



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών
Τομέας Θερμότητας

Διπλωματική εργασία:

**Συσχετίσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων βιοντήζελ μέσω
στατιστικής ανάλυσης πειραματικών δεδομένων**



Ιωάννη Α. Βιτολιάνου

ΑΜ: 02110724

Επιβλέπων:

Ευάγγελος Γιακουμής Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π Σχολή Μηχ/γων Μηχ/κών

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2016

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση τυχόν συσχετίσεων μεταξύ των φυσικοχημικών ιδιοτήτων βιοντήζελ, το οποίο παράγεται από διαφορετικά έλαια φυτικής ή ζωικής προέλευσης, με στατιστική επεξεργασία των τιμών των φυσικοχημικών ιδιοτήτων αυτών.

Από προηγούμενη ερευνητική δραστηριότητα του εργαστηρίου ΜΕΚ του ΕΜΠ [1] είχαν συλλεγεί από τη βιβλιογραφία τιμές για όλες τις ιδιότητες βιοντήζελ διάφορων προελεύσεων και είχαν υπολογιστεί οι αντίστοιχες μέσες τιμές τους.

Στις τιμές αυτές έγινε στατιστική επεξεργασία και διερευνήθηκε εάν υπάρχει ή όχι κάποια συσχέτιση μεταξύ τους, καθώς και ο βαθμός συσχέτισής τους. Παράλληλα εξετάστηκε αν και κατά πόσο ισχύουν οι εξαρτήσεις μεταξύ των φυσικοχημικών ιδιοτήτων από τα χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, (FAME) που περιέχουν τα βιοντήζελ.

Λέξεις κλειδιά: Βιοντήζελ, Φυτικά Έλαια, Ζωικά Λίπη, Φυσικοχημικές ιδιότητες, Στατιστική Επεξεργασία.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και Βιοκαύσιμα	6
1.1 Εισαγωγή	6
1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	7
1.2.1 Ορισμός.....	7
1.2.2 Κύριες μορφές ΑΠΕ.....	7
1.3 Βιομάζα.....	9
1.4 Βιοκαύσιμα	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοντήζελ.....	11
2.1 Γενικά στοιχεία	11
2.2 Ορισμός βιοντήζελ	12
2.3 Ιστορική αναδρομή	12
2.4 Μέθοδος παραγωγής	13
2.4.1 Μετεστεροποίηση	13
2.5 Αγορά βιοντήζελ	15
2.6 Χαρακτηριστικά οχημάτων/κινητήρων που επηρεάζονται από το βιοντήζελ.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Καλλιέργειες και φυτά για παραγωγή Βιοντήζελ.....	18
3.1 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ	18
3.2 Ενεργειακά φυτά και δέντρα	19
3.3 Χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια).....	27
3.4 Ζωικά Λίπη.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ιδιότητες βιοντήζελ και οι μέθοδοι μέτρησής τους	29
4.1 Προδιαγραφές βιοντήζελ	29
4.2 Μετρούμενες ιδιότητες βιοντήζελ.....	31
4.2.1 Πυκνότητα και ιξώδες.....	31
4.2.2 Σημείο Θόλωσης	32
4.2.3 Σημείο Ροής	32
4.2.4 Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	33

4.2.5	Αριθμός κετανίου	34
4.2.6	Θερμογόνος δύναμη.....	35
4.2.7	Περιεκτικότητα σε νερό.....	35
4.2.8	Περιεκτικότητα σε θείο.....	36
4.2.9	Αριθμός οξύτητας	37
4.2.10	Οξειδωτική σταθερότητα.....	37
4.2.11	Προσδιορισμός ελεύθερης και συνολικής γλυκερόλης και γλυκεριδίων.....	39
4.2.12	Προσδιορισμός εστέρων και μεθυλεστέρων λινολενικού οξέος.....	39
4.2.13	Απόσταση	40
4.2.14	Σημείο ανάφλεξης.....	41
4.2.15	Λιπαντική ικανότητα.....	42
4.2.16	Αριθμός Ιωδίου	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	45
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	45
5.2	Στατιστική Ανάλυση- Συσχετίσεις	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:	Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων	50
6.1	Αριθμός Κετανίου	50
6.2	Πυκνότητα	53
6.3	Θερμογόνος δύναμη	57
6.4	Ιξώδες	60
6.5	Σημείο ανάφλεξης.....	61
6.6	Αριθμός ιωδίου	62
6.7	Σημείο ροής.....	65
6.8	Σημείο θόλωσης.....	68
6.9	Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.....	70
6.10	Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων	72
6.11	Συγκενρωτικός πίνακας εξισώσεων αναδρομής.....	74
	Συμπεράσματα	76
	Βιβλιογραφία	77

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Συμμετοχή των ΑΠΕ στην παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και η επιμέρους κατανομή των πηγών ενέργειας το 2015 [49].....	8
Εικόνα 2.1: Αντίδραση μετεστεροποίησης [12]	13
Εικόνα 2.2: Ποιοτική απόδοση της μετατροπής που λαμβάνει χώρα σε μια αντίδραση μετεστεροποίησης [14]	14
Εικόνα 2.3: Οδοχάρτης που περιλαμβάνει του στόχους για την αύξηση της διείσδυσης των βιοκαυσίμων στις μεταφορές [13]	17
Εικόνα 3.1: Διάφορα ενεργειακά φυτά και λίπη που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντήζελ	26
Εικόνα 4.1: Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer [37]	32
Εικόνα 4.2: Οργανολογία για τη μέτρηση του σημείου ροής (αριστερά) και του σημείου θόλωσης (δεξιά) [38].....	33
Εικόνα 4.3: Όργανο μέτρησης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) [12]	34
Εικόνα 4.4: Θερμιδόμετρο καύσεως SYSTEMC200 για τη μέτρηση της θερμογόνου δύναμης [12].....	35
Εικόνα 4.5: Συσκευή 831 Titrino της Metrohm για της περιεκτικότητας σε νερό ενός δείγματος βιοντήζελ [39].....	36
Εικόνα 4.6: Όργανο Rancimat για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας μιγμάτων βιοντήζελ ή καθαρού βιοντήζελ [41]	38
Εικόνα 4.7: Συσκευή αέριας χρωματογραφίας (gas chromatography -GC) [45]	40
Εικόνα 4.8: Αυτόματη συσκευή απόσταξης (Optidist distillation) [47].....	41
Εικόνα 4.9: Αυτόματη συσκευή μέτρησης (Pensky – Martens) του σημείου ανάφλεξης [51]	42

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 3.1: Απόδοση και περιεκτικότητα σε λάδι ορισμένων φυτών και ελαίων [23,29]	28
Πίνακας 4.1: Ευρωπαϊκές προδιαγραφές Βιοντήζελ κατά EN 14214:2012 [16]	30
Πίνακας 4.2: Λιπαντική ικανότητα μίγματος ντήζελ με περιεκτικότητα σε βιοντήζελ 2% κ.β. [48]	43
Πίνακας 5.1: Παρουσίαση του μέσου όρου των μετρούμενων ιδιοτήτων των υπό μελέτη φυτικών ελαίων και λιπών [49]	46
Πίνακας 5.2: Παρουσίαση της τυπικής απόκλισης των μετρούμενων ιδιοτήτων των υπό μελέτη φυτικών ελαίων και λιπών [1]	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και Βιοκαύσιμα

1.1 Εισαγωγή

Η παραγωγή και η κατανάλωση ενέργειας αποτελούν πολύπλοκα ζητήματα, τα οποία πρέπει να αντιμετωπίζονται με υπευθυνότητα και προσοχή, καθώς έχουν οικονομικές, περιβαλλοντικές και κοινωνικές προεκτάσεις. Οι πιο πρόσφατες μελέτες επισημαίνουν μια συνεχώς αυξανόμενη απόκλιση μεταξύ των επιπέδων κατανάλωσης ενέργειας, αλλά και της πρόσβασης σε διάφορους πόρους, σε ανεπτυγμένες και προηγμένες χώρες σε σύγκριση με το μέσο όρο του παγκόσμιου πληθυσμού, που παραμένει σε χαμηλά επίπεδα κατανάλωσης ενέργειας ή άλλων πόρων.

Τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν την πιο διαδεδομένη πηγή ενέργειας, καθώς παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος εξόρυξης, η ευκολία χρήσης και η αυξημένη διαθεσιμότητα. Επίσης οι υποδομές και οι κλάδοι εφοδιασμού των ορυκτών καυσίμων είναι ανεπτυγμένοι σε ολόκληρο τον κόσμο. Έτσι, η χρήση και η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) αυξήθηκε, καταλαμβάνοντας τη δεκαετία του '90 το 80% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Είναι ενδιαφέρον ότι μέχρι το 2020 η χρήση των ορυκτών καυσίμων αναμένεται να αυξηθεί περισσότερο από ό,τι η συνολική κατανάλωση. [3,49]

Αυτή η τεράστια εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, η οποία οδηγεί σε σημαντικά ενεργειακά και περιβαλλοντικά προβλήματα μπορεί να μειωθεί μέσω της αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

1.2.1 Ορισμός

Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) είναι οι μη ορυκτές ανεξάντλητες πηγές ενέργειας, δηλαδή η αιολική, η ηλιακή και η γεωθερμική ενέργεια, η ενέργεια κυμάτων, η παλιρροϊκή ενέργεια, η υδραυλική ενέργεια, τα αέρια τα εκλυόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής, από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και τα βιοαέρια, όπως ορίζει η ΟΔΗΓΙΑ 2001/77/ΕΚ. [2]

Σε κάθε περίπτωση οι ΑΠΕ έχουν μελετηθεί ως λύση στο πρόβλημα της αναμενόμενης εξάντλησης των (μη ανανεώσιμων) αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και αποτελούν τη βάση του μοντέλου οικονομικής ανάπτυξης της πράσινης οικονομίας και κεντρικό σημείο εστίασης της σχολής των οικολογικών οικονομικών, η οποία έχει κάποια επιρροή στο οικολογικό κίνημα. [2,3]

1.2.2 Κύριες μορφές ΑΠΕ

✓ Ηλιακή ενέργεια

Είναι η κύρια μορφή ΑΠΕ, μιας και με εξαίρεση τη γεωθερμία και την παλιρροϊκή ενέργεια, όλες οι υπόλοιπες αποτελούν έμμεση ηλιακή ενέργεια. Οι περισσότερες χρήσεις της αφορούν θερμικές εφαρμογές (όπως ηλιακοί θερμοσίφωνες και φούρνοι), ενώ μια ακόμη σημαντική χρήση της είναι στην παραγωγή ηλεκτρισμού.

✓ Αιολική ενέργεια

Χρησιμοποιήθηκε παλιότερα για την άντληση νερού από πηγάδια καθώς και για μηχανικές εφαρμογές. Χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα για ηλεκτροπαραγωγή.

✓ Υδραυλική ενέργεια

Είναι τα γνωστά υδροηλεκτρικά έργα, που στο πεδίο των ήπιων μορφών ενέργειας εξειδικεύονται περισσότερο στα μικρά υδροηλεκτρικά. Είναι η πιο διαδεδομένη μορφή ανανεώσιμης ενέργειας.

✓ Βιομάζα

Χρησιμοποιεί τους υδατάνθρακες των φυτών (κυρίως αποβλήτων της βιομηχανίας ξύλου, τροφίμων και ζωοτροφών και της βιομηχανίας ζάχαρης) με σκοπό την αποδέσμευση της ενέργειας που δεσμεύτηκε από το φυτό κατά τη φωτοσύνθεση. Είναι μια πηγή ενέργειας με πολλές δυνατότητες και εφαρμογές, που θα χρησιμοποιηθεί ευρέως στο μέλλον, είτε για άμεση παραγωγή ενέργειας, είτε ως βιοκαύσιμο.

✓ Γεωθερμική ενέργεια

Προέρχεται από τη θερμότητα που παράγεται από τη ραδιενεργό αποσύνθεση των πετρωμάτων της γης. Είναι εκμεταλλεύσιμη εκεί όπου η θερμότητα αυτή ανεβαίνει με φυσικό τρόπο στην επιφάνεια, π.χ. στους θερμοπίδακες ή στις πηγές ζεστού νερού. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε απευθείας για θερμικές εφαρμογές, είτε για την παραγωγή ηλεκτρισμού. [3,4]

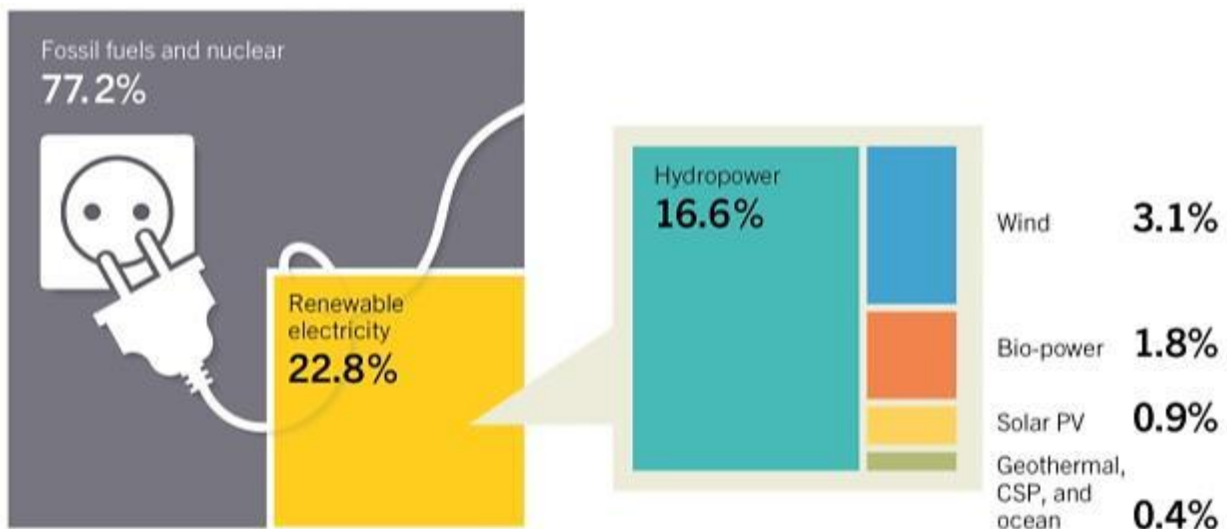
✓ Ενέργεια από τη θάλασσα

Ενέργεια από παλίρροιες: Εκμεταλλεύεται τη βαρύτητα του Ήλιου και της Σελήνης, που προκαλεί ανύψωση της στάθμης του νερού. Εφαρμογές στην Αγγλία, στη Γαλλία και στη Ρωσία.

Ενέργεια από κύματα: Εκμεταλλεύεται την κινητική ενέργεια των κυμάτων της θάλασσας.

Ενέργεια από τους ωκεανούς: Εκμεταλλεύεται τη διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στα στρώματα του ωκεανού, κάνοντας χρήση θερμικών κύκλων. Βρίσκεται στο στάδιο της έρευνας. [3,4]

Η Εικόνα 1.1 παρουσιάζει τη διείσδυση των ΑΠΕ στο ενεργειακό μίγμα της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ επίσης παρατίθεται και η συμμετοχή της κάθε μορφής ενέργειας στη συνολική παραγωγή των ΑΠΕ.



Εικόνα 1.1: Συμμετοχή των ΑΠΕ στην παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και η επιμέρους κατανομή των πηγών ενέργειας το 2015 [1]

1.3 Βιομάζα

Ο όρος βιομάζα χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει: [6]

α) τα υλικά ή καλύτερα τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυσικής, ζωικής, δασικής, γεωργικής ή και αλιευτικής παραγωγής.

β) τα υποπροϊόντα τα οποία προέρχονται από τη βιομηχανική επεξεργασία των υλικών αυτών.

γ) τα αστικά λύματα και σκουπίδια.

δ) τις φυσικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα π.χ., αυτοφυή φυτά/δάση, είτε από τεχνητές φυτείες αγροτικού ή δασικού τύπου.

Έτσι η βιομάζα μπορεί να οριστεί ως το σύνολο της ύλης που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Η ενέργεια της βιομάζας (βιοενέργεια ή πράσινη ενέργεια) είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια, που μετασχηματίζεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, η βιομάζα είναι ανανεώσιμη, με την έννοια ότι μετασχηματίζεται, καταστρέφεται και αναπαράγεται. [5,6]



Πρόκειται για την πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Μετά την ενεργειακή κρίση του 1973, η βιομάζα άρχισε να παίζει όλο και σημαντικότερο ρόλο στην κάλυψη των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών (θέρμανσης, ψύξης, ηλεκτρισμού) και στην παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη, βιοντίζελ κ.α.).

Σήμερα, θεωρείται μια σπουδαία πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατόν να συμβάλλει στην ενεργειακή επάρκεια μετά την εξάντληση των αποθεμάτων του αργού πετρελαίου, του ορυκτού άνθρακα και του φυσικού αερίου. Οι αναπτυσσόμενες χώρες παράγουν περίπου το ένα τρίτο της ενέργειάς τους από βιομάζα. Στην Ελλάδα, οι κυριότερες εφαρμογές αφορούν σε παραγωγή θερμικής ενέργειας σε γεωργικές και δασικές βιομηχανίες, σε θέρμανση στον οικιακό τομέα, ενώ έχει ξεκινήσει και η παραγωγή βιοντίζελ. [5]

1.4 Βιοκαύσιμα

Ολόκληρος ο ανεπτυγμένος κόσμος χαρακτηρίζεται από αυξημένη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων και ενέργειας, οδηγώντας σε σημαντικές κλιματολογικές μεταβολές. Συγκεκριμένα ο τομέας των μεταφορών συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 30% στη συνολική ενεργειακή κατανάλωση της Ε.Ε. και ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τα συνεχώς μειούμενα ενεργειακά αποθέματα, καθώς και οι αυξημένες τιμές των συμβατικών καυσίμων καθιστούν απαραίτητη τη χρήση εναλλακτικών και ανανεώσιμων καυσίμων, με σκοπό την υποκατάσταση του πετρελαίου και των προϊόντων του. [7,8]



Η Ε.Ε., σε μια προσπάθεια μείωσης της εξάρτησης από το πετρέλαιο, έχει θέσει συγκεκριμένους στόχους σχετικά με την ανάπτυξη του τομέα των βιοκαυσίμων. Η πρώτη κοινοτική οδηγία, 2003/30/ΕΚ υποδείκνυε στα κράτη μέλη το υποχρεωτικό ποσοστό βιοκαυσίμου να ανέρχεται σε 5,75% ως το 2010. Η επόμενη οδηγία 2009/28/ΕΚ στόχευε στην ένταξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο ενεργειακό μίγμα σε ποσοστό 20% ως το 2020 και υποδείκνυε 10% συμμετοχή του βιοκαυσίμου στον τομέα των μεταφορών. Με τη θέσπιση των παραπάνω οδηγιών η Ε.Ε. στοχεύει στη μείωση της εξάρτησης της Ε.Ε. από εισαγωγές ορυκτών καυσίμων, διασφαλίζοντας το ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας και δημιουργώντας προοπτικές ανάπτυξης της αγροτικής και ενεργειακής οικονομίας. [9]

Αυτή η θεσμοθετημένη προσπάθεια ένταξης των βιοκαυσίμων στο ενεργειακό μίγμα των κρατών μελών, συνέβαλε στην διεύρυνση της αγοράς των βιοκαυσίμων. Ο κλάδος των βιοκαυσίμων οδηγεί σε σημαντική ανάπτυξη των μικρομεσαίων επιχειρήσεων, καθώς και βιομηχανιών, όπως η χαρτοβιομηχανία και η βιομηχανία ζάχαρης, οι οποίες μπορούν να παράγουν βιοκαύσιμα από ενδιάμεσα προϊόντα ή παραπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας τους. Η χρήση της βιοαιθανόλης, ως πρόσθετο στη βενζίνη βοηθά στη βελτίωση των ιδιοτήτων της και στην ενίσχυση του τομέα. Παρόλα αυτά, το μεγαλύτερο κίνητρο για την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων είναι η αποφορολόγησή τους σε σύγκριση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. [10]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοντήζελ

2.1 Γενικάστοιχεία

Ένα πολλά υποσχόμενο βιοκαύσιμο, παραπλήσιο και άριστο υποκατάστατο του συμβατικού πετρελαίου ντήζελ, είναι το βιοντήζελ, το οποίο προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα) όπως είναι τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλη την Ευρώπη, ενώ στις ΗΠΑ η χρήση του είναι συνεχώς αυξανόμενη. Θεωρείται ως το πλέον διαδεδομένο βιοκαύσιμο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο αυτούσιο όσο και σε

διάφορες αναλογίες σε μίγματα με το συμβατικό ντήζελ. Στην Ευρώπη, η χρήση βιοκαυσίμων στα καύσιμα κίνησης αρχικά έγινε σε ποσοστό τουλάχιστον 2 % την 1/1/2006, ενώ στη συνέχεια αυξήθηκε σε ποσοστό 5.75 % την 31/12/2010, με βάση την οδηγία 2003/30/EC της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι το βιοντήζελ προστίθεται στο ντήζελ κίνησης τουλάχιστον στα ποσοστά αυτά, αφού μιας και είναι το μόνο χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο που προσφέρεται για ανάμιξη με το συμβατικό ντήζελ. [11,12]



2.2 Ορισμός βιοντήζελ

Ως βιοντήζελ (πετρέλαιο βιολογικής προέλευσης), καλούνται οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (fattyacidmethylesters- FAME) που παράγονται από φυτικά ή/ και ζωικά έλαια και λίπη και έχουν ποιότητα πετρελαίου ντήζελ, για χρήση ως βιοκαύσιμο [15].

Ο τεχνικός ορισμός του βιοντήζελ είναι ένα καύσιμο κατάλληλο για χρήση σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση (ντηζελοκινητήρες), προερχόμενο από μονοαλκυλοεστέρες λιπαρών οξέων από βιολογικά προερχόμενα έλαια ή λίπη, περιλαμβανομένων φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Τα μίγματα ορίζονται με το πρόθεμα «B» ακολουθούμενο από έναν αριθμό που υποδηλώνει την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ [16].

Η ASTM (AmericanSocietyforTestingandMaterials) ορίζει το βιοντήζελ ως μονοαλκυλοεστέρες μακρινών αλυσίδων λιπαρών οξέων προερχόμενων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες λιπών, όπως τα φυτικά έλαια ή τα ζωικά λίπη. Το πρόθεμα «βιο» αντιπροσωπεύει την ανανεώσιμη και βιολογική πηγή σε αντίθεση με το παραδοσιακό πετρελαϊκής βάσης καύσιμο ντήζελ. Ο όρος «ντήζελ» αναφέρεται στη χρήση του στους κινητήρες ντήζελ [17].

2.3 Ιστορική αναδρομή

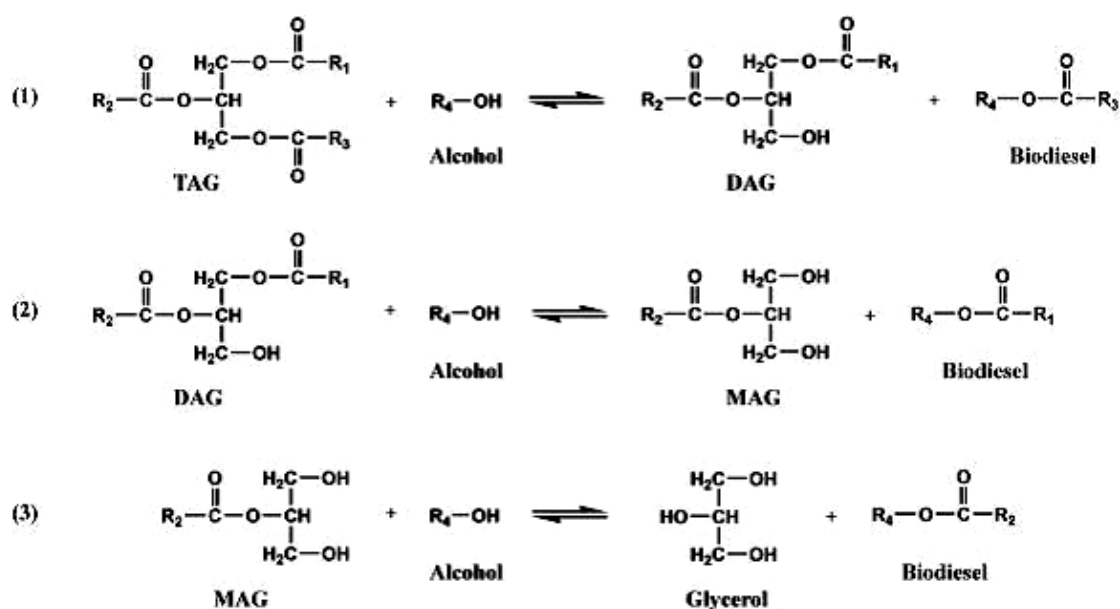
Εξετάζοντας το παρελθόν της παραγωγής του βιοντήζελ παρατηρούμε ότι αυτό δεν είναι ένα καινούργιο καύσιμο, αφού οι πρώτες ενέργειες έγιναν το 1981 στη Νότια Αφρική. Στην Ευρώπη, οι χώρες μεγαλύτερης παραγωγής είναι η Αυστρία και η Γερμανία. Στην Αυστρία, η παραγωγή του πρώτου βιοντήζελ πραγματοποιήθηκε σε μια πιλοτική μονάδα το 1985, ενώ το 1990 ξεκίνησε η εμπορευματοποίησή του. Το 1991 το πρώτο βιοντήζελ έγινε ευρέως αποδεκτό εξασφαλίζοντας υψηλή ποιότητα καυσίμου. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του βιοντήζελ ήταν κυρίως το έλαιο ελαιοκράμβης, που θεωρείται ιδανική πρώτη ύλη για το ευρωπαϊκό κλίμα. Επίσης χρησιμοποιήθηκε το ηλιέλαιο, κυρίως στη Γαλλία και την Ιταλία. Σε άλλες περιοχές χρησιμοποιήθηκε το φοινικέλαιο (Μαλαισία) και το σογιέλαιο (Αμερική). [12]

2.4 Μέθοδος παραγωγής

2.4.1 Μετεστεροποίηση

Τέσσερις είναι οι μέθοδοι που έχουν διερευνηθεί για τη μείωση του υψηλού ιξώδους των φυτικών ελαίων, προκειμένου να καταστεί δυνατή η χρήση τους σε κοινούς κινητήρες ντήζελ χωρίς λειτουργικά προβλήματα: ανάμειξη με ντήζελ, πυρόλυση, μικρογαλακτωματοποίηση (ανάμειξη και με διαλύτη) και μετεστεροποίηση [13]. Η μετεστεροποίηση είναι η πιο κοινή μέθοδος. Η αντίδραση μετεστεροποίησης οδηγεί σε προϊόντα, που είναι γνωστά ως βιοντήζελ, δηλαδή, αλκυλεστέρες των ελαίων και των λιπών.

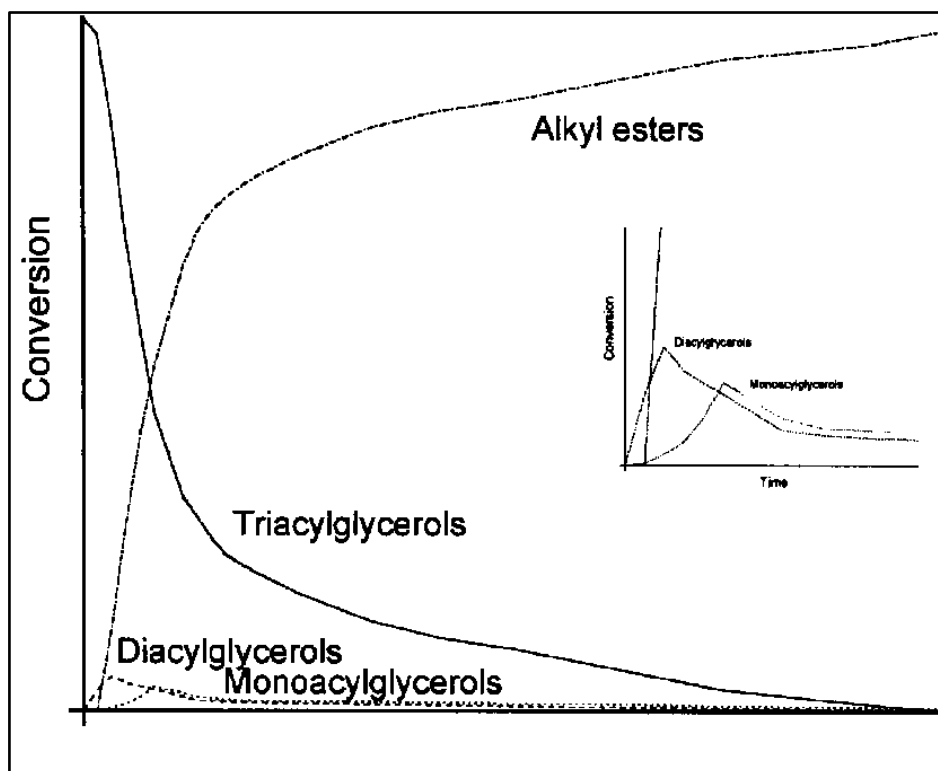
Οι συνηθέστερα παρασκευαζόμενοι εστέρες είναι μεθυλεστέρες, κυρίως επειδή η μεθανόλη είναι η λιγότερο ακριβή αλκοόλη, αν και υπάρχουν εξαιρέσεις σε ορισμένες χώρες, όπως η Βραζιλία, που η αιθανόλη είναι η λιγότερο ακριβή. Εκτός από την μεθανόλη και την αιθανόλη, έχει διεξαχθεί έρευνα σε εστέρες φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών με άλλες χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες για πιθανή παραγωγή βιοντήζελ. Ωστόσο, αλλαγές στη διαδικασία της αντίδρασης πρέπει συχνά να γίνουν, λόγω της παρουσίας νερού ή ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA). Το γενικό σχήμα της αντίδρασης μετεστεροποίησης δίνεται αναλυτικότερα στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Αντίδραση μετεστεροποίησης [12]

Οι δι- και μονο- αλκυλογλυκερόλες (DAG και MAG) σχηματίζονται ως ενδιάμεσα στην αντίδραση μετεστεροποίησης.

