



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

ΤΟΜΕΑΣ IV : Σύνθεσης και ανάπτυξης βιομηχανικών διαδικασιών

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΘΕΞΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Διπλωματική Εργασία : Σχορετσανίτη Ευσταθία-Στυλιανή

Επιβλέπων καθηγητής : Ζαννίκος Φανούριος

Αθήνα,

Φεβρουάριος 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο « Αξιολόγηση οξειδωτικής σταθερότητας βιοντήζελ» πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο των προπτυχιακών μου σπουδών στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Ζαννίκο Φανούριο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το θέμα και την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της τριμελούς επιτροπής, κύριο Δημήτρη Καρώνη, επίκουρο καθηγητή στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, τον κύριο Ευριπίδη Λόη, καθηγητή στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π και τον κύριο Ζαννίκο Φανούριο, καθηγητή στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, που δέχτηκαν να αξιολογήσουν και να βαθμολογήσουν την παρούσα εργασία.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Αναστόπουλο Γεώργιο και τον Δρ. Αναστασάκο Αντώνιο για το επιστημονικό υπόβαθρο που μου προσέφεραν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αλέξανδρο Δεληγιάννη, Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα για την υποστήριξη και την βοήθεια που μου προσέφερε για την επίλυση διάφορων θεμάτων, για το χρόνο που μου αφιέρωσε και την υπομονή του κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευσταθία – Στυλιανή Σχορετσανίτη

Αθήνα, 2013

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Α : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

1.1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα.....	2
1.2 Βασικά στοιχεία για το βιοντήζελ.....	3
1.2.1 Πλεονεκτήματα του βιοντήζελ.....	4
1.2.1.1 Λιγότερες εκπομπές αερίων.....	5
1.2.1.2 Βιοδιασπασιμότητα.....	6
1.2.1.3 Λιπαντικές ιδιότητες.....	6
1.2.2 Μειονεκτήματα του βιοντήζελ.....	7
1.3 Γενικές μέθοδοι παραγωγής βιοντήζελ.....	9
1.3.1 Επιλογή πρώτων υλών.....	9
1.3.2 Πρώτες ύλες στην Ελλάδα.....	10
1.3.3 Επιλογή αλκοόλης.....	11
1.4 Παραγωγή μεθυλεστέρων.....	12
1.4.1 Όξινη κατάλυση.....	14
1.4.2 Βασική κατάλυση.....	14
1.4.3 Κατάλυση με λιπάση.....	15
1.4.4 Μη ιοντική βασική κατάλυση.....	16
1.5 Μεταβλητές που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης.....	16
1.5.1 Αναλογία αλκοόλης – ελαίου.....	16
1.5.2 Θερμοκρασία.....	17
1.5.3 Τύπος καταλύτη.....	17
1.5.4 Καθαρότητα των αντιδρώντων.....	18
1.5.5 Ρυθμός ανάδευσης.....	19
1.6 Στάδια παραγωγικής διαδικασίας.....	19

1.6.1 Μετεστεροποίηση πρώτης ύλης.....	20
1.6.1.1 Πρώτη αντίδραση μετεστεροποίησης.....	20
1.6.1.2 Δεύτερη αντίδραση μετεστεροποίησης.....	21
1.6.2 Πλύσεις μεθυλεστέρων.....	21
1.6.3 Ξήρανση μεθυλεστέρων.....	23
1.6.4 Εξευγενισμός γλυκερίνης.....	23
1.6.5 Ανάκτηση μεθανόλης.....	24
1.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοντήζελ.....	25
1.7.1 Γενικά.....	25
1.7.2 Ιξώδες και πυκνότητα.....	25
1.7.3 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη.....	28
1.7.4 Αριθμός οξύτητας.....	29
1.7.5 Ανθρακούχο υπόλειμμα.....	30
1.7.6 Σημείο ανάφλεξης.....	30
1.7.7 Αριθμός ιωδίου.....	31
1.7.8 Περιεκτικότητα σε θείο.....	32
1.7.9 Περιεκτικότητα σε νερό.....	32
1.7.10 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες.....	33
1.7.11 Ψυχρό σημείο φραγής φίλτρου.....	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

2.1 Εισαγωγή.....	35
2.2 Γενικά – Σταθερότητα του βιοντήζελ.....	36
2.3 Η σημασία της οξειδωτικής σταθερότητας.....	37
2.3.1 Επικαθίσεις και διάβρωση.....	38
2.3.2 Αδιάλυτα πολυμερή.....	38
2.3.3 Αποικοδόμηση ελαστομερών.....	38

2.3.4 Αλλαγές στις ιδιότητες καυσίμου.....	39
2.4 Μέθοδοι ανάλυσης της οξειδωτικής σταθερότητας.....	39
2.5 Μηχανισμός οξείδωσης.....	40
2.5.1 Χημική δομή των αλυσίδων λιπαρών οξέων.....	40
2.5.2 Πρωτοβάθμια οξείδωση.....	43
2.5.3 Δευτεροβάθμια οξείδωση.....	44
2.6 Θερμική σταθερότητα.....	44
2.7 Σταθερότητα κατά την αποθήκευση.....	46
2.8. Αντιοξειδωτικά – Τύποι αντιοξειδωτικών.....	47
2.8.1 Πηγές αντιοξειδωτικών.....	48
2.8.2. Φυσικά αντιοξειδωτικά.....	48
2.8.3 Συνθετικά αντιοξειδωτικά.....	49
2.9 Κινητική οξείδωσης του βιοντήζελ με προσθήκη οξειδωτικού μέσου.....	52

ΜΕΡΟΣ Β : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΧΡΟΝΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

3.1 Σκοπός-Εισαγωγή.....	54
3.2 Διαδικασία εστεροποίησης και μετεστεροποίησης.....	54
3.3 Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων	56
3.4 Προετοιμασία μίγματος βιοντήζελ-αντιοξειδωτικού.....	59
3.5 Προσδιορισμός οξειδωτικής σταθερότητας.....	60
3.5.1 Μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο Rancimat.....	61
3.5.2 Μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο PetroOXY.....	67
3.6 Αποτελέσματα.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΑΥΞΗΤΙΚΗ ΤΑΣΗ

4.1 Ποσοστά αυξητικής τάσης των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Rancimat.....	95
4.2 Ποσοστά αυξητικής τάσης των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο PetroOXY.....	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....

105

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....

108

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται με στόχο τη μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ με τις συσκευές Rancimat και PetroOXY. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση 8 διαφορετικών αντιοξειδωτικών μέσων σε τρεις διαφορετικούς μεθυλεστέρες (SunME, SME, UFOME).

Στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής του βιοντήζελ και αναφορά στα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κατά τη χρήση του. Επιπλέον αναφέρονται οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την παραγωγή του βιοντήζελ και παρατίθενται λεπτομερώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες των FAMES.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται διεξοδική αναφορά στην οξειδωτική σταθερότητα, τους μηχανισμούς οξείδωσης και στα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, τα οποία είναι τα εξής : 4-*tert*-butyl-2,5,-bis(pirrolidinylmethyl)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (dioctylamino)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (diethylaminomethyl)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (N-Methylcyclohexylaminomethyl)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (diphenylaminomethyl)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (imidazolinomethyl)-1-benzenol, butylated hydroxytoluene (BHT), 4-*tert*-butylcatechol (TBC).

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται αναλυτικά στην πειραματική διαδικασία και ειδικότερα στις δύο μεθόδους μέτρησης οξειδωτικής σταθερότητας , PetroOXY (βάσει της προδιαγραφής ASTM D 7525) και Rancimat (βάσει της προδιαγραφής EN14112), που χρησιμοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως με χρήση των προαναφερθέντων αντιοξειδωτικών μέσων και μάλιστα με αύξηση της συγκέντρωσης τους, η οξειδωτική συμπεριφορά των FAMES βελτιωνόταν. Η διαπίστωση αυτή έγινε και μέσω της αυξητικής τάσης, όπου και εμφανίστηκαν υψηλά ποσοστά επιτυχίας σε συγκεκριμένα πρόσθετα, τα οποία βελτίωναν τους αρχικούς χρόνους οξείδωσης των καθαρών FAMES.

Ο χρόνος οξείδωσης για τα καύσιμα βάσης (SunME, UFOME, SME) με τη μέθοδο EN14112 ήταν: 2,22 h, 2,5h, 4,5h και με τη μέθοδο ASTM D 7525 PetroOXY 11,5min, 12,53min, 18,49 min αντίστοιχα.

Λέξεις-κλειδιά

Βιοντήζελ, οξειδωτική σταθερότητα, Rancimat, PetroOXY, αντιοξειδωτικό

ABSTRACT

The purpose of this thesis is to study the oxidative stability of biodiesel, using the apparatus Rancimat and PetroOXY. Specifically, the effect of 8 different antioxidant additives is studied in 3 different methyl esters (SunME,SME,UFOME).

In the first chapter, the process of biodiesel production is described as well as its advantages and disadvantages. Moreover, the basic parameters that affect the production of biodiesel are described, as long as the physicochemical properties of FAMES.

The second chapter refers extensively to the oxidative stability, to the mechanism of oxidation and to the antioxidants that are used, which are : 4-*tert*-butyl-2,5-bis(pirrolidinylmethyl)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (dioctylamino)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (diethylaminomethyl)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (N-Methylcyclohexylaminomethyl)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (diphenylaminomethyl)-1-benzenol, 4-*tert*-butyl-2,5-bis (imidazolinomethyl)-1-benzenol, butylated hydroxytoluene (BHT), 4-*tert*-butylcatechol (TBC).

In the third chapter, the experimental procedure is explained and especially the two methods used to measure oxidative stability, Rancimat (according to the EN 14112) and PetroOXY(according to the ASTM D 7525). More specifically, it was observed that the oxidative behavior of FAME improved by using these antioxidants, especially when their concentration increased. This conclusion was made due to their continuous increasing, which showed high percentages of success to these antioxidants, that improved the original induction periods of the fuels.

The time of oxidation for the fuels (SunME, UFOME, SME) according to EN14112 was : 2,22 h, 2,5 h, 8,35 h, 4,5 h and the method ASTM D 75525 PetroOXY 11,5 min , 12,53 min, 18,49 min respectively.

Key words

Biodiesel, oxidative stability, Rancimat, PetroOXY, antioxidant

ΜΕΡΟΣ Α : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα

Στη σημερινή εποχή ο κόσμος αντιμετωπίζει την χειρότερη ενεργειακή κρίση στην ιστορία. Πολλές χώρες παγκοσμίως εξαρτώνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό από το πετρέλαιο σαν την κύρια πηγή καυσίμου είτε για την ηλεκτρική ενέργεια είτε για τις μεταφορές και η τιμή του έχει φτάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα τον τελευταίο καιρό. Επομένως, η μόνη πιθανή λύση στην κρίση αυτή είναι να βρεθεί μια βιώσιμη (ανανεώσιμη) και οικονομικά εφικτή εναλλακτική πηγή ενέργειας. Υπάρχουν πολλές εναλλακτικές πηγές ενέργειας, όπως η αιολική, η ηλιακή, η γεωθερμική και η ενέργεια από βιομάζα, οι οποίες πληρούν το πρώτο κριτήριο της βιώσιμης λύσης. Ωστόσο, πολύ λίγες από αυτές μπορούν να εκπληρώσουν το δεύτερο κριτήριο της οικονομικής λύσης. Η καλύτερη λύση, που ικανοποιεί και τα δύο κριτήρια, είναι τα βιοκαύσιμα και ιδιαίτερα εκείνα που κατασκευάζονται από άμεσα διαθέσιμη βιομάζα πρώτης ύλης. Με τον όρο βιομάζα γίνεται αναφορά σε όλη τη φυτική ύλη που προέρχεται από τη φωτοσύνθεση. Η μεγάλη ευελιξία της βιομάζας ως πρώτη ύλη είναι εμφανής από την ποικιλία των υλικών που μπορούν να μετατραπούν σε διάφορα στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα χρησιμοποιώντας βιολογικές και θερμοχημικές διαδικασίες μετατροπής. Η ενέργεια από βιομάζα είναι μακράν η μεγαλύτερη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας αντιπροσωπεύοντας το 10,4% της παγκόσμιας συνολικής πρωτογενούς ενέργειας εφοδιασμού ή αλλιώς το 77,4% του παγκόσμια ανανεώσιμου ενεργειακού εφοδιασμού.

Η έννοια της χρήσης του βιοκαυσίμου σε νηξελοκινητήρες ξεκίνησε με την επίδειξη της πρώτης μηχανής ντήζελ από τον εφευρέτη της, Rudolf Diesel, στην παγκόσμια έκθεση στο Παρίσι το 1900, κάνοντας χρήση φυστικελαίου ως καύσιμο. Όμως, εξαιτίας της τότε άφθονης παροχής πετρελαϊκού ντήζελ, οι δραστηριότητες για έρευνα και ανάπτυξη στα καύσιμα από φυτικά έλαια δεν επιδιώκονταν σοβαρά. Αυτά τα καύσιμα έλαβαν την προσοχή μόνο πρόσφατα, όταν διαπιστώθηκε πως η ποσότητα του πετρελαϊκού ντήζελ συρρικνωνόταν με πολύ γρήγορους ρυθμούς και πως έπρεπε να βρεθούν φιλικά προς το περιβάλλον ανανεώσιμα υποκατάστατα. Τα βιοκαύσιμα είναι υγρά ή αέρια καύσιμα για τον τομέα των μεταφορών, τα οποία κατά κύριο λόγο παράγονται από βιομάζα και μπορούν να παραχθούν από μια μεγάλη ποικιλία βιολογικής πρώτης ύλης, η οποία είναι ανανεώσιμη, βιώσιμη, βιοδιασπώμενη, με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα και φιλικής προς το περιβάλλον. Με αυτό τον τρόπο ενθαρρύνονται οι πράσινες βιομηχανίες και η γεωργία με αποτέλεσμα να είναι εφαρμόσιμες για τα καύσιμα των κινητήρων χωρίς ή με ελάχιστες μετατροπές στον κινητήρα. Πολλά βιοκαύσιμα, συμπεριλαμβανομένης της βιοαιθανόλης, της βιομεθανόλης, του βιοντήζελ και του βιουδρογόνου, εμφανίζονται να είναι ελκυστικές επιλογές για το μέλλον στον τομέα των μεταφορών. Η παραγωγή των βιοκαυσίμων ενδέχεται να αυξηθεί σταδιακά μέσα στις επόμενες λίγες δεκαετίες. Προς το παρόν, πολλές χώρες όπως η Βραζιλία, οι Η.Π.Α., η Γερμανία, η Αυστραλία, η Ιταλία και η Αυστρία χρησιμοποιούν ήδη βιοκαύσιμα, όπως τη βιοαιθανόλη και το βιοντήζελ. Αναμένεται ότι η τάση θα συνεχίσει να αυξάνεται και όλο και περισσότερες χώρες θα χρησιμοποιούν βιοκαύσιμα.

Ανάμεσα σε όλα τα βιοκαύσιμα, το βιοντίζελ έχει λάβει ίσως την μεγαλύτερη προσοχή, εξαιτίας της ομοιότητας που υπάρχει ανάμεσα στο βιοντίζελ και το συμβατικό ντίζελ όσον αφορά στη χημική δομή και το ενεργειακό περιεχόμενο. Επιπρόσθετα, δεν απαιτείται τροποποίηση του ντίζελοκινητήρα, καθώς το βιοντίζελ είναι συμβατό με τα υπάρχοντα μοντέλα κινητήρων και επίσης έχει εμπορικά αναμειχθεί με το ντίζελ σαν καύσιμο μεταφορών, σε ένα μεγάλο αριθμό χωρών, στις οποίες συμπεριλαμβάνεται η Γερμανία, η Ιταλία και η Μαλαισία.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση και ασφαλώς η Ελλάδα εξαρτώνται σημαντικά από μεγάλες εισαγωγές ορυκτών καυσίμων. Έτσι, σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας, η ανάγκη προώθησης όλων των εναλλακτικών καυσίμων, γίνεται επιτακτική ανάγκη, στον τομέα των μεταφορών και όχι μόνο. Στην Ευρώπη είχε προγραμματιστεί η χρήση βιοκαυσίμων στα καύσιμα κίνησης σε ποσοστό τουλάχιστον 2 % από 1/1/2006 με στόχο την αύξηση τους σε ποσοστό 5,75 % μέχρι 31/12/2010 βάση της οδηγίας 2003/30/EC της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ενώ η νέα Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28/EC έχει ως στόχο τη χρήση βιοκαυσίμων σε ποσοστό 10% έως το 2020. Αυτό σημαίνει ότι το βιοντίζελ θα πρέπει να προστεθεί στο ντίζελ κίνησης τουλάχιστον στα ποσοστά αυτά, αφού είναι πρακτικά το μόνο χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο που προσφέρεται για ανάμιξη με το συμβατικό ντίζελ. [13], [14]

1.2. Βασικά στοιχεία για το βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι ένα εναλλακτικό καύσιμο για τους ντίζελοκινητήρες που παράγεται μέσω της χημικής αντίδρασης ενός φυτικού ελαίου με μια αλκοόλη. Οι αλκοόλες είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι ακυλο-δέκτες, κυρίως η μεθανόλη και σε ένα μικρότερο βαθμό η αιθανόλη. Άλλες αλκοόλες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν, όπως η προπανόλη, η βουτανόλη, η ισοπροπανόλη, η tert-βουτανόλη, διακλαδισμένες αλκοόλες καθώς και η αλκοόλη αλλά με κόστος πολύ υψηλότερο. Όσον αφορά στην επιλογή ανάμεσα σε μεθανόλη και αιθανόλη, η πρώτη είναι φθηνότερη, περισσότερο δραστική και οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) που παράγονται είναι πιο ασταθείς από τους αντίστοιχους εθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAEE). Η αιθανόλη είναι λιγότερο τοξική και θεωρείται περισσότερο ανανεώσιμη επειδή μπορεί εύκολα να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές μέσω της ζύμωσης. Αντίθετα, η μεθανόλη επί του παρόντος παράγεται κυρίως από μη ανανεώσιμες ορυκτές πηγές ενέργειας, όπως το φυσικό αέριο. Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά τους ως καύσιμα, τα FAME και FAEE δείχνουν μικρές διαφορές. Για παράδειγμα, τα FAEE έχουν ελαφρώς υψηλότερα ιξώδη και ελαφρώς χαμηλότερα σημεία ροής και θόλωσης από ότι τα αντίστοιχα FAME. Η αντίδραση απαιτεί έναν καταλύτη, συνήθως μια ισχυρή βάση, όπως υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου μέσω της οποίας παράγονται νέες χημικές ενώσεις που ονομάζονται μεθυλεστέρες. Αυτοί οι εστέρες είναι αυτό που αποκαλούμε βιοντίζελ.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ θα αναλυθούν εκτενώς σε επόμενο κεφάλαιο. Το βιοντήζελ είναι ένα διαυγές υγρό, του οποίου το χρώμα εξαρτάται από το χρώμα της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του, με ιξώδες παραπλήσιο με αυτό του πετρελαϊκού ντήζελ. Το βιοντήζελ δεν είναι εύφλεκτο και σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντήζελ είναι μη εκρηκτικό. Αντίθετα με το συμβατικό ντήζελ, το βιοντήζελ είναι βιοδιασπώμενο και μη τοξικό και μειώνει σημαντικά τις τοξικές αλλά και άλλες εκπομπές όταν καίγεται ως καύσιμο.

Η διεθνής πρακτική οδήγησε στην υιοθέτηση μιας ενιαίας ονοματολογίας για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του βιοντήζελ σε μείγματα που είναι γνωστή ως Bxx ονοματολογία, όπου XX είναι το ποσοστό κατ' όγκο του βιοντήζελ στο μείγμα ντήζελ / βιοντήζελ. Για παράδειγμα, B2, B5, B20 και B100 είναι καύσιμα με συγκέντρωση 2%, 5%, 20% και 100% σε βιοντήζελ αντίστοιχα. Επί του παρόντος υπάρχουν 4 βασικές συγκεντρώσεις βιοντήζελ, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην αγορά που ονομάζονται ως καθαρό (B100), μείγματα (B20-B30), πρόσθετο (B5) και λιπαντικό πρόσθετο (B2). Τα μείγματα σε ογκομετρικές αναλογίες ανάμεσα σε 5% και 20% είναι τα πιο συχνά. Το μείγμα B5 δεν απαιτεί καμιά μετατροπή στον κινητήρα. Το βιοντήζελ είναι απόλυτα αναμίξιμο με το πετρελαϊκό ντήζελ, καθώς και φυσικά και χημικά παρόμοιο με αυτό και μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές συμπίεσης ανάφλεξης χωρίς σημαντικές ή καθόλου προσαρμογές.

Το βιοντήζελ μπορεί να αντληθεί, να αποθηκευθεί και να χρησιμοποιηθεί χρησιμοποιώντας τις ίδιες υποδομές, συσκευές και την διαδικασία που συνήθως εφαρμόζεται για το συμβατικό καύσιμο ντήζελ. Στην πραγματικότητα, καθώς το βιοντήζελ δεν παράγει εκρηκτικούς ατμούς και έχει σχετικά υψηλό σημείο ανάφλεξης η μεταφορά, ο χειρισμός και η αποθήκευση είναι ασφαλέστερα από ότι με το συμβατικό ντήζελ.

1.2.1 Πλεονεκτήματα του βιοντήζελ

Το βιοντήζελ έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το πετρελαϊκό ντήζελ. Εκτός από το να είναι πλήρως ανταγωνιστικό με το πετρελαϊκό ντήζελ, σε πιο τεχνικές πτυχές πλεονεκτεί στα εξής :

- ✓ Παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμους εγχώριους ενεργειακούς πόρους, συμβάλλοντας ως μέσο για την απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα
- ✓ Βιοαποικοδομησιμότητα
- ✓ Μείωση των περισσότερων εκπομπών καυσαερίων (με εξαίρεση τα οξείδια του αζώτου, NO_x)
- ✓ Μεγαλύτερο σημείο ανάφλεξης, οπότε είναι ασφαλέστερο στο χειρισμό και την αποθήκευση
- ✓ Εξαιρετική λιπαντική ικανότητα, λόγω του οξυγόνου που περιέχει. Η μείωση του περιεχόμενου θείου που επιβάλλεται στα ορυκτά καύσιμα έχει αρνητική

επίδραση στη λίπανση του κινητήρα. Η προσθήκη, όμως, του βιοντήζελ στο πετρελαϊκό ντήζελ, ακόμα και σε περιεκτικότητες μικρότερες από (1-2 %), επαναφέρει τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου.

Ως προϊόν ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το βιοντήζελ είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών οξειδίων του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης που προέρχονται από την καύση του στις μηχανές ντήζελ είναι πολύ χαμηλές. Η παρουσία του θείου στα καύσιμα ευθύνεται για τα οξείδια του θείου (SO_x) στα καυσαέρια, τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του diesel. Στο βιοντήζελ η περιεκτικότητα σε θείο είναι πάρα πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική. Επίσης, το βιοντήζελ περιέχει αρκετό οξυγόνο (περίπου 10%) που καθιστά την καύση λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), σε άκαυστους υδρογονάνθρακες (H/C) και σε αιθάλη να είναι πολύ μικρότερη από ότι στο συμβατικό ντήζελ. Επιπλέον η καύση του βιοντήζελ δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου). [13]

1.2.1.1 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. Το βιοντήζελ εκπέμπει κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου, οξείδια του θείου και καπνό. Η καύση του βιοντήζελ παρέχει μείωση πάνω από 90% στους συνολικούς άκαυστους υδρογονάνθρακες (HC) και μια μείωση της τάξης του 75 – 90 % στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Trans). Το βιοντήζελ παρέχει επίσης σημαντικές μειώσεις σε σωματίδια και μονοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με το ορυκτό ντήζελ ενώ μπορεί να προκαλέσει μια μικρή αύξηση ή μείωση στα οξείδια του αζώτου αναλόγως του κινητήρα που χρησιμοποιείται και τις μεθόδους εξέτασης, στις οποίες υπόκεινται.

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 βιοντήζελ παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, παρουσιάζει έναν εύκολο τρόπο παροχής καυσίμου ενώ παράλληλα προστατεύει το περιβάλλον από ανεπιθύμητες εκπομπές. Το βιοντήζελ 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 NO_x 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 βιοντήζελ από *Jatropha* για τον έλεγχο και περιορισμό των NO_x είναι η ανακυκλοφορία των καυσαερίων. Τα καυσαέρια αποτελούνται κυρίως από αδρανή διοξείδια του άνθρακα και άζωτο και έχουν 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 NO_x . 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. [14],[15], [16]

1.2.1.2 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. Γι' 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 τη διεργασία της βιοδιάσπασης, οδηγώντας σε ένα αυξημένο επίπεδο γρήγορης βιοδιάσπασης. 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).[14], [15]

1.2.1.3 Λιπαντικές ιδιότητες

Το βιοντήζελ έχει καλές λιπαντικές ιδιότητες συγκρινόμενο με το πετρελαϊκό ντήζελ. Αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί μειώνονται οι φθορές στη μηχανή και στο σύστημα έγχυσης. Ίχνη συστατικών που βρίσκονται στα καύσιμα βιοντήζελ, όπως ελεύθερα λιπαρά οξέα, μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια, θεωρείται πως βελτιώνουν τη 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 στο βιοντήζελ, βελτιώνει την διεργασία της καύσης και μειώνει την δυνατότητα οξειδωσης, καθώς το υπάρχον οξυγόνο στο καύσιμο αυξάνει την ομογενοποίηση του οξυγόνου με το καύσιμο κατά την καύση. Γι' αυτό το λόγο, η απόδοση της καύσης του βιοντήζελ είναι μεγαλύτερη από το πετρελαϊκό ντήζελ και η συνολική εξανθράκωση στον εγχυτήρα είναι σημαντικά λιγότερη.

1.2.2 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 ψυχρής 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. Περαιτέρω 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 αγωγίμο, 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 επικαλύψει και επομένως να φέρει το μέταλλο σε επαφή

με το βιοντήζελ για περαιτέρω 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, μετατρέποντας τους εστέρες σε μονοκαρβοξυλικά οξέα, τα οποία είναι υπεύθυνα για υποβάθμιση των ιδιοτήτων του βιοντήζελ, όπως το ιξώδες, την πυκνότητα, το σημείο ροής και θόλωσης αποτελεί μειονέκτημα κατά τη χρήση ροής του βιοντήζελ.

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 και μεταφέρουν αυτές τις αποθέσεις στα φίλτρα του καυσίμου. Παρόλα αυτά, αυτό είναι ένα μικρό πρόβλημα, το οποίο διορθώνεται εύκολα με σωστή διατήρηση των φίλτρων.

Τέλος, κατά την καύση του βιοντήζελ παράγονται περισσότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x), 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. Εφόσον, 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. Γη, η οποία υπό άλλες συνθήκες θα χρησιμοποιούνταν για την καλλιέργεια τροφίμων, τώρα χρησιμοποιείται για την «καλλιέργεια» καυσίμων. Παρ' όλο 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. [15], [17]

1.3 Γενικές μέθοδοι παραγωγής βιοντήζελ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του βιοντήζελ είναι φυτικά έλαια, ζωικά λίπη και ανακυκλωμένα λίπη. Τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη αποτελούνται από ένα σύνθετο μίγμα τριγλυκεριδίων και άλλων δευτερευόντων συστατικών, όπως τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Δεδομένου ότι το βιοντήζελ είναι μονοαλκυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων, η αρχική αλκοόλη η οποία χρησιμοποιείται στην δημιουργία των εστέρων αποτελεί επίσης μια σημαντική πρώτη ύλη. Τα καύσιμα περιέχουν χαρακτηριστικά μέχρι και 14 διαφορετικούς τύπους λιπαρών οξέων που μετασχηματίζονται χημικά στους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων.

Η άμεση χρήση ελαίου που αραιώνεται με τους διαλύτες χαμηλώνει το ιξώδες και βελτιώνει τα χαρακτηριστικά ανάφλεξης αλλά μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην απόδοση των μηχανών. Η πυρόλυση του φυτικού ελαίου έχει ερευνηθεί για πάνω από 100 έτη για την παραγωγή πετρελαίου. Μεταξύ όλων των προτεινόμενων μεθόδων για να μετατραπουν τα έλαια σε βιοντήζελ, η μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων φαίνεται να είναι η καλύτερη επιλογή, δεδομένου ότι τα φυσικά χαρακτηριστικά των εστέρων λιπαρού οξέος (βιοντήζελ) είναι πολύ κοντά σε εκείνα των καυσίμων βιοντήζελ. Επιπλέον, οι μεθυλικοί ή αιθυλικοί εστέρες των λιπαρών οξέων (FAMEs ή FAEEs) μπορούν να καούν άμεσα χωρίς τροποποιήσεις στις μηχανές ντήζελ, με τον πολύ χαμηλό σχηματισμό ενός υποπροϊόντος (γλυκερίνη) που έχει εμπορική αξία.

Στις περισσότερες διαδικασίες για την παραγωγή βιοντήζελ χρησιμοποιείται ένας καταλύτης. Ο καταλύτης απαιτείται, επειδή η αλκοόλη είναι ελάχιστα διαλυτή στη φάση του ελαίου και η προσθήκη του οδηγεί στην αύξηση της διαλυτότητας της αλκοόλης έτσι ώστε η αντίδραση να λάβει χώρα με ικανοποιητική ταχύτητα. Οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι ισχυρές βάσεις όπως το υδροξείδιο του νατρίου και του καλίου. Μετά από την αντίδραση, η περίσσεια βασικού καταλύτη πρέπει να εξουδετερωθεί με ένα ισχυρό οξύ.

1.3.1 Επιλογή πρώτων υλών

Στην επιλογή των λιπών ή των ελαίων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του βιοντήζελ καθοριστικό ρόλο παίζουν τόσο η χημική σύσταση όσο και το κόστος του ελαίου. Όσον αφορά στη χημική σύσταση, η κύρια διαφορά μεταξύ των υποψηφίων για χρήση λιπών και ελαίων είναι το ποσό των ελεύθερων λιπαρών οξέων που υπάρχουν στα τριγλυκερίδια. Επιπλέον, άλλοι ανεπιθύμητοι παράγοντες, όπως τυχόν χρώματα και οσμές, μπορούν να μειώσουν την αξία της παραχθείσας γλυκερίνης και την δυνατότητα αποδοχής του ως καύσιμο, εάν το χρώμα και η μυρωδιά παραμένουν σε αυτό.

Τα περισσότερα φυτικά έλαια έχουν χαμηλό ποσοστό των σχετικών ελεύθερων λιπαρών οξέων. Τα ακατέργαστα φυτικά έλαια περιέχουν μερικά ελεύθερα λιπαρά οξέα και φωσφολιπίδια. Τα φωσφολιπίδια και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αφαιρούνται με θερμική επεξεργασία. Η επιλογή του τύπου του ελαίου επηρεάζει την απαιτούμενη τεχνολογία παραγωγής. Τα ζωικά λίπη και το ανακυκλωμένο (κίτρινο) λίπος έχουν τα πιο υψηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών. Το κίτρινο λίπος περιέχει ελεύθερα λιπαρά οξέα σε ποσοστό 15% τα οποία είναι εμπορεύσιμα προϊόντα και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ζωοτροφών. Τα λίπη trap προέρχονται από τα σιφώνια των οικιακών αποχετεύσεων και ενδέχεται να περιέχουν ελεύθερα λιπαρά οξέα σε ποσοστό 50 έως και 100%. Δεν υπάρχει καμία αγορά για αυτά τα λίπη και τα περισσότερα οδηγούνται για τελική διάθεση σε χώρους απόθεσης, δημιουργώντας σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Το λίπος trap δεν έχει χρησιμοποιηθεί προς το παρόν για παραγωγή βιοντήζελ, αφού για να είναι εφικτό, πρέπει να επιλυθούν πρώτα κάποια προβλήματα, όπως η δημιουργία γαλακτώματος, η περιεκτικότητά του σε ιλύ, η υψηλή περιεκτικότητά του σε νερό καθώς επίσης και η δυνατή μυρωδιά και χρώμα, τα οποία επηρεάζουν την ποιότητα των τελικών προϊόντων βιοντήζελ και γλυκερίνης.

Διάφορα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντήζελ μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται φυτικά έλαια από σόγια, canola, φοίνικα. Τα ζωικά λίπη είναι προϊόντα που προκύπτουν από διαδικασίες καθαρισμού λίπους και περιλαμβάνουν το λίπος βόειου κρέατος, το λαρδί, το λίπος πουλερικών και τα έλαια ψαριών. Τα κίτρινα λίπη μπορούν να είναι μίγματα λιπών φυτικής και ζωικής προέλευσης.[18]

1.3.2 Πρώτες ύλες στην Ελλάδα

Οι πρώτες ύλες για παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα είναι οι εξής:

- Καπνέλαιο
- Βαμβακέλαιο
- Ηλιέλαιο
- Σογιέλαιο
- Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια
- Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*)
- Παραπροϊόντα ελαιοτριβείων και γεωργικά παραπροϊόντα

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει παραγωγή καπνελαίου. Η ποσότητα του υπολογίζεται σε 13,500 τόνους. Η ποσότητα βαμβακελαίου ανέρχεται σε 160,000 τόνους /έτος. Η ποσότητα ηλιέλαιου προσδιορίζεται στους 20,000 τόνους /έτος. Εκτιμήσεις σχετικά με τις ποσότητες αγριαγκινάρας και γεωργικών παραπροϊόντων είναι δύσκολο να καταγραφούν. [19]

1.3.3 Επιλογή αλκοόλης

Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται πιο συχνά στην παραγωγή του βιοντήζελ είναι η μεθανόλη, αν και άλλες αλκοόλες, όπως η αιθανόλη, ισοπροπανόλη και η βουτανόλη μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Ένας βασικός ποιοτικός παράγοντας για την επιλογή της αρχικής αλκοόλης είναι η περιεκτικότητα σε νερό. Το νερό παρεμποδίζει τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης και μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλές παραγωγές βιοντήζελ και υψηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων και τριγλυκεριδίων στα τελικά καύσιμα. Δυστυχώς, όλες οι αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους είναι υδροσκοπικές και ικανές να απορροφούν υδρατμούς από τον αέρα.

Πολλές αλκοόλες έχουν χρησιμοποιηθεί για να παράγουν βιοντήζελ. Εφ' όσον το παραγόμενο βιοντήζελ ανταποκρίνεται στο πρότυπο EN14214, δεν υπάρχει καμία χημική διαφορά στο ποια αλκοόλη χρησιμοποιείται στη διαδικασία. Άλλα ζητήματα όπως το κόστος της, η ποσότητα που απαιτείται για την αντίδραση, η ευκολία απομάκρυνσης και ανακύκλωσής της καθώς και φοροελαφρύνσεις σε καύσιμα και ζητήματα παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας επηρεάζουν την επιλογή αυτής. Μερικές αλκοόλες, απαιτούν επίσης μικρές τροποποιήσεις στη διαδικασία παραγωγής όπως οι υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, οι αργοί χρόνοι ανάμιξης ή οι χαμηλότερες ταχύτητες ανάμιξης.

Επειδή η αντίδραση για σχηματισμό εστέρων και η αγορά της αλκοόλης είναι σε μοριακή αναλογία, δεν επηρεάζουν τις τιμές της πρώτης ύλης, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με τις ιδιότητες του βιοντήζελ. Απαιτούνται 3 mol της αλκοόλης για να αντιδράσει πλήρως 1 mol τριγλυκεριδίων.

Επιπλέον, στη διαδικασία παραγωγής βιοντήζελ η οποία, όπως ήδη αναφέρθηκε, καταλύεται από βάση, χρησιμοποιείται μια μοριακή αναλογία 6:1 αλκοόλης, αντί της αναλογίας 3:1 που απαιτείται από την αντίδραση. Ο λόγος για τη πρόσθετη αλκοόλη είναι ότι «οδηγεί» την αντίδραση πιο κοντά στην απόδοση 99,7% που πρέπει να ανταποκριθεί στα πρότυπα της συνολικής γλυκερίνης για το καύσιμο βιοντήζελ. Η αχρησιμοποίητη αλκοόλη πρέπει να ανακτηθεί και να ανακυκλωθεί πίσω στη διαδικασία για να ελαχιστοποιήσει τις λειτουργικές δαπάνες και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η μεθανόλη μπορεί να ανακτηθεί πιο εύκολα από την αιθανόλη λόγω του γεγονότος ότι η δεύτερη δημιουργεί αζεοτροπικό μίγμα με το νερό και έχει μεγαλύτερο κόστος ο καθαρισμός της μετά την ανάκτησή της. Εάν το νερό δεν αφαιρεθεί, θα παρεμποδίσει τις αντιδράσεις παραγωγής βιοντήζελ. Η μεθανόλη, αντίθετα, ανακυκλώνεται ευκολότερα επειδή δεν δημιουργεί αζεοτροπικό μίγμα.

Αυτοί οι δύο παράγοντες είναι οι λόγοι για τους οποίους η μεθανόλη προτιμάται για την παραγωγή βιοντήζελ παρά το γεγονός ότι είναι πιο τοξική σε σχέση με την αιθανόλη. Η μεθανόλη έχει σημείο ανάφλεξης τους 10 °C, ενώ το σημείο ανάφλεξης

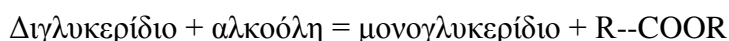
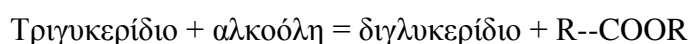
της αιθανόλης είναι 8 °C, έτσι και οι δύο θεωρούνται ιδιαίτερα εύφλεκτες. Δεν πρέπει ποτέ η μεθανόλη να έρθει σε επαφή με το δέρμα ή τα μάτια γιατί μπορεί να απορροφηθεί εύκολα. Η υπερβολική έκθεση στη μεθανόλη μπορεί να προκαλέσει τύφλωση και άλλες επιπτώσεις στην υγεία. [18]

1.4 Παραγωγή μεθυλεστέρων

Η μετατροπή των φυτικών ελαίων σε εστέρες επιτυγχάνεται με την αντίδραση μετεστεροποίησης (transesterification), κατά την οποία μια απλή αλκοόλη, αντιδρά με τα τριγλυκερίδια προς σχηματισμό μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και γλυκερίνης, παρουσία καταλύτη. Η μετεστεροποίηση έχει καθιερωθεί ως η διεργασία παραγωγής βιοντήζελ σχεδόν σε όλη την Ευρώπη, τα τελευταία χρόνια. Αλκοόλες όπως η αιθανόλη, βουτανόλη και η ισοπροπανόλη έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αιθυλ-, βούτυλ- και ισοπροπυλεστέρων λιπαρών οξέων. Όμως, το μεγαλύτερο μέρος της βιομηχανικής παραγωγής αφορά τη χρήση μεθανόλης για την παραγωγή μεθυλεστέρων μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

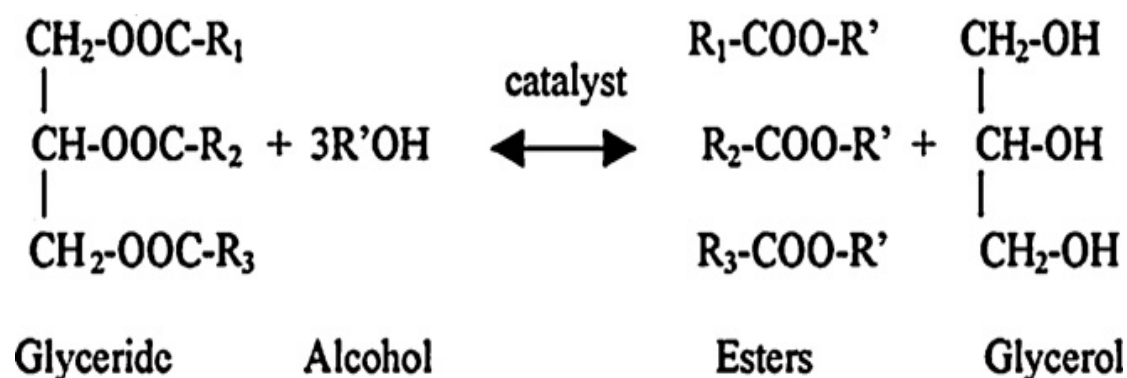
Το βασικό και χρήσιμο παραπροϊόν της μετεστεροποίησης είναι η γλυκερίνη. Η γλυκερίνη μπορεί να έχει πολλές χρήσεις σε όλους σχεδόν τους κλάδους της χημικής βιομηχανίας [20]. Χρησιμοποιείται για την ύγρανση, γλύκανση και διατήρηση τροφών και ποτών. Επίσης, είναι από τα πιο ευρύτατα χρησιμοποιημένα συστατικά στα φάρμακα. Επειδή η γλυκερίνη είναι μη τοξική, μη ερεθιστική και άοσμη χρησιμοποιείται ευρύτατα στα καλλυντικά. Όμως, η ραγδαία αύξηση της παραγωγής βιοντήζελ παγκοσμίως, και ιδιαίτερα στην Ευρώπη, οδήγησε την τιμή της εξευγενισμένης γλυκερίνης σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να τεθούν εκτός λειτουργίας τα συστήματα επεξεργασίας και εξευγενισμού γλυκερίνης σε πολλές μονάδες παραγωγής βιοντήζελ, καθώς αυτή η διαδικασία ήταν ασύμφορη. Επιπλέον, η αγορά γλυκερίνης έχει κορεστεί τα τελευταία χρόνια με συνέπεια μεγάλες ποσότητες να παραμένουν αδιάθετες, προκύπτοντας έτσι σημαντικά προβλήματα αποθήκευσης. Η συνήθης πρακτική που ακολουθείται από πολλές μονάδες είναι η καύση της ανεπεξεργαστης γλυκερίνης σε κλίβανους για ατμοπαραγωγή, υποκαθιστώντας το μαζούτ. Αφενός, αυτή η πρακτική δίνει μια διέξοδο στο μείζον πρόβλημα της διάθεσης της γλυκερίνης, όμως η καύση της συνδέεται άμεσα από υψηλές εκπομπές ρύπων, κυρίως μη-θερμοθετημένων τοξικών ενώσεων (αλδεΐδες και κετόνες).[8]

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 η μεθανόλη και η

αιθανόλη, λόγω του χαμηλότερου 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 μεθυλ- και αιθυλ-εστέρων. Ο 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 1: 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 φυγοκεντρικά είτε αφήνοντας το μίγμα να ηρεμήσει.

