



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης
Βιομηχανικών Διαδικασιών**

**ΤΟ «ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ» ΚΑΙ Η ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ
ΤΟΥ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Τάγαρη Κωνσταντίνου

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ζαννίκος Φανούριος

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2021

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1. 1. Ορυκτά και συμβατικά καύσιμα.....	8
1. 2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	10
1. 3. Λίγα λόγια για το πετρέλαιο.....	13
1. 4. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και εναλλακτικά καύσιμα	14
1. 5. Βιοκαύσιμα και βιομάζα	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	21
2. 1. Τι είναι το βιοντίζελ.....	21
2. 2. Δημιουργία βιοντίζελ.....	23
2. 3. Δομή, χαρακτηριστικά και πρώτες ύλες	25
2. 4. Τα πλεονεκτήματα του βιοκαυσίμου	30
2. 5. Η απόδοση του κινητήρα με βιοντίζελ	34
2. 6. Διαβρωτική επίδραση του βιοντίζελ σε υλικά και αποθηκευτικά μέσα	42
2. 7. Αποθήκευση και προβλήματα σταθερότητας	45
2. 8. Επίδραση της σύνθεσης του βιοντίζελ στη σταθερότητά του.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	52
3. 1. Μικροοργανισμοί στο βιοντίζελ.....	52
3. 2. Μυκητολάσπη και επιπτώσεις στο καύσιμο	55
3. 3. Διαδικασία και πηγές μόλυνσης του καυσίμου	59
3. 4. Εποπτεία και αποτροπή της μόλυνσης.....	63
3. 4. 1. Μηχανική.....	63
3. 4. 2. Παρακολούθηση	66
3. 4. 3. Συντήρηση.....	69
3. 4. 4. Θεραπεία.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΜΟΛΥΝΣΗΣ.....	71
4. 1. Βιοκτόνα.....	71
4. 2. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες.....	78
4. 3. Νανοδοματίδια κολλοειδούς αργύρου	80
4. 4. Χρήση συσκευής υπερήχων	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	87

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα στο οποίο προσπαθεί να δίνει λύσεις ο τομέας σύνθεσης και ανάπτυξης βιομηχανικών διαδικασιών είναι η εξεύρεση νέων πηγών ενέργειας που μπορούν να χρησιμεύσουν ως καύσιμα. Τα ορυκτά καύσιμα ήταν για αρκετούς αιώνες η κύρια πηγή καυσίμων και πάνω σε αυτή βασίστηκε η έκρηξη των μέσων μετακίνησης. Το πετρέλαιο και τα παράγωγα του, όπως η βενζίνη, η κηροζίνη, το ντίζελ κ.λπ., κίνησαν και συνεχίζουν να κινούν αμέτρητα οχήματα. Ωστόσο, τα προβλήματα που έχουν προξενήσει στο περιβάλλον, όπως ενδεικτικά είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η υπερθέρμανση του πλανήτη, η όξινη βροχή και η αιθαλομίχλη, είναι ανυπολόγιστα. Εύλογο ήταν, όσο προχωρούσε η επιστήμη και η τεχνολογία, οι ερευνητές και οι επιστήμονες να προσπαθήσουν να στραφούν στην αξιοποίηση εναλλακτικών καυσίμων, όπως είναι τα βιοκαύσιμα, η καύση των οποίων θα περισώσει τα περιορισμένα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων τα οποία είναι προφανώς μη ανανεώσιμα, παράλληλα βέβαια με την προσπάθεια για τη μέγιστη αξιοποίησή τους.

Εντούτοις, στην περίπτωση των εναλλακτικών καυσίμων, η παραγόμενη ισχύς είναι σημαντικά χαμηλότερη από ότι η ισχύς που είναι αποτέλεσμα της καύσης ουσιών όπως είναι το πετρέλαιο, ενώ δεν εξασφαλίζουν και τη σταθερότητα που απαιτείται. Για παράδειγμα, οι απόπειρες για αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας για την κίνηση των αυτοκινήτων δεν απέδωσαν τα αναμενόμενα αποτελέσματα και μάλλον πολύ δύσκολα θα φέρουν κάποια τέτοια στο μέλλον. Μία πολύ φιλόδοξη ιδέα που έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον από τους ερευνητές είναι η χρήση του βιοντίζελ, το οποίο αποτελεί τον κύριο εκπρόσωπο των βιοκαυσίμων και αξιοποιείται για την κίνηση των αυτοκινήτων και άλλων οχημάτων. Το βιοντίζελ, κάθε δηλαδή φυτικό έλαιο ή ζωικό λίπος που έχει συγκρίσιμες ιδιότητες ως καύσιμο με το ντίζελ, είναι αρκετά εύκολο στην παραγωγή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανεξάρτητα ή ως βιολογικής προέλευσης υποκατάστατο του τελευταίου, κάτι το οποίο απαιτεί πρακτικά μηδενικές μετατροπές στην κατασκευή των οχημάτων, ενώ έχει και μία μεγάλη λίστα από πλεονεκτήματα.

Η δημιουργία του βιοντίζελ ποικίλλει, όπως επίσης ποικίλλει και το ποσοστό της περιεκτικότητάς του στα καύσιμα διαλύματα, κάτι που καθιστά αρκετά δύσκολη την έρευνα πάνω στη μελέτη των μειονεκτημάτων του. Ένα από τα βασικότερα

μειονεκτήματα στα οποία θα εστιάσει η παρούσα εργασία, είναι η αποθήκευση του βιοντίζελ και τα προβλήματα που δημιουργεί στα δοχεία που εμπεριέχεται. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας των στοιχείων του βιοντίζελ και του νερού που υπάρχει στο καύσιμο, ευνοείται η αναπαραγωγή μικροβίων τα οποία όταν αυξηθούν σημαντικά, δημιουργούν προβλήματα στα φίλτρα των κινητήρων και σε άλλα μέρη των συστημάτων και του ντεπόζιτου. Παρόλο που η παρουσία των μικροβίων είναι εμφανής, ο καθαρισμός τους είναι μία επίπονη διαδικασία η οποία μάλιστα απαιτείται να γίνεται σε πολύ τακτική, τηρουμένων των αναλογιών, βάση. Το αποτέλεσμα της διατήρησης των μικροβίων, πέρα από τη φθορά των υλικών με τα οποία έρχεται σε επαφή (σωληνώσεις, δεξαμενές, κινητήρας), μπορεί να είναι η κατανάλωση του ίδιου του καυσίμου.

Ο καθαρισμός των μικροβίων από το εσωτερικό των συστημάτων των οχημάτων είναι η τελική λύση για το πρόβλημα της ανάπτυξής τους, μετά τον έλεγχο της μηχανικής της κατασκευής των υλικών και τη συνεχή παρακολούθηση και συντήρηση. Ο πιο κλασικός τρόπος καθαρισμού περιοχών που έχουν μολυνθεί με μικρόβια είναι τα βιοκτόνα, τα οποία διακρίνονται σε βακτηριοκτόνα και μυκητοκτόνα, ενώ και αυτά με τη σειρά τους μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες υποκατηγορίες. Η κακή επίδραση που έχει η χρήση τους, όμως, στο περιβάλλον έχει ωθήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων. Πέρα από τα βιοκτόνα, λοιπόν, κάποιες ακόμα λύσεις που εξετάζονται στη συνέχεια της εργασίας για τον καθαρισμό και την απομάκρυνση της μικροβιακής μόλυνσης είναι: 1) η περίπτωση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων και συγκεκριμένα, του διχλωρομεθανίου, 2) μια πειραματική τεχνική που βασίζεται σε υγρό με νανοσωματίδια κολλοειδούς αργύρου και 3) η χρήση συσκευής υπερήχων.

Καθώς, γενικότερα, η χρήση του βιοντίζελ βρίσκεται σε πολύ πρώιμο στάδιο, είναι πολύ νωρίς για να χαρακτηριστούν οι παραπάνω τεχνικές ως αποτελεσματικές στο βαθμό που απαιτείται για να θεωρηθεί πλήρως απαντημένο το πρόβλημα της έλλειψης σταθερότητας και της μικροβιακής ανάπτυξης που παρατηρείται κατά την αποθήκευση του βιοντίζελ. Το μόνο σίγουρο είναι ότι όσο πιο σύντομα βρεθεί ένας αποτελεσματικός τρόπος για να λυθεί το πρόβλημα τόσο πιο γρήγορα θα ανοίξει ο δρόμος για τη μαζικότερη χρήση του βιοντίζελ και για το μετριασμό της χρήσης του πετρελαίου, σκοπό στον οποίο εδώ και δεκαετίες έχει προσανατολιστεί η επιστημονική και ερευνητική προσπάθεια.

ABSTRACT

One of the most important issues that the sector of synthesis and development of industrial processes is trying to solve is finding new sources of energy that can serve as fuel. Fossil fuels have been the main source of fuel for several centuries and the explosion of means of transport was based on it. Petroleum and its derivatives, such as gasoline, kerosene, diesel etc., have moved and continue to move countless vehicles. However, the problems they have caused to the environment, such as the greenhouse effect, global warming, acid rain and smog, are incalculable. It was reasonable, as science and technology progressed, for researchers and scientists to try to shift to the exploitation of alternative fuels, such as biofuels, the combustion of which would save the limited reserves of fossil fuels which are obviously non-renewable, while of course trying to make maximum use of them.

However, in the case of alternative fuels, the power generated is significantly lower than the power resulting from the combustion of substances such as petroleum, while not ensuring the stability required. For example, attempts to harness solar energy for the movement of cars have not yielded the expected results, and it is unlikely that they will in the future. A very ambitious idea that has attracted a lot of interest from researchers is the use of biodiesel, which is the main representative of biofuels and is used for the movement of cars and other vehicles. Biodiesel, i.e. any vegetable oil or animal fat that has comparable properties as fuel to diesel, is quite easy to produce and can be used independently or as a biological substitute for the latter, which requires virtually zero modifications to the construction of vehicles, and has a long list of advantages.

The creation of biodiesel varies, as does the percentage of its fuel content, which makes it quite difficult to research on the study of its disadvantages. One of the main disadvantages that this paper will focus on, is the storage of biodiesel and the problems it creates in the containers contained. More specifically, due to the simultaneous presence of biodiesel and water in the fuel, the reproduction of microbes is favoured and when they significantly increased, they cause problems in engine filters and in other parts of the systems and the tank. Although the presence of microbes is evident, cleaning them is a laborious process which in fact is required to be done on a very regular, proportionate basis. The result of the preservation of

microbes, in addition to the deterioration of the materials it comes in contact with (pipes, tanks, engine), can be the consumption of the fuel itself.

The cleaning of germs from inside vehicle systems is the final solution to the problem of their development, after checking the mechanics of the construction of materials and continuous monitoring and maintenance. The most classic way of cleaning areas infected with germs are biocides, which are distinguished into bactericides and fungicides, and these in turn can be classified into various subcategories. However, the poor effect of their use on the environment have prompted the search for alternatives. In addition to biocides, therefore, some other solutions considered in the follow-up paper on cleaning and removal of microbial contamination are: 1) the case of chlorinated hydrocarbons and in particular, dichloromethane, 2) an experimental technique based on liquid with colloidal silver nanoparticles and 3) the use of an ultrasonic device.

As the use of biodiesel is generally at a very early stage, it is too early to label the above techniques as effective to the extent required to fully address the problem of instability and microbial growth observed during biodiesel storage. The fact is that the sooner an effective way is found to solve the problem, the faster the way will be opened for the more massive use of biodiesel and for the mitigation of the use of petroleum, a goal to which the scientific and research effort has been oriented for decades.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΓΕΝΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στα ορυκτά καύσιμα, τις πρώτες ύλες και τις επιπτώσεις της χρήσης τους στο περιβάλλον, οι οποίες σε συνδυασμό με κοινωνικο-οικονομικούς παράγοντες οδήγησαν στην ανάπτυξη και χρήση των λεγόμενων εναλλακτικών καυσίμων. Ένας από τους κυριότερους τύπους των εναλλακτικών καυσίμων είναι τα βιοκαύσιμα, των οποίων μάλιστα η εξέλιξη τα τελευταία 20-30 χρόνια έχει οδηγήσει σε τρεις γενιές βιοκαυσίμων, ανάλογα με την προέλευση της πρώτης ύλης (βιομάζας), αλλά και των διεργασιών και τεχνολογιών επεξεργασίας και μετατροπής της προς καύσιμα.

1. 1. Ορυκτά και συμβατικά καύσιμα

Σήμερα οι αυξημένες βιομηχανικές δραστηριότητες, μετακινήσεις και ανάγκες θέρμανσης/ψύξης απαιτούν μεγάλες ποσότητες καυσίμων και ενέργειας. Τα τελευταία 30 χρόνια αυξάνει συνεχώς ο ρυθμός παραγωγής και κατανάλωσης ενέργειας παγκοσμίως. Η σημαντικότερη πηγή ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα, δηλαδή οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, που καλύπτουν το 90% της παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας.

Καύσιμα είναι οι ύλες εκείνες, οι οποίες, εάν υποβληθούν σε κατάλληλες χημικές (συνήθως οξειδωση), ή πυρηνικές (συνήθως σχάση ή σπανιότερα σύντηξη) αντιδράσεις, εκλύουν θερμότητα με ικανοποιητικό ρυθμό, ώστε αυτή να είναι εκμεταλλεύσιμη για την παραγωγή μηχανικού έργου σε θερμικές μηχανές, καθώς και για τη μετατροπή της σε άλλες μορφές ενέργειας. Τα καύσιμα διακρίνονται σε συμβατικά και μη συμβατικά ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο παράγουν ενέργεια.

Μη συμβατικά είναι τα πυρηνικά καύσιμα, τα οποία αποδίδουν το ενεργειακό τους περιεχόμενο, εφόσον υποβληθούν σε πυρηνικές αντιδράσεις. Ως πυρηνικές αντιδράσεις για την παραγωγή ενέργειας αναφέρονται οι αντιδράσεις σχάσης και σύντηξης.

Συμβατικά καύσιμα (conventional fuels) είναι αυτά, τα οποία αποδίδουν το ενεργειακό τους περιεχόμενο κατά την ένωσή τους με το οξυγόνο του αέρα, δηλαδή σ' αυτά η παραγόμενη θερμότητα είναι προϊόν της κλασικής καύσης. Υπό αυτή την έννοια ουσίες, που ενώνονται με πολύ αργό ρυθμό με το οξυγόνο, υφίστανται βραδεία οξείδωση (καύση) με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας σε μη εκμεταλλεύσιμο (αργό) ρυθμό, και επομένως, δεν συνιστούν καύσιμα. Τα συμβατικά καύσιμα ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση διακρίνονται σε στερεά, υγρά και αέρια.

Στα **στερεά καύσιμα** περιλαμβάνονται κυρίως οι διάφορες κατηγορίες γαιανθράκων, καθώς και τα δευτερογενή προϊόντα τους, όπως είναι π.χ. το κωκ και το ξύλο.

Στα **υγρά καύσιμα** περιλαμβάνονται το αργό πετρέλαιο με όλα τα υγρά προϊόντα της διύλισής του, όπως είναι η βενζίνη, το ντίζελ, το μαζούτ, τα λιπαντικά, η άσφαλτος, οι παραφίνες κ.ά., καθώς και τα συμπυκνώματα του φυσικού αερίου και των υπολοίπων προϊόντων διύλισης.

Στα **αέρια καύσιμα** περιλαμβάνονται το φυσικό αέριο, το φωταέριο, καθώς και όλα τα μείγματα αερίων υδρογονανθράκων και υδρογόνου, που παράγονται κατά τη διύλιση του πετρελαίου και τις διεργασίες πυρόλυσης και αεριοποίησης γαιανθράκων και βιομάζας.

Από τα προηγούμενα καύσιμα, οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο χαρακτηρίζονται ως **ορυκτά καύσιμα** (fossil fuels), γιατί βρίσκονται σε υπόγεια ή υποθαλάσσια κοιτάσματα από όπου και εξορύσσονται. Υπό αυτή την έννοια αποτελούν *φυσικά πρωτογενή* καύσιμα, ενώ τα προϊόντα που προκύπτουν από την κατεργασία τους (π.χ. στα διύλιστήρια πετρελαίου) είναι *τεχνητά δευτερογενή* καύσιμα.

Είναι σημαντικό να επισημανθεί, επίσης, ότι οι γαιάνθρακες σε σχέση με τα άλλα ορυκτά καύσιμα, εκτός από τα τεράστια αποθέματά τους παρουσιάζουν και πλεονεκτήματα, όπως το σχετικά χαμηλότερο κόστος παραγωγής ενέργειας και η ορθολογικότερη γεωγραφική κατανομή σε ολόκληρο σχεδόν τον κόσμο. Αυτό το γεγονός παρέχει σχετική ανεξαρτησία στο σχεδιασμό κάλυψης των ενεργειακών απαιτήσεων των χωρών που διαθέτουν τέτοια κοιτάσματα. Είναι, επομένως, φανερό

ότι οι ορυκτοί άνθρακες αποτελούν σήμερα και θα συνεχίζουν να αποτελούν για τα προσεχή χρόνια μία σημαντική και αναντικατάστατη πηγή ενέργειας.

1. 2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

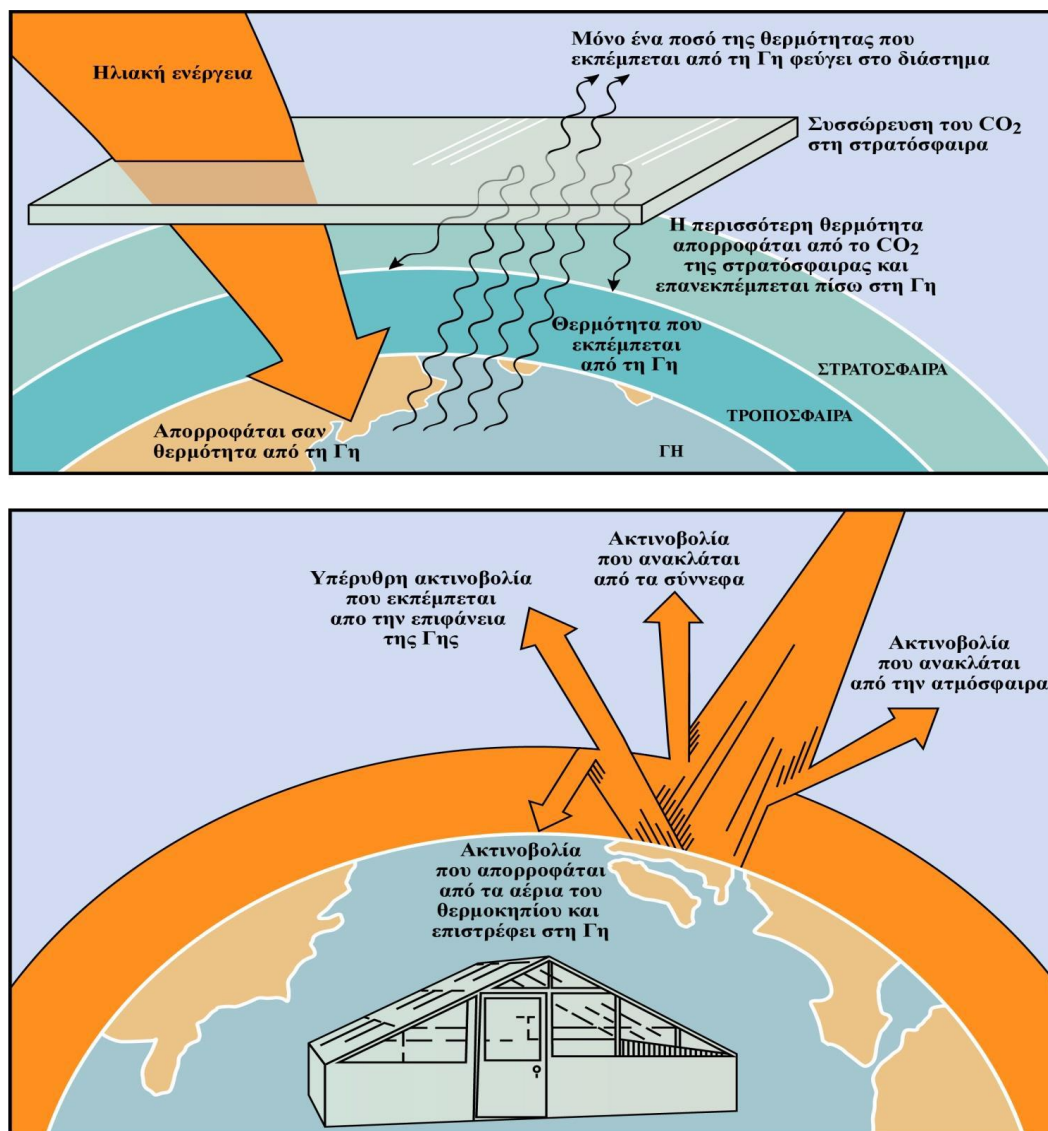
Κατά τα φαινόμενα, τα πετρελαϊκά - ορυκτά καύσιμα αποτελούν έναν πολύτιμο πόρο για την ανθρωπότητα. Ωστόσο, η όλο και αυξανόμενη ζήτηση και χρήση τους προκαλεί:

- Ατμοσφαιρική ρύπανση (φαινόμενο του θερμοκηπίου/υπερθέρμανση του πλανήτη, όξινη βροχή, αιθαλομίχλη) λόγω αύξησης των CO₂, NO_x, N₂O, SO_x, VOC, αλλά και των ναοσωματιδίων.
- Οικονομική «εξάρτηση» από τις ευμετάβλητες αγορές του αργού πετρελαίου, π.χ. από 30 \$/βαρέλι το 2000 ξεπέρασε τα 100 \$/βαρέλι το 2012.
- Εξάντληση (διαφαινόμενη) των αποθεμάτων αργού πετρελαίου.

Τα ορυκτά καύσιμα εκπέμπουν κάτι περισσότερο από διοξείδιο του άνθρακα όταν καίγονται. Οι μονάδες παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα παράγουν μόνα τους το 42% των επικίνδυνων εκπομπών υδραργύρου στις ΗΠΑ, καθώς και τα δύο τρίτα των εκπομπών διοξειδίου του θείου (που συμβάλλουν στην όξινη βροχή) και τη συντριπτική πλειοψηφία της αιθάλης (σωματιδιακή ύλη) στον αέρα. Εν τω μεταξύ, τα αυτοκίνητα, τα φορτηγά και τα σκάφη που λειτουργούν με ορυκτά καύσιμα είναι οι κύριοι συντελεστές του δηλητηριώδους μονοξειδίου του άνθρακα και του οξειδίου του αζώτου, τα οποία παράγουν αιθαλομίχλη (και αναπνευστικές ασθένειες).

Οι περιβαλλοντικοί προβληματισμοί για τη χρήση τους εντοπίζονται, κυρίως, στη σημαντική εκπομπή CO₂, καθώς και άλλων αερίων (υδρατμοί, N₂O, μεθάνιο, όζον, κ.α.) που προκαλούν το λεγόμενο «**φαινόμενο του θερμοκηπίου**», κατά το οποίο η επανεκπεμπόμενη από τη γη ηλιακή θερμότητα εγκλωβίζεται στα χαμηλά ατμοσφαιρικά στρώματα και προκαλεί σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας του πλανήτη (Σχήμα 1.1). Το φαινόμενο του θερμοκηπίου απασχολεί σημαντικά τη διεθνή κοινότητα (συνολικά πλέον και όχι μόνο την επιστημονική κοινότητα, όπως

συνέβαινε πριν από λίγα χρόνια). Η αύξησή του αναμένεται να προκαλέσει, επίσης, σημαντικές κλιματικές και περιβαλλοντικές αλλαγές σε όλον τον πλανήτη.



Σχήμα 1.1. Φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Μερικές ακόμα από τις καταστροφικές συνέπειες της χρήσης των ορυκτών καυσίμων στο περιβάλλον και τον άνθρωπο περιγράφονται παρακάτω:

- **Υποβάθμιση της γης:** Η απομάκρυνση, η επεξεργασία και η μετακίνηση πετρελαίου, φυσικού αερίου και κοιτασμάτων άνθρακα φέρουν τεράστιο πλήγμα στα τοπία και τα οικοσυστήματα. Η βιομηχανία ορυκτών καυσίμων

εκμισθώνει τεράστια έκταση γης για υποδομές όπως αγωγούς, δρόμους πρόσβασης, καθώς και εγκαταστάσεις επεξεργασίας, αποθήκευσης αποβλήτων και διάθεση αποβλήτων. Στην περίπτωση της εξόρυξης, ολόκληροι χώροι εδάφους καταστρέφονται για να εξορυχθεί ο υπόγειος άνθρακας. Ακόμα και μετά τη διακοπή των εργασιών, η γη που έχει αποπλυθεί με θρεπτικά συστατικά δε θα επιστρέψει ποτέ σε αυτό που ήταν κάποτε.

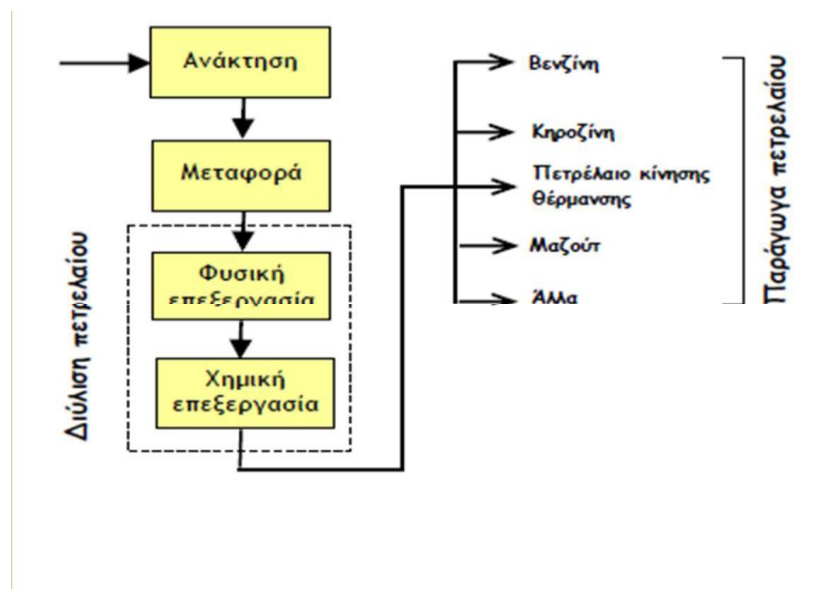
- **Ρύπανση των υδάτων:** Ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο αποτελούν απειλή για τα ύδατα. Οι επιχειρήσεις εξόρυξης άνθρακα απορρίπτουν τεράστιες ποσότητες αποβλήτων σε υδάτινα στοιχεία (ποτάμια, θάλασσα κλπ). Οι πετρελαιοκηλίδες και οι διαρροές κατά την εξαγωγή ή τη μεταφορά μπορούν να μολύνουν τις πηγές πόσιμου νερού και να θέσουν σε κίνδυνο τα γλυκά νερά ή τα ωκεάνια οικοσυστήματα. Η διάσπαση και τα τοξικά υγρά της έχουν επίσης διαπιστωθεί ότι μολύνουν το πόσιμο νερό, γεγονός που ο Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος καθυστέρησε να αναγνωρίσει.
- **Εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων:** Τα ορυκτά καύσιμα εκπέμπουν επιβλαβείς ατμοσφαιρικούς ρύπους πολύ πριν καούν. Πράγματι, περίπου 12,6 εκατομμύρια Αμερικανοί εκτίθενται καθημερινά σε τοξική ατμοσφαιρική ρύπανση από ενεργά πηγάδια πετρελαίου και φυσικού αερίου και από εγκαταστάσεις μεταφοράς και επεξεργασίας. Αυτά περιλαμβάνουν το βενζόλιο (συνδέεται με παιδική λευχαιμία και διαταραχές του αίματος) και τη φορμαλδεΐδη (μια χημική ουσία που προκαλεί καρκίνο).



Σχήμα 1.2. Η ρύπανση του περιβάλλοντος: το σύγχρονο πρόβλημα του 21ου αιώνα.

1.3. Λίγα λόγια για το πετρέλαιο

Ο σύγχρονος κόσμος εξαρτάται για την επιβίωση και την ευημερία του από την ηλεκτρική ενέργεια. Η πλειονότητα των συσκευών λειτουργεί με ηλεκτρικό ρεύμα. Υπάρχουν πολλοί τρόποι παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το αργό πετρέλαιο, ή απλώς πετρέλαιο, αποτελεί την κυριότερη πηγή ενέργειας στο σύγχρονο κόσμο, καθώς είναι ένα φθηνό και αποτελεσματικό καύσιμο (αγαπημένο στον τομέα των μεταφορών), αλλά και την πρώτη ύλη για την παραγωγή πληθώρας χημικών προϊόντων (πλαστικά, ατσάλι, χρώματα κτλ) και φαρμακευτικών ουσιών. Είναι ένα υγρό ορυκτό καύσιμο που αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες (που περιέχουν όμως και μικρές ποσότητες οξυγόνου, θείου και αζώτου), το οποίο ανευρίσκεται σε πετρελαιοφόρα κοιτάσματα σε διάφορα μέρη του πλανήτη, σε υπόγειες δεξαμενές, σε ρωγμές και τους πόρους των ιζηματογενών πετρωμάτων ή σε άμμο πίσσας κοντά στην επιφάνεια της γης. Η πρόσβαση σε αυτό γίνεται μέσω γεώτρησης, στην ξηρά ή στη θάλασσα, ή με εξόρυξη λωρίδων στην περίπτωση πετρελαίου άμμου πίσσας και σχιστόλιθου πετρελαίου. Μόλις εξαχθεί, το πετρέλαιο μεταφέρεται σε διυλιστήρια μέσω βυτιοφόρου, τρένου, φορτηγού ή αγωγού για να μετατραπεί σε χρησιμοποιήσιμα καύσιμα όπως βενζίνη, προπάνιο, κηροζίνη και καύσιμα jet. Το πετρέλαιο και τα παράγωγά του εφοδιάζουν το 38% των ενεργειακών αναγκών των ΗΠΑ.