Η Εικόνα 2.2 απεικονίζει ποιοτικά τη μετατροπή σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης για μια αντίδραση μετεστεροποίησης, λαμβάνοντας υπόψη τις ενδιάμεσες δι-και μονοαλκυλογλυκερόλες. Πιο συγκεκριμένα, δείχνει τις σχετικές συγκεντρώσεις του φυτικού ελαίου (τριγλυκεριδίων), των ενδιάμεσων δι-και μονοαλκυλογλυκερολών, καθώς και του παραγόμενου μεθυλεστέρα.



Εικόνα 2.2: Ποιοτική απόδοση της μετατροπής που λαμβάνει χώρα σε μια αντίδραση μετεστεροποίησης [14]

Γενικώς, η μετεστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας ως καταλύτη βάση ή οξύ. Ωστόσο, σε ομογενή κατάλυση, η χρήση αλκαλικού καταλύτη (υδροξείδιο νατρίου ή καλίου, ή τα αντίστοιχα αλκοξείδια) είναι μια πολύ ταχύτερη διαδικασία από την όξινη κατάλυση.

Στη μετεστεροποίηση για να επιτύχουμε τη μέγιστη απόδοση, η αλκοόλη θα πρέπει να είναι χωρίς υγρασία και η περιεκτικότητα του ελαίου σε FFA θα πρέπει να είναι μικρότερη από 0,5%. Η απουσία της υγρασίας στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι σημαντική, διότι σύμφωνα με την εξίσωση (παρουσιάζεται για μεθυλεστέρες)



μπορεί να συμβεί υδρόλυση των σχηματιζόμενων αλκυλεστέρων σε FFA. [14]

2.5 Αγορά βιοντήζελ

Το βιοντήζελ και η βιοαιθανόλη αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της αγοράς βιοκαυσίμων. Η Ε.Ε. καταλαμβάνει την πρώτη θέση στην παραγωγή και χρήση βιοντήζελ παγκοσμίως, κατέχοντας ποσοστό μεγαλύτερο του 85% της παγκόσμιας παραγωγής. Πάνω από το 50% του ποσοστού αυτού ανήκει στη Γερμανία, τόσο ως προς την παραγωγή όσο και ως προς τη χρήση. Η αγορά του βιοντήζελ αυξάνεται με εκθετικούς ρυθμούς. Τη δεκαετία 1993-2003 δεκαπλασιάστηκε η παραγωγή βιοντήζελ, ενώ το 2004 η κατανάλωση του βιοντήζελ ανήλθε σε 2.000.000 τόνους και στα $1,5 \times 10^9$ €. Ο ρυθμός ανάπτυξη της αγοράς βιοντήζελ εκτιμάται στο 8%, αλλά θα υπαγορευθεί κυρίως από τη στρατηγική της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Εξαιρετικά σημαντικός αναμένεται να είναι ο ρόλος της βιομάζας. Βασικό εμπόδιο όμως στη διάδοση χρήσης των βιοκαυσίμων είναι το υψηλό κόστος παραγωγής τους. [19,20]

2.6 Χαρακτηριστικά οχημάτων/κινητήρων που επηρεάζονται από το βιοντήζελ

➤ Όχημα

Αρκετά χαρακτηριστικά λειτουργίας του οχήματος επηρεάζονται από τις ιδιότητες και την ποιότητα του καυσίμου που χρησιμοποιείται. Έτσι, με την ανάμιξη του βιοντήζελ στο ντήζελ κίνησης, υπάρχει ένας αριθμός χαρακτηριστικών που θα πρέπει να μελετηθούν με κατάλληλες δράσεις έρευνας και ανάπτυξης: [11,14]

- Σε πρώτη φάση θα πρέπει να μελετηθεί το **σύστημα παροχής καυσίμου**, αναφορικά με τη σταθερότητα σε μακροχρόνια αποθήκευση (αποφυγή φαινομένων γήρανσης του καυσίμου, δημιουργίας επικαθήσεων, βιολογικής ανάπτυξης), τη συμβατότητα υλικών ρεζερβουάρ, στεγανοποιητικών, τσιμουχών, ελαστικών σωλήνων, σωληνώσεων, φίλτρων καυσίμου και αντλιών καυσίμου.
- Επίσης θα πρέπει να μελετηθούν τα **χαρακτηριστικά απόδοσης, καύσης και εκπομπών** σε όλο το πεδίο λειτουργίας των χρησιμοποιούμενων τεχνολογιών κινητήρων, η επίδραση στην αναπτυσσόμενη **ροπή**, ειδική **κατανάλωση καυσίμου**, **εκπομπές CO₂** (Tank-to-Wheel), **εκπομπές ρύπων**

οχήματος (NO_x, HC, CO, PM), **χαρακτηριστικών ψυχρής εκκίνησης**, απόδοσης κατά τη θερμή λειτουργία και θορύβου.

- Παράλληλα, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η **συμβατότητα με την υπάρχουσα τεχνολογία κινητήρων**, καθώς και το δυναμικό για νέες τεχνολογίες κινητήρων, όπως η αργή ομογενοποίηση (latehomogenisation) κ.τ.λ. [11,14]

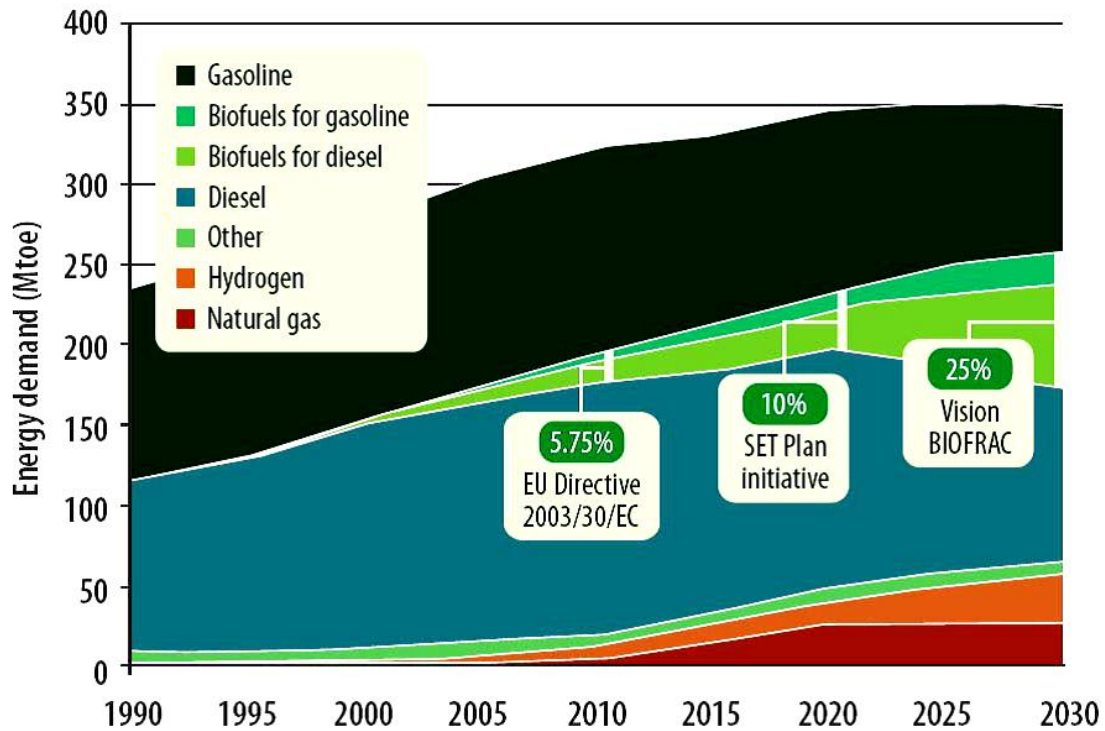
➤ Κινητήρας

Όσον αφορά τον κινητήρα, θα πρέπει να μελετηθούν οι επικαθήσεις στους εγχυτήρες και στο θάλαμο καύσης, οι επιδράσεις στις τριβές καθώς και η συναφής με αυτό συμβατότητα με το λάδι λίπανσης του κινητήρα, που συνεισφέρουν σημαντικά στη συνολική αξιοπιστία και διάρκεια ζωής του.

Η μελέτη των επιδράσεων στα συστήματα μετεπεξεργασίας καυσαερίου είναι μεγάλης σημασίας. Η επίτευξη και διατήρηση των χαμηλών εκπομπών της Νομοθεσίας εξαρτάται από την απόδοση, ευστάθεια και διάρκεια ζωής των συστημάτων αντιρρόπησης, που περιλαμβάνουν τους οξειδωτικούς καταλυτικούς μετατροπείς (κιν. Diesel), την απόδοση και χαρακτηριστικά αναγέννησης των συστημάτων φίλτρου αιθάλης (κιν. Diesel), τις εξελιγμένες τεχνολογίες τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (βενζινοκινητήρες), τις τεχνολογίες καταλυτικών μετατροπέων αποθήκευσης NO_x και την απόδοση των αισθητήρων λάμδα και NO_x στα διαφορετικής χημικής σύστασης περιβάλλοντα που δημιουργούνται στα καυσαέρια των αυτοκινήτων με τη χρήση βιοκαυσίμων (βενζινοκινητήρες απ' ευθείας έγχυσης και Diesel).

Όσον αφορά τα ίδια τα οχήματα, τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να επιτρέπουν αποδεκτή οδηγισιμότητα σε όλο το πεδίο λειτουργίας, αλλά και να πληρούν τις απαιτήσεις ασφάλειας και υγιεινής όσον αφορά την τοξικότητα των συστατικών, το σημείο ανάφλεξης, την τάση ατμών, κτλ. [13,14,21]

Η Εικόνα 2.3 παρουσιάζει έναν οδικό χάρτη των στόχων διεΐσδυσης των βιοκαυσίμων στα αντίστοιχα μίγματα καυσίμων στις μεταφορές.



Εικόνα 2.3: Οδοχάρτης που περιλαμβάνει του στόχους για την αύξηση της διείσδυσης των βιοκαυσίμων στις μεταφορές [13]

Στον οδικό αυτό χάρτη έχει σημειωθεί ο στόχος του 5.75% το 2010 (EU-Directive 2003/30/EC), 10 % ως μερίδιο των βιοκαυσίμων στην κατανάλωση βενζίνης και ντίζελ κίνησης στις μεταφορές έως το 2020, στόχος που πρέπει να υλοποιηθεί κατά οικονομικώς συμφέροντα τρόπο (Οδηγία 2009/28/ΕΚ) και για το 2030 ο στόχος του οράματος του BIOFRAC.

Η ανάπτυξη του οδικού χάρτη βασίστηκε στην παραδοχή ότι το σημαντικότερο ποσοστό των βιοκαυσίμων θα καταναλίσκεται από κινητήρες diesel, ώστε να ισοσκελιστεί το ελλειμματικό ισοζύγιο της Ευρώπης σε ντίζελ κίνησης. Η παραδοχή αυτή μπορεί να ποσοτικοποιηθεί ως εξής: 75% της συνολικής ποσότητας βιοκαυσίμων για την Ευρώπη το 2030 θα πρέπει να είναι βιοντίζελ ή βιοκαύσιμο για κινητήρες diesel και το υπόλοιπο 25% βιοκαύσιμο για βενζινοκινητήρες. Βέβαια αυτή η πρόβλεψη αντανάκλα την εξέλιξη της ζήτησης, και η ικανοποίησή της προϋποθέτει ότι θα διασφαλιστεί η διαθεσιμότητα ως πρώτης ύλης στα εργοστάσια των απαιτούμενων τύπων βιομάζας, η ανάπτυξη εξελιγμένων τεχνολογιών μετατροπής κτλ [13,21].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Καλλιέργειες και φυτά για παραγωγή Βιοντήζελ

3.1 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ

Σε γενικές γραμμές το βιοντήζελ είναι δυνατό να παραχθεί με χρήση οποιουδήποτε προϊόντος φυτικής ή ζωικής προέλευσης, το οποίο προηγουμένως έχει υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε να προκύψει ένα έλαιο ή λίπος. Έτσι, οι πρώτες ύλες που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι πάρα πολλές, στην πράξη όμως αρκετές εξ αυτών αποδεικνύονται ακατάλληλες. Τα κριτήρια που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή της πρώτης ύλης είναι τα ακόλουθα: [23]

- ✓ Η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών
- ✓ Η απόδοση πρώτων υλών (για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας ελαίου)
- ✓ Το κόστος των πρώτων υλών
- ✓ Τέλος, η ποιότητα πρώτων υλών (για την καλή ποιότητα του ελαίου και κατά συνέπεια του παραγόμενου βιοντήζελ)

Στις ακόλουθες ενότητες θα παρουσιαστούν τα έλαια των οποίων τα παραγόμενα βιοντήζελ θα εξεταστούν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τα έλαια χωρίστηκαν σε τρεις κύριες κατηγορίες τα ενεργειακά φυτά, τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια και τα λίπη ζωικής προέλευσης.

3.2 Ενεργειακά φυτά και δέντρα

Ακολούθως γίνεται παρουσίαση των κυριότερων ενεργειακών φυτών που χρησιμοποιούνται στην παγκόσμια βιομηχανία παραγωγής βιοντίζελ.

❖ Ελαιοκράμβη (Rapeseed)

Η ελαιοκράμβη είναι ετήσιο πλατύφυλλο φυτό που ανήκει στην οικογένεια των σταυρανθών. Πολλαπλασιάζεται με σπόρο και καλλιεργείται συνήθως σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή ελαίου και σε μικρότερη έκταση για τα φύλλα της (ανθρώπινη κατανάλωση, ζωοτροφή, λίπανση). Η ελαιοκράμβη καλλιεργείται στις περισσότερες χώρες της Ευρώπης, στον Καναδά, στη Ρωσία και γενικά σε χώρες με εύκρατο κλίμα. Θεωρείται παγκοσμίως ως το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό, μετά την σόγια και τον φοίνικα. Οι τεχνικές καλλιέργειας είναι όμοιες με εκείνες των χειμερινών σιτηρών [23].



❖ Βαμβάκι (Cottonseed)

Το βαμβάκι έχει 20% περιεκτικότητα σε έλαιο και εξαιτίας του υψηλού αριθμού ιωδίου είναι από τα πιο κατάλληλα για την παρασκευή βιοντίζελ. Καλλιεργείται στην Ινδία, Πακιστάν, Κίνα και Βραζιλία και κατέχει την τέταρτη θέση (από πλευράς σοδειάς) μετά τη σόγια, το φοινικέλαιο και την ελαιοκράμβη [24,25].



❖ Ηλιάνθος (Sunflower)

Ο ηλιάνθος είναι μονοετής καλλιέργεια, κατάγεται από την Κ. και Ν. Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από Ισπανούς εξερευνητές. Η καλλιέργεια του, έγινε ιδιαίτερα δημοφιλής το 18^ο αιώνα. Η Ρωσία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιόσπορου και ακολουθούν η Ανατολική Ευρώπη, η Αργεντινή και η ΕΕ. Πιο συγκεκριμένα η ΕΕ παράγει 2,7 εκατ. τόνους ηλιόσπορου/έτος, ενώ εισάγει 1,6 εκατ. τόνους. Η Ιταλία που είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός χώρα βιοντίζελ στην Ευρώπη, χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη, κυρίως ηλιάνθο [26].



❖ Σόγια (Soybean)

Η σόγια καλλιεργείται στην Ανατολική Ασία, στις Η.Π.Α. και στη Βόρεια Λατινική Αμερική, ενώ δεν ευδοκιμεί στην Κεντρική και Βόρεια Ευρώπη. Η απόδοση της σε έλαιο είναι μόλις 12% και για αυτό δεν συμπεριλαμβάνεται στα πιο αποδοτικά φυτά για την παραγωγή ελαίων. Ένα ακόμη μειονέκτημα της, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ, είναι οι πολλές και σημαντικές εναλλακτικές της χρήσεις. Παρ' όλα αυτά αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ στις Η.Π.Α. λόγω της τεράστιας παραγωγής του φυτού στην συγκεκριμένη χώρα [24,27].



❖ Ρετσινολαδιά (Castor)

Η ρετσινολαδιά είναι φυτό πολυετές, αλλά καλλιεργείται ως ετήσιο φυτό επειδή είναι πολύ ευαίσθητο στον παγετό. Στα τροπικά κλίματα μπορεί να φθάσει ως και 12 m ύψος. Οι σπόροι, οι βλαστοί και τα φύλλα του είναι δηλητηριώδη. Καλλιεργείται από αρχαιότατων χρόνων στην Ινδία για τους σπόρους του, που περιέχουν 50-55% λάδι. Οι μέσες αποδόσεις είναι 90-270 κιλά σπόρου/στρ. Η παγκόσμια παραγωγή σε ρετσινόλαδο (καστορέλαιο) ή κικινέλαιο φθάνει το ένα εκατομμύριο τόνους. Οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ινδία, η Κίνα, η Βραζιλία και οι χώρες της πρώην Σοβ. Ένωσης [29,30].



❖ Φοίνικας(Palm)

Ο φοίνικας βρίσκεται στη κορυφή των ελαιοπαραγωγικών φυτών με απόδοση 595 L/στρ. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή σαπουνιών, κεριών, μαργαρίνης και μαγειρικών ελαίων. Το βιοντήζελ που παράγεται από φοινικέλαιο παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα όσον αφορά την συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η χρήση του σε χώρες με ψυχρό κλίμα. Το φοινικέλαιο αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ στην Μαλαισία [31].



❖ Ελιά(Olive)

Η ελιά είναι ένα αειθαλές δέντρο από το γένος των καρποφόρων δέντρων της οικογένειας των Ελαιοειδών, το οποίο συναντάται κατά κόρον στην Ελλάδα. Η ελιά είναι γνωστή από τους αρχαιότερους χρόνους, και πιθανότατα κατάγεται από το χώρο της ανατολικής Μεσογείου. Ο καρπός της ελιάς ωριμάζει στα μέσα προς τέλη του φθινοπώρου, οπότε και ξεκινάει η συγκομιδή της. Το ελαιόλαδο αποτελεί απαραίτητο συστατικό της καθημερινής διατροφής, ενώ υπάρχουν και άλλες χρήσεις του, όπως η παραγωγή σαπουνιού. [23]



Η σύνθεση του ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα, όπως και των άλλων φυτικών λαδιών, εξαρτάται από την ποικιλία, τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής όπου καλλιεργούνται τα δένδρα. Το ελαιόλαδο είναι, κυρίως, μείγμα εστέρων της γλυκερίνης (τριγλυκερίδια) με ανώτερα λιπαρά οξέα (ακόρεστα και κορεσμένα). Τα κύρια γλυκερίδια του ελαιόλαδου είναι αυτά του ελαϊκού οξέος, τα οποία ξεπερνούν το 70-80% του βάρους του λαδιού. [17]

Το βιοντήζελ με επεξεργασία ελαιόλαδου μειώνει τα παραγόμενα τοξικά αέρια και εν γένει την περιβαλλοντική μόλυνση που προκύπτει από το συμβατικό ντήζελ. Επίσης το βιοντήζελ από ελαιόλαδο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο 120.000 BTU/gal από κάθε εναλλακτικό καύσιμο και επίσης βοηθά σημαντικά στη λίπανση, η οποία μειώνει το κόστος συντήρησης και τις προκαλούμενες φθορές στον κινητήρα. [23]

❖ Καρύδα(Coconut)

Σχετικά με την παραγωγή λαδιού από την καρύδα (*Cocosnucifera*), η ψίχα αρχικά αποξηραίνεται μέχρι η υγρασία να φθάσει 5-7%. Στη συνέχεια από την αποξηραμένη ψίχα (copra) λαμβάνεται το λάδι. Απαιτούνται 5.000 καρύδες για την παραγωγή 1 τόνου copra. Από ένα κιλό αποξηραμένης καρυδόψιχας παραλαμβάνονται 650 g λαδιού. Κύριες παραγωγικές χώρες είναι οι Ινδονησία, Φιλιππίνες, Ινδία και Βραζιλία. [24]



❖ Κρότωνας (Croton)

Ο κρότωνας είναι από τα δημοφιλέστερα φυτά εσωτερικού χώρου, κυρίως για τα πολύ εντυπωσιακά χρώματα στο φύλλωμα του, τα οποία είναι πράσινα αλλά καθώς ωριμάζουν αλλάζουν χρώμα. Έχουν σαρκώδη υφή και ανάλογα με την ποικιλία έχουν διάφορα σχήματα και μέγεθος. Ο πολλαπλασιασμός του γίνεται πολύ εύκολα με ξυλώδη μοσχεύματα. Το φυτό προέρχεται από τα εξωτικά νησιά του Ειρηνικού και τη Μαλαισία. [23]



❖ Γιατρόφα (Jatropha)

Η γιατρόφα είναι ένα ανθοφόρο δηλητηριώδες φυτό που ανήκει στην οικογένεια των Euphorbiaceae, στην οποία περιλαμβάνονται περίπου 170 είδη χυμωδών φυτών, δέντρων και θάμνων ενώ η πλειοψηφία αυτών είναι αμερικάνικης προέλευσης. Η γιατρόφα είναι θάμνος με μεγάλους ελαιούχους σπόρους περιεκτικότητας σε λάδι μέχρι 40% και μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. [24]



❖ Φιστίκι (Peanut)

Το φιστίκι ή η αραχίδα, το γνωστό αράπικο φιστίκι, είναι μονοετής καλλιέργεια και κατάγεται από τη Βραζιλία. Οι Ίνκας καλλιεργούσαν το φυτό από το 3000 π.Χ. Στην Ευρώπη ήλθε από τους πρώτους Ισπανούς και Πορτογάλους εξερευνητές και στη συνέχεια διαδόθηκε στις υπόλοιπες χώρες. Σε πολλές χώρες, όπως η Κίνα, η Ινδία, η Δ. Αφρική, η Ιαπωνία, η Κορέα και οι ΗΠΑ είναι ένα από τα κυριότερα ελαιούχα φυτά μεγάλης καλλιέργειας. [20]



Στην Ελλάδα όπως και σε όλες τις μεσογειακές χώρες όπου ευδοκμεί η ελιά, η αραχίδα χάνει τη σημασία της ως πηγή βρώσιμου λαδιού, επειδή η υπεροχή του ελαιόλαδου είναι μεγάλη. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται μόνο 45.000 στρέμματα, μολονότι οι συνθήκες της χώρας μας είναι ιδανικές για την αραχίδα. Τα σπέρματα της αραχίδας περιέχουν 48-58% λάδι και η απόδοση της καλλιέργειας σε βιοκαύσιμο ξεπερνά τα 100 lt/στρέμμα. Μάλιστα, ο Ρούντολφ Ντήζελ χρησιμοποίησε το φυστικέλαιο ως καύσιμο για τη λειτουργία του ομώνυμου κινητήρα. [28]

❖ Δέντρο Neem

Το δέντρο Neem (*Azadirachta indica*) είναι αυτοφυές στη τροπική νοτιοανατολική Ασία. Είναι ταχείας ανάπτυξης, μπορεί να επιβιώσει στη ξηρασία και στα φτωχά εδάφη και διατηρεί τα φύλλα του όλο το χρόνο. Το ύψος που φθάνει είναι μέχρι 30 μέτρα με φυλλώδη διασπορά κλαδιών. Η πιο σημαντική χρήση του neem είναι η καταπολέμηση διαφόρων ασθενειών σε καλλιέργειες και στην απομάκρυνση των εντόμων.[20]



❖ Κανόλα(Canola)

Η κανόλα (*canadianoillowacid*) αποτελεί ποικιλία της ελαιοκράμβης. Από αυτή η ποικιλία ελαιοκράμβης παράγεται το ομώνυμο βρώσιμο λάδι. Η κατανάλωσή του θεωρείται ασφαλής από τον άνθρωπο και τα ζώα, μιας και πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι μπορεί η κατανάλωσή του να μειώσει το λίπος της κοιλιάς και επίσης να προστατέψει την υγεία της καρδιάς. Αποτελεί επίσης πηγή παραγωγής βιοντήζελ όπως όλα τα φυτικά έλαια. Η κανόλα παράγεται κυρίως στον Καναδά και στη Κίνα.[20]



❖ Καουτσούκ(rubber)

Το καουτσούκ είναι φυσικό πολυμερές προϊόν που παράγεται ακατέργαστο από διάφορα τροπικά φυτά τα καουτσουκόδενδρα, επίσης λέγεται και ελαστικό κόμμι. Συνήθως συναντάται σε δέντρα της Άπω Ανατολής. Το καουτσούκ είναι ακόρεστος υδρογονάνθρακας με μοριακό βάρος πάνω από 100.000 (Da) και είναι πολυμερές του ισοπρενίου. [28]



❖ Ινδική οξιά(Karanja)

Η Ινδική οξιά είναι ένα αποβαλλόμενο δέντρο, το οποίο μπορεί να φθάσει τα 15–25 μέτρα, και ανήκει στην οικογένεια Fabaceae. Η προέλευσή του είναι από την Ινδία, αλλά μεγαλώνει ευρέως στη Νοτιοανατολική Ασία. Μεγαλώνει συχνά σε ξηρές περιοχές και χρησιμοποιείται για λόγους εξωραϊσμού ως ανεμοφράκτης ή για τη σκιά που προσφέρει και για τη λίπανση του εδάφους που είναι φτωχό σε θρεπτικές ουσίες. Αν και όλο το φυτό είναι τοξικό, ο χυμός από το φυτό, καθώς επίσης και το έλαιό του,



είναι αντισηπτικά. Το σπορέλαιο του χρησιμοποιείται ως πετρέλαιο λαμπτήρων, στην σαπωνοποιία, ως λιπαντικό και στην παραγωγή βιοντήζελ. Επίσης έχει εξαιρετικές φωτοπροστατευτικές ιδιότητες, μιας και απορροφά ένα μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας χάρη στην υψηλή περιεκτικότητά του σε φλαβονοειδή, όπως η πονγκαμόλη. [24]

❖ Κενταύριο(Safflower ή *Carthamus tinctorius*)

Το κενταύριο είναι ένα ετήσιο φυτό της οικογένειας των συνθέτων, η οποία περιλαμβάνει 500 περίπου είδη Κενταύριας σε όλο τον κόσμο, ενώ στην Ελλάδα έχουν αναφερθεί περισσότερα από 70 είδη του φυτού. Φύεται σ' όλη την Ευρώπη και είναι διαδεδομένο στις καλλιέργειες των σιτηρών και τους χέρσους αγρούς. Το ύψος που φτάνει κυμαίνεται από 30 έως 60 εκατοστά. Τα άνθη χρησιμοποιούνται συχνά σαν προσθετικό αφεψημάτων, στα οποία δίνουν ευχάριστη όψη. Οι νεαροί βλαστοί του φυτού είναι βρώσιμοι. Η μπλε χρωστική ουσία που λαμβάνεται από τα άνθη χρησιμοποιείται για τον χρωματισμό ζάχαρης και γλυκισμάτων. [24]



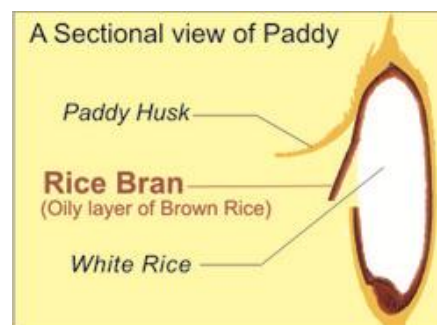
❖ Mahua

Το δέντρο Mahua απαντάται κυρίως στα δάση της κεντρικής και βόρειας Ινδίας. Αναπτύσσεται γρήγορα και το ύψος του φτάνει περίπου στα 20 μέτρα. Καλλιεργείται σε θερμές και υγρές περιοχές, ενώ κάθε δέντρο παράγει περίπου 20 ως 200 σπόρους ετησίως. Το λίπος (στερεό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) χρησιμοποιείται για τη φροντίδα του δέρματος, για την παρασκευή σαπουνιών και απορρυπαντικών, αλλά και ως καύσιμο. Τα υπολείμματα των σπόρων ύστερα από την εκχύλιση του ελαίου αποτελούν καλό λίπασμα. [20]



❖ Ρύζι(Ricebran)

Το ρύζι καλλιεργείται αποκλειστικά για την παρασκευή καρπού για ανθρώπινη κατανάλωση. Πρόκειται για μονοκοτυλήδονο φυτό της οικογένειας των Ποσειδών με καταγωγή από την τροπική και υποτροπική Νότια Ασία και την Αφρική. Τα υποπροϊόντα της επεξεργασίας του ρυζιού και τα υπολείμματα της καλλιέργειας χρησιμοποιούνται για βιομηχανικές και άλλες χρήσεις. Το ρυζέλαιο παράγεται από



τα πίτυρα του ρυζιού (Ricebran) και έχει αρκετές ενδιαφέρουσες χρήσεις. Τα πίτυρα προκύπτουν μετά την αποπιτύρωση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ζωοτροφή ενώ αν απομακρυνθούν τα έμβρυα από αυτά, είναι δυνατό να εξαχθεί λάδι. Το ρυζέλαιο είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε λινολεϊκό και ολεϊκό οξύ και φυτοστερόλες σε βιταμίνη E και στη σύνθετη ουσία γ -οξυπροπυονικό. Το συγκεκριμένο έλαιο δύναται να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλα αιθέρια έλαια για την παρασκευή καλλυντικών και σαπουνιών. [23,24]

❖ Φουντουκιά (Hazelnut)

Η **φουντουκιά** είναι αγγειόσπερμο, δικότυλο, φυλλοβόλο φυτό και ανήκει στην τάξη των Φηγωδών (Fagales) και στην οικογένεια των Σημυδοειδών (Betulaceae). Τα είδη της είναι ψηλά δέντρα που φτάνουν σε ύψος και τα 35 μέτρα ή θάμνοι με ύψος 3-4 μέτρα. Οι φουντουκιές είναι αυτοφυείς και άγριες ή καλλιεργούνται, για τους νόστιμους καρπούς τους τα φουντούκια. Η φουντουκιά είναι ανθεκτική σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα οι θαμνώδεις ποικιλίες. Αναπτύσσεται σχετικά γρήγορα και προτιμά τα υγρά και δροσερά μέρη. Τα φουντούκια είναι θρεπτικά, πλούσια σε πρωτεΐνες και ανόργανα στοιχεία.



