



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

ΕΠΙΠΤΩΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΣΙΤΣΙΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Φ. Ζαννίκος, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016 – 2017.

Με την ολοκλήρωση της εργασίας μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Φανούριο Ζαννίκο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την ανάθεση του θέματος αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το παρόν ερευνητικό ζήτημα.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στην Χρυσοβαλάντη Τσεσμελή, Υποψήφια Διδάκτορα, για την πολύτιμη καθοδήγηση τόσο σε γνωστικό όσο και σε εργαστηριακό επίπεδο, τη συμπαράσταση και την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας. Χωρίς τη βοήθεια και τις πολύτιμες υποδείξεις της, η εργασία αυτή δε θα μπορούσε να ολοκληρωθεί.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Δρ. Γεώργιο Ντόντο για τις πολύτιμες συμβουλές, παρατηρήσεις και οδηγίες του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τον Σταύρο Δεληγιάννη, Υποψήφιο Διδάκτορα, στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ για την διαμόρφωση των δοκιμών ανθρακούχου χάλυβα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Δέσποινα Χείλαρη για την βοήθεια της στον προσδιορισμό του προφίλ των λιπαρών οξέων των υπό εξέταση βιοντήζελ. Εν συνεχεία, θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω όλο το εργαστηριακό προσωπικό για την άψογη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και το προσφιλέ μου περιβάλλον για την αμέριστη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2017

Ιωάννης Τσίτσιος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μολονότι η συμμετοχή των θαλάσσιων μεταφορών στις συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου είναι σχετικά μικρή, η προσδοκώμενη παγκόσμια ανάπτυξη αναμένεται να συμβάλει στην αύξηση των συνολικών εκπομπών από τον τομέα της ναυτιλίας λόγω του κομβικού της ρόλου, στο παγκόσμιο σύστημα μεταφορών. Συνεπώς διάφορες πολιτικές έχουν τεθεί σε εφαρμογή, με στόχο την ανάσχεση της αυξητικής αυτής τάσης, θέτοντας αυστηρούς περιορισμούς όσον αφορά τις εκπομπές.

Η αναβάθμιση των υφιστάμενων και η εισαγωγή νέας γενιάς ναυτιλιακών καυσίμων, μπορεί να συμβάλει καθοριστικά στην αντιμετώπιση του προβλήματος. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η τελευταία έκδοση του προτύπου ISO 8217:2017 αναφέρεται στην προσθήκη βιοκαυσίμων, όπως τα FAME και HVO, στα αποσταγματικά ναυτιλιακά καύσιμα και θέτει νέες προδιαγραφές για τα κλάσματα που θα περιέχουν FAME έως 7% κ.ό. (DFA, DFZ, DFB). Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η επίδραση των βιοκαυσίμων στις ιδιότητες και στη σταθερότητα των ναυτιλιακών αποσταγμάτων προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον και αποτελεί και τον στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Για το σκοπό αυτό, στο πρώτο μέρος της εργασίας εξετάστηκε η επίδραση τεσσάρων διαφορετικών ειδών FAME και δύο εναλλακτικών καυσίμων, του HVO και του GTL, στις ιδιότητες ενός ναυτιλιακού gasoil έπειτα από την προσθήκη αυτών στο ανώτατο επιτρεπόμενο όριο που ορίζει το ISO 8217:2017 για τα FAME, ήτοι το 7% κ.ό. Έμφαση δόθηκε στην αξιολόγηση της οξειδωτικής σταθερότητας η οποία πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές μεθόδους, αφενός μεν με τη μέθοδο Rancimat στην αντίστοιχη συσκευή και αφετέρου δε με τη μέθοδο RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test) στη συσκευή PetroOxy. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του FAME έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των οξειδωτικών χαρακτηριστικών του καυσίμου βάσης, με τη σύσταση του βιοντήζελ να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο συγκριτικό βαθμό επίδρασης. Αντιθέτως η προσθήκη των εναλλακτικών καυσίμων HVO και GTL αναβάθμισε την οξειδωτική σταθερότητα του συμβατικού ναυτιλιακού καυσίμου.

Στο δεύτερο μέρος, εξετάστηκε η σταθερότητα – μικροβιακή και οξειδωτική - δύο αντιπροσωπευτικών ναυτιλιακών αποσταγμάτων αφού αναμίχθηκαν με δύο εμπορικά διαθέσιμα βιοντήζελ, καθώς και με HVO και GTL, σε συγκέντρωση 7% κ.ό. Η μικροβιακή δραστηριότητα παρακολούθηθηκε τόσο στην φάση καυσίμου όσο και στην υδατική φάση, με τη δημιουργία επιμολυσμένων μικρόκοσμων οι οποίοι αποθηκεύτηκαν για χρονική περίοδο 5 εβδομάδων. Επίσης αξιολογήθηκε η οξειδωτική σταθερότητα όλως των μικρόκοσμων στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης έτσι ώστε να προσδιοριστούν τυχόν διαφορές εξαιτίας της μικροβιακής ανάπτυξης και της αποθήκευσης. Για τον έλεγχο της μικροβιακής ανάπτυξης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος βιοφωταύγειας της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP). Η παρουσία FAME οδήγησε σε σημαντική αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας σε σύγκριση με το αμιγές συμβατικό ναυτιλιακό καύσιμο, ενώ στα μείγματα με HVO και GTL η ανάπτυξη των μικροοργανισμών ήταν πιο περιορισμένη, και συνεπώς τα καύσιμα αυτά χαρακτηρίζονται ως, συγκριτικά, λιγότερο ευνοϊκά υποστρώματα. Η οξειδωτική σταθερότητα φάνηκε να μην επηρεάζεται ουσιαστικά από τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών μέσα στα χρονικά πλαίσια του πειράματος.

Τέλος, εξετάστηκε η προ-οξειδωτική δράση διαφόρων μετάλλων στα μίγματα που παρασκευάστηκαν με βάση ένα από τα καθαρά ναυτιλιακά καύσιμα βάσης. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν ο χαλκός και ο ανθρακούχος χάλυβας καθώς τα παραπάνω συνιστούν αντιπροσωπευτικά υλικά που χρησιμοποιούνται αυτούσια ή σε κράματα, στην κατασκευή διαφόρων τμημάτων τόσο του συστήματος αποθήκευσης και διανομής όσο και του επιμέρους μηχανολογικού εξοπλισμού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία των μετάλλων επιτάχυνε την οξειδωτική διαδικασία σε όλα τα δείγματα με τον χαλκό να είναι πιο δραστικό προ-οξειδωτικό μέσο. Στα καύσιμα που περιείχαν FAME η καταλυτική δράση των μετάλλων ήταν υψηλότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα μείγματα.

Λέξεις κλειδιά : ναυτιλιακά καύσιμα, βιοκαύσιμα, FAME, HVO, GTL, οξειδωτική σταθερότητα, μικροβιακή δραστηριότητα, επίδραση μετάλλων

ABSTRACT

Although the contribution of maritime transport to total greenhouse gas emissions is relatively small, the anticipated global growth is expected to contribute to an increase in global emissions from the shipping sector due to its key role in the global transport system. Several policies have therefore been put in place to reduce this growth trend by setting stringent emission limitations.

Upgrading existing and introducing a new generation of marine fuels can make a decisive contribution to confront the problem. To this point, the latest version of ISO 8217: 2017 refers to the addition of biofuels, such as FAME and HVO, to distillate marine fuels and sets new specifications for DF grades containing FAME up to 7% vol. (DFA, DFZ, DFB). Taking into consideration the above, the impact of biofuels on the properties and stability of marine distillates is of particular interest and is the aim of this Diploma Thesis.

To this end, in the first part of the study the effect of four different types of FAME and two alternative fuels, HVO and GTL, has been examined on the properties of a marine gasoil after adding them to the maximum permitted limit set by ISO 8217: 2017 for FAME, ie 7% v/v. Emphasis was given on the evaluation of oxidative stability carried out by two different methods, on the one hand by the Rancimat method using the respective device and on the other by the RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test) method on the PetroOxy device. It has been observed that the addition of FAME, results in a degradation of the oxidative characteristics of the base fuel, with the composition of biodiesel playing an important role in the comparative degree of the effect. Instead, the addition of alternative fuels HVO and GTL upgraded the oxidative stability of conventional marine fuel.

In the second part, the stability - microbial and oxidative - was examined for two representative marine distillates after mixing them with two commercially available biodiesels as well as with HVO and GTL at a concentration of 7% v/v. Microbial activity was monitored both in the fuel phase and in the aqueous phase, by setting up contaminated microcosms which were then stored for a period of 5 weeks. Also, the oxidative stability of the microcosms at the end of the storage period was evaluated as well, to determine any differences due to the microbial growth and the storage. To test the microbial activity, the adenosine triphosphate (ATP) bioluminescence method was used. The presence of FAME led to a significant increase in the active bioburden compared to pure conventional marine fuel, whereas in HVO and GTL mixtures the growth of microorganisms was more limited, and therefore these fuels are characterized as comparatively less favorable substrates. Oxidative stability appeared not to be substantially affected by the activity of the microorganisms within the timeframe of this particular experiment.

Finally, the pro-oxidant activity of various metals in the mixtures prepared on the basis of one of the neat marine base fuels was examined. Copper and carbon steel were used in the present study, as these are representative materials used as such or in alloys, in the manufacture of various parts of both the storage and distribution system as well as in other parts of the mechanical equipment. The results showed that the presence of metals accelerated the oxidation process in all samples with copper being a more active pro-oxidant. In fuels containing FAME, the catalytic activity of the metals was higher than in the other blends.

Keywords : marine fuels, biofuels, FAME, HVO, GTL oxidation stability, microbial activity, effect of metals

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	vii
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	ix
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	x
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	xi
ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xii
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1.1 Ναυτιλιακά Καύσιμα.....	1
1.2 Προδιαγραφές ναυτιλιακών καυσίμων.....	2
1.3 Νομοθεσία για τις Εκπομπές στο Θαλάσσιο Περιβάλλον.....	3
1.4 Εισαγωγή Βιοκαυσίμων στα Ναυτιλιακά Αποστάγματα.....	5
1.4.1 Βιοντήζελ.....	6
1.4.2 HVO.....	11
1.4.3 GTL.....	16
1.5 Μικροβιακή και Οξειδωτική Σταθερότητα.....	21
1.6 Επίδραση των Μετάλλων στην Οξειδωτική Σταθερότητα.....	24
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	25
2.1 Καύσιμα βάσης.....	25
2.2 Ανανεώσιμα Υποκατάστατα.....	26
2.2.1 Ιδιότητες των βιοντήζελ.....	26
2.2.2 Ιδιότητες των εναλλακτικών καυσίμων.....	27
2.3 Μεθοδολογία.....	27
2.4 Οξειδωτική σταθερότητα.....	28
2.4.1 Μέθοδος Rancimat - EN 15751.....	29
2.4.2 Μέθοδος ASTM D7545 - RSSOT (PetroOxy).....	33
2.5 Μικροβιακή σταθερότητα.....	35
2.5.1 Μέθοδος προσδιορισμού της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP).....	35

2.6	Αριθμός Οξύτητας	37
2.7	Επίδραση μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα.....	38
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	41
3.1	Επίδραση ανανεώσιμων / εναλλακτικών καυσίμων στις ιδιότητες ναυτιλιακού gasoil (MGO)41	
3.2	Μικροβιακή και οξειδωτική σταθερότητα.....	46
3.2.1	Ιδιότητες Μιγμάτων	46
3.2.2	Μικροβιακή Σταθερότητα.....	48
3.2.3	Οξειδωτική Σταθερότητα.....	51
3.3	Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα.....	53
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	57
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	59
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	65

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Προδιαγραφές των αποσταγματικών ναυτλιακών καυσίμων όπως αναφέρονται στο ISO 8217:2017 [6].....	2
Πίνακας 1.2. Σύγκριση ιδιοτήτων πετρελαϊκού ντήζελ, FAME και HVO ^[32]	13
Πίνακας 1.3. Τυπικές πυκνότητες και ελάχιστη θερμογόνος δύναμη ^[31]	13
Πίνακας 1.4. Ιδιότητες του ευρωπαϊκού καυσίμου ντήζελ EN 590:2004, GTL, HVO και FAME (από ελαιοκράμβη) ^[34]	18
Πίνακας 2.1. Ιδιότητες καυσίμων βάσης.....	25
Πίνακας 2.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.....	26
Πίνακας 2.3. Προφίλ λιπαρών οξέων των βιοντήζελ.....	26
Πίνακας 2.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων HVO και GTL.....	27
Πίνακας 2.5. Εκτίμηση του επιπέδου της μικροβιακής μόλυνσης σε pg ATP/ml βάσει ορίων της μεθόδου.....	36
Πίνακας 3.1. Σύσταση των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν.....	41
Πίνακας 3.2. Ιδιότητες μιγμάτων.....	42
Πίνακας 3.3. Αριθμός οξύτητας των υπό εξέταση μιγμάτων.....	43
Πίνακας 3.4. Μεταβολή του χρόνου επαγωγής του MGO λόγω της προσθήκης των ανανεώσιμων/εναλλακτικών καυσίμων.....	45
Πίνακας 3.5. Σύσταση των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν για την μελέτη της οξειδωτικής και μικροβιακής σταθερότητας.....	46
Πίνακας 3.6. Ιδιότητες μιγμάτων του καυσίμου βάσης BF ₁	47
Πίνακας 3.7. Ιδιότητες μιγμάτων του καυσίμου βάσης BF ₂	47
Πίνακας 3.8. Μεταβολή του χρόνου επαγωγής του BF ₁ , BF ₂ λόγω της προσθήκης των ανανεώσιμων/εναλλακτικών καυσίμων βάσει της RSSOT μεθόδου.....	47
Πίνακας 3.9. Αποτελέσματα ανίχνευσης βιοκτόνου ουσίας στα εξεταζόμενα καύσιμα βάσει του εμπορικού kit.....	51
Πίνακας 3.10. Ποσοστιαία μεταβολή του χρόνου επαγωγής βάσει της μεθόδου RSSOT από την παρουσία των δύο μετάλλων.....	55
Πίνακας 3.11. Ποσοστιαία μεταβολή του χρόνου επαγωγής βάσει της μεθόδου Rancimat από την παρουσία των δύο μετάλλων.....	55

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Εκπομπές CO ₂ σε εκ. τόνους που προέρχονται από την ναυτιλία ^[8] .	3
Σχήμα 1.2. Γενική μορφή της αντίδρασης μετεστεροποίησης ^[18] .	7
Σχήμα 1.3. Διάγραμμα ροής μια αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης ^[19] .	8
Σχήμα 1.4. Απλοποιημένο διάγραμμα των διεργασιών μετεστεροποίησης και υδρογονοκατεργασίας για την παραγωγή βιοκαυσίμων.	11
Σχήμα 1.5. Η χημική αντίδραση κατά την διάρκεια της υδρογονοκατεργασίας ^[32] .	12
Σχήμα 1.6. Τα στάδια της οξείδωσης του βιοντήζελ ^[66] .	21
Σχήμα 1.7. Σχηματικό διάγραμμα που καταδεικνύει ορισμένα από τα προϊόντα διάσπασης που παράγονται από την οξείδωση λινολενικού μεθυλεστέρα ^[67] .	23
Σχήμα 2.1. Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy.	34
Σχήμα 2.2. Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT.	35
Σχήμα 2.3. Διάταξη μελέτης της προ-οξειδωτικής δράσης των μετάλλων στη συσκευή Rancimat.	39
Σχήμα 3.1. Τριβολογικές ιδιότητες των μιγμάτων.	42
Σχήμα 3.2. Οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων με την RSSOT μέθοδο (160°C).	44
Σχήμα 3.3. Οξειδωτική σταθερότητα των B7 μιγμάτων με την μέθοδο Rancimat (140°C)	45
Σχήμα 3.4. Εξέλιξη μικροβιακού φορτίου στην υδατική φάση των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων (CM) BF ₁	49
Σχήμα 3.5. Εξέλιξη μικροβιακού φορτίου στην υδατική φάση των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων (CM) BF ₂	49
Σχήμα 3.6. Εξέλιξη μικροβιακού φορτίου στη φάση καυσίμου των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων.	50
Σχήμα 3.7. Οξειδωτική σταθερότητα των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων BF ₁	52
Σχήμα 3.8. Οξειδωτική σταθερότητα των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων BF ₂	52
Σχήμα 3.9. Επίδραση των Cu και CS στην οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων BF ₁ με την μέθοδο RSSOT	53
Σχήμα 3.10. Επίδραση των Cu και CS στην οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων BF ₁ με την μέθοδο Rancimat.	54

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Επιτρεπόμενα όρια θείου σύμφωνα με το VI Παράρτημα της MARPOL ^[10]	4
Εικόνα 1.2. Εγκεκριμένες περιοχές ECAs ^[11]	5
Εικόνα 1.3. Μοριακή δομή ενός τυπικού μορίου τριγλυκεριδίου ^[17]	7
Εικόνα 1.4. Μέσος όρος εκπομπών βιοντήζελ για υψηλού φορτίου κινητήρες ^[22]	9
Εικόνα 1.5. Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής ανάλογα την πρώτη ύλη παραγωγής για ανανεώσιμο ντίζελ ^[41]	14
Εικόνα 1.6. Συνοπτική αναπαράσταση της διαδικασίας παραγωγής GTL ^[50]	17
Εικόνα 1.7. Μια σύγκριση της χημικής GTL και της νέας Bio-GTL σύνθεσης καυσίμων ντήζελ ^[52]	18
Εικόνα 1.8. Εργοστάσια GTL εμπορικής κλίμακας σε λειτουργία σε όλο τον κόσμο ^[58]	19
Εικόνα 1.9. Μια υπεράκτια μικρής κλίμακας μονάδα GTL ^[58]	20
Εικόνα 2.1. Διαγραμματική αναπαράσταση της συσκευής Rancimat.	30
Εικόνα 2.2. Διαγραμματική αναπαράσταση της μονάδας θέρμανσης και των δοχείων μέτρησης και αντίδρασης	31
Εικόνα 2.3. Παραδείγματα τερματισμού των μετρήσεων.	32
Εικόνα 2.4. Παραδείγματα αξιολόγησης.	33
Εικόνα 2.5. Φωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ATP.	36
Εικόνα 3.1. Διάμετροι φθοράς των υπό εξέταση μιγμάτων.	43
Εικόνα 3.2. Εμφάνιση εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσία CS πριν και μετά τη μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο Rancimat.	55
Εικόνα 3.3. Εμφάνιση εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσία CS πριν και μετά τη μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο RSSOT.	55

ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ASTM	American Society of Testing and Materials
ATP	Adenosine triphosphate
Bcm	Billions cubic metres
BFx	Base Fuel
BTL	Biomass to Liquid
CAGR	Compound Annual Growth Rate
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CIMAC	International Council on Combustion Engines
CM	Contaminated Microcosms
CS	Carbon Steel
CTL	Coal to Liquid
Cu	Copper
DPF	Diesel Particulate Filter
ECAs	Emission Control Areas
EGR	Exhaust Gas Recirculation
EN	Norme Européenne - (European Standard)
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
F-T	Fischer Tropsch
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GHG	Greenhouse Gases
GTL	Gas to Liquid
HC	Hydrocarbons
HFO	Heavy Fuel Oils
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil
IFO	Intermediate Fuel Oil
IMO	International Marine Organization
ISO	International Organization for Standardization
LSMGO	Low Sulfur Marine Gasoil
MARPOL	International Convention for the Prevention of Pollution from Ships
Mbpd	Thousands barrels per day
MDO	Marine Distillate Oil
MEPC	Marine Environment Protection Committee
MGO	Marine Gasoil
MT	Metric Ton
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PM	Particulate Matter
ppm	parts per million
RM	Reference Microcosms
RSSOT	Rapid Small Scale Oxidation Test
SCR	Selective Catalytic Reduction
SFC	Specific Fuel Consumption
WS1.4	Wear Scar, 1.4 kPa

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Θεωρητικό Μέρος

1.1 Ναυτιλιακά Καύσιμα

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται συνήθως στην ναυτιλία διακρίνονται σε βαριά υπολειμματικά καύσιμα (heavy fuel oils – HFO) και σε μεσαία αποστάγματα του αργού πετρελαίου (distillates). Η ποιότητάς τους εξαρτάται από την προέλευση του αργού πετρελαίου, το βαθμό και τον τρόπο διύλισης, το ποσοστό ανάμιξης με ελαφρύτερα προϊόντα καθώς και την διαδικασία μεταφοράς και αποθήκευσής τους. Τα αποστάγματα είναι γνωστά και ως ναυτιλιακό gasoil (MGO), το οποίο παρουσιάζει ανάλογες φυσικοχημικές ιδιότητες με το ντήζελ, έχει όμως υψηλότερη πυκνότητα. Το χρώμα του είναι διαφανές έως ανοιχτόχρωμο και είναι ιδιαίτερα σταθερό σε συνθήκες μακράς αποθήκευσης. Χρησιμοποιείται σε μικρότερες βοηθητικές μονάδες μεσαίας έως υψηλής ταχύτητας ή σε βοηθητικούς κινητήρες και κινητήρες πλοίων όπως αλιευτικά σκάφη και ρυμουλκά^[1,2].

Τα μίγματα μεταξύ βαρέων υπολειμματικών καυσίμων και ελαφριών αποσταγμάτων που συχνά χρησιμοποιούνται περιγράφονται γενικά ως marine diesel oil (MDO). Με την στενότερη έννοια του όρου όμως, όταν μιλάμε για MDO, αναφερόμαστε σε μείγματα gas oil με πολύ χαμηλό ποσοστό βαρέων υπολειμματικών καυσίμων. Κατά συνέπεια, το MDO ταξινομείται επίσης στην κατηγορία των αποσταγμάτων ενώ συχνά αναφέρεται και ως marine distillate diesel oil^[3]. Αν και έχει σκούρο χρώμα, αποτελεί καθαρό κλάσμα με εξαιρετικά μικρό ίζημα και απόθεση άνθρακα κάτω από 0,2% κ.β.^[1]. Το MDO χρησιμοποιείται ευρέως από ναυτιλιακούς κινητήρες ντήζελ μεσαίας ταχύτητας και μεσαίας / υψηλής ταχύτητας. Μπορεί να χρησιμοποιείται επίσης και σε μεγάλες ναυτιλιακές μηχανές προώθησης χαμηλής και μέσης ταχύτητας, οι οποίες κανονικά λειτουργούν με υπολειμματικό καύσιμο^[4].

Μίγματα με υψηλότερο ποσοστό βαρέων υπολειμματικών καυσίμων ονομάζονται intermediate fuel oil (IFO). Ορισμένοι τύποι IFO με ιδιαίτερα υψηλές αναλογίες βαρέων υπολειμματικών καυσίμων, μερικές φορές ταξινομούνται και ως HFO. Τα IFO έχουν καλά χαρακτηριστικά ανάφλεξης, λόγω του υψηλού ποσοστού παραφινικού υλικού που εξακολουθεί να υπάρχει στο ατμοσφαιρικό υπόλειμμα και της παραφινική φύση των cutterstock που χρησιμοποιούνται^[2,5].

Τα βαριά υπολειμματικά καύσιμα (HFO) σε πολλές περιπτώσεις δεν πληρούν τις προδιαγραφές που καταρχήν υποδεικνύουν οι κατασκευαστές, εξαιτίας του υψηλού κινηματικού ιξώδους του και της πυκνότητάς τους. Για αυτό το λόγο, αναμιγνύονται με ελαφρύτερα προϊόντα σε συγκεκριμένες αναλογίες έτσι ώστε να βελτιωθεί το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα και τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους. Ως επί το πλείστον, η εμπορική ναυτιλία εξακολουθεί να χρησιμοποιεί βαριά υπολειμματικά καύσιμα (HFO) καθώς η τιμή τους είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τα καύσιμα MGO και MDO^[3].

Οι ναυτιλιακοί κινητήρες χρειάζονται συγκεκριμένο τύπο καυσίμου με συγκεκριμένο ιξώδες. Επειδή όμως είναι οικονομικά ασύμφορο να υπάρχουν αποθηκευτικοί χώροι στα διωλιστήρια και στις εταιρίες πετρελαιοειδών που να καλύπτουν όλα τα είδη καυσίμων που απαιτούν οι ναυτιλιακοί κινητήρες, υπάρχουν μόνο τρία βασικά προϊόντα: το MDO, το IFO 180 και το IFO 380. Με την ανάμιξη των τριών αυτών προϊόντων στις σωστές αναλογίες, παρασκευάζονται όλοι οι τύποι ναυτιλιακών καυσίμων με το επιθυμητό ιξώδες^[1,2]. Πέρα από τις συνηθισμένες

προδιαγραφές που θα πρέπει να πληρούνται, τα καύσιμα κατατάσσονται σε κατηγορίες IFO με βάση το ιξώδες τους στους 50°C.

1.2 Προδιαγραφές ναυτιλιακών καυσίμων

Οι διαφορετικές εφαρμογές των ναυτιλιακών καυσίμων καθώς και οι περιβαλλοντικές θεωρήσεις έχουν οδηγήσει σε διάφορους τύπους προδιαγραφών όσο αναφορά τα ναυτιλιακά καύσιμα. Προδιαγραφές πολύ πιο περιοριστικές σε σχέση με τις αρχικές απαιτήσεις που ίσχυαν για τα καύσιμα κατηγορίας Bunker C, καθώς τότε όλα τα βαρέα καύσιμα χρησιμοποιούνταν σε θερμικές εγκαταστάσεις και ατμοστρόβιλους. Μέχρι και τα τέλη της δεκαετίας του 1970, οι βαθμοί των βαρέων αποσταγμάτων πετρελαίου που χρησιμοποιούνταν στους ναυτιλιακούς κινητήρες ντίζελ, συνέχιζαν να ταυτοποιούνται αποκλειστικά βάσει του μέγιστου ιξώδες τους. Αυτό λειτούργησε καλά με τα βαρέα καύσιμα που προέρχονταν από την ατμοσφαιρική απόσταξη. Όμως η γενικευμένη αναβάθμιση των διωλιστηρίων κατά το δεύτερο ήμισυ της δεκαετίας του '70 από κλασσική (straight run) σε πολύπλοκη διύλιση, επέφερε προβλήματα που σχετίζονταν με τα καύσιμα στην λειτουργία των ναυτιλιακών κινητήρων.

Πίνακας 1.1. Προδιαγραφές των αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων όπως αναφέρονται στο ISO 8217:2017 [6].

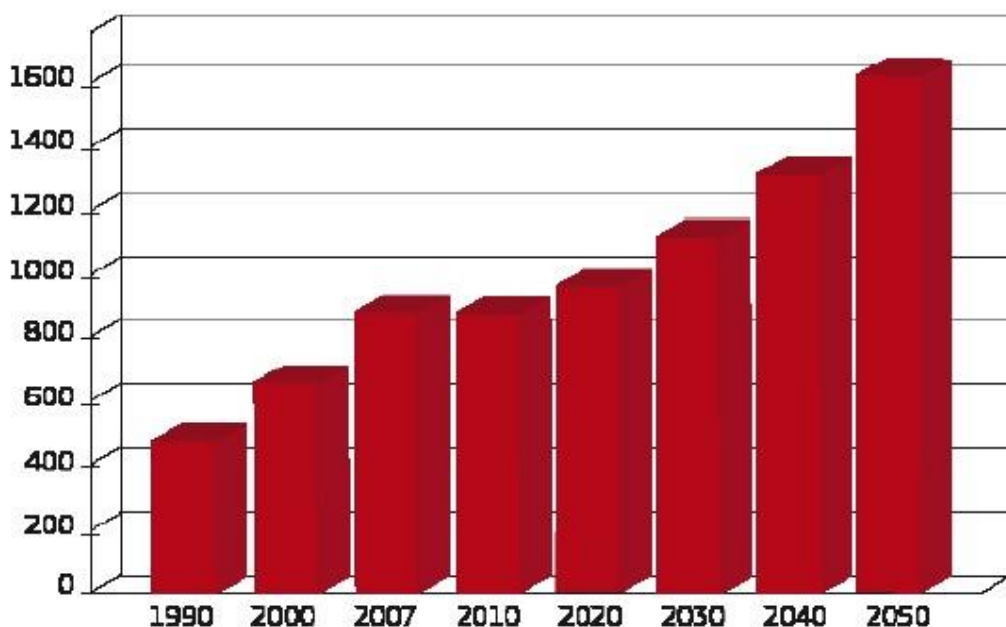
Χαρακτηριστικά	Μονάδες	Όρια	Κατηγορία ISO-F				Πρότυπη μέθοδος	
			DMX	DMA	DMZ	DMB		
Κινηματικό ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	max.	5,500	6,000	6,000	11,00	ISO 3104	
		min.	1,400	2,000	3,000	2,000		
Πυκνότητα στους 15°C	Kg/m ³	max.	-	890,0	890,0	900,0	ISO 3675 ή ISO 12185	
Δείκτης κετανίου	-	min.	45	40	40	35	ISO 4264	
Θείο	% m/m	max.	1,00	1,50	1,50	2,00	ISO 8754 ή ISO 14596	
Σημείο Ανάφλεξης	°C	min.	43,0	60,0	60,0	60,0	ISO 2719	
Υδροθείο	mg/Kg	max.	2,00	2,00	2,00	2,00	IP 570	
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	max.	0,5	0,5	0,5	0,5	ASTM D664	
Ολικό υπόστγμα	% m/m	max.	-	-	-	0,10	ISO-10307-1	
Οξειδωτική Σταθερότητα	g/m ³	max.	25	25	25	25	ISO 12205	
Εξανθράκωμα (10%)	% m/m	max.	0,30	0,30	0,30	-	ISO 10370	
Εξανθράκωμα	% m/m	max.	-	-	-	0,30	ISO 10370	
Σημείο θόλωσης	°C	max.	-16	-	-	-	ISO 3015	
Σημείο ροής	°C	Χειμώνας	max.	-	-6	-6	0	ISO 3016
		Καλοκαίρι	max.	-	0	0	6	
Εμφάνιση	-	-	Διαυγής				Οπτική Αξιολόγηση	
Νερό	% v/v	max.	-	-	-	0,30	ISO 3733	
Τέφρα	% m/m	max.	0,010	0,010	0,010	0,010	ISO 6245	
Λιπαντική ικανότητα	μm	max.	520	520	520	520	ISO 12156-1	

Το 1982 κυκλοφόρησαν προδιαγραφές σχετικά με τις απαιτήσεις των ναυτιλιακών καυσίμων από τον Βρετανικό Οργανισμό Τυποποίησης (BS MA 100) και από την CIMAC ενώ ένα διεθνές πρότυπο ISO υφίσταται από το 1987. Ο αναφερόμενος σκοπός του προτύπου ISO 8217 είναι να καθορίσει τις απαιτήσεις για τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται σε θαλάσσιους κινητήρες ντίζελ και λέβητες, πριν από τη συμβατική επεξεργασία επί του σκάφους (καθίζηση, φυγοκέντρωση,

δήθηση) που γίνεται πριν χρησιμοποιηθούν, και παρέχεται για καθοδήγηση των ενδιαφερομένων, όπως οι σχεδιαστές θαλάσσιου εξοπλισμού, οι προμηθευτές και οι αγοραστές ναυτιλιακών καυσίμων. Οι προδιαγραφές αυτές αναθεωρούνται τακτικά ώστε να προσαρμόζονται στις αλλαγές που σημειώνονται στην τεχνολογία των θαλάσσιων κινητήρων ντίζελ, στις διαδικασίες διύλισης αργού πετρελαίου και στις περιβαλλοντικές εξελίξεις. Το διεθνές πρότυπο ISO 8217 καλύπτει 14 διαφορετικές ποιότητες καυσίμων. Περιλαμβάνει τέσσερα ελαφριά αποστάγματα (distillate marine fuels) που είναι τα DMX, DMA, DMB, DMZ και έντεκα βαρέα υπολειμματικά αποστάγματα (marine residual fuels) που είναι τα RMA10, RMB30, RMD80, RME 180, RMG180, RMG380, RMG500, RMG700, RMK300, RMK500 και RMK 700^[6]. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι προδιαγραφές των αποσταγματικών ναυτιλιακών καυσίμων σύμφωνα με το ISO 8217:2017.

1.3 Νομοθεσία για τις Εκπομπές στο Θαλάσσιο Περιβάλλον

Οι θαλάσσιες μεταφορές παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στο διεθνές εμπόριο, καθώς η ναυτιλία μεταφέρει το 90% των παγκοσμίως παραγόμενων προϊόντων, λόγω των χαμηλών ναύλων της. Όμως παρόλα τα οικονομικά πλεονεκτήματα της, δεν παύει να αποτελεί μία συνεχώς αυξανόμενη πηγή εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Συγκεκριμένα, οι εκπομπές ρύπων από τα θαλάσσια μέσα μεταφοράς, οι οποίοι ανέρχονται στους ένα δισεκατομμύριο τόνους CO₂ ετησίως, συντελούν κατά 2.5% επί της παγκοσμίως παραγομένης ποσότητας αερίων θερμοκηπίου. Μάλιστα, οι εκπομπές ρύπων των πλοίων αναμένεται να παρουσιάσουν αύξηση σε ποσοστό από 50% έως και 250% έως το 2050, σε αντιστοιχία με τις προσδοκίες της οικονομικής και βιομηχανικής ανάπτυξης παγκοσμίως^[7]. Παρακάτω παρατίθενται οι υπολογιζόμενες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε εκ. τόνους ετησίως βάσει μελέτης του IMO και οι προβλέψεις μέχρι το 2050.

