

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΟΥ
ΝΤΗΖΕΛ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ
ΤΟΥ ΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΝΤΗΖΕΛ/ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών
Διαδικασιών Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΓΡΑΝΙΩΤΗ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΡΩΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
Αν. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο: «Επίδραση των χαρακτηριστικών του ντηζελ στην οξειδωτική σταθερότητα του ντηζελ και των μιγμάτων ντηζελ/βιοντήζελ» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Φεβρουάριο του 2014 έως τον Ιούλιο του 2014. Για την ανάθεση και την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημήτριο Καρώνη, υπεύθυνο αυτής της εργασίας ο οποίος με την πολύτιμη και ουσιαστική καθοδήγηση και τις συμβουλές του συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της. Για τις συμβουλές και παρατηρήσεις ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ. Φανούριο Ζαννίκο, η βοήθεια του οποίου ήταν καταλυτική. Θερμές ευχαριστίες οφείλω στα μέλη του εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων και των μετρήσεων και ιδιαιτέρως στον Δρ. Γεώργιο Αναστόπουλο και την Υ.Δ. Δέσποινα Χείλαρη. Πάνω από όλους ευχαριστώ τον Δρ. Γεώργιο Ντόντο για τη συνεργασία, την ανιδιοτελή βοήθεια καθώς και την άψογη καθοδήγηση για την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας

Αγρανιώτη Χαρίκλεια

Αθήνα, Φεβρουάριος 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 ΕΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ.....	4
1.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	8
1.3 Ι ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΓΙΑ ΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	9
1.2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	9
1.2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	12
1.2.3 Ι ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ.....	12
1.2.2 ΙΙ ΜΕΤΑΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	13
1.3 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΝΤΗΖΕΛ.....	15
1.3.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΤΗΖΕΛ.....	17
1.3.1 Ι ΑΝΩΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ.....	17
1.3.1 ΙΙ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ.....	17
1.3.1 ΙΙΙ ΑΡΙΘΜΟΣ ΚΕΤΑΝΙΟΥ.....	17
1.3.1 ΙV ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ.....	18
1.3.1 V ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ.....	18
1.3.1 VI ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ.....	18
1.3.1 VII ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ.....	18
1.3.1 VIII ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ.....	18
1.3.1 IX ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟΦΡΑΞΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ.....	18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΤΟΥ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΝΤΗΖΕΛ.....	19
2.1.1 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	19
2.1.2 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	22

2.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΤΗΖΕΛ-ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	23
2.2.1 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ.....	24
2.2.1.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ.....	II
2.2.1 ΔΡΑΣΗ	
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ.....	32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	35
3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΝΤΗΖΕΛ.....	37
3.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	40
3.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΕΙΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΝΤΗΖΕΛ/ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ Κ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	
ΠΟΙΟΤΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ.....	41
3.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ.....	41
3.5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ RANCIMAT.....	42
3.5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ RSSOT.....	42
3.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΟΟΙΠΩΝ ΠΟΙΟΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ.....	49

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	60
4.1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	60
4.1.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	61
4.1.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΤΗΖΕΛ.....	65
4.1.4 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ	
ΝΤΗΖΕΛ/ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	67
4.2 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ.....	82
4.2.1 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΙΣΗ RANCIMAT/RRSOT.....	85
4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΝΤΗΖΕΛ/ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.....	87
4.4 ΥΠΡΥΘΡΑ ΦΑΣΜΑΤΑ.....	95

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Το πετρέλαιο είναι μέχρι σήμερα η σημαντικότερη πηγή ενέργειας. Οι ανάγκες των ανθρώπων σε πετρέλαιο αυξάνονται συνεχώς, κυρίως στις μεταφορές (αεροπλάνα, πλοία, λεωφορεία, αυτοκίνητα κλπ), εφόσον σχεδόν όλα τα μέσα μεταφοράς για να λειτουργήσουν χρησιμοποιούν παράγωγα του πετρελαίου.

Η ανάγκη υποκατάστασης των συμβατικών καυσίμων, τόσο για οικονομικούς όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους, από ανανεώσιμες πηγές, προώθησε σε μεγάλο βαθμό την χρήση του βιοντήζελ ως καύσιμο στις μεταφορές. Χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα σε ανάμειξη με το συμβατικό ντήζελ, σε όλο και αυξανόμενα ποσοστά.

Παρόλα τα πλεονεκτήματα που απορρέουν από τη χρήση του, το βιοντήζελ παρουσιάζει ορισμένες αδυναμίες, με κυριότερη την μειωμένη οξειδωτική σταθερότητα, σε σύγκριση με το πετρελαιο ντήζελ.

Με βάση τα παραπάνω, η παρούσα διπλωματική εργασία, επικεντρώθηκε στο κατά πόσο οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πετρελαιο ντήζελ, επιδρούν στην οξειδωτική σταθερότητα του ίδιου του καυσίμου, αλλά και στα μίγματα του με το βιοντήζελ.

Χρησιμοποιήθηκαν τρία αποθειωμένα συμβατικά ντήζελ, διαφορετικής προέλευσης και σύστασης, των οποίων μελετήθηκαν ορισμένα ποιοτικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, συμπεριλαμβανομένης και της οξειδωτικής σταθερότητας

Τα ντήζελ ήταν δυλιστηριακά δείγματα πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, τα οποία προέρχονταν :

- Από μονάδα υδρογονοκατεργασίας : ULSD-H/T
- Από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης :ULSD-H/C
- Από μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης : ULSD-S/R

Στη συνέχεια, έγινε ανάμειξη αυτών με δύο εμπορικά διαθέσιμα βιοντήζελ σε συγκεντρώσεις 7, 10,20 % κ.ο , και μελετήθηκαν οι ενδεχόμενες αλλαγές που προέκυψαν στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ντήζελ, από την προσθήκη του βιοντήζελ. Η οξειδωτική σταθερότητα τόσο των καυσίμων βάσης όσο και των μειγμάτων

προσδιορίστηκε με τη συσκευή Rancimat καθώς και σε συσκευή επιταχυνόμενης οξείδωσης RSSOT.

Εν συνεχεία, τα οξειδωμένα καύσιμα βάσης από τη μέθοδο RSSOT, αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν οι μεταβολές που προέκυψαν σε ιδιότητες όπως το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα και ο αριθμός οξύτητας.

Επιπροσθέτως, τόσο τα αρχικά όσο και τα οξειδωμένα καύσιμα βάσης, αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των φασμάτων ώστε να υποδειχθούν οι σχετικές ποιοτικές μεταβολές στη σύσταση, που προκύπτουν υπό την επίδραση έντονα οξειδωτικών συνθηκών.

Όσον αφορά την οξειδωτική σταθερότητα των μειγμάτων ντήζελ/βιοντήζελ παρατηρήθηκε ότι σε γενικές γραμμές οι χρόνοι επαγωγής των μειγμάτων αντικατοπτρίζουν μέχρι ενός σημείου την οξειδωτική συμπεριφορά των καθαρών μεθυλεστέρων, εντούτοις σημαντικό ρόλο φαίνεται να διαδραματίζει και η οξειδωτική σταθερότητα των επιμέρους πετρελαϊκών καυσίμων βάσης.

Στη συνέχεια, η οξείδωση στην οποία υποβλήθηκαν τα καύσιμα βάσης, επηρέασε αισθητά τις ποιοτικές παραμέτρους που αφορούν στον αριθμό οξύτητας –την οποία και αύξησε αισθητά- και στο κινηματικό ιξώδες, ενώ μικρότερης κλίμακας ήταν οι αυξήσεις που παρατηρήθηκαν στις τιμές της πυκνότητας.

Κλείνοντας, η ανάλυση των φασμάτων FTIR έδειξε ότι υπό την επίδραση της διαδικασίας οξείδωσης οι κύριες μεταβολές στη δομή των δειγμάτων έχουν να κάνουν με τη σταδιακή ανάπτυξη κορυφής στην ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων και ειδικότερα στους μεθυλεστέρες με την ελάττωση της απορρόφησης στη χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων.

ABSTRACT

Crude oil is one of the most important source of energy with an increasing demand especially on transportation section. The need for substitution of petroleum products both from an economic and an environmental perspective, has promoted over the years the utilization of biofuels and especially biodiesel.

Biodiesel is a renewable substitute of diesel fuel consisting of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) that is being added nowadays as a mixing component at a maximum concentration of 7% v/v in the EU. The reduction of the CO₂ emissions by its use is one of the main advantages while the poor oxidation stability compared to petro-diesel is a field still under investigation.

Based on the above the aim of the present thesis was to investigate the effect of the base fuels' quality parameters on their oxidation stability as well as the stability of the final blends. Three different types of Ultra Low Sulphur Diesel fuels were supplied from local refineries and were of different composition. The first one was derived from severe hydrocracking process (H/C), the second from hydrotreating process (H/T), while the third was a hydrodesulphurized straight run atmospheric gasoil (S/R). These were analyzed regarding their composition, physicochemical properties and oxidation stability. On the other hand two commercially available FAMEs were obtained from local biodiesel producers and were blended separately with each type of ultra low sulfur diesel at mixing ratios of 7% V/V, 10% V/V and 20% V/V.

The resulted blends were analyzed regarding their physicochemical properties such as viscosity, density, water content, sulfur content etc. so as to see whether they meet the EN590 specification. In order to investigate the oxidation stability of the FAME/diesel blends two methodologies were employed. The modified Rancimat accelerated oxidation method was used according to EN 15751 European Standard (110 °C, air supply, 1 atm), and the oxidative deterioration in a Rapid Small Scale Oxidation Test unit according ASTM D 7545 Test Method (140 °C, O₂, 700 kPa). The reason behind carrying out both measurements was to see the oxidative behavior of the blends under different test conditions and also to examine whether the results from the two methods could correlate.

Alterations in fundamental quality parameters, such as acid value, were examined on the oxidized RSSOT samples.

Regarding the oxidation stability of diesel blends / biodiesel it was observed that in general the induction times of the mixtures reflect to some extent the oxidative behavior of pure FAMES. However the oxidative stability of the conventional base fuel also plays an important role. Concerning base fuels, oxidation had a negative impact on the acidity, while a substantial increase was observed on kinematic viscosity.

Finally, the analysis of the FTIR spectra showed that under the effect of the oxidation process, the main changes in the sample's structure have to do with the decrease in absorbance in the characteristic ester's peak the progressive development of peaks in the absorbance band of carbonyls.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ.

Η συνεχής αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης ενέργειας, ως αποτέλεσμα της αύξησης του πληθυσμού καθώς και των αλματώδων τεχνολογικών εξελίξεων, σε συνδυασμό με την εξάντληση των φυσικών πόρων και την ατμοσφαιρική ρύπανση, καθιστούν την έρευνα και εφαρμογή τεχνολογιών που σχετίζονται με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας επιτακτική. Σήμερα σε παγκόσμιο επίπεδο η ενέργεια παράγεται κυρίως μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων. Χαρακτηριστική είναι η κατανομή της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης για το 2011 από τα στατιστικά στοιχεία της εταιρίας πετρελαικών BP που ακολουθεί και η πρόβλεψη, που δημοσιεύθηκε, του U.S. government's Energy Information Administration για αύξηση 53% της παγκόσμιας ζήτησης ενέργειας. Το ενεργειακό μοντέλο που έχει καθιερωθεί από τις αρχές του 20ου αιώνα και συνεχίζει μέχρι σήμερα έχει επιφέρει σοβαρά περιβαλλοντολογικά προβλήματα όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη και η εξάντληση των πετρελαικών αποθεμάτων με σοβαρότατες κοινωνικές και οικονομικές συνέπειες. Η επάρκεια εφοδιασμού του πετρελαίου η υποβάθμιση του βιοτικού επιπέδου στα γεωγραφικά μέρη όπου γίνεται εξόρυξη καθώς και το φαινόμενο του θερμοκηπίου, που είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τις ανεξέλεγκτες εκπομπές αερίων ρύπων καταδεικνύουν ως μη βιώσιμο το παρών μοντέλο και δείχνουν ότι παγκοσμίως πρέπει η τεχνολογικές εξελίξεις να κινηθούν προς μια εναλλακτική διαχείριση των ενεργειακών πόρων παγκοσμίως. Απαιτείται λοιπόν σταδιακή αντικατάσταση των παραδοσιακών καυσίμων από νέες μορφές ενέργειας. Ως καλύτερη λύση θεωρείται η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων.

Συμφώνα με την οδηγία 2003/30/EK της Ευρωπαϊκής Ένωσης, με τον όρο βιοκαύσιμα, εννοούμε τα καύσιμα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθαρά ή ως μίγματα με συμβατικά καύσιμα, (π.χ. ντίζελ, βενζίνη) για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, κυρίως στον τομέα των μεταφορών. Βασική διαφορά τους με τα συμβατικά καύσιμα είναι ότι η παραγωγή και χρήση τους είναι εξαιρετικά

φιλικές προς το περιβάλλον. Στα εναλλακτικά καύσιμα εντάσσονται και τα βιοκαύσιμα.

1.1 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ-ΕΙΔΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

Βιοκαύσιμα, ονομάζονται τα καύσιμα εκείνα, στερεά, υγρά και αέρια, τα οποία προέρχονται από τη βιομάζα, με τη βοήθεια της τεχνολογίας. Η **βιομάζα** είναι μια ανανεώσιμη μορφή ενέργειας με τη μεγαλύτερη ποικιλομορφία. Υπάρχουν πολλές και διάφορες πηγές βιομάζας, όπως τα υπολείμματα παλιών δασών, τροφικά και ζωικά απόβλητα, αστικά απόβλητα, το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων, αλλά και τα φυτά για ενεργειακές καλλιέργειες.

Στις σύγχρονες κοινωνίες, είναι πλέον κυρίαρχη η ανάγκη της ανάπτυξης ασφαλών ζωτικών πόρων που δεν θα εξαντληθούν. Ενέργεια από τον ήλιο, τα φυτά, το νερό και τον αέρα. Ιστορικά, τα πρώτα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο ανήκαν στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Το ξύλο, τα φυτικά λάδια, αλλά και τα αποστάγματα οργανικής προελεύσεως εμπίπτουν στην κατηγορία των καυσίμων αυτών. Η μεγάλη ανάγκη σε φθηνά καύσιμα, μεγάλου ενεργειακού περιεχομένου, μετά τη βιομηχανική επανάσταση, η οποία συνεχίζει αυξανόμενη μέχρι σήμερα, ενίσχυσε σημαντικά τη χρήση ορυκτών καυσίμων άνθρακα αρχικά, και πετρελαϊκών παραγώγων αργότερα, σε βάρος των παραδοσιακών βιοκαυσίμων. Ωστόσο, τα προβλήματα θέρμανσης του πλανήτη, όπως οχ το φαινόμενο του θερμοκηπίου, σχετίζονται άμεσα με το περιεχόμενο των καυσίμων σε άνθρακα και το εκπεμπόμενο κατά την καύση CO₂. Το πετρελαϊκό ντήζελ και η βενζίνη αποτελούνται από εκατοντάδες διαφορετικούς υδρογονάνθρακες, πολλοί από τους οποίους, όπως το βενζόλιο, το λουόλιο και το ξυλένιο, είναι τοξικοί και πτητικοί και απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της καύσης τους. Άλλες τοξικές ενώσεις που απελευθερώνονται είναι το μονοξειδίο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, τα οξείδια του θείου και αιωρούμενα σωματίδια. Επομένως, έχει δημιουργηθεί κλίμα στροφής προς τα βιοκαύσιμα. Με τη χρήση τους, αντιμετωπίζονται οι κλιματικές αλλαγές με την αποφυγή της εκπομπής αερίων θερμοκηπίου, εξασφαλίζεται η διαφοροποίηση των ενεργειακών πηγών της Ευρώπης και μειώνεται η εξάρτηση από εισαγωγές πετρελαίου. Ανοίγονται νέες αγορές για την Ευρωπαϊκή γεωργία και βοηθάτε η ανάπτυξη του εισοδήματος των αγροτών. Έχουν τη δυνατότητα να αναμιχθούν με

συμβατικά καύσιμα και παράγονται με την κατεργασία ή ζύμωση μη ορυκτών βιολογικών πόρων, όπως φυτικών ελαίων(καθαρά φυτικά έλαια από ελαιούχα φυτά, παραγόμενα με συμπίεση, έκθλιψη, ή ανάλογες μεθόδους, φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοκαύσιμα σε ειδικές περιπτώσεις όπου η χρήση τους είναι συμβατή με τον τύπο του οικείου κινητήρα και τις αντίστοιχες απαιτήσεις εκπομπών), ζαχαρότευτλων, σιτηρών και άλλων καλλιεργειών και υλικών από οργανικά κατάλοιπα. Η προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων στις μεταφορές, αποτελεί ενδιάμεσο στάδιο προς την ευρύτερη εφαρμογή της βιομάζας, παρέχοντας τη δυνατότητα περαιτέρω ανάπτυξης των βιοκαυσίμων (χωρίς βεβαίως να αποκλείονται άλλες δυνατότητες όπως αυτή του υδρογόνου). Σύμφωνα μάλιστα με σχετική νομοθεσία, απαιτείται όλο και μεγαλύτερο ποσοστό βιοκαυσίμων στις συνολικές ποσότητες πετρελαίου κίνησης και βενζίνης που πωλούνται στα κράτη μέλη της Ευρώπης, ξεκινώντας από ποσοστό 2% για το 2005, ώστε το 2010 να επιτευχθεί ελάχιστο ποσοστό βιοκαυσίμων 5,75% επί των πωλούμενων καυσίμων. Έτσι όπως φαίνεται, αποτελούν την τεχνολογία με τις καλύτερες προοπτικές στο βραχυπρόθεσμο έως μακροπρόθεσμο ορίζοντα. Τα γενικά χαρακτηριστικά των βιοκαυσίμων είναι: **είναι βιοδιασπάσιμα, και σχετικά αβλαβή για το περιβάλλον εάν χυθούν και κυρίως, θεωρούνται ανανεώσιμα καύσιμα, δηλαδή εμφανίζουν χαμηλότερες εκπομπές CO₂ στο συνολικό κύκλο ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, στοιχείο που εξαρτάται άμεσα από την προέλευση τους, τη χρήση τους αλλά και τον τρόπο παραγωγής και διανομής τους. Κατά την καύση τους, εκπέμπουν περίπου ίσες ποσότητες CO₂ με τα αντίστοιχα πετρελαϊκής προέλευσης. Επειδή όμως είναι οργανικής προέλευσης, ο C που περιέχουν έχει δεσμευτεί κατά την ανάπτυξη της οργανικής ύλης από την ατμόσφαιρα στην οποία επανέρχεται μετά την καύση και έτσι το ισοζύγιο εκπομπών σε όλο τον κύκλο ζωής του βιοκαυσίμου, είναι θεωρητικά μηδενικό. Στην πράξη ωστόσο, επειδή κατά την παραγωγή και τη διακίνηση της πρώτης ύλης αλλά και των ίδιων των βιοκαυσίμων υπεισέρχονται και άλλες δραστηριότητες κατά τις οποίες παράγονται εκπομπές CO₂, το τελικό όφελος από τα καύσιμα αυτά μπορεί να είναι από πολύ μεγάλο έως μηδαμινό. Μπορεί, ωστόσο να καταχωρηθεί στα πλεονεκτήματά τους η δυνατότητα που παρέχουν για μείωση των αποβλήτων μέσω της ανακύκλωσης τους. Τελικά, για να αποφανθεί κανείς ασφαλώς για τα οφέλη κάποιου βιοκαυσίμου, θα πρέπει να πραγματοποιήσει εξειδικευμένη ανάλυση του κύκλου ζωής του.**

- Γενικότερα, η αύξηση της χρήσης των βιοκαυσίμων θα πρέπει να συνοδεύεται από ανάλυση των περιβαλλοντικών, οικονομικών και κοινωνικών της συνεπειών, ώστε να εξακριβωθεί η σκοπιμότητα της αύξησης του μεριδίου των βιοκαυσίμων σε σχέση με εκείνο των συμβατικών καυσίμων. Για παράδειγμα, θεωρείται ότι αν η χρήση τους γενικευθεί, οι απαιτήσεις σε γη θα γίνουν τεράστιες και αυτό φυσικά, δεν θα είναι βιώσιμη εξέλιξη. Έχουν παραχθεί και συνθετικά βιοκαύσιμα που περιέχουν συνθετικούς υδρογονάνθρακες ή μίγματα συνθετικών υδρογονανθράκων από βιομάζα, βιοϋδρογόνο κτλ.

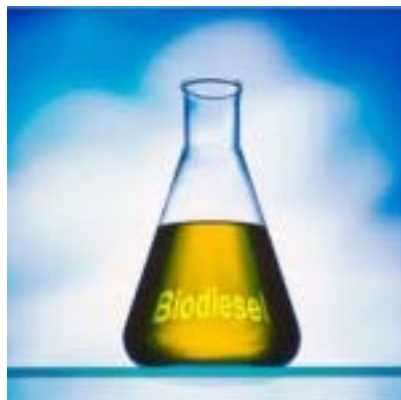
Ειδικότερα, όπως ορίζει ο Νόμος 3468/2006, Βιοκαύσιμα θεωρούνται και τα ακόλουθα καύσιμα:

- **Βιοντήζελ** (πετρέλαιο βιολογικής προέλευσης) είναι οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (ΜΛΟ – FAME) που παράγονται από φυτικά ή ζωικά έλαια και λίπη και είναι ποιότητας πετρελαίου ντίζελ, για χρήση ως βιοκαύσιμο. Στην Ευρώπη βρίσκονται και οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή βιοντήζελ, με πρώτη την Γερμανία (28% της παγκόσμιας παραγωγής) και ακολουθούν Γαλλία (22%), Ισπανία (9,5%) και Ιταλία (8%) [15]. Άλλες χώρες με σημαντική παραγωγή είναι οι ΗΠΑ, Βραζιλία, Αργεντινή, Ταϊλάνδη
- **Βιοαιθανόλη** είναι η αιθανόλη που παράγεται από Βιομάζα ή από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, για χρήση ως Βιοκαύσιμο.
- **Βιοαέριο** είναι το καύσιμο αέριο που παράγεται από Βιομάζα ή βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαριστεί και να αναβαθμιστεί σε ποιότητα φυσικού αερίου, για χρήση ως Βιοκαύσιμο, ή το ξυλαέριο.
- **Βιομεθανόλη** είναι η μεθανόλη που παράγεται από Βιομάζα, για χρήση ως Βιοκαύσιμο.
- **Βιο-ETBE** είναι ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) που παράγεται από βιοαιθανόλη, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Το κατ' όγκο ποσοστό Βιο-ETBE που υπολογίζεται ως Βιοκαύσιμο είναι 47% επί του συνόλου του
- **Βιο-MTBE** είναι ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE) που παράγεται από μεθανόλη, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Το κατ' όγκο ποσοστό Βιο-MTBE που υπολογίζεται ως βιοκαύσιμο είναι 36% επί του συνόλου του.



1.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Βιοντήζελ (αγγλ. biodiesel) ονομάζονται οι εστέρες ανώτερων λιπαρών οξέων (FAME: fatty acid methyl ester) που αποτελούν μια φυσική και ανανεώσιμη, εναλλακτική λύση καυσίμων. Παράγεται από φυτικά έλαια(συνήθως καλαμποκέλαιο, σογιέλαιο ή ηλιέλαιο), ζωικά λίπη, διάφορες ενεργειακές καλλιέργειες, φύκια, αλλά και ποικίλα ανακυκλωμένα λάδια. Δεν περιέχει καθόλου ορυκτέλαιο, είναι μη τοξικό και βιοδιασπώμενο. Είναι το μόνο εναλλακτικό καύσιμο που έχει εγκριθεί από το Environmental Protection Agency (EPA), έχει περάσει κάθε δοκιμασία επιπτώσεων στην υγεία του Clean Air Act και πληροί τις απαιτήσεις του California Air Resources Board (CARB). Έχει συναφείς φυσικές ιδιότητες με το πετρελαϊκό προερχόμενο ντήζελ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στις μεταφορές έναντι του πετρελαίου κίνησης.



Δείγμα Βιοντήζελ

1.2.1 Ιστορική αναδρομή για το βιοντίζελ

Η πρώτη χρήση των φυτικών ελαίων ως εναλλακτικά καύσιμα, έγινε πριν από περίπου 100 χρόνια, όταν ο εφευρέτης της μηχανής ντίζελ, Rudolf Diesel, χρησιμοποίησε αρχικά το έλαιο από φιστίκια σε μηχανή συμπίεσης. Από τις αρχές του 20ού αιώνα, τα φυτικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα σε μηχανές ντίζελ. Στα μέσα του 1940, οι μεθυλικοί και οι αιθυλικοί εστέρες των φυτικών ελαίων, χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα, σε λεωφορεία, στη Γαλλία και στο Βέλγιο.

Το 1983 στην Αυστρία, ο Δρ. Mittelbach, παρουσίασε την πρώτη εμπορική μέθοδο για την παραγωγή βιοντίζελ, από τηγανισμένα έλαια, και στη συνέχεια ξεκίνησαν στην Αυστρία, να λειτουργούν πιλοτικές μονάδες παραγωγής βιοντίζελ, δυναμικότητας 500 τόνους το έτος.

Τον Απρίλιο του 1989, ξεκίνησε η λειτουργία της πρώτης βιομηχανικής μονάδας παραγωγής βιοντίζελ, με δυναμικότητα 10.000 τόνους, ετησίως, με πρώτη ύλη το κραμβέλαιο.

Το 2005, στη Μινεσότα των ΗΠΑ, καθιερώθηκε η προσθήκη, τουλάχιστον 2% βιοντίζελ στο πωλούμενο ντίζελ. Συχνά έχουν δοκιμαστεί διάφορα μίγματα ντίζελ-βιοντίζελ, όπως το B5 και το B20, δηλαδή, μίγματα πετρελαϊκού ντίζελ και βιοντίζελ σε ποσοστά 5% και 20% αντίστοιχα, αλλά και η χρήση καθαρού B100.

Το μίγμα B20, σε συνδυασμό με έναν καταλυτικό μετατροπέα, έχει πρόσφατα αποκτήσει την πιστοποίηση από την EPA, για τα αστικά λεωφορεία.

Στις αρχές του 2013, αποκτούμε και στην Ελλάδα το καύσιμο B7, το οποίο είναι ένα πετρέλαιο κίνησης, αποτελούμενο από αυτούσιο βιοντίζελ σε ποσοστό που φτάνει το 7%. Το B7, διατίθεται από κάθε αντλία σε οποιοδήποτε πρατήριο υγρών καυσίμων εντός της ελληνικής επικράτειας. Η ανάμειξη, γίνεται είτε από τα διυλιστήρια είτε από τις εταιρίες που εισάγουν πετρέλαιο κίνησης, πριν τη διάθεση του στη χονδρική εγχώρια αγορά.

1.2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοντίζελ

Το βιοντίζελ έχει χαρακτηριστικά που βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτά του πετρελαϊκού ντίζελ. Προκειμένου να μπορεί να γίνει η χρήση του ως υποκατάστατο του συμβατικού ντίζελ, είτε αυτούσιο, είτε σε μίγματα, είναι απαραίτητο να πληρεί κάποιες προδιαγραφές, ως προς τα χαρακτηριστικά του. Η τήρηση αυτών των προδιαγραφών εγγυάται την σωστή λειτουργία κατά την καύση και την αποφυγή φθορών στη μηχανή, την σταθερότητα κατά την αποθήκευση και την χρήση των ίδιων εγκαταστάσεων και μηχανημάτων με το πετρελαϊκό ντίζελ. Το EN 14214 (είναι ένα ευρωπαϊκό πρότυπο που περιγράφει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους δοκιμών για τους

μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME), τον πιο κοινό τύπο του βιοντήζελ και είναι βασισμένο στο προγενέστερο γερμανικό πρότυπο DIN 51606.

Πίνακας 2.1 Ευρωπαϊκές προδιαγραφές για το βιοντήζελ, EN 14214:2012 [16].

Ιδιότητα	Μονάδα	Όρια		Μέθοδος δοκιμής
		min	max	
Περιεχόμενο σε Εστέρες	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Πυκνότητα στους 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40 °C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Σημείο Ανάφλεξης	°C	120	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Αριθμός Κετανίου	-	51,0	-	EN ISO 5165
Θευική Τεφρά	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Ολική Μόλυνση	mg/kg	-	24	EN 12662
Διάβρωση Ελάσματος Χαλκού (3h στους 50 °C)	rating	-	1	EN ISO 2160
Οξειδωτική Σταθερότητα, 110 °C	hours	8,0	-	EN 15751 EN 14112
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Αριθμός Ιωδίου	g iodine/100 g	-	120	EN 14111
Λινολενικός μεθυλεστέρας	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Πολυακόρεστα (> 4)	% (m/m)	-	1	
Μεθανόλη	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Μονογλυκερίδια	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Διγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Τριγλυκερίδια	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Ολική γλυκερόλη	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Περιεκτικότητα σε φωσφόρο	mg/kg	-	4,0	EN 14107
Group I μέταλλα (Na+K) Group II μέταλλα (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0 5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538

1.2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.

Η πλέον κοινή μέθοδος παραγωγής του βιοντήζελ, είναι η αντίδραση της εστεροποίησης των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs), που περιέχονται στα φυτικά έλαια και στα ζωικά λίπη, με αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους και της μετεστεροποίησης(ή αλλιώς αλκοόλυση) των τριγλυκεριδίων (τριεστέρες της γλυκερόλης) (TGs) .

i. Εστεροποίηση λιπαρών οξέων

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, περιέχονται σε σημαντικές περιεκτικότητες, στα μπρούτα, καθώς και στα απόβλητα ή υπολειμματικά φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη. Στα καύσιμα περιέχονται χαρακτηριστικά, ως και 14 τύποι λιπαρών οξέων, τα οποία μετασχηματίζονται χημικά στους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Τα λιπαρά οξέα, διαφέρουν ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και τον αριθμό των διπλών δεσμών.

Η διεργασία της μετατροπής των καρβοξυλικών οξέων σε εστέρες, υπό την παρουσία **όξιου** καταλύτη, ονομάζεται εστεροποίηση.

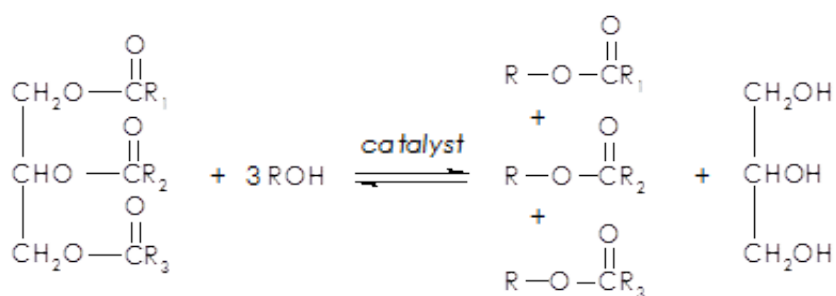
Όταν χρησιμοποιείται ως στάδιο προεπεξεργασίας, πριν την αντίδραση της μετεστεροποίησης, έχει το πλεονέκτημα της απλούστευσης της και της αξιοποίησης και όχι της απόρριψης των ελεύθερων λιπαρών οξέων, παράγοντας βιοντήζελ.

1. Μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση είναι η αντιστρεπτή αντίδραση ενός εστέρα με μία αλκοόλη για τον σχηματισμό ενός νέου εστέρα και μιας νέας αλκοόλης.

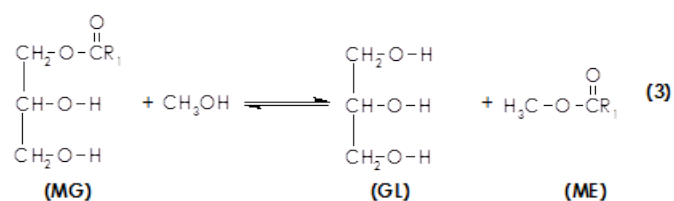
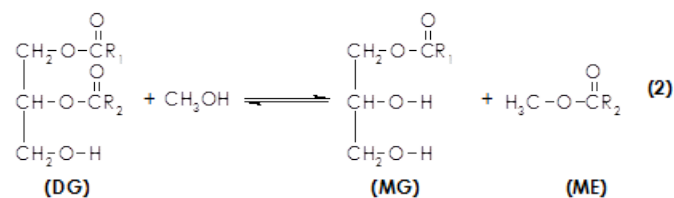
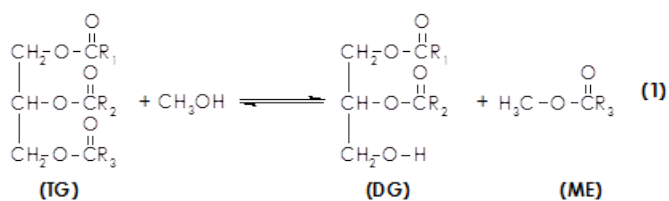
Τα τριγλυκερίδια αποτελούν το κυριότερο συστατικό, (σχεδόν σε ποσοστό της τάξης του 98%κ.β), των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών. Στην περίπτωση των τριγλυκεριδίων που περιέχονται στα έλαια γίνεται αντικατάσταση της γλυκερίνης με μόρια κατάλληλης αλκοόλης.

Η μετατροπή των διαφόρων τριγλυκεριδίων σε εστέρες για την παραγωγή βιοντήζελ, έχει προκριθεί σε σχέση με άλλες μεθόδους, λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που προσομοιάζουν το FAME, ως ένα βαθμό, με το πετρελαϊκό ντήζελ.



Χαρακτηριστική αντίδραση μετεστεροποίησης

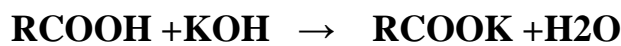
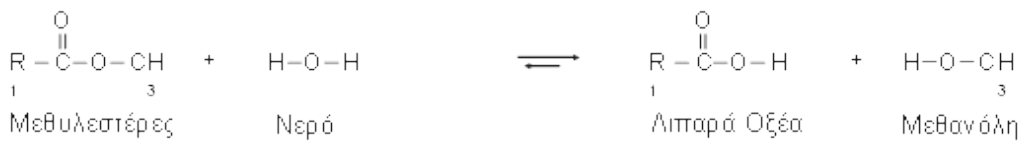
Αρχικά, τα ακύλια των τριγλυκεριδίων, αντικαθίστανται από το υδρογόνο της αλκοόλης, και παράγονται αλκυλεστέρες (μεθυλεστέρες) και διγλυκερίδια (DGs), τα οποίοι αντιδρούν περαιτέρω με την αλκοόλη, για την παραγωγή αλκυλεστέρων και μονογλυκεριδίων (MGs). Τέλος, τα μονογλυκερίδια, αντιδρούν με την αλκοόλη (μεθανόλη) και δίνουν αλκυλεστέρες και γλυκερίνη. Ακολουθεί κατάλληλος διαχωρισμός των προϊόντων και καθαρισμός του παραγόμενου βιοντήζελ.



Η χρήση καταλύτη είναι απαραίτητη, καθώς η αλκοόλη είναι ελάχιστα διαλυτή στη φάση του ελαίου, και η προσθήκη του, αυξάνει την διαλυτότητα της, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση με ικανοποιητική ταχύτητα. Ειδικοί καταλύτες, (βασικοί, όξινοί, ενζυμικοί), επιταχύνουν την αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες.

Προτιμάται η χρήση βασικών καταλυτών(NaOH, KOH), έναντι των όξινων, γιατί δίνει καλές αποδόσεις(ποσοστό μετατροπής 98%),με ελάχιστες παράλληλες δράσεις (άμεση παραγωγή μεθυλεστέρων χωρίς ενδιάμεσα στάδια) και χαμηλή αναλογία αλκοόλης/τριγλυκεριδίων, επιτυγχάνουν μικρότερη διαβρωτική δράση στον βιομηχανικό εξοπλισμό, ενώ ταυτόχρονα απαιτείται συγκριτικά μικρότερη αναλογία μεθανόλης (ώστε για το ίδιο έλαιο, να παραχθούν μεθυλεστέρες με την ίδια απόδοση).

Ο χρόνος αντίδρασης, μειώνεται σημαντικά, όταν η θερμοκρασία, πλησιάζει το σημείο βρασμού της αλκοόλης. Μετά το τέλος της αντίδρασης, η περίσσεια βασικού καταλύτη, εξουδετερώνεται με ένα ισχυρό οξύ. Βασικό πρόβλημα σχετικό με τη χρήση των υδροξειδίων αποτελεί η αντίδραση του καταλύτη με τα ελεύθερα οργανικά (λιπαρά) οξέα (FFAs) τα οποία περιέχονται κυρίως σε έλαια χαμηλής ποιότητας (όπως είναι τα απόβλητα έλαια βιομηχανιών ραφινάρισματος λαδιών και τα τηγανέλαια) ή δημιουργούνται από την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων λόγω του νερού που περιέχεται στα έλαια αυτά, με αποτέλεσμα να παράγονται σαπούνια. Η παραγωγή σαπουνιών προκαλεί το σχηματισμό τζελ, αύξηση του ιξώδους του προϊόντος και σημαντική αύξηση του κόστους διαχωρισμού και καθαρισμού.



Αντίδραση σαπωνοποίησης



Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα, είναι κυρίως το σογιέλαιο (αποτελεί το δεύτερο μετά το φοινικέλαιο έλαιο σε παραγωγή παγκοσμίως, με το περιεχόμενο σε έλαιο των σπόρων της σόγιας να είναι μεταξύ 15% και 22% ανάλογα με τις συνθήκες καλλιέργειας και τα κυριότερα λιπαρά οξέα είναι το ελαϊκό (18:1) και το λινελαϊκό (18:2), το καπνέλαιο, το βαμβακέλαιο, διάφορα χρησιμοποιούμενα μαγειρικά έλαια ή και παραπροϊόντα ελαιοτριβείων και άλλα γεωργικά παραπροϊόντα.

1.3 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΝΤΗΖΕΛ

Το πετρέλαιο ντήζελ, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης που η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Οι κινητήρες αυτοί ονομάζονται κινητήρες ντήζελ από το όνομα του Γερμανού Rudolf Diesel που πρώτος, το 1892, κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία τον πρώτο κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση. Από τους κινητήρες στους οποίους χρησιμοποιείται το καύσιμο, οφείλει και την ονομασία του. Η άλλη χρήση του είναι σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης ή σε θερμάστρες πετρελαίου.

Τα ντήζελ, είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων, που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης γενικά, στην περιοχή 150-380°C. Επειδή οι αποδόσεις των τύπων αργού πετρελαίου διαφέρουν σημαντικά από τις απαιτήσεις της αγοράς σε προϊόντα, κάθε διυλιστήριο, θα πρέπει να επεξεργάζεται ποικιλία αργών πετρελαίων για να έχει τα απαραίτητα συστατικά ανάμιξης, για να επιτύχει την ποιότητα των προϊόντων που απαιτούνται.

Στον **Πίνακα 2.2**, παρουσιάζονται οι Ευρωπαϊκές προδιαγραφές για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ντήζελ κίνησης, μαζί με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό τους.

Πίνακας 2.2. Ευρωπαϊκές προδιαγραφές των ιδιοτήτων του ντήζελ κίνησης

Παράμετρος	Μονάδες		Όρια	Μέθοδοι Ελέγχου
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Αριθμός Κετανίου	-	51.0	-	EN ISO 5165 EN 15195
Δείκτης Κετανίου	-	46.0	-	EN ISO 4265
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	820.0	845.0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	% (m/m)	-	8	EN 12916
Θείο	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Σημείο Ανάφλεξης	°C	>55	-	EN ISO 2719
Ανθρακούχο Υπόλειμμα (επί 10% υπολείμματος αποστάξεως)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Τέφρα	% (m/m)	-	0,01	EN ISO 6245
Νερό	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50oC)	(κατάταξη)	Κλάση 1	EN ISO 2160	
Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων (FAME)	% (v/v)	-	7,0	EN 14078
Αντοχή στην οξείδωση	h	20	-	EN ISO 12205 EN 15751
Αιωρούμενα σωματίδια	mg/kg	-	24	EN 12662
Λιπαντικότητα, διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd 1,4) στους 60°C	μm	-	460	ISO 12156-1
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Απόσταξη:				EN ISO 3405
Απόσταγμα στους 250°C	% (v/v)	-	65	
Απόσταγμα στους 350°C	% (v/v)	85	-	
Απόσταγμα 95% (v/v)	°C	-	95	
Θερμοκρασία αποφράξεως ψυχρού φίλτρου (CFPP)	°C		-5/+5	EN 116

1.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες Ντήζελ

i. Ανώτερη θερμογόνος δύναμη

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (ΑΘΜ), ενός καυσίμου, δίνει το ποσό της θερμότητας που εκλύεται, κατά την καύση της μονάδας μάζας του. Είναι μια μέτρηση, της ενέργειας που ελευθερώνεται κατά την καύση και αποτελεί βάση για τον υπολογισμό της θερμικής απόδοσης. Μέθοδος μέτρησης, με χρήση ειδικού θερμιδόμετρου ASTM D-240.

ii. Ανθρακούχο υπόλειμμα

Η αλλιώς εξανθράκωμα, είναι ένα υπόλειμμα από βαρέα συστατικά που υπάρχουν στο καύσιμο, και κατά την καύση του, δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται, σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης, και προσδιορίζει την τάση του καυσίμου να δημιουργεί ανθρακούχες αποθέσεις. Μετριέται με τη μέθοδο ASTM D-189 και ASTM D-524.

iii. Αριθμός κετανίου

Η ετοιμότητα ενός καυσίμου να αναφλεγεί, όταν ψεκάζεται σε έναν κινητήρα ντήζελ, φαίνεται από τον αριθμό κετανίου. Όσο υψηλότερος ο αριθμός κετανίου, τόσο ευκολότερη η ανάφλεξη.

iv. Πυκνότητα

Η μονάδα μάζας, ανά μονάδα όγκου, όπως είναι ο ορισμός της πυκνότητας, μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες, σχετικά με τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά του καυσίμου, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Προσδιορίζεται με την μέθοδο ASTM D-287 ή με την D-1298.

v. Ιξώδες

Το ιξώδες ενός ρευστού δείχνει την αντίσταση του στη ροή. Εκφράζεται σαν απόλυτο ή σαν κινηματικό ιξώδες. Μονάδα του απόλυτου ιξώδους, είναι το poise(P) και του κινηματικού ιξώδους το stoke (St). Τα δύο ιξώδη, συνδέονται με τη σχέση : ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ= ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ* ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ του καυσίμου. ($n = v * \rho$).

Με βάση το ιξώδες, μετριέται η λιπαντική ικανότητα του καυσίμου., οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς το καύσιμο θα πρέπει να λιπαίνει, κατά κύριο λόγο, τα κινητά εξαρτήματα του συστήματος ψεκασμού.

vi. Περιεκτικότητα σε νερό

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί εντελώς από τα καύσιμα. Εισέρχεται στο καύσιμο κατά τη διαδικασία παραγωγής του ή από το δίκτυο μεταφοράς και αποθήκευσης και η ύπαρξη του, υποβοηθά στην ανάπτυξη μυκητών και βακτηρίων που μπορεί να οδηγήσουν σε φραγή των φίλτρων καυσίμου.

vii. Διαβρωτικότητα

Αποτελεί την τάση ενός καυσίμου, να προσβάλλει τα μέταλλα με τα οποία έρχεται σε επαφή, Ο χαλκός και τα κράματα του, είναι ευπρόσβλητα σε συγκεκριμένες ενώσεις του θείου, που έχουν διαβρωτικό χαρακτήρα.

viii. Σημείο ανάφλεξης

Είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγονται οι ατμοί του καυσίμου, όταν αυτό θερμαίνεται κάτω από πρότυπες συνθήκες. Μετριέται, κατά κύριο λόγο με τη μέθοδο ASTM D-93.

ix. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, CFPP (cold filter plugging point)

Μια σημαντική ιδιότητα του καυσίμου, που σχετίζεται άμεσα με την ροή του στις σωληνώσεις του οχήματος είναι το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου CFPP (Cold Filter Plugging Point / EN 116). Η ιδιότητα αυτή ουσιαστικά παρουσιάζει τη χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο ρέει από το φίλτρο σωματιδίων του οχήματος. Τα όρια της ιδιότητας αυτής έχουν πολλές παραλλαγές από χώρα σε χώρα. Κάθε χώρα ανάλογα με τις θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν σε αυτή θέτει τα ανάλογα όρια για το CFPP. Στις Μεσογειακές χώρες, έχει υιοθετηθεί η θερμοκρασία των $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τους χειμερινούς μήνες και η θερμοκρασία των $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τους καλοκαιρινούς μήνες. Επειδή ορισμένα έλαια δεν πληρούν τις παραπάνω προδιαγραφές κρίνεται επιτακτική η προσθήκη σε αυτά αντιπηκτικών προσθέτων για την βελτίωση της ιδιότητας του CFPP.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΩΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΤΟΥ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΝΤΗΖΕΛ.

Παγκοσμίως χρησιμοποιείται ένα σύστημα τυποποίησης που δείχνει το ποσοστό πρόσμιξης του βιοντήζελ με συμβατικό ντήζελ και αναφέρεται ως BXX, όπου XX αναφέρεται στο ποσοστό τοις εκατό του βιοντήζελ στη πρόσμιξη. Έτσι το καθαρό βιοντήζελ αναφέρεται ως B100, ενώ οι τυποποιημένες προσμείξεις που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι οι B20(20% βιοντήζελ), B10(10% βιοντήζελ), B7(7% βιοντήζελ). Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλη την Ευρώπη, ενώ στις ΗΠΑ η χρήση του είναι συνεχώς αυξανόμενη. Θεωρείται ως το πλέον διαδεδομένο βιοκαύσιμο καύσιμο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο αυτούσιο όσο και σε διάφορες αναλογίες σε μίγματα στα καύσιμα κίνησης σε ποσοστό τουλάχιστον 2%.

2.1.1 Πλεονεκτήματα Βιοντήζελ

Η συνήθης χρήση του βιοντήζελ είναι ως καύσιμο σε ντιζελοκινητήρες. Σαν προϊόν ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, το βιοντήζελ, είναι ένα καύσιμο καθαρό, μη τοξικό (σε αντίθεση με το συμβατικό- πετρελαϊκό ντήζελ και τη βενζίνη, που αποτελούνται από εκατοντάδες διαφορετικούς υδρογονάνθρακες, πολλοί από τους οποίους, όπως το βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλένιο, είναι τοξικοί και πτητικοί και απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της καύσης του), και βιοαποικοδομήσιμο (διασπάται περίπου 4 φορές ταχύτερα από το πετρέλαιο ντήζελ - το διαθέσιμο οξυγόνο συμβάλει στην διαδικασία αυτή γιατί είναι εύκολα προσβάσιμο από τα ένζυμα που την συντελούν), χωρίς άζωτο και αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης, που προέρχονται από την καύση του, είναι πολύ χαμηλές. Το βιοντήζελ παρουσιάζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το συμβατικό ντήζελ (η χημική σύσταση του είναι παραπλήσια με αυτή του ορυκτού ντίζελ, δηλαδή του πετρελαίου κίνησης που προέρχεται από την διύλιση του αργού πετρελαίου) ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει καλύτερα χαρακτηριστικά από αυτό, όπως:

- Δεν παράγει εκρηκτικούς ατμούς και έχει μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης, οπότε είναι ασφαλέστερο στη χρήση, στη μεταφορά και στην αποθήκευση του.
- έχει μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα (λόγω του οξυγόνου που περιέχεται στα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τους εστέρες, που βρίσκονται στο βιοντήζελ και λειτουργούν ως ανώτερα αναγωγικά μέσα της φθοράς και της τριβής. Τα συστατικά αυτά, απορροφούν ή αντιδρούν στις επιφάνειες τριβής, μειώνοντας την τραχύτητα ή και την προσκόλληση τους, όταν έρχονται σε επαφή). Επειδή το βιοντήζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε μηχάνημα diesel εσωτερικής καύσης με καμία ή ελάχιστες τροποποιήσεις, αξιοποιείται σαν κύρια επίδρασή του, η εξαιρετική λίπανση, η οποία λειτουργεί σαν ένας διαλύτης που καθαρίζει τη μηχανή.

Η μείωση του περιεχόμενου θείου που επιβάλλεται στα ορυκτά καύσιμα έχει αρνητική επίδραση στη λίπανση του κινητήρα γιατί μειώνονται οι λιπαντικές ενώσεις του υδρογονοεπεξεργασμένου προϊόντος. Έτσι, τα διυλιστήρια κάνουν χρήση πανάκριβων και ταυτόχρονα μη βιοαποικοδομήσιμων πρόσθετων για την επαναφορά της λιπαντικότητας του καυσίμου.

Με την προσθήκη βιοντήζελ στο πετρελαϊκό ντήζελ, ακόμα και σε περιεκτικότητες λίγο μικρότερες του 1% κ.β.επαναφέρεται η 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 διυλιστήρια. Εν γένει δρα ως βελτιωτικό καύσης.

- Έχει μεγαλύτερο αριθμό κετανίου από το συμβατικό ντήζελ, με αποτέλεσμα να αντισταθμίζεται το γεγονός ότι κατά την καύση του, το βιοντήζελ, απελευθερώνει ενέργεια λίγο μικρότερη από αυτή του συμβατικού πετρελαίου. (έχει θερμογόνο δύναμη, κατά 6% μικρότερη περίπου από το συμβατικό πετρελαϊκό ντήζελ.

Εξασφαλίζει, έτσι, χαμηλό χτύπο του κινητήρα και δυνατότητα ανάφλεξης στο κρύο.

- Μηδενικό περιεχόμενο σε Θείο και Βαρέα μέταλλα.

Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα που περιέχουν θείο, και εκπέμπουν κατά την καύση τους οξείδια του θείου (κύρια συστατικά της όξινης βροχής), η περιεκτικότητα σε θείο του βιοντήζελ, είναι ελάχιστη, σχεδόν μηδενική. Περιέχει, χαρακτηριστικά, λιγότερο από 2 ppm θείου.

- Επίσης, το βιοντήζελ περιέχει αρκετή ποσότητα οξυγόνου, (περίπου 10%), που καθιστά τις καύσεις του λιγότερο ατελείς, με αποτέλεσμα, η καύση του, να μην

αφήνει κατάλοιπα, πράγμα που οδηγεί σε σημαντική μείωση των ρύπων που συμβάλλουν στην αιθαλομίχλη και την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου, στις αλλαγές και στη μόλυνση του περιβάλλοντος [πάνω από 90% στους συνολικούς άκαυστους υδρογονάνθρακες και μια μείωση της τάξης 75-90% στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH), όπως επίσης και μείωση σε σωματίδια, αιθάλη, και μονοξειδίο του άνθρακα].

Γενικά, θεωρείται το καθαρότερο καύσιμο μετά το αέριο, λόγω των μειωμένων ρύπων που εκλύονται με την καύση του.

- Έχει υψηλό ιξώδες, με άμεση συνέπεια τις μικρές διαρροές στην αντλία, άρα και καλύτερη απόδοση της αντλίας, και τη μείωση της κατανάλωσης.
- Η ύπαρξη του περιεχόμενου οξυγόνου στο βιοντήζελ, προκαλεί λιγότερο «κάπνισμα» του κινητήρα, μείωση της θολότητας των καυσαερίων και λιγότερες επικαθίσεις στον κινητήρα.
- Συμβάλει στη μείωση της εξάρτησης από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων, ενώ με την αξιοποίηση της απόβλητης κ υπολειμματικής βιομάζας που χρησιμοποιείται για τη παραγωγή του βιοντήζελ, προστατεύεται το περιβάλλον και ο υδροφόρος ορίζοντας, οπότε η κοινωνία κερδίζει από την ενέργεια που παράγεται, χρησιμοποιώντας βιομάζα που αλλιώς μολύνει. Η βιοδιασπασιμότητα του biodiesel (διασπάται 4 φορές πιο γρήγορα από το συμβατικό ντήζελ) παίζει σημαντικό ρόλο, επίσης, στη μείωση των απορριμμάτων, και αυτό γιατί το κάνει πιο φιλικό στο περιβάλλον. Αναφορικά έχει παρατηρηθεί ότι σε διάστημα 21 ημερών είχε αποσυντεθεί το 98% των μεθυλεστέρων του καθαρού κραμβέλαιου (RME), (ικανοποιούνται πλήρως οι βασικές απαιτήσεις των διεθνών προτύπων για την βιολογική διάσπαση-που αναφέρονται σε πάνω από 90% διάσπαση σε διάστημα 21 ημερών για τα βιοκαύσιμα)σε αντίθεση με το 60%μόνο του καθαρού ορυκτού ντήζελ που είχε αποσυντεθεί.
- Από οικονομικής πλευράς, η ενεργειακή αξιοποίηση των ελαιούχων αποβλήτων, απορριμμάτων, και παραπροϊόντων, μονάδων μεταποίησης αγροτικών προϊόντων και άλλων βιομηχανικών μονάδων, συμβάλλει στην βιωσιμότητα των επιχειρήσεων υπέρ της παραγωγής φθηνών προϊόντων σε τοπικό επίπεδο και υπέρ της προστασίας του περιβάλλοντος.

Έτσι, συμβάλει στη δημιουργία νέων ευκαιριών για τους αγρότες, τη μεταποίηση και τη βιομηχανία. Πολλές χώρες και κυρίως η Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν θέσει στόχους για την συμμετοχή του βιοντίζελ στα καύσιμα μεταφορών σε όλο και αυξανόμενα ποσοστά.

2.1.2 Μειονεκτήματα βιοντίζελ

Οι κατασκευαστές εξοπλισμών καυσίμου έχουν εκδηλώσει αρκετές ανησυχίες σχετικά με τα καύσιμα FAME.

- Από τη σκοπιά της ποιοτικής σταθερότητας των καυσίμων, το βιοντίζελ μπορεί, σε κάποιες περιπτώσεις, να παρουσιάσει κάποια μειονεκτική συμπεριφορά, εξ αιτίας της οξειδωτικής και υγροσκοπικής του συμπεριφοράς. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, που είναι η πηγή της χαμηλότερης σταθερότητας οξείδωσης, αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν υπεροξειδία που καταλήγουν σε παραπροϊόντα υποβάθμισης, υπεύθυνα για τις αρνητικές μεταβολές των ιδιοτήτων του βιοντίζελ, (όπως την πυκνότητα, το ιξώδες, τα σημεία ροής και θόλωσης) και μπορεί να προκαλέσουν λάσπη και βερνίκωμα στο σύστημα του καυσίμου, καθώς και να διαβρώσουν ορισμένα ελαστομερή (φλάντζες, ελαστικοί σύνδεσμοι) και το φυσικό καοτσούκ.
- Παρουσιάζει κακές ιδιότητες ροής του σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες μετρώνται από το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής και το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP). Οι ιδιότητες αυτές είναι πολύ σημαντικές, όταν σκοπός είναι η χρήση βιοκαυσίμων στις αερομεταφορές. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να βελτιωθούν με μίξη του βιοντίζελ με ακόρεστες πρώτες ύλες.
- Παρά την άνοδο της τιμής του αργού, εξακολουθεί να είναι πολύ ακριβότερο από το πετρέλαιο, ακόμα κι όταν αυτό παράγεται από τα λιγοςτά διαθέσιμα ανακυκλωμένα λίπη και έλαια.
- Έχει μικρότερη θερμογόνο δύναμη από το συμβατικό ντίζελ, της τάξεως του 6%.
- Λόγω του υψηλότερου ιξώδους του, προκαλούνται εμφράξεις αντλιών όταν χρησιμοποιείται καθαρό βιοντίζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως επίσης μπορεί να φράξει τα φίλτρα και το δίκτυο τροφοδοσίας. (Το πρόβλημα δεν εμφανίζεται, όταν χρησιμοποιείται σε χαμηλά ποσοστά). Στο υψηλό ιξώδες του, οφείλεται και η δυσκολία άντλησης του καυσίμου, με άμεση συνέπεια την αύξηση της κατανάλωσης, όταν χρησιμοποιείται καθαρό βιοντίζελ, ή σε μίγμα με το πετρελαιοκί ντίζελ, (σε

άμεση αναλογία με την περιεκτικότητα σε βιοντήζελ), το οποίο σε συνδυασμό με το αυξημένο κόστος παραγωγής του βιοντήζελ, επιτείνει το συνολικό κόστος εφαρμογής του βιοντήζελ, σαν εναλλακτική λύση).

- Έχει παρατηρηθεί η παρουσία ακρολείνης, μιας τοξικής ένωσης, που παράγεται όταν το φυτικό έλαιο καίγεται στην μηχανή και οφείλεται στην διάσπαση της γλυκερόλης.
- Εκπέμπει ελάχιστα περισσότερα οξείδια του αζώτου (NOx) από το συμβατικό ντήζελ. Η αύξηση ή η μείωση, εξαρτάται από τον κύκλο οδήγησης, την χρήση ή μη καταλύτη και από τον κινητήρα.

Για τον περιορισμό τους, προτείνεται η μείωση της τροφοδοσίας του καυσίμου στο πρώτο στάδιο έκχυσης

- Παράγεται γλυκερίνη ως παραπροϊόν. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί πως η γλυκερίνη χρησιμοποιείται σε πολλά καθημερινά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των ποτών, των τροφών, του καπνού, των υφασμάτων, του σαπουνιού και των κεριών, και είναι ιδιαίτερα εμπορεύσιμη, συνεπώς είναι πολύ λίγα τα απόβλητα της διαδικασίας.

2.2 Σύγκριση των ιδιοτήτων του συμβατικού ντήζελ και του βιοντήζελ.

Σύμφωνα με τις ισχύουσες προδιαγραφές για το πετρέλαιο κίνησης (EN590) η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων με συμβατικό πετρέλαιο κίνησης είναι 7% κατ' όγκο. (v/v) (EN590:2009).

- Το βιοντήζελ έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το ντήζελ λόγω της περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο, και ως αποτέλεσμα η απόδοση και η κατανάλωση του καυσίμου μπορούν να επηρεαστούν.
- Τυπικά το βιοντήζελ, έχει ελαφρώς υψηλότερο μοριακό βάρος από ότι το πετρελαιοκίνητο ντήζελ, με αποτέλεσμα να εμφανίζει και ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες απόσταξης.
- Το ιξώδες του FAME, η σημαντικότερη ίσως παράμετρος που πρέπει να τηρείται εντός των προδιαγραφών, καθώς είναι ο κυριότερος λόγος που τα έλαια υπόκεινται σε μετεστεροποίηση, είναι σημαντικά μεγαλύτερο, από αυτό του ντήζελ. Το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αυξάνεται σε ψυχρό περιβάλλον. Αυτό προκαλεί προβλήματα στις ιδιότητες ροής του καυσίμου σε χώρες με ψυχρό κλίμα, και απαιτείται από το βιοντήζελ να διαθέτει ικανοποιητικές ψυχρές ιδιότητες (σημείο θόλωσης, ροής, CFPP), για να μπορεί να ανταποκριθεί σε τέτοιες συνθήκες.

- Η πυκνότητα του καυσίμου επηρεάζει εξίσου την συμπεριφορά του κινητήρα. Το βιοντήζελ έχει κατά κανόνα πυκνότητα λίγο μεγαλύτερη από αυτή του ορυκτού ντήζελ, άρα μικρότερος όγκος καυσίμου περιέχει μεγαλύτερη μάζα.

Επειδή, στα συστήματα ψεκασμού, το καύσιμο μετρίεται με βάση τον όγκο του και όχι τη μάζα του, η πυκνότητα είναι αυτή που καθορίζει το ποσοστό του αέρα που απαιτείται για την καύση.

- Έχει υψηλότερο αριθμό κετανίου, υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, μικρότερο υπόλειμμα άνθρακα και ανύπαρκτο θείο.
- Η παρουσία νερού οδηγεί σε υδρόλυση των εστέρων προς ελεύθερα λιπαρά οξέα, αυξάνοντας την ολική οξύτητα. Το βιοντήζελ, απορροφά νερό κατά την αποθήκευσή του, ή μπορεί να παραμείνει νερό σε αυτό, ακόμη και μετά τη διαδικασία εξευγενισμού του.
- Το FAME έχει επίσης χαμηλότερη σταθερότητα οξείδωσης από το ντίζελ και προσφέρει ευνοϊκές συνθήκες για βακτηριακή ανάπτυξη.

2.2.1 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Σταθερότητα ενός καυσίμου, είναι η αντίσταση του σε διεργασίες υποβάθμισης, που τείνουν να αλλάξουν τις ιδιότητες του. Ένα καύσιμο θεωρείται ασταθές όταν υφίσταται άμεσα τις αλλαγές αυτές. Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα του βιοντήζελ, είναι προσμίξεις, φως, υγρασία, και θερμοκρασία, που προκαλούν αλλαγές στο χρώμα, στην οσμή και στην καθαρότητά του, και υποβαθμίζουν την ποιότητα του, ως καύσιμο.

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα σημαντικό ζήτημα της βιομηχανίας για τα καύσιμα ντίζελ και βιοντήζελ.

Λόγω της παρουσίας λιπαρών οξέων με διπλούς δεσμούς(που είναι υπεύθυνα για την χημική του δραστηριότητα), η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ, αποτελεί ανησυχητικό παράγοντα, όταν το βιοντήζελ αποθηκεύεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Εμπειρικά είναι γνωστό ότι η αστάθεια αυξάνεται κατά έναν παράγοντα 1 για κάθε δεσμό C=C στη αλυσίδα λιπαρού οξέος έτσι, το 18:3 είναι τρεις φορές πιο ενεργό από το C18:0.

Σε σύγκριση με το συμβατικό ντήζελ, είναι πολύ πιο ευπαθές όσον αφορά την οξειδωτική του σταθερότητα, ιδιαίτερα όταν βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα, σε υψηλές θερμοκρασίες, σε επαφή με το νερό, την ηλιακή ακτινοβολία κ.α..

