

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000265341



33

Αφιερώνεται
στην οικογένεια μου



«Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του αναμορφωμένου ΠΜΣ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ.»



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων, του Τμήματος Χημείας, κατά την περίοδο 2005-2007 στα πλαίσια του αναμορφωμένου ΠΜΣ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Σκοπός της διατριβής αυτής ήταν η παραγωγή βιοκαυσίμων από ελληνικά γεωργικά παραπροϊόντα, όπως τηγανισμένα έλαια, ηλιόσπορο και βαμβακόσπορο.

Στην εκπόνηση της εργασίας αυτής συνέβαλαν σε πολύ σημαντικό βαθμό τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά.

Ιδιαίτερως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου Καθηγητή κ. Μιχάλη Κοντομηνά για την εξαιρετική καθοδήγηση σε όλα τα στάδια της ερευνητικής μου δραστηριότητας και τις ανεκτίμητες συμβουλές του σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο κατά τη διάρκεια της συμμετοχής μου στην ερευνητική του ομάδα. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Φίλιππο Πομώνη για τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του κατά την διάρκεια της μελέτης αυτής. Τελευταία, αλλά όχι έσχατη θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Μαρία Τασιούλα-Μάργαρη για την πολύτιμη βοήθεια του και τις συμβουλές του για την επίλυση διαφόρων προβλημάτων κατά την πειραματική διαδικασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Αθανάσιο Κουτίνα (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών), την Καθηγήτρια Μαρία Κανελλάκη (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών), τον Επίκουρο Καθηγητή Κυριάκο Ρηγανάκο (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων), και τον Επίκουρο Καθηγητή Αθανάσιο Βλεσσίδη (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) για τις χρήσιμες και ουσιαστικές συζητήσεις πάνω στα επιστημονικά θέματα της διατριβής μου. Επιπλέον ευχαριστώ πολύ τον κ. Βλάση Γκέργκη (επ. Καθηγητή των ΤΕΙ Αθήνας) και τον κ. Δημήτριο Αυλωνίτη (επ. Καθηγητή των ΤΕΙ Χαλκίδας), οι οποίοι συμμετείχαν στο πρόγραμμα «ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ».

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την πολύτιμη συμπαράσταση, με κάθε τρόπο, κατά την διάρκεια εκπόνησης της διατριβής αυτής, αλλά και κατά την διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών. Τέλος, ευχαριστώ όλους τους φίλους μου για την συμπαράστασή τους και ιδιαίτερως τους Πένυ, Χάρη και Γιάννη για τη βοήθειά τους στη συγγραφή και την παρουσίαση της παρούσας Διατριβής.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Καύσιμα Και Κινητήρες



1 ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ

1.1 Βενζίνη & Πετρέλαιο Diesel

Τα τελευταία 15-20 χρόνια τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα έχουν γίνει σημαντικά «καθαρότερα» σε επίπεδο εκπομπών ρύπων που επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία. Επίσης έχουν επιτευχθεί μικρής κλίμακας βελτιώσεις στην κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα των συμβατικών βενζινοκίνητων και πετρελαιοκίνητων οχημάτων.

Πολλές από τις εξελίξεις στην αγορά και στην τεχνολογία οχημάτων που αναλύονται σε αυτή την παράγραφο όπως η κατασκευή και επιλογή μικρότερων οχημάτων από τους καταναλωτές, οι καταλυτικοί μετατροπείς και οι επιδράσεις του ηλεκτρικού εξοπλισμού και του κλιματισμού, βρίσκουν εφαρμογή και στα οχήματα που κινούνται με εναλλακτικά καύσιμα.

1.1.1. Καύσιμα Χαμηλής Περιεκτικότητας Θείου (Greg Pahl, 2005)

Τα καύσιμα με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (S)-συνήθως οριζόμενα ως καύσιμα με μέγιστη συγκέντρωση θείου 50 ppm (μέρη ανά εκατομμύριο)- ελαττώνουν σημαντικά τις εκπομπές διοξειδίου του θείου (SO₂) και των σωματιδίων. Επιπρόσθετα, η μικρή περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο αυξάνει την αποτελεσματικότητα των τριοδικών καταλυτών και των αναγωγικών καταλυτών του NOx και επομένως η ελάττωση του θείου των καυσίμων συμβάλλει στην μείωση των εκπομπών των CO, HC και NOx (Greg Pahl, 2005).

Τα τελευταία 6 με 7 χρόνια η περιεκτικότητα σε θείο της βενζίνης και του πετρελαίου που χρησιμοποιείται για οδικές μεταφορές, έχει μειωθεί από 500ppm σε ένα κοινό ευρωπαϊκό θεσμοθετημένο όριο μέγιστης περιεκτικότητας 50ppm. Επίσης με την σχετική ευρωπαϊκή νομοθεσία που αναμένεται να ισχύσει από το 2009 θα επιβληθεί ακόμη χαμηλότερο όριο περιεκτικότητας των καυσίμων σε θείο, τα 10ppm. Τα καύσιμα με περιεκτικότητα σε θείο μέχρι και 10ppm μερικές φορές αναφέρονται και ως «αποθειωμένα» καύσιμα (Mittelbach, 2001).

Η μείωση της περιεκτικότητας των καυσίμων σε θείο έχει επιφέρει σημαντικά οφέλη στην βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας, αν και για την επεξεργασία των καυσίμων για



την απομάκρυνση του θείου καθεαυτή, απαιτούνται ποσά ενέργειας που επιβαρύνουν ελαφρά την παραγωγή εκπομπών CO₂ κατά την διύλιση-παραγωγή των καυσίμων.

1.1.2. Περιβαλλοντική Απόδοση (Greg Pahl, 2005)

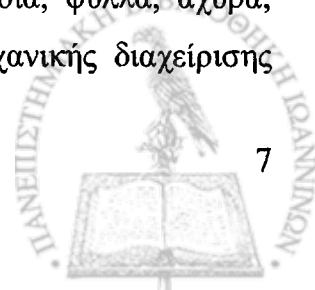
Τα σύγχρονα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα είναι κατά πολύ «καθαρότερα» από τα αντίστοιχα αυτοκίνητα που κατασκευάζονταν μέχρι και πριν λίγα χρόνια. Στην πράξη, από πλευράς εκπομπών αερίων ρύπων τα βενζινοκίνητα οχήματα σήμερα λίγο διαφέρουν από τα αντίστοιχα οχήματα που κινούνται με υγραέριο ή φυσικό αέριο.

Τα οχήματα που κινούνται με πετρέλαιο έχουν γίνει επίσης σημαντικά πιο φιλικά προς το περιβάλλον, όμως ακόμη εκπέμπουν σημαντικά ποσά επιβλαβούς NOx και σωματίδια, στην περίπτωση που δεν διαθέτουν φίλτρα σωματιδίων. Τα πετρελαιοκίνητα οχήματα όμως παρουσιάζουν πλεονέκτημα στις εκπομπές CO₂ και σε πολλές περιπτώσεις με τον συνδυασμό χρήσης ενός φίλτρου σωματιδίων και μιας κατάλληλης τεχνολογίας μείωσης των εκπομπών NOx, ένα πετρελαιοκίνητο όχημα αποτελεί μια καλή λύση από περιβαλλοντική άποψη (Greg Pahl, 2005).

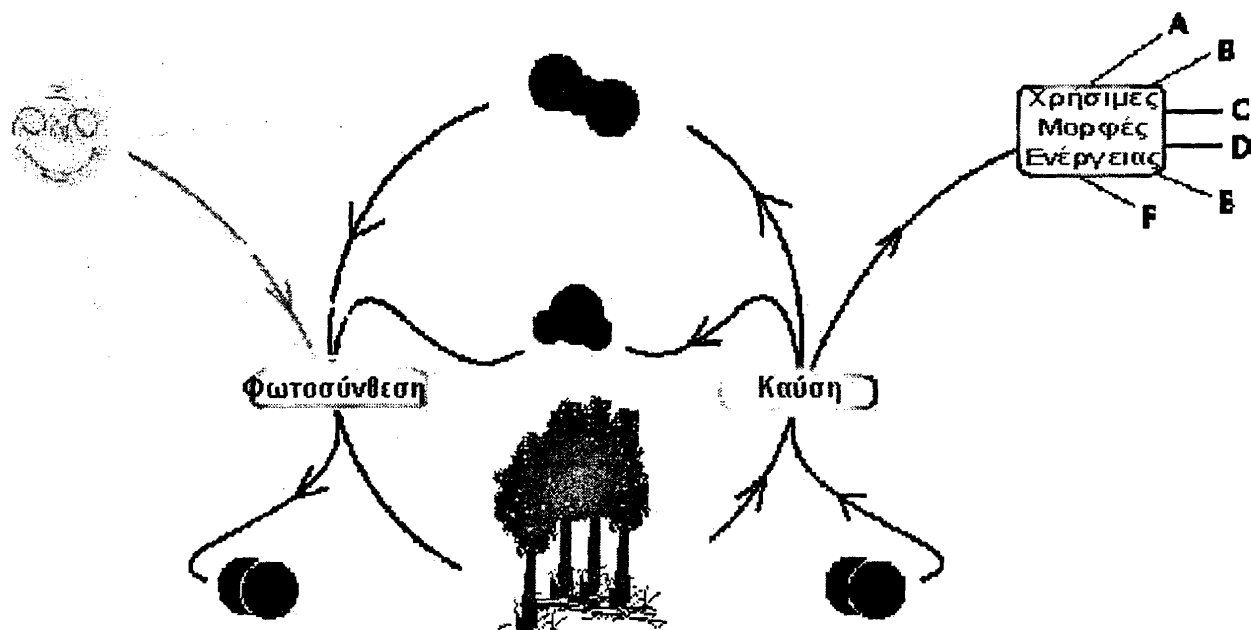
Τόσο οι βενζινοκινητήρες όσο και οι πετρελαιοκινητήρες είναι κατάλληλοι για χρήση σε οχήματα που κινούνται με υβριδική τεχνολογία, τα οποία προσφέρουν σημαντικές δυνατότητες αύξησης της αποδοτικότητας και μείωσης των εκπομπών CO₂ των οχημάτων. Η υβριδική τεχνολογία περιλαμβάνει τις συσκευές εκείνες οι οποίες αξιοποιούν δύο ή περισσότερες διαφορετικές πηγές ενέργειας ώστε να πραγματοποιήσουν το έργο και το σκοπό για τον οποίο εφευρέθηκαν. Το σύστημα συσκευών, που χρησιμοποιεί το υβριδικό αυτοκίνητο, αξιοποιεί δύο πηγές ενέργειας για την εξαγωγή της κίνησης στους τροχούς. Την θερμοδυναμική που παράγεται από την καύση του καυσίμου στον κινητήρα και την ηλεκτρική η οποία παράγεται από το σύστημα του ηλεκτροκινητήρα (www.hybridcars.com). Ακόμη οι κινητήρες βενζίνης και Diesel μπορούν να λειτουργήσουν με βιοκαύσιμα τα οποία προσφέρουν την δυνατότητα περαιτέρω μείωσης των εκπομπών CO₂.

1.2 Βιομάζα (www.biomass.gr)

Βιομάζα είναι ένα σύνολο υλικών φυτικής ή ζωϊκής προέλευσης περιέχουσα μέσα της ενέργεια, που μπορεί να απελευθερωθεί και να χρησιμοποιηθεί ποικιλοτρόπως και αέναα. Για την ακρίβεια περιλαμβάνει φυτικές ή ζωϊκές ύλες, όπως δένδρα, κλαδιά, φύλλα, άχυρα, κουκούτσια, ξύλα, πριονίδια, χόρτα, υπολείμματα αγροτικής ή βιομηχανικής διαχείρισης



αυτών αλλά και αστικά λύματα (σκουπίδια) και ζωϊκά απόβλητα, όπως κοπριά, λίπη και άχρηστα αλιεύματα. Συμπερασματικά, μια μεγάλη γκάμα οργανικών υλών απ' το πλέον ασήμαντο σκουπίδι έως τα ειδικώς καλλιεργημένα και λεγόμενα ενεργειακά φυτά, αποτελεί τη Βιομάζα.



Σχήμα 1: Παραγωγή βιομάζας με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης

Ας δούμε τώρα σε τι συνίσταται η αξία αυτών των φαινομενικά αχρήστων υλικών. Σύμφωνα λοιπόν με την Φυσική, η Αρχή Διατήρησης Ενέργειας εφαρμόζεται και στην περίπτωση της Βιομάζας. Συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια της ζωής τους τα φυτά δεσμεύοντας την ηλιακή ενέργεια μέσω της φωτοσύνθεσης, την αποθηκεύουν εν συνεχεία στα κύτταρά τους με τη μορφή πλέον της χημικής ενέργειας. Αναλυτικότερα, οι χλωροπλάστες, τα μικροσκοπικά αυτά εργοστάσια που βρίσκονται στα πράσινα μέρη των φυτών, χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια που φτάνει σ' αυτά ως φως, το διοξείδιο του άνθρακα που παίρνουν απ' τον αέρα και το νερό που απορροφούν απ' την υγρασία του χώματος για να συνθέσουν μια σειρά χημικών ενώσεων που καλούνται υδατανάνθρακες (Σχήμα 1). Σ' αυτούς τους υδατάνθρακες είναι αποθηκευμένη τώρα η ηλιακή ενέργεια ως χημική. Μέρος αυτής της ενέργειας περνά φυσικά στα ζώα, όταν αυτά τρώνε τα φυτά. Έτσι φυτά και ζώα, νεκρά ή ζωντανά, μπορούν να θεωρούνται ως αποθήκες της ηλιακής ενέργειας. Την ενέργεια αυτή μπορεί ο άνθρωπος να αντλήσει με διάφορες μεθόδους, οι οποίες συνεχώς εξελίσσονται, και να την μετατρέψει σε μορφές πιο εύχρηστες γι αυτόν, λύνοντας κατά πολύ το ενεργειακό του πρόβλημα αλλά και προστατεύοντας το περιβάλλον, όπως θα δούμε στη



συνέχεια. Έτσι γίνεται αντιληπτό κατ' αρχήν ότι η Βιομάζα αποτελεί και αυτή μια κατ' αρχήν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, όπως η Ηλιακή, η Αιολική, η Γεωθερμική και η Υδροηλεκτρική.

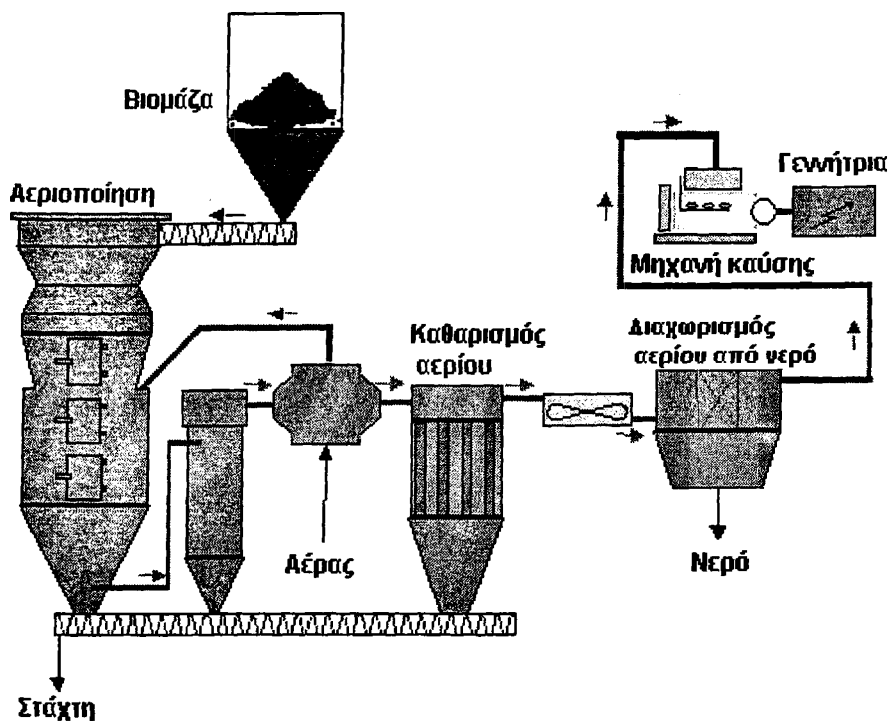
Ως προς τους τρόπους άντλησης και αξιοποίησης της ενέργειας της Βιομάζας, να αναφέρουμε κατ' αρχήν ότι ακόμα και οι πρωτόγονοι άνθρωποι, χωρίς να έχουν ιδέα για τις μορφές ενέργειας και την Αρχή Διατήρησής της, γνώριζαν παρ' όλα αυτά να αξιοποιούν την αποθηκευμένη αυτή ενέργεια με την καύση π.χ. των ξύλων μετατρέποντάς την σε θερμότητα. Συνήθεια που συνεχίζεται στις μέρες μας, ακόμα και στα τζάκια των σπιτιών μας.

Εκτός όμως απ' τη χρήση της Βιομάζας ως καύσιμο για θέρμανση ή μαγείρεμα που γίνεται χωρίς καν στοιχειώδεις εγκαταστάσεις, γνωστή άλλωστε απ' την εποχή τού Προμηθέα, η Βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας σε βιομηχανική κλίμακα. Αυτό γίνεται με τους παρακάτω τρόπους:

α) Απ' ευθείας καύση. Ορισμένοι τύποι Βιομάζας καίγονται θερμαίνοντας λέβητες με νερό παράγοντας ατμό που περιστρέφει μια τουρμπίνα, η οποία με τη σειρά της ενεργοποιεί μια γεννήτρια και παράγει ηλεκτρισμό.

β) Αεριοποίηση. Στη διεργασία αυτή χρησιμοποιούνται ειδικοί αντιδραστήρες, οι αεριοποιητές, που θερμαίνουν τη Βιομάζα σε περιβάλλον φτωχό σε οξυγόνο και σε θερμοκρασία περίπου 850 βαθμών Κελσίου, για να παραχθεί τελικά ένα καύσιμο αέριο, γνωστό ως Βιοαέριο. Αυτό αναλόγως με την εφαρμοζόμενη τεχνολογία μπορεί να περιέχει απ' το 1/5 έως 1/2 της θερμογόνου δύναμης του Φυσικού Αερίου, που ως γνωστόν είναι άριστο καύσιμο. Το Βιοαέριο χρησιμοποιείται με την σειρά του σε υψηλής αποδοτικότητας διατάξεις συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού (Σχήμα 2). Τον Σεπτέμβριο τού 2001 εγκαινιάστηκε και στην Αθήνα, στο Χώρο Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.), ένα έργο, όπου αξιοποιούνται τα σκουπίδια για την παραγωγή ηλεκτρισμού (www.tee.gr). Έτσι γίνεται διαχείριση σκουπιδιών φιλική προς το περιβάλλον με ταυτόχρονη παραγωγή Βιοαερίου, που μπορεί να δώσει ηλεκτρική ενέργεια αρκετή για την ηλεκτροδότηση μιας πόλης 15.000 κατοίκων. Ο σταθμός έχει ηλεκτρική ισχύ 14 MW και θερμική 16,5 MW.

γ) Πυρόλυση. Μ' αυτή την διεργασία η Βιομάζα μετατρέπεται σε υγρό πυρόλυσης (Βιοέλαιο) που αποθηκεύεται και μεταφέρεται ευκολότερα απ' ότι η στερεά Βιομάζα. Το Βιοέλαιο καίγεται όπως το πετρέλαιο και χρησιμοποιείται στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Με την ίδια διεργασία της Πυρόλυσης, η Βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε φαινόλη, απ' την οποία παράγονται κόλλες για ξύλα, πλαστικά και μονωτικοί αφροί (Mc Murry, 1999).



Σχήμα 2: Διάγραμμα αεριοποίησης βιομάζας

Πέραν της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, πολύ συνηθισμένη είναι και η παραγωγή Βιοκαυσίμων απ' τη Βιομάζα, που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα για την κίνηση οχημάτων. Αναφέρουμε την αιθανόλη, τη μεθανόλη, το βιοντήζελ και άλλα που χρησιμοποιούνται είτε μόνα τους είτε σε μίγμα με βενζίνη. Η αιθανόλη, το πλέον διαδεδομένο βιοκαύσιμο, παράγεται με διαδικασίες ανάλογες με αυτές της παραγωγής μύρας (ζύμωση) από ζαχαρούχες, αμυλούχες και κυτταρινούχες ουσίες που αφθονούν, και με κόστος που αναμένεται να εξισωθεί με εκείνο της βενζίνης στις προσεχείς δεκαετίες. Είναι καθαρότερο καύσιμο από τη βενζίνη με μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα και πτητικών υδρογονανθράκων (Kim et al, 2005). Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σε πόλεις με πολύ μεγάλη ρύπανση, όπως το Λος Άτζελες, για την κίνηση των αυτοκινήτων (οχήματα ευέλικτου καυσίμου (FFV, Flexible Fuel Vehicles) μόνο του ή σε ανάμειξη με βενζίνη. Και στην Ελλάδα υπάρχουν ερευνητικά προγράμματα αξιοποίησης της Βιομάζας με την παραγωγή βιοαιθανόλης. Οργανώνονται ειδικές καλλιέργειες "ενεργειακών" φυτών όπως η αγριοαγκινάρα, ο ζαχαρούχος σόργος και ο αραβόσιτος, τα οποία χρησιμοποιούνται ως Βιομάζα για τη λήψη απ' αυτή της βιοαιθανόλης. Μάλιστα οι αποδόσεις της καλλιέργειας του ζαχαρούχου σόργου είναι απ' τις υψηλότερες στον ανεπτυγμένο κόσμο. Με τη χρήση Βιομάζας μπορούν και θερμαίνονται θερμοκήπια και



κτηνοτροφικές μονάδες, ξηραίνονται γεωργικά προϊόντα και ηλεκτροδοτούνται προβληματικές αγροτογεωργικές περιοχές.

Απ' όσα προαναφέρθηκαν εύκολα προκύπτει ότι τα πλεονεκτήματα της χρήσης της Βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς είναι πολλά και εμφανέστατα. Στοιχειολογούμε μερικά:

1. Αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και άρα ανεξάντλητη.
2. Οι πηγές προέλευσής της βρίσκονται παντού στον πλανήτη και σε αφθονία. Αυτό βέβαια οδηγεί σε αλυσίδα πλεονεκτημάτων που άπτονται όμως φοβερών αλληλοσυγκρουομένων συμφερόντων και σχετίζονται και με εθνικές απεξαρτήσεις από τις ελάχιστες αλλά πανίσχυρες πετρελαϊκές εταιρίες.
3. Η παραγωγή και η χρήση της δεν ρυπαίνει το περιβάλλον με τοξικές ουσίες, αφού τα προϊόντα καύσης της είναι βασικά νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Δύστανται βέβαια οι απόψεις ως προς την επίδραση που έχει στο Φαινόμενο Θερμοκηπίου και συνεπώς στην θέρμανση του πλανήτη. Αν όμως θεωρήσουμε ότι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό που αποδίδει στην ατμόσφαιρα η Βιομάζα, το είχε ήδη αφαιρέσει η ίδια από την ατμόσφαιρα κατά την ανάπτυξή της, τότε πρέπει να πούμε ότι είναι ουδέτερη ως προς αυτό το φαινόμενο. Σε κάθε περίπτωση πάντως δεν επιτείνει το Φαινόμενο Θερμοκηπίου, αν οι ποσότητες που καίγονται, αναπληρώνονται π.χ. με αναδασώσεις.
4. Το κόστος των απαραίτητων εγκαταστάσεων αποσβέννεται σε σύντομο χρόνο.
5. Επιλύει το πρόβλημα των απορριμμάτων των μεγαλουπόλεων μετατρέποντάς το από πρόβλημα σε προσοδοφόρα επένδυση παραγωγής βιοαερίου.
6. Αυξάνει τις θέσεις εργασίας και τονώνει την οικονομική ζωή της υπαίθρου με την οργάνωση ενεργειακών καλλιεργειών.
7. Τέλος η χρήση της Βιομάζας έχει πολλά άλλα ευεργετήματα για το περιβάλλον όπως η μετρίαση των κλιματικών αλλαγών, η ελάττωση της όξινης βροχής που είναι υπεύθυνη για την νέκρωση πολλών υδάτινων συστημάτων όπως λίμνες και που προκαλείται από τις εκπομπές οξειδίων θείου και αζώτου με την καύση των συμβατικών καυσίμων, η ελάττωση της διάβρωσης του εδάφους αλλά και της ρύπανσης των υδάτων. Ακόμα και τα δάση συντηρούνται καλύτερα με σωστή διαχείριση.

Ως μειονεκτήματα της Βιομάζας ίσως μπορούμε να αναφέρουμε τη δυσκολία στην συλλογή, τη μεταποίηση, τη μεταφορά και την αποθήκευσή της. Αλλά και την διασπορά της σε απόμακρες περιοχές και την εποχικότητά της. Επίσης το δαπανηρό των εγκαταστάσεών της και την μικρότερή της θερμαντική ικανότητα σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Απ' ότι φαίνεται μάλλον η Βιομάζα, από μόνη της ή σε συνδυασμό με τις άλλες ανανεώσιμες πηγές

ενέργειας, θα λύσει μελλοντικά το ενεργειακό πρόβλημα του πλανήτη, αφού ούτως ή άλλως τα συμβατικά καύσιμα θα εξαντληθούν μέσα στον αιώνα που διανύουμε.

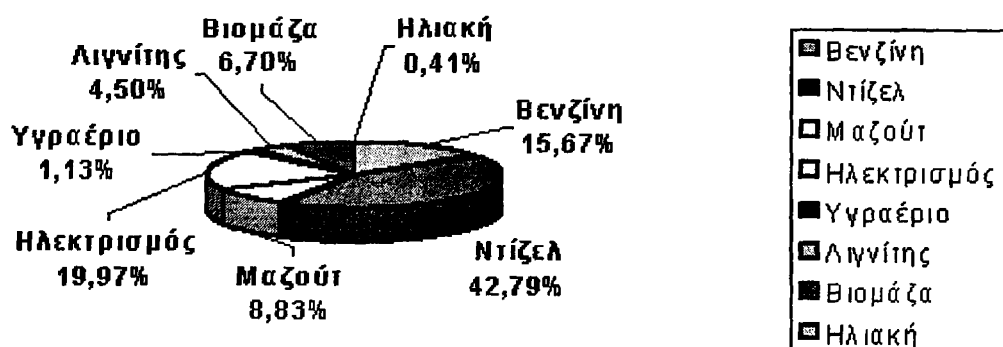
Χρήση βιοαερίου από χωματερές για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος



Ανακύκλωση στερεών απόβλητων για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος

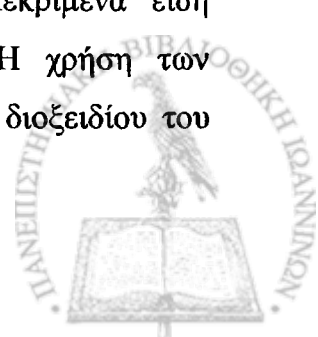


ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΗΓΩΝ ΣΤΗΝ ΤΕΛΙΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΗΣ ΧΩΡΑΣ (1991)



1.2.1. Βιοκαύσιμα

Βιοκαύσιμα λέγονται τα υγρά καύσιμα που παράγονται από διάφορους τύπους βιομάζας. Τα βιοκαύσιμα παράγονται κυρίως από φυτικά υλικά, συγκεκριμένα είδη καλλιεργειών και από ανακυκλωμένα ή χρησιμοποιημένα σπορέλαια. Η χρήση των βιοκαυσίμων στα οχήματα έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του



άνθρακα στο περιβάλλον. Επίσης, σε μεγάλο βαθμό, τα βιοκαύσιμα είναι ανανεώσιμα. Αντίθετα, τα συμβατικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές, βενζίνη και πετρέλαιο κίνησης, καθώς και τα αέρια καύσιμα, υγραέριο και συμπιεσμένο φυσικό αέριο, είναι όλα ορυκτά καύσιμα για αυτό και έχουν περιορισμένη διαθεσιμότητα (Greg Pahl, 2005).

Η χρήση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών έχει γίνει πολύ επίκαιρη τα τελευταία χρόνια. Οι κύριες αιτίες για την προώθηση των βιοκαυσίμων είναι:

- Η συμβολή στην εξασφάλιση της προμήθειας ενέργειας
- Η συμβολή στην μείωση των εκπομπών αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου
- Η αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας
- Η διεύρυνση των αγροτικών οικονομιών σε νέες αγορές.

Για τους παραπάνω λόγους, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε την Οδηγία για τα Βιοκαύσιμα το 2003, που απαιτεί από τα Κράτη-Μέλη να θέσουν ενδεικτικούς στόχους για την χρήση βιοκαυσίμων αρχικά έως το 2005 και κατόπιν έως το 2010. Η Οδηγία περιελάμβανε 'τιμές αναφοράς' για τα Κράτη-Μέλη, οι οποίες θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν για τον προσδιορισμό του ζητούμενου στόχου – που υπολογίζεται σε μερίδιο βιοκαυσίμων 2% επί του συνολικού ετήσιου ποσού ορυκτών καυσίμων που διετεθή για μεταφορές μέχρι το 2005, και 5,75% μέχρι το 2010.

Τα κύρια βιοκαύσιμα είναι το βιοντήζελ και η βιοαιθανόλη. Το βιοντήζελ είναι εναλλακτικό καύσιμο του πετρελαίου κίνησης ενώ η βιοαιθανόλη είναι πρόσθετο ή υποκατάστατο για τη βενζίνη. Τα Βιοκαύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε όλους τους τύπους των οχημάτων – αυτοκίνητα, μικρά φορτηγά, λεωφορεία, φορτηγά, και αγροτικά μηχανήματα.

1.2.1.1 Βιοαιθανόλη

Παραγωγή της Βιοαιθανόλης

Αυτή τη στιγμή η Βραζιλία και οι ΗΠΑ είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί βιοαιθανόλης ως καύσιμο μεταφορών παγκοσμίως, χρησιμοποιώντας το ζαχαροκάλαμο και το καλαμπόκι σαν πρώτη ύλη αντίστοιχα. Στην Ευρώπη, η βιοαιθανόλη κυρίως παράγεται από ζαχαρότευτλα και σιτάρι. Η Ισπανία, η Πολωνία και η Γαλλία κυριαρχούν στον τομέα της

βιοαιθανόλης στην Ευρώπη με συνολική παραγωγή 500.000 τόνους το 2004. Η Σουηδία, η Αυστρία και η Γερμανία δραστηριοποιούνται επίσης στην παραγωγή βιοαιθανόλης (Seehan et al, 1998).

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης είναι συνηθισμένα προϊόντα από αγροτικές καλλιέργειες που αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνικές καλλιέργειας σε διάφορα μέρη της Ευρώπης. Η παραγωγή βιοαιθανόλης από αγροτικές καλλιέργειες μπορεί να αποτελέσει μια χρήσιμη νέα αγορά για τις περιφερειακές οικονομίες και να βοηθήσει την περιφερειακή ανάπτυξη. Η βιοαιθανόλη παρασκευάζεται με τη ζύμωση των σακχάρων, του αμύλου ή της κυτταρίνης χρησιμοποιώντας μαγιά. Η επιλογή της πρώτης ύλης εξαρτάται από παράγοντες σχετικούς με το κόστος, την τεχνολογία και τα οικονομικά μεγέθη. Οι τεχνολογίες για την παραγωγή βιοαιθανόλης από αγροτικά προϊόντα που περιέχουν σάκχαρα και άμυλο είναι εμπορικά διαθέσιμες (Kim et al, 2005).

Κυτταρινούχα υλικά όπως αγροτικά και δασικά υπολείμματα, καθώς και οικιακά απορρίμματα που έχουν υποστεί διαλογή, θεωρούνται μελλοντικές πηγές πρώτης ύλης. Όμως, αυτά τα υλικά πρέπει να υδρολυθούν πριν ζυμωθούν, χρησιμοποιώντας πιο σύνθετη διεργασία από την αντίστοιχη για τα δημητριακά. Μακροπρόθεσμα, τα κυτταρινούχα υλικά θεωρούνται σαν πιθανή πηγή σακχάρων για την παραγωγή αιθανόλης και η χρήση τους μπορεί να επιφέρει περαιτέρω μείωση των εκπομπών CO₂.

Μίγματα και Εγγυήσεις Οχημάτων

Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγμα 5% με βενζίνη σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ποιότητας EN 228. Η χρήση τέτοιου μίγματος δεν απαιτεί μετατροπή του κινητήρα. Οι ιδιοκτήτες οχημάτων που λειτουργούν με μίγματα βιοαιθανόλης πρέπει να ακολουθούν τις οδηγίες του κάθε κατασκευαστή. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί 100% βιοαιθανόλη σε τροποποιημένους κινητήρες με ηλεκτρική ανάφλεξη παρ' όλο που για την αντιμετώπιση του προβλήματος της εκκίνησης σε χαμηλές θερμοκρασίες απαιτείται η χρήση ενός μικρού ποσοστού πτητικού καυσίμου – συνήθως βενζίνης (www.cres.gr).

Ο αριθμός οκτανίου της βενζίνης ορίζεται σαν ο βαθμός αντίστασης του καυσίμου σε ανώμαλη (κρουστική) καύση – γνωστή και σαν προανάφλεξη ή 'πυράκια'. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός οκτανίου, τόσο πιο απίθανο είναι η μηχανή να παρουσιάσει 'πυράκια'. Τα 'πυράκια' προκαλούνται από ατελή καύση της βενζίνης εντός του κυλίνδρου, οπότε και εμφανίζεται ξαφνικός χτύπος στο πιστόνι, ο οποίος με την πάροδο του χρόνου προξενεί σημαντική ζημιά στον κινητήρα. Προσθέτοντας 10% βιοαιθανόλη στην βενζίνη, ο αριθμός



οκτανίου της βενζίνης μεγαλώνει κατά 2 μονάδες. Για τον λόγο αυτό η βιοαιθανόλη ονομάζεται 'βελτιωτικό οκτανίων' (www.cres.gr).

Η χρήση βιοαιθανόλης ως καυσίμου μπορεί να χρειαστεί συχνότερη αλλαγή των φίλτρων καυσίμου του οχήματος γιατί τα μίγματα βιοαιθανόλης μπορεί να μετακινήσουν στερεά υπολείμματα που βρίσκονται στα ντεπόζιτα καυσίμου και στις γραμμές τροφοδοσίας.

Τα μίγματα βιοαιθανόλης έχουν υψηλότερη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης από την 100% καθαρή βενζίνη, έτσι αυτά τα μίγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη δυσκολία στην εκκίνηση τον χειμώνα. Για τον λόγο αυτό κάποια οχήματα διαθέτουν ένα μικρό ντεπόζιτο που περιέχει καθαρή βενζίνη για την εκκίνηση του οχήματος κατά τους κρύους χειμώνες (Greg Pahl, 2005).

Οικονομικά δεδομένα και Διαθεσιμότητα

Η παραγωγή βιοαιθανόλης κοστίζει 2 με 3 φορές περισσότερο από την παραγωγή βενζίνης από αργό πετρέλαιο. Η τιμή εξαρτάται από το σχετικό κόστος της πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοαιθανόλης και την τιμή του αργού πετρελαίου. Το κόστος παραγωγής επηρεάζεται επίσης από το υψηλό κόστος κεφαλαίου για τον παραγωγικό εξοπλισμό για τις διεργασίες της υδρόλυσης και της ζύμωσης. Εάν επιβληθεί ολόκληρος ο φόρος καύσιμου, η τιμή της βιοαιθανόλης είναι υψηλή, για αυτό χρειάζεται μια ελάττωση του φόρου ώστε να γίνει η τιμή ανταγωνιστική. Όπως και με το βιοντήζελ, τέτοιες μειώσεις είναι συχνές στην Ευρώπη, και χρησιμοποιούνται ως κίνητρα για την ενθάρρυνση και τη χρήση βιοαιθανόλης. Η παραγωγή βιοαιθανόλης έχει αρχίσει σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες (www.cres.gr).

Περιβαλλοντικά Οφέλη από τη χρήση Βιοαιθανόλης

Το κύριο πλεονέκτημα της βιοαιθανόλης είναι ότι η χρήση της έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Από τη χρήση 100% βιοαιθανόλης προκύπτει μείωση 50-60% σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Τα οφέλη που προκύπτουν από την χρήση μιγμάτων είναι προφανώς μικρότερα. Για παράδειγμα από τη χρήση μίγματος 5% προκύπτει καθαρή μείωση 2,5-3% (Greg Pahl, 2005).

Όπως και με το βιοντήζελ, τα οφέλη στο θέμα της αλλαγής του κλίματος θα εξαρτηθούν από την πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 50-60% προκύπτει εάν η βιοαιθανόλη

παράγεται από ζαχαρότευτλα και σιτάρι. Εάν χρησιμοποιούνται κυτταρινούχα υλικά η καθαρή μείωση μπορεί να είναι μεγαλύτερη – ίσως και μέχρι 75-80%. Αυτό συμβαίνει γιατί απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την καλλιέργεια τέτοιων φυτών καθώς επίσης και από το γεγονός ότι κατά την φάση της παραγωγής χρησιμοποιούνται διεργασίες ενεργειακά πιο αποδοτικές, που επιτρέπουν και τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Greg Pahl, 2005).

Είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό ότι η παραγωγή βιοαιθανόλης είναι από μόνη της μια ενεργοβόρα διαδικασία και απαιτεί σημαντικά ποσά ενέργειας που παράγεται από συμβατικά καύσιμα. Όμως, είναι φανερό ότι η χρήση της βιοαιθανόλης μπορεί να βοηθήσει ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι των νομοθετικών ρυθμίσεων για την αποτροπή της κλιματικής αλλαγής.

Η χρήση βιοαιθανόλης μπορεί επίσης, να μειώσει τις εκπομπές και άλλων ρύπων από τα οχήματα, παρ' όλο που η μείωση αυτή εξαρτάται από τον τύπο του οχήματος και τις προδιαγραφές του καυσίμου (Kim et al, 2005).

1.2.1.2 Βιοντήζελ

Παραγωγή Βιοντήζελ

Το βιοντήζελ είναι μια γενική ονομασία για τους μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων από οργανική πρώτη ύλη. Το βιοντήζελ μπορεί να παραχθεί από μεγάλη γκάμα σπορέλαιων όπως αυτό από ελαιοκράμβη, από ηλιοτρόπια, από σόγια και το λάδι από κοκκοφοίνικα. Επίσης μπορεί να παραχθεί από ζωικά λίπη και γράσα. Η ελαιοκράμβη είναι ένας από τους κύριους ελαιούχους καρπούς που παράγονται στην Ευρώπη, και είναι η πιο διαδεδομένη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Το λάδι περνάει από μια χημική διεργασία (μετεστεροποίηση) και μετατρέπεται σε μεθυλεστέρες, οι οποίοι έχουν παρόμοιες προδιαγραφές καυσίμου με αυτές του πετρελαίου κίνησης. Το βιοντήζελ από ελαιοκράμβη ονομάζεται επίσης και μεθυλεστέρας από κραμβέλαιο (rape methyl ester, RME) (Carter et al, 2005).

Η Ευρώπη είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός βιοντήζελ παγκοσμίως. Η συνολική Ευρωπαϊκή παραγωγή το 2004 εκτιμάται σε πάνω από 1,5 εκατ. τόνους, με τη Γερμανία και τη Γαλλία να είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί εντός της ΕΕ. Η Ιταλία, η Τσεχία και η Αυστρία δραστηριοποιούνται επίσης στην παραγωγή βιοντήζελ (www.biodiesel.org).



Τα σπορέλαια που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ προέρχονται από συνηθισμένες καλλιέργειες που αναπτύσσονται με συμβατικές τεχνικές σε πολλά σημεία της Ευρώπης. Με σωστή διαχείριση, μπορούν να προκύψουν εναλλακτικές δυνατότητες καλλιέργειας, καθώς η παραγωγή βιοντήζελ από σπορέλαια ανοίγει μια νέα αγορά για τις περιφερειακές οικονομίες.

Η τεχνολογία για την παραγωγή βιοντήζελ από σπορέλαια είναι δοκιμασμένη και διαθέσιμη εμπορικά εδώ και αρκετά χρόνια. Για παράδειγμα, το βιοντήζελ παράγεται από την ελαιοκράμβη με μια απλή διεργασία μετεστεροποίησης, η οποία περιλαμβάνει αντίδραση των πολτοποιημένων καρπών με μικρές ποσότητες μεθανόλης, παρουσία καταλύτη. Το βιοντήζελ που προκύπτει, συνήθως αναμιγνύεται με συμβατικό πετρέλαιο κίνησης στο διυλιστήριο. Το βιοντήζελ μπορεί επίσης να παραχθεί από ανακυκλωμένα ή χρησιμοποιημένα μαγειρικά λάδια, και έτσι δίδεται μια χρήσιμη διέξοδος για την διάθεση αυτών των λαδιών, τα οποία αλλιώς, θα έπρεπε να διατεθούν με εναλλακτικό, περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο (Tyson, 2003).

Μίγματα και Εγγυήσεις για τους κινητήρες (Greg Pahl, 2005)

Το βιοντήζελ μπορεί να αντικαταστήσει τελείως το συμβατικό πετρέλαιο κίνησης ή να αναμειχθεί με αυτό σε διαφορετικές αναλογίες για χρήση σε πετρελαιομηχανές. Οι κατασκευαστές κινητήρων συνήθως συμφωνούν στη διατήρηση της εγγύησης όταν χρησιμοποιείται μίγμα βιοντήζελ έως 5%. Η χρήση μεγαλύτερης αναλογίας βιοντήζελ, μπορεί να μην υποστηρίζεται από τον κατασκευαστή. Σχεδόν όλοι οι σύγχρονοι πετρελαιοκινητήρες μπορούν να λειτουργήσουν με βιοντήζελ επιτυχώς, αλλά με μίγματα υψηλότερης αναλογίας από 30% κατ' όγκο μπορεί να παρουσιάσουν προβλήματα φθοράς των ελαστικών παρεμβυσμάτων και βουλώματος των ψεκαστήρων (injectors). Είναι σημαντικό, το βιοντήζελ να είναι υψηλής ποιότητας. Το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590, για το πετρέλαιο κίνησης επιτρέπει ανάμειξη μέχρι 5% βιοντήζελ.

Διαθεσιμότητα και οικονομικά στοιχεία

Η παραγωγή βιοντήζελ από ελαιούχους σπόρους κοστίζει περίπου δύο φορές όσο η παραγωγή πετρελαίου κίνησης από συμβατικό πετρέλαιο. Τα πραγματικά κόστη εξαρτώνται από τα σχετικά κόστη της πρώτης ύλης για το βιοντήζελ και την τιμή του αργού πετρελαίου. Εάν ο φόρος καυσίμων είναι ίδιος και για το βιοντήζελ τότε η τιμή του γίνεται πολύ ακριβή. Η μείωση στη φορολογία είναι απαραίτητη για να γίνει η τιμή του ανταγωνιστική. Τέτοιες

μειώσεις στην φορολογία είναι συνηθισμένες στην Ευρώπη και χρησιμοποιούνται σαν μέσα ενθάρρυνσης των προμηθευτών καυσίμων για την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων και για την ενίσχυση της αγοράς. Η παραγωγή βιοντήζελ έχει ήδη ξεκινήσει σε αρκετές Ευρωπαϊκές χώρες.

Το βιοντήζελ που παράγεται από χρησιμοποιημένα λάδια έχει σχετικά χαμηλότερη τιμή πρώτης ύλης. Αυτό κάνει οικονομικά συμφέρουσα την παραγωγή του με τα τρέχοντα φορολογικά κίνητρα. Όμως, η περιορισμένη διαθεσιμότητα χρησιμοποιημένων λαδιών καθώς και θέματα ποιότητας καυσίμου περιορίζουν τη παραγωγή αυτού του τύπου βιοντήζελ (Greg Pahl, 2005).

Περιβαλλοντική Απόδοση

Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης βιοντήζελ σαν καύσιμο μεταφορών είναι ότι μπορεί να παρουσιάσει μείωση στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε σχέση με τη χρήση συμβατικού πετρελαίου. Η χρήση 100% βιοντήζελ (πράγμα σπάνιο) μπορεί να μειώσει τις καθαρές εκπομπές CO₂ κατά 40-50%, αντίστοιχα η χρήση μίγματος 5% μειώνει το CO₂ κατά 2 – 2.5% (Greg Pahl, 2005, Carter et al, 2005, Tickell, 2003)

Αυτοί οι υπολογισμοί βασίζονται σε ολοκληρωμένη ανάλυση του κύκλου ζωής, “life-cycle”, του βιοντήζελ – καλύπτοντας την καλλιέργεια των καρπών, την παραγωγή του βιοντήζελ και τη χρήση του βιοντήζελ στο όχημα. Στη θεωρία, το βιοντήζελ μπορεί να θεωρηθεί απαλλαγμένο από τον άνθρακα, καθώς ο άνθρακας που εκπέμπεται κατά την καύση έχει αρχικά δεσμευτεί κατά τη φάση της ανάπτυξης του καλλιεργούμενου φυτού. Στην πράξη όμως, η μείωση των εκπομπών από το βιοντήζελ που προέρχεται από ενεργειακές καλλιέργειες είναι μικρότερη, γιατί η ανάπτυξη και η καλλιέργεια των φυτών απαιτεί τη χρήση συμβατικών καυσίμων. Η χρήση του βιοντήζελ συμβάλλει στη δημιουργία εναλλακτικής επιλογής για τα καύσιμα μεταφορών στα πλαίσια της πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης και στα πλαίσια των εθνικών πολιτικών για την αλλαγή του κλίματος (Greg Pahl, 2005, Carter et al, 2005, Tickell, 2003).

Το βιοντήζελ μπορεί να μειώσει τις εκπομπές και κάποιων άλλων ρύπων από τα οχήματα, παρ' όλο που αυτό εξαρτάται από τον τύπο του οχήματος και τις προδιαγραφές του καυσίμου. Το βιοντήζελ αποτελεί μια νέα ενεργειακή πηγή, αποσκοπώντας στη μείωση των εισαγωγών αργού πετρελαίου για την ενίσχυση της ασφάλειας ενεργειακού εφοδιασμού στην Ευρώπη. Το βιοντήζελ βιοδιασπάται εύκολα και με ασφάλεια, ιδιότητα που του δίνει



πλεονέκτημα για συγκεκριμένες χρήσεις, όπως καύσιμο για σκάφη που πλέουν σε οικολογικά ευαίσθητους υδροβιότοπους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 2^ο

Βιοκαύσιμα



ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

Όταν ο Δρ Rudolf Diesel παρουσίασε την καινοτόμο μηχανή του στην παγκόσμια έκθεση του 1900 στο Παρίσι η οποία λειτούργησε με φυτικό έλαιο (φιστικιών), η δήλωσή του ήταν "η μηχανή diesel μπορεί να κινηθεί με τα φυτικά έλαια και θα βοηθούσε αρκετά στην ανάπτυξη της γεωργίας των χωρών που την χρησιμοποιούν." Αυτή η δήλωση είναι τόσο αληθινή σήμερα όπως ήταν στην έναρξη του περασμένου αιώνα. Αλλά και όταν κατά την περίοδο του 2ου παγκοσμίου πολέμου «ο άξονας» αντιμετώπιζε έλλειψη υγρών καυσίμων (κυρίως πετρελαίου) για την πραγματοποίηση των μεγαλεπήβολων στόχων του, στράφηκε σε επιστημονικές έρευνες για την αντικατάσταση του πετρελαίου από φυτικά έλαια .

Τελικά καθιερώθηκε το πετρέλαιο (diesel) αφού προείχε σε ποσοτική διαθεσιμότητα Α' ύλης αλλά και ως οικονομικότερη και ευκολότερη παραγωγή από αυτή των φυτικών ελαίων. Το πετρέλαιο σήμερα είναι ο βασιλιάς, αλλά καθώς εξαντλούνται τα αποθέματα τίθεται πιεστικά το θέμα της διαδοχής και αντικατάστασης του με κάτι άλλο. Για το λόγο αυτό η ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ προβλέποντας την οικονομική της ανεξάρτηση, αλλά και βελτίωση του οικοσυστήματος της, προχώρησε στην υποχρεωτική κατανάλωση ποσοστού βιοντήζελ (ανάμειξη με τα ορυκτά έλαια) από όλα τα Κράτη Μέλη της.

Στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ εκτιμάται ότι το 21% του συνόλου των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου που συμβάλλουν στη θέρμανση της υδρογείου οφείλεται στις μεταφορές και το ποσοστό αυτό αυξάνει. Συνεπώς, προκειμένου να εκπληρωθούν οι στόχοι αειφορίας και ειδικότερα η μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου που έχει συμφωνηθεί στα πλαίσια του Πρωτοκόλλου του Κυότο, έχει ουσιώδη σημασία η εξεύρεση τρόπων μείωσης των εκπομπών από μεταφορές.

Αυτό δεν αποτελεί τη μοναδική πρόκληση. Σχεδόν το σύνολο της ενέργειας που χρησιμοποιείται στον τομέα μεταφορών στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ προέρχεται από το πετρέλαιο. Τα γνωστά πετρελαϊκά αποθέματα είναι περιορισμένα σε ποσότητα και συγκεντρώνονται μόνο σε λίγες περιοχές του κόσμου. Υπάρχουν νέα αποθέματα των οποίων όμως στις περισσότερες φορές η εκμετάλλευση θα γίνεται δυσχερέστερη. Η εξασφάλιση ενεργειακών πόρων για το μέλλον αποτελεί συνεπώς όχι απλώς θέμα μείωσης της εξάρτησης από εισαγωγές αλλά απαιτεί ευρεία σειρά πολιτικών πρωτοβουλιών, περιλαμβανόμενης της διαφοροποίησης πηγών και τεχνολογιών (COM(2000) 769).

Ήδη στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ έχουν αναληφθεί σειρά ενεργειών. Οι κατασκευαστές αυτοκινήτων αναπτύσσουν νέα μοντέλα τα οποία είναι καθαρότερα και με

μεγαλύτερη απόδοση καυσίμου, ενώ επίσης εργάζονται με αντικείμενο νέες ιδέες. Επίσης έχουν καταβληθεί προσπάθειες για τη βελτίωση των δημόσιων μεταφορών και την ενθάρρυνση της χρησιμοποίησης περιβαλλοντικώς φιλικών τρόπων μεταφοράς στις περιπτώσεις που αυτό είναι δυνατό. Προκειμένου να επιτευχθούν μειώσεις στις ποσότητες ενέργειας που χρησιμοποιείται για τη μεταφορά, απαιτείται η καταβολή περαιτέρω προσπάθειών (COM(2001) 370).

Οι αναπτυσσόμενες χώρες αντιμετωπίζουν ανάλογες και ακόμη μεγαλύτερες προκλήσεις όσον αφορά την ενέργεια για μεταφορές. Η αύξηση των τιμών του πετρελαίου επηρεάζει δυσμενώς το ισοζύγιο πληρωμών τους, ενώ και οι χώρες αυτές αντιμετωπίζουν την πρόκληση μείωσης εκπομπών αερίων θερμοκηπίου.

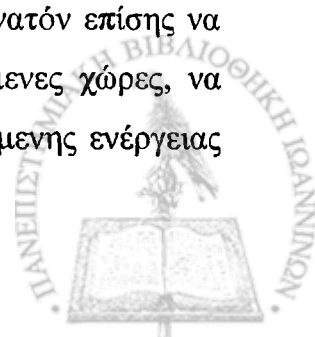
Τα βιοκαύσιμα, παραγόμενα από τη βιομάζα, ανανεώσιμη πηγή, αποτελούν άμεσο υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων στις μεταφορές και είναι δυνατόν να ενταχθούν σε συστήματα προμήθειας καυσίμου. Τα βιοκαύσιμα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικό καύσιμο για τις μεταφορές, όπως και άλλες εναλλακτικές λύσεις, συμβάλλοντας έτσι στην προετοιμασία της οδού για πιο προηγμένες εξελίξεις, όπως το υδρογόνο.

Αν και τα περισσότερα από τα βιοκαύσιμα παραμένουν δαπανηρότερα σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, η χρησιμοποίησή τους αυξάνεται σε διάφορες χώρες του κόσμου. Με την ενθάρρυνση μέτρων πολιτικής, η συνολική παραγωγή βιοκαυσίμων εκτιμάται ότι υπερβαίνει πλέον τα 35 δισεκατομμύρια λίτρα.

Η ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ υποστηρίζει τα βιοκαύσιμα στο πλαίσιο των στόχων μείωσης των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, της ενίσχυσης της αφαίρεσης άνθρακα από καύσιμα για μεταφορές, της διαφοροποίησης των πηγών εφοδιασμού καυσίμων και της ανάπτυξης μακροπρόθεσμα υποκατάστατων για το ορυκτό πετρέλαιο. Η ανάπτυξη της παραγωγής βιοκαυσίμων αναμένεται ότι θα προσφέρει νέες ευκαιρίες διαφοροποίησης του εισοδήματος και απασχόλησης σε αγροτικές περιοχές.

Στο πλαίσιο της αναθεώρησης της οδηγίας για τα βιοκαύσιμα (Οδηγία 2003/30/ΕΚ, της 8ης Μαΐου 2003, σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ L 123 της 17.5.2003) την οποία ολοκλήρωσε η Επιτροπή στο τέλος του έτους 2006, καταβάλλεται προσπάθεια στο θέμα της σχέσης κόστους/αποτελεσματικότητας, στα πλαίσια των προβλέψεων το έτος 2010.

Η παραγωγή βιοκαυσίμων από κατάλληλες πρώτες ύλες θα ήταν δυνατόν επίσης να αποφέρει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη σε διάφορες αναπτυσσόμενες χώρες, να δημιουργήσει επιπλέον απασχόληση, να μειώσει τους λογαριασμούς εισαγόμενης ενέργειας



και να δημιουργήσει δυνητικές αγορές εξαγωγής . Ειδικότερα, η παραγωγή βιοαιθανόλης θα ήταν δυνατόν να προσφέρει εφικτή εναλλακτική λύση για ορισμένες ζαχαροπαραγωγές χώρες που πλήττονται από τη μεταρρύθμιση του καθεστώτος ζάχαρης στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ (COM 2005, 628).

Βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς

Βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς (COM(2006) 34) είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνται σε χαμηλή αναλογία μαζί με συμβατικά καύσιμα ήδη στα περισσότερα οχήματα και μπορεί να διανέμονται μέσω της υφιστάμενης υποδομής. Ορισμένα αυτοκίνητα πετρελαίου ντίζελ είναι δυνατόν να κινούνται κατά 100% με Βιοντίζελ (B100) ενώ είναι ήδη διαθέσιμα σε πολλές χώρες στον κόσμο «πλειοκαύσιμα» αυτοκίνητα. Συνεπώς η αντικατάσταση ποσοστού πετρελαίου ντίζελ ή βενζίνης με βιοκαύσιμα αποτελεί τον απλούστερο τρόπο ώστε στον τομέα των μεταφορών να πραγματοποιηθεί άμεση συμβολή στους στόχους Κυότο, ιδιαιτέρως λόγω του ότι τα οφέλη θα ήταν δυνατόν να εφαρμοστούν σε ολόκληρο το στόλο οχημάτων. Η ανάπτυξη υποκατάστατου για το πετρέλαιο ντίζελ έχει ιδιαίτερη σημασία στο ευρωπαϊκό πλαίσιο, δεδομένου ότι επί του παρόντος η ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ αποτελεί καθαρό εισαγωγέα πετρελαίου ντίζελ ενώ εξάγει βενζίνη. Όμως, μολονότι χρησιμοποιούνται οι πλέον πρόσφατες τεχνολογίες, το κόστος των βιοκαυσίμων των παραγόμενων στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ θα καταστήσει δύσκολο τον ανταγωνισμό τους προς τα ορυκτά καύσιμα. Με τις διαθέσιμες επί του παρόντος τεχνολογίες το παραγόμενο στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ βιοκαύσιμο φθάνει σε ίσα επίπεδα προς τιμές πετρελαίου περίπου 60 € ανά βαρέλι ενώ η βιοαιθανόλη γίνεται ανταγωνιστική με τιμές πετρελαίου περίπου 90 € ανά βαρέλι.

Τα βιοκαύσιμα είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνται ως εναλλακτικό καύσιμο για τις μεταφορές όπως συμβαίνει και με άλλες εναλλακτικές λύσεις σαν το υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG), το συμπιεσμένο φυσικό αέριο (CNG), το υγραέριο (LPG) και το υδρογόνο. Η ενθάρρυνση πάντως της χρήσης των διαθέσιμων σήμερα βιοκαυσίμων θα είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως ενδιάμεσο βήμα προς τη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, τη διαφοροποίηση των πηγών ενέργειας για μεταφορές και την προετοιμασία της οικονομίας της ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ για άλλες εναλλακτικές λύσεις στον τομέα των μεταφορών οι οποίες δεν είναι ακόμη ώριμες.

Ο εφοδιασμός με πρώτες ύλες αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την επιτυχία της στρατηγικής στον τομέα των βιοκαυσίμων. Έτσι, ορισμένες από τις διατάξεις της Κοινής Γεωργικής Πολιτικής θα αναθεωρηθούν και θα αναπροσαρμοστούν, εφόσον είναι αναγκαίο.

Η αναμενόμενη αύξηση του παγκοσμίου εμπορίου βιοκαυσίμων θα συμβάλει επίσης στη σταθερότητα του εφοδιασμού της ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ και άλλων μερών του κόσμου. Η κατασκευή εργοστασίων για την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων, η εισαγωγή νέων τύπων κινητήρων και η αναπροσαρμογή του συστήματος διανομής καυσίμων συνεπάγονται βραχυπρόθεσμες επενδύσεις οι οποίες απαιτούν σταθερές προοπτικές όσον αφορά τη ζήτηση από την αγορά. Αυτό συνεπάγεται ότι μέτρα προς την πλευρά της ζήτησης πρέπει να συμπληρώνονται από αποτελεσματικό σύστημα κινήτρων βασιζόμενων στην αγορά. Μεσοπρόθεσμα θα απαιτηθούν συμπληρωματικές επενδύσεις ώστε να τεθούν σε χρήση νέες τεχνολογίες και πρώτες ύλες. Ανερχόμενο ρόλο θα παίξουν δασικά υλικά και απορρίμματα σε περίπτωση που καταστεί δυνατόν από εμπορική άποψη να λειτουργήσουν αποτελεσματικά διεργασίες «δεύτερης γενεάς» (βλέπε παράγραφο 1.2).

Για να προκύψει το μέγιστο όφελος από τις σημερινές και μελλοντικές ευκαιρίες, η Επιτροπή δεσμεύεται να ενθαρρύνει την αγορά βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς, μέτρο που θα συμπληρωθεί με νέες τεχνολογίες μόλις αυτές τεθούν σε λειτουργία.

Βιοκαύσιμα δεύτερης και επόμενης γενιάς

Μία από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες βιοκαυσίμου δεύτερης γενεάς – η λιγνοκυτταρινική διεργασία – έχει ήδη προχωρήσει αρκετά. Στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ έχουν δημιουργηθεί τρία κοινοτικά εργοστάσια, στη Σουηδία, την Ισπανία και τη Δανία. Άλλες τεχνολογίες για τη μετατροπή της βιομάζας προς υγρά βιοκαύσιμα (BtL) περιλαμβάνουν το Βιοντηζελ Fischer-Tropsch και το βιο-DME (διμεθυλαιθέρας). Στη Γερμανία και τη Σουηδία λειτουργούν τέτοια εργοστάσια πιλοτικά (www.cres.gr).

Με σκοπό την προετοιμασία για τη μεγάλης κλίμακας χρήση ανταγωνιστικών από άποψη κόστους βιοκαυσίμων, απαιτείται η συνέχιση της έρευνας και ανάπτυξης προκειμένου να καταστούν επιτυχείς οι νέες τεχνολογίες. Το ευρωπαϊκό forum τεχνολογίας βιοκαυσίμων και άλλα τεχνολογικά fora είναι δυνατόν να παίξουν ζωτικό ρόλο στην επιτυχία του σκοπού αυτού. Επίσης πρέπει να ενθαρρυνθούν οι εργασίες για την ανάπτυξη αποκλειστικών πρώτων υλών και την αύξηση της σειράς πρώτων υλών που είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοκαυσίμων.

Για να προωθηθούν οι βέλτιστες πρακτικές και να διευκολυνθούν μακροπρόθεσμα οι επενδύσεις ιδιωτικού τομέα θα απαιτηθεί εταιρική σχέση μεταξύ όλων των ενδιαφερομένων. Από την άποψη αυτή η Ευρωπαϊκή Τράπεζα Επενδύσεων θα ήταν δυνατόν να βοηθήσει στην



ανάπτυξη και την κλιμάκωση οικονομικώς βιώσιμων έργων και τεχνολογιών. Η εξέλιξη θα παρακολουθείται σε επίπεδο ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΈΝΩΣΗΣ με σκοπό την παροχή στήριξης για την αναβάθμιση έργων επίδειξης σε δράσεις εμπορικής κλίμακας. Ταυτοχρόνως πρέπει να παρέχονται εγγυήσεις όσον αφορά τα περιβαλλοντικά οφέλη για όλες τις νέες διεργασίες ενώ πρέπει να αρθούν όλα τα μη τεχνικού επιπέδου εμπόδια για την αποδοχή τους.

Επίσης οι προηγμένες τεχνολογίες βιοκαυσίμου θα ήταν δυνατόν να αποτελέσουν ενδιάμεσο βήμα για την κατά τρόπο ανανεώσιμο παραγωγή υδρογόνου, που προσφέρει την προοπτική μεταφορών σχεδόν χωρίς εκπομπές. Όμως τα στοιχεία καυσίμου υδρογόνου απαιτούν νέας τεχνολογίας κινητήρα καθώς και μεγάλες επενδύσεις σε εργοστάσια για την παραγωγή του υδρογόνου καθώς και νέο σύστημα διανομής. Στο πλαίσιο αυτό ή αειφορία του υδρογόνου πρέπει να αξιολογηθεί προσεκτικά. Συνεπώς, τυχόν μετατόπιση προς μεταφορές βασιζόμενες στο υδρογόνου απαιτούν μείζονος σημασίας απόφαση, βασιζόμενη σε μεγάλης κλίμακας και μακροπρόθεσμη στρατηγική.

Βιοκαύσιμα σε αναπτυσσόμενες χώρες

Η παραγωγικότητα βιομάζας είναι υψηλότερη σε τροπικά περιβάλλοντα ενώ το κόστος παραγωγής βιοκαυσίμων, ιδίως αιθανόλης, είναι συγκριτικά χαμηλό σε ορισμένες αναπτυσσόμενες χώρες. Βιοαιθανόλη παραγόμενη από ζαχαροκάλαμο είναι ήδη ανταγωνιστική προς τα ορυκτά καύσιμα στη Βραζιλία η οποία είναι διεθνώς πρωτοπόρος στην παραγωγή βιοαιθανόλης. Επιπλέον, η εισροή ενέργειας από ορυκτά για την παραγωγή αιθανόλης από ζαχαροκάλαμο είναι χαμηλότερη σε σχέση με εκείνη για την αιθανόλη την παραγόμενη στην Ευρώπη, οπότε οι αντίστοιχες μειώσεις εκπομπών είναι μεγαλύτερες. Για τον βιοντίζελ η ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ αποτελεί ήδη τον κυριότερο παραγωγό και δεν υφίστανται σημαντικές εμπορικές συναλλαγές. Οι αναπτυσσόμενες χώρες όπως η Μαλαισία, η Ινδονησία και οι Φιλιπίνες οι οποίες παράγουν σήμερα βιοντίζελ για τις εσωτερικές τους αγορές θα ήταν δυνατόν να αναπτύξουν αρκετά το δυναμικό εξαγωγών. Γενικώς η παραγωγή βιοκαυσίμων θα ήταν δυνατόν να παράσχει ευκαιρία διαφοροποίησης της γεωργικής δραστηριότητας, μείωσης της εξάρτησης από ορυκτά καύσιμα (κυρίως πετρέλαιο) και να συμβάλει στην οικονομική ανάπτυξη κατά τρόπο αειφόρο. Αλλά η διαφοροποιημένη εικόνα μεταξύ των αναπτυσσόμενων χωρών πρέπει να αναγνωρισθεί ενώ εγείρονται ανησυχίες όσον αφορά περιβαλλοντικά, οικονομικά και κοινωνικά θέματα. Οι διαφέρουσες προοπτικές όσον αφορά την παραγωγή και χρησιμοποίηση βιοκαυσίμων στις αναπτυσσόμενες χώρες

σχετίζονται προς τους τύπους παραγόμενης πρώτης ύλης και προς σειρά οικονομικών παραγόντων. Άλλοι παράγοντες που παίζουν ρόλο αποτελούν (i) η δυνητική κλίμακα παραγωγής· (ii) το μέγεθος της εθνικής ή περιφερειακής αγοράς· (iii) οι απαιτούμενες επενδύσεις σε υποδομή· (iv) η υποστήριξη που θα δοθεί στο καθεστώς πολιτικής· (v) οι λύσεις όσον αφορά τις εξαγωγές (ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ, ΗΠΑ, Ιαπωνία, Κίνα) και (vi) οι τιμές αγοράς των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμου (COM(2006) 34).

Στις χώρες στις οποίες είναι πιθανό ότι θα λάβει χώρα ευρείας κλίμακας επέκταση της παραγωγής πρώτης ύλης οι περιβαλλοντικές ανησυχίες σχετίζονται με πιέσεις σε οικοεναίσθητες περιοχές, όπως τα τροπικά δάση. Επίσης εγείρονται ανησυχίες όσον αφορά την επίδραση στη γονιμότητα του εδάφους, τη διαθεσιμότητα και την ποιότητα του νερού και τη χρήση φυτοφαρμάκων.

Η στρατηγική για τα βιοκαύσιμα

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το έτος 2006 η Επιτροπή παρουσίασε έκθεση σχετικά με την εφαρμογή της οδηγίας για τα βιοκαύσιμα με στόχο ενδεχόμενη αναθεώρησή της (COM (2001)547). Η έκθεση αυτή μεταξύ άλλων αντιμετωπίζει τα θέματα:

- των εθνικών στόχων για το μερίδιο αγοράς βιοκαυσίμων·
- της χρησιμοποίησης υποχρεώσεων για βιοκαύσιμα·
- της απαίτησης ότι όσον αφορά τους στόχους θα λαμβάνονται υπόψη μόνο βιοκαύσιμα των οποίων η παραγωγή στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ και σε τρίτες χώρες πληροί τις ελάχιστες προδιαγραφές αειφορίας.

Οι υποχρεώσεις για βιοκαύσιμα φαίνεται ότι αποτελούν υποσχόμενο τρόπο υπέρβασης των δυσχερειών που παρουσιάζουν οι φορολογικές απαλλαγές. Επίσης αναμένεται ότι θα καταστήσουν ευκολότερη την ευνοϊκή μεταχείριση των βιοκαυσίμων με μεγαλύτερη εξοικονόμηση αερίων θερμοκηπίου, την οποία η Επιτροπή θα επιθυμούσε να ενθαρρύνει.

Η οδηγία για τη φορολόγηση της ενέργειας καθιστά δυνατό στα κράτη μέλη να παρέχουν φορολογικές μειώσεις/απαλλαγές υπέρ των βιοκαυσίμων υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Οι εν λόγω φορολογικές παραχωρήσεις θεωρούνται ως κρατικές ενισχύσεις οι οποίες δεν επιτρέπεται να εφαρμόζονται χωρίς προηγούμενη άδεια της Επιτροπής. Η αξιολόγηση της Επιτροπής έχει στόχο την αποφυγή ανεπιθύμητων στρεβλώσεων του ανταγωνισμού και βασίζεται στις κοινοτικές κατευθυντήριες γραμμές για τις κρατικές



ενισχύσεις όσον αφορά την προστασία του περιβάλλοντος (ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ C 37 της 3.2.2001). Οι εν λόγω κατευθυντήριες γραμμές λαμβάνουν υπόψη τα ευεργετικά αποτελέσματα που είναι δυνατόν να έχει η ενέργεια η παραγόμενη από βιομάζα σε σύγκριση με την ενέργεια από ορυκτά καύσιμα.

Γόνιμες αγορές για την ανάπτυξη της χρήσης βιοκαυσίμων προσφέρονται από στόλους αυτοκινήτων κατεχόμενους από το δημόσιο και τον ιδιωτικό τομέα καθώς επίσης από αγροτικά αυτοκίνητα και βαρέα φορτηγά αυτοκίνητα, οπότε οι φορολογικές απαλλαγές ή οι μειώσεις έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερος επιτυχής στην ενθάρρυνση της χρήσης βιοκαυσίμων με υψηλή μείξη. Σε επίπεδο αγροτικών οχημάτων ήδη είναι διαθέσιμα μικρού μεγέθους συστήματα επεξεργαστών και συμπίεσης πόρων που μπορούν να παράγουν βιοκαύσιμο οικονομικά από γεωργικά απορρίμματα ή καλλιέργειες ελαιούχων σπόρων. Στόλοι λεωφορείων δημόσιων ή ιδιωτικών γενικώς έχουν αποκλειστικές προμήθειες καυσίμου, οπότε είναι δυνατή η ταχεία μεταγωγή ευχερώς προς τα βιοκαύσιμα. Άλλος τομέας όπου η ζήτηση βιοκαυσίμων θα μπορούσε να τονωθεί περαιτέρω είναι ο τομέας των αλιευτικών στόλων και σκαφών που προσφέρει δυνητική αγορά για τη χρήση του βιοντίζελ.

