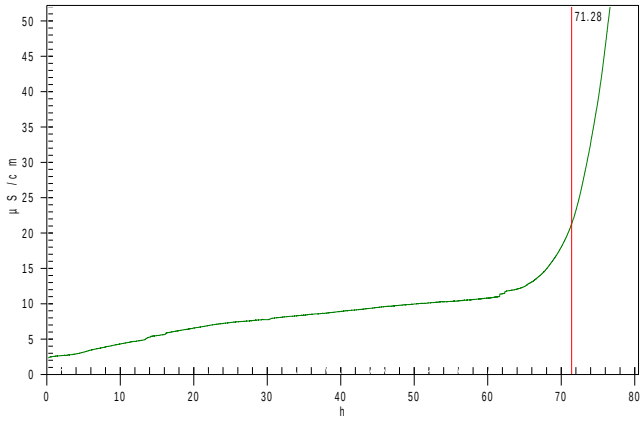
2%bd ULSD1 22/2/11



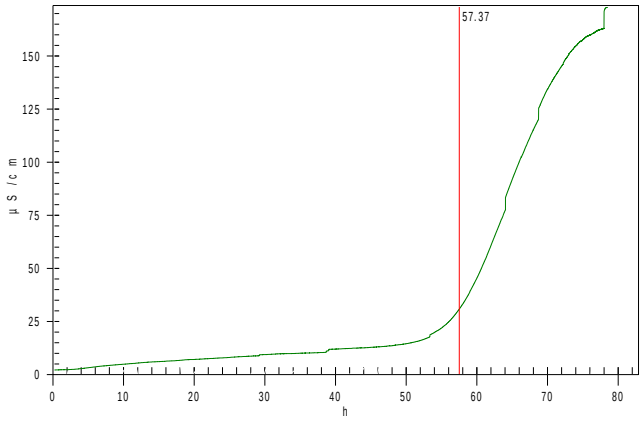
2% ULSD1 22/2/11



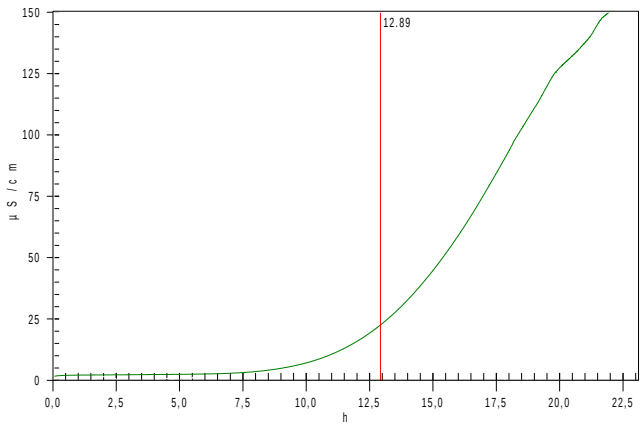
2% ULSD1 18/2/11



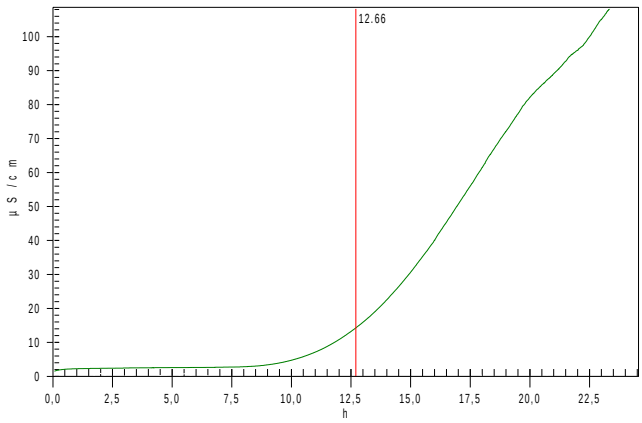
2% ULSD4 18/2/11



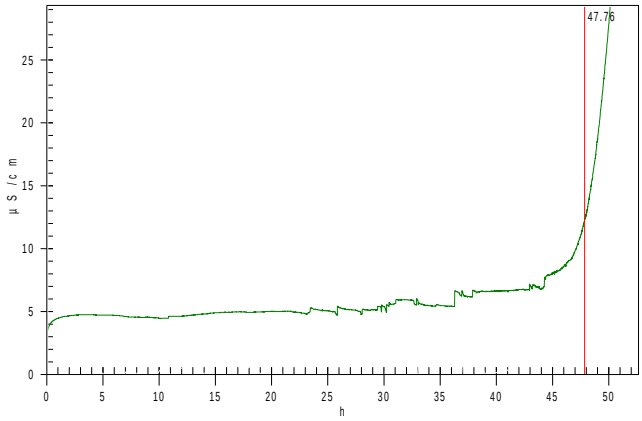
ULSD14 2%bd 10/2/11



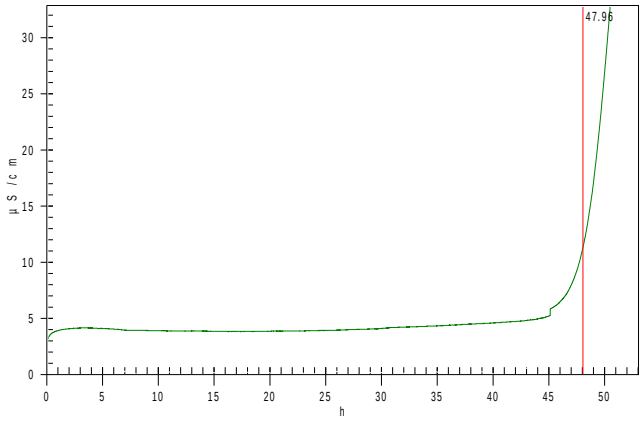
2%bd ULSD3 24/1/11



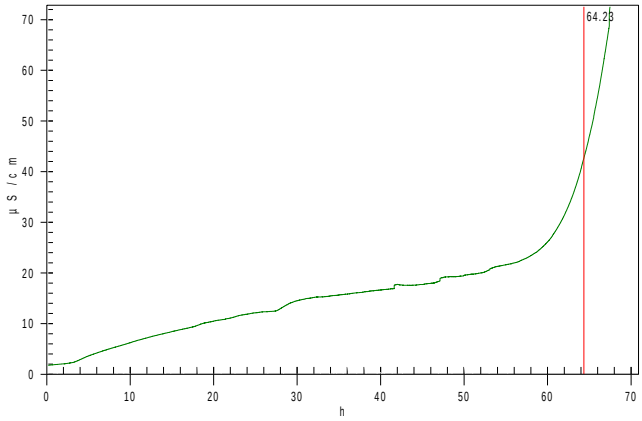
2%bd ULSD3 24/1/11



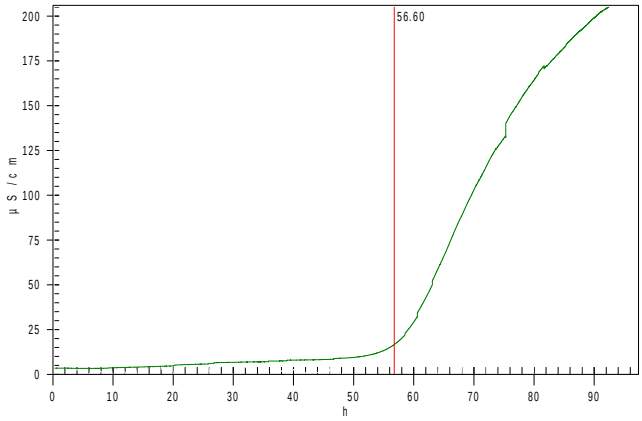
2%bd ULSD2 21/1/11



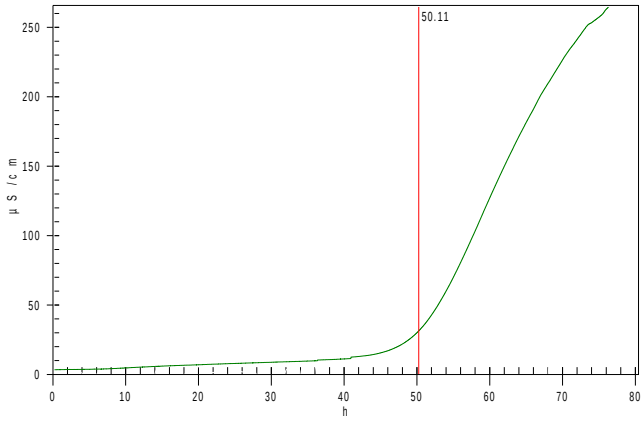
2%bd ULSD2 21/1/11



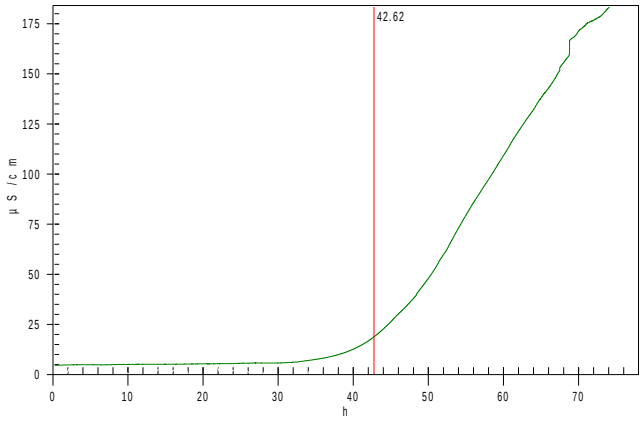
2%bd ULSD1 10/1/11



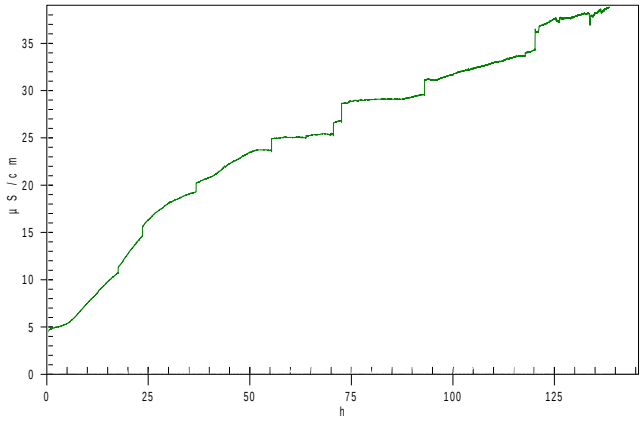
2%bd ULSD1 15/10/10



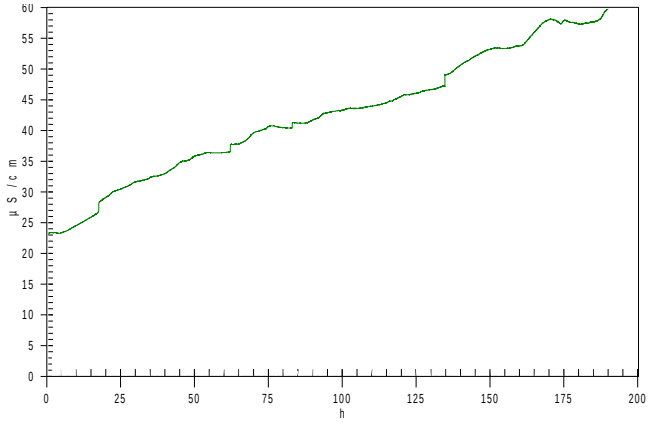
2%bd ULSD1 15/10/10



