ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΑΓΕΙΡΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΒΑΡΥ GASOIL

ΠΑΝΤΕΛΗΣ ΛΑΜΠΡΙΝΟΥΔΑΚΗΣ

Επιβλέπων Αν. Καθηγητής: ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2015

Σε όλους εκείνους που δεν σταματούν
να προχωρούν, ακόμα και όταν όλα
γίνονται δύσκολα.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2012-2015 και στο Χημείο του Διυλιστηρίου Κορίνθου του Ομίλου Μότορ Όιλ (Ελλάς) Α.Ε. Υπήρξε μια διακοπή για προσωπικούς λόγους την περίοδο 2013-2014 και με την επάνοδο ολοκληρώθηκαν οι μετρήσεις. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υπεύθυνο του θέματος, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών, κ. Καρώνη Δημήτριο για την ανάθεση της εργασίας αυτής, την κατανόηση του, τη επιστημονική του καθοδήγηση και τις παρατηρήσεις του, οι οποίες συνέβαλαν καθοριστικά για τη διεκπεραίωση του θέματος.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον κ. Π. Κοτσόκολο, υπεύθυνο του Χημείου του Διυλιστηρίου Κορίνθου, ο οποίος μου έδωσε την δυνατότητα να χρησιμοποιήσω ελεύθερα τον εξοπλισμό του εργαστηρίου και όλους τους εργαζόμενους στο Χημείο που με στήριξαν και με βοήθησαν να διεκπεραιώσω τις μετρήσεις.

Εν συνεχεία, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και προς τα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής τους καθηγητές κ. Ευριπίδη Λόη και κ. Φανούριο Ζαννίκο που είχαν την καλοσύνη να αξιολογήσουν την εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Ι.Δ.Α.Χ. και τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου για τις γνώσεις που μου προσέφεραν για την ορθότερη χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού και τη στήριξη που προσέφεραν στους τυχόν προβληματισμούς που δημιουργούνταν.

Λαμπρινουδάκης Παντελής

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση των υδρογονοκατεργασμένων μειγμάτων χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου (υβριδικού βιοντίζελ 2ης γενιάς) με βαρύ Gasoil ως προς τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά και τις προδιαγραφές, για τη παραγωγή καυσίμου που έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του ντήζελ κίνησης και είναι ελεύθερο από τα περισσότερα μειονεκτήματα του βιοντίζελ 1ης γενιάς. Αυτός είναι και ένας από τους στόχους του προγράμματος με τίτλο « Βελτίωση Αειφορίας Τεχνολογίας Παραγωγής Ντήζελ – SustainDiesel ». Το κύριο αντικείμενο του προγράμματος αυτού είναι η διεύρυνση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την βελτίωση της αειροφορίας του ντήζελ, μέσω της προώθησης ενός υβριδικού ντήζελ 2ης γενιάς με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η νέα τεχνολογία βασίζεται στην συν-υδρογονοκατεργασία πετρελαϊκών κλασμάτων με υπολειμματικά λιπίδια (UCO).

Η υδρογονοκατεργασία αποτελεί μία εναλλακτική μέθοδο για την μετατροπή των φυτικών ελαίων σε καύσιμα υψηλής ποιότητας, ακόμα και σε περιπτώσεις που το φυτικό έλαιο είναι υποβαθμισμένο, όπως τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Τα δείγματα UCO προμηθεύτηκαν από τη πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ και η χρήση τους ως αυτούσια καύσιμα ήταν ανέφικτη εξαιτίας των δυσχερών τους ιδιοτήτων ψυχρής ροής και της αρκετά χαμηλής τους πυκνότητας. Παρόλα αυτά, το UCO χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά καλό αριθμό κετανίου και σε συνδυασμό με την χαμηλή του πυκνότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμιξης για την αναβάθμιση μεσαίων αποσταγμάτων χαμηλής ποιότητας.

Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν τα μείγματα UCO (Used Cooking Oil) με HGO (Heavy Gasoil) με αναλογία UCO-HGO 30/70 (B30), το 100% HGO (B00) και τέλος το μείγμα UCO-HGO 5/95 (B5), τα οποία είχαν υποστεί υδρογονοκατεργασία. Στα παραπάνω μείγματα έγινε κλασματική απόσταξη υπό κενό, με τη διεργασία ASTM D2892 που χρησιμοποιείται για την κλασμάτωση του αργού πετρελαίου. Επιπλέον στο WCO-HGO 30/70 έγιναν αποστάξεις έως τις θερμοκρασίες 360^{o}C, 370^{o}C, 380^{o}C για την διερεύνηση των ιδιοτήτων του και σε όλα τα αποστάγματα μελετήθηκαν οι εξής βασικές ιδιότητες: πυκνότητα, ιξώδες, ιδιότητες ψυχρής ροής, αριθμός και δείκτης κετανίου, περιεκτικότητα σε S και N , αρωματικά, και ο δείκτης διάθλασης. Τα μείγματα χαρακτηρίστηκαν με βάση το πρότυπο EN 590, όπου εξαιτίας του υψηλού CFPP του UCO, οι ιδιότητες ψυχρής ροής στόχευαν να πληρούν μόνο τις ήπιες καλοκαιρινές προδιαγραφές της εύκρατης ζώνης, στην οποία επάγεται η Ελλάδα.

Συμπερασματικά, η χαμηλή πυκνότητα του UCO ήταν θετική για την ανάμιξη του με τα βαριά κλάσματα gasoil και ο υψηλός αριθμός κετανίου του συντέλεσε ουσιαστικά στην βελτίωση των ιδιοτήτων ανάφλεξης των διαμορφούμενων μειγμάτων. Παρατηρήθηκε αναλογική μεταβολή της πυκνότητας, του ιξώδους, του αριθμού και του δείκτη κετανίου από την περιεκτικότητα σε UCO. Αναμενόμενη συμπεριφορά παρουσίασαν οι ιδιότητες ψυχρής ροής των μιγμάτων UCO-HGO, όπου παρατηρήθηκε αύξησης τους με την προσθήκη παραφινικού UCO. Από τα μείγματα UCO- HGO μόνο το B5 ήταν σύμφωνο με όλες τις εξεταζόμενες παραμέτρους του προτύπου EN 590 εκτός των ιδιοτήτων ψυχρής ροής και την θερμοκρασία ανάκτησης του 95 %vol συμπυκνώματος , ενώ κανένα από τα μείγματα B30, B30-370^{o}C και B30-380^{o}C δεν ήταν εντός προδιαγραφών γιατί πολλές τους ιδιότητες ήταν εκτός προδιαγραφών, όπως το ιξώδες που ήταν πολύ υψηλό σε όλες τις περιπτώσεις. Έπειτα την αξιολόγηση του B5, θεωρήθηκε απαραίτητη η διερεύνηση της ανάμειξη του μείγματος B5 με ελαφρύτερα συστατικά (ελαφρύ gasoil ή κηροζίνη) με σκοπό την παραγωγή καυσίμου εντός των ορίων των προδιαγραφών.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ Υδρογονοκατεργασία, Χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο, Βιοκαύσιμα

ABSTRACT

The scope of this work is is to examine the use of the mixtures of hydroprocessed used cooking oil (hybrid biodiesel 2nd generation) with heavy Gasoil in quality of features and specifications, for fuel production that has similar properties to those of diesel and is free from most of the disadvantages of biodiesel 1st generation. This is one of the purposes of the program that is entitled "Improvement of the Sustainable Technology of Diesel Production – Sustain Diesel". The main objective of this program is the expanded use of renewable energy sources with the view of improving diesel's sustainability, through the marketing of a hybrid second generation diesel with the use of renewable energy sources. This new technology is based on the co-hydroprocessing petroleum fractions with residual lipids (UCO).

Hydroprocessing is an alternative method for the conversion of vegetable oils into high quality transport fuels, even if the quality of the oils is low, such as used cooking oils.The UCO samples was supplied from the small-scale pilot plant hydroprocessing unit of CPERI/CERTH and its use as neat fuel was proved to be very difficult, due to its poor cold flow properties and its low density. However, the HUCO is a high quality fuel with extremely good cetane number and in conjunction with its low destiny, it can be utilized as diesel blending component for the upgrading of low quality middle distillates.

For this reason, there was an examination of the mixtures of UCO (Used Cooking Oil) with HGO (Heavy Gas Oil) in a ratio UCO-HGO 30/70 (B30), a 100% HGO (B00), and finally the mixture of HUCO-HGO 5/95 (B5), all of which had undergone hydrotreatment. The above mixture was fractionally vacuum distillated, with the ASTM D2892 procedure that is used for the fractionation of crude oil. Furthermore WCO-HGO 30/70 was distillated in the following temperatures, 360oC, 370oC, 380oC, for the examination of its properties. In all of the extracts the following basic properties were studied: density, viscosity, cold flow properties, number and cetane index, S and N content, aromatics and poly aromatics and the refractive index. The mixtures were characterized according to the EN 590 standard, in which due to the high CFPP of UCO, the cold flow properties aimed to conform with only the mild summer spefications of the temperate zone, that Greece belongs to.

In conclusion, the UCO's low density was beneficial for its blending with the heavy gasoil distillates and its high cetane number contributed to the improvement of the ignition characteristics of the resulting mixtures. It was observed analogically change of the density, the viscosity, the cetane number and cetane index according to the UCO content. Expected behavior was noted at the cold flow properties of the UCO-HGO mixtures, where growth was observed by adding paraffinic UCO. From the UCO-HGO mixtures only B5 was in accordance with all the analyzed parameters of the EN 590 standard, except the cold flow properties and the 95% vol recovery temperature point, while none of the mixtures B30, B30-370oC and B30-380oC was within the specifications due to many of their properties being outside the specifications, like viscosity which was too high in all of the cases. After evaluation of B5, it became necessary to examine the mixture of B5 with lighter components (light gasoil or kerosene) with the intention of producing a fuel that would be within the limits of the specifications.

KEYWORDS Hydrotreated process, Used cooking oil, Biofuels

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 1

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 2

ABSTRACT 4

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ 6

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ - ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ 8

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 9

ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΑΓΕΙΡΙΚΑ ΕΛΑΙΑ (UCO) 10

Χημική σύσταση των ελαίων και των λιπών 10

Έννοια χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων 11

Χαρακτηριστικά χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων 12

Νομοθεσία για τα απόβλητα μαγειρικά έλαια 13

Προβλήματα ανεξέλεγκτης διάθεσης απόβλητων μαγειρικών ελαίων 14

Οφέλη ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων 15

Διαθεσιμότητα χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων 15

ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ 18

Υδρογονοκατεργασία φυτικών ελαίων 18

Αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας 19

Υδρογονοκατεργασία χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου 22

Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου 25

Επίδραση θερμοκρασίας υδρογονοκατεργασίας στην σύσταση του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου 28

Πως αντιδρούν τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια κατά την αποθήκευση 29

Επιλογή καταλύτη για την υδρογονοκατεργασία του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου 30

Είδη ανανεώσιμου ντήζελ 32

FAME βιοντίζελ 33

Ντήζελ Fischer-Tropsch 35
Υβριδικό ντήζελ 36
Σύγκριση μεταξύ διαφορετικών ανανεώσιμων ντήζελ 37
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 39
Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας 40
Διαμόρφωση καυσίμου - Παραφίνες 41
Περιγραφή της πειραματικής διάταξης 43
Μέθοδοι Ανάλυσης 45
Πυκνότητα και Ιξώδες 45
Προσδιορισμός θείου στα καύσιμα με υπεριώδη φθορισμό 47
Σημείο Θόλωσης και Σημείο Ροής 49
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου 49
Καμπύλη Απόσταξης 51
Δείκτης Κετανίου 54
Αριθμός Κετανίου 55
Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης στο ντήζελ κατά IP391 59
Πρότυπη μέθοδος ελέγχου για την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου ... 62
Πρότυπο ΕΝ 590 ντήζελ κίνησης 64
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ 67
Πίνακες δειγμάτων Β30 69
Αποτελέσματα και συζήτηση δειγμάτων Β30 71
Πίνακες δειγμάτων Β5 79
Αποτελέσματα και συζήτηση δειγμάτων Β5 80
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 88
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 91

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ - ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

UCO	Used Cooking Oil		
HGO	Heavy Gas Oil		
ΙΔΕΠ	Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων		
ΕΚΕΤΑ	Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης		
B%	Bio-component of specific percent		
CFPP	Cold Filter Plugging Point		
TAG	Triglyceride		
FA	Fatty Acid		
ΧΥΤΑ	Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων		
HDS	Hydrosulphurization		
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil		
HDO-oil	Hydrodeoxygenation Oil		
HDRD	Hydrogenation Derived Renewable Diesel		
FAME	Fatty Acid Methyl Ester		
NiMo	Nickel-Molybdenum		
CoMo	Cobalt-Molybdenum		
DMSD	Di-Methyl Di-Sulfide		
TBA	Tetrabutylammonium hexatungstate		
HPLT	High Pressure-Low Temperature		
LHSV	Liquid hourly space velocity	CP	Cloud Point
IBP	Initial Boiling Point	PP	Pour Point
FBP	Final Boiling Point	MAH	MonoAromatic Hydrocarbon
TBP	True Boiling Point	DAH	DiAromatic Hydrocarbon
HUCO	Hydrotreated Used Cooking Oil	TAH	TriAromatic Hydrocarbon
ID	Ignition Delay	PAH	PolyAromatic Hydrocarbon
IP	Injecting Period	LPG	Liquefied Petroleum Gas
HDT	Hydrotreating	ULSD	Ultra Low Sulfur Diesel
MID-HDC	MID-Hydrocracking	FIT	Fuel Ignition Tester
HDC	Hydrocracking	GTL	Gas to Liquid
RME	Rapeseed Methyl Ester	BTL	Biomass to Liquid
FT	Fischer-Tropsch	IQT	Ignition Quality Tester
SME	Soy Methyl Ester	DCN	Derived Cetane Number
HPLC	High Performance Liquid Chromatography		
ASTM	American Society for Testing and Material		
EN	European Standard		
ISO	International Organization for Standardization		
CEN	European Normalization Committee		
CN	Cetane Number		
CFR	Cooperative Fuel Research		

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αυξανόμενη ζήτηση και κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων σε αντίθεση με την συνεχή εξάντληση των αποθεμάτων τους στον πλανήτη έχει στρέψει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε αναζήτηση νέων μορφών και τεχνολογιών παραγωγής καυσίμων. Τα βιοκαύσιμα έρχονται να αναλάβουν αυτόν τον νέο ρολό και να αντικαταστήσουν τα συμβατικά καύσιμα. Πολλές έρευνες έχουν γίνει όσον αφορά τις τεχνολογίες και τον τρόπο παραγωγής τους. Η υδρογονοκατεργασία είναι μια διεργασία μετατροπής με καταλυτική προσθήκη υδρογόνου, στοχεύει στην αύξηση του λόγου υδρογόνου προς άνθρακα (H:C), στην μείωση των ετεροατόμων του θείου του αζώτου και του οξυγόνου (S, N, O) και στην ελάττωση του σημείου βρασμού. Η υδρογονοκατεργασία προτιμάται σαν μέθοδος γιατί είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνολογία για παραγωγή ντήζελ και βενζίνης, υπάρχουν πολυάριθμες βιομηχανικές μονάδες παγκοσμίως, έχει υψηλό βαθμό απόδοσης σαν διεργασία, επιτρέπει μια ευελιξία στην επιλογή της τροφοδοσίας και δεν παράγει παραπροϊόντα.

Επίσης διαφόρων ειδών έρευνες έχουν γίνει πάνω στην διεργασία της υδρογονοκατεργασίας, με σκοπό να αξιολογηθεί σαν διεργασία παραγωγής βιοντίζελ από φυτικά λάδια κατεργασμένα, ακατέργαστα αλλά και χρησιμοποιημένα. Η παραγωγή του βιοντίζελ από ανανεώσιμες πηγές, όπως φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, το κάνει βιοαποδομήσιμο και μη τοξικό. Επίσης το βιοντίζελ συνεισφέρει στην μείωση των εκπομπών CO_2, καθώς αυτό συμμετέχει σε κλειστό κύκλο άνθρακα.

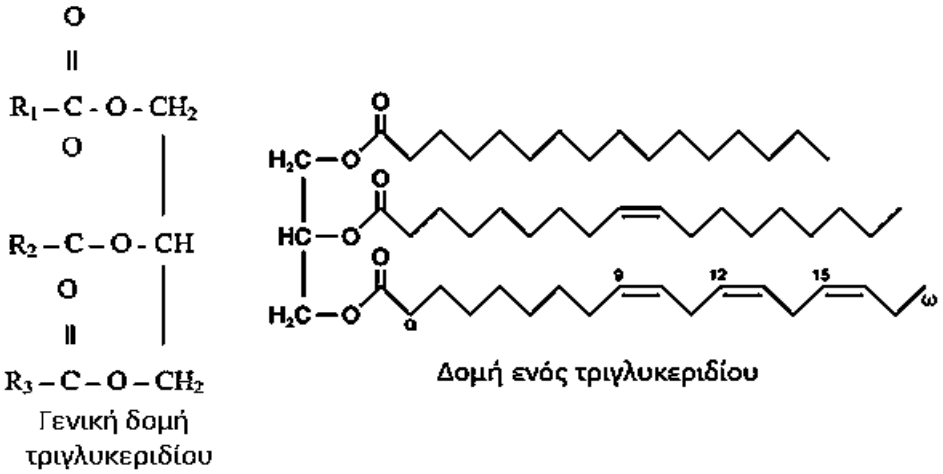
Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια UCO είναι μια επιθυμητή τροφοδοσία για την παραγωγή βιοντίζελ λόγω της χαμηλής τους τιμής, οι δυσκολίες στην μετεστεροποίηση αυτών των τύπων ελαίων προωθούν την χρήση εναλλακτικών τεχνικών για την αναβάθμισή τους, όπως η υδρογονοκατεργασία. [1]

Η συγκεκριμένη διπλωματική έχει στόχο να περιγράψει τον διαχωρισμό του υγρού οργανικού προϊόντος της υδρογονοκατεργασίας χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων σε κλάσματα μέσω της κλασματικής απόσταξης υπό κενό με τη διεργασία ASTM D2892, την ανάμιξη αυτών των κλασμάτων, την ανάλυση των τελικών προϊόντων και την αξιολόγησή τους σαν πιθανά εναλλακτικά καύσιμα.

ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΑΓΕΙΡΙΚΑ ΕΛΑΙΑ (UCO)

Χημική σύσταση των ελαίων και των λιπών

Το βασικό συστατικό των ελαίων και των λιπών είναι τα τριγλυκερίδια αποτελώντας το 90-98% της συνολικής τους μάζας. Το Σχήμα.1.1 δείχνει την χημική δομή ενός μορίου τριγλυκεριδίου, όπου R_1, R_2 και R_3 αντιστοιχούν σε ρίζες λιπαρών οξέων.



Σχήμα.1.1 : Η χημική σύσταση ενός μορίου τριγλυκεριδίου

Τα τριγλυκερίδια αποτελούνται από τρία λιπαρά οξέα (R-COOH) και μία γλυκερόλη [$C_3H_5(OH)_3$]. Τα TAG (τριγλυκερίδια) των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών τυπικά περιέχουν αρκετά διαφορετικά FA (λιπαρά οξέα). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ βασίζονται κυρίως στην κατανομή των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του καυσίμου. Η χημική δομή ενός μορίου ελεύθερου λιπαρού οξέος φαίνεται στο Σχήμα.1.2

Σχήμα.1.2 : Η χημική σύσταση ενός μορίου λιπαρού οξέος

Τα τριγλυκερίδια τα οποία προέρχονται από φυτικές πρώτες ύλες ονομάζονται έλαια και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι σε υγρή μορφή, ενώ αυτά που προέρχονται από ζωικούς οργανισμούς ονομάζονται λίπη και η μορφή τους είναι στερεά ή ημιστέρεα. Η αιτιολογία αυτής της διαφοροποίησης οφείλεται στη σύσταση των τριγλυκεριδίων. Τα φυτικά τριγλυκερίδια περιέχουν μεγάλες ποσότητες ακόρεστων λιπαρών οξέων. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα χαρακτηρίζονται από σημαντικά μικρότερα σημεία τήξεως, σε σύγκριση με αυτά των κορεσμένων, με αποτέλεσμα τα τριγλυκερίδια τους να έχουν μικρά σημεία τήξεως και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος να βρίσκονται σε υγρή μορφή. Αντίθετα, τα ζωικά τριγλυκερίδια περιέχουν κατά κύριο λόγο κορεσμένα λιπαρά οξέα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλότερα σημεία τήξεως. Τα τριγλυκερίδια είναι αδιάλυτα στο νερό, ελαφρότερα από αυτό, και κατά την διαδικασία της υδρόλυσης δίνουν γλυκερόλη και λιπαρά οξέα. Ειδικότερα, η υδρόλυση τους με αλκάλεα λέγεται σαπωνοποίηση και τα παραγόμενα προϊόντα, συνήθως τα άλατα καλίου ή νατρίου, λέγονται σάπωνες.
Τα λιπαρά οξέα παρουσιάζονται με δύο αριθμούς, ο πρώτος υποδεικνύει τον αριθμό ατόμων άνθρακα της αλυσίδας ενώ ο δεύτερος τον αριθμό των διπλών δεσμών. Για παράδειγμα, C18:3 (λινολεϊκό οξύ) δείχνει ότι το συγκεκριμένο λιπαρό οξύ έχει 18 άτομα άνθρακα και τρεις διπλούς δεσμούς. Συγκρίσεις μεταξύ λιπαρών οξέων δείχνουν ότι το σημείο τήξης των κορεσμένων και των ακόρεστων λιπαρών οξέων αυξάνει παράλληλα με την αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (φυτικά έλαια) μπορούν να μετατραπούν σε κορεσμένα με υδρογόνωση των διπλών δεσμών και τα κορεσμένα λιπαρά οξέα που προκύπτουν είναι στερεά. Για παράδειγμα, μαργαρίνη παράγεται από τη μερική υδρογόνωση των φυτικών ελαίων, όπως το καλαμποκέλαιο και το σογιέλαιο. [2]

Έννοια χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων

Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια είναι εγχώρια απόβλητα που παράγονται καθημερινά από τις βιομηχανίες τροφίμων, τα εστιατόρια και τα νοικοκυριά και δεν είναι πλέον κατάλληλα για ανθρώπινη κατανάλωση. Τα έλαια που εμπίπτουν σε αυτήν την κατηγορία είναι οποιαδήποτε έλαια που χρησιμοποιούνται στις οικίες για το μαγείρεμα και το τηγάνισμα, δηλαδή σπορέλαια (φοινικέλαιο, ηλιέλαιο, καλαμποκέλαιο, αραβοσιτέλαιο, φοινικέλαιο, βαμβακέλαιο,), ελαιόλαδο, πυρηνέλαιο αλλά και ρυπογόνα έλαια. Όπως όλα τα λίπη, τα μαγειρικά έλαια είναι εστέρες της γλυκερόλης και ένα μείγμα λιπαρών οξέων που ποικίλλει. [3][4]

Χαρακτηριστικά χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων

Τα απόβλητα μαγειρικά έλαια δεν έχουν αυστηρά καθορισμένα χαρακτηριστικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα απόβλητα μαγειρικά έλαια συνήθως προέρχονται από ένα μείγμα ελαίων και ζωικών λιπών με διαφορετικά χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά. Τα απόβλητα μαγειρικά έλαια είναι εξευγενισμένα λίπη φυτικής προέλευσης, περιέχουν υπολείμματα τροφίμων και μετά από συχνή χρήση γίνονται σκουρόχρωμα, πιο παχύρευστα και αναπτύσσουν οσμές. Η ποιότητα των απόβλητων ελαίων αναμένεται να ποικίλλει, καθώς εξαρτάται από τον τύπο του φυτικού ελαίου που χρησιμοποιήθηκε, τις διαφορετικές μαγειρικές πρακτικές και τα συστήματα αποθήκευσης και συλλογής των απόβλητων ελαίων. [4][5]

Αναφορικά με τα φυσικά χαρακτηριστικά των απόβλητων μαγειρικών ελαίων, το πιο αξιοσημείωτο αφορά την κατάστασή τους, καθώς τα περισσότερα από αυτά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Είναι βιοδιασπώμενα και αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Πέρα από τα φυσικά χαρακτηριστικά των απόβλητων μαγειρικών ελαίων, ο βαθμός μετουσίωσης των ελαίων επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες όπως η σύσταση του τροφίμου, η θερμοκρασία τηγανίσματος, η έκθεση σε οξυγόνο, ο χρόνος θέρμανσης και το υλικό του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για το τηγάνισμα. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του ελαίου αλλάζουν κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων έχει βρεθεί ότι αυξάνεται εξαιτίας της οξείδωσης και της υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων υπό την παρουσία υγρασίας στο φαγητό. Αύξηση του ιξώδους έχει αναφερθεί επίσης εξαιτίας του πολυμερισμού, ο οποίος οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Άλλες παρατηρήσεις αφορούν την αύξηση του αριθμού οξύτητας, του ειδικού βάρους και του δείκτη σαπωνοποίησης στο τηγανισμένο έλαιο αλλά και τη μείωση της τιμής ιωδίου. [6][7]

Το ευρύ φάσμα υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων στα απόβλητα μαγειρικά έλαια και στα ζωικά λίπη, καθιστά αναγκαία την δυνατότητα επεξεργασίας πρώτων υλών με ποικίλες ιδιότητες, προκειμένου να μετατραπούν τα τηγανέλαια σε βιοντίζελ. Καθώς το έλαιο προέρχεται από προηγούμενη μαγειρική δραστηριότητα και περιέχει αιωρούμενα σωματίδια τροφίμων, η προεπεξεργασία και το φιλτράρισμα θα πρέπει να θεωρούνται απαραίτητες διεργασίες πριν την χρήση των απόβλητων μαγειρικών ελαίων.

Πίνακας.1.2 : Σύγκριση Ιδιοτήτων Απόβλητων Μαγειρικών Ελαίων, Βιοντίζελ από Απόβλητα Μαγειρικά Έλαια και Εμπορικό Καύσιμο Ντήζελ [8]

Ιδιότητα Καυσίμου	Απόβλητα Μαγειρικά Έλαια	Βιοντίζελ από Απόβλητα Μαγειρικά Έλαια	Εμπορικό Καύσιμο Ντήζελ
Κινηματικό Ιξώδες (mm^2/s, στους 40^oC)	36,4	2,3	1,9-4,1
Πυκνότητα (kg/l, στους 15^oC)	0,924	0,897	0,075-0,840
Σημείο Ανάφλεξης (^oC)	212	196	67-85
Σημείο Ροής (^oC)	11	-11	(-19)-(-13)
Αριθμός Κετανίου	49	54	40-46
Περιεχόμενη Τέφρα (%)	0,006	0,004	0,008-0,01
Περιεχόμενο Θείο (%)	0,09	0,06	0,001
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (%)	0,46	0,33	0,35-0,40
Περιεχόμενη Υγρασία (%)	0,42	0,04	0,02-0,05
Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα (mg KOH/ g ελαίου)	1,32	0,1	-
Δείκτης Σαπωνοποίησης	188,2	-	-
Αριθμός Ιωδίου	141,5	-	-

Νομοθεσία για τα απόβλητα μαγειρικά έλαια

Σε αρκετές χώρες του κόσμου, δεν υπάρχει νομοθεσία που να απαγορεύει την απόρριψη των απόβλητων μαγειρικών ελαίων στο αποχετευτικό σύστημα. Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία είναι υποχρεωτική η σταδιακή μείωση της διάθεσης των βιοαποικοδομήσιμων αστικών αποβλήτων (δηλαδή των οικιακών οργανικών απορριμμάτων, περιλαμβανομένων και των ελαίων) στους ΧΥΤΑ (ΚΥΑ 29407/3508). Οι κυριότεροι λόγοι είναι η έκλυση μεθανίου και η μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα εξαιτίας των οργανικών απορριμμάτων. [8]

Στην Βραζιλία, σύμφωνα με νόμο, η ετικέτα των συσκευασιών βρώσιμων ελαίων πρέπει να περιλαμβάνει ένα σημείωμα με οδηγίες, σε ευανάγνωστη και ορατή μορφή, σχετικά με την τοποθέτηση του προϊόντος μετά τη χρήση του σε κλειστά δοχεία αλλά και την τοποθέτηση αυτών στα σκουπίδια, προστατεύοντας έτσι τη μόλυνση των υδάτινων πόρων. Αυτή η νομοθεσία θεωρείται ως συναγερμός για τις εταιρείες καθώς τις προετοιμάζει για το μέλλον, όπου υπάρχει μεγάλη πιθανότητα οι εταιρείες να κληθούν να αναλάβουν τις ευθύνες τους σχετικά με τα προϊόντα τους σε όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής αυτών, συμπεριλαμβανομένης και της απόρριψης.[9]

Προβλήματα ανεξέλεγκτης διάθεσης απόβλητων μαγειρικών ελαίων

Τα απόβλητα μαγειρικά έλαια είναι υδρόφοβα και για αυτό δεν διαλύονται στο νερό με αποτέλεσμα να απλώνονται σε ένα λεπτό στρώμα και να καλύπτουν τεράστιες ποσότητες νερού. Το νερό κάτω από το έλαιο σταματάει να οξυγονώνεται με αποτέλεσμα να σταματούν οι αερόβιες διεργασίες, γεγονός που έχει δυσμενέστατη επίδραση στους βιολογικούς καθαρισμούς, αλλά και γενικότερα στο οικοσύστημα. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι απαγορεύεται λόγω πρόκλησης προβλημάτων, η απόρριψη των απόβλητων μαγειρικών ελαίων στους χώρους διάθεσης απορριμμάτων. Η διάθεση των λιπών και ελαίων στη γενική μάζα των απορριμμάτων ενισχύει την τάση τους για αναερόβια ζύμωση και ανάδυση δυσάρεστων οσμών όπου αποτεθούν.