Όσον αφορά τον δημόσιο τομέα, η Επιτροπή θα εξακολουθήσει να ενθαρρύνει τη χρήση βιοκαυσίμων στους συγκεκριμένους αυτούς τομείς. Έχει καταθέσει πρόταση οδηγίας του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την προώθηση καθαρών οχημάτων οδικών μεταφορών (ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ C 37 της 3.2.2001), περιλαμβανόμενων των οχημάτων που χρησιμοποιούν σημαντικής μίξης βιοκαύσιμα.

Υποστήριξη στην έρευνα και ανάπτυξη (COM(2006) 34)

Η έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη στον τομέα των βιοκαυσίμων αναμένεται ότι θα έχει ως αποτέλεσμα μείωση κόστους κατά 30% περίπου μετά το έτος 2010. Η υπό κοινοτική χρηματοδότηση έρευνα έχει ήδη καταστεί όργανο για την εξέλιξη και την ανάπτυξη της βιομηχανίας βιοκαυσίμων στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ. Παραδείγματος χάρη το έργο EUROBIODIESEL, που δρομολογήθηκε το έτος 1992, απέδειξε την τεχνική και οικονομική εφικτότητα της παραγωγής και χρήσης βιοντίζελ χωρίς σημαντικά τεχνικά προβλήματα σε ελκυστήρες, λεωφορεία και επιβατικά αυτοκίνητα. Τα ολοκληρωμένα έργα RENEW και NILE που άρχισαν πρόσφατα αποτελούν θεμελιώδους σημασίας δράσεις στην ανάπτυξη βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς με σκοπό να καταλήξουν σε πιλοτικό εργοστάσιο για παραγωγή.

Η πρόταση για το Έβδομο πρόγραμμα πλαίσιο (2007–2013) παρέχει προτεραιότητα στην έρευνα για βιοκαύσιμα ώστε να ενισχυθεί περαιτέρω η ανταγωνιστικότητα της βιομηχανίας βιοκαυσίμων στην ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ. Στο Ειδικό πρόγραμμα συνεργασίας οι ερευνητικές δραστηριότητες θα συγκεντρωθούν βασικά σε δύο θέματα i) «Ενέργεια», με στόχο να μειωθεί το μοναδιαίο κόστος καυσίμων με βελτίωση των συμβατικών τεχνολογιών και την ανάπτυξη βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς (π.χ. βιοντήζελ Fischer-Tropsch, λιγνοκυτταρινική αιθανόλη, βιοδιμεθυλαιθέρας) και ii) «Τρόφιμα, γεωργία και βιοτεχνολογία», όπου εφαρμόζονται οι βιοεπιστήμες και η βιοτεχνολογία για τη βελτίωση των συστημάτων παραγωγής βιομάζας. Θεμελιώδους σημασίας στοιχείο και στα δύο θέματα θα αποτελέσει η ιδέα των βιοδιυλιστηρίων, που έχουν ως στόχο τη συνολική χρήση της βιομάζας και τη μεγιστοποίηση της σχέσης κόστους/αποτελεσματικότητας των τελικών προϊόντων.

Τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα

Το 2003, το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, ενέκριναν δύο οδηγίες που αφορούσαν τις εναλλακτικές ενεργειακές πηγές και μείωση των αερίων του θερμοκηπίου:

Την οδηγία 2003/30/EK, η οποία προωθεί τα βιοκαύσιμα, θέτοντας σταδιακούς στόχους για την κατανάλωση στον τομέα των μεταφορών, και την οδηγία 2003/96/EK η οποία αφορά την αποφορολόγηση. Αυτή επιτρέπει στα κράτη-μέλη να ορίσουν ολική ή μερική απόφορολόγηση των βιοκαυσίμων.

Η Ευρωπαϊκή οδηγία 98/70/EK για την ποιότητα των καυσίμων των μεταφορών, επιτρέπει την πώληση βενζίνης με αιθανόλη μέχρι 5% καθώς και πετρέλαιο κίνησης με περιεκτικότητα μέχρι 5% σε βιοντήζελ.

Έτσι, μέχρι το 2005, τα βιοκαύσιμα έπρεπε να αντιπροσωπεύουν (σε θερμικό περιεχόμενο) τουλάχιστον το 2% της βενζίνης και του ντήζελ που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές.

Η οδηγία 30 του 2003, ορίζει ως Εθνικούς ενδεικτικούς στόχους για τη χρήση των βιοκαυσίμων, το 2% του συνόλου των καυσίμων μεταφορών για το έτος 2005, το οποίο σταδιακά θα ανέλθει στο 5,75 % το έτος 2010. Ο κυριότερος λόγος που οδήγησε την ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ στην εισαγωγή των βιοκαυσίμων στις μεταφορές ήταν - και παραμένει - η σταδιακή απεξάρτηση από το πετρέλαιο. Όλες οι χώρες, καθώς και οι



εμπλεκόμενοι φορείς και εταιρίες, έχουν ήδη θέσει τέτοιους στόχους χρήσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας και απεξάρτησης από το πετρέλαιο. Η Ελλάδα δεν θα αποτελέσει εξαίρεση και τάσσεται υπέρ της χρήσης των βιοκαυσίμων. Οι πρώτες ύλες, από τις οποίες μπορούμε να παρασκευάσουμε βιοντήζελ είναι πολλές. Για την Ελλάδα όμως ξεχωρίζουν το βαμβακέλαιο, το ηλιέλαιο, τα προτηγανισμένα λάδια, ο καπνόςπορος, ο ντοματόσπορος, η ελαιοκράμβη, το σογιέλαιο, κλπ. Κρίσιμο μέγεθος είναι οι ανάγκες σε βιοντήζελ για την υλοποίηση της οδηγίας 30 του 2003 στην Ελλάδα.

Το 2% σε ενεργειακό περιεχόμενο, υπολογίστηκε ότι αντιστοιχούσε σε περίπου 45.000 τόνους βιοντήζελ, για μέχρι και το έτος 2005. Το έτος 2010, θα απαιτηθούν περίπου 150.000 τόνοι βιοντήζελ, ποσό ισοδύναμο με το 5,75%. Το βιοντήζελ, βάσει των οδηγιών, μπορεί να αναμειγνύεται σε ποσοστά μέχρι 5% με το πετρέλαιο κίνησης. Όσον αφορά τη διακίνηση του βιοντήζελ δεν αναμένονται κάποια ιδιαίτερα προβλήματα. Το βιοντήζελ μπορεί να αναμιχθεί και να διακινηθεί μέσω των διυλιστηρίων, με τις ίδιες διαδικασίες που ισχύουν σήμερα για το πετρέλαιο κίνησης. Στα ίδια τα οχήματα, δεν αναμένονται κάποιες επιπτώσεις από τη χρήση του βιοντήζελ. Ακόμη και σε ποσοστά αρκετά υψηλότερα του 5%, η χρήση του βιοντήζελ δεν επηρεάζει τα οχήματα, όπως απέδειξαν μακρόχρονες δοκιμές (Article 4, 2003/30/EC, 2004).

Εκπομπές ρύπων (Article 4, 2003/30/EC, 2004)

Το βιοντήζελ μειώνει τα τοξικά αέρια και τα στοιχεία-μίγματα που προκαλούν καρκίνο, γενικότερα μειώνει τους κινδύνους υγείας και περιβαλλοντικής μόλυνσης που συσχετίζονται με το συμβατικό ντίζελ. Σε πρόσφατες έρευνες στο βιοντήζελ τα μίγματα των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) είχαν μειωθεί από 75% ως 85%, με εξαίρεση την βενζό-ανθρακινόνη, η οποία μειώθηκε χονδρικά στο 50%.

Τα μίγματα που αποτέλεσαν στόχο, τα nPAH, επίσης μειώθηκαν δραματικά με την χρήση του βιοντήζελ, με την 2-νιτροφλουορίνη και την 1-νιτροπιρίνη να έχουν μειωθεί κατά 90% και τα υπόλοιπα στοιχεία-μίγματα nPAH να έχουν μειωθεί σε επίπεδα ιχνών.

Η παρακάτω μελέτη δείχνει τα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται το 'καθαρό' βιοντήζελ (B100) και το 20% (B20) βιοντήζελ σε πετρελαιοκινητήρες, όταν τα συγκρίνουμε με το συμβατικό ντίζελ:

Τύπος εκπομπών	B100	B20
Regulated	- 67%	- 20%
Ποσό άκαυστων υδρογονανθράκων	- 48%	- 12%
Μονοξείδιο άνθρακα	- 47%	- 12%
Non regulated		
Άλας θεικού οξέος	- 100%	- 20%
PAH	- 80%	- 13%
nPAH	- 90%	- 50%

Απόδοση (Kallivroussis et al, 2001)

Το βιοντήζελ έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο (120.000 BTU ανά γαλόνι) από κάθε εναλλακτικό καύσιμο και επίσης βοηθά σημαντικά στην λίπανση, η οποία μειώνει το κόστος συντήρησης και τη φθορά του κινητήρα. Με το σημείο ανάφλεξης πάνω από τους 300 F είναι πολύ πιο ασφαλές προς χρήση, αποθήκευση και χειρισμό από όλα τα συμβατικά καύσιμα.

Ουσιαστικά μιλάμε για μια υλοποιήσιμη τεχνολογία η οποία μειώνει το NO_x κατά 90%, καθώς το βιοντήζελ σε μη-τροποποιημένους κινητήρες δεν επηρεάζει το NO_x, είναι επίσης και ένα εξαιρετικά υψηλής ποιότητας λιπαντικό, με υψηλό αριθμό κετανίου, ουσιαστικά δηλαδή ένα καύσιμο μηδενικού θείου.

Συγκρινόμενο με τους τωρινούς κινητήρες, η χρήση του βιοντήζελ στους νέους τεχνολογικά κινητήρες θα αποφέρει πάνω από 90% μείωση σε εκπομπές NO_x.

Το πρωτόκολλο του Κυότο: (Article 4, 2003/30/EC, 2004)

Το πρωτόκολλο του Κυότο υιοθετήθηκε στις 11 Δεκεμβρίου του 1997. Το πρωτόκολλο θεωρήθηκε ως κύριο εργαλείο στην συγκράτηση των κλιματολογικών αλλαγών εξαιτίας των δεσμευτικών ενεργειών-στόχων που θέτει για τις αναπτυσσόμενες χώρες. Με την ισχύ του Πρωτοκόλλου, οι χώρες που αναφέραμε υποχρεούνται να μειώσουν τις μέσες εκπομπές ρύπων του θερμοκηπίου κατά 5% μεταξύ του 2008-2012.

Σχεδόν όλοι οι περιβαντολλόγοι συμφωνούν ότι οι εκπομπές ρύπων του θερμοκηπίου που οφείλονται σε ανθρώπινο παράγοντα αλλάζουν το κλίμα της γης και οι συνέπειες είναι



σοβαρές: πιο βαρύς καιρός, δημιουργία ερήμων, πλημμύρες παραλιακών περιοχών κ.τ.λ. Ο κύριος ένοχος είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είναι ένα αναπόφευκτο παραπροϊόν της καύσης των πετρελαιοειδών.

Οι τομείς που μπορούν να συντελέσουν ώστε να μειωθούν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα είναι κυρίως τρεις:

- Η βιομηχανία
- Οι μεταφορές
- Οι καταναλωτές

Ως βιοκαύσιμα, η οδηγία ορίζει μια σειρά προϊόντων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν, δηλ. την βιοαιθανόλη, το βιοντήζελ, το βιοαέριο, τη βιομεθανόλη και άλλα.

Αυτά που έχουν όμως πρακτικό ενδιαφέρον για την Ευρώπη και την Ελλάδα, κυρίως από πλευράς παραγωγής και διαθεσιμότητας, είναι η βιοαιθανόλη για τις βενζίνες και το βιοντήζελ για το πετρέλαιο κίνησης.

Η χρήση των βιοκαυσίμων στις μεταφορές, είναι ευεργετική στο περιβάλλον. Το βιοντήζελ, όταν χρησιμοποιείται ως μίγμα στο πετρέλαιο ντήζελ, μειώνει τις συνολικές εκπομπές των σωματιδίων που εκπέμπονται από τους ντηζελοκινητήρες, βελτιώνοντας συγχρόνως και την ποιότητα και ποσότητα του καπνού που εκπέμπεται.

Ένα σημαντικό κέρδος για το περιβάλλον, είναι η μείωση των εκπομπών του CO₂, το οποίο ως αέριο του θερμοκηπίου παίζει σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας. Το βιοντήζελ και η βιοαιθανόλη, ως προερχόμενα από φυτικές καλλιέργειες, μειώνουν σημαντικά τις συνολικές εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα.

Οι προδιαγραφές του βιοντήζελ που θα χρησιμοποιείται στις μεταφορές, ορίζεται από την Ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 14214. Με πρωτοβουλία του Υπουργείου Ανάπτυξης, το Γενικό Χημείο του Κράτους, έχει αρχίσει τις διαδικασίες ενσωμάτωσης αυτής της οδηγίας στην Ελληνική νομοθεσία, μαζί με την Ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 590, που αναφέρεται στο πετρέλαιο κίνησης.

Όσον αφορά τη διακίνηση του βιοντήζελ δεν αναμένονται κάποια ιδιαίτερα προβλήματα. Το βιοντήζελ μπορεί να αναμιχθεί και να διακινηθεί μέσω των δυλιστηρίων, με τις ίδιες διαδικασίες που ισχύουν σήμερα για το πετρέλαιο κίνησης.

Στα ίδια τα οχήματα, δεν αναμένονται κάποιες επιπτώσεις από τη χρήση του βιοντήζελ. Ακόμη και σε ποσοστά αρκετά υψηλότερα του 5%, η χρήση του βιοντήζελ δεν επηρεάζει τα οχήματα, όπως απέδειξαν μακρόχρονες δοκιμές (Tsatsarelis et al, 2001).

Κανένα πρόβλημα δεν αναμένεται επίσης κατά τη διακίνηση του βιοντήζελ στα πρατήρια, όπου η διακίνηση αναμένεται να είναι η ίδια με τα μέχρι σήμερα ισχύοντα για το πετρέλαιο κίνησης.

Οι καταναλωτές δεν θα πρέπει να ανησυχούν, αφού το βιοντήζελ προέρχεται κατά κύριο λόγο από φυτικά λάδια και είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Βιοαποικοδομείται εύκολα και ενδείκνυται να χρησιμοποιείται ακόμη και σε περιοχές όπου προστατεύεται ευαίσθητη χλωρίδα και πανίδα.

Οι δυνατότητες για παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα υπάρχουν κι ενισχύονται. Ήδη κτίστηκε μια πιλοτική μονάδα στο Βόλο από την εταιρία ELIN, προσπάθεια η οποία συγχρηματοδοτείται από το πρόγραμμα ΕΠΑΝ. Αντίστοιχη μονάδα, πάλι με συγχρηματοδότηση από το ΕΠΑΝ, κτίζεται στο Κιλκίς από την εταιρία ΕΛΒΥ, ενώ υπάρχει επενδυτικό ενδιαφέρον και από άλλες εταιρίες (π.χ. την εταιρία LENCO) (Article 4, 2003/30/EC, 2004).

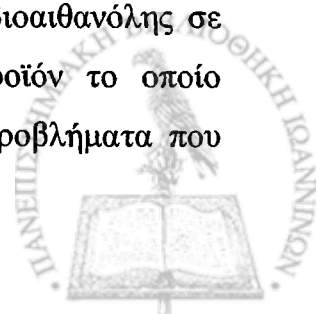
Για την βιοαιθανόλη, οι αντίστοιχες προδιαγραφές βρίσκονται στο στάδιο της προετοιμασίας από την ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ, και αναμένεται να είναι έτοιμες το επόμενο έτος.

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή της βιοαιθανόλης είναι το σιτάρι, το καλαμπόκι, τα ζαχαρότευτλα, ο γλυκός σόργος, κλπ. Όλα αυτά τα προϊόντα μπορούν να καλλιεργηθούν στην Ελλάδα, με σημαντικές αποδόσεις σε αιθανόλη, γεγονός που καθιστά την Ελλάδα προνομιούχα στην παραγωγή βιοαιθανόλης. Οι απαιτήσεις σε παραγωγή βιοαιθανόλης για το έτος 2005 στην Ελλάδα, υπολογίζονται σε περίπου 120.000 τόνους και το έτος 2010 σε 390.000 τόνους, σύμφωνα με την οδηγία 30 του 2003 (Article 4, 2003/30/EC, 2004).

Όπως γνωρίζουμε υπάρχουν μερικά προβλήματα που μπορεί να δημιουργηθούν από την ανάμιξη της βενζίνης με τη βιοαιθανόλη. Η βιοαιθανόλη είναι ιδιαίτερα πτητική και σε θερμές χώρες όπως η Ελλάδα, ενδέχεται να δημιουργήσει προβλήματα στη θερινή προδιαγραφή της τάσης ατμών, ορισμένων βενζινών (Article 4, 2003/30/EC, 2004).

Συγχρόνως, η τάση της βιοαιθανόλης να διαχωρίζεται από τη βενζίνη κάτω από ψυχρές συνθήκες παρουσία νερού, την καθιστά από μόνη της ένα δύσκολο προϊόν να διακινηθεί με τις υπάρχουσες υποδομές διακίνησης, είτε σε επίπεδο διυλιστηρίου, ή εταιριών ή ακόμα και πρατηρίων.

Για τους παραπάνω λόγους εξετάζεται η δυνατότητα μετατροπής της βιοαιθανόλης σε αιθυλο-τριτοταγή-βουτυλαιθέρα (ETBE) στα διυλιστήρια της χώρας, προϊόν το οποίο αναμειγνύεται στη βενζίνη εύκολα και δεν παρουσιάζει κανένα από τα προβλήματα που



προαναφέρθηκαν για τη βιοαιθανόλη. Το ποσοστό του όγκου του βιο-ETBE το οποίο θεωρείται ως βιοκαύσιμο ανέρχεται σε 45%. Αυτή η πρακτική ακολουθείται από πολλές Ευρωπαϊκές χώρες (Article 4, 2003/30/EC, 2004).

Επιπλέον το βιο-ETBE μπορεί σύμφωνα με την προδιαγραφή των βενζινών EN 228, να αναμειχθεί στις βενζίνες σε ποσοστό μέχρι 15%. Κατά τη χρήση του ως μίγμα με τις βενζίνες, το βιο-ETBE δεν δημιουργεί κανένα πρόβλημα είτε σε παλαιά ή σε καινούργια οχήματα (Article 4, 2003/30/EC, 2004).

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ελλάδα. Με την προοπτική όμως της βιοαιθανόλης για χρήση στις βενζίνες, επενδυτικό ενδιαφέρον άρχισε ήδη να εκδηλώνεται για παραγωγή της. (Η εταιρία BIEN ήδη ανακοίνωσε στο Υπουργείο Ανάπτυξης ότι προτίθεται να κατασκευάσει το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής βιοαιθανόλης στην Ελλάδα) (www.cres.gr).

Ήδη, βρισκόμαστε στη φάση που εξετάζουμε διάφορα σενάρια χρήσης και αποφορολόγησης των βιοκαυσίμων στην Ελλάδα.

Οι παράγοντες που λαμβάνουμε υπ' όψιν μας είναι το κόστος της αποφορολόγησης που προκύπτει για το κράτος, αλλά και το όφελος που προκύπτει για τον πολίτη (Article 4, 2003/30/EC, 2004).

Πάνω απ' όλα όμως όφελος για τη χώρα, που σταδιακά με τη χρήση των βιοκαυσίμων, θα αρχίσει και απαγκιστρώνεται από την ολοκληρωτική εξάρτηση από το πετρέλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Παραγωγή βιοντίζελ



2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Τα φυτικά έλαια κερδίζουν όλο και περισσότερο έδαφος ως πηγές ενέργειας τόσο εξαιτίας των περιβαντολλογικών ωφελών τους όσο και εξαιτίας του γεγονότος ότι αποτελούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τα φυτικά έλαια έχουν τη δυνατότητα να αντικαταστήσουν το συμβατικό πετρέλαιο στο άμεσο μέλλον. Σήμερα, τα φυτικά έλαια δεν μπορούν να ανταγωνιστούν το συμβατικό πετρέλαιο εξαιτίας του μεγάλου τους κόστους. Όμως η συνεχής αύξηση της τιμής του πετρελαίου καθώς και η εξάντληση των διαθέσιμων πηγών, καθιστούν τη χρήση των βιοκαυσίμων απαραίτητη στις μηχανές Diesel. Υπάρχουν περισσότεροι από 350 ελαιούχοι σπόροι, εκ των οποίων μόνο ο ηλιόσπορος, ο βαμβακόσπορος, η σόγια, η ελαιοκράμβη και μερικά ακόμη φυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργειακά φυτά. Το λίπος των φυτών αυτών, με τη βοήθεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης, μετατρέπεται σε βιοντήζελ.

2.1 Πρώτες ύλες

2.1.1. Σογιέλαιο

Οι σπόροι σόγιας περιέχουν περίπου 18 % έλαιο. Η παγκόσμια παραγωγή σόγιας είναι μεγαλύτερη από την παραγωγή κάθε άλλου ελαιούχου σπόρου. Οι κύριοι παραγωγοί σόγιας είναι οι Η.Π.Α, η Βραζιλία και η Αργεντινή.

Το σογιέλαιο χρησιμοποιείται ως εδώδιμο μόνο κατόπιν ραφινάρισματος. Τα κυριότερα λιπαρά οξέα από τα οποία αποτελείται είναι το παλμιτικό οξύ (C16) 8-10%, το ελαϊκό οξύ (C18:1) 18-25% και το λινελαϊκό οξύ (C18:2) 49-57% επί του συνόλου των λιπαρών οξέων.

Το σογιέλαιο είναι η κυριότερη λιπαρή ύλη που χρησιμοποιείται στις ΗΠΑ και στη Βραζιλία για την παραγωγή βιοντήζελ.

Η σόγια καλλιεργείται στην Ελλάδα σε πολύ περιορισμένη έκταση που είναι 989 στρέμματα ή ποσοστό 0.02% επί του συνόλου των καλλιεργούμενων με βιομηχανικά φυτά εκτάσεων (Απογραφή Γεωργίας-Κτηνοτροφίας 1999-2000). Η καλλιέργειά της γενικά στην Ευρώπη είναι πολύ περιορισμένη λόγω των μικρότερων αποδόσεων που επιτυγχάνονται σε σύγκριση με άλλες χώρες.

2.1.2. Βαμβακέλαιο

Ο βαμβακόσπορος είναι ο δεύτερος ελαιούχος σπόρος στον κόσμο ως προς την ποσότητα παραγωγής κατά την περίοδο από το 1993/94 έως το 1997/98, περίπου στο ένα τέταρτο της παραγωγής σόγιας στην ίδια περίοδο και μόλις ελαφρώς μπροστά από την παραγωγή ελαιοκράμβης. Πρώτος παραγωγός παγκοσμίως είναι η Κίνα, ακολουθούμενη από τις ΗΠΑ και την Ινδία. Η παγκόσμια παραγωγή βαμβακόσπορου είναι κατά μέσο όρο περίπου 33 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι ετησίως σε αυτήν την δεκαετία. Εντούτοις, το βαμβακέλαιο είναι πέμπτο ή έκτο στην παγκόσμια παραγωγή των ελαίων, λόγω του χαμηλού ποσοστού ελαίου στον σπόρο (περίπου 18%) και στο μεγάλο ποσοστό βαμβακόσπορου που δίνεται μη επεξεργασμένος στα βοοειδή και ειδικότερα στα βοοειδή για την παραγωγή γάλακτος. Η παγκόσμια παραγωγή βαμβακελαίου είναι περίπου 4 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι το 1997 και το 1998. Περίπου το 15% του εισοδήματος του παραγωγού προέρχεται από τον σπόρο συγκομιδής (www.fosfa.org/resources/res_seeds_cotton.htm)

Το βαμβακέλαιο είναι εδώδιμο έλαιο, κατόπιν ραφινάρισματος. Τα κυριότερα λιπαρά οξέα από τα οποία αποτελείται είναι το παλμιτικό (C16) 21-27%, το ελαϊκό οξύ (C18:1) 14-21% και το λινελαϊκό οξύ (C18:2) 45-58% επί του συνόλου των λιπαρών οξέων.

Το βαμβακέλαιο δεν έχει χρησιμοποιηθεί διεθνώς για την παραγωγή βιοντήζελ-πλην ως συστατικό άχρηστων τηγανόλαδων. Σύμφωνα με την απογραφή Γεωργίας-Κτηνοτροφίας 1999-2000, στην Ελλάδα καλλιεργούνται 3.827.976,3 στρέμματα με βαμβάκι, δηλαδή ποσοστό 80.4% των συνολικά καλλιεργούμενων με βιομηχανικά φυτά εκτάσεων (Bikou et al, 1999). Κατα συνέπεια, η Ελληνική παραγωγή βαμβακόσπορου είναι πολύ σημαντική. Αναλυτικά στατιστικά στοιχεία παραγωγής βάμβακα δίνονται στον Πίνακα 1.

2.1.3. Κραμβέλαιο

Οι σπόροι κράμβης περιέχουν περίπου 40% λάδι. Οι κυριότερες χώρες-παραγωγοί είναι η ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ, ο Καναδάς, οι ΗΠΑ, η Κίνα, η Ινδία και το Πακιστάν. Η παγκόσμια παραγωγή σπόρων κράμβης είναι η τρίτη μεγαλύτερη μεταξύ των ελαιούχων σπόρων.

Το κραμβέλαιο εντάσσεται στα μη εδώδιμα έλαια, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε ερουκικό οξύ (C22:1), η οποία εξαρτάται από την ποικιλία. Τα κυριότερα λιπαρά οξέα από τα οποία αποτελείται το κραμβέλαιο είναι το παλμιτικό οξύ (C16) 2-6%, το ελαϊκό οξύ (C18:1) 11-24% και το λινελαϊκό οξύ (C18:2) 10-22% και το ερουκικό οξύ (C22:1) 41-52% κ.β. επί του συνόλου των λιπαρών οξέων.



Πίνακας 1: Στοιχεία βαμβακοπαραγωγής (www.opeekere.gr)

ΕΤΟΣ	ΕΚΤΑΣΗ (στρέμματα)	ΠΑΡΑΓΩΓΗ (τόνοι)	ΣΤΡΕΜΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ (κιλά/στρέμμα)
1998	4.070.000	1.170.000	287
1997	3.861.000	1.059.000	274
1996	4.282.330	962.000	225
1995	4.406.000	1.250.000	284
1994	3.826.000	1.184.000	309
1993	3.516.000	986.000	280
1992	3.212.000	815.000	254
1991	2.330.000	680.000	292
1990	2.680.000	663.032	247
1989	2.800.000	828.944	296
1988	2.560.000	749.807	293
1987	2.020.000	571.052	283
1986	2.100.000	623.592	297
1985	2.090.000	526.045	252
1984	1.920.000	452.370	236

Στη ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ και στον Καναδά καλλιεργούνται τα τελευταία χρόνια ποικιλίες τύπου «00» (Canola) που σημαίνουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ερουκικό οξύ. Η τυπική σύνθεση ων λιπαρών οξέων είναι το παλμιτικό οξύ (C16) 5%, το στεατικό (C18:0) 1%, το ελαϊκό οξύ (C18:1) 60%, το λινελαϊκό (C18:2) 21% και το λινολενικό οξύ (C18:3) 9% κ.β. επί του συνόλου των λιπαρών οξέων. Διενεργούνται έρευνες για την βελτίωση των υβριδίων και πιστεύεται ότι θα επιτευχθούν αποδόσεις μεγαλύτερες από 3 τόνοι ανά εκτάριο με περιεκτικότητα σπόρων σε λάδι προς το 50%.

Η κράμβη δεν έχει καλλιεργηθεί συστηματικά στην Ελλάδα. Δοκιμαστικές, όμως καλλιέργειες γίνονται σε διάφορες περιοχές της χώρας (Εβρος, Ροδόπη, Βοιωτία και Κρήτη) από το ΕΘΙΑΓΕ.

2.1.4. Ηλιέλαιο

Η περιεκτικότητα των ηλιόσπορων σε λάδι κυμαίνεται μεταξύ 30-40 %. Ο μεγαλύτερος παραγωγός ηλιανθέλαιου παγκοσμίως είναι η Αργεντινή, ακολουθούμενη από τη Ρωσία. Οι σπόροι ηλιανθου είναι τέταρτοι από άποψη παγκόσμιας παραγωγής.

Το ηλιανθέλαιο είναι εδώδιμο έλαιο. Τα κυριότερα λιπαρά οξέα από τα οποία αποτελείται είναι το παλμιτικό οξύ (C16) 8-12%, το ελαϊκό οξύ (C18:1) 14-34%, και το λινελαϊκό οξύ (C18:2) 55-73% κ.β. επί του συνόλου των λιπαρών οξέων.

Το ηλιανθέλαιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντήζελ στην Ιταλία και στη Γαλλία και πιθανότατα χρησιμοποιείται επίσης σε άλλες χώρες ως συστατικό άχρηστων τηγανόλαδων.

Η Ελλάδα έχει μικρή παραγωγή ηλιόσπορων που επικεντρώνεται στη Βόρεια Ελλάδα. Συγκεκριμένα καλλιεργούνται 348421 στρέμματα ή ποσοστό 7,31 % του συνόλου των καλλιεργούμενων με βιομηχανικά φυτά εκτάσεων (Απογραφή Γεωργίας-κτηνοτροφίας 1999-2000).

2.1.5. Καπνέλαιο

Το καπνέλαιο παράγεται σε πολύ μικρή ποσότητα στην Ελλάδα, ως παραπροϊόν της παραγωγής φύλλων καπνού. Δεν ανήκει στα εδώδιμα έλαια. Σύμφωνα με τους Giannelos et.al (1992) οι ξηροί καπνόσποροι περιέχουν περίπου 39% έλαιο, τα κυριότερα λιπαρά οξέα του οποίου είναι το παλμιτικό οξύ (C16) 11%, το ελαϊκό οξύ (C18:1) 15%, και το λινελαϊκό οξύ (C18:2) 70% κ.β. επί του συνόλου των λιπαρών οξέων.

Το καπνέλαιο δεν έχει χρησιμοποιηθεί διεθνώς για την παραγωγή βιοντήζελ. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται για την παραγωγή καπνού 562342 στρέμματα, δηλαδή ποσοστό 11,8% του συνόλου των καλλιεργούμενων με βιομηχανικά φυτά εκτάσεων (Απογραφή Γεωργίας-κτηνοτροφίας 1999-2000).

2.1.6. Άχρηστα τηγανισμένα φυτικά έλαια

Τα άχρηστα τηγανισμένα φυτικά έλαια αποτελούν απορρίμματα των μονάδων μαζικής εστίασης (μαγειρεία, εστιατόρια, fast food κλπ) και είναι διαθέσιμα σχεδόν δωρεάν με μόνη ουσιαστική επιβάρυνση το κόστος περισυλλογής. Η πιθανή εναλλακτική χρησιμότητα των απορριπτόμενων τηγανόλαδων είναι ως πρόσθετα στις ζωοτροφές.



Τα τηγανισμένα φυτικά έλαια στην Ελλάδα είναι συνήθως μίγματα βαμβακελαίου και ηλιανθέλαιου ή καλαμποκέλαιου. Από άποψη ποιότητας, το κύριο πρόβλημα επεξεργασίας των τηγανόλαδων εντοπίζεται στις ξένες ύλες που ενδέχεται να περιέχουν, π.χ νερό και απανθρακωμένα υπολλείματα τροφών, από τις οποίες πρέπει να απαλλαχθούν πλήρως. Ανάλογα με το χρονικό διάστημα χρήσεως, είναι δυνατό να είναι αυξημένη η οξύτητα του ελαίου. Η διεργασία παραγωγής βιοντήζελ επηρεάζεται αν η οξύτητα είναι μεγαλύτερη από 1%.

2.1.7. Ζωικά λίπη

Τα ζωικά λίπη, που παραλαμβάνονται από τους λιπαρούς ιστούς βοδιών και προβάτων με θέρμανση στους 60-70 °C, χρησιμοποιούνται σήμερα κυρίως στη σαπωνοποιία. Τα κυριότερα λιπαρά οξέα που περιέχουν είναι το παλμιτικό οξύ (C16) 24-32%, το ελαϊκό οξύ (C18:1) 26-45%, και το μυριστικό οξύ (C14) 8-14% κ.β. επί του συνόλου των λιπαρών οξέων. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αυτών των ζωικών λιπών μπορεί να είναι αριθμός μεγαλύτερος από 20 %. Τα ζωικά λίπη δεν είναι σταθερά και χωρίς την προσθήκη αντιοξειδωτικών ταγγίζουν αποδίδοντας δυσάρεστη οσμή. Για τη σταθεροποίηση τους απαιτείται υδρογόνωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων.

Στο σύνολο της χώρας υπάρχουν 652386 βοοειδή και 8.752.668 προβατοειδή (πηγή ΕΣΥΕ, απογραφή 1999/2000). Το συνολικά παραχθέν στη χώρα κρέας των βοοειδών ήταν 2.283.582 κιλά και των προβατοειδών ήταν 787.943 κιλά (πηγή: ΕΣΥΕ, PRODCOM 1999). Από το συνολικό βάρος των βοοειδών, το 15% περίπου είναι κόκαλα και το 2-4% λίπη. Συνεπώς, βάσει του συνολικού βάρους του παραχθέντος κρέατος βοοειδών, είναι δυνατόν να συλλεχθούν περίπου 53000 κιλά λίπους κάθε χρόνο.

Η παραγωγή ζωικών λιπών είναι πλεονασματική. Απαιτείται όμως διαφορετική διεργασία για την παραγωγή βιοντήζελ από εκείνη που συνήθως είναι κατάλληλη για φυτικά έλαια.

2.2 Χαρακτηριστικά καυσίμων

Το βιοντήζελ χαρακτηρίζεται από την πυκνότητά του, το ιξώδες του, την υψηλή θερμική του αξία (High Heating Value), τον δείκτη κετανίου, τα σημεία διαύγασης και θόλωσης, τα χαρακτηριστικά απόσταξης του καθώς και το σημείο ανάφλεξης, την περιεκτικότητα σε θείο και χαλκό καθώς και την αναλογία των περιεχόμενων υδρογονανθράκων (Encinar et al., 2002). Εκτός από τις φυσικές αυτές παραμέτρους,

απαιτείται και ο προσδιορισμός ορισμένων χημικών παραμέτρων για τον πλήρη χαρακτηρισμό του βιοκαυσίμου. Οι παράμετροι αυτές είναι: η οξύτητα, ο αριθμός ιωδίου και ο αριθμός υπεροξειδίων. Οι μεθυλικοί και οι αιθυλικοί εστέρες του βιοντήζελ οι οποίοι προέρχονται από το ίδιο φυτικό έλαιο παρουσιάζουν παρόμοια ιξώδη, σημεία θόλωσης και διαύγασης καθώς και θερμαντική αξία. Αντιθέτως, η πυκνότητα του βιοντήζελ που προέρχεται από μεθυλεστέρες, η οποία είναι 2-7 % υψηλότερη από αυτές τους κανονικού ντήζελ, είναι μικροτερη από την αντίστοιχη του βιοντήζελ που προέρχεται από αιθυλεστέρες (Lang et al., 2001).

2.2.1. Μέθοδοι προσδιορισμού των χαρακτηριστικών του βιοντήζελ

Οι αναλύσεις των φυσικών και χημικών παραμέτρων των φυτικών ελαίων πραγματοποιούνται σύμφωνα με τις επίσημες μεθόδους, όπως φαίνονται στον Πίνακα 2 (Goering et al., 1982).

2.2.2. Απαιτήσεις ποιότητας

Τα σημεία ροής και θόλωσης του βιοντήζελ, τα οποία είναι πολύ σημαντικά κατά τη διάρκεια του χειμώνα, επηρεάζονται από τη σύνθεση της λιπαρής πρώτης ύλης και ειδικότερα από την αναλογία κορεσμένων / ακόρεστων λιπαρών οξέων και από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Από την άποψη αυτή, προτιμώνται λιπαρές ύλες με υψηλή περιεκτικότητα στα ακόρεστα (ελαϊκό) έναντι των κορεσμένων (στεατικό).

Η περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι αντιστρόφως ανάλογη του αριθμού ιωδίου. Αύξηση των κορεσμένων οξέων (κυρίως μυριστικό C14:0, παλμιτικό C16:0 και στεατικό C18:0) αυξάνει τον αριθμό κετανίου, την σταθερότητα στην οξείδωση και τον πολυμερισμό. Σημειώνεται πάντως ότι το βιοντήζελ έχει μεγαλύτερο αριθμό κετανίου από το πετρελαϊκό ντήζελ.

Η καμπύλη απόσταξης είναι ενδεικτική του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων. Μικρότερο μοριακό βάρος αντιστοιχεί σε χαμηλότερα σημεία ζέσεως. Το μέγεθος των μορίων επηρεάζει τις εκπομπές ρύπων (στερεά, άκαυστοι υδρογονάνθρακες κλπ) και την ποιότητα καύσης. Μικρότερο μέγεθος σημαίνει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και καλύτερη ποιότητα καύσης, αλλά μικρότερη θερμική ισχύ.

2.3 Η σταθερότητα του βιοντήζελ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης

Ένα από τα βασικότερα κριτήρια της ποιότητας του βιοντήζελ είναι η σταθερότητά του κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Τα παράγωγα των φυτικών ελαίων έχουν την τάση να



καταστρέφονται λόγω των υδρολυτικών και οξειδωτικών αντιδράσεων. Ο βαθμός ακορεστότητάς τους τα καθιστά επιδεκτικά στον θερμικό και οξειδωτικό πολυμερισμό και με τον τρόπο αυτό μπορούν να δημιουργηθούν αδιάλυτα προϊόντα που δημιουργούν προβλήματα στο σύστημα καύσης. Οι Mittelbach & Gangl (2001) ερευνήσαν την σταθερότητα του βιοντήζελ που προέκυψε από το κραμβέλαιο. Ο βαθμός οξύτητας και ο αριθμός υπεροξειδίων του βιοντήζελ μελετήθηκε σε μακροχρόνια αποθήκευση.

Οι Bondioli et al (2003) παρέθεσαν τα αποτελέσματα που λήφθηκαν έπειτα από μακροχρόνια αποθήκευση έντεκα διαφορετικών δειγμάτων βιοντήζελ. Τα δείγματα αυτά προήλθαν από διαφορετικές πρώτες ύλες, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τρόπους παρασκευής και μερικά περιείχαν αντιοξειδωτικά πρόσθετα. Μερικά ποιοτικά χαρακτηριστικά δεν παρουσίασαν σημαντικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ενώ άλλες, όπως το ιξώδες και ο αριθμός υπεροξειδίων, παρουσίασαν καταστροφικές αλλαγές ανάλογα με τη φύση και την αρχική πρώτη ύλη. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν παράλληλες δοκιμές με ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης που οδήγησαν σε σημαντικές αλλαγές στη σύσταση του βιοντήζελ.

2.4 Παραγωγή βιοντήζελ από φυτικά έλαια

Τα φυτικά έλαια περιέχουν ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA), νερό, στερόλες, φωσφολιπίδια, αρωματικά και κάποιες ακαθαρσίες. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και το νερό διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων με αλκοόλη υπό την παρουσία ενός όξινου ή αλκαλικού καταλύτη. Μερικά φυτικά έλαια περιέχουν υψηλά ποσοστά ακόρεστων λιπαρών οξέων. Στον πίνακα 3 απεικονίζονται τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά και στον πίνακα 4 η σύσταση των λιπαρών οξέων διαφόρων φυτικών ελαίων.

2.5 Η χρήση των φυτικών ελαίων ως βιοκαύσιμο

Η χρήση των φυτικών ελαίων ως βιοκαύσιμο προτάθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 80'. Ο Βαρθολομαίος το 1981 συνέλαβε την ιδέα της χρησιμοποίησης τροφών για καύσιμα. Η πιο εμπεριστατομένη μελέτη για την παραγωγή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας πραγματοποιήθηκε την Νότια Αφρική εξ' αιτίας του πετρελαϊκού εμπάργκο (Ma et al., 1999). Στα πλαίσια αυτής της έρευνας διαπιστώθηκε ότι δεν ήταν δυνατή η χρήση 100% φυτικού ελαίου, αλλά ένα μίγμα 20% φυτικού ελαίου με 80% συμβατικό πετρέλαιο χρησιμοποιήθηκε με εξαιρετική επιτυχία. Το πρώτο Διεθνές Συνέδριο για τη χρήση φυτών και φυτικών ελαίων ως καύσιμο πραγματοποιήθηκε στο Φράγκο, στη Νότια Ντακότα τον Αύγουστο του 1982. Οι

κύριες ανησυχίες που εκφράστηκαν στο συνέδριο αυτό ήταν το κόστος του καυσίμου, οι επιπτώσεις που θα έχει στη μηχανή η μακρόχρονη χρήση του καθώς και ο τρόπος παραγωγής του και οι προδιαγραφές του.

Πίνακας 2: Ποσοδιορισμός φυσικών και χημικών μεθόδων των φυτικών ελαίων

Παράμετρος	Σύμβολο	Μέθοδος	Μονάδα μέτρησης
Πυκνότητα	D	ASTM D4052-91	g/ml
Αριθμός Ιωδίου	IV	AOCS CD1-25 1993	Cg I / g λαδιού
Βαθμός σαπωνοποίησης	SV	AOCS CD3 1993	Mg KOH / g λαδιού
Ύψιστη θερμική αξία	HHV	ASTM D2015-85	MJ/Kg
Σημείο θόλωσης	CP	ASTM D2500-91	K
Σημείο Διαύγασης	PP	ASTM D97-93	K
Σημείο ανάφλεξης	FP	ASTM D93-94	K
Αριθμός κετανίου	CN	ASTM D613	-
Ιξώδες	KV	ASTM D445	mm ² /s (311 K)
Υπολείμματα θείου	SC	ASTM D5453-93	wt. %
Υπολείμματα ανθρακα	CR	ASTM D524	wt. %
Τέφρα	AC	ASTM D482-91	wt. %

Πίνακας 3: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά διαφόρων φυτικών ελαίων (Demirbas, unpublished data).

Φυτικό έλαιο	Ιξώδες KV	Υπολείμ- ματα άνθρακα CR	Αριθμός κετανίου CN	Υψιστη Θερμική αξία HHV	Τέφρα AC	Υπολείμ- ματα θείου SC	Αριθμός Ιωδίου IV	Αριθμός Σαπω- νοποίη- σης SV
Βαμβακό- σπορος	33.7	0.25	33.7	39.4	0.02	0.01	113.20	207.71
Παπαρούνα	42.4	0.25	36.7	39.6	0.02	0.01	116.83	196.82
Σταφύλι	37.3	0.31	37.5	39.7	0.006	0.01	108.05	197.07
Κρόκος	31.6	0.26	42.0	39.5	0.007	0.01	139.83	190.23
Ηλιόσπορος	34.4	0.28	36.7	39.6	0.01	0.01	132.32	191.70
Σουσάμι	36.0	0.25	40.4	39.4	0.002	0.01	91.76	210.34
Ρύζι	32.6	0.23	35.2	39.3	0.02	0.02	120.96	205.68
Καλαμπό- κι	35.1	0.22	37.5	39.6	0.01	0.01	119.41	194.14
Καστο- ρέλαιο	29.7	0.21	42.3	37.4	0.01	0.01	88.72	202.71
Σόγια	33.1	0.24	38.1	39.6	0.006	0.001	69.82	220.78
Φύλλο δάφνης	23.2	0.20	33.6	39.3	0.03	0.02	105.15	220.62
Φυστίκι	40.0	0.22	34.6	39.5	0.02	0.01	119.55	199.80
Φουντουκι	24.0	0.21	52.9	39.8	0.01	0.02	98.62	197.63
Καρύδι	36.8	0.24	33.6	39.6	0.02	0.02	135.24	190.82
Αμύγδαλο	34.2	0.22	34.5	39.8	0.01	0.01	102.35	197.56
Ελιά	29.4	0.23	49.3	39.7	0.008	0.02	100.16	196.83

Πίνακας 4: Σύσταση (%) λιπαρών οξέων διαφόρων φυτικών ελαίων (Demirbas, unpublished data).

Φυτικό έλαιο	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Άλλα
Βαμβακόσπορος	28.7	0	0.9	13.0	57.4	0	0
Παπαρούνα	12.6	0.1	4.0	22.3	60.2	0.5	0
Σταφύλι	3.5	0	0.9	64.1	22.3	8.2	0
Κρόκος	7.3	0	1.9	13.6	77.2	0	0
Ηλιόσπορος	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	0	0
Σουσάμι	13.1	0	3.9	52.8	30.2	0	0
Ρύζι	20.6	1.0	1.1	16.6	56.0	55.1	1.8
Φοίνικας	42.6	0.3	4.4	40.5	10.1	0.2	1.1
Καλαμπόκι	11.8	0	2.0	24.8	61.3	0	0.3
Καστορέλαιο	1.1	0	3.1	4.9	1.3	0	89.6
Ζωικό λίπος	23.3	0.1	19.3	42.4	2.9	0.9	2.9
Σόγια	13.9	0.3	2.1	23.2	56.2	4.3	0
Φύλλα δάφνης	25.9	0.3	3.1	10.8	11.3	17.6	31.0
Φυστίκι	11.4	0	2.4	48.3	32.0	0.9	4.0
Φουντούκι	4.9	0.2	2.6	83.6	8.5	0.2	0
Καρύδι	7.2	0.2	1.9	18.5	56.0	16.2	0
Αμύγδαλο	6.5	0.5	1.4	70.7	20.0	0	0.9
Ελιά	5.0	0.3	1.6	74.7	17.6	0	0.8
Κακάο	9.7	0.1	3.0	6.9	2.2	0	65.7

Τα πλεονεκτήματα των φυτικών ελαίων ως βιοκαύσιμα είναι:

- Ανανεωσιμότητα
- Διαθεσιμότητα
- Υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο (περίπου 88% του D2 καυσίμου)
- Χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο
- Χαμηλό αρωματικό περιεχόμενο

Τα μειονεκτήματα των φυτικών ελαίων ως βιοκαύσιμα είναι:

- Υψηλό ιξώδες

- Χαμηλή πτητικότητα
- Η δρατικότητα των ακόρεστων ανθρακικών αλυσίδων

Παρόλο που οι μικρής διάρκειας δοκιμές του καθαρού βιοντήζελ στις μηχανές έδειξε ελπιδοφόρα αποτελέσματα, οι μεγάλης διάρκειας δοκιμές εμφάνισαν προβλήματα στις μηχανές μερικά από τα οποία είναι: η δημιουργία κωκ, περισσότερα υπολείμματα άνθρακα, πήξη του λαδιού και δημιουργία πηκτής στις μηχανές (Komers et al, 2001, Saka et al, 2001, Darnoko et al, 2000).

Δύο πολύ σημαντικά προβλήματα που ανέκυψαν έπειτα από τη χρήση φυτικών ελαίων σαν καύσιμο ήταν η οξείδωση του ελαίου και η ατελής καύση (Peterson et.al, 1983,). Τα πολυακόρεστα φυτικά έλαια είναι επιδεκτικά στον πολυμερισμό και στη δημιουργία πηκτής που δημιουργείται από την οξείδωση κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης ή εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης κατά τη διάρκεια της καύσης. Η πηκτή δεν καίγεται πλήρως με αποτέλεσμα την εναπόθεση άνθρακα και την πήξη του ελαίου. Το κραμβέλαιο έχει μελετηθεί αρκετά ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ λόγω του υψηλού ποσοστού του σε περιεχόμενο έλαιο (45%) και του υψηλού ποσοστού του σε ερουκικό οξύ (46.7%) που το καθιστά μη εδωδιμο (Peterson et.al, 1983). Η δημιουργία πηκτής στο κραμβέλαιο είναι πέντε φορές πιο αργή σε σύγκριση με τα έλαια που περιέχουν μεγάλα ποσοστά σε λινολεϊκό οξύ (75-85%).

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που συνδέεται με τη χρήση καθαρού βιοντήζελ στις μηχανές Diesel δημιουργήθηκε από το μεγάλο ιξώδες του. Το ιξώδες του βιοντήζελ είναι 10-20 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του No 2 Diesel (Goering et al 1982). Το καστορέλαιο, για παράδειγμα, έχει 100 φορές μεγαλύτερο ιξώδες από το Diesel. Οι προτεινόμενες λύσεις αυτού του προβλήματος είναι η διάλυσή του, η μικρογαλακτωματοποίησή του, η πυρόλυση και η μετεστεροποίηση (Acaroglu et al 2001).

2.6 Διάλυση φυτικών ελαίων

Το ιξώδες των ελαίων μπορεί να μειωθεί ύστερα από την ανάμειξή του με καθαρή αιθανόλη. Οι Ziejewski et.al (1984) ανέμειξαν 25 μέρη ηλιελαίου και 75 μέρη βιοντήζελ σε μπλέντερ και παρατήρησαν ότι το ιξώδες ήταν 4.88 cSt στους 313 K, ενώ το μέγιστο που προσδιορίζεται από την αξία ASTM είναι 4.0 cSt στους 313 K. Το μίγμα δεν ήταν κατάλληλο για μακρά χρήση στους κινητήρες. Οι Karaosmonoglou et.al (2002) παρατήρησαν ότι η προσθήκη 4 % αιθανόλης σε D2 καύσιμο προκαλεί αύξηση στη θερμική ικανότητα των

φρένων, στην ροπή στρέψεως των φρένων καθώς και στην δυναμική των φρένων, ενώ μειώνει την κατανάλωση καυσίμων. Καθώς το σημείο ζέσεως της αιθανόλης είναι μικρότερο από αυτό του D2 καυσίμου, θα μπορούσε να συνεισφέρει στην ανάπτυξη της διαδικασίας ανάφλεξης δια μέσου ενός μη αναφλέξιμου υλικού (Bilgin et al, 2002).

2.7 Χρήση μικρογαλακτωμάτων στα φυτικά έλαια

Για τη μείωση του ιξώδους των φυτικών ελαίων μελετήθηκε η δημιουργία μικρογαλακτωμάτων έπειτα από την ανάμειξη τους με μεθανόλη, αιθανόλη καθώς και με ιοντικά και μη ιοντικά αμφίφυλλα. Ως μικρογαλάκτωμα ορίζεται η κολλοειδής ισορροπία διασκόρπισης μιας οπτικά ισοτροπικής μικροδομής, διαστάσεων 1-150nm, που δημιουργείται από δύο υγρά και από ένα ή περισσότερα μη ιονικά αμφίφυλλα (Schwab et.al, 1987). Μικρής διάρκειας δοκιμές μικρογαλακτωμάτων σογιέλαιου με αιθανόλη ήταν τόσο αποτελεσματικά ως καύσιμο όσο και το D2 καύσιμο, αν και ο αριθμός κετανίου και το ενεργειακό περιεχόμενο ήταν χαμηλότερο.

Οι Ziejewski et.al (1984) παρασκεύασαν ένα γαλάκτωμα από 53% αλκαλικά ραφινάρισμένο ηλιέλαιο, 13.3% αιθανόλη και 33.4% 1-βουτανόλη. Αυτό το μη ιοντικό γαλάκτωμα είχε ιξώδες 6.31 cSt στους 40 °C, αριθμό κετανίου 25 και περιεχόμενο σε τέφρα μικρότερο από 0.01%. Μικρότερο ιξώδες παρατηρήθηκε ύστερα από την αύξηση του όγκου της 1-βουτανόλης.

Οι Schwab et.al (1987) χρησιμοποίησαν το διάγραμμα ισορροπίας του ιξώδους με το κλάσμα του διαλύτη, για να προσδιορίσουν τη δομή του γαλακτώματος. Όλα τα μικρογαλακτώματα με βουτανόλη, εξανόλη και οκτανόλη παρουσίασαν τα μεγαλύτερα ιξώδη. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ευρέως λόγω του χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με την αιθανόλη.

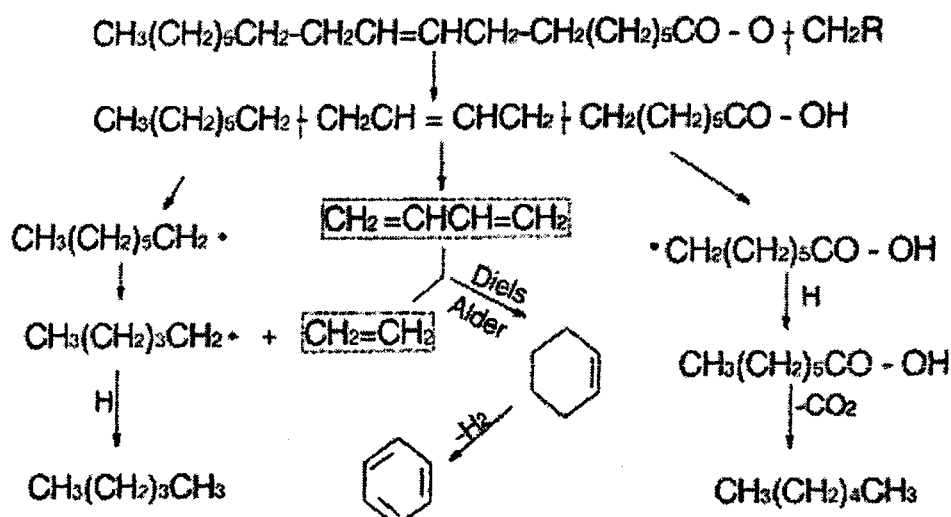
2.8 Παραγωγή βιοντήζελ από φυτικά έλαια με πυρόλυση

Ως πυρόλυση ορίζεται η διαδικασία θερμικής μετατροπής ενός συστατικού σε κάποιο άλλο απουσία οξυγόνου (Sonntag, 1979b). Η χημεία της πυρόλυσης είναι δύσκολο να χαρακτηριστεί πλήρως λόγω της πληθώρας πορειών των χημικών αντιδράσεων και των προϊόντων που παράγονται. Τα υλικά που πυρολύονται μπορεί να είναι φυτικά έλαια, ζωικά λίπη και μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων. Η πυρόλυση των λιπών ερευνήθηκε εδώ και περισσότερο από 100 χρόνια, ειδικά στις περιοχές που υπάρχει έλλειψη πετρελαϊκών αποθεμάτων (Sonntag, 1979b) (Σχήμα 3).



Μετά τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο, πολλοί ερευνητές μελέτησαν την πυρόλυση των φυτικών ελαίων για την παραγωγή καυσίμου. Το 1947, δημοσιεύτηκε μια ευρείας έκτασης έρευνα θερμικής διάσπασης των σαπώνων από φυτικά έλαια (Chang and Wan, 1947). Οι Grossley et.al (1962), μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στα προϊόντα που παράχθηκαν από την καύση των γλυκεριδίων.

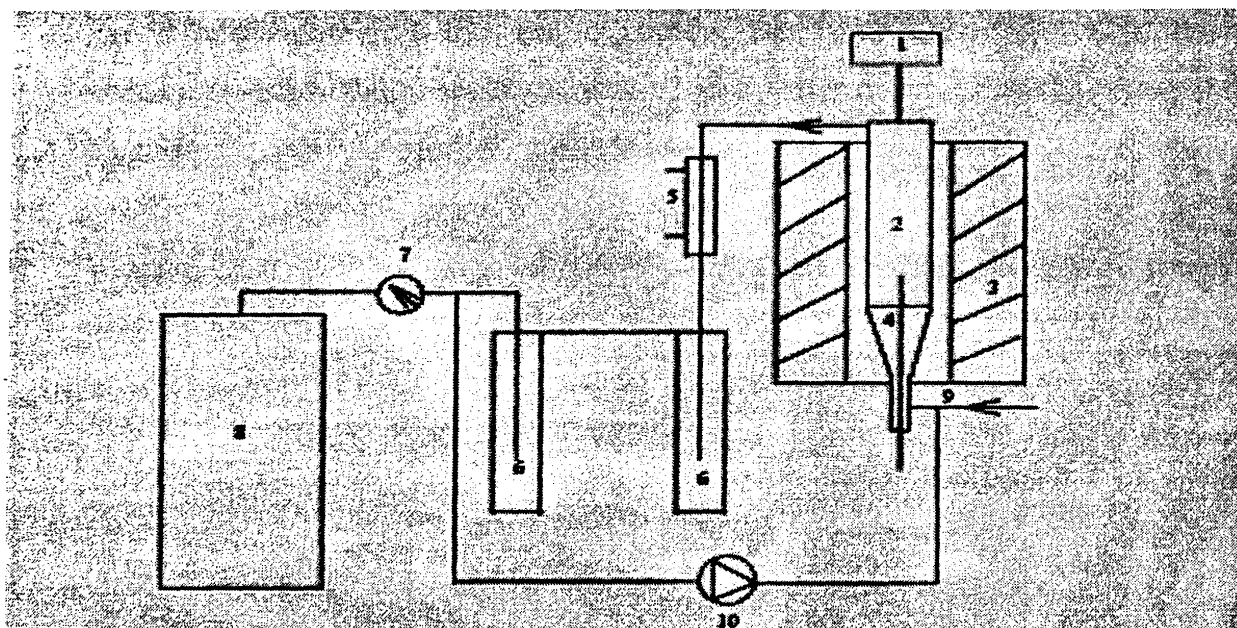
Η πυρόλυση των φυτικών ελαίων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αλκανίων, αλκενίων, αλαδιενίων, καρβοξυλικών οξέων, αρωματικών ενώσεων και μικρές ποσότητες αερίων προϊόντων. Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, η διαδικασία της πυρόλυσης παρουσιάζει τρεις διαφορετικές μορφές: στη συμβατική, την γρήγορη και την ταχεία πυρόλυση. Μία πολύ απλή πειραματική διαδικασία φαίνεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 3: Μηχανισμός της θερμικής διάσπασης των τριγλυκεριδίων (Ma et al, 1999)

Ένα θερμογαλβανόμετρο χρησιμοποιείται για να ρυθμίσει το ρυθμό θέρμανσης της πυρόλυσης κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Είναι πολύ ενδιαφέρον να προσδιοριστεί ο τρόπος που ο ρυθμός θέρμανσης επηρεάζει την ταχύτητα της πυρόλυσης. Τα ποσοστά μετατροπής ορισμένων φυτικών ελαίων με τη βοήθεια της πυρόλυσης απεικονίζονται στον πίνακα 5. Τα κύρια προϊόντα είναι αλκάνια και αλκένια, τα οποία αποτελούν το 60 % του ολικού τους βάρους. Τα καρβοξυλικά οξέα αποτελούν το 9.6-16.1 % του συνολικού βάρους. Εκτιμάται ότι όσο η αντίδραση εξελίσσεται, το υπόλειμμα γίνεται λιγότερο δραστικό και σχηματίζει σταθερές χημικές δομές. Συνεπώς η ενέργεια της αντίδρασης αυξάνει και το ποσοστό αποσύνθεσης των φυτικών ελαίων αυξάνει επίσης (Demibras et al 2002).

Η καταλυτική διάσπαση των φυτικών ελαίων προκειμένου να μετατραπεί σε βιοκαύσιμο έχει μελετηθεί από τον Pioch et.al (1993). Το εύρος των θερμοκρασιών που είναι κατάλληλο για τη διάσπαση των φυτικών ελαίων με τη βοήθεια της πυρόλυσης κυμαίνεται μεταξύ 825 και 1125 K (Billaud et al, 1995).



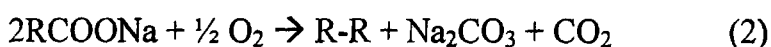
Σχήμα 4: Απλοποιημένη πειραματική συσκευή πυρόλυσης των φυτικών ελαίων. (1) Τροφοδοσία φυτικού ελαίου, (2) θάλαμος πυρόλυσης, (3) ηλεκτρικός φούρνος, (4) υλικό συσκευασίας, (5) συμπυκνωτής, (6) παγίδα, (7) μετρητής όγκου αερίου, (8) δεξαμενή συλλογής αερίου, (9) ρεύμα αερίου (10) περισταλτική βαλβίδα

Η πυρόλυση των σαπώνων από φυτικά έλαια πραγματοποιήθηκε σε μια ειδική συσκευή (Chand et al, 1947). Το κύριο στοιχείο αυτής της συσκευής ήταν ένας σωληνοειδής αντιδραστήρας ύψους 95.1mm, ID 17.0 mm και OD 19.0 mm που εισήχθη σε έναν ηλεκτρικό φούρνο. Η διαδικασία σαπωνοποίησης και πυρόλυσης ενός φυτικού ελαίου είναι η εξής:

Σαπωνοποίηση:



Πύρόλυση:



Οι σάπωνες που παράγονται από τα φυτικά έλαια μπορούν να πυρολυθούν σε προϊόντα πλούσια σε υδρογονάνθρακες σύμφωνα με την αντίδραση (2) με τα υψηλότερα



ποσοστά να λαμβάνονται στις υψηλότερες θερμοκρασίες (πίνακας 6, Σχήμα 5) (Barsic et al, 1981).

Το Σχήμα 5 απεικονίζει μια σύγκριση των αποδόσεων του ηλιελαίου και των μεθυλεστέρων του που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ASTM (American Standard Testing Methods) (Darnoko et al, 2000). Τυπικά δεν ήταν δυνατό να αποσταχθεί όλο το φυτικό έλαιο και γι' αυτό έμενε στην συσκευή απόσταξης ένα καφέ ίζημα. Ο χρόνος επαγωγής των προϊόντων απόσταξης είναι πολύ μικρός. Ο χρόνος αυτός μειώνεται δραστικά κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και κυρίως λόγω της έκθεσής τους στο φως και στον αέρα.

Πίνακας 5: Ποσοστά των προϊόντων της πυρόλυσης φυτικών ελαίων (Ma et al, 1999, Schwab et al, 1987, Akdeniz et al, 1998) .

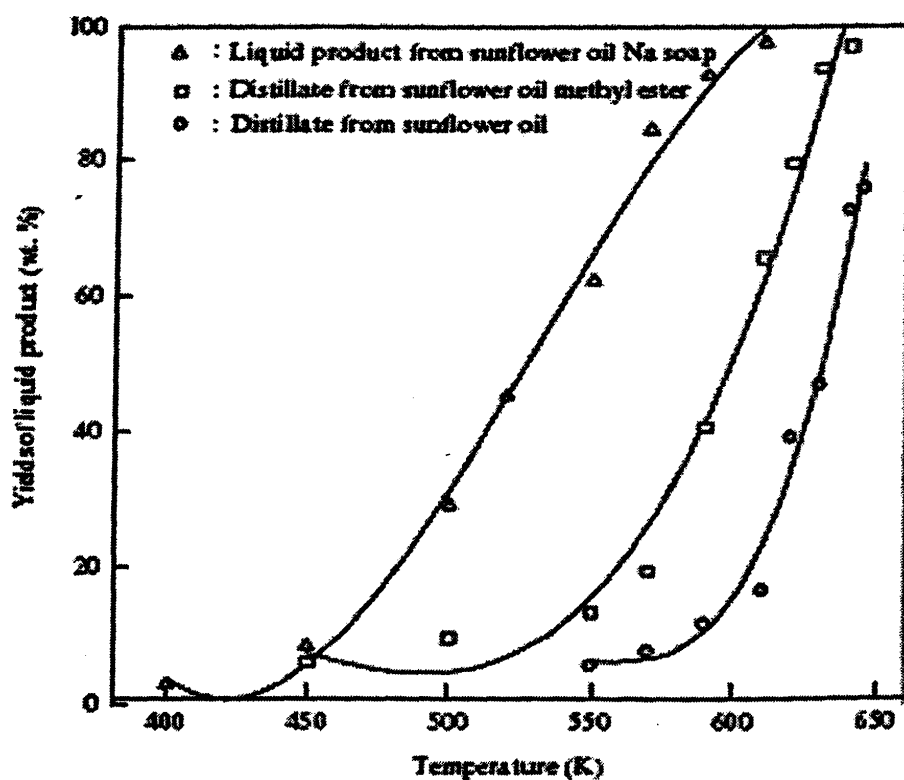
	<i>Λίπος Κρόκου</i>		<i>Σογιέλαιο</i>	
	<i>N2</i>	<i>Αέρας</i>	<i>N2</i>	<i>Αέρας</i>
Αλκάνια	37.5	40.9	31.1	29.9
Αλκένια	22.2	22.0	28.3	24.9
Αλκαδιένια	8.1	13.0	9.4	10.9
Καρβοξυλικά οξέα	11.5	16.1	12.2	9.6
Αδιάλυτα ακόρεστα συστατικά	9.7	10.2	5.5	5.1
Αρωματικές ενώσεις	2.3	2.2	2.3	1.9
Άλλα συστατικά	8.7	12.7	10.9	12.6

2.9 Μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων

Μετεστεροποίηση είναι ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια σημαντική ομάδα οργανικών ενώσεων κατά τις οποίες ένας εστέρας μετατρέπεται σε έναν άλλον εστέρα ύστερα από την ανταλλαγή μιας αλκοξυ-ομάδας. Όταν ένας εστέρας αντιδρά με μια αλκοόλη η αντίδραση της μετεστεροποίησης ονομάζεται αλκοόλυση (Σχήμα 6).

Πίνακας 6: Ποσοστά των προϊόντων αποκαρβοξυλίωσης από την πυρόλυση των σαπώνων των φυτικών ελαίων (Demirbas et al, Unpublished data)

Θερμοκρασία (K)	Ηλιέλαιο	Καλαμποκέλαιο	Βαμβακέλαιο	Σογιέλαιο
400	2.8	2.3	3.1	2.9
450	8.4	8.6	8.5	8.8
500	29.0	28.5	31.3	32.6
520	45.4	46.2	48.0	49.2
550	62.4	65.5	67.2	68.0
570	84.6	84.0	83.9	85.1
590	92.7	93.0	93.5	93.4
610	97.5	97.1	97.5	97.8



Σχήμα 5: Καμπύλες απόσταξης του ηλιελαίου και των μεθυλεστέρων του, καθώς και των με τα Νατρίου σαπώνων του (Demirbas et al, Unpublished data)

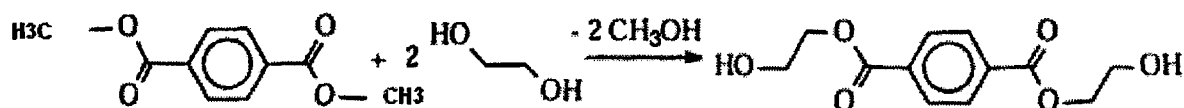


Σχήμα 6: Αντίδραση μετεστεροποίησης



Η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση ισορροπίας η οποία πραγματοποιείται με την ανάμειξη των αντιδραστηρίων. Παρόλα αυτά, η παρουσία καταλύτη (κυρίως ένα ισχυρό οξύ ή μια ισχυρή βάση), επιταχύνει θεαματικά την ταχύτητα της αντίδρασης. Προκειμένου να επιτευχθεί μεγάλο ποσοστό μετατροπής εστέρων η αλκοόλη χρησιμοποιείται σε περίσσεια.

Η εφαρμογή της αντίδρασης μετεστεροποίησης δεν περιορίζεται αυστηρά σε εργαστηριακή κλίμακα. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται η αντίδραση μετεστεροποίησης για την παρασκευή πολλών ενώσεων. Ένα παράδειγμα είναι η παρασκευή του PET (πολυαιθυλενικό τereφθαλένιο) το οποίο περιλαμβάνει το στάδιο κατά το οποίο το διμεθυλτερεφθαλένιο μετεστεροποιείται με την παρουσία αιθυλενογλυκερόλης και οξικό ψευδάργυρο ως καταλύτη (Σχήμα 7) (Weissermel et al, 1993). Επιπλέον μεγάλος αριθμός παραγώγων του ακρυλικού οξέος παράγεται με τη μετεστεροποίηση του ακρυλικού μεθυλεστέρα με διάφορες αλκοόλες και την παρουσία όξινων καταλυτών (Rehberg et al, 1944, Rehberg et al, 1955, Haken et al, 1963).