❖ Καλαμπόκι (Corn)

Είναι σιτηρό της οικογένειας των Ποοειδών (Poaceae) ή Αγρωστωδών (Gramineae) και κατάγεται από την Αμερικάνικη ήπειρο όπου ήδη πριν από 5.500 χρόνια το καλλιεργούσαν οι Ίνκας, οι Μάγια και οι Αζτέκοι.

Η Ελληνική ονομασία του, «αραβόσιτος», σημαίνει «ο σίτος (σιτάρι) των Αράβων» και εισήχθη στην Ελλάδα το 1600 από τη Βόρεια Αφρική. Είναι ετήσιο, ψηλό φυτό με χοντρό όρθιο και συμπαγή βλαστό, στενά και μακριά φύλλα σε σχήμα σπαθιού και κυματιστά άκρα.

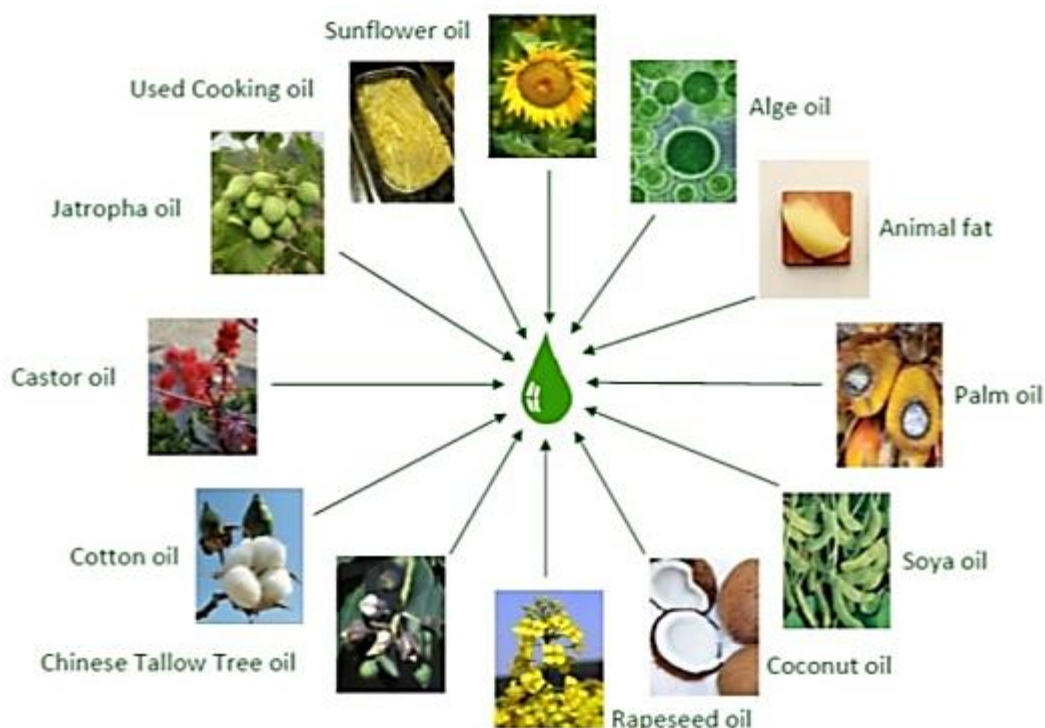


Ο καρπός του αραβοσίτου είναι καρύοψη, δηλαδή είδος ξηρού καρπού, μονόσπερμου, με πολύ λεπτό περικάρπιο που περιβάλλει το σπέρμα. Παρότι το καλαμπόκι είναι βασική πηγή διατροφής σε πολλές χώρες, η θρεπτική του αξία είναι μικρότερη απ' ό,τι στα άλλα σιτηρά. Στη διατροφή επίσης χρησιμοποιείται και το λάδι του καλαμποκιού, το γνωστό αραβοσιτέλαιο. Οι κόκκοι του καλαμποκιού, με κατάλληλη επεξεργασία, μπορεί να γίνουν και αλκοόλη βιομηχανικής χρήσης. Όμως χρήσιμα είναι και τα μη φαγώσιμα μέρη. Έτσι από το καλάμι φτιάχνεται χαρτί και χαρτόνι. Οι άξονες των σπαδικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμο (συνήθως σε φωτιά) και στην παραγωγή διαφόρων διαλυτών χρήσιμων στη βιομηχανία. Τα υπολείμματα από την κατεργασία του καλαμποκιού αποτελούν και μια από τις σημαντικότερες πηγές βιομάζας. Το καλαμπόκι και η καλλιέργειά του είναι διαδεδομένη παγκοσμίως. Οι Η.Π.Α έχουν τη μεγαλύτερη παραγωγή στον

κόσμο με 285 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Ακολουθούν η Κίνα, η Βραζιλία και το Μεξικό.

❖ Λινάρι(Linseed)

Το λινάρι είναι μονοετής καλλιέργεια και κατάγεται από την Μεσόγειο. Καλλιεργείται κυρίως σε Ευρώπη, Καναδά Αργεντινή και ΗΠΑ, για την ίνα και τον σπόρο του. Οι μέσες αποδόσεις της καλλιέργειας σε σπόρο είναι περίπου 100-400 Kg σπόρου/στρ., ενώ η απόδοση του σπόρου σε λάδι κυμαίνεται μεταξύ 34-37% κ.β. [24]



Εικόνα 3.1: Διάφορα ενεργειακά φυτά και λίπη που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντίζελ

3.3 Χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια)

Τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια (τηγανέλαια – wastecookingoil) αποτελούν μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Συνήθως συλλέγονται από μεγάλες μονάδες εστίασης, π.χ. ξενοδοχειακές μονάδες, εστιατόρια, νοσοκομεία και στρατόπεδα. Η χρήση τους στην βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ, όχι μόνο μειώνει το συνολικό κόστος παραγωγής του τελικού προϊόντος, αλλά η συλλογή τους λύνει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως [22,32,33]:



Τα χρησιμοποιημένα λάδια αποβάλλονται οριστικά από τη διατροφική αλυσίδα, με αποτέλεσμα την αποφυγή επαναχρησιμοποίησης τους μετά από παράνομη επεξεργασία, αλλά και εισαγωγή τους στην τροφική αλυσίδα μέσω των ζωοτροφών.

Επίσης επιλύονται και άλλα προβλήματα που μπορεί να δημιουργούσαν τα συγκεκριμένα λάδια ως υγρά απόβλητα. Παράλληλα όμως αίρονται οι προβληματισμοί σχετικά με το γεγονός της παραγωγής βιοντήζελ από πρώτη ύλη ανταγωνιστική με τις πρώτες ύλες παραγωγής τροφίμων, τακτική η οποία θεωρείται ότι ανεβάζει τις τιμές των τροφίμων.[32,33]

3.4 ΖωικάΛίπη

Εκτός από τα φυτικά έλαια, μία εξαιρετική πηγή πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ αποτελούν τα χαμηλής ποιότητας και αξίας λίπη και έλαια. Η συγκεκριμένη κατηγορία περιλαμβάνει ζωικά λίπη που μπορούν να ανακτηθούν από ζωικά υποπροϊόντα σφαγείου, τα οποία προκύπτουν από την διαδικασία πλήρους απολίπωσης των ζώων. [34]

Οι πιο σημαντικές πηγές των λιπών είναι τα βοοειδή (Beef tallow), οι χοίροι (Lard), τα αιγοπρόβατα και τα πουλερικά (Chicken), και πιο σπάνια το λίπος ψαριών (Fish). Κατά μέσο όρο τα ζωικά υποπροϊόντα από τα βοοειδή περιέχουν 5% υποδόριο λίπος και 3.5% ενδομυϊκό λίπος, από τους χοίρους 6% υποδόριο και 4.5% ενδομυϊκό λίπος, από τα αιγοπρόβατα 3% υποδόριο και 3,1% ενδομυϊκό λίπος και από τα πουλερικά 1,4 -1.6% ενδομυϊκό λίπος. Από τα δύο είδη λίπους, το μεγαλύτερο μέρος του υποδोरίου χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία τροφίμων (αλλαντικά, κ.α.), ενώ το ενδομυϊκό λίπος μπορεί να ανακτηθεί με τη μέθοδο της αδρανοποίησης (rendering) από τα ζωικά υποπροϊόντα, όπως τα σπλάχνα και τα αποβαλλόμενα ζωικά υποπροϊόντα, με στόχο την παραγωγή βιοντήζελ. Τα λίπη

αυτά έχουν υψηλή οξύτητα (μεγαλύτερη του 10% κ.β.), και επομένως υψηλή περιεκτικότητα σε ελευθέρα λιπαρά οξέα. Οι συγκεκριμένες πρώτες ύλες μπορούν να μετατραπούν σε βιοντήζελ μόνο μέσω συνδυασμού της εστεροποίησης και της μετεστεροποίησης και των νέων διεργασιών παραγωγής βιοντήζελ.[34]

Ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει την απόδοση και την περιεκτικότητα σε λάδι ορισμένων από τα συνηθέστερα ενεργειακά φυτά και έλαια. Επίσης περιλαμβάνει την τυπική σύνθεση λιπαρών οξέων των κυριότερων φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών.

Πίνακας 3.1: Απόδοση και περιεκτικότητα σε λάδι ορισμένων φυτών και ελαίων [23,29]

Έλαιο/Φυτό	Απόδοση σε σπόρο (t/ha)	Περιεκτικότητα σε λάδι (%)	Απόδοση σε λάδι (t/ha)
Καρύδα (Coconut)	4.17	36	1.5
Βαμβάκι (Cotton)	1.2	15-25	0.29
Λινάρι (Linseed)	1.8	30-48	0.70
Φοινικέλαιο (Oilpalm)	30	26	7.8
Ελιά (Olive)	1.0-12.5	40	0.4 - 5.0
Ελαιοκράμβη (Rapeseed)	2.0 - 3.5	30-50	1.26
Κενταύριο (Safflower)	1.8	18-50	0.63
Σόγια (Soybean)	2.1	18-24	0.38
Ηλιάνθος (Sunflower)	2.5 - 3.2	35-52	0.88-1.67
Γιατρόφα (Jatropha)	-	Σπόρος: 35 - 40	1.59
		Κουκούτσι: 50- 60	
Καστορέλαιο (Castor)	-	53	1.19
Καλαμπόκι (Corn)	-	35-48	-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ιδιότητες βιοντήζελ και οι μέθοδοι μέτρησής τους

4.1 Προδιαγραφές βιοντήζελ

Οι προδιαγραφές για το βιοντήζελ καθορίζονται από το EN 14214 που είναι ένα ευρωπαϊκό πρότυπο που περιγράφει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους δοκιμών για τους μεθυσλεστέρες, δηλαδή τον πιο κοινό τύπο βιοντήζελ. Η τρέχουσα έκδοση του προτύπου, είναι διαθέσιμη από το Φεβρουάριο του 2013 (EN14214:2012) και αντικαθιστά το EN 14214:2008 που είχε δοθεί στη δημοσιότητα το Νοέμβριο του 2008. Επιπλέον, υπάρχουν διαφορές μεταξύ των εθνικών εκδόσεων του προτύπου EN 14214, ανάλογα με τις κλιματικές συνθήκες κάθε χώρας. Το πρότυπο EN είναι βασισμένο στο προγενέστερο γερμανικό πρότυπο DIN 51606. Το αντίστοιχο Αμερικάνικο Πρότυπο είναι το ASTM 5671. Τα μίγματα χαρακτηρίζονται ως "B", ακολουθούμενα από έναν αριθμό που υποδηλώνει το ποσοστό βιοντήζελ. Για παράδειγμα: B100 είναι καθαρό βιοντήζελ, B99 είναι 99% βιοντήζελ, 1% ντήζελ, B20 είναι 20% βιοντήζελ και 80% ντήζελ, κοκ. [16]

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN δίνει όλα τα σχετικά χαρακτηριστικά, τις απαιτήσεις και τις μεθόδους δοκιμής για τους μεθυσλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), οι οποίοι είναι ευρύτερα διαδεδομένοι αυτή τη στιγμή και είναι απαραίτητο για να καθορίσει το προϊόν που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κινητήρων ντήζελ. Η πιο σημαντική παράμετρος που άλλαξε στο νέο πρότυπο σε σχέση με το προηγούμενο πρότυπο είναι η οξειδωτική σταθερότητα που αυξήθηκε σε 8 ώρες, αντί 6 ωρών που ήταν η προηγούμενη προδιαγραφή. Επίσης μειώθηκε η περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια από 0,8 σε 0,7%. [12,16]

Ο Πίνακας 4.1 παρουσιάζει όλες τις προδιαγραφές του Βιοντήζελ σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214:2012. Επίσης δίνονται οι μονάδες μέτρησης κάθε παραμέτρου, η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή και το αντίστοιχο πρότυπο της κάθε μεθόδου μέτρησης

Πίνακας 4.1: Ευρωπαϊκές προδιαγραφές Βιοντήζελ κατά EN 14214:2012 [16]

Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Όρια		Μέθοδοι Μέτρησης
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	101	-	EN ISO 3679 EN ISO 2719
Θείο	mg/Kg	-	10.0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)	% (m/m)	-	0.30	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου		51.0		EN ISO 5165
Τέφρα	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Αιωρούμενα σωματίδια	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50°C)	(κατάταξη)	Κλάση 1		EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα, 110°C	hours	8.0	-	EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0.5	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου		-	120	EN 14111 EN 16300
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος	% (m/m)	-	12	EN 14103
Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες με ≥ 4 διπλούς δεσμούς	% (m/m)	-	1	EN15779
Περιεκτικότητα σε μεθανόλη	% (m/m)	-	0.2	EN 14110
Περιεκτικότητα σε μονο-γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.7	EN 14105
Περιεκτικότητα σε δι-γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Περιεκτικότητα σε τρι-γλυκερίδια	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερίνη	% (m/m)	-	0.02	EN14105 EN 14106
Συνολική γλυκερίνη	% (m/m)	-	0.25	EN 14105
Μέταλλα (Na + K)	mg/kg	-	5.0	EN 14108 EN 14109
Αλκαλικές Γαίες (Ca +Mg)	mg/kg	-	5.0	EN 14538
Περιεκτικότητα σε φώσφορο	mg/kg	-	4.0	EN 14107 FprEN 16294

4.2 Μετρούμενες ιδιότητες βιοντήζελ

4.2.1 Πυκνότητα και ιξώδες

Η σημασία μέτρησης της πυκνότητας και του ιξώδους είναι μεγάλη, καταρχάς επειδή πολύ μεγάλες ή πολύ μικρές τιμές της πυκνότητας οδηγούν σε απώλεια ισχύος λόγω της αναποτελεσματικότητας στην αντλία έγχυσης της μηχανής και κατά δεύτερον η γνώση αυτών των τιμών βοηθάει στην προσδιορισμό και άλλων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καυσίμου, όπως η λιπαντική ικανότητα, 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 μπορεί να γίνει με τις μεθόδους EN ISO 12185 και EN ISO 3104 αντίστοιχα, ενώ μια ενδεικτική συσκευή μέτρησης είναι η SVM 3000 StabingerViscometer της AntonPaar (Εικόνα4.1). Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει την τιμή του δυναμικού ιξώδους (η) σε $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (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 (ν) σε mm^2/s (cSt) με τη διαίρεση του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία [35].

$$\nu = \eta/\rho$$

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την συγκεκριμένη μέθοδο εξαρτώνται από την συμπεριφορά του δείγματος για αυτό είναι προτιμότερο η μέθοδος αυτή να εφαρμόζεται σε υγρά στα οποία οι διατμητικές τάσεις είναι αναλογικές (Νευτωνική συμπεριφορά ροής).

Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα μεγαλύτερο εύρος υλικών, ιξώδους, πυκνότητας και θερμοκρασιών [36]. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στους 40 °C και στους 15 °C και τα αποτελέσματα αφορούν το δυναμικό ιξώδες, το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα κάθε δείγματος.



Εικόνα4.1: Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer [37]

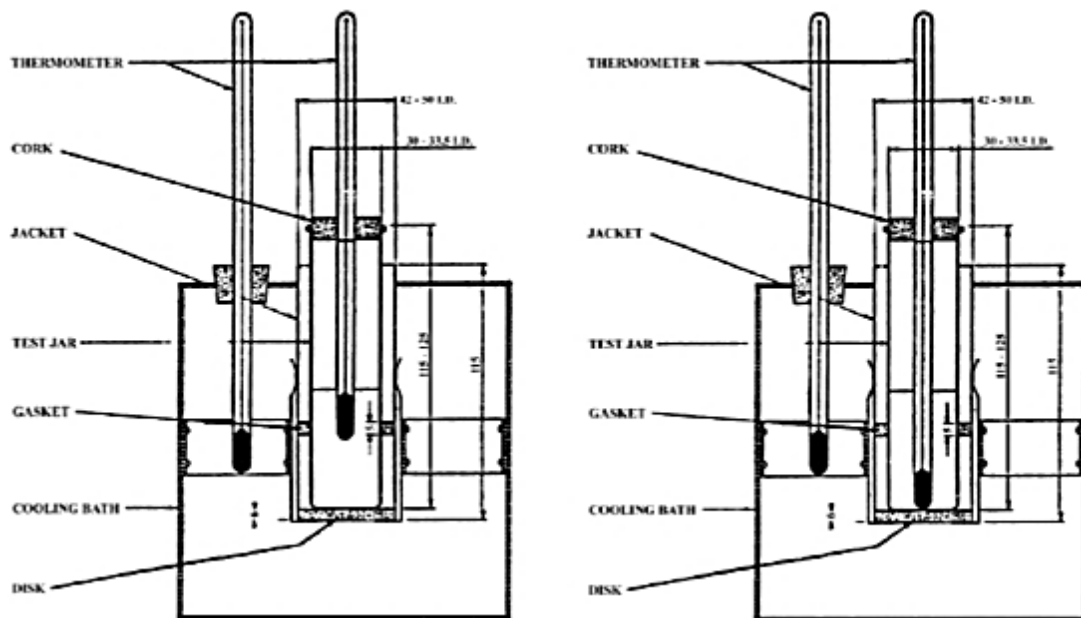
4.2.2 Σημείο Θόλωσης

Το σημείο θόλωσης (CloudPoint - CP) είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμόςκρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο, όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D2500). Η μέθοδος δίνει τα πιο απαισιόδοξα αποτελέσματα, καθώς η εμφάνιση των πρώτωνκρυστάλλων δεν περιορίζει τη δυνατότητα ροής του καυσίμου. [12]

4.2.3 Σημείο Ροής

Το σημείο ροής (PourPoint - PP) δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονοςπου δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTMD-97). Η μέθοδος έχει πολύ μικρή ακρίβεια και ευρέα όρια επαναληψιμότητας καιαναπαραγωγισιμότητας.

Το πρόβλημα με το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής είναι ότι δίνουν δύο ακραίεςθερμοκρασίες. Το σημείο θόλωσης υποεκτιμά τις ιδιότητες ψυχρής ροής του καυσίμου, ενώαντίθετα το σημείο ροής τις υπερεκτιμά. Έτσι υπάρχουν περιπτώσειςτα καύσιμα να είναι λειτουργικά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου θόλωσης, αλλά να παύουν να είναι σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου ροής. Σαν όριο λειτουργικότητας ορίζεται ηχαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ικανοποιητική λειτουργία του κινητήρα. [38]



Εικόνα 4.2: Οργανολογία για τη μέτρηση του σημείου ροής (αριστερά) και του σημείου θόλωσης (δεξιά) [38]

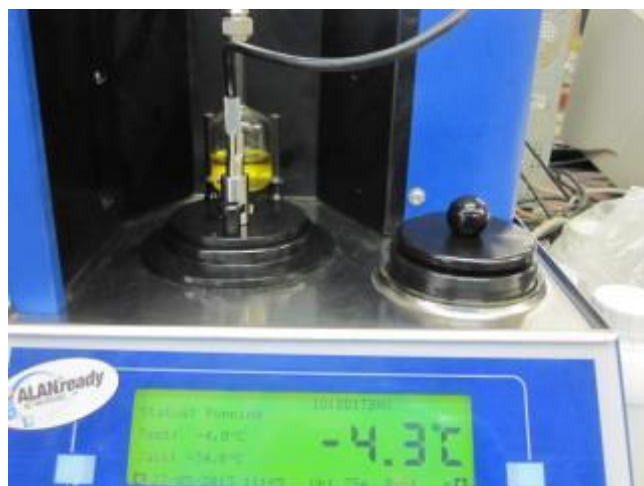
4.2.4 Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου

Η αδυναμία του σημείου θόλωσης και του σημείου ροής να προβλέψουν την ικανότητα ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες έκανε επιτακτική την ανάγκη ύπαρξης μίας δυναμικής μεθόδου δοκιμής που θα προσομοιάζει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου χρησιμοποιείται ευρέως στην Ευρώπη γι' αυτό το σκοπό και είναι πολύ σημαντικό για τα καύσιμα ντήζελ, καθώς το σημείο αυτό βρίσκεται συνήθως πολύ κοντά στο σημείο όπου σταματάει η σωστή λειτουργία του καυσίμου.

Η μέθοδος EN 116 που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (ColdFilterPluggingPoint – CFPP). Στη μέθοδο αυτή, το καύσιμο εξαναγκάζεται να περάσει από ένα φίλτρο καθώς ψύχεται. 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. Μετρίεται η τελευταία θερμοκρασία στην οποία ποσότητα 20 ml καυσίμου μπορεί να περάσει μέσω του φίλτρου σε λιγότερο από 60 sec, κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου. Μια συσκευή μέτρησης της συγκεκριμένης φαίνεται στην Εικόνα 4.3.

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 κητανίου. Σε χαμηλές

Θερμοκρασίες όμως η παραφίνη κρυσταλλώνει και μπορεί να φράξει τα φίλτρα καυσίμου της μηχανής [38].



Εικόνα 4.3: Όργανο μέτρησης του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) [12]

4.2.5 Αριθμός κετανίου

Το κετάνιο είναι η ένωση με χημικό τύπο $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, που σύμφωνα με την ονοματολογία IUPAC ονομάζεται και δεκαεξάνιο. Ο αριθμός κετανίου είναι ένδειξη της ευκολίας ανάφλεξης ενός καυσίμου σε συνθήκες λειτουργίας ενός κινητήρα diesel. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη και κατ'επέκταση μικρό χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης [11]. Αντιστοίχως, ένα καύσιμο με χαμηλό αριθμό κετανίου αντιστέκεται στην αυτανάφλεξη και έχει μεγαλύτερο χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης.[45]

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590 ντίζελ κίνησης ορίζει ως ελάχιστο αριθμό κετανίου το 51. Βέβαια σε ορισμένες αγορές διατίθενται καύσιμα με υψηλότερους αριθμούς κετανίου, κανονικά καύσιμα "ανώτερης ποιότητας" με πρόσθετους καθαριστικούς παράγοντες. [46]

Για τον προσδιορισμό του αριθμού κετανίου η προδιαγεγραμμένη μέθοδος μέτρησής του είναι το γερμανικό πρότυπο DIN 51773 σε πρότυπη μηχανή (μονοκύλινδρος κινητήρας Diesel της BASF). Χρησιμοποιούνται πρότυπα καύσιμα γνωστού αριθμού κετανίου και, με τον κινητήρα να ρυθμίζεται κάθε φορά στις ονομαστικές συνθήκες λειτουργίας του, καταγράφεται η παροχή αέρα για κάθε καύσιμο. Από τη διαδικασία αυτή προκύπτει η καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία συνδέει το μετρούμενο μέγεθος (παροχή αέρα) με τον αριθμό κετανίου. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μέτρηση των αγνώστων καυσίμων και μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης αντιστοιχίζεται η εκάστοτε παροχή αέρα με τον αριθμό κετανίου του εκάστοτε καυσίμου. [11, 46]

4.2.6 Θερμογόνος δύναμη

Το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την τέλεια καύση μιας μονάδας καυσίμου ονομάζεται θερμαντική ικανότητα. Είναι εξαιρετικά σημαντική ιδιότητα του καυσίμου, αφού καθορίζει το ποσό της ενέργειας που θα παραχθεί όταν το καύσιμο αυτό χρησιμοποιηθεί σε μια μηχανή. Η τιμή της για τα πετρελαιοειδή βρίσκεται στο εύρος 9500 kcal/h ως 11000 kcal/h. [11, 12]

Ως θερμογόνος ικανότητα ενός καυσίμου ορίζεται το ποσό της θερμότητας που εκλύεται στο περιβάλλον από την καύση ενός kgκαυσίμου, όταν τα αντιδρώντα (καύσιμο και οξυγόνο ή αέρας) βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm. Στα προϊόντα της καύσης εμφανίζεται και το νερό, λόγω του υδρογόνου που υπάρχει στο καύσιμο. Όταν το νερό συμπυκνωθεί, αποδίδοντας τη λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησής του, προκύπτει η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του καυσίμου. Όταν το νερό βρίσκεται στα καυσαέρια σε κατάσταση ατμού, και άρα δεν έχει αποδώσει τη λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησής του, προκύπτει η κατώτερη θερμογόνος δύναμη. [11,12]

Η Εικόνα 4.4 παρουσιάζει ένα θερμιδόμετρο καύσεως SYSTEM C200 με το οποίο μπορεί να προσδιοριστεί η θερμογόνος δύναμη.