Σχήμα 1.3. Σχηματική παράσταση των σταδίων αξιοποίησης του πετρελαίου.

Το ντίζελ, όπως και η βενζίνη, λαμβάνεται από την απόσταξη των υδρογονανθράκων του πετρελαίου. Είναι ένα κλάσμα σε αρχική θερμοκρασία απόσταξης 160 °C (90% μεταξύ 290 – 360 °C) και ονομάζεται μεσαίο απόσταγμα, λόγω του ότι το σημείο βρασμού του ποικίλλει στα μεσαία επίπεδα διακύμανσης των αποσταγμένων προϊόντων. Η ποιότητα ανάφλεξης του πετρελαίου μετριέται με την ASTM D613, αναφέρεται ως αριθμός κετανίου και καθορίζεται από το χρόνο καθυστέρησης της ανάφλεξης του καυσίμου στον κινητήρα. Όσο μικρότερη είναι η χρονική καθυστέρηση τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου.

Το αργό πετρέλαιο είναι ένας μη ανανεώσιμος πόρος και αυτό είναι ένα σημαντικό πρόβλημα για όλους. Αυτό σημαίνει ότι όταν δεν υπάρχει πλέον αργό πετρέλαιο κανείς δεν θα είναι σε θέση να λειτουργεί ο,τιδήποτε κινείται με κινητήρα εσωτερικής καύσης. Για πολλά χρόνια, η διαθεσιμότητα των οικονομικών πετρελαϊκών καυσίμων που προέρχονταν από τα μεσαία στάδια της απόσταξης δεν έδινε αφορμή για στροφή και πειραματισμό με εναλλακτικά ανανεώσιμα καύσιμα για τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Όμως, μετά από την κρίση του πετρελαίου το 1970 κι έπειτα, το ερευνητικό ενδιαφέρον επεκτάθηκε στο χώρο των εναλλακτικών καυσίμων.

1. 4. Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και εναλλακτικά καύσιμα

Σε παγκόσμιο επίπεδο, οι άνθρωποι συμβιβάζονται πλέον με το γεγονός ότι όχι μόνο εξαρτώνται από μια πεπερασμένη πηγή ενέργειας καυσίμου όταν πρόκειται για ορυκτά καύσιμα, αλλά και ότι η εκτεταμένη χρήση και οι παρενέργειες των ορυκτών καυσίμων προκαλούν ανεπανόρθωτες ζημιές στην ανθρώπινη ζωή και το περιβάλλον.

Κατά καιρούς, έχουν γίνει πολλές προτάσεις που αφορούσαν τη διαθεσιμότητα και παραγωγή ενός φιλικού προς το περιβάλλον καυσίμου που θα μπορούσε να παραχθεί εγχώρια. Η έρευνα και η τεχνολογία στις ανεπτυγμένες χώρες έχει στραφεί τα τελευταία 30-40 χρόνια στην ανάπτυξη των λεγόμενων «εναλλακτικών» καυσίμων, με στόχο τη σταδιακή, μερική ή ολική, αντικατάσταση

των συμβατικών καυσίμων. Τα αυτούσια φυτικά λάδια (SVO - Straight vegetable oils) μελετήθηκαν για τη χρήση τους σαν πιθανά υποκατάστατα του ντίζελ από πολλούς ερευνητές.

Μια «πράσινη» κίνηση για την υιοθέτηση εναλλακτικών καυσίμων ως προτιμώμενη πηγή ενέργειας κυρίως για τον τομέα των μεταφορών βρίσκεται σε εξέλιξη. Αυτή η κίνηση κερδίζει έδαφος, αφού τα οχήματα με εναλλακτικά καύσιμα έχουν γενικά χαμηλότερες εκπομπές, κάτι που είναι ευπρόσδεκτο, καθώς οι εκπομπές προκαλούν νέφος, ατμοσφαιρική ρύπανση και υπερθέρμανση του πλανήτη. Η αποδοχή εναλλακτικών καυσίμων αυξάνεται επίσης λόγω του παράγοντα αειφορίας που επιτρέπει στα έθνη να γίνουν ανεξάρτητα όσον αφορά την ενέργεια.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα παίξουν πολύ σημαντικό ρόλο στο μέλλον του κόσμου. Είναι αυτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας ξανά και ξανά, όπως για παράδειγμα η αιολική και η ηλιακή ενέργεια, και συχνά ονομάζονται και «εναλλακτικές» πηγές ενέργειας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα έχουν την δυνατότητα να παρέχουν ενέργεια με σχεδόν μηδενικές εκπομπές αερίων ρύπων.

Η ανάπτυξη συστημάτων ανανεώσιμης ενέργειας μπορεί να βοηθήσει να λυθούν κάποια από τα βασικότερα και κρισιμότερα προβλήματα που μαστίζουν τη σημερινή εποχή όπως:

- Βελτίωση της αξιοπιστίας των παροχών ενέργειας
- Βελτίωση οικονομίας οργανικών καυσίμων
- Λύσεις στα κατά τόπους προβλήματα εφοδιασμού νερού και ενέργειας
- Άνοδος του βιοτικού επιπέδου
- Απασχόληση εργασίας για τους γύρω πληθυσμούς
- Εξασφάλιση συνεχούς ανάπτυξης των απομονωμένων περιοχών στην έρημο και στις ορεινές περιοχές
- Πραγματοποίηση των στόχων με τους οποίους έχουν δεσμευτεί χώρες για την προστασία του περιβάλλοντος
- Ανάπτυξη και εφαρμογή του σχεδίου ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στις αγροτικές περιοχές και παροχή ευκαιριών για εργασία
- Μείωση του φαινομένου μετανάστευσης προς τις αστικές περιοχές

Στα «εναλλακτικά» καύσιμα συγκαταλέγονται:

- **το φυσικό αέριο (Natural Gas):** Είναι αέριο μίγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα που εξάγεται από υπόγειες κοιλότητες και εξαιτίας των ιδιοτήτων του θεωρείται οικολογικό καύσιμο. Έχει επίσης υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και παράγει κατά την καύση του λίγους σχετικά ρύπους.
- **το υγραέριο (Liquified Petroleum Gas - LPG):** Είναι παραπροϊόν της διύλισης του αργού πετρελαίου, περιέχει προπάνιο (περισσότερο από 90%), αποθηκεύεται σε υγρή κατάσταση και έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και χαμηλούς ρύπους.
- **η μεθανόλη και η αιθανόλη**
- **το υδρογόνο**
- **τα συνθετικά καύσιμα και πρόσθετα (synfuels, DME, MTBE, ETBE)**
- **τα βιοκαύσιμα** (βιοντίζελ, βιοαιθανόλη, βιοαέριο, βιοϋδρογόνο, «πράσινο» ντίζελ κλπ)

1. 5. Βιοκαύσιμα και βιομάζα

Σε μια προσπάθεια να προωθήσει τη χρήση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών στην Ευρώπη, η Ευρωπαϊκή Ένωση υιοθέτησε την κοινοτική οδηγία 2003/30/ΕΚ. Σύμφωνα με την οδηγία αυτή, **βιοκαύσιμα (biofuels)** θεωρούνται κάθε υγρό ή αέριο καύσιμο για τις μεταφορές, το οποίο παράγεται από **βιομάζα**, όπου βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων από γεωργικές (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), δασοκομικές και συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων.

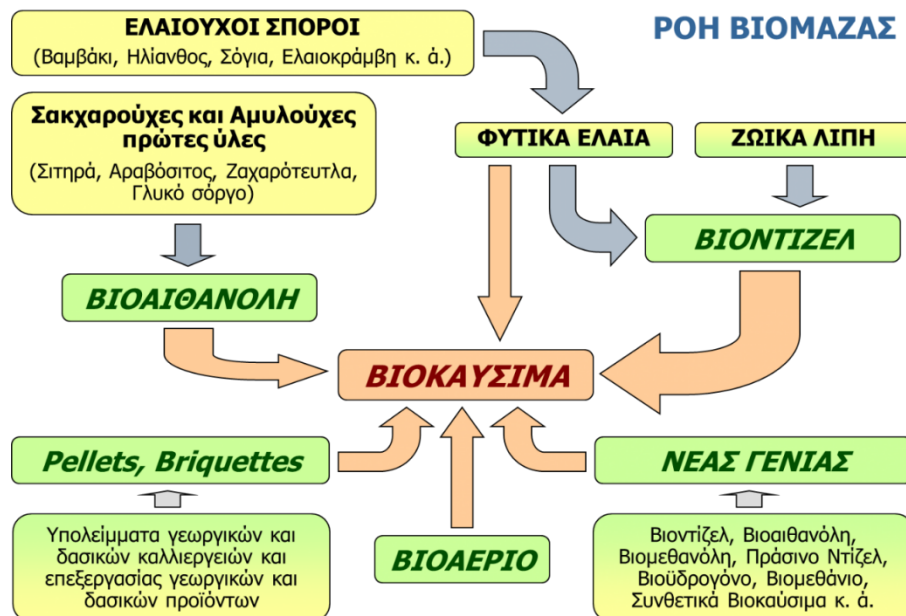
Ειδικότερα, η βιομάζα για ενεργειακούς σκοπούς, περιλαμβάνει κάθε τύπο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή στερεών, υγρών και/ή αέριων καυσίμων. Στην πράξη υπάρχουν δύο τύποι βιομάζας: οι υπολειμματικές μορφές και η βιομάζα που παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες.

Οι υπολειμματικές μορφές βιομάζας διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Αγροτικά υπολείμματα (άχυρα, κλαδέματα κ.ά.)
- Δασικά υπολείμματα (υλοτομία, καθαρισμοί)
- Υπολείμματα γεωργικών/δασικών βιομηχανιών (πυρηνόξυλο, πριονίδια, απόβλητα τυροκομείου κ.ά.)
- Απόβλητα κτηνοτροφίας (κοπριές, απόβλητα σφαγείων)
- Αστικά απόβλητα
- Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων

Οι ενεργειακές καλλιέργειες περιλαμβάνουν:

- Παραδοσιακές καλλιέργειες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την παραγωγή βιοκαυσίμων/ενέργειας (π.χ. τεύτλα, σιτάρι, ηλίανθος, ευκάλυπτος).
- Φυτά που δεν καλλιεργούνται, προς το παρόν, εμπορικά και το τελικό προϊόν τους προορίζεται για την παραγωγή βιοκαυσίμων/ενέργειας (π.χ. σόργο, ελαιοκράμβη, κενάφ).

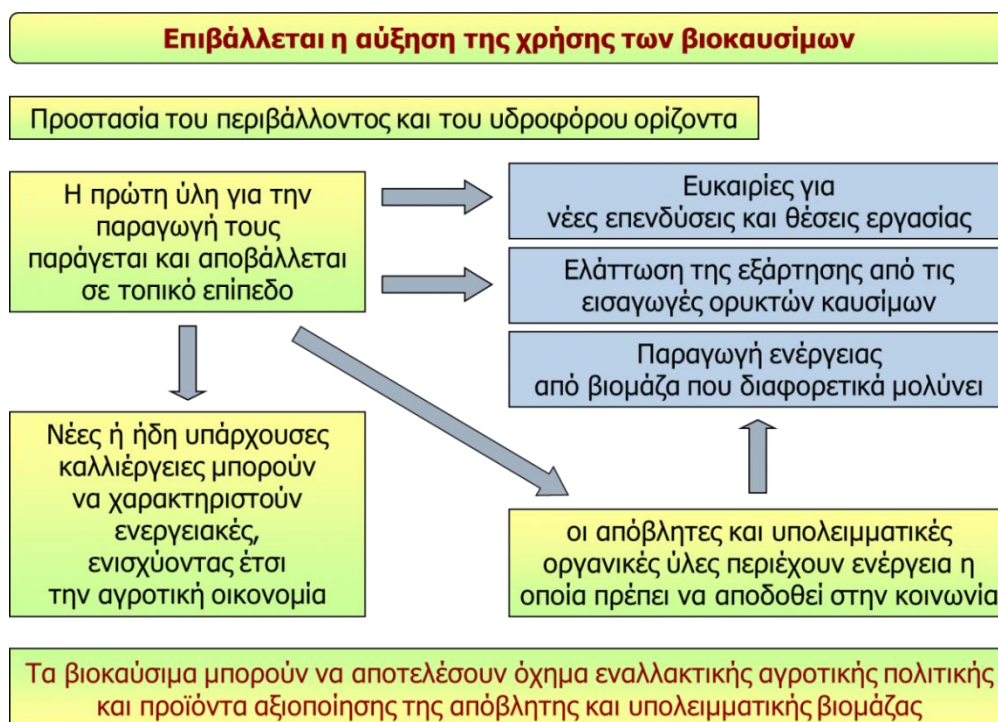


Σχήμα 1.4. Ροή βιομάζας

Ως προϊόντα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τα βιοκαύσιμα είναι καθαρά, βιοαποικοδομήσιμα και μη τοξικά καύσιμα που δεν περιέχουν αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών οξειδίων του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης, που προέρχονται από την καύση τους, είναι πολύ χαμηλές.

Επίσης, η καύση τους δεν αυξάνει το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (ένα από τα αέρια που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου), αφού η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης αφομοιώνεται στη συνέχεια από το φυτό κατά τη φωτοσύνθεση.

Παράλληλα, οι ενεργειακές καλλιέργειες απαιτούν χαμηλότερα επίπεδα λίπανσης και μειωμένη χρήση φυτοφαρμάκων, με συνέπεια την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας των αγροτών.



Σχήμα 1.5. Πλεονεκτήματα παραγωγής βιοκαυσίμων.

Τα βιοκαύσιμα που προορίζονται για τις μετακινήσεις διαχωρίζονται σε βιοκαύσιμα 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς ανάλογα με τη διαθεσιμότητά τους.

- **Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς:** Αποτελούν η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ, τα οποία παράγονται από αγροτικά προϊόντα που περιλαμβάνουν στη σύστασή τους υδατάνθρακες (ζάχαρη ή άμυλο) και ελαιούχους καρπούς αντίστοιχα, δηλαδή από εδάδιμα προϊόντα με τη χρήση συμβατικών τεχνολογιών. Κύριο χαρακτηριστικό ενός βιοκαυσίμου 1^{ης} γενιάς είναι η ικανότητά του να μπορεί να αναμειχθεί με άλλα «κλασικά» πετρελαϊκά καύσιμα, να καίγεται στις υπάρχουσες μηχανές εσωτερικής καύσης και να διανέμεται μέσω της υφιστάμενης υποδομής. Η παραγωγή βιοκαυσίμων 1^{ης} γενιάς είναι εμπορική, με σχεδόν 50 δισεκατομμύρια λίτρα να παράγονται ετησίως.
- **Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς:** Παράγονται από μη εδάδιμα υλικά και είναι πολύ πιο ισχυρός ο ανανεώσιμος χαρακτήρας τους. Στις πηγές καυσίμων 2^{ης} γενιάς περιλαμβάνονται απόβλητα βιομάζας, στελέχη σιταριού και καλαμποκιού, ξύλο, ειδικές ενεργειακές σοδιές, ζωικά λίπη κτλ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά τα οποία είναι άφθονα, μη εδάδιμα συστατικά φυτών. Τα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα με σχεδόν ουδέτερο φορτίο άνθρακα, δεν ανταγωνίζονται τις καλλιέργειες που προορίζονται για τροφή και μάλιστα, κάποια είδη έχουν βελτιωμένη απόδοση στους κινητήρες (κυρίως το βιοντίζελ από ζωικής προέλευσης λίπος). Τα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς δεν έχουν βγει ακόμα στην αγορά αλλά είναι στο στάδιο της δοκιμής και της ανάπτυξης.
- **Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς:** Ακόμα και το κόστος των καυσίμων 2^{ης} γενιάς είναι αρκετά υψηλό ώστε να μην είναι δυνατή η εμπορευματοποίησή τους σε μεγάλη κλίμακα. Αυτό οφείλεται κυρίως στις δαπάνες για την καλλιέργεια και την ανάπτυξη των φυτών. Μια ακόμα ανησυχία για τα καύσιμα 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς είναι η ανεπάρκεια και η μη αειφορία. Αντίθετα, τα βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς, που η προέλευσή τους είναι από μικροφύκη, έχουν τη δυνατότητα να ξεπεράσουν τα παραπάνω προβλήματα και θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές.

Συνοπτικά, στην κατηγορία των βιοκαυσίμων εμπίπτουν η βιοαιθανόλη, το βιοντίζελ, το βιοαέριο, η βιομεθανόλη, ο βιοδιμεθυλαιθέρας, ο βιο-ETBE, ο βιο-MTBE, τα συνθετικά βιοκαύσιμα (συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα), το βιοϋδρογόνο και τα καθαρά φυτικά έλαια.



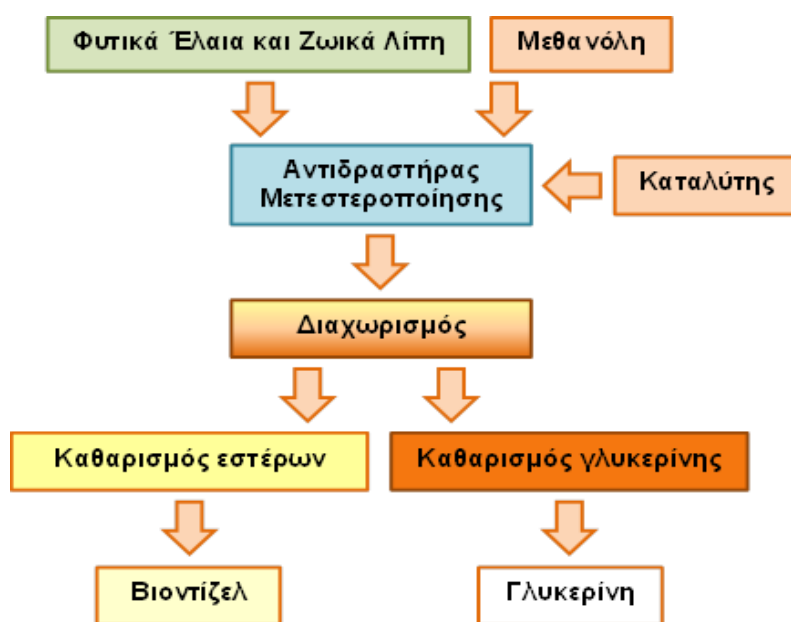
Σχήμα 1.6. Βιοτεχνολογική παραγωγή βιοκαυσίμων.

Εκείνα, όμως, τα βιοκαύσιμα στα οποία η τεχνολογία έχει επικεντρωθεί περισσότερο είναι η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ. Η χρήση της βιοαιθανόλης στην Ελλάδα (στοιχεία Eurostat) είναι σχεδόν μηδενική και όλο το βάρος της υποκατάστασης συγκεντρώνεται σήμερα στη χρήση του βιοντίζελ, το οποίο αναμιγνύεται με το κλασικό υδρογονανθρακικό ντίζελ πετρελαικής προέλευσης. Η τεχνολογία της παραγωγής του περιλαμβάνει τη μετεστεροποίηση (ή και αρχική εστεροποίηση ανάλογα με την ποιότητα και σύσταση των ελαίων) των φυτικών ελαίων (π.χ. ηλιέλαιο, σογιέλαιο, βαμβακέλαιο, κραμβέλαιο, αλλά και χρησιμοποιημένα μαγειρικά λίπη και τηγανέλαια). Αναφορικά με την έννοια του «**βιοντίζελ**», την παραγωγή, την αποθήκευση, τη σταθερότητα, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά του ως χρήση εναλλακτικού και υποκατάστατου καυσίμου θα επεκταθούμε διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΟ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

2. 1. Τι είναι το βιοντίζελ

Το **βιοντίζελ (biodiesel)** είναι ένα υποσχόμενο βιοκαύσιμο, το οποίο προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που περιέχουν τριγλυκερίδια, δηλαδή από την ελαιούχο βιομάζα. Συγκεκριμένα, ως βιοντίζελ καλούμε τους μεθυλεστέρες που παρασκευάζονται με μετεστεροποίηση από τα τριγλυκερίδια που περιέχονται στα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη. Τα φυτικά έλαια, αλλά και τα ζωικά λίπη, αποτελούνται από τριγλυκερίδια, δηλαδή, ένα εστέρα τρισθενούς αλκοόλης και μία γλυκερίνη με τρία λιπαρά οξέα. Η αντικατάσταση της γλυκερίνης με μεθανόλη μετατρέπει το λάδι σε ένα καύσιμο με εξαιρετικές ιδιότητες, το βιοντίζελ. Το μόνο που χρειάζεται είναι μια απλή χημική αντίδραση, που ονομάζεται μετεστεροποίηση, με μεθανόλη και μικρή ποσότητα ενός αλκαλικού καταλύτη. Οι πιο αποτελεσματικοί καταλύτες είναι μεθυλικού νατρίου 30% διάλυμα Ενονικ σε μεθανόλη (NM 30) και μεθυλικό κάλιο 32% διάλυμα σε μεθανόλη (32 KM).



Σχήμα 2. 1. Παραγωγική διαδικασία βιοντίζελ.

Θεωρείται ως το πλέον διαδεδομένο υγρό βιοκαύσιμο, το οποίο έχει παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με το συμβατικό πετρελαϊκό ντίζελ και είναι πλήρως συμβατό και αναμιξιμο με αυτό σε οποιαδήποτε αναλογία. Έτσι, αποτελεί ένα άριστο υποκατάστατο του συμβατικού ντίζελ και μπορεί να χρησιμοποιείται τόσο αυτούσιο όσο και σε διάφορες αναλογίες σε μίγματα με αυτό στις ήδη υπάρχουσες πετρελαιομηχανές.

Η χρήση του έχει θετική επίδραση στις εκπομπές καυσαερίων και βελτιώνει τη λιπαντικότητα του βαθειά αποθειωμένου ντίζελ όταν αναμιγνύεται με αυτό ακόμη και σε μικρές αναλογίες. Σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντίζελ, έχει σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε θείο, η καύση του δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, είναι μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο και έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης. Η ενέργεια που παράγεται από την καύση του είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή του.

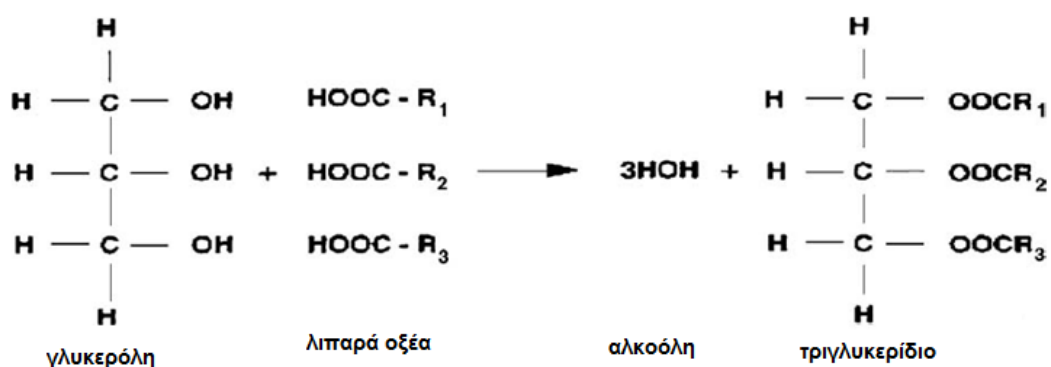
Ωστόσο, υπάρχει μεγάλη ανησυχία σχετικά με την επίδραση του βιοντίζελ στους κινητήρες. Πολλές μελέτες κυκλοφορούν σχετικά με τη μειωμένη απόδοση, τη ζημιά σε βασικά εξαρτήματα ή ακόμα και τις βλάβες του κινητήρα που δημιουργούνται από το βιοντίζελ. Ορισμένοι κατασκευαστές είναι επιφυλακτικοί σχετικά με την τήρηση των εγγυήσεων τους σε κινητήρες όπου χρησιμοποιείται βιοντίζελ, ενώ άλλοι ενθαρρύνουν τη χρήση του. Λαμβάνοντας υπόψη το ευρύ φάσμα των συγκεχυμένων αναφορών, η κατανόηση της αλήθειας του θέματος δεν είναι εύκολη [34].

Ευτυχώς, υπάρχει αρκετή προσεκτική έρευνα η οποία συνεχίζεται για τον έλεγχο της απόδοσης του καυσίμου σε κινητήρες, τόσο σε εργαστηριακές συνθήκες όσο και σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Αυτές οι ελεγχόμενες μελέτες ξεκαθαρίζουν μεγάλο μέρος της σύγχυσης σχετικά με τη χρήση βιοντίζελ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αξιόπιστος οδηγός για την πραγματική απόδοση των καυσίμων αυτών στους κινητήρες [39].

Το βιοντίζελ, όμως, όπως και το συμβατικό πετρέλαιο, είναι τόπος ανάπτυξης κάποιων μικροοργανισμών οι οποίοι προκαλούν βλάβες και φθορές στα εξαρτήματα των οχημάτων και των μηχανημάτων που λειτουργούν με πετρέλαιο [40]. Στη συνέχεια θα συζητηθεί πώς ακριβώς γίνεται αυτή η ανάπτυξη των μικροοργανισμών, καθώς και πώς μπορεί να αποφευχθεί ή να διορθωθεί η βλάβη.

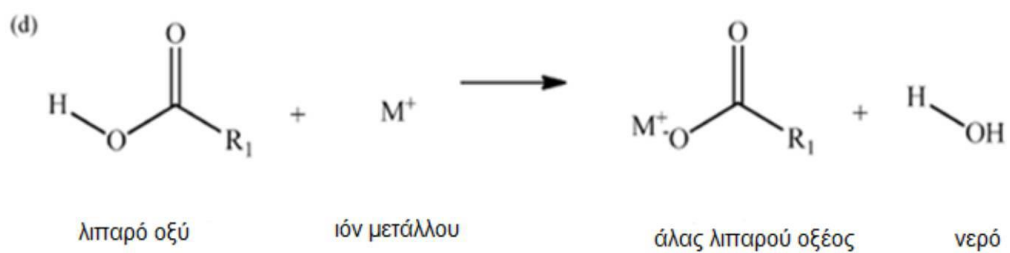
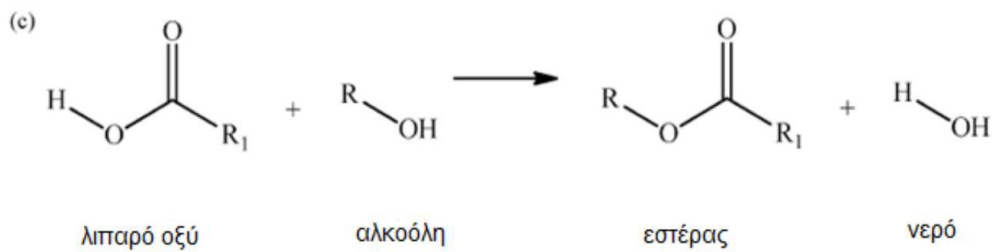
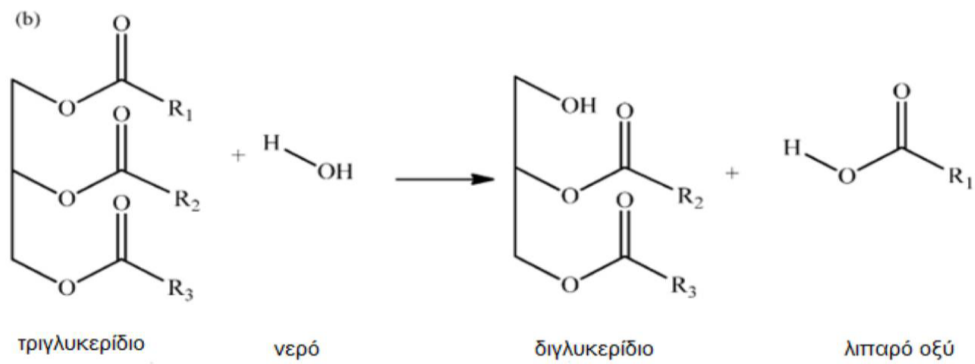
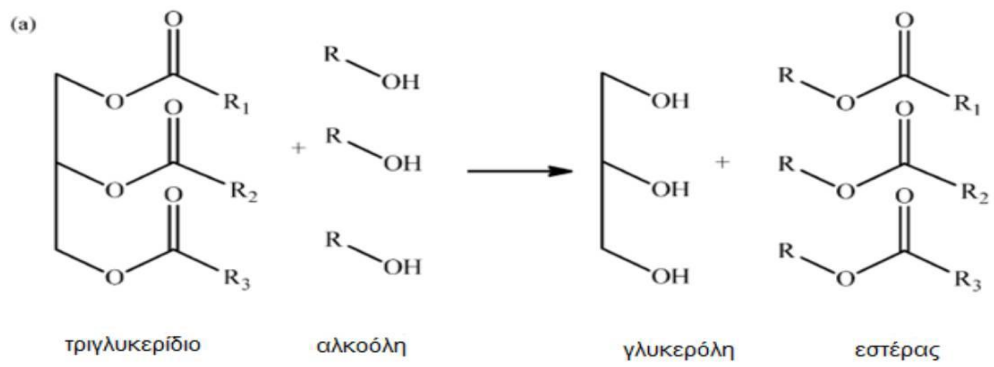
2. 2. Δημιουργία βιοντίζελ

Όπως προαναφέραμε, το βιοντίζελ είναι ένα εναλλακτικό καύσιμο παρόμοιο με το συμβατικό ή «ορυκτό» ντίζελ. Μπορεί να παραχθεί κατευθείαν από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη ή απόβλητα μαγειρικά έλαια, και η διαδικασία που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή αυτών των λαδιών σε βιοντίζελ ονομάζεται μετεστεροποίηση [41].