Τα λίπη και έλαια σε υγρή μορφή μπορεί να μην φαίνονται επικίνδυνα, αλλά καθώς ψύχονται στερεοποιούνται, προσκολλώνται στα εσωτερικά τοιχώματα των αγωγών των αποχετεύσεων, μειώνουν την ενεργή διάμετρο αυτών και περιορίζουν τη ροή των απόβλητων υδάτων, προκαλώντας φραγή των αγωγών. Οι κακές πρακτικές διάθεσης αποβλήτων οδηγούν σε αυξημένο κόστος συντήρησης των αποχετεύσεων αλλά και για τον καθαρισμό της περιοχής. Εάν η απόρριψή τους συνεχιστεί με τους ίδιους ρυθμούς, τα συσσωρευόμενα έλαια θα σχηματίσουν ένα σκληρό στρώμα που θα φράξει τους αγωγούς, ενώ παράλληλα το περιβάλλον στο οποίο παραμένουν τα έλαια γίνεται αναερόβιο, δηλαδή χωρίς ή με ελάχιστο οξυγόνο, με αποτέλεσμα τα έλαια να αρχίζουν να σαπίζουν. Η διεργασία αυτή της σήψης παράγει όχι μόνο έντονη δυσοσμία αλλά και σουλφονικά οξέα, τα οποία μπορεί να διαβρώσουν οποιοδήποτε μέταλλο με το οποίο έρχονται σε επαφή, προκαλώντας έτσι δομική εξασθένηση και τελικά αστοχία. Ακόμα και αν όλα αυτά είναι ανεκτά, το στρώμα των λιπών και ελαίων που διαχωρίζεται οφείλει είτε να διατίθεται για υγειονομική ταφή είτε να αποδομείται με βιολογικό τρόπο, δημιουργώντας βιολογική λάσπη, που πάλι πρέπει να διατίθεται για αξιοποίηση ή ταφή. Και στις δύο περιπτώσεις το περιβάλλον τελικά επιβαρύνεται με κάποιο είδος αποβλήτου χωρίς να έχει από αυτό ληφθεί καμία άλλη χρησιμότητα. [6][10]

Οφέλη ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων

Τα κέρδη από την ανακύκλωση χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων και την περαιτέρω χρήση αυτών για την παραγωγή βιοντίζελ είναι πολλά και θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής: Καθαρότερο περιβάλλον δηλαδή μη ρύπανση υδροφόρου ορίζοντα, Μείωση εισαγόμενης ποσότητας ορυκτών καυσίμων, Συμβολή στην «πράσινη ανάπτυξη» με παράλληλη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας, Εξοικονόμηση φυσικών πόρων και συνεισφορά στο ενεργειακό και εμπορικό ισοζύγιο της χώρας, Μείωση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, Μείωση του όγκου των απορριμμάτων που καταλήγει στους ΧΥΤΑ και Μείωση του κόστους επεξεργασίας των αποβλήτων και του καθαρισμού των αποχετεύσεων. [6]

Διαθεσιμότητα χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων

Η ποσότητα των απόβλητων μαγειρικών ελαίων που παράγεται σε κάθε χώρα παγκοσμίως είναι τεράστια και ποικίλλει ανάλογα με το ποσό των βρώσιμων ελαίων που καταναλώνεται. Εκτιμάται ότι στην Ευρώπη παράγονται ανά κάτοικο 5 kg απόβλητων μαγειρικών ελαίων, συνολικού ύψους 2,5 εκατομμυρίων μετρικών τόνων ανά έτος. Ετησίως, ένα σύνολο μεγαλύτερο των 15 εκατομμυρίων τόνων απόβλητων μαγειρικών ελαίων παράγεται από επιλεγμένες χώρες του κόσμου, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.[10][11]

Πίνακας.1.2 : Ποσότητα Αποβλήτων βρώσιμων Ελαίων σε Διάφορες Χώρες Παγκοσμίως [10]

Χώρα	**Ποσότητα [εκατ.τόν/χρον.]**
Κίνα	4.5
Μαλαισία	0.5
Η.Π.Α.	10
Ταϊβάν	0.07
Ευρώπη	0.7-1
Καναδάς	0.12
Ιαπωνία	0.45-0.57

Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η ποσότητα των χρησιμοποιούμενων μαγειρικών ελαίων στην Ελλάδα που θα μπορούσε να συλλεχθεί και να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ ποικίλλει από 18.000 τόνους έως 22.000 τόνους. Η βελτίωση του συστήματος συλλογής απόβλητων μαγειρικών ελαίων με αυστηρότερο έλεγχο από τις

αρμόδιες υπηρεσίες στους κύριους παραγωγούς απόβλητων μαγειρικών ελαίων και η ύπαρξη επιχορηγήσεων εκ μέρους της κοινωνίας θα μπορούσαν να αποτελέσουν κίνητρα, τόσο για τους παραγωγούς απόβλητων μαγειρικών ελαίων όσο και των εταιρειών συλλογής αυτών. Η τρέχουσα ποσότητα απόβλητων μαγειρικών ελαίων που συλλέγεται είναι ένα μόνο μέρος της συνολικής κατανάλωσης και της μετέπειτα ανεξέλεγκτης διάθεσης. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η παραγόμενη ποσότητα απόβλητων μαγειρικών ελαίων είναι 30.000 – 35.000 τόνοι μόνο από τα εστιατόρια σε ετήσια βάση.[12]

Πίνακας.1.3 : Εκτιμήσεις Ανεξέλεγκτης Ποσότητας Αποβλήτων Μαγειρικών ελαίων που διατέθηκαν στο Αποχετευτικό Δίκτυο για τις Επτά Κυριότερες Ελληνικές Πόλεις [12]

Μεγαλύτερες ελληνικές πόλεις	**Εκτιμώμενος πληθυσμός (2008)**	**Απόβλητα νερά ημερήσια επεξεργασία (m3)**	**Μέση ποσότητα αποβλήτων ελαίων και λιπών στο δείγμα (mg/lt)**	**Συνολική ημερησία επεξεργασμένη ποσότητα ελαίων και λιπών (ton)**	**Συνολική ετήσια επεξεργασμένη ποσότητα ελαίων και λιπών (ton)**
ΑΘΗΝΑ	4.061.326	750.000	90,0	67,5	24.617,50
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ	1.144.052	160.000	74,0	11,84	4.321,60
ΠΑΤΡΑ	341.784	33.000	62,0	2,05	748,25
ΗΡΑΚΛΕΙΟ	299.689	28.000	62,5	1,75	638,75
ΛΑΡΙΣΑ	285.845	33.200	58,0	1,93	704,45
ΒΟΛΟΣ	203.914	27.000	50,0	1,35	492,75
ΓΙΑΝΝΕΝΑ	181.026	19.000	50,0	0,95	346,75
ΣΥΝΟΛΟ	6.517.636	1.050.200	63,8	87,37	31.890,05

Μία παράμετρος που αξίζει να διερευνηθεί περαιτέρω είναι η εποχικότητα που παρατηρείται στη διάθεση αυτής της πρώτης ύλης. Για να μειωθεί η διακύμανση λόγω εποχιακής ζήτησης έχει γενικά προταθεί η βελτίωση της συλλογής από τα νοικοκυριά. Αν και η συλλεγόμενη ποσότητα χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων από εγχώριες πηγές θα μπορούσε να είναι σημαντική, είναι συχνά αντιοικονομική η συλλογή μικρών ποσοτήτων από διάσπαρτες περιοχές.[4]

Πίνακας.1.4: Κύριες Εταιρείες Συλλογής και Εκτιμώμενη Συλλεγόμενη Ποσότητα Απόβλητων Μαγειρικών Ελαίων στην Ελλάδα για το 2008 [12]

Κύριες Εταιρείες Συλλογής Απόβλητων Μαγειρικών Ελαίων	Ποσότητα Απόβλητων Μαγειρικών Ελαίων που Συλλέχθηκε το 2008 (τόνοι)
Μιχαλέλης	3.536
Revive	1.500
ΣΕΛΑΣ Ανακύκλωση	1.440
Χατζηανδρώνης	1.200
Κρητικά προϊόντα	1.080
ESK OIL	800
Reco Oil	800
Καρουζάκη – Παυλίδη	360
Viotia Oil	300
Pitsios	300
Ioannina Oil	150
Τσολάκης	100
Φραγκούλη	100
Υπόλοιπες μικρής κλίμακας εταιρείες ή ιδιώτες (~50)	1.500

ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

Υδρογονοκατεργασία φυτικών ελαίων

Υδρογονοκατεργασία είναι η διεργασία που χρησιμοποιείται για την καταλυτική σταθεροποίηση των προϊόντων πετρελαίου και την επιλεκτική απομάκρυνση στοιχείων από προϊόντα ή τροφοδοσίες διεργασιών μέσω αντίδρασής τους με υδρογόνο. Η σταθεροποίηση συνήθως περιλαμβάνει τη μετατροπή ακόρεστων υδρογονανθράκων όπως ολεφίνες και διολεφίνες σε παραφίνες. Τα στοιχεία που απομακρύνονται επιλεκτικά με την υδρογονοκατεργασία περιλαμβάνουν θείο, άζωτο, οξυγόνο, αλογόνα και ίχνη μετάλλων. Υδρογονοκατεργασία εφαρμόζεται σε μεγάλο εύρος συστατικών, από νάφθα, έως υπόλειμμα απόσταξης. Όταν η διεργασία χρησιμοποιείται με κύριο στόχο την απομάκρυνση θείου καλείται συνήθως υδρογονοαποθείωση (HDS). Για να ικανοποιηθούν οι περιβαλλοντικές απαιτήσεις μπορεί να απαιτηθεί υδρογόνωση αρωματικών δακτυλίων για να μειωθεί η περιεκτικότητα σε αρωματικά, μέσω μετατροπής τους σε παραφίνες.

Η τροφοδοσία αναμιγνύεται με αέριο ρεύμα πλούσιο σε υδρογόνο είτε πριν είτε μετά την προθέρμανση στη θερμοκρασία εισόδου στον αντιδραστήρα. Οι περισσότερες αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας πραγματοποιούνται κάτω από τους 425 ^{o}C για να ελαχιστοποιηθεί η πυρόλυση και η τροφοδοσία θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεταξύ 260 και 425 ^{o}C. Η τροφοδοσία αναμεμιγμένη με υδρογόνο εισέρχεται στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Παρουσία του καταλύτη οξειδίων μετάλλων, το υδρογόνο αντιδρά με τη τροφοδοσία προς παραγωγή υδρόθειου, αμμωνίας, κορεσμένων υδρογονανθράκων και ελεύθερων μετάλλων. Τα μέταλλα παραμένουν στην επιφάνεια του καταλύτη και τα υπόλοιπα προϊόντα εγκαταλείπουν τον αντιδραστήρα με το κύριο ρεύμα υδρογόνου-υδρογονανθράκων. Το προϊόν του αντιδραστήρα ψύχεται προθερμαίνοντας την τροφοδοσία πριν διαχωριστεί η υγρή φάση από την πλούσια σε υδρογόνο φάση. Το υγρό προϊόν απογυμνώνεται από υπολειμματικό υδρόθειο και ελαφρά αέρια στον απογυμνωτή. Το αέριο υφίσταται επεξεργασία για απομάκρυνση του υδρόθειου και ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία.[13]

Η υδρογονοκατεργασία των πρώτων υλών που περιέχουν τριγλυκερίδια αποτελεί μία διαφορετική οδό για την παραγωγή των ντήζελ υποκατάστατων. Το καύσιμο που προέρχεται από την υδρογονοκατεργασία φυτικών ελαίων είναι γνωστό ως:

- Υδρογονοκατεργασμένο φυτικό έλαιο (HVO),
- Υδρογονωμένο φυτικό έλαιο (HDO-oil),
- Υδρογονωμένα ανανεώσιμα ντήζελ (HDRD),
- Ανανεώσιμο ντήζελ ή ανανεώσιμο συνθετικό ντήζελ,
- Πράσινο ντήζελ και
- Βιοντίζελ 2ης γενιάς.

Δεν πρέπει να συγχέεται το πράσινο ντήζελ με το FAME αφού το πρώτο παράγεται με καταλυτική υδρογονοκατεργασία φυτικών ελαίων και λιπών και όχι μέσω μετεστεροποίησης. Η καταλυτική υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων επικεντρώνεται στην παραγωγή βιοντίζελ υψηλής ποιότητας που είναι παρόμοιο σε σύσταση με αυτή του ντήζελ. Η τεχνολογία παραγωγής του πράσινου ντήζελ αποτελείται από δύο βήματα, αρχικά την καταλυτική υδρογόνωση που οδηγεί στην παραγωγή κανονικών παραφινών και έπειτα ένα στάδιο ισομερισμού δημιουργώντας έτσι μείγμα κ- και ισο-παραφινών.[14]

Αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας

Οι κύριες αντιδράσεις της υδρογονοκατεργασίας είναι αυτές της αποθείωσης, αλλά πολλές άλλες πραγματοποιούνται, ανάλογα με την ένταση της λειτουργίας. Τυπικές αντιδράσεις είναι:

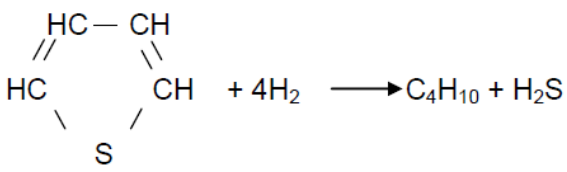
1) Αποθείωση

Μερκαπτάνες: $RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$

Σουλφίδια: $R_1SR_2 + H_2 \longrightarrow R_1H + R_2H + H_2S$

Δισουλφίδια: $R_1SSR_2 + 3H_2 \longrightarrow R_1H + R_2H + 2H_2S$

Θειοφαίνια:



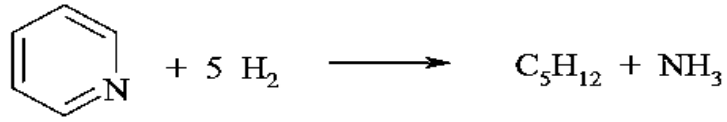
$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$

2) Απαζώτωση

Αμίνες

$RNH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$

Πυριδίνες



Ινδόλες

3) Αφαίρεση Οξυγόνου

Φαινόλη: $C_6H_5OH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2O$

Υπεροξείδια: $C_7H_{13}OOH + 3H_2 \longrightarrow C_7H_{16} + 2H_2O$

4) Αφαίρεση Αλογόνων

Χλωρίδια: $RCl + H_2 \longrightarrow RH + HCl$

5) Υδρογόνωση

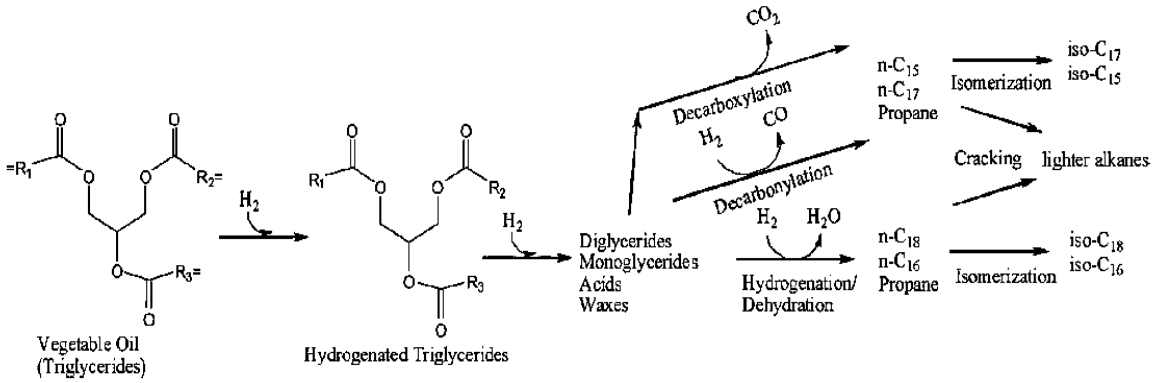
Πεντένιο: $C_5H_{10} + H_2 \longrightarrow C_5H_{12}$

6) Υδρογονοπυρόλυση

$C_{10}H_{22} + H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + C_6H_{14}$

$C_{10}H_{22} + H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + C_6H_{14}$

Η υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων απομακρύνει το οξυγόνο και πραγματοποιεί προσθήκη υδρογόνου στους διπλούς δεσμούς της αλυσίδας των τριγλυκεριδίων όπως φαίνεται στο Σχήμα.2.1. Κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης, γίνεται υδρογόνωση των δεσμών C=C των φυτικών ελαίων. Έτσι, τα υδρογονομένα φυτικά έλαια διασπώνται σε διάφορα ενδιάμεσα τα οποία είναι ελεύθερα λιπαρά οξέα, διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια. Γι αυτό τον λόγο πρέπει να κατασκευαστεί βιομηχανικός αντιδραστήρας που να αντέχει στην πιθανή διάβρωση που προκαλούν τα οξέα. Τα οξέα, τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια μπορούν να σχηματίσουν κηρούς, οδηγώντας στο φράξιμο του αντιδραστήρα άμα δεν απομακρυνθούν ή μετατραπούν σε αλκάνια .



Σχήμα.2.1 : Αντιδράσεις μετατροπής τριγλυκεριδίων σε αλκάνια [15]

Στη συνέχεια αυτά τα ενδιάμεσα μετατρέπονται σε αλκάνια (κ-αλκάνια και ισο-αλκάνια) με τρεις διαφορετικούς τρόπους: αποκαρβοξυλίωση, αποκαρβονυλίωση και υδρογονοαποξυγόνωση. Και οι τρεις προαναφερθέντες αντιδράσεις, είναι γνωστές ως αντιδράσεις αποξυγόνωσης , αφού και στα τρία στάδια παρατηρείται αφαίρεση οξυγόνου. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι προπάνιο, νερό, CO, CO_2. Άν η μερική πίεση του υδρογόνου είναι αρκετά υψηλή (απαραίτητο για μεγάλες αποδόσεις αντίδρασης και για την αποφυγή του σχηματισμού αρωματικών) , το μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα μπορούν να μετατραπούν μερικώς σε μεθάνιο, το οποίο αποτελεί πρόσθετο παραπροϊόν.

$$\text{Αποκαρβοξυλίωση}: \quad R{-}CH_2{-}COOH \rightarrow R{-}CH_3 + CO_2 \qquad (1)$$

$$\text{Αποκαρβονυλίωση}: \quad R{-}CH_2{-}COOH + H_2 \rightarrow R{-}CH_3 + CO + H_2O \qquad (2)$$

$$\text{Υδρογονοαποξυγόνωση}: \quad R{-}CH_2{-}COOH + 3H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_3 + 2H_2O \qquad (3)$$

Οι εξισώσεις (1-3) φανερώνουν τους διαφορετικούς τρόπους παραγωγής αλκανίων, έχοντας ως αντιδρόν λιπαρά οξέα. Παρόμοιες αντιδράσεις μπορούν να γραφθούν και για την παραγωγή μονο-, δι-, ή τρι-γλυκεριδίων. Η διαδικασία αποκαρβοξυλίωσης περιλαμβάνει την μετατροπή ενός καρβοξυλικού οξέος σε μία μεθυλομάδα και CO_2 εξ. (1), χωρίς την ανάγκη υδρογόνου για την μετατροπή του οξέος σε αλκάνιο. Κατά την αποκαρβονυλίωση, η καρβοξυλική ομάδα του αντιδρά με H_2 για την παραγωγή αλκανίων, CO και νερού εξ. (2). Κατά την υδρογονοαποξυγόνωση, το υδρογόνο αντιδρά με την καρβοξυλική ομάδα προς την παραγωγή αλκανίων και νερού εξ. (3). Αυτή η διαδικασία απαιτεί καταλύτες οι οποίοι έχουν περιοχές που συμβαίνουν οι αντιδράσεις υδρογόνωσης (συνήθως περιοχές NiMo) και όξινες περιοχές για τις αντιδράσεις αφυδάτωσης. Είναι πιθανόν, η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων να καταλύει τις αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης. Οι απαιτήσεις σε

υδρογόνο μειώνονται με τη σειρά υδρογονοαποξυγόνωση> αποκαρβονυλίωση> αποκαρβοξυλίωση.[15]

Η σημαντικότερη χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρο κατά την υδρογονοκατεργασία είναι η απομάκρυνση των ετεροατόμων από τα πετρελαϊκά κλάσματα (S, N, O και βαρέων μετάλλων στα βαρύτερα κλάσματα). Καθώς η περιεκτικότητα σε θείο κατέχει συνήθως τον σημαντικότερο ρόλο, πολλές φορές η υδρογονοεπεξεργασία ταυτίζεται με την αποθείωση, ενώ στην πραγματικότητα υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις που συμβαίνουν παράλληλα.

Η υδρογονοκατεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασίας 300-360°C και πιέσεις μεταξύ 50-180 bar παρουσία καταλύτη ζεόλιθου (συνήθως με βάση το μολυβδαίνιο), αν και άλλοι λιγότερο συμβατικοί καταλύτες έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί . Στο αναφερόμενο εύρος συνθηκών, υψηλότερη θερμοκρασία οδηγεί σε αύξηση των πρώτων αντιδράσεων, αποκαρβοξυλίωση και αποκαρβονυλίωση, σε σχέση με τις επακόλουθες αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης ο λόγος ισο-αλκανίων/κ-αλκανίων στα τελικά προϊόντα αυξάνεται, ενώ τα υπολειπόμενα τριγλυκερίδια που δεν αντέδρασαν μειώνονται. Αυτό συμβαίνει μέχρι την θερμοκρασία που συμβαίνει η απενεργοποίηση του καταλύτη. Ακόμα, η αύξηση της πίεσης της αντίδρασης οδηγεί σε αύξηση του λόγου ισο-αλκανίων/κ-αλκανίων και σε μείωση της ποσότητας των τριγλυκεριδίων που δεν αντέδρασαν. Αν και η επίδραση της πίεσης είναι λιγότερο σημαντική από την επίδραση της θερμοκρασίας. [16][17]

Υδρογονοκατεργασία χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου

Η υδρογονοκατεργασία είναι μία εναλλακτική τεχνολογία παραγωγής βιοκαυσίμου. Το βασικό της πλεονέκτημα είναι ότι ο εξοπλισμός που χρειάζεται βρίσκεται σε μεγάλο βαθμό σε όλα τα διυλιστήρια.

Το UCO είναι το προϊόν της καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας από 100% χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο και περιλαμβάνει ένα μόνο στάδιο καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας. Η τεχνολογία παραγωγής του UCO ερευνήθηκε στις εγκαταστάσεις της πιλοτικής μονάδας του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Η συγκεκριμένη ερευνητική δραστηριότητα αναπτύχθηκε μέσω του περιβαλλοντικού προγράμματος βιοκαυσίμων $2^{ης}$ γενιάς (Biofuels-2g) που εφαρμόστηκε για την λειτουργία ενός απορριμματοφόρου του δήμου της Θεσσαλονίκης .

Η ομάδα της Σ.Μπεζεργιάννη το 2010 διεξήγαγε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση

χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου, πριν και μετά την υδρογονοκατεργασία του. Τα λάδια συλλέχθηκαν από τοπικά εστιατόρια και κάποια ποσότητα (10 vol%) από οικίες και υπέστησαν την διεργασία της υδρογονοκατεργασίας για την παραγωγή καυσίμου γνωστό ως «λευκό ντήζελ». Τυπικά χαρακτηριστικά του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου φαίνονται στον Πίνακα.2.1. και τυπικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας UCO που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα φαίνονται στον Πίνακα.2.2. όπου παρατηρείται ότι η αυξημένη περιεκτικότητα θείου και του αζώτου οφείλονται στην χρήση προσθέτων όπως το DMSD και το TBA για την ρύθμιση της δραστικότητας του καταλύτη.[18]

Πίνακας.2.1 : Ιδιότητες χρησιμοποιημένων μαγειρικών λαδιών από διάφορες πηγές συλλογής

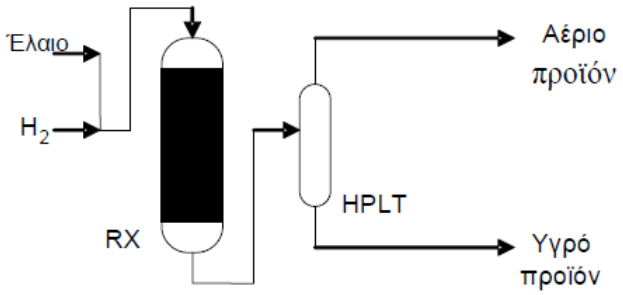
	Οικιακή	Ταβέρνες	Ταχυφαγεία
Πυκνότητα (g/cm^3)	0,8929	0,8993	0,8969
S (wppm)	0	187,7	26,3
N (wppm)	0,40	49,1	61,9
H (wt%)	11,56	11,52	11,58
C (wt%)	77,24	76,53	76,32
O (wt%)	11,20	11,92	12,09
Δείκτης Διάθλασης	1,456	1,4556	1,4546
Δείκτης Βρωμίου	46,6	43,1	44,3

Πίνακας.2.2 : Βασικά χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας του UCO για την πιλοτική μονάδα καταλυτικής υδρογονοκατεργασία ς του ΙΔΕΠ κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων [18]

Λιπαρά οξέα UCO	(wt%)	Ιδιότητες - Μονάδες	UCO	Τροφοδοσία (UCO + DMDS+ TBA)
C8:0	0.07	ρ (kg/l)	0.8931	0.8955
C14:0	0.05	S (wt%)	0.5	27200
C16:0	7.46	N (wt%)	21.8	219.8
C16:1	0.10	H (wt%)	11.58	11.447
C17:1	0.03	C (wt%)	76.56	81.87
C18:0	2.97	O (wt%)	11.86	3.941
C18:1	33.52	IBP (^oC)	450.6	98.6
C18:2	54.79	FBP (^oC)	633.6	627.4
C18:3	0.31	C/H	6.61	7.15
C20:0	0.21	Br Ind.	-	41,300
C22:0	0.49	(g Br/100gr δγμ.)		
Total	100.00			

Για τη μελέτη αυτή, χρησιμοποιήθηκε μια μικρής κλίμακας πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ. Η συγκεκριμένη μονάδα υδρογονοκατεργασίας μπορεί να λειτουργήσει για αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας αλλά και υδρογονοπυρόλυσης. Αποτελείται από ένα σύστημα υγρής τροφοδοσίας, ένα σύστημα παροχής υδρογόνου, ένα αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης και ένα σύστημα διαχωρισμού του προϊόντος όπως φαίνεται στο Σχήμα.2.2.

Υγρή τροφοδοσία	0-60ml/h
Αέρια τροφοδοσία	0-70 lit/h
H_2/oil	0-1600nl/l
Πίεση	0-150 atm
Θερμοκρασία αντιδραστηρα	25-450°C
Όγκος αντιδραστήρα	114ml
Όγκος καταλύτη	6.5-50ml



Σχήμα.2.2 : Απλοποιημένο διάγραμμα της πιλοτικής μονάδας υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ ΕΚΕΤΑ [20]

Αφού η τροφοδοσία αναμειχθεί με H_2 υψηλής πίεσης, εισάγεται στον αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας και υδρογονοπυρόλυσης. Το προϊόν εξέρχεται από τον αντιδραστήρα σε αέρια και υγρή φάση και διαχωρίζεται από ένα διαχωριστή υψηλής πίεσης – χαμηλής θερμοκρασίας (HPLT). Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε καταλύτης υδρογονοκατεργασίας NiMo του εμπορίου και οι συνθήκες λειτουργίας ήταν T= 330-390°C, p= 1200 psig, LHSV= 1 h^{-1} (ωριαία χωρική ταχύτητα υγρού), H2/oil =4000 scfb, τροφοδοσία υγρού= 0.33 ml/min και παροχή αερίου H_2= 0.4 scfh.[19]

Έχουν διεξαχθεί κάποιες έρευνες όσον αφορά την υδρογονοκατεργασία των χρησιμοποιημένων ελαίων όπως:

- Η επίδραση της θερμοκρασίας υδρογονοκατεργασίας στην απόδοση του προϊόντος UCO και στην απομάκρυνση των ετεροατόμων αλλά και στην σύσταση υδρογονανθράκων του UCO.
- Αξιολόγηση καταλυτών για την υδρογονοκατεργασία του UCO.
- Συμπεριφορά του UCO κατά την αποθήκευση.
- Έχει μελετηθεί ακόμα και η υδρογονοπυρόλυση του UCO σαν μία πιθανή διεργασία παραγωγής βιοντίζελ, όπου παρατηρήθηκε ότι ο κορεσμός των διπλών δεσμών του

απόβλητου ελαίου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της διεργασίας. Δηλαδή η δραστικότητα του καταλύτη για υψηλές θερμοκρασίες ευνοούσε τις αντιδράσεις πυρόλυσης παρά τον κορεσμό των διπλών δεσμών με αποτέλεσμα να κριθεί συνετό ένα στάδιο υδρογονοκατεργασίας του UCO πριν την υδρογονοπυρόλυση.[20]

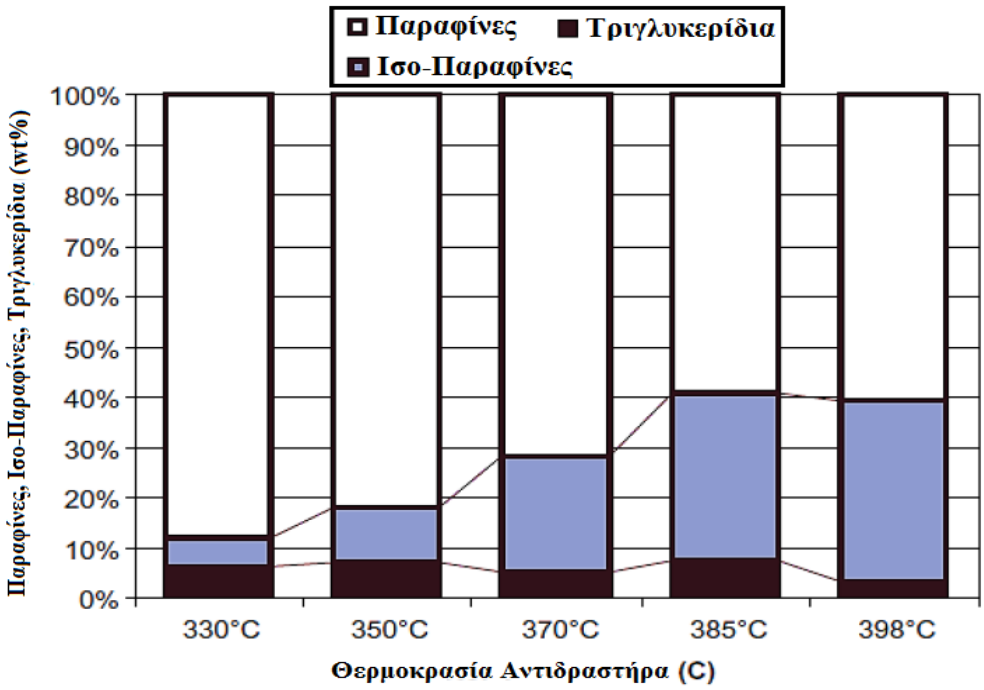
Στην συνέχεια ακολουθεί η ανάλυση των βασικών αποτελεσμάτων των προαναφερθεισών ερευνών.

Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου

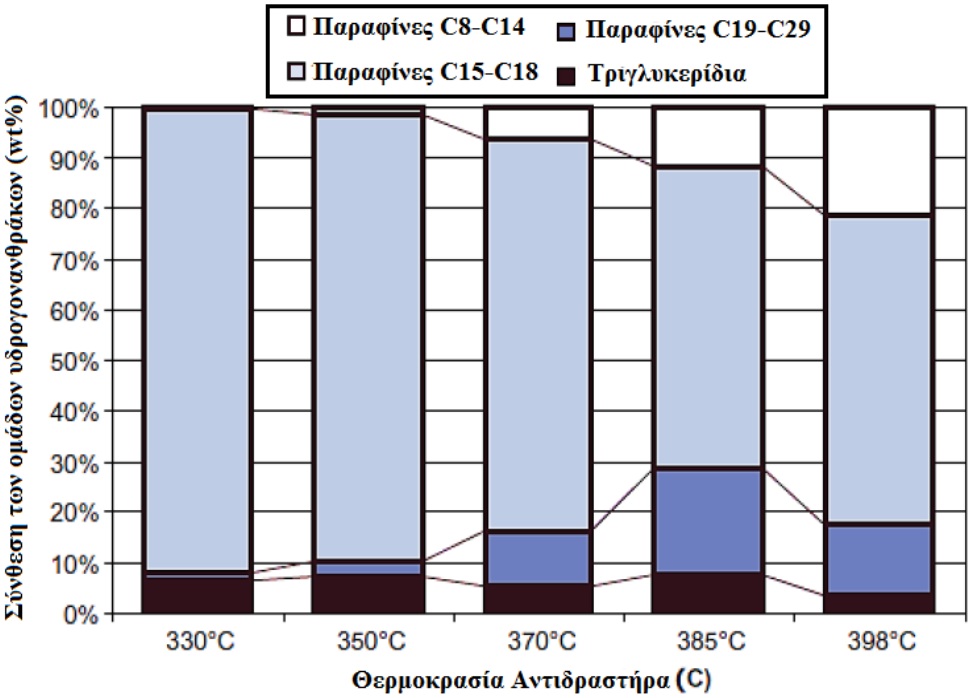
Η ποιοτική ανάλυση του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου στους 350°C έδειξε την παρουσία κυρίως παραφινών υποδεικνύοντας ότι στο προϊόν δεν περιέχονται ολεφίνες, αρωματικά και σίγουρα όχι οξυγονούχες ενώσεις. Η πλειοψηφία των παραφινών ήταν κανονικές του εύρους C_{15}-C_{18}. Από την ποσοτική ανάλυση φάνηκε ότι υπήρχαν τόσο κ-παραφίνες όσο και ισο-παραφίνες μεταξύ C_8-C_{29}. Παρόλα αυτά, οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες ήταν C_{15}-C_{18}, γεγονός αναμενόμενο αφού αυτό το UCO είναι προϊόν τυπικών μαγειρικών ελαίων, που χρησιμοποιούνται στα εστιατόρια δηλαδή καλαμποκέλαιο και ηλιέλαιο. Έτσι η υδρογονοκατεργασία του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου οδηγεί στον σχηματισμό υδρογονανθράκων C_{15}-C_{18} απευθείας από τα τριγλυκερίδια που περιέχονται σε αυτό.

Μολονότι το χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο περιέχει υδρογονάνθρακες με ζυγό αριθμό ανθράκων, το υδρογονοκατεργασμένο προϊόν περιέχει άρτιο και περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας που είναι η αποκαρβοξυλίωση, αποκαρβονυλίωση και η υδρογονοαποξυγόνωση. Το πρώτο είδος αντιδράσεων οδηγεί στην δημιουργία υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό άνθρακα (C_{15}, C_{17}, C_{19} κτλ.) ενώ το δεύτερος είδος σε άρτιο αριθμό άνθρακα (C_{16}, C_{18}, C_{20} κτλ.). Επίσης λόγω των αντιδράσεων αποκαρβονυλίωσης, αποκαρβοξυλίωσης, το προϊόν δεν περιέχει μόνο μόρια C_{14} αλλά και μικρότερα.

Από το Σχήμα.2.4 είναι φανερό ότι για μικρή θερμοκρασία υδρογονοκατεργασίας, (330°C), το προϊόν αποτελείται κυρίως από παραφίνες C_{15}-C_{18} (91.4 wt%) και έχει μικρή ποσότητα μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων (6.2 wt%). Παρόλα αυτά με την αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζονται ελαφρύτερες και βαρύτερες παραφίνες αφού ευνοούνται αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης και αντιδράσεις πολυμερισμού. Το ποσοστό των μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων παρατηρείται σχεδόν σταθερό.[18][19]



Σχήμα.2.3 : Αναλογία ισο-παραφινών, κ-παραφινών και μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων (wt%) σε διάφορες θερμοκρασίες υδρογονοκατεργασίας. Όλα τα πειράματα έγιναν σε p= 1200 psig, LHSV= 1 h^{-1}, H_2/oil =4071 scfb [19]



Σχήμα.2.4 : Σύσταση των υδρογονανθρακικών ομάδων C_5-C_{14}, C_{15}-C_{18}, C_{19}-C_{29} σε όλες τις θερμοκρασίες υδρογονοκατεργασίας .Όλα τα πειράματα έγιναν σε p= 1200 psig, LHSV= 1 h^{-1} H_2/oil =4071 scfb [19]

Στον Πίνακα.2.3 που ακολουθεί φαίνεται η περιεκτικότητα του UCO σε ετεροάτομα καθώς και η ύπαρξη δεσμών C=C (δείκτης βρωμίου). Είναι φανερό ότι η περιεκτικότητα σε ετεροάτομα του προϊόντος είναι αμελητέα εκτός από το θείο που είναι βέβαια σε μικρή συγκέντρωση. Παρατηρείται ότι η μείωση των διπλών δεσμών στο προϊόν των 350°C είναι κατά 99.1%, η απομάκρυνση του αζώτου είναι 99.4% και του οξυγόνου είναι 78.3%. Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί το κορεσμό των διπλών δεσμών και την απομάκρυνση των ετεροατόμων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η τροφοδοσία UCO έχει υψηλή περιεκτικότητα θείου και αζώτου, γιατί τα στοιχεία αυτά έχουν τεχνικώς προστεθεί σε σημαντικές ποσότητες για να ρυθμίσουν την ενεργότητα του καταλύτη. Παρόλα αυτά, τα προϊόντα περιέχουν ίχνη των προαναφερθέντων στοιχείων.