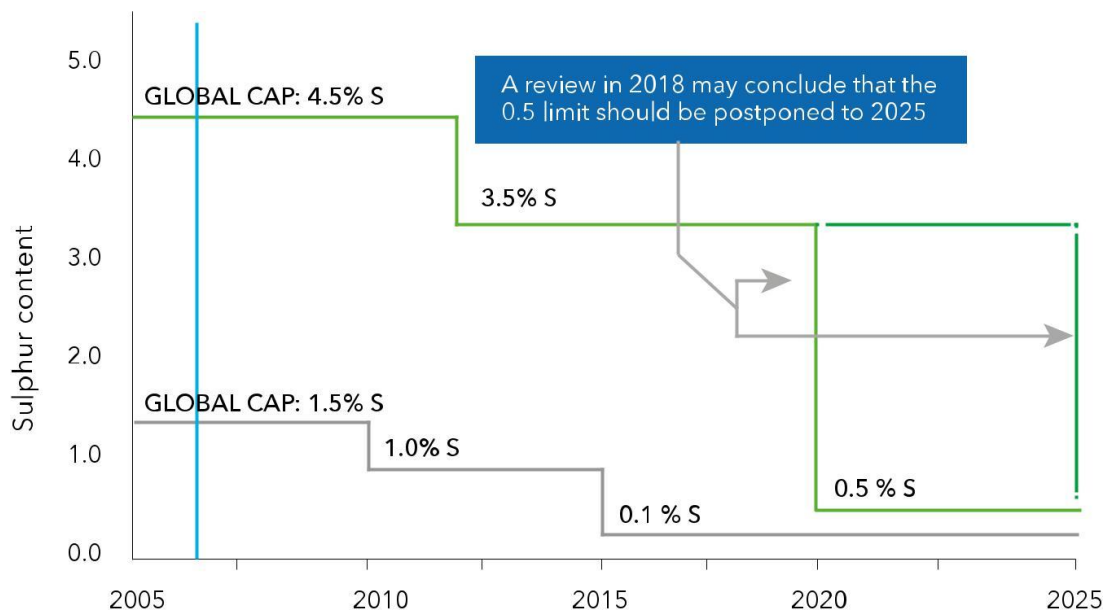


Σχήμα 1.1. Εκπομπές CO₂ σε εκ. τόνους που προέρχονται από την ναυτιλία ^[8].

Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό γιατί ένας από τους σημαντικότερους στόχους τόσο του Διεθνούς Οργανισμού Ναυτιλίας (IMO) όσο και της Ε.Ε. για την ναυτιλία είναι ο περιορισμός των εκπομπών. Ήδη απ το 1960, ο IMO εργάζεται πάνω στο θέμα της μείωσης των βλαβερών

επιπτώσεων της ναυτιλίας. Το Παράρτημα VI της σύμβασης MARPOL για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από την ναυτιλία, εγκρίθηκε το 1997 και τέθηκε σε εφαρμογή στις 19 Μαΐου 2005. Μία αναθεωρημένη έκδοση του παραρτήματος VI με ενισχυμένες απαιτήσεις εγκρίθηκε τον Οκτώβριο του 2008 και τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουλίου 2010. Επίσης, από την 1η Ιανουαρίου 2012, το παγκοσμίως καθορισμένο όριο της περιεκτικότητας σε θείο των ναυτιλιακών καυσίμων είναι 3,5 % κατά μάζα.

Οι κυριότερες αλλαγές στο παράρτημα VI της σύμβασης MARPOL είχαν ως στόχο την προοδευτική μείωση σε παγκόσμιο επίπεδο των εκπομπών SO_x, NO_x καθώς και την καθιέρωση περιοχών ελέγχου των εκπομπών (ECAs) για την περαιτέρω μείωση των εκπομπών των εν λόγω ατμοσφαιρικών ρύπων σε καθορισμένες θαλάσσιες περιοχές. Προς αυτήν την κατεύθυνση των ολοένα και πιο αυστηρών ελέγχων στις εκπομπές, κατά τη διάρκεια της συνόδου MEPC 70 (Marine Environment Protection Committee) του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού, αποφασίστηκε να οριστεί η 1η Ιανουαρίου του 2020 ως ημερομηνία καθολικής εφαρμογής της χρήσης πετρελαίου με περιεκτικότητα σε θείο 0,5% κατά μάζα ως καύσιμο από 3,5 % που ισχύει σήμερα, για όλα τα πλοία που θα ταξιδεύουν σε θαλάσσιες περιοχές εκτός των περιοχών ECAs. Στις περιοχές ECAs, θα συνεχίσει να εφαρμόζεται το όριο των 0.10% κατά μάζα που ισχύει από την 1η Ιανουαρίου 2015 ^[9]. Εν αναμονή καινούργιων δεδομένων και τυχόν προβλημάτων που μπορεί να προκύψουν, υπάρχει η πιθανότητα κατά την σύνοδο MEPC 72 το 2018, να αναβληθεί η καθολική εφαρμογή του ορίου 0,5 % για το 2025. Η εξέλιξη των επιτρεπόμενων ορίων περιεκτικότητας σε θείο των ναυτιλιακών καυσίμων σύμφωνα με MARPOL Annex VI παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1. Επιτρεπόμενα όρια θείου σύμφωνα με το VI Παράρτημα της MARPOL ^[10].

Μέχρι τώρα υπάρχουν τέσσερις εγκεκριμένες περιοχές ECAs και περιλαμβάνουν την Βαλτική θάλασσα, την Βόρειο θάλασσα, μια ζώνη 200 ναυτικών μιλίων από τις ανατολικές και δυτικές ακτές των ΗΠΑ και του Καναδά (συμπεριλαμβανομένης της Χαβάης, της πλωτής οδού Σεν Λόρενς και της περιοχής των μεγάλων λιμνών) καθώς και την περιοχή της Καραϊβικής θάλασσας που ανήκει στις ΗΠΑ όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2. Εγκεκριμένες περιοχές ECAs^[11].

Επιπλέον, η Ευρωπαϊκή Ένωση θα καθορίσει ως όριο, το 0,5% κατά μάζα στα ύδατα της ΕΕ από το 2020, ανεξαρτήτως της ενδεχόμενης καθυστέρησης του IMO αλλού, και έχει ήδη επιβάλει απαίτηση 0,1% στους λιμένες και στις εσωτερικές πλωτές οδούς^[10]. Τέλος, η Καλιφόρνια έχει επίσης ειδικές, αυστηρότερες απαιτήσεις^[12].

Η σημαντική αυτή μείωση της περιεκτικότητας σε θείο των καυσίμων των πλοίων, από το παγκοσμίως καθορισμένο όριο των 3.5% m/m, αποτελεί ένα σημαντικό ορόσημο που δημιουργεί όμως και σημαντικά προβλήματα στην ναυτιλιακή βιομηχανία. Το υψηλής περιεκτικότητας σε θείο πετρέλαιο που είναι ευρέως διαθέσιμο και παρουσιάζει το πλεονέκτημα της χαμηλής τιμής, θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αλλά θα πρέπει να συνδυάζεται με την χρήση ενός συστήματος καθαρισμού των καυσαερίων (exhaust gas cleaning systems) γνωστά και ως scrubbers. Είναι μία λύση που εμπεριέχει υψηλό κόστος εγκατάστασης (κυμαινόμενο μεταξύ 3 και 10 εκατομμυρίων δολαρίων, αναλόγως μεγέθους και τύπου πλοίου) και αμφίβολη προοπτική απόσβεσης του κόστους για ένα μέσης προς προχωρημένης ηλικίας πλοίο. Αντίθετα, μολονότι πετρέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (LSMGO) καθώς και άλλοι τύποι καύσιμου θα παρέχονται στην αγορά, το κόστος τους θα είναι υψηλό και η διαθεσιμότητα τους ανά την υφήλιο περιορισμένη. Όμως όσο η παραγωγή πετρελαίου με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο θα διευρύνεται, τόσο οι τιμές θα γίνονται πιο ανταγωνιστικές^[13]. Δεδομένου, ότι η αύξηση της παραγωγής ναυτιλιακού πετρελαίου χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο θα καθυστερήσει, λόγω της μη ύπαρξης ακόμα των κατάλληλων διυλιστηριακών εγκαταστάσεων, εξετάζεται η προσθήκη βιοντήζελ και άλλων εναλλακτικών καυσίμων που περιέχουν χαμηλό θείο στα ήδη υπάρχοντα καύσιμα ναυτιλίας. Σκοπός, η προσφορά στην αγορά ενός καυσίμου, με ανταγωνιστική τιμή, που θα εναρμονίζεται με τις απαιτήσεις των νέων κανονισμών.

1.4 Εισαγωγή Βιοκαυσίμων στα Ναυτιλιακά Αποστάγματα

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων γνωστοί και ως FAME (fatty acid methyl esters) είναι το πιο κοινό χρησιμοποιούμενο εναλλακτικό υποκατάστατο στο τομέα της αυτοκίνησης ως σημαντικό συστατικό του συμβατικού ντήζελ. Σύμφωνα με τις ευρωπαϊκές οδηγίες, το ντήζελ αυτοκίνησης μπορεί να αντικατασταθεί από βιοντήζελ μέχρι ποσοστό 7% κατά μάζα.

Αντίθετα, μέχρι τώρα, το FAME δεν θεωρούνταν ως αναμίξιμο συστατικό στα ναυτιλιακά καύσιμα. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το ISO 8217:2010/2012 τα ναυτιλιακά καύσιμα δεν έπρεπε να περιέχουν βιοντήζελ περισσότερο από “de minimis levels” ,δηλαδή λιγότερο από 0,1 % κατά όγκο ^[14]. Όμως λόγω της αύξησης της ζήτησης για ναυτιλιακά καύσιμα με περιεχόμενο θείο όχι πάνω από 0,1 % κατά μάζα λόγω ρυθμιστικών απαιτήσεων, η έκτη έκδοση του ISO 8217 η οποία τέθηκε σε εφαρμογή από τις αρχές του 2017, περιλαμβάνει πρόσθετες διευκρινίσεις για διάφορους τύπους ναυτιλιακών καυσίμων που περιέχουν FAME μέχρι 7% κατά όγκο (DF grades –Distillate FAME). Εξαιρούμενης της προσθήκης FAME έως 7% κατά όγκο, οι νέοι τύποι ναυτιλιακών καυσίμων DFA, DFZ, DFB είναι ακριβώς ίδιοι με τα κοινά ναυτιλιακά καύσιμα DMA, DMZ,DMB ως προς τις υπόλοιπες παραμέτρους.

1.4.1 Βιοντήζελ

Ένα εμπορικό προϊόν, παραπλήσιο και άρα υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ, είναι το βιοντήζελ, ένα υγρό και καθαρό βιοκαύσιμο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργεια (βιομάζα). Οι αυστηροί περιβαλλοντικοί κανονισμοί δημιούργησαν ένα έντονο ενδιαφέρον για το βιοντήζελ ως εναλλακτικό καύσιμο με στόχο την σημαντική μείωση των εκπομπών στον τομέα των μεταφορών. Το βιοντήζελ είναι ασφαλές, ανανεώσιμο, μη τοξικό, βιοαποικοδομήσιμο στο νερό καύσιμο ενώ περιέχει λιγότερες ενώσεις θείου και έχει υψηλό σημείο ανάφλεξης (<130°C) ^[15].

Θεωρητικά, το βιοντήζελ μπορεί να παρασκευαστεί από οποιοδήποτε φυτικό ή ζωικό προϊόν που με τις κατάλληλες διεργασίες θα δώσει έλαιο ή λίπος. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μια πληθώρα από πρώτες ύλες κατάλληλες για χρήση, πρακτικά όμως δεν είναι όλες κατάλληλες για την παραγωγή ελαίων. Τα κριτήρια για την καταλληλότητα ενός προϊόντος είναι τα παρακάτω:

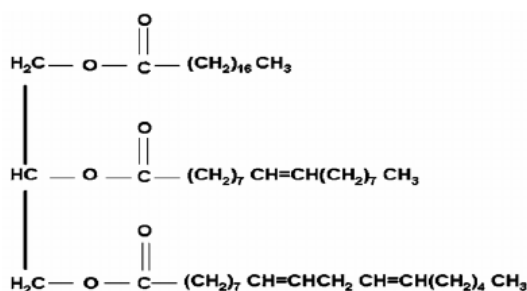
- Διαθεσιμότητα πρώτων υλών,
- Απόδοση πρώτων υλών (για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας ελαίου).
- Κόστος πρώτων υλών,
- Ποιότητα πρώτων υλών (για την καλή ποιότητα του ελαίου και κατά συνέπεια του παραγόμενου βιοντήζελ).

Γενικά ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ, χρησιμοποιούνται τα λεγόμενα ενεργειακά φυτά, τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα έλαια, τα ζωικά λίπη και τα μικροάλγη. Τα σημαντικότερα ελαιοδοτικά φυτά είναι η σόγια, ο φοίνικας και η ελαιοκράμβη, με τον φοίνικα να βρίσκεται στη κορυφή των ελαιοδοτικών φυτών με απόδοση 595 L/στρέμμα ^[16]. Όσο αναφορά τα χρησιμοποιημένα βρώσιμα, συλλέγονται συνήθως από μεγάλες μονάδες εστίασης όπως ξενοδοχειακές μονάδες και εστιατόρια. Η χρήση τους στην βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ, όχι μόνο μειώνει το συνολικό κόστος παραγωγής του τελικού προϊόντος, αλλά η συλλογή τους λύνει και πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Μια επιπλέον μορφή βιομάζας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή βιοντήζελ είναι τα ζωικά λίπη και μάλιστα θεωρείται μια ιδιαίτερα οικονομική λύση. Πρόκειται για απόβλητα σφαγείων που προκύπτουν από την διαδικασία πλήρους απολίπωσης των ζώων. Τα λίπη αυτά έχουν υψηλή οξύτητα (μεγαλύτερη του 10% κ.β.), και επομένως υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Τέλος τα μικροφύκη είναι υδρόβιοι φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοντήζελ λόγω του ότι αναπτύσσονται πολύ γρήγορα, αντέχουν σε μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες και το περιεχόμενό τους σε έλαια είναι μεγάλο. Οι αποδόσεις των αλγών ανά εκτάριο προβλέπεται ότι είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από οποιοδήποτε είδος χερσαίου φυτού, με αποτέλεσμα να

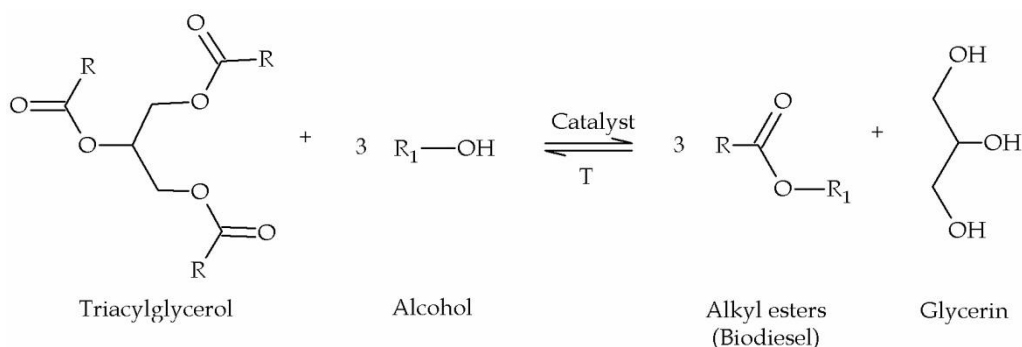
μπορούν να παράγουν μια απόδοση λαδιού που είναι έως και 25 φορές υψηλότερη από την απόδοση για του φοινικέλαιου ^[16].

Τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη, αποτελούνται κυρίως από ένα μίγμα τριγλυκεριδίων, τα οποία ονομάζονται και ουδέτερα λίπη. Είναι οργανικές χημικές ενώσεις, των οποίων το μόριό τους αποτελείται από ένα μόριο γλυκερόλης, ενωμένο με τρία μόρια ανώτερων λιπαρών οξέων. Στη σύνθεση των διαφόρων τριγλυκεριδίων χρησιμοποιούνται περίπου 50 διαφορετικά λιπαρά οξέα. Επειδή στο κάθε μόριο τριγλυκεριδίου είναι δυνατό να περιέχονται τρία μόρια του ίδιου λιπαρού οξέος, είτε και δύο ή τρία μόρια διαφορετικών λιπαρών οξέων, οι δυνατοί συνδυασμοί είναι πάρα πολλοί, και συνεπώς και τα είδη των τριγλυκεριδίων είναι πάρα πολλά. Από την αναλογία των κορεσμένων και των ακόρεστων λιπαρών οξέων στο μόριο του τριγλυκεριδίου, καθορίζεται, κατά γενικό κανόνα, και η θερμοκρασία κατά την οποία η κατάσταση του μεταβάλλεται από στερεά σε υγρή. Έτσι, τα διάφορα τριγλυκερίδια μπορεί να είναι στερεά στη συνήθη θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή είναι λίπη, είτε να είναι υγρά, και αποκαλούνται έλαια.



Εικόνα 1.3. Μοριακή δομή ενός τυπικού μορίου τριγλυκεριδίου ^[17].

μέθοδος παραγωγής βιοντήζελ που εφαρμόζεται παγκόσμια σε βιομηχανικό επίπεδο είναι αυτή της αλκοόλυσης (μετεστεροποίησης) των τριγλυκεριδίων. Κατά την αντίδραση μετεστεροποίησης (Σχήμα 1) των λιπών και ελαίων, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με μία αλκοόλη παρουσία καταλύτη, παράγοντας ένα μίγμα αλκυλεστέρων των λιπαρών οξέων και γλυκερίνης. Η γενική διαδικασία είναι μια ακολουθία τριών διαδοχικών και αντιστρέψιμων αντιδράσεων, στις οποίες τα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια σχηματίζονται σαν ενδιάμεσα προϊόντα.

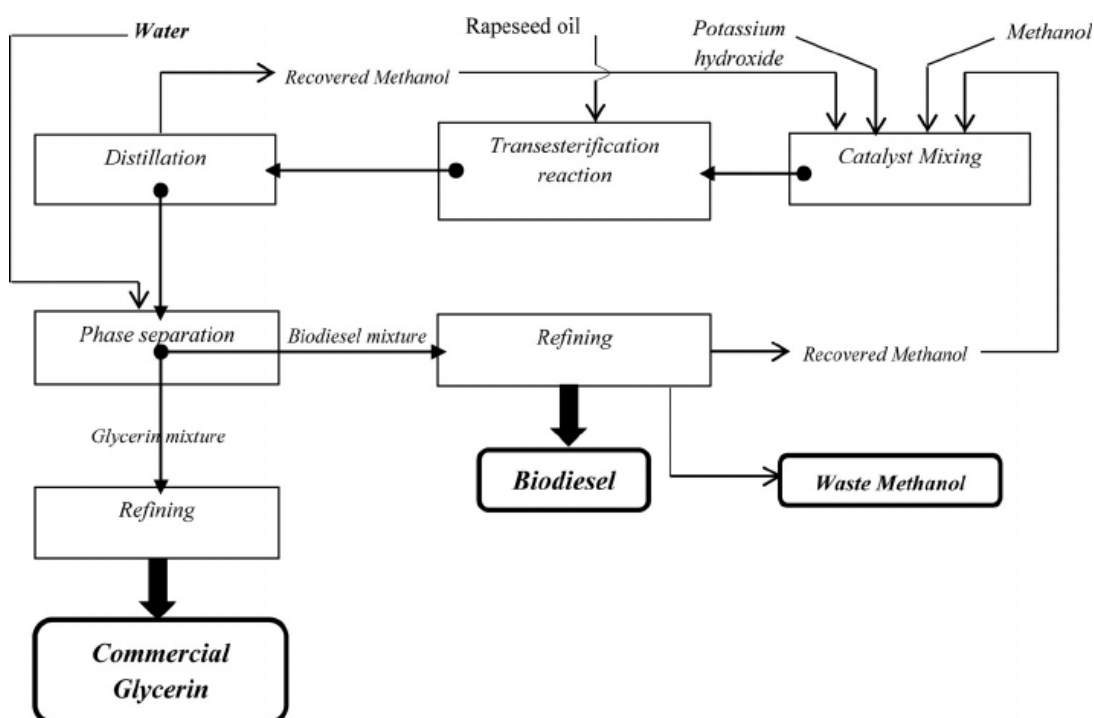


Σχήμα 1.2. Γενική μορφή της αντίδρασης μετεστεροποίησης ^[18].

Η αντίδραση μετεστεροποίησης μπορεί να καταλυθεί αμφοτέρως από ομογενείς και ετερογενείς καταλύτες. Η παραγωγή μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη με χρήση ομογενών καταλυτών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε όξινο περιβάλλον (Οξινή μετεστεροποίηση) είτε σε αλκαλικό περιβάλλον (Αλκαλική μετεστεροποίηση). Οι συνήθως χρησιμοποιούμενοι όξινοι καταλύτες

είναι το H_2SO_4 , H_3PO_4 και HCL ενώ οι αντίστοιχοι αλκαλικοί καταλύτες είναι το CH_3ONa , το $NaOH$ και το KOH .

Παρακάτω ακολουθεί η διαδικασία μιας αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης προς παραγωγή βιοντήζελ από μεθανόλη. Αρχικά έχουμε τον εξευγενισμό της πρώτης ύλης καθώς το εισερχόμενο έλαιο που πρόκειται να υποστεί μια αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση πρέπει να είναι άνυδρο και η περιεκτικότητά του σε ελεύθερα λιπαρά οξέα να μην υπερβαίνει το 0,5% κ.β. Ακολουθεί η μίξη της μεθανόλης με τον καταλύτη και στην συνέχεια λαμβάνει χώρα η μετεστεροποίηση. Στην συνέχεια έχουμε τον διαχωρισμό των παραγόμενων προϊόντων, δηλαδή των μεθυλεστέρων από την γλυκερίνη και τον εξευγενισμό τους με έκπλυση. Το ρεύμα γλυκερίνης, μεθανόλης, νερού και καταλύτη οδηγείται σε έναν αντιδραστήρα για την απομάκρυνση του αλκαλικού καταλύτη. Τέλος, λαμβάνει χώρα η ανάκτηση της γλυκερίνης και της μεθανόλης.



Σχήμα 1.3. Διάγραμμα ροής μια αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης^[19].

Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα από τη χρήση του βιοντήζελ

Το βιοντήζελ είναι ένα καθαρό, μη τοξικό, βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο που δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και βαρέα μέταλλα. Η περιεκτικότητά του σε θείο είναι παρά πολύ μικρή σχεδόν μηδενική με αποτέλεσμα να εμφανίζει πολύ μειωμένες εκπομπές SO_x που αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του συμβατικού ντήζελ. Περιέχει αρκετό οξυγόνο, περίπου 10% κατά βάρος, που καθιστά την καύση λιγότερη ατελή με αποτέλεσμα να μειώνεται οι εκπομπές CO , HC , PAH και αιθάλης καθώς και οι επικαθίσεις στον κινητήρα. Επίσης λόγω του οξυγόνου που περιέχει εμφανίζει και μεγάλη λιπαντική ικανότητα^[1].

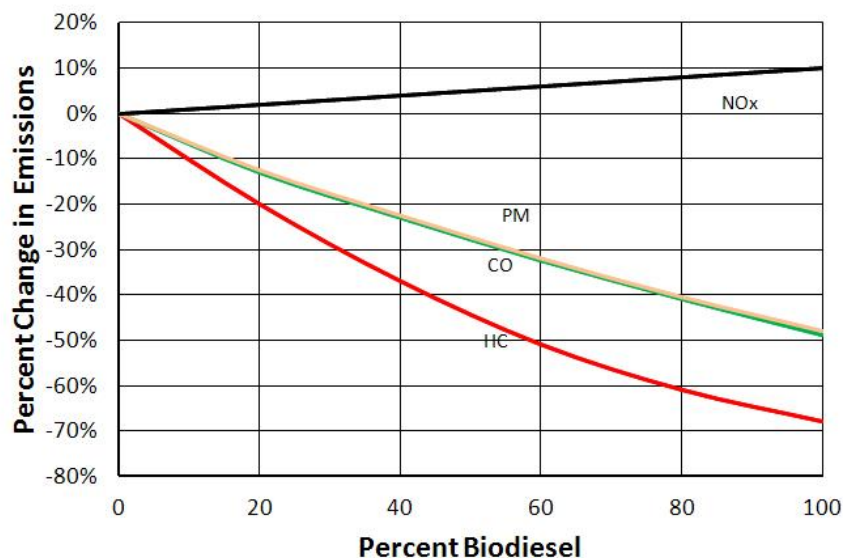
Η μείωση της περιεχόμενου θείου, που επιβάλλεται στο συμβατικά καύσιμα, έχει αρνητική επίδραση στην λίπανση του κινητήρα λόγω της μείωσης των λιπαντικών ενώσεων του θείου στο υδρογονοεπεξεργασμένο καύσιμο. Η προσθήκη όμως του βιοντήζελ στο συμβατικό ντήζελ ακόμα και σε συγκεντρώσεις 1-2% κατά βάρος, προκαλεί αύξηση της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου, προστατεύοντας αποτελεσματικά από την φθορά όλα τα εξαρτήματα που είναι

σχεδιασμένα να λειτουργούν με συμβατικό ντίζελ. Έτσι παρατείνεται η ζωή του πετρελαιοκινητήρα και προστατεύεται το περιβάλλον από τα πρόσθετα λίπανσης.

Λόγω των ευθύγραμμων ανθρακικών αλυσίδων και της απουσίας αρωματικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων έχει υψηλό αριθμό κετανίου με αποτέλεσμα τη μείωση της υστέρησης έναυσης (θόρυβος κινητήρα) και τη βελτίωση της έναυσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο μεγαλύτερος αριθμός κετανίου, που παρουσιάζει το βιοντίζελ έναντι του συμβατικού ντίζελ, αντισταθμίζει το γεγονός ότι έχει μικρότερη θερμογόνο δύναμη κατά 6% περίπου σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ και άρα απελευθερώνει μικρότερη ενέργεια. Έτσι δεν επηρεάζεται η απόδοση του ντίζελκινητήρα και η ισχύς του. Όμως όσο αυξάνει το ποσοστό υποκατάστασης με βιοντίζελ, παρατηρείται μια μικρή πτώση στην απόδοση και την ισχύ του.

Παρόλα τα πλεονεκτήματα του, το βιοντίζελ εμφανίζει μερικά σημαντικά μειονεκτήματα. Λόγω των μεγαλομορίων που περιλαμβάνει, το βιοντίζελ έχει υψηλότερο σημείο νέφωσης και ροής από το πετρελαϊκό ντίζελ, που σημαίνει ότι στερεοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μπορεί να αποφράξει τα φίλτρα και το δίκτυο τροφοδοσίας ^[20]. Στην πράξη, το όριο ροής βελτιώνεται με τη χρήση προσθέτων. Επίσης λόγω του υψηλότερου σημείου ζέσεως έναντι του πετρελαϊκού ντίζελ, άκαυστη ποσότητα καυσίμου μπορεί να εισχωρήσει μεταξύ των εμβόλων και των υποκαμίσων του κινητήρα και από κει στο λιπαντικό του κινητήρα. Γι αυτό η στάθμη του λιπαντικού θα πρέπει να ελέγχεται τακτικά και αν αντικαθίσταται σε μικρότερο χρονικό διάστημα απ το προβλεπόμενο. Η διαλυτική του δράση έναντι επικαθίσεων στον κινητήρα και στην δεξαμενή καυσίμου, μπορεί να οδηγήσει σε φραγή του φίλτρου καυσίμου λόγω αποκόλλησης των επικαθίσεων, μετά από αλλαγή από μακροχρόνια χρήση συμβατικού ντίζελ σε βιοντίζελ.

Η παρουσία οξυγόνου και άλλων ενώσεων καθιστούν το βιοντίζελ μη συμβατό με ορισμένα ελαστομερή και το φυσικό καουτσούκ. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ταχύτερη φθορά σωληνώσεων, τσιμουχών ή ελαστικών συνδέσμων. Επίσης, παρατηρείται μια μικρή αύξηση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO_x) σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ ^[21]. Παρακάτω φαίνεται η επίδραση του βιοντίζελ στις εκπομπές ρύπων σε σχέση με το ποσοστό ανάμιξης του.



Εικόνα 1.4. Μέσος όρος εκπομπών βιοντίζελ για υψηλού φορτίου κινητήρες ^[22].

Ένα σημαντικό επίσης θέμα με την χρήση του βιοντήζελ είναι η μικροβιακή επιμόλυνση της εφοδιαστικής αλυσίδας, λόγω της μολυσματικής δράσης του νερού το οποίο συμβάλλει στην μικροβιακή ανάπτυξη. Η χημική σύσταση του βιοντήζελ και ο υγροσκοπικός του χαρακτήρα το καθιστούν περισσότερο "βιολογικά ενεργό" και επομένως τα τελικά μείγματα δύναται να είναι πιο επιρρεπή στην μικροβιακή επιμόλυνση. Επίσης, λόγω της πολικής δομής του εστέρα, εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτική δράση σε σχέση με το πετρελαϊκό ντήζελ. Εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού, εκτός από την πιθανή δυνατότητα προώθησης της μικροβιακής επιμόλυνσης, υπάρχει το ενδεχόμενο η προσθήκη του βιοντήζελ να συνεισφέρει στη διάδοσης ήδη προϋπάρχουσας δραστηριότητας λόγω διάλυσης των επικαθίσεων/λασπών και μεταφοράς τους σε άλλα σημεία της εφοδιαστικής αλυσίδας .

Από τα έως τώρα γνωστά δεδομένα, φαίνεται αρχικά ότι η παρουσία του βιοντήζελ στα στο καύσιμο ντήζελ ευνοεί και ενδεχομένως επιταχύνει την ανάπτυξη μικροοργανισμών και μάλιστα σε βαθμό ανάλογο με το ποσοστό υποκατάστασης. Οι *Schleicher et al.* ^[23] έδειξαν ότι στα μείγματα με 20%v/v βιοντήζελ η μικροβιακή ανάπτυξη ήταν ισχυρότερη σε σύγκριση με τα μείγματα που περιείχαν 5%v/v βιοντήζελ. Μάλιστα στα πρώτα το μικροβιακό φορτίο ήταν 1700 φορές υψηλότερο, ενώ στο δεύτερο 20 φορές μετά από 89 ημέρες επώασης. Επίσης η προσθήκη του βιοντήζελ διαφοροποιεί ως ένα βαθμό το είδος και το γένος των βακτηρίων που αναπτύσσονται^[24]. Η ποικιλομορφία δείχνει να επηρεάζεται τόσο από την περιεκτικότητα του βιοντήζελ όσο και από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του. Στην εργασία των *Schleicher et al.* ο πληθυσμός των βακτηρίων ήταν μεγαλύτερος σε χαμηλές συγκεντρώσεις υποκατάστασης. Σε άλλη μελέτη, βρέθηκε ότι συγκεντρώσεις μέχρι 40% v/v μεθυλεστέρων κραμβελαίου ευνοούν την ανάπτυξη βακτηρίων, ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλούν τον πολλαπλασιασμό μυκήτων ^[25]. Η απομόνωση και ο προσδιορισμός των μικροοργανισμών από τα δείγματα βιοντήζελ είναι μια καλή προσέγγιση για να κατανοηθεί καλύτερα η μικροβιακή επιμόλυνση στα βιοκαύσιμα. Οι *Lutterbach και Galvao*^[26] αναφέρουν ότι οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στους μεθυλεστέρες του καστορέλαιου διαφοροποιούνται από αυτούς που αναπτύσσονται στους μεθυλεστέρες του σογιέλαιου, ενώ ταυτόχρονα ταυτοποίησαν δύο είδη βακτηρίων διαφορετικών σε σχέση με αυτά που ανακτώνται από δείγματα συμβατικού ντήζελ.