Σχήμα 2. 2. Χημική δομή φυτικού ελαίου.

Οι τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά την παραγωγή βιοντίζελ παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες. Η μετεστεροποίηση είναι το βασικό κομμάτι για την παραγωγή βιοντίζελ (σχήμα 2.3.a). Παρουσία νερού το τριγλυκερίδιο υπό κατάλληλες συνθήκες μπορεί να υδρολυθεί και να σχηματιστεί διγλυκερίδιο και λιπαρό οξύ (σχήμα 2.3.b). Τα λιπαρά οξέα συμπεριλαμβανομένου και των ελεύθερων λιπαρών οξέων που βρίσκονται στη τροφοδοσία μπορούν να μετατραπούν σε βιοντίζελ μέσω εστεροποίησης (σχήμα 2.3.c) ή σε ανεπιθύμητα προϊόντα (σάπωνες, άλατα κτλ) όπως φαίνεται στην σχήμα 2.3.d.



Σχήμα 2.3. Αντιδράσεις κατά την παραγωγή βιοντίζελ.

(α) μετεστεροποίηση, (β) υδρόλυση, (γ) εστεροποίηση, (δ) σαπωνοποίηση

Από τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν, η μετεστεροποίηση είναι η πιο αποδοτική μέθοδος μέχρι στιγμής. Τα χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων (βιοντίζελ) που παράγονται, έχουν έντονες ομοιότητες με το ορυκτό ντίζελ, η μέθοδος είναι σχετικά απλή και τέλος, μέσω της μετεστεροποίησης παράγεται γλυκερόλη που είναι προϊόν υψηλής εμπορικής αξίας.

Η δυνατότητα εφαρμογής της διαδικασίας της μετεστεροποίησης δεν είναι περιορισμένη σε εργαστηριακή κλίμακα. Διάφορες σχετικές βιομηχανικές διαδικασίες χρησιμοποιούν αυτήν την αντίδραση για να παραχθούν οι διαφορετικοί τύποι προϊόντων.

2. 3. Δομή, χαρακτηριστικά και πρώτες ύλες

Το βιοντίζελ είναι υγρό το οποίο ποικίλλει σε χρώματα, ανάλογα με την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του (από χρυσαφί χρώμα προς σκούρο καφέ, Σχήμα 2.4.). Είναι μη αναμίξιμο στο νερό και έχει υψηλό σημείο ζέσεως και χαμηλή τάση ατμών. Τυπικά, το βιοντίζελ μεθυλεστέρων έχει σημείο ανάφλεξης περίπου στους 150 °C και πυκνότητα μικρότερη του νερού, περίπου 0,88 g/cm³.



Σχήμα 2.4. Βιοντίζελ

Από τα βασικότερα χαρακτηριστικά του είναι το ιξώδες, η πυκνότητα, ο αριθμός κετανίου (CN), το σημείο θόλωσης (cloud point CP), το σημείο ροής (pour point PP), το σημείο ανάφλεξης, ο βαθμός απόσταξης (distillation range), η περιεκτικότητα σε τέφρα και σε θείο, το ανθρακούχο υπόλειμμα, η αντοχή στην οξείδωση, η διάβρωση χαλκού και η ανώτερη θερμογόνο δύναμη (high heating value HHV).

Για να γίνουν πιο κατανοητά τα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ δίνονται οι παρακάτω ορισμοί:

- **Αριθμός κετανίου:** Η ετοιμότητα ενός καυσίμου να αναφλεγεί όταν ψεκάζεται σε έναν κινητήρα ντίζελ, φαίνεται από τον αριθμό κετανίου. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου τόσο ευκολότερη είναι η ανάφλεξη. Ο αριθμός κετανίου ορίζεται με σύγκριση της ποιότητας ανάφλεξης κάτω από πρότυπες συνθήκες λειτουργίας, με δύο γνωστά καύσιμα αναφοράς γνωστού αριθμού κετανίου. Το ένα καύσιμο αναφοράς είναι το κανονικό δεκαεξάνιο (κ-δεκαεξάνιο ή κετάνιο) με αριθμό κετανίου 100 εξ' ορισμού και το επταμεθυλο-εννεάνιο με αριθμό κετανίου 15.
- **Σημείο θόλωσης:** Το σημείο θόλωσης είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται διαχωρισμός κρυστάλλων παραφίνης από το καύσιμο όταν αυτό ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D-2500).
- **Σημείο ροής:** Το σημείο ροής δίνει τη θερμοκρασία στην οποία ο διαχωρισμός παραφίνης είναι τόσο έντονος που δεν επιτρέπει στο καύσιμο να είναι ρευστό, όταν ψυχθεί κάτω από ειδικές συνθήκες (ASTM D-97).
- **Σημείο ανάφλεξης:** Το σημείο ανάφλεξης (flash point) είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου με προσαγωγή όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης αποτελεί και μία προδιαγραφή ασφαλείας για τις συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς, και αποτελεί την πρώτη ένδειξη μόλυνσης με ελαφρύτερα συστατικά.

Εκτός από το γεγονός ότι πλεονεκτεί ως ανανεώσιμο καύσιμο, το βιοντίζελ εμφανίζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το συμβατικό ντίζελ, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό, όπως μεγαλύτερο σημείο

ανάφλεξης οπότε είναι ασφαλέστερο στη χρήση, πολύ μικρότερη ποσότητα θείου αλλά μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα λόγω του οξυγόνου που περιέχει, και μεγαλύτερο αριθμό κετανίου.

Η μείωση του περιεχόμενου θείου, που επιβάλλεται στα ορυκτά καύσιμα, έχει αρνητική επίδραση στη λίπανση του κινητήρα λόγω της μείωσης των λιπαντικών ενώσεων του θείου στο βαθιά υδρογονο-επεξεργασμένο καύσιμο. Έτσι, τα διωλιστήρια κάνουν χρήση πανάκριβων και ταυτόχρονα μη βιοαποικοδομήσιμων πρόσθετων για την επαναφορά της λιπαντικής ικανότητας του καυσίμου. Η προσθήκη, όμως, του βιοντίζελ στο πετρελαϊκό ντίζελ, ακόμα και σε περιεκτικότητες λίγο μικρότερες από 1% κ.β., επαναφέρει τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου, με αποτέλεσμα να παρατείνεται η ζωή του πετρελαιοκινητήρα, να προστατεύεται το περιβάλλον από τα πρόσθετα λίπανσης και να εξοικονομούνται αρκετά χρήματα από τα διωλιστήρια.

Ο μεγαλύτερος αριθμός κετανίου, που παρουσιάζει το βιοντίζελ έναντι του συμβατικού ντίζελ, αντισταθμίζει το γεγονός ότι κατά την καύση του το βιοντίζελ απελευθερώνει ενέργεια λίγο μικρότερη από την ενέργεια που απελευθερώνει το συμβατικό ντίζελ (το βιοντίζελ έχει θερμογόνο δύναμη κατά 6% περίπου μικρότερη σε σχέση με αυτή του συμβατικού ντίζελ λόγω του οξυγόνου που περιέχει). Έτσι, η απόδοση ενός πετρελαιοκινητήρα που κινείται με καθαρό βιοντίζελ κυμαίνεται τουλάχιστον στα επίπεδα του συμβατικού ντίζελ. Επίσης, το βιοντίζελ είναι κατάλληλο για τους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες, όπου δεν χρειάζεται να γίνει σχεδόν καμία μετατροπή ακόμα και αν χρησιμοποιηθεί αμιγές βιοντίζελ.

Το βιοντίζελ μπορεί να περιέχει χαρακτηριστικά μέχρι 14 διαφορετικούς τύπους λιπαρών οξέων που μετασχηματίζονται χημικά στους μεθυλικούς εστέρες λιπαρών οξέων. Κάθε τύπος λιπαρού οξέως εμφανίζεται με διαφορετικό ποσοστό στις διάφορες πρώτες ύλες επηρεάζοντας επομένως τις ιδιότητες του καυσίμου. Υψηλά επίπεδα κορεσμένων αλυσίδων (C14:0, C16:0, C18:0) ανυψώνει το σημείο ζέσης, αυξάνει τον αριθμό κετανίου μειώνει τα οξειδία του αζώτου (NO_x), και βελτιώνει τη σταθερότητα. Περισσότερα πολυακόρεστα (C18:2, C18:3) θα μειώσουν το σημείο ζέσης και τον αριθμό κετανίου, θα μειώσουν τη σταθερότητα (εκτός αν χρησιμοποιηθούν πρόσθετες ουσίες σταθεροποίησης) και θα αυξήσουν τα NO_x.

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (το βιοντίζελ) έχουν σημαντικά μικρότερο ιξώδες από αυτό των τριγλυκεριδίων (των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών) και λίγο μεγαλύτερο από αυτό του συμβατικού ντίζελ. Οι μεθυλεστέρες έχουν μοριακά βάρη της τάξης των 280 – 300 g mol⁻¹, δηλαδή το 1/3 των μοριακών βαρών των τριγλυκεριδίων. Αποτέλεσμα του χαμηλότερου μοριακού τους βάρους είναι ότι οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων είναι πτητικότεροι των τριγλυκεριδίων, κάτι που συμβάλλει στην καλύτερη συμπεριφορά του καυσίμου σε συνθήκες ψύχους (χαμηλότερο σημείο θόλωσης και ροής σε σχέση με αυτά των τριγλυκεριδίων). Ο αριθμός κετανίου των μεθυλεστέρων είναι μεγάλος και σε ορισμένες περιπτώσεις μεγαλύτερος και από αυτόν του ντίζελ. Το σημείο ανάφλεξης των μεθυλεστέρων είναι υψηλότερο του ντίζελ.

Οι κύριες ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των μεθυλεστέρων από διάφορες πηγές παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

	Πυκνότητα στους 20°C (g/l)	Κινηματικό ιξώδες στους 40°C (mm ² /s)	Αριθμός κετανίου	Θ. Δ. (kJ/kg)	Σημείο ανάφλεξης (°C)
Μεθυλεστέρες από					
φοινικέλαιο	870	4,75	62	37800	158
σογιέλαιο	890	4,1	50	32800	163
ηλιέλαιο	885	4,2	51	38450	170 - 174
κραμβέλαιο	883	4,5	53	36700	160
βαμβακέλαιο	883	4,2	52	40600	169 - 172
λινέλαιο	890	3,7	52	33000	
ζωικό λίπος	873 - 877	5,3 - 6,8		40230	172
Ντίζελ	832	2,72	52,5	44900	67,7

Πίνακας 2.1. Ιδιότητες και χαρακτηριστικά μεθυλεστέρων και ντίζελ.

Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται πως τα χαρακτηριστικά του βιοντίζελ βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτά του συμβατικού πετρελαϊκού ντίζελ. Τα σημεία στα οποία υπάρχει σημαντική απόκλιση μεταξύ τους είναι στις ψυχρές ιδιότητες, όπως το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής, στις οποίες το βιοντίζελ έχει υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με αυτές του ντίζελ, και στο σημείο ανάφλεξης, το

οποίο στην περίπτωση του βιοντίζελ είναι αρκετά υψηλότερο από αυτό του ντίζελ. Το ιξώδες του βιοντίζελ είναι ελάχιστα μεγαλύτερο του ντίζελ και ουσιαστικά δεν προκαλεί καμία ουσιαστική διαφορά στη χρήση του.

Η ονοματολογία που έχουν υιοθετήσει τα διεθνή πρακτικά είναι η λεγόμενη ονοματολογία BXX με την οποία αναγνωρίζεται η συγκέντρωση των μιγμάτων βιοντίζελ. Το XX αναπαριστά το ποσοστό κατ'όγκο του βιοντίζελ σε μίγμα ντίζελ/βιοντίζελ. Για παράδειγμα, τα B2, B5, B20, B100 είναι καύσιμα με συγκεντρώσεις 2%, 5%, 20%, και 100% βιοντίζελ αντίστοιχα. Τα βασικότερα καύσιμα βιοντίζελ που υπάρχουν σήμερα στην αγορά είναι το καθαρό βιοντίζελ (B100), μίγματα (B20-30), πρόσθετο (B5) και πρόσθετο λίπανσης (B2). Το B5, ειδικά, δε χρειάζεται καμία τροποποίηση στους κινητήρες.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του βιοντίζελ κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις ευρύτερες ομάδες:

1. Φυτικά έλαια προερχόμενα από βρώσιμες καλλιέργειες. Τυπικά παραδείγματα του είδους αυτού της πρώτης ύλης παραγωγής βιοντίζελ περιλαμβάνουν την ελαιοκράμβη, τη σόγια, τον ηλιάνθο, τον κοκοφοίνικα, την ινδική καρύδα κτλ.
2. Φυτικά έλαια προερχόμενα από μη βρώσιμες καλλιέργειες. Τυπικά παραδείγματα του είδους αυτού περιλαμβάνουν το φυτό *Calophyllum inophyllum*, το φυτό *Moringa oleifera*, το φυτό *Sterculia foetida* κτλ.
3. Απορρίμματα ελαίων, χρησιμοποιημένα τηγανέλαια, καθώς επίσης και ανακυκλωμένα έλαια.
4. Ζωικά λίπη όπως το λαρδί, το βόειο λίπος, το λίπος πουλερικών και το ιχθυέλαιο.

Οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες του παραγόμενου βιοντίζελ διαφοροποιούνται έντονα συναρτήσει του είδους της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης, της γεωγραφίας, του τόπου καλλιέργειας αυτής και των καλλιεργητικών μεθόδων και πρακτικών που χρησιμοποιούνται για την καλλιέργεια των ενεργειακών φυτών. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των πρώτων υλών είναι με άλλα λόγια καθοριστικής σημασίας παράγοντες για τις ιδιότητες που θα διαθέτει εν τέλει το παρασκευαζόμενο βιοντίζελ.

Σήμερα, το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί και στη παραγωγή ελαίου από μικροφύκη και άλλους μικροοργανισμούς. Τα έλαια που αποτελούν την πρώτη ύλη για το βιοντίζελ συνήθως επιλέγονται σύμφωνα με τη διαθεσιμότητά τους έτσι για παράδειγμα στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται κυρίως σογιέλαιο και στην Ευρώπη ελαιοκράμβη. Τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια και διγλυκερίδια, καθώς και ένα πολύ μικρό ποσοστό μονογλυκεριδίων.

2. 4. Τα πλεονεκτήματα του βιοκαυσίμου

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει μεγάλη κάλυψη από τα μέσα ενημέρωσης της βιομηχανίας βιοκαυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, τα ΜΜΕ επικεντρώνονται στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις ορισμένων τύπων βιοκαυσίμων. Η κάλυψη των ΜΜΕ οδηγείται συχνά από έντονες εκστρατείες σε ομάδες που είναι γενικά εναντίον της χρήσης πρώτων υλών βιομάζας (ιδίως καλλιεργειών) για την παραγωγή καυσίμων μεταφοράς. Οι επακόλουθες ανησυχίες του κοινού οδήγησαν τους πολιτικούς και τους διαχειριστές σε ευρωπαϊκό και εθνικό επίπεδο να αλλάξουν τις πολιτικές τους για τα βιοκαύσιμα [35]. Ενώ είναι απαραίτητη μια συζήτηση για ζητήματα αειφορίας, καθώς η παραγωγή και η χρήση βιοκαυσίμων, όπως το βιοντίζελ, επεκτείνεται παγκοσμίως, κρίνεται απαραίτητη η ενημέρωση από αξιόπιστα επιστημονικά δεδομένα και η κατανόηση της πληθώρας των οφελών που προσφέρει η βιώσιμη παραγωγή βιοκαυσίμων. Στη συνέχεια, αναφέρονται τα σημαντικότερα από τα πλεονεκτήματα του βιοντίζελ:

1. Παράγεται από ανανεώσιμες πηγές

Το βιοντίζελ είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, σε αντίθεση με άλλα προϊόντα πετρελαίου που θα εξαφανιστούν τα επόμενα χρόνια. Δεδομένου ότι είναι κατασκευασμένο από ζωικό και φυτικό λίπος, μπορεί να παραχθεί κατά παραγγελία και επίσης προκαλεί λιγότερη ρύπανση από το πετρέλαιο ντίζελ [36].

2. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υπάρχοντες κινητήρες ντίζελ

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης βιοντίζελ είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υπάρχοντες κινητήρες ντίζελ με ελάχιστες ή καθόλου τροποποιήσεις και μπορεί να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα για να γίνει η πιο προτιμώμενη πηγή πρωτογενούς ενέργειας μεταφοράς. Το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε 100% (B100) ή σε μίγματα με πετρέλαιο ντίζελ. Για παράδειγμα, η παραλλαγή B20 είναι ένα μίγμα 20% βιοντίζελ με 80% καύσιμο ντίζελ που βελτιώνει τη λίπανση του κινητήρα και αυξάνει τη διάρκεια ζωής του, καθώς δεν περιέχει θείο [37].

3. Λιγότερες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου (π.χ. το B20 μειώνει το CO₂ κατά 15%)

Όπως αναφέραμε στο Κεφάλαιο 1, τα ορυκτά καύσιμα, όταν καίγονται, απελευθερώνουν αέρια θερμοκηπίου όπως διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα που αυξάνει τη θερμοκρασία και προκαλεί υπερθέρμανση του πλανήτη. Για την προστασία του περιβάλλοντος από την περαιτέρω θέρμανση, πολλοί άνθρωποι έχουν υιοθετήσει τη χρήση βιοκαυσίμων. Οι ειδικοί πιστεύουν ότι η χρήση βιοντίζελ αντί για πετρέλαιο μπορεί να μειώσει τα αέρια του θερμοκηπίου έως και 78% [38].

4. Καλλιεργείται, παράγεται και διανέμεται τοπικά

Τα ορυκτά καύσιμα είναι περιορισμένα και ενδέχεται να μην είναι σε θέση να ικανοποιήσουν τη ζήτησή μας για άνθρακα, πετρέλαιο και φυσικό αέριο μετά από μια συγκεκριμένη περίοδο. Το βιοντίζελ μπορεί να λειτουργήσει ως εναλλακτική μορφή καυσίμου και μπορεί να μειώσει την εξάρτησή μας από ξένους προμηθευτές πετρελαίου, καθώς παράγεται από εγχώριες ενεργειακές καλλιέργειες. Παράγεται σε τοπικά διυλιστήρια, τα οποία μειώνουν την ανάγκη εισαγωγής ακριβών τελικών προϊόντων από άλλες χώρες [39].

5. Καθαρότερα διυλιστήρια βιοκαυσίμων

Όταν το λάδι εξάγεται από το έδαφος, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αμέσως σε ακατέργαστη μορφή, αλλά πρέπει να επεξεργαστεί για να χρησιμοποιηθεί σε πετρελαιοκινητήρα. Όταν εξευγενίζεται, απελευθερώνει πολλές χημικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου του βενζολίου και του βουταδιενίου, στο περιβάλλον που είναι επιβλαβείς για τα ζώα, τα φυτά και την ανθρώπινη ζωή. Τα διυλιστήρια βιοκαυσίμων, τα οποία χρησιμοποιούν κυρίως φυτικά και ζωικά λίπη, απελευθερώνουν λιγότερα τοξικά χημικά, εάν χυθούν ή απελευθερωθούν στο περιβάλλον [40].

6. Βιοαποικοδομήσιμο και μη τοξικό

Όταν τα βιοκαύσιμα καίγονται, παράγουν σημαντικά λιγότερη παραγωγή άνθρακα και λίγους ρύπους. Σε σύγκριση με το πετρέλαιο ντίζελ, το βιοντίζελ παράγει λιγότερη αιθάλη (σωματιδιακή ύλη), μονοξείδιο του άνθρακα, άκαυτους υδρογονάνθρακες και διοξείδιο του θείου [36].

7. Ασφάλεια χειρισμού και αποθήκευσης

Το σημείο ανάφλεξης για το βιοντίζελ είναι υψηλότερο από 150 °C, ενώ για το ντίζελ είναι περίπου 52 °C, γεγονός που καθιστά το βιοντίζελ λιγότερο εύφλεκτο. Επομένως, είναι πιο ασφαλές στο χειρισμό, την αποθήκευση και τη μεταφορά [37].

8. Καλύτερη οικονομία καυσίμου

Τα οχήματα που λειτουργούν με βιοντίζελ επιτυγχάνουν οικονομία καυσίμου 30% σε σχέση με τους πετρελαιοκινητήρες [31].

9. Θετικές οικονομικές επιπτώσεις

Τα βιοκαύσιμα παράγονται τοπικά και χιλιάδες άτομα απασχολούνται στο εργοστάσιο παραγωγής βιοκαυσίμων. Δεδομένου ότι το βιοντίζελ παράγεται από καλλιέργειες, η αύξηση της ζήτησης για βιοντίζελ οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση της

ζήτησης για κατάλληλες καλλιέργειες βιοκαυσίμων. Επιπλέον, δημιουργεί λιγότερες εκπομπές μειώνοντας την ποσότητα των αιωρούμενων σωματιδίων στον αέρα. Αυτό μειώνει το κόστος των προϊόντων υγειονομικής περίθαλψης [38].

10. Μειωμένη εξάρτηση από το εξωτερικό πετρέλαιο

Με τα τοπικά βιοκαύσιμα, πολλές χώρες έχουν μειώσει την εξάρτησή τους από τα ορυκτά καύσιμα. Μπορεί να μη λύσει όλα τα προβλήματα κατευθείαν, αλλά ένα κράτος μπορεί να εξοικονομήσει δισεκατομμύρια μειώνοντας την εισαγωγή πετρελαίου [38].

11. Περισσότερα οφέλη για την υγεία

Η ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλεί περισσότερους θανάτους και ασθένειες από οποιαδήποτε άλλη μορφή ρύπανσης. Οι ρύποι από κινητήρες βενζίνης, όταν απελευθερώνονται στον αέρα, σχηματίζουν νέφος και είναι η αιτία που αρρωσταίνουν χιλιάδες άνθρωποι κάθε χρόνο. Το βιοντίζελ παράγει λιγότερους τοξικούς ρύπους από άλλα πετρελαϊκά προϊόντα [36].

12. Βελτιωμένη ποιότητα αέρα

Το διοξείδιο του άνθρακα, που παράγεται από την καύση του βιοντίζελ, εξαντλείται στις καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του με σκοπό τη φωτοσύνθεση. Έτσι, ο κύκλος διατηρείται. Ο πιθανός ρύπος, δηλαδή, εξαντλείται από αυτό που παράγει το καύσιμο. Αυτός ο κύκλος, με τη σειρά του, βοηθά στη διάσωση της γης από την υπερθέρμανση του πλανήτη. Συνολικά, η ποιότητα του αέρα βελτιώνεται πολύ με τη χρήση βιοντίζελ [38]. Σύμφωνα με τις εκθέσεις του National Laboratory, οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα μειώθηκαν κατά 74% όταν υπάρχει μετάβαση από το πετρέλαιο στο βιοντίζελ. Έτσι, η χρήση βιοντίζελ είναι στην πραγματικότητα πιο πλεονεκτική από ό,τι μπορεί να φανταστεί κανείς. Είναι ένα καύσιμο το οποίο επιλύει τρία έντονα προβλήματα, όπως η ρύπανση, η σπατάλη και η υπερθέρμανση του πλανήτη, που συνδέονται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων [31].

13. Δημιουργία πλούτου από θέσεις εργασίας

Η επένδυση σε παραγωγή βιοντίζελ θα σημάνει ταυτόχρονα και τη δημιουργία πολλών θέσεων εργασίας, καθώς θα απαιτείται και εξειδικευμένο προσωπικό [32].

14. Αγροτική ανάπτυξη από τις καλλιέργειες

Όταν μιλά κανείς για παραγωγή βιοντίζελ, αναφέρεται σε μεγάλες εκτάσεις παραγωγής. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη του αγροτικού τομέα [36].

15. Το βιοντίζελ βελτιώνει τη λειτουργία του κινητήρα ενός οχήματος

Είναι πολύ σημαντικό ο κινητήρας του οχήματος να λειτουργεί ομαλά για μεγάλο χρονικό διάστημα. Το βιοντίζελ βοηθά στην επίτευξη ακριβώς αυτού. Αυξάνει τον αριθμό κετανίου του καυσίμου [31]. Το ζήτημα της απόδοσης των κινητήρων των οχημάτων που χρησιμοποιούν βιοντίζελ θα αναλυθεί στην επόμενη παράγραφο.

2. 5. Η απόδοση του κινητήρα με βιοντίζελ

Αν και δεν είναι γνωστά τα πάντα για την απόδοσή τους, είναι ασφαλές να ειπωθεί ότι τα καύσιμα βιοντίζελ καλής ποιότητας γενικά αποδίδουν καλά στους κινητήρες. Αρκετά από τα πιο σημαντικά σημεία που αξίζει να σημειωθούν είναι τα εξής:

- **Ισχύς κινητήρα:** Η ισχύς και η ροπή του κινητήρα τείνουν να είναι 3 έως 5% χαμηλότερες, όταν χρησιμοποιείται βιοντίζελ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το καύσιμο βιοντίζελ έχει λιγότερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου από το συμβατικό ντίζελ [40].
- **Απόδοση καυσίμου:** Η απόδοση καυσίμου τείνει να είναι ελαφρώς χαμηλότερη κατά τη χρήση βιοντίζελ λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής

περιεκτικότητας του καυσίμου. Συνήθως, η πτώση βρίσκεται στο ίδιο εύρος με τη μείωση της μέγιστης ισχύος του κινητήρα (3-5%) [41].

- **Ντεπόζιτο:** Οι φθορές στα ντεπόζιτα λόγω του βιοντίζελ έχουν αναφερθεί ευρέως, αλλά γενικά ανιχνεύονται στο βιοντίζελ που είναι είτε χαμηλής ποιότητας είτε έχει οξειδωθεί. Εάν η ποιότητα καυσίμου είναι υψηλή, οι φθορές στο ντεπόζιτο δεν είναι τόσο συχνές.
- **Ρύπανση από την εξάτμιση του κινητήρα:** Το βιοντίζελ οδηγεί σε πολύ λιγότερη ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο και της έλλειψης τόσο των αρωματικών ενώσεων όσο και του θείου. Η μόνη εξαίρεση σε αυτό είναι οι εκπομπές οξειδίου του αζώτου (NO_x), οι οποίες τείνουν να είναι ελαφρώς υψηλότερες κατά τη χρήση του. Ωστόσο, ο σωστός συντονισμός του κινητήρα μπορεί να ελαχιστοποιήσει αυτό το πρόβλημα.
- **Απόδοση σε ψυχρό καιρό:** Παρόμοια με το πετρέλαιο, οι κινητήρες που λειτουργούν σε κρύο καιρό συνήθως αντιμετωπίζουν σημαντικά προβλήματα με τη λειτουργία, που προκαλούνται κυρίως από απόφραξη των φίλτρων ή/και των μπεκ ψεκασμού. Η χρήση πρόσθετων, που βελτιώνουν τη ροή σε "χειμερινά μίγματα" βιοντίζελ και κηροζίνης, έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην επέκταση του εύρους θερμοκρασιών λειτουργίας για καύσιμα βιοντίζελ. Το καθαρό βιοντίζελ τείνει να λειτουργεί καλά σε θερμοκρασίες έως περίπου 5 °C (αυτό ποικίλλει αισθητά ανάλογα με τον τύπο λαδιού που χρησιμοποιείται). Τα πρόσθετα συνήθως μειώνουν αυτό το εύρος κατά περίπου 5 έως 8 °C, ενώ τα χειμερινά μίγματα έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλές (-20 °C και κάτω) [40].

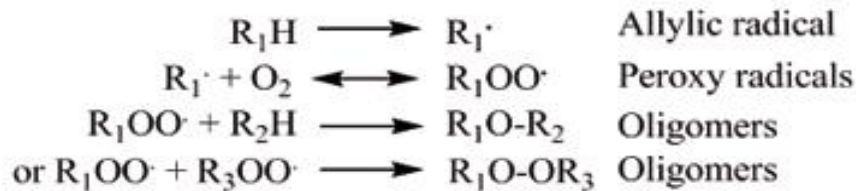
Είναι σημαντικό να μη συγχέεται η απόδοση του βιοντίζελ υψηλής ποιότητας με την απόδοση του βιοντίζελ χαμηλής ποιότητας, καθώς η διαφορά μπορεί να είναι τεράστια. Η σωστή ποιότητα καυσίμου και η φροντίδα είναι ζωτικής σημασίας για όλα τα καύσιμα κινητήρων, και αυτό ισχύει και για το βιοντίζελ [41].

Τα πιο συνηθισμένα προβλήματα με την ποιότητα των καυσίμων είναι:

1. Το βιοντίζελ μπορεί να περιέχει μερικά "μη μετατρεπόμενα" φυτικά έλαια (ατελής επεξεργασία).
2. Ίχνη χημικών ουσιών από την παραγωγή του βιοντίζελ (π.χ. μεθανόλη, σίκαλη) μπορούν να παραμείνουν σε αυτό.
3. Τα προϊόντα της αντίδρασης (π.χ. γλυκερίνη, σαπούνια) δεν μπορούν να αφαιρεθούν εντελώς από το βιοντίζελ.
4. Το πολύ νερό που χρησιμοποιείται για την «πλύση» του βιοντίζελ μπορεί να παραμείνει στο καύσιμο.
5. Το καύσιμο μπορεί να πολυμεριστεί/οξειδωθεί λόγω μακροχρόνιας αποθήκευσης ή έκθεσης σε μέτριες έως υψηλές θερμοκρασίες [42].