Μετά την αντίδραση εμφανίζονται δύο διακριτά στρώματα ρευστού, ένα του μεθυλ/αιθυλ-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.

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι παραγωγής μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη:

- (α) Καταλυτική μετεστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε βασικό περιβάλλον
- (β) Απευθείας καταλυτική εστεροποίηση του ελαίου με μεθανόλη σε όξινο περιβάλλον

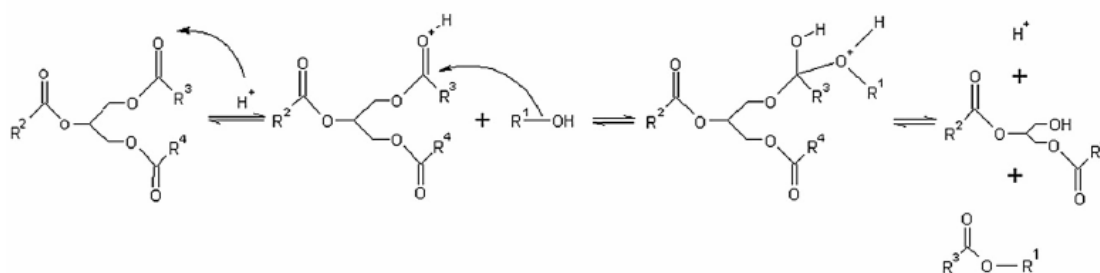
(γ) Μετεστεροποίηση με κατάλυση από ένζυμα

δ) Καταλυτική μετεστεροποίηση με μη ιοντική βασική κατάλυση

1.4.1 Όξινη κατάλυση

Η μετεστεροποίηση που καταλύεται από οξύ περιλαμβάνει το συνδυασμό τριών αντιστρεπτών αντιδράσεων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Τα υψηλά ποσοστά απόδοσης που παρουσιάζει η όξινη κατάλυση οφείλονται στη μετεστεροποίηση των λιπαρών οξέων και των όξινων αλάτων που υπάρχουν στο σύστημα. Τα πιο συνήθη οξέα είναι το HCl, H₂SO₄ και το BF₃. Ωστόσο, είναι γενικά αποδεκτό το γεγονός ότι είναι αρκετά πιο αργή από τη βασική κατάλυση. Η ταχύτητα παραγωγής βιοντήζελ μέσω όξινης κατάλυσης σχετίζεται με τις συνθήκες αντίδρασης της μετεστεροποίησης. Μερικές από αυτές τις συνθήκες είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης / τριγλυκεριδίων, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του καταλύτη καθώς και η καθαρότητα των αντιδρώντων. Η τελευταία, εκτός από την ταχύτητα της αντίδρασης, επηρεάζει και τη χημική ισορροπία. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη, η βουτανόλη (πρωτοταγής, δευτεροταγής και τριτοταγής) και η αμυλική αλκοόλη.

Η μοριακή αναλογία αλκοόλης / τριγλυκεριδίων είναι μεγάλη, 12 mol αλκοόλης προς 1 mol τριγλυκεριδίων. Αυτή η μεγάλη διαφορά μεταξύ τους εφαρμόζεται προκειμένου να μετατοπιστεί η ισορροπία της αντίδρασης, να αποφευχθεί η αντιστρεπτή αντίδραση και να επιταχυνθεί η διαδικασία. Η συγκέντρωση του καταλύτη είναι άμεσα συνδεδεμένη με την απόδοση. Μεγάλη συγκέντρωση προωθεί αντιστρεπτές αντιδράσεις, ενώ η χαμηλή συγκέντρωση συμβάλει στο περιορισμό της εξέλιξης της διαδικασίας. Υψηλότερες, επίσης, τιμές πίεσης και θερμοκρασίας αποτρέπουν τις αντιστρεπτές αντιδράσεις, χωρίς όμως να βελτιώνουν την απόδοση. [21]

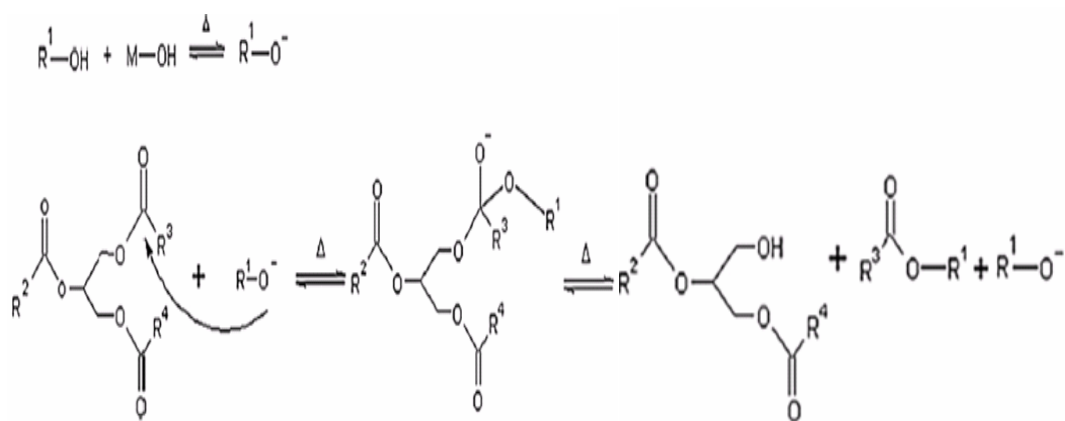


Εικόνα 2: Μηχανισμός μετεστεροποίησης καταλυόμενης από οξύ

1.4.2. Βασική κατάλυση

Η βασική κατάλυση είναι η βιομηχανικά περισσότερο διαδεδομένη διαδικασία μετεστεροποίησης. Παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα ως μία γρήγορη αντίδραση με χαμηλή μοριακή αναλογία αλκοόλης / τριγλυκεριδίων και καλές αποδόσεις. Ωστόσο,

το είδος της κατάλυσης αυτής, απαιτεί όσο το δυνατόν άνωδρες συνθήκες, σε μεγαλύτερο βαθμό από την όξινη κατάλυση. Η παρουσία νερού οδηγεί σε αναντιστρεπτή υδρόλυση των λιπιδίων. Μπορεί να σχηματιστούν σάπωνες εάν η συγκέντρωση του καταλύτη είναι υψηλότερη από την απαραίτητη. Τα είδη του καταλύτη που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αυτή είναι το υδροξείδιο του καλίου, το υδροξείδιο του νατρίου και γενικά βάσεις κατά Lewis, εκτός από τα οξείδια που σχηματίζουν ετερογενή συστήματα. Στο παρακάτω σχήμα, παρατηρείται ο σχηματισμός ενεργών ειδών, με παρόμοιο τρόπο με αυτόν των αλκοξειδίων. Τα δραστικά είδη «επιτίθενται» στο μόριο του καρβονυλίου των τριγλυκεριδίων, παράγοντας ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο, από το οποίο σχηματίζονται ο αλκυλοεστέρας και τα αντίστοιχα ανιόντα των διγλυκεριδίων. Ο σχηματισμός της γλυκερόλης εμφανίζεται στο πέρας της διαδικασίας. Περίσσεια αλκοόλης είναι αναγκαία προκειμένου να μετατοπίσει την ισορροπία προς τα προϊόντα και να αποφευχθούν παράλληλες αντιδράσεις. Ο χρόνος αντίδρασης μειώνεται σημαντικά όταν η θερμοκρασία προσεγγίζει το σημείο βρασμού της αλκοόλης.[21]



Εικόνα 3: Μηχανισμός μετεστεροποίησης καταλυόμενη από βάση

1.4.3. Κατάλυση με λιπάση

Λόγω της διαθεσιμότητάς τους και της ευκολίας με την οποία μπορούν να αντιμετωπιστούν, τα υδρολυτικά ένζυμα έχουν ευρέως εφαρμοστεί στην οργανική σύνθεση. Δεν απαιτούν συνένζυμα, είναι ευλόγως σταθερά και ανέχονται συχνά τους οργανικούς διαλύτες. Η δυνατότητά τους για στερεοεκλεκτική σύνθεση και ειδικά εναντιοεκλεκτική σύνθεση συγκεκριμένου εναντιομερούς, τους κάνει πολύτιμα εργαλεία.

Αν και η διαδικασία μετεστεροποίησης που καταλύεται από ένζυμα δεν εφαρμόζεται ακόμα εμπορικά, νέα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί σε πρόσφατα άρθρα. Οι κοινές πτυχές αυτών των μελετών συνίστανται στη βελτιστοποίηση των όρων αντίδρασης, (διαλύτης, θερμοκρασία, pH, τύπος μικροοργανισμού που παράγει το ένζυμο, κ.λ.π.)

προκειμένου να καθοριστούν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για βιομηχανική εφαρμογή.[18]

1.4.4. Μη ιοντική βασική κατάλυση

Προκειμένου να εφαρμοστούν ηπιότεροι όροι αντίδρασης και για να απλοποιηθούν οι χειρισμοί, ένας μεγάλος αριθμός οργανικών βάσεων έχει αναπτυχθεί και έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης ή αντιδραστήριο για τις οργανικές συνθέσεις. Μεταξύ αυτών των βάσεων χρησιμοποιούνται συχνά:

- Αμίνες
- Αμιδίνες
- Γουανιδίνες
- Τριαμινο-φωσφοράνια

1.5 Μεταβλητές που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης είναι οι ακόλουθοι: [22-27]

- Αναλογία αλκοόλης – ελαίου
- Θερμοκρασία αντίδρασης
- Τύπος καταλύτη και συγκέντρωση του
- Καθαρότητα των αντιδρώντων
- Ο Ρυθμός ανάδευσης

1.5.1 Αναλογία αλκοόλης – ελαίου

Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη μοριακή αναλογία αλκοόλης προς τριγλυκερίδια είναι 3:1. Για να μετατοπιστεί η χημική ισορροπία προς τα προϊόντα και να επιτευχθεί μεγαλύτερη απόδοση πρέπει να χρησιμοποιηθεί περίσσεια αλκοόλης ή να αφαιρεθεί ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης. Όταν η δεύτερη επιλογή είναι δυνατή, είναι προτιμότερη, καθώς με αυτό τον τρόπο η αντίδραση μπορεί να ολοκληρωθεί. Σε βιομηχανικές διεργασίες χρησιμοποιείται συνήθως μοριακή αναλογία αλκοόλης ελαίου 6:1 για την παραγωγή μεθυλεστέρων, με απόδοση υψηλότερη από 98 %.

Παρ' όλο που η μεγαλύτερη αναλογία αλκοόλης-ελαίου δίνει μεγαλύτερη απόδοση, εντούτοις, εμποδίζει το διαχωρισμό της γλυκερίνης. Επίσης η μοριακή αναλογία συνδέεται και με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Για παράδειγμα, για τον ίδιο τύπο ελαίου, την ίδια αλκοόλη, τον ίδιο χρόνο αντίδρασης, απαιτείται μεγαλύτερη μοριακή αναλογία για τον όξινο καταλύτη από ότι για το βασικό, προκειμένου να παραχθούν μεθυλεστέρες με την ίδια απόδοση.

1.5.2 Θερμοκρασία

Ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση. Αντίθετα, η απόδοση της αντίδρασης (βαθμός μετατροπής) δεν επηρεάζεται καθόλου από την θερμοκρασία. Έτσι, αν στην αντίδραση δοθεί αρκετός χρόνος, αυτή θα προχωρήσει σχεδόν μέχρι τέλους ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Γενικά, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μετεστεροποίηση διαφέρει ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη, την χρησιμοποιούμενη αλκοόλη (κοντά στο σημείο βρασμού της) και το χρησιμοποιούμενο έλαιο. Η μέγιστη απόδοση σε εστέρες πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες γύρω στους 60-80°C, υπό ατμοσφαιρική πίεση, σε μοριακή αναλογία αλκοόλης-ελαίου 6:1. Μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας, έχει αρνητικά αποτελέσματα στη μετατροπή.

1.5.3 Τύπος καταλύτη

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία ταξινομούνται σε όξινους, και βασικούς. Ανάλογα κατηγοριοποιούνται και οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης σε όξινες ή βασικά καταλυόμενες. Πάντως υπάρχουν και περιπτώσεις μη καταλυόμενης μετεστεροποίησης. Στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές μετεστεροποίησης χρησιμοποιούνται βασικοί καταλύτες, λόγω του ότι είναι πιο αποτελεσματικοί, επιτυγχάνοντας υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης από ότι οι όξινοι, ενώ επιπλέον είναι λιγότερο διαβρωτικοί όσον αφορά τον βιομηχανικό εξοπλισμό. Παρόλα αυτά, εάν το έλαιο που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και νερό, τότε ενδείκνυται η όξινη καταλυόμενη μετεστεροποίηση με υψηλή περίσσεια αλκοόλης (30:1). Και αυτό γιατί, κατά την μετατροπή ενός ελαίου με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό και λιπαρά οξέα, σε αλκαλικό περιβάλλον, σχηματίζονται σάπωνες, οι οποίοι μειώνουν την απόδοση σε μεθυλεστέρες, ενώ καθιστούν τον διαχωρισμό μεταξύ μεθυλεστέρων-γλυκερίνης εξαιρετικά δύσκολο.

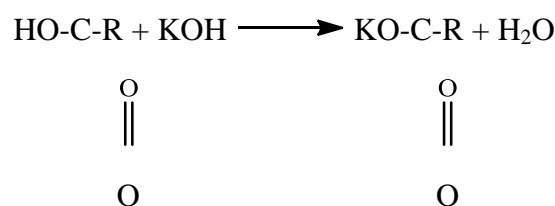
Οι πιο συνηθισμένοι όξινοι καταλύτες είναι το θειικό οξύ (H_2SO_4), το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) και το υδροχλωρικό οξύ (HCl). Αντίστοιχα οι συνηθέστεροι αλκαλικοί καταλύτες είναι το υδροξείδιο του καλίου (KOH) και το υδροξείδιο του νατρίου ($NaOH$). Ο καταλύτης όμως που χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα είναι το υδροξείδιο του νατρίου λόγω της χαμηλής τιμής του.

Επίσης ως καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ενώσεις ασβεστίου (ετερογενής κατάλυση). Όμως, οι καταλύτες ασβεστίου, εξαιτίας της μικρής διαλυτότητάς τους στο μίγμα είναι λιγότερο ενεργοί σε σχέση με το υδροξείδιο του νατρίου. Είναι όμως φθηνότεροι από αυτό και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατεργασία ελαίου με υψηλό περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση του καταλύτη, έχει αναφερθεί ότι σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,5 και 1% αλκαλικού καταλύτη, η απόδοση της αντίδρασης κυμαίνεται μεταξύ 94 και 99%. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης, αλλά επιβαρύνει το κόστος της διεργασίας λόγω του διαχωρισμού που απαιτείται στο τέλος.

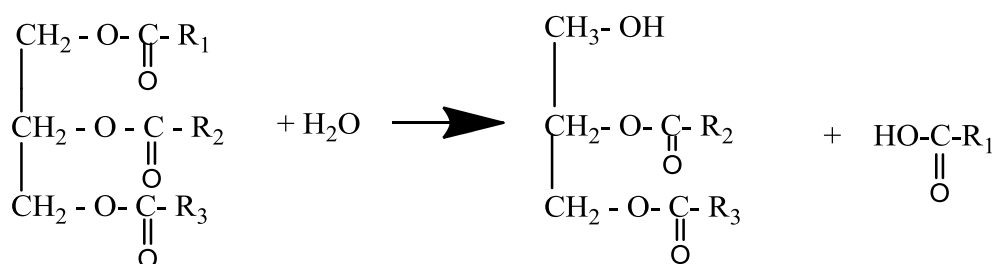
1.5.4 Καθαρότητα των αντιδρώντων

Αρκετά από τα συστατικά ελαίου, επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση της μετεστεροποίησης. Έτσι, υπό τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης, ακατέργαστα έλαια δίνουν αποδόσεις της τάξεως του 67-84%, ενώ όταν έχουν επεξεργαστεί δίνουν αποδόσεις 94-97%. Αυτό οφείλεται στα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία κατά τη μετατροπή του ελαίου σε αλκαλικό περιβάλλον, αντιδρούν με τον καταλύτη σχηματίζοντας σάπωνες. Η παρακάτω εικόνα περιγράφει την ανεπιθύμητη αντίδραση σαπωνοποίησης.



Εικόνα 4 : Αντίδραση σαπωνοποίησης

Οι σάπωνες δημιουργούνται και εξαιτίας του υψηλού υδατικού περιεχομένου του ελαίου (υδρόλυση τριγλυκεριδίων). Με την σαπωνοποίηση γενικά έχουμε μείωση της απόδοσης της αντίδρασης, κατανάλωση του καταλύτη, μείωση της αποτελεσματικότητας του, αύξηση του ιξώδους, δημιουργία γαλακτωμάτων με συνέπεια τον δυσκολότερο διαχωρισμό της γλυκερίνης από τους εστέρες και γενικότερα μειωμένη καθαρότητα του προϊόντος (βιοντήζελ). Η υδρόλυση του ελαίου περιγράφεται στο ακόλουθο σχήμα.



Εικόνα 5 : Αντίδραση υδρόλυσης τριγλυκεριδίων

1.5.5 Ρυθμός ανάδευσης

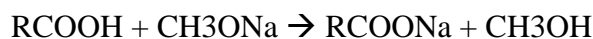
Στην αντίδραση μετεστεροποίησης τα αντιδρώντα αρχικά σχηματίζουν ένα διφασικό υγρό. Η αντίδραση έχει ελέγχον στάδιο τη διάχυση οπότε μια φτωχή διάχυση ανάμεσα στις φάσεις έχει ως κατάληξη ένα μικρό ρυθμό αντίδρασης. Καθώς σχηματίζονται οι μεθυλεστέρες δρουν ως οι κοινοί διαλύτες για τα αντιδρώντα οπότε και σχηματίζεται ένα μονοφασικό σύστημα. Η επιρροή της ανάμιξης είναι σημαντικότερη κατά το στάδιο εκείνο όπου ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μικρός. Καθώς στη συνέχεια δημιουργείται μία φάση η σημασία της ανάμιξης περιορίζεται. Θα πρέπει ακόμα να επισημανθεί πως η ανάμιξη πρέπει να είναι τέτοια ώστε να παρατηρείται ομοιογένεια στο μίγμα της αντίδρασης χωρίς όμως να έχουμε ανεπιθύμητα φαινόμενα έντονης ανάμιξης, όπως ο αφρισμός, που μειώνουν το ρυθμό της αντίδρασης.

1.6 Στάδια παραγωγικής διαδικασίας

Τα στάδια παραγωγικής διαδικασίας είναι τα εξής:

- Εξευγενισμός πρώτης ύλης
- Μετεστεροποίηση πρώτης ύλης
- Πλύσεις μεθυλεστέρων
- Ξήρανση μεθυλεστέρων
- Εξευγενισμός γλυκερίνης
- Ανάκτηση μεθανόλης

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί το πόσο η υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα επηρεάζει τον εξευγενισμό των ελαίων. Εάν το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι $< 0,5\%$, η διαδικασία απομάκρυνσής τους παραβλέπεται. Εάν, ωστόσο, το επίπεδο των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι πολύ υψηλό ($> 0,5\%$), σχηματίζονται σάπωνες σύμφωνα με την αντίδραση:

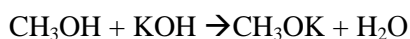
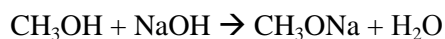


Η αλκαλική εξουδετέρωση δεν συνιστάται όταν το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι πάνω από 4%. Στην περίπτωση αυτή, χρησιμοποιούνται η ενζυμική μέθοδος, η γλυκερόλυση ή η όξινη εστεροποίηση ελεύθερων λιπαρών οξέων. [19]

Στη συνέχεια ακολουθεί περιγραφή των διεργασιών που πραγματοποιούνται σε κάθε επιμέρους στάδιο.[8]

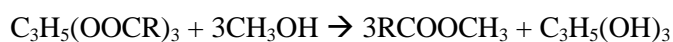
1.6.1 Μετεστεροποίηση πρώτης ύλης

Το στάδιο αυτό αποτελεί την κύρια διεργασία της παραγωγικής διαδικασίας. Ξεκινά με την ανάμιξη μεθανόλης και καταλύτη. Ο καταλύτης είναι συνήθως υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου. Διαλύεται στη μεθανόλη με απλή ανάμειξη προς σχηματισμό των αντίστοιχων μεθοξειδίων, βάση των ακόλουθων αντιδράσεων:



Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται, ώστε το ξηρό υδροξείδιο του νατρίου ή καλίου να μην απορροφήσει αρκετή υγρασία κατά την αποθήκευσή του. Αυτό μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων που είναι δύσκολο να διαλυθούν. Το νερό έχει αρνητική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Σε άλλες περιπτώσεις αυτό το στάδιο παραλείπεται και η ανάμειξη της μεθανόλης με τον καταλύτη γίνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

Ακολουθεί η διεργασία μετεστεροποίησης. Η χημεία της αντίδρασης είναι η ακόλουθη :



Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί τρία μόρια μεθανόλης για κάθε μόριο αντιδρώντος τριγλυκεριδίου. Ωστόσο, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης μετεστεροποίησης και βάσει της αρχής Le Chatellier α) χρησιμοποιείται περίσσεια μεθανόλης, και β) η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια μεταξύ των οποίων λαμβάνει χώρα απομάκρυνση της παραγόμενης γλυκερίνης καθώς και των σαπώνων. Ακολουθώντας την πρακτική αυτή, επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις μετατροπής του λαδιού σε μεθυλεστέρες, της τάξης του 99 %.

1.6.1.1 Πρώτη αντίδραση μετεστεροποίησης

Η επιθυμητή ποσότητα πρώτης ύλης μεταφέρεται στον πρώτο αντιδραστήρα καθώς και οι απαιτούμενες ποσότητες μεθανόλης και καταλύτη. Μετά την τροφοδοσία των υλικών εντός του αντιδραστήρα το μίγμα θερμαίνεται στους 50—55 °C υπό συνεχή ανάδευση. Μετά την παρέλευση του απαιτούμενου χρονικού διαστήματος (~ 2 ώρες), το οποίο εξαρτάται από το είδος και την ποιότητα της πρώτης ύλης, η ανάδευση στον

αντιδραστήρα διακόπτεται και το μίγμα που έχει προκύψει μεταφέρεται σε δεξαμενή διαχωρισμού, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός της στιβάδας της γλυκερίνης. Η ελαφρότερη (άνω) στιβάδα αποτελείται κυρίως από τους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων που σχηματίστηκαν καθώς και από μικρό ποσοστό λαδιού, το οποίο δεν αντέδρασε. Η βαρύτερη (κάτω) στιβάδα αποτελείται κυρίως από την γλυκερίνη, η οποία παρήχθη κατά την αντίδραση, το μεγαλύτερο ποσοστό της περίσσειας της μεθανόλης που χρησιμοποιήθηκε, τις τυχόν μικρές ποσότητες υγρασίας που μπορεί να περιείχε αρχικά η πρώτη ύλη, καθώς και το κύριο μέρος των σαπώνων που παράγονται σαν παραπροϊόν. Η άνω στιβάδα υπερχειλίζει σε μια ενδιάμεση δεξαμενή, από την οποία εν συνεχεία το μίγμα των μεθυλεστέρων και του λαδιού που δεν αντέδρασε προωθείται στον δεύτερο αντιδραστήρα.

1.6.1.2 Δεύτερη αντίδραση μετεστεροποίησης

Στον δεύτερο αντιδραστήρα προσθέτονται επιπλέον ποσότητες μεθανόλης και καταλύτη και το τελικό μίγμα θερμαίνεται στους 50-55 °C υπό συνεχή ανάδευση. Μετά τη συμπλήρωση του απαραίτητου χρόνου αντίδρασης (~ 3 ώρες), το μίγμα προωθείται σε δεξαμενή διαχωρισμού. Η άνω στιβάδα που αποτελείται πλέον από μεθυλεστέρες υπερχειλίζει σε ενδιάμεση δεξαμενή όπου θα υποστεί περαιτέρω στάδια εξευγενισμού, ενώ η γλυκερίνη αποθηκεύεται.

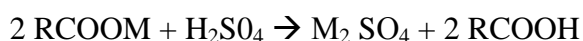
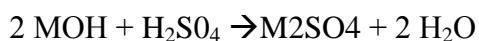
1.6.2 Πλύσεις μεθυλεστέρων

Οι στιβάδες των μεθυλεστέρων που έχουν υπερχειλίσει στις δεξαμενές υπερχειλίσεως, περιέχουν υπολείμματα γλυκερίνης, σαπώνων και υγρασίας σε υψηλά ποσοστά, συγκρινόμενα με τις αντίστοιχες τιμές που θέτει το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητο, προκειμένου οι μεθυλεστέρες να πληρούν το υφιστάμενο πρότυπο, να υποστούν διεργασία πλύσεων με νερό, ώστε να απαλλαγούν από τις προαναφερθείσες ανεπιθύμητες ουσίες. Η διαδικασία των πλύσεων των μεθυλεστέρων λαμβάνει χώρα σε τρία επιμέρους στάδια.

1)Πρώτο στάδιο πλύσης: Ποσότητα μεθυλεστέρων μεταφέρεται από τις δεξαμενές υπερχειλίσεως στην 1^η δεξαμενή πλύσεως όπου και προστίθεται θερμό νερό σε αναλογία 3% επί της ποσότητας του μεθυλεστέρα. Το μίγμα αναδεύεται για χρονικό διάστημα περίπου 5 ωρών και ακολούθως αφήνεται σε ηρεμία προκειμένου να πραγματοποιηθεί βαρυτικός διαχωρισμός. Η βαριά (κατώτερη) στιβάδα που δημιουργείται περιέχει κυρίως το νερό των πλύσεων με ιδιαίτερα μικρές ποσότητες μεθυλεστέρων, σαπώνων, γλυκερίνης, ελεύθερου υδροξειδίου καλίου και μεθανόλης. Η ελαφριά (ανώτερη) στιβάδα, η οποία περιέχει τους μεθυλεστέρες με μικρές ποσότητες υγρασίας και διάφορες λιποδιαλυτές ενώσεις, όπως μη-σαπωνοποιούμενα συστατικά που περιέχονταν στην πρώτη ύλη, μόνο- και διγλυκερίδια, μη-

εστεροποιημένη πρώτη ύλη κ.λ.π. Επιπλέον, η ελαφριά στιβάδα περιέχει ίχνη σαπώνων, γλυκερίνης, υδροξειδίου καλίου και μεθανόλης. Η στιβάδα αυτή μεταφέρεται στην 2^η δεξαμενή πλύσεως.

2) Δεύτερο στάδιο πλύσης: Στην δεύτερη δεξαμενή πλύσεως προστίθεται θερμό νερό σε αναλογία 3% επί της ποσότητας του μεθυλεστέρα. Προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση των περιεχόμενων σαπώνων, προστίθεται στο νερό μικρή ποσότητα θεικού οξέος έως ότου το μίγμα μεθυλεστέρων / νερού να παρουσιάσει ένα pH ίσο περίπου με 6. Το θεικό οξύ που προστίθεται, εξουδετερώνει αφενός το υπολειμματικό υδροξείδιο καλίου ή νατρίου που πιθανώς υπάρχει στους μεθυλεστέρες προς θειικά άλατα και αφετέρου τους σάπωνες προς θειικά άλατα και λιπαρά οξέα. Οι σχετικές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:



Όπου **M**: Na ή K

Από τα ανωτέρω προϊόντα, τα θειικά άλατα νατρίου ή καλίου είναι ευδιάλυτα στο νερό και απομακρύνονται με τα νερά πλύσης, όπως επίσης και η περίσσεια θεικού οξέος. Τα λιπαρά οξέα, είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά ευδιάλυτα στους μεθυλεστέρες, οπότε και διαλύονται σε αυτούς. Το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία ώστε να διαχωριστεί βαρυντικά. Η βαριά (κατώτερη) υδατική στιβάδα, περιέχει το παραγόμενο θεικό κάλιο, μία ιδιαίτερα μικρή ποσότητα μεθανόλης και γλυκερίνης καθώς και την περίσσεια θεικού οξέος.

Η ελαφριά (ανώτερη) στιβάδα, περιέχει τους μεθυλεστέρες καθώς και ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις λιποδιαλυτών συστατικών όπως λιπαρά οξέα, μη εστεροποιημένα συστατικά που περιέχονταν στην πρώτη ύλη, γλυκερίδια, μη-εστεροποιημένη πρώτη ύλη, υγρασία, θεικό κάλιο και θεικό οξύ. Η στιβάδα αυτή μεταφέρεται στην 3^η δεξαμενή πλύσεως, προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης απομάκρυνση του συνόλου των υδατοδιαλυτών ανεπιθύμητων ουσιών της στιβάδας των μεθυλεστέρων.

3) Τρίτο στάδιο πλύσης: Στόχος του τρίτου σταδίου πλύσης των μεθυλεστέρων είναι η απομάκρυνση από τους μεθυλεστέρες των ιχθών θεικού άλατος και θεικού οξέος που έχουν παραμείνει από το προηγούμενο (δεύτερο) στάδιο πλύσης. Στην 3^η δεξαμενή πλύσεως όπου έχει οδηγηθεί το μίγμα, προστίθεται θερμό νερό σε αναλογία 3% επί της ποσότητας των μεθυλεστέρων. Ομοίως με τα προηγούμενα στάδια, το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία προκειμένου να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός σε δυο φάσεις. Η

βαριά κατώτερη στιβάδα, περιέχει ελάχιστες ποσότητες θειικού άλατος, μεθανόλης, γλυκερίνης και ίχνη θειικού οξέος. Τέλος, η ελαφριά ανώτερη στιβάδα αποτελείται από τους μεθυλεστέρες και ελάχιστη ποσότητα υγρασίας και μεθανόλης.

1.6.3 Ξήρανση μεθυλεστέρων

Η στιβάδα των μεθυλεστέρων όπως έχει προκύψει μετά την ολοκλήρωση των πλύσεων, περιέχει μικρές ποσότητες νερού και μεθανόλης. Ωστόσο επιβάλλεται από το ευρωπαϊκό πρότυπο για το βιοντήζελ, η περιεκτικότητα σε νερό και μεθανόλη να βρίσκεται στα χαμηλότερα επιθυμητά επίπεδα. Για το λόγο αυτό, υποβάλλεται στην διαδικασία της ξήρανσης, η οποία συνίσταται στην υπό κενό εξάτμιση της υγρασίας και της μεθανόλης σε δύο διαδοχικά στάδια.

- Οι μεθυλεστέρες, αφού θερμαίνονται σε θερμοκρασία 95-100°C, μεταφέρονται στο συμπυκνωτή, όπου το μίγμα μεθανόλης / νερού εξατμίζεται ακαριαία λόγω εκτόνωσης και μετατρέπεται σε μίγμα ατμού.
- Στο δεύτερο στάδιο, οι μεθυλεστέρες θερμαίνονται σε θερμοκρασία 115-120°C και μεταφέρονται στον δεύτερο συμπυκνωτή, όπου απομακρύνονται τα υπολείμματα υγρασίας και μεθανόλης.

1.6.4 Εξευγενισμός γλυκερίνης

Η γλυκερίνη αποτελεί το κυριότερο παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής μεθυλεστέρων. Προκειμένου να αυξηθεί η εμπορική αξία της γλυκερίνης, απαιτείται ο εξευγενισμός της, στόχος του οποίου είναι η βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της. Ο εξευγενισμός της γλυκερίνης είναι μια διαδικασία υψηλού κόστους και κατανάλωσης ενέργειας που περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

A) Οξίνιση: Ένα από τα εμπόδια στον διαχωρισμό των ουσιών που περιέχονται στην γλυκερίνη είναι η παρουσία των σαπώνων, οι οποίοι παρουσιάζουν ισχυρή γαλακτωματοποιητική δράση με αποτέλεσμα να σταθεροποιούν το μίγμα. Για τον λόγο αυτό, στο μίγμα της αλκαλικής γλυκερινικής στιβάδας προστίθεται κατάλληλη ποσότητα θειικού οξέος ώστε το pH του μίγματος να είναι ελαφρά όξινο (pH ~ 6). Κατά την οξίνιση οι σάπωνες μετατρέπονται σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ενώ ταυτόχρονα εξουδετερώνεται η υπολειμματική ποσότητα καυστικού άλατος που χρησιμοποιήθηκε αρχικά σαν καταλύτης της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

B) Διαχωρισμός: Το θειικό κάλιο που παράγεται είναι ευδιάλυτο στο νερό αλλά δυσδιάλυτο στην γλυκερίνη και την μεθανόλη. Λόγω του ότι η αναλογία του νερού στο προς επεξεργασία μίγμα είναι ιδιαίτερα μικρή, το θειικό κάλιο κρυσταλλώνεται και καθιζάνει στον πυθμένα του δοχείου. Επιπλέον, τα λιπαρά οξέα αφενός

διαθέτουν χαμηλότερη πυκνότητα σε σχέση με την γλυκερίνη και την μεθανόλη και αφετέρου είναι πρακτικώς αδιάλυτα σε αυτές. Για τον λόγο αυτό, σε συνθήκες ηρεμίας του μίγματος, δημιουργούν μία εύκολα διαχωριζόμενη ανώτερη ελαιώδη στιβάδα.

Γ) Ξήρανση: Το στάδιο της ξήρανσης επιτυγχάνει την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας και των υπολειμματικών ποσοτήτων μεθανόλης από την γλυκερίνη. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η εμπορική αξία της γλυκερίνης και μειώνεται το λειτουργικό κόστος της μονάδας μέσω της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης της μεθανόλης. Η διαδικασία ξήρανσης της γλυκερίνης δεν παρουσιάζει διαφορές από την διαδικασία που περιγράφει την ξήρανση των μεθυλεστέρων.

1.6.5 Ανάκτηση μεθανόλης

Η μεθανόλη ανακτάται και επαναχρησιμοποιείται από τα εξής ρεύματα:

- Τα νερά που προκύπτουν από τις πλύσεις των μεθυλεστέρων.
- Την υγρή φάση που προκύπτει από το σύστημα διαχωρισμού αερίων/υγρών στο στάδιο της ξήρανσης των μεθυλεστέρων.
- Την υγρή φάση που προκύπτει από το δεύτερο σύστημα διαχωρισμού αερίων/υγρών στο στάδιο του εξευγενισμού της γλυκερίνης.

Τα παραπάνω ρεύματα αναμιγνύονται και εισέρχονται στην στήλη κλασματικής απόσταξης. Κατά την διάρκεια της λειτουργίας της αποστακτικής στήλης, το μίγμα υφίσταται διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις επάνω στο πληρωτικό υλικό της στήλης. Μέσω αυτών των διαδοχικών εξατμίσεων και συμπυκνώσεων, δημιουργούνται δύο ρεύματα ρευστών τα οποία κινούνται κατά αντιρροή. Το ένα ρεύμα (ανερχόμενο) αποτελείται κατά κύριο λόγο από ατμούς μεθανόλης, οι οποίοι κατά την άνοδό τους προς την κορυφή της στήλης συνεχώς εμπλουτίζονται σε μεθανόλη και γίνονται φτωχότεροι σε νερό. Στην κορυφή της στήλης πλέον η περιεκτικότητα του ανερχόμενου ρεύματος σε μεθανόλη φθάνει σε ποσοστό 99%. Οι ατμοί της καθαρής μεθανόλης εξέρχονται από την στήλη και οδηγούνται σε εναλλάκτη/συμπυκνωτή. Στον εναλλάκτη αυτό, στο κλειστό κύκλωμα του οποίου, κυκλοφορεί νερό θερμοκρασίας ~ 25 °C, οι ατμοί μεθανόλης συμπυκνώνονται σε υγρή φάση, μέρος της οποίας μπορεί να βρίσκεται υπό μορφή λεπτών σταγονιδίων (νέφους). Ακολούθως, η υγρή φάση μεθανόλης εισέρχεται σε σύστημα διαχωρισμού αερίων/υγρών, όπου διαχωρίζεται η υγρή μεθανόλη από τα τυχόν μη συμπυκνωμένα αέρια που πιθανώς υπάρχουν εντός του αρχικού μίγματος νερού/μεθανόλης. Η αέρια φάση που εξέρχεται του διαχωριστή, οδηγείται προς περαιτέρω διαχείριση. Η ανακτηθείσα υγρή μεθανόλη παραλαμβάνεται από τον πυθμένα του δοχείου του συστήματος διαχωρισμού αερίων/υγρών και οδηγείται προς ψύξη σε πλακοειδή

εναλλάκτη, όπου και αποθηκεύεται με σκοπό την επανένταξη της στην παραγωγική διαδικασία.

1.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοντήζελ

1.7.1 Γενικά

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοντήζελ, καθορίζονται από την σύνθεση του ελαίου από το οποίο έχουν προέλθει. Οι ιδιότητες του βιοντήζελ μπορούν να ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με την πρώτη ύλη. Λόγω της σημαντικής του περιεκτικότητας σε οξυγόνο (περίπου 11%), το βιοντήζελ έχει χαμηλότερο περιεχόμενο σε άνθρακα και υδρογόνο σε σύγκριση με το ντήζελ, καταλήγοντας έτσι σε 10% χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο. Ωστόσο, εξαιτίας της υψηλότερης πυκνότητας του καυσίμου βιοντήζελ, το ενεργειακό του περιεχόμενο ογκομετρικά είναι μόνο 5-6% χαμηλότερα σε σχέση με αυτό του πετρελαϊκού ντήζελ. Τυπικά, το βιοντήζελ έχει κάπως υψηλότερο μοριακό βάρος από ότι το πετρελαϊκό ντήζελ, κάτι που αντικατοπτρίζεται σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες απόσταξης. Λόγω του ότι αποτελούνται κυρίως από ευθείες αλυσίδες εστέρων, τα περισσότερα καύσιμα βιοντήζελ έχουν εξαιρετικούς αριθμούς κετανίου. Το ιξώδες των περισσοτέρων βιοντήζελ είναι σημαντικά υψηλότερο από αυτού του ντήζελ.

Κατά την εξέταση των ιδιοτήτων του βιοντήζελ που παρασκευάζεται από διαφορετικές πρώτες ύλες, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις προδιαγραφές που έχουν καθιερωθεί από διάφορους οργανισμούς καθορισμού προτύπων, κυρίως των Η.Π.Α. αλλά και της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Τυποποίησης (CEN).