Πίνακας.2.3 : Ποιοτικά χαρακτηριστικά του UCO που παράγεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες υδρογονοκατεργασίας. Όλα τα πειράματα έγιναν σε p=1200 psig, LHSV=1 h^{-1}, H_2/oil =4071scfb [19]

	Τροφοδοσία	330 ^oC	350 ^oC	370 ^oC	385 ^oC	398 ^oC
Πυκνότητα (g/cm^3)	0.89	0.75	0.76	0.77	0.79	0.79
S (wppm)	27200	66.1	117.2	71.8	111	61.3
N (wppm)	219.8	0	0.5	0.6	0.1	0.3
H (wt.%)	11.4	15	15	14.8	14.3	14.1
C (wt.%)	81.9	84.1	84.6	85	85.5	85.8
O (wt.%)	3.9	0.8	0.4	0.2	0.2	0.1
Δείκτης Br	41300	125.9	35.4	130	434.9	913.8
IBP (^oC)	98.6	215.2	151.4	49.2	122	98.6
FBP (^oC)	627.4	485	526.2	536	562.4	566.4

Επίδραση θερμοκρασίας υδρογονοκατεργασίας στην σύσταση του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου

- Βελτίωση οσμής, χρώματος και σταθερότητας σε οξείδωση των μαγειρικών ελαίων.
- Στην μικρότερη θερμοκρασία υδρογονοκατεργασίας (330°C) το ντήζελ είναι σχεδόν το μόνο προϊόν, 90.1% του συνολικού υγρού προϊόντος που παράγεται. Παρόλα αυτά, η απόδοση σε βενζίνη αυξάνει με την θερμοκρασία, καθώς ευνοούνται οι αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης.
- Καθώς η θερμοκρασία υδρογονοκατεργασίας αυξάνεται, η συγκέντρωση των κ-C_{17} και κ-C_{18} μειώνεται ενώ η συγκέντρωση των κ-C_{15} και κ-C_{16} αυξάνεται λόγω αντιδράσεων διάσπασης.
- Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι ισοπαραφίνες C_{15}-C_{18} αυξάνονται, αφού η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί τις αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης, που συμπεριλαμβάνουν τον ισομερισμό και την διάσπαση των ενώσεων.
- Η μείωση των κ-παραφινών σε συνδυασμό με την αύξηση των ισο-παραφίνων οδηγεί σε βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής, αλλά και σε υποβάθμιση του αριθμού κετανίου. Αυτό συμβαίνει διότι οι ευθείς αλυσίδες αλκανίων έχουν υψηλό αριθμό κετανίου, γεγονός απαραίτητο για τα υποκατάστατα του ντήζελ. Όμως αυξάνουν το σημείο ροής με αποτέλεσμα να είναι χρήσιμο ένα στάδιο ισομερισμού.
- Το προϊόν περιέχει ίχνη ετεροατόμων (θείο, άζωτο και οξυγόνο). Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την απομάκρυνση των ετεροατόμων. Το οξυγόνο απομακρύνεται πιο δύσκολα σε σύγκριση με το θείο και το άζωτο που απομακρύνονται αποδοτικά σε όλες τις θερμοκρασίες.
- Ο κορεσμός των διπλών δεσμών ενεργοποιεί την απομάκρυνση των ετεροατόμων αλλά και τις αντιδράσεις διάσπασης. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια περιέχουν μεγάλο ποσοστό διπλών δεσμών και η αύξηση της θερμοκρασίας βοηθά τον κορεσμό των διπλών δεσμών.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρέασε σημαντικά τον αριθμό τον τριγλυκεριδίων που δεν είχαν αντιδράσει.[18][19]

Πως αντιδρούν τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια κατά την αποθήκευση

Η ομάδα της Σ.Μπεζεργιάννη το 2012, διεξήγαγε πειράματα όπου μελετούσαν την αλλοίωση του UCO (χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο) και HUCO (υδρογονοκατεργασμένο χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο) κατά την αποθήκευση του για διάστημα ενός χρόνου υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος, ατμοσφαιρικής πίεσης, με απουσία έκθεσης των δειγμάτων στο φως. Τα δείγματα UCO αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή μπουκάλια, ενώ τα δείγματα HUCO κρατήθηκαν τόσο σε αεροστεγή αλλά και σε συνήθη μπουκάλια. Παρακάτω παρατίθενται τα βασικότερα συμπεράσματα της συγκεκριμένης έρευνας.

Όσον αφορά το UCO, η πυκνότητα, το ανθρακούχο υπόλειμμα και η καμπύλη απόσταξης δεν άλλαξαν ιδιαιτέρα. Παρόλα αυτά το ιξώδες και η περιεκτικότητα σε νερό αυξανόταν με τον χρόνο. Η ολική οξύτητα αυξήθηκε ραγδαία μετά τους 6 μήνες, ενώ αρχικά παρέμενε σταθερή, υποδεικνύοντας την έναρξη της περιόδου οξύνισης. Η περίοδος επαγωγής παρουσίασε αυξομειώσεις. Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα δείχνουν ότι το UCO έχει την τάση να αποσυντίθεται μετά από διάστημα ενός χρόνου.

Όσον αφορά το HUCO, το ιξώδες του καυσίμου διατηρήθηκε σχεδόν σταθερό, με τιμή περίπου 3,52 mm^2/s (40°C) τόσο για τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή μπουκάλια αλλά και αυτά που αποθηκεύτηκαν σε συνηθισμένα μπουκάλια. Το φαινόμενο αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω της παραφινικής φύσης του καυσίμου, που έχει αμελητέο ποσοστό διπλών δεσμών, μη επιτρέποντας έτσι την διεξαγωγή αντιδράσεων πολυμερισμού. Σε αντίθεση, το FAME βιοντίζελ παρουσιάζει μεταβολή του ιξώδους κατά την αποθήκευση του, εξαιτίας των αντιδράσεων πολυμερισμού.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρον είχε η συμπεριφορά του UCO αναφορικά με την ολική οξύτητα (TAN), αφού η αρχική τιμή ήταν 0 mg KOH/g, στους πρώτους 5 μήνες έφτασε τα 0,221 mg KOH/g και στους 12 μήνες επανήλθε στα 0 mg KOH/g. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη αφού το HUCO αποτελείται κυρίως από ισο και κ-παραφίνες, μη έχοντας έτσι την τάση σχηματισμού οξέων.

Ακόμα, έλεγχοι στο αποθηκευμένο καύσιμο για ανθρακώδη εναποθέσεις ύστερα από την χρονική διάρκεια του ενός χρόνου, έδειξαν ότι δεν υπάρχουν. Το υπόλειμμα άνθρακα είναι μία παράμετρος στην οποία υστερεί το FAME, αφού παρατηρούνται ανθρακώδη εναποθέσεις ύστερα από εκτεταμένη παραμονή του στην μηχανή.

Η πυκνότητα των δειγμάτων HUCO που αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή δοχεία δεν άλλαξε καθόλου ενώ στα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε κανονικά δοχεία, παρατηρήθηκε μία

μικρή αύξηση, η οποία παρόλα αυτά ήταν εντός προδιαγραφών EN 590. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με την περίπτωση του βιοντίζελ που η πυκνότητα μπορεί να αυξηθεί πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια λόγω αύξησης των μοριακών αλληλεπιδράσεων μέσω οξείδωσης.
Οι ιδιότητες ψυχρής ροής και το σημείο ανάφλεξης δεν άλλαξαν καθόλου. Επίσης, η καμπύλη απόσταξης δεν παρουσίασε αξιόλογη μεταβολή, πράγμα που σημαίνει ότι το HUCO δεν θα σχηματίσει αιθάλη ή καπνό. Η αποθήκευση του HUCO δεν οδήγησε σε αισθητό σχηματισμό νερού. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι σημαντικό, διότι ο σχηματισμός νερού προκαλεί διάβρωση των εξαρτημάτων έγχυσης της μηχανής. Μόνο μία μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό παρατηρήθηκε στα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε συνηθισμένα δοχεία, παρόλα αυτά, η τιμή δεν υπερέβη τα 58 wppm (εντός προδιαγραφών). Επομένως το HUCO είναι σταθερό κατά την αποθήκευσή του σε αντίθεση με το UCO. Η ανεπαίσθητη υποβάθμιση μπορεί να αποδοθεί στο μικρό ποσοστό των μη μετατρεμμένων τριγλυκεριδίων που δεν επηρέασαν ουσιαστικά των οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου.[21][22]

Επιλογή καταλύτη για την υδρογονοκατεργασία του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου

Οι καταλύτες υδρογονοκατεργασίας περιλαμβάνουν οξείδια κοβαλτίου και μολυβδαινίου σε αλούμινα, οξείδιο νικελίου, θειομολυβδαινικό νικέλιο, θειούχο βολφράμιο, θειούχο νικέλιο και οξείδιο βαναδίου. Οι καταλύτες οξειδίων κοβαλτίου και μολυβδαινίου σε αλούμινα, είναι οι πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενοι σήμερα καταλύτες επειδή έχουν αποδεδειγμένα υψηλή εκλεκτικότητα, αναγεννιούνται εύκολα, και είναι ανθεκτικοί σε δηλητηρίαση. Πριν χρησιμοποιηθούν οι καταλύτες, τα οξείδια μετάλλων πρέπει να μετατραπούν στα αντίστοιχα σουλφίδια.
Οι πιο γνωστές κατηγορίες βιομηχανικών καταλυτών είναι αυτές που βασίζονται σε κοβάλτιο-μολυβδαίνιο (CoMo) και νικέλιο-μολυβδαίνιο (NiMo). Έχει διαπιστωθεί στην βιβλιογραφία ότι οι καταλύτες CoMo είναι πιο κατάλληλοι για αποθείωση εμφανίζοντας όμως χαμηλή ενεργότητα για την απομάκρυνση του αζώτου και τον κορεσμό των αρωματικών ενώσεων. Οι NiMo καταλύτες, παρουσιάζουν πάντα υψηλότερη ενεργότητα για την μείωση του αζώτου και τον κορεσμό των αρωματικών αλλά έχουν μικρή απόδοση για την απομάκρυνση του θείου.

Η επιλογή του καταλύτη υδρογονοκατεργασίας είναι μία κρίσιμη παράμετρος, που καθορίζει την απόδοση του υδρογονοκατεργασμένου προϊόντος, την ποιότητα καθώς και την διάρκεια της διεργασίας. Συγκεκριμένα η επιλογή του καταλύτη για την υδρογονοεπεξεργασία είναι κρίσιμη για δύο λόγους:

a) Η ενεργότητα του καταλύτη διαφέρει σημαντικά, καθώς οι καταλύτες του εμπορίου κατασκευάζονται για διάφορες τροφοδοσίες, π.χ. τροφοδοσίες με υψηλή συγκέντρωση θείου, με υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, βαριές τροφοδοσίες κλπ.
b) Προς το παρόν δεν υπάρχουν εμπορικοί καταλύτες διαθέσιμοι για την υδρογονοκατεργασία των χρησιμοποιημένων μαγειρικών λαδιών.[23]

Η ομάδα της Σ.Μπεζεργιάννη το 2012 μελέτησε την υδρογονοκατεργασία απόβλητων μαγειρικών ελαίων με τρεις διαφορετικούς καταλύτες. Ο ένας ήταν εμπορικός καταλύτης υδρογονοκατεργασίας HDT νικελίου-μολυβδαινίου προορισμένος για την υδρογονοαποθείωση και υδρογονοαπαζώτωση βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων, ο δεύτερος καταλύτης ήταν ένας εμπορικός καταλύτης υδρογονοπυρόλυσης μεσαίας δραστικότητας MID-HDC κοβαλτίου-μολυβδαινίου κατασκευασμένος για τον κορεσμό των διπλών δεσμών και την ήπια πυρόλυση και ο τρίτος ήταν εμπορικός καταλύτης υδρογονοπυρόλυσης HDC νικελίου-μολυβδαινίου σχεδιασμένος να μεγιστοποιεί την απόδοση των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων από βαρύτερα. Οι ιδιότητες των καταλυτών φαίνονται στο Πίνακα.2.4. Οι βασικές ιδιότητες του UCO που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία φαίνονται στον Πίνακα.2.2, όπου το αυξημένο περιεχόμενο θείου οφείλεται στο DMDS που προστέθηκε στο UCO για την ρύθμιση της ενεργότητας του καταλύτη.

Πίνακας.2.4 : Συνθήκες λειτουργίας για τους καταλύτες.

	Καταλύτης HDT	Καταλύτης MID-HDC	Καταλύτης HDC
T (°C)	330-370	370-385	350-390
P (MPa)	8,27	8,27	13,79
LHSV (h^{-1})	1	1	1,5
H_2/Oil (Nm^3/m^3)	506	506	1013

Είναι γνωστό ότι η υδρογονοκατεργασία της υγρής βιομάζας προκαλεί έντονη δηλητηρίαση του καταλύτη. Η αποοξυγόνωση των φουρανίων και η καρβονυλίωση του βουτανίου οδηγεί στον σχηματισμό CO και νερού. Το CO προκαλεί την δηλητηρίαση της επιφάνειας του καταλύτη ειδικά λόγω των αντιδράσεων διάσπασης του δεσμού C-O.

Σαν αποτέλεσμα της συγκεκριμένης έρευνας, βρέθηκε ότι ο καταλύτης υδρογονοκατεργασίας HDT είναι ο καταλληλότερος για την παραγωγή ντήζελ 200-360°C από απόβλητα μαγειρικά έλαια. Η μετατροπή του UCO με τον HDT ήταν η υψηλότερη ίση με 90% στην χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας του 330°C, ακλούθησε με 82% μετατροπή ο καταλύτης MID-HDC στην υψηλότερη θερμοκρασία του 390°C και τέλος με 47% ο καταλύτης HDC στους 385°C. Ακόμα, ο καταλύτης HDT παρουσίασε την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε ντήζελ ενώ η εκλεκτικότητα σε βενζίνη ήταν πολύ μικρή (<10%) για όλους τους καταλύτες. Η απομάκρυνση των ετεροατόμων ήταν αποτελεσματική για τους καταλύτες HDT και HDC αλλά όχι για τον MID-HDC αφού η συγκέντρωση αζώτου στο προϊόν είχε αυξηθεί. Ο κορεσμός των διπλών δεσμών επιτεύχθηκε επιτυχώς από όλους τους καταλύτες πάνω από το 99% των δεσμών. [24]

Είδη ανανεώσιμου ντήζελ

Το πιο διαδεδομένο βιοντίζελ στην Ευρώπη παράγεται από κραμβέλαιο και ονομάζεται RME (Rapeseed Methyl Ester) ντήζελ, ενώ στις ΗΠΑ κυριαρχεί το βιοντίζελ που παράγεται από σογιέλαιο. Γενικά η ονομασία που χρησιμοποιείται για το βιοντίζελ ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσης του είναι FAME (Fatty Acid Methyl Ester).

Παράγεται κυρίως από ακατέργαστα φυτικά έλαια ενεργειακών καλλιεργειών αλλά και διάφορα απορρίμματα λαδιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρά ποσοστά ως πρώτη ύλη. Το FAME βιοντίζελ κατατάσσεται στα 1ης γενιάς βιοκαύσιμα αφού παράγεται αποκλειστικά από ενεργειακές καλλιέργειες, μέσω μιας συμβατικής τεχνολογίας, την μετεστεροποίηση. Η βασική τροφοδοσία για την παραγωγή του FAME βιοντίζελ, είναι φυτικά έλαια από σπόρους διάφορων καλλιεργειών όπως τον ηλίανθο, την ελαιοκράμβη, τη σόγια κτλ. που προκαλούν έντονες ανησυχίες λόγω του φαινομένου <<τροφές έναντι καυσίμων>>, αλλά και της προβληματικής διαχείρισης της γλυκερίνης που αποτελεί παραπροϊόν της διεργασίας μετεστεροποίησης. Έτσι, η αυξανόμενη ανάγκη παραγωγής βιοντίζελ σε συνδυασμό με τα προαναφερθέντα προβλήματα του FAME οδήγησαν την έρευνα να εστιάσει σε εναλλακτικές τεχνολογίες που να μπορούν να εκμεταλλευτούν την υπολειμματική βιομάζα.

Ως αποτέλεσμα, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες παραγωγής βιοκαυσίμων 2ης γενιάς ώστε να ξεπεραστούν τα προβλήματα που προκύπτουν από την παραγωγή των βιοκαυσίμων 1ης γενιάς. Καθώς η τροφοδοσία βιομάζας ποικίλει, προκύπτουν αρκετές διεργασίες με σημαντικές προοπτικές για μεγάλης κλίμακας παραγωγικότητα, οδηγώντας έτσι σε

διαφορετικά ανανεώσιμα καύσιμα ντήζελ. Τα βασικότερα διαφορετικά είδη ανανεώσιμου βιοντίζελ είναι:

- FAME βιοντίζελ
- Fischer-Tropsch βιοντίζελ
- Πράσινο ντήζελ (HVO)
- Λευκό ντήζελ (HUCO)
- Υβριδικό ντήζελ (Hybrid Diesel) μέσω συν-υδρογονοκατεργασίας πετρελαϊκού ντήζελ με φυτικά έλαια. [17]

Το Fischer-Tropsch ντήζελ, είναι ένα συνθετικό ντήζελ που παράγεται μετατρέποντας την στερεά βιομάζα σε υγρό καύσιμο ντήζελ. Το πράσινο ντήζελ παράγεται μέσω καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας φυτικών ελαίων, δίνοντας παραφινικό ντήζελ γνωστό ως υδρογονοκατεργασμένο φυτικό έλαιο (HVO). Το υδρογονοκατεργασμένο χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (HUCO) παράγεται επίσης με καταλυτική υδρογονοκατεργασία, μόνο που ως πρώτη ύλη χρησιμοποιεί χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (UCO). Το υβριδικό βιοντίζελ παράγεται μέσω συν-υδρογονοκατεργασίας μείγματος φυτικού ελαίου με κάποιο βαρύ κλάσμα του διυλιστηρίου.

Στην συνέχεια ακολουθεί μία συνοπτική περιγραφή των χαρακτηριστικών του FAME βιοντίζελ, του FT-βιοντίζελ και του υβριδικού ντήζελ. Το HVO καθώς και το HUCO έχουν αναλυθεί στις παραπάνω παραγράφους. Τέλος, γίνεται σύγκριση μεταξύ των προαναφερθέντων διαφορετικών ειδών ανανεώσιμου ντήζελ.[25][26]

FAME βιοντίζελ

Οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) προέρχονται από τα φυτικά έλαια ή τα ζωικά λίπη τα οποία έχουν μετεστεροποιηθεί παρουσία αλκοόλης. Απλοϊκά η διαδικασία μετεστεροποίησης μπορεί να περιγραφθεί ως η χημική αποδόμηση των λιπαρών οξέων, που περιέχονται στα φυτικά έλαια με την βοήθεια αλκοόλης προς σχηματισμό αλκοολικού εστέρα και γλυκερόλης, οδηγώντας σε μείωση του ιξώδους και τις πτητικότητας των φυτικών ελαίων. Η αιθανόλη αποτελεί την καλύτερη επιλογή για την διεργασία της μετεστεροποίησης, λόγω της ανανεώσιμης μορφής προέλευσή της και της χαμηλής τοξικότητας της. Παρόλα αυτά, η μεθανόλη είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη αλκοόλη, εξαιτίας της ανταγωνιστικής τιμής της σε σχέση με τις άλλες συνηθισμένες αλκοόλες αιθανόλη και ισοπροπανόλη. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην επικράτηση των μεθυλεστέρων

λιπαρών οξέων.

Το FAME μπορεί να παραχθεί από αρκετά είδη ελαίων, το συνηθέστερο στην Ευρώπη είναι το κραμβέλαιο (RME) και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής το σογιέλαιο (SME). Κατά την διαδικασία της μετεστεροποίησης, χρησιμοποιούνται καταλύτες όπως το υδροξείδιο του νατρίου και του καλίου για την μετατροπή των φυτικών ελαίων και της μεθανόλης σε FAME. Επιπρόσθετα, κατά την μετεστεροποίηση, τα ανεπιθύμητα προϊόντα πρέπει να απομακρυνθούν από το τελικό προϊόν μαζί με τα ίχνη μεθανόλης. Το FAME μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ντήζελ μηχανές όταν ο κατασκευαστής το εγκρίνει, αλλά συνηθίζεται η χρήση του σε μείγματα με συμβατικό ντήζελ. [27]

Τα χαρακτηριστικά του FAME βιοντίζελ τυποποιήθηκαν μέσω διεθνών προτύπων. Στην Ευρώπη, το βιοντίζελ υποχρεωτικά αναμιγνύεται με το ντήζελ με αποτέλεσμα να είναι διαθέσιμο σε αρκετά πρατήρια καυσίμων. Η παγκόσμια απόδοση βιοντίζελ εκτιμήθηκε να είναι 11 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι το 2008, ενώ το 2010 έφτασε τους 20 εκατομμύρια μετρικούς τόνους.

Ο βασικός παράγοντας που καθορίζει το τωρινό κόστος της παραγωγής βιοντίζελ είναι η τιμή της πρώτης ύλης η οποία μπορεί να είναι τόσο υψηλή που να φτάνει έως και το 88% του συνολικού κόστους παραγωγής. Παρόλα αυτά το κόστος παραγωγής μπορεί να ελαττωθεί σημαντικά μειώνοντας το κόστος της πρώτης ύλης με την χρήση άλλων οικονομικών εναλλακτικών υλικών όπως είναι τα απόβλητα έλαια και λίπη, τα οποία όμως υποβαθμίζουν παράλληλα και την ποιότητα του FAME.

Με βάση τον Πίνακα.2.5, το FAME βιοντίζελ έχει πολύ καλές ιδιότητες ως υποκατάστατο καύσιμο ντήζελ.. Το FAME βιοντίζελ θεωρείται καλό υποκατάστατο του πετρελαϊκού ντήζελ κυρίως λόγω της βιοδιασπασιμότητας του, της δυνατότητας χρήσης του σε μικρές αναλογίες χωρίς την τροποποίηση της υπάρχουσας μηχανής και λόγω της μειωμένης εκπομπής βλαβερών αερίων όπως οξειδίου του θείου. Έχει εκτιμηθεί ότι το FAME βιοντίζελ μειώνει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ως 78% συγκριτικά με το συμβατικό ντήζελ.[28][29]

Πίνακας.2.5 : Ιδιότητες των διάφορων ειδών βιοντίζελ [29].

Ανάλυση	Μονάδες	HUCO	FT ντήζελ	FAME	Πράσινο ντήζελ	Υβριδικό ντήζελ	Συμβατικό ντήζελ
Πυκνότητα	g/ml	0,79	0,72-0,82	0,855-0,9	0,77-0,83	0,781-0,85	0,85
Θείο	mg/kg (ppmwt)	1,54	< 10	0-0,012	< 10	3-13	12
Δείκτης κετανίου	-	77,23	70	58,3	50-105	51-64	54,57
Αριθμός κετανίου	-		55-99	45-72,7	80-99	50-101	50
Σημείο ανάφλεξης	^{o}C	116	55-78	96-188	68-120	74-105	52-136
Νερό	mg/kg	13	19	28,5-500	42-95	10-50	0,5
Εξανθράκωμα	(wt%)	0,0066	0,02-4,5	0,02-0,3		85,8	
Ιξώδες (40°C)	cSt	3,5	2,1-3,5	3,89-7,9	2.5-4.15	2,7-5,5	2,71
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος	(3h σε 50^{o}C)	1b		1			< 3
HPLC	(wt%)		0		< 0,1	0,1-1,2	
Χρόνος οξείδωσης (110°C)	h	> 22	> 22	0,9-10,9	> 22	> 22	
Θερμοκρασία Ανάκτησης 90% vol	^{o}C	302,6	295-335		298-342	300-332	341
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	MJ/kg	49	43-45	37,1-40,4	42-44	43,3-47	34,97
CFPP	^{o}C	20	(-22)-0	(-13)-15	>20	(-24)-22	-6
Σημείο θόλωσης	^{o}C		(-25)-0	(-3)-17	(-25)-30	(-23)-20	-5
Σημείο ροής	^{o}C	23		(-15)-16	(-3)-29	(-26)-20	-21

Ντήζελ Fischer-Tropsch

Το ντήζελ Fischer-Tropsch είναι παρόμοιο με το πετρελαϊκό ντήζελ όσον αφορά το ενεργειακό περιεχόμενο, την πυκνότητα, το ιξώδες και το σημείο ανάφλεξης. Αποτελεί καθαρό καύσιμο υψηλής ποιότητας με χαρακτηριστικά που το ευνοούν για τη χρήση του σε ντήζελ μηχανές. Οι ιδιότητες του ντήζελ Fischer- Tropsch παρουσιάζονται στον Πίνακα.2.5.

Η πυκνότητα του ντήζελ Fischer-Tropsch κυμαίνεται μεταξύ 0,72-0,82 g/ml συμβαδίζοντας με τα διεθνή πρότυπα του ντήζελ-βιοντίζελ.

Ακόμα, έχει πολύ χαμηλό περιεχόμενο αρωματικών (0-0,1 %wt), δίνοντας έτσι καθαρή καύση αφού οι εκπομπές σωματιδίων και τα εκλυόμενα NO_x στα καυσαέρια είναι χαμηλά.

Ακόμα, οι εκπομπές του θείου είναι περιορισμένες αφού το F-T ντήζελ έχει πολύ λίγο θείο (< 10 mg/kg). Πρέπει να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι ο αριθμός κετανίου είναι αρκετά υψηλός, υποδεικνύοντας καλή ικανότητα εκκίνησης. Επίσης, η οξειδωτική σταθερότητα του είναι αρκετά καλή, χωρίς να χρειάζεται έτσι την παρουσία αντιοξειδωτικών προσθέτων, τα οποία όμως είναι απαραίτητα στο FAME λόγω του χαμηλού ποσού φυσικών αντιοξειδωτικών που περιέχει. Η θερμογόνος δύναμη του F-T βιοντίζελ παίρνει τιμές 43-45 MJ/kg, που είναι υψηλότερες από τα πρότυπα του βιοντίζελ, καθιστώντας ως ελκυστικό υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ. Το σημείο ανάφλεξης είναι χαμηλό ενισχύοντας την ικανότητα αυτανάφλεξης και τέλος το ιξώδες βρίσκεται εντός προδιαγραφών (2,1- 3,5 cSt). [32][33]

Υβριδικό ντήζελ

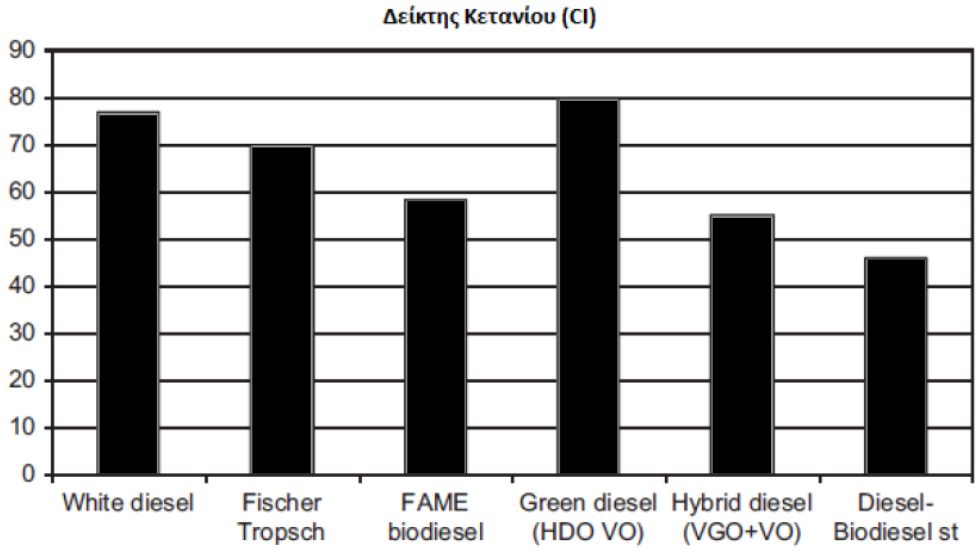
Εκτός από την υδρογονοκατεργασία των φυτικών ελαίων για την παραγωγή υδρογονανθράκων κατηγορίας ντήζελ, υπάρχει και η περίπτωση της συν-υδρογονοκατεργασίας φυτικών ελαίων με πετρελαϊκά κλάσματα. Αυτή η εναλλακτική, επιτρέπει την χρήση των ήδη υπαρχόντων τεχνολογιών του διυλιστηρίου, δηλαδή του εξοπλισμού της καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας, στον οποίο ενσωματώνεται η υγρή βιομάζα.

Αρκετά είδη φυτικών ελαίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την συνεπεξεργασία με τα πετρελαϊκά κλάσματα, όπως είναι το σογιέλαιο, το κραμβέλαιο, το λάδι καρύδας, το φοινικέλαιο, το λάδι Jatropha καθώς και το χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο. Οι λίγες έρευνες συνεπεξεργασίας που έχουν γίνει, δείχνουν ότι η παρουσία φυτικού ελαίου αυξάνει την ολική απόδοση σε υβριδικό ντήζελ [20][34].

Η πυκνότητα του υβριδικού ντήζελ κυμαίνεται από 0,78-0,85 ενώ το 90% αποστάζει μέσα στο θερμοκρασιακό εύρος 300-330^{o}C. Το κινηματικό ιξώδες βρίσκεται εντός προδιαγραφών του ντήζελ (2,7-5,5 cSt) και ο αριθμός κετανίου είναι αισθητά υψηλός (50-101) όπως και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (43,3-47 MJ/kg). Οι ιδιότητες ψυχρής ροής ποικίλουν αναλόγως με τον καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας, δηλαδή το σημείο ροής βρίσκεται μεταξύ -20^{o}C και 26^{o}C ενώ το σημείο θόλωσης μεταξύ -23^{o}C και 20^{o}C. Τέλος, το υβριδικό ντήζελ περιέχει χαμηλό θείο (3-13 mg/kg) και αρωματικά (0,1-1,2 %wt) λειτουργώντας έτσι ως <<καθαρό καύσιμο>>.[35]

Σύγκριση μεταξύ διαφορετικών ανανεώσιμων ντήζελ

Γενικά το HUCO, το HVO, το υβριδικό ντήζελ και το FT-ντήζελ έχουν ανώτερες ιδιότητες σε σχέση με το 1ης γενιάς FAME ντήζελ. Ακόμα η τεχνολογία της υδρογονοκατεργασίας φαίνεται περισσότερο ωφέλιμη σε σχέση με την μετεστεροποίηση του 1ης γενιάς FAME βιοντίζελ καθώς δεν παράγει παραπροϊόντα και μπορεί να εφαρμοστεί στον είδη υπάρχοντα εξοπλισμό των διυλιστηρίων χωρίς την ανάγκη καινούριων επενδύσεων.



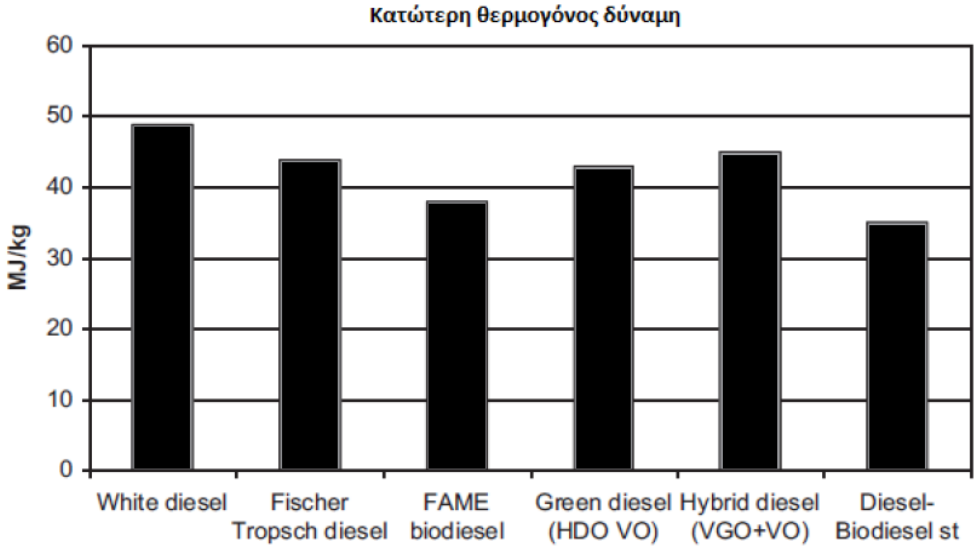
Σχήμα.2.5 : Τιμές του δείκτη κετανίου των υπό διερεύνηση βιοντίζελ

Τα προαναφερθέντα βιοκαύσιμα με βάση τον Πίνακα.2.5, βρίσκονται εντός βιοντίζελ προδιαγραφών όσον αφορά την πυκνότητα 0,860 - 0,900g/ml. Το περιεχόμενό τους σε θείο είναι μικρό, με το υβριδικό ντήζελ να έχει την μεγαλύτερη τιμή (13 mg/kg), ενώ το HUCO και το FAME να παίρνουν τις μικρότερες τιμές, διαθέτοντας έτσι ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τα άλλα είδη. Τα συγκεκριμένα είδη βιοντίζελ έχουν σημείο ανάφλεξης εντός των προδιαγραφών ντήζελ-βιοντίζελ. Όσον αφορά το περιεχόμενο σε νερό, το HUCO πλεονεκτεί, έχοντας το μικρότερο ποσοστό που το καθιστά ως το λιγότερο διαβρωτικό βιοκαύσιμο σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Το HVO και το HUCO έχουν τον υψηλότερο δείκτη κετανίου συγκριτικά με τα άλλα είδη βιοντίζελ γεγονός που αποδίδεται στον υψηλό παραφινικό τους χαρακτήρα. Το συμβατικό ντήζελ, είναι πιθανόν μερικές φορές να παρουσιάζει δείκτη κετανίου χαμηλότερο από το κατώτερο όριο προδιαγραφών, καθιστώντας αναγκαία την χρήση βελτιωτικών, ενώ το HUCO έχει δείκτη κετανίου 77 και το HVO έχει δείκτη κετανίου από 50 μέχρι 105.