Έτσι σε εφαρμογές που αναμένεται το καύσιμο να έρθει σε επαφή με αρκετές ποσότητες νερού, θα πρέπει να χορηγούνται βιοκτόνα για να αποτρέπεται η ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Αγορά Βιοντήζελ

Η χρήση του βιοντήζελ (FAME) ως συστατικού ανάμειξης του συμβατικού ντήζελ κίνησης θεσμοθετήθηκε το 2003 σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία 2003/30/EK. Στην τελευταία αναθεώρηση των ευρωπαϊκών προδιαγραφών που αφορούν στο πετρέλαιο κίνησης (EN 590:2009) η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε βιοντήζελ ανέρχεται πλέον σε 7% v/v, ενώ η αύξηση του ποσοστού υποκατάστασης στο 10% v/v πιθανότητα να υιοθετηθεί στο προσεχές διάστημα υπό το πρίσμα της περαιτέρω μείωσης των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου

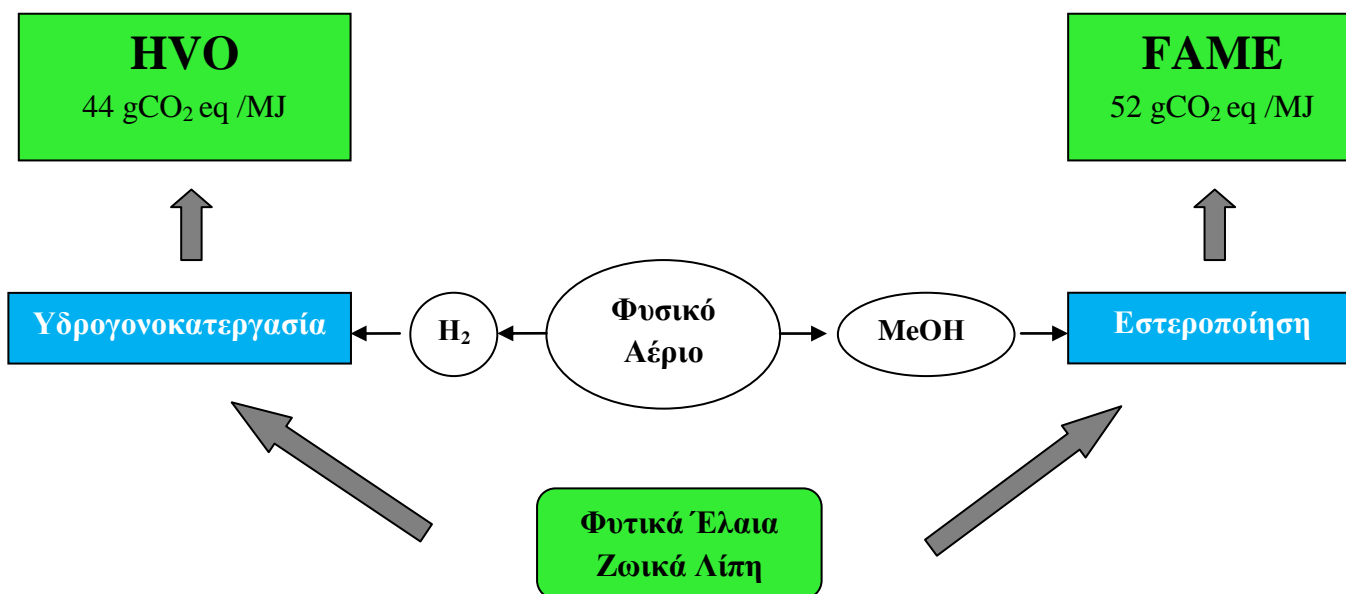
Η ΕΕ είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός βιοντήζελ στον κόσμο. Το βιοντήζελ είναι επίσης το πιο σημαντικό βιοκαύσιμο στην ΕΕ και, σε ενεργειακή βάση, αντιπροσωπεύει περίπου το 80% της αγοράς των βιοκαυσίμων. Το βιοντήζελ ήταν το πρώτο βιοκαύσιμο που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στην ΕΕ στον τομέα των μεταφορών κατά τη δεκαετία του 1990. Η ταχεία επέκτασή του, την εποχή εκείνη, οφείλεται στην αύξηση των τιμών του αργού πετρελαίου, στη συμφωνία Blair House και στις σχετικές διατάξεις για την παραγωγή ελαιούχων σπόρων στο πλαίσιο των προγραμμάτων προσωρινής παύσης της καλλιέργειας της Κοινής Γεωργικής

Πολιτικής και στα γενναιόδωρα φορολογικά κίνητρα, κυρίως στη Γερμανία και στη Γαλλία. Οι στόχοι της ΕΕ για τα βιοκαύσιμα, που καθορίζονται στις οδηγίες 2003/30/ΕΚ και 2009/28/ΕΚ, έδωσαν ακόμη μεγαλύτερη ώθηση στη χρήση του βιοντήζελ^[27,28].

Το 2016 η παραγωγή βιοντήζελ (FAME) στην ΕΕ επωφελήθηκε από τις υψηλότερες εξαγωγές και την υψηλότερη εγχώρια κατανάλωση και έφτασε τους 10,810,000 ΜΤ. Ως αποτέλεσμα, η παραγωγή βιοντήζελ αυξήθηκε κατά 1,3%, κυρίως λόγω της επέκτασης στην Ισπανία, τη Γερμανία, την Αυστρία και την Ουγγαρία. Το 2017 και το 2018, η συνδυασμένη παραγωγή βιοντήζελ και ΗVΟ προβλέπεται να αυξηθεί περαιτέρω κατά 3,9 και 5,4% αντίστοιχα. Και στα δύο έτη, η αύξηση υποστηρίζεται από τις αυξημένες εντολές κατανάλωσης στην Ισπανία^[29]. Η ζήτηση για βιοκαύσιμα αυξάνεται και θα συνεχίσει να αυξάνεται ραγδαία έως το 2020 με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) σχεδόν 6% με τις ΗΠΑ, την Βραζιλία (Αιθανόλη) και την ΕΕ (βιοντήζελ) να οδηγούν επί του παρόντος το μεγαλύτερο μέρος της ζήτησης βιοκαυσίμων^[30].

1.4.2 ΗVΟ

Το ΗVΟ είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο ντίζελ που μπορεί να παραχθεί από ένα ευρύ φάσμα φυτικών ελαίων και λιπών. Το συγκεκριμένο ακρωνύμιο προέρχεται από τα υδρογονοπεξεργασμένα φυτικά έλαια (Hydrotreated Vegetable Oil – ΗVΟ) εφόσον αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες μόνο φυτικά έλαια. Σήμερα όμως, όλο και περισσότερο ΗVΟ παράγεται από απόβλητα και υπολειμματικά κλάσματα λιπαρών που προέρχονται από τρόφιμα, ψάρια και βιομηχανίες σφαγείων όπως επίσης και από κλάσματα φυτικών ελαίων που δεν προορίζονται για τρόφιμα. Έτσι, ο όρος "ΗVΟ" δεν είναι πλέον ακριβής για την περιγραφή της προέλευσης του καυσίμου. Ο ορισμός «παραφινικό ντίζελ από υδρογονοκατεργασία» που αναφέρεται σε ισομερισμένα προϊόντα υψηλού αριθμού κετανίου (άνω του 70) σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού πρότυπου EN 15940, κατηγορίας Α, θα ήταν πληρέστερος. Ωστόσο, οι όροι αυτοί δεν μπορούν να μεταβληθούν εύκολα, δεδομένου ότι είναι κοινοί στον ευρωπαϊκό κανονισμό, στα πρότυπα καυσίμων και στις συστάσεις για την ποιότητα των βιοκαυσίμων που έχουν θέσει οι εταιρείες αυτοκινήτων^[31].

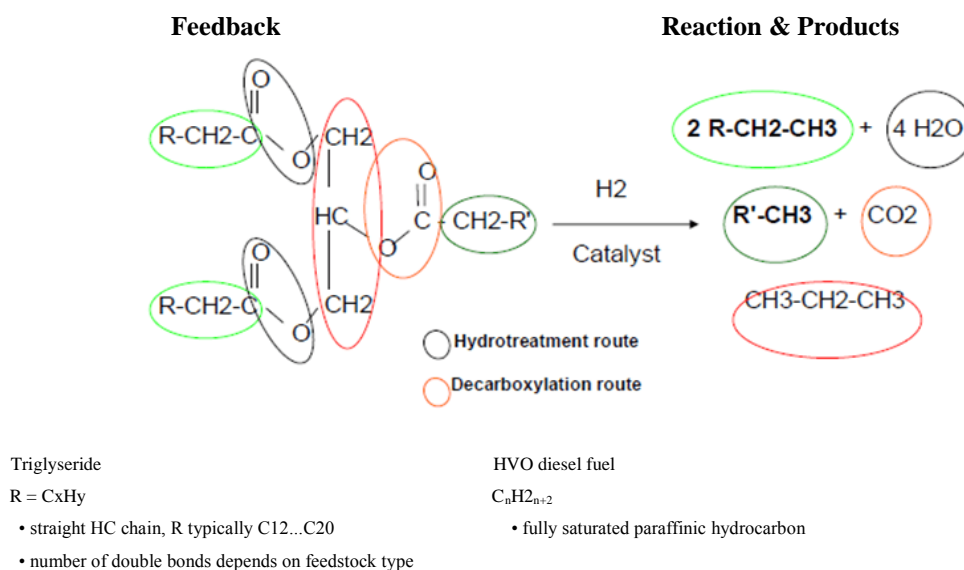


Σχήμα 1.4. Απλοποιημένο διάγραμμα των διεργασιών μετεστεροποίησης και υδρογονοκατεργασίας για την παραγωγή βιοκαυσίμων.

Οι διαδικασίες παραγωγής HVO και FAME είναι παρόμοιες στο ότι χρησιμοποιούν ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται από φυσικό αέριο. Οι ανάγκες σε φυσικό αέριο είναι σχεδόν ίδιες και για τις δύο διαδικασίες παραγωγής σύμφωνα με τα στοιχεία της ευρωπαϊκής οδηγίας για την ανανεώσιμη ενέργεια 2009/28/EK, που δείχνουν ότι οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής του HVO είναι ελαφρώς χαμηλότερες από αυτές του FAME εάν και οι δύο παρασκευάζονται από την ίδια πρώτη ύλη όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4^[31, 28].

Σε σύγκριση με την κλασική παραγωγή FAME με εστεροποίηση, κατά την παραγωγή HVO, χρησιμοποιείται ως καταλύτης το υδρογόνο αντί της μεθανόλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, κατά την υδρογονοκατεργασία να παράγεται προπάνιο αντί γλυκερίνης ως παραπροϊόν. Μια άλλη σημαντική διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι όλο το οξυγόνο απομακρύνεται μέσω της υδρογονοκατεργασίας, κάτι που δεν συμβαίνει στην κλασική μετεστεροποίηση.

Η απουσία του οξυγόνου, προσδίδει στο HVO μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σχέση με τα κοινά βιοντήζελ. Στο Σχήμα 1.5 φαίνεται η χημική αντίδραση κατά την διάρκεια της υδρογονοκατεργασίας.



Σχήμα 1.5. Η χημική αντίδραση κατά την διάρκεια της υδρογονοκατεργασίας^[32].

Το HVO είναι ένα μίγμα από ευθείες και διακλαδισμένες αλυσίδες παραφίνης, με τυπικούς αριθμούς άνθρακα C₁₄ έως C₁₈. Η παραφίνη υπάρχει και στα fossil diesel fuels τα περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες αρωματικών και ναφθενικών ενώσεων. Όμως το HVO είναι ουσιαστικά απαλλαγμένο από αρωματικά και η σύνθεσή του είναι αρκετά παρόμοια με τα καύσιμα ντίζελ GTL και BTL που παρασκευάζονται με σύνθεση F-T από φυσικό αέριο και αεριοποιούνται. Κατά την διαδικασία παραγωγής του HVO τα τριγλυκερίδια και / ή τα τροφοδοτικά αποθέματα ελεύθερων λιπαρών οξέων όπως τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη υδρογονώνονται και οι παραφίνες που προκύπτουν στη συνέχεια ισομερίζονται για να δημιουργήσουν έναν υψηλής ποιότητας υδρογονάνθρακα γνωστό ως πράσινο ντίζελ^[33].

Τα πλεονεκτήματα του HVO σε σχέση με το πετρελαϊκό ντήζελ είναι ο σημαντικά υψηλότερος αριθμός κετανίου και η ελαφρώς υψηλότερη θερμογόνος δύναμη. Το σημαντικότερο όμως πλεονέκτημα του καυσίμου HVO είναι οι ψυχρές του ιδιότητες καθώς το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP) κυμαίνεται ανάμεσα στους -20°C και -40°C , ανεξάρτητα της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε. Οι ψυχρές ιδιότητες του HVO μπορούν να ρυθμιστούν ώστε να πληρούν τις τοπικές απαιτήσεις προσαρμόζοντας τις συνθήκες στην μονάδα ισομερισμού. Ο ισομερισμός του έχει αμελητέα επίδραση στην πυκνότητα, καθώς η διεργασία μεταβάλλει τη δομή των μορίων διατηρώντας την καμπύλη απόσταξης πρακτικά ίδια. Ως παρενέργεια, μπορεί να αναφερθεί μόνο η μείωση του αριθμού κετανίου γεγονός όμως που δεν δημιουργεί προβλήματα λόγω του ήδη υψηλού αριθμού κετανίου του καυσίμου. Συνεπώς το HVO είναι κατάλληλο για χρήση κατά τους χειμερινούς χειμώνες ακόμη και στις σκανδιναβικές χώρες καθώς και για χρήση ως καύσιμο αεριωθουμένων ^[31,33].

Πίνακας 1.2. Σύγκριση ιδιοτήτων πετρελαϊκού ντήζελ, FAME και HVO ^[32].

Παράμετροι	Ντήζελ	FAME	HVO
Βιο-περιεχόμενο	0	100	100
Οξυγόνο, %	0	11	0
Πυκνότητα, kg/m ³	0.84	0.88	0.78
Θείο, ppm	<10	<1	<1
Θερμογόνος δύναμη, MJ/Kg	43	38	44
CFPP, °C	-15	-14	έως - 50
Σημείο θάλωσης, °C	-5	-5 έως +15	έως - 20
Εύρος απόσταξης, °C	200 - 350	340 - 355	200 - 320
Πολυαρωματικά, % v/v	11	0	0
Εκπομπές NOx	Standard	10%	10%
Αριθμός κετανίου	51	50-65	70-90
Οξειδωτική σταθερότητα	Standard	Poor	Excellent

Λόγω της παραφινικής φύσης και του χαμηλού τελικού σημείου βρασμού, η πυκνότητα του HVO είναι χαμηλότερη από αυτή του πετρελαϊκού ντήζελ. Η χαμηλή του πυκνότητα αντισταθμίζεται όμως από την υψηλότερη θερμογόνος δύναμη ανά μάζα καθώς η περιεκτικότητα του σε υδρογόνο είναι 15,2 % κατά μάζα σε σύγκριση με το 13,2% κατά μάζα του συμβατικού ντήζελ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή αύξηση της ειδικής ογκομετρικής κατανάλωσης καυσίμου (volume SFC) καθώς η θερμογόνος δύναμη ανά όγκο μειώνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας. Η χαμηλή πυκνότητα προσφέρει συχνά οφέλη όταν το HVO χρησιμοποιείται ως συστατικό ανάμιξης στην παραγωγή πετρελαίου ντήζελ επειδή μπορεί να επιτρέψει τη χρήση βαρύτερων κλασμάτων που σε άλλες περιπτώσεις θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για προϊόντα χαμηλότερου κέρδους όπως το πετρέλαιο θέρμανσης.

Επίσης ένεκα του ψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου του HVO, τόσο ανά λίτρο όσο και ανά μάζα σε σχέση με το FAME όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.3, απαιτείται μικρότερος λόγος ανάμιξης με πετρελαϊκό ντήζελ για την επίτευξη ισοδύναμου ενεργειακού περιεχομένου.

Πίνακας 1.3. Τοπικές πυκνότητες και ελάχιστη θερμογόνος δύναμη ^[31].

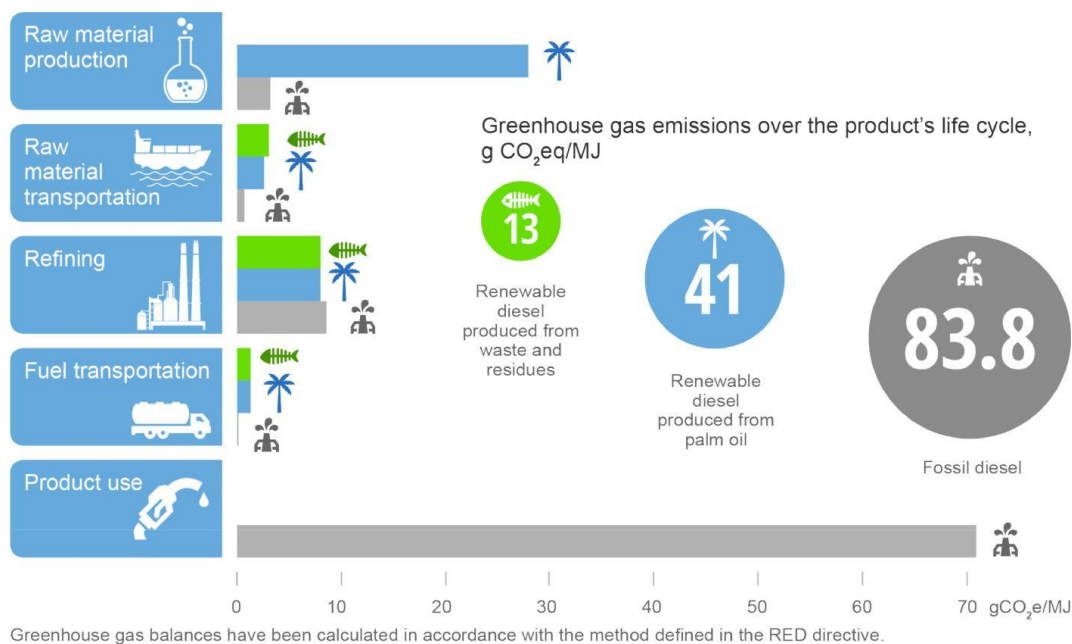
Ιδιότητα	Μονάδες	Πετρελαϊκό ντήζελ	HVO	FAME
Πυκνότητα	kg/m ³	835	~780	~880
Θερμογόνος δύναμη	MJ/Kg	43.1	44.1	37.2
Θερμογόνος δύναμη	MJ/l	36	34.4	32.7

Ένα ακόμη σημαντικό πλεονέκτημα του HVO σε σχέση με το βιοντήζελ (FAME), είναι η αρκετά καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά που παρουσιάζει λόγω του δεν περιέχει καθόλου

οξυγόνο. Σε συνδυασμό με τον υψηλότερο αριθμό κετανίου, τις κατά πολύ καλύτερες ψυχρές ιδιότητες και τις μειωμένες εκπομπές των NOx που παρουσιάζει, αποτελεί καλύτερο συστατικό ανάμιξης με το πετρελαϊκό ντήζελ έναντι του FAME.

Όσο αναφορά τις εκπομπές ρύπων, η χρήση HVO, είτε σκέτου, είτε σε μείγμα με ντήζελ αυτοκίνησης, επιφέρει σημαντική μείωση των εκπομπών CO, HC, PM και καπνού (engine smoke) χωρίς αλλαγές στον κινητήρα ή στον τρόπο ρύθμισης του ^[34-37]. Οι εκπομπές των NOx μειώνονται σε μικρότερο βαθμό ή παραμένουν αμετάβλητες. Σύμφωνα με τους *Hartika et al.* ^[38] η χρήση HVO σε έναν υψηλού φορτίου κινητήρα, οδήγησε σε μείωση εκπομπών των NOx κατά 9%, των PM κατά 32%, των HC κατά 31 % και του CO κατά 25 % κατά μέσο όρο σε σύγκριση με ένα EN 590 καύσιμο ντίζελ. Πρέπει να τονιστεί ότι οι μειώσεις των HC και CO δεν είναι τόσο σημαντικές όσο οι μειώσεις των NOx, PM και του καπνού λόγω των ήδη χαμηλών τιμών εκπομπών των συγκεκριμένων ρύπων από τους πετρελαιοκινητήρες. Επίσης οι μειώσεις των ρύπων μπορεί να διαφοροποιούνται αισθητά μεταξύ τους, ανάλογα με τον τύπο του κινητήρα.

Η βελτιστοποίηση των κινητήρων για καθαρό HVO μπορεί να επιφέρει μια καλύτερη εξισορρόπηση μεταξύ εκπομπών και κατανάλωσης καύσιμου. Συγκεκριμένα η αντιστάθμιση μεταξύ εκπομπών NOx και σωματιδίων τείνει να είναι καλύτερη με την χρήση του HVO σε σύγκριση με το πετρελαϊκό ντήζελ, η οποία επιτρέπει την προσαρμογή του συστήματος έγχυσης για επίτευξη χαμηλότερης κατανάλωσης καυσίμου^[34]. Περισσότερα οφέλη μπορούν να επιτευχθούν βελτιστοποιώντας ολόκληρο τον κινητήρα, συμπεριλαμβανομένων του συστήματος έγχυσης, του συστήματος ανακύκλωσης καυσαερίων (EGR system) καθώς και των συστημάτων μετεπεξεργασίας των εκπομπών όπως το SCR και το DPF . Με την προσαρμογή των παραμέτρων του κινητήρα για το HVO, μπορούν να επιτευχθούν ακόμα πιο σημαντικές μειώσεις των εκπομπών, οι οποίες μπορεί να είναι και μεγαλύτερες του 25% για τα NOx και τα αιωρούμενα σωματίδια ακόμα ^[34,39]. Επίσης, η εφαρμογή του συγχρονισμού Miller σε συνδυασμό με την χρήση HVO είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για περαιτέρω μείωση των εκπομπών ^[40].



Εικόνα 1.5. Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής ανάλογα την πρώτη ύλη παραγωγής για ανανεώσιμο ντίζελ ^[41].

Ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή HVO μπορεί να προκύψει μείωση των αερίων θερμοκηπίου από 40% μέχρι και 90% υπολογίζοντας το αποτύπωμα άνθρακα καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους, από την παραγωγή πρώτων υλών μέχρι την τελική τους χρήση. Η πλειοψηφία των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου που σχετίζονται με το ανανεώσιμο ντίζελ παράγονται κατά την παραγωγή πρώτων υλών και συνδέονται με παράγοντες όπως η χρήση λιπασμάτων ^[41].

Το HVO μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμιξης στο πετρελαϊκό ντίζελ προκειμένου να αναβαθμιστεί το τελικό καύσιμο σύμφωνα με το EN 590 ή το ASTM D975 καθώς και για να παρασκευαστεί ένα καύσιμο ντίζελ υψηλής ποιότητας. Παρόλο που δεν υπάρχουν περιορισμοί από την τεχνολογία των οχημάτων ή από την εφοδιαστική αλυσίδα ως προς την ανάμιξη του με το πετρελαϊκό ντίζελ, στην πράξη το ελάχιστο όριο πυκνότητας στο EN 590 ^[42], περιορίζει την μέγιστη ανάμειξη με HVO σε ποσοστό περίπου 35%. Ακόμα περισσότερη ποσότητα θα μπορούσε να προστεθεί εάν η πυκνότητα του βασικού καυσίμου ντίζελ είναι πάνω από την μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή που ορίζεται από το FQD, δεδομένου ότι μόνο η τιμή του τελικού μείγματος πρέπει να ληφθεί υπόψη προκειμένου να τηρηθούν τα πρότυπα EN 590 και οι νομοθετικές απαιτήσεις. Στην αμερικανική ASTM D975 ^[43] όμως, δεν υπάρχει όριο για την πυκνότητα και έτσι δεν υπάρχουν όρια για την προσθήκη HVO από την άποψη αυτή ^[31].

Αγορά HVO

Λόγω των πολυάριθμων πλεονεκτημάτων του έναντι του πετρελαϊκού ντίζελ και του κανονικού βιοντίζελ, το HVO κερδίζει δημοτικότητα στις ευρωπαϊκές και παγκόσμιες αγορές με όλο και μεγαλύτερο αριθμό εταιρειών να επενδύουν σε αυτήν τη νέα τεχνολογία. Επί του παρόντος, η παγκόσμια εγκατεστημένη δυναμικότητα παραγωγής HVO ανέρχεται στους 4.745.000 μετρικούς τόνους (MT), με προοπτική να φτάσει έως τους 6.775.000 MT το 2020 εάν πραγματοποιηθούν όλες οι σχεδιαζόμενες επενδύσεις στον τομέα αυτό. Πρόκειται για μία αύξηση της παραγωγής κατά 40% περίπου, που μπορεί να είναι ακόμη υψηλότερη καθώς υπάρχουν ακόμα μερικά έργα υπό μελέτη. Στην Ευρώπη η παραγωγή HVO για το 2016, ανήλθε στους 1,905,000 MT ενώ προβλέπεται να παραμείνει, κατά πολύ, ο ηγέτης στην αγορά του HVO με 3,870,000 MT εγκατεστημένη δυναμικότητα παραγωγής το 2020 ^[29,44].

Παρά τις υψηλότερες κεφαλαιουχικές δαπάνες και την δυσκολία υλοποίησης σε σύγκριση με τη συνεπεξεργασία ή την τακτική παραγωγή FAME από την εστεροποίηση, όλες οι εταιρείες αποφασίζουν να επενδύσουν σε μονάδες παραγωγής καθαρού HVO αντί να επιχειρήσουν τη συνεπεξεργασία (co-processing). Αυτό συμβαίνει επειδή, μακροπρόθεσμα, η καθαρή παραγωγή HVO δίνει περισσότερες δυνατότητες καθώς εκτός του ότι χρησιμοποιείται από μόνο του ως drop-in ή ως καύσιμο αεριοθεωμένων, μπορεί επίσης να αναμιχθεί με ντίζελ εκτός προδιαγραφών για να βελτιώσει τις παραμέτρους του. Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι οι νέες επενδύσεις HVO ενσωματώνονται στις ήδη υπάρχουσες μονάδες εξευγενισμού και δεν κατασκευάζονται από την αρχή. Αυτό συμβάλλει στη μείωση του επενδυτικού κόστους και στην επιτάχυνση της διαδικασίας κατασκευής. Υποθέτοντας ένα πολύ θετικό σενάριο όλων των αναγγελθεισών και εγκατεστημένων δυνατοτήτων που θα λειτουργούν το 2020, το HVO θα μπορούσε να αποσπάσει έως και το 23% της ευρωπαϊκής αγοράς βιοκαυσίμων ^[44].

Τα βιοκαύσιμα αποτελούν βασικό παράγοντα για την επίτευξη του στόχου της ΕΕ για μερίδιο 10% των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στον τομέα των μεταφορών μέχρι το 2020. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς παρόλο που αντιπροσωπεύουν και θα αντιπροσωπεύουν στο μέλλον ένα σημαντικό μερίδιο της αγοράς βιοκαυσίμων, ο ρόλος τους για την βιομηχανία καυσίμων

περιορίζεται λόγω της εξάρτησής των εν λόγω βιοκαυσίμων από την πρώτη ύλη με βάση τα τρόφιμα. Τα βιοκαύσιμα με βάση τα τρόφιμα και τα βιολογικά υγρά συχνά συμβάλλουν στη μετατροπή της γης. Ως εκ τούτου, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε τον περιορισμό της ποσότητας βιοκαυσίμων που βασίζονται στα τρόφιμα, τα οποία μπορούν να ληφθούν υπόψη για την επίτευξη του εν λόγω στόχου της ΕΕ. Επομένως, το HVO μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην κάλυψη των συγκεκριμένων απαιτήσεων όμως θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το θέμα των πρώτων υλών. Προκειμένου τα βιοκαύσιμα να υπολογίζονται στους στόχους μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, πρέπει να πληρούν ορισμένα κριτήρια αειφορίας που καθορίζονται στην ευρωπαϊκή οδηγία 2009/30/EK για την ελαχιστοποίηση των ανεπιθύμητων επιπτώσεων από την παραγωγή τους. Αυτές περιλαμβάνουν ότι οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου πρέπει να είναι τουλάχιστον κατά 35% χαμηλότερες από ό, τι από τα ορυκτά καύσιμα που αντικαθιστούν. Από το 2017 αυτό αυξάνεται σε 50% και από το 2018 η εξοικονόμηση πρέπει να είναι τουλάχιστον 60% για τις νέες εγκαταστάσεις ^[45].

Οι δύο κυριότερες αγορές του HVO είναι η Ευρώπη και Βόρειος Αμερική. Στην Ευρώπη, απ τις πρώτες χώρες εισαγωγής του HVO ήταν η Φιλανδία όπου πρατήρια καυσίμων πωλούσαν καύσιμο ντίζελ EN 590 που περιείχε ποικίλες αναλογίες ανάμειξης του HVO ήδη απ το 2007. Σήμερα διατίθεται σχεδόν σε όλα τα πρατήρια της το συγκεκριμένο μίγμα ενώ από το 2013 διατίθεται και υψηλής ποιότητας καύσιμο ντίζελ με HVO που πληροί τις απαιτήσεις της κατηγορίας 5 του WWFC ^[46] καθώς και καύσιμο με 100 % HVO.

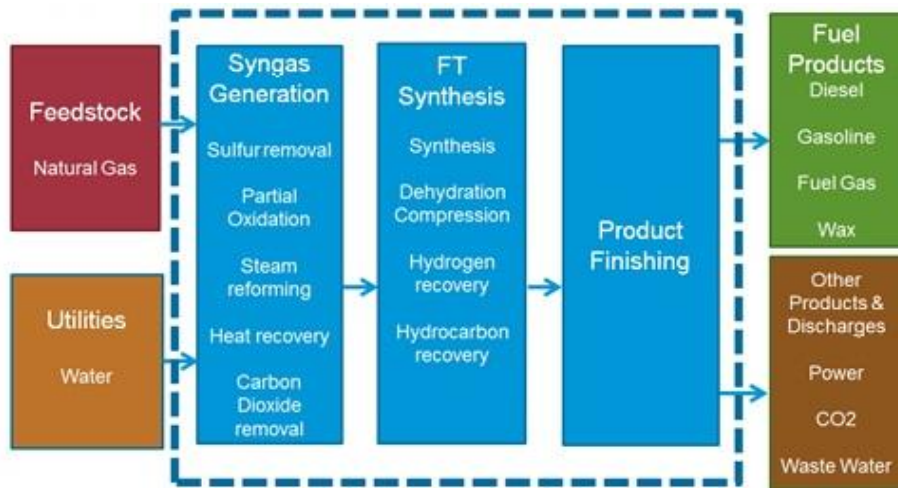
Από τους πρωτοπόρους στη χρήση του HVO είναι και η Σουηδία, όπου το δεύτερο τρίμηνο του 2016, το μερίδιο του HVO στο μείγμα βιοκαυσίμων ήταν 75% για τα αναμειγμένα βιοκαύσιμα και 76% για το καθαρό προϊόν που χρησιμοποιήθηκε με συνεχώς αυξητικές τάσεις. Όπως και στην Φιλανδία, έχει ξεκινήσει η διάθεση επώνυμων καυσίμων με υψηλά ποσοστά HVO καθώς και καυσίμων με περιεκτικότητα 100% σε HVO ^[31,44]. Στην Αυστρία, το 10% της συνολικής ζήτησης βιοκαυσίμων το 2015 καλύφθηκε από το HVO ενώ διατίθενται καύσιμα με περιεκτικότητα 100% σε HVO ήδη από το 2013. Στη Γαλλία, η χρήση του HVO αυξήθηκε κατά 42,5% μεταξύ του 2014 και του 2015 και έφτασε τους 161.000 MT ενώ στην Γερμανία το μερίδιο του HVO ανήλθε στο 7,6 % για το 2015 ^[31,44]. Στις Η.Π.Α, η Καλιφόρνια αποτελεί παράδειγμα της αυξανόμενης χρήσης καυσίμων με περιεκτικότητα 100% σε HVO. Οι φιλόδοξοι στόχοι της πολιτείας για εξοικονόμηση CO₂ σύμφωνα το νομοσχέδιο SB 32 ενθάρρυναν πόλεις όπως η πόλη του Σαν Φρανσίσκο, το Όκλαντ, και το Walnut Creek να στραφούν στην χρήση του HVO ως καύσιμο για τους δημοτικούς στόλους τους ^[31,47].

1.4.3 GTL

Το εναλλακτικό καύσιμο GTL είναι ένα συνθετικό καύσιμο παρόμοιο με το HVO. Ανήκει στα παραφινικά καύσιμα ντίζελ, που έχουν υψηλό αριθμό κετανίου (<70) όπως αυτά ορίζονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15940. Γενικά το Gas to Liquids (GTL) είναι μια διαδικασία που μετατρέπει το φυσικό αέριο ή άλλους αέριους υδρογονάνθρακες σε υγρά καύσιμα όπως η βενζίνη, το ντίζελ και το καύσιμο αεριοθουμένων. Το GTL μπορεί επίσης να παράγει κηρούς (waxes). Η πιο κοινή τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα στις εγκαταστάσεις GTL είναι η σύνθεση Fischer Tropsch (F-T). Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την παραγωγή των συνθετικών καυσίμων BTL και CTL, με μόνη διαφορά την πρώτη ύλη, που είναι βιομάζα και άνθρακας αντίστοιχα. Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία μετατροπής του φυσικού αερίου σε προϊόντα GTL.