Σημαντικές ιδιότητες που σχετίζονται με τους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) και οι οποίες αναφέρονται συχνά στην βιβλιογραφία, περιλαμβάνουν το ιξώδες, την πυκνότητα, την ανώτερη θερμογόνο δύναμη (ΑΘΔ), τον αριθμό οξύτητας, το ανθρακούχο υπόλειμμα, το σημείο ανάφλεξης, τον αριθμό ιωδίου, την περιεκτικότητα σε θείο, την περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες και τέλος, το ψυχρό σημείο φραγής φίλτρου. [1], [2]

1.7.2 Ιξώδες και πυκνότητα

Η μέτρηση της πυκνότητας, του δυναμικού και του κινηματικού ιξώδους γίνεται με χρήση αυτόματου ιξωδόμετρου Stabinger Viscometer SVM 3000 της εταιρείας ANTON PAAR. Το σύστημα SVM 3000 διαθέτει δύο ξεχωριστές κυψελίδες ενσωματωμένες στο ίδιο μπλοκ για ταυτόχρονη μέτρηση του δυναμικού ιξώδους και της πυκνότητας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 20°C -100 °C. Από αυτές τις δύο μετρήσεις υπολογίζεται αυτόματα το κινηματικό ιξώδες με βάση την εξίσωση

$$\rho = n/v, \text{ όπου}$$

v : κινηματικό ιξώδες

n : δυναμικό ιξώδες

ρ : πυκνότητα του υγρού

Τα χαρακτηριστικά του συστήματος έχουν ως εξής :

- Εύρος μέτρησης : 0,2 έως 10000mPa . s για το δυναμικό ιξώδες
0,2 έως 10000mPa . s για το κινηματικό ιξώδες
- Ανάλυση : 5 ψηφία για το ιξώδες
g/cm³ για την πυκνότητα
0,01 °C για τη θερμοκρασία
- Ελάχιστη ποσότητα δείγματος, περίπου στα 3 mL και για τις δύο κυψελίδες
- Τυπικός χρόνος ανάλυσης περίπου 1min
- Έξοδο RS232 για σύνδεση με εκτυπωτή και ηλεκτρονικό υπολογιστή
- Δυνατότητα σύνδεσης με πληκτρολόγιο
- Ψηφιακή οθόνη ενδείξεων (VFD)
- Μνήμη που περιλαμβάνει έτοιμες μεθόδους και δυνατότητα αποθήκευσης νέων
- Δυνατότητα υπολογισμού του δείκτη ιξώδους, ο οποίος αποτελεί αυθαίρετη κλίμακα που μετράει με αριθμούς και σε σύγκριση με την ευαισθησία πρότυπων λαδιών, την ευαισθησία του ιξώδους συγκεκριμένου λαδιού απέναντι στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Επομένως, μετράει το πόσο αλλάζει το ιξώδες ενός λαδιού σε σύγκριση με άλλα λάδια για μια δεδομένη μεταβολή της θερμοκρασίας.



Εικόνα 6 : Ιξωδόμετρο Stabinger SVM 3000

Η μέθοδος αυτή ορίζει μια λεπτομερή διαδικασία για την ταυτόχρονη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους και της πυκνότητας, υγρών πετρελαϊκών δειγμάτων και δειγμάτων ακατέργαστων ελαίων. Το κινηματικό ιξώδες υπολογίζεται μέσω της πυκνότητας που λαμβάνεται για ένα δείγμα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τα υγρά που μετρώνται πρέπει να έχουν νευτωνική συμπεριφορά.

Το δυναμικό ιξώδες είναι το μέτρο της αντίστασης που προβάλλει ένα υγρό στη ροή ή στην παραμόρφωση υπό την επίδραση διατμητικών τάσεων. Το κινηματικό ιξώδες είναι ο λόγος του δυναμικού ιξώδους προς την πυκνότητα του υγρού στην ίδια θερμοκρασία μέτρησης ($\nu = \eta/\rho$).

Το δείγμα εισέρχεται στα κελιά μέτρησης της συσκευής, τα οποία έχουν γνωστή και σταθερή θερμοκρασία. Τα κελιά μέτρησης αποτελούνται από ένα ζεύγος ομόκεντρων κυλίνδρων και ένα ταλαντευόμενο σωλήνα σχήματος U. Το δυναμικό ιξώδες προσδιορίζεται από τη μεταβολή της περιστροφικής ταχύτητας του εσωτερικού κυλίνδρου υπό την επίδραση της διατμητικής τάσης του δείγματος που τον περιβάλλει. Η πυκνότητα προσδιορίζεται από την συχνότητα ταλάντωσης του σωλήνα σχήματος U και τελικά η συσκευή υποδεικνύει το κινηματικό ιξώδες και την πυκνότητα του δείγματος στη συγκεκριμένη θερμοκρασία μέτρησης, η οποία θεωρείται σταθερή με σχετικό σφάλμα ± 0.005 °C.

Πειραματική διαδικασία

A) Καθαρισμός των κελιών

- i) Εισαγωγή διαλύτη (τολουόλιο) μέσω του ανοίγματος εισαγωγής
- ii) Εισαγωγή ξηραντικού μέσου (ακετόνη)
- iii) Ενεργοποίηση άντλησης ζεστού ρεύματος αέρα στο κελί από τη συσκευή έως ότου απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη δείγματος και διαλυτών
- iv) Η τιμή της πυκνότητας που υποδεικνύει η συσκευή, πριν την έναρξη της νέας μέτρησης, δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 0,0020g/mL .

B) Ρύθμιση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό, ανάλογα με το προς μέτρηση δείγμα (15 °C για την πυκνότητα και 40 °C για το ιξώδες και για δείγμα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων).

Γ) Ανακίνηση του προς μέτρηση δείγματος, ώστε να γίνει ομοιογενές.

Δ) Εισαγωγή τουλάχιστον 3 mL δείγματος με σύριγγα, η οποία παραμένει στο άνοιγμα εισαγωγής της συσκευής μέχρι το τέλος της μέτρησης.

E) Εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής και καταγραφή των τελικών τιμών που υποδεικνύει η συσκευή.

ΣΤ) Εισαγωγή 1 mL επιπλέον από τη σύριγγα και επανεκκίνηση της μέτρησης. Αν οι δύο τελικές τιμές που υποδεικνύει η συσκευή διαφέρουν περισσότερο από 5%, τότε επαναλαμβάνεται η διαδικασία.

Ζ) Καθαρισμός των κελιών, όπως στο πρώτο βήμα.

1.7.3 Ανώτερη θερμογόνος δύναμη

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου δίνει το ποσό της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου και μετριέται σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D-2015. Κατά τη μέθοδο αυτή, καίγεται μια μικρή ποσότητα δείγματος με περίσσεια οξυγόνου μέσα σε όλμο σταθερού όγκου, ο οποίος βρίσκεται βυθισμένος μέσα σε λουτρό αποσταγμένου νερού. Αναλυτικά, η διαδικασία της μέτρησης έχει ως εξής :

Αρχικά, ζυγίζονται περίπου 0,8g του λαδιού σε μια μικρή κάψα, αφού προηγηθεί καλή ανάδευση του. Στη συνέχεια, η κάψα με το δείγμα τοποθετείται στον όλμο. Μετράται συγκεκριμένο μήκος (περίπου 10-12cm) από το σύρμα ανάφλεξης και αφού σχηματιστεί σπείρα, ενώνεται με τους ακροδέκτες του θερμιδόμετρου. Το σύρμα θα πρέπει να εφάπτεται στο δείγμα, αλλά να μην έχει καμία επαφή με τα τοιχώματα της κάψας, για την αποφυγή τυχόν βραχυκυκλώματος. Ο όλμος κλείνεται αεροστεγώς και διαβιβάζεται οξυγόνο με αργό ρυθμό, μέχρι η πίεση να φτάσει τα 25bar. Κατόπιν, ο όλμος τοποθετείται στο δοχείο θερμιδόμετρου, ώστε να στερεοποιηθεί στην ειδική βάση που υπάρχει και το δοχείο γεμίζεται με 2 L απιονισμένου νερού. Τέλος, συνδέεται το καλώδιο από το οποίο περνάει το ρεύμα στην ειδική υποδοχή του όλμου, κλείνεται το καπάκι του δοχείου και αφού βυθιστεί το θερμόμετρο στο λουτρό, τίθεται σε λειτουργία η ανάδευση. Παρατηρείται η ένδειξη της θερμοκρασίας και σημειώνεται η τιμή στην οποία έχει σταθεροποιηθεί το θερμόμετρο. Ακολούθως, αναφλέγεται το δείγμα, πιέζοντας τον διακόπτη στην ηλεκτρική πηγή έως ότου φτάσει πάλι σε μια τιμή το θερμόμετρο και σταθεροποιηθεί. Αφού καταγραφεί και η δεύτερη θερμοκρασία, η ανάδευση σταματάει, αφαιρείται ο όλμος από το δοχείο θερμιδόμετρου και εκτονώνεται ανοίγοντας την βαλβίδα και απομακρύνοντας τα καυσαέρια. Εν συνεχεία, ανοίγει ο όλμος και υπολογίζεται το μήκος του σύρματος που κάηκε.

Η θερμογόνος δύναμη ανοιγμένη στη μονάδα μάζας υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο :

$$A.Θ.Δ.(kcal/kg) = (1347*ΔT-2.3*Δl)/m_{\text{δειγμ.}}, \text{ όπου}$$

ΔT : η θερμοκρασιακή διαφορά σε

Δl : η διαφορά μήκους του σύρματος σε cm

1.7.4 Αριθμός οξύτητας

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος γνωστής συγκέντρωσης (διάλυμα τιτλοδότησης) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος του άλλου αντιδρώντος.

Πειραματική διαδικασία

- i) Σε δυο ποτήρια ζέσεως των 500ml, τοποθετούνται από 125 mL διαλύτη. Ο διαλύτης αποτελείται από 50% ισοπροπυλική αλκοόλη και 50% τολουόλιο.
- ii) Στο ένα από τα δυο ποτήρια ζέσεως, προστίθενται 5g δείγματος.
- iii) Κατόπιν και στα δυο ποτήρια ζέσεως τοποθετούνται 2 mL φαινολοφθαλείνης.
- iv) Το περιεχόμενο των ποτηριών ζέσεως, τιτλοδοτείται με διάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 0,1N, μέχρι να εμφανιστεί και στα δύο δείγματα ροζ χρώμα.
- v) Κατόπιν υπολογίζεται ο αριθμός οξύτητας, ο οποίος δίνεται από την σχέση:

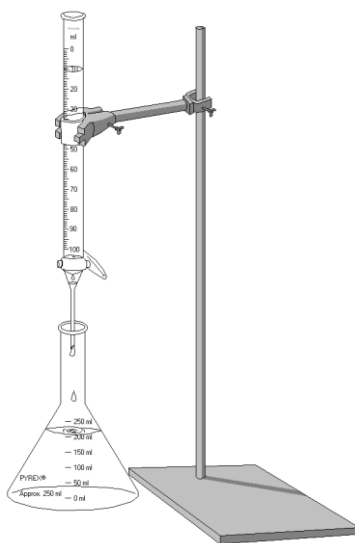
$$A.O. = (A-B) \times N \times 56,1/W, \text{ όπου :}$$

A : Ποσότητα διαλύματος ΚΟΗ σε mL , που απαιτείται για την εξουδετέρωση του εξεταζόμενου δείγματος

B : Ποσότητα διαλύματος ΚΟΗ σε mL , που απαιτείται για την εξουδετέρωση του πρότυπου διαλύματος

N : Κανονικότητα διαλύματος ΚΟΗ (στη συγκεκριμένη περίπτωση 0,1N)

W : Βάρος δείγματος σε g



Εικόνα 7 : Διάταξη τιτλοδότησης

Σύμφωνα με το πρότυπο κατά EN14104 αποδεκτός αριθμός οξύτητας για το βιοντήζελ είναι 0,5 και κάτω. Σε περίπτωση που ο αριθμός οξύτητας είναι αυξημένος, απαιτούνται ενέργειες προκειμένου να μειωθεί.

1.7.5 Ανθρακούχο υπόλειμμα

Με τον όρο ανθρακούχο υπόλειμμα ή εξανθράκωμα εννοείται το υπόλειμμα που παραμένει από ένα δείγμα όταν αυτό υπόκειται σε θερμική αποσύνθεση. Το υπόλειμμα αυτό, αντιπροσωπεύει μια μικρή ποσότητα βαρέων συστατικών που υπάρχουν στο καύσιμο, τα οποία κατά τη διάρκεια της καύσης δεν οξειδώνονται πλήρως, αλλά πολυμερίζονται σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του είναι η ASTM D -4530, η οποία χρησιμοποιείται σε προϊόντα πετρελαίου, τα οποία αποσυντίθενται σε ατμοσφαιρική απόσταξη και έχουν ανθρακούχο υπόλειμμα μικρότερο του 0,1 μέχρι 30% (μάζα / μάζα). Σε δείγματα που έχουν ανθρακούχο υπόλειμμα μικρότερο του 0,1%, το υπόλειμμα τους υπολογίζεται με μια άλλη μέθοδο, η οποία παίρνει το 10% της ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Κατά τη διαδικασία της μέτρησης, τοποθετείται αρχικά το δείγμα σε προζυγισμένο φιαλίδιο. Η ποσότητα του δείγματος είναι γύρω στα 3-4 g. Κατόπιν, εισάγεται στο φούρνο υπολείμματος, θερμοκρασίας 550 °C και παραμένει εκεί για 20min. Τέλος, αφαιρείται από τον φούρνο με μια λαβίδα και αφού κρυώσει, γίνονται οι σχετικοί υπολογισμοί.

1.7.6 Σημείο ανάφλεξης

Ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης, γίνεται με βάση τη μέθοδο ASTM D-93, η οποία προορίζεται κυρίως για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης των πετρελαίων εξωτερικής καύσης (μαζούτ), εσωτερικής καύσης (gas oils) και όλων των ορυκτελαίων.

Κατά τη μέθοδο αυτή, το δείγμα θερμαίνεται με μικρή, σταθερή ταχύτητα και συνεχή ανάδευση. Μικρή δοκιμαστική φλόγα προσάγεται στο μέσα στο δοχείο του δείγματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ συγχρόνως διακόπτεται η ανάδευση. Ως σημείο ανάφλεξης λαμβάνεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η προσαγωγή της φλόγας προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του δείγματος, οι οποίοι δημιουργούνται πάνω από την επιφάνεια του. Για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης χρησιμοποιείται η συσκευή Pensky-Martens κλειστού δοχείου.

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, γεμίζεται το δοχείο της συσκευής με το εξεταζόμενο δείγμα μέχρι τη γραμμή πλήρωσης. Τοποθετείται το κάλυμμα και το θερμόμετρο και αρχίζει η μέτρηση (με λύχνο ή ηλεκτρικό ρεύμα). Χρησιμοποιείται το θερμόμετρο ASTM P.M.Low και όταν η θερμοκρασία του δείγματος φτάσει τους 100 °C αντικαθίσταται από το θερμόμετρο ASTM P.M.High.

Η δοκιμαστική φλόγα ρυθμίζεται σε μέγεθος σφαιριδίου, διαμέτρου 4mm. Η θέρμανση γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε η θερμοκρασία να αυξάνει με ρυθμό 5-6 °C /min ή 9-11 °C /min. Ο αναδευτήρας περιστρέφεται με ταχύτητα 90-120 στροφές/min.

Η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας γίνεται περιστρέφοντας το κλείστρο και μετατοπίζοντας έτσι τη δοκιμαστική φλόγα προς την επιφάνεια του δείγματος. Ο χειρισμός αυτός πρέπει να γίνει σε 0,5sec. Η φλόγα παραμένει στην κατώτερη θέση αυτή επί 1 sec και μετά επαναφέρεται γρήγορα στην αρχική της θέση. Η ανάδευση διακόπτεται κατά την προσαγωγή της φλόγας. Ως σημείο ανάφλεξης λαμβάνεται η ένδειξη του θερμόμετρου όταν η προσαγωγή της φλόγας προκαλεί σαφή ανάφλεξη στο εσωτερικό του δοχείου.

1.7.7 Αριθμός ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου είναι η ποσότητα σε g ιωδίου που απαιτείται ανά 100g ελαίου ή λίπους, κάτω από εργαστηριακές συνθήκες. Η μέτρηση έγινε με βάση τη μέθοδο prEN 14111.

Για τη μέτρηση της προσθήκης ιωδίου στους διπλούς δεσμούς πρέπει να υπάρχει περίσσεια αντιδραστηρίου και ο χρόνος επαφής να ξεπερνάει μια ώρα. Στη περίπτωση χρήσης του θειοθειικού νατρίου, η μέτρηση του απαιτούμενου ιωδίου γίνεται διαφορετικά. Εφαρμόζοντας μια γρήγορη μέθοδο, χρησιμοποιώντας άλας υδραργύρου ως καταλύτη, μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση στο χρόνο επαφής (έως και 3min). Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται στο βιομηχανικό έλεγχο της υδρογόνωσης των λιπών και ελαίων.

Η μέθοδος καθίσταται αναξιόπιστη στην περίπτωση διπλών δεσμών που βρίσκονται σε α-θέση μιας καρβονυλικής ομάδας, παρουσία συζυγίας διπλών δεσμών (στεατική παρεμπόδιση). Να σημειωθεί ότι ο αριθμός ιωδίου ενός ελαίου ή λίπους μπορεί εύκολα να επαναπροσδιοριστεί με βάση αναλυτικές πληροφορίες, όπως είναι η σύσταση σε λιπαρά οξέα, λαμβάνοντας υπόψη τις προσθετικές ιδιότητες χαρακτηριστικών τους.

1.7.8 Περιεκτικότητα σε θείο

Ο προσδιορισμός της συνολικής περιεκτικότητας σε θείο γίνεται με τον αναλυτή ANTEK, βασισμένη στη μέθοδο ASTM D5623 και μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση υγρών υδρογονανθράκων με σημεία ζέσεως 50-400 °C και ιξώδη 0,2-10 cSt (mm²/s). Επίσης, γίνεται χρήση της μεθόδου και για τις περιπτώσεις προϊόντων νάφθας, πετρελαϊκών αποσταγμάτων, καυσίμων κινητήρων και ελαίων με περιεκτικότητα σε θείο 1,0-8,000 mg/kg και με περιεκτικότητα σε άζωτο από 0,3-100 mg/kg.

Για να γίνει η μέτρηση, το δείγμα τοποθετείται σε κατάλληλη υποδοχή, σε ρεύμα αδρανούς αερίου (ήλιο ή αργό) και οδηγείται σε αυλό καύσης. Εκεί το θείο οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Τα αέρια της καύσης εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ το νερό που παράγεται κατά την καύση απομακρύνεται κατάλληλα. Το διοξείδιο του θείου (SO₂) απορροφά ενέργεια εξαιτίας της υπεριώδους ακτινοβολίας, οπότε και μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου διεγερμένης κατάστασης (SO₂*). Κατά την επαναφορά της διεγερμένης κατάστασης SO₂* σε μη διεγερμένη κατάσταση, εκπέμπεται φθορισμός ο οποίος ανιχνεύεται με την βοήθεια ενός φωτοπολλαπλασιαστή. Το σήμα που τελικά καταγράφεται είναι η μέτρηση του περιεχόμενου θείου στο δείγμα.

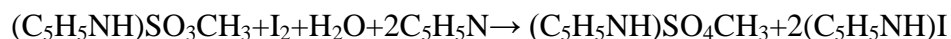
1.7.9 Περιεκτικότητα σε νερό

Χρησιμοποιείται η κουλομετρική συσκευή 831 Titrino της Metrohm. Η συσκευή έχει την δυνατότητα μέτρησης της περιεκτικότητας σε νερό, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0,01 και 20 mg. Διαθέτει πληκτρολόγιο για την εισαγωγή των παραμέτρων μέτρησης, οθόνη LCD για την εμφάνιση των αποτελεσμάτων, θύρα RS-232 των 9 pin για την σύνδεση του οργάνου με ηλεκτρονικό υπολογιστή ή εκτυπωτή, αυτόματο δειγματολήπτη και μαγνητικό σύστημα ανάδευσης.

Μια μικρή ποσότητα προζυγισμένου δείγματος εισάγεται στη συσκευή με την βοήθεια σύριγγας, μέσω του στομίου. Στη συνέχεια το βάρος της ποσότητας εκφρασμένο σε γραμμάρια εισάγεται με την βοήθεια του πληκτρολογίου. Τέλος με το πάτημα του κουμπιού «start» αρχίζει η μέτρηση. Η τελική τιμή που λαμβάνεται είναι αυτή που αναγράφεται στην οθόνη μετά την ένδειξη «final».

Η συσκευή λειτουργεί με βάση την αντίδραση Karl Fischer και μετράει ποσότητες νερού της τάξεως του mg/lit. Εκτός από τα πετρελαιοειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ανάλυση χαρτιού, βουτύρου, ζάχαρης κ.α. Κατά την Karl Fischer όταν έχει τιτλοδοτηθεί όλο το νερό του δείγματος ένας αισθητήρας αναγνωρίζει την περίσσεια του ιωδίου, που σχηματίζεται στην άνοδο, και η τιτλοδότηση τερματίζεται. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης ένα mole ιωδίου αντιδρά με ένα mole

νερού. Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι άνυδρα για να είναι η ανάλυση ποσοτική. Η χημική εξίσωση, με μεθανόλη και πυριδίνη, είναι:



Σε αυτήν την αντίδραση, ένα μόριο νερού αντιδρά με ένα μόριο του ιωδίου. Δεδομένου ότι η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε νερό των δειγμάτων, η ατμοσφαιρική υγρασία θα μπορούσε να αλλοιώσει τα αποτελέσματα. Ως εκ τούτου, το σύστημα είναι συνήθως απομονωμένο, με ξηραντικά μέσα. Επιπλέον, ο διαλύτης θα έχει αναμφίβολα λίγο νερό μέσα, οπότε η περιεκτικότητα του διαλύτη σε νερό πρέπει να μετράται για να αντισταθμίσει αυτή η ανακρίβεια. Τελικά η συσκευή υπολογίζει το κλάσμα μάζας του νερού (W) σαν ποσοστό % με βάση τη σχέση:

$$W = m_2 / (m_1 * 10^4)$$

Όπου:

m_1 : μάζα του δείγματος που εισήχθη σε g

m_2 : μάζα νερού που υπολογίζεται από την τιτλοδότηση σε μg



Εικόνα 8 : Κουλομετρική συσκευή 831 Titrino της Metrohm

1.7.10 Περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες

Η περιεκτικότητα των τελικών προϊόντων σε μεθυλεστέρες, προσδιορίστηκε σε αέριο χρωματογράφο DANI GC με ανιχνευτή FID και στήλη με διαστάσεις (μήκος 5 m, εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm).

Σκοπός είναι να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε εστέρα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων που προορίζονται για χρήση ως αμιγή βιοκαύσιμα ή ως μίγματα καυσίμων θέρμανσης με ντήζελ. Η συσκευή επιτρέπει επίσης και τον καθορισμό της περιεκτικότητας του λινολενικού οξέος, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 1% (m/m) και 15% (m/m). Η μέθοδος σύμφωνα με την οποία πραγματοποιήθηκε η μέτρηση είναι η EN14103. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για FAMES που περιέχουν μεθυλεστέρες μεταξύ των C 14 (μυριστικός) και C 24 (λιγνοσερικός).

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά κατασκευάζεται το πρότυπο διάλυμα επτανοδεκανοϊκού μεθυλίου (10mg/ml). Ζυγίζονται με ακρίβεια 500mg επτανοδεκανοϊκού μεθυλίου σε φιάλη των 50ml και στη συνέχεια γεμίζεται η φιάλη με επτάνιο.

Έπειτα ζυγίζονται περίπου 250mg του δείγματος και προστίθενται σε αυτό 5ml του προτύπου. Το δείγμα είναι πλέον έτοιμο προς μέτρηση. 0,1ml απαιτούνται για κάθε μέτρηση. Τέλος, λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων μέσω του υπολογιστή.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συνθήκες χρωματογραφίας (ενέσιμη ποσότητα, θερμοκρασία φούρνου, πίεση φέροντος αερίου και διάσπαση της ταχύτητας ροής) είναι απαραίτητο να ρυθμίζονται έτσι ώστε να απεικονιστούν σωστά οι κορυφές των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων.

1.7.11 Ψυχρό σημείο φραγής φίλτρου

Το αντιπροσωπευτικό δείγμα ψύχεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και σε διαστήματα του ενός βαθμού κελσίου, αναρροφάται μέσα σε σιφόνι κάτω από ελεγχόμενο κενό διαμέσου ενός τυποποιημένου φίλτρου συρμάτινου πλέγματος. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται καθώς το δείγμα συνεχίζει να ψύχεται για κάθε ένα βαθμό κελσίου χαμηλότερα από την πρώτη θερμοκρασία αναρρόφησης. Η μέτρηση συνεχίζεται μέχρι το ποσό των κρυστάλλων κεριού (αλυσίδες υδρογονανθράκων), που έχουν ξεχωρίσει από το μίγμα, να είναι επαρκές για να σταματήσει ή να επιβραδύνει τη ροή έτσι ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για να γεμίσει το σιφόνι, να ξεπερνά τα 60sec ή το καύσιμο να μη έχει επανέλθει τελείως στο δοκιμαστικό δοχείο πριν η θερμοκρασία του εναπομείναντος καυσίμου στο δοκιμαστικό δοχείο να έχει ελαττωθεί κατά 1°C. Η θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο διηθήθηκε την τελευταία φορά, καταγράφεται ως CFPP.

Κεφάλαιο 2^ο : Οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ

2.1 Εισαγωγή

Το βιοντήζελ είναι ο αλκυλεστέρας που λαμβάνεται από την μετεστεροποίηση των λιπιδίων γεωργικής προέλευσης, όπως φυτικά έλαια, ζωϊκά λίπη, απόβλητα από μαγειρικά έλαια κ.λ.π. και έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών σαν υποκατάστατο του ντήζελ. Το προφίλ των λιπαρών οξέων του βιοντήζελ αντιστοιχεί με εκείνο του λίπους ή του ελαίου από το οποίο έχει προέλθει και αποτελεί έναν βασικό παράγοντα που επηρεάζει τις ιδιότητες του καυσίμου. [28,32]

Λόγω της παρουσίας σημαντικής ποσότητας λιπαρών οξέων με διπλούς δεσμούς, η οξειδωτική σταθερότητα έχει βρεθεί να αποτελεί έναν ανησυχητικό παράγοντα όταν το βιοντήζελ αποθηκεύεται για μια παρατεταμένη χρονική περίοδο. Η ευαισθησία στην οξείδωση του βιοντήζελ εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης και από την παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών στο αρχικό έλαιο (όπως τοκοφερόλες, κ.α.). Επομένως, οι μεθυλεστέρες με πλούσια περιεκτικότητα σε ακόρεστα και πολυακόρεστα οξέα παρουσιάζουν ως βασικό μειονέκτημα την υψηλή ευπάθεια στην οξείδωση. Τα προβλήματα που εμφανίζονται κατά την αποθήκευση μπορούν να προκληθούν ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης που εφαρμόζονται κάθε φορά, όπως η έκθεση στην ατμόσφαιρα ή και το φως, η θερμοκρασία, καθώς επίσης και η παρουσία μετάλλων, που εμφανίζουν καταλυτική επίδραση στην οξείδωση. [4],[5].

Η αστάθεια στο καύσιμο μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό ιζημάτων και κόμμεων καθώς επίσης και τη δημιουργία σκουρότερου χρώματος στο καύσιμο. Το βιοντήζελ και τα μίγματα του έχουν αποδειχθεί ότι είναι πιο επιρρεπή στην οξείδωση απ' ό,τι τα καθαρά φυτικά έλαια και μπορούν να αναπτύξουν μια μεγάλη ποικιλία αλκοολών, αλδευδών υπεροξειδίων, αδιάλυτων κόμμεων, ιζημάτων κ.λ.π., τα οποία σχηματίζονται κατά τη μεταφορά του και την μακροχρόνια αποθήκευση, η οποία δημιουργεί την οξύτητα στο καύσιμο.

Ένα επιπλέον στοιχείο που μπορεί να επηρεάσει τη συνολική οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ, είναι η διαμόρφωση cis / trans ισομερών στην υδρογονανθρακική αλυσίδα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ενώ ο απλός trans διπλός δεσμός είναι πιο σταθερός σε σχέση με τον cis διπλό δεσμό, η trans συζυγία διπλών δεσμών είναι περισσότερο ευπαθή στην οξείδωση από τη cis συζυγία.

Η χρήση τέτοιων υποβαθμισμένων βιοκαυσίμων στον κινητήρα μπορεί να προκαλέσει λειτουργικά προβλήματα, όπως απόφραξη του φίλτρου, διάβρωση του συστήματος έγχυσης, σχηματισμό διάφορων αποθέσεων στο θάλαμο καύσης του καυσίμου και σε πολλά συστατικά του συστήματος καύσης, επομένως επηρεάζει αρνητικά την απόδοση του κινητήρα. Η αστάθεια στην ποιότητα του καυσίμου μπορεί να χαρακτηριστεί από δείκτες, όπως ο σχηματισμός χρώματος και η παρουσία διαλυτών και αδιάλυτων κόμμεων στο καύσιμο, τα οποία αποτελούν σημαντικά χαρακτηριστικά σταθερότητας.

Η διατήρηση της ποιότητας του βιοντήζελ εξαρτάται από την ανάπτυξη τεχνολογιών, οι οποίες αυξάνουν την αντοχή του στην οξείδωση κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας αποθήκευσης. Έχουν αναφερθεί διάφορες επιτυχημένες προσεγγίσεις, οι οποίες αυξάνουν την σχετική αντίσταση στην οξειδωτική σταθερότητα των παραγώγων λιπαρών οξέων. [3]

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης καθιέρωσε ένα πρότυπο (EN14112) για το βιοντήζελ το 2003, το οποίο ορίζει ότι το βιοντήζελ πρέπει να πληρεί μια ελάχιστη περίοδο 6 ωρών με τη μέθοδο Rancimat στους 110 °C, [7] ενώ ήδη συζητείται η αναθεώρηση της προδιαγραφής στις 8 ώρες ως τον ελάχιστο αποδεκτό χρόνο.

2.2 Γενικά - Σταθερότητα του βιοντήζελ

«Σταθερότητα καυσίμου», είναι η αντίσταση του καυσίμου σε διεργασίες υποβάθμισης που μπορεί να αλλάξουν τις ιδιότητες του καυσίμου με το σχηματισμό ανεπιθύμητων προϊόντων. Ένα καύσιμο θεωρείται ασταθές όταν υφίσταται άμεσα τις αλλαγές αυτές.

Οι ιδιότητες του βιοντήζελ μπορεί να υποβαθμιστούν από έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους μηχανισμούς,:

- (i) οξείδωση ή αυτοοξείδωση από την επαφή με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα
- (ii) θερμική ή θερμική-οξειδωτική αποσύνθεση λόγω υψηλής θερμοκρασίας
- (iii) υδρόλυση από την επαφή με το νερό ή την υγρασία στις δεξαμενές αποθήκευσης του καυσίμου
- (iv) μικροβιακή μόλυνση από μετανάστευση σωματιδίων σκόνης ή σταγονιδίων νερού που περιέχουν βακτήρια ή μύκητες μέσα στο καύσιμο.

«Οξείδωση», είναι η τάση των καυσίμων να αντιδρούν με το οξυγόνο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος - μηχανισμός (i) και περιγράφει την σχετική ευπάθεια του καυσίμου στην αποικοδόμηση με οξείδωση. Οι αντιδράσεις αυτές είναι βραδύτερες από εκείνες που θα συμβούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο βαθμός της οξειδωτικής υποβάθμισης που υπέστη το βιοντήζελ πριν από την καύση, σε μία μηχανή ντήζελ, θα επηρεαστεί από ένα πλήθος παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της φύσης της αρχικής πρώτης ύλης, τη μέθοδο παραγωγής βιοντήζελ, τα πρόσθετα στα καύσιμα και τις ακαθαρσίες, τις συνθήκες αποθήκευσης και διαχείρισης, καθώς και τις συνθήκες στο εσωτερικό της δεξαμενής καυσίμου και το σύστημα παράδοσης. Η οξειδωτική σταθερότητα έχει μελετηθεί πως εδραιώνει μια σχέση ανάμεσα στην περίοδο επαγωγής καθώς και άλλες παραμέτρους ποιότητας. Λεπτομερέστερα, ανάλυση για την οξειδωτική σταθερότητα γίνεται στην επόμενη ενότητα.

Η «θερμική σταθερότητα» σχετίζεται με την επίδραση της θερμοκρασίας στην φυσική οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου και την επίδραση της προσθήκης φυσικών και συνθετικών αντιοξειδωτικών στη σταθερότητα του καυσίμου προκειμένου να βελτιωθεί η σταθερότητα του για μεγαλύτερη χρονική περίοδο χωρίς την εμφάνιση προβλημάτων. Ουσιαστικά, μέσω της θερμικής σταθερότητας εξετάζεται η ευαισθησία στην αποσύνθεση, λόγω της έντονα υψηλής θερμοκρασίας, πολύ υψηλότερης από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος – μηχανισμός (ii). Η άμεση συσχέτιση της με τη χρήση του βιοντήζελ έγκειται στο γεγονός ότι οι υψηλές θερμοκρασίες καυσίμου ενδέχεται να παρουσιαστούν σε συστήματα εγχύσεως καυσίμου.

Η «αποθηκευτική σταθερότητα» ενός καυσίμου αποτελεί την ικανότητα του να αντιστέκεται σε φυσικές και χημικές αλλαγές που προκαλούνται από τη δράση του με το περιβάλλον και έχει μελετηθεί η διερεύνηση της επίδρασης συνθηκών αποθήκευσης στην σταθερότητα του βιοντήζελ/ βιοκαυσίμων. Η σταθερότητα του βιοντήζελ μπορεί να επηρεαστεί από την αλληλεπίδραση με διάφορες προσμίξεις, το φως, τη θερμοκρασία, παράγοντες που προκαλούν τον σχηματισμό ιζημάτων, χρωματικές αλλαγές και άλλες αλλαγές που μειώνουν την καθαρότητα στο καύσιμο.

Ο όρος οξειδωτική σταθερότητα είναι πιο γενικός και διαφέρει από τον όρο σταθερότητα αποθήκευσης, δεδομένου ότι η οξείδωση μπορεί να συμβεί όχι μόνο κατά τη διάρκεια αποθήκευσης, αλλά και κατά τη διάρκεια παραγωγής και τελικής χρήσης.[3],[6]

2.3 Η σημασία της οξειδωτικής σταθερότητας

Η οξείδωση της αλυσίδας των λιπαρών οξέων είναι μια σύνθετη διαδικασία η οποία διεξάγεται μέσω ποικίλων μηχανισμών. Η οξείδωση του βιοντήζελ προκαλείται λόγω της ακορεστότητας της αλυσίδας των λιπαρών οξέων και της παρουσίας των διπλών δεσμών στο μόριο, το οποίο προσφέρει υψηλά επίπεδα αντίδρασης με το οξυγόνο, ειδικά όταν τοποθετείται σε επαφή με τον αέρα ή το νερό.

Οι προδιαγραφές που σχετίζονται με την οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ περιλαμβάνονται στο ευρωπαϊκό EN 14214 και στο αμερικάνικο πρότυπο ASTM D6751, δεδομένου ότι η απόδοση του κινητήρα ντήζελ και τα προβλήματα συντήρησης μπορεί να προκύψουν λόγω οξειδωτικής υποβάθμισης του βιοντήζελ, ιδίως στο σύστημα του κινητήρα. Η οξείδωση του βιοντήζελ μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξέων, αδιάλυτων ιζημάτων, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του καυσίμου να αλλάξουν σημαντικά. Τα αδιάλυτα υλικά φράζουν τις γραμμές του κινητήρα και τα φίλτρα. Η διάβρωση και η επικάλυψη ιζημάτων, επηρεάζουν τα τμήματα του κινητήρα και οδηγούν σε προβλήματα λειτουργίας. Παρόλο που η αποικοδόμηση του βιοντήζελ λόγω οξειδωτικής αστάθειας είναι ένα μειονέκτημα, μπορεί επίσης να

θεωρηθεί και ως πλεονέκτημα από περιβαλλοντική άποψη, αφού όπως φαίνεται το βιοντήζελ είναι πιο εύκολα βιοαποικοδομήσιμο από το ντήζελ.

2.3.1. Επικαθίσεις και διάβρωση

Όταν οξειδώνεται το βιοντήζελ, τα ιζήματα που προκύπτουν μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την απόδοση του συστήματος καυσίμου. Ένα πιθανό πρόβλημα είναι η τάση για σχηματισμό επικαθίσεων σε μέρη του κινητήρα, όπως οι εγχυτήρες και σε κρίσιμα εξαρτήματα στην αντλία του καυσίμου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα αποτελέσματα της οξείδωσης στην χημική δομή του βιοντήζελ σχετίζονται με το σπάσιμο της αλυσίδας για το σχηματισμό οξέων μικρότερης αλυσίδας και αλδευδών. Σε προχωρημένα στάδια της, η οξείδωση προκαλεί στο βιοντήζελ αύξηση στον αριθμό οξύτητας του, προκαλώντας διάβρωση στο σύστημα του καυσίμου. Τα διαβρωτικά οξέα και οι επικαθίσεις μπορεί να προκαλέσουν αυξημένη φθορά στις αντλίες καυσίμου του κινητήρα και στους εγχυτήρες. Το νερό που υπάρχει στο καύσιμο μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό σκουριάς και η παρουσία οξέων και υδροϋπεροξειδίων, που σχηματίζονται με την οξείδωση, επιδεινώνουν τη διάβρωση.

2.3.2. Αδιάλυτα πολυμερή

Τα προϊόντα της οξείδωσης μπορεί να προκαλέσουν αντιδράσεις τύπου πολυμερισμού για την παραγωγή υψηλού μοριακού βάρους αδιάλυτων ιζημάτων και κόμμεων. Η πιθανή επίπτωση του σχηματισμού ιζημάτων και κόμμεων είναι το φράξιμο του φίλτρου καυσίμου και γενικότερα φράξιμο στα εξαρτήματα του συστήματος καυσίμου. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους και αύξηση του ιξώδους. Ο σχηματισμός αδιάλυτων προϊόντων μπορεί να φράξει τις γραμμές και τις αντλίες καυσίμων. Έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυμερή που σχηματίζονται μπορούν να είναι διαλυτά σε βιοντήζελ, και να καταστούν αδιάλυτα κατά την ανάμιξη βιοντήζελ – ντήζελ. Έτσι, σε πολύ υψηλά επίπεδα οξείδωσης, το μείγμα βιοντήζελ - ντήζελ μπορεί να διαχωριστεί σε δύο φάσεις, προκαλώντας λειτουργικά προβλήματα στην αντλία και στο σύστημα έγχυσης καυσίμου.

2.3.3. Αποικοδόμηση ελαστομερών

Τα ασταθή προϊόντα της οξείδωσης έχουν την τάση να εναποτίθενται στα ελαστομερή. Ο σχηματισμός των υδροϋπεροξειδίων, μπορεί να επηρεάσει τα ελαστομερή ή ακόμα και να οδηγήσει σε πολυμερισμό, προς το σχηματισμό αδιάλυτων κόμμεων. Τα προϊόντα οξείδωσης όπως τα υδροϋπεροξειδία και τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να λειτουργήσουν ως πλαστικοποιητές των ελαστομερών.

2.3.4. Αλλαγές στις ιδιότητες καυσίμου

Το σημείο ανάφλεξης, καθώς και άλλες ιδιότητες του καυσίμου, είναι πιθανό να αλλάξουν λόγω της οξειδωτικής αστάθειας. Οι χημικές αλλαγές του καυσίμου που προκαλούνται από την οξείδωση μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στην απόδοση του κινητήρα και στις εκπομπές. Η οξείδωση επηρεάζει πολλές ιδιότητες του καυσίμου συμπεριλαμβανομένου του ιξώδους και του αριθμού κετανίου. Οι εκπομπές καυσαερίων από κινητήρες ντήζελ σε βιοντήζελ επηρεάζονται από την οξείδωση του βιοντήζελ. Επιπλέον, το βιοντήζελ μπορεί να μολύνει το λιπαντικό του κινητήρα επηρεάζοντας επιπλέον εξαρτήματα όπως τα φίλτρα. [6]

2.4 Μέθοδοι ανάλυσης της οξειδωτικής σταθερότητας

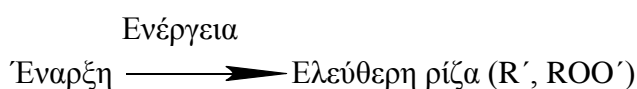
Η μέθοδος Rancimat βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην τεχνολογία τροφίμων, για τον προσδιορισμό της σταθερότητας των βρώσιμων λιπών και ελαίων ως προς την έγκριση τους για ανθρώπινη χρήση. Η μέθοδος εξελίχθηκε και στο χώρο των καυσίμων, με την εισαγωγή των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων στο πετρέλαιο κίνησης. Η επίσημη μέθοδος για τον προσδιορισμό της σταθερότητας στην οξείδωση για το αυτούσιο βιοντήζελ είναι η μέθοδος Rancimat (EN 14112). [8]

Στη διαδικασία αυτή, ένα δείγμα εκτίθεται σε μια θερμοκρασία (συνήθως 110 ° C), με διέλευση αέρα διαμέσου του με σταθερό ρυθμό. Τα αέρια λύματα συλλέγονται σε ένα κυτίο μετρήσεως γεμάτο με δις αποσταγμένο νερό, όπου η αγωγιμότητα καταγράφεται συνεχώς. Ο σχηματισμός των καρβοξυλικών οξέων υποδεικνύεται από την αύξηση της αγωγιμότητας στο δοχείο μέτρησης. Ο χρόνος που περνά μέχρι η δευτερεύουσα οξείδωση να λάβει χώρα ονομάζεται χρόνος επαγωγής και παρέχει ένα μέτρο της οξειδωτικής σταθερότητας του δείγματος. Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214, απαιτεί τον προσδιορισμό της σταθερότητας οξείδωσης στους 110 ° C με ένα ελάχιστο χρόνο επαγωγής 6 ώρες με τη μέθοδο Rancimat. Η μέθοδος αναφέρεται στο παρόμοιο πρότυπο ASTM D-6751, που ορίζει μια ελάχιστη περίοδο επαγωγής των 3h.[9]

Μία άλλη μέθοδος που εφαρμόζεται για τον έλεγχο της οξειδωτικής σταθερότητας είναι η μέθοδος Petrotest PetroOXY (ASTM D 7525 / pr EN 16091). Στη μέθοδο αυτή το δείγμα εκτίθεται σε θερμοκρασία 140 °C και πίεση 700kPa. Η περίοδος επαγωγής περιλαμβάνει τη μέτρηση του χρόνου που πέρασε μεταξύ της έναρξης του πειράματος και το "σημείο θραύσης», η οποία ορίζεται ως μια πτώση πίεσης 10% κάτω από τη μέγιστη πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο δοχείο δοκιμής καθώς θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία του πειράματος.

