



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας IV

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΝΗΖΕΛ / ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ
ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ**



Διπλωματική Εργασία:
Κοντόζογλου Ευαγγελία

Επιβλέπων Καθηγητής:
Καρώνης Δημήτριος

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Χημείο του Διυλιστηρίου Ελευσίνας του Ομίλου των Ελληνικών Πετρελαίων (Όμιλος ΕΛΠΕ) και στο Εργαστήριο Καυσίμων της σχολής Χημικών Μηχανικών, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δ. Καρώνη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Δ. Καρώνη για τις συμβουλές του και την καθοδήγησή του καθώς και για την ευκαιρία που μου έδωσε να διερευνήσω αυτόν τον τομέα κάτω από τις άριστες συνθήκες του Χημείου του Διυλιστηρίου της Ελευσίνας.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην κα. Παπαχρήστου, υπεύθυνη του Χημείου, η οποία μου έδωσε την δυνατότητα να χρησιμοποιήσω ελεύθερα τον εξοπλισμό του εργαστηρίου και όλους τους εργαζόμενους στο Χημείο που με στήριξαν και με βοήθησαν να διεκπεραιώσω το πρακτικό μέρος της διπλωματικής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Δέσποινα Χείλαρη του Εργαστηρίου Καυσίμων, για την στήριξή της και την βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αυξανόμενη ανησυχία για το περιβάλλον και την εξάρτηση της βιομηχανίας και της ζωής μας από τα ορυκτά καύσιμα, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων, και ιδιαίτερα των βιοκαυσίμων. Η ισχύουσα νομοθεσία για τη μέγιστη περιεκτικότητα ανάμειξης του ντίζελ κίνησης με βιοντίζελ αναμένεται να αυξηθεί από 7% στα 10%, ενώ υπάρχουν προοπτικές και για περαιτέρω αύξηση. Για αυτό το λόγο είναι σημαντικό να γίνει έρευνα των ιδιοτήτων τέτοιων μιγμάτων γιατί εκτός των διαφόρων περιβαλλοντικών νομοθεσιών για τον περιορισμό κάποιων ιδιοτήτων των καυσίμων, υπάρχουν επίσης και συγκεκριμένες προδιαγραφές για ιδιότητες των καυσίμων που αφορούν την απόδοσή τους, οι οποίες πρέπει να τηρούνται για την εξασφάλιση της ικανοποιητικής απόδοσης του κινητήρα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι σημαντικότερες ιδιότητες των μιγμάτων ντίζελ/ βιοντίζελ σε διάφορες περιεκτικότητες. Χρησιμοποιήθηκε ντίζελ που το παρείχε το Διυλιστήριο Ασπροπύργου του Ομίλου των Ελληνικών Πετρελαίων (Ομίλος ΕΛΠΕ) και βιοντίζελ της εταιρίας Πέττας και παράχθηκαν μίγματα με τις εξής αναλογίες:

B5 (95%ντίζελ και 5% βιοντίζελ)

B7 (93%ντίζελ και 7% βιοντίζελ)

B10 (90%ντίζελ και 10% βιοντίζελ)

B15 (85%ντίζελ και 15% βιοντίζελ)

B20 (80%ντίζελ και 20% βιοντίζελ)

B30 (70%ντίζελ και 30% βιοντίζελ)

B50 (50%ντίζελ και 50% βιοντίζελ)

B100 (100% βιοντίζελ)

Nτίζελ (100% ντίζελ)

Στα δείγματα αυτά μελετήθηκαν ιδιότητες όπως το ιξώδες και η πυκνότητα, οι ιδιότητες ροής των δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, η πτητικότητα τους και ο δείκτης κετανίου μέσω της καμπύλης απόσταξης, η οξειδωτική σταθερότητα, και ιδιότητες όπως η περιεκτικότητά τους σε θείο και νερό, η οξύτητα, το σημείο ανάφλεξης και η επιμόλυνση. Τέλος μελετήθηκε και η ποιότητα του βιοντίζελ που χρησιμοποιήθηκε με προσδιορισμό της ελεύθερης και της συνολικής γλυκερόλης.

Η αύξηση της περιεκτικότητας ανάμειξης του βιοντήζελ με το ντήζελ οδηγεί και στην ανάλογη μεταβολή των ιδιοτήτων. Ιδιότητες όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, το σημείο θόλωσης, το σημείο ανάφλεξης, η οξύτητα και η περιεκτικότητα σε θείο και νερό ακολουθούν μια αναλογική μεταβολή και όλα τα μίγματα (B5 – B50) είναι μέσα στα όρια που ορίζει το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590 για το ντήζελ και τα μίγματά του με βιοντήζελ έως 7%, εκτός από την πυκνότητα και την περιεκτικότητα σε νερό, τα οποία σε περιεκτικότητα πάνω από 30% ξεπερνούν τα αντίστοιχα όρια.

Οι πιο κρίσιμες ιδιότητες στις οποίες υπάρχει πρόβλημα, είναι το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου και η οξειδωτική σταθερότητα. Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου του καθαρού βιοντήζελ αν και διαφέρει ανάλογα με την πηγή προέλευσης είναι γενικώς υψηλότερο από αυτό του ντήζελ. Αναμενόμενο θα ήταν λοιπόν μια αναλογική αύξηση. Όμως, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα μεταβολή, με τις τιμές του να αυξάνονται έως και τα μίγματα B20 και έπειτα να μειώνονται απότομα. Αυτή η μείωση πιθανόν να οφείλεται στην αλληλεπίδραση των μορίων του ντήζελ και βιοντήζελ.

Τέλος, έγινε μελέτη των καμπυλών απόσταξης και χαράχθηκαν οι καμπύλες μεταβολής των T10, T50 και T90, που αναφέρονται στις θερμοκρασίες που ανακτάται το 10, 50 και 90% αντίστοιχα. Με μελέτη των αντίστοιχων διαγραμμάτων, παρατηρήθηκε σχεδόν μηδενική επίδραση της περιεκτικότητας του βιοντήζελ στην πτητικότητα προς το τέλος πλέον της απόσταξης, μία ελαφριά επίδραση της περιεκτικότητας στην αρχή και μία έντονη εξάρτησή της στα μεσαία αποστάγματα. Από τους δείκτες αυτούς υπολογίστηκε και ο δείκτης κετανίου, ο οποίος παρουσιάζει μικρές μεταβολές με την αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοντήζελ.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
Το Καύσιμο ντήζελ.....	7
Βιοντήζελ	7
Συνθετικό ντήζελ	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
Ντήζελ.....	9
Γενικά και Χημική Δομή.....	9
Ιδιότητες	10
Εκπομπές ντήζελ και θείο.....	13
Βακτήρια και μόλυνση του νερού.....	15
Βιοντήζελ	17
Γενικά και Χημική δομή.....	17
Ιδιότητες του Βιοντήζελ.....	20
Λιγότερες Εκπομπές Αερίων	21
Βιοδιασπασιμότητα του βιοντήζελ.....	22
Λιπαντικές ιδιότητες	22
Αξιολόγηση απόδοσης κινητήρα με χρήση βιοντήζελ.....	23
Μειονεκτήματα του Βιοντήζελ.....	24
Πρώτες ύλες	27
Παραγωγή του βιοντήζελ.....	30
Απευθείας χρήση και μίξη.....	31
Μικρογαλάκτωμα.....	31
Θερμική Πυρόλυση	32
Μετεστεροποίηση και καταλύτες	32
Μετεστεροποίηση με χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης	35
Μετεστεροποίηση μέσω μικροκυμάτων ραδιοσυχνότητας	36
Η Πολιτική και το Μέλλον του Βιοντήζελ.....	37
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	42
Ευρωπαϊκό πρότυπο για βιοντήζελ σε μηχανές ντήζελ.....	42

Μέθοδοι Ανάλυσης	45
Προσδιορισμός οξύτητας με τιτλοδότηση	45
Πυκνότητα και Ιξώδες	46
Προσδιορισμός νερού	48
Προσδιορισμός θείου στα καύσιμα με φθορισμό ακτινών Χ	49
Προσδιορισμός συνολικής επιμόλυνσης	51
Σημείο θόλωσης	52
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	54
Σημείο ανάφλεξης	56
Προσδιορισμός ελεύθερης και συνολικής γλυκερόλης και γλυκεριδίων	58
Προσδιορισμός εστέρων και μεθυλεστέρων λινολενικού οξέος	60
Οξειδωση	61
Απόσταξη	63
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	65
Δείγματα	65
Πυκνότητα – Ιξώδες	67
Σημείο Θόλωσης και Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου	68
Σημείο Ανάφλεξης	72
Νερό	74
Οξύτητα	75
Προσδιορισμός Θείου	77
Επιμόλυνση	78
Προσδιορισμός της ελεύθερης και συνολικής γλυκερόλης και των μόνο-, δι- και τριγλυκεριδίων	79
Προσδιορισμός εστέρων και μεθυλεστέρων λινολενικού οξέος	80
Οξειδωτική Σταθερότητα	81
Απόσταξη	83
Δείκτης Κετανίου	87
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	92

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Καύσιμο ντήζελ

Το πετρέλαιο ντήζελ, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης όπου η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Οι κινητήρες αυτοί ονομάζονται κινητήρες ντήζελ. Η λέξη ντήζελ προέρχεται από το όνομα του Γερμανού Rudolf Diesel ο οποίος εφεύρε (1892) τον πρώτο κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση. Οι κινητήρες αυτοί ήταν αρχικά σχεδιασμένοι να χρησιμοποιούν σκόνη κάρβουνου ως καύσιμο. Από τους κινητήρες στους οποίους χρησιμοποιείται το καύσιμο, οφείλει και την ονομασία του. Η άλλη κύρια χρήση του είναι σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης ή σε θερμάστρες πετρελαίου. Το πιο κοινό καύσιμο ντήζελ είναι αυτό που προέρχεται από κλασματική απόσταξη του πετρελαίου, αλλά εναλλακτικές που δεν προέρχονται από το πετρέλαιο, όπως το βιοντήζελ, η βιομάζα ή το αέριο αναπτύσσονται συνεχώς. Για την διαφοροποίηση τους, το πετρελαϊκόντήζελ ονομάζεται και πετροντήζελ.

Βιοντήζελ

Ως βιοντήζελ ορίζεται το καύσιμο αποτελούμενο από μόνο-αλκυλικούς εστέρες μεγάλων αλυσίδων λιπαρών οξέων προερχόμενα από φυτικά έλαια ή ζωικό λίπος. Το καύσιμο αυτό αποκτάται μέσω μιας αντίδρασης μετεστεροποίησης κατά την οποία παράγεται και γλυκερόλη. Τελευταία, ο όρος βιοντήζελ χρησιμοποιείται στην σύνθετη φράση «βιοντήζελ δεύτερης γενιάς», συνήθως σε συνδυασμό με το βιοντήζελ προερχόμενο από εναλλακτικές πρώτες ύλες, όπως μη βρώσιμα λάδια ή άλγες. Ωστόσο αυτός ο όρος είναι παραπλανητικός και δεν θα έπρεπε να χρησιμοποιείται, καθώς υπαινίσσεται πως το βιοντήζελ που προέρχεται από τέτοιες πρώτες ύλες έχει ανώτερες ιδιότητες καυσίμου, το οποίο δεν είναι απαραίτητα και αληθές.

Συνθετικό ντήζελ

Το συνθετικό ντήζελ παράγεται από οποιοδήποτε ανθρακώδες υλικό, όπως βιομάζα, βιοαέριο, φυσικό αέριο, κάρβουνο κ.α.

Οι συνήθεις διεργασίες μετατροπής είναι τρεις, η επεξεργασία βιομάζας σε υγρό (BTL), αέριο σε υγρό (GTL) γαιάνθρακας σε υγρό. Η BTL μέθοδος χρησιμοποιεί την Fischer-Tropsch διαδικασία για να εκχυλίσει το καύσιμο από την πηγή, η οποία μπορεί να είναι απορρίμματα, ξύλο, καλαμπόκι ή από οποιοδήποτε άλλο βιοδιασπώμενο υλικό. Ενώ το βιοντήζελ χρησιμοποιεί μόνο το λίπος από το ζώο ή το εκχυλισμένο λάδι από τα φυτά, η BTL το χρησιμοποιεί όλο. Τα εναπομείναντα υλικά ξεραίνονται και μετατρέπονται σε αέριο ώστε να περάσουν έπειτα από την GTL διεργασία και να μετατραπούν και αυτά σε υγρό καύσιμο ντήζελ.

Η GTL διεργασία χρησιμοποιείται επίσης για την μετατροπή φυσικών αερίων σε χρήσιμο καύσιμο ντήζελ. Το μεθάνιο, το οποίο είναι συστατικό του φυσικού αερίου, οξειδώνεται μερικώς σε CO_2 , CO , H , και H_2O . Έτσι παράγονται υδρογονάνθρακες με μεγαλύτερες αλυσίδες. Οι περιβαλλοντολόγοι συνηγορούν υπέρ της χρήσης του βιο- και του συνθετικού ντήζελ, γιατί είναι καθαρότερα καθώς και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, σε αντίθεση με το πετροντήζελ, το οποίο κάνει χιλιάδες χρόνια να αντικατασταθεί. Παρόλα αυτά η παραγωγή του πετροντήζελ είναι πιο φτηνή.

Το παραφινικό συνθετικό ντήζελ έχει σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε θείο καθώς και πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά μειώνοντας τις εκπομπές σε τοξικούς υδρογονάνθρακες και οξείδια του αζώτου.



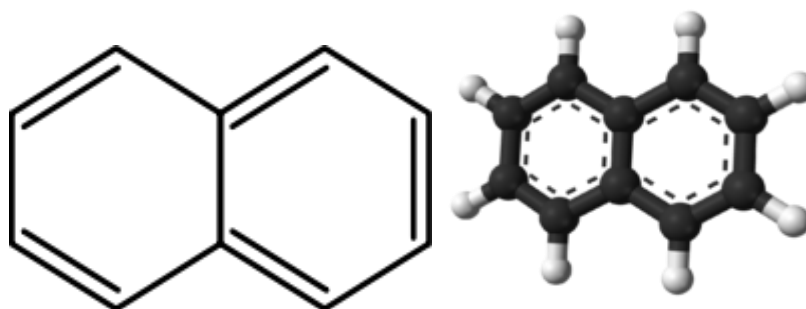
Εικόνα 1: Σύγκριση συνθετικού και συμβατικού ντήζελ. Το συνθετικό είναι πιο διαυγές λόγω της σχεδόν μηδενικής παρουσίας θείου και αρωματικών

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

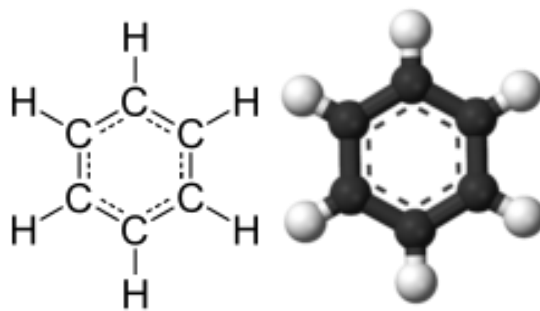
Ντήζελ

Γενικά και Χημική Δομή

Το ντήζελ που προέρχεται από το πετρέλαιο, ονομάζεται πετροντήζελ. Το αργό πετρέλαιο το οποίο εξάγεται από το έδαφος περνάει από μία διαδικασία κλασματικής απόσταξης. Σε αυτή την ειδική κατηγορία απόσταξης, το πετρέλαιο φτάνει σε σημείο βρασμού και η θερμοκρασία διαχωρίζει τα διάφορα είδη των συστατικών του. Το αργό πετρέλαιο περιέχει αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και λόγω της ποικιλίας του μήκους τους, έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και συμπεριφορές οι οποίες εμφανίζονται όταν θερμαίνονται. Το ντήζελ πετρελαίου επομένως παράγεται από την κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου ανάμεσα σε θερμοκρασίες των 200 °C και 350 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Για την παραγωγή ντήζελ χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, τα οποία προέρχονται κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης με όρια κοντά στην περιοχή των 150 έως 380 °C, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και συστατικά από άλλες μονάδες, για αύξηση της παραγωγής του ντήζελ σε σύνθετα διυλιστήρια. Το αποτέλεσμα είναι ένα μίγμα αλυσίδων υδατανθράκων, οι οποίες τυπικά εμπεριέχουν από 8 έως και 21 άτομα υδατάνθρακα.



Εικόνα 2: Χημική μορφή της ναφθαλίνης



Εικόνα 3: Χημική μορφή βενζολίου

Επειδή όμως οι αποδόσεις των διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου διαφέρουν σημαντικά από τις απαιτήσεις της αγοράς σε προϊόντα, κάθε διυλιστήριο πρέπει να επεξεργάζεται ποικιλία αργών πετρελαίων για να έχει τα απαραίτητα συστατικά ανάμιξης και να είναι σε θέση να παράγει τα προϊόντα με την ποιότητα που απαιτείται. Ο μόνος τρόπος εξισορρόπησης της παραγωγής των διυλιστηρίων με την ζήτηση είναι η χρήση διεργασιών μετατροπής ενδιάμεσων ρευμάτων. Με μια μονάδα απόσταξης υπό κενό και τουλάχιστον ένα τύπο μονάδας μετατροπής – θερμική πυρόλυση (συμπεριλαμβανομένης ιξωδόλυσης και εξανθράκωσης), καταλυτική πυρόλυση και υδρογονοπυρόλυση – επιτυγχάνεται η αύξηση της απόδοσης σε «λευκά» προϊόντα, με πυρόλυση των ανεπιθύμητων βαρέων κλασμάτων.

Τα αυτοκίνητα κινούμενα με ντήζελ έχουν γενικώς καλύτερη οικονομία καυσίμου από τα αντίστοιχα που κινούνται με βενζίνη και παράγουν λιγότερα αέρια του θερμοκηπίου. Η μεγαλύτερη οικονομία τους βασίζεται στην υψηλότερη περιεκτικότητά του σε ενέργεια ανά λίτρο και την εγγενή απόδοση της μηχανής ντήζελ. Ενώ η μεγαλύτερη πυκνότητα του πετροντήζελ έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή περισσότερων αερίων του θερμοκηπίου ανά λίτρο σε σχέση με την βενζίνη, η 20 – 40% καλύτερη οικονομία του καυσίμου που επιτυγχάνεται από τις μοντέρνες μηχανές ντήζελ των αυτοκινήτων αντισταθμίζει αυτήν την διαφορά και εν τέλει ένα όχημα που κινείται με μηχανή ντήζελ εκπέμπει 10 – 20% λιγότερα απαέρια από την βενζίνη. (1), (2), (3)

Ιδιότητες

Η πυκνότητα του πετρελαϊκού ντήζελ είναι γύρω στα 0.832 kg/l, δηλαδή περίπου 12% παραπάνω από την βενζίνη χωρίς αιθανόλη. Το 86,1% της μάζας του καυσίμου αποτελείται από άνθρακα και όταν καίγεται προσφέρει θερμότητα καθαρής αξίας 43.1 MJ/kg, η οποία αν και είναι λιγότερη από αυτή της βενζίνης, λόγω της υψηλότερης πυκνότητας του ντήζελ,

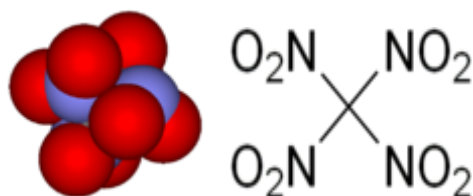
η ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα της βενζίνης είναι 32.18 MJ/L ενώ του ντήζελ 35.86 MJ/L. Το ντήζελ είναι γενικότερα πιο εύκολο στην διύλιση και εμπεριέχει υδρογονάνθρακες των οποίων το σημείο βρασμού είναι ανάμεσα στους 180-360°C.

Το πετρελαϊκό ντήζελ αποτελείται από περίπου 75% κορεσμένους υδρογονάνθρακες (κυρίως παραφίνες και κύκλοπαραφίνες) και 25% από αρωματικούς υδρογονάνθρακες (όπως ναφθαλίνες και αλκυλοβενζόλια). Πιο συγκεκριμένα, τα καύσιμα ντήζελ περιέχουν παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων, κυρίως θείου και αζώτου. Οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από την περιεκτικότητά σε κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων, καθώς και από το μήκος τις αλυσίδας τους. Ο μέσος χημικός τύπος του συνήθους καυσίμου ντήζελ είναι $C_{12}H_{23}$, και κυμαίνεται περίπου από $C_{10}H_{20}$ έως $C_{15}H_{28}$.

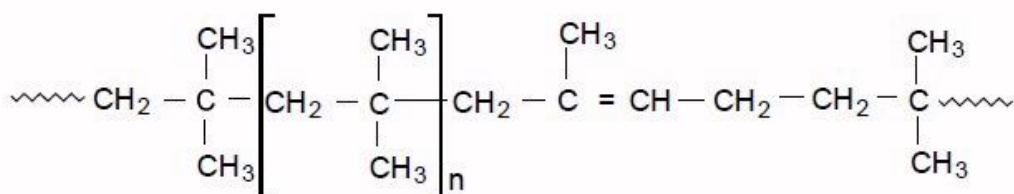
Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι ελκυστικοί για την παραγωγή ντήζελ εξαιτίας της υψηλής τους ποιότητας ανάφλεξης. Μπορούν όμως να παρουσιάσουν προβλήματα στην ικανοποίηση των προδιαγραφών ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδίως αν προέρχονται από αργά πετρέλαια υψηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες. Οι διεργασίες πυρόλυσης δίνουν συστατικά ανάμιξης χαμηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες, αλλά τα προϊόντα από καταλυτική και θερμική πυρόλυση, ενώ έχουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν χαμηλότερη ποιότητα ανάφλεξης, με αποτέλεσμα να είναι πολύ σημαντική η προσεκτική επιλογή των συστατικών ανάμιξης για την παρασκευή του τελικού προϊόντος.

Ο αριθμός κετανίου είναι ένα σχετικό μέτρο της ετοιμότητας ενός καυσίμου να αναφλεγεί όταν ψεκάζεται σε έναν κινητήρα ντήζελ. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός τόσο μικρότερο είναι το διάστημα καθυστέρησης. Καύσιμα με χαμηλό αριθμό κετανίου παρουσιάζουν δυσκολία στο ξεκίνημα, όχι ήπια λειτουργία, θόρυβο και καπνό στην εξάτμιση. Γενικώς οι μηχανές ντήζελ λειτουργούν καλύτερα με καύσιμα που έχουν αριθμό κετανίου πάνω από 50. Η βελτίωση του αριθμού κετανίου γίνεται με υδρογονοκατεργασία, η οποία μεταβάλλει την σύσταση του καυσίμου, ή με την προσθήκη βελτιωτικών του αριθμού καυσίμου. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την αύξηση του αριθμού κετανίου είναι ενώσεις που αποσυντίθεται εύκολα, αυξάνουν την ταχύτητα έναρξης των αλυσιδωτών αντιδράσεων, προάγουν την ταχεία οξειδωση του καυσίμου και συντελούν στη βελτίωση της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Οι κυριότερες κατηγορίες ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά του αριθμού κετανίου είναι οι νιτρικοί αλκυλεστέρες, οι νιτρικοί αιθέρες, οι δινιτρικές πολυαιθυλενογλυκόλες και ορισμένα υπεροξειδία. Οι νιτρικοί αλκυλεστέρες

έχουν χαμηλότερο κόστος και είναι εύκολοι στον χειρισμό. Τα υπεροξειδία μπορούν να δώσουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, αν και είναι λιγότερο αποτελεσματικοί από τους νιτρικούς εστέρες, όσο αφορά την αύξηση του αριθμού κετανίου, αφού καταφέρνουν και ξεπερνούν τα προβλήματα ασυμβατότητας με το καύσιμο και της θερμικής τους αστάθειας.



Εικόνα 4: Τετρανιτρομεθάνιο – Πρόσθετο στο ντήζελ για αύξηση του αριθμού κετανίου



Εικόνα 5: Πολυισοβουτυλένιο – Πρόσθετο στο ντήζελ για καλύτερη λιπαντικότητα

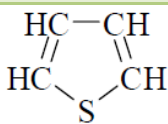
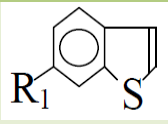
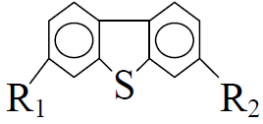
Το ιξώδες είναι σημαντικό χαρακτηριστικό για το ντήζελ, εφόσον επηρεάζει την διαρροή της αντλίας και την ισχύ που απαιτείται για την λειτουργία της. Τα καύσιμα με μεγάλο ιξώδες δημιουργούν φορτία πίεσης στο έμβολο και τους κινητήρες, οι οποίοι πρέπει επομένως να έχουν επαρκή επιφάνεια για να ψεκάζεται το καύσιμο στα ποσοστά που προβλέπονται. Το ιξώδες παίζει επίσης ρόλο και στο μέγεθος των σωματιδίων του καυσίμου που ψεκάζεται στον κύλινδρο, καθώς και στην διείσδυσή τους. Επομένως ένα ελαφρύ καύσιμο θα έχει μικρότερο βάθος διείσδυσης στο φορτίο του αέρα, αλλά θα έχει μεγαλύτερη διασπορά, δηλαδή ευρύτερη γωνία.

Η σημασία της πτητικότητας του ντήζελ εξαρτάται από το μέγεθος του κινητήρα. Σε κινητήρες υψηλότερης ταχύτητας προτιμούνται τα λιγότερο πτητικά καύσιμα, καθώς τα πολύ πτητικά είναι πιθανό να προκαλέσουν έκρηξη και να αυξήσουν τα προβλήματα που μπορεί να δημιουργηθούν από τα αέρια και του ατμούς στο σύστημα ψεκασμού του καυσίμου. Από την άλλη, εάν η πτητικότητα είναι πολύ χαμηλή μπορεί να εμφανιστεί μια περεταίρω περίοδος καθυστέρησης εξαιτίας του περισσότερου χρόνου που απαιτείται για να σχηματιστεί μια περιβάλλουσα σφαίρα αερίου γύρω από τις σταγόνες. (2), (3)

Εκπομπές ντήζελ και θείο

Τα καυσαέρια που παράγει το ντήζελ εμπεριέχουν πολλές τοξικές ουσίες. Από όλους αυτούς τους επιμολυντές, οι ρύπανση από τα πολύ μικρά σωματίδια είναι η πιο σημαντική ως προς τις επιβλαβείς επιπτώσεις που μπορεί να έχουν στην υγεία. Λόγω του μικρού τους μεγέθους, τα εισπνεόμενα σωματίδια διεισδύουν εύκολα στους πνεύμονες. Οι τραχείες επιφάνειες των σωματιδίων διευκολύνουν την ένωσή τους με άλλες τοξικές ουσίες του περιβάλλοντος, αυξάνοντας τους κινδύνους υγείας. Αυτά τα σωματίδια του ντήζελ (DPM) αποτελούνται από αιθάλη και αερολύματα, όπως σωματίδια τέφρας, μεταλλικά σωματίδια, θειικά και πυριτικά άλατα. Όταν απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, τα σωματίδια αυτά μπορούν είτε να παραμείνουν ελεύθερα είτε να σχηματίσουν αλυσίδες, με μήκος 100 νανομέτρων. Οι μηχανές ντήζελ παράγουν πολύ μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα καθώς καίνε το καύσιμο με περίσσεια αέρα ακόμα και σε πλήρες φορτίο.

Πίνακας 1: Κύριες κατηγορίες θειούχων στο ντήζελ

Ένωση	Χημικός Τύπος
Μερκαπτάνες	R-SH
Σουλφίδια	R ₁ -S-R ₂
Δισουλφίδια	R ₁ -S-S-R ₂
Θειοφαίνια	
Βενζοθειοφαίνια	
Διβενζοθειοφαίνια	

Παλαιότερα το καύσιμο ντήζελ περιείχε υψηλότερες ποσότητες θείου. Το θείο όταν βρίσκεται στο καύσιμο οξειδώνεται κατά την καύση, παράγοντας διοξείδια και τριοξείδια του θείου, τα οποία με παρουσία του νερού μετατρέπονται άμεσα σε θειικό οξύ, ένα από χημικά στοιχεία που οδηγούν στην όξινη βροχή. Για αυτόν τον λόγο, μέσω των ευρωπαϊκών προτύπων εκπομπών και την ειδική φορολογία έχουν εξαναγκάσει τα διυλιστήρια να μειώσουν σημαντικά το ποσοστό του θείου στα καύσιμα αυτά. Όμως η διεργασία μείωσης

του θείου, μειώνει παράλληλα και την λιπαντικότητά του, το οποίο σημαίνει πως κάποια πρόσθετα θα πρέπει να τοποθετηθούν στο καύσιμο για να βοηθούν την λίπανση των μηχανών. Με την προσπάθεια μείωσης των ποσοστών θείου στο ντήζελ έχουν γίνει και άλλες βελτιώσεις μέσω των οποίων μειώνονται τα απαέρια, όπως η χρήση καταλυτικών φίλτρων σωματιδίων ή άλλες εξελιγμένες τεχνολογίες, όπως απορροφητές νιτρικών οξειδίων. (2), (3)

Πίνακας 2: Ενώσεις που έχουν βρεθεί στα καυσαέρια του ντήζελ

Ρύποι	Σημείωση
Ακεταλδεΐδη	IARC ¹ Ομάδα 2B καρκινογόνων
Ακρολεΐνη	IARC Ομάδα 3 καρκινογόνων
Ανιλίνη	IARC Ομάδα 3 καρκινογόνων
Ενώσεις του αντιμονίου	Τοξικότητα παρόμοια με αυτή του αρσενικού
Αρσενικό	IARC Ομάδα 1 καρκινογόνων, προκαλεί ενδοκρινική διαταραχή
Βενζόλιο	IARC Ομάδα 1 καρκινογόνων
Ενώσεις βηρυλλίου	IARC Ομάδα 1 καρκινογόνων
Διφαινύλιο	Ήπια τοξικότητα
Δι-(2-εθυλεξυλ) φθαλικό εστέρας	Προκαλεί ενδοκρινική διαταραχή
1,3-βουταδιένιο	IARC Ομάδα 2A καρκινογόνων
Κάδμιο	IARC Ομάδα 1 καρκινογόνων, προκαλεί ενδοκρινική διαταραχή
Χλώριο	
Χλωροβενζόλιο	Χαμηλή έως μέτρια τοξικότητα
Ενώσεις χρωμίου	IARC Ομάδα 3 καρκινογόνων
Ενώσεις κοβαλτίου	
Ισομερή κρεσόλης	
Κυανιούχες ενώσεις	
Φθαλικός διβουτυλεστέρας	Προκαλεί ενδοκρινική διαταραχή
1,8-δινιτροπυρένιο	Καρκινογόνο
Διοξίνες και διβενζοφουράνια	
Αιθυλοβενζόλιο	
Φορμαλδεΐδη	IARC Ομάδα 1 καρκινογόνων
Ανόργανος μόλυβδος	Προκαλεί ενδοκρινική διαταραχή
Ενώσεις μαγνησίου	

¹ IARC: International Agency for Research on Cancer

Ενώσεις υδράργυρου	IARC Ομάδα 3 καρκινογόνων
Μεθανόλη	Μπορεί να προκαλέσει τύφλωση
Μεθυλαιθυλοκετόνη	Μπορεί να προκαλέσει εκ γενετής ελάττωμα
Ναφθαλίνη	IARC Ομάδα 2B καρκινογόνων
Νικέλιο	IARC Ομάδα 2B καρκινογόνων
3-Nitrobenzanthrone	Ένα από τα πιο δυνατά καρκινογόνα
4-νιτροδιφαινύλιο	
Φαινόλη	Προκαλεί ενδοκρινική διαταραχή
Φώσφορος	
Πολυκυκλικές οργανικές ενώσεις, όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)	
Προπιοαλδεΐδη	
Ενώσεις σεληνίου	IARC Ομάδα 3 καρκινογόνων
Στυρόλιο	IARC Ομάδα 2B καρκινογόνων
Τολουόλιο	IARC Ομάδα 3 καρκινογόνων
Ισομερή ξυλόλιου και μίγματα: ο-ξυλόλιο, m-ξυλόλιο, p-ξυλόλιο	IARC Ομάδα 3 καρκινογόνων

Βακτήρια και μόλυνση του νερού

Το νερό δεν μπορεί να απομακρυνθεί εντελώς από το ντήζελ και μπορεί να εισέλθει στο καύσιμο κατά τις διεργασίες παραγωγής ή από το δίκτυο αποθήκευσης και μεταφοράς. Υπάρχουν κάποια βακτήρια τα οποία επιβιώνουν στις συνθήκες αποθήκευσης του καυσίμου και τρέφονται από αυτό. Αυτά τα βακτήρια δημιουργούν μια αποικία στην διεπιφάνεια του νερού και του καυσίμου και αναπτύσσονται αρκετά γρήγορα όταν βρίσκονται σε θερμό περιβάλλον. Μέρη της αποικίας μπορούν να αποκολληθούν και να φράξουν τις σωληνώσεις και τα φίλτρα του καυσίμου.



