

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**<<ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ>>**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ**  
**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΕ ΠΡΟΤΥΠΟ**  
**ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ**  
**ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ**  
**ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΤΕΡΖΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΙΟΥΛΙΟΣ 2005**

*Αφιερώνεται στη μνήμη της μητέρας μου, της οποίας η αγάπη  
και αγωγή με έκαναν αυτό που είμαι σήμερα.*

**Επιβλέπων Καθηγητής:**

**Ευριπίδης Στεφάνου**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής**

**Ευριπίδης Στεφάνου**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Νικόλαος Μιχαλόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

**Χαράλαμπος Κατερινόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

## **Περιεχόμενα**

Ευχαριστίες.....	7
Περίληψη.....	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
1.1 Τα βιοκαύσιμα και η σημασία τους.....	13
1.2 Το βιοντίζελ.....	14
2. Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΕΣ DIESEL.....	19
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	20
3.1 Θεωρία της αντίδρασης μετεστεροποίησης .....	20
3.2 Βιομηχανική παραγωγή του Βιοντίζελ.....	25
3.2.1 Βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση.....	25
3.2.2 Όξινα Καταλυόμενη Προεπεξεργασία.....	29
3.2.3 Ποιότητα καυσίμου.....	31
3.2.4 Παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα από την παραγωγή.....	32
3.2.5 Παράγοντες μετά την παραγωγή.....	34
4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	36
4.1 Χρωματογραφικές μέθοδοι.....	36
4.2 Φασματοσκοπικές μέθοδοι.....	41
4.3 Άλλες μέθοδοι.....	42
5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	43
5.1 Αριθμός Κετάνης (Cetane Number, CN) .....	43
5.2 Ενθαλπία Καύσης (Heat of Combustion) .....	45
5.3 Ιξώδες (Viscosity) .....	45
5.4 Ιδιότητες ροής ψυχρών θερμοκρασιών και απόδοση του βιοντίζελ. ....	46
5.4.1 Εισαγωγή .....	46
5.4.2 Σημείο Νέφης (Cloud Point) .....	47
5.4.3 Σημείο Ροής (Pour Point) .....	47
5.4.4 Σημείο Εμφάνισης Κήρων (Wax Appearance Point) και Σημείο Κατακρήμνισης Κήρων (Wax Precipitation Index) .....	48
5.4.5 Έλεγχος Δηθησιμότητας σε Χαμηλές Θερμοκρασίας Low – Temperature Filterability Tests.....	48
5.4.6 Ιδιότητες ψυχρής ροής του βιοντίζελ.....	49

5.4.7 Βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του βιοντίζελ. ....	49
5.5 Οξειδωτική Σταθερότητα (Oxidative stability) του βιοντίζελ .....	50
5.6 Λιπαντική Ισχύς του Βιοντίζελ (Lubricity) .....	51
5.7 Βιοδιασπασιμότητα (Biodegradability) .....	52
5.8 BOD5, COD.....	52
5.9 Τοξικότητα (Toxicity) .....	53
6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΕ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.....	54
7. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ (ΣΕ ΜΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ ΤΟΥ).....	61
8. ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	65
9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΟΝ ΠΡΟΤΥΠΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΑΠΟ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΟΠΩΣ ΤΑ ΤΗΓΑΝΟΛΑΔΑ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ. .....	68
9.1 Στόχοι.....	68
9.2 Υλικά και Μέθοδοι.....	68
9.3 Συλλογή δειγμάτων.....	70
9.4 Αντιδραστήρας.....	70
9.5 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	72
9.5.1 Υπολογισμός αριθμού οξύτητας (A.O.) .....	72
9.5.2 Χρωματογραφία - Μεθοδολογία ανάλυσης και χρωματογραφικές συνθήκες...73	73
9.6 Μεθοδολογία αναλύσεων ιδιοτήτων καυσίμου.....	74
9.6.1 Κινηματικό ιξώδες διαφανών και αδιαφανών υγρών ASTM D – 44 (IP 71).....	74
9.6.2 Προσδιορισμός της πυκνότητας, του ειδικού βάρους και του αριθμού βάρους του πετρελαίου και των προϊόντων του με αραιόμετρο astm d – 1298 (IP 160).....	75
9.6.3 Σημείο ροής ASTM D – 97 (IP 15).....	75

9.6.4 Προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης Pensky - Martens Κλειστό δοχείο ASTM D – 93 (IP 34) .....	75
9.6.5 Μέτρηση και εκτίμηση της λιπαντικής ικανότητας των ελαφρών και μεσαίων κλασμάτων του πετρελαίου.....	75
9.7 Βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής.....	76
9.7.1 Επιλογή μεταξύ όξινης ή αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης Χρησιμοποιημένων Φυτικών Ελαίων.....	76
9.7.2 Επιλογή είδους και ποσότητας καταλύτη.....	76
9.7.3 Στοιχειομετρική ποσότητα και είδος αλκοόλης .....	77
9.7.4 Καθορισμός αναλογίας Μεθανόλης/Ελαίου/Καταλύτη.....	78
9.7.5 Επιλογή σύστασης μίγματος χρησιμοποιημένων φυσικών ελαίων.....	78
9.7.6 Βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας .....	79
9.7.7 Βελτιστοποίηση ανάδευσης .....	79
9.7.8 Βελτιστοποίηση του καθαρισμού του προϊόντος.....	79
9.8 Συνολική περιγραφή της βελτιστοποιημένης αντίδρασης και της όλης διαδικασίας παραγωγής.....	80
9.8.1 Απομάκρυνση της υγρασίας.....	80
9.8.2 Απομάκρυνση Στερεών.....	81
9.8.3 Τιτλοδότηση για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης ποσότητας καταλύτη... ..	81
9.8.4 Παρασκευή διαλύματος Μεθοξειδίου του καλίου.....	81
9.8.5 Συνθήκες αντίδρασης.....	82
9.8.6 Καθαρισμός του προϊόντος.....	84
9.8.7 Απομάκρυνση Υγρασίας.....	85
10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	86
10.1 Πρώτες ύλες χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια, αριθμός οξύτητας και εκτίμηση του επιπέδου ΕΛΟ. ....	86
10.2 Καθαρότητα Παραγόμενων Εστερών .....	86
10.2.1 Οπτικός Έλεγχος.....	86
10.2.2 Χρωματογραφικές Μεθόδοι.....	87
10. 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	90
10.3.1 Στόχοι.....	90
10.3.2 Αποτελέσματα.....	90
11. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ.....	95
11.1 Γενικά συμπεράσματα.....	95

11.2 Μελλοντική έρευνα.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	112

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους παρακάτω ανθρώπους που βοήθησαν ο καθένας με τον τρόπο του να πραγματοποιηθεί και να ολοκληρωθεί η εργασία αυτή με τις καλύτερες των συνθηκών.

Καταρχήν ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή του Π.Κ. κ. Ευριπίδη Στεφάνου για την επίβλεψη της εργασίας, την εμπιστοσύνη του, τις συμβουλές του και τις λύσεις που έδωσε σε καθοριστικά σημεία αυτής της διατριβής. Για δεύτερη φορά στη σταδιοδρομία μου (μετά την επίβλεψη και της πρακτικής μου άσκησης με θέμα Μικροβιολογικός και Χημικός Έλεγχος Ποσίων Υδάτων) με επικούρησε και με τη γενικότερη στάση του με ενέπνευσε να ολοκληρώσω με επιτυχία τους στόχους μου. Ακόμη γιατί συμφώνησε και επικρότησε με ανοικτό πνεύμα την υλοποίηση των ιδεών μου συμμετέχοντας ως σύμβουλος του προγράμματος επιχειρηματικότητας και καινοτομίας "Φυτόριο Ιδεών Φοιτητών του Πανεπιστημίου Κρήτης" με τίτλο "Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Χρησιμοποιημένων Φυτικών Ελαίων για την Παραγωγή Βιοντίζελ".

Το πρόγραμμα αυτό χρηματοδότησε αυτήν την εργασία και για το λόγο αυτό ευχαριστώ το γραφείο διαμεσολάβησης και τα στελέχη του που ήταν ο φορέας που υλοποιούσε και συντόνιζε το υποέργο αυτό.

Εκφράζω την εκτίμηση και ευγνωμοσύνη μου προς το δεύτερο μέλος της τριμελούς μου επιτροπής, Καθηγητή Ατμοσφαιρικής Χημείας Π.Κ. κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο όχι μόνο γιατί συμμετέχει στην εξεταστική μου επιτροπή, γιατί συνέβαλε καθοριστικά στις γνώσεις μας διδάσκοντας μας σε δυο μεταπτυχιακά μαθήματα, αλλά κυρίως γιατί ως επιβλέπων της διπλωματικής μου εργασίας (με θέμα: παράγοντες που καθορίζουν τη διακύμανση των συγκεντρώσεων του DMS και DMSO στην ατμόσφαιρα της Αν. Μεσογείου), μου επέτρεψε να συμμετέχω σε μια πολυεθνική ερευνητική ομάδα υψηλού επιπέδου στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος El-Cid, όντας ακόμη προπτυχιακός φοιτητής, δίνοντας μου μεγάλη εμπειρία και αυτοπεποίθηση, για να συνεχίσω τις σπουδές μου.

Ευχαριστώ και το τρίτο μέλος της επιτροπής μου τον Καθηγητή Οργανικής Χημείας Π.Κ. κ. Χαράλαμπο Κατερινόπουλο, ο οποίος με το ήθος του και την επιστημονική του κατάρτισή λαμπρίνει το Πανεπιστήμιο Κρήτης και γιαυτό με τιμά ιδιαίτερα το γεγονός ότι παίρνει μέρος στην εξεταστική μου επιτροπή.



Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον Δρ Αντώνη Κουβαράκη και την κυρία Μαρία Αποστολάκη για τη βοήθεια τους στη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας.

Ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου το φίλο μου Δρ Ανδρέα Τουπαδάκη από το Πανεπιστήμιο της California στο Davis γιατί πριν από 5 χρόνια μου πρωτομίλησε για το βιοντίζελ, παρακινώντας με να ασχοληθώ με τον καινούργιο και υποσχόμενο τομέα των βιοκαυσίμων.

Αισθάνομαι τυχερός γιατί με βοήθησαν ταυτόχρονα το διάστημα της εργασίας αυτής ο Καθηγητής Βασίλης Μανιός και ο Επίκουρος Καθηγητής Θρασύβουλος Μανιός, από το εργαστήριο Διαχείρισης Στερεών Υπολειμμάτων και Υγρών Αποβλήτων του ΤΕΙ Κρήτης δέχοντας με ως συνεργάτη στο εργαστήριο τους και μαθαίνοντάς με στην πράξη τις αρχές της ανάκτησης, ανακύκλωσης και επανεπεξεργασίας. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δρ. Θρασύβουλο Μανιό γιατί με βοήθησε με τις ιδέες του στην τελική διαμόρφωση των στόχων του προγράμματος του Φυτωρίου Ιδεών Φοιτητών.

Για τις νομικές του συμβουλές που με βοήθησαν να εξεταστώ επιτυχώς και στο Δίκαιο Περιβάλλοντος και τη βοήθεια του δεν πρέπει να ξεχάσω να ευχαριστήσω τον δικηγόρο και θείο μου κ. Θεόδωρο Τερζάκη.

Ευχαριστώ ολόκληρη την οικογένεια μου που πάντα με στήριζε με όλους τους τρόπους ιδιαίτερα τον πατέρα μου και τις αδερφές μου.

Τέλος ευχαριστώ την Νίκη που ήταν για μένα όλο αυτό το διάστημα σύντροφος, φίλος και συνεργάτης, έκανε υπομονή και στάθηκε μαζί μου στα δύσκολα.

## Περίληψη

**Βασικά καταλυόμενη μέθοδος δυο σταδίων για την παραγωγή του βιοντίζελ από μείγμα χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων και αξιολόγηση των ιδιοτήτων του καυσίμου σε σχέση με τις προδιαγραφές των τελικών προϊόντων.**

Η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2003/30/EU για τα βιοκαύσιμα, υπό το πρίσμα των εντεινόμενων περιβαλλοντικών ανησυχιών (καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής, μείωση της τοπικής περιβαλλοντικής επιβάρυνσης), οικονομικές πολιτικές στην ενέργεια και στις απελευθερωμένες αγορές (επίτευξη πλήρους αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, απεξάρτηση από τα εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα, δημιουργία θέσεων εργασίας και εισοδήματος σε μια Ε.Ε. που μεγαλώνει σε 25 μέλη), και αρκετά άλλες κοινωνικοοικονομικές παράμετροι ωθούν την βιομηχανία να παράγει βιοντίζελ, προκειμένου να παρέχει στις αγορές κάθε χώρας μια εναρμονισμένη προς την παραπάνω οδηγία ποσότητα της ζήτησης για συμβατικά καύσιμα.

Το βιοντίζελ είναι το προϊόν της αντίδρασης των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών με αλκοόλες και αυτό έχει πολλές προδιαγραφές παρόμοιες με τα συμβατικά (πετρελαϊκά καύσιμα) ντίζελ. Αυτό το καινούργιο καύσιμο φαίνεται να είναι περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικό σε σχέση με τους ρύπους εξάτμισης που παράγει ακόμη και από το χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο συμβατικό καύσιμο ντίζελ. Στην πραγματικότητα η ανάγκη χρήσης χαμηλών σε θείο καυσίμων βάση των αυστηρότερων προδιαγραφών εκπομπών σε SO<sub>2</sub>, οδήγησε σε μια υποβάθμιση της λιπαντικής ισχύος η οποία έχει προταθεί να σταθμιστεί με χρήση μειγμάτων βιοντίζελ και συμβατικού ντίζελ.

Έτσι φαίνεται ξεκάθαρα η ανάγκη εύρεσης μιας διαδικασίας παραγωγής βιοντίζελ με τον οικονομικά αποδοτικότερο τρόπο, που ταυτόχρονα έχει ως προϊόν ένα καύσιμο που τηρεί τις προδιαγραφές.

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε η βασικά καταλυόμενη διαδικασία δύο σταδίων (μετεστεροποίηση) μιγμάτων χρησιμοποιημένων ελαίων (ελαιολάδου, καλαμποκέλαιου, σογιέλαιου, ηλιέλαιου), έτσι ώστε να γίνει μια αξιολόγηση και ανάλυση των παραμέτρων που καθορίζουν την ποιότητα και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

Οι παράγοντες που φαίνεται να καθορίζουν την ποιότητα είναι:

(I) Το περιεχόμενο των ελαίων σε Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα, (ΕΛΟ) και ο αριθμός ιωδίου τους δηλαδή ο βαθμός ακορεστότητας τους.

(II) η ποσότητα του καταλύτη (όπως υπολογίζεται από μια εμπειρική εξίσωση η οποία προσδιορίστηκε βάση των προκαταρκτικών δοκιμών και στην οποία εισάγεται η τιμή των ΕΛΟ που έχει προηγουμένα υπολογιστεί,

(III) η αναλογία των διαφόρων ειδών χρησιμοποιημένων ελαίων και η επίδραση αυτής σε μερικές ιδιότητες του καυσίμου, όπως στον αριθμό κετάνης, στο ιξώδες, στο σημείο ροής, στην πυκνότητα, στη λιπαντική δύναμη και στη θερμική αξία.

Από τις διαφορετικά χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες το χρησιμοποιημένο ελαιόλαδο έδωσε ένα καύσιμο που τηρεί τις προδιαγραφές EN 14214 και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κίνησης, ενώ τα υπόλοιπα είδη χρησιμοποιημένων ελαίων (ηλιέλαιο, σογιέλαιο, καλαμποκέλαιο), έδωσαν ένα καύσιμο βιοντίζελ που τηρεί τις προδιαγραφές EN 14213 ως καύσιμο θέρμανσης. Ακόμη όμως και τα καύσιμα που δεν τηρούν τις προδιαγραφές εξαιτίας του χαμηλού αριθμού κετάνης, με κάποιες βελτιώσεις της μεθοδολογίας που προτείνονται μπορεί να παραχθεί ένα αποδεκτής ποιότητας βιοκαύσιμο για χρήση σε επιφανειακά οχήματα.

### **Κίνητρα**

Σε μιας πραγματικής κλίμακας εκμετάλλευση, η ανάκτηση και ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων μπορεί να γίνει μόνο με χρήση μιγμάτων αφού διαφορετικά είδη χρησιμοποιημένων ελαίων με διαφορετικό επίπεδο ΕΛΟ απορρίπτονται.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δεν έχει ακόμη περιγραφεί μια μέθοδος παραγωγής **βιοντίζελ από μίγματα χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων που ταυτόχρονα:**

**Να παράγει βιοντίζελ που να τηρεί τις προδιαγραφές (EN 14214 ή EN 14213)**

**Να εισάγει μια εξίσωση σε κάθε δοκιμή που να υπολογίζει την ποσότητα του προστιθέμενου στο μίγμα της αντίδρασης καταλύτη, βάση του περιεχομένου σε ΕΛΟ.**

**Να εξετάζει τις ιδιότητες του καυσίμου όταν οι αναλογίες των ποσοτήτων των διαφόρων ειδών ελαίων είναι γνωστές.**

## **Abstract**

### **Alkali catalyzed, two-stage process for biodiesel production from used vegetable oils mixture and evaluation of its fuel properties and specifications.**

The European Union Directive 2003/30/EU for biofuels, under the prism of increased environmental concerns (combating climate change, reducing local environmental loads), energy and (free) market policies (achieving full utilization of renewable energy resources; creating jobs and income in an EU increasing to 25 member countries; contributing forward to a secure supply of energy), and several other socioeconomic aspects] is driving industry to produce biodiesel in order to supply the markets in each country with an appropriate proportion of the conventional fuel demand.

Biodiesel is the product of the reaction of vegetable oils and animal fats with alcohols and it has many fuel specifications similar with those of conventional (e.g. petrogenic) diesel. This new fuel seems to be environmentally friendlier by means of safer exhaust emissions, even of exhaust pollutants of diesel specified by low-sulphur content. In fact the need for using low-sulphur diesel led to a decreasing lubricity, which has been suggested to improve by blending conventional diesel with biodiesel. Thus, the need to produce biodiesel in a financial wise manner that meets the above mentioned specifications is obvious.

In this project an alkali catalyzed two-stage transesterification of mixtures of used oils is studied (olive oil, corn oil, soy oil, sunflower oil). This process is followed by an evaluation and quality control exercise of the end products. According to our initial results the factors controlling the quality of the end product are:

- I) The Free Fatty Acids (FFA) level in the used oils feedstock and iodine value;
- II) the amount of alkali catalyst (calculated by using an empirical formula introducing the previously mentioned FFA value);
- III) the proportion of different types of used oils in the reactant mixture, and its effect on some fuel properties like viscosity; the cloud point, lubricity, heating value and the pour point cold weather flow properties. From the different feedstock used, the used olive-oil meets the EN 14214 specifications but with the appropriate modifications all

the above oils could be used to produce a biofuel of acceptable quality for surface transport uses.

From the different used feedstock the used olive oil gave a fuel that meets the EN 14214 specifications for biodiesel used in transport vehicles. The rest used oils (cornoil, soybean oil, sunflower oil), produced biodiesel that meets the EN 14213 specifications of biodiesel used as heating oil.

However, with the appropriate modifications (that are also proposed) in our methodology a fuel that meets both specifications can be produced.

### **Incentives**

In a real scale the exploitation, recovery and recycling of used oils can only be done using mixtures of used oils given that many different types of used oils, with different FFA level, are disposed.

To the best of our knowledge no other work accomplishing all of the following has been reported:

- 1. The development of a simple and safe methodology producing biodiesel of acceptable quality (under the EN 14214 or 14213 specifications) from a mixture of used oils feedstock.**
- 2. The establishment of a simple formula of the quantity of the catalyst needed, depending on the FFA level of oils.**
- 3. The estimation of the diesel fuel properties of the biodiesel product when the proportion of the types of used oils is known.**

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Τα βιοκαύσιμα και η σημασία τους

Η σταδιακή απεξάρτηση από τα πετρελαϊκά καύσιμα, η ενεργειακή αυτονομία και διασφάλιση της συνεχούς επάρκειας καυσίμων με την αξιοποίηση αντί των ορυκτών καυσίμων των ανανεώσιμων ενεργειακών πόρων, λόγω και της αυξανόμενης ρύπανσης του περιβάλλοντος, αποτελούν σήμερα ένα στρατηγικό στόχο για την Ε.Ε. αλλά και για άλλες βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες. Άλλοι λόγοι για τους οποίους η Ε.Ε. υιοθέτησε αυτή την πολιτική στον ενεργειακό τομέα είναι η αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής, η μείωση της τοπικής περιβαλλοντικής επιβάρυνσης, και η δημιουργία θέσεων απασχόλησης και εισοδήματος. Τα βιοκαύσιμα το κατατάσσονται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και μπορούν να παραχθούν από βιομάζα, που μπορεί να προέρχεται από απόβλητα ή από γεωργικές πρώτες ύλες που επεξεργάζονται με τη χρήση διαφορετικών τεχνολογιών.

Το 2004 στην Ε.Ε. η απαίτηση της κατανάλωσης σε καύσιμα για μεταφορές αντιστοιχούσε περίπου στο ένα τρίτο της συνολικής τελικής κατανάλωσης ενέργειας και χρησιμοποιούσε τα πετρελαϊκά καύσιμα σε ποσοστό 96-98%. Επίσης το 2004 η συνολική απαίτηση σε καύσιμα κίνησης (πετρέλαιο και βενζίνη) ήταν 243,6 εκατομμύρια τόννοι και από αυτά το κλάσμα των βιοκαυσίμων ήταν μόλις 2,35 εκατομμύρια τόννοι δηλαδή λιγότερο από 1% της συνολικής κατανάλωσης.

Έτσι στις 28 Μαΐου του 2003 η Ε.Ε. εξέδωσε μία οδηγία (2003/30/ΕΚ) για την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων στις μεταφορές. Σύμφωνα με την οδηγία αυτή βιοκαύσιμα θεωρούνται:

(α) η βιοαιθανόλη (από τη ζύμωση φυτικών σακχάρων ), β) **το βιοντίζελ**, γ) το βιοαέριο (ως προϊόν αναερόβιας χώνευσης), δ) η βιομεθανόλη, ε) το βιοϋδρογόνο (υδρογόνο παραγόμενο από βιομάζα), στ) καθαρά φυτικά έλαια, ζ) διάφορα παράγωγα αυτών.

Η Ε.Ε. στην ίδια οδηγία επίσης καλεί τα κράτη μέλη της να εξασφαλίσουν ότι μια ελάχιστη ποσότητα βιοκαυσίμων θα διατίθεται στις αγορές τους ως εξής:

α) το 2% της συνολικής κατανάλωσης πετρελαίου και βενζίνης μέχρι τις 31/12/05

β) το 5,75% της συνολικής κατανάλωσης πετρελαίου και βενζίνης μέχρι τις 31/12/10

Τα περισσότερα διαδεδομένα μέχρι σήμερα βιοκαύσιμα για τα οποία έχουν δημιουργηθεί κοινές πλατφόρμες προδιαγραφών από τους κατασκευαστές μηχανών, και είναι συμβατά προς αυτές, είτε χρησιμοποιούνται καθαρά είτε ως μίγματα, σήμερα είναι η βιοαιθανόλη (αναμιγνύεται με την αμόλυβδη βενζίνη μετατρεπόμενη σε τεταρτοταγή βουτυλικό αιθέρα) και **το βιοντίζελ**.

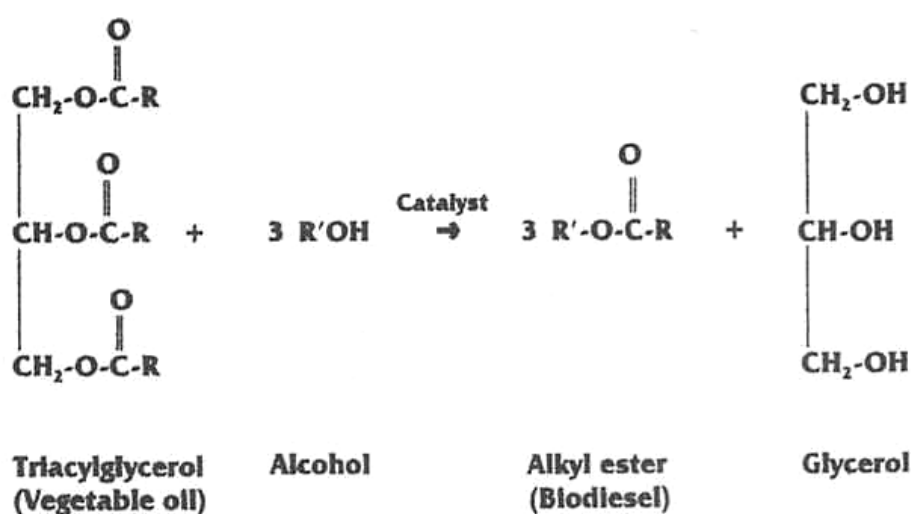
## 1.2 Το βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι καύσιμο φυτικής κυρίως προέλευσης, αντίθετα με το πετρελαϊκό diesel, που παράγεται από την δύλιση του αργού (ορυκτού) πετρελαίου. Προέρχεται συνήθως από την επεξεργασία φυτών αγροτικής παραγωγής όπως η ελαιοκράμβη, ο ηλίανθος, η σόγια και το καλαμπόκι. Επιπλέον, είναι δυνατή η παραγωγή του από άχρηστα αγροτικά παραπροϊόντα, όπως χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια, διαφόρων ειδών σπόρους, ακόμη και από ζωικά λίπη. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την τροφοδοσία επιφανειακών κυρίως οχημάτων ως υποκατάστατο του diesel κίνησης. «Καθαρό» βιοντίζελ ή σε μείγμα με υψηλής ποιότητας πετρελαϊκό ντίζελ χρησιμοποιείται στην Ευρώπη (Γερμανία, Αυστρία, Γαλλία, Βέλγιο, Ιταλία, Τσεχία κ.ά.), και στην Βόρεια Αμερική (Η.Π.Α., Καναδά). Πρόκειται για ένα καύσιμο που η χρήση του αυξάνεται διεθνώς ολοένα και περισσότερο.

Το Βιοντίζελ μπορεί να αναμειχθεί σε οποιαδήποτε αναλογία με το συμβατικό ορυκτό diesel (πετρέλαιο κίνησης). Για παράδειγμα το καύσιμο B20 υποδηλώνει την ανάμιξη 20% βιοντίζελ με το υπόλοιπο ποσοστό συμβατικό diesel. Το βιοντίζελ έχει καταχωρηθεί ως καύσιμο και πρόσθετη ουσία καυσίμων από το Environmental Protection Agency (EPA) της Αμερικής και ανταποκρίνεται στα πρότυπα καθαρού diesel που καθιερώνονται από το Air Resources Board (CARB) της πολιτείας της California, την περισσότερο ευαισθητοποιημένη πολιτεία της Αμερικής σε θέματα ατμοσφαιρικών ρύπων. Ακόμη και το χωρίς προσμίξεις (100 τοις εκατό) βιοντίζελ έχει υποδειχθεί ως εναλλακτικό καύσιμο από το τμήμα ενέργειας (DOE) και το αμερικανικό υπουργείο συγκοινωνιών (DOT).

Τα κύρια συστατικά των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών είναι οι τριακυλογλυκερόλες (TAG) που η κοινή τους ονομασία είναι τριγλυκερίδια. Χημικώς οι TAG είναι εστέρες των λιπαρών οξέων (Fatty Acids, FA) με τη γλυκερόλη (1,2,3 – προπανοτριόλη), η οποία επίσης συχνά ονομάζεται γλυκερίνη. Οι TAG των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών τυπικά περιέχουν αρκετά διαφορετικά FA. Έτσι διαφορετικά FA μπορούν να συνδεθούν στο σκελετό της γλυκερόλης. Τα διαφορετικά αυτά FA που περιέχονται στις TAG (ή ακριβέστερα η σύσταση σε FA) συνιστούν ένα είδος ταυτότητας ή δακτυλικού αποτυπώματος του λιπαρού ελαίου. Επειδή διαφορετικά FA έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες το προφίλ σε FA είναι η πιο σημαντική παράμετρος που επιδρά στις απαντόμενες ιδιότητες ενός φυτικού ελαίου ή ζωικού λίπους.

Για την παραγωγή του Βιοντίζελ τα λιπαρά οξέα των παραπάνω πηγών (των φυτικών ελαίων και των ζωικών λιπών) υπόκεινται σε μια χημική αντίδραση που ονομάζεται μετεστεροποίηση. Σε αυτή την αντίδραση, τα φυτικά έλαια ή τα ζωικά λίπη αντιδρούν υπό την παρουσία ενός καταλύτη (συνήθως μια βάση), με μια αλκοόλη (συνήθως μεθανόλη) προς παραγωγή των αλκυλεστέρων (ή για την μεθανόλη, των μεθυλεστέρων) των λιπαρών οξέων, μείγμα των οποίων περιέχεται στα μητρικά φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη. Η αντίδραση παραγωγής του βιοντίζελ περιγράφεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Η αντίδραση μετεστεροποίησης. Το R αναφέρεται σε διαφορετικές αλυσίδες λιπαρών οξέων. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντίζελ είναι συνήθως μεθανόλη (R' = CH<sub>3</sub>)



Το Βιοντίζελ μπορεί να παραχθεί από μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών. Σε αυτές περιλαμβάνονται όπως προαναφέρθηκε τα πιο κοινά λιπαρά έλαια ( π.χ. σογιέλαιο, βαμβακέλαιο, φυστικέλαιο, ελαιοκράμβη, ηλιέλαιο, κροκέλαιο, φοινικέλαιο) και ζωικά λίπη (συνήθως ανεπεξέργαστα λίπη -tallow- αλλά και ανακυκλωμένα –yellow grease), καθώς και λίπη από απόβλητα (π.χ. χρησιμοποιημένα τηγανόλαδα). Η επιλογή των πρώτων υλών εξαρτάται πολύ από τη χώρα παραγωγής και τις εκεί αγροτικές καλλιέργειες. Από την ποιότητα και την προέλευση των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών, πιθανότατα θα απαιτούνται και αλλαγές στην διαδικασία παραγωγής.

Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως αλκοόλη γιατί είναι η φθηνότερη αλκοόλη, αν και άλλες αλκοόλες όπως η αιθανόλη ή η ισοπροπανόλη μπορούν να αποδώσουν ένα καύσιμο με καλύτερες ιδιότητες. Συχνά τα λαμβανόμενα προϊόντα ονομάζονται και μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων- fatty acid methyl esters (FAME) αντί για βιοντίζελ. Παρόλο που και άλλες αλκοόλες μπορούν να παράγουν κατά τον ορισμό βιοντίζελ, αν ορισμένες προδιαγραφές τηρούνται πιστά, μόνο οι μεθυλεστέρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοντίζελ.

Το βιοντίζελ συγκρινόμενο με το συμβατικό ορυκτό diesel έχει αρκετά διακριτά πλεονεκτήματα, επιπλέον από το να είναι πλήρως ανταγωνιστικό από τεχνικής άποψης και αυτά συνοπτικά είναι:

- 1) Προέλευση από ανανεώσιμες εγχώριες πηγές, με συνέπεια την ελάττωση της εξάρτησης από το ορυκτό πετρέλαιο και την διαφύλαξη των φυσικών του κοιτασμάτων.
- 2) Βιοδιασπασιμότητα. Σε περίπτωση διαφυγής δεν μολύνει το έδαφος, το υπέδαφος, τον υδροφόρο ορίζοντα, τις θάλασσες και τις λίμνες. Μείγμα βιοντίζελ σε ποσοστό 10% βιοαποικοδομείται 4 φορές ταχύτερα σε σχέση με το πετρελαϊκό diesel.
- 3) Την ελάττωση των περισσότερων ρύπων εξάτμισης (με την εξαίρεση των οξειδίων του αζώτου, NO<sub>x</sub>). Δεν περιέχει ενώσεις θείου. Έτσι, όταν καίγεται, δεν παράγεται διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή, και δεν παράγει τη χαρακτηριστική βαριά μυρωδιά του diesel. Λόγω

καλύτερης καύσης, τα καυσαέρια του περιέχουν λιγότερα σωματίδια και πρόδρομες ενώσεις της αιθάλης.