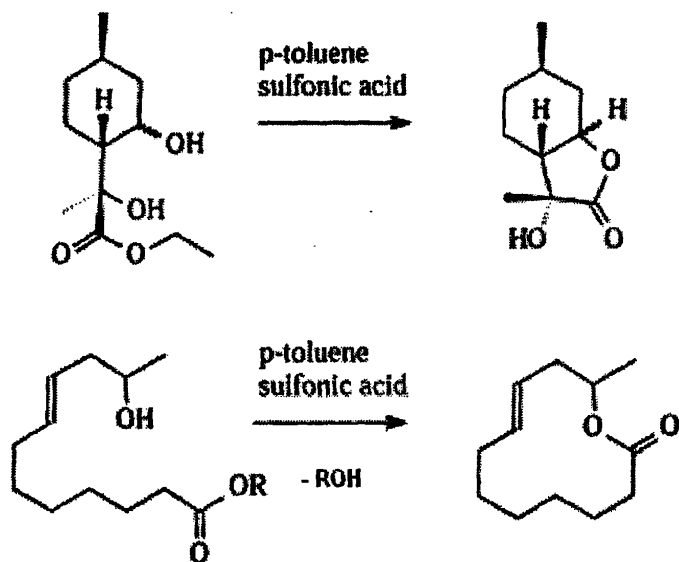


Σχήμα 7: Μετεστεροποίηση του διμεθυλτερεφθαλενίου παρουσία αιθυλενογλυκόλης

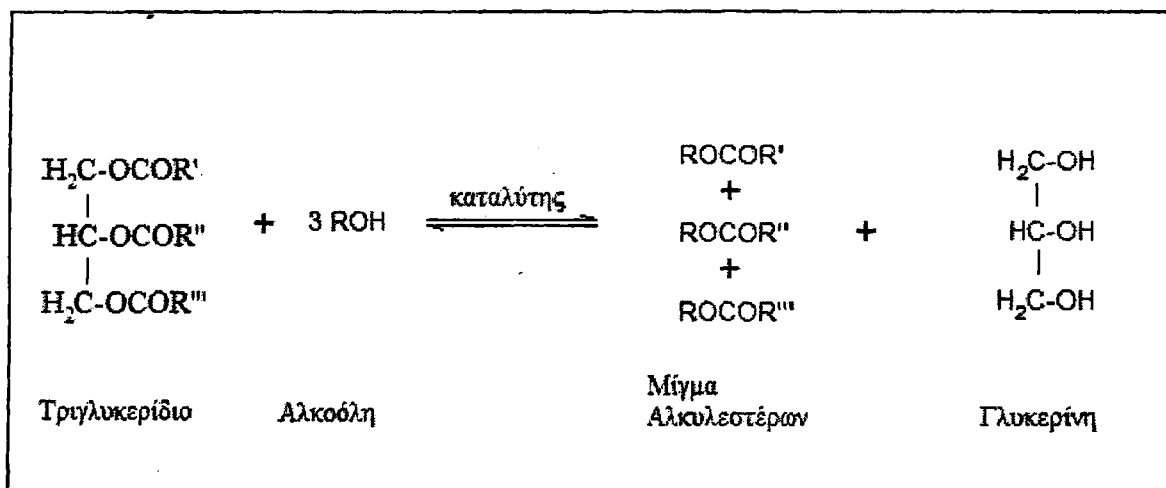
Αν η αλκοολική και η εστερική ομάδα είναι παρούσες στο ίδιο μόριο τότε σχηματίζονται οι λακτόνες (Shishido et al, 1992, Chavan et al, 1992) ή οι μακροκυκλικές ενώσεις (Vatlas et al, 1968, Narasaka et al, 1977) με ενδομοριακή μετεστεροποίηση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8. Περισσότερες αντιδράσεις μετεστεροποίησης αναφέρονται στη βιβλιογραφία κατά τις οποίες διάφορα μεταλλικά αλκοξείδια (Said et al 1974), ισοϋπεροξείδια του αργιλίου (Seebach et al, 1982) κι ενώσεις του τιτανίου δρουν ως καταλύτες (Otera et al, 1986).

Κατά τη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων, ένα τριγλυκερίδιο αντιδρά με αλκοόλη, παρουσία ενός όξινου ή βασικού καταλύτη, και παράγεται μίγμα λιπαρών αλκυλεστέρων και γλυκερόλη (Σχήμα 9) (Freedman et al, 1986). Η συνολική αντίδραση είναι αποτέλεσμα τριών αλυσιδωτών αντιδράσεων κατά τις οποίες δι- και μονογλυκερίδια δημιουργούνται ως ενδιάμεσα προϊόντα (Freedman et al, 1986). Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίου και 3 mol αλκοόλης. Ωστόσο χρησιμοποιείται

περίσσεια αλκοόλης για την αύξηση του ποσοστού μετατροπής των αλκυλεστέρων και για την πραγματοποίηση του διαχωρισμού των δύο φάσεων από τη σχηματιζόμενη γλυκερόλη.



Σχήμα 8: Παραδείγματα ενδομοριακής μετεστεροποίησης δημιουργώντας λακτόνες



Σχήμα 9: Αντίδραση μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων

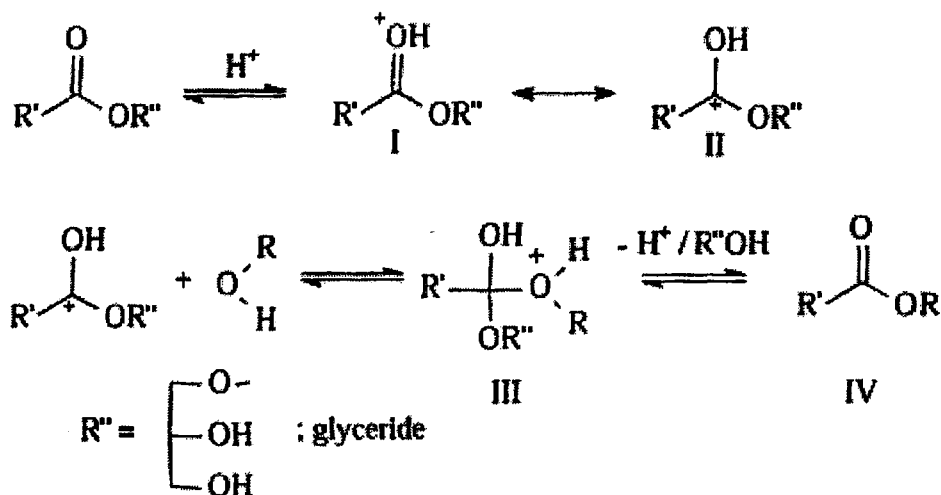
Πολλοί παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του είδους του καταλύτη (όξινου ή βασικού) την μοριακή αναλογία ελαίου / αλκοόλης, τη θερμοκρασία, την καθαρότητα των αντιδραστηρίων (κυρίως το περιεχόμενο του νερού σε αυτά) και το περιεχόμενο σε ελεύθερα οξέα επηρεάζουν την πρόοδο της αντίδρασης.

2.9.1. Αντιδράσεις όξινης κατάλυσης

Η αντίδραση μετεστεροποίησης καταλύεται τέλεια με την παρουσία σουλφονικών (Stern et al, 1990) και σουλφουρικών οξειδίων (Harrington et al, 1985). Οι καταλύτες αυτοί αποδίδουν πολύ υψηλά ποσοστά αλκυλεστέρων, αλλά οι αντίδραση είναι αργή και χρειάζεται υψηλή θερμοκρασία ($>100^{\circ}\text{C}$) και τουλάχιστον τρεις ώρες για να ολοκληρωθεί (Freedman et al 1984).

Η αναλογία λαδιού / αλκοόλης είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετεστεροποίησης. Περίσσεια αλκοόλης βοηθά την παραγωγή των προϊόντων. Από την άλλη πλευρά, μεγάλη περίσσεια αλκοόλης δυσκολεύει την ανάκτηση της γλυκερόλης. Η ιδανική αναλογία λαδιού / αλκοόλης κυμαίνεται από 1:3 έως 1:6 (Freedman et al 1986).

Ο μηχανισμός της όξινα καταλυόμενης αντίδρασης της μετεστεροποίησης από φυτικά έλαια για ένα μονογλυκερίδιο φαίνεται στο Σχήμα 10. Ωστόσο μπορεί να επεκταθεί και σε δι- και τριγλυκερίδια (Stoffel et al, 1959). Η πρωτονίωση των καρβονυλομάδων των εστέρων οδηγούν στο καρβοκατιόν II, το οποίο, μετά την πυρηνόφιλη επίθεση από την αλκοόλη, παράγει το τετραεδρικό ενδιάμεσο III, που οδηγεί στο σχηματισμό της γλυκερόλης και του νέου εστέρα IV καθώς και την αναπαραγωγή H^+ .



Σχήμα 10: Μηχανισμός της όξινα καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων

Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να σχηματιστούν με την αντίδραση του καρβοκατιόντος II και την παρουσία νερού στο αντιδρόν μίγμα. Επομένως, κρίνεται απαραίτητη η απουσία νερού κατά την όξινα καταλυόμενη αντίδραση της μετεστεροποίησης για να αποφευχθεί ο σχηματισμός των καρβοξυλικών οξέων κι η μείωση του ποσοστού μετατροπής των αλκυλεστέρων.

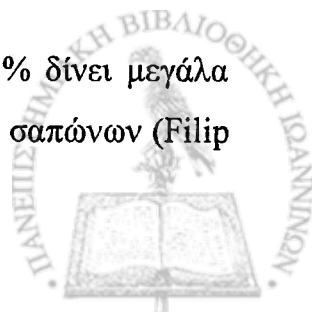
2.9.2. Αντιδράσεις μετεστεροποίησης βασικής κατάλυσης

Η αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων είναι ταχύτερη από την αντίστοιχη αντίδραση που καταλύεται από οξέα (Freedman et al, 1984, 1986). Εξαιτίας αυτού συν του γεγονότος ότι οι αλκαλικοί καταλύτες διαβρώνονται δυσκολότερα από τους όξινους, η βιομηχανική παραγωγή χρησιμοποιεί περισσότερο τους αλκαλικούς καταλύτες, όπως αλκοξειδία (Freedman et al, 1984, Schwab et al, 1987) και υδροξειδία (Graille et al, 1986) των μετάλλων καθώς επίσης και ανθρακικό νάτριο και κάλιο (Graille et al, 1985, Filip et al, 1992).

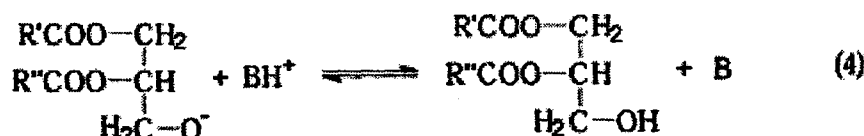
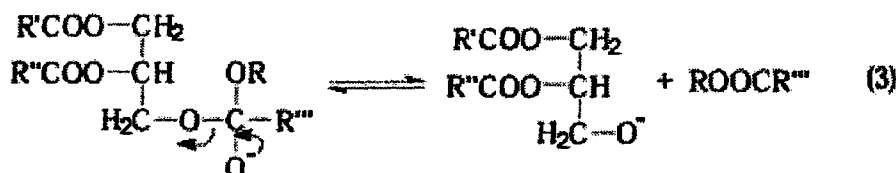
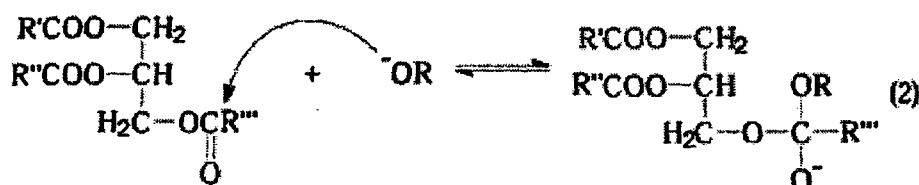
Ο μηχανισμός της αλκαλικά καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων φαίνεται στο Σχήμα 11. Στο πρώτο στάδιο, η βάση αντιδρά με την αλκοόλη για την παραγωγή του καταλύτη (εξισ. 1). Η πυρηνόφιλη επίθεση του αλκοξειδίου στην καρβονυλική ομάδα του τριγλυκεριδίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του τετραεδρικού ενδιάμεσου (εξισ.2) (Guthrie et al, 1991) από την οποία σχηματίζονται ο αλκυλεστέρας και το αντίστοιχο ανιόν του διγλυκεριδίου (εξισ.3). Το τελευταίο αποπρωτονιώνει τον καταλύτη κι έτσι αναγεννώνται τα ενεργά μέρη (εξισ.4) τα οποία είναι ικανά να αντιδράσουν με το δεύτερο μόριο της αλκοόλης, ξεκινώντας ένα νέο κύκλο κατάλυσης. Τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια αντιδρούν με τον ίδιο τρόπο ώστε να μετατραπούν σε μίγμα αλκυλεστέρων και γλυκερόλης.

Τα αλκοξειδία των μετάλλων (όπως το CH_3ONa για τη μεθανόλυση) είναι οι πιο δραστικοί καταλύτες, καθώς δίνουν μεγάλα ποσοστά μετατροπής (>98%) σε σύντομα χρονικά διαστήματα (30 min) ακόμη κι αν απαντούν σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (0,5 mol %). Ωστόσο, απαιτείται η απουσία νερού που τους καθιστά ακατάλληλους για τις τυπικές βιομηχανικές διεργασίες (Freedman et al, 1984). Τα υδροξειδία των αλκαλίων (KOH και NaOH) είναι φτηνότερα από τα αλκοξειδία των μετάλλων, αλλά λιγότερο δραστικά. Παρόλα αυτά είναι μια καλή εναλλακτική λύση καθώς δίνουν το ίδιο υψηλά ποσοστά μετατροπής των φυτικών ελαίων αυξάνοντας τη συγκέντρωση του καταλύτη 1 ή 2 %. Όμως ακόμη κι αν χρησιμοποιηθεί ένα μίγμα αλκοόλης / λαδιού, παράγεται κάποια ποσότητα νερού από την αντίδραση του υδροξειδίου με την αλκοόλη. Η παρουσία νερού οδηγεί στο σχηματισμό σάπωνος, που μειώνει το ποσοστό μετατροπής των αλκυλεστέρων εξαιτίας του σχηματισμού γαλακτώματος (Freedman et al, 1984).

Όταν το ανθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται σε συγκέντρωση 2 ή 3 % δίνει μεγάλα ποσοστά μετατροπής των λιπαρών αλκυλεστέρων και μειώνει το σχηματισμό σαπώνων (Filip



et al, 1992). Αυτό εξηγείται με το σχηματισμό του δικαρβονικού αντί του νερού, το οποίο δεν υδρολύει τους εστέρες.



Σχήμα 11: Μηχανισμός της αλκαλικά καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων

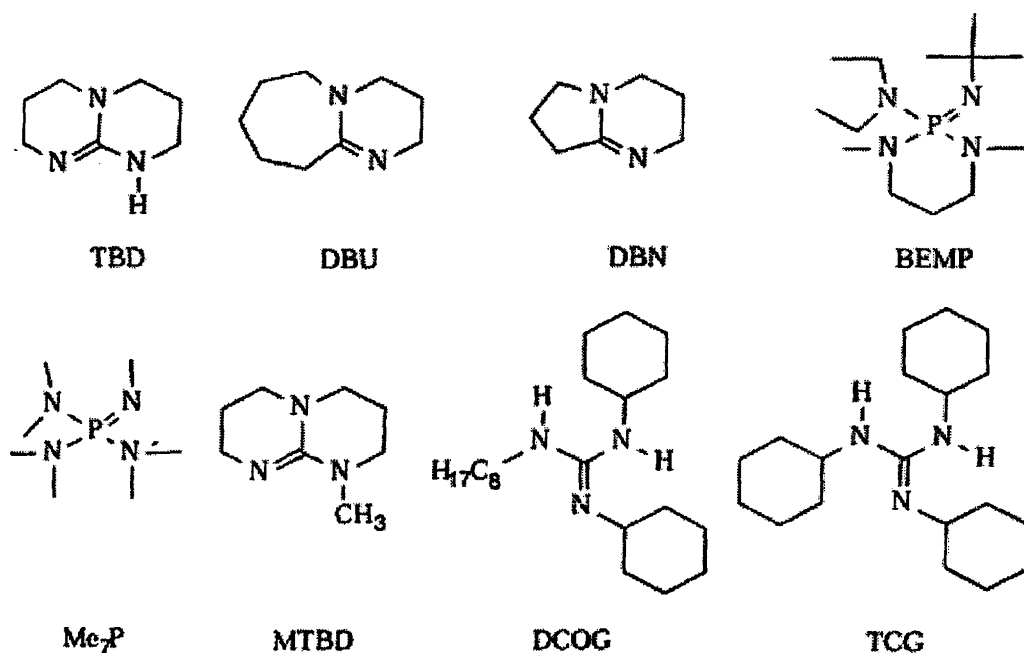
2.9.3. Αντιδράσεις που καταλύονται από λιπάση

Τα υδρολυτικά ένζυμα χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανική σύνθεση εξαιτίας της διαθεσιμότητάς τους και στον εύκολο τρόπο χρήσης τους. Επιπλέον, δεν απαιτούν κανένα συνένζυμο, είναι εξαιρετικά σταθερά και είναι συχνά ανεκτά σε οργανικούς διαλύτες (Drauz et al, 1996).

Παρόλο που η ενζυμικά καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης δεν είναι ευρέως διαδεδομένη, σε πρόσφατα άρθρα και πατέντες (Posorke et al, 1984, 1988, McNeill et al, 1991, Elliot et al, 1991, Zaks et al, 1990) έχουν δημοσιευτεί αρκετά αποτελέσματα. Τα κύρια στοιχεία αυτών των μελετών συνίστανται στην βελτιστοποίηση των συνθηκών της αντίδρασης (διαλύματα, θερμοκρασία, pH, είδος του μικροοργανισμού που παράγει το ένζυμο κ.λ.π). Ωστόσο τα ποσοστά μετατροπής και οι χρόνοι αντίδρασης τα καθιστούν ανεπιθύμητα συγκρινόμενα με τη βασικά καταλυόμενη αντίδραση.

2.9.4. Μη ιονική βασικά καταλυόμενη αντίδραση

Προκειμένου να επιτευχθούν ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης και πιο εύκολος χειρισμός, χρησιμοποιείται αριθμός οργανικών βάσεων ως καταλύτες ή ως αντιδραστήρια για την οργανική σύνθεση. Μεταξύ αυτών των βάσεων αμίνες, όπως τριαιθυλαμίνη (Resck, 1994), πιπεριδίνη (Resck, 1994), 1,2,2,6,6-πενταμεθυλοπιπεριδίνη (Resck, 1994), πυριδίνη (Resck, 1994), 2,6-δι-*tert*-βουτυλοπυριδίνη (Resck, 1994) και 4-διμεθυλ-αμινοπυριδίνη (Taber et al, 1985), αμιδίνες (Resck, 1994), γουανιδίνες (Resck, 1994), τριάμινο(ιμινο)φωσφοράσες (Schwesinger 1985) χρησιμοποιούνται συχνά στην οργανική σύνθεση.



Σχήμα 12: Μοριακές δομές ορισμένων μη ιονικών οργανικών βάσεων

Η δραστηριότητα και η καταλληλότητα αυτών των μη ιονικών βάσεων ως καταλύτες για τη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων μελετήθηκε διεξοδικά. Κατά την πρώτη σειρά των μελετών, η καταλυτική δράση κάποιων γουανιδινών συγκρίθηκε με τη δράση άλλων βάσεων, όπως των αμιδινών DBU (1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene) και DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-nonene), καθώς και των τριαμινο(ιμινο)φωσφορασών BEMP (2-*tert*-butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethylperhydro-1,3,2-diazaphosphorine) και Me₇P (tris (dimethylamino) methyliminophosphorane) (Vargas,1996) (Σχήμα 12). Παρατηρήθηκε ότι το TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene), έστω κι αν χρησιμοποιήθηκε μόνο 1% mol, παρήγαγε ποσοστό μεθυλεστέρων πάνω από 90 % μετά από 1 ώρα. Χρησιμοποιώντας τις άλλες βάσεις, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, το ποσοστό μετατροπής δεν ξεπερνούσε το 66% (Πίνακας 7). Η καταλυτική δράση δεν είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη βασικότητα αυτών των ενώσεων, καθώς τα BEMP και Me₇P θα έπρεπε να είναι πιο

κατάλληλοι καταλύτες. Ωστόσο οι γουανιδίνες είναι πιο δραστικοί καταλύτες και η δραστικότητά τους ακολουθεί τη βασικότητά τους.

Σύμφωνα με τα παρατηρούμενα αποτελέσματα και τον μηχανισμό της βασικά καταλυόμενης αντίδρασης της μετεστεροποίησης (Σχήμα 11) φαίνεται ότι η καλή απόδοση του TBD, συγκρινόμενη με τα BEMP και Me₇P, σχετίζεται με την κινητική του δράση. Η καταλυτική πλευρά του TBD (ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων sp²N) είναι απρόσκοπτη (Σχήμα 13), επιτρέποντας εύκολη πρόσβαση της μεθανόλης με τη μεταφορά πρωτονίου, ενώ η στερεοχημική παρεμπόδιση που φαίνεται από τις τριαμινο(ιμινο)φωσφοράσες είναι τόσο σημαντική που είναι πρακτικά προσβάσιμη σε αλκυλικά μέσα, όπως ισοπροπυλικό βρωμίδιο, όπως επίσης κι εξαιρετικά ανθεκτικές στο να αντιδράσουν με θειονυλγλωριδιακά θειοφωσγένια (Schwesinger, 1985). Άλλες βάσεις όπως η 4-διμεθυλο-άμινο-πυριδίνη (DMAP), η πυριδίνη και η τριεθυλαμίνη έχουν επίσης μελετηθεί. Ωστόσο, ακόμη και σε συγκέντρωση 5 mol %, αυτές οι αμίνες δεν έδωσαν ικανοποιητικά ποσοστά μετατροπής. Η DMAP ήταν η πιο δραστική από αυτές τις βάσεις, παράγοντας μεθυλεστέρες σε ποσοστό 20% σε 1 ώρα.

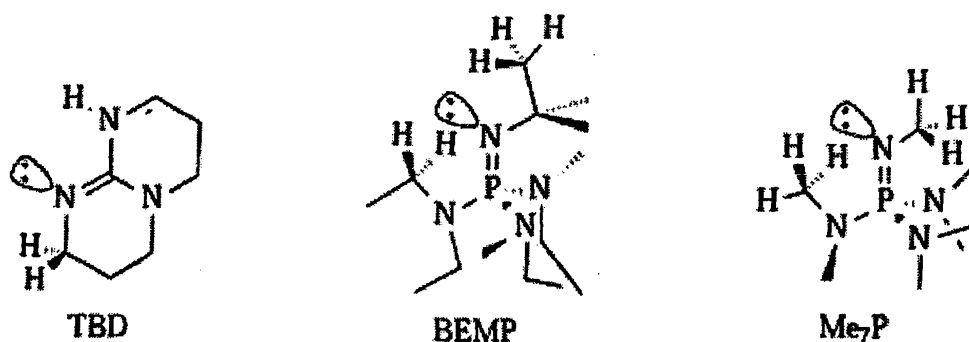
Σε μια δεύτερη σειρά πειραμάτων, η καταλυτική δράση του TBD συγκρίθηκε με αυτή των βιομηχανικών καταλυτών (NaOH και K₂CO₃) (Graille et al, 1985, Filip et al, 1992, Bajwa et al, 1985). Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας (Vargas et al, 1996) φαίνονται στον Πίνακα 8. Τα ποσοστά μετατροπής που αποκτήθηκαν με το TBD ήταν κοντά σε αυτά που παρατηρήθηκαν από το NaOH, χωρίς την παρουσία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων όπως σάπωνες. Όταν συγκρίθηκε με το K₂CO₃, το TBD ήταν πιο δραστικό, ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Παρόλο που το TBD είναι λιγότερο δραστικό από το μεθοξείδιο του νατρίου, η χρήση του δεν απαιτεί ειδικές συνθήκες.

2.9.5. Ετερογενώς καταλυόμενες αντιδράσεις

Το πλεονέκτημα της χρήσης γουανιδινών στην μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων είναι η ετερογενής παραγωγή τους σε οργανικά πολυμερή. Οι Schuchardt et al (1995) εξέτασαν κυρίως τη κυτταρίνη και τα πολυ(διβινυλ)βενζόλιο, όπως επίσης και τις γουανιδίνες που έχουν προέλθει από ετερογενή κατάλυση σε οργανικά πολυμερή.

Πίνακας 7: Σύγκριση της καταλυτικής δράσης μερικών γουανιδινών, αμιδινών και τριαμινο(ιμινο)φωσφορενίων στην αντίδραση μετεστεροποίησης του κραμβελαίου με μεθανόλη

Καταλύτης	Σχετική βασικότητα	pKa (CH ₃ CN) ⁴⁹	Ποσοστά (%) μετά από 1h
TBD	150	25.9	91
BEMP	6873	not available	66
Me ₇ P	4762	27.52	63
MTBD	43.65	25.43	47
DBU	3.4	24.32	32
TMG	0.95	23.30	18
DBN	1	23.79	4.5



Σχήμα 13: Στεreoχημική παρεμπόδιση των TBD, BEMP, Me₇P

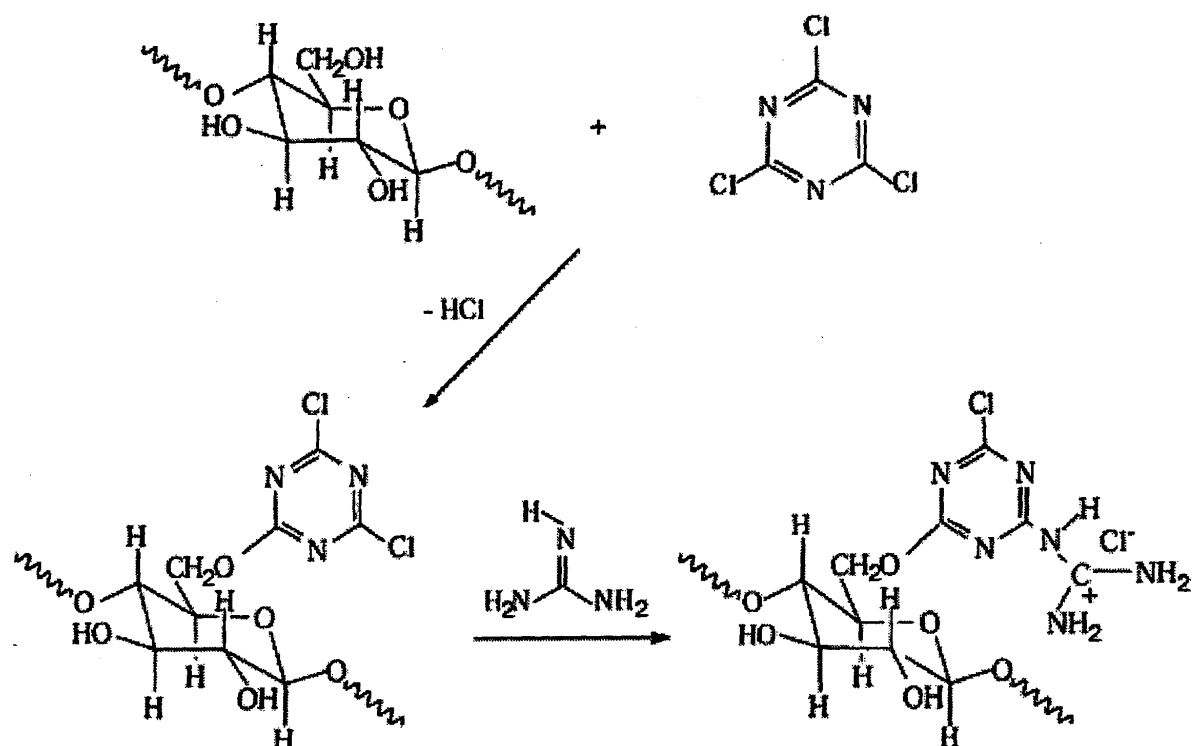
Πίνακας 8: Σύγκριση μεταξύ του TBD και των συμβατικών ανόργανων καταλυτών

Καταλύτης	Ποσοστά (%) μετά από 1 h
NaOH (1 mol%)	98.7
K ₂ CO ₃ (1 mol%)	84.0
K ₂ CO ₃ (2 mol%)	90.3
K ₂ CO ₃ (3 mol%)	92.4
TBD (1 mol%)	89.0
TBD (2 mol%)	91.4
TBD (3 mol%)	93.0

Η παραγωγή των γουανιδινών επιτεύχθηκε από την μικροκρυσταλλική κυτταρίνη που αντιδρά με κυανουρικό χλωρίδιο στη θέση C-6 (Σχήμα 14). Μετά την αποπρωτονίωση του άλατος της γουανιδίνης που σχηματίζεται, η γουανιδίνη που περιέχεται στην κυτταρίνη εμφανίζει μειωμένη δράση σε σχέση με τη γουανιδίνη στην ομογενή φάση, δίνοντας ποσοστό μετατροπής 30% μετά από μία ώρα, όταν χρησιμοποιήθηκε σε συγκέντρωση 5 mol% (Schuchardt et al, 1988). Η γουανιδίνη που περιέχεται στην κυτταρίνη χρησιμοποιήθηκε σε συνεχή αντιδραστήρα που περιείχε 100 g καταλύτη. Το μίγμα αλκοόλης / λαδιού (2:1) θερμάνθηκε στους 60 °C. Την πρώτη ώρα οι μεθυλεστέρες παράγονταν με γρήγορο ρυθμό (Schuchardt et al, 1988). Όμως η αντίδραση ήταν ατελής και ο διαχωρισμός των φάσεων εξαιρετικά δύσκολος. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στη διήθηση του καταλύτη είτε στην ατελή πρωτονίωση.

Έχει ερευνηθεί επίσης η καταλυτική δράση ορισμένων αλκυλογουανιδινών που έχουν παραχθεί ετερογενώς σε διαφορετικά πολυστυρενικά υποκατάστατα (Schuchardt et al, 1996). Τα πολυμερή που περιέχουν γουανιδίνη (Σχήμα 15) χρησιμοποιήθηκαν στην μετεστεροποίηση του ηλιελαίου με μεθανόλη. Η γουανιδίνη που παράχθηκε σε πηκτή πολυ(στυρεν/διβινυλβενζόλιο) με 1 meq Cl (πολυμερή I και II) δείχνει ελαφρώς μειωμένη δράση από αυτή των ομογενών αναλόγων αλλά επιτρέπει την ίδια υψηλή μετατροπή αλκυλεστέρων μετά από παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης. Ωστόσο η αργή διήθηση των πολυμερών επιτρέπει μόνο εννέα καταλυτικούς κύκλους (χρησιμοποιούνται εννέα φορές πριν απορριφθούν). Η γουανιδίνη που ετερογενήθηκε σε πολυστυρένιο με τη χρήση των πολυμερών III, IV ήταν λιγότερο δραστική. Το πολυμερές V, το οποίο είναι συμμετρικά υποκατεστημένο, εμφάνιζε δράση τόσο υψηλή όσο και το πολυμερές I. Όταν εισήχθηκε μια ακόμη μεθυλομάδα (πολυμερές VI) η δράση μειώθηκε ελαφρώς. Επιπλέον όλα τα πολυμερή με «ελεύθερο-άκρο» υπόκεινται σε αντιδράσεις υποκατάστασης κατά τη διάρκεια των κύκλων της ετερογενούς κατάλυσης και μετατρέπονται σε αδρανείς ενώσεις της γουανιδίνης.

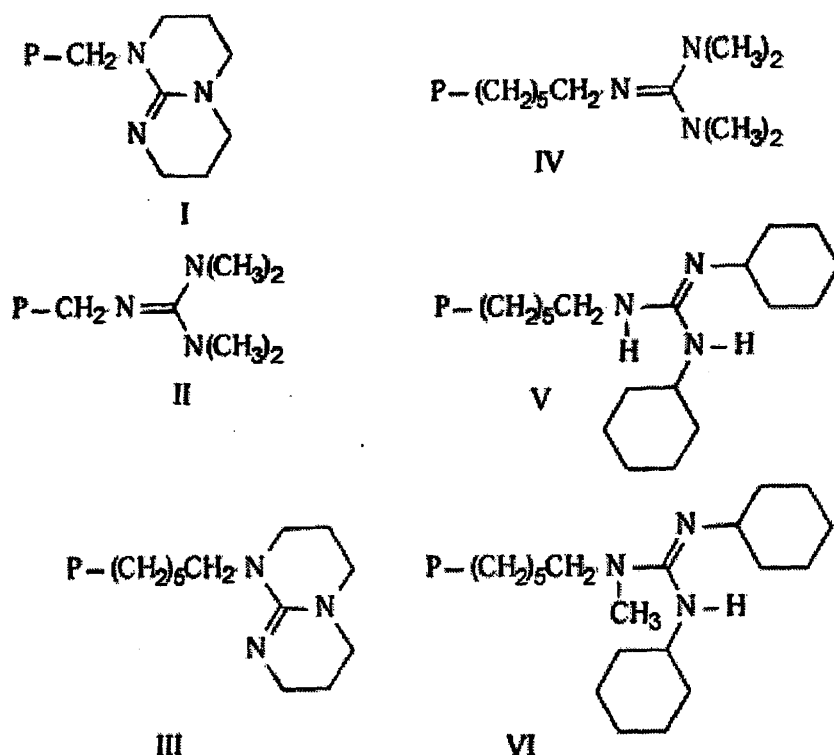
Η μειωμένη δραστηριότητα των πολυμερών I και II που περιέχουν γουανιδίνη σε σύγκριση με τους ομογενείς ομολόγους τους οφείλεται πιθανότατα στην υδροφοβικότητα των πολυμερικών αλυσίδων, η οποία μειώνει την συγκέντρωση της μεθανόλης και των δραστικών πλευρών του. Ωστόσο, σε παρατεταμένους χρόνους αντίδρασης, η καταλληλότητα των καταλυτών αυτών είναι πρακτικά η ίδια. Η χρήση των ελεύθερων άκρων (πολυμερή III-VI) αναμενόταν να βελτιώσει τη δράση του ετερογενούς καταλύτη. Ωστόσο το πολυμερές VI εμφανίζει την ίδια δραστηριότητα με τα πολυμερή II και III και είναι λιγότερο δραστικό από το πολυμερές I (Schuchardt et al, 1996).



Σχήμα 14: Ετερογενής κατάλυση της γουανιδίνης σε δραστική μικροκρυσταλλική κυτταρίνη

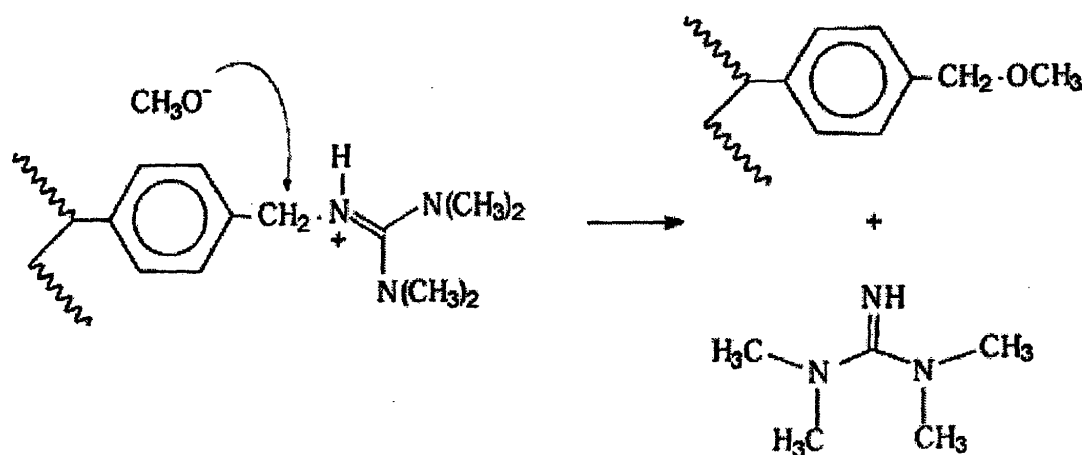
Πίνακας 9: Ολικός αριθμός κύκλου εργασιών και τελική συχνότητα που παρατηρήθηκε με τα πολυμερή που περιείχαν γουανιδίνη κατά τη μετεστεροποίηση του σογιελαίου με μεθανόλη

Catalyst	total turnover number ^{a, b} (number of cycles)	turnover frequency (h ⁻¹) ^c
I	124 (9)	15
II	118 (9)	12
III	36 (5)	13
IV	30 (4)	12
V	84 (6)	15
VI	42 (7)	14



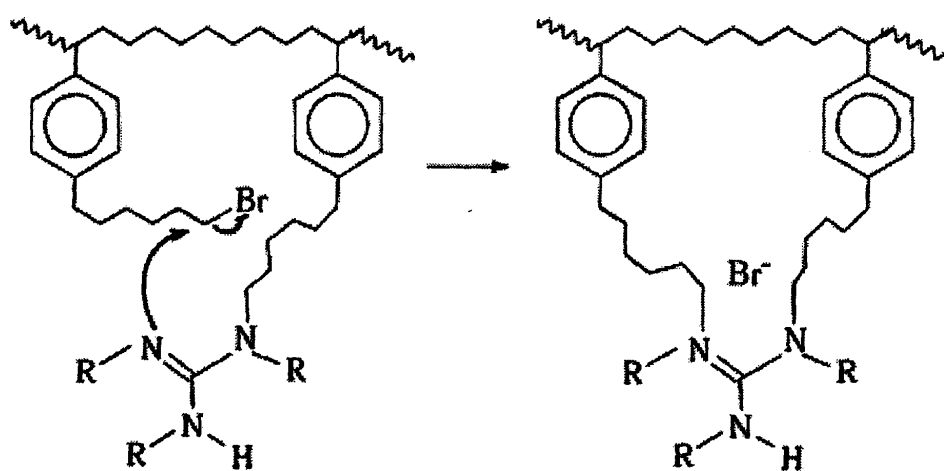
Σχήμα 15: Μοριακές δομές πολυστερενίων που περιέχουν γουανιδίνη

Παρά τη μικρότερη δράση τους από τα ομογενή ομολογά τους, όλα τα πολυμερή που περιέχουν γουανιδίνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλούς διαδοχικούς καταλυτικούς κύκλους (Schuchardt et al, 1996). Ωστόσο η απώλεια της δραστηριότητας οφείλεται στην ένωση των ελεύθερων άκρων της βάσης από το πολυμερές, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω. Τα πολυμερή I και II σχηματίζονται όταν το ελεύθερο άκρο της γουανιδίνης ενώνεται με την βενζυλική CH₂ ομάδα του πολυστυρενίου. Μετά την πρωτονίωση της βάσης, ο ηλεκτρόφιλος χαρακτήρας της μεθυλενομάδας αυξάνεται, κι έτσι γίνεται πιο δεκτικό στην πυρηνόφιλη επίθεση από τα ιόντα του μεθοξειδίου που υπάρχουν στο αντιδρόν μέσο. Η επίθεση αυτή οδηγεί στη μετακίνηση του γουανιδινικού τμήματος από το πολυμερές όπως φαίνεται στο Σχήμα 16. Η ένωση της γουανιδίνης από τα υπόλοιπα πολυμερη ακολουθεί παρόμοιο μηχανισμό.



Σχήμα 16: Διαχωρισμός του γουανιδινικού τμήματος από τα πολυμερή

Για τα πολυμερή που περιέχουν ένα ελεύθερο άκρο υπάρχει ένας επιπλέον παράγοντας που βοηθά στην απενεργοποίηση των υποτιθέμενων καταλυτών. Οι ελεύθερες βάσεις μπορούν να αντιδράσουν με ηλεκτρόφιλες ενεργές ομάδες παράγοντας ανενεργές γουανιδινικές ενώσεις (Schuchardt et al, 1995), όπως φαίνεται στο Σχήμα 17. Ωστόσο είναι πιθανή η αποπρωτονίωση αυτών των γουανιδινικών ενώσεων που μπορούν να σχηματίσουν διπλά ελεύθερα ενεργά άκρα της γουανιδίνης και η ένωση τους με το πολυμερές είναι λιγότερο πιθανή.



Σχήμα 17: Αντίδραση της ετερογενούς γουανιδίνης III-VI με μη αντιδρώντα 6-βρωμοεξυλ-υποκαταστάτες

Προκειμένου για τη συνεχή δέσμευση των γουανιδινών σε πολυμερή, οι Schuchardt et al (1996) περιέκλεισαν το TCG σε μορφή κάψουλας έπειτα από την αντίδραση της δικυκλοεξυλκαρβοδιιμιδίνης με την κυκλοεξυλαμίνη στους πόρους του ζεόλιθου Y. Η μορφή αυτή της γουανιδίνης εμφάνισε καλή καταλυτική δράση στην αντίδραση της βενζαλδεΰδης με την ακετόνη. Ωστόσο η δραστηριότητα στη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων είναι

χαμηλή (14% μετατροπή μετά από 5 ώρες) (Sercheli et al, 1997), καθώς η διάχυση των τριγλυκεριδίων στους πόρους του ζεόλιθου Y είναι αργή λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης.

2.9.6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη αντίδραση μετεστεροποίησης

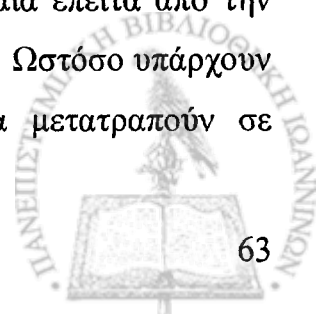
3.9.6.1 Επίδραση των ελεύθερων λιπαρών οξέων και της υγρασίας

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και η περιεχόμενη υγρασία αποτελούν καθοριστικές παραμέτρους για την εξέλιξη της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Για τις βασικά καταλυόμενες αντιδράσεις μετεστεροποίησης απαιτείται ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων μικρότερο από 1%. Όσο μεγαλύτερη είναι η οξύτητα, τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αλκυλεστέρες (Dorado et al, 2002).

Οι Ma et.al (1998) μελέτησαν την μετεστεροποίηση του λίπους των βοοειδών καταλυόμενη από NaOH παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων και υγρασίας. Χωρίς την παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων και της υγρασίας τα ποσοστά μετατροπής του λίπους σε μεθυλεστέρες ήταν πολύ υψηλότερα. Όταν το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων ήταν 0,6%, το ποσοστό μετατροπής του λίπους των βοοειδών σε μεθυλεστέρες ήταν μικρότερο από 5% ανεξάρτητα από το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας. Τα προϊόντα ήταν στερεά σε θερμοκρασία δωματίου, όπως ακριβώς και το ζωικό λίπος. Όταν προστέθηκε υγρασία σε ποσοστό 0.9%, χωρίς την προσθήκη ελεύθερων λιπαρών οξέων, το ποσοστό μετατροπής ήταν περίπου 17%.

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ πρέπει να πληρούν κάποιες απαραίτητες προϋποθέσεις. Τα τριγλυκερίδια πρέπει να έχουν χαμηλή οξύτητα και όλα τα υλικά πρέπει να είναι άνυδρα. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αλκαλικού καταλύτη NaOH μπορεί να μειώνει την υψηλή οξύτητα, αλλά η δημιουργία σάπωνος προκαλεί αύξηση στο ιξώδες ή στη δημιουργία πηκτής και δυσκολεύει το διαχωρισμό των μεθυλεστέρων από τη γλυκερόλη (Freedman et al, 1984). Όταν η αντίδραση δεν ακολουθεί τις προαναφερθείσες συνθήκες, το ποσοστό των παραγόμενων μεθυλεστέρων μειώνεται σημαντικά. Το υδροξείδιο και το μεθοξείδιο του καλίου ή του νατρίου πρέπει να διατηρούνται σε άνυδρες συνθήκες. Παρατεταμένη επαφή με τον αέρα μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητα αυτών των καταλυτών εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με την υγρασία κι του διοξειδίου του άνθρακα.

Το βιοντήζελ παρασκευάζεται κατά κύριο λόγο από εδωδιμα έλαια έπειτα από την κατεργασία του με μεθανόλη και την παρουσία ενός αλκαλικού καταλύτη. Ωστόσο υπάρχουν μεγάλες ποσότητες ελαίων χαμηλού κόστους, τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε

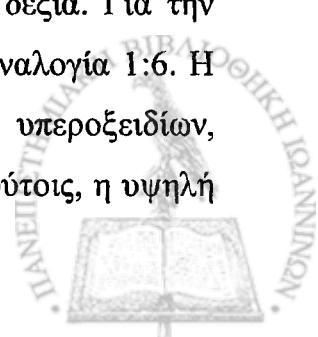


βιοντήζελ. Τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την αντίδραση μετατροπής, είναι το υψηλό ποσοστό σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα αυτά, χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση μετεστεροποίησης σε δύο στάδια. Αρχικά τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορούν να μετατραπούν σε μεθυλεστέρες με μια όξινα καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης και κατά το δεύτερο στάδιο, η αντίδραση μετεστεροποίησης ολοκληρώνεται χρησιμοποιώντας αλκαλικούς καταλύτες (Canacki et al, 2001). Η αρχική διαδικασία εφαρμόστηκε σε συνθετικό μίγμα που περιείχε 20-40% ελεύθερα λιπαρά οξέα, χρησιμοποιώντας παλμιτικό οξύ. Οι παράμετροι της διαδικασίας, όπως η μοριακή αναλογία της αλκοόλης με το λάδι, ο τύπος της αλκοόλης, η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου όξινου καταλύτη, ο χρόνος της αντίδρασης και το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων, μελετήθηκαν ώστε να προσδιοριστεί η καλύτερη μέθοδος για την παραγωγή μεθυλεστέρων από ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η μελέτη έδειξε ότι το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων πρέπει να είναι χαμηλότερο από 1%, ώστε η απόδοση μετατροπής να είναι η υψηλότερη δυνατή.

Οι Truck et.al (2002), ερεύνησαν την αρνητική επίδραση της αλκαλικά καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων που περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούν με τον βασικό καταλύτη δημιουργώντας σάπωνες, με αποτέλεσμα ένα μεγάλο μέρος του καταλύτη να εξουδετερώνεται και να χάνει τη δραστηριότητα του στην αντίδραση της μετεστεροποίησης. Το μεγάλο ποσοστό των ελευθέρων λιπαρών οξέων επεξεργάζεται με τη βασική φάση της γλυκερόλης έτσι ώστε να εξουδετερωθούν και να περάσουν στη φάση της γλυκερόλης ως πρωτοταγής αλκοόλες.

3.9.6.2 Η μοριακή αναλογία και ο τύπος της αλκοόλης

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης / τριγλυκεριδίου. Η στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης μετεστεροποίησης απαιτεί τρία μόρια αλκοόλης και ένα μόριο τριγλυκεριδίου έτσι ώστε να αποδοθούν τρία μόρια αλκυλικών μεθυλεστέρων κι ένα μόριο γλυκερόλης. Ωστόσο, η μετεστεροποίηση είναι μια αντίδραση κατά την οποία μεγάλη περίσσεια αλκοόλης απαιτείται για να μετατοπίσει την ισορροπία προς τα δεξιά. Για την μέγιστη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρα, απαιτείται μια μοριακή αναλογία 1:6. Η μοριακή αναλογία δεν έχει καμία επίδραση στον βαθμό οξύτητας, υπεροξειδίων, σαπωνοποίησης και ιωδίου των αλκυλεστέρων (Tomacevic et al, 2003). Εν τούτοις, η υψηλή



μοριακή αναλογία της αλκοόλης επί του τριγλυκεριδίου παρεμβαίνει στον διαχωρισμό των αλκυλεστέρων με τη γλυκερόλη επειδή προκαλεί αύξηση στη διαλυτότητα. Όταν η γλυκερίνη παραμένει στο διάλυμα, βοηθά στο να οδηγηθεί η αντίδραση ξανά προς τα αριστερά με αποτέλεσμα να μειωθεί το ποσοστό των αλκυλεστέρων. Η αντίδραση μετεστεροποίησης του ελαίου Cynara με αιθανόλη μελετήθηκε από τους Enciner et al (2002) σε όλες τις αναλογίες από 3:1 έως 15:1. Το ποσοστό των μεθυλεστέρων αυξάνονταν μέχρι τη μοριακή αναλογία 12:1. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε μοριακές αναλογίες μεταξύ 9:1 και 12:1. Για μοριακές αναλογίες μικρότερες του 6:1, η αντίδραση παρέμεινε ημιτελής. Για μοριακή αναλογία 15:1 ο διαχωρισμός της γλυκερίνης ήταν δύσκολος και το ποσοστό μετατροπής των αιθυλεστέρων μειωνόταν. Αυτό συνέβαινε διότι ένα μέρος της γλυκερόλης παρέμενε στη φάση του βιοντήζελ. Έτσι, μοριακή αναλογία 9:1 φαίνεται να είναι η πιο αποτελεσματική.

Ο αλκαλικά καταλύόμενος τρόπος παραγωγής των αιθυλεστέρων είναι πιο δύσκολος συγκρινόμενος με τον τρόπο παραγωγής των μεθυλεστέρων. Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός σταθερών γαλακτωμάτων κατά τη διάρκεια της αιθανόλυσης είναι προβληματικός. Η μεθανόλη και η αιθανόλη δεν είναι διαλυτές στα τριγλυκερίδια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το μίγμα της αντίδρασης απαιτεί συνήθως μηχανική ανάδευση ώστε να διευκολύνει τη μεταφορά. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, σχηματίζονται γαλακτώματα. Στην περίπτωση της μεθανόλυσης, τα γαλακτώματα αυτά διαλύονται γρήγορα κι εύκολα και σχηματίζουν ένα παχύ στρώμα γλυκερόλης και ένα μικρότερο στρώμα μεθυλεστέρων. Στην περίπτωση της αιθανόλυσης, τα γαλακτώματα αυτά είναι πιο σταθερά και δυσκολεύουν τον διαχωρισμό των αιθυλεστέρων (Zhou et al, 2003). Τα γαλακτώματα δημιουργούνται κυρίως από το σχηματισμό των ενδιάμεσων μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων, τα οποία έχουν ταυτόχρονα πολικές υδροξυλομάδες και μη πολικές ανθρακικές αλυσίδες. Τα ενδιάμεσα αυτά είναι ισχυροί επιφανειοδραστικοί παράγοντες. Στην πορεία της αλκοόλυσης, ο καταλύτης, είτε καυστικό νάτριο είτε καυστικό κάλιο, διαλύεται στην πολική αλκοολική φάση, και μεταφέρεται στα τριγλυκερίδια προκειμένου να αντιδράσουν. Όταν η συγκέντρωση αυτών των ενδιάμεσων φτάνει σε ένα κρίσιμο σημείο, τότε δημιουργούνται γαλακτώματα. Οι μεγάλες μη πολικές ομάδες της αιθανόλης, σε σύγκριση με τη μεθανόλη, εκτιμάται ότι είναι ο κρίσιμος παράγοντας στη σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση των μόνο-και δι- γλυκεριδίων είναι χαμηλή, τότε τα γαλακτώματα γίνονται ασταθή. Το γεγονός αυτό τονίζει την αναγκαιότητα να είναι η αντίδραση όσο το δυνατόν ολοκληρωμένη, για να μειώνει τη συγκέντρωση των μόνο- και δι-γλυκεριδίων.

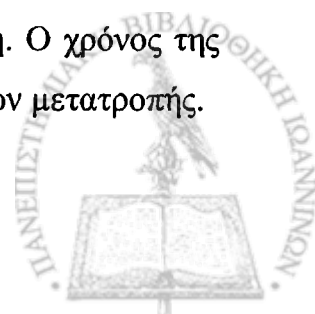
3.9.6.3 Η επίδραση του χρόνου της αντίδρασης και της θερμοκρασίας

Ο ρυθμός μετατροπής αυξάνει με τον χρόνο αντίδρασης. Οι Freedman et.al, (1984) μετεστεροποίησαν φιστίκια, βαμβακόσπορο, ηλιόσπορο και σόγια με μεθανόλη σε μοριακή αναλογία μεθανόλης:ελαίου 6:1, 0.5% καταλύτη μεθοξείδιο του νατρίου και θερμοκρασία 60°C. Παρατηρήθηκε ένα ποσοστό μετατροπής γύρω στο 80% μετά από ένα λεπτό αντίδρασης για τη σόγια και το ηλιέλαιο. Μετά από μία ώρα, τα ποσοστά μετατροπής ήταν παρόμοια και για τα τέσσερα φυτικά έλαια (93-98%). Οι Ma.et.al (1998) μελέτησαν την επίδραση του χρόνου της αντίδρασης μετεστεροποίησης του λίπους των βοοειδών με μεθανόλη. Η αντίδραση ήταν πολύ αργή κατά τη διάρκεια του πρώτου λεπτού, εξαιτίας της ανάμιξης και της διάχυσης της μεθανόλης στο λίπος. Μεταξύ ενός και πέντε λεπτών, η αντίδραση επιταχύνθηκε σημαντικά και το ποσοστό των μεθυλεστέρων αυξήθηκε στο 38%. Η παραγωγή των μεθυλεστέρων ολοκληρώθηκε σε 15 λεπτά. Τα δι- και μονο-γλυκερίδια αυξήθηκαν στην αρχή κι έπειτα μειώθηκαν. Στο τέλος το ποσοστό των μονογλυκεριδίων ήταν μεγαλύτερο αυτού των διγλυκεριδίων.

Η αντίδραση μετεστεροποίησης μπορεί να διεξαχθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες, εξαρτώμενη από το είδος του ελαίου που θα χρησιμοποιηθεί. Για τη μετεστεροποίηση ραφιναρισμένου λαδιού με μεθανόλη (αναλογία 6:1) και 1% NaOH, η αντίδραση μελετήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (Freedman et.al 1984). Μετά από 10 λεπτά, τα ποσοστά μετατροπής ήταν 94, 87 και 64% για τους 60, 45, και 32°C αντίστοιχα. Μετά από μία ώρα το ποσοστό μετατροπής ήταν ακριβώς το ίδιο για τους 60 και 45°C και λίγο μικρότερο για τους 32°C. Επομένως η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της αντίδρασης και το ποσοστό των μεθυλεστέρων (Ma et al, 1999).

3.9.6.4 Η ανάμειξη

Η ανάμειξη είναι πολύ σημαντική για την αντίδραση μετεστεροποίησης, καθώς τα λίπη και τα έλαια είναι αδιάλυτα το μεθανολικό διάλυμα του μεθοξειδίου του νατρίου. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της ανάμειξης στην αντίδραση μετεστεροποίησης του λίπους των βοοειδών από τους Ma et.al (1998) και παρατηρήθηκε ότι η αντίδραση δεν πραγματοποιούνταν όταν η ανάδευση ήταν αμελητέα. Για το λόγο αυτό απαιτείται έντονη ανάδευση (άνω των 600 rpm) προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Ο χρόνος της αντίδρασης ήταν ο ελεγκτικός παράγοντας για τον προσδιορισμό των ποσοστών μετατροπής.



Ένας εναλλακτικός τρόπος ανάδευσης, που χρησιμοποιήθηκε από αρκετούς ερευνητές (Stavarache et al, 2003 and 2005; Haas et al, 2004; Siatis et al, 2006), είναι και οι υπέρηχοι.

2.10 Χρήση υπερήχων στην ιατρική και χημική βιομηχανία (www.telsonic.com)

Η τεχνολογία των υπερήχων, που είναι μία από τις πιο διαδεδομένες και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές, βρίσκει σήμερα πλήθος εφαρμογών στη χημική, βιολογική, και ιατρική βιομηχανία. Αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρέως σε αέρια, υγρά και στερεά υποστρώματα. Οι τρεις πιο σημαντικές εφαρμογές της υπερηχοχημείας είναι η συγκόλληση, ο καθαρισμός και η κοσκίνιση.

2.10.1. Η τεχνολογία της υπερηχοχημείας (www.telsonic.com)

Η τεχνολογία της υπερηχοχημείας μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για παράδειγμα, στη μείωση του μεγέθους διαφόρων σωμάτων, σκόνης και γαλακτωμάτων καθώς και σε άλλες εφαρμογές. Μια πραγματικά μοναδική εφαρμογή της υπερηχοχημείας είναι η δράση και η επιτάχυνση χημικών και πετροχημικών αντιδράσεων καθώς και των αντιδράσεων πολυμερισμού. Στη χημική σύνθεση, η υπερηχοχημεία υποστηρίζει τα οργανομεταλλικά ενδιάμεσα προϊόντα και τους περισσότερους τύπους των καταλυτικών διαδικασιών συμπεριλαμβανομένου της μεταφοράς φάσης στα στερεά βασικά υποστρώματα και ένζυμα. Οι υπέρηχοι συμβάλλουν επίσης στην επιτάχυνση ετερογενών αντιδράσεων, στον καθαρισμό μικροδομικών υλικών στη μεταλλουργία, στον απαερισμό διαλυμάτων και στη μείωση της τάσης των συγκολλόμενων επιφανειών. Σε μεγάλο αριθμό ηλεκτροχημικών διεργασιών, η υπερηχοχημεία βελτιώνει την ηλεκτρική διαπερατότητα και συμβάλλει στην πρόληψη της ηλεκτροδιακής μόλυνσης. Επιπλέον οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται για την ανάμειξη και ομογενοποίηση, στην ξήρανση και την ψύξη καθώς επίσης και στον τεμαχισμό κρεάτων και γενικότερα στη βιομηχανία τροφίμων.

Στον τομέα της βιοτεχνολογίας, η υπερηχοχημεία χρησιμοποιείται στην ενεργοποίηση (ή στην αδρανοποίηση) ενζύμων καθώς επίσης και στον χειρισμό ή διαχωρισμό των βιολογικών ενζύμων.

2.11 Η επίδραση άλλων οργανικών συνδυάσεων

Η βασικά καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης του σογιελαίου με καταλύτη μεθοξείδιο του νατρίου στους 40 °C (μοριακή αναλογία μεθανόλης / ελαίου 6:1) απέδειξε ότι

ο σχηματισμός μεθυλεστέρων είναι πιο αργή διαδικασία απ' όπi η αντίστοιχη αντίδραση βουτανόλησης τους 30°C. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός της δημιουργίας δύο φάσεων και ως εκ τούτου η μεθανόλυση συμβαίνει μόνο στη μεθανολική φάση. Μικρή συγκέντρωση ελαίου στη μεθανόλη προκαλεί αργό ρυθμό στην αντίδραση. Τα ενδιάμεσα μονο- και δι-γλυκερίδια παραμένουν στη μεθανολική φάση και αντιδρούν.

Για να διεξαχθεί η αντίδραση της μεθανόλυσης σε μία φάση, δοκιμάστηκαν κάποιοι οργανικοί συνδιαλύτες, όπως το τετραυδροφουράνιο, το 1,4 διοξάνιο και ο διαιθυλαιθέρας. Σε ένα μίγμα 6:1 μεθανόλης-ελαίου, η προσθήκη 1.25 όγκου τετραυδροφουρανίου για κάθε όγκο μεθανόλης οδήγησε στη δημιουργία συστήματος μίας φάσης, κατά την οποία η αντίδραση της μεθανόλυσης επιταχύνθηκε δραματικά και πραγματοποιήθηκε τόσο γρήγορα όσο και η βουτανόλυση. Πρακτικά, το τετραυδροφουράνιο επιλέχθηκε επειδή το σημείο ζέσεως του (67 °C) είναι μόλις δύο βαθμούς υψηλότερο από αυτό της μεθανόλης. Επομένως στο τέλος της αντίδρασης η μεθανόλη που δεν αντέδρασε και το τετραυδροφουράνιο μπορούν να συλλεχθούν και να ανακυκλωθούν (Boocock et al, 1996).

Χρησιμοποιώντας τετραυδροφουράνιο, η μετεστεροποίηση του σογιελαίου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μεθανολικών διαλυμάτων καυστικού νατρίου σε διάφορες συγκεντρώσεις. Το ποσοστό των μεθυλεστέρων μετά από ένα λεπτό με τη χρήση 1.1, 1.3, 1.4 και 2.0% μεθανολικού διαλύματος καυστικού νατρίου ήταν 82.5, 85, 87, και 96.2% αντίστοιχα. Παρομοίως, η μετεστεροποίηση του καλαμποκελαίου χρησιμοποιώντας τετραυδροφουράνιο και μεθανόλη σε αναλογία 0.87 με 1% καυστικό νάτριο σαν καταλύτη, η μετατροπή ήταν 99% σε 1 λεπτό ((Boocock et al, 1998).

Επιπλέον ερευνήθηκε μια βελτιωμένη αντίδραση μεθανόλυσης και αιθανόλυσης των τριγλυκεριδίων που βρίσκονται στα φυτικά και ζωικά λίπη και έλαια. Η διαδικασία περιλαμβάνει διαλυτοποίηση των λιπών ή των ελαίων σε μεθανόλη ή αιθανόλη με την προσθήκη ενός οργανικού συνδιαλύτη, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μία φάση, και την προσθήκη κατάλληλου καταλύτη. Η αντίδραση πραγματοποιείται ταχύτατα –συνήθως απαιτούνται λιγότερα από 20 λεπτά- σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ατμοσφαιρική πίεση και απουσία ανάδευσης. Η προσθήκη του συνδιαλύτη αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης, καθιστώντας το έλαιο διαλυτό στη μεθανόλη. Οι δημιουργούμενοι μονοαλκυλεστέρες που δημιουργήθηκαν μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως βιοκαύσιμα (Boocock et al, 2001).



2.12 Η αντίδραση μετεστεροποίησης σε διαφορετικές σύνθηκες

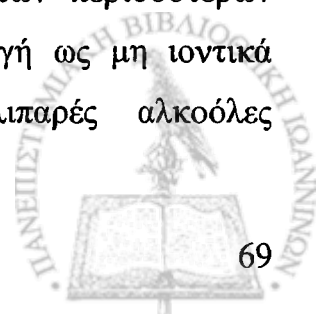
Το φοινικέλαιο μετεστεροποιήθηκε στους 70°C σε οργανικό διαλύτη (τολουόλιο) με τη βοήθεια μεθοξειδίου του νατρίου που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης. Η ιδανική αναλογία τολουολίου με το έλαιο ήταν 1:1 (v/v). Όταν η αναλογία μεθανόλης-ελαίου ήταν 13:1, η αντίδραση μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 1 λεπτό και το ποσοστό των μεθυλεστέρων ήταν 96%. Σε υψηλότερες αναλογίες (17:1), η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 15 δευτερόλεπτα με ποσοστό ανάκτησης 99%. Για χαμηλότερες μοριακές αναλογίες μεθανόλης ελαίου (9:1 και 5.8:1), τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων ήταν 84 και 58% αντίστοιχα. Το βενζόλιο είναι κι αυτό ένας πολύ καλός συνδιαλύτης αλλά τα ποσοστά των μεθυλεστέρων ήταν λίγο χαμηλότερα από τα αντίστοιχα με τη χρήση τολουολίου. Το τετραϋδροφουράνιο δεν επιτάχυνε την ταχύτητα της αντίδρασης (Krisnangkura et al, 1992).

Επιπλέον μελετήθηκε η απευθείας μεθανόλυση των τριγλυκεριδίων με συνεχόμενη ροή διοξειδίου του άνθρακα σε ακινητοποιημένη λιπάση. Το αντιδρόν σύστημα αποτελείτο από δύο αντλίες-υποδοχείς για την προσθήκη της λιπάσης και από δύο ακόμη αντλίες για την διανομή του CO_2 σε πίεση 24.1 MPa. Το καλαμποκέλαιο μεταφέρθηκε στο διοξείδιο του άνθρακα με ταχύτητα 4 $\mu\text{L}/\text{min}$ και η μεθανόλη μεταφέρθηκε με ταχύτητα 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ για την παραγωγή μεθυλεστέρων σε ποσοστό μεγαλύτερο του 98%. Απευθείας μεθανόλυση των νιφάδων σόγιας έδωσε παρόμοιο ποσοστό μεθυλεστέρων. Η μεθανόλυση αυτή πραγματοποιήθηκε σε πίεση 17.2 MPa και σε θερμοκρασία 50°C (Jackson et al 1996).

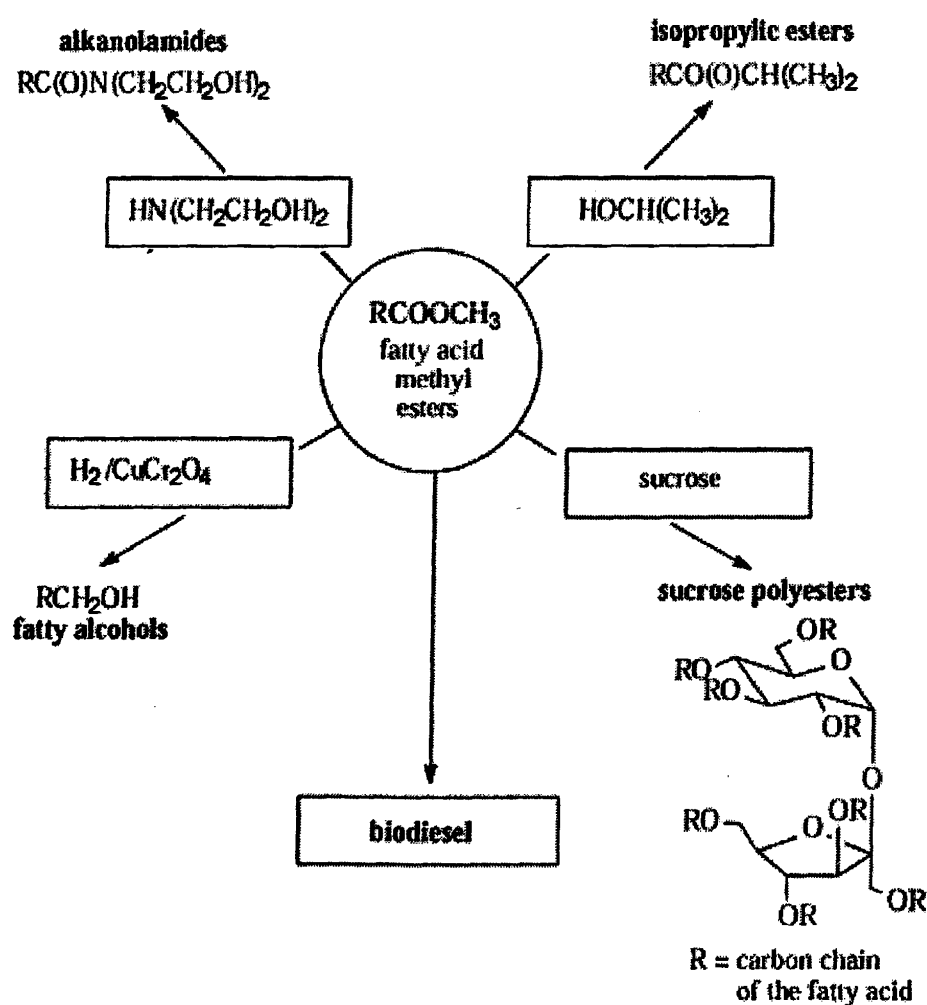
Η μετεστεροποίηση του κραμβελαίου, με την προσθήκη μεθανόλης, έλαβε χώρα χωρίς την παρουσία καταλύτη. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα τύπου batch στους 350-400 $^{\circ}\text{C}$ και σε πίεση 45-65 MPa. Η μοριακή αναλογία μεθανόλης/λαδιού ήταν 42:1. Από το πείραμα αυτό αποδείχθηκε ότι η αντίδραση μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε σε 450 δευτερόλεπτα, παράγοντας ποσοστό μεθυλεστέρων παρόμοιο με το αντίστοιχο ποσοστό έπειτα από τη χρήση ενός αλκαλικού καταλύτη (Saka et al, 2001).

2.13 Οι αλκυλεστέρες των λιπαρών οξέων ως πρώτες ύλες στη βιομηχανία

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων μπορούν να μετατραπούν σε πολύ χρήσιμες πρώτες ύλες για περαιτέρω σύνθεση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 18 (Farris, 1979). Τα αλκανοαμίδια, η παρασκευή των οποίων απαιτεί την κατανάλωση των περισσότερων μεθυλεστέρων που παράγονται παγκοσμίως, έχουν απευθείας εφαρμογή ως μη ιοντικά υποστρώματα, γαλακτωματοποιητές, πλαστικοποιητές κλπ. Οι λιπαρές αλκοόλες



εφαρμόζονται ως φαρμακευτικά και καλλυντικά πρόσθετα (C_{16} - C_{18}) (Farris, 1979), όπως επίσης κι ως λιπαντικά πρόσθετα και ως πλαστικοποιητές (C_6 - C_{12}), εξαρτώμενοι από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Οι ισοπροπυλικοί εστέρες εφαρμόζονται επίσης ως πλαστικοποιητές και ως μαλακτικά (Farris, 1979). Ωστόσο δεν μπορούν να παρασκευαστούν με ένα συμβατικό τρόπο με την εστεροποίηση των λιπαρών οξέων, όπως σχηματίζεται ένα αζεοτροπικό μίγμα από νερό και ισοπροπανόλη, αποφεύγοντας την ανακύκλωση της αλκοόλης. Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων χρησιμοποιούνται επιπλέον στη σύνθεση των υδρογονανθράκων των εστέρων των λιπαρών οξέων (πολυεστέρες της ζαχαρόζης), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως απορρυπαντικά ή ως εδώδιμα μη-θερμιδικά έλαια (Donnelly et al, 1988, Jandacek et al, 1991) ή ως εναλλακτικά καύσιμα υποκαταστατα στους πετρελαιοκίνητους κινητήρες (biodiesel) (Peterson et al, 1984, Mittelbach et al, 1988, Staat et al, 1993).



Σχήμα 18: Μερικές εφαρμογές των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Αναλυτικές μέθοδοι για
τον ποιοτικό και ποσοτικό
προσδιορισμό της
αντίδρασης
μετετεροποίησης.

3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΕΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Πολλές αναλυτικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση μιγμάτων που περιέχουν μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων.

3.1 Αέρια χρωματογραφία

Τα τελευταία χρόνια έχει εφαρμοστεί η αέρια χρωματογραφία για τον ταυτόχρονο ποσοτικό προσδιορισμό της γλυκερόλης και των μεθυλεστέρων των μονο-, δι- και τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων. Η τριμεθυλοपुरιτίωση της γλυκερόλης και των μονο- και δι-γλυκεριδίων, που προσδιορίζεται με αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιώντας τριχοειδή σωλήνα 10m, με στατική φάση, φιλμ DB-5 0.1 μm , επιτρέπει την ανάλυση με μια απλή ροή δείγματος.