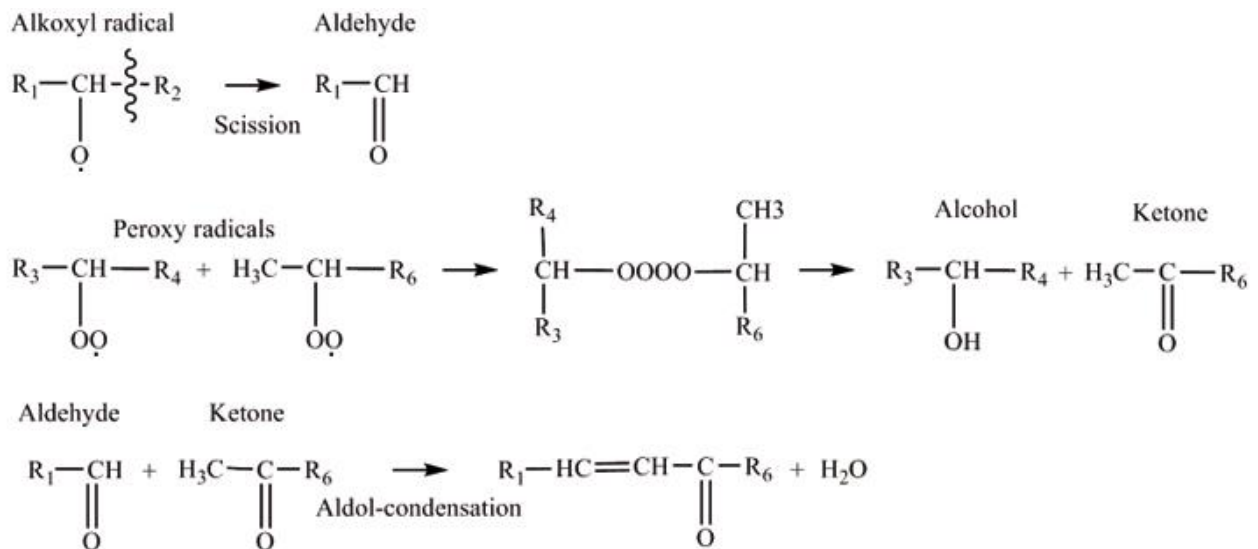
Ο αντίκτυπος του βιοντίζελ κακής ποιότητας πιθανότατα δε θα είναι άμεσα αισθητός στη λειτουργία του κινητήρα, αλλά με την πάροδο του χρόνου μηχανολάσπη, διάβρωση και άλλες ζημιές μπορούν να συσσωρευτούν έως ότου ο κινητήρας πάθει ανεπανόρθωτη βλάβη. Δεν είναι εύκολο να εντοπιστεί η διαφορά μεταξύ καλής και κακής ποιότητας βιοντίζελ και οι εργαστηριακές δοκιμές που απαιτούνται είναι αρκετά ακριβές. Ορισμένα κιτ δοκιμής χαμηλού κόστους είναι διαθέσιμα στο εμπόριο και ενώ δεν είναι τόσο ακριβά όσο μια δοκιμή από εξειδικευμένο εργαστήριο, είναι ό,τι πρέπει για μια εναλλακτική χαμηλού κόστους. Το πρωταρχικό πρότυπο για την ποιότητα καυσίμου βιοντίζελ στις ΗΠΑ είναι το πρότυπο ASTM D6751, το οποίο απαιτεί το καύσιμο να περάσει μια ευρεία γκάμα δοκιμών, προτού κριθεί ικανοποιητικό. Εάν αγοράζει κανείς βιοντίζελ στο εμπόριο, είναι σκόπιμο να επιμείνει στο ότι το πιστοποιημένο καύσιμο θα πρέπει να πληροί το πρότυπο [42].

Μέσω της συμπύκνωσης αλδευδών, είναι δυνατόν να σχηματιστούν διάφοροι τύποι ολιγομερών από την αντίδραση μεταξύ αλδευδών και κετονών. Οι Fang και McCormick [52] πρότειναν ότι αυτή θα ήταν η δεύτερη πιο σημαντική οδός για το σχηματισμό αδιάλυτων υλικών στο βιοντίζελ.



Σχήμα 2.5. Σχηματισμός ολιγομερών του βιοντίζελ.

Τα προϊόντα συμπύκνωσης αλδευδών μπορούν περαιτέρω να αντιδράσουν με άλλες ουσίες και να αυξήσουν το μέγεθος και το μοριακό βάρος των αδιάλυτων προϊόντων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

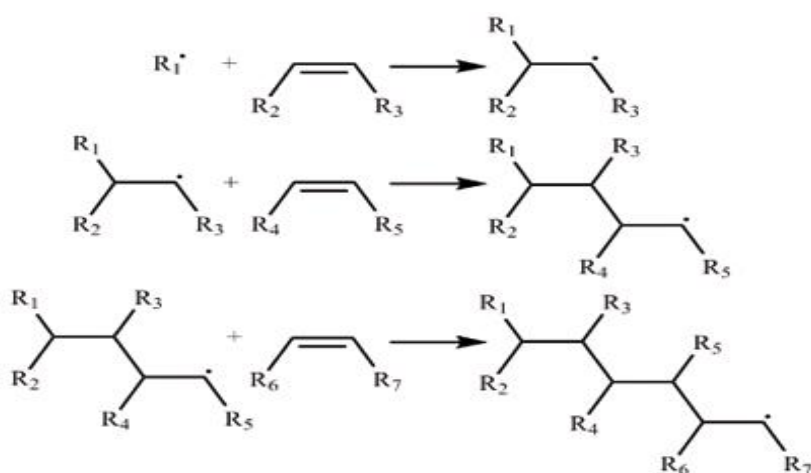


Σχήμα 1.6. Συμπύκνωση αλδευδών για σχηματισμό αδιάλυτων υλικών στο βιοντίζελ.

Οι αλδεΐδες σχηματίζονται από τη διάσπαση των ριζών αλκοξυλίου (RO^{*}). Ο ανασυνδυασμός των δευτερογενών ριζών υπεροξυλίου σχηματίζει μια ποικιλία προϊόντων συμπεριλαμβανομένων των αλκοολών και των κετονών.

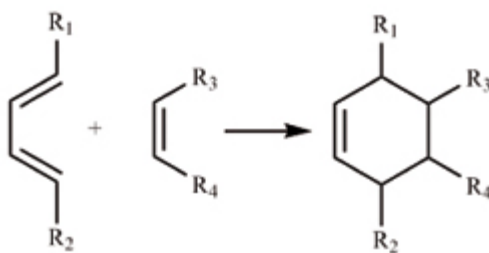
Το παραπάνω σχήμα δείχνει τα στάδια που οδηγούν στο σχηματισμό αλδεϋδών και κετονών, και την αντίδραση μεταξύ αυτών των ενώσεων για σχηματισμό αδιάλυτων υλικών. Από τα κύρια προϊόντα του ελαϊκού, του λινελαϊκού και του λινολενικού μεθυλεστέρα, οι Hancock και Leevess [42] ανέφεραν ότι οι αλδεΐδες που βρέθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν εξανικές, πεντανικές, βουτανικές, 2-επτανικές, προπανικές και 2-πεντανικές. Κατέληξαν ότι οι κετόνες που βρέθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν 3-επτανόνη, 3-πεντανόνη, 3-οκτανόνη, προπανόνη και 1-πεντεν-3-όνη. Όταν η συγκέντρωση αλδεϋδών ή κετονών φτάσει σε ορισμένο επίπεδο, μπορούν να αλληλεπιδράσουν μέσω συμπύκνωσης αλδόλης.

Ο Waynick [39] πρότεινε ότι ο πολυμερισμός του βινυλίου είναι ένας άλλος τρόπος για το σχηματισμό αδιάλυτου υλικού στο βιοντίζελ από μόρια μεθυλεστέρα και τα προϊόντα οξείδωσης αυτών. Σε αυτόν τον πολυμερισμό, μια ρίζα αλλυλίου προστίθεται απευθείας σε έναν διπλό δεσμό για να δημιουργηθεί ένας δεσμός C-C και μια άλλη ελεύθερη ρίζα. Αυτή η ελεύθερη ρίζα επιτίθεται σε άλλο μόριο για να αυξήσει το μοριακό βάρος του ολιγομερούς. Αν και δεν είναι γνωστό πώς η ελεύθερη ρίζα που σχηματίζεται μπορεί να αντιδρά με αυτόν τον τρόπο σε ένα περιβάλλον με την παρουσία οξυγόνου, οι συνθήκες που απαιτούνται για αυτήν την αντίδραση υπάρχουν στον πυθμένα μιας δεξαμενής αποθήκευσης [50].



Σχήμα 2.7. Σχηματισμός ολιγομερών από πολυμερισμό του βινυλίου.

Μέσω της αντίδρασης Diels - Alder, είναι επίσης δυνατός ο σχηματισμός ολιγομερών μεταξύ μορίων στο βιοντίζελ [51]. Το παρακάτω σχήμα δείχνει το σχηματισμό πολυμερών μέσω της σύνδεσης ενός συζεύγματος μεθυλεστέρα (δύο διπλούς δεσμούς) με μονοακόρεστο μεθυλεστέρα χρησιμοποιώντας την αντίδραση Diels - Alder.



Σχήμα 2.8. Σχηματισμός πολυμερών από την αντίδραση Diels – Alder.

Αν και τα συζευγμένα διένια βρίσκονται λιγότερο σε φυσικά έλαια από τα μη συζευγμένα διένια, κατά τη διάρκεια του σχηματισμού υδροϋπεροξειδίου μπορεί να συμβεί τόσο ο ισομερισμός cis/trans όσο και η σύζευξη ακόρεστων δεσμών. Σύμφωνα με την αντίδραση Diels - Alder, το βιοντίζελ που παράγεται από ένα λάδι με υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (π.χ. βιοντίζελ λιναριού, βιοντίζελ ηλιέλαιου και βιοντίζελ σογιέλαιου) θα ήταν πιο επιρρεπές σε σχηματισμό πολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες (μεταξύ 250 και 300 °C ή περισσότερο).

Η αντίδραση Diels - Alder εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν επηρεάζει την αποθήκευση του βιοντίζελ. Δεν είναι σαφές πώς σχηματίζονται τα διμερή και τα τριμερή από αυτήν την αντίδραση [39]. Η αντίδραση Diels - Alder θα εξηγούσε το σχηματισμό ανθρακούχων εναποθέσεων στα συστήματα ψεκασμού κινητήρων ντίζελ, η οποία αναφέρεται συνήθως ως αποτέλεσμα της μακροχρόνιας χρήσης του βιοντίζελ [45].

Άλλες ουσίες στο βιοντίζελ που ενδέχεται τελικά να προκαλέσουν προβλήματα στο σύστημα αποθήκευσης καυσίμων και στα ανταλλακτικά αυτοκινήτων παράγονται από μια ατελή αντίδραση μετεστεροποίησης ή από μια ανεπαρκή διαδικασία καθαρισμού βιοντίζελ [47]. Τα κατάλοιπα που μένουν από τον

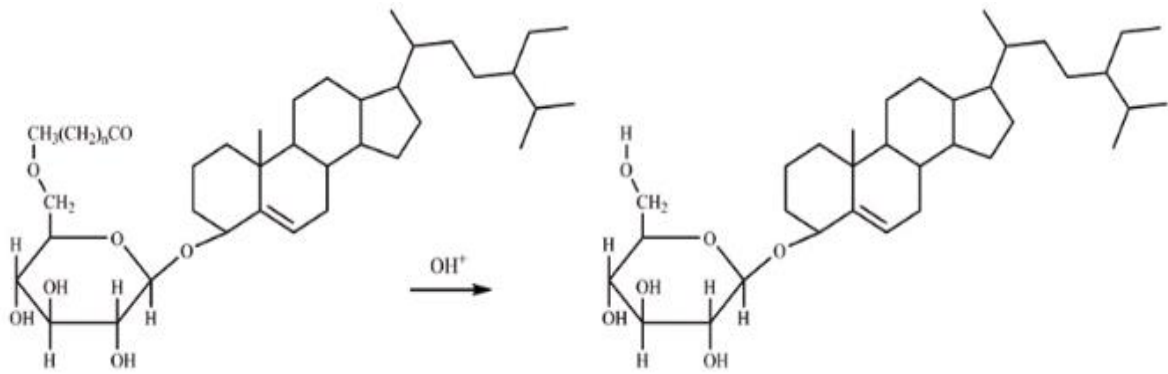
καταλύτη (KOH, NaOH) μετατρέπονται σε στάχτη κατά την καύση, γεγονός που προκαλεί το σχηματισμό εμποδίων στον κινητήρα και οδηγεί σε προοδευτική φθορά του [45].

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη αλκοόλη σε όλη τη βιομηχανία για την παραγωγή βιοντίζελ είναι η μεθανόλη [41]. Η ατελής απομάκρυνση αυτής της αλκοόλης στη διαδικασία διαχωρισμού και καθαρισμού του βιοντίζελ θα μπορούσε να προωθήσει τη διάλυση των πολικών ενώσεων, όπως μόνο και διγλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα, αλκοόλη, νερό, γλυκερίνη και σαπούνια. Καθώς η μεθανόλη εξατμίζεται από το βιοντίζελ, οι πολικές ενώσεις συσσωματώνονται και καθιζάνουν στον πυθμένα των δεξαμενών καυσίμου αποθήκευσης και των δεξαμενών καυσίμων σε οχήματα, προκαλώντας περαιτέρω προβλήματα [45].

Το παραπάνω περιγραφόμενο φαινόμενο επιδεινώνεται από την παρουσία άλλων ενώσεων που απαντώνται φυσικά σε έλαια και που δεν απομακρύνονται πλήρως σε συμβατικά συστήματα διύλισης. Μεταξύ αυτών των ουσιών, οι στερυλ-γλυκοζίτες μπορούν να επιταχύνουν το σχηματισμό ιζημάτων ως αποτέλεσμα της πολικής τους φύσης και της περιορισμένης διαλυτότητάς τους στο βιοντίζελ, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου λόγω του υψηλού σημείου τήξεώς τους (240 °C για β-σιτοστερυλ-γλυκοσίδη) [48]. Σε βιοντίζελ με υψηλή περιεκτικότητα σε στερυλ-γλυκοζίτες, όπως το βιοντίζελ φοινικών και σόγιας, μπορεί να σχηματιστεί θολότητα σε μέτρια υψηλές θερμοκρασίες (60 °C) σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα μετά την παραγωγή.

Οι στερυλ-γλυκοζίτες προέρχονται από φυτοστερόλη και σάκχαρο (γλυκόζη) και είναι διαλυτοί σε έλαια. Κατά τη διάρκεια της διεστεροποίησης, η ακετυλιωμένη μορφή των στερυλ-γλυκοσιδίων μετατρέπεται σε ελεύθερη μορφή, η οποία είναι αδιάλυτη στο βιοντίζελ. Αυτό προκαλεί μια αδιαφάνεια που ενισχύεται από την παρουσία των πολικών ενώσεων που αναφέρονται παραπάνω [49].

Στους φυτικούς ιστούς και τα φυτικά έλαια, η ελεύθερη και η ακυλιωμένη μορφή (δεσμευμένη σε λιπαρό οξύ) των στερυλ-γλυκοσιδίων βρίσκονται φυσικά. Υπό αλκαλικές συνθήκες, ο εστερικός δεσμός μεταξύ γλυκόζης και λιπαρού οξέος διασπάται, σχηματίζοντας έτσι την ελεύθερη μορφή στερυλ-γλυκοσίδης [50].



Σχήμα 2.9. Μετατροπή της ακετυλιωμένης μορφής των στερυλ-γλυκοσιδίων σε ελεύθερη μορφή.

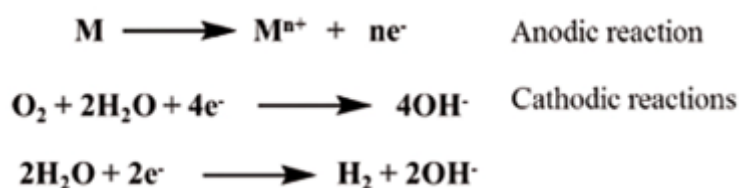
Αυτή η μετατροπή συμβαίνει σε συμβατική διεστεροποίηση, υπονοώντας ότι είναι ένα φαινόμενο που επηρεάζει ενδεχομένως όλες τις παγκόσμιες βιομηχανικές διεργασίες που παράγουν βιοντίζελ από έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε στερυλ-γλυκοζίτες.

Γενικά, οι αδιάλυτες ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους είναι ικανές να εμποδίσουν τα συστήματα σωληνώσεων των καυσίμων κινητήρων και είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό ανθρακούχων εναποθέσεων στους εγχυτήρες καυσίμου των κινητήρων ντίζελ. Οι Slavinskas και Labeckas [52] διεξήγαγαν μια μελέτη για να αξιολογήσουν την επίδραση της χρήσης ελαιοκράμβης στην απόδοση ενός μονοκύλινδρου κινητήρα ντίζελ άμεσου ψεκασμού. Ανέφεραν μια συσσώρευση ανθρακούχων εναποθέσεων στον εγχυτήρα, πιθανώς λόγω προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους, που σχηματίστηκε κατά την οξείδωση της ελαιοκράμβης η οποία δεν καίγεται εντελώς.

Οι Jayed et al. [45] ανέφεραν ότι ορισμένοι συγγραφείς έχουν συστήσει πως η κατάσταση των εγχυτήρων καυσίμου πρέπει να ελέγχεται τουλάχιστον δύο φορές συχνότερα κατά τη χρήση βιοντίζελ λόγω του γρήγορου σχηματισμού οπτάνθρακα στην άκρη των εγχυτήρων. Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός οπτάνθρακα, οι Sgroi et al. [53] πρότειναν να διατηρηθεί η θερμοκρασία του ακροφυσίου του μπεκ ψεκασμού κάτω των 250 °C και προώθησαν το σχεδιασμό ενός ψυχρού ακροφυσίου για τη διατήρηση τέτοιων συνθηκών θερμοκρασίας.

2. 6. Διαβρωτική επίδραση του βιοντίζελ σε υλικά και αποθηκευτικά μέσα

Το βιοντίζελ ως εναλλακτικό καύσιμο έχει ορισμένα τεχνικά πλεονεκτήματα έναντι του συμβατικού ντίζελ, αλλά τείνει να είναι πιο διαβρωτικό. Η διαβρωτική συμπεριφορά του βιοντίζελ μπορεί να προκληθεί από το ελεύθερο νερό και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που υπάρχουν στο καύσιμο [73,74]. Ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορεί να υπάρχουν ως αποτέλεσμα ατελών αντιδράσεων μετεστεροποίησης. Σε σύγκριση με το ντίζελ, το βιοντίζελ είναι πιο επιρρεπές στην απορρόφηση νερού. Αυτό συμβαίνει επειδή οι εστέρες σε αυτό το βιοκαύσιμο εμφανίζουν ορισμένες υγροσκοπικές ιδιότητες, αυξάνοντας έτσι την περιεκτικότητα σε νερό [73]. Το νερό τείνει να συμπυκνώνεται στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας διάβρωση και φθορά του υλικού. Οι αντιδράσεις διάβρωσης μεταξύ μη ευγενών μετάλλων και νερού φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



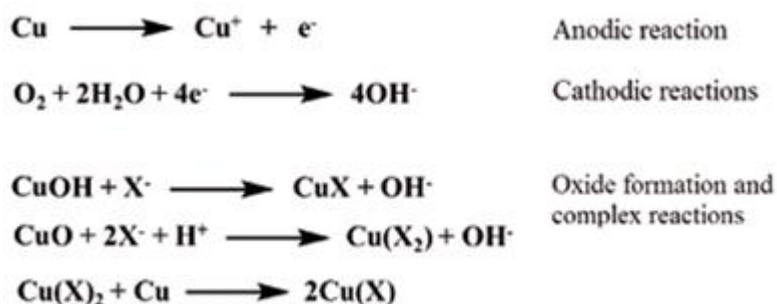
Σχήμα 2.10. Αντιδράσεις διάβρωσης μεταξύ μη ευγενών μετάλλων και νερού.

Κατά τη διαδικασία οξείδωσης του βιοντίζελ, οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων σχηματίζουν μια ρίζα η οποία αντιδρά γρήγορα με το οξυγόνο στον αέρα δημιουργώντας πτητικά προϊόντα όπως αλδεϋδες, κετόνες, λακτόνες και μυρμηκικά, οξικά, προπιονικά και καπροϊκά οξέα. Η αυτοοξείδωση του βιοντίζελ μπορεί να αυξήσει τις διαβρωτικές του ιδιότητες και την υποβάθμιση του καυσίμου [74]. Μέχρι στιγμής, δεν υπήρξε μικρή έρευνα για τη διάβρωση διαφορετικών μετάλλων που εκτίθενται στο βιοντίζελ, αλλά έχει βρεθεί ότι υλικά όπως ο χαλκός, το αλουμίνιο, ο ψευδάργυρος, ο ορείχαλκος και ο χαλκός δεν είναι συμβατά με αυτό το καύσιμο [55]. Στατικές δοκιμές εμβάπτισης έχουν διερευνήσει τη διάβρωση του χαλκού, του αλουμινίου και του ανοξειδωτού χάλυβα, όταν εκτίθενται στο βιοντίζελ φοινικέλαιου,

χρησιμοποιώντας συμβατικό ντίζελ για τη σύγκριση. Αρχικά, και τα δύο καύσιμα ήταν χωρίς νερό, αλλά μετά από δοκιμές διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα σε νερό στο βιοντίζελ ήταν πολύ μεγαλύτερη λόγω της πιο υγροσκοπικής του φύσης [56].

Επί του παρόντος, δεν υπάρχουν αναφορές σχετικά με τους μηχανισμούς διάβρωσης στο βιοντίζελ, αλλά ορισμένοι συγγραφείς έχουν προσπαθήσει να διερευνήσουν τη διάβρωση προϊόντων και μεταλλικών ενώσεων που εκτίθενται στο βιοντίζελ σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Μια πρόσφατη μελέτη διαπίστωσε διάβρωση σε δείγματα χαλκού που εκτέθηκαν στο βιοντίζελ στους 80 °C. Η μορφολογία των λάκκων και ο μηχανισμός των δαγκωμάτων φαίνεται να εξαρτώνται από τις σχετικές συγκεντρώσεις θετικών και αρνητικών ιόντων [57]. Ο χαλκός παρουσία οξυγόνου σχηματίζει πλούσιες στιβάδες CuO/CuCO₃ (εξωτερική στρώση), ακολουθούμενες από Cu₂O (εσωτερική στρώση). Οι λάκκοι στην επιφάνεια του χαλκού, που εκτίθεται στο βιοντίζελ, φαίνεται να σχηματίζονται από την υποκατάσταση των ιόντων οξυγόνου από Cu₂O μέσω της καταστροφής του στρώματος CuO. Μια άλλη μελέτη διαπίστωσε ότι σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίστηκε ένα στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια του χαλκού που εκτέθηκε στο B100, το οποίο φάνηκε να είναι ανθρακικός χαλκός (CuCO₃). Στους 60 °C, το στρώμα που σχηματίστηκε ήταν οξείδιο του χαλκού (CuO), το οποίο εμφανίστηκε ως αποτέλεσμα μιας αυξημένης ποσότητας διαλυμένου οξυγόνου στο βιοντίζελ [58].

Κατά την επεξεργασία, αποθήκευση ή οξείδωση του βιοντίζελ, μπορούν να σχηματιστούν διάφορα οργανικά οξέα. Η διάβρωση του χαλκού σε οργανικά οξέα έχει έναν πολύπλοκο μηχανισμό αντίδρασης που έχει μελετηθεί κυρίως σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει τις κύριες αντιδράσεις που θα μπορούσαν να λάβουν μέρος στη διάβρωση του χαλκού που εκτίθεται σε καρβοξυλικά οξέα.



Σχήμα 2.11. Κύριες αντιδράσεις διάβρωσης χαλκού που εκτίθεται σε καρβοξυλικά οξέα.

Επομένως, ο μηχανισμός που προκύπτει για τη διάβρωση του χαλκού στα καρβοξυλικά οξέα είναι η διάλυση αυτού του μετάλλου που προκαλείται από πρωτόνιο και πρόσδεμα. Προαπαιτούμενο για αυτόν το μηχανισμό είναι η παρουσία ενός λεπτού υδατικού στρώματος ($1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), που παράγει δεσμούς υδροξυλίου πάνω από το οξείδιο του χαλκού. Οι δεσμοί υδροξυλίου έχουν ιδιότητες για ανταλλαγή ιόντων και μπορούν να αντικατασταθούν από ιόντα που υπάρχουν στην υδατική στιβάδα ως πρωτόνια (H^+) και ιόντα καρβοξυλίου (X^-). Ο σχηματισμός συμπλόκων χαλκού - καρβοξυλικού μπορεί να συμβεί με αυτοκαταλυτικές αντιδράσεις με καθαρό οξείδιο χαλκού. Ένας παρόμοιος μηχανισμός αντίδρασης έχει προταθεί για τη διάβρωση του ψευδαργύρου και του νικελίου σε οργανικά οξέα [60].

Στην περίπτωση του ανθρακούχου χάλυβα που εκτίθεται στο βιοντίτζελ, έχουν αναφερθεί διάφορες ενώσεις που ανιχνεύονται με διάθλαση ακτίνων X, όπως $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ και Fe_2O_3 , σχηματισμένες παρουσία νερού και οξυγόνου [61]. Η ανάλυση φασματοσκοπίας ακτίνων X διασποράς ενέργειας (EDS) δείχνει ότι η παρουσία οξυγόνου στο βιοντίτζελ αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Ο λόγος για τον οποίο το $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ σχηματίζεται στο μέταλλο είναι το υψηλό επίπεδο του H_2O , του O_2 και του CO_2 που απορροφάται από τον αέρα. $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ είναι το προϊόν της αντίδρασης μεταξύ H_2CO_3 και $\text{PbO}(\text{OH})$. Το $\text{PbO}(\text{OH})$ είναι το τελικό προϊόν πολλών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής μεταξύ του Fe, του O_2 και του H_2O . Το H_2CO_3 προέρχεται από την αντίδραση νερού με διοξείδιο του άνθρακα του αέρα.

Η οξυγόνωση του βιοντίτζελ μπορεί να αυξήσει περαιτέρω τη διάβρωση του ανθρακούχου χάλυβα. Έχει αναφερθεί ότι η αντίσταση του βιοντίτζελ στην οξυγόνωση

οφείλεται στα λιπαρά συστατικά του. Η υγροσκοπική ιδιότητα του βιοντίζελ φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας [62].

Οι ενώσεις KOH ή NbOH μπορεί να υπάρχουν στο βιοντίζελ από τις διαδικασίες καταλύτη. Όταν βυθίζεται σε αλκαλικό μέσο που περιέχει KOH ή NaOH, το αλουμίνιο μπορεί να υποστεί ανοδική διάλυση απελευθερώνοντας τα ιόντα AlO^- και $Al(OH)_4^-$. Αυτό το είδος αλουμινίου τείνει να σχηματίζει μια παθητική στιβάδα του $Al(OH)_3$ μέσω της αναγωγής ηλεκτρολυτών όπως νερό, ή μεθανόλη, προκαλώντας την εξέλιξη του υδρογόνου στη διαδικασία.

Συμπερασματικά, η έκθεση διαφορετικών μετάλλων στο βιοντίζελ και η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να αυξήσει τη διαβρωτικότητα του καυσίμου. Διαφορετικοί παράγοντες ενδέχεται να εμπλέκονται στις διαδικασίες διάβρωσης, όπως είναι οι αλλαγές στις τιμές οξέος, η αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό, η παρουσία προϊόντων οξείδωσης, η παρουσία μεταλλικών ειδών και οι αλλαγές στα δομικά χαρακτηριστικά του βιοντίζελ [63].

2. 7. Αποθήκευση και προβλήματα σταθερότητας

Η σταθερότητα του βιοντίζελ στην αποθήκευση είναι κρίσιμη επειδή οι αντιδράσεις οξείδωσης δημιουργούν ουσίες που μπορούν να αποικοδομήσουν διαφορετικά μέρη και υλικά που χρησιμοποιούνται σε συστήματα αποθήκευσης βιοκαυσίμων. Αρκετοί συγγραφείς έχουν διερευνήσει τη συμπεριφορά του βιοντίζελ που είναι αποθηκευμένο για μεγάλα χρονικά διαστήματα και σε επαφή με διαφορετικά υλικά, όταν εκτίθεται και όταν δεν εκτίθεται σε φως και αέρα. Γενικά, έχουν αναφερθεί αλλαγές σχετικά με το ιώδιο, τα υπεροξείδια, το ιξώδες, την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρα, καθώς και την οξειδωτική σταθερότητα.

Οι Bouaid et al. [44] αξιολόγησαν την αλλαγή στην τιμή του ιωδίου (βαθμός κορεσμού) σε δείγματα βιοντίζελ από φυτικά έλαια (ηλίανθος και *Brassica carinata*) και χρησιμοποιημένο λάδι, σε χρονική περίοδο 30 μηνών, όταν εκτίθενται και όταν δεν εκτίθενται στο φως της ημέρας. Γενικά, όλα τα δείγματα παρουσίασαν μείωση της αρχικής τιμής του ιωδίου, με την πτώση να είναι πιο έντονη στα δείγματα αυτά με

υψηλότερες τιμές ιωδίου. Οι Lin και Chiu [43] αξιολόγησαν την επίδραση της οξείδωσης στις ιδιότητες του βιοντίζελ από φοίνικα κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση. Διαπίστωσαν ότι καθώς ο χρόνος αποθήκευσης των δειγμάτων βιοντίζελ φοινικέλαιου αυξάνεται (125 ημέρες), η τιμή του ιωδίου τους μειώνεται. Τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες (60 °C) εμφάνισαν τον υψηλότερο ρυθμό πτώσης στην τιμή του ιωδίου, ενώ εκείνα στα οποία προστέθηκε αντιοξειδωτικό (βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο) ή εκείνα που αποθηκεύτηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες (20 °C) είχαν χαμηλότερο ρυθμό μείωσης της αξίας του ιωδίου.