Εικόνα 4.4: Θερμιδόμετρο καύσεως SYSTEMC200 για τη μέτρηση της θερμογόνου δύναμης [12]

4.2.7 Περιεκτικότητα σε νερό

Η συγκεκριμένη προδιαγραφή είναι σημαντική γιατί το νερό αποτελεί τον κυριότερο λόγο ανάπτυξης μικροβίων, ακόμη και σε ελάχιστες ποσότητες. Νερό στο δείγμα (WaterContent) μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση της δεξαμενής, να συμμετάσχει στο σχηματισμό γαλακτωμάτων, καθώς και σε υδρόλυση ή υδρολυτική οξείδωση. Το σχηματιζόμενο ίζημα μπορεί να μειώσει τη ροή του ελαίου από τη δεξαμενή

προς το θάλαμο καύσης. Μέρος του νερού που περιέχεται στο βιοντήζελ (και γενικά στα καύσιμα) είναι υπόλειμμα από την επεξεργασία του, ενώ το υπόλοιπο μπορεί να αποκτήθηκε κατά την αποθήκευση του καυσίμου, λόγω του φαινομένου της συμπύκνωσης που λαμβάνει χώρα μέσα στις δεξαμενές. [39]

Είναι σημαντικό η ποσότητα του νερού να μην ξεπερνάει το όριο που θέτουν οι προδιαγραφές για το εκάστοτε καύσιμο, αφού μπορεί να δημιουργήσει πολύ σοβαρά προβλήματα, όπως το να μειώσει το χρόνο ζωής των φίλτρων (που συγκρατούν τα αιωρούμενα σωματίδια), να προκαλέσει βλάβες στα εξαρτήματα του κινητήρα, πχ. στο διωστήρα, ή ακόμα και παύση λειτουργίας του κινητήρα. [39]



Εικόνα 4.5: Συσκευή 831 Titrino της Metrohm για της περιεκτικότητας σε νερό ενός δείγματος βιοντήζελ [39]

4.2.8 Περιεκτικότητα σε θείο

Η περιεκτικότητα σε θείο (SulphurContent) 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 επίσης και την απόδοση του καταλυτικού συστήματος που χρησιμοποιείται για να μειώσει τις εκπομπές NOx. [40]

Ο προσδιορισμός του θείου γίνεται 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) λιπαρά οξέα μεθυλεστέρων (FAME), με περιεκτικότητα θείου από 3mg/kg (ppm) έως 500mg/kg.

Πέρα από αυτές τις εκπομπές, τα πετρελαϊκής βάσης καύσιμα ντήζελ αποτελούν κύρια πηγή άλλων αέριων ρυπαντών συμπεριλαμβανομένων των μονοξειδίου του άνθρακα (CO), οξειδίων του αζώτου (NOx), οξειδίων του θείου (SOx),

σωματιδίων(PM) και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs). Έτσι η προσθήκη βιοντήζελ το οποίο είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, προστίθεται σε όλο και μεγαλύτερες ποσότητες στα μίγματα με το ντήζελ για να μειωθούν οι εκπομπές των οξειδίων του θείου. [40]

4.2.9 Αριθμός οξύτητας

Νέα και χρησιμοποιημένα πετρελαϊκά προϊόντα μπορούν να εμπεριέχουν όξινα συστατικά τα οποία είναι παρόντα ως πρόσθετα ή ως υποβαθμισμένα προϊόντα που δημιουργήθηκαν κατά τη χρήση τους. Επίσης η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων που δημιουργούνται κατά τη διάσπαση του βιοντήζελ αυξάνει την οξύτητά του. Η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση των μερών της μηχανής. Ο αριθμός οξύτητας αυξάνει με το χρόνο, όσο το καύσιμο υποβαθμίζεται λόγω της επαφής με νερό ή αέρα. Η εύρεση της οξύτητας των μιγμάτων (AcidValue) γίνεται με τη μέθοδο που ορίζει το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14104. Αυτή η μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό όξινων ή βασικών συστατικών στα πετρελαϊκά προϊόντα. Η ποσότητα αυτών, μπορεί να προσδιοριστεί με τιτλοδότηση. [40]

4.2.10 Οξειδωτική σταθερότητα

Η σταθερότητα (αντίσταση στην οξείδωση) έχει νόημα μόνο για το βιοντήζελ, και όχι για τα υπόλοιπα καύσιμα. Οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων είναι σχετικά ασταθείς κατά τη φύλαξή τους, όπως και όλα τα φυσικά έλαια και λίπη, τα οποία οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Οι ουσίες που παράγονται κατ' αυτόν τον τρόπο μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στον κινητήρα. Η υποβάθμιση του καυσίμου δεν είναι ο μόνος λόγος που η οξείδωση είναι ανεπιθύμητη. Οι αντιδράσεις οξείδωσης και τα παραπροϊόντα της (οξέα, καρβονύλια, αιωρούμενα σωματίδια) ευθύνονται για εναποθέσεις στο σύστημα ψεκασμού, καταστροφή των φίλτρων και διάβρωση των εξαρτημάτων του κινητήρα. Για αυτό το λόγο η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό κριτήριο για το βιοντήζελ και καθορίζεται κατά την διεργασία παραγωγής του. Η μέτρηση της σταθερότητας του καθαρού βιοντήζελ και των μιγμάτων του στην οξείδωση γίνεται με το Πρότυπο EN 14112. [41]

Στην Εικόνα 4.6 φαίνεται μια συσκευή Rancimat για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου Rancimat για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας. Παροχή καθαρού αέρα διοχετεύεται στο δείγμα, το οποίο έχει αποκτήσει συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα πτητικά συστατικά που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής διεργασίας, μαζί με τον

αέρα, διοχετεύονται σε δοχείο το οποίο περιέχει νερό HPLC (υπερκαθαρό νερό, δύο φορές απιονισμένο) και είναι εξοπλισμένο με ηλεκτρόδιο για τη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας (conductivity). Το ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένο με συσκευή μέτρησης και καταγραφής, η οποία υποδεικνύει το τέλος της περιόδου οξείδωσης (“inductionperiod”), όταν η ειδική αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται με ταχύ ρυθμό. Η επιταχυνόμενη αυτή αύξηση οφείλεται στην απόσπαση των πτητικών καρβοξυλικών οξέων που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής διεργασίας και στην απορρόφησή τους από το νερό. Στην περίπτωση του βιοντήζελ, τα πτητικά λιπαρά οξέα που παράγονται κατά την διάρκεια της μέτρησης είναι το οξικό οξύ και το μυρμηκικό οξύ. [41]

Το βιοντήζελ υποβαθμίζεται 4 φορές πιο γρήγορα από το πετρέλαιο κίνησης, άρα κατά την ανάμιξη των δύο καυσίμων πρέπει να προστεθεί μικρό ποσοστό βιοντήζελ, ώστε να μη ‘μολύνει’ όλο το μίγμα (επειδή βρίσκεται σε πολύ μικρές ποσότητες). Η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται γενικά για τη μέθοδο Rancimat (110 °C) θεωρείται αρκετά υψηλή και δεν αντανakλά λοιπόν τις πραγματικές συνθήκες οξείδωσης.



Εικόνα 4.6: Όργανο Rancimat για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας μιγμάτων βιοντήζελ ή καθαρού βιοντήζελ [41]

4.2.11 Προσδιορισμός ελεύθερης και συνολικής γλυκερόλης και γλυκεριδίων

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14105 ορίζει μία μέθοδο για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκερόλης (Free glycerol (% w/w)) και την περιεκτικότητα των υπολειμματικών μόνο- (Mono-glyceride % w/w), δί- (Di-glyceride % w/w) και τριγλυκεριδίων (Tri-glyceride % w/w) στους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) οι οποίοι προορίζονται ως πρόσθετα σε ορυκτά έλαια. Το πρόβλημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι δεν είναι κατάλληλη για βιοντήζελ που προέρχεται ινδική καρύδα ή φοινικοκυρινέλαιο, λόγω επικάλυψης των κορυφών τους. Ο προσδιορισμός των στοιχείων αυτών γίνεται με χρήση συσκευής αέριας χρωματογραφίας (Εικόνα 4.7). Ο προσδιορισμός γίνεται με μετατροπή της γλυκερόλης και των μόνο- και διγλυκεριδίων σε πιο πτητικά (λιγότερο πολωμένα) παράγωγα με την παρουσία πυριδίνης και N-μέθυλ-N-τριμεθυλσιλυλοτριφθοροακεταμίδιο (MSTFA). Η ποσοτικοποίηση γίνεται με την παρουσία δύο εσωτερικών προτύπων: με την 1,2,4 – βουτανοτριόλη για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκερόλης και με την τριεπτανοϊκή γλυκερόλη (tricaprin) για τον προσδιορισμό των γλυκεριδίων (μόνο-, δι- και τρι-). Με τη χρήση καθενός από αυτά παράγονται δύο πρότυπα διαλύματα. [42,43]

4.2.12 Προσδιορισμός εστέρων και μεθυλεστέρων λινολενικού οξέος

Μια ακόμη παράμετρος χαρακτηρισμού της ποιότητας του βιοντήζελ είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητάς του σε εστέρες (Ester Content) και σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος, μια μέτρηση που γίνεται σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14103. Το πρότυπο αυτό είναι κατάλληλο για βιοντήζελ του οποίου οι μεθυλεστέρες (FAME) έχουν από 14 έως 24 άτομα άνθρακα (C14 – C24). Ο προσδιορισμός γίνεται με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας (Εικόνα 4.7) και η ποσοτικοποίηση με εσωτερική βαθμονόμηση και χρήση διαλύματος δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα. Για την προετοιμασία του δείγματος ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 250mg σε φιαλίδιο των 10ml και έπειτα προστίθενται 5ml του διαλύματος δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα. [44,45]

Οι συνθήκες διεξαγωγής της αέριας χρωματογραφίας πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να είναι ξεκάθαρες οι κορυφές των μεθυλεστέρων του λιγνοκηρικού οξέος (C24) και του νευρονικού οξέος (C24:1). Εάν βρεθούν άλλες κορυφές ανάμεσα στο λινολενικό οξύ (C18:3) και το νευρονικό οξύ (C24:1) υπάρχει πιθανότητα παρουσίας ιχθυέλαιου στο δείγμα. Όσον αφορά την επαναληψιμότητα, η απόλυτη διαφορά δύο ανεξάρτητων δειγμάτων δεν πρέπει να ξεπερνά την τιμή του 1,6% (m/m) για την περιεκτικότητα σε εστέρες και την τιμή του 0,1% (m/m) για την περιεκτικότητα σε

μεθυλεστέρεςλινολενικού οξέος πάνω από μία φορά στις 20. Αντίστοιχα για την αναπαραγωγιμότητα δύο δειγμάτων η απόλυτη διαφορά τους δεν θα πρέπει να ξεπερνά την τιμή του 3,1% (m/m) για την περιεκτικότητα σε εστέρες και την τιμή της σχέσης $0,311xL + 0,02\%$ (m/m), όπου L ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των δύο δειγμάτων, για τ την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρεςλινολενικού οξέος πάνω από μία φορά στις 20. [44,45]



Εικόνα 4.7: Συσκευή αέριας χρωματογραφίας (gaschromatography -GC) [45]

4.2.13 Απόσταξη

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η EN ISO 3405 με χρήση αυτόματης συσκευής απόσταξης (optidistdistillation). 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. Κατά την πειραματική διαδικασία γίνεται καταγραφή των παρακάτω μετρήσεων: Αρχικό Σημείο Ζέσεως (InitialBoilingPoint – IBP) είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η πτώση της πρώτης σταγόνας δείγματος από τον συμπυκνωτή στον ογκομετρικό κύλινδρο. Θερμοκρασίες απόσταξης είναι η θερμοκρασίες όπου αποστάζει συγκεκριμένο ποσοστό του δείγματος του καυσίμου. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες για ανακτηθέν ποσοστό 10 – 95% δείγματος. Τελικό Σημείο Ζέσεως (FinalBoilingPoint – FBP) είναι η υψηλότερη θερμοκρασία που παρατηρείται κατά την απόσταξη. Μετά το πέρας της απόσταξης, το δείγμα έχει ατμοποιηθεί πλήρως και η θερμοκρασία φτάνει στη μέγιστη τιμή της, το FBP. Τελικός όγκος ανάκτησης (Recovery) είναι ο τελικός όγκος του δείγματος που ανακτήθηκε κατά την απόσταξη και το υπόλειμμα (Residue) αποτελεί ο όγκος του δείγματος που παρέμεινε στον κλασματήρα. [47]

Η Εικόνα 4.8 παρουσιάζει μια συσκευή αυτόματης απόσταξης της εταιρίας Optidist, με την οποία είναι δυνατό να διεξαχθούν οι μετρήσεις σχετικά με την απόσταξη του βιοντήζελ.



Εικόνα 4.8: Αυτόματη συσκευή απόσταξης (Optidistdistillation) [47]

4.2.14 Σημείο ανάφλεξης

Ως σημείο ανάφλεξης (flashpoint) ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία της εξεταζόμενης ποσότητας, διορθωμένη στη βαρομετρική πίεση των 101,3kPa, στην οποία η εφαρμογή μίας πηγής θερμότητας προκαλεί την ανάφλεξη του ατμού του δείγματος και την διάδοση της φλόγας στην επιφάνεια του ρευστού, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες του πειράματος. [51]

Η αρχή της μεθόδου EN ISO 2719 είναι η ακόλουθη. Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος τοποθετείται στο δοχείο δοκιμής (Εικόνα 4.9) της συσκευής Pensky – Martens και θερμαίνεται ώστε να υπάρχει μια σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας με συνεχή ανάδευση. Μια πηγή ανάφλεξης κατευθύνεται από ένα άνοιγμα στο καπάκι του δοχείου δοκιμής ανά σταθερά θερμοκρασιακά διαστήματα με ταυτόχρονη διακοπή της ανάδευσης. Ο ρυθμός της παροχής θερμότητας πρέπει να είναι τέτοιος ώστε η θερμοκρασία του δείγματος να αυξάνεται σύμφωνα με το θερμόμετρο κατά 1,0 °C/min με 1,5 °C/min και να διατηρείται αυτός ο ρυθμός καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ενώ ο ρυθμός ανάδευσης περίπου 250 r/min. Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η εφαρμογή πηγής ανάφλεξης οδηγεί στην ανάφλεξη του ατμού του δείγματος και την διάδοση της φλόγας στην επιφάνεια του ρευστού, καταγράφεται ως το σημείο ανάφλεξης στην βαρομετρική πίεση του περιβάλλοντος. [51]



Εικόνα 4.9: Αυτόματη συσκευή μέτρησης (Pensky - Martens) του σημείου ανάφλεξης [51]

4.2.15 Λιπαντική ικανότητα

Πολλά επιμέρους εξαρτήματα του συστήματος έγχυσης καυσίμου ενός ντηζελοκινητήρα όπως οι αντλίες και οι εγχυτήρες ουσιαστικά λιπαίνονται από το ίδιο το καύσιμο. Επομένως η απόδοσή τους εξαρτάται και από τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου ντήζελ καθώς πολλές περιπτώσεις πρόωρης φθοράς των παραπάνω εξαρτημάτων οφείλονται στην έλλειψη αυτής της ιδιότητας. [55]

Η άριστη λιπαντική ικανότητα του βιοντήζελ - και γενικά των οξυγονούχων ενώσεων - καθώς και η ευεργετική δράση αυτού στα χαρακτηριστικά του συμβατικού ντήζελ έχουν μελετηθεί εξονυχιστικά. Η προσθήκη τους ακόμα και σε συγκέντρωση της τάξης των 0.15 % μπορεί να βελτιώσει δραματικά τις τριβολογικές ιδιότητες του πετρελαϊκού ντήζελ. Στους μεθυλεστέρες η ικανότητα λίπανσης παρέχεται κυρίως από την ομάδα $-COOCH_3$. Αναφορικά λοιπόν με την λιπαντική ικανότητα μεθυλεστέρων που παρήχθησαν τόσο από φυτικά έλαια όσο και από καθαρά λιπαρά οξέα βρέθηκε ότι οι πρώτοι διαθέτουν καλύτερα τριβολογικά χαρακτηριστικά. [55]

Σε μια προσπάθεια να συσχετιστούν άλλες ποιοτικές παράμετροι - πέραν του προφίλ των λιπαρών οξέων - με τη μειωμένη φθορά αναφέρεται ότι θετικό ρόλο διαδραματίζει η αυξημένη συγκέντρωση μονογλυκεριδίων, ενώ γενικότερα υποστηρίχθηκε ότι οι διαφοροποιήσεις στη λιπαντική ικανότητα του βιοντήζελ συνδέονται καλλίτερα με τηνοξύτητα (περιεκτικότητα FFA) παρά με το προφίλ των λιπαρών οξέων.

Η λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς με χρήση εξέδρας υψηλών συχνοτήτων παλινδρόμησης HFRR (HighFrequencyReciprocatingRig) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 12156-1. Το αποτέλεσμα που δίνεται είναι η διορθωμένη - ως προς την πρότυπη τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa - διάμετρος φθοράς (WS 1.4) εκφρασμένη σε μικρόμετρα (μm) και συνιστά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Οι παράμετροι της δοκιμαστικής μεθόδου είναι τέτοιες ώστε να προσομοιάζουν συνθήκες οριακής λίπανσης. Ως εκ τούτου το ιξώδες διαδραματίζει δευτερεύον ρόλο στη λιπαντική ικανότητα του Ντήζελ. Η προδιαγραφή της λιπαντικής ικανότητας σύμφωνα με το πρότυπο EN590 για το Ντήζελ κίνησης καθορίζεται ως μέγιστο στα 460 μm (Αντίστοιχη προδιαγραφή ASTM D975: 520 μm) [55]. Ακολούθως ο Πίνακας 4.2 παρουσιάζει τη λιπαντική ικανότητα μίγματος ντήζελ με διάφορους τύπους βιοντήζελ σε περιεκτικότητα 2% κ.β. [48]

Πίνακας 4.2: Λιπαντική ικανότητα μίγματος ντήζελ με περιεκτικότητα σε βιοντήζελ 2% κ.β. [48]

Καύσιμο	WS 1.4 (μm)
<i>Ντήζελ βάσης</i>	735
<i>Βιοντήζελ από ηλίανθο</i>	429
<i>Βιοντήζελ από καλαμπόκι</i>	366
<i>Βιοντήζελ από canola</i>	351
<i>Βιοντήζελ από σόγια</i>	375
<i>Εξευγενισμένο βιοντήζελ από ηλίανθο</i>	528
<i>Εξευγενισμένο βιοντήζελ από καλαμπόκι</i>	567
<i>Εξευγενισμένο βιοντήζελ από canola</i>	543
<i>Εξευγενισμένο βιοντήζελ από σόγια</i>	540

4.2.16 Αριθμός Ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου (Iodinenumber) περιγράφει το περιεχόμενο του καυσίμου σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και εξαρτάται αποκλειστικά από την προέλευση των φυτικών ελαίων. Επειδή από την θέρμανση των ακόρεστων λιπαρών οξέων πολυμερίζονται τα γλυκερίδια, είναι απαραίτητος ο περιορισμός των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Το φαινόμενο αυτό του πολυμερισμού των γλυκεριδίων οδηγεί στο σχηματισμό αποθέσεων ή στην αποικοδόμηση των λιπαντικών, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των διπλών δεσμών στην υδρογνανθρακική αλυσίδα των λιπαρών οξέων. Κατά συνέπεια, ίσως είναι καλύτερο να περιοριστεί το περιεχόμενο σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως το λινολεϊκό οξύ, παρά να περιοριστεί ο βαθμός ακορεστότητας με τον αριθμό ιωδίου. [46,1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Υπολογιστικό μέρος

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα ενότητα θα παρουσιαστούν τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στις ιδιότητες των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών που θα αναλυθούν στα επόμενα κεφάλαια. Τα δεδομένα αυτά προέρχονται από προηγούμενη ερευνητική δραστηριότητα του εργαστηρίου ΜΕΚ του ΕΜΠ [1], όπου έγινε λεπτομερής στατιστική έρευνα προκειμένου να προσδιοριστούν οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων των πιο διαδεδομένων βιοντήζελ. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν από την διαθέσιμη διεθνή βιβλιογραφία (από περίπου 750 επιστημονικά άρθρα και δημοσιεύσεις) στοιχεία για τις φυσικο-χημικές ιδιότητες και την σύσταση σε λιπαρά οξέα φυτικών ελαίων που αποτελούν πρώτη ύλη για την παρασκευή βιοντήζελ. Στη συνέχεια έγινε μια στατιστική ανάλυση με βάση τις αναφερόμενες μετρήσεις από κάθε άρθρο. Συνολικά παρουσιάζονται στοιχεία για βιοντήζελ από 22 φυτικά έλαια (βρώσιμα και μη) και 4 ζωικά λίπη. Από την ανάλυση προέκυψαν μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις για 16 φυσικο-χημικές ιδιότητες. Στα κεφάλαια που ακολουθούν θα γίνει ανάλυση και επεξεργασία σε 10 από αυτές τις φυσικο-χημικές ιδιότητες, σε εκείνες δηλαδή που κρίθηκαν σημαντικότερες και υπήρχαν πλήρη στοιχεία.

Πίνακας 5.1: Παρουσίαση του μέσου όρου των μετρούμενων ιδιοτήτων των υπό μελέτη μεθυλεστέρων [1]

<i>biodiesel from:</i>	<i>CN</i>	<i>Density (kg/m³)</i>	<i>LHV (kJ/kg)</i>	<i>HHV (kJ/kg)</i>	<i>Viscosity (mm²/s @ 40°C)</i>	<i>Flash Point (°C)</i>	<i>IN</i>	<i>Pour Point(°C)</i>	<i>Cloud Point(°C)</i>	<i>CFP Point(°C)</i>
Coconut	61,02	870,78	35985,00	38983,00	2,78	127,67	7,80	-3,75	-1,20	-4,67
Beeftallow	60,92	874,34	37221,67	40039,43	4,83	157,24	54,62	10,00	13,79	12,20
Palm	61,20	874,73	37077,61	39986,56	4,61	161,93	52,66	11,80	13,30	11,42
Mahua	56,88	874,52	36878,50	40176,00	5,06	150,57	70,75	4,00	4,00	_
Lard	_	873,05	36910,00	39950,00	4,89	153,50	64,50	11,00	15,00	9,00
Neem	54,16	876,23	37155,00	39959,00	4,72	162,50	86,33	6,08	11,55	_
Chicken	57	876,25	37610,00	39886,50	4,81	162,17	78,73	4,40	7,53	2,67
Olive	58,90	881,20	37290,00	40278,60	5,05	171,00	80,33	-5,00	-2,00	-5,25
Hazelnut	53,8	877,86	37230,00	39800,00	4,55	163,50	92,50	-14,00	-12,00	-10,23
Castor	42,08	917,57	37630,00	39902,00	14,52	160,92	85,17	-23,38	-15,07	5,92
Karanja	55,38	882,84	36490,00	40275,00	5,04	163,59	85,45	2,51	7,64	-7,00
WasteCooking	56,19	880,57	37882,06	39803,23	4,75	161,69	85,20	-0,29	5,25	-2,84
Ricebran	55,66	878,65	38051,36	40377,00	4,72	158,50	99,00	-0,90	5,70	-1,19
Jatropha	56,34	880,92	38044,25	40474,00	4,70	157,78	91,80	-0,86	5,00	0,25
Peanut	54,90	882,90	38050,00	39926,67	4,77	174,50	80,50	-2,70	4,33	16,30
Cottonseed	53,27	879,02	38174,17	40481,00	4,70	165,38	105,70	-0,24	1,17	4,75
Rapeseed	54,08	882,16	37623,57	40332,74	4,63	164,44	111,65	-9,74	-3,31	-11,34
Canola	54,82	881,59	37980,00	39973,00	4,40	158,97	103,96	-8,00	-1,75	-8,75
Corn	52,48	882,18	38602,00	40190,00	4,32	165,67	120,00	-5,29	-3,00	-7,50
Soybean	51,78	882,80	37752,63	40022,18	4,29	158,73	125,96	-2,95	0,14	-3,64
Rubber	50,40	882,29	37822,80	40350,00	4,79	158,33	139,65	-7,00	3,63	-1,00
Sunflower	51,88	882,88	37798,60	39998,24	4,53	172,03	128,59	-3,77	0,93	-3,50
Safflower	51,82	883,83	38144,25	40154,17	4,10	169,85	136,68	-8,14	-4,91	-8,33
Croton	50,60	883,23	37823,33	40280,00	4,48	174,50	142,00	-6,33	-4,00	11,00

Fish	51	887,30	38800,00	40552,43	4,30	162,60	142,60	-4,00	-0,30	-3,00
Linseed	51,33	891,52	37827,50	40409,00	4,06	170,29	184,51	-8,00	-1,67	-7,67
Μέσος όρος	53,74	882,34	37693,65	40147,39	5,03	163,46	103,93	-2,95	1,55	-0,91

Πίνακας 5.2: Παρουσίαση της τυπικής απόκλισης των μετρούμενων ιδιοτήτων των υπό μελέτη μεθυλεστέρων [1]

<i>biodiesel from:</i>	CN	Density (kg/m ³)	LHV (kJ/kg)	HHV (kJ/kg)	Viscosity (mm ² /s) @ 40°C	FlashPoint (°C)	IN	PourPoint (°C)	CloudPoint (°C)	CFP Point (°C)
Coconut	6,460	4,711	921,605	1369,045	0,260	29,066	2,547	1,155	3,899	0,577
Beefallow	5,551	3,816	274,329	215,910	0,502	8,581	10,302	2,075	1,792	2,320
Palm	4,904	4,099	855,209	688,719	0,612	17,303	5,596	2,394	2,295	4,643
Mahua	6,068	7,539	52,748	878,427	0,542	24,158	13,081	2,160	1,000	-
Lard	-	2,253	-	212,132	0,109	9,192	11,377	-	-	4,243
Neem	3,609	6,025	-	642,339	0,418	14,434	10,970	3,506	1,792	-
Chicken	5,657	6,370	-	405,172	0,497	9,824	1,301	1,817	1,253	0,577
Olive	2,007	1,556	-	1048,403	0,394	6,481	3,215	1,732	0,000	3,775
Hazelnut	1,697	15,220	-	468,935	0,911	30,769	2,121	1,414	3,818	5,437
Castor	6,83	6,98	242,69	1926,00	1,78	37,49	3,31	3,97	12,46	18,48
Karanja	2,489	5,496	426,088	671,751	0,597	14,702	2,250	3,392	4,327	-
WasteCooking	3,903	5,990	1088,491	606,780	0,460	19,013	17,085	5,522	5,102	3,310
Ricebran	2,843	6,529	956,192	1259,061	0,559	19,506	5,398	4,686	4,316	3,891
Jatropha	5,486	5,714	1335,103	1201,000	0,439	23,251	13,029	2,734	4,771	2,408
Peanut	2,782	2,621	-	205,264	0,255	5,897	15,058	8,386	3,808	0,577
Cottonseed	2,745	5,485	1134,790	435,107	0,878	13,958	-	4,115	4,355	2,500
Rapeseed	3,322	4,058	662,863	742,797	0,371	15,519	7,381	3,387	2,403	5,869
Canola	3,365	3,508	860,252	149,562	0,254	13,958	4,594	2,633	1,369	3,271
Corn	2,640	5,282	69,296	825,651	0,270	5,888	16,862	2,532	1,633	3,209
Soybean	3,930	5,119	944,032	671,321	0,372	19,518	6,901	2,742	2,035	3,368
Rubber	1,137	4,374	806,870	1018,234	0,632	24,755	6,152	1,265	1,475	-
Sunflower	4,726	4,698	894,968	646,916	0,511	7,972	2,125	2,315	2,371	1,968
Safflower	2,525	5,212	861,956	644,379	0,122	17,634	5,731	2,925	1,700	2,082
Croton	5,657	4,947	1577,839	-	0,280	20,506	-	4,619	-	-
Fish	1,520	7,153	1131,371	954,651	0,335	8,812	13,813	0,000	2,411	3,707
Linseed	4,243	3,614	1713,425	676,425	0,204	5,600	17,942	4,243	2,007	1,708

5.2 Στατιστική Ανάλυση- Συσχετίσεις

Πολλές φορές παρατηρώντας τη γραφική απεικόνιση των δεδομένων είναι δυνατό να διαπιστώσουμε ότι κάποια ομαλή καμπύλη θα μπορούσε να χαραχθεί ανάμεσα από τα σημεία, ή καλύτερα να προσαρμοστεί σε αυτά. Στην περίπτωση αυτή η καμπύλη θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι αποτελεί την πιο «αντιπροσωπευτική» απεικόνιση των μεμονωμένων σημείων πάνω στο διάγραμμα, ενώ η αναλυτική της έκφραση αν μπορούσε να προσδιοριστεί, θα αποτελούσε μια «αντιπροσωπευτική» συναρτησιακή συσχέτιση των δεδομένων.

Στις περιπτώσεις που η ομαλή καμπύλη είναι ευθεία τότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ των εξεταζόμενων μεγεθών, ενώ στις άλλες, εφόσον υπάρχει μια τέτοια καμπύλη, η εξάρτηση είναι μη γραμμική.

Η στατιστική παρέχει τρόπους προσδιορισμού της καλύτερης συναρτησιακής σχέσης μεταξύ των εξεταζόμενων μεγεθών. Η διαδικασία προσδιορισμού αυτής της συνάρτησης λέγεται προσαρμογή. [50]

Μια μη γραμμική εξάρτηση μπορεί να είναι είτε πολυωνυμική, όταν η συνάρτηση που προκύπτει είναι πολυώνυμο κάποιου βαθμού, είτε έχει κάποια ειδική μορφή, πχ εκθετική, λογαριθμική κτλ. Η συνάρτηση που προκύπτει από την προσαρμογή καθώς και η καμπύλη η οποία την απεικονίζει ονομάζονται αντίστοιχα, συνάρτηση και καμπύλη αναδρομής.