Η ευαισθησία στην οξείδωση, του βιοντήζελ, εξαρτάται, από τον τύπο της πρώτης ύλης (και μπορεί να προβλεφθεί εάν γνωρίζουμε το ποσοστό των λιπαρών οξέων C18:2 και C18:3 - Υψηλά ποσοστά τους, μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς τη σταθερότητα των βιοκαυσίμων).

Επίσης, ένα πλήθος άλλων παραγόντων, όπως η μέθοδος παραγωγής του, οι ακαθαρσίες, οι συνθήκες αποθήκευσης και διαχείρισης, καθώς και οι συνθήκες στο σύστημα παράδοσης, όπως και η ύπαρξη φυσικών αντιοξειδωτικών στο έλαιο,(όπως οι τοκοφερόλες κ.α.), παίζουν καθοριστικό ρόλο στην οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου.

Η οξείδωση του βιοντήζελ είναι μια σύνθετη διαδικασία που περιλαμβάνει διάφορους μηχανισμούς και παράγει μια σειρά οργανικών χημικών ενώσεων όπως οξέα, αλδεΐδες (εξανάλες, επτανάλες και προπανάλη), κετόνες καθώς και ολιγομερή τα οποία προκαλούν με τη σειρά τους μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποιότητα του καυσίμου(σχηματισμός αποθέσεων στο θάλαμο καύσης, απόφραξη του φίλτρου, διάβρωση του συστήματος έκχυσης κτλ).

Η αστάθεια στην ποιότητα του καυσίμου, μπορεί να χαρακτηριστεί από δείκτες, όπως ο σχηματισμός χρώματος, και η παρουσία διαλυτών και αδιάλυτων κόμμεων στο καύσιμο.

Οι συνθήκες μεταφοράς και αποθήκευσης, που επικρατούν κάθε φορά, όπως η έκθεση στην ατμόσφαιρα ή στο φως, η θερμοκρασία ή και η παρουσία μετάλλων (ακόμα και σε λίγα ppm, με πιο δραστικό μέταλλο το χαλκό ενώ η σειρά δραστικότητας είναι $Cu > Co > Mn > Ni > Fe$), μπορούν να εμφανίσουν καταλυτική δράση στην οξείδωση των μεθυλεστέρων που είναι πλούσιοι σε ακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.

Οι χημικές αλλαγές που προκύπτουν από την οξείδωση, προκαλούν ανάμεσα στα άλλα,

➤ **Αύξηση του αριθμού οξύτητας.**

Ο αριθμός οξύτητας (Acid number AN, ή Acid Value AV ή Total acid number TAN) καταδεικνύει την ποσότητα ανόργανων και ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs) σε ένα δείγμα βιοντήζελ. Ο αριθμός οξύτητας εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης καθώς επίσης και από τον βαθμό εξευγενισμού της. Υψηλή οξύτητα του βιοκαυσίμου μπορεί να προκαλέσει διάβρωση σε μεταλλικά μέρη του κινητήρα και να βοηθήσει στις αποθέσεις.

Κατά το δεύτερο στάδιο της οξειδωσης τα υδροϋπεροξειδία διασπώνται προς διάφορα προϊόντα μεταξύ των οποίων αλδεϋδες οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται προς οξέα. Επίσης η παρουσία νερού στο δείγμα μπορεί να προκαλέσει υδρόλυση των εστέρων προς αλκοόλες και οξέα παρουσία οξυγόνου, αυξάνοντας έτσι την ολική οξύτητα.

Η τιμή του μετριέται σε mg KOH/g δείγματος, δηλαδή η ποσότητα KOH σε mg που απαιτείται για να εξουδετερώσει τα οξέα που περιέχονται σε 1 γραμμάριο δείγματος. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214 το βιοντήζελ θα πρέπει να μην έχει αριθμό οξύτητας πάνω από 0,5 μετρημένο με την μέθοδο EN 14104.

➤ Αύξηση του αριθμού υπεροξειδίου (με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαβρωτικού περιβάλλοντος που μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία και φθορά πολλών εξαρτημάτων του συστήματος ψεκασμού).

➤ Αύξηση στο ιξώδες μέσω αντιδράσεων πολυμερισμού.

Έχει παρατηρηθεί ότι τέτοια πολυμερή είναι ευδιάλυτα στο καθαρό βιοντήζελ λόγω της πολικής του φύσης, ενώ καθίστανται αδιάλυτα σε μίγματα ντήζελ -βιοντήζελ. Αυτή η αδιαλυτότητα μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία διφασικού μίγματος ντήζελ-βιοντήζελ με αντίστοιχα προβλήματα στην αντλία καυσίμου και στο σύστημα έγχυσης.

Επίσης, κατά τον ψεκασμό παρατηρείται δημιουργία μεγαλύτερου μεγέθους σταγονιδίων με κακό διασκορπισμό, μειώνοντας την ποσότητα του καυσίμου και εντείνοντας την διείδυση στο λιπαντικό του κυλίνδρου. Για τους λόγους αυτούς η προδιαγραφή του ιξώδους στο EN 14214 δεν επιτρέπει την χρήση βιοντήζελ με κινηματικό ιξώδες πάνω από 5 mm²s μετρημένο στους 40 C.

Το ιξώδες αυξάνει με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας και τον βαθμό ακορεστότητας. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα παρουσιάζουν μεγαλύτερο ιξώδες από τους αντίστοιχους εστέρες.

- Αύξηση στην πυκνότητα, λόγω του πολυμερισμού και σχηματισμού προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους, που μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του στον θάλαμο καύσης όπως επίσης μπορεί να προκληθεί μόλυνση του λιπαντικού του κινητήρα.
- Ο αριθμός κετανίου αυξάνεται, με την αύξηση του αριθμού υδρουπεροξειδίων (τα οποία, μαζί με τα καρβοξυλικά οξέα, μπορεί να λειτουργήσουν σαν πλαστικοποιητές των ελαστομερών).
- Ο χρόνος ανάφλεξης μειώνεται, καθώς οι ενώσεις αυτές είναι δραστικές και οδηγούν γρηγορότερα σε καύση του μίγματος.

- Μειώνεται ο αριθμός ιωδίου,

("iodine value" ή "iodine number" ή "iodine index"), που αποτελεί έναν δείκτη σταθερότητας για το βιοκαύσιμο καθώς η τιμή του εξαρτάται από τον αριθμό των διπλών δεσμών στο δείγμα. Όσο περισσότεροι οι διπλοί δεσμοί τόσο μεγαλύτερη η τιμή του αριθμού ιωδίου. Υψηλός αριθμός ιωδίου, σημαίνει καύσιμο επιρρεπές στην οξειδωση.

Κατά την αποθήκευση, έχει παρατηρηθεί ότι ο αριθμός ιωδίου μειώνεται, κάτι που οφείλεται στην οξειδωση που λαμβάνει χώρα στις ακόρεστες αλυσίδες λιπαρών οξέων, οδηγώντας σε προϊόντα που δεν διαθέτουν πλέον διπλούς δεσμούς στο μόριό τους.

- Μειώνεται και η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες (υποβάθμιση σε άλλα οξειδωτικά προϊόντα, που μπορεί να βγάλει εκτός προδιαγραφών την τιμή των εστέρων που έχει καθοριστεί από το EN 14214 να είναι το ελάχιστο 96,5% και άρα να προκύψει ακατάλληλο προς χρήση καύσιμο, καθώς το περιεχόμενο σε εστέρες επηρεάζει όλες σχεδόν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ).
- Επίσης, επηρεάζονται και οι εκπομπές καυσαερίων, προκαλείται δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων που προκύπτουν από την επαφή του βιοντήζελ με το λιπαντικό,

δημιουργώντας τριβές και επομένως απώλειες της απόδοσης και αύξηση της κατανάλωσης και σχηματισμός κόμμεων με επιπλέον επιβάρυνση, με επικαθίσεις τους στον κινητήρα (εκχυτήρες και εξαρτήματα της αντλίας).

Διεργασίες υποβάθμισης, αποτελούν οι εξής:

- i. **θερμική οξείδωση:** Είναι η αντίδραση κατά την οποία, επέρχονται αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του καυσίμου, λόγω έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες.
- ii. **φωτο-οξείδωση :** Η παρουσία φωτός και ιδιαίτερα υπεριώδους ακτινοβολίας αποσυνθέτει τις δομές με οξυγόνο στις χημικές ενώσεις που περιέχονται στο βιοντήζελ.
- iii. **οξείδωση ή αυτο-οξείδωση,** από την επαφή του καυσίμου, με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Το οξυγόνο έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με οργανικά υποστρώματα (RH) προς παραγωγή υδροϋπεροξειδίων και άλλων οξυγονούχων ενώσεων. Κατά τη διαδικασία της οξείδωσης, οι ακόρεστες θέσεις στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος, προσβάλλονται από ελεύθερες ρίζες.

- a) Απομάκρυνση ενός υδρογόνου από ένα άτομο άνθρακα, προς το σχηματισμό της ελεύθερης ρίζας. $RH + I \rightarrow R\cdot + IH$

ενέργεια



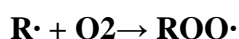
Οι ελεύθερες ρίζες, μπορεί να προκύψουν και με μηχανισμούς, όπως:

- Καταλύομενη διάσπαση υδρο-υπεροξειδίων από ίχνη μετάλλων που υπάρχουν στο βιοντήζελ και απομακρύνονται δύσκολα (αναπόφευκτη η επαφή του με αυτά κατά την αποθήκευση και το χειρισμό του),

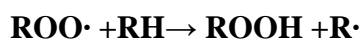


- **Θερμική διάσπαση** υδρο-υπεροξειδίων που προυπάρχουν σαν ακαθαρσίες $ROOH \rightarrow RO\cdot + OH\cdot$
- **Φωτοοξείδωση,** όπου η υπεριώδης ακτινοβολία διασπά ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο, δημιουργώντας ρίζες που καταλύουν την αυτό-οξείδωση.

- b. Η σχηματισθείσα αλκυλική ρίζα, αντιδρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, και παράγει υπεροξειδικές ρίζες(ROO*).



- iii. Οι ROO* , σταθεροποιούνται αποσπώντας ένα μεθυλενικό υδρογόνο από κάποιο λιπαρό οξύ, ουσιαστικά,οξειδώνοντάς το και σχηματίζοντας υδρο-υπεροξειδία ROOH.



Σε αυτό το πρώτο στάδιο της οξείδωσης, η συγκέντρωση των υδροϋπεροξειδίων μπορεί είτε να αυξάνεται συνεχώς, (αρχικά αργά και στη συνέχεια πιο γρήγορα έως να φτάσει σε κάποιο πλατό όπου και θα σταθεροποιηθεί για κάποιο διάστημα), είτε να κορυφωθεί και μετά να αρχίσει να μειώνεται καθώς τα υδροϋπεροξειδία συσσωρεύονται και διασπώνται προς νέες χημικές ενώσεις

Αντιδρούν μεταξύ τους, παράγοντας ανεπιθύμητα προϊόντα που υποβαθμίζουν το βιοντίζελ, όπως αλδεύδες, κετόνες, αλειφατικές αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα μικρής αλυσίδας όπως μυρμηκικό οξύ., και ολιγομερή υψηλού μοριακού βάρους.

Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η προϋπάρχουσα οξείδωση, η παρουσία μετάλλων και η διαθεσιμότητα οξυγόνου, πιθανώς εμπλέκονται στην πρωτοβάθμια οξείδωση.

- iv. Τερματισμός. Η αλυσιδωτή αντίδραση τερματίζεται, όταν ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν μεταξύ τους και σχηματιστούν σταθερά προϊόντα. Κατά τη φάση του σταδίου τερματισμού λαμβάνουν χώρα, αντιδράσεις αναδιάταξης μεταξύ των ριζών, προς σχηματισμό μονομερών και πολυμερών,και αντιδράσεις αποδόμησης υδρο-υπεροξειδίων.(δυσκολότερη η διάσπαση των λινολενικών υδρο-υπεροξειδίων, που είναι και τα πιο δραστικά.)



ROO· +ROO· →STABLE PRODUCTS

Ουσιαστικά συνιστάται μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών που περιλαμβάνει τα στάδια της έναρξης, της διάδοσης και του τερματισμού [Frankel 1980] όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στον **Πίνακα 2.3**.

Πίνακας 2.3 Αντιπροσωπευτικά στάδια της οξείδωσης του βιοντήζελ.

Έναρξη		RnH → Rn*	
Διάδοση	Πρώτη φάση	Rn* + O2 ↔ RnOO*	
Δεύτερη Φάση		RnOO* + Rn+1H → Rn+1* + RnOOH	
Τερματισμός	Συνδυασμός	RnOO* Ολιγομερή, + κετόνες, RnO* αιθέρες, αλκάνια, αλδεΐδες RnOO* + RnOO* RnO* + RnO*	Ολιγομερή, αλκάνια, κετόνες,αιθέρες, αλδεΐδες.
Διάσπαση		RnOO*	αλδεΐδες, Κετόνες,
		RnOO*	αλκοόλες, Αλκάνια.

Αρχικά η αντίδραση είναι αργή και στη συνέχεια, εξελίσσεται πολύ πιο γρήγορα, μετά από μια «περίοδο επαγωγής» που έχει παρέλθει και κατά την οποία, η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών αυξάνει μέχρι το αυτο-καταλυόμενο στάδιο της διάδοσης να γίνει κυρίαρχο. Το χρονικό διάστημα, μέχρι να παρέλθει ο χρόνος επαγωγής, χαρακτηρίζεται από την οξειδωτική σταθερότητα του λιπαρού οξέος ή του βιοντήζελ, υπό συνθήκες καταπόνησης.

Όσο μεγαλύτερη είναι η περίοδος επαγωγής, τόσο πιο ανθεκτικό είναι το βιοκαύσιμο στον μηχανισμό της οξείδωσης.

Η τιμή του χρόνου επαγωγής αυξάνεται, όσο αυξάνεται το ποσοστό των κορεσμένων και όσο μειώνεται το ποσοστό των ακόρεστων λιπαρών οξέων στους μεθυλεστέρες.

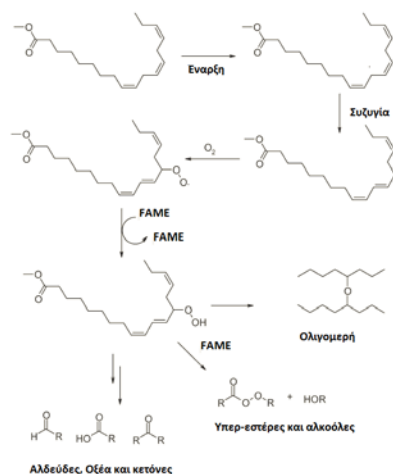
Το διάστημα αυτό εξαρτάται και από πολλούς άλλους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα οξυγόνου και η παρουσία μετάλλων.

Η οξείδωση του βιοντήζελ, οφείλεται στην ακορεστότητα της αλυσίδας των λιπαρών οξέων και της παρουσίας διπλών δεσμών στο μόριο (επιδείνωση της αστάθειας εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι δεσμοί άνθρακα στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος).

Η ταχύτητα των αντιδράσεων έναρξης, εξαρτάται από το πλήθος των ακόρεστων δεσμών και τη θέση των δι-αλλυλικών μεθυλενίων στο μόριο του βιοντήζελ.

Οι θέσεις στις οποίες η ενέργεια του δεσμού μεταξύ του υδρογόνου και του άνθρακα είναι χαμηλή, είναι οι θέσεις αυτές όπου γίνεται κατά προτίμηση, η απόσπαση του υδρογόνου από τις ελεύθερες ρίζες. Τέτοιες είναι οι θέσεις δίπλα σε έναν διπλό δεσμό (αλλυλική θέση,) ενώ είναι ακόμα χαμηλότερη στις θέσεις μεταξύ δύο διπλών δεσμών (δι-αλλυλική). Επομένως το δι-αλλυλικό υδρογόνο αποσπάται ευκολότερα από το αλλυλικό και αυτό στην περίπτωση των λιπαρών οξέων μεταφράζεται σε σειρά αυξανόμενης σταθερότητας ελαιϊκό > λινελαϊκό >> λινολενικό [Knothe 2007; Bannister et al 2010; Zuleta et al 2012].

Το EN 14214 θέτει περιορισμούς στη περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος (18:3) εξαιτίας της τάσης τους να οξειδώνονται. Ωστόσο, το όριο (12%) είναι ρυθμισμένο έτσι ώστε να μην αποκλείουν το υψηλό σε περιεκτικότητα λινολενικού οξέος έλαιο από κραμβέλαιο, την σημαντικότερη πρώτη ύλη για βιοντήζελ στην Ευρώπη.



Σχήμα 2.1 Τα στάδια της οξείδωσης και τα προϊόντα αποδόμησης του λινολενικού μεθυλεστέρα.

Σχετικά με την επίδραση της προσθήκης βιοντήζελ στο συμβατικό ντήζελ, οι έως τώρα μελέτες έχουν δείξει ότι η οξειδωτική σταθερότητα του μείγματος ελαττώνεται όσο αυξάνει το ποσοστό υποκατάστασης.

Η απομάκρυνση του θείου από το πετρελαιοκίνητο ντήζελ, φαίνεται να επηρεάζει και αυτή τη διαδικασία της οξείδωσης, καθώς οι απομακρύνουσες ενώσεις του θείου λειτουργούν ως φυσικά αντιοξειδωτικά.

2.2.1ii Δράση αντιοξειδωτικών

Η οξείδωση δεν μπορεί να προληφθεί ολοκληρωτικά, αλλά μπορεί να επιβραδυνθεί σημαντικά με τη χρήση ορισμένων χημικών, που αναστέλλουν την οξειδωτική διαδικασία, τα λεγόμενα αντιοξειδωτικά.

Αντιοξειδωτικό, ονομάζεται ένα μόριο, όταν τερματίζει τις αλυσιδωτές αντιδράσεις και σταματά την οξείδωση άλλων μορίων.

2.2.1i Μέθοδοι προσδιορισμού οξειδωτικής σταθερότητας .

Όπως επισημάνθηκε και παραπάνω η οξειδωτική και θερμική σταθερότητα του βιοντήζελ υπολείπεται του συμβατικού ντήζελ. Επομένως η αποτίμησης της οξειδωτικής του συμπεριφοράς είναι υψίστης σπουδαιότητας ώστε να επαληθεύεται η επαρκής αντίστασή του στη γήρανση τόσο κατά την αποθήκευση όσο και κατά τη χρήση του. Για αυτό το λόγο ο προσδιορισμός της οξειδωτικής του σταθερότητας έχει συμπεριληφθεί στις απαιτήσεις τόσο του ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214 όσο και υπολοίπων ανά την υφήλιο προδιαγραφών - π.χ. ASTM D 6751. Μέχρι πρόσφατα η μόνη προτυποποιημένη μέθοδος που υφίστατο για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας στο καθαρό βιοντήζελ και τα μείγματά του ήταν η EN 14112 /EN 15751 που χρησιμοποιεί τη συσκευή Rancimat για τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής. Η μέθοδος προκρίθηκε για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ - καθώς αποτελεί μια καταξιωμένη μέθοδο στο ευρύτερο πεδίο των λιπιδίων - εντούτοις η εφαρμογή της στο πεδίο των βιοκαυσίμων, παρά τα αξιόπιστα αποτελέσματα

που δίνει, έφερε στο προσκήνιο μια από τις βασικότερες αδυναμίες της. Καθώς ο προσδιορισμός του χρόνου επαγωγής πραγματοποιείται εμμέσως, ήτοι με την εξέλιξη των προϊόντων που παράγονται από τις αντιδράσεις οξείδωσης - και συγκεκριμένα του μυρμηκικού και οξικού οξέος -, το πετρελαϊκό ντήζελ (και γενικά τα πετρελαιοειδή) αυτομάτως αποκλείεται από το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου λόγω διαφορετικών μηχανισμών οξείδωσης άρα και προϊόντων. Το μειονέκτημα αυτό γίνεται επίσης σαφές στην περίπτωση της μέτρησης μειγμάτων ντήζελ - βιοντήζελ με περιεκτικότητες σε βιοντήζελ < 2% κ.ο. σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Rancimat EN 15751, όπου τα αποτελέσματα είναι συγκεχυμένα και μη επαναλήψιμα. Επομένως γίνεται κατανοητό ότι δεν υπήρχε δυνατότητα άμεσης συγκριτικής αξιολόγησης της οξειδωτικής συμπεριφοράς του βιοντήζελ - και των μειγμάτων με ντήζελ - με αυτής του καθαρού συμβατικού ντήζελ. Παρόλα αυτά η μέθοδος Rancimat συνεχίζει να αποτελεί την πρωταρχική μέθοδο που ακολουθείται για την αξιολόγηση των οξειδωτικών χαρακτηριστικών του βιοντήζελ με το κατώτερο επιτρεπτό όριο να είναι στις 8 ώρες. Για τα μίγματα με συγκέντρωση βιοντήζελ μεταξύ 2% - 7% κ.ο. υφίσταται μια μεταβατική απαίτηση για ελάχιστη επίδοση 20 ωρών.

Η ανάγκη για τη ύπαρξη μιας μεθόδου η οποία θα έχει τη δυνατότητα να μετράει άμεσα την οξειδωτική σταθερότητα των βιοκαυσίμων και ταυτόχρονα να έχει εφαρμογή και στα πετρελαιοειδή οδήγησε στην ανάπτυξη μιας Ταχείας Δοκιμής Οξείδωσης Μικρής Κλίμακας (Rapid Small Scale Oxidation Test - RSSOT) η οποία προτυποποιήθηκε αρχικά από τον αμερικανικό οργανισμό ASTM (ASTM D 7545 και ASTM D 7525) ενώ υιοθετήθηκε προσφάτως και από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης (CEN) και φέρει τον αριθμό EN16091 (PetroOxy test). Στη δοκιμαστική αυτή μέθοδο η προσδιορισμός της οξείδωσης πραγματοποιείται άμεσα καταμετρώντας την παρατηρούμενη πτώση της πίεσης του συστήματος, η οποία λαμβάνει χώρα λόγω κατανάλωσης του οξυγόνου κατά την εξέλιξη των οξειδωτικών δράσεων. Η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή τόσο σε βιοκαύσιμα (κυρίως βιοντήζελ) όσο και στα πετρελαιοειδή διότι η κατανάλωση οξυγόνου είναι ανεξάρτητη από τον εκάστοτε μηχανισμό οξείδωσης. Λόγω των έντονων συνθηκών υπό τις οποίες διεξάγεται η μέτρηση το αποτέλεσμα τη οξειδωτικής σταθερότητας δίνεται σε πολύ λιγότερο χρόνο σε σχέση με το Rancimat. Η μέθοδος βρίσκεται ακόμα σε προκαταρκτικό στάδιο επομένως, η συσχέτισή της με τη μέθοδο Rancimat είναι ακόμα υπό διερεύνηση, ενώ σε κάθε περίπτωση κάποιο κατώτατο αποδεκτό όριο για την οξειδωτική σταθερότητα δεν έχει θεσμοθετηθεί ακόμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

❖ 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΣΚΟΠΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, αποσκοπεί στο να εξετάσει τη συμπεριφορά τριών τύπων συμβατικών καυσίμων ντήζελ, διαφορετικής σύστασης και προέλευσης, μετά από ανάμειξή τους, με δύο εμπορικά διαθέσιμα βιοντήζελ, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Μελετήθηκε η επίδραση της οξείδωσης σε μια σειρά φυσικοχημικών χαρακτηριστικών σε μίγματα συμβατικού ντήζελ με βιοντήζελ καθώς και η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων αυτών σε σχέση με τις αρχικές των μη οξειδωμένων μειγμάτων.

Ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση τρεις τύποι ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra Low Sulphur Diesel - ULSD):

- a) **ULSD - H/C (gasoil από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης- Fuel Hydrocracker).**
 - Τροφοδοσία: VGO και βαρύ gasoil θερμικής πυρόλυσης (flexicoker).
 - Πίεση: 175bar

- b) **ULSD-H/T (αποθειωμένο προϊόν που προέρχεται από μονάδα υδρογονοκατεργασίας-(hydrotreated).**
 - Τροφοδοσία: gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης και ελαφρύ gasoil θερμικής πυρόλυσης (flexicoker).
 - Πίεση: 70bar

- c) **ULSD-S/R (αποθειωμένο gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης).**
 - Πίεση 40 bar

Εν συνεχεία, έγινε ανάμειξη αυτών με τους δύο οδιαφορετικούς τύπους βιοντήζελ, σε συγκεντρώσεις 7% (η οποία και είναι η ανώτερα επιτρεπτή συγκέντρωση στην Ευρωπαϊκή Ένωση), 10%, 20% κ.ο.

Σε αυτά τα μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση των ποιοτικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, όπως:

- **ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ**
- **ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ**
- **ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ**
- **CFPP (ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟΦΡΑΞΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ)**
- **ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ**
- **ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ**
- **ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ**

Στα μίγματα που προέκυψαν μετά την οξείδωση των αρχικών, μελετήθηκαν εκ νέου η πυκνότητα, το κινηματικό ιξώδες και η οξύτητα.

Η οξείδωση των μιγμάτων έγινε με δύο διαφορετικές μεθόδους, σε δύο διαφορετικές συσκευές. Αφενός μεν με τη μέθοδο Rancimat στην αντίστοιχη συσκευή και αφετέρου δε με τη μέθοδο RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test) στη συσκευή PetroOxy. Παρακάτω αναλύεται λεπτομερώς η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

❖ 3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΝΤΗΖΕΛ

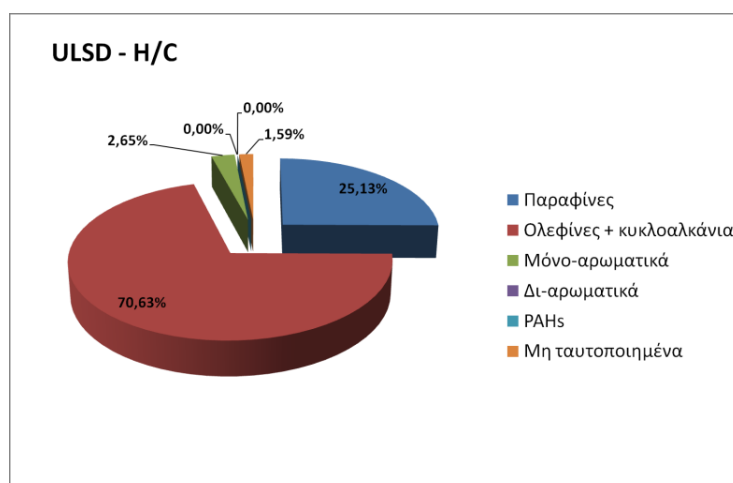
Σε πρώτη φάση, μελετήθηκαν οι εξής τρεις διαφορετικοί τύποι πετρελαιοκού ντήζελ, που χρησιμοποιήθηκαν σαν καύσιμα βάσης, για την παρασκευή των μιγμάτων με τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME).

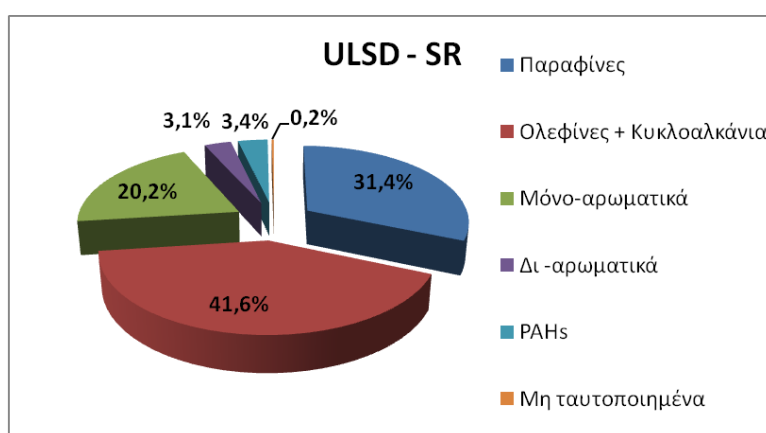
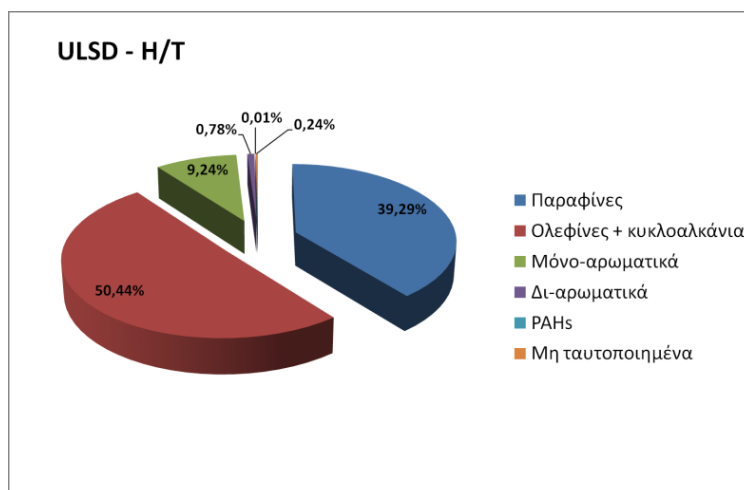
- **ULSD - H/C**
- **ULSD - H/T**
- **ULSD-S/R**

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αφορούν στη σύσταση (κατανομή - περιεκτικότητα ανά κατηγορία υδρογονανθράκων) των τριών τύπων συμβατικού ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας με φασματογραφία μάζας (GC-MS).

Σύσταση των τριών συμβατικών ντήζελ βάσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.





Η περιεκτικότητα του **H/C** σε ολεφίνες και κυκλοαλκάνια, είναι υψηλότερη απ' ότι στα άλλα δύο ντήζελ (της τάξεως του **70,63%**). Το **H/T** έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε παραφίνες (**39,29%**) και το **S/R**, υπερτερεί των υπολοίπων στο ποσοστό των μονοαρωματικών που περιέχει (**20,2%**).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καυσίμων βάσης παρουσιάζονται **στον Πίνακα 3.1**, μαζί με τις πρότυπες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων:

Πίνακας 3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ντήζελ.