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι μία από τις πιο προβληματικές ιδιότητες των 1ης γενιάς βιοκαυσίμων ντήζελ όπως του FAME, πράγμα που οφείλεται στην παρουσία οξυγονούχων

ενώσεων λόγω του είδους της πηγής προέλευσής τους. Παρόλα αυτά η οξειδωτική σταθερότητα του HUCO, του HVO, του FT-βιοντίζελ και του υβριδικού ντήζελ είναι εξαιρετικά υψηλή, λόγω της υποβολής τους σε υδρογονοκατεργασία, που οδηγεί στην υδρογονοαποξυγόνωση. Όλα τα είδη βιοντίζελ έχουν πολύ χαμηλό ιξώδες (2-4 cSt) συμβαδίζοντας με τις προδιαγραφές του ντήζελ. Ακόμα, το HUCO έχει το μικρότερο εξανθράκωμα μεταξύ των πέντε διαφορετικών ειδών βιοντίζελ [29].



Σχήμα.2.6 : Τιμές κατώτερης θερμογόνου δύναμης των υπό διερεύνηση βιοντίζελ

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη αποτελεί έναν παράγοντα σύγκρισης μεταξύ διάφορων καυσίμων. Παρατηρώντας το Σχήμα.2.6 είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το HUCO έχει την υψηλότερη τιμή κατώτερης θερμογόνου δύναμης (49MJ/kg) καθώς η υδρογονοκατεργασία αυξάνει τον λόγο H/C.

Το μειονέκτημα του HUCO είναι οι ψυχρές του ιδιότητες. Το σημείο ροής , το σημείο θόλωσης και το CFPP περιγράφουν τις ψυχρές ιδιότητες ενός καυσίμου. Το HUCO έχει το υψηλότερο σημείο ροής και CFPP, που είναι μεγαλύτερα από 20^{o}C. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω των βελτιωτικών προσθέτων. Το 90% vol του HUCO αποστάζει στους < 360^{o}C, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα είδη βιοντίζελ που έχουν τιμές 300-340^{o}C, πράγμα που σημαίνει ότι το HUCO αποτελείται από βαρύτερα μόρια σε σχέση με τα άλλα βιοντίζελ. Συμπερασματικά, το HUCO αποτελεί ένα αρκετά ανταγωνιστικό υποκατάστατο του ντήζελ σε σχέση με τα άλλα είδη βιοντίζελ και πολλά υποσχόμενο καθώς εξαρτάται από την υπολειπόμενη ανανεώσιμη βιομάζα. [29]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει πλήρης ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των μετρήσεων και την εξαγωγή των συμπερασμάτων. Τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη διπλωματική, προέρχονται από την πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Η πιλοτική μονάδα αυτή φαίνεται στο Σχήμα.2.2 και αναλύεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Η τροφοδοσία της μονάδας υδρογονοκατεργασίας ήταν ένα μείγμα από 70% (v/v) βαρύ gasoil (HGO) και 30% (v/v) χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (UCO) και ένα μείγμα από 95% (v/v) βαρύ gasoil (HGO) και 5% (v/v) χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο (UCO). Το προϊόν της αντίδρασης αφού ψυχθεί διαχωρίζεται σε αέρια και υγρή φάση. Η υγρή φάση περιέχει κυρίως το υδρογονοκατεργασμένο προϊόν και κάποια ποσότητα νερού από τις αντιδράσεις υδροαποξυγόνωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Το υδρογονοκατεργασμένο υγρό προϊόν διαχωρίστηκε και μεταφέρθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για περαιτέρω ανάλυση.

Σκοπός των αναλύσεων είναι η πειραματική αξιολόγηση των πρότυπων μειγμάτων HGO-UCO ως προς τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά/προδιαγραφές για την χρήση του σε κινητήρα ντήζελ.

Χρονικά το πρώτο μείγμα που μελετήθηκε ήταν το B30 HGO-UCO, όπου στόχος ήταν να διερευνηθεί πώς μπορεί αυτό το μείγμα να δώσει βιοκαύσιμο στην περιοχή του ντήζελ, κρίθηκε απαραίτητο να κλασματωθεί για να φανεί πώς "κατανέμονται" τα χαρακτηριστικά του.

Οι περισσότερες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Εκτός των μετρήσεων αρωματικών και προσδιορισμού θείου που πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο του Διυλιστηρίου Κορίνθου του Ομίλου Μότορ Όιλ (Ελλάς) Α.Ε.

Με τα αποτελέσματα των αναλύσεων του B30 απορρίφτηκε και αποφασίστηκε με συνεννόηση με το διυλιστήριο του Θεσσαλονίκης των ΕΛΠΕ να υλοποιηθεί η παραγωγή καυσίμου από μείγμα B5 HGO-UCO. Πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες κλασματώσεις και αναλύσεις στο μείγμα B5 HGO-UCO.

Για κάθε δείγμα μετρήθηκαν οι εξής ιδιότητες: πυκνότητα, κινηματικό-δυναμικό ιξώδες, καμπύλη απόσταξης, αριθμός κετανίου, δείκτης διάθλασης, περιεκτικότητα σε θειο, αρωματικά και οι ιδιότητες ψυχρής ροής (σημείο θόλωσης, σημείο ροής και CFPP). Τα μείγματα χαρακτηρίστηκαν με βάση το πρότυπο EN 590. Λόγω των υποβαθμισμένων ιδιοτήτων ψυχρής ροής του UCO, τα μείγματα που μετρήθηκαν στόχευαν να πληρούν τις καλοκαιρινές προδιαγραφές καυσίμων (Class A) του EN 590, για χρήση στον Ελλαδικό χώρο αλλά και στις θερμές περιοχές της Μεσογείου, όπου μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή του CPPP είναι +5^{o}C.

Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε συνοπτικά ήταν η εξής:

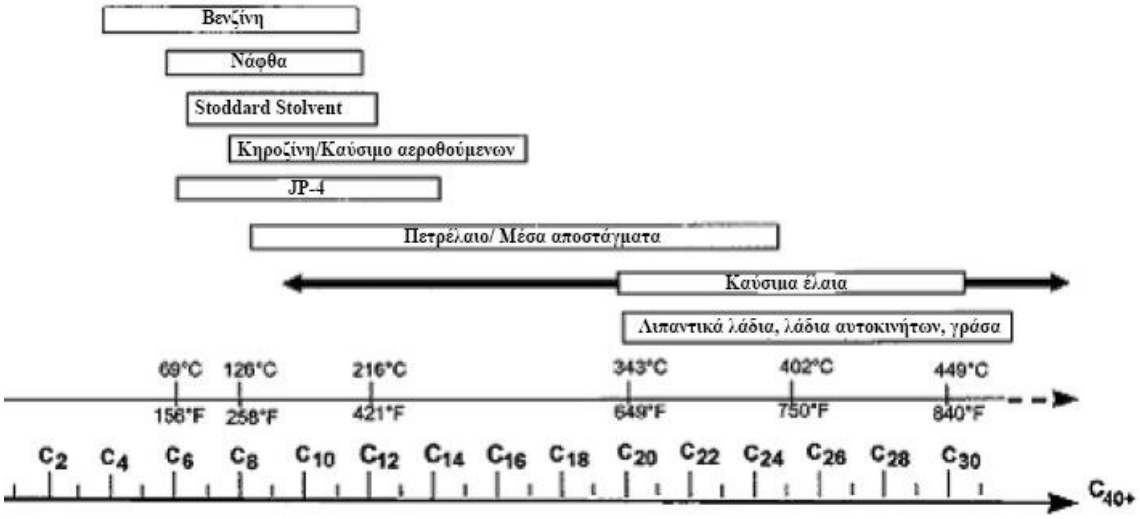
- Στήσιμο κλασματικής απόσταξης υπό κενό.
- Κλασμάτωση του υπό μελέτη δείγματος.
- Αποθήκευση κλασμάτων σε ειδικά πλαστικά μπουκαλάκια.
- Μέτρηση πυκνότητας και ιξώδους σε όλα τα κλάσματα.
- Μέτρηση σημείου θόλωσης και ροής σε όλα τα κλάσματα.
- Μέτρηση CFPP σε όλα τα κλάσματα.
- Μέτρηση αριθμού κετανίου σε όλα τα κλάσματα.
- Μέτρηση δείκτη διάθλασης σε όλα τα κλάσματα.
- Μέτρηση αρωματικών σε όλα τα κλάσματα *.
- Μέτρηση περιεκτικότητας θειου σε όλα τα κλάσματα*.
- Ανάμιξη κλασμάτων ανάλογα με τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων για παραγωγή καύσιμου κίνησης που να έχει ιδιότητες κοντά σε εκείνες του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590.
- Αξιολόγηση των πρότυπων μειγμάτων ως προς τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά/προδιαγραφές.

* Οι μετρήσεις αρωματικών και προσδιορισμού θείου που πραγματοποιήθηκαν στο Χημείο του Διυλιστηρίου Κορίνθου του Ομίλου Μότορ Όιλ (Ελλάς) Α.Ε.

Διαμόρφωση καυσίμου - Παραφίνες

Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590. Προκειμένου τα μείγματα να αναλυθούν περαιτέρω, το B30 HGO-UCO και το B5 HGO-UCO διαχωρίστηκαν σε μικρά κλάσματα με κλασματική απόσταξη υπό κενό. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η ASTM D 2892 διαδικασία, που χρησιμοποιείται για την κλασμάτωση του αργού πετρελαίου σε κλάσματα συγκεκριμένων περιοχών βρασμού που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των καυσίμων που προέρχονται από το αργό πετρέλαιο. Τα αποτελέσματα της απόσταξης δείχνουν ότι το κύριο κομμάτι των προϊόντων της υδρογονοκατεργασίας είναι στο εύρος απόσταξης του ντήζελ. Ο κύριος στόχος της απόσταξης ήταν να απομακρύνει τα ελαφριά (προϊόντα όπως η νάφθα) από τα βαριά κλάσματα (όπως το gasoil της απόσταξης υπό κενό). Για να ελαχιστοποιηθεί η πυρόλυση του προϊόντος η κλασμάτωση πραγματοποιήθηκε σε ελαττωμένη πίεση.
Τα κλάσματα που προέκυψαν από την κλασματική απόσταξη αναμίχθηκαν σύμφωνα στις σχετικές τους συγκεντρώσεις για να παραχθούν καύσιμα στο θερμοκρασιακό εύρος βρασμού του ντήζελ κίνησης.

Μία σημαντική δυσκολία για το προσδιορισμό των υδρογονανθράκων, είναι το γεγονός ότι το εύρος σημείου βρασμού και αριθμού ατόμων άνθρακα των προϊόντων διύλισης πετρελαίου συνήθως έχει κοινά χαρακτηριστικά/επικαλύπτει (overlap).
Επιπρόσθετα, επειδή είναι αδύνατο να αναγνωριστούν όλα τα συστατικά του πετρελαίου, αυτά τα συστατικά συχνά περιγράφονται από το εύρος του σημείου βρασμού τους. Επειδή οι αποστάξεις δεν είναι ικανές να παράγουν αυστηρές διακρίσεις στα σημεία τομής, υπάρχει μία επικάλυψη μεταξύ των κλασμάτων απόσταξης. Το εύρος του σημείου βρασμού συσχετίζει τον αριθμό ατόμων άνθρακα και όσο πιο υψηλός είναι αυτός ο αριθμός τόσο πιο υψηλό είναι το σημείο βρασμού.



Σχήμα.3.1 : Εύρος του σημείου βρασμού συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα των προϊόντων πετρελαίου [30]

Ωστόσο, και η δομή επηρεάζει το σημείο βρασμού. Οι διακλαδισμένες και οι αρωματικές ενώσεις του ίδιου αριθμού ατόμων άνθρακα διαφέρουν στο σημείο βρασμού τους από τα n-αλκάνια. Το Σχήμα.3.1 δείχνει τη σχέση μεταξύ του εύρους του σημείου βρασμού και του αριθμού ατόμων άνθρακα για μερικά κοινά προϊόντα πετρελαίου.

Πίνακας.3.1 : Σημεία βρασμού n-αλκανίων και οι πυκνότητές τους. [31]

n-Αλκάνια	Σημείο βρασμού(°C)	Πυκνότητα (kg/m3)
Δεκαπεντάνιο	270,6	768,3
Δεκαεξάνιο	286,8	773,4
Δεκαεπτάνιο	302	777
Δεκαοκτάνιο	317	778
Δεκαεννεάνιο	330	786
Εικοσάνιο	342,7	788,6
Εικοσιένανιο	356,5	792
Εικοσιδυάνιο	368	778
Εικοσιτριάνιο	380	797

Στον Πίνακα.3.1 έχουμε τα σημεία βρασμού των παραφινών, οι οποίες χαρακτηρίζουν τα μείγματα UCO. Η κλασμάτωση έγινε να δούμε που κυμαίνονται οι τιμές των ιδιοτήτων των κλασμάτων. Με αυτό τον τρόπο πιστοποιούμε την παραγωγή παραφινών στις αντίστοιχες θερμοκρασίες των σημείων βρασμού των παραφινών. Επίσης παρατηρούμε ότι οι παραφίνες έχουν χαμηλές πυκνότητες σε σχέση με το ντήζελ κίνησης που έχει από 820-845 kg/m3.

Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Η πειραματική διάταξη όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα αποτελείται από πέντε κύρια τμήματα. Το πρώτο τμήμα είναι το σύστημα θέρμανσης, το δεύτερο η στήλη απόσταξης, το τρίτο σύστημα ψύξης, το τέταρτο σύστημα κενού και πέμπτο το σύστημα παραλαβής των κλασμάτων.

Εικόνα.3.1 : Η διάταξη της κλασματικής απόσταξης υπό κενό και τα μέρη της.

Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από μια ηλεκτρική αντίσταση η οποία βρίσκεται κάτω από μια κεραμική πλάκα. Στην κεραμική πλάκα τοποθετείται φιάλη απόσταξης χωρητικότητας 2 L . Η στήλη απόσταξης έχει άκανθες ώστε να αυξάνει την επαφή ατμών - υγρού και να δίνει τις απαιτούμενες θεωρητικές βαθμίδες.
Το σύστημα ψύξης αποτελείται από ένα θερμοστατούμενο υδρόλουτρο το οποίο συνδέεται με το ψυκτήρα. Το υδρόλουτρο κρατά την θερμοκρασία του νερού στους 25 ^{o}C. Στον ψυκτήρα υπάρχει και ένα θερμόμετρο που είναι βαθμονομημένο μέχρι τους 400 ºC. Το σύστημα κενού αποτελείται από την αντλία κενού, τον μετρητή κενού και τις χοντρές πλαστικές σωληνώσεις που συνδέονται στον ψυκτήρα. Το σύστημα παραλαβής των κλασμάτων αποτελείται από μια φιάλη υποδοχής αποστάγματος με έξι εξόδους (που αναφέρεται ως "αγελάδα") και έξι φιάλες υποδοχής των αποσταγμάτων χωρητικότητας 250ml.

Η διαδικασία κατασκευής της πειραματικής διάταξης είναι η εξής: Αρχικά ελέγχεται ότι τα υαλικά είναι καθαρά και στεγνά. Τοποθετείται 1 L στην φιάλη απόσταξης και στην συνέχεια συνδέεται με τους κατάλληλους εσμυρισμένους συνδέσμους η στήλη απόσταξης, ο ψυκτήρας, το θερμόμετρο, η "αγελάδα" και οι φιάλες υποδοχής των αποσταγμάτων. Στους εσμυρισμένους συνδέσμους των υαλικών τοποθετείται ελάχιστη ποσότητα βαζελίνης ώστε να εξασφαλιστεί ότι δεν υπάρχουν διαρροές. Στη συνέχεια συνδέεται το θερμοστατούμενο υδρόλουτρο και η αντλία κενού με τον ψυκτήρα. Μπαίνει σε λειτουργία η αντλία κενού και παρατηρείται η απομάκρυνση της υγρασίας από το μείγμα. Αφού επιβεβαιωθεί στον μετρητή κενού ότι υπάρχει το κατάλληλο κενό αρχίζει η τοποθέτηση αλουμινόχαρτο στα περισσότερα υαλικά και η θέρμανση της φιάλης απόσταξης.
Σημειώνεται η θερμοκρασία της πρώτης σταγόνας και συνέχεια ελέγχεται συχνά το θερμόμετρο ώστε να γυρίσει η "αγελάδα" στην επόμενη φιάλη υποδοχής όταν επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Αφού τελειώσει η κλασματική απόσταξη αφήνεται το σύστημα να ψυχθεί από το περιβάλλον και μετά σπάει το κενό. Τα αποστάγματα τοποθετούνται σε ειδικά πλαστικά μπουκαλάκια και είναι έτοιμα για μετρήσεις.

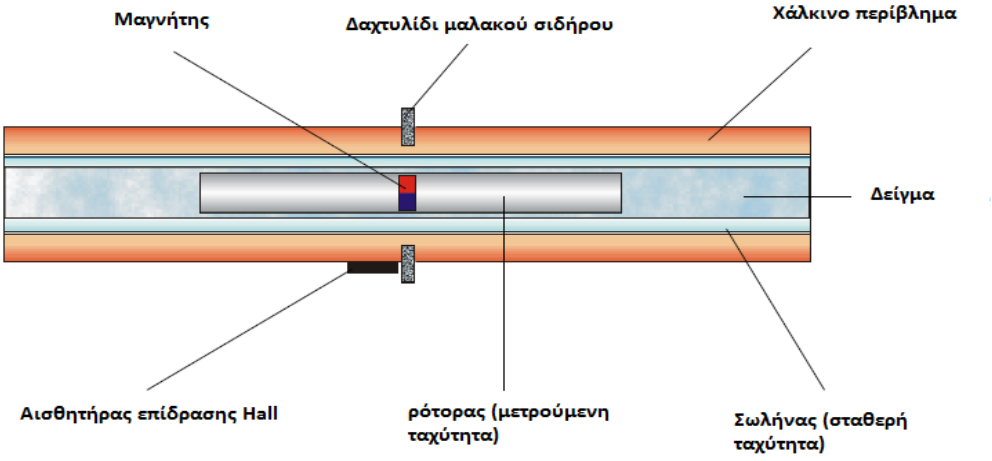
Μέθοδοι Ανάλυσης

Πυκνότητα και Ιξώδες

Η σημασία μέτρησης της πυκνότητας και του ιξώδους είναι μεγάλη, καταρχάς επειδή πολύ μεγάλες ή μικρές τιμές της πυκνότητας οδηγούν σε απώλεια ισχύος λόγω της αναποτελεσματικότητας στην αντλία έγχυσης της μηχανής και κατά δεύτερων η γνώση αυτών των τιμών βοηθάει στην προσδιορισμό και άλλων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου, όπως η λιπαντικότητα, η ποιότητα ανάφλεξης, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ επίσης από την πυκνότητα μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες και για τη σύσταση του καυσίμου.

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με τις μεθόδους EN ISO 12185 και ASTM D 7042 αντίστοιχα, με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Τα αποτελέσματα της μεθόδου ASTM D 7042 είναι ισοδύναμα με αυτά της μεθόδου EN ISO 3104. Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει την τιμή του δυναμικού ιξώδους (η) σε mPa·s (cP) και της πυκνότητας (ρ) σε g/cm^3 (kg/m^3) του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία, ενώ μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του κινηματικού ιξώδους (v) σε mm2/s (cSt) με τη διαίρεση του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία.

Για την μέτρηση του ιξώδους, η συσκευή SVM 3000, χρησιμοποιεί ένα κελί ιξώδους που αποτελείται από 2 περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους. Ο εξωτερικός κύλινδρος (σωλήνας) περιστρέφεται με σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα, ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) χαμηλής πυκνότητας παραμένει σταθερός στον άξονα, λόγω των φυγοκέντρων δυνάμεων του δείγματος υψηλότερης πυκνότητας, και στην διαμήκη θέση του με τη βοήθεια ενός μαγνήτη και ενός δαχτυλιδιού από μαλακό σίδηρο. Ο μαγνήτης του ρότορα προκαλεί ρεύματα δινών στο χάλκινο περίβλημα με αποτέλεσμα το ιξώδες να μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα ως το αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορρευμάτων. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (Αισθητήρας επίδρασης Hall) μετρώντας την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. Η διάταξη του συστήματος μέτρησης ιξώδους φαίνεται στην Εικόνα.3.2.



Εικόνα.3.2 : Κελί μέτρησης ιξώδους

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

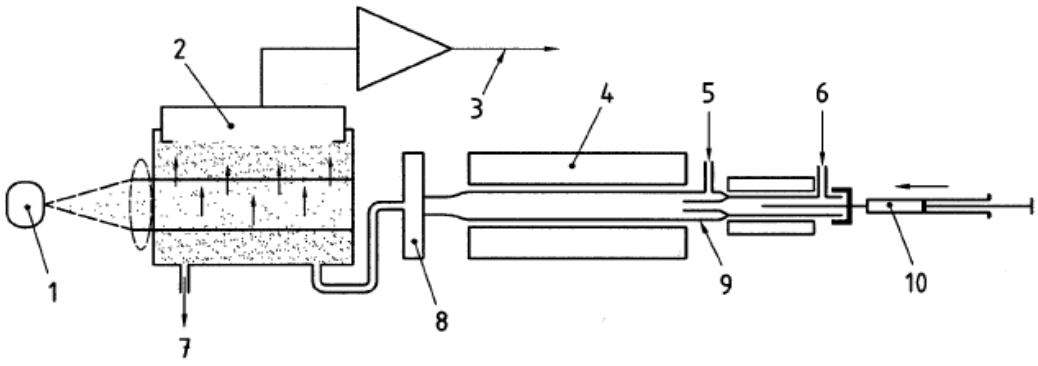
Για τη διεξαγωγή κάθε μέτρησης, χρησιμοποιήθηκαν 5 mL δείγματος και εγχύθηκαν περίπου 3 mL στο όργανο μέτρησης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 15^{o}C, 40^{o}C, 60^{o}C και 100 ^{o}C. Μετρήθηκαν το δυναμικό ιξώδες, το κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα κάθε δείγματος. [36][37]

Εικόνα.3.3 : Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer

Προσδιορισμός θείου στα καύσιμα με υπεριώδη φθορισμό

Ο προσδιορισμός του θείου έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 20846. Το πρότυπο αυτό ορίζει μια μέθοδο με χρήση υπεριώδους φθορισμού και είναι κατάλληλο για τον προσδιορισμό θείου σε βενζίνες κίνησης, συμπεριλαμβανομένων αυτών που περιέχουν έως και 2,7% (m/m) οξυγόνο, και των καυσίμων ντήζελ, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που περιέχουν έως και 5% (v/v) μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), με περιεκτικότητα θείου από 3mg/kg έως 500mg/kg. Άλλα προϊόντα μπορούν να αναλυθούν και άλλες ποσότητες θείου να υπολογιστούν σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, αλλά δεν έχουν καθιερωθεί δεδομένα ακρίβειας για άλλα προϊόντα πέρα των καυσίμων οχημάτων και για αποτελέσματα πέρα από το καθορισμένο εύρος.

Κατά τη μέθοδο αύτη, το δείγμα εγχέεται στον υπεριώδη ανιχνευτή φθορίου, αφού πρώτα έχει υπολογιστεί το ειδικό του βάρος. Το σύστημα εισόδου του δείγματος αποτελείται από ένα σύστημα εισαγωγής άμεσου ψεκασμού, ικανό να μεταφέρει το δείγμα για ανάλυση σε ένα εσωτερικό ρεύμα μεταφοράς, το οποίο οδηγεί το δείγμα στη ζώνη οξείδωσης με σταθερό και επαναλαμβανόμενο ρυθμό. Στο σωλήνα καύσης υπάρχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1000^{o}C με 1100^{o}C) όπου το θείο οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου (SO_2) σε περίσσεια οξυγόνου. Το νερό που παράγεται κατά την καύση απομακρύνεται και τα αέρια καύσης του δείγματος εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το SO_2 απορροφά την ενέργεια της υπεριώδους ακτινοβολίας και μετατρέπεται σε διεγερμένο διοξείδιο του θείου (SO_2*). Η ακτινοβολία φθορισμού που αποβάλλεται από το διεγερμένο διοξείδιο του θείου, καθώς επιστρέφει στην σταθερή κατάσταση, ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή και το σήμα αυτού είναι το μέτρο της περιεκτικότητας σε θείο του δείγματος, εφόσον η ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και η έντασή της ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα. [38]



1 Πηγή υπεριώδων
2 Φωτοπολλαπλασιαστής
3 Σήμα εξόδου
4 Φουρνος (1000°C με 1000°C)
5 Είσοδος οξυγόνου
6 Είσοδος αδρανούς αερίου
7 Έξοδος αερίων
8 Ξηραντήρας
9 Σωλήνας καύσης από χαλαζία
10 Μικρομετρική σύριγγα

Ως προς την επαναληψιμότητα της μεθόδου r, η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων δεν θα πρέπει να ξεπερνά τις τιμές που δίνονται στο παρακάτω πίνακα πάνω από μία φορά στις 20.

Πίνακας.3.2 : Επαναληψιμότητα r προσδιορισμού θείου

Περιεκτικότητα σε θείο mg/kg		Καύσιμα ντήζελ
3 έως 60 >60 έως 500		r = 0,055 3X + 0,55 r = 0,028 5X + 2
Όπου X ο μέσος όρος των συγκρινόμενων αποτελεσμάτων σε mg/kg		

Η διαφορά δύο ανεξάρτητων τιμών για την αναπαραγωγισιμότητα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και δεν πρέπει να ξεπερνούν τη μία φορά στις 20.

Πίνακας.3.3 : Αναπαραγωγισιμότητα R προσδιορισμού θείου

Περιεκτικότητα σε θείο mg/kg		Καύσιμα ντήζελ
3 έως 60 >60 έως 500		R = 0,112 0X + 1,12 R = 0,108 0X + 2
Όπου X ο μέσος όρος των συγκρινόμενων αποτελεσμάτων σε mg/kg		

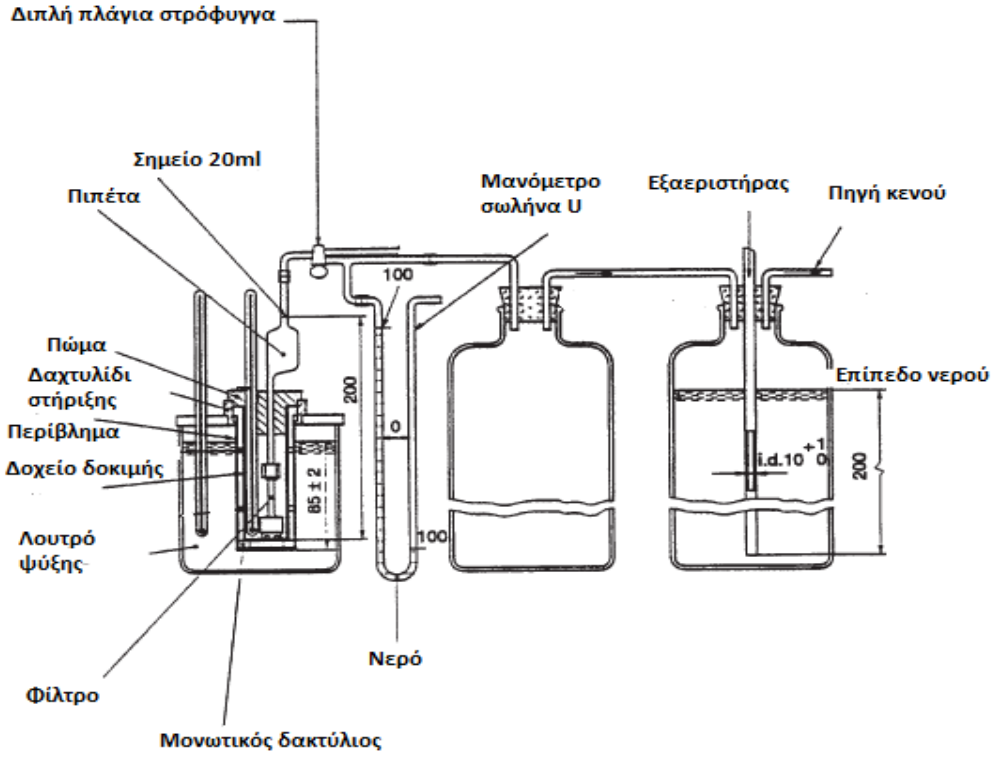
Σημείο Θόλωσης και Σημείο Ροής

Το σημείο θόλωσης (Cloud Point) είναι η ανώτερη θερμοκρασία κατά την οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο με ταυτόχρονα τη θόλωση του. Προσδιορίζεται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D2500 και EN 3015 αλλά δίνει τα πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου.
Το σημείο ροής (Pour Point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την οποία το καύσιμο ρέει και προσδιορίζεται με την ASTM D97 και την EN 3016. Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι κρίσιμη για καύσιμα που πρέπει να ρέουν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ένας συνηθισμένος κανόνας για την επιλογή των καυσίμων είναι η επιβεβαίωση ότι το σημείο ροής είναι τουλάχιστον 10^{o}C κάτω από την μικρότερη προβλεπόμενη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου

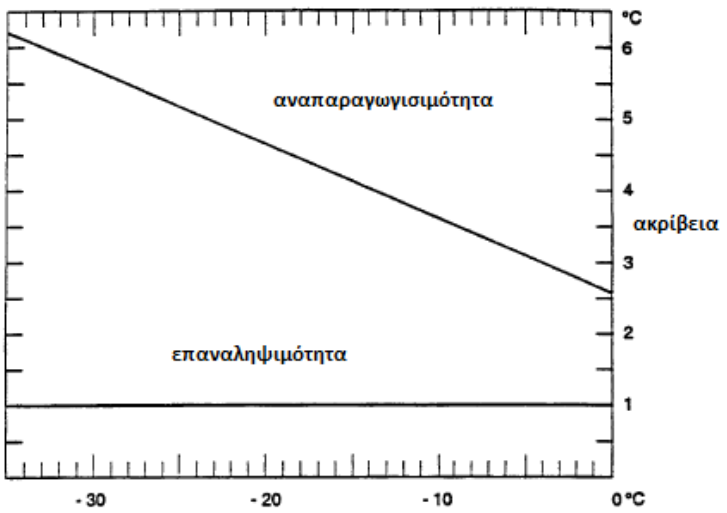
Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) μετρήθηκε με τη μέθοδο EN 116. Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου είναι πολύ σημαντικό για τα καύσιμα ντήζελ, καθώς το σημείο αυτό βρίσκεται συνήθως πολύ κοντά στο σημείο όπου παύει η σωστή λειτουργία του καυσίμου. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι η εξής: Το δείγμα ψύχεται με σταθερό ρυθμό και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Κατά τη διάρκεια της ψύξης το δείγμα αναρροφάται σε μια πιπέτα υπό ελεγχόμενο κενό μέσα από ένα τυποποιημένο φίλτρο μορφής πλέγματος. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται καθώς το δείγμα ψύχεται για κάθε ένα βαθμό Κελσίου κάτω από την θερμοκρασία στην οποία γίνεται ο πρώτος έλεγχος. Ο έλεγχος συνεχίζεται εωσότου το ποσό των κρυστάλλων παραφίνης που έχουν διαχωριστεί από το διάλυμα είναι επαρκές για να σταματήσουν ή να επιβραδύνουν την ροή τόσο, ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για να γεμίσει η πιπέτα ξεπερνά τα 60s ή το καύσιμο δεν καταφέρνει να επιστρέψει όλο στο δοχείο ελέγχου πριν ψυχθεί κατά έναν ακόμη βαθμό Κελσίου. Η θερμοκρασία στην οποία η τελευταία διήθηση ξεκίνησε αναφέρεται και ως το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου επομένως είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο μπορεί να περάσει μέσα από ένα συγκεκριμένο φίλτρο. Όλα τα καύσιμα ντήζελ περιέχουν παραφίνες, οι οποίες σε κανονικές θερμοκρασίες βρίσκονται σε υγρή μορφή μέσα στο διάλυμα. Η παραφίνη είναι ένα σημαντικό στοιχείο στο καύσιμο, καθώς του

αποδίδει μεγάλο αριθμό κετανίου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες όμως η παραφίνη κρυσταλλώνει και μπορεί να φράξει τα φίλτρα καυσίμου της μηχανής.