Η έννοια του όρου αναδρομή (regression) είναι η εξής: επανερχόμενοι στην καμπύλη αναδρομής προκειμένου να προβλέψουμε την τιμή \hat{y}_k του μεγέθους y , η οποία αντιστοιχεί σε μια δεδομένη τιμή του x_k του μεγέθους x . Το θέμα που αντιμετωπίζεται στην πράξη σε κάθε περίπτωση αλληλοεξάρτησης μεγεθών, είναι το πώς θα γίνει η προσαρμογή της καμπύλης στα διάσπαρτα στη γραφική απεικόνιση σημεία. [50]

Προκειμένου να εφαρμοστούν αναλυτικές μέθοδοι για το σκοπό αυτό, θα πρέπει ο ενδιαφερόμενος, στην περίπτωση που εμπλέκονται δυο μόνο μεταβλητές να ορίσει ποια είναι η ανεξάρτητη και ποια η εξαρτημένη μεταβλητή.

Στην δική μας περίπτωση εκλέξαμε κάθε φορά μια φυσικοχημική ιδιότητα ως ανεξάρτητη μεταβλητή και προσπαθήσαμε να βρούμε εάν υπάρχει κάποια συσχέτιση με κάθε μια από τις υπόλοιπες, ως εξαρτημένες. Πιο συγκεκριμένα προσπαθήσαμε να βρούμε μια συνάρτηση της μορφής $x = g(y)$.

Η διασπορά των δεδομένων όμως έχει ως συνέπεια η αντιστροφή της $g(y)$ ως g^{-1} να μη συμπίπτει με την $y = f(x)$, άρα $g^{-1} \neq f$, ή κάποια από τις δυο να μην υπάρχει. Για το λόγο αυτό έγινε και η «αντίστροφη» συσχέτιση. Δηλαδή αφού διερευνήθηκε εάν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ μιας φυσικοχημικής ιδιότητας (ανεξάρτητης) και μιας άλλης ως εξαρτημένης, μετά η ανεξάρτητη θεωρήθηκε εξαρτημένη και η

εξαρτημένη ως ανεξάρτητη και στη συνέχεια έγινε έλεγχος για την ύπαρξη της αντίστροφης συνάρτησης αναδρομής.

Τα αποτελέσματα, όπως ήταν αναμενόμενο, έδειξαν ότι πολλές φορές ενώ υπήρχε η «ορθή» συνάρτηση αναδρομής, δεν υπήρχε η «ανάστροφη». Επίσης, όταν υπήρχαν και οι δυο, οι καμπύλες αναδρομής ήταν εν γένει διαφορετικές μεταξύ τους.

Συντελεστής πολλαπλού προσδιορισμού R^2

Το R^2 παίρνει τιμές στο διάστημα 0–1 και αποτελεί ένα δείκτη του πόσο τα πειραματικά σημεία βρίσκονται επί της ευθείας αναδρομής. Όπως είναι εμφανές αν $R^2 = 1$, τότε η μη ερμηνεύσιμη διακύμανση είναι μηδέν και κατά συνέπεια όλα τα πειραματικά σημεία κείνται επί της ευθείας αναδρομής. [50]

Τυπική απόκλιση

Η διακύμανση μέτρα τη διασπορά γύρω από τον μέσο σε όρους των τετραγώνων των αποκλίσεων των επιμέρους τιμών. Με άλλα λόγια η διακύμανση δεν εκφράζεται στις ίδιες μονάδες στις οποίες μετριοούνται οι αποκλίσεις και ως εκ τούτου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης αυτών. Ωστόσο αν πάρουμε τη θετική τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης θα έχουμε τις αποκλίσεις στις ίδιες μονάδες στις οποίες μετριοούνται οι τιμές της μεταβλητής. Το μέγεθος αυτό ονομάζεται τυπική απόκλιση και αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο μιας κατανομής. [50]

Τυπική απόκλιση (standard deviation) είναι η θετική τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης και συμβολίζεται με s .

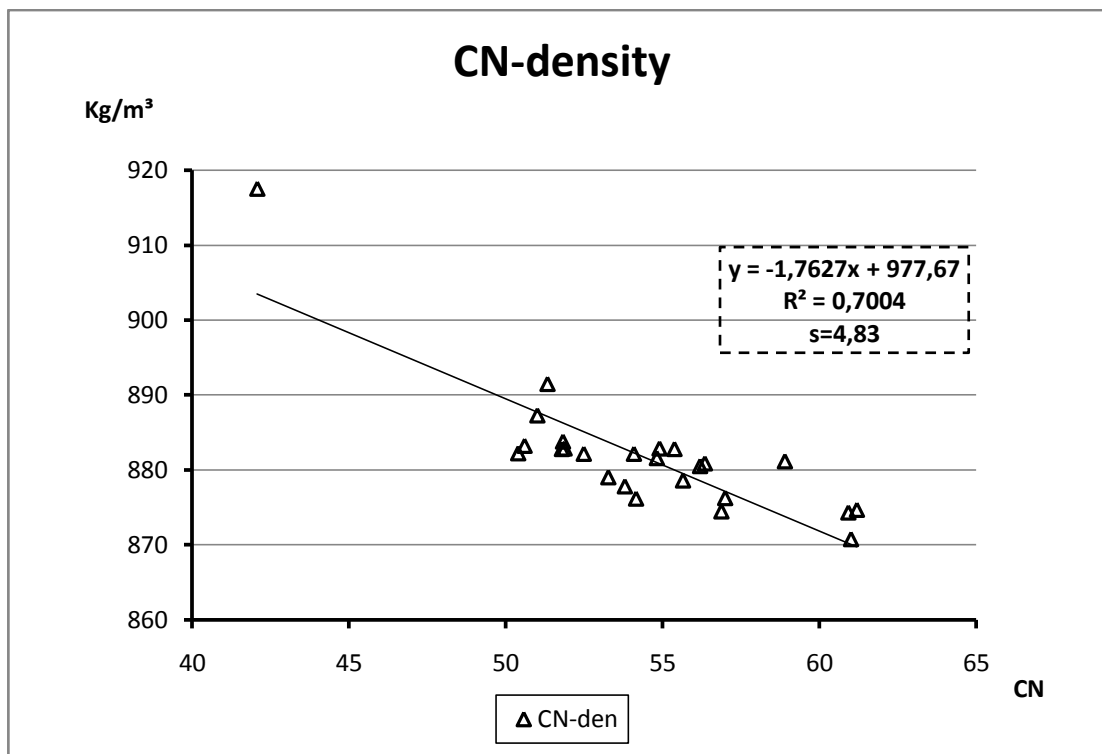
$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Παρουσίαση και σχολιασμός αποτελεσμάτων

Στις ακόλουθες ενότητες θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα των δεδομένων που παρατέθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο και ο σχολιασμός κάθε γραφικής απεικόνισης για τις συσχετίσεις που προέκυψαν.

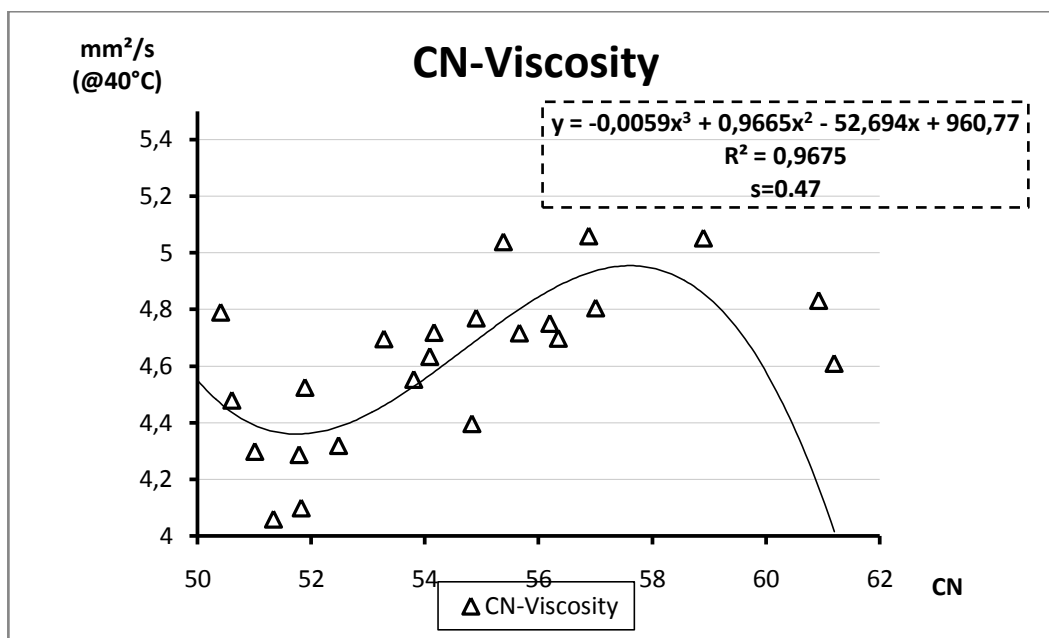
6.1 Αριθμός Κετανίου

Η συγκεκριμένη ιδιότητα χαρακτηρίζει την ποιότητα ανάφλεξης στον ντηζελοκινητήρα. Όπως αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου (CN) τόσο μικρότερη η καθυστέρηση ανάφλεξης. Ο CN εξαρτάται κυρίως από το έλαιο που έχει παραχθεί το βιοντήζελ. Έτσι υπάρχει αύξηση του CN με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας και μείωση με αύξηση του βαθμού ακορεστότητας των λιπαρών οξέων που συνθέτουν το βιοντήζελ.



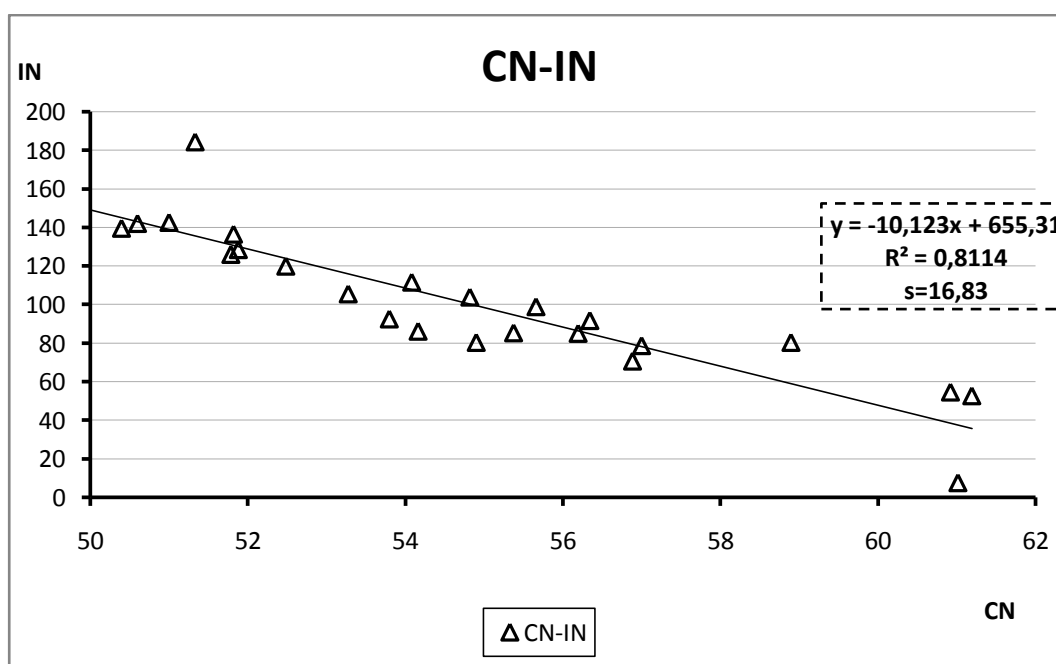
Διάγραμμα 6.1: Συσχέτιση του μέσου αριθμού κετανίου με τη μέση πυκνότητα των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Στο διάγραμμα (6.1) που παρουσιάζει τη συσχέτιση του μέσου αριθμού κετανίου με τη μέση πυκνότητα των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών, παρατηρούμε ότι υπάρχει μέτρια έως ικανοποιητική συσχέτιση μεταξύ του αριθμού κετανίου και τη πυκνότητας. Πιο συγκεκριμένα η συσχέτιση αυτή είναι αρνητική, πράγμα το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι όσο μεγαλώνει ο αριθμός CN (μείωση του βαθμού ακορεστότητας), μειώνεται αντίστοιχα και η πυκνότητα του βιοντήζελ, η οποία με τη σειρά της έχει θετική εξάρτηση με το βαθμό ακορεστότητας.



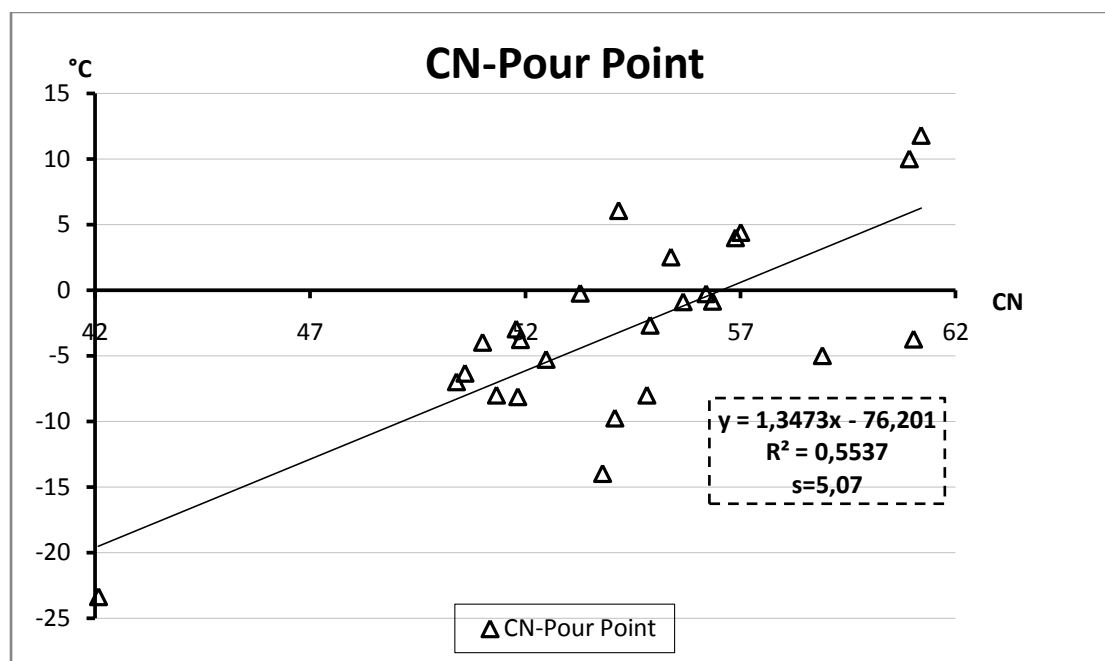
Διάγραμμα 6.2: Συσχέτιση του μέσου αριθμού κετανίου με το μέσο όρο ιξώδους των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Στο διάγραμμα 6.2 παρατηρούμε αρχικά ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του αριθμού κετανίου με το ιξώδες, στη συνέχεια όμως πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι το τυπικό σφάλμα που υπολογίστηκε είναι σχετικά μεγάλο (0,47). Παρόλα αυτά στη συσχέτιση φαίνεται να υπάρχει μια «θετική τάση» (δηλαδή όσο αυξάνεται ο CN τόσο αυξάνεται και το ιξώδες), λόγω του γεγονότος ότι και τα 2 μεγέθη έχουν θετική εξάρτηση από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.



Διάγραμμα 6.3: Συσχέτιση του μέσου αριθμού κετανίου με τον μέσο αριθμό ιωδίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.3 παρατηρούμε ισχυρή αρνητική συσχέτιση ανάμεσα σε αριθμό κετανίου και IN λόγω της αντίθετης εξάρτησης των δυο μεγεθών από το βαθμό ακορεστότητας.

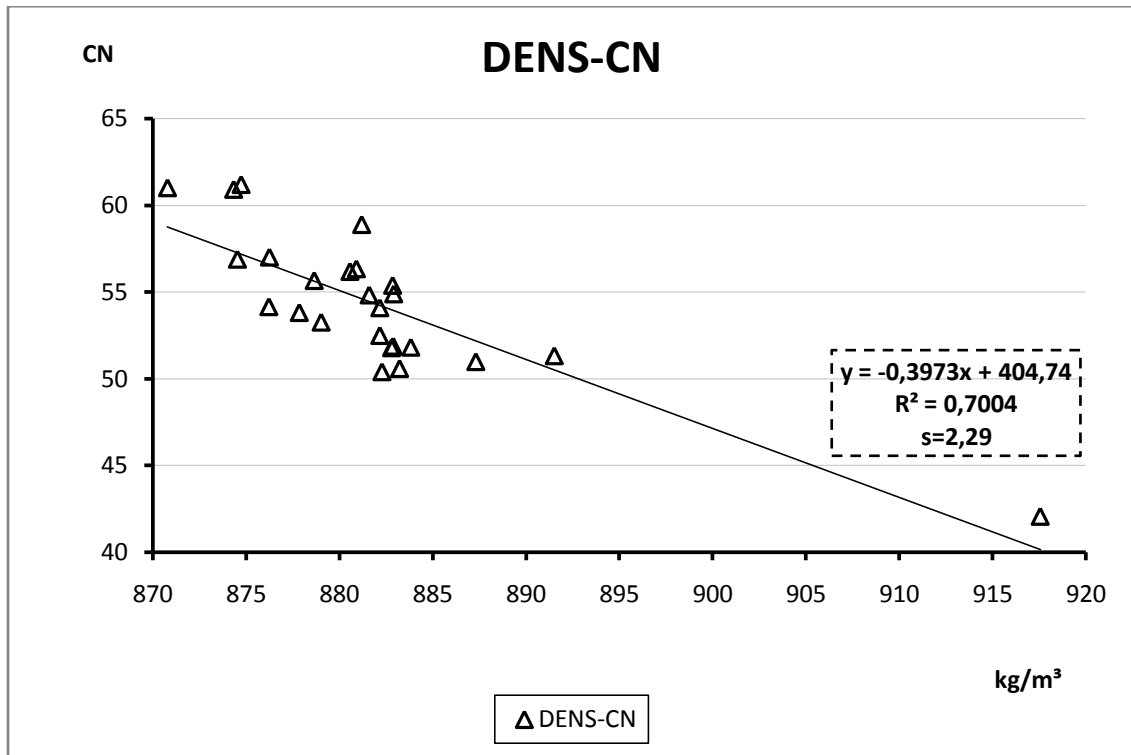


Διάγραμμα 6.4: Συσχέτιση του μέσου αριθμού κετανίου με την μέση θερμοκρασία Σημείου Ροής των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από διάγραμμα 6.4 παρατηρούμε ασθενή έως μέτρια συσχέτιση ανάμεσα στον αριθμό κετανίου και το σημείο ροής με σχετικά μεγάλο τυπικό σφάλμα. Παρόλα αυτά μπορούμε να πούμε ότι η συσχέτιση είναι θετική, πράγμα αναμενόμενο λόγω του γεγονότος ότι και τα δυο μεγέθη εξαρτώνται θετικά από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και αρνητικά από το βαθμό ακορεστότητας.

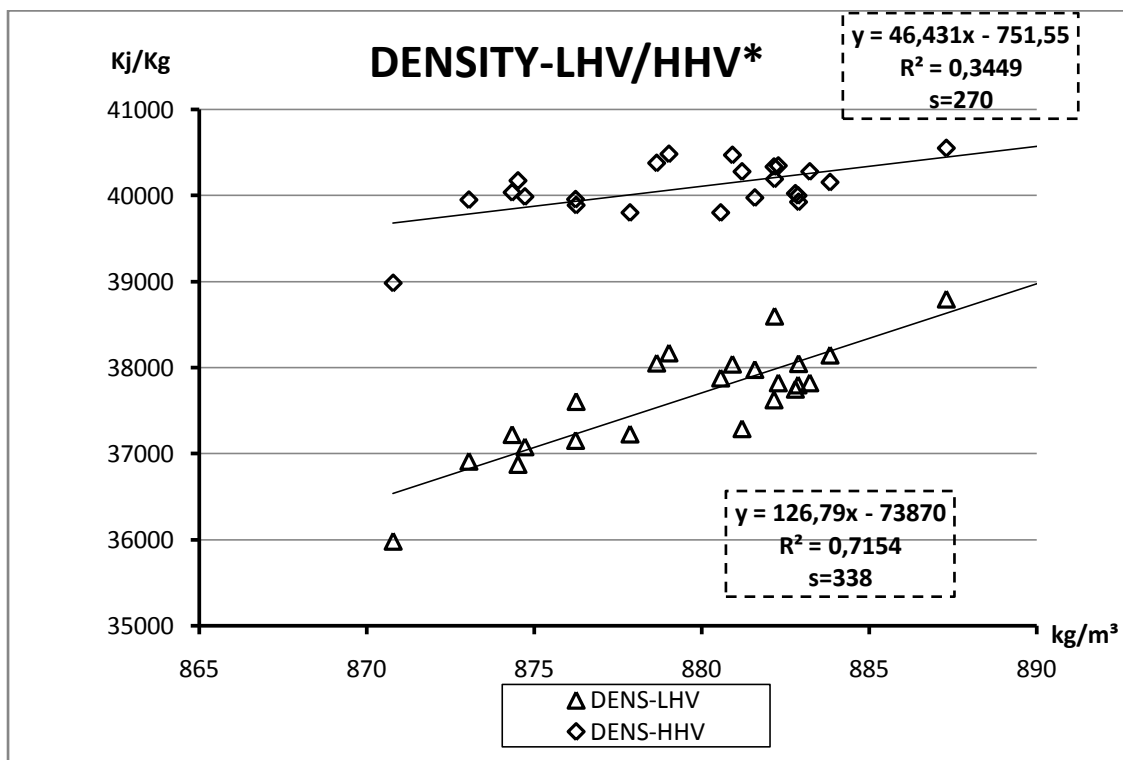
6.2 Πυκνότητα

Η πυκνότητα είναι από τις πιο σημαντικές ιδιότητες ενός βιοντήζελ, μιας και επηρεάζει την ισχύ αλλά και τις εκπομπές ρύπων του κινητήρα. Με δεδομένο ότι η αντλία έγχυσης λειτουργεί ογκομετρικά, υψηλότερη πυκνότητα σημαίνει ότι ψεκάζεται μεγαλύτερη μάζα καυσίμου, άρα υπάρχει διαφοροποίηση του λόγου ισοδυναμίας αέρα-καυσίμου, με επίδραση τόσο στην παραγόμενη ισχύ όσο και στους ρύπους. [1,51,54]



Διάγραμμα 6.5: Συσχέτιση της μέσης πυκνότητας με τον μέσο αριθμό κετανίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

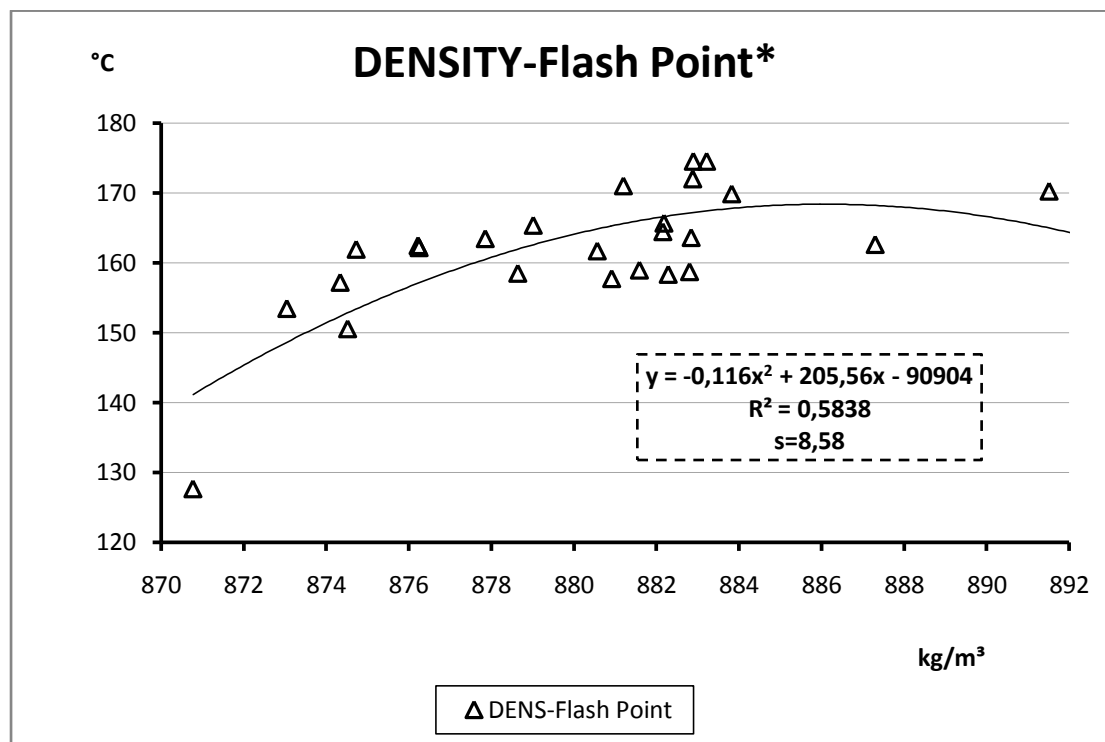
Από το διάγραμμα 6.5 παρατηρούμε αρνητική συσχέτιση σε ικανοποιητικό βαθμό, ανάμεσα σε πυκνότητα και αρ. κετανίου για του ίδιους λόγους που αναλύθηκαν στο Διάγραμμα 6.1.



Διάγραμμα 6.6: Συσχέτιση της μέσης πυκνότητας με τη μέση κατώτερα /ανωτέραθερμογόνο δύναμη των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

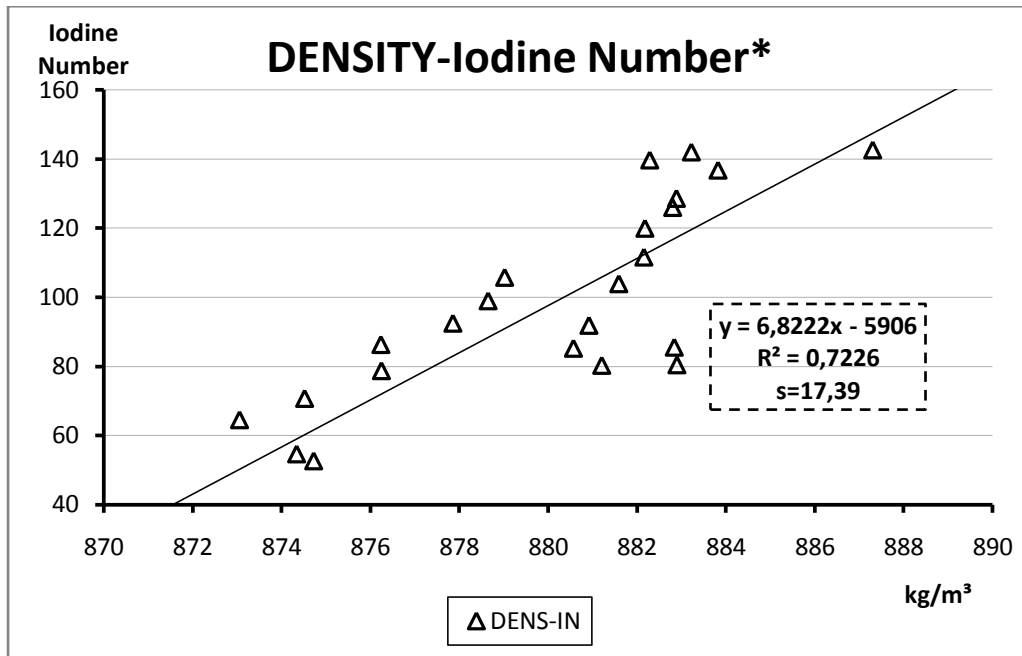
Από το διάγραμμα 6.6 παρατηρούμε ικανοποιητική γραμμική συσχέτιση μεταξύ πυκνότητας και κατώτερης θερμογόνου δύναμης, ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο με το ανώτερη θερμογόνο δύναμη.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι για λόγους προσαρμογής των καμπυλών έχουν εξαιρεθεί από τις συσχετίσεις οι τιμές του καστορέλαιου, του λινέλαιου και του karanja.