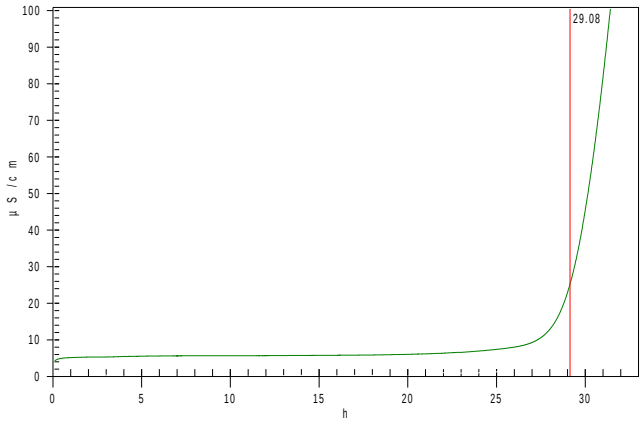
2% bd ULSD1 5/10/10



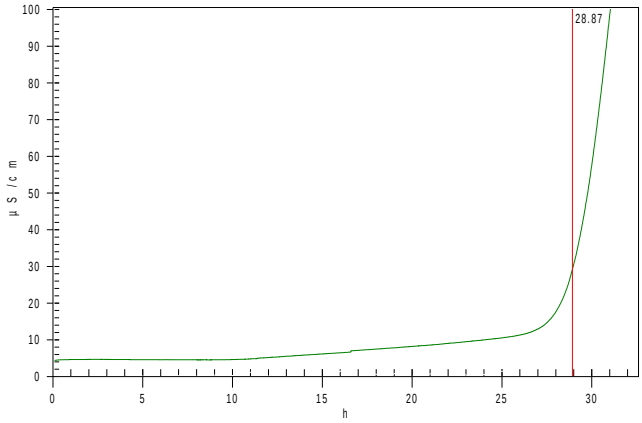
5% bd ULSD2 8/6/11



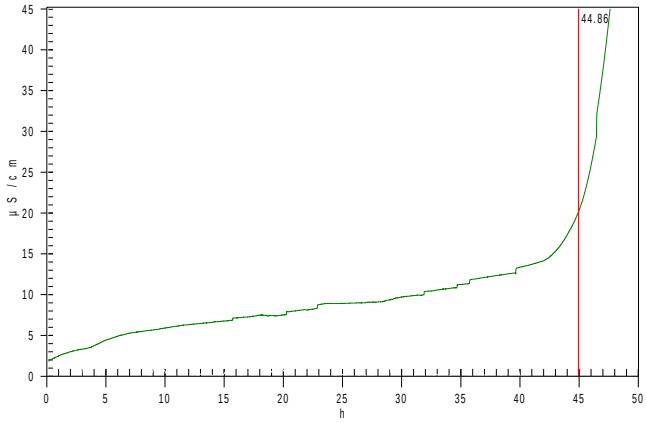
5% bd ULSD2 30/5/11



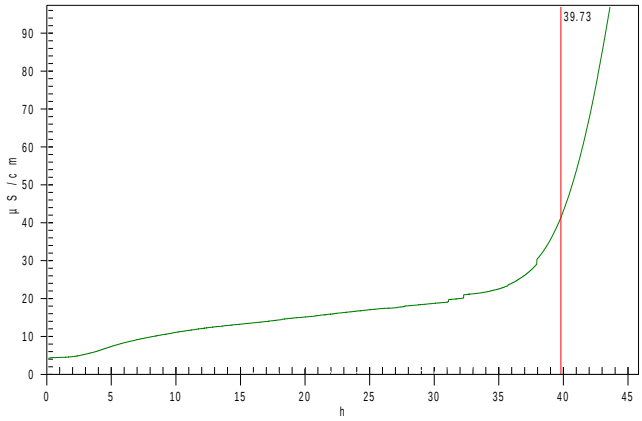
5% bd ULSD2 6/5/11



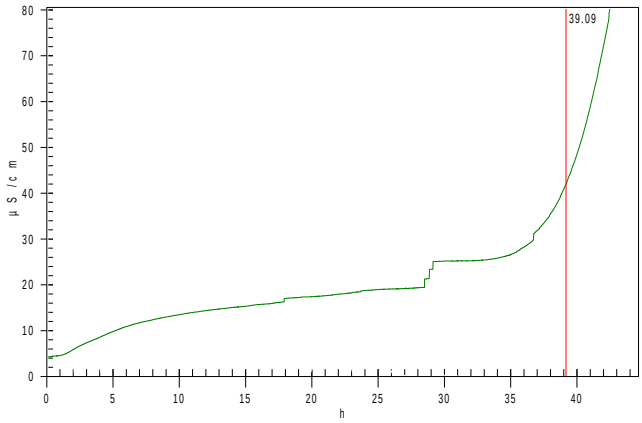
5% bd ULSD2 15/4/11



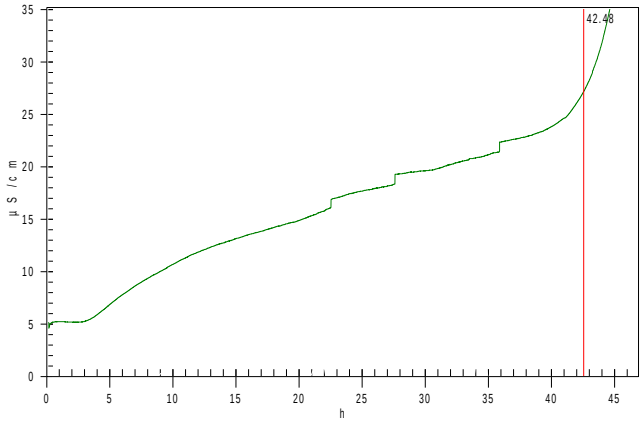
5%bd ULSD1 11/1/11



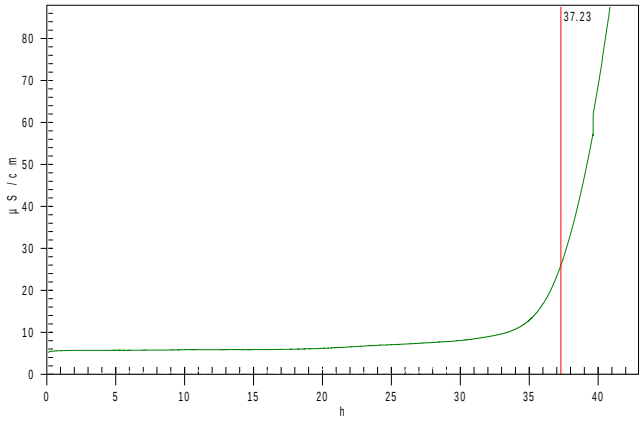
5%bd ULSD1 18/11/10



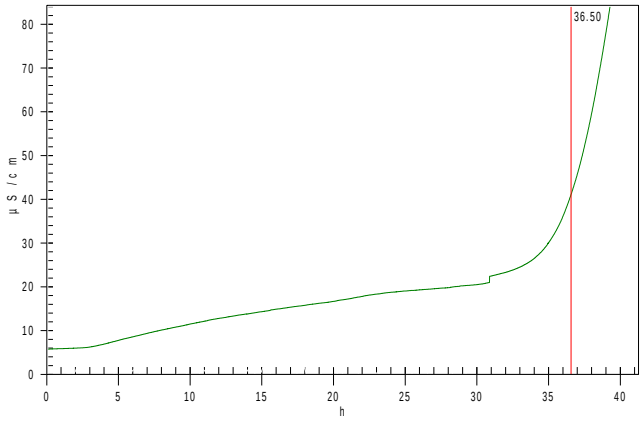
5%bd ULSD1 18/11/10



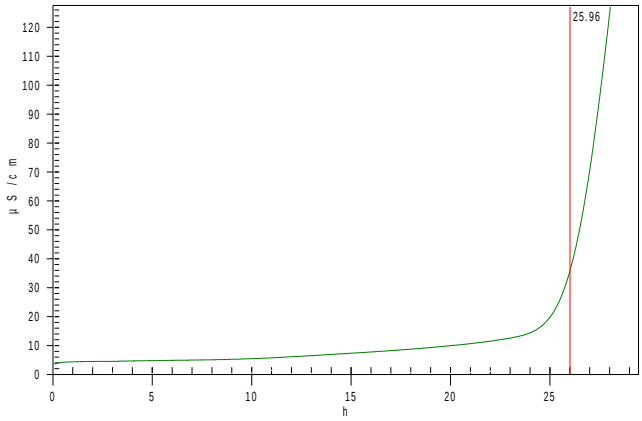
5%bd ULSD1 19/10/11



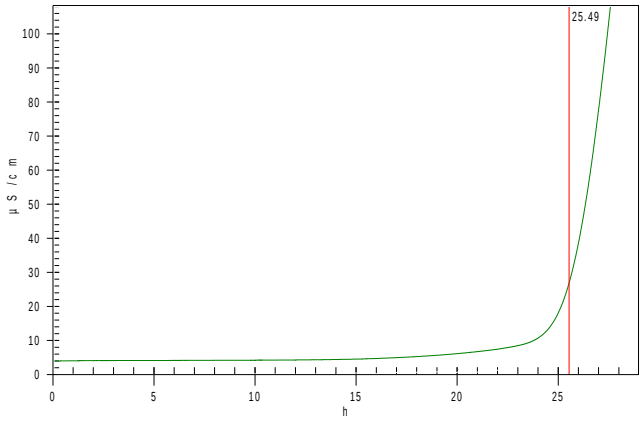
7%bd ULSD1 19/10/10



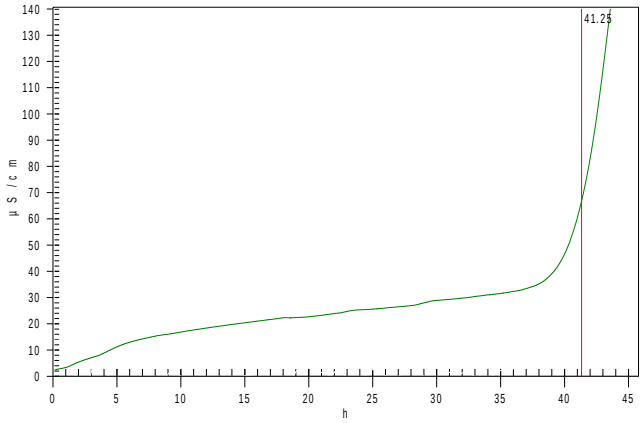
7%bd ULSD1 19/10/10



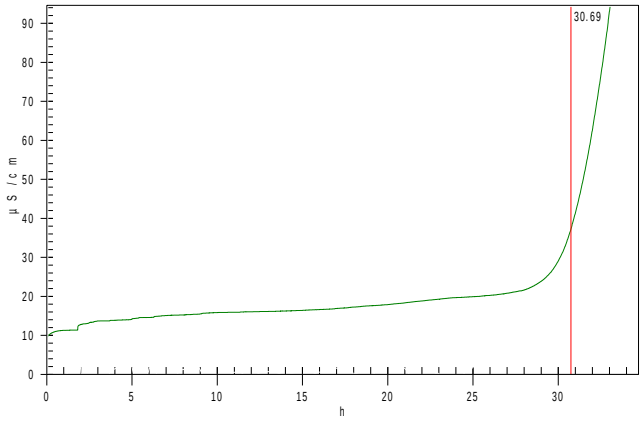
7% bd ULSD2 6/5/11