Η οξύτητα αυξάνεται όταν το νερό που παραμένει στο βιοντίζελ προκαλεί την υδρόλυση εστέρων, παράγοντας ελεύθερα λιπαρά οξέα [44]. Η οξύτητα είναι μια παράμετρος που ρυθμίζεται από διεθνή πρότυπα για το βιοντίζελ. Τα ευρωπαϊκά (EN 14214) και αμερικανικά πρότυπα (ASTM 6751) περιορίζουν τις μέγιστες τιμές σε 0,5 και 0,8 mg KOH/ g, αντίστοιχα. Σε πολλές έρευνες σχετικά με τη σταθερότητα του βιοντίζελ στην αποθήκευση, αυτές οι τιμές φαίνεται να ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια [46].

Ο Leung [45] αξιολόγησε την υποβάθμιση των δειγμάτων βιοντίζελ κραμβόσπορου για μια περίοδο 52 εβδομάδων υπό διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης (σφραγισμένα και εκτεθειμένα στον αέρα, σφραγισμένα και με την παρουσία νερού, εκτεθειμένα στον αέρα και παρουσία νερού) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (4, 20 και 40 °C). Η τιμή οξέος των δειγμάτων που δοκιμάστηκαν σε θερμοκρασίες κάτω από 20 °C (0,22 mg KOH/ g αρχικά) αυξήθηκε ελαφρά στο τέλος των 52 εβδομάδων (λιγότερο από 1 mg KOH/ g), ενώ η τιμή οξέος στα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 40 °C αυξήθηκε σημαντικά (μεταξύ 17 και 20 mg KOH/ g), ειδικά για εκείνα τα δείγματα που εκτίθενται στον αέρα. Αν και η περιεκτικότητα σε νερό προάγει την υδρόλυση του βιοντίζελ, αυτή η διαδικασία επηρεάζεται περισσότερο από την έκθεση στον αέρα και τις υψηλές θερμοκρασίες.

Οι Mittelbach και Gangl [47] διαπίστωσαν ότι η τιμή του υπεροξειδίου του βιοντίζελ που παράγεται από κραμβέλαιο και απόβλητα φυτικά έλαια αυξάνεται με το χρόνο αποθήκευσης, ειδικά σε δείγματα που εκτίθενται στον αέρα και το φως. Η αποθήκευση των δειγμάτων που διατηρούνται σε πλαστικά και μεταλλικά δοχεία στο σκοτάδι προκαλεί μικρή αύξηση των τιμών του υπεροξειδίου. Οι Bouaid et al [44]

αξιολόγησαν τη σταθερότητα αποθήκευσης του βιοντίζελ από ηλιάνθο (*Brassica carinata*) για 30 μήνες και διαπίστωσαν ότι τα δείγματα που εκτέθηκαν στο φως της ημέρας έδειξαν αύξηση στην τιμή του υπεροξειδίου με την πάροδο του χρόνου, με μεγαλύτερη αύξηση μετά τον έκτο μήνα. Τα δείγματα που αποθηκεύονται στο σκοτάδι δείχνουν επίσης αύξηση της τιμής του υπεροξειδίου, αλλά μικρότερη από αυτή των δειγμάτων που εκτίθενται στο φως.

Αν και η τιμή του υπεροξειδίου δε ρυθμίζεται από τα αμερικανικά και ευρωπαϊκά πρότυπα, ο Dunn [33] ανέφερε ότι η αύξηση αυτής της τιμής στο βιοντίζελ αυξάνει τον αριθμό κετανίου, μειώνοντας τον χρόνο ανάφλεξης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι τα υδροϋπεροξειδία είναι πιο αντιδραστικά και επιταχύνουν την καύση του μίγματος. Ωστόσο, οι Lin και Chiu [37] ανέφεραν ότι ο αριθμός κετανίου των δειγμάτων βιοντίζελ φοινικέλαιου μειώνεται με το χρόνο αποθήκευσης, σε αντίθεση με τη μελέτη που δημοσίευσε η Dunn. Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι ο σχηματισμός προϊόντων οξειδωσης, όπως υδροϋπεροξειδία, νερό, πολυμερή και συζευγμένα διένια, προκαλεί την αύξηση του κετανίου του βιοντίζελ φοίνικα.

Το ιξώδες επηρεάζει την έγχυση καυσίμου στο θάλαμο καύσης του κινητήρα. Όσο υψηλότερο είναι το ιξώδες ενός καυσίμου, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να προκαλεί προβλήματα [36]. Το υψηλό ιξώδες των φυσικών λιπών και λαδιών είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας σε συμβατικούς κινητήρες [40]. Ωστόσο, η μετεστεροποίηση επιτρέπει να μειωθεί το ιξώδες του σε τιμές κοντά στις τιμές του παραδοσιακού ντίζελ. Η οξειδωση του βιοντίζελ οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους που αυξάνουν το ιξώδες του, ακόμη και υπερβαίνοντας τις επιτρεπόμενες τιμές, εάν ο χρόνος οξειδωσης είναι αρκετά μεγάλος και οι συνθήκες ακραίες .

Οι Lin και Chiu [37] αξιολόγησαν την αλλαγή στο ιξώδες των δειγμάτων βιοντίζελ φοινικέλαιου στους 20 °C και στους 60 °C, με και χωρίς αντιοξειδωτικό (βουτυλο-υδροξυ-τολουόλιο BHT), κατά τη διάρκεια περιόδου αποθήκευσης 3000 ωρών. Διαπίστωσαν ότι το βιοντίζελ που ήταν αποθηκευμένο σε χαμηλότερη θερμοκρασία και με αντιοξειδωτικό παρουσίασε τη μικρότερη αύξηση στο κινηματικό ιξώδες. Το δείγμα που αποθηκεύτηκε στους 60 °C και χωρίς αντιοξειδωτικό είχε την υψηλότερη αύξηση στο ιξώδες. Οι συγγραφείς ισχυρίζονται

ότι κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, η συγκέντρωση κορεσμένων λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας υψηλού μοριακού βάρους αυξάνεται, ιδιαίτερα στα δείγματα που υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το δείγμα βιοντίζελ αποθηκευμένο στους 60 °C, με 0,1% (m/m) BHT, ξεκίνησε με μια περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα 48,48% και αυξήθηκε σε 52,47% μετά από 1500 ώρες και στη συνέχεια σε 54,52% μετά από 3000 ώρες. Αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης κορεσμένων ενώσεων οδηγεί σε αύξηση του κινηματικού ιξώδους [43].

Άλλοι ερευνητές [35] αξιολόγησαν το δείγμα ιξώδους χρησιμοποιημένων ορυκτελαίων, φυτικών ελαίων και βιοντίζελ λαδιού karanja (*Pongamia pinnata*), αντίστοιχα. Σε γενικές γραμμές, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι, με μερικές εξαιρέσεις, μόλις περάσουν οι χρόνοι αποθήκευσης, εμφανίζεται μικρή αύξηση του ιξώδους των βιοντίζελ. Οι Bouaid et al. [34] ανέφεραν ότι μόνο δείγματα βιοντίζελ με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό και υψηλή τιμή ιωδίου δείχνουν σημαντική αύξηση του ιξώδους. Αυτά τα αποτελέσματα μπορεί να οφείλονται στο γεγονός ότι οι μακροπρόθεσμες δοκιμές οξειδωσης που αναπτύχθηκαν σε αυτές τις μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος (20 έως 25 °C).

2. 8. Επίδραση της σύνθεσης του βιοντίζελ στη σταθερότητά του

Οι ιδιότητες του βιοντίζελ ως καύσιμο, όπως ο αριθμός κετανίου, το ιξώδες, η τιμή θέρμανσης, η ψυχρή ροή, η λιπαντικότητα και η οξειδωτική σταθερότητα, καθορίζονται από τη δομή των αλκυλεστέρων του [36]. Από την άποψη της οξειδωτικής σταθερότητας, όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός ακορεστότητας τόσο μεγαλύτερη είναι και η ευαισθησία στην οξειδωση. Αυτό συμβαίνει επειδή τα υδρογόνα των αλλυλικών και διπλών αλλυλικών θέσεων ακόρεστων και πολυακόρεστων αλκυλ-αλυσίδων οξειδώνονται εύκολα.

Σύμφωνα με τους Pinzi et al. [54], ο ρυθμός οξειδωσης του βιοντίζελ επηρεάζεται περισσότερο από τη σύνθεση των αλκυλεστέρων του παρά από περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, αέρας, φως και παρουσία μετάλλων). Ο

παρακάτω πίνακας δείχνει τις τιμές της οξειδωτικής σταθερότητας ορισμένων μεθυλεστέρων [52].

Methyl ester	Carbon number:Unsaturation	Oxidative stability at 110 °C (induction time / h) ^a
Laurate	12:00	> 40
Myristate	14:00	> 40
Palmitate	16:00	> 40
Palmitoleate	16:01	2.1
Stearate	18:00	> 40
Oleate	18:01	2.5
Ricinoleate	18:1 OH	1.6
Linoleate	18:02	1.0
Linolenate	18:03	0.2

^aStandard deviation: ± 0.1 h

Πίνακας 2.2. Σταθερότητα οξείδωσης για ορισμένους μεθυλεστέρες.

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, λαμβάνεται χαμηλότερη οξειδωτική σταθερότητα, όταν υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα διπλών δεσμών στο μεθυλεστέρα.

Διαφορετικοί συνδυασμοί αλκυλεστέρων στο βιοντίζελ από φυσικά έλαια και λίπη έχουν ως αποτέλεσμα ένα ευρύ φάσμα οξειδωτικών σταθεροτήτων. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει την οξειδωτική σταθερότητα ορισμένων βιοντίζελ.

Biodiesel	Oxidative stability at 110 °C (induction time / h)	Saturated alkyl esters / %	Monounsaturated alkyl esters / %	Polyunsaturated alkyl esters / %
Crude palm oil	25.70	50.6	40.1	9.21
RBD ^a palm oil	9.24	44.4	43.4	12.2
Soy oil	1.3	15.3	25.6	59.1
Castor oil	3.18	3.49	87.86	6.72
Jatropha oil	3.95	21.1	44.5	34.4
Sunflower oil	0.8	11.1	25.6	63.3
High oleic sunflower oil	1.2	9.3	62.9	27.6
Olive oil	3.3	15.7	76.0	8.4
Groundnut oil	2.0	15.6	55.7	28.7
Corn oil	1.2	8.0	66.4	25.3
Pongamia oil	2.54	16.0	72.2	11.8
Rapeseed oil	9.1	9.66	61.8	29.02
Beef tallow oil	1.2	41.11	46.69	9.14

^aRBD: refined, bleached and deodorized.

Πίνακας 2.3. Οξειδωτική σταθερότητα ορισμένων βιοντίζελ.

Το βιοντίζελ που προέρχεται από το φοινικέλαιο έχει τον υψηλότερο χρόνο επαγωγής και συμμορφώνεται με τα διεθνή πρότυπα (τουλάχιστον 6 ώρες στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 και τουλάχιστον 3 ώρες στο Αμερικανικό Πρότυπο ASTM D6751). Αντιθέτως, τα βιοντίζελ από ηλιέλαιο, σόγια, καλαμπόκι και βόειο λίπος έχουν πολύ χαμηλούς χρόνους επαγωγής και απαιτούν την προσθήκη αντιοξειδωτικών για να επιτευχθεί ο χρόνος επαγωγής που απαιτούν τα πρότυπα.

Γενικά, η οξειδωτική σταθερότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση λινελαϊκών και λινολενικών αλκυλεστέρων (πολυακόρεστων αλκυλεστέρων) και όχι από τη συγκέντρωση κορεσμένων και μονοακόρεστων αλκυλεστέρων, ακόμη και αν οι τελευταίοι είναι σε μεγαλύτερη αναλογία από τους προηγούμενους στο μίγμα βιοντίζελ. Αυτή η συμπεριφορά έχει αναφερθεί από διάφορους συγγραφείς που έχουν διερευνήσει πώς η οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων αλκυλεστέρων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις τους [56]

Ο Knothe πρότεινε το ισοδύναμο αλλυλικής θέσης (APE) και το ισοδύναμο bis-allylic position (BAPE) ως δείκτες που συσχετίζουν τη δομή και την ποσότητα

των αλκυλεστέρων που υπάρχουν στο βιοντίζελ με την οξειδωτική του σταθερότητα [57]. Ορισμένα πρότυπα προτείνουν την τιμή του ιωδίου ως δείκτη της ευαισθησίας του βιοντίζελ στην οξείδωση, αλλά έχει αποδειχθεί ότι αυτός ο δείκτης συσχετίζεται με τη χαμηλή οξειδωτική σταθερότητα, καθώς και την αποδόμηση των λιπαρών οξέων και των προϊόντων τους.

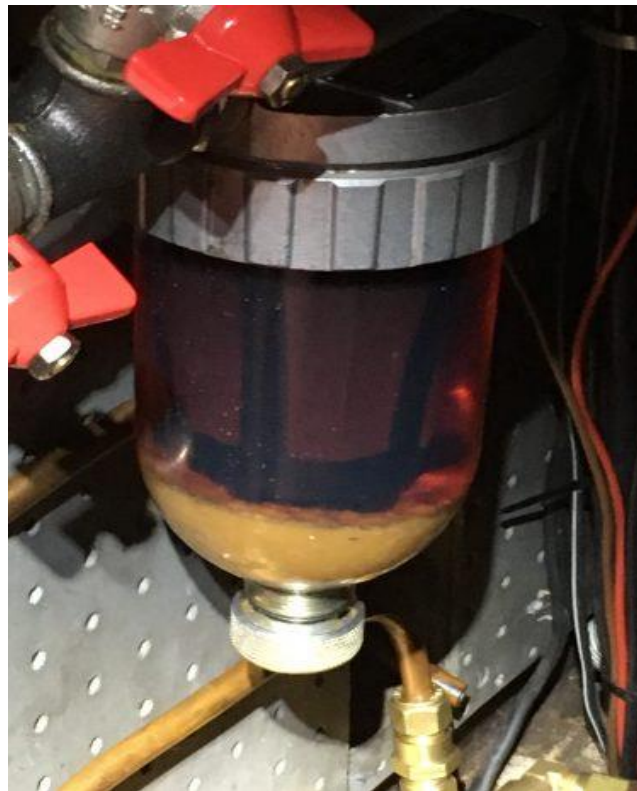
Οι δείκτες APE και BAPE βασίζονται στον αριθμό των θέσεων που αντιδρούν στην οξείδωση. Για το βιοντίζελ, μια μονάδα APE ισοδυναμεί με μία αλλυλική θέση που περιέχεται σε έναν αλκυλεστέρα συγκέντρωσης 1% σε ένα μείγμα. Με τη σειρά του, μια μονάδα BAPE είναι ισοδύναμο με μία διπλή αλλυλική θέση σε έναν αλκυλεστέρα συγκέντρωσης 1% σε ένα μίγμα.

Οι Park et al. [57] μελέτησαν την επίδραση της σύνθεσης λιπαρών οξέων στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντίζελ. Για να επιτευχθεί αυτό, παρασκευάστηκαν μίγματα βιοντίζελ φοινικέλαιου, canola και σογιέλαιου σε διαφορετικές αναλογίες και αξιολογήθηκε η οξειδωτική σταθερότητα. Βρέθηκε ότι η οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων μειώνεται όταν αυξάνεται η συνολική περιεκτικότητα λινελαϊκού και λινολενικού οξέος. Με βάση αυτό, ορισμένοι συγγραφείς πρότειναν την ανάμειξη διαφορετικών βιοντίζελ ως στρατηγική για τη βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας [59].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΤΟ **ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ**

3. 1. Μικροοργανισμοί στο βιοντίζελ

Τα μικρόβια υπάρχουν παντού, αλλά χωρίς φαγητό και νερό, δεν μπορούν να πολλαπλασιαστούν. Αν και μάλλον δε φαίνεται, το ντίζελ είναι μια οργανική ουσία που περιέχει όλα εκείνα τα στοιχεία που απαιτούν αυτοί οι μικροοργανισμοί. Διαθέτει άνθρακα για τροφή, οξυγόνο για αναπνοή, καθώς και διαλυμένο νερό και άλλα ιχνοστοιχεία για τη διατήρηση της ανάπτυξης και του πολλαπλασιασμού των μικροβίων. Οι ζεστές συνθήκες είναι το μόνο που απαιτείται, λοιπόν, για να επιταχυνθεί η ανάπτυξή τους και έτσι, η μόλυνση από αυτό που συνήθως αναφέρεται ως "Diesel Bug" είναι αναπόφευκτη [45].



Σχήμα 3.1. Diesel Bug

Έχει διαπιστωθεί ότι στο συμβατικό ντίζελ έχουν εντοπιστεί έως και 147 είδη μυκήτων και βακτηρίων, εκ των οποίων έως και 27 από αυτά είναι υπεύθυνα για την πλειονότητα των προβλημάτων στους κινητήρες ντίζελ και την απόδοσή τους.

Από την άλλη, η εισαγωγή του βιοντίζελ ως υποκατάστατο καύσιμο του συμβατικού ντίζελ όχι μόνο δε δίνει λύση στο πρόβλημα, αλλά δείχνει να το επιδεινώνει κιόλας, καθώς από το αρκετά μεγάλο ποσοστό υγρασίας που περιέχει μπορεί να μολυνθεί σχεδόν δέκα φορές περισσότερο από δεκαπλάσιους μικροοργανισμούς σε σύγκριση με το ντίζελ [46].

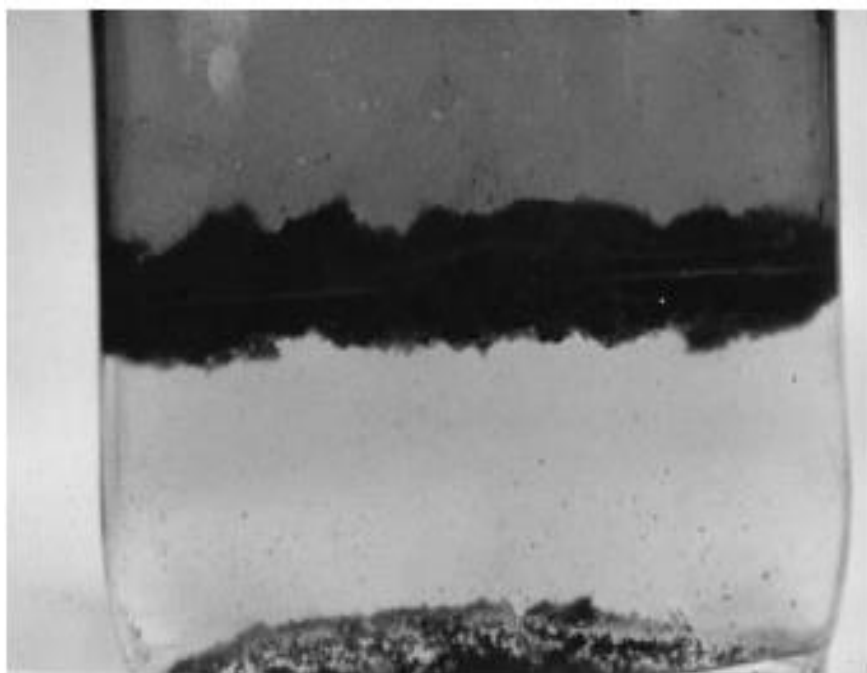
Το Diesel Bug μπορεί να εισαχθεί από τον αέρα ή την υγρασία, ή κατά το γέμισμα των δοχείων καυσίμου ή νερού, ή/και την επέκταση και τη συστολή των δεξαμενών αποθήκευσης. Τα βακτήρια μπορούν να αδρανοποιηθούν στις λεπτές ρωγμές των μεταλλικών, λαστιχένιων και πολυουρεθανικών επιχρισμάτων των δεξαμενών και των συστημάτων καυσίμου. Στη συνέχεια, όταν ένα σταγονίδιο νερού διατίθεται και το περιβάλλον φτάσει στο σωστό εύρος θερμοκρασίας, αρχίζει η διαδικασία αναπαραγωγής. Τα μικρόβια αρχίζουν να διαλύουν τους υδρογονάνθρακες στο ντίζελ χρησιμοποιώντας οξυγόνο από το νερό και να εκκρίνουν μια μαύρη παχύρρευστη ουσία σαν λάσπη [47].

Η βιοαποικοδόμηση του καυσίμου, για την υποστήριξη της μικροβιακής ανάπτυξης, είναι άμεσος αντίκτυπος της μόλυνσης. Βιοαποικοδόμηση είναι η διαδικασία βαθμιαίας ανοργανοποίησης της οργανικής ύλης. Αυτό συμβαίνει συνήθως όταν μικροοργανισμοί (βακτήρια και μύκητες) εξασφαλίζουν ενέργεια διασπώντας διαδοχικά τις οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο καύσιμο.

Τα μικρόβια που αναπτύσσονται στο καύσιμο φέρνουν κάποιες αλλοιώσεις στα παρακάτω:

1. Χρώμα
2. Θερμότητα καύσης
3. Σημείο ροής
4. Σημείο νέφωσης
5. Αλλαγές στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες

Τα μόρια που περιέχουν θείο μεταβολίζονται από μια σειρά ειδών, που οδηγούν τελικά στην παραγωγή υψηλών συγκεντρώσεων υδρόθειου. Εκτός από τη δημιουργία νέων κυττάρων, πολλά μικρόβια παράγουν μεταβολίτες που προωθούν την περαιτέρω ανάπτυξή τους. Οι τασιενεργές ουσίες διευκολύνουν τη γαλακτωματοποίηση του καυσίμου, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός θολού στρώματος γαλακτώματος πάνω από τη διεπαφή καυσίμου - νερού, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα [48].

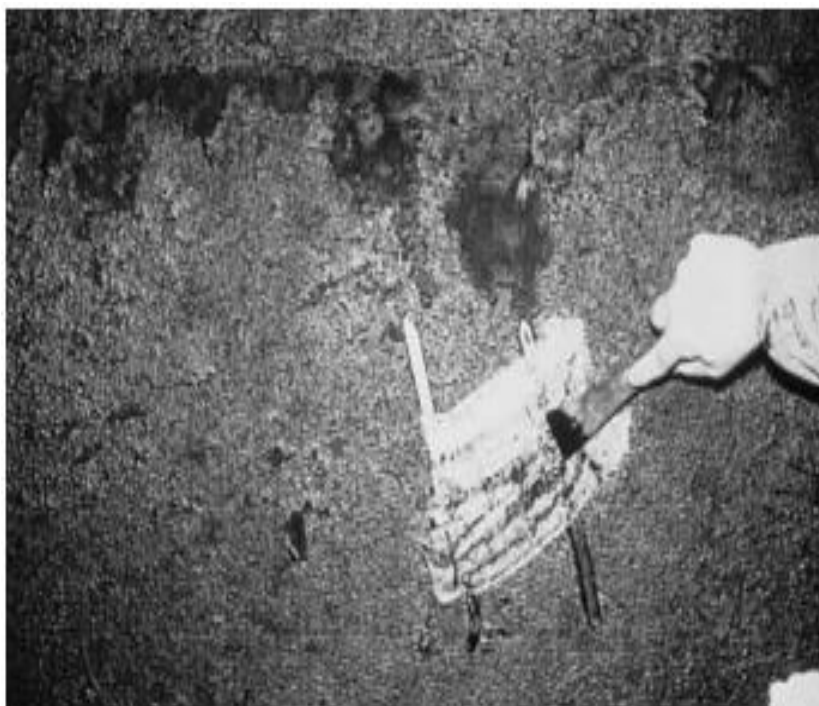


Σχήμα 3.2. Στρώμα γαλακτώματος στη διεπαφή καυσίμου - νερού.

Οι πολυσακχαρικοί σχηματισμοί δημιουργούν μικροπεριβάλλοντα, όπου μικτοί πληθυσμοί βακτηρίων και μυκήτων πραγματοποιούν αντιδράσεις βιοαποικοδόμησης που θα ήταν αδύνατο για ένα βακτήριο να πραγματοποιήσει εκτός του μικροπεριβάλλοντος αυτού. Η μυκητολάσπη, φαινόμενο που θα συζητηθεί στην επόμενη παράγραφο, χρησιμεύει ως φράγμα, προστατεύοντας τα μικρόβια από τα συντηρητικά και τα βελτιωτικά καυσίμου. Μια ποικιλία οργανικών οξέων παράγονται επίσης ως υποπροϊόν της ανάπτυξης βακτηρίων και μυκήτων. Καθώς τα οξέα αυτά συσσωρεύονται, προκαλούν μια σειρά από έμμεσες επιπτώσεις, οι οποίες θα εξεταστούν παρακάτω [49].

3. 2. Μυκητολάσπη και επιπτώσεις στο καύσιμο

Καθώς αναπαράγονται τα βακτήρια και οι μύκητες, σχηματίζουν βιοφίλμ, μια βιομάζα δηλαδή η οποία συσσωρεύεται στη διεπαφή καυσίμου - νερού, σε επιφάνειες δεξαμενής και φίλτρα (Morris et al., 2009).



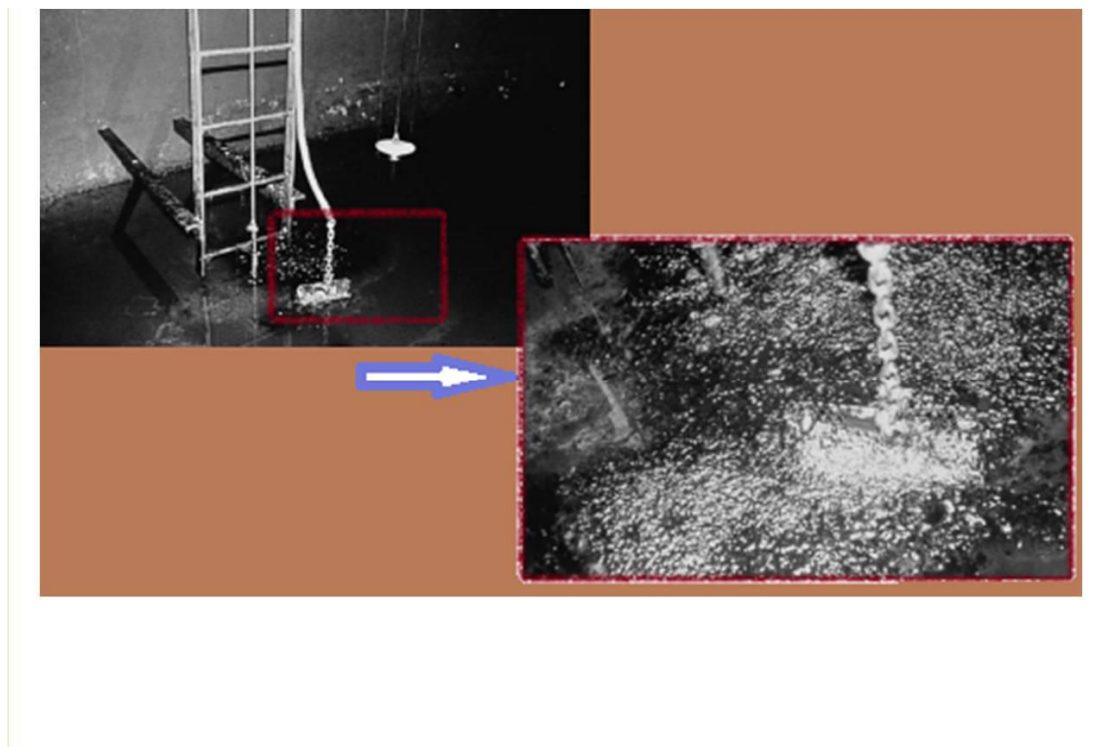
Σχήμα 3.3. Παράδειγμα συγκέντρωσης βιομάζας στην επιφάνεια του ντεπόζιτου.

Ο σχηματισμός της βιομάζας είναι άμεση συνέπεια της μικροβιακής ανάπτυξης, η επίδραση της οποίας στα συστήματα των καυσίμων είναι κυρίως έμμεση. Οι έμμεσες επιπτώσεις ύπαρξης μικροβίων στο καύσιμο είναι πολλές. Κάποιες από αυτές αναφέρονται παρακάτω:

- Μικροβιακά επηρεασμένη διάβρωση
- Σχηματισμός λάσπης
- Συγκέντρωση οργανικών οξέων
- Αποπόλωση μεταλλικών επιφανειών προκαλούμενη από υδρογόνωση
- Στραγγαλισμός ροής καυσίμου
- "Μπούκωμα" φίλτρου

- Φθορά του κινητήρα
- Διαβρωτικές καταθέσεις σε μέρη του κινητήρα (εγχυτήρες, επενδύσεις κυλίνδρων κ.λπ.)
- Μειωμένη θερμότητα καύσης
- Αλλαγές ιδιοτήτων καυσίμου όπως χρώμα, σημείο ροής, σημείο νέφωσης, θερμική σταθερότητα
- Υποβάθμιση απόδοσης προσθέτων

Καθώς η βιομάζα αναποδογυρίζεται και τα μεταβολικά απόβλητα και νεκρά κύτταρα συσσωρεύονται, καταλήγουν ως μυκητολάσπη που κατακάθεται στον πυθμένα των δεξαμενών, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα [49].



Σχήμα 3.4. Συσσώρευση μυκητολάσπης

Η μυκητολάσπη μπορεί να οριστεί ως μια βακτηριακή κοινότητα που περιβάλλεται από πολυμερείς πλάκες εξωκυτταρικής ύλης και άλλων συναφών προϊόντων, οι οποίες συνήθως συνδέονται σε μια επιφάνεια. Η μυκητολάσπη μπορεί να είναι ένα πολύπλοκο περιβάλλον που κυμαίνεται από ένα στέλεχος και όλα τα

συναφή προϊόντα της έως πολλαπλά είδη. Γενικά, τα σχετικά προϊόντα περιλαμβάνουν eDNA, πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και λύματα κυττάρων που έχουν υποστεί επεξεργασία, αλλά η μήτρα μπορεί επίσης να περιέχει ένζυμα, RNA και αβιοτικά υλικά. Επιπλέον, οι κοινότητες μυκητολόσσης αναπτύσσονται συνήθως σε περίπλοκα συστήματα, όπως για παράδειγμα τα εξαρτήματα των αυτοκινήτων [43]. Ο σχηματισμός μυκητολόσσης μπορεί να υποστηριχθεί από σχεδόν οποιοδήποτε επαρκές θρεπτικό περιβάλλον, όπως συμβαίνει με τη γενική μικροβιακή ανάπτυξη. Το φαινόμενο της μυκητολόσσης θέτει μια σημαντική πρόκληση για τις βιομηχανίες και την ανθρώπινη υγεία, καθώς τα βακτήρια μέσα σε μια ώριμη δομή μυκητολόσσης προστατεύονται καλύτερα από τις σκληρές περιβαλλοντικές συνθήκες και τους αντιμικροβιακούς παράγοντες σε σύγκριση με τις πλαγκτονικές καλλιέργειες [44].