Εικόνα.3.4 : Περιγραφή συσκευής CFPP

Για την ακρίβεια της μεθόδου αναφέρεται πως κατά την επαναληψιμότητα του πειράματος η διαφορά δύο επιτυχημένων μετρήσεων δεν θα πρέπει να ξεπερνά τον $1^{o}C$ πάνω από μια φόρα στις 20, ενώ για την αναπαραγωγισιμότητα του πειράματος αναφέρεται πως η διαφορά δυο ανεξάρτητων μετρήσεων μπορεί να ξεπερνά τις τιμές που ορίζονται στο παρακάτω διάγραμμα μόνο μία φορά στις 20. [39]



Σχήμα.3.2 : Διάγραμμα ακρίβειας για το CFPP

Καμπύλη Απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης δείχνει τα χαρακτηριστικά πτητικότητας ενός καυσίμου ντήζελ. Η απόσταξη μπορεί να γίνει με πολλές μεθόδους, με πιο συνηθισμένη την ASTM D 86. Μέσω της μεθόδου ASTM D 86 κατασκευάζεται η καμπύλη απόσταξης, δηλαδή η σχέση της θερμοκρασίας με την επί τοις εκατό ανάκτηση όγκου. Για το ντήζελ, τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της απόσταξης είναι οι θερμοκρασίες ανάκτησης στο άνω άκρο της καμπύλης απόσταξης (T85, T90, T95 κ.τ.λ.), καθώς αποτελούν ένδειξη του ποσοστού των βαρύτερων ενώσεων που περιέχονται και ιδιαιτέρα των αρωματικών
Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η EN ISO 3405 με χρήση αυτόματης συσκευής απόσταξης. Σύμφωνα με τη μέθοδο, το προς εξέταση δείγμα καυσίμου κατατάσσεται σε μία από τις πέντε ομάδες υγρών σύμφωνα με την σύστασή του, την τάση ατμών και το αρχικό ή τελικό σημείο ζέσεως. Η επιλογή του προγράμματος και άλλων παραμέτρων γίνονται πριν την εκκίνηση του πειράματος. Συλλέγονται 100 mL δείγματος με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου ίδιου όγκου και αφού τα διηθήσουμε, εγχέονται σε κλασματήρα. Ο κλασματήρας θερμαίνεται με τη βοήθεια αντίστασης και το δείγμα καυσίμου αποστάζει υπό ατμοσφαιρική πίεση. Οι ατμοί του καυσίμου διέρχονται μέσω ενός σωλήνα, στον οποίο εισέρχεται η άκρη του κλασματήρα, τον συμπυκνωτή, όπου ψύχονται με τη βοήθεια λουτρού και στην άλλη άκρη του σωλήνα βρίσκεται ο ογκομετρικός κύλινδρος με τον οποίο συλλέχθηκε το δείγμα. Τα βασικά στοιχεία μίας μονάδας απόσταξης είναι η φιάλη αποστάξεως, ο συμπυκνωτής και το σχετικό λουτρό ψύξης, η πηγή θερμότητας, η κεραμική πλάκα, ο μηχανισμός μέτρησης και αυτόματης καταγραφής της θερμοκρασίας και του ανακτώμενου όγκου και ο ογκομετρικός κύλινδρος συλλογής του αποστάγματος. [40]

Κατά την πειραματική διαδικασία γίνεται καταγραφή των παρακάτω μετρήσεων:

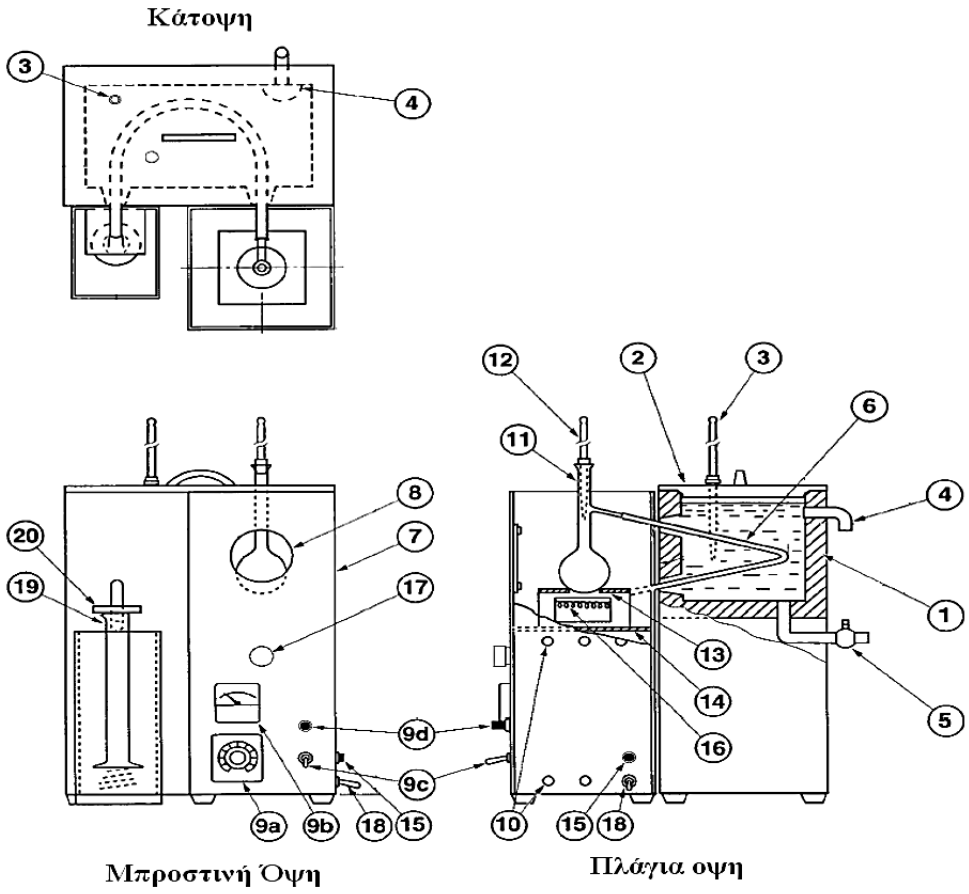
1. Αρχικό Σημείο Ζέσεως (IBP) είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η πτώση της πρώτης σταγόνας δείγματος από τον συμπυκνωτή στον ογκομετρικό κύλινδρο. Η θερμοκρασία καταγράφεται με ακρίβεια $0,1^{o}C$ και εξαρτάται από την θερμοκρασία του χώρου, το ρυθμό θέρμανσης και την θερμοκρασία του συμπυκνωτή. Θερμοκρασίες απόσταξης είναι η θερμοκρασίες όπου αποστάζει συγκεκριμένο ποσοστό του δείγματος της βενζίνης. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες για ανακτηθέν ποσοστό 10 – 95% δείγματος με σταθερό ρυθμό

4,5mL/min. Η θερμοκρασία και ο όγκος δείγματος καταγράφονται με ακρίβεια 0,1°C και 0,1mL αντίστοιχα.

2. Τελικό Σημείο Ζέσεως (FBP) είναι η υψηλότερη θερμοκρασία που παρατηρείται κατά την απόσταξη. Μετά το πέρας της απόσταξης, η βενζίνη έχει ατμοποιηθεί πλήρως και φτάνει στη μέγιστη τιμή της, το FBP.
3. Ποσοστό ανάκτησης συμπυκνώματος (5%,10%, 20%,30%, 40%, 50%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%)
4. Τελικός όγκος ανάκτησης (Recovery) είναι ο τελικός όγκος του δείγματος που ανακτήθηκε κατά την απόσταξη και το υπόλειμμα (Residue) αποτελεί ο όγκος τους δείγματος που παρέμεινε στον κλασματήρα.

Τα βασικά μέρη της συσκευής απόσταξης που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι:

- Κλασματήρας απόσταξης
- Συμπυκνωτής και το αντίστοιχο λουτρό ψύξης
- Μεταλλικό περίβλημα για τον κλασματήρα απόσταξης
- Πηγή θέρμανσης (ηλεκτρική)
- Θερμόμετρο
- Ογκομετρικός κυλινδρικός σωλήνας συλλογής αποστάγματος (υποδοχέας)



Σχήμα.3.3 : Τμήματα της συσκευής απόσταξης που χρησιμοποιήθηκε.

1.Λουτρό Συμπυκνώματος
2.Κάλυμα Λουτρού
3.Θερμόμετρο Λουτρού
4.Υπερχείλιση Λουτρού
5.Κρουνός Εκκένωσης Λουτρού
6.Αυλός Συμπυκνωτή
7.Προστατευτικό Περίβλημα
8.Παράθυρο Παρακολούθησης
9a.Ρυθμιστής Τάσης Ρεύματος
9b.Βολτόμετρο
9c.Διακόπτης Συσκευής
9d.Ενδεικτική Λυχνία Λειτουργιάς
10.Οπές Εξαερισμού
11.Κλασματήρας Απόσταξης
12.Θερμόμετρο Ατμών Αποστάγματος
13.Στήριγμα Φλάσκας στην Βάση της
14.Πλατφόρμα Στηρίξεως Φλάσκας
15.Σύνδεση Γείωσης
16.Ηλεκτρική Αντίσταση Θέρμανσης Δείγματος
17.Ρυθμιστής Κατακόρυφης Θέσης Στηρίγματος Φλάσκας
18.Καλώδιο Παροχής Ρεύματος
19.Ογκομετρικός Κύλινδρος Συγκέντρωσης Αποστάγματος
20.Κάλυμα

Δείκτης Κετανίου

Ο δείκτης κετανίου για μεσαία αποστάγματα πετρελαϊκής πηγής, υπολογίζεται σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN ISO 4264 και η διαδικασία υπολογισμού του ονομάζεται «δείκτης κετανίου από εξίσωση τεσσάρων μεταβλητών». Ο δείκτης κετανίου βοηθάει στον προσδιορισμό της ποιότητας ανάφλεξης των καυσίμων ντήζελ. Είναι δηλαδή μία προσπάθεια πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων.
Η ποιότητα ανάφλεξης είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα των καυσίμων ντήζελ, αφού επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα και τις εκπομπές ρύπων. Αυξημένος αριθμός κετανίου έχει θετική επίδραση στην ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα και βοηθά στη μείωση του θορύβου καύσης. Επιπλέον, η αύξηση του αριθμού κετανίου οδηγεί σε μικρότερες εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων και ανάλογα και με τον κινητήρα μπορεί να έχει και μικρότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και σωματιδίων. Από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 για το ντήζελ, το κατώτατο όριο για τον δείκτη κετανίου είναι το 46. [41]

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του δείκτη κετανίου είναι η ακόλουθη:

$$CI = 45{,}2 + 0{,}0892 \times T_{10N} + (0{,}131 + 0{,}901B) \times T_{50N} + (0{,}0523 - 0{,}42B) \times T_{90N} + 0{,}00049 \times (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2$$

Όπου,
$T_{10N} = T_{10} - 215$
$T_{50N} = T_{50} - 260$
$T_{90N} = T_{90} - 310$
T_{10} είναι η θερμοκρασία στο 10%(V/V) της ανάκτησης από την απόσταξη, σε βαθμούς Κελσίου
T_{50} είναι η θερμοκρασία στο 50%(V/V) της ανάκτησης από την απόσταξη, σε βαθμούς Κελσίου
T_{90} είναι η θερμοκρασία στο 90% (V/V)της ανάκτησης από την απόσταξη, σε βαθμούς Κελσίου
$B = \exp(-0{,}0035 \times D_N) - 1$
$D_N = D - 850$
D είναι η πυκνότητα στους 15°C εκφρασμένη σε kg/m^3

Αριθμός Κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (CN) εκφράζει πόσο γρήγορα καίγεται ένα καύσιμο (αυτοαναφλέγεται) κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν σε ένα κινητήρα ντήζελ. Η ποιότητα αυτανάφλεξης ποσοτικοποιείται μετρώντας την καθυστέρηση αυτανάφλεξης (ID) που είναι ο χρόνος μεταξύ της έγχυσης του καυσίμου στο θάλαμο καύσης και της έναρξης της καύσης. Τα καύσιμα με μικρό ID (υψηλό CN), ξεκινούν την ανάφλεξη άμεσα μετά τον ψεκασμό τους στον κύλινδρο, έχοντας έτσι αρκετό χρόνο για να πραγματοποιήσουν μία πλήρη καύση κατά την διάρκεια του κύκλου. Τα καύσιμα μ ε χαμηλό CN, συσσωρεύονται πριν την έναρξη της καύσης. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε ξαφνική αύξηση της πίεσης, προκαλώντας το χτύπημα στο ντηζελοκινητήρα, υπερβολικό θόρυβο και μειωμένο χρόνο ζωής των εξαρτημάτων. Μικρός CN σημαίνει υποβαθμισμένα χαρακτηριστικά καύσης, που οδηγούν σε υπερβολική εκπομπή καπνού και σωματιδίων. Βελτιώνοντας τον αριθμό κετανίου, προσφέρονται αρκετά πλεονεκτήματα στον κινητήρα. Ο υψηλός CN βελτιώνει την εκκίνηση σε ψυχρές συνθήκες και μειώνει τον καπνό κατά την εκκίνηση. Ακόμα συνεισφέρει στην καλύτερη οικονομία, μειώνει τις εκπομπές καυσαερίων, μειώνει το χτύπημα και τον θόρυβο στον κινητήρα και γενικά βελτιώνει την αντοχή του κινητήρα. Παρόλα αυτά, υπερβολικά υψηλός αριθμός κετανίου μπορεί να κάνει πολύ μικρή καθυστέρηση ανάφλεξης, μετακινώντας την χρονική στιγμή της αιχμής της πίεσης και έτσι οδηγώντας σε απώλεια ενέργειας και σε άλλα προβλήματα, παρόμοια με αυτά που εμφανίζονται για χαμηλό CN.

Ο αριθμός κετανίου έχει συμπεριληφθεί ως παράμετρος ποιότητας καυσίμου στα πρότυπα του πετρελαϊκού ντήζελ από το έχοντας κατώτερο όριο 51 με βάση το EN 590:2013. Ορίζεται ως το ποσοστό κατ' όγκο κανονικού δεκαεξανίου (κετάνιο, $C_{16}H_{34}$), σε ένα μείγμα με 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλοεννεάνιο (ισοκετάνιο), το οποίο ταιριάζει στην ποιότητα ανάφλεξης του υπό εξέταση ντήζελ καυσίμου που έχει μετρηθεί υπό τις συνθήκες δοκιμής της ASTM D613-08 μέσω πρότυπο κινητήρα CFR. Εξ' ορισμού και κάπως αυθαίρετα, έχει αποδοθεί στο κ-δεκαεξάνιο η τιμή 100 ως CN ενώ για το επταμεθυλοεννεάνιο έχει δοθεί η τιμή 15. Έτσι, ο αριθμός κετανίου ενός δείγματος ορίζεται ως:

$$CN = (\%vol\ \kappa\text{-δεκαεξάνιο}) + 0.15(\%vol\ \text{επταμεθυλοεννεάνιο})$$

Η μέθοδος D 613 περιλαμβάνει την διεξαγωγή της μέτρησης σε έναν ακριβό, μονοκύλινδρο ντιζελοκινητήρα γνωστό ως CFR, με συνεχόμενη μεταβλητή τη σχέση συμπίεσης υπό σταθερές συνθήκες. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι η σχετικά μεγάλη απαίτηση ποσότητας δείγματος, η μεγάλη διάρκεια της

μέτρησης και το υψηλό σφάλμα αναπαραγωγησιμότητας.

Έτσι έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την δημιουργία εναλλακτικών μεθόδων για την αντικατάσταση της D 613. Αυτό, περιλαμβάνει τον σχεδιασμό καλύτερων μεθόδων ελέγχου σε κινητήρες και τον συσχετισμό τους με μοντέλα που να προβλέπουν τον CN από τις φυσικές ιδιότητες του καυσίμου, οι οποίες θα μπορούν να μετρούνται πιο γρήγορα και πιο αξιόπιστα. Μία συχνή μέθοδος μέτρησης του αριθμού κετανίου είναι η ASTM D 6890 που χρησιμοποιεί ως συσκευή τον IQT, υπολογίζοντας την καθυστέρηση ανάφλεξης και μετέπειτα τον προκύπτον αριθμό κετανίου (DCN). Η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι 0.7 για DCN 33-60. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος D 7170 που χρησιμοποιεί ως συσκευή τον FIT. [42]

Συσκευή FIT

Η μέθοδος D-7170 χρησιμοποιεί ένα ενσωματωμένο αυτόματο αναλυτικό σύστημα μέτρησης που αποτελείται από:

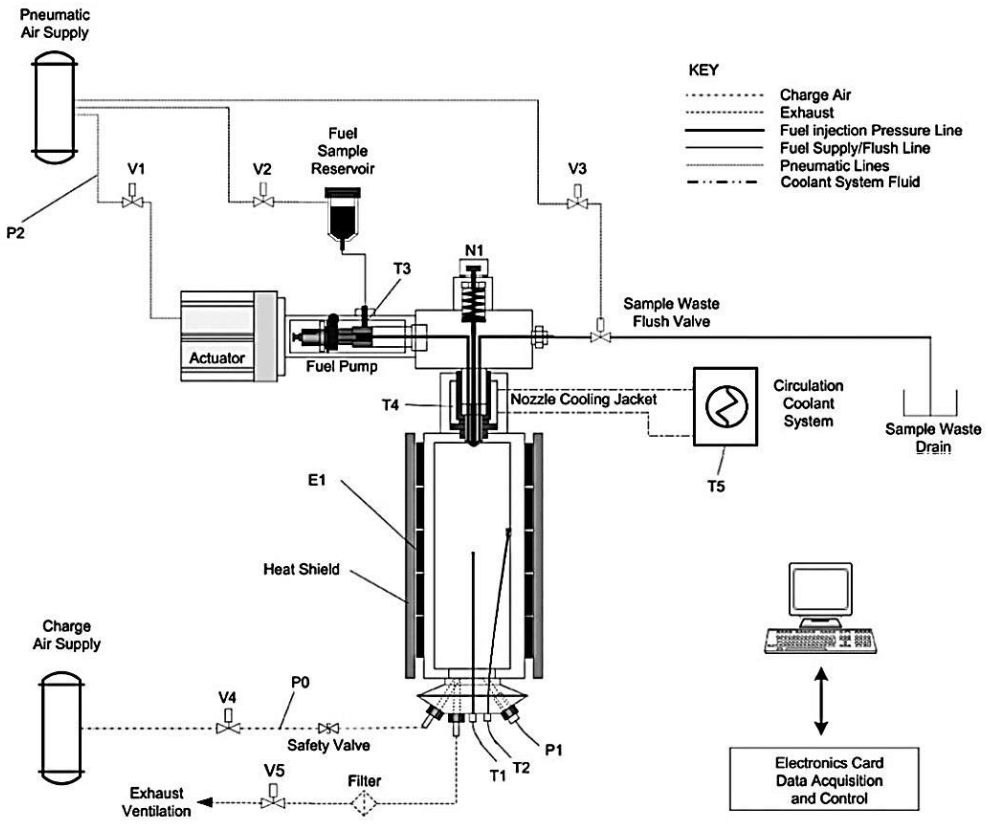
- Θάλαμο Καύσης- Κυλινδρικός θάλαμος όγκου 0,60±0,03 lt, με εξωτερικά στοιχεία θέρμανσης, προστατευτικό θερμότητας και βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής που ενεργοποιούνται ηλεκτρονικώς. Υπάρχει ένα άνοιγμα στην μία άκρη του θαλάμου για την εισαγωγή του ακροφυσίου ψεκασμού και ένα άλλο άνοιγμα στην άλλη άκρη για τα καυσαέρια και τους διάφορους αισθητήρες.
- Δεξαμενή-Δοχείο Καυσίμου: Έχει χωρητικότητα 100 ml.
- Σύστημα Ψεκασμού Καυσίμου- Είναι ένα σύστημα ψεκασμού που ενεργοποιείται πνευματικώς, έχοντας μία αντλία έγχυσης, ένα ακροφύσιο ψεκασμού και μία συνδεδεμένη δεξαμενή δείγματος των 100 ml για την εξασφάλιση του σωστού και επαναλαμβανόμενου ψεκασμού.
- Σύστημα Ψύξης- Είναι ένα κλειστό σύστημα ψύξης που επανακυκλοφορεί το ψυκτικό μέσο, κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία του ακροφυσίου ψεκασμού. Το σύστημα περιλαμβάνει ένα βοηθητικό εναλλάκτη θερμότητας.
- Αισθητήρες Μέτρησης- Οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν την τιμή μίας μεταβλητής όπως:

- Αισθητήρας Στατικής Πίεσης Θαλάμου P0: Μετρά την στατική πίεση του θαλάμου πριν και μετά κάθε κύκλου καύσης.

- Αισθητήρας Δυναμικής Πίεσης Θαλάμου P1: Μετρά την πίεση του θαλάμου κατά την

διάρκεια κάθε κύκλου καύσης. Ο αισθητήρας πίεσης είναι τοποθετημένος με ένα ενσωματωμένο αισθητήρα θερμοκρασίας, καταγράφοντας έτσι την θερμοκρασία λειτουργίας.

- Ρυθμιστής Πίεσης Αέρα Ενεργοποίησης P2: Είναι ένας βαθμονομημένος ρυθμιστής πίεσης εγκατεστημένος μεταξύ της πνευματικής παροχής αέρα και του ενεργοποιητή έγχυσης της αντλίας.
- Αισθητήρας Εσωτερικού Τοιχώματος Θαλάμου Καύσης T2: Ένα θερμοστοιχείο τύπου K με περίβλημα ανοξείδωτου χάλυβα, τοποθετημένο σε μία ρωγμή της εσωτερικής επιφάνειας του θαλάμου.
- Αισθητήρας Θερμοκρασίας Αέρα του Θαλάμου T1: Ένα θερμοστοιχείο τύπου K με περίβλημα ανοξείδωτου χάλυβα, τοποθετημένο στο εσωτερικό του θαλάμου.
- Αισθητήρας Θερμοκρασίας Εγχυόμενου Καυσίμου T3: Ένας αισθητήρας θερμοκρασίας τύπου PT100 με περίβλημα από ανοξείδωτο χάλυβα, τοποθετημένος μέσα στην αντλία έγχυσης καυσίμου.
- Αισθητήρας Θερμοκρασίας Ψυκτικού στο Περίβλημα Ακροφυσίου Ψεκασμού T4: Ένας αισθητήρας τύπου PT100 με περίβλημα από ανοξείδωτο χάλυβα, τοποθετημένος κατά τη διέλευση του ψυκτικού του ακροφυσίου.
- Αισθητήρας Κίνησης Ακροφυσίου Ψεκασμού (N1): Ένας αισθητήρας κίνησης που μπορεί να προσαρμοστεί έτσι ώστε να παρέχει το κατάλληλο κενό μεταξύ της επιφάνειας αναφοράς και του τέλους της βελόνας του ακροφυσίου ψεκασμού.
- Ρυθμιστής Πίεσης Αέρα για τον Θάλαμο: Είναι ένας ρυθμιστής δύο σταδίων, ικανός να ελέγξει την πίεση στην ελάχιστη τιμή των 2,40 MPa.
- Ρυθμιστής Πνευματικού Αέρα: Είναι ένας ρυθμιστής δύο σταδίων, ικανός να ελέγξει την πίεση στην ελάχιστη τιμή των 0,75 MPa.
- Υπολογιστική Μονάδα Ελέγχου, Απόκτηση Δεδομένων, Ανάλυση Δεδομένων και Σύστημα Αναφοράς: Ένα σύστημα ελεγχόμενο από μικροεπεξεργαστή, συνδεδεμένο σε έναν υπολογιστή με πληκτρολόγιο για χειροκίνητη εισαγωγή των συνθηκών λειτουργίας, μία οθόνη για οπτική παρατήρηση όλων των λειτουργιών ελέγχου και ένας εκτυπωτής για την εκτύπωση των αποτελεσμάτων. Το σύστημα αυτό, προσφέρει αυτόματο έλεγχο του αναλυτή καύσης και των λειτουργιών των υποσυστημάτων καθώς και την συλλογή και την επεξεργασία όλων των σημάτων από την αντλία έγχυσης, τα θερμοστοιχεία και τα μανόμετρα.



Σχήμα.3.4 : Σχηματική παρουσίαση τμημάτων και εξαρτημάτων FIT μετρητή [43].

Ψηφιακά σήματα

V1: Βαλβίδα Αέρα Ενεργοποίησης

V2: Βαλβίδα Δεξαμενής του Δείγματος

V3: Βαλβίδα Ξεπλύματος για το Υπόλειμμα Δείγματος

V4: Βαλβίδα Αέρα Θαλάμου

V5: Βαλβίδα Καυσαερίων

E1: Ρυθμιστής Ισχύος Θέρμανσης Θαλάμου
N1: Αισθητήρας Κίνησης Ακροφυσίου Ψεκασμού

Αναλογικά σήματα

T1: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Αέρα του Θαλάμου
T2: Αισθητήρας Εσωτερικού Τοιχώματος Θαλάμου Καύσης
T3: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Εγχυόμενου Καυσίμου
T4: Αισθητήρας Θερμοκρασίας Ψυκτικού του Περιβλήματος Ακροφυσίου Ψεκασμού
T5: Θερμοκρασία Επανακυκλοφορούντος Ψυκτικού
P0: Αισθητήρας Στατικής Πίεσης Θαλάμου

P1: Αισθητήρας Δυναμικής Πίεσης Θαλάμου

P2: Μετρητής Πίεσης Αέρα Ενεργοποίησης Έγχυσης

Πρότυπες συνθήκες λειτουργίας

- Η μέση τιμή στατικής πίεσης του θαλάμου P0 για τους 25 κύκλους καύσης πρέπει να είναι 2,40±0,02 MPa.
- Η θερμοκρασία του αέρα του θαλάμου T1 θα πρέπει να είναι 510±50°C.
- Η θερμοκρασία του εσωτερικού τοιχώματος του θαλάμου T2 παρακολουθείται και ελέγχεται από τον υπολογιστή σύμφωνα με τις αρχικές ρυθμίσεις του κατασκευαστή. Απαραίτητη είναι η ρύθμιση του σημείου ελέγχου, με βάση την διαδικασία βαθμονόμησης.
- Η διαφορά θερμοκρασίας T2max-T2min που καταγράφεται από τον υπολογιστή θα πρέπει να είναι μικρότερη από τους 2,5°C κατά την διάρκεια μίας σειράς 25 κύκλων καύσης.
- Η διαφορά θερμοκρασίας T2-T1 που καταγράφεται από τον υπολογιστή θα πρέπει να είναι μέσα στα αποδεκτά όρια που ορίζει ο κατασκευαστής για κάθε κύκλο καύσης.
- Η θερμοκρασία του εγχυόμενου καυσίμου T3 θα πρέπει να είναι 35±2°C.
- Η θεοκρασία ψύξης του περιβλήματος του ακροφυσίου ψεκασμού T4 θα πρέπει να είναι 30,0±0.5°C. Η T4 ρυθμίζεται μέσω καθορισμού της θερμοκρασίας του ψυκτικού στην δεξαμενή του T5.
- Πίεση του αέρα ενεργοποίησης της έγχυσης P2 T3 θα πρέπει να είναι 0,75±0.05 MPa.
- Ο χρόνος έγχυσης (IP) θα πρέπει να έχει μέση τιμή 5,00±0.25 ms σε ένα κύκλο 25 καύσεων. Ακόμα, για κάθε καύση ξεχωριστά, IP T3 θα πρέπει να είναι 5,00±1,00 ms. Όλα τα IP κάθε καύσης αλλά και η προκύπτον νέα μέση τιμή, ελέγχεται και καταγράφεται στον υπολογιστή. Έτσι, άμα η τιμή του χρόνου έγχυσης ξεφύγει από τα όρια προδιαγραφών, πρέπει να επανέλθει μέσω της βίδας που βρίσκεται στην αντλία έγχυσης.[43]

Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης στο ντήζελ κατά IP391

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) μέθοδος αυτή βασίζεται στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο IP391/01 (EN 12916) για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μονο-αρωματικών, δι-αρωματικών και τρι-αρωματικών υδρογονανθράκων σε καύσιμα ντήζελ και σε κλάσματα πετρελαίου που έχουν σημείο βρασμού, μεταξύ 150^{o}C και 400^{o}C. Η ολική ποσότητα των αρωματικών ενώσεων υπολογίζεται από το άθροισμα των αντίστοιχων χαρακτηριστικών υδρογονανθράκων.

Ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο μπορεί να επηρεάσουν τον ακριβή προσδιορισμό των αρωματικών υδρογονανθράκων στο δείγμα. Τα μονο-αλκένια δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα, αλλά όταν υπάρχει παρουσία συζευγμένων δι-αλκενίων και

πολυ-αλκενίων, αυτά ενδέχεται να επιδράσουν αρνητικά την πορεία της ανάλυσης. Επίσης, σε περίπτωση που είναι παρόντες μεθυλο-εστέρες λιπαρών οξέων (FAME), μπορεί να αλληλεπιδράσουν με τους τρι+-αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Αν χρησιμοποιηθεί αυτή η μέθοδος για ντήζελ που περιέχουν (FAME) το ποσό των τρι-αρωματικών ίσως υπερεκτιμηθεί. Η ακρίβεια της μεθόδου έχει εξακριβωθεί για καύσιμα ντήζελ και μείγματα αυτών που περιέχουν :

- 4 % (m/m) έως 40 % (m/m) μονο-αρωματικούς υδρογονάνθρακες,
- 0 % (m/m) έως 20 % (m/m) δι-αρωματικούς υδρογονάνθρακες,
- 0 % (m/m) έως 6 % (m/m) τρι-αρωματικούς υδρογονάνθρακες,
- 0 % (m/m) έως 26 % (m/m) πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες,
- 4 % (m/m) έως 65 % (m/m) ολικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Ο όρος <<% (m/m)>> χρησιμοποιείται για να υποδείξει το κλάσμα της μάζας.

Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο, οι τύποι των αρωματικών υδρογονανθράκων καθορίζονται με βάση τα χαρακτηριστικά έκλουσης που παρουσιάζουν περνώντας μέσα από μία ειδική στήλη υγρής χρωματογραφίας αναφορικά με πρότυπες αρωματικές ενώσεις. Η ποσοτικοποίηση γίνεται με εξωτερική βαθμονόμηση χρησιμοποιώντας μία απλή αρωματική ένωση, η οποία μπορεί να υπάρχει ή όχι ανάμεσα στα αρωματικά του δείγματος, για κάθε είδος αρωματικού υδρογονάνθρακα. Εναλλακτικές τεχνικές ίσως να ταξινομούν και να ποσοτικοποιούν μεμονωμένους τύπους αρωματικών υδρογονανθράκων διαφορετικά. [44] Έτσι:

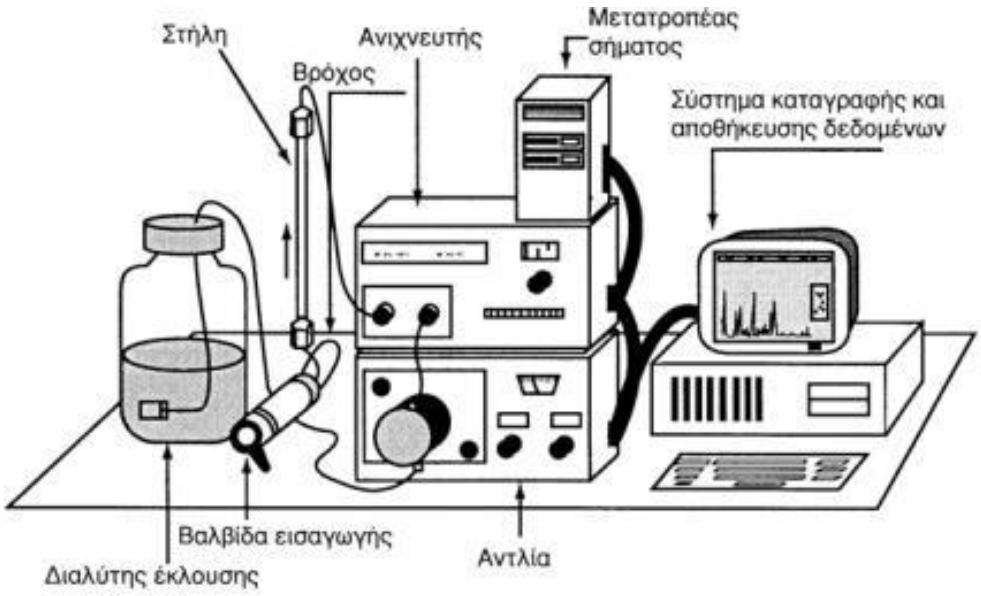
- Οι μη-αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ενώσεις που έχουν μικρότερο χρόνο συγκράτησης στην ειδική πολική στήλη από την πλειοψηφία των μονο-αρωματικών υδρογονανθράκων
- Οι μονο-αρωματικοί υδρογονάνθρακες (MAH) είναι ενώσεις που έχουν μεγαλύτερο χρόνο συγκράτησης στην ειδική πολική στήλη από την πλειοψηφία των μη-αρωματικών υδρογονανθράκων, αλλά μικρότερο χρόνο συγκράτησης από την πλειοψηφία των δι-αρωματικών υδρογονανθράκων.
- Οι δι-αρωματικοί υδρογονάνθρακες (DAH) είναι ενώσεις που έχουν μεγαλύτερο χρόνο συγκράτησης στην ειδική πολική στήλη από την πλειοψηφία των μόνο-αρωματικών υδρογονανθράκων, αλλά μικρότερο χρόνο συγκράτησης από την πλειοψηφία των τρι+-αρωματικών υδρογονανθράκων.
- Οι τρι-αρωματικοί υδρογονάνθρακες (TAH ή PAH) είναι ενώσεις που έχουν

μεγαλύτερο χρόνο συγκράτησης στην ειδική πολική στήλη από την πλειοψηφία των δι-αρωματικών υδρογονανθράκων.