- 4) Υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, με συνέπεια την ασφαλέστερη φύλαξη και διαχείρισή του.
- 5) Άριστη λιπαντική ικανότητα, μια ιδιότητα που συνεχώς τονίζεται μετά την καθιέρωση του χαμηλού θείου καυσίμων τα οποία έχουν μειώσει κάθετα την λιπαντική ισχύ του ορυκτού diesel κίνησης. Με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων (1-2%) βιοντίζελ ως πρόσθετου, αποκαθίσταται αυτή η ιδιότητα όπως και το συναφές πρόβλημα της αντλίας καυσίμου.
- 6) Δε συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου μια και από το CO<sub>2</sub> που παράγεται κατά την καύση του αφαιρείται το CO<sub>2</sub> που δέσμευσαν τα φυτά από την τροπόσφαιρα κατά την φωτοσύνθεση (μηδενικός κύκλος του άνθρακα).
- 7) Η επιστημονική έρευνα επιβεβαιώνει ότι οι ρύποι εξάτμισης κινητήρα που καίει βιοντίζελ ασκούν λιγότερο επιβλαβή επίδραση στην υγεία του ανθρώπου από τα αντίστοιχα καύσιμα diesel πετρελαίου. Οι εκπομπές βιοντίζελ έχουν μειώσει τα επίπεδα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) και νίτρουποκατεστημένων ΠΑΥ ενώσεων που έχουν ενοχοποιηθεί ως καρκινογόνες.

Κάποια μειονεκτήματα σχετικά με το βιοντίζελ είναι η αναπόφευκτα υψηλότερη τιμή του, η οποία σε πολλές χώρες αντισταθμίζεται από νομοθετικές παρεμβάσεις και κανονισμούς υπό τη μορφή της ελάττωσης των φόρων και επιχορηγήσεων σε ποσοστό επί της παραγωγής και των αρχικών επενδύσεων. Επίσης η διαφορά στην τιμή αυτή μπορεί να μειωθεί με τη χρήση λιγότερο ακριβών πρώτων υλών όπως για παράδειγμα χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων.

Σχετικά με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του βιοντίζελ, μειονεκτήματα αποτελούν οι ελαφρώς αυξημένες εκπομπές σε NO<sub>x</sub>, η σταθερότητα του όταν εκτίθεται στον αέρα (οξειδωτική σταθερότητα) και οι ιδιότητες ροής του σε ψυχρό κλίμα.

Ο κύριος λόγος για τον οποίο τα εστεροποιημένα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη μετατρέπονται σε αλκυλεστέρες είναι ότι το κινηματικό ιξώδες του βιοντίζελ είναι πολύ κοντά σε αυτό του πετρελαϊκού diesel. Το υψηλό ιξώδες των μη-

μετεστεροποιημένων ελαίων και λιπών οδηγεί σε λειτουργικά προβλήματα στην μηχανή ανάφλεξης-συμπίεσης diesel όπως οι επικαθήσεις σε διάφορα τμήματα της μηχανής. Αν και υπάρχουν μηχανές και καυστήρες που μπορούν να χρησιμοποιήσουν μη μετεστεροποιημένα λίπη, η μεγάλη πλειοψηφία αυτών απαιτεί χαμηλού ιξώδους καύσιμο.

Η ιδιότητα του βιοντίζελ που είναι πολύ κοντά σε αυτή του πετρελαϊκού diesel είναι ο αριθμός κετάνης (cetane number), κλίμακα που εκφράζει την ποιότητα ανάφλεξης, αλλά ακόμη και άλλες πολύ σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να προσδιορίζονται είναι η ενθαλπία καύσης, το σημείο ροής, σημείο νέφης, το κινηματικό ιξώδες, η οξειδωτική σταθερότητα και η λιπαντική ικανότητα, παράμετροι της ποιότητας του καυσίμου που θα διευκρινιστούν παρακάτω.

## 2. Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΕΣ DIESEL.

Είναι γενικά γνωστό ότι τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη εξετάστηκαν ως καύσιμα diesel πολύ πριν από την ενεργειακή κρίση των δεκαετιών 1970 και 1980 και το ενδιαφέρον σε εναλλακτικά καύσιμα. Είναι επίσης γνωστό ότι ο Rudolf Diesel (1858 -1913) ο εφευρέτης της ομώνυμης μηχανής είχε δείξει αρκετό ενδιαφέρον για αυτά τα καύσιμα. Στο βιβλίο του *Die Entstehung des Dieselmotors (The development of the Diesel Engine)*, περιγράφει αρχικά πως η ιδέα του να φτιάξει μια μηχανή που να επιτρέπει μεγαλύτερο ποσό από τη θερμότητα που αποδίδει το καύσιμο να μετατρέπεται σε έργο, τον οδήγησε να παρατήσει τις σπουδές του από το Πολυτεχνείο του Μονάχου και να γίνει εφευρέτης (σημ. οι ατμομηχανές της εποχής εκμεταλλεύονταν μόνο το 6-10% της θερμότητας). Έπειτα στο βιβλίο του *Liquid Fuels*, αναφέρεται πως ήδη είχε γίνει χρήση φυτικών ελαίων ως καύσιμο στην έκθεση 4 μοντέλων πρωτοτύπων αυτοκινήτων του Παρισιού (1900) σε ένα μοντέλο που χρησιμοποιούσε φοινικέλαιο ο Otto. Σε δύο επίσης άρθρα (1, 2) ο ίδιος αναφέρει τα εξής: "Παρόμοια επιτυχή πειράματα έχουν επίσης γίνει και στο St. Petersburg με καστορέλαιο και ζωικά λίπη, και έχουν χρησιμοποιηθεί με εξαιρετικά αποτελέσματα". Και συνεχίζει: "Το γεγονός ότι λιπαρές πηγές φυτικής προέλευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν μπορεί να φαίνεται σήμερα μη σημαντικό (σημ. το 1912), αλλά τέτοια έλαια στην πορεία του χρόνου μπορεί να γίνουν της ίδιας σημασίας όπως είναι τα ορυκτά έλαια και ο γαιάνθρακας σήμερα. Κανείς δεν μπορεί να προβλέψει τι ρόλο θα παίξουν στις Αποικίες αργότερα. Σε κάθε περίπτωση αυτά μας επιτρέπουν να είμαστε ασφαλείς ότι δε θα υπάρχει έλλειψη τροφοδοσίας καυσίμου μηχανών στο μέλλον μια και η θερμότητα του ήλιου θα είναι συνέχεια διαθέσιμη για αγροτικές δραστηριότητες, ακόμα και όταν όλες οι φυσικές μας αποθήκες σε στερεά και υγρά καύσιμα εξαντληθούν."

Η ιδιοφυΐα του Diesel από τότε έχει επιβεβαιωθεί πολλές φορές μια και μέχρι το 1940 σε πολλές κυρίως Αφρικανικές αποικίες έγινε εκτενής χρήση τέτοιων καυσίμων ενώ φυτικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν στο Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο σαν καύσιμα ανάγκης, ενώ τα τελευταία 30-40 χρόνια η πετρελαϊκή κρίση αλλά και η θετική περιβαλλοντική επίπτωση που αναγνωρίστηκε από τη χρήση του βιοντίζελ το έκαναν το πρώτο εναλλακτικό υγρό καύσιμο με παγκόσμια χρήση και συνεχόμενη αυξανόμενη παραγωγή.

### 3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

#### 3.1 Θεωρία της αντίδρασης μετεστεροποίησης

##### Εισαγωγή

Τέσσερις μέθοδοι έχουν διερευνηθεί που ελαττώνουν το ιξώδες των φυτικών ελαίων και επιτρέπουν τη χρήση τους ως καύσιμα σε κοινές μηχανές diesel χωρίς προβλήματα. Ανάμιξη με το πετρελαϊκό diesel, πυρόλυση, μικρογαλακτοματοποίηση (ανάμιξη με διαλύτες) και η μετεστεροποίηση. Η μετεστεροποίηση είναι με διαφορά η πιο κοινή μέθοδος και η μόνη που οδηγεί σε προϊόντα γνωστά ως βιοντίζελ (αλκυλεστέρες).

Οι πιο κοινά παραγόμενοι εστέρες είναι οι μεθυλεστέρες εξαιτίας της πιο χαμηλής τιμής της μεθανόλης αλλά σε μερικές χώρες αυτό δεν ισχύει. Για παράδειγμα στη Βραζιλία η αιθυλική αλκοόλη είναι φτηνότερη και οι αιθυλεστέρες χρησιμοποιούνται ως καύσιμο. Επιπρόσθετα, εκτός από τη μεθανόλη και την αιθανόλη και άλλες αλκοόλες χαμηλού μοριακού βάρους έχουν διερευνηθεί ως προς τη δυνατότητα χρήσης τους για την παραγωγή βιοντίζελ. Οι ιδιότητες των εστέρων που παράγονται τότε δίνονται στο [Παράρτημα Α](#). Αντίστοιχα οι ιδιότητες των αλκοολών αυτών δίνονται στον [Πίνακα 1](#).

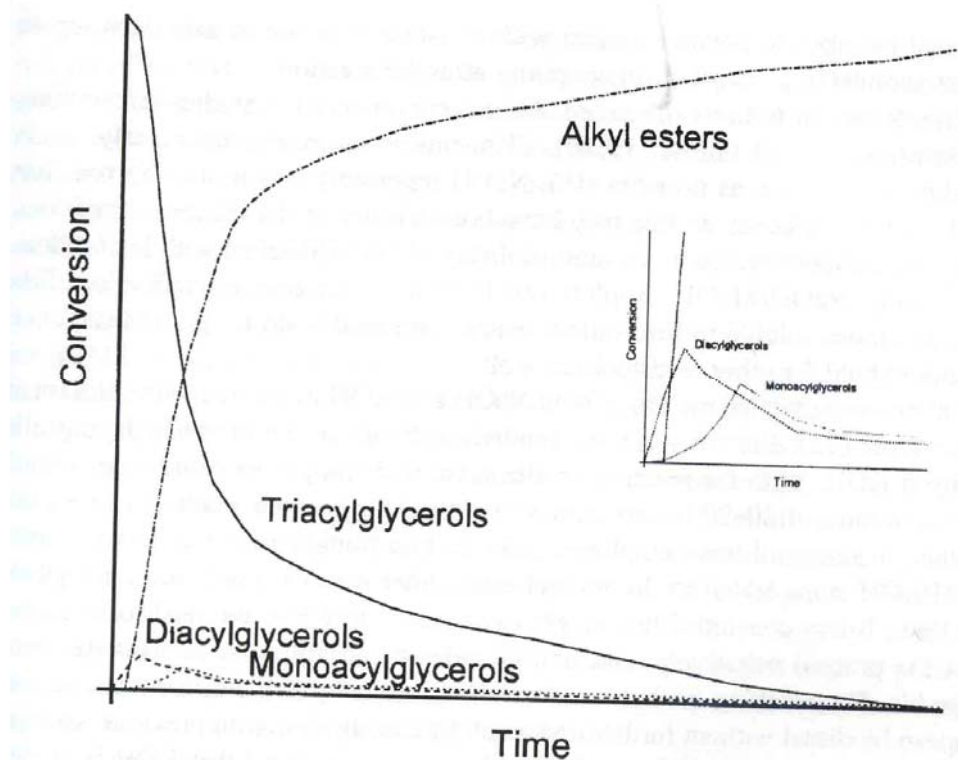
	Formula	Molecular weight	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Density (g/mL)
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.042	65	-93.9	0.7914 <sup>20/4</sup>
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.069	78.5	-117.3	0.7893 <sup>20/4</sup>
1-Propanol	CH <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	60.096	97.4	-126.5	0.8035 <sup>20/4</sup>
2-Propanol ( <i>iso</i> -Propanol)	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	60.096	82.4	-89.5	0.7855 <sup>20/4</sup>
1-Butanol ( <i>n</i> -Butanol)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	74.123	117.2	-89.5	0.8098 <sup>20/4</sup>
2-Butanol	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	74.123	99.5	—	0.8080 <sup>20/4</sup>
2-Methyl-1-propanol ( <i>iso</i> -butanol)	CH <sub>2</sub> OH-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	74.123	108	—	0.8018 <sup>20/4</sup>
2-Methyl-2-propanol ( <i>tert</i> -butanol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	74.123	82.3	25.5	0.7887 <sup>20/4</sup>

Πίνακας 1. Οι ιδιότητες των κύριων αλκοολών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντίζελ.

Πληροφορίες για διάφορα έλαια και ζωικά λίπη που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρώτες ύλες και τους εστέρες δίνονται επίσης στο [Παράρτημα Α](#).

Επιπρόσθετα με τα λιπαρά έλαια και τα ζωικά λίπη, άλλα υλικά όπως τα χρησιμοποιημένα τηγανόλαδα μπορεί να είναι επίσης κατάλληλα για την παραγωγή βιοντίζελ. Όμως πρέπει να γίνουν αλλαγές στη διαδικασία παραγωγής εξαιτίας της ύπαρξης υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων στο αρχικό αντιδρών μείγμα αλλά αυτά θα διευκρινιστούν παρακάτω. Επίσης παρακάτω θα αναφερθούν και άλλες εναλλακτικές πρώτες ύλες και διαδικασίες παραγωγής. Σε αυτήν τη παράγραφο περιγράφεται κυρίως η παραγωγή μέσω της μετεστεροποίησης από ραφιναρισμένα φυτικά έλαια.

Το κύριο σχήμα που περιγράφει τη διαδικασία είναι όπως αναφέρθηκε το Σχήμα 1. Στην αντίδραση μετεστεροποίησης παράγονται ως ενδιάμεσα δι- και μονογλυκερόλες. Το Σχήμα 2 περιγράφει ποιοτικά την πορεία μετατροπής αυτής ως προς το χρόνο της αντίδρασης. Πραγματικές λεπτομέρειες σε αυτό το σχήμα, όπως η τελική τάξη της συγκέντρωσης των γλυκεριδίων στο τέλος της αντίδρασης καθώς και τα μέγιστα των μόνο- και διγλυκεριδίων και των μονοακυλογλυκερολών μπορεί να ποικίλουν ανάλογα των συνθηκών της αντίδρασης. Η κλίμακα επίσης στο σχήμα θα διαφέρει αν εναλλακτικά συσχετιστεί η συγκέντρωση σε mol ανά λίτρο ως προς το χρόνο.



Σχήμα 2. Ποιοτική απεικόνιση της πορείας αντίδρασης της μετεστεροποίησης

Πολλές επισκοπήσεις σχετικά με την παραγωγή του βιοντίζελ μέσω της μετεστεροποίησης έχουν δημοσιευτεί (3-11). Επιπρόσθετα η παραγωγή του βιοντίζελ έχει γίνει το αντικείμενο μελέτης ενός μεγάλου αριθμού επιστημονικών δημοσιεύσεων. Γενικά η μετεστεροποίηση μπορεί να προχωρήσει με όξινη και βασική κατάλυση. Όμως όλες οι αναφορές συντείνουν στο ότι στην ομογενή κατάλυση, η αλκαλική κατάλυση (με τα υδροξείδια του νατρίου και του καλίου ή των αντίστοιχων αλκοξειδίων) είναι μια πολύ πιο γρήγορη διαδικασία από την όξινη κατάλυση (12-14).

Επιπρόσθετα από τον τύπο του καταλύτη (βασικό ή όξινο), παράμετροι οι οποίες μελετήθηκαν ήταν η αναλογία γραμμομορίων αλκοόλης προς φυτικό έλαιο, θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης, βαθμός ραφινάρισματος του ελαίου, και η επίδραση της υγρασίας και ελεύθερων λιπαρών οξέων (13). Για να δώσει τη μέγιστη απόδοση η μετεστεροποίηση θα πρέπει η αλκοόλη να είναι άνυδρη και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα του ελαίου κάτω από 0,5%. Η απουσία υγρασίας στην αντίδραση μετεστεροποίησης είναι σημαντική επειδή σύμφωνα με την αντίδραση υδρόλυσης:



οι σχηματιζόμενοι εστέρες μπορούν να υδρολυθούν προς ΕΛΟ. Επίσης οι τριακυλογλυκερόλες (επίσης εστέρες) αντιδρώντας με νερό μπορούν να δώσουν ελεύθερα λιπαρά οξέα. Στους 32°C το 99% της αντίδρασης μετεστεροποίησης έχει ολοκληρωθεί σε τέσσερις ώρες όταν χρησιμοποιείται ένας αλκαλικός καταλύτης (NaOH ή NaOMe) (13). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 60 °C έχοντας μια μοριακή αναλογία αλκοόλης/έλαιο 6:1, η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 1 ώρα δίνοντας μέθυλο ή βούτυλο εστέρες, αντίστοιχα. (13). Ακατέργαστα έλαια αν και χρησιμοποιούνται δίνουν χαμηλότερες αποδόσεις εξαιτίας κολλωδών και στερεών συσσωματωμάτων. Αυτές οι παράμετροι (60 °C και 6:1 μοριακή αναλογία) έχουν καθιερωθεί στην μετεστεροποίηση με μεθανόλη. Παρόμοιες αναλογίες έχουν αναφερθεί και σε προηγούμενη βιβλιογραφία. (15-18). Άλλες αλκοόλες όπως η αιθανόλη και η βουτανόλη απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες (75 και 114 °C αντίστοιχα) για να δώσουν τη μέγιστη απόδοση (13). Τα αλκοξείδια σε διάλυμα με την αντίστοιχη (από απευθείας αντίδραση του μετάλλου με την αλκοόλη ή μέσω της ηλεκτρόλυσης τηγμάτων αλάτων και την επακόλουθη αντίδραση με την αλκοόλη)

αλκοόλη έχουν το πλεονέκτημα έναντι των υδροξειδίων ότι δεν πραγματοποιείται η αντίδραση που παράγει νερό:



Έτσι το σύστημα μένει όσο το δυνατόν απαλλαγμένο από νερό. Αυτή η αντίδραση όμως που πραγματοποιείται κατά τη δημιουργία του αλκοξειδίου όταν χρησιμοποιούνται NaOH ή KOH ως καταλύτες. Οι καταλύτες αυτοί είναι υγροσκοπικοί και πρέπει να ληφθούν προφυλάξεις, όπως η δημιουργία ατμόσφαιρας αζώτου κατά τη φύλαξη τους για την αποφυγή της επαφής με υγρασία. Από αναφορές επίσης περιγράφεται ότι η γλυκερόλη που λαμβάνεται είναι καθαρότερη όταν χρησιμοποιούνται ως καταλύτες αλκοξείδια (19).

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί σε μελέτες μετεστεροποίησης βοδινού λίπους. (20-21). Τα FFA και πιο σημαντικά το νερό πρέπει να περιοριστούν όσο το δυνατόν περισσότερο (20). Το NaOH βρέθηκε πιο αποτελεσματικό από το αλκοξείδιο (20), πιθανόν όμως αυτό να οφείλεται στις συνθήκες της αντίδρασης. Η ανάδευση ήταν άλλος ένα πρωτεύον παράγοντας εξαιτίας της κακής διαλυτότητας του NaOH/MeOH με το βοδινό λίπος (21). Η χρήση αιθανόλης αύξησε την απόδοση εξαιτίας της καλύτερης διαλυτότητας στο βοδινό λίπος (22), μια παρατήρηση που ισχύει και για άλλες παρόμοιες πρώτες ύλες.

Άλλες μελέτες ανέφεραν τη ταυτόχρονη χρήση NaOH και KOH στην μετεστεροποίηση της ελαιοκράμβης (23). Πρόσφατη εργασία στην παραγωγή βιοντίζελ από χρησιμοποιημένα τηγανόλαδα ανέφερε τη χρήση KOH. Με την αντίδραση να πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, οι αποδόσεις ήταν της τάξης του 80-90% εντός 5 λεπτών, ακόμα και όταν χρησιμοποιήθηκαν στοιχειομετρικές αναλογίες μεθανόλης προς έλαιο (24).

Στις μετεστεροποιήσεις δυο σταδίων (με περισσότερα βήματα προσθήκης MeOH/KOH επιπλέον του αρχικού) οι αποδόσεις των εστέρων έφτασαν το 99%. Εξήχθη το συμπέρασμα ότι επίπεδα ΕΛΟ έως 3% δεν επηρεάζουν τη διαδικασία αρνητικά, και ότι συγκέντρωσεις φωσφορικών έως 300ppm (ολικού φωσφόρου ακριβέστερα) ήταν αποδεκτές. Ο λαμβανόμενος μεθυλεστέρας ικανοποιούσε τα ποιοτικά κριτήρια της Αυστρίας και της Ευρώπης χωρίς επιπλέον επεξεργασία. Σε μια μελέτη παρόμοια με προηγούμενη εργασία στην μετεστεροποίηση του σογιέλαιου



(12,13) βρέθηκε ότι η χρήση ΚΟΗ είχε καλύτερα αποτελέσματα από αυτά του ΝαΟΗ στην μετεστεροποίηση ζαφορέλαιου Τουρκικής προέλευσης (25). Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν 1% κ.β. ΚΟΗ στους  $69 \pm 1^\circ\text{C}$  με μια αναλογία 7:1 αλκοόλη προς φυτικό έλαιο, προς απόδοση 97,7% μεθυλεστέρα σε 18 λεπτά. Ανάλογα το φυτικό έλαιο και τα περιεχόμενα λιπαρά οξέα τα οποία επηρεάζουν τα ΕΛΟ, πρέπει να γίνουν τροποποιήσεις στην μοριακή αναλογία της αλκοόλης προς το έλαιο ή/και την ποσότητα του καταλύτη που απαιτείται όπως τη βασική μετεστεροποίηση του ελαίου *Brassica carinata* (26).

Θεωρητικά, η μετεστεροποίηση είναι μια αντιστρεπτή αντίδραση, αν και στην παραγωγή των αλκυλεστέρων των φυτικών ελαίων δηλ του βιοντίζελ, η αντίστροφη αντίδραση δεν πραγματοποιείται, ή είναι αμελητέα εξαιτίας του σχηματισμού της γλυκερόλης που δεν είναι διαλυτή με το κύριο προϊόν, εξαιτίας δηλαδή της δημιουργίας ενός συστήματος δύο φάσεων. Η μετεστεροποίηση του σογιέλαιου με μεθανόλη ή 1-βουτανόλη αναφέρθηκε να γίνεται (27) με ψεύδο-πρώτης τάξης ή με δευτέρας τάξης κινητική, ανάλογα με την μοριακή αναλογία της αλκοόλης/προς έλαιο (30:1, ψεύδο-πρώτης τάξης, 6:1 δευτέρας τάξης, καταλύτης NaOBu), ενώ η αντίστροφη αντίδραση ήταν δευτέρας τάξης (27). Όμως οι αρχικά αναφερόμενες κινητικές (26) επανεξετάστηκαν (28-31) και βρέθηκαν διαφορές. Η μεθανόλυση του ηλιέλαιου σε μια μοριακή αναλογία μεθανόλη/ηλιέλαιο 3:1 αναφέρθηκε να ξεκινά με κινητική δευτέρας τάξης αλλά τότε η τάξη της κινητικής βρέθηκε να ελαττώνεται εξαιτίας του σχηματισμού της γλυκερόλης. (28). Αρχικά προτάθηκε μια σύγχρονη ως προς και τις τρεις θέσεις των τριακυλογλυκερολών προς τρεις αλκυλεστέρες μεταθετική αντίδραση (27), καθώς μέρος της αντίδρασης φαινόταν μη εφικτό διαφορετικά, ενώ δεν ακολουθείται κινητική δευτέρας τάξης, και ότι φαινόμενα αναμιξιμότητας (28-31) παίζουν ένα καθοριστικό ρόλο. Ο λόγος είναι ότι τα φυτικά έλαια και η μεθανόλη δεν είναι πλήρως αναμίξιμα. Τα φαινόμενα αναμιξιμότητας δημιουργούν μια φάση υστέρησης στο σχηματισμό των μεθυλεστέρων όπως παρουσιάζεται ποιοτικά στο Σχήμα 2. Ο σχηματισμός της γλυκερόλης από τριακυλογλυκερόλες προχωρούν σε στάδια μέσω των δι και μόνοακυλογλυκερολών, με το σχηματισμό ενός μορίου αλκυλεστέρα λιπαρού οξέος σε κάθε στάδιο. Από την παρατήρηση ότι οι διάκυλογλυκερόλες φτάνουν σε μέγιστο συγκέντρωσης πριν από τις μονοακυλογλυκερόλες, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το τελευταίο βήμα του σχηματισμού της γλυκερόλης από τις μονοακυλογλυκερόλες, προχωρεί πολύ πιο

γρήγορα από το σχηματισμό των μονοακυλογλυκερολών από τις διακυλογλυκερόλες. (32).

Η προσθήκη συνδιαλυτών όπως ο THF, ή ο MTBE, στην αντίδραση μεθανόλυσης αναφέρθηκε να επιταχύνει σημαντικά τη μεθανόλυση των λιπαρών ελαίων σαν ένα αποτέλεσμα αύξησης της διαλυτότητας της μεθανόλης στο έλαιο σε μια ταχύτητα συγκρίσιμη με αυτή της βουτανόλυσης. (30-35). Αυτό γίνεται για να ξεπεραστεί η περιορισμένη αναμιξιμότητα της αλκοόλης και του ελαίου στο αρχικό στάδιο της αντίδρασης, δημιουργώντας μια φάση. Αυτή η τεχνική είναι εφαρμόσιμη για χρήση και σε άλλες αλκοόλες καθώς και για την όξινα-καταλύομενη προεπεξεργασία πρώτων υλών με υψηλά FFA. Όμως οι μοριακές αναλογίες αλκοόλης προς έλαιο και άλλων παραμέτρων διαφοροποιούνται ανάλογα με τη χρήση συνδιαλυτών. Υπάρχει επίσης μια αυξημένη πολυπλοκότητα στην ανάκτηση και ανακύκλωση του συνδιαλύτη, αν και αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με επιλογή συνδιαλύτη με σημείο ζέσεως κοντά σε αυτό της αλκοόλης. Επίσης υπάρχουν και κίνδυνοι τοξικότητας σε περίπτωση χρησιμοποίησης των πιο κοινών συνδιαλυτών THF και MTBE.

Άλλες επιλογές για την επιτάχυνση της μετεστεροποίησης είναι τα μικροκύματα (36) ή η ακτινοβολία με υπέρηχους (37, 38). Παραγοντική ανάλυση και ανάλυση της συσχέτισης εφαρμόστηκαν σε διαφορετικά συστήματα παραγωγής (39) επίσης συζητούνται στην επόμενη παράγραφο. Μια συνεχούς ροής διαδικασία για την παραγωγή μεθυλεστέρων με αποδόσεις >98% έχει αναφερθεί. (40, 41) καθώς και ασυνεχείς (δύο σταδίων) διαδικασίες με ένα συνολικό λόγο μεθανόλη:ακυλογλυκερόλες 4:3 (42). Άλλα βασικά υλικά όπως τα αλκυλογουανίδια, τα οποία ακινητοποιούνται ή ενσωματώνονται σε διάφορα στερεά όπως το πολυστυρένιο και οι ζεόλιθοι (43), επίσης καταλύουν την μετεστεροποίηση. Τέτοια συστήματα μπορεί να επιτρέπουν ευκολότερη ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη.

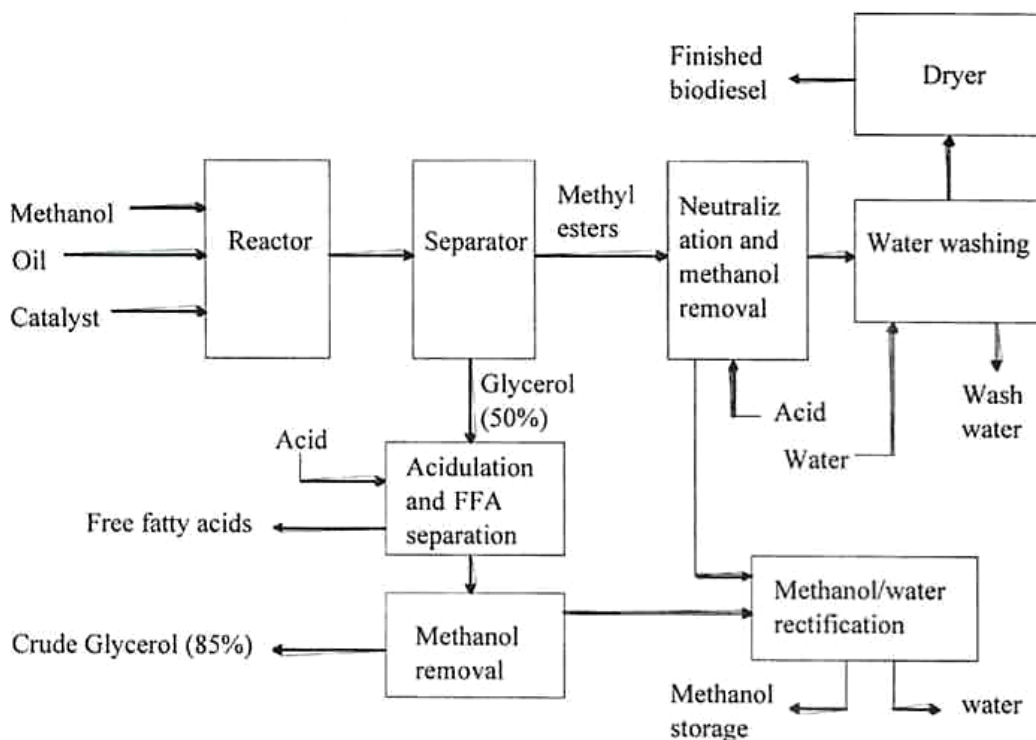
## **3.2 Βιομηχανική παραγωγή του Βιοντίζελ**

### 3.2.1 Βασικά καταλύομενη μετεστεροποίηση

Η χημεία που περιγράφηκε παραπάνω αποτελεί τη βάση για τη βιομηχανική παραγωγή του βιοντίζελ. Επίσης, η μέθοδος παραγωγής του βιοντίζελ και η ποιότητά του συσχετίζονται άμεσα. Η διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για το ραφινάρισμα

των πρώτων υλών και για την μετατροπή τους σε βιοντίζελ καθορίζουν αν το καύσιμο τελικά θα τηρεί τις συγκεκριμένες ισχύουσες προδιαγραφές. Σε αυτή την παράγραφο περιγράφεται περιληπτικά η επεξεργασία και παραγωγή του Βιοντίζελ και πως αυτά καθορίζουν την ποιότητα. Επειδή στις Η.Π.Α. αυτές οι διαδικασίες έχουν μελετηθεί εκτενώς για την αντίδραση του σογιέλαιου ή χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων με την μεθανόλη και εφαρμόζεται η τυποποίηση βιοντίζελ (standard) ποιότητας ASTM D 6751-02 θα γίνει αναφορά ως προς αυτές.

Για την βασικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση το Σχήμα 3 δείχνει ένα διαγραμματικό τρόπο των διαδικασιών που εμπλέκονται για την παραγωγή βιοντίζελ από πρώτες ύλες χαμηλές σε FFA. Αυτές συμπεριλαμβάνουν σογιέλαιο, ελαιοκράμβη, και το μεγαλύτερο ποσοστό των απόβλητων ελαίων εστιατορίων. Η αλκοόλη, ο καταλύτης και το έλαιο ενώνονται σε ένα αντιδραστήρα και αναδεύονται για μια περίπου ώρα στους 60 °C. Μικρότερες μονάδες χρησιμοποιούν αναδεδυμένους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch αντιδραστήρες), αλλά οι περισσότερες μεγάλες μονάδες (παραγωγή >4 εκατομμύρια λίτρα το χρόνο) χρησιμοποιούν συνεχούς λειτουργίας αντιδραστήρες ή αυλωτούς αντιδραστήρες (45).