Ιδιότητα	Μονάδες	ULSD (H/C)	ULSD (H/T)	ULSD (S/R)	Μέθοδος
Κ. Ιξώδες, 40°C	mm ² /s	4.15	3.07	3.72	EN 3104
Πυκνότητα, 15 °C	kg/m ³	827.2	835.5	836.4	EN 3675
Περιεκτικότητα σε θειο	mg/kg	<1	9.4	9	ASTM D6920
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	28.8	19.43	19.06	EN 12937
Σημείο Ανάφλεξης	°C	86	83.5	-	EN ISO 2719
C.F.P.P.	°C	-14	-6	0	EN 116
Απόσταξη	°C				EN 3405
IBP		207	201	197	
10%		246	227	238	
20%		258	240	253	
50%		296	270	282	
65%		316	287	296	
85%		342	318	321	
90%		349	330	333	
95%		357	348	353	
FBP		364	372	367	
Ανάκτηση (%)		-	97.2	97.8	
Ανάκτηση 250 °C	%v/v	-	29.2	-	
Ανάκτηση 350 °C	%v/v	-	95.4	-	
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος	(κατάταξη)	1A	1A	1A	EN ISO 2160
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	mg/kg	0.5	1.4	3.4	EN 12916
Λιπαντική Ικανότητα, WS 1.4	µm	504	-	496	CEC F- 06-A-96
Οξειδωτική Σταθερότητα (RSSOT)	min	103	44	109	ASTM 7545
Δείκτης κετανίου	-	65	55	57	EN 4264

❖ **3.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.**

Αντίστοιχα, μελετήθηκαν και οι δύο τύποι βιοντήζελ, όσον αφορά τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, ώστε να ευρεθεί κατά πόσο πληρούν τις ποιοτικές παραμέτρους του Ευρωπαϊκού προτύπου EN-14214. Οι ιδιότητες που προσδιορίστηκαν είναι : οξειδωτική σταθερότητα (EN 14112), πυκνότητα στους 15 °C (EN ISO 12185), ιξώδες στους 40 °C (EN ISO 3104), CFPP (EN 116), περιεκτικότητα υγρασίας (EN ISO 12937), περιεκτικότητα σε θείο (EN ISO 20846), αριθμός οξύτητας (ISO 7537), και η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες (EN 14103). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες καθαρών βιοντήζελ .

Ιδιότητα	Μονάδες	βιοντήζελ 1	βιοντήζελ 2	Μέθοδος
Πυκνότητα, 15° C	Kg/m ³	884,7	885,2	EN ISO 12185
Κιν. Ιξώδες, 40° C	mm ² /s	4,34	4,20	D 7042
CFPP	□C	-2	-7	EN 116
Αριθμός Οξύτητας	mg KOH/g	0,37	0,38	EN 14104
Περιεκτικότητα σε Νερό	mg/kg	789	447	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε Θείο	mg/kg	<1	2,81	ASTM D6920
Οξειδωτική Σταθερότητα				
Rancimat (110°C)	hours	7,1	6,8	EN 14112
RSSOT (140° C, 700 kPa)	min	27	25	ASTM 7545
Περιεκτικότητα σε Εστέρες	% m/m	95,96	95,48	EN 14103

❖ 3.4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΝΤΗΖΕΛ- ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΙΟΤΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ.

Για την παρασκευή των υπό μελέτη μιγμάτων, αναμίχθηκαν οι τρεις διαφορετικοί τύποι πετρελαϊκού ντήζελ, χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Ultra Low Sulphur Diesel - ULSD), με τα δύο βιοντήζελ, σε περιεκτικότητες **7%** (που είναι και η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση FAME στο ντήζελ εμπορίου σύμφωνα με το πρότυπο EN590), **10%**, **20%** κατ'όγκο.

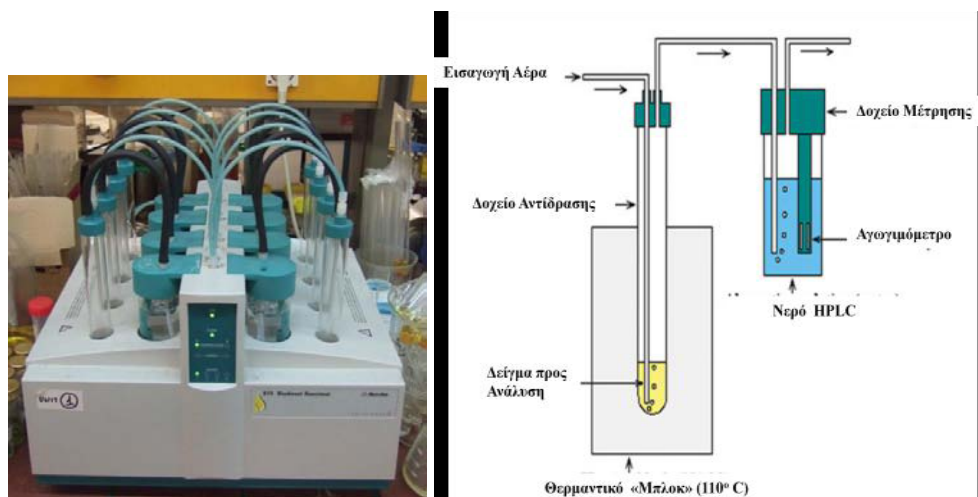
Τα μίγματα ντήζελ/βιοντήζελ εξετάστηκαν ως προς τα εξής φυσικοχημικά χαρακτηριστικά:

- **Ιξώδες**
- **Πυκνότητα**
- **Οξειδωτική Σταθερότητα**
- **Αριθμό Οξύτητας**
- **Περιεκτικότητα σε υγρασία**
- **Περιεκτικότητα σε θείο**

3.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

➤ 3.5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ Rancimat

Η μέθοδος επιταχυνόμενης οξείδωσης Rancimat εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ και των μιγμάτων του βιοντήζελ με πετρελαϊκό ντήζελ σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN14112 και EN15751 αντίστοιχα. Εφαρμόζεται σε FAME που προτίθεται να χρησιμοποιηθούν ως καθαρά καύσιμα, καθώς και σε μίγματά τους. Και στις δυο δοκιμαστικές μεθόδους η αρχή λειτουργίας είναι πανομοιότυπη και αναπαριστάται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 3.1 Συσκευή Rancimat

Αρχή λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat.

Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται στο δοχείο αντίδρασης και υπόκειται σε επιταχυνόμενη οξείδωση υπό σταθερή παροχή αέρα στα 10L/h και θερμοκρασία 110°C. Οι ατμοί που απελευθερώνονται κατά την διαδικασία της οξείδωσης (κατά τη διάρκεια των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα παράγονται πτητικά δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (κυρίως μυρμηκικό και οξικό οξύ) διοχετεύονται, μαζί με τον αέρα, στο δοχείο αντίδρασης το οποίο περιέχει δισ-απεσταγμένο νερό και ένα ηλεκτρόδιο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο συνδέεται με μία

συσκευή μέτρησης και καταγραφής. Όταν η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται γρήγορα, καταγράφεται ο χρόνος που χρειάστηκε το δείγμα για να οξειδωθεί. Η οξειδωτική σταθερότητα καθορίζεται ως ο Χρόνος Επαγωγής σε ώρες (Induction Period -hours) που παρέρχεται από την έναρξη της δοκιμής μέχρι του χρονικού σημείου όπου παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση της αγωγιμότητας.

Πιο αναλυτικά, η διαδικασία μέτρησης είναι η εξής:

- Γίνεται εκκίνηση της συσκευής και του υπολογιστή. Ρυθμίζονται οι παράμετροι και ενεργοποιείται η συσκευή θέρμανσης, ώστε να φτάσει η θερμοκρασία στο επιθυμητό επίπεδο.
- Ζυγίζονται 3 g από κάθε δείγμα βιοντήζελ και 7,5 g για κάθε δείγμα μίγματος ντήζελ/βιοντήζελ, και τοποθετούνται μέσα στα δοχεία αντίδρασης. (τα οποία είναι φτιαγμένα από βοριοπυριτική ύαλο).
- Σε κάθε δοχείο μέτρησης τοποθετούνται 50 ml νερού HPLC.
- Ετοιμάζεται το καπάκι του δοχείου αντίδρασης προσαρμόζοντας τον λεπτό γυάλινο σωλήνα(για την είσοδο των αερίων) με την μαύρη φλάντζα στην οπή του πάνω μέρους και βιδώνοντας την πλαστική βίδα. Το δοχείο αντίδρασης κλείνει προσεκτικά με το καπάκι ώστε ο γυάλινος σωλήνας να είναι βυθισμένος μέσα στο δείγμα.
- Τα καπάκια που διαθέτουν τα ηλεκτρόδια (τα οποία μετράνε σε κλίμακα από 0 έως 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$), εφοδιάζονται με ειδικό πλαστικό σωλήνα από όπου θα γίνεται η τροφοδότηση των αερίων και τοποθετούνται πάνω στα δοχεία μέτρησης έτσι ώστε τα ηλεκτρόδια και τα σωληνάκια να είναι βυθισμένα στο νερό. Το όλο σύστημα τοποθετείται στην ειδική υποδοχή της συσκευής με τρόπο που να κουμπώσουν τα καπάκια στις οπές για τα ηλεκτρόδια.
- Αξίζει να σημειωθεί ότι πριν από κάθε χρήση είναι αναγκαίος ο σχολαστικός καθαρισμός των εξαρτημάτων που θα χρησιμοποιηθούν

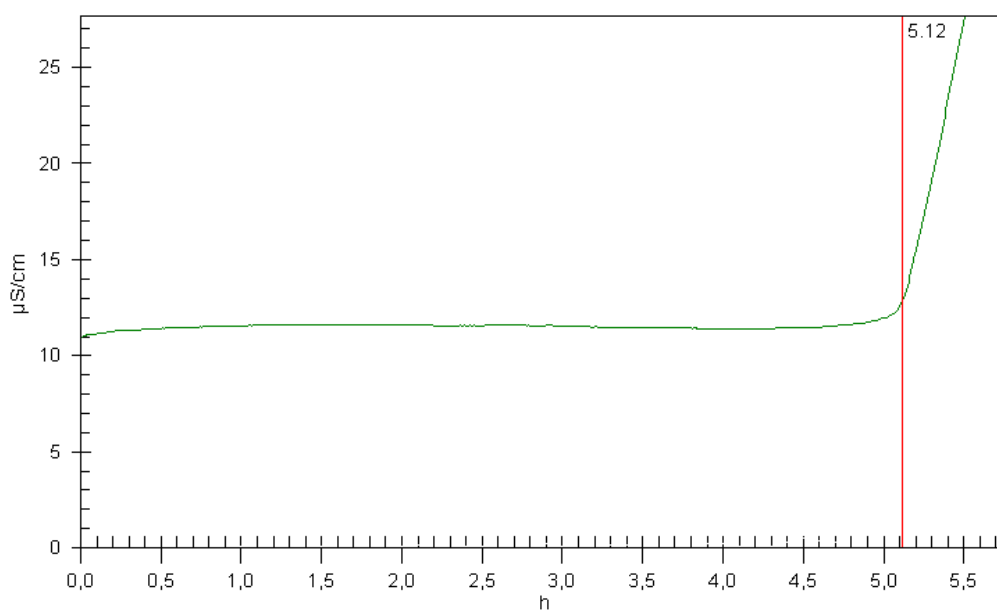
καθώς η μέτρηση είναι πολύ ευαίσθητη στην παρουσία ακαθαρσιών. Ειδικά όσων αφορά τα δοχεία αντίδρασης συνιστάται από την εταιρία η χρήση αναλωσίμων παρά ο καθαρισμός και επαναχρησιμοποίησή τους. Όλα τα εξαρτήματα πλένονται αρχικά με ισοπροπανόλη για την απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων. Στη συνέχεια ακολουθούν πλύσεις με σαπούνι και νερό και ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό. Το στέγνωμα γίνεται για τουλάχιστον 2 ώρες σε φούρνο με θερμοκρασία 65 °C ώστε να απομακρυνθεί κάθε υγρασία. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 65 C λόγω της σταθερότητας των ελαστομερών. Τα δοχεία αντίδρασης αν δεν αντικατασταθούν πρέπει να πλυθούν με μίγμα οργανικών διαλυτών (τολουόλιο - μεθανόλη - ακετόνη) πριν τον καθαρισμό τους με την ίδια διαδικασία.

- Αφού η θερμοκρασία έχει φτάσει στους 110 C, (η οποία είναι η θερμοκρασία που προβλέπεται από το πρότυπο) τοποθετούνται τα δοχεία αντίδρασης στις ειδικές οπές και συνδέονται με τον σωλήνα εισαγωγής αέρα. (Υπάρχει αντλία διαφράγματος που ρυθμίζει την ροή του αέρα από 7 έως 25 l/h. Το πρότυπο μέτρησης προβλέπει σταθερή ροή 10 l/h. Περιλαμβάνεται επίσης, φίλτρο αέρα, εφόσον ο αέρας που χρησιμοποιείται στη συσκευή αναρροφάται από το περιβάλλον, οπότε να εγγυάται ο καθαρισμός του από σκόνες και ακαθαρσίες. Περιλαμβάνεται επίσης μοριακό κόσκινο για την απορρόφηση της υγρασίας.)

Επίσης τοποθετείται ο ελαστικός σωλήνας μεταφοράς αερίων που τα συνδέει με τα δοχεία μέτρησης και ο οποίος προσαρμόζεται πάνω στα καπάκια των δοχείων.

- Επιλέγεται η ένδειξη “start” στο λειτουργικό πρόγραμμα του υπολογιστή ώστε να αρχίσει η διαβίβαση του αέρα και η καταγραφή των μετρήσεων. (Η συσκευή μέτρησης αποτελείται από έναν ενισχυτή για την ενίσχυση του σήματος και η καταγραφή γίνεται μέσω ειδικού λογισμικού στον ηλεκτρονικό υπολογιστή).

- Με το τέλος της περιόδου επαγωγής, για κάθε δοχείο ξεχωριστά, το λειτουργικό πρόγραμμα καταγράφει αυτόματα τον χρόνο με βάση την καμπύλη αγωγιμότητας και το μέγιστο σημείο της δεύτερης παραγώγου με τον χρόνο .



Σχήμα 3.2 Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή **Rancimat**

Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η αδυναμία της - λόγω της αρχής λειτουργίας - να μετρήσει την οξειδωτική σταθερότητα σε πετρελαιοειδή καθώς και τα μη αξιόπιστα αποτελέσματα που δίνει για μείγματα με συγκέντρωση βιοντήζελ μικρότερη από 2% v/v.

Μεταξύ των προτύπων EN14112 και EN15751 υπάρχουν ορισμένες διαφοροποιήσεις, οι οποίες κυρίως αντισταθμίζουν την υψηλότερη πτητικότητα του πετρελαίου συγκριτικά με το βιοντήζελ. Ο **Πίνακας 3.3** συνοψίζει τις κύριες διαφορές.

Πίνακας 3.3 Διαφορές στον τρόπο χρήσης της συσκευής Rancimat, σε μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας καθαρών βιοντήζελ/ μιγμάτων ντηζελ-βιοντήζελ.

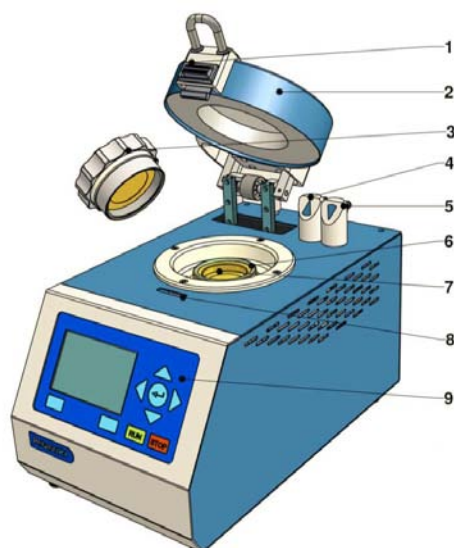
	EN 14112 (Αμιγές βιοντήζελ)	EN 15751 (Μίγμα πετρελαίου-βιοντήζελ)
Μάζα δείγματος, g	3	7.5
Δοχεία αντίδρασης, mm	150 x 24	250 x 24
Ποσότητα νερού, mL	50	60
Καταγραφή αποτελέσματος	Αυτόματα (2 ^η παράγωγος)	Χειροκίνητα (προσδιορισμός με 2 εφαπτόμενες)
Επαναληψιμότητα (r)	0.09*IP + 0.16	0,22027 + 0.04344*IP

➤ 3.5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ RSSOT (ASTM D7545, EN 16091)

Μία εναλλακτική μέθοδος για τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής είναι η μέθοδος PetroOXY (ASTM D7545, EN 16091). Αποτελεί μια ταχεία μέθοδο προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας σε μικρή κλίμακα (Rapid Small Scale Oxidation Test). [Με την χρήση της συσκευής Petrotest PetroOXY γίνεται μέτρηση της πτώσης πίεσης που σε αντίθεση με την μεταβολή της αγωγιμότητας συμβαίνει σε πολύ γρηγορότερο χρόνο].



Ο θάλαμος δοκιμής.



Σχήμα 3.3 Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy.

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

Η λειτουργία αυτής της μεθόδου βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε ουσία οξειδώνεται καταναλώνει οξυγόνο ανεξάρτητα από το μηχανισμό που ακολουθείται και τα προϊόντα που παράγονται.

Αναλυτικά,

- 5 ml του δείγματος τοποθετούνται στο θάλαμο πίεσης της συσκευής.
- Σφραγίζεται το πώμα ασφαλείας .
- Ο θάλαμος θερμαίνεται στους 140° και η συσκευή, εν συνεχεία πληρώνεται με οξυγόνο σε πίεση 700kPa.

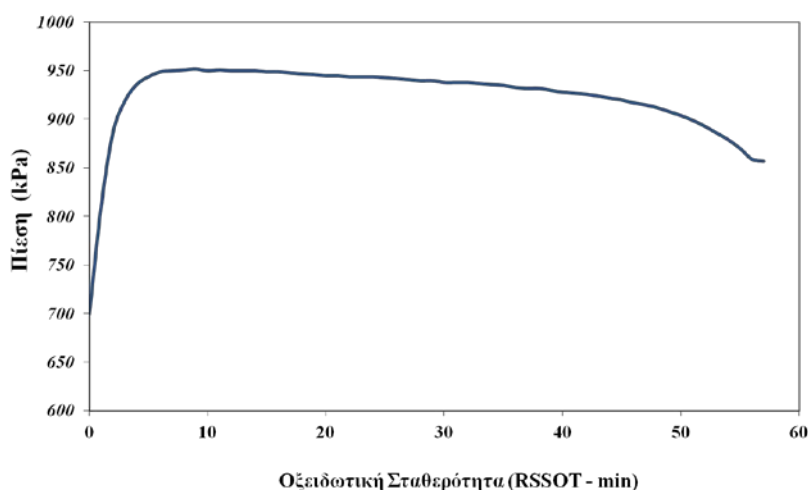
(Η μέθοδος απαιτεί πίεση 700 kPa και θερμοκρασία 140 °C, ενώ η συσκευή μπορεί να λειτουργήσει σε ένα φάσμα πιέσεων 0 - 2000 kPa και θερμοκρασίας έως 200 °C).

Η πίεση παρακολουθείται συνεχώς, μέχρι να πέσει από το μέγιστο ύψος της. (Η κατανάλωση οξυγόνου κατά την διαδικασία της οξειδωσης οδηγεί στην απώλεια πίεσης).

Μόλις η πτώση πίεσης ξεπεράσει το 10% της μέγιστης τιμής τότε η δοκιμή τερματίζεται και ο χρόνος που έχει παρέλθει συνιστά ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος και καταγράφεται ως **Χρόνος Επαγωγής**, σε λεπτά.

- Μετά το πέρας της διαδικασίας μπορεί να γίνει μεταφορά του χρόνου επαγωγής, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή .
- Όταν η θερμοκρασία επανέλθει σε χαμηλά επίπεδα ανοίγεται ο θάλαμος δοκιμής και ακολουθεί απομάκρυνση του δείγματος και καθαρισμός του θαλάμου με αιθανόλη .

Η μέθοδος RSSOT, πλεονεκτεί σε σχέση με τη συσκευή Rancimat καθώς μπορεί να προσδιορίσει την οξειδωτική σταθερότητα όχι μόνο σε αμιγή βιοντήζελ και μίγματα με συμβατικό ντήζελ αλλά και σε καθαρά πετρελαιοειδή. Επομένως δίνει τη δυνατότητα για άμεση συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασης των βιοκαυσίμων. Επιπλέον λόγω των πιο έντονων συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το προς εξέταση δείγμα η δοκιμή είναι σημαντικά γρηγορότερη. Περαιτέρω γίνεται κατανοητό ότι η εφαρμογή της μπορεί να επεκταθεί και σε άλλες ουσίες όπως σε βιολιπαντικά, σε συμβατικά υγρά λιπαντικά και σε γράσσα. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται - για την ώρα - η μη ύπαρξη θεσμοθετημένου ορίου για την οξειδωτική σταθερότητα. Η επαναληψιμότητα (r) έχει προκαταρκτικά οριστεί στα 3.4 λεπτά. Παρακάτω, δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα πίεσης-οξειδωτικής σταθερότητας, που προκύπτει από προσδιορισμό με τη μέθοδο RSSOT.



Σχήμα 3.4 Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT

❖ 3.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΠΟΙΟΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Για την ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αναφορικά με βασικές ποιοτικές παραμέτρους σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214.

i. Προσδιορισμός Ιξώδους και Πυκνότητας

Η μέτρηση του ιξώδους και της πυκνότητας των δειγμάτων έγινε στη συσκευή SVM300 της εταιρίας Anton Paar (ιξωδόμετρο Stabinger) σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7042.



Σχήμα 3.5 Ιξωδόμετρο Stabinger

Συσκευή μέτρησης ιξώδους και πυκνότητας

Το σύστημα SVM3000, διαθέτει δύο ξεχωριστές κυψελίδες ενσωματωμένες στο ίδιο μπλοκ, για ταυτόχρονη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους και της πυκνότητας.

Από αυτές τις 2 μετρήσεις, υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες, μέσω της σχέσης :

$$\Delta \text{ΥΝΑΜΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ} = \text{ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ} * \text{ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ}$$

Τα χαρακτηριστικά του συστήματος έχουν ως εξής:

- 1) Εύρος μέτρησης:
 - έως 10.000 mPa·s για το δυναμικό ιξώδες.
 - έως 10.000 mm²/s για το κινηματικό ιξώδες
 - 0.65 έως 2 g/cm³ για την πυκνότητα
 - 40 έως 100 °C για τη θερμοκρασία.
- 2) Ανάλυση: πέντε (5) ψηφία για το ιξώδες.
- 3) g/cm³ για την πυκνότητα.
- 4) Και °C για τη θερμοκρασία.
- 5) Ελάχιστη ποσότητα δείγματος περίπου 3 ml και για τις δύο κυψελίδες.
- 6) Τυπικός χρόνος ανάλυσης περίπου 1 min.
- 7) Έξοδο RS 232 για σύνδεση με εκτυπωτή και ηλεκτρονικό υπολογιστή.
- 8) Δυνατότητα σύνδεσης με πληκτρολόγιο.
- 9) Ψηφιακή οθόνη ενδείξεων (VFD).
- 10) Μνήμη που περιλαμβάνει έτοιμες μεθόδους και δυνατότητα αποθήκευσης νέων.
- 11) Μνήμη για αποθήκευση αποτελεσμάτων μέτρησης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- καθαρισμός κελιών.
- Εισαγωγή διαλύτη (τολουόλιο) μέσω του ανοίγματος εισαγωγής.
- Εισαγωγή ξηραντικού μέσου (ακετόνη).
- Ενεργοποίηση άντλησης ζεστού ρεύματος αέρα στο κελί από τη συσκευή έως ότου απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη δείγματος και διαλυτών.
- Ρύθμιση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό ανάλογα με το προς μέτρηση δείγμα (15°C για την πυκνότητα και 40°C για το κινηματικό ιξώδες).
- Η τιμή της πυκνότητας που υποδεικνύει η συσκευή πριν την έναρξη νέας μέτρησης δεν πρέπει να ξεπερνάει τα $0,0020\text{ g/ml}$.
- Ανακίνηση του προς μέτρηση δείγματος ώστε να γίνει ομοιογενές
- Εισαγωγή τουλάχιστον 3 ml δείγματος με σύριγγα, η οποία παραμένει στο άνοιγμα εισαγωγής της συσκευής μέχρι το τέλος της μέτρησης
- Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής και καταγραφή των τελικών τιμών που υποδεικνύει η συσκευή.
- Εισαγωγή 1 ml επιπλέον από τη σύριγγα και επανεκκίνηση της μέτρησης. Αν οι δύο τελικές τιμές που υποδεικνύει η συσκευή διαφέρουν περισσότερο από 5%, τότε επαναλαμβάνεται η διαδικασία.
- Καθαρισμός των κελιών, όπως στο πρώτο βήμα.

ii. **Προσδιορισμός Οξύτητας**

Ο αριθμός οξύτητας προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN14104 και στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος γνωστής συγκέντρωσης (διάλυμα τιτλοδότησης) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος του άλλου αντιδρώντος.

Αρχικά, ζυγίζονται 10 g του δείγματος δοκιμής. Σαν διαλύτης χρησιμοποιείται διαιθυλαιθέρας και αιθανόλη, σε αναλογία, 1 / 1 κ.ο μείγματος. 50 ml του μείγματος διαλύτη προστίθενται στα 10 g του δείγματος μαζί με 0,3 ml δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Το περιεχόμενο τιτλοδοτείται με αλκοολικό διάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 0,1 N. Το διάλυμα τιτλοδοτείται με το διάλυμα ΚΟΗ, μέχρι πλήρους εξουδετέρωσης. Το τέλος της τιτλοδότησης, σηματοδοτείται, όταν η προσθήκη μιας μοναδικής σταγόνας παράγει μια ελαφρά, αλλά σαφή μεταβολή χρώματος (προς το μωβ-ροζ), που επιμένει για τουλάχιστον 15 δευτερόλεπτα. Κατόπιν, υπολογίζονται τα ml ΚΟΗ, που χρησιμοποιήθηκαν.

Ο Αριθμός οξύτητας, υπολογίζεται από τη σχέση :

$$A.O = V * c * 56,1 / m \text{ , όπου}$$

V=όγκος ΚΟΗ που χρησιμοποιήθηκε για την εξουδετέρωση, σε ml

C=κανονικότητα του διαλύματος ΚΟΗ, στη συγκεκριμένη περίπτωση, 0,1

m= gr ουσίας που θέλουμε να βρούμε τον Α.Ο.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκαν 10 gr ουσίας.



Σχήμα 3.6 Διάταξη τιτλοδότησης για τη μέτρηση του Αριθμού οξύτητας.

iii. Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (CFPP)

Η μέθοδος σύμφωνα με την οποία πραγματοποιείται η μέτρηση είναι η EN116 και γίνεται χρήση της αυτοματοποιημένης συσκευής τύπου ISL.

Πειραματική διαδικασία

- Φιλτράρονται (με χαρτί διηθήσεως) 50 ml του δείγματος και θερμαίνονται (η θερμοκρασία να είναι άνω των 15° C).
- Το δείγμα τοποθετείται στο δοκιμαστικό σωλήνα της συσκευής και ασφαλίζεται με το καπάκι, πάνω στο οποίο βρίσκεται το σιφόνιο της συσκευής. (Ελέγχεται η καθαρότητα και η ξηρότητα όλων των στοιχείων, περιλαμβανομένου του μανδύα).
- Πριν από κάθε δοκιμή, αποσυναρμολογείται η διάταξη φίλτρου και ξεπλένονται με εξάνιο και μετά, με ακετόνη τα τμήματα της συσκευής: ο δοκιμαστικός σωλήνας, το σιφόνι, το θερμόμετρο και η πλατινένια αντίσταση.
- Το θερμόμετρο τοποθετείται στην ειδική οπή.
- Ρυθμίζεται η συσκευή, ώστε το αντιπροσωπευτικό δείγμα, που αναρροφάται μέσα στο σιφόνι (κάτω από ελεγχόμενο κενό, διαμέσου ενός τυποποιημένου φίλτρου συρμάτινου πλέγματος), να ψύχεται για κάθε ένα βαθμό κελσίου χαμηλότερα από την πρώτη θερμοκρασία αναρρόφησης.
- Η μέτρηση συνεχίζεται μέχρι το ποσό των κρυστάλλων παραφίνης (αλυσίδες υδρογονανθράκων) που έχουν ξεχωρίσει από το μίγμα, να είναι επαρκές για να σταματήσει ή να επιβραδύνει τη ροή έτσι ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για να γεμίσει το σιφόνι, να ξεπερνά τα 60 sec ή το καύσιμο να μην έχει επανέλθει τελείως στο δοκιμαστικό δοχείο πριν η θερμοκρασία του εναπομείναντος καύσιμου στο δοκιμαστικό δοχείο να έχει ελαττωθεί κατά 1 °C. Η

θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο αναρροφήθηκε πλήρως την τελευταία φορά, καταγράφεται ως **CFPP**.

- Μετά το τέλος της διαδικασίας και αφού η θερμοκρασία του μανδύα φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επαναλαμβάνεται το πρώτο βήμα.



Σχήμα 3.7 Αυτοματοποιημένη συσκευή μέτρησης CFPP

iv. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ

Η μέτρηση, γίνεται μέσω της κουλομετρικής συσκευής 831 Titrino της Methohm . Η συσκευή παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης περιεκτικότητας νερού, σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,1 και 20 mg. Διαθέτει πληκτρολόγιο για την εισαγωγή των παραμέτρων της μέτρησης, οθόνη LCD για την εμφάνιση των αποτελεσμάτων, θύρα RS-232 των 9pin για τη σύνδεση του οργάνου με ηλ. υπολογιστή ή εκτυπωτή, μαγνητικό σύστημα ανάδευσης και αυτόματο δειγματολήπτη.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- Μικρή ποσότητα προζυγισμένου δείγματος, εισάγεται με σύριγγα στη συσκευή, μέσω στομίου.
- Εισάγεται το βάρος του δείγματος, σε γραμμάρια, μέσω πληκτρολογίου.
- Με το πλήκτρο START, αρχίζει η μέτρηση.
- Μετά την ένδειξη final, αναγράφεται η τελική τιμή.
- Η συσκευή, μετρά ποσότητες νερού, της τάξεως mg/lit



Σχήμα 3.7 Συσσκευή 831 KF Coulometer της εταιρίας Metrohm.

v. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ

Η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, εξαρτάται από το είδος του αργού πετρελαίου από το οποίο προήλθε. Το θείο περιέχεται στο καύσιμο σαν ετεροάτομο στους υδρογονάνθρακες και μπορεί να βρίσκεται ενωμένο είτε σε ευθύγραμμη αλυσίδα είτε σε δακτύλιο. Οι κύριες κατηγορίες θειούχων ενώσεων που περιέχονται στα ντήζελ και στις βενζίνες είναι οι μερκαπτάνες, τα σουλφίδια, δισουλφίδια θειοφαίνια, βενζοθειοφαίνια, διβενζοθειοφαίνια. Η μείωση της περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με κατεργασία του καυσίμου σε μονάδες υδρογονοαποθείωσης οι οποίες πρέπει να επιτύχουν υψηλότερους βαθμούς μετατροπής για να μπορέσουν να ικανοποιήσουν τα αυστηρά όρια που ισχύουν. Η αποθείωση είναι ιδιαίτερα δύσκολη όσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε θείο του τελικού καυσίμου που πρέπει να επιτευχθεί. Χαρακτηριστικές ενώσεις του θείου στα πετρελαιοειδή, είναι οι: Μερκαπτάνες, Σουλφίδια, Δισουλφίδια, Θειοφαίνια, Βενζοθειοφαίνια, Διβενζοθειοφαίνια.

Η περιεκτικότητα σε θείο πραγματοποιήθηκε στην συσκευή **ANTEK 9000 ASTM D6920**.



Σχήμα 3.8 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε S με χρήση αναλυτή ANTEK 9000.