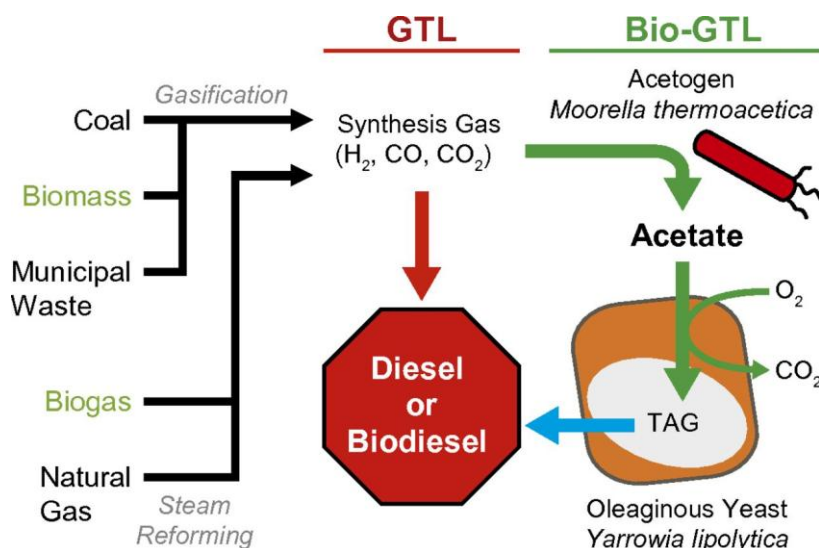
Αρχικά γίνεται η επεξεργασία του αερίου τροφοδοσίας προκειμένου να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη στα επόμενα βήματα καθώς είναι επιτακτική ανάγκη το αέριο να

είναι απαλλαγμένο από μολυσματικές ουσίες, ιδιαίτερα από θειούχες ενώσεις. Στην συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της αεριοποίησης όπου γίνεται η παραγωγή του συνθετικού αερίου (syngas) και ο μετέπειτα καθαρισμός του. Κατά την διαδικασία παραγωγής του συνθετικού αερίου, το φυσικό αέριο μετατρέπεται σε ένα μείγμα από υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα, μέσω μερικής οξείδωσης ή αναμόρφωσης με ατμό ή με συνδυασμό και των δύο διαδικασιών. Έπειτα καθαρίζεται για να απομακρυνθούν ανεπιθύμητοι ρύποι όπως θειούχες ενώσεις, νερό και διοξείδιο του άνθρακα, προκειμένου να αποφευχθεί η μόλυνση του καταλύτη. Το είναι syngas είναι ένα προκαθορισμένο μείγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα με αναλογία 2:1 ως πρώτη ύλη για την σύνθεση Fischer-Tropsch. Ακολούθως, το syngas μετατρέπεται σε υγρούς παραφινικούς υδρογονάνθρακες σε αντιδραστήρα F-T με τη χρήση καταλύτη με βάση το κοβάλτιο ή το σίδηρο. Στο τελικό στάδιο της διαδικασίας GTL, οι ακατέργαστοι υδρογονάνθρακες F-T αναβαθμίζονται στη συνέχεια σε τελικά προϊόντα με τη χρήση συμβατικών διεργασιών διύλισης^[48-50].



Εικόνα 1.6. Συνοπτική αναπαράσταση της διαδικασίας παραγωγής GTL^[50].

Πέραν της συμβατική μεθόδου που περιγράφηκε παραπάνω, υπάρχει και μια καινούργια πειραματική μέθοδος για την παραγωγή βιοντίζελ μέσω μικροβίων μέσω μια διαδικασίας γνωστής και ως βιολογικό GTL (Bio-GTL). Οι Hu et al. παρουσιάζουν μια ολοκληρωμένη βιολογική διαδικασία για τη μετατροπή του αερίου σύνθεσης σε τριγλυκερίδια (TAG) που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικό πρώτη ύλη για βιοντίζελ. Η διαδικασία χρησιμοποιεί έναν συνδυασμό δύο μικροβίων για να επωφεληθεί από τους μοναδικούς μεταβολισμούς τους. Στο πρώτο στάδιο ένα αναερόβιο βακτήριο μετατρέπει το αέριο CO, CO₂ και το H₂ σε οξικό άλας. Στη συνέχεια το υδατικό οξικό άλας τροφοδοτείται σε μία μηχανή παραγωγής ελαιογόνου ζύμης για την παραγωγή λιπιδίων. Η διαδικασία αυτή αξιοποιεί μια δυνητικά άφθονη και χαμηλού κόστους τροφοδοσία για την παραγωγή υγρών καυσίμων ανάλογα με αυτά που παράγονται απ την κλασσική διαδικασία (GTL) που χρησιμοποιεί ετερογενείς καταλύτες. Μόνο που εδώ, οι καταλύτες είναι ζωντανό οργανισμοί^[51].



Εικόνα 1.7. Μια σύγκριση της χημικής GTL και της νέας Bio-GTL σύνθεσης καυσίμων ντήζελ ^[52].

Το GTL αποτελείται κυρίως από κανονικές ευθείας αλυσίδας παραφίνες και διακλαδισμένες ισοπαραφίνες. Περιέχει πολύ χαμηλό αριθμό αρωματικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, ολεφινών ενώ δεν περιέχει σχεδόν καθόλου άζωτο και θείο. Έχει χαμηλότερη πυκνότητα σε σύγκριση με το συμβατικό ντήζελ, η οποία δεν καλύπτει όμως το ελάχιστο όριο πυκνότητας σύμφωνα με το EN 590. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, η σύσταση του είναι παρόμοια με αυτή του HVO. Σε σχέση με το HVO έχει χαμηλότερο αριθμό κετανίου, ελαφρώς μικρότερη θερμογόνο δύναμη και ελαφρώς υψηλότερο ιξώδες όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.

Πίνακας 1.4. Ιδιότητες του ευρωπαϊκού καυσίμου ντήζελ EN 590:2004, GTL, HVO και FAME (από ελαιοκράμβη) ^[34].

Χαρακτηριστικά	Μονάδες	EN590	GTL	HVO	FAME
Πυκνότητα (15 °C)	kg/m ³	835	770 - 785	775 - 785	885
Κινηματικό ιξώδες (40 °C)	mm ² /s	3.5	3.2 - 4.5	2.5 - 3.5	4.5
Αριθμός κετανίου	-	53	73 - 81	80 - 99	51
Απόσταξη	°C	180 - 360	190 - 330	180 - 320	350 - 370
Σημείο Θόλωσης	°C	-5	-0 ... -25	-5 ... -25	-5
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	MJ/kg	42.7	43.0	44.0	37.5
	MJ/l	35.7	34.0	34.4	33.2
Ολικά αρωματικά (wt-%)	wt-%	30	0	0	0
Πολυαρωματικά	wt-%	4	0	0	0
Οξυγόνο	wt-%	0	0	0	11
Θείο	mg/kg	< 10	< 10	< 10	< 10

Λόγω των παρόμοιων φυσικοχημικών ιδιοτήτων με το HVO, εμφανίζει τα αντίστοιχα πλεονεκτήματα έναντι του συμβατικού καυσίμου ντήζελ και του FAME. Συγκεκριμένα, σε σχέση με το συμβατικό καύσιμο ντήζελ, εμφανίζει σημαντικά υψηλότερο αριθμό κετανίου, καλύτερες ψυχρές ιδιότητες και ελαφρώς υψηλότερη θερμογόνο δύναμη. Η τελευταία αντισταθμίζει την χαμηλή του πυκνότητα, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια μικρή μόνο αύξηση της ειδικής ογκομετρικής κατανάλωσης καυσίμου ^[53]. Σε σχέση με το FAME, έχει υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο τόσο ανά λίτρο όσο και ανά μάζα, ενώ παρουσιάζει και αρκετά καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά λόγω του ότι δεν περιέχει καθόλου οξυγόνο. Σε συνδυασμό με τον υψηλότερο αριθμό κετανίου, τις κατά πολύ καλύτερες ψυχρές ιδιότητες και

τις μειωμένες εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) που παρουσιάζει, αποτελεί όπως και το HVO, καλύτερο συστατικό ανάμιξης με το πετρελαϊκό ντήζελ έναντι του FAME.

Αρκετές μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση της χρήσης του καυσίμου GTL στις εκπομπές των κινητήρων ντήζελ. Στις περισσότερες περιπτώσεις διαπιστώθηκαν σημαντικές μειώσεις στις εκπομπές των CO, HC, PM και NO_x από τους κινητήρες με την χρήση του GTL, είτε σκέτου, είτε σε μείγμα με πετρελαϊκό ντήζελ σε σύγκριση με το συμβατικό ντήζελ ^[54-56]. Παρατηρήθηκε επίσης μια καλή συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους των μειώσεων των εκπομπών και του ποσοστού ανάμιξης GTL σε μείγματα με πετρελαϊκό ντήζελ ^[53,54]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεταβολές των περισσότερων κύριων ιδιοτήτων των μειγμάτων GTL-πετρελαϊκού ντήζελ με το κλάσμα GTL είναι γραμμικές. Επιπροσθέτως, σύμφωνα με τους *Ushakov et al.* ^[57] η χρήση του καυσίμου GTL ως εναλλακτικού του ναυτιλιακού gas oil, οδήγησε σε μείωση των εκπομπών CO, CO₂, NO_x και καπνού από τον κινητήρα, μέχρι και 25%, 19%, 4% και 30% αντίστοιχα, κατά μέσο όρο, ενώ παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση στις εκπομπές των HC.

Αγορά GTL

Μεταξύ του 2013 και του 2015, ανακοινώθηκαν πολυάριθμα έργα ανάπτυξης μονάδων GTL, κυρίως στις ΗΠΑ. Οι χαμηλές τιμές του φυσικού αερίου της περιόδου εκείνης έναντι της ανόδου των τιμών του αργού πετρελαίου, κατέστησε την τεχνολογία GTL ιδιαίτερα ελκυστική για τους επενδυτές. Ωστόσο η δραματική μείωση των τιμών του αργού πετρελαίου κατά τα τελευταία δύο χρόνια, είχε ως αποτέλεσμα τα έργα ανάπτυξης μονάδων GTL σε εμπορική κλίμακα να μην είναι πλέον οικονομικά βιώσιμα. Αυτή η τάση οδήγησε στην ακύρωση ή την καθυστέρηση επ'αόριστων ορισμένων έργων GTL.

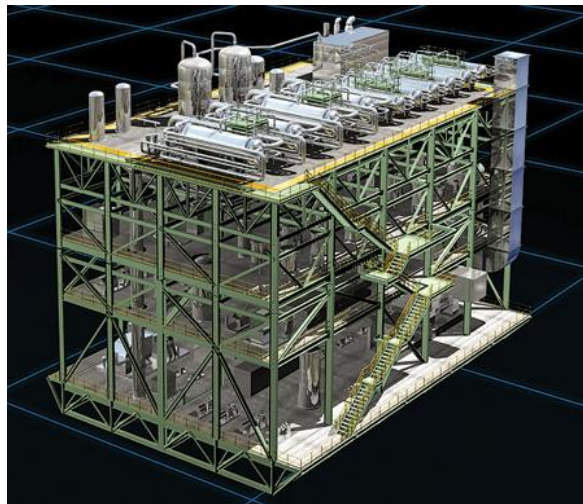
Προς το παρόν, υπάρχουν πέντε μονάδες GTL που λειτουργούν σε εμπορική κλίμακα παγκοσμίως. Οι δύο από αυτές βρίσκονται στο Κατάρ (Pearl GTL, Oryx GTL) και οι υπόλοιπες σε Μαλαισία (Bintulu GTL), Νότια Αφρική (Mossel Bay GTL) και Νιγηρία (Escravos GTL). Η συνολική τους δυναμικότητα ανέρχεται σε 240 χιλιάδες βαρέλια ημερησίως (bpd), με το συγκρότημα Shell's Pearl GTL να αντιπροσωπεύει το 55% της παγκόσμιας δυναμικότητας GTL σε εμπορική κλίμακα με παραγωγή 140 Mbpd. Λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής εργοστασίων GTL εμπορικής κλίμακας, αναπτύσσονται μόνο τρεις πρόσθετες εγκαταστάσεις. Δύο μονάδες GTL αναπτύσσονται στο Τουρκμενιστάν με ορίζοντα λειτουργίας το 2018 και 2019 αντίστοιχα, και άλλη μία μονάδα στο Ουζμπεκιστάν δυναμικότητας 38 Mbpd ^[58].



Εικόνα 1.8. Εργοστάσια GTL εμπορικής κλίμακας σε λειτουργία σε όλο τον κόσμο ^[58].

Οι περισσότερες υπάρχουσες εγκαταστάσεις GTL και τα έργα που αναπτύσσονται ενσωματώνουν τη διαδικασία Fischer-Tropsch (FT). Καθώς οι μονάδες εμπορικής κλίμακας δεν είναι πλέον οικονομικές, η αγορά GTL ωθείται σε μικρότερες οικονομίες κλίμακας και αρθρωτές μονάδες. Αυτού του τύπου οι μονάδες μπορούν να κατασκευαστούν με πολύ μειωμένο κεφαλαιουχικό κόστος, το οποίο μπορεί να ανέλθει σε δισεκατομμύρια δολάρια για εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το κεφαλαιουχικό κόστος της τελευταίας μονάδα GTL εμπορικής κλίμακας στην Νιγηρία, δυναμικότητας 33 Mtpd, ανήλθε σχεδόν σε 10 δισεκατομμύρια δολάρια ^[58].

Αυτή η τάση επιτρέπει στις μικρές μονάδες να επεξεργάζονται το φυσικό αέριο σε απομακρυσμένες περιοχές. Έτσι οι μονάδες GTL μικρής κλίμακας, μπορούν να προσφέρουν μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση σε σχέση με την καύση του σχετικού αερίου που παράγεται μαζί με το πετρέλαιο ή του λανθάνοντος αερίου (stranded gas) καθώς και να παράγουν υγρά καύσιμα από φυσικό αέριο, που διαφορετικά θα ήταν υπερβολικά δαπανηρό για επεξεργασία ^[59,60]. Σύμφωνα με την Παγκόσμια Τράπεζα, περισσότερα από 150 Bcm φυσικού αερίου καίγονται ενώ ένας παρόμοιος όγκος αερίου διαφεύγει ετησίως. Μαζί, οι πρακτικές αυτές εκπέμπουν περίπου 390 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου CO₂ ετησίως ^[61]. Επίσης οι αυστηρότεροι κανονισμοί ως προς την καύση του σχετικού φυσικού αερίου και τις εκπομπών καυσίμων, εξακολουθούν να ευνοούν την ανάπτυξη αυτής της αγοράς.



Εικόνα 1.9. Μια υπεράκτια μικρής κλίμακας μονάδα GTL ^[58].

Οι μονάδες GTL μικρότερης κλίμακας προσφέρουν την δυνατότητα μεγαλύτερης διείσδυσης του GTL στην ευρύτερη αγορά μειώνοντας την τιμή εισόδου και αυξάνοντας σημαντικά τον αριθμό των θέσεων όπου μπορεί να εγκατασταθεί η τεχνολογία παραγωγής GTL. Πολλές πιλοτικές εγκαταστάσεις GTL μικρής κλίμακας, έχουν ανακοινωθεί ή κατασκευαστεί στις ΗΠΑ από εταιρίες όπως η G2X, η CompactGTL και η Velocys. Ορισμένα από αυτές τις μονάδες μετατρέπουν το φυσικό αέριο σε καύσιμα ή μετατρέπουν το φυσικό αέριο σε μεθανόλη και έπειτα σε καύσιμα, ενώ άλλες μετατρέπουν τη βιομάζα σε υγρά καύσιμα ^[58,60].

Το καύσιμο GTL είναι ένα εναλλακτικό καύσιμο για χρήση σε κινητήρες ντίζελ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υπάρχοντα πετρελαιοκίνητα οχήματα βαρέως τύπου χωρίς τροποποιήσεις. Καύσιμο με 100% περιεκτικότητα σε GTL χρησιμοποιείται ήδη καθημερινά σε εμπορικούς στόλους στη Γερμανία, στη Γαλλία, στο Ηνωμένο Βασίλειο και τις Κάτω Χώρες καθώς και σε πλοία ^[53,62]. Επίσης, επώνυμο καύσιμο ντίζελ που περιέχει GTL, διατίθεται σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες καθώς και στην Βόρεια Αμερική.

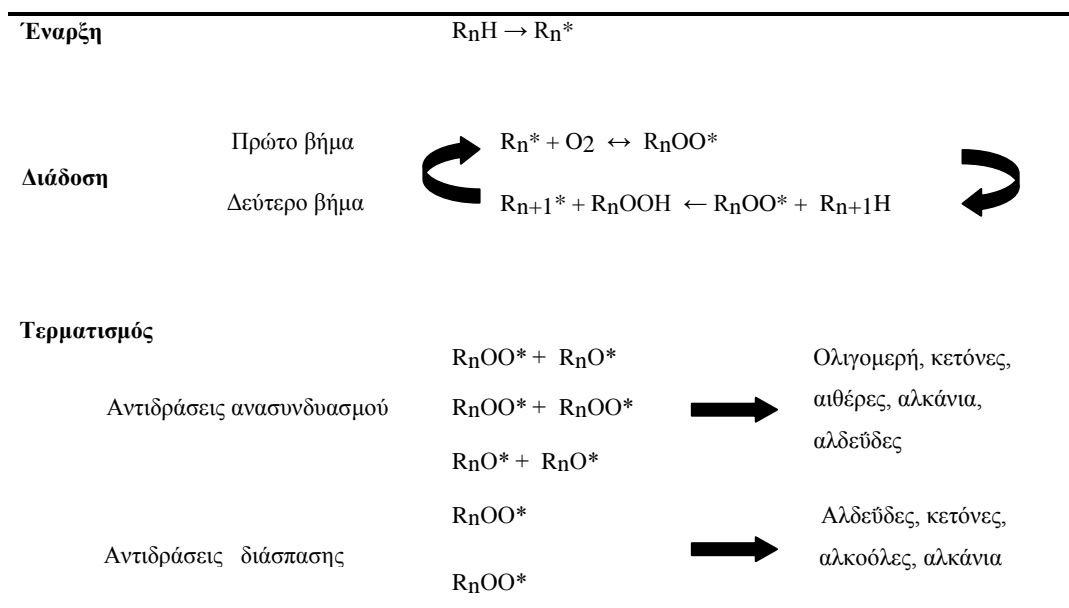
1.5 Μικροβιακή και Οξειδωτική Σταθερότητα

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τη νέα οδηγία του ISO 8217 σχετικά με την εισαγωγή του βιοντήζελ στα ναυτιλιακά αποστάγματα και τα προβλήματα που προκύπτουν από την υποκατάσταση του συμβατικού ντήζελ με βιοντήζελ, κρίνεται σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης 7% v/v του βιοντήζελ στις ιδιότητες και στη σταθερότητα των ναυτιλιακών καυσίμων.

Από την μέχρι τώρα εμπειρία, η προσθήκη FAME στο ντήζελ επηρεάζει την μικροβιακή σταθερότητα του καυσίμου καθώς έχουν αναφερθεί πολλά περιστατικά μικροβιακής επιμόλυνσης. Το FAME σχετίζεται με θέματα μικροβιακής ανάπτυξης, καθώς η χημική του σύσταση σε συνδυασμό με την υδροφοβικότητα του, το κάνουν πιο «βιολογικά ενεργό» και ένα δημοφιλές υπόστρωμα για μικροοργανισμούς^[63]. Συγκεκριμένα, βάσει μιας προηγούμενης μελέτης τα ναυτιλιακά καύσιμα που περιέχουν FAME είναι πιο πιθανό να περιέχουν ζώντες μικροοργανισμούς εν συγκρίσει αυτών απουσία FAME^[64].

Επίσης, από τα κυριότερα τεχνικά ζητήματα που προκύπτουν κατά τη χρήση του βιοντήζελ ως καύσιμο, είναι η μεγαλύτερη επιδεκτικότητα του σε οξειδωτική υποβάθμιση. Η οξείδωση του βιοντήζελ είναι μια σύνθετη διαδικασία που περιλαμβάνει διάφορους μηχανισμούς και παράγει μια σειρά οργανικών χημικών ενώσεων, όπως οξέα, αλδεΐδες, κετόνες, καθώς και ολιγομερή τα οποία προκαλούν με τη σειρά τους μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποιότητα του καυσίμου.

Η οξείδωση μπορεί να λάβει χώρα κατά το στάδιο της αποθήκευσης, μέσα στο σύστημα διανομής καυσίμου ενός οχήματος ή έπειτα από την ανάμειξή του με το λιπαντικό του κινητήρα μέσω διαλυτοποίησης. Σε γενικές γραμμές, η οξείδωση του βιοντήζελ προάγεται σύμφωνα με το μηχανισμό αυτο-οξείδωσης των λιπιδίων. Ο μηχανισμός βασίζεται στην αρχή ότι το οξυγόνο έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με οργανικά υποστρώματα (RH) προς παραγωγή υδροϋπεροξειδίων και άλλων οξυγονούχων ενώσεων. Ουσιαστικά συνιστά μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών που περιλαμβάνει τα στάδια της έναρξης, της διάδοσης και του τερματισμού^[65]. όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο Σχήμα 1.6.



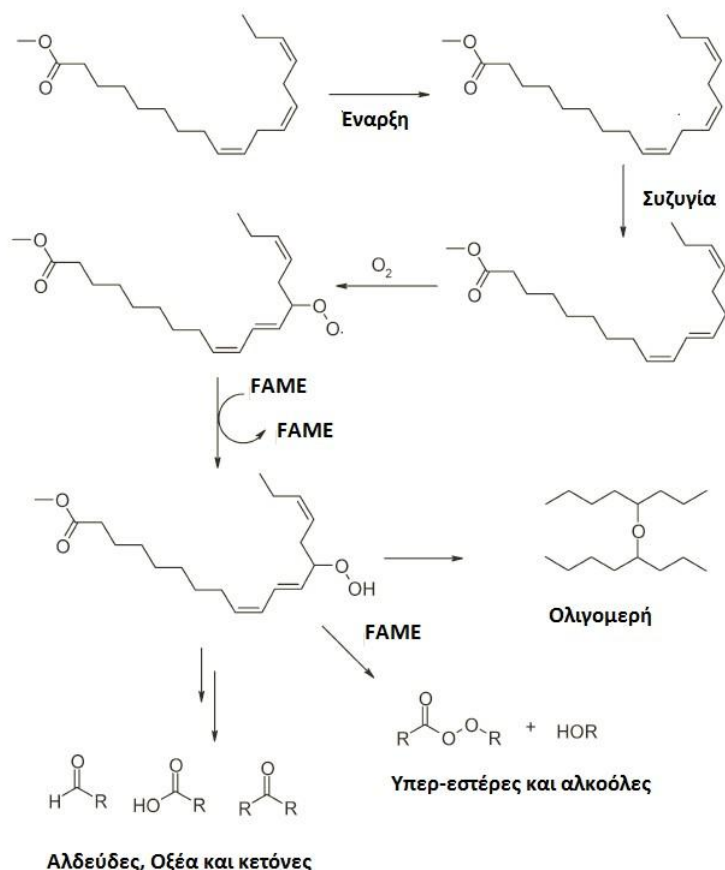
Σχήμα 1.6. Τα στάδια της οξείδωσης του βιοντήζελ^[66].

Στο στάδιο της έναρξης μία ελεύθερη ρίζα προσβάλλει το λιπίδιο αποσπώντας ένα αλλυλικό άτομο υδρογόνου και παράγοντας μια αλλυλική ρίζα (R*). Ο εκκινητής είναι μια ελεύθερη ρίζα η οποία προκύπτει από την αποσύνθεση ενός υδροϋπεροξειδίου το οποίο με τη σειρά του έχει σχηματιστεί λόγω φωτο-οξειδωσης, υψηλών θερμοκρασιών ή παρουσίας μεταλλικών ιόντων που δρουν καταλυτικά. Η αυτο-οξειδωση χαρακτηρίζεται από έναν χρόνο επαγωγής (Induction Period- IP) κατά τον οποίο η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών αυξάνει μέχρι το αυτο-καταλυόμενο στάδιο της διάδοσης να γίνει κυρίαρχο. Εν προκειμένω, η αύξηση των προϊόντων της οξειδωσης είναι σχετικά μικρή.

Το στάδιο της διάδοσης περιλαμβάνει δύο φάσεις. Στην πρώτη η αλλυλική ρίζα αντιδρά με το οξυγόνο προς παραγωγή υπεροξειδικών ριζών (ROO*) ενώ στη δεύτερη φάση οι τελευταίες αποσπούν ξανά ένα αλλυλικό υδρογόνο σχηματίζοντας ουσιαστικά ένα αλλυλικό υδροϋπεροξείδιο (ROOH) μια καινούρια αλλυλική ρίζα η οποία με τη σειρά της επαναλαμβάνει την παραπάνω ακολουθία. Καθώς η δεύτερη φάση είναι πιο αργή το στάδιο διάδοσης είναι πιο καθοριστικό.

Η συσχέτιση της επιδεκτικότητας ενός βιοντήζελ με την εξέλιξη του παραπάνω μηχανισμού μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψη τις θέσεις από τις οποίες πραγματοποιείται η απόσπαση του υδρογόνου από τις ελεύθερες ρίζες. Αυτή γίνεται κατά προτίμηση στις θέσεις όπου η ενέργεια του δεσμού μεταξύ του υδρογόνου και του άνθρακα είναι χαμηλή. Η πιο πιθανή θέση για να συμβεί η απόσπαση, είναι ένα δις-αλλυλικό σημείο άνθρακα ενώ λιγότερο επιρρεπές είναι ένα αλλυλικό σημείο άνθρακα. Επομένως το δις-αλλυλικό υδρογόνο αποσπάται ευκολότερα από το αλλυλικό και αυτό μεταφράζεται στην αυξημένη οξειδωτική σταθερότητα των ελαϊκών εστέρων σε σχέση με τους λινολεϊκούς όσο και με τους λινολενικούς εστέρες ^[67]. Συνεπώς γίνεται κατανοητή η αυξημένη σταθερότητα του βιοντήζελ με αυξημένη περιεκτικότητα σε μονο-ακόρεστα λιπαρά οξέα σε σχέση με βιοντήζελ με υψηλότερη συγκέντρωση πολυακόρεστων και δη λινολενικού οξέος.

Κατά τη φάση τώρα του σταδίου τερματισμού λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οι οποίες απομακρύνουν τις σχηματισθείσες στα προηγούμενα στάδια ελεύθερες ρίζες. Κατά κύριο λόγο συμβαίνουν αντιδράσεις αναδιάταξης μεταξύ των ριζών προς σχηματισμό μονομερών και πολυμερών και αντιδράσεις αποδόμησης των υδροϋπεροξειδίων. Τα υδροϋπεροξείδια του λινολεϊκού οξέος είναι τα πιο δραστικά και εύκολα διασπώνται σε σύνθετα μείγματα δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης όπως φαίνεται και στο απλοποιημένο Σχήμα 1.7. Τα κυριότερα δευτερογενή προϊόντα που παράγονται σε αυτό το στάδιο είναι αλδεΐδες, κετόνες, λακτόνες, αιθέρες, αλκάνια μικρο-μοριακά οξέα (μυρμηκικό και οξικό οξύ) καθώς και ολιγομερή.



Σχήμα 1.7. Σχηματικό διάγραμμα που καταδεικνύει ορισμένα από τα προϊόντα διάσπασης που παράγονται από την οξείδωση λινολενικού μεθυλεστέρα ^[67].

Σε κάθε περίπτωση, όσο προχωράει η οξείδωση του βιοντήζελ, λαμβάνει χώρα μια σειρά μεταβολών στις ποιοτικές του παραμέτρους. Ιδιότητες όπως ο αριθμός οξύτητας, ο αριθμός υπεροξειδίου και το ιξώδες αυξάνονται ενώ αντίστοιχα ο αριθμός ιωδίου και η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες μειώνονται ^[68,69]. Οι μεταβολές αυτές των ιδιοτήτων εμπνέουν ιδιαίτερη ανησυχία αναφορικά με τις δραματικές επιπτώσεις που δύναται να επιφέρουν στη λειτουργία και τη κατάσταση του κινητήρα. Η αύξηση του ιξώδους και της πυκνότητας σε συνδυασμό με την χαμηλότερη πτητικότητα μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του στον θάλαμο καύσης. Ως επακόλουθο, ποσότητα του εκνεφώματος ψεκάζεται στα τοιχώματα του κυλίνδρου και -ειδικά στις περιπτώσεις των οχημάτων με φίλτρο σωματιδίων (DPF) - αυξημένες ποσότητες του βιοντήζελ καταλήγουν στο λιπαντικό. Το συσσωρευμένο βιοντήζελ στην ελαιολεκάνη του κινητήρα σταδιακά οξειδώνεται προκαλώντας αύξηση του ιξώδους του λιπαντικού που στην καλύτερη περίπτωση μειώνει τα διαστήματα αλλαγών, ενώ στη χειρότερη μπορεί να προκαλέσει αυξημένη φθορά ^[66]. Από την άλλη μεριά η αύξηση του αριθμού οξύτητας και του αριθμού υπεροξειδίων δημιουργεί διαβρωτικό περιβάλλον που μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία και φθορά πολλών εξαρτημάτων του συστήματος ψεκασμού. Επιπροσθέτως, ο σχηματισμός αδιάλυτων ολιγο- και πολυμερών οδηγεί σε απόφραξη των φίλτρων και των εγχυτήρων του καυσίμου ^[67,70].

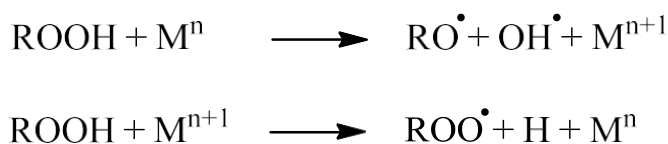
Σχετικά με την επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ στο συμβατικό ντήζελ, οι έως τώρα μελέτες έχουν δείξει ότι η οξειδωτική σταθερότητα του μείγματος ελαττώνεται όσο αυξάνει το ποσοστό υποκατάστασης ^[71,72]. Επίσης οι συνθήκες αποθήκευσης και το χρονικό διάστημα επηρεάζουν τη

διαδικασία γήρανσης και μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση του χρόνου επαγωγής κάτω από το αποδεκτό όριο του EN590 (< 20h) ακόμα και σε διάστημα 4-6 εβδομάδων ^[73,74]. Παρ' όλα αυτά ρόλο φαίνεται να διαδραματίζει ο τύπος και η σύσταση του πετρελαϊκού ντήζελ. Πάντως σε αυτό το πεδίο τα δεδομένα είναι περιορισμένα και αυτό κυρίως οφείλεται στην μέχρι τώρα έλλειψη μιας μεθόδου η οποία υπό τις ίδιες συνθήκες να μπορεί να προσδιορίζει την οξειδωτική σταθερότητα τόσο του βιοντήζελ όσο και του πετρελαϊκού ντήζελ.

Η ναυτιλιακή βιομηχανία, βάσει των παραπάνω, αντιμετωπίζει νέες προκλήσεις μετά την εισαγωγή των βιοντήζελ και δημιουργείται έντονο ενδιαφέρον να διερευνηθούν οι επιπτώσεις στην οξειδωτική και μικροβιακή σταθερότητα απ την εισαγωγή του βιοντήζελ στα ναυτιλιακά καύσιμα λαμβάνοντας υπόψιν και την περιορισμένη βιβλιογραφία πάνω σε αυτό το κομμάτι. Επιπλέον πρέπει να διερευνηθεί η εφαρμογή μερικών πιο κατάλληλων μεθόδων για τον προσδιορισμό της σταθερότητας στα μίγματα ναυτιλιακών καυσίμων με βιοντήζελ.

1.6 Επίδραση των Μετάλλων στην Οξειδωτική Σταθερότητα

Η εισαγωγή του βιοντήζελ σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις στα συμβατικά καύσιμα, επικεντρώνει το ερευνητικό ενδιαφέρον και στα θέματα συμβατότητας του νέου τύπου καυσίμου με τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην εφοδιαστική αλυσίδα και στα συστήματα διακίνησης και διανομής του καυσίμου. Σε όλες τις περιπτώσεις το καύσιμο έρχεται σε επαφή με μεταλλικά μηχανικά μέρη και εξαρτήματα με τα οποία το βιοντήζελ λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών του δύναται να αλληλεπιδράσει προκαλώντας φαινόμενα διάβρωσης ή/και φθοράς ^[75,76]. Από την άλλη μεριά, τα μέταλλα και τα άλατα των μετάλλων έχουν την ικανότητα να δρουν ως προ-οξειδωτικά μέσα καταλύοντας την οξείδωση των λιπαρών οξέων μέσω κυρίως της καταλυτικής διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων ^[77].



Σε γενική θεώρηση του μηχανισμού, τα αντιδρώντα προσροφούνται στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του προ-οξειδωτικού, που δρα σαν καταλύτης και τα σχηματιζόμενα ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα διαχέονται από την επιφάνεια πίσω στην υγρή φάση. Συγκεκριμένα, στην επιφάνεια του μετάλλου - το οποίο δρα ως καταλύτης - επιταχύνεται η διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων σε ελεύθερες ρίζες. Στη συνέχεια οι τελευταίες διαχέονται πίσω στην υγρή φάση των αντιδρώντων εκκινώντας την αλυσιδωτή αντίδραση οξείδωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πειραματικό Μέρος

2.1 Καύσιμα βάσης

Σε αυτήν την μελέτη χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα βάσης τρία ναυτιλιακά gasoil (MGO) τα οποία προμηθεύτηκαν από τα τοπικά διυλιστήρια. Οι βασικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες, καθώς επίσης και οι πρότυπες μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Ιδιότητες καυσίμων βάσης.