Σχήμα 3. Διάγραμμα διαδικασιών στην παραγωγή βιοντίζελ.

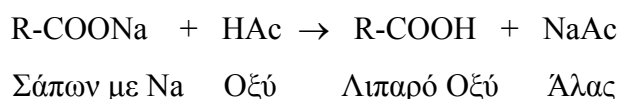
Η αντίδραση γίνεται συχνά σε δύο στάδια όπου αρχικά περίπου το 80% της αλκοόλης και ο καταλύτης προστίθεται στο έλαιο σε ένα πρώτο στάδιο του CSTR. Το υπόλοιπο του 20% της αλκοόλης και του καταλύτη προστίθεται σε ένα δεύτερο αντιδραστήρα. Αυτό το σύστημα παρέχει μια πλήρη (σχεδόν ποσοτική) αντίδραση με χαρακτηριστικό τη χρησιμοποίηση λιγότερης αλκοόλης από τα συστήματα ενός βήματος.

Μετά την αντίδραση, η γλυκερόλη απομακρύνεται από τους μεθυλεστέρες. Εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητας της γλυκερόλης στους εστέρες, αυτός ο διαχωρισμός γίνεται γρήγορα και μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε μια δεξαμενή καθίζησης είτε με φυγόκεντρο. Η περίσσεια της αλκοόλης τείνει να είναι ένας διαλυτοποιητής του συστήματος των δυο φάσεων και μπορεί να καθυστερήσει τον διαχωρισμό. Όμως η περίσσεια της μεθανόλης δεν απομακρύνεται από την αντίδραση μέχρι να διαχωριστούν οι εστέρες και η γλυκερόλη εξαιτίας της ανησυχίας για αντιστροφή της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Νερό μπορεί να προστεθεί στο προϊόν της αντίδρασης στο τέλος για τη βελτίωση του διαχωρισμού από τη γλυκερόλη (44, 46).

Ορισμένοι ερευνητές (47-52) δηλώνουν ότι είναι πιθανόν να μπορεί να γίνει η αντίδραση του ελαίου και της μεθανόλης χωρίς καταλύτη, κάτι που δίνει τη δυνατότητα παράκαμψης του σταδίου καθαρισμού με νερό. Όμως απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλη περίσσεια της μεθανόλης. Η δυσκολία αναπαραγωγής και επιβεβαίωσης της κινητικής της αντίδρασης άλλων ερευνητών αναφέρθηκε (50) και αποδόθηκε σε καταλυτική επίδραση των επιφανειών των δοχείων αντίδρασης. Παρατηρήθηκε επίσης ότι αυτά τα αποτελέσματα μεγεθύνθηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Με την μείωση των αποτελεσμάτων των επιφανειακών αντιδράσεων όταν ελαττώνεται η επιφάνεια του αντιδραστήρα προς τον όγκο του προκαλούνται προβλήματα στην αντίδραση. Ο Kreutzer (53) περιέγραψε πως υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις (90bar, 240°C) μπορούν να μετεστεροποιήσουν τα λίπη χωρίς την προηγούμενη απομάκρυνση ή τροποποίηση των ΕΛΟ. Όμως οι περισσότερες μονάδες παραγωγής βιοντίζελ χρησιμοποιούν χαμηλότερες θερμοκρασίες, σχεδόν ατμοσφαιρικές πιέσεις και μακρύτερους χρόνους αντίδρασης για να ελαττώσουν το κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού.

Επιστρέφοντας στο Σχήμα 3, μετά το διαχωρισμό από τη γλυκερόλη, οι μεθυλεστέρες εισέρχονται σε ένα στάδιο ουδετεροποίησης διαμέσου αρχικά μιας έκπλυσης με μεθανόλη, συνήθως μέσω διαπίδυσης κενού (flash vacuum) ή με εξάτμιση από

στρώμα κατάπτωσης (falling film evaporator), πριν από το ξέπλυμα με το νερό. Οξύ προστίθεται στο προϊόν βιοντίζελ για την εξουδετέρωση υπολείμματος καταλύτη και για την απομάκρυνση σάπωνος που πιθανόν να σχηματίστηκε κατά την αντίδραση. Οι σάπωνες αντιδρούν τότε με το οξύ προς σχηματισμό υδατοδιαλυτών αλάτων σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Τα άλατα θα απομακρυνθούν κατά το ξέπλυμα με νερό και τα FFA θα παραμείνουν στο βιοντίζελ. Το βήμα του ξεπλύματος με νερό αποσκοπεί στην απομάκρυνση κάθε εναπομείναντος ίχνους καταλύτη, σάπωνος, αλάτων μεθανόλης ή ελεύθερης γλυκερόλης από το βιοντίζελ. Η εξουδετέρωση πριν το ξέπλυμα, ελαττώνει τον όγκο νερού που απαιτείται και ελαττώνει την τάση σχηματισμού γαλακτωμάτων όταν προστίθεται το νερό έκπλυσης στο βιοντίζελ. Μετά από το στάδιο καθαρισμού, η υγρασία απομακρύνεται από το βιοντίζελ μέσω ενός συστήματος vacuum flash.

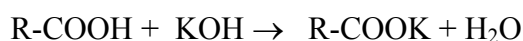
Η εκρέουσα φάση της γλυκερόλης που φεύγει από το διαχωριστή είναι μόνο περίπου 50% γλυκερόλη. Περιέχει κάποια ποσότητα από την περίσσεια της μεθανόλης και το μεγαλύτερο μέρος του καταλύτη και του σάπωνος. Σε αυτή τη μορφή η γλυκερόλη έχει μικρή αξία και η διαχείριση της ως απόβλητο είναι δύσκολη. Το περιεχόμενο της σε μεθανόλη την καθιστούν τοξικό απόβλητο. Το πρώτο βήμα στο ραφινάρισμα της γλυκερόλης είναι συνήθως η προσθήκη οξέος για την απομάκρυνση των σαπώνων σε ΕΛΟ και των αλάτων. Τα ΕΛΟ δεν είναι διαλυτά στη γλυκερόλη και αναδύονται στην κορυφή όπου απομακρύνονται και ανακυκλώνονται. Οι Mittelbach και Koncar (53) περιέγραψαν μια διαδικασία εστεροποίησης αυτών των εστέρων και επιστροφής τους στο αντιδρών ρεύμα της αντίδρασης. Τα άλατα παραμένουν με τη γλυκερόλη, αν και ανάλογα με τα παρόντα χημικά είδη, κάποια κατακρυμνίζονται. Μια συχνή επιλογή είναι η χρησιμοποίηση ΚΟΗ, ως αντιδρών καταλύτης και φωσφορικού οξέος για την εξουδετέρωση έτσι ώστε το προκύπτον άλας φωσφορικό κάλιο να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα. Μετά την οξίνιση και το διαχωρισμό των ΕΛΟ, η μεθανόλη από τη γλυκερόλη απομακρύνεται μέσω ενός vacuum flash ή κάποιου άλλου εξατμιστή. Σε αυτό το σημείο η γλυκερόλη πρέπει να έχει μια καθαρότητα γύρω στο 85% και συνήθως πουλιέται σε ραφιναριστήριο γλυκερόλης. Εκεί η

γλυκερόλη αποκτά καθαρότητα 99,5-99,7 % χρησιμοποιώντας απόσταξη σε κενό ή διαδικασίες ιοντοανταλλαγής.

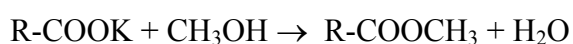
Η μεθανόλη που απομακρύνεται από το μεθυλεστέρα και τη γλυκερόλη, έχει την τάση να συνδέεται με ποσότητες νερού που πιθανόν εισέρχονται στη διαδικασία. Αυτό το νερό πρέπει να απομακρυνθεί σε μια αποστακτική κολώνα πριν η μεθανόλη επιστραφεί στη διαδικασία. Αυτό το βήμα είναι πιο δύσκολο εάν χρησιμοποιηθεί μια αλκοόλη όπως η αιθανόλη ή η ισοπροπανόλη που σχηματίζει αζεοτροπικό μείγμα με το νερό. Τότε ένας "μοριακός ηθμός" χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του νερού.

### 3.2.2 Όξινα Καταλύσιμη Προεπεξεργασία

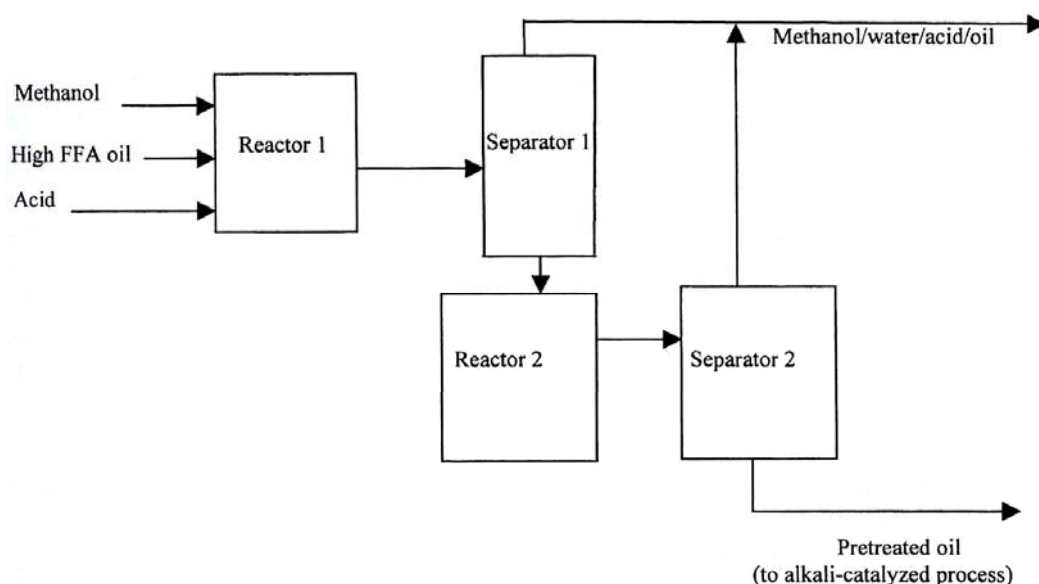
Ειδικές διαδικασίες απαιτούνται όταν το έλαιο ή το λίπος περιέχει σημαντικές ποσότητες FFA. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια συνήθως περιέχουν 2-7% FFA και τα ζωικά λίπη περιέχουν 5-30% FFA. Μερικές πρώτες ύλες πολύ χαμηλής ποιότητας όπως trap grease μπορούν να περιέχουν έως και 100% FFA. Όταν ένας βασικός καταλύτης προστίθεται σε τέτοιες ύλες, τα FFA αντιδρούν με τον καταλύτη προς σχηματισμό σάπωνος και νερού όπως φαίνεται με την παρακάτω αντίδραση:



Σε συγκεντρώσεις μέχρι το 5% σε FFA, η αντίδραση μπορεί να καταλύεται ικανοποιητικά με βασική καταλύση, αλλά επιπλέον καταλύτης θα πρέπει να προστεθεί για την αναπλήρωση αυτού που αντέδρασε στην παραπάνω αντίδραση σαπωνοποίησης. Ο παραγόμενος σάπων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ή απομακρύνεται με τη γλυκερόλη ή ξεπλένεται στο στάδιο του ξεπλύματος με νερό. Όταν το επίπεδο των ΕΛΟ είναι μεγαλύτερο από 5%, ο σάπωνας που παράγεται δυσχεραίνει το διαχωρισμό της γλυκερόλης από τον μεθυλεστέρα και συμβάλει στο σχηματισμό γαλακτώματος κατά τη διάρκεια ξεπλύματος με νερό. Για αυτές τις περιπτώσεις, ένας όξινος καταλύτης όπως το θειικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εστεροποίηση των ΕΛΟ προς μεθυλεστέρες κατά την αντίδραση:



Η διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μια προεπεξεργασία για την μετατροπή των FFA σε μεθυλεστέρες και έτσι στη μείωση της περιεκτικότητας σε FFA (Σχήμα 4). Έπειτα το χαμηλό σε περιεκτικότητα FFA επεξεργασμένο έλαιο μπορεί να μετεστεροποιηθεί με ένα αλκαλικό καταλύτη για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε εστέρες. (55).



Σχήμα 4. Διαδικασία προεπεξεργασίας πρώτων υλών με υψηλά επίπεδα FFA.

Όπως φαίνεται στην αντίδραση σχηματίζεται νερό και αν αυτό παραμείνει στην αντίδραση την σταματάει πολύ πριν αυτή ολοκληρωθεί. Προτάθηκε (56) να γίνεται διαχωρισμός της (περίσσειας) αλκοόλης από το προεπεξεργασμένο έλαιο μετά την αντίδραση. Απομάκρυνση αυτής της αλκοόλης επίσης απομακρύνει την ποσότητα του παραγόμενου νερού κατά την εστεροποίηση και επιτρέπει έτσι ένα δεύτερο βήμα εστεροποίησης αυξάνοντας την απόδοσή της, ή εναλλακτικά μπορεί να συνεχιστεί η διαδικασία της (βασικά καταλυόμενης) μετεστεροποίησης. Το μείγμα αλκοόλης – νερού επίσης θα περιέχει μια ποσότητα διαλυμένων ελαίων και FFA που πρέπει να απομακρυνθούν και να επανεπεξεργαστούν. Προεπεξεργασία με μια όξινη ιονανταλλακτική ρητίνη έχει επίσης περιγραφεί (57). Ακόμη αναφέρθηκε (58, 59) ότι η όξινα καταλυόμενη εστεροποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ από χαμηλής ποιότητας παραπροϊόντα της βιομηχανίας ραφινάρισματος ελαίων, όπως τα απόνερα σαπώνων (soapstock) που παράγουν. Αυτά είναι ένα μείγμα

νερού σαπώνων και ελαίου που αφυδατώνονται σαπονοποιούνται και μετά εστεροποιούνται με μεθανόλη ή κάποια άλλη απλή αλκοόλη, χρησιμοποιώντας ένα ανόργανο οξύ ως καταλύτη. Η διαδικασία στηρίζεται στην μεγάλη περίσσεια της αλκοόλης και το κόστος ανάκτησης αυτής καθορίζει το επιτεύξιμο της διαδικασίας.

### 3.2.3 Ποιότητα καυσίμου

Το κύριο κριτήριο για την ποιότητα του βιοντίζελ είναι η συμφωνία ως προς τις αντίστοιχες προδιαγραφές (standard). Αυτές παρατίθενται στο παράρτημα Β. Γενικά η ποιότητα του καυσίμου μπορεί να επηρεαστεί από αρκετούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της ποιότητας των πρώτων υλών, το περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα των ελαίων ή λιπών, η διαδικασία παραγωγής, τα υπόλοιπα υλικά που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία, και οι μετά-παραγωγής παράμετροι.

Όταν οι προδιαγραφές τηρούνται, το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες σύγχρονες (diesel) μηχανές χωρίς τροποποιήσεις ενώ διατηρείται η αξιοπιστία και ο διάρκεια της καλής λειτουργίας τους. Ακόμη και με χρήση μίγματος βιοντίζελ σε μικρή αναλογία προς το πετρελαϊκό diesel, το βιοντίζελ θα πρέπει να τηρεί τις προδιαγραφές. Αν και κάποιες ιδιότητες όπως ο αριθμός κετάνης και η πυκνότητα, αντικατοπτρίζουν τις ιδιότητες των ενώσεων που από αυτές συντέθηκε το βιοντίζελ, άλλες ιδιότητες αποτελούν δείκτες της ποιοτικής παραγωγής. Γενικά οι παράμετροι που δίνονται στο πρότυπο ASTM 6751 ορίζονται από τους επιμέρους ελέγχους της ASTM, και αυτά των προδιαγραφών EN 14214 από άλλα Ευρωπαϊκά ή διεθνή (ISO) πρότυπα. Όμως, άλλοι μέθοδοι ελέγχου, όπως αυτοί που αναπτύσσονται από επαγγελματικούς οργανισμούς ελαιοχημικών όπως ο American Oil Chemists' Society (AOCS), μπορεί επίσης να είναι κατάλληλοι ή στην πραγματικότητα περισσότερο κατάλληλοι γιατί αναπτύχθηκαν για λίπη και έλαια και όχι για πετροχημικά προϊόντα σαν αυτά που εξετάζονται στους ελέγχους της ASTM. Σε αυτή την παράγραφο θα εξεταστούν τα πιο σημαντικά θέματα που εξασφαλίζουν την ποιότητα του βιοντίζελ όπως συνδέεται με παραμέτρους από την παραγωγή και μερικές μετά την παραγωγή.



### 3.2.4 Παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα από την παραγωγή

Το πιο σημαντικό θέμα κατά την παραγωγή του βιοντίζελ είναι ο βαθμός ολοκλήρωσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Η βασική χημική διεργασία που αναφέρθηκε παρουσιάζεται στο σχήμα 2 με την αντίδραση να προχωράει κατά βήματα από τις τριακυλ-γλυκερόλες προς τη γλυκερόλη και τους αλκυλεστέρες με την παραγωγή σε κάθε βήμα ενός μορίου αλκυλεστέρα λιπαρού οξέος.

Ακόμη και στην πιο μεγάλο βαθμό ολοκλήρωσης αντίδρασης στην πράξη, μικρές ποσότητες τρι- δι και μονοακυλογλυκερόλες θα παραμένουν στο προϊόν βιοντίζελ. Το ποσοστό των γλυκερολών που παραμένουν ως ακυλογλυκερόλες ονομάζεται δεσμευμένη γλυκερόλη. Όταν στη δεσμευμένη γλυκερόλη προστίθεται η ελεύθερη γλυκερόλη το άθροισμα που προκύπτει είναι γνωστό ως ολική γλυκερόλη. Όρια για τη δεσμευμένη και ολική γλυκερόλη συνήθως συμπεριλαμβάνονται στις προδιαγραφές του βιοντίζελ. Για παράδειγμα, η κατά ASTM D 6751 απαίτηση είναι <0.24% ολική γλυκερόλη στο τελικό προϊόν βιοντίζελ όπως προσδιορίζεται με χρήση αέριας χρωματογραφίας (GC) και περιγράφεται στην οδηγία ASTM D 6584. Λόγω του ότι η αναλογία της γλυκερόλης στο αρχικό έλαιο είναι συνήθως 10.5%, αυτό το επιτρεπτό όριο ανταποκρίνεται σε απόδοση της μετεστεροποίησης κατά 97.7%. Το επίπεδο της ολικής γλυκερόλης μπορεί να προσδιοριστεί και με άλλες μεθόδους όπως η υγρή χρωματογραφία υψηλής αποδόσεως (HPLC) (π.χ. AOCS συνιστώμενη πρακτική Ca 14b-96: Quantification of Free Glycerol in Selected Glycerides and Fatty Acid Methyl Esters by HPLC with laser light-scattering detection) ή με μια χημική διαδικασία τέτοια όπως περιγράφεται στο AOCS Official Method Ca 14-56 (Total and Combined Glycerol Iodometric Method). Όμως μόνο οι διαδικασίες με GC είναι αποδεκτές για την εξέταση συμφωνίας ή μη συμφωνίας με τις προδιαγραφές.

*Ελεύθερη Γλυκερόλη.* Η γλυκερόλη είναι σχεδόν αδιάλυτη ως προς το βιοντίζελ και έτσι εύκολα απομακρύνεται με καθίζηση ή με φυγοκέντριση. Η ελεύθερη γλυκερόλη μπορεί να παραμείνει ως αιωρούμενα σταγονίδια ή σε πολύ μικρές (ιχνο)ποσότητες ως διαλυτό υπόλειμμα στο βιοντίζελ. Οι αλκοόλες μπορούν να δράσουν ως συνδιαλύτες για να αυξήσουν τη διαλυτότητα της γλυκερόλης στο βιοντίζελ. Η μεγαλύτερη ποσότητα της γλυκερόλης που θα παρέμενε απομακρύνεται στο στάδιο

ξεπλύματος με νερό. Έτσι το ξεπλυμένο με νερό καύσιμο βιοντίζελ είναι πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε γλυκερόλη ειδικά αν χρησιμοποιηθεί ζεστό νερό. Το βιοντίζελ που λαμβάνεται ως προϊόν απόσταξης έχει μεγαλύτερο πρόβλημα με προσμίξεις γλυκερόλης που μπορούν να συν-αποσταχθούν με αυτό. Καύσιμο με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερη γλυκερόλη θα έχει συνήθως το πρόβλημα της καθίζησης αυτής της γλυκερόλης δημιουργώντας ένα πολύ παχύρρευστο υγρό που μπορεί να μπλοκάρει τα φίλτρα καυσίμου και να δημιουργήσει προβλήματα καύσης στην μηχανή.

*Υπολειμματική Αλκοόλη και Υπολειμματικός Καταλύτης.* Εξαιτίας του ότι αλκοόλες όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, όπως και οι αλκαλικοί καταλύτες είναι πιο διαλυτοί στην πολική φάση της γλυκερόλης το μεγαλύτερο μέρος τους θα απομακρυνθεί κατά το διαχωρισμό της γλυκερόλης από τους εστέρες. Όμως το βιοντίζελ περιέχει 2-4% μεθανόλη έπειτα από το διαχωρισμό προερχόμενο κύρια από την περίσσεια σε αλκοόλη – περίπου 40% για τις περισσότερες διαδικασίες παραγωγής. Οι περισσότεροι αντιδραστήρες θα ανακτήσουν αυτή την μεθανόλη χρησιμοποιώντας μια διαδικασία απόσταξης εν κενό (vacuum stripping process). Όση μεθανόλη απομείνει μετά από αυτό το στάδιο θα πρέπει να απομακρυνθεί στο στάδιο πλυσής με νερό. Έτσι η συγκέντρωση σε αλκοόλη θα πρέπει να είναι πολύ χαμηλή. Επιτρεπτό όριο της μεθανόλη σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 είναι 0.2%. αντίστοιχο όριο στο Αμερικάνικο πρότυπο ASTM δεν υπάρχει, όμως η απαίτηση στο όριο της τιμής του σημείου ανάφλεξης και στα δυο συστήματα πιστοποίησης περιορίζει έμμεσα την επιτρεπτή τιμή της υπολειμματικής αλκοόλης. Έτσι δοκιμές έδειξαν ότι μόνο 1 % μεθανόλη στο βιοντίζελ ρίχνει το σημείο ανάφλεξης από 170°C σε <40°C. Έτσι με το να εμπεριέχεται μια προδιαγραφή του σημείου ανάφλεξης στους 130°C, κατά τα πρότυπα του ASTM το όριο της επιτρεπτής συγκέντρωσης σε αλκοόλη είναι ουσιαστικά κάτω από 0.1%. Η ποσότητα της αλκοόλης που παραμένει στο καύσιμο γενικά είναι πολύ μικρή ώστε να δημιουργεί προβλήματα στη λειτουργία της μηχανής. Όμως η ταπείνωση του σημείου ανάφλεξης αποτελεί ένα κίνδυνο ασφαλείας αφού τότε το καύσιμο θα πρέπει να διαχειρίζεται ως βενζίνη (η οποία έχει χαμηλό σημείο ανάφλεξης) από ότι ως καύσιμο diesel.

Το περισσότερο από το υπόλειμμα του καταλύτη απομακρύνεται με τη γλυκερόλη . Όπως την αλκοόλη το υπόλειμμα αυτό πρέπει να απομακρυνθεί με το πλύσιμο του νερού. Αν και μια τιμή όριο δεν έχει θεσπιστεί υπό το ASTM αυτή μπαίνει έμμεσα

από το περιεχόμενο σε τέφρα θεικών αλάτων. Τα τελευταία δημιουργούν επικαθίσεις στη μηχανή και δημιουργούν υψηλή τριβή. Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14214 θέτει όρια στο ασβέστιο στο μαγνήσιο καθώς και στα αλκάλια νάτριο και κάλιο.

### 3.2.5 Παράγοντες μετά την παραγωγή

*Νερό και Τζημα.* Αυτοί οι δύο παράγοντες αφορούν κυρίως θέματα φύλαξης και (χημικής) σταθερότητας του βιοντίζελ. Το νερό μπορεί να βρίσκεται σε δύο μορφές, είτε ως διαλυμένο, είτε ως αιωρούμενα σταγονίδια. Αν και το βιοντίζελ είναι γενικά αδιάλυτο στο νερό, συνολικά παρακρατεί περισσότερο νερό από ότι το πετρελαϊκό diesel. Το βιοντίζελ μπορεί να περιέχει περισσότερα από 1500 ppm διαλυμένου νερού, ενώ στο κοινό diesel συνήθως περιέχοντα γύρω στα 50 ppm (60). Και τα δύο πρότυπα του καυσίμου diesel (ASTM D 975) και του βιοντίζελ (ASTM D 6751) περιορίζουν την περιεκτικότητα σε νερό στα 500 ppm. Για το πετρελαϊκό diesel επιτρέπει την παρουσία ενός μικρού ποσού πρόσμιξης σε νερό. Για το βιοντίζελ όμως σημαίνει ότι αυτό θα πρέπει να διατηρείται ξηρό. Αυτό είναι μια πρόκληση γιατί ορισμένα δοχεία φύλαξης diesel έχουν νερό στον πυθμένα τους εξαιτίας συμπύκνωσης. Το αιωρούμενο νερό είναι ένα σημαντικό πρόβλημα για τα μέρη μηχανών ψεκασμού γιατί συμβάλει στη διάβρωση (οξειδωσή) τους στα πολύ στενά συνδεδεμένα και εφραπτόμενα τμήματα του συστήματος έκχυσης του καυσίμου. Το νερό επίσης μπορεί να συμβάλει στη μικροβιακή ανάπτυξη εντός του καυσίμου. Αυτό το πρόβλημα απαντάται και στα δυο είδη καυσίμων και έχει ως αποτέλεσμα την οξίνιση του καυσίμου και τη δημιουργία ενός είδους λάσπης που θα κολλήσει στα φίλτρα καυσίμου.

Το στερεό κλάσμα-ίζημα αποτελείται από αιωρούμενη σκουριά και ξένα σώματα ή μπορεί να προήλθε από αδιάλυτες ενώσεις που σχηματίζονται κατά την οξειδωση του βιοντίζελ. Μερικοί χρήστες βιοντίζελ έχουν αναφέρει ότι με την αντικατάσταση του diesel από βιοντίζελ παρατηρείται μια αύξηση του στερεού υπολείμματος που προέρχεται από παλαιότερες επικαθίσεις του πετρελαίου από τις επιφάνειες της δεξαμενής καυσίμου, η οποία έχει αποδοθεί στη διαφορετική εκχυλιστική δύναμη του βιοντίζελ (ως διαφορετικών ιδιοτήτων διαλυτής). Αυτήν τη μεταβατική περίοδο θα πρέπει να γίνεται συχνή αλλαγή των φίλτρων καυσίμου.

*Σταθερότητα Φύλαξης.* Η σταθερότητα φύλαξης αναφέρεται στην ικανότητα του καυσίμου να αντιστέκεται σε χημικές μεταβολές κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας φύλαξης. Είναι ένα μείζον θέμα συζήτησης σχετικά με το βιοντίζελ και θα αναφερθεί λεπτομερέστερα στη συνέχεια. Η επαφή με τον αέρα (οξειδωτική σταθερότητα) και με το νερό (υδρολυτική σταθερότητα) είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα φύλαξης. Η οξείδωση συνήθως συνοδεύεται από μια αύξηση της οξύτητας και του ιξώδους του καυσίμου. Συνήθως αυτές οι αλλαγές συνοδεύονται από μια αλλαγή χρώματος του βιοντίζελ από κίτρινο σε καφέ και την δημιουργία μιας οσμής χρώματος. Με την παρουσία νερού οι εστέρες υδρολύονται προς ΕΛΟ τα οποία επίσης ανεβάζουν την οξύτητα του καυσίμου. Οι μέθοδοι οι οποίοι εφαρμόζονται για την επίλυση αυτού του ζητήματος είναι ακόμη αντικείμενο έρευνας και επίσης θα εξεταστούν στη συνέχεια.

Αντιοξειδωτικά πρόσθετα όπως το βουτυλουδροξυτολουόλιο και η τεταρτοταγής βουτυλουδροξυκινόνη βρέθηκαν να βελτιώνουν την σταθερότητα φύλαξης του βιοντίζελ. Το βιοντίζελ που παράγεται από το σογιέλαιο περιέχει ούτως η άλλως κάποια φυσικά αντιοξειδωτικά όπως (tocopherols π.χ. βιταμίνη E), που παρέχουν φυσική προστασία από την οξείδωση. Οποιοδήποτε καύσιμο που πρόκειται να αποθηκευτεί για μια εκτεταμένη χρονική περίοδο είτε είναι πετρελαϊκό diesel είτε είναι βιοντίζελ, θα πρέπει να επεξεργαστεί με ένα αντιοξειδωτικό πρόσθετο.

*Ποιοτικός Έλεγχος.* Όλες οι εγκαταστάσεις παραγωγής βιοντίζελ θα πρέπει να εξοπλίζονται με ένα εργαστήριο ώστε να παρακολουθείται η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Για την παρακολούθηση της ολοκλήρωσης της αντίδρασης σύμφωνα με τον προσδιορισμό της ολικής γλυκερόλης απαιτείται η χρήση ενός GC. Οι αναλυτικές μέθοδοι αυτοί συμπεριλαμβανομένων και άλλων μεθόδων συζητούνται αμέσως μετά. Είναι επίσης σημαντικό να παρακολουθείται η ποιότητα των πρώτων υλών που συνήθως περιορίζεται στον προσδιορισμό της οξύτητας και το περιεχόμενο σε νερό, έλεγχοι που δεν είναι δαπανηροί. Μια άλλη στρατηγική που ακολουθείται από πολλούς παραγωγούς είναι η εκτέλεση δειγματοληψίας από κάθε παρτίδα εισερχομένου ελαίου και η παραγωγή βιοντίζελ στο εργαστήριο. Αυτός ο έλεγχος είναι σχετικά γρήγορος (1-2 ώρες) και έτσι μπορούν να προβλεφθούν και να αποφευχθούν προβλήματα στην παραγωγή.

## 4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 4.1 Χρωματογραφικές μεθόδους

Για την ανάλυση του βιοντίζελ υπάρχουν αναφορές και της Υγρής και της Αέριας Χρωματογραφίας. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί η χρωματογραφία πηκτής γέλης (Gel Permeation Chromatography, GPC) σαν ένα αναλυτικό εργαλείο για την ταυτοποίηση των προϊόντων της μετεστεροποίησης. Μέχρι σήμερα οι περισσότερες χρωματογραφικές μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί στους μεθυλεστέρες και όχι σε υψηλότερους εστέρες όπως αιθυλικούς ή ισοπροπυλικούς εστέρες. Οι περισσότεροι μέθοδοι θα πρέπει να τροποποιηθούν για την κατάλληλη ανάλυση των υψηλότερων τη τάξη εστέρων. Η πρώτη εργασία (61) στην ανάλυση σε Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC) ανέφερε την εξέταση των μέθυλ και βουτυλικών εστερών του σογιέλαιου. Προφανώς όλες οι επιμέρους ενώσεις δεν μπορούσαν να διαχωριστούν (λόγω των παραπλήσιων χρόνων κατακράτησης των εστέρων των διάφορων λιπαρών οξέων), αλλά οι κύριες τάξεις ενώσεων μπορούσαν να προσδιοριστούν. Η με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Αποδόσεως ανάλυση (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) έχει εφαρμοστεί σε μερικούς αιθυλικούς-, ισοπροπυλικούς, βουτυλικούς και ισοβουτυλικούς εστέρες του σογιέλαιου και του ζωικού λίπους.