Εικόνα 6: Το νερό δεν αναμιγνύεται με το ντήζελ

Το υπόστημα που εμφανίζεται στο ντήζελ προέρχεται κυρίως από ανόργανες πηγές, όπως τα σωματίδια μετάλλων και η σκουριά των δεξαμενών αποθήκευσης. Οργανικό υπόστημα

μπορεί να εμφανιστεί από τη συσσωμάτωση ολεφίνων κατά την πυρόλυση ή από βακτηριακή δράση.

Το νερό και το υπόστημα συμβάλλουν στη φραγή των φίλτρων των δικτύων διανομής και μπορεί να δημιουργήσουν πρόβλημα λόγω διάβρωσης και φθοράς του συστήματος ψεκασμού. Επίσης, ο σχηματισμός γαλακτωμάτων του καυσίμου με νερό μπορεί να δώσει μια θολερότητα στην εμφάνιση του καυσίμου, γεγονός που προκαλεί προβλήματα διάθεσής του στην αγορά. Η πιο απλή μέθοδος μέτρησής τους είναι η φυγοκέντρηση, ενώ ο προσδιορισμός του νερού μπορεί να γίνει είτε με απόσταξη είτε με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση. (3)

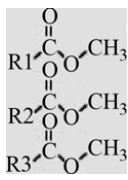
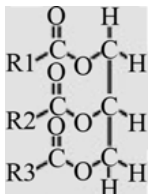
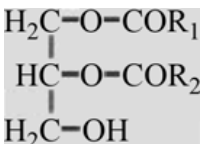
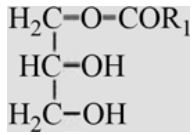
Βιοντήζελ

Γενικά και Χημική δομή

Ως βιοντήζελ αναφέρεται κάθε καύσιμο ντήζελ προερχόμενο από φυτικά έλαια και ζωικό λίπος. Τα φυτικά έλαια και το ζωικό λίπος αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια (98%), διγλυκερίδια με ένα μικρό ποσοστό μονογλυκεριδιων. Δύο συνήθεις χημικοί τύποι του βιοντήζελ είναι: $C_{19}H_{34}O_2$ (μεθυλικό λινελαϊκό) και $C_{20}H_{40}O_2$ (και αιθυλικό στεατικό).

Ο συνήθης χημικός τύπος για το κοινό ντήζελ είναι $C_{12}H_{23}$. Το φυτικό λάδι αποτελείται από μεγάλες αλυσίδες με πολλαπλές διακλαδώσεις με αποτέλεσμα το μεγάλο μέγεθος των μορίων. Το μοριακό βάρος των φυτικών ελαίων ποικίλει από 850 έως 995, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του ντήζελ, το οποίο είναι κατά μέσο όρο 168. Το κινηματικό ιξώδες και η πυκνότητα των φυτικών ελαίων είναι πολύ πιο υψηλά από του ντήζελ εξαιτίας του μεγαλύτερου μοριακού τους βάρους και της περίπλοκης δομής τους.

Πίνακας 3: Χημική δομή διαφόρων εστέρων

Τριγλυκερίδια λίπους και λαδιού	Διγλυκερίδια	Μονογλυκερίδια	Βιοντήζελ/ Μεθυλεστέρες	Ντίζελ
				$C_{12}H_{23}$

Πίνακας 4: Φυσικές ιδιότητες του βιοντήζελ

Φυσικές ιδιότητες του βιοντήζελ	
Κοινή ονομασία	Βιοντήζελ
Κοινή χημική ονομασία	Λιπαρά οξέα μεθυλ /αιθυλ- εστέρων
Εύρος χημικού τύπου	C14–C24 μεθυλεστέρες ή C15–25H28–48O2
Εύρος κινηματικού ιξώδους (mm ² /s, στους 313 K)	3.3–5.2
Εύρος πυκνότητας (kg/m ³ , στους 288 K)	860–894
Εύρος σημείου βρασμού (K)	>457
Εύρος σημείου ανάφλεξης (K)	420–450
Εύρος απόσταξης (K)	470–600
Τάση ατμών (mm Hg, στους 295 K)	<5
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο στο νερό
Φυσική εμφάνιση	Ανοιχτό με σκούρο κίτρινο, καθαρό υγρό
Οσμή	Ελαφριά μουχλιασμένη και σαπωνώδης οσμή
Βιοδιασπασιμότητα	Πιο βιοδιασπώμενο από το πετρελαϊκό ντήζελ
Δραστικότητα	Σταθερό, αλλά να αποφεύγονται να δυνατά μέσα οξείδωσης

Το βιοντήζελ με τη σειρά του αποτελείται από μεγάλες αλυσίδες αλκυλεστέρων (μέθυλ-, αίθυλ- και πρόπυλ- εστέρων) και παράγεται από την χημική αντίδραση των λιπιδίων με μία αλκοόλη. Γενικώς, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες και οι αποδόσεις των αιθυλεστέρων είναι συγκρίσιμες με αυτές των μεθυλεστέρων. Οι μεθυλ- και αιθυλ- εστέρες έχουν σχεδόν την ίδια θερμοχωρητικότητα. Το ιξώδες των αιθυλεστέρων είναι λίγο μεγαλύτερο και το σημείο θόλωσης και ροής λίγο μικρότερο από αυτό των μεθυλεστέρων. Πειράματα σε μηχανές έδειξαν πως οι μεθυλεστέρες παρήγαγαν λίγο μεγαλύτερη δύναμη και ροπή από ότι οι αιθυλεστέρες. Κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά των αιθυλεστέρων σε σχέση με του μεθυλεστέρες είναι η σημαντικά χαμηλότερη αδιαφάνεια του καπνού, η χαμηλότερη θερμοκρασία καυσαερίων και το χαμηλότερο σημείο ροής. Οι αιθυλεστέρες έχουν την τάση να προκαλούν περισσότερη εξανθράκωση στον εγχυτήρα από τους μεθυλεστέρες.

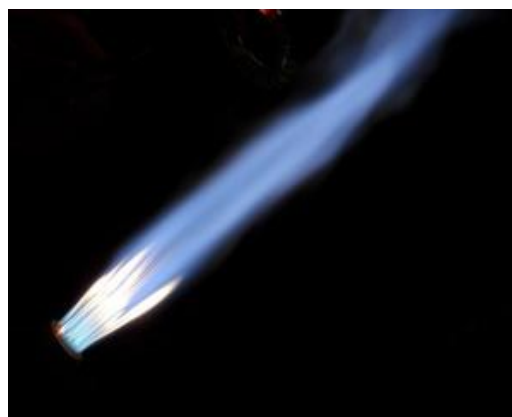
Το βιοντήζελ είναι ένα καθαρό κεχριμπαρένιο κίτρινο υγρό με ιξώδες παρόμοιο με αυτό του πετρελαϊκού ντήζελ. Είναι μη εύφλεκτο και σε αντίθεση με το ντήζελ είναι και μη εκρηκτικό με σημείο ανάφλεξης 150°C ενώ το ντήζελ έχει 64°C. Αντίθετα με το πετρελαϊκό ντήζελ, το βιοντήζελ είναι βιοδιασπώμενο, μη τοξικό και μειώνει σημαντικά τα τοξικά και άλλες εκπομπές όταν καίγεται ως καύσιμο. Οι ιδιότητες του βιοντήζελ είναι συγκρίσιμες με αυτές του ορυκτού ντήζελ, ενώ διαφορετικής προελεύσεως λάδια δίνουν βιοντήζελ παρόμοιων χημικών και φυσικών ιδιοτήτων όταν αυτά μετεστεροποιούνται, δεδομένου ότι έχει χρησιμοποιηθεί το κατάλληλο ποσό αλκοόλης και καταλύτη. Λαμβάνοντας υπ' όψιν και το γεγονός πως το βιοντήζελ είναι πλήρως αναμίξιμο, είναι προφανές πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, σε καθαρή ή αναμειγμένη μορφή, σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση, χωρίς ιδιαίτερες αλλαγές στην μηχανή. Η διεθνής πρακτική οδήγησε στην υιοθέτηση μιας ονοματολογίας για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του βιοντήζελ στα μίγματα, γνωστή ως ονοματολογία ΒΧΧ, όπου ΧΧ είναι το ποσοστό του όγκου του βιοντήζελ στα μίγματα ντήζελ/ βιοντήζελ. Για παράδειγμα Β2, Β5, Β20 και Β100 είναι καύσιμα με συγκέντρωση 2%, 5%, 20% και 100% βιοντήζελ αντίστοιχα. Για την ώρα υπάρχουν τέσσερεις κύριες συγκεντρώσεις μιγμάτων βιοντήζελ που χρησιμοποιούνται στην αγορά καυσίμων, καθαρό βιοντήζελ (Β100), μίγματα (Β20-Β30), πρόσθετα (Β5) και λιπαντικά – πρόσθετα (Β2). Τα μίγματα με ογκομετρική αναλογία ανάμεσα σε 5% και 20% είναι τα πιο συνήθη. Τα μίγματα Β5 δεν απαιτούν καμία τροποποίηση της μηχανής. Το βιοντήζελ μπορεί να αντληθεί, να αποθηκευτεί και να χειριστεί με την ίδια υποδομή, μηχανήματα και διεργασίες που χρησιμοποιούνται και στα συμβατικά καύσιμα ντήζελ. Καθώς το βιοντήζελ δεν παράγει εκρηκτικούς ατμούς και έχει σχετικά υψηλό σημείο ανάφλεξης, η μεταφορά, η επεξεργασία και η αποθήκευση είναι ασφαλέστερη από το ορυκτό ντήζελ. Πολλές έρευνες δείχνουν πως το βιοντήζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μηχανές ντήζελ για εκτεταμένο χρονικό διάστημα, ενώ έχουν γίνει πειράματα με γεραμούς, λεωφορεία πόλης, μεγάλα φορτηγά και τρακτέρ με μίγματα ντήζελ/ βιοντήζελ σε διάφορες περιεκτικότητες. (1), (4)

Πίνακας 5: Φυσικές και χημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων σε σύγκριση με το ντήζελ

Φυσικές και χημικές ιδιότητες μεθυλεστέρων και του ντήζελ							
Φυτικό λάδι/ μεθυλεστέρας	Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s)	Αριθμός κετανίου	Κατώτερη θερμογόνο δύναμη (MJ/kg)	Σημείο θόλωσης (°C)	Σημείο ροής (°C)	Σημείο Ανάφλεξης (°C)	Πυκνότητα (kg/l)
Φιστίκι	4.9 (37.8 °C)	54	33.6	5	–	176	0.883
Σόγια	4.5 (37.8 °C)	45	33.5	1	–7	178	0.885
Babassu	3.6 (37.8 °C)	63	31.8	4	–	127	0.875
Φοίνικας	5.7 (37.8 °C)	62	33.5	13	–	164	0.880
Ηλιοτρόπιο	4.6 (37.8 °C)	49	33.5	1	–	183	0.860
Λίπος	–	–	–	12	9	96	–
Ελαιοκράμβη	4.2 (40 °C)	51 – 59.7	32.8	–	–	–	0.882
Ντήζελ	3.06	50	43.8	–	–16	76	0.855
20% BD	3.2	51	43.2	–	–16	128	0.859

Ιδιότητες του Βιοντήζελ

Το αυξημένο ενδιαφέρον για το βιοντήζελ οφείλεται στην ικανότητά του να αντικαταστήσει το ντήζελ σε βραστήρες και μηχανές εσωτερικής καύσης χωρίς μεγάλες προσαρμογές, προκαλώντας μόνο μία μικρή μείωση της απόδοσης. Παράλληλα το βιοντήζελ παρατείνει την ζωή της μηχανής και μειώνει την ανάγκη για συντήρηση (το βιοντήζελ έχει καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες από ότι το πετρελαϊκό ντήζελ). Είναι επίσης πιο ασφαλές στην χρήση, εφόσον είναι λιγότερο τοξικό, μη εύφλεκτο και



Εικόνα 7: Ανάφλεξη καυσίμου

περισσότερο βιοδιασπώμενο. Έχει μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης, παράγει σχεδόν μηδενικές εκπομπές θεικών και έχει μια μικρή καθαρή συνεισφορά σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) όταν εξεταστεί ολόκληρος ο κύκλος ζωής (συμπεριλαμβανομένων την καλλιέργεια, παραγωγή του λαδιού και τη μετατροπή του σε βιοντήζελ) ενώ η εκπομπή ρύπων είναι συγκρίσιμη με αυτή του ντήζελ. Για αυτούς τους λόγους έχουν σχεδιαστεί αρκετές καμπάνιες για την εισαγωγή και την προώθηση της χρήσης του βιοντήζελ. (4)

Λιγότερες Εκπομπές Αερίων

Η Ευρωπαϊκή Πολιτική Μεταφορών για το 2010 υπολόγιζε μια αύξηση περίπου 50% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από τα καύσιμα για τα χρόνια από το 2000 έως το 2010. Ο μόνος τρόπος αποφυγής του προβλήματος είναι η ανάπτυξη καθαρών εναλλακτικών καυσίμων έτσι ώστε να μειωθούν τα αποτελέσματα του φαινομένου του θερμοκηπίου. Τις καλύτερες δυνατότητες για μελλοντική πηγή ενέργειας στον τομέα των μεταφορών είναι το βιοντίζελ. Το βιοντίζελ εκπέμπει κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου, οξείδια του θείου και καπνό. Η καύση του βιοντίζελ παρέχει μείωση πάνω από 90% στους συνολικούς άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC) και μια μείωση της τάξης του 75 – 90 % στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs). Το βιοντίζελ παρέχει επίσης σημαντικές μειώσεις σε σωματίδια και μονοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με το ορυκτό ντίζελ ενώ μπορεί να προκαλέσει μια μικρή αύξηση ή μείωση στα οξείδια του αζώτου αναλόγως την οικογένεια κινητήρα που χρησιμοποιείται και τις μεθόδους εξέτασης που υπόκεινται.

Επί του παρόντος, η υπερθέρμανση του πλανήτη από το CO₂ είναι το κύριο κλιματικό πρόβλημα. Επομένως η προστασία του περιβάλλοντος είναι σημαντική για το μέλλον του κόσμου. Επειδή το βιοντίζελ παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, παρουσιάζει έναν εύκολο τρόπο παροχής καυσίμου ενώ παράλληλα προστατεύει το περιβάλλον από ανεπιθύμητες εκπομπές. Το βιοντίζελ είναι ένα οικολογικό και ακίνδυνο καύσιμο με χαμηλές τιμές εκπομπών και επομένως ένας εναλλακτικός τρόπος να ελαχιστοποιήσουμε την παγκόσμια αέρια μόλυνση και συγκεκριμένα να μειώσουμε το επίπεδο εκπομπών δυνατών και πιθανών καρκινογόνων.

Για την μείωση των εκπομπών είναι πολύ σημαντικό το σύστημα έγχυσης καυσίμου και η καύση του καυσίμου. Για τον περιορισμό εκπομπής NOx προτείνεται η μείωση της τροφοδοσίας καυσίμου στο πρώτο στάδιο της έγχυσης και ταυτόχρονα θα πρέπει να μειωθεί και η τροφοδοσία στο τελευταίο στάδιο της έγχυσης για τον περιορισμό των εκπομπών καπνού. Μια μέθοδος που έχει μελετηθεί με βιοντίζελ από Jathropa για τον έλεγχο και περιορισμό των NOx είναι η ανακυκλοφορία των καυσαερίων. Τα καυσαέρια αποτελούνται κυρίως από αδρανή διοξείδια του άνθρακα και άζωτο και κατέχουν υψηλή ειδική θερμότητα. Όταν ανακυκλώνονται στην είσοδο του κινητήρα, μειώνουν την συγκέντρωση του οξυγόνου και λειτουργούν ως ψήκτρες. Αυτή η διεργασία μειώνει την συγκέντρωση του οξυγόνου και κορυφώνει την θερμοκρασία καύσης, γεγονός που οδηγεί

στην μείωση των NOx. Η διεργασία όμως αυτή μπορεί να αυξήσει την παραγωγή καπνού και την κατανάλωση καυσίμου καθώς και να μειώσει την θερμική απόδοση, εάν δεν βελτιστοποιηθεί κατάλληλα. (4), (5), (6)

Βιοδιασπασιμότητα του βιοντήζελ

Η βιοδιασπασιμότητα του βιοντήζελ έχει προταθεί ως λύση για το πρόβλημα των απορριμμάτων. Βιοδιασπώμενα καύσιμα, όπως το βιοντήζελ, έχουν ένα επεκταμένο εύρος πιθανών εφαρμογών και είναι και φιλικά προς το περιβάλλον. Για αυτό υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα διασπώμενα καύσιμα ντήζελ, τα οποία διασπώνται πιο γρήγορα από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα. Το βιοντήζελ δεν είναι τοξικό και διασπάται γύρω στις τέσσερις φορές πιο γρήγορα από το πετρελαϊκό ντήζελ. Η περιεκτικότητά του σε οξυγόνο βελτιώνει της διεργασία της βιοδιάσπασης, οδηγώντας σε ένα αυξημένο επίπεδο γρήγορης βιοδιάσπασης. Οι μεθυλεστέρες των φυτικών ελαίων αναφέρεται να είναι μη τοξικοί και εύκολα βιοδιασπώμενοι σε υδατικό περιβάλλον. Έχει διαπιστωθεί πως σε μια περίοδο 21 ημερών, το 98% των μεθυλεστέρων καθαρού κραμβέλαιου (RME) είχε αποσυντεθεί βιολογικά, ενώ μόνο το 60% καθαρού ορυκτού ντήζελ είχε αποσυντεθεί. Αυτό σημαίνει πως το κραμβέλαιο ανταποκρίνεται πλήρως στις βασικές απαιτήσεις των διεθνών προτύπων για την βιολογική διάσπαση (πάνω από το 90% διάσπαση μέσα σε 21 ημέρες για τα βιοκαύσιμα). Άλλες έρευνες έχουν αναφέρει διάσπαση πάνω από 90% για καθαρό βιοντήζελ μετά από 28 ημέρες ενώ οι αντίστοιχες τιμές ήταν 50% για καύσιμο ντήζελ και 56% για τη βενζίνη. Ο χρόνος που χρειάζεται μίγμα βιοντήζελ 5% για να γίνει το 50% της βιοδιάσπασης έχει μειωθεί από 28 ημέρες στις 22 και στην περίπτωση του μίγματος βιοντήζελ 20%, από 28 ημέρες στις 16, σε θερμοκρασία δωματίου. Η βιοδιασπασιμότητα των μιγμάτων αυξάνεται με την προσθήκη βιοντήζελ. (4), (5)

Λιπαντικές ιδιότητες

Το βιοντήζελ έχει καλές λιπαντικές ιδιότητες συγκρινόμενο με το πετρελαϊκό ντήζελ και συγκεκριμένα με το ντήζελ πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί μειώνονται οι φθορές στη μηχανή και στο σύστημα έγχυσης. Ίχνη συστατικών που βρίσκονται στα καύσιμα βιοντήζελ συμπεριλαμβάνουν ελεύθερα λιπαρά οξέα, μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια θεωρείται πως βελτιώνουν την λιπαντικότητα του βιοντήζελ. Τα συστατικά που εμπεριέχουν οξυγόνο, όπως τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και οι

εστέρες είναι ανώτερα αναγωγικά μέσα της φθοράς και της τριβής. Αυτά τα συστατικά απορροφούν ή αντιδρούν στις επιφάνειες τριβής για να μειώσουν την τραχύτητα και την προσκόλληση κατά την επαφή τους και κατ' επέκταση να περιορίζουν την τριβή και την φθορά. Η περιεκτικότητα, λοιπόν, σε οξυγόνο του βιοντήζελ βελτιώνει την διεργασία της καύσης και μειώνει την δυνατότητα οξείδωσης, καθώς το υπάρχον οξυγόνο στο καύσιμο αυξάνει την ομογενοποίηση του οξυγόνου με το καύσιμο κατά την καύση. Για αυτό τον λόγο η απόδοση της καύσης του βιοντήζελ είναι μεγαλύτερη από το πετρελαϊκό ντήζελ και η συνολική εξανθράκωση στον εγχυτήρα είναι σημαντικά λιγότερη. Το βιοντήζελ περιέχει 11% οξυγόνο κατά βάρος και δεν περιέχει καθόλου θείο. Η χρήση του βιοντήζελ μπορεί να παρατείνει την διάρκεια ζωής της μηχανής ντήζελ λόγω της λιπαντικότητάς του. Οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του βιοντήζελ είναι σχετικά υψηλές (39-41 MJ/kg). Συγκεκριμένα, είναι λίγο χαμηλότερες από την βενζίνη (46 MJ/kg), το πετρελαϊκό ντήζελ (43 MJ/kg) ή το πετρέλαιο (42 MJ/kg), αλλά υψηλότερες από το κάρβουνο (32-37 MJ/kg). (4), (7)

Αξιολόγηση απόδοσης κινητήρα με χρήση βιοντήζελ

Ο αριθμός κετανίου (CN) χρησιμοποιείται ευρέως ως μια παράμετρος ποιότητας των καυσίμων ντήζελ. Σχετίζεται με τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης και την ποιότητα καύσης. Ένας μεγάλος αριθμός κετανίου δείχνει καλύτερες ιδιότητες ανάφλεξης. Ο αριθμός κετανίου μετριέται από την μέθοδο ISO 5156, η οποία συνιστάται και για ντήζελ και για βιοντήζελ με κατώτερα όρια 46 και 51 αντίστοιχα. Παρόλα αυτά μπορεί να γίνει και θεωρητική εκτίμηση του αριθμού κετανίου χωρίς να γίνονται εκτενείς δοκιμές σε μηχανές. Ο αριθμός κετανίου του βιοντήζελ ποικίλει από 48 (βιοντήζελ από σταφύλι) έως 61 (βιοντήζελ από φοίνικα) αναλόγως από την πηγή προέλευσής του. Γενικώς ο αριθμός κετανίου του βιοντήζελ είναι υψηλότερος από αυτόν του ντήζελ, με αποτέλεσμα να μειώνεται η καθυστέρηση ανάφλεξης. Όσο πιο μεγάλες είναι οι αλυσίδες των ανθρακικών λιπαρών οξέων και όσο πιο κορεσμένα είναι τα μόρια, τόσο υψηλότερος είναι ο αριθμός κετανίου. Επίσης ο αριθμός κετανίου του ζωικού λίπους είναι πιο μεγάλος από αυτόν των φυτικών ελαίων. Όσο αφορά την επιτάχυνση, έχει παρατηρηθεί από κάποιες μελέτες πως με την χρήση καθαρού βιοντήζελ ο χρόνος επιτάχυνσης αυξήθηκε περίπου κατά 8% σε σχέση με το πετρελαϊκό καύσιμο ντήζελ, ενώ η χρήση μίγματος B50 σε μια αύξηση του 4,1%. Αυτές οι διαφορές είναι αναμενόμενες εξαιτίας του χαμηλότερου ενεργειακού περιεχομένου των μιγμάτων. (7), (6)

Μειονεκτήματα του Βιοντήζελ

Το κύριο πρόβλημα που σχετίζεται με την χρήση του βιοντήζελ, είναι οι κακές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες μετρώνται από το σημείο θόλωσης, το σημείο ροής και το CFPP. Οι ιδιότητες χαμηλής θερμοκρασίας είναι πολύ σημαντικές για την χρήση των βιοκαυσίμων σε εφαρμογές των αερομεταφορών. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να βελτιωθούν με την μίξη βιοντήζελ προερχόμενο από ακόρεστες πρώτες ύλες. Άλλα τεχνικά μειονεκτήματα των μειγμάτων βιοντήζελ/ ορυκτό ντήζελ συμπεριλαμβάνουν προβλήματα που αφορούν την χαμηλή θερμογόνο δύναμη, τη χαμηλότερη ταχύτητα και ισχύ της μηχανής, την εξανθράκωση στον εγχυτήρα, την καταλληλότητα του κινητήρα, την υψηλή τιμή του βιοντήζελ και την υποβάθμιση του καυσίμου έπειτα από φύλαξη μεγάλης χρονικής διάρκειας. Η ικανότητα μακροχρόνιας αποθήκευσής τους είναι μειωμένη επειδή στα φυτικά έλαια εμπεριέχονται πολλές κορεσμένες και ακόρεστες ενώσεις με υψηλή τιμή ιωδίου, γεγονός που αυξάνει τον ρυθμό οξειδωσης τους. Περεταίρω σημαντικά λειτουργικά μειονεκτήματα του βιοντήζελ σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ περιλαμβάνουν προβλήματα εκκίνησης στο κρύο, μεγάλη διάβρωση ελασμάτων χαλκού και δυσκολία άντλησης καυσίμου λόγω του υψηλού του ιξώδους. Το τελευταίο αυξάνει την κατανάλωση καυσίμου όταν χρησιμοποιείται βιοντήζελ σε σχέση με το καθαρό πετρελαϊκό ντήζελ ή με μίγματά τους, σε άμεση αναλογία με το μερίδιο της περιεκτικότητάς του σε βιοντήζελ. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το ψηλότερο κόστος παραγωγής του βιοντήζελ σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ, αυτή η αύξηση της κατανάλωσης του καυσίμου επιτείνει το συνολικό κόστος εφαρμογής του βιοντήζελ ως μια εναλλακτική λύση.

Το βιοντήζελ παρέχει εγγενώς καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες. Όμως η φθορά και η τριβή αυξάνεται αν το καύσιμο είναι υγροσκοπικό από την φύση του. Το βιοντήζελ είναι τέτοιο είδος καυσίμου, που μπορεί να απορροφήσει υγρασία και επομένως να αυξήσει την φθορά διάβρωσης. Επειδή το βιοντήζελ είναι περισσότερο υγροσκοπικό από το ντήζελ, είναι και περισσότερο ηλεκτρικά αγώγιμο, έχει αυξημένη πολικότητα και διαλυτότητα. Το ελεύθερο νερό στο βιοντήζελ δεν είναι επιθυμητό γιατί μπορεί να προκαλέσει ανάπτυξη μικροβίων και διαβρώνει διάφορα συστατικά του συστήματος. Λόγω της διαλυτικότητας του μπορεί να καταστρέψει τις μεταλλικές προστατευτικές βαφές και επικαλύψεις και επομένως να φέρει το μέταλλο σε επαφή με το βιοντήζελ για περεταίρω αντίδραση. Η αυξημένη πολικότητα και διαλυτότητα προκαλούν επίσης υποβάθμιση των ελαστομερών υλικών. Η αυτό-οξειδωση του βιοντήζελ, κατά την οποία ο εστέρας σχηματίζει μια ρίζα δίπλα στον διπλό δεσμό και έπειτα ενώνεται γρήγορα με ένα οξυγόνο από τον αέρα, αναμετατρέποντας τους εστέρες σε διαφορετικά μονοκαρβοξυλικά οξέα, όπως φορμικό

οξύ, οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, καπρονικό οξύ κ.α., τα οποία είναι υπεύθυνα για εκτεταμένη διάβρωση και υποβάθμιση των ιδιοτήτων του βιοντήζελ, όπως το ιξώδες, την πυκνότητα, το σημείο ροής και θόλωσης κ.α. Για την περαιτέρω ανάλυση των υλικών που φθείρονται, αναλύεται το χρησιμοποιημένο λάδι και η στάχτη που παράγεται για να βρεθούν οι πηγές των υλικών που έχουν φθαρεί και τα ποσά τους. Η φθορά που προκαλείται από το βιοντήζελ είναι παρόμοια ή λιγότερη από αυτή που προκαλεί το ορυκτό ντήζελ. Βασικά, εξαιτίας της μεγαλύτερης λιπαντικής του ικανότητας, το βιοντήζελ μειώνει την συνολική φθορά. Κάποια μέταλλα όμως, όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο έχουν βρεθεί σε μεγαλύτερο ποσοστό και για αυτό θεωρούνται μη συμβατά με το βιοντήζελ. Έχει συναχθεί από πειράματα πως για μικρές περιόδους (1 ώρα) το βιοντήζελ παρέχει καλύτερη λίπανση από ότι το ντήζελ. Από την άλλη όμως, σε μεγάλης διάρκειας πειράματα, το βιοντήζελ χάνει την λιπαντικότητά του. Σε χρήση μεγάλης διάρκειας η αυτό-οξειδωση καθώς και η διαβρωτικότητα του βιοντήζελ φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην υποβάθμιση του υλικού.

Ένα επιπλέον πρόβλημα συναντάται όταν μίγματα χρησιμοποιούνται πρώτη φορά σε εξοπλισμό, ο οποίος έχει μεγάλο ιστορικό χρήσης καθαρών υδρογονανθράκων. Τα καύσιμα υδρογονανθράκων δημιουργούν συνήθως ένα στρώμα αποθέσεων στο εσωτερικό των δεξαμενών, σωλήνων κ.α.. Τα μίγματα βιοντήζελ χαλαρώνουν αυτές τις αποθέσεις, μεταφέροντάς τις στα φίλτρα του καυσίμου. Παρόλα αυτά, αυτό είναι ένα μικρό πρόβλημα, το οποίο διορθώνεται εύκολα με σωστή διατήρηση των φίλτρων κατά την περίοδο που ακολουθεί την εισαγωγή των μιγμάτων βιοντήζελ. Άμεση χρήση των φυτικών ελαίων και/ ή η χρήση μιγμάτων αυτών, θεωρείται γενικώς ως μη ικανοποιητική και μη πρακτική και για τις δύο, άμεσες και έμμεσες μηχανές ντήζελ. Το υψηλό ιξώδες, η σύσταση των οξέων, η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, ο σχηματισμός κόμμεων λόγω της οξειδωσης και του πολυμερισμού κατά την φύλαξη και την καύση, οι αποθέσεις άνθρακα και η πύκνωση του λιπαντικού λαδιού είναι εμφανή προβλήματα. Τέλος, κατά την καύση του βιοντήζελ παράγονται περισσότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NOx), ενώ έχει παρατηρηθεί και η παρουσία ακρολεΐνης, μίας τοξικής ένωσης, η οποία σχηματίζεται όταν το φυτικό έλαιο καίγεται στην μηχανή και οφείλεται στην διάσπαση της γλυκερόλης.