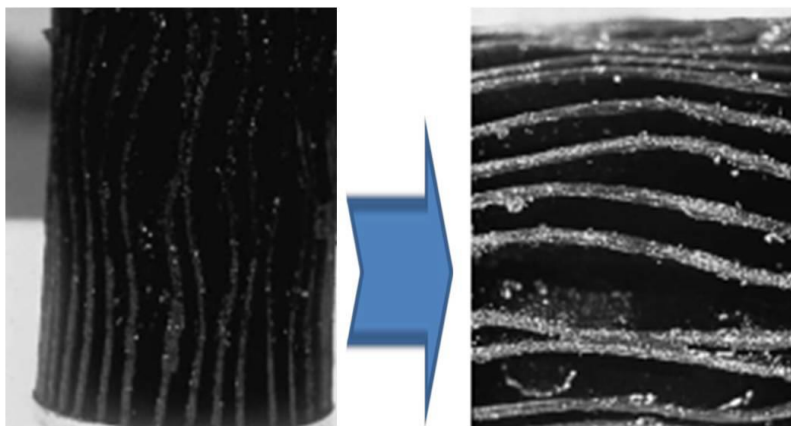
Ο έλεγχος της μυκητολόσσης έχει μεγάλη σημασία για τις βιομηχανίες, καθώς η συσσώρευσή της μπορεί να προκαλέσει σημαντικές οικονομικές απώλειες, προκαλώντας, μεταξύ άλλων, φθορά του εξοπλισμού μέσω της πρόκλησης διάβρωσης ή της αύξησης της αντίστασης στα υγρά. Επιπλέον, η μόλυνση από μυκητολόσση μπορεί να επηρεάσει χημικές διεργασίες που εμπλέκονται στην παραγωγή, καθιστώντας τις λιγότερο αποτελεσματικές. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις ενεργειακές και χημικές βιομηχανίες. Άλλα αξιοσημείωτα παραδείγματα είναι η χαρτοβιομηχανία, όπου η βιοκαύση μπορεί να έχει επιζήμια επίδραση στην ποιότητα του τελικού προϊόντος, ή η συσσώρευση μυκητολόσσης κάτω από την ίσαλο γραμμή στα κύτη των πλοίων, η οποία προκαλεί σημαντικές απώλειες για τις ναυτιλιακές βιομηχανίες [45].

Η εμφάνιση και η σύνθεση της μυκητολόσσης μπορεί να είναι αρκετά μεταβλητή, αλλά η παρουσία ενός μεγάλου αριθμού μικροοργανισμών είναι σχεδόν σίγουρος σε όλες τις περιπτώσεις. Οι τύποι μικροβίων που κυριαρχούν στη συγκεκριμένη λάσπη φαίνεται να εξαρτάται από τις φυσικοχημικές συνθήκες της [50].

Εάν υπάρχει μεγάλη ποσότητα συσσωρευμένης μυκητολόσσης, τα σωματίδιά της θα περάσουν κάποια στιγμή και σε άλλα μέρη του αυτοκινήτου. Ως αποτέλεσμα, τα φίλτρα και τα στόμια εγχυτήρα μπορεί να φράξουν.

Πιο συχνά, η έμφραξη (μπούκωμα) του φίλτρου και της τροφοδότησης προκύπτει από το σχηματισμό μυκητολόσσης στα τοιχώματα της γραμμής

τροφοδότησης και στις επιφάνειες του φίλτρου. Το πρώτο σύμπτωμα αυτού είναι η μειωμένη διάρκεια ζωής του φίλτρου. Πολύ συχνά, όμως, η μείωση της απόδοσης του φίλτρου δεν είναι εμφανής. Το παρακάτω σχήμα απεικονίζει φίλτρο με συσσωρευμένο βιοφίλμ σε όλη την επιφάνειά του.



Σχήμα 3.5. Παράδειγμα φίλτρου με συσσωρευμένο βιοφίλμ.

Οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι μια μικροβιακή αποικία μπορεί να καταναλώσει έως και το 1% του καυσίμου, ενώ ρυπαίνει το υπόλοιπο, καταστρέφει τις δεξαμενές και βουλώνει τα φίλτρα. Το καύσιμο υποβαθμίζεται τελικά στο σημείο που, όπως προαναφέραμε, μπορεί να σχηματίσει μια λεπτή λάσπη (μυκητολάσπη), η οποία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Συμφωνείται ευρέως από τους κατασκευαστές καυσίμων ότι, εάν αφεθούν χωρίς σέρβις σε ένα ζεστό περιβάλλον, τα καύσιμα θα παραμείνουν αξιόπιστα μόνο για 6 έως 12 μήνες, διάστημα το οποίο αν ξεπεραστεί, αρχίζει να εμφανίζεται η μικροβιακή μόλυνση, δηλαδή το Diesel Bug.

Τα συστήματα δεξαμενών, σωληνώσεων και καυσίμων δεν είναι τα μόνα θύματα μιας μικροβιακής αποικίας, καθώς βλάπτεται και ο κινητήρας. Μια μόλυνση παράγει επίσης όξινα υποπροϊόντα που δημιουργούν διάβρωση και συσσώρευση εναποθέσεων. Αυτά οδηγούν στο συχνό καθαρισμό ή την αντικατάσταση του μπεκ ψεκασμού του καυσίμου και προκαλεί φθορά στα δαχτυλίδια και τους κυλίνδρους του κινητήρα [51].

Περιστασιακά, κάποιες συγκεκριμένες βλάβες, όπως το σβήσιμο του κινητήρα, μπορούν να παρέχουν πειστική απόδειξη της σημασίας του ελέγχου μόλυνσης. Μία από τις πιο "ύπουλες" πτυχές του μπουκώματος του φίλτρου είναι ότι συχνά η μυκητολάσπη είναι σχεδόν διάφανη και κατά συνέπεια, γενικά, μπορεί να μείνει απαρατήρητη. Είναι πολύ σπάνιο κάποιος να αντικρύσει το είδος της συσσώρευσης μυκητολάσπης, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.5.

Ένα δευτερεύον, έμμεσο αποτέλεσμα του περιορισμού τροφοδότησης καυσίμου είναι η αυξημένη φθορά του κινητήρα. Η μη ομοιόμορφη ροή προκαλεί διακύμανση στην καύση εντός των κυλίνδρων. Αυξημένα ποσοστά φθοράς εμβόλων και κυλίνδρου και η αυξημένη ροπή στους εκκεντροφόρους του κινητήρα μεταφράζεται σε αυξημένο κόστος συντήρησης [51].

Το σβήσιμο του κινητήρα λόγω αδυνατότητας τροφοδότησης καυσίμου μπορεί να είναι μια ιδιαίτερα ενοχλητική συνέπεια της συσσώρευσης της μυκητολάσπης. Εάν αυτό συμβεί σε κινητήρα αεροσκάφους κατά τη διάρκεια της πτήσης ή σε πλοίο το οποίο βρίσκεται σε επικίνδυνα νερά, ο αντίκτυπος μπορεί να είναι καταστροφικός [52].

3. 3. Διαδικασία και πηγές μόλυνσης του καυσίμου

Για να ελέγξει κανείς επιτυχώς τη μικροβιακή μόλυνση, πρέπει να έχει μια σαφή ιδέα για το ποια είδη μικροβίων μολύνουν τα καύσιμα, από πού προέρχονται και πώς και γιατί αναπτύσσονται στα συστήματα καυσίμων. Ενώ οι απαντήσεις στις ερωτήσεις «τι, πού, πώς και γιατί» είναι περίπλοκες, είναι δυνατόν ο οδηγός και ο μηχανικός του να εξοικειωθούν επαρκώς με τις βασικές έννοιες και να είναι σε θέση να λαμβάνουν ορθές αποφάσεις ελέγχου μόλυνσης.

Δύο μεγάλες ομάδες μικροοργανισμών μολύνουν τα συστήματα καυσίμων: τα βακτήρια και οι μύκητες. Τα βακτήρια είναι μονοκύτταροι οργανισμοί, οι οποίοι στερούνται πυρήνα που συνδέεται με μεμβράνη. Αντίθετα, οι μύκητες έχουν πυρήνα. Ο πυρήνας είναι η περιοχή που περιλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του γενετικού

υλικού του κυττάρου. Ο παρακάτω πίνακας απαριθμεί τα βακτήρια και τους μύκητες που συναντώνται συχνότερα στο ντίζελ [53].

	Βακτήρια	Μύκητες
<p>Σημειώσεις:</p> <p>1) Ο όρος "είδος" δηλώνει την οικογένεια των μικροβίων.</p> <p>2) Hormoconis είναι η τρέχουσα ονομασία, ενώ παλαιότερα ονομαζόταν Cladosporium.</p>	Είδη Pseudomonas	Hormoconis resinae
	Είδη Flavobacterium	Είδη Fusarium
	Είδη Sarcina	Είδη Candida
	Είδη Desulfovibrio	Είδη Aspergillus
	Είδη Desulfotomaculum	
	Είδη Hydrogenomonas	
	Είδη Clostridium	

Πίνακας 3.1. Τα πιο συνηθισμένα βακτήρια και μύκητες στο ντίζελ.

Οι μύκητες μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες: νηματοειδείς μύκητες και ζυμομύκητες. Ωστόσο, η ταξινόμηση δεν παρέχει πολλές πληροφορίες για την συμπεριφορά των μικροβίων. Είναι σημαντικό να γίνει διάκριση μεταξύ βακτηρίων και μυκήτων επειδή είναι δομικά πολύ διαφορετικοί και ως εκ τούτου ανταποκρίνονται στη θεραπεία διαφορετικά [54].

Μια εναλλακτική προσέγγιση για την ταξινόμηση των μικροβίων στα συστήματα καυσίμων είναι οι δραστηριότητές τους ή οι απαιτήσεις τους σε οξυγόνο. Τα βακτήρια που απαιτούν οξυγόνο ονομάζονται υποχρεωτικά αερόβια. Τα υποχρεωτικά αερόβια εισάγονται στα συστήματα καυσίμων μαζί με άλλους ρύπους, αλλά εξαφανίζονται, εκτός εάν υπάρχει ελάχιστη συγκέντρωση ελεύθερου οξυγόνου σε αυτά. Αντίθετα, τα υποχρεωτικά αναερόβια δεν μπορούν να αναπτυχθούν αν υπάρχει οξυγόνο. Τα βακτήρια που μειώνουν τα θειικά είναι παραδείγματα υποχρεωτικών αναερόβιων [45].

Μια τρίτη ομάδα, τα προσθετικά αναερόβια, ευδοκιμούν σε καλά αερισμένα περιβάλλοντα (οξικά), καθώς και σε περιβάλλοντα με έλλειψη οξυγόνου (ανοξικά). Τα αναλογιστικά αναερόβια διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία της

μόλυνσης, καθώς καταναλώνουν οξυγόνο και δημιουργούν περιβάλλοντα κατάλληλα για τον πολλαπλασιασμό των υποχρεωτικών αναερόβιων.

Οι πιο κοινές πηγές μικροβιακών ρύπων του συστήματος καυσίμου είναι οι εξής:

1. Στόμιο σε επαφή με αέρα, νερό, σκόνη.
2. Σωληνώσεις μεταφοράς σε σταθερά και φορητά μέσα.
3. Εισροές σε δεξαμενή από εξωτερικό περιβάλλον.
4. Διαρροή σε υπόγειες δεξαμενές
5. Επίδραση μόλυνσης ανάμεσα στα συστήματα

Έτσι όπως αντλείται το καύσιμο από τη δεξαμενή, αέρας ή νερό εισέρχεται για να αντισταθμίσει το κενό που μπορεί να προκληθεί από την έλλειψη του καυσίμου. Αυτό είναι το πιο κοινό μέσο με το οποίο οι προσμείξεις εισάγονται τόσο σε δεξαμενές αποθήκευσης όσο και σε δεξαμενές συντήρησης. Τα βακτήρια και οι μύκητες μεταφέρονται μέσω του αέρα είτε προσαρτημένα σε σωματίδια σκόνης, είτε εγκλωβισμένα σε σταγονίδια νερού [58].

Η δεύτερη πιο κοινή πηγή μόλυνσης είναι οι σωληνώσεις μεταφοράς καυσίμου. Βρωμιά και νερό συσσωρεύονται σε εύκαμπτους σωλήνες, όταν αυτοί δε λειτουργούν. Αυτό το υλικό συχνά μεταφέρεται μαζί με το καύσιμο, όταν τεθεί ξανά σε λειτουργία ο κινητήρας. Όσον αφορά τις θαλάσσιες δραστηριότητες, στις δεξαμενές καυσίμων συχνά εισέρχεται θαλασσινό νερό. Ενώ η μετατόπιση του θαλασσινού νερού είναι κρίσιμη για τη συντήρηση των θαλάσσιων σκαφών, παρουσιάζει ένα μοναδικό πρόβλημα στους χειριστές. Το θαλασσινό νερό εισάγει μια ποικιλία οργανικών και ανόργανων θρεπτικών συστατικών, εκτός από μια ποικιλία από βακτήρια και μύκητες [59]. Οι σταθερές σωληνώσεις μεταφοράς καυσίμου μπορεί να μολυνθούν, όταν χρησιμοποιούνται για μεταφορά μολυσμένου καυσίμου σε δεξαμενές που δεν είχαν μολυνθεί προηγουμένως [60]. Λίγα μικρόβια πολλαπλασιάζονται στην ουσία στο ίδιο το καύσιμο.

Όλοι οι οργανισμοί χρειάζονται νερό για να αναπτυχθούν. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα βακτήρια και οι μύκητες μπορούν να πάρουν το νερό που χρειάζονται από τρεις πηγές μέσα σε ένα σύστημα αποθήκευσης καυσίμων. Οι υδρατμοί και το συμπύκνωμα σε εκτεθειμένες επιφάνειες παρέχουν σε ορισμένους

μύκητες και βακτήρια όλη την υγρασία που χρειάζονται για να αποικίσουν τις επιφάνειες των δεξαμενών. Αν υπάρχει επαρκές διαλυμένο νερό στο καύσιμο, οι μύκητες θα είναι σε θέση να πάρουν τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται, δίνοντας την ψευδαίσθηση ότι πραγματικά πολλαπλασιάζονται. Ωστόσο, η ανάπτυξη είναι γενικά αποτελεσματικότερη στη διεπαφή καυσίμου - νερού [53].

Τα βακτήρια αποικίζουν πρώτα τη διεπαφή, παράγοντας τασιενεργές ουσίες και λιποπολυσακχαρίτες, γνωστούς ως Scinnogens. Τα μεμβρανώδη Scinnogens μπορούν να δρουν ως στερεά τασιενεργά, διευκολύνοντας την αφομοίωση υδρογονανθράκων καυσίμου από τα βακτήρια που τα εκκρίνουν. Ένα παρόμοιο φαινόμενο συμβαίνει σε στερεές - υγρές διεπαφές. Καθώς ωριμάζει η μυκητολάσπη, δημιουργούνται διάφορα είδη βακτηρίων και μυκήτων σε μια πολύπλοκη κοινοπραξία. Η κοινοπραξία αυτή είναι συχνά σε θέση να πραγματοποιήσει διεργασίες βιοαποικοδόμησης που θα ήταν αδύνατες για μεμονωμένα είδη [54].

Εκτός από τη δημιουργία ενός κατάλληλου μικροπεριβάλλοντος για τη μακροπρόθεσμη ανάπτυξη και επιβίωση, η κοινοπραξία επεξεργάζεται επίσης θρεπτικά συστατικά. Για παράδειγμα, πολλά μέλη της δε μεταβολίζουν τους υδρογονάνθρακες. Όσα το κάνουν, θα μπορούσαν να δημιουργήσουν τοξικούς μεταβολίτες, εάν δεν υπήρχαν άλλα είδη για να τα χρησιμοποιήσουν ως θρεπτικά συστατικά. Έτσι, μια σύνθετη τροφική αλυσίδα επιταχύνει τη βιοαποικοδόμηση του καυσίμου και των προσθέτων. Η μυκητολάσπη αυτή παρέχει ένα μοναδικό περιβάλλον στο οποίο τα μικρόβια μπορούν να ευδοκιμήσουν σχεδόν αδιαπέραστα σε συνθήκες χύδην υγρού. Αυτό εξηγεί επίσης γιατί μια μικροβιακή ανάλυση δειγμάτων μπορεί να είναι παραπλανητική [57].

3. 4. Εποπτεία και αποτροπή της μόλυνσης

Γενικά, υπάρχουν 4 μορφές ελέγχου και αποτροπής της μόλυνσης του καυσίμου:

1. Μηχανική
2. Παρακολούθηση
3. Συντήρηση
4. Θεραπεία

Κάθε μία από τις πτυχές αυτές μειώνει δραστικά την εμφάνιση των όποιων προβλημάτων σχετίζονται με τη μόλυνση. Αυτό σημαίνει ότι τα κόστη συντήρησης μειώνονται επίσης δραστικά.

3. 4. 1. Μηχανική

Τα συστήματα καυσίμων μπορούν να χωριστούν σε αποθήκευση, μεταφορά, καθαρισμό και παράδοση/καύση. Η αποθήκευση πραγματοποιείται σε δεξαμενές. Οι δεξαμενές ποικίλουν σε μέγεθος από φορητές μονάδες 5 γαλονιών έως υπόγεια σπήλαια που μπορούν να αποθηκεύουν αρκετά εκατομμύρια βαρέλια αποσταγμένου καυσίμου. Οι συνθήκες για μόλυνση και η ευκολία με την οποία απομακρύνονται οι μολυσματικές ουσίες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη λειτουργία και το σχεδιασμό των δεξαμενών. Οι μικρές δεξαμενές συντήρησης (δεξαμενές ημέρας, δεξαμενές οχημάτων κ.λπ.) πρέπει να είναι εξοπλισμένες με βύσμα αποστράγγισης στο χαμηλότερο σημείο τους. Οι δεξαμενές συντήρησης πρέπει να τοποθετηθούν έτσι ώστε οι πυθμένες νερού και ιζημάτων να μπορούν να αποστραγγιστούν εύκολα. Οι διαμορφώσεις κωνικού πυθμένα γενικά προτιμούνται, καθώς διευκολύνουν τη συγκέντρωση και την αποστράγγιση της μυκητολόσσης και του πυθμένα του νερού. Οι αεραγωγοί των δεξαμενών πρέπει να είναι εξοπλισμένοι με φίλτρα για να αποτρέπεται η εισροή σωματιδίων, καθώς το καύσιμο αφαιρείται.

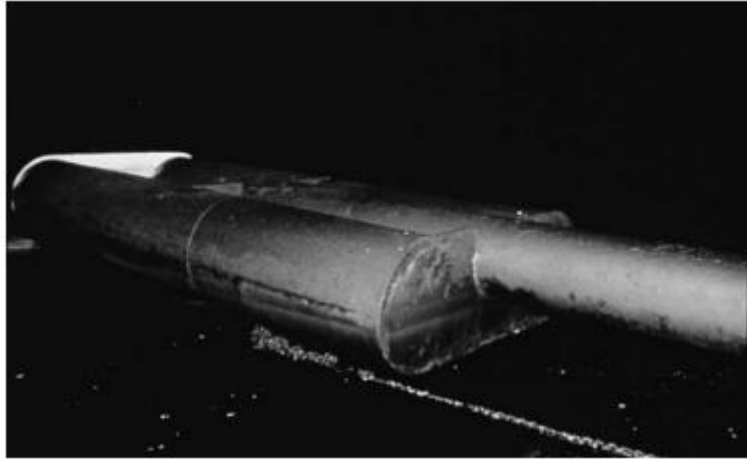
Ο σχεδιασμός των μεγάλων δεξαμενών πρέπει να ακολουθεί τις ίδιες αρχές με αυτές που συνιστώνται στις μικρότερες δεξαμενές. Σε μεγαλύτερες δεξαμενές είναι

ακόμη πιο σημαντικό να υπάρχει ένα μέσο για την απομάκρυνση του νερού και της μυκητολάσπης από τον πυθμένα σε τακτά χρονικά διαστήματα. Οι δεξαμενές πρέπει να υπόκεινται ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε έλεγχο και συντήρηση και να είναι διαμορφωμένες έτσι ώστε να επιτρέπουν στο προσωπικό να τις επιθεωρούν και να τις καθαρίζουν. Ο σωστός σχεδιασμός δεν επιτρέπει μόνο την εύκολη πρόσβαση, αλλά μειώνει και τον κίνδυνο μόλυνσης λόγω διαρκούς διαρροής νερού [59].

Το μαλακό και το ανοξειδωτο ατσάλι είναι τα συνηθέστερα υλικά κατασκευής δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων. Όταν χρησιμοποιούνται εσωτερικές επενδύσεις, τα υλικά επιλογής είναι πολυουρεθάνη ή εποξεικά συστήματα δύο συστατικών. Εάν χρησιμοποιούνται επιστρώσεις, είναι απαραίτητη η ομοιόμορφη κάλυψη και η επάρκεια της επίστρωσης. Οι εσωτερικές επιφάνειες πρέπει να είναι ομαλές πριν την επίστρωση. Τα κύτταρα διάβρωσης ξεκινούν συχνά κατά μήκος των ραφών συγκόλλησης και άλλων ανωμαλιών στην επιφάνεια. Οι σφραγίδες και τα παρεμβύσματα πρέπει να είναι κατασκευασμένα από υλικό που είναι τόσο ανθεκτικό στις επιπτώσεις του καιρού όσο και χημικά συμβατό με το καύσιμο [38].

Τα εξαρτήματα σωληνώσεων πρέπει να σχεδιάζονται και να τοποθετούνται με σαφή την ιδέα της προβλεπόμενης λειτουργίας τους. Για την αποτροπή πιθανών μολύνσεων του πυθμένα νερού ή μικροβίων που κατοικούν στη μυκητολάσπη, οι σωλήνες πλήρωσης δεν πρέπει να εκτείνονται περισσότερο από τα 3/4 του βάθους της δεξαμενής από την οροφή της δεξαμενής

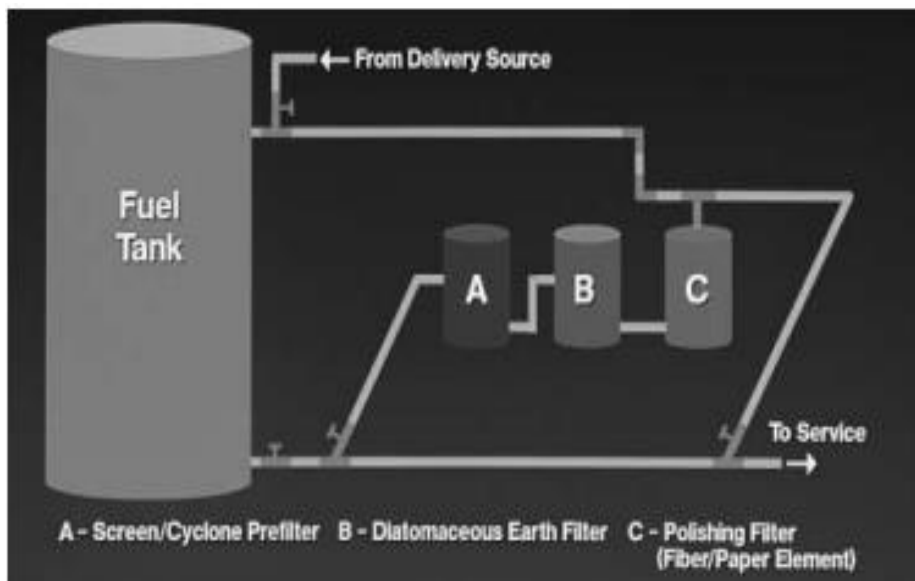
Η μεταφορά και η άντληση των καυσίμων δεν πρέπει να γίνεται από τον πυθμένα των δεξαμενών. Ορισμένες δεξαμενές αποθήκευσης είναι εξοπλισμένες με σωλήνες εκκένωσης ρυθμιζόμενου επιπέδου. Θεωρητικά, αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την άντληση καυσίμων από τη διεπαφή καυσίμου - νερού. Ένα παράδειγμα αυτού φαίνεται στην παρακάτω εικόνα [48.]



Σχήμα 3.6. Σωλήνας εκκένωσης ρυθμιζόμενου επιπέδου.

Ωστόσο, υπάρχει κίνδυνος άντλησης ενός γαλακτώματος, μυκητολάσπης και νερού, αντί για καύσιμο. Οι γραμμές μεταφοράς καυσίμων δεν πρέπει ποτέ να χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση των πυθμένων.

Τα καλά σχεδιασμένα συστήματα αποθήκευσης, μεταφοράς και καθαρισμού μειώνουν τον κίνδυνο σοβαρών μικροβιακών μολύνσεων. Όταν προκύψουν προβλήματα, μπορούν να διορθωθούν ουσιαστικά με μικρότερο κόστος. Τα φίλτρα μπορούν να είναι πολύ χρήσιμα σε αυτήν τη φάση. Στην παρακάτω φωτογραφία φαίνεται ένα σύστημα φιλτραρίσματος για τα καύσιμα [49].



Σχήμα 3.7. Διάγραμμα συστήματος φιλτραρίσματος καυσίμου.

Διατηρώντας τα καύσιμα χωρίς μόλυνση σε κάθε στάδιο της διαδρομής παραγωγής έως την καύση, οι φορείς εκμετάλλευσης διυλιστηρίων, όλοι οι διανομείς και οι φορείς εκμετάλλευσης στόλου επωφελούνται. Οι καλές πρακτικές μηχανικής έχουν σημαντική συμβολή στην προσπάθεια αυτή. Ωστόσο, χωρίς μια καλά σχεδιασμένη και σωστή εκτέλεση προγραμμάτων παρακολούθησης, συντήρησης και θεραπείας, η καλή μηχανική έχει περιορισμένη αξία.

3. 4. 2. Παρακολούθηση

Τα προγράμματα παρακολούθησης καυσίμων έχουν 4 στόχους:

1. Να υποδείξουν εάν τα συστήματα καυσίμων είναι μολυσμένα.
2. Να παρέχουν πληροφορίες για τη διευκόλυνση της αντιμετώπισης προβλημάτων, όταν είναι απαραίτητο.
3. Να προσδιορίσουν εάν το αποθηκευμένο καύσιμο έχει υποστεί επιδείνωση πέρα από τα αποδεκτά όρια.
4. Να παρέχουν κριτήρια προγραμματισμού προληπτικής συντήρησης στα συστήματα καυσίμων, αποφεύγοντας έτσι απροσδόκητες αστοχίες κατά τη διάρκεια των εργασιών.

Επιπροσθέτως, τα προγράμματα παρακολούθησης αποτελούνται από 4 φάσεις:

1. Δειγματοληψία
2. Ανάλυση
3. Αναφορά
4. Ερμηνεία

Οι διαδικασίες δειγματοληψίας περιγράφονται αναλυτικά στα ASTM D 4057-81 (Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) και D 4177-82 (Standard Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products). Το πρώτο πρότυπο προσδιορίζει διάφορους τύπους δειγμάτων,

στρατηγικές δειγματοληψίας (τοποθεσία και αριθμός δειγμάτων) και συσκευές δειγματοληψίας. Παρέχει επίσης οδηγίες για το χειρισμό των δειγμάτων [60].

Αν και περιέχει πολλές χρήσιμες πληροφορίες, το ASTM D 4057-81 δεν παρέχει συγκεκριμένες πληροφορίες για τη δειγματοληψία μικροβιολογικής μόλυνσης. Ένα έγγραφο των Hebda et al. (1988) παρουσιάζει ένα εργαλείο δειγματοληψίας για τη συλλογή χύδην δειγμάτων από δεξαμενές καυσίμων. Οι Hebda et al. (1988) προτείνουν αποστείρωση του δείγματος με μετουσιωμένη αιθανόλη κατά τη συλλογή πολλαπλών δειγμάτων [61].

Ο έμπειρος συλλέκτης δειγμάτων μπορεί να αντλήσει δείγματα από τη διεπαφή καυσίμου - νερού, δηλαδή να ανακτήσει υλικό από τη μυκητολάσπη. Αυτός ο τύπος δείγματος, που αποτελείται από περίπου 1/3 καύσιμο και 2/3 νερό, είναι πιο χρήσιμος για την εξέταση της έκτασης και του αντίκτυπου της μικροβιακής μόλυνσης σε αυτό το κρίσιμο όριο (βλ. παρακάτω εικόνα) [62].



Σχήμα 3.8. Συλλογή δείγματος από διεπαφή καυσίμου - νερού.

Γενικά, πρέπει επίσης να συλλέγονται δείγματα καυσίμου, νερού και νερού/λάσπης. Μόλις ανακτηθούν, τα δείγματα πρέπει να διανέμονται προσεκτικά σε αποστειρωμένα μπουκάλια δείγματος. Τα μικροβιολογικά δείγματα πρέπει πάντα να υποβάλλονται σε επεξεργασία το συντομότερο δυνατό μετά τη δειγματοληψία, καθώς ο αριθμός και η ποικιλία των βακτηρίων και των μυκήτων θα συνεχίσουν να αλλάζουν μετά τη συλλογή. Πρέπει, ακόμη, να διατηρούνται σε πάγο μεταξύ της συλλογής και της ανάλυσης, όποτε είναι δυνατόν. Τα δείγματα που αναλύθηκαν μετά από 30 ώρες έχουν μικρή ομοιότητα με το υγρό από το οποίο αντλήθηκαν.