Κατα κανόνα, η γλυκερόλη και τα μονο-, δι- και τρι- γλυκερίδια μπορούν να προσδιοριστούν σε υψηλές, αδρανείς στήλες περιέχουσες μια μη πολική, στατική φάση. Η τριμεθυλοपुरιτίωση των υδροξειλομάδων της γλυκερόλης και των μόνο και διγλυκεριδίων διασφαλίζει άριστες κορυφές, καλή ανάκτηση και χαμηλά όρια ανίχνευσης με αποτέλεσμα την εκπληκτική βελτίωση της ταχύτητας της μεθόδου. Για την πλήρη πुरιτίωση της γλυκερόλης και των γλυκεριδίων οι συνθήκες της αντίδρασης πρέπει να ελέγχονται πολύ προσεκτικά. Εκτενής μελέτη της πुरιτίωσης των γλυκεριδίων έδειξε ότι οι κατάλληλες συνθήκες για την πुरιτίωση είναι οι εξής: 1) Χρήση του δις-τριμεθυλοपुरιτο-τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA) ως μέσου πुरιτίωσης, προσθήκη πुरιδίνης ή διμεθυλοφορμαμίδιο και θέρμανση στους 70 $^{\circ}\text{C}$ για 15 λεπτά. 2) BSTFA + 1% τριμεθυλχλωροपुरίτιο ως μέσο πुरιτίωσης, προσθήκη πुरιδίνης και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 15 λεπτά. 3) χρήση N-μεθυλο-N-τριμεθυλοपुरιτο-τριφθοροακεταμίδιο (MSTFA) ως μέσο πुरιτίωσης και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 15 λεπτά. 4) MSTFA και θέρμανση στους 70 $^{\circ}\text{C}$ για 15 λεπτά. Το εσωτερικό πρότυπο 1,2,4-βουτανοτριόλη αποτελεί έναν πολύ ευαίσθητο δείκτη για τον προσδιορισμό τέλειων ή ατελών αντιδράσεων (Plank et al, 1995) . Σε περίπτωση ανεπαρκούς πुरιτίωσης η κορυφή της 1,2,4-βουτανοτριόλης εμφανίζεται διασπασμένη και το ύψος της δραστηκά μειωμένο.

Ο Mittelbach (1993) προετοίμασε το δείγμα αναμειγνύοντας 100-500 μl μεθυλεστέρων του κραμβελαίου (εξαρτάται από το περιεχόμενο σε γλυκερόλη) με 100 μl 1,4-βουτανοδιόλη



ως πρότυπο διάλυμα σε N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (περίπου 0.1mg 1,4-βουτανοδιόλη / ml) και 600-200μl του DMF. Τελικά 200μl του BSTFA προστέθηκαν μέχρι τελικού όγκου 1ml, το μίγμα αναμείχθηκε δυνατά και κλάσμα 2 μl εισήχθησαν στον αέριο χρωματογράφο. Η χρήση πρόσφατου διαλύματος BSTFA εγγυάται τον ποσοτικό προσδιορισμό. Η τριχοειδής στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν πυριτίου, 60m X 0.25mm, 0.25μm DB 5 συγκρατούμενη από φιλμ 0.25μm με 100% πολυμεθυλοσιλοξάνιο (Boocock et al, 2001).

Αρκετές μελέτες για τον ποσοτικό προσδιορισμό του βιοντήζελ με αέριο χρωματογράφο πραγματοποιήθηκαν με ανιχνευτές ιονισμού-φλόγας (FID), παρόλο που η χρήση ανιχνευτή μάζας θα διέλυε κάθε αμφιβολία για τη φύση των εκλουόμενων υλικών, καθώς το φάσμα μάζας της κάθε ένωσης είναι ξεχωριστό (Knothe et al, 1996).

3.2 Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης

Το κύριο πλεονέκτημα της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης σε σύγκριση με την αέρια χρωματογραφία είναι ο μικρότερος χρόνος και οι μικρότερες ποσότητες αντιδραστηρίων που καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Η πρώτη μελέτη προσδιορισμού των μεθυλεστέρων των μονο-, δι-, και τριγλυκεριδίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ισοκρατικής υγρής χρωματογραφίας. Ο προσδιορισμός επιτεύχθηκε με στήλη πυριτίου τροποποιημένη με κυάνιο. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν χλωροφόρμιο σε αιθανόλη σε αναλογία 0.6%. Το σύστημα αυτό χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μόνο-, δι-, και τρι-γλυκεριδίων, καθώς επίσης και των μεθυλεστέρων τους. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκε και ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης μετεστεροποίησης (Trathnigg et al, 1990).

Η HPLC με παλλόμενο αμπερομετρικό ανιχνευτή (το όριο ανίχνευσης είναι συνήθως 10-100 φορές χαμηλότερο από τον αμπερομετρικό ανιχνευτή με όριο ανίχνευσης 1μg/g) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ποσότητας της ελεύθερης γλυκερόλης που υπάρχει στους εστέρες των φυτικών ελαίων. Η HPLC με παλλόμενο αμπερομετρικό ανιχνευτή αποδείχθηκε ότι είναι απλή, γρήγορη και ακριβής (Lozano et al, 1996). Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη της ευαισθησία και η δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού της υπολλειπόμενης αλκοόλης (Knothe et al, 2001).

Σε ένα μεγάλο αριθμό μελετών (Holcapek et al, 1999, Meher et al 2004) χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης-ανάστροφης φάσης, για τον προσδιορισμό των συστατικών που παράγονται κατά την αντίδραση μετεστεροποίησης, με

διάφορες μεθόδους ανίχνευσης: ανιχνευτή-UV στα 205 nm κι ενός χημικά ιοντισμένου φασματογράφου μάζας ατμοσφαιρικής πίεσης. Χρησιμοποιήθηκαν δύο βαθμωτά συστήματα διαλυτών: το πρώτο αποτελούνταν από ένα μη υδατικό σύστημα ανάστροφης φάσης με διαλύτες μεθανόλη και διάλυμα 2-προπανόλη:εξάνιο (5:4, v/v) και το δεύτερο αποτελούνταν από νερό, ακετονιτρίλιο και διάλυμα 2-προπανόλη:εξάνιο (5:4, v/v). Το πρώτο σύστημα διαλυτών χρησιμοποιήθηκε για τον ταχύτατο ποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

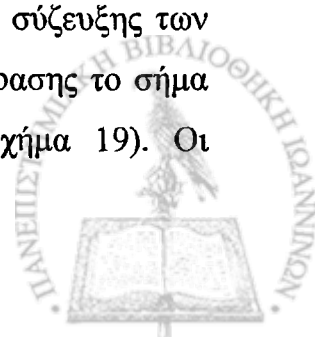
Ο ποσοτικός προσδιορισμός των μονο-,δι- και τρι-γλυκεριδίων του κραμβελαίου πραγματοποιήθηκε με HPLC και με ανιχνευτή UV στα 205nm από τους Komers et al (2001). Το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκε ήταν Α (ακετονιτρίλιο:νερό 80:20), Β (ακετονιτρίλιο) και C (εξάνιο: 2-προπανόλη 40:50). Οι Nouredini et al (1997) χρησιμοποίησαν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης για την ανάλυση του βιοντήζελ που παράχθηκε από το σογιέλαιο. Η κινητή φάση αποτελούνταν από μεθανόλη και ακετονιτρίλιο.

3.3 Χρωματογραφία πηκτής (GPC)

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό όλων των προϊόντων της αντίδρασης μετεστεροποίησης- μόνο-, δι-, τρι-γλυκεριδίων, γλυκερόλης και μεθυλεστέρων-ήταν η χρωματογραφία πηκτής με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (Darnoko et al, 2001). Η κινητή φάση ήταν τετραϋδροφουράνιο HPLC με ταχύτητα ροής 0.5 ml/min και ο όγκος του ενέσιμου δείγματος ήταν 10μl. Η προετοιμασία του δείγματος περιλάμβανε μόνο διάλυση του δείγματος κι εξουδετέρωση. Για την ανάλυση χρησιμοποιηθήκαν 300mg μετεστεροποιημένου δείγματος τα οποία υδrolύθηκαν με τετραϋδροφουράνιο HPLC που περιείχε μια σταγόνα HCl 0.6N. Τα δείγματα φυλάχθηκαν σε θερμοκρασία 20°C μέχρι την ανάλυση. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ήταν καλή με τυπική απόκλιση που κυμαίνονταν μεταξύ 0.27-3.87% (Fillieres et al, 1995).

3.4 Η μέθοδος ¹H NMR

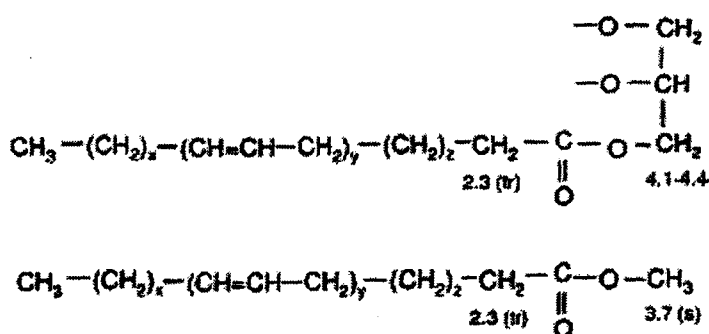
Η πρώτη μελέτη για τον φασματοσκοπικό προσδιορισμό των ποσοστών των προϊόντων της αντίδρασης μετεστεροποίησης με ¹H NMR, πραγματοποιήθηκε από τους Gelbard et al (1995). Το σήμα των τριγλυκεριδίων εμφανίστηκε στα 2.3 ppm εξαιτίας της σύζευξης των μεθυλενικών πρωτονίων στις εστερικές ομάδες, ενώ μετά το τέλος της αντίδρασης το σήμα των μεθοξυ-πρωτονίων των μεθυλεστέρων εμφανίστηκε στα 3.7 ppm (Σχήμα 19). Οι



ερευνητές αυτοί χρησιμοποίησαν τα εμβαδά των σημάτων των μεθυλενικών και των μεθοξυ-πρωτονίων για να υπολογίσουν το ποσοστό μετατροπής της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Η εξίσωση που χρησιμοποίησαν ήταν η εξής:

$$C = 100 \times 2A_{ME} / 3A_{CH_2}$$

όπου C είναι το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες, A_{ME} είναι το εμβαδό του σήματος των μεθυλενικών πρωτονίων και A_{CH_2} είναι το εμβαδό του σήματος των μεθοξυ-πρωτονίων. Οι συντελεστές 2 και 3 προέκυψαν από το γεγονός οι μεθυλενικοί άνθρακες δίνουν δύο πρωτόνια, ενώ οι μεθανολικοί άνθρακες δίνουν 3 πρωτόνια.



Σχήμα 19: θέση των πρωτονίων μετάθεσης στην αντίδραση μετεστεροποίησης

3.5 NIR φασματοσκοπική μέθοδος

Πολύ πρόσφατα οι Knothe et al (1999), χρησιμοποίησαν την NIR φασματοσκοπική μέθοδο για τον ποσοτικό προσδιορισμό της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Η βασική αρχή για τον ποσοτικό αυτό προσδιορισμό είναι τα διαφορετικά φάσματα NIR των προϊόντων της αντίδρασης. Στα μήκη κύματος 6005 cm^{-1} και $4425-4430\text{ cm}^{-1}$, οι μεθυλεστέρες εμφανίζουν κορυφές, ενώ τα τριγλυκερίδια εμφανίζουν κυρτώματα. Οι αιθυλεστέρες είναι επίσης διακριτοί από αυτό το φάσμα. Χρησιμοποιώντας κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα είναι δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός των ποσοστών μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Η απορρόφηση στα 6005 cm^{-1} έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τα 4425 cm^{-1} .

Τα φάσματα NIR πάρθηκαν με τη βοήθεια ενός ηλεκτροδίου από οπτικές ίνες που ήταν προσαρμοσμένο στο φασματοφωτόμετρο και η απόκτησή τους ήταν σχετικά εύκολη και σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα.

Ενώ στην πρώτη τους ερευνητική εργασία οι Knothe et al (1999) χρησιμοποίησαν μόνο τη φασματοσκοπία NIR για τον ποσοτικό προσδιορισμό της αντίδρασης μετεστεροποίησης, στη δεύτερη εργασία τους το 2000 χρησιμοποίησαν ένα συνδυασμό φασματοσκοπίας NIR και $^1\text{H-NMR}$. Τα αποτελέσματα και των δύο ερευνητικών εργασιών, που εξήχθησαν από απλές εξισώσεις, ήταν σε πλήρη συμφωνία. Δύο προσεγγίσεις με φασματοσκοπία NMR αναπτύχθηκαν, η πρώτη χρησιμοποιώντας τα πρωτόνια των μεθυλεστέρων (κορυφή στα 3.6 ppm) και η δεύτερη χρησιμοποιώντας τα πρωτόνια των ατόμων άνθρακα που βρίσκονται δίπλα στην γλυκερόλη ($\alpha\text{-CH}_2$ στα 2.3 ppm). Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για την δεύτερη προσέγγιση ήταν η εξής:

$$C = 100 \times (5 \times I_{\text{ME}}) / (5 \times I_{\text{ME}} + 9 \times I_{\text{TAG}})$$

όπου C είναι το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες, I_{ME} το εμβαδό των κορυφών των μεθυλεστέρων και I_{TAG} το εμβαδό των κορυφών των γλυκεριδίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Ετερογενής

κατάλυση

4 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

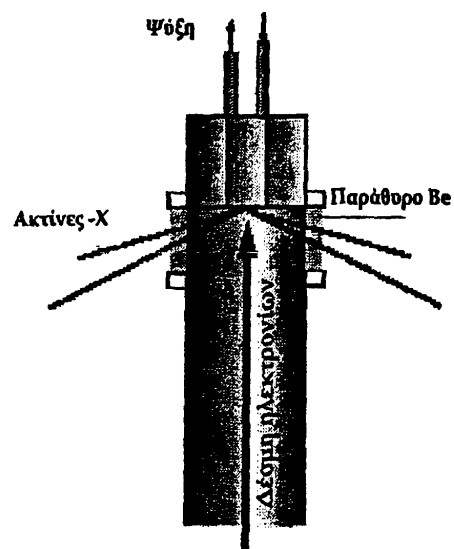
4.1 Χαρακτηρισμός υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες στην αντίδραση μετεστεροποίησης

4.1.1. 1.1 Περίθλαση ακτίνων - X (XRD)

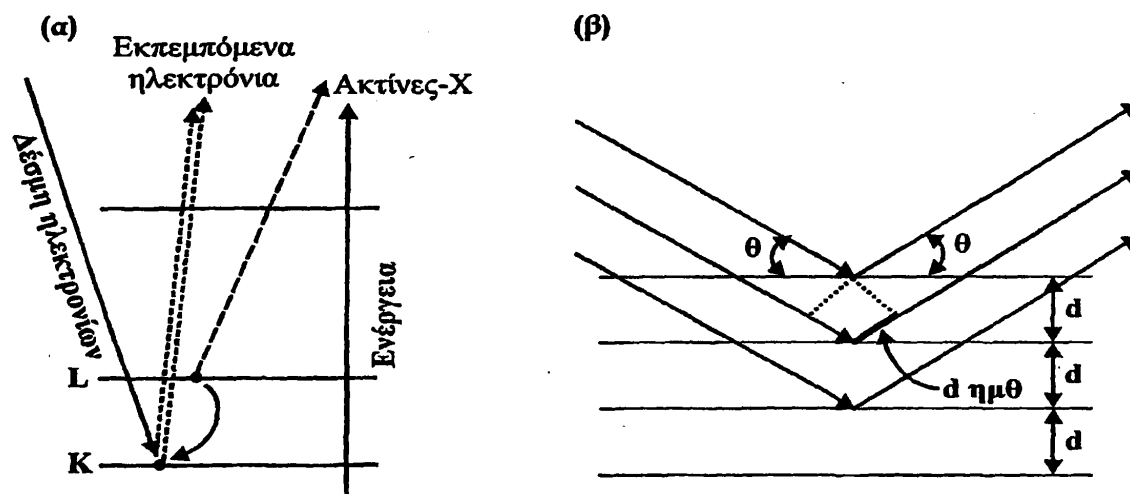
Οι ακτίνες-X (Röntgen, 1985) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=10^{-10}$ m και παράγονται με βομβαρδισμό ενός μετάλλου από δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η διαδικασία παραγωγής ακτίνων-X παρίσταται στο Σχήμα 20. Η επιβράδυνση της δέσμης κατά την πρόσκρουση αυτής σε μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας καλούμενο *Bremsstrahlung* (Brems: επιβράδυνση, strahlung: εκπομπή) στο οποίο κυριαρχούν οι οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλουν την ύπαρξή τους στις συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα άτομα του μετάλλου κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με τη μορφή ακτινοβολίας. Εάν η ηλεκτρονιακή θέση που πληρώνεται είναι στη στοιβάδα K ($n=1$) οι ακτίνες X καλούνται K-ακτινοβολία. Παρόμοια για τις μεταπτώσεις στις στοιβάδες L ($n=2$) και M ($n=3$), έχουμε L και M ακτινοβολία αντίστοιχα. Σχηματικά η βασική αρχή εκπομπής φαίνεται στο Σχήμα 21.

Το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Καθώς η δέσμη των ακτίνων X προσκρούει στην μεταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο πρώτο στρώμα της κρυσταλλικής επιφάνειας, ένα άλλο στρώμα σκεδάζεται από άτομα που βρίσκονται στο δεύτερο στρώμα κ.ο.κ και ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο. Επειδή τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες X έχουν μια ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους με αποτέλεσμα να προκαλείται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης. Οι μόνες διευθύνσεις σκέδασης στις οποίες δε συμβαίνει απόσβεση είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής.





Σχήμα 20: Παραγωγή ακτίνων X με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου από δέσμη ηλεκτρονίων. Το βηρύλλιο είναι διαφανές στις ακτίνες X λόγω του μικρού αριθμού ηλεκτρονίων στα άτομα αυτού και χρησιμοποιείται σαν παράθυρο.

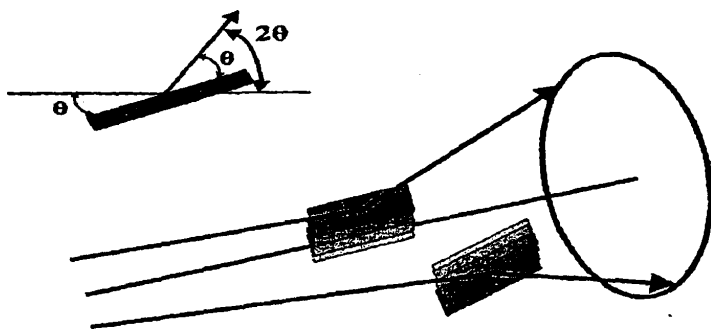


Σχήμα 21: Σχηματική παράσταση (α) βασικής αρχής εκπομπής ακτίνων X και β) σκέδαση της δέσμης των ακτίνων X από διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα

Η απαίτηση για συμβολή εκφράστηκε από τον Bragg (Atkins et al, 2002) και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την ακόλουθη σχέση, η οποία είναι γνωστή και ως νόμος του Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

όπου λ – το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d_{hkl} – η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση, θ – η γωνία πρόσπτωσης και n – μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Συνήθως δεν υπάρχουν διαθέσιμοι μεγάλοι κρύσταλλοι ενός υλικού με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται το δείγμα με μορφή σκόνης σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Peter Debye και Paul Scherrer. Βασικές απαιτήσεις της τεχνικής αυτής είναι (α) η χρήση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X και (β) η χρήση δείγματος σωματιδίων με μεγάλο αριθμό κρυστάλλων τυχαίου προσανατολισμού το οποίο περιστρέφεται προκειμένου να εξασφαλίζεται η τυχαία διεύθυνση των κρυστάλλων. Έτσι καθώς το περιστρεφόμενο δείγμα ακτινοβολείται, παράγονται κώνοι ανακλώμενων ακτίνων X, απόλυτα χαρακτηριστικών για κάθε κρυσταλλικό στερεό. (Σχήμα 22).



Σχήμα 22: Περίθλαση των ακτίνων X από τα κρυσταλλικά επίπεδα (hkl) με τυχαίου προσανατολισμούς σύμφωνα με τη μέθοδο Debye-Scherrer

4.1.2. Ποροσιμετρία Αζώτου

5.1.2.1 Μέθοδος BET

Η BET είναι μέθοδος μέτρησης της ειδικής επιφάνειας και παριστάνεται από την εξίσωση (1):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$



όπου (P/P_0) είναι η σχετική πίεση του προσροφούμενου αζώτου, V ο όγκος που προσροφάται, V_m ο όγκος που απαιτείται για το σχηματισμό του μονομοριακού στρώματος και C σταθερά της σχέσης BET. Η γραφική παράσταση του όρου $P/[V(P_0 - P)]$ ως συνάρτηση του P/P_0 δίνει ευθεία γραμμή με κλίση $(C-1) / V_m C$ και τεταγμένη επί της αρχής $1/V_m C$ στην περιοχή $0 < P/P_0 < 0.30$. Από τις τιμές αυτές υπολογίζεται ο όγκος V_m του προσροφούμενου αερίου ανά μονάδα μάζας που αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονομοριακού στρώματος. Εάν το μέγεθος V_m , εκφραστεί ως cm^3 τότε αυτό αντιστοιχεί σε $V_m N_A / 22400$ μόρια προσροφούμενου ($N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$). Γνωρίζοντας το εμβαδόν ενός μορίου του αερίου E , για το άζωτο 16.2 m^2 , η ειδική επιφάνεια S_p υπολογίζεται από τον τύπο:

$$S_p = E \frac{V_m N_A}{22400} \quad (2)$$

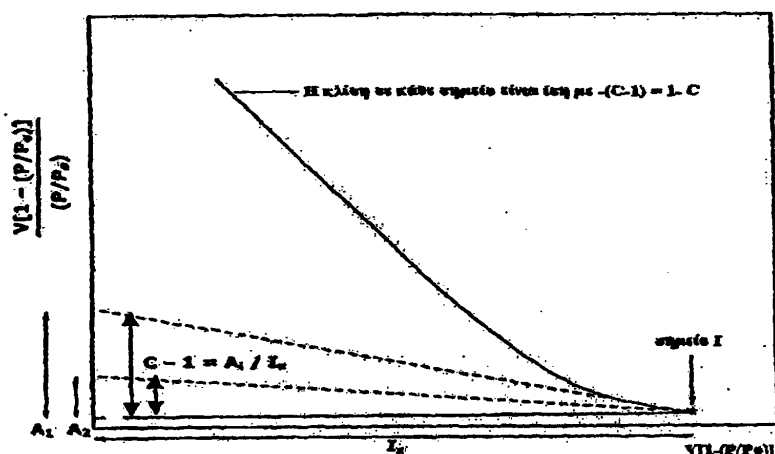
Η εξίσωση BET είναι ευθύγραμμη, αλλά υπάρχει το μειονέκτημα ότι οι όροι C και V_m αλληλεξαρτώνται. Αυτό σημαίνει ότι λάθος επιλογή του ευθύγραμμου τμήματος της εξίσωσης BET έχει ως αποτέλεσμα τον λανθασμένο υπολογισμό τόσο της C όσο και του V_m , και, κατά συνέπεια, λανθασμένο προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας. Το μειονέκτημα αυτό είναι δυνατόν να ξεπεραστεί αν διαχωρίσουμε τους όρους C και V_m . Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση μιας τροποποιημένης μορφής της εξίσωσης BET σύμφωνα με τη μεθοδολογία Scatchard.

Στην εξίσωση BET μπορούμε να διαχωρίσουμε τους όρους C και V_m , και να καταλήξουμε στη παρακάτω σχέση:

$$\frac{\left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]V}{\frac{P}{P_0}} = CV_m - (C-1)V \left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right] \quad (3)$$

Η εξίσωση 3 είναι μια εξίσωση τύπου Scatchard. Η γραφική παράσταση του όρου $[1 - (P/P_0)]V(P/P_0)$ ως συνάρτηση του $V[1 - (P/P_0)]$ δίνει μια μη ευθεία γραμμή, με κλίση $C-1$ και τεταγμένη επί της αρχής CV_m . Από την κλίση υπολογίζεται η σταθερά C και με αυτό τον τρόπο οι μεταβολές των αλληλεπιδράσεων μεταξύ επιφάνειας και προσροφούμενων μορίων αντανακλώνται άμεσα στην διαφοροποίηση της τιμής C .

Τα διαγράμματα BET- Scatchard έχουν σχήμα επικλινούς - V. Η μορφή αυτή εξηγείται, αφού ο όρος $[1-(P/P_0)]V/(P/P_0)$ μειώνεται συνεχώς καθώς αυξάνει η σχετική πίεση (P/P_0) . Από το άλλο μέρος η ποσότητα $[1-(P/P_0)]V$ παρουσιάζει μέγιστο επειδή ο όγκος, V, αυξάνει, ενώ η ποσότητα $[1-(P/P_0)]$, αντιθέτως μειώνεται με την αύξηση της σχετικής πίεσης. Στην αρχή υπερισχύει η συνεισφορά του V και κατόπιν αυτή του όρου (P/P_0) στον σύνθετο όρο $[1-(P/P_0)]V$. Ακριβώς το σημείο αντιστροφής των διαγραμμάτων BET - Scatchard ορίζεται ως το σημείο I (Σχήμα 23). Το σύμβολο I αντιστοιχεί στην αγγλική λέξη Inversion (αναστροφή) αλλά και Ιωάννινα [Pomonis P.J., 2005,2004].



Σχήμα 23: Γραφικός προσδιορισμός και επεξήγηση του σημείου I.

5.1.2.2 Υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο I

Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών απαιτείται ο προσδιορισμός του V_m . Από την σχέση (3) και το Σχήμα 1 φαίνεται ότι η γραφική παράσταση του όρου $[1-(P/P_0)]V/(P/P_0)$ ως συνάρτηση του $V[1-(P/P_0)]$ δίνει σε κάθε σημείο της γραφικής παράστασης μια γραμμή με

$$\text{κλίση} = -(C-1) = 1-C$$

$$\text{τεταγμένη επί της αρχής} = CV_m$$

Ο όρος $(C-1)$ είναι σταθερός για μεγάλες τιμές $[1-(P/P_0)]V$ και συνεπώς στην περιοχή αυτή είναι δυνατόν να υπολογιστεί τόσο η σταθερά C όσο και ο όγκος V_m . Η παραπάνω συνθήκη όμως είναι η εξαίρεση και όχι ο κανόνας, γι' αυτό πρέπει να βρεθεί άλλος τρόπος υπολογισμού του V_m .

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 23 το σημείο I έχει τεταγμένη η οποία τείνει στο μηδέν. Έτσι κάθε ευθεία γραμμή με αρνητική κλίση που έχει ως αφετηρία το σημείο I και διέρχεται



από τα πειραματικά σημεία που αντιστοιχούν σε μεγάλες τιμές $[1-(P/P_o)]V/(P/P_o)$ οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση του όρου (C- 1):

$$C-1 = \frac{V \left[1 - \left(\frac{P}{P_o} \right) \right] / \left(\frac{P}{P_o} \right) - 0}{V \left[1 - \left(\frac{P}{P_o} \right) \right]} = \frac{V \left[1 - \left(\frac{P}{P_o} \right) \right] / \left(\frac{P}{P_o} \right)}{V \left[1 - \left(\frac{P}{P_o} \right) \right]} = \frac{A}{I} \quad (4)$$

$$\text{τεταγμένη} = CV_m = \frac{V \left[1 - \left(\frac{P}{P_o} \right) \right]}{\left(\frac{P}{P_o} \right)} = A \quad (5)$$

Καθώς ο λόγος A / I , που αντιστοιχεί σε C-1, λαμβάνει μεγάλες τιμές ακόμα και για μικρές κλίσεις των γραμμών που διέρχονται από το σημείο I, είναι λογικό να θεωρηθεί ότι για μεγάλες τιμές του όρου $[1-(P/P_o)]V/(P/P_o)$, στο επάνω τμήμα του διαγράμματος, οι τιμές της C είναι πολύ μεγαλύτερες τις μονάδας, I. Συνεπώς από τις σχέσεις (4) και (5) προκύπτει:

$$V_m = I_x \quad (6)$$

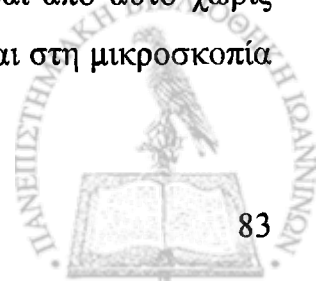
Με άλλα λόγια η τεταγμένη του σημείου I αντιστοιχεί στον όγκο V του μονοστρώματος μπορούμε να υπολογίσουμε την ειδική επιφάνεια.

4.1.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) είναι τεχνικές που εφαρμόζονται για την ταυτοποίηση του μεγέθους και του σχήματος στερεών σωματιδίων καθώς και για τον προσδιορισμό της σύστασης των σωματιδίων από το φάσμα ακτίνων X που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το στερεό.

Τα ηλεκτρόνια έχουν χαρακτηριστικό μήκος κύματος 0,1 - 1 nm (ορατό φως 400 - 700 nm) που αντιστοιχεί σε ατομικές λεπτομέρειες των επιφανειών. Το Σχήμα 24 δείχνει τι συμβαίνει όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (100 - 400 keV) χτυπήσει ένα στερεό. Πιο συγκεκριμένα:

- Αν το δείγμα είναι λεπτό, ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων διέρχεται από αυτό χωρίς απώλεια ενέργειας. Αυτά ακριβώς τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται στη μικροσκοπία TEM.



- Ένα άλλο κλάσμα ηλεκτρονίων περιθλάται από κατάλληλα προσανατολισμένα κρυσταλλικά επίπεδα και δίνουν κρυσταλλογραφικές πληροφορίες (diffracted electrons).
- Κάποια ηλεκτρόνια διεγείρουν χαρακτηριστικές δονήσεις του στερεού, οι οποίες μελετώνται αναλύοντας την απώλεια ενέργειας που υφίστανται τα πρωτογενή ηλεκτρόνια.
- Ένα κλάσμα των ηλεκτρονίων συγκρούεται με τα άτομα του στερεού και ανακλάται προς τα πίσω (back scattering). Η οπισθοσκέδαση είναι εντονότερη όσο αυξάνει η μάζα των ατόμων του δείγματος.
- Ένα μέρος των ηλεκτρονίων προκαλεί δημιουργία ακτίνων X και δευτερογενών ηλεκτρονίων Auger.
- Αρκετά ηλεκτρόνια χάνουν διαδοχικά ενέργεια σε διαδοχικές ανακλαστικές συγκρούσεις. Αυτά ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons). Για πολλά από αυτά η τελευταία απώλεια ενέργειας συμβαίνει στη επιφάνεια, ακριβώς πριν διαφύγουν από το στερεό.
- Τέλος, προκαλείται εκπομπή φωτονίων που κυμαίνονται από το 13 ως το H που δημιουργεί καθοδοφωταύγεια (cathodoluminescence) και προκύπτει από ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και θετικών οπών.

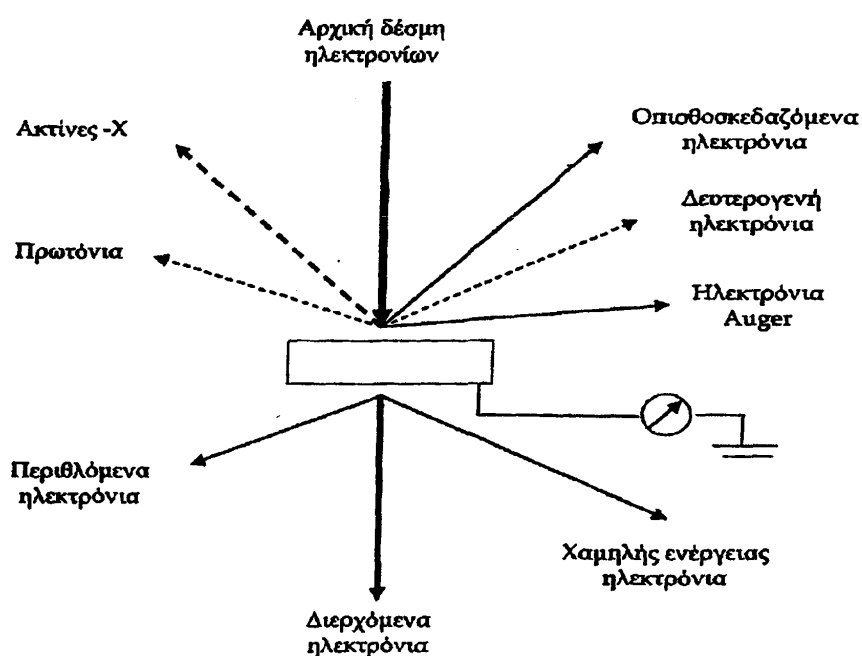
Με άλλα λόγια, η αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με το στερεό παρέχει πλήθος πληροφοριών για τη μορφολογία, την κρυσταλλογραφία και την χημική του σύσταση.

Η τεχνική SEM λειτουργεί με βάση τη σάρωση του δείγματος με μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων και ανίχνευση των ανακλώμενων (back-scattered) και των δευτερογενών (secondary) ηλεκτρονίων.

Η διακριτική ικανότητα προκύπτει από τη διαφορετική κατεύθυνση των διαφόρων τμημάτων της επιφάνειας: Τα μέρη της επιφάνειας που είναι παράλληλα προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο φωτεινά ενώ αν είναι κάθετα ως προς τον ανιχνευτή φαίνονται σκοτεινά. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν χαμηλές ενέργειες (10-50 eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του στερεού. Τα οπισθοσκεδαζόμενα (back-scattered) ηλεκτρόνια, προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση αυτού καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται. Στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της χημικής

σύστασης περιοχών του δείγματος — 10 nm (100 Å), όση δηλαδή είναι περίπου και η διαχωριστική ικανότητα του SEM (5 nm- 50 Å). Η ευκρίνεια στην τεχνική SEM εξαρτάται περισσότερο από τη φύση του υλικού. Συνήθως η μικρή ευκρίνεια είναι αποτέλεσμα παρατήρησης δείγματος με χαμηλή αγωγιμότητα, το οποίο δεν διαθέτει αρκετά ηλεκτρόνια για οπισθοσκέδαση και η επιφάνεια του υλικού δεν είναι πολύ καθαρή.

Η μέθοδος της Ηλεκτρονικής Ανάλυσης Διασποράς των ακτίνων-X (Energy Dispersive Spectrometry, EDS) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της επιφανειακής σύστασης των υλικών. Κατά τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων-X. Η εκπομπή ακτίνων-X είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και έτσι είναι δυνατός ο υπολογισμός της επιφανειακής χημικής σύστασης ενός συγκεκριμένου τμήματος του δείγματος διαμέτρου περίπου 10 nm.



Σχήμα 24: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία - Η αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και η εκπομπή όλων των ανιχνευόμενων σημάτων.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 6^ο

Υ λ ι κ á
Κ α ι
Μ έ θ ο δ ο ι



5 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

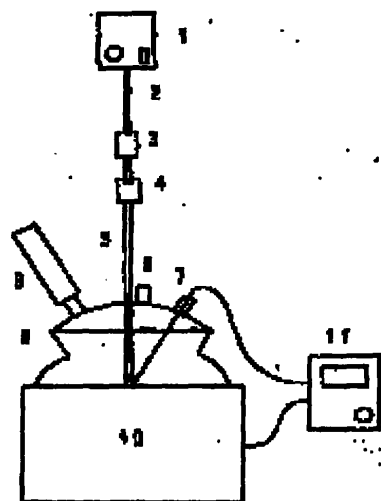
Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή Biodiesel είναι τηγανισμένο φυτικό έλαιο (καθαρό σογιέλαιο, από την λέσχη του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) οξύτητας 0,3 %, τηγανισμένο φυτικό έλαιο (μίγμα σογιέλαιου : βαμβακέλαιου 1:1, από τη λέσχη του ΤΕΙ Καβάλας), οξύτητας 0,2 %, ηλιόσπορος οξύτητας 3,7 % και βαμβακόσπορος οξύτητας 2,0 % εκφρασμένης σε % ελαϊκό οξύ. Επίσης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη καθαρότητας 98 %, αιθανόλη καθαρότητας 98%, πετρελαϊκός αιθέρας (pro analysis) και θειικό οξύ καθαρότητας 97-99 % αγορασμένα από τη Fluka (Sigma-Aldrich) καθώς και καυστικό νάτριο (Merck, Darmstadt-Germany) σαν καταλύτης. Το μίγμα των λιπιδίων που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς αγοράστηκε από την Sigma (stock No. 189-3).

5.1 Ομογενής Κατάλυση

5.1.1. Τηγανισμένο λάδι (καθαρό σογιέλαιο και μίγμα σογιέλαιου-βαμβακέλαιου (1:1)

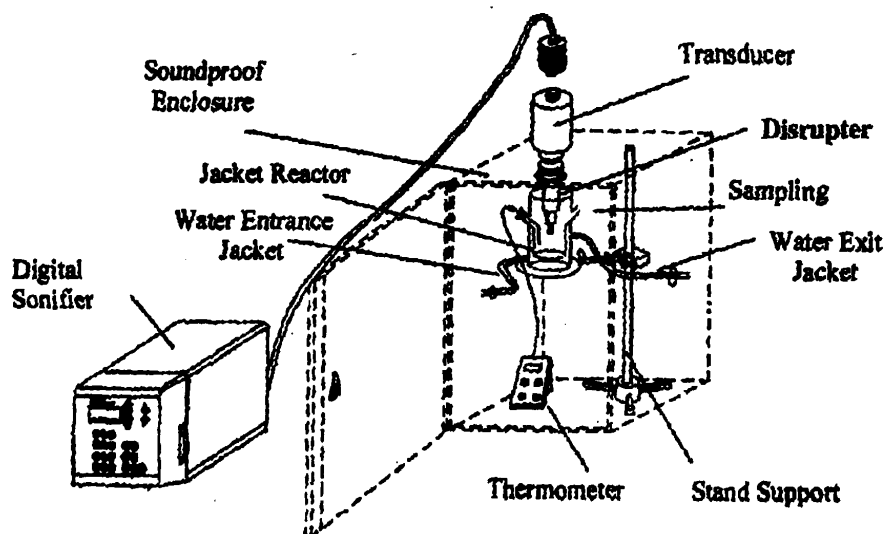
6.1.1.1 Ομογενής μεθανολική μετεστεροποίηση με μηχανική ανάδευση και με χρήση υπερήχων

80g τηγανισμένου λαδιού και 30 ml μεθανολικού διαλύματος NaOH (1% w/v, 1.5% w/v, 2.0% w/v) θερμάνθηκαν στους 60 °C σε σφαιρική φιάλη υπό ισχυρή ανάδευση 600 rpm (όσον αφορά τη μηχανική ανάδευση, Σχήμα 25) και 24 KHz (όσον αφορά την χρήση υπερήχων, ακτινοβολίας 200W, Σχήμα 26). Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό (περίπου 60 °C), μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Το μίγμα των μεθυλεστέρων ελέγχθηκε ποιοτικά με τη βοήθεια χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (TLC). Η χρωματογραφία TLC πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια πλακών, εμβαπτισμένες σε Silica Cel G (Merck), ενώ το διάλυμα έκλουσης αποτελούνταν από πετρελαϊκό αιθέρα / διαιθυλαιθέρα / υδροχλωρικό οξύ (8:2:0.1). Οι κηλίδες αναπτύχθηκαν σε θάλαμο ιωδίου (Harrington et al, 1985). Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5). (Alcantara et al., 2000, Fukuda et.al, 2001, Schuchardt et.al, 1997).



Σχήμα 25: Μηχανική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση μετεστεροποίησης

1.Μηχανικός αναδευτήρας, 2. χαλύβδινη ράβδος ανάμειξης, 3. συσκευή σύζευξης 4.δεξαμενή λίπανσης, 5.γυάλινη ράβδος ανάμειξης, 6. χοάνη, 7. θερμόμετρο, 8. συμπυκνωτής νερού, 9. τρίαιμη ογκομετρική φιάλη, 10. θερμαντικός μανδύας, 11.Ρυθμιστής θερμοκρασίας PID



Σχήμα 26: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής υπερήχων

6.1.1.2 Ομογενής αιθανολική μετεστεροποίηση με μηχανική ανάδευση και με χρήση υπερήχων

80g τηγανισμένου λαδιού και 32,9 ml αιθανολικού διαλύματος NaOH (1% w/v, 1.5% w/v, 2.0% w/v) θερμάνθηκαν στους 80 °C σε σφαιρική φιάλη υπό ισχυρή ανάδευση 600 rpm (όσον αφορά τη μηχανική ανάδευση) και 24 KHz (όσον αφορά την χρήση υπερήχων, ακτινοβολίας 200W). Δειγματοληψία των 10ml γινόταν ανά προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, ακολούθησε οξίνιση με 2% αιθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό (περίπου 60 °C), μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Το μίγμα των αιθυλεστέρων ελέγχθηκε ποιοτικά με τη βοήθεια χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (Harrington et al, 1985). Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5). (Alcantara et al., 2000)

5.1.2. Ηλιόσπορος

6.1.2.1 Εξαγωγή ελαίου από τους ελαιούχους σπόρους (ηλιόσπορο και βαμβακόσπορο)

20 g ξηρού κονιοποιημένου σπόρου μεταφέρθηκαν μέσα σε φύσιγγα, που σκεπάστηκε καλά με βαμβάκι. Η φύσιγγα τοποθετήθηκε στον εκχυλιστήρα συσκευής Soxhlet, όπου προστέθηκε ορισμένη ποσότητα πετρελαϊκού αιθέρα, αρκετή για να καλύψει μιάμιση φορά τον όγκο του εκχυλιστήρα. Αφού πρώτα εξασφαλίστηκε καλή ψύξη, άρχισε η εκχύλιση του δείγματος που διήρκησε 4-6 ώρες. Όταν τελείωσε η εκχύλιση, ο διαλύτης εξατμίστηκε σε αποστακτική συσκευή κενού και το λίπος συλλέχθηκε (Pearson, 1973).

6.1.2.2 Συμβατική μέθοδος μετεστεροποίησης ηλιόσπορου με μεθανόλη

80g λαδιού (που εκχυλίστηκε από τους σπόρους με τη μέθοδο Soxhlet) και 30 ml μεθανολικού διαλύματος NaOH (2.0% w/w) θερμάνθηκαν στους 60 °C με ισχυρή ανάδευση στους 600 rpm (όσον αφορά τη μηχανική ανάδευση) ή 24KHz (όσον αφορά τη χρήση υπερήχων). Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα και ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5). (Alcantara et al., 2000, Fukuda et.al, 2001, Schuchardt et.al, 1997)

6.1.2.3 Συμβατική μέθοδος μετεστεροποίησης ηλιόσπορου με αιθανόλη

80g λαδιού (που εκχυλίστηκε από τους σπόρους με τη μέθοδο Soxhlet) και 32,9 ml μεθανολικού διαλύματος NaOH (2.0% w/w) θερμάνθηκαν στους 80 °C με ισχυρή ανάδευση στους 600 rpm (όσον αφορά τη μηχανική ανάδευση) ή 24KHz (όσον αφορά τη χρήση υπερήχων). Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα και ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5) (Fukuda et.al, 2001, Schuchardt et.al, 1997).

6.1.2.4 In situ μέθοδος μετεστεροποίησης ηλιόσπορου με μεθανόλη

20g αλεσμένου και ξηραμένου (με τη βοήθεια οικιακού blender) ηλιόσπορου αναμείχθηκαν με 150 ml μεθανόλης και 10ml π. H₂SO₄ (όξινη κατάλυση) ή 10 ml 2% μεθανολικού διαλύματος NaOH (βασική κατάλυση) στους 60 °C με ισχυρή ανάδευση στα 600rpm. Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5) (Harrington et al, 1986).

6.1.2.5 In situ μέθοδος μετεστεροποίησης ηλιόσπορου με αιθανόλη

20g αλεσμένου και ξηραμένου (με τη βοήθεια οικιακού blender) ηλιόσπορου αναμείχθηκαν με 216 ml μεθανόλης και 14ml π. H₂SO₄ (όξινη κατάλυση) ή 10 ml 2% μεθανολικού διαλύματος NaOH (βασική κατάλυση) στους 80 °C με ισχυρή ανάδευση στα 600rpm. Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5) (Harrington et al, 1986).



5.1.3. Βαμβακόσπορος

6.1.3.1 Συμβατική μέθοδος μετεστεροποίησης ηλιόσπορου με μεθανόλη

80g λαδιού (που εκχυλίστηκε από τους σπόρους με τη μέθοδο Soxhlet) και 30 ml μεθανολικού διαλύματος NaOH (2.0% w/w) θερμάνθηκαν στους 60 °C με ισχυρή ανάδευση στους 600 rpm (όσον αφορά τη μηχανική ανάδευση) ή 24KHz (όσον αφορά τη χρήση υπερήχων). Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα και ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5) (Fukuda et.al, 2001, Schuchardt et.al, 1997).

6.1.3.2 Συμβατική μέθοδος μετεστεροποίησης ηλιόσπορου με αιθανόλη

80g λαδιού (που εκχυλίστηκε από τους σπόρους με τη μέθοδο Soxhlet) και 32,9 ml μεθανολικού διαλύματος NaOH (2.0% w/w) θερμάνθηκαν στους 80 °C με ισχυρή ανάδευση στους 600 rpm (όσον αφορά τη μηχανική ανάδευση) ή 24KHz (όσον αφορά τη χρήση υπερήχων). Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα και ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5) (Fukuda et.al, 2001, Schuchardt et.al, 1997).

6.1.3.3 In situ μέθοδος μετεστεροποίησης ηλιόσπορου με μεθανόλη

20g αλεσμένου και ξηραμένου (με τη βοήθεια οικιακού blender) ηλιόσπορου αναμείχθηκαν με 150 ml μεθανόλης και 10ml π. H₂SO₄ (όξινη κατάλυση) ή 10 ml 2% μεθανολικού διαλύματος NaOH (βασική κατάλυση) στους 60 °C με ισχυρή ανάδευση στα 600rpm. Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na₂SO₄. Τέλος με τη βοήθεια

της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5) (Harrington et al, 1986).

6.1.3.4 In situ μέθοδος μετεστεροποίησης ηλιόσπορου με αιθανόλη

20g αλεσμένου και ξηραμένου (με τη βοήθεια οικιακού blender) ηλιόσπορου αναμείχθηκαν με 216 ml μεθανόλης και 14ml π. H_2SO_4 (όξινη κατάλυση) ή 10 ml 2% μεθανολικού διαλύματος NaOH (βασική κατάλυση) στους 80 °C με ισχυρή ανάδευση στα 600rpm. Δειγματοληψία των 10ml γινόταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, ακολούθησε οξίνιση με 2% μεθανολικού διαλύματος κιτρικού οξέος, έκπλυση με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξήρανση με Na_2SO_4 . Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες (βλέπε υποκεφάλαιο 2.4.5) (Harrington et al, 1986).

5.1.4. Ποσοτική ανάλυση των μεθυλεστέρων με την βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας

Για την ποσοτική μέτρηση του ποσοστού μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες, χρησιμοποιήθηκε πρότυπο μίγμα μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων, τα οποία αναλύθηκαν στον αέριο χρωματογράφο (Σχήμα 27). Τόσο τα πρότυπα όσο και τα δείγματα (0,1 ml διαλυμένο σε 5 ml πετρελαϊκού αιθέρα) αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο Varian 3700.

Το ποσοστό μετατροπής της λιπαρής ύλης σε biodiesel υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση:

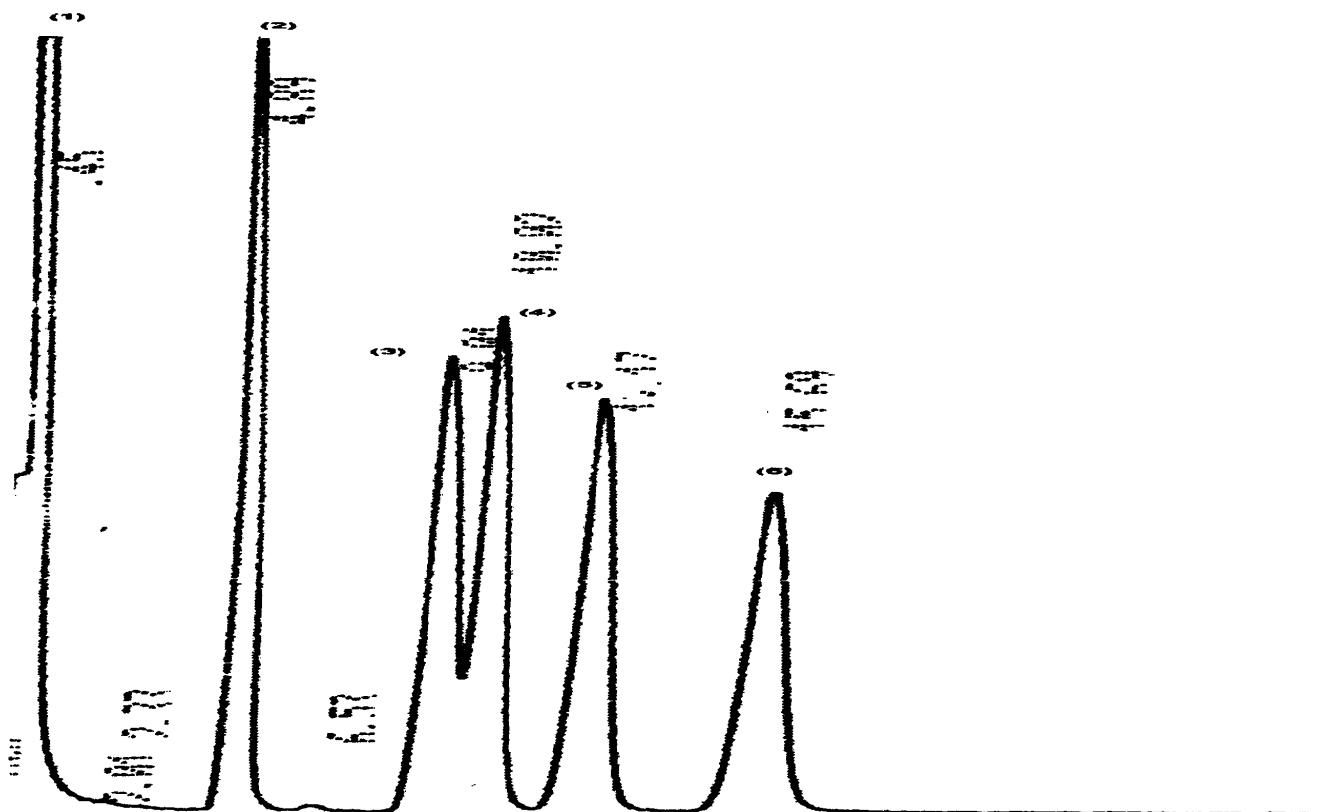
$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\frac{\text{weight.biodiesel}}{MW_{\text{biodiesel}}}}{\frac{\text{weight.oil}}{MW_{\text{oil}}}} \times C_{\text{biodiesel}} \times 100$$

$$MW = \sum MW_i \cdot \chi_i$$

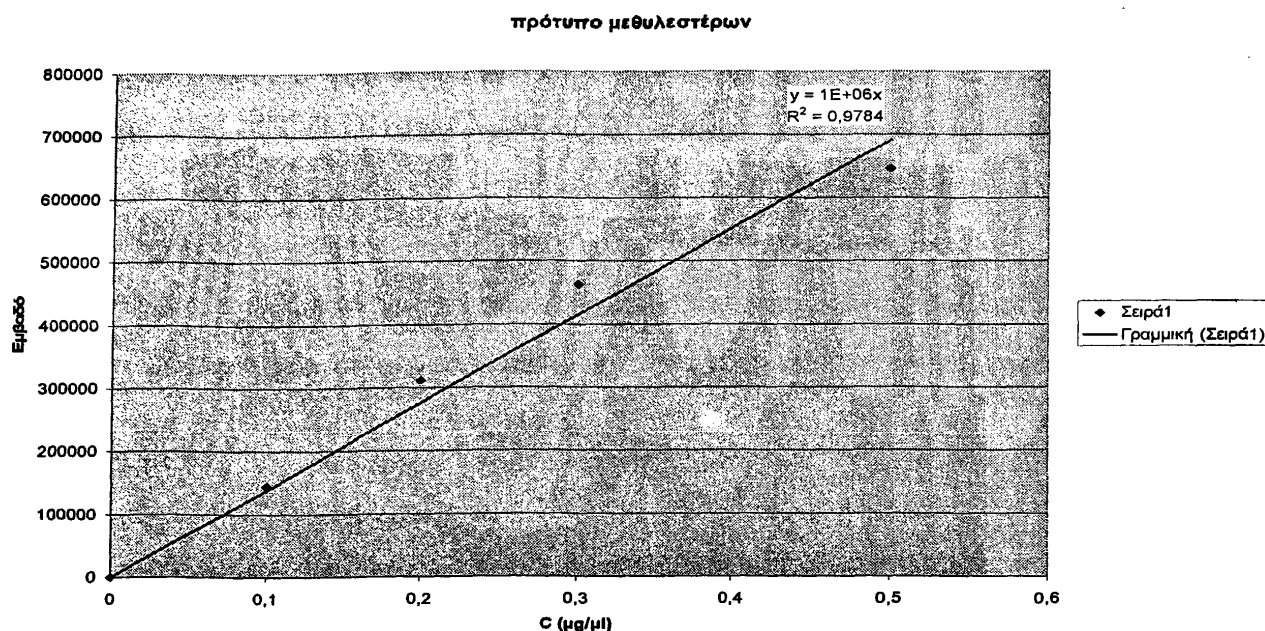
Όπου: MW είναι το μέσο μοριακό βάρος του biodiesel και του λαδιού αντίστοιχα. Το μέσο μοριακό βάρος του biodiesel υπολογίζεται από το μέσο μοριακό βάρος όλων των μεθυλεστέρων ή αιθυλεστέρων (χ_i) που περιέχει το biodiesel. Το μέσο μοριακό βάρος του λαδιού υπολογίζεται από το μέσο μοριακό βάρος όλων των τριγλυκεριδίων. Ο παράγοντας 3 στην εξίσωση εμφανίζεται επειδή το κάθε τριγλυκερίδιο διαιρείται σε τρία μόρια μεθυλεστερων ή αιθυλεστερων.



Η συγκέντρωση του βιοντήζελ υπολογίστηκε από το πρότυπο των μεθυλεστέρων και των αιθυλεστέρων. Το πρότυπο αυτό αναλύθηκε με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας σε διάφορες συγκεντρώσεις και προέκυψε το διάγραμμα του εμβαδού σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση (Σχήμα 28). Έτσι από το εμβαδό του δείγματος βιοντήζελ προέκυψε η συγκέντρωσή του. Το πρότυπα μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων είχαν συγκέντρωση 100 mg / ml και σύσταση: 20 % λινελαϊκός μεθυλεστέρας, 20,1 % λινολενικός μεθυλεστέρας, 20,1 % ελαϊκός μεθυλεστέρας, 20,2 % παλμιτικός μεθυλεστέρας και 19,6 % στεατικός μεθυλεστέρας.



Σχήμα 27: Πρότυπο χρωματογράφημα μεθυλεστέρων: Κορυφές (1) διαλύτης (πετρελαϊκός αιθέρας) (2) παλμιτικός μεθυλεστέρας (3) στεατικός μεθυλεστέρας (4) ελαϊκός μεθυλεστέρας (5) λινελαϊκός μεθυλεστέρας (6) λινολενικός μεθυλεστέρας



Σχήμα 28: Γραφική παράσταση πρότυπου μίγματος μεθυλεστέρων

5.1.5. Προσδιορισμός Φυσικών και Χημικών παραμέτρων για τον Ποιοτικό χαρακτηρισμό του βιοντήζελ

6.1.5.1 Οξύτητα (Αριθμός οξέων)

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του βιοντήζελ σε ελεύθερα λιπαρά οξέα γίνεται με τιτλοδότηση χρησιμοποιώντας διάλυμα υδροξειδίου του καλίου σε αιθανόλη. Το δείγμα του ελαιόλαδου διαλύεται σε μίγμα διαιθυλαιθέρα και αιθανόλης 95% (σε αναλογία 1:1), με παράλληλη προσθήκη ενός δείκτη (φαινολοφθαλεΐνη ή κυανούν της βρωμοφαινόλης, σε περίπτωση λιπών με έντονο χρώμα) που σηματοδοτεί το τέλος της τιτλοδότησης, με αλλαγή του χρώματος από άχρωμο σε ρόδινο. Διάλυμα υδροξειδίου του καλίου σε αιθανόλη γνωστής συγκέντρωσης, προστίθεται στο δείγμα του βιοντήζελ με προχοΐδα, έως ότου παρατηρηθεί αλλαγή χρώματος. Ο όγκος του διαλύματος που καταναλώνεται αποτελεί μέτρο της περιεκτικότητας των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο βιοντήζελ.

Η οξύτητα της λιπαρής ύλης εκφράζεται σε (%) ελαϊκό οξύ, οπότε

1ml 0,1N NaOH = 0,0282 g ελαϊκού οξέος

6.1.5.2 Αριθμός υπεροξειδίων

Ο αριθμός υπεροξειδίων προσδιορίζεται με ιωδιομετρική μέθοδο και βασίζεται στην ικανότητα των υπεροξειδίων να απελευθερώνουν ιώδιο από το ιωδιούχο κάλιο, που είναι και

το βασικό αντιδραστήριο της μεθόδου. Το δείγμα της λιπαρής διαλύεται σε μίγμα οξικού οξέος και χλωροφορμίου, στο οποίο προστίθεται δείκτης αμύλου. Στη συνέχεια προστίθεται περίσσεια διαλύματος ιωδιούχου καλίου προκειμένου να οξειδωθούν όλα τα υδροϋπεροξειδία που υπάρχουν στο δείγμα. Κατά τη διαδικασία αυτή ελευθερώνεται ιώδιο, το οποίο προσδιορίζεται ογκομετρικά με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου. Όσο το ιώδιο είναι ελεύθερο στο διάλυμα, παρατηρείται κυανό χρώμα λόγω της ένωσης αμύλου και ιωδίου. Στο τέλος της τιτλοδότησης όλο το ιώδιο καταναλώνεται και το κυανό χρώμα εξαφανίζεται.

Ο αριθμός υπεροξειδίων (AY), εκφρασμένος σε χιλιοστοϊσοδύναμα ενεργού οξυγόνου ανά kg, δίνεται από τη σχέση:

$$AY = V \times T \times 1\,000$$

$$AY = V \times T \times 1\,000 / m$$

όπου V είναι ο αριθμός των ml του προτύπου διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0,1 N χρησιμοποιούμενου για την ογκομέτρηση, μετά την αφαίρεση του λευκού,

T είναι η κανονικότητα του διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0,1 N που χρησιμοποιείται,

m είναι το βάρος του δείγματος σε g.

6.1.5.3 Αριθμός Ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου είναι το % ποσοστό του αλογόνου, εκφρασμένο σε ιώδιο, που απαιτείται για να κορεσθούν τα ακόρεστα οξέα μιας λιπαρής ύλης. Επομένως, αποτελεί μέτρο ακορεστότητας μιας λιπαρής ύλης. Ο αριθμός ιωδίου είναι ανάλογος των διπλών δεσμών, που έχουν τα λιπαρά οξέα.

Ο αριθμός ιωδίου προσδιορίζεται ως εξής:

0,20-0,25g δείγματος φέρονται σε κωνική φιάλη των 500 ml και προστίθενται 20 ml διαλύτη κυκλοεξανίου-οξικού οξέος (1:1) για τη διάλυση της λιπαρής ουσίας. Ακολούθως προστίθενται ακριβώς 25 ml αντιδραστηρίου Wijs (διάλυμα μονοχλωριούχου ιωδίου σε οξικό οξύ, τοποθετείται το πώμα, η φιάλη ανακινείται και τοποθετείται σε σκοτεινό μέρος για 30 λεπτά. Κατά τον ίδιο τρόπο παρασκευάζεται το τυφλό διάλυμα με διαλύτη και αντιδραστήριο αλλά χωρίς δείγμα. Μετά την πάροδο του απαιτούμενου χρόνου προστίθενται σε καθεμία από

τις φιάλες 20 ml διαλύματος ιωδιούχου καλίου και 150 ml νερού. Ακολουθεί ογκομέτρηση με το πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 0,1N έως ότου εξαφανισθεί σχεδόν τελείως το κίτρινο χρώμα που οφείλεται στο ιώδιο. Προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος αμύλου και η ογκομέτρηση συνεχίζεται μέχρι την πρώτη εξαφάνιση του κυανού χρώματος μετά από ισχυρή ανάδευση.

Ο αριθμός ιωδίου δίδεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$12,69 \times C \times (V_1 - V_2) / m$$

όπου:

C = η συγκέντρωση, σε mol ανά λίτρο, του προτύπου διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0.1N που χρησιμοποιήθηκε,

V₁ = ο όγκος, σε ml, του προτύπου διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0,1N που χρησιμοποιήθηκε για την τυφλή δοκιμασία,

V₂ = ο όγκος, σε ml, του προτύπου διαλύματος θειοθειικού νατρίου 0,1N που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό,

m = η μάζα, σε g, του δείγματος.

6.1.5.4 Αριθμός σαπωνοποίησης

Αριθμός σαπωνοποίησης μιας λιπαρής ύλης είναι τα mg του KOH που απαιτούνται για να εξουδετερώσουν (σαπωνοποιήσουν) τα λιπαρά οξέα που προκύπτουν από την πλήρη υδρόλυση 1g δείγματος.

Σε κωνική φιάλη, όπου ζυγίζονται 1-2 g λιπαρής ύλης, προστίθενται 25 ml αλκοολικού διαλύματος KOH 0,5 N μετρημένα με προχοΐδα. Ακολουθεί σαπωνοποίηση του δείγματος με θέρμανση της φιάλης επί 1 ώρα με κάθετο ψυκτήρα σε υδατόλουτρο που βράζει. Στη συνέχεια ογκομετρείται η περίσσεια του KOH με 0,5N HCl και φαινολοφθαλείνη. Συγχρόνως γίνεται και λευκός προσδιορισμός.

Ο αριθμός σαπωνοποίησης (Α.Σ) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$Α.Σ = 28,05 (α - β) / \text{βάρος δείγματος (g)}.$$

Όπου: α και β ο αριθμός των ml του 0,5N HCl, που καταναλώθηκαν αντίστοιχα στον λευκό και τον πραγματικό προσδιορισμό (Tzouvara-Karajanni, 1996).

6.1.5.5 Πυκνότητα

Στην παρούσα διατριβή το ιξώδες προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ISO 3675:1998 (Παράρτημα 1).



6.1.5.6 Περιεχόμενο σε Θείο

Το βιοντήζελ έχει αποδειχθεί ότι είναι μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο. Στην παρούσα διατριβή, το περιεχόμενο σε Θείο των βιοκαυσίμων που παράχθηκαν από τα τηγανισμένα φυτικά έλαια προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο EN ISO 14596:1998. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένας αναλυτής multi-element X-Ray analyzer, Oxford MDX¹⁰⁰⁰ (Παράρτημα 2).

6.1.5.7 Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης ενός καυσίμου είναι η θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί που αναδύονται από το καύσιμο φλέγονται εκ νέου, όταν εφαρμόζεται μια εξωτερική φλόγα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης ορίζεται για να ελαχιστοποιήσει το ενδεχόμενο πυρκαγιάς κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και του χειρισμού του καυσίμου. Το χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης που πρέπει να έχει ένα καύσιμο σε εμπορικό πλοίο ορίζεται από τη διεθνή νομοθεσία στους 60 °C, ενώ το αντίστοιχο σημείο ανάφλεξης σε μια σωστική λέμβο δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερο από 43 °C. Στην παρούσα διατριβή, το περιεχόμενο σε Θείο των βιοκαυσίμων που παράχθηκαν από τα τηγανισμένα φυτικά έλαια προσδιορίστηκε από το Γενικό Χημείο ου Κράτους (Τμήμα πετρελαίου, Πειραιάς), ακολουθώντας την επίσημη μέθοδο ISO 15267:1998 (Παράρτημα 3).

6.1.5.8 Ιξώδες

Το ιξώδες αποτελεί μέτρο της τριβής μιας λιπαρής ύλης ή της αντίστασης του ελαίου να ρέει. Όσο η θερμοκρασία της λιπαρής ύλης αυξάνει το ιξώδες ελαττώνεται κι έτσι μπορεί να ρέει πιο εύκολα. Στην παρούσα διατριβή το ιξώδες προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο EN ISO 3104 (Παράρτημα 4).

6.1.5.9 Απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση

Στην παρούσα διατριβή η προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ISO 3405:2000.

6.1.5.10 Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (CN) του βιοντήζελ είναι ένας από τους πιο σημαντικούς δείκτες της ποιότητας του καυσίμου. Αποτελεί μέτρο της ικανότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Το κετάνιο είναι ένα μόριο υδρογονανθράκων το οποίο φλέγεται πολύ εύκολα υπό πίεση και καθορίζεται σε ποσοστό επί της 100. Όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός κετανίου τόσο περισσότερο εύφλεκτο είναι το καύσιμο. Το βιοντήζελ έχει μεγαλύτερο αριθμό κετανίου από το συμβατικό πετρέλαιο. Ο αριθμός κετανίου του βιοντήζελ εξαρτάται από τη σύσταση των λιπαρών οξέων του ελαίου από το οποίο παράχθηκε. Όσο πιο μεγάλη είναι η ανθρακική αλυσίδα των λιπαρών οξέων και όσο πιο κορεσμένο είναι το μόριο, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου.

Στην παρούσα διατριβή, ο αριθμός κετανίου των βιοκαυσίμων που παράχθηκαν από τα τηγανισμένα φυτικά έλαια προσδιορίστηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο EN ISO 4264: 1995, βασιζόμενη σε μια εξίσωση με τέσσερις μεταβλητές, την πυκνότητα και τις θερμοκρασίες που αποστάχθηκαν τα 10, 50 και 90 % του βιοντήζελ σε ατμοσφαιρική πίεση (Παράρτημα 5).

6.1.5.11 Πρόσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας

Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας των βιοντήζελ πραγματοποιήθηκε με την κουλομετρική μέθοδο Karl Fisher σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ISO 12937:2000 (Παράρτημα 6).

6.1.5.12 Προσδιορισμός του σημείου κρύου φίλτρου απόφραξης

Ο προσδιορισμός του κρύου φίλτρου απόφραξης πραγματοποιήθηκε με την επίσημη μέθοδο EN ISO 116:1997 (Παράρτημα 7).

6.1.5.13 Προσδιορισμός σημείου ροής

Το σημείο ροής των βιοκαυσίμων είναι ο δείκτης της χαμηλότερης θερμοκρασίας στην οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Κάτω από τη συγκεκριμένη θερμοκρασία τα βιοκαύσιμα πήζουν. Ο προσδιορισμός του σημείου ροής πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο ASTM 15/67 (86) (Παράρτημα 8).



6.1.5.14 Προσδιορισμός του σημείου θόλωσης

Το σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία πρωτοεμφανίζονται κρύσταλλοι σε ένα υγρό καθώς αυτό ψύχεται. Ο προσδιορισμός του σημείου θόλωσης πραγματοποιήθηκε με την επίσημη μέθοδο ISO 3015:1992 (Παράρτημα 9).

5.2 Ετερογενής κατάλυση

5.2.1. Παρασκευή καταλυτών

- Ο καταλύτης Zenith χρησιμοποιήθηκε αυτούσιος και εμπλουτισμένος με MgCl_2 .

Συγκεκριμένα για τον εμπλουτισμό του καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν 5g Zenith και 2,03 g MgCl_2 τα οποία αναμείχθηκαν με 100 ml νερό. Το μίγμα αναδεύτηκε για 12 ώρες κι έπειτα εκπλύθηκε με νερό. Τέλος το ίζημα ξηράθηκε σε φούρνο στους 150°C .

- Ο καταλύτης Tolsa χρησιμοποιήθηκε αυτούσιος και εμπλουτισμένος με MgCl_2 .

Συγκεκριμένα για τον εμπλουτισμό του καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν 5g Tolsa και 2,03 g MgCl_2 τα οποία αναμείχθηκαν με 100 ml νερό. Το μίγμα αναδεύτηκε για 12 ώρες κι έπειτα εκπλύθηκε με νερό. Τέλος το ίζημα ξηράθηκε σε φούρνο στους 170°C .

- Ο καταλύτης ZrO_2 χρησιμοποιήθηκε εμπλουτισμένος με Κάλιο σε αναλογίες 10% και 20%.

Για την παρασκευή του ZrO_2 χρησιμοποιήθηκαν 100 ml υδατικού διαλύματος 0,1 mol $\text{ZrONO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ αναμεμειγμένα με 100 ml υδατικού διαλύματος 25% τριμεθυλαμμωνιούχο βρωμίδιο (CTAB), τα οποία αναδεύτηκαν για 15 λεπτά. Ακολούθησε προσθήκη NaOH μέχρι το pH του διαλύματος να γίνει 11,6, ανάδευση για επιπλέον 1 ώρα, διήθηση και ψήσιμο του ιζήματος στους 363 K για 90 ώρες.

Για τον εμπλουτισμό του ZrO_2 με ιόντα K^+ κατά 20 % χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

0,9 g ZrO_2 , 0,18g ξηραμένο KNO_3 και 0,7ml νερό αναμείχθηκαν και κονιοποιήθηκαν σε γουδί για 15 λεπτά. Έπειτα το μίγμα μεταφέρθηκε στο πυριαντήριο και ξηράθηκε στους 105°C για 24 ώρες κι ψήσιμο στους 650°C για άλλη μία ώρα.