Πίνακας 6: Προβλήματα και λύσεις φυτικών ελαίων

Προβλήματα και πιθανές λύσεις στην χρήση φυτικών ελαίων ως καύσιμα μηχανής		
Πρόβλημα	Αιτία προβλήματος	Πιθανή λύση
Βραχυπρόθεσμα		
Εκκίνηση σε χαμηλές θερμοκρασίες	Υψηλό ιξώδες, χαμηλός αριθμός κετανίου και χαμηλό σημείο ανάφλεξης των φυτικών ελαίων	Προθέρμανση του καυσίμου πριν την έγχυση, χημική μετατροπή του καυσίμου σε εστέρα
Φράξιμο και αποκομίωση των φίλτρων, των σωληνώσεων και του εγχυτήρα	Φυσικό κόμμα (φωσφατίδια) και τέφρα στα φυτικά έλαια	Να καθαριστεί μερικώς το λάδι για να απομακρυνθούν οι κολλώδεις ουσίες, φιλτράρισμα σε 4 μm
Χτύπημα κινητήρα	Πολύ χαμηλός αριθμός κετανίου σε μερικά έλαια. Ακατάλληλη στιγμή έγχυσης	Ρύθμιση χρόνου έγχυσης, προθέρμανση καυσίμου πριν την έγχυση, χημική μετατροπή του καυσίμου σε εστέρα
Μακροπρόθεσμα		
Εξανθράκωση στον εγχυτήρα και απόθεση άνθρακα στο έμβολο και την κεφαλή του κινητήρα	Υψηλό ιξώδες φυτικών ελαίων, ατελής καύση του καυσίμου, κακή καύση όταν υπάρχει μερικό φορτίο	Προθέρμανση του καυσίμου πριν την έγχυση, αλλαγή κινητήρα σε ντήζελ όταν λειτουργεί με μερικό φορτίο, χημική μετατροπή του καυσίμου σε εστέρα
Εκτεταμένη φθορά κινητήρα	Υψηλό ιξώδες, ατελής καύση καυσίμου, κακή καύση όταν υπάρχει μερικό φορτίο, πιθανά ελεύθερα λιπαρά οξέα στο φυτικό έλαιο, διάλυση του λιπαντικού του κινητήρα	Προθέρμανση του καυσίμου πριν την έγχυση, αλλαγή κινητήρα σε ντήζελ όταν λειτουργεί με μερικό φορτίο, χημική μετατροπή του φυτικού ελαίου σε εστέρα, αύξηση στην συχνότητα αλλαγής λιπαντικού, λιπαντικά προσθετικά για την αναστολή οξειδωσης

**Αποτυχία λίπανσης
μηχανής λόγω του
πολυμερισμού**

Συλλογή πολυ-ακόρεστων
φυτικών ελαίων στον
στροφαλοθάλαμο στο σημείο
που συμβαίνει πολυμερισμός

Καθώς πάνω από το 95% του βιοντήζελ παράγεται από βρώσιμα έλαια, έχουν υπάρξει κάποιοι ισχυρισμοί πως αυτό θα δημιουργήσει άλλα οικονομικά προβλήματα. Με την μετατροπή βρώσιμου λαδιού σε βιοντήζελ, τα αποθέματα τροφής χρησιμοποιούνται για τα καύσιμα των αυτοκινήτων. Θεωρείται πως η παραγωγή βιοντήζελ από βρώσιμα έλαια σε μεγάλη κλίμακα, μπορεί να διαταράξει την παγκόσμια ισορροπία της προσφοράς και ζήτησης των τροφίμων στην αγορά. Πρόσφατα περιβαλλοντολόγοι έχουν παραθέσει τις αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να έχει η παραγωγή του βιοντήζελ από τέτοια λάδια και συγκεκριμένα την αποψίλωση των δασών και την καταστροφή των οικοσυστημάτων. Έχει παρατηρηθεί πως η επέκταση των φυτειών για παραγωγή ελαίων για βιοντήζελ έχει προκαλέσει αποψίλωση των δασών σε χώρες όπως την Μαλαισία, την Ινδονησία και την Βραζιλία, γιατί όλο και περισσότερες δασικές εκτάσεις καταστρέφονται για την εκμετάλλευσή τους. Επίσης η διαχωριστική γραμμή μεταξύ της οικονομίας των τροφίμων και των καυσίμων έχει θολώσει καθότι τα δύο πεδία ανταγωνίζονται για τις ίδιες πηγές ελαίων. Ανταγωνίζεται δηλαδή το βιοντήζελ την βιομηχανία των τροφίμων για την περιορισμένη διαθέσιμη γη για καλλιέργεια φυτειών παραγωγής ελαίων. Αρόσιμη γη, η οποία υπό άλλες συνθήκες θα χρησιμοποιούνταν για την καλλιέργεια τροφίμων, τώρα χρησιμοποιείται για την «καλλιέργεια» καυσίμων. Παρόλο που υπάρχει μια συνεχής αύξηση στην παραγωγή φυτικών ελαίων, οι αναμίξεις με φυτικά έλαια μειώνονται συνεχώς λόγω της αυξανόμενης παραγωγής βιοντήζελ. Τελικά, με την εφαρμογή του βιοντήζελ ως υποκατάστατο του πετρελαϊκού ντήζελ, μπορεί να οδηγηθούμε στην εξάντληση των προμηθειών βρώσιμου λαδιού παγκοσμίως. (7), (5)

Πρώτες ύλες

Παρόλο που έχουν προσδιοριστεί περίπου 350 ελαιούχες καλλιέργειες, μόνο λίγες μπορούν να χρησιμοποιηθούν εν τέλει ως βιοντήζελ. Συνολικά όμως έχουν βρεθεί πάνω από 300 πρώτες ύλες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντήζελ και μπορούν να είναι βρώσιμα και μη βρώσιμα λάδια, άγρια λάδια, χρησιμοποιημένα λάδια

μαγειρικής και ζωικό λίπος. Τα πιο συνήθη φυτικά έλαια προέρχονται από την ελαιοκράμβη, την κανόλα, το ηλιέλαιο,

Πίνακας 7: Συμβατικές και μη πρώτες ύλες παραγωγής βιοντήζελ

Συμβατικές και Μη Πρώτες Ύλες		
Συνήθεις πρώτες ύλες		Μη συμβατικές πρώτες ύλες
Mahea	Σόγια	Λαρδί
Ricini	Ελαιοκράμβη	Λίπος
Φοίνικας	Κανόλα (ελαιοκράμβη)	Λίπη πουλερικών
Ινδική οξιά	Μπαμπασού	Ιχθυέλαιο
Σπόροι καπνού	Brassica carinata	Βακτήρια
Ελαστικός φίκος	Brassica napus	Φύκια
Πίτουρο ρυζιού Copra Fungi	Ξηρά κοκοκάρυδα	Μύκητες
Σουσάμι Groundnut Micro algae	Πινότσι	Μικροφύκη
Κρόκος (λουλούδι)	Αγκινάρα	Terpenes
Κριθάρι	Βαμβακόσπορος	Ελαστικό γαλάκτωμα
Καρύδα	Jatropha nana	
Δάφνη	Jojoba oil	
Χρησιμοποιημένο μαγειρικό λάδι	Karang	

τον βαμβακόσπορο, τη σόγια, την ελιά, την ινδική καρύδα, τους φοίνικες, το καλαμπόκι, τον λιναρόσπορο, τα φουντούκια, τα φιστίκια, το σουσάμι κ.α. Στις ΗΠΑ χρησιμοποιούν συνήθως τη σόγια, στις ευρωπαϊκές χώρες τον βαμβακόσπορο και στην Μαλαισία το λάδι από φοίνικες.

Πίνακας 8: Φυτικά έλαια και οι ιδιότητές τους

Ιδιότητες διάφορων τύπων φυτικών ελαίων							
Φυτικό λάδι	Κινηματικό ιξώδες (38 °C, mm ² /s)	Αριθμός κετανίων	Θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)	Σημείο θόλωσης (°C)	Σημείο ροής (°C)	Flash point (°C)	Πυκνότητα (kg/l)
Καλαμπόκι	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40	277	0.9095
Βαμβακόσπορος	33.5	41.8	39.5	1.7	-15	234	0.9148
Crambe	53.6	44.6	40.5	10.0	-12.2	274	0.9048
Λιναρόσπορος	27.2	34.6	39.3	1.7	-15.0	241	0.9236
Φιστίκι	39.6	41.8	39.8	12.8	-6.7	271	0.9026
Ελαιοκράμβη	37.0	37.6	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115
Κρόκος (λουλούδι)	31.3	41.3	39.5	18.3	-6.7	260	0.9144
Σουσάμι	35.5	40.2	39.3	-3.9	-9.4	260	0.9133
Σόγια	32.6	37.9	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138
Ηλιοτρόπιο	33.9	37.1	39.6	7.2	-15.0	274	0.9161
Φοίνικας	39.6	42.0	-	31.0	-	267	0.9180
Babassu	30.3	38.0	-	20.0	-	150	0.9460
Ντήζελ	3.06	50.0	43.8	-	-16	76	0.8550

Πολλές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται σαν φυτικά έλαια μπορούν να αποτελέσουν μια ελπιδοφόρα εναλλακτική επιλογή του ντήζελ καθώς τα έλαια αυτά είναι ανανεώσιμα και παράγονται τοπικά με φιλικούς στο περιβάλλον τρόπους. Βρώσιμα φυτικά έλαια όπως η κανόλα και το σογιέλαιο στις ΗΠΑ, το φοινικέλαιο στη Μαλαισία, το έλαιο από σπόρια Brassica napus στην Ευρώπη και το καλαμποκέλαιο χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντήζελ και μπορούν να αντικαταστήσουν το ντήζελ. Μη βρώσιμα φυτικά έλαια όπως αυτά που προέρχονται από σπόρους Pongamia pinnata, Jatropha curcas, Madhuca iondica μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή βιοντήζελ. Το κυριότερο κριτήριο για την καταλληλότητα ενός φυτού για παραγωγή ντήζελ είναι η απόδοσή του σε έλαιο. Οι καλλιέργειες ελαίου με υψηλή απόδοση προτιμούνται από τη βιομηχανία βιοντήζελ καθώς έτσι μειώνεται το κόστος παραγωγής. Γενικά το κόστος της πρώτης ύλης αντιστοιχεί περίπου στο 70-80% του συνολικού κόστους παραγωγής βιοντήζελ. Στον Πίνακα 5 φαίνονται οι αποδόσεις σε kg/ha (ανά εκτάριο) και wt.% και οι τιμές κάποιων ειδών

βρώσιμων και μη βρώσιμων ελαίων. Είναι προφανές ότι μεγάλη απόδοση σε έλαιο συνεπάγεται μικρότερο κόστος. Κάποιες τιμές κόστους δεν δίνονται καθώς δεν είναι ακόμη αναγνωρισμένες στη διεθνή αγορά. Από τον πίνακα φαίνεται πως το φοινικέλαιο παρουσιάζει την μεγαλύτερη απόδοση με 5000 kg/ha. Από τα μη βρώσιμα έλαια μεγαλύτερη απόδοση δίνει η *Jatropha* που ακολουθείται από τη *P. pinnata* και το καστορέλαιο. Παρόλα αυτά η απόδοση δεν εξαρτάται μόνο από το είδος της καλλιέργειας αλλά και από τον τύπο της φυτείας και τη μέθοδο παραλαβής του ελαίου. (5)

Πίνακας 9: Απόδοση διαφόρων λαδιών

Αποδόσεις λαδιού από τις σημαντικότερες πηγές λαδιού			
Είδος λαδιού	Απόδοση λαδιού (kg oil/ha)	Απόδοση λαδιού (wt.%)	Τιμή (USD/ton)
Μη βρώσιμα λάδια			
Jatropha	1590	Σπόρος: 35–40, Κουκούτσι: 50–60	N/A
Καουτσούκ	80–120	40–50	N/A
Καστορέλαιο	1188	53	N/A
Pongamia pinnata	225–2250	30–40	N/A
Θαλάσσιο μάνγκο	N/A	54	N/A
Βρώσιμα λάδια			
Σόγια	375	20	684
Φοινικέλαιο	5000	20	478
Ελαιοκράμβη	1000	37–50	683

Παραγωγή του βιοντήζελ

Αξιοσημείωτες προσπάθειες έχουν γίνει για την ανάπτυξη παραγώγων από τα φυτικά έλαια που πλησιάζουν τις ιδιότητες και την απόδοση των υδρογονανθρακικών καυσίμων ντήζελ. Το πρόβλημα της αντικατάστασης τριγλυκερίδιων για τα καύσιμα ντήζελ έγκειται κυρίως στο μεγάλο τους ιξώδες, στην χαμηλή τους σταθερότητα κατά της οξειδωσης (και οι επακόλουθες αντιδράσεις πολυμερισμού) και στην χαμηλή τους μεταβλητότητα, η οποία επηρεάζει τον σχηματισμό ενός σχετικά μεγάλου ποσού στάχτης, λόγω της μη πλήρους καύσης. Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να αλλάξουν με τέσσερεις τουλάχιστον τρόπους. (1), (4)

Απευθείας χρήση και μίξη

Τα φυτικά έλαια μπορούν να αναμιχθούν με καύσιμα ντήζελ και να χρησιμοποιηθούν απευθείας στην μηχανή. Το 1982 ένας στόλος τροφοδοτήθηκε με καύσιμο μίγματος 95% φιλτραρισμένο μαγειρικό λάδι και 5% ντήζελ. Το 1980 μια εταιρία στην Βραζιλία χρησιμοποίησε μίγμα με 10% φυτικό έλαιο σε μηχανή με θάλαμο προ-καύσης για την διατήρηση ολικής ισχύος χωρίς καμία τροποποίηση στην μηχανή. Επιτυχές έχει βρεθεί και το μίγμα 20% λάδι και 80% ντήζελ, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί μίγμα με 50% λάδι Jatropa χωρίς ιδιαίτερες δυσκολίες στην λειτουργία. Η άμεση χρήση καθαρού φυτικού λαδιού και μίγματά του με ντήζελ θεωρούνται γενικώς μη ικανοποιητικά και μη πρακτικά για άμεσες και έμμεσες μηχανές ντήζελ, καθότι εξακολουθούν να ισχύουν τα μειονεκτήματα των ακατέργαστων φυτικών ελαίων. Έχει αποδειχθεί πως η χρήση 100% φυτικού ελαίου είναι επίσης εφικτή με κάποιες μικρές αλλαγές στο σύστημα καύσης. Μεγαλύτερα προβλήματα έχουν παρουσιαστεί στις μηχανές ανάφλεξης με συμπίεση, κυρίως λόγω του αυξημένου ιξώδους. Η μικρο-γαλακτωματοποίηση, η πυρόλυση και η μετεστρεοποίηση είναι τα διορθωτικά μέτρα που έχουν βρεθεί για την επίλυση αυτών των προβλημάτων. (4)

Μικρογαλάκτωμα

Τα μικρογαλακτώματα είναι ισοτροπικά, διαφανή ή ημιδιαφανή, θερμοδυναμικά σταθερές διασπορές λαδιού, νερού, μιας επιφανειοδραστικής ουσίας και συχνά ενός αμφιφιλικού μορίου, ονομαζόμενου συν-επιφανειοδράστη. Η διάμετρος των σταγόνων στα μικρογαλακτώματα κυμαίνεται από 100 έως 1000Å. Ένα μικρογαλάκτωμα μπορεί να δημιουργηθεί από φυτικά έλαια με εστέρες και συνδιαλύτη (διασπορά) ή από φυτικά έλαια, μία αλκοόλη και έναν επιφανειοδράστη, με ή χωρίς καύσιμο ντήζελ. Λόγω της περιεκτικότητας τους σε αλκοόλη, τα μικρογαλακτώματα έχουν χαμηλότερες τιμές ογκομετρικής θέρμανσης από τα καύσιμα ντήζελ, αλλά οι αλκοόλες έχουν υψηλή λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης και έχουν την τάση να ψύχουν τον θάλαμο συμπίεσης, το οποίο μειώνει την εξανθράκωση στο ακροφύσιο. Ένα μικρογαλάκτωμα μεθανόλης με φυτικό λάδι μπορεί να αποδώσει σχεδόν τόσο καλά όσο και το ντήζελ. Η χρήση 2-οκτανόλης ως ένα αποτελεσματικό αμφίφιλο στην μοριακή διαλυτοποίηση της μεθανόλης στην τριελαΐνη και το λάδι σόγιας, κατέδειξε την μείωση του ιξώδους στα 11,2 cSt στους 25°C. Δοκιμές στις μηχανές με χρήση μικρογαλακτώματος αποτελούμενο από λάδι σόγιας:

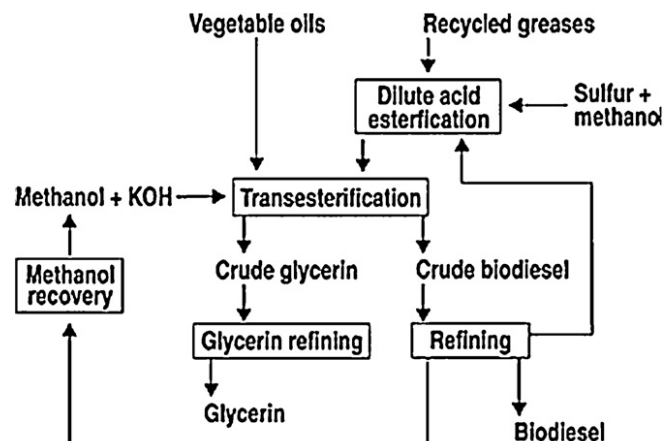
μεθανόλη: 2-οκτανόλη: βελτιωτικό κετανίου (52.7:13.3:33.3:1) έδειξαν συσσώρευση άνθρακα γύρω στα στόμια των ακροφυσίων των εγχυτήρων και μεγάλες αποθέσεις στις βαλβίδες της εξάτμισης. (4)

Θερμική Πυρόλυση

Πυρόλυση είναι η μετατροπή μίας οργανικής ουσίας σε μία άλλη με την χρήση θερμότητας ή με θερμότητα υπό την παρουσία ενός καταλύτη. Το πυρολυόμενο υλικό μπορεί να είναι φυτικό έλαιο, ζωικό λίπος, φυσικά λιπαρά οξέα ή μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Η πυρόλυση λίπους έχει μελετηθεί για πάνω από 100 χρόνια ειδικά στις περιοχές που υπάρχει έλλειψη αποθέματος πετρελαίου. Πολλοί έχουν μελετήσει την πυρόλυση τριγλυκεριδίων για να αποκτήσουν προϊόντα κατάλληλα για μηχανές ντήζελ. Η θερμική αποσύνθεση των τριγλυκεριδίων παράγει αλκάνια, αλκένια, αλκαδιένια, αρωματικά και καρβοξυλικά οξέα. (4)

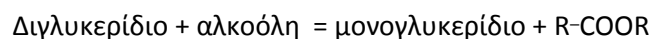
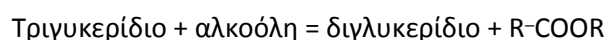
Μετεστεροποίηση και καταλύτες

Η μετεστεροποίηση είναι η πιο κοινή μέθοδος παραγωγής βιοντήζελ. Έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες διεργασίες, καθώς εκτελείται κάτω από κανονικές συνθήκες και αποφέρουν καλή απόδοση παραγωγής καλύτερης ποιότητας βιοντήζελ. Η μετεστεροποίηση είναι μια χημική μέθοδος κατά

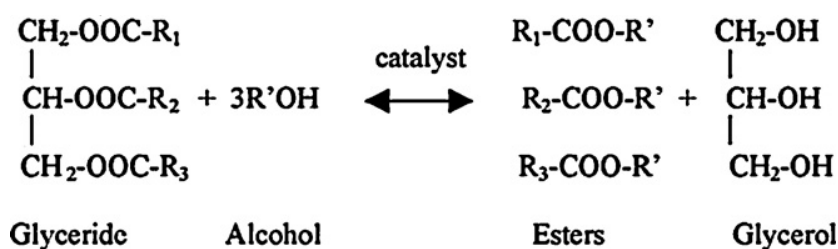


Εικόνα 8: Βασική τεχνολογία μετεστεροποίησης

την οποία τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε διγλυκερίδια και αυτά με τη σειρά τους μετατρέπονται σε μονογλυκερίδια, τα οποία είναι μεθυλ- ή αιθυλ-εστέρες, ονομαζόμενοι ως βιοντήζελ. Οι αντιδράσεις απαρτίζονται από συνεχείς αντιστρέψιμες διεργασίες.



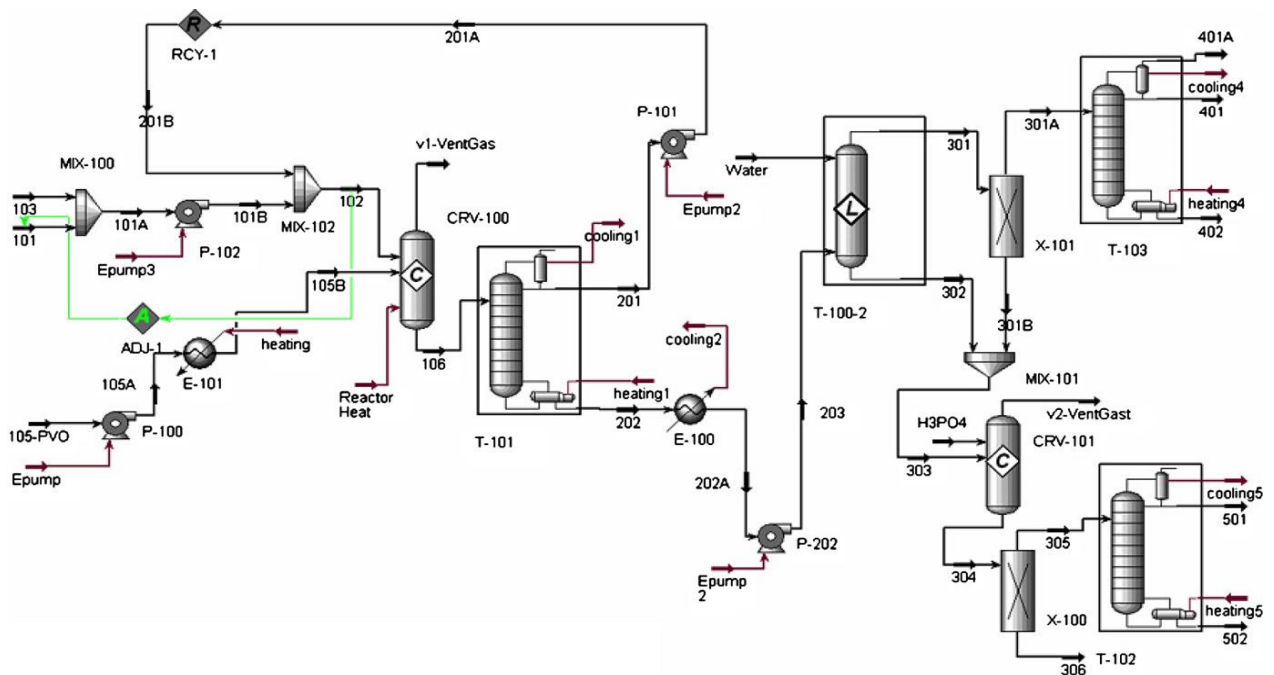
Στην μετεστεροποίηση η αλκοόλες αντιδρούν με το φυτικό έλαιο με την παρουσία κατάλληλου καταλύτη. Μεταξύ των αλκοολών, χρησιμοποιούνται εμπορικά η μεθανόλη και η αιθανόλη, λόγω του χαμηλότερού τους κόστους και των φυσικών και χημικών τους πλεονεκτημάτων: διαλύονται εύκολα στα τριγλυκερίδια και το υδροξείδιο του νατρίου ενώ αντιδρούν και γρήγορα μαζί τους. Αποτέλεσμα της χρήσης μεθανόλης και αιθανόλης είναι η παραγωγή μέθυλ- και αίθυλ-εστέρων. Καταλύτης χρησιμοποιείται για την βελτίωση του ρυθμού και της απόδοσης της αντίδρασης. Η αλκαλική καταλυτική μετεστεροποίηση χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή βιοντήζελ, γιατί τα αλκαλικά μεταλλικά αλκοξείδια και υδροξείδια είναι πιο αποτελεσματικά από τους όξινους καταλύτες. Τα καλύτερα αποτελέσματα τα δίνουν τα μεθοξείδια του νατρίου και του καλίου.



Εικόνα 9: Αντίδραση μετεστεροποίησης φυτικού ελαίου

Ένα μόριο φυτικού ελαίου/τριγλυκεριδίου αντιδρά με τρία μόρια αλκοόλης και παράγει τρία μόρια μονογλυκεριδίου και ένα μόριο γλυκερόλης. Το παραπροϊόν της αντίδρασης, η γλυκερόλη είναι επίσης ένα χρήσιμο προϊόν, καθότι χρησιμοποιείται για την παραγωγή ζωοτροφών, για την πρώτη ύλη ανθράκων για ζυμώσεις, πολυμερή, φαρμακευτικά και λιπαντικά. Το βιοντήζελ και η γλυκερόλη διαχωρίζονται είτε μέσω της βαρύτητας είτε φυγοκεντρικά.

Μετά την αντίδραση εμφανίζονται δύο διακριτά στρώματα ρευστού, ένα του μέθυλ/αίθυλ-εστέρα και ένα της γλυκερόλης, τα οποία και διαχωρίζονται. Το φυτικό έλαιο αντιδρά με μεθανόλη αναμειγμένη με καταλύτη. Το ρευστό μετατρέπεται σε ακατέργαστο βιοντήζελ και γλυκερόλη. Η γλυκερόλη εκκαθαρίζεται και απορρίπτεται για περαιτέρω χρήση. Το ακατέργαστο βιοντήζελ εκκαθαρίζεται και αυτό και διαχωρίζεται από την αλκοόλη, η οποία επαναχρησιμοποιείται στην διεργασία.



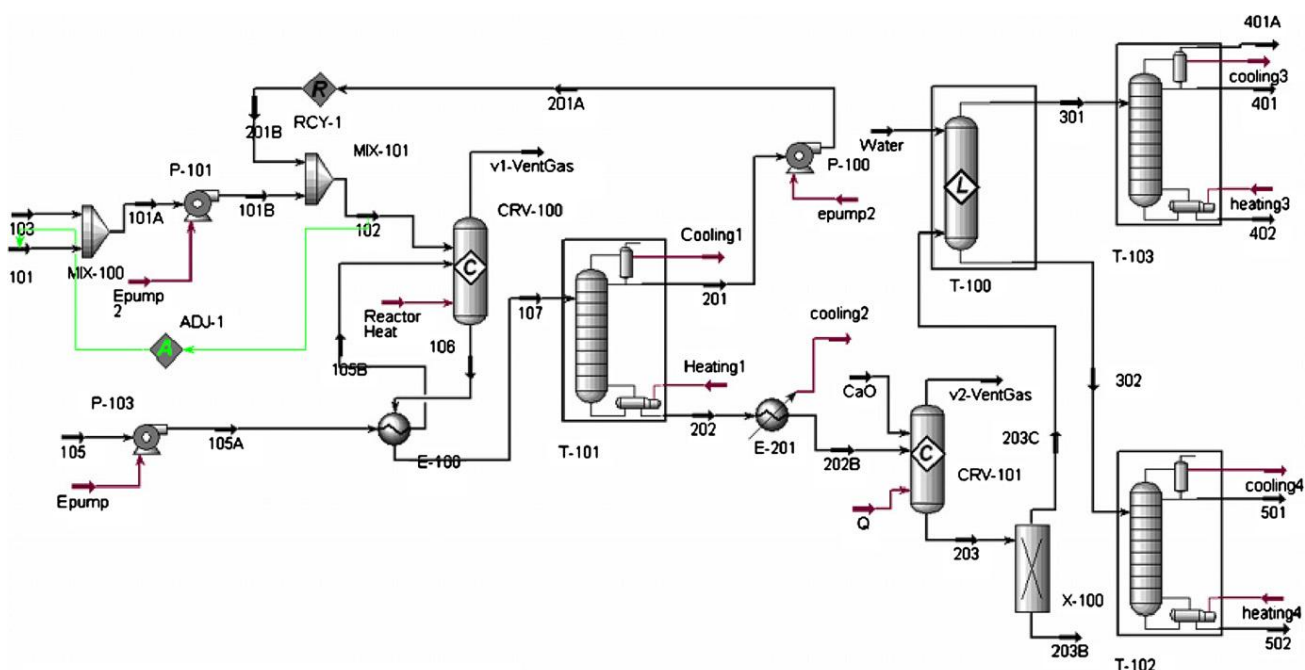
Εικόνα 10: Παραγωγή βιοντήζελ με αλκαλικό καταλύτη

Ο συντελεστής απόδοσης της μετεστεροποίησης εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι το ποσό και το είδος των αλκοολών και των καταλυτών, η θερμοκρασία αντίδρασης και ο χρόνος αντίδρασης. Η υγρασία που υπάρχει στην πρώτη ύλη και το ποσό των ελευθέρων λιπαρών οξέων επηρεάζουν και αυτά τον συντελεστή απόδοσης. Γενικώς η αντίδραση γίνεται στους 50–75 °C και ολοκληρώνεται μέσα σε δύο ώρες.

Μία έρευνα για την κινητική της μετεστεροποίησης λαδιού από φοίνικα σε έναν αντιδραστήρα ανάδευσης, έδειξε πως ενώ η συνολική μετατροπή της διεργασίας δεν άλλαξε με την θερμοκρασία, ο ρυθμός της μετεστεροποίησης αυξήθηκε. Η ολική κινητική αντίδρασης εξαρτάται από τις μεμονωμένες σταθερές ρυθμού της μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια και αλκοολικούς εστέρες κατά την μετεστεροποίηση. Ο χρόνος που απαιτείται για την μεταφορά μάζας μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, οδηγώντας σε υψηλότερους ρυθμούς μετεστεροποίησης. Οι συνήθεις καταλύτες είναι τα υπεροξειδία του καλίου και του νατρίου. Αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στους 25 – 125 °C.

Η διεργασία της μετεστεροποίησης διενεργείται με την παρουσία καταλυτών. Χρησιμοποιούνται βασικοί και όξινοι καταλύτες και η επιλογή τους γίνεται αναλόγως των χαρακτηριστικών της πρώτης ύλης. Τα καθαρά φυτικά έλαια, το μαγειρεμένο λάδι ή το ζωικό λίπος αντιδρούν με την αλκοόλη με την παρουσία βασικού ή όξινου καταλύτη. Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται για να επιταχύνουν την ταχύτητα αντίδρασης και για να

παράγουμε βιοντήζελ καλύτερης ποιότητας. Προτιμούνται οι βασικοί καταλύτες λόγω της ικανότητάς τους να ολοκληρώνουν την αντίδραση σε μεγαλύτερες ταχύτητες, της απαίτησής τους για χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης και της υψηλότερης απόδοσης μετατροπής σε σύγκριση με τους όξινους καταλύτες. Η αντίδραση με όξινους καταλύτες είναι παρόμοια με την αλκαλική αντίδραση, αλλά εδώ το αλκοολικό αντιδρών τροφοδοτείται σε περίσσεια ώστε να αυξηθεί ο ρυθμός μετατροπής. Αυτή η αντίδραση γίνεται στους 55 – 80 °C.