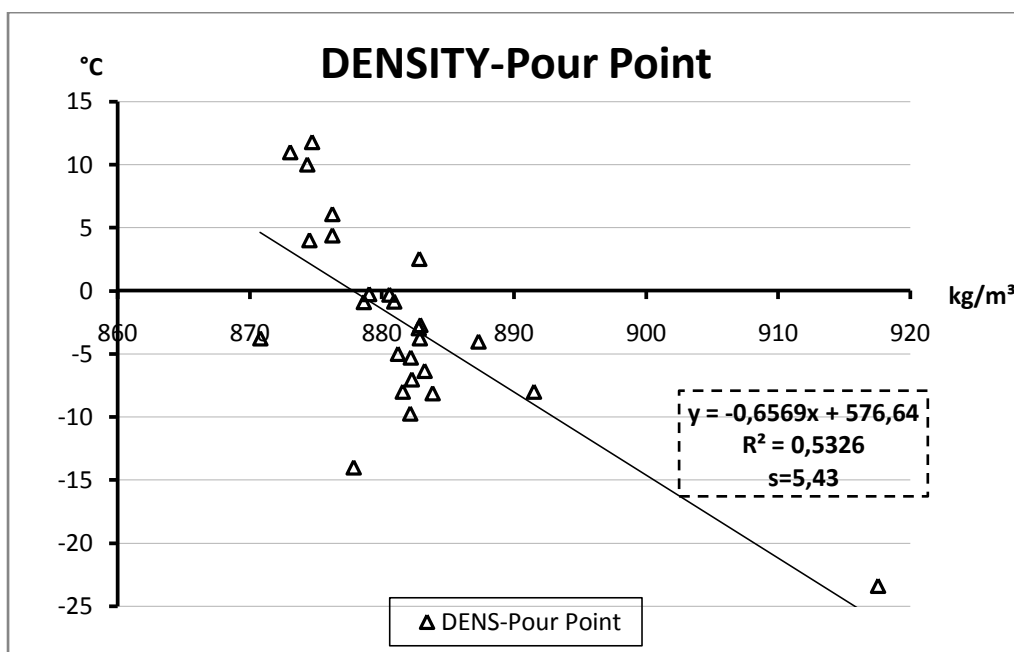
Διάγραμμα 6.7: Συσχέτιση της μέσης πυκνότητας με το μέσο μέσο σημείο ανάφλεξης των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.7 διαπιστώνεται ότι υπάρχει ικανοποιητική πολυωνυμική συσχέτιση ανάμεσα σε πυκνότητα και σημείο ανάφλεξης. Έτσι έχουμε θετική συσχέτιση γιατί όσο οδηγούμαστε σε μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες (αύξηση πυκνότητας) τόσο μειώνεται και η πτητικότητα του βιοντήζελ και κατά συνέπεια το σημείο ανάφλεξής του. (Έχει εξαιρεθεί από τις συσχετίσεις η τιμή του καστορέλαιου)



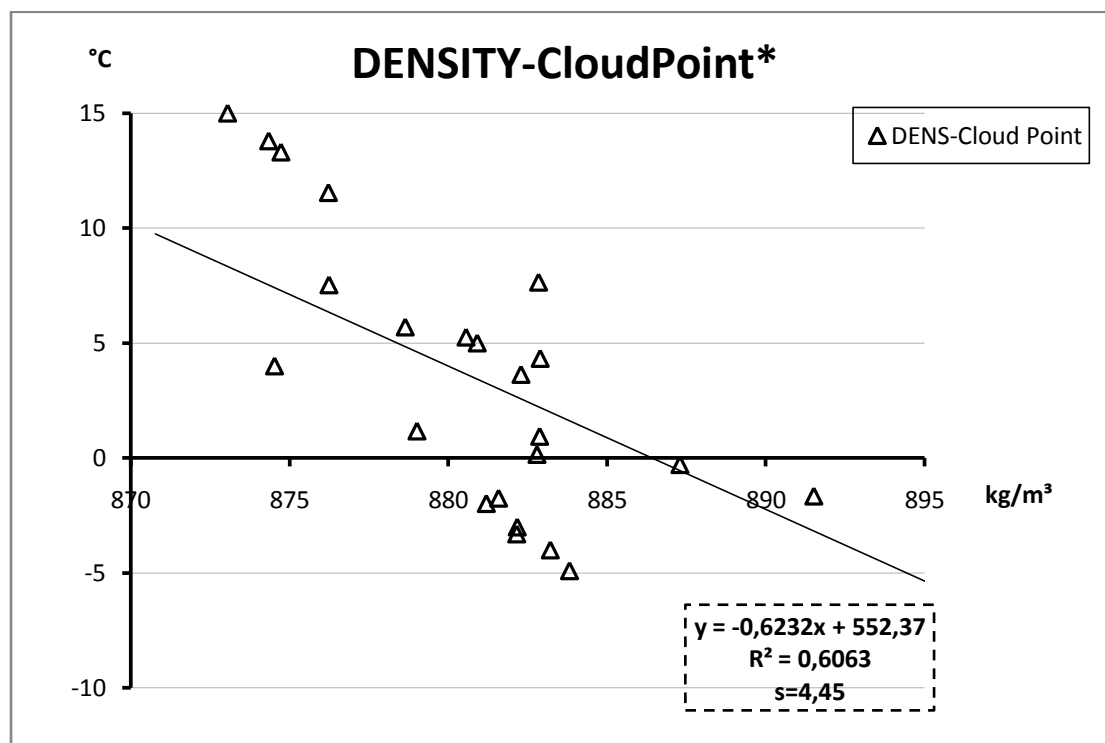
Διάγραμμα 6.8: Συσχέτιση της μέσης πυκνότητας με το μέσο αριθμό ιωδίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.8 διαπιστώνεται ότι ανάμεσα σε πυκνότητα και IN υπάρχει γραμμική συσχέτιση. Πιο ειδικά η συσχέτιση είναι θετική μιας και υπάρχει σαφής θετική εξάρτηση και των δυο ιδιοτήτων από το βαθμό ακορεστότητας των λιπαρών οξέων που απαρτίζουν το βιοντήζελ. (Εχει εξαιρεθεί από τις συσχετίσεις η τιμή του καστορέλαιου)



Διάγραμμα 6.9: Συσχέτιση της μέσης πυκνότητας με το μέσοσημείο ροής των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.9 διαπιστώνεται ότι υπάρχει μέτρια αρνητική γραμμική συσχέτιση ανάμεσα σε πυκνότητα και σημείο ροής και μάλιστα με σχετικά μεγάλο τυπικό σφάλμα. Αυτό το γεγονός μπορεί να αποδοθεί στο ότι και οι δυο ιδιότητες έχουν αντίθετη εξάρτηση από το βαθμό ακορεστότητας.



Διάγραμμα 6.10: Συσχέτιση της μέσης πυκνότητας με το μέσο σημείο θόλωσης των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

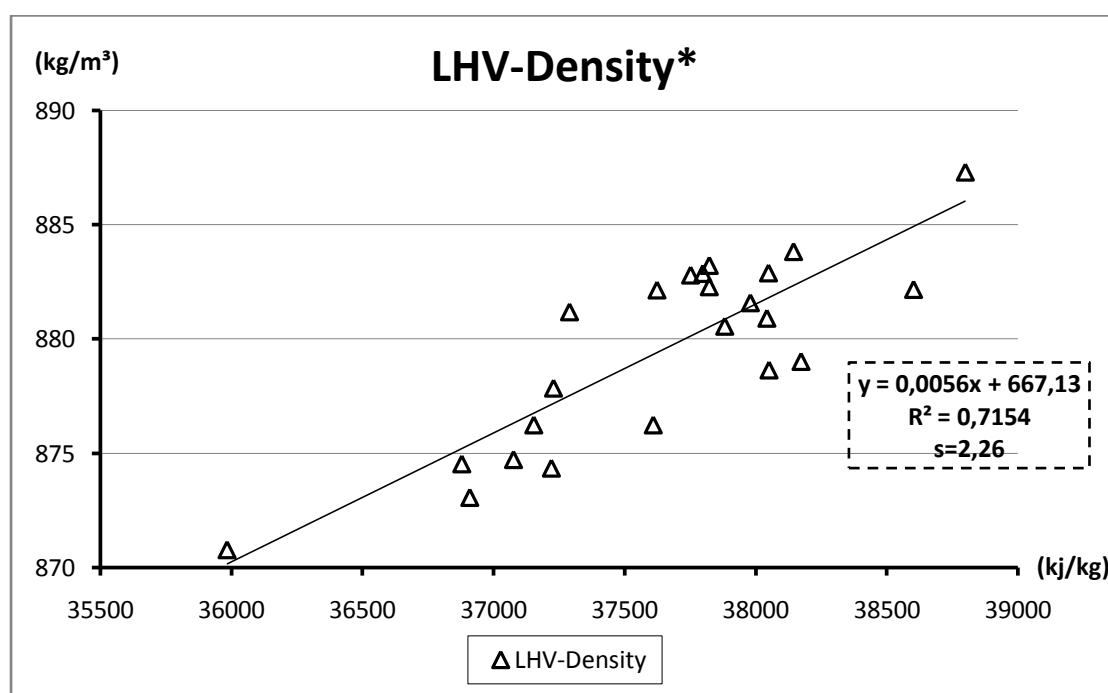
Στο διάγραμμα 6.10 παρατηρούμε μέτρια γραμμική αρνητική συσχέτιση μεταξύ σημείου θόλωσης και πυκνότητας, λόγω της αντίθετης εξάρτησης των ιδιοτήτων από το βαθμό ακορεστότητας. (Από την παραπάνω συσχέτιση εξαιρέθηκαν τα δεδομένα του ελαίου καρύδας, και του φουντουκέλαιου.)

6.3 Θερμογόνος δύναμη

Όπως αναλύθηκε και προηγούμενα, το βιοντήζελ έχει μικρότερη θερμογόνο δύναμη από το συμβατικό ντήζελ, το οποίο αποδίδεται στην αυξημένη περιεκτικότητά του σε O_2 (περίπου 10-12%). Όσο μεγαλύτερη είναι η ανθρακική αλυσίδα τόσο το κλάσμα μάζας του O_2 μειώνεται και, κατ'επέκταση, αυξάνεται η θερμογόνος δύναμη. [55]. Επίσης επίδραση στη θερμογόνο δύναμη έχει και ο βαθμός ακορεστότητας των λιπαρών οξέων, μιας και οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες έχουν

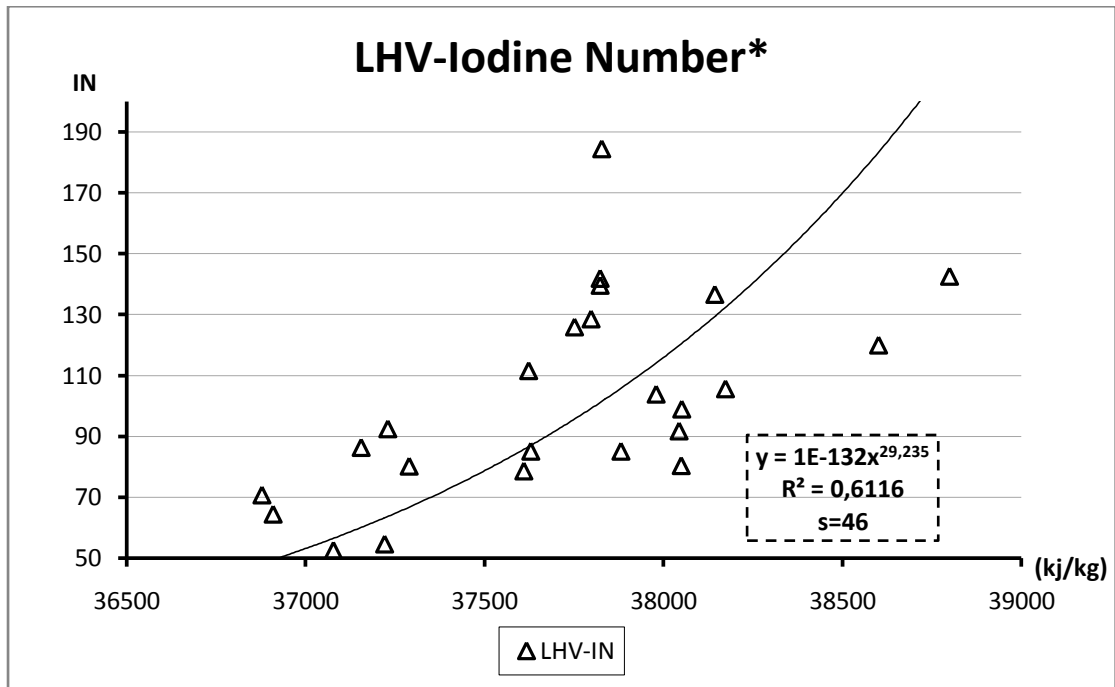
το μέγιστο δυνατό αριθμό ατόμων Η στο μόριο τους. Συνεπώς όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός ακορεστότητας τόσο μικρότερη είναι η θερμογόνο δύναμη.

Σε πρώτη φάση έγινε προσπάθεια συσχέτισης της κατώτερης (LHV) με την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) των διαφόρων βιοντήζελ που εξετάστηκαν. Όπως φαίνεται όμως και στο συγκεντρωτικό πίνακα υπήρξε ασθενής γραμμική συσχέτιση, μιας και βρέθηκε συντελεστής προσδιορισμού $R^2 = 0,35$. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές περιεκτικότητες σε H_2O των καυσίμων καθώς και στον αριθμό ατόμων Η στο μόριο τους.

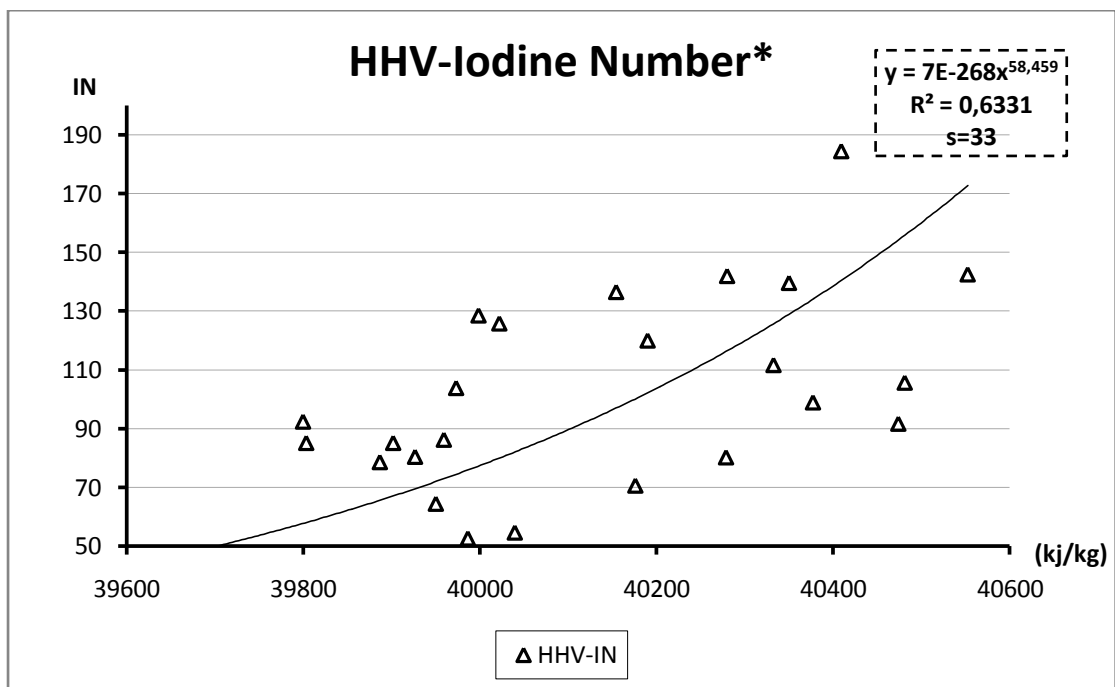


Διάγραμμα 6.11 Συσχέτιση της μέσης κατώτερης θερμογόνο δύναμης με τη μέση πυκνότητα των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.11 παρατηρούμε θετική συσχέτιση μεταξύ της LHV και της πυκνότητας. Το αποτέλεσμα αυτό αντιτίθεται στο θεωρητικά αναμενόμενο που θα ήταν αρνητική συσχέτιση λόγω και της αντίθετης εξάρτησης από το βαθμό ακορεστότητας. (Εχουν εξαιρεθεί από τις συσχετίσεις οι τιμές του καστορέλαιου, του λινέλαιου και του karanja.)



Διάγραμμα 6.12: Συσχέτιση της μέσης κατωτέρας θερμογόνου δύναμης με το μέσο αριθμού ιωδίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών



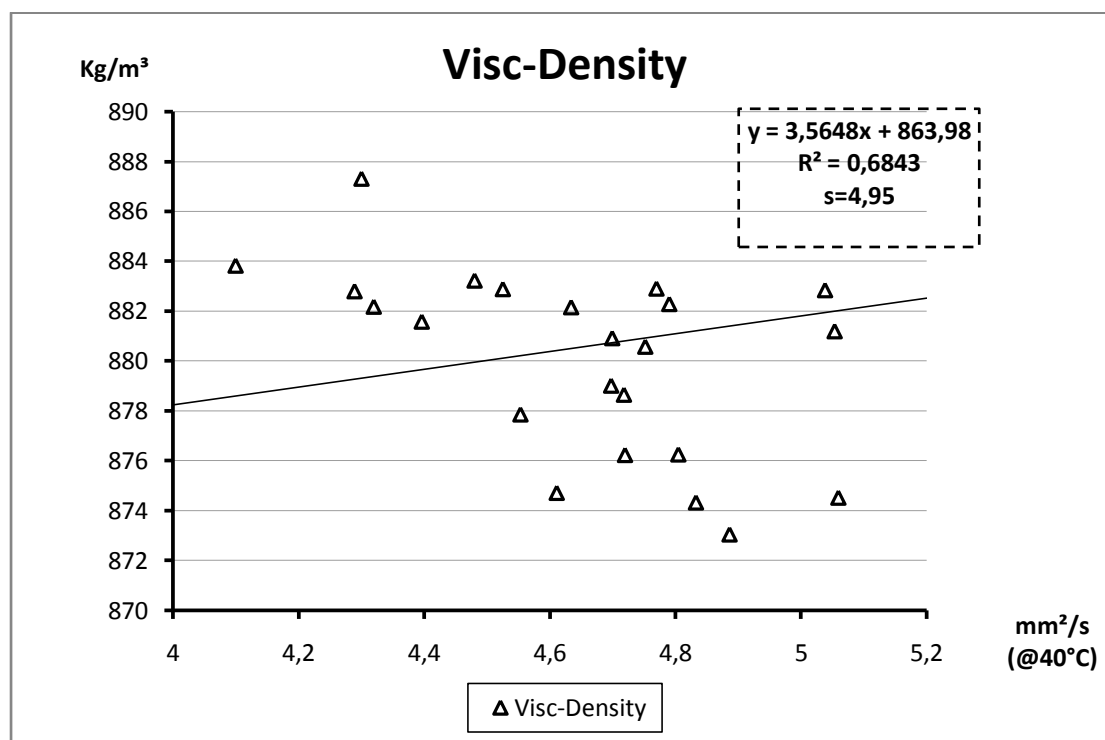
Διάγραμμα 6.13: Συσχέτιση της μέσης ανωτέρας θερμογόνου δύναμης με το μέσο αριθμού ιωδίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από τα δεδομένα των παραπάνω διαγραμμάτων(6.12-6.13) εξαιρέθηκε το έλαιο karanja. Και στα 2 διαγράμματα παρατηρούμε θετική συσχέτιση μεταξύ των LHV, HHV και IN. Και σε αυτή την περίπτωση δεν επαληθεύεται η θεωρητικά αναμενόμενη αρνητική συσχέτιση, μιας και ο αριθμός ιωδίου είναι ένας δείκτης του

βαθμού ακορεστότητας ο οποίος είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμογόνου δύναμης.

6.4 Ιξώδες

Το ιξώδες είναι σημαντική ιδιότητα του καυσίμου μιας και επηρεάζει τη διάσπαση σε σταγονίδια της δέσμης του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του σε θάλαμο καύσης. Κατά συνέπεια έχει επίπτωση και στην καθυστέρηση ανάφλεξης καθώς και στον σχηματισμό καταλοίπων της καύσης. Καύσιμα με υψηλό ιξώδες απαιτούν προθέρμανση πριν τον ψεκασμό τους. Έτσι το ιξώδες έχει ισχυρή θετική εξάρτηση από τη μοριακή δομή και το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας [48] και αρνητική εξάρτηση από το βαθμό ακορεστότητας των υδρογονανθράκων. [55]



Διάγραμμα 6.14: Συσχέτιση του μέσου ιξώδους με τη μέση πυκνότητα των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

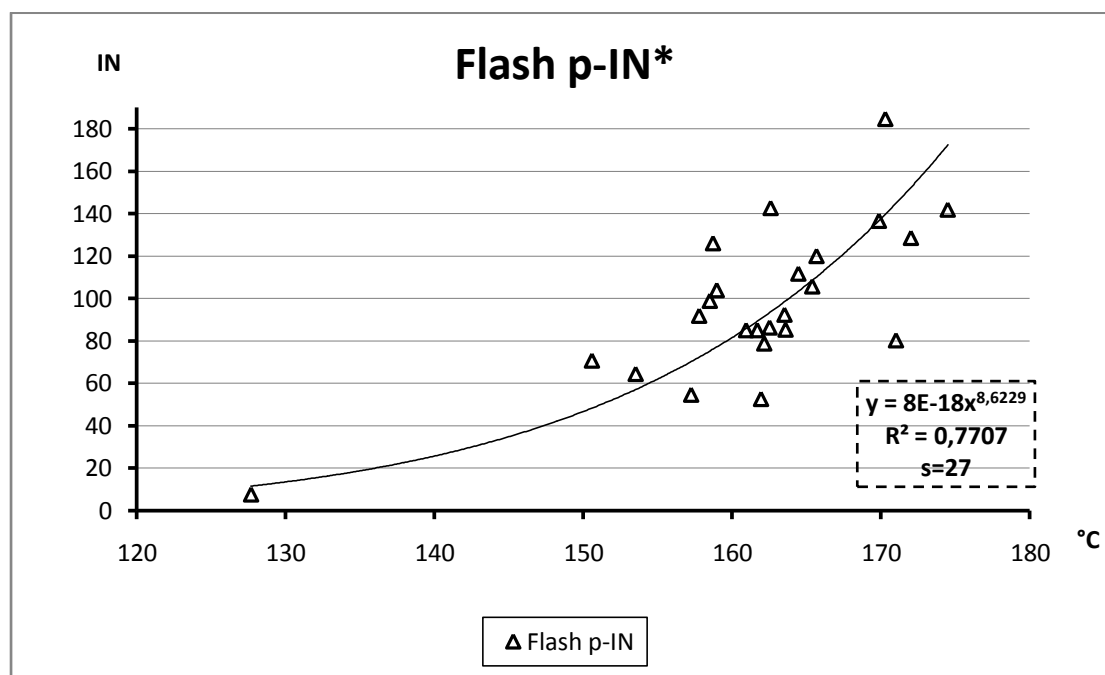
Από το διάγραμμα 6.14 παρατηρούμε μέτρια θετική συσχέτιση μεταξύ των ιδιοτήτων ιξώδους και πυκνότητας, αντίθετα με τη θεωρία που δηλώνει ότι οι δυο ιδιότητες έχουν αντίθετη εξάρτηση από το βαθμό ακορεστότητας. Το γεγονός αυτό ίσως να οφείλεται στη διασπορά των τιμών, μιας και στην αντίστροφη συσχέτιση (density – viscosity), όπου είχε παρατηρηθεί ασθενής αρνητική συσχέτιση, όπως ήταν και αναμενόμενο. Σε εκείνη την περίπτωση λόγω του μικρού συντελεστή

προσδιορισμού R^2 , η συσχέτιση δεν συμπεριλήφθηκε στην αξιολόγηση των δεδομένων και στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Επίσης το ιζώδες δεν εμφάνισε κάποια άλλη συσχέτιση σε ικανοποιητικό βαθμό με κάποια από τις υπόλοιπες ιδιότητες.

6.5 Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης σχετίζεται με την πτητικότητα του καυσίμου και για το λόγο αυτό είναι ένας πολύ σημαντικός δείκτης που εκφράζει το βαθμό επικινδυνότητας του κάθε καυσίμου κατά τη χρήση του και τη διαχείρισή του. Το σημείο ανάφλεξης έχει θετική εξάρτηση από μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, έτσι τα βιοντήζελ έχουν γενικά υψηλό σημείο ανάφλεξης. [48]



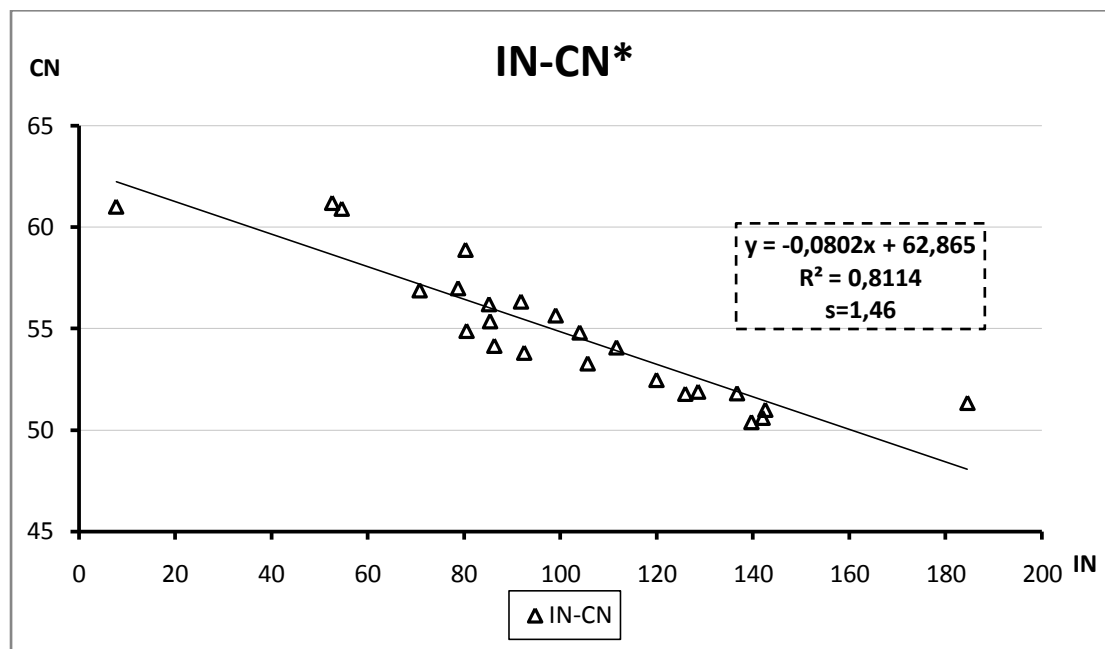
Διάγραμμα 6.15: Συσχέτιση του μέσου σημείου ανάφλεξης με το μέσο αριθμό ιωδίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Στο διάγραμμα 6.15 παρατηρούμε ικανοποιητική θετική συσχέτιση μεταξύ των δυο ιδιοτήτων(Flashpoint-IN), το οποίο ήταν αναμενόμενο μιας και οι δυο εξαρτώνται θετικά από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.

(Από την συσχέτιση εξαιρέθηκαν το φυσικέλαιο και το rubber.)

6.6 Αριθμός ιωδίου

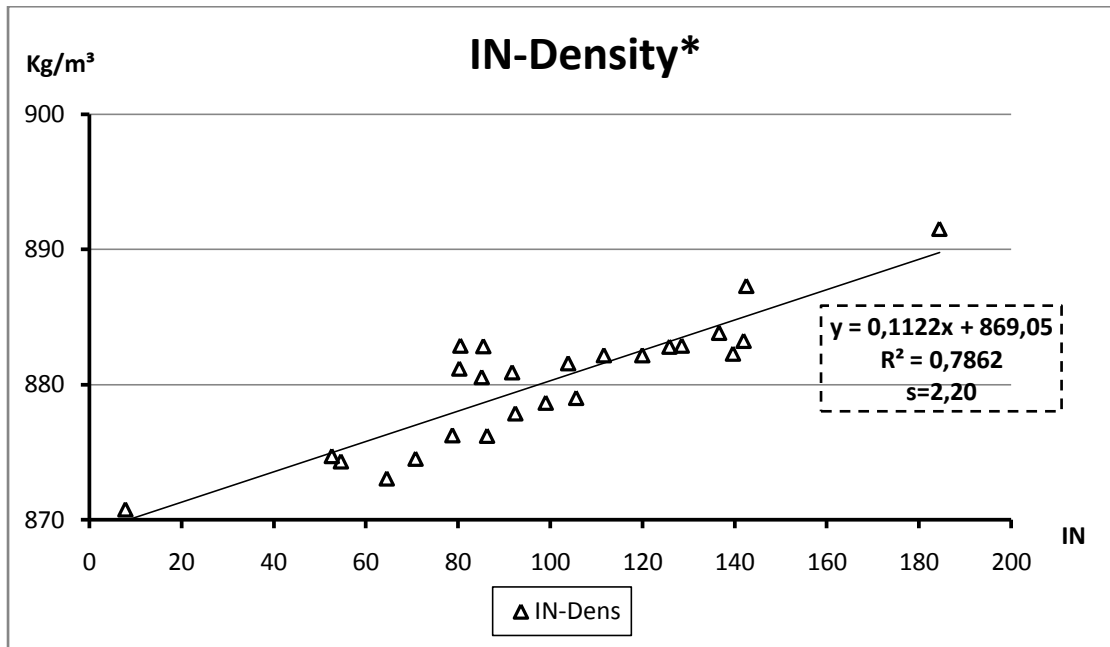
Ο αριθμός ιωδίου σχετίζεται με το βαθμό ακορεστότητας καθώς και με τον αριθμό των διπλών δεσμών στην ανθρακική αλυσίδα του καυσίμου.