Ο αναλυτής αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- 1) Κυρίως τμήμα της συσκευής με τον φούρνο και τους ανιχνευτές S και N.
- 2) Αυτόματος δειγματολήπτης
- 3) Η/Υ συνδεδεμένος με τον αναλυτή στον οποίο υπάρχει το πρόγραμμα οδήγησης
- 4) Φιάλες με αέρια Ar και O₂ τα οποία είναι απαραίτητα για τη λειτουργία της συσκευής.

vi. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ συσκευή IROX DIESEL GRABNER INSTRUMENT.

Το μέσο αυτό χρησιμοποιεί ένα βελτιωμένο μοντέλο υπολογισμού, με βάση την ανάλυση διασποράς και MLR για τον καθορισμό των βασικών ιδιοτήτων του καυσίμου ντίζελ, όπως τον αριθμό κετανίου, δείκτης κετανίου κτλ. Γρήγορη και εύκολη επί τόπου βαθμονόμηση μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ενός νέου δείγματος σε λιγότερο από 4 λεπτά. Μια εξαιρετική φασματική ανάλυση διασφαλίζει αποτελέσματα με την υψηλότερη ακρίβεια σε λιγότερο από 3 λεπτά. Το IROX DIESEL έχει αναβαθμιστεί για μια νέα εφαρμογή: τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε FAME (βιοντίζελ) στο ντίζελ καυσίμου (EN 14078).

Πίνακας 3.4 Χαρακτηριστικά συσκευής IROX-DIESEL

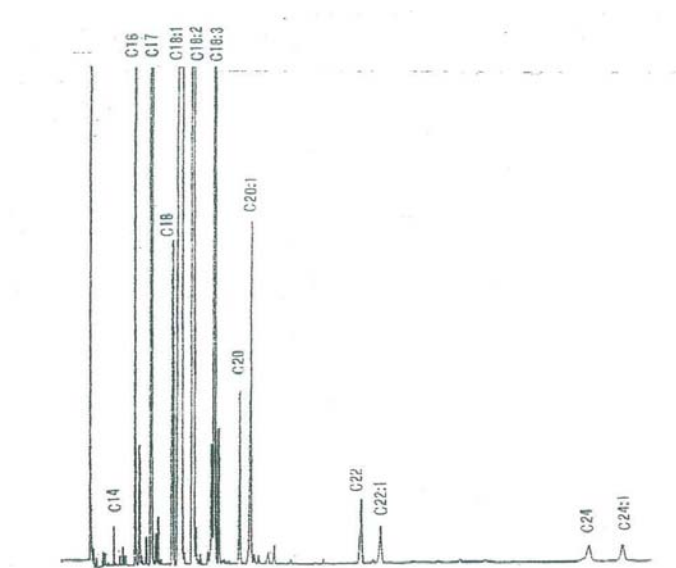
Παράμετροι IROX	Range	Repeatability	Standard Deviation (SD, RMSEC)
Δεικτής Κετανίου	30 - 70	0.4	0.4 - 0.6
Ολικά αρωματικά	0 – 60 wt. %	0.5 (@25%)	0.4
Πολυαρωματικά	0 – 40 wt. %	0.4 (@5%)	0.3
EN 14078 - Περιεκτικότητα FAME	0 - 30 v %	-	0.3
Πυκνότητα (θερμ. δωματίου)	0.500-1,999 g/cm ³	±0.001 g/cm ³	<u>±0.0005 g/cm³</u>



Σχήμα 3.9 Συσκευή IROX

vii. Περιεκτικότητα σε εστέρες

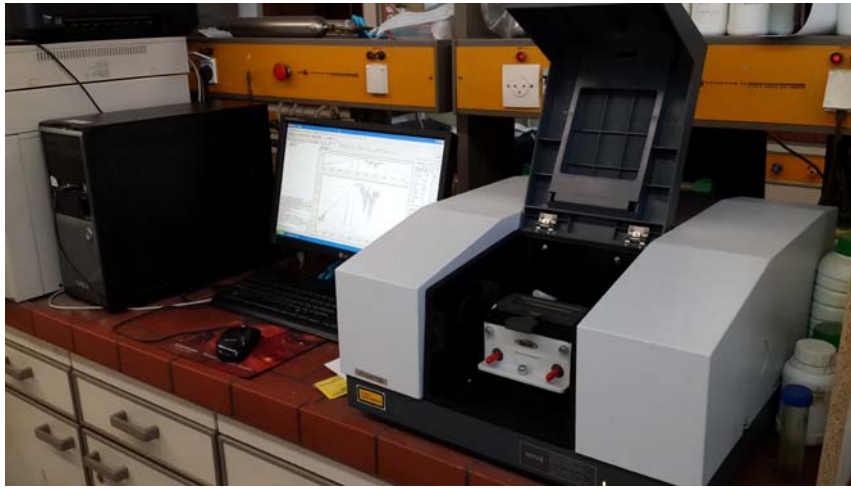
Η περιεκτικότητα των τελικών προϊόντων σε εστέρες, προσδιορίστηκε σε αέριο χρωματογράφο DANI GC με ανιχνευτή FID και στήλη με διαστάσεις: μήκος 5 m, εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214 η περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε μεθυλεστέρες πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 96,5% και η μέθοδος προσδιορισμού είναι η EN 14103.



Σχήμα 3.10 Χρωματογράφημα μίγματος μεθυλεστέρων

viii. Υπέρυθρα Φάσματα

Τα καύσιμα βάσης (H/T, H/C, S/R, βιοντήζελ1 και βιοντήζελ2), αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) τόσο στην αρχική όσο και μετά την (επιταχυνόμενα) οξειδωμένη τους κατάσταση. Σκοπός ήταν να υποδειχθούν οι σχετικές μεταβολές στη σύστασή τους, που προκύπτουν υπό την επίδραση των έντονα οξειδωτικών συνθηκών. Τα φάσματα ελήφθησαν με χρήση της τεχνικής εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection - ATR). Συγκρίνοντας τα φάσματα πριν και μετά την οξείδωση παρατηρήθηκε ότι οι ζώνες απορρόφησης που παρουσιάζουν ουσιαστική μεταβολή είναι δύο και συγκεκριμένα η πρώτη μεταξύ $1680 - 1760 \text{ cm}^{-1}$ και η δεύτερη στο εύρος $1240 - 1320 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 3.11 Συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

➤ 4.1.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΤΗΖΕΛ

Τα ULSD ήταν διωλισθηριακά δείγματα που δεν περιείχαν πρόσθετα, αλλά διέφεραν σημαντικά στη σύστασή τους. Το πρώτο προέρχεται από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης καυσίμων (Fuel Hydrocracker) και αναφέρεται ως **ULSD - H/C**. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν πετρελαϊκό ντήζελ που προέρχεται από υδρογονοκατεργασία και από διαδικασία straight run, που αναφέρονται ως **H/T** (hydrotreated) και **S/R** αντίστοιχα. Οι μετρήσεις των ποιοτικών παραμέτρων των συμβατικών καυσίμων βάσης, παρουσιάζονται **στον Πίνακα 3.1** ενώ επιμέρους ιδιότητες δίνονται επίσης διαγραμματικά στα σχήματα **4.1-4.7**. Στην πλειοψηφία τους οι μετρήσεις ικανοποιούν τις απαιτήσεις των Ευρωπαϊκών προτύπων για το ντήζελ.

➤ 4.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Γενικά, η ποιότητα καυσίμων του Βιοντήζελ, μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες, όπως:

- Ποιότητα πρώτων υλών
- Περιεκτικότητα φυτικού ελαίου ή ζωικού λίπους, σε λιπαρά οξέα
- Από τη διαδικασία παραγωγής και από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διαδικασία.
- Παράμετροι μετά-παραγωγής .

Πέρα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των βιοντήζελ, που αναφέρονται στον **πίνακα 3.2.**, μελετήθηκε και η χημική τους σύσταση.

ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ.

Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα

Από την ανάλυση των λιπαρών οξέων, όπως φαίνεται και **στον Πίνακα 4.1** προκύπτουν τα εξής: Και τα δύο βιοντήζελ, που χρησιμοποιήθηκαν, είναι πλούσια σε πολυ-ακόρεστα λιπαρά οξέα -κυρίως λινελαϊκό οξύ (C18:2). Το **βιοντήζελ1**, αποτελείται από λινελαϊκό οξύ, σε ποσοστό περίπου 43%, ενώ περιέχει και αξιόλογη ποσότητα μονοακόρεστου ελαϊκού οξέος (C18:1) σε συγκέντρωση ~32% κ.β και περίπου 13% συγκέντρωση σε κορεσμένο παλμιτικό οξύ (C16:0). Τα δύο κυριότερα λιπαρά οξέα που απαρτίζουν το **βιοντήζελ2**, είναι επίσης το λινελαϊκό (~51% κ.β.) και το ελαϊκό (~25% κ.β.). Περιέχεται και παλμιτικό οξύ σε συγκέντρωση περίπου 11%.

Παρατηρούμε πως τα δύο βιοντήζελ, είναι παρόμοιας σύστασης, με μια σχετικά μικρή διαφορά στην αναλογία των δύο βασικών λιπαρών οξέων.

Και τα δύο βιοντήζελ, περιέχουν και δύο τύπους κορεσμένων λιπαρών οξέων, στεατικό και αραχιδικό, σε ποσοστά της τάξεως του 3% και 5% αντίστοιχα.

Η περιεκτικότητα σε εστέρες του βιοντήζελ1, ήταν **95.96%** και του βιοντήζελ2 **95.48%**.

Είναι και τα δύο, οριακά, κάτω από το όριο της προδιαγραφής του **96,5%** της περιεκτικότητας σε εστέρες που απαιτείται για τα βιοντήζελ, ωστόσο η διαφορά αυτή, είναι μέσα στα πλαίσια της επαναληψιμότητας του οργάνου μέτρησης.

Πινάκας 4.1: Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των μεθυλεστέρων (βιοντήζελ)

Προφίλ Λιπαρών Οξέων		% κ.β. περιεκτικότητα	
		BIONTHZEΛ 1	BIONTHZEΛ 2
Μυριστικό	C14:0	0.21	0.20
Μυριστελαϊκό	C14:1	0.06	0.02
Παλμιτικό	C16:0	13.2	11.38
Παλμιτελαϊκό	C16:1	0.23	0.23
Στεατικό	C18:0	4.75	4.23
Ελαϊκό	C18:1	32.02	25.14
Λινελαϊκό	C18:2	43.32	50.9
Λινολενικό	C18:3	0.14	0.33
Αραχιδικό	C20:0	3.45	4.73
Γαδελαϊκό	C20:1	0.47	0.40

➤ 4.1.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Για τον έλεγχο των παραμέτρων ποιότητας σε πολλές περιπτώσεις, οι αντίστοιχες μέθοδοι που ισχύουν για το πετρελαϊκό ντήζελ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τους μεθυλεστέρες χωρίς κάποιες αλλαγές.

Οι μετρήσεις των ποιοτικών παραμέτρων των μεθυλεστέρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 ενώ επιμέρους ιδιότητες δίνονται επίσης διαγραμματικά στα Σχήματα 4.1-4.8.

Στην πλειοψηφία τους οι μετρήσεις ικανοποιούν τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού προτύπου για το βιοντήζελ EN 14214.

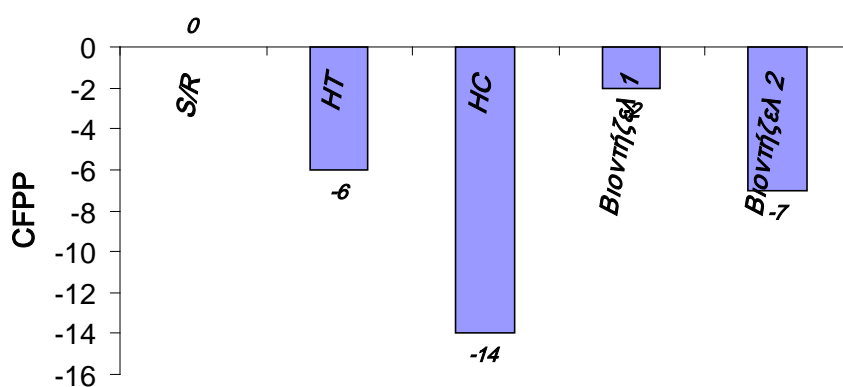
- **4.1.3 i) ΣΗΜΕΙΟ ΑΠΟΦΡΑΞΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ (CFPP).**

Μια σημαντική ιδιότητα του βιοντήζελ που σχετίζεται άμεσα με την ροή του βιοντίζελ στις σωληνώσεις του οχήματος είναι το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου CFPP (Cold Filter Plugging Point / EN 116). Η ιδιότητα αυτή ουσιαστικά παρουσιάζει τη χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμα ρέει από το φίλτρο σωματιδίων του οχήματος. Τα όρια της ιδιότητας αυτής έχουν πολλές παραλλαγές από χώρα σε χώρα. Κάθε χώρα ανάλογα με τις θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν σε αυτή θέτει τα ανάλογα όρια για το CFPP.

Στις Μεσογειακές χώρες, τα χειμερινά όρια, του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου, έχουν καθοριστεί στους -5°C και το όριο, για τους καλοκαιρινούς μήνες, $+5^{\circ}\text{C}$, και για τα βιοντήζελ και για τα συμβατικά καύσιμα ντήζελ.

Παρατηρούμε, με βάση τους **Πίνακες 3.1 και 3.2**, πως **εντός προδιαγραφών, είναι το βιοντήζελ2 (CFPP $:-7^{\circ}\text{C}$).**

Το βιοντήζελ1, με CFPP, στους -2°C , είναι εκτός Ευρωπαϊκών προδιαγραφών, και ενδεχομένως να μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για ανάμειξη με τα συμβατικά καύσιμα, τους καλοκαιρινούς μήνες. Αντιστοίχως, το ντήζελ **S/R** είναι εκτός των ορίων που δίνονται από το Ευρωπαϊκό πρότυπο και παρουσιάζει ανεπαρκή χαρακτηριστικά ψυχρής ροής, με το CFPP να είναι 0°C . Τα ντήζελ **HT, HC**, αντιθέτως είναι **εντός προδιαγραφών.**



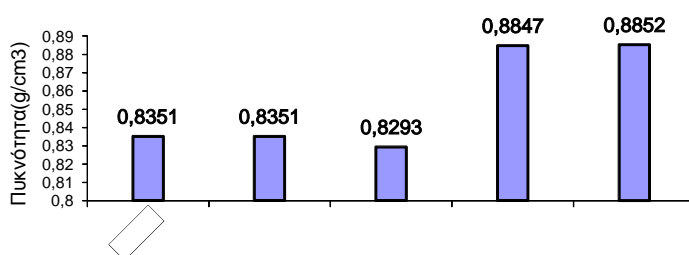
Σχήμα 4.1 Ιδιότητες ψυχρής ροής των καυσίμων βάσης.

- **4.1.3 ii) ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ**

Η πυκνότητα δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την σύσταση του καυσίμου και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του, όπως η ποιότητα ανάφλεξης, η ισχύς, η οικονομία, οι ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τάση για σχηματισμό καπνού. Η πυκνότητα των βιοντήζελ κυμαίνεται μεταξύ 860 και 900 kg/m³.

Η πυκνότητα και των δύο βιοντήζελ, είναι μετρημένη στους 15° C, και είναι εντός των ορίων του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 14214.

Σε σχέση με τα ντήζελ (τα οποία είναι επίσης εντός Ευρωπαϊκών προδιαγραφών: **820-845 kg/m³**), τα βιοντήζελ, έχουν, μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας.



Σχήμα 4.2 Πυκνότητα των καυσίμων βάσης, 15 °C

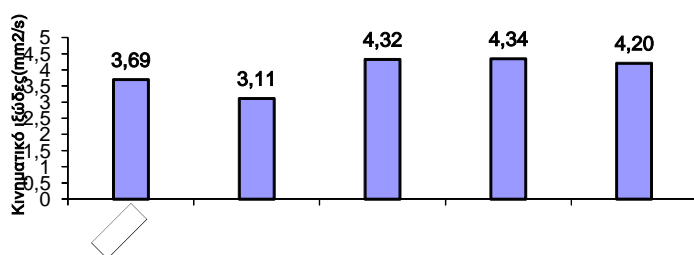
- **4.1.3 iii) ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ.**

Το απαιτούμενο ιξώδες των καυσίμων ντήζελ και των βιοντήζελ, ορίζεται συνήθως στους 40 °C.

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214, τα ισχύοντα για το κινηματικό ιξώδες των συμβατικών ντήζελ, είναι μεταξύ των 2,5 και 4,00 mm²/s, και αντίστοιχα για το βιοντήζελ, είναι μεταξύ 3,5 και 5,00 mm²/s.

Επομένως, τα χρησιμοποιούμενα ντήζελ **S/R και HT** είναι εντός προδιαγραφών, με σειρά κατάταξης **S/R > HT** ενώ το **HC**, υπερβαίνει ελαφρώς το ανώτατο όριο.

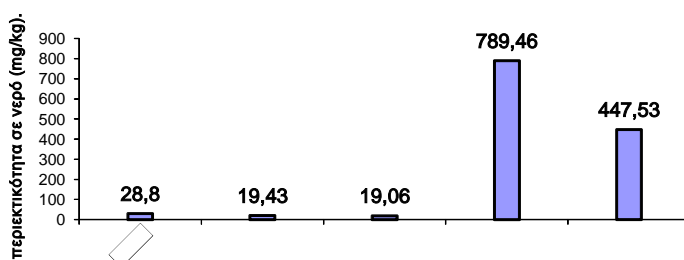
Τα δύο βιοντήζελ, πληρούν τις προδιαγραφές.



Σχήμα 4.3 Κινηματικό ιξώδες των καυσίμων βάσης, 40 °C

- 4.1.3 iv) ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ.

Και τα 3 συμβατικά ντήζελ, είναι εντός προδιαγραφών (με το ανώτερο όριο του Ευρωπαϊκού προτύπου τα 200mg/kg) . Το πρώτο βιοντήζελ είναι εντός προδιαγραφών, ενώ το δεύτερο αποδείχθηκε μη ικανοποιητικό όσον αφορά την προδιαγραφή EN 14214 για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του νερού, καθώς ξεπέρασε τα 500 mg / kg.

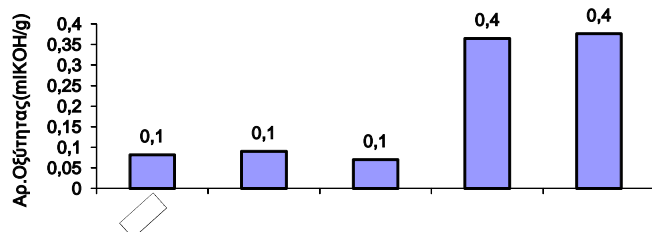


Σχήμα 4.4 Περιεκτικότητα σε νερό των καυσίμων βάσης.

- 4.1.3 v) ΟΞΥΤΗΤΑ

Για το συμβατικό ντήζελ δεν υφίσταται συγκεκριμένη προδιαγραφή. Ωστόσο παρατηρούμε πως είναι αισθητά μικρότερος από αυτόν των Βιοντήζελ, καθώς η οξύτητα, είναι σαφής ένδειξη της παρουσίας ελεύθερων λιπαρών οξέων στο καύσιμο.

Ο αριθμός οξύτητας των δύο εμπορικών βιοντήζελ, κυμαίνεται σε παραπλήσια επίπεδα και είναι εντός των προδιαγραφών (<0,5 mgKOH/kg).



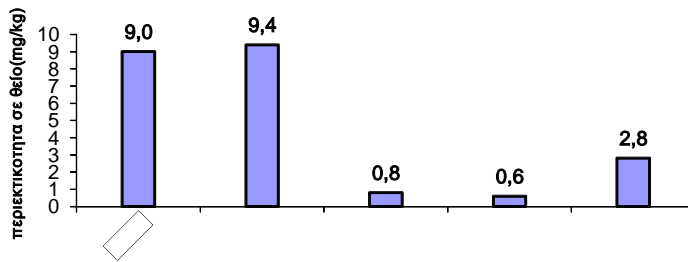
Σχήμα 4.5 Αριθμός οξύτητας των καυσίμων βάσης.

- **4.1.3 vi) ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ.**

Η περιεκτικότητα σε θείο έχει αποδειχθεί ότι είναι σχεδόν στο μηδέν για τα δείγματα βιοντήζελ, γεγονός που αποτελεί και ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του βιοντήζελ.

Τα ντήζελ είναι και τα τρία εντός του ορίου των **10 mg/kg**, που επιβάλλει το Ευρωπαϊκό πρότυπο, με το ντήζελ που προέρχεται από τη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης (**HC**), να παρουσιάζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση θείου.

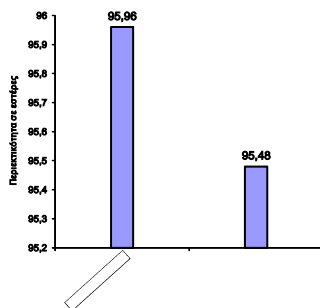
Οι διαφορετικές διεργασίες που ακολουθούνται για την παραγωγή των καυσίμων βάσης επιδρούν, σημαντικά στην περιεκτικότητα σε θείο. Η διεργασία της υδρογονοπυρόλυσης είναι πιο αποτελεσματική στη μείωση του θειούχων ενώσεων σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο της κλασσικής υδρογονοκατεργασίας - υδρογονοαποθείωσης, και αυτό αντανακλάται στις τιμές θείου που επιδεικνύουν (<1ppm ULSD-H/C, 9.4 ppm ULSD-H/T, 9 ULSD S-R) .



Σχήμα 4.6 Περιεκτικότητα σε θείο των καυσίμων βάσης.

• 4.1.3 viii) ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΕΣΤΕΡΕΣ

Η περιεκτικότητα σε εστέρες είναι οριακά μικρότερη από τα ελάχιστα απαιτούμενα όρια που αναφέρονται στο EN-14214 (ελάχιστο 96.5% m / m),

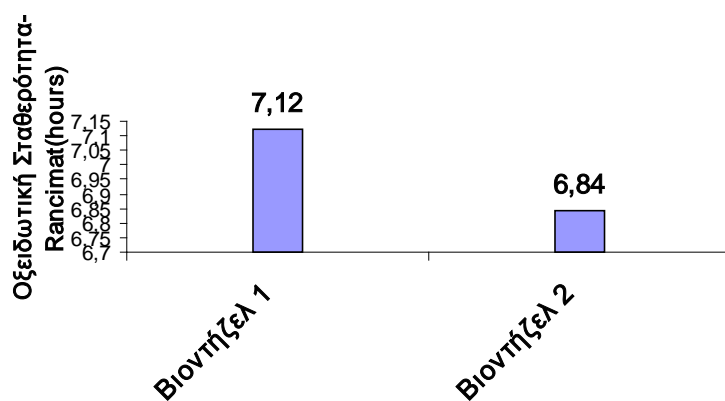


Σχήμα 4.7 Περιεκτικότητα σε εστέρες των βιοντήζελ βάσης.

4.1.3 ix) ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Το υφιστάμενο Ευρωπαϊκό πρότυπο για το βιοντήζελ, βρίσκεται συνεχώς στην διαδικασία αναπροσαρμογής ώστε να διασφαλίσει την ποιότητα του καυσίμου με ακόμα αυστηρότερες προδιαγραφές. Στην παρούσα φάση, το βάρος που δίνεται από τους κατασκευαστές συστημάτων έγχυσης, είναι στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ. Αναμένεται ότι η προδιαγραφή θα αυξηθεί από 6 ώρες σε 8 ώρες. Αυτή η αύξηση πιθανολογείται ότι θα συμπαρασύρει προς τα κάτω την προδιαγραφή του αριθμού ιωδίου με αρνητικό επακόλουθο την ύπαρξη προβλημάτων στις ιδιότητες ψυχρής ροής. Αυτή η αναπροσαρμογή, μάλλον δε βρίσκει σύμφωνες τις χώρες του Ευρωπαϊκού νότου, συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας, όπου η παραγωγή βιοντήζελ στηρίζεται κυρίως σε ακόρεστα φυτικά λάδια (σογιέλαιο, ηλιέλαιο, κραμβέλαιο, κ.α.). Επιπλέον, με την αναθεώρηση του υφιστάμενου προτύπου, περιορίζεται η χρήση των χαμηλού κόστους χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων για την παραγωγή βιοντήζελ, καθώς αυτού του τύπου τα λάδια παρουσιάζουν χαμηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα.

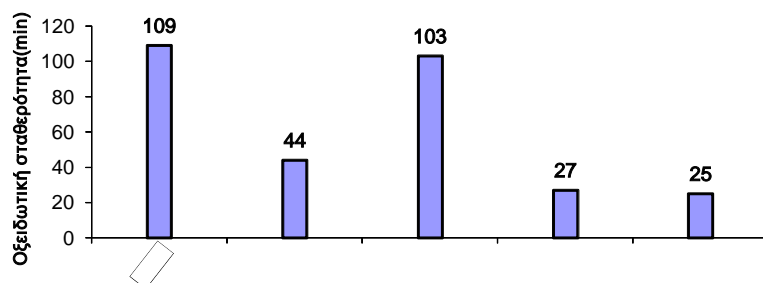
Στο σχήμα 4.6 αποτυπώνεται γραφικά η οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων. Διερευνώντας τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι τα δύο βιοντήζελ, παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια αντοχή στην οξείδωση, με το **βιοντήζελ1** να παρουσιάζει **οριακά** καλύτερη συμπεριφορά στην οξειδωτική σταθερότητα έναντι στο **δεύτερο βιοντήζελ**.



Σχήμα 4.8 Οξειδωτική σταθερότητα των βιοντήζελ βάσης, Rancimat.

Αντιστοίχως, μετρήθηκε η οξειδωτική σταθερότητα των τριών ντήζελ, με τη μέθοδο RSSOT, καθώς και των δύο βιοντήζελ..

Στο **σχήμα 4.9**, παρουσιάζονται τα γραφικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων.



Σχήμα 4.9 Οξειδωτική σταθερότητα των καυσίμων βάσης, RSSOT(min)

Το αποθειωμένο προϊόν της ατμοσφαιρικής απόσταξης (**S/R**), παρουσιάζει την καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά. Ακολουθεί το αποθειωμένο προϊόν από τη μονάδα υδρογονοπυρόλυσης (**HC**), ενώ το ντήζελ από τη μονάδα υδρογονοκατεργασίας(**HT**) είναι το πιο ευπαθές και μάλιστα με σημαντικά χαμηλό χρόνο επαγωγής. Τα αποτελέσματα για τα καθαρά βιοντήζελ, που προκύπτουν από τη συσκευή PetroOxy, συμπίπτουν με αυτά από τη συσκευή Rancimat, με τα δύο βιοντήζελ να παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια αντοχή στην οξείδωση.

➤ **4.1.6** **ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ B7, B10,B20.**

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που αφορούν στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των B7, B10, B20 μειγμάτων FAME με τα τρία καύσιμα βάσης (H/C, H/T, S/R) παρατίθενται στους **πίνακες 4.1 – 4.6**.

Πίνακας 4.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες μιγμάτων Βιοντήζελ 1/ ULSD-HT (Hydrotreated)

Ιδιότητα	Μονάδες	B7	B10	B20	Μέθοδος
Οξειδωτική σταθερότητα					
Rancimat (110°C)	hours	5,6	6,5	5,9	EN 14112
RSSOT (140°C, 700 kPa)	min	35	28	25	ASTM D7545
Κιν. Ιξώδες, (40°C)	mm ² /s	3,134	3,2045	3,235	ASTM D7042
Πυκνότητα, (15°C)	Kg/m ³	838,4	839,6	845,3	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	55,23	69,03	130,76	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	7,85	7,5	6,83	EN 20846
Αριθμός οξύτητας	mg KOH/g	0,25	0,27	0,31	EN 14104
Περιεκτικότητα μίγματος σε FAME	% κ.ο	6,8	9,7	19,8	EN 14078

Πίνακας 4.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων του Βιοντήζελ 1 με το USLD-HC (Hydrocracked).

Ιδιότητα	Μονάδες	B7	B10	B20	Μέθοδος
Οξειδωτική σταθερότητα					
Rancimat (110°C)	hours	36.2	26.6	18.2	EN 14112
RSSOT (140°C, 700 kPa)	min	100	81	58	ASTM D7545
Κιν. Ιξώδες, (40°C)	mm ² /s	4.46	4.40	4.36	ASTM D7042
Πυκνότητα, (15°C)	Kg/m ³	832,3	837.7	838.8	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	45	65	116	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	<1	<1	<1	EN 20846
Αριθμός οξύτητας	mg KOH/g	0,20	0,22	0,28	EN 14104
Περιεκτικότητα μίγματος σε FAME	% κ.ο	6.9	9.8	19.8	EN 14078

Πίνακας 4.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες των μινεμάτων του Βιοντήζελ1 με το USLD-S/R.

Ιδιότητα	Μονάδες	B7	B10	B20	Μέθοδος
Οξειδωτική σταθερότητα					
Rancimat (110°C)	hours	27.0	27.3	17.5	EN 14112
RSSOT (140°C, 700 kPa)	min	85	71	52	ASTM D7545
Κιν. Ιξώδες, (40°C)	mm ² /s	3.76	3.77	3.78	ASTM D7042
Πυκνότητα, (15°C)	Kg/m ³	838.8	839.1	844.6	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	81	77	111	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	8.2	8	7.5	EN 20846
Αριθμός οξύτητας	mg KOH/g	0.21	0.24	0.31	EN 14104
Περιεκτικότητα μίγματος σε FAME	% κ.ο	6.8	9.7	19.8	EN 14078

Πίνακας 4.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες μινεμάτων του Βιοντήζελ 2 με το USLD-HT

Ιδιότητα	Μονάδες	B7	B10	B20	Μέθοδος
Οξειδωτική σταθερότητα					
Rancimat (110°C)	hours	5.07	4.96	5.65	EN 14112
RSSOT (140°C, 700 kPa)	min	21	22	25	ASTM D7545
Κιν. Ιξώδες, (40°C)	mm ² /s	3.15	3.2	3.26	ASTM D7042
Πυκνότητα, (15°C)	Kg/m ³	839	840.5	844.8	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	57	64	101	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	14	13	10	EN 20846
Αριθμός οξύτητας	mg KOH/g	0.25	0.27	0.32	EN 14104
Περιεκτικότητα μίγματος σε FAME	% κ.ο	7	9.9	19.9	EN 14078

Πίνακας 4.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων του Βιοντήζελ 2 με το USLD-HC.

Ιδιότητα	Μονάδες	B7	B10	B20	Μέθοδος
Οξειδωτική σταθερότητα					
Rancimat (110°C)	hours	37.0	28.3	17.1	EN 14112
RSSOT (140°C, 700 kPa)	min	94	69	53	ASTM D7545
Κιν. Ιξώδες, (40°C)	mm ² /s	4.45	4.39	4.32	ASTM D7042
Πυκνότητα, (15°C)	Kg/m ³	833.0	833.7	839.6	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	40	51	90	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	<1	<1	<1	EN 20846
Αριθμός οξύτητας	mg KOH/g	0.22	0.24	0.32	EN 14104
Περιεκτικότητα μίγματος σε FAME	% κ.ο	6.8	9.7	19.9	EN 14078

Πίνακας 4.6 Φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων του δεύτερου Βιοντήζελ 2 με το USLD-SR.