Ιδιότητα	Μονάδες	MGO	BF ₁	BF ₂	Όρια ISO 8217	Πρότυπη μέθοδος
Κινηματικό ιξώδες @40°C	mm ² /s	3.928	3.893	3.616	Ελάχ. 2.000 Μέγ. 6.000	ISO 3104
Πυκνότητα @15°C	kg/m ³	835.7	838.6	845.5	Μέγ. 890	ISO 3675
Θείο	mass %	0.067	0.076	0.075	Μέγ. 1.00	ASTM D4294
Οξειδωτική σταθερότητα @160°C	min	617	767	94	-	ASTM D 7545
Fatty Acid Methyl Ester	% v/v		<0.05		Μέγ. 7 (DF grades)	ASTM D7963
Σημείο απόψαξης ψυχρού φίλτρου	°C	7	3	-11	Αναφορά	IP 309
Σημείο ροής	°C	6	2	-16	Αναφορά	ISO 3016
Εμφάνιση	-		Διαυγές		Διαυγές	Οπτική Αξιολόγηση
Λιπαντική ικανότητα	μm	634	354	450	Μέγ. 520	ISO 12156-1

Το καύσιμο βάσης MGO που επιλέχθηκε δεν περιείχε βελτιωτικά πρόσθετα για την αναβάθμιση τόσο της λιπαντικής ικανότητας όσο και των ιδιοτήτων ψυχρής ροής. Αυτό έγινε έτσι ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση της προσθήκης των ανανεώσιμων καυσίμων σε αυτές τις ιδιότητες. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, η λιπαντική ικανότητα και οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες του καυσίμου να μην βρίσκονται εντός των επιτρεπτών ορίων σύμφωνα με την μέθοδο ISO 8217/2017. Συγκεκριμένα, η διάμετρος φθοράς και το σημείο ροής ήταν 634 μm και 7 °C, αντίστοιχα. Πέρα των προαναφερθέντων ιδιοτήτων, τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά ήταν εντός των ορίων που ορίζει το σχετικό ISO.

Τα καύσιμα βάσης BF₁ και BF₂ είναι δύο, επίσης, ναυτιλιακά αποστάγματα, τα οποία είναι έτοιμα προς εμπορική διάθεση και ως εκ τούτου οι ιδιότητές του ακολουθούν τις προδιαγραφές που προστάζει το ISO 8217. Τα δύο εν λόγω καύσιμα βάσης, τα οποία είναι αντιπροσωπευτικά των ναυτιλιακών αποσταγματικών καυσίμων που υπάρχουν διαθέσιμα στην αγορά, επελέγησαν γιατί διαφέρουν σημαντικά ως προς δύο βασικές ιδιότητες, ήτοι η οξειδωτική σταθερότητα και οι ιδιότητες ψυχρής ροής και γι αυτό το λόγο είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα η σύγκριση της μεταβολής της σταθερότητάς τους και των ιδιοτήτων τους έπειτα από την προσθήκη των εναλλακτικών καυσίμων. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2.1, το καύσιμο βάσης BF₁ χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερα σταθερό έναντι της οξείδωσης εν αντιθέσει του καυσίμου βάσης BF₂, το οποίο με την σειρά του διαθέτει πολύ καλές ψυχρές ιδιότητες.

2.2 Ανανεώσιμα Υποκατάστατα

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τέσσερα βιοντήζελ (FAME), εκ των οποίων τα δύο είναι εμπορικά διαθέσιμα ενώ τα άλλα δύο παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, καθώς και δύο εναλλακτικά καύσιμα του ντήζελ κίνησης, ήτοι τα HVO και GTL. Οι ποιοτικές παράμετροι των ανανεώσιμων υποκατάστατων προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους που ορίζονται από τα αντίστοιχα ευρωπαϊκά πρότυπα (EN) και παρουσιάζονται στις παραγράφους 2.2.1 και 2.2.2.

2.2.1 Ιδιότητες των βιοντήζελ

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, FAME 1 και FAME 2, είναι εμπορικά διαθέσιμα βιοντήζελ, τα οποία προμηθεύτηκαν από δύο μονάδες παραγωγής βιοντήζελ που βρίσκονται στην ελληνική επικράτεια. Τα δύο βιοντήζελ διαφέρουν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και την σύστασή τους. Ειδικότερα, το FAME 2 δεν περιέχει καθόλου βελτιωτικά πρόσθετα της οξειδωτικής σταθερότητας και γι αυτό το λόγο δεν καλύπτει την αντίστοιχη προδιαγραφή εν αντιθέσει με το FAME 1, το οποίο χαρακτηρίζεται από πολύ καλή οξειδωτική σταθερότητα.

Τα FAME 3 και FAME 4 παρήχθησαν στο εργαστήριο από αλκαλική μετεστεροποίηση (Παράρτημα I) σογιέλαιου και φοινικέλαιου, αντίστοιχα, παρουσία μεθοξειδίου του νατρίου ως καταλύτη. Τα προϊόντα εξυγενίστηκαν και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραχθέντων βιοκαυσίμων προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις αντίστοιχες πρότυπες μεθόδους του EN 14214. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζεται η σύσταση των παραγόμενων μεθυλεστερων των λιπαρών οξέων. Η οξειδωτική σταθερότητα του FAME 3 είναι κάτω από την ελάχιστη επιτρεπόμενη τιμή που ορίζει το EN 14214, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν περιέχει κάποιο αντιοξειδωτικό πρόσθετο ενώ το FAME 4 παρά την απουσία αντιοξειδωτικού προσθέτου η σταθερότητά του είναι υψηλή. Στους Πίνακες 2.2 και 2.3 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες και το προφίλ των λιπαρών οξέων, αντίστοιχα, όλων των βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία.

Πίνακας 2.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Ιδιότητα	Μονάδες	FAME 1	FAME 2	FAME 3	FAME 4	EN14214	Μέθοδος
Κινηματικό ιξώδες @40°C	mm ² /s	4.194	4.342	4.242	4.571	Ελάχ. 3.50 Μέγ. 5.00	ISO 3104
Πυκνότητα @15°C	kg/m ³	884.9	879.5	885.3	876.6	Ελάχ. 860 Μέγ. 900	ISO 3675
Θείο	mg/kg	4.2	5.1	6.5	2.5	Μέγ. 10.0	EN ISO 20846
Σημείο ανάφλεξης	°C	>101	115	>101	>101	Ελάχ. 101	ISO 2719
Οξειδωτική σταθερότητα@ 110°C	h	16.1	2.2	3.49	17.4	Ελάχ. 8.0	EN 14112
FAME	% m/m	98.4	97.5	97.5	96.7	Ελάχ. 96.5	EN 14103
C.F.P.P.	°C	-2	4	-2	13	-	IP 309
Νερό	mg/kg	270	106.5	456	330	500	ASTM D4377
Αριθμός οξύτητας	mg KOH/g	0.39	0.20	0.21	0.15	Μέγ. 0.50	EN 14104
Λινολενικό οξύ		6.26	0.29	5.27	0.19	Μέγ. 12.0	EN 14103
Μονογλυκερίδια		0.07	0.07	0.32	0.22	Μέγ. 0.70	EN 14105
Διγλυκερίδια		0.112	0.11	0.05	0.02	Μέγ. 0.20	EN 14105
Τριγλυκερίδια	% m/m	0.066	0.07	0.04	0.20	Μέγ. 0.20	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη		<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	Μέγ. 0.02	EN 14105
Ολική γλυκερόλη		0.049	0.05	0.11	0.10	Μέγ. 0.25	EN 14105

Πίνακας 2.3. Προφίλ λιπαρών οξέων των βιοντήζελ.

Λιπαρά Οξέα		Περιεκτικότητα %			
		FAME 1	FAME 2	FAME 3	FAME 4
Παλμιτικό	C16:0	10.51	15.08	10.75	39.36
Παλμιτελαϊκό	C16:1	0.13	1.12	0.11	0.26
Στεατικό	C18:0	4.81	5.95	4.10	4.28
Ελαϊκό	C18:1	25.17	35.95	26.10	42.84
Λινελαϊκό	C18:2	50.54	37.49	50.53	10.39
Λινολενικό	C18:3	6.26	0.57	5.27	0.19
Αραχιδικό	C20:0	0.42	0.36	0.45	0.39
Γαδολεϊκό	C20:1	0.25	0.28	0.27	0.17
Μπεχενικό	C22:0	-	0.29	0.54	-

2.2.2 Ιδιότητες των εναλλακτικών καυσίμων

Εκτός των προαναφερθέντων βιοκαυσίμων στην μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν και δυο άλλα εναλλακτικά καύσιμα, το HVO και το GTL. Το HVO που είναι εμπορικά διαθέσιμο, αποκτήθηκε από την εταιρία Neste Oil Corporation (Φιλανδία) ενώ το GTL από την εταιρία Revoil A.E. (Ελλάδα). Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες μαζί με τις αντίστοιχες πρότυπες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό τους, βάσει του προτύπου EN 15940.

Πίνακας 2.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων HVO και GTL.

Ιδιότητα	Μονάδες	HVO	GTL	EN 15940:2016 όρια	Πρότυπη μέθοδος
Κινηματικό ιξώδες @40°C	mm ² /s	2.919	2.387	Ελάχ. 2.000 Μέγ. 4.500	ISO 3104
Πυκνότητα @15°C	kg/m ³	779.6	776.7	Ελάχ. 765 Μέγ. 800	ISO 3675
Αριθμός κετανίου	-	75.7	70.2	-	ASTM D 7170
Θείο	mg/kg	1.9	1	Μέγ. 5.0	EN ISO 20846
Σημείο Ανάφλεξης	°C	79	67	Ελάχ. 55	ISO 2719
Οξειδωτική σταθερότητα @ 140°C	min	65	67	-	ASTM D 7545
FAME	% v/v	<0.05	<0.05	Μέγ. 7	ASTM D7963
Σημείο απόψαξης ψυχρού φίλτρου	°C	-17	-27	Αναφορά	IP 309
Νερό	mg/kg	19	14	Μέγ. 200	EN ISO 12937
Τέφρα	mass %	0.001	0.001	Μέγ. 0.010	ISO 6245
Λιπαντική ικανότητα (WSD 1,4) στους 60°C	μm	635	639	Μέγ. 460	ISO 12156-1
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος	rating	1A	1A	Κλάση 1	EN ISO 2160

2.3 Μεθοδολογία

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η επίδραση στις ιδιότητες και τη σταθερότητα – οξειδωτική και μικροβιακή – τριών συμβατικών ναυτιλιακών αποσταγμάτων έπειτα από την προθήκη ανανεώσιμων και εναλλακτικών καυσίμων σε αναλογία 7% κ.ό.

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, τα τέσσερα διαφορετικά FAME καθώς και τα δύο εναλλακτικά καύσιμα – HVO, GTL – αναμίχθηκαν με το ναυτιλιακό gasoil (MGO) σε αναλογία 7% κ.ό. Φυσικοχημικές παράμετροι, όπως πυκνότητα, ιξώδες, περιεχόμενο θείο, λιπαντική ικανότητα και ψυχρές ιδιότητες, των μιγμάτων προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τις αντίστοιχες μεθόδους που αναφέρονται στο διεθνές πρότυπο ISO 8217. Η οξειδωτική σταθερότητα των

μιγμάτων προσδιορίστηκε βάσει της μεθόδου ASTM D7545 στους 160 °C. Επιπροσθέτως, η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων με FAME μετρήθηκε, επίσης, στην συσκευή Rancimat βάσει της μεθόδου EN 15751 στους 140 °C. Η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας δεν πραγματοποιήθηκε βάσει της προτεινόμενης μεθόδου ASTM D2274/ISO 12205 που ορίζει το ISO 8217, καθώς οι μέθοδοι ASTM D7545 και EN 15751 (Rancimat) χρησιμοποιούνται ευρέως σε μίγματα βιοκαυσίμων και ειδικότερα στα μίγματα καυσίμων ντήζελ κίνησης/ βιοντήζελ των επίγειων μεταφορών. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η μέθοδος ASTM D2274/ISO 12205 δεν έχει τη δυνατότητα να δώσει ακριβή και αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα στην περίπτωση που το καύσιμο περιέχει βιοντήζελ. Τέλος, η μέθοδος Rancimat μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ, το οποίο αποτελεί και το κύριο μειονεκτήματα έναντι της μεθόδου RSSOT η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί σε καθαρά πετρελαϊκά προϊόντα και επίσης μπορεί να δώσει μια ακριβής εκτίμηση της επίπτωσης του βιοντήζελ και άλλων εναλλακτικών καυσίμων στην οξειδωτική σταθερότητα.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, τα δύο εμπορικά βιοντήζελ (FAME1 & FAME2) και τα δύο εναλλακτικά του πετρελαϊκού ντήζελ καύσιμα αναμίχθηκαν με τα δύο ναυτιλιακά καύσιμα βάσης (BF₁ & BF₂). Προσδιορίστηκαν, επίσης, οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων σύμφωνα με τις μεθόδους που ορίζονται από το ISO 8217. Τα υπό εξέταση μίγματα επιμολύνθηκαν με υδατική φάση γνωστού μικροβιακού φορτίου και αποθηκεύτηκαν για χρονικό διάστημα πέντε (5) εβδομάδων σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (T=28-29°C) απουσία φωτός. Τα αποθηκευμένα δείγματα διακρίθηκαν σε δύο σειρές. Η πρώτη σειρά αποτελεί τα επιμολυσμένα δείγματα (CM), τα οποία αποτελούνται από 100 ml φάση καυσίμου και 20ml υδατικής φάσης, και η δεύτερη σειρά αποτελεί τα δείγματα αναφοράς (RM), τα οποία αποτελούνται από την αντίστοιχη με την CM σειρά φάση καυσίμου απουσία υδατικής φάσης. Με το πέρας του χρόνου αποθήκευσης προσδιορίστηκε η μεταβολή της οξειδωτικής σταθερότητας όλων των αποθηκευμένων δειγμάτων βάσει της μεθόδου ASTM D7545 (RSSOT). Η εξέλιξη του μικροβιακού φορτίου εξετάστηκε τόσο στην φάση καυσίμου όσο και στην υδατική των CM δειγμάτων μετά από πέντε (5) εβδομάδες αποθήκευσης.

2.4 Οξειδωτική σταθερότητα

Στο πρώτο μέρος της εργασίας, η οξειδωτική σταθερότητα όλων των μιγμάτων προσδιορίστηκε με τις μεθόδους RSSOT και Rancimat ενώ στο δεύτερο μέρος, η οξειδωτική σταθερότητα όλων των αποθηκευμένων μιγμάτων μετρήθηκε μόνο τη μέθοδο RSSOT. Οι μετρήσεις σε όλα τα μίγματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την τροποποιημένη πρότυπη μέθοδο **ASTM D7545** (RSSOT) στους 160 °C. Επιπλέον, στα μίγματα με βιοντήζελ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σύμφωνα με το πρότυπο **EN 15751** (Rancimat) στους 140 °C. Επιλέχθηκαν υψηλότερες θερμοκρασίες για τις μετρήσεις της οξειδωτικής σταθερότητας σε σύγκριση με αυτές που χρησιμοποιούνται για το ντήζελ κίνησης (110°C στην συσκευή Rancimat και 140 °C στην συσκευή RSSOT). Αυτό έγινε έτσι ώστε να κρατηθεί ο χρόνος επαγωγής σε λογικά χρονικά πλαίσια καθώς το ναυτιλιακό gasoil συνήθως έχει υψηλότερη σταθερότητα σε σχέση με το ντήζελ κίνησης.

2.4.1 Μέθοδος Rancimat - EN 15751

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτυποποίησης (European Committee for Standardization) καθιέρωσε ένα πρότυπο (EN14214) για το biodiesel το 2003, το οποίο απαιτεί έλεγχο των δειγμάτων με τη μέθοδο Rancimat στους 110 °C. Η μέθοδος Rancimat εφαρμόζεται σε μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAME) που προτίθεται να χρησιμοποιηθούν ως καθαρά καύσιμα, καθώς και σε μίγματα μεθυλεστέρων με πετρελαικό ντήζελ σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN14112 και EN15751, αντίστοιχα.

Αρχή της μεθόδου

Ρεύμα καθαρού ατμοσφαιρικού αέρα διαβιβάζεται στο δείγμα, το οποίο έχει αποκτήσει συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι πτητικές ουσίες / προϊόντα που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής διαδικασίας, μαζί με το ρεύμα αέρα, διοχετεύονται σε ένα δοχείο που περιέχει υπερκάθαρο ή αποσταγμένο νερό και περιέχει ένα ηλεκτρόδιο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο αυτό, συνδέεται με μια συσκευή μέτρησης και καταγραφής, η οποία υποδεικνύει το τέλος του χρόνου επαγωγής, δηλαδή του χρόνου οξείδωσης, όταν η ειδική αγωγιμότητα αυξάνεται ραγδαία. Αυτή η επιταχυνόμενη αύξηση προκαλείται από τη διάσπαση των πτητικών καρβοξυλικών οξέων (μυρμηγκικό και οξικό οξύ κυρίως) που παράγονται κατά της διάρκεια της οξείδωσης και την απορρόφηση τους από το νερό.

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο, η διαδικασία οξείδωσης χωρίζεται σε δύο φάσεις :

- Η πρώτη φάση (περίοδος επαγωγής) χαρακτηρίζεται από αργή αντίδραση του οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της οποίας σχηματίζονται υπεροξειδία.
- Η δεύτερη φάση, χαρακτηρίζεται από ταχεία αντίδραση κατά την οποία τα υπεροξειδία που σχηματίζονται, διαχωρίζονται κάτω από την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας. Τότε, σχηματίζονται προϊόντα όπως αλδεύδες, κετόνες και μικρής αλυσίδας καρβοξυλικά οξέα.

Εξοπλισμός

Χρησιμοποιείται ο συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός και υάλινα σκεύη καθώς και τα ακόλουθα :

A) Συσκευή για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας, η οποία αποτελείται από τα παρακάτω :

1. Φίλτρο αέρα (air filter), το οποίο περιλαμβάνει σωλήνα, στο άκρο του οποίου έχει προσαρμοστεί ένα διηθητικό χαρτί. Ο σωλήνας είναι ένα μοριακό κόσκινο, συνδεδεμένο στο τέλος μιας αναρροφητικής αντλίας.
2. Αντλία διαφράγματος (gas diaphragm pump) εφοδιασμένη με αέριο. Η ροή είναι ρυθμιζόμενη με τιμή 10 L/h σε συνδυασμό με μια συσκευή η οποία ελέγχει το βαθμό ροής είτε χειροκίνητα είτε μηχανικά με μέγιστη απόκλιση ± 1 L/h από την αρχική τιμή.
3. Δοχεία αντίδρασης (reaction vessels) από βιοπολυμερική ύαλο, εφοδιασμένα με ειδικό καπάκι. Κάθε καπάκι πρέπει να περιλαμβάνει ένα σωλήνα για την είσοδο αερίου (air inlet) και ένα σωλήνα για την έξοδο. Επιπλέον, σε κάθε δοχείο αντίδρασης περιέχεται δείγμα καυσίμου (oil sample).
4. Δοχεία μέτρησης (measuring vessels) τα οποία περιέχουν νερό HPLC ως μέσο μέτρησης (absorption solution). Διαθέτουν ενσωματωμένο σωλήνα για την είσοδο του αέρα και των πτητικών συστατικών που απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της οξείδωσης.

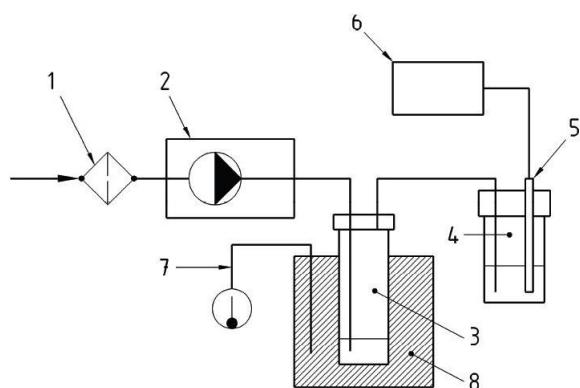
5. Ηλεκτρόδια (electrode or conductivity cell), για τη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας, με κλίμακα μέτρησης από 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ σε αναλογία με τις διαστάσεις του δοχείου μέτρησης.
6. Συσκευή μέτρησης και καταγραφής (measuring and recording apparatus) αποτελούμενη από έναν ενισχυτή και μια συσκευή εγγραφής για την καταγραφή του σήματος των ηλεκτροδίων
7. Θερμόμετρο επαφής (contact thermometer), βαθμονομημένο ανά 0,1 $^{\circ}\text{C}$ ή θερμοστοιχείο Pt100 για την μέτρηση της θερμοκρασίας του δοχείου. Η κλίμακα θερμοκρασίας είναι 0-150 $^{\circ}\text{C}$.
8. Μονάδα θέρμανσης (heating block) από χυτό αλουμίνιο ρυθμιζόμενη σε θερμοκρασίες έως $220 \pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$. Η οποία διαθέτει θέσεις για τα δοχεία αντίδρασης

B) Σιφόνια μέτρησης

Δ) Φούρνος, ο οποίος διατηρείται στους 150 ± 3 $^{\circ}\text{C}$

E) Συνδεδεικτοί εύκαμπτοι σωλήνες από αδρανές υλικό [πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) ή σιλικόνη]

ΣΤ) Μοριακά κόσκινα, με δείκτη υγρασίας και μέγεθος όρων 0,3 μm . Το κόσκινο ξηραίνεται σε φούρνο στους 150 $^{\circ}\text{C}$ και έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου σε ξηραντήρα πριν τη χρήση.



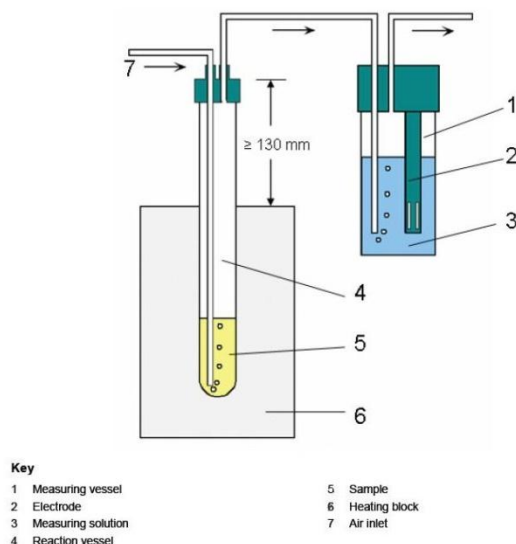
Key

- | | |
|---------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 Air filter | 5 Electrode |
| 2 Gas diaphragm pump with flow rate control | 6 Measuring and recording apparatus |
| 3 Reaction vessel | 7 Thyristor and contact thermometer |
| 4 Measurement cell | 8 Heating block |

Εικόνα 2.1. Διαγραμματική αναπαράσταση της συσκευής Rancimat.

Δειγματοληψία

Είναι σημαντικό το δείγμα να είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικό και να μην έχει υποστεί κάποια αλλοίωση κατά τη μεταφορά ή την αποθήκευσή του. Το δείγμα πρέπει να αποθηκεύεται σε σκοτεινό μέρος, σε θερμοκρασία περίπου 4 $^{\circ}\text{C}$ και να μετρηθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα μετά τη λήψη του.



Εικόνα 2.2. Διαγραμματική αναπαράσταση της μονάδας θέρμανσης και των δοχείων μέτρησης και αντίδρασης.

Προετοιμασία μέτρησης – προετοιμασία του δείγματος

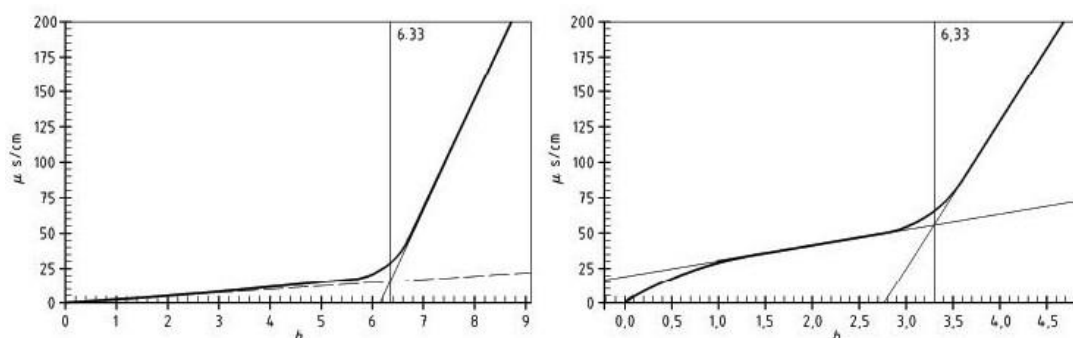
Προκειμένου να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων κατά τη διάρκεια προετοιμασίας των δειγμάτων, ο χειρισμός των εργαστηριακών δειγμάτων πρέπει να ακολουθεί τα βήματα που δίνονται παρακάτω. Η απαιτούμενη ποσότητα του δείγματος πρέπει να λαμβάνεται προσεκτικά από το κέντρο του ομογενοποιημένου δείγματος χρησιμοποιώντας ένα σιφόνιο. Τα δείγματα πρέπει να αναλύονται αμέσως μετά την παρασκευή του δείγματος.

Διαδικασία

Η διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μέτρηση έχει ως εξής :

1. Αρχικά, κατασκευάζεται η συνδεσμολογία. Εάν η συνδεσμολογία είναι εμπορικά διαθέσιμη ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή.
2. Αφού συνδεθεί η συσκευή με τον Η/Υ και τεθούν και τα δύο σε λειτουργία, γίνεται εκκίνηση του προγράμματος που ελέγχει την συσκευή.
3. Τα δείγματα που πρέπει να αναλυθούν προετοιμάζονται ως εξής :
 - 3.1. Ζυγίζονται 3g ή 7.5 g δείγματος (FAME ή μείγματα FAME/diesel) , τα οποία τοποθετούνται στο δοχείο αντίδρασης.
 - 3.2. Ετοιμάζεται το καπάκι του δοχείου αντίδρασης, περνώντας το λεπτό γυάλινο σωλήνα με τη μαύρη φλάντζα από το επάνω μέρος του καπακιού και βιδώνοντας το με μια πλαστικής βίδα. Το δοχείο αντίδρασης με το καπάκι κλείνεται προσεκτικά.
4. Τα δοχεία μέτρησης ετοιμάζονται ως εξής :
 - 4.1. Τοποθετούνται 50ml ή 60ml νερού HPLC (FAME ή μείγματα FAME/diesel) σε κάθε δοχείο μέτρησης.
 - 4.2. Αφού προσαρμοστεί στα ηλεκτρόδια ο πλαστικός σωλήνας, που διαβιβάζει τον αέρα και βιδωθεί με μια πλαστική βίδα, προσαρμόζονται στα δοχεία μέτρησης και εν συνεχεία όλο το σύστημα τοποθετείται στην ειδική υποδοχή της συσκευής.

5. Ρυθμίζεται η ροή του αέρα στα 10 l/h και η θερμοκρασία στους 110°C.
 - 5.1. Όταν το μπλοκ φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία πρέπει να παραμείνει σταθερή σε όλο το χρονικό διάστημα της διαδικασίας οξείδωσης, τοποθετούνται τα δοχεία αντίδρασης στις αντίστοιχες θέσεις της συσκευής. Οι συνδεδεμένοι σωλήνες προσαρμόζονται στα καπάκια των δοχείων και βιδώνονται καλά οι πράσινοι σωλήνες.
 - 5.2. Επιλέγεται η ένδειξη “start” σε κάθε θέση στην οποία έχει τοποθετηθεί δείγμα και αρχίζει η διαβίβαση του αέρα. Παρακολουθείται σε κάθε θέση η καμπύλη αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου
6. Μόλις η αγωγιμότητα αυξηθεί απότομα σε κάποιο δοχείο μέτρησης, υπολογίζεται αυτόματα ο χρόνος οξείδωσης και σταματάει η μέτρηση. Η διαδικασία μπορεί να τερματιστεί, όταν το σήμα έχει φτάσει στο 100% της καταγεγραμμένης βαθμίδας, συνήθως σε αγωγιμότητα 200 μ S/cm. Αντίστοιχα, η μέτρηση μπορεί να τερματιστεί, όταν η καμπύλη αγωγιμότητας εξομαλυνθεί ξανά, αφού έχει ξεπεραστεί ο χρόνος οξείδωσης (εικόνα 2.3 - γράφημα στα δεξιά). Απαιτείται προσοχή, ώστε η μέτρηση να μην τερματιστεί πριν την επαρκή εξομάλυνση της καμπύλης, ώστε να επιτευχθεί ακριβής προσαρμογή της δεύτερης εφαπτομένης.

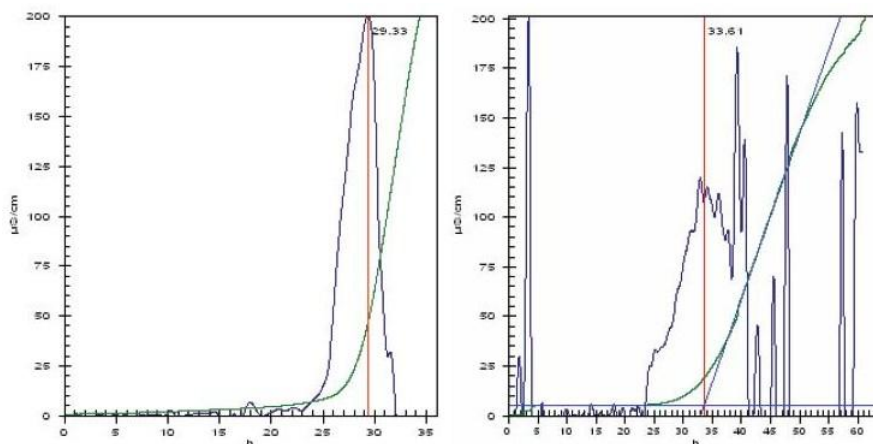


Εικόνα 2.3. Παραδείγματα τερματισμού των μετρήσεων.

Υπολογισμός και αξιολόγηση

Η αυτόματη αξιολόγηση (automatic evaluation) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αν η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης της ειδικής αγωγιμότητας εμφανίσει ένα ξεκάθαρο μέγιστο. Αυτή είναι και η γενική περίπτωση, όταν εξετάζονται δείγματα καθαρού FAME ή μίγμα ντήζελ/FAME με ποσοστά σε περιεχόμενο FAME ίσου ή μεγαλύτερου του 10%.

Αν η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης ειδικής αγωγιμότητας περιέχει θόρυβο και δεν μπορεί να αναγνωριστεί ξεκάθαρο μέγιστο, ο υπολογισμός πρέπει να γίνει από τον ίδιο τον χρήστη (manual evaluation). Αρχικά φέρεται η πρώτη εφαπτομένη στο πιο εξομαλυμένο (flattest) τμήμα της αργά αυξανόμενης καμπύλης αγωγιμότητας. Η δεύτερη εφαπτομένη τοποθετείται μετά το σημείο καμπής, στο πιο απότομο σημείο της καμπύλης. Τέλος, ο χρόνος οξείδωσης βρίσκεται από την τομή των δύο εφαπτόμενων.



Εικόνα 2.4. Παραδείγματα αξιολόγησης.

Ακρίβεια των μετρήσεων

- Επαναληψιμότητα, r

Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων, που λαμβάνεται από τον ίδιο αναλυτή, με το ίδιο όργανο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, με το ίδιο δείγμα, ορίζεται ως επαναληψιμότητα της μεθόδου. Για τη συσκευή του Rancimat υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση, όπου x , ο μέσος όρος των μετρήσεων :

$$r = 0,16 + 0,09 x \quad (\text{EN14112})$$

$$r = 0,22027 + 0,04344 x \quad (\text{EN15751})$$

- Αναπαραγωγιμότητα, R

Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από διαφορετικό αναλυτή σε διαφορετικές συνθήκες εργαστηρίου, για το ίδιο δείγμα, ονομάζεται αναπαραγωγιμότητα. Ο υπολογισμός της στη συσκευή Rancimat γίνεται μέσω της εξίσωσης, όπου x ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων :

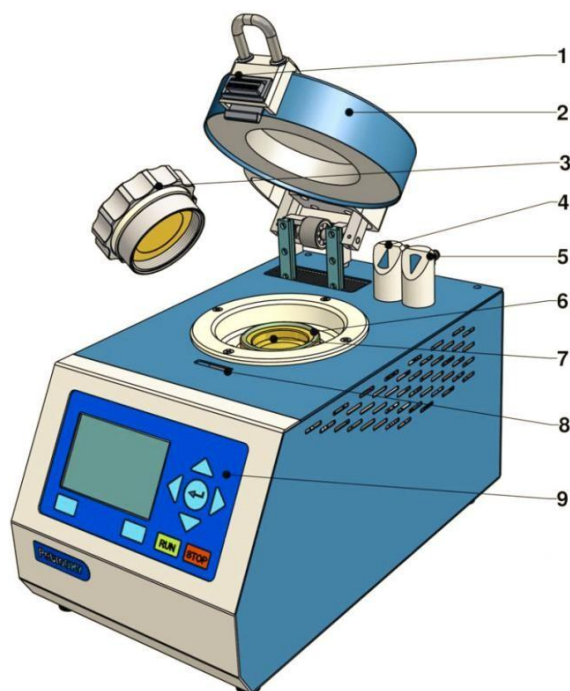
$$R = 0,23 + 0,26 x \quad (\text{EN14112})$$

$$R = 0,37269 + 0,19038 x \quad (\text{EN15751})$$

2.4.2 Μέθοδος ASTM D7545 - RSSOT (PetroOxy)

Η ταχεία μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας σε μικρή κλίμακα (Rapid Small Scale Oxidation Test) συνιστά και αυτή μία δοκιμή επιταχυνόμενης οξείδωσης η οποία πραγματοποιείται στη συσκευή PetroOxy σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους EN 16091 και ASTM D 7545.