Διάγραμμα 6.16: Συσχέτιση του μέσου αριθμού ιωδίου με το μέσο αριθμό κετανίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

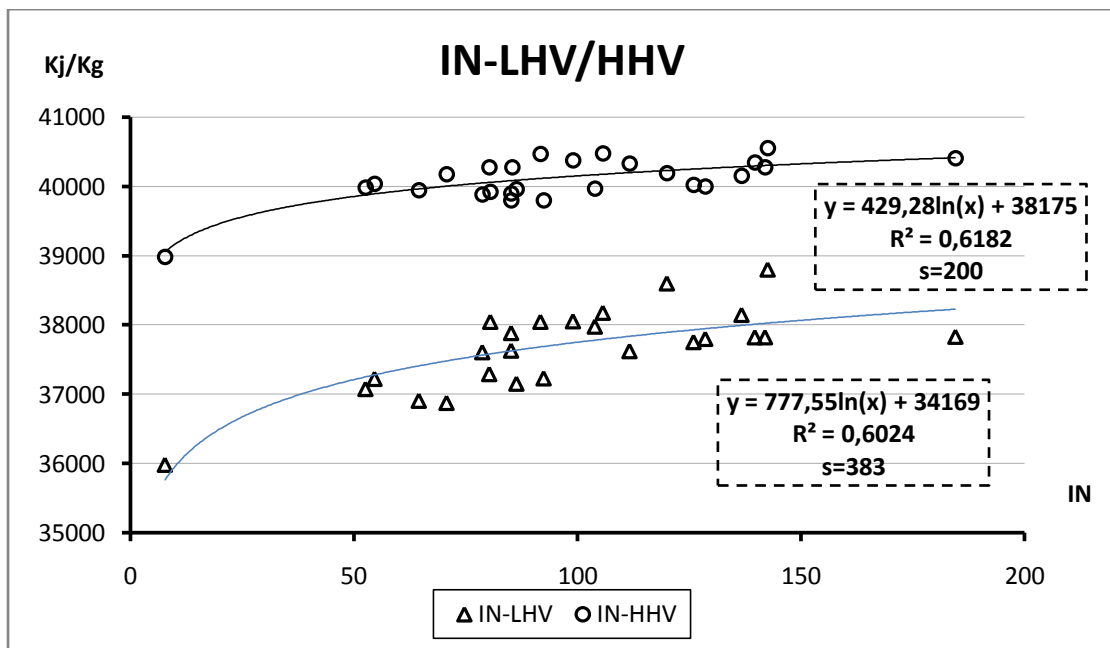
Από το διάγραμμα 6.16 παρατηρούμε ότι υπάρχει ισχυρή γραμμική αρνητική συσχέτιση μεταξύ IN και CN, όπως ήταν αναμενόμενο από τη θεωρία λόγω της αντίθετης εξάρτησης και των 2 μεγεθών από το βαθμό ακορεστότητας.

(Από τα παραπάνω δεδομένα έχουν εξαιρεθεί οι τιμές για το λαρδί και το καστορέλαιο.)



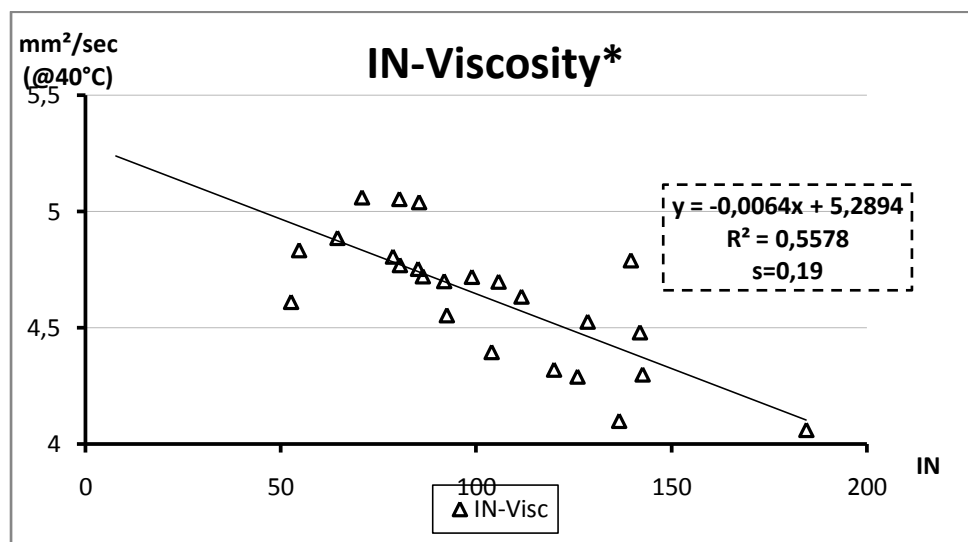
Διάγραμμα 6.17: Συσχέτιση του μέσου αριθμού ιωδίου με τη μέση πυκνότητα των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Στο διάγραμμα 6.17 (IN-πυκνότητα) παρατηρούμε ικανοποιητική θετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δυο ιδιοτήτων λόγω της θετικής εξάρτησης από το βαθμό ακορεστότητας. (Από τα δεδομένα έχει εξαιρεθεί το καστορέλαιο.)



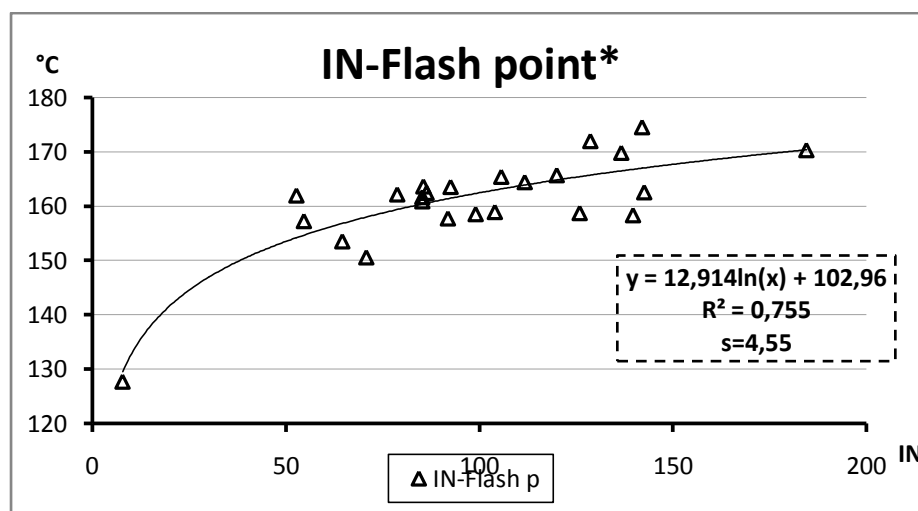
Διάγραμμα 6.18: Συσχέτιση του αριθμού ιωδίου με τη μέση θερμογόνο δύναμη των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Στο διάγραμμα 6.18 παρατηρούμε μέτρια λογαριθμική συσχέτιση μεταξύ των εν λόγω ιδιοτήτων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση και η κατώτερη και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη συσχετίζονται με ανάλογο τρόπο. Επίσης ο βαθμός ακορεστότητας επηρεάζει αντίθετα τις τιμές των ιδιοτήτων (IN-LHV/HHV), παρόλο που κάτι τέτοιο δεν παρουσιάζεται στην παραπάνω συσχέτιση.



Διάγραμμα 6.19: Συσχέτιση του αριθμού ιωδίου με το μέσο ιξώδες των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.19 (IN-Viscosity) παρατηρούμε ασθενή έως μέτρια αρνητική συσχέτιση μεταξύ των δυο ιδιοτήτων, όπως ακριβώς προέβλεπε και η θεωρία, λόγω της αντίθετης εξάρτησης τους από το βαθμό ακορεστότητας. (Από την ανάλυση εξαιρέθηκαν τα δεδομένα για το έλαιο καρύδας και το καστορέλαιο.)



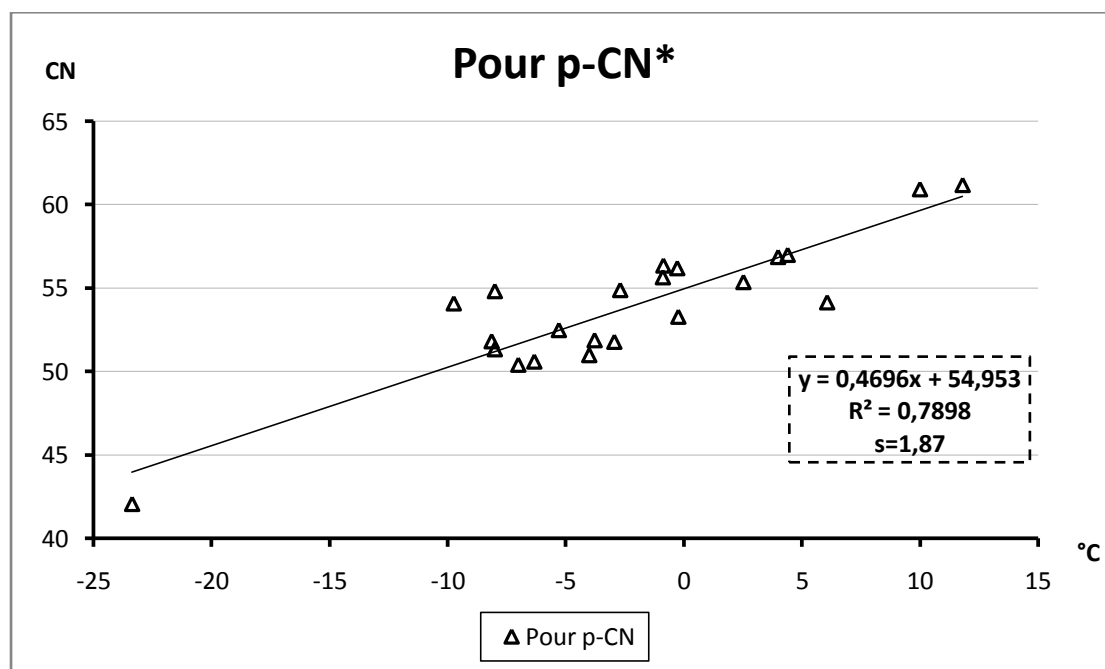
Διάγραμμα 6.20: Συσχέτιση του αριθμού ιωδίου με το μέσο σημείο ανάφλεξης των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Στο διάγραμμα 6.20 παρατηρούμε ικανοποιητική λογαριθμική συσχέτιση μεταξύ IN και σημείου ανάφλεξης. (Έχουν εξαιρεθεί από τις συσχετίσεις οι τιμές του ελαιόλαδου και του φυσικέλαιου)

6.7 Σημείο ροής

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζεται κατά τη χρήση του βιοντήζελ σε χώρες με ψυχρά κλίματα, είναι αυτό της ρευστότητάς του, που επηρεάζεται από τις χαμηλές θερμοκρασίες. Έτσι οι ιδιότητες ψυχρής ροής (pourpoint, cloudpoint, CFPP) είναι δείκτες χαρακτηρισμού της συμπεριφοράς του καυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

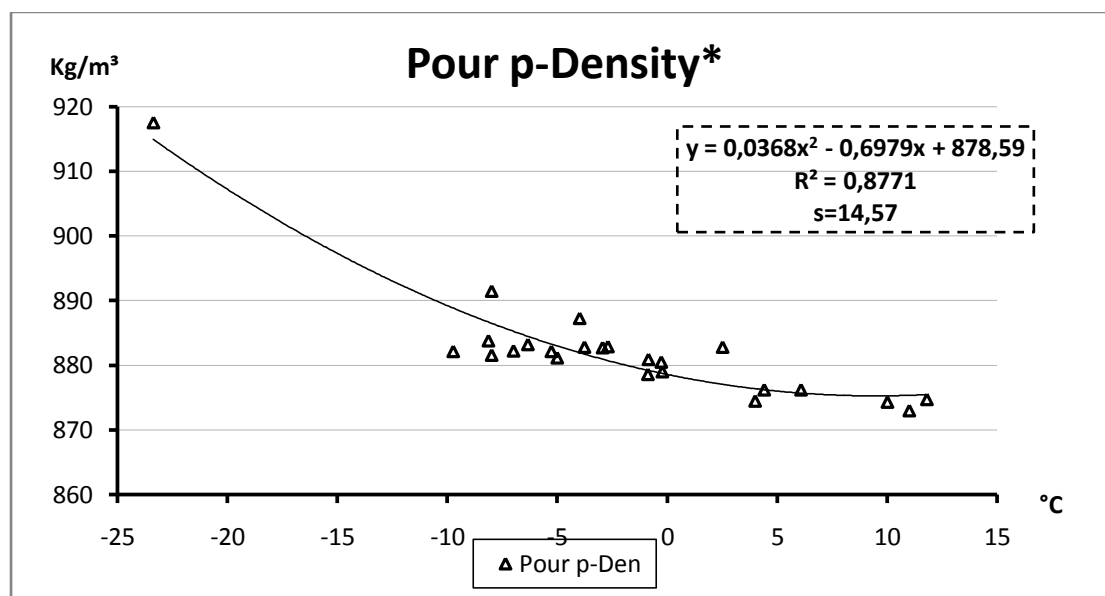
Τα βιοντήζελ γενικά έχουν 15-25°C υψηλότερα σημεία ροής, θόλωσης και απόφραξης ψυχρού φίλτρου σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ κίνησης. Πιο ειδικά το σημείο ροής αυξάνεται όσο μεγαλώνει το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) που απαρτίζουν το βιοντήζελ. Το σημείο ροής επίσης μειώνεται όσο περισσότερες είναι οι διακλαδώσεις και όσο μεγαλώνει ο βαθμός ακορεστότητας των FAME. Τα ίδια ισχύουν και τις άλλες ιδιότητες ψυχρής ροής (cloudpoint, CFPP).



Διάγραμμα 6.21: Συσχέτιση του μέσου σημείου ροής με το μέσο αριθμό κετανίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

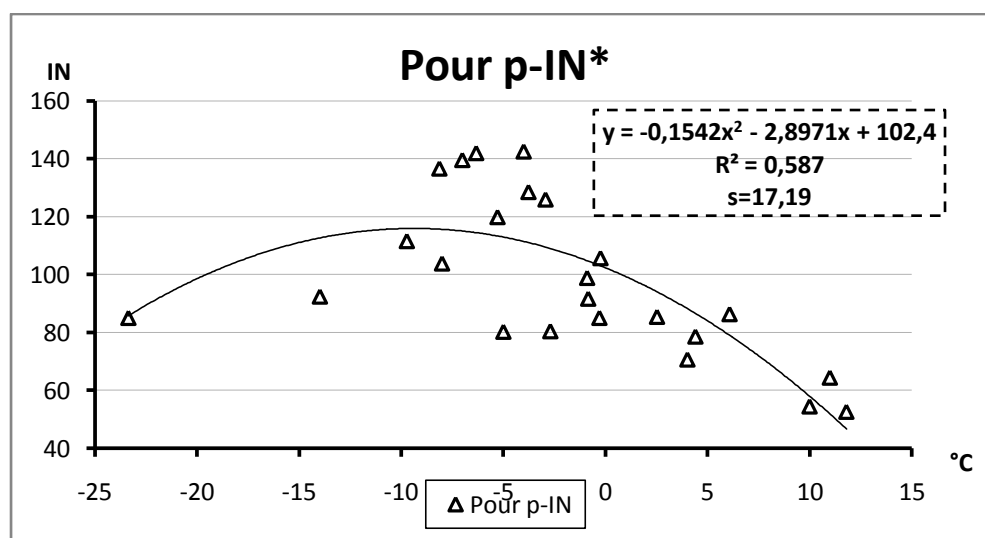
Στο διάγραμμα 6.21 παρατηρούμε ισχυρή θετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δυο ιδιοτήτων (PourPoint-CN), λόγω του γεγονότος ότι και οι δυο έχουν όμοια εξάρτηση από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (θετική), από τον αριθμό των

διακλαδώσεων της ανθρακικής αλυσίδας (αρνητική) και από το βαθμό ακορεστότητας (αρνητική). Από την παραπάνω συσχέτιση εξαιρέθηκαν το έλαιο καρύδας, το λαρδί, το ελαιόλαδο και το φουντουκέλαιο.



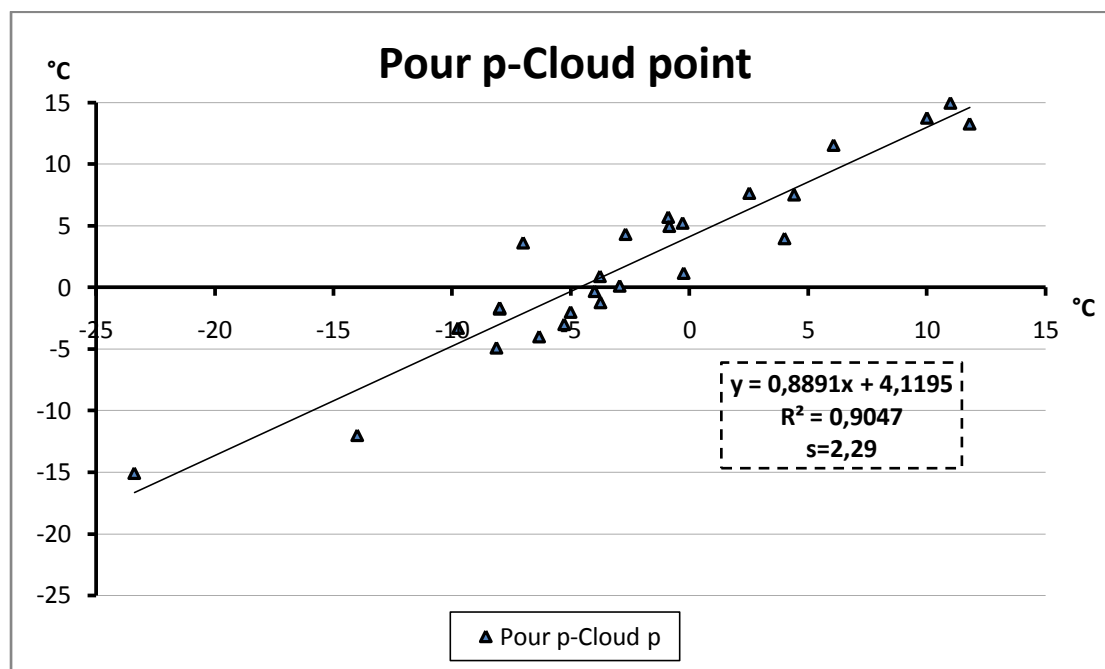
Διάγραμμα 6.22: Συσχέτιση του μέσου σημείου ροής με τη μέση πυκνότητα των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.22 παρατηρούμε ισχυρή αρνητική πολυωνυμική συσχέτιση μεταξύ των δυο ιδιοτήτων (Pour Point-Density), γεγονός που ήταν αναμενόμενο λόγω της αντίθετης εξάρτησής τους από το βαθμό ακορεστότητας. (Έχουν εξαιρεθεί coconut, hazelnut)



Διάγραμμα 6.23: Συσχέτιση του μέσου σημείου ροής με το μέσο αριθμό ιωδίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

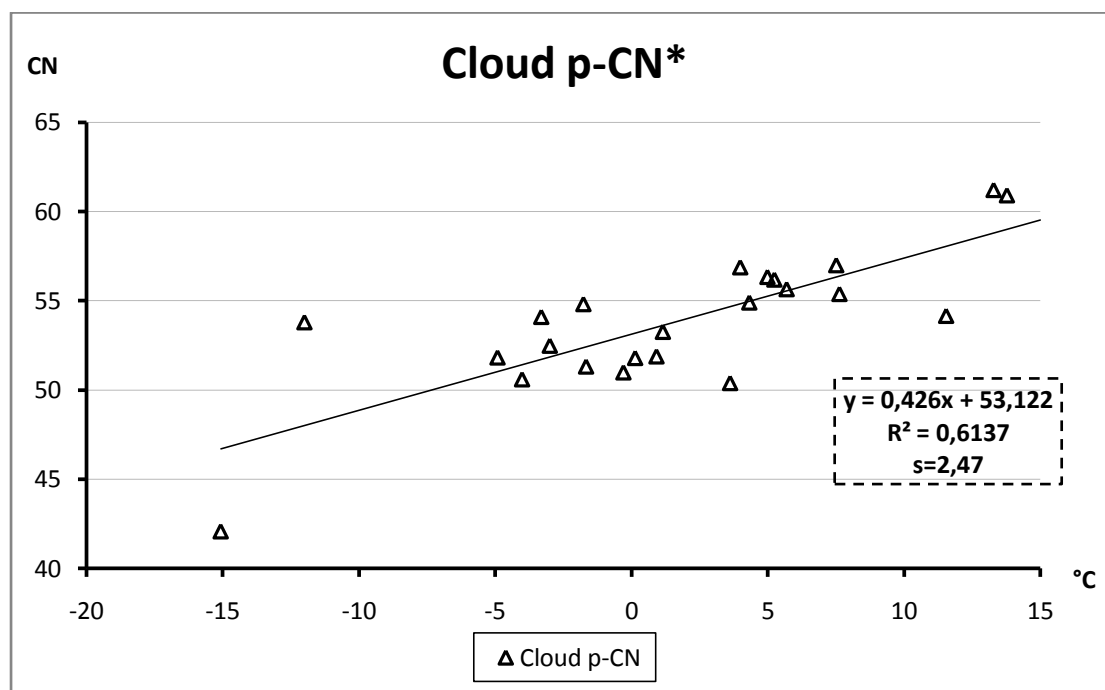
Στο διάγραμμα 6.23 παρατηρούμε μέτρια πολυωνυμική συσχέτιση, εμφανώς αρνητική λόγω της αντίθετης εξάρτησης των δυο ιδιοτήτων(PourPoint-IN), από το βαθμό ακορεστότητας.(Έχουν εξαιρεθεί φοίνικας και λιναρόσπορος).



Διάγραμμα 6.24: Συσχέτιση του μέσου σημείου ροής με το μέσο σημείο θόλωσης των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

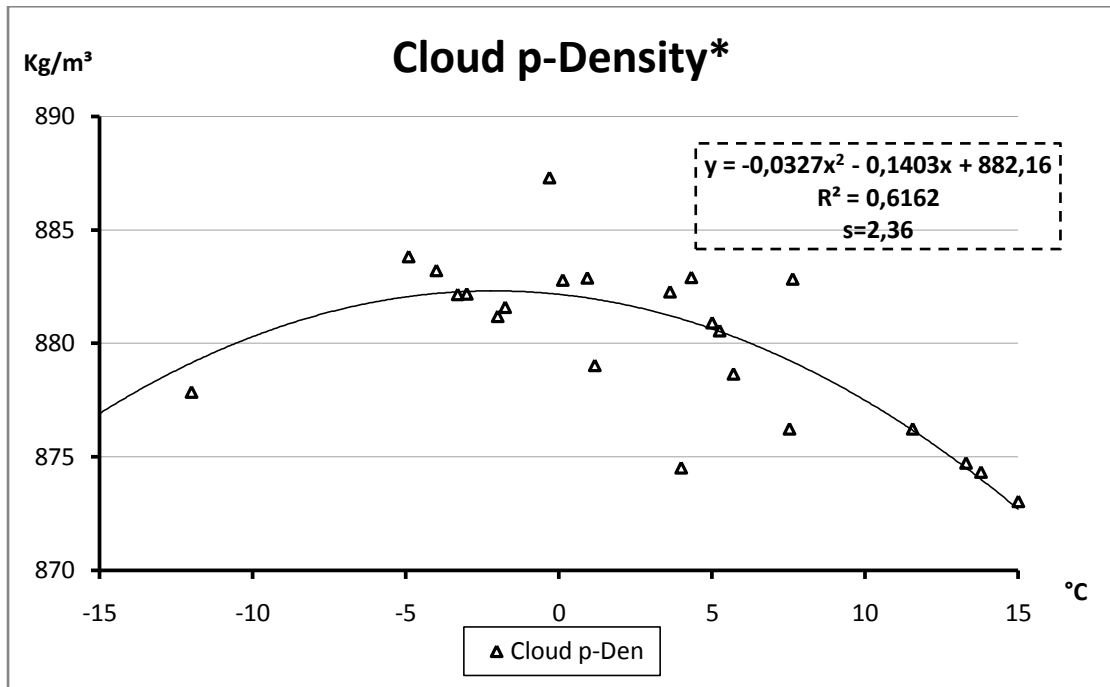
Στο τελευταίο διάγραμμα (6.24) της συγκεκριμένης εξεταζόμενης ιδιότητας παρατηρούμε θετική συσχέτιση, γεγονός αναμενόμενο λόγω της συνάφειας των δυο ιδιοτήτων(PourPoint-CloudPoint).

6.8 Σημείο θόλωσης



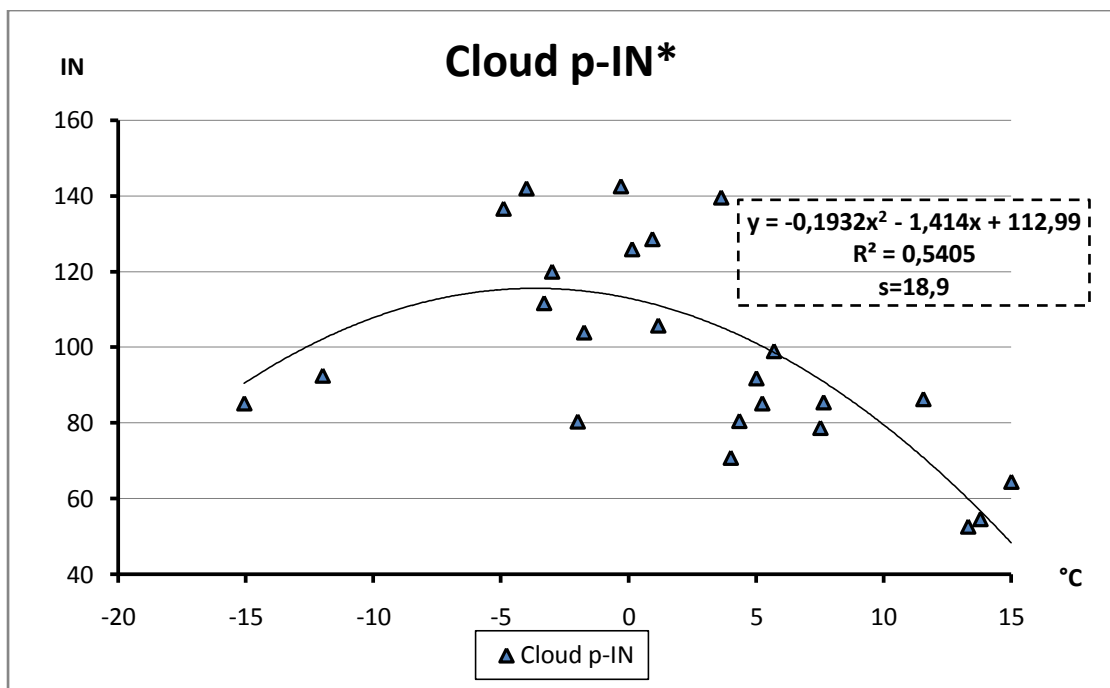
Διάγραμμα 6.25: Συσχέτιση του μέσου σημείου θόλωσης με το μέσο αριθμό κετανίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Στο διάγραμμα 6.25 παρατηρούμε μέτρια θετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ των εξεταζόμενων ιδιοτήτων (CloudPoint-CN), λόγω της ομόσημης εξάρτησής τους από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (θετική), από τον αριθμό των διακλαδώσεων της αλυσίδας (αρνητική) και από το βαθμό ακορεστότητας (αρνητική). Παρόμοια συσχέτιση παρατηρήσαμε και μεταξύ ανάστροφης συσχέτισης (PourPoint – CN). (Από την συσχέτιση εξαιρέθηκαν το έλαιο καρύδας, το λαρδί και το ελαιόλαδο.)