Η πρώτη αναφορά (63) χρωματογραφικής τεχνικής σχετικά με την μετεστεροποίηση, χρησιμοποίησε χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Thin-Layer Chromatography, TLC) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID). Σε μια άλλη αναφορά (64), χρησιμοποιήθηκε TLC/FID για τη συσχέτιση του περιεχομένου σε δεσμευμένη γλυκερόλη προς το βαθμό ακυλ-υποκατάστασης που προσδιορίστηκε με GC. Σε αυτή τη δουλειά βρέθηκε ότι εάν η μετατροπή σε μεθυλεστέρες ήταν >96%, τότε το ποσό της δεσμευμένης γλυκερόλης ήταν <0.25wt%. Αν και είναι εύκολο να εκπαιδευτεί κάποιος ώστε να χρησιμοποιεί τη μέθοδο TLC/FID (63), αυτή εγκαταλείφθηκε γρήγορα εξαιτίας της χαμηλής ακρίβειας, της μη συμβατότητας των υλικών, της ευαισθησίας σε υγρασία, καθώς και το υψηλό κόστος του οργάνου (64).

Μέχρι σήμερα η GC είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική εξαιτίας της γενικά μεγαλύτερης ακρίβειας στην καλύτερη ποσοτικοποίηση των επιμέρους συστατικών του βιοντίζελ. Όμως η ακρίβεια της GC μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως

την αστάθεια της βασικής γραμμής και υπερκαλυπτόμενων σημάτων. Δεν είναι πάντα ξεκάθαρο ότι τέτοιοι παράγοντες λάθους αντισταθμίζονται και εξαλείφονται σε σχετικές αναφορές στην ανάλυση του βιοντίζελ. Η πρώτη αναφορά στη χρησιμοποίηση τριχοειδούς GC αναφέρθηκε με την ποσοτικοποίηση των εστέρων καθώς και των μόνο- δι- και τριακυλογλυκερολών (61). Τα δείγματα παραγοντοποιήθηκαν προς τα αντίστοιχα τριμεθυλοσιλανοποιημένων παραγώγων μετά την αντίδραση μεθυλίωσης με το αντιδραστήριο *N,O*-δι(τριμέθυλοσιλανο)τριφλοροακετεμίδιο (TMS) των υδρόξυ-ομάδων. Αυτού του είδους η μεθοδολογία ακολουθήθηκε σε πολλά μεταγενέστερα άρθρα στην ποσοτική ανάλυση του βιοντίζελ. Η προετοιμασία των παραγώγων του TMS είναι σημαντική διότι βελτιώνει τις χρωματογραφικές ιδιότητες των υδροξυλιωμένων ενώσεων (χαμηλότερο σημείο ζέσεως και μεγαλύτερη συγγένεια με την αδρανοποιημένη στατική φάση), ενώ στην περίπτωση σύζευξης της τεχνικής με φασματογραφία μάζας διευκολύνει την διάκριση των αντιστοιχών φασμάτων. Αν και μια κοντή (1.8m) fused silica (100% dimethylpolysiloxane) τριχοειδή στήλη χρησιμοποιήθηκε αρχικά (61), σε μια άλλη εργασία μια τυπική fused silica στήλη επικαλυμμένη με ένα στρώμα πάχους 0.1 μm του (5%-φαίνυλο)-methylpolysiloxane μήκους 10-12/15m χρησιμοποιήθηκε. Μια ανάλυση εστέρων ελαιοκράμβης έγινε σε ένα GC εξοπλισμένο με ανιχνευτή FID και μια 1.8 m x 4 mm εσωτερική διάμετρο πληρωμένη στήλη (65).

Οι περισσότερες αναφορές σχετικά με τη χρήση της GC για την ανάλυση του βιοντίζελ αναφέρουν σύζευξη με ανιχνευτή FID. Η χρήση των ανιχνευτών φασματομέτρου μάζας (MSD), κανονικά θα εξάλειφε αμφιβολίες και κάθε διένεξη της ανάλυσης σχετικά με το είδος των εκλουζόμενων ουσιών γιατί το φάσμα μάζας που λαμβάνεται είναι μοναδικό για κάθε ξεχωριστή ένωση, αν και η μήτρα των ενώσεων στο βιοντίζελ πιθανόν να δημιουργεί προβλήματα στην ποσοτικοποίηση. Υπάρχουν δυο άρθρα στη βιβλιογραφία που περιγράφουν τη χρήση των MSD (66, 67).

Τα περισσότερα άρθρα στη χρήση της GC συζητούν τον προσδιορισμό μιας υπολειμματικής ουσίας ή μιας τάξης ενώσεων που εμφανίζονται ως προσμίξεις στο τελικό μίγμα των μεθυλεστέρων. Στην πρώτη αναφορά σχετικά με τη ανάλυση σε GC (61) περιγράφεται η ποσοτικοποίηση των μόνο- δι- και τριακυλογλυκερολών σε μεθυλεστέρα του σογιέλαιου σε μια κοντή 100% στήλη διμεθυλοπολυσιλοξάνης (1.8m x 0.32mm id). Παρόμοιες αναφορές στην ποσοτικοποίηση των

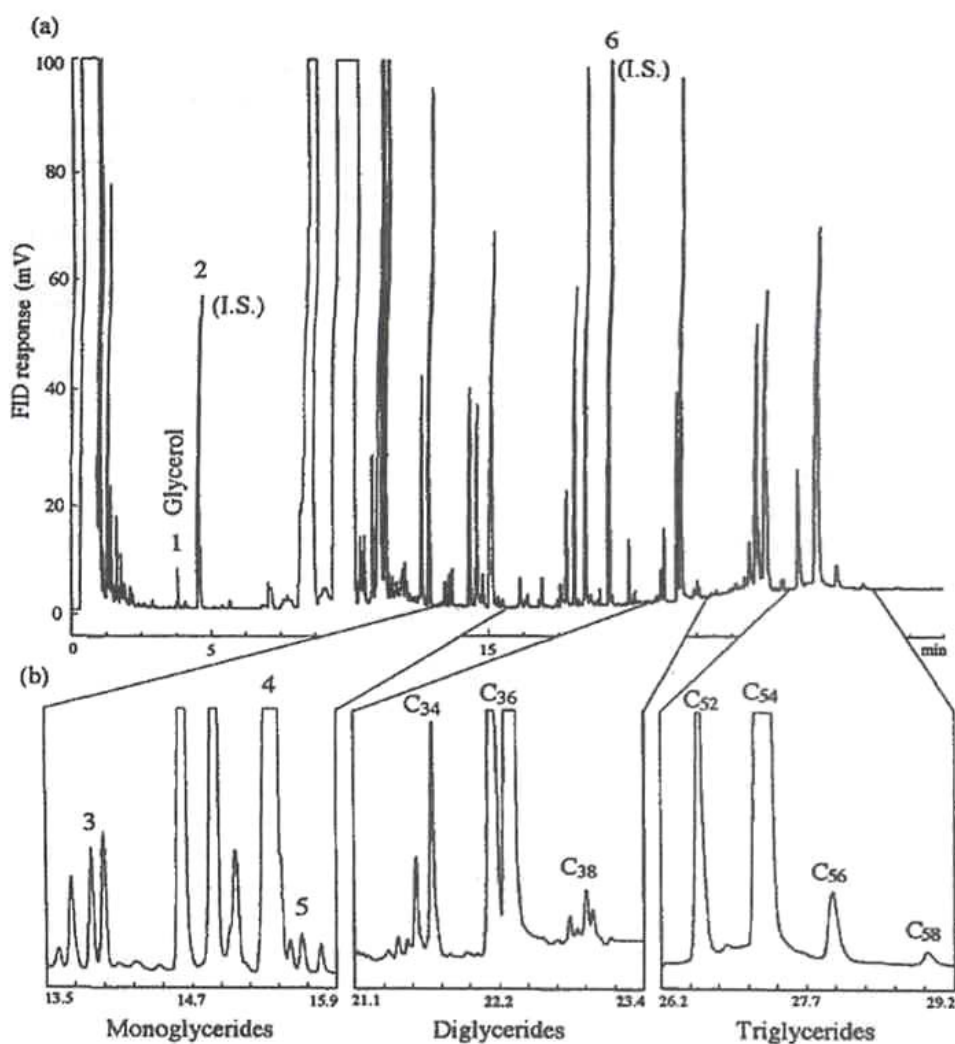
ακυλογλυκερολών υπάρχουν (68, 69). Οι κύριες διαφορές είναι στα χαρακτηριστικά της στήλης [και οι δύο σε αυτές (5%-φαινυλο) -μεθυλοπολυσιλοξάνη με διαφορές στο μήκος της στήλης] και στα θερμοκρασιακά προγράμματα και στις πρότυπες ενώσεις.

Άλλα άρθρα αναφέρονται στον επιμέρους ή συνολικό προσδιορισμό άλλων εν δυνάμει επιμολύνσεων/προσμίξεων στο καύσιμο όπως η ελεύθερη γλυκερόλη και η μεθανόλη. Σε ένα άρθρο που αναφέρεται στη χρήση ενός ανιχνευτή μαζών προσδιορίζεται η γλυκερόλη (63), και σε συνέχεια μια επέκταση αυτού, μια δεύτερη δημοσίευση περιγράφει την ταυτόχρονη ποσοτικοποίηση γλυκερόλης και μεθανόλης (67). Άλλοι ερευνητές έχουν επίσης αναφέρει τον προσδιορισμό της γλυκερόλης (70) και μεθανόλης (71). Χρησιμοποιώντας τον ίδιο εξοπλισμό GC όπως στον προηγούμενο προσδιορισμό της γλυκερόλης (70) με μια μικρή διαφοροποίηση στην θερμοκρασία του κλιβάνου επίσης η μεθανόλη μπορούσε να προσδιοριστεί. Η αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο για την εύρεση της συγκέντρωσης κατωφλιού. Έτσι συσχετίστηκαν το σημείο ανάφλεξης του βιοντίζελ από φοινικέλαιο και το περιεχόμενο σε μεθανόλη. Η μη παραγοντοποιημένη γλυκερόλη ανιχνεύθηκε με 1, 4-βουτανودیολη ως εσωτερικό πρότυπο, σε μια κοντή (2m, id 4mm) γυάλινη στήλη πληρωμένη με Chromosorb 101 (70), ενώ η άλλη μέθοδος χρησιμοποίησε παραγοντοποίηση και μια 60m x 0.25 mm id, (5%-phenyl)-methylpolysiloxane στήλη και αναφέρθηκε να είναι πολύ πιο ευαίσθητη (66). Το πρόγραμμα των θερμοκρασιών τροποποιούνταν με μείωση της αρχικής θερμοκρασίας όταν αναλυόταν η μεθανόλη αλλιώς διατηρούταν σταθερή.

Δυο άρθρα (66, 67) αναφέρουν την χρήση MS σαν μια μέθοδος ανίχνευσης επιπρόσθετα με αυτή του ιονισμού φλόγας. Στο προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκερόλης στο βιοντίζελ με GC-MS χρησιμοποιήθηκε λειτουργία επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντος (SIM), για την ανίχνευση ιόντων με λόγο m/z 116 και 117 της ένωσης *bis-O*-trimethyl-1,4-butanediol (από τη μεθυσυλίωση της 1,4-βουτανودیόλης) και με λόγο m/z 147 και 205 της *tris-O*-trimethylsilyl-1,2,3-propanetriol (από τη μεθυσυλίωση της γλυκερόλης). Το όριο ανίχνευσης για τις προαναφερθέντες προσμίξεις βελτιώθηκε έτσι στην ανάλυση του βιοντίζελ από ελαιοκράμβη με την προηγούμενη μέθοδο ( $10^{-5}$  %) σε σχέση με τον ανιχνευτή FID ( $10^{-4}$  %)(66). Σε μια επέκταση της προηγούμενης εργασίας, αναφέρθηκε ο ταυτόχρονος προσδιορισμός μεθανόλης και γλυκερόλης με MS σε SIM λειτουργία (67). Για την ανίχνευση των σιλανοποιημένων μεθανόλης (trimethylmethoxysilane)

και γλυκερόλης, παρακολουθήθηκαν οι κορυφές στα  $m/z$  59 και 89 όπως και οι κορυφές στα  $m/z$  75 και 103 του επιπρόσθετου (εσωτερικού) πρότυπου αιθανόλης (στην παραγονοντοποιημένη μορφή της trimethylethoxysilane). Με MS σε SIM λειτουργία επιτεύχθηκε επιπλέον η απομόνωση επικαλυπτόμενων σημάτων και έτσι επέτρεψε τη χρήση κοντότερων στηλών.

Μια επιπλέον επέκταση των προηγούμενων άρθρων είναι ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της γλυκερόλης όπως και των μόνο- δι- και τριγλυκερολών με GC (72). Στο **σχήμα 5** παρουσιάζεται χρωματογράφημα με χρήση GC-FID όπως περιγράφεται σε αυτό το άρθρο. Αυτός ο προσδιορισμός είναι πολύ σημαντικός γιατί οδήγησε στην ανάπτυξη των αντιστοίχων προτύπων όπως των ASTM D6584 για τις ΗΠΑ και του EN 14105 για την Ε.Ε., οι οποίες προδιαγραφές αποτελούν τμήμα απαιτήσεων ευρύτερων προτύπων ποιότητας για το βιοντίζελ.



Σχήμα 5. Χρωματογράφημα με GC-FID για την ανάλυση των ανεπιθύμητων προσμίξεων γλυκερολικών παράγωγων στο βιοντίζελ.



Μη γλυκερολικά παράγωγα που είναι παρόντα στο βιοντίζελ επίσης αναλύθηκαν με GC. Έτσι ο προσδιορισμός των στερολών και των εστερών τους αναλύθηκαν με GC (73). Ο λόγος που προσδιορίστηκαν είναι ότι οι ενώσεις αυτές είναι διαλυτές στη φάση των αλκυλεστέρων και παραμένουν αναλλοίωτες μετά την αντίδραση μετεστεροποίησης ενώ ο ρόλος τους στην ποιότητα του καυσίμου δεν έχει ακόμη προσδιοριστεί (73). Η ανίχνευση πραγματοποιήθηκε με GC και FID όπως και στα άλλα άρθρα, αν και η χρήση GC-MS θα ήταν πολύ πιο αποτελεσματική. Οι μόνες τροποποιήσεις που έλαβαν χώρα ήταν μια μικρή αλλαγή στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η παραγοντοποίηση έγινε πάλι με χρήση BSTFA και η στήλη ήταν πάλι μια fused silica με επίστρωση φιλμ 0.1-μm της ένωσης (5%-phenyl)-methylpolysiloxane. Η συνολική συγκέντρωση στερολών αναφέρθηκε ως 0.339-0.500% ενώ οι εστέρες των στερολών ήταν 0.588-0.772%. Σε ένα άλλο άρθρο (74) οι ίδιοι συγγραφείς αναφέρουν ένα περιεχόμενο σε στερόλες 0.70-0.81%.

*HPLC.* Ένα κύριο πλεονέκτημα της ανάλυσης με HPLC έναντι της ανάλυσης με GC, είναι ότι δεν απαιτείται παραγοντοποίηση. Όμως υπάρχουν πολύ λιγότερες αναφορές. Η πρώτη (75) ανέφερε τη χρήση ισοκρατικής ανάλυσης (χλωροφόρμιο με 0.6 % αιθανόλη) σε μια με CN τροποποιημένη στήλη συζευγμένη σε δυο GPC στήλες με ανιχνευτή ευαίσθητο στις διαφορές πυκνότητας. Αυτό το σύστημα επιτρέπει τον διαχωρισμό και ανίχνευση των μονο- δι- και τριακυλογλυκερολών και μεθυλεστέρων ως κατηγοριών ενώσεων. Το σύστημα αυτό ήταν χρήσιμο για το υπολογισμό του βαθμού μετατροπής των αντιδρώντων στην αντίδραση μετεστεροποίησης.

Η HPLC με ανιχνευτή αμπερομετρίας παλμού (με όριο ανίχνευσης 10-100 φορές χαμηλότερο από την αμπερομετρική ανίχνευση, περίπου 1μg/g) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ποσού της ελεύθερης γλυκερόλης σε εστέρες φυτικών ελαίων (76). Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της αναλυτικής τεχνικής ήταν η υψηλή ευαισθησία της. Η ταυτόχρονη ανίχνευση της υπολειμματικής αλκοόλης ήταν επίσης εφικτή με αυτήν τη τεχνική.

Αντιδρώντα μείγματα της καταλύμενης με λιπάσες μετεστεροποίησης αναλύθηκαν με HPLC έναν ανιχνευτή εξάτμισης –σκεδάσης φωτός (ELSD)(62). Με αυτή τη μέθοδο έγινε δυνατή η ποσοτικοποίηση των παραγόμενων εστερών, FFA, και των διαφόρων μορφών των ακυλογλυκερολών. Μπορεί να εφαρμοστεί και σε εστέρες υψηλότερους από μεθυλεστέρες.

Σε μια εκτενή μελέτη (77), αντίστροφης φάσης HPLC χρησιμοποιήθηκε με διαφορές μεθόδους ανίχνευσης όπως με ανιχνευτή UV ανίχνευση στα 205 nm, ELSD και χημικό ιονισμό υπό ατμοσφαιρική πίεση-MS (ACPI -MS). Καταλληλότερη μέθοδος ήταν η τελευταία. Αυτή, δηλαδή η HPLC-MS-APCI μελετήθηκε ειδικότερα με αναφορά ως προς την καταλληλότητα της στην ανάλυση του βιοντίζελ (78).

#### 4.2 Φασματοσκοπικές μέθοδοι

Φασματοσκοπικές μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση του βιοντίζελ ή/και την παρακολούθηση της αντίδρασης μετεστεροποίησης είναι η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  (NMR) και εγγύς ιώδους (NIR). Η τεχνική NIR και εφαρμογές της σχετικά με το βιοντίζελ περιγράφονται στα άρθρα (85, 86, 87, 88), έχει περιορισμένη αξία γιατί δεν μπορεί τελικά να ποσοτικοποιήσει τις τυχόν προσμίξεις με την ακρίβεια που απαιτείται στις προδιαγραφές. Σχετικά με την άλλη τεχνική (NMR) έχει αξία μια συνοπτική περιγραφή γιατί με αυτήν τη τεχνική εξάχθηκαν χρήσιμα συμπεράσματα για την αντίδραση της μετεστεροποίησης. Η πρώτη αναφορά στον φασματοσκοπικό προσδιορισμό και στην απόδοση μιας αντίδρασης μετεστεροποίησης αφορούσε  $^1\text{H}$  NMR (83). Σε αυτήν την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τα πρωτόνια της ομάδας του μεθυλίου που συνδέει το εστερικό άκρο των τριγλυκερολών και τα πρωτόνια στο αλκοολικό κομμάτι των παραγόμενων εστερών. Έτσι δόθηκε μια απλή εξίσωση για τον υπολογισμό του βαθμού μετατροπής:

$$C = 100 \times (2A_{\text{ME}} / 3A_{\alpha\text{-CH}_2})$$

Όπου C ο βαθμός μετατροπής της πρώτης ύλης που περιέχει τις τριακυλογλυκερόλες στους αντίστοιχους μεθυλεστέρες,  $A_{\text{ME}}$  η τιμή της ολοκλήρωσης των πρωτονίων των εστέρων (η ισχυρή μονή κορυφή),  $A_{\alpha\text{-CH}_2}$  είναι η ολοκλήρωση των μεθυλενικών πρωτονίων. Οι συντελεστές 2 και 3 προέρχονται από το γεγονός ότι ο μεθυλενικός άνθρακας έχει δύο πρωτόνια, ενώ τα πρωτόνια που προέρχονται από την μεθανόλη είναι 3.

Επιπλέον η κινητική της αντίδρασης της μετεστεροποίησης της ελαιοκράμβης με μεθανόλη μελετήθηκε με  $^{13}\text{C}$  NMR (27), με βενζόλιο- $d_6$  σαν διαλύτη. Τα σήματα στα 14.5 ppm των τερματικών μεθυλικών ομάδων που δε συμμετέχουν στην

μετεστεροποίηση χρησιμοποιήθηκαν ως εσωτερικό πρότυπο. Παρακολουθήθηκε το σήμα από το μεθύλιο των προϊόντων μεθυλεστέρων που καταγράφεται στα 51 ppm και οι γλυκεριδικοί άνθρακες των μόνο δι και τριγλυκερολών στα 62-71 ppm. Ανάλυση του εύρους της τελευταίας κορυφής επέτρεψε το προσδιορισμό της κινητικής της μετεστεροποίησης όπου διαφάνηκε ότι ο σχηματισμός των μόνο και δι γλυκερολών από τις τριγλυκερόλες είναι το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο της αντίδρασης (RDS).

### 4.3 Άλλες μέθοδοι

*Ιξωδομετρία.* Η διαφορά ιξώδους των αρχικών τριακυλγλυκερολών και των παραγόμενων αλκυλεστέρων (περίπου μια τάξη μεγέθους) μπορεί να είναι η βάση για μια αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της μετατροπής κατά την πορεία και την ολοκλήρωση της μετεστεροποίησης (89). Εκμετάλευση αυτής της ιδιότητας μπορεί να γίνει επίσης για τον ποιοτικό έλεγχο μιας συγκεκριμένης διαδικασίας παραγωγής με την προϋπόθεση να είναι γνωστό το ιξώδες του καθαρών εστέρα σε αυτήν τη θερμοκρασία.

*Τιτλοδότηση για των προσδιορισμό των FFA.* Μέθοδοι τιτλοδότησης για τον προσδιορισμό του αριθμού εξουδετέρωσης Neutralization Number (NN) του βιοντίζελ έχουν περιγραφεί (90). Με χρήση ποτενσιομετρίας βελτιώνεται κατά πολύ η ακρίβεια.

*Ενζυματικοί μέθοδοι.* Μια ενζυματική μέθοδος για την ανάλυση της γλυκερόλης στο βιοντίζελ περιγράφηκε για τον έλεγχο της πλήρωσης της αντίδρασης μετεστεροποίησης (91). Εφαρμόστηκε εκχύλιση στερεάς φάσης του αντιδρώντος μείγματος με ακόλουθη ενζυματική ανάλυση. Αυτή η μέθοδος αρχικά προοριζόταν ως μια απλή μέθοδος προσδιορισμού της γλυκερόλης αλλά παρουσίασε προβλήματα αναπαραγωγιμότητας και πολυπλοκότητας (70, 76). Πρόσφατα μια ενζυμική μέθοδος για τον προσδιορισμό ελεύθερης και ολικής γλυκερόλης έγινε εμπορικά διαθέσιμη (92).

## 5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

### 5.1 Αριθμός Κετάνης (Cetane Number, CN)

Γενικά ο αριθμός κετάνης είναι ένα μέγεθος (χωρίς μονάδες) που περιγράφει την ποιότητα ανάφλεξης ενός καυσίμου diesel (diesel fuel, DF). Έτσι είναι ένας πρωτεύον δείκτης της ποιότητας του DF.

Μια κλίμακα του αριθμού κετάνης, παραπλήσια με την κλίμακα οκτανίων της κλάσης καυσίμων που συμπεριλαμβάνεται η βενζίνη (ορολογία US: gasoline, UK: petrol), καθιερώθηκε για την περιγραφή της ποιότητας ανάφλεξης του πετρελαϊκού diesel (petrodiesel) και των συστατικών του. Γενικά μια ένωση ή τάξη ενώσεων που έχει υψηλό αριθμό οκτανίου τείνει να έχει χαμηλό αριθμό κετάνης και αντίστροφα. Έτσι η ένωση 2,2,4- τριμεθυλοπεντάνιο (ισοοκτάνιο), ένας μικρού ανθρακικού σκελετού διακλαδισμένος υδρογονάνθρακας είναι το υψηλής ποιότητας πρότυπο ή πρωτεύον αναφοράς καύσιμο (primary reference fuel, PRF), για την κλίμακα των οκτανίων και του έχει αποδοθεί αριθμός οκτανίου 100, ενώ το κ-επτάνιο είναι το χαμηλής ποιότητας PRF με αριθμό οκτανίων 0 (93). Για την κλίμακα της κετάνης, ένας επιμήκης ευθείας αλυσίδας υδρογονάνθρακας, το δεκαεξάνιο ( $C_{16}H_{34}$ , κοινή ονομασία κετάνη, από όπου προέρχεται η ονομασία της κλίμακας κετάνης), είναι το υψηλής ποιότητας πρότυπο (και το σχετικό PRF) και του αποδόθηκε CN 100. Στο άλλο άκρο της κλίμακας, μιας υψηλής υποκατάστασης ένωση το 2,2,4,6,8,8-επταμέθυλοεννεάνιο (HMN,  $C_{16}H_{34}$ ), μια ένωση με κακή ποιότητα ανάφλεξης έχει αποδοθεί ο αριθμός CN 15 και είναι επίσης ένα PRF. Έτσι η διακλάδωση και το μήκος της αλυσίδας επιδρούν στον αριθμό κετάνης ως εξής: ο αριθμός κετάνης αυξάνεται όταν αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και όσο ελαττώνονται οι αλκυλοποκαταστάτες. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που απαντιούνται σε σημαντικό βαθμό στα συμβατικά diesel καύσιμα έχουν χαμηλό αριθμό κετάνης αλλά αυτός αυξάνεται με την υποκατάσταση της κ-άλκυλο πλευράς της ανθρακικής αλυσίδας. (94, 95). Ο αριθμός κετάνης ενός diesel καυσίμου καθορίζεται από τον χρόνο υστέρησης ανάφλεξης δηλαδή από το χρόνο μεταξύ της έκχυσης του καυσίμου στον κύλινδρο και την έναρξη της ανάφλεξης. Όσο μικρότερος αυτός ο χρόνος τόσο υψηλότερος ο αριθμός κετάνης και το αντίστροφο. Έχουν αναφερθεί ενώσεις που

έχουν υπερβεί το 100 στη σχετική κλίμακα CN και κάτω από το 15. Πολύ υψηλός και πολύ χαμηλός αριθμός κετάνης δημιουργούν προβλήματα στην λειτουργία της μηχανής. Εάν ο αριθμός κετάνης είναι πολύ υψηλός η καύση λαμβάνει χώρα πριν το καύσιμο και το οξυγόνο αναμειχθούν ικανοποιητικά με αποτέλεσμα την ατελή καύση και καπνιά. Εάν ο αριθμός κετάνης είναι πολύ χαμηλός, η λειτουργία της μηχανής γίνεται άρρυθμη, χάνονται μέρη του κύκλου της μηχανής (π.χ. απώλεια ανάφλεξης μετά τη συμπίεση) με αποτέλεσμα υψηλότερες θερμοκρασίες αέρα, επιμήκυνση του χρόνου προθέρμανσης και επίσης ατελή καύση. Οι περισσότεροι κατασκευαστές μηχανών ανάφλεξης συμπίεσης diesel προβλέπουν βέλτιστο αριθμό κετάνης πάνω από 40 – 50 για τις μηχανές τους. Εξαιτίας του ότι ο CN των περισσότερων λιπαρών οξέων ξεπερνά το 100 μια καινούργια κλίμακα προτάθηκε με ονομασία 'αριθμός ποιότητας καύσης λιπιδίων (96).

Μέσω της κλίμακας της κετάνης φαίνεται γιατί οι τριάκυλογλυκερόλες που υπάρχουν στα φυτικά έλαια είναι κατάλληλες ως εναλλακτικά καύσιμα diesel. Το κλειδί είναι ο μακρύς μη διακλαδισμένος σκελετός των λιπαρών εστέρων που είναι παρόμοιος με των κ-αλκανίων των καλών συμβατικών καυσίμων diesel. Αν το τμήμα του εστέρα που προέρχεται από την αλκοόλη είναι διακλαδισμένο (επιθυμητό γιατί βελτιώνει τις ιδιότητες χαμηλών θερμοκρασιών) τότε ο αριθμός κετάνης παραμένει υψηλός (104). Ο μεγάλος βαθμός της ακορεστότητας επίσης μειώνει τον αριθμό κετάνης, κάτι που εν μέρει εξηγείται από το σχηματισμό των ενδιάμεσων πρόδρομων οργανικών ενώσεων καύσης όπως των αρωματικών, τα οποία έχουν ένα χαμηλό CN. Η επίδραση της δομής στον αριθμό κετάνης μελετήθηκε πρόσφατα (103) και επιβεβαιώθηκε στην πράξη με μετρήσεις (96,98, 104-106). Ο αριθμός κετάνης των καθαρών λιπαρών ενώσεων δίνεται στον Πίνακα Α-1 του παραρτήματος.

Σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα απαιτείται ένας ελάχιστος αριθμός κετάνης 51 (EN 14214) ενώ το αντίστοιχα των ΗΠΑ (ASTM D6751) είναι 47.

Για το πετρελαϊκό diesel ο υψηλός αριθμός κετάνης έχει συσχετιστεί με χαμηλότερες εκπομπές σε οξειδία του αζώτου (97). Αυτή η συσχέτιση οδήγησε σε προσπάθειες αύξησης του αριθμού κετάνης και στο βιοντίζελ μέσω πρόσθετων που ονομάστηκαν βελτιωτικά κετάνης (cetane improvers) (98). Παρά το σχετικά υψηλό αριθμό κετάνης των λιπαρών ενώσεων, οι εκπομπές σε οξειδία του αζώτου συνήθως αυξάνονται όταν χρησιμοποιείται βιοντίζελ ως καύσιμο. Η συσχέτιση μεταξύ της δομής των εστερών των λιπαρών οξέων και των εκπομπών σε ρύπους διερευνήθηκε (99) μελετώντας τις εκπομπές εξάτμισης που παράγονται από εμπλουτισμένους εστέρες των λιπαρών

οξέων ως καύσιμο. Οι εκπομπές σε  $\text{NO}_x$  αυξήθηκαν με αύξηση της ακορεστότητας και με μείωση της ανθρακικής αλυσίδας. Εκπομπές σε συγκεκριμένες ενώσεις επηρεάστηκαν μόνο ελαφριά από τους προαναφερόμενους δομικούς παράγοντες. Η σχέση μεταξύ του αριθμού κετάνης και οι εκπομπές της μηχανής επιπλέκονται με πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου και της τεχνολογίας της μηχανής. Παλαιότεροι κινητήρες ανάφλεξης σε χαμηλότερη πίεση είναι γενικά πολύ ευαίσθητοι στον αριθμό κετάνης όπου αύξηση της τιμής του προκαλεί σημαντική μείωση στα  $\text{NO}_x$  εξαιτίας στους μικρότερους χρόνους υστέρησης της ανάφλεξης και κατά συνέπεια τη χαμηλότερη μέση θερμοκρασία καύσης. Οι περισσότερες σύγχρονες μηχανές που είναι εξοπλισμένες με συστήματα που ελέγχουν την ταχύτητα έκχυσης του καυσίμου δεν επηρεάζονται τόσο από τον αριθμό CN (100, 102) ως προς τις εκπομπές αυτές. Ειδικότερα οι ρύποι εκπομπών εξάτμισης θα εξεταστούν αναλυτικότερα σε επόμενη παράγραφο.

## 5.2 Ενθαλπία Καύσης (Heat of Combustion)

Το θερμικό περιεχόμενο των φυτικών ελαίων και των αλκυλεστέρων τους είναι περίπου της τάξης του 90% των αντίστοιχων πετρελαϊκών καυσίμων (πίνακες A-3 και A-4 στο παράρτημα A). Οι θερμότητες που εκλύονται από την καύση των λιπαρών εστερών και των τριακυλογλυκερολών είναι στο εύρος 1300-3500 kg-cal/mol για τα  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  λιπαρά οξέα λιπαρά οξέα και τους εστέρες τους (πίνακας A-1 στο παράρτημα A). Αυτές αυξάνονται με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Για σύγκριση η βιβλιογραφική τιμή (107) για τη θερμότητα καύσης του δεκαεξανίου είναι 2559.1 kg-cal/mol στους 20 °C στην ίδια τάξη με τις λιπαρές ενώσεις .