Στην παρούσα μελέτη η οξειδωτική σταθερότητα των μινμάτων που παρασκευάστηκαν προσδιορίζεται στη συσκευή RSSOT PetroOxy, Petrotest σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7545/EN16091. Η συσκευή αναπαριστάται στο Σχήμα 2.1.

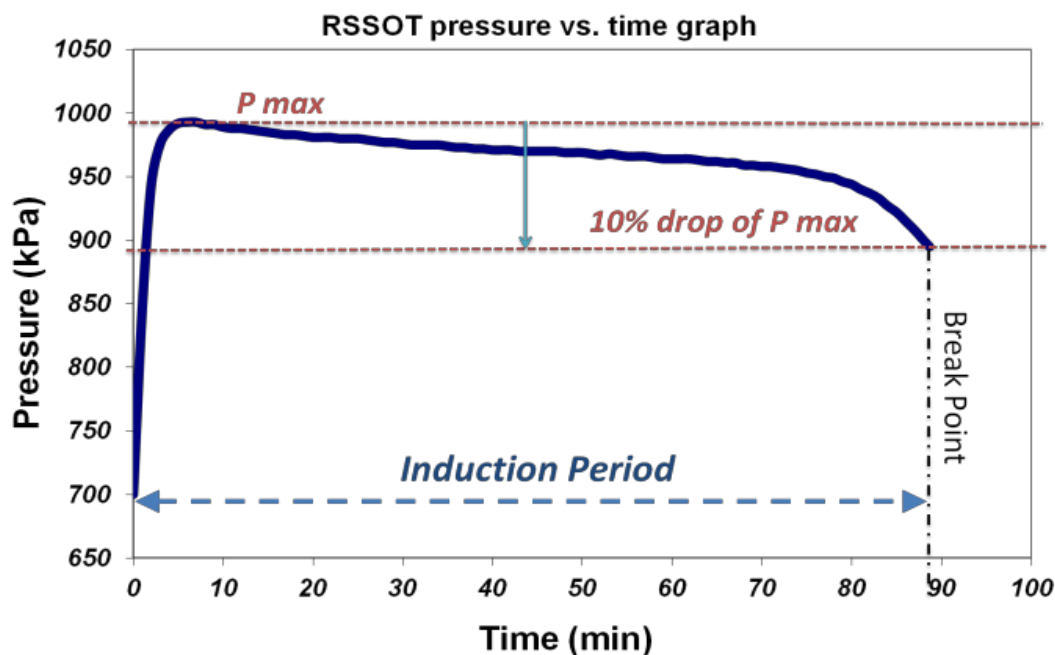


Σχήμα 2.1. Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy.

1. Μηχανισμός ξεκλειδώματος καλύμματος, 2. Προστατευτικό κάλυμμα, 3. Καπάκι θαλάμου πίεσης,
4. Έξοδος οξυγόνου 5. Παροχή οξυγόνου 6. Παρέμβυσμα 7. Υποδοχέας δείγματος, 8. Κλειδώμα ασφαλείας, 9 Οθόνη και πλήκτρα λειτουργίας

Η λειτουργία αυτής της μεθόδου βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε ουσία οξειδώνεται καταναλώνει οξυγόνο ανεξάρτητα από το μηχανισμό που ακολουθείται και τα προϊόντα που παράγονται. Ένα δείγμα 5ml εισάγεται στο θάλαμο πίεσης της συσκευής και η οποία εν συνεχεία πληρώνεται με οξυγόνο σε πίεση 700 kPa. Ο θάλαμος θερμαίνεται συνήθως στους 140°C και η πίεση καταγράφεται συνεχώς. Εντούτοις υπάρχει η δυνατότητα οι μετρήσεις να πραγματοποιηθούν και σε χαμηλότερη ή υψηλότερη θερμοκρασία όπως στους 160°C στην παρούσα εργασία. Μόλις η πτώση πίεσης ξεπεράσει το 10% της μέγιστης τιμής τότε η δοκιμή τερματίζεται και ο χρόνος που έχει παρέλθει συνιστά ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος και καταγράφεται ως Χρόνος Επαγωγής (Induction Time) σε λεπτά.

Τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της μεθόδου RSSOT σε σχέση με τη συσκευή Rancimat είναι ότι μπορεί να προσδιορίσει την οξειδωτική σταθερότητα όχι μόνο σε αμιγή βιοντήζελ και μείγματα με συμβατικό ντήζελ αλλά και σε καθαρά πετρελαιοειδή. Επομένως δίνει τη δυνατότητα για άμεση συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασης των βιοκαυσίμων. Επιπλέον λόγω των πιο έντονων συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το προς εξέταση δείγμα η δοκιμή είναι σημαντικά γρηγορότερη. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται - για την ώρα - η μη ύπαρξη θεσμοθετημένου ορίου για την οξειδωτική σταθερότητα. Η επαναληψιμότητα (τ) έχει προκαταρκτικά οριστεί στα 3.4 λεπτά. Στην Σχήμα 2.2 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο RSSOT.



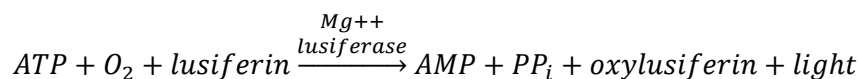
Σχήμα 2.2. Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT.

2.5 Μικροβιακή σταθερότητα

Το μικροβιακό φορτίο στη φάση καυσίμου και νερού, προσδιορίστηκαν σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7687-11. Η παρουσία του κυτταρικού ATP είναι ένας δείκτης της ολικής μεταβολικής ενεργής μικροβιακής μόλυνσης στα καύσιμα και αντανακλά το ολικό βιοφορτίο του δείγματος. Η συγκέντρωση του ATP στην υδατική φάση του κάθε μικρόκοσμου μετρήθηκε στην αρχή (t_0), μετά από τρεις εβδομάδες (t_1) και στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης (t_2). Τρία διαδοχικά δείγματα των 5 ml ή των 10 ml αφαιρέθηκαν απ την υδατική φάση και την φάση καυσίμου, για κάθε μέτρηση και ο μέσος όρος αυτών αναφέρθηκε ως τελικό αποτέλεσμα.

2.5.1 Μέθοδος προσδιορισμού της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP)

Η τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP) είναι μια ουσία που υπάρχει σε όλα τα ζωντανά, ενεργά κύτταρα. Η ανάμιξη και αντίδραση της ATP με ένα ένζυμο (luciferase) έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή φωτός. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Μ' αυτό το τρόπο είναι δυνατή η ανίχνευσή της αλλά και η ποσοτικοποίηση της, αφού με τη χρήση ενός φωτομέτρου μετριέται η παραγόμενη ποσότητα του φωτός, η οποία μετριέται σε RLU (Relative Light Units). Μολονότι η εφαρμογή της μεθόδου στα συστήματα των καυσίμων είναι σχετικά πρόσφατη, εντούτοις κερδίζει συνεχώς έδαφος και θεωρείται πλέον από τις αξιόπιστες μεθόδους ανίχνευσης του μικροβιακού φορτίου όπως αποδεικνύουν και οι πρότυπες

μέθοδοι που έχουν υιοθετηθεί από το 2008 και μετά και έχουν εφαρμογή και στα συστήματα που περιέχουν βιοκαύσιμα.

- ASTM D7463 - 08: Standard Test Method for Adenosine Triphosphate (ATP) Content of Microorganisms in Fuel, Fuel/Water Mixtures and Fuel Associated Water
- ASTM D7687 - 11 Standard Test Method for Measurement of Cellular Adenosine Triphosphate in Fuel, Fuel/Water Mixtures, and Fuel-Associated Water with Sample Concentration by Filtration

Στη συγκεκριμένη μελέτη οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με βάση την πρότυπη μέθοδο ASTM D7687, η οποία αναφέρεται συνήθως και ως μέθοδος ATP 2ης γενιάς.

Εν προκειμένω, από το υπό επιμολυσμένο δείγμα καυσίμου εκχυλίζεται με κατάλληλα αντιδραστήρια το ATP και στη συνέχεια αναμειγνύεται με το ένζυμο luciferase/luciferin το οποίο αντιδρά με το ATP και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή φωτός. Το ποσό του φωτός που εκπέμπεται, όπως αναφέρθηκε, μετράται σε ένα φωτόμετρο ώστε να εκτιμηθεί το επίπεδο της μόλυνσης από το παραγόμενο φως που θα προκύψει από την αντίδραση της ATP. Οι μεγαλύτερες ενδείξεις εκπεμπόμενου φωτός είναι ενδεικτικές του ισχυρότερου μικροβιακού φορτίου. Η παραγόμενη ποσότητα φωτός καταγράφεται από το φωτόμετρο σε μονάδες RLU/ml. Τα αποτελέσματα RLU μπορούν να μετατραπούν σε g ATP καθώς τα μεγέθη είναι ανάλογα (1 RLU ισούται περίπου με 5×10^{-15} g ATP), και βάσει αυτού εκτιμάται η μικροβιακή δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στο εξεταζόμενο δείγμα.



Εικόνα 2.5. Φωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ATP.

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται βάσει ορίων που συστήνονται από την μέθοδο και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.5. Εκτίμηση του επιπέδου της μικροβιακής μόλυνσης σε pg ATP/ml βάσει ορίων της μεθόδου.

Δείγμα	Καλός έλεγχος (pg ATP/ml)	Προληπτική δράση (pg ATP/ml)	Διορθωτική δράση (pg ATP/ml)
Υδατική φάση (Bottom water)	< 100	100-1000	> 1.000
Φάση καυσίμου	< 6	6 – 30	> 30

Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατό να ανιχνευτεί η μεταβολική δραστηριότητα βακτηρίων, μυκήτων και αναερόβιων οργανισμών, όπως τα SRB. Είναι μια σχετικά γρήγορη μέθοδος, αφού η μέτρηση διαρκεί περίπου 15 λεπτά. Η ανίχνευση μόνο ενεργών μικροοργανισμών, το υψηλό κόστος και η επί του παρόντος αδυναμία διαχωρισμού των μικροοργανισμών σε βακτήρια ή μύκητες αναφέρονται ως μειονεκτήματα της μεθόδου.

2.6 Αριθμός Οξύτητας

Στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης μετρήθηκε ο αριθμός οξύτητας, τόσο των επιμολυσμένων όσο και των μη επιμολυσμένων μιγμάτων. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τιτλοδότηση - και μέθοδο παρόμοια με αυτήν για τον προσδιορισμό του αριθμού οξύτητας στα FAME - για δείγματα που παρουσιάζουν ελαφρύ χρωματισμό, σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14104.

Η αρχή της μεθόδου προϋποθέτει αρχική διάλυση μιας ποσότητας δείγματος σε μείγμα διαλυτών. Στη συνέχεια το αραιωμένο δείγμα τιτλοδοτείται με αλκοολικό διάλυμα καυστικού καλίου (KOH), χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτη, ώστε να ανιχνευτεί το τελικό σημείο.

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο εξής:

- Προχοΐδα χωρητικότητας 10 mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος χωρητικότητας 100 mL
- Κωνική φιάλη χωρητικότητας 50 mL
- Μαγνητικός Αναδευτήρας – Μαγνήτης
- Πιπέτα
- Ζυγός Ακριβείας

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν και τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Αλκοολικό Διάλυμα KOH συγκέντρωσης 0,1M ως τιτλοδότης
- Μίγμα Αιθυλικής αλκοόλης (95%) – Διαιθυλαιθέρα (1:1) ως διαλύτης
- Φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτης

Ο υπολογισμός του αριθμού οξύτητας γίνεται με την χρήση του παρακάτω τύπου:

$$Acid\ Value = \frac{Mr_{KOH} \times C_{KOH} \times V_T}{M_s}$$

Όπου, $M_r_{KOH} = 56,11\text{ g/mol}$

$C_{KOH} = 0,1\text{ M}$

$V_T = \text{Όγκος Τιτλοδότη (ml)}$

$M_s = \text{Μάζα του δείγματος (g)}$

2.7 Επίδραση μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα

Μελετήθηκε η προ-οξειδωτική δράση διαφόρων μετάλλων στα μίγματα του BF₁ όσο και στο ίδιο το καθαρό καύσιμο βάσης BF₁. Για τα μίγματα με βιοντήζελ χρησιμοποιήθηκε τόσο η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat όσο και η συσκευή RSSOT PetroOxy, Petrotest. Εφαρμόστηκε η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας EN14112, που αφορά στους αμιγείς μεθυλεστέρες, καθώς και η πρότυπη μέθοδος EN16091, που αφορά αμιγή βιοντήζελ, μείγματα με συμβατικό ντήζελ αλλά και καθαρά πετρελαιοειδή. Τα μέταλλα προστέθηκαν διακριτά στα δείγματα σε στερεά φυσική κατάσταση (ετερογενώς καταλυόμενη οξείδωση) στα αντίστοιχα δοχεία αντίδρασης των συσκευών όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.

Ως προ-οξειδωτικοί παράγοντες χρησιμοποιήθηκαν ο Χαλκός (Cu) και ο Χάλυβας ποιότητας STPG 370. Τα παραπάνω συνιστούν αντιπροσωπευτικά υλικά που χρησιμοποιούνται αυτούσια ή σε κράματα - π.χ. ορείχαλκος (brass), μπρούτζος (bronze) - στην κατασκευή διαφόρων τμημάτων τόσο του συστήματος αποθήκευσης και διακίνησης όσο και του επιμέρους μηχανολογικού εξοπλισμού (κινητήρες, αντλίες καυσίμων κλπ.). Τα χαρακτηριστικά των προ-οξειδωτικών παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα είναι τα εξής.

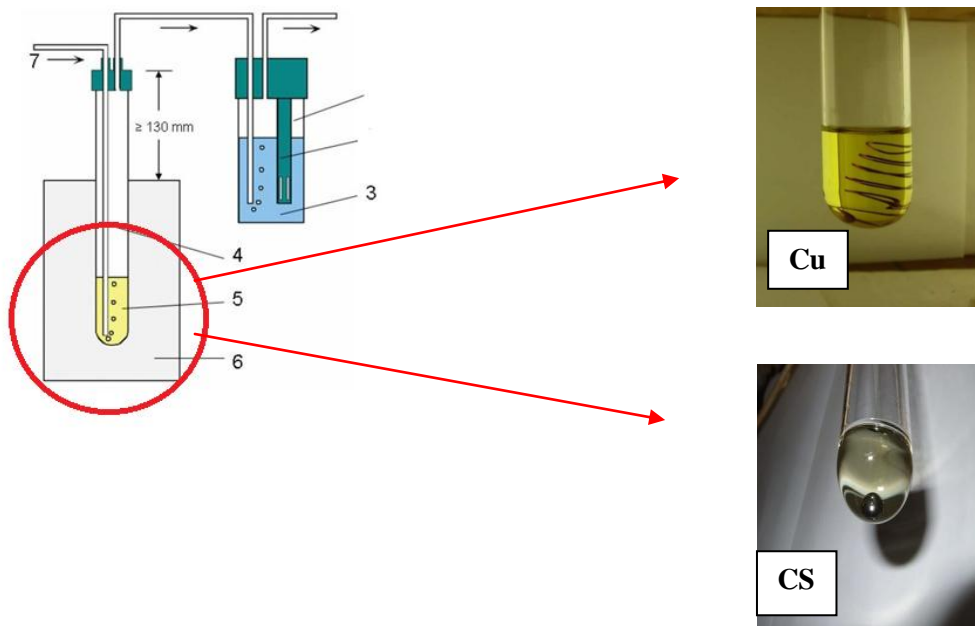
➤ *Χαλκός (Cu)*

Σε μορφή σύρματος [*Copper Wire*, 0.511mm (0.02in.) in diameter (No. 24 American Wire Gauge)], 99.9% καθαρότητα.

➤ *Χάλυβας (Carbon Steel)*

Σε μορφή πλακιδίων [1.5 mm πάχος, STPG 370 : C:0.10, Si:0.25, Mn:1.70]

Για να γίνει εκτίμηση της διαφορετικής καταλυτικής δράσης του κάθε προ-οξειδωτικού μέσου στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων, η συνολική επιφάνεια του κάθε μετάλλου επελέγη ως σταθερή παράμετρος. Στην παρούσα εργασία, επελέγη ως σταθερά η επιφάνεια ίση με 50 mm² ανά γραμμάριο του προς εξέταση δείγματος, όπως σε προηγούμενη δημοσιευμένη εργασία^[78] (7.5 g - Rancimat, 5ml - RSSOT). Πριν από τη χρήση τους, ακολουθήθηκε μια διαδικασία για τον καθαρισμό των εξωτερικών επιφανειών των μετάλλων. Ο καθαρισμός και των δύο μετάλλων πραγματοποιήθηκε παρόμοια με τη διαδικασία που περιγράφεται στις πρότυπες μεθόδους ASTM D-130, D-943 & D-2272. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά με χρήση γυαλόχαρτου (100-grit) λειάνθηκαν οι επιφάνειες μέχρι να αποκαλυφθεί ολοκληρωτικά ένα "φρέσκο" μεταλλικό στρώμα. Στη συνέχεια απομακρύνθηκαν με ένα βαμβακερό ύφασμα τα όποια ρινίσματα είχαν δημιουργηθεί από την τριβή και τα μέταλλα εμβαπτίστηκαν σε ισοπροπανόλη μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Σε κάθε περίπτωση προτού εισαχθούν στα δοχεία αντίδρασης, τα μεταλλικά δοκίμια αφυγράνθηκαν υπό την επίδραση θερμού ρεύματος αέρα και προσδιορίστηκε το βάρος τους με ακρίβεια 0.1 mg.



Σχήμα 2.3. Διάταξη μελέτης της προ-οξειδωτικής δράσης των μετάλλων στη συσκευή Rancimat.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αποτελέσματα

3.1 Επίδραση ανανεώσιμων / εναλλακτικών καυσίμων στις ιδιότητες ναυτιλιακού gasoil (MGO)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έξι εναλλακτικά καύσιμα (4 FAMES, HVO, GTL) προστέθηκαν σε αναλογία 7% κ.ό. σε ναυτιλιακό gasoil (καύσιμο βάσης). Τα μίγματα (Πίνακας 3.1) που προέκυψαν εξετάστηκαν ως προς τις βασικές ποιοτικές τους παραμέτρους σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους που ορίζονται από το ISO 8217, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των ανανεώσιμων και εναλλακτικών υποκατάστατων στις ιδιότητες του ναυτιλιακού αποστάγματος.

Πίνακας 3.1. Σύσταση των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν.

Μίγματα	MGO (%v/v)	FAME _X (x:1-4) (7 % v/v)	HVO (7 v/v)	GTL (7 v/v)
B ₁ 7	93	7	-	-
B ₂ 7		7	-	-
B ₃ 7		7	-	-
B ₄ 7		7	-	-
HVO7		-	7	-
GTL7		-	-	7

Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες, οι ιδιότητες ψυχρής ροής (σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου και σημείο ροής), περιεκτικότητα σε θείο, λιπαντική ικανότητα καθώς και οξειδωτική σταθερότητα.

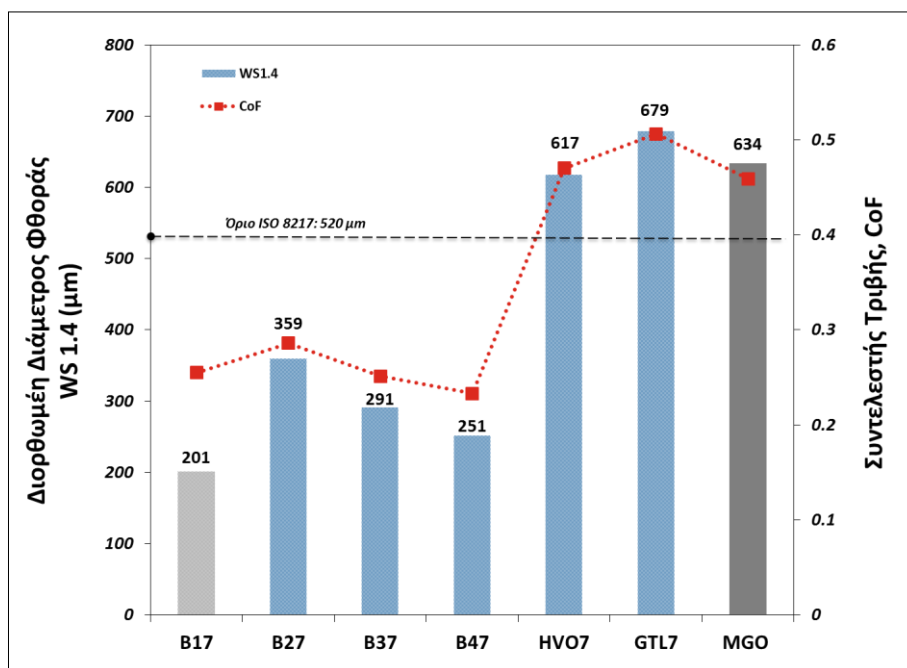
Στον Πίνακα 3.2 παρατίθενται βασικές ιδιότητες, όπως πυκνότητα, κινηματικό ιξώδες, περιεκτικότητα σε θείο και ψυχρές ιδιότητες των μιγμάτων. Στον Πίνακα αναφέρονται, επίσης, και οι ιδιότητες του καυσίμου βάσης, έτσι ώστε να είναι εμφανής η οποιαδήποτε μεταβολή των ιδιοτήτων που οφείλονται στην υποκατάστασή του από τα εναλλακτικά καύσιμα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρείται μια μικρή αύξηση στις τιμές της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους των μιγμάτων που περιέχουν FAME εν συγκρίσει με αυτές του καυσίμου βάσης, ενώ μικρή μείωση αυτών καταγράφεται στις περιπτώσεις των HVO και GTL. Μολονότι τις διαφορές που παρατηρούνται, οι τιμές της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους είναι εντός των αντίστοιχων επιτρεπτών ορίων που ορίζει το ISO 8217. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι αναμενόμενα αν ληφθεί υπ όψιν ότι όλα τα FAMES, εν αντιθέσει με τα HVO και GTL, έχουν υψηλότερη πυκνότητα και ιξώδες από το ναυτιλιακό καύσιμο βάσης. Ταυτόχρονα παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις μικρή μείωση στο περιεχόμενο θείου ενώ οι ψυχρές ιδιότητες του καυσίμου βάσης παρέμειναν ανεπηρέαστες από την προσθήκη των ανανεώσιμων υποκατάστατων τουλάχιστον στην εξεταζόμενη περιεκτικότητα ανάμιξης.

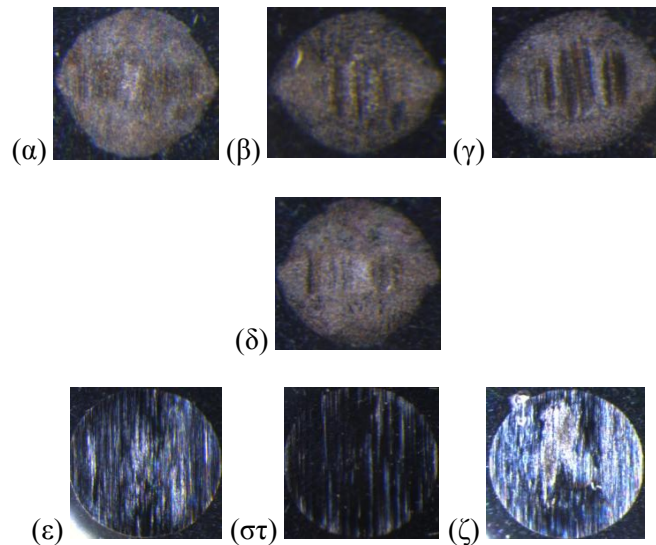
Πίνακας 3.2. Ιδιότητες μιγμάτων.

Ιδιότητα	Μονάδες	Καύσιμο Βάσης (MGO)	Μίγματα MGO						Όρια ISO 8217	Μέθοδος
			B ₁ 7	B ₂ 7	B ₃ 7	B ₄ 7	HVO7	GTL7		
Πυκνότητα @15°C	kg/m ³	835.7	839.0	838.7	839.0	838.2	831.9	831.6	Μέγ. 890	ISO 3675
Κινηματικό Ιξώδες @40°C	mm ² /s	3.928	3.947	3.957	3.951	3.970	3.845	3.792	Ελάχ. 2.000	ISO 3104
Θείο	mass %	0.066	0.061	0.060	0.061	0.062	0.059	0.059	Μέγ. 6.000	ASTM D4294
C.F.P.P	°C	7	7	7	7	7	7	7	Μέγ. 1.00	IP 309
Σημείο Ροής	°C	6	6	7	7	7	7	7	Αναφορά	ISO 3016

Οι τριβολογικές ιδιότητες των μιγμάτων εξετάστηκαν, επίσης, και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες του καυσίμου βάσης. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο Σχήμα 3.1 και παρατίθενται και οι εικόνες των διαμέτρων φθοράς (Εικόνα 3.1). Η λιπαντική ικανότητα προσδιορίστηκε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 12156-1. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η διορθωμένη διάμετρος μειώθηκε σε όλα τα μίγματα που περιέχουν βιοντήζελ και είναι εντός του επιτρεπόμενου ορίου (520 μm) με την μικρότερη διάμετρο φθοράς να παρατηρείται στην περίπτωση του FAME1. Όπως ήταν αναμενόμενο από τη βιβλιογραφία, η προσθήκη του βιοντήζελ συνετέλεσε στην αναβάθμιση της λιπαντικής ικανότητας του ναυτιλιακού καυσίμου βάσης ^[79,80], η οποία αρχικά ήταν άνω των 520 μm. Αντιθέτως, στις περιπτώσεις των HVO και GTL δεν παρατηρήθηκε βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων, καθώς τόσο η διάμετρος φθοράς όσο και ο συντελεστής τριβής είναι σχεδόν στα ίδια επίπεδα με το καύσιμο βάσης.



Σχήμα 3.1. Τριβολογικές ιδιότητες των μιγμάτων.



Εικόνα 3.1. Διάμετροι φθοράς των υπό εξέταση μιγμάτων.

Ο αριθμός οξύτητας αποτελεί μία από τις βασικές παραμέτρους που αναφέρεται στο ISO 8217 και πρακτικά εκφράζει τη διαβρωτική δράση του καυσίμου. Ως ανώτερη επιτρεπτή τιμή για τον αριθμό οξύτητας ορίζεται η 0.5 mg KOH/g. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του αριθμού οξύτητας των μιγμάτων σε αντιπαραβολή με αυτόν του καυσίμου βάσης. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.3, ο αριθμός οξύτητας αυξήθηκε σημαντικά στην περίπτωση των B7 μιγμάτων ενώ διατηρήθηκε στις ίδιες τιμές σχεδόν στα μίγματα HVO7 και GTL7.

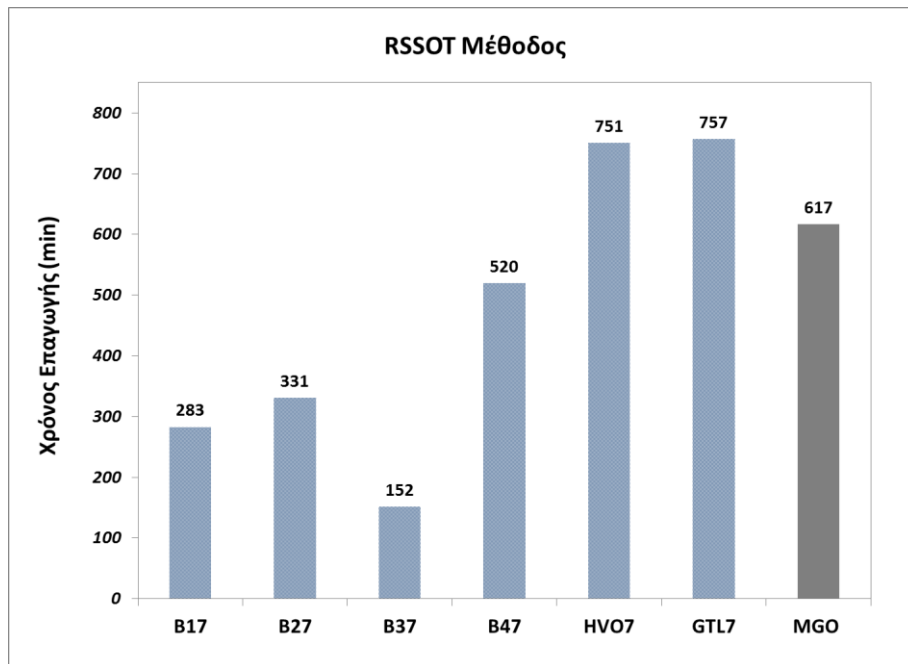
Πίνακας 3.3. Αριθμός οξύτητας των υπό εξέταση μιγμάτων.

Μίγματα	Αριθμός Οξύτητας (mg KOH/g)	Μέθοδος
B ₁ 7	0.12	ASTM D664
B ₂ 7	0.10	
B ₃ 7	0.13	
B ₄ 7	0.11	
HVO7	0.06	
GTL7	0.05	
MGO	0.05	

Τέλος, η οξειδωτική σταθερότητα είναι, επίσης, μία από τις ιδιότητες που εξετάστηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Σύμφωνα με πλήθος δημοσιευμένων μελετών και αναφορών ^[71-74] η προσθήκη του βιοντίζελ στο πετρελαϊκό ντίζελ κίνησης έχει κατά κύριο λόγο αρνητική επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου βάσης και μάλιστα η οξειδωτική του υποβάθμιση εξαρτάται και από το είδος του εκάστοτε βιοντίζελ ^[78]. Αντιθέτως, δεν υπάρχουν ουσιαστικά δημοσιευμένες εργασίες σχετικά με την επίδραση των διαφόρων τύπων μεθυλεστέρων στην οξειδωτική σταθερότητα των ναυτιλιακών αποσταγμάτων. Σύμφωνα με τα παραπάνω και με αφορμή τις αλλαγές που ορίζονται από την πρόσφατη έκδοση του ISO 8217, κρίνεται σκόπιμο να διερευνηθεί η επίδραση των ανανεώσιμων υποκατάστατων στην οξειδωτική σταθερότητα των ναυτιλιακών καυσίμων. Γι αυτό το λόγο, εξετάστηκε η οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου βάσης έπειτα από την

προσθήκη τεσσάρων βιοντήζελ διαφορετικής σύστασης καθώς και δύο τύπων εναλλακτικών - ανανεώσιμων καυσίμων ντηζελ, δηλαδή τα HVO και GTL.

Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων, όπως προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους ASTM D7545 και EN 15751, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, όλα τα μίγματα B7 οδηγούν στην υποβάθμιση της οξειδωτικής σταθερότητας του καυσίμου βάσης ενώ ενίσχυση παρατηρείται στην περίπτωση των HVO και GTL. Ειδικότερα, το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης (βλ. Πίνακας 3.4) παρατηρείται στην περίπτωση του FAME3 έναντι του FAME4, το οποίο παρουσιάζει την μεγαλύτερη σταθερότητα μεταξύ των τεσσάρων βιοντήζελ. Αυτό δικαιολογείται από την υψηλή περιεκτικότητα του FAME4 σε κορεσμένα (C16:0) και μονοακόρεστα (C18:1) λιπαρά οξέα ενώ αντίθετα η υψηλή περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα (C18:2) καθιστά το FAME3 περισσότερο επιρρεπές σε (αυτο-) οξείδωση. Ταυτόχρονα, το εμπορικό FAME1 παρόλο που έχει παρόμοια προφίλ λιπαρών οξέων με το FAME3 εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα λόγω του ότι περιέχει αντιοξειδωτικό πρόσθετο. Συνεπώς, η χημική σύσταση του εκάστοτε βιοντήζελ που καθορίζεται από την πρώτη ύλη παίζει σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική σταθερότητα του τελικού μίγματος. Τα HVO και GTL, τα οποία αποτελούνται κατά κύριο λόγο από παραφινικούς υδρογονάνθρακες ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας, και τα αντίστοιχα μίγματα αυτών με το ναυτιλιακό καύσιμο βάσης παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή έναντι της οξείδωσης από τα αντίστοιχα B7 μίγματα.