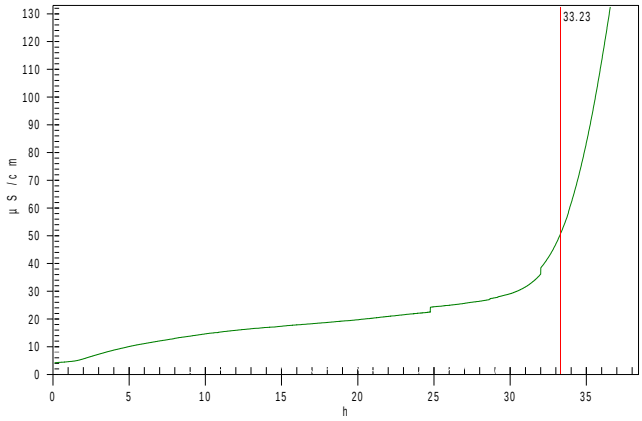
7% bd ULSD2 15/4/11



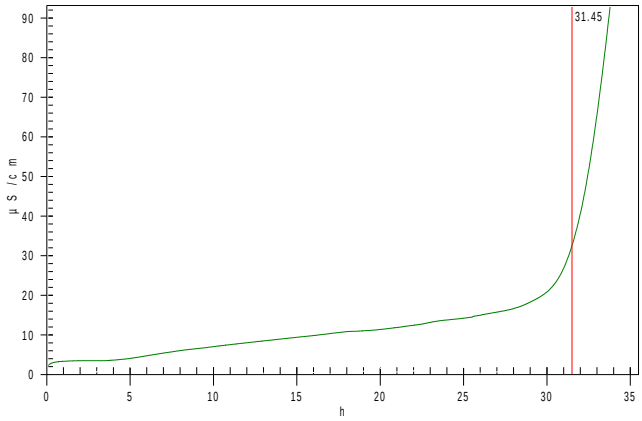
7%bd ULSD1 11/1/11



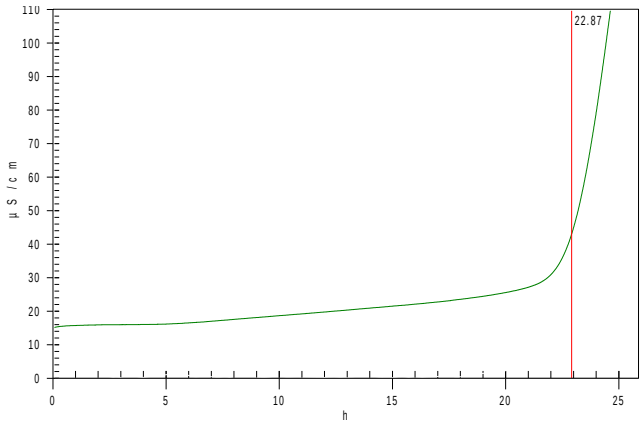
10%bd ULSD1 19/10/10



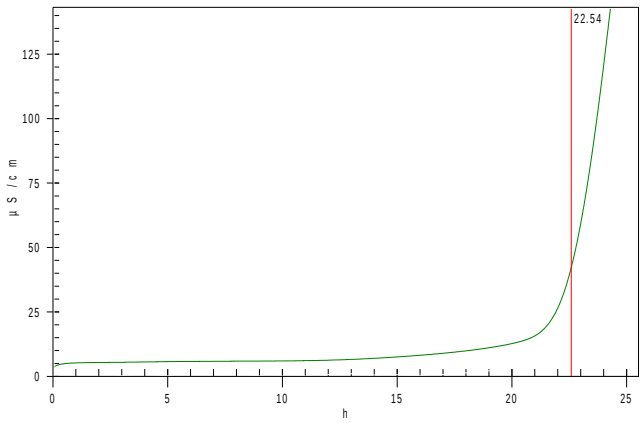
10% bd ULSD1 19/10/10



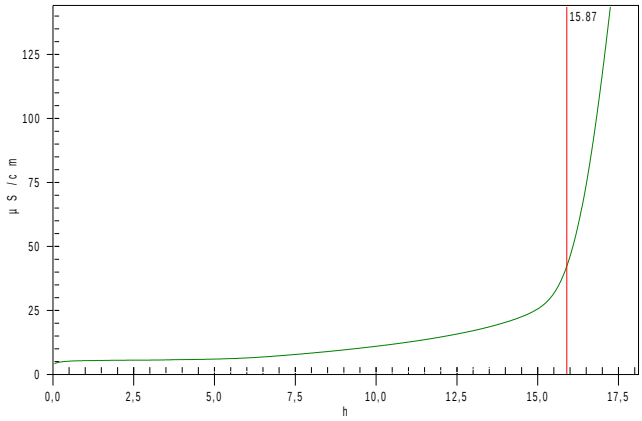
10%bd ULSD1 11/1/11



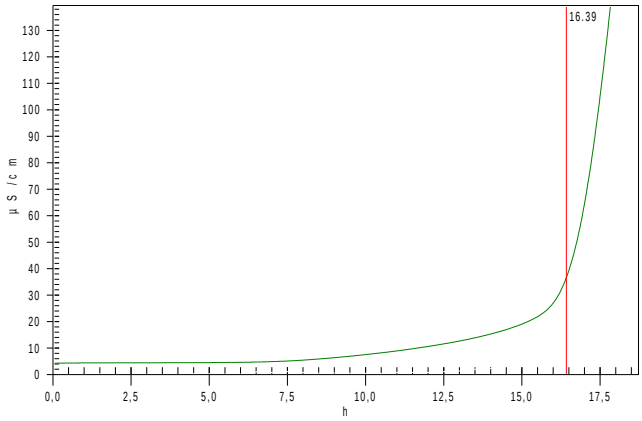
10% bd ULSD2 15/4/11



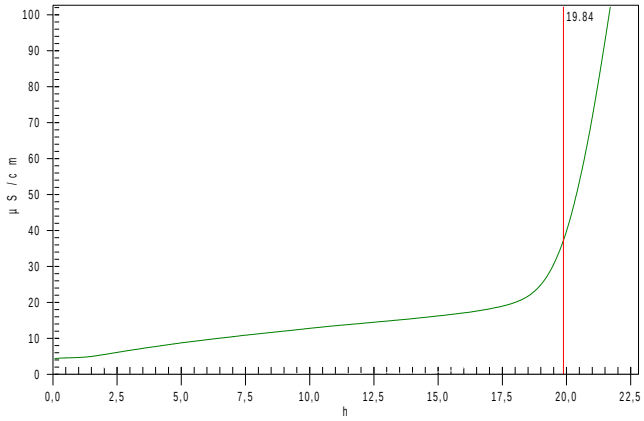
10% bd ULSD2 6/5/11



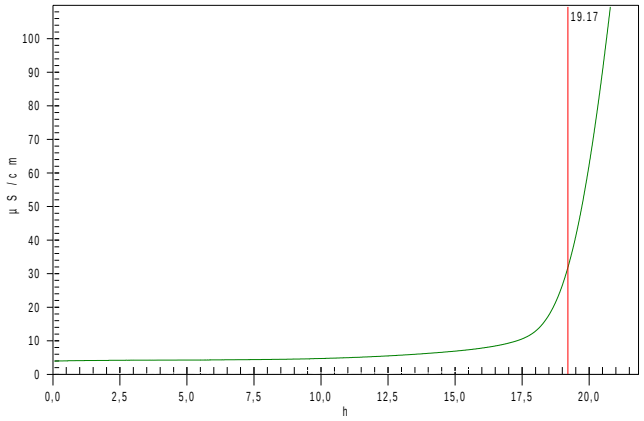
20% bd ULSD2 6/5/11



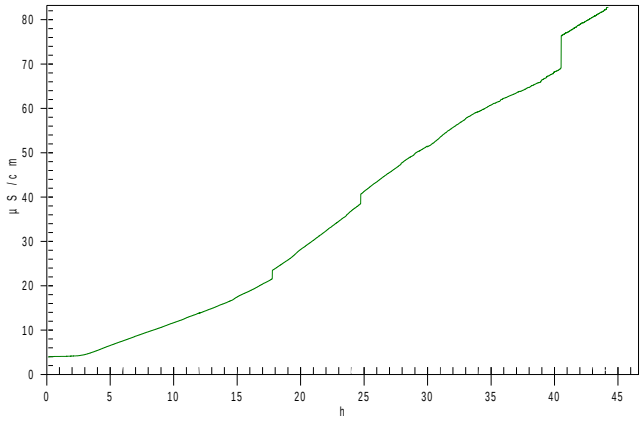
20% bd ULSD2 15/4/11



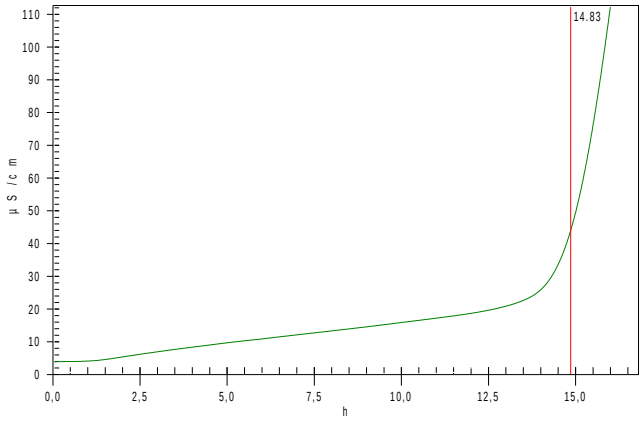
20% bd ULSD1 19/10/10



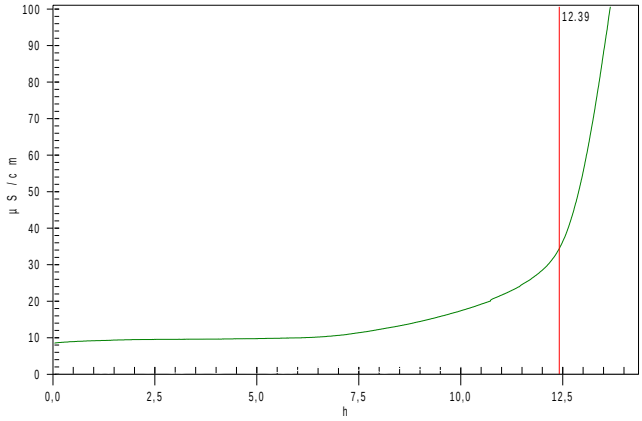
20% bd ULSD1 19/10/10



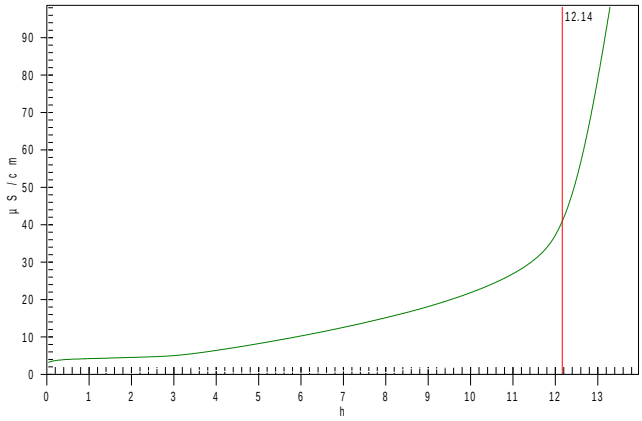
30% bd ULSD1 19/10/10