## 5.3 Ιξώδες (Viscosity)

Το ιξώδες που είναι ένα μέτρο της αντίστασης ενός υγρού να ρέει εξαιτίας εσωτερικής τριβής ενός τμήματος του υγρού ως προς ένα άλλο, επιδρά αρνητικά στην ατομοποίηση του καυσίμου μετά από την εισαγωγή του στο θάλαμο καύσης και έτσι τελικά συμβάλει στο σχηματισμό επικαθίσεων στη μηχανή. Όσο υψηλότερο το ιξώδες τόσο μεγαλύτερη είναι και η πιθανότητα να δημιουργούνται τέτοια

προβλήματα. Το ιξώδες ενός μετεστεροποιημένου ελαίου όπως του βιοντίζελ, είναι τουλάχιστον μιας τάξης μικρότερο από αυτό του πατρικού ελαίου (βλ. και Παράρτημα Α) και αυτή είναι η κύρια αιτία που έχει σε μεγάλο βαθμό εγκαταλειφθεί η ιδέα της χρήσης μη κατεργασμένων ελαίων ως καύσιμο κίνησης. Το κινηματικό ιξώδες ( $\nu$ ) που συνδέεται με το δυναμικό ιξώδες ( $\eta$ ) με την πυκνότητα ως συντελεστή συμπεριλαμβάνεται στις προδιαγραφές διάφορων συστημάτων ποιότητας (βλ. και παράρτημα Β). Επίσης δίνονται στο παράρτημα οι τιμές του  $\eta$  των αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων στον πίνακα Α1 και διαφόρων λιπών και ελαίων καθώς και των αντίστοιχων αλκυλεστέρων τους στους πίνακες Α3 και Α4. Οι εστέρες των λιπαρών οξέων χαρακτηρίζονται ως Νευτώνεια ρευστά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 5°C (109).

Το ιξώδες του πετρελαϊκού diesel είναι χαμηλότερο από αυτό του βιοντίζελ κάτι που αντικατοπτρίζεται και στα χαμηλότερα όρια του diesel από τις αντίστοιχες προδιαγραφές του βιοντίζελ. Η επίδραση της προσθήκης βιοντίζελ σε συμβατικό diesel στο ιξώδες μελετήθηκε (110) και εξήχθη μια εμπειρική εξίσωση για τον υπολογισμό του ιξώδους σε τέτοια μίγματα.

Η πρόβλεψη του ιξώδους λιπαρών ουσιών έχει διερευνηθεί αρκετά στη βιβλιογραφία. Τιμές ιξώδους μιγμάτων βιοντίζελ/διαφόρων λιπαρών εστερών έγινε από τις τιμές του ιξώδους των μεμονωμένων ενώσεων με μια λογαριθμική εξίσωση του δυναμικού ιξώδους (108). Το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας και με την αύξηση της κορεστότητας. Αυτό ισχύει επίσης για το τμήμα του εστέρα που προέρχεται από την αλκοόλη. Επίσης παράγοντες όπως η στερεοχημεία του διπλού δεσμού επιδρούν στο ιξώδες (οι ενώσεις με *cis* διπλούς δεσμούς έχουν μικρότερο ιξώδες από αυτές με *trans* διπλούς δεσμούς). Η θέση του διπλού δεσμού δεν επηρεάζει τόσο το ιξώδες το οποίο επίσης είναι πρακτικά ανεξάρτητο από τον αριθμό των διακλαδώσεων του εστέρα.

#### **5.4 Ιδιότητες ροής ψυχρών θερμοκρασιών και απόδοση του βιοντίζελ.**

##### 5.4.1 Εισαγωγή

Όλα τα καύσιμα diesel είναι ευαίσθητα και επιρρεπή σε προβλήματα που αφορούν η χρήση τους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Καθώς οι θερμοκρασίες πέφτουν, οι υψηλού μοριακού βάρους παραφίνες (C<sub>18</sub>-C<sub>30</sub> κ-αλκάνια) παρόντες στο πετρελαϊκό diesel



αρχίζουν να συμπυκνώνονται και να σχηματίζουν κρυστάλλους κηρού αιωρούμενους στην υγρή φάση, και αποτελούμενους από μικρότερης αλυσίδας κ-αλκάνια και αρωματικές ενώσεις. (111-115)

Παρόμοια, και παρά τα πολλά πλεονεκτήματα της χρήσης του βιοντίζελ, η απόδοση του κατά τη διάρκεια ψυχρού καιρού επηρεάζει την κατά τη διάρκεια του έτους οικονομική του βιωσιμότητα σε ενδιάμεσου κλίματος περιοχές. Αν και μελέτες πεδίου για την απόδοση του βιοντίζελ είναι σπάνιες υπάρχουν πολλές ενδείξεις π.χ. η χρήση του βιοντίζελ από σογιέλαιο και μεθανόλη προκαλεί προβλήματα απόδοσης στη μηχανή όταν οι εξωτερικές θερμοκρασίες πλησιάζουν τους 0-2 °C. Καθώς η θερμοκρασία κάποιες νύχτες ψυχρών μηνών πέφτει εντός αυτού του εύρους, κορεσμένοι μεθυλεστέρες πυρηνωποιούνται και σχηματίζουν στερεούς κρυστάλλους. Αυτοί οι κρύσταλλοι σταματούν ή περιορίζουν τη ροή εντός των δικτύων, φίλτρων και δικτύων καυσίμου το επόμενο πρωί και έχουν ως αποτέλεσμα στην έλλειψη καυσίμου και στη δυσλειτουργία της μηχανής.

Η τάση ενός υγρού να στερεοποιηθεί ή να πήξει σε ημίρρευστη μάζα (ζελατινοποίηση), μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω διάφορων πειραματικών παραμέτρων οι οποίοι ορίζονται παρακάτω.

#### 5.4.2 Σημείο Νέφης (Cloud Point)

Αρχικά οι ψυχρές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα όπως αναφέρθηκε τη δημιουργία κρυστάλλων που είναι μεγέθους κάτω από μικρό και αόρατοι δια γυμνού οφθαλμού. Επιπλέον ελάττωση της θερμοκρασίας επιφέρει την αύξηση του μεγέθους αυτών των κρυστάλλων. Η θερμοκρασία στην οποία οι κρύσταλλοι είναι ορατοί (διάμετρος  $(d) \geq 0.5 \mu\text{m}$ ) ορίζεται ως σημείο νέφης (Cloud Point, CP) γιατί οι κρύσταλλοι σχηματίζουν ένα θολό ή νεφελώδες εναιώρημα (111,113,116-118).

#### 5.4.3 Σημείο Ροής (Pour Point)

Εξαιτίας της *ορθορομβικής* δομής των κρυστάλλων που αναφέρθηκαν προηγουμένως η ανάπτυξη τους συνεχίζεται γρήγορα σε δύο διαστάσεις σχηματίζοντας πεταλοειδή επίπεδα ελασμάτια. (112,114,115,118-122). Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το CP, σχηματίζονται μεγαλύτεροι κρύσταλλοι ( $d \sim 0.5-1 \text{ mm} \times 0.01 \text{ mm}$  πάχος) συντήκονται μαζί και σχηματίζουν μεγάλα συσσωματώματα, και εξαιτίας αυτών



δημιουργούνται προβλήματα ροής (111, 112, 114, 115, 118, 121-125). Η θερμοκρασία στην οποία η συσσωμάτωση είναι αρκετά εκτενής για να εμποδίσει την ελεύθερη ροή του υγρού καθορίζεται με τη μέτρηση του σημείου ροής (Pour Point, PP ), (133,116-118). Μερικά πετρελαϊκά καύσιμα μπορούν να φτάσουν στο σημείο PP με μόνο το 2 % ποσοστό κηρών από το διάλυμα (122).

#### 5.4.4 Σημείο Εμφάνισης Κηρών (Wax Appearance Point) και Σημείο Κατακρήμνισης Κηρών (Wax Precipitation Index)

Αν και οι προηγούμενες παράμετροι είναι σχετικά εύκολο να προσδιοριστούν σε εργαστηριακή βάση, καμία από τις δυο δεν είναι πολύ χρήσιμη για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων ψυχρής ροής υπό συνθήκες πεδίου. Τα δεδομένα που λαμβάνονται από μετρήσεις CP εκτιμούν πρόωρα το οριακό σημείο στο οποίο προκαλούνται προβλήματα εκκίνησης της μηχανής, ενώ αντίστοιχα δεδομένα από μετρήσεις PP τείνουν να υποεκτιμούν αυτό το όριο (111,113,122,126,127). Παρότι το σημείο εμφάνισης κηρών (Wax Appearance Point, WAP) παρουσιάζει καλύτερη ακρίβεια από το CP, μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι αυτές οι δύο παράμετροι είναι ουσιαστικά ισοδύναμες με διαφορές της τάξης των 1-2 °C (113). Το Σημείο Κατακρήμνισης Κήρων (Wax Precipitation Index, WPI), εισάχθηκε ως παράμετρος πρόβλεψης της ελάχιστης θερμοκρασίας ορθής λειτουργίας του κινητήρα κατά τη διάρκεια ψυχρών θερμοκρασιών (127). Ο δείκτης WPI προσδιορίζεται από μια εμπειρική σχέση βασισμένη στα CP και PP. Αν και έχει βρεθεί πολύ καλή συσχέτιση της παραμέτρου αυτής και της πράξης σε μελέτες πεδίου, η παράμετρος αυτή δεν έχει γίνει αποδεκτή από τη βιομηχανία (113,127)

#### 5.4.5 Έλεγχος Διηθησιμότητας σε Χαμηλές Θερμοκρασίας Low – Temperature Filterability Tests

Στα μέσα της δεκαετίας του 1960 δόθηκε προσοχή στην ανάπτυξη εργαστηριακών μεθόδων ανεξάρτητων από τα CP και PP για τον προσδιορισμό των ελάχιστων λειτουργικών θερμοκρασιών για τα καύσιμα diesel. Στη Δυτική Ευρώπη, αυτή η εργασία είχε αποτέλεσμα την ανάπτυξη της μεθόδου ελέγχου του σημείου της έμφραξης φίλτρου υπό ψύχος (Cold Filter Plugging Point, CFPP) (111,113,121-123,125). Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο γίνεται ψύξη ενός δείγματος ελαίου ή

καυσίμου το οποίο με συγκεκριμένη ταχύτητα διαπερνά μέσω ενός πλαισίου φίλτρου από συρμάτινο πλέγμα με τη βοήθεια κενού. Το σημείο CFPP τότε ορίζεται ως η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία 20mL ελαίου περνούν το φίλτρο εντός 60s (111,113,116,118).

Αν και το CFPP έγινε αποδεκτό διεθνώς ως στάνταρτ τεχνική εργαστηριακή μέθοδος, στην Β. Αμερική έχει επικρατήσει αντίστοιχα επιπλέον και η μέθοδος ελέγχου ροής σε χαμηλή θερμοκρασία (Low-Temperature Flow Test, LTFT) (111,113,115,123,125,127) προκειμένου να τηρηθούν αυστηρότερες τεχνικές προδιαγραφές η οποία διαφοροποιείται ως προς την προηγούμενη στον μικρότερο πόρο του φίλτρου, τις χαμηλότερες ταχύτητες ψύξης ( $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) και το ισχυρότερο κενό και ορίζεται ως η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία 180 mL δείγματος διέρχονται διαμέσω του φίλτρου εντός 60 s. (111,113,116,126).

#### 5.4.6 Ιδιότητες ψυχρής ροής του βιοντίζελ

Η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα πολλών ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται συχνά για την παραγωγή του βιοντίζελ παρουσιάζονται στον Πίνακα Α-2 του Παραρτήματος Α. Εξαιτίας της περιεκτικότητας του σε κορεσμένες ενώσεις το βιοντίζελ από ζωικό λίπος (Tallow Methyl Ester, TME), έχει  $\text{CP}=17^{\circ}\text{C}$  (128). Άλλο ένα παράδειγμα είναι το φοινικέλαιο του οποίου το CP είναι  $13^{\circ}\text{C}$  (129). Υπάρχουν αντίθετα πηγές πρώτων υλών βιοντίζελ με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις κορεσμένων και επιμήκων αλυσίδων λιπαρών οξέων που έχουν χαμηλά σημεία CP και PP. Τέτοια είναι το λιναροσπορέλαιο, το ελαιόλαδο, η ελαιοκράμβη και το κροκέλαιο που παράγουν βιοντίζελ με  $\text{CP}\leq 0$  (130-134)

#### 5.4.7 Βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του βιοντίζελ.

Σύμφωνα με την ισχύουσα τεχνολογία υπάρχουν αρκετές προσεγγίσεις για την ελάττωση του CP του βιοντίζελ. Σε αυτές περιλαμβάνονται:

- (α) Ανάμιξη με πετρελαϊκό diesel
- (β) Επεξεργασία με πρόσθετα βελτιωτικά ψυχρής ροής (Cold Flow Improvers) των συμβατικών diesel
- (γ) Σχεδιασμός νέων πρόσθετων ειδικά για το βιοντίζελ

(δ) Μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων ή λιπών με αλκοόλες που έχουν επιμήκεις ή διακλαδισμένες ανθρακικές αλυσίδες

(ε) Κλασματοποίηση της κρυστάλλωσης

### 5.5 Οξειδωτική Σταθερότητα (Oxidative stability) του βιοντίζελ

Το βιοντίζελ είναι επιδεκτικό σε οξείδωση όταν εκτίθεται στον αέρα. Η διαδικασία της οξείδωσης επιδρά δραστικά στην ποιότητα του καυσίμου. Έτσι η οξειδωτική σταθερότητα του βιοντίζελ έχει γίνει το αντικείμενο εκτενούς μελέτης (135-154). Επίσης έχουν θεσπιστεί ειδικές προδιαγραφές στα Ευρωπαϊκά Πρότυπα του βιοντίζελ EN 14213 και EN 14214 (δες παράρτημα Β)

Το βιοντίζελ επίσης είναι πιθανό να υποστεί υδρολυτική διάσπαση εξαιτίας της παρουσίας νερού. Αυτό είναι κυρίως θέμα σωστής φύλαξης, αν και η παρουσία ενώσεων όπως τα μόνο- και διγλυκερίδια (ενδιάμεσα στην αντίδραση μετεστεροποίησης), ή η γλυκερόλη μπορούν να γαλακτωματοποιηθούν με νερό, έτσι μπορούν επίσης να παίξουν κύριο λόγο σε αυτή τη διάσπαση (138).

Ο λόγος της αυτοοξείδωσης είναι η παρουσία διπλών δεσμών των αλύσεων πολλών λιπαρών ενώσεων. Η αυτοοξείδωση των ακόρεστων λιπαρών ενώσεων προχωρά με διαφορετικές ταχύτητες ανάλογα με τη θέση και τον αριθμό των διπλών δεσμών (156). Οι θέσεις  $\text{CH}_2$  αλλυλικές ως προς τους διπλούς δεσμούς στις αλυσίδες των λιπαρών οξέων είναι αυτές που είναι περισσότερες ευαίσθητες προς οξείδωση (πολύ περισσότερο οι δις-αλλυλικές θέσεις στο λινολεϊκό και στο λινολενικό οξύ). Σχετικές σταθερές ταχύτητας για τα συχνά απαντούμενα σε φυτικά έλαια οξέα, ολεϊκό είναι 1, λινολεϊκό είναι 41 και λινολενικό 98 έχουν υπολογιστεί στη βιβλιογραφία (156). Ακόμα και μικρές ποσότητες υψηλά ακόρεστων ενώσεων προκαλούν σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας του καυσίμου όσον αφορά την οξειδωτική σταθερότητα του καυσίμου όπως ποσοτικοποιείται με το δείκτη σταθερότητας του ελαίου (Oil Stability Index) OSI (150, 155), και συμβάλλουν στη δημιουργία αδιάλυτων ενώσεων.

Αρχικά κατά την οξείδωση σχηματίζονται υδροξυπεροξείδια και στη συνέχεια αλδεΐδες, οξέα και άλλα οξυγονομένα προϊόντα κατά την εξέλιξη της αντίδρασης (156). Πολύ σημαντική όμως είναι και η παραγωγή πολυμερικών ενώσεων (μεγαλύτερου μοριακού βάρους) εξαιτίας των διπλών δεσμών, οι οποίες αν και

διαλυτές στο βιοντίζελ (πολικός διαλύτης) είναι αδιάλυτες σε μείγματα με πετρελαϊκό diesel (147).

Το θέμα της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντίζελ επηρεάζει κυρίως την μακρόχρονη φύλαξη του. Η επίδραση παραμέτρων όπως παρουσία αέρα, θερμότητας, φωτός, ιχθών μετάλλων, αντιοξειδωτικών, υπεροξειδίων, καθώς και η φύση των δοχείων φύλαξης έχουν εξεταστεί (146, 149,150). Σε αυτές τις μελέτες εκτός από τον δείκτη OSI χρησιμοποιήθηκαν και μέθοδοι <<υγρής χημείας>> , όπως προσδιορισμός του βαθμού οξύτητας (Acid Value, AV), αριθμός υπεροξειδίου (Peroxide Value, PV), ο βαθμός ακορεστότητας όπως προσδιορίζεται από τον ισοδύναμο τίτλο οξείδωσης από ιώδιο (Iodine Value g/100g δείγματος) και διαφορικής σάρωσης θερμιδομετρία πίεσεως (P-DSC). Η μεγαλύτερη θετική επίδραση στην ταχύτητα οξείδωσης ήταν η αύξηση του βαθμού ακορεστότητας του ελαίου και ακολουθούσε η καταλυτική επίδραση των ιχνοποσοτήτων μετάλλων (κυρίων χαλκού) και έπειτα η θερμοκρασία, και η επίδραση φωτός και αέρα. Οι φυσικές αντιοξειδωτικές ουσίες που υπάρχουν σε μικρές ποσότητες έχουν αμφιλεγόμενη επίδραση στην οξείδωση αλλά συνθετικές ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα δίνουν σαφή βελτίωση στην οξειδωτική σταθερότητα του βιοντίζελ.

## **5.6 Λιπαντική δύναμη του Βιοντίζελ (Lubricity)**

Η λιπαντική δύναμη μπορεί να οριστεί ως η ικανότητα ενός υγρού να παρέχει υδροδυναμική ή διαστρωματική λίπανση προς τη προφύλαξη φθοράς μεταξύ κινούμενων μερών (159). Ένας άλλος ορισμός είναι ότι η λιπαντική δύναμη περιγράφει την ικανότητα για την ελάττωση της τριβής μεταξύ στερεών επιφανειών με σχετική κίνηση (159).

Η ποσοτικοποίηση της γίνεται μέσω του τεστ BOCLE και SL-BOCLE όπου οι αντίστοιχες συσκευές έχουν μια μεταλλική σφαίρα η οποία εφάπτεται στη βάση ενός κυλίνδρου που είναι κατά ένα μέρος βυθισμένος στο εξεταζόμενο υγρό. Σε κάθε μέτρηση μια καινούργια σφαίρα δοκιμάζεται καθώς εφαρμόζεται βάρος (g) ανάμεσα στις δυο επιφάνειες έως ότου εξαιτίας τριβής εμφανιστεί ορατή εκδορά στη σφαίρα.

Η τεχνολογία των σύγχρονων μηχανών diesel απαιτεί υψηλότερες πιέσεις από τις προηγούμενες γενιές και σαν επακόλουθη δεύτερη απαίτηση καύσιμα με υψηλότερη λιπαντική ισχύ, αφού η λίπανση μεταξύ των χωρίς ανοχές κινούμενων μερών στον κύλινδρο λιπαίνεται αποκλειστικά από το ίδιο το καύσιμο. Όμως με την επεξεργασία

για την μείωση του θείου στο πετρελαϊκό diesel η λιπαντική δύναμη του καυσίμου ελαττώνεται (158, 160-162). Με ανάμιξη ακόμη και 1-2% του πετρελαϊκού diesel με πολύ χαμηλή συγκέντρωση θείου (<15ppm) η λιπαντική ισχύς αυξάνεται σημαντικά ενώ με ποσοστό 5-6% το μείγμα που προκύπτει τηρεί τις προδιαγραφές (EMA, EN και CEC).

### **5.7 Βιοδιασπασιμότητα (Biodegradability)**

Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε πρόσφατα από το πανεπιστήμιο του Idaho, (Peterson et Al, 2004) εκτιμήθηκε η βιοδιασπασιμότητα του βιοντίζελ σε σχέση με την μέθοδο του EPA που γίνεται με μέτρηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> που παράγεται σε αναδευόμενο εναιώρημα του δείγματος σε σχέση με δεξτρόζη, και την μέτρηση των ενδιάμεσων μεταβολιτών με GC (Σχήμα 6).

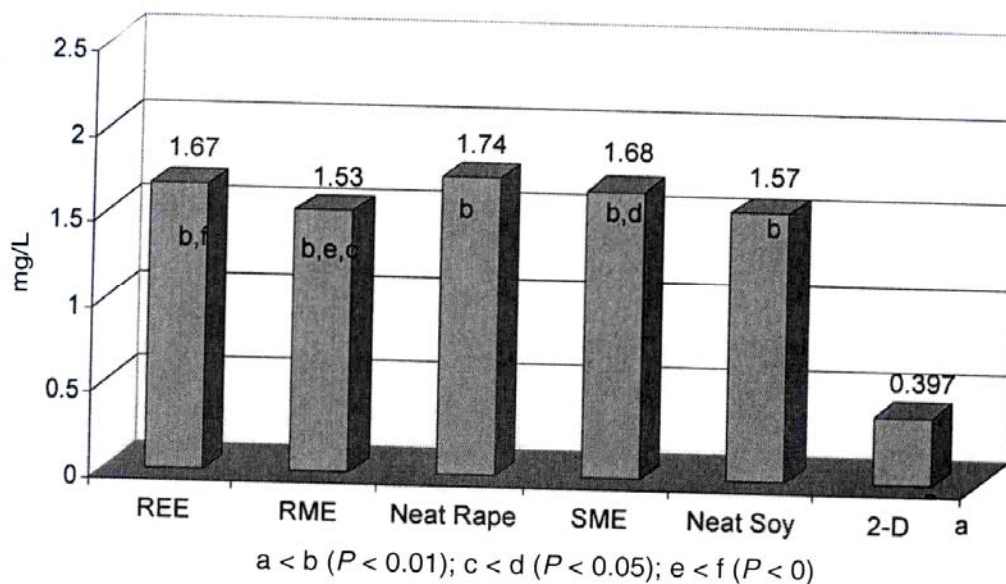
Επίσης έγινε εκτίμηση της φυτοτοξικότητας σε σπόρους και της βιοδιασπασής του στο έδαφος, ενώ όλοι οι παράμετροι εκτιμήθηκαν και σε σχέση με συμβατικά καύσιμα. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν ήταν τα παρακάτω:

- (i) Όλα τα δείγματα βιοντίζελ ήταν άμεσα βιοδιασπασίμα σε υδατικά περιβάλλοντα και στο έδαφος. Κατά τη διάρκεια 28 ημερών η μέση παραγωγή CO<sub>2</sub> ήταν της τάξης του 84% στο υδατικό σύστημα και η μέση αποδόμηση στο έδαφος ήταν 88%.
- (ii) Με βάση τα αποτελέσματα της παραγωγής CO<sub>2</sub>, η αύξηση σε ποσοστό επί του μίγματος σε βιοντίζελ (REE), προκάλεσε μια γραμμική αύξηση στο ποσοστό της βιοδιάσπασης στα μίγματα βιοντίζελ-συμβατικού diesel που έφτασε και το 100%.
- (iii) Οι δοκιμές φυτοτοξικότητας έδειξαν ότι σε ένα έδαφος ρυπασμένο με βιοντίζελ αποκαθίσταται η γονιμότητα του μετά από 3-4 εβδομάδες, αλλά η τοξικότητα παραμένει για τις 3 πρώτες εβδομάδες. Η βλαστική ικανότητα ήταν διπλάσια σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα των συμβατικών καυσίμων.

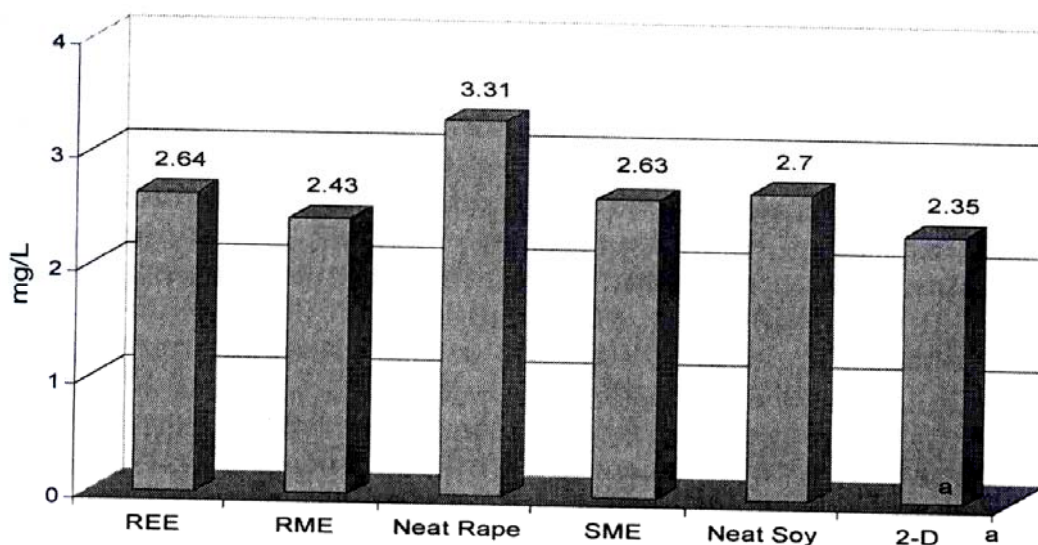
### **5.8 BOD<sub>5</sub> COD**

Στην προηγούμενη μελέτη έγινε σύγκριση των παραμέτρων αυτών μεταξύ βιοντίζελ και συμβατικού diesel. Στο COD δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές,

όμως η τιμή του BOD<sub>5</sub> ήταν σημαντικά μεγαλύτερη για τα μείγματα βιοντίζελ εξαιτίας της υψηλότερης βιοδιασπασιμότητας τους.



Σχήμα 6. Μέσες τιμές Βιολογικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD<sub>5</sub>, n=6)



Σχήμα 7. Μέσες τιμές Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD, n=3)

### 5.9 Τοξικότητα (Toxicity)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ίδια μελέτης αναφέρθηκε ότι το βιοντίζελ ήταν 6.2 (RME), 26 (REE) και 89 (SME) φορές λιγότερο τοξικό σε αρουραίους D. Magna από το NaCl, ενώ το συμβατικό καύσιμο diesel ήταν 2.6 φορές περισσότερο τοξικό αντίστοιχα από το NaCl.



## 6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΕ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Για την αξιολόγηση των εκπομπών ρύπων του βιοντίζελ από ελαιοκράμβη (συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο στην Ε.Ε. σε σχέση με πετρελαϊκά καύσιμα), 4 τέτοια διαφορετικά είδη επιλέχθηκαν στην πιο πρόσφατη εκτενή μελέτη εκπομπών τέτοιων ρύπων (*J. Krahl et al., 2004*), σε πρότυπη μηχανή diesel (DaimlerChrysler OM904LA).

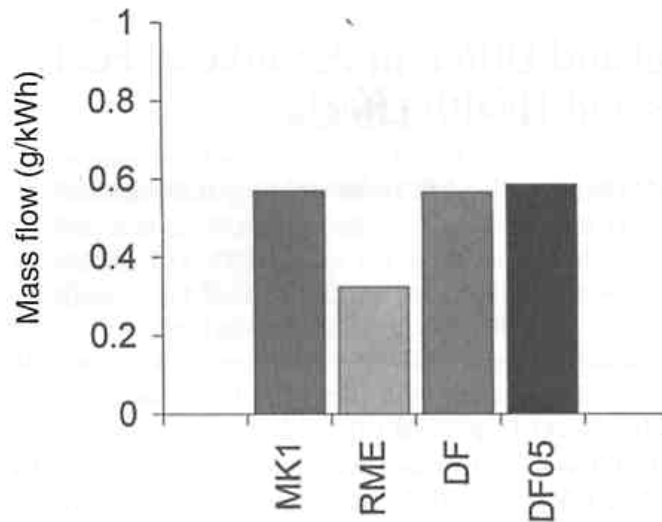
Αυτά ήταν:

- (i) Ένα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο πετρελαϊκό diesel καύσιμο που τηρεί τις προδιαγραφές της Σουηδίας προέλευσης από την ίδια χώρα (MK1)
- (ii) Βιοντίζελ από ελαιοκράμβη που τηρεί τις προδιαγραφές της Γερμανίας προέλευσης από την ίδια χώρα (RME).
- (iii) Ένα πετρελαϊκό diesel καύσιμο που τηρεί τις προδιαγραφές EN 590 (DF)
- (iv) Ένα χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο πετρελαϊκό diesel καύσιμο που τηρεί τις προδιαγραφές EN 590 αλλά με υψηλή συγκέντρωση αρωματικών ενώσεων (DF05).

Οι ρύποι που εξετάστηκαν ήταν το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οι υδρογονάνθρακες (HC), τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>), η σωματιδιακή ύλη και η κατανομή του μεγέθους της, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλκένια, αλδεΐδες, κετόνες. Επειδή η εκπομπή τέτοιας σωματιδιακής ύλης έχει κατηγορηθεί ως επαγωγέας του καρκίνου του πνεύμονα στους ανθρώπους(164), έγινε επίσης ο προσδιορισμός της μεταλλαξιογόνου δράσης της.

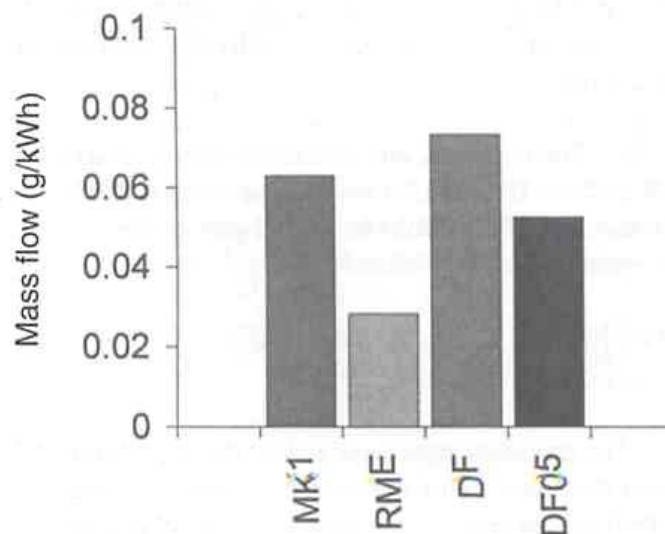
### Αποτελέσματα

Μονοξείδιο του άνθρακα (CO, [σχήμα 8](#)) Για όλα τα καύσιμα οι εκπομπές ήταν αρκετά μακριά από το όριο της ευρωπαϊκής νομοθεσίας 4.0g/KWh (Euro II) που ισχύει. Η χρήση RME οδήγησε σε μια αξιοσημείωτη μείωση στις εκπομπές CO. Αυτό μπορεί να οφείλεται μερικώς στο οξυγόνο στο δεσμό του εστέρα, το οποίο επιτρέπει περισσότερο CO να οξειδωθεί προς CO<sub>2</sub>.



Σχήμα 8. Σύγκριση εκπομπών CO

Υδρογονάνθρακες (HC, σχήμα 9) Επίσης οι εκπομπές HC ήταν όλες εντός των ορίων του 1.1g/KWh. Επίσης οι εκπομπές HC του RME ήταν σημαντικά μειωμένες.