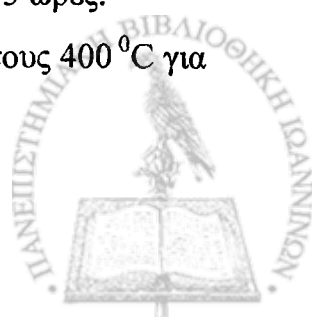
Για τον εμπλουτισμό του ZrO_2 με ιόντα K^+ κατά 10 % χρησιμοποιήθηκαν τα εξής:

0,9 g ZrO_2 , 0,09g ξηραμένο KNO_3 και 0,7ml νερό αναμείχθηκαν και κονιοποιήθηκαν σε γουδί για 15 λεπτά. Έπειτα το μίγμα μεταφέρθηκε στο πυριαντήριο και ξηράθηκε στους 105°C για 24 ώρες κι ψήσιμο στους 650°C για άλλη μία ώρα.

- Ο καταλύτης NaO_x/NaX χρησιμοποιήθηκε αυτούσιος ή εμπλουτισμένος με ιόντα NH_4^+ .

Για τον εμπλουτισμό του NaO_x/NaX με ιόντα NH_4^+ χρησιμοποιήθηκαν 200 ml υδατικού διαλύματος 6 g ζεόλιθου NaO_x/NaX αναμεμειγμένα με 6 g NH_4NO_3 . Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες, διηθήθηκε και ξηράθηκε στους 180°C για 3 ώρες.

- Ο ζεόλιθος HY παρασκευάστηκε από τον NH_4Y ύστερα από ψήσιμο στους 400°C για 3 ώρες.



Ο υδροταλκίτης με το γενικό τύπο $[Mg(1-x)Alx(OH)_2]^{x+}(CO_3)^{2-} \cdot x/n$

- $Mg(Al)_2O_4$ παρασκευάστηκε ως εξής:

100 ml υδατικού διαλύματος x mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και y mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (όπου $x + y = 0,15$ mol και $x : y = 3:1$) αναμείχθηκαν με 100 ml υδατικού διαλύματος 0,2 mol $(NH_4)_2CO_3$. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στα 7.6–8 με την προσθήκη 35 % υδατικού διαλύματος NH_4OH . Το διάλυμα αναμειγνυόταν επί 3 ώρες σε θερμοκρασία 338 K κι έπειτα διηθήθηκε και εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό έως ότου το pH του διηθήματος να είναι κοντά στο 7. Το ίζημα ξηράθηκε σε φούρνο στους 373–398 K για περίπου 18 ώρες κι έπειτα ψήθηκε στους 723 K για 3 ώρες. Τέλος με την βοήθεια των ακτίνων X το προϊόν ταυτοποιήθηκε και ήταν το $MgAl_2O_4$.

- Ο καταλύτης MCM-41 παρασκευάστηκε ως εξής:

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 50 ml απεσταγμένο νερό, 2,5g δεκαεξυλτριμεθυλαμμωνιούχο βρωμίδιο ($C16TMABr$, 98%), 60 ml αιθανόλη και 14,8 ml αμμωνίας (32 % υδατικό διάλυμα) και αναδεύονται για 15 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου στους 250 rpm. Έπειτα προστίθενται στο διάλυμα 5 ml τετραεθοξυπυριτίου (98%, 0.022 mol) και το διάλυμα αναδεύεται για άλλες 2 ώρες. Τέλος ακολουθεί διήθηση, έκπλυση του ιζήματος με 100 ml απεσταγμένου νερού και 10ml μεθανόλης, ξήρανση στους 90°C για 24 ώρες και ψήσιμο στους 550 °C για 5 ώρες.

5.2.2. Χαρακτηρισμός Υλικών

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

1) **Περίθλαση ακτίνων-X** για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα και προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με τη μέθοδο Rietveld για τον προσδιορισμό των φάσεων.

Η μελέτη της δομής των παρασκευασθέντων υλικών σε μορφή σκόνης για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με ακτίνες X στην περιοχή γωνιών $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Για την περιγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε συσκευή Brüker D8 Advance, με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Ο έλεγχος του γωνιομέτρου έγινε με πρότυπο SiO_2 . Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση καρτών ASTM (American Standards for Testing Materials).

2) Ποροσιμετρία αζώτου (Μέθοδος Ενός Σημείου και μέθοδος I) για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών.

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών βασίστηκε στην εφαρμογή στατικής μεθόδου ενός σημείου. Υπολογίστηκε δηλαδή ο όγκος του προσροφηθέντος N_2 στους 77 K, στην επιφάνεια του δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε η πειραματική συσκευή Sorpty 1750 της εταιρίας Carlo Erba. Η συσκευή λειτουργεί σε λόγο σχετικών πιέσεων P/P_0 που βρίσκεται στην περιοχή του ευθυγράμμου τμήματος της εξίσωσης BET και αντιστοιχεί σε $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: (α) απαέρωση της επιφάνειας των δειγμάτων σε θερμοκρασία 250 °C για 4 h υπό πίεση 4 mbar. (β) μέτρηση του προσροφούμενου όγκου V σε θερμοκρασία 77 K και υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του δείγματος. Επειδή 1 ml αερίου N_2 περιέχει $N/22400$ μόρια και ένα μόριο προσροφημένου N_2 καταλαμβάνει επιφάνεια $a = 16,2 \text{ \AA}^2$, η προσρόφηση 1 ml N_2 καλύπτει επιφάνεια A_0 που υπολογίζεται ως εξής:

$$A_0 = aN/22400 = 4,36 \quad (1)$$

Επομένως η επιφάνεια A (m^2) ενός δείγματος μάζας W (g) που προσρόφησε V ml N_2 δίνεται από τη σχέση:

$$A = A_0 V (m^2) = 4,36 V (m^2) \quad (2)$$

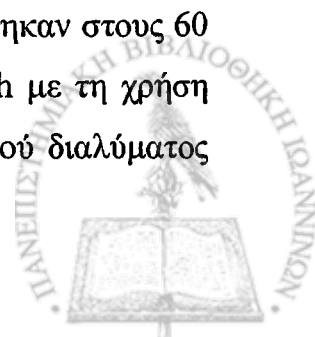
Και η ειδική επιφάνεια του υλικού S_p είναι αντίστοιχα:

$$S_p = A / W (m^2 g^{-1}) \quad (3)$$

3) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) για τη μελέτη και σύγκριση της υφής των επιφανειών των καταλυτών. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πραγματοποιήθηκε με τη φωτογράφιση των υλικών σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (JEOL, JSM-5600) εφοδιασμένο με σύστημα ανάλυσης EDS (Oxford Instruments Microanalysis Group, ISIS 300) για τον ποσοτικό προσδιορισμό της επιφανειακής σύστασης των υλικών ως προς το υλικό με το οποίο είχαν εμπλουτιστεί.

5.2.3. Αντίδραση μετεστεροποίησης ετερογενούς κατάλυσης

5g τηγανισμένου λαδιού, 60 ml μεθανόλης και 0.5g καταλύτη θερμάνθηκαν στους 60 °C σε σφαιρική φιάλη για 24h και με ισχυρή ανάδευση (600 rpm) ή για 5 h με τη χρήση υπερήχων (24 kHz). Έπειτα, 10 ml δείγματος οξινίσθηκαν με 2% μεθανολικού διαλύματος



θεικού οξέος, εκπλύθηκαν με θερμό νερό, μέχρι το υδατικό διάλυμα να γίνει ουδέτερο, και ξηράνθηκαν με Na_2SO_4 . Τέλος με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας υπολογίστηκε το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες (Kim et.al, 2004, Suppes et.al, 2003).

5.2.4. Υπολογισμός σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης μετεστεροποίησης

Ο νόμος της ταχύτητας μιας αντίδρασης πρώτης τάξεως δίνεται από τον τύπο

$$\text{Rate} = -\frac{dC}{dt} = K * C \quad (1)$$

Η (1) ολοκληρούμενη στα όρια $t=0$, $t=t$ και $C=C_0$, $C=C$ δίνει

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad C = C_0 e^{-kt}, \quad -\ln(1-x) = kt$$

Όπου x = ο εντατικός βαθμός προόδου της αντίδρασης. Επομένως από την κλίση της γραφικής παράστασης $-\ln(1-x) = f(t)$, υπολογίζεται η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης.

Ο νόμος της ταχύτητας μιας αντίδρασης δεύτερης τάξεως δίνεται από τον τύπο

$$\text{Rate} = -\frac{dC}{dt} = K * C^2 \quad (2)$$

Η (1) ολοκληρούμενη στα όρια $t=0$, $t=t$ και $C=C_0$, $C=C$ δίνει

$$t = \frac{1}{kC_0} \frac{C}{C_0(C_0 - C)} = \frac{1}{kC_0} \frac{x}{(1-x)}$$

Όπου x = ο εντατικός βαθμός προόδου της αντίδρασης. Επομένως από την κλίση της γραφικής παράστασης $t = f(x/(1-x))$, υπολογίζεται η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Αποτελέσματα

και

Συζήτηση



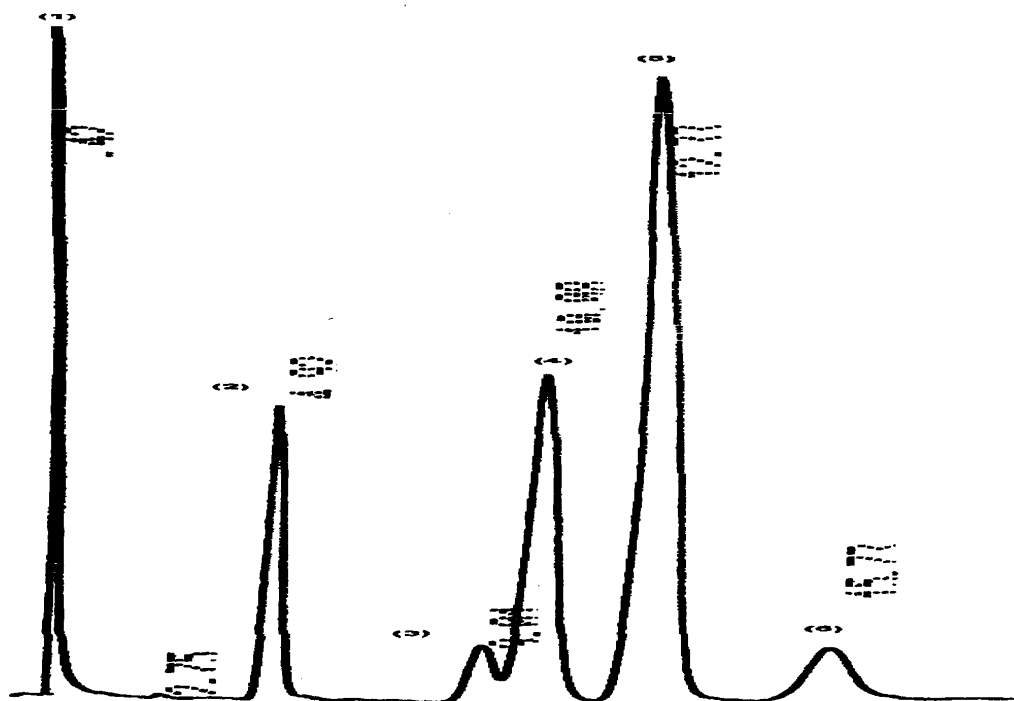
6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Ομογενής κατάλυση

6.1.1. Τηγανισμένα φυτικά έλαια

Μία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε, με πρώτη ύλη δύο διαφορετικά τηγανισμένα λάδια (ενός σογιέλαιου κι ενός μίγματος σογιέλαιου με βαμβακέλαιο σε αναλογία 1:1) και τη βοήθεια της αλκαλικής κατάλυσης, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση της μηχανικής ανάδευσης και των υπερήχων στην αντίδραση της μετεστεροποίησης.

Επειδή το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων στα τηγανισμένα φυτικά έλαια είναι σχετικά μικρό, πραγματοποιήθηκε η αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης. Η σύσταση των λιπαρών οξέων των συγκεκριμένων ελαίων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (Σχήμα 29) και φαίνεται στον Πίνακα 10.



Σχήμα 29: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων τηγανισμένου σογιέλαιου: Κορυφές (1) διαλύτης (πετρελαϊκός αιθέρας) (2) παλμιτικός μεθυλεστέρας (3) στεατικός μεθυλεστέρας (4) ελαϊκός μεθυλεστέρας (5) λιγνελικός μεθυλεστέρας (6) λινολενικός μεθυλεστέρας

Πίνακας 10: Σύσταση και Μοριακά Βάρη των λιπαρών οξέων του ηλιελαίου

Λιπαρά οξέα	Μοριακά Βάρη	Σύσταση % σογιελαίου	Σύσταση, % μίγματος σογιελαίου με βαμβακέλαιο
Παλμιτικό (16:0)	256	11.5	18.0
Στεατικό (18:0)	284	4.0	3.0
Ελαϊκό (18:1)	282	24.5	16.0
Λινελαϊκό (18:2)	280	53.0	57.5

Τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων του τηγανισμένου σογιέλαιου που απομονώθηκαν με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 11.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 11 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες αποκτήθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 15 λεπτά (97 % ποσοστό ανάκτησης). Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.0 or 1.5% wt/wt) η αντίδραση ολοκληρώθηκε μετά από 60 και 40 λεπτά αντίστοιχα (96 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.0 % NaOH wt/wt και 94 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.5 % NaOH wt/wt).

Πίνακας 11: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων τηγανισμένου σογιέλαιου σε μεθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας αντίδρασης με χρήση μηχανικής ανάδευσης (600 rpm, 60^o C)

Χρόνος (min)	1.0% w/w NaOH		1.5% w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	42		53		64	
10	51		61		86	
15	57		68		97	
20	68		94		95	
30	79	0.9 x 10 ⁻³	96	1.2 x 10 ⁻³	94	2.1 x 10 ⁻³
40	82		94		96	

Τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων του τηγανισμένου σογιέλαιου που απομονώθηκαν με τη χρήση υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 12.

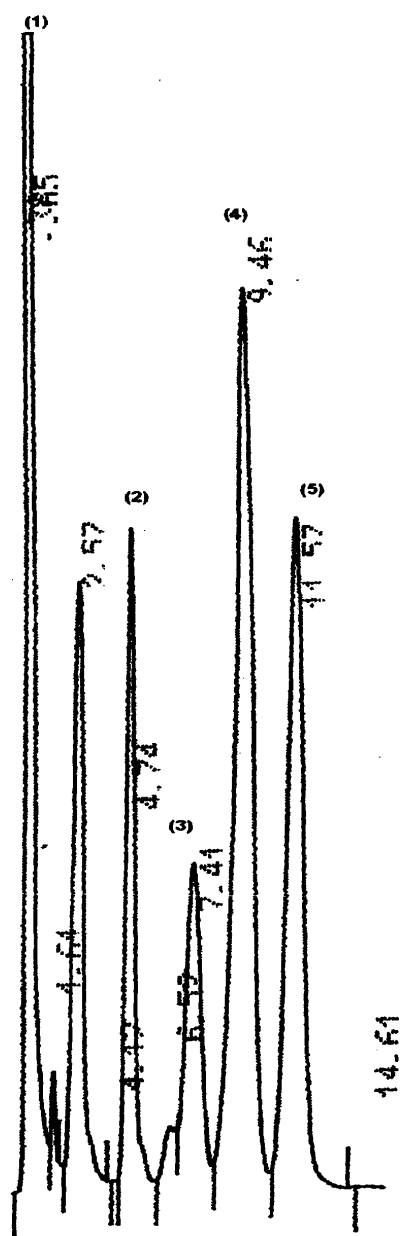
Πίνακας 12: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων τηγανισμένου σογιέλαιου σε μεθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας αντίδρασης με χρήση υπερήχων (24 KHz, 60° C)

Χρόνος (min)	1.0% w/w NaOH		1.5%w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	36		51		71	
10	45		77		88	
15	57		88		93	
20	68		97		94	
30	82	0.8 x 10 ⁻³	96	1.1 x 10 ⁻³	94	2.1 x 10 ⁻³
40	93		98		93	

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 12 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες αποκτήθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση υπερήχων και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 15 λεπτά (93 % ποσοστό ανάκτησης). Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.5% wt/wt) η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 20 λεπτά (93 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.5 % NaOH wt/wt), ενώ με τη χρήση 1.0 % NaOH wt/wt η αντίδραση ολοκληρώθηκε μετά από 40 λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης μετεστεροποίησης (97 % ποσοστό ανάκτησης). Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού καταλύτη (π.χ 2.5 % NaOH) οδηγεί σε δημιουργία σαπώνων και προκαλεί μείωση του ποσοστού μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες.

Στο Σχήμα 30 φαίνεται το χρωματογράφημα των μεθυλεστέρων του τηγανισμένου μίγματος σογιέλαιου-βαμβακέλαιου. Τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων του τηγανισμένου μίγματος σογιέλαιου και βαμβακελαίου (σε αναλογία 1:1) που απομονώθηκαν

με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 13.



Σχήμα 30: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων τηγανισμένου μίγματος σογιέλαιου-βαμβακέλαιου: Κορυφές (1) διαλύτης (πετρελαϊκός αιθέρας) (2) παλμιτικός μεθυλεστέρας (3) στεατικός μεθυλεστέρας (4) ελαϊκός μεθυλεστέρας (5) λιγνελικός μεθυλεστέρας

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 13 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες αποκτήθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 15 λεπτά (93 % ποσοστό ανάκτησης). Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.0 or 1.5% wt/wt) η

αντίδραση ολοκληρώθηκε μετά από 40 και 20 λεπτά αντίστοιχα (94 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.0 % NaOH wt/wt και 94 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.5 % NaOH wt/wt).

Πίνακας 13: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων τηγανισμένου μίγματος σογιέλαιου και βαμβακελαίου σε μεθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας αντίδρασης με χρήση μηχανικής ανάδευσης (600 rpm, 60° C)

Χρόνος (min)	1.0% w/w NaOH		1.5%w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	42		55		58	
10	49		64		88	
15	53		88		93	
20	64	0.9 x 10 ⁻³	94	1.2 x 10 ⁻³	95	2.1 x 10 ⁻³
30	82		97		94	
40	94		98		96	

Τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων του τηγανισμένου μίγματος σογιέλαιου και βαμβακελαίου που απομονώθηκαν με τη χρήση υπερήχων συναρτήσε του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 14.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 14 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες αποκτήθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση υπερήχων και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 10 λεπτά (93 % ποσοστό ανάκτησης). Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.5% wt/wt) η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 30 λεπτά (95 % ποσοστό ανάκτησης), ενώ με τη χρήση 1.0 % NaOH wt/wt η αντίδραση ολοκληρώθηκε μετά από 60 λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης μετεστεροποίησης (91 % ποσοστό ανάκτησης).

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων (Πίνακες 11-14) εξάγεται το συμπέρασμα ότι η χρήση υπερήχων προκαλεί αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης

μετεστεροποίησης, συγκρινόμενη με την χρήση μηχανικής ανάδευσης (10 min αντί για 15 min, με τη χρήση 2.0 % NaOH). Για το λόγο αυτό η χρήση υπερήχων θεωρείται η πιο κατάλληλη, οικονομική μέθοδος, καθώς επίσης και η μέθοδος που οδηγεί στην μεγαλύτερη εξοικονόμηση χρόνου. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες επίσης αυξάνονται, μέχρι μιας κρίσιμης συγκέντρωσης 2,0 % NaOH, χρησιμοποιώντας είτε μηχανική ανάδευση είτε υπερήχους. Επιπλέον τα ποσοστά μετατροπής είναι υψηλότερα με τη χρήση υπερήχων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά έπειτα από τη χρήση μηχανικής ανάδευσης, πιθανώς εξαιτίας του μικρότερου σχηματισμού σάπωνος με τη χρήση υπερήχων. Με τη χρήση υπερήχων, το διάλυμα έγινε ομογενές έπειτα από ένα μόλις λεπτό συνεχούς ανάδευσης. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των Stravarache et.al (2005), σύμφωνα με τα οποία, με την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού καταλύτη, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες μειωνόταν λόγω το σχηματισμού σάπωνος.

Πίνακας 14: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων τηγανισμένου μίγματος σογιελαίου και βαμβακελαίου σε μεθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας αντίδρασης με χρήση υπερήχων (24 KHz, 60° C)

Χρόνος (min)	1.0% w/w NaOH		1.5%w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	49		53		80	
10	58		67		93	
15	63		71		95	
20	72	1.0 x 10 ⁻³	74	1.3 x 10 ⁻³	94	2.0 x 10 ⁻³
30	81		95		94	
40	83		97		93	



Σύμφωνα με τους Stravarache et.al (2005), με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, δημιουργούνται γαλακτώματα μεταξύ της υδατικής και της λιπαρής φάσης και αυτό παρεμποδίζει το στάδιο του καθαρισμού της εστερικής φάσης. Κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων, δημιουργούνται σάπωνες στην εστερική φάση που έχουν την τάση να συσσωρεύονται στην επιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττώνεται η συγκέντρωση των απομονωμένων εστέρων. Στην παρούσα εργασία, το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε, καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (μέχρι μιας κρίσιμης συγκέντρωσης 2.0 % NaOH) προκαλεί αύξηση του ποσοστού μετατροπής των τριλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Ωστόσο περειαίρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (π.χ 2.5% NaOH) οδηγεί στη δημιουργία σαπώνων και προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης των μεθυλεστέρων.

7.1.1.1 Φυσικές και χημικές παράμετροι των βιοντήζελ

I. Πυκνότητα

Η πυκνότητα είναι μια κρίσιμη φυσική παράμετρος για την ποιότητα του παραγόμενου βιοντήζελ. Γενικά η πυκνότητα εκφράζει το βάρος ανά μονάδα όγκου του ρευστού. Το ειδικό βάρος των παραγόμενων βιοντήζελ που παράχθηκαν από τηγανισμένο σογιέλαιο και μίγματος τηγανισμένου σογιέλαιου και βαμβακέλαιου, ήταν 857 and 826 Kg / m³ αντίστοιχα (Πίνακας 15). Το ειδικό βάρος του συμβατού ντήζελ κυμαίνεται μεταξύ 825 and 835 Kg / m³. Η μεγαλύτερη πυκνότητα των βιοντήζελ οδηγεί στην κατανάλωση μεγαλύτερης μάζας καυσίμου, καθώς λειτουργεί η μηχανή.

II. Ιξώδες

Το ιξώδες αποτελεί μέτρο της τριβής μιας λιπαρής ύλης ή της αντίστασης του ελαίου να ρέει. Όσο η θερμοκρασία της λιπαρής ύλης αυξάνει το ιξώδες ελαττώνεται κι έτσι μπορεί να ρέει πιο εύκολα. Το ιξώδες είναι η πιο κρίσιμη παράμετρος της παραγωγής βιοντήζελ, καθώς επηρεάζει τη ροή του καυσίμου. Υψηλό ιξώδες οδηγεί σε «φτωχότερο» ψεκασμό του ψεκαστήρα καυσίμου και σε λιγότερο ακριβή λειτουργία του κινητήρα (Demirbas, 2006). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 15 τα ιξώδη των βιοντήζελ που προήλθαν από τηγανισμένα λάδια ήταν 4.76 (για το σογιέλαιο) και 4.45 cSt (για το μίγμα σογιέλαιου – βαμβακέλαιου) στους 40 °C αντίστοιχα. Επιπλέον το ιξώδες του συμβατού ντήζελ κυμαίνεται μεταξύ 2-4.5 cSt στην ίδια θερμοκρασία. Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα βιοντήζελ που

παράγονται από τα συγκεκριμένα τηγανισμένα φυτικά έλαια είναι περισσότερο παχύρρευστα από το συμβατικό πετρέλαιο.

Για να μειωθεί το ιξώδες των βιοντήζελ μελετήθηκε η δημιουργία μικρογαλακτωμάτων με αμιγή ρευστά, όπως μεθανόλη, αιθανόλη, καθώς και ιονικά και μη ιονικά αμφίφυλλα (Demirbas, 2006). Σύντομες εφαρμογές σε μηχανές τόσο των ιονικών όσο και των μη ιονικών μικρογαλακτωμάτων αιθανόλης σε σογιέλαιο αποδείχτηκαν το ίδιο καλά με το πετρέλαιο D2. Όλα τα μικρογαλακτώματα με βουτανόλη, εξανόλη και οκτανόλη εμφάνισαν το μεγαλύτερο ιξώδες. Η 2-οκτανόλη βρέθηκε να είναι το πιο αποτελεσματικό αμφίφυλλο στη διαλυτοποίηση της μεθανόλης στην τριολεΐνη και στο σογιέλαιο.

III. Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου (CN) του βιοντήζελ είναι ένας από τους πιο σημαντικούς δείκτες της ποιότητας του καυσίμου. Αποτελεί μέτρο της ικανότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Το κετάνιο είναι ένα μόριο υδρογονανθράκων το οποίο φλέγεται πολύ εύκολα υπό πίεση και καθορίζεται σε ποσοστό επί της 100. Όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός κετανίου τόσο περισσότερο εύφλεκτο είναι το καύσιμο. Το βιοντήζελ έχει μεγαλύτερο αριθμό κετανίου από το συμβατικό πετρέλαιο. Ο αριθμός κετανίου του βιοντήζελ εξαρτάται από τη σύσταση των λιπαρών οξέων του ελαίου από το οποίο παράχθηκε. Όσο πιο μεγάλη είναι η ανθρακική αλυσίδα των λιπαρών οξέων και όσο πιο κορεσμένο είναι το μόριο, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός κετανίου.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 15, ο αριθμός κετανίου των δύο παραγόμενων βιοντήζελ ήταν 53.7 (για το τηγανισμένο σογιέλαιο) και 52.8 (για το μίγμα). Επομένως ο αριθμός κετανίου του βιοντήζελ πληρεί τις προδιαγραφές του συμβατού πετρελαίου (αριθμός κετανίου 51).

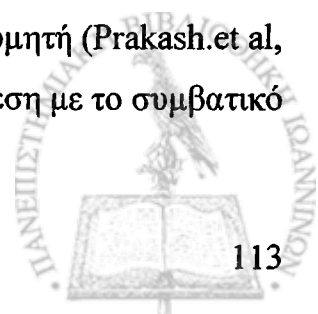


Πίνακας 15: Φυσικές και χημικές παράμετροι των παραγόμενων βιοντίζελ

Παράμετροι καυσίμου	Συμβατικό πετρέλαιο	Προδιαγραφές Πετρελαίου	Biodiesel τηγανισμένου σογιέλαιου	Biodiesel μίγματος σογιέλαιου-βαμβακέλαιου	Πιστοποιημένες μέθοδοι
Πιθκνότητα, Kg / m ³ (15°C)	825-835	820-845	857	826	EN-ISO 3675/98
Ιξώδες cSt (40°C)		2-4.5	4.76	4.45	EN-ISO 3704/96
Σημείο Ανάφλεξης, °C	60-70	55 min	67	83	ISO 2719/02
Απόσταξη, °C	180-360		305-355	302-354	Pr EN-ISO3405/98
Αριθμός κετανίου	51-53	51 min	53.7	52.8	EN-ISO 5165/98
Περιεχόμενο θείου, wt. %	10-40	50 max	0.03	0.01	EN-ISO 14596/98 AOCS CD3a-63 EN 116:1997
Σήμειο απόφραξης κρύου φίλτρου CFPP, °C	-15 to -7	-5 max (October-April) +5 (April to October)	-4	-5	
Σημείο ροής, °C	-12 to -18		-3	-4	D 97-87
Σημείο θόλωσης, °C	-10 to -15		-6	-7	ISO 3015:1992
Τέφρα, wt. %					ISO 6245:2001
Περιεχόμενη Υγρασία wt. %			1120	1568	ISO 12937:2000
Οξύτητα, mg KOH/g oil			0.80	0.50	
Αριθμός Ιωδίου, cg I / g oil			95	71	AOCS CD1-25 1993
Αριθμός Σαπωνοποίησης, mg KOH/g oil			215	220	AOCS CD3 1993

IV. Περιεχόμενο σε Θείο

Ο λόγος για τον οποίο περιορίστηκε το περιεχόμενο σε θείο στο πετρέλαιο και σε άλλα υγρά καύσιμα ήταν για να μειωθεί ο σχηματισμός οξειδίων του θείου και παραγώγων του κατά την καύση. Τα φυτικά καύσιμα είναι γενικώς μη τοξικά και βιοαποικοδομήσιμα, ενισχύοντας έτσι την εφαρμογή τους όπου η βιοαποικοδόμηση είναι επιθυμητή (Prakash.et al, 1998). Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 15 γίνεται φανερό ότι, σε αντίθεση με το συμβατικό



πετρέλαιο (περιεχόμενο σε θείο 50 ppm) τα φυτικά καύσιμα έχουν αμελητέα συγκέντρωση θείου (0,03 ppm για το τηγανισμένο σογιέλαιο και 0,01 ppm για το μίγμα ελαίων).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι όταν τα βιοντήζελ εξουδετερώνονται με αλκοολικό διάλυμα 4% θεικού οξέος, αντί για αλκοολικό διάλυμα 4% κιτρικού οξέος κατά την παρασκευή τους, το περιεχόμενο σε θείο των βιοντήζελ ήταν 70.5 ppm και 72.8 ppm αντίστοιχα. Με άλλα λόγια, το περιεχόμενο σε θείο των παραγόμενων βιοντήζελ ήταν πολύ υψηλότερο σε σύγκριση με τα συμβατά πετρέλαια. Για το λόγο αυτό το διάλυμα θεικού οξέος δεν πρέπει να χρησιμοποιείται καθόλου για την παραγωγή του βιοντήζελ γιατί υποβαθμίζει κατά πολύ την ποιότητα του φυτικού καυσίμου.

V. Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης ενός καυσίμου είναι η θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί που αναδύονται από το καύσιμο φλέγονται εκ νέου, όταν εφαρμόζεται μια εξωτερική φλόγα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Το σημείο ανάφλεξης ορίζεται για να ελαχιστοποιήσει το ενδεχόμενο πυρκαγιάς κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και του χειρισμού του καυσίμου. Το χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης που πρέπει να έχει ένα καύσιμο σε εμπορικό πλοίο ορίζεται από τη διεθνή νομοθεσία στους 60 °C, ενώ το αντίστοιχο σημείο ανάφλεξης σε μια σωστική λέμβο δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερο από 43 °C. Ακόμη κι όταν τα υπολειμματικά καύσιμα βρίσκονται σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από μετρούμενο σημείο ανάφλεξής τους, είναι ικανά να παράγουν σπύθα εξαιτίας των εύφλεκτων υδρογονανθράκων (Meher et al, 2006).

Από τον Πίνακα 15 γίνεται φανερό ότι το βιοντήζελ που παράχθηκε από τηγανισμένο σογιέλαιο έχει παρόμοιο σημείο ανάφλεξης με το συμβατικό πετρέλαιο (67°C), ενώ το αντίστοιχο βιοκαύσιμο που παρασκευάστηκε από μίγμα σογιέλαιου και βαμβακέλαιου έχει υψηλό σημείο ανάφλεξης (83 °C), με αποτέλεσμα να υπάρχει πολύ μικρή πιθανότητα πρόκλησης πυρκαγιάς με φυσιολογικές συνθήκες αποθήκευσης και χειρισμού.

VI. Σημείο ροής και σημείο θόλωσης

Δύο σημαντικές παράμετροι της εφαρμογής του βιοκαυσίμου σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι το σημείο ροής και το σημείο θόλωσης. Σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το καύσιμο μπορεί να ρέει. Σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία



στην οποία το βιοκαύσιμο αρχίζει να πήζει και σχηματίζεται ένα είδος πηκτής καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται σταδιακά.

Από τον Πίνακα 6 γίνεται φανερό ότι τόσο το σημείο ροής ($-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα), όσο και το σημείο θάλωσης ($-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα) των παραγόμενων βιοντήζελ είναι αρκετά υψηλότερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα σημεία του συμβατικού πετρελαίου. Το φαινόμενο αυτό πιθανώς οφείλεται στην αρκετά υψηλή περιεχόμενη υγρασία των συγκεκριμένων καυσίμων (εξαιτίας της όχι καλής ξήρανσης κατά την παραγωγική διαδικασία), με αποτέλεσμα υποβαθμίζει την ποιότητα του φυτικού καυσίμου.

VII. Σημείο Απόφραξης Κρύου Φίλτρου

Το Σημείο Απόφραξης Κρύου Φίλτρου (CFPP) ενός καυσίμου αντανακλά την λειτουργικότητά του σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες το καύσιμο μπορεί να πήξει και να επηρεαστεί η ροή του στις γραμμές του καυσίμου, στις αντλίες καύσης και στα έμβολα. Από το Πίνακα 15 γίνεται φανερό ότι τα παραγόμενα βιοντήζελ έχουν σχετικά χαμηλότερο CFPP από το συμβατικό ντίζελ ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, αντί για $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$). Το φαινόμενο αυτό πιθανώς οφείλεται στην αρκετά υψηλή περιεχόμενη υγρασία των συγκεκριμένων καυσίμων (εξαιτίας της όχι καλής ξήρανσης κατά την παραγωγική διαδικασία), με αποτέλεσμα υποβαθμίζει την ποιότητα του φυτικού καυσίμου.

Οι παραπάνω μετρήσεις των επτά παραμέτρων συμφωνούν με τα αδημοσίευτα δεδομένα των μετρήσεων των φυσικών και χημικών παραμέτρων του βιοντήζελ, που πραγματοποιήθηκαν σε 39 εργαστήρια 21 διαφορετικών χωρών (Πίνακας 16).

7.1.1.2 Κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης του ηλιέλαιου σε μέθυλ- και αιθυλ-εστέρες.

Η κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης έχει μελετηθεί από περιορισμένο αριθμό ερευνητών. Οι Freedman et al (1985) ερεύνησαν τόσο την όξινα όσο και την αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση του σογιέλαιου με μεθανόλη και βουτανόλη. Προσδιόρισαν ακόμη τις σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης καθώς και τη μεταβολή αυτών με τη θερμοκρασία, τη μοριακή αναλογία αλκοόλης : ελαίου, το είδος και τη συγκέντρωση του καταλύτη. Για τον προσδιορισμό των σταθερών ταχύτητας της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε κινητική δευτέρας τάξεως και για τα τρία ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης μετεστεροποίησης ($\text{TG} \rightleftharpoons \text{DG}$, $\text{DG} \rightleftharpoons \text{MG}$, $\text{MG} \rightleftharpoons \text{GL}$)

Όπου: TG είναι τα τριγλυκερίδια, DG είναι τα διγλυκερίδια και MG είναι τα μονογλυκερίδια.

Οι Nouredдини and Zhu (1997) μελέτησαν την ίδια αντίδραση επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον τους στην ταχύτητα ανάδευσης των υλικών και στη θερμοκρασία της μετεστεροποίησης και παρατήρησαν φαινόμενα μεταφοράς μάζας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Τα πειραματικά δεδομένα της περιοχής αυτής υπακούουν σε μια κινητική δευτέρας τάξεως.

Οι Darnoko and Cheryon (2000) μελέτησαν την κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης του φοινικέλαιου με μεθανόλη και τη χρήση KOH ως καταλύτη σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 60 °C. Και σε αυτή την περίπτωση ακολουθήθηκε κινητική δευτέρας τάξεως και για τα τρία ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης μετετεροποίησης ($TG \rightleftharpoons DG$, $DG \rightleftharpoons MG$, $MG \rightleftharpoons GL$). Οι Dasiakou et al (1998) μελέτησαν τη μη καταλυτική αντίδραση μετεστεροποίησης του σογιέλαιου με μεθανόλη σε θερμοκρασίες 200 και 235 °C. Κάθε επιμέρους στάδιο της αντίδρασης θεωρήθηκε πρώτης τάξεως.

Οι Kusdiana and Saka (2001) μελέτησαν την κινητική της μετεστεροποίησης της ελαιοκράμβης με μεθανόλη. Η αντίδραση ακολούθησε κινητική πρώτης τάξεως και μελετήθηκε η μεταβολή της σταθεράς της ταχύτητας με τη θερμοκρασία.

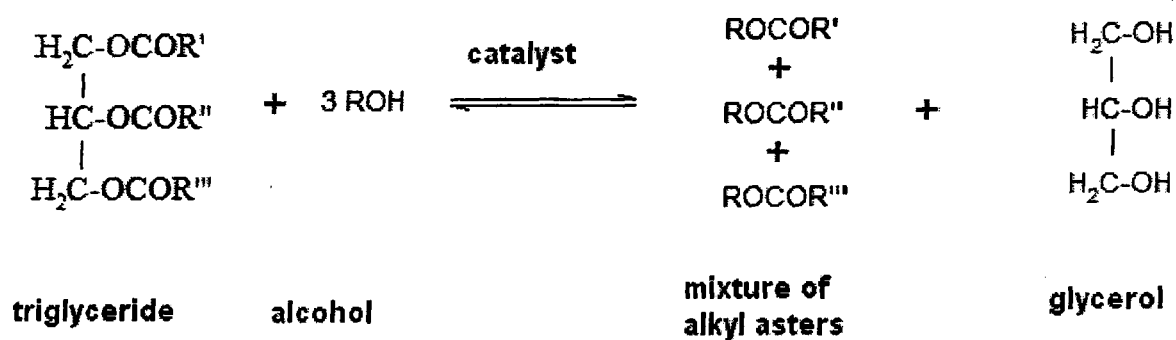
Τέλος οι Ataya et al (2006) μελέτησαν την κινητική πρώτης τάξεως της μετεστεροποίησης του ελαίου canola σε σύστημα τόσο δύο φάσεων όσο και μιας φάσης με την προσθήκη τετραϋδροφουρανίου.



Πίνακας 16: Φυσικές και χημικές παράμετροι βιοντήζελ

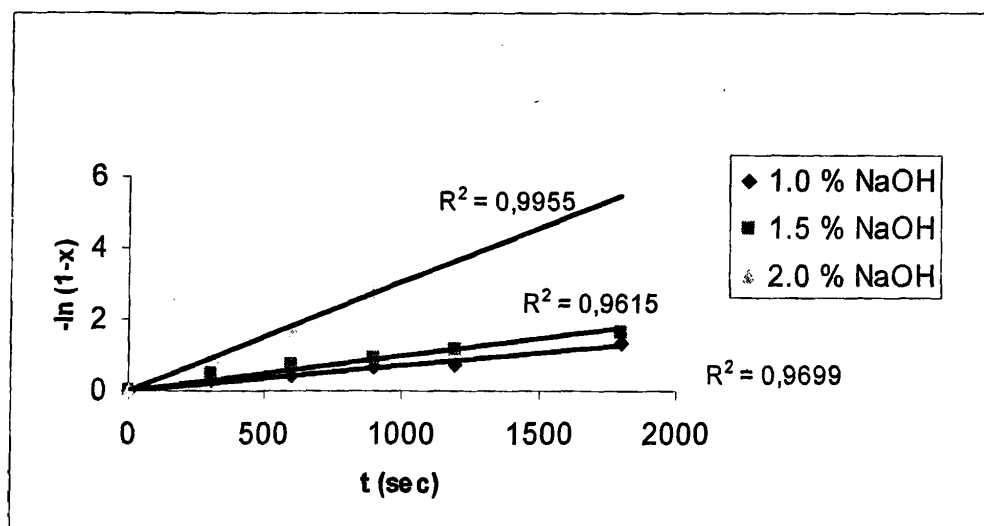
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΟΝΑΔΑ	N	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	R (ΥΠΟΛ.)	R (BIBΛ.)
Οξύτητα	mg KOH/g	28	0.306	0.061	0.060
Υπολείμματα άνθρακα	% M/M	18	0.0154	0.0217	0.0152
Σημείο Κρύου	⁰ C	28	-21.3	4.3	4.8
Φίλτρου Απόφραξης					
Συνολικές προσμίξεις	Mg/kg	17	8.49	6.16	2.55
Πυκνότητα (15 ⁰ C)	Kg/L	34	0.88272	0.00045	0.00050
Σημείο Ανάφλεξης	⁰ C	20	97.41	26.45	15.00
PMcc					
Αριθμός Ιωδίου	G I/100g	23	112.51	5.88	5.00
Ιξώδες (40 ⁰ C)	mm ² / S	30	4.4236	0.0964	0.0796
Σταθερότητα Οξείδωσης	Hours	14	4.472	1.089	1.393
Τέφρα	% M/M	14	0.0032	0.0086	0.0011
Θείο	mg/kg	29	12.61	7.17	2.56
Υγρασία	mg/kg	29	187.1	69.6	94.1
Ασβέστιο	mg/kg	14	0.812	0.945	1.307
Μαγνήσιο	mg/kg	11	0.196	0.131	1.215
Φώσφορος	mg/kg	11	0.866	1.473	0.191
Κάλιο	mg/kg	14	0.495	0.743	2.131
Νάτριο	mg/kg	20	1.492	0.930	2.435
Μονογλυκερίδια	% M/M	16	0.532	0.193	0.199
Διγλυκερίδια	% M/M	13	0.114	0.056	0.047
Τριγλυκερίδια	% M/M	11	0.095	0.097	0.084
Ελεύθερη γλυκερόλη	% M/M	13	0.012	0.022	0.010
Ολική γλυκερόλη	% M/M	15	0.178	0.058	0.089
Μεθανόλη	% M/M	16	0.073	0.066	0.019
Λινολενικό οξύ- ME	% M/M	22	8.196	0.798	2.569
Ολικοί Εστέρες	% M/M	21	97.000	3.437	3.100

Αγνοώντας τα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης μετεστεροποίησης $TG \rightleftharpoons DG$,
 $DG \rightleftharpoons MG$, $MG \rightleftharpoons GL$, η αντίδραση μετεστεροποίησης μπορεί να απλοποιηθεί στην
 απλή

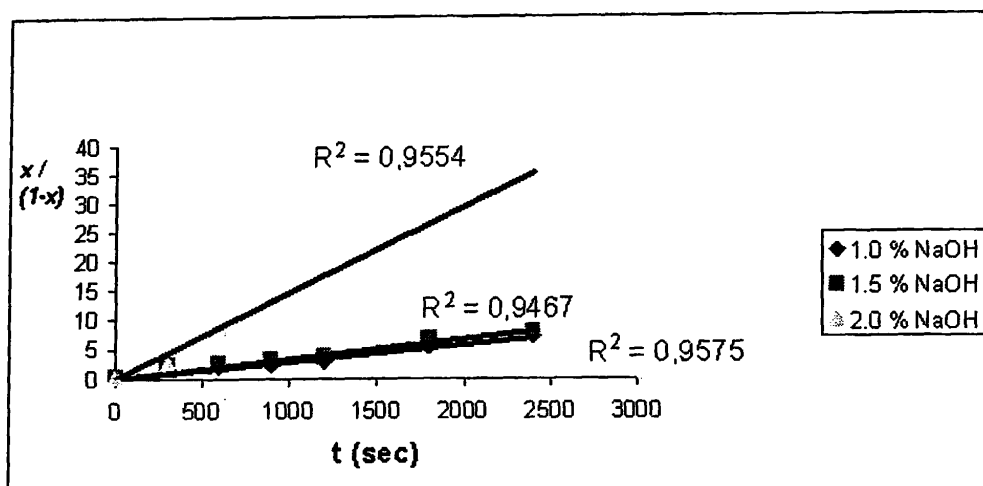


Προσαρμόζοντας τα δεδομένα της αντίδρασης μετεστεροποίησης του ηλιέλαιου σε γραφική παράσταση $-\ln(1-x) = f(t)$ (πρώτης τάξεως αντίδραση) (Σχήμα 31) και στη γραφική παράσταση $x/(1-x) = f(t)$ (Σχήμα 32) όπου x = το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αλκυλεστέρες, παρατηρήθηκε ότι, στην πρώτη περίπτωση, η ευθεία γραμμή παρουσίαζε παράγοντα R^2 που κυμαίνονταν μεταξύ 0.961 και 0.996 για τις συγκεντρώσεις NaOH μεταξύ 1.0 % και 2.0% (για τη συμβατική μετεστεροποίηση), ενώ για τη δεύτερη περίπτωση ο αντίστοιχος παράγοντα R^2 κυμαίνονταν μεταξύ 0.9467 και 0.9575.

Βασιζόμενοι λοιπόν σε κινητική πρώτης τάξεως, στους Πινάκες 11-14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης σε κάθε περίπτωση.



Σχήμα 31: Συμβατική μέθοδος μετεστεροποίησης με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης (600 rpm), πρώτης τάξεως



Σχήμα 32: Συμβατική μέθοδος μετεστεροποίησης με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης (600 rpm), δευτέρας τάξεως

6.1.2. Ηλιόσπορος

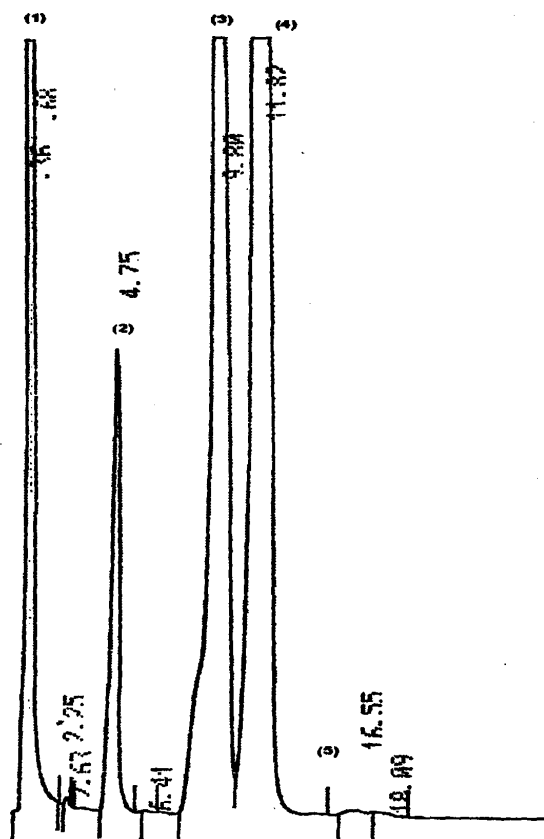
Μία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε, με πρώτη ύλη τον ηλιόσπορο και τη βοήθεια της αλκαλικής κατάλυσης, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση της μηχανικής ανάδευσης και των υπερήχων στην αντίδραση της μετεστεροποίησης.

Για τη συμβατική μέθοδο μετεστεροποίησης, το λάδι που εξάχθηκε από τον ηλιόσπορο με τη μέθοδο Soxhlet είχε οξύτητα 3,7 % εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ και περιεχόμενη υγρασία 5,6 %. Επειδή το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι σχετικά μικρό, πραγματοποιήθηκε η αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης. Η σύσταση των λιπαρών οξέων του συγκεκριμένου ελαίου που εξάχθηκε από τον ηλιόσπορο, προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (Σχήμα 33) και φαίνεται στον Πίνακα 17.

Πίνακας 17: Σύσταση και Μοριακά Βάρη των λιπαρών οξέων του ηλιελαίου

Λιπαρά οξέα	Μοριακά Βάρη	Σύσταση, %
Παλμιτικό (16:0)	256	6.6
Στεατικό (18:0)	284	5.1
Ελαϊκό (18:1)	282	19.6
Λινελαϊκό (18:2)	280	68.7

Τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων που απομονώθηκαν με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 18.



Σχήμα 32: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων ηλιελαίου: Κορυφές (1) διαλύτης (πετρελαϊκός αιθέρας) (2) παλμιτικός μεθυλεστέρας (3) ελαϊκός μεθυλεστέρας (4) λινελαϊκός μεθυλεστέρας (5) λινολενικός μεθυλεστέρας

Πίνακας 18: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων ηλιόσπορου σε μεθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας με χρήση μηχανικής ανάδευσης (600 rpm, 60° C)

Χρόνος (min)	1.0% w/w NaOH		1.5%w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	42		53		58	
10	51		61		88	
15	57		68		93	
20	64	0.9 x 10 ⁻³	72	1.1 x 10 ⁻³	95	3.1 x 10 ⁻³
30	82		85		94	
40	86		87		96	

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 18 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες αποκτήθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 15 λεπτά (93 % ποσοστό ανάκτησης). Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.0 or 1.5% wt/wt) η αντίδραση δεν ολοκληρώθηκε ούτε μετά από 40 λεπτά (86 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.0 % NaOH wt/wt και 87 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.5 % NaOH wt/wt).

Τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων που απομονώθηκαν με τη χρήση υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 19: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων ηλιόσπορου σε μεθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας με χρήση υπερήχων (24 KHz, 60° C)

Χρόνος (min)	1.0% w/w NaOH		1.5%w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	32		48		69	
10	43		75		82	
15	55		86		93	
20	61	0.8 x 10 ⁻³	91	1.2 x 10 ⁻³	94	3.1 x 10 ⁻³
30	74		96		94	
40	88		84		93	

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 19 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες αποκτήθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση υπερήχων και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 15 λεπτά (93 % ποσοστό ανάκτησης). Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.5% wt/wt) η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 30 λεπτά (96 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.5 % NaOH wt/wt), ενώ με τη χρήση 1.0 % NaOH wt/wt η αντίδραση δεν ολοκληρώθηκε ούτε μετά από 40 λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης μετεστεροποίησης (88 % ποσοστό ανάκτησης). Το ποσοστό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες, με τη χρήση αλκαλικού καταλύτη 1.5 % NaOH wt/wt, ήταν μικρότερο μετά από 40 λεπτά (84 % ποσοστό ανάκτησης) σε σύγκριση με εκείνο μετά από 30 λεπτά (96 % ποσοστό ανάκτησης). Ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται το φαινόμενο αυτό δεν είναι ξεκάθαρος και χρειάζεται περαιτέρω έρευνα.

Τα ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων που απομονώθηκαν με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 20.



Πίνακας 20: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων ηλιόσπορου σε αιθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας με χρήση μηχανικής ανάδευσης (600 rpm, 60° C)

Χρόνος (min)	1.0% w/w NaOH		1.5%w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	22		29		35	
10	31		38		46	
15	37		45		58	
20	43	5.0 x 10 ⁻⁴	54	6.0 x 10 ⁻⁴	65	9.0 x 10 ⁻⁴
30	56		67		78	
40	68		76		83	

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 20 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες αποκτήθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, το ποσοστό ανάκτησης των αιθυλεστέρων σε 40 λεπτά ήταν 83 %. Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.0% και 1.5% wt/wt) τα ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων ήταν ακόμη μικρότερα ύστερα από 40 λεπτά (ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων 68 % και 76% αντίστοιχα).

Τα ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων που απομονώθηκαν με τη χρήση υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 21.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 21 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες αποκτήθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, το ποσοστό ανάκτησης των αιθυλεστέρων σε 40 λεπτά ήταν 85 %. Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.0% και 1.5% wt/wt) τα ποσοστά ανάκτησης

των αιθυλεστέρων ήταν ακόμη μικρότερα ύστερα από 40 λεπτά (ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων 73 % και 78 % αντίστοιχα).

Πίνακας 21: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων ηλίοσπορου σε αιθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας με χρήση υπερήχων (24 KHz, 60° C)

Χρόνος (min)	1.0% w/w NaOH		1.5%w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	25		32		39	
10	36		43		51	
15	41		49		62	
20	53	6.0 x 10 ⁻⁴	58	7.0 x 10 ⁻⁴	70	1.0 x 10 ⁻³
30	62		69		79	
40	73		78		85	

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων (Πίνακες 18-21) εξάγεται το συμπέρασμα ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες επίσης αυξάνονται, χρησιμοποιώντας είτε μηχανική ανάδευση είτε υπερήχους. Επιπλέον τα ποσοστά μετατροπής είναι υψηλότερα με τη χρήση υπερήχων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά έπειτα από τη χρήση μηχανικής ανάδευσης, πιθανώς εξαιτίας του μικρότερου σχηματισμού σάπωνος με τη χρήση υπερήχων. Με τη χρήση υπερήχων, το διάλυμα έγινε ομογενές έπειτα από ένα μόλις λεπτό συνεχούς ανάδευσης. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των Stravarache et.al (2005), σύμφωνα με τα οποία, με την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού καταλύτη, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες μειώνονταν λόγω το σχηματισμού σάπωνος.

Σύμφωνα με τους Stravarache et.al (2005), με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, δημιουργούνται γαλακτώματα μεταξύ της υδατικής και της λιπαρής φάσης και αυτό παρεμποδίζει το στάδιο του καθαρισμού της εστερικής φάσης. Κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων, δημιουργούνται σάπωνες στην εστερική φάση που έχουν την τάση να

συσσωρεύονται στην επιφάνεια που βρίσκεται ανάμεσα από τις δύο φάσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττώνεται η συγκέντρωση των απομονωμένων εστέρων. Στην παρούσα εργασία, το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται, καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη προκαλεί αύξηση του ποσοστού μετατροπής των τριλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Ωστόσο περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (π.χ. 2.5% NaOH) οδηγεί στη δημιουργία σαπώνων και προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης των μεθυλεστέρων.

Επιπλέον, από τους Πίνακες 18-21 είναι φανερό ότι η αντίδραση μετεστεροποίησης με τη βοήθεια αιθανόλης είναι σχετικά αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη αντίδραση με μεθανόλη. Συγκεκριμένα, η δημιουργία σταθερών γαλακτωμάτων κατά τη διάρκεια της αιθανόλυσης αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για την ολοκλήρωση της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Η μεθανόλη και η αιθανόλη δεν διαλύονται με τα τριγλυκερίδια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται η μηχανική ανάδευση ή οι υπέρηχοι ώστε να βοηθήσουν τη μεταφορά μάζας από την υδατική στη λιπαρή φάση. Στην περίπτωση της μεθανόλυσης, τα γαλακτώματα αυτά καταστρέφονται εύκολα και γρήγορα για να δημιουργήσουν μια φάση πλούσια σε γλυκερόλη και άλλη μία πλούσια σε μίγμα μεθυλεστέρων. Στην περίπτωση της αιθανόλυσης, τα γαλακτώματα που δημιουργούνται είναι πιο στάθερα και παρεμποδίζουν το διαχωρισμό και τον καθαρισμό των παραγόμενων αιθυλεστέρων (Zhou et al, 2003). Τα γαλακτώματα δημιουργούνται από το σχηματισμό των ενδιάμεσων μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων, τα οποία διαθέτουν ταυτόχρονα πολικές υδροξυλομάδες και μη πολικές ανθρακικές αλυσίδες. Τα ενδιάμεσα αυτά είναι δυνατοί επιφανειοδραστικοί υποκαταστάτες. Στη διάρκεια της αντίδρασης της μετεστεροποίησης, ο καταλύτης NaOH διαλύεται στην πολική αλκοολική φάση, μέσα στην οποία πρέπει να μεταφερθούν τα τριγλυκερίδια ώστε να αντιδράσουν. Όταν η συγκέντρωση των ενδιάμεσων φτάσει σε ένα κρίσιμο σημείο, τότε δημιουργούνται γαλακτώματα. Οι μεγαλύτερες μη πολικές ομάδες της αιθανόλης, σε σύγκριση με τη μεθανόλη, φαίνεται ότι είναι ο κρίσιμος παράγοντας δημιουργίας σταθερών γαλακτωμάτων. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση των μόνο- και δι- γλυκεριδίων είναι πολύ μικρή, τότε τα γαλακτώματα που δημιουργούνται είναι ασταθή (Meher et al, 2006).

Οι Zhang et al (2003) χρησιμοποίησαν την όξινα καταλυόμενη αντίδραση της μετεστεροποίησης, η οποία, αν κι εξαιρετικά αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη αλκαλικά καταλυόμενη (περίπου 4000 φορές πιο αργή), εμφανίζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα: η πραγματοποίηση της αντίδρασης αυτής δεν εξαρτάται από την παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων της πρώτης ύλης. Στην πραγματικότητα, οι όξινοι καταλύτες μπορούν να

καταλύσουν τόσο την μετεστεροποίηση όσο και την εστεροποίηση. Επομένως, η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση μπορεί να παράγει απευθείας βιοντήζελ από πολύ φτηνές πρώτες ύλες, ακόμη κι όταν η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων των υλών αυτών είναι εξαιρετικά υψηλή.

Από την άλλη μεριά, για να πραγματοποιηθεί η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση απαιτείται χρόνος μεταξύ 12-48 ωρών, εκτός κι αν η αντίδραση λάβει χώρα σε συνθήκες εξαιρετικά υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Ο Keim (1945) παρατήρησε ότι η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση ενδείκνυται για πρώτες ύλες οι οποίες περιέχουν μεγάλο αριθμό ελεύθερων λιπαρών οξέων, επειδή τα οξέα αυτά είναι ικανά να αδρανοποιήσουν έναν αλκαλικό καταλύτη. Οι Freedman et al (1984) πραγματοποίησαν πειράματα αντιδράσεων όξινα-καταλυόμενης αντίδρασης της μετεστεροποίησης του σογιέλαιου τόσο με αιθανόλη όσο και με μεθανόλη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η καλύτερη αναλογία αλκοόλης / ελαίου ήταν η 30:1 και ότι η αντίδραση με την αιθανόλη ολοκληρώθηκε σε 22 ώρες, ενώ η αντίδραση με τη μεθανόλη ολοκληρώθηκε σε 65 ώρες (ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1% H_2SO_4). Με τη χρήση μικρότερων μοριακών αναλογιών αλκοόλης / ελαίου, η αντίδραση μετεστεροποίησης δεν είχε ολοκληρωθεί ούτε μετά από 65 ώρες. Αυτός είναι κι ο λόγος για τον οποίο στην παρούσα διατριβή δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα όξινα-καταλυόμενης αντίδρασης της μετεστεροποίησης.

Τα ποσοστά μετατροπής των παραγόμενων μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης ενός όξινου καταλύτη (πυκνό H_2SO_4), δίνονται στον Πίνακα 19.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 19 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η όξινα καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση είναι σχετικά αργή αντίδραση, καθώς απαιτείται χρόνος 4 ωρών προκειμένου για την πλήρη μετατροπή των τριγλυκιδίων σε μεθυλεστέρες με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης. Στην προκειμένη περίπτωση, η χρήση υπερήχων δε βοηθά στην επιτάχυνση της αντίδρασης. Ακόμη και μετά από 4 ώρες το ποσοστό ανάκτησης των μεθυλεστέρων ήταν μόλις 84 %. Αν και η όξινα καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης είναι αρκετά αργή από την αντίστοιχη αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση, σύμφωνα με τους Harrington et.al (1986), η όξινα καταλυόμενη αντίδραση είναι καταλληλότερη για έλαια με υψηλό αριθμό ελεύθερων λιπαρών οξέων. Οι Aksoy et.al (1983) ισχυρίστηκαν ότι είναι απαραίτητη η αντίδραση μετεστεροποίησης να πραγματοποιείται κάτω από όξινες συνθήκες όταν η πρώτη ύλη του ελαίου είναι πολύ χαμηλής ποιότητας.



Πίνακας 19: Ποσοστά ανάκτησης και σταθερές ταχύτητας μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και σταθερές ταχύτητας και τη χρήση όξινου καταλύτη H_2SO_4

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm)	Υπέρηχοι (24kHz)
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)
20	12	13
40	21	18
60	34	31
120	62	59
180	89	87
240	93	94

Τα ποσοστά μετατροπής των παραγόμενων μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης ενός βασικού καταλύτη (2 % NaOH), δίνονται στον Πίνακα 20.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 20 είναι φανερό ότι η αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι εξαιρετικά γρήγορη αντίδραση, καθώς απαιτούνται μόνο 20 λεπτά για τη πλήρη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες τόσο με τη χρήση υπερήχων όσο και με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη ότι οι αλκαλικοί καταλύτες επιταχύνουν δραστικά την ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς και το γεγονός ότι οι αλκαλικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικοί από τους όξινους καταλύτες, τους καθιστά εξαιρετικά δημοφιλείς στο χώρο της βιομηχανικής παραγωγής.

Τα ποσοστά μετατροπής των παραγόμενων αιθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και τη χρήση ενός βασικού καταλύτη (2 % NaOH), δίνονται στον Πίνακα 21.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 21 γίνεται φανερό ότι η αλκαλικά καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση με αιθανόλη είναι σχετικά γρήγορη, καθώς απαιτούνται μόνο 40 λεπτά προκειμένου να ολοκληρωθεί η αντίδραση με τη χρήση υπερήχων. Με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης η αντίδραση της μετεστεροποίησης δεν ολοκληρώνεται πλήρως ούτε μετά από 4 ώρες. Παρόλα αυτά γίνεται φανερό ότι η χρήση υπερήχων επιταχύνει σημαντικά την

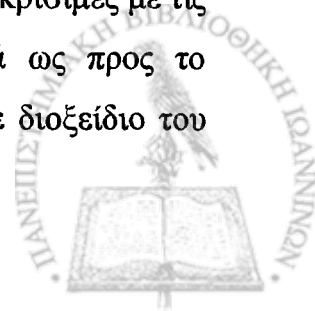
αιθανολική *in situ* μετεστεροποίηση. Φυσικά, η αντίδραση της μετεστεροποίησης με την αιθανόλη είναι σχετικά αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη αντίδραση με τη χρήση μεθανόλης (40 λεπτά αντί για 20 λεπτά). Επιπλέον τα ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων είναι μικρότερα εν συγκρίσει με τα αντίστοιχα ποσοστά των μεθυλεστέρων. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν παρατηρείται εξαιτίας της μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας της αιθανόλης έναντι της αντίστοιχης της μεθανόλης. Με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, αυξάνει συγχρόνως και η ικανότητα ανάμειξης της αλκοόλης με την λιπαρή φάση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο χρόνος της αντίδρασης μετεστεροποίησης και ο διαχωρισμός του μίγματος των εστέρων να γίνεται όλο και πιο δύσκολος.

Πίνακας 20: Ποσοστά ανάκτησης και σταθερές ταχύτητας μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση βασικού καταλύτη NaOH

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm)	Υπέρηχοι (24kHz)
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)
10	85	88
15	89	90
20	93	95
40	94	97
60	95	96
120	97	95

Η ανάμειξη των λιπαρών υλών σχετίζεται με τη διαλυτότητα των τριγλυκεριδίων κι επηρεάζεται κυρίως από την ακορεστότητα της ανθρακικής αλυσίδας των συστατικών των λιπαρών οξέων (Stravarache et al, 2005). Στην παρούσα εργασία, με τη χρήση ίσων μοριακών αναλογιών αλκοόλης (μεθανόλης ή αιθανόλης) σε λάδι, αποδείχθηκε ότι όσο αυξάνει η ανθρακική αλυσίδα της αλκοόλης τόσο πιο διαλυτή είναι η αλκοόλη στη λιπαρή ύλη.

Γενικά, οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες των αιθυλεστέρων είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των μεθυλεστέρων. Η αιθανόλη παράγει καύσιμα πιο φιλικά ως προς το περιβάλλον. Η αιθανόλη οξειδώνεται ταχύτατα στο ανθρώπινο οργανισμό σε διοξείδιο του



άνθρακα και νερό και, σε σύγκριση με τη μεθανόλη, είναι περισσότερο βιοαποικοδομήσιμη και λιγότερο τοξική. Η αιθανόλη ακόμη είναι κατάλληλη αλκοόλη για την αλκαλικά καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση με τη χρήση υπερήχων, καθώς η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 40 λεπτά (μόνο 20 λεπτά αργότερα από την αντίστοιχη αντίδραση με τη χρήση μεθανόλης), ενώ παράλληλα είναι πιο φιλική στο περιβάλλον από τη μεθανόλη. Τέλος η αιθανόλη παράγεται από αγροτικά προϊόντα και είναι ανανεώσιμη αλκοόλη (Demimbras 2003, 2006).

Πίνακας 21: Ποσοστά ανάκτησης και σταθερές ταχύτητας αιθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση βασικού καταλύτη NaOH

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm)	Υπέρηχοι (24kHz)
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)
20	58	78
40	64	98
60	80	97
120	82	95
180	88	98
240	86	95

Από την άλλη μεριά, η μεθανόλη δεν είναι διαλυτή στους υδρογονάνθρακες, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός του μίγματος των μεθυλεστέρων να πραγματοποιείται ταχύτατα, ακόμη και παρουσία μικρών ποσοτήτων νερού, και κυρίως σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες (Demimbras 2003).

Τα ποσοστά μετατροπής των παραγόμενων αιθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και τη χρήση όξινου καταλύτη (H_2SO_4), δίνονται στον Πίνακα 22.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 22 γίνεται φανερό ότι η όξινα-καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση με αιθανόλη είναι σημαντικά πιο αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη

αντίδραση με τη χρήση μεθανόλης. Ακόμη και ύστερα από 4 ώρες, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες ήταν 46 % με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και 65 % με τη χρήση υπερήχων.

Βασιζόμενοι στα παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αιθανόλη προτιμάται μόνο στην αλκαλικά καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση με τη χρήση υπερήχων. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις η μεθανόλη είναι πιο κατάλληλη, επειδή αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα μετεστεροποίησης κι επιπλέον δίνει υψηλά ποσοστά ανάκτησης αλκυλεστέρων των λιπαρών οξέων.

Πίνακας 22: Ποσοστά ανάκτησης και σταθερές ταχύτητας αιθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση όξινου καταλύτη H_2SO_4

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm)	Υπέρηχοι (24kHz)
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)
20	17	27
40	26	36
60	32	42
120	40	51
180	47	63
240	46	65

7.1.2.1 Κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης του ηλιέλαιου σε μέθυλ- και αιθυλ- εστέρες

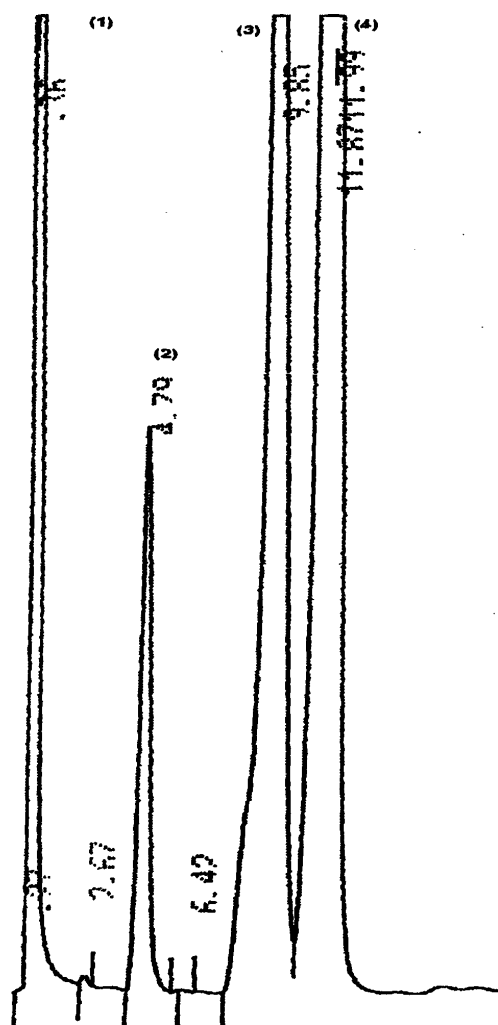
Βασιζόμενοι λοιπόν σε κινητική πρώτης τάξεως, στους πίνακες 2-5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης σε κάθε περίπτωση. Το σημαντικότερο συμπέρασμα που εξάγεται από τους πίνακες αυτούς είναι ότι οι σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης στη συμβατική μετεστεροποίηση με τη χρήση μεθανόλης είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες σταθερές με τη χρήση αιθανόλης.



1.2.1.3 Βαμβακόσπορος

Μία σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε, με πρώτη ύλη το βαμβακόσπορο, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση της μηχανικής ανάδευσης και των υπερήχων στην αντίδραση της μετεστεροποίησης.

Για τη συμβατική μέθοδο μετεστεροποίησης, το λάδι που εξάχθηκε από τον βαμβακόσπορο με τη μέθοδο Soxhlet είχε οξύτητα 2.0 % εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ και περιεχόμενη υγρασία 6.1 %. Επειδή το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι σχετικά μικρό, πραγματοποιήθηκε η αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης. Η σύσταση των λιπαρών οξέων του συγκεκριμένου ελαίου που εξάχθηκε από τον βαμβακόσπορο, προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (Σχήμα 34) και φαίνεται στον Πίνακα 23.



Σχήμα 34: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων ηλιελαίου: Κορυφές (1) διαλύτης (πετρελαϊκός αιθέρας) (2) παλμιτικός μεθυλεστέρας (3) ελαϊκός μεθυλεστέρας (4) λινελαϊκός μεθυλεστέρας (5)

Τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων που απομονώθηκαν με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 24.

Πίνακας 23: Σύσταση και Μοριακά Βάρη των λιπαρών οξέων του βαμβακέλαιου

Λιπαρά οξέα	Μοριακά Βάρη	Σύσταση, %
Παλμιτικό (16:0)	256	28.7
Στεατικό (18:0)	284	0.9
Ελαϊκό (18:1)	282	13.0
Λινελαϊκό (18:2)	280	57.4

Πίνακας 24: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων βαμβακόσπορου σε μεθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας με χρήση μηχανικής ανάδευσης (600 rpm, 60° C)

Time (min)	1.0% w/w NaOH		1.5% w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	28		38		61	
10	33		51		82	
15	48		60		94	
20	52	0.9 x 10 ⁻³	68	1.0 x 10 ⁻³	95	2.0 x 10 ⁻³
30	73		81		95	

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 24 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες λήφθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 15 λεπτά (94 % ποσοστό ανάκτησης). Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.0 or 1.5% wt/wt) η



αντίδραση δεν ολοκληρώθηκε ούτε μετά από 40 λεπτά (84 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.0 % NaOH wt/wt και 88 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.5 % NaOH wt/wt).

Τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων που λήφθηκαν με τη χρήση υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 25.

Πίνακας 25: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων βαμβακόσπορου σε μεθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας με χρήση υπερήχων (24 KHz, 60° C)

	1.0% w/w NaOH		1.5% w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
Time (min)	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	32		48		71	
10	43		75		85	
15	55		86		94	
20	64	0.9 x 10 ⁻³	92	2.0 x 10 ⁻³	95	2.2 x 10 ⁻³
30	71		95		95	

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 25 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες λήφθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση υπερήχων και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, η αντίδραση της μετεστεροποίησης ολοκληρώθηκε σε 15 λεπτά (94 % ποσοστό ανάκτησης). Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.5% wt/wt) η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 30 λεπτά (95 % ποσοστό ανάκτησης με τη χρήση 1.5 % NaOH wt/wt), ενώ με τη χρήση 1.0 % NaOH wt/wt η αντίδραση δεν ολοκληρώθηκε ούτε μετά από 40 λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης μετεστεροποίησης (86 % ποσοστό ανάκτησης).

Τα ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων που απομονώθηκαν με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 25.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 25 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες λήφθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, το ποσοστό ανάκτησης των αιθυλεστέρων σε 40 λεπτά ήταν 82 %. Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.0% και 1.5% wt/wt) τα ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων ήταν ακόμη μικρότερα ύστερα από 40 λεπτά (ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων 67 % και 78 % αντίστοιχα).

Πίνακας 25: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων βαμβακόσπορου σε αιθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας με χρήση μηχανικής ανάδευσης (600 rpm, 60° C)

Time (min)	1.0% w/w NaOH		1.5% w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)	Yield (%)	Σταθερά ταχύτητας (s ⁻¹)
5	23		31		37	
10	32		38		46	
15	39		47		59	
20	45	5.0 x 10 ⁻⁴	55	7.0 x 10 ⁻⁴	66	7.0 x 10 ⁻⁴
30	54		69		75	

Τα ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων που λήφθηκαν με τη χρήση υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης του NaOH, φαίνονται στον Πίνακα 26.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 26 γίνεται φανερό ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες λήφθηκαν όταν η συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη (NaOH) χρησιμοποιήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και συγκέντρωσης 2.0 % NaOH wt/wt, το ποσοστό ανάκτησης των αιθυλεστέρων σε 40 λεπτά ήταν 88 %. Από την άλλη μεριά, με τη χρήση μικρότερων συγκεντρώσεων NaOH (1.0% και 1.5% wt/wt) τα ποσοστά ανάκτησης

των αιθυλεστέρων ήταν ακόμη μικρότερα ύστερα από 40 λεπτά (ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων 61 % και 69 % αντίστοιχα).

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων (Πίνακες 23-26) εξάγεται το συμπέρασμα ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αλκαλικού καταλύτη, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες επίσης αυξάνονται, χρησιμοποιώντας είτε μηχανική ανάδευση είτε υπερήχους. Επιπλέον τα ποσοστά μετατροπής είναι υψηλότερα με τη χρήση υπερήχων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά έπειτα από τη χρήση μηχανικής ανάδευσης, πιθανώς εξαιτίας του μικρότερου σχηματισμού σάπωνος με τη χρήση υπερήχων. Με τη χρήση υπερήχων, το διάλυμα έγινε ομογενές έπειτα από ένα μόλις λεπτό συνεχούς ανάδευσης. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των Stravarache et.al (2005), σύμφωνα με τα οποία, με την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκαλικού καταλύτη, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες μειωνόταν λόγω το σχηματισμού σάπωνος.

Πίνακας 26: Ποσοστά μετατροπής τριγλυκεριδίων βαμβακόσπορου σε αιθυλεστέρες και σταθερές ταχύτητας με χρήση υπερήχων (24 KHz, 60° C)

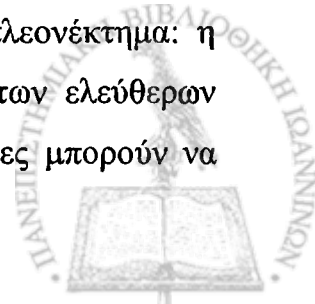
Time (min)	1.0% w/w NaOH		1.5% w/w NaOH		2.0% w/w NaOH	
	Yield	Σταθερά	Yield	Σταθερά	Yield	Σταθερά
	(%)	ταχύτητας (s ⁻¹)	(%)	ταχύτητας (s ⁻¹)	(%)	ταχύτητας (s ⁻¹)
5	19		23		39	
10	24		34		52	
15	33		41		64	
20	42	5.0 x 10 ⁻⁴	50	6.0 x 10 ⁻⁴	76	7.0 x 10 ⁻⁴
30	54		62		83	

Σύμφωνα με τους Stravarache et.al (2005), με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, δημιουργούνται γαλακτώματα μεταξύ της υδατικής και της λιπαρής φάσης και αυτό παρεμποδίζει το στάδιο του καθαρισμού της εστερικής φάσης. Κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων, δημιουργούνται σάπωνες στην εστερική φάση που έχουν την τάση να

συσσωρεύονται στην επιφάνεια που βρίσκεται ανάμεσα από τις δύο φάσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττώνεται η συγκέντρωση των απομονωμένων εστέρων. Στην παρούσα εργασία, το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται, καθώς η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη προκαλεί αύξηση του ποσοστού μετατροπής των τριλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Ωστόσο περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (π.χ. 2.5% NaOH) οδηγεί στη δημιουργία σαπώνων και προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης των μεθυλεστέρων.

Επιπλέον, από τους Πίνακες 23-26 είναι φανερό ότι η αντίδραση μετεστεροποίησης με τη βοήθεια αιθανόλης είναι σχετικά αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη αντίδραση με μεθανόλη. Συγκεκριμένα, η δημιουργία σταθερών γαλακτωμάτων κατά τη διάρκεια της αιθανόλυσης αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για την ολοκλήρωση της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Η μεθανόλη και η αιθανόλη δεν διαλύονται με τα τριγλυκερίδια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται η μηχανική ανάδευση ή οι υπέρηχοι ώστε να βοηθήσουν τη μεταφορά μάζας από την υδατική στη λιπαρή φάση. Στην περίπτωση της μεθανόλυσης, τα γαλακτώματα αυτά καταστρέφονται εύκολα και γρήγορα για να δημιουργήσουν μια φάση πλούσια σε γλυκερόλη και άλλη μία πλούσια σε μίγμα μεθυλεστέρων. Στην περίπτωση της αιθανόλυσης, τα γαλακτώματα που δημιουργούνται είναι πιο σταθερά και παρεμποδίζουν το διαχωρισμό και τον καθαρισμό των παραγόμενων αιθυλεστέρων (Zhou et al, 2003). Τα γαλακτώματα δημιουργούνται από το σχηματισμό των ενδιάμεσων μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων, τα οποία διαθέτουν ταυτόχρονα πολικές υδροξυλομάδες και μη πολικές ανθρακικές αλυσίδες. Τα ενδιάμεσα αυτά είναι δυνατοί επιφανειοδραστικοί υποκαταστάτες. Στη διάρκεια της αντίδρασης της μετεστεροποίησης, ο καταλύτης NaOH διαλύεται στην πολική αλκοολική φάση, μέσα στην οποία πρέπει να μεταφερθούν τα τριγλυκερίδια ώστε να αντιδράσουν. Όταν η συγκέντρωση των ενδιάμεσων φτάσει σε ένα κρίσιμο σημείο, τότε δημιουργούνται γαλακτώματα. Οι μεγαλύτερες μη πολικές ομάδες της αιθανόλης, σε σύγκριση με τη μεθανόλη, φαίνεται ότι είναι ο κρίσιμος παράγοντας δημιουργίας σταθερών γαλακτωμάτων. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση των μόνο- και δι- γλυκεριδίων είναι πολύ μικρή, τότε τα γαλακτώματα που δημιουργούνται είναι ασταθή (Meher et al, 2006).

Οι Zhang et al (2003) χρησιμοποίησαν την όξινα καταλυόμενη αντίδραση της μετεστεροποίησης, η οποία, αν και εξαιρετικά αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη αλκαλικά καταλυόμενη (περίπου 4000 φορές πιο αργή), εμφανίζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα: η πραγματοποίηση της αντίδρασης αυτής δεν εξαρτάται από την παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων της πρώτης ύλης. Στην πραγματικότητα, οι όξινοι καταλύτες μπορούν να

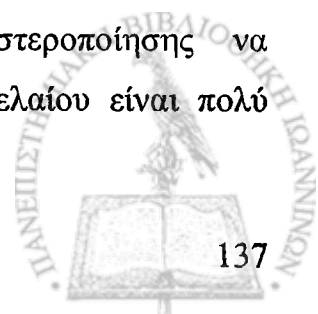


καταλύσουν τόσο την μετεστεροποίηση όσο και την εστεροποίηση. Επομένως, η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση μπορεί να παράγει απευθείας βιοντήζελ από πολύ φτηνές πρώτες ύλες, ακόμη κι όταν η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων των υλών αυτών είναι εξαιρετικά υψηλή.

Από την άλλη μεριά, για να πραγματοποιηθεί η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση απαιτείται χρόνος μεταξύ 12-48 ωρών, εκτός κι αν η αντίδραση λάβει χώρα σε συνθήκες εξαιρετικά υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Ο Keim (1945) παρατήρησε ότι η όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση ενδείκνυται για πρώτες ύλες οι οποίες περιέχουν μεγάλο ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων, επειδή τα οξέα αυτά είναι ικανά να αδρανοποιήσουν έναν αλκαλικό καταλύτη. Οι Freedman et al (1984) πραγματοποίησαν πειράματα αντιδράσεων όξινα-καταλυόμενης αντίδρασης της μετεστεροποίησης του σογιέλαιου τόσο με αιθανόλη όσο και με μεθανόλη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η καλύτερη αναλογία αλκοόλης / ελαίου ήταν η 30:1 και ότι η αντίδραση με την αιθανόλη ολοκληρώθηκε σε 22 ώρες, ενώ η αντίδραση με τη μεθανόλη ολοκληρώθηκε σε 65 ώρες (ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1% H_2SO_4). Με τη χρήση μικρότερων μοριακών αναλογιών αλκοόλης / ελαίου, η αντίδραση μετεστεροποίησης δεν είχε ολοκληρωθεί ούτε μετά από των 65 ωρών. Αυτός είναι κι ο λόγος για τον οποίο στην παρούσα διατριβή δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα όξινα-καταλυόμενης αντίδρασης της μετεστεροποίησης.

Τα ποσοστά μετατροπής των παραγόμενων μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση μηχανικής ανάδευσης συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης ενός όξινου καταλύτη (πυκνό H_2SO_4), δίνονται στον Πίνακα 27.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 27 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η όξινα καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση είναι σχετικά αργή αντίδραση, καθώς απαιτείται χρόνος 3 ωρών προκειμένου για την πλήρη μετατροπή των τριγλυκιδίων σε μεθυλεστέρες με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και χρόνος 4 ωρών προκειμένου για την πλήρη μετεστεροποίηση με τη χρήση υπερήχων. Είναι λοιπόν φανερό ότι η χρήση υπερήχων δε βοηθά στην επιτάχυνση της αντίδρασης. Αν και η όξινα καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης είναι αρκετά πιο αργή από την αντίστοιχη αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση, σύμφωνα με τους Harrington et.al (1986), η όξινα καταλυόμενη αντίδραση είναι καταλληλότερη για έλαια με υψηλό ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων. Οι Aksoy et.al (1983) ισχυρίστηκαν ότι είναι απαραίτητη η αντίδραση μετεστεροποίησης να πραγματοποιείται κάτω από όξινες συνθήκες όταν η πρώτη ύλη του ελαίου είναι πολύ χαμηλής ποιότητας.



Πίνακας 27: Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και σταθερές ταχύτητας αντίδρασης με τη χρήση όξινου καταλύτη H_2SO_4

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm)	Υπέρηχοι (24kHz)
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)
20	75	73
40	80	82
60	87	89
120	89	91
180	93	93
240	98	95

Τα ποσοστά μετατροπής των παραγόμενων μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης ενός βασικού καταλύτη (2 % NaOH), δίνονται στον Πίνακα 28.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 28 είναι φανερό ότι η αλκαλικά καταλυόμενη αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι εξαιρετικά γρήγορη αντίδραση, καθώς απαιτούνται μόνο 20 λεπτά για τη πλήρη μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες τόσο με τη χρήση υπερήχων όσο και με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη ότι οι αλκαλικοί καταλύτες επιταχύνουν δραστικά την ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς και το γεγονός ότι οι αλκαλικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικοί από τους όξινους καταλύτες, τους καθιστά εξαιρετικά δημοφιλείς στο χώρο της βιομηχανικής παραγωγής.

Πίνακας 28: Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της in situ μετεστεροποίησης και τη χρήση βασικού καταλύτη NaOH

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm)	Υπέρηχοι (24kHz)
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)
10	83	86
15	88	89
20	93	95
40	94	97
60	95	96
120	97	95

Όμως, για να πραγματοποιηθεί η in situ μετεστεροποίηση του βαμβακόσπορου, θα πρέπει η πρώτη ύλη να είναι πολύ καλά ξηραμένη και κονιοποιημένη. Διαφορετικά, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες είναι πολύ μικρά, όπως ενδεικτικά φαίνεται στους Πίνακες 29-30. Οι Πίνακες αυτοί δείχνουν τα ποσοστά ανάκτησης των μεθυλεστέρων από μη ξηραμένο βαμβακόσπορο.

Πίνακας 29: Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της in situ μετεστεροποίησης και τη χρήση όξινου καταλύτη H₂SO₄

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm) (% ποσοστά ανάκτησης)	Υπέρηχοι (24kHz) (% ποσοστά ανάκτησης)
60	22	11
120	31	10
180	41	12
240	45	12

Πίνακας 30: Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση αλκαλικού καταλύτη NaOH

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm) (% ποσοστά ανάκτησης)	Υπέρηχοι (24kHz) (% ποσοστά ανάκτησης)
60	11	14
120	13	22
180	25	31
240	36	39

Από τους Πίνακες 29-30 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η παρουσία υγρασίας παρεμποδίζει την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες. Πράγματι, η περιεχόμενη υγρασία αποτελεί καθοριστική παράμετρο για την εξέλιξη της αντίδρασης μετεστεροποίησης.

Οι Ma et.al (1998) μελέτησαν την μετεστεροποίηση του λίπους των βοοειδών καταλυόμενη από NaOH παρουσία και απουσία υγρασίας. Απουσία υγρασίας τα ποσοστά μετατροπής του λίπους σε μεθυλεστέρες ήταν πολύ υψηλότερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά απουσί υγρασίας. Τα προϊόντα ήταν στερεά σε θερμοκρασία δωματίου, όπως ακριβώς και το ζωικό λίπος. Όταν προστέθηκε υγρασία σε ποσοστό 0.9%, χωρίς την προσθήκη ελεύθερων λιπαρών οξέων, το ποσοστό μετατροπής ήταν περίπου 17%.

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ πρέπει να πληρούν κάποιες απαραίτητες προϋποθέσεις. Τα τριγλυκερίδια πρέπει να έχουν χαμηλή οξύτητα και όλα τα υλικά πρέπει να είναι άνυδρα. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αλκαλικού καταλύτη NaOH μπορεί να μειώνει την υψηλή οξύτητα, αλλά η δημιουργία σάπωνος προκαλεί αύξηση στο ιξώδες ή στη δημιουργία πηκτής και δυσκολεύει το διαχωρισμό των μεθυλεστέρων από τη γλυκερόλη (Freedman et al, 1984). Όταν η αντίδραση δεν ακολουθεί τις προαναφερθείσες συνθήκες, το ποσοστό των παραγόμενων μεθυλεστέρων μειώνεται σημαντικά. Το υδροξείδιο και το μεθοξείδιο του καλίου ή του νατρίου πρέπει να διατηρούνται σε άνυδρες συνθήκες. Παρατεταμένη επαφή με τον αέρα μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητα αυτών των καταλυτών εξ' αιτίας της αλληλεπίδρασης με την υγρασία κι του διοξειδίου του άνθρακα.

Τα ποσοστά μετατροπής των παραγόμενων μεθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και τη χρήση ενός βασικού καταλύτη (2 % NaOH), δίνονται στον Πίνακα 31.



Πίνακας 31: Ποσοστά ανάκτησης αιθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση βασικού καταλύτη NaOH

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm)	Υπέρηχοι (24kHz)
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)
20	49	78
40	57	98
60	67	97
120	71	98
180	73	96
240	78	98

Από τα αποτελέσματα το Πίνακα 31 γίνεται φανερό ότι η αλκαλικά καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση με αιθανόλη είναι σχετικά γρήγορη, καθώς απαιτούνται μόνο 40 λεπτά προκειμένου να ολοκληρωθεί η αντίδραση με τη χρήση υπερήχων. Με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης η αντίδραση της μετεστεροποίησης δεν ολοκληρώνεται πλήρως ούτε μετά από 4 ώρες (ποσοστό ανάκτησης των αιθυλεστέρων 78 %). Παρόλα αυτά γίνεται φανερό ότι η χρήση υπερήχων επιταχύνει σημαντικά την αιθανολική *in situ* μετεστεροποίηση. Φυσικά, η αντίδραση της μετεστεροποίησης με την αιθανόλη η σχετικά αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη αντίδραση με τη χρήση μεθανόλης (40 λεπτά αντί για 20 λεπτά). Επιπλέον τα ποσοστά ανάκτησης των αιθυλεστέρων είναι μικρότερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά των μεθυλεστέρων. Το φαινόμενο αυτό πιθανών παρατηρείται εξαιτίας της μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας της αιθανόλης έναντι της αντίστοιχης της μεθανόλης. Με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, αυξάνει συγχρόνως και η ικανότητα ανάμειξης της αλκοόλης με την λιπαρή φάση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο χρόνος της αντίδρασης μετεστεροποίησης και ο διαχωρισμός του μίγματος των εστέρων να γίνεται όλο και πιο δύσκολος.

Η ανάμειξη των λιπαρών υλών σχετίζεται με τη διαλυτότητα των τριγλυκεριδίων κι επηρεάζεται κυρίως από την ακορεστότητα της ανθρακικής αλυσίδας των συστατικών των λιπαρών οξέων (Stravarache et al, 2005). Στην παρούσα εργασία, με τη χρήση ίσων μοριακών

αναλογιών αλκοόλης (μεθανόλης ή αιθανόλης) σε λάδι, αποδείχθηκε ότι όσο αυξάνει η ανθρακική αλυσίδα της αλκοόλης τόσο πιο διαλυτή είναι η αλκοόλη στη λιπαρή ύλη.

Γενικά, οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες των αιθυλεστέρων είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των μεθυλεστέρων. Η αιθανόλη παράγει καύσιμα πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Η αιθανόλη οξειδώνεται ταχύτατα στον ανθρώπινο οργανισμό σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό και, σε σύγκριση με τη μεθανόλη, είναι περισσότερο βιοαποικοδομήσιμη και λιγότερο τοξική. Η αιθανόλη ακόμη είναι κατάλληλη αλκοόλη για την αλκαλικά καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση με τη χρήση υπερήχων, καθώς η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 40 λεπτά (μόνο 20 λεπτά αργότερα από την αντίστοιχη αντίδραση με τη χρήση μεθανόλης), ενώ παράλληλα είναι πιο φιλική στο περιβάλλον από τη μεθανόλη. Τέλος η αιθανόλη παράγεται από αγροτικά προϊόντα και είναι ανανεώσιμη αλκοόλη (Demimbras 2003, 2006).

Από την άλλη μεριά, η μεθανόλη δεν είναι διαλυτή στους υδρογονάνθρακες, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός του μίγματος των μεθυλεστέρων να πραγματοποιείται ταχύτατα, ακόμη και παρουσία μικρών ποσοτήτων νερού, και κυρίως σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες (Demimbras 2003).

Τα ποσοστά μετατροπής των παραγόμενων αιθυλεστέρων με τη βοήθεια της *in situ* μετεστεροποίησης και τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και υπερήχων συναρτήσει του χρόνου και τη χρήση όξινου καταλύτη (H_2SO_4), δίνονται στον Πίνακα 32.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 32 γίνεται φανερό ότι η όξινα-καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση με αιθανόλη είναι σημαντικά πιο αργή σε σύγκριση με την αντίστοιχη αντίδραση με τη χρήση μεθανόλης. Ακόμη και ύστερα από 4 ώρες, τα ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε αιθυλεστέρες ήταν 53 % με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και 61 % με τη χρήση υπερήχων.

Βασιζόμενοι στα παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αιθανόλη προτιμάται μόνο στην αλκαλικά καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση με τη χρήση υπερήχων. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις η μεθανόλη είναι πιο κατάλληλη, επειδή αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα μετεστεροποίησης κι επιπλέον δίνει υψηλά ποσοστά ανάκτησης αλκυλεστέρων των λιπαρών οξέων.



Πίνακας 32: Ποσοστά ανάκτησης αιθυλεστέρων με τη βοήθεια της in situ μετεστεροποίησης και τη χρήση όξινου καταλύτη H₂SO₄

Χρόνος (min)	Μηχανική ανάδευση (600rpm)	Υπέρηχοι (24kHz)
	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)	Ποσοστά ανάκτησης μεθυλεστέρων (%)
20	11	12
40	18	21
60	23	28
120	31	38
180	41	43
240	53	61

7.1.3.1 Κινητική της αντίδρασης μετεστεροποίησης του βαμβακέλαιου σε μέθυλ- και αιθυλ- εστέρες.

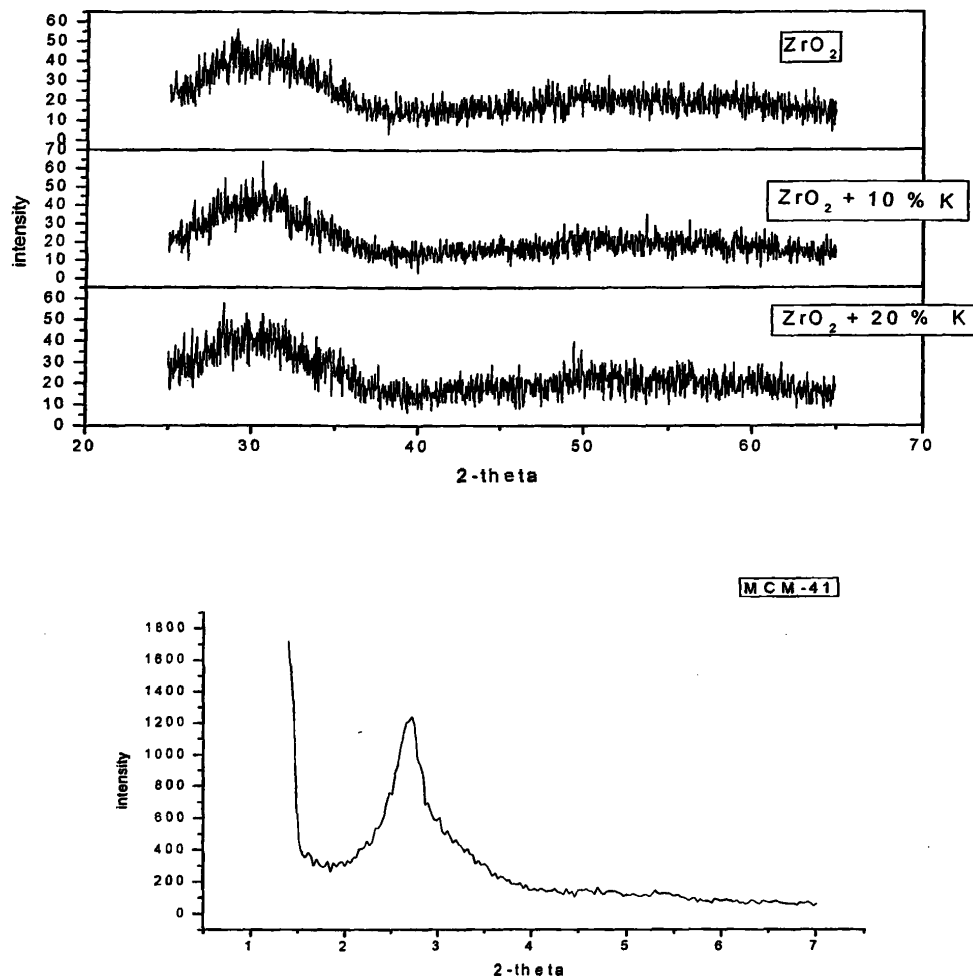
Βασιζόμενοι λοιπόν σε κινητική πρώτης τάξεως, στους πίνακες 2-5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης σε κάθε περίπτωση. Το σημαντικότερο συμπέρασμα που εξάγεται από τους πίνακες αυτούς είναι ότι οι σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης στη συμβατική μετεστεροποίηση με τη χρήση μεθανόλης είναι είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες σταθερές με τη χρήση αιθανόλης.

6.2 Ετερογενής κατάλυση

6.2.1. Χαρακτηρισμός Υλικών

7.2.1.1 Περίθλαση ακτίνων X

Η περίθλαση των ακτίνων X πραγματοποιήθηκε για όλα τα παρασκευασθέντα υλικά και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 35. Τα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν δεν έχουν σαφή κρυσταλλική δομή.



Σχήμα 35: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X εμποτισμένων υλικών σε γωνίες $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$

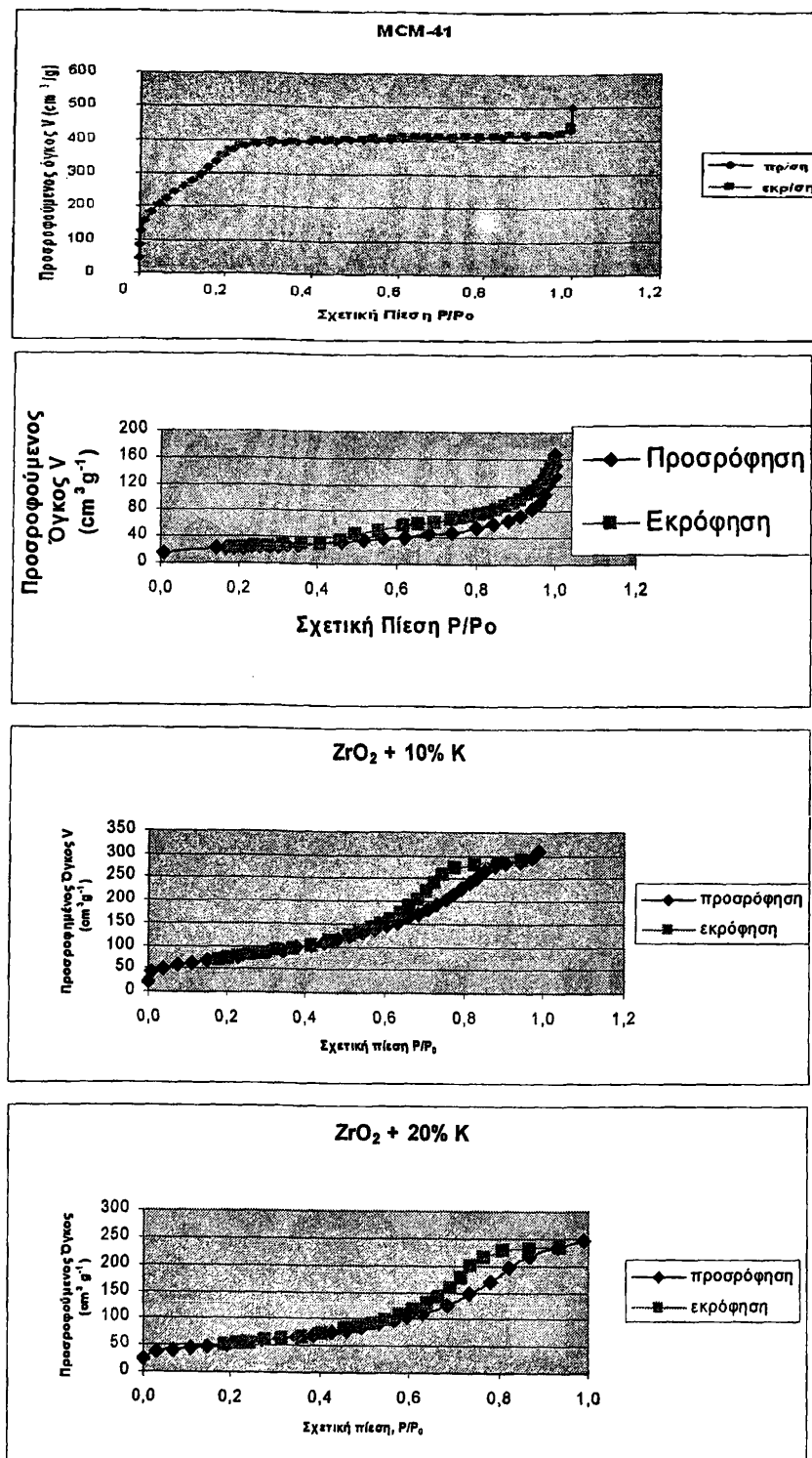
7.2.1.2. Μέτρηση ειδικών επιφανειών – Ποροσιμετρία αζώτου

Μέθοδος BET

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου στους 77 K και οι αντίστοιχες κατανομές των μορίων των υλικών MCM-41, MgAl και ZrO₂ εμποτισμένο με 10 % K⁺ και 20 % K⁺ φαίνονται στο Σχήμα 36. Από τις γραφικές παραστάσεις προσρόφησης-εκρόφησης των υλικών φαίνεται ότι όλα τα υλικά είναι μεσοπορώδη.



Στον Πίνακα 33 παρατίθενται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των υλικών κατά BET και σημείο I.



Σχήμα 36: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στους 77K των υλικών MCM-41, MgAl και ZrO₂ εμποτισμένο με 10 % K⁺ και 20 % K⁺

Τα διαγράμματα – I των υλικών φαίνονται στο σχήμα 8. Ο υπολογισμός της τιμής της ειδικής επιφάνειας των υλικών γίνεται από την τετμημένη του σημείου αναστροφής, δηλαδή

του σημείου I, η οποία ταυτίζεται με τον όγκο του μονοστρώματος V_m . Η τιμή υπολογίζεται από τη σχέση $S_p = 4,356 V_m$. Οι τιμές των ειδικών επιφανειών που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 33.

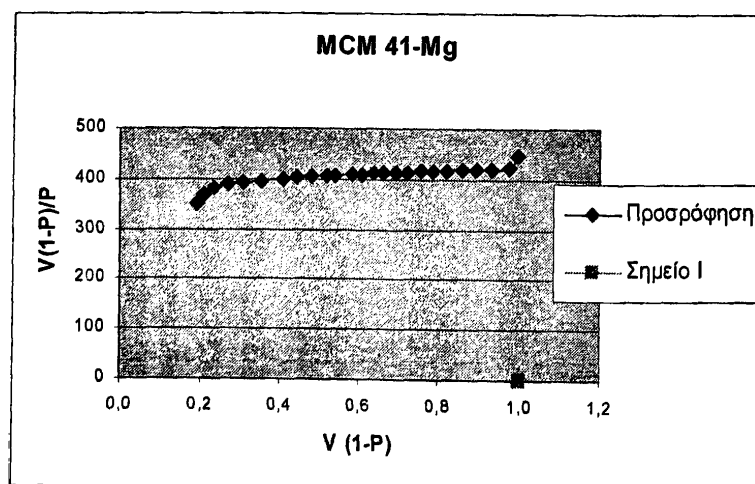
Πίνακας 33: Αποτελέσματα προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους 77 K των υλικών MCM-41, MgAl και ZrO_2 εμποτισμένο με 10 % K^+ και 20 % K^+

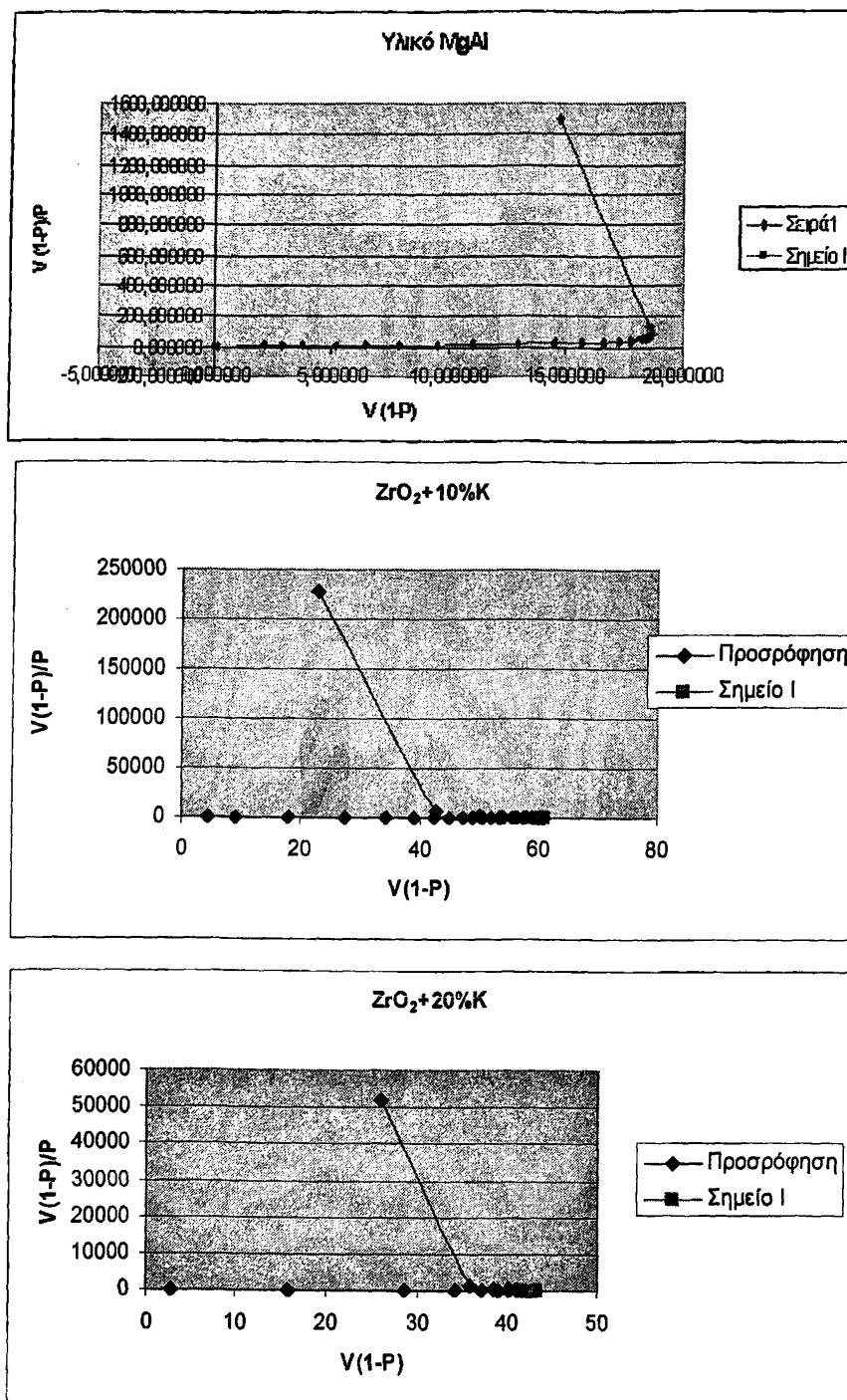
Υλικό	Ειδική επιφάνεια $S_p (m^2 g^{-1})$ (BET)	Ειδική επιφάνεια $S_p (m^2 g^{-1})$ (i-Point)	Σταθερά C της
MCM-41	1289	1265	42
MgAl	82	81	-5955
ZrO_2	346	334	63
$ZrO_2 + 10 \% K^+$	272	265	80
$ZrO_2 + 20 \% K^+$	192	188	76

Οι τιμές που δίνονται στον Πίνακα 33 για την ειδική επιφάνεια είτε με τη μέθοδο BET είτε με τη μέθοδο του σημείου I είναι περίπου ταυτόσημες χωρίς σημαντικές αποκλίσεις.

Αυτό φαίνεται από τα διαγράμματα του σχήματος 37 όπου παριστάνεται γραφικά η τιμή της ειδικής επιφάνειας που υπολογίστηκε με τη μέθοδο I ως συνάρτηση της ειδικής επιφάνειας BET.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέθοδος του σημείου I είναι μια μέθοδος που παρέχει τη δυνατότητα να υπολογιστεί η τιμή της ειδικής επιφάνειας με μεγάλη ακρίβεια χωρίς να απαιτείται ο καθορισμός διαστήματος τιμών σχετικών πιέσεων όπου η σταθερά C της BET να έχει σταθερή τιμή. Παρατηρούμε ότι οι τιμές της ειδικής επιφάνειας είτε με τη μέθοδο BET είτε με τη μέθοδο του σημείου I είναι ταυτόσημες.

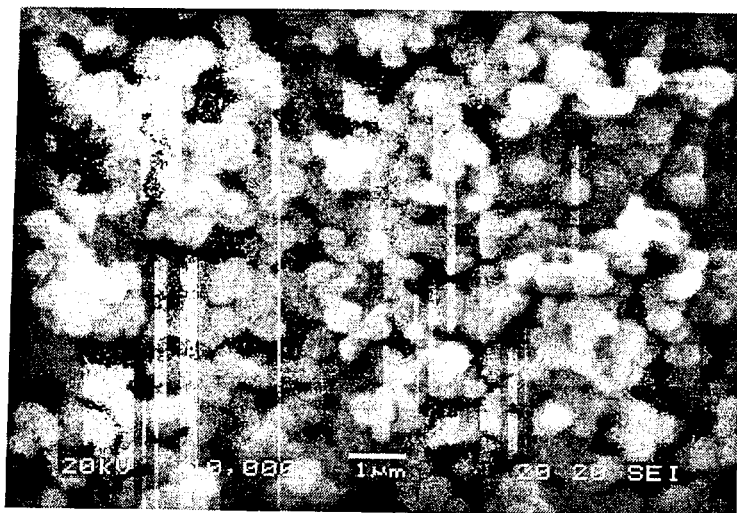




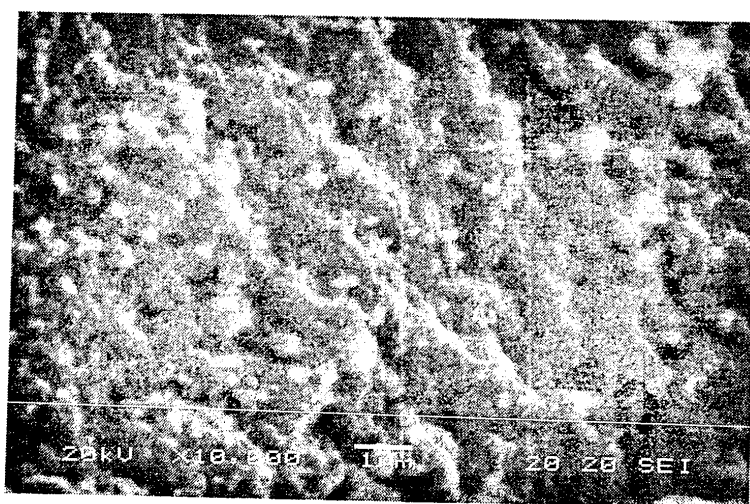
Σχήμα 37: Γραφική αναπαράσταση της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο του σημείου Ι

7.2.1.3. Χαρακτηρισμός Υλικών με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

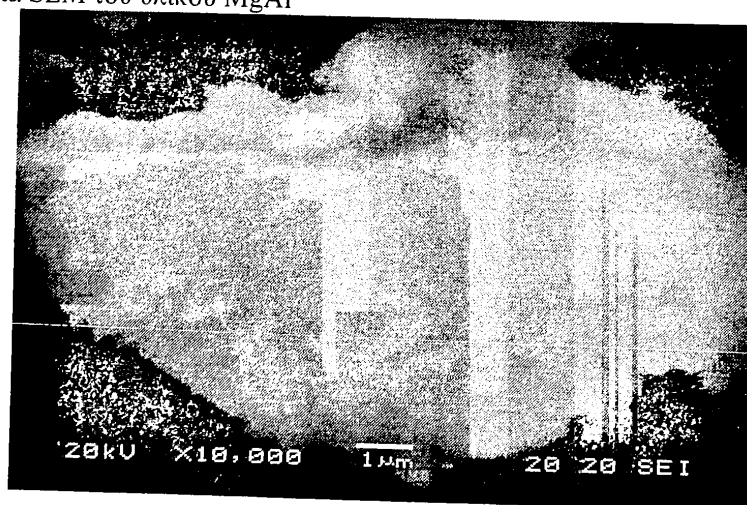
Οι φωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των υλικών MCM-41, MgAl και ZrO₂ εμποτισμένο με 10 % K⁺ και 20 % K⁺ παρουσιάζονται αντίστοιχα στα Σχήματα 38, 39, 40, 41. Γενικά παρατηρούμε ότι όλα τα υλικά χαρακτηρίζονται από σωματίδια διαφορετικού μεγέθους και σχήματος.



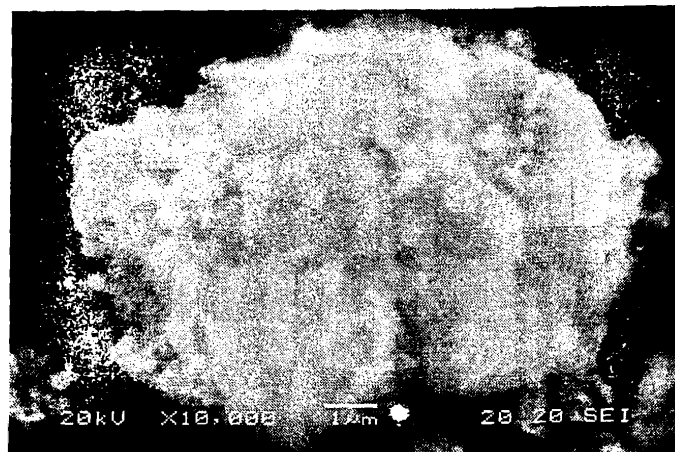
Σχήμα 38: Φωτογραφία SEM του υλικού MCM-41



Σχήμα 39: Φωτογραφία SEM του υλικού MgAl



Σχήμα 40: Φωτογραφία SEM του υλικού ZrO_2 εμποτισμένο με 10 % K



Σχήμα 41: Φωτογραφία SEM του υλικού ZrO_2 εμποτισμένο με 20 % K^+

Στον Πίνακα 34 παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS για τα δείγματα MCM-41, $MgAl$ και ZrO_2 εμποτισμένο με 10 % K^+ και 20 % K^+ .

6.2.2. Αντίδραση μετεστεροποίησης με ετερογενή κατάλυση

Στον Πίνακα 35 παρουσιάζονται τα ποσοστά μετατροπής των μεθυλεστέρων που παράχθηκαν κατά την αντίδραση μετεστεροποίησης καταλυόμενης από πλήθος ετερογενών καταλυτών. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 60 °C για 24 h με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης και με τη χρήση υπερήχων στους 60 °C για 5 h.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3 γίνεται φανερό ότι η χρήση υπερήχων επιταχύνει σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης σε σύγκριση με τη μηχανική ανάδευση, καθώς παρόμοια ποσοστά μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε μεθυλεστέρες επιτυγχάνονται σε 5 ώρες αντί για 24 ώρες.

Επιπλέον η δραστηριότητα των καταλυτών μπορεί να συσχετιστεί με τη αλκαλικότητά τους. Το υλικό $MgAl$ εμφανίζει εξαιρετικά υψηλή δραστηριότητα (ποσοστό ανάκτησης 97%). Από την άλλη μεριά, το οξείδιο του μαγνησίου εμφανίζει μικρότερη δραστηριότητα από το υλικό $MgAl$ (ποσοστό ανάκτησης 83%). Επειδή το αργίλιο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το μαγνήσιο, μια αύξηση στην ποσότητα των ιόντων αργιλίου προκαλεί αύξηση στην αλκαλικότητα κι επομένως στη δράση του καταλύτη. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα των Xie et al (2005). Επιπλέον οι εν λόγω συγγραφείς υποστήριξαν ότι όταν η μοριακή αναλογία των Mg/Al ξεπερνά την τιμή 3.0, η καταλυτική δράση μειώνεται εξαιτίας της δημιουργίας νέων ασθενέστερα αλκαλικών θέσεων.

Ακόμη, η καταλυτική δράση του MgO είναι αρκετά υψηλή συγκριτικά με την αντίστοιχη δραστηριότητα των CaO και ZnO, καθώς η ηλεκτραρνητικότητα ελαττώνεται κατά τη σειρά $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+}$.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η καταλυτική δράση του ZrO₂ στην αντίδραση μετεστεροποίησης αυξάνεται καθώς το υλικό αυτό εμπλουτίζεται με μεγαλύτερο ποσοστό ιόντων καλίου, καθώς ο καταλύτης γίνεται όλο και πιο αλκαλικός. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και με τον ζεόλιθο NaX καθώς εμπλουτίζεται με ιόντα αμμωνίου

Πίνακας 34: Αποτελέσματα ανάλυσης EDS για τα υλικά MCM-41, MgAl και Zr₂O εμποτισμένο με 10 % K⁺ και 20 % K⁺. Με έντονα γράμματα αναγράφεται ο μέσος όρος των μετρήσεων

Τυπική σύσταση	Ανάλυση EDS %					Αναλογία συστατικών
	Si	Mg	Al	Zr	K	
MCM-41	21.67	1.36				
	27.11	1.57				
	19.42	1.34				
	22.7	1.42				Si / Mg = 16
MgAl		25.67	9.69			
		22.65	11.23			
		23.89	10.67			
		24.07	10.53			Mg / Al = 2.3
ZrO ₂ + 10% K ⁺				11.80	1.33	
				15.4	1.75	
				11.92	1.35	
				13.04	1.48	Zr / K = 8.88
ZrO ₂ + 20% K ⁺				8.25	1.85	
				13.5	3.03	
				7.80	1.59	
				9.85	2.16	Zr / K = 4.57



Πίνακας 35: Ποσοστά μετατροπής μεθυλεστέρων κατά την αντίδραση μετεστεροποίησης

Καταλύτης	Ποσοστά μεθυλεστέρων με χρήση μηχανικής ανάδευσης (60 °C, 24 h)	Ποσοστά μεθυλεστέρων με χρήση υπερήχων (60 °C, 5 h)
MgO	83 %	85 %
CaO	78 %	76 %
ZnO	26 %	29 %
LDH-12	65 %	64 %
MgAl	97 %	96 %
MCM-41	31 %	33 %
MCM-41 + 10% Mg ²⁺	65 %	63 %
MCM-41 + 20% Mg ²⁺	85 %	87 %
NaX / NH ₄ NO ₃	58 %	58 %
ZrO ₂	11 %	13 %
ZrO ₂ +10 % K ⁺	67 %	70 %
ZrO ₂ +20 % K ⁺	89 %	83 %
Zenith	0 %	-
Tolsa	0 %	-
Zenith+ MgCl ₂	0 %	-
Tolsa + MgCl ₂	0 %	-
Zn	0 %	-
Fe	0 %	-
ZnO	0 %	-
NiO	0 %	-
Sb ₂ O ₃	0 %	-
TiO ₂	0 %	-
NaY	0 %	-
NH ₄ Y	0 %	-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

Συμπεράσματα



7 Συμπεράσματα

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η παραγωγή βιοντήζελ από ελληνικά γεωργικά παραπροϊόντα και συγκεκριμένα από τηγανισμένα λάδια, ηλιόσπορο και βαμβακόσπορο. Η παραγωγή βιοντήζελ πραγματοποιήθηκε τόσο με ομογενή όσο και με ετερογενή κατάλυση. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι ανάδευσης: η μηχανική και οι υπέρηχοι. Τέλος, για την παραγωγή του βιοντήζελ από τους ελαιούχους σπόρους χρησιμοποιήθηκε η συμβατική μέθοδος μετεστεροποίησης, κατά την οποία η λιπαρή ύλη εξήχθη από τον σπόρο με τη μέθοδο Soxhlet κι έπειτα ακολούθησε η αντίδραση μετεστεροποίησης, αλλά και η *in situ* μετεστεροποίηση, κατά την οποία τόσο η εκχύλιση της λιπαρής ύλης όσο και η αντίδραση μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε ένα στάδιο.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παραγωγή του βιοντήζελ με την ομογενή κατάλυση είναι τα ακόλουθα:

- Η αντίδραση μετεστεροποίησης με πρώτη ύλη τα τηγανισμένα λάδια πραγματοποιήθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη τόσο με τη χρήση των υπερήχων όσο και με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης. Βρέθηκε ότι η καταλληλότερη συγκέντρωση καταλύτη ήταν η 2.0 % NaOH και ότι οι υπέρηχοι είναι η καταλληλότερη και οικονομικότερη μέθοδος ανάδευσης προσφέροντας αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη μηχανική ανάδευση. Ακόμη από τη μέτρηση των φυσικών και χημικών παραμέτρων εξάγεται το συμπέρασμα ότι το βιοντήζελ είναι ένα άριστο ποιοτικά καύσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο έναντι του πετρελαίου ή σε συνδυασμό με αυτά.
- Η αντίδραση μετεστεροποίησης με πρώτη ύλη τον ηλιόσπορο πραγματοποιήθηκε με τη συμβατική και με την *in situ* μέθοδο, με μεθανόλη και αιθανόλη, τόσο με τη χρήση υπερήχων όσο και με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης. Βρέθηκε ότι οι υπέρηχοι είναι η καταλληλότερη μέθοδος ανάδευσης σε σύγκριση με τη μηχανική ανάδευση. Συγκεκριμένα, όσον αφορά την *in situ* μετεστεροποίηση με αιθανόλη, οι υπέρηχοι επιτάχυναν σημαντικά την αντίδραση σε σύγκριση με τη μηχανική ανάδευση (20 min έναντι 4 ωρών). Επιπλέον η μεθανόλη αποδείχτηκε καταλληλότερη για την αντίδραση μετεστεροποίησης από την αιθανόλη. Τέλος η όξινα καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση αποδείχθηκε περισσότερο χρονοβόρα μέθοδος.

- Η αντίδραση μετεστεροποίησης με πρώτη ύλη τον βαμβακόσπορο πραγματοποιήθηκε με τη συμβατική και με την *in situ* μέθοδο, με μεθανόλη και με αιθανόλη, τόσο με τη χρήση υπερήχων όσο και με τη χρήση μηχανικής ανάδευσης. Τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με τα αντίστοιχα του ηλιόσπορου. Βρέθηκε ότι οι υπερήχοι είναι η καταλληλότερη μέθοδος ανάδευσης σε σύγκριση με τη μηχανική ανάδευση. Συγκεκριμένα, όσον αφορά την *in situ* μετεστεροποίηση με αιθανόλη, οι υπερήχοι επιτάχυναν σημαντικά την αντίδραση σε σύγκριση με τη μηχανική ανάδευση (20 min έναντι για 4 ωρών). Επιπλέον η μεθανόλη αποδείχτηκε καταλληλότερη για την αντίδραση μετεστεροποίησης από την αιθανόλη. Τέλος η όξινα καταλυόμενη *in situ* μετεστεροποίηση αποδείχθηκε περισσότερο χρονοβόρα μέθοδος.

Όσων αφορά την ετερογενή κατάλυση παρασκευάστηκαν διάφορα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες. Τα υλικά αυτά ήταν το MCM-41 εμποτισμένο με μαγνήσιο, το υλικό MgAl, καθώς και τα υλικά ZrO₂, ZrO₂ εμποτισμένο με 10 % ιόντα καλίου και ZrO₂ εμποτισμένο με 20 % ιόντα καλίου.

Η μελέτη των υλικών πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X, ενώ η μέτρηση των ειδικών επιφανειών έγινε με ποροσιμετρία N₂. Ακόμη, η ειδική επιφάνεια μελετήθηκε και με τη μέθοδο σημείου- I. Τέλος η μελέτη και η σύγκριση της υφής των επιφανειών των καταλυτών των υλικών πραγματοποιήθηκε και με τη μέθοδο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό και από τις αναλυτικές ιδιότητες των υλικών είναι τα ακόλουθα:

- Από τα διαγράμματα των ακτίνων X γίνεται φανερό ότι τα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν δεν έχουν σαφή κρυσταλλική δομή.
- Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου των εμποτισμένων υλικών, εμφανίζουν αμιγώς μεσοπορώδη χαρακτηριστικά. Τα αποτελέσματα που εξήχσαν ήταν τα ίδια είτε με τη μέθοδο BET είτε με τη μέθοδο του σημείου – I.
- Από την αντίδραση μετεστεροποίησης με ετερογενή κατάλυση βρέθηκε ότι όσο πιο βασικός είναι ο καταλύτης τόσο μεγαλύτερη δραστικότητα εμφανίζει. Επιπλέον από τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ο καταλληλότερος για την αντίδραση μετεστεροποίησης είναι το υλικό MgAl. Τέλος, η χρήση υπερήχων επιτάχυνε εξαιρετικά την αντίδραση μετεστεροποίησης σε σύγκριση με τη μηχανική ανάδευση (5 ώρες έναντι 24 ωρών).

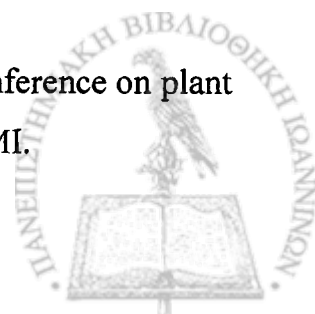


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

Βιβλιογραφία

8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Acaroglu M, Oguz H, Ogut H. An investigation of the use of rapeseed oil in agricultural tractors as engine oil. *Energy Sources* 2001;23:823–30.
- Adams, C., Peters, J.F., Rand, M.C., Schroer, B.J., Ziemke, M.C., 1983. Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: Endurance tests. *JAOCS* 60, 1574-1579.
- Agarwal, A.K., Das, L.M., 2001. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. *J. Eng. Gas Turbines Power* 123, 440–447.
- Akdeniz F, Kucuk MM, Demirbas A. Liquids from olive husk by using supercritical fluid extraction and thermochemical methods. *Energy Edu Sci Technol* 1998;2:17–22.
- Alencar, J.W., Alves, P.B., Craveiro, A.A., 1983. Pyrolysis of tropical vegetable oils. *J. Agric. Food Chem.* 31, 1268-1270.
- Ali, Y., 1995. Beef tallow as a biodiesel fuel. PhD: Dissertation. Biological Systems Engineering, University of Nebraska-Lincoln.
- Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A. Catalytic production of Biodiesel from Soybean Oil, Used Frying Oil and Tallow. *Biomass and Bioenergy* 2000; 18: 515-527.
- Allen, H.D., Rock, G., Kline, W.A., 1945. Process for treating fats and fatty oils. US Patent 2, 383-579.
- Altin R, Cetinkaya S, Yucesu HS. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for Diesel engines. *Energy Convers Manage* 2001;42:529–38.
- Anon., 1982. Filtered used frying fat powers diesel. *JAOCS*, 59, 780A-781A.
- Apostolakis M; Kyritsis S; Souter X (1987). The biomass energy potential of agricultural and forest wood wastes. Publication of the Greek Productivity Centre, Athens (in Greek)
- ASAE., 1982. Vegetable oil fuels. Proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels. Leslie Backers, editor. ASAE, St Joseph, MI.



- Ataya F., Dube M.A., Ternan M. Single-phase and Two-Phase Base-Catalyzed Transesterification of Canola Oil To Fatty Acid Methyl esters at Ambient Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45:5411-5417
- Basu, H.N., Norris, M.E., 1996. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst. US Patent 5525126.
- Barsic NJ, Humke AL. Performance and emissions characteristics of a naturally aspirated Diesel engine with vegetable oil fuels. SAE Paper No. 810262, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1981.
- Bartholomew, D., 1981. Vegetable oil fuel. *JAOCS* 58, 286A-288A.
- Bender M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. *Biores Technol* 1999;70:81-7.
- Bikou E., Louloudi A, Papayannakos N. The Effect of Water on the Transesterification Kinetics of Cotton Seed Oil with Ethanol. *Chemical Engineering & Technology* 1999;22:70-75
- Bilgin A, Durgun, S, ahin Z. The effects of Diesel-ethanol blends on Diesel engine performance. *Energy Sources* 2002;24:431-40.
- Billaud, F., Dominguez, V., Broutin, P., Busson, C., 1995. Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. *JAOCS* 72, 1149-1154.
- Bona S; Mosca G; Vamerali T (1999). Oil crops for biodiesel production in Italy. *Renewable Energy*, 16, 1053-1056
- Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Mao, V., Lee, C., Buligan, S., 1998. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 75 (9), 1167-1172.
- Bradshaw, G.B., Meuly, W.C., 1944. Preparation of detergents. US Patent 2, 360-844.
- Calvin, M., 1985. Fuel oils from higher plants. *Ann. Proc. Phytochem. Soc. Eur.* 26, 147-160.
- Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans ASAE* 2001;44:1429-36.
- Cantrell D. G., L. J. Gillie, A.F. Lee, K. Wilson. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis *Applied Catal. A.* 287 (2005) 183.
- Cervinka V (1980). Fuel and energy efficiency. In: *Handbook of Energy Utilization in Agriculture* (Pimental D, ed.), pp. 15-21. CRC Press, Boca Raton, FL

- Chand N. Plant oils fuel of the future. J Sci Ind Res 2002;61:7-16.
- Chand C.C., Wan, S.W., 1947. China's motor fuels from tang oil. Ind. Eng. Chem. 39, 1543-1548.
- Connemann, J., Fischer, J., 1998. Biodiesel in Europe 1998: Biodiesel processing technologies. Paper presented at the International Liquid Biofuels Congress, Brazil, 15 pp.
- Corma, A; Iborra, S; Miquel, S; Primo, J. "Catalysts for the production of fine chemicals - Production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts." Journal of catalysis 173: 315, 1998.
- Darnoko D, Cheryan M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. JAOCS 2000;77:1263-7.
- Davis, J.R. et al., 2000. Corrosion: Understanding the Basics. ASM International, Materials Park, OH (Chapters 2-5).
- Demirbas A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Convers Manage 2002;43:2349-56.
- Demirbas A. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. Fuel 1998;77:1117-20.
- Demirbas A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey Energy Conversion and Management 44 (2003) 2093-2109
- Demirbas A. Unpublished data.
- Deluchi MA (1991). Emissions of greenhouse gases from the use of transportation fuels and electricity. ANL/ESD/TM-22, Center for Transportation Research, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, US Department of Energy, November
- Diasakou M, Louloudi A, Papayannakos N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. Fuel 1998;77:1297-302.
- Dunn RO. Alternative jet fuels from vegetable-oils. Trans ASAE 2001;44:1151-757.
- Eckey, E.W., 1956. Esterification and interesterification. JAOCS 33, 575-579.
- Encinar JM, Gonzalez JF, Rodriguez JJ, Tejedor A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol. Energy Fuels 2002;16:443-50.



- Engler, C.R., Johnson, L.A., Lepori, W.A., Yarbrough, C.M., 1983. Effects of processing and chemical characteristics of plant oils on performance of an indirect-injection diesel engine. *JAOCs* 60, 1592-1596.
- FAO & EBRD (1999). Sunflower Crude and Refined oils. *Agribusiness Handbooks*, Vol. 2. Food and Agriculture Organisation of the United Nations & European Bank for Reconstruction and Development
- Feuge, R.O., Grose, T., 1949. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *JAOCs* 26, 97-102.
- Fluck R C (1985). Energy sequestered in repairs and maintenance of agricultural machinery. *Transactions of the ASAE*, 28, 738-744
- Formo, M.W., (1979). Physical properties of fats and fatty acids. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Vol. 1, 4th edition. John Wiley and Sons, New York. p. 193.
- Freedman B, Pryde EH. Fatty esters from vegetable oils for use as a Diesel fuel. In: *Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, 1982. p. 17-122.
- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCs* 61, 1638-1643.
- Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. *JAOCs* 63, 1375-1380.
- Fuls J, Hugo FJC. On farm preparation of sunflower oil esters for fuel. In: *Third International Conference On Energy Use Management*, 1981. p. 1595-602.
- Gauglitz, E.J., Lehman, L.W., 1963. The preparation of alkyl esters from highly unsaturated triglycerides. *JAOCs* 40, 197-201.
- Gemtos Th (1991). The production of residues in Greece and the possibility to use them. *Yearbook. Technological Educational Institution of Piraeus, Greece*
- Georgogianni K.G., Kontominas M.G, Tegou E., D. Avlonitis, V. Gergis (2007). Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed transesterification of waste frying oils. *Energy and Fuels*, In press
- Gess, M.A., Danner, R.P., Nagvekar, M., 1991. Thermodynamic Analysis of Vapor Liquid Equilibria: Recommended Models and a Standard Data Base. Design Institute for Physical Property Data and American Institute of Chemical Engineers, University Park, PA (Chapter 3).

- Giannelos PN, Zannikos F, Stournas S, Lois E, Anastopoulos G. Tobacco seed oil as an alternative Diesel fuel: physical and chemical properties. *Ind Crop Prod* 2002; 16:1-9.
- Goering, C.E., Schwab, A.W., Daugherty, M.J., Pryde, E.H., Heakin, A.J., 1982a. Fuel properties of eleven oils. *Trans. ASAE* 25, 1472-1483.
- Goering, C.E., Campion, R.N., Schwab, A.W., Pryde, E.H., 1982b. In vegetable oil fuels, proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels, Fargo, North Dakota. American Society of Agricultural Engineers, St Joseph, MI 4, 279-286.
- Goering, C.E., Fry, B., 1984a. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel. *JAOCS* 61, 1627-1632.
- Goering, C.E., 1984b. Final report for project on Effect of nonpetroleum fuels on durability of direct-injection diesel engines under contract 59-2171-1-6-057-0, USDA, ARS, Peoria, IL.
- Goodrum JW. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass Bioenergy* 2002;22:205-11.
- Grossley, T.D., Heyes, T.D., Hudson, B.J.F., 1962. The effect of heat on pure triglycerides. *JAOCS* 39, 9-14.
- Grun M., K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi. Microporous and Mesoporous Materials 27 (1999) 207.
- Gryglewicz S., Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils. *Appl. Catal. A* 192 (2000) 23-28.
- Hak-Joo Kim, Bo-Seung Kang, Min-Ju Kim, Young Moo Park, Deog-Keun Kim, Jin-Suk Lee, Kwan-Young Lee. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* 93-95 (2004) 315
- Harrington, K.J., Catherine, D.V., 1985. A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. *JAOCS* 62, 1009-1013.
- Hartman, L., 1956. Methanolysis of triglycerides. *JAOCS* 33, 129-132.
- Harwood, H.J., 1984. Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility. *JAOCS* 61, 315-324.



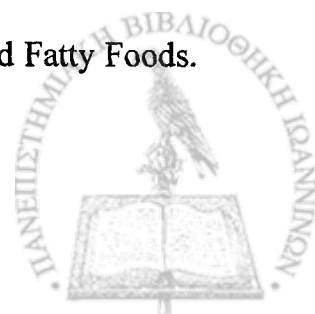
- Heichel G H (1980). Assessing the fossil energy costs of propagating agricultural crops. In: Handbook of Energy Utilization in Agriculture (Pimental D, ed.), pp. 27–33. CRC Press, Boca Raton, FL
- Hoeft R C; Siemens J C (1975). Energy consumptions and return from adding nitrogen to corn. Illinois Research, 17(1), 10–11
- Hofman V; Dinusson W F; Zimmerman D; Helgeson D L; Fannins C (1979). Sunflower oil as a fuel alternative. North Dakota Extension Service Bulletin 13, EENG-5
- Hofman V; Dinusson W F; Zimmerman D; Helgeson D L; Fannins C (1980). Sunflower oil as a fuel alternative. North Dakota State University, Cooperative Extension Service, Circular AE-694
- Iso M, Chen BX, Eguchi M, Kudo T, Shrestha S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. J Mol Cat B-Enzyme 2001;16:53–8.
- Jackson, M.A., King, J.W., 1996. Methanolysis of seed oil in flowing supercritical carbon dioxide. JAOCS 73, 353-356.
- Jeromin, L., Peukert, E., Wollmann, G., 1987. Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils. US Patent 4698186.
- Karaosmonoglu F, Aksoy HA. Methyl ester from safflower seed oil of Turkish origin as a biofuel for Diesel engines. Appl Biochem Biotechnol 1994; 45/46:103–12.
- Karaosmonoglu F. Vegetable oil fuels: a review. Energy Sources 1999;21:221–31.
- Keim, G.I., 1945. Process for treatment of fatty glycerides. US Patent 2, 383-601.
- Kildiran, G., Yücel, S., Ötörkay, S., 1996. In-situ alcoholysis of soybean oil. JAOCS 73, 225-228.
- Kins, F.R., 1985. Meat fat formulation. JAOCS 62, 815-818.
- Komers K, Stloukal R, Machek J, Skopal F. Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH 3. Analysis of composition of actual reaction mixture. Eur J Lipid Sci Technol 2001;103:363–71.
- Korbitz, W., 1999. Biodiesel production in Europe and North American, an encouraging prospect. Renew. Energy 16, 1078–1083.
- Krawczyk, T., 1996. Biodiesel - Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. INFORM 7, 801-829.

- Kreutzer, U.R., 1984. Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils. *JAACS* 61, 343-348.
- Kusdiana D, Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuels* 2001;80:693-698.
- Laforgia D., V. Ardito, Biodiesel fueled IDI engines: Performances,. emissions and heat release investigation. *Bioresource Technol.* 51 (1995) 53
- Lang X, Dalai AK, Bakhshi NN, Reaney MJ, Hertz PB. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Biores Technol* 2001;80:53-63
- Lee, I., Johnson, L.A., Hammond, E.G., 1995. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. *JAACS* 72, 1155-1160
- Lepper, H., Friesenhagen, L., 1986. Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids. US Patent 4608202.
- Lifka J., Ondruschka B. Influence of Mass Transfer on the Production of Biodiesel. *Chemical Engineering & Technology* 2004;27:1156-1159
- Liu, K.S., 1994. Preparation of fatty acid methyl esters for gaschromatographic analysis of lipids in biological materials. *J. Am.Oil Soc. Chem.* 71 (11), 1179-1187.
- Lorenz D; Moris D (1995). How much energy does it take to make a gallon of ethanol? Publication of the Institute for Local-Self Reliance (ILSR), Washington DC, 8pp
- Lott, M., 2002. QSS Group Inc., 4500 Forbes Boulevard, Suite 200, Lanham, MD20706.
- Lower Jr O J; Benock G; Gay N; Smith E M; Burgess S; Wells L G; Bridges T G; Springate L; Bling J A; Brattord G; Debertin D (1977). Production of beef with minimum grain and fossil energy inputs. *BEEF*, Vols. 1, II, III. Report National Science Foundation
- Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Biores Technol* 1999;70:1-15.
- Ma, F., 1998. Biodiesel fuel: The transesterification of beef tallow. PhD dissertation. Biological Systems Engineering, University of Nebraska-Lincoln.
- Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., 1998a. The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *Trans. ASAE* 41, 1261-1264.



- Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., 1998b. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 3768-3771.
- Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., 1999. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Bioresource Technology* 69, 289-293.
- Markevich M, Coll R, Montane D. Steam reforming of sunflower oil for hydrogen production. *Ind Eng Chem Res* 2000;39:2140-7.
- Martini N, Schell S. Plant oils as fuels: present state of future developments. In: *Proceeding of the Symposium, Potsdam, Germany, 16-18 February, 1997, Berlin: Springer.* p. 6.
- McIntosh C S; Smith S M; Withers R V (1984). Energy balance of on-farm production and extraction of vegetable oil for fuel in the United States Inland Northwest. *Energy in Agriculture*, 3, 155-166
- Mittelbach M, Gangl S. Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. *JAOCs* 2001;78:573-7.
- Muniyappa, P.R., 1995. Production of biodiesel and utilization of by product. Master thesis, Chemical Engineering, University of Nebraska-Lincoln.
- Murayama, T., 1994. Evaluating vegetable oils as a diesel fuel. *INFORM* 5, 1138-1145.
- Nagel, N., Lemke, P., 1990. Production of methyl fuel from microalgae. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 24, 355-361.
- Nelson, L.A., Foglia, T.A., Marmer, W.N., 1996. Lipase-catalyzed production of biodiesel. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 73 (8), 1191-1195.
- Newman, A.A., 1968. *Glycerol*. CRC Press, Cleveland (Chapter 6).
- Niehaus, R.A., Goering, C.E., Savage, L.D., Jr., Sorenson, S.C., 1986. Cracked soybean oil as a fuel for a diesel engine. *Trans. ASAE* 29, 683-689.
- Norden, R.B., 1973. Materials of construction. In: Carberry, J.J., Peters, M.S., Schowalter, W.R., Wei, J. (Eds.), *Chemical Engineers Handbook*, fifth ed. McGraw-Hill Book Company. (Section 23).
- Nouredini, H., Zhu, D., 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 74, 1457-1463.