- Οι πολυ-κυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (POLY-AH) είναι το άθροισμα των δι-αρωματικών και τρι+-αρωματικών υδρογοναθράκων.
- Το σύνολο των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το άθροισμα των μονο-αρωματικών, δι-αρωματικών και τρι-αρωματικών υδρογονανθράκων.

Τα χαρακτηριστικά έκλουσης των αρωματικών και μη-αρωματικών ενώσεων στην ειδική πολική στήλη δεν έχουν καθοριστεί ειδικά. Τα συστατικά με την μεγαλύτερη αναλογία για κάθε τύπο υδρογονάνθρακα μπορεί να είναι:

- μη-αρωματικοί υδρογονάνθρακες: άκυκλα και κυκλικά αλκάνια (παραφίνες και ναφθένια), μονο-αλκάνια (αν υπάρχουν),
- MAHs: βενζόλια, τετραλίνες, ινδάνια, και υψηλότερα ναφθενοβενζόλια (π.χ. οκταυδροφαιναθρένια, θειοφαίνια, στυρόλια, συζευγμένα πολυαλκένια,
- DAHs: ναφθαλένια, διφαινύλια, ινδένια, φλουορένια, ακεναφθένια, βενζοθειοφαίνια και διβενζοθειοφαίνια,
- TAHs - PAHs: φαιναθρένια, πυρόλια, φθορανθένια, chrysenes, τριφαινυλένια, βενζανθρακένια.



Σχήμα.3.5 : Αποτελούμενα μέρη και διάταξη ενός HPLC συστήματος [44]

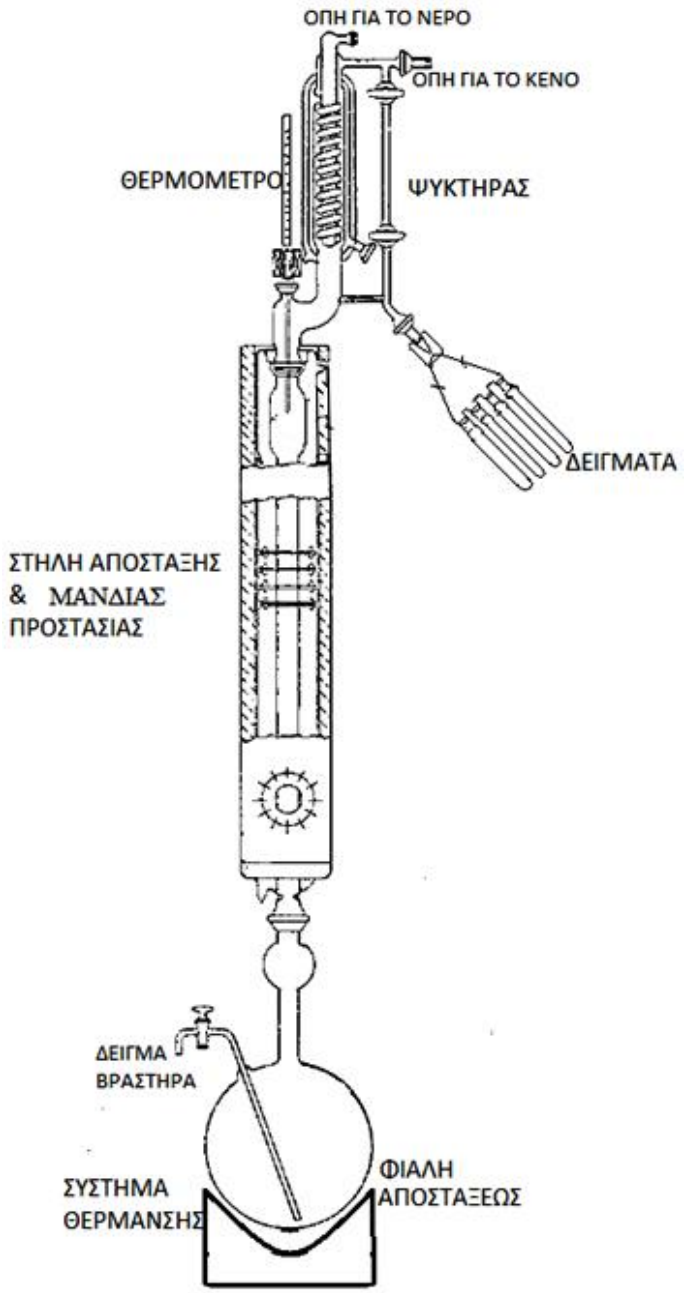
Πρότυπη μέθοδος ελέγχου για την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου

Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης έχουν σημαντική επίδραση για την ασφάλεια και συμπεριφορά των υδρογονανθράκων. Το εύρος της περιοχής βρασμού δίνει σημαντικές πληροφορίες για την σύνθεση του καυσίμου και την συμπεριφορά του κατά την αποθήκευση και την χρήση.

Αυτή η μέθοδος καλύπτει τη διαδικασία απόσταξης σταθεροποιημένου αργού πετρελαίου έως μια τελική περικοπή σε θερμοκρασία 400 ° C. Χρησιμοποιείται μία στήλη κλασμάτωσης έχοντας μια απόδοση από 14 έως 18 θεωρητικών βαθμίδων λειτουργώντας σε αναλογία αναρροής 5:1. Η απόσταξη αυτή επιτρέπει την παραγωγή υγραερίου (LPG), κλασμάτων απόσταξης και υπολείμματος, τον προσδιορισμό της αποδόσεως των παραπάνω κλασμάτων σε % κ.β. ή % κ.ο. και την χάραξη καμπυλών αποστάξεως που δίνουν τη θερμοκρασία βρασμού σε συνάρτηση με την απόδοση σε % κ.β. ή % κ.ο. (TBP καμπύλες).

Η συσκευή περιλαμβάνει τα εξής :

- Φιάλη αποστάξεως
- Σύστημα θέρμανσης που παρέχει θερμότητα για βρασμό
- Στήλη απόσταξης με περίβλημα θέρμανσης
- Πληρωτικό υλικό ισοδύναμο με 15 θεωρητικούς δίσκους
- Ψυκτικό λουτρό
- Ψυκτήρας
- Συλλέκτες των κλασμάτων της απόσταξης
- Όργανα μέτρησης της θερμοκρασίας της φιάλης, της στήλης, της πιέσεως, της πτώσης πίεσης κατά μήκος της στήλης,
- Αντλία κενού με ικανότητα να επιτυγχάνει κενό μέχρι 2 mmHg
- Ρυθμιστή πιέσεως ο οποίος ρυθμίζει την πίεση από ατμοσφαιρική έως κενό 2 mmHg.



Σχήμα.3.6 : Τροποποιημένη διάταξη κλασματικής απόσταξης ASTM D 2892.[45]

Η μέθοδος που εφαρμόζεται για την απόσταξη υπό κενό 15 θεωρητικών βαθμίδων είναι η ASTM D 2892. Δείγμα από 200 ml έως και 10 lt αφού προηγουμένως έχει ζυγιστεί, αποστάζει μέχρι μία μέγιστη θερμοκρασία 400^{o}C, σε μια στήλη κλασμάτωσης 15 θεωρητικών βαθμίδων. Λαμβάνονται μετρήσεις θερμοκρασίας και άλλων μεταβλητών κατά διαστήματα και στο τέλος κάθε κλάσματος. Προσδιορίζεται η μάζα και η πυκνότητα κάθε κλάσματος. Από την μάζα κάθε κλάσματος και την συνολική μάζα του δείγματος βγάζουμε την % κ.β απόδοση. Οι αποδόσεις κατ' όγκο υπολογίζονται από την μάζα και την πυκνότητα όλων των κλασμάτων, υπολογιζόμενων και του υπολείμματος.[45]

Πρότυπο ΕΝ 590 ντήζελ κίνησης

Το πρότυπο EN 590 σκοπό έχει τη καθιέρωση των προδιαγραφών, λοιπών απαιτήσεων και μεθόδων δοκιμών του πετρελαίου κίνησης (ντήζελ), το οποίο προορίζεται να χρησιμοποιηθεί σε οχήματα με κινητήρες ντήζελ στην Ευρωπαϊκή Ένωση, Κροατία, Νορβηγία, Ισλανδία και Ελβετία Με βάση το την Οδηγία 98/70/EC, και τις αναθεωρήσεις της μέσω των Οδηγιών 2003/17/EC, 2009/30/EC και 2011/63/EC επιτρέπεται η ανάμιξη του συμβατικού ντήζελ με έως 7% FAME.

Το EN 590 εισάχθηκε μαζί με τα Ευρωπαϊκά πρότυπα εκπομπών. Σε κάθε του έκδοση, μειωνόταν σταδιακά το περιεχόμενο θείου και το 2007 το προϊόν ονομάστηκε ντήζελ εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας θείου (ULSD) καθώς η βασική λειτουργία του θείου ως λιπαντικό ήταν απούσα και έγινε απαραίτητη η αντικατάστασή του από πρόσθετα.

Το EN 590:2013 υπερκαλύπτει το EN 590:2009, παρουσιάζοντας την μεγαλύτερη διαφορά στο περιεχόμενο των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, το οποίο έχει μειωθεί στα 8 %wt. Το περιεχόμενο πολυαρωματικών υδρογονανθράκων θεωρείται ως το σύνολο των αρωματικών, μειωμένο κατά την ποσότητα των μονοαρωματικών. Άλλη μία σημαντική αλλαγή του νέου προτύπου είναι ότι για την μέτρηση του αριθμού κετανίου συμπεριλαμβάνεται πλέον η μέθοδος EN 16144 που χρησιμοποιεί τον FIT. Αξιοσημείωτο είναι ακόμα το γεγονός ότι το επιτρεπόμενο όριο του FAME δεν αφορά άλλους ανανεώσιμους υδρογονάνθρακες όπως το HVO ή όπως τους υδρογονάνθρακες προερχόμενους από την GTL και την BTL διεργασία, αφού τα παραφινικά ντήζελ συστατικά επιτρέπονται σε οποιαδήποτε αναλογία με την προϋπόθεση το τελικό μείγμα να πληροί τις απαιτήσεις του EN 590.

Πίνακας.3.4 : Προδιαγραφές EN 590 για το CFPP, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες για εύκρατες περιοχές [44].

Χαρακτηριστικά		CFPP	Πυκνότητα στους 15°C	Ιξώδες στους 40°C	Δείκτης Κετανίου	Αριθμός Κετανίου
Μονάδες		°C	kg/m3	mm2/s		
Όρια	Class A	5	820-860	2-4,5	46	49
	Class B	0				
	Class C	-5				
	Class D	-10				
	Class E	-15				
	Class F	-20				
Μέθοδος		EN 116 EN 16329	EN ISO 3675 EN ISO 12185	EN ISO 3104	EN ISO 4264	EN ISO 5165 EN 16144 EN 15795

Το EN 590 ταξινομεί τα ντήζελ καύσιμα σε δύο κατηγορίες προοριζόμενες για συγκεκριμένα κλιματολογικά περιβάλλοντα. Για την εύκρατη κλιματική ζώνη στην οποία συμπεριλαμβάνεται και η Ελλάδα, υπάρχουν έξι κλάσεις από το Α μέχρι το F. Από αυτές, ιδιαίτερα για την Ελλάδα θα πρέπει να τηρείται η Κλάση Α για την καλοκαιρινή περίοδο (1 Απριλίου έως 30 Σεπτεμβρίου) και η Κλάση C για την χειμερινή περίοδο (1 Οκτωβρίου έως 31 Μαρτίου). Επιτρέπεται για ένα δεκαπενθήμερο η διατήρηση κατ' ανοχή, του ορίου της προηγούμενης περιόδου. Αυτό δεν ισχύει για τα διυλιστήρια, τα οποία από 1 Οκτωβρίου οφείλουν να παραδίδουν πετρέλαιο με χαρακτηριστικά ροής της χειμερινής περιόδου. Για την αρκτική κλιματική ζώνη, υπάρχουν πέντε κλάσεις, από το 0 μέχρι το 4. [46]

Πίνακας.3.5 : Πρότυπο προδιαγραφών ντήζελ κίνησης EN 590:2013 [44].

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο	
Αριθμός κετανίου *		51,0	-	EN ISO 5165 EN 16144 EN 15795
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 HC	% (m/m)	-	8,0	EN 12916
Περιεκτικότητα θείου	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Περιεκτικότητα μαγγανίου μέχρι 31/12/2013 από 1/1/2014 και έπειτα	mg/l	- -	6,0 2,0	prEN 16576
Σημείο ανάφλεξης	°C	Πάνω από 55,0	-	EN ISO 2719
Ανθρακούχο υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Περιεχόμενο τέφρας	% (m/m)	-	0,010	EN ISO 6245
Περιεχόμενο νερού	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Συνολική επιμόλυνση	mg/kg	-	24	EN 12662 h
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h, 50°C)	rating	Class 1		EN ISO 2160
Περιεκτικότητα FAME	% (V/V)	-	7,0	EN 14078
Αντοχή στην οξείδωση	g/m3	-	25	EN ISO 12205
	h	20	-	EN 15751
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60 °C	µm	-	460	EN ISO 12156-1
Ιξώδες στους 40°C	mm2/s	2,000	4,500	EN ISO 3104
Απόσταξη % vol ανάκτηση στους 250°C % vol ανάκτηση στους 350°C 95 %vol συμπύκνωμα στους	 % (V/V) % (V/V) °C	 85 	 < 65 360	EN ISO 3405 EN ISO 3924

* Η οριακή τιμή του αριθμού κετανίου είναι βασισμένη σε καθαρό προϊόν, πριν την ανάμιξή

του με βελτιωτικά αριθμού κετανίου. Σε περίπτωση αμφισβήτησης, για τον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν έγκυρες εναλλακτικές μέθοδοι, οι οποίες διαθέτουν έγκυρη δήλωση αξιοπιστίας, σε συμφωνία με το EN ISO 4259 και για τις οποίες υπάρχει τεκμηριωμένη αξιοπιστία τουλάχιστον ίση με αυτή της μεθόδου αναφοράς EN ISO 5165. Το λαμβανόμενο από εναλλακτική μέθοδο αποτέλεσμα να έχει σχέση με το αποτέλεσμα της μεθόδου αναφοράς δυνάμενη να αποδειχθεί. [46]

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Πραγματοποιήθηκαν κλασματικές αποστάξεις στα παρακάτω δείγματα :

1. B00 HGO (100% HGO)
2. B30 (70% B00-1 HGO και 30% UCO)

Στην συνέχεια τα αποστάγματα του μείγματος B30 αναμίχτηκαν κατάλληλα και φτιάχτηκαν 3 νέα δείγματα στα οποία ξαναέγινε κλασματική απόσταξη :

3. B30 έως 360
4. B30 έως 370
5. B30 έως 380

Τέλος μελετήθηκε το μείγμα

6. B5 (95% B00-2 HGO και 5% HUCO)

Οι ιδιότητες από τα δείγματα των καυσίμων βάσης φαίνονται στον Πίνακα.4.1 και συγκρίθηκαν με τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού προτύπου EN 590. Όλα τα δείγματα βάσης ήταν εκτός προδιαγραφών στις εξής ιδιότητες : Ιξώδες, ψυχρής ροής και στην θερμοκρασία ανάκτησης του 95%vol συμπυκνώματος.

Από τα αποτελέσματα των καυσίμων βάσης, τα οποία έχουν υποστεί υδρογονοκατεργασία στις ίδιες συνθήκες, είδαμε ότι είχαμε διαφορές στις ιδιότητες των σκέτων HGO με τα μείγματα HGO-UCO. Οπότε προχωρήσαμε σε κλασμάτωση των καυσίμων βάσης γιατί από την βιβλιογραφία ξέρουμε ότι άμα υδρογονοκατεργαστούμε χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο θα κορεστούν οι περισσότεροι δεσμοί των ανθρακικών αλυσίδων και θα πάρουμε παραφίνες. Επειδή δεν υπάρχει τρόπος να μετρηθούν οι παραφίνες, κάναμε την κλασμάτωση να δούμε που κυμαίνονται οι τιμές των ιδιοτήτων των κλασμάτων και με αυτό τον τρόπο να πιστοποιήσουμε την παραγωγή παραφινών. Η επιλογή των θερμοκρασιών της κλασμάτωσης έγινε με βάσει την περιοχή βρασμού των παραφινών C_{16}-C_{20} που φαίνονται

στο Πίνακα.3.1. Η κλασμάτωση έγινε σύμφωνα με τη διεργασία ASTM D2892 που χρησιμοποιείται για την κλασμάτωση του αργού πετρελαίου.

Τέλος στο Πίνακα.4.1. το δείγμα B30 έχει πάρα πολύ υψηλή τιμή θείου στα 116,4 mg/kg ενώ η προδιαγραφή είναι στα 10 mg/kg. Άρα στην υδρογονοκατεργασία ο ρυθμός απενεργοποίησης του καταλύτη ήταν μεγάλος και δεν απομακρύνθηκε το θείο στο ποσοστό που έπρεπε. Αυτό συνέβη γιατί κατά την υδρογονοκατεργασία UCO γίνεται αποκαρβοξυλίωση, η οποία δίνει νερό και μειώνει την δραστικότητα του καταλύτη.

Πίνακας.4.1 : Ιδιότητες των καυσίμων βάσης

Ιδιότητα	Μονάδες	B30 Full	B5 Full	B00 Full	Όρια		Μέθοδος ελέγχου
					min.	max.	
Δείκτης κετανίου	-	72,4	64	62,86	46	-	EN ISO 4264
Αριθμός κετανίου	-	73	66,5	64,27	51	-	EN 16144
Πυκνότητα σε 15 °C	kg/m^3	835,5	835	837,2	820	845	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	116,4	6,4	2,3	-	10	EN ISO 20846
Σημείο ανάφλεξης	°C	88	-	-	55	-	EN ISO 2719
Εξανθράκωμα	% (m/m)	0,078	-	-	-	0,3	EN ISO 10370
Τέφρα	% (m/m)	-	-	-	-	0,01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	70	-	-	-	200	EN ISO 12937
Ιξώδες σε 40 °C	mm^2/s	6,31	4,59	4,74	2	4,5	EN ISO 3104
Απόσταξη							EN ISO 3405
IBP		238	209,9	214,7			
10		291	258	251,9			
50		330	314,4	313,4			
65		347	334,2	338,1	250	-	
85		377	350,4	348,3	-	350	
90		385	360	356,4			
95		397	375,3	369,1	-	360	
FBP		400	396,6	397,4			
Ανάκτηση	% (V/V)	96,5	96,8	97,7			
Υπόλειμμα	% (V/V)	2,8	2,9	2,4			
CFPP	°C	10	6	7	-5	5	EN 116
Σημείο θόλωσης	°C	14	11	10			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	12	9	7			ISO 3016
Αρωματικά	MAH	15,53	18,51	19			EN 12916
	DAH	2,91	1,6	2,3		8,0	
	PAH	0,14	-	0,06			

Πίνακες δειγμάτων Β30

Στον Πίνακα.4.2. έχουμε τις ιδιότητες των αποσταγμάτων του μείγματος Β30. Παρατηρούμε ότι στις υψηλές θερμοκρασίες το μείγμα είναι πολύ βαρύ και έχει όλες τις ιδιότητες του εκτός προδιαγραφών ντήζελ.

Όπως αναφέραμε ήδη σε μια προσπάθεια να έχουμε μια καλύτερη ιδέα όσον αφορά τη σύνθεση του μείγματος HGO-UCO, το καύσιμο αυτό κλασματώθηκε σε επιμέρους κλάσματα. Επειδή ο στόχος της κλασμάτωσης ήταν να βελτιστοποιήσει την παραγωγή του κομματιού στο εύρος του ντήζελ, η κλασμάτωση πραγματοποιήθηκε έως τους 380°C ενώ το βαρύτερο κλάσμα χαρακτηρίστηκε ως υπόλειμμα.

Τα κλάσματα επιλέχθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αναλυτικά η απόδοση του καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες που σχετίζονται με τις υπάρχουσες προδιαγραφές της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το ντήζελ κίνησης. Οι θερμοκρασίες για τα κοψίματα επιλέχθηκαν σε 360, 370 και 380°C αντίστοιχα. Ο Πίνακας.4.3 δίνει την απόδοση και τις βασικές ιδιότητες των μειγμάτων των καυσίμων που ελήφθησαν κατά την κλασμάτωση του καυσίμου Β30.

Πίνακας.4.2 : Ιδιότητες των αποσταγμάτων του μείγματος Β30 HGO/UCO

A/A		1	2	3	4	5	6	7	8
Εύρος Βρασμού (°C)		-300	300-315	315-340	340-360	360-370	370-380	380-390	390+
Απόδοση (% V/V)		14.39	17.40	19.67	12.02	9.21	9.68	9.57	8.05
Απόδοση (% m/m)		14.72	17.91	19.88	11.78	8.99	9.43	9.32	7.80
Πυκνότητα (kg/m^3, 15 °C)		819.7	814.7	829.4	855.4	859.4	860.9	861.2	865.6
Ιξώδες (mm^2/s)	40 °C	2.96	4.00	5.42	10.13	13.70	15.06	16.94	25.80
	100 °C	1.23	1.52	1.84	2.66	3.23	3.44	3.72	4.85
Θείο (mg/kg)		38.8	49.4	98.7	128.8	152.5	178.6	202.4	225.8
Άζωτο (mg/kg)		8.3	11.1	21.2	40.9	59.5	77.8	96.3	108.7
Σημείο θόλωσης (°C)		2	14	14	16	22	24	28	32
Σημείο ροής (°C)		3	15	14	15	22	25	27	34
Δείκτης διάθλασης		1,416	1,4280	1,4381	1,4407	1,4423	1,4471	1,4473	1,463
Αρωματικά	MAH	10,1	13,48	16,05	21,05	22	19,02	18,4	-
	DAH	0,7	1,44	1,06	1,59	2,08	2,38	2,5	-
	PAH	-	0,06	0,18	0,53	1,21	2,67	4,9	-

Πίνακας.4.3 : Ιδιότητες των μειγμάτων των καυσίμων HGO/UCO που αναλύθηκαν

Ιδιότητα	Εύρος (°C)	-360	-370	-380	Όρια		Μέθοδος ελέγχου
	Απόδοση % V/V	63.5	72.7	82.4			
	Απόδοση % m/m	64.3	73.3	82.7	min.	max.	
Δείκτης κετανίου		72.3	72.5	72.8	46	-	EN ISO 4264
Αριθμός κετανίου		71.7	71.0	71.3	51	-	EN 16144
Πυκνότητα σε 15 °C	kg/m^3	828.0	828.8	830.5	820	845	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	76.8	86.1	96.6	-	10	EN ISO 20846
Σημείο ανάφλεξης	°C	84	84	85	55	-	EN ISO 2719
Εξανθράκωμα	% (m/m)	0.060	0.065	0.065	-	0.3	EN ISO 10370
Τέφρα	% (m/m)	-	-	-	-	0.01	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	65	63	62	-	200	EN ISO 12937
Ιξώδες σε 40 °C	mm^2/s	4.72	4.85	5.13	2	4.5	EN ISO 3104
Απόσταξη							EN ISO 3405
IBP		237	248	248			
10		282	284	288			
50		309	311	315			
65		318	321	325	250	-	
85		340	344	350	-	350	
90		347	353	360			
95		357	363	372	-	360	
FBP		364	372	383			
Ανάκτηση	% (V/V)	98.5	97.9	97.5			
Υπόλειμμα	% (V/V)	0.9	1.3	1.6			
CFPP	°C	5	6	6	-5	5	EN 116
Σημείο θόλωσης	°C	8	9	9			EN 3015
Σημείο Ροής	°C	10	10	10			ISO 3016
Αρωματικά	MAH	14,9	15,8	16,1			EN 12916
	DAH	1,2	1,3	1,4		8,0	
	PAH	0,2	0,3	0,6			

Αποτελέσματα και συζήτηση δειγμάτων B30

Όπως αναφέρθηκε, το μείγμα χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου με HGO όπως και το σκέτο HGO υπέστησαν υδρογονοκατεργασία στην πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ. Το προϊόν της αντίδρασης της υδρογονοκατεργασίας διαχωρίστηκε σε δοχείο υπό υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία σε υγρό και αέριο προϊόν. Όπου το υγρό προϊόν της υδρογονοκατεργασίας μεταφέρθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για να αξιολογηθεί ως προς τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά.

Στα μείγματα HGO-UCO πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590, ώστε να αξιολογηθεί ως ανανεώσιμη εναλλακτική λύση του ντήζελ κίνησης. Τα μείγματα καύσιμων έχουν άριστα ποιοτικά χαρακτηριστικά καύσης (υψηλό αριθμό κετανίου και υψηλό δείκτη κετανίου), αλλά υποφέρουν από πολύ φτωχές ιδιότητες ψυχρής ροής, υψηλού ιξώδους και έχουν υψηλή θερμοκρασία ανάκτησης του 95%vol συμπυκνώματος τους. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η τροφοδοσία προς τον αντιδραστήρα περιέχει κυρίως HGO, το βαρύτερο κλάσμα της στήλης κλασμάτωσης έχει υψηλό τελικό σημείο ζέσεως (στην περιοχή των 400 ° C), δεν είναι έκπληξη το γεγονός ότι το βαρύτερο κλάσμα έχει υψηλή πτητικότητα ουράς και υψηλό ιξώδες.

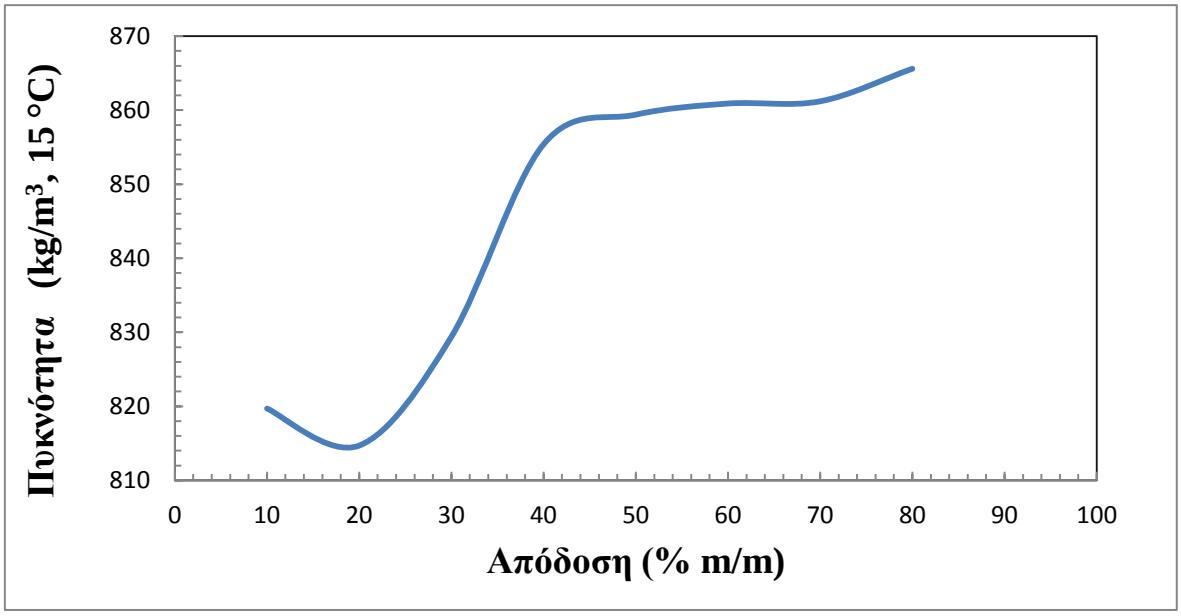
Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα που αφορά την ποιότητα των υδρογόνοκατεργασμένου μείγματος HGO-UCO είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε θείο σε σύγκριση με το πολύ αυστηρό όριο των 10 mg / kg, όπως ορίζεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590.

Αυτό σημαίνει ότι στις αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας δεν απομακρύνεται το θείο στο επιθυμητό επίπεδο. Ως εκ τούτου, είτε ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν τόσο αποτελεσματικός όσο χρειαζόταν, ή οι συνθήκες της αντίδρασης δεν βελτιστοποιήθηκαν.

Ο υψηλός αριθμός κετανίου, σε σύγκριση και με τις υψηλές τιμές ιδιοτήτων ψυχρής ροής είναι σαφής ένδειξη της παραφινικής φύσης του καυσίμου.

Είναι γνωστό ότι η υδρογονοκατεργασία των τριγλυκεριδίων (το κύριο συστατικό των φυτικών ελαιών και χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαιών) τα μετατρέπει σε κανονικές παραφίνες. Οι κανονικές παραφίνες έχουν εξαιρετική ποιότητα ανάφλεξης, όμως έχουν πολύ υψηλά σημεία τήξης, και ως εκ τούτου υψηλές ιδιότητες ψυχρής ροής.

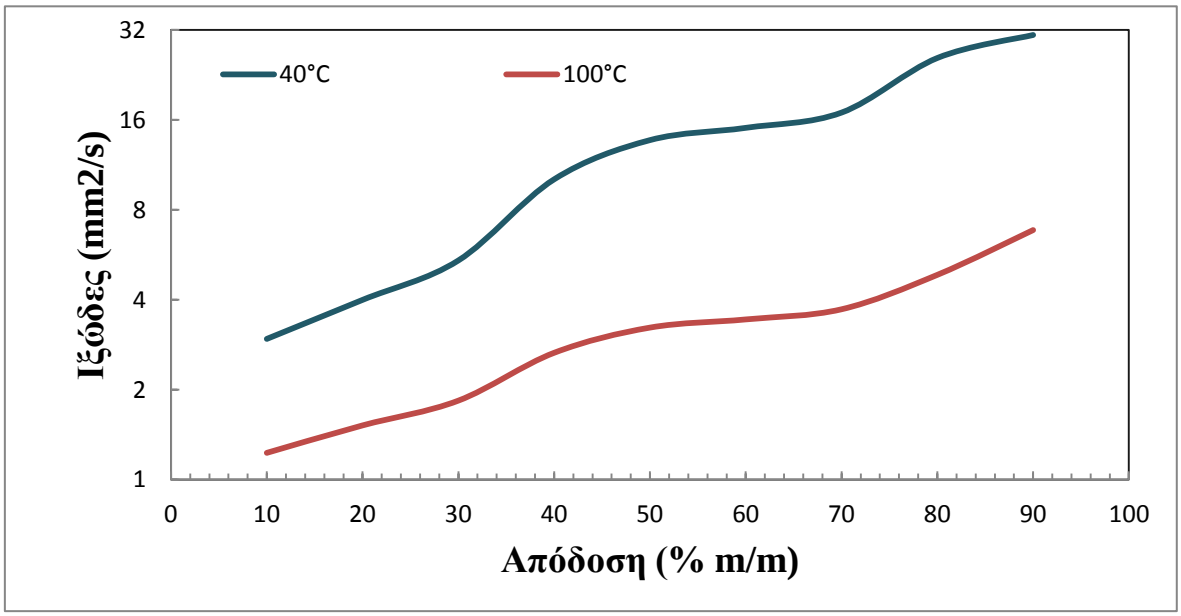
Κατά την κλασματική απόσταξη του μείγματος HGO-UCO πάρθηκαν οκτώ κλάσματα και εξετάστηκαν οι ιδιότητες τους όπως φαίνεται στους Πίνακες 4.2-4.3. Οι κατανομές της πυκνότητας, του ιξώδους, της περιεκτικότητας σε θείο και άζωτο των υδρογονοκατεργασμένων μειγμάτων HGO/UCO καυσίμου απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα.4.1 : Κατανομή πυκνότητας του μείγματος B30 HGO/UCO

Όσον αφορά τη κατανομή πυκνότητας (Σχήμα.4.1), το σχήμα δείχνει αυξημένη πυκνότητα με αυξημένη θερμοκρασία ανάκτησης, εκτός από τη δεύτερη θερμοκρασία απόληψης έως 315°C, όπου η πυκνότητα είναι μικρότερη σε σύγκριση με την προηγούμενη τιμή. Η μείωση αυτή προκαλείται από τις κανονικές παραφίνες που παράγονται από την υδρογονοκατεργασία των τριγλυκεριδίων που υπάρχουν στα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια και έχουν προφίλ απόσταξης μεταξύ 300 και 320°C. Αυτές οι παραφίνες είναι μέρος του κλάσματος 300 - 315°C, και οι χαμηλές πυκνότητες τους μειώνουν την πυκνότητα του συγκεκριμένου κλάσματος.