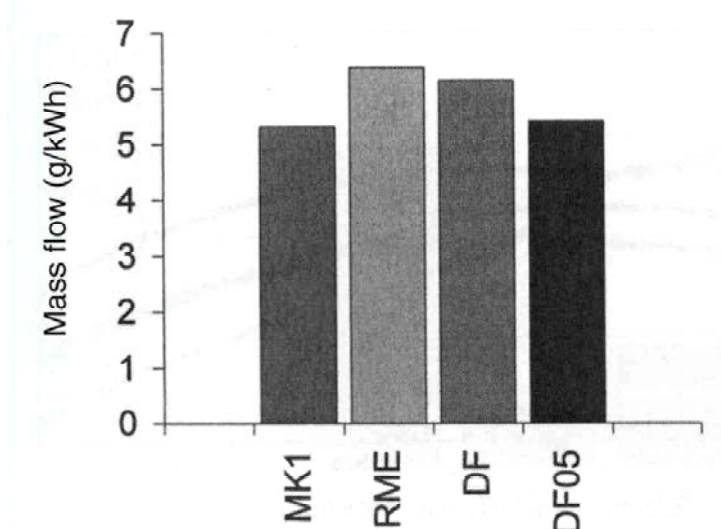


Σχήμα 9. Εκπομπές υδρογονανθράκων (HC)

Οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>, σχήμα 10) Οι εκπομπές των καυσίμων ήταν όλες εντός του ορίου των 7g/KWh, αλλά πλησίαζαν αρκετά το όριο. Αυτό επιδεικνύει ότι τα οξείδια του αζώτου και η σωματιδιακή ύλη είναι οι κρίσιμοι παράμετροι για τις μηχανές diesel.

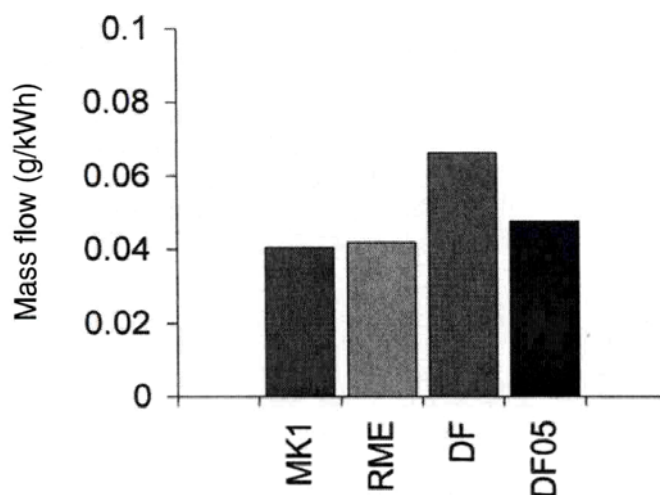


Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα και όπως έχει αναφερθεί σε πολλές δημοσιεύσεις οι εκπομπές εξάτμισης βιοντίζελ προκαλούν αύξηση στις εκπομπές  $\text{NO}_x$  εάν η διαχείριση της μηχανής (χρονισμός και πορεία της έκχυσης) παραμένει ως έχει. Όμως είναι εφικτό να βελτιστοποιηθούν οι μηχανές diesel για το RME με χρήση software (165). Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή αυτής της πρακτικής είναι η ανάπτυξη ενός αυτοματοποιημένου και ενσωματωμένου συστήματος με αισθητήρα ανίχνευσης καυσίμου. Έτσι αναπτύχθηκε ένας κατάλληλος αισθητήρας (166,167).



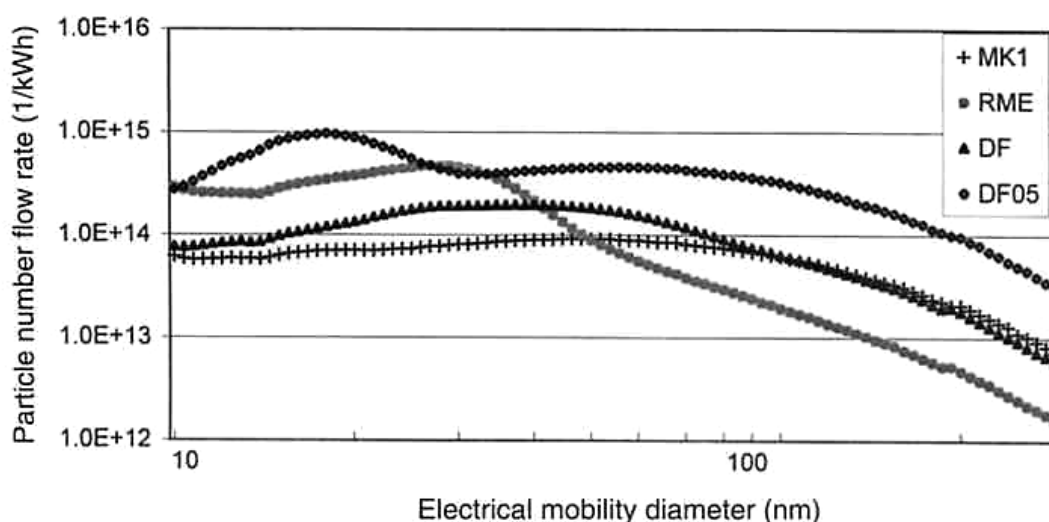
Σχήμα 10. Σύγκριση εκπομπών οξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}_x$ )

Σωματιδιακή ύλη (PM, σχήμα 11) Το όριο των  $0.15\text{g/KWh}$  τηρήθηκε και από τα 4 καύσιμα. Τα μη συμβατικά όμως καύσιμα οδήγησαν σε μείωση από 25 έως 40% των αντίστοιχων εκπομπών των κλασικών καυσίμων diesel.



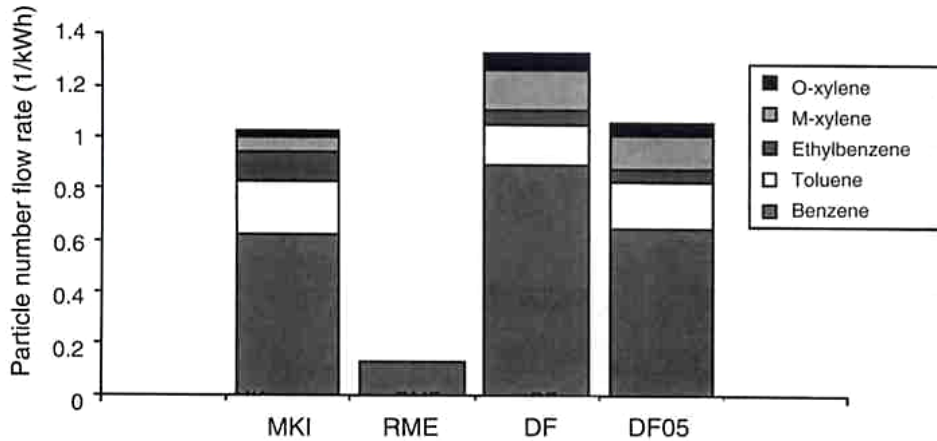
Σχήμα 11. Σύγκριση των εκπομπών σε σωματιδιακή ύλη.

Κατανομή μεγέθους σωματιδιακής ύλης (σχήμα 12) Οι μηχανές diesel είναι μια σημαντική πηγή εκπομπών fine particles ( $d < 2.5 \mu\text{m}$ ) και είναι κύρια πηγή ultrafine particles ( $d < 0.1 \mu\text{m}$ ). Τα τελευταία φαίνεται να είναι τα πιο σημαντικά τοξικολογικά (168). Εκπομπές PM από μηχανές diesel καλύπτουν το εύρος 10-300nm. Έτσι οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (169) για αυτή την κλίμακα. Τα 4 καύσιμα έδωσαν διαφορετικές κατανομές PM. Οι εκπομπές RME έδωσαν περισσότερα σωματίδια με διάμετρο 10-40nm και λιγότερα σωματίδια με μεγαλύτερες διαμέτρους σε σχέση με το συμβατικό diesel DF. Το MK1 έδωσε ρύπους με σημαντικά χαμηλότερη συγκέντρωση σωματιδίων σε όλο το εύρος των μετρούμενων διαμέτρων. Το DF05 αντίστοιχα έδωσε πολύ περισσότερα σωματίδια σε όλο το εύρος των μετρήσεων. Για να εξάγουμε όμως ασφαλή συμπεράσματα θα έπρεπε να είχαμε μεγαλύτερο εύρος μετρήσεων.



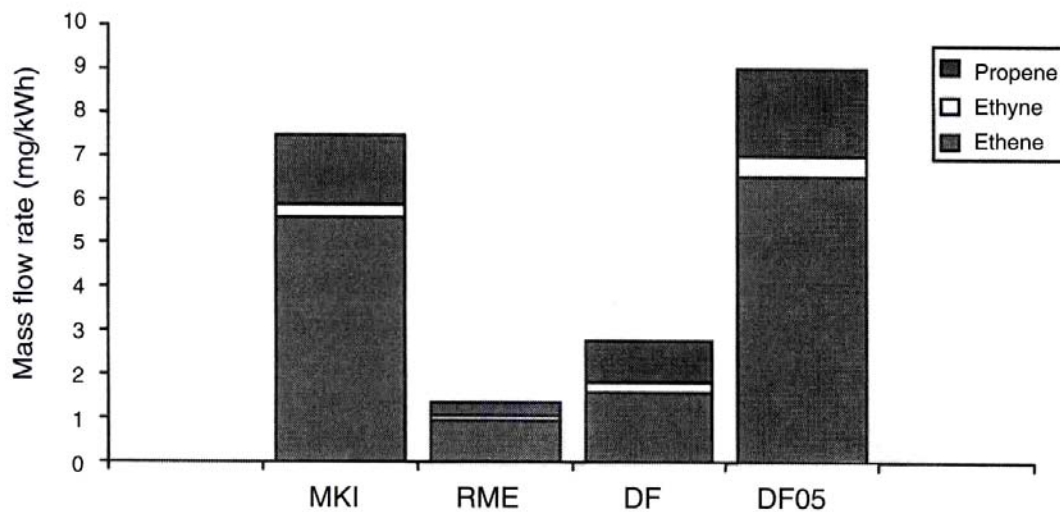
Σχήμα 12. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων σε σχέση με τον αριθμό σωματιδίων

Αρωματικοί υδρογονάνθρακες (σχήμα 13) Μετρήθηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (170) και στα ανώτερα επίπεδα ευαισθησίας γιατί οι τιμές είναι  $< 1 \text{ ppb}$  και δεν μπορούν να διαχωριστούν από τη συγκέντρωση υποβάθρου. Οι εκπομπές του RME οδηγούν σε μια σημαντική μείωση αυτών των εκπομπών.



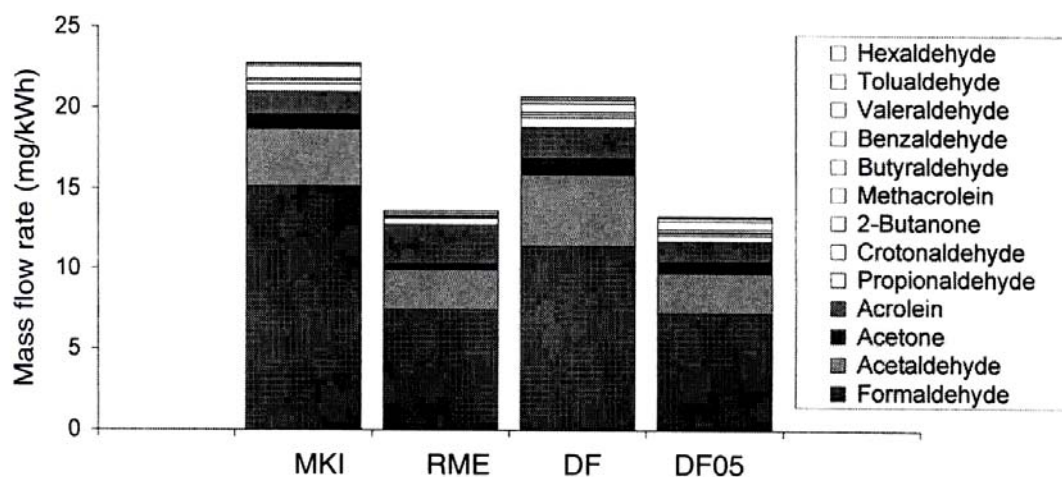
Σχήμα 13. Σύγκριση εκπομπών αρωματικών υδρογονανθράκων

Αλκένια (σχήμα 14) Τα "νέα" καύσιμα MK1 και DF05, είχαν αρκετά υψηλότερες εκπομπές από το κοινό DF, αλλά κρατήθηκαν σε χαμηλά επίπεδα. Το βιοντίζελ είχε για άλλη μια φορά τις χαμηλότερες εκπομπές.



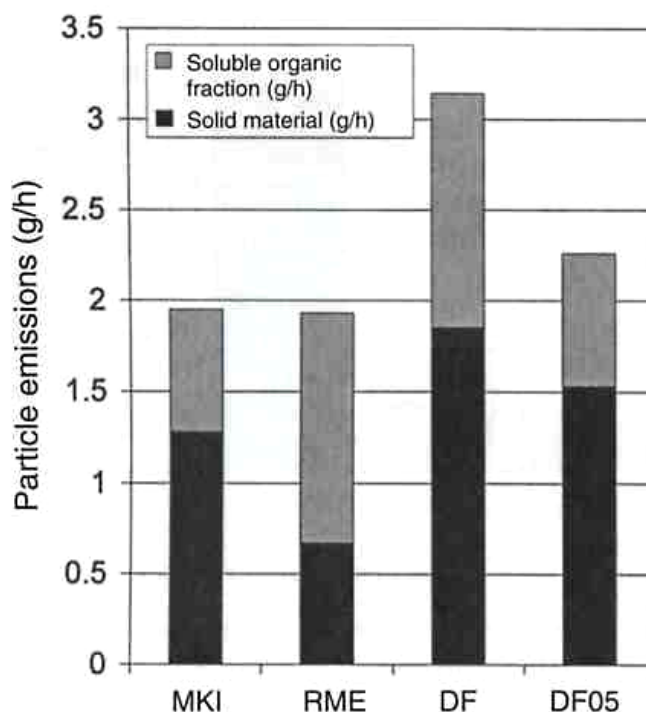
Σχήμα 14. Σύγκριση εκπομπών αλκενίων

Αλδεΐδες-Κετόνες (σχήμα 15) Όπως και τα αλκένια οι αλδεΐδες και οι κετόνες που αναλύθηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (171), δημιουργούν τη καλοκαιρινή αιθαλομίχλη. Οι αλδεΐδες έχουν μια συνεισφορά 30-50% στις συνολικές εκπομπές HC. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια μείωση περίπου 30% για το RME και το DF05 σε σχέση με το DF και μια μικρή αύξηση για το MK1.



Σχήμα 15. Σύγκριση εκπομπών σε αλδεΐδες – κετόνες.

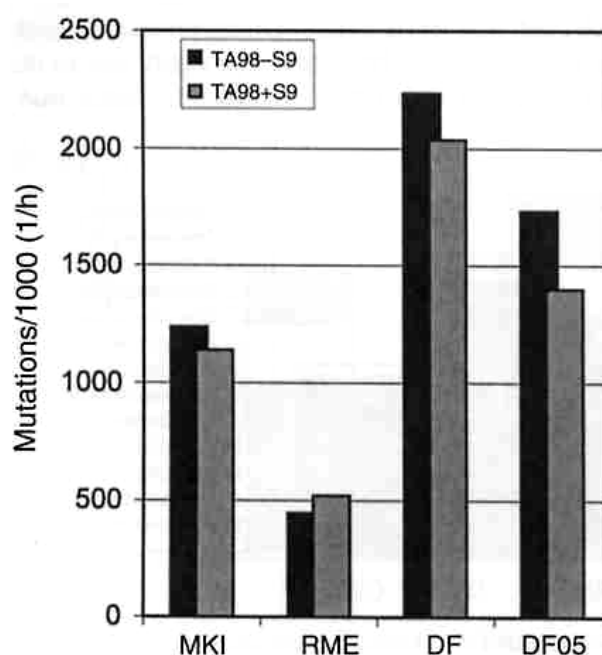
Τα αποτελέσματα της ποσότητας της μάζας σωματιδίων και του διαλυτού οργανικού κλάσματος φαίνονται στο σχήμα 16. Τα καύσιμα MK1, RME και λιγότερο το DF05 παράγουν τη μικρότερη μάζα κάτι που οφείλεται στο μικρότερο ποσοστό θείου σε αυτά. Επίσης οι εκπομπές RME έδωσαν το μικρότερο ποσοστό στερεού υπολείματος (αιθάλης/άνθρακα) όπως και σε μια προηγούμενη μελέτη (174).



Σχήμα 16. Σύγκριση των εκπομπών σε σωματίδια και των επιμέρους κατανομών των διαλυτών και στερεών κλασμάτων τους

Οι μεταλλαξιγόνοτες ιδιότητες μελετήθηκαν με τη μέθοδο ανάλυσης *Salmonella typhimurium*/mammalian assay. Η μεταλλαξιγόνοτες επίδραση των εκχυλισμάτων των σωματιδίων από τα δοκιμαζόμενα καύσιμα διέφερε σημαντικά. (σχήμα 17). Τα εκχυλίσματα των σωματιδίων από το RME είχαν τη μικρότερη μεταλλαξιγόνοτες επίδραση. Οι μεταλλάξεις που έλαβαν χώρα εξαιτίας της επαγωγής των χημικών προέλευσης από MK1 ήταν 2-3 φορές μεγαλύτερη. Του DF05 3-4 φορές και του DF 4-5 φορές μεγαλύτερης έκτασης από το βιοντίζελ. Τα αποτελέσματα με (+S9) και χωρίς (-S9) μεταβολική ενεργοποίηση με ένζυμα από ήπαρ αρουραίου διαφέρουν ελάχιστα.

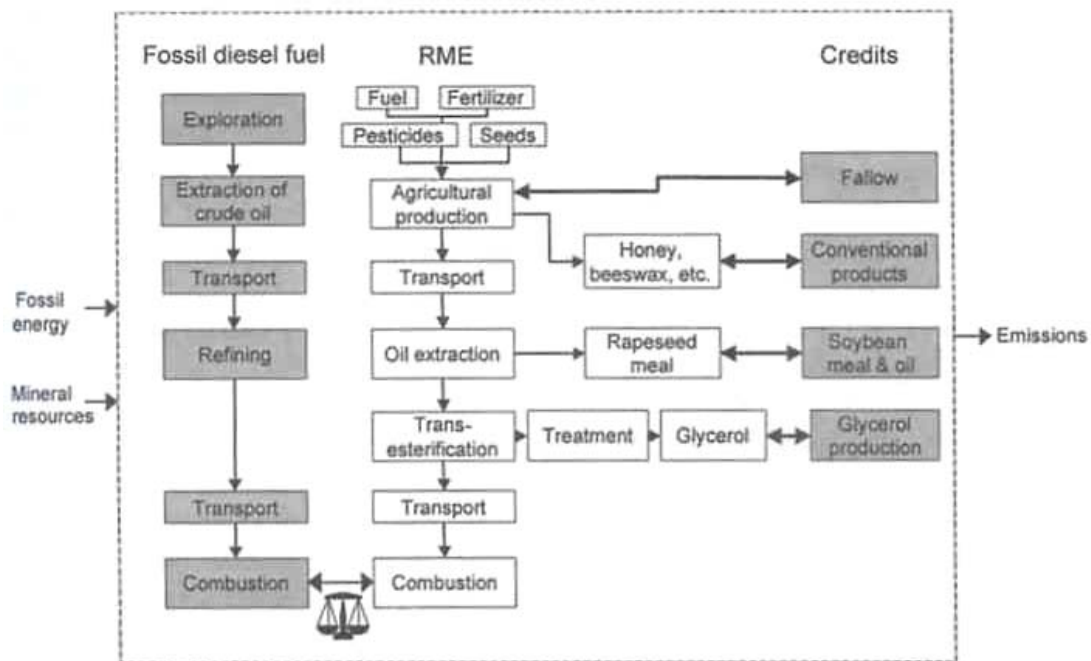
Ο πολύ μικρός αριθμός των μεταλλάξεων του RME οφείλεται στη μικρότερη συγκέντρωση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στις σωματιδιακές εκπομπές των καυσίμων βιοντίζελ (173, 175). Επίσης τα καύσιμα που είναι χαμηλής συγκέντρωσης σε θείο έχουν τις μικρότερες μεταλλαξιγόνοτες δράσεις (173, 174) και έτσι τα MK1 και DF05 έχουν χαμηλότερα αντίστοιχα ποσοστά από το συμβατικό diesel DF. Οι αρωματικές ενώσεις στο τελευταίο αυξάνουν το ποσοστό των μεταλλάξεων από τα εκχυλίσματα σωματιδίων (172, 176).



Σχήμα 17. Μεταλλαξιγόνοτες δράση των εκχυλισμάτων των εκπεμπόμενων σωματιδίων με ενζυμική (+S9) και χωρίς ενζυμική ενεργοποίηση (-S9).

**7. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ  
(ΣΕ ΜΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ  
ΤΟΥ).**

Το βιοντίζελ θεωρείται γενικά περιβαλλοντικά φιλικό. Με μια πρώτη ματιά είναι ουδέτερο ως προς το CO<sub>2</sub> και βιοδιασπώμενο, εξοικονομεί τα ορυκτά καύσιμα, και δεν προκαλεί σημαντική συνεισφορά σε εκπομπές θείου κατά την καύση του. Όμως για να εξαχθούν τεκμηριωμένα αποτελέσματα των συνολικών επιπτώσεων από τη χρήση του βιοντίζελ πρέπει να εξεταστούν οι διαφοροποιήσεις που προκαλούνται συνολικότερα σε ένα οικοσύστημα. Για παράδειγμα στις εκπομπές του CO<sub>2</sub> πρέπει να συνυπολογιστούν οι επιπλέον εκπομπές των αγροτικών μηχανημάτων και οι εκπομπές αλλά και οι γενικότερες οχλήσεις από τη γεωργική δραστηριότητα (αποδάσωση, φυτοφάρμακα, εκπομπές N<sub>2</sub>O κλπ.)



Σχήμα 18. Τα όρια του συστήματος συνολικού χρόνου ζωής του βιοντίζελ από ελαιοκράμβη

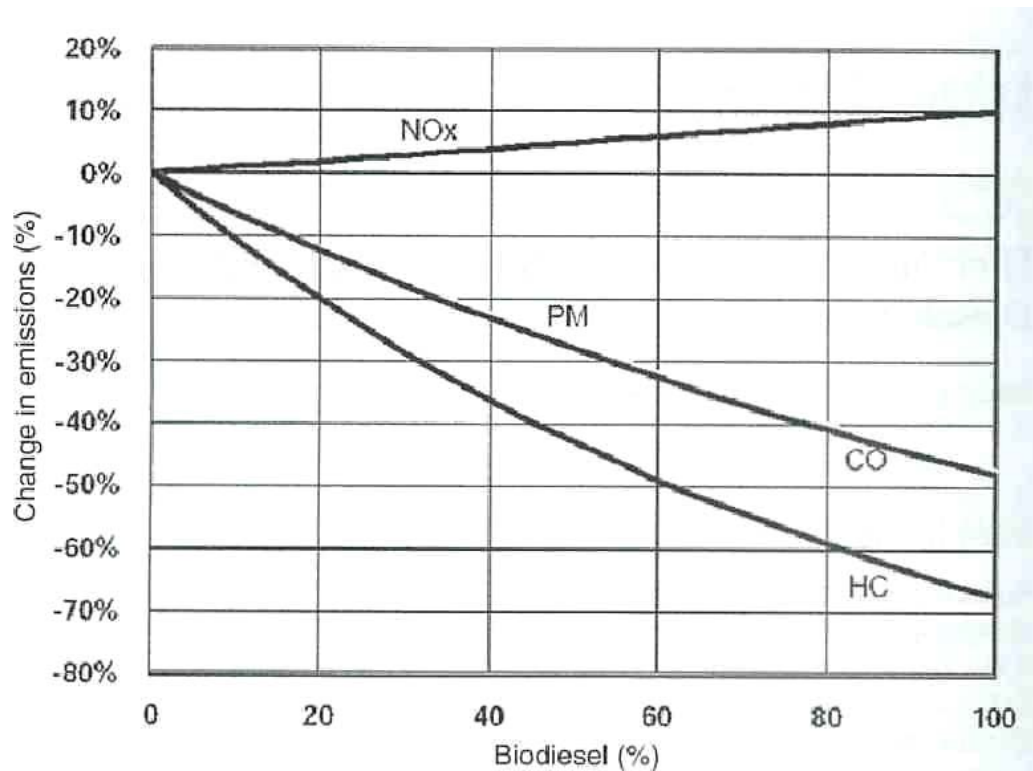
Τα αποτελέσματα μιας τέτοιας μελέτης εκτίμησης των επιπτώσεων ενός κύκλου ζωής είναι συνοπτικά για το βιοντίζελ που παράγεται από όλες τις πηγές φυτικών καλλιεργούμενων ελαίων:

-Δημιουργεί ένα θετικό ισοζύγιο ενέργειας και κλιματικής ισορροπίας (π.χ. προφυλάσσει την ενέργεια από τα ορυκτά καύσιμα και βοηθά τελικά στην αποφυγή παραγωγής θερμοκηπικών αερίων. Το θετικό αποτέλεσμα στις δύο αυτές κατηγορίες είναι μεγαλύτερο για την ελαιοκράμβη και το ηλιέλαιο και ακολουθούν και τα υπόλοιπα έλαια με τελευταίο το σογιέλαιο.

-Προκαλεί περισσότερες εκπομπές σε ευαίσθητοποιούμενες κατηγορίες όπως της οξίνισης και του ευτροφισμού συγκρινόμενο με τα συμβατικά καύσιμα.

-Δεν υπάρχει ξεκάθαρο αποτέλεσμα όσον αφορά τη δημιουργία αιθαλομίχλης και την καταστροφή της τρύπας του όζοντος.

Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται και στα παρακάτω διαγράμματα:



Σχήμα 19. Μεταβολές σε διάφορες εκπομπές ρύπων με τη χρήση βιοντίζελ από ελαιοκράμβη.



Results for the Life-Cycle Assessment of Biodiesel from Rapeseed vs. Diesel Fuel for the Quantifiable Inventory Parameters and Impact Categories, Standard Utilization Options<sup>a,b</sup>

Inventory parameter	Units/ (ha·y) <sup>c</sup>	Rapeseed	Effect category	Units/ (ha·y)	Rapeseed
Crude oil	GJ	-53.9			
Natural gas	GJ	5.0	Cumulated energy demand <sup>d</sup>	GJ	-54.0
Mineral coal	GJ	-1.2			
Lignite	GJ	-1.8	Greenhouse effect		
Uranium ore	GJ	-2.2	(CO <sub>2</sub> equivalents)	t	-3.1
Limestone	kg	114			
Phosphate ore	kg	202	Acidification		
Sulfur	kg	14	(SO <sub>2</sub> equivalents)	kg	9.9
Potassium ore	kg	213			
Rock salt	kg	-297	Eutrophication		
Clay minerals	kg	9	(PO <sub>4</sub> equivalents)	kg	2.3
CO <sub>2</sub> (fossil)	t	-3.8			
CH <sub>4</sub>	g	-255	Smog		
N <sub>2</sub> O	kg	2.1	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> equivalents)	g	-37
SO <sub>2</sub>	kg	-2.6			
CO	g	-185			
NO <sub>x</sub>	g	-154			
NMHC	g	-85			
Diesel particulate	g	-25			
Dust	g	275			
HCl	g	-14			
NH <sub>3</sub>	kg	6.71			
Formaldehyde	g	-1.62			
Benzene	g	-1.82			
Benzo(a)pyrene	μg	-241			
TCDD-eq.	ng	-29			

<sup>a</sup>Source: Reference 3.

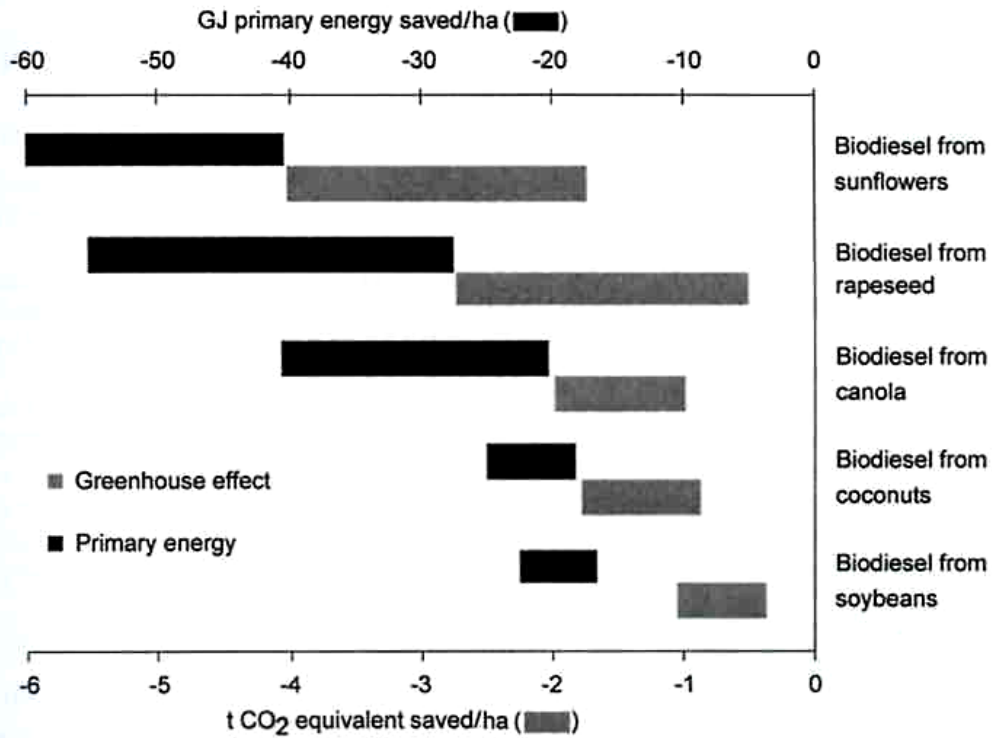
<sup>b</sup>Abbreviations: NMHC, nonmethane hydrocarbon; TCDD, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin.

<sup>c</sup>The unit (ha·y) indicates the saved energy and emissions or the additional amounts used or emitted when the amount of biodiesel produced per hectare and year replaces the corresponding amount of fuel in a vehicle engine. Positive numbers indicate a favorable result for the fossil fuel and negative values indicate a favorable result for biodiesel.

<sup>d</sup>Crude petroleum, natural gas, uranium ore, anthracite (hard coal) and lignite.

Πίνακας 2. Εκτίμηση των επιπτώσεων της συνολικής δραστηριότητας για την παραγωγή και χρήση βιοντίζελ σε 5 κατηγορίες





Σχήμα 20. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του βιοντίζελ από διάφορα φυτικά έλαια έναντι των συμβατικών καυσίμων. Οι αρνητικές τιμές είναι πλεονεκτήματα για το βιοντίζελ.

## 8. ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Τα εναλλακτικά καύσιμα όπως το βιοντίζελ έχουν τα τελευταία χρόνια λάβει ιδιαίτερη σημασία εξαιτίας της προώθησης τους παγκοσμίως ως καθαρότεροι και ανανεώσιμοι ενεργειακοί πόροι σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα που είναι προϊόντα της εξόρυξης του πετρελαίου. Όμως ένα σαφές μειονέκτημα τους είναι ότι δεν είναι αρκετά ανταγωνιστικά σε οικονομική βάση σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα και γι' αυτό είναι ξεκάθαρη η ανάγκη περιγραφής μιας διαδικασίας παραγωγής από πρώτες ύλες όσο το δυνατό χαμηλού κόστους, όπως είναι τα χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια και η μεθανόλη. Ταυτόχρονα όμως η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ένα σύνολο προδιαγραφών για το βιοντίζελ που περιγράφονται ως EN 14214 αν το βιοντίζελ χρησιμοποιείται ως πετρέλαιο κίνησης και EN 14213 για χρήση αντί του πετρελαίου θέρμανσης και οι οποίες πρέπει να τηρούνται.