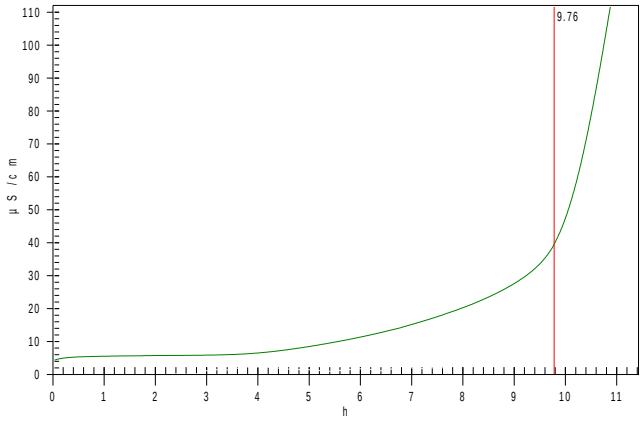
30% bd ULSD1 19/10/10



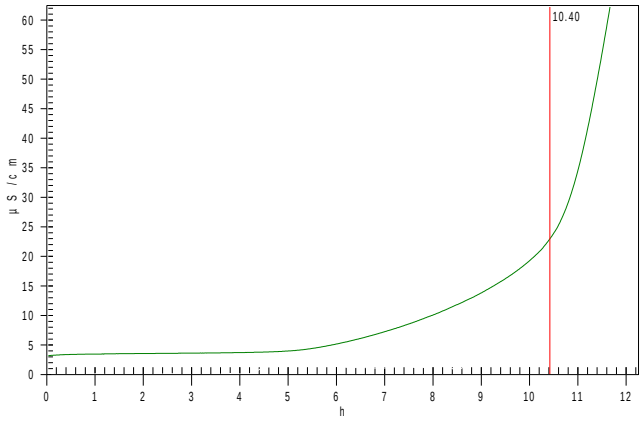
30% bd ULSD2 15/4/11



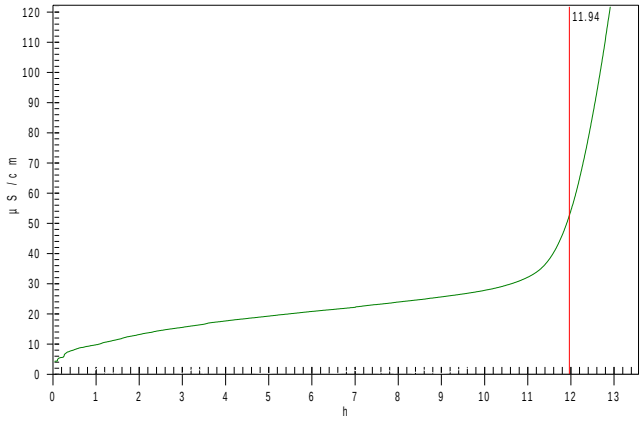
30% bd ULSD2 6/5/11



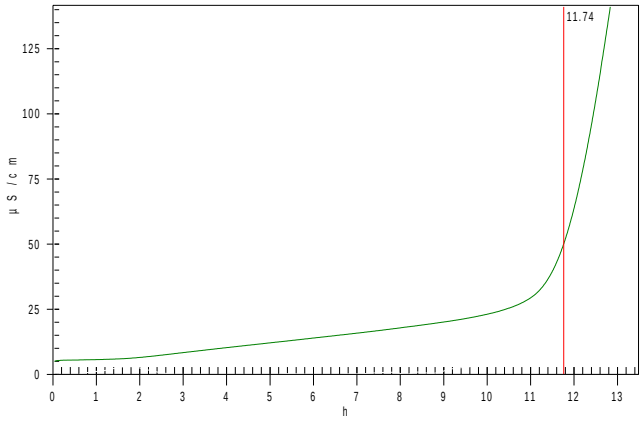
40% bd ULSD2 6/5/11



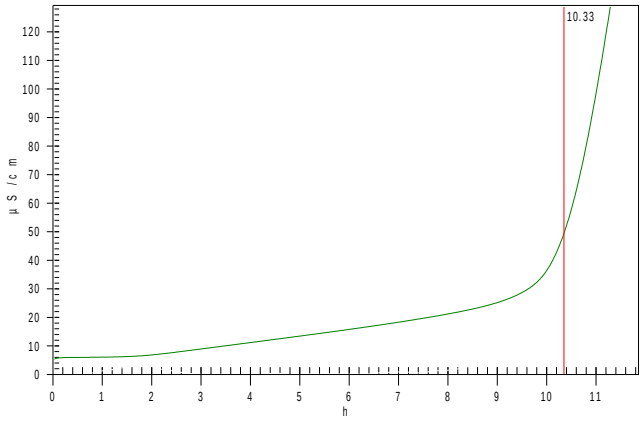
40% bd ULSD2 15/4/11



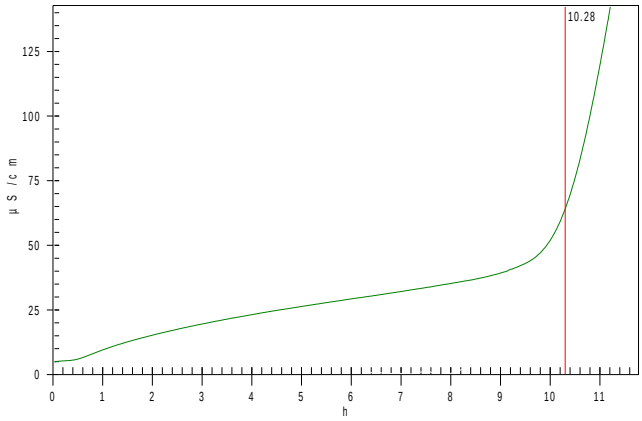
40% bd ULSD1 21/10/10



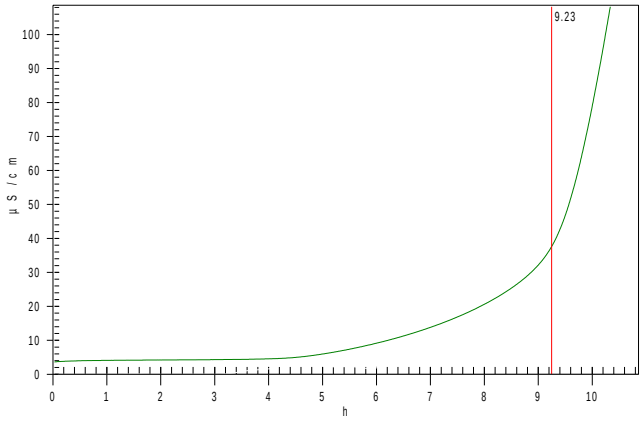
40% bd ULSD1 21/10/10



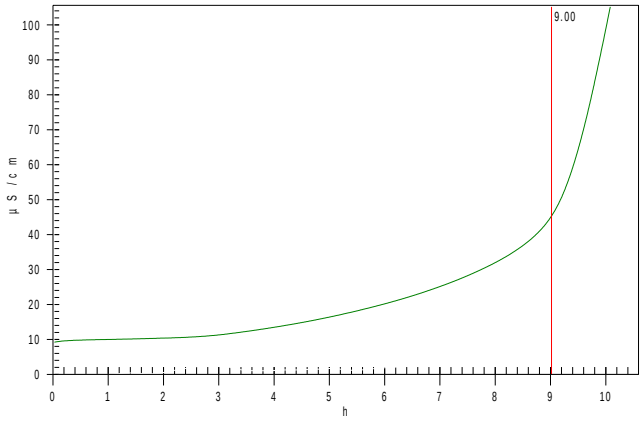
50% bd ULSD1 21/10/10



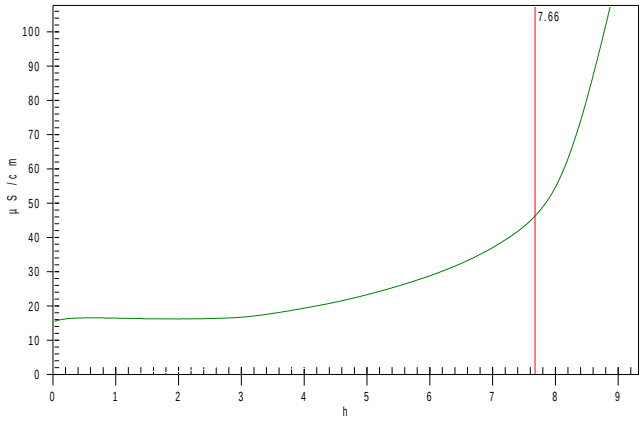
50% bd ULSD1 21/10/10



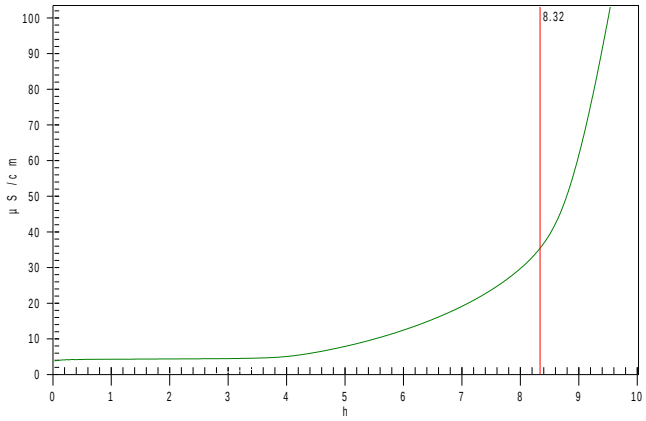
50% bd ULSD2 15/4/11



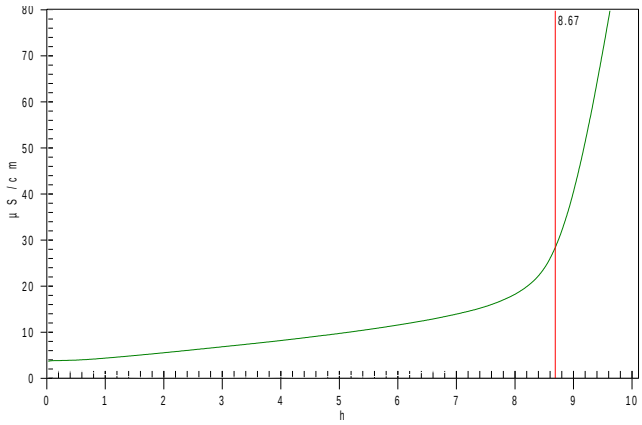
50 % bd ULSD2 6/5/11



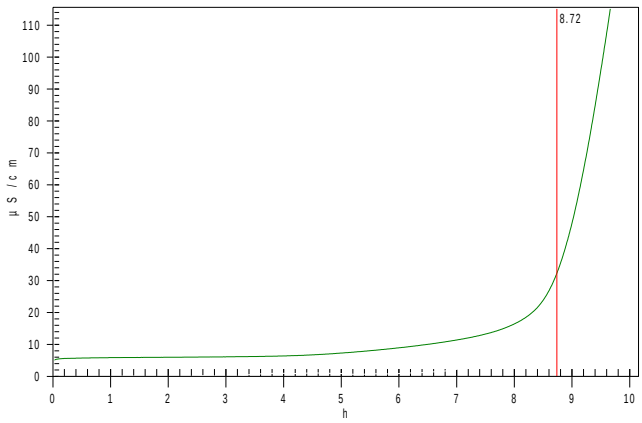