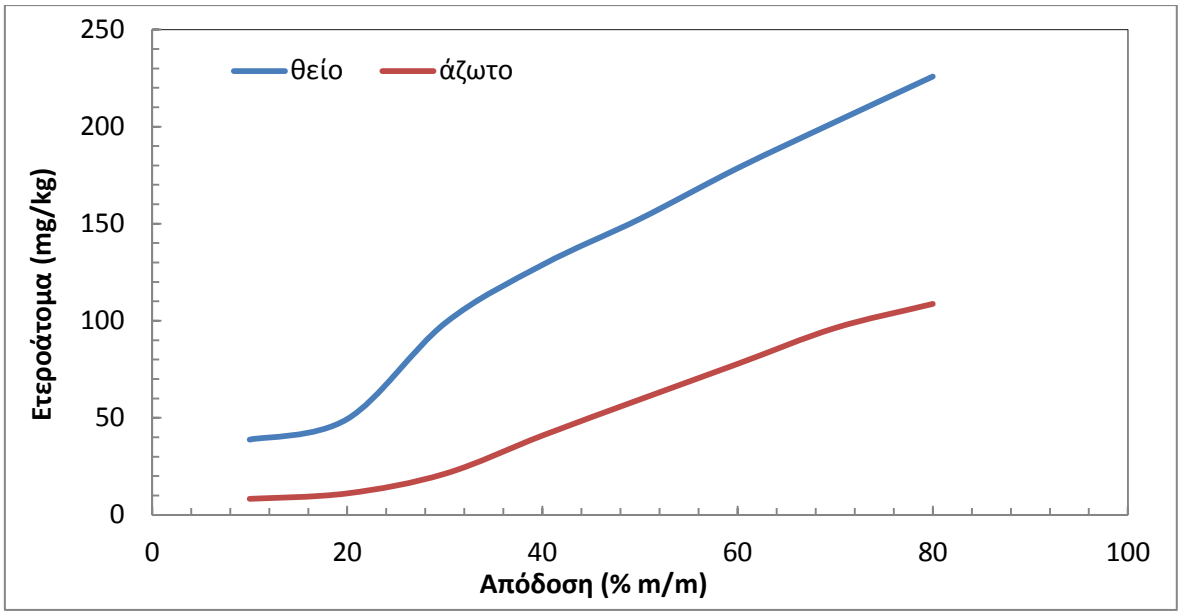
Η πυκνότητα είναι μια κρίσιμη ιδιότητα για την αποδοτική λειτουργία του κινητήρα ντήζελ. Σε γενικές γραμμές, η πυκνότητα όλων των κλασμάτων είναι χαμηλή, ένδειξη της υψηλής περιεκτικότητας αυτών των δειγμάτων σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Στην περίπτωση αυτή, τα τρία καύσιμα που παρασκευάστηκαν Πίνακας.4.3. έχουν πυκνότητες κοντά στο 830 kg/m^3, η οποία βρίσκεται εντός των ορίων του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590 που ζητά πυκνότητα στην περιοχή 820-845 kg/m^3. Οι παραφίνες που παράγονται κατά τη διάρκεια της υδρογονοκατεργασίας των τριγλυκεριδίων του UCO έχουν χαμηλές πυκνότητες, χαμηλότερες και από το υδρογονοκατεργασμένο μείγμα HGO-UCO .



Σχήμα.4.2 : Κατανομή ιξώδους του μείγματος B30 HGO/UCO

Για το ιξώδες, οι καμπύλες κατανομής Σχήμα.4.2 δείχνουν ότι τα συστατικά με υψηλότερα σημεία βρασμού έχουν υψηλότερα ιξώδη (στους 40°C και 100°C).

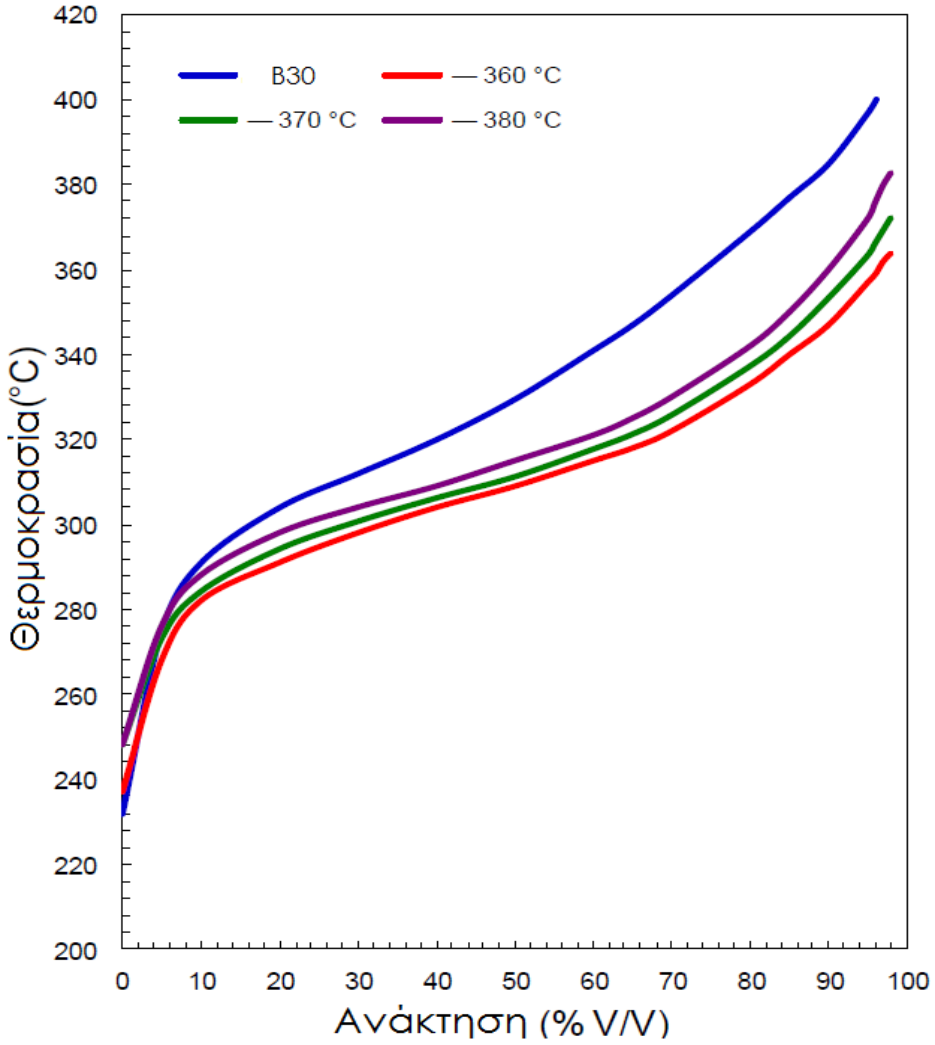
Το ιξώδες είναι ακόμη μια κρίσιμη ιδιότητα για το ντήζελ που πρέπει να διατηρηθεί μέσα σε συγκεκριμένα όρια, επειδή έχει μεγάλη επίδραση στις ρεολογικές ιδιότητες του καυσίμου, σε ότι σχετίζεται με τη λειτουργία του κινητήρα ντήζελ όπως είναι η μεταφορά του καυσίμου και η έγχυσή του. Το ιξώδες επίσης προσδιορίζει το μέγεθος των σταγονιδίων του καυσίμου που επηρεάζουν τον ατομισμό αλλά και την ποιότητα του εκνεφώματος που δημιουργείται στον εγχυτήρα καυσίμου. Για να υπάρχει καλός ατομισμός και εκνέφωση του ντήζελ, το ιξώδες θα πρέπει να διατηρηθεί μέσα σε ορισμένα όρια και συγκεκριμένα μεταξύ 2 και 4,5 mm^2/sec στους 40°C όπως ορίστηκε από το πρότυπο EN 590. Στην προκειμένη περίπτωση, τα τρία καύσιμα έχουν τιμές κινηματικού ιξώδους στο εύρος από 4,72 έως 5,13 mm^2/sec, που είναι σε όλες τις περιπτώσεις πάνω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο του προτύπου. Οι υψηλές τιμές ιξώδους είναι, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας βαρέων υδρογονανθράκων, από το HGO που χρησιμοποιείται στο μείγμα της υδρογονοκατεργασίας.



Σχήμα.4.3 : Κατανομή περιεκτικότητας ετεροατόμων S,N του μείγματος B30 HGO/UCO

Στην περίπτωση της κατανομής του θείου και του αζώτου Σχήμα.4.3 , ένα παρόμοιο σχήμα παρουσιάζεται, όπου τα κλάσματα με υψηλότερο σημείο βρασμού έχουν υψηλότερες τιμές τόσο για το θείο όσο και για το άζωτο.

Η περιεκτικότητα σε θείο είναι μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες που επηρεάζουν τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά των κινητήρων ντήζελ. Η περιεκτικότητα σε θείο επηρεάζει όχι μόνο τις εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες αλλά επηρεάζει επίσης την απόδοση του καταλυτικού συστήματος που χρησιμοποιείται για να μειώσει τις εκπομπές NO_x. Αυτός είναι ο κυριότερος λόγος για την μείωση του θείου σύμφωνα με την τελευταία έκδοση του προτύπου EN 590 και το όριο εκπομπών Euro5. Στην προκειμένη περίπτωση, τα τρία καύσιμα έχουν περιεκτικότητα σε θείο στην περιοχή από 76,8 έως 96,6 mg/kg, υπερβαίνοντας σημαντικά το όριο προδιαγραφής του 10 mg/kg. Αυτό είναι ένα μειονέκτημα που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά την διάρκεια των βημάτων παραγωγής αυτών των καυσίμων. Επειδή το θείο δεν προέρχεται από την τροφοδοσία (UCO) αλλά προστέθηκε DMDS για να διατηρήσει την ενεργότητα του καταλύτη, η προσθήκη του σε μικρές ποσότητες θα βοηθήσει στην υπέρβαση του προβλήματος.



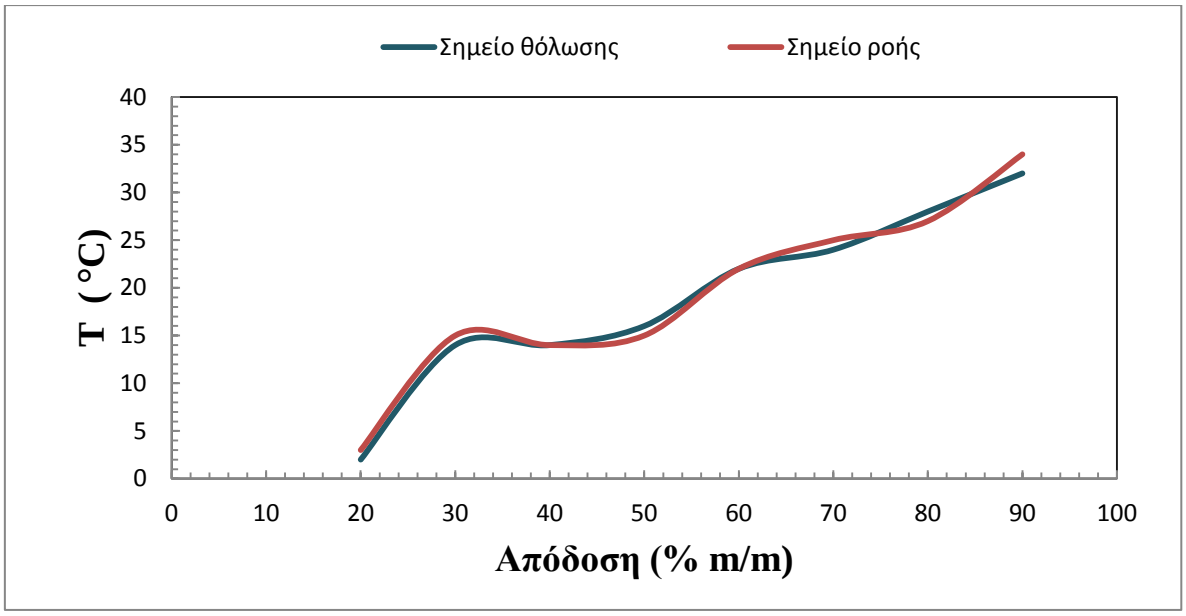
Σχήμα.4.4 : Προφίλ αποστάξεων του μείγματος B30 HGO/UCO και των καυσίμων που αναλύθηκαν.

Η πτητικότητα του ντήζελ είναι μια κρίσιμη παράμετρος για την εκτίμηση της ποιότητας του καυσίμου. Η κυριότερη διαδικασία για τον χαρακτηρισμό της πτητικότητας του καυσίμου είναι η μέθοδος ASTM D86 (EN ISO 3405). Το εύρος απόσταξης δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα βασικά χαρακτηριστικά και την συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και τη χρήση. Παρόλα αυτά, αυτά τα δεδομένα απόσταξης δεν είναι επαρκή για να δώσουν αξιόπιστες πληροφορίες για τη λεπτομερή σύσταση και την ποιότητα του καυσίμου, επειδή το σημείο βρασμού των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων εξαρτάται κυρίως από το μοριακό μέγεθος (μοριακό βάρος) και λιγότερο από τον τύπο των υδρογονανθράκων. Η πτητικότητα ουράς του ντήζελ έχει συσχετιστεί με αυξανόμενες εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες. Ως αποτέλεσμα, η ευρωπαϊκή νομοθεσία έχει θέσει ως μέγιστο όριο στην θερμοκρασία ανάκτησης του 95% τους 360 °C. Τα χαρακτηριστικά της απόσταξης συσχετίζονται με την ποιότητα ανάφλεξης του ντήζελ,

επειδή ο δείκτης κετανίου του ντήζελ υπολογίζεται από την πυκνότητα και τα δεδομένα από την καμπύλη απόσταξης. Οι καμπύλες απόσταξης των καυσίμων που δημιουργήθηκαν από την ανάμιξη των προαναφερθέντων κλασμάτων φαίνονται στο Σχήμα.4.4 . Όπως φαίνεται, οι καμπύλες απόσταξης αυτών των καυσίμων είναι παρόμοιες με την καμπύλη απόσταξης ενός συμβατικού ντήζελ. Καθώς το σημείο κοψίματος του καυσίμου πηγαίνει σε υψηλότερη τιμή (από 360°C έως 380°C) έχει υψηλή πτητικότητα ουράς, και οι βαρύτερες περικοπές έχουν 95% σημείο ανάκτησης που είναι πάνω από το όριο των 360 °C, υπερβαίνοντας ως εκ τούτου το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο που καθορίζεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590. Το μείγμα B30 -360 είναι το μόνο που έχει θερμοκρασία ανάκτησης του 95%vol συμπυκνώματος στους 357°C. Το οποίο είναι εντός προδιαγραφής αλλά και πάλι χαρακτηρίζει το μείγμα βαρύ.

Η ποιότητα ανάφλεξης είναι μια από τις βασικές ιδιότητες που επηρεάζει την απόδοση και τις εκπομπές καυσαερίων του κινητήρα ντήζελ. Ο αριθμός κετανίου είναι η πιο γνωστή και αποδοτική μέθοδος για τη μέτρηση της ποιότητας της ανάφλεξης. Όταν δεν είναι διαθέσιμος ο πρότυπος κινητήρας, χρησιμοποιείται ο δείκτης κετανίου, ένας εμπειρικός υπολογισμός που βασίζεται στην πυκνότητα και στα χαρακτηριστικά της απόσταξης του καυσίμου, για την εκτίμηση του αριθμού κετανίου. Ο δείκτης κετανίου όλων των καυσίμων που παρασκευάστηκαν ήταν πολύ υψηλός. Οι τιμές του δείκτη κετανίου σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 4264 (ισοδύναμη με τη μέθοδο ASTM D 4737) είναι στο εύρος από 73.5 έως 87.0. Οι τιμές αυτές είναι σημαντικά υψηλότερες από την ελάχιστη τιμή 46, σύμφωνα με το πρότυπο EN 590.

Ο αριθμός κετανίου προσδιορίστηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 16144 (ASTM D7170). Η συγκεκριμένη μέθοδος μετρά την καθυστέρηση ανάφλεξης χρησιμοποιώντας θάλαμο καύσης σταθερού όγκου, με συμπιεσμένο αέρα και κάνοντας άμεση έγχυση του καυσίμου μέσα στο θάλαμο. Μία εξίσωση μετατρέπει την καθυστέρηση ανάφλεξης στον προκύπτον αριθμό κετανίου (DCN). Οι τιμές DCN ήταν σε όλες τις περιπτώσεις πολύ υψηλές, παίρνοντας τιμές ανώτερες του 70, που υπερβαίνει την ελάχιστη επιτρεπόμενη τιμή των 51 που ορίζει το πρότυπο EN 590.Αυτές οι υψηλές τιμές των δεικτών κετανίου είναι μια καθαρή ένδειξη του υψηλού παραφινικού περιεχομένου και είναι σε συμφωνία με τις χαμηλές τιμές πυκνότητας.



Σχήμα.4.5 : Κατανομές ιδιοτήτων ροής του μείγματος B30 HGO/UCO

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής είναι άλλη μια ένδειξη του υψηλού παραφινικού περιεχομένου και πολύ κρίσιμη για τη λειτουργικότητα του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 ορίζει ελάχιστες τιμές για το CFPP που βασίζεται στις κλιματολογικές συνθήκες και στην εποχικότητα (καλοκαιρινής ποιότητας καύσιμο ή χειμερινής). Για αρκτικά και ακραία χειμερινά κλίματα, λαμβάνεται υπόψη και το σημείο θόλωσης. Για την Ελλάδα, το θερινό όριο είναι +5 °C και το χειμερινό –5 °C. Το μείγμα B30 HGO/UCO έχει η χειρότερη τιμή CFPP γύρω στο 10 που το καθιστά απαγορευτικό. Οι τιμές του CFPP των άλλων καυσίμων είναι στο πολύ στενό θερμοκρασιακό εύρος 5 °C έως 6 °C που τα καθιστούν αποδεκτά για χρήση τους θερινούς μήνες, όχι όμως και τους χειμερινούς. Το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι επίσης πολύ υψηλά. Η κατανομής τους φαίνεται στο Σχήμα.4.5. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τις προηγούμενες παρατηρήσεις, και με το υψηλό παραφινικό περιεχόμενο αυτών των καυσίμων. Οι προβληματικές ιδιότητες ψυχρής ροής είναι συνήθως το τίμημα για καύσιμα με πολύ καλή ποιότητα ανάφλεξης λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε κανονικούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Σημειώνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, οι ιδιότητες ψυχρής ροής των τριών καυσίμων, που προέρχονται από την ανάμειξη των κλασμάτων είναι αρκετά κάτω από τις ιδιότητες ψυχρής ροής του υδρογόνοκατεργασμένου μείγματος HGO-UCO , λόγω της απομάκρυνσης των βαρύτερων κλασμάτων.

Η σύσταση του ντήζελ είναι ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά του καυσίμου που επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα ανάφλεξης αλλά επίσης και άλλες σημαντικές ιδιότητες όπως

πυκνότητα, ιξώδες και ιδιότητες ψυχρής ροής. Το πρότυπο EN 590 ορίζει την περιεκτικότητα σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες κάτω από 8% m/m Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες μετρήθηκαν σύμφωνα με το EN 12916 χρησιμοποιώντας τεχνική HPLC. Όλα τα καύσιμα παρασκευάστηκαν με ανάμιξη των κλασμάτων HGO-UCO και αναλύθηκαν για περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και τα αποτελέσματα έδειξαν τιμές πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων στην περιοχή του 1-2% (m/m), αρκετά κάτω από το ανώτατο όριο του 8% (m/m), σύμφωνα με την υψηλή περιεκτικότητα του παραφινικού περιεχομένου που περιέχουν χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Αυτά τα αποτελέσματα των χαμηλών πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων είναι σε συμφωνία με τους υψηλούς δείκτες κετανίου, τις κακές ιδιότητες ψυχρής ροής αυτών των καυσίμων όπως συζητήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους.

Από τις προηγούμενες παραγράφους, είναι σαφές ότι τα καύσιμα που προέρχονται από την κλασμάτωση του υδρογόνοκατεργασμένου μείγματος HGO-UCO έχουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με το αρχικό καύσιμο, όσο αφορά την πτητικότητα, τις ιδιότητες ψυχρής ροής και την περιεκτικότητα σε θείο, αλλά δεν μπορούν να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590, επειδή αποτυγχάνουν σε μερικές βασικές παραμέτρους του προτύπου αυτού. Συγκεκριμένα αποτυγχάνουν στις εξής ιδιότητες το θείο και οριακά στο ιξώδες. Βρίσκονται εντός των προδιαγραφών οριακά στο CFFP και στην θερμοκρασία ανάκτησης του 95%vol συμπυκνώματος. Για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των καυσίμων από υδρογονοκατεργασμένα μαγειρικά έλαια πρέπει να βελτιωθούν οι συνθήκες υδρογονοκατεργασίας ή η αναλογία ανάμειξης.
Με βασικό κριτήριο ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα UCO στην Ελλάδα, γιατί ακόμα δεν υπάρχουν πολλές εταιρίες συλλογής απόβλητων μαγειρικών ελαίων. Αποφασίστηκε με συνεννόηση με το διυλιστήριο του Θεσσαλονίκης των ΕΛΠΕ να προχωρήσει η αναλογία HGO-UCO 95-5. Η αξιολόγηση και τελικά η επιλογή του μείγματος B5 HGO-UCO έγινε ως προς την αποτελεσματικότητα των βασικών δράσεων καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας που περιλαμβάνει την απομάκρυνση ετεροατόμων (S, N, O), το κορεσμό και την παραγωγή ντήζελ, καθώς και τον ρυθμό απενεργοποίησης των καταλυτών.

Πίνακες δειγμάτων B5

Στην περίπτωση του μείγματος B5 HGO-UCO το HGO-2 που χρησιμοποιήθηκε ήταν διαφορετικό από το HGO-1 που χρησιμοποιήθηκε στο B30 HGO-UCO. Συγκεκριμένα ήταν ελαφρύτερο και για αυτό το λόγο δεν κρίθηκε σκόπιμο να απομακρυνθούν με κλασμάτωση τα βαρύτερα κλάσματά του. Κάναμε όμως την κλασμάτωση για να δούμε πώς κατανέμονται τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Επιπλέον το B5 HGO-UCO είχε καλύτερο αριθμό κετανίου από το B00 HGO, αυτός ήταν ο δεύτερος λόγος όπου το κλασματώσαμε για να δούμε πού υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των δύο προϊόντων. Στο Πίνακα.4.4-4.5 έχουμε τις ιδιότητες των αποσταγμάτων του μείγματος B00 και B5 αντίστοιχα.

Πίνακας.4.4 : Ιδιότητες των αποσταγμάτων του δείγματος B00 HGO

A/A		1	2	3	4	5	6
Εύρος Βρασμού (°C)		-250	250-275	275-300	300-325	325-350	350-375
Απόδοση (% V/V)		17,15	10,14	14,12	19,93	19,39	12,92
Απόδοση (% m/m)		17,49	10,25	13,98	19,54	18,81	12,54
Πυκνότητα (kg/m^3, 15 °C)		823,0	844,0	841,3	836,4	838,8	841,7
Ιξώδες (mm^2/s)	40 °C	1,65	3,21	4,48	5,86	7,82	11,23
	100 °C	0,79	1,25	1,57	1,89	2,30	2,95
Θείο (mg/kg)		1,09	1,54	2,37	2,75	3,21	4,51
CFPP (°C)		-	-29	-13	-1	12	24
Σημείο θόλωσης (°C)		-	-19	-6	8	16	-
Σημείο ροής (°C)		-	-24	-9	5	14	-
Αριθμός κετανίου		43,32	51,68	58,76	65,42	71,32	75,93
Αρωματικά	MAH	-	25,4	20,6	14,4	12,2	10,4
	DAH	-	2,7	2,5	2,2	1,9	1,5
	PAH	-	0,1	0,1	0,1	-	-

Πίνακας.4.5 : Ιδιότητες των αποσταγμάτων του μείγματος B5 HGO/UCO

A/A		1	2	3	4	5	6
Εύρος Βρασμού (°C)		-250	250-275	275-300	300-325	325-350	350-375
Απόδοση (% V/V)		13,15	9,35	15,93	19,24	20,75	16,7
Απόδοση (% m/m)		13,42	9,45	15,62	18,67	20,13	16,2
Πυκνότητα (kg/m^3, 15 °C)		815,2	840,4	838,6	833	839,1	841,7
Ιξώδες (mm^2/s)	40 °C	1,47	2,84	4,02	5,28	7,4	10,37
	100 °C	0,73	1,16	1,59	1,78	2,2	2,95
Θείο (mg/kg)		1,59	1,68	2,38	6,6	11,08	15,32
CFPP (°C)		-	-26	-8	1	9	17
Σημείο θόλωσης (°C)		-	-17	-3	10	15	19
Σημείο ροής (°C)		-	-21	-5	8	12	17
Αριθμός κετανίου		42,9600	52,020	61,05	67,53	71,05	75,19
Αρωματικά	MAH	-	24	20,1	15	12,6	9,4
	DAH	-	2,1	1,8	1,1	1	0,7
	PAH	-	-	-	-	-	-

Παρατηρούμε από του Πίνακες.4.4-4.5 ότι το B5 είναι καλύτερο σε κάποια χαρακτηριστικά από το B00 εκτός από την θερμοκρασία ανάκτησης του 95%vol συμπυκνώματος και τα υπόλοιπα τα χαρακτηριστικά παραμένουν ίδια. Σε καμία περίπτωση όμως το B5 δεν πληροί τις προδιαγραφές του προτύπου EN 950.

Αποτελέσματα και συζήτηση δειγμάτων B5

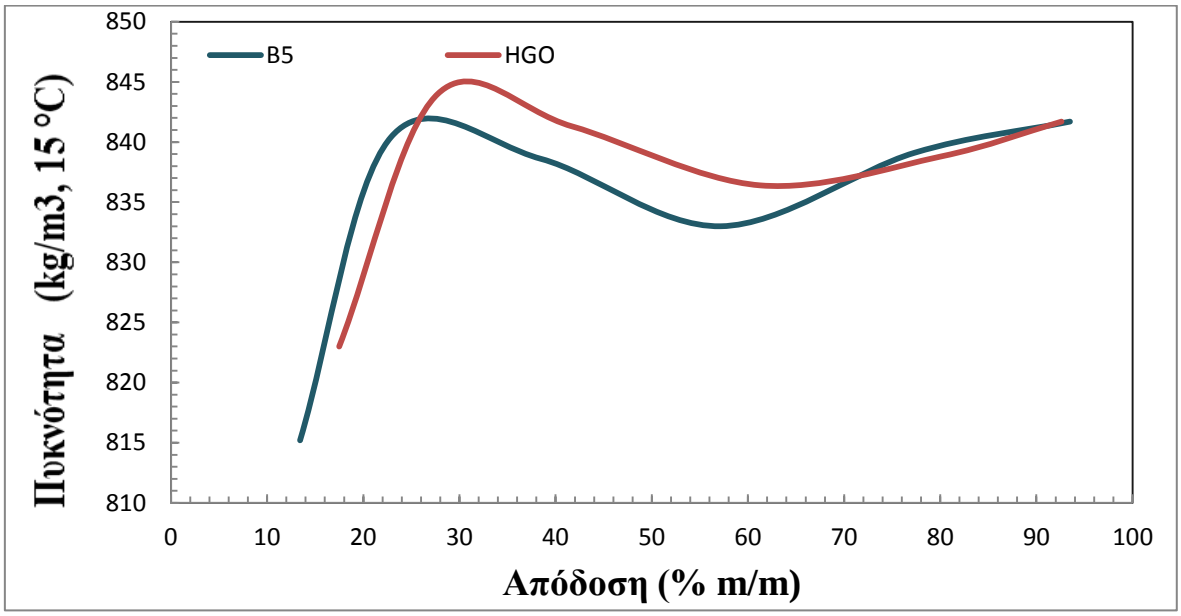
Αντίστοιχα τα μείγματα B5 HGO-UCO όπως και το σκέτο B00 HGO υπέστησαν υδρογονοκατεργασία στην πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ. Το προϊόν της αντίδρασης της υδρογονοκατεργασίας διαχωρίστηκε σε δοχείο υπό υψηλή πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας σε υγρό και αέριο προϊόν. Όπου το υγρό προϊόν της υδρογονοκατεργασίας μεταφέρθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για να αξιολογηθεί ως προς τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά.

Η αξιολόγηση των αναλογιών ντήζελ-UCO έγινε για να καθοριστεί η ποιότητα του τελικού παραγόμενου βιοκαυσίμου αλλά και η διάρκεια συνεχόμενους λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οι λειτουργικές παράμετροι που μας οδήγησαν να επιλέξουμε το μείγμα 95/5 HGO/UCO είναι οι εξής :

- Ο καταλύτης, η επιλογή του βέλτιστου καταλύτη είναι πρόκληση γιατί καθώς η ενεργότητα τους ποικίλλει σημαντικά, γιατί σχεδιάζονται για διαφορετικές τροφοδοσίες.
- Η πίεση του συστήματος (που κυμαίνεται συνήθως μεταξύ των 800 και 1200 psig), καθορίζει και την μερική πίεση του υδρογόνου. Η επίδραση της πίεσης στην αποδοτικότητα της διεργασίας είναι σημαντική, δεδομένου ότι επηρεάζει την μερική πίεση του υδρογόνου στον αντιδραστήρα που επιδρά στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.
- Η θερμοκρασία, οι αντιδραστήρες υδρογονοκατεργασίας λειτουργούν μεταξύ 330-370ºC. Γενικά καθώς η θερμοκρασία του αντιδραστήρα και επομένως η ενεργότητα του καταλύτη αυξάνεται, αυξάνονται και οι ταχύτητες των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.
- Η ταχύτητα χώρου ουσιαστικά ρυθμίζει το χρόνο παραμονής της τροφοδοσίας στο χώρο αντίδρασης. Οι συμβατικές διεργασίες υδρογονοκατεργασίας εκτελούνται σε ωριαίες ταχύτητες χώρου LHSV μεταξύ των τιμών 0,5-2 hr^{-1}.
- Η αναλογία υδρογόνου/υγρής τροφοδοσίας (τυπικές τιμές μεταξύ 300 και 500 nl/l τροφοδοσίας) καθορίζει την περιεκτικότητα σε υδρογόνο στο αντιδρών μείγμα και άρα τη μερική πίεση υδρογόνου σε αυτό.
- Τέλος, ένας μη λειτουργικός λόγος είναι ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα UCO στην Ελλάδα.

Επιπλέον για την τελική επιλογή του B5 αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα των βασικών δράσεων της καταλυτικής υδρογονοκατεργασίας που περιλαμβάνει την απομάκρυνση ετεροατόμων (S, N, O), το κορεσμό και την παραγωγή ντήζελ, καθώς και ο ρυθμός απενεργοποίησης των καταλυτών που σχετίζεται με τις αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης.
Στα μείγματα B5 και B00 πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590, ώστε να αξιολογηθούν ως ανανεώσιμη εναλλακτική λύση του ντήζελ κίνησης.

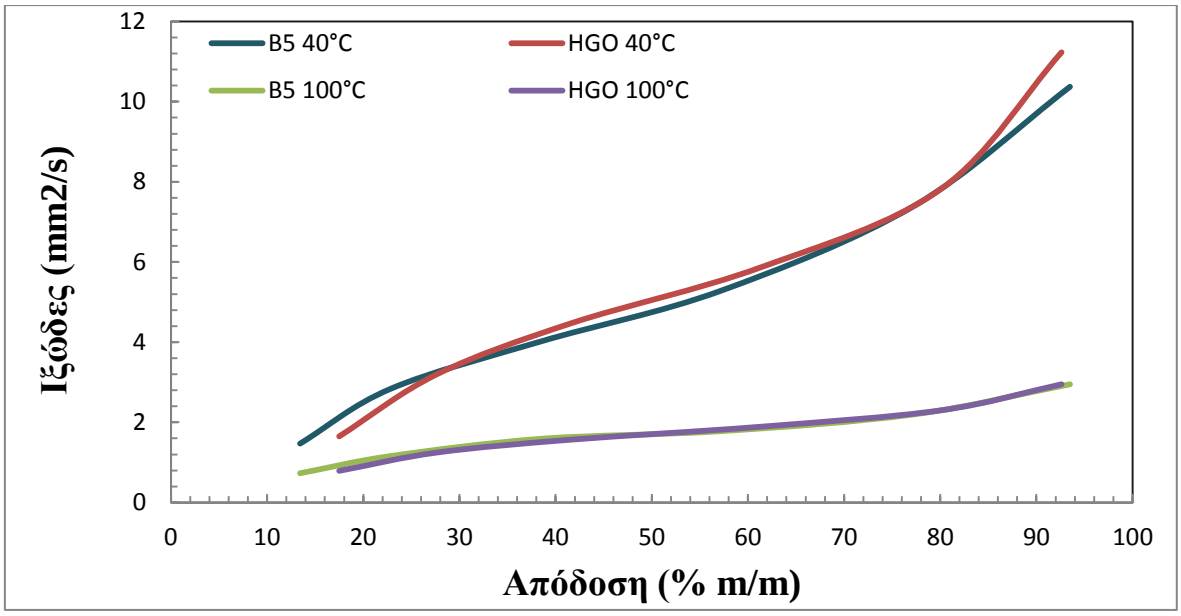
Έγινε κλασμάτωση των μειγμάτων B5 και B00 για να δούμε πού υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των δύο προϊόντων, μιας και το B5 είχε καλύτερο αριθμό κετανίου από το B00. Κατά τις κλασματικές αποστάξεις των μειγμάτων B5 & B00 πάρθηκαν έξι & έξι κλάσματα και εξετάστηκαν οι ιδιότητες τους όπως φαίνεται στους Πίνακες 4.6-4.11. Οι κατανομές της πυκνότητας, του ιξώδους, της περιεκτικότητας σε θείο, του προφίλ της απόσταξης, του αριθμού κετανίου και του CFPP των μειγμάτων απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα.4.6 : Κατανομή πυκνότητας των μειγμάτων HGO – B5.