Σε αυτήν την εργασία γίνεται περιγραφή της βελτιστοποίησης μιας μεθόδου παραγωγής με πρώτες ύλες χρησιμοποιημένα σπορέλαια (ηλιέλαιο, σογιέλαιο, καλαμποκέλαιο) και χρησιμοποιημένο ελαιόλαδο όπου όλα προέρχονται από φυτικά έλαια που είναι διαθέσιμα στην τοπική αγορά της Κρήτης. Έπειτα γίνεται μια προσπάθεια βελτιστοποίησης της διαδικασίας παραγωγής μέσω της βασικά καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης με μεθανόλη για καθένα από τα τέσσερα έλαια ξεχωριστά και έπειτα σε ένα μείγμα αυτών. Αυτό εξομοιώνει μια πραγματική πιθανή εκμετάλλευση όπου τα συλλεγόμενα ανακυκλωμένα έλαια συγκεντρώνονται σε μεγαλύτερα δοχεία όπως γίνεται σε μια διαδικασία ανακύκλωσης από ένα κεντρικό σύστημα διαλογής στην πηγή, όπου ακολουθεί η επεξεργασία τους για την παραγωγή βιοντίζελ χωρίς να είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους. Εδώ κατά κύριο λόγο διαφαίνεται και η πρωτοτυπία αυτής της μελέτης αφού **μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν αναφορές για παραγωγή βιοντίζελ από μίγματα χρησιμοποιημένων ελαίων**. Στο τέλος γίνεται ανάλυση και εκτίμηση των ιδιοτήτων των τελικών διαφορετικών προϊόντων βιοντίζελ, όσον αφορά την ποιότητά τους και κατά πόσο αυτά πληρούν τις προδιαγραφές.

Οι επιμέρους στόχοι της εργασίας αυτής ήταν:

- Η επίδειξη της δυνατότητας παραγωγής βιοντίζελ σε ένα πιλοτικών διαστάσεων, πρότυπο αντιδραστήρα, χαμηλού κόστους. Ο αντιδραστήρας αυτός κατασκευάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δυνατή η πραγματοποίηση της αντίδρασης σε όσον το δυνατόν πιο ελεγχόμενες συνθήκες ιδιαίτερα θερμοκρασίας, πίεσης και έντασης ανάδευσης. Αυτοί οι παράγοντες εκτός του ότι καθορίζουν την απόδοση της αντίδρασης, την καθαρότητα του προϊόντος, αλλά και σε ένα βαθμό μέρος των ιδιοτήτων των παραγόμενων εστερών (π.χ. υψηλές θερμοκρασίες και πίεση μπορούν να αλλάξουν το βαθμό κορεσμού τους, ή να προκαλέσουν την θερμική τους διάσπαση), πολύ σημαντικό είναι ότι επηρεάζουν το λειτουργικό κόστος μιας μονάδας παραγωγής βιοντίζελ. Επιπλέον τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα επιτρέπουν την παρακολούθηση της αντίδρασης και των προϊόντων σε όλη τη χρονική διάρκεια της και την εύκολη παραλαβή του προϊόντος και διαχωρισμό στο τέλος.
- Η τροποποίηση της αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης ως προτεινόμενης μεθόδου παραγωγής βιοντίζελ ώστε να βελτιστοποιηθεί η καθαρότητα των παραγόμενων εστερών και να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος αντίδρασης με βάση του γεγονότος χρήσης πρώτων υλών χρησιμοποιημένων λαδιών και μιγμάτων αυτών. Για το λόγο αυτό υπολογίζεται ο αριθμός οξύτητας των λιπαρών ουσιών και ανάλογα προστίθεται στο αντιδρών μίγμα ποσότητα καταλύτη, ενώ η αντίδραση γίνεται σε δύο στάδια μεταξύ των οποίων απομακρύνεται η παραγόμενη γλυκερόλη και προστίθεται περίσσεια μεθανόλης. Βελτιστοποιούνται όμως ταυτόχρονα και όλα τα χαρακτηριστικά της αντίδρασης όπως ταχύτητα ανάδευσης, θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης σε κάθε στάδιο, καθαρισμός του προϊόντος με βάση της ιδιαιτερότητες του αντιδρώντος μίγματος.
- Τέλος ο σημαντικότερος στόχος ήταν η συγκριτική αξιολόγηση των ιδιοτήτων καυσίμου του κάθε είδους από τα τέσσερα φυτικά έλαια που χρησιμοποιήθηκαν και ενός μίγματος αυτών. Το μίγμα αυτό είχε τη χαρακτηριστική αναλογία που αναμένεται να αποδώσει η ανακύκλωση των φυτικών ελαίων στην Κρήτη βάση της αναλογίας των διαφόρων λαδιών που

χρησιμοποιούνται για τηγάνισμα σε επαγγελματικούς χώρους προετοιμασίας γευμάτων για μαζική εστίαση και σε νοικοκυριά. Οι ιδιότητες που μελετήθηκαν είναι κυρίως αυτές που τείθονται ως προδιαγραφές σε συστήματα τυποποίησης της Ε.Ε. για τη χρήση βιοντίζελ ως καύσιμο κίνησης EN 14214 και ως καύσιμο θέρμανσης EN 14213.

## **9.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ:**

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΤΟΝ ΠΡΟΤΥΠΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΑΠΟ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΟΠΩΣ ΤΑ ΤΗΓΑΝΟΛΑΔΑ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.**

### **9.1 Στόχοι**

Ο κύριος στόχος της παρούσας ερευνητικής εργασίας ήταν η τροποποίηση της βασικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της αντίδρασης και η καθαρότητα των προϊόντων.

Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος έπρεπε να ληφθούν υπόψη τα εξής σημεία:

A. Το διαφορετικό περιεχόμενο σε Ε.Λ.Ο. όλων των μεταχειρισμένων φυτικών ελαίων. Μέρος της ποσότητας του καταλύτη απενεργοποιείται από αυτά, και ένα μέρος του εστέρα χάνεται ως σάπων.

B. Τα διαφορετικά είδη των φυτικών ελαίων. Το τελικό μίγμα θα πρέπει να έχει την αντιπροσωπευτικότερη αναλογία αυτών.

Γ. Η αποφυγή επιμολυντών ή προσμίξεων στο τελικό προϊόν. Επομένως δόθηκε μεγάλη σημασία στο στάδιο του καθαρισμού. Εκεί απομακρύνονται τα γλυκερολικά παράγωγα, και η υπολειμματική ποσότητα καταλύτη και μεθανόλης.

### **9.2 Υλικά και Μέθοδοι**

#### **Αντιδραστήρια και πρότυπες ενώσεις**

Τα αντιδραστήρια και οι πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η εταιρία από την οποία τα προμηθευτήκαμε φαίνονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 3 και 4)

Αντιδραστήριο	Εταιρία
Μεθανόλη, puriss. P.A., Reag. ACS Reag. ISO, 99,8%	Riedel
Ισοπροπανόλη, puriss. p.a. ACS reagent $\geq 99.8$ % (GC)	Fluka
Φαινολοφθαλεΐνη, δείκτης pH 8.2 – 9.8, (S. Nr. 879) ACS, Reag. Ph Eur	Merck
Καυστικό νάτριο, pellets GR for analysis ISO	Merck
Φωσφορικό οξύ, 85%	Riedel
Καυστικό Κάλιο, pellets GR for analysis ISO	Merck

Πίνακας 3. Αντιδραστήρια

Όνομα	Εταιρία
Μεθυλεστέρας του Παλμιτικού	Sigma
Μεθυλεστέρας του Στεαρικού	Fluka
Μεθυλεστέρας του Ολεϊκού standard for GC natural 99.0 % (GC)	Fluka
Μεθυλεστέρας του Λινολεϊκού	Fluka
Μεθυλεστέρας του Λαυρικού	Aldrich
Δεκανοϊκός Μεθυλεστέρας, p.a. standard for GC 99.5 % (GC)	Fluka
Μεθυλεστέρας του Μυριστικού standard for GC 99.5 % (GC)	Fluka
Methylcis-13-docosenoate puriss. p.a. standard for GC 99.0 % (GC)	Fluka
cis-9-Δεκαοκτανικός μεθυλεστέρας	Supelco
Τριγλυκερίδιο του Λινολεϊκού, ~99% liquid	Sigma
1,2-Διλινολεϊκό-3-ολεοϋλ-ρακεμική-γλυκερόλη $\geq 98$ %	Sigma
1,2-Διλινολεϊλο-3-Παλμιτουλο-ρακεμική-γλυκερόλη ~99 % liquid	Sigma

Πίνακας 4. Πρότυπες ενώσεις

Όλα τα συστατικά του αντιδρώντος μίγματος πρέπει να είναι κατά το δυνατόν απαλλαγμένα από υγρασία και τα χρησιμοποιούμενα σκεύη να έχουν παραμείνει 12 h σε φούρνο ξήρανσης

### 9.3 Συλλογή δειγμάτων

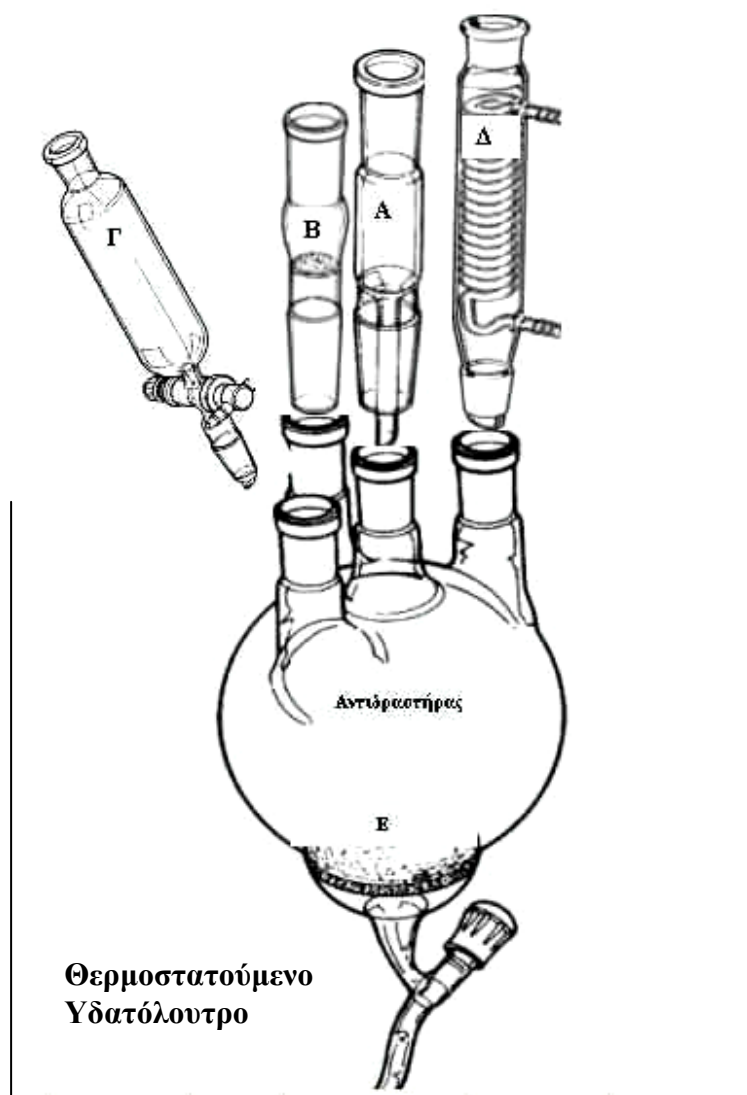
#### Χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια

Τα χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια συλλέχθηκαν από 2 νοικοκυριά όπου χρησιμοποιήθηκαν για το τηγάνισμα και ήταν ελαιόλαδο (Α), ηλιέλαιο (C) και καλαμποκέλαιο (D). Επίσης συλλέχθηκε σογιέλαιο (B) από την πανεπιστημιακή εστία σίτισης των Βουτών Ηρακλείου. Χρησιμοποιήθηκαν το πολύ σε διάστημα ενός μήνα, και φυλάχθηκαν σε σκοτεινά ερμητικά κλειστά δοχεία πολυπροπυλενίου για να αποφευχθεί η οξείδωσή τους.

### 9.4 Αντιδραστήρας

Το σύστημα που έγινε η αντίδραση ήταν ένα θερμοστατούμενο υδατόλουτρο αποτελούμενο από θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα (Yellow Line MST Basic c/n 9008000 σε λειτουργία biomode) και μηχανικό αναδευτήρα (Yellow Line OST basic c/n 9006300), ψυκτήρα για την απόσταξη της περίσσιας της μεθανόλης στο τέλος της αντίδρασης και συμπύκνωσης των ατμών για αποφυγή απώλειας μέρους της μεθανόλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (Σχήμα 21, Εικόνα 1).

Ο πυρήνας του αντιδραστήρα που περιείχε το αντιδρόν μίγμα ήταν γυάλινη τετράλαιμη σφαιρική φιάλη όγκου 1 L στην οποία προσαρτήθηκαν ο μηχανικός αναδευτήρας, μια προσθετική φιάλη 250ml, ψυκτήρας και στη βάση στρόφιγγα για την παραλαβή της κάτω φάσης (γλυκερόλης) επιτυγχάνοντας το διαχωρισμό του προϊόντος. Για την κατασκευή του αντιδραστήρα χρειάστηκαν να συνδεθούν τα παρακάτω τμήματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 21.



Σχήμα 21. Περιγραφή των τμημάτων του χρησιμοποιούμενου αντιδραστήρα

- Α. Είσοδος μηχανικού αναδευτήρα
- Β. Εισαγωγή ελαίου (συνεχής σε περίπτωση αυλωτού αντιδραστήρα) και παραλαβή δειγμάτων
- Γ. Προσθετική φιάλη για την εισαγωγή της ποσότητας μεθανόλης στο 2<sup>ο</sup> στάδιο
- Δ. Ψυκτήρας για την συμπύκνωση των ατμών κατά την διάρκεια της αντίδρασης
- Ε. Έξοδος γλυκερόλης (τέλος 1<sup>ου</sup> σταδίου) και προϊόντος στο τέλος της αντίδρασης.





Εικόνα 1. Ο αντίδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε σε συνδιασμό με το υδατόλουτρο που θερμοστατούταν με το σύστημα ανάδευσης θερμαντικής πλάκας

## 9.5 Αναλυτικές Μέθοδοι

Οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται και έχουν αναφερθεί εκτενώς στην εισαγωγή έχουν ως σκοπό αφενός των προσδιορισμό των ιδιοτήτων του αντιδρώντος μίγματος (οξύτητα και περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα) για την πιστοποίηση των παραγόμενων ενώσεων αλλά και τον έλεγχο της καθαρότητας και των ιδιοτήτων τους.

### 9.5.1 Υπολογισμός αριθμού οξύτητας (Α.Ο.)

1 g του φιλτραρισμένου χρησιμοποιημένου φυτικού ελαίου αραιώθηκε σε 9 ml αιθανόλης και προστίθησαν 2 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης 1% w/v σε ισοπροπανόλη. Το προκείμενο διάλυμα τιτλοδοτήθηκε με πρότυπο διάλυμα KOH 0,01N. Στο τελικό σημείο το χρώμα είναι ροδοκόκκινο για 10-15 δευτερόλεπτα. Οι τιμές Α.Ο. εκφράζονται σε mg KOH ανα g λιπαρής ουσίας.

### Εκτίμηση του επιπέδου των ΕΛΟ

Σύμφωνα με αρκετές αναφορές (73, 90, 179) επιβεβαιώνεται ότι για τα είδη των φυτικών ελαίων που εξετάστηκαν υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση του επιπέδου της % κ.β. περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Συγκεκριμένα αύξηση 1% σε ΕΛΟ προκαλεί αύξηση 0,087-0,09 μονάδες (mgKOH/g) στον αριθμό σαπωνοποίησης που για λιπαρές πηγές με μικρή περιεκτικότητα σε ΕΛΟ (τα οποία βρίσκονται τότε εστεροποιημένα κυρίως ως τριγλυκερίδια) ισούται με τον αριθμό οξύτητας.

Βάση της προηγούμενης πληροφορίας και της τιμής A.O.1,24 mg KOH/g λιπαρής ουσίας σε χρησιμοποιημένο ελαιόλαδο αντιστοιχεί σε 0,62 % κ.β. σε ΕΛΟ (179) προκύπτει η εξής προσέγγιση:

$$\% \text{κ.β. σε ΕΛΟ} = 0,110 * (\text{A.O.}) + 0,510$$

από την οποία μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό της σύστασης των χρησιμοποιημένων ελαίων με βάση τον αριθμό οξύτητας.

### 9.5.2 Χρωματογραφία - Μεθοδολογία ανάλυσης και χρωματογραφικές συνθήκες

#### ***Υγρή Χρωματογραφία***

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της μη-υδατικής αντίστροφης φάσης βαθμιδωτής έκλουσης. Ο χρωματογράφος ήταν ένας HP 5890 Series II με λογισμικό Chemstation 3350. Σε αυτόν είχε τοποθετηθεί μια καινούργια στήλη C18 Chromosil της εταιρίας Supelco.

Η κινητή φάση A ήταν νερό (nanopure) η B ακετονιτρίλιο και η C είχε 2-προπανόλη-εξάνιο (5/4, v/v). Εκτελέστηκε ένα πρόγραμμα 25 λεπτών με δυο γραμμικής κλιμάκωσης βήματα: 30 % A και 70 % B στα 0 min, 100 % B στο χρόνο 10 min, 50 % B, 50 % C στο χρόνο 20 min, ακολουθούμενη από ισοκρατική έκλουση με 50 % B και 50 % C για τα τελευταία 5 min. Όλα τα δείγματα και τα πρότυπα διαλύθηκαν σε μίγμα διαλυτών όπως της φάσης C. Έγιναν ένεσεις όγκου 10μl με ταχύτητα ροής κινητής φάσης 1,2 ml/min. Τέλος μετρήθηκε η απορρόφηση στα 205nm.

## **Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία μάζας**

Οι πρότυπες ενώσεις (εστέρες) διαλύθηκαν σε εξάνιο ενώ για τα τριγλυκερίδια και δι- και μονογλυκερίδια αρχικά παρασκευάζονται με διάλυση των καθαρών προτύπων σε πυριδίνη ενώ για τα διαλύματα εργασίας χρησιμοποιήθηκε εξάνιο (Σημ. ορισμένα γλυκερολικά παράγωγα δεν εκλύονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 360-370 °C γεγονός που κάνει την ανάλυση τους αδύνατη με χρήση της παρακάτω περιγραφόμενης οργανολογίας). Οι μετρήσεις έγιναν στον αέριο χρωματογράφο της Agilent μοντέλο 6890, εξοπλισμένο με αυτόματο δειγματολήπτη 7683 και ανιχνευτή φασματογράφου μαζών 3597 και στήλη HP-5, 30m. Οι χρωματογραφικές παράμετροι ήταν οι ακόλουθοι:

Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα Φούρνου: Αρχική θερμοκρασία 70 °C

Αρχικός χρόνος 1 min

Αύξηση 10 °C/min έως τους 150 °C παραμονή 1 min.

Αύξηση 5 °C/min έως τους 290 °C παραμονή 17 min.

Συνολικός χρόνος προγράμματος 55min.

Όγκος ένεσης 1μl

Ροή He 1,2 ml/min

Λειτουργία σε Scan mode

### **9.6 Μεθοδολογία αναλύσεων ιδιοτήτων καυσίμου**

#### **9.6.1 Κινηματικό ιξώδες διαφανών και αδιαφανών υγρών ASTM D-44 (IP 71)**

Η μέθοδος αυτή αφορά τον προσδιορισμό του κινηματικού ιξώδους υγρών προϊόντων του πετρελαίου, και είναι Νευτώνεια, δηλαδή για την ίδια θερμοκρασία υπάρχει σταθερή σχέση μεταξύ τάσης απόσχισης και ταχύτητας απόσχισης για διάφορα ιξωδόμετρα. Η αρχή της ανάλυσης είναι ότι μετράται ο χρόνος (*sec*) που απαιτείται για τη ροή σε καθορισμένη θερμοκρασία ορισμένου όγκου του υγρού μέσα στον τριχοειδή σωλήνα του ιξωδόμετρου, υπό την επίδραση της βαρύτητας και επαναλήψιμης ωθούσας πίεσης. Το κινηματικό ιξώδες είναι το γινόμενο του μετρηθέντος χρόνου ροής επί τη σταθερά του ιξωδόμετρου.

#### 9.6.2 Προσδιορισμός της πυκνότητας, του ειδικού βάρους και του API βάρους του πετρελαίου και των προϊόντων του με αραιόμετρο astm d – 1298 (IP 160)

Η μέθοδος αυτή αφορά τον προσδιορισμό, με γυάλινο αραιόμετρο, της πυκνότητας, του ειδικού βάρους και του API βάρους του φυσικού πετρελαίου και των προϊόντων του, τα οποία είναι υγρά και έχουν τάση ατμών κατά Reid μέχρι 26 *lbs*.

Οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασία που εξαρτάται από την πτητικότητα και το ιξώδες του προϊόντος και τα αποτελέσματα ανάγονται σε θερμοκρασία 15° C με τη βοήθεια πινάκων. Η περιγραφόμενη μέθοδος αφορά μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

#### 9.6.3 Σημείο ροής ASTM D – 97 (IP 15)

Η δοκιμή του Σημείου Ροής εκτελείται σε όλα τα προϊόντα του πετρελαίου.

Το δείγμα, αφού προηγουμένως θερμανθεί, ψύχεται υπό καθορισμένες συνθήκες και δοκιμάζεται κατά διαστήματα που αντιστοιχούν σε πτώση θερμοκρασίας κατά 3° C (5° F), για να διαπιστωθεί εάν ρέει. Η κατώτατη θερμοκρασία στην οποία το λάδι εξακολουθεί να ρέει, αναφέρεται σαν Σημείο Ροής.

#### 9.6.4 Προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης Pensky - Martens Κλειστό δοχείο ASTM D – 93 (IP 34)

Η μέθοδος αυτή προορίζεται κυρίως για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης των πετρελαίων εξωτερικής καύσης (Μαζούτ), εσωτερικής καύσης (Gas oils) και των ορυκτελαίων. Το δείγμα θερμαίνεται με μικρή, σταθερή ταχύτητα και συνεχή ανάδευση. Μικρή δοκιμαστική φλόγα προσάγεται μέσα στο δοχείο του δείγματος κατά τακτά χρονικά διαστήματα, ενώ συγχρόνως διακόπτεται η ανάδευση. Ως Σημείο Ανάφλεξης (Σ.Α.) λαμβάνεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η προσαγωγή της δοκιμαστικής φλόγας προκαλεί την ανάφλεξη των ατμών του δείγματος, οι οποίοι δημιουργούνται πάνω από την επιφάνειά του.

#### 9.6.5 Μέτρηση και εκτίμηση της λιπαντικής ικανότητας των ελαφρών και μεσαίων κλασμάτων του πετρελαίου

Με τη συσκευή HFRR μετράμε πειραματικά, βάσει της μεθόδου CEC-F-06-A-96, το WS1.4 των καυσίμων, που αποτελεί μέτρο της λιπαντικής τους ικανότητας. Το

σύστημα HFR2 χρησιμοποιεί έναν ηλεκτρομαγνητικό δονητή για την παλινδρομική κίνηση ενός κινούμενου σφαιρικού δείγματος που πιέζεται πάνω σε ένα ακίνητο επίπεδο δείγμα. Το μήκος και η συχνότητα της παλινδρομικής κίνησης, καθώς και το φορτίο που εφαρμόζεται είναι μεταβλητά. Η συσκευή έχει την δυνατότητα να υπολογίζει την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται ανάμεσα στα μεταλλικά δείγματα και το ηλεκτρικό δυναμικό επαφής (ECP) ανάμεσα σε αυτά. Το ακίνητο επίπεδο δείγμα τοποθετείται στο λουτρό της συσκευής που περιέχει το προς εξέταση λιπαντικό και θερμαίνεται ηλεκτρικά.

Εξαιτίας της τριβής προκαλείται φθορά στο σφαιρικό δείγμα.

Οι διαστάσεις των αξόνων X και Y του σημείου φθοράς, σχηματιζόμενου στην επιφάνεια του σφαιρικού δείγματος, υπολογίζονται οπτικά με την βοήθεια στερεοσκοπίου ή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου με ακρίβεια  $\pm 1\mu\text{m}$  και χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της λιπαντικής ικανότητας του εξεταζόμενου καυσίμου.

Η μέση διάμετρος φθοράς (mean wear scar diameter, MWSD) υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\text{MWSD} = \frac{X + Y}{2}$$

## **9.7 Βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής**

### 9.7.1 Επιλογή μεταξύ όξινης ή αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης Χρησιμοποιημένων Φυτικών Ελαίων

Αριθμός οξύτητας και εκτίμηση της % κ.β. περιεκτικότητας σε ΕΛΟ των ελαίων.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6 το εκτιμώμενο επίπεδο των ΕΛΟ κυμαίνονταν μεταξύ 0,67-0,81%. Αυτές είναι τυπικές τιμές για ελαφρά χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια. Επειδή αυτές είναι μικρότερες από 3-5% η καλύτερη μεθοδολογία για την μετατροπή σε βιοντίζελ είναι η βασικά καταλυόμενη αντίδραση χωρίς την όξινη προεπεξεργασία τους να είναι υποχρεωτική.

### 9.7.2 Επιλογή είδους και ποσότητας καταλύτη

Αρκετοί ερευνητές (12-14) έχουν βρει ότι η βασικά καταλυόμενη αντίδραση προχωρά αφενός πιο γρήγορα από την όξινη (όταν η υγρασία είναι χαμηλή και τα ΕΛΟ < 3-5%) αφετέρου στο ότι το ΚΟΗ δίνει καλύτερα αποτελέσματα πιθανόν λόγω μικρότερου ποσοστού υγρασίας στο εμπορικά διαθέσιμο ΚΟΗ σε σχέση με το ΝαΟΗ. Η βέλτιστη ποσότητα ΚΟΗ από δικές μας εμπειρικές δοκιμές είναι 4,9 g ανά λίτρο ελαίου ή 0,49% w/v. για παρθένα φυτικά έλαια. Επειδή η ποσότητα του διαλύτη που είναι διαθέσιμη για την αντίδραση εξαρτάται από τον αριθμό οξύτητας και κατεπέκτασιν το ποσοστό των ΕΛΟ, με μια απλή εξίσωση (ισοστάθμισης μάζας) η ποσότητα αυτή διορθώνεται προσθέτοντας τόση μάζα ΚΟΗ όση χρειάζεται για να εξουδετερώσει την οξύτητα που προέρχεται από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Έτσι τελικά η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε κυμαινόταν μεταξύ 0,54-0,61% w/v του ελαίου με βάση των υπολογισμό του Α.Ο. των χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων.

Ο υπολογισμός της απαιτούμενης ποσότητας καταλύτη είναι πολύ κρίσιμος γιατί μεγαλύτερη ποσότητα μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό σαπώνων ενώ μικρότερη ποσότητα μπορεί πάλι να επιβραδύνει την αντίδραση, αφήνοντας ποσότητα γλυκεριδίων που δεν έχουν αντιδράσει.

### 9.7.3 Στοιχειομετρική ποσότητα και είδος αλκοόλης

Για την αντίδραση επιλέχθηκε μεθανόλη σε αναλογία 35% του βάρους του ελαίου κατά μέσο όρο, δηλαδή χρησιμοποιήθηκε μοριακή αναλογία μεθανόλη προς έλαιο 10/1 κατά μέσο όρο για τους διάφορους τύπους φυτιών ελαίων (Α-Ε). Ήταν δηλαδή περίπου 3,4 φορές μεγαλύτερη από την στοιχειομετρική (10,3% κ.β.). Η επιλογή της μεθανόλης ως αλκοόλη στην αντίδραση δικαιολογείται για τους παρακάτω λόγους:

α. Είναι χαμηλότερου κόστους

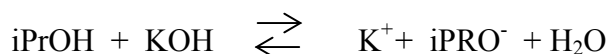
β. Έχει  $pK_a$  μικρότερο από το νερό επομένως η αντίδραση παρασκευής μεθοξειδίου

$MeOH + KOH \rightleftharpoons K^+ + MeO^- + H_2O$  είναι μετατοπισμένη προς το ιόν του μεθοξειδίου

Αντίθετα οι άλλες κοινές ομόλογες αλκοόλες χαμηλού Μ.Β. έχουν  $pK_a$  (Πίνακας 3) μεγαλύτερο από το νερό και έτσι κρατούν το πρωτόνιο τους όταν αναμειχθούν με ΚΟΗ.

Ένωση	pKa
MeOH (μεθανόλη)	15.5
HOH (νερό)	15.7
EtOH (αιθανόλη)	16.0
iPrOH (ισοπροπανόλη)	16.7

Πίνακας 5. pKa 3 κοινών αλοκολών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντίζελ  
Έτσι αυτές οι αντιδράσεις είναι ισορροπίες μετατοπισμένες προς την αριστερή μεριά που παράγεται το ιόν OH<sup>-</sup> κάτι που έχει ως συνέπεια να ευνοείται η σαπωνοποίηση π.χ.



Υπάρχουν τρόποι να οδηγήσουμε αυτήν την ισορροπία δεξιά αλλά τότε η αντίδραση απαιτεί ειδικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και γίνεται πιο δύσκολη πιο ακριβή ή και τα δύο.

Η μοριακή αναλογία 10/1 επιλέχθηκε ώστε η ισορροπία της εστεροποίησης να μετατοπιστεί προς την παραγωγή του εστέρα.



Για τον ίδιο λόγο απομακρύνεται και η φάση της γλυκερόλης και η αντίδραση γίνεται σε δυο στάδια.

#### 9.7.4 Καθορισμός αναλογίας Μεθανόλης/Ελαίου/Καταλύτη

Με βάση τα παραπάνω η τελική αναλογία μεθανόλης/ελαίου/καταλύτη εκφρασμένη σε κλάσμα της % κ.β. περιεκτικότητα ήταν 35/100/0,54-0,61.

#### 9.7.5 Επιλογή σύστασης μίγματος χρησιμοποιημένων φυσικών ελαίων

Όπως αναφέρθηκε σε μια πραγματική εκμετάλλευση η αντίδραση θα γίνεται υποχρεωτικά σε μίγματα και για αυτό το λόγο έγινε και η αντίδραση με μίγμα που περιείχε 10 % χρησιμοποιημένο ελαιόλαδο (**A**) + 40 % σογιέλαιο (**B**) + 40% ηλιέλαιο (**C**) + 10% καλαμποκέλαιο (**D**) (κ.β.). Η σύσταση αυτή περιλαμβάνει την αναλογία που θεωρούμε ότι θα απαντιόνταν τα διάφορα είδη από τα φυτικά έλαια,

μια αναλογία που αντικατοπτρίζεται η συχνότητα χρήσης από επαγγελματικούς χώρους και νοικοκυριά και είναι αντιστρόφως ανάλογη της τιμής πώλησής τους.