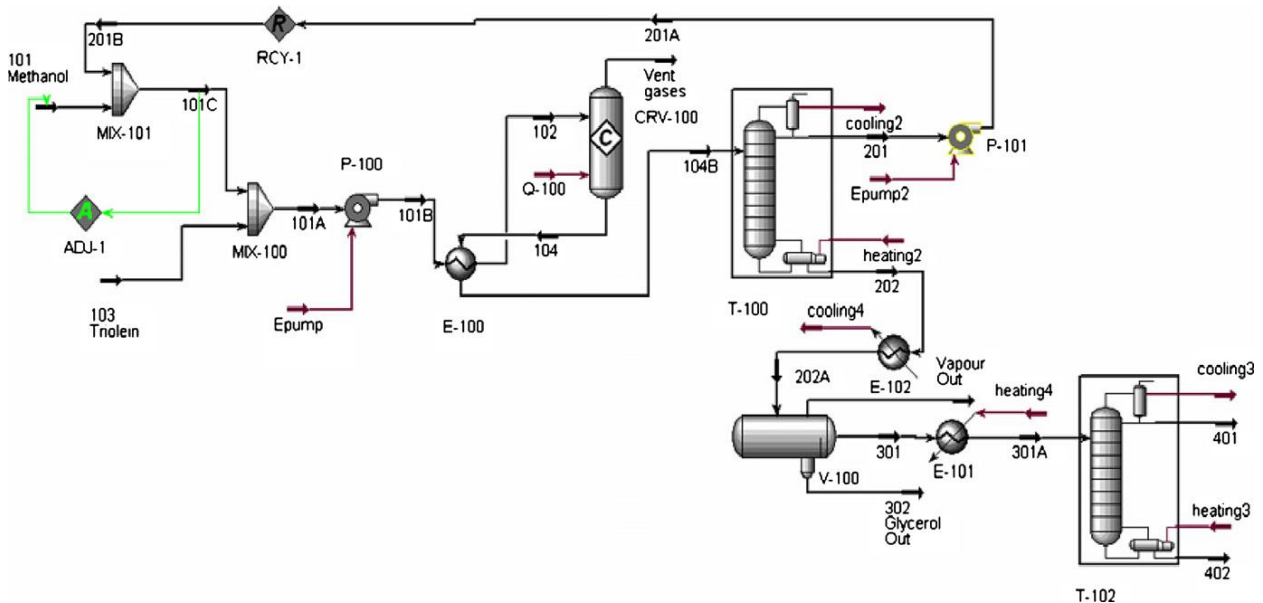
Εικόνα 11: Παραγωγή βιοντήζελ με όξινο καταλύτη

Ένας άλλος τύπος αντίδρασης για μετεστεροποίηση είναι ο ενζυμικός και χρησιμοποιείται λιπάση στις αντιδράσεις υδρόλυσης, αλκοόλυσης και οξειδύλυσης. Το πλεονέκτημα σε αυτή τη μέθοδο είναι η ευκολία του διαχωρισμού των προϊόντων. Το κόστος όμως των βιοκαταλυτών είναι αρκετά μεγάλο και δεν είναι επομένως ακόμα μια βιώσιμη διεργασία εμπορικής παραγωγής βιοντήζελ. (1), (4)

Μετεστεροποίηση με χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης

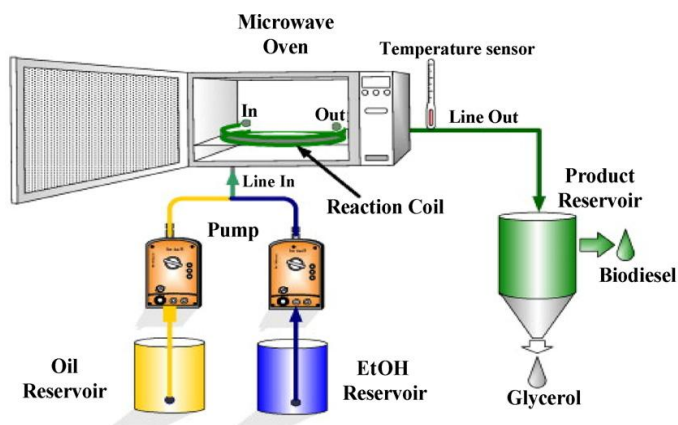
Η μετεστεροποίηση με υπερκρίσιμη μεθανόλη είναι μια τεχνική κατά την οποία η πρώτη ύλη αντιδρά με την υπερκρίσιμη μεθανόλη σε εξαιρετικά υψηλή πίεση και θερμοκρασία (350 °C). Με αυτήν την τεχνική μπορούμε να έχουμε μεγάλες μετατροπές του φυτικού ελαίου σε βιοντήζελ σε εξαιρετικά μειωμένο χρονικό διάστημα χωρίς την χρήση κανενός καταλύτη. Εξαιτίας της απουσίας καταλύτη δεν χρειάζεται έκπλυση και εξουδετέρωση ενώ

ένα ακόμα πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι το περιεχόμενο νερό δεν επηρεάζει την αντίδραση. Το κύριο πρόβλημα αυτής της διεργασίας είναι η απαίτηση σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία στις οποίες το λάδι και η υπερκρίσιμη μεθανόλη υπάρχουν σε μια φάση. (1)



Εικόνα 12: Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοντήζελ με χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης

Μετεστεροποίηση μέσω μικροκυμάτων ραδιοσυχνότητας



Εικόνα 13: Σχηματικό διάγραμμα ενός συνεχούς αντιδραστήρα μικροκυμάτων

Μετεστεροποίηση μπορεί να διενεργηθεί και με χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων μεγάλων συχνοτήτων. Οι ακτινοβολίες μικροκυμάτων επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις, μειώνοντας το χρόνο από ώρες σε λεπτά και από λεπτά σε δευτερόλεπτα. Οι ακτινοβολίες μικροκυμάτων αποτελούνται

κυρίως από υπέρυθρες και ραδιοκύματα. Γενικώς το μήκος των κυμάτων αυτών κυμαίνεται από 1mm έως 1m και οι συχνότητές τους από 300 MHz έως 300 GHz. (1)

Η Πολιτική και το Μέλλον του Βιοντήζελ

Ο εφευρέτης Rudolph Diesel σχεδίασε την πρωτότυπη μηχανή ντήζελ να λειτουργεί με φυτικό λάδι. Χρησιμοποίησε λάδι φυσιτικού για να προμηθεύσει μία από τις μηχανές του στην έκθεση του Παρισιού το 1900. Τη χρονική περίοδο 1930 – 1940 και κυρίως κατά τη διάρκεια του δεύτερου Παγκόσμιου Πολέμου, φυτικά λάδια χρησιμοποιήθηκαν αντί καυσίμου ντήζελ σε περιπτώσεις εκτάκτου ανάγκης. Παρόλα αυτά, καύσιμα από φυτικά έλαια δεν ήταν αποδεκτά λόγω της πολύ υψηλότερης τιμής τους από τα πετρελαϊκά καύσιμα. Τελευταία, το βιοντήζελ έχει γίνει πιο ελκυστικό, εξαιτίας των περιβαλλοντικών του πλεονεκτημάτων. Με τις πρόσφατες αυξήσεις των τιμών του πετρελαίου και την αβεβαιότητα όσον αφορά την διαθεσιμότητα του πετρελαίου, το ενδιαφέρον για τα φυτικά έλαια για μηχανές ντήζελ έχει ανανεωθεί. Στην Ευρώπη το πιο σημαντικό βιοκαύσιμο είναι το βιοντήζελ. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση το βιοντήζελ είναι το κατ' εξοχήν βιοκαύσιμο και αντιπροσωπεύει το 82% της παραγωγής. Στην ΕΕ των 25 η παραγωγή του βιοντήζελ το 2003 ήταν 1.504.000 τόνοι και η παγκόσμια παραγωγή γύρω στα 1,8 δισεκατομμύρια λίτρα.

Η παραγωγή βιοντήζελ χρησιμοποιεί περίπου 1,4 εκατομμύρια εκτάρια καλλιεργήσιμης γης στην ΕΕ. Την μεγαλύτερη παραγωγή την έχει η Γερμανία (με γύρω το 40% της παραγωγής). Υπάρχουν περίπου 250 εργοστάσια στην ΕΕ, αν και ο αριθμός των εργοστασίων και η χωρητικότητά τους αυξάνονται γρήγορα. Τα εργοστάσια αυτά βρίσκονται κυρίως στην Γερμανία, την Ιταλία, την Αυστρία, την Τσεχία, την Γαλλία και τη Σουηδία. Η χρήση καθαρού βιοντήζελ είναι επικρατέστερη στην Γερμανία, στην οποία άρχισε και η πώληση μίγματος βιοντήζελ με ορυκτό ντήζελ το 2004 και η παραγωγή της σε βιοντήζελ το 2005 ήταν 1.9 δισεκατομμύρια λίτρα ή παραπάνω από την μισή παγκόσμια παραγωγή. Η ικανότητα παραγωγής ανά χρόνο αυξήθηκε από 90.000 τόνους σε 1.060.000 τόνους το 2004 και οι πωλήσεις έφτασαν τους 1.000.000 τόνους, γεγονός που κάνει την Γερμανία την μεγαλύτερη παραγωγό. Η παραγωγή βιοντήζελ άρχισε στη Γαλλία το 1992. Το 2004 η ικανότητα παραγωγής βιοντήζελ ήταν 520.000 τόνοι, με αποτέλεσμα να κατατάσσεται η Γαλλία στη δεύτερη θέση παραγωγής βιοντήζελ. Σε αντίθεση με τη Γερμανία, η Γαλλία πουλάει (το 2004) αποκλειστικά μίγματα ορυκτού ντήζελ με βιοντήζελ σε περιεκτικότητες από 5% έως 30%.

Πίνακας 10: Ικανότητα παραγωγής βιοντήζελ ανά χώρα

Χώρα	'000 Τόνοι
Αυστρία	560
Βέλγιο	710
Βουλγαρία	348
Κύπρος	20
Τσεχία	427
Δανία	250
Εσθονία	135
Φινλανδία	340
Γαλλία	2 505
Γερμανία	4 932
Ελλάδα	802
Ουγγαρία	158
Ιρλανδία	76
Ιταλία	2 265
Λετονία	156
Λιθουανία	147
Λουξεμβούργο	0
Μάλτα	5
Ολλανδία	1 452
Πολωνία	864
Πορτογαλία	468
Ρουμανία	277
Σλοβακία	156
Σλοβενία	113
Ισπανία	4 410
Σουηδία	277
Ηνωμένο Βασίλειο	404
Σύνολο	22,117

Άλλες χώρες με αξιοσημείωτες αγορές βιοντήζελ το 2005 περιλαμβάνουν τη Γαλλία, τις ΗΠΑ, την Ιταλία και τη Βραζιλία. Όλες οι άλλες χώρες μαζί αντιπροσωπεύουν μόνο το 11% της παγκόσμιας κατανάλωσης βιοντήζελ για το 2005. Στην Γερμανία το βιοντήζελ πωλείται σε χαμηλότερη τιμή από ότι το ορυκτό καύσιμο ντήζελ και στο Ηνωμένο Βασίλειο το βιοντήζελ αντιμετωπίζεται όπως κάθε άλλο καύσιμο οχήματος. Το 2006 η Ευρωπαϊκή Ένωση έθεσε ως στόχο τη χρήση καυσίμων μεταφοράς με περιεκτικότητα 5,75% σε βιοκαύσιμα σε όλες τις χώρες – μέλη έως το 2010.

Στη Γερμανία, το ισχύον πρόγραμμα ανάπτυξης της βιομηχανίας βιοντήζελ δεν στηρίζεται σε κάποια ιδιαίτερη εξαίρεση του νόμου της ΕΕ, αλλά μάλλον σε μια υπεκφυγή του νόμου. Ο φόρος των καυσίμων κίνησης στη Γερμανία βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα. Εφόσον τα βιοκαύσιμα δεν είναι ορυκτά καύσιμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους κινητήρες των μεταφορικών μέσων χωρίς να φορολογείται. Σε αντίθεση με την Γαλλία και την Γερμανία που το βιοντήζελ αναμειγνύεται με το ορυκτό ντήζελ, το βιοντήζελ που πωλείται στην

Γερμανία είναι καθαρό, 100% μεθυλεστέρες. Στη Γερμανία δεν υπάρχει φόρος ορυκτού στο βιοντήζελ, επομένως όταν οι τιμές του ντήζελ ήταν υψηλές και του φυτικού λαδιού χαμηλές, το βιοντήζελ έγινε πολύ κερδοφόρο. Επιπροσθέτως, δεν υπάρχουν περιορισμοί στην ποσότητα του βιοντήζελ που μπορεί να απαλλαχθεί από τον φόρο του ορυκτού καυσίμου, επομένως έχει γίνει μεγάλη επένδυση στην ικανότητα παραγωγής βιοντήζελ.

Η διεθνής αγορά βιοντήζελ είναι ακόμα σε αρχικό και αρκετά δυναμικό στάδιο. Οι μελλοντικές συνθήκες μιας αγοράς βιοντήζελ στην Ευρώπη θα αποφασιστεί κυρίως από την πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης στις ανανεώσιμες πηγές και την συνεργασία των εθνικών ενεργειακών πολιτικών. Για την ώρα έχει υποδειχθεί πως η βιομάζα θα παίξει μεγάλο ρόλο στο μέλλον. Στο πλαίσιο αυτό το εμπόριο βιοκαυσίμων φαίνεται ως ένα εφικτό σενάριο για την Ευρώπη. Έρευνες στην Ευρώπη έχουν δείξει πως όταν το βιοντήζελ χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του καυσίμου ντήζελ, μπορεί να υποκαταστήσει το πετρελαϊκό ντήζελ. Στην ΕΕ το βιοντήζελ είναι μακράν το πιο διαδεδομένο βιοκαύσιμο και αντιπροσωπεύει το 82% της παραγωγής βιοκαυσίμων. Το βιοντήζελ έχει γίνει πρόσφατα πιο ελκυστικό εξαιτίας του περιβαλλοντολογικού του όφελος. Το κόστος όμως της παραγωγής βιοντήζελ είναι το κύριο εμπόδιο στην εμπορευματοποίησή του.

Τα χαρακτηριστικά της ενεργειακής πολιτικής πρέπει να συμπεριλαμβάνουν διεθνείς συνθήκες, νομοθεσίες σχετικά με τις διάφορες εμπορικές δραστηριότητες της ενέργειας (διακίνηση, μεταφορά, αποθήκευση κ.α.), κίνητρα για επενδύσεις, οδηγίες για παραγωγή, μετατροπή και χρήση ενέργειας (πρότυπα απόδοσης και εκπομπής αερίων), φορολογία, έρευνα και ανάπτυξη όσον αφορά την ενέργεια, ενεργειακή οικονομία, γενικές συμφωνίες διεθνούς εμπορίου και μάρκετινγκ, ποικιλομορφία της ενέργειας και παράγοντες κινδύνου σε αντίθεση με πιθανή ενεργειακή κρίση. Τωρινές ενεργειακές πολιτικές επίσης αντιμετωπίζουν περιβαλλοντικά θέματα, όπως τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον που αυξάνουν τον ενεργειακό εφοδιασμό και προωθούν μια καθαρότερη και αποδοτικότερη χρήση της ενέργειας, προστατεύοντας από την μόλυνση του αέρα, το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την υπερθέρμανση του πλανήτη και τις κλιματικές αλλαγές.

Η πολιτικές για το βιοντήζελ θα πρέπει να εστιάζουν στην προώθησή του εξαλείφοντας επιθετικά τα εμπόδια που επιβάλλονται από τις κυβερνήσεις. Οι πολιτικές αυτές θα πρέπει να βασίζονται κυρίως στην φιλοσοφία της ελευθερίας. Δεδομένου του ιστορικού της πολιτικής του πετρελαίου, είναι επιτακτική ανάγκη οι σημερινές πολιτικές να εξασφαλίσουν μια ελεύθερη αγορά για το βιοντήζελ. Παραγωγή όλων των μεγεθών πρέπει να είναι ελεύθεροι να ανταγωνιστούν σε αυτήν την βιομηχανία, χωρίς γεωργικές επιδοτήσεις, κανονισμούς και άλλες παρεμβάσεις που στρεβλώνουν τους όρους του ανταγωνισμού. Η

παραγωγή και η χρησιμοποίηση του βιοντίζελ διευκολύνονται πρώτον από την γεωργική πολιτική για επιδοτήσεις ανάπτυξης μη εδωδιμων καλλιεργειών και δεύτερον από την απαλλαγή του βιοντίζελ από τον φόρο για το πετρέλαιο.

Οι στόχοι της γενικής πολιτικής της ΕΕ, που θεωρούνται πιο σχετικοί με τον σχεδιασμό της ενεργειακής πολιτικής, είναι η ανταγωνιστικότητα της οικονομίας της ΕΕ, η ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού και η προστασία του περιβάλλοντος. Όλες οι πολιτικές για τις ανανεώσιμες ενέργειες θα πρέπει να λαμβάνονται ανάλογα με το κατά πόσο συμβάλουν σε αυτούς τους στόχους. Οι σύγχρονες πολιτικές της ΕΕ για τα εναλλακτικά καύσιμα κινητήρα επικεντρώνονται στην προώθηση των βιοκαυσίμων. Σε μια προτεινόμενη οδηγία για τα βιοκαύσιμα η εισαγωγή ενός υποχρεωτικού σχεδίου συμμετοχής για βιοκαύσιμα, συμπεριλαμβάνει από το 2009 την ελάχιστη συμμετοχή τους στα μίγματα. Κατά την Κομισιόν, η εντολή για χρήση των βιοκαυσίμων θα βελτιώσει την ασφάλεια της ενεργειακής προμήθειας, θα μειώσει τις εκπομπές των αέριων του θερμοκηπίου και θα τονώσει το αγροτικό εισόδημα και την ενασχόληση. Οι ισχύοντες κανονισμοί αποκλείουν σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στο αγροτικό περιβάλλον.

Μερικά στοιχεία από την Ευρωπαϊκή πολιτική για τα βιοκαύσιμα περιλαμβάνουν τα εξής:

- Μία ανακοίνωση που θα παρουσιάζει το σχέδιο δράσης για την προώθηση των βιοκαυσίμων και άλλων εναλλακτικών καυσίμων για τις μεταφορές.
- Μία Οδηγία για την προώθηση των βιοκαυσίμων για μεταφορά, η οποία απαιτεί ένα επαυξημένο ποσοστό όλου του ντίζελ και της βενζίνης που πωλείται στις Χώρες Μέλη να είναι βιοντίζελ.
- Η φορολόγηση των βιοκαυσίμων, η οποία είναι μεγάλο μέρος του προσχεδίου της Οδηγίας πάνω στην φορολόγηση των προϊόντων ενέργειας και του ηλεκτρισμού, προτείνεται να αφήνει τις Χώρες Μέλη να θέτουν διαφοροποιημένους φορολογικούς συντελεστές προς όφελος των βιοκαυσίμων.
- Η ΕΕ είχε επίσης υιοθετήσει μια πρόταση όσον αφορά την οδηγία για την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων με μέτρα που εξασφάλιζαν ότι τα βιοκαύσιμα θα αποτελούν τουλάχιστον το 2% της αγοράς του ντίζελ και της βενζίνης ως καύσιμα μεταφοράς έως το τέλος του 2005, το οποίο θα αυξανόταν σταδιακά σε ένα ελάχιστο 5,75% έως το τέλος του 2010 και ως σήμερα έχει αυξηθεί στο 7%.

Η ζήτηση για ενέργεια αυξάνεται καθημερινά λόγω της ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού και της αστικοποίησης. Καθώς οι κύριες παραδοσιακές πηγές ενέργειας, όπως το κάρβουνο, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο πρόκειται να εκλείψουν, η βιομάζα μπορεί να θεωρηθεί ως μια από τις πολλά υποσχόμενες, φιλικές προς το περιβάλλον επιλογές ανανεώσιμης

ενέργειας. Ένα μελλοντικό εντατικό σενάριο ενεργειακής προμήθειας από βιομάζα περιλαμβάνει 385 εκατομμύρια εκτάρια φυτείας παγκοσμίως, κατάλληλα για την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα έως το 2050, με τα τρία τέταρτα αυτής της έκτασης να βρίσκεται σε αναπτυσσόμενες χώρες.

Η μεγάλης κλίμακας χρήση της ενέργειας από βιομάζα στην ΕΕ θα διευκολυνθεί από μια Ευρωπαϊκή αγορά βιοκαυσίμων. Περιοχές πλούσιες σε πόρους βιομάζας μπορούν να γίνουν εξαγωγείς βιοκαυσίμων σε περιοχές με λιγότερες δυνατότητες παραγωγής βιοκαυσίμων, γεγονός που θα αυξήσει την συνολική χρήση ενέργειας από βιομάζα στην Ένωση. Το διαπεριφερειακό και διεθνές εμπόριο βιοκαυσίμων είναι επίσης μια πιθανή συνέπεια της αυξανόμενης χρήσης αυτής της ενέργειας. Έχουν αναφερθεί διάφορα σενάρια για την εκτίμηση της απόδοσης των βιοκαυσίμων από πηγές βιομάζας στο μελλοντικό ενεργειακό σύστημα. Η διαθεσιμότητα των πόρων είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην χρήση του βιοντίζελ στον ηλεκτρισμό, την θέρμανση και την αγορά υγρών καυσίμων. Υπάρχουν αυτή τη στιγμή δύο υγρά καύσιμα μεταφοράς βασισμένα στην βιομάζα τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν την βενζίνη και το ντίζελ, η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ. Η μεταφορά είναι ένας από τους κύριους τομείς κατανάλωσης ενέργειας. Θεωρείται πως το βιοντίζελ θα χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του ορυκτού ντίζελ και η βιοαιθανόλη της βενζίνης.

Επειδή οι πηγές βιομάζας είναι ευρέως διαθέσιμες, οι τεχνολογίες καυσίμων από βιομάζα θα μπορούν να απασχολούν περισσότερους ανθρώπους από ότι η τωρινή τεχνολογία ορυκτών καυσίμων. Περίπου το 60% της τωρινής παραγωγής αιθανόλης προέρχεται από πρώτες ύλες ζάχαρης. Η αιθανόλη είναι ένα καθιερωμένο βιοκαύσιμο για την μεταφορά και στον τομέα της βιομηχανίας σε πολλές χώρες και ιδιαίτερα στην Βραζιλία. Οι Ηνωμένες Πολιτείες χρησιμοποιούν αιθανόλη παραγμένη από αραβόσιτο σε μίγματα καυσίμων από το 1980. Η παραγωγή αιθανόλης στις ΗΠΑ από φυτείες καλαμποκιού ανήλθε σε 2821 εκατομμύρια γαλόνια το 2003 και προγραμματίζεται να αυξηθεί στα 4544 εκατομμύρια γαλόνια το 2025. Το 2004 3,4 δισεκατομμύρια γαλόνια καυσίμου αιθανόλης παρήχθησαν από παραπάνω από το 10% της καλλιέργειας καλαμποκιού. Η ζήτηση αιθανόλης αναμένεται να διπλασιαστεί στα επόμενα δέκα χρόνια, από το εργαστήριο στην εμπορική πραγματικότητα. (5), (4), (8)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ευρωπαϊκό πρότυπο για βιοντήζελ σε μηχανές ντήζελ

Το πρότυπο EN 14214 ισχύει από το Μάιο του 2009 και αφορά όλα τα σχετικά χαρακτηριστικά, τις απαιτήσεις και τις μεθόδους ελέγχου του βιοντήζελ ώστε να μπορέσει το προϊόν να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε μηχανές ντήζελ. Στην οδηγία αυτή, αναφέρεται η δυνατότητα χρήσης πρόσθετων με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας της απόδοσης. Κατάλληλα πρόσθετα καυσίμων, χωρίς γνωστές αρνητικές παρενέργειες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένες ποσότητες για να αποφευχθεί η αλλοίωση της οδήγησης και η ανθεκτικότητα του ελέγχου των εκπομπών. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και άλλα τεχνικά μέσα που έχουν αντίστοιχα αποτελέσματα. Όσον αφορά την μακροχρόνια σταθερότητα του βιοντήζελ, συνιστάται η προσθήκη σταθεροποιητικών παραγόντων αμέσως μετά την παραγωγή του ή τουλάχιστον πριν την τελική του ανάμιξη με καύσιμο ντήζελ πετρελαϊκής προέλευσης. Οι μέθοδοι και οι απαιτήσεις τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Να σημειωθεί πως το βιοντήζελ που παράγεται από χρησιμοποιημένα λάδια, δηλαδή τηγανόλαδα (used frying oils) και μίγματα ντήζελ – βιοντήζελ οι τιμές αυτές διαφέρουν. (9)

Πίνακας 11: Γενικές απαιτήσεις και μέθοδοι ελέγχου

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια Τιμών		Μέθοδος Ελέγχου
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Περιεκτικότητα FAME	% (m/m)	96,5	–	EN 14103
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Ιξώδες στους 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Σημείο ανάφλεξης	°C	101	–	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Περιεκτικότητα θείου	mg/kg	–	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Υπόλειμμα άνθρακα (στο 10% του υπολείμματος απόσταξης	% (m/m)	–	0,30	EN ISO 10370
Αριθμός κετανίου	–	51,0	–	EN ISO 5165
Περιεκτικότητα θειικής τέφρας	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Περιεκτικότητα νερού	mg/kg	–	500	EN ISO 12937

Συνολική επιμόλυνση	mg/kg	–	24	EN 12662
Διάβρωση ελάσματος χαλκού (3h στους 50 °C)	ταξινόμηση		Class 1	EN ISO 1260
Σταθερότητα οξείδωσης (στους 110 °C)	hours	6,0	–	PrEN 15751 EN 14112
Οξύτητα	mg KOH/g	–	0,50	EN 14104
Τιμή ιωδίου	g iodine/100g	–	120	EN 14111
Μεθυλιεστέρες λινολενικού οξέος	% (m/m)	–	12,0	EN 14103
Πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες (≥ 4 διπλών δεσμών)	% (m/m)	–	1	²
Περιεκτικότητα μεθανόλης	% (m/m)	–	0,20	EN 14110
Περιεκτικότητα μονογλυκεριδίων	% (m/m)	–	0,80	EN 14105
Περιεκτικότητα διγλυκεριδίων	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Περιεκτικότητα τριγλυκεριδίων	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	% (m/m)	–	0,02	EN 14105 EN 14106
Συνολική γλυκερόλη	% (m/m)	–	0,25	EN 14105
Μέταλλα ομάδα I (Na+K)	mg/kg	–	5,0	EN 14108 EN 14109 EN14538
Μέταλλα ομάδα II (Ca+Mg)	mg/kg	–	5,0	EN 14538
Περιεκτικότητα φωσφόρου	mg/kg	–	4,0	EN 14107

Σχετικά με τον Πίνακα 11 πρέπει να σημειωθούν τα εξής:

- Η περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες είναι πολύ μικρότερη στα χρησιμοποιημένα λάδια και σχεδόν αδύνατο να φτάσει το όριο του 96,5%.
- Η σταθερότητα οξείδωσης έχει κατώτερο όριο 6 ώρες για το καθαρό βιοντήζελ ενώ για μίγματα του μεντήζελ φτάνει τις 20 ώρες.

² Μια κατάλληλη μέθοδος είναι υπό ανάπτυξη από την CEN

- Οι λινολενικοί μεθυλεστέρες (με δύο διπλούς δεσμούς) και οι πολυακόρεστοι μεθυλεστέρες μας ενδιαφέρουν καθώς οι διπλοί δεσμοί μειώνουν τη σταθερότητα οξείδωσης του βιοντήζελ.
- Τα μέταλλα (Na+K και Ca+Mg) προέρχονται από τη χρήση καταλύτη για την αντίδραση δημιουργίας μεθυλεστέρων εάν δεν έχει γίνει καλός εξευγενισμός και η τιμή αυτή συμπεριλαμβάνεται και στην τιμή μέτρησης της συνολικής επιμόλυνσης. Επίσης στην συνολική επιμόλυνση συμπεριλαμβάνεται και το μικροβιακό στοιχείο και οποιοδήποτε άλλο στοιχείο υπάρχει στο βιοντήζελ πέρα των τριγλυκεριδίων, διγλυκεριδίων κ.α..

Μέθοδοι Ανάλυσης

Προσδιορισμός οξύτητας με τιτλοδότηση

Νέα και χρησιμοποιημένα πετρελαικά προϊόντα μπορούν να εμπεριέχουν όξινα συστατικά τα οποία είναι παρόντα ως πρόσθετα ή ως υποβαθμισμένα προϊόντα που δημιουργήθηκαν κατά τη χρήση τους. Επίσης η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων που δημιουργούνται κατά τη διάσπαση του βιοντήζελ αυξάνει την οξύτητά του. Η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση των μερών της μηχανής. Η ποσότητα αυτών, μπορεί να προσδιοριστεί με τιτλοδότηση. Το αποτέλεσμα είτε εκφράζεται ως αριθμός οξύτητας είτε ως αριθμός αλκαλικότητας, είναι ένα μέτρο του ποσού ύπαρξης οξέων ή βάσεων αντίστοιχα, στο έλαιο, πάντα κάτω από τις συνθήκες στις οποίες διεξάγεται η μέτρηση. Αυτή η μέτρηση χρησιμοποιείται ως οδηγός για την ποιότητα του καυσίμου ή του λιπαντικού. Εφόσον διάφορα προϊόντα οξειδωσης μπορούν να συνεισφέρουν στην οξύτητα και τα οργανικά οξέα ποικίλουν όσο αφορά τις ιδιότητες διάβρωσής τους, αυτή η μέθοδος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της διάβρωσης των καυσίμων.

Η εύρεση της οξύτητας των μιγμάτων έγινε με τη μέθοδο που ορίζει το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14104. Αυτή η μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό όξινων ή βασικών συστατικών στα πετρελαικά προϊόντα. Εφαρμόζεται στον προσδιορισμό οξέων ή βάσεων των οποίων η σταθερά διάστασης στο νερό είναι μεγαλύτερη από 10^{-9} . Πολύ ασθενή οξέα ή βάσεις, των οποίων οι σταθερές διάστασης είναι μικρότερες από 10^{-9} δεν το επηρεάζουν. Τα άλατα αντιδρούν αν η σταθερά υδρόλυσης είναι μεγαλύτερη από 10^{-9}

Αρχικά γίνεται το τυφλό με KOH 0,01N για τις μικρές περιεκτικότητες σε βιοντήζελ και με 0,1N για τις μεγάλες (B30 και άνω). Για τον προσδιορισμό της οξύτητας το δείγμα διαλύεται σε 100ml ισοπροπανόλης. Το μονοφασικό διάλυμα τιτλοδοτείται σε θερμοκρασία δωματίου έως το τελικό σημείο το οποίο υποδεικνύεται από την αλλαγή χρώματος που προκαλεί ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη.

Ο τελικός προσδιορισμός της τιμής της οξύτητας γίνεται με την παρακάτω σχέση:

$$\frac{N \times 56,1 \times ml \text{ κατανάλωσης KOH}}{\text{βάρος δείγματος (g)}}$$

Όπου N η κανονικότητα του KOH που χρησιμοποιήθηκε.

Όσον αφορά την επαναληψιμότητα της μεθόδου, η διαφορά ανάμεσα σε δυο τιμές μπορεί να ξεπερνά τις ακόλουθες τιμές μόνο κατά μία στις είκοσι.

Πίνακας 12: Επαναληψιμότητα και Αναπαραγωγισιμότητα οξέων και βάσεων

0.00 έως 0.1	0,03
Πάνω από 0.1 έως 0.5	0,05
Πάνω από 0.5 έως 1.0	0,08
Πάνω από 1.0 έως 2.0	0,12

Για την αναπαραγωγισιμότητα, η διαφορά δύο ανεξάρτητων μετρήσεων μπορεί να υπερβαίνει τις ακόλουθες τιμές μόνο κατά μία περίπτωση στις είκοσι. (10)

0.00 έως 0.1	0,04
Πάνω από 0.1 έως 0.5	0,08
Πάνω από 0.5 έως 2.0	15% του επιπέδου εξουδετέρωσης

Πυκνότητα και Ιξώδες

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

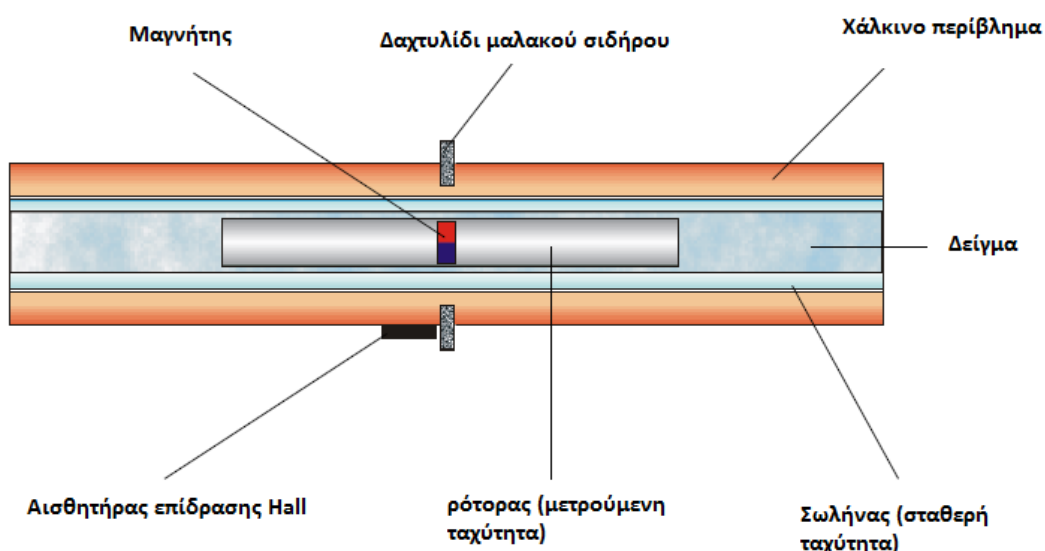
Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους έγιναν με τις μεθόδους EN ISO 12185 και EN ISO 3104 αντίστοιχα, με τη χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή SVM 3000 προσδιορίζει την τιμή του δυναμικού ιξώδους (η) σε mPa·s (cP) και της πυκνότητας (ρ) σε g/cm³ (Kg/m³) του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία, ενώ μπορεί να υπολογίσει και την τιμή του κινηματικού ιξώδους (ν) σε mm²/s (cSt) με τη διαίρεση του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία.

Για την μέτρηση του ιξώδους, η συσκευή SVM 3000, χρησιμοποιεί ένα κελί ιξώδους που αποτελείται από 2 περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους. Ο εξωτερικός κύλινδρος (σωλήνας) περιστρέφεται με σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα, ενώ ο

εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) χαμηλής πυκνότητας παραμένει σταθερός στον άξονα, λόγω των φυγοκέντρων δυνάμεων του δείγματος υψηλότερης πυκνότητας, και στην διαμήκη θέση του με τη βοήθεια ενός μαγνήτη και ενός δαχτυλιδιού από μαλακό σίδηρο. Ο μαγνήτης του ρότορα προκαλεί ρεύματα δινών στο χάλκινο περίβλημα με αποτέλεσμα το ιζώδες να μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα ως το αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιζώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορρευμάτων. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (Αισθητήρας επίδρασης Hall – Hall effect sensor) μετρώντας την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου.