Μόλις αναλυθούν τα δείγματα, τα δεδομένα πρέπει να αναφέρονται. Αν έγιναν επαναλαμβανόμενες αναλύσεις, τα δεδομένα πρέπει να αναφέρονται στη μέση \pm μία τυπική απόκλιση. Τα δεδομένα πρέπει να παρουσιάζονται σε τυποποιημένη μορφή, χρησιμοποιώντας μονάδες μέτρησης έτσι ώστε ο αναγνώστης να τα καταλαβαίνει εύκολα. Εάν έχουν καθοριστεί τιμές κριτηρίων, πρέπει να σημειωθούν επιτυχίες/αποτυχίες και να εμφανίζονται δίπλα στις αναφερόμενες τιμές.

Ο μόνος λόγος για τη δειγματοληψία και την ανάλυση καυσίμων είναι η παροχή ενός χρήσιμου συστήματος διαχείρισης. Εάν τα δεδομένα δοκιμής ερμηνεύονται για να δείξουν ότι η αποστολή καυσίμων δεν πληροί όλα τα κριτήρια, η απόφαση μπορεί να είναι η απόρριψη της αποστολής. Η ερμηνεία γίνεται πιο περίπλοκη, όταν οι χειριστές προσπαθούν να καταλάβουν γιατί ένας μεγάλος όγκος των καυσίμων έχει μειωθεί. Για να επιλέξουν τις πιο κατάλληλες διορθωτικές ενέργειες, οι χειριστές πρέπει να είναι σε θέση να εντοπίζουν με ακρίβεια τις αιτίες. Πρόσφατα, αναπτύχθηκαν συστήματα υπολογιστών για να διευκολύνουν την ερμηνεία δεδομένων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποια τεστ τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται στα δείγματα καυσίμων [35].

Sampling	
ASTM D 4057	Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products
Tests	
ASTM D 2276	Standard Test Method for Particulate Contamination in Aviation Turbine Fuels
ASTM D 473	Standard Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method
ASTM D 1796	Standard Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (laboratory procedure)
ASTM D 240	Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter
ASTM D 2382	Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (high-precision method)
ASTM D 2550	Standard Test Method for Water Separation Characteristics of Aviation Turbine Fuels
ASTM D 3620	Standard Field Test Methods for Water Separation Characteristics of Aviation Turbine Fuels
ASTM D 3948	Standard Test Methods for Determining Water Separation Characteristics of Aviation Turbine Fuels by Portable Separometer
ASTM D 1094	Standard Test Method for Water Reaction of Aviation Fuels
ASTM D 1744	Standard Test Method for Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent
ASTM D 2709	Standard Test Method for Water and Sediment in Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 3240	Standard Test Method for Undissolved Water in Aviation Turbine Fuels
ASTM D 4176	Standard Test Method for Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (Clear and Bright Pass/Fail Procedures)
ASTM E 1259	Standard Method for Evaluation of Antimicrobials in Distillate Fuels (based on preliminary screening and compatibility)
APHA 907	Standard Plate Count

Πίνακας 3.2. Συνηθισμένα τεστ καυσίμων.

3. 4. 3. Συντήρηση

Προς το παρόν, υπάρχει μεγάλη διαισθητική γνώση σχετικά με τις αιτίες και τις επιπτώσεις των προβλημάτων. Ο ρόλος του νερού και των πρόσθετων καυσίμων στην υποστήριξη της μικροβιακής ανάπτυξης επισημάνθηκε παραπάνω. Έχουν επίσης συζητηθεί τα συμπτώματα της μικροβιακής μόλυνσης. Οπλισμένοι με αυτές τις πληροφορίες, οι διαχειριστές των συστημάτων και οι χειριστές είναι σε πλεονεκτική θέση να ερμηνεύσουν τα δεδομένα που λαμβάνουν. Οι καλές πρακτικές συντήρησης προέρχονται από τις καλές ερμηνείες δεδομένων [39].

Ίσως η πιο αποτελεσματική πρακτική συντήρησης είναι να ελαχιστοποιηθεί η έκθεση του καυσίμου στο νερό. Σε ορισμένα συστήματα (π.χ. δεξαμενές καυσίμου θαλάσσιων μηχανών) αυτό δεν είναι πρακτικό. Παρόλα αυτά, η μόνωση των δεξαμενών και ο συχνός καθαρισμός του πυθμένα ελαχιστοποιεί τη συσσώρευση νερού στις δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων. Μπορούν επίσης να εξοπλιστούν με

συστήματα σχεδιασμένα για την αφαίρεση σωματιδίων, συμπεριλαμβανομένης της μυκητολόσσης [65].

Εκτός από την επεξεργασία αποθηκευμένων καυσίμων και καθαρισμού πυθμένα νερού και λάσπης, πρέπει να γίνεται και περιοδικός καθαρισμός. Περιοδική θεραπεία με προληπτικές δόσεις εγκεκριμένων συντηρητικών καυσίμων θα παρατείνουν το διάστημα μεταξύ της συντήρησης των δεξαμενών [66].

Η συχνότητα οποιασδήποτε ενέργειας συντήρησης πρέπει να υπαγορεύεται από τα δεδομένα που παρακολουθούνται. Μόλις αναπτυχθεί ένα ιστορικό αρχείο, ο προγραμματισμός συντήρησης είναι ευκολότερο να προγραμματιστεί.

3. 4. 4. Θεραπεία

Παρά τα προσεκτικά σχεδιασμένα και καλά εκτελεσμένα προγράμματα συντήρησης, το αποθηκευμένο καύσιμο μπορεί να μολυνθεί σε μεγάλο βαθμό από τα μικρόβια. Όταν συμβεί αυτό, ο πυθμένας του καύσιμου και του νερού πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία για τον έλεγχο της μόλυνσης και την απομάκρυνση της μυκητολόσσης από το σύστημα [67].

Η θεραπεία, έχει αποδειχθεί ως ένα πολύ αποτελεσματικό μέσο το οποίο μειώνει δραματικά τον κίνδυνο των καταστροφικών συνεπειών της μόλυνσης. Σε αυτό το πλαίσιο, η θεραπεία αναφέρεται τόσο στη χημική προσθήκη όσο και στη μηχανική επεξεργασία του μολυσμένου καυσίμου και του πυθμένα της δεξαμενής.

Με τα βιοκτόνα, χημικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ως μέσα για την επαναφορά του μικροβιακά μολυσμένου καυσίμου, καθώς και με άλλα μέσα καθαρισμού των βεβλαμένων ανταλλακτικών, φιλικών ή μη προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο, θα ασχοληθούμε αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΜΟΛΥΝΣΗΣ

Ο καθαρισμός μερών του συστήματος καυσίμου που έχουν προσβληθεί από μικροβιακή εναπόθεση, είναι μία διαδικασία που συνδυάζει χρήση τοξικών ή μη υγρών, συσκευών παραγωγής μικροκυμάτων, λειαντικών χαρτιών, καθώς και χρονοβόρο μικροσκοπικό έλεγχο των παραπάνω ενεργειών για την επαναφορά του συστήματος στην αρχική λειτουργική του κατάσταση.

4. 1. Βιοκτόνα

Τα αντιμικροβιακά φάρμακα, επίσης γνωστά ως μικροβιοκτόνα ή βιοκτόνα, είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την εξάλειψη μικροβίων που μολύνουν τα συστήματα καυσίμων. Τα μικροβιοκτόνα μπορούν να ταξινομηθούν σε βακτηριοκτόνα ή μυκητοκτόνα σύμφωνα με τον οργανισμό/στόχο (βακτήρια ή μύκητες, αντίστοιχα). Άλλοι τύποι μικροβιοκτόνων μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως αντιμικροβιακά φυτοφάρμακα ευρέος φάσματος, διότι είναι αποτελεσματικά τόσο έναντι των βακτηρίων όσο των μυκήτων και των φυκών. Επιπλέον, τα βιοκτόνα μπορούν επίσης να ταξινομηθούν με βάση τη διαλυτότητα καυσίμου και νερού ως υδατοδιαλυτά, διαλυτά καύσιμα ή διπλά διαλυτά (Hill et al., 2008; Knothe, 2006; Knothe et al., 2015; Kumar et al., 2019).

Το 2009, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) πρότεινε την ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων ανά κίνδυνο και εξέδωσε κάποιες κατευθυντήριες γραμμές για να διακρίνονται τα περισσότερο και τα λιγότερο επικίνδυνα βιοκτόνα με βάση τον κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, δηλαδή τον κίνδυνο μεμονωμένης ή πολλαπλής έκθεσης σε σύντομο χρονικό διάστημα. Το έγγραφο αυτό εξετάζει την τοξικότητα της δραστικής ουσίας και αναφέρεται σε μεθόδους ταξινόμησης των σκευασμάτων. Ωστόσο, τα δεδομένα σχετικά με την επιλογή βιοκτόνων για χρήση καυσίμου πρέπει να βασίζονται σε αντικειμενικές επεξεργασίες και σε κατάλληλους κανονισμούς, οι Knothe et al., 2015; Kumar et al., 2019).

Για παράδειγμα, στις ΗΠΑ η χρήση βιοκτόνων ρυθμίζεται από τον Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA), ο οποίος απαιτεί προηγούμενη έγκριση από το Γραφείο Προγραμμάτων Παρασιτοκτόνων USEPA (40 CFR 152). Τα Αμερικανικά Πρότυπα ASTM D 6469-17 παρέχουν μια οδηγία για τη μικροβιακή μόλυνση στα καύσιμα και τα συστήματα καυσίμων, η οποία περιλαμβάνει στρατηγικές για τον έλεγχο της μικροβιακής ανάπτυξης (Knothe et al., 2015; Kumar et al., 2019).

Στην Ευρώπη, τα αντιμικροβιακά φυτοφάρμακα ρυθμίζονται από την οδηγία για τα βιοκτόνα στην Ευρωπαϊκή Οικονομική Ένωση, τον κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 528/2012. Στη Βραζιλία δεν είναι πλέον απαραίτητο να καταχωρίζονται αυτά τα πρόσθετα από τον Εθνικό Οργανισμό Πετρελαίου (ANP), ο οποίος στοχεύει στην απλούστευση των διοικητικών διαδικασιών και στη μείωση του ρυθμιστικού κόστους, με σκοπό την τόνωση του ανταγωνισμού και της προσφοράς προϊόντων στην αγορά. Ο ANP θεωρεί ότι η καταχώριση προσθέτων για καύσιμα αυτοκινήτων δεν είναι απαραίτητη, δεδομένου ότι ο Οργανισμός ασχολείται ήδη με τη διασφάλιση της ποιότητας των καυσίμων (πρόσθετα ή όχι), η οποία παρέχεται μέσω προγραμμάτων παρακολούθησης που αποσκοπούν στην προστασία των συμφερόντων των καταναλωτών (Kumar et al., 2019).

Όσον αφορά τα επίπεδα συγκέντρωσης βιοκτόνων που βρίσκονται στο μίγμα βιοντίζελ και ντίζελ-βιοντίζελ, τα οποία είναι ήδη μολυσμένα συστήματα, η σύσταση είναι η εφαρμογή 1000 ppm. Κατά προτίμηση, η δοσολογία μπορεί να είναι, για παράδειγμα, 100 ppm, 200 ppm ή 400 ppm, όπου η συγκέντρωση μπορεί να ακολουθεί τις οδηγίες του διανομέα του προϊόντος (Hill et al., 2008).



Σχήμα 4.1. Βιοκτόνο ντίζελ

Τα βιοκτόνα είναι προϊόντα με μεγάλη γκάμα συστατικών και χημικών δομών και μπορούν να χαρακτηριστούν ως οξειδωτικά (όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, χλωριωμένες ενώσεις) και μη οξειδωτικά (ενώσεις θείου, ενώσεις κασσίτερου, ισοθειαζολόνες, άλατα χαλκού κ.λπ.). Ενώ τα οξειδωτικά στοχεύουν στην οξείδωση των συστατικών των μικροβιακών κυττάρων, τα μη οξειδωτικά παρεμβαίνουν στο μεταβολισμό και την κυτταρική αποσύνθεση (Knothe, 2006).

Η απόδοση ενός βιοκτόνου εξαρτάται από τους διαφορετικούς τύπους κυττάρων των μικροοργανισμών που εκτίθενται σε αυτό. Οι ισοθειαζολίνες, για παράδειγμα, δρουν αρχικά με τις βιοστατικές τους ιδιότητες και προάγουν την απώλεια της δέσμευσης της θειόλης (R-SH) των πολυμερών αλυσίδων (Kumar et al., 2019).

Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές προσεγγίσεις για τη διερεύνηση της ικανότητας των βιοκτόνων να αποικοδομούν τους μικροοργανισμούς καυσίμου, αλλά δεν υπάρχει τυποποιημένο πρωτόκολλο για τη δοκιμή αποδόμησης βιοντίζελ, αν και θεωρείται ιδιαίτερα ευάλωτο καύσιμο για μικροβιακή φθορά (Hill et al., 2008; Knothe, 2006; Knothe et al., 2015; Kumar et al., 2019).

Τα βιοκτόνα εξυπηρετούν δύο λειτουργίες: θεραπείες σοκ και προληπτικές θεραπείες. Ως θεραπείες σοκ προορίζονται να σκοτώσουν τις υπάρχουσες μικροβιακές προσμείξεις μέσα σε λίγες ώρες. Ρεαλιστικά, η θεραπεία σοκ πρέπει να επιτευχθεί σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99% εντός 8 ωρών μετά τη χορήγηση. Ο πραγματικός χρόνος που απαιτείται για την πραγματοποίηση αυτής της διαδικασίας εξαρτάται τόσο από την ανάμιξη όσο και από την επιλογή προϊόντων βιοκτόνου. Για να είναι αποτελεσματικό, το βιοκτόνο πρέπει να κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο το μολυσμένο σύστημα. Τα συστήματα τα οποία έχουν μολυνθεί σημαντικά απαιτούν υψηλότερες δόσεις βιοκτόνων από ό,τι τα ελαφρά μολυσμένα συστήματα. Οι χειριστές πρέπει να ακολουθούν τις συστάσεις σχετικά με τις κατάλληλες πρακτικές δοσολογίας [66].

Τα κριτήρια που διέπουν την επιλογή ενός αποτελεσματικού βιοκτόνου μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Καμία αρνητική επίδραση στις προδιαγραφές του καυσίμου
- Καμία αρνητική επίδραση στους κινητήρες, τις αντλίες κ.λπ.
- Αποτελεσματικότητα έναντι ενός ευρέος φάσματος μικροοργανισμών
- Ικανότητα διείσδυσης στη μυκητολάσπη
- Χημική και φυσική συμβατότητα με το καύσιμο και άλλα πρόσθετα
- Κατάλληλος συντελεστής κατανομής (νερό - λάδι)
- Ασφάλεια και ευκολία χρήσης και αποθήκευσης
- Βιοαποικοδομησιμότητα
- Οικονομική αποδοτικότητα
- Ταχύτητα θανάτωσης
- Ανθεκτικότητα του αποτελέσματος
- Βιομηχανικές και κανονιστικές εγκρίσεις

Η ανθεκτικότητα του αποτελέσματος είναι ένα κρίσιμο κριτήριο για την επιλογή ενός βιοκτόνου που προορίζεται για προληπτική και θεραπευτική αγωγή. Εκτός από την αποτελεσματικότητα, τα βιοκτόνα πρέπει να είναι συμβατά με το σύστημα καυσίμου και τα συστατικά του. Το επιλεγμένο βιοκτόνο δεν πρέπει να επηρεάζει τη σταθερότητα, την απόδοση ή την εμφάνιση του καυσίμου σε μεγάλο

βαθμό. Οι δοκιμές συμβατότητας πρέπει να εκτελούνται ταυτόχρονα με τις δοκιμές αποτελεσματικότητας [68].

Γενικά, συνιστάται το βιοκτόνο να διαλύεται πρώτα και στη συνέχεια να διαχέεται σε επαρκή ποσότητα για την προστασία ολόκληρου του συστήματος και όχι απλώς της δεξαμενής αποθήκευσης του καυσίμου. Όσον αφορά, όμως, μόνο την επεξεργασία των δεξαμενών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν βιοκτόνα πυθμένα, κάτι το οποίο θα είναι και μια φθηνότερη επιλογή, καθώς ο όγκος που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι μικρότερος. Πριν χρησιμοποιηθούν ξανά, οι μολυσμένες δεξαμενές πρέπει να καθαρίζονται καλά. Όλο το υπόλοιπο υλικό (π.χ. λάσπη) πρέπει να αφαιρεθεί. Οι εσωτερικές δεξαμενές και τα εσωτερικά εξαρτήματα σωληνώσεων πρέπει να επιθεωρηθούν για διάβρωση και σωστή λειτουργία. Τα απόβλητα υλικά που παράγονται κατά τη θεραπεία θεωρούνται επικίνδυνα και πρέπει να απομακρύνονται μόνο από εταιρείες πιστοποιημένες ως χειριστές επικίνδυνων αποβλήτων.

Τα βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία μολυσμένων καυσίμων ενδέχεται να μην έρθουν ποτέ σε επαφή με μικρόβια ενσωματωμένα βαθιά μέσα σε στρώματα Scinnogen (επιφανειοδραστικές ουσίες και λιποπολυσακχαρίτες), λάσπης και μυκητολάσπης. Δεδομένου ότι τα βιοκτόνα καταναλώνονται καθώς σκοτώνουν τα μικρόβια, οι επιζώντες μικροοργανισμοί θα ανθίσουν μόλις η συγκέντρωση των βιοκτόνων μειωθεί σε υποτοξικά επίπεδα. Στην πραγματικότητα, οι τοξικές συγκεντρώσεις βιοκτόνων μπορεί να διεγείρουν την ανάπτυξη των μικροβίων. Επιπλέον, μετά από τη θανάτωση των μικροβίων, ο αριθμός των σωματιδίων θα αυξηθεί δραματικά για ένα σύντομο χρονικό διάστημα. Εάν δεν αφαιρεθούν αυτά τα σωματίδια νεκρής βιομάζας, το επεξεργασμένο καύσιμο ενδέχεται να μην περάσει τα κριτήρια δοκιμής για σωματίδια. Κατά συνέπεια, εκτός από την επεξεργασία με εγκεκριμένο βιοκτόνο, τα συστήματα με πολύ μολυσμένα καύσιμα πρέπει να καθαρίζονται και μηχανικά [69].

Για να επιλέξει το καλύτερο βιοκτόνο για μια συγκεκριμένη επεξεργασία καυσίμου, ο χειριστής πρέπει πρώτα να ορίσει τους στόχους του προγράμματος θεραπείας. Εάν ο στόχος είναι ο έλεγχος της μικροβιακής ανάπτυξης στον πυθμένα του νερού, ένα υδατοδιαλυτό βιοκτόνο θα ήταν πιθανώς η καλύτερη επιλογή. Εάν το σύστημα είναι χωρίς νερό, τότε ένα διαλυτό σε καύσιμο θα ήταν απολύτως

αποτελεσματικό. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η απαίτηση είναι η διατήρηση του καυσίμου αναστέλλοντας την επίθεση από μικρόβια στη διεπαφή καυσίμου - νερού. Αυτό σημαίνει ότι τα βιοκτόνα που χωρίζονται τόσο στις φάσεις καυσίμου όσο και στο νερό είναι αυτά τα οποία παρέχουν τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Μερικά από τα διαθέσιμα βιοκτόνα είναι τα εξής:

1. Βιοκτόνα που διαλύονται σε έλαια

- Συνθέσεις ισοθειαζολόνης
- Οργανοβοριάνες
- Πυριδινοθειόνη
- Εξαϋδροτριαζίνες
- Ιμιδαζολκαρβαμικά

2. Βιοκτόνα που διαλύονται σε νερό

- Μορφολίνες
- Οξαζολιδίνες
- Αλογονίδια
- Αλδεΐδες
- Φαινολικά

Ο Shennan (1988) απαριθμεί 4 κατηγορίες προϊόντων βιοκτόνου για χρήση σε συστήματα καυσίμου/νερού:

- Βιοκτόνα που διαλύονται στο λάδι για την επεξεργασία του πυθμένα του νερού.
- Βιοκτόνα που διαλύονται στο λάδι και χωρίζονται στην υδατική φάση για χρήση σε καθαρά καύσιμα όπου δεν υπάρχει πολύ νερό.
- Βιοκτόνα που διαλύονται στο λάδι, χωρισμένα σε 2 συστατικά, το ένα ενεργό στο νερό και το άλλο στο λάδι, για την προστασία της διεπαφής και του πυθμένα του νερού.
- Υδατοδιαλυτά προϊόντα για προσθήκη στον πυθμένα της δεξαμενής.

Οι Bento και Gaylarde (1996) δοκίμασαν 4 βιοκτόνα σε συστήματα πετρελαίου/νερού κατά βακτηρίων και μυκήτων, αφού προηγουμένως τα απομόνωσαν από το καύσιμα. Ένα μίγμα ισοθειαζολόνης και μια ένωση τεταρτοταγούς αμμωνίου ήταν τα περισσότερο αποτελεσματικά, ενώ η γλουταραλδεΐδη και ένας παράγοντας απελευθέρωσης φορμαλδεΐδης ήταν δραστικά μόνο σε σχετικά υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, αν όχι καθόλου. Οι πιο ανθεκτικοί οργανισμοί ήταν τα βακτήρια του γένους *Bacillus*, το οποίο δεν εξουδετερώθηκε εντός 24 ωρών, με 50 ppm ισοθειαζολόνη (η μεγαλύτερη δόση που χρησιμοποιήθηκε).

Οι Guiamet και Gaylarde (1996) έδειξαν ότι το ίδιο μίγμα ισοθειαζολόνης ήταν ενεργό κατά της μυκητολάσπης *H. resinae* στα 50ppm, αλλά ήταν πολύ λιγότερο αποτελεσματικό όταν υπήρχαν επίσης SRB στην μεταλλική επιφάνεια [58].

Η ανάγκη να εξεταστούν οι οργανισμοί που εντοπίζονται στη μυκητολάσπη επισημαίνεται από το παράδειγμα που αναφέρουν οι Hill [37], στο οποίο όλες οι αντλίες και οι εγχυτήρες σε ένα μικρό φορτηγό πλοίο υποβλήθηκαν σε καθαρισμό, αλλά χωρίς προσθήκη βιοκτόνων. Εξού και μερικοί μικροοργανισμοί παρέμειναν προσκολλημένοι στα τοιχώματα του συστήματος, με αποτέλεσμα να επαναληφθεί το ίδιο πρόβλημα 2 μήνες αργότερα όταν το πλοίο βρισκόταν στη θάλασσα.

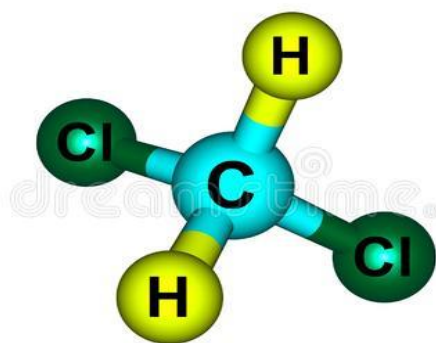
Το κόστος θεραπείας με βιοκτόνα υπολογίζεται σε περίπου 3 \$ ΗΠΑ ανά τόνο καυσίμου για απολύμανση και 0,4 \$ για συνεχή προληπτική θεραπεία [27]. Ένας άγνωστος συντελεστής είναι η δυνατότητα ανάπτυξης αντίστασης στους μολυσματικούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι θα απαιτούν τη χρήση περισσότερων από ενός τύπου βιοκτόνου. Αν και δεν υπάρχουν εκτενείς αναφορές τέτοιας ανάπτυξης στη βιβλιογραφία, έχει σημειωθεί στα συστήματα καυσίμων και αυτό τονίζει την ανάγκη μιας προληπτικής μικροβιολογικής παρακολούθησης. Αυτό μπορεί να αυξήσει το συνολικό κόστος, αλλά μειώνει τον κίνδυνο μιας υψηλού κόστους και αναποτελεσματικής θεραπείας [48].

4. 2. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Η κατηγορία των υλικών που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό περιπτώσεων μυκητιακής και βακτηριακής προσβολής των μερών του συστήματος καυσίμων ονομάζεται Carbon Remover. Με τον όρο «Carbon Remover» αναφερόμαστε σε όλα εκείνα τα μέσα, κυρίως υγρά, που είναι υδρογονάνθρακες ή μίγματά τους. Υδρογονάνθρακες είναι μια ετερογενής ομάδα οργανικών ουσιών που αποτελούνται, κατά κύριο λόγο, από μόρια άνθρακα και υδρογόνου. Είναι άφθονοι στη σύγχρονη κοινωνία και μερικοί από τους πιο κοινούς είναι η βενζίνη, το λάδι λίπανσης, το λάδι κινητήρα, τα πτητικά υγρά, ο νάφθας, το φωτιστικό πετρέλαιο και η κηροζίνη.

Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες αποτελούν μια υποομάδα των αρωματικών υδρογονανθράκων, στην οποία ένα από τα μόρια του υδρογόνου είναι υποκατεστημένο με μία ομάδα αλογόνου. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες είναι μια ευρεία κατηγορία οργανικών χημικών ουσιών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται κυρίως ως διαλύτες. Ένας χλωριωμένος υδρογονάνθρακας προέρχεται από την αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου από χλώριο. Στον πιο κοινό υδρογονάνθρακα, το μεθάνιο (CH_4), η αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από ένα άτομο χλωρίου παράγει το CH_3Cl , γνωστό ως μεθυλικό χλωρίδιο. Επιπλέον αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου σχηματίζει το CH_2Cl_2 , κοινώς χλωρίδιο μεθυλενίου ή διχλωρομεθάνιο ή μεθυλενοδιχλωρίδιο, καθώς ενός τρίτου ακόμα παράγει το χλωροφόρμιο κ.λπ. Με πλήρη αντικατάσταση του τελικού υδρογόνου (CCl_4) έχουμε το τετραχλωρίδιο άνθρακα.

Το **διχλωρομεθάνιο** (DCM: DiChloroMethane) είναι μια άχρωμη αέρια οργανική ένωση της ομόλογης σειράς των διαλογονοαλκανίων. Στις κανονικές συνθήκες (25°C , 1atm) είναι ένα άχρωμο πτητικό υγρό με ένα μετρίως γλυκό άρωμα που χρησιμοποιείται ευρύτατα ως διαλύτης. Παρόλο που δεν είναι αναμείξιμο με το νερό, είναι αναμείξιμο με πολλούς οργανικούς διαλύτες. Η δυνατότητα της ένωσης να βράζει σε χαμηλό (σχετικά) σημείο ζέσης επιτρέπει τη χρήση του ως μια θερμική μηχανή που, με τη σειρά της, επιτρέπει την παραγωγή κίνησης σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.2. Το μόριο του διχλωρομεθανίου.

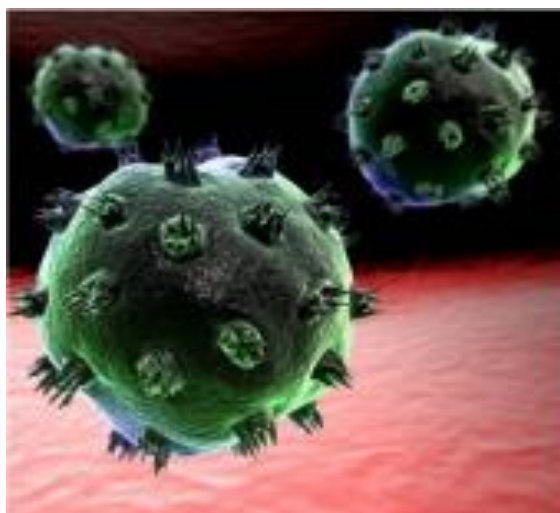
Το διχλωρομεθάνιο είναι λιγότερο τοξικό από τους απλούς χλωροϋδρογονάνθρακες, αλλά δεν είναι εντελώς ακίνδυνος λόγω της μεγάλης του πτητικότητας (βλαβερό χαρακτηριστικό). Η πτητικότητα του διχλωρομεθανίου σε συνδυασμό με την ικανότητά του να διαλύει μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων τον έκαναν έναν πολύ χρήσιμο διαλύτη για πολλές χημικές διεργασίες. Ωστόσο, ανησυχίες σχετικά με την επίδρασή του στην ανθρώπινη υγεία οδήγησαν στην έρευνα εναλλακτικών ενώσεων για πολλές από αυτές τις εφαρμογές.

Το διχλωρομεθάνιο μεταβολίζεται στο σώμα σε μονοξειδίο του άνθρακα, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε ανάλογη δηλητηρίαση. Επίσης, η έκθεση σε ατμούς του έχει ως αποτέλεσμα την οπτική νευροπάθεια. Η παρατεταμένη έκθεση του δέρματος σε διχλωρομεθάνιο έχει ως συνέπεια τη σταδιακή διάλυση του λιπώδους ιστού, γεγονός που οδηγεί σε ερεθισμό του δέρματος ή/και σε χημικά εγκαύματα. Η πιθανότητα να είναι καρκινογόνο είναι μεγάλη και έχει συνδεθεί με τον καρκίνο των πνευμόνων, του ήπατος και του παγκρέατος σε πειραματόζωα. Επιπλέον, το διχλωρομεθάνιο διαπερνά τον πλακούντα. Η θανατηφόρα τοξικότητα σε γυναίκες, κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, δεν έχει αποδειχθεί. Σε πειράματα με πειραματόζωα αποδείχθηκε θανατηφόρο σε συγκεκριμένες δόσεις, αλλά δεν παρατηρήθηκαν τερατογενέσεις εξαιτίας του. Σε πολλές χώρες, προϊόντα που περιέχουν διχλωρομεθάνιο πρέπει να φέρουν προειδοποιητικές ετικέτες για τους κινδύνους υγείας από τη χρήση του.