- Nye, M.J., Southwell, P.H., 1983. Esters from rapeseed oil as diesel fuel. In: Proc. Vegetable Oil as Diesel Fuel Seminar III. Peoria: Northern agricultural energy center. 78-83.
- Ooi, C.K., Bhaskar, A., Yener, M.S., Tuan, D.Q., Hsu, J., Rizvi, S.S.H., 1996. Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil. JAOCS 73, 233-237.
- Pearson D. Laboratory Techniques in Food Analysis. Butterworth & Co Ltd, London, (1973)
- Peterson, C.L., Auld, D.L., Korus, R.A., 1983. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. JAOCS 60, 1579-1587.
- Philippou, M.W. Anderson, Aldol-type reactions over basic microporous titanosilicate ETS-10 type catalysts J. Catal. 189 (2000) 395.
- Philippou, J. Rocha, M.W. Anderson, The strong basicity of the microporous titanosilicate ETS-10, Catal. Lett. 57 (1999) 151.
- Pimental D (1980). Energy inputs for the production, formulation, packaging and transport of various pesticides. In: Handbook of Energy Utilization in Agriculture (Pimental D, ed.), pp 35-42 CRC Press, Boca Raton, FL
- Pimental D; Lynn W R; MacReynolds W K; Hewes M T; Rush S (1974). Proceedings Workshop on Research Methodologies for Studies Energy, Food, Man and Environment, Phase I. Cornell University, Ithaca, NY.
- Pioch, D., Lozano, P., Rasoanantoandro, M.C., Graille, J., Geneste, P., Guida, A., 1993. Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils. Oleagineux- 48, 289-291.
- Pomonis P.J., D.E. Petrakis, A.K. Ladavos, K.M. Kolonia, C.C. Pantazis, A.E. Giannakas and A.A. Leontiou. The I-point method for estimating the surface area of solid catalysts and the variation of C-term of the BET equation. Cat. Commun. 2005
- Pryde, E.H., 1983. Vegetable oil as diesel fuel: Overview. JAOCS 60, 1557-1558.
- Pryde, E.H., 1984. Vegetable oils as fuel alternatives – symposium overview. JAOCS 61, 1609-1610.
- Pryor, R.W., Hanna, M.A., Schinstock, J.L., Bashford, L.L., 1983. Soybean oil fuel in a small diesel engine. Trans. ASAE 26 (2), 333-342.
- Rossell J B; Pritchard J L R (1991). Analysis of Oilseeds Seeds, Fats and Fatty Foods. Elsevier Applied Science, London and New York



- Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 2001;80:225-31.
- Saucedo E. Biodiesel production: a review. *Ingeniera Quimica* 2001;20:19-29.
- Schlautman, N.J., Schinstock, J.L., Hanna, M.A., 1986. Unrefined expelled soybean oil performance in a diesel engine. *Trans. ASAE* 29 (1), 70-73.
- Schlick, M.L., Hanna, M.A., Schinstock, J.L., 1988. Soybean and sunflower oil performance in a diesel engine. *Trans. ASAE* 31 (5), 1345-1349.
- Schumacher L.G., S.C. Borgelt, D. Fosseken, W. Goets, W.G. Hires, Heavy-duty engine exhaust emission tests using methyl ester soybean oil/diesel fuel blends *Bioresource Technol.* 57 (1996) 31
- Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B., 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66, 1372-1378.
- Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H., 1988. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *JAOCS* 65, 1781-1786.
- Shay, E.G., 1993. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy* 4, 227-242.
- Sherft J L (1975). Energy use and economics in the manufacture of fertilizers. In: *Energy, Agriculture and Waste Management* (Jewell J, ed.). Proceedings of the 1975 Cornell Agricultural Waste Management Conference, Ann Arbor
- Siatis N. G., Kimbaris A. C., Pappas C. S., Tarantilis P. A., and Polissiou M. G. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *JAOCS* 2006;83:53-57
- Smith, M.K., 1949. Process of producing esters. US Patent 2, 444-486. Sonntag, N.O.V., 1979a. Structure and composition of fats and oils. *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1, 4th edition, ed.
- Sonntag NOV. In: Swern D, editor. Structure and composition of fats and oils. 4th ed. *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1. New York: John Wiley and Sons; 1979. p. 1.
- Suppes GJ, Bockwinkel K, Lucas S, Botts JB, Mason MH, Heppert JA. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. *JAOCS* 2001;78:139-45.

- Supple, B., Howard-Hildige, R., Gonzalez-Gomez, E., Leahy, J.J., 1999. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl ester. *J. Am. Oil Soc. Chem.* 79 (2), 175–178.
- Stravarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y. Fatty acids methyl esters from vegetable oils by means of ultrasonic energy. *Ultrasonics Sonochemistry* 2005;12: 367-372
- Stavarache C., Vinatoru M., Yim B., Maeda Y. Quick method for transesterification of vegetable oils, *Chem. Lett.*, 2003; 32: 716-717
- Swern, D. John Wiley and Sons, New York, p. 1. Sonntag, N.O.V. (1979b). Reactions of fats and fatty acids. *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1, 4th edition, ed.
- Swern, D., John Wiley & Sons, New York, p. 99. Sonntag, N.O.V., 1979c. Composition and characteristics of individual fats and oils. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. 1, 4th edition, ed. Swern, D., John Wiley & Sons, New York, pp. 343.
- Sprules, F.J., Price, D., 1950. Production of fatty esters. US Patent 2, 366-494.
- Sridharan, R., Mathai, I.M., 1974. Transesterification reactions. *J. Scient. Ind. Res.* 33, 178-187.
- Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.J., 1995. Improved process for the production of esters from fatty substances having a natural origin. US Patent 5, 424-466.
- Strayer, R.C., Blake, J.A., Craig, W.K., 1983. Canola and high erucic rapeseed oil as substitutes for diesel fuel: Preliminary tests. *JAOCs* 60, 1587-1592.
- Tanaka, Y., Okabe, A., Ando, S., 1981. Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids. US Patent 4, 303-590.
- Trens P., M.J Hudson, R. Denoyel. Formation of Mesoporous, Zirconium (IV) Oxides of Controlled Surface Areas *Journal of Materials Chemistry* 8(9) (1998) 2147.
- Trent, W.R., 1945. Process of treating fatty glycerides. US Patent 2, 383-632.
- Tsatsarelis C A (1991). Energy requirements for cotton production in central Greece. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 50, 239–246
- Tsatsarelis C A (2000). Principles of Soil Mechanical Cultivation and Sowing, 510pp Giahoudi-Giapouli Publishers, Thessaloniki, Greece (in Greek)



- Weisz, P.B., Haag, W.O., Rodewald, P.G., 1979. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shapedeactive catalysis. Science 206, 57-58.
- Wimmer, T., 1992a. Transesterification process for the preparation of C1-5-alkyl fatty esters from fatty glycerides and monovalent lower alcohols. PCT Int. Appl. WO 9200-9268.
- Wimmer, T., 1992b. Preparation of esters of fatty acids with shortchain alcohols. Austrian AT 349-571.
- Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., DuPuis, R.N., 1944. A report on ester interchange. Oil and Soap 21, 145-148
- Xie, W. H. Peng, L. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. Chen. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 246 (2005) 24.
- Zhang, D., 1994. Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters. Master thesis, Food Science and Technology, University of Nebraska-Lincoln.
- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M., 2003, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. Bioresource Technology 89, 1-16.
- Ziejewski, M.Z., Kaufman, K.R., Pratt, G.L., 1983. In: Vegetable oil as diesel fuel, USDA, Agric, Rev. Man., ARM-NC-28, pp. 106-111.
- Ziejewski, M., Kaufman, K.R., Schwab, A.W., Pryde, E.H., 1984. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. JAOCS 61, 1620-1626.
- Ziejewski, M., Goettler, H., Pratt, G.L., 1986. Paper No. 860301, International Congress and Exposition, Detroit, MI, 24-28 February.

Οδηγίες Ευρωπαϊκής Ένωσης

- COM(2005) 634 final: Proposal for a directive of the European Parliament and of the council on the promotion of clean road transport vehicles

- Οδηγία 98/70/EK, της 13ης Οκτωβρίου 1998, σχετικά με την ποιότητα των καυσίμων βενζίνης και ντίζελ (ΕΕ L 350 της 28.12.1998), όπως έχει τροποποιηθεί με την οδηγία 2003/17/EK, της 3ης Μαρτίου 2003 (ΕΕ L 76 της 22.3.2003).
- COM(2005) 299 final: Communication from the Commission Cohesion Policy in Support of Growth and Jobs:Community Strategic Guidelines, 2007-2013
- COM(2005) 666 final: Communication From the Commission to the Council, the European Parliament, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions:Taking sustainable use of resources forward: A Thematic Strategy on the prevention and recycling of waste
- COM(2005) 667.
- European Commission, 1997. Energy for the future: renewable sources of energy. White paper for a Community Strategy and Action Plan, COM (1997) 599 final of 26/11/1997.
- COM(2005) 628 final: Communication from the Commission ,Biomass action plan
- <http://www.europa.eu.int/comm./enterprise/automotive/pagesbackground/competitiveness/cars21finalreport.pdf>.
- COM(2001) 547 final: Communication of the European Commission of 07/11/2001 on an Action Plan and two Proposals for Directives to foster the use of Alternative Fuels for Transport, starting with the regulatory & fiscal promotion of biofuels
- Οδηγία 2003/30/EK, της 8ης Μαΐου 2003, σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές (ΕΕ L 123 της 17.5.2003).
- Οδηγία 2003/96/EK, της 27ης Οκτωβρίου 2003, σχετικά με την αναδιάρθρωση του κοινοτικού πλαισίου φορολογίας των ενεργειακών προϊόντων και της ηλεκτρικής ενέργειας (ΕΕ L 283 της 31.10.2003).
- ΕΕ C 37 της 3.2.2001, σ. 3, ειδικότερα σημείο Ε.3.3.
- Πράσινη Βίβλος "Προς μία ευρωπαϊκή στρατηγική για την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού" COM(2000) 769 τελικό.
- Λευκή Βίβλος σχετικά με την Ευρωπαϊκή πολιτική μεταφορών με ορίζοντα το έτος 2010: Η ώρα των επιλογών, COM(2001) 370 τελικό.



- Οδηγία 2003/30/EK, της 8ης Μαΐου 2003, σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές (ΕΕ L 123 της 17.5.2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο

Πα ρ α ρ τ ή μ α τ α



9 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ- ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ- ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ

Προειδοποίηση: Η χρήση του διεθνούς προτύπου μπορεί να εμπεριέχει τη χρήση επικίνδυνων υλικών, διεργασιών και εξοπλισμού. Το διεθνές πρότυπο δεν σημαίνει ότι μπορεί να προκαταλάβει όλα τα προβλήματα ασφάλειας κατά την χρήση του. Είναι στην ευθύνη του χρήστη να εξασφαλίσει κατάλληλες συνθήκες υγιεινής και ασφάλειας και να προσδιορίσει τα όρια εφαρμογής της μεθόδου πριν την χρήση.

1.ΣΚΟΠΟΣ

Το διεθνές αυτό πρότυπο καθορίζει μέθοδο για τον εργαστηριακό προσδιορισμό, με χρήση γυάλινου πυκνομέτρου, της πυκνότητας στους 15 °C των: αργού πετρελαίου, υγρών προϊόντων πετρελαίου και μιγμάτων προϊόντων πετρελαίου και προϊόντων που δεν προέρχονται από πετρέλαιο που κανονικά διαχειρίζονται ως υγρά, και που έχουν τάση ατμών κατά Reid (RVP) 100kPa ή και λιγότερο.

Το διεθνές πρότυπο είναι κατάλληλο για τον προσδιορισμό της πυκνότητας λεπτόρευστων διαφανών ρευστών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και για ρευστά με μεγάλο ιξώδες προσδιορίζοντας την πυκνότητα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τις συνηθισμένες με τη χρήση κατάλληλου λουτρού σταθερής θερμοκρασίας. Χρησιμοποιείται επίσης και για αδιαφανή υγρά διαβάζοντας την κλίμακα του πυκνομέτρου εκεί που η κορυφή του μηνίσκου συναντά την ένδειξη του πυκνομέτρου και εφαρμόζοντας την κατάλληλη διόρθωση σύμφωνα με τον πίνακα 1 (βλέπε 11.2)

Επειδή τα πυκνόμετρα είναι βαθμονομημένα να διαβάζουν σωστά σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η ανάγνωση της κλίμακας των πυκνομέτρων σε διαφορετικές θερμοκρασίες δεν σημαίνει ότι αυτή είναι η πυκνότητα σ' αυτές τις θερμοκρασίες.

2.ΚΑΝΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Τα παρακάτω κανονιστικά έγγραφα περιέχουν προβλέψεις οι οποίες, μέσα από αναφορές σ' αυτό το κείμενο, καθορίζουν προϋποθέσεις για αυτό το διεθνές πρότυπο. Για χρονολογημένες αναφορές, μεταγενέστερες τροποποιήσεις, αναθεωρήσεις δεν ευθύνεται αυτή η δημοσίευση. Τα ενδιαφερόμενα μέρη θα πρέπει να ενθαρρύνονται να εξετάσουν την δυνατότητα εφαρμογής των πιο προσφάτων εκδόσεων των παρακάτω εγγράφων. Για μη χρονολογημένες αναφορές, εφαρμόζεται η τελευταία έκδοση των κανονιστικών εγγράφων. Τα μέλη της IEC και ISO διατηρούν αρχεία με τα τρέχοντα έγκυρα διεθνή πρότυπα.

- ISO 91-1: 1992.Πίνακες μέτρησης πετρελαίου - Μέρος 1: Πίνακες που στηρίζονται σε θερμοκρασίες αναφοράς 15°C και 60° F.
- ISO 649-1: 1981. Εργαστηριακός γυάλινος εξοπλισμός- Πυκνόμετρα γενικής χρήσης - Μέρος 1:Προδιαγραφές
- ISO 3170:1988 Πετρέλαια - χειροκίνητη δειγματοληψία
- ISO3171: 1988 Πετρέλαια - αυτόματη δειγματοληψία

3.ΟΡΙΣΜΟΙ

Για τις ανάγκες του παρόντος διεθνούς προτύπου ισχύουν οι παρακάτω ορισμοί.

3.1 Πυκνότητα

Μάζα ανά μονάδα όγκου η οποία εκφράζεται σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο ή γραμμάρια

ανά χιλιοστό του λίτρου στους 15°C και πίεση 101,325 kPa.

3.2 Σημείο Θολώσεως(cloud point)

Η θερμοκρασία εμφάνισης κρυστάλλων παραφίνης ή θολώσεως στο ρευστό κατά τη διαδικασία ψύξης υπό ειδικές συνθήκες



3.3 Θερμοκρασία εμφάνισης κηρού WAT

Η θερμοκρασία σχηματισμού κηρού όταν το πετρέλαιο ή προϊόντα πετρελαίου ψύχονται υπό ειδικές συνθήκες.

3.4 Σημείο ροής

Η χαμηλότερη Θερμοκρασία όπου δείγμα πετρελαίου ή προϊόντα πετρελαίου ρέουν όταν ψύχονται υπό ειδικές συνθήκες.

4. ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Το δείγμα φέρεται σε ειδική θερμοκρασία και ποσότητα του δείγματος μεταφέρεται στον κύλινδρο μέτρησης, ο οποίος έχει περίπου την ίδια θερμοκρασία με το δείγμα. Το κατάλληλο πυκνόμετρο πρέπει να έχει και αυτό περίπου την ίδια θερμοκρασία και βυθίζεται στον κύλινδρο. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, διαβάζεται η ένδειξη, καθώς και η θερμοκρασία και με τη χρήση προτύπων πινάκων μέτρησης πυκνότητας γίνεται η αναγωγή στους 15°C. Εάν κρίνεται απαραίτητο, το σύστημα πυκνόμετρο-δείγμα - κύλινδρος τοποθετείται σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας για να αποφεύγονται οι μεγάλες διακυμάνσεις θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

Δεν χρησιμοποιείται λουτρό, διότι η θερμοκρασία περιβάλλοντος ελέγχεται με κλιματισμό.

5. ΣΥΣΚΕΥΗ

5.1 Κύλινδρος πυκνομέτρου, από διαυγές γυαλί, ή πλαστικό ή μέταλλο με εσωτερική διάμετρο τουλάχιστον 25mm μεγαλύτερη από την εξωτερική διάμετρο του πυκνομέτρου (5.2) και ύψος τόσο ώστε όταν ισορροπεί το πυκνόμετρο, η απόσταση μεταξύ του κάτω άκρου του πυκνομέτρου και του πυθμένα του κυλίνδρου να είναι τουλάχιστον 25mm.

Το πλαστικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του κυλίνδρου θα πρέπει να είναι από ανθεκτικό υλικό, να μην αποχρωματίζεται και δεν πρέπει να επηρεάζει τις ιδιότητες του δείγματος που εξετάζεται καθώς και να γίνεται αδιαφανές μετά από τη συνεχή έκθεση στο φως.

5.2 Γυάλινα πυκνόμετρα, βαθμονομημένα σε μονάδες πυκνότητας, σύμφωνα με το ISO 649-1 και τις απαιτήσεις που δίνονται στον πίνακα 1 (βλέπε επίσης παράρτημα Α)

Πίνακας 1 - Απαιτήσεις Πυκνομέτρων

Μονάδες	Περιοχή Πυκνότητας	Κάθε μονάδα	Διαστήματα Κλίμακας	Μέγιστο Σφάλμα της Κλίμακας	Διόρθωση Μηνίσκου
Kg/m ³ στους 15 °C	600 -1100	20	0,2	±0,2	±0,3
	600 -1100	50	0,5	±0,3	±0,7
	600 -1100	50	1,0	±0,6	±1,4
g/ml στους 15 °C	0,600 - 1,100	0,02	0,0002	±0,0002	±0,0003
	0,600 - 1,100	0,05	0,0005	±0,0003	±0,0007
	0,600 - 1,100	0,05	0,0010	±0,0006	±0,0014

5.3 Λουτρό σταθερής θερμοκρασίας, απαιτείται σε διαστάσεις τέτοιες ώστε το προς μέτρηση δείγμα που βρίσκεται μέσα στον κύλινδρο να βρίσκεται βυθισμένο μέσα στο υγρό του λουτρού και το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του πειράματος επιτρέπεται να έχει διακύμανση της τάξης των $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$.

Δεν χρησιμοποιείται λουτρό, διότι η θερμοκρασία περιβάλλοντος ελέγχεται με κλιματισμό.

5.4 Θερμόμετρα, με εύρος κλίμακας, διαστήματα και μέγιστο σφάλμα σύμφωνα με τον πίνακα 2.



Πίνακας 2 - Απαιτήσεις Θερμομέτρων

Εύρος °C	Διαστήματα κλίμακας	Μέγιστο σφάλμα κλίμακας
-1 έως 38	0,1	±0,1
-20 έως 102	0,2	±0,15

Σημειώσεις

1. Τα θερμόμετρα IP 39C και IP64C/ASTM 12C είναι τα κατάλληλα.
2. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν θερμόμετρα αντίστασης εφόσον εξασφαλισθεί ότι η αβεβαιότητα του διακριβωμένου συστήματος δεν είναι μεγαλύτερη από την αβεβαιότητα όταν χρησιμοποιούνται υδραργυρικά

5.5 Γυάλινη ή πλαστική ράβδος ανάδευσης , μήκους περίπου 450mm

6.ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Τα προς εξέταση δείγματα πρέπει να λαμβάνονται σύμφωνα με το ISO 3170, ISO 3171, ή άλλο ισοδύναμο Εθνικό Πρότυπο.

Σημείωση- Κατά τη δειγματοληψία πτητικών υγρών χρησιμοποιείται αυτόματη τεχνική δειγματοληψίας, εκτός και εάν χρησιμοποιείται δειγματολήπτης μεταβλητού όγκου για τη συλλογή και μεταφορά στο εργαστήριο του δείγματος, απώλειες των ελαφρών κλασμάτων θα εμφανισθούν και θα επηρεάσουν τη μέτρηση της πυκνότητας.

7.ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

7.1 Ανάμιξη δείγματος

Το προς εξέταση δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό και η ανάμιξη του δείγματος απαραίτητη. Πρέπει όμως να ληφθούν όλα τα μέτρα κατά την παραπάνω διαδικασία για να παραμείνει ακέραιο το δείγμα. Η ανάμιξη των πτητικών αργών πετρελαίων και προϊόντων πετρελαίου που περιέχουν ιζήματα και/ή νερό, ή η θέρμανση παραφινικών αργών πετρελαίων και προϊόντων πετρελαίου έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια πτητικών συστατικών. Οδηγίες

για τον χειρισμό των διαφορετικών υλικών και ελαχιστοποίησης των απωλειών των πτητικών ουσιών δίνονται στις παραγράφους 7.1.1 έως 7.1.4.

7.1.1 Πτητικό αργό πετρέλαιο και προϊόντα πετρελαίου με RVP μεγαλύτερο από 50kPa.

Το δείγμα αναμιγνύεται εάν είναι δυνατόν στο αρχικό δοχείο και σε κλειστό σύστημα για την ελαχιστοποίηση των απωλειών των πτητικών συστατικών.

Σημείωση - Η ανάμιξη σε ανοιχτά δοχεία οδηγεί σε απώλειες των πτητικών συστατικών και επηρεάζει την τιμή της πυκνότητας.

7.1.2 Παραφινικό αργό πετρέλαιο

Εάν το αργό πετρέλαιο έχει σημείο ροής μεγαλύτερο από 10 °C, ή σημείο θολώσεως ή WAT (3.3) μεγαλύτερο από 15 °C, τότε τα δείγματα θερμαίνονται 9 °C πάνω από το σημείο ροής ή 3 °C πάνω από το σημείο θολώσεως ή WAT, πριν την ανάμιξη. Το δείγμα αναμιγνύεται εάν είναι δυνατόν στο αρχικό δοχείο και σε κλειστό σύστημα για την ελαχιστοποίηση των απωλειών των πτητικών συστατικών.

7.1.3. Παραφινικά αποστάγματα

Τα δείγματα θερμαίνονται 3 °C πάνω από το σημείο θολώσεως ή θερμοκρασία εμφάνισης κηρού (WAT) πριν την ανάμιξη

7.1.4 Υπολειμματικά καύσιμα

Θερμαίνεται το δείγμα έως τη θερμοκρασία της εξέτασης πριν την ανάμιξη (βλέπε 7.2.1 και σημείωση 2 7.2.1)

7.2 Θερμοκρασία εξέτασης

Το δείγμα φέρεται στη θερμοκρασία εξέτασης η οποία πρέπει να είναι τέτοια ώστε το δείγμα να είναι ρευστό, όχι και τόσο υψηλή ώστε να προκαλούνται απώλειες αλλά ούτε και τόσο χαμηλή με αποτέλεσμα την παρουσία παραφινών (κηρών) στο δείγμα.

Σημειώσεις

1 Η πυκνότητα που προσδιορίζεται με το πυκνόμετρο είναι πλέον ακριβής όσο πλησιέστερα είμαστε στους 15 °C.



2 Η ανάγνωση του πυκνομέτρου γίνεται σε μια θερμοκρασία σύμφωνη με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Η επιθυμητή τιμή αυτής της θερμοκρασίας είναι κοντά στους 15 °C, ή όταν η πυκνότητα χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με μετρήσεις μεγάλων ποσοτήτων πετρελαίου, κοντά ± 3 °C, ή στην θερμοκρασία του κύριου όγκου του δείγματος, για να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα λόγω αλλαγής όγκου.

7.2.2 Για αργό πετρέλαιο, θερμαίνουμε το δείγμα στους 15 °C, ή 9 °C πάνω από το σημείο ροής, ή 3 °C πάνω από το σημείο θολώσεως ή θερμοκρασία εμφάνισης κηρού (WAT), οποιοδήποτε είναι υψηλότερο.

Σημείωση - Για αργό πετρέλαιο, μια ένδειξη της θερμοκρασίας εμφάνισης κηρών (WAT) δίνεται από το IP 389 (βλέπε [4] στο παράρτημα Β) με την τροποποίηση της χρήσης 50 ml $\pm 0,5$ ml δείγματος. Η ακρίβεια προσδιορισμού της θερμοκρασίας εμφάνισης κηρού (WAT) του αργού πετρελαίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο IP389 δεν έχει καθορισθεί.

8. ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ ΤΩΝ ΕΝΔΕΙΞΕΩΝ (VERIFICATION) ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ

8.1 Τα πυκνόμετρα εργασίας θα πρέπει να συγκρίνονται τακτικά με πυκνόμετρο αναφοράς το οποίο έχει ιχνηλασιμότητα στο εθνικό πρότυπο ή με ιχνηλάσιμη πυκνότητα με πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (CRM), και όταν είναι απαραίτητο επαναδιακρίβωνονται τουλάχιστον κάθε πέντε χρόνια.

Τα πυκνόμετρα εργασίας της Δ' Χ.Υ. διακρίβωνονται κάθε χρόνο.

8.2 Τα θερμόμετρα εργασίας θα πρέπει να διακρίβωνονται τακτικά με ένα θερμόμετρο αναφοράς ιχνηλάσιμο στο Εθνικό Πρότυπο.

Τα θερμόμετρα εργασίας της Δ' Χ.Υ. διακρίβωνονται τακτικά τουλάχιστον μια φορά το χρόνο.

9. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΣΥΣΚΕΥΗΣ

9.1 Έλεγχος της κλίμακας του πυκνομέτρου εάν είναι σωστά τοποθετημένη στο στέλεχος του πυκνομέτρου ελέγχοντας την ένδειξη αρχής της κλίμακας. Εάν έχει μετακινηθεί η κλίμακα, το πυκνόμετρο απορρίπτεται.

9.2 Το πυκνόμετρο και ο κύλινδρος φέρονται περίπου στη θερμοκρασία του δείγματος. (βλέπε 7.2.1 και σημείωση 2 στο 7.2.1)

10. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Να ληφθεί υπόψη το παράρτημα Δ πριν την έναρξη της εργασίας

10.1 Μεταφέρεται ένα μέρος του δείγματος στη θερμοκρασία μέτρησης (βλέπε 7.2.1 και σημείωση 2 στο 7.2.1) σ' ένα καθαρό κύλινδρο (5.1) σε σταθερή θερμοκρασία, χωρίς εκτίναξη σταγονιδίων, αποτρέποντας την είσοδο φυσαλίδων αέρα, και ελαχιστοποιώντας την εξάτμιση των χαμηλού σημείου ζέσεως ή των πτητικών συστατικών γενικά.

10.2 Απομακρύνονται οι φυσαλίδες που συσσωρεύτηκαν στην επιφάνεια του κυλίνδρου, αγγίζοντας τες μ' ένα κομμάτι καθαρού διηθητικού χαρτιού.

10.3 Ο κύλινδρος με το προς μέτρηση δείγμα τοποθετείται σε κάθετη θέση απαλλαγμένος από ρεύματα αέρα και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος δεν πρέπει να μεταβάλλεται περισσότερο από 2°C κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου μεταβάλλεται περισσότερο από $\pm 2^\circ\text{C}$, απαιτείται λουτρό σταθερής θερμοκρασίας (5.3) για να αποφεύγονται οι μεγάλες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. (10.13)

10.4 Ανακατέψτε το δείγμα με το κατάλληλο θερμόμετρο (βλέπε πίνακας 2) ή εάν χρησιμοποιείται θερμόμετρο αντίστασης πλατίνας, με μία ράβδο χρησιμοποιώντας συνδυασμένες κάθετες και περιστροφικές κινήσεις, ώστε να εξασφαλισθεί ομοιόμορφη θερμοκρασία και πυκνότητα σε όλο τον κύλινδρο. Καταγράφεται η θερμοκρασία στο



πλησιέστερο $0,1^{\circ}\text{C}$ ψηφίο. Απομακρύνετε το θερμόμετρο και τη ράβδο ανάδευσης από τον κύλινδρο του πυκνομέτρου.

10.5 Βυθίζεται το κατάλληλο πυκνόμετρο (5.2) στο δείγμα και αφήνεται ώστε να επέλθει ισορροπία, αποφεύγοντας να βραχεί το πάνω μέρος του στελέχους του πυκνομέτρου από το σημείο που επιπλέει ελεύθερα. Παρατηρείται το σχήμα του μηνίσκου όταν το πυκνόμετρο βυθίζεται υπό πίεση 1mm έως 2mm κάτω από το σημείο ισορροπίας και επανέρχεται σε κατάσταση ισορροπίας. Εάν το σχήμα του μηνίσκου αλλάξει, καθαρίζεται το στέλεχος του πυκνομέτρου. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία μέχρι να παραμείνει το σχήμα του μηνίσκου σταθερό.

10.6 Για αδιαφανή με μεγάλο ιξώδες υγρά, βυθίζεται σιγά-σιγά το πυκνόμετρο μέσα στο δείγμα.

10.7 Για διαφανή χαμηλού ιξώδους υγρά, βυθίζεται το πυκνόμετρο περίπου δύο υποδιαιρέσεις της κλίμακας μέσα στο υγρό και αφήνεται να ισορροπήσει. Το υπόλοιπο του στελέχους του πυκνομέτρου που βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του δείγματος, πρέπει να διατηρείται στεγνό, επειδή τα υπολείμματα του δείγματος στο στέλεχος επηρεάζουν την ανάγνωση της πυκνότητας.

10.8 Εφαρμόζοντας μια ελαφριά περιδίνηση στο πυκνόμετρο το βοηθάμε να ισορροπήσει ελεύθερα μακριά από τα τοιχώματα του κυλίνδρου. Αφήνεται αρκετός χρόνος στο πυκνόμετρο να ισορροπήσει και για να έλθουν οι όποιες φυσαλίδες έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια (10.2). Απομακρύνετε τις φυσαλίδες από το πυκνόμετρο πριν την ανάγνωση.

10.9 Όταν χρησιμοποιείται πλαστικός κύλινδρος, αποφύγετε τη δημιουργία στατικού φορτίου τρίβοντας την εξωτερική επιφάνεια με κατάλληλο πανί.

Σημείωση - Το στατικό φορτίο σχηματίζεται συχνά κατά τη χρήση πλαστικών ογκομετρικών κυλίνδρων και μπορεί να παρεμποδίζει την ελεύθερη ισορρόπηση του κυλίνδρου.

10.10 Όταν το πυκνόμετρο ισορροπήσει, μακριά από τα τοιχώματα του κυλίνδρου, διαβάζεται η ένδειξη της κλίμακας στην πλησιέστερη τιμή του $1/5$ της διαβάθμισης, σύμφωνα με το 10.11 και 10.12.

10.11 Για διαφανή υγρά, καταγράφεται η ένδειξη κατά την οποία η επιφάνεια του υγρού τέμνει την κλίμακα του πυκνομέτρου τοποθετώντας το μάτι του παρατηρητή ελαφρά κάτω από το επίπεδο το υγρού και ανεβαίνοντας σιγά - σιγά μέχρις ότου η επιφάνεια φανεί αρχικά ως παραμορφωμένη έλλειψη και στη συνέχεια ευθεία γραμμή, που τέμνει την κλίμακα του πυκνομέτρου.

10.12 Για αδιαφανή υγρά, καταγράφεται η ένδειξη στο σημείο της κλίμακας του πυκνομέτρου στο οποίο το δείγμα φτάνει παρατηρώντας με το μάτι ελαφρώς πιο πάνω από το επίπεδο της επιφάνειας του υγρού.

10.13 Αμέσως μετά την καταγραφή της ένδειξης, απομακρύνεται προσεκτικά το πυκνόμετρο από το δείγμα και ανακατεύεται κάθετα με το θερμόμετρο. Καταγράφεται η θερμοκρασία του δείγματος

στην πλησιέστερη ένδειξη με ακρίβεια $0,1^{\circ}\text{C}$. Εάν αυτή η θερμοκρασία διαφέρει από την αρχική περισσότερο από $0,5^{\circ}\text{C}$ επαναλάβετε την μέτρηση της πυκνότητας και της θερμοκρασίας μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας της θερμοκρασίας $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Εάν η επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας είναι αδύνατη τότε επαναλαμβάνεται η όλη διαδικασία σε σταθερό λουτρό θερμοκρασίας από το σημείο 10.3.

10.14 Εάν η θερμοκρασία της μέτρησης είναι μεγαλύτερη από 38°C , θα πρέπει όλα τα πυκνόμετρα, με μολύβδινα σφαιρίδια σε κηρό, να στεγνώσουν και να ψυχθούν σε κάθετη θέση.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ - ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΘΕΙΟ - (WAVELENGTH - DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY)

ΣΚΟΠΟΣ

Αυτό το διεθνές πρότυπο αναφέρεται σε μία μέθοδο για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του θείου σε υγρά προϊόντα πετρελαίου, σε πρόσθετα προϊόντων πετρελαίου, και σε ημίρρευστα και στερεά προϊόντα πετρελαίου, τα οποία βρίσκονται σε ρευστή κατάσταση με μέτρια θέρμανση ή διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες (βλέπε 4.2) με αμελητέα ή ακριβή γνώση της περιεκτικότητας σε θείο. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε προϊόντα ή πρόσθετα με περιεκτικότητα σε θείο από 0,001%(m/m) έως 2,50%(m/m). Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορούν να προσδιορισθούν με κατάλληλη αραίωση. Άλλα στοιχεία δεν παρεμποδίζουν στις αναμενόμενες συγκεντρώσεις των υλικών που υπόκεινται σ' αυτή την ανάλυση.

Σημείωση 1: Για τους σκοπούς του διεθνούς προτύπου, ο όρος " % (m/m) " χρησιμοποιείται για να εκφράσει κλάσμα μάζας.

2.ΚΑΝΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Τα παρακάτω κανονιστικά έγγραφα περιέχουν προϋποθέσεις οι οποίες, μέσα από αναφορές σ' αυτό το κείμενο, καθορίζουν προϋποθέσεις για αυτό το διεθνές πρότυπο. Τη στιγμή της δημοσίευσης, οι αναφερόμενες εκδόσεις ήταν έγκυρες. Όλα τα πρότυπα υπόκεινται σε αναθεώρηση και οι συμβαλλόμενοι σε συμφωνίες που βασίζονται σε αυτό το πρότυπο ενθαρρύνονται να εξετάζουν τη δυνατότητα εφαρμογής των πιο προσφάτων εκδόσεων των προτύπων που αναφέρονται πιο κάτω. Τα μέλη της IEC και ISO διατηρούν αρχεία με τα τρεχόντως έγκυρα διεθνή πρότυπα.

- ISO 3170:1988 Πετρέλαια – χειροκίνητη δειγματοληψία
- ISO3171: 1988 Πετρέλαια – αυτόματη δειγματοληψία

3.ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Το δείγμα και ένα διάλυμα ζιρκονίου ως εσωτερικό πρότυπο, αναμιγνύονται σε δεδομένη αναλογία μάζας και εκτίθενται, σε ένα υποδοχέα, σε πρωτογενή ακτινοβολία σωλήνα ακτίνων Χ.

Μετράται ο ρυθμός των παλμών φθορισμού των καταστάσεων S-Kα στα 0,537 3 nm και Zr-La στα 0,607 0 nm οι οποίες έχουν διεγερθεί με τον παραπάνω τρόπο, καθώς και ρυθμός των παλμών φθορισμού της ακτινοβολίας υποβάθρου στα 0,545 nm και υπολογίζεται ο καθαρός λόγος ρυθμών παλμών φθορισμού.

Το περιεχόμενο θείου προσδιορίζεται με καμπύλη βαθμονόμησης που έχει κατασκευασθεί με βάση πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης θείου.

4.ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

4.1 Ελαφρύ λάδι παραφίνης (light paraffin oil ή white oil), υψηλής καθαρότητας, με μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο 1mg/Kg

4.2 Ενώσεις θείου, με περιεκτικότητα σε θείο γνωστή με ακρίβεια 0,01% (m/m), τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για πρωτογενή πρότυπα.

Σημείωση: Οι ενώσεις που δίνονται στις παραγράφους 4.2.1 και 4.2.3 είναι κατάλληλες και δίνεται επίσης η ονομαστική περιεκτικότητα τους σε θείο. Όπου η καθαρότητα αυτών των ουσιών είναι μικρότερη από 99%, απαιτούνται πιστοποιημένα υλικά, ή θα πρέπει να είναι γνωστή η φύση όλων των προσμίξεων και η συγκέντρωσή τους με ακρίβεια 0,01% m/m.

4.2.1 Διβενζοθειοφαίνιο (DBT), ονομαστική περιεκτικότητα σε θείο 17,399 % (m/m)

4.2.2 Διβουτυλοσουλφίδιο (DBS), ονομαστική περιεκτικότητα σε θείο 21,915 % (m/m)

4.2.3 Θειαναφθένιο (Βενζοθειοφαίνιο) (TNA), ονομαστική περιεκτικότητα σε θείο 23,890 % (m/m)



4.3 Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς για θείο

Εάν είναι δυνατόν χρησιμοποιείτε πρότυπα εθνικού φορέα ή διαπιστευμένων προμηθευτών.

4.4 Διάλυμα ζirkονίου Α

Διάλυμα οκτανοϊκού ζirkονίου με περιεκτικότητα σε ζirkόνιο στην περιοχή από 12 % (m/m) έως

18 % (m/m), ή άλλη ελαιοδιαλυτή ένωση ζirkονίου σε ελαφρύ λάδι παραφίνης (4.1) που να δίνει διάλυμα συγκέντρωσης σε ζirkόνιο στην περιοχή από 12 % (m/m) έως 18 % (m/m).

4.5 Διάλυμα ζirkονίου Β

Διαλύστε το διάλυμα ζirkονίου Α (4.4) με ελαφρύ λάδι παραφίνης (4.1) για να παρασκευασθεί διάλυμα ζirkονίου κατα προσέγγιση 1 % (m/m)

5.ΣΥΣΚΕΥΗ

5.1 Φασματόμετρο διασποράς μήκους κύματος ακτίνων Χ. Χρησιμοποιείτε οποιοδήποτε κατάλληλο φασματόμετρο που να πληροί τις προδιαγραφές του πίνακα 1. Θα πρέπει να τεθεί σε λειτουργία σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1- Γενικές απαιτήσεις φασματομέτρου

ΕΞΑΡΤΗΜΑ	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ
ΑΝΟΔΟΣ ΤΑΣΗ ¹ ΕΝΤΑΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ¹	Ρόδιο, Σκάνδιο ή Χρώμιο 30 kV με 50 kV 30mA με 70 mA
9.1 ΚΑΤΕΥΘΥΝΤΗΡΑΣ (COLLIMATOR)	Γερμάνιο, πολυερυθριτόλη ή γραφίτης
10 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ	Ήλιο
ΟΠΤΙΚΗ ΔΙΑΔΡΟΜΗ ΠΑΡΑΘΥΡΟ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ	Φίλμ πολυεστέρα ή πολυπροπυλενίου, ελεύθερο θείου, πάχους 2μm Με 6μm
ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ	Αναλογικός μετρητής ροής αερίου με αναλυτή ύψους παλμού.

1 Μπορούν να χρησιμοποιηθούν συστήματα χαμηλότερης τάσης, έτσι ώστε να εξασφαλίζουν τις απαιτήσεις που αναφέρονται στην παράγραφο 8.3 και 12.

5.2 Ζυγός, ικανότητα ζύγισης στο πλησιέστερο 0,1 mg

5.3 Ομογενοποιητής, που δεν προκαλεί αερισμό, τύπου υψηλής ταχύτητας διάτμησης, ή θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας ή αναδευτήρας λουτρού υπερήχων.

5.4 Γυάλινες κωνικές φιάλες των 50 ml από βοριοπυριτικό γυαλί, στενόλαιμες με εσφυρισμένα πόματα. Χρησιμοποιείτε φιάλες μεγαλύτερης χωρητικότητας για τα πυκνά διαλύματα.

6.ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

6.1 Αν δεν έχει καθορισθεί διαφορετικά, η διαχείριση των δειγμάτων πρέπει να γίνεται σύμφωνα με το ISO 3170 ή ISO3171.

6.2 Η προς ανάλυση ποσότητα λαμβάνεται από το δείγμα μετά από καλή ανάμιξη και υποδιαίρεση.

Τα δείγματα μεγάλου ιξώδους θερμαίνονται σε θερμοκρασία στην οποία γίνονται ρευστά, και ομογενοποιούνται με τη χρήση ομογενοποιητή (5.3) αν είναι απαραίτητο.

Σημείωση 3: Για τις ανάγκες της διαδικασίας αυτής ο όρος "δείγμα" περιλαμβάνει επίσης τα διαλύματα που παρασκευάζονται από πρόσθετα, ημίρρευστα ή στερεά προϊόντα πετρελαίου, τα οποία έχουν προηγουμένως υποστεί την κατάλληλη κατεργασία.

7.ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ



7.1 Γενικά

Χρησιμοποιείτε πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (4.3) ή πρότυπα υλικά αναφοράς με χρήση των ενώσεων θείου (4.2) διαλυμένα σε ελαφρύ λάδι (4.1) ως βάση για την παρασκευή των πυκνών διαλυμάτων θείου όλων των επιθυμητών συγκεντρώσεων.

7.2 Παρασκευή πυκνών διαλυμάτων

Ζυγίστε, στο πλησιέστερο 0,1 mg, μια ποσότητα των θειούχων ενώσεων (4.2) ή πιστοποιημένου υλικού αναφοράς (4.3) για την προετοιμασία των πυκνών διαλυμάτων συγκέντρωσης κατά προσέγγιση

2,5 % (m/m) και 0,10 % (m/m) σε θείο υπολογισμένης στο πλησιέστερο 0,001% (m/m), σε ελαφρύ λάδι (4.1) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αναμίξτε καλά το περιεχόμενο σε ομογενοποιητή (5.3).

Σημείωση 4: Οι κατά προσέγγιση ποσότητες των θειούχων ενώσεων (4.2) που προστίθενται σε 100g ελαφρού ελαίου (4.1) για την παρασκευή των παραπάνω πυκνών διαλυμάτων είναι:

DBT (4.2.1) 16,75 g [2,5 % (m/m)] και 0,56 g [0,1% (m/m)]

DBS (4.2.2) 12,85 g [2,5 % (m/m)] και 0,45 g [0,1% (m/m)]

TNA (4.2.3) 11,65 g [2,5 % (m/m)] και 0,40 g [0,1% (m/m)]

Σημείωση 5: Συνιστάται να χρησιμοποιείται μαγνήτης ανάδευσης καλυμένος με πολυτετραφθοροαιθυλένιο ή γυαλί με μαγνητικό αναδευτήρα για τηνανάμιξη του περιεχομένου των φιαλών.

Υπολογίζεται η ακριβής συγκέντρωση του θείου, $W_{S,2}$ ως κατά βάρος συγκέντρωση, με τρία δεκαδικά, σε κάθε περίπτωση από τις ποσότητες του ελαφρύ ελαίου και των ενώσεων του θείου όπως παρακάτω:

$$W_{S,2} = \frac{m_C \times W_{S,1}}{m_C \times m_O} \quad \text{όπου}$$

m_C είναι η μάζα, σε γραμμάρια, των ενώσεων θείου

$W_{S,1}$ είναι η περιεκτικότητα θείου, επι τοις εκατό κατά βάρος, των ενώσεων θείου

m_0 είναι η μάζα, σε γραμμάρια, του ελαφρού λαδιού

7.3 Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

7.3.1 Περιοχή υψηλών συγκεντρώσεων θείου

Ζυγίζεται με ακρίβεια 0,1 mg, κατάλληλη ποσότητα του πυκνού διαλύματος 2,5 % (m/m), (7.2)

για την παρασκευή 25g από κάθε πρότυπο διάλυμα θείου συγκεντρώσεων 2,0 % (m/m), 1,5 % (m/m), 1,0 % (m/m), 0,7 % (m/m) και 0,4 % (m/m) και μεταφέρονται σε φιάλη των 50 ml. Προστίθεται ελαφρύ έλαιο (4.1) μέχρι τα 25 g και επαναζυγίζεται με ακρίβεια 0,1mg. Υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε θείο του προτύπου διαλύματος $W_{S,3}$, με ακρίβεια 0,001%(m/m), με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης.

$$W_{S,3} = \frac{(m_2 - m_1) \times W_{S,2}}{(m_3 - m_1)} \quad \text{όπου}$$

m_1 είναι η μάζα, σε γραμμάρια, της φιάλης

m_2 είναι η μάζα, σε γραμμάρια, της φιάλης και του πυκνού διαλύματος

m_3 είναι η μάζα, σε γραμμάρια, της φιάλης, του πυκνού διαλύματος και του ελαφρού ελαίου

$W_{S,2}$ είναι η περιεκτικότητα θείου, επι τοις εκατό κατά βάρος, του πυκνού διαλύματος

7.3.2 Περιοχή χαμηλών συγκεντρώσεων θείου



Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφεται στην 7.3.1 χρησιμοποιώντας το πυκνό διάλυμα, 0,1 % (m/m) (7.2) για την παρασκευή προτύπων διαλυμάτων συγκέντρωσης

0,075 % (m/m), 0,05 % (m/m), 0,025 % (m/m), 0,010 % (m/m), 0,005 % (m/m) και 0,001 % (m/m). Υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε θείο του προτύπου διαλύματος $W_{S,3}$ με ακρίβεια 0,001%(m/m) χρησιμοποιώντας την εξίσωση της παραγράφου 7.3.1

7.4 Παρασκευή διαλυμάτων βαθμονόμησης

7.4.1 Πρότυπα διαλύματα περιοχής υψηλών συγκεντρώσεων θείου

Ζυγίστε $20,00\text{g} \pm 0,01\text{ g}$ από κάθε πρότυπο διάλυμα (7.3.1) και τα δύο πυκνά διαλύματα (7.2) σε διαφορετικές φιάλες (5.4) και προσθέστε $5,00\text{g} \pm 0,01\text{ g}$ διαλύματος ζirkονίου Α (4.4). Αναμίξτε καλά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (18°C με 28°C) με χρήση ομογενοποιητή (5.3).

7.4.2 Πρότυπα διαλύματα περιοχής χαμηλών συγκεντρώσεων θείου

Ζυγίστε $20,00\text{g} \pm 0,01\text{ g}$ από κάθε πρότυπο διάλυμα (7.3.2) και το χαμηλής συγκέντρωσης πυκνό διάλυμα (7.3.2) σε διαφορετικές φιάλες (5.4) και προσθέστε $2,00\text{g} \pm 0,01\text{ g}$ διαλύματος ζirkονίου Β (4.5). Αναμίξτε καλά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (18°C με 28°C) με χρήση ομογενοποιητή (5.3).

7.5 Αποθήκευση των προτύπων

Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς αποθηκεύονται σύμφωνα με τις οδηγίες του οργανισμού πιστοποίησης, και χρησιμοποιούνται εντός του χρόνου που καθορίζεται.

Φυλάξτε τα πρότυπα διαλύματα σε σκουρόχρωμες φιάλες με γυάλινα πώματα σε σκοτεινούς δροσερούς χώρους.

Σημείωση 6: Η σταθερότητα των διαλυμάτων με τις παραπάνω συνθήκες αποθήκευσης έχει αποδειχθεί ότι διαρκεί τουλάχιστον 6 μήνες.

8.ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ

8.1 Γενικά

Αφού προετοιμαστεί το φασματόμετρο και ελεγχθεί (5.1), καθαρίζεται η οπτική διαδρομή πολύ καλά με ήλιο.

8.2 Καμπύλη βαθμονόμησης περιοχής υψηλών συγκεντρώσεων θείου

Μεταφέρονται όλα τα διαλύματα βαθμονόμησης (7.4.1) σε κυψελίδες του φασματόμετρου, και με σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης σε θείο, τοποθετούνται στο φασματόμετρο και εκτίθενται σε πρωτογενή ακτινοβολία.

Μετρήστε το ρυθμό παλμών φθορισμού I_S και I_{Zr} της ακτινοβολίας φθορισμού των διεγερμένων καταστάσεων S- K_α (0,537 3nm) και Zr - $L_{\alpha 1}$ (0,607 0 nm).

Υπολογίστε τον χονδρικό λόγο, R, χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση

$$R = I_S / I_{Zr}$$

Κατασκευάστε καμπύλη βαθμονόμησης (βλέπε σημείωση 7) του λόγου R ως προς την συγκέντρωση του θείου, ως % κατά βάρος των διαλυμάτων βαθμονόμησης σε περιοχή από 0,1 % (m/m) έως 2,5 % (m/m).

8.3 Καμπύλη βαθμονόμησης περιοχής χαμηλού θείου

Ακολουθείστε τη διαδικασία της παραγράφου 8.2 χρησιμοποιώντας διαλύματα περιοχής χαμηλών συγκεντρώσεων θείου (7.4.2), και επίσης μετρήστε την ακτινοβολία υποβάθρου, I_u , στα 0,545 nm . Επειδή η ακτινοβολία φθορισμού μειώνεται λόγω του παραθύρου της κυψελίδας (βλέπε πίνακα 1), πρέπει να χρησιμοποιείται λεπτό φιλμ πάχους 2μm για τα διαλύματα βαθμονόμησης και για τα δείγματα (9.2) χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Η



ρύθμιση του φασματοφωτόμετρου πρέπει να είναι τέτοια ώστε να δίνει τουλάχιστον 50 000 παλμούς φθορισμού για την Zr -L_{α1} κατά τη διάρκεια της συνολικής περιόδου μέτρησης.

Υπολογίστε τον καθαρό λόγο, R_O, χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση

$$R_O = (I_S - I_u) / (I_{Zr} - I_u)$$

Κατασκευάστε καμπύλη βαθμονόμησης (βλέπε σημείωση 7) του καθαρού λόγου, R_O ως προς τη συγκέντρωση του θείου, ως % κατά βάρος των διαλυμάτων βαθμονόμησης στην περιοχή από

0,001 % (m/m) έως 0,1 % (m/m)

8.4 Έλεγχος

Ελέγχετε τη καμπύλη βαθμονόμησης τακτικά. Σε τακτική χρήση, ελέγχετε τουλάχιστον δύο σημεία της καμπύλης μια φορά τουλάχιστον το εξάμηνο. Εάν κατά τον έλεγχο τα αποτελέσματα διαφέρουν περισσότερο από την επαναληψιμότητα αυτού του διεθνούς προτύπου, πρέπει να κατασκευασθεί νέα καμπύλη βαθμονόμησης.

9. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

9.1 Δείγματα με περιεκτικότητα σε θείο από 0,1%(m/m) έως 2,5 %(m/m)

Ζυγίστε 20,00g ± 0,01 g του προς ανάλυση δείγματος (βλέπε σημείωση 3) σε κωνική φιάλη (5.4) και προσθέστε 5,00g ± 0,01 g διαλύματος ζirkονίου A(4.4). Αναμίξτε καλά, με θέρμανση αν κρίνεται απαραίτητο, μέχρι θερμοκρασία 80 °C. Μετά την ψύξη σε 18 °C με 28 °C, ακολουθείστε τη διαδικασία της παραγράφου 8.2 και υπολογίστε το χονδρικό λόγο R.

9.2 Δείγματα με περιεκτικότητα σε θείο από 0,001%(m/m) έως 0,1 %(m/m)

Ζυγίστε 20,00g ± 0,01 g του προς ανάλυση δείγματος (βλέπε σημείωση 3) σε κωνική φιάλη (5.4) και προσθέστε 2,00g ± 0,01 g διαλύματος ζirkονίου B(4.5). Αναμίξτε καλά, με θέρμανση αν κρίνεται απαραίτητο, μέχρι θερμοκρασία 80 °C. Μετά την ψύξη σε 18 °C με 28 °C, ακολουθείστε τη διαδικασία της παραγράφου 8.3 και υπολογίστε τον καθαρό λόγο R_O.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΗΜΕΙΟΥ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ – ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΔΟΧΕΙΟΥ PENSKY – MARTENS, ISO 2719:2002 (ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ Α)

ΣΚΟΠΟΣ

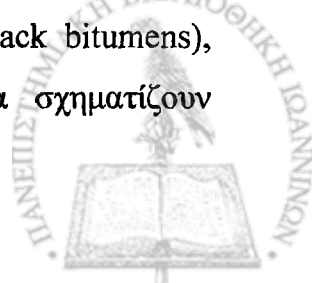
Το παρόν διεθνές πρότυπο περιγράφει δύο διαδικασίες, Α και Β, χρησιμοποιώντας τη συσκευή κλειστού δοχείου Pensky-Martens, για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης εύφλεκτων υγρών, υγρών με αιωρούμενα στερεά, υγρών τα οποία έχουν την τάση να σχηματίζουν επιφανειακό υμένα στις συνθήκες της δοκιμής, και άλλων υγρών. Εφαρμόζεται για υγρά με σημείο ανάφλεξης μεγαλύτερο των 40 °C.

Το πεδίο εφαρμογής για τη Δ' Χ.Υ. Πειραιά περιλαμβάνει υγρά προϊόντα πετρελαίου με σημείο ανάφλεξης μεγαλύτερο των 40 °C και μικρότερο των 100 °C (διαδικασία Α)

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 1: Μολονότι η κηροζίνη με σημείο ανάφλεξης μεγαλύτερο των 40 °C θα μπορούσε να ελεγχθεί με την χρήση του παρόντος προτύπου, αποτελεί κοινή πρακτική ο έλεγχος της κηροζίνης να γίνεται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 13736^[8]. Παρόμοια, μη-χρησιμοποιημένα λιπαντικά έλαια ελέγχονται κανονικά σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 2592^[5].

Διαδικασία Α: χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης χρωμάτων και βερνικιών στα οποία δεν σχηματίζεται επιφανειακός υμένας, για μη-χρησιμοποιημένα λιπαντικά έλαια και άλλα προϊόντα πετρελαίου τα οποία δεν καλύπτονται από τη διαδικασία Β.

Διαδικασία Β: χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης υπολείμματος βαρέων αποσταγμάτων (residual fuel oils), ασφαλούχων κλασμάτων (cutback bitumens), χρησιμοποιημένων λιπαντικών ελαίων, υγρών που έχουν την τάση να σχηματίζουν



επιφανειακό υμένα, υγρών με αιωρούμενα στερεά και υψηλού ιξώδους υλικών όπως διαλύματα πολυμερών και κόλλες.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 2: Για τη σύγκριση των τιμών του σημείου ανάφλεξης χρησιμοποιημένων και μη χρησιμοποιημένων λιπαντικών ελαίων, όπως σ' ένα σχήμα παρακολούθησης λιπαντικών, τα χρησιμοποιημένα λιπαντικά έλαια μπορούν να εξετασθούν με τη διαδικασία Α. Όμως, τα στοιχεία επαναληψιμότητας για αυτά τα υλικά είναι έγκυρα μόνο για τη διαδικασία Β.

Το παρόν διεθνές πρότυπο δεν εφαρμόζεται για υδατικά χρώματα ή χρώματα επιμολυσμένα με ίχνη υψηλής πτητικότητας υλικά.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 3: Τα υδατικά χρώματα μπορούν να εξετασθούν με τη μέθοδο ISO 3679^[6]. Υγρά επιμολυσμένα με ίχνη υλικών υψηλής πτητικότητας υλικά μπορούν να ελεγχθούν με τη μέθοδο ISO 1523^[4] ή ISO 3679.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 4: Στοιχεία επαναληψιμότητας (precision) είναι έγκυρα μόνο για εύρος τιμών σημείου ανάφλεξης της παραγράφου 13.

2. ΚΑΝΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Τα παρακάτω κανονιστικά έγγραφα περιέχουν διατάξεις οι οποίες, μέσα από αναφορά σ' αυτό το κείμενο, καθορίζουν προϋποθέσεις για το παρόν διεθνές πρότυπο. Για χρονολογημένες αναφορές, μεταγενέστερες τροποποιήσεις ή αναθεωρήσεις αυτών δεν ευθύνεται αυτή η δημοσίευση. Τα ενδιαφερόμενα μέρη ενθαρρύνονται να εξετάσουν την δυνατότητα εφαρμογής των πιο προσφάτων εκδόσεων των κανονιστικών εγγράφων που αναφέρονται παρακάτω. Για μη χρονολογημένες αναφορές, εφαρμόζεται η τελευταία έκδοση αυτών. Τα μέλη των ISO και IEC διατηρούν αρχεία με τα τρέχοντα έγκυρα διεθνή πρότυπα.

- ISO 1513:1992. Χρώματα και βερνίκια – Εξέταση και προετοιμασία δειγμάτων για δοκιμή.
- ISO 3170:- Υγρά προϊόντα πετρελαίου – Μη αυτόματη δειγματοληψία

- ISO3171: 1988 Υγρά προϊόντα πετρελαίου - Αυτόματη δειγματοληψία σε πετρελαιοαγωγό
- ISO 15528:2000. Χρώματα, βερνίκια και πρώτες ύλες για χρώματα και βερνίκια – Δειγματοληψία

3.ΟΡΙΣΜΟΙ

Για τους σκοπούς του παρόντος διεθνούς προτύπου εφαρμόζονται οι παρακάτω ορισμοί

3.1 Σημείο ανάφλεξης: Η χαμηλότερη θερμοκρασία, διορθωμένη για βαρομετρική πίεση 101,3 KPa, στην οποία η εφαρμογή πηγής ανάφλεξης προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του υπό ανάλυση δείγματος και την διάδοση της φλόγας κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος υπό τις καθορισμένες συνθήκες δοκιμής.

4. ΑΡΧΗ

Τμήμα του υπό ανάλυση δείγματος τοποθετείται στο κύπελλο δοκιμής της συσκευής Pensky-Martens και θερμαίνεται με χαμηλό, σταθερό ρυθμό υπό συνεχή ανάδευση. Μία πηγή ανάφλεξης κατευθύνεται, μέσω ενός ανοίγματος του καλύμματος στο κύπελλο δοκιμής σε τακτά διαστήματα θερμοκρασίας με ταυτόχρονη διακοπή της ανάδευσης. Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η εφαρμογή πηγής ανάφλεξης προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του υπό ανάλυση δείγματος και την διάδοση της φλόγας πάνω από την επιφάνεια του υγρού καταγράφεται ως σημείο ανάφλεξης σε δεδομένη βαρομετρική πίεση. Γίνεται διόρθωση της θερμοκρασίας αυτής σε κανονική ατμοσφαιρική βαρομετρική πίεση με τη χρήση μιας εξίσωσης.

5. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΑΛΛΑ ΥΛΙΚΑ

5.1 Διάλυμα καθαρισμού, για την απομάκρυνση υπολειμμάτων δείγματος από το κύπελλο δοκιμής και το καπάκι.



ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη εξαρτάται από το δείγμα που έχει προηγουμένως ελεγχθεί και την ανθεκτικότητα του υπολείμματος. Χαμηλής πτητικότητας αρωματικοί διαλύτες (ελεύθεροι βενζολίου), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση υπολειμμάτων ελαίων, και μίγματα διαλυτών, όπως τολουόλιο /ακετόνη/ μεθανόλη μπορεί να είναι αποτελεσματικά για την απομάκρυνση εναποθέσεων κομμωδών.

5.2 Υγρά που χρησιμοποιούνται για επαλήθευση, όπως περιγράφονται στο παράρτημα Α.

6. ΣΥΣΚΕΥΗ

6.1 Συσκευή σημείου ανάφλεξης: συσκευή κλειστού δοχείου Pensky-Martens, όπως περιγράφεται στο Παράρτημα Β.

Αν χρησιμοποιηθεί αυτόματη συσκευή προσδιορισμού σημείου ανάφλεξης, εξασφαλίστε ότι έχει διασφαλιστεί ότι τα λαμβανόμενα αποτελέσματα είναι εντός ορίων πιστότητας του παρόντος διεθνούς προτύπου και ότι το κύπελλο δοκιμών και το κάλυμμα συμφωνούν με τις μηχανικές απαιτήσεις και τις απαιτήσεις διαστάσεων που καθορίζονται στο παράρτημα Β. Όταν χρησιμοποιούνται αυτόματοι δοκιμαστές, ο χρήστης θα πρέπει να εξασφαλίσει ότι τηρούνται όλες οι Οδηγίες που παρέχει ο κατασκευαστής όσο αφορά τη ρύθμιση και λειτουργία τους.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Σε ειδικές συνθήκες, η χρήση ηλεκτρικής πηγής ανάφλεξης μπορεί να δώσει διαφορετικά αποτελέσματα από τη χρήση φλόγας ως πηγή ανάφλεξης. Επιπρόσθετα η χρήση ηλεκτρικής πηγής ανάφλεξης μπορεί να δώσει μεταβλητά αποτελέσματα.

Σε περιπτώσεις αμφισβήτησης, εκτός εάν έχει δηλωθεί διαφορετικά, η μέθοδος αναφοράς θα είναι ο μη αυτόματος προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης με χρήση φλόγας ως πηγή ανάφλεξης.

6.2 Θερμόμετρα, χαμηλού, μεσαίου, υψηλού εύρους σε συμφωνία με το παράρτημα C: Η αρχική επιλογή του θερμομέτρου θα πρέπει να βασιστεί στο αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλλου τύπου συσκευές μέτρησης της θερμοκρασίας, εξασφαλίζοντας ότι πληρούν τις απαιτήσεις για την ακρίβεια και έχουν την ίδια απόκριση όπως τα θερμόμετρα που περιγράφονται στο παράρτημα C.

Το θερμόμετρο της αυτόματης συσκευής προσδιορισμού του σημείου ανάφλεξης (Herzog 329) του εργαστηρίου της Δ' Χ.Υ. Πειραιά είναι ηλεκτρική αντίσταση Pt 100 εύρους -100°C έως +400 °C.

6.3 Βαρόμετρο, ακρίβειας 0,1kPa. Βαρόμετρα στα οποία έχει γίνει διόρθωση στο επίπεδο της θάλασσας, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται σε μετεωρολογικούς σταθμούς και στα αεροδρόμια, δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται.

Η αυτόματη συσκευή προσδιορισμού του σημείου ανάφλεξης (Herzog 329) του εργαστηρίου της Δ' Χ.Υ. Πειραιά έχει εσωτερικό ανιχνευτή βαρομετρικής πίεσης.

6.4 Θερμαντικό λουτρό ή φούρνος, για τη θέρμανση του υπό ανάλυση δείγματος εφόσον απαιτείται, με έλεγχο της θερμοκρασίας $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Ο φούρνος θα πρέπει να έχει σύστημα εξαερισμού και να είναι έτσι κατασκευασμένος ώστε να μη μπορεί να προκληθεί ανάφλεξη των εύφλεκτων ατμών που μπορούν να παραχθούν κατά την θέρμανση του δείγματος.

Συστήνεται ο σχεδιασμός του φούρνου να προβλέπει προστασία από εκρήξεις.

7.ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ

7.1 Τοποθέτηση της συσκευής

Η συσκευή (B.1) τοποθετείται σε οριζόντια και σταθερή επιφάνεια ελεύθερη από ρεύματα αέρα (βλέπε σημειώσεις παρακάτω)

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 1: Όταν τα ρεύματα αέρα δεν μπορούν να αποφευχθούν, είναι ορθή πρακτική να περιβάλλεται η συσκευή με προστατευτικό κάλυμμα.



ΣΗΜΕΙΩΣΗ 2: Όταν εξετάζονται δείγματα που παράγουν τοξικούς ατμούς, η συσκευή τοποθετείται σε απαγωγό με ανεξάρτητο σύστημα απαγωγής αερίων, έτσι ώστε να μη δημιουργούνται ρεύματα αέρα γύρω από τη συσκευή.

7.2 Καθαρισμός του κύπελλου δοκιμής

Ξεπλένεται το δοχείο, το καπάκι και όλα τα εξαρτήματα αυτού με τον κατάλληλο διαλύτη(5.1) για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων κομμωδών ουσιών ή άλλων υπολειμμάτων από προηγούμενη εξέταση. Στεγνώστε με ρεύμα καθαρού αέρα για να εξασφαλίσετε την πλήρη απομάκρυνση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη.

7.3 Συναρμολόγηση συσκευής

Ελέγξτε το κύπελλο δοκιμής, το καπάκι και άλλα μέρη της συσκευής ώστε να βεβαιωθείτε ότι δε έχουν σημάδια βλάβης ή εναποθέσεις. Συναρμολογήστε τη συσκευή σύμφωνα με το παράρτημα Β.

7.4 Επαλήθευση συσκευής

7.4.1 Η σωστή λειτουργία της συσκευής επαληθεύεται τουλάχιστον μια φορά το χρόνο εξετάζοντας ένα πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (CRM) (5.2) εφαρμόζοντας τη διαδικασία Α. Το αποτέλεσμα που λαμβάνεται θα πρέπει να είναι ίσο ή μικρότερο από $R\sqrt{2}$ της πιστοποιημένης τιμής του (CRM) όπου R είναι η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου (βλέπε πίνακα 3).

Συστήνεται να γίνονται περισσότεροι έλεγχοι επαλήθευσης χρησιμοποιώντας δευτερογενή πρότυπα εργασίας (SWSs) (5.2)

Στο παράρτημα Α, προτείνεται η διαδικασία επαλήθευσης της συσκευής χρησιμοποιώντας CRMs και SWSs καθώς και η παραγωγή των SWSs.

7.4.2 Οι αριθμητικές τιμές που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια του ελέγχου επαλήθευσης δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του συστηματικού σφάλματος, ούτε να χρησιμοποιηθούν για διορθώσεις των τιμών του σημείου ανάφλεξης που προσδιορίζονται ακολούθως με τη συσκευή.

8.ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

8.1 Εκτός αν οριστεί διαφορετικά, τα προς ανάλυση δείγματα λαμβάνονται σε συμφωνία με τα

ISO 15528, ISO 3170, ISO 3171 ή άλλο ισοδύναμο πρότυπο.

8.2 Τα δείγματα τοποθετούνται σε καλά σφραγισμένους περιέκτες, ανάλογα με το δείγμα. Για λόγους ασφάλειας, βεβαιωθείτε ότι ο περιέκτης έχει πληρότητα 85% έως 95% της χωρητικότητάς του.

8.3 Τα δείγματα αποθηκεύονται σε τέτοιες θερμοκρασίες ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες ατμών και να αποφεύγεται η αύξηση της πίεσης. Αποφεύγετε να αποθηκεύετε δείγματα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 30°C.

9. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

9.1 Προϊόντα πετρελαίου

9.1.1 Υποδειγματοληψία



Λαμβάνεται υπόδειγμα σε θερμοκρασία τουλάχιστον 28°C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης. Εάν ένα μέρος του δείγματος είναι να αποθηκευθεί πριν την εξέταση εξασφαλίστε ότι ο περιέκτης έχει πληρότητα μεγαλύτερη από το 50% της χωρητικότητάς του. (βλέπε σημείωση 10.1)

9.1.2 Δείγματα που περιέχουν αδιάλυτο νερό.

Εάν ένα δείγμα περιέχει αδιάλυτο νερό, απομακρύνεται ένα μέρος του δείγματος από το νερό πριν την ανάμειξη.

Τα αποτελέσματα του σημείου ανάφλεξης επηρεάζονται από την παρουσία νερού. Για ορισμένα καύσιμα και λιπαντικά, δεν είναι πάντα δυνατή η απομάκρυνση του ελεύθερου νερού από το δείγμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις το νερό διαχωρίζεται με φυσικό τρόπο, πριν την ανάμειξη, ή εάν αυτό δεν είναι δυνατό, το υλικό πρέπει να εξεταστεί σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 3679^[6]

9.1.3 Δείγματα τα οποία είναι υγρά στη συνήθη θερμοκρασία

Αναμείξτε τα δείγματα με ήπιες χειροκίνητες κινήσεις πριν την παραλαβή του προς μέτρηση δείγματος, φροντίζοντας να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες των πτητικών συστατικών, και ακολουθήστε τη διαδικασία της παραγράφου 10.

9.1.4 Δείγματα τα οποία είναι ημιστερεά ή στερεά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Το δείγμα θερμαίνεται στον περιέκτη του, για 30 min, σε θερμαντικό λουτρό ή φούρνο (6.4) σε θερμοκρασία $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ή υψηλότερη θερμοκρασία η οποία να μην υπερβαίνει τους 28 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης, επιλέγεται όποια είναι μεγαλύτερη. Εάν μετά από 30 min το δείγμα δεν έχει ακόμα πλήρως υγροποιηθεί, θερμαίνεται για άλλα 30 min όπως απαιτείται. Αποφύγετε να υπερθερμάνετε το δείγμα, γιατί αυτό μπορεί να οδηγήσει στην απώλεια των πτητικών συστατικών. Μετά από ήπια ανάδευση, ακολουθείστε την διαδικασία σύμφωνα με την παράγραφο 10.

9.2 Χρώματα και βερνίκια

Προετοιμάστε τα δείγματα σύμφωνα με το ISO 1513

10. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ Α

10.1 Γενικά

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Τα αποτελέσματα του σημείου ανάφλεξης μπορεί να επηρεαστούν εάν η πληρότητα του περιέκτη πέσει κάτω από το 50 % της χωρητικότητάς του.

Θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην δοκιμή υπολείμματος βαρέων αποσταγμάτων (residual fuel oils) που περιέχουν σημαντική ποσότητα νερού γιατί κατά τη θέρμανση μπορεί να σχηματιστεί αφρός και να ξεχειλίζει από το κύπελλο δοκιμής.

10.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

10.2.1 Με τη χρήση του βαρομέτρου (6.3) καταγράφεται η βαρομετρική πίεση στο περιβάλλον της συσκευής κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Δεν είναι απαραίτητη η διόρθωση της βαρομετρικής πίεσης στους 0°C, εάν και μερικά βαρόμετρα είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να κάνουν αυτόματα αυτή τη διόρθωση.