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

Για τη διεξαγωγή κάθε μέτρησης, χρησιμοποιήθηκαν 5 mL δείγματος και εγχύθηκαν περίπου 3 mL στο όργανο μέτρησης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 40°C και στους 15°C και μετρήθηκαν το δυναμικό ιζώδες, το κινηματικό ιζώδες και η πυκνότητα κάθε δείγματος. (11), (12), (13)



Εικόνα 14: Κελί μέτρησης ιζώδους



Εικόνα 15: Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer

Προσδιορισμός νερού

Ο προσδιορισμός του νερού στα δείγματα έγινε με τη μέθοδο EN ISO 12937:2000 με τη χρήση κουλόμετρου Karl Fischer.

Μια ζυγισμένη ποσότητα μίγματος εγχέεται στο δοχείο ογκομέτρησης της κουλομετρικής συσκευής Karl Fischer στην οποία παράγεται ιώδιο κουλομετρικά στην άνοδο για την αντίδραση Karl Fischer. Όταν όλο το νερό έχει τιτλοδοτηθεί, η περίσσεια του ιωδίου προσδιορίζεται με έναν ηλεκτρομετρικό ανιχνευτή σημείου τέλους και τερματίζεται η τιτλοδότηση. Με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης, ένα mole ιωδίου αντιδρά με ένα mole νερού, για αυτό και η ποσότητα νερού είναι ανάλογη με το συνολικό ρεύμα που περνά σύμφωνα με το νόμο του Faraday.

Η συσκευή αποτελείται από έναν αυτόματο Karl Fischer



Εικόνα 16: Κουλομετρική συσκευή Karl Fischer

κουλομετρικό τιτλοδότη, ένα αναδευτήρα χωρίς εξαερισμό και έναν ογκομετρικό δοχείο των 100ml.

Για την επαναληψιμότητα της μεθόδου ισχύει ότι, η διαφορά δύο επιτυχημένων αποτελεσμάτων μπορεί να υπερβαίνει την ακόλουθη τιμή μόνο μία φορά στις 20:

$$r = 0,018 \times Y^{0,5}, \text{ όπου } Y \text{ ο μέσος όρος των τιμών που συγκρίνονται.}$$

Για την αναπαραγωγιμότητα ισχύει αντιστοίχως πως η διαφορά δύο ανεξάρτητων αποτελεσμάτων μπορεί να υπερβαίνει την ακόλουθη τιμή μόνο μία φορά στις 20:

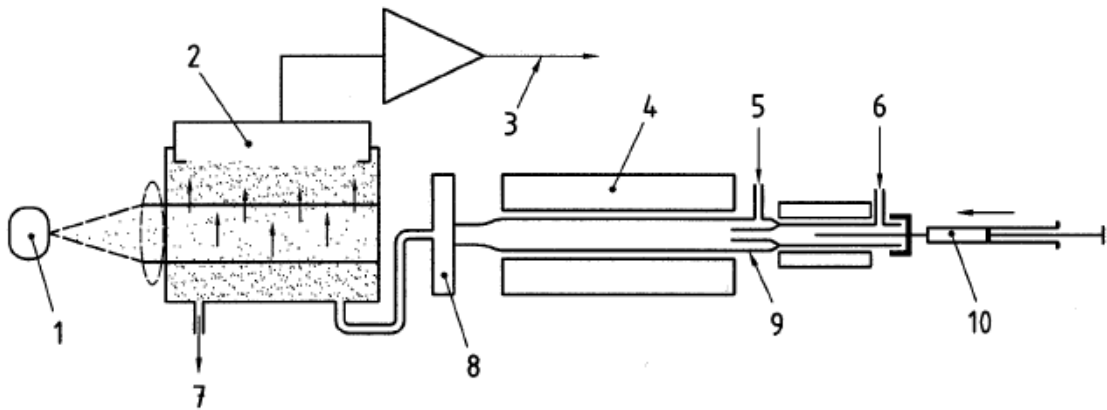
$$R = 0,06877 \times Y^{0,5}, \text{ όπου } X \text{ ο μέσος όρος των τιμών που συγκρίνονται. (14)}$$

Προσδιορισμός θείου στα καύσιμα με φθορισμό ακτινών X

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

Κατά τη μέθοδο αυτή, το δείγμα εγχέεται στον υπεριώδη ανιχνευτή φθορίου, αφού πρώτα έχει υπολογιστεί το ειδικό του βάρος. Το σύστημα εισόδου του δείγματος αποτελείται από ένα σύστημα εισαγωγής άμεσου ψεκασμού, ικανό να μεταφέρει το δείγμα για ανάλυση σε ένα εσωτερικό ρεύμα μεταφοράς, το οποίο οδηγεί το δείγμα στη ζώνη οξειδωσης με σταθερό και επαναλαμβανόμενο ρυθμό. Στο σωλήνα καύσης υπάρχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1000°C με 1100°C) όπου το θείο οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου (SO₂) σε περίσσεια οξυγόνου. Το νερό που παράγεται κατά την καύση απομακρύνεται και τα αέρια καύσης του δείγματος εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το SO₂ απορροφά την ενέργεια της υπεριώδους ακτινοβολίας και μετατρέπεται σε διεγερμένο διοξείδιο του θείου (SO₂*). Η ακτινοβολία φθορισμού που αποβάλλεται από το διεγερμένο διοξείδιο του θείου, καθώς επιστρέφει στην σταθερή κατάσταση, ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή και το σήμα αυτού είναι το μέτρο της περιεκτικότητας σε θείο του δείγματος, εφόσον η ενέργεια της φθορίζουσας ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και η έντασή της ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα.

Εικόνα 17: Σχεδιάγραμμα πειραματικής διάταξης



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

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

Πίνακας 13: Επαναληψιμότητα r προσδιορισμού θείου

Περιεκτικότητα σε θείο mg/kg	Βενζίνη κίνησης	Καύσιμα ντήζελ
3 έως 60	$r = 0,063 1X + 0,35$	$r = 0,055 3X + 0,55$
>60 έως 500	$r = 0,0417X + 1$	$r = 0,028 5X + 2$
Όπου X ο μέσος όρος των συγκρινόμενων αποτελεσμάτων σε mg/kg		

Η διαφορά δύο ανεξάρτητων τιμών για την αναπαραγωγιμότητα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και δεν πρέπει να ξεπερνούν τη μία φορά στις 20. (15)

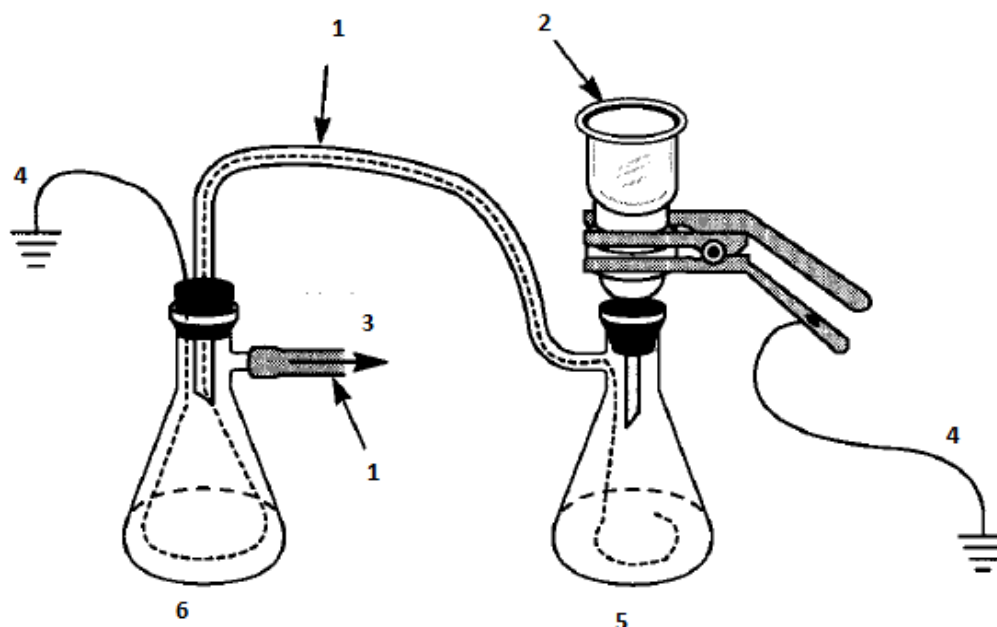
Πίνακας 14: Αναπαραγωγισιμότητα R προσδιορισμού θείου

Περιεκτικότητα σε θείο mg/kg	Βενζίνη κίνησης	Καύσιμα ντήζελ
3 έως 60	$R = 0,174 9X + 0,96$	$R = 0,112 0X + 1,12$
>60 έως 500	$R = 0,157 3X + 2$	$R = 0,108 0X + 2$

Όπου X ο μέσος όρος των συγκρινόμενων αποτελεσμάτων σε mg/kg

Προσδιορισμός συνολικής επιμόλυνσης

Ως συνολική επιμόλυνση ορίζεται η ποσότητα αδιάλυτων συστατικών που παραμένουν στην επιφάνεια του ηθμού μετά το τέλος της διήθησης. Ο εξοπλισμός φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 18: Σχεδιάγραμμα πειραματικής διάταξης

1. Σωλήνας κενού
2. Χωνί ηθμού
3. Αντλία κενού
4. Γείωση
5. Φιάλη διηθήματος
6. Φιάλη ασφαλείας

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι η EN 12662. Κατά αυτή τη μέθοδο, μια ποσότητα του δείγματος, περίπου 500mL, ζυγίζεται και αφού τοποθετηθεί σε λουτρό θερμοκρασίας 40°C για 30 – 60 λεπτά, διηθείται υπό κενό με προζυγισμένο ηθμό. Ο ηθμός με το υπόλειμμα πλένεται, ξηραίνεται και ζυγίζεται. Η επιμόλυνση υπολογίζεται με τη διαφορά μάζας στον ηθμό και εκφράζεται με τη μάζα του δείγματος, ως mg/kg. Η συνολική επιμόλυνση του δείγματος υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$W = \frac{1000 \times (m_2 - m_1)}{m_E}$$

Όπου:

m_2 = μάζα του ηθμού, mg

m_1 = μάζα του ηθμού με το υπόλειμμα, mg

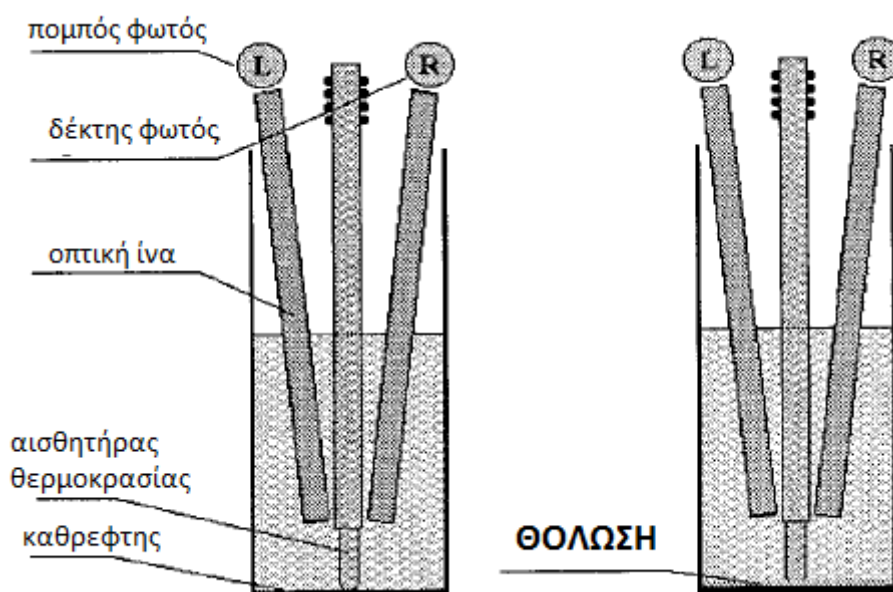
m_E = μάζα του δείγματος, g

Η επαναληψιμότητα του πειράματος είναι το 10% του μέσου όρου των αποτελεσμάτων και η αναπαραγωγιμότητα το 30% του μέσου όρου των αποτελεσμάτων. (16)

Σημείο θόλωσης

Το σημείο θόλωσης μετρήθηκε με το Πρότυπο EN 23015 (ISO 3015:1992), η οποία καλύπτει πετρελαϊκά προϊόντα και καύσιμα βιοντήζελ τα οποία είναι διάφανα σε στρώματα των 44mm σε πάχος και με σημείο θόλωσης κάτω από 49°C. Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι η εύρεση της θερμοκρασίας στην οποία το δείγμα αρχίζει από μονοφασικό να μετατρέπεται σε διφασικό σύστημα, να είναι δηλαδή υγρό και στερεό.

Το σημείο ροής στα πετρελαϊκά προϊόντα και το βιοντήζελ είναι η θερμοκρασία ενός ρευστού δείγματος, στην οποία το πρώτο μικρότερο παρατηρήσιμο σύμπλεγμα κρυσταλλικών υδρογονανθράκων δημιουργείται κατά την ψύξη του κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Η θόλωση προκύπτει όταν η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλή και προκαλεί τον σχηματισμό κρυστάλλων. Στα περισσότερα δείγματα οι κρύσταλλοι σχηματίζονται αρχικά στη χαμηλότερη περιμετρική εσωτερική επιφάνεια του δοχείου δοκιμής, όπου η θερμοκρασία είναι μικρότερη. Το μέγεθος και η τοποθεσία της θόλωσης ή του συμπλέγματος στο σημείο θόλωσης διαφέρει και εξαρτάται από το είδος του δείγματος. Κάποια δείγματα θα σχηματίσουν μεγάλα και εύκολα παρατηρήσιμα συμπλέγματα, ενώ άλλα μόλις γίνονται αντιληπτά. Επίσης είναι πιθανό να υπάρχει νερό ή/και κάποια ανόργανα στοιχεία.



Εικόνα 19: Δοχείο δοκιμής και σύστημα ανίχνευσης

Πριν την μέτρηση γίνεται διήθηση για την απομάκρυνση της υγρασίας ενώ το δείγμα πρέπει να είναι τουλάχιστον 14°C πάνω από το σημείο θόλωσής του. Το δείγμα τοποθετείται σε δοχείο δοκιμής ως την ορισμένη χαραγή. Μετά την τοποθέτηση του δείγματος στην συσκευή και την έναρξη του προγράμματος, το δείγμα ψύχεται σταδιακά σύμφωνα με το προφίλ του παρακάτω πίνακα. Το δείγμα ελέγχεται συνεχώς από ένα αντανακλαστικό οπτικό σύστημα για τον σχηματισμό κρυσταλλικής δομής. Το μετρικό σύστημα εκπέμπει παλμικό φως, το οποίο ανακλάται στο ασημένιο πάτο του δοχείου δοκιμής προς τον οπτικό αισθητήρα. Η δημιουργία κρυστάλλων οδηγεί στην σκέδαση του φωτός και εν συνεχεία στον προσδιορισμό του σημείου θόλωσης. Όταν η κρυστάλλωση των παραφινών προσδιορίζεται από το οπτικό σύστημα καταγράφεται η θερμοκρασία με σφάλμα $0,1^{\circ}\text{C}$.

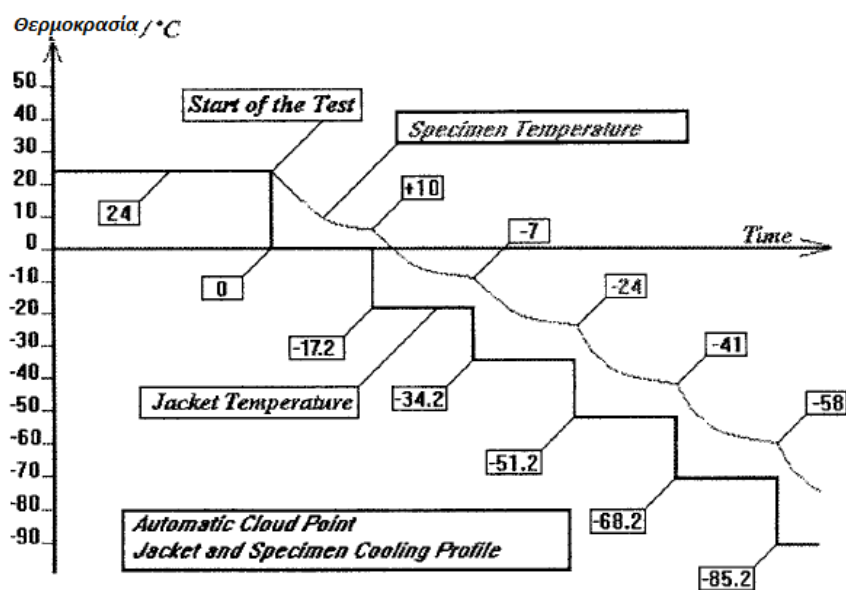
Η ακρίβεια της μεθόδου αυτής όπως καθορίστηκε από στατιστική εξέταση διεργαστηριακών αποτελεσμάτων είναι η ακόλουθη:

Επαναληψιμότητα για μίγματα βιοντήζελ σε ντήζελ: Η διαφορά ανάμεσα σε δύο επιτυχή αποτελέσματα υπερβαίνει τους 2°C μόνο 1 στις 20.

Αναπαραγωγιμότητα για μίγματα βιοντήζελ σε ντήζελ: Η διαφορά ανάμεσα σε δύο ανεξάρτητα αποτελέσματα μπορεί να υπερβεί τους 4°C μόνο κατά 1 στις 20 περιπτώσεις. (17), (18)

Πίνακας 15: Θερμοκρασίες Ψύξης Δείγματος και Περιβλήματος

Θερμοκρασία Δείγματος (ST) , °C	Θερμοκρασία στο περίβλημα, °C
ST > + 10	0 ± 0.5
+ 10 ≥ ST > - 7	-17.2 ± 0.5
-7 ≥ ST > - 24	-34.2 ± 0.5
-24 ≥ ST > - 41	-51.2 ± 0.5
-41 ≥ ST > - 58	-68.2 ± 0.5
-58 ≥ ST > - 75	-85.2 ± 0.5

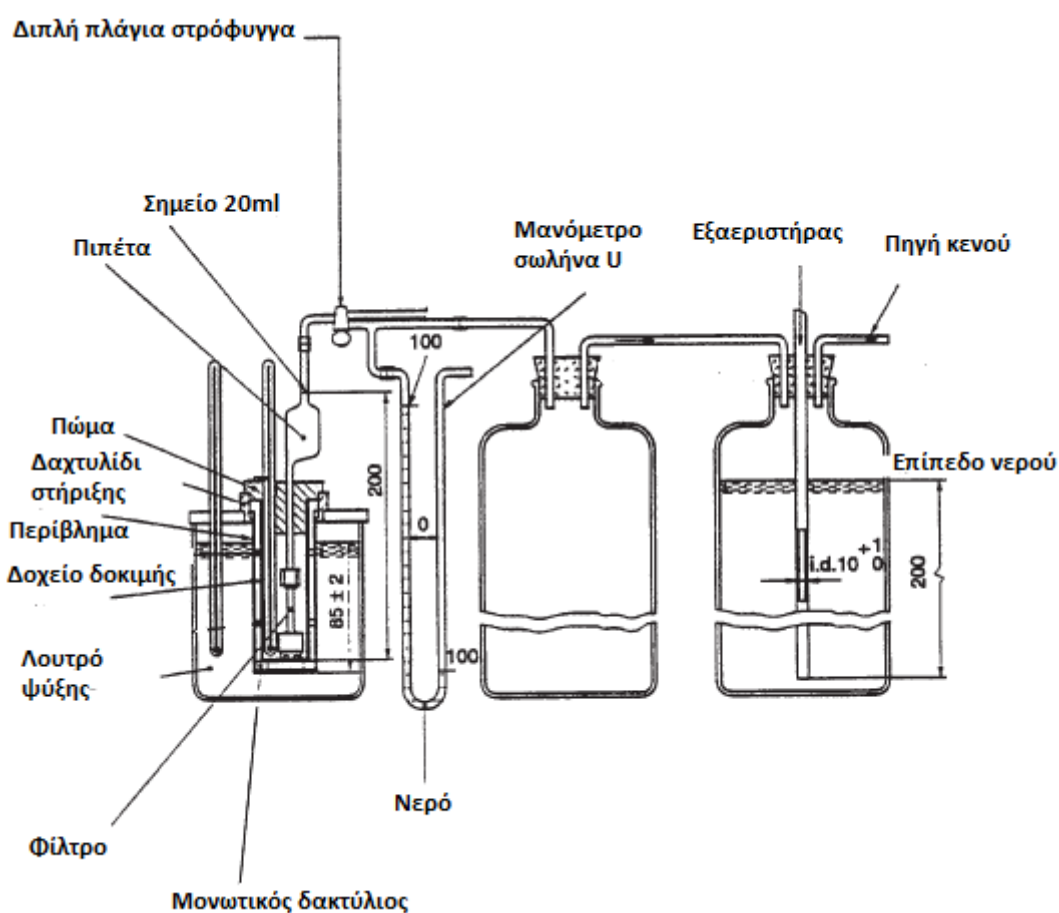


Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου

Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (Cold Filter Plugging Point – CFPP) μετρήθηκε με τη μέθοδο EN 116. Το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου είναι πολύ σημαντικό για τα καύσιμα ντίζελ, καθώς το σημείο αυτό βρίσκεται συνήθως πολύ κοντά στο σημείο όπου παύει η σωστή λειτουργία του καυσίμου. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι η εξής: Το δείγμα ψύχεται με σταθερό ρυθμό και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Κατά τη διάρκεια της ψύξης το δείγμα αναρροφάται σε μια πιπέτα υπό ελεγχόμενο κενό μέσα από ένα τυποποιημένο φίλτρο μορφής πλέγματος. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται καθώς το δείγμα ψύχεται για κάθε ένα βαθμό Κελσίου κάτω από την θερμοκρασία στην οποία γίνεται ο πρώτος έλεγχος. Ο έλεγχος συνεχίζεται εωσότου το ποσό των κρυστάλλων παραφίνης που έχουν διαχωριστεί από το διάλυμα είναι επαρκές για να σταματήσουν ή να επιβραδύνουν την ροή τόσο, ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για να γεμίσει η πιπέτα ξεπερνά τα 60s ή το καύσιμο δεν καταφέρνει να επιστρέψει όλο στο δοχείο ελέγχου πριν ψυχθεί

κατά έναν ακόμη βαθμό Κελσίου. Η θερμοκρασία στην οποία η τελευταία διήθηση ξεκίνησε αναφέρεται και ως το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου.

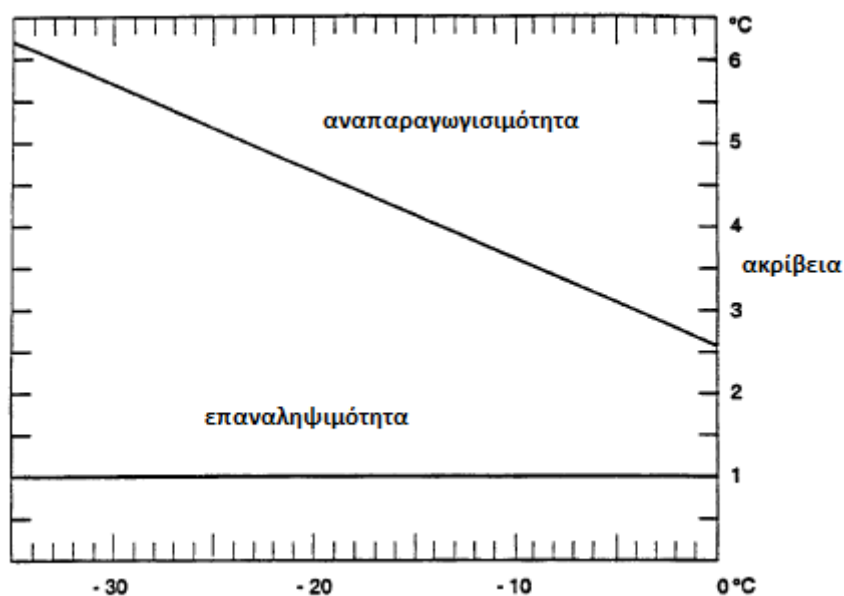
Σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου επομένως είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο μπορεί να περάσει μέσα από ένα συγκεκριμένο φίλτρο. Όλα τα καύσιμα ντήζελ περιέχουν παραφίνες, οι οποίες σε κανονικές θερμοκρασίες βρίσκονται σε υγρή μορφή μέσα στο διάλυμα. Η παραφίνη είναι ένα σημαντικό στοιχείο στο καύσιμο, καθώς του αποδίδει μεγάλο αριθμό κετανίου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες όμως η παραφίνη κρυσταλλώνει και μπορεί να φράξει τα φίλτρα καυσίμου της μηχανής. (19)



Εικόνα 20: Περιγραφή συσκευής CFPP

Για την ακρίβεια της μεθόδου αναφέρεται πως κατά την επαναληψιμότητα του πειράματος η διαφορά δύο επιτυχημένων μετρήσεων δεν θα πρέπει να ξεπερνά τον 1°C πάνω από μια φορά στις 20, ενώ για την αναπαραγωγιμότητα του πειράματος αναφέρεται πως η διαφορά δυο ανεξάρτητων μετρήσεων μπορεί να ξεπερνά τις τιμές που ορίζονται στο παρακάτω διάγραμμα μόνο μία φορά στις 20. (20)

Διάγραμμα: Ακρίβεια για το CFPP



Σημείο ανάφλεξης

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

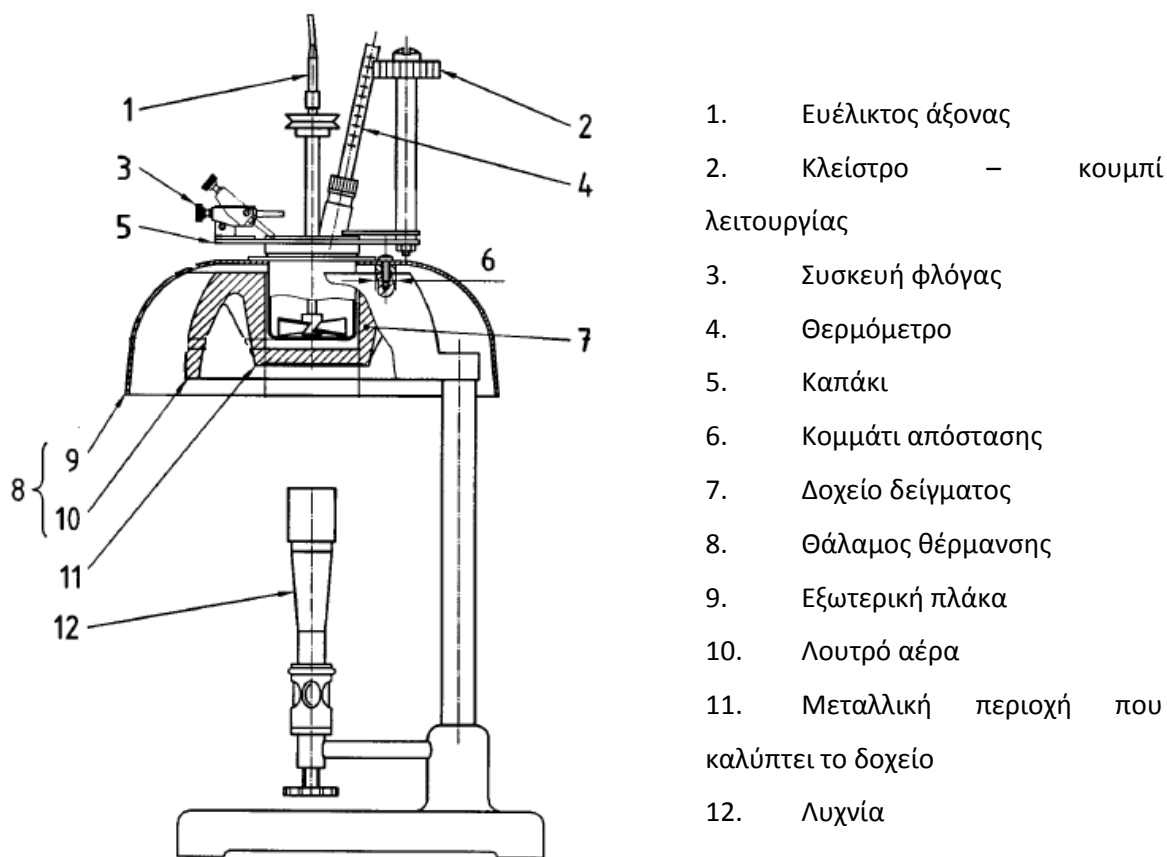
Η αρχή της μεθόδου EN ISO 2719 είναι η ακόλουθη. Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος τοποθετείται στο δοχείο δοκιμής (εικόνα 21) της συσκευής Pensky – Martens και θερμαίνεται ώστε να υπάρχει μια σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας με συνεχή ανάδευση. Μια πηγή ανάφλεξης κατευθύνεται από ένα άνοιγμα στο καπάκι του δοχείου δοκιμής ανά σταθερά θερμοκρασιακά διαστήματα με ταυτόχρονη διακοπή της ανάδευσης. Ο ρυθμός της παροχής θερμότητας πρέπει να είναι τέτοιος ώστε η θερμοκρασία του δείγματος να αυξάνεται σύμφωνα



Εικόνα 21: Συσκευή Pensky - Martens

με το θερμόμετρο κατά 1,0 °C/min με 1,5 °C/min και να διατηρείται αυτός ο ρυθμός καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ενώ ο ρυθμός ανάδευσης περίπου 250 r/min. Η

χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η εφαρμογή πηγής ανάφλεξης οδηγεί στην του ατμού του δείγματος και την διάδοση της φλόγας στην επιφάνεια του ρευστού, καταγράφεται ως το σημείο ανάφλεξης στην βαρομετρική πίεση του περιβάλλοντος. Αυτή η θερμοκρασία διορθώνεται στη ατμοσφαιρική με τη χρήση μίας εξίσωσης.



Εικόνα 22: Τομή της συσκευής Pensky - Martens

Όσον αφορά την επαναληψιμότητα, δυο επιτυχή αποτελέσματα δεν θα πρέπει να ξεπερνούν τις τιμές του Πίνακα 16 πάνω από μία φορά στις είκοσι. Παρομοίως και στην αναπαραγωγιμότητα δύο ανεξάρτητα αποτελέσματα δεν θα πρέπει να ξεπερνούν τις τιμές του Πίνακα 17 πάνω από μία φορά στις είκοσι. (21)

Πίνακας 16: Τιμές επαναληψιμότητας

Υλικό	Εύρος σημείου ανάφλεξης (°C)	Επαναληψιμότητα, r (°C)
Καύσιμα	40 – 110	2,0
Χρησιμοποιημένα λιπαντικά	170 - 210	5
Υγρά που τείνουν να σχηματίσουν επιφανειακό στρώμα, υγρά με εναιωρήματα στερεών, πολύ παχύρρευστα υλικά	–	5

Πίνακας 17: Τιμές αναπαραγωγισιμότητας

Υλικό	Εύρος σημείου ανάφλεξης (°C)	Αναπαραγωγισιμότητα, R (°C)
Καύσιμα	40 – 110	6
Χρησιμοποιημένα λιπαντικά	170 - 210	16
Υγρά που τείνουν να σχηματίσουν επιφανειακό στρώμα, υγρά με εναιωρήματα στερεών, πολύ παχύρρευστα υλικά	–	10

Προσδιορισμός ελεύθερης και συνολικής γλυκερόλης και γλυκεριδίων

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14105 ορίζει μία μέθοδο για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκερόλης και την περιεκτικότητα των υπολοιματικών μόνο-, δί- και τριγλυκεριδίων στους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) οι οποίοι προορίζονται ως πρόσθετα σε ορυκτά έλαια. Η μέθοδος αυτή δεν είναι κατάλληλη για βιοντίζελ που περιέχουν ινδική καρύδα ή φοινικοπυρινέλαιο, λόγω επικάλυψης των κορυφών τους. Ο προσδιορισμός των στοιχείων αυτών γίνεται με χρήση συσκευής αέριας χρωματογραφίας. Ο προσδιορισμός γίνεται με μετατροπή της γλυκερόλης και των μόνο- και διγλυκεριδίων σε πιο πτητικά σιλυλιωμένα (λιγότερο πολωμένα) παράγωγα με την παρουσία πυριδίνης και N-μέθυλ-N-τριμεθυλοσιλυλοτριφθοροακεταμίδιο (MSTFA). Η ανάλυση των σιλυλιωμένων παραγώγων γίνεται με αέρια χρωματογραφία σε μία μικρή τριχοειδή στήλη με πάχος λεπτού φιλμ, σύστημα έγχυσης πάνω στη στήλη και ανιχνευτή φλόγας ιονισμού. Η ποσοτικοποίηση γίνεται με την παρουσία δύο εσωτερικών προτύπων: με την 1,2,4 – βουτανιοτρίολη για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκερόλης και με την τριεπτανοϊκή γλυκερόλη (tricaprin) για τον προσδιορισμό των γλυκεριδίων (μόνο-, δι- και τρι-). Με τη χρήση καθενός από αυτά

παράγονται δύο πρότυπα διαλύματα. Το Ν^ο1 το οποίο περιέχει την 1,2,4 – βουτανοτριόλη και το Ν^ο2, το οποίο περιέχει την τριεπτανοϊκή γλυκερόλη.