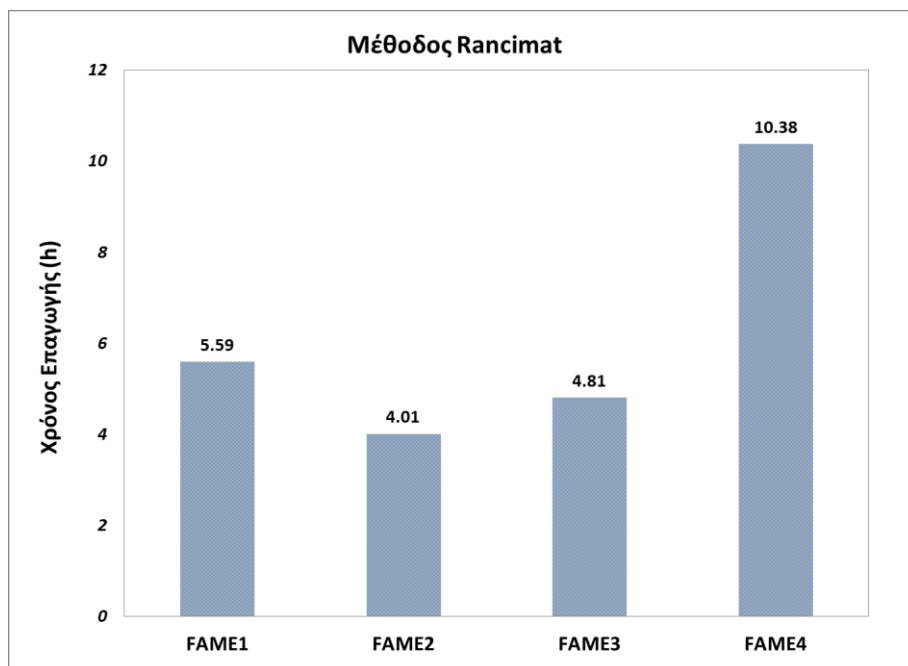


Σχήμα 3.2. Οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων με την RSSOT μέθοδο (160°C).

Πίνακας 3.4. Μεταβολή του χρόνου επαγωγής του MGO λόγω της προσθήκης των ανανεώσιμων/εναλλακτικών καυσίμων.

Μίγματα	ΔΙΡ(%)
B₁₇	-54%
B₂₇	-46%
B₃₇	-75%
B₄₇	-16%
HVO7	22%
GTL7	23%

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.3, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την μέθοδο Rancimat φαίνεται να είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα της μεθόδου RSSOT. Συγκεκριμένα, το B7 μίγμα που εμφανίζεται με τον υψηλότερο χρόνο επαγωγής είναι, επίσης, το FAME4 (B₄₇) ενώ η χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα καταγράφεται στις περιπτώσεις των FAME2 (B₂₇) και FAME3 (B₃₇). Το μίγμα με το εμπορικό FAME1 (B₁₇), το οποίο παρόλο την υψηλή περιεκτικότητά του σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, εμφανίζεται ως το δεύτερο πιο σταθερό έναντι των τεσσάρων βιοντήζελ. Αυτό, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία του αντιοξειδωτικού προσθέτου.



Σχήμα 3.3. Οξειδωτική σταθερότητα των B7 μιγμάτων με την μέθοδο Rancimat (140°C).

3.2 Μικροβιακή και οξειδωτική σταθερότητα

Η μελέτη της οξειδωτικής και μικροβιακής σταθερότητα διεξήχθη σε μίγματα ναυτιλιακών αποσταγμάτων με ανανεώσιμα - εναλλακτικά καύσιμα που προστέθηκαν σε αναλογία 7% v/v. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ναυτιλιακά gasoil ως καύσιμα βάσης (BF₁ και BF₂), δύο εμπορικά διαθέσιμα βιοντήζελ (FAME1 και FAME2) και τα δύο εναλλακτικά καύσιμα, HVO και GTL. Στον Πίνακα 3.5 περιγράφεται αναλυτικά η σύσταση (κ.ο.) των μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της οξειδωτικής και μικροβιακής σταθερότητας.

Πίνακας 3.5. Σύσταση των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν για την μελέτη της οξειδωτικής και μικροβιακής σταθερότητας.

Μίγματα	BF ₁ (% v/v)	BF ₂ (% v/v)	FAME1 (% v/v)	FAME2 (% v/v)	HVO (% v/v)	GTL (% v/v)
BF ₁	100	-	-	-	-	-
BF ₁ B ₁ 7	93	-	7	-	-	-
BF ₁ B ₂ 7			-	7	-	-
BF ₁ HVO7			-	-	7	-
BF ₁ GTL7			-	-	-	7
BF ₂			-	100	-	-
BF ₂ B ₁ 7	-	93	7	-	-	-
BF ₂ B ₂ 7			-	7	-	-
BF ₂ HVO7			-	-	7	-
BF ₂ GTL7			-	-	-	7

3.2.1 Ιδιότητες Μιγμάτων

Στους Πίνακες 3.6 και 3.7 παρουσιάζονται κάποιες από τις βασικές ιδιότητες των μιγμάτων με τα δύο ναυτιλιακά καύσιμα βάσης (BF₁ και BF₂). Παρατηρείται ότι τα δύο καύσιμα βάσης διαφέρουν ουσιαστικά ως προς την οξειδωτική σταθερότητα και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου. Επίσης, τα δύο βιοντήζελ διαφέρουν ουσιαστικά ως προς τη σύστασή τους, την οξειδωτική σταθερότητα - αφού το FAME1 περιέχει αντιοξειδωτικό πρόσθετο - και στις ιδιότητες ψυχρής ροής.

Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 3.6 και 3.7, η μεταβολή των ιδιοτήτων των καυσίμων βάσης είναι παρόμοια με αυτή που παρουσιάστηκε στη παράγραφο 3.1. Συγκεκριμένα, στα B7 μίγματα με FAME παρατηρείται μια μικρή αύξηση της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους, ο αριθμός οξύτητας αυξάνεται δραστικά ενώ είναι εμφανής η υποβάθμιση της οξειδωτικής σταθερότητας. Αντιθέτως, στα μίγματα με HVO και GTL η πυκνότητα και το κινηματικό ιξώδες παρουσιάζουν μια μικρή μείωση, ο αριθμός οξύτητας διατηρείται στα ίδια επίπεδα με αυτούς των καυσίμων βάσης και η οξειδωτική σταθερότητα είναι ελαφρώς βελτιωμένη. Σε όλες τις περιπτώσεις δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες ψυχρής ροής τουλάχιστον στην εξεταζόμενη συγκέντρωση υποκατάστασης και η περιεκτικότητα σε θείο έχει μειωθεί.

Πίνακας 3.6. Ιδιότητες μιγμάτων του καυσίμου βάσης BF₁.

Ιδιότητα	Μονάδες	Καύσιμο Βάσης BF ₁	Μίγματα BF ₁				Όρια ISO 8217	Μέθοδος
			B ₁ 7	B ₂ 7	HVO7	GTL7		
Ποκνότητα @15°C	kg/m ³	838.6	841.7	841.3	834.1	834.4	Μέγ. 890	ISO 3675
Κινηματικό Ιξώδες @40°C	mm ² /s	3.893	3.908	3.916	3.814	3.750	Ελάχ. 2.000 Μέγ. 6.000	ISO 3104
Θείο	mass %	0.0775	0.0723	0.0719	0.0713	0.0709	Μέγ. 1.00	ASTM D4294
C.F.P.P	°C	4	5	4	5	4	Αναφορά	IP 309
Οξύτητα	mg KOH/g	0.08	0.11	0.11	0.05	0.06	Μέγ. 0.5	ASTM D664
Οξειδωτική Σταθερότητα RSSOT (160°C)	min	767	353	525	793	793	-	ASTM D7545

Πίνακας 3.7. Ιδιότητες μιγμάτων του καυσίμου βάσης BF₂.

Ιδιότητα	Μονάδες	Καύσιμο Βάσης BF ₂	Μίγματα BF ₂				Όρια ISO 8217	Μέθοδος
			B ₁ 7	B ₂ 7	HVO7	GTL7		
Ποκνότητα @15°C	kg/m ³	845.5	848.2	847.6	840.9	840.7	Μέγ. 890	ISO 3675
Κινηματικό Ιξώδες @40°C	mm ² /s	3.616	3.643	3.659	3.555	3.515	Ελάχ. 2.000 Μέγ. 6.000	ISO 3104
Θείο	mass %	0.0745	0.0704	0.0705	0.0695	0.0697	Μέγ. 1.00	ASTM D4294
C.F.P.P	°C	-13	-12	-12	-13	-14	Αναφορά	IP 309
Οξύτητα	mg KOH/g	0.04	0.07	0.08	0.05	0.05	Μέγ. 0.5	ASTM D664
Οξειδωτική Σταθερότητα RSSOT (160°C)	min	94	41	33	96	98	-	ASTM D7545

Στον Πίνακα 3.8 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή του χρόνου επαγωγής, όπως αυτή προσδιορίστηκε βάσει της RSSOT μεθόδου, από την υποκατάσταση του εκάστοτε καυσίμου βάσης από τα τέσσερα εναλλακτικά/ ανανεώσιμα καύσιμα. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.8, η προσθήκη του FAME1 στα δύο καύσιμα βάσης συντελεί στο ίδιο σχεδόν ποσοστό μείωσης του χρόνου επαγωγής (~55%) και των δύο καυσίμων βάσης ενώ αντίθετα η ανάμιξη των ναυτιλιακών καυσίμων με τα HVO και GTL φαίνεται να ενισχύει την οξειδωτική τους σταθερότητα κατά περίπου 3%. Όσον αφορά στο FAME 2 παρατηρείται ότι το ποσοστό επίδρασης διαφοροποιείται μεταξύ των δύο καυσίμων βάσης.

Πίνακας 3.8. Μεταβολή του χρόνου επαγωγής του BF₁, BF₂ λόγω της προσθήκης των ανανεώσιμων/ εναλλακτικών καυσίμων βάσει της RSSOT μεθόδου.

ΔΙΡ (%)	Καύσιμα Βάσης	
	BF ₁	BF ₂
Υποκατάστατα		
FAME 1	-54%	-56%
FAME 2	-32%	-65%
HVO	3%	2%
GTL	3%	4%

3.2.2 Μικροβιακή Σταθερότητα

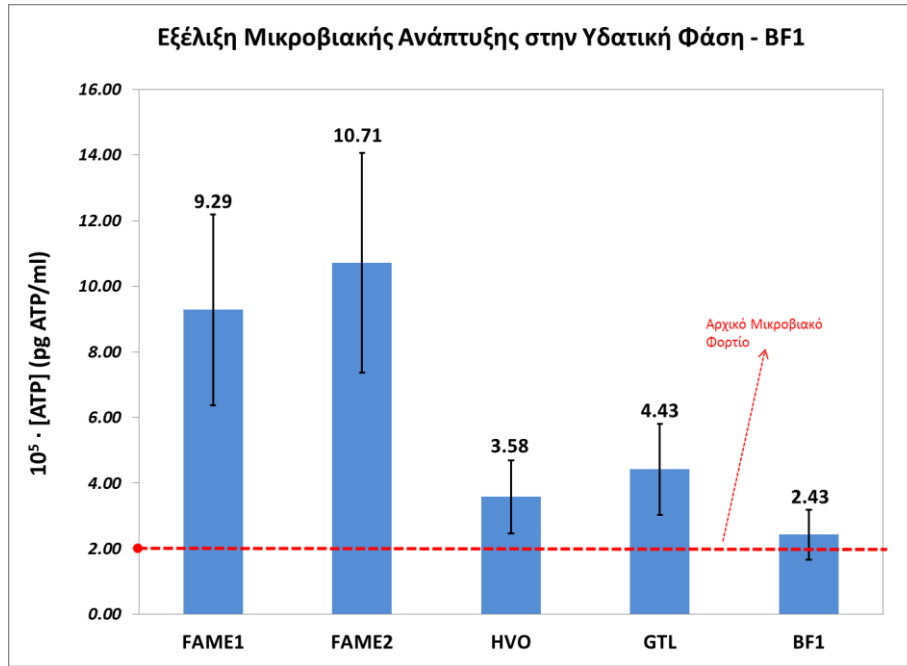
Υδατική Φάση

Στα Σχήματα 3.4 και 3.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάπτυξη του μικροβιακού φορτίου στην υδατική φάση των μιγμάτων των δύο ναυτιλιακών καυσίμων βάσης. Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 3.4 και 3.5, στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης παρουσιάστηκε αύξηση του μικροβιακού φορτίου σε όλα τα μίγματα, με την μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται στην περίπτωση των μιγμάτων με FAME (B7) ενώ τα μίγματα των HVO και GTL, καθώς και τα καθαρά καύσιμα βάσης, εμφανίζονται συγκριτικά ως λιγότερο ευνοϊκά υποστρώματα της μικροβιακής ανάπτυξης.

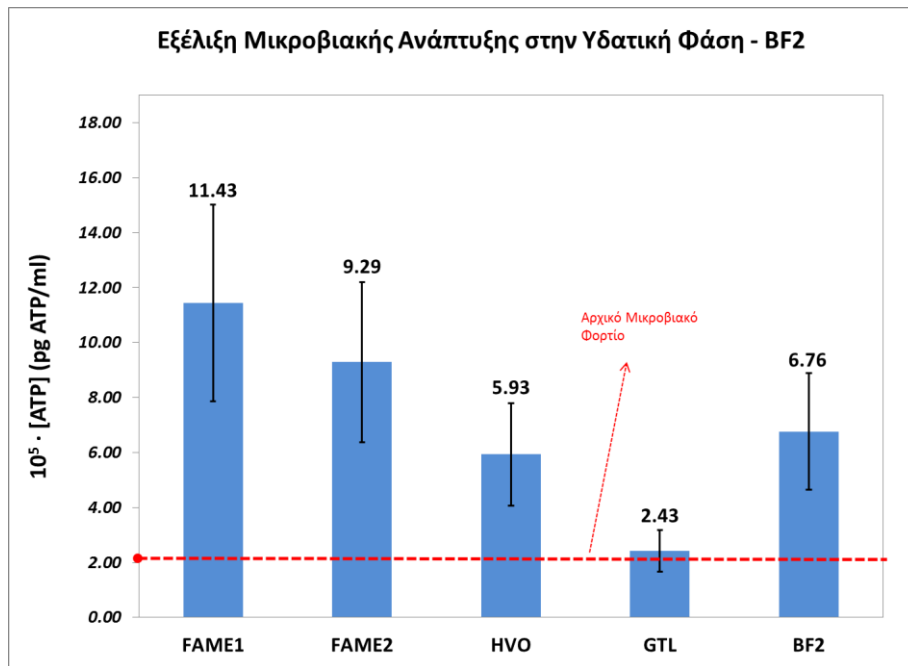
Όσον αφορά τα μίγματα με το BF₁, η συγκέντρωση ATP αυξήθηκε περίπου κατά 4,5 και 5 φορές σε σχέση με την αρχική στα B7 μίγματα με τα FAME1 και FAME2, αντίστοιχα. Μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα μίγματα με HVO και GTL ενώ η μικροβιακή ανάπτυξη στην περίπτωση του καυσίμου βάσης, BF₁, διατηρήθηκε στα ίδια σχεδόν επίπεδα.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.5, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις των μειγμάτων του BF₂ παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση της συγκέντρωσης ATP σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μίγματα του καυσίμου βάσης BF₁. Αντίστοιχα με τα αποτελέσματα των μιγμάτων με το καύσιμο βάσης BF₁, τα B7 μίγματα ενισχύουν περισσότερο την μικροβιακή ανάπτυξη ενώ περισσότερο ανασταλτικά υποστρώματα έναντι της μικροβιακής δραστηριότητας εμφανίζονται, επίσης, τα μίγματα με HVO και GTL. Σημαντική διαφοροποίηση της εξέλιξης της μικροβιακής δραστηριότητας καταγράφεται μεταξύ των δύο καυσίμων βάσης, όπου το BF₂ εμφανίζεται ως επιδεκτικότερο στην μικροβιακή επιμόλυνση.

Με βάση τα παραπάνω, παρατηρείται ότι η παρουσία FAME στα MGO δημιουργεί ένα ευνοϊκότερο περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς και ως εκ τούτου ο πολλαπλασιασμός τους ήταν ευκολότερος και ταχύτερος. Από την άλλη πλευρά, αν και η μικροβιακή δραστηριότητα ήταν πιο περιορισμένη, το MGO και τα μίγματα του με HVO και GTL δεν βρέθηκαν να είναι ανασταλτικά υποστρώματα στον πολλαπλασιασμό μικροβίων, αλλά παρέχουν λιγότερο ευνοϊκές συνθήκες σε σύγκριση με το FAME.



Σχήμα 3.4. Εξέλιξη μικροβιακού φορτίου στην υδατική φάση των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων (CM) BF₁.



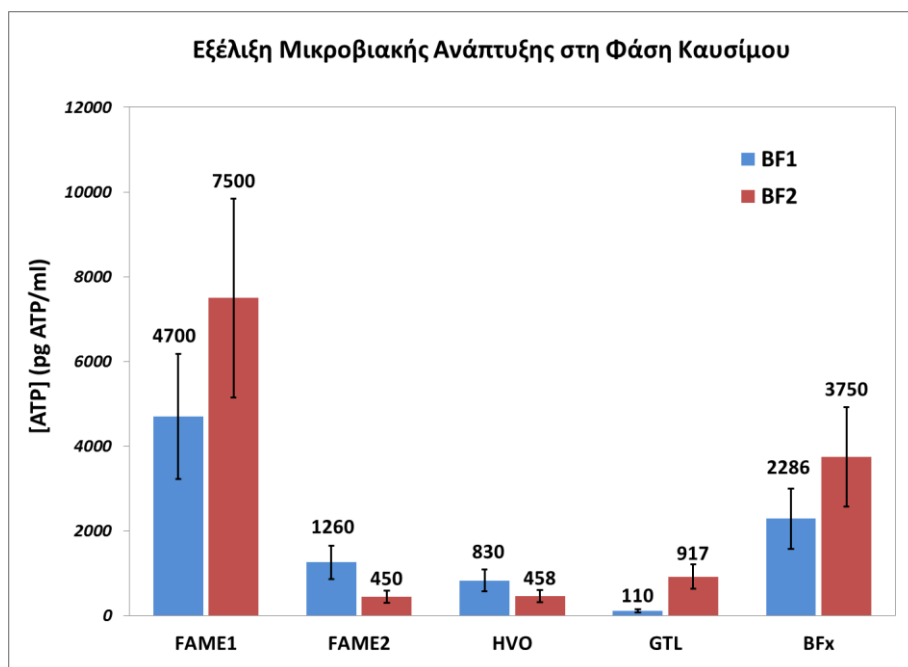
Σχήμα 3.5. Εξέλιξη μικροβιακού φορτίου στην υδατική φάση των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων (CM) BF₂.

Φάση καυσίμου

Πριν από την αποθήκευση των δειγμάτων, η συγκέντρωση του ATP εξετάστηκε στις επιμέρους φάσεις καυσίμων όλων των αποθηκευμένων μιγμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του ATP βρέθηκε να είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα και συγκεκριμένα ήταν περίπου ίση με $[ATP]_{\text{φάσης καυσίμου}} = 4 \text{ pg ATP/ml}$.

Η συγκέντρωση ATP αξιολογήθηκε, επίσης, στη φάση καυσίμου των επιμολυσμένων αποθηκευμένων δειγμάτων (CM) στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης. Όπως φαίνεται από Σχήμα 3.6, η προσθήκη FAME οδηγεί σε δραστική αύξηση της μικροβιακής ανάπτυξης, με την επίδραση του FAME1 να είναι ισχυρότερη και στα δύο καύσιμα βάσης έναντι του FAME2. Σημαντική αλλά ταυτόχρονα μικρότερη αύξηση σε σχέση με τα B7 μίγματα παρατηρείται, επίσης, και στα μίγματα με HVO και GTL, με το ποσοστό επίδρασης των δύο εναλλακτικών καυσίμων να διαφοροποιείται μεταξύ των δύο καυσίμων βάσης. Τέλος, σημαντική αύξηση της μικροβιακής ανάπτυξης παρατηρήθηκε και στα καθαρά καύσιμα βάσης, BF₁ και BF₂.

Βάσει των αποτελεσμάτων από τα Σχήματα 3.4 - 3.6, η αύξηση του μικροβιακού φορτίου τόσο στην υδατική όσο και στη φάση καυσίμου των δειγμάτων B7 και των καυσίμων βάσης - BF₁ και BF₂ - ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά. Αντίθετα, τα επίπεδα της μικροβιακής ανάπτυξης στην περίπτωση των μιγμάτων HVO και GTL εμφανίζουν αντίθετη συμπεριφορά στην υδατική και στη φάση καυσίμου.






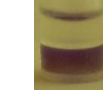

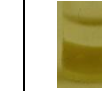
Σχήμα 3.6. Εξέλιξη μικροβιακού φορτίου στη φάση καυσίμου των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων.

Η ιδιαίτερος μικρή αύξηση του μικροβιακού φορτίου στην περίπτωση των μιγμάτων με το FAME 2 εν συγκρίσει με αυτή που καταγράφεται στα μίγματα με FAME 1 προκάλεσε το ενδιαφέρον για την περαιτέρω εξέταση τόσο των καυσίμων βάσης όσο και των ανανεώσιμων και εναλλακτικών καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα. Ειδικότερα, η περαιτέρω εξέταση περιλαμβάνει την ανίχνευση ανασταλτικών ουσιών έναντι της μικροβιακής ανάπτυξης που πιθανόν να περιέχονται. Η προσθήκη ανασταλτικών ουσιών (π.χ. βιοκτόνα) στα βιοντήζελ ή πετρελαϊκά προϊόντα που διατίθενται για εμπορική χρήση αποτελεί συχνή πρακτική (αν και αμφιλεγόμενη σε σχέση με το ισχύον θεσμικό πλαίσιο) με στόχο την αποφυγή της επιμόλυνσης αυτών από μικροοργανισμούς. Για την ανίχνευση αυτών των ουσιών στα καύσιμα που εξετάστηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικό kit, το οποίο περιγράφεται εκτενώς στο Παράρτημα II.

Εν συντομία, το εμπορικό κιτ περιλαμβάνει αμπούλες με gel, όπου περιέχονται στελέχη ενός βακίλου και ένας δείκτης που αλλάζει χρώμα από μωβ σε κίτρινο, όταν ανιχνευθεί ανάπτυξη του βακίλου. Μικρή ποσότητα από το υπό εξέταση δείγμα προστίθεται μέσα στην αμπούλα και πραγματοποιείται ποιοτική εκτίμηση του αποτελέσματος από την αλλαγή ή μη του χρώματος. Εάν το χρώμα μείνει αμετάβλητο, το υπό εξέταση δείγμα πιθανότατα περιέχει επαρκή ποσότητα αντιμικροβιακής ουσίας που δρα ανασταλτικά στην ανάπτυξη του βακίλου.

Με βάση τα παραπάνω, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9. Όπως φαίνεται, σε όλα τα καύσιμα, εκτός από το FAME 2, παρατηρείται αλλαγή του χρώματος σε κίτρινο, το οποίο πρακτικά σημαίνει ότι στα καύσιμα δεν περιέχεται ουσία που αναστέλλει την ανάπτυξη του βακίλου. Αντιθέτως, στο FAME 2 το χρώμα διατηρήθηκε εξαιτίας ενδεχομένως της παρουσίας ουσίας που παρεμποδίζει τον πολλαπλασιασμό του μικροοργανισμού. Η παραπάνω παρατήρηση δικαιολογεί το γεγονός ότι τα επίπεδα της επιμόλυνσης των φάσεων καύσιμου των δειγμάτων που περιέχουν το FAME 2 είναι σε χαμηλότερα επίπεδα εν συγκρίσει αυτών με το FAME 1 παρά τις υψηλές συγκεντρώσεις που καταγράφονται στις υδατικές φάσεις των αντίστοιχων δειγμάτων.

Πίνακας 3.9. Αποτελέσματα ανίχνευσης βιοκτόνου ουσίας στα εξεταζόμενα καύσιμα βάσει του εμπορικού κιτ.

	Καύσιμα					
	BF ₁	BF ₂	FAME1	FAME2	HVO	GTL
Ανίχνευση βιοκτόνου ουσίας	-	-	-	+	-	-
						

“+”: Παρουσία βιοκτόνου/ ανασταλτικής στην μικροβιακή δράση ουσίας.

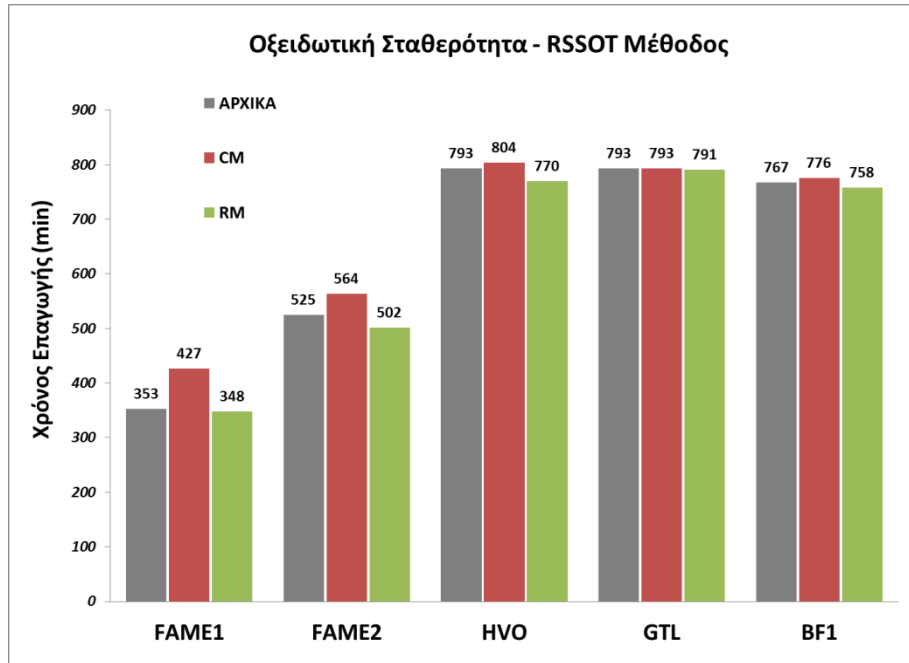
“-”: Απουσία βιοκτόνου/ ανασταλτικής στην μικροβιακή δράση ουσίας.

3.2.3 Οξειδωτική Σταθερότητα

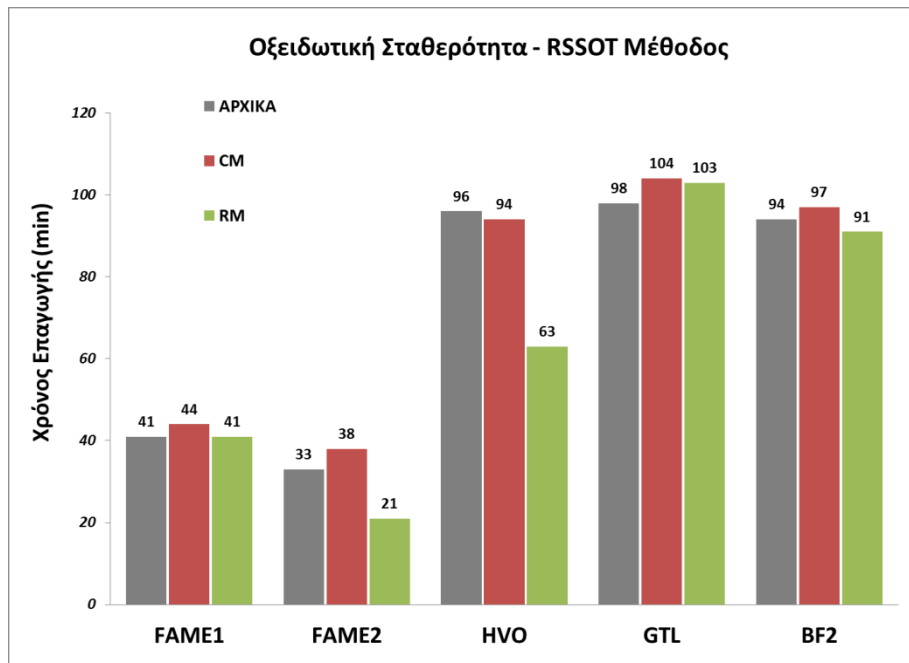
Στα Σχήματα 3.7 και 3.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής σταθερότητας των αποθηκευμένων CM και RM δειγμάτων, όπως προσδιορίστηκαν με την μέθοδο ASTM D7545, με το πέρας του χρόνου αποθήκευσης, δηλαδή των πέντε εβδομάδων.

Όσον αφορά τα επιμολυσμένα δείγματα (CM) και των δύο καυσίμων βάσης που περιέχουν τα FAME1 και FAME2 παρατηρείται μια μικρή αύξηση της οξειδωτικής σταθερότητας. Αντίθετα αποτελέσματα προκύπτουν από τα αντίστοιχα B7 δείγματα αναφοράς (RM), όπου η οξειδωτική σταθερότητα σχεδόν παραμένει αμετάβλητη, στην περίπτωση αυτών με το FAME1, ή ελαφρώς υποβαθμισμένη (~4%) στην περίπτωση αυτών με FAME2.

Στην περίπτωση των δειγμάτων με τα καύσιμα HVO και GTL - CM και RM - δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές στην οξειδωτική σταθερότητα τουλάχιστον στο εξεταζόμενο χρονικό διάστημα αποθήκευσης. Εξαιρεση αποτελεί το δείγμα αναφοράς (RM) του μίγματος BF₂HVO7, όπου σημειώνεται μια μείωση της τάξης του 36%. Επίσης, δεν καταγράφονται διαφοροποιήσεις στην οξειδωτική σταθερότητα των δύο καυσίμων βάσης τόσο των CM και RM δειγμάτων.



Σχήμα 3.7. Οξειδωτική σταθερότητα των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων BF₁.



Σχήμα 3.8. Οξειδωτική σταθερότητα των αποθηκευμένων επιμολυσμένων δειγμάτων BF₂.

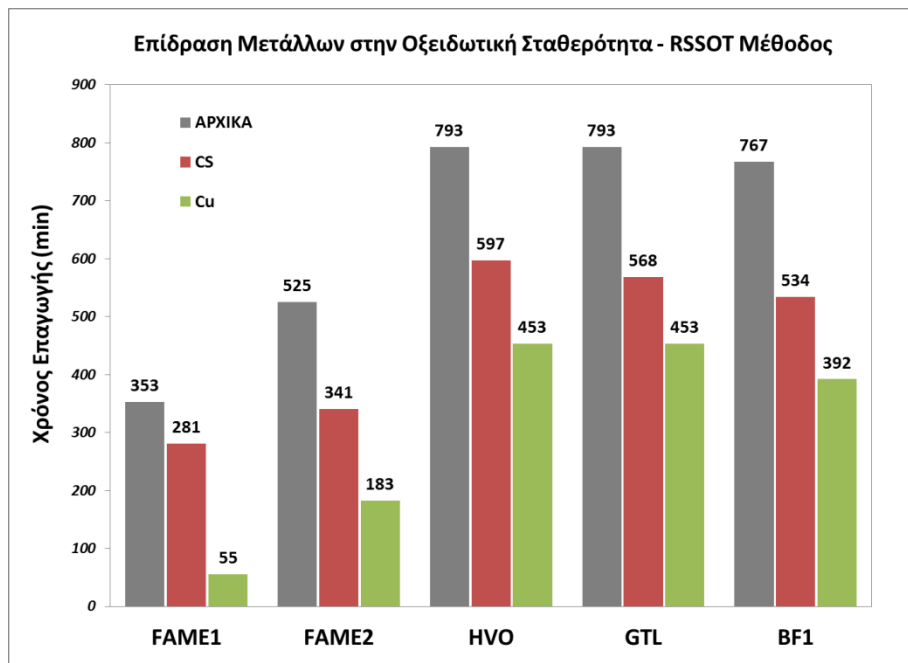
Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, κρίνεται ενδιαφέρουσα η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των CM και RM δειγμάτων αφού αποθηκευτούν σε μεγαλύτερο των πέντε εβδομάδων χρονικό διάστημα, ώστε να γίνει περισσότερο φανερή η επίδραση του εκάστοτε υποκαταστάτη, καθώς και της μικροβιακής επιμόλυνσης, στην οξειδωτική σταθερότητα των ναυτιλιακών καυσίμων βάσης σε συνθήκες μακράς αποθήκευσης. Επίσης θα μπορούσε να διερευνηθεί και η επίδραση της τελικής περιεκτικότητας σε νερό στη φάση καυσίμου στις μετρήσεις της οξειδωτικής σταθερότητας.

3.3 Επίδραση των μετάλλων στην οξειδωτική σταθερότητα

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής σταθερότητας των μιγμάτων του BF₁ παρουσία χαλκού (Cu) και ανθρακούχου χάλυβα (CS), όπως προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους ASTM D7545 και EN 15751, αντίστοιχα. Η σταθερότητα των μιγμάτων με τα εναλλακτικά καύσιμα HVO και GTL καθώς και των ναυτλιακών καυσίμων βάσης αξιολογήθηκε μόνο με την μέθοδο RSSOT, καθώς η μέθοδος Rancimat δε θεωρείται δόκιμη για τα συγκεκριμένα είδη καυσίμων.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.9 και 3.10, η παρουσία των μετάλλων επιτάχυνε την διαδικασία οξείδωσης σε όλα τα μίγματα. Συγκεκριμένα ο χαλκός αποδείχθηκε το πιο δραστικό προ-οξειδωτικό και συνέβαλε στην μεγαλύτερη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα και των δύο μεθόδων. Αντίθετα, αν και υπάρχουν διαφοροποιήσεις στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται από τις δύο μεθόδους, πιθανώς λόγω των διαφορετικών συνθηκών δοκιμής, ο χάλυβας επέδειξε χαμηλότερη καταλυτική δράση από ότι ο χαλκός.