10.2.2. Γεμίζεται το κύπελλο δοκιμής (βλέπε σχήμα 7.3) με το υπό ανάλυση δείγμα μέχρι τη χαραγή πλήρωσης. Τοποθετείται το κάλυμμα στο κύπελλο δοκιμής και το σύστημα τοποθετείται στον υποδοχέα θέρμανσης. Πρέπει να εξασφαλίζεται ότι το σύστημα εφαρμόζει κανονικά και κατόπιν εισάγουμε το θερμόμετρο (6.2). Ανάβετε τη φλόγα δοκιμής και ρυθμίζεται ώστε να έχει διάμετρο 3mm με 4mm ή ανάβετε την εναλλακτική πηγή ανάφλεξης. Ξεκινάει η θέρμανση με φλόγα ή με ηλεκτρικό θερμαντήρα με τέτοιο ρυθμό ώστε η θερμοκρασία που υποδεικνύεται από το θερμόμετρο να αυξάνει κατά 5 °C/min έως 6 °C/min και αυτός ο ρυθμός να παραμένει σταθερός καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής. Η ανάδευση του υπό ανάλυση δείγματος γίνεται με ταχύτητα 90 rpm έως 120 rpm (στροφές ανά λεπτό), έτσι ώστε το δείγμα να ρέει αναδευόμενο από την επιφάνεια προς τον πυθμένα



10.2.3. Για προϊόντα με αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης ίσο ή χαμηλότερο των 110 °C γίνεται η πρώτη προσαγωγή της φλόγας δοκιμής στους 23 °C ± 5 °C κάτω από την αναμενόμενη τιμή του σημείου ανάφλεξης και ακολουθεί κάθε 1 °C. Η ανάδευση διακόπτεται και εφαρμόζεται η πηγή ανάφλεξης με τη χρήση του μηχανισμού του καλύμματος ο οποίος ελέγχει το κλείστρο (άνοιγμα) και την πηγή ανάφλεξης, έτσι ώστε η πηγή να κατέρχεται στο χώρο των ατμών μέσα στο κύπελλο δοκιμής σε 0,5 s, να παραμένει στην κατώτερη θέση για 1 s και να απομακρύνεται γρήγορα στην αρχική θέση.

10.2.4 Αν το δείγμα έχει αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης πάνω από 110 °C, γίνεται η πρώτη προσαγωγή της φλόγας δοκιμής στους 23 °C ± 5 °C κάτω από την αναμενόμενη τιμή του σημείου ανάφλεξης και ακολουθεί κάθε 2 °C. Η ανάδευση διακόπτεται και εφαρμόζεται η πηγή ανάφλεξης με τη χρήση του μηχανισμού του καλύμματος ο οποίος ελέγχει το κλείστρο (άνοιγμα) και την πηγή ανάφλεξης, έτσι ώστε η πηγή να κατέρχεται στο χώρο των ατμών μέσα στο κύπελλο δοκιμής σε 0,5 s, να παραμένει στην κατώτερη θέση για 1 s και να απομακρύνεται γρήγορα στην αρχική θέση.

10.2.5. Όταν εξετάζονται υλικά με άγνωστο το σημείο ανάφλεξης, γίνεται αρχικά μια προκαταρκτική δοκιμή σε κατάλληλη θερμοκρασία. Η πρώτη προσαγωγή της φλόγας γίνεται σε θερμοκρασία 5°C πάνω από τη θερμοκρασία έναρξης και ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παραγράφους 10.2.3 ή 10.2.4

Η προκαταρκτική δοκιμή με την αυτόματη συσκευή προσδιορισμού του σημείου ανάφλεξης (Herzog 329) του εργαστηρίου της Δ'Χ.Υ. Πειραιά γίνεται με μέτρηση του δείγματος σε μία κατάλληλη θερμοκρασία και ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στις παραγράφους 10.2.3 ή 10.2.4,

10.2.6 Το σημείο ανάφλεξης καταγράφεται ως η θερμοκρασία του δείγματος που διαβάζεται στο θερμόμετρο τη στιγμή της προσαγωγής της πηγής ανάφλεξης, κατά την οποία προκαλείται χαρακτηριστική έναυση στο εσωτερικό του κυπέλλου δοκιμής. Δεν πρέπει να συγχέεται το σημείο ανάφλεξης με την κυανή άλω που καμιά φορά περιβάλλει τη πηγή ανάφλεξης σε προσαγωγές που προηγούνται εκείνης που δίνει το πραγματικό σημείο ανάφλεξης.

10.2.7 Αν η θερμοκρασία στην οποία παρατηρήθηκε το σημείο ανάφλεξης είναι μικρότερη των 18°C ή μεγαλύτερη των 28°C, από τη θερμοκρασία της πρώτης προσαγωγής της φλόγας, το αποτέλεσμα δεν είναι έγκυρο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με νέο δείγμα ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία της πρώτης προσαγωγής της πηγής ανάφλεξης μέχρι την λήψη έγκυρου αποτελέσματος, που σημαίνει το σημείο ανάφλεξης να είναι 18°C με 28°C πάνω από τη θερμοκρασία της πρώτης προσαγωγής της πηγής ανάφλεξης.

10.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ Β

10.3.1 Με τη χρήση του βαρομέτρου (6.3) καταγράφεται η βαρομετρική πίεση στο περιβάλλον της συσκευής κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

10.3.2 Γεμίζεται το κύπελλο δοκιμής (βλέπε σχήμα 7.3) με το δείγμα μέχρι τη χαραγή πλήρωσης. Τοποθετείται το κάλυμμα στο κύπελλο δοκιμής και το σύστημα τοποθετείται στον υποδοχέα θέρμανσης. Πρέπει να εξασφαλίζεται ότι το σύστημα εφαρμόζει κανονικά και κατόπιν εισάγουμε το θερμόμετρο (6.2). Ανάβετε τη φλόγα δοκιμής και ρυθμίζεται ώστε να έχει διάμετρο 3mm με 4mm ή ανάβετε την εναλλακτική πηγή ανάφλεξης. Ξεκινάει η θέρμανση με φλόγα ή με ηλεκτρικό θερμαντήρα με τέτοιο ρυθμό ώστε η θερμοκρασία που υποδεικνύεται από το θερμόμετρο να αυξάνει κατά 1.0 °C/min έως 1.5 °C/min και αυτός ο ρυθμός να παραμένει σταθερός καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής. Η ανάδευση του υπό ανάλυση δείγματος γίνεται με ταχύτητα 250 rpm $\pm$ 10 rpm (στροφές ανά λεπτό), έτσι ώστε το δείγμα να ρέει αναδευόμενο από την επιφάνεια προς τον πυθμένα.

10.3.3 Με εξαίρεση τις απαιτήσεις της παραγράφου 10.3.2 για το ρυθμό θέρμανσης και ανάδευσης, συνεχίζεται τη διαδικασία σύμφωνα με τις παραγράφους 10.2.3 μέχρι 10.2.7.



Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity

WARNING: The use of this International Standard may involve hazardous materials, operations and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

1 SCOPE

This International Standard specifies a procedure for the determination of the kinematic viscosity, ν , of liquid petroleum products, both transparent and opaque, by measuring the time for a volume of liquid to flow under gravity through a calibrated glass capillary viscometer. The dynamic viscosity, η , can be obtained by multiplying the measured kinematic viscosity by the density, ρ , of the liquid.

NOTE 1: The result obtained from this International Standard is dependent upon the behaviour of the sample and is intended for application to liquids for which primarily the shear stress and shear rates are proportional (Newtonian flow behaviour). If, however, the viscosity varies significantly with the rate of shear, different results may be obtained from viscometers of different capillary diameters. The procedure and precision values for residual fuel oils, which under some conditions exhibit non-Newtonian behaviour, have been included.

RELATIVE REFERENCES

The following standards contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. At the time of publication, the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the

possibility of applying the most recent editions of the standards Indicated below. Members at IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards. ISO 3105: Glass capillary kinematic viscometers - Specifications and operating instructions.

3 DEFINITIONS

For the purposes of this International Standard, the following definitions apply.

3.1 kinematic viscosity, ν : Resistance to flow of a fluid under gravity.

NOTE 2: For gravity (low under a given hydrostatic head, the pressure head of a liquid is proportional to its density, ρ . For any particular viscometer, the time of flow of a fixed volume of fluid is directly proportional to its kinematic viscosity, ν , where $\nu = \eta/\rho$, and where η is the dynamic viscosity coefficient.

3.2 density, ρ : Mass per unit volume of a substance at a given temperature.

3.3 dynamic viscosity, η : Ratio between the applied shear stress and rate of shear of a liquid. It is sometimes called the coefficient of dynamic viscosity, or simply viscosity. Thus dynamic viscosity is a measure of the resistance to flow or deformation of a liquid.

4 PRINCIPLE

The time is measured for a fixed volume of liquid to flow under gravity through the capillary of a calibrated viscometer under a reproducible driving head and at a known and closely controlled temperature. The kinematic viscosity is the product of the measured flow time and the calibration constant of the viscometer.

5 REAGENTS AND MATERIALS

5.1 Chromic acid cleaning solution, or a nonchromium-containing, strongly-oxidizing acid cleaning solution

WARNING: Chromic acid is a health hazard. It is toxic, a recognized carcinogen, highly corrosive and potentially hazardous in contact with organic materials. If used, wear a full face-shield and full-length



protective clothing including suitable gloves. Avoid breathing vapour. Dispose of used chromic acid carefully as it remains hazardous. Nonechromium-containing, strongly oxidizing acid cleaning solutions are also highly corrosive and potentially hazardous in contact with organic materials, but do not contain chromium which has special disposal problems.

5.2 Sample solvent, completely miscible with the sample. Filler before use.

NOTE 4: For most samples a volatile petroleum spirit or naphtha is suitable. For residual fuels, A prewashed with an aromatic solvent such as toluene or xylene may be necessary to remove asphaltenic material.

5.3 Drying solvent, volatile and miscible with both The sample solvent (5.2) and water (5.4). Filter before use.

NOTE 5. Acetone is suitable.

5.4 Water, deionized or distilled, conforming to Grade 3 of ISO 3686. Filler before use.

5.5 Certified viscosity reference standards, for use as confirmatory checks on the procedure in the laboratory.

6 APPARATUS

6.1 Viscometer. calibrated, of the glass capillary capable of measuring kinematic viscosity within the limits of precision given in clause 14 (see annex A).

NOTE 6: Viscometers listed in table A.1. whose specifications meet those given in ISO 3105 meet these requirements. It is not intended to restrict this test method to the use of only those viscometers listed in table A.1: annex A gives further guidance.

Automated viscometers, which have been shown In measure kinematic viscosity within the limits of precision given in clause 14. are acceptable alternatives. Apply a kinetic energy correction (see ISO 3105) to kinematic viscosities less than $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ and flow times less than 200 s.

6.2 Viscometer holder, enabling all viscometers which have the upper meniscus directly above the lower meniscus to be suspended vertically within 1° in all directions. Those viscometers whose upper meniscus is offset from directly above the lower meniscus shall be suspended vertically within 0.3° in all directions (see ISO 3105).

NOTE 7: The proper alignment of vertical parts may be confirmed by using a plumb line, but for rectangular baths with opaque ends this may not be wholly satisfactory

6.3 Temperature-controlled bath, containing a transparent liquid of sufficient depth such that at no time during the measurement is any portion of the sample in the viscometer less than 20 mm below the surface of the bath liquid or less than 20 mm above the bottom of the bath.

Temperature control of the bath liquid shall be such that, for each series of flow-time measurements, within the range of 15°C to 100°C the temperature of the bath medium does not vary by more than $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ from the selected temperature over the length of the viscometer, or between the position of each viscometer or at the location of the thermometer. For temperatures outside this range, the deviation from the desired temperature shall not exceed $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$.

6.4 Temperature-measuring device, the range 0°C to 100°C either calibrated liquid-in-glass thermometer (annex B) of an accuracy after correction of $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ or better, or any other thermometer device of equal or better accuracy. When two thermometers are used in the same bath, they shall agree within 0.04°C .

NOTE 8 if calibrated liquid-in-glass thermometers are used, the use of two thermometers is recommended.

Outside the range 0°C to 100°C , a calibrated liquid-in-glass thermometer of an accuracy after correction of $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ or better shall be used, and when two thermometers are used in the same bath they shall agree within $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

6.5 Timing device, capable of taking readings with a discrimination of 0.1 s or better, and having an accuracy within $\pm 0.07\%$, (see annex C) of the reading when tested over intervals of 200 s and 900 s.



NOTE 9: Electrical timing devices may be used if the current frequency is controlled to an accuracy of 0.05 % or better. Alternating currents, as provided by some public power systems, are intermittently rather than continuously controlled. When used to actuate electrical timing devices, such control can cause large errors in viscosity flow measurements.

7 CALIBRATION AND VERIFICATION

7.1 Verify the viscometer calibration following the laboratory procedure using a certified viscosity reference standard (5.5). If the measured kinematic viscosity does not agree within $\pm 0.35\%$ of the certified value, recheck each step in the procedure, including thermometer and viscometer calibrations, to locate the source of error. Table 1 in ISO 3105 gives details of standards available.

NOTE 10: The menu common sources of error are caused by particles of dust lodged in the capillary bore and temperature measurement errors. It should be appreciated that a correct result obtained *on* a standard oil does not preclude the possibility of a counterbalancing combination of the possible sources of error.

7.2 The calibration constant, C , is dependent upon the gravitational acceleration at the place of calibration and this shall therefore be supplied by the standardization laboratory, together with the instrument constant. Where the acceleration of gravity g , differs by more than 0.1 % correct the calibration constant as follows:

$$C_2 = (g_2 / g_1) C_1$$

where the subscripts 1 and 2 indicate respectively the standardization laboratory and the testing laboratory.

8 GENERAL PROCEDURE FOR KINEMATIC VISCOSITY DETERMINATION

8.1 Adjust and maintain the viscometer bath at the required test temperature within the limits given in 6.3 taking account of the conditions given in annex B and of the corrections supplied on the certificates of calibration for the thermometers.

Thermometers shall be held in an upright position under the same conditions of immersion as when calibrated.

NOTE 11: In order to obtain the most reliable temperature measurement, it is recommended that two thermometers with valid calibration certificates be used (see 6.4). They should be viewed with a lens assembly giving approximately x5 magnification and be arranged to eliminate parallax errors.

8.2 Select a clean, dry, calibrated viscometer having a range covering the estimated kinematic viscosity (that is, a wide capillary for a very viscous liquid and a narrower capillary for a more fluid liquid). The flow time shall not be less than 200 s or the longer time noted in ISO 3105.

NOTE 12 The specific details of operation vary depending on the type of viscometer. The operating instructions for the different types of viscometers listed in table A.1 are given in ISO 3105.

8.2.1 When the test temperature is below the dew point, affix loosely-packed drying tubes to the open ends of the viscometer. The drying tubes shall fit the design of the viscometer and not restrict the flow of the sample by pressures created in the instrument. Carefully flush the moist room air from the viscometer by applying vacuum to one of the drying tubes. Finally, before placing the viscometer in the bath, draw up the sample into the working capillary and limiting bulb and allow to drain back, as an additional safeguard against moisture condensing or freezing on the walls.

8.2.2 Viscometers used for silicone fluids, fluorocarbons and other liquids which are difficult to remove by the use of a cleaning agent shall be reserved for the exclusive use of those fluids, except during their calibration. Subject such viscometers to calibration checks at frequent intervals. The solvent washings from these viscometers shall not be used for the cleaning of other viscometers.

9 DETERMINATION OF VISCOSITY OF TRANSPARENT LIQUIDS



9.1 Charge the viscometer and place in the bath in the manner dictated by the design of the instrument, this operation being in conformity with that employed when the instrument was calibrated. If the sample contains solid particles, filter during charging through a (75 μm) filter (see ISO 3105).

NOTE 13. In general, the viscometers used for transparent liquids are of the type listed in table A.1. types A and B.

9.1.1 With certain products which exhibit "gel-like" behaviour, take care that measurements are made at temperatures sufficiently high for such materials to flow freely, so that similar kinematic viscosity results are obtained in viscometers of different capillary diameter.

9.1.2 Allow the charged viscometer to remain in the bath long enough to reach the test temperature. Where one bath is used to accommodate several viscometers never add or withdraw a viscometer while any other viscometer is being used to measure flow time.

Because time in the bath will vary for different instruments. For different temperatures and for different kinematic viscosities, establish a safe equilibrium time by trial.

NOTE 14: 30 *min* should be sufficient, except for the highest kinematic viscosities,

9.1.3 When; the design of the viscometer requires it adjust the volume of the sample to the mark after the sample has reached temperature equilibrium.

9.2 Use suction (if the sample contains no volatile constituents) or pressure to adjust the head level of the test sample to a position in the capillary arm of the instrument approximately 7 *mm* above the first timing mark, unless any other value is stated in the operating instructions for the viscometer. With the sample flowing freely, measure, in seconds to within 0.1 *s* (see 6.5) the time required for the meniscus to pass from the first to the second timing mark. If this flow time is less than the specified minimum (see 8.2) select a viscometer with a capillary of smaller diameter and repeat the operation.

9.2.1 Repeat the procedure described in 9.2 to make a second measurement of flow time. Record the result.

9.2.2 If the two measurements agree with the stated determinability figure (see 14.1)

for the product, calculate the average of the two measurements and use this value to calculate the kinematic viscosity. If the measurements do not agree, repeat the determination after thorough cleaning and drying of the viscometer and filtering of the sample. Record the result.

10 DETERMINATION OF VISCOSITY OF OPAQUE LIQUIDS

10.1 For steam-refined cylinder oils and black lubricating oils, proceed to 10.2 ensuring a thoroughly representative sample is used. For residual fuel oils and similar waxy products, whose kinematic viscosity can be affected by their thermal history, the procedure described in 10.1.1 to 10.1.6 shall be followed to minimize this effect.

NOTE 15: In general, the viscometers used for opaque liquids are of the reverse-flow type listed in table A.1. type C.

10.1.1 Heat the sample in its original container, in an oven, at: $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 1 h.

10.1.2 Thoroughly stir the sample with a suitable rod of sufficient length to reach the bottom of the container. Continue stirring until there is no sludge or wax adhering to the rod.

10.1.3 Recap the container tightly and shake vigorously for 1 min to complete the mixing.

NOTE 16: With samples of a very waxy nature or samples of high kinematic viscosity. It may be necessary to increase the heating temperature above 60°C to achieve proper mixing. The sample should be sufficiently fluid after beating for ease of stirring and shaking.

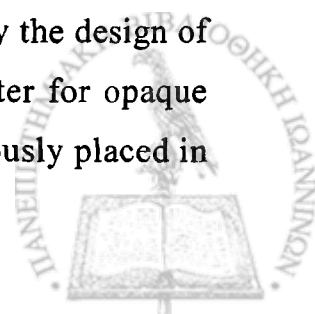
10.1.4 Immediately thereafter pour sufficient sample to fill two viscometers into a 100 ml glass flask and loosely stopper the flask.

10.1.5 Immerse the flask in a bath of boiling water for 30 min.

NOTE 17: Care should be taken, as vigorous boil-over may occur when opaque liquids which contain high level, of water are heated to high temperatures.

10.1.6 Remove the flask from the bath. stopper tightly and shake for 1 min.

10.2 Charge two viscometers and place in the bath in the manner dictated by the design of the instrument. For example, for the cross-arm or the BS U-tube viscometer for opaque liquids, filter the sample through a 75 μm filter into two viscometers previously placed in



the bath. For samples subjected to heat pretreatment (10.1) use a preheated filter to prevent the sample coagulating during the filtration.

NOTE 18: Viscometers which are charged before being inserted into the bath may need to be preheated in an oven prior to charging the sample. This is to ensure that the sample will not be cooled below test temperature.

10.2.1 After 10 *min* in the bath adjust the volume of the sample (where the design of the viscometer requires) to coincide with the filling marks as in the viscometer specifications (see ISO 3105).

10.2.2 Allow the charged viscometers enough time in the bath to reach the test temperature. (See note 14.) Where one bath is used to accommodate several viscometers never add or withdraw a viscometer while any other viscometer is being used to measure flow time.

10.3 With the sample flowing freely, measure. In the nearest 0.1 s (see 6.5). the time required for the advancing ring of contact to pass from the first timing mark to the second. Record the result.

In the case of samples requiring heat pretreatment (10.1) complete the determinations within 1 *h* of completing the pretreatment.

10.4 Calculate the mean kinematic viscosity, ν , in mm^2/s , from the two determinations.

For residual fuel oils, if the two measurements agree within the stated determinability figure (see 14.1) calculate the average of the two measurements and use this value to calculate the kinematic viscosity to be reported. If the measurements do not agree, repeat the determination after thorough cleaning and drying of the viscometer and filtering of the sample. Record the result.

Petroleum products — Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four-variable equation

WARNING — The use of this International Standard may involve hazardous materials, operations and equipment. This International Standard does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this International Standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

1 Scope

This International Standard describes a procedure for the calculation of the cetane index of middle-distillate fuels from petroleum-derived sources. The calculated value is termed the "cetane index by four-variable equation" Throughout the remaining text of this International Standard, the term "cetane index" will imply cetane index by four-variable equation.

This international Standard is not applicable to fuels containing additives for raising the cetane number, nor to pure hydrocarbons, nor to distillate fuels derived from coal It is applicable to fuels containing non-petroleum derivatives from tar sands and oil shale.

NOTES

- 1 This International Standard was originally developed using a matrix of fuels, some of which contained non-petroleum derivatives from tar sands and oil shale. Other cetane index equations have since been developed which may be mote applicable IO tar sands products.



- 2 Cetane index is not an alternative way to express cetane number, it is a supplementary led, to be used with due regard or its limitations
- 3 Cetane index is used to estimate the cetane number of diesel fuel when a test engine is not available to determine this property directly, or when insufficient sample is available for an engine rating. In cases where the cetane number of a fuel has been previously established, cetane index may be used to verify the cetane number of subsequent samples of that fuel, provided the fuel's source and mode of manufacture remain unchanged

The recommended range of fuel properties for application of this International Standard is as follows.

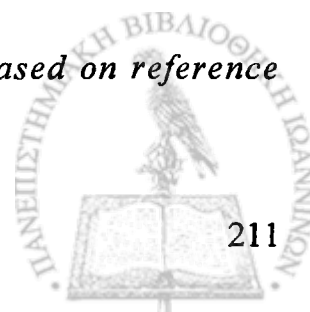
Fuel property	Recommended Range
Cetane number	32.5-56.5
Density at 15 °C, kg/m ³	805.0-895.0
10 % (V/V) distillation recovery temperature, °C	171-259
50 % (V/V) distillation recovery temperature, °C	212-308
90 % (V/V) distillation recovery temperature, °C	251-363

Within the recommended range of cetane number (32,5 to 56,5), the expected error of the prediction via the cetane index equation will be less than ± 2 cetane numbers for 65 % of the distillate fuels examined. Errors may be greater for fuels whose properties fall outside the recommended range of application

2 Normative references

The following standards contain provisions which through, reference in this text, constitute provisions of this International Standard. At the time of publication, the edition indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this international Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid international Standards

ISO 91-1 1992, *Petroleum measurement tables — Part 1 Tables based on reference temperatures of 15°C and 63 degrees F.*



ISO 3405 1988 *Petroleum products — Determination of distillation characteristics.*

ISO 3675 1993, *Crude petroleum and liquid petroleum products ~ Laboratory determination of density or relative density — Hydrometer method.*

ISO 12185—*Crude petroleum and petroleum products —Determination of density — Oscillating U-tube method*

3 Principle

The density at 15 °C and the temperatures at which 10 % (V/V), 50 % (V/V) and 90 % (V/V) are recovered (distillation recovery temperatures) are determined by standard test methods and the cetane index is calculated from these test data using known correlations.

4 Procedure

4.1 Determine the density at 15 °C of the sample. to the nearest 0,1 kg/m³, by the procedure described in ISO 3675 or ISO 12135, using the corrections given in ISO 91-1 if appropriate.

4.2 Determine the temperatures, to the nearest 1 °C, at which 10 % (V/V), 50 % (V/V) and 90 % (V/V) of the sample is recovered during distillation, corrected to standard barometric pressure, by the prodescribed in ISO 3405.



Petroleum products — Determination of water — Coulometric Karl Fischer titration method

WARNING — The use of this International Standard may involve hazardous materials, operations and equipment. This International Standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this International Standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

1 Scope

This International Standard specifies a method for the direct determination of water in petroleum products boiling below 390 °C. It covers the mass fraction range 0,003 % (*m/m*) to 0,100 % (*m/m*). It is not applicable to products containing ketones or to residual fuel oils.

This international Standard may be applicable to lubricating base oils. However, the precision has not been established for these materials.

The precision given in clause 12 is based upon data obtained using dual-cell, dual-electrolyte systems.

NOTE 1 A number of substances and classes of compounds associated with condensation or oxidation-reduction reactions interfere in the determination of water by Karl Fischer titration. In petroleum products, the most common interferences are hydrogen sulfide and mercaptan sulfur, however, mass fractions of these below 0,003 % (*m/m*) as sulfur will not cause significant interference over the range 0.003 % (*wt/m*) to 0,100% (*m/m*) water. Other organic sulfur compounds commonly present such as sulfides, disulphides and thiophenes, do not interfere.

NOTE 2 An alternative procedure is provided for information in annex B for the direct determination of water over the range 0,003 % (*V/V*) to 0,100 % (*V/V*) in petroleum products. The limitations under which this alternative volume measurement may be used are listed in annex B.

§ NOTE 3 For the purposes of this International Standard, the terms % (m/m)" and "% (V/V)" are used to represent the mass and volume fraction of a material respectively.

2 Normative references

The following normative documents contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. For dated references, subsequent amendments to, or revisions of, any of these publications do not apply. However, parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the normative documents indicated below. For undated references, the latest edition of the normative document referred to applies. Members of ISO and IEC maintain registers of currently valid International Standards.

ISO 3170:1988, *Petroleum liquids — Manual sampling*.

ISO 3171:1988, *Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling*.

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*.

3 Principle

A sample is visually inspected (see 6.2.1). If clear and bright, and free from both water droplets and particulate matter on swirling, a weighed portion is injected into the titration vessel of a coulometric Karl Fischer apparatus in which iodine for the Karl Fischer reaction is generated coulometrically at the anode. When all the water has been titrated, excess iodine is detected by an electrometric end-point detector and the titration is terminated. Based on the stoichiometry of the reaction, one mole of iodine reacts with one mole of water, thus the quantity of water is proportional to the total integrated current according to Faraday's Law.

If the sample is not clear and bright, or water droplets or particulate matter are observed on swirling, a portion of a solution of sodium dioctylsulfosuccinate is added prior to homogenizing with a mixer. A weighed portion is then treated as described above.

4 Chemicals and materials

4.1 Molecular sieve pellets, type 4A.



Activate in an oven at 200 °C to 250 °C for 4h. Transfer immediately to a dry sealable bottle or desiccator and allow to cool.

4.2 Xylene, reagent grade.

Dry by adding approximately 100 g of activated molecular sieve (4.1) to 2 litres of xylene. Allow to stand overnight.

4.3 Karl Fischer reagents

Use commercially available reagents that meet the performance requirements described in clause 8.

4.3.1 Anode electrolyte solution (anolyte)

Mix 6 parts by volume of commercial Karl Fischer anode solution with 4 parts by volume of dry xylene (4.2).

NOTE Other proportions of Karl Fischer anode solution and xylene may be used, provided they meet the performance criteria of clause 8.

4.3.2 Cathode electrolyte solution (catholyte)

Use commercially available Karl Fischer cathode solution.

4.3.3 Single Karl Fischer solution, for use in place of dual electrolyte solutions (4.3,1 and 4-3.2) in cells with or without a diaphragm.

4.4 Sodium dioctylsulfosuccinate, reagent grade.

NOTE 1 Sodium dioctylsulfosuccinate is also sold under the names dioctyl ester of sodium sulfosuccinic acid and dioctyl sulfosuccinate sodium salt.

NOTE 2 Other anionic surfactants may be used in place of sodium dioctylsulfosuccinate, provided they meet the requirements of normative annex A.

4.4.1 Sodium dioctylsulfosuccinate solution

Dry sodium dioctylsulfosuccinate (4.4) in an oven at 105 °C to 110°C for 4 h. Transfer immediately to a dry sealable bottle or desiccator and allow to cool. Once cool, dissolve 10 g of dried sodium dioctylsulfosuccinate in dry xylene (4-2) and make up to 100 ml with dry xylene. The mass fraction of water in this solution shall be less than 0,010% (m/m) when checked by the procedure given in clause 9.

4.5 Water, conforming to grade 3 of ISO 3696.

5 Apparatus

5.1 Automatic coulometric Karl Fischer titrator, capable of meeting the requirements given in clause 8.

5.2 Non-aerating mixer, capable of meeting the homogenization requirements given in A.3.

NOTE Both insertion mixers and circulating mixers, such as those used with automatic sampling containers, are acceptable provided they comply with the principles of annex A.

5.3 Syringes, of glass, with needles of suitable length such that the tip can reach under the surface of the anolyte when inserted through the inlet-port septum. The bores of the needles used shall be kept as small as possible, but large enough to avoid problems arising from back pressure or blocking whilst sampling.

NOTE 1 Needles with bores between 0,5 mm and 0,6 mm have been found suitable, NOTE 2 Recommended syringe sizes are

- a) 10 μ l with a fixed needle for periodic checking of the titrator performance,
- b) 1 ml or 2 ml for petroleum product samples, and
- c) 10 ml for addition of the sodium dioctylsulfosuccinate solution to petroleum product samples which are not clear and bright, or which contain free water or paniculate matter.

5.4 Balance, capable of weighing to $\pm 0,1$ mg.

5.5 Volumetric flask, capacity of 100 ml.

5.6 Sealable bottles or desiccators, to hold activated molecular sieve and dried sodium dioctylsulfosuccinate.

5.7 Ovens, capable of maintaining temperatures of 105 °C to 110 °C and 200 °C to 250 °C.

5.8 Cooling bath, if required, capable of meeting the requirements of 6.2.8.

5.9 Thermometer, capable of measuring the sample temperature to the nearest 1 °C.

6 Sampling and sample preparation (see annex A)

6.1 Sampling



Samples shall be drawn in accordance with ISO 3170, ISO 3171, or an equivalent national standard.

If sampling is carried out manually, use a clear borosilicate glass bottle. If an automatic technique is employed, either collect a separate sample for water determination, or treat the whole sample collected in accordance with 6.2.4.

6.2 Sample preparation

6.2.1 If the sample is not in a container suitable for visual inspection, or is opaque, then it should be treated as if it were not clear and bright (see 6.2.4). It should not be transferred to another container.

6.2.2 Immediately prior to analysis, shake the sample vigorously by hand for 30 s and then, when free from bubbles, visually inspect it. Hold the sample up to the light and examine it for haze or lack of clarity and then swirl the sample to produce a vortex and examine both the bottom of the vortex and the bottom of the sample container for water droplets and particulate matter. Record the visual clarity as clear and bright or not clear and bright. Record whether water droplets or particulate matter were, or were not, observed on swirling.

6.2.3 If the sample is both clear and bright, free from water droplets and particulate matter, proceed in accordance with clause 9,

NOTE High background current for a prolonged period may be attributable to moisture on the inside walls of the titration cell. Gentle swirling of the cell will wash the inside with electrolyte. Also check all fittings to ensure atmospheric moisture does not enter the cell. It is recommended that the titrator be permanently switched on to stabilize to a low background current.

6.2.4 If the sample is not clear and bright, or if water droplets or particulate matter were observed on swirling, proceed in accordance with 6.2.5 to 6.2.8.

NOTE The precision of this method for samples which are not clear and bright is critically dependent upon the effectiveness of the homogenization stage which is proved periodically, see normative annex A.

6.2.5 Use a clean, dry 10 ml syringe (5.3) to add a volume of sodium dioctylsulfosuccinate solution (4.4.1) as established by the procedure specified in annex A.

NOTE Correction of the sample water content for the water content of the sodium dioctylsulfosuccinate solution is not required because the latter is negligible.

6.2.6 Record the temperature of the sample in degrees Celsius immediately before mixing.

6.2.7 To ensure homogeneity, mix the sample in the original container immediately prior to analysis. The mixing time, mixing power (speed) and mixer position relative to the bottom of the container, shall be that found to be satisfactory for the material and sample size as established by the procedure given in A.3. The sample volume and water content of the sample shall not exceed the maxima validated in A.3.

6.2.8 Record the temperature of the laboratory sample in degrees Celsius immediately after mixing. The rise in temperature between this reading and the reading in 6.2.6 shall not exceed 2 °C, otherwise loss of sample light ends or loss of water may occur. If this criterion cannot be met, the sample shall be placed in a cooling bath (5.8) prior to carrying out the procedure in 6.2.6.

7 Apparatus preparation

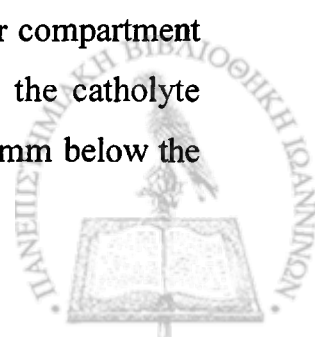
7.1 Due to the known reaction of acetone and other ketones with Karl Fischer reagent, the use of such solvents to dry apparatus, sample syringes, homogenizers and sample receivers, is not permitted.

7.2 Follow the manufacturer's directions for preparation and operation of the titration apparatus.

7.3 Seal all joints and connections to the titration cell to prevent atmospheric moisture from entering.

7.4 If a single Karl Fischer solution (4.3.3) is used, add this solution to the cell.

7.5 If separate electrolyte solutions are used, add the anolyte (4.3.1) to the outer compartment of the titration cell to the level recommended by the manufacturer. Add the catholyte (4.3.2) to the inner compartment of the titration cell to a level 2 mm to 3 mm below the



level of the anolyte,

7.6 Turn on the titrator and stirrer. Allow the residual moisture in the titration cell to be titrated until the end-point is reached. Do not proceed beyond this stage until the background current (or background titration rate) is constant and less than the maximum recommended by the manufacturer of the instrument (see the note below).

7.7 If the vessel becomes contaminated with a petroleum product, thoroughly clean the anode and cathode compartments with xylene (4.2). If the frit becomes blocked, thoroughly clean with xylene (4.2). Do not use acetone or other ketones for cleaning or drying the apparatus.

8 Apparatus check test

The water titrated is a direct function of the coulombs of electricity consumed. However, reagent performs deteriorates with use and shall be regularly monitored by accurately injecting 10 μ l of water (4.5). Suggest monitoring intervals are initially when fresh reagents are used and then after every 10 injections anolyte (4.3.1) and catholyte (4.3.2) solutions, or the single Karl Fischer solution (4.3.3). whenever one of the following occurs:

- a) the result from a 10 μ l injection of water is outside 10 000 μ g $\pm$ 200 μ g, or persistently high;
- b) unstable background current, or phase separation in the outer compartment, or petroleum products coating the electrodes;
- c) the total petroleum product content of the titration cell exceeds one third of the volume of the anolyte;
- d) the titrator displays error messages which suggest replacement of the electrolytes (see the manufacturer's instructions).

9 Procedure

Immediately after sample preparation (see 6.2), use a clean, dry syringe (5.3) to withdraw at least three portions of the laboratory sample and discard to waste. Immediately withdraw a 1 ml to 2 ml test portion of the laboratory sample clean the needle with a paper tissue and weigh the syringe and contents to the nearest 0.1 mg. Insert the needle through the inlet-port

septum, start the titration and, with the tip of the needle just below the liquid surface inject the entire test portion. Withdraw the syringe, wipe the needle with a clean tissue, and reweigh, the syringe to the nearest 0,1 mg. After the end-point is reached, record the water titrated from the display on the titrator (5.1)



Pertroleum products – Determination of Cold Filter Plugging Point (CFPP)

1. Principle

A test portion of the fuel is cooled under the specified conditions and is drawn into a pipette under a controlled vacuum through a standardized wire mesh filter. The procedure is repeated, as the fuel continues to cool, for each 1 °C below the first test temperature. Testing is continued until the amount of wax crystals which have separated out of solution is sufficient to stop or slow down the flow so that the time taken to fill the pipette exceeds 60 s or the fuel fails to return completely to the test jar before the fuel has cooled by a further 1 °C,

The indicated temperature at which the last filtration was commenced is recorded as the cold filter plugging point.

2 Reagents and materials

2.1 Heptane, clean commercial or reagent grade.

2.2 Acetone

2.3 Lintless filter paper, (5 ± 1) /*m retention¹¹.

2.4 Certified reference materials.

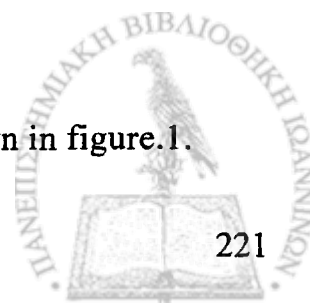
NOTE: Certified reference materials may be obtained from the Commission of the European Communities. Community Bureau of Reference, DG XII, Rue de la Loi 200, B-1049 Brussels, who can be contacted to obtain further information.

3 Apparatus

3.1 Manual equipment

3.1.1 General

The equipment, as detailed in 3.1.2 to 3.1.14, shall be arranged as shown in figure.1.



3.1.2 Test jar, cylindrical, of clear glass, flat bottomed, with an internal diameter of $(31,5 \pm 0,5)$ mm, a wall thickness of $(1,25 \pm 0,25)$ mm and a height of (120 ± 5) mm. The jar shall have a permanent mark at the 45 ml level.

NOTE : Test jars of the required dimensions may be obtained by selection from jars conforming to ISO 3016 which specifies wider tolerances.

3.1.3 Jacket, brass, watertight, cylindrical, flat bottomed, to be used as an air bath. It shall have an inside diameter of $(45 \pm 0,25)$ mm, an outside diameter of $(48 \pm 0,25)$ mm and a height of (115 ± 3) mm.

3.1.4 Insulating ring, made from oil-resistant plastics or other suitable material, to be placed in the bottom of the jacket (3.1.3) to provide insulation- for the bottom of the test jar. It shall fit closely inside the jacket and have a thickness of $(6^{+0,3})$ mm (see figure 3).

3.1.5 Spacers (two), approximately 5 mm thick, made from oil-resistant plastics or other suitable material, to be placed as shown in figure 1 around the test jar (3.1.2) to provide insulation for the test jar from the sides of the jacket. The spacers shall fit closely to the test jar and closely inside the jacket. The use of incomplete rings each with a 2 mm circumferential gap will accommodate variations in test jar diameter.

3.1.6 Supporting ring, of oil-resistant plastics or other suitable non-metallic, non-absorbent, oil-resistant material, used to suspend the jacket (3.1.3) in a stable and upright position in the cooling bath and to provide a concentric location for the stopper (3.1.7). A design is shown in figure 4 for guidance but this may be modified to suit the cooling bath.

3.1.7 Stopper, of oil-resistant plastics or other suitable non-metallic, non-absorbent, oil-resistant material, to fit the test jar and the support ring. It shall have three holes to accommodate the pipette (3.1.8), the thermometer (3.1.9) and to allow venting of the system. If necessary, when using the high-range thermometer, the upper part of the stopper shall be locally grooved to permit the thermometer [3.1.9 a)] to be read down to a temperature of -30°C .



A pointer shall be fitted to the upper surface of the stopper to facilitate location of the thermometer in relation to the bottom of the test jar. A spring wire clip shall be used to retain the thermometer in the correct position.

3.1.8 Pipette with filter unit

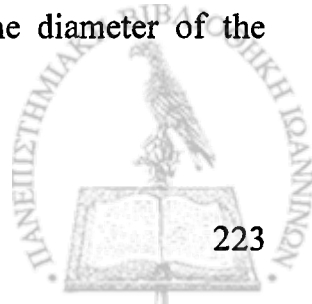
3.1.8.1 A pipette of clear glass with a calibration mark corresponding to a contained volume of $(20 \pm 0,2)$ ml at a point $(149 \pm 0,5)$ mm from the bottom of the pipette. It shall be connected to the filter unit (3.1.8.2).

3.1.8.2 A filter unit containing the following elements.

- a) a brass body, with a threaded cavity that houses the wire mesh holder. The cavity shall be fitted with an O-ring of oil-resistant plastics. The internal diameter of the central tube shall be $(4 \pm 0,1)$ mm;
- b) a brass screw cap to connect the upper part of the body of the filter unit (3.1.8.2) to the lower part of the pipette (3.1.8.1) to ensure a leak-free joint.
- c) a disc, 15 mm diameter, of plain weave stainless steel wire mesh gauze with a nominal aperture size of 45 μm . The nominal diameter of the wire shall be 32 μm and the tolerance for the size of an individual aperture shall be as follows:
 - 1) no aperture size shall exceed the nominal size by more than 22 μm ;
 - 2) the average aperture size shall be within $\pm 3,1 \mu\text{m}$ of the nominal size;
 - 3) not more than 6 % of the apertures shall be above the nominal size by more than 13 μm .

NOTE : The requirements for the wire mesh are taken from ISO 3310-1, to which reference may be made for methods for testing the gauze.

- d) a filter holder of brass, in which the disc of wire mesh gauze [3.1.8.2 c)] is firmly clamped by a retaining ring pressed into the filter holder. The diameter of the exposed part of the gauze shall be $(12^{+0,1})$ mm;



- e) a brass cylinder, threaded on the outside, that can be screwed into the cavity of the body [3.1.8.2 a)] to clamp the filter holder [3.1.8.2 d)] against the O-ring [3.1.8.2 a)]. The lower end shall have four slots to allow the test portion to flow into the filter unit.

3.1.9 Thermometers

The following thermometers are required:

- a) high-range thermometer, range $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, for measuring cold filter plugging point down to $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- b) low-range thermometer, range $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, for measuring cold filter plugging point below $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- c) cooling bath thermometer, range $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Thermometers conforming to the essential requirements set out in annex A to this standard shall be used.

3.1.10 Cooling bath

The type of cooling bath is optional, but it shall be of a shape and size suitable for containing the jacket (3.1.3) in a stable and upright position at the required depth. The bath shall be fitted with a cover with one or more holes in it to accommodate the supporting ring (3.1.6). The jacket (3.1.3) may be fixed permanently in the lid. The bath temperature shall be maintained at the required value by a refrigeration unit or by the use of suitable freezing mixtures, ensuring a homogenous temperature in the bath by stirring or other means of agitation.

The bath temperatures given in table 1 shall be used, for different levels of cold filter plugging point. These may be obtained either by separate cooling baths or by adjusting the refrigeration unit. If a refrigeration unit is used it shall be capable of changing the bath temperature within 2 min 30 s.

If several testing units are placed in one large cooling bath, the distance between the jacket wells shall be at least 50 mm.



3.1.11 Stopcock, glass, with double oblique bore of 3 mm bore diameter.

3.1.12 Vacuum source, vacuum pump or water pump powerful enough to ensure an air flow rate in the vacuum regulator (3.1.13) of (15 ± 1) l/h for the duration of the test.

Table 1 : Cooling bath temperature

Expected cold filter plugging point	Required cooling bath temperature(s)
Above -20 °C	$(-34 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$
Between -20 °C and -35 °C	$(-34 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, then $(-51 \pm 1,0) ^\circ\text{C}$
Below -35 °C	$(-34 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, then $(-51 \pm 1,0) ^\circ\text{C}$, then $\{-67 \pm 2\} ^\circ\text{C}$

3.1.13 Vacuum regulator, consisting of a glass bottle, at least 350 mm high, not less than 5 l capacity, partially filled with water. It shall be closed by a stopper with three holes of convenient diameters for glass tubes. Two tubes shall be short and shall not go below the water level. The third tube, with an internal diameter of (10 ± 1) mm, shall be long enough for one end to be approximately 200 mm beneath the surface of the water while the other end reaches a few centimetres above the stopper. The depth of the immersed part shall then be adjusted to obtain a depression of (200 ± 1) mm ($2 ^{\circ}_{-0,05}$) KPa on the manometer which shall contain water.

A second empty 5 l bottle shall be fitted in the line, to serve as vacuum reservoir to ensure a constant depression. The arrangement is shown in figure 1.

3.1.14 Stopwatch, with a graduation or reading of 0,2 s or lower, with an accuracy of 0,1 % over a period of 10 min.

3.2 Automated equipment

3.2.1 General

The automated equipment shall include elements conforming to 3.1.2 to 3.1.8, platinum resistance thermometers, cooling bath(s), vacuum pump and suitable electronic control devices.

3.2.2 Cooling bath

The refrigeration unit used shall be capable of maintaining the cooling bath at the required temperature (see table 1) and also of automatically changing the bath temperature within 2 min 30 s at the appropriate stage, as given in table 1.

3.2.3 Vacuum source

Vacuum pump powerful enough to ensure an ah^* flow rate in the vacuum regulator of a minimum of 15 l/h, and to maintain a constant vacuum of (200 ± 1) mm ($2_{-0,05}^{\circ}$) kPa for the duration of the test. For multi-position testers using the same vacuum source, the flow rate shall be checked when several positions are operating simultaneously.

4 Sampling

Unless otherwise specified in the commodity specification, samples shall be taken as described in ISO 3170 or ISO 3171, and/or in accordance with the requirements of national standards or regulations for the sampling of the product under test.

5 Preparation of the test sample

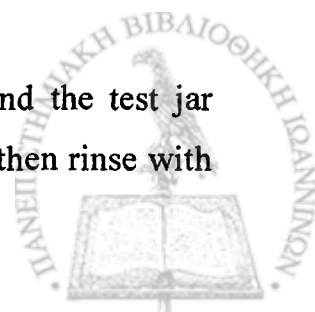
Filter approximately 50 ml of the sample at laboratory ambient temperature, but in any case not less than 15 °C, through dry filter paper (2.3).

6 Preparation of apparatus

NOTE: The correct functioning of manual and automated apparatus should be verified preferably at least two times a year and, where possible, using certified reference materials. The apparatus should be checked more frequently (e.g. weekly) using an in-house secondary reference material, such as fuel of known CFPP value. Deviations greater than the test repeatability, or an unacceptable statistical quality control bias, should be investigated and resolved. The manufacturer's instruction manual should provide guidance on ensuring that the equipment is correctly set up and calibrated.

6.1 Manual equipment

Before each test, dismantle the filter unit (3.1.8.2) and wash the pieces and the test jar (3.1.2), the pipette (3.1.8.1) and the thermometer (3.1.9) with heptane (2.1), then rinse with



acetone (2.2) and dry in a stream of filtered air. Check the cleanliness and dryness of all elements, including the jacket. Examine the wire mesh [3.1.8.2 c)] and the joints [3.1.8.2 a) and 3.1.8.2 b)] for damage; if necessary renew them. Check the calibration of the thermometers.

Assemble the apparatus as shown in figure 1. Check that the screw cap [3.1.8.2 b)] is tight enough to prevent leakage.

6.2 Automated equipment

Prepare the automated equipment in accordance with the manufacturers instructions. Before each test, wash, dry and examine the pieces as described in 6.1.

7 Procedure

7.1 Using the manual equipment

7.1.1 Place the insulating ring (3.1.4) on the bottom of the jacket (3.1.3).

7.1.2 If the spacers (3.1.5) are not mounted on the insulating ring (3.1.4), position them approximately 15 mm and 75 mm above the bottom of the test jar (3.1.2).

7.1.3 Pour the filtered test sample into the test jar to the mark (45 ml).

7.1.4 Close the test jar with the stopper (3.1.7) carrying the pipette with filter unit (3.1.8), and the appropriate thermometer (3.1.9). Use a low-range thermometer if the expected cold filter plugging point is below $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Thermometers shall not be changed during the test. Adjust the apparatus in such a way that the bottom of the filter unit [3.1.8.2 e)] rests on the bottom of the test jar and position the thermometer so that its lower end is $(1,5 \pm 0,2)$ mm above the bottom of the test jar. Take care to ensure that the bulb of this thermometer is not in contact with the side of the test jar or the filter body.

7.1.5 If the jacket is not an integral part of the cooling bath, place the jacket vertically to a depth of (85 ± 2) mm in the cooling bath (6.1.10) which is maintained at the temperature of $(-34 \pm 0,5)\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7.1.6 Insert the test jar assembly in a stable vertical position into the jacket.



7.1.7 With the stopcock (3.1.11) open to atmosphere, connect the pipette to the vacuum system (3.1.12 and 3.1.13) by means of flexible tubing attached to the stopcock (see figure 1). Switch on the vacuum source and regulate to ensure an air flow rate of 15 l/h in the vacuum regulator (3.1-13). Before starting a test, check that the U-tube manometer indicates a $(200 \pm 1) \text{ mm } (2^{0}_{-0,05}) \text{ kPa}$ depression.

7.1.8 Start the test immediately after inserting the test jar assembly into the jacket, but if the cloud point of the sample is known it is permitted to wait until the test portion has cooled to a temperature of not less than 5°C above its cloud point. Always use the bath maintained at $(-34 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ for the first cooling stage (see 7.1.10).

When the temperature of the test portion reaches a suitable integral value turn the stopcock (3.1.11) so that the filter assembly is connected to the vacuum source, causing the test portion to be drawn through the wire mesh into the pipette; simultaneously start the stopwatch.

When the test portion reaches the mark on the pipette stop the stopwatch and turn the stopcock to its initial position to vent the pipette and so allow the test portion to return to the test jar.

If the time taken to reach the mark exceeds 60 s abandon the test and repeat it on a fresh portion starting at a higher temperature.

7.1 9 Repeat the operation (7.1.8) for each 1°C decrease of the test portion temperature until the temperature is reached at which the pipette is not filled to the etched mark within 60 s. Record the temperature at which this last filtration was commenced as CFPP (see clause 8).

7.1.11 If the filter has not plugged when the temperature of the NOTE: A small minority of samples may exhibit anomalous aspiration behaviour, which can be detected by examining the observed aspiration times. This behaviour is marked by an unexpected reduction in the time taken to fill the pipette, after which aspiration time again continues to increase progressively, until the failure limit of 60 s is reached.



7.1.10 If the filter has not plugged when the temperature of the test portion reaches -20°C , continue the test either by using a second cooling bath maintained at $(-51 \pm 1)^{\circ}\text{C}$, or by adjusting the refrigeration unit, and repeat the operation (7.1.8) at each 1°C decrease of the test portion temperature.

To change baths, quickly transfer the test jar and filtration assembly to a new jacket placed on the second cooling bath.

test portion reaches -35°C , continue the test either by using a third cooling bath maintained at $(-67 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, or by adjusting the refrigeration unit. Transfer the assembly as described in 7.1.10.

If plugging has not occurred by the time the sample temperature has reached -51°C , discontinue the test and report the result as "Not plugged at -51°C "

7.1.12 If after cooling in accordance with 7.1.9, 7.1.10 or 7.1.11, the test portion fills the pipette to the mark in less than 60 s, but does not flow back completely into the test jar when the pipette is vented to atmosphere through the stopcock (6.1.11) before the start of the next aspiration, record the temperature at the commencement of the filtration as the CFPP (see clause 8).

7.2 Using automated equipment

7.2.1 Check that the cooling bath is at $(-34 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. **7.2.2.** Pour the filtered test sample (clause 8) into the test jar to the mark (45 ml).

7.2.3 Position the insulating ring (3.1.4) and spacers (3.1.5) in the jacket (3.1.3).

7.2.4 Place the test jar with its stopper (3.1.7) and pipette with filter unit (3.1.8) into the jacket and ensure that the filter unit rests on the bottom of the test jar.

7.2.5 If necessary, reconnect the pipette to the vacuum system. Switch on the vacuum source and regulate to ensure an air flow rate of 15 l/h in the vacuum regulator (3.1.13) Check that the U-tube manometer indicates a $(200 \pm 1) \text{ mm } (2^{0}_{-0,05}) \text{ kPa}$ depression.

7.2.6 Press the start button immediately after insertion of the test jar assembly. If the cloud point of the sample is known, aspiration of the test portion through the filter may be set to start when it has cooled to a temperature not less than 5 °C above the cloud point. The apparatus will automatically carry out the test procedure, changing the cooling bath at the appropriate temperature, if necessary, and indicating the first temperature at which the test portion fails to reach the etched mark in less than 60 s or fails to flow back into the test jar when the vacuum off as CFPP (see clause 8).

NOTE : A small minority of samples may exhibit anomalous aspiration behaviour, which can be detected by examining the aspiration times recorded in the test printout for signs of an unexpected reduction in the time taken to fill the pipette, after which aspiration time again continues to increase progressively, until the failure limit of 60 s is reached.

If the automated CFPP equipment used does not incorporate a lower light sensor, it shall only be used if the test sequence is observed as in the manual procedure (7.1.12), so that any fuels not flowing back into the test jar as described are detected and reported accordingly



Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Oils¹

This standard is issued under the fixed designation D 97; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (0) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This test method has been adopted for use by government agencies to replace Method 201 of Federal Test Method Standard, Vol. 791 b, and Method 4452 of Federal Test Method Standard No. 141 A. This test method was adopted as a joint ASTM-IP Standard in 1965.

1. Scope

- 1.1 This test method is intended for use on any petroleum oil.³ A procedure suitable for black oils, cylinder stock, and nondistillate fuel oil is described in 7.8. A procedure for testing the fluidity of a residual fuel oil at a specified temperature is described in the appendix.
- 1.2 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific hazard statements, see Section 6.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D117 Guide to Test Methods and Specifications for Electrical Insulating Oils of Petroleum Origin⁴

D1659 Test Method for Maximum Fluidity Temperature of Residual Fuel Oil³

D 2500 Test Method for Cloud Point of Petroleum Oils⁶ D 3245 Test Method for Pumpability of Industrial Fuel, Oils¹

E 1 Specification for ASTM Thermometers⁷

E 77 Methods for Verification and Calibration of Liquid-in-Glass Thermometers⁸



2.2 IP Standards; Specifications for IP Standard Thermometers⁹

3. Summary of Test Method

3.1 After preliminary heating, the sample is cooled at specified rate and examined at intervals of 30 °C for flow characteristics. The lowest temperature at which movement of the oil is observed is recorded as the pour point.

4. Significance and Use

4.1 The pour point of a petroleum oil is an index of the lowest temperature of its utility for certain applications.

5. Apparatus

5.1 *Test Jar*, clear cylindrical glass, flat bottom, 30 to 33.5-mm inside diameter, and 115 to 125-mm height, to indicate sample height the jar should be marked with a line 54 ± 3 mm above the inside bottom.

Thermometers, having ranges shown below and conforming to the requirements prescribed in Specification

High cloud and pour	-38 to +50°C	5C	1C
Low cloud and pour	-80 to +20°C	6C	2C
Melting point	+32 to +127°C	61C	3C

5.2.1 Since separation of liquid column thermometer occasionally occurs and may escape detection, thermometer should be checked immediately prior to the test and used only if they prove accurate within ± 1 °C (for example point).

5.3 *Cork*, to fit the test jar, bored centrally for the thermometer.

5.4 *Jacket*, metal or glass, watertight, cylindrical, bottom, 115 mm in depth, 42 to 50 mm inside diameter must be supported firmly in a vertical position in the cool bath of 5.7 so that not more than 25 mm projects out of, cooling medium.

5.5 *Disk*, cork or felt, 6 mm thick to fit loosely inside jacket

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.



Current edition approved March 27, 1987. Published May 1987. Originally published as D 97 - 27. In 1927, revised and replaced former D 47. Last previous edition D97-8J.

In the IP, this method is under the jurisdiction of the Standardization Committee,

² The cloud point procedure formerly part of this test method now appears as Test Method D 2500.

³ Statements defining this test and its significance when applied to electrical insulating oils of mineral origin will be found in Methods D11.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 10.03.

⁵ Discontinued; in *1984 Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05 .01.

⁶ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.02.

⁷ *Annual Book of ASTM Standards*, Vols 05.03 and 04.03.

⁸ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 14.03.

⁹ *Methods for Analysis and Testing, IP Standards for Petroleum Products, Part I* Vol 2.

5.6 Gasket to fit snugly around the outside of the test jar loosely inside the jacket. The gasket may be made of other material that is elastic enough to the test jar and hard enough to hold its shape. Its purpose is to prevent the test jar from touching the jacket

5.7 Bath or Baths, maintained at prescribed temperatures of a firm support to hold the jacket vertical. The required temperatures may be obtained by refrigeration if stable, otherwise by suitable freezing mixtures.

NOTE 1 —There are automatic pour point testers available and in use may be advantageous in the saving of test time, permit the use of the samples, and have other factors which may merit their use. If automatic testers are used, the user must ensure that all of the manufacturer's instructions for calibration, adjustment are followed. It must be reported that the pour point was named by an automatic instrument. Precision of automatic pour testers has not been determined. In any case of dispute, the pour herein by the manual method described herein shall be ordered the reference test.

6. Reagents and Materials

The following solvents of technical grade are appropriate low-temperature bath media.

1. Acetone

NOTE 2: Warning—Extremely flammable.



2. Alcohol, Ethanol

NOTE 3: Warning—Flammable.

3. Alcohol, Methyl

NOTE 4: Warning—Flammable. Vapor harmful.

4. Petroleum Naphtha

NOTE 5: Warning—Combustible. Vapor harmful.

5. Solid Carbon Dioxide

NOTE 6 Warning—Extremely cold -78.5 °C.

7 procedure

Pour the oil into the test jar to the level mark. When necessary, heat the oil in a water bath until it is just gently fluid to pour into the test jar. *Note:* When it is hat a sample has been heated to a temperature than 45°C during the preceding 24 h or when the history of the sample is not known, keep the sample temperature for 24 h before testing it.

Close the test jar with the cork carrying the high-pour thermometer (5.2). In the case of pour points above 36 °C, range thermometer such as IP 3C or ASTM. Adjust the position of the cork and thermometer so the fits tightly, the thermometer and the jar are coaxial, and thermometer bulb is immersed so the beginning of the thermometer is 3 mm below the surface of the oil.

7.3 For the measurement of pour point, subject the oil in the test jar to the following preliminary treatment:

7.3.1 *Oils Having Pour Points Above -35 °C*—Heat the oil without stirring to 9 °C above the expected pour point, but to at least 45 °C, in a bath maintained at 12 °C above the expected pour spirit, but at least 48 °C. Transfer the test jar to a water bath maintained at 24°C and commence observations for pour point.

7.3.2 *Oils Having Pour Points of -33 °C and Below*—Heat the oil without stirring to 45°C in a bath maintained at 48 °C and cool to 15 °C in a water bath maintained at 6 °C. Remove the high cloud and pour thermometer and place the low cloud and pour thermometer in position.

7.4 See that the disk, gasket, and the inside of the jacket are clean and dry. Place the disk in the bottom of the jacket. Place the gasket around the test jar, 25 mm from the bottom. Insert the test jar in the jacket. Never place a jar directly into the cooling medium.



7.5 After the oil has cooled to allow the formation of paraffin wax crystals, take great care not to disturb the mass of oil nor permit the thermometer to shift in the oil; any disturbance of the spongy network of wax crystals will lead to low and erroneous results.

7.6 Pour points are expressed in integers that are positive or negative multiples of 3°C. Begin to examine the appearance of the oil when the temperature of the oil is 9°C above the expected pour point (estimated as a multiple of 3 °C). At each test thermometer reading that is a multiple of 3 °C below the starting temperature remove the test jar from the jacket. To remove condensed moisture that limits visibility wipe the surface with a clean cloth moistened in alcohol (ethanol or methanol). Tilt the jar just enough to ascertain whether there is a movement of the oil in the test jar. The complete operation of removal, wiping, and replacement shall require not more than 3 s.

7.6.1 If the oil has not ceased to flow when its temperature has reached 27°C, transfer the test jar to the next lower temperature bath per the following schedule:

Oil is at +27 °C, move to 0 °C bath.

Oil is at +9 °C, move to -18°C bath.

Oil is at -6 °C, move to -33 °C bath,

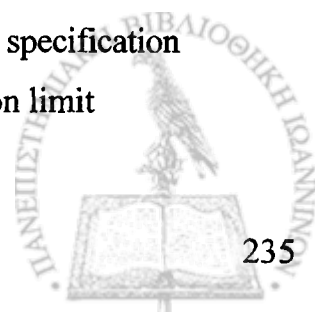
Oil is at -24 °C, move to -51 °C bath.

Oil is at -42 °C, move to -69 °C bath.

7.6.2 As soon as the oil in the jar does not flow when tilted, hold the jar in a horizontal position for 5 s, as noted by an accurate timing device and observe carefully. If the oil shows any movement, replace the test jar immediately in the jacket and repeat a test for flow at the next temperature, 3°C lower.

7.7 Continue in this manner until a point is reached at which the oil shows no movement when the test jar is held in a horizontal position for 5 s. Record the observed reading of the test thermometer.

NOTE 7—To determine compliance with existing specifications having pour point limits at temperatures not divisible by 3 °C, it is acceptable practice to conduct the pour point measurement according to the following schedule: Begin to examine the appearance of the oil when the temperature of the oil is 9 °C above the specification pour point. Continue observations at 3 °C intervals as described in 7.6 and 7.7 until the specification temperature is reached. Report the sample as passing or failing the specification limit



For black oil, cylinder stock and nondistillate fuel oil, the result obtained by the procedure described in 7.1 through 7.7 is the upper (maximum) pour point. If required, determine the lower (minimum) pour point by heating the sample with stirring, to 105°C, pouring it into the jar, and determining the pour point as described in 7.4 through 7.7.



Petroleum products — Determination of cloud point

1 Scope

This International Standard specifies a method for the determination of the cloud point of petroleum products which are transparent in layers 40 mm in thickness and have a cloud point below 49 °C.

2 Definition

For the purposes of this International Standard, the following definition applies.

2.1 cloud point: The temperature at which a cloud of wax crystals first appears in a liquid when it is cooled under specified conditions.

3 Principle

A sample is cooled at a specified rate and examined periodically. The temperature at which a cloud is first observed at the bottom of the test jar is recorded as the cloud point.

4 Procedure

4.1 Bring the sample to be tested to a temperature at least 14 °C above the approximate cloud point, but not above 49 °C. Remove any moisture present by any suitable method, such as filtration through dry lintless filter paper, until the sample is perfectly clear, working at a temperature of at least 14 °C above the approximate cloud point, but not above 49 °C.

4.2 Pour the clear sample into the test jar to the level mark.

4.3 Close the test jar tightly by the cork carrying the appropriate test thermometer. Use the high cloud and pour thermometer if the expected cloud point is at or above - 36 °C and the low cloud and pour thermometer if the expected cloud point is below -36 °C. Adjust the position of the cork and the thermometer so that the cork fits tightly, the thermometer and the jar are coaxial, and the thermometer bulb is resting on the bottom of the jar.

Liquid-column separation of thermometers occasionally occurs and may escape detection. Thermometers shall therefore be checked immediately prior to the test and used only if the ice point is $0^{\circ}\text{C} + 1^{\circ}\text{C}$, measured with the thermometer immersed to the immersion line in an ice bath and with the emergent-stem temperature not differing significantly from 21°C . Alternatively, immerse the thermometer to the reading level and correct for the resultant lower stem temperature.

4.4 Ensure that the disc, the gasket and the inside of the jacket are clean and dry. Place the disc in the bottom of the jacket. The disc and jacket shall have been placed in the cooling medium a minimum of 10 minutes before the test jar is inserted. Place the gasket round the test jar, 25 mm from the bottom. Insert the test jar in the jacket. Never place a jar directly into the cooling medium.

NOTES

- 2 The use of a jacket cover while the empty jacket is cooling is permitted.
- 3 Failure to keep the disc, the gasket and the inside of the jacket clean and dry may lead to frost formation which may cause erroneous results.

4.5 Maintain the temperature of the cooling bath at -1°C to $+2^{\circ}\text{C}$.

4.6 At each test thermometer reading that is a multiple of 1°C , remove the test jar from the jacket quickly out without disturbing the sample, inspect for cloud, and replace in the jacket. Ensure that this complete operation takes no more than 3 s. If the sample does not show a cloud when it has been cooled to 10°C , transfer the test jar to a jacket in a second bath maintained at a temperature of -18°C to -15°C (see table 2). Do not transfer the jacket. If the sample does not show a cloud when it has been cooled to -7°C , transfer the test jar to a jacket in a third bath maintained at a temperature of -35°C to -32°C .

For determination of very low cloud points, additional baths are required, each bath maintained at 17°C below the temperature of the preceding bath (see table 2). In each case, transfer the jar to the next bath when the temperature of the sample comes to 28°C above the temperature of the low end of the temperature range of the next bath



Table 2 — Bath and sample temperature ranges

Bath	Bath temperature	Sample temperature
1	- 1 to + 2	Start to + 10
2	- 18 to - 15	+ 9 to - 7
3	- 35 to - 32	- 8 to - 24
4	- 52 to - 49	- 25 to - 41
5	- 69 to - 66	- 42 to - 58

4.7 Report as the cloud point the temperature, to the nearest 1 °C, at which any cloud is observed at the bottom of the test jar, which is confirmed by continued cooling.

The wax cloud or haze is always noted first at the bottom of the test jar, where the temperature is lowest. A slight haze throughout the entire sample, which slowly becomes more apparent as the temperature is lowered, is usually due to traces of water in the sample. Generally, this water haze will not interfere with the determination of the wax cloud point. In most cases of interference, filtration through dry lintless filter paper such as described in 5.1 is sufficient.

In the case of diesel fuels, however, if the haze is very dense, a fresh portion of (he sample shall be dried by shaking 100 ml with 5 g of anhydrous sodium sulfate for at least 5 min and then filtering through dry lintless filter paper. Given sufficient contact time, this procedure will remove or sufficiently reduce the water haze so that the wax cloud can be readily discerned. Drying and filtering shall always be carried out at a temperature at least 14 °C above the approximate cloud point, but not in excess of 49 °C.

11 Περίληψη

Το βιοντήζελ είναι μια γενική ονομασία για τους μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων από οργανική πρώτη ύλη. Μπορεί να παραχθεί από μεγάλη γκάμα σπορέλαιων, όπως αυτό από ελαιοκράμβη, από ηλιοτρόπια, από σόγια και το λάδι από κοκκοφοίνικα. Επίσης μπορεί να παραχθεί από ζωικά λίπη και γράσα. Το λάδι περνάει από μια χημική διεργασία (μετεστεροποίηση) και μετατρέπεται σε αλκυλεστέρες, οι οποίοι έχουν παρόμοιες προδιαγραφές καυσίμου με αυτές του πετρελαίου κίνησης. Λόγω του μεγάλου ιξώδους του, χρησιμοποιείται ύστερα από ανάμειξή του με το συμβατικό πετρέλαιο. Οι κατασκευαστές κινητήρων συνήθως συμφωνούν στη διατήρηση της εγγύησης όταν χρησιμοποιείται μίγμα βιοντήζελ έως 5%

Στην παρούσα διατριβή η παραγωγή βιοντήζελ πραγματοποιήθηκε από ελληνικά γεωργικά παραπροϊόντα και συγκεκριμένα από τηγανισμένα λάδια, ηλιόσπορο και βαμβακόσπορο. Η παραγωγή βιοντήζελ πραγματοποιήθηκε τόσο με ομογενή όσο και με ετερογενή κατάλυση. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι ανάδευσης: η μηχανική και οι υπέρηχοι. Τέλος, για την παραγωγή του βιοντήζελ από τους ελαιούχους σπόρους χρησιμοποιήθηκε η συμβατική μέθοδος μετεστεροποίησης, κατά την οποία η λιπαρή ύλη εξήχθη από τον σπόρο με τη μέθοδο Soxhlet κι έπειτα ακολούθησε η αντίδραση μετεστεροποίησης, αλλά και η *in situ* μετεστεροποίηση, κατά την οποία τόσο η εκχύλιση της λιπαρής ύλης όσο και η αντίδραση μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε ένα στάδιο.



12 Summary

The objective of the present thesis was the production of biodiesel from Greek agricultural by-products (waste frying oils, sunflower seed and cotton seed). Biodiesel production was achieved by using both homogeneous and heterogeneous catalysis. Moreover two different stirring methods were used: mechanical stirring and ultrasonication. Finally, for the production of biodiesel from oil seeds conventional and *in situ* transesterification were carried out.

The main conclusions of the present thesis are as follows:

- The transesterification of two different frying oils (soybean oil and a mixture of soybean and cotton seed oil) with methanol, in the presence of an alkaline-catalyst (NaOH), by means of low frequency ultrasonication (24 KHz, 200W) and mechanical stirring (600rpm) for the production of biodiesel fuel was studied. The two different frying oils gave similar yields of isolated methyl esters both under mechanical stirring and ultrasonication. Also the physical and chemical properties of the two biodiesel fuels produced were investigated. The fuels produced, were characterized by determining their density, viscosity, flash point, boiling point, cetane number, sulphur content, cloud point, pour point, cold filter plugging point, ash content, water content, acid value, iodine value, and saponification value. From the physical and chemical properties of the two biodiesel fuels it is concluded that these fuels have very similar properties to those of conventional diesel, except for the cetane number which is higher and the sulphur content of the biodiesel which is negligible. Thus experimental biodiesel fuels are environmentally friendly and attractive alternatives to conventional diesel.
- Also both conventional and *in situ* transesterification of sunflower seed oil with both methanol and ethanol using mechanical stirring and ultrasonication was investigated. It was shown that ultrasonication in most cases led to similar yields of alkyl esters as compared to mechanical stirring. Regarding *in situ* transesterification, ultrasonication and mechanical stirring are both equally efficient in the case of production of methyl esters. However, in the case of production of ethyl esters, ultrasonication was substantially more efficient in triglycerides' conversion. Furthermore, a considerable increase in yield of esters is obtained in a remarkably short time span (the ultrasonication assisted reaction is completed in 20 min with methanol and in 40 min

with ethanol) achieved by the use of alkali-catalyzed *in situ* transesterification. Methanol gave shorter reaction times and higher yields of alkyl esters than ethanol. Finally, acid *in situ* transesterification gave lower yield of methyl esters than alkaline transesterification reaction reaction.

- The same parameters were studied for cotton seed oil and the results were similar to those of sunflower seed oil.
- Finally, the heterogeneous catalysis of the transesterification reaction was studied. It was concluded that the most appropriate catalyst for this reaction was the MgAl. Also the use of ultrasonication accelerated significantly the reaction as compared to mechanical stirring (5 h versus 24h).