Ιδιότητα	Μονάδες	B7	B10	B20	Μέθοδος
Οξειδωτική σταθερότητα					
Rancimat (110°C)	hours	29.88	25.54	15.82	EN 14112
RSSOT (140°C, 700 kPa)	min	86	68	57	ASTM D7545
Κιν. Ιξώδες, (40°C)	mm ² /s	2.43	2.48	2.60	ASTM D7042
Πυκνότητα, (15°C)	Kg/m ³	820.5	821.9	828.2	EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε νερό	mg/kg	59	67	114	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	8.8	8	7	EN 20846
Αριθμός οξύτητας	mg KOH/g	0.22	0.24	0.29	EN 14104
Περιεκτικότητα μίγματος σε FAME	% κ.ο	6.9	9.9	19.8	EN 14078

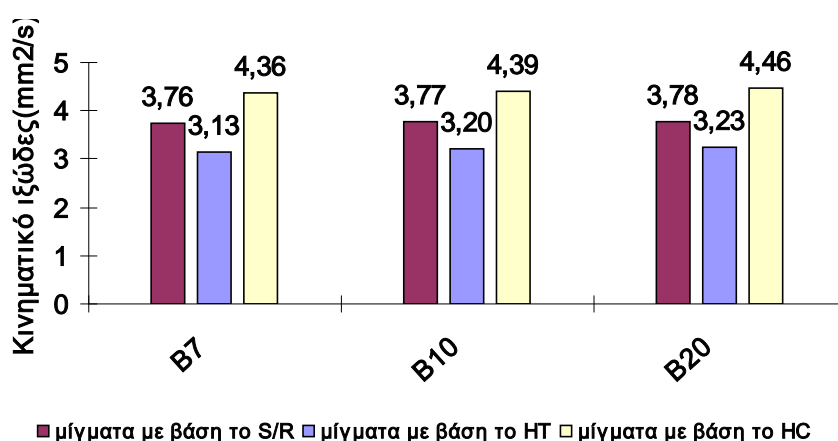
Στα παρακάτω γραφήματα, αποτυπώνονται και γραφικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραχθέντων μιγμάτων.

Οι μεθυλεστέρες σε γενικές γραμμές είναι περισσότερο ιξώδεις σε σχέση με το συμβατικό ντήζελ, επομένως η τιμή ιξώδους του καυσίμου βάσης διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στο κατά πόσο το τελικό μείγμα θα ικανοποιεί την προδιαγραφή που ορίζεται στο πρότυπο EN590.

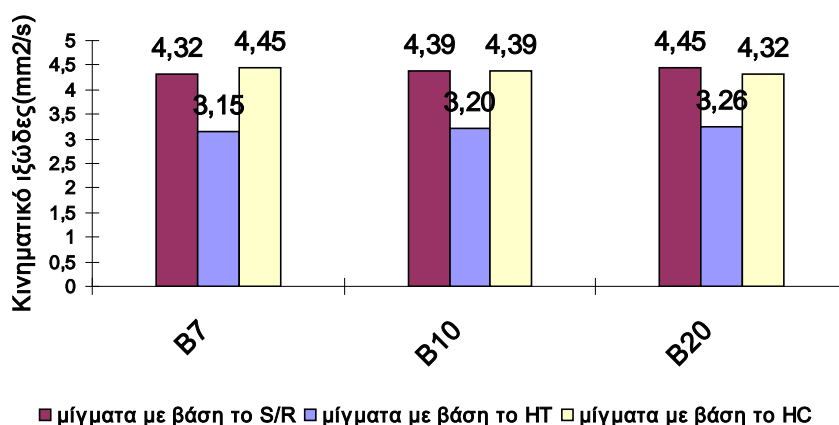
Έχοντας υπόψη τις τιμές των καυσίμων βάσης, παρατηρούμε ότι **το κινηματικό ιξώδες** του κάθε μίγματος παρουσιάζει αναλογική συμπεριφορά, καθώς κυμαίνεται μεταξύ του ιξώδους του πετρελαικού ντήζελ και του βιοντήζελ, από το οποίο έχει παραχθεί.

Στα ντήζελ βάσης, η σειρά κατάταξης του κινηματικού ιξώδους, είναι: **HC > SR > HT**

Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρείται η αναμενόμενη αύξηση του κινηματικού ιξώδους. Στην περίπτωση των μιγμάτων **HC-με το Βιοντήζελ2**, παρατηρείται πτώση στην αρχική τιμή του ιξώδους του ντήζελ, εφόσον το προστιθέμενο βιοντήζελ, είχε μικρότερο κινηματικό ιξώδες, από το ντήζελ. Η μείωση αυτή, αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του FAME στο μίγμα.



Σχήμα 4.10 Κιν. Ιξώδες των μιγμάτων του βιοντήζελ1 με τα S/R, HT, HC.



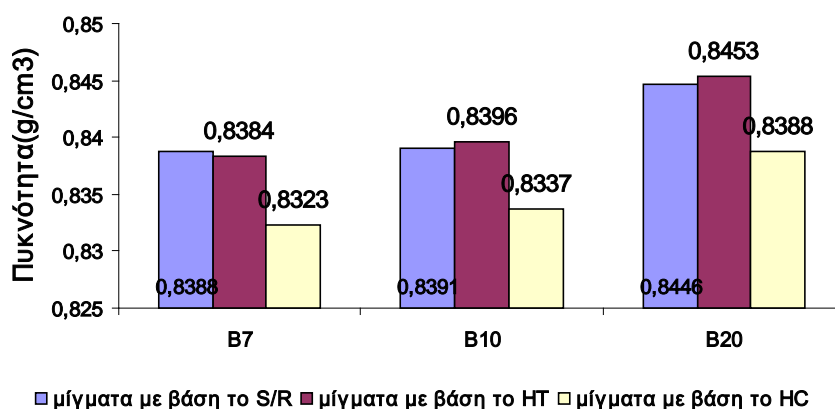
Σχήμα 4.11 Κινηματικό ιξώδες των μίγμάτων του βιοντήζελ2 με τα S/R, HT, HC

Η πυκνότητα των μιγμάτων, επίσης κυμαίνεται μεταξύ των τιμών των πετρελαικών καυσίμων βάσης και των βιοντήζελ από τα οποία δημιουργήθηκαν.

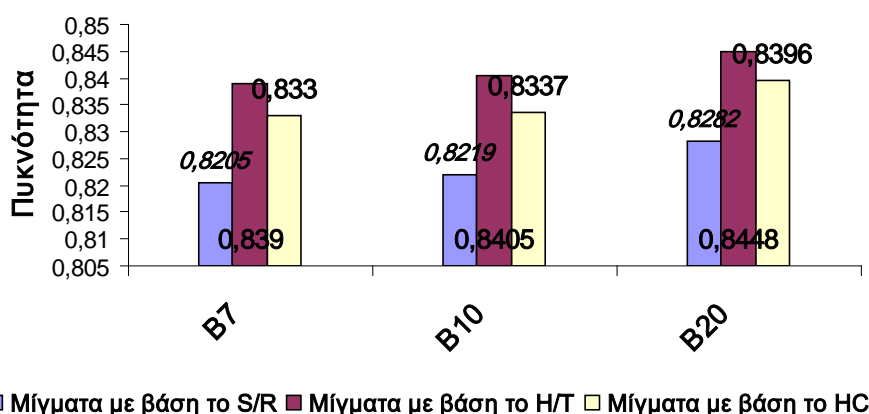
Η σειρά κατάταξης των ντήζελ, με βάση την πυκνότητα είναι: S/R, HT > HC.

Αύξηση της συγκέντρωσης του FAME, οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας.

Μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζεται στα μίγματα των τριών ντήζελ με το βιοντήζελ2, το οποίο έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το πρώτο.



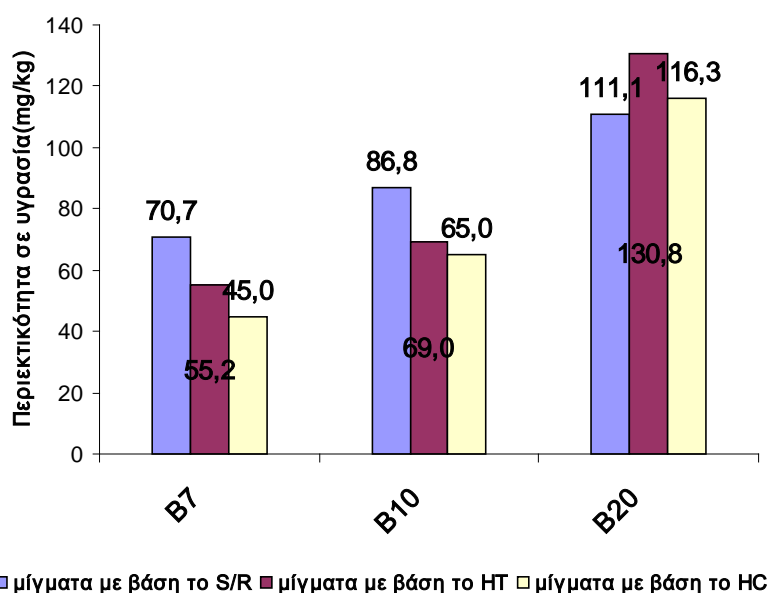
Σχήμα 4.12 Πυκνότητα μιγμάτων του Βιοντήζελ1 με τα S/R, HT, HC.



Σχήμα 4.13 Πυκνότητα των μιγμάτων του βιοντήζελ₂ με τα S/R, H/T, H/C.

Η σειρά κατάταξης των ντήζελ βάσης, με βάση την περιεκτικότητα σε υγρασία, είναι: **S/R>HT>HC**.

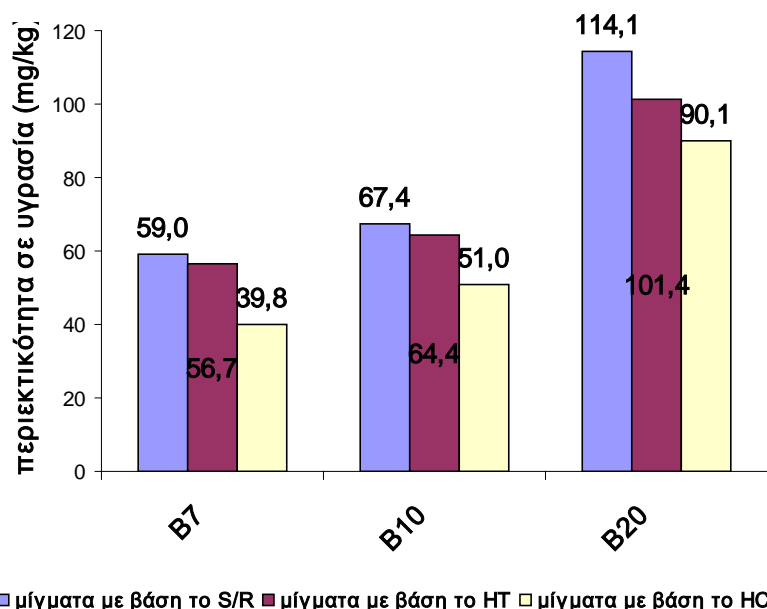
Γνωρίζοντας πως το Βιοντήζελ περιέχει κατά κανόνα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε νερό από τα συμβατικά καύσιμα ντήζελ, η προσθήκη του, αυξάνει εμφανώς την περιεκτικότητα σε νερό των μιγμάτων, με πιο έντονη, την αύξηση στο B20.



Σχήμα 4.14 Περιεκτικότητα σε νερό των μιγμάτων του βιοντήζελ₁ με τα S/R, H/T, H/C.

Επειδή η περιεκτικότητα σε νερό του βιοντήζελ1 είναι μεγαλύτερη από το δεύτερο, τα μίγματα του με τα ντήζελ, παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές υγρασίας.

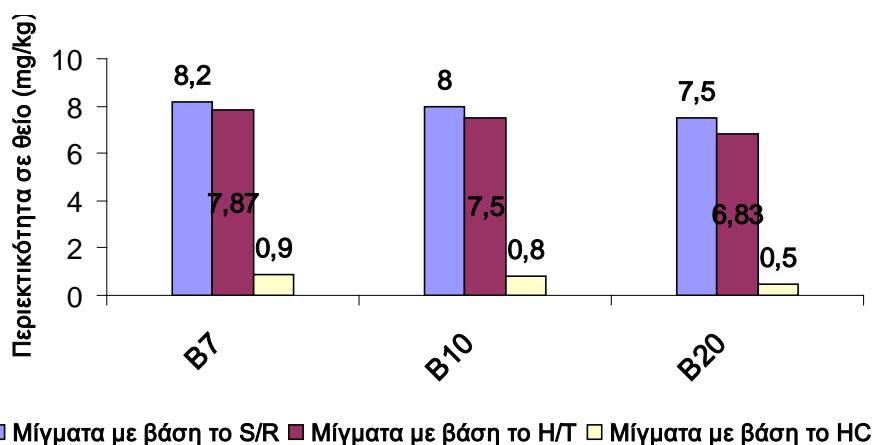
Όλα τα μίγματα, ωστόσο, είναι εντός Ευρωπαϊκών προδιαγραφών.



Σχήμα 4.14 Περιεκτικότητα σε νερό του βιοντήζελ2 με τα S/R, H/T, H/C.

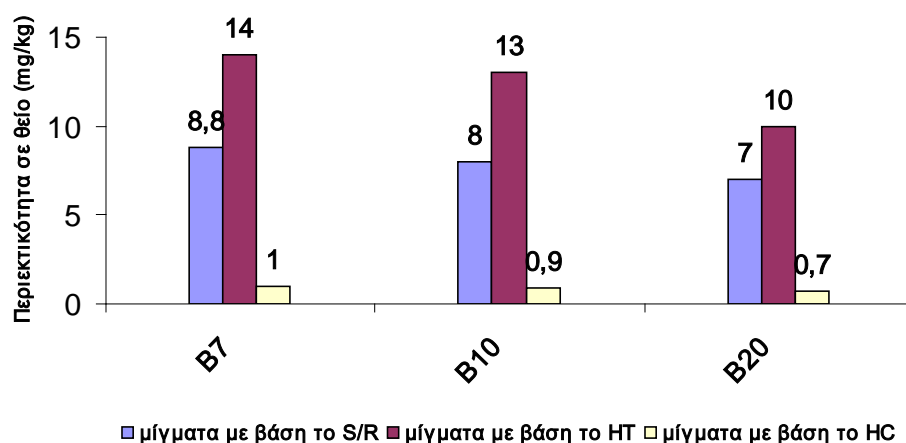
Και τα τρία ντήζελ έχουν υποστεί αποθείωση και αποτελούν προϊόντα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD).

Τα βιοντήζελ, περιέχουν ελάχιστες ποσότητες θείου και είναι εμφανές, πως τα μίγματα που προκύπτουν από την ανάμιξη των βιοντήζελ, με το ντήζελ H/T, παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε θείο, καθώς αυτό το συμβατικό καύσιμο, έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε θείο (9,4 ppm), με το S/R να κυμαίνεται σε παραπλήσια τιμή (9ppm). Τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο, παρουσιάζουν τα μίγματα των δύο βιοντήζελ με το καύσιμο ντήζελ H/C, το οποίο έχει περιεκτικότητα σε θείο <1ppm.



Σχήμα 4.16 Περιεκτικότητα σε θείο του βιοντήζελ1 με τα S/R, H/T, H/C.

Τα μίγματα του δεύτερου βιοντήζελ με τα ντήζελ, έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε θείο, όπως αναμενόταν, καθώς έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε θείο, από το πρώτο.



Σχήμα 4.17 Περιεκτικότητα σε θείο του βιοντήζελ2 με τα S/R, H/T, H/C.

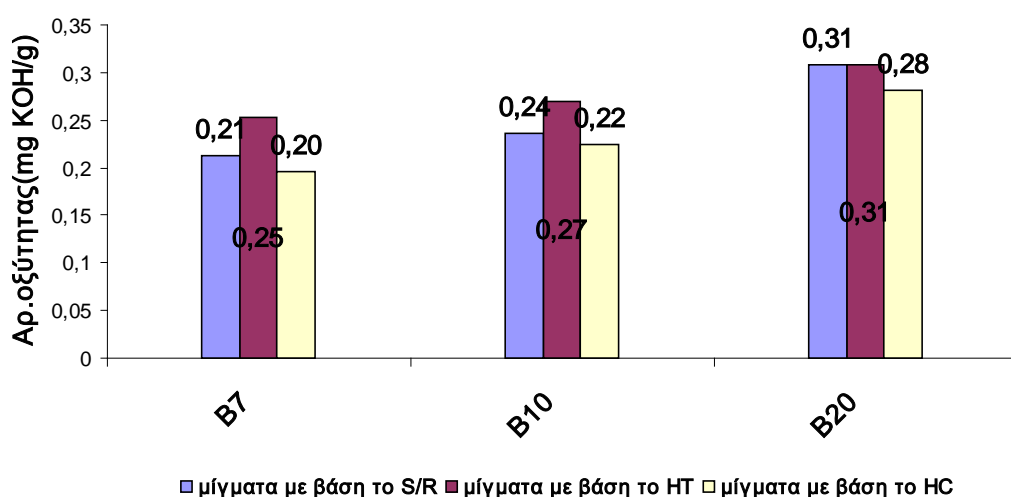
Ο αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ συνιστά μία από τις βασικότερες ποιοτικές του παραμέτρους καθώς είναι δηλωτικός τόσο της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά

οξέα όσο και της συγκέντρωσης των όξινων ενώσεων που παράγονται κατά την οξείδωση.

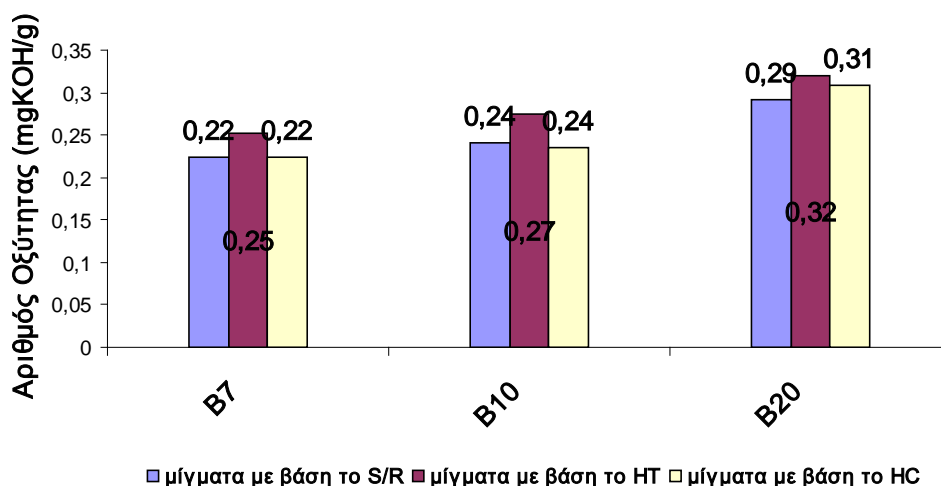
Χαμηλότερη οξύτητα μεταφράζεται σε μικρότερου διαβρωτική δράση του καυσίμου. Στα ντήζελ βάσης, η σειρά κατάταξης με βάση τον αριθμό οξύτητας είναι **HT>S/R>HC**.

Κατά την ανάμιξη, αύξηση της συγκέντρωσης του βιοντήζελ (το οποίο έχει υψηλότερους αριθμούς οξύτητας από τα συμβατικά ντήζελ), προκαλεί αισθητή αύξηση του αριθμού οξύτητας του μίγματος.

Είναι και τα μίγματα εντός προδιαγραφών, όπως και τα καύσιμα βάσης από τα οποία προέρχονται. Για τα βιοντήζελ ισχύει: **βιοντήζελ2>βιοντήζελ1**, γι αυτό και τα μίγματά τους, έχουν υψηλότερες τιμές οξύτητας.



Σχήμα 4.18 Αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ1 με τα S/R, H/T, H/C.



Σχήμα 4.19 Αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ2 με τα S/R, H/T, H/C.

➤ **4.2 Οξειδωτική Σταθερότητα**

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα από τη μέθοδο RSSOT, φαίνεται ότι τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλη ομοιογένεια με αυτά της μεθόδου Rancimat καθώς η κατάταξη της οξειδωτικής σταθερότητας είναι η ίδια.

Τα δύο βιοντήζελ, παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια αντοχή στην οξείδωση, με το πρώτο να υπερτερεί οριακά του δεύτερου. Όσον αφορά την κατώτερη προδιαγραφή των 8 ωρών που προδιαγράφεται στο ισχύον πρότυπο EN 14214, και τα δύο βιοντήζελ είναι κάτω του ορίου. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως από τη στιγμή παραγωγής των δύο εργοστασιακών βιοντήζελ, μέχρι τη στιγμή της μέτρησης της οξειδωτικής τους σταθερότητας, μεσολάβησε κάποιο χρονικό διάστημα, και πιθανόν σε αυτό να οφείλεται η μικρή απόκλιση από τις προδιαγραφές.

Σε γενικές γραμμές, πάντως, οι χρόνοι επαγωγής των μιγμάτων αντικατοπτρίζουν ως ένα σημείο την οξειδωτική συμπεριφορά των καυσίμων βάσης, με κάποιες της διαφοροποιήσεις.

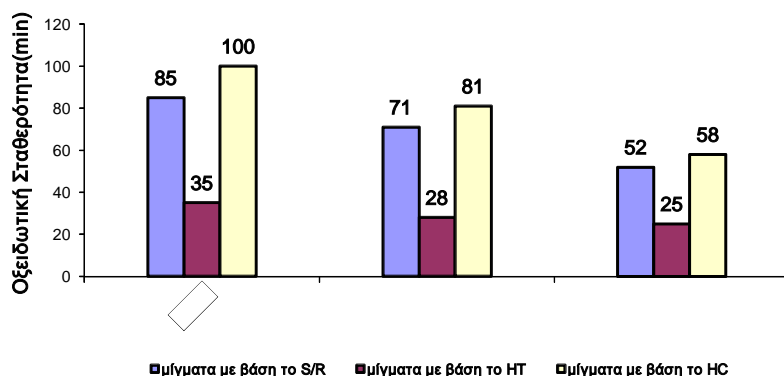
Καθώς όμως η μέθοδος Rancimat, όπως προαναφέρθηκε, δεν έχει εφαρμογή στα πετρελαιοειδή, η σύγκριση της οξειδωτικής σταθερότητας των ντήζελ βάσης με αυτήν των αντίστοιχων μιγμάτων τους πραγματοποιείται με τη μέθοδο RSSOT.

Τη χαμηλότερη αντοχή στην οξείδωση, και με τις δύο μεθόδους, παρουσιάζουν τα μίγματα του **USLD-HT**, όπως αναμενόταν, αφού το ντήζελ της υδρογονοκατεργασίας, ήταν το πιο ευπαθές. Την καλύτερη συμπεριφορά στην οξείδωση, από τα τρία ντήζελ, εμφανίζει το **USLD-S/R**. Η κατάταξη με βάση την οξειδωτική σταθερότητα, των ντήζελ, είναι: **S/R>HC>HC**.

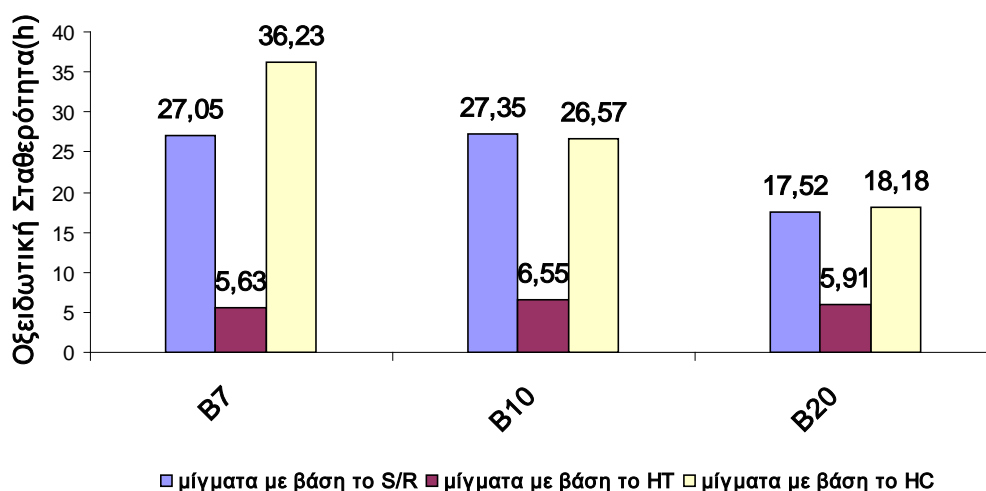
Πιθανόν, ο τρόπος παραγωγής τους, ευθύνεται για τις ιδιότητες τους. Ωστόσο, στην πλειοψηφία τους, τα μίγματα του **HC**, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή από αυτά του **S/R**, και στις δύο μεθόδους. Επειδή όμως οι χρόνοι επαγωγής κυμαίνονται σε

παραπλήσιες τιμές, και λαμβάνοντας υπόψη την επαναληψιμότητα των συσκευών Rancimat και PetroOxy, θα μπορούσαμε να πούμε πως τα δύο αυτά ντήζελ, συμπεριφέρονται σχεδόν το ίδιο στην οξείδωση.

Συγκρίνοντας τα μίγματα μεταξύ τους, αύξηση της υποκατάστασης του συμβατικού ντήζελ με μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, έχει αρνητική επίδραση στην αντοχή στην οξείδωση.



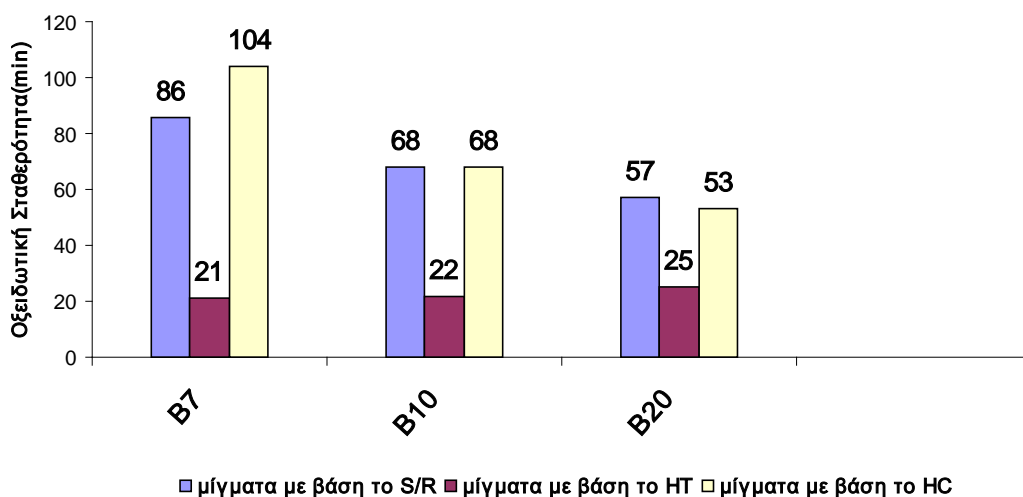
Σχήμα 4.20 Οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων του βιοντήζελ με τα S/R, H/T, H/C, με τη συσκευή Rancimat.



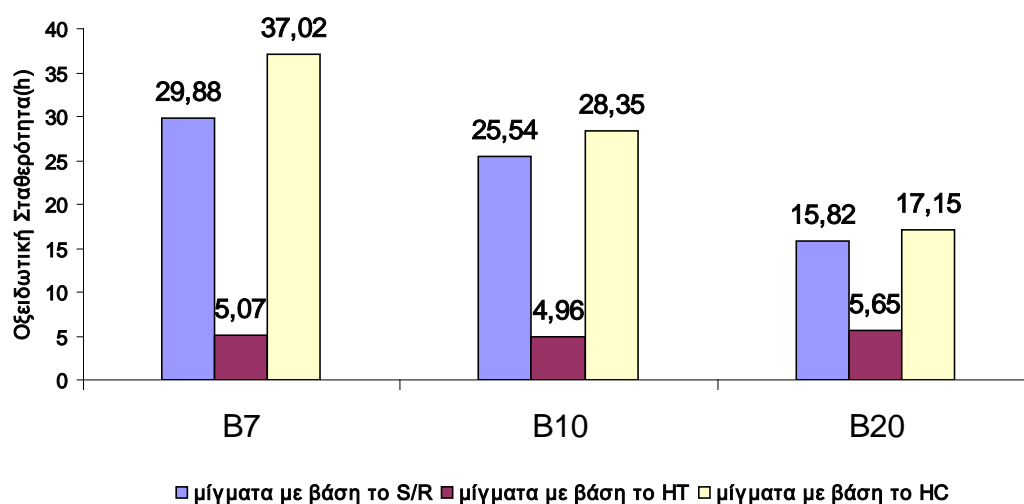
Σχήμα 4.21 Οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων του βιοντήζελ2 με τα S/R, H/T, H/C, με τη συσκευή Rancimat.

Την προδιαγραφή των 20 ωρών που ισχύει για τα B7 μίγματα, δεν την πληρούν τα μίγματα και των δύο βιοντήζελ με το H/T.

Το μίγμα B10 του βιοντήζελ1 με το HT, στη μέθοδο Rancimat, εμφανίζει ελάχιστα καλύτερη συμπεριφορά από το αντίστοιχο B7. Η διαφορά, ωστόσο, είναι τόσο μικρή, που θεωρείται πως σχεδόν τα δύο μίγματα αντιδρούν το ίδιο στην οξείδωση.



Σχήμα 4.22 Οξειδωτική σταθερότητα μιγμάτων βιοντήζελ1 με τα S/R, H/T, H/C, στη συσκευή PetroOxy.



Σχήμα 4.23 Οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ2 με τα S/R, H/T, H/C, με τη συσκευή Rancimat .

Τα μίγματα του βιοντήζελ2, παρουσιάζουν οριακά χαμηλότερη αντοχή στην οξείδωση από αυτά του βιοντήζελ1, με εξαίρεση το μίγμα B7 του **HC**, που εμφανίζει οριακά καλύτερη συμπεριφορά από το αντίστοιχο μίγμα B7 του **HC** με το πρώτο βιοντήζελ. Με βάση, ωστόσο, την επαναληψιμότητα των συσκευών, μπορώ να θεωρήσω, πως οι τιμές των χρόνων επαγωγής είναι παρόμοιες.