#### 9.7.6 Βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας

Για τους σκοπούς της εργασίας αυτής που ήταν κυρίως η ποιοτική ανάλυση των παραγόμενων εστερών επιλέχθηκε η θερμοκρασία  $58 \pm 1$  °C. Οι περισσότερες αναφορές έχουν περιγράψει μέγιστα της παραγωγής εστερών σε θερμοκρασίες μεταξύ 50-70 °C. Η θερμοκρασία όμως αυτή επιλέχθηκε για δύο λόγους:

- (I). Πάνω από τους 60 °C ευνοείται η κινητική της αντίδρασης σαπωνοποίησης ενώ η μεθανόλη βράζει στους 64,6 °C και έτσι πιθανόν να υπάρχουν απώλειες
- (II). Κάτω από τους 50 °C απαιτούνται χρόνοι αντίδρασης μεγαλύτερη από μια ώρα.

#### 9.7.7 Βελτιστοποίηση ανάδευσης

Επειδή η αντίδραση αυτή ειδικά στα πρώτα λεπτά ελέγχεται από τη διάχυση η μηχανική ανάδευση κρίνεται απαραίτητη και αυτή ρυθμίστηκε στις 500 rpm. Η ταχύτητα της ανάδευσης περιγράφεται από τον αριθμό Ρεινολντ, (Reynold Number)  $N_{Re}$  όπου  $N_{Re} = nD^2\rho/\mu$ , με  $n$  = ταχύτητα περιστροφής (rpm),  $D$  η διάμετρος της προπέλας,  $\rho$  η πυκνότητα και  $\mu$  το ιξώδες. Για τις μέσες αρχικές τιμές των μιγμάτων (το ιξώδες σταδιακά μειώνεται) ταχύτητες περιστροφής 150, 300, και 600 δίνουν 3100 6200 και 12400  $N_{Re}$  αντίστοιχα. Από προηγούμενες μελέτες (29) ταχύτητες περιστροφής πάνω από 500 rpm και περί τις 5000  $N_{Re}$  δίνουν όλες τελικά το μέγιστο ποσοστό εστέρα μετά από μια ώρα σε θερμοκρασίες 50-60 °C. Μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής πιθανόν να προσθέτουν μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου στο αντιδρών μείγμα κάτι που δεν είναι επιθυμητό.

#### 9.7.8 Βελτιστοποίηση του καθαρισμού του προϊόντος

Ο σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν η απομάκρυνση σαπώνων, ιχνών KOH, μεθανόλης και ελεύθερης γλυκερόλης ενώσεων που είναι παρούσες στη φάση του εστέρα. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες απαιτούνται τουλάχιστον έξι καθαρισμούς με ίσους όγκους νερού για την απομάκρυνση όλων των προσμίξεων. Αυτό δεν ήταν αρκετό εδώ και έτσι πραγματοποιήθηκαν συνολικά 9 καθαρισμοί.



Μετά τον 8<sup>ο</sup> καθαρισμό το νερό που χρησιμοποιήθηκε ως εκχυλιστικό μέσο δεν ήταν θολό, ενώ τότε μόνο και το pH του ήταν κοντά σε αυτό του καθαρού απιονισμένου νερού.

## 9.8 Συνολική περιγραφή της βελτιστοποιημένης αντίδρασης και της όλης διαδικασίας παραγωγής

Με βάση όσα αναφέρθηκαν αναλυτικά η διαδικασία είχε ως εξής:

### 9.8.1 Απομάκρυνση της υγρασίας

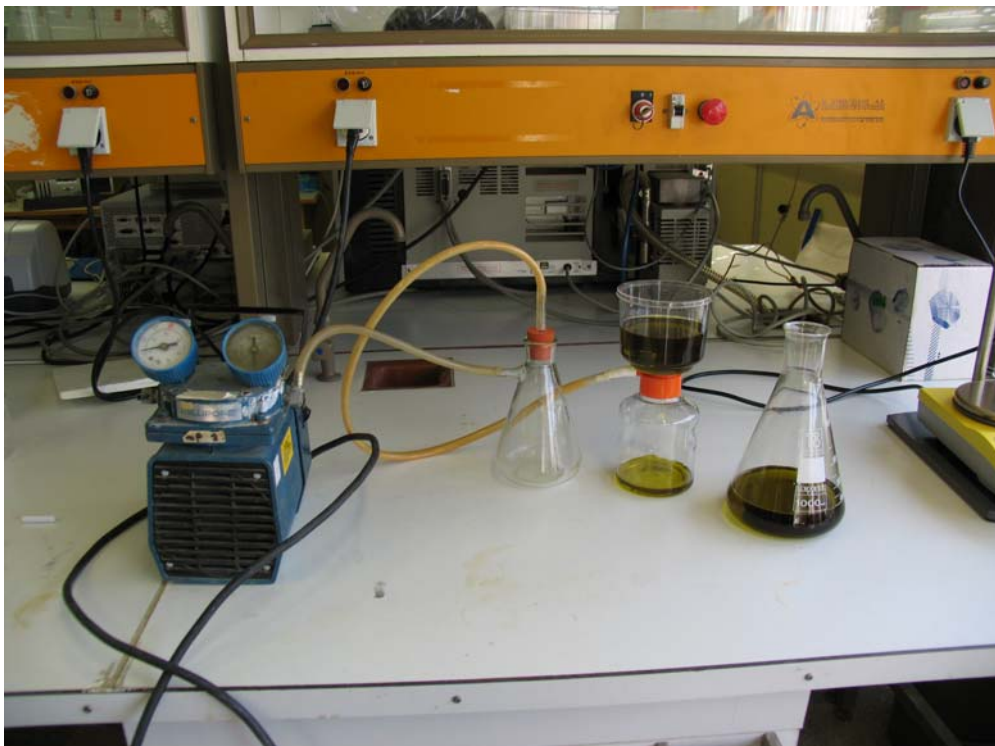
Η υγρασία δημιουργεί διάφορα προβλήματα (δημιουργία γαλακτώματος και απομάκρυνση μέρους του εστέρα, δημιουργία σαπώνων, υδρόλυση εστερών προς λιπαρά οξέα κλπ). Έτσι προτείνεται η θέρμανση στους 105 °C για 60 λεπτά και ανάδευση όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2. Η θέρμανση των ελαίων για απομάκρυνση της υγρασίας

### 9.8.2 Απομάκρυνση Στερεών

Τα χρησιμοποιημένα στο τηγάνισμα λάδια έχουν διάφορα στερεά και αυτά πρέπει να απομακρυνθούν. Το φιλτράρισμα των χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων έγινε διαμέσου μεμβράνης πόρου διαμέτρου (0.45μm) σε θερμοκρασία 50 °C (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Η διήθηση των χρησιμοποιημένων φυτικών ελαίων

### 9.8.3 Τιτλοδότηση για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης ποσότητας καταλύτη

Αντίστοιχα με τον προσδιορισμό του αριθμού οξύτητας τιτλοδοτούνται 10 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης με 1 ml μίγματος ελαίων με πρότυπο διάλυμα βάσης KOH(0.1%w/v). Προσθέτονται 2 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνη, στο τελικό σημείο pH 8-9, όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία (90)

### 9.8.4 Παρασκευή διαλύματος Μεθοξειδίου του καλίου

Υπολογίζεται η απαιτούμενη ποσότητας καταλύτη (g) KOH = (ml που καταναλώθηκαν + 4,9) \*λίτρα μίγματος ελαίων που θα επεξεργαστούν.

Ακολουθεί ο υπολογισμός ποσότητας μεθανόλης που θα χρησιμοποιηθεί μάζα μεθανόλης (g) = 35% μάζας μίγματος ελαίων (g).

Τέλος γίνεται προσεκτική ανάμειξη μεθανόλης και καυστικού καλίου με ανάδευση σε ερμητικά κλειστή φιάλη.

#### 9.8.5 Συνθήκες αντίδρασης

Όσον αφορά τη θερμοκρασία, αυτή διατηρήθηκε καθόλη την αντίδραση στους  $58 \pm 1$  °C ενώ σχετικά με την ανάδευση, αυτή ρυθμίστηκε στις 500 στροφές το λεπτό.



Εικόνα 4. Η ολοκλήρωση του πρώτου σταδίου της αντίδρασης

Αρχικά έγινε προσθήκη του 70% της ποσότητας του μόλις παρασκευασμένου διαλύματος μεθοξειδίου στο αντιδρόν μείγμα, με τη βοήθεια προσθετικής φιάλης και το οποίο παρέμεινε για αντίδραση για 45 min. Στη συνέχεια το αντιδρόν μίγμα παρέμεινε για 20 min σε ηρεμία και έγινε ο αρχικός διαχωρισμός των φάσεων, με τη θερμοκρασία να διατηρείται κοντά στους 38 °C όπου η γλυκερίνη είναι ημίρρευστη και απομακρύνεται η φάση που την περιέχει από τη βάση του δοχείου αντίδρασης (Εικόνα 5).



Εικόνα 5. Ο εστέρας και η συμπαραγόμενη γλυκερόλη όπως διαχωρίζονται στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης

Τέλος γίνεται προσθήκη και του υπόλοιπου 30% της ποσότητας. Εδώ δίνεται επιπλέον χρόνος αντίδρασης 20 min στην ίδια θερμοκρασία (58 °C) και ταχύτητα ανάδευσης 500 rpm.



Εικόνα 6. Το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης



### 9.8.6 Καθαρισμός του προϊόντος

Το προϊόν καθαρίζεται με έξι εκπλύσεις με διάλυμα  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.01M ίσων όγκων με το προϊόν και με τρεις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, επίσης ίσου όγκου με τον όγκο του εστέρα. Στις εκπλύσεις με απιονισμένο νερό στο τέλος παρατηρείται καλή διαύγεια στον εστέρα και στο νερό του οποίου το pH είναι πλέον στο εύρος τιμών του απιονισμένου νερού (ουδέτερο προς ελαφρά όξινο).



Εικόνα 7. Ο καθαρισμός του προϊόντος λαμβάνει χώρα σε 9 βήματα

### 9.8.7 Απομάκρυνση Υγρασίας

Προστέθηκαν 0,5 g άνυδρου θειϊκού νατρίου για κάθε 100 ml εστέρα και το δείγμα καυσίμου φυγοκεντρήθηκε, διηθήθηκε και προωθήθηκε προς περαιτέρω ανάλυση.

## 10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 10.1 Πρώτες ύλες χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια, αριθμός οξύτητας και εκτίμηση του επιπέδου ΕΛΟ.

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης (τιτλοδότησης) για τον προσδιορισμό του αριθμού οξύτητας των διαφόρων ειδών φυτικών ελαίων και της εκτίμησης του ποσοστού % σε ΕΛΟ. Το σογιέλαιο που είχε χρησιμοποιηθεί σε επαγγελματικές φρυτέζες (συλλέχθηκε από τη φοιτητική εστία του Πανεπιστημίου Κρήτης) και για μεγαλύτερο διάστημα είχε το μεγαλύτερο αριθμό οξύτητας. Αντίθετα το ελαιόλαδο έχει το χαμηλότερο αριθμό οξύτητας πιθανόν λόγω του ότι έχει καλύτερα χαρακτηριστικά θερμικής σταθερότητας κατά το τηγάνισμα και τα λιπαρά του οξέα διατηρούνται εστεροποιημένα.

Χρησιμοποιημένο Φυτικό Έλαιο	ΑΟ %	ΕΛΟ%
Ελαιόλαδο (Α)	1,5	0,67
Σογιέλαιο (Β)	2,7	0,81
Ηλιέλαιο (C)	2,4	0,78
Καλαμποκέλαιο (D).	1,8	0,71
Μίγμα Χρησιμοποιημένων Ελαίων (E)	2,1	0,74

Πίνακας 6. Α.Ο. και εκτιμώμενη % κ.β. σύσταση σε ΕΛΟ

### 10.2 Καθαρότητα Παραγόμενων Εστερών

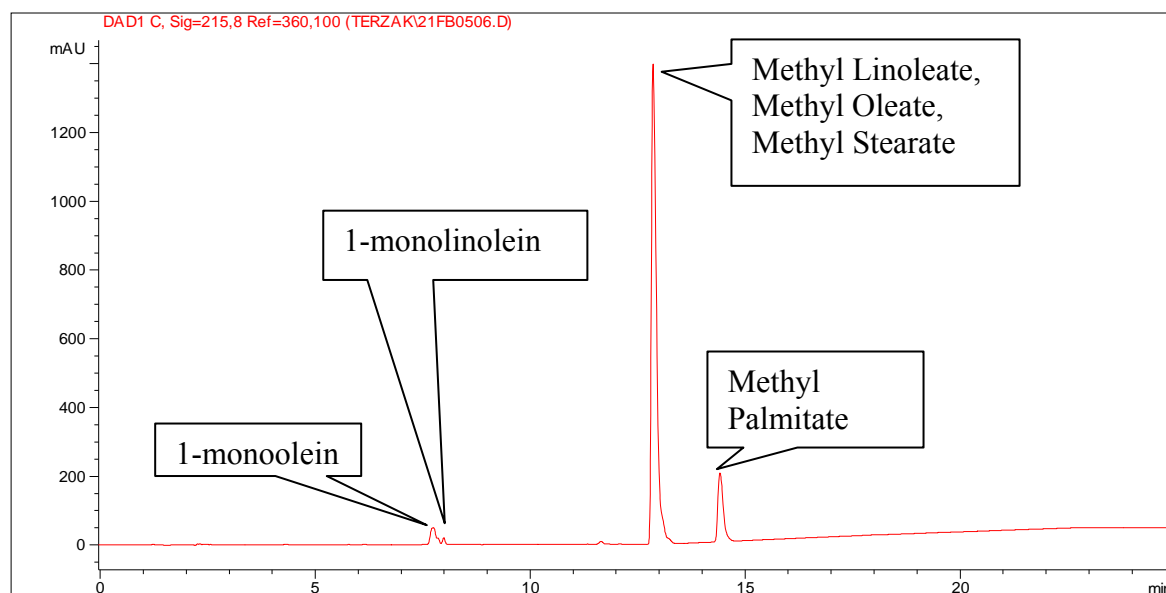
#### 10.2.1 Οπτικός Έλεγχος

Η διαύγεια των εστέρων και η γρήγορη ποιοτική δοκιμή οπτικού ελεγχου που περιγράφουμε παρακάτω είναι μια πρώτη ένδειξη της καθαρότητας του παραγόμενου μεθυλεστέρα. Ο οπτικός έλεγχος περιγράφεται ως εξής: Γίνεται βίαιη ανάμιξη των προϊόντων (20 ml) με ίση ποσότητα απιονισμένου νερού για 10 δευτερόλεπτα. Αν διαχωριστούν οι φάσεις πλήρως μέσα σε μισή ώρα (υπό ηρεμία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) αφήνοντας στην πάνω φάση ένα διαυγές υποκίτρινο υγρό (μεθυλεστέρας) και στην κάτω ένα γαλακτώδες υγρό τότε το καύσιμο είναι υψηλής

καθαρότητας. Σε αντίθετη περίπτωση για παράδειγμα η δημιουργία αφρού στην πάνω φάση ή ο όχι καλός διαχωρισμός μας οδηγούν στο συμπέρασμα πως έχουμε δημιουργία σαπώνων ή/και υπολλειμάτων γλυκερολικών παραγώγων γεγονός που αχρηστεύει το προϊόν ως καύσιμο.

### 10.2.2 Χρωματογραφικές Μεθόδους

Πραγματοποιήθηκαν δυο χρωματογραφικές μέθοδοι HPLC και GC-MS και δίνονται ενδεικτικά τα χρωματογραφήματα όπου παρατηρούμε την έλλειψη χαρακτηριστικών κορυφών για τα δι- και τριγλυκερίδια στην Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Αποδόσης (HPLC) (εικόνα 8) και μικρή συγκέντρωση (<1% κ.β.) μονογλυκεριδίων, γεγονός που όμως που δεν μπορεί να πιστοποιήσει ότι οι τιμές ολικής και δεσμευμένης γλυκερόλης είναι χαμηλότερες από τα όρια των προδιαγραφών (κάτι που μπορεί να γίνει μόνο με χρήση GC-FID με υψηλό θερμοκρασιακό πρόγραμμα όμως τέτοιο σύστημα δεν ήταν διαθέσιμο). Επίσης η τεχνική GC-MS είναι πολύ ευαίσθητη και πετυχαίνει πολύ καλό διαχωρισμό όλων των εστερών που περιέχονται στο βιοντίζελ από το μείγμα των χρησιμοποιημένων ελαίων όπως φαίνεται στο αντίστοιχο χρωματογράφημα.

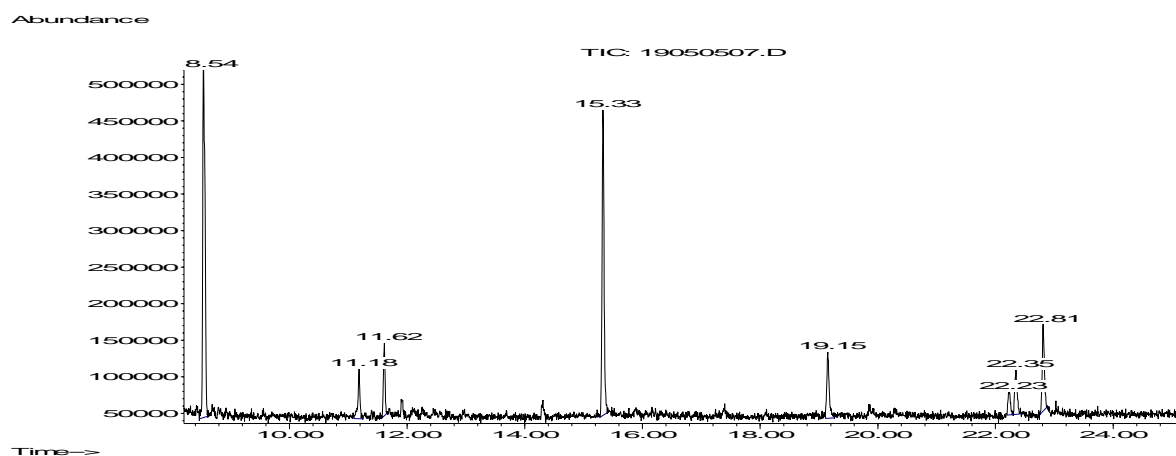


Εικόνα 8. Χρωματογράφημα βιοντίζελ από χρησιμοποιημένο σογιέλαιο με την ανάλυση HPLC



Ένωση	t <sub>R</sub>
1-monoolein	7,8
1-monolinolein	8
Methyl Stearate	13,2
Methyl Linoleate	13,1
Methyl Oleate	13,7
Methyl Palmitate	14,5

Πίνακας 7. Χρόνοι ανάσχεσης των τεσσάρων εστερών του βιοντίτζελ από χρησιμοποιημένο σογιέλαιο, και των 2 πιθανών μονογλυκεριδίων που ανιχνεύθηκαν στο μίγμα του καυσίμου πριν το καθαρισμό.



Εικόνα 9. Χρωματογράφημα μείγματος εστερών στο GC-MS Agilent 6890.

Ένωση	t <sub>R</sub>
Methyl Caprate	8,54
Methyl Laurate	11,62
Methyl Myristate	15,33
Methyl Palmitate	19,15
Methyl Linoleate	22,25
Methyl Oleate	22,35
Methyl Stearate	22,82

Πίνακας 8. Χρόνοι ανάσχεσης όλων των εστερών των λιπαρών οξέων του βιοντίτζελ από χρησιμοποιημένο σογιέλαιο, και των 2 πιθανών μονογλυκεριδίων που ανιχνεύθηκαν στο μίγμα του καυσίμου πριν το καθαρισμό.

Σχετικά με τις χρωματογραφικές μεθόδους που έλαβαν χώρα και περιγράψαμε η HPLC φαίνεται να είναι ημιποσοτική (δεν διαχωρίζονται οι ενώσεις παρά μόνο σε τάξεις, προβλήματα και εξαιτίας της μέτρησης της απορρόφησης σε χαμηλό μήκος κύματος 205nm) μπορεί να γίνει και ποσοτικοποίηση με χρήση της μεθόδου του εσωτερικού προτύπου, και σε συνδιασμό με την χρωματογραφία με χρήση του συστήματος GC-MS, οπότε μπορεί να προσδιοριστεί ότι η σύσταση του δείγματος ήταν παραπάνω από 96,5 % σε εστέρες όριο που τίθεται από τις προδιαγραφές EN 14214 και έτσι ναδειχτεί ότι το καύσιμο έχει χαμηλά ποσοστά επιμολύνσεων σε γλυκερολικά παράγωγα.

## 10.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

### 10.3.1 Στόχοι

Σε μια μονάδα παραγωγής βιοντίζελ θα πρέπει να ελέγχεται αν παράγεται καύσιμο σταθερής και αποδεκτής ποιότητας. Είναι όμως προφανές πως από αυτά που έχουν αναφερθεί ότι οι πρώτες ύλες πρωτίστως καθορίζουν και την ποιότητα του παραγομένου καυσίμου. Το σύνολο των προδιαγραφών που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. και πρέπει να ελέγχεται περιγράφεται σαν σύνολο EN 14214 (βιοντίζελ ως καύσιμο κίνησης) και EN 14213 (βιοντίζελ ως καύσιμο θέρμανσης) στους πίνακες Β3 και Β4 στο παράρτημα. Από αυτές τις προδιαγραφές επιλέχθηκαν οι χαρακτηριστικότεροι και πιο καθοριστικοί παράμετροι ποιότητας. Αυτοί εκτός του ότι καθορίζουν τις επιθυμητές ιδιότητες που επιδιώκουν οι κατασκευαστές για τις μηχανές μπορεί να καθορίζουν και τους επιμέρους δείκτες των προδιαγραφών. Για παράδειγμα υπολειμματική ελεύθερη ή δεσμευμένη γλυκερόλη ανυψώνει το ιξώδες και το σημείο ροής, ενώ υπολειμματική μεθανόλη ταπεινώνει το σημείο ανάφλεξης. Έτσι από τις βασικές αυτές παράμετρους που επιλέχθηκαν να προσδιοριστούν μπορεί να γίνει μια εκτίμηση και των υπολοίπων που δεν προσδιορίζονται. Επίσης οι προδιαγραφές πρέπει να τηρούνται για ένα ακόμη λόγω πέρα από την καλή λειτουργία των μηχανών που δεν είναι άλλος από την προφύλαξη δημιουργίας επικίνδυνων ρύπων εξάτμισης.

### 10.3.2 Αποτελέσματα

Οι παράμετροι ποιότητας καυσίμου αναλύθηκαν στο *Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών* του τμήματος χημικών μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου το οποίο είναι πιστοποιημένο κατά ISO για τις αναλύσεις σε δείγματα καυσίμων πετρελαίου όπως και βιοντίζελ και είναι ο υπεύθυνος φορέας μαζί με το *Γενικό Χημείο του Κράτους* και το *Υπουργείο Ανάπτυξης* να διενεργεί ελέγχους σε αυτά. Σχετικά με τη μεθοδολογία των μετρήσεων δόθηκαν επεξηγήσεις στο Κεφάλαιο 9.6 και τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών δίνονται στον Πίνακα 9 παρακάτω.

Πίνακας 9. Ιδιότητες καυσίμου: Προσδιορισμός όπως περιγράφονται στις standard methods EN 14214.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ / ΜΕΘΟΔΟΣ	ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΛ	ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕ ΝΟ ΣΟΓΙΕΛΑΙΟ	ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΗΛΙΕΛΑΙΟ	ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΚΑΛΑΜΠΟΚΕΛΑΙΟ	ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΩ Ν ΕΛΑΙΩΝ 10 % (Α) + 40 % (Β) + 40% (C) + 10% (D) (κ.β.)	ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΛΑΔΙΑ, ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ		
	(Α)	(Β)	(C)	(D)		ΧΡΗΣΙΜΟΠΟ ΙΗΜ. ΛΑΔΙ ΓΙΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ	ΧΡΗΣΙΜΟ ΠΟΙΗΜ. ΕΛΑΙΟΛΑΔ Ο	ΧΡΗΣΙΜΟ ΠΟΙΗΜ. ΣΟΓΙΕΛΑΙ Ο
Σημείο Ροής ISO 3016	-1	-1	-5	-5	-3	-1	-3	-6
Σημείο Ανάφλεξης EN ISO 2719	> 120	> 120	> 120	71	> 120	>110		
Κινηματικό Ιξώδες (cSt, 40 °C) EN ISO 3104	4,57	4,06	4,27	4,36	4,36	4,50	5,29	4,30
Αριθμός Ιωδίου prEN 14111	78	107	116	113	115			
Πυκνότητα (g/ml, 40 °C) EN ISO 12185	0,8602	0,8668	0,8687	0,8671	0,8644			
Αριθμός Κετάνης IP 398	54,3	39,7	40,7	41,3	43,8	59	58,7	51,3
Λιπαντική Δύναμη (WDS 1.4μm) ISO 12156	202				212			
Μέγιστη Θερμογόνος Αξία (cal/g) ISO 1928	9410				9679			

Από τις μετρήσεις αυτές διαπιστώνουμε ότι το βιοντίζελ από χρησιμοποιημένο ελαιόλαδο (Α) τηρεί τις αυστηρότερες των προδιαγραφών σε όλες τις παραμέτρους που ελέγχθηκαν σύμφωνα με τα πρότυπα EN 14214 (Παράρτημα Β-3) και άρα μπορεί άφοβα να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κίνησης. Για τα υπόλοιπα καύσιμα (Β-Ε) το σημαντικότερο πρόβλημα είναι ο σχετικά χαμηλός αριθμός κετάνης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην μέθοδο προσδιορισμού. Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν είναι αρκετά αξιόπιστη/επαναλήψιμη με δεδομένο ότι ένα καύσιμο με χαμηλό αριθμό κετάνης όπως το Β μπορεί επηρεάσει τις τιμές που προκύπτουν για τα υπόλοιπα που αναλύθηκαν μετά από αυτό κατά τον προσδιορισμό τους σε πρότυπη συσκευή ανάφλεξης. Επίσης θα πρέπει να ληφθούν πολλές μετρήσεις σε περισσότερα τελικά προϊόντα με εφαρμοζόμενες σταθερές συνθήκες αντίδρασης από τις διάφορες πρώτες ύλες.

Ο αριθμός κετάνης ως δείκτης της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου μπορεί να διορθωθεί με τους εξής τρόπους:

- Α) Προσθήκη βελτιωτικών (CN improvers).
- Β) Απόσταξη των εστέρων και περαιτέρω οξείδωση τους με σχηματισμό υπεροξειδίων (η αύξηση της τιμής υπεροξειδίου - PV προκαλεί αύξηση του CN όπως αναφέρθηκε)
- Γ) Χρήση στο αντιδρών μείγμα και άλλων πηγών λιπαρών αλυσίδων κατά προτίμηση οξειδωμένων ζωικών λιπαρών οξέων που παράγουν βιοντίζελ με μεγαλύτερο από 60 αριθμό κετάνης (πίνακας Α4 παράρτημα).

Βέβαια τα περισσότερα πετρελαϊκά καύσιμα diesel DF-2 στην Αμερική έχουν αριθμό κετάνης 40-45 ενώ το όριο των προδιαγραφών για το βιοντίζελ εκεί είναι  $CN > 47$ . Οι αυστηρότερες προδιαγραφές ( $CN > 51$  στις EN 14214) στην ευρωπαϊκή ένωση οφείλονται σε δυο κυρίως λόγους:

- (i) οι μηχανές στις Η.Π.Α. είναι ρυθμισμένες να λειτουργούν με χαμηλότερο CN, και για αυτό το σκοπό είναι κατάλληλα ρυθμισμένα το λογισμικό και το λιπαντικό που χρησιμοποιεί η μηχανή και οι αισθητήρες του συστήματος ψεκασμού τους.
- (ii) σε μερικές χώρες όπως τη Γερμανία στην Ευρώπη, χρησιμοποιείται καθαρό (100%) βιοντίζελ ως καύσιμο κίνησης.

Ο μεγάλος βαθμός της ακορεστότητας επίσης μειώνει τον αριθμό κετάνης, κάτι που εν μέρει εξηγείται από το σχηματισμό των ενδιάμεσων πρόδομων οργανικών ενώσεων καύσης όπως των αρωματικών, τα οποία έχουν ένα χαμηλό CN όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο των ιδιοτήτων του καυσίμου. Έτσι το ελαιόλαδο είχε το χαμηλότερο βαθμό ακορεστότητας κάτι που οφείλεται και στη σύσταση του σε λιπαρά οξέα και έδωσε τον μεγαλύτερο αριθμό κετάνης.

Η θερμική αξία των καυσίμων που προσδιορίστηκε (δηλ του βιοντίζελ από ελαιόλαδο και του βιοντίζελ από το μείγμα των ελαίων) είναι εντός προδιαγραφών και ελαφρά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των συμβατικών diesel και της κετάνης.

Στο καύσιμο από καλαμποκέλαιο (D) το σημείο ανάφλεξης είναι χαμηλό 71 και εκτός προδιαγραφών πιθανόν λόγω υπολειμματικής μεθανόλης.

Οι ιδιότητες ψυχρής ροής όπως περιγράφονται μέσω του δείκτη σημείου ροής (Pour Point) είναι σε αποδεκτά πλαίσια και για τις 2 προδιαγραφές (EN 14214, EN 14213) και αυτό ενισχύεται αν λάβουμε υπόψη ότι θερμοκρασίες κάτω από το μηδέν στην Κρήτη είναι σπάνιες.

Ο αριθμός ιωδίου είναι μικρότερος από 120 σε όλα τα δείγματα καυσίμου και η συσχέτιση αυτή με το βαθμό ακορεστότητας δείχνει ότι η οξειδωση αλλά και ο πολυμερισμός του καυσίμου προς στερεά που τότε δημιουργούν επικαθίσεις είναι αμελητέα-έως ελεγχόμενα όταν τηρούνται οι συνιστώμενες συνθήκες φύλαξης του καυσίμου (σκοτεινό δοχείο, απομόνωση από ζέστη φως και υγρασία). Επίσης οι εκπομπές σε CO και PM έχουν αυξητική τάση με αυξανόμενο αριθμό ιωδίου και αν αυτός είναι κάτω από το όριο αυτό (όπως και συμβαίνει) οι εκπομπές αυτές περιορίζονται.

Το ιξώδες των καυσίμων είναι εντός προδιαγραφών (όπως και η πυκνότητα) και είναι περίπου κατά 1-1,5 τάξεις μεγέθους τουλάχιστον μικρότερο από το αντίστοιχο των πατρικών τους ελαίων (Πίνακας A1).

Ταυτόχρονα στα δείγματα Α και Ε όπου προσδιορίστηκε η λιπαντική ικανότητα, βρέθηκε να είναι εξαιρετική και άρα να βελτιώνει αυτή του συμβατικού καυσίμου ντίζελ σε περίπτωση ανάμιξης. Σημειώνεται ότι το Φεβρουάριο του 1997 η Ευρωπαϊκή Ένωση Τυποποίησης (CEN) καθιέρωσε το όριο των **460μm** για το WS1.4 ως προδιαγραφή για το Diesel κίνησης, όπως αυτό ορίστηκε από την μέθοδο

CEC F – 06 – A – 96. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν είναι της τάξης περίπου 50 % κάτω από αυτό το όριο. Η ιδιότητα της εξαιρετικής λιπαντικής δύναμης αυτή του βιοντίζελ αναμένεται να διαδραματίσει πολύ σημαντικό ρόλο με την καθιέρωση του πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο ντίζελ που πάσχει από λιπαντική δύναμη οπότε η ανάμιξή του με βιοντίζελ αναμένεται να αποκαταστήσει τη χαμένη λιπαντική δύναμη του καυσίμου.

Αν και ο αριθμός κετάνης που προσδιορίστηκε υποβιβάζει την ποιότητα των καυσίμων (B-E), αυτά τηρούν τουλάχιστον τις προδιαγραφές ως καύσιμα θέρμανσης (Πίνακας B-2 στο παράρτημα για τις προδιαγραφές βιοντίζελ ως καύσιμο θέρμανσης 14213). Αυτό για μια