60% bd ULSD2 6/5/11



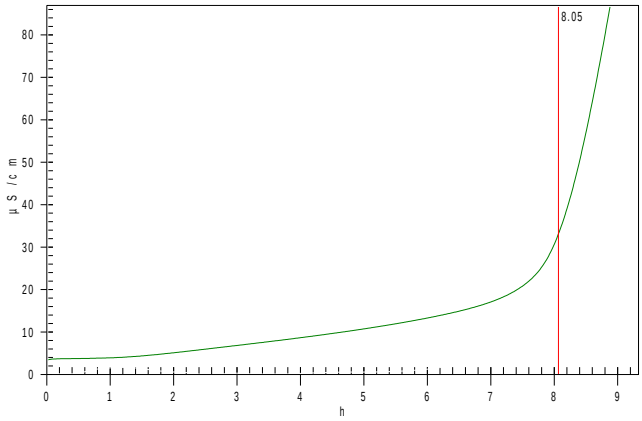
60% bd ULSD2 15/4/11



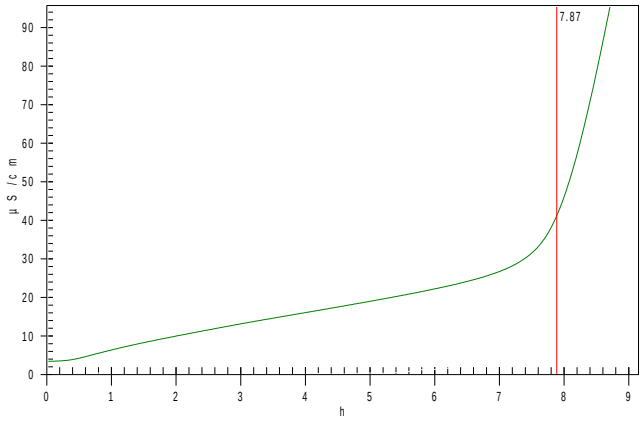
60% bd ULSD1 21/10/10



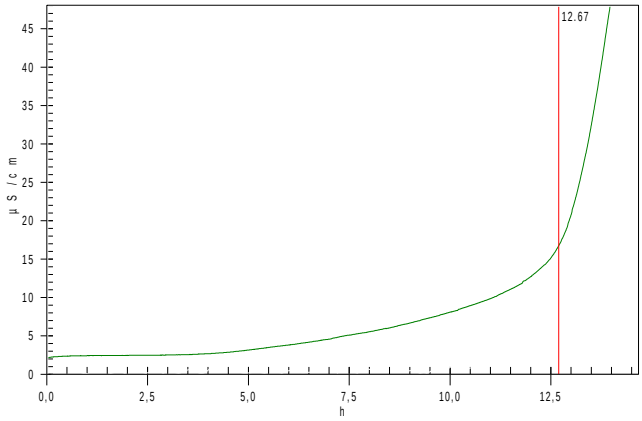
60% bd ULSD1 21/10/10



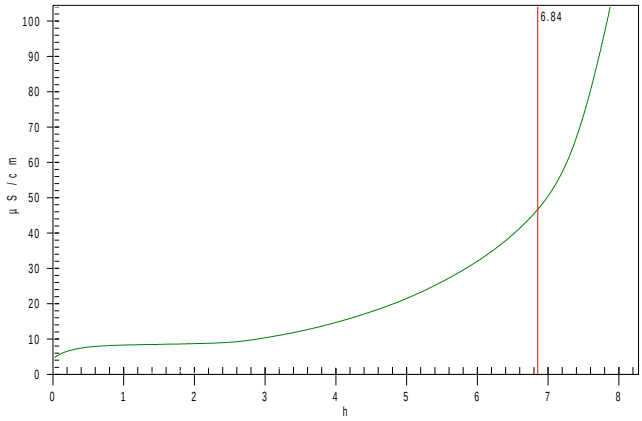
70% bd ULSD1 21/10/10



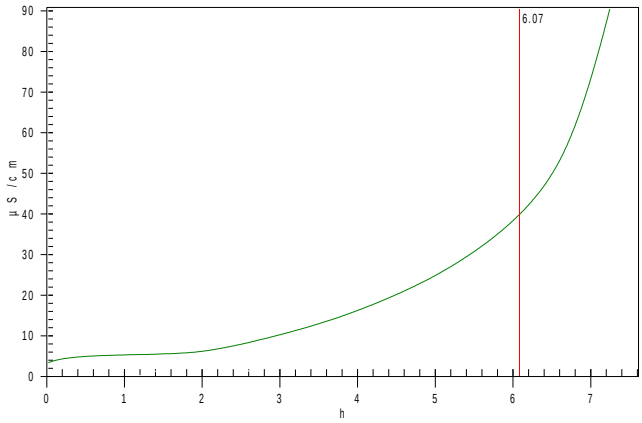
70% bd ULSD1 21/10/10



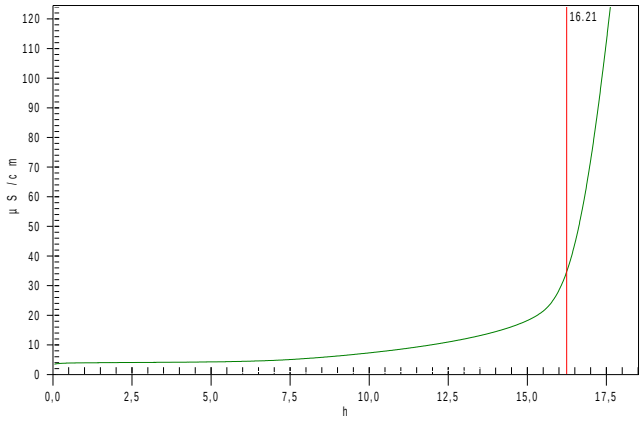
70% bd ULSD2 2/5/11



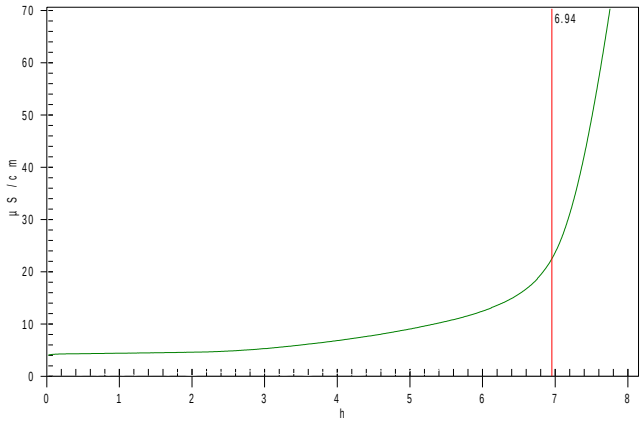
70% bd ULSD2 5/5/11



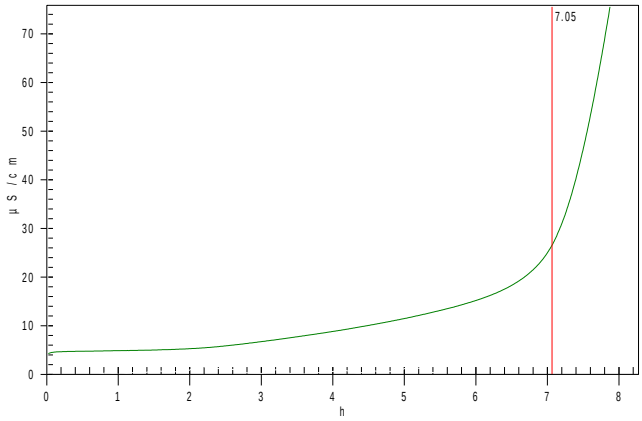
80% bd ULSD2 5/5/11



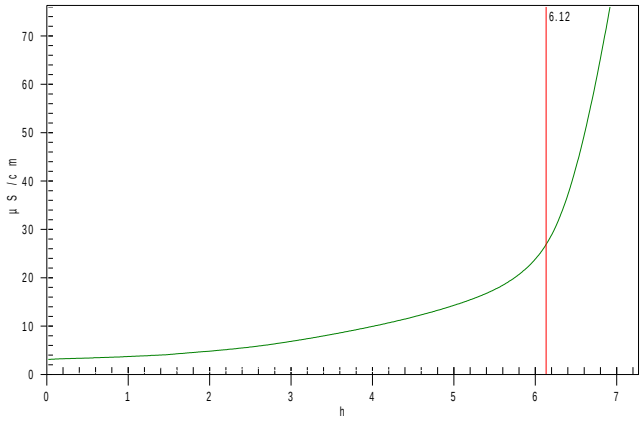
80% bd ULSD2 2/5/11



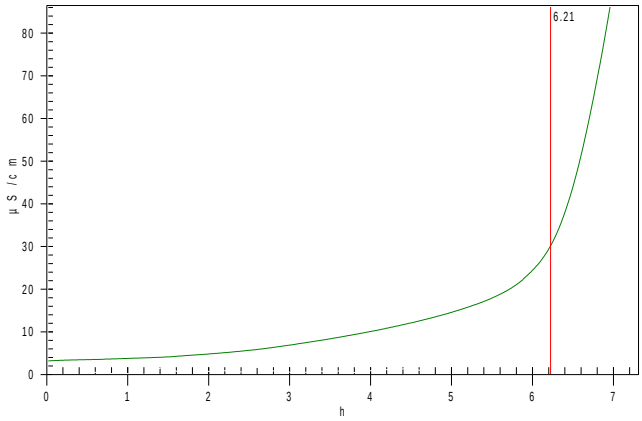
80% bd ULSD1 21/10/10



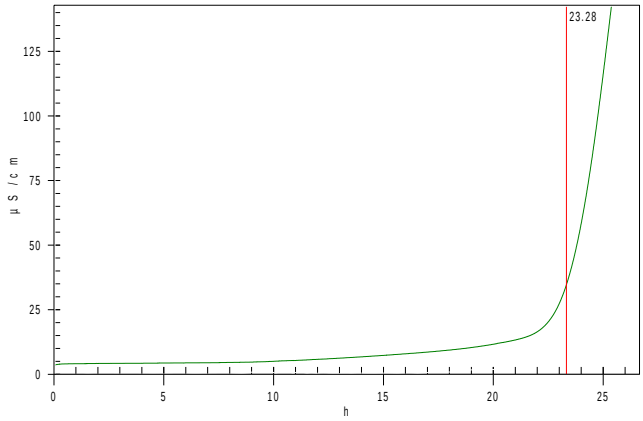
80% bd ULSD1 21/10/10