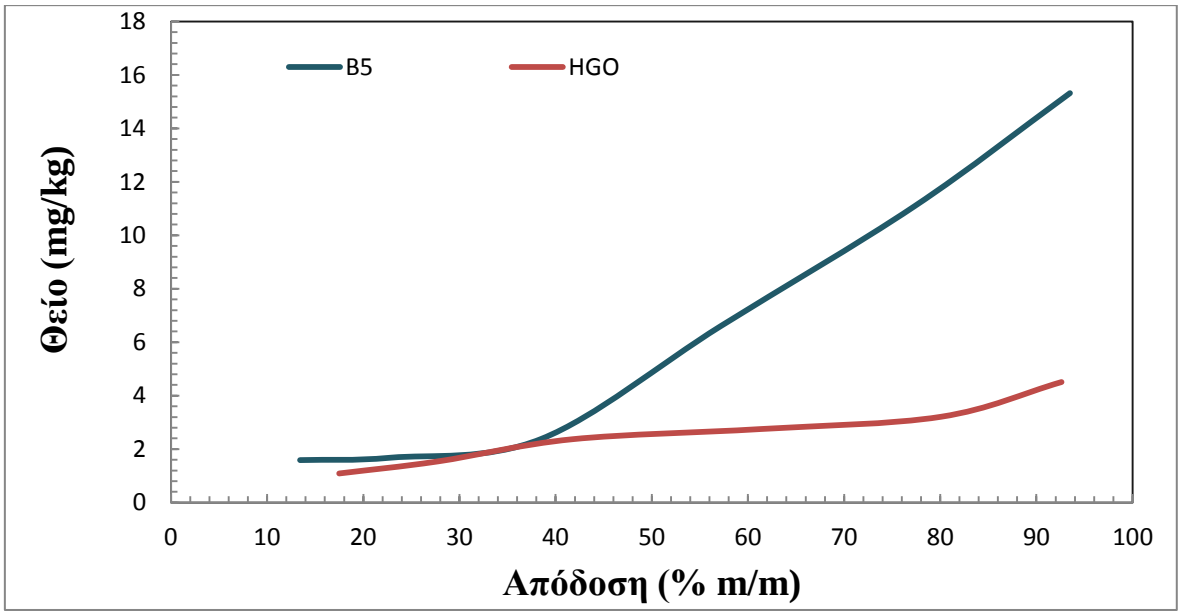
Όσον αφορά τη κατανομή πυκνότητας στο Σχήμα.4.6 φαίνεται ότι έχουμε αυξημένη πυκνότητα σε αυξημένη θερμοκρασία ανάκτησης, εκτός από τη δεύτερη και τρίτη θερμοκρασία απόληψης, δηλαδή την θερμοκρασιακή περιοχή 250-275°C και 275-300°C όπου οι πυκνότητες είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με την προηγούμενη τους τιμή.

Αυτό συμβαίνει γιατί στην θερμοκρασιακή περιοχή 300-350°C έχω την μεγαλύτερη παραγωγή παραφινών που η χαμηλές πυκνότητές τους μειώνουν την πυκνότητα στα συγκεκριμένα κλάσματα. Τα σημεία βρασμού των παραφινών στην θερμοκρασιακή περιοχή 300-350°C φαίνονται στο Πίνακα.3.1 όπου εκεί παρατηρούμε ότι οι παραφίνες έχουν χαμηλές πυκνότητες. Η πυκνότητα όλων των κλασμάτων είναι από 815,2-844 kg/m^3, η οποία βρίσκεται εντός των ορίων του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590 που ζητά πυκνότητα στην περιοχή 820-845 kg/m^3. Η μόνη περίπτωση που αποκλίνει είναι το πρώτο κλάσμα του B5 που είναι έως 250°C όπου η τιμή του είναι 815,2 kg/m^3. Τέλος το B5 σε σύγκριση με το B00 έχει μικρότερες τιμές πυκνότητας στο σύνολο των κλασμάτων αυτό είναι ένδειξη του παραφινικού περιεχομένου του B5.



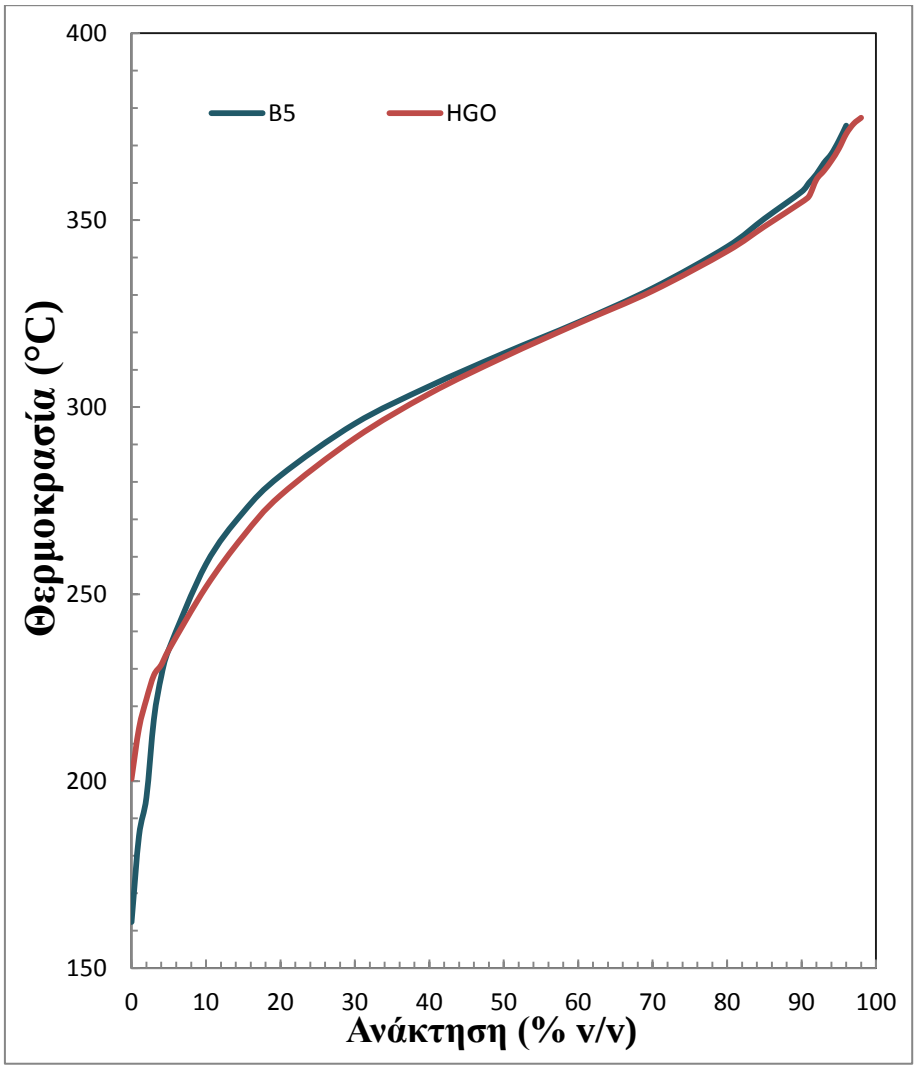
Σχήμα.4.7 : Κατανομή ιξώδους των μειγμάτων HGO – B5 στις θερμοκρασίες 40°C και 100°C.

Για το ιξώδες, οι καμπύλες κατανομής Σχήμα.4.7 δείχνει ότι τα συστατικά με υψηλότερα σημεία βρασμού έχουν υψηλότερα ιξώδη (στους 40°C και 100°C). Τα μείγματα B5 και B00 σχεδόν ταυτίζονται στις τιμές του ιξώδους με τα κλάσματά τους που βρίσκονται στην θερμοκρασιακή περιοχή 300-375°C να είναι εκτός προδιαγραφής γιατί ξεπερνούν την τιμή 4,5 mm^2/sec στους 40°C. Το ιξώδες δεν πρέπει να είναι εκτός προδιαγραφών γιατί επηρεάζει τη λειτουργία του κινητήρα ντήζελ όπως είναι η μεταφορά του καυσίμου και η έγχυσή του.



Σχήμα.4.8 : Κατανομή περιεκτικότητας θείου των μειγμάτων HGO – B5.

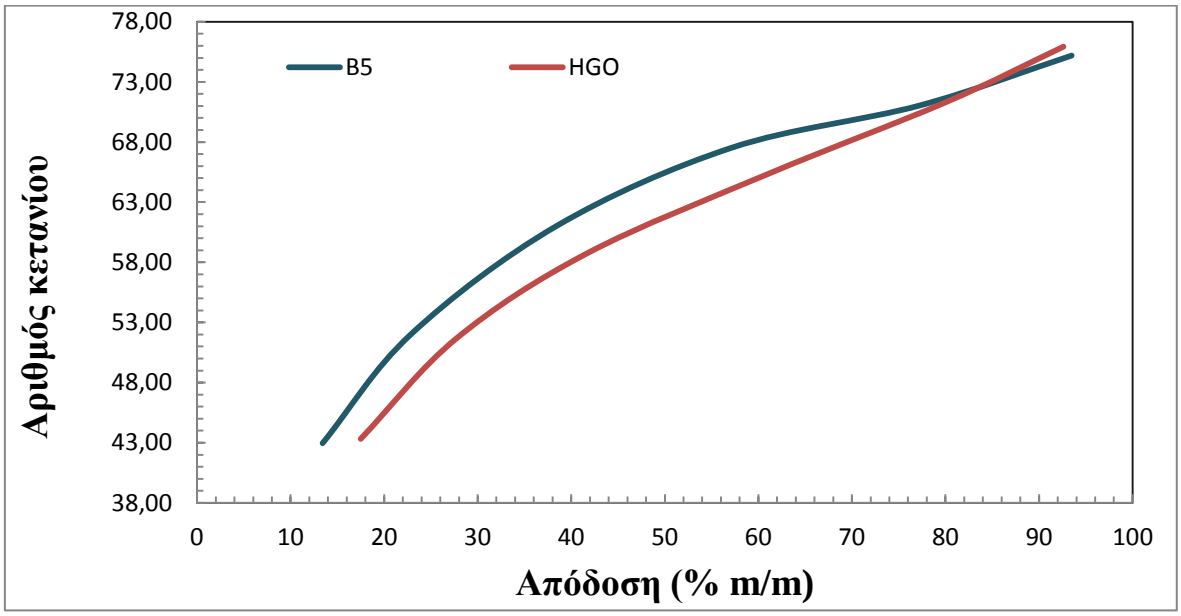
Στην περίπτωση της κατανομής του θείου Σχήμα.4.8 τα κλάσματα με υψηλότερο σημείο βρασμού έχουν υψηλότερες τιμές για το θείο. Βέβαια σε σύγκριση το B5 με το B00 παρατηρούμε ότι το B5 στο θερμοκρασιακό εύρος 300-375°C ο ρυθμός αύξησης της περιεκτικότητας θείου είναι πολύ μεγαλύτερη από του B00. Η υψηλότερη αναλογία θείου στο B5 σε σχέση με το HGO οφείλεται στο νερό που δημιουργείται κατά την αποκαρβοξυλίωση το οποίο και μειώνει την οξύτητα, άρα και τη δραστικότητα του καταλύτη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα τελευταία δυο κλάσματα του B5 να είναι εκτός προδιαγραφής γιατί ξεπερνούν το όριο του 10 mg/kg.



Σχήμα.4.9 : Προφίλ αποστάξεων των μειγμάτων HGO – B5.

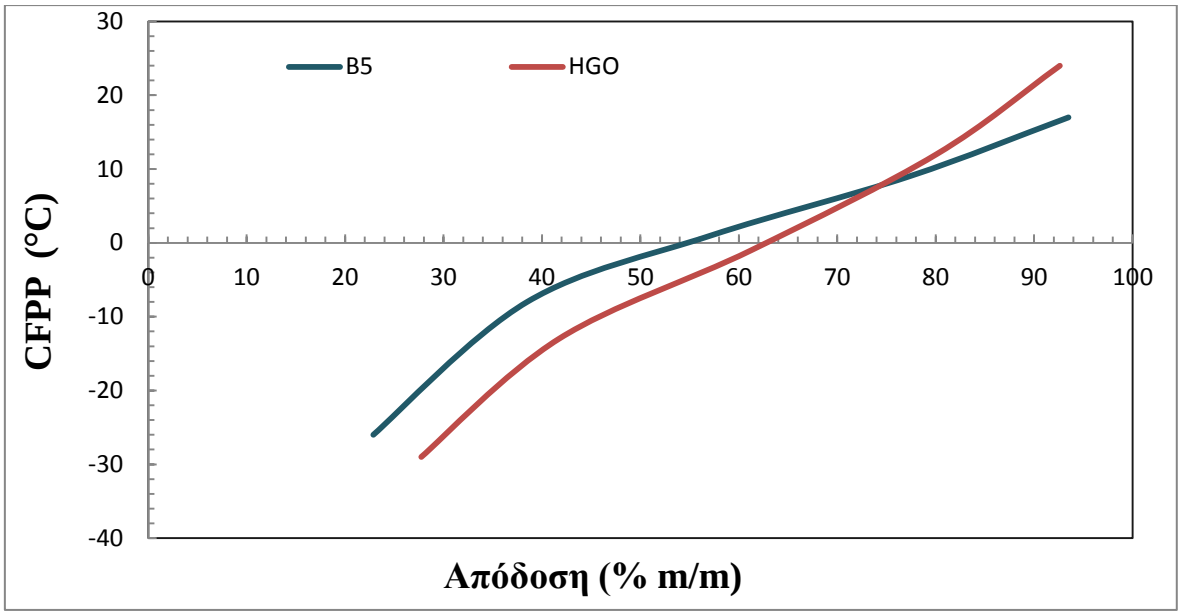
Οι καμπύλες απόσταξης των δύο μειγμάτων φαίνεται στο Σχήμα.4.9 όπου σχεδόν το B5 με το B00 ταυτίζονται. Όπως φαίνεται, οι καμπύλες απόσταξης αυτών των μειγμάτων είναι

παρόμοιες με την καμπύλη απόσταξης ενός συμβατικού ντήζελ. Έχοντας όμως και τα δύο τη θερμοκρασία ανάκτησης του 95%vol συμπυκνώματος τους, 375,3°C για το B5 και 369,1°C για το B00, δηλαδή εκτός προδιαγραφών του EN 950. Η πτητικότητα του ντήζελ είναι μια κρίσιμη παράμετρος για την εκτίμηση της ποιότητας του καυσίμου γιατί η αυξημένη πτητικότητα έχει συσχετιστεί με αυξανόμενες εκπομπές σωματιδίων από τους κινητήρες.



Σχήμα.4.10 : Κατανομή αριθμού κετανίου των μειγμάτων HGO – B5.

Η κατανομή του αριθμού κετανίου φαίνεται στο Σχήμα.4.10. Συγκεκριμένα στο μείγμα B5 HGO/UCO παρατηρούμε ότι στα κλάσματα 3 και 4 (275-300°C & 300-325°C) έχουμε αύξηση του CN κατά 2 μονάδες σε σχέση με το καύσιμο B00 HGO, ενώ η ποσότητα του UCO που έχει προστεθεί είναι μικρή 5%. Αυτό συμβαίνει γιατί στην συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή είναι το σημείο βρασμού των C_{16}-C_{20} παραφινών (όπως φαίνεται στο Πίνακα.3.1), οι οποίες λόγο του μοριακού τους βάρους αυξάνουν τον CN. Γενικά οι τιμές του αριθμού κετανίου και στα δυο μείγματα είναι υψηλότερη από την προδιαγραφή. Η μόνη περίπτωση που αποκλίνει είναι στο πρώτο κλάσμα των B5 και B00 που είναι έως 250°C όπου η τιμή τους είναι 42,96 και 43,32 αντίστοιχα.



Σχήμα.4.11 : Κατανομή CFFP των μειγμάτων HGO – B5.

Η κατανομή του CFFP των μειγμάτων B5 και B00 φαίνεται στο Σχήμα.4.11. Γενικά οι ιδιότητες ψυχρής ροής είναι πολύ υψηλές και βρίσκονται εκτός των προδιαγραφών της Ελλάδας, που είναι για τη θερινή περίοδο είναι +5 °C και τη χειμερινή –5 °C. Η περιεκτικότητα του B5 σε UCO βελτιώνει τις ιδιότητες ψυχρής ροής αυτό συμβαίνει γιατί έχουμε ταπείνωση του σημείου πήξεως. Αξιοσημείωτο είναι ότι στο πρώτο κλάσμα του B00 η συσκευή δεν μπόρεσε να υπολογίσει την τιμή CFPP φτάνοντας στη κατώτερη θερμοκρασία που μπορούσε να πάει τους -30°C.

Το πρότυπο EN 590 ορίζει την περιεκτικότητα σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες κάτω από 8% m/m Τα μείγματα B5 και B00 αναλύθηκαν για περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και τα αποτελέσματα έδειξαν τιμές πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων στην περιοχή του 0-2% (m/m), αρκετά κάτω από το ανώτατο όριο του 8% (m/m), αυτό έρχεται σε συμφωνία με την υψηλή περιεκτικότητα παραφινών που περιέχουν τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια. Είναι αξιοσημείωτο ότι σε αυτήν την ιδιότητα το B00 έχει μεγαλύτερες τιμές πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων σε σύγκριση με το B5 που έχει σχεδόν μηδαμινές. Αυτά τα αποτελέσματα των χαμηλών πολύ-αρωματικών υδρογονανθράκων είναι σε συμφωνία με τους υψηλούς δείκτες κετανίου, τις κακές ιδιότητες ψυχρής ροής αυτών των καυσίμων όπως συζητήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους.

Όσον αφορά την απομάκρυνση των ετεροατόμων το άζωτο απομακρύνεται ευκολότερα από τα υπόλοιπα αγγίζοντας μέχρι και το 99.4% για όλες τις θερμοκρασίες. Το θείο επίσης απομακρύνεται εύκολα σε αντίθεση με το οξυγόνο που είναι το πιο δύσκολο από τα τρία στοιχεία στο να απομακρυνθεί, καθώς σε χαμηλές θερμοκρασίες η απομάκρυνσή του δεν είναι τόσο δυνατή ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να φτάσει μέχρι και το 99%. Οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την απομάκρυνση όλων των ετεροατόμων. Όσο αφορά τον κορεσμό των ακόρεστων δεσμών, και αυτός ευνοείται από την θερμοκρασία.

Η ποσοτική ανάλυση έδειξε ότι το προϊόντα μείγματα αποτελούνται κυρίως από παραφίνες και δεν περιέχουν σχεδόν καθόλου ολεφίνες και αρωματικά. Πιο συγκεκριμένα η ποιοτική ανάλυση έδειξε ότι το προϊόν περιέχει κυρίως παραφίνες στο εύρος C_{15}-C_{18}. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όσο η θερμοκρασία αυξάνεται η συγκεντρώσεις C_{17} και C_{18} ελαττώνεται ενώ το ποσοστό των ίσο παραφινών αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία ευνοεί τις αντιδράσεις ισομερισμού κάτι που είναι αναμενόμενο καθώς οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν αντιδράσεις διάσπασης-υδρογονοπυρόλυσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η βασική ιδέα στην εργασία αυτή, είναι η εξέταση του προϊόντος ανάμιξης του υδρογονοκατεργασμένου χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου με βαρύ Gasoil για τη παραγωγή καυσίμου που έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του ντήζελ κίνησης και είναι ελεύθερο από τα περισσότερα μειονεκτήματα του βιοντίζελ

Στα μείγματα που παρελήφθησαν από τη πιλοτική μονάδα υδρογονοκατεργασίας του ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι το προϊόν από την συν-υδρογονοκατεργασίας του μείγματος B30 HGO/UCO (70/30) είναι ένα βαρύ καύσιμο που δεν πληρεί τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590.

Το B30 HGO/UCO είναι ένα καύσιμο με πολύ υψηλό αριθμό κετανίου, αλλά είναι ένα βαρύ καύσιμο με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο, πολύ φτωχές ιδιότητες ψυχρής ροής, υψηλού ιξώδους και έχει υψηλή πτητικότητα ουράς σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα κλάσματα που προέκυψαν από την κλασματική απόσταξη υπό κενό του B30 HGO/UCO αναμίχθηκαν σύμφωνα στις σχετικές τους συγκεντρώσεις για να παραχθούν καύσιμα στο θερμοκρασιακό εύρος βρασμού του ντήζελ κίνησης και για να έχουν χαμηλότερη πτητικότητα ουράς στις υψηλές θερμοκρασίες. Στα καύσιμα αναλύθηκαν οι βασικές τους ιδιότητες σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590.

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης μόνο ενός καυσίμου (B30 -360) ήταν μέσα στα όρια των προδιαγραφών του προτύπου EN590, έχοντας σημείο ανάκτησης του 95% 357°C. Τα άλλα δυο καύσιμα δεν ικανοποιούν την προδιαγραφή για του προτύπου EN590 ήταν τα βαρύτερα κλάσματα (B30 -370 και B30 -380) που είχαν θερμοκρασία ανάκτησης του 95% στους 363 °C και 372 °C αντίστοιχα.

Οι τιμές της πυκνότητας στα τρία μείγματα καυσίμων ήταν εντός των ορίων του προτύπου EN 590 (820 έως 845 kg/m^3).

Όλα τα μείγματα καυσίμων είχαν πολύ υψηλό αριθμό κετανίου, που υπερβαίνει το 70, σε κάθε περίπτωση. Επίσης ο δείκτης κετανίου ήταν επίσης υψηλός, με τιμές υψηλότερες από 70 και για τα τρία καύσιμα.

Οι τιμές του ιξώδους όλων των καυσίμων ήταν λίγο πάνω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο των 4,5 mm2/sec , σύμφωνα με το πρότυπο EN 590.

Οι τιμές των ιδιοτήτων ψυχρής ροής (CFPP, σημείο θόλωσης, σημείο ροής) ήταν υψηλές, κάνοντας τη χρήση αυτών των καθαρών καυσίμων κατά τη διάρκεια του χειμώνα δύσκολη.

Για το CFPP συγκεκριμένα, που αποτελεί και την επίσημη προδιαγραφή, οι τιμές κυμαίνονταν από +5 ^{o}C έως +6 ^{o}C, πολύ κοντά στο όριο αποδοχής για την καλοκαιρινή περίοδο, σύμφωνα με το πρότυπο EN 590 Class A.
Η περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων ήταν υψηλή (43,9 έως 46,5 mg/kg) συγκρινόμενη με τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή των 10 mg/kg, σύμφωνα με το πρότυπο EN 590. Αυτό το πρόβλημα πρέπει να αντιμετωπιστεί πριν τα καύσιμα χρησιμοποιηθούν σε σύγχρονους κινητήρες ντήζελ.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι το προϊόν από την συν-υδρογονοκατεργασίας του μείγματος B5 HGO/UCO (95/5) είναι ένα βαρύ καύσιμο που θα πληρούσε τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 590 εάν είχε τις τιμές των ιδιοτήτων ψυχρής ροής χαμηλότερες και την θερμοκρασία ανάκτησης του 95%vol συμπυκνώματος του μικρότερη. Οι υπόλοιπες βασικές ιδιότητες του καυσίμου είναι εντός των ορίων του προτύπου EN 590. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί και στη λιπαντική του ικανότητα του καυσίμου γιατί έχει μικρή περιεκτικότητα ετεροάτομων.

Τα οφέλη που προσφέρουν τα υδρογονοκατεργασμένα χρησιμοποιημένα μαγειρικά ελαία είναι πολύ σημαντικά αφού:

- Η χαμηλή του πυκνότητα επιτρέπει την ανάμιξη, και κατ επέκταση την αξιοποίηση βαρέων κλασμάτων gasoil.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμιξης με κλάσματα gasoil χαμηλού CN για την αναβάθμισή τους.
- Είναι πλήρως συμβατό και αναμίξιμο με δείγματα ντήζελ και το εύρος απόσταξης του είναι εντός ντήζελ ορίων (150-380°C).
- Περιέχει μηδενικό ποσοστό θείου και αζώτου.
- Συγκριτικά με τις άλλες μορφές ανανεώσιμου ντήζελ το HUCO έχει το μικρότερο ανθρακούχο υπόλειμμα, την υψηλότερη κατώτερη θερμογόνο δύναμη (49 MJ/kg), και το μικρότερο περιεχόμενο νερού. Η οξειδωτική σταθερότητα του HUCO είναι εξαιρετικά υψηλή λόγω της διαδικασίας της υδρογονοαποξυγόνωσης, προσφέροντάς του ένα μεγάλο πλεονέκτημα έναντι του FAME.

Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις, η κλασμάτωση των υδρογονοκατεργασμένων χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων μπορεί να βοηθήσει, ώστε να προετοιμάσει ένα καύσιμο πολύ κοντά στις προδιαγραφές του προτύπου EN 590. Βέβαια η ανάμειξη αυτού του καύσιμου με ελαφρύτερα συστατικά (ελαφρύ gasoil ή κηροζίνη) πρέπει να διερευνηθεί με σκοπό την παραγωγή καυσίμου εντός των ορίων των προδιαγραφών.

Τέλος, λόγω της μειωμένης περιβαλλοντικής επιβάρυνσης του βιοντίζελ και της επιτακτικής ανάγκης εύρεση εναλλακτικών καυσίμων με λιγότερες εκπομπές είναι σημαντική η συνέχιση της έρευνάς των ιδιοτήτων των βιοκαυσίμων και συγκεκριμένα των υδρογονοκατεργασμένων μαγειρικών ελαίων. Πρέπει να βρεθούν τρόποι βελτιστοποίησής των βιοκαυσίμων ώστε να ικανοποιούν και τις προδιαγραφές των αγορών και να έχουμε μια βάση για τον προσδιορισμό των απαιτήσεων για τις ιδιότητες των μελλοντικών καυσίμων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]Α. Δημητριάδης, Σ. Μπεζεργιάννη, Α. Καλογιάννη. Παραγωγή βιοντίζελ 2ης γενιάς από καταλυτική υδρογονοεπεξεργασία τηγανελαίου, 8ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26-28 Μαίου 2011.pp1-9.

[2]A. Srivastava, R. Prasad. Triglycerides-based diesel fuels. Renew Sustain Energy Rev 2000; pp111–133.

[3]R. Groschen, Overview of: The Feasibility of Biodiesel from Waste/ Recycled Greases and Animal Fats, 2002. (Retrieved on 16 June, 2015) http://www.mda.state.mn.us/news/publications/renewable/wastefatsfeasability.pdf

[4]www.greenergy.com (Accessed on 16 June, 2015)

[5]P. Papageorgiou, Energy Crops and Waste Cooking Oil for Biodiesel Production: Case Study of Greec, Master of Science Degree Project, 335 Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, 2009

[6]A. Chherti, K. Chris Watts, M. Rafiqul Islam, Waste Cooking Oil as An Alternate Feedstock for Biodiesel Production, Energies 2008, 1,pp 3-18. (Retrieved on 16 June, 2015) www.mdpi.com/1996-1073/1/1/3/pdf

[7]M. Canakci, The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks, Elsevier, Bioresource Technology, 2007

[8]A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, Energy Conversion and Management,2009;50:pp 14 – 34. (Retrieved on 17 June, 2015) http://scottzlip.com/wp-content/uploads/2009/09/Progress-and-recent-trends-in-biodiesel-fuels.pdf

[9]C. Castelanelli, C. Mello, Analyzis of the Used Fried Oil Under Environmental Perspective and its Possibilities for Production of Biodiesel, 2007.

[10]M. Gui,K. Lee, S. Bhatia, Feasibility of Edible Oil vs. Non – Edible Oil vs. Waste Edible Oil as Biodiesel Feedstock, Elsevier, Energy, 2008.

[11]L. Peiro, G. Mendez, X. Durany. Energy Analysis of Integrated Waste Management in the Recovery and Recycling of Used Cooking Oil, Environment Science Technology, 2008.

[12]P. Papageorgiou, Energy Crops and Waste Cooking Oil for Biodiesel Production: Case Study of Greece, Master of Science Degree Project, 335 Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, 2009.

[13]J. Kubicka, P. Chudoba, Simacek. Europacat VIII, Turku, Finland, August 26–31 2007.

[14]M. Lapuerta, M. Villajos, John R. Agudelo, A. L. Boehman, Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines, Fuel Processing Technology 2011;92:2406–2411. (Retrieved on 19 June, 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011003171

[15]G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, Applied Catalysis A: General 2007;329:120–9.

[16]P. Simacek, D. Kubicka, G. Sebor, M. Pospisil, Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil, Fuel 89 2010;89:609–615.

[17]O.V. Kikhtyanin, A.E. Rubanov, A.B. Ayupov, G.V. Echevsky, Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAP-31 catalyst, Fuel 2010;89:3085–3092. (Retrieved on 19 June, 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110002589

[18] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, A. Kalogianni, PA. Pilavachi, Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal, Bioresource Technology 2010;101:6651–6. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.academia.edu/2486623/Hydrotreating_of_waste_cooking_oil_for_biodiesel_production._Part_I_Effect_of_temperature_on_product_yields_and_heteroatom_removal

[19]S. Bezergianni, A. Dimitriadis, T. Sfetsas, A. Kalogianni, Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition, Bioresource Technology 2010;101:7658–60. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.academia.edu/2486622/Hydrotreating_of_waste_cooking_oil_for_biodiesel_production._Part_II_Effect_of_temperature_on_hydrocarbon_composition

[20]S. Bezergianni, A. Kalogianni, Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production, Bioresource Technology 2009;100:3927–3932. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409002971

[21]S. Bezergianni, L. Chrysikou, Oxidative stability of waste cooking oil and white diesel upon storage at room temperature, Bioresource Technology 2012;126: 341–4. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412014988

[22]C. Pattamaprom, W. Pakdee, S. Ngamjaroen, Storage degradation of palm derived biodiesels: its effects on chemical properties and engine performance. Renewable Energy 2012;37:412–418. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.watit.me.engr.tu.ac.th/paper%20publications/Storage%20degradation.pdf

[23]E. Funimsky, Catalytic Hydrodeoxygenation, Applied Catalysis A: General 2000;199 :147–190. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X99005554

[24]S. Bezergianni, A. Kalogianni, A. Dimitriadis, Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing, Fuel 2012;93:638–41. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111005278

[25]I. Kubickova, D. Kubicka, Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: A review, Waste and Biomass Valorization 2010;1:293–308 (Retrieved on 19 June 2015) http://link.springer.com/article/10.1007/s12649-010-9032-8

[26]A. Dermibas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, Energy Conversion and Management 2009;50:14–34. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890408003294

[27]A. Demirbas, Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels, Fuel 2008;87:1743–8. . (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107003730

[28]R. Arvidsson, S. Persson, M.N. Froling, M. Svanstrom, Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and Jatropha. Journal of Cleaner

Production 2011;19:129–37. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652610000466

[29]S. Bezergianni, A. Dimitriadis. Comparison between different types of renewable diesel, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013;21:110–116. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112007472

[30]Anonymous, (1998), "Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media", Vol. 1, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts

[31]http://www.chemspider.com/ Accessed on 15 September, 2015

[32]M. Lapuerta, O. Armas, J. Jose´ Hernandez, A. Tsolakis, Potential for reducing emissions in a diesel engine by fuelling with conventional biodiesel and Fischer–Tropsch diesel, Fuel 2010;89:3106–13. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611000222X

[33]D. Lamprecht, L.P. Dancuart, K. Harrilall, Performance synergies between low-temperature and high-temperature Fischer–Tropsch diesel blends, Energy & Fuels 2007;21:2846–52.

[34]H. Iki, Y. Iguchi, A. Koyama, Applicability of hydrogenated palm oil for automotive fuels. In: Proceedings of the 16th Saudi Arabia–Japan joint symposium, Dhahran, Saudi Arabia; November 5–6 2006.

[35]I. Sebos, A. Matsoukas, V. Apostolopoulos, N. Papayannakos, Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel, Fuel 2009; 88:145–9. Retrieved on 19 June 2015 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108003116

[36]EN ISO 3104, European Standard, Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity, Brussels : Technical Committee CEN/TC 28,19, 1996.

[37]EN ISO 12185, European Standard, Crude petroleum and petroleum products - Determination of density - Oscillating U-tube method, Brussels : Technical Committee CEN/TC 19,28, 1996.

[38]EN ISO 20846, Euroepan Standard. Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method. Brussels :, Techincal Committee CEN/TC 19,28, 2008.

[39]EN 116, European Standard. Diesel and domestic heating fuels - Determination of cold filter plugging point. Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 1997.

[40]EN ISO 3405, European Standard. Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure. Brussels : ISO/TC 28, CEN/TC 19, 2000.

[41]EN ISO 4264, European Standard. Petroleum products - Calculation of cetane index of middle distillate fuels by the four-variable equation. Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 1996.

[42]ASTM D 7170-08, Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number of Diesel Fuel Oils—Fixed Range Injection Period, Constant Volume Combustion Chamber Method. (Retrieved on 14 June 2015) http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D7170-08.htm

[43]Εργαστηριακός οδηγός: Προσδιορισμός Αριθμού Κετανίου σε Ντήζελ. (Retrieved on 19 June 2015) http://www.chemeng.ntua.gr/courses/fueltech/files/Cetane%20Number%20Lab.pdf

[44]EN 12916, , European Standard. Petroleum products, lubricants and related products, Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 2000.

[45]ASTM D2892 – 05, Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column). (Retrieved on 14 June 2015) http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2892-05.htm

[46]EN 590:2013, NA:2014, AC:2014. European Standard, Automotive Fuels-Diesel-Requirements and test methods.