2.5 Μηχανισμός οξείδωσης

Η οξειδωτική και η θερμική αστάθεια οδηγούν στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων των καυσίμων βιοντήζελ και βλάπτουν την απόδοση του κινητήρα. Η αστάθεια είναι μια συνέπεια της αλυσίδας ακόρεστου λιπαρού οξέος (διπλός δεσμός άνθρακα $C = C$). Και οι δύο τύποι αστάθειας καθορίζονται από την ποσότητα και τη διάταξη της αλυσίδας ακόρεστου λιπαρού οξέος. Σε μεγάλο βαθμό, η αστάθεια επιδεινώνεται εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διπλοί δεσμοί άνθρακα στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος, έτσι ώστε όσο περισσότερες αλυσίδες ακόρεστων λιπαρών οξέων εμφανίζονται, η σταθερότητα να μειώνεται. Κατά τη διαδικασία της οξείδωσης, οι ακόρεστες θέσεις στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος προσβάλλονται από ελεύθερες ρίζες: ένα άτομο υδρογόνου αφαιρείται από την αλυσίδα του λιπαρού οξέος.



Η σχηματισθείσα αλκυλική ρίζα, αντιδρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παράγοντας υπεροξειδικές ρίζες ROO' . Οι τελευταίες σταθεροποιούνται αποσπώντας ένα μεθυλενικό H από κάποιο άλλο λιπαρό οξύ, ουσιαστικά οξειδώνοντας το και παράγοντας υδροϋπεροξειδία $ROOH$. Αυτή η διαδικασία οξείδωσης είναι μια αυτοσυντηρούμενη αλυσιδωτή αντίδραση που στην αρχή προχωρά αργά και στη συνέχεια, πολύ πιο γρήγορα μετά από μια αρχική «περίοδο επαγωγής» που έχει παρέλθει. Στη συνέχεια τα υδροϋπεροξειδία συσσωρεύονται και διασπώνται. Αντιδρούν μεταξύ τους για να σχηματίσουν ανεπιθύμητα προϊόντα που υποβαθμίζουν την ποιότητα του βιοντήζελ όπως αλδεΐδες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα μικρής αλυσίδας, και ολιγομερή υψηλού μοριακού βάρους.

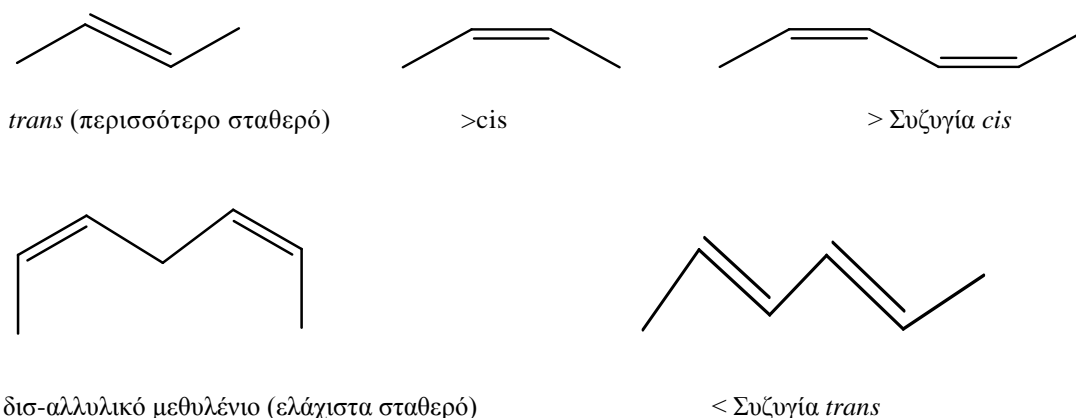
Όταν υπάρχει θερμική αστάθεια, οι ακόρεστες θέσεις στην αλυσίδα λιπαρού οξέος μπορεί να αντιδράσουν με αυτές μιας άλλης αλυσίδας λιπαρού οξέος σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, σχηματίζοντας πολυμερή (διμερή και τριμερή). Το βιοντήζελ τείνει να είναι πολύ σταθερό στη θερμότητα, αλλά λιγότερο σταθερό στην οξείδωση σε σύγκριση με το ντήζελ, δεδομένου ότι προέρχεται από φυτικά έλαια που ως γνωστό είναι κατάλληλα για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο θερμικός πολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης Diels Alder, όπου δύο αλυσίδες λιπαρών οξέων συνδέονται με ένα κυκλοεξάνιο.

2.5.1 Χημική δομή των αλυσίδων λιπαρών οξέων

Η ταχύτητα των αντιδράσεων έναρξης κυρίως εξαρτάται από το πλήθος των ακόρεστων δεσμών και την θέση των δις-αλλυλικών μεθυλενίων στο μόριο του βιοντήζελ ($-CH=CH-CH_2-CH=CH-$). Ειδικότερα στα ακόρεστα οξέα, οι δεσμοί $C-H$ των α -ατόμων άνθρακα ως προς διπλό δεσμό είναι ασθενέστεροι. Στην περίπτωση των λιπαρών οξέων με δυο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς τα δις-αλλυλικά υδρογόνα είναι ακόμα πιο ευπαθή στους μηχανισμούς της αυτοοξείδωσης. Η

βιβλιογραφία αποκαλύπτει τον σχετικό ρυθμό της οξειδωσης για τους μεθυλεστέρες των ελαϊκών (18:1), των λινελαϊκών (18:2) και των λινολενικών (18:3) οξέων να είναι 1:12:25. Περαιτέρω εργασίες έχουν αναφέρει πως ο αριθμός οξειδωσης των καθαρών ακόρεστων λιπαρών οξέων, όπως μετράται από την κατανάλωση οξυγόνου σε κλειστό σύστημα, είναι αναλογικός με τον αριθμό των δις-αλλυλικών ανθράκων που υπάρχουν. Καθώς η λινελαϊκή (18:2) και η λινολενική (18:3) περιεκτικότητα σε οξύ στα λιπαρά έλαια ή τους εστέρες αυξάνεται, η οξειδωτική σταθερότητα μειώνεται και καθώς τα λιπαρά έλαια ή οι αλκυλομονοεστέρες των λιπαρών ελαίων οξειδώνονται, τα υδροϋπεροξειδικά επίπεδα επίσης αυξάνονται. Συνεπώς ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται με τον αριθμό και την θέση των συζυγών διπλών δεσμών κατά τις αντιδράσεις έναρξης με την ακόλουθη σειρά: ελαϊκό < λινελαϊκό < λινολενικό. Επίσης η διαμόρφωση των cis/ trans ισομερών στην υδρογονανθρακική αλυσίδα του μεθυλεστέρα επηρεάζει την σταθερότητα του στην οξειδωση. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ ο απλός trans διπλός δεσμός είναι πιο σταθερός σε σχέση με τον cis διπλό δεσμό, η trans συζυγία διπλών δεσμών είναι περισσότερο ευπαθή στην οξειδωση από την cis συζυγία. [32-39]

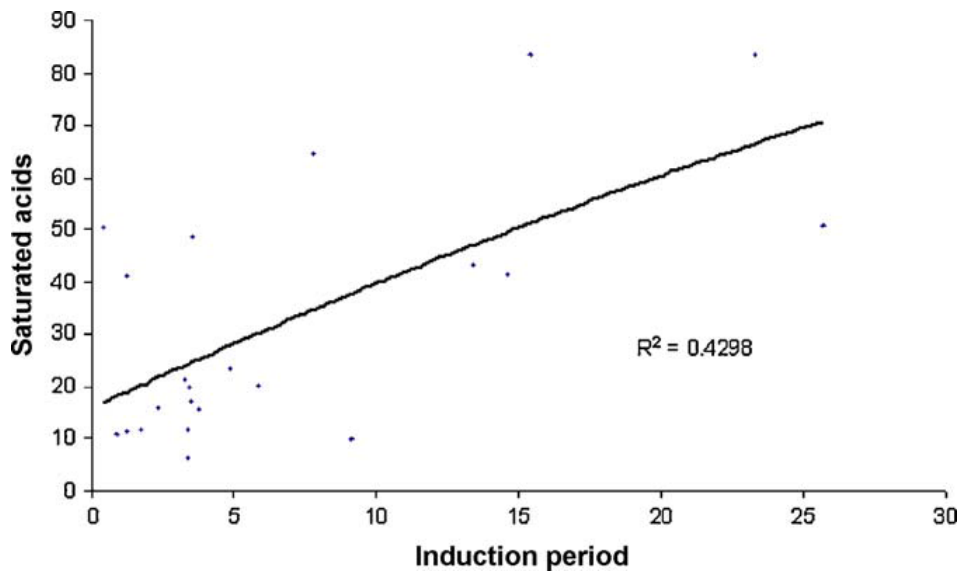
Η παρακάτω εικόνα περιγράφει την σειρά σταθερότητας για τα διαφορετικά ισομερή του λινελαϊκού οξέος.



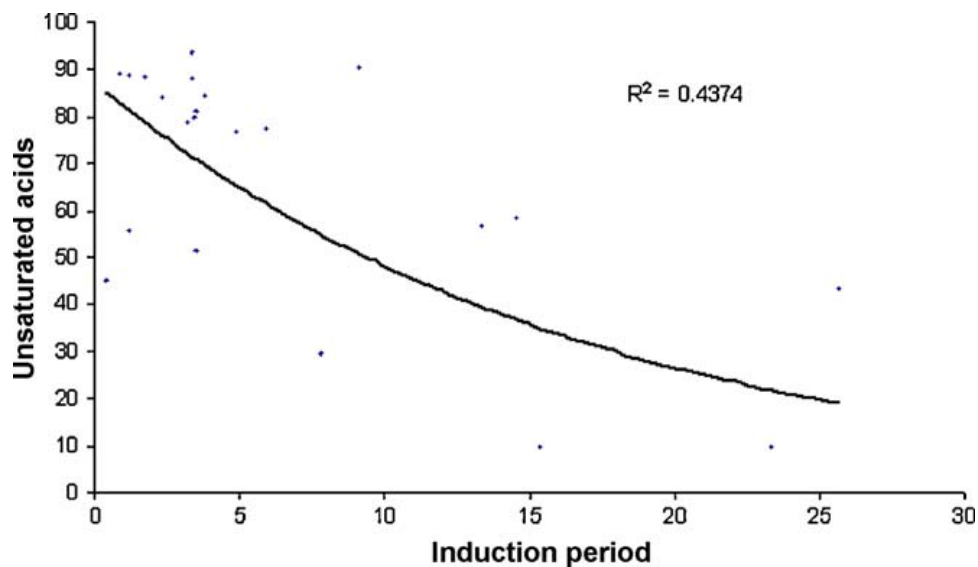
Εικόνα 9: Σειρά ευπάθειας στην οξειδωση για τα διαφορετικά ισομερή του λινελαϊκού οξέος.

Η σύσταση των λιπαρών οξέων έχει αποδειχθεί ότι έχει σημαντική επίδραση στην οξειδωση του ελαίου. Η γραφική παράσταση της περιόδου επαγωγής σε σχέση με το ποσοστό % των κορεσμένων λιπαρών οξέων εμφανίζεται στο ακόλουθο σχήμα 1, το οποίο δείχνει ότι η περίοδος επαγωγής αυξάνεται καθώς το ποσοστό % των κορεσμένων λιπαρών οξέων αυξάνεται στους μεθυλεστέρες.

Στο σχήμα 2 εμφανίζεται η μεταβολή της περιόδου επαγωγής με το ποσοστό % των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Όπως αναφέρεται, η τιμή της περιόδου επαγωγής αυξάνεται καθώς το ποσοστό % των ακόρεστων λιπαρών οξέων μειώνεται στους μεθυλεστέρες.



Σχήμα 1 : Μεταβολή της περιόδου επαγωγής με το ποσοστό % κορεσμένων λιπαρών οξέων στους μεθυλεστέρες



Σχήμα 2 : Μεταβολή στην περίοδο επαγωγής με το ποσοστό % των ακόρεστων λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες

Αν και η τιμή του R^2 και στα δυο γραφήματα βρίσκεται πολύ μικρή (0,4298 και 0,4374 αντίστοιχα), κάτι που μπορεί να οφείλεται στην παρουσία διάφορων ποσοτήτων μεθυλεστέρων διαφορετικών ελαίων ανάλογα με την τεχνολογία παραγωγής, η οποία περιλαμβάνει τον εξευγενισμό του βιοντήζελ, τα φυσικά αντιοξειδωτικά που είναι παρόν στις πρώτες ύλες μεταβιβάζονται μερικώς στους αντίστοιχους εστέρες σε ποικίλες συγκεντρώσεις.

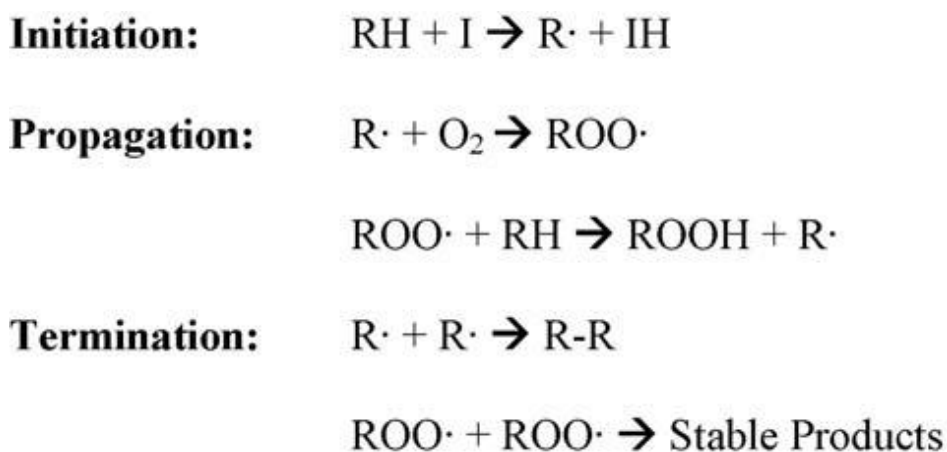
Ένας αριθμός μελετών έχει δείξει ότι η ανάπτυξη του ROOH με την πάροδο του χρόνου παρουσιάζει μία από τις δύο συμπεριφορές :

- i) Τα επίπεδα ROOH μπορούν να αυξηθούν, να φτάσουν σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο και μετά να παραμείνουν σε αυτό το επίπεδο σε σταθερή κατάσταση και
- ii) εναλλακτικά, τα επίπεδα ROOH μπορούν να αυξηθούν να φτάσουν σε ένα μέγιστο επίπεδο και στη συνέχεια να μειωθούν, χωρίς όμως να υπάρχει διαθέσιμη εξήγηση για αυτή την συμπεριφορά. Ωστόσο, οι παράγοντες όπως διαθεσιμότητα οξυγόνου, θερμοκρασία, βαθμός προϋπάρχουσας οξείδωσης και η παρουσία μετάλλων που καταλύουν την αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων, πιθανώς να εμπλέκονται στην πρόκληση της πρωτοβάθμιας οξείδωσης.

2.5.2 Πρωτοβάθμια οξείδωση

Η οξείδωση προκύπτει από ένα σύνολο αντιδράσεων που κατηγοριοποιούνται σαν έναρξη (Initiation), διάδοση (propagation) και τερματισμός (termination), όπως φαίνεται και στην εικόνα 10, η οποία δείχνει ότι στην πρώτη αντίδραση περιλαμβάνεται η απομάκρυνση του υδρογόνου από ένα άτομο άνθρακα για την παραγωγή μιας ελεύθερης ρίζας άνθρακα. Αν είναι παρόν ένα διατομικό οξυγόνο, τότε η μετέπειτα αντίδραση κατά την οποία σχηματίζεται μια υπεροξειδική ρίζα γίνεται εξαιρετικά γρήγορα ώστε να μην επιτρέπονται σημαντικές εναλλακτικές για την ελεύθερη ρίζα της καρβονυλικής ένωσης. Η υπεροξειδική ελεύθερη ρίζα δεν είναι τόσο αντιδραστική σε σχέση με την ελεύθερη ρίζα του άνθρακα, αλλά είναι επαρκώς αντιδραστική ώστε να αποσπά γρήγορα υδρογόνο από έναν άνθρακα για τον σχηματισμό μιας άλλης ρίζας άνθρακα και ενός υδροϋπεροξειδίου (ROOH). Η νέα ελεύθερη ρίζα άνθρακα μπορεί μετέπειτα να αντιδράσει με ένα διατομικό οξυγόνο, ώστε να συνεχιστεί ο κύκλος της διάδοσης. Αυτή η αλυσιδωτή αντίδραση τερματίζει όταν δύο ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν η μία με την άλλη για να δώσουν σταθερά προϊόντα.

Κατά τη διάρκεια της αρχικής φάσης της οξείδωσης, η συγκέντρωση του ROOH παραμένει πολύ χαμηλή μέχρι ένα χρονικό διάστημα, γνωστό ως περίοδος επαγωγής, να παρέλθει, που προσδιορίζεται από την οξειδωτική σταθερότητα του λιπαρού ελαίου ή του βιοντήζελ υπό συνθήκες καταπόνησης. Μόλις η επαγωγική περίοδος έχει επιτευχθεί, το επίπεδο του ROOH έχει αυξηθεί ραγδαία υποδηλώνοντας την έναρξη της συνολικής οξειδωτικής διαδικασίας. Άλλες ιδιότητες των λιπαρών ελαίων και του βιοντήζελ μπορούν να αλλάξουν άμεσα ή έμμεσα συσχετιζόμενες με την περίοδο επαγωγής του ROOH με παρόμοιο τρόπο.



Εικόνα 10 : Πρωτοβάθμια οξειδωτική αντίδραση

2.5.3 Δευτεροβάθμια οξείδωση

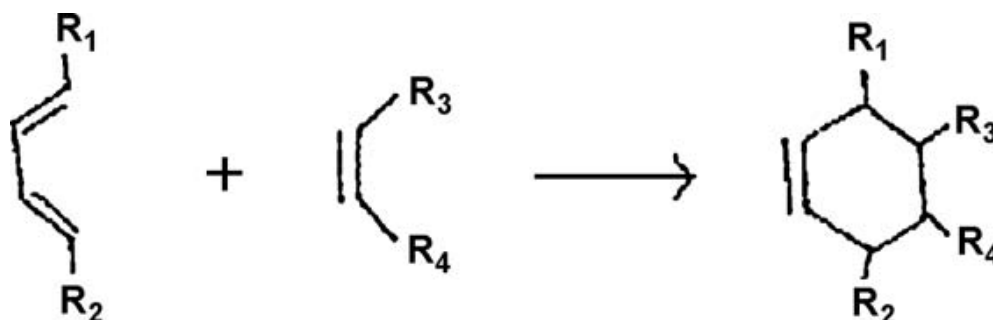
Μόλις τα υδροϋπεροξειδία των λιπαρών ελαίων σχηματιστούν, τελικά αποσυντίθενται για να σχηματίσουν αλδεΐδες όπως εξανάλες, επτανάλες και προπανάλη. Επιπρόσθετα, έχει ανιχνευθεί εξανάλη, πεντάνιο και 2,4-επταδιενάλη. Η αυξημένη οξύτητα είναι πάντα αποτέλεσμα της οξείδωσης των λιπαρών ελαίων και του βιοντήζελ που οδηγεί στο σχηματισμό μικρότερων αλυσίδων λιπαρών οξέων.

Καθώς τα υδροϋπεροξειδία αποσυντίθενται, η οξειδωτική σύνδεση των αλυσίδων των λιπαρών οξέων μπορεί να προκύψει για το σχηματισμό ειδών με υψηλότερα μοριακά βάρη, δηλαδή τον οξειδωτικό πολυμερισμό. Ένα από τα προφανή αποτελέσματα του σχηματισμού πολυμερών είναι η αύξηση του ιξώδους του ελαίου. Αυξημένα επίπεδα πολυακόρεστων αλυσίδων λιπαρών οξέων ενισχύουν τον οξειδωτικό πολυμερισμό στα λιπαρά έλαια. [37] Κατά την οξείδωση στον αέρα στους 250οC, το καρδαμέλαιο, υψηλής περιεκτικότητας σε λινελαϊκό(18:2) οξύ βρέθηκε να έχει πολύ περισσότερη αύξηση στο ιξώδες του απ' ό τι το καρδαμέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε ελαϊκό οξύ (18:1). Η αύξηση στο ιξώδες αποτελεί μια άμεση ένδειξη παρουσίας υλικών υψηλότερου μοριακού βάρους στα έλαια. [3]

2.6 Θερμική σταθερότητα

Η θερμική οξείδωση ορίζεται ως ο ρυθμός της αντίδρασης οξείδωσης που αυξάνει το βάρος του ελαίου και του λίπους εξαιτίας της έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασιακές συνθήκες. Σε επαρκώς υψηλές θερμοκρασίες, η μεθυλενοδιακοπτόμενη πολυακόρεστη ολεφινική δομή αρχίζει να ισομερίζεται σε πιο σταθερή συζευγμένη δομή. Μόλις αυτός ο ισομερισμός ξεκινήσει, μια συζευγμένη διενική ομάδα από μια αλυσίδα λιπαρού οξέος μπορεί να αντιδράσει με μόνο μια ολεφινική ομάδα από μια άλλη αλυσίδα λιπαρού οξέος για το σχηματισμό ενός κυκλοξενικού δακτυλίου. Αυτή η αντίδραση ανάμεσα σε μια συζευγμένη διολεφίνη και μια μονο-ολεφινική

ομάδα ονομάζεται αντίδραση Diels Alder και γίνεται σημαντική σε θερμοκρασίες των 250 °C ή και παραπάνω. Τα προϊόντα που σχηματίζονται ονομάζονται διμερή. Η αντίδραση Diels Alder εμφανίζεται παρακάτω στο σχήμα.



Σχήμα 3 Αντίδραση Diels Alder

Αυτή η αντίδραση καταλήγει στον σχηματισμό μιας καρβονυλικής ένωσης όπως μιας αλδεΐδης (που σχηματίζεται από τα υδροϋπεροξειδία) ή υψηλότερου μοριακού βάρους πολυμερών (που σχηματίζονται από υπεροξειδικές ρίζες) αυξάνοντας το ιξώδες του βιοντήζελ. Επιπλέον έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχει αρκετά μεγάλη έλλειψη βιβλιογραφίας, διαθέσιμη για τη θερμική σταθερότητα του βιοντήζελ. Ο Dunn έχει διερευνήσει την επίδραση της θερμοκρασίας με το Δείκτη Σταθερότητας του Ελαίου του βιοντήζελ και ανέφερε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας επιταχυνόταν η αντίδραση της οξειδωσης, κάτι που μείωνε το δείκτη σταθερότητας ελαίου των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (FAME).[40]

Πολλοί συγγραφείς έχουν αναφερθεί στην επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερότητα του βιοντήζελ. Ο Monyem κ.α. διερεύνησαν την θερμική σταθερότητα του βιοντήζελ υπό συνθήκες χρήσης σε προσομοίωση και ανέφεραν ότι η θερμοκρασία του καυσίμου αυξάνει την οξειδωτική διαδικασία, η οποία επιταχύνεται και καταλήγει στην αύξηση του ιξώδους του καυσίμου.[29] Οι Polavka κ.α. μελέτησαν την θερμοκρασιακή εξάρτηση της περιόδου επαγωγής της οξειδωσης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius.[41] Οι Hiroaki κ.α. αξιολόγησαν τη θερμική σταθερότητα του βιοντήζελ με υπερκάθαρη μεθανόλη και βρέθηκε ότι οι πολυακόρεστοι μεθυλέστερες των λιπαρών οξέων όπως ο λινολεϊκός (18:2) και ο λινολενικός (18:3) αποσυντίθενταν στους 350 °C /43MPa, συνοδευόμενοι από ισομερισμό cis-τύπου διπλών δεσμών σε trans-τύπο στους 350 °C /43MPa, ενώ μόνο ο λινολενικός υποβλήθηκε σε μια μικρή αλλαγή σε cis-trans ισομερισμό στους 270 °C /17MPa, χωρίς να χάνει απόδοση.[42] Επομένως, σύμφωνα με αυτές τις αποδείξεις διεξάχθηκε το συμπέρασμα ότι η επεξεργασία με υπερκρίτικη μεθανόλη χαμηλότερης των 300oc, κατά προτίμηση στους 270 °C , με πίεση υψηλότερη των 8,09 MPa, είναι κατάλληλη για την διατήρηση της μέγιστης απόδοσης και της θερμικής σταθερότητας του βιοντήζελ.

2.7 Σταθερότητα κατά την αποθήκευση

Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση είναι η ικανότητα του υγρού καυσίμου να αντιστέκεται στις μεταβολές των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών που επιφέρονται από την αλληλεπίδραση με το περιβάλλον του. Η αποδοχή του από τον καταναλωτή, η τυποποίηση και η διασφάλιση ποιότητας είναι βασικοί παράγοντες για την εισαγωγή του βιοντήζελ και των μιγμάτων του στην αγορά και η σταθερότητα κατά την αποθήκευση αποτελεί επίσης ένα τέτοιο κριτήριο. Η σταθερότητα του βιοντήζελ κατά την αποθήκευση φαίνεται πιο δύσκολη απ' ό,τι η αποθήκευση για το συμβατικό καύσιμο ντήζελ. Η αντίσταση του βιοντήζελ στην οξειδωτική υποβάθμιση κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης είναι ένα σημαντικό ζήτημα για την βιωσιμότητα και την αειφορία τέτοιων εναλλακτικών καυσίμων.[43]

Η οξείδωση των ακόρεστων εστέρων στο βιοντήζελ συμβαίνει κατά την επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και άλλες προοξειδωτικές συνθήκες κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας αποθήκευσης και υποβαθμίζει την ποιότητα του καυσίμου και κατ' επέκταση επηρεάζει αρνητικά την απόδοση του κινητήρα. Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση μπορεί να επηρεαστεί από την αλληλεπίδραση με προσμίξεις, το φως και παράγοντες που προκαλούν το σχηματισμό ιζημάτων, χρωματικές αλλαγές και άλλες αλλαγές που μειώνουν την διαύγεια του καυσίμου.

Πολλοί συγγραφείς έχουν πραγματοποιήσει δοκιμές μακροχρόνιας αποθήκευσης για την ποιότητα του βιοντήζελ και διερεύνησαν την επίδραση των φυσικών ιδιοτήτων του καυσίμου ως προς τον χρόνο. Αναφέρθηκε ότι το ιξώδες, η τιμή του υπεροξειδίου, η τιμή της οξύτητας και η πυκνότητα του βιοντήζελ αυξάνεται, αλλά η θερμότητα της καύσης μειώνεται όταν αποθηκεύεται για δυο χρόνια. Το ιξώδες και η τιμή της οξύτητας (που μπορούν έντονα να συσχετιστούν) άλλαξαν δραματικά σε διάστημα ενός έτους με διακύμανση του χρόνου επαγωγής με τη μέθοδο Rancimat ανάλογα με την τροφοδοσία, αλλά κατά τη διάρκεια 90ήμερων δοκιμών, σημαντικές αυξήσεις στο ιξώδες, την τιμή υπεροξειδίου, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, την τιμή της ανισιδίνης και την απορρόφηση UV παρατηρήθηκαν. Βιοντήζελ από διαφορετικές πηγές, αποθηκευμένο για 170-200 μέρες στους 20-22 °C δεν είχε αύξηση στις προδιαγραφές του ιξώδους και της τιμής της οξύτητας, αλλά ο χρόνος επαγωγής, ο οποίος μειώθηκε με την έκθεση στον αέρα και το φως βρέθηκε να έχει σημαντική επίδραση.

Ο Bondioli κ.α. [44] και ο Thompson κ.α. μελέτησαν την αλλοίωση των μεθυλεστέρων από κραμβέλαιο υπό διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης, συμπεριλαμβανομένου αλλαγών στην οξύτητα, την τιμή του υπεροξειδίου και το ιξώδες και βρέθηκε ότι η τιμή οξύτητας, η τιμή του υπεροξειδίου και το ιξώδες αυξάνονταν με την πάροδο του χρόνου.[45] Άλλοι συγγραφείς βρήκαν μια συσχέτιση ανάμεσα στην οξειδωτική σταθερότητα και την ποσότητα της τοκοφερόλης σαν φυσικό αντιοξειδωτικό. Ο Bouaid κ.α. μελέτησαν την σταθερότητα κατά την μακροχρόνια αποθήκευση του βιοντήζελ από ηλιέλαιο και τηγανισμένο λάδι υψηλής συγκέντρωσης σε ελαϊκό και έδειξαν ότι η τιμή οξύτητας, η πυκνότητα και το ιξώδες

μειώνονταν όσο αυξανόταν ο χρόνος αποθήκευσης ενώ η τιμή ιωδίου μειωνόταν.[43] Επιπρόσθετα, ο McCormick κ.α. βρήκαν ότι το πολυακόρεστο περιεχόμενο είχε την μεγαλύτερη επίδραση στην σταθερότητα του βιοντήζελ όσον αφορά την αύξηση δημιουργίας αδιάλυτων και την μείωση του χρόνου επαγωγής.[46]

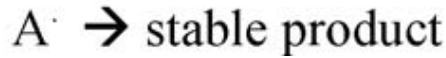
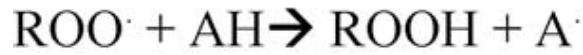
Η σταθερότητα κατά την αποθήκευση λίπους πουλερικών και μιγμάτων καυσίμου ντήζελ που μελετήθηκαν από τους Geller κ.α. ήταν σε σχέση με το ειδικό βάρος, το δυναμικό ιξώδες, συμπεριλαμβανομένων των επιδράσεων της διάβρωσης των καυσίμων από διάφορα μέταλλα.[47] Παρατηρήθηκε ότι, το ιξώδες και το ειδικό βάρος αυτών των βιοκαυσίμων άλλαζε πολύ λίγο μετά από μια αποθηκευτική περίοδο ενός χρόνου. Η προσθήκη του αντιοξειδωτικού έως και στο 100% ποσοστό του βιοκαυσίμου βρέθηκε πως ελαχιστοποιούσε τις αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες και στην καθίζηση κατά τη διάρκεια της μελέτης. Για τη διασφάλιση της κατάλληλης ανάμιξης απαιτούνταν ενέργεια, η οποία ακολουθούνταν από ομογενοποίηση για δεδομένες χρονικές περιόδους, υποδηλώνοντας έτσι ότι η ανάμιξη έπρεπε να πραγματοποιηθεί αμέσως πριν την χρήση των καυσίμων. Όσον αφορά στις διαβρωτικές ιδιότητες, ο ορείχαλκος και ο χαλκός βρέθηκαν επιρρεπείς στην προσβολή των βιοκαυσίμων ενώ ο 316 ανοξείδωτος χάλυβας όχι.

Ο Das κ.α. πραγματοποίησαν μακροχρόνια σταθερότητα για την αποθήκευση του βιοντήζελ που είχε παραχθεί από έλαιο Karanja και ανέφεραν ότι η οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων του ελαίου Karanja μειωνόταν, δηλαδή η τιμή του υπεροξειδίου και το ιξώδες αυξανόταν με αύξηση του αποθηκευτικού χρόνου του βιοντήζελ. Τα δείγματα που είχαν αποθηκευτεί «ανοιχτά στον αέρα μέσα στο δωμάτιο» και αυτά που είχαν αποθηκευτεί «εκτεθειμένα σε μέταλλο και αέρα» είχαν υψηλές τιμές υπεροξειδίου και ιξώδους σε σύγκριση με άλλες συνθήκες, συνεπώς ήταν πιο ευαίσθητα στην οξειδωτική υποβάθμιση. [3]

2.8 Αντιοξειδωτικά - Τύποι αντιοξειδωτικών

Η οξείδωση δεν μπορεί να προληφθεί ολοκληρωτικά αλλά μπορεί να επιβραδυνθεί σημαντικά με την χρήση αντιοξειδωτικών, που είναι χημικά τα οποία αναστέλλουν την οξειδωτική διαδικασία. Συγκεκριμένα, αντιοξειδωτικό καλείται ένα μόριο που έχει την ικανότητα να εμποδίζει την οξείδωση άλλων μορίων, τερματίζοντας τις αλυσιδωτές αντιδράσεις της οξείδωσης. Η προσθήκη των αντιοξειδωτικών γίνεται προκειμένου να βελτιωθεί η οξειδωτική σταθερότητα.

Δύο τύποι αντιοξειδωτικών είναι γενικά διαδεδομένοι : αυτοί που σπάνε την αλυσίδα και αυτοί που αποσυνθέτουν το υδροϋπεροξειδίο. Η βιβλιογραφία που σχετίζεται με τους αποικοδομητές υδροϋπεροξειδίου είναι σπάνια.



Εικόνα 11. Μηχανισμός αντιοξειδωτικών κατά τον οποίο σπάει η αλυσίδα

Οι δύο πιο κοινοί τύποι αντιοξειδωτικών που σπάνε την αλυσίδα είναι τα φαινολικά και τα αμινικά. Σχεδόν όλη η δουλειά που σχετίζεται με την σταθερότητα των λιπαρών και τις εφαρμογές των εστέρων περιορίζεται στον φαινολικό τύπο του αντιοξειδωτικού. Ο μηχανισμός όλων των αντιοξειδωτικών που σπάνε την αλυσίδα εμφανίζεται στην παραπάνω εικόνα 11.

Όπως φαίνεται το αντιοξειδωτικό περιέχει ένα αρκετά ασταθές υδρογόνο το οποίο εύκολα αποσπάται από μία υπεροξειδική ρίζα απ' ότι το λιπαρό ή έναν εστέρα υδρογόνου. Η προκύπτουσα ελεύθερη ρίζα αντιοξειδωτικού είναι είτε σταθερή είτε περαιτέρω αντιδρά για το σχηματισμό ενός σταθερού μορίου που αντιστέκεται στην αλυσίδα της οξειδωτικής διαδικασίας. Ωστόσο τα αντιοξειδωτικά που σπάνε την αλυσίδα διακόπτουν την οξειδωτική αλυσιδωτή αντίδραση ώστε να αυξηθεί η σταθερότητα. Η αποτελεσματικότητα του αντιοξειδωτικού γενικά μετράται με την αξιολόγηση ενός λιπαρού είτε ενός μορίου εστέρα τόσο με όσο και χωρίς αντιοξειδωτικό και εξαρτάται από μια ποικιλία παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου της σύνθεσης των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, την ποσότητα των φυσικών αντιοξειδωτικών και τις συνθήκες αποθήκευσης. [10]

2.8.1 Πηγές αντιοξειδωτικών

Στα λιπαρά και τους εστέρες, τα αντιοξειδωτικά μπορούν να προέλθουν από δύο πηγές : τα φυσικά αντιοξειδωτικά και τα συνθετικά αντιοξειδωτικά. Πολλές μελέτες είναι διαθέσιμες, δείχνοντας την επίδραση των αντιοξειδωτικών στην σταθερότητα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων.

2.8.2 Φυσικά αντιοξειδωτικά

Η τοκοφερόλη είναι μια φαινολική ένωση που υπάρχει σε 4 ισομερή (α,β,γ,δ), όλα από τα οποία υπάρχουν φυσικά στα φυτικά έλαια. Ανάλογα με τις συνθήκες επεξεργασίας των λιπαρών, οι τοκοφερόλες μπορούν να διατηρηθούν, να χαθούν μερικώς ή και τελείως. Κατά ένα παρόμοιο τρόπο, η διαδικασία μετεστεροποίησης του βιοντήζελ, μπορεί να απομακρύνει οποιοσδήποτε τοκοφερόλες που αρχικά ήταν παρούσες στο φυτικό έλαιο.

Ακατέργαστα φυτικά έλαια που περιέχουν φυσικά αντιοξειδωτικά, συνήθως φαίνεται να βελτιώνουν την οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με τα εξευγενισμένα έλαια,

αλλά δεν πληρούν άλλες προδιαγραφές των καυσίμων. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά έχουν επίσης προστεθεί σκοπίμως στο βιοντήζελ για τη διερεύνηση της αντιοξειδωτικής συμπεριφοράς του.