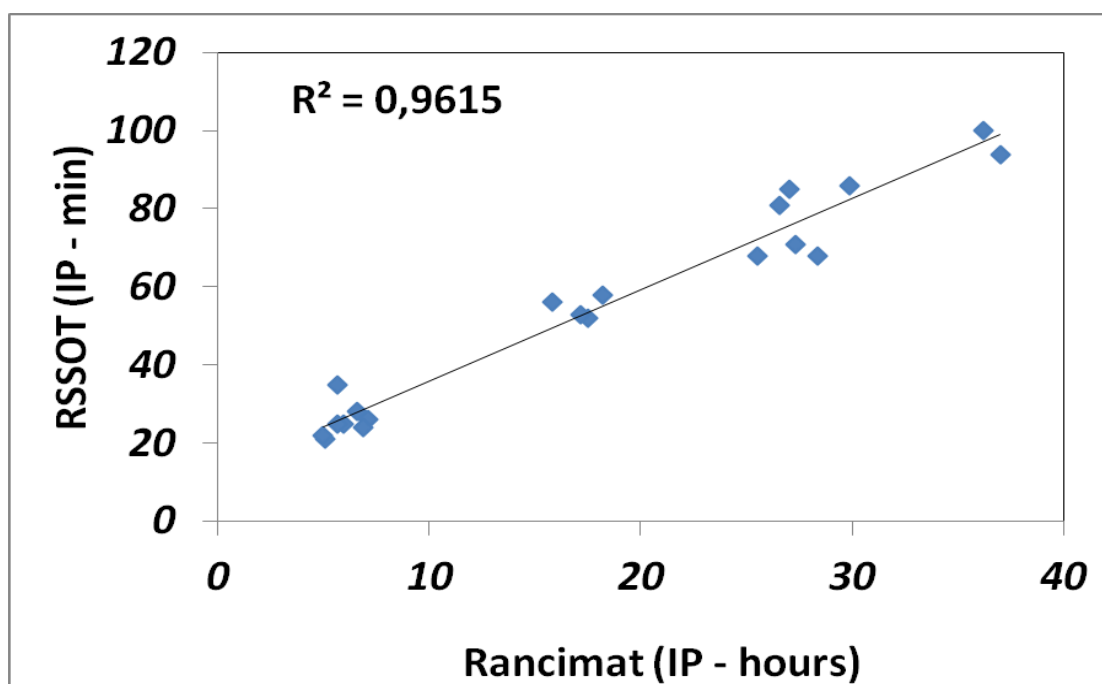
4.2 i Συγκριτική αξιολόγηση των μεθόδων Rancimat και RSSOT

Καθώς και οι δύο συσκευές εξέτασης της οξειδωτικής σταθερότητας βρίσκουν εφαρμογή στο βιοντήζελ και στα μίγματα αυτού με συμβατικού ντήζελ μέσω πρότυπων δοκιμαστικών μεθόδων, υφίσταται η ανάγκη να υπάρξει μια συσχέτιση των δύο αυτών μεθόδων. Απώτερος στόχος είναι ο καθορισμός ενός κατώτατου αποδεκτού ορίου για τη μέθοδο RSSOT (PetroOxy) ο οποίος θα μπορεί να ενσωματωθεί στην προδιαγραφή EN 590 για το εμπορικό καύσιμο ντήζελ που διακινείται στα κράτη-μέλη της E.E.

Είναι αναγκαίο, βέβαια, να επισημανθεί ότι πρόκειται για δύο μεθόδους οι οποίες αξιολογούν μεν και οι δύο την αντοχή ενός καυσίμου στην οξείδωση υπό την επιβολή διαφορετικών συνθηκών και παραμέτρων δε. Η διαφορετική θερμοκρασία και πίεση δύναται να επιδράσουν όχι μόνο στο μηχανισμό οξείδωσης που σε κάθε περίπτωση ακολουθείται [Gardner 1989; Denisov 2005] αλλά και να μεταβάλλουν ή να απενεργοποιήσουν ενδεχομένως τη δράση των αντιοξειδωτικών ουσιών [Hamamat and Nawar 1991; Reda 2011]. Επομένως οποιαδήποτε απόπειρα συσχέτισης των δύο μεθόδων θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα δεδομένα αυτά καθώς οι όποιες αποκλίσεις παρουσιάζονται είναι συνυφασμένες και με αυτά.

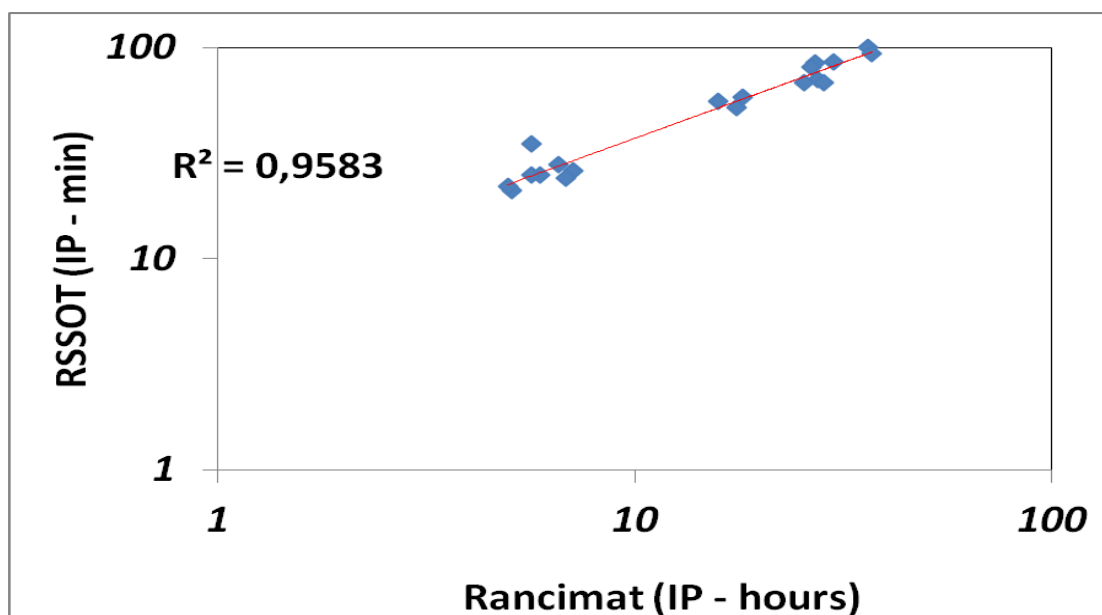
Τα παραπάνω παρείχαν το κίνητρο ώστε να επιχειρηθεί η ανεύρεσης κάποιου συσχετισμού μεταξύ των δύο μεθόδων με βάση τα πειραματικά δεδομένα που έχουν

προκύψει από τους προσδιορισμούς της οξειδωτικής σταθερότητας οι οποίοι αναλύθηκαν προηγουμένως. Το διάγραμμα διασποράς των τιμών παρουσιάζονται στα διάγραμμα του **σχήματος 4.30** που αφορούν συσχετίσεις με γραμμική παλινδρόμηση και λογαριθμική απεικόνιση. Παρατηρείται ότι τα δεδομένα προσαρμόζονται με μια ικανοποιητική συσχέτιση με γραμμική παλινδρόμηση και έναν συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0.96$.



Σχήμα 4.30. Διάγραμμα διασποράς για τα δεδομένα που αφορούν στις μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας των μεθυλεστέρων και τους μειγμάτων τους με τις μεθόδους Rancimat και PetroOxy (*RSSOT IP <150 min*)

Με βάση αυτή τη σχέση φαίνεται το όριο των 6 ωρών της μεθόδου Rancimat να αντιστοιχεί σε περίπου 20 λεπτά στη μέθοδο RSSOT.



➤ 4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ FAME και ULSD

4.3.1 Μεταβολή Φυσικοχημικών Χαρακτηριστικών

Τα υπό εξέταση καύσιμα βάσης FAME και ULSD αναλύθηκαν μετά τη διαδικασία οξείδωσης στη συσκευή RSSOT ως προς τις εξής φυσικοχημικές ιδιότητες :

- Κινηματικό Ιξώδες στους 40 °C
- Πυκνότητα στους 15 °C
- Αριθμός Οξύτητας

με σκοπό να μελετηθεί η έκταση της μεταβολής αυτών των ποιοτικών χαρακτηριστικών λόγω των διεργασιών οξείδωσης. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του αριθμού οξύτητας των μιγμάτων τους B7, B10, B20. Στον Πίνακα 4.7, παρουσιάζονται οι τιμές των οξειδωμένων καυσίμων βάσης.

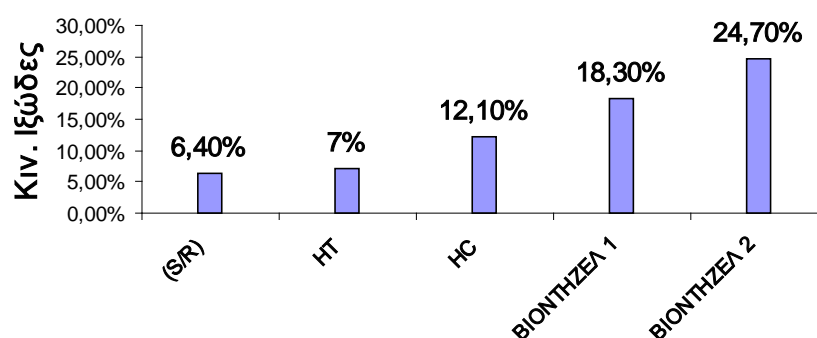
Πίνακας 4.7. Συγκεντρωτικός πίνακας μετρήσεων που αφορούν στα οξειδωμένα καύσιμα βάσης.

Δείγμα	Αριθμός Οξύτητας (mgKOH/g)	Κινηματικό Ιξώδες 40 °C (mm ² /s)	Πυκνότητα, 15°C (kg/m ³)
ULSD H/C	0,95	4,843	0,835
ULSD S/R	0,9	3,929	0,839
ULSD H/T	1,1	3,328	0,845
Βιοντήζελ1	1,18	5,138	0,894
Βιοντήζελ2	1,35	5,241	0,895

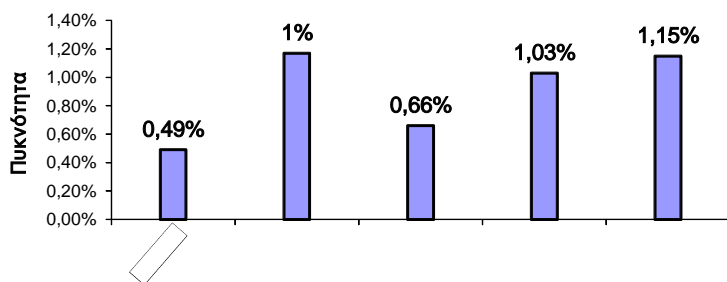
Είναι εμφανές ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές των υπό εξέταση ποιοτικών παραμέτρων έχουν αυξηθεί αισθητά μετά το πέρας της οξειδωτικής δράσης, με την αύξηση αυτή να παρουσιάζεται διαφοροποιημένη ανάλογα με το καύσιμο βάσης.

4.3.1 i Κινηματικό Ιξώδες – Πυκνότητα

Στα Σχήματα 4.24 - 4.25 δίνονται οι ποσοστιαίες μεταβολές του κινηματικού ιξώδους και της πυκνότητας για τα οξειδωμένα στη συσκευή RSSOT ντήζελ βάσης H/T, S/R, H/C, όσο και στα βιοντήζελ1 και βιοντήζελ2.



Σχήμα 4.24 Ποσοστιαία μεταβολή του Κινηματικού Ιξώδους, μετά από οξείδωση με τη μέθοδο RSSOT.



Σχήμα 4.25 Ποσοστιαία μεταβολή της πυκνότητας των καυσίμων βάσης, μετά την οξείδωση με τη μέθοδο RSSOT.

- **Η αύξηση του ιξώδους** είναι το προφανές αποτέλεσμα του σχηματισμού συστατικών υψηλού μοριακού βάρους.

Γενικά η αύξηση του ιξώδους και της πυκνότητας συνδυαζόμενες με χαμηλότερη πτητικότητα μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων του καυσίμου κατά τον ψεκασμό του στον θάλαμο καύσης.

Για τα τρία καύσιμα ντήζελ παρατηρείται ότι η αύξηση του κινηματικού ιξώδους μετά την οξείδωση είναι σχετικά χαμηλή με την ποσοστιαία μεταβολή να είναι ίση με **7% και 12% και 6,4%** για το **H/T και H/C και S/R** αντίστοιχα.

Τα δύο βιοντήζελ, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αύξηση του κινηματικού ιξώδους, της τάξης του **18,3% το πρώτο και 24,7% το δεύτερο**.

- Η διαδικασία της οξείδωσης έχει επιφέρει ποσοστιαία μεταβολή και **στην πυκνότητα** των καυσίμων βάσης, με τη διαφορά όμως ότι οι μεταβολές - όπως και αναμενόταν - είναι αισθητά μικρότερης κλίμακας σε σχέση με τις αντίστοιχες μεταβολές που παρατηρήθηκαν στην περίπτωση του κινηματικού ιξώδους. Η αύξηση κυμαίνεται μεταξύ **0.49% και 1,15%**.

Γενικά στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι κυρίως ο σχηματισμός όξινων και πολυμερών προϊόντων κατά τη διαδικασία της οξείδωσης συμβάλλει στην αύξηση της πυκνότητας [Waynick 2005].

4.3.1 ii Αριθμός Οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας του βιοντήζελ συνιστά μία από τις βασικότερες ποιοτικές του παραμέτρους καθώς είναι δηλωτικός τόσο της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FAAs) όσο και της συγκέντρωσης των όξινων ενώσεων που παράγονται κατά την οξείδωση [Waynick 2005]. Επί του πρακτέου η χαμηλότερη οξύτητα μεταφράζεται σε μικρότερη διαβρωτική δράση του καυσίμου. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι η πηγή της χαμηλότερης σταθερότητας οξείδωσης· αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν υπεροξειδία και καταλήγουν σε παραπροϊόντα υποβάθμισης, που μπορεί να προκαλέσουν λάσπη και βερνίκωμα στο σύστημα του καυσίμου.

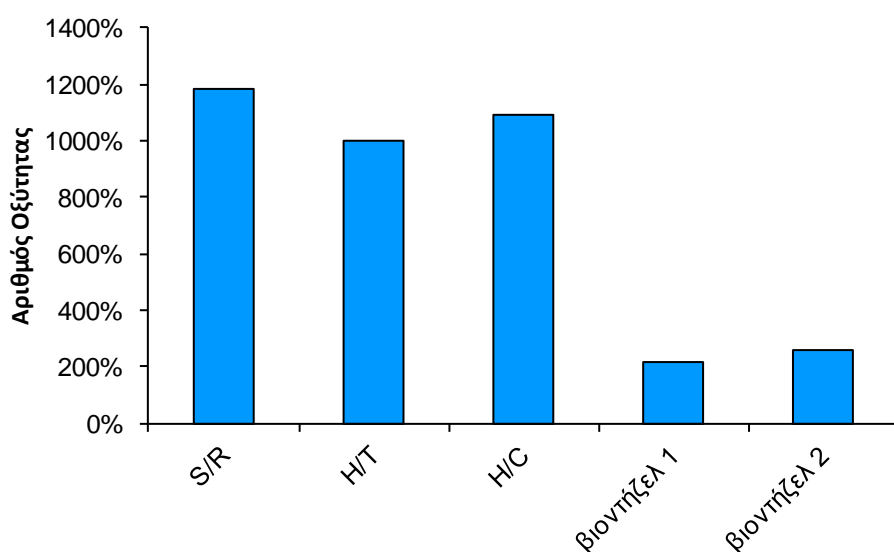
Σύμφωνα με το πρότυπο EN 14214, η τιμή 0.5 mgKOH/g, ορίζεται ως η ανώτερη επιτρεπτή τιμή για τον αριθμό οξύτητας του βιοντήζελ. Αντιθέτως για το συμβατικό ντήζελ και τα μείγματα αυτού με βιοντήζελ δεν υφίσταται συγκεκριμένη προδιαγραφή. Εντούτοις, καθώς η παράμετρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν ένδειξη της στάθμης οξείδωσης τη δεδομένη στιγμή, η ανάλυση των οξειδωμένων 95μειγμάτων με βάση αυτή την ιδιότητα παρέχει ενδιαφέρουσες πληροφορίες.

Τα καύσιμα βάσης, αναλύθηκαν ως προς την παράμετρο του αριθμού οξύτητας αμέσως μετά την παραλαβή τους από τη συσκευή οξείδωσης RSSOT, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN 14104. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.23 όπου απεικονίζεται η ποσοστιαία μεταβολή.

Οι συνθήκες που εφαρμόζονται στη μέθοδο οξείδωσης RSSOT (140°C, 700kPa) έχουν δραματική επίπτωση στην οξύτητα των μειγμάτων. Η εξέλιξη της οξύτητας, σε τέτοιο βαθμό ώστε να υπερβαίνει τη μονάδα, γενικά κατά το στάδιο αποθήκευσης, δεν είναι κάτι το μη ρεαλιστικό, παρ' όλα αυτά απαιτείται μακροχρόνια παρακολούθηση και πιο απαιτητικές συνθήκες. Ο ρυθμός αύξησης της οξύτητας είναι συνήθως ανεξάρτητος της αρχικής τιμής εκκίνησης αλλά εξαρτάται από την

οξειδωτική σταθερότητα ως εξής: όσο υψηλότερη είναι η οξειδωτική σταθερότητα τόσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός παραγωγής όξινων συστατικών. Γενικά ο υψηλός αριθμός οξύτητας είναι αποτέλεσμα της παραγωγής κατά την οξείδωση μικρομοριακών καρβοξυλικών οξέων και όξινων δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης.

Από το διάγραμμα του **Σχήματος 4.26** παρατηρείται ότι στην περίπτωση των ντήζελ οι ποσοστιαίες μεταβολές του αριθμού οξύτητας είναι σημαντικά υψηλότερες, από αυτές των βιοντήζελ, και να κυμαίνεται μεταξύ 1053,7-1182,5%.



Σχήμα 4.26 Ποσοστιαία μεταβολή του Αριθμού οξύτητας των καυσίμων βάσης μετά την οξείδωση με τη μέθοδο RSSOT.

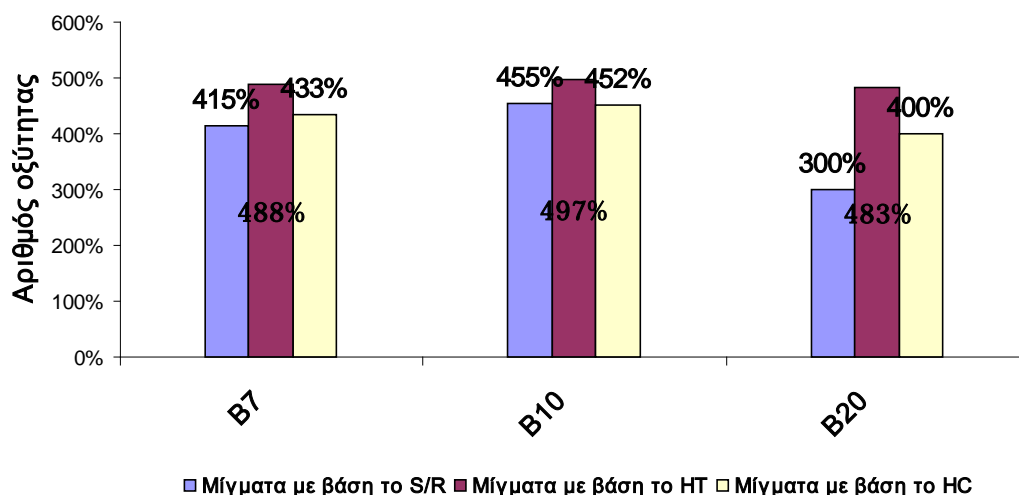
Στον Πίνακα 4.8. παρουσιάζονται οι τιμές του αριθμού οξύτητας, μετά την οξείδωση με τη μέθοδο RSSOT, των μιγμάτων B7, B10, B20

Πίνακας 4.8 Αριθμός οξύτητας των οξειδωμένων μιγμάτων B7, B10, B20.

Δείγμα	Αριθμός οξύτητας
S/R-Βιοντήζελ 1 7%	1,03
S/R- Βιοντήζελ 1 10%	1,12
S/R -Βιοντήζελ 1 20%	1,22
HT- Βιοντήζελ 1 7%	1,47
HT- Βιοντήζελ 1 10%	1,55
HT- Βιοντήζελ 1 20%	1,75
HC- Βιοντήζελ 1 7%	1,12
HC- Βιοντήζελ 1 10%	1,27
HC- Βιοντήζελ 1 20%	1,35
S/R-Βιοντήζελ 2 7%	1,68
S/R- Βιοντήζελ 2 10%	1,78
S/R -Βιοντήζελ 2 20%	2,01
HT- Βιοντήζελ 2 7%	2,24
HT- Βιοντήζελ 2 10%	2,53
HT- Βιοντήζελ 2 20%	3,1
HC- Βιοντήζελ 2 7%	1,75
HC- Βιοντήζελ 2 10%	1,8
HC- Βιοντήζελ 2 20%	1,9

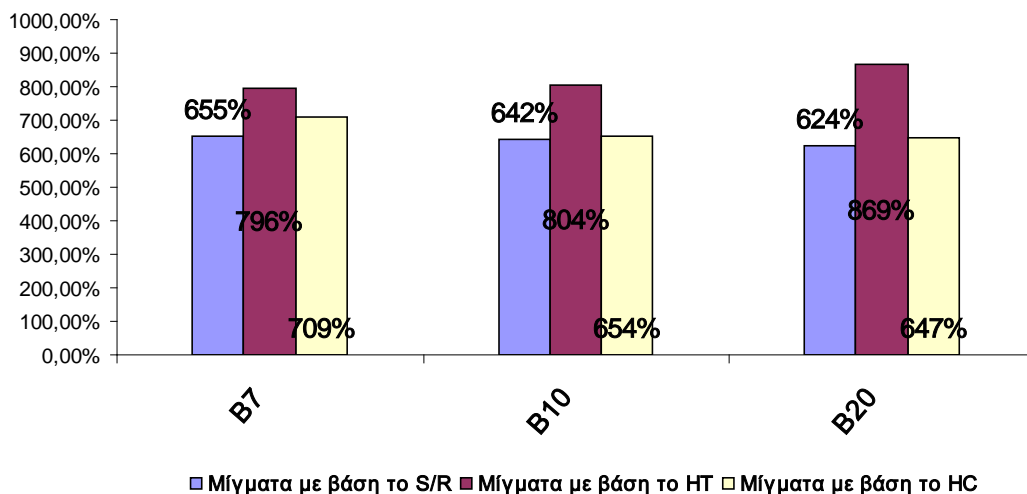
Η αύξηση της συγκέντρωσης, του μίγματος, σε FAME, προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού οξύτητας.

Στα σχήματα 4.27 και 4.28, απεικονίζεται και γραφικά η ποσοστιαία μεταβολή του αριθμού οξύτητας των μιγμάτων B7, B10, B 20. Παρατηρείται πως το H/T, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση της οξύτητας, στην ανάμιξη του και με τα δύο βιοντήζελ. Ακολουθούν τα μίγματα του H/C, ενώ τα μίγματα του S/R, εμφάνισαν συνολικά μικρότερες μεταβολές στον αριθμό οξύτητας σε σύγκριση με τα μίγματα των άλλων δυο καυσίμων βάσης. Παρατηρούμε πως η ποσοστιαία μεταβολή του αριθμού οξύτητας των μιγμάτων, ακολουθεί τη **σειρά κατάταξης των ντήζελ βάσης, που είναι : H/T>H/C>S/R**



Σχήμα 4.29 Ποσοστιαία μεταβολή του αριθμού οξύτητας των μιγμάτων του βιοντήζελλ με τα S/R, H/T, H/C, μετά την οξείδωση με τη μέθοδο RSSOT.

Τα μίγματα των τριών ντήζελ με το δεύτερο Βιοντήζελ, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αύξηση στον αριθμό οξύτητάς τους,



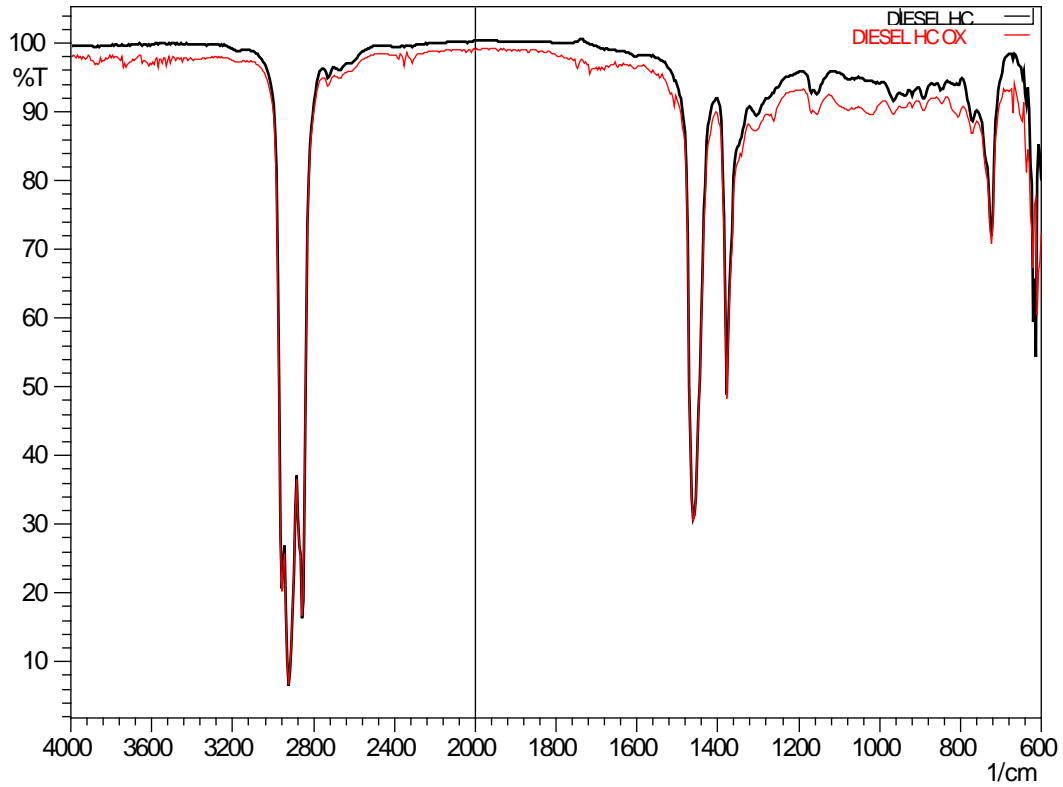
Σχήμα 4.30. Ποσοστιαία μεταβολή του αριθμού οξύτητας των μιγμάτων του βιοντήζελλ2 με τα S/R, H/T, H/C, μετά την οξείδωση με τη μέθοδο RSSOT.

4.4

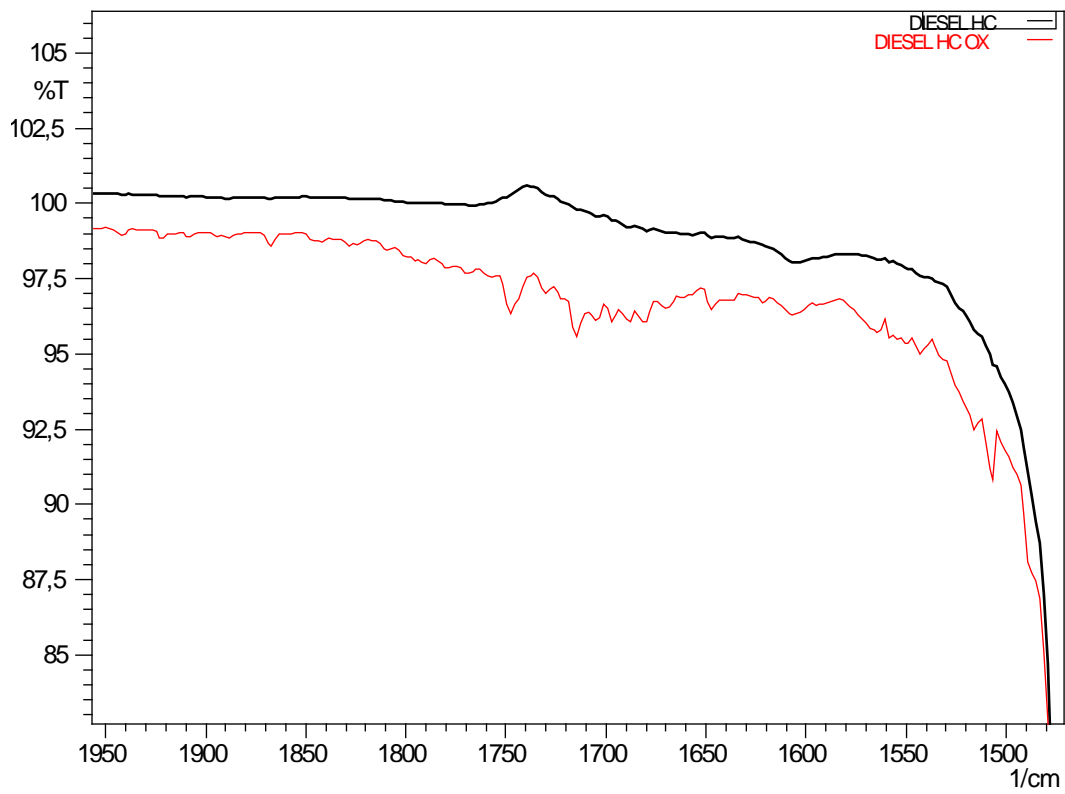
Φάσματα Υπερύθρου

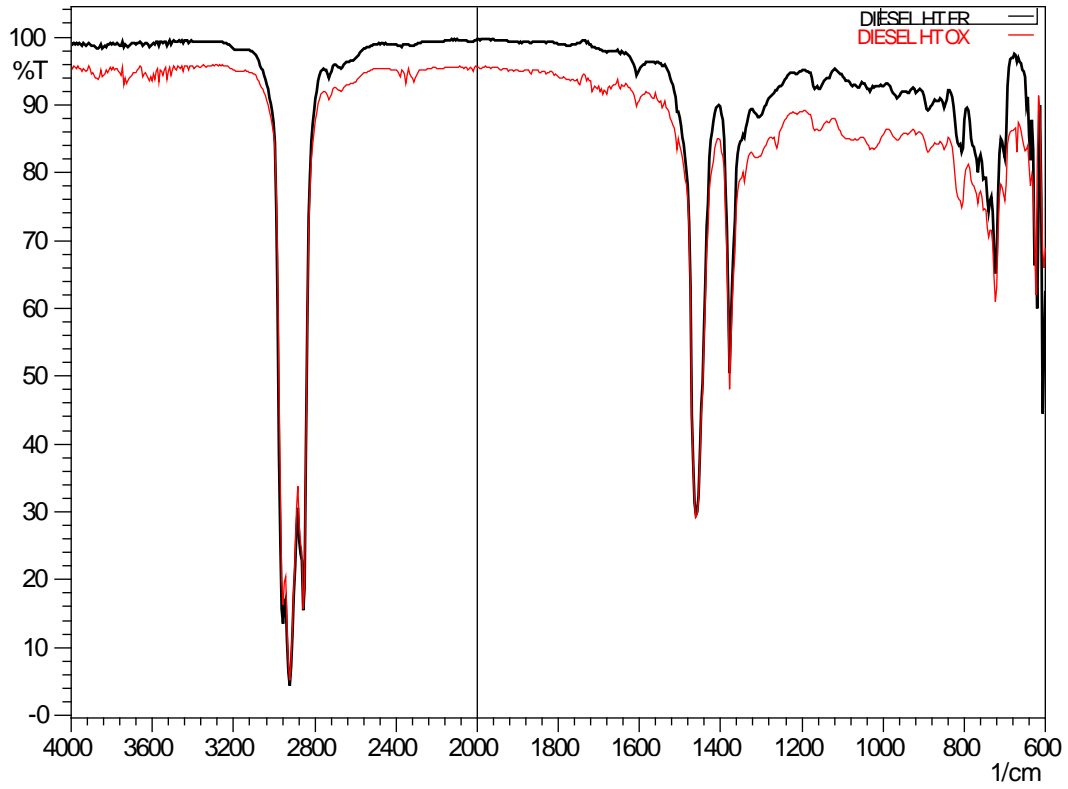
Σε επόμενο στάδιο τα παραπάνω καύσιμα βάσης (S/R, H/T, H/C) αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) τόσο στην αρχική όσο και στην (επιταχυνόμενα) οξειδωμένη τους κατάσταση. Σκοπός ήταν να υποδειχθούν οι σχετικές μεταβολές στη σύστασή τους, που προκύπτουν υπό την επίδραση έντονα οξειδωτικών συνθηκών. Τα φάσματα ελήφθησαν με χρήση της τεχνικής εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection - ATR). Συγκρίνοντας τα φάσματα πριν και μετά την οξείδωση παρατηρήθηκε ότι οι ζώνες απορρόφησης που παρουσιάζουν ουσιαστική μεταβολή είναι δύο και συγκεκριμένα η πρώτη μεταξύ $1680 - 1760 \text{ cm}^{-1}$ και η δεύτερη στο εύρος $1240-1320 \text{ cm}^{-1}$

Στα παρακάτω γραφήματα, παρουσιάζονται σε αντιπαραβολή το φάσμα υπέρυθρου του αρχικού (μαύρη γραμμή) και του οξειδωμένου (κόκκινη γραμμή) για τη ζώνη απορρόφησης $1620 - 1780 \text{ cm}^{-1}$ για τα ντήζελ και $1650-1725 \text{ cm}^{-1}$, για τα βιοντήζελ.