Η διαδικασία της μεθόδου είναι η ακόλουθη. Ζυγίζονται περίπου 100μg ομογενοποιημένου δείγματος σε ένα φιαλίδιο των 10ml. Με χρήση σύριγγας προστίθενται 80ml από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου Ν^ο1 , 100ml από το διάλυμα εσωτερικού προτύπου Ν^ο2 και 100ml από το MSTFA. Αφού ανακινείται καλά το φιαλίδιο, αφήνεται για 15 λεπτά σε ηρεμία και έπειτα προστίθενται 8ml επτανίου. Για την κάθε ανάλυση απαιτείται 1μl και για κάθε δείγμα γίνονται δύο μετρήσεις. Η ταυτοποίηση γίνεται με τη βοήθεια των διαλυμάτων βαθμονόμησης, συγκρίνοντας τις κορυφές και τους χρόνους έκλουσης. Για κάθε οικογένεια γλυκεριδίων υπάρχουν μικρές κορυφές, οι οποίες πρέπει να διαφοροποιηθούν και για τις οποίες οι λειτουργίες της βαθμονόμησης δεν μπορούν να εφαρμοστούν εξαιτίας των περιοχών εγκυρότητάς τους. Αυτή η μέθοδος επομένως, υπολογίζει το ποσοστό των μόνο-, δι- και τριγλυκεριδίων προσθέτοντας την επιφάνεια των κορυφών για κάθε οικογένεια, ενώ θεωρητικά θα έπρεπε να υπολογίζεται το ποσοστό κάθε κορυφής γλυκεριδίου ξεχωριστά. Παραδείγματος χάριν, οι δύο κορυφές των διγλυκεριδίων που περιέχουν 34 άτομα άνθρακα πρέπει να υπολογίζονται μαζί, καθώς η ολοκλήρωση κάθε μίας κορυφής ξεχωριστά οδηγεί σε ποσοτικά λάθη. Το ίδιο ισχύει και για τις κορυφές των διγλυκεριδίων που έχουν 34 και 38 άτομα άνθρακα.

Η παρουσία διπλής κορυφής στο επίπεδο χρόνου έκλουσης της γλυκερόλης οδηγεί στην επαλήθευση του σταδίου της σιλυλίωσης, η οποία είναι ημιτελής και υπάρχει νερό στα δείγματα. Γενικώς η παρουσία δεσμευμένης και ελεύθερης γλυκερόλης καταδεικνύει την ατελή μετεστεροποίηση και έκπλυση του προϊόντος.

Για την επαναληψιμότητα της μεθόδου ορίζεται πως η απόλυτη διαφορά των αποτελεσμάτων δύο ανεξάρτητων πειραμάτων δεν πρέπει να ξεπερνά τις τιμές του πίνακα 18 πάνω από μία φορά στις είκοσι. Αντίστοιχα, για την αναπαραγωγιμότητα, η απόλυτη διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων δεν πρέπει να ξεπερνά τις τιμές του πίνακα 19 πάνω από μία φορά στις είκοσι. (22), (23)

Πίνακας 18: Επαναληψιμότητα r για την αέρια χρωματογραφία

Ελεύθερη γλυκερόλη	$r = 0,0538X + 0,0014$
Μονογλυκερίδια	$r = 0,119X + 0,004$
Διγλυκερίδια	$r = 0,06X + 0,004$
Τριγλυκερίδια	$r = 0,1565X + 0,004$
Συνολική γλυκερόλη	$r = 0,0687X + 0,004$
Όπου X ο μέσος όρος των δύο τιμών r σε % (m/m)	

Πίνακας 19: Αναπαραγωγισιμότητα R για την αέρια χρωματογραφία

Ελεύθερη γλυκερόλη	$R = 0,5983X + 0,003$
μονογλυκερίδια	$R = 0,124X + 0,133$
Διγλυκερίδια	$R = 0,192X + 0,025$
Τριγλυκερίδια	$R = 0,2099X + 0,0641$
Συνολική γλυκερόλη	$R = 0,4472X - 0,01$
Όπου X ο μέσος όρος των δύο τιμών r σε % (m/m)	

Προσδιορισμός εστέρων και μεθυλεστέρων λινολενικού οξέος

Μια ακόμη παράμετρος χαρακτηρισμού της ποιότητας του βιοντήζελ είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητάς του σε εστέρες και σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14103. Το πρότυπο αυτό είναι κατάλληλο για βιοντήζελ (FAME) του οποίου οι μεθυλεστέρες έχουν από 14 έως 24 άτομα άνθρακα ($C_{14} - C_{24}$). Ο προσδιορισμός γίνεται με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας και η ποσοτικοποίηση με εσωτερική βαθμονόμηση και χρήση διαλύματος δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα. Για την προετοιμασία του δείγματος ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 250mg σε φιαλίδιο των 10ml και έπειτα προστίθενται 5ml του διαλύματος δεκαεπτανοϊκού μεθυλεστέρα.

Οι συνθήκες διεξαγωγής της αέριας χρωματογραφίας πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να είναι ξεκάθαρες οι κορυφές των μεθυλεστέρων του λιγνοκηρικού οξέος (C_{24}) και του νευρονικού οξέος ($C_{24:1}$). Εάν βρεθούν άλλες κορυφές ανάμεσα στο λινολενικό οξύ ($C_{18:3}$) και το νευρονικό οξύ ($C_{24:1}$) υπάρχει πιθανότητα παρουσίας ιχθυέλαιου στο δείγμα. Όσον αφορά την επαναληψιμότητα, η απόλυτη διαφορά δύο ανεξάρτητων δειγμάτων δεν πρέπει να ξεπερνά την τιμή του 1,6% (m/m) για την περιεκτικότητα σε εστέρες και την τιμή του

0,1%(m/m) για την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος πάνω από μία φορά στις 20. Αντίστοιχα για την αναπαραγωγιμότητα δύο δειγμάτων η απόλυτη διαφορά τους δεν θα πρέπει να ξεπερνά την τιμή του 3,1% (m/m) για την περιεκτικότητα σε εστέρες και την τιμή της σχέσης $0,311xL + 0,02\%$ (m/m), όπου L ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των δύο δειγμάτων, για τ την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος πάνω από μία φορά στις 20. (24), (25)

Οξείδωση

Οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων είναι σχετικά ασταθείς κατά τη φύλαξή τους, όπως και όλα τα φυσικά έλαια και λίπη, τα οποία οξειδώνονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Οι ουσίες που παράγονται κατ' αυτόν τον τρόπο μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στον κινητήρα. Για αυτό το λόγο η σταθερότητα οξείδωσης είναι ένα σημαντικό κριτήριο για το βιοντήζελ και καθορίζεται κατά την διεργασία παραγωγής του. Η μέτρηση της σταθερότητας του καθαρού βιοντήζελ και των μιγμάτων του στην οξείδωση έγινε σύμφωνα με το Πρότυπο EN 14112. Κατά το πρότυπο αυτό, ένα ρεύμα καθαρού αέρα περνάει μέσα από το δείγμα, το οποίο έχει αποκτήσει μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι ατμοί που δημιουργούνται κατά την διαδικασία της οξείδωσης, περνάνε μαζί με τον αέρα σε μία φιάλη που περιέχει απιονισμένο νερό και ένα ηλεκτρόδιο για την μέτρηση της αγωγιμότητας. Το ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένο με μια συσκευή μέτρησης και καταγραφής, η οποία σημειώνει το τέλος της περιόδου προσαρμογής και η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται ραγδαία. Αυτή η επιταχυνόμενη αύξηση προκαλείται από την διάσπαση των πτητικών καρβοξυλικών οξέων κατά την οξείδωση και απορροφώνται από το νερό.

Η σταθερότητα οξείδωσης αξιολογείται από τον σχηματισμό και την μέτρηση των αδιάλυτων υποβαθμισμένων υλικών. Το καθαρό βιοντήζελ (B100), το οποίο αποτελείται από αλκυλεστέρες, μπορεί να έχει καλή διαλυτότητα για κάποια προϊόντα της οξειδωτικής υποβάθμισης. Για αυτό το λόγω, κάποια δείγματα B100 μπορούν να υποστούν σημαντική υποβάθμιση αλλά να δείξουν λίγο ή καθόλου σχηματισμό ιζήματος. Αντιθέτως πολλά πετρελαϊκά καύσιμα ντήζελ έχουν σχετικά μικρή διαλυτότητα για τα προϊόντα της οξειδωτικής υποβάθμισης, με αποτέλεσμα μίγματα Bxx, όπως το B20, μπορεί να δείξουν μεγαλύτερα ποσοστά ιζήματος.



Εικόνα 23: Συσκευή 743 Rancimat

Οι μετρήσεις έγιναν σε μια συσκευή 743 Rancimat, η οποία αποτελείται από δύο ανεξάρτητα μπλοκ θερμοκρασίας, το καθένα ικανό να χωρέσει έως τέσσερα δείγματα. Η συσκευή συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου μέσω ενός λογισμικού γίνεται η προετοιμασία της συσκευής και η ανάλυση των αποτελεσμάτων. Στα φιαλίδια αντίδρασης τοποθετείται το δείγμα (7,5g δείγματος για τα μίγματα ντήζελ – βιοντήζελ και 3g δείγματος για καθαρό βιοντήζελ), τα οποία κλείνουν με ειδικά στόμια, μέσω των οποίων περνάει ο αέρας που διοχετεύεται από την συσκευή. Αυτή η διαδικασία οδηγεί στην οξείδωση των λιπαρών μορίων του δείγματος, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υπεροξειδίων ως αρχικό προϊόν της οξείδωσης. Μετά από κάποια ώρα τα λιπαρά οξέα καταστρέφονται τελείως και τα επόμενα προϊόντα της οξείδωσης είναι μικρού μοριακού βάρους οργανικά οξέα και άλλα πτητικά οργανικά στοιχεία. Αυτά μεταφέρονται μέσω του ρεύματος του αέρα στο δεύτερο δοχείο το οποίο περιέχει απεσταγμένο νερό (60ml για τα μίγματα και 30ml για το καθαρό βιοντήζελ) και είναι κλεισμένα με ειδικό κάλυμμα τα οποία έχουν ενσωματωμένο κελί αγωγιμότητας. Στα δοχεία αυτά μετρείται συνεχώς η αγωγιμότητα του νερού και επομένως αύξηση της αγωγιμότητας συνεπάγεται την ύπαρξη οργανικών οξέων. Ο χρόνος που

περνάει ως την εμφάνιση των δευτερευόντων προϊόντων της αντίδρασης ονομάζεται χρόνος η περίοδος επαγωγής ή δείκτης σταθερότητας (Oil Stability Index, OSI).



Εικόνα 24: α) κελί αγωγιμότητας β) δοχείο όπου μετριέται η αγωγιμότητα γ) φιαλίδιο αντίδρασης

Για την ακρίβεια της μεθόδου, το πρότυπο EN 14112 ορίζει πως κατά την επαναληψιμότητα του πειράματος η διαφορά δύο επιτυχημένων μετρήσεων δεν θα πρέπει να ξεπερνά την τιμή της παρακάτω εξίσωσης πάνω από μία φορά στις 20, όπου X ο μέσος όρος των μετρήσεων:

$$r = 0,16 + 0,09 \times X$$

Αντίστοιχα, για την αναπαραγωγιμότητα του πειράματος, η διαφορά δυο ανεξάρτητων μετρήσεων δεν πρέπει να ξεπερνά την τιμή της παρακάτω εξίσωσης πάνω από μία φορά στις 20, όπου X ο μέσος όρος των δύο τιμών:

$$R = 0,23 + 0,26 \times X$$

(26), (27)

Απόσταξη

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η EN ISO 3405 με χρήση αυτόματης συσκευής απόσταξης (ortidist distillation). Σύμφωνα με τη μέθοδο, το προς εξέταση δείγμα καυσίμου κατατάσσεται σε μία από τις πέντε ομάδες υγρών σύμφωνα με την σύστασή του, την τάση ατμών και το αρχικό ή τελικό σημείο ζέσεως. Η επιλογή του προγράμματος και άλλων παραμέτρων γίνονται πριν την εκκίνηση του πειράματος. Συλλέγονται 100 mL δείγματος με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου ίδιου όγκου και αφού τα διηθήσουμε, εγχύονται σε κλασματήρα. Ο κλασματήρας θερμαίνεται με τη βοήθεια αντίστασης και το δείγμα καυσίμου αποστάζει υπό ατμοσφαιρική πίεση. Οι ατμοί του καυσίμου διέρχονται μέσω ενός σωλήνα, στον οποίο εισέρχεται η άκρη του κλασματήρα, τον συμπυκνωτή, όπου ψύχονται με τη βοήθεια λουτρού και στην άλλη άκρη του σωλήνα βρίσκεται ο ογκομετρικός

κύλινδρος με τον οποίο συλλέχθηκε το δείγμα. Τα βασικά στοιχεία μίας μονάδας απόσταξης είναι η φιάλη αποστάξεως, ο συμπυκνωτής και το σχετικό λουτρό ψύξης, η πηγή θερμότητας, η κεραμική πλάκα, ο μηχανισμός μέτρησης και αυτόματης καταγραφής της θερμοκρασίας και του ανακτώμενου όγκου και ο ογκομετρικός κύλινδρος συλλογής του αποστάγματος. Κατά την πειραματική διαδικασία γίνεται καταγραφή των παρακάτω



Εικόνα 25: Συσκευή optidit distillation

μετρήσεων:

Αρχικό Σημείο Ζέσεως (Initial Boiling Point – IBP) είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η πτώση της πρώτης σταγόνας δείγματος από τον συμπυκνωτή στον ογκομετρικό κύλινδρο. Η θερμοκρασία καταγράφεται με ακρίβεια $0,1^{\circ}\text{C}$ και εξαρτάται από την θερμοκρασία του χώρου, το ρυθμό θέρμανσης και την θερμοκρασία του συμπυκνωτή.

Θερμοκρασίες απόσταξης είναι η θερμοκρασίες όπου αποστάζει συγκεκριμένο ποσοστό του δείγματος της βενζίνης. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες για ανακτηθέν ποσοστό 10 – 95% δείγματος με σταθερό ρυθμό $4,5\text{mL}/\text{min}$. Η θερμοκρασία και ο όγκος δείγματος καταγράφονται με ακρίβεια $0,1^{\circ}\text{C}$ και $0,1\text{mL}$ αντίστοιχα.

Τελικό Σημείο Ζέσεως (Final Boiling Point – FBP) είναι η υψηλότερη θερμοκρασία που παρατηρείται κατά την απόσταξη. Μετά το πέρας της απόσταξης, η βενζίνη έχει ατμοποιηθεί πλήρως και φτάνει στη μέγιστη τιμή της, το FBP.

Τελικός όγκος ανάκτησης (Recovery) είναι ο τελικός όγκος του δείγματος που ανακτήθηκε κατά την απόσταξη και το *υπόλειμμα (Residue)* αποτελεί ο όγκος τους δείγματος που παρέμεινε στον κλασματήρα. (28)

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Δείγματα

Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές μετρήσεων στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ντήζελ και βιοντήζελ που το παρείχε το Διυλιστήριο Ασπροπύργου του Ομίλου των Ελληνικών Πετρελαίων (Όμιλος ΕΛΠΕ). Στην πρώτη σειρά (Α) χρησιμοποιήθηκε βιοντήζελ της εταιρίας Πέττας (24/5/2011) και ντήζελ από δεξαμενή του διυλιστηρίου (6/5/2011) και στη δεύτερη σειρά (Β), βιοντήζελ της εταιρίας Πέττας από άλλη παραλαβή (26/10/2011) και ντήζελ πάλι από δεξαμενή του διυλιστηρίου (24/10/2011). Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και των οποίων οι ιδιότητες μετρήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

B5 (95%ντήζελ και 5% βιοντήζελ)

B7 (93%ντήζελ και 7% βιοντήζελ)

B10 (90%ντήζελ και 10% βιοντήζελ)

B15 (85%ντήζελ και 15% βιοντήζελ)

B20 (80%ντήζελ και 20% βιοντήζελ)

B30 (70%ντήζελ και 30% βιοντήζελ)

B50 (50%ντήζελ και 50% βιοντήζελ)

B100 (100% βιοντήζελ)

Ντήζελ (100% ντήζελ)

Οι ιδιότητες των δειγμάτων για κάθε σειρά μετρήσεων (Α και Β) παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 20: Ιδιότητες δειγμάτων σειράς Α

Ιδιότητα	Ντήζελ	B5	B7	B10	B15	B20	B30	B50
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (°C)	-4	-4	-4	-3	-2	-3	-4	-6
Σημείο Θόλωσης (°C)	-2,1	-2,8	-2,5	-2,6	-2,3	-2,2	-2,3	-0,5
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	61	60	59	58,5	60,5	59	66	68,5
Αριθμός Οξύτητας (TAN)	0,018	0,0418	0,05	0,059	0,0714	0,0867	0,1136	0,124
Νερό (mg/kg)	43,4	108,7	103	229	91,6	98,3	104,9	119,7
Δυναμικό ιξώδες (n, m*Pa*s) ³	2,06	2,12	2,15	2,17	2,22	2,29	2,42	2,71
Κινηματικό ιξώδες (ν, mm ² /s)	2,53	2,59	2,63	2,64	2,71	2,78	2,92	3,23
Πυκνότητα (ρ, g/cm ³)	0,8148	0,8172	0,8171	0,8188	0,8216	0,8234	0,8292	0,8396
Θείο (ppm)	8,4	8,3	8,2	7,8	7,3	6,9	6,1	4,6
Επιμόλυνση (mg/kg)	0,0129	0,0076	0,0356	0,0623	0,0307	0,019	0,0231	0,0247
Οξειδωτική Σταθερότητα (h)		16,55	16,08	13,34	8,68	4,90	3,51	2,79

Πίνακας 21: Ιδιότητες δειγμάτων σειράς Β

Ιδιότητα	Ντήζελ	B5	B7	B10	B15	B20	B30	B50
Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (°C)	-5	-4	-3,01	-3	-3	-2	-5	-10
Σημείο Θόλωσης (°C)	-1,1	-3	-1,3	-2,5	-1,1	-0,8	-0,3	0,4
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	57,5	58,5	61	59,5	60,5	59,5	61,5	63,5
Αριθμός Οξύτητας (TAN)	0,0228	0,0356	0,0428	0,0446	0,0607	0,07	0,1067	0,1094
Νερό (mg/kg)	33,6	46,2	62,47	79,5	56,2	95,5	190,8	265,2
Δυναμικό ιξώδες (n, m*Pa*s)	1,99	2,05	2,06	2,10	2,12	2,22	2,34	2,62
Κινηματικό ιξώδες (ν, mm ² /s)	2,44	2,50	2,51	2,56	2,53	2,68	2,82	3,12
Πυκνότητα (ρ, g/cm ³)	0,8177	0,8201	0,8208	0,8223	0,8231	0,8267	0,8313	0,8404
Θείο (ppm)	8,68	8,09	7,81	7,58	7,31	6,96	6,34	4,71
Επιμόλυνση (mg/kg)	0,0068	0,0397	0,0014	0,0173	0,0104	0,0252	0,0615	0,0244
Οξειδωτική Σταθερότητα (h)		62,96	53,96	37,51	30,70	24,78	18,30	11,90

³ Τα n, ν, ρ είναι μετρημένα στους 40°C

Πίνακας 22: Ιδιότητες των δύο βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν (Α και Β)

Ιδιότητα	Βιοντήζελ Α	Βιοντήζελ Β
Νερό (mg/kg)	219,5	318,6
n (m*Pa*s)	3,64	3,64
v (mm ² /s)	4,21	4,24
ρ (g/cm ³)	0,8656	0,8659
Οξύτητα	0,4107	0,3623
Θείο (ppm)	1,1	1,32
Επιμόλυνση (mg/kg)	0,0217	0,3623
Οξειδωτική Σταθερότητα (h)	3,00	10,89

Πυκνότητα – Ιξώδες

Η σημασία της πυκνότητας των καυσίμων έγκειται στην χρήση συστήματος έγχυσης του καυσίμου στον κινητήρα (injection system) ενώ του ιξώδους στη ροή του καυσίμου στον κινητήρα.

Όσον αφορά την πυκνότητα του βιοντήζελ στους 15°C, το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 αναφέρει πως πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές 860 – 900 kg/m³, ενώ η αντίστοιχη οδηγία για το ντήζελ (EN 590) αναφέρει πως πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές 820 – 845 kg/m³. Για το ιξώδες το Ευρωπαϊκό Πρότυπο για το βιοντήζελ (EN 14214) θέτει τα όρια στα 3,5 – 5 mm²/s στους 40°C και αντίστοιχα από το Πρότυπο EN 590 τα όρια θέτονται στα 2,0 – 4,5 mm²/s για το ντήζελ. Οι μετρήσεις των σειρών Α και Β παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 23: Πειραματικά δεδομένα σειράς A και B για την πυκνότητα και το ιξώδες

	Πυκνότητα ρ (kg/m ³)		Ιξώδες ν (mm ² /s)	
	A	B	A	B
Ντήζελ	820,6	823,5	2,53	2,44
B5	822,9	825,9	2,59	2,50
B7	822,9	826,6	2,63	2,51
B10	824,6	828,0	2,64	2,55
B15	827,3	828,8	2,71	2,53
B20	829,1	832,4	2,78	2,68
B30	834,9	836,9	2,92	2,82
B50	845,2	846,0	3,23	3,12
Biodiesel	871,0	871,3	4,21	4,24

Από τα όρια που αναφέρονται παραπάνω για την πυκνότητα, φαίνεται πως το ντήζελ, το βιοντήζελ και τα δείγματα B5 και B7 είναι μέσα στα όρια που έχουν οριστεί. Παρατηρείται επίσης πως και όλα τα άλλα δείγματα εκτός από το B50 το οποίο ξεφεύγει κατά λίγο, είναι μέσα στα όρια του προτύπου EN 590 για το ντήζελ, γεγονός που δείχνει πως και μίγματα ντήζελ – βιοντήζελ μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε βιοντήζελ από 7% δεν ξεφεύγουν από τα απαιτούμενα όρια.

Όσον αφορά το ιξώδες, το οποίο έχει μετρηθεί στους 40°C, από το πρότυπο EN 590 παρατηρείται πως το ντήζελ B απέχει λίγο από τα απαιτούμενα όρια ενώ το ντήζελ A και τα δύο βιοντήζελ κυμαίνονται στις επιθυμητές τιμές. Είναι επίσης εμφανές πως όλα τα δείγματα ικανοποιούν την απαίτηση του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN 590, με συνεχή αύξηση του ιξώδους καθώς αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε βιοντήζελ, αφού το βιοντήζελ έχει από μόνο του υψηλότερο ιξώδες.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι και λογικά, εφόσον το καθαρό ντήζελ και το καθαρό βιοντήζελ είναι και αυτά μέσα στα όρια και κάθε ανάμειξή τους θα έχει και την ανάλογη μεταβολή του ιξώδους.

Σημείο Θόλωσης και Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου

Το σημείο θόλωσης και σημείο απόφραξης κρύου φίλτρου (cloud point και cold filter plugging point – CFPP αντίστοιχα) υπόκεινται σε υποκατηγορίες, ανάλογα με την

περιοχή και το κλίμα της. Τα όρια αυτά διαχωρίζονται και σε περαιτέρω κλάσεις ανάλογα με την περιοχή και την περίοδο χρήσης. Παραδείγματος χάριν, από την κατηγορία του εύκρατου κλίματος, για την περίοδο του χειμώνα (Δεκέμβριος μέχρι τέλος Φεβρουαρίου), πρέπει το ντίζελ να πληροί τις προϋποθέσεις της κατηγορίας F, δηλαδή να έχει μέγιστο σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου τους -20°C . Οι ειδικές κλιματικές κατηγορίες (οι οποίες για να επιτευχθούν είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλων πρόσθετων ουσιών) παρουσιάζονται στους πίνακες 24 και 25. Το χαμηλότερο σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου εξασφαλίζει την αποφυγή σχηματισμού ιζήματος από συσσωματώματα παραφινών μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, εφόσον αναμένεται η θερμοκρασία ημέρας να τα λιώσει.

Πίνακας 24: Απαιτήσεις σχετικά με το κλίμα - Εύκρατο κλίμα

Ιδιότητα	Class A	Class B	Class C	Class D	Class E	Class F	Μέθοδος ανάλυσης
CFPP	+5 °C	0 °C	-5 °C	-10 °C	-15 °C	-20 °C	EN 116
Σημείο Θόλωσης	δεν καθορίζεται από το EN 590						

Πίνακας 25: Απαιτήσεις σχετικά με το κλίμα - Αρκτικό κλίμα και περιοχές με βαρύ χειμώνα

Ιδιότητα	Class 0	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Μέθοδος ανάλυσης
CFPP	-20 °C	-26 °C	-32 °C	-38 °C	-44 °C	EN 116
Σημείο Θόλωσης	-10 °C	-16 °C	-22 °C	-28 °C	-34 °C	EN 23015

Οι παραπάνω τιμές ισχύουν για καύσιμο ντίζελ και για μίγμα του με 7% βιοντίζελ. Για καθαρό βιοντίζελ δεν έχει καθοριστεί κάποιο συγκεκριμένο όριο.

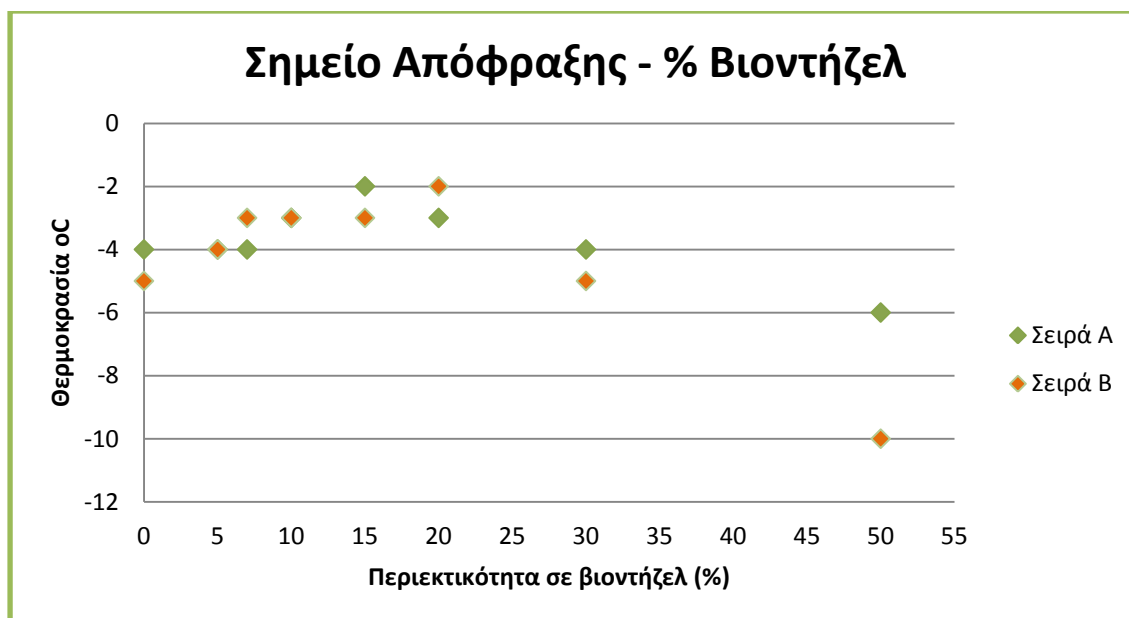
Όσον αφορά το σημείο θόλωσης δεν έχουν καθοριστεί συγκεκριμένες τιμές ούτε από το πρότυπο EN 14214 για το βιοντίζελ ούτε από το πρότυπο EN 590 για το ντίζελ. Γενικώς το σημείο θόλωσης βοηθάει στον προσδιορισμό της συμπεριφοράς του καυσίμου στις χαμηλές θερμοκρασίες και δίνει μια ενδεικτική τιμή θερμοκρασίας στην οποία το καύσιμο παύει να λειτουργεί σωστά. (29)

Οι μετρήσεις που έγιναν για το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου και σημείο θόλωσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και για τις δύο σειρές πειραμάτων

ενώ τα διαγράμματα A και B δείχνουν την μεταβολή του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου και του σημείου θόλωσης με την αύξηση της περιεκτικότητας του βιοντήζελ στα δείγματα.

Πίνακας 26: Πειραματικά δεδομένα σειρών A και B για σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου και σημείο απόφραξης

	Σημείο Απόφραξης Ψυχρού Φίλτρου (°C)		Σημείο Θόλωσης (°C)	
	A	B	A	B
Ντήζελ	-4	-5	-2,1	-1,1
B5	-4	-4	-2,8	-3
B7	-4	-3	-2,5	-1,3
B10	-3	-3	-2,6	-2,5
B15	-2	-3	-2,3	-1,1
B20	-3	-2	-2,2	-0,8
B30	-4	-5	-2,3	-0,3
B50	-6	-10	-0,5	0,4

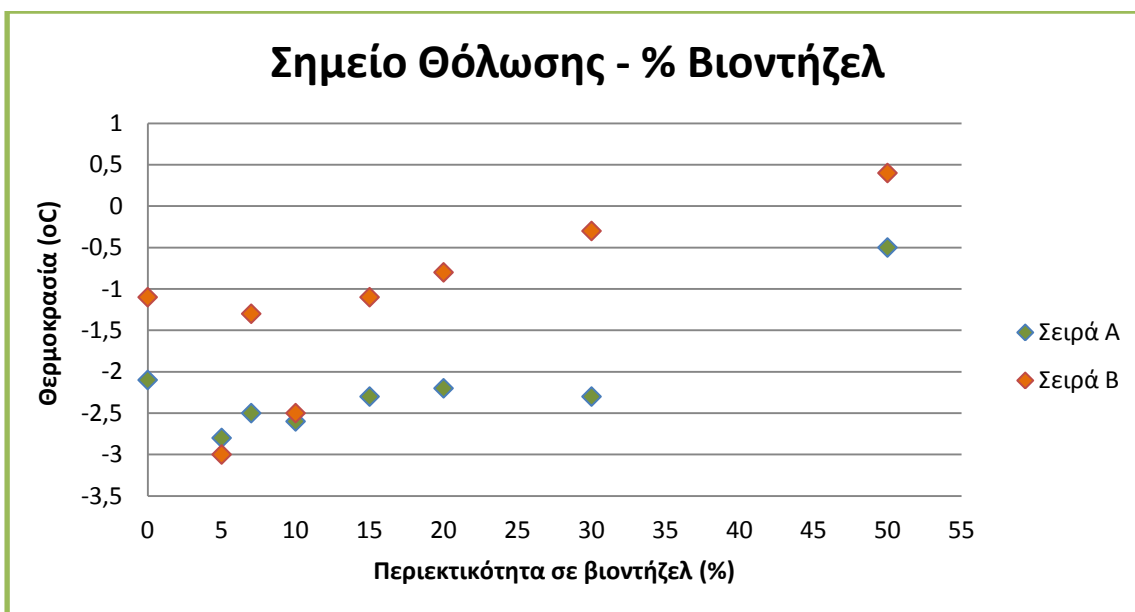


Από τον πίνακα 22 παρατηρείται πως το ντήζελ A είναι εκτός προδιαγραφών για το σημείο απόφραξης (τους -5°C) και το ντήζελ B εντός. Επίσης φαίνεται πως το σημείο

απόφραξης ψυχρού φίλτρου, ενώ με μικρή αύξηση της περιεκτικότητας του βιοντήζελ αυξάνεται, στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες μειώνεται αισθητά. Συγκεκριμένα για τη σειρά A παρατηρείται πως για το ντήζελ και τα μίγματα B5 και B7 μετρήθηκε το ίδιο σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, έπειτα μειώνεται για το B10 και το B15 έως τους -2°C και στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι τους 6°C για το B50. Σχεδόν αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα για το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου της B σειράς πειραμάτων, το οποίο αυξάνεται ως τους -2°C στο δείγμα B20, ενώ μένει σταθερό στους -3°C όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του βιοντήζελ από το B7 μέχρι και το B15. Στα δείγματα B30 και B50 το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου μειώνεται και πάλι φτάνοντας τους -10°C . Γενικώς οι τιμές των δύο σειρών πειραμάτων είναι παραπλήσιες. Η μόνη μεγάλη διαφορά είναι στα δείγματα B50, των οποίων η διαφορά είναι 4 βαθμοί κελσίου.