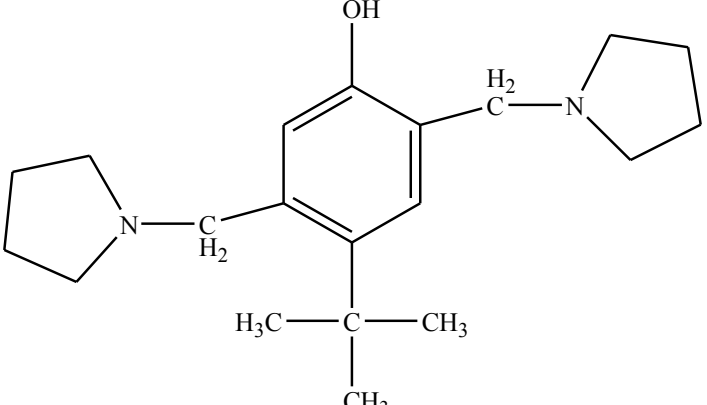
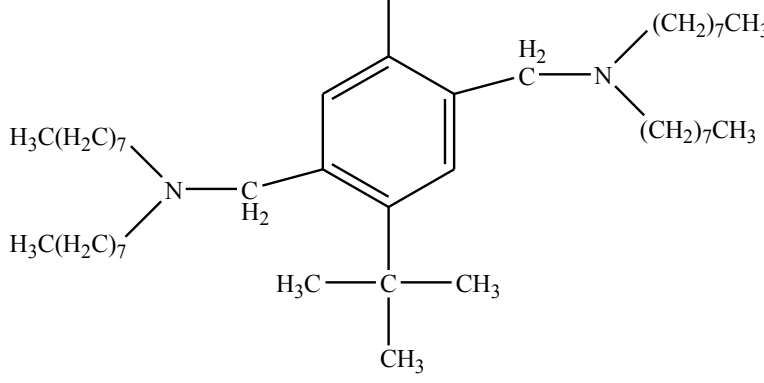
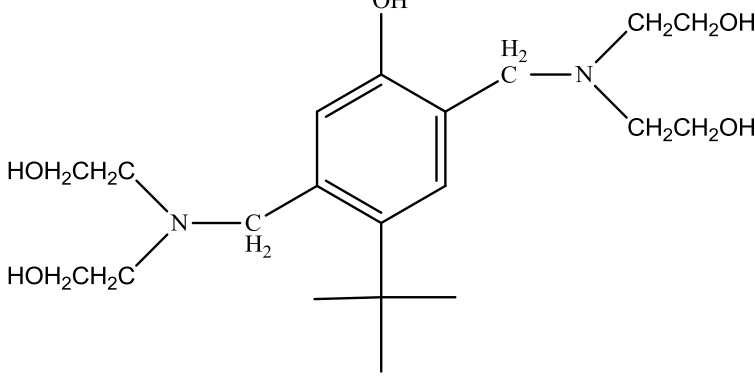
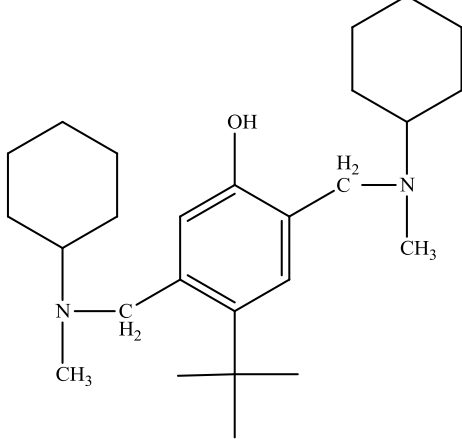
Μολονότι πολυάριθμες αναφορές είναι διαθέσιμες για την επίδραση των φυσικών και συνθετικών αντιοξειδωτικών στην σταθερότητα των ελαίων και των λιπαρών, ελάχιστη βιβλιογραφία είναι διαθέσιμη για την επίδραση των αντιοξειδωτικών στην συμπεριφορά των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων που χρησιμοποιούνται ως βιοντήζελ. Οι Mittelbach και Schober μελέτησαν την επιρροή ενός αριθμού φυσικών και συνθετικών αντιοξειδωτικών στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων από διαφορετικές πρώτες ύλες και ανέφεραν ότι η επίδραση του τύπου και της ποσότητας των αντιοξειδωτικών σε δείγματα βιοντήζελ πληρούσε τις απαιτήσεις των τωρινών προδιαγραφών του βιοντήζελ.[49]

Οι Tahmasebi κ.α. έχουν αναφέρει τις επιδράσεις των διάφορων ποσοτήτων τοκοφερόλης που εκχυλίζεται από άλευρο σίτου στην οξείδωση καθαρού βιοντήζελ (100%). Σε αυτή την μελέτη, η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ βασίζεται σε υψηλή συγκέντρωση ελαϊκού οξέος από ηλιέλαιο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και μελετήθηκε η κατανομή χρησιμοποιώντας διαφορετικά ποσοστά αλεύρου σίτου σε πρόσμιξη με μυκοτοξίνες (άχρηστο για την ανθρώπινη κατανάλωση) σαν φυσικά αντιοξειδωτικά. Βρέθηκε ότι η οξειδωτική επίδραση αυξανόταν με αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι ένα βέλτιστο σημείο, πέρα από το οποίο, η αύξηση της αντιοξειδωτικής επίδρασης με τη συγκέντρωση του ήταν σχετικά μικρή.[51]

Οι Frohlich και Schober μελέτησαν την επίδραση των τοκοφερολών στην οξειδωτική σταθερότητα των μεθυλεστέρων και διαπίστωσαν ότι οι ρυθμοί απενεργοποίησης των τοκοφερολών αυξάνονταν με την ακορεστότητα του συγκεκριμένου μεθυλεστέρα. Ενώ η α-τοκοφερόλη βρέθηκε να είναι σχετικά αδύναμη, τόσο οι β- όσο και οι γ-τοκοφερόλες αύξαναν τις περιόδους επαγωγής σημαντικά και μπορούσαν να προστεθούν στους μεθυλεστέρες σαν φυσικά αντιοξειδωτικά.[51]

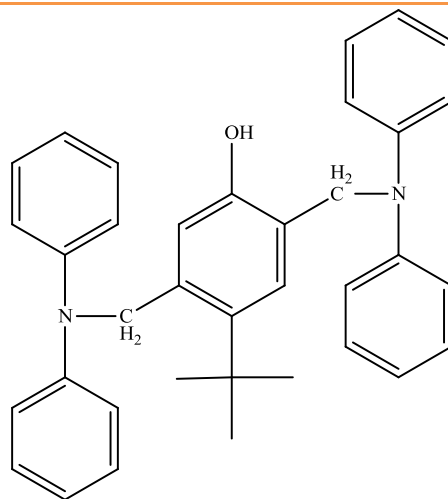
2.8.3 Συνθετικά αντιοξειδωτικά

Αυτά τα αντιοξειδωτικά μπορούν να προστεθούν σε έλαια ή στο βιοντήζελ για την αύξηση της σταθερότητας τους. Διαφορετικά συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν διαφορετικά αποτελέσματα στην σταθερότητα του βιοντήζελ, ανάλογα τις πρώτες ύλες, χωρίς να επηρεάζονται οι ιδιότητες όπως ιξώδες, CFPP(ψυχρό σημείο απόφραξης φίλτρου), πυκνότητα, υπόλειμμα άνθρακα και θεϊκή τέφρα, εκτός από την τιμή οξύτητας, η οποία φαίνεται να επηρεάζεται ελαφρώς από την προσθήκη των αντιοξειδωτικών. Πολυάριθμες μελέτες έχουν αξιολογήσει την επίδραση των ποικίλων συνθετικών αντιοξειδωτικών των λιπαρών και των εστέρων. Στη συγκεκριμένη εργασία, μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα 8 αντιοξειδωτικών, η ονοματολογία και η δομή των οποίων εμφανίζεται παρακάτω.

No	Ονοματολογία αντιοξειδωτικού	Χημική δομή
1	<i>4-tert-butyl-2,5-bis(pyrrolidinylmethyl)-1-benzenol</i>	
2	<i>4-tert-butyl-2,5-bis(dioctylamino)-1-benzenol</i>	
3	<i>4-tert-butyl-2,5-bis(diethylaminomethyl)-1-benzenol</i>	
4	<i>4-tert-butyl-2,5-bis(N-Methylcyclohexylaminomethyl)-1-benzenol</i>	

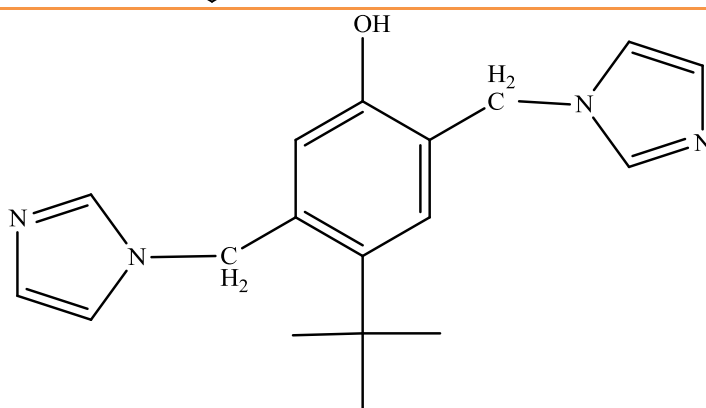
5

*4-tert-butyl-2,5-bis
(diphenylaminomethyl)-1- benzenol*



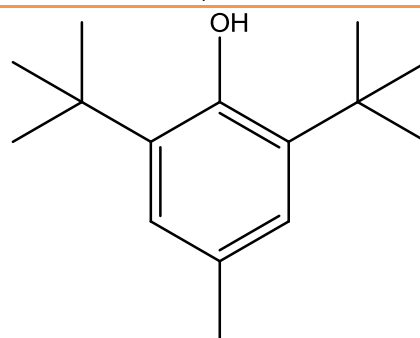
6

*4-tert-butyl-2,5-bis (imidazolinomethyl)-
1- benzenol*



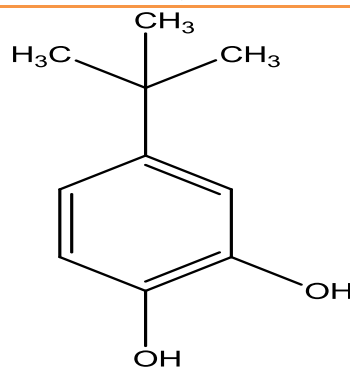
7

*Butylated hydroxytoluene (BHT)
(εμπορικό πρόσθετο)*



8

*4-tert-Butylcatechol (TBC)
(εμπορικό πρόσθετο)*



2.9 Κινητική οξείδωσης του βιοντήζελ με προσθήκη οξειδωτικού μέσου

Τα αντιοξειδωτικά στο βιοντήζελ παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της διάρκειας της περιόδου επαγωγής (IP). Έστω ότι γίνεται χρήση του αντιοξειδωτικού BHT, το οποίο στην αρχή του οξειδωτικού τεστ (μέσω συσκευής Rancimat) έχει συγκέντρωση C_0 . Καθώς προχωράει ο χρόνος οξείδωσης, η συγκέντρωση του BHT μειώνεται και στο τέλος του χρόνου επαγωγής η συγκέντρωση του γίνεται C_{cr} όταν $t = IP - IP_{orig}$. Η τιμή της συγκέντρωσης αυτής, είναι η κρίσιμη τιμή κάτω από την οποία δεν επιφέρεται επιβράδυνση της οξείδωσης του βιοντήζελ. Συνεπώς, το ποσοστό κατανάλωσης των αντιοξειδωτικών θεωρείται με βάση την κινητική πρώτης τάξης, η οποία έχει τη μορφή:

$$dC / dt = -k_f C, (1) \text{ όπου}$$

k_f : είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης της κατανάλωσης του αντιοξειδωτικού. Η σταθερά αυτή εκφράζει την εξάρτηση του ρυθμού κατανάλωσης του αντιοξειδωτικού από την συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού C .

C : συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού BHT

t : περίοδος επαγωγής (σύμφωνα με τη συσκευή Rancimat)

Με ολοκλήρωση της (1) με όρια συγκέντρωσης από C_0 - C_{cr} και χρονικά όρια από $t=0$ μέχρι $t=IP-IP_{orig}$ προκύπτει ότι :

$$\int_{C_0}^{C_{cr}} \frac{dC}{C} = \int_0^{IP-IP_{orig}} k_f \cdot dt (2)$$

Σύμφωνα με τη σχέση (2) η σχέση ανάμεσα στο $\ln C_0$ και τη διαφορά $IP-IP_{orig}$ είναι γραμμική όπως εμφανίζεται παρακάτω :

$$\ln C_0 = k_f (IP - IP_{orig}) + \ln C_{cr} (3)$$

Επιπλέον, η συνάρτηση της συγκέντρωσης C με τον χρόνο αποθήκευσης (t_s) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνεται από την (4) :

$$C = C_0 e^{-k_f t_s} (4)$$

Η τιμή της σταθεράς k_f στη θερμοκρασία που αποθηκεύεται υπολογίζεται βασιζόμενη στην εξίσωση Arrhenius. Αντίστοιχα, η περίοδος επαγωγής κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση μπορεί να προβλεφθεί με αντικατάσταση της C_0 με C στην (3). [12]

ΜΕΡΟΣ Β : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Χρόνος οξείδωσης

3.1 Σκοπός - Εισαγωγή

Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής άσκησης ήταν η μελέτη της αποτελεσματικότητας των ακόλουθων αντιοξειδωτικών σε τρεις τύπους μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων από ηλιέλαιο (SunME), σογιέλαιο (SME) και χρησιμοποιημένο μαγειρεμένο λάδι (UFOME) :

A1) 4-tert-butyl-2,5,-bis(pirrolidinylmethyl)-1-benzenol

A2) 4-tert-butyl-2,5-bis(dioctylamino)-1-benzenol

A3) 4-tert-butyl-2,5-bis (diethylaminomethyl)-1- benzenol

A4) 4-tert-butyl-2,5-bis (N-Methylcyclohexylaminomethyl)-1- benzenol

A5) 4-tert-butyl-2,5-bis (diphenylaminomethyl)-1- benzenol

A6) 4-tert-butyl-2,5-bis (imidazolinomethyl)-1- benzenol

A7) butylated hydroxytoluene (BHT)*

A8) 4-tert-butylcatechol (TBC)*

*Τα πρόσθετα A7 και A8 είναι εμπορικά.

Σημείωση : για λόγους ευκολίας ανάγνωσης των διαγραμμάτων, η ονομασία των αντιοξειδωτικών μέσων στις επόμενες ενότητες θα γίνεται με αυτή την κωδικοποίηση.

3.2 Διαδικασία εστεροποίησης και μετεστεροποίησης

Μετεστεροποίηση

Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης των παραπάνω ελαίων διεξήχθησαν σε σφαιρική φιάλη των 500 ml, η οποία με κατάλληλη συνδεσμολογία ενώθηκε με ψυκτήρα, ο οποίος συνδεόταν με μια βρύση. Ο ψυκτήρας διοχετευόταν με κρύο νερό για την υγροποίηση των ατμών της μεθανόλης, οι οποίοι λόγω σημείου ζέσεως εξατμίζονταν και ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το μεθοξείδιο του νατρίου. Οι μετεστεροποιήσεις πραγματοποιήθηκαν με απόλυτη μεθανόλη 100%, σε μοριακή αναλογία 6:1 και συγκέντρωση καταλύτη 0,7%. Μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων, η γλυκερίνη διαχωρίστηκε λόγω του ειδικού της βάρους. Ο καταλύτης απομακρύνθηκε με εκπλύσεις θερμού απιονισμένου νερού. Η πλήρης απομακρυνση του καταλύτη ελέγχθηκε με τιτλοδοτήσεις δείκτη φαινολοφθαλείνης. Η περίσσεια μεθανόλης καθώς και η υγρασία απομακρύνθηκαν με την διαδικασία της απόσταξης υπό κενό. Οι τελικοί παραγόμενοι μεθυλεστέρες ξηράνθηκαν με άνυδρο θειικό νάτριο.

Εστεροποίηση

Για το μαγειρεμένο έλαιο (U.F.O.) προηγήθηκε της μετεστεροποίησης το στάδιο της εστεροποίησης. Συγκεκριμένα, η αντίδραση της εστεροποίησης διεξάχθηκε σε σφαιρική φιάλη των 500ml, η οποία, όπως στην αντίδραση της μετεστεροποίησης, με κατάλληλη συνδεσμολογία ενώθηκε με ψυκτήρα, ο οποίος συνδεόταν με μια βρύση. Ο ψυκτήρας και πάλι διοχετευόταν με κρύο νερό για την υγροποίηση των ατμών της μεθανόλης, οι οποίοι λόγω σημείου ζέσεως εξατμίζονταν και ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το θειικό οξύ. Οι εστεροποιήσεις πραγματοποιήθηκαν με απόλυτη μεθανόλη 100%, σε μοριακή αναλογία 12:1 και συγκέντρωση καταλύτη 1%. Στο στάδιο αυτό δεν σχηματίζεται γλυκερίνη, ενώ ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε, απομακρύνθηκε με συνεχόμενες εκπλύσεις κρύο απιονισμένου νερού. Η πλήρης απομάκρυνση του καταλύτη ελέγχθηκε με τιτλοδοτήσεις δείκτη φαινολοφθαλείνης. Η περίσσεια μεθανόλης καθώς και η υγρασία (που δημιουργήθηκε λόγω των εκπλύσεων), απομακρύνθηκαν μέσω της απόσταξης υπό κενό. Μετά από αυτό το στάδιο, το έλαιο οδηγήθηκε στο στάδιο της μετεστεροποίησης.

Ενδεικτικά παρακάτω παρατίθενται κάποιες φωτογραφίες από μεθυλεστέρες κατά τη διάρκεια του εξευγενισμού τους.



Εικόνα 12 (αριστερά). Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) από μαγειρεμένο έλαιο. Χαρακτηριστικό είναι το έντονο καφέ χρώμα. Η πάνω στοιβάδα περιέχει τους μεθυλεστέρες, ενώ η κάτω στοιβάδα περιλαμβάνει την γλυκερίνη, η οποία απομακρύνεται στη συνέχεια.

Εικόνα 13 (δεξιά) Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) από σογιέλαιο. Στο στάδιο αυτό έχει απομακρυνθεί η γλυκερίνη και γίνονται διαδοχικές εκπλύσεις με ζεστό νερό για την απομάκρυνση των σαπώνων, οι οποίες καθιστούν θολή την κάτω στοιβάδα. Με συνεχόμενες εκπλύσεις η κάτω στοιβάδα γίνεται διαυγής.



3.3 Αποτελέσματα φυσικοχημικών ιδιοτήτων

Στους πίνακες που ακολουθούν, απεικονίζονται τα αποτελέσματα, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ελαίων και των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες των ελαίων

Ιδιότητες	Μονάδες μέτρησης	Ηλιέλαιο	Σογιέλαιο	Χρησιμοποιούμενα λάδια τηγανίσματος	Μέθοδος
Ποκνότητα	(kg/m ³ , 15 ^o C)	921,7	913,8	926	EN ISO 12185
Κινηματικό ιξώδες	(cSt, 40 ^o C)	32,6	33,2	40,2	EN ISO 3104
Σημείο ανάφλεξης	(^o C)	272	268	286	EN ISO 2719
Αριθμός ιωδίου	(cg I/g oil)	132	100	108	EN 14111
Αριθμός οξύτητας	(mg KOH/g)	0,33	0,25	1,7	EN 14104
Βαθμός σαπωνοποίησης	(mg KOH/g)	192	196	193	AOCS CD3 1993
Περιεκτικότητα σε νερό	(mg/kg)	347	274	1200	EN ISO 12937
Περιεκτικότητα σε θείο	(mg/kg)	1	2	6	EN ISO 20846
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	(% m/m)	0,03	0,09	0,181	EN ISO 10370

Πίνακας 2: Σύσταση FAME (% m/m)

Λιπαρά οξέα	Χημική δομή	SunME	SME	UFOME
Λαυρικό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	0,00	0,00	0,00
Μυριστικό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	0,00	0,00	0,00
Παλμιτικό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	6,20	9,16	16,73
Παλμιτολεϊκό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	0,10	0,01	2,36
Στεατικό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	3,70	3,03	2,56
Ελαϊκό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	25,20	30,01	59,54
Λινελαϊκό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₂ CH=CH) ₂ (CH ₂) ₇ COOH	63,10	47,98	14,34
Λινολεϊνικό Οξύ	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₃ (CH ₂) ₇ COOH	0,30	6,28	0,67
Εικοσενοϊκό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH=CH(CH ₂) ₈ COOH	0,20	0,00	0,00
Βεχενικό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	0,70	0,00	0,00
Ερουκικό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	0,10	0,00	0,00
Λιγνοκερικό Οξύ	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	0,20	0,00	0,00

Πίνακας 3 : Φυσικοχημικές ιδιότητες FAME

Ιδιότητες	Μονάδες μέτρησης	SunME	SME	UFOME	Όρια EN 14214	Μέθοδος
Πυκνότητα	(kg/m ³ , 15 ° C)	885	879	886	860-900	EN ISO 3104
Κινηματικό ιξώδες	(cSt, 40 ° C)	4,7	4,56	4,8	3,50-5,00	EN ISO 3104
Σημείο ανάφλεξης	(° C)	>101	>101	186	120 min	EN ISO 2719
Περιεκτικότητα σε θείο	(mg/kg)	3,7	2,5	8	10 max	EN ISO 20846
Σημείο απόφραξης ψυχρής ροής (CFPP)	(° C)	-3	-2	3	+5 max	EN 116
Περιεκτικότητα σε τέφρα	(mg KOH/kg)	<0,01	<0,01	<0,01	0,02 max	EN ISO 6245
Περιεκτικότητα σε νερό	(mg/kg)	154	208	650	500 max	EN ISO 12937
Ανθρακούχο Υπόλειμμα	(% m/m)	0,02	0,01	0,16	0,3 max	EN ISO 10370
Θερμογόνος δύναμη	(MJ/kg)			38,2	...	ISO 1928
Αριθμός οξύτητας	(mg KOH/g)	0,15	0,19	1,2	0,5 max	EN 14104
Οξειδωτική Σταθερότητα, 110 °C	H	2,22	4,5	2,5	6 min	EN 14112
Περιεκτικότητα σε φώσφορο	(mg/kg)	4	2	4	10 max	EN 14107
Περιεκτικότητα σε μονογλυκερίδια	(% m/m)	0,48	0,51	0,52	0,80 max	EN 14105
Περιεκτικότητα σε διγλυκερίδια	(% m/m)	0,15	0,10	0,19	0,20 max	EN 14105
Περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια	(% m/m)	0,09	0,09	0,18	0,20 max	EN 14105
Ελεύθερη γλυκερόλη	(% m/m)	0,02	0,01	0,09	0,02 max	EN 14105/14106
Ολική γλυκερόλη	(% m/m)	0,15	0,18	0,17	0,25 max	EN 14105
Περιεκτικότητα σε εστέρες	(% m/m)	96,8	96,5	96,2	96,5 min	EN-14214

Οι τρεις τύποι των μεθυλεστέρων μελετήθηκαν όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους, ώστε να εντοπισθεί κατά πόσο οι ποιοτικοί παράμετροι τους, είναι εντός του ευρωπαϊκού προτύπου EN-14214. Τα αποτελέσματα δίνονται στον παραπάνω πίνακα. Έχει παρατηρηθεί ότι τα είδη των μεθυλεστέρων που παρήχθησαν πληρούν το ευρωπαϊκό πρότυπο του ιξώδους, ενώ η πυκνότητά τους ήταν μεταξύ 860 και 900 kg/m³. Το σημείο ανάφλεξης αποδείχθηκε ότι είναι υψηλότερο από 101 ° C, το οποίο έχει οριστεί ως το χαμηλότερο όριο από την ευρωπαϊκή προδιαγραφή. Επίσης, η περιεκτικότητα σε εστέρες είναι σύμφωνα με τα ελάχιστα απαιτούμενα όρια που αναφέρονται στο EN-14214 (ελάχιστο 96.5% m / m), εκτός από τους μεθυλεστέρες των χρησιμοποιημένων ελαίων τηγανίσματος. Η περιεκτικότητα σε θείο έχει αποδειχθεί ότι είναι σχεδόν στο μηδέν για τα δείγματα βιοντήζελ. Όμως, οι μεθυλεστέρες των χρησιμοποιημένων ελαίων τηγανίσματος

αποδείχθηκαν μη ικανοποιητικοί όσον αφορά την προδιαγραφή EN 14214 για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του νερού, καθώς ξεπέρασαν τα 500 mg / kg. Όσον αφορά το βαθμό οξύτητας των τριών τύπων των μεθυλεστέρων, υπάρχει μια διαφορά στο αποτέλεσμα. Το βιοντήζελ που προέρχεται από χρησιμοποιούμενο λάδι τηγανίσματος, δεν τηρεί την Ευρωπαϊκή προδιαγραφή. Επίσης, το υπόλειμμα άνθρακα είναι μέσα στα απαιτούμενα όρια που δίνονται από το EN 14214 (μέγιστο 0,30% m / m).

Στο πρότυπο EN 14214, η ιδιότητα του σημείου απόφραξης ψυχρής ροής δεν έχει καθοριστεί, δεδομένου ότι είναι διαφορετική σε κάθε χώρα. Στις μεσογειακές χώρες, τα απαιτούμενα όρια για το σημείο απόφραξης ψυχρής ροής των αυτοκινήτων ντήζελ χωρίζεται σε χειμερινό και καλοκαιρινό βαθμό. Το χειμερινό όριο είναι -10°C , ενώ για το καλοκαίρι είναι 5°C . Οι τιμές του CFPP, όπως αυτές υποδεικνύονται στον πίνακα, δείχνουν ότι το βιοντήζελ από χρησιμοποιημένα λάδια τηγανίσματος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο για το καλοκαιρινό πετρέλαιο κίνησης. Όσον αφορά το βιοντήζελ από ηλιέλαιο, η τιμή του φτάνει πηγαίνει τους -3°C , ενώ, για το βιοντήζελ από σογιέλαιου φτάνει τους -2°C . Κατά συνέπεια οι δύο τύποι των μεθυλεστέρων που παράγονται μπορούν να χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα του καλοκαιρινού πετρελαίου κίνησης. [52]

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

3.4 Προετοιμασία μίγματος βιοντήζελ-αντιοξειδωτικού

Όργανα / υλικά

Για το συγκεκριμένο μέρος του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα :

- ✓ Ζυγός ακριβείας
- ✓ Δοκιμαστικοί σωλήνες
- ✓ Ποτήρια ζέσεως των 100ml
- ✓ Μαγνητικός αναδευτήρας
- ✓ Θερμαντική συσκευή
- ✓ Σπαθίδα
- ✓ Σύριγγες
- ✓ Πιπέτες Pasteur

Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία του μίγματος ήταν τα ακόλουθα :

- ✓ Καύσιμα βάσης (SunME,SME,UFOME)
- ✓ Αντιοξειδωτικά (Ant1-Ant8)

Εκτέλεση

Αρχικά γίνεται η παρασκευή του μίγματος FAME –αντιοξειδωτικού σε συγκέντρωση 1200 ppm. Συγκεκριμένα, ζυγίζονται με χρήση ζυγού ακριβείας, 0,06 g του κάθε αντιοξειδωτικού μέσα σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια, προστίθενται 49,94 g FAME και από το διάλυμα που προκύπτει κάθε φορά παρασκευάζονται οι ακόλουθες συγκεντρώσεις μίγματος, οι οποίες έχουν τελική μάζα 9 g.

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις του εκάστοτε μίγματος και η ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν από το διάλυμα των 1200ppm και του FAME.

Πίνακας 4 : Συγκεντρώσεις μίγματος FAME-αντιοξειδωτικού/μεθοδολογία παρασκευής τους

Συγκέντρωση (ppm)	Μεθοδολογία παρασκευής
200	1,5g δ/τος X+7,5g FAME
400	1,5g δ/τος X+7,5g FAME
600	1,5g δ/τος X+7,5g FAME
800	1,5g δ/τος X+7,5g FAME
1000	1,5g δ/τος X+7,5g FAME

X: διάλυμα συγκέντρωσης 1200ppm

Από τα 9 g του κάθε διαλύματος, χρησιμοποιούνται 3g για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας με συσκευή Rancimat και 5mL για τη συσκευή PetroOXY.

3.5 Προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας

Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν με χρήση της μεθόδου Rancimat. Επιπλέον προσδιορισμός της οξειδωτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο ASTM D7525 με Petrooxy.

3.5.1 Μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο Rancimat

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

Αρχή της μεθόδου

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

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

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

Αντιδραστήρια και υλικά

Γίνεται χρήση αντιδραστηρίων μόνο συγκεκριμένου βαθμού καθαρότητας και υπερκάθαρο νερό (HPLC). Συγκεκριμένα :

- Τριαδικό μίγμα διαλυτών, αποτελούμενο από μεθανόλη / τολουόλιο / ακετόνη 1:1:1 (κατ' όγκο)

- Αλκαλικό διάλυμα καθαρισμού εργαστηριακού εξοπλισμού
- 2-Προπανάλη

Εξοπλισμός

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

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

A1) Φίλτρο αέρα (air filter), το οποίο περιλαμβάνει σωλήνα, στο άκρο του οποίου έχει προσαρμοστεί ένα διηθητικό χαρτί. Ο σωλήνας είναι ένα μοριακό κόσκινο, συνδεδεμένο στο τέλος μιας αναρροφητικής αντλίας.

A2) Αντλία διαφράγματος (gas diaphragm pump) εφοδιασμένη με αέριο. Η ροή είναι ρυθμιζόμενη με τιμή 10 L/h σε συνδυασμό με μια συσκευή η οποία ελέγχει το βαθμό ροής είτε χειροκίνητα είτε μηχανικά με μέγιστη απόκλιση ± 1 L/h από την αρχική τιμή.

A3) Δοχεία αντίδρασης (reaction vessels) από βοριοπυριτική ύαλο, εφοδιασμένα με ειδικό καπάκι. Κάθε καπάκι πρέπει να περιλαμβάνει ένα σωλήνα για την είσοδο αερίου (air inlet) και ένα σωλήνα για την έξοδο. Επιπλέον, σε κάθε δοχείο αντίδρασης περιέχεται δείγμα καυσίμου (oil sample).

A4) Δοχεία μέτρησης (measuring vessels) τα οποία περιέχουν νερό HPLC ως μέσο μέτρησης (absorption solution). Διαθέτουν ενσωματωμένο σωλήνα για την είσοδο του αέρα και των πτητικών συστατικών που απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της οξείδωσης.

A5) Ηλεκτρόδια (electrode or conductivity cell), για τη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας, με κλίμακα μέτρησης από 0 μ S/cm σε αναλογία με τις διαστάσεις του δοχείου μέτρησης.

A6) Συσκευή μέτρησης και καταγραφής (measuring and recording apparatus) αποτελούμενη από :

- 1) Έναν ενισχυτή
- 2) Μια συσκευή εγγραφής για την καταγραφή του σήματος των ηλεκτροδίων

A7) Θερμόμετρο επαφής (contact thermometer), βαθμονομημένο ανά 0,1 °C ή θερμοστοιχείο Pt100 για την μέτρηση της θερμοκρασίας του δοχείου. Η κλίμακα θερμοκρασίας είναι 0-150 °C.

A8) Μονάδα θέρμανσης (heating block) από χυτό αλουμίνιο ρυθμιζόμενη σε θερμοκρασίες $150 \pm 0,1$ °C. Η μονάδα αυτή πρέπει να περιλαμβάνει θέσεις για δοχεία αντίδρασης και ένα στενό άνοιγμα για το θερμόμετρο επαφής στη συγκεκριμένη περίπτωση η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 110 °C. Εναλλακτικά, μπορεί να

χρησιμοποιηθεί θερμόλουτρο, συμπληρωμένο με έλαιο κατάλληλο σε θερμοκρασίες μέχρι και 150 °C ρυθμιζόμενο ανά 0,1 °C.

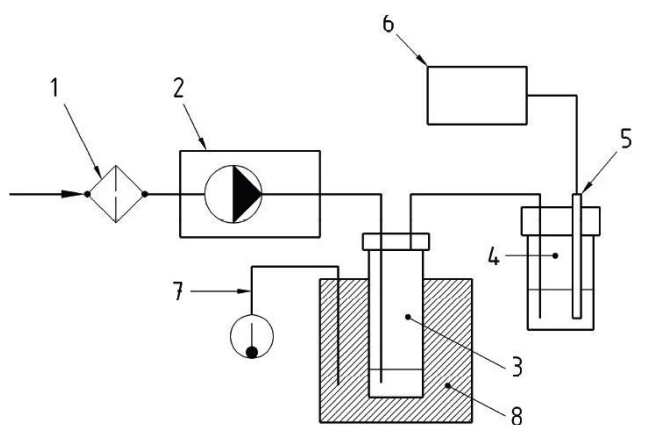
Β) Πιστοποιημένο και καλιμπραρισμένο θερμόμετρο με θερμοκρασίες να κυμαίνονται μέχρι 150 °C, διαβαθμισμένο ανά 0,1 °C.

Γ) Σιφόνια μέτρησης

Δ) Φούρνος, ο οποίος διατηρείται στους 150 ± 3 °C

Ε) Συνδετικοί εύκαμπτοι σωλήνες από αδρανές υλικό [πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTEE) ή σιλικόνη]

ΣΤ) Μοριακά κόσκινα, με δείκτη υγρασίας και μέγεθος όρων 0,3μm. Το κόσκινο ξηραίνεται σε φούρνο στους 150 °C και έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου σε ξηραντήρα πριν τη χρήση.



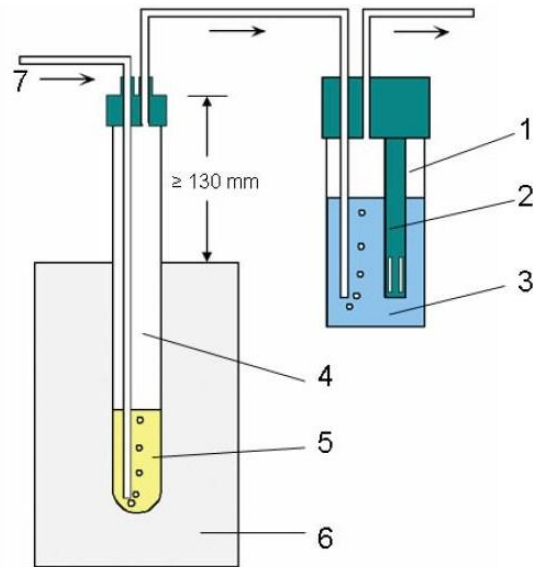
Key

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

Εικόνα 14 : Διαγραμματική αναπαράσταση της συσκευής

Δειγματοληψία

Είναι σημαντικό το δείγμα να είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικό και να μην έχει υποστεί κάποια αλλοίωση κατά τη μεταφορά ή την αποθήκευση του. Το δείγμα πρέπει να αποθηκεύεται σε σκοτεινό μέρος σε περίπου 4 °C και να μετρηθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα μετά τη λήψη του.



Key

1 Measuring vessel	5 Sample
2 Electrode	6 Heating block
3 Measuring solution	7 Air inlet
4 Reaction vessel	

Εικόνα 15: Διαγραμματική αναπαράσταση της μονάδας θέρμανσης και των δοχείων μέτρησης και αντίδρασης

Προετοιμασία μέτρησης – προετοιμασία του δείγματος

Προκειμένου να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων κατά τη διάρκεια προετοιμασίας των δειγμάτων, ο χειρισμός των εργαστηριακών δειγμάτων πρέπει να ακολουθεί τα βήματα που δίνονται παρακάτω.

- i) Η απαιτούμενη ποσότητα του δείγματος πρέπει να λαμβάνεται προσεκτικά από το κέντρο του ομογενοποιημένου δείγματος χρησιμοποιώντας ένα σιφόνιο.
- ii) Τα δείγματα πρέπει να αναλύονται αμέσως μετά την παρασκευή του δείγματος

Προετοιμασία εξοπλισμού

Διαδικασία καθαρισμού

Σημείωση 1 : Η χρήση καινούριων αναλώσιμων, σε σχέση με τα δοχεία αντίδρασης, τους σωλήνες εισαγωγής αέρα και τους ελαστικούς σωλήνες συνίσταται, προκειμένου να διαφυλαχθεί η διαδικασία καθαρισμού. Απαιτείται πάντα το πλύσιμο των εξαρτημάτων της συσκευής rancimat, πριν τη χρήση τους, με 2-προπανάλη, για να απομακρυνθούν τα οργανικά υπολείμματα.

Στη συνέχεια ακολουθούν εκπλύσεις με νερό βρύσης και σαπούνι και τέλος με υπερκάρθο νερό HPLC. Στη συνέχεια, τα εξαρτήματα πρέπει να στεγνώσουν σε φούρνο για τουλάχιστον δύο ώρες στους 80 °C.

Σημείωση 2 : Ο χρόνος ξήρανσης είναι τουλάχιστον δύο ώρες και η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 80°C για την σταθερότητα των ελαστομερών.

Εάν δεν αντικατασταθούν τα δοχεία αντίδρασης, οι σωλήνες εισόδου αέρα και οι ελαστικοί σωλήνες, πρέπει να πλυθούν τουλάχιστον τρεις φορές με το τριαδικό μίγμα διαλυτών προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα καυσίμων και τα προσκολλημένα οργανικά υπολείμματα. Κατόπιν, ακολουθεί η διαδικασία καθαρισμού που περιγράφηκε παραπάνω.

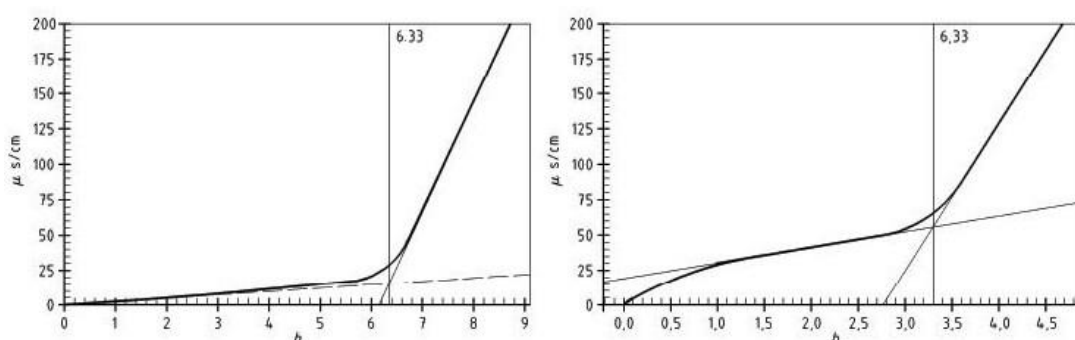
Σε περίπτωση αμφιβολίας για την καθαρότητα των εξαρτημάτων, αυτή μπορεί να ελεγχθεί με τη δοκιμή καθαρότητας του εξοπλισμού, χωρίς δείγμα, αλλά κάτω από τις πρότυπες πειραματικές συνθήκες. Εάν ο εξοπλισμός είναι καθαρός, δεν πρέπει να εμφανίζει αγωγιμότητα που υπερβαίνει τα 10μS/cm σε 5 ώρες.

Διαδικασία

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

1. Αρχικά, κατασκευάζεται η συνδεσμολογία όπως φαίνεται στην εικόνα. Εάν η συνδεσμολογία είναι εμπορικά διαθέσιμη ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή.
2. Αφού συνδεθεί η συσκευή με τον H/Y και τεθούν και τα δύο σε λειτουργία, γίνεται εκκίνηση του προγράμματος που ελέγχει την συσκευή.
3. Τα δείγματα που πρέπει να αναλυθούν προετοιμάζονται ως εξής :
 - a. Ζυγίζονται 3 g δείγματος, τα οποία τοποθετούνται στο δοχείο αντίδρασης.
 - b. Ετοιμάζεται το καπάκι του δοχείου αντίδρασης, περνώντας το λεπτό γυάλινο σωλήνα με τη μαύρη φλάντζα από το επάνω μέρος του καπακιού και βιδώνοντας το με μια πλαστικής βίδα. Το δοχείο αντίδρασης με το καπάκι κλείνεται προσεκτικά.
4. Τα δοχεία μέτρησης ετοιμάζονται ως εξής :
 - a. Τοποθετούνται 50mL νερού HPLC σε κάθε δοχείο μέτρησης.
 - b. Αφού προσαρμοστεί στα ηλεκτρόδια ο πλαστικός σωλήνας, που διαβιβάζει τον αέρα και βιδωθεί με μια πλαστική βίδα, προσαρμόζονται στα δοχεία μέτρησης και εν συνεχεία όλο το σύστημα τοποθετείται στην ειδική υποδοχή της συσκευής.
5. Ρυθμίζεται η ροή του αέρα (gas flow) στα 10 l/h και η θερμοκρασία στους 110°C.
 - a. Όταν το μπλοκ φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία πρέπει να παραμείνει στους $(110 \pm 0,1) ^\circ \text{C}$ σε όλο το χρονικό διάστημα της διαδικασίας οξείδωσης, τοποθετούνται τα δοχεία αντίδρασης στις αντίστοιχες θέσεις της συσκευής. Οι συνδετικοί σωλήνες προσαρμόζονται στα καπάκια των δοχείων και βιδώνονται καλά οι πράσινοι σωλήνες.

- b. Επιλέγεται η ένδειξη “start” σε κάθε θέση στην οποία έχει τοποθετηθεί δείγμα και αρχίζει η διαβίβαση του αέρα. Παρακολουθείται σε κάθε θέση η καμπύλη αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου.
6. Μόλις η αγωγιμότητα αυξηθεί απότομα σε κάποιο δοχείο μέτρησης, υπολογίζεται αυτόματα ο χρόνος οξείδωσης και σταματάει η μέτρηση. Η διαδικασία μπορεί να τερματιστεί, όταν το σήμα έχει φτάσει στο 100% της καταγεγραμμένης βαθμίδας, συνήθως σε αγωγιμότητα 200 μ S/cm (εικόνα 16-γράφημα στα αριστερά). Αντίστοιχα, η μέτρηση μπορεί να τερματιστεί, όταν η καμπύλη αγωγιμότητας εξομαλυνθεί ξανά, αφού έχει ξεπεραστεί ο χρόνος οξείδωσης (εικόνα 16-γράφημα στα δεξιά). Απαιτείται προσοχή, ώστε η μέτρηση να μην τερματιστεί πριν την επαρκή εξομάλυνση της καμπύλης, ώστε να επιτευχθεί ακριβής προσαρμογή της δεύτερης εφαπτομένης.

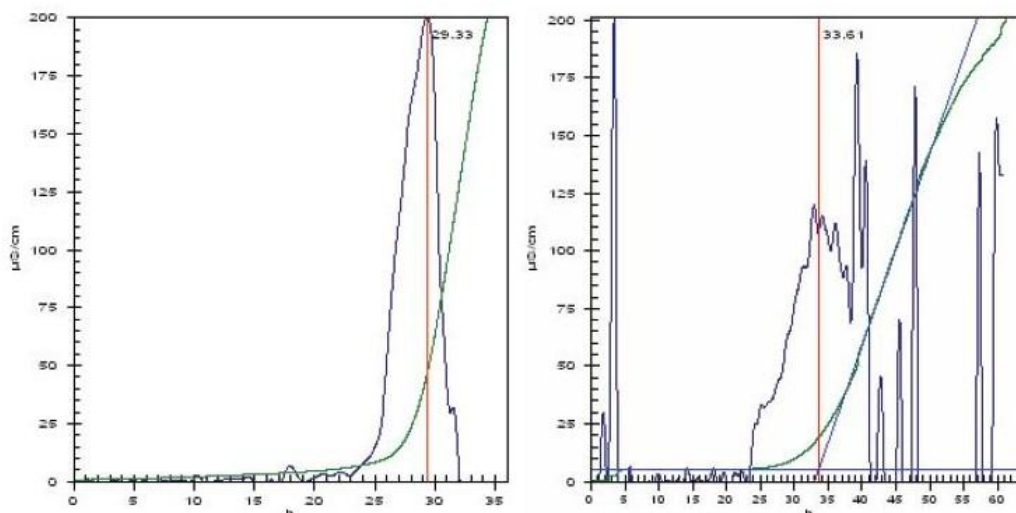


Εικόνα 16 : Παραδείγματα τερματισμού των μετρήσεων

Υπολογισμός και αξιολόγηση

Η αυτόματη αξιολόγηση (automatic evaluation) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αν η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης της ειδικής αγωγιμότητας εμφανίσει ένα ξεκάθαρο μέγιστο. Αυτή είναι και η γενική περίπτωση, όταν εξετάζονται δείγματα καθαρού FAME ή μίγμα ντήζελ/FAME με ποσοστά σε περιεχόμενο FAME ίσου ή μεγαλύτερου του 10% (Εικόνα 17 -γράφημα στα αριστερά).