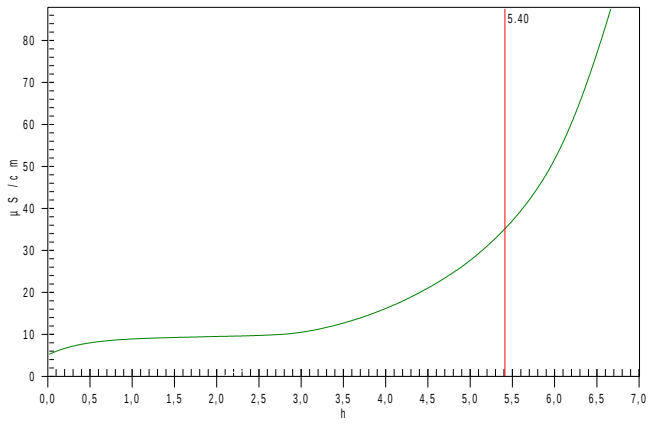
90% bd ULSD1 29/10/10



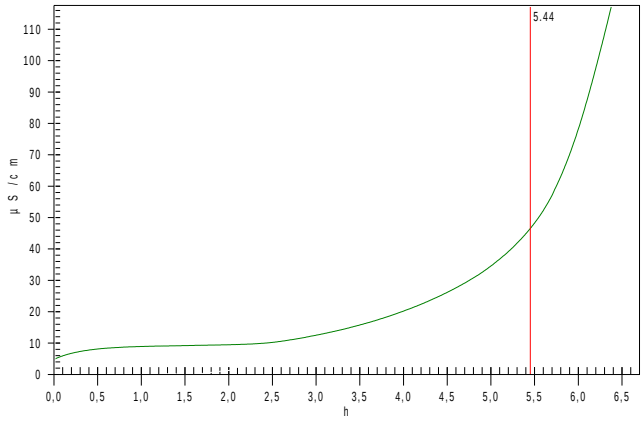
90% bd ULSD1 29/10/10



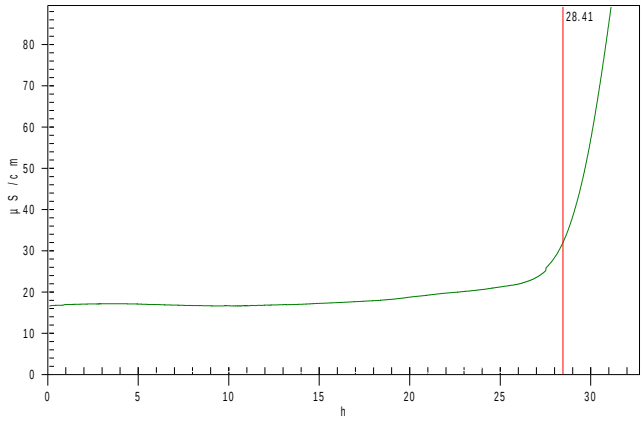
90% bd ULSD2 2/5/11



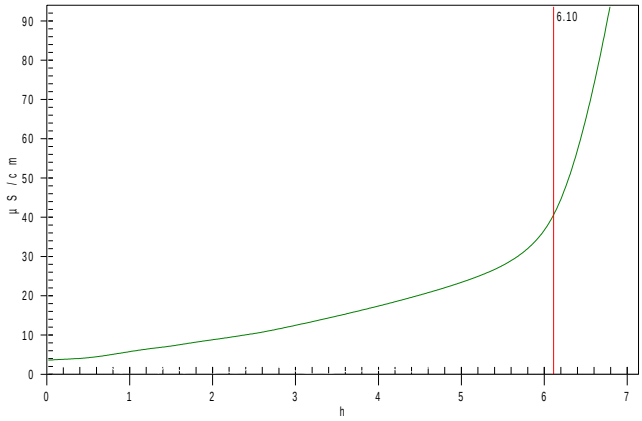
90% bd ULSD2 5/5/11



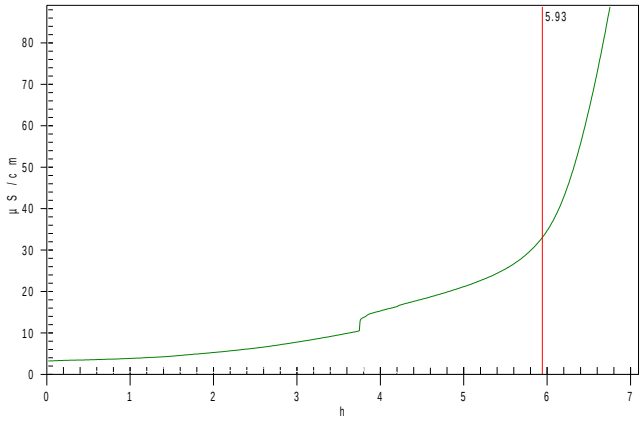
95% bd ULSD2 5/5/11



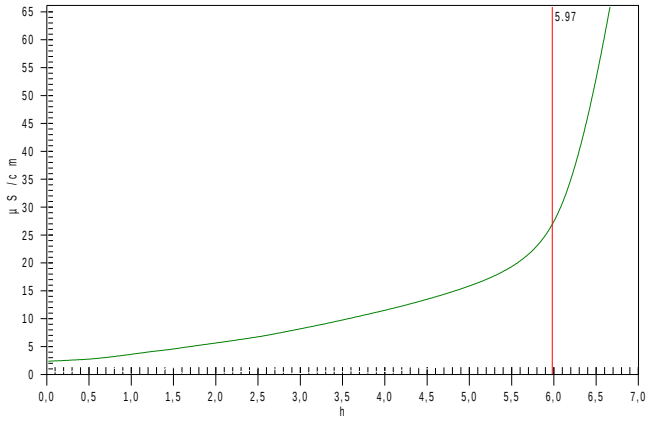
95% bd ULSD2 2/5/11



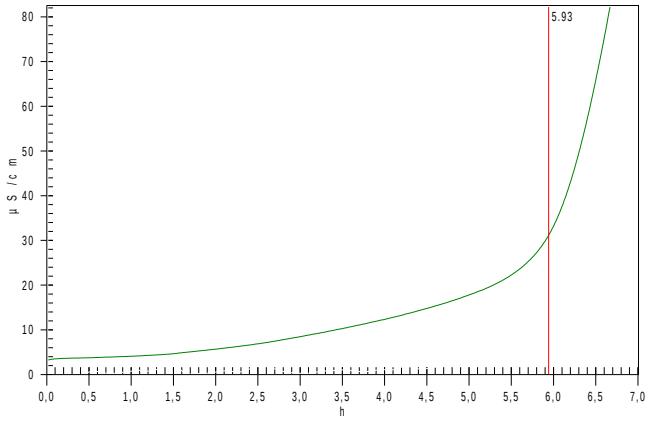
95% bd ULSD1 29/10/10



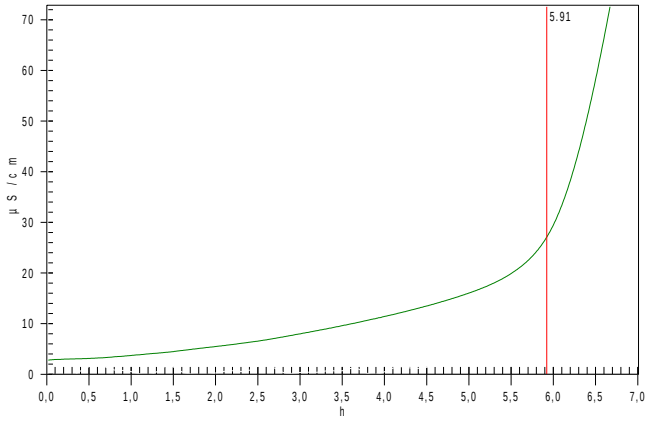
95% bd ULSD1 29/10/10



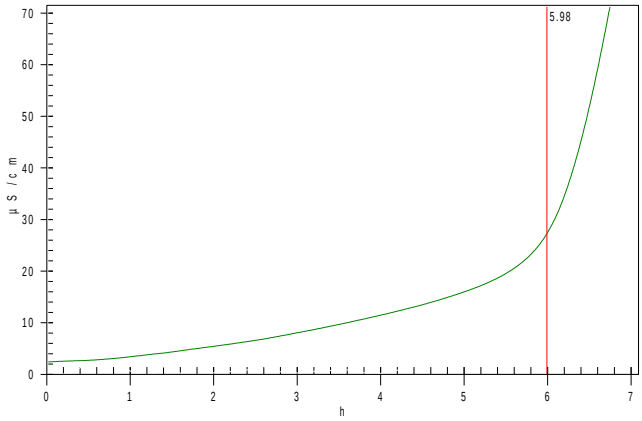
96% bd ULSD1 29/10/10



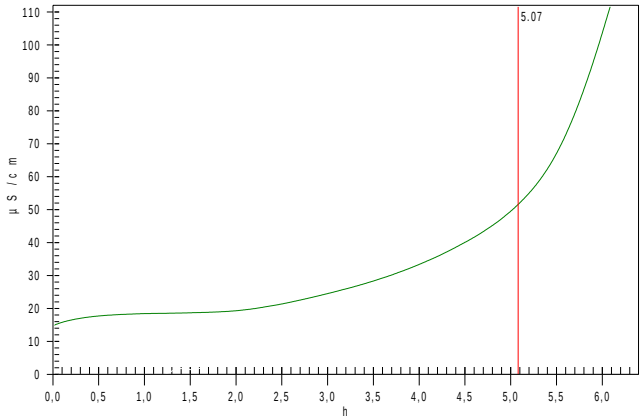
96% bd ULSD1 29/10/10



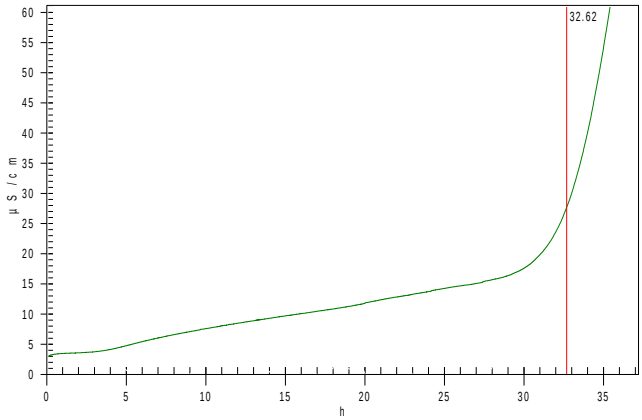
97% bd ULSD1 29/10/10



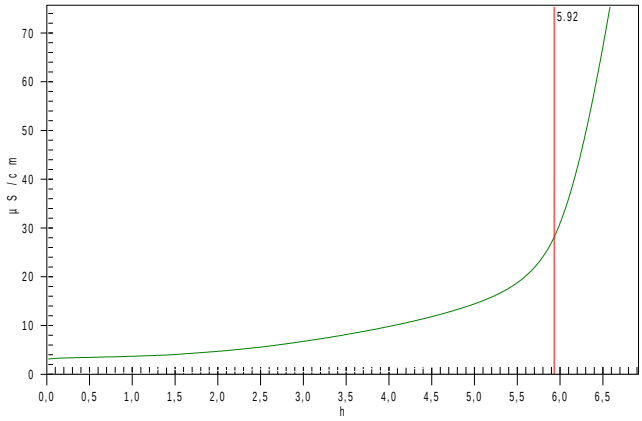
97% bd ULSD1 29/10/10