Η βιβλιογραφία, αν και περιορισμένη, συνάδει με την σχετικά γραμμική αύξηση του σημείου απόφραξης μέχρι το δείγμα B10 και για την έλλειψη κάποιας τέτοιας σχέσης για τα δείγματα μεγαλύτερης περιεκτικότητας. Γενικώς, θα περιμέναμε την συνολική αύξηση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου καθώς το ποσοστό περιεκτικότητας του βιοντήζελ αυξάνεται, αφού το βιοντήζελ από μόνο του έχει υψηλότερο σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου, εξαιτίας της ύπαρξης μεθυλεστέρων κορεσμένων λιπαρών οξέων, οι οποίοι έχουν υψηλά σημεία τήξης. Όμως, για μίγματα πάνω από 10% βιοντήζελ παρατηρείται μία μείωση του σημείου απόφραξης ψυχρού φίλτρου, μεγαλύτερη και από αυτή του καθαρού ντήζελ. Η αργή ψύξη και κατά συνέπεια κρυσταλλοποίηση αυτών των μιγμάτων μπορεί να εξηγηθεί ως συνέπεια της αλληλεπίδρασης των μορίων των κορεσμένων μονοαλκυλικών εστέρων και των μη πολικών αλυσίδων του πετρελαϊκού ντήζελ. Έρευνες που έχουν γίνει με χρήση πειραμάτων διάθλασης ακτίνων X, έχουν συμπεράνει ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, αυτά τα μόρια σχηματίζουν δομές δύο στρωμάτων με πολικές καρβοξυλικές ομάδες στην κεφαλή και ευθυγραμμίζονται κεφάλι με κεφάλι και το ένα δίπλα στο άλλο στο εσωτερικό των κρυστάλλων. Αυτές οι δομές δυσκολεύουν τον σχηματισμό των κρυστάλλων και επομένως μειώνουν και την θερμοκρασία του σημείου απόφραξης.

(30)



Από το διάγραμμα του σημείου θόλωσης και της ποσοστιαίας περιεκτικότητας σε βιοντήζελ παρατηρείται πως υπάρχει μια γενική απόκλιση της τάξεως της μίας μονάδας στις περισσότερες τιμές των δύο σειρών πειραμάτων. Και στις δύο σειρές υπάρχει μια μείωση της τιμής του σημείου θόλωσης ως και το δείγμα B10 ενώ στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες το σημείο θόλωσης ανεβαίνει ξεπερνώντας στο τέλος κατά λίγο λιγότερο από μιάμιση μονάδα την τιμή του σημείου θόλωσης του καθαρού ντήζελ. Πρέπει να σημειωθεί πως ενώ και στις δύο σειρές στα δείγματα B5 με B10 παρουσιάζεται μια αυξομείωση, στη σειρά B η αντίστοιχη μείωση του B5 και του B10 σε σχέση με το δείγμα B7 είναι πολύ μεγαλύτερη εν συγκρίσει με αυτή των δειγμάτων της σειράς A. Γενικώς με την αύξηση του ποσοστού του βιοντήζελ (και προφανώς την ταυτόχρονη και ανάλογη μείωση του ντήζελ), αυξάνει και το σημείο θόλωσης, αφού το βιοντήζελ έχει υψηλότερο σημείο θόλωσης. Το υψηλότερο σημείο θόλωσης του βιοντήζελ οφείλεται στους μεθυλεστέρες κορεσμένων λιπαρών οξέων που περιέχει και τα οποία λόγω της σχετικά γραμμικής μοριακής γεωμετρίας τους, στοιβάζονται κοντά το ένα στο άλλο και οι μοριακές τους αλληλεπιδράσεις είναι πιο έντονες.

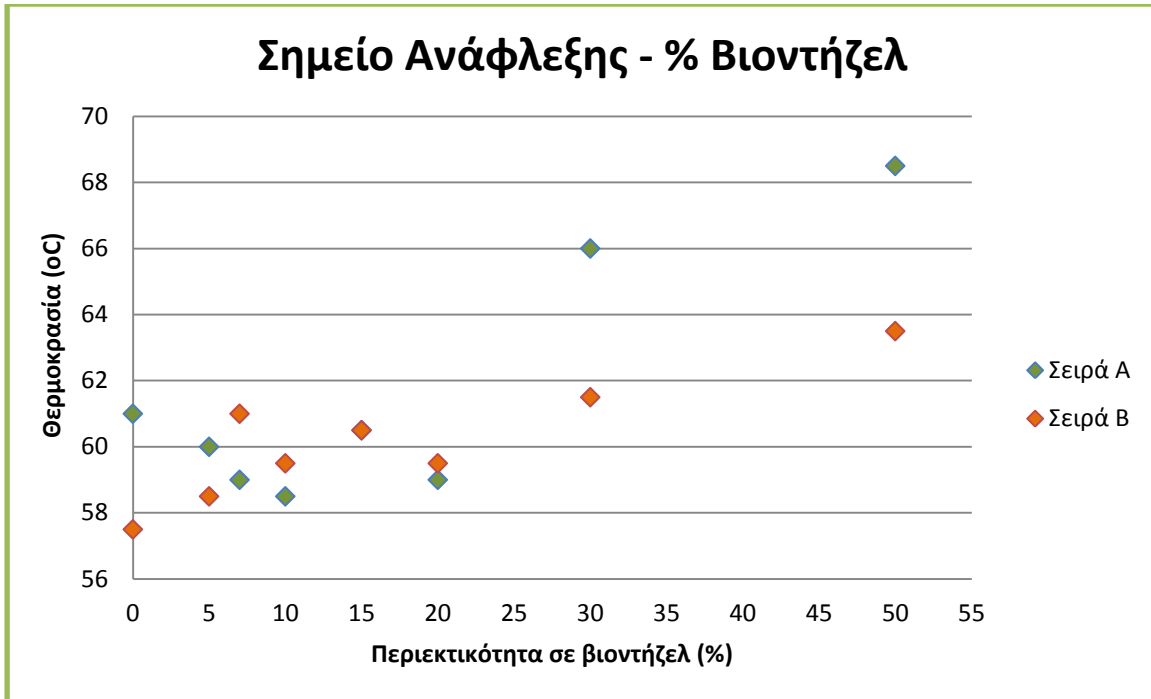
Σημείο Ανάφλεξης

Η σημασία προσδιορισμού του σημείου ανάφλεξης του καυσίμου έγκειται κυρίως στην ασφαλή μεταφορά και αποθήκευσή του. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 27: Πειραματικά δεδομένα σειρών A και B για το σημείο ανάφλεξης

Σημείο Ανάφλεξης (°C)		
	A	B
Ντίζελ	61	57,5
B5	60	58,5
B7	59	61
B10	58,5	59,5
B15	60,5	60,5
B20	59	59,5
B30	66	61,5
B50	68,5	63,5

Από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590 το κατώτερο σημείο ανάφλεξης για καθαρό ντίζελ και για μίγματα του με βιοντίζελ σε περιεκτικότητα έως και 7%, είναι οι 55°C και από την EN 14214 το κατώτατο όριο για καθαρό βιοντίζελ είναι οι 101°C. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται πως και για τις δύο σειρές πειραμάτων το ντίζελ και τα μίγματά του με μικρή αναλογία βιοντίζελ πληρούν τις προϋποθέσεις. Μετρήσεις για το καθαρό βιοντίζελ δεν έγιναν, αλλά γενικώς το βιοντίζελ έχει μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης από το ντίζελ, γεγονός το οποίο φαίνεται και από την γενική άνοδο των πειραματικών τιμών. Το καθαρό ντίζελ με το B50 έχουν στη σειρά A 7,5 βαθμούς διαφορά ενώ στη σειρά B 6. Από το αντίστοιχο διάγραμμα φαίνεται πως για τη σειρά B η τιμή του B7 και λιγότερο του B20, ξεφεύγουν από την κατά τα άλλα σταθερή αύξηση του σημείου ανάφλεξης. Οι αποκλίσεις αυτές είναι μικρές και αποδεκτές. Για τη σειρά A βλέπουμε πως υπάρχει μια συνεχή πτώση ως το δείγμα B10 για να ακολουθήσει μία έντονη αύξηση. Παρατηρείται επίσης πως πέρα από τα σημεία των δειγμάτων B5 – B20 τα οποία κυμαίνονται στις ίδιες τιμές και για τις δύο σειρές, το καθαρό ντίζελ και οι τιμές B30 και B50 έχουν μία σχεδόν σταθερή διαφορά.



Νερό

Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την ποιότητα του καυσίμου είναι η περιεκτικότητά του σε νερό, καθώς μπορεί να συμβάλει στην οξείδωση μεταλλικών μερών και επιπλέον δημιουργεί προβλήματα διάβρωσης του κινητήρα, ενώ μειώνει τη ζωή του ρουλεμάν και των περιστρεφόμενων μερών του κινητήρα. Η μέγιστη επιτρεπτή περιεκτικότητα σε νερό για το καθαρό βιοντήζελ είναι από το πρότυπο EN 14214, 500mg/kg και για το καθαρό ντήζελ και τα μίγματά του με βιοντήζελ ως 7% είναι 200mg/kg.

Πίνακας 28: Πειραματικά δεδομένα των σειρών Α και Β για το νερό

	Νερό (mg/kg)	
	A	B
Ντήζελ	43,4	33,6
B5	108,7	46,2
B7	103	62,5
B10	229	79,5
B15	91,6	56,2
B20	98,3	95,5
B30	104,9	190,8
B50	119,7	265,2
Βιοντήζελ	219,5	318,6

Είναι εμφανές από τα πειραματικά δεδομένα πως η περιεκτικότητα νερού στο ντήζελ και στο βιοντήζελ είναι πολύ πιο κάτω από το ανώτατο όριο που ορίζεται για το καθένα από αυτά. Η σημασία αυτού του ορίου είναι πολύ σημαντική για το βιοντήζελ, αφού μεγάλες περιεκτικότητες σε νερό αυξάνουν την οξείδωσή του εξαιτίας της παρουσίας των μονογλυκεριδίων και δυγλυκεριδίων, τα οποία απορροφούν το νερό. Επίσης η παρουσία του νερού στο βιοντήζελ βοηθάει την ανάπτυξη μικροβιακών αποικιών.

Στη στην πρώτη σειρά πειραμάτων έγιναν από δύο μετρήσεις για το κάθε δείγμα ενώ στη δεύτερη σειρά (B) έγιναν από τέσσερις. Το αποτέλεσμα είναι και ο μέσος όρος τους. Τα αποτελέσματα είναι επιτρεπτά και (ειδικά για τη σειρά B) αναμενόμενα, εφόσον το βιοντήζελ περιέχει περισσότερο νερό, λόγω της ζωντανής πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται.

Οξύτητα

Η οξύτητα του καθαρού βιοντήζελ πρέπει σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο να είναι κάτω από 0,50 mgKOH/g. Το όριο αυτό προστατεύει τις μηχανές των αυτοκινήτων και τις δεξαμενές από τη διάβρωση που μπορούν να προκαλέσουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που υπάρχουν στο βιοντήζελ. Τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων που έγιναν σύμφωνα με την εξίσωση

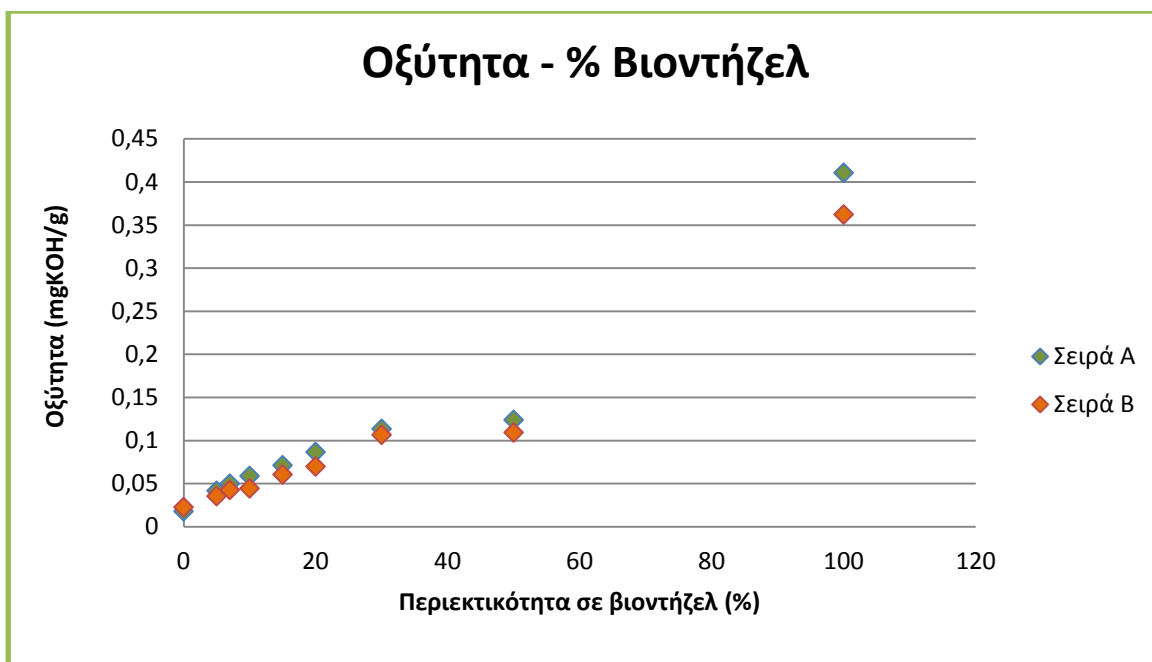
$$\frac{N \times 56,1 \times ml \text{ κατανάλωσης } KOH}{\text{βάρους δείγματος (g)}}$$

παρουσιάζονται παρακάτω σε πίνακα και σε διάγραμμα.

Πίνακας 29: Πειραματικά δεδομένα των σειρών A και B για τον αριθμό οξύτητας

Οξύτητα (mgKOH/g)		
	A	B
Ντήζελ	0,018	0,0228
B5	0,0418	0,0356
B7	0,05	0,0428
B10	0,059	0,0446
B15	0,0714	0,0607
B20	0,0867	0,07
B30	0,1136	0,1067
B50	0,124	0,1094
Βιοντήζελ	0,4107	0,3623

Παρατηρείται πως το καθαρό βιοντήζελ είναι εντός των επιτρεπτών ορίων και επομένως και όλα τα μίγματά του. Από το διάγραμμα φαίνεται πως υπάρχει μια καθαρά γραμμική αύξηση του αριθμού οξύτητας με τα δείγματα B50 και B100 να ξεφεύγουν λίγο από αυτή τη σχέση. Το συμπέρασμα αυτό είναι λογικό, αφού το βιοντήζελ έχει μεγαλύτερο αριθμό οξύτητας λόγω των λιπαρών οξέων, και η % αύξηση του βιοντήζελ στα δείγματα αυξάνει και την περιεκτικότητα σε οξέα.



Προσδιορισμός Θείου

Τα όρια του θείου στα καύσιμα είναι πολύ αυστηρά, αφού πέρα από τη φθορά του κινητήρα που προκαλείται, είναι και μία πολύ σημαντική αιτία επιβάρυνσης του περιβάλλοντος και της υγείας των ανθρώπων. Στην Ευρώπη το ανώτατο όριο για το ντήζελ και το βιοντήζελ είναι πλέον τα 10mg/kg. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν με τη μέθοδο EN ISO 20846 παραθέτονται στον Πίνακα 27.

Πίνακας 30: Πειραματικά δεδομένα των σειρών A και B για τον προσδιορισμό του θείου

	Θείο (mg/kg)	
	A	B
Ντήζελ	8,4	8,7
B5	8,3	8,1
B7	8,2	7,8
B10	7,8	7,6
B15	7,3	7,3
B20	6,9	6,9
B30	6,1	6,3
B50	4,6	4,7
Βιοντήζελ	1,1	1,3

Όπως είναι αναμενόμενο, η ποσότητα θείου στα μίγματα μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας τους σε βιοντήζελ, εφόσον το βιοντήζελ έχει πολύ χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο. Από αυτό επιβεβαιώνεται και η ονομασία του βιοντήζελ ως καθαρό εναλλακτικό καύσιμο.

Επιμόλυνση

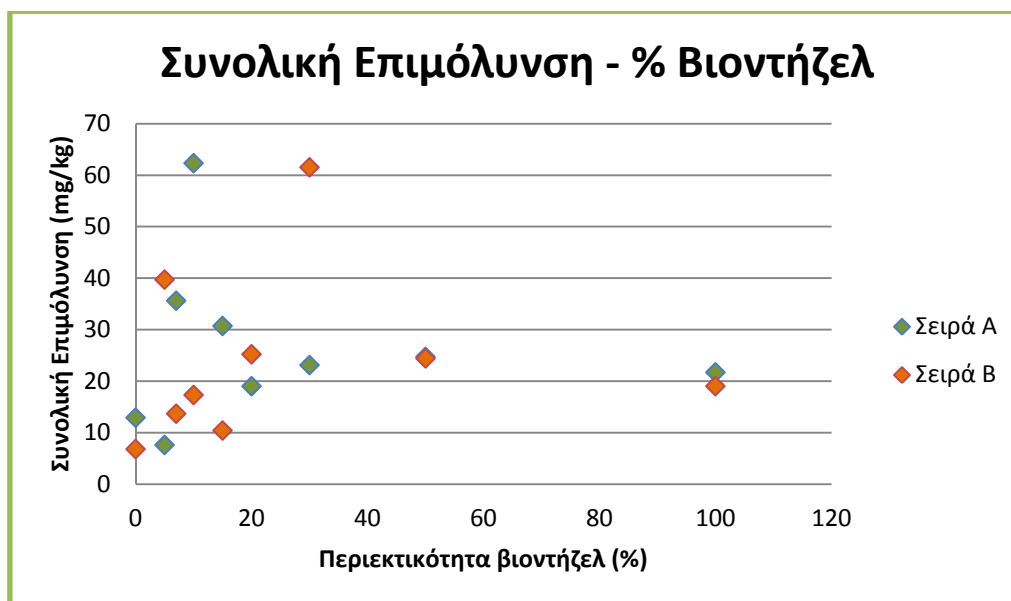
Η εμφανιζόμενη επιμόλυνση (contamination) προκαλείται είτε από την πρώτη ύλη, είτε κατά την διεργασία παραγωγής του βιοντήζελ, μπορεί να είναι δηλαδή καταλύτης που έχει παραμείνει στο δείγμα μας μετά την αντίδραση παραγωγής βιοντήζελ. Το όριο της συνολικής επιμόλυνσης για το βιοντήζελ και το ντήζελ είναι σύμφωνα με τα αντίστοιχα Ευρωπαϊκά Πρότυπα και για τα δύο, τα 24mg/kg. Οι μετρήσεις που έγιναν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και στο αντίστοιχο διάγραμμα.

Πίνακας 31: Πειραματικά δεδομένα των σειρών A και B για την συνολική επιμόλυνση

Συνολική Επιμόλυνση (mg/kg)		
	A	B
Ντήζελ	12,9	6,8
B5	7,6	39,7
B7	35,6	13,7
B10	62,3	17,3
B15	30,7	10,4
B20	19	25,2
B30	23,1	61,5
B50	24,7	24,4
Βιοντήζελ	21,7	19,0

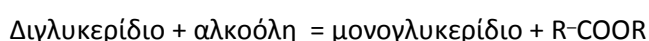
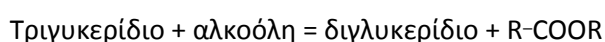
Από τον πίνακα φαίνεται πως οι τιμές της συνολικής επιμόλυνσης διαφέρουν μεταξύ τους. Οι περισσότερες είναι χαμηλότερες από το ανώτατο όριο των 24mg/kg, αλλά υπάρχουν και δείγματα που ξεπερνούν αυτό το όριο κατά πολύ. Από το αντίστοιχο διάγραμμα παρατηρείται πως τα αποτελέσματα δεν αντιστοιχούν σε κάποια συγκεκριμένη μορφή γραμμής τάσης. Αυτές οι διαφορές των τιμών της επιμόλυνσης οφείλονται κυρίως στην διαδικασία παραγωγής των μιγμάτων, καθώς ήταν αδύνατη η ανακίνηση των αρχικών δοχείων ντήζελ και βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκαν με αποτέλεσμα την πιθανή συσσώρευση των επιμολυντών στον πυθμένα των δοχείων και κατ' επέκταση στα μίγματα που παρήχθησαν από αυτή τη ποσότητα. Παρόλο που η επιμόλυνση είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους των Ευρωπαϊκών Προτύπων για τα καύσιμα, το πρότυπο EN

12662:2008 για την επιμόλυνση δεν έχει μεγάλη ακρίβεια και τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν νομικά.



Προσδιορισμός της ελεύθερης και συνολικής γλυκερόλης και των μόνο-, δι- και τριγλυκεριδίων

Η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων γίνεται σε δύο στάδια κατά τα οποία παράγονται πρώτα διγλυκερίδια και γλυκερόλη και έπειτα τα διγλυκερίδια μετατρέπονται σε μονογλυκερίδια και γλυκερόλη:



Η γλυκερόλη, ως παραπροϊόν, διαχωρίζεται από τους μεθυλεστέρες με τη βοήθεια μιας δεξαμενής καταβύθισης ή με μια απλή φυγοκέντριση. Λόγω της μικρής διαλυτότητας της γλυκερόλης στους εστέρες ο διαχωρισμός αυτός είναι γρήγορος. Για τον ευκολότερο διαχωρισμό της γλυκερόλης, είναι δυνατό μετά την ολοκλήρωση της μετεστεροποίησης, να προστεθεί νερό στο μίγμα της αντίδρασης.

Παρόλα αυτά δεν απομακρύνεται όλη η γλυκερόλη από το βιοντήζελ. Η συνολική γλυκερόλη, η οποία ορίζεται ως το άθροισμα της ελεύθερης και της δεσμευμένης γλυκερόλης (τριγλυκερίδια που δεν έχουν μετατραπεί) προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στον κινητήρα, όπως το βούλωμα των φίλτρων και τον σχηματισμό ιζήματος στις δεξαμενές

αποθήκευσης. Επίσης πολύ χαμηλές θερμοκρασίες επηρεάζουν τα τριγλυκερίδια που δεν έχουν μετατραπεί (δεσμευμένη γλυκερόλη), με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του καυσίμου και το αυξημένο ιξώδες. Για αυτό ο προσδιορισμός αυτών των στοιχείων είναι πολύ σημαντικός για τα καύσιμα βιοντίζελ,, αφού καθορίζουν την ποιότητά τους και τις ιδιότητες τους. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα του βιοντίζελ της σειράς A και τα αντίστοιχα όρια που ορίζονται από το πρότυπο EN 14214.

Πίνακας 32: Πειραματικά δεδομένα και όρια Ευρωπαϊκού Προτύπου για την γλυκερόλη και τα γλυκερίδια

Ενώσεις	Περιεκτικότητα %	
	Πειραματικά δεδομένα	Όρια EN 14214
Ελεύθερη γλυκερόλη	0,002	0,02
Μονογλυκερίδια	0,231	0,8
Διγλυκερίδια	0,121	0,2
Τριγλυκερίδια	0,092	0,2
Συνολική γλυκερόλη	0,088	0,25

Είναι εμφανές πως το βιοντίζελ που χρησιμοποιήθηκε έχει πολύ χαμηλότερες τιμές από τα ανώτερα όρια που ορίζονται από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο, γεγονός το οποίο εγγυάται την καλή ποιότητα του βιοντίζελ. Αν και έγιναν μετρήσεις μόνο για το βιοντίζελ της σειράς A, τα βιοντίζελ προέρχονται από την ίδια εταιρία και αναμένεται να έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά και ποιότητα. (22)

Προσδιορισμός εστέρων και μεθυλεστέρων λινολενικού οξέος

Η σύσταση του βιοντίζελ που χρησιμοποιήθηκε από την εταιρίας Πέττας και η οποία ελέγχθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο EN 14103, παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 33: Πειραματικά δεδομένα για την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες

Μεθυλεστέρες Λιπαρών Οξέων	
Σύσταση	Ποσοστό % (m/m)
C16:0	6,09
C18:0	3,37
C18:1	32,91
C18:2	53,51
C22:0	0,77
C18:3	0,24
Σύνολο	96,8

Από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 για το βιοντήζελ ορίζεται ως ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος (C_{18:3}) το 12% (m/m) και κατώτερο όριο συνολικών μεθυλεστέρων το 96,5% (m/m). Η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων του λινολενικού οξέος είναι σημαντικό να είναι χαμηλή, καθώς ο διπλός δεσμός που έχουν τα μόρια αυτά αυξάνουν την οξειδωτική αστάθεια του βιοντήζελ. Από τα πειραματικά δεδομένα είναι εμφανές πως η τιμή του 0,24% της περιεκτικότητας σε μεθυλεστέρες λινολενικού οξέος του βιοντήζελ που χρησιμοποιήθηκε είναι αρκετά χαμηλότερη από το οριακό 12%. Επίσης, η συνολική περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες είναι εντός των προδιαγραφών που ορίζονται για το καθαρό βιοντήζελ αφού είναι άνω του 96,5%.

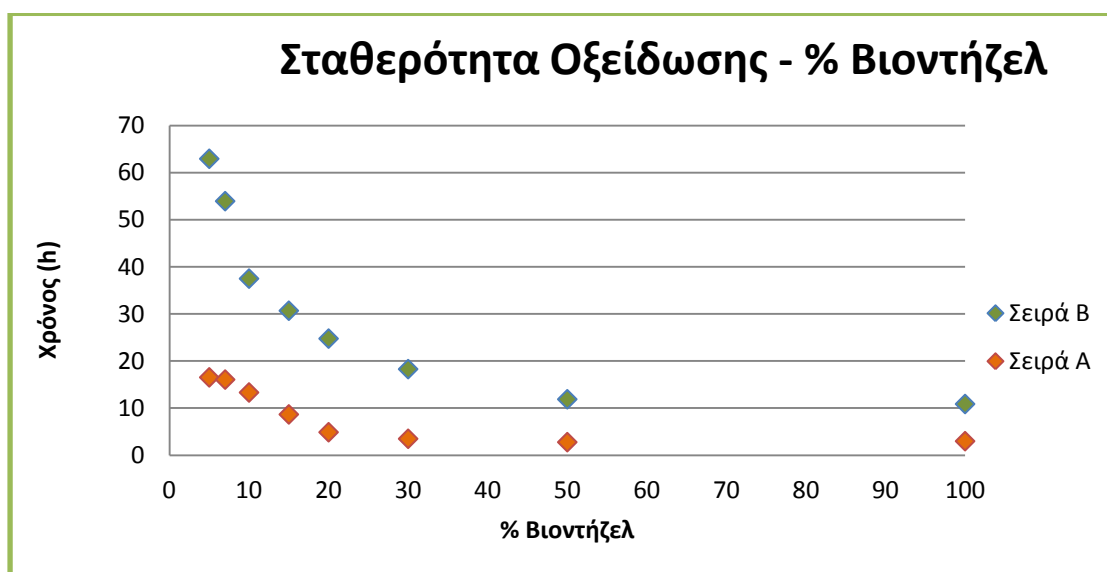
Οξειδωτική Σταθερότητα

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες προσδιορισμού της ποιότητας και της καταλληλότητας του βιοντήζελ και των μιγμάτων του είναι η οξειδωτική σταθερότητα. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 14214 το κατώτερο όριο του καθαρού βιοντήζελ είναι οι 6 ώρες ενώ για μίγματα ντήζελ – βιοντήζελ, με έως 7% περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα μεθυλεστέρων, το κατώτερο όριο είναι οι 20 ώρες. Η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων των σειρών A και B γίνονται στον Πίνακα 29.

Πίνακας 34: Πειραματικά δεδομένα των σειρών A και B για την σταθερότητα οξείδωσης

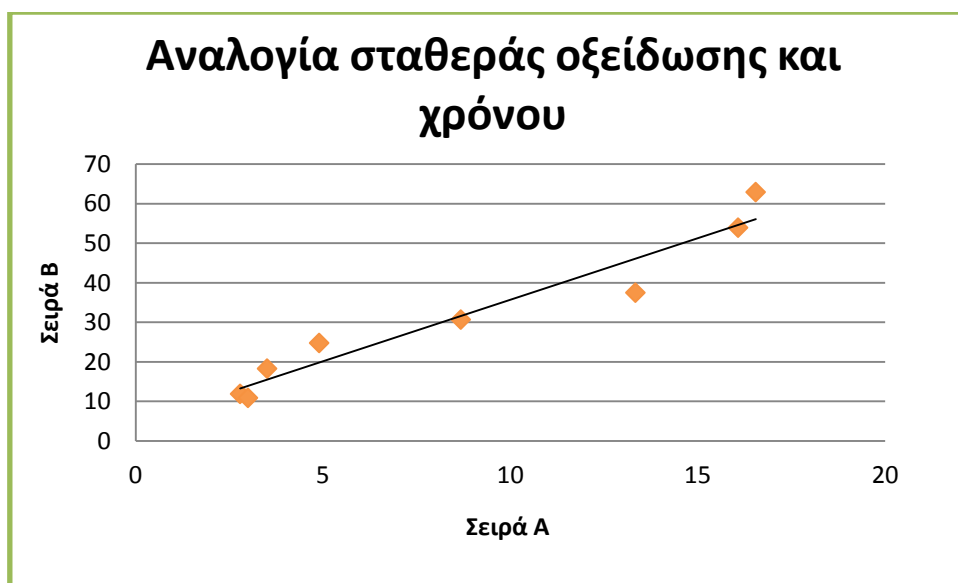
Οξειδωτική Σταθερότητα (h)		
	A	B
B5	16,55	62,96
B7	16,08	53,96
B10	13,34	37,51
B15	8,68	30,70
B20	4,90	24,78
B30	3,51	18,30
B50	2,79	11,90
Βιοντήζελ	3,00	10,89

Από μία πρώτη ματιά παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στις τιμές της σειράς A και της σειράς B και αυτό έγκειται στο γεγονός πως πέρασε μεγάλο χρονικό διάστημα ώσπου να γίνουν οι μετρήσεις για τη σειρά A, ενώ αντίθετα οι μετρήσεις της σειράς B έγιναν άμεσα μετά της δημιουργία των μιγμάτων. Οι διαφορές φαίνονται και στο ακόλουθο διάγραμμα.