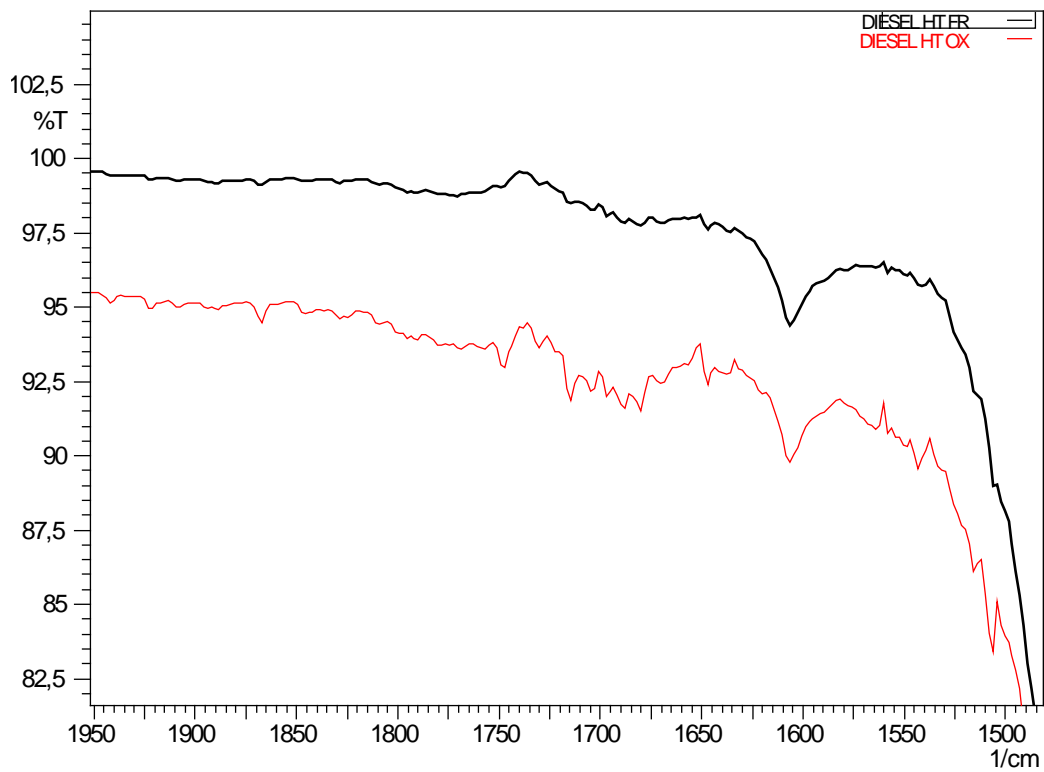


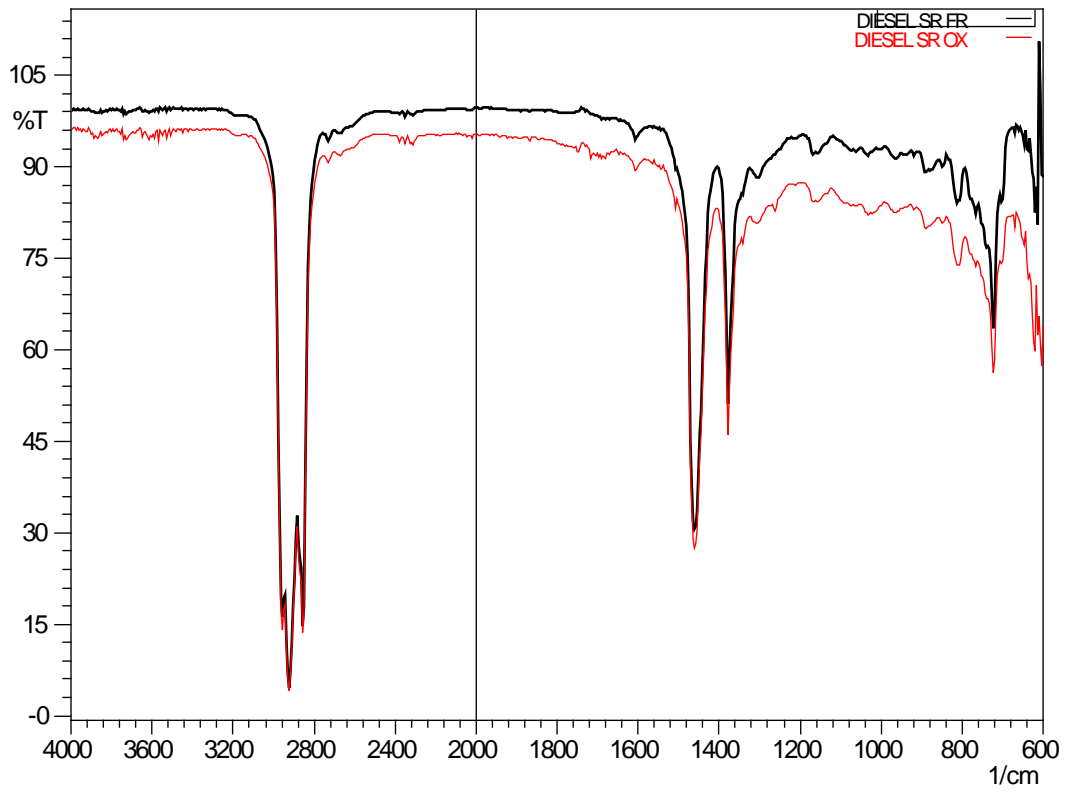
a)



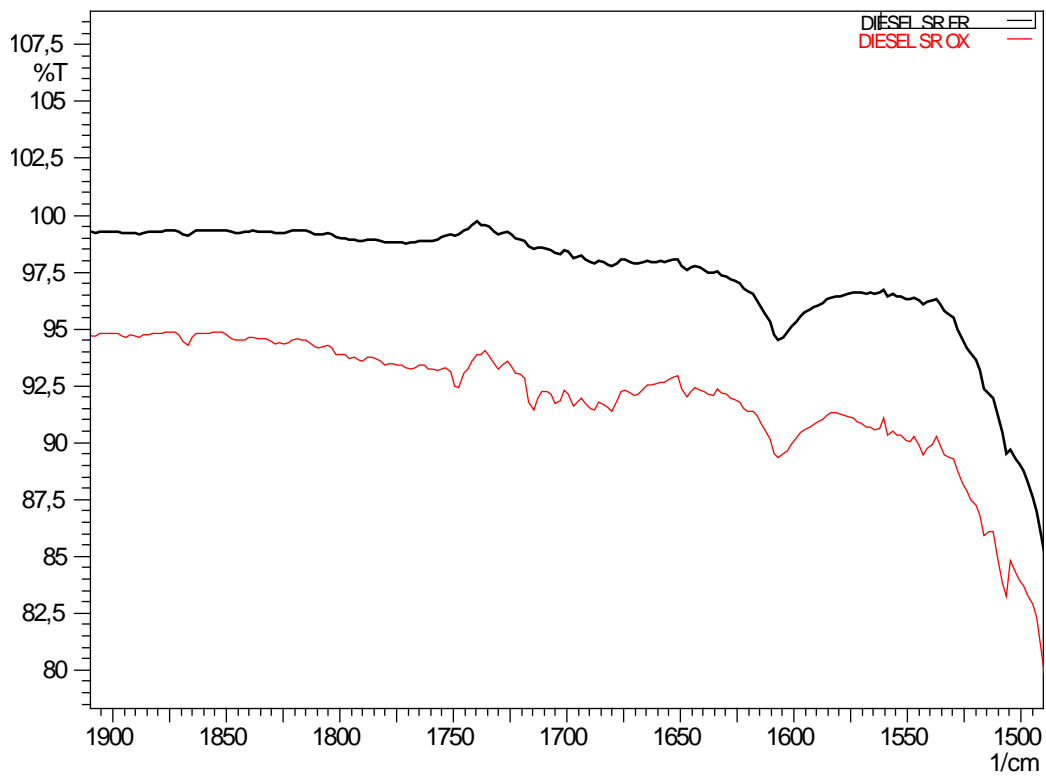


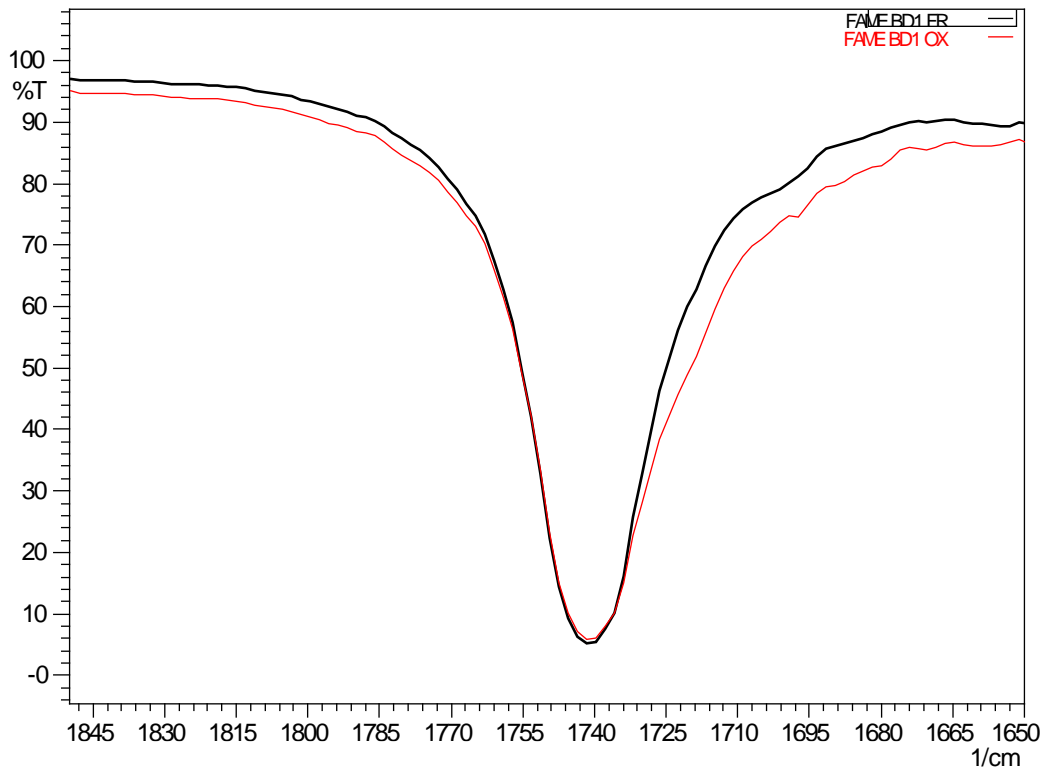
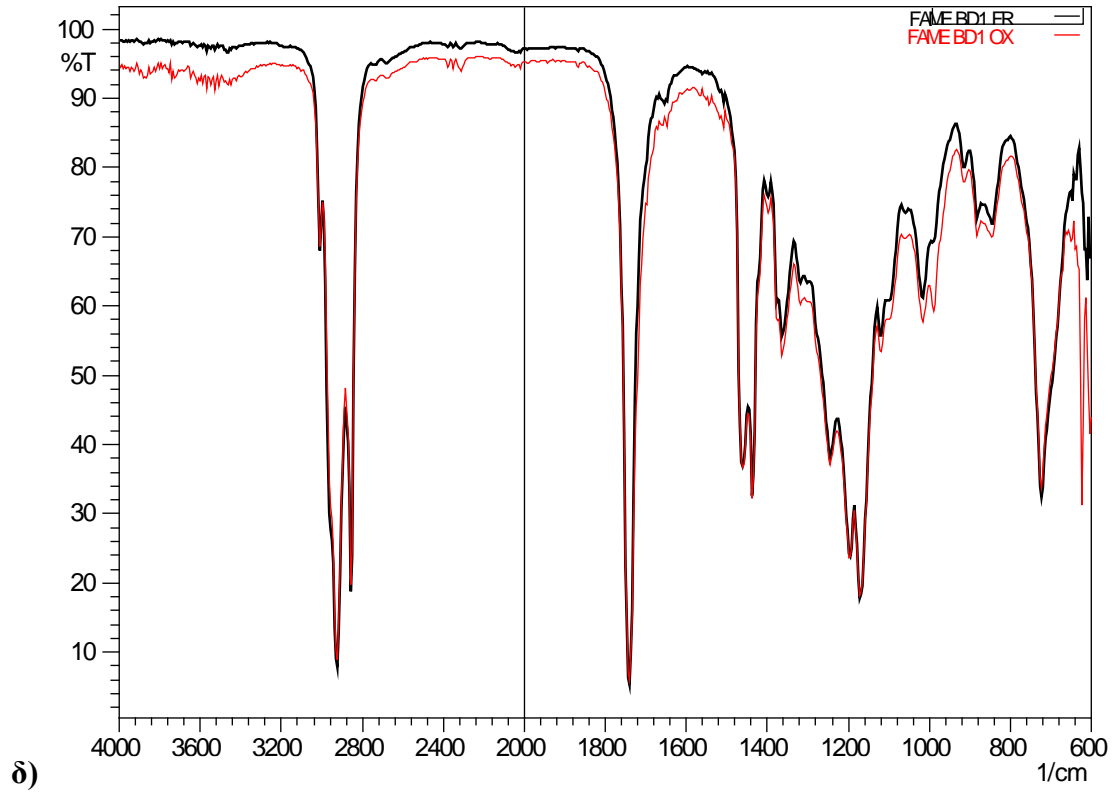
β)

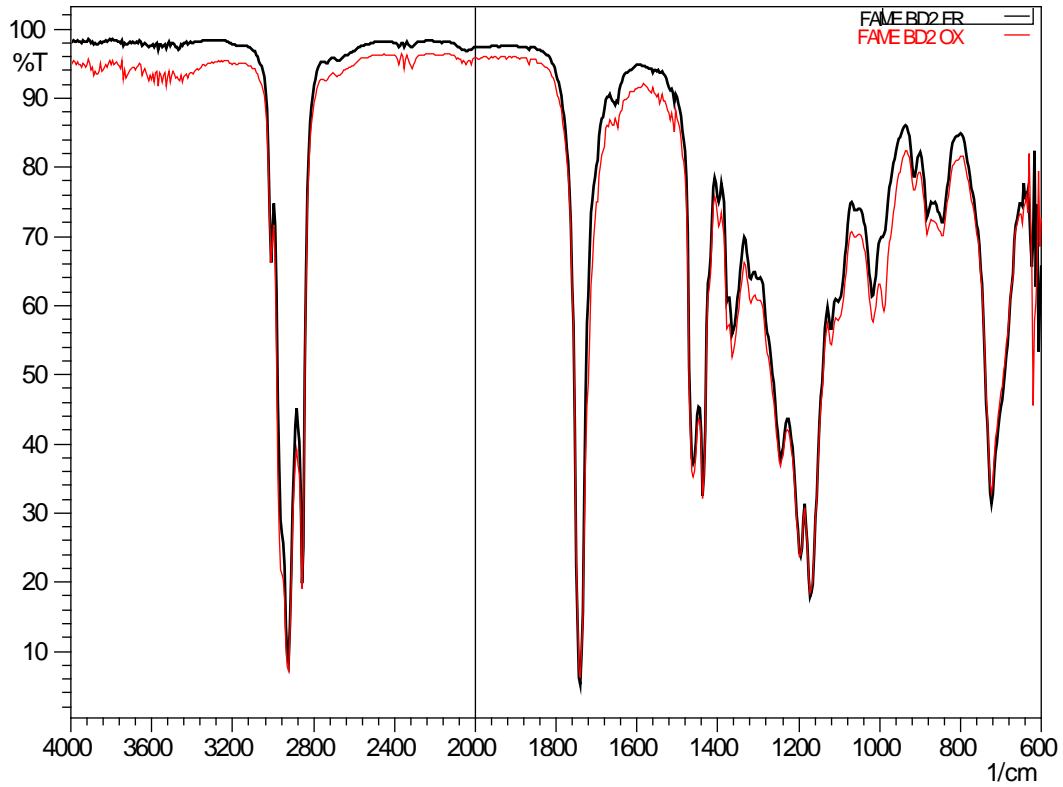




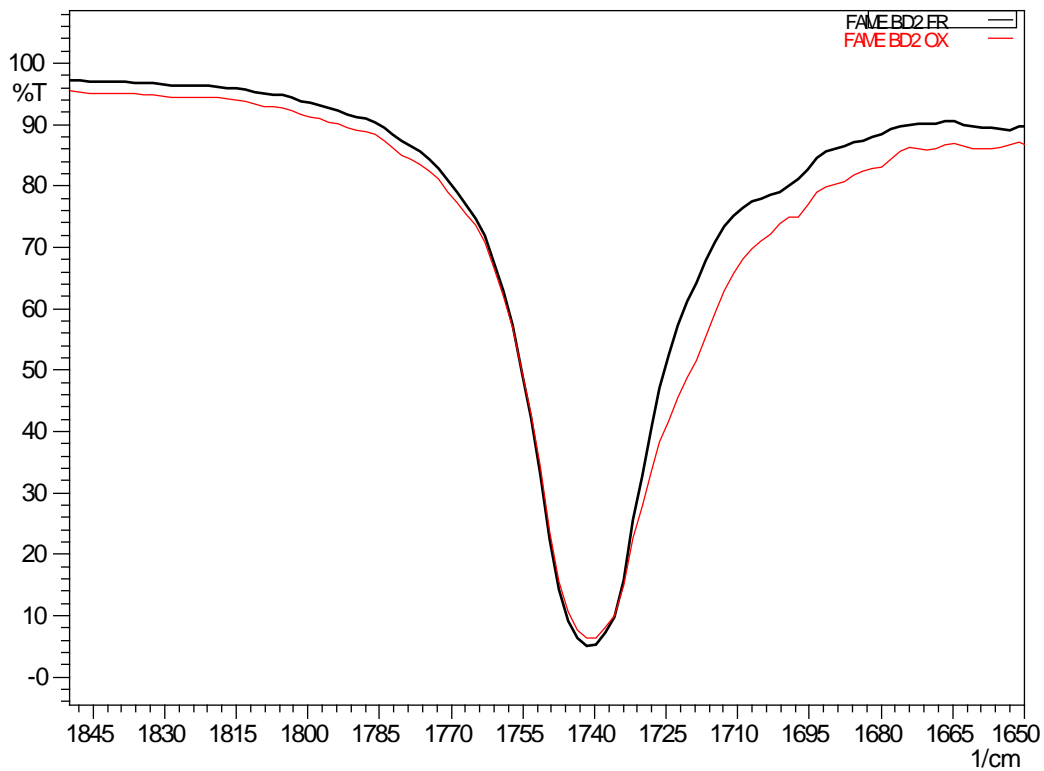
γ)







ε)



Σχήμα 4.31 Φάσματα υπερόθρου στην περιοχή 1600-1900 cm^{-1} των φρέσκων (μαύρο) και οξειδωμένων (κόκκινο) καυσίμων βάσης: α)H/C, β)H/T, γ)S/R, δ)βιοντήζελ1 ε)βιοντήζελ2

Στα δείγματα των βιοντήζελ, η οξείδωση επιφέρει μείωση στην ένταση της κορυφής που συναντάται στον κυματαριθμό 1740cm^{-1} .

Η κορυφή, αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων και η μείωση της απορρόφησης υποδηλώνει διεργασίες υδρόλυσης και γενικά αποδόμησης του εστέρα [Stromberg et al 2013].

Στη γειτονική ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων, παρατηρείται πλάτυνση της κορυφής και σταδιακή ανάπτυξη της απορρόφησης η οποία είναι ιδιαίτερα εμφανής και είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας καρβοξυλικών οξέων (τα οποία δημιουργούνται μέσω της διάσπασης των υδρο-υπεροξειδίων κατά τις αντιδράσεις του σταδίου τερματισμού), καθώς και άλλων προϊόντων της οξείδωσης με καρβονυλομάδα (αλδεΐδες, κετόνες.) [Conceição et al 2007; Araújo et al 2011].

Στα ντήζελ, μεταβολή παρατηρείται στην περιοχή 1600-1710 για το H/C, 1630-1750 για το S/R και το H/T, όπου είναι ιδιαίτερα εμφανής η αύξηση της έντασης της κορυφής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη μιας σειράς φυσικοχημικών ιδιοτήτων και κυρίως της οξειδωτικής σταθερότητας, αυτούσιων ντήζελ, αυτούσιων βιοντήζελ και των μιγμάτων B7, B10, B20 ντήζελ/βιοντήζελ με τις μεθόδους Rancimat (EN 14112 για αυτούσιο βιοντήζελ και EN 15751 για μίγμα) και PetroOXY (ASTMD 7525), καθώς και στις επιπτώσεις που δύναται να επιφέρει η οξείδωση σε συγκεκριμένες ιδιότητες καθώς και στη σύσταση και τα χαρακτηριστικά των διαφόρων μιγμάτων ντήζελ – βιοντήζελ. Πιο συγκεκριμένα, δύο εμπορικά διαθέσιμα βιοντήζελ, αναμείχθηκαν σε συγκεντρώσεις 7%, 10%, 20% κ.ο. με τρία πετρελαϊκά ντήζελ, που ήταν διωλισθηριακά δείγματα πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD) (χωρίς πρόσθετα) και προέρχονταν από μονάδα υδρογονοπυρόλυσης έντονων συνθηκών το πρώτο (H/C), από μονάδα Straight Run το δεύτερο (S/R) και από μονάδα υδρογονοκατεργασίας (H/T) το τρίτο.

Τα παραπάνω μίγματα ντήζελ-βιοντήζελ αναλύθηκαν ως προς κάποια βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά τους και εν συνεχεία υπέστησαν οξείδωση σε συσκευή επιταχυνόμενης οξείδωσης RSSOT σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM 7545 / EN 16091. Εν συνεχεία τα οξειδωμένα μίγματα αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν οι μεταβολές που προέκυψαν σε ιδιότητες όπως το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα, και ο αριθμός οξύτητας. Τόσο τα αρχικά όσο και τα οξειδωμένα δείγματα βάσης αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των φασμάτων ώστε να υποδειχθούν οι σχετικές ποιοτικές μεταβολές στη σύσταση των μιγμάτων που προκύπτουν υπό την επίδραση έντονα οξειδωτικών συνθηκών.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Τα ντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα βάσης, μελετήθηκαν ως προς συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως το κινηματικό ιξώδες, η πυκνότητα, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, η περιεκτικότητα σε θείο και υγρασία και φυσικά η οξειδωτική τους σταθερότητα, τα οποία, στο σύνολό τους ήταν εντός Ευρωπαϊκών προδιαγραφών. Αξιοσημείωτη ήταν η μειωμένη αντοχή στην οξείδωση του **ULSD-H/T**.
- Αρχικά η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των **καθαρών μεθυλεστέρων**, τόσο με τη μέθοδο Rancimat (EN 14112), όσο και με τη μέθοδο RSSOT (ASTMD 7525), έδειξε ότι το βιοντήζελ 1, παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή στην οξείδωση από το βιοντήζελ 2. Ακολουθείται κατά βάση ο κανόνας που ισχύει για την περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα: λινολενικό < λινελαϊκό < ελαϊκό (ή γενικά μονοακόρεστα).
- Για την οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων **B7, B10, B20** παρατηρήθηκε ότι σε γενικές γραμμές οι χρόνοι επαγωγής των μιγμάτων αντικατοπτρίζουν σχεδόν στο σύνολο τους, την οξειδωτική σταθερότητα των επιμέρους πετρελαϊκών καυσίμων βάσης με χαρακτηριστικό παράδειγμα την περίπτωση του καυσίμου H/T που είχε και τη χειρότερη συμπεριφορά. Σύμφωνα με τη θεωρία, τα υψηλά ποσοστά κορεσμένων ενώσεων καθιστούν το καύσιμο λιγότερο ευάλωτο στην οξείδωση με αποτέλεσμα υψηλότερους χρόνους επαγωγής. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα προφίλ των ντήζελ βάσης που χρησιμοποιήθηκαν. Η σειρά των χρόνων οξείδωσης για τα ντήζελ βάσης (SR, HC, HT) ήταν: SR>HC>HT. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, πάντως, ότι τα μίγματα **B7** του H/C και με τα δύο βιοντήζελ, παρουσιάζουν καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά, από τα αντίστοιχα B7 μίγματα του S/R, παρότι το ατούσιο H/C είναι πιο επιρρεπές στην οξείδωση από το ατούσιο S/R.
- Η εξέταση των οξειδωμένων καυσίμων βάσης, έδειξε ότι η οξείδωση επηρέασε αισθητά τις ποιοτικές παραμέτρους που αφορούν στον αριθμό οξύτητας και στο κινηματικό ιξώδες, ενώ μικρότερης κλίμακας ήταν οι

αυξήσεις που παρατηρήθηκαν στις τιμές της πυκνότητας. Η αύξηση του κινηματικού ιξώδους κυμάνθηκε μεταξύ περίπου 6,4% και 24,7%, ενώ η μεταβολή της πυκνότητας, δεν ξεπέρασε το 1,15%.

- Ειδικότερα οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν στη μέθοδο οξείδωσης RSSOT (140°C, 700kPa) είχαν δραματική επίπτωση στην οξύτητα τόσο των καυσίμων βάσης, όσο και των μιγμάτων. Η αύξηση του αριθμού οξύτητας, κάλυψε ένα εύρος, που κυμαινόταν στα καύσιμα βάσης, μεταξύ του 222,8% που αντιστοιχεί στο βιοντήζελ GF και 1183% στο ντήζελ HT, ενώ στα μίγματα, η ποσοστιαία μεταβολή του αριθμού οξύτητας, έφτασε το 868,75%, ποσοστό που ανήκει στ μίγμα B20 του H/T με το βιοντήζελ του Πέττα. Γενικότερα, στην περίπτωση, των μειγμάτων του ULSD - H/T οι ποσοστιαίες μεταβολές του αριθμού οξύτητας είναι σημαντικά υψηλότερες - με την αύξηση να κυμαίνεται μεταξύ 483-868,75% - πράγμα που ίσως να οφείλεται και στην μεγάλη αύξηση του αριθμού οξύτητας που δίνει το οξειδωμένο αμιγές καύσιμο βάσης H/T.
- Η ανάλυση των φασμάτων FTIR έδειξε ότι υπό την επίδραση της διαδικασίας οξείδωσης οι κύριες μεταβολές στα βιοντήζελ, έχουν να κάνουν με την ελάττωση της απορρόφησης στη χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων - που οφείλεται στην αποδόμηση του FAME - και στη σταδιακή ανάπτυξη κορυφής στην ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων ως αποτέλεσμα της δημιουργίας καρβοξυλικών οξέων καθώς και άλλων προϊόντων της οξείδωσης με καρβονυλομάδα (αλδεΐδες, κετόνες).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Anastopoulos G., Dodos G.S., Kalligeros S., Zannikos F. (2013a): Biodiesel Production by Ethanolysis of Various Vegetable Oils Using Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst, *International Journal of Green Energy*, 10 (5), 468-481
2. Anastopoulos G, Lois E., Karonis D., Kalligeros S., Zannikos F. (2005): Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. *Energy* 30, 415–426.
3. Anastopoulos G., Dodos G.S., Deligiannis A., Chilari D., Karonis D, Zannikos F. (2011), Lewis Acid-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oil, *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes 2011
4. Dodos G.S. and Zannikos F., "Microbiological Growth Study of Biodiesel Fuel," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 6(2): 2013, doi:10.4271/2013-01-1148
5. Dodos, G.S., Deligiannis, A., Karonis, D., and Zannikos, F., "Impact of Oxidation on Lubricating Properties of Biodiesel Blends," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 6(3):2013, doi:10.4271/2013-01-2596.
6. Dodos G.S. and Zannikos F., "Microbiological Growth Study of Biodiesel Fuel," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 6(2): 2013, doi:10.4271/2013-01-1148
7. Dodos,G.S., Deligiannis, A., Karonis, D., and Zannikos, F., "Impact of Oxidation on Lubricating Properties of Biodiesel Blends," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 6(3):2013, doi:10.4271/2013-01-2596.
8. EN 14214:2012 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN)
9. EN 590:20012, Automotive fuels-Diesel-Requirements and test methods, European Committee for Standardization (CEN)
10. Karavalakis G., Anastopoulos A., Karonis D., Stournas S. (2010), Biodiesel production using tetramethyl- and benzyltrimethyl ammonium hydroxides as strong base catalysts, *Fuel Processing Technology* 91, 1585–1590

11. Karavalakis G., Karonis D., Stournas S. (2009): Evaluation of the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends using the Modified Rancimat Method, SAE Technical Paper 2009-01-1828 - SAE International Journal of Fuels and Lubricants 2, 1839-1849, doi: 10.4271/2009-01-1828.
12. Καρώνης Δ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Αθήνα 2011
13. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Αθήνα 2007