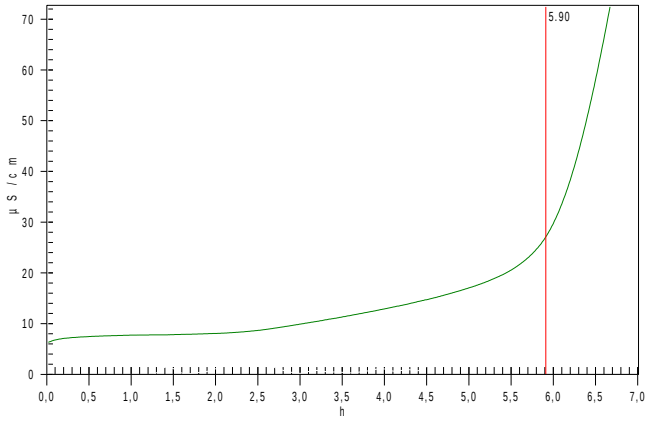
98% bd ULSD2 5/5/11



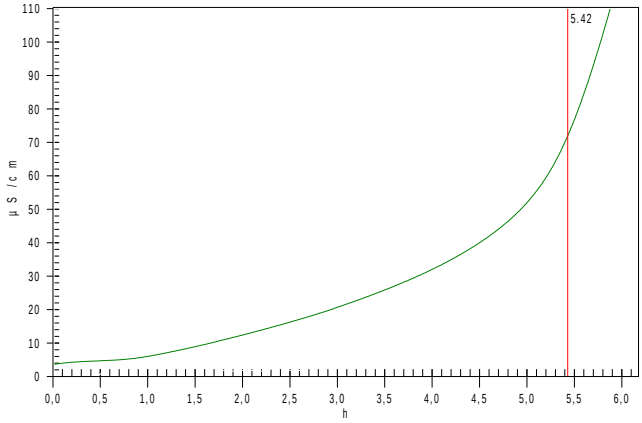
98% bd ULSD2 2/5/11



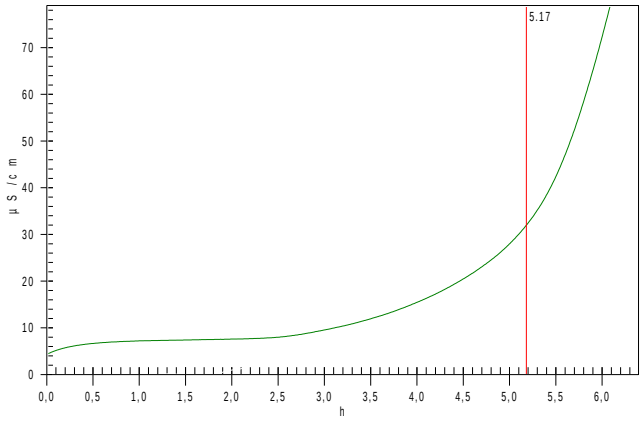
98%bd ULSD1 29/10/10



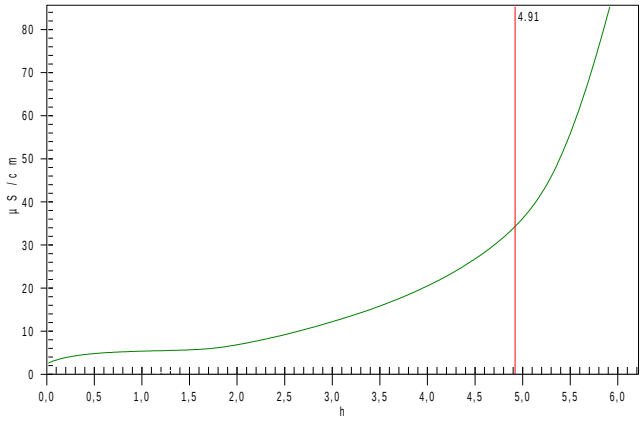
98%bd ULSD1 29/10/10



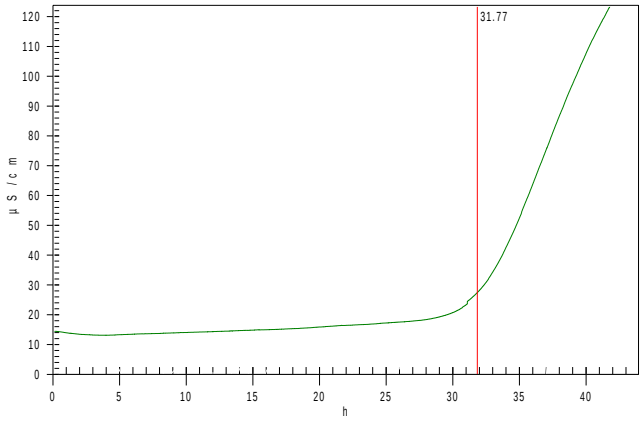
99% bd ULSD2 10/5/11



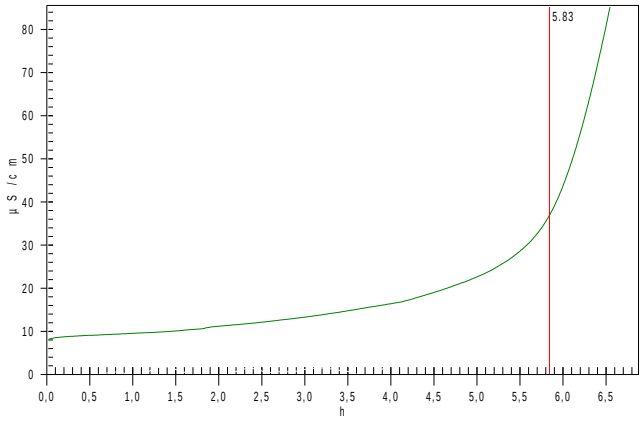
99% bd ULSD2 5/5/11



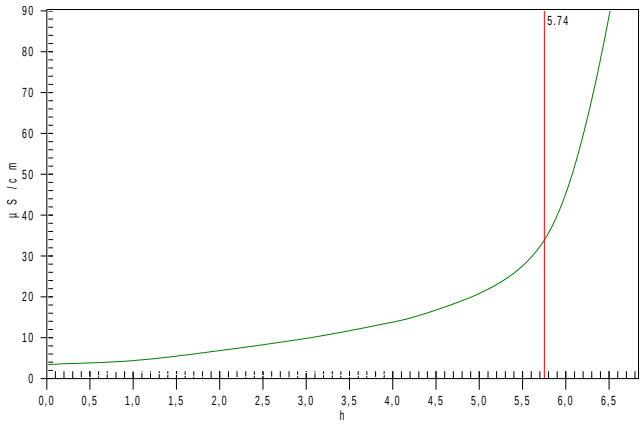
99% bd ULSD2 5/5/11



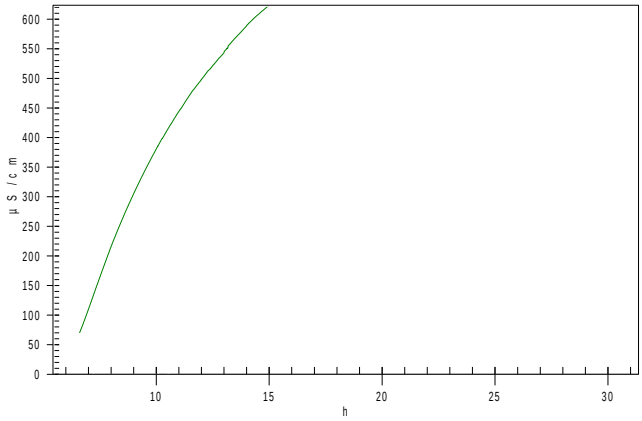
99% bd ULSD2 2/5/11



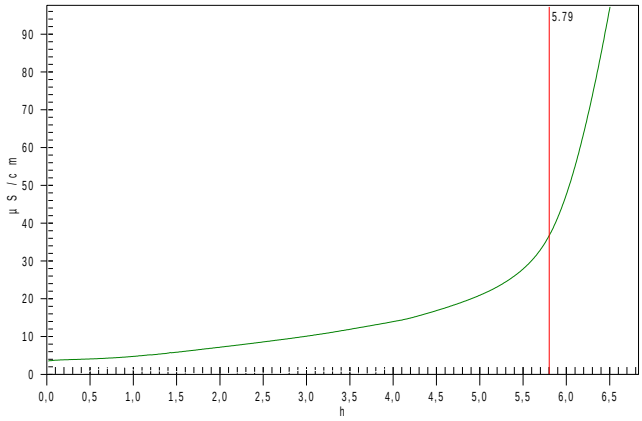
99% bd ULSD1 2/11/10



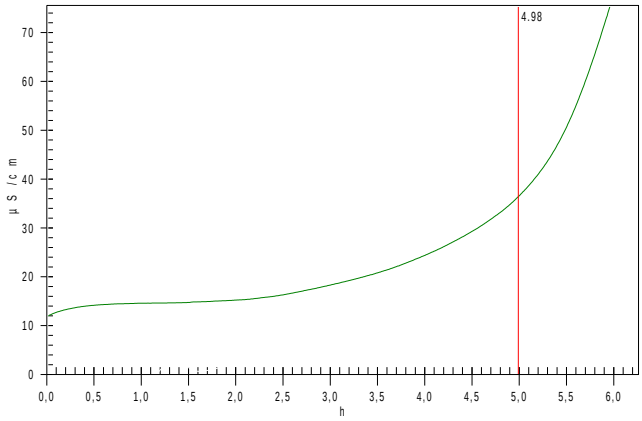
99% bd ULSD1 2/11/10



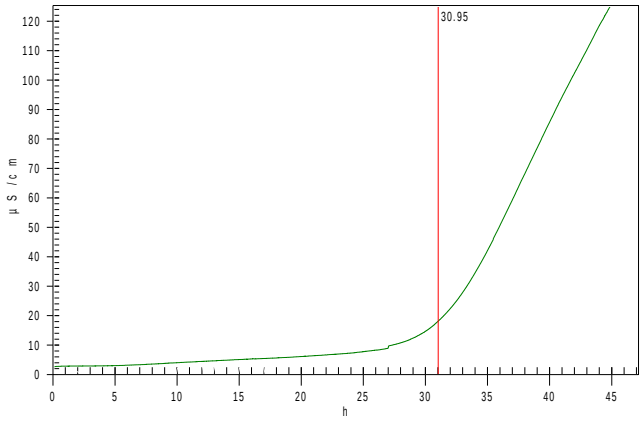
99,5%bd ULSD1 2/11/10



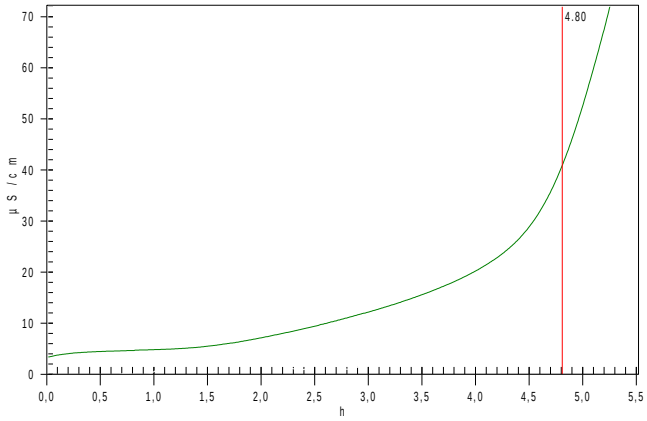