Καταρχήν και από τις δύο σειρές φαίνεται πως με την αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοντήζελ, μειώνεται και η οξειδωτική σταθερότητα, εφόσον το βιοντήζελ είναι βιοδιασπώμενο. Όσον αφορά τα όρια της οξείδωσης για το καθαρό βιοντήζελ είναι από το πρότυπο EN 14214 οι 6 ώρες και για το ντήζελ και μίγματά του με έως 7% FAME είναι οι 20 ώρες. Από τα δεδομένα της σειράς B φαίνεται πως η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ είναι μέσα στα όρια και η οξειδωτική σταθερότητα των δειγμάτων ντήζελ και των μιγμάτων έως και το B20 είναι και αυτά εντός ορίων του προτύπου EN 590. Για μίγματα πέρα του B20

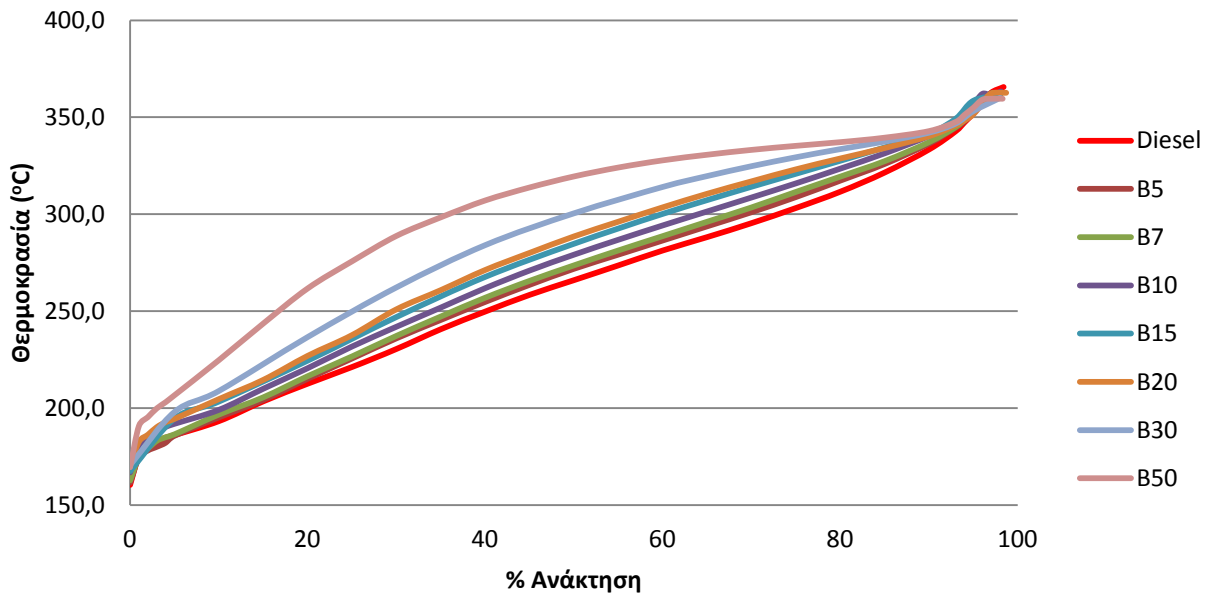
θα πρέπει να γίνει μελέτη για την εφαρμογή πρόσθετων. Από τη σειρά A αν και δεν υπάρχουν δεδομένα για την αρχική οξειδωτική σταθερότητα των δειγμάτων, γνωρίζοντας πως έχουν γίνει περίπου ένα χρόνο αργότερα από την παραγωγή τους και θεωρώντας πως είχαν αντίστοιχη συμπεριφορά με τα δείγματα της σειράς B (δείγματα από τον ίδιο παραγωγό με αντίστοιχα χαρακτηριστικά), μπορεί να ελεγχθεί η μεταβολή της σταθερότητας οξείδωσης μέσα στον χρόνο αυτό. (31)



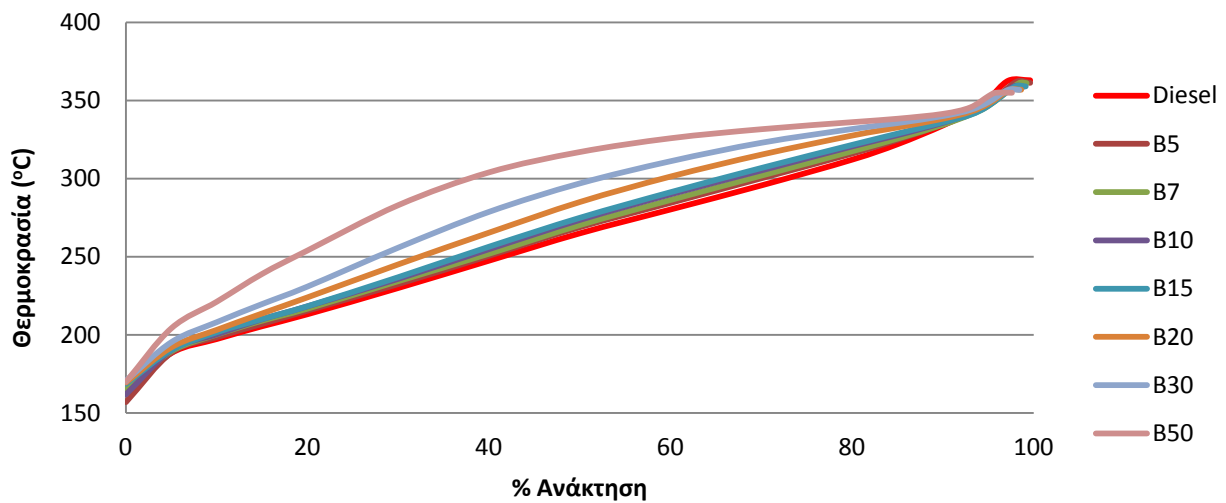
Απόσταση

Τα χαρακτηριστικά απόσταξης των υδρογονανθράκων, το εύρος βρασμού τους και η καμπύλη απόσταξης δίνουν πληροφορίες για τη σύσταση, την πτητικότητα και τη συμπεριφορά του καυσίμου κατά την αποθήκευσή του και τη χρήση του. Στα δύο παρακάτω διαγράμματα γίνεται μια παρουσίαση των καμπυλών απόσταξης όλων των δειγμάτων για τα μίγματα των σειρών A και B αντίστοιχα.

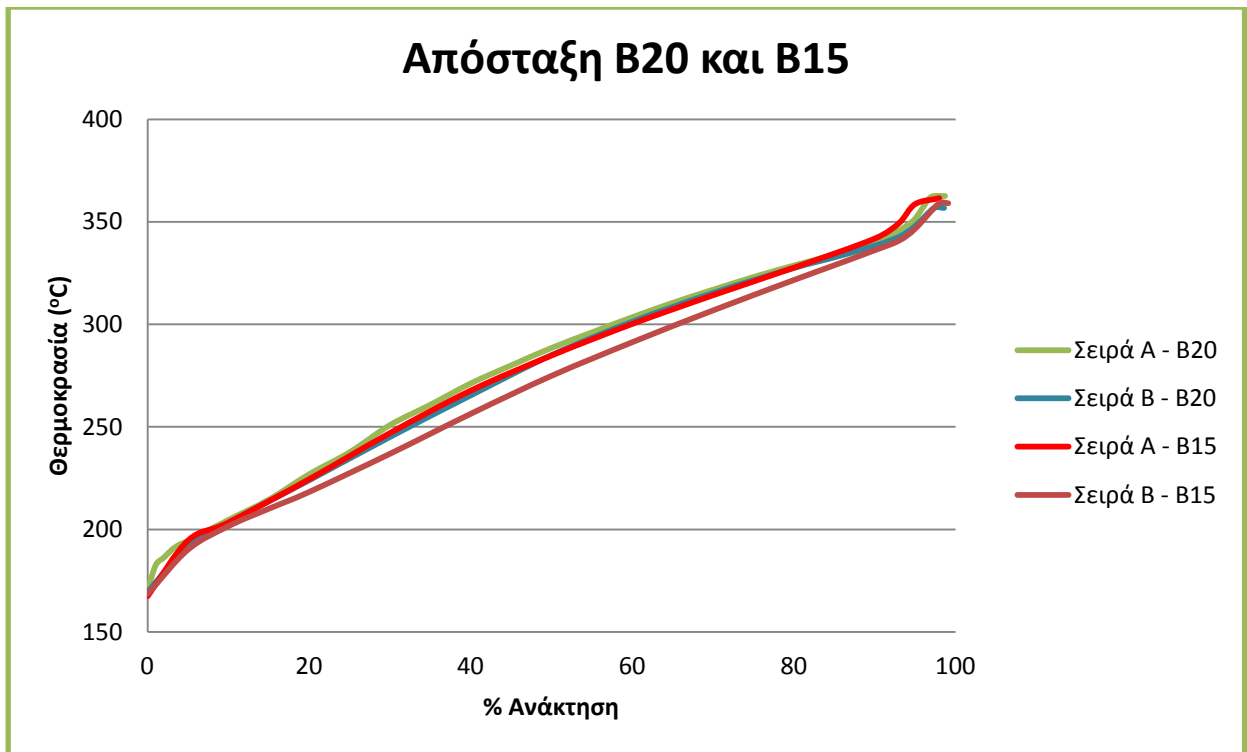
Απόσταση Σειράς A



Απόσταση Σειράς B



Παρατηρείται πως για τη σειρά B η κλίση της καμπύλης απόσταξης των μιγμάτων B5 έως και B15 είναι παρόμοια με αυτή του ντήζελ και πιο συγκεκριμένα οι καμπύλες των B5, B7 και B10 να συμπίπτουν σχεδόν απόλυτα. Αντίθετα στη σειρά A παρατηρείται μεγαλύτερη διασπορά των καμπύλων απόσταξης. Οι καμπύλες των μιγμάτων B5 και B7 είναι και πάλι ίδιες, ενώ η καμπύλη του B10 ξεχωρίζει και η καμπύλη του B15 πέφτει πάνω σε αυτή του B20. Αυτό το τελευταίο χαρακτηριστικό του B15 φαίνεται καλύτερα και σε ξεχωριστό διάγραμμα.

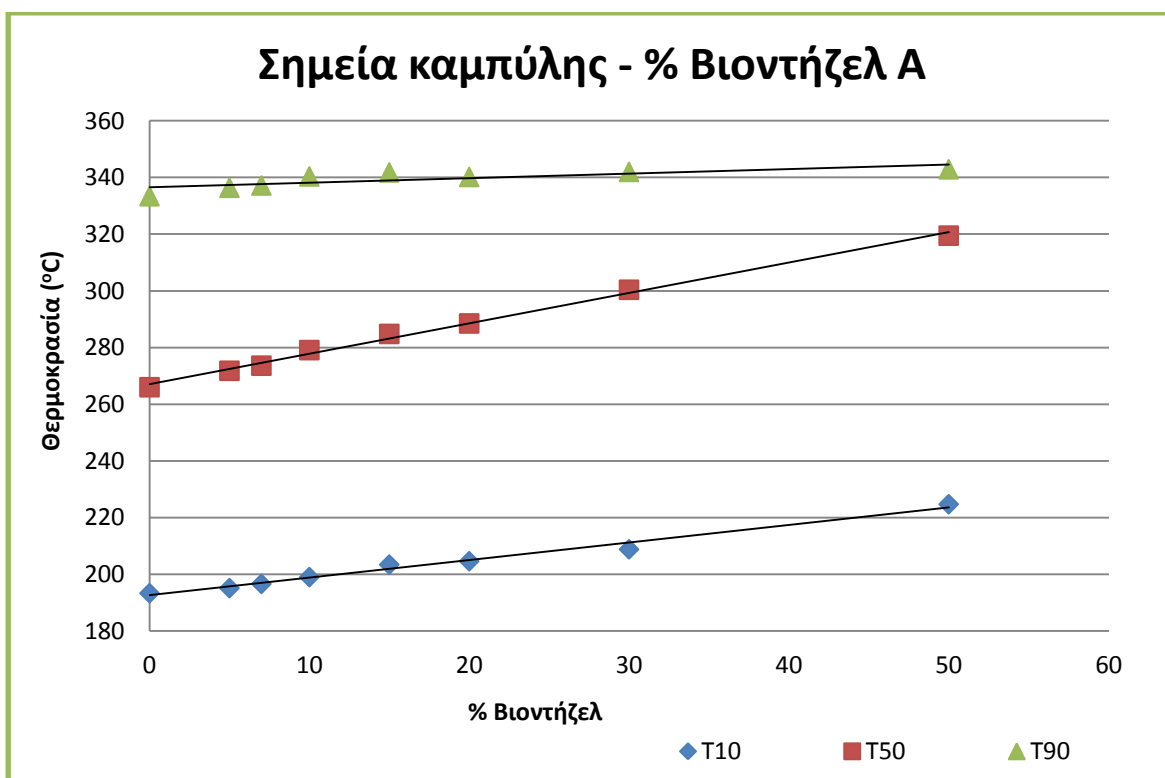


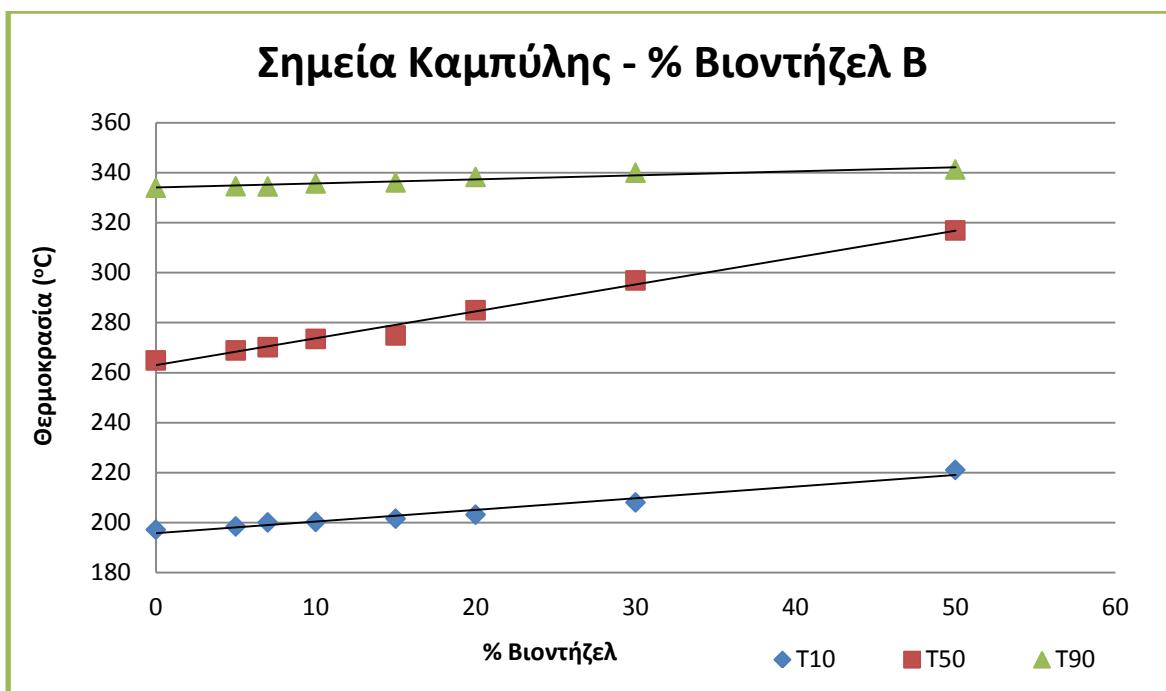
Κοινό χαρακτηριστικό των καμπύλων απόσταξης είναι η αλλαγή κλίσης της καμπύλης απόσταξης των μιγμάτων B20 έως το B50. Οι καμπύλες αποκτούν ένα κύρτωμα το οποίο γίνεται πιο έντονο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε βιοντήζελ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το βιοντήζελ αποτελείται κυρίως από αλκυλεστέρες των οποίων το σημείο βρασμού τους είναι περίπου το ίδιο (από 330 με 357°C σε ατμοσφαιρική πίεση) με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα πλάτωμα ανάμεσα στα ποσοστά ανάκτησης των 20-70%. Σε σχέση με το ντήζελ λοιπόν έχει στενό εύρος βρασμού αλλά υψηλότερες τιμές, στο μεγαλύτερο μέρος της καμπύλης. Το τελικό σημείο βρασμού όλων των μιγμάτων είναι χαμηλότερο από αυτό του ντήζελ, το οποίο εξηγείται από τον πολυμερισμό των διπλών δεσμών των ακόρεστων αλκυλικών αλυσίδων σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς αυτή η διαδικασία εμποδίζει την εξαέρωση του υγρού στο τέλος της διεργασίας της απόσταξης.

(22)

Για να γίνει σαφέστερη η επίδραση του βιοντήζελ στην απόσταξη, παρουσιάζεται διάγραμμα με τις θερμοκρασίες απόσταξης ως προς την περιεκτικότητα των μιγμάτων σε βιοντήζελ για τις θερμοκρασίες στις οποίες έχει γίνει ανάκτηση προϊόντος κατά 10%, 50% και 90%. Τα σημεία αυτά αναφέρονται έως T10, T50 και T90 αντίστοιχα και είναι χαρακτηριστικά της μετωπικής πτητικότητας, της μέσης πτητικότητας και της πτητικότητας ουράς αντίστοιχα. Όπως φαίνεται υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση των θερμοκρασιών σε σχέση με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε βιοντήζελ, ισχύει δηλαδή ο κανόνας

ανάμιξης. Συγκεκριμένα λοιπόν, για ανάκτηση 10%, από την γραμμή τάσης φαίνεται πως η κλίση της ευθείας είναι 0,619, υπάρχει δηλαδή μία εμφανής εξάρτηση της απόσταξης σε αυτά τα κλάσματα από την περιεκτικότητα του βιοντήζελ. Για ανάκτηση ίση με 50% η αντίστοιχη κλίση της γραμμής τάσης είναι 1,0718. Επομένως η καμπύλη απόσταξης επηρεάζεται ακόμα περισσότερο από την περιεκτικότητα του βιοντήζελ σε αυτό το σημείο. Τέλος, για την ευθεία T90, η κλίση της γραμμής τάσης μειώνεται στο 0,1619. Η επίδραση της περιεκτικότητας του βιοντήζελ έχει μειωθεί κατά πολύ, γεγονός το οποίο φαίνεται στο αντίστοιχο διάγραμμα αφού όλα τα σημεία είναι σχεδόν στην ίδια ευθεία αλλά και στα συγκεντρωτικά διαγράμματα των σειρών A και B, στα οποία οι καμπύλες απόσταξης αρχίζουν και συγκλίνουν μετά το 80% της ανάκτησης και διασταυρώνονται εν τέλει γύρω στην περιοχή του 90 – 93% ανάκτησης.





Όμοια και για τα δείγματα της σειράς Β, για τις θερμοκρασίες ανάκτησης των 10, 50 και 90% έχουμε αντίστοιχα κλίση 0,4678 για T10, κλίση της γραμμής τάσης 1,0765 για T50 και τέλος κλίση της γραμμής τάσης 0,1623 για T90. Επομένως ισχύει και πάλι η σχεδόν μηδενική επίδραση της περιεκτικότητας του βιοντήζελ στην πτητικότητα προς το τέλος πλέον της απόσταξης, η ελαφριά επίδραση της περιεκτικότητας στην αρχή και έντονη εξάρτηση στα μεσαία αποστάγματα.

Δείκτης Κετανίου

Ο δείκτης κετανίου για μεσαία αποστάγματα πετρελαϊκής πηγής, υπολογίζεται σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN ISO 4264 και η διαδικασία υπολογισμού του ονομάζεται «δείκτης κετανίου από εξίσωση τεσσάρων μεταβλητών». Ο δείκτης κετανίου βοηθάει στον προσδιορισμό της ποιότητας ανάφλεξης των καυσίμων ντήζελ. Είναι δηλαδή μία προσπάθεια πρόβλεψης του αριθμού κετανίου μέσω απλούστερων αναλύσεων.

Η ποιότητα ανάφλεξης είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα των καυσίμων ντήζελ, αφού επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα και τις εκπομπές ρύπων. Αυξημένος αριθμός κετανίου έχει θετική επίδραση στην ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα και βοηθά στη μείωση του θορύβου καύσης. Επιπλέον, η αύξηση του αριθμού κετανίου οδηγεί σε μικρότερες εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων και ανάλογα και με τον κινητήρα μπορεί να έχει και μικρότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και σωματιδίων.

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

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

Όπου,

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

T_{10} είναι η θερμοκρασία στο 10%(V/V) της ανάκτησης από την απόσταξη, σε βαθμούς Κελσίου

T_{50} είναι η θερμοκρασία στο 50%(V/V) της ανάκτησης από την απόσταξη, σε βαθμούς Κελσίου

T_{90} είναι η θερμοκρασία στο 90% (V/V) της ανάκτησης από την απόσταξη, σε βαθμούς Κελσίου

$$B = \exp(-0,0035 \times D_N) - 1$$

$$D_N = D - 850$$

D είναι η πυκνότητα στους 15°C εκφρασμένη σε kg/m³

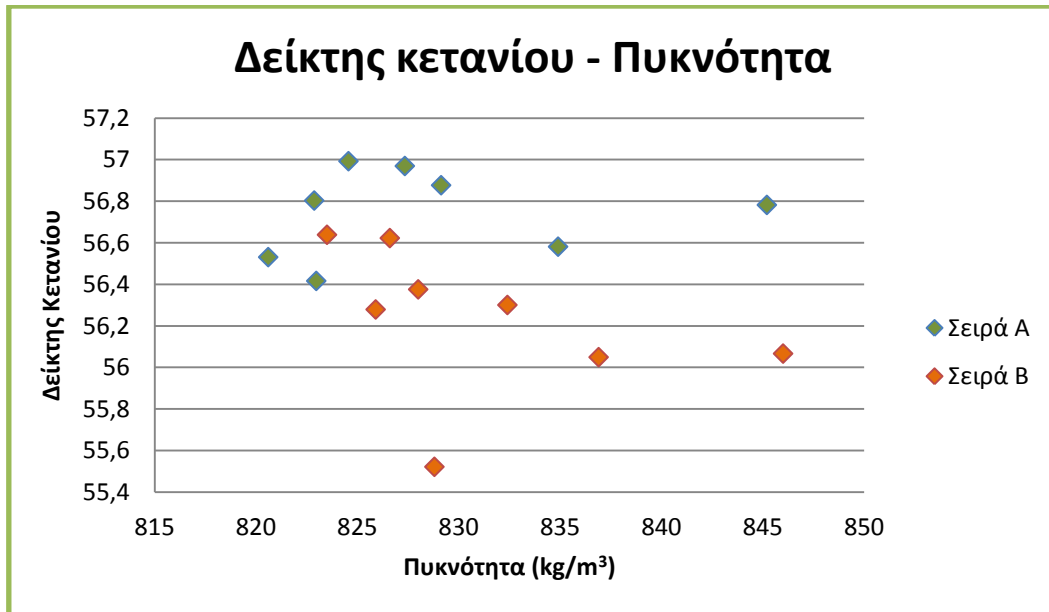
Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τον δείκτη κετανίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 35: Υπολογισμός δείκτη κετανίου για τις σειρές A και B από πειραματικά δεδομένα

Δείκτης Κετανίου		
	A	B
Ντήζελ	56,5	56,6
B5	56,4	56,3
B7	56,8	56,6
B10	56,9	56,4
B15	56,9	55,5
B20	56,8	56,3
B30	56,5	56,1
B50	56,7	56,1

Από το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 590 για το ντήζελ, το κατώτατο όριο για τον δείκτη κετανίου είναι το 46. Από τους υπολογισμούς φαίνεται πως και τα δύο ντήζελ είναι πάνω από 56,5. Στα υπόλοιπα μίγματα δεν παρουσιάζεται κάποια ιδιαίτερη συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε βιοντήζελ και στον δείκτη κετανίου. Γενικότερα η σειρά A έχει υψηλότερες τιμές και κυμαίνονται σχεδόν όλες πάνω από 56,5 ενώ δεν ισχύει το ίδιο και για τη σειρά B η οποία έχει δείγματα που πλησιάζουν το 56,0. Επιπλέον δεν εμφανίζεται και κάποια συγκεκριμένη εξάρτηση του δείκτη κετανίου από την πυκνότητα όπως φαίνεται και στο

αντίστοιχο διάγραμμα. Γενικώς θα μπορούσε να ειπωθεί πως χαμηλότερη πυκνότητα αντιστοιχεί σε υψηλότερο δείκτη κετανίου, αλλά για μία πιο ακριβή ανάλυση είναι απαραίτητα και άλλα δεδομένα. (32)



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την προσθήκη βιοντήζελ στο ντήζελ είναι αναμενόμενο να μεταβληθούν οι διάφορες ιδιότητες του ντήζελ. Στην παρούσα εργασία έγινε ανάλυση των ιδιοτήτων σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα με σκοπό την αξιολόγηση χρήσης ποσοστών βιοντήζελ μεγαλύτερων του 7% στο καύσιμο ντήζελ. Συνολικά είναι ασφαλές να πούμε πως μπορεί να γίνει αύξηση του απαιτούμενου βιοντήζελ στα 20%. Οριακές τιμές παρατηρούνται στο B20 για την οξειδωτική σταθερότητα και υπάρχει μία άνοδος στο σημείο απόφραξης στα B10 έως B20. Όμως η χρήση πρόσθετων μπορεί να λύσει και τα δύο προβλήματα χωρίς να απαιτείται εκτενής έρευνα.

Το δείγμα B30 παρουσιάζει επίσης αρκετά καλές ιδιότητες με οριακές τιμές στην πυκνότητα και την περιεκτικότητα του νερού. Όσο αφορά το σημείο απόφραξης τα δείγματα B30 και B50 έχουν χαμηλότερη τιμή από τα δείγματα B10 – B20, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των μορίων του ντήζελ και του βιοντήζελ, η οποία δεν είναι έντονη στα δείγματα μικρότερης περιεκτικότητας βιοντήζελ στα οποία ακολουθείται μία γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας.

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες του βιοντήζελ είναι η μειωμένη οξειδωτική σταθερότητα η οποία οφείλεται στο ότι προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς και είναι επομένως αρκετά βιοδιασπώμενο από μόνο του. Μίγματα με ποσοστό βιοντήζελ μεγαλύτερο του B20 είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθούν χωρίς πρόσθετα.

Παρατηρήθηκε επίσης μια διαφοροποίηση των καμπυλών απόσταξης των μιγμάτων B20, B30 και B50 σε σχέση με τα υπόλοιπα, τα οποία ξεφεύγουν από την σιγμοειδή καμπύλη του ντήζελ και προσομοιάζουν πλέον την καμπύλη απόσταξης του βιοντήζελ, η οποία παρουσιάζει ένα μεγάλο πλάτωμα στις θερμοκρασίες 330 – 360°C, που αντιστοιχούν σε ανάκτηση 20 – 70%. Το τελικό σημείο βρασμού είναι χαμηλότερο από αυτό του ντήζελ καθώς μέρος των βαρύτερων κλασμάτων έχει παρασυρθεί με τα μεσαία κλάσματα που ανακτώνται στις παραπάνω θερμοκρασίες. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και στην ανάλυση της απόσταξης, ο πολυμερισμός των διπλών δεσμών των ακόρεστων αλκυλικών αλυσίδων σε υψηλές θερμοκρασίες είναι δυνατό να εμποδίσει την εξαέρωση του υγρού στο τέλος της διεργασίας.

Επίσης πρέπει να σημειωθεί πως η μέθοδος προσδιορισμού της συνολικής επιμόλυνσης EN 12662:2008, δεν έχει μεγάλη ακρίβεια και δεν είναι κατάλληλη για δείγματα βιοντήζελ

λόγω αναλυτικών προβλημάτων που εμφανίζονται και εξαιτίας παράβλεψης κάποιων βασικών τεχνικών λεπτομερειών κατά την διαδικασία δοκιμής της μεθόδου. Προτιμάται γενικώς η χρήση του Προτύπου 12662:1998 για την παραγωγή έγκυρων αποτελεσμάτων ενώ δεν υπάρχει έγκυρο Πρότυπο μέτρησης της συνολικής επιμόλυνσης για καθαρό βιοντήζελ για την ώρα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η EN 12662:2008, επομένως τα πειραματικά αποτελέσματα δεν μπορούν να κριθούν ως έγκυρα και αυτό το γεγονός μπορεί να δικαιολογεί την έλλειψη κάποιας σχέσης μεταξύ των ποσοστών βιοντήζελ και των μετρήσεων.

Τέλος, λόγω της μειωμένης περιβαλλοντικής επιβάρυνσης του βιοντήζελ και της επιτακτικής ανάγκης εύρεση εναλλακτικών καυσίμων με λιγότερες εκπομπές είναι σημαντική η συνέχιση της έρευνας των ιδιοτήτων των βιοκαυσίμων και των τρόπων βελτιστοποίησής τους ώστε να ικανοποιούν και τις προδιαγραφές των αγορών και να έχουμε μια βάση για τον προσδιορισμό των απαιτήσεων για τις ιδιότητες των μελλοντικών καυσίμων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Ejaz M. Shahid, Younis Jamal.** Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* (2011), 15, pp. 4732-4745.
2. **Σ. Στουρνάς, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος.** *Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών.* Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007.
3. **Robert E. Reynolds, Gary Herwick, Robert L. McCormick.** *Changes in Diesel Fuel.* USA : s.n., 2007.
4. **N.N.A.N. Yusuf, S.K. Kamarudin, Z. Yaakub.** Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management.* (2011), 52, pp. 2741-2751.
5. **Demirbas, Ayhan.** Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy.* (2007), 35, pp. 4661-4670.
6. **Syed Ameer Basha, K. Raja Gopal, S. Jebaraj.** A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* (2008), 13, pp. 1628-1634.
7. **M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki.** Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* (2011), 15, pp. 1314 - 1324.
8. **Bozbas, Kahraman.** Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* (2008), 12, pp. 542-552.
9. **European Standard.** *Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 2008. EN 14214.
10. —. *Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of acid value.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 2003. EN 14104.
11. **Anton Paar.** *EN 14214 proposal for an alternative method to determine kinematic viscosity.*
12. **European Standard.** *Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 1996. EN ISO 3104.
13. —. *Crude petroleum and petroleum products - Determination of density - Oscillating U-tube method.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 28, Technical Committee CEN/TC 19, 1996. EN ISO 12185.
14. —. *Petroleum products - Determination of water - Coulometric Karl fisher titration method.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 28, Technical Committee CEN/TC 19, 2000. EN ISO 12937.

15. **European Standard.** *Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method.* Brussels : Technical Committee ISO/TC 28, Technical Committee CEN/TC 19, 2008. EN ISO 20846.
16. **European Standard.** *Liquid petroleum products - Determination of contamination in middle distillates.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 2008. EN 12662.
17. —. *Petroleum products - Determination of cloud point.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 1944. EN 23015:1944.
18. **Inc., Koehler Instrument Company.** *KLA-3-TS Automatic Cloud and Pour Point Analyzer w/ Touch Screen.* U.S. : s.n.
19. **BP Lubricants and Fuels.** *Understanding CFPP.* s.l. : BP Australia Limited, 2002.
20. **European Standard.** *Diesel and domestic heating fuels - Determination of cold filter plugging point.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 1997. EN 116.
21. —. *Determination of flash point - Pensky-Martens closed cup method.* Brussels : Technical Committee ISO/TC 28, Technical Committee CEN/TC 19, 2002. EN ISO 2719.
22. —. *Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 307, 2003. EN 14105.
23. **Tim Ruppel, Gerald Hall, Timon Huybrighs, William Goodman.** *Free and Total Glycerol in B100 Biodiesel by Gas Chromatography According to Methods EN 14105 and ASTM D6584.* Shelton, CT USA : PerkinElmer, Inc., 2008.
24. **European Standard.** *Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 307, 2003. EN 14103.
25. **Timothy Ruppel, Timon Huybrighs.** *Fatty Acid Methyl Esters in B100 Biodiesel by Gas Chromatography (Modified EN 14103).* Shelton, CT USA : PerkinElmer, Inc., 2008.
26. **European Standard.** *Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).* Brussels : Technical Committee CEN/TC 307, 2003. EN ISO 12205.
27. **Metrohm Ltd.** *743 Rancimat.* Herisau, Switzerland : s.n., 2006.
28. **European Standard.** *Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure.* Brussels : ISO/TC 28, CEN/TC 19, 2000. EN ISO 3405.
29. —. *Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods.* Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 2009. EN 590.

30. **Mata, T. M., Cardoso, N., Ornelas, M., Neves, S. and Caetano, N. S.** Sustainable Production of Biodiesel from Tallow, Lard and its Quality Evaluation. *Chemical Engineering Transactions*. (2010), 19, pp. 13-19.
31. **European Standard.** *Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods*. Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 2008. EN 14214.
32. —. *Petroleum products - Calculation of cetane index of middle distillate fuels by the four-variable equation*. Brussels : Technical Committee CEN/TC 19, 1996. EN ISO 4264.
33. **Anh N. Phan, Tan M. Phan.** Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*. (2008), 87, pp. 3490-3496.