4. 3. Νανοσωματίδια κolloειδούς αργύρου

Μία πολύ καλή, βάσει του συνδυασμού αποτελεσματικότητας και φιλικότητας προς το περιβάλλον, και πρόσφατη τεχνική για καθαρισμό των συστημάτων καυσίμων από το βιοντίζελ, η οποία εφαρμόζεται σε περιορισμένο μέχρι στιγμής βαθμό στη χημική βιομηχανία, εκμεταλλεύεται τον κolloειδή άργυρο.

Ο άργυρος χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια ως φυσικό αντιβιοτικό, το οποίο δε δημιουργεί προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Κolloειδής άργυρος είναι αυτός που σχηματίζεται, όταν σε ένα ομογενές υγρό αναμειχθούν μικροσκοπικά σωματίδια αργύρου, τα οποία δεν ενώνονται ούτε με το υγρό ούτε μεταξύ τους.



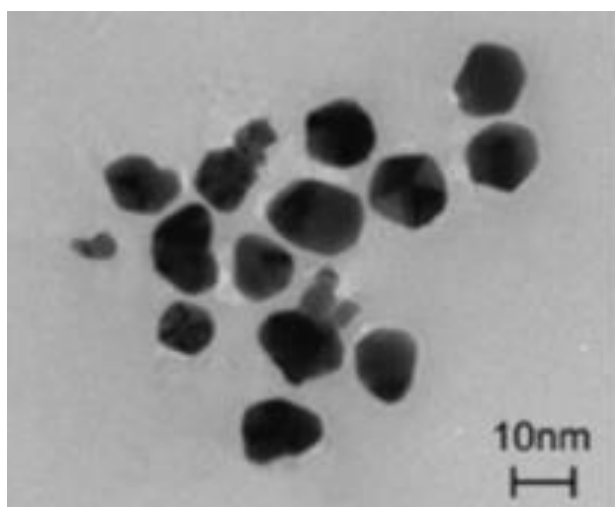
Σχήμα 4.3. Κolloειδής άργυρος

Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται στην πράξη η καταστροφή των μικροβίων πολύ πρόσφατα άρχισε να γίνεται κατανοητή στους επιστήμονες. Υπάρχει μεγάλη συμφωνία ως προς το ότι τα άτομα του αργύρου δημιουργούν δεσμούς με θειολικές ομάδες (-SH) που βρίσκονται σε ένζυμα με αποτέλεσμα να τα απενεργοποιούν. Οι σταθεροί δεσμοί αργύρου και θείου μαζί με τις ενώσεις στις οποίες περιέχεται θειόλη, συμμετέχουν στην παραγωγή διαμεμβρανικής ενέργειας και μεταφοράς ιόντων, ενώ υπάρχουν και επιστήμονες που πιστεύουν ότι ο άργυρος λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις καταλυτικής οξείδωσης μέσω των οποίων σχηματίζονται δισουλφιδικοί

δεσμοί (R-S-S-R). Τα στοιχεία του αργύρου που καταλύονται και παράγουν τους δισουλφιδικούς δεσμούς μπορούν υπό προϋποθέσεις να αλλάξουν το σχήμα και τη λειτουργία των κυτταρικών ενζύμων.

Με σκοπό τη βιομηχανική χρήση του κολλοειδούς αργύρου για τον καθαρισμό των πετρελαιοκινητήρων, έχουν γίνει αρκετές πειραματικές εφαρμογές με υγρό που περιέχει νανοσωματίδια κολλοειδούς αργύρου. Το υγρό αυτό χρησιμοποιείται για να επιταχυνθεί ο σχηματισμός των δεσμών μεταξύ του αργύρου και των μικροβίων, τα οποία συνθέτουν τη μυκητολάσπη και έχουν απομείνει στις περιοχές που κυκλοφορεί το πετρέλαιο. Αυτοί οι δεσμοί στην ουσία καταστρέφουν τη δράση των μικροβίων αποτρέποντας την αναπαραγωγή τους.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων του κολλοειδούς αργύρου είναι περίπου 17nm, κάτι που ευνοεί τη διείσδυσή τους σε μεγάλα βάθη κάτω από την επιφάνεια των μικροβίων, ώστε να δημιουργούνται δεσμοί που να καταστρέφουν τον όγκο του βιοφίλμ και ολόκληρο το μικρόβιο σε όλο το φάσμα.



Σχήμα 4.4. Μέγεθος νανοσωματιδίων κολλοειδούς αργύρου σε οπτικό μικροσκόπιο

Αυτό που πρέπει να γίνει σαφές είναι ότι αυτή η τεχνική δεν μπορεί να δώσει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των μικροβίων παρά μόνο την καταστολή τους. Αν και τα σκοτωμένα μικρόβια που βρίσκονται στους κινητήρες των αυτοκινήτων και στα μέσα αποθήκευσης καυσίμου, δεν μπορούν πλέον να συνεχίσουν να

καταστρέφουν το όχημα με τον ίδιο ρυθμό, καλό είναι να γίνεται στη συνέχεια απομάκρυνσή τους με άλλες τεχνικές, όπως η χρήση συσκευής υπερήχων, τεχνική που θα αναφερθούμε στην επόμενη ενότητα. Η αξιοποίηση των νανοσωματιδίων κολλοειδούς αργύρου μειώνει κατά πολύ τον χρόνο καθαρισμού, καθώς τα εξαρτήματα υποβάλλονται σε πλύση για περίπου 10 λεπτά, ενώ στη συνέχεια η απομάκρυνση των μικροβίων μέσω των υπερήχων δεν απαιτεί πάνω από δύο ώρες, για δύο ή τρεις επαναλαμβανόμενους κύκλους. Ένα παράδειγμα ακροφυσίου πριν και μετά από μια πειραματική διαδικασία καθαρισμού με χρήση υγρού με νανοσωματίδια κολλοειδούς αργύρου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.5. Ακροφύσιο πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τον καθαρισμό.

4. 4. Χρήση συσκευής υπερήχων

Μία λύση για τον καθαρισμό των δεξαμενών που περιέχουν βιοντίζελ, περιλαμβάνει τη χρήση συσκευής υπερήχων. Η διαδικασία αυτή είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες σήμερα για αποθηκευτικά μέσα οχημάτων. Συνηθέστερα, η μεγαλύτερη συσσώρευση μικροβίων εντοπίζεται στα ακροφύσια και στα μπεκ των συστημάτων καυσίμου, οπότε τα σημεία αυτά είναι εκείνα στα οποία απαιτείται να γίνει ο καθαρισμός και τα οποία υπόκεινται στην επεξεργασία με τη χρήση συσκευής υπερήχων.

Έτσι, λοιπόν, κατά τη διαδικασία καθαρισμού, πρέπει πρώτα να αποσυναρμολογηθεί το όλο σύστημα και να γίνει ένας πρώτος καθαρισμός με τη χρήση ήπιου διαλυτικού μέσου για την αφαίρεση τυχόν υπολειμμάτων από τη χρήση του. Η συνέχεια είναι να τοποθετηθούν τα μέρη που έχουν αρμολογηθεί στη συσκευή υπερήχων και να μείνουν εκεί για αρκετές ώρες (2 έως 6).



Σχήμα 4.6. Δεξαμενή συσκευής υπερήχων.

Στη συνέχεια, γίνεται οπτικός έλεγχος με χρήση μικροσκοπίου ώστε να παρατηρηθεί αν έχει αποκολληθεί εντελώς η μυκητολάσπη. Ακόμα κι αν δεν έχουν αφαιρεθεί όλα τα ίχνη της λάσπης, η διαδικασία αφενός θα έχει καταφέρει να

αφαιρέσει τη μεγαλύτερη ποσότητά της και αφετέρου θα επιτρέψει πλέον να είναι πιο αποτελεσματικός ένας ενδεχόμενος νέος καθαρισμός με χρήση λειαντικών χαρτιών, ώστε να καθαριστεί στο μέγιστο βαθμό το δοχείο και τα υπόλοιπα εξαρτήματα.

Η μέθοδος με τη χρήση υπερήχων, πέρα από την αδιαμφισβήτητη αποτελεσματικότητά της, διακρίνεται και για την ιδιαίτερη φιλικότητά της προς το περιβάλλον και το χρήστη. Υπάρχουν ειδικά μηχανήματα και δεξαμενές, όπως αυτό που παρατέθηκε στην παραπάνω εικόνα, ώστε να γίνει ο καθαρισμός με αυτή την τεχνική. Οι δεξαμενές αυτές περιέχουν ένα διακριτικό υγρό στο οποίο μία συσκευή μηχανικής δόνησης λειτουργεί ως γεννήτρια υπερήχων και με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται θετικοί και αρνητικοί παλμοί εναλλασσόμενης πίεσης. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή με την ονομασία σπηλαίωση. Κατά τη σπηλαίωση δημιουργούνται μικροσκοπικές φυσαλίδες, οι οποίες καταρρέουν προς τον πυρήνα τους απελευθερώνοντας πολύ μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Για να γίνει πιο αντιληπτή η δύναμη αυτών των φυσαλίδων, η θερμοκρασία τους μπορεί να φτάσει τους 3000 °C και η πίεση τα 10000 PSI. Βέβαια, η θερμοκρασία και η πίεση στην οποία φτάνουν οι φυσαλίδες δεν έχουν διάρκεια, αλλά είναι στιγμιαία, γι'αυτό και δεν τίθεται κίνδυνος φθοράς του υλικού ή σωματικής βλάβης του καθαριστή, ο οποίος χρησιμοποιεί το μηχάνημα και μπορεί ακόμα και να έρθει σε επαφή με τις φυσαλίδες χωρίς να πάθει το παραμικρό.

Κατά τη διαδικασία της σπηλαίωσης, οι φυσαλίδες εκτοξεύονται με πολύ μεγάλη ταχύτητα (έως και 400 χλμ/ώρα) και φτάνουν στα τοιχώματα του δοχείου. Η δέσμη των φυσαλίδων που εκτοξεύονται, σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία και την εξίσου υψηλή πίεση, έχει ως αποτέλεσμα την αποδέσμευση των ρυπογόνων ουσιών που έχουν καλύψει τα τοιχώματα. Το σημαντικότερο, όμως, που συμβαίνει κατά τη διαδικασία αυτή είναι ότι, επειδή οι φυσαλίδες έχουν πολύ μικρό μέγεθος και πρακτικά καλύπτουν ολόκληρη την επιφάνεια των υλικών, επιτυγχάνεται καθαρισμός σε βάθος ακόμα και σε εσοχές ή άλλα σημεία, όπου άλλοι τύποι καθαρισμού θα ήταν λιγότερο επωφελείς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο δρόμος για την καθιέρωση του βιοντίζελ ως μιας καύσιμης ύλης που μπορεί να αποτελέσει ένα νέο πόλο για αυτές, πλάι στο πετρέλαιο και το υγραέριο κίνησης, φαίνεται πως δεν είναι πολύ μακρύς. Τα δεδομένα πλεονεκτήματά του, με βασικότερο τη μεγάλη φιλικότητα προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο, έχουν γίνει αιτία για να δοθεί μια αποφασιστική λύση στο ίσως μεγαλύτερο πρόβλημα του, τη σταθερότητα και τη ζημιά στα αποθηκευτικά μέσα όπου φυλάσσεται και στα μέρη με τα οποία έρχεται σε επαφή. Η ανάπτυξη μικροβίων στο βιοντίζελ είναι κάτι το οποίο είναι πολύ δύσκολο να αποφευχθεί λόγω του συνδυασμού των χημικών στοιχείων του καυσίμου και της παρουσίας νερού, τουλάχιστον όχι χωρίς να επηρεαστεί η ποιότητα της καύσης. Στην παρούσα εργασία έγινε μία επισκόπηση σε μερικές από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται, ή βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο, για τον καθαρισμό και την απομάκρυνση των μικροβίων και αυτές είναι: 1) τα βιοκτόνα, 2) οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, 3) υγρό με νανοσωματίδια κολλοειδούς αργύρου και 4) η συσκευή υπερήχων.

Αναμφίβολα η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι αυτή των βιοκτόνων, και ένας από τους λόγους που έχει αυτό το χαρακτηριστικό είναι το αρκετά χαμηλό κόστος σε συνδυασμό με την ευκολία της διαδικασίας καθαρισμού. Έπειτα, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία ως διαλύτες για τον καθαρισμό περιπτώσεων μυκητιακής και βακτηριακής προσβολής του συστήματος καυσίμων και συγκεκριμένα, το διχλωρομεθάνιο, χάρη στην υψηλή πτητικότητά του σε συνδυασμό με την ικανότητα που έχει να διαλύει οργανικές ενώσεις, αποτελεί έναν πολύ χρήσιμο διαλύτη για πολλές χημικές διεργασίες. Ωστόσο, η μεγάλη τοξικότητα των μεθόδων αυτών έχει γίνει η αιτία να βρεθούν εναλλακτικές θεραπείες για τη βελτίωση της ζωής του κινητήρα και των υπολοίπων εξαρτημάτων των οχημάτων που λειτουργούν με βιοντίζελ.

Η χρήση υγρού με νανοσωματίδια κολλοειδούς αργύρου έχει κάποια προφανή πλεονεκτήματα, και στα πρώτα στάδια πειραματικών εφαρμογών φαίνεται μάλλον να έχει μικρά μειονεκτήματα. Αρχικά, είναι ξεκάθαρο ότι αποτελεί μια αξιόπεραστη επιλογή από το θέμα της τοξικότητας. Και μόνο το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια ο κολλοειδής άργυρος παρασκευάζεται και πωλείται ως συμπλήρωμα υγείας αιτιολογεί στο μέγιστο το βαθμό φιλικότητάς του προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Ο

βαθμός αποτελεσματικότητάς του είναι πολύ υψηλός, ενώ σε περίπτωση που η μυκητολάσπη αποδειχθεί πιο ανθεκτική από το αναμενόμενο, ένας επαναληπτικός καθαρισμός μπορεί να λύσει το πρόβλημα. Τέλος, ο χρόνος που απαιτείται για τον καθαρισμό είναι μόλις δύο ώρες, χαρακτηριστικό που του προσδίδει πλεονεκτική θέση έναντι άλλων τεχνικών.

Η τέταρτη και τελευταία μέθοδος που εξετάστηκε, αφορά τον καθαρισμό με υπερήχους, ο οποίος εφαρμόζεται σε ειδικές δεξαμενές όπου υπάρχει διαλυτικό υγρό που συνήθως είναι επιβλαβές για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον, ενώ συγκεντρώνει μια σειρά από πλεονεκτήματα που αφορούν κυρίως την ποιότητα του καθαρισμού των μερών του συστήματος καυσίμου (αφού αυτός γίνεται σε βάθος), αλλά και την απόσπαση και απομάκρυνση του βιοφίλμ. Αποτελεί μια επιλογή που συναντάται στις σύγχρονες βιομηχανίες, αν και παρουσιάζει μεγάλα πρακτικά προβλήματα εξαιτίας του μεγάλου χρόνου που απαιτεί η όλη διαδικασία.

Παρόλο που η παρουσία των μικροβίων και ο σχηματισμός της μυκητολάσπης είναι πιο σοβαρά ζητήματα από ότι αρχικά είχαν εκτιμηθεί, φαίνεται πως η επιστημονική κοινότητα έχει θέσει τα θεμέλια ώστε το πρόβλημα της σταθερότητας της αποθήκευσης του βιοντίζελ να ξεπεραστεί, όσο οι πειραματικές δοκιμές συνεχίζουν να αποφέρουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Τα βιοκτόνα, που αυτή τη στιγμή αποτελούν την υπ' αριθμόν ένα επιλογή, συνεχώς εξελίσσονται, ώστε να μειωθεί η τοξικότητά τους, η χρήση συσκευής υπερήχων σε συνδυασμό με το διαλυτικό υγρό φαίνεται πως αντιστοιχεί σε μια αξιόπιστη λύση, που εφόσον διεξαχθεί ολοκληρωμένα και με τις κατάλληλες προφυλάξεις, παραδίδει ένα ποιοτικά άρτιο αποτέλεσμα, ενώ η χρήση του κολλοειδούς αργύρου αποτελεί την πλέον φιλική επιλογή που μαζί με τα υπόλοιπα πλεονεκτήματά του, μπορεί να προωθηθεί και να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στον καθαρισμό των μικροβίων που απειλούν τη βιωσιμότητα των κινητήρων και των λοιπών μερών και εξαρτημάτων των οχημάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Emadian, S. M., Onay, T. T., & Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste management*, 59, 526-536.
- [2] Zhan, H., Feng, Y., Fan, X., & Chen, S. (2018). Recent advances in glyphosate biodegradation. *Applied microbiology and biotechnology*, 102(12), 5033-5043.
- [3] Chinaglia, S., Tosin, M., & Degli-Innocenti, F. (2018). Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. *Polymer Degradation and Stability*, 147, 237-244.
- [4] Qi, X., Ren, Y., & Wang, X. (2017). New advances in the biodegradation of Poly (lactic) acid. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 117, 215-223.
- [5] Eskander, S., & Saleh, H. E. D. (2017). Biodegradation: process mechanism. *Environ. Sci. & Eng*, 8(8), 1-31.
- [6] Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., Zhao, Y., & Iqbal, H. M. (2019). Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation—a review. *Environment international*, 124, 336-353.
- [7] Khan, S., Nadir, S., Shah, Z. U., Shah, A. A., Karunarathna, S. C., Xu, J., ... & Hasan, F. (2017). Biodegradation of polyester polyurethane by *Aspergillus tubingensis*. *Environmental pollution*, 225, 469-480.
- [8] Li, Y., Jahr, H., Zhang, X. Y., Leeftang, M. A., Li, W., Pouran, B., ... & Zadpoor, A. A. (2019). Biodegradation-affected fatigue behavior of additively manufactured porous magnesium. *Additive Manufacturing*, 28, 299-311.
- [9] Geng, X., Boufadel, M. C., Lee, K., Abrams, S., & Suidan, M. (2015). Biodegradation of subsurface oil in a tidally influenced sand beach: Impact of hydraulics and interaction with pore water chemistry. *Water Resources Research*, 51(5), 3193-3218.

- [10] Rahsepar, S., Smit, M. P., Murk, A. J., Rijnaarts, H. H., & Langenhoff, A. A. (2016). Chemical dispersants: oil biodegradation friend or foe?. *Marine pollution bulletin*, 108(1-2), 113-119.
- [11] Tian, W., Yao, J., Liu, R., Zhu, M., Wang, F., Wu, X., & Liu, H. (2016). Effect of natural and synthetic surfactants on crude oil biodegradation by indigenous strains. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 129, 171-179.
- [12] McFarlin, K. M., Prince, R. C., Perkins, R., & Leigh, M. B. (2014). Biodegradation of dispersed oil in arctic seawater at -1 C. *PloS one*, 9(1), e84297.
- [13] Kourmentza, Constantina, et al. "Microbial conversion of waste and surplus materials into high-value added products: the case of biosurfactants." *Microbial Applications Vol. 1*. Springer, Cham, 2017. 29-77.
- [14] Naether, D. J., Slawtschew, S., Stasik, S., Engel, M., Olzog, M., Wick, L. Y., ... & Heipieper, H. J. (2013). Adaptation of the hydrocarbonoclastic bacterium *Alcanivorax borkumensis* SK2 to alkanes and toxic organic compounds: a physiological and transcriptomic approach. *Applied and environmental microbiology*, 79(14), 4282-4293.
- [15] R. R. Colwell, J. D. Walker, and J. J. Cooney, "Ecological aspects of microbial degradation of petroleum in the marine environment," *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 5, no. 4, pp. 423–445, 1977.
- [16] S. Barathi and N. Vasudevan, "Utilization of petroleum hydrocarbons by *Pseudomonas fluorescens* isolated from a petroleum-contaminated soil," *Environment International*, vol. 26, no. 5-6, pp. 413–416, 2001.
- [17] J. J. Perry, "Microbial metabolism of cyclic alkanes," in *Petroleum Microbiology*, R. M. Atlas, Ed., pp. 61–98, Macmillan, New York, NY, USA, 1984.
- [18] R. Atlas and J. Bragg, "Bioremediation of marine oil spills: when and when not—the Exxon Valdez experience," *Microbial Biotechnology*, vol. 2, no. 2, pp. 213–221, 2009.
- [19] R. M. Atlas, "Petroleum microbiology," in *Encyclopedia of Microbiology*, pp. 363–369, Academic Press, Baltimore, Md, USA, 1992.

- [20] D. M. Jones, A. G. Douglas, R. J. Parkes, J. Taylor, W. Giger, and C. Schaffner, "The recognition of biodegraded petroleum-derived aromatic hydrocarbons in recent marine sediments," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 14, no. 3, pp. 103–108, 1983.
- [21] S. A. Adebusoye, M. O. Ilori, O. O. Amund, O. D. Teniola, and S. O. Olatope, "Microbial degradation of petroleum hydrocarbons in a polluted tropical stream," *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 23, no. 8, pp. 1149–1159, 2007.
- [22] G. J. Mulkins Phillips and J. E. Stewart, "Distribution of hydrocarbon utilizing bacteria in Northwestern Atlantic waters and coastal sediments," *Canadian Journal of Microbiology*, vol. 20, no. 7, pp. 955–962, 1974.
- [23] R. Bartha and I. Bossert, "The treatment and disposal of petroleum wastes," in *Petroleum Microbiology*, R. M. Atlas, Ed., pp. 553–578, Macmillan, New York, NY, USA, 1984.
- [24] R. M. Atlas, "Effects of hydrocarbons on micro-organisms and biodegradation in Arctic ecosystems," in *Petroleum Effects in the Arctic Environment*, F. R. Engelhardt, Ed., pp. 63–99, Elsevier, London, UK, 1985.
- [25] K. S. M. Rahman, T. J. Rahman, Y. Kourkoutas, I. Petsas, R. Marchant, and I. M. Banat, "Enhanced bioremediation of n-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients," *Bioresource Technology*, vol. 90, no. 2, pp. 159–168, 2003.
- [26] M. M. Yakimov, K. N. Timmis, and P. N. Golyshin, "Obligate oil-degrading marine bacteria," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 18, no. 3, pp. 257–266, 2007.
- [27] M. Throne-Holst, A. Wentzel, T. E. Ellingsen, H.-K. Kotlar, and S. B. Zotchev, "Identification of novel genes involved in long-chain n-alkane degradation by *Acinetobacter* sp. strain DSM 17874," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 73, no. 10, pp. 3327–3332, 2007.
- [28] F. Chaillan, A. Le Fleche, E. Bury et al., "Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms," *Research in Microbiology*, vol. 155, no. 7, pp. 587–595, 2004.

- [29] E. Bogusławska-Was and W. Da,browski, “The seasonal variability of yeasts and yeast-like organisms in water and bottom sediment of the Szczecin Lagoon,” *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 203, no. 5-6, pp. 451–458, 2001.
- [30] J. D. Walker, R. R. Colwell, Z. Vaituzis, and S. A. Meyer, “Petroleum degrading achlorophyllous alga *Prototheca zopfii*,” *Nature*, vol. 254, no. 5499, pp. 423–424, 1975.
- [31] C. E. Cerniglia, D. T. Gibson, and C. Van Baalen, “Oxidation of naphthalene by cyanobacteria and microalgae,” *Journal of General Microbiology*, vol. 116, no. 2, pp. 495–500, 1980.
- [32] J.W. Graves, E.H. Sullivan, Internal corrosion in gas gathering systems and transmission lines, *Mater. Prot.* 5 (1996) 33–37.
- [33] W.A. Hamilton, Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion, *Annu. Rev. Microbiol.* 39 (1985) 195–217.
- [34] D.H. Pope, R.M. Pope, Guide for the Monitoring and Treatment of Microbiologically Influenced Corrosion in the Natural Gas Industry, GRI Report GRI-96/0488, Gas Research Institute, Des Plaines, Ill, 1998.
- [35] G. Voordouw, J.K. Voordouw, T.R. Jack, J. Foght, P.M. Fedorak, D.W.S. Westlake, Identification of distinct communities of sulfate-reducing bacteria in oil fields by reverse sample genome probing, *Appl. Environ. Microbiol.* 58 (1992) 3542–3552.
- [36] F.M. Bento, C.C. Gaylarde, Biodeterioration of stored diesel oil: studies in Brazil, *Int. Biodeterior. Biodegr.* 47 (2001) 107–112.
- [37] Lin, C.-Y.; Chiu, C.-C.; *Energy Convers. Manage.* 2010, 51, 1464.
- [38] Frankel, E. N.; Cooney, P. M.; Moser, H. A.; Cowan, J. C.; Evans, C. D.; Fette, Seifen, Anstrichmittel 1959, 61, 1036.
- [39] Waynick, J. A. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products; Southwest Research Institute: Golden, CO, USA, 2005.

- [40] Monyem, A.; Gerpen, J. H. V.; Canakci, M.; *Appl. Eng. Agric.* 2000, 16, 373.
- [41] Knothe, G.; Steidley, K. R.; *Fuel* 2005, 84, 1059; Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Dantas, H. J.; Soledade, L. E. B.; Fernandes, V. J.; Souza, A. G.; *Energy Fuels* 2005, 19, 2185.
- [42] Hancock, R. A.; Leeves, N. J.; Nicks, P. F.; *Prog. Org. Coat.* 1989, 17, 321.
- [43] Jain, S.; Sharma, M. P.; *Fuel* 2012, 102, 354.
- [44] Punta, C.; Rector, C. L.; Porter, N. A.; *Chem. Res. Toxicol.* 2005, 18, 349
- [45] Jayed, M. H.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Mahlia, T. M. I.; Husnawan, M.; Liaquat, A. M.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011, 15, 220.
- [46] Fazal, M. A.; Haseeb, A. S. M. A.; Masjuki, H. H.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2011, 15, 1314.
- [47] Singh, B.; Korstad, J.; Sharma, Y. C.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2012, 16, 3401.
- [48] Wang, H.; Tang, H.; Salley, S.; Ng, K. Y. S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2010, 87, 215.
- [49] Dunn, R. O.; *Prog. Energy Combust. Sci.* 2009, 35, 481.
- [50] Van Hoed, V.; Zyaykina, N.; De Greyt, W.; Maes, J.; Verhé, R.; Demeestere, K.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2008, 85, 701.
- [51] Pieber, B.; Schober, S.; Goebel, C.; Mittelbach, M.; *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 6555.
- [52] Labeckas, G.; Slavinskas, S.; *Renewable Energ.* 2006, 31, 849.
- [53] Sgroi, M.; Bollito, G.; Saracco, G.; Specchia, S.; *J. Power Sources* 2005, 149, 8.

- [54] Pinzi, S.; Garcia, I. L.; Lopez-Gimenez, F. J.; Luque de Castro, M. D.; Dorado, G.; Dorado, M. P.; *Energy Fuels* 2009, 23, 2325.
- [55] CEN; Standard EN 14214, 2012.
- [56] ASTM; Standard D6751, 2011, doi: 10.1520/D6751-12.
- [57] Park, J.-Y.; Kim, D.-K.; Lee, J.-P.; Park, S.-C.; Kim, Y.-J.; Lee, J.-S.; *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 1196.
- [58] Ramos, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A.; Rodríguez, L.; Pérez, Á.; *Bioresour. Technol.* 2009, 100, 261.
- [59] Moser, B. R.; *Energy Fuels* 2008, 22, 4301.
- [60] Sarin, R.; Sharma, M.; Sinharay, S.; Malhotra, R. K.; *Fuel* 2007, 86, 1365.
- [61] Zuleta, E. C.; Rios, L. A.; Benjumea, P. N.; *Fuel Process. Technol.* 2012, 102, 96.
- [62] Wanasundra, P. K. J. P. D.; Shahidi, F. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. 1; Shahidi, F., ed.; Wiley-Interscience: New York, NY, USA, 2005, ch. 11.
- [63] Frankel, E. N., *Symposium all Foods: Lipids alld their Oxidation*; AVI Publishing Co.: Westport, CO, USA, 1962, p. 51.
- [64] Erben-Russ, M.; Michel, C.; Bors, W.; Saran, M.; *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 2362.
- [65] Frankel, E. N.; *Bibl. Nutr. Dieta.* 1989, 43, 297.
- [66] Baranescu, R.; *Biodiesel Research - Engine Warranty Policy*. Presented at *Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties*; University of Idaho National Center for Advanced Transportation, 1994, 102.
- [67] Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N. P.; Sharma, M.; Malhotra, R. K.; *Energy* 2009, 34, 1271.

[68] Manos, B., Partalidou, M., Fantozzi, F., Arampatzis, S., & Papadopoulou, O. (2014). Agro-energy districts contributing to environmental and social sustainability in rural areas: Evaluation of a local public–private partnership scheme in Greece. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 85-95.

[69] Bückner, Francielle, et al. Fuel biodegradation and molecular characterization of microbial biofilms in stored diesel/biodiesel blend B10 and the effect of biocide. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 95: 346-355.

[70] Christakopoulos, P., & Topakas, E.. *Biotechnology Biofuels*. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2012, 16, 3401, 2005.

[71] Κοντογιάννης Ν., Βιοκαύσιμα, η περίπτωση του Βιοντίζελ, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, 2017.

[72] Δαδουλίδης Α., Η χρήση υγρού νανοσωματιδίων κολλοειδούς αργύρου για τον καθαρισμό μικροβιακών επικαθίσεων στο σύστημα καυσίμου, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Διεργασίες και Τεχνολογία Προηγμένων Υλικών, 2016.

[73] Πουλής Χ., Ανάλυση επικινδυνότητας στη χρήση βιοντίζελ, προβλήματα προτυποποίησης και ελέγχου ποιότητας, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, Σχολή Ναυτιλίας και Βιομηχανίας, 2021.

[74] Πετρούλα Σ., Βιοτεχνολογική Παραγωγή Βιοντίζελ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2012.