Αν η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης ειδικής αγωγιμότητας περιέχει θόρυβο και δεν μπορεί να αναγνωριστεί ξεκάθαρο μέγιστο, ο υπολογισμός πρέπει να γίνει από τον ίδιο τον χρήστη (manual evaluation) (Εικόνα 17 -γράφημα στα δεξιά). Αρχικά φέρεται η πρώτη εφαπτομένη στο πιο εξομαλυμένο (flattest) τμήμα της αργά αυξανόμενης καμπύλης αγωγιμότητας. Η δεύτερη εφαπτομένη τοποθετείται μετά το σημείο καμψής, στο πιο απότομο σημείο της καμπύλης. Τέλος, ο χρόνος οξείδωσης βρίσκεται από την τομή των δύο εφαπτομένων.



Εικόνα 17 : Παραδείγματα αξιολόγησης

Ακρίβεια των μετρήσεων

Επαναληψιμότητα, r

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

$$r = 0,22027 + 0,04344 x$$

Αναπαραγωγισιμότητα, R

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

$$R = 0,37269 + 0,19038 x$$



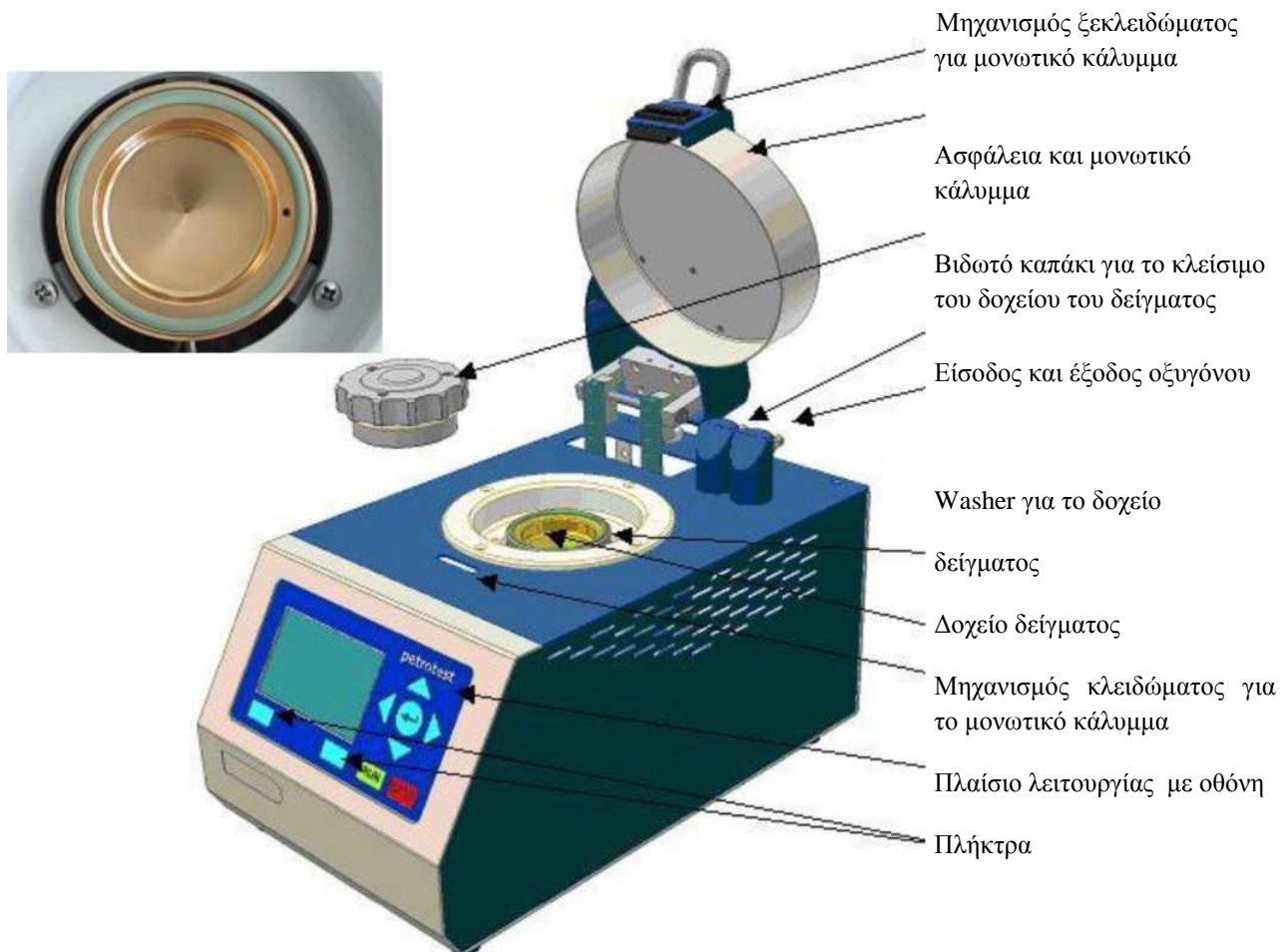
Εικόνα 18 : Συσκευή Rancimat

3.5.2 Μέτρηση οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο PetroOXY

Για περισσότερα από 50 χρόνια, η παραδοσιακή μέθοδος για τη μέτρηση της οξειδωτικής σταθερότητας των καυσίμων είναι η προδιαγραφή ASTM D 7525 / pr EN 16091. Μετά από δύο ατυχήματα, η μέθοδος επανεξετάστηκε στη δεκαετία του 80 για τη βελτίωση της ασφάλειας. Τώρα περιλαμβάνει ένα απομακρυνόμενο δίσκο έκρηξη για να αποφευχθεί η δημιουργία υπερπίεσης στο δοχείο δοκιμής, προκειμένου ο χειριστής να είναι ασφαλής. Ωστόσο μια έκθεση ασφαλείας που διαμορφώθηκε από το Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο Έρευνας Υλικών και Ελέγχου στο Βερολίνο έδειξε ότι ο δίσκος δεν περιορίσε τους χρήστες μακριά από κάθε πιθανό κίνδυνο.

Προκειμένου να αυξηθεί η ασφάλεια του χρήστη, αναπτύχθηκε μια εναλλακτική ή συμπληρωματική μέθοδος για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας (προδιαγραφή ASTM D 7525 / pr EN 16091), η μέθοδος Petrotest PetroOXY.

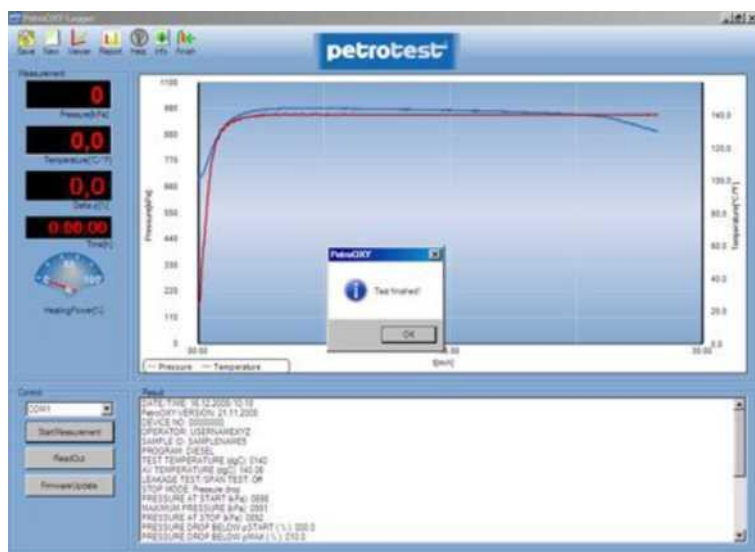
Η μέθοδος Petrotest PetroOXY δεν σχεδιάστηκε μόνο για να ενισχύσει την ασφάλεια του χρήστη, αλλά και να μειωθεί ο χρόνος (περίπου 20 φορές γρηγορότερα)



Εικόνα 19 : Συσκευή PetroOXY

Προετοιμασία μέτρησης

- Τοποθετούνται 5 ml δείγματος στο δοχείο, τότε το κάλυμμα κλείνεται.
- Ο θάλαμος σφραγίζεται και στη συνέχεια γεμίζει αυτόματα με οξυγόνο σε πίεση 700 kPa και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 140 ° C. Τότε ξεκινά μια πολύ γρήγορη οξειδωτική διαδικασία.
- Όσο το καύσιμο οξειδώνεται, καταναλώνει το οξυγόνο με αποτέλεσμα να εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου μια πτώση πίεσης.
- Η περίοδος επαγωγής περιλαμβάνει τη μέτρηση του χρόνου που πέρασε μεταξύ της έναρξης του πειράματος και το "σημείο θραύσης», η οποία ορίζεται ως μια πτώση πίεσης 10% κάτω από τη μέγιστη πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο δοχείο δοκιμής καθώς θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία του πειράματος.
- Με τον καθορισμό του σημείου θραύσεως με τον τρόπο αυτό, μπορεί να μετρηθεί ο χρόνος αντίδρασης ενός δείγματος με μία σταθερή ποσότητα οξυγόνου.

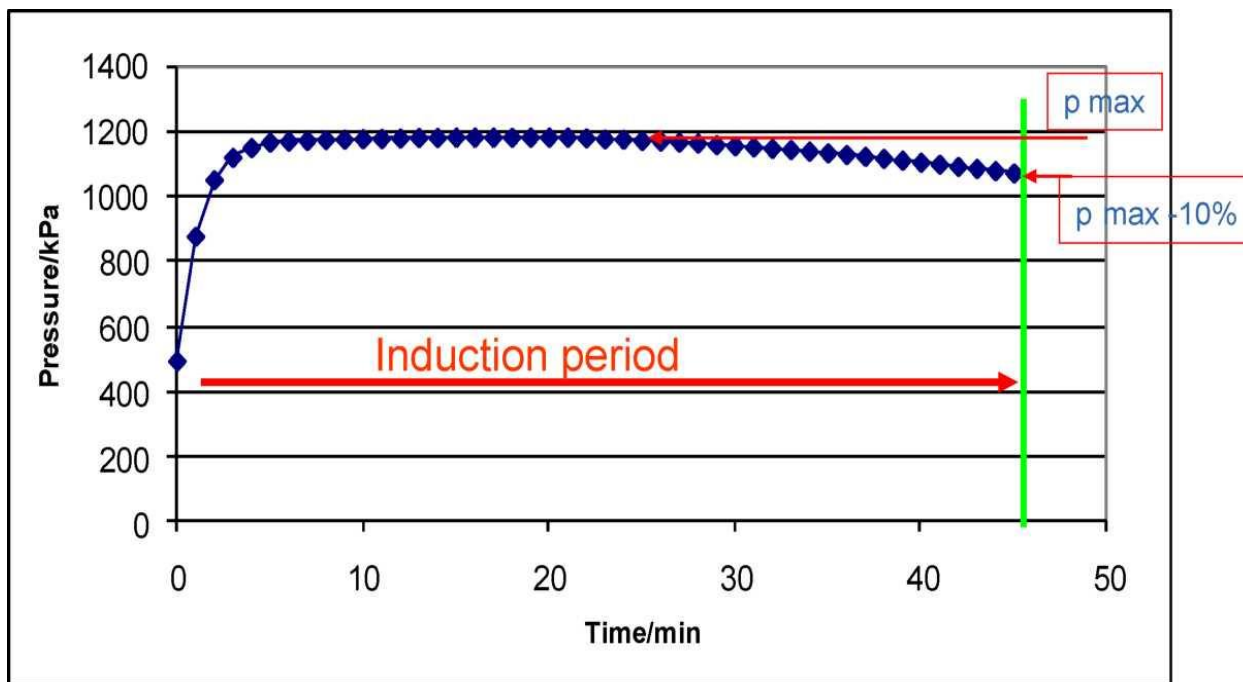


Εικόνα 20: Αποτέλεσμα μέτρησης όπως εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή



Εικόνα 21: Μηχάνημα Petrotest

Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται ένα παράδειγμα στο οποίο φαίνεται το διάγραμμα της πίεσης συναρτήσει του χρόνου. Η πτώση πίεσης ορίζεται ως: $p_{max} - 10\%$.



Εικόνα 22: Διάγραμμα της πίεσης συναρτήσει του χρόνου

Η επαναληψιμότητα r για τη συγκεκριμένη συσκευή δεν έχει οριστεί ακόμη. Μια καλή προσέγγιση της είναι $r = 2,4 \text{ min}$

Για την αναπαραγωγιμότητα ακόμη δεν υπάρχουν δεδομένα, αν και αναμένονται το 2013.

3.6 Αποτελέσματα

Στη συνέχεια, αναφέρεται κάθε ένα από τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν και με τις δύο μεθόδους μέτρησης οξειδωτικής σταθερότητας που προαναφέρθηκαν και παρουσιάζονται πίνακες με τα αποτελέσματα των μετρήσεων για κάθε πρόσθετο, κάθε βιοντήζελ και με τις δύο μεθόδους.

Επιπρόσθετα, παρατίθενται διαγράμματα, στα οποία παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του βιοντήζελ με το πρόσθετο, οι οποίες κυμαίνονται από 200ppm ως 1200ppm συναρτήσει των ωρών ή των λεπτών που καταγράφηκαν είτε με τη μέθοδο Rancimat είτε με τη μέθοδο petrooxy. Σε κάθε διάγραμμα, εμφανίζεται η τιμή της βάσης για κάθε βιοντήζελ (χωρίς πρόσθετο) και σχολιάζονται τα αποτελέσματα. Προδιαγραφή για τη μέθοδο Rancimat αποτελούν οι 6 ώρες (EN14112) και αυτό επισημαίνεται τόσο στους πίνακες (με εντονότερη σκίαση των αποδεκτών συγκεντρώσεων αντιοξειδωτικού – βιοντήζελ) αλλά και στα διαγράμματα.

Τέλος, για κάθε δείγμα, μετρήθηκε ο αριθμός οξύτητας του στη μέγιστη συκέντρωση (1200ppm) προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο αυξήθηκε η οξύτητα ή όχι με τη χρήση του εκάστοτε αντιοξειδωτικού. Η αύξηση της οξύτητας με τη χρήση συγκεκριμένου αντιοξειδωτικού μέσου είναι ανεπιθύμητη και γι' αυτό το λόγο η μέτρηση της κρίνεται απαραίτητη, προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο το αντιοξειδωτικό μέσο αύξησε την οξύτητα στο καθαρό βιοντήζελ (χωρίς αντιοξειδωτικό). Αριθμός οξύτητας μικρότερος του 0,5 θεωρείται αποδεκτός σύμφωνα με την προδιαγραφή, ενώ αντίστοιχα αριθμοί οξύτητας μεγαλύτεροι του 0,5 δημιουργούν ανησυχίες για το αντιοξειδωτικό που έχει χρησιμοποιηθεί. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται τροποποίηση της δομής του αντιοξειδωτικού για τη βελτίωση του, προκειμένου να μην αυξάνει την οξύτητα κατά τη χρήση του αλλά και γενικότερα περαιτέρω διερεύνηση για άλλες αιτίες που πιθανόν να αύξησαν την τιμή της οξύτητας. Για τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται στο θεωρητικό μέρος (βλ. Κεφάλαιο.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες βιοντήζελ-1.7.4 Αριθμός Οξύτητας)

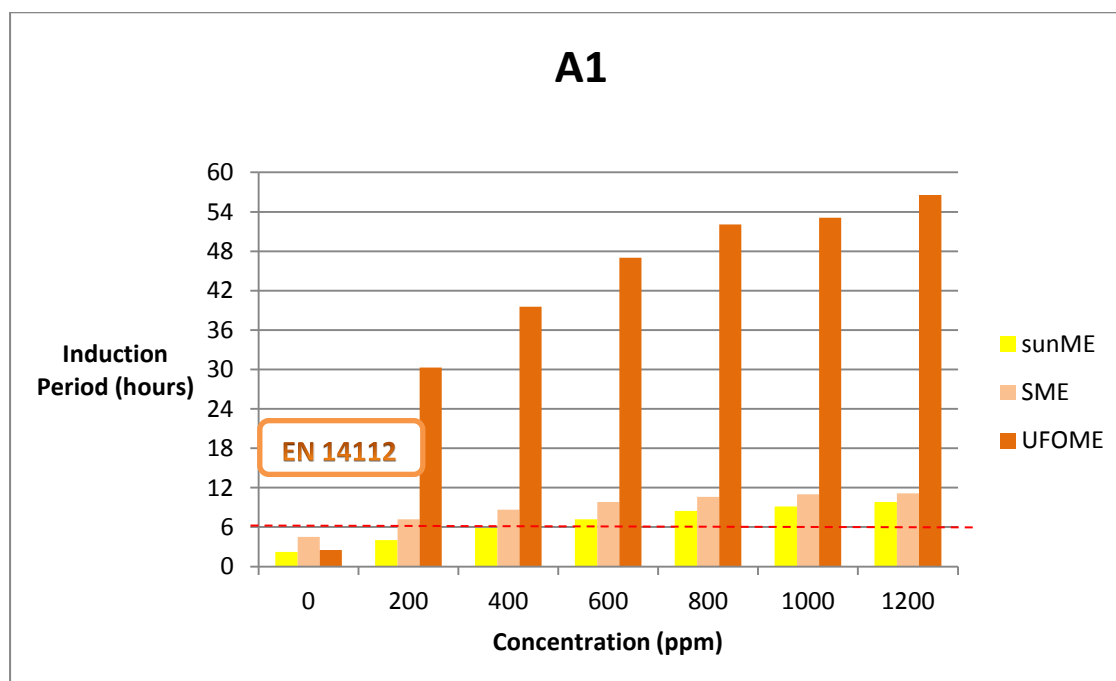
1^ο πρόσθετο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή Rancimat.

Πίνακας 5 : Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και το αντιοξειδωτικό A1

A1			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (h) –Rancimat		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	2,22	4,50	2,50
200	4,04	7,21	30,31
400	5,87	8,65	39,53
600	7,18	9,80	47,03
800	8,46	10,60	52,07
1000	9,12	10,99	53,12
1200	9,84	11,16	56,58

Ακολουθεί διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι ώρες που κατέγραψε το rancimat για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A1 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



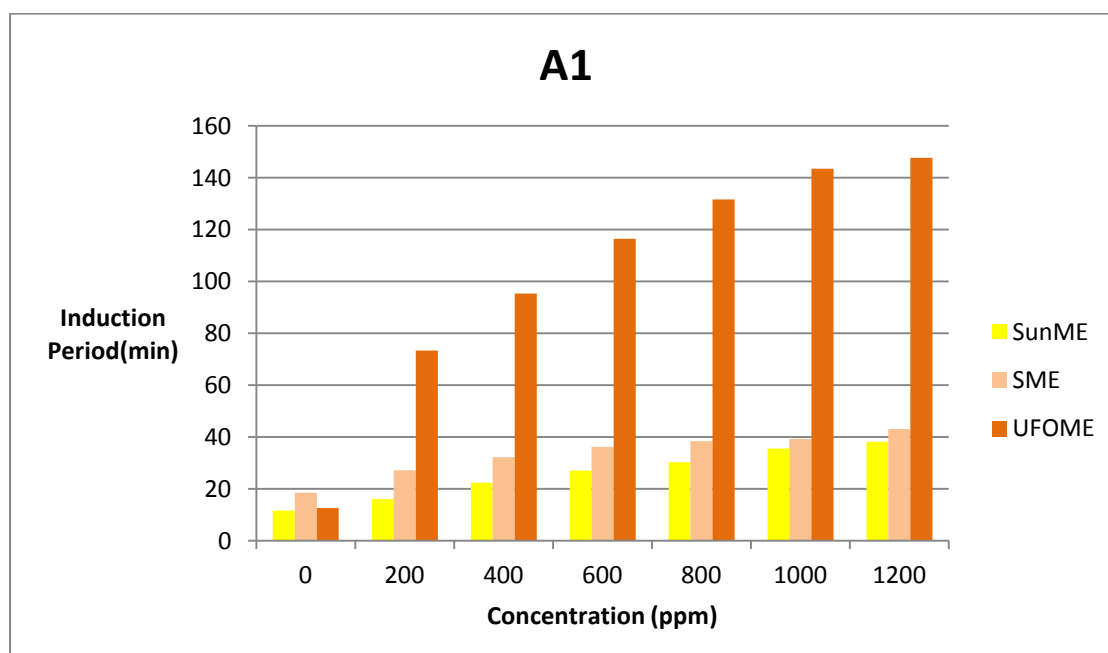
Διάγραμμα 1 : Αποτελέσματα από rancimat για A1

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή PetroOXY.

Πίνακας 6: Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή PetroOXY και το αντιοξειδωτικό A1

A1			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (min) –PetroOXY		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	11,50	18,49	12,53
200	16,02	27,15	73,24
400	22,27	32,23	95,24
600	27,01	36,08	116,43
800	30,24	38,36	131,57
1000	35,53	39,24	143,44
1200	38,08	43,06	147,56

Στη συνέχεια, ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα λεπτά που κατέγραψε το petrooxy για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A1 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



Διάγραμμα 2: Αποτελέσματα από PetroOXY για A1

Στην απεικόνιση των διαγραμμάτων φαίνεται ξεκάθαρα ότι η προσθήκη του αντιοξειδωτικού βελτιώνει την οξειδωτική συμπεριφορά των FAME. Συγκεκριμένα , για τα FAME απαιτούνται μόλις 200ppm αντιοξειδωτικού μέσου για την επίτευξη της προδιαγραφής κατά EN14112 στα SME και UFOME και 600ppm αντιοξειδωτικού για τα SunME. Η τάσης στις περιόδους επαγωγής (induction periods) για κάθε δείγμα, όπως φαίνεται είναι αυξητική. Να σημειωθεί ότι το UFOME παρουσιάζει καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα, όπως άλλωστε φαίνεται, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε κορεσμένα λιπαρά οξέα. Αντίστοιχα, για τα SunME και SME οξειδωτική σταθερότητα υπάρχει και εδώ, ωστόσο είναι σε μικρότερο βαθμό (λόγω ύπαρξης ακόρεστων λιπαρών οξέων) σε σύγκριση με αυτή του UFOME. Τέλος, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέθοδο PetroOXY δείχνουν το UFOME να υπερτερεί όσον αφορά την οξειδωτική σταθερότητα.

Κατά την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm) προέκυψαν τα εξής :

Πίνακας 7 : Μέτρηση Οξύτητας (1200ppm) – A1

Μέτρηση Οξύτητας στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm)

	SunME	SME	UFOME
Αριθμός οξύτητας	0,50	0,45	0,39

Όπως φαίνεται από τη μέτρηση του A.O. (Αριθμός Οξύτητας) και τα τρία δείγματα στην μέγιστη τους συγκέντρωση βρίσκονται εντός προδιαγραφής, επομένως το αντιοξειδωτικό μέσο δε δημιουργεί κάποιο πρόβλημα.

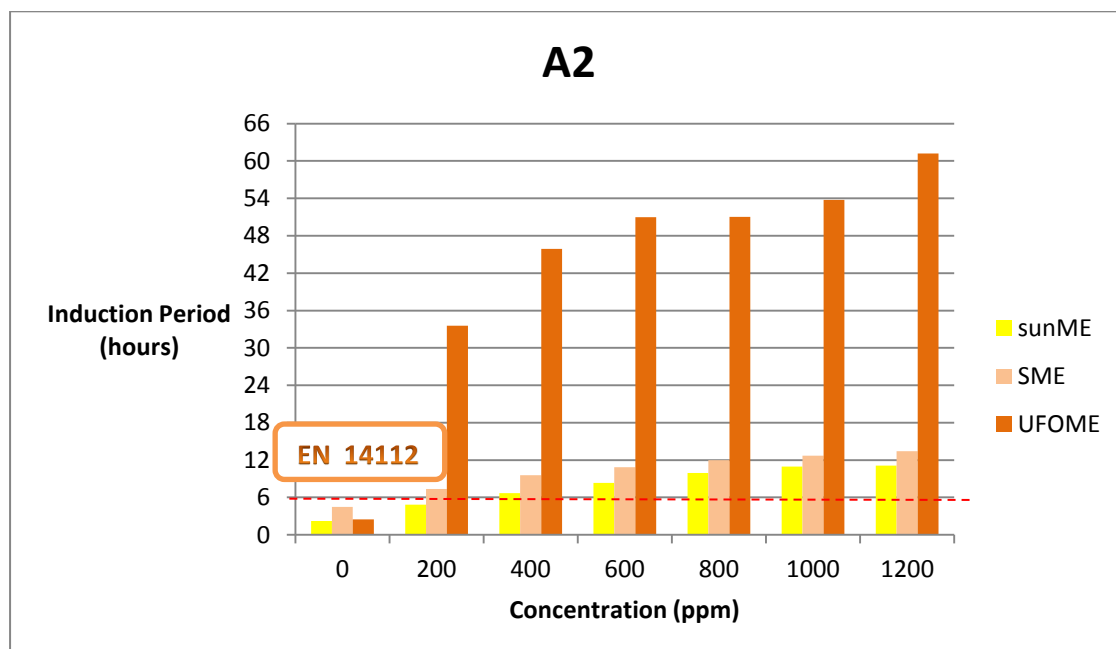
2^ο πρόσθετο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή Rancimat.

Πίνακας 8 : Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και το αντιοξειδωτικό A2

A2			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (h) –Rancimat		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	2,22	4,50	2,50
200	4,84	7,35	33,55
400	6,69	9,59	45,91
600	8,36	10,83	50,99
800	9,92	11,96	51,01
1000	10,98	12,72	53,74
1200	11,13	13,42	61,20

Ακολουθεί διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι ώρες που κατέγραψε το rancimat για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A2 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



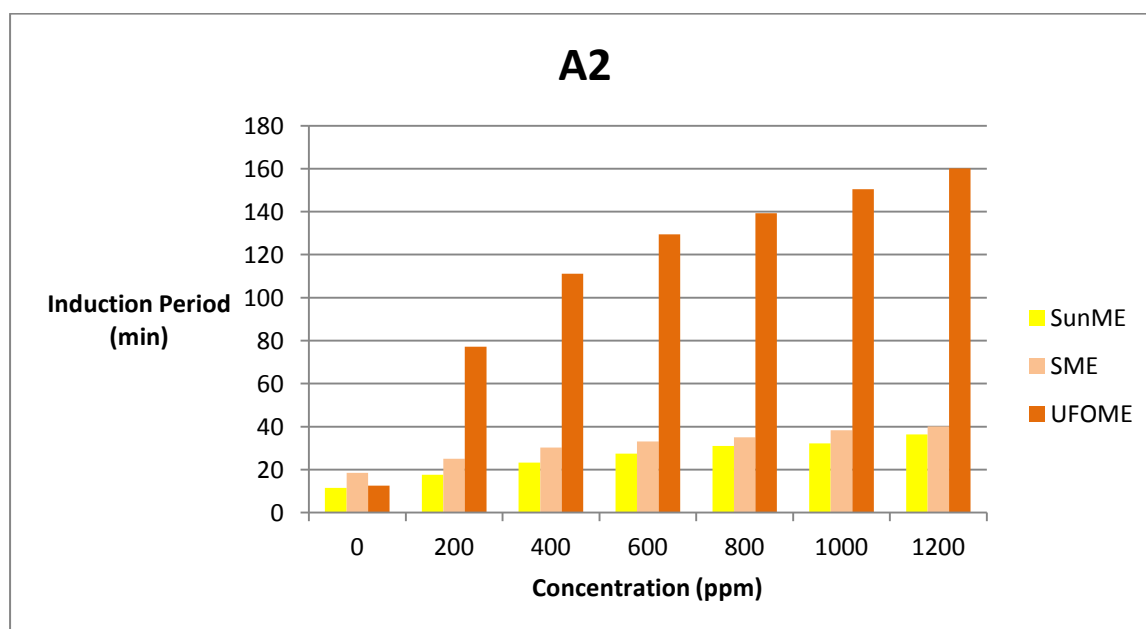
Διάγραμμα 3: Αποτελέσματα από rancimat για A2

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή PetroOXY.

Πίνακας 9 : Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή PetroOXY και το αντιοξειδωτικό A2

A2			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (min) –PetroOXY		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	11,50	18,49	12,53
200	17,57	25,06	77,23
400	23,23	30,2	111,18
600	27,46	33,09	129,52
800	31,02	35,02	139,26
1000	32,26	38,31	150,43
1200	36,36	40,13	160,15

Στη συνέχεια, ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα λεπτά που κατέγραψε το petrooxy για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A2 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα από PetroOXY για A2

Όπως παρατηρείται από τα προηγούμενα διαγράμματα, συμπεραίνεται ότι η προσθήκη του αντιοξειδωτικού μέσου στις βάσεις των μεθυλεστέρων έχει αρκετά ικανοποιητική βελτιωτική δράση. Αυτό προκύπτει και από τις περιόδους επαγωγής η οποίες παρουσιάζουν αυξητική τάση. Ειδικότερα, προκειμένου να επιτευχθεί η προδιαγραφή στις 6 ώρες αρκεί η χρήση μόλις 200ppm αντιοξειδωτικού μέσου στις βάσεις των SME και UFOME και 400ppm στη βάση SunME. Σε αντιστοιχία με το προηγούμενο πρόσθετο και σε αυτή τη περίπτωση μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα εμφανίζεται στο UFOME. Ενδεικτικά, αξίζει να αναφερθεί ότι σε σχέση με τις άλλες δύο βάσεις (SME και SunME) το αντιοξειδωτικό μέσο στο UFOME εμφανίζει τετραπλάσιους χρόνους οξείδωσης με τη μέθοδο PetroOXY και σχεδόν εξαπλάσιους με τη μέθοδο Rancimat.

Κατά την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm) προέκυψαν τα εξής :

Πίνακας 10 : Μέτρηση Οξύτητας (1200ppm) – A2

Μέτρηση Οξύτητας στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm)

	SunME	SME	UFOME
Αριθμός οξύτητας	0,45	0,39	0,39

Όπως φαίνεται από τη μέτρηση του A.O. και τα τρία δείγματα στην μέγιστη τους συγκέντρωση βρίσκονται εντός προδιαγραφής, επομένως το αντιοξειδωτικό μέσο δεν προκαλεί αύξηση στην οξύτητα του FAME.

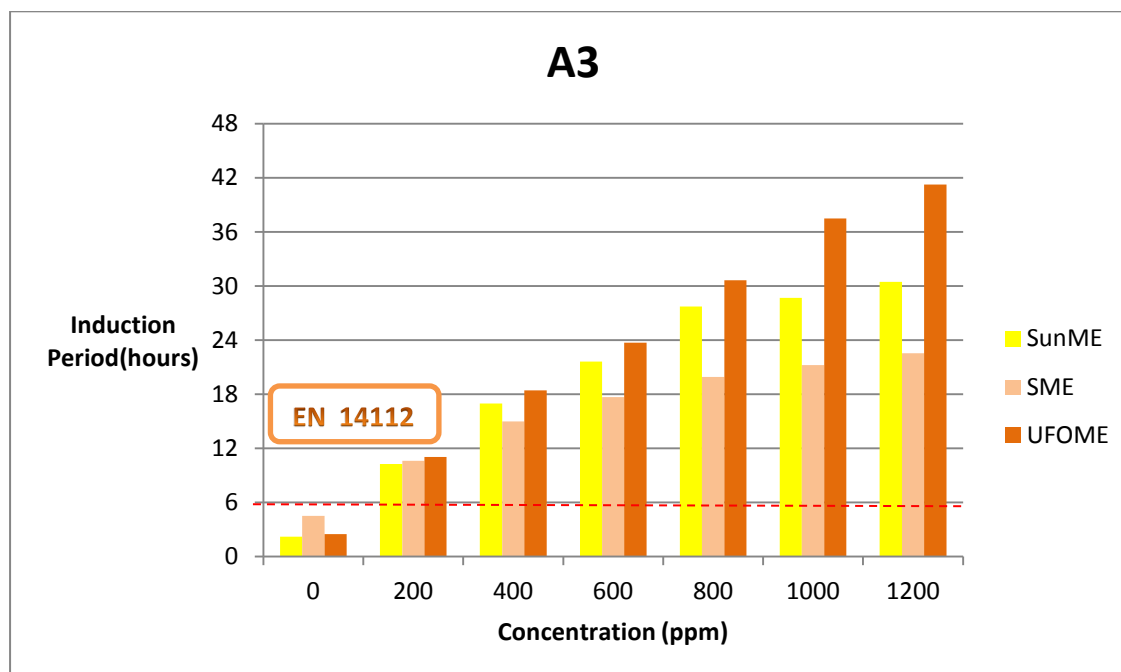
3^ο πρόσθετο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή Rancimat.

Πίνακας 11 : Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και το αντιοξειδωτικό A3

A3			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (h) –Rancimat		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	2,22	4,50	2,50
200	10,27	10,63	11,06
400	16,97	14,97	18,43
600	21,63	17,67	23,72
800	27,73	19,92	30,63
1000	28,68	21,23	37,50
1200	30,47	22,56	41,25

Ακολουθεί διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι ώρες που κατέγραψε το rancimat για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A3 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



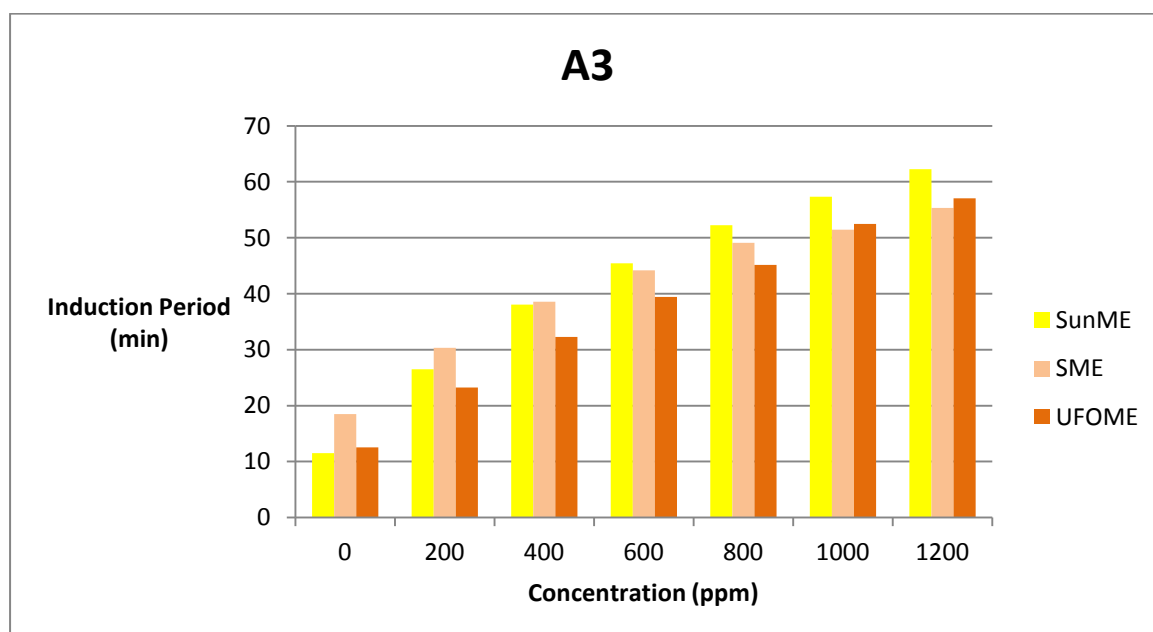
Διάγραμμα 5: Αποτελέσματα από rancimat για A3

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή PetroOXY.

Πίνακας 12:Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή PetroOXY και το αντιοξειδωτικό A3

A3			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (min) –PetroOXY		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	11,50	18,49	12,53
200	26,47	30,34	23,25
400	38,05	38,59	32,29
600	45,44	44,19	39,43
800	52,22	49,11	45,16
1000	57,31	51,47	52,47
1200	62,26	55,36	57,05

Στη συνέχεια, ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα λεπτά που κατέγραψε το petrooxy για κάθε βιοντήξελ, μαζί με το πρόσθετο A3 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



Διάγραμμα 6: Αποτελέσματα από PetroOXY για A3

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η προσθήκη του συγκεκριμένου αντιοξειδωτικού μέσου έχει θετική επίδραση στις περιόδους επαγωγής των FAME. Συγκεκριμένα, απαιτούνται μόλις 200ppm του αντιοξειδωτικού μέσου για την επίτευξη της προδιαγραφής EN 14112 και για τους τρεις τύπους μεθυλεστέρων. Όπως παρατηρείται, με την συγκέντρωση αυτή (200ppm) ,επιτυγχάνονται χρόνοι οξείδωσης των 10 ωρών, επομένως το πιθανότερο είναι να απαιτείται ακόμα μικρότερη ποσότητα του αντιοξειδωτικού για την επίτευξη της προδιαγραφής. Δεν υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις όσον αφορά τα αποτελέσματα στους τρεις τύπους μεθυλεστέρων, τα οποία κυμαίνονται σε παραπλήσια επίπεδα. Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν για τα FAME με τη μέθοδο PetroOXY.

Κατά την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm) προέκυψαν τα εξής :

Πίνακας 13: Μέτρηση Οξύτητας (1200ppm) – A3

Μέτρηση Οξύτητας στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm)

	SunME	SME	UFOME
Αριθμός οξύτητας	0,34	0,34	0,22

Όπως φαίνεται, ο αριθμός οξύτητας και στους τρεις τύπους μεθυλεστέρων βρίσκεται εντός της προδιαγραφής , επομένως δεν κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω διερεύνηση του αντιοξειδωτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε.

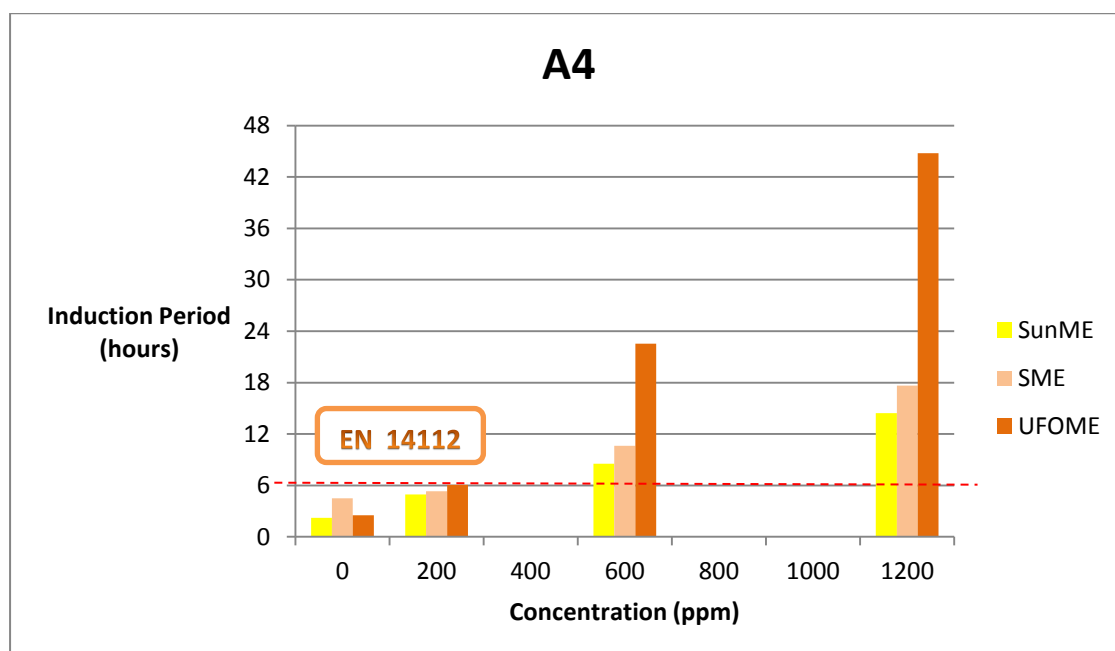
4^ο πρόσθετο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή Rancimat.