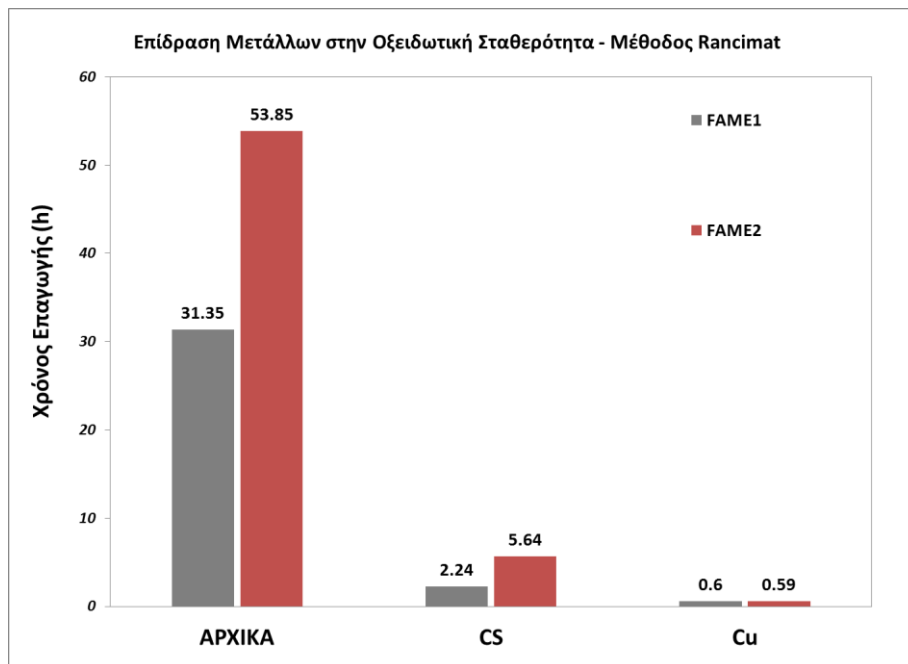
Στην περίπτωση του χαλκού, η μεγαλύτερη μείωση παρουσιάστηκε στα μίγματα με βιοντήζελ ενώ σημαντικές ήταν και οι μειώσεις στην σταθερότητα, τόσο των μιγμάτων με HVO και GTL όσο και του καθαρού καυσίμου βάσης, με τα μίγματα με HVO και GTL να εμφανίζουν την μικρότερη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας. Αντίθετα στην περίπτωση του ανθρακούχου χάλυβα, το μίγμα με το FAME1, εμφάνισε την μικρότερη μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας ακολουθούμενο από το μίγμα με HVO. Το μίγμα με GTL και το καθαρό καύσιμο βάσης εμφάνισαν παραπλήσια μείωση, ενώ η μεγαλύτερη μείωση παρουσιάστηκε στο καύσιμο που περιείχε το FAME2.



Σχήμα 3.9. Επίδραση των Cu και CS στην οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων BF₁ με την μέθοδο RSSOT.

Ιδιαίτερα για τα μίγματα με βιοντίζελ, σύμφωνα με τον Πίνακα 3.10 στην περίπτωση του χαλκού η προσθήκη του FAME1 στο καύσιμο βάσης, είχε ισχυρότερη επίδραση στην μείωση της σταθερότητας σε σχέση με το FAME2, με μείωση του χρόνου επαγωγής κατά 84% και 65% αντίστοιχα. Αντίθετα παρουσία ανθρακούχου χάλυβα μεγαλύτερη μείωση της σταθερότητας παρατηρήθηκε στην περίπτωση της προσθήκης του FAME2.

Η υψηλότερη σταθερότητα επιτεύχθηκε με τα μίγματα HVO και GTL ενώ τα πιο ευάλωτα στην παρουσία μετάλλων, ειδικά στον χαλκό, ήταν τα μίγματα με τα FAME. Ως αποτέλεσμα, η εισαγωγή του FAME στο MGO μπορεί να εμφανίζει χαμηλότερη συμβατότητα με τον χαλκό. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί στο παρελθόν από αρκετούς ερευνητές που υποστηρίζουν την καταλυτική επίδραση του χαλκού στη διαδικασία οξείδωσης του βιοντίζελ και το μίγμα του με το ντίζελ αυτοκίνησης ^[81-83]. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα αυτής της μελέτης είναι και οι παρατηρήσεις άλλων ερευνητών, που ανέφεραν ότι η διαδικασία οξείδωσης των δειγμάτων βιοντίζελ (FAME) είναι ταχύτερη σε δοχείο χαλκού παρά σε δεξαμενή χάλυβα τουλάχιστον στις εφαρμογές της αυτοκινητοβιομηχανίας ^[84].



Σχήμα 3.10. Επίδραση των Cu και CS στην οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων BF₁ με την μέθοδο Rancimat.

Στους Πίνακες παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή του χρόνου επαγωγής από την παρουσία των δύο μετάλλων βάσει των μεθόδων RSSOT και Rancimat.

Πίνακας 3.10. Ποσοστιαία μεταβολή του χρόνου επαγωγής βάσει της μεθόδου RSSOT από την παρουσία των δύο μετάλλων.

<i>ΔIP (%)</i>	<i>Μέταλλα</i>	
	Cu	CS
<i>Μίγματα</i>		
BF₁	-49%	-30%
BF₁B₁7	-84%	-20%
BF₁B₂7	-65%	-35%
BF₁HVO7	-43%	-25%
BF₁GTL7	-43%	-28%

Πίνακας 3.11. Ποσοστιαία μεταβολή του χρόνου επαγωγής βάσει της μεθόδου Rancimat από την παρουσία των δύο μετάλλων.

<i>ΔIP (%)</i>	<i>Μέταλλα</i>	
	Cu	CS
<i>Μίγματα</i>		
BF₁B₁7	-98%	-93%
BF₁B₂7	-99%	-90%



Εικόνα 3.2. Εμφάνιση εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσία CS πριν και μετά τη μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο Rancimat.



Εικόνα 3.3. Εμφάνιση εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσία CS πριν και μετά τη μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο RSSOT.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η προσθήκη εναλλακτικών (HVO, GTL) και ανανεώσιμων καυσίμων (FAME) σε συγκέντρωση 7% κ.ό. σε ναυτιλιακά αποσταγματικά καύσιμα. Προσδιορίστηκαν οι ιδιότητες των μιγμάτων καθώς και η σταθερότητά τους - μικροβιακή και οξειδωτική – έπειτα από επιμόλυνση και αποθήκευση αυτών για χρονικό διάστημα των 5 εβδομάδων. Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση των μετάλλων ανθρακούχου χάλυβα και χαλκού στην οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων.

Όσον αφορά τις βασικές ποιοτικές παραμέτρους των μιγμάτων, παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση στις τιμές της πυκνότητας και του κινηματικού ιξώδους των B7 μιγμάτων εν συγκρίσει με αυτές του καυσίμου βάσης, ενώ μικρή μείωση αυτών καταγράφεται στις περιπτώσεις των HVO και GTL. Σε όλα τα μίγματα επιτυγχάνεται η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο ενώ οι ψυχρές ιδιότητες του καυσίμου βάσης παρέμειναν ανεπηρέαστες από την προσθήκη των ανανεώσιμων υποκατάστατων τουλάχιστον στην εξεταζόμενη περιεκτικότητα ανάμιξης. Όπως ήταν αναμενόμενο, η προσθήκη του FAME συνέβαλε στην αναβάθμιση της ελλιπούς λιπαντικής ικανότητας του ναυτιλιακού gasoil ενώ στα μίγματα με τα εναλλακτικά καύσιμα HVO και GTL δεν παρατηρήθηκε βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων.

Η οξειδωτική σταθερότητα των υπό εξέταση μιγμάτων φαίνεται να επηρεάζεται από το είδος του εκάστοτε υποκαταστάτη. Συγκεκριμένα, η παρουσία του FAME οδηγεί στην επιτάχυνση της διαδικασίας της οξείδωσης σε όλες τις περιπτώσεις των μιγμάτων B7 αλλά η χημική σύσταση του εκάστοτε βιοντήζελ που καθορίζεται από την πρώτη ύλη παίζει σημαντικό ρόλο. Αντιθέτως, τα μίγματα με HVO και GTL εμφανίζουν υψηλότερη αντοχή έναντι της οξείδωσης από τα αντίστοιχα B7 και μάλιστα φαίνεται να ενισχύουν ελάχιστα και την αρχική σταθερότητα του καυσίμου βάσης.

Αναφορικά με την μελέτη της μικροβιακής σταθερότητας, παρατηρείται ότι η παρουσία FAME στα ναυτιλιακά καύσιμα βάσης δημιουργεί ένα ευνοϊκότερο περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς και ως εκ τούτου ο πολλαπλασιασμός τους ήταν ευκολότερος και ταχύτερος. Από την άλλη πλευρά, αν και η μικροβιακή δραστηριότητα ήταν πιο περιορισμένη, το ναυτιλιακό gasoils και τα μίγματά τους με HVO και GTL δεν βρέθηκαν να είναι ανασταλτικά υποστρώματα για τον μικροβιακό πολλαπλασιασμό, αλλά παρέχουν λιγότερο ευνοϊκές συνθήκες σε σύγκριση με τα FAMEs. Συγκεκριμένα, διαφοροποιήσεις στο μικροβιακό φορτίο παρατηρήθηκαν μεταξύ και των δύο καυσίμων βάσης, οι οποίες ενδεχομένως να οφείλονται στη διαφορετική σύσταση των δύο ναυτιλιακών καυσίμων και ειδικότερα στη διαφορετική περιεκτικότητα σε αρωματικά. Τέλος, η παρουσία ουσίας ανασταλτικής προς την μικροβιακή ανάπτυξη στο εμπορικό FAME 2, μολονότι συντέλεσε στο να περιορίσει την μικροβιακή δραστηριότητα στη φάση καυσίμου των αντίστοιχων επιμολυσμένων δειγμάτων, η συγκέντρωση ATP στις αντίστοιχες υδατικές φάσεις

διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα. Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό ότι η χρήση βιοκτόνων ή ανασταλτικών ουσιών έναντι των μικροοργανισμών από μόνη της δεν συμβάλλει στην ορθή και αποτελεσματική αντιμετώπιση του φαινομένου.

Βάσει των αποτελεσμάτων της οξειδωτικής σταθερότητας των αποθηκευμένων δειγμάτων, δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες μεταβολές τόσο στα επιμολυσμένα (CM) όσο και στα δείγματα αναφοράς (RM) τουλάχιστον κατά το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα αποθήκευσης. Ως μελλοντική εργασία προτείνεται η επέκταση του χρονικού διαστήματος αποθήκευσης καθώς και ο προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Τέλος, η προσθήκη μετάλλων φαίνεται ότι επιταχύνει την οξειδωτική διαδικασία σε όλα τα δείγματα, με τον χαλκό να είναι πιο δραστικό προ-οξειδωτικό μέσο σε σχέση με τον ανθρακούχο χάλυβα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η υψηλότερη σταθερότητα επιτεύχθηκε με τα μίγματα HVO και GTL ενώ τα πιο ευάλωτα στην παρουσία μετάλλων, ειδικά στον χαλκό, ήταν τα μείγμα με τα FAME. Ως αποτέλεσμα, η εισαγωγή του FAME στο MGO μπορεί να εμφανίζει χαμηλότερη συμβατότητα ειδικά με μέταλλα όπως ο χαλκός ή/και τα κράματά του. Περαιτέρω διερεύνηση της αλληλεπίδρασης των βιοκαυσίμων και δη του FAME και με άλλους τύπους μετάλλων ή και κραμάτων που χρησιμοποιούνται στα συστήματα διανομής ναυτιλιακών καυσίμων δύναται να δώσει μια ευρύτερη εικόνα των ενδεχόμενων επιπτώσεων από τη χρήση βιοκαυσίμων στα ναυτιλιακά καύσιμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος, Δ.Καρώνης, (2013). Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών, εκδόσεις ΕΜΠ
2. <https://www.marquard-bahls.com/en/news-info/glossary/detail/term/marine-fuels.html> (Λήφθηκε στις 10.7.2017)
3. <https://www.marquard-bahls.com/en/news-info/glossary/detail/term/marine-diesel-oil-mdo.html> (Λήφθηκε στις 10.7.2017)
4. Marine Diesel Fuel Oil, Environment Canada Oil Properties Database. Environment Canada, Emergencies Science and Technology Division, 2015.
5. Monique B. Vermeire, (2012). Everything You Need to Know About Marine Fuels, Chevron Global Marine Products
6. ISO 8217:2017 Petroleum products - Fuels (class F) - Specifications of marine fuels, 6th Edition
7. Third IMO Greenhouse Gas study 2014, International Marine Organization, 2014
8. Arampantzi C., Zeimpekis V., (2014). The role of the shipping industry in the climate change, Supply Chain & Logistics, Issue 64, 48-49
9. Διεθνή Σύμβαση MARPOL, Annex VI
10. Christos Chryssakis, Ociane Balland, Hans Anton Tvette, Andreas Brandster, (2014). ALTERNATIVE FUELS FOR SHIPPING, Position Paper 17, DNV-GL
11. <http://www.hallmarkfuels.com/eca> (Λήφθηκε στις 17.7.2017)
12. 13 CCR, section 2299.2. Fuel Sulfur and Other Operational Requirements for Ocean-going Vessels within California Waters and 24 Nautical Miles of the California Baseline.,
13. Δημήτρης Ματθαίος, (2016). Απαντήσεις σε ερωτήματα μετά την 70ή Σύνοδο της Ναυτιλιακής Επιτροπής Περιβαλλοντικής Προστασίας του IMO, Ναυτικά Χρονικά
14. CIMAC Working Group 7 – Fuels (WG7) Guide-lines for Ship owners and Operators on Managing Marine Distillate Fuels Containing up to 7.0% v/v FAME (biodiesel), V1.0, 2013
15. Amish P. Vyas , Jaswant L. Verma, N. Subrahmanyam, (2010). “A review on FAME production processes”, Fuel, 89, 1-9
16. A.E. Atabania, A.S. Silitonga, Irfan Anjum Badruddina, T.M.I. Mahliaa, H. Masjukia, S. Mekhilefd, (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2070-2093
17. Bhupendra S. C., Naveen K. and Haeng M.C., (2010). Performance and emission studies on an agriculture engine on neat Jatropa oil, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 24(2), 529~535
18. Feltes, M. M. C., de Oliveira, D., Ninow, J. L., & de Oliveira, J. V (2011). An Overview of Enzyme-Catalyzed Reactions and Alternative Feedstock for Biodiesel Production, Chapter 2 in *Alternative Fuels*, InTech, ISBN 978-953-307-372-9
19. Ali Rajaeifar, M., Ghobadian, B., Davoud Heidari, M., & Fayyazi, E. (2013). Energy consumption and greenhouse gas emissions of biodiesel production from rapeseed in Iran. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(6), 063134
20. Divja Bajpai and V.K. Tyagi, (2006). “Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and its benefits”, *Journal of Oleo Science*, 55(10), p 487-502 doi: 10.5650/jos.55.487

21. Hoekman, S. K., & Robbins, C. (2012). Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. *Fuel Processing Technology*, 96, 237-249.
22. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions, U.S.EPA, EPA420-P-02-001, Environmental Protection Agency, Ann Arbor, MI, U.S, 2002.
23. T. Schleicher, R. Werkmeister, W. Russ, R. Meyer-Pittroff , (2009). Microbiological stability of biodiesel–diesel-mixtures, *Bioresource Technology*, 100(2), 724-730
24. Sørensen, G., Pedersen, D. V., Nørgaard, A. K., Sørensen, K. B., & Nygaard, S. D. (2011). Microbial growth studies in biodiesel blends. *Bioresource technology*, 102(8), 5259-5264
25. Wiese, J., “Biodeterioration and Biodegradation.” In: Papers of the 10th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium, 1996, Hamburg
26. Lutterbach, M.T.S. and Galvao, M.M, (2011). Fuel for the Future: Biodiesel-A Case Study, Chapter 27 in Applied Microbiology and Molecular Biology in Oilfield Systems, 229-235, Springer Netherlands, ISBN: 978-90-481-9252-6,
27. 2003/30/EK Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβούλιου της 8ης Μαΐου 2003 σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές
28. 2009/28/EK Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβούλιου της 23ης Απριλίου 2009 σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών 2001/77/EK και 2003/30/EK
29. Bob Flach, Sabine Lieberz and Antonella Rossetti, (2017). EU-28 Biofuels Annual : EU Biofuels Annual Report 2017, USDA Foreign Agricultural Service, June 2017
30. Global Biofuels Market 2016-2020, Technavio, September 2016 <https://www.technavio.com/report/global-oil-and-gas-global-biofuels-market-2016-2020> (Λήφθηκε στις 20.7.2017)
31. Neste Renewable Diesel Handbook, (2016), Neste
32. <http://www.longhini.eu/Eco-Diesel.html> (Λήφθηκε στις 20.7.2017)
33. GREENEA Team, (2014). Is HVO the Holy Grail of the world biodiesel market?, Greenea, December 2014 <http://www.greenea.com/publication/is-hvo-the-holy-grail-of-the-world-biodiesel-market/>
34. Hannu Aatola, Martti Larmi, Teemu Sarjovaara, (2009). “Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine”, SAE International Journal of Engines 1(1), 1251-1262,
35. Murtonen, T., Aakko-Saksa, P., Kuronen, M., Mikkonen, S., & Lehtoranta, K. (2009). Emissions with heavy-duty diesel engines and vehicles using FAME, HVO and GTL fuels with and without DOC+ POC aftertreatment. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2(2009-01-2693), 147-166
36. Kuronen, M., Mikkonen, S., Aakko, P, (2007). "Hydrotreated Vegetable Oil as Fuel for Heavy Duty Diesel Engines," SAE Technical Paper 2007-01-4031
37. Rantanen, L., Linnaila, R., Aakko, P., and Harju, T., (2005). "NExBTL - Biodiesel Fuel of the Second Generation," SAE Technical Paper 2005-01-3771,
38. Hartikka, T., Kuronen, M., and Kiiski, U., (2012). Technical Performance of HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) in Diesel Engines, SAE Technical Paper 2012-01-1585.
39. Happonen, M., Heikkila, J., Murtonen, T., Lehto, K., Sarjovaara, T., Larmi, M., Keskinen, J., Virtanen, A., (2012). Reductions in Particulate and NOx Emissions by

- Diesel Engine Parameter Adjustments with HVO Fuel, *Environmenta. Science Technology*, 46(11), 6198–6204
40. Lehto, K., Elonheimo, A., Hakkinen, K., Sarjovaara, T. et al., (2012). Emission Reduction Using Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) With Miller Timing and EGR in Diesel Combustion, *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 5(1), 218-224
41. Neste Oil in 2014, Annual Report 2014, Neste Oil
42. EN590:2009 Ευρωπαϊκό Πρότυπο για Καύσιμα αυτοκινήτων - Πετρέλαιο - Απαιτήσεις και μέθοδοι δοκιμής, Απρίλιος 2009
43. ASTM D975 – 11, Standard Specification for Diesel Fuel Oils
44. GREENEA Team, (2017). New players join the HVO game, Greenea, February 2017 <https://www.greenea.com/publication/new-players-join-the-hvo-game/>
45. 2009/30/EK Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Απριλίου 2009 με την οποία τροποποιείται η οδηγία 98/70/EK όσον αφορά τις προδιαγραφές για τη βενζίνη, το ντίζελ και το πετρέλαιο εσωτερικής καύσης και την καθιέρωση μηχανισμού για την παρακολούθηση και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, τροποποιείται η οδηγία 1999/32/EK του Συμβουλίου όσον αφορά την προδιαγραφή των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στα πλοία εσωτερικής ναυσιπλοΐας και καταργείται η οδηγία 93/12/EOK
46. Worldwide Fuel Chapter 5th Edition, September 2013
47. Νομοσχέδιο της Γερουσίας της Καλιφόρνιας, αριθμός 32, Κεφάλαιο 249, Πράξη για την προσθήκη του τμήματος 38566 στον Κώδικα Υγείας και Ασφάλειας, σχετικά με αέρια θερμοκηπίου.
48. S. Gullapalli and A. Falender, (2014). GTL innovation produces clean base oils from natural gas, *GASPROCESSING*, October 2014
49. Dong, L., Wei, S. A., Tan, S., & Zhang, H. (2008). GTL or LNG: which is the best way to monetize “stranded” natural gas?. *Petroleum Science*, 5(4), 388-394.
50. Arup Mallik and Vishakh Mantri, (2014). Gas to liquids plants face challenges in the U.S. market, United States Energy Information Administration
51. Hu, P., Chakraborty, S., Kumar, A., Woolston, B., Liu, H., Emerson, D., & Stephanopoulos, G. (2016). Integrated bioprocess for conversion of gaseous substrates to liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(14), 3773-3778
52. Pflieger, B. F. (2016). Microbes paired for biological gas-to-liquids (Bio-GTL) process. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(14), 3717-3719.
53. KNOWLEDGE GUIDE Version 2.0, Shell GTL FUEL, Shell Global Solutions
54. Wu, T., Huang, Z., Zhang, W. G., Fang, J. H., & Yin, Q. (2007). Physical and chemical properties of GTL– diesel fuel blends and their effects on performance and emissions of a multicylinder DI compression ignition engine. *Energy & Fuels*, 21(4), 1908-1914
55. Khan, M., Tafreshi, R., Mokahal, A., Mohamed, M. et al., (2016). Single Cylinder GTL ENGINE: An Experimental Comparison between Traditional Diesel and GTL Diesel on Single Cylinder Engine, SAE Technical Paper 2016-01-1262.
56. Bassiony, M. A., Ibrahim, A., & El-Kassaby, M. M. (2016). An experimental study on the effect of using gas-to-liquid (GTL) fuel on diesel engine performance and emissions. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), 2115-2124
57. Ushakov, S., Halvorsen, N. G., Valland, H., Williksen, D. H., & Aesøy, V. (2013). Emission characteristics of GTL fuel as an alternative to conventional marine gas oil. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 18, 31-38

58. Lee Nichols, (2017). Smaller-scale and modular technologies drive GTL industry forward, *Hydrocarbon Processing*, September 2017
59. R.Lipski, (2013). Smaller-scale GTL enters the mainstream, *Gas Processing*, November 2013
60. Don Francis, (2016). What's new in production, *World Oil*, December 2016,
61. Global Gas Flaring Reduction Partnership, The World Bank, 2011.
62. SHELL GTL FUEL, BENEFITS GUIDE Version 2.6, Shell Global Solutions
63. Dodos, George S., and Fanourios Zannikos. (2013). Microbiological growth study of biodiesel fuel, *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 6.2013-01-1148, 419-429
64. Graham C., et al. A Global Survey of the Incidence of FAME And Microbial Contamination in Marine Distillate Fuels. Proceedings of the 14TH International Symposium on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels Charleston, South Carolina USA (2015).
65. Frankel E.N., (1984). Lipid Oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (12), 1908-1917
66. Ernesto C. Zuleta, Libia Baena, Luis A. Rios, Jorge A. Calderón, (2012). The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(12), 2159-2175
67. Bannister, C. D.; Chuck, C. J.; Bounds, M.; Hawley, J. G., (2011). Oxidative stability of biodiesel fuel , *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D: Journal of Automobile Engineering*, 225(1), 1-16
68. Bouaid, A., Martínez, M., Aracil, J., (2007). Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils, *Fuel* 86(16), 2596–2602
69. Yang F.Z., Hollebne B.P., Wang Z., Yang C., Landriault M. (2013), Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products, *Fuel Processing Technology*, 106, 366– 375
70. Petiteaux M., Monsallier G. (2009) Impacts of biodiesel blends on fuel filter functions, laboratory and field tests results. SAE technical paper 2009-01-1876,
71. McCormick R.L., Westbrook S.R. (2007). Empirical Study of the Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends, Milestone Report NREL/TP-540-41619, May 2007
72. McCormick, R. L., & Westbrook, S. R. (2009). Storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Energy & Fuels*, 24(1), 690-698.
73. Moser B.R. , (2016). Influence of extended storage on fuel properties of methyl esters prepared from canola, palm, soybean and sunflower oils, *Renewable Energy*, 36_1221-1226
74. Karavalakis G., Hilari D., Givalou L., Karonis D., Stournas S., (2011). Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants, *Energy*, 36, 369-374
75. Haseeb, A. S. M. A., Fazal, M. A., Jahirul, M. I., & Masjuki, H. H. (2011). Compatibility of automotive materials in biodiesel: a review. *Fuel*, 90(3), 922-931
76. Kaul S, Saxena R.C., Kumar A., Negi M.S., Bhatnagar A.K., Goyal H.B., Gupta A.K. (2007), Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Processing Technology*, 88(3), 303–307
77. Denisov E. T., Afanas'ev I. B., (2005). Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology, CRC Press. ISBN: 978-0-8247-5356-6

78. Ντόντος, Γ. (2013). *Επιπτώσεις ανανεώσιμων υποκατάστατων στη λιπαντική ικανότητα, την οξειδωτική συμπεριφορά και το μικροβιακό φορτίο των πετρελαιοειδών* (Doctoral dissertation, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Χημικών Μηχανικών. Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών. Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών).
79. Hu, J., Du, Z., Li, C., & Min, E. (2005). Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers. *Fuel*, 84(12), 1601-1606
80. Geller, D. P., & Goodrum, J. W. (2004). Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. *Fuel*, 83(17), 2351-2356.
81. Knothe, G., & Dunn, R. O. (2003). Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(10), 1021-1026.
82. Sarin, A., Arora, R., Singh, N. P., Sharma, M., & Malhotra, R. K. (2009). Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. *Energy*, 34(9), 1271-1275.
83. Dodos, G. S., Zannikos, F., & Stournas, S. (2009). *Effect of metals in the oxidation stability and lubricity of biodiesel fuel*, SAE Technical Paper 2009-01-1829
84. Yang, Z., Hollebone, B. P., Wang, Z., Yang, C., Brown, C., & Landriault, M. (2014). Storage stability of commercially available biodiesels and their blends under different storage conditions. *Fuel*, 115, 366-377.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Παραγωγή μεθυλεστέρων

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Εμπορικό κιτ ανίχνευσης ουσιών με ανασταλτική στη μικροβιακή ανάπτυξη δράση

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Παραγωγή μεθυλεστέρων

Π1. Παραγωγική Διαδικασία Μεθυλεστέρων των Λιπαρών Οξέων (FAME)

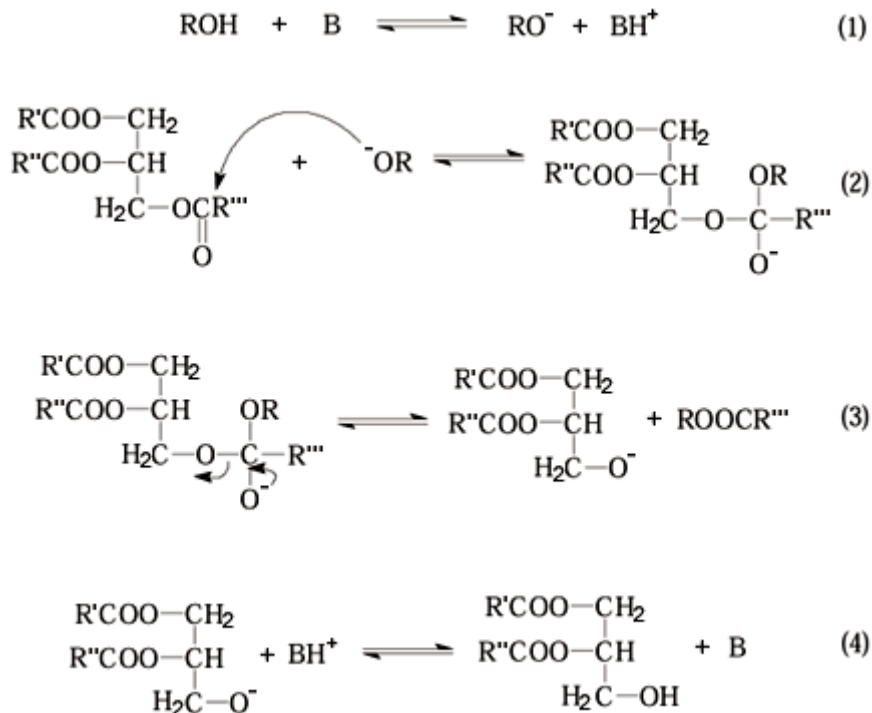
Επεξεργασία πρώτων υλών

Οι πρώτες ύλες αξιοποιήθηκαν ως είχαν χωρίς περαιτέρω εξευγενισμό καθώς η περιεκτικότητα σε νερό και σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ήταν σε ικανοποιητικά επίπεδα.

Αντίδραση παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (βιοντήζελ)

Η παραγωγή των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε μέσω αλκαλικής αντίδρασης μετεστεροποίησης - βλ. Μηχανισμό στο Σχήμα I.1 - με μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 6:1 και καταλύτη μονοξειδίου του νατρίου (CH₃ONa) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0.7% και 1%κ.β. ανάλογα με την πρώτη ύλη.

Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν κοντά στο σημείο ζέσης της μεθανόλης (~ 65°C), ενώ ο χρόνος στις 2 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης η υπερκείμενη φάση των μεθυλεστέρων διαχωρίστηκε από τη γλυκερίνη και εξευγενίστηκε μέσω εκπλύσεων με θερμό νερό και με αραιό διάλυμα θεικού οξέος (5%w/w H₂SO₄). Η περίσσεια της μεθανόλης απομακρύνθηκε μέσω απόσταξης υπό κενό και τέλος ακολούθησε ξήρανση των μεθυλεστέρων με άνυδρο θειικό νάτριο (Na₂SO₄).



Σχήμα I.1. Μηχανισμός αλκαλικής μετεστεροποίησης

Το πρώτο στάδιο (Εξίσωση 1) αφορά την αντίδραση μεταξύ βάσης και αλκοόλης προς σχηματισμό αλκοξειδίου και πρωτονιομένου καταλύτη. Ακολουθεί η νουκλεοφιλική επίθεση του αλκοξειδίου στις καρβονυλικές ομάδες του τριγλυκεριδίου προς ανάπτυξη ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου (Εξίσωση 2), από το οποίο παράγεται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν (Εξίσωση 3). Το τελευταίο συμμετέχει στην αποπρωτονίωση του καταλύτη (Εξίσωση 4), βελτιώνοντας την ενεργότητα του, έτσι ώστε αυτός να αντιδράσει με δεύτερο μόριο αλκοόλης, ξεκινώντας ένα νέο καταλυτικό κύκλο. Διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερίνης.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Εμπορικό κιτ ανίχνευσης ουσιών με ανασταλτική στη
μικροβιακή ανάπτυξη δράση

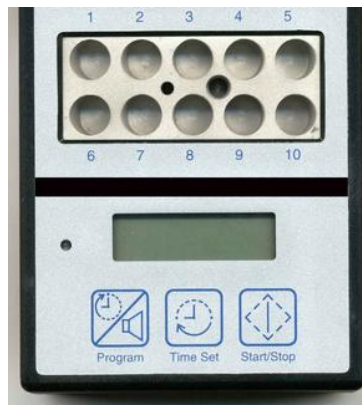
Ανάπτυξη μεθοδολογίας ανίχνευσης προσθέτων με ανασταλτική δράση στην μικροβιακή δραστηριότητα

Στην παρούσα έρευνα, έγινε προσπάθεια ανίχνευσης προσθέτων εκείνων που δρουν ανασταλτικά στην ανάπτυξη των μικροβίων σε συστήματα καυσίμων. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός εμπορικού κιτ.

Το εμπορικό κιτ περιλαμβάνει αμπούλες με gel, όπου περιέχονται στελέχη ενός βακίλου και ένας δείκτης που αλλάζει χρώμα από μωβ σε κίτρινο, όταν ανιχνευθεί ανάπτυξη του μικροβιακού φορτίου. Μικρή ποσότητα από το υπό εξέταση δείγμα προστίθεται μέσα στην αμπούλα και έπειτα επωάζεται σε ειδική συσκευή για 3 ώρες και 15 λεπτά στους 64°C. Η ανάπτυξη του βακίλου εκτιμάται με την αλλαγή του χρώματος, από μωβ σε κίτρινο. Εάν το χρώμα μείνει αμετάβλητο, το δείγμα πιθανότατα περιέχει επαρκή ποσότητα αντιμικροβιακής ουσίας που δρα ανασταλτικά στην ανάπτυξη του βακίλου.



Εικόνα II.1. Αμπούλες του εμπορικού κιτ. Η δεξιά αμπούλα αφορά δείγμα που περιέχει αντιμικροβική ουσία και το χρώμα έχει παραμείνει μωβ ενώ στη δεξιά αμπούλα περιέχεται δείγμα που παρατηρείται ανάπτυξη του βακίλου.



Εικόνα II.2. Ειδική συσκευή του κιτ στην οποία τοποθετούνται οι αμπούλες και γίνεται η επώαση για 3 ώρες και 15 λεπτά.