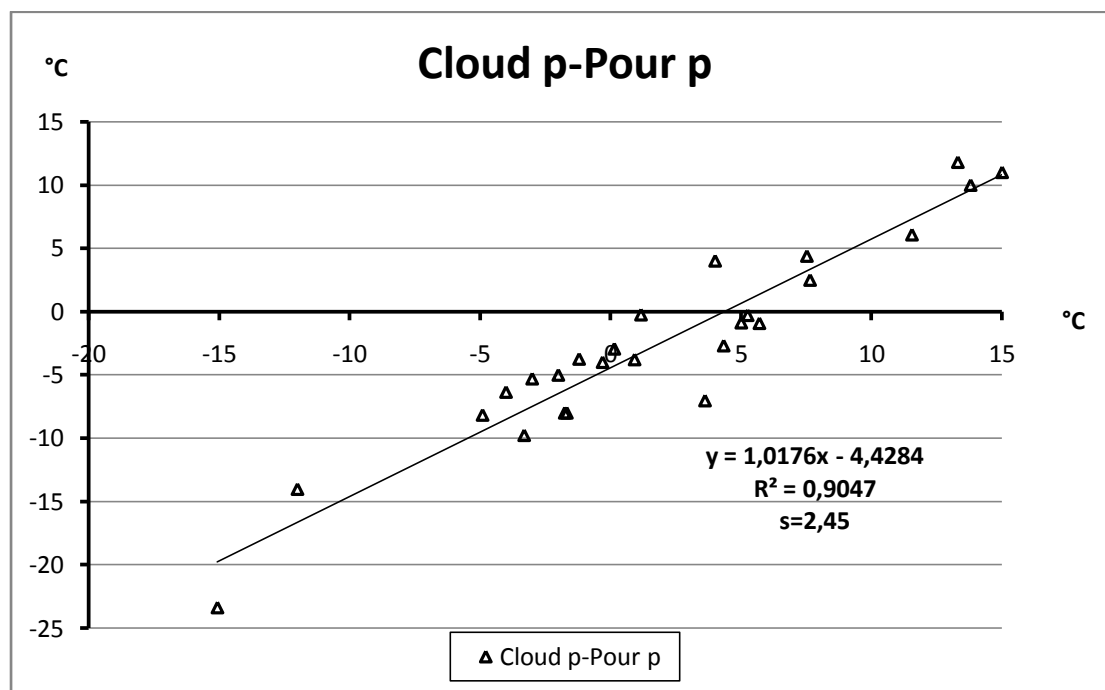
Διάγραμμα 6.10: Συσχέτιση του μέσου σημείου θόλωσης με τη μέση πυκνότητα των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.26 παρατηρούμε ικανοποιητική πολυωνυμική συσχέτιση μεταξύ σημείου θόλωσης και πυκνότητας, με «αρνητική» τάση λόγω της αντίθετης εξάρτησης των ιδιοτήτων από το βαθμό ακορεστότητας. (Από την παραπάνω συσχέτιση εξαιρέθηκαν τα δεδομένα του ελαίου καρύδας, του καστορέλαιου και του λινέλαιου.)



Διάγραμμα 6.27: Συσχέτιση του μέσου σημείου θόλωσης με τον μέσο αριθμό ιωδίου των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

Από το διάγραμμα 6.27 παρατηρούμε μέτρια πολυωνυμική συσχέτιση με αρνητική τάση λόγω της αντίθετης εξάρτησης των δυο εξεταζόμενων ιδιοτήτων (Cloudpoint – IN) από το βαθμό ακορεστότητας. Αντίστοιχο διάγραμμα και συσχέτιση παρατηρήσαμε και στο διάγραμμα Pourpoint – IN. (Από την συσχέτιση εξαιρέθηκαν τα δεδομένα του ελαίου καρύδας και του λιναρόσπορου.)

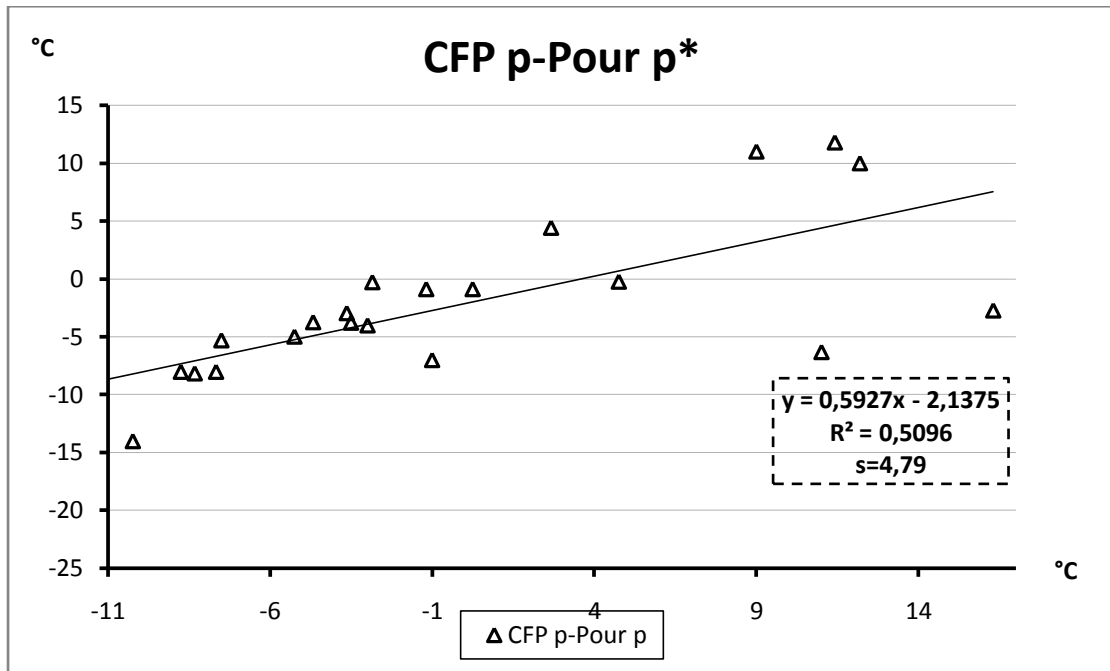


Διάγραμμα 6.28: Συσχέτιση του μέσου σημείου θόλωσης με το μέσο σημείο ροής των υπό μελέτη Βιοντήζελ φυτικών ελαίων και λιπών

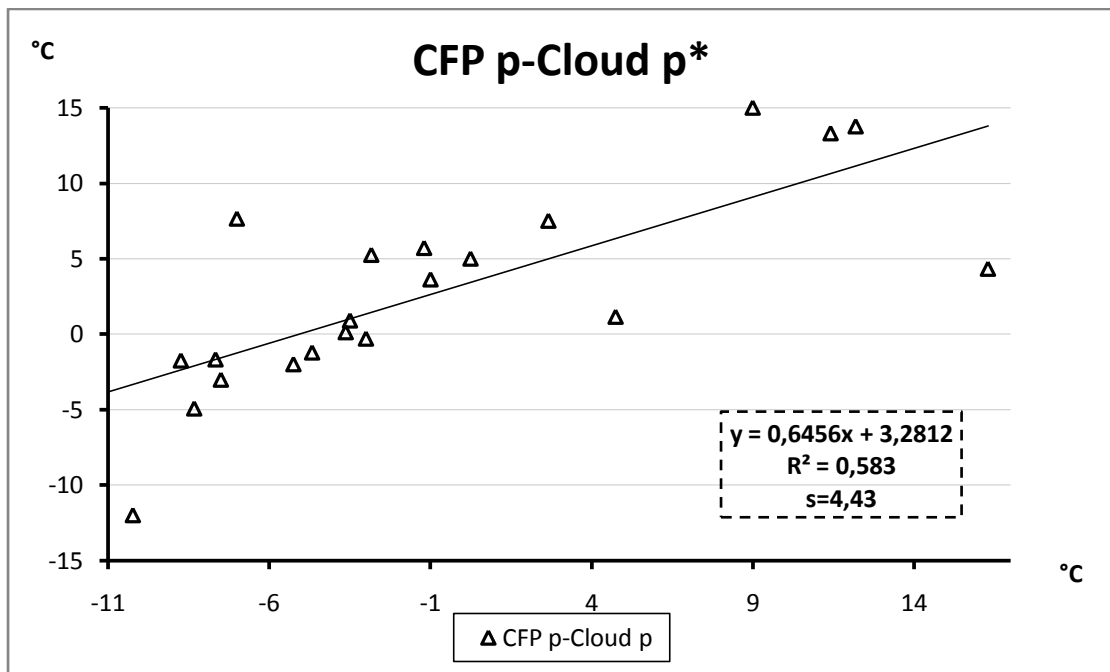
Από το διάγραμμα 6.28 παρατηρούμε ισχυρή θετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δυο ιδιοτήτων (Cloudpoint – Pourpoint), όπως ακριβώς και στην αντίστροφη συσχέτιση του Pourpoint – Cloudpoint.

6.9 Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου δεν φαίνεται να παρουσιάζει κάποια συσχέτιση με τις υπόλοιπες ιδιότητες παρά μόνο μια ασθενή έως μέτρια συσχέτιση με τις παρεμφερείς με αυτό ιδιότητες, όπως προκύπτει χαρακτηριστικά, στο Διάγραμμα 6. και στο Διάγραμμα 6..



Διάγραμμα 6.29: Συσχέτιση του μέσου CFPP με το μέσο σημείο ροής των υπό μελέτη Βιοντήζελφωτικών ελαίων και λιπών



Διάγραμμα 6.30: Συσχέτιση του μέσου CFPP με το μέσο σημείο θόλωσης των υπό μελέτη Βιοντήζελ φωτικών ελαίων και λιπών

6.10 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων

	CN	Density	LHV	HHV	Viscosity	FlashPoint	IN	PourPoint	CloudPoint	CFP Point
CN		0,7004/γρ.	0,390 /γρ.	0,259/γρ.	0,9675/γ'	0,31/γρ.	0,8411/γρ.	0,5537/γρ.	0,425/γρ.	
Density	0,7004/ γρ.		0,710/ γρ.	0,340/γρ.	0,3786/γρ.	0,5838/β'	0,7226/γρ.	0,5326/γρ.	0,6063/γρ.	
LHV	0,3772/γρ.	0,7154 /γρ		0,3531γρ.		0,3305/γρ.	0,6116/υπερ.	0,1034/γρ.		
HHV	0,2478 /γρ.	0,3449 /γρ.	0,3531/γρ.		0,2866/γρ.	0,3341/γρ.	0,6331/υπερ.			
Viscosity	0,3673/ γρ.	0,6843/γρ.				0,2239/γρ.		0,2186/γρ.		
FlashPoint	0,1466 /γρ.	0,1126 /γρ.	0,3305/ γρ.	0,3341γρ.			0,7707/υπερ.			
IN	0,811/ γρ.	0,7862/γρ	0,6024/λογ.	0,6182/λογ.	0,5578/γρ.	0,755/λογ.				
PourPoint	0,7898 /γρ.	0,8771/ β'	0,1034/ γρ.		0,2781/γρ.		0,587/γρ.		0,9047/γρ.	0,2037/γρ.
CloudPoint	0,6137 /γρ.	0,6162/ β'			0,2687/γρ.		0,5405/β'	0,9047/γρ.		0,2207/γρ
CFP Point							0,112/γρ.	0,5096/γρ.	0,583/γρ.	

Ο πίνακας παρουσιάζει τους συντελεστές πολλαπλού προσδιορισμού (R^2) που πρόέκυψαν από τις συσχετίσεις

Οι ιδιοτητες στην κάθετηστήλη θεωρούνται ως ανεξάρτητες μεταβλητές

den υπαρχει συσχέτιση

χαμηλή συσχέτιση - δεν αξιολογήθηκε

τύπος συνάρτησης ανάδρομης → γρ: γραμμική β': δευτερου βαθμού γ': τρίτου βαθμού υπερ: υπερβολική λογ: λογαριθμική

Σχολιασμός πίνακα

Συνοψίζοντας το παρόν κεφάλαιο, παρατίθεται ο παραπάνω συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων, ο οποίος περιέχει όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαδικασία συσχέτισης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων βιοντήζελ.

Στον συγκεκριμένο πίνακα λοιπόν φαίνεται σε ποιες περιπτώσεις δεν προέκυψε κανενός είδους συσχέτιση, σε ποιες ασθενής συσχέτιση με $R^2 < 0.5$, οι οποίες βέβαια δεν είναι και τόσο αντιπροσωπευτικές και χρήσιμες για το λόγο αυτό δεν αξιολογήθηκαν. Και τέλος οι περιπτώσεις συσχετίσεων με $R^2 > 0.5$, οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε ασφαλέστερα συμπεράσματα και να έχουν κάποια χρησιμότητα, για αυτό και αξιολογήθηκαν και σχολιάστηκαν διεξοδικότερα στο παρόν κεφάλαιο.

Για την καλύτερη προσαρμογή της συνάρτησης αναδρομής κάθε συσχέτισης εξαιρέθηκαν κάποιες τιμές φυσικοχημικών ιδιοτήτων ορισμένων βιοντήζελ. Σε κάθε συσχέτιση ήταν δυνατόν να προκύψουν συναρτήσεις αναδρομής διαφορετικού τύπου, όπως γραμμική, πολυωνυμική ή εκθετική.

Η επιλογή της συνάρτησης αναδρομής που παρουσιάστηκε τελικά έγινε με κριτήριο:

- i. το συντελεστή πολλαπλής αναδρομής (R^2)
- ii. το τυπικό σφάλμα (s)
- iii. την απλότητα της συνάρτησης (π.χ. απορρίφθηκαν πολυωνυμικές συναρτήσεις μεγάλου βαθμού)

6.11 Συγκενρωτικός πίνακας εξισώσεων αναδρομής

Ανεξάρτητη Ιδιότητα	Εξαρτημένη Ιδιότητα	Εξίσωση Αναδρομής	Συντελ. Προσδ/μού R ²	Τυπικό Σφάλμα s
CN	Density=	-1.7627CN+977.67	0,7004	4.83
	LHV=*	-131,12CN+44810	0,3952	-
	HHV=	-55.072CN+43121	0,259	-
	Viscosity=	-0.0059CN ³ +0.9665CN ² -52.694CN+960.77	0,9675	0.47
	FlashPoint=	-1.6827CN+254.92	0,3161	-
	IN=	-10.123CN+655.31	0,84114	16.83
	PourPoint=	1.3473CN-76.201	0,5537	5.07
	CloudPoint=	1.0972CN-58.206	0,425	-
Density	CN=	-0.3973Den+404.74	0,7004	2.29
	LHV=	126.79Den-73870	0,7154	338
	HHV=	46.431Den-751.55	0,3449	270
	Viscosity=	-0.0405Den+40.261	0,3786	-
	FlashPoint=	-0.116Den ² +205.56Den-90904	0,5838	8.58
	IN=	6.8222Den-5906	0,7226	17.39
	PourPoint=	-0.6569Den+576.64	0,5326	5.43
	CloudPoint=	-0,6232Den+552.37	0,6063	4.45
LHV	CN=	-0.0029LHV+165.41	0,3772	-
	Density=	0.0056LHV+667.13	0,7154	2.26
	HHV=	0.3015LHV+28758	0,3531	-
	FlashPoint=	0.0085LHV-156.9	0,3305	-
	IN=	1E-132LHV ^{29,235}	0,6116	46
	PourPoint=	-0.004LHV+147.88	0,1034	-
HHV	CN=	-0.0046HHV+237.93	0,2478	-
	Density=	0.0074HHV+581.73	0,3449	-
	LHV=	1.1709HHV-9341.4	0,3531	-
	Viscosity=	0.0008HHV-26.092	0,2866	-
	FlashPoint=	0.0168HHV-511.5	0,3341	-
	IN=	7E-268HHV ^{58,459}	0,6331	33
Viscosity	CN=	-1.2146Visc+60.317	0,3673	-
	Density=	3.5648Visc+863.98	0,6843	4.95
	FlashPoint=	9.7055Visc+117.67	0,2239	-
	PourPoint=	-1.8315Visc+6.4739	0,2186	-

Ανεξάρτητη Ιδιότητα	Εξαρτημένη Ιδιότητα	Εξίσωση Αναδρομής	Συντελ. Προσδ/μού R ²	Τυπικό Σφάλμα s
FlashPoint	CN=	-0.1998FP+81.848	0.1466	-
	Density=	47.858ln(FP)+638.23	0.1126	-
	LHV=	38.996FP+31299	0.3305	-
	HHV=	19.898FP+36878	0.3341	-
	IN=	8E-18FP ^{8.6229}	0.7707	27
IN	CN=	-0.0802IN+62.865	0.8114	1.46
	Density=	0.1122IN+869.05	0.7862	2.2
	LHV=	777055ln(IN)+34169	0.6024	383
	HHV=	429.28ln(IN)+38175	0.6182	200
	Viscosity=	-0.0064IN+5.2894	0.5578	0.19
	FlashPoint=	12.91ln(IN)+102.96	0.755	4.55
PourPoint	CN=	0.4696PP+54.953	0.7898	1.87
	Density=	0.0368PP ² -0.6979PP+878.59	0.8771	14.57
	LHV=	-25.862PP+37546	0.1034	-
	Viscosity=	-0.1391PP+4.7732	0.2781	-
	IN=	-0.1542PP ² -2.8971PP+102.4	0.587	17.19
	CloudPoint=	0.8891PP+4.1195	0.9047	2.29
	CFPP=	0.4599PP+0.9129	0.2037	-
CloudPoint	CN=	0.426CP+53.122	0.6137	2.47
	Density=	-0.0327CP ² -0.1403CP+882.16	0.6162	2.36
	Viscosity=	0.0218CP+4.569	0.2687	-
	IN=	-0.1932CP ² -1.414CP+112.99	0.5405	18.19
	PourPoint=	1.0176CP-4.4284	0.9047	2.45
	CFPP=	0.5109CP-1.2446	0.2207	-
CFPP	IN=	-1.5705CFPP+99.17	0.112	-
	PourPoint=	0.5927CFPP-2.1375	0.5096	4.79
	CloudPoint=	0.6456CFPP+3.2812	0.583	4.43

(*Σημείωση :Με κόκκινο χρώμα επισημαίνονται οι συσχετίσεις που δεν αξιολογήθηκαν)

Συμπεράσματα

Όλες σχεδόν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ καθορίζονται από τη μοριακή δομή, το μήκος και τις διακλαδώσεις της ανθρακικής αλυσίδας, το βαθμό ακορεστότητας, την ύπαρξη και τη θέση των διπλών δεσμών των μορίων του μίγματος των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) που περιέχει. Αυτή είναι μια «γενική αρχή» στην οποία καταλήγουν όλοι οι ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με το θέμα. Για το λόγο αυτό θα μπορούσε να υποθέσει κανείς ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ συσχετίζονται μεταξύ τους.

Αυτός ήταν και ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Να ερευνηθεί δηλαδή και να επιβεβαιώσει στατιστικά την ύπαρξη συσχετίσεων ανάμεσα στις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ.

Τα αποτελέσματα κρίθηκαν ικανοποιητικά. Σε πολλές περιπτώσεις βρέθηκαν ισχυρές συσχετίσεις οι οποίες επιβεβαιώνουν και τη γενική αρχή που αναφέραμε προηγουμένως. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι:

- Η σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στις ιδιότητες του αριθμού κετανίου, του ιξώδους, της πυκνότητας και του IN. Αυτές οι ιδιότητες είναι που παρουσίασαν και τα πιο αξιόλογα αποτελέσματα στις μεταξύ τους συσχετίσεις.
- Η συσχέτιση του σημείου ροής με την πυκνότητα και τον αριθμό κετανίου
- Η συσχέτιση του σημείου ανάφλεξης με το IN
- Η ισχυρή συσχέτιση ανάμεσα σε όλες τις ιδιότητες ψυχρής ροής (Pourpoint, Cloudpoint, CFPpoint).

Το γεγονός ότι σε αρκετές περιπτώσεις υπήρξαν ασθενείς ή καθόλου συσχετίσεις, μπορεί ως ένα βαθμό να εξηγηθεί από το ότι τα χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων που περιέχει το βιοντήζελ έχουν ανταγωνιστική επιρροή και επηρεάζουν σε διαφορετικό βαθμό μια συγκεκριμένη ιδιότητα του.

Π.χ., το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPpoint) δεν παρουσίασε συσχέτιση με άλλες ιδιότητες παρά μόνο με τις συναφείς με το ίδιο, υπόλοιπες ιδιότητες ψυχρής ροής, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Επίσης η θερμογόνο δύναμη (ανώτερη και κατώτερη) παρουσίασε πολύ ασθενείς συσχετίσεις με τις υπόλοιπες ιδιότητες.

Τέλος από τη συνολική εκτίμηση των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η ιδιότητα εκείνη ενός βιοντήζελ, που παρουσιάζει τις περισσότερες και ισχυρότερες συσχετίσεις και αποτελεί το «κλειδί», για την ικανοποιητική εκτίμηση των υπολοίπων ιδιοτήτων του είναι ο αριθμός Ιωδίου (IN).

Σε επόμενη φάση θα μπορούσε να εξεταστεί η συσχέτιση ανάμεσα σε ιδιότητες και περιεκτικότητα λιπαρών οξέων.

Βιβλιογραφία

1. E.Giakoumis 'A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation' Renewable Energy 50 (2013) 858-878.
2. Κ.Α.Π.Ε , Εγχειρίδιο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας- Ενέργεια από Βιομάζα, 1998.
3. Χριστοφής Ι Κορωναίος, Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Διδακτικές Σημειώσεις, Δ.Π.Μ.Σ. «Περιβάλλον Και Ανάπτυξη», Αθήνα , Μάρτιος 2012.
4. Ασημακόπουλος Δ., Καρταλίδης Α. και Αραμπατζής Γ. «Αφαλάτωση με ΑΠΕ στα άνυδρα νησιά», Ημερίδα ProDES, Τεχνολογίες Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και Αφαλάτωσης: Τεχνολογικές εξελίξεις, Νομοθετικό πλαίσιο – Χρηματοδότηση, Σύρος, Σεπτέμβριος 2010.
5. Βουρδούμπας Γ. “Χρήση της Βιομάζας για παραγωγή ενέργειας”, Χανιά , 1998.
6. Κούκιος Ε., Σημειώσεις Μαθήματος «Βιομάζας», “Καύση Βιομάζας”, ΔΠΜΣ «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας», 2010.
7. Κούκιος Ε., Σημειώσεις Μαθήματος «Βιομάζας», “Τεχνολογίες Μετατροπής Βιομάζας σε Καύσιμα και Ενέργεια”, ΔΠΜΣ «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας», 2010.
8. www.biofuels.gr
9. Ζαφείρης Χ. Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας και Εφαρμογές. ΚΑΠΕ, 2003.
10. ΚΑΠΕ, «Καθαρά» Καύσιμα & Οχήματα Συνοπτικός Οδηγός για τα «Καθαρά» Καύσιμα και τις Τεχνολογίες Οχημάτων, 2006.
11. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, Μάρτιος 2006.
12. Gerpen Jon Van, In Knothe. The Biodiesel Handbook. Champaign, IL: AOCS Press. 2005.
13. Broge, J.L., Revving Up For Dies1el, Automotive Eng. Int. 110: 40–49, 2002.
14. Freedman, B., E.H. Pryde, and T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, J. Am. Oil Chem. Soc. 61: pp. 1638–1643, 1984.
15. ΦΕΚ, Νόμος 3423, «Εισαγωγή στην Ελληνική Αγορά των Βιοκαυσίμων και Άλλων Ανανεώσιμων Καυσίμων».
16. EN 14214: EUROPEAN STANDARD Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, 2008.

17. Castellanelli C., Mello C., "Analyzes of the Used Fried Oil Under Environmental Perspective and its Possibilities for Production of Biodiesel", 2007.
18. Balat M., Balat H., "Progress in Biodiesel Processing", Elsevier, Applied Energy, 2010.
19. Fortenbery R., "Biodiesel Feasibility Study: An Evaluation of Biodiesel Feasibility in Wisconsin", Agricultural & Applied Economics, Staff Paper Series, 2005.
20. Tsai W., Lin C., Yeh C., "An Analysis of Biodiesel Fuel from Waste Edible Oil in Taiwan", Elsevier, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005.
21. Demirbas A., "Biofuels securing the planet's future energy needs", Elsevier, Energy Conversion and Management, 2009.
22. Demirbas A., "Biodiesel from Waste Cooking Oil via Base – Catalytic and Supercritical Methanol Transesterification", Elsevier, Energy Conversion and Management, 2009.
23. Καραβαλάκης Γ., Στούρνας Σ., Καρώνης Δ., Ζαννίκος Φ., Αναστασάκος Α., 'Αξιολόγηση Γεωργικών Πρώτων Υλών για την Παραγωγή Βιοντίζελ στον Ελλαδικό Χώρο', 2005, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων.
24. Panoutsou C., "Strategic analysis for the future implementation of energy crops". Presented in the 2nd World Biomass Conference in Rome, 10-14 May 2004.
25. LURGI, Commercial Communication LurgiG.m.b.H., Frankfurt am Main, Germany, 1990.
26. European Biodiesel Board, 2004, Biodiesel Production Statistics. (<http://www.ebb.eu.org/>).
27. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez J.J. and Tejedor A., Biodiesel production from vegetable oils: transesterification of CynaracardunculusL. oil ethanol, Energy Fuels 16, pp. 443–450, 2002.
28. Giannelos P.N., Zannikos F., Stournas S., Lois E., Anastopoulos G., 'Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel : physical and chemical properties' Industrial Crops and Products 16, pp. 1-9, 2002.
29. Kitani O., CIGR handbook of agricultural engineering. St. Joseph, MI, USA: ASAE., 1999.
30. Scholz V., Möglichkeiten und Grenzen der energetischen Nutzung von Rizinusöl. Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 53. Deutschland: ATB Potsdam-Bornim, 2005
31. H.L.S., Commercial Communication H.L.S. Industrial Engineering Company, Petah-Tikva, Israel, 1991.

32. M.C. Math, SudheerPrem Kumar, Soma V. Chetty, Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review.
33. Banerjee A., Chakraborty R., Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review.
34. Venturi P., Venturi G., ' Analysis of energy comparison for crops in European agricultural systems' Biomass and Bioenergy 25, pp. 235-255, 2003.
35. Crude petroleum and petroleum products - Determination of density - Oscillating U-tube method. Brussels : Technical Committee CEN/TC 28, Technical Committee CEN/TC 19, EN ISO 12185, 1996.
36. Anton Paar. EN 14214 proposal for an alternative method to determine kinematic viscosity.
37. Gerhard Knothe, Kevin R. Steidley, Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components, Fuel 84, pp. 1059–1065, 2005.
38. Αναστόπουλος Γ., Εργαστηριακή Άσκηση: Ιδιότητες Ψυχρής Ροής Προϊόντων Πετρελαίου, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεση & Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διεργασιών & Συστημάτων, Εργαστήριο Καυσίμων & Λιπαντικών.
39. Petroleum products - Determination of water - Coulometric Karl fisher titration method. Brussels: Technical Committee CEN/TC 28, Technical Committee CEN/TC 19, EN ISO 12937, 2000.
40. Euroeapan Standard. Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method. Brussels : Techincal Committee ISO/TC 28, Techincal Committee CEN/TC 19, 2008. EN ISO 20846.
41. Metrohm Ltd. 743 Rancimat. Herisau, Switzerland, 2006.
42. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents. Brussels : Technical Committee CEN/TC 307, 2003. EN 14105.
43. Ruppel Tim, Hall Gerald, HuybrighsTimon, Goodman William, Free and Total Glycerol in B100 Biodiesel by Gas Chromatography According to Methods EN 14105 and ASTM D6584. Shelton, CT USA : PerkinElmer, Inc., 2008.
44. European Standard. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. Brussels : TechnicalCommittee CEN/TC 307, EN 14103, 2003.
45. Timothy Ruppel, TimonHuybrighs. Fatty Acid Methyl Esters in B100 Biodiesel by Gas Chromatography (Modified EN 14103). Shelton, CT USA : PerkinElmer, Inc., 2008.
46. Chevron Corporation., «Diesel Fuels Technical Review», 2007.

47. European Standard. Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure. Brussels : ISO/TC 28, CEN/TC 19, EN ISO 3405, 2000.
48. Gopinath A., Sairam K., Velraj .R and Kumaresan G., Effects of the properties and the structural configurations of fatty acid methyl esters on the properties of biodiesel fuel: a review, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, October 2014.
49. Ren 21 Steering Committee, Annual Reporting On Renewables: Ten Years Of Excellence, Global Status Report, Renewables 2015.
50. Σ.Ε.Σιμόπουλος , Μετρήσεις Τεχνικών Μεγεθών, Εκδόσεις ΕΜΠ,Αθήνα 1989.
51. Technical Committee ISO/TC 28, Determination of flash point - Pensky-Martens closed cup method. Brussels :, Technical Committee CEN/TC 19, EN ISO 2719, 2002.
52. PratasMJ,Freitas S ,OliveiraM.B. Densities and Viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. J Chemeng Data 55(9):3983-3990, 2010.
53. McCormick RL ,Graboski MS ,Alleman TL. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy duty engine. EnvironSciTechnol35(9):1742-1747, 2001.
54. Knothe G: Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. Fuel Processing Technol86(10):1059-1070, 2005.
55. Knothe G., Steidley K R., Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity, Energy Fuel, 19 (3), 1192-1200, 2005.