Πίνακας 14 : Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και το αντιοξειδωτικό A4

A4			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (h) –Rancimat		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	2,22	4,50	2,50
200	4,95	5,32	6,05
400	-	-	-
600	8,52	10,62	22,56
800	-	-	-
1000	-	-	-
1200	14,43	17,63	44,77

Ακολουθεί διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι ώρες που κατέγραψε το rancimat για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A4 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



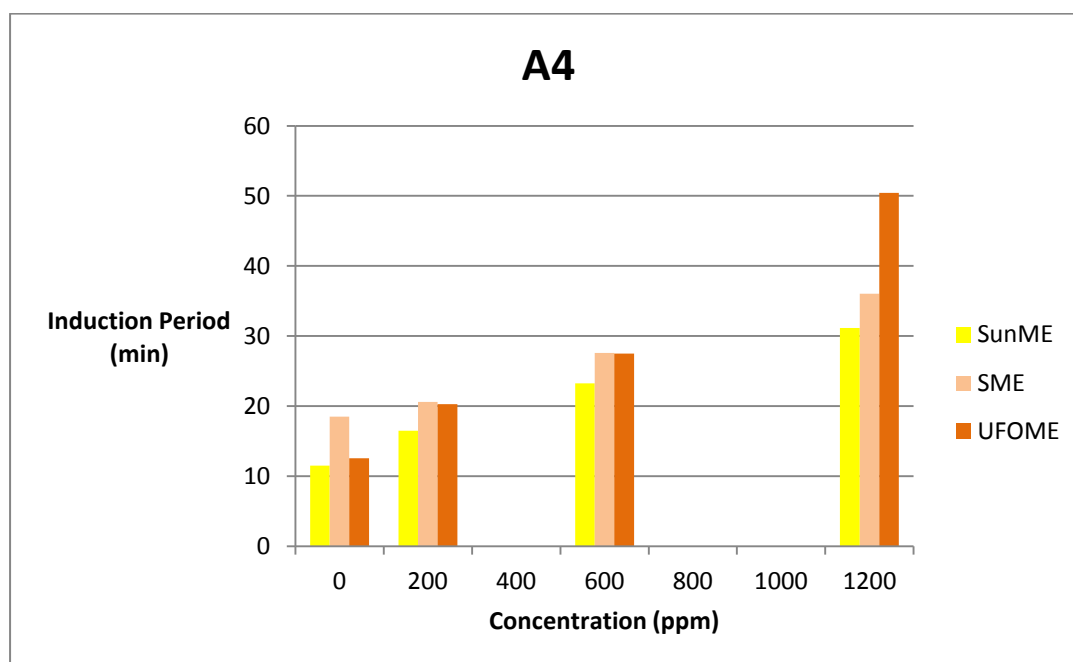
Διάγραμμα 7 : Αποτελέσματα από rancimat για A4

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή PetroOXY.

Πίνακας 15:Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή PetroOXY και το αντιοξειδωτικό A4

A4			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (min) –PetroOXY		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	11,50	18,49	12,53
200	16,48	20,59	20,27
400	-	-	-
600	23,23	27,57	27,49
800	-	-	-
1000	-	-	-
1200	31,14	36,05	50,45

Στη συνέχεια, ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα λεπτά που κατέγραψε το petrooxy για κάθε βιοντήξελ, μαζί με το πρόσθετο A4 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



Διάγραμμα 8: Αποτελέσματα από PetroOXY για A4

Όπως παρουσιάζεται από τα προηγούμενα διαγράμματα, η προσθήκη του αντιοξειδωτικού μέσου έχει βελτιωτική δράση σε όλους τους τύπου μεθυλεστέρων. Παρατηρώντας τις περιόδους επαγωγής από τα διαγράμματα διαπιστώνεται η αυξητική δράση του αντιοξειδωτικού μέσου. Να σημειωθεί εδώ, πως επειδή οι ποσότητες των βιοντήζελ δεν επαρκούσαν για τη διεξαγωγή όλων των μετρήσεων, οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτές των 200,600 και 1200ppm προκειμένου να διεξαχθούν τα συμπεράσματα. Συγκεκριμένα εδώ, οι ποσότητες που απαιτούνται για την επίτευξη της προδιαγραφής είναι για το UFOME τα 200ppm, ενώ για τα SunME και SME τα 600ppm. Ωστόσο, λόγω του ότι δεν υπάρχει μέτρηση για τα 400ppm και του ότι οι ώρες που κατέγραψε το Rancimat είναι άνω των 8, αυτό σημαίνει πως υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η προδιαγραφή να ικανοποιείται και στα 400ppm των SunME και SME. Παρόμοια αποτελέσματα για τη βελτιωτική δράση του αντιοξειδωτικού στους μεθυλεστέρες προκύπτουν και από τη μέθοδο PetroOXY.

Κατά την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm) προέκυψαν τα εξής :

Πίνακας 16: Μέτρηση Οξύτητας (1200ppm) – A4

Μέτρηση Οξύτητας στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm)

	SunME	SME	UFOME
Αριθμός οξύτητας	1,01	1,68	0,62

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προκύπτουν παραπάνω, ο αριθμός οξύτητας σε όλους τους τύπους μεθυλεστέρων αυξάνεται. Η προδιαγραφή λοιπόν κατά EN14104 εδώ δεν πληρείται, αφού και στα τρία FAME οι τιμές ξεπερνούν το 0,5 και ειδικότερα στο SME, η τιμή του A.O. είναι τριπλάσια της προδιαγραφής. Προφανώς, η χρήση του συγκεκριμένου αντιοξειδωτικού μέσου δημιουργεί πρόβλημα και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση της δομής του, για τυχόν δυνατότητα βελτίωσης του ή ακόμα και τροποποίησης του.

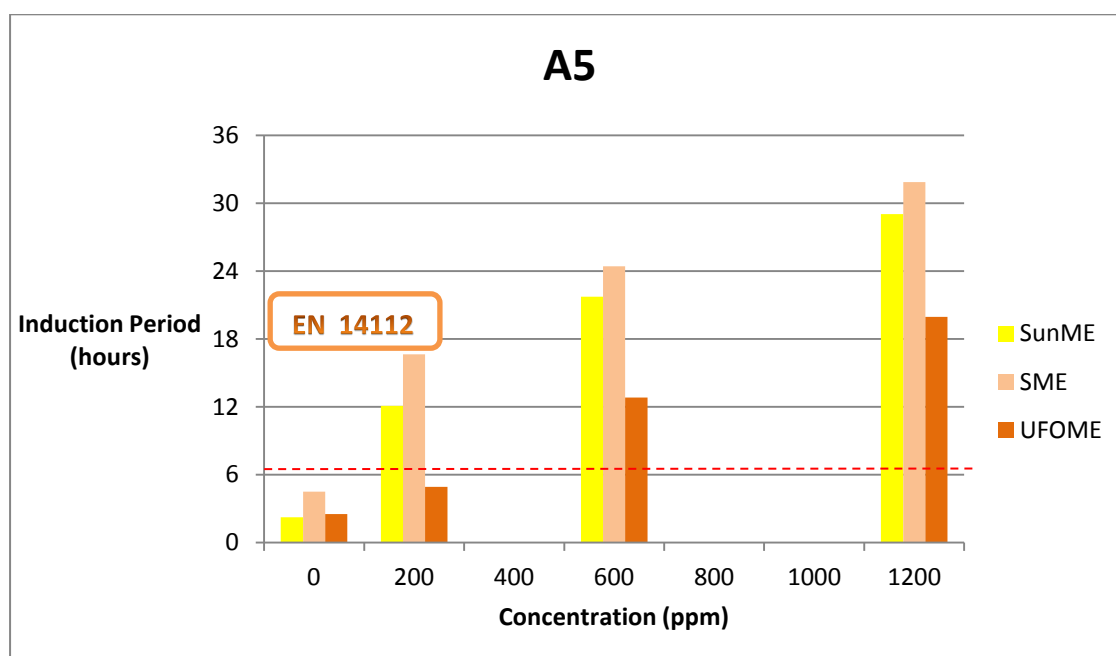
5^ο πρόσθετο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή Rancimat.

Πίνακας 17: Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και το αντιοξειδωτικό A5

A5			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (h) –Rancimat		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	2,22	4,50	2,50
200	12,07	16,63	4,91
400	-	-	-
600	21,74	24,43	12,81
800	-	-	-
1000	-	-	-
1200	29,04	31,87	19,96

Ακολουθεί διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι ώρες που κατέγραψε το rancimat για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A5 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



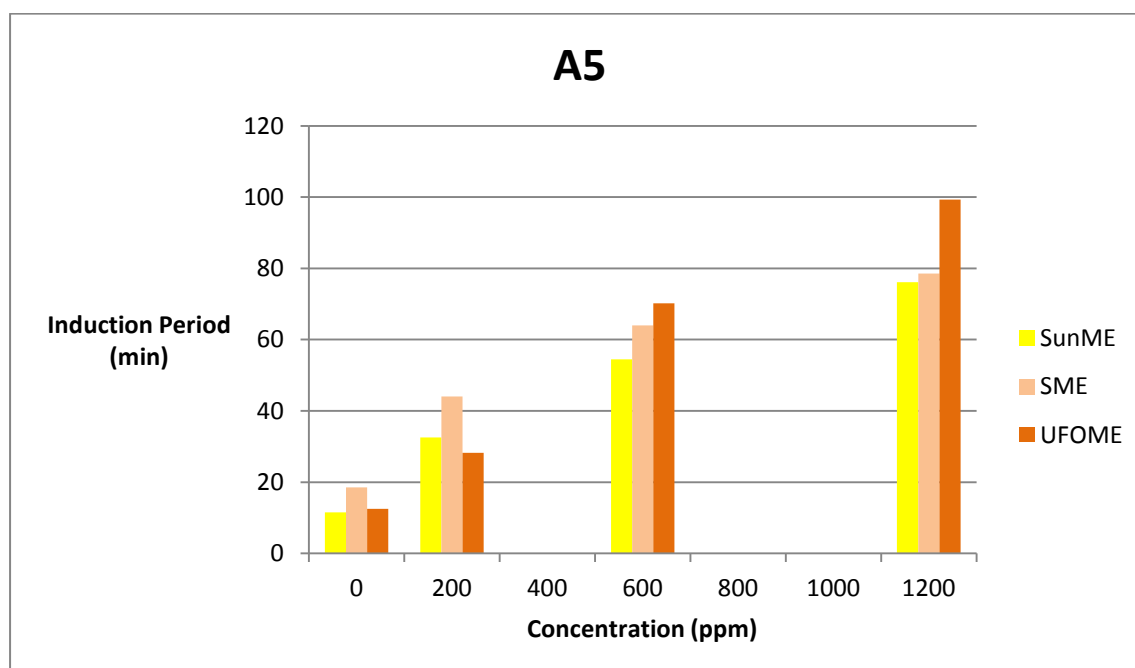
Διάγραμμα 9: Αποτελέσματα από rancimat για A5

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή PetroOXY.

Πίνακας 18:Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή PetroOXY και το αντιοξειδωτικό A5

A5			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (min) –PetroOXY		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	11,50	18,49	12,53
200	32,54	44,02	28,21
400	-	-	-
600	54,49	64,10	70,19
800	-	-	-
1000	-	-	-
1200	76,08	78,56	99,33

Στη συνέχεια, ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα λεπτά που κατέγραψε το petrooxy για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A5 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



Διάγραμμα 10: Αποτελέσματα από PetroOXY για A5

Η παρέμβαση του αντιοξειδωτικού μέσου αποφέρει σημαντικές βελτιώσεις στην οξειδωτική σταθερότητα των FAME. Συγκεκριμένα, για τα SunME και SME απαιτείται η προσθήκη μόλις 200ppm αντιοξειδωτικού για την επίτευξη των 6 ωρών της προδιαγραφής. Επειδή οι ώρες που κατέγραψε η συσκευή Rancimat είναι άνω των 12, το πιθανότερο είναι η προδιαγραφή να μπορεί να επιτευχθεί σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση των 200ppm. Για το UFOME απαιτείται η προσθήκη 600ppm για την επίτευξη της προδιαγραφής, ωστόσο επειδή δεν έχει πραγματοποιηθεί μέτρηση στα 400ppm αντιοξειδωτικού, είναι πολύ πιθανό να απαιτείται μικρότερη των 600ppm ποσότητα του αντιοξειδωτικού. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέθοδο PetroOXY είναι επιβεβαιώνουν την βελτιωτική δράση του αντιοξειδωτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε.

Κατά την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm) προέκυψαν τα εξής :

Πίνακας 19: Μέτρηση Οξύτητας (1200ppm) – A5

Μέτρηση Οξύτητας στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm)

	SunME	SME	UFOME
Αριθμός οξύτητας	0,34	0,28	0,5

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, ο Α.Ο. δεν ξεπερνάει το όριο της προδιαγραφής, επομένως δεν κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω διερεύνηση του αντιοξειδωτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε.

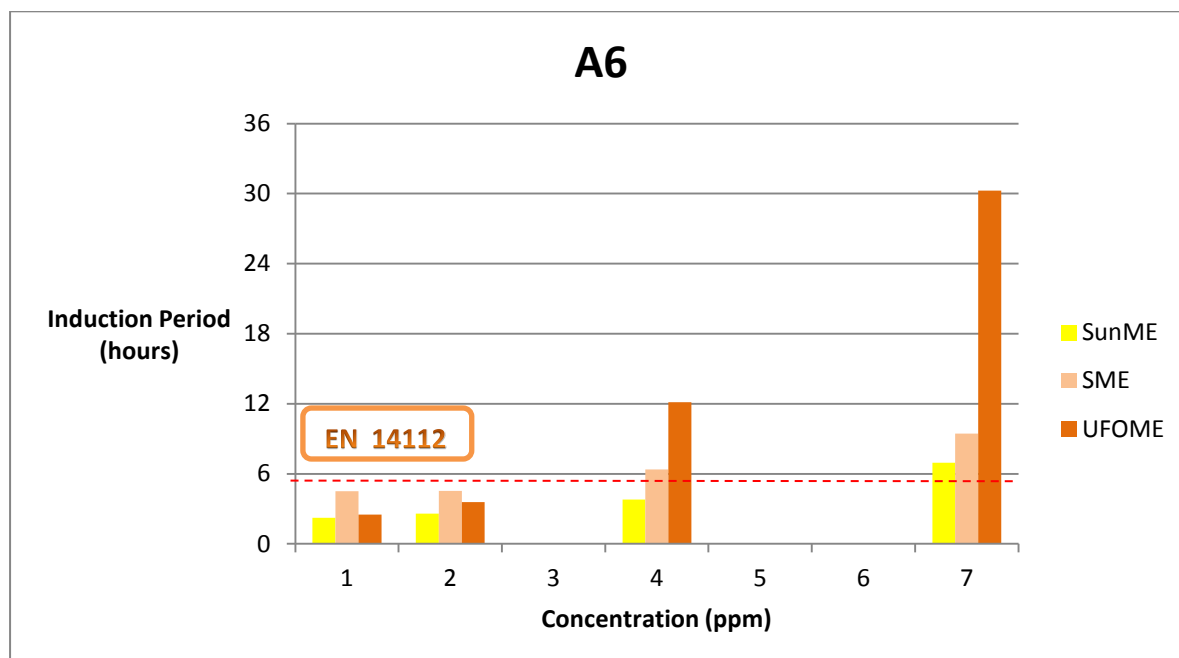
6^ο πρόσθετο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή Rancimat.

Πίνακας 20: Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και το αντιοξειδωτικό A6

A6			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (h) –Rancimat		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	2,22	4,50	2,50
200	2,59	4,54	3,57
400	-	-	-
600	3,78	6,37	12,14
800	-	-	-
1000	-	-	-
1200	6,94	9,44	30,25

Ακολουθεί διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι ώρες που κατέγραψε το rancimat για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A6 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



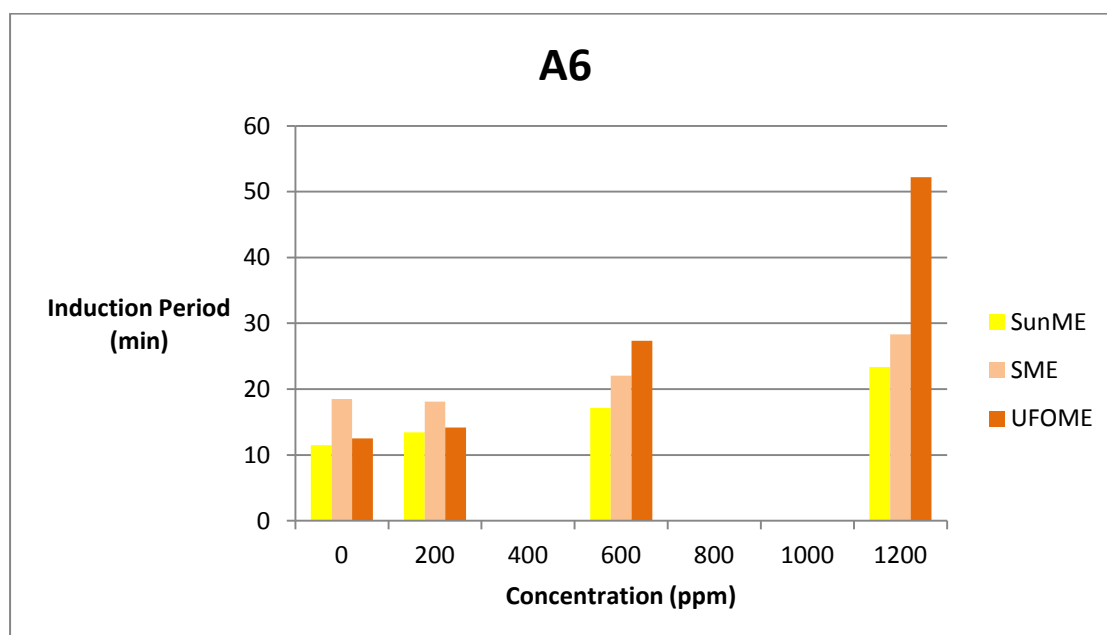
Διάγραμμα 11: Αποτελέσματα από rancimat για A6

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή PetroOXY.

Πίνακας 21:Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή PetroOXY και το αντιοξειδωτικό Α6

Α6			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (min) –PetroOXY		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	11,50	18,49	12,53
200	13,44	18,99	14,18
400	-	-	-
600	17,15	22,05	27,33
800	-	-	-
1000	-	-	-
1200	23,38	28,31	52,21

Στη συνέχεια, ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα λεπτά που κατέγραψε το petrooxy για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο Α6 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



Διάγραμμα 12 : Αποτελέσματα από PetroOXY για Α6

Η προσθήκη του αντιοξειδωτικού μέσου, σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, έχει βελτιωτική δράση, αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό ώστε να επιτευχθεί η προδιαγραφή σε χαμηλές συγκεντρώσεις του αντιοξειδωτικού μέσου. Συγκεκριμένα, για το SunME η προδιαγραφή των 6 ωρών επιτυγχάνεται μόνο με χρήση 1200ppm αντιοξειδωτικού, ωστόσο οι 6 ώρες θα μπορούσαν να έχουν επιτευχθεί ίσως και με λιγότερη συγκέντρωση αντιοξειδωτικού μέσου, όπως π.χ. 1000ppm, για την οποία λόγω έλλειψης βιοντήζελ δεν πραγματοποιήθηκε μέτρηση. Αντίστοιχα, για τα άλλα δύο FAME η προδιαγραφή πληρείται στα 600ppm αντιοξειδωτικού. Επειδή για το UFOME έχουν καταγραφεί πάνω από 12 ώρες με τη συσκευή Rancimat στα 600ppm, είναι πολύ πιθανό η προδιαγραφή να επιτυγχάνεται σε χαμηλότερη συγκέντρωση αντιοξειδωτικού. Τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέθοδο PetroOXY δείχνουν ότι το αντιοξειδωτικό που χρησιμοποιήθηκε βελτίωσε τους χρόνους οξείδωσης των αρχικών βιοντήζελ, τα οποία δεν περιείχαν αντιοξειδωτικό μέσο.

Κατά την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm) προέκυψαν τα εξής :

Πίνακας 22: Μέτρηση Οξύτητας (1200ppm) – A6

Μέτρηση Οξύτητας στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm)

	SunME	SME	UFOME
Αριθμός οξύτητας	0,22	0,45	0,45

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που αναγράφονται στον προηγούμενο πίνακα, τα δείγματα στη μέγιστη τους συγκέντρωση βρίσκονται εντός προδιαγραφής, επομένως δεν απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση του αντιοξειδωτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε.

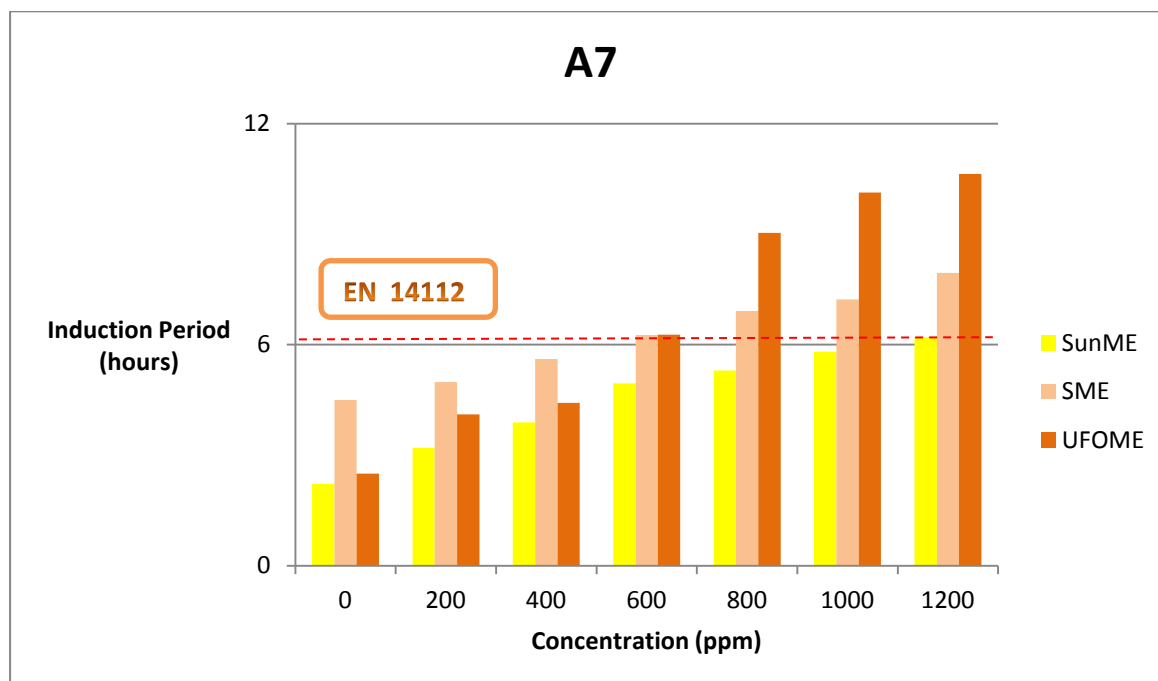
7^ο πρόσθετο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή Rancimat.

Πίνακας 23: Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και το αντιοξειδωτικό A7

A7			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (h) –Rancimat		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	2,22	4,50	2,50
200	3,19	4,98	4,11
400	3,89	5,61	4,42
600	4,95	6,26	6,27
800	5,3	6,91	9,03
1000	5,81	7,23	10,13
1200	6,2	7,95	10,63

Ακολουθεί διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι ώρες που κατέγραψε το rancimat για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A7 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



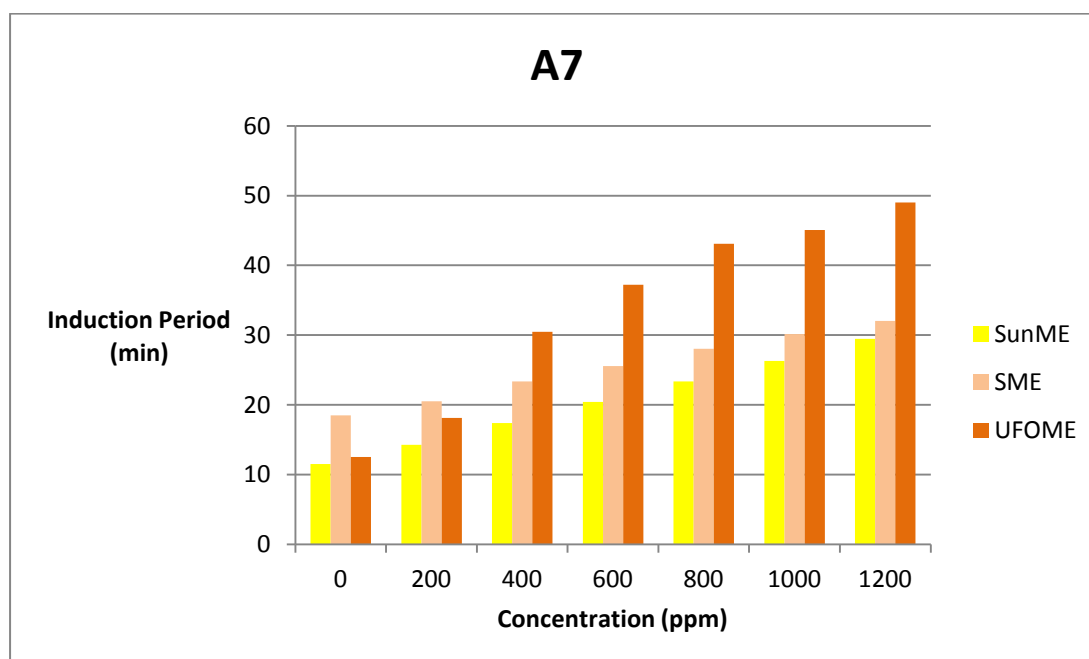
Διάγραμμα 13: Αποτελέσματα από rancimat για A7

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή PetroOXY.

Πίνακας 24:Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή PetroOXY και το αντιοξειδωτικό A7

A7			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (min) –PetroOXY		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	11,50	18,49	12,53
200	14,26	20,5	18,11
400	17,41	23,35	30,46
600	20,44	25,56	37,24
800	23,34	28,03	43,11
1000	26,30	30,15	45,07
1200	29,46	32,01	49,03

Στη συνέχεια, ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα λεπτά που κατέγραψε το petrooxy για κάθε βιοντήξελ, μαζί με το πρόσθετο A7 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



Διάγραμμα 14: Αποτελέσματα από PetroOXY για A7

Η προσθήκη του αντιοξειδωτικού μέσου έχει βελτιωτική δράση στα FAME και είναι αυξητική, σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά δεν είναι τόσο ικανοποιητικά, αφού συγκεκριμένα για το SunME απαιτείται η προσθήκη 1200ppm αντιοξειδωτικού μέσου προκειμένου να επιτευχθεί η προδιαγραφή κατά EN14112. Αντίστοιχα, στα SunME και SME απαιτείται η προσθήκη 600ppm προσθέτου για την επίτευξη της προδιαγραφής. Το UFOME γενικότερα εμφανίζει καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά σε σχέση με τα άλλα δύο FAME, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τη μέθοδο Rancimat και από τη μέθοδο PetroOXY. Παρατηρείται επίσης, ότι με τη μέθοδο Rancimat σε συγκεντρώσεις από 200-600ppm το SME εμφανίζει καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά, ενώ σε συγκεντρώσεις από 600-1200ppm οι χρόνοι οξείδωσης του UFOME υπερτερούν του SME. Η αυξητική δράση του προσθέτου επιβεβαιώνεται και από τις δύο μεθόδους μέτρησης οξειδωτικής σταθερότητας.

Κατά την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm) προέκυψαν τα εξής :

Πίνακας 25: Μέτρηση Οξύτητας (1200ppm) – A7

Μέτρηση Οξύτητας στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm)

	SunME	SME	UFOME
Αριθμός οξύτητας	0,39	0,39	0,45

Σύμφωνα με τις παραπάνω μετρήσεις για την αξιολόγηση της οξύτητας του βιοντήζελ μετά την προσθήκη του αντιοξειδωτικού, τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται εντός προδιαγραφών, επομένως δεν υπάρχει λόγος ανησυχίας για το αντιοξειδωτικό και τη συσχέτιση του με τυχόν αύξηση της οξύτητας.

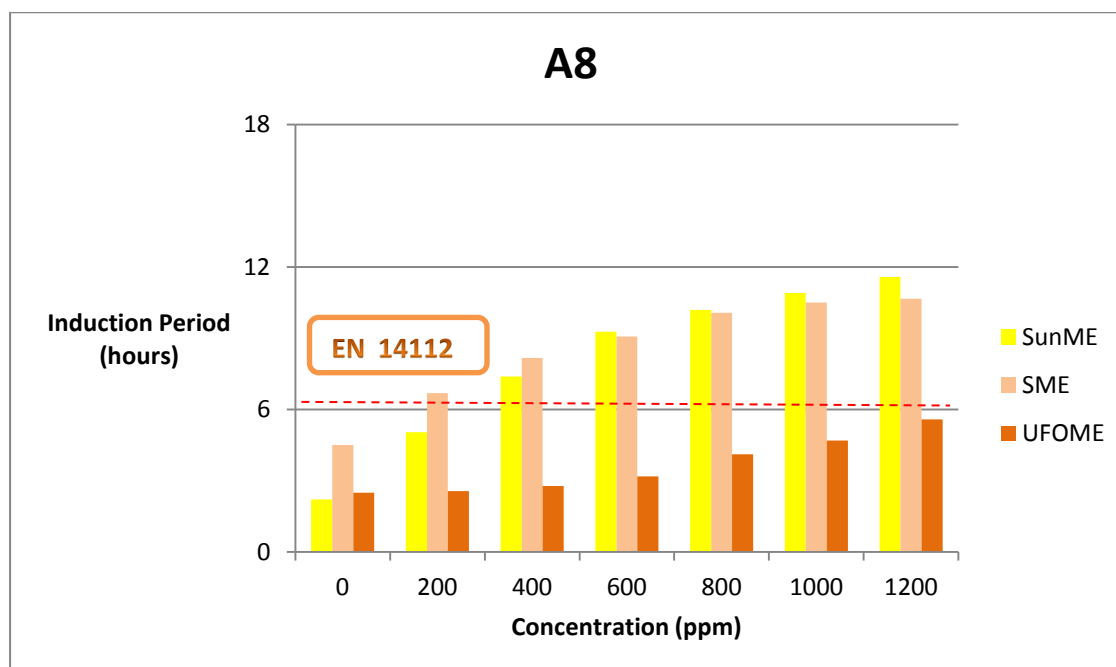
8^ο πρόσθετο

Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή Rancimat.

Πίνακας 26: Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή Rancimat και το αντιοξειδωτικό A8

A8			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (h) –Rancimat		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	2,22	4,50	2,50
200	5,05	6,69	2,57
400	7,39	8,17	2,78
600	9,27	9,08	3,18
800	10,19	10,07	4,12
1000	10,90	10,50	4,69
1200	11,58	10,67	5,58

Ακολουθεί διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζονται οι ώρες που κατέγραψε το rancimat για κάθε βιοντήζελ, μαζί με το πρόσθετο A8 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



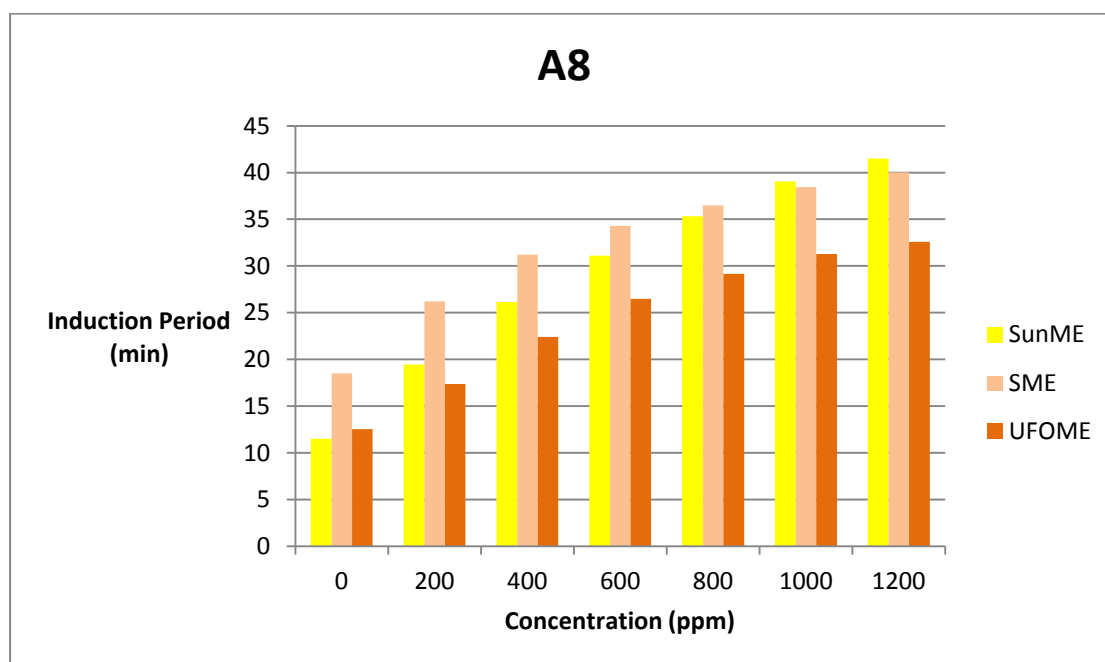
Διάγραμμα 15: Αποτελέσματα από rancimat για A8

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο απεικονίζονται οι διάφορες συγκεντρώσεις των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων καθώς και οι χρόνοι επαγωγής (induction periods) όπως καταγράφηκαν από τη συσκευή PetroOXY.

Πίνακας 27:Μετρήσεις οξειδωτικής σταθερότητας με τη συσκευή PetroOXY και το αντιοξειδωτικό A8

A8			
Συγκέντρωση(ppm)	Induction Period (min) –PetroOXY		
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	SunME	SME	UFOME
0	11,50	18,49	12,53
200	19,46	26,19	17,35
400	26,13	31,22	22,41
600	31,11	34,29	26,49
800	35,32	36,49	29,15
1000	39,05	38,43	31,28
1200	41,48	40,02	32,59

Στη συνέχεια, ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται τα λεπτά που κατέγραψε το petrooxy για κάθε βιοντήξελ, μαζί με το πρόσθετο A8 σε συγκεντρώσεις από 0 - 1200ppm.



Διάγραμμα 16: Αποτελέσματα από PetroOXY για A8

Στην απεικόνιση των παραπάνω διαγραμμάτων φαίνεται ότι η προσθήκη του αντιοξειδωτικού μέσου έχει βελτιωτική δράση, η οποία ωστόσο δεν είναι τόσο ικανοποιητική. Παρά το γεγονός ότι το αντιοξειδωτικό έχει αυξητική δράση όσον αφορά στις περιόδους επαγωγής όλων των FAME, η επίδραση του κυρίως στο UFOME δεν είναι ικανοποιητική αφού δεν επιτυγχάνεται η προδιαγραφή ακόμα και με τη μέγιστη συγκέντρωση αντιοξειδωτικού, δηλαδή στα 1200ppm. Όσον αφορά στα υπόλοιπα FAME, για το SunME απαιτείται η προσθήκη 400ppm αντιοξειδωτικού, ενώ για το SME απαιτείται η προσθήκη 200ppm για την επίτευξη της προδιαγραφής των 6 ωρών. Όπως φαίνεται και πάλι από τα αποτελέσματα (καλύτεροι χρόνοι οξείδωσης), καλύτερη οξειδωτική συμπεριφορά με αυτό το αντιοξειδωτικό παρουσιάζει το SME. Τα αποτελέσματα που εμφανίζονται παραπάνω από το PetroOXY δείχνουν επίσης την αυξητική δράση που έχει το συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό μέσο στα FAME.

Κατά την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm) προέκυψαν τα εξής :

Πίνακας 28: Μέτρηση Οξύτητας (1200ppm) – A8

Μέτρηση Οξύτητας στη μέγιστη συγκέντρωση (1200ppm)

	SunME	SME	UFOME
Αριθμός οξύτητας	0,45	0,45	0,39

Σύμφωνα με τις παραπάνω μετρήσεις του Α.Ο. τα αποτελέσματα δείχνουν πως τα δείγματα στη μέγιστη τους συγκέντρωση βρίσκονται εντός προδιαγραφής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Αυξητική τάση

Για την καλύτερη κατανόηση της αποτελεσματικότητας των αντιοξειδωτικών σε κάθε ένα από τα τρία είδη μεθυλεστέρων (SunME,SME,UFOME) βρίσκεται το ποσοστό της αυξητικής τάσης του κάθε αντιοξειδωτικού σε κάθε συγκέντρωση. Στη συνέχεια, κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα (ποσοστού αυξητικής τάσης-συγκέντρωσης αντιοξειδωτικού) ,προκειμένου να εξεταστεί ποιο αντιοξειδωτικό είχε την καλύτερη επίδραση στην βάση του κάθε μεθυλεστέρα.

Συγκεκριμένα, το ποσοστό αυξητικής τάσης προκύπτει ως εξής :

$$\text{Αυξητική τάση} = \frac{C_i - C_{base}}{C_{base}} \cdot 100\% \quad (1) \quad , \text{ όπου :}$$

C_i : η εκάστοτε συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού (π.χ. C_{200} , C_{400})

C_{base} : η συγκέντρωση της βάσης χωρίς αντιοξειδωτικό

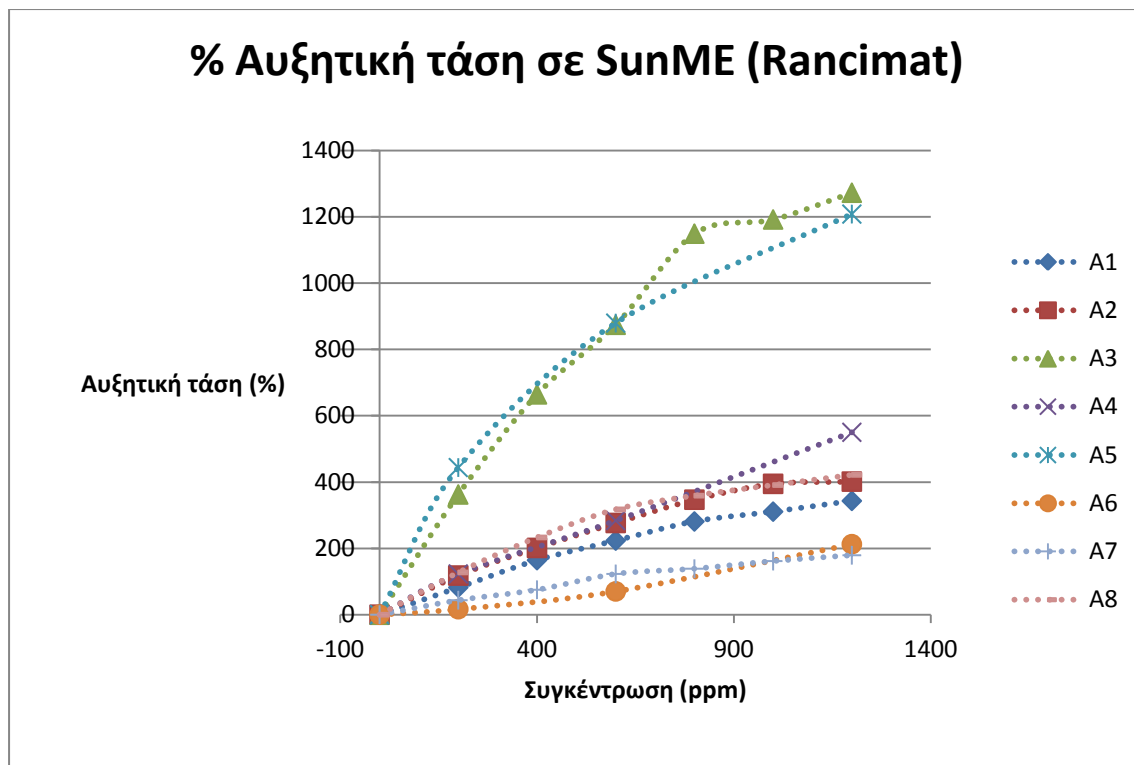
4.1 Ποσοστά αυξητικής τάσης των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Rancimat

Για τους μεθυλεστέρες ηλιελαίου (SunME) κατασκευάζεται με χρήση της (1) ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 29: Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SunME (Rancimat) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

%Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SunME (Rancimat) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων								
Συγκέντρωση(ppm)	%Ποσοστό αυξητικής τάσης για κάθε αντιοξειδωτικό							
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
200	82,0	118,0	362,6	123,0	443,7	16,7	43,7	127,5
400	164,4	201,4	664,4	-	-	-	75,2	232,9
600	223,4	276,6	874,3	283,8	879,3	70,3	123,0	317,6
800	281,1	346,8	1149,1	-	-	-	138,7	359,0
1000	310,8	394,6	1191,9	-	-	-	161,7	391,0
1200	343,2	401,4	1272,5	550	1208,1	212,6	179,3	421,6

Στη συνέχεια, κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα % ποσοστού αυξητικής τάσης συναρτήσει των διαφόρων συγκεντρώσεων αντιοξειδωτικού.