99.5% bd ULSD1 2/11/10



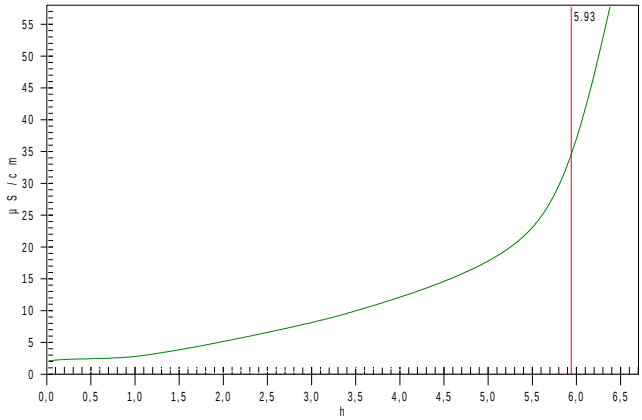
99.5% bd ULSD2 5/5/11



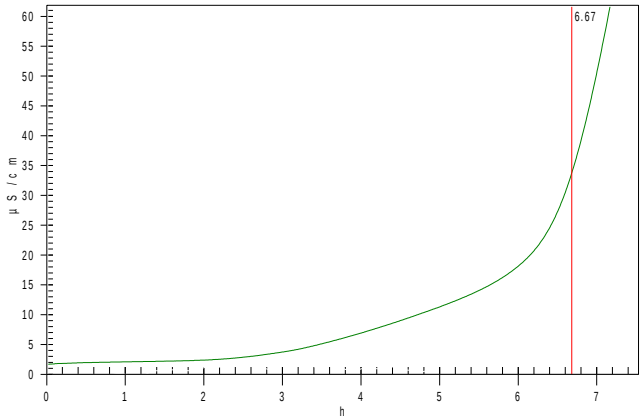
99,5% bd ULSD2 2/5/11



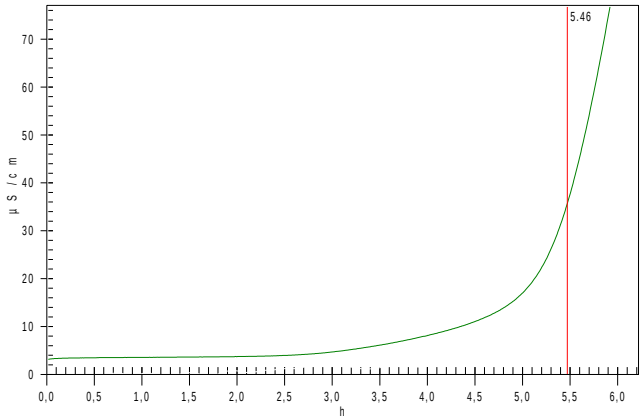
100% bd 10/5/11



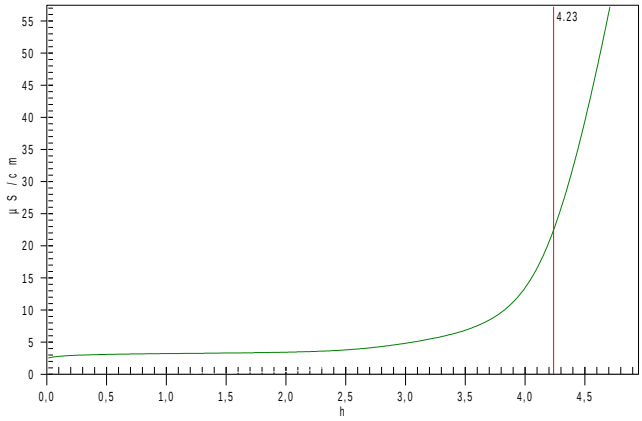
100% bd1 10/2/11



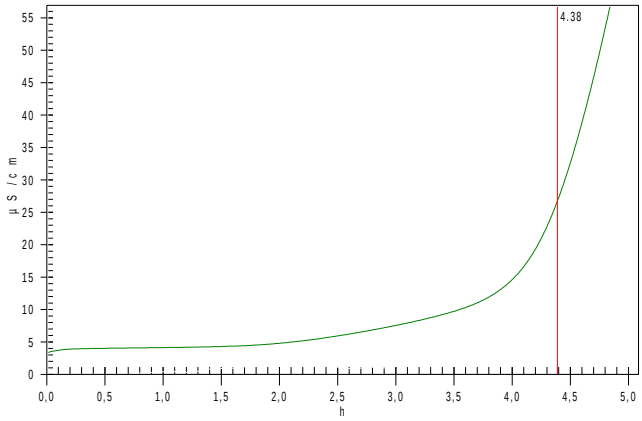
100% bd1 10/1/11



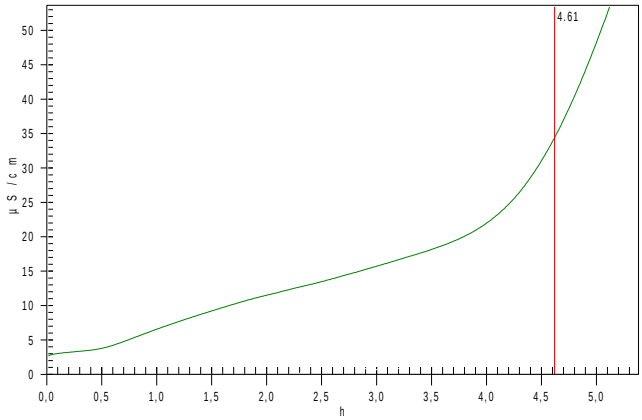
100%bd1 9/12/10



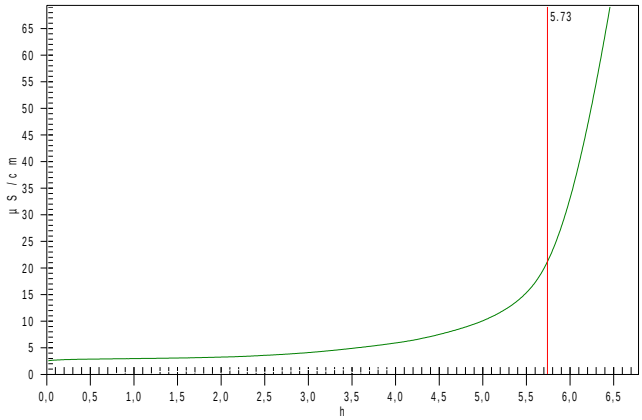
100% bd 8/12/10



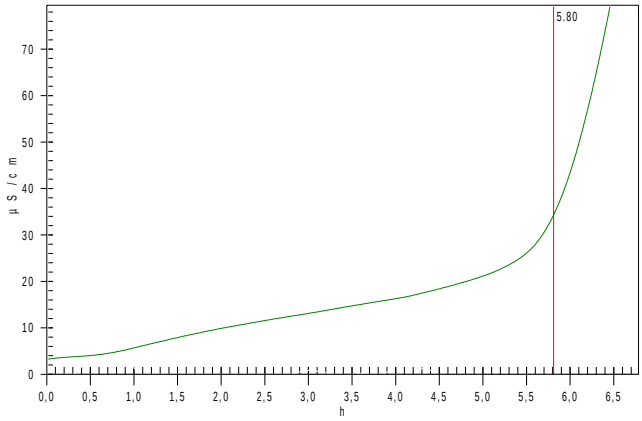
100% bd 30/11/10



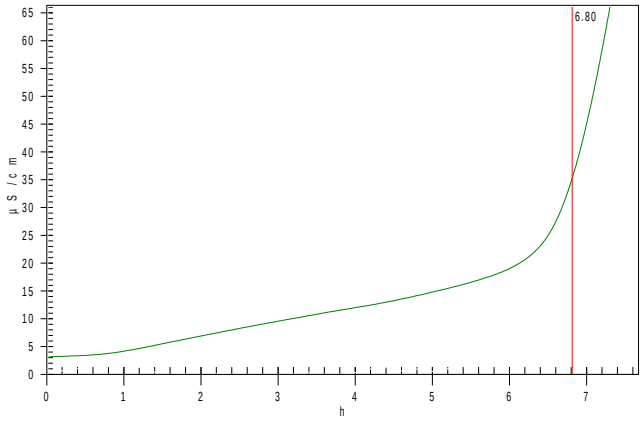
100%bd 23/11/10



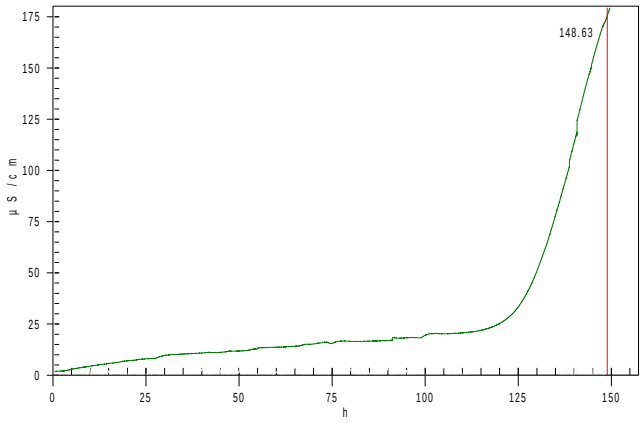
100%bd 2/11/10



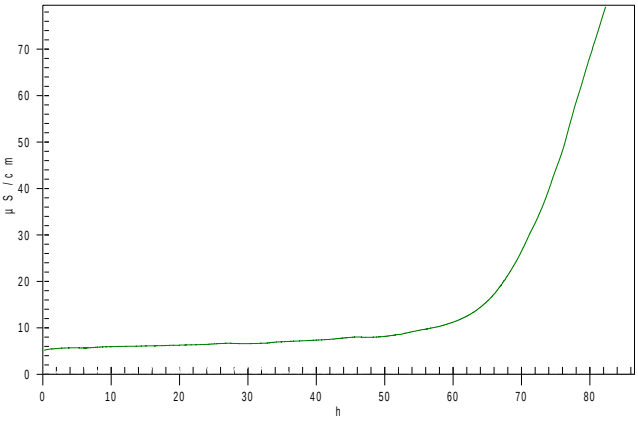
100%bd 2/11/10



100%bd2 13/10/10



100% ULSD1 10/1/11



100% ULSD1 5/10/10