Διάγραμμα 17: % Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SunME(Rancimat)-συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

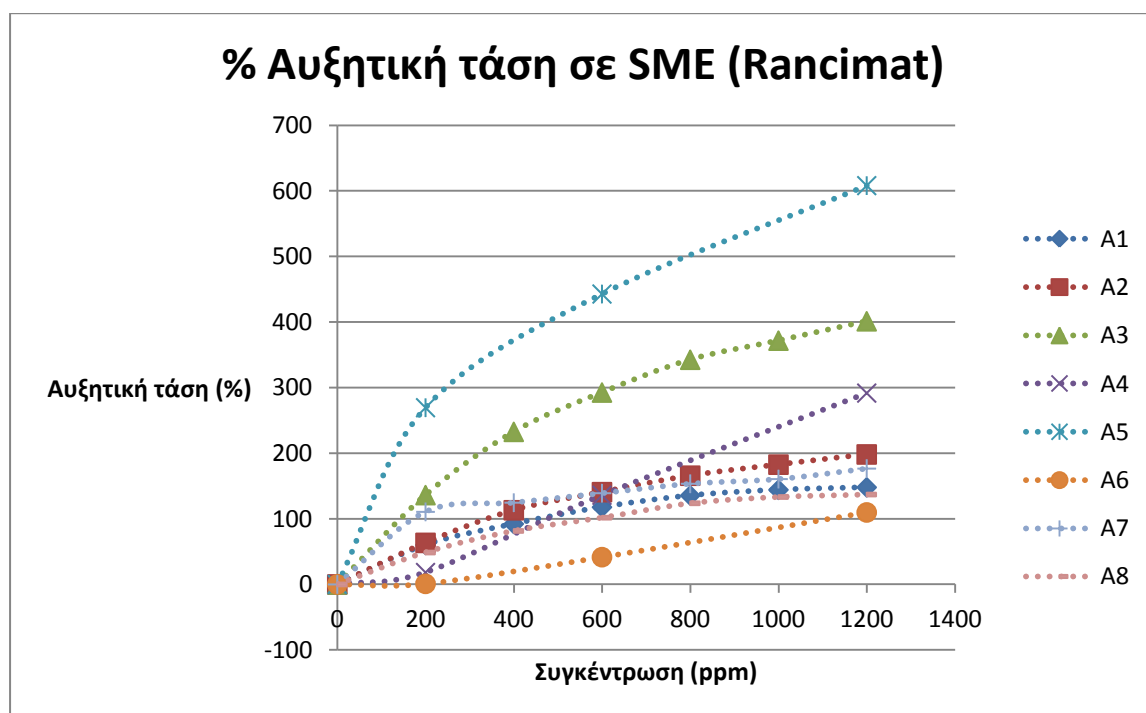
Το παραπάνω διάγραμμα περιλαμβάνει το % ποσοστό των αυξητικών τάσεων όλων των αντιοξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν με τη μέθοδο Rancimat , στο SunME. Σύμφωνα με αυτό, μεγαλύτερη αυξητική τάση, δηλαδή καλύτερα αποτελέσματα ως προς την βάση του μεθυλέστερα, εμφανίζουν τα πρόσθετα A3 και A5. Τα ποσοστά της αυξητικής τάσης κατά τη χρήση αντιοξειδωτικού μέσου στη μέγιστη συγκέντρωση φτάνουν μέχρι και το 1200%, ενώ ξεκινάνε από το 400%, κάτι που υποδηλώνει έμπρακτα την βελτιωτική δράση του αντιοξειδωτικού που χρησιμοποιήθηκε. Τα υπόλοιπα αντιοξειδωτικά μέσα , βελτιώνουν επίσης την αρχική βάση των μεθυλεστέρων, ωστόσο τα ποσοστά τους κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά των A4,A8,A2 και A1 ξεκινάνε από το 100% στα 200ppm, δηλαδή την ελάχιστη συγκέντρωση και φτάνουν περίπου μέχρι το 400%, με εξαίρεση το A4, το οποίο στη μέγιστη συγκέντρωση προσεγγίζει το 600%. Τέλος, τα δύο τελευταία πρόσθετα, A6 και A7 παρουσιάζουν την λιγότερο αποδοτική βελτιωτική συμπεριφορά, με τιμές αυξητικής τάσης που φτάνουν περίπου το 50% στην ελάχιστη συγκέντρωση και ποσοστό περίπου 200% για τη μέγιστη συγκέντρωσή τους.

Για τους μεθυλεστέρες σογιελαίου (SME) κατασκευάζεται με χρήση της (1) ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 30 :Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SME (Rancimat) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

%Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SME (Rancimat) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων								
Συγκέντρωση(ppm)	%Ποσοστό αυξητικής τάσης για κάθε αντιοξειδωτικό							
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
200	60,2	63,3	136,2	18,2	269,6	0,9	110,7	48,7
400	92,2	113,1	232,7	-	-	-	124,7	81,6
600	117,8	140,7	292,7	136,0	442,9	41,6	139,1	101,8
800	135,6	165,8	342,7	-	-	-	153,6	123,8
1000	144,2	182,7	371,8	-	-	-	160,7	133,3
1200	148,0	198,2	401,3	291,8	608,2	109,8	176,7	137,1

Στη συνέχεια, κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα % ποσοστού αυξητικής τάσης συναρτήσει των διαφόρων συγκεντρώσεων αντιοξειδωτικού.



Διάγραμμα 18: % Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SME(Rancimat)-συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

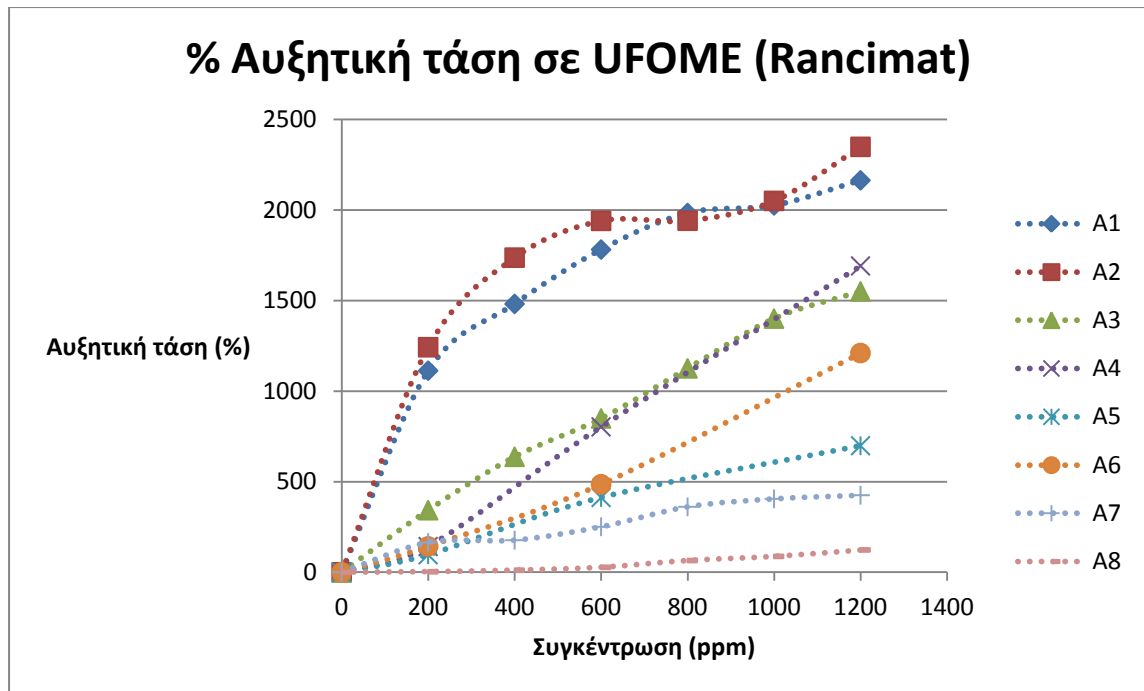
Το παραπάνω διάγραμμα περιλαμβάνει το % ποσοστό των αυξητικών τάσεων όλων των αντιοξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν με τη μέθοδο Rancimat , στο SME. Σύμφωνα με αυτό, μεγαλύτερη αυξητική τάση, δηλαδή καλύτερα αποτελέσματα ως προς την βάση του μεθυλεστερα, εμφανίζει το πρόσθετο A5. Το ποσοστό του στη χαμηλότερη συγκέντρωση είναι περίπου 270%, ενώ στα 1200ppm φτάνει το 600%. Επόμενο σε σειρά πρόσθετο, είναι το A3 με χαμηλότερο ποσοστό περίπου 130% και μεγαλύτερο ποσοστό το 400%. Τα υπόλοιπα αντιοξειδωτικά μέσα , βελτιώνουν επίσης την αρχική βάση των μεθυλεστερών, ωστόσο τα ποσοστά τους κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά των A4, A1, A2, A7 και A8 ξεκινάνε από ποσοστά που φτάνουν μέχρι και λίγο παραπάνω από το 100% στα 200ppm, δηλαδή την ελάχιστη συγκέντρωση και φτάνουν περίπου μέχρι το 200%, με εξαίρεση το A4, το οποίο στη μέγιστη συγκέντρωση προσεγγίζει το 300%. Τέλος, το τελευταίο πρόσθετο, A6, παρουσιάζει την λιγότερο αποδοτική βελτιωτική συμπεριφορά, με τιμές αυξητικής τάσης κοντά στο 1% (για στην ελάχιστη συγκέντρωση και ποσοστό περίπου 100% στη μέγιστη συγκέντρωση τους).

Για τους μεθυλεστερές μαγειρεμένου ελαίου (UFOME) κατασκευάζεται με χρήση της (1) ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 31: Ποσοστό αυξητικής τάσης σε UFOME (Rancimat) – συγκεντρώσεις μεθυλεστερών

% Ποσοστό αυξητικής τάσης σε UFOME (Rancimat) – συγκεντρώσεις μεθυλεστερών								
Συγκέντρωση(ppm)	% Ποσοστό αυξητικής τάσης για κάθε αντιοξειδωτικό							
Μεθυλεστερές λιπαρών οξέων(FAME)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
200	1112,4	1242,0	342,4	142,0	96,4	142,8	164,4	2,8
400	1481,2	1736,4	637,2	-	-	-	176,8	11,2
600	1781,2	1939,6	848,8	802,4	412,4	485,6	250,8	27,2
800	1982,8	1940,4	1125,2	-	-	-	361,2	64,8
1000	2024,8	2049,6	1400,0	-	-	-	405,2	87,6
1200	2163,2	2348,0	1550,0	1690,8	698,4	1210,0	425,3	123,2

Στη συνέχεια, κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα % ποσοστού αυξητικής τάσης συναρτήσεως των διαφόρων συγκεντρώσεων αντιοξειδωτικού.



Διάγραμμα 19: % Ποσοστό αυξητικής τάσης σε UFOME (Rancimat)-συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται το % ποσοστό των αυξητικών τάσεων όλων των αντιοξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν με τη μέθοδο Rancimat , στο UFOME. Σε σχέση με τα δύο προηγούμενα διαγράμματα που σχολιάστηκαν, τα ποσοστά της αυξητικής τάσης εδώ είναι αυξημένα κατά πολύ, λόγω της ιδιαιτερότητας του βιοντήζελ από μαγειρεμένα έλαια να παρουσιάζει υψηλότερους χρόνους οξείδωσης σε σχέση με τα άλλα δύο εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε κορεσμένα λιπαρά οξέα. Σύμφωνα με αυτό, μεγαλύτερη αυξητική τάση, δηλαδή καλύτερα αποτελέσματα ως προς την βάση του μεθυλεστέρα, εμφανίζουν τα πρόσθετα A1 και A2. Τα ποσοστά τους στη χαμηλότερη συγκέντρωση είναι περίπου στο 1300%, ενώ στα 1200ppm φτάνουν το 2300%. Επόμενα στη σειρά πρόσθετα, είναι το A3 και το A4, με χαμηλότερο ποσοστό περίπου 300% και μεγαλύτερο ποσοστό το 1500-1700%. Τα υπόλοιπα αντιοξειδωτικά μέσα , βελτιώνουν επίσης την αρχική βάση των μεθυλεστέρων, ωστόσο τα ποσοστά τους κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά των A6, A5 και A7 ξεκινάνε από ποσοστά που φτάνουν μέχρι και λίγο παραπάνω από το 100% στα 200ppm και φτάνουν περίπου μέχρι το 700%, με εξαίρεση το 1, το οποίο στη μέγιστη συγκέντρωση προσεγγίζει το 1300%. Τέλος, το τελευταίο πρόσθετο A8, παρουσιάζει την λιγότερο αποδοτική βελτιωτική συμπεριφορά, με τιμές αυξητικής τάσης κοντά στο 1% (για την ελάχιστη συγκέντρωση) και ποσοστό περίπου 100% στη μέγιστη συγκέντρωση του.

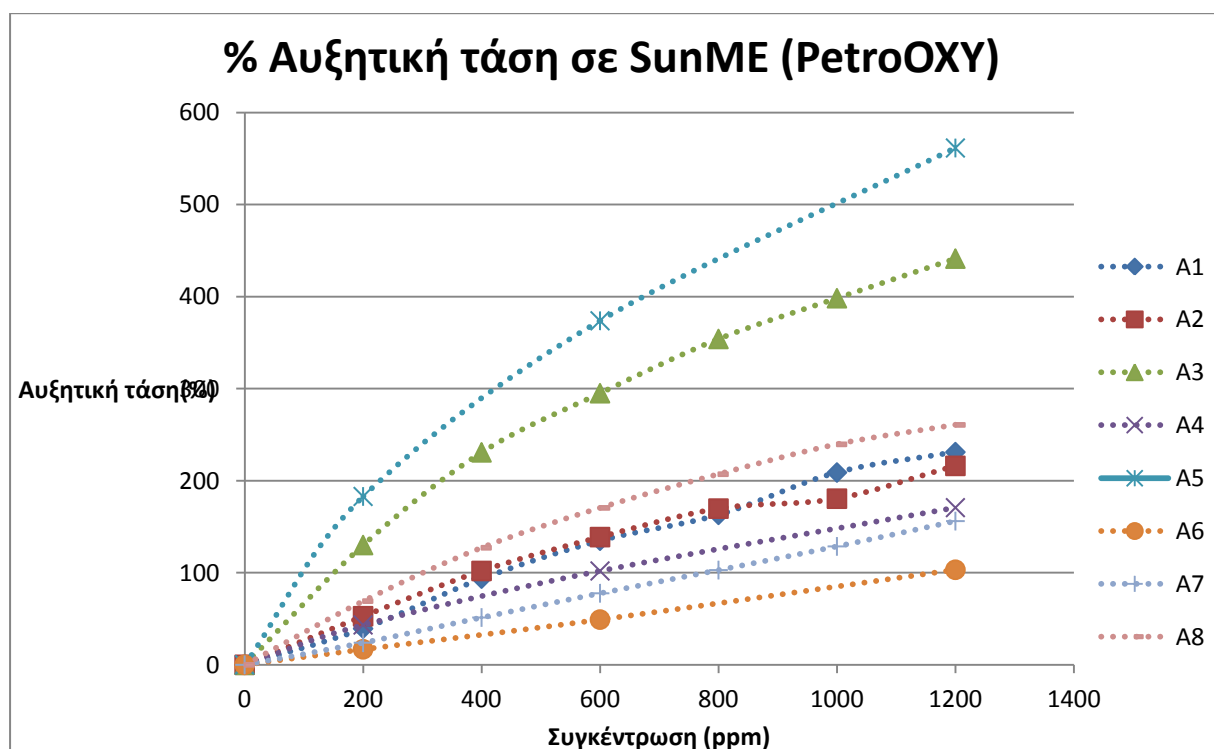
4.2. Ποσοστά αυξητικής τάσης των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο PetroOXY

Για τους μεθυλεστέρες ηλιελαίου (SunME) κατασκευάζεται με χρήση της (1) ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 32: Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SunME (Petrooxy) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

%Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SunME (PetroOXY) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων								
Συγκέντρωση(ppm)	%Ποσοστό αυξητικής τάσης για κάθε αντιοξειδωτικό							
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
200	39,3	52,8	130,2	43,3	183,0	16,9	24,0	69,2
400	93,7	102	230,9	-	-	-	51,4	127,2
600	134,9	138,8	295,1	102	373,8	49,1	77,7	170,5
800	163,0	169,7	354,1	-	-	-	103,0	207,1
1000	209,0	180,5	398,3	-	-	-	128,7	239,6
1200	231,1	216,2	441,4	170,8	561,6	103,3	156,2	260,7

Στη συνέχεια, κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα % ποσοστού αυξητικής τάσης συναρτήσει των διαφόρων συγκεντρώσεων αντιοξειδωτικού.



Διάγραμμα 20: % Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SunME(PetroOXY)-συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

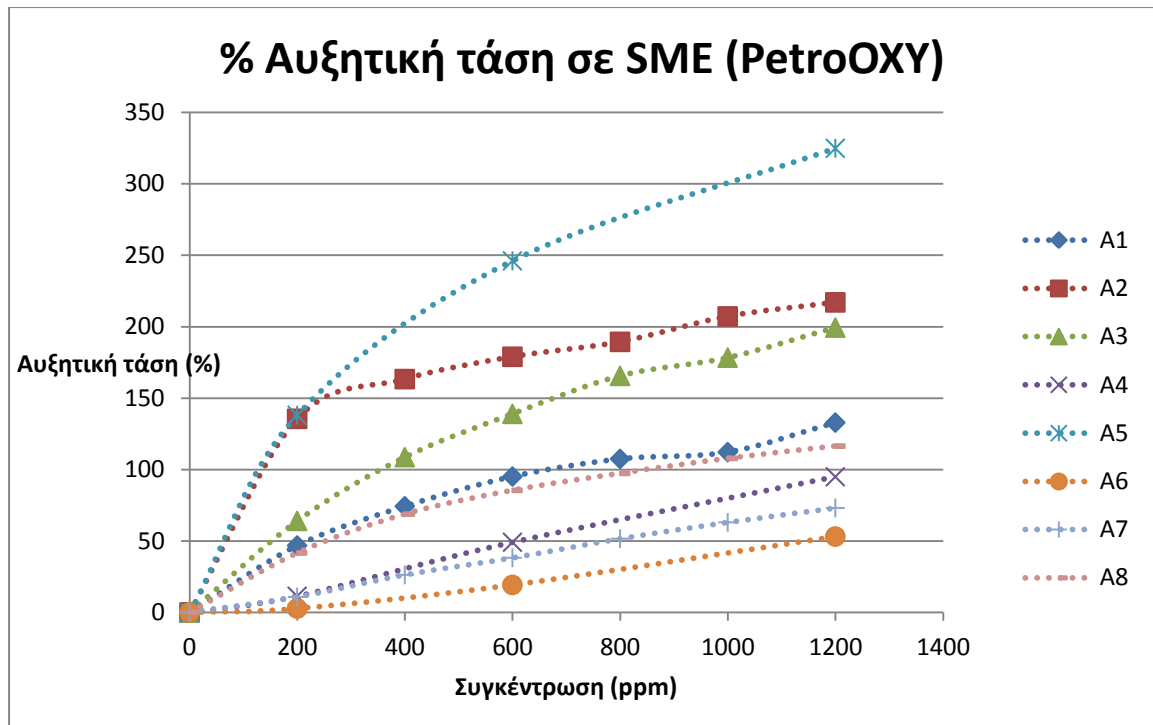
Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται το % ποσοστό των αυξητικών τάσεων όλων των αντιοξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν με τη μέθοδο PetroOXY, στο SunME. Σύμφωνα με αυτό, μεγαλύτερη αυξητική τάση, εμφανίζουν τα πρόσθετα A5, A3. Τα ποσοστά τους στη χαμηλότερη συγκέντρωση είναι περίπου 200% και 120% αντίστοιχα, ενώ στα 1200ppm φτάνουν περίπου τα 550% και 450%. Επόμενα στη σειρά πρόσθετα, είναι το A8, A1, A2, A4 και το A7, με χαμηλότερο ποσοστό περίπου το 25% και μεγαλύτερο ποσοστό το 260%. Τέλος, το τελευταίο πρόσθετο, A5, παρουσιάζει την λιγότερο αποδοτική βελτιωτική συμπεριφορά, με τιμές αυξητικής τάσης κοντά στο 15% (για στην ελάχιστη συγκέντρωση) και ποσοστό περίπου 100% στη μέγιστη συγκέντρωση του.

Για τους μεθυλεστέρες σογιελαίου (SME) κατασκευάζεται με χρήση της (1) ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 33: Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SunME (Petrooxy) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

%Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SME (PetroOXY) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων								
Συγκέντρωση(ppm)	%Ποσοστό αυξητικής τάσης για κάθε αντιοξειδωτικό							
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
200	46,8	135,5	64,1	11,4	138,1	2,1	10,9	41,6
400	74,3	163,3	108,7	-	-	-	26,3	68,8
600	95,1	179,0	139,0	49,1	246,1	19,3	38,2	85,5
800	107,5	189,4	165,6	-	-	-	51,6	97,4
1000	112,2	207,2	178,4	-	-	-	63,1	107,8
1200	132,9	217,0	199,4	95,0	324,9	53,1	73,1	116,4

Στη συνέχεια, κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα % ποσοστού αυξητικής τάσης συναρτήσει των διαφόρων συγκεντρώσεων αντιοξειδωτικού.



Διάγραμμα 21: % Ποσοστό αυξητικής τάσης σε SME(PetroOXY)-συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

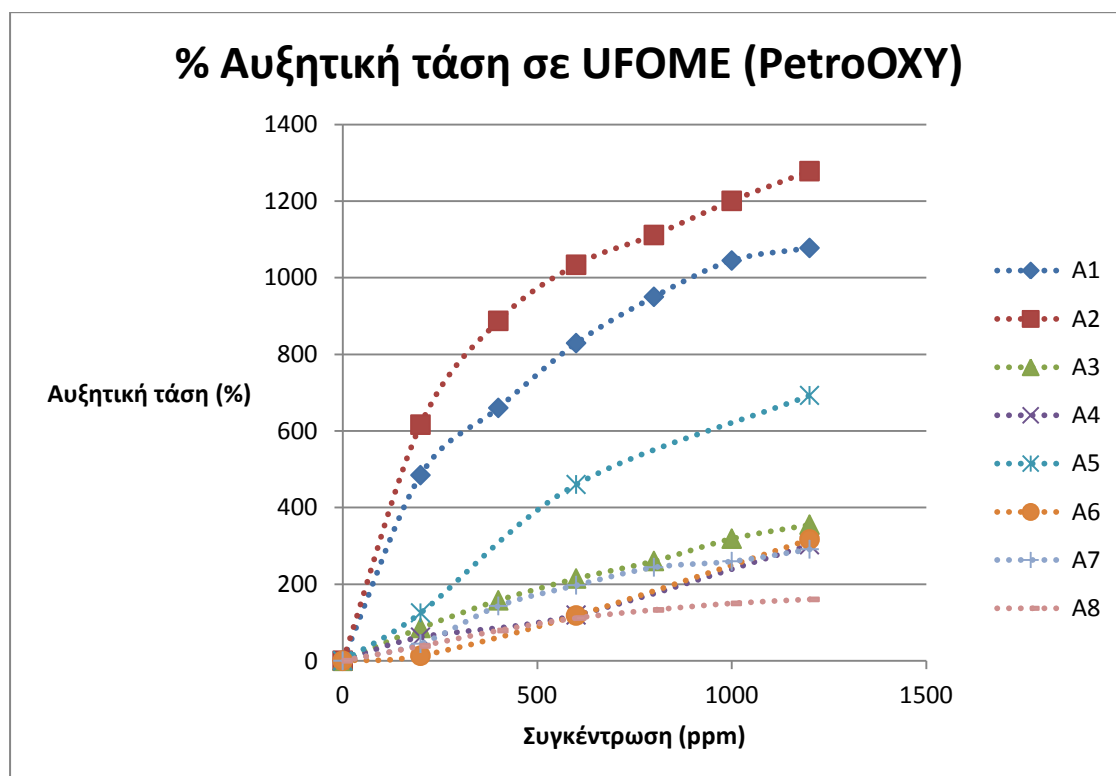
Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται το % ποσοστό των αυξητικών τάσεων όλων των αντιοξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν με τη μέθοδο PetroOXY, στο SME. Σύμφωνα με αυτό, μεγαλύτερη αυξητική τάση, εμφανίζει το πρόσθετο A5 με διαφορά. Το ποσοστό του στη χαμηλότερη συγκέντρωση είναι περίπου 140%, ενώ στα 1200ppm φτάνει περίπου τα 330%. Επόμενα στη σειρά πρόσθετα, είναι το A2 και το A3 με χαμηλότερο ποσοστό περίπου το 140% και 60%, αντίστοιχα και μεγαλύτερο ποσοστό το 200% περίπου και για τα δύο. Στη συνέχεια ακολουθούν τα πρόσθετα A1, A8, A4, και A7 με χαμηλότερο ποσοστό στη χαμηλότερη συγκέντρωση το 10% και με υψηλότερο ποσοστό στην υψηλότερη συγκέντρωση το 220% περίπου. Τέλος και εδώ, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση του SunME, το τελευταίο πρόσθετο είναι πάλι το A6, το οποίο παρουσιάζει την λιγότερο αποδοτική βελτιωτική συμπεριφορά, με τιμές αυξητικής τάσης κοντά στο 2% (για στην ελάχιστη συγκέντρωση) και ποσοστό περίπου 50% στη μέγιστη συγκέντρωση του.

Για τους μεθυλεστέρες μαγειρεμένου ελαίου (UFOME) κατασκευάζεται με χρήση της (1) ο ακόλουθος πίνακας:

Πίνακας 34: Ποσοστό αυξητικής τάσης σε UFOME (Petrooxy) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

%Ποσοστό αυξητικής τάσης σε UFOME (PetroOXY) – συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων								
Συγκέντρωση(ppm)	%Ποσοστό αυξητικής τάσης για κάθε αντιοξειδωτικό							
Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
200	484,5	616,4	85,6	61,8	125,1	13,2	44,5	38,5
400	660,1	887,3	157,7	-	-	-	143,1	78,9
600	829,2	1033,7	214,7	119,4	460,2	118,1	197,2	111,4
800	950,0	1111,4	260,4	-	-	-	244,1	132,6
1000	1044,7	1200,6	318,8	-	-	-	259,7	149,6
1200	1077,7	1278,1	355,3	302,6	692,7	316,7	291,1	160,1

Στη συνέχεια, κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα % ποσοστού αυξητικής τάσης συναρτήσει των διαφόρων συγκεντρώσεων αντιοξειδωτικού.



Διάγραμμα 22: % Ποσοστό αυξητικής τάσης σε UFOME(PetroOXY)-συγκεντρώσεις μεθυλεστέρων

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζεται το % ποσοστό των αυξητικών τάσεων όλων των αντιοξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν με τη μέθοδο PetroOXY , στο UFOME. Σύμφωνα με αυτό, μεγαλύτερη αυξητική τάση, εμφανίζει το πρόσθετο A2. Το ποσοστό του στη χαμηλότερη συγκέντρωση είναι περίπου 600%, ενώ στα 1200ppm φτάνει περίπου τα 1300%. Επόμενο στη σειρά πρόσθετο, είναι το A1, με χαμηλότερο ποσοστό περίπου το 500% και μεγαλύτερο ποσοστό το 1100%. Στη συνέχεια ακολουθούν τα υπόλοιπα αντιοξειδωτικά μέσα, A5,A3,A7,A6, A8 και A4 με χαμηλότερο ποσοστό στη χαμηλότερη συγκέντρωση το 10% και με υψηλότερο ποσοστό στην υψηλότερη συγκέντρωση το 180% περίπου. Το μόνο πρόσθετο το οποίο ξεχωρίζει σε αυτά τα πέντε πρόσθετα είναι το A5, με ποσοστό περίπου 130% στη χαμηλότερη συγκέντρωση και ποσοστό περίπου 700% στην υψηλότερη συγκέντρωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας στα SunME, SME, και UFOME με την προσθήκη αντιοξειδωτικών μέσων. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού, βελτιώνει την οξειδωτική συμπεριφορά των FAME και συγκεκριμένα αύξανε τον χρόνο οξείδωσης τους.

Για τα καύσιμα της βάσης (SunME, SME, UFOME) με τη μέθοδο EN14112 (Rancimat) ήταν 2,22 h 4,5 h και 2,5 h, ενώ με τη μέθοδο ASTM D 75525 (PetroOXY) ήταν 11,5 min, 18,49 min και 12,53 αντίστοιχα.

Για την καλύτερη κατανόηση της δράσης των αντιοξειδωτικών μέσων και τη συγκεντρωτική απεικόνιση τους, παρατίθεται ο εξής πίνακας στον οποίο αναγράφεται η ελάχιστη προσθήκη αντιοξειδωτικού που απαιτείται για την επίτευξη του ορίου προδιαγραφής κατά EN14112. Στον πίνακα αυτόν αναγράφεται πέρα από την ισχύουσα προδιαγραφή και το PrEN το οποίο αναμένεται να ισχύσει άμεσα με προδιαγραφή τις 8 ώρες. Αντίστοιχα λοιπόν, παρατίθενται και οι ελάχιστες συγκεντρώσεις του αντιοξειδωτικού μέσου που θα απαιτείται στο άμεσο χρονικό διάστημα για την επίτευξη της προδιαγραφής.[52]

Πίνακας 35: Ελάχιστη προσθήκη αντιοξειδωτικού για την επίτευξη του ορίου προδιαγραφής κατά EN 14112 και κατά PrEN.

Αντιοξειδωτικό	SunME		SME		UFOME	
	EN14112	PrEN	EN14112	PrEN	EN14112	PrEN
A1	600	800	200	400	200	200
A2	400	600	200	400	200	200
A3	200	200	200	200	200	200
A4	600	600	600	600	200	600
A5	200	200	200	200	600	200
A6	1200	-	600	1200	600	600
A7	1200	-	600	-	600	800
A8	400	600	200	400	-	-

Ενδεικτικά, σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, αξίζει να σημειωθεί πως τα αντιοξειδωτικά μέσα τα οποία είναι εντός προδιαγραφής τόσο με βάση το EN όσο και το prEN είναι τα A3 και A5, τα οποία με χρήση της **ελάχιστης συγκέντρωσης τους (220ppm)**, καλύπτουν τόσο τις 6 ώρες όσο και τις 8 ώρες.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα που αποδόθηκαν από τις συσκευές Rancimat και PetroOXY, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα.

- ❖ Το **UFOME** έχει την καλύτερη απόδοση στις περισσότερες προσθήκες των αντιοξειδωτικών. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη των αντιοξειδωτικών παρουσιάζει καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα FAME, τόσο στις μετρήσεις με Rancimat αλλά και με το PetroOXY. Σε σχέση με τις αυξητικές τάσεις τα ποσοστά που εμφανίζονται είναι αρκετά μεγαλύτερα των SunME και SME.
- ❖ Στο **SME** παρατηρείται αυξητική τάση στους οξειδωτικούς χρόνους.
- ❖ Όσον αφορά στο **SunME**, όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα και τους πίνακες, συγκριτικά με τα άλλα FAME, παρουσιάζει τη μικρότερη οξειδωτική σταθερότητα με τα συγκεκριμένα οξειδωτικά.

Γενικότερα Συμπεράσματα

Σύμφωνα με την ανάλυση των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, το SME αποτελείται, κυρίως, από ακόρεστα λιπαρά οξέα (84,27%) και από κορεσμένα οξέα (12,19%). Η σύσταση του SunME είναι κυρίως ακόρεστα λιπαρά οξέα (88,30%) και από κορεσμένα (9,90%). Ακόμη, στο UFOME η περιεκτικότητα σε ακόρεστα είναι 76,04% και σε κορεσμένα 19,29%. Σύμφωνα με τη θεωρία, τα υψηλά επίπεδα ακόρεστων λιπαρών οξέων καθιστούν το βιοντήζελ πιο ευαίσθητο στην οξείδωση, με αποτέλεσμα συντομότερους οξειδωτικούς χρόνους. Το SunME έχει περισσότερα ακόρεστα λιπαρά οξέα από τα SME και UFOME, γι αυτό έχει το μικρότερο χρόνο οξείδωσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από το αρχικό βιοντήζελ, το οποίο δεν περιλαμβάνει κάποιο πρόσθετο, όπου το UFOME εμφανίζει υψηλότερο αριθμό οξείδωσης σε σχέση με το αντίστοιχο του SME.

Η σειρά των χρόνων οξείδωσης είναι UFOME >SME> SunME

Συμπεραίνεται ότι, τα περισσότερα από τα αντιοξειδωτικά που δοκιμάστηκαν είχαν θετική επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντήζελ. Μεταξύ των διαφόρων αντιοξειδωτικών που διερευνήθηκαν, παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην οξειδωτική σταθερότητα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αντοχή στα καύσιμα βάσης των μεθυλεστέρων ήταν κάτω από το ελάχιστο όριο προδιαγραφής των 6 ωρών.

Με βάση λοιπόν τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου, διεξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα για τα αντιοξειδωτικά μέσα, ανάλογα με τους χρόνους οξείδωσης που παρουσίασαν στους τρεις διαφορετικούς τύπους μεθυλεστέρων στους οποίους χρησιμοποιήθηκαν:

Όσον αφορά στη μέθοδο Rancimat

Για το SunME προκύπτει ότι : A3>A5>A4>A8>A2>A1>A7>A6

Για το SME προκύπτει ότι : A1>A3>A4>A2>>A7>A1>A8>A6

Για το UFOME προκύπτει ότι : A2>A1>A4>A3>A6>A5>A7>A8

Όσον αφορά στη μέθοδο PetroOXY

Για το SunME προκύπτει ότι : A5>A3>A8>A1>A2>A4>>A7>A6

Για το SME προκύπτει ότι : A5>A2>A3>A1>A8>A4>A7>A6

Για το UFOME προκύπτει ότι : A2>A1>A5>A3>A7>A6>A4>A8

Τέλος, σύμφωνα με τους αριθμούς οξύτητας που προέκυψαν από τις πειραματικές μετρήσεις, διαπιστώθηκε πώς η προσθήκη των αντιοξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν δεν ξεπερνούσε το 0,5 και ήταν μέσα στα όρια της προδιαγραφής με εξαίρεση το αντιοξειδωτικό A4 του οποίου ο αριθμός οξύτητας ήταν εκτός προδιαγραφής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, *Monteiro, Ambrozina, Morais, Ferreirac (2008), 593-605*
2. Review of biodiesel composition, properties, and specifications *Hoekmana, Brocha, Robbinsa, Cenicerosa, Natarajanb (2011) 143-169*
3. Stability of biodiesel and its blends: A review, *Jain, Sharma (2009) 667-678*
4. Effects of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology, Dunn, R. O. (2004) 1071-1085*
5. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different. *Energy G.Karavalakis, D. H. (2010), 36, 369-374.*
6. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, James Pullen, K. (2012) 5924–5950.*
7. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. *Fuel, Volume 88, Issue 2, Jiayu Xin, H. I. (2009) 282-286*
8. Βελτιστοποίηση Παραγωγής Βιοντήζελ και Επιπτώσεις στις Εκπομπές Οχημάτων, *Καραβαλάκης Γ. Ι. (2009).*
9. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Walter W. Fockea, (2012). 277-233*
10. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics. *Yi-Hung Chen, Y.-M. L. (2011) 1387-1393.*
11. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. *Fuel, Xin J., (2009) 282 – 286.*
12. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants, *Chen, Yu-Min Luo (2011) 1387-1393*
13. *The Biodiesel Handbook. (2005). Champaign, Illinois.*
14. Overview on the current trends in biodiesel production, *Yusuf, Kamarudin, Yaakub (2010) (2741-2751)*
15. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy, Demirbas, A. (2007). Volume 35, Issue 9, 4661-4670*

16. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. (2008). *Syed Ameer Basha, K. Raja Gopal, S. Jebaraj*, 1628-1634.
17. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility, performance, emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *M.A. Fazal, A. H.* (2011). 1314 - 1324.
18. Πτυχιακή Εργασία: Παρασκευή και χρήση ετερογενών καταλυτών για την παραγωγή βιοντίζελ από φυτικά έλαια. *Κορωνίου, Δ. (Οκτώβριος 2008). Κοζάνη.*
19. Χρήση του βιοντίζελ και της βιοαιθανόλης ως υποκαταστατών του πετρελαίου κίνησης και της βενζίνης. *Λόης Ε., Α. Γ. (n.d.). Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών*
20. Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. *Haas, M. K.* (2001). *Energy and Fuels* 82, 1207- 1212.
21. Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation. *Samios D., P. F.* (2009). *Fuel Proces. Tech*, 599 – 605.
22. Bioresource Technology Fangrui Ma, M. A. (1999). *Fangrui Maa, Milford A. Hann.* 70, 1-15.
23. Triglycerides-based diesel fuels. *R., S. A.* (2000). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4, 111-133.
24. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Hideki Fukuda, A. K.* (2001). *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Volume 92, Issue 5,, 405-416.
25. Biodiesel fuel FROM rapeseed oil as prepared in supercritical. *Saka S., K. D.* (2001). *Fuel*, volum 80, issue 2, 225-231.
26. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Demirbas, A.* (2003). *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 31, Issues 5–6, 466-487.
27. Methanolysis of used frying oil. *A.V. Tomasevic, S. S.-M.* (2003). *Fuel Processing Technology*, Volume 81, Issue 1, 1-6.
28. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Monyem A, Van Gerpen JH.* *Biomass & Bioenergy* (2001)20:317–25

29. The effect of timing and oxidation emissions from biodiesel-fueled engines. *Monyem A, Van Gerpen JH, Canakci M. Transactions of the ASAE (2001) 44:35–42.*
30. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. Ferrari *Roseli Ap, Vanessa da Silva Oliveira, Scabio Ardalla. Scientia Agricola (Piracicaba Brazil) (2005)62(3):291–5.*
31. Central Statistical Organization. Energy statistics. *New Delhi: Ministry of Statistics and Programme Implementation, Government of India 2003–2004.*
32. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Knothe G, Dunn RO. Journal of the American Oil Chemists Society (2003) 80:1021–6.*
33. Bailey's industrial oil and fat products, *FormoMW, Jungermann E, Noris F, Sonntag NOV. vol. 1(4), 4th edition John Wiley and Son (1979). p. 698–711*
34. Encyclopedia of chemical technology, *Cowan JC. vol. 8, 3rd edition Wiley Interscience (1979). p. 130–50*
35. Triglyceride composition of tobacco seed oil. *Gunstone FD, Hilditch TPJ. Journal of the American Oil Chemists Society (1945) 836.*
36. Structure indices in fatty acid chemistry how relevant is the iodine value, *Knothe G. Journal of the American Oil Chemists Society (2002) 79(9):847–54.*
37. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *Refaat AA. International Journal of Environmental Science and Technology (2009) 6(18):677–94.*
38. Accelerated oxidation processes in biodiesel. *Canakci M, Monyem A, Van Gerpen J. Transaction of the ASAE (1999) 42:1565–72.*
39. Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. *Mittelbach M, Gangl S, Journal of the American Oil Chemists Society (2001) 78(6):573–7*
40. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel. *Dunn Robert O. , Energy & Fuels (2008) 22(1):657–62.*
41. Oxidation of methyl esters studied by differential thermal analysis and Rancimat. *Polavka J, Paligova' J, Cvengros' J, S' imon P. Journal of the American Oil Chemists Society (2005) 82:519–24.*
42. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Hiroaki Imahara, Eiji Minami, Shusaku Hari, Saka Shiro. Fuel (2008) 87(1):1–6.*

43. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Bouaid A, Martinez M, Aracil J., Fuel (2007) 86:2596–602*
44. Storage stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists Society, Bondioli P, Gasparoli A, Lanzani A, Fedeli E, Veronese S, Sala M. (1995) 72(6):699–702.*
45. Storage study with methyl and ethyl esters of rapeseed. *Thompson JC, Peterson CL, Reece DL, Beck SM. Two Transaction of the ASAE (1998) 41:931–9.*
46. Factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *McCormick RL, Ratcliff M, Moens L, Lawrence R. Several Fuel Processing Technology (2007) 88:651–7.*
47. Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity. *GellerDP, Adams TT, GoodrumJW, Pendergrass J. , Fuel (2008)87:92–102.*
48. Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil. *Das LM, Bora Dilip Kumar, Pradhan Subhalaxmi, Naik Malaya K, Naik SN Fuel 2009.*
49. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *Mittelbach M, Schober S. Journal of the American Oil Chemists Society (2003) 80: 817–23*
50. Effects of FAME based on sunflower oil from oxidative degradation by natural antioxidants. *Enferadi Tahmasebi S, Rabiei Z, Vannozzi GP. HELIA (2006) 29:25–32*
51. Influence of tocopherols on the oxidation stability of methyl esters. *Frohlich Andras, Schober Sigurd. The Journal of the American Oil Chemists Society (2007) 84(6):579–85.*
52. Biodiesel (FAME) production from waste tallow of Greek meat processing units. *A.Deligiannis, F. Z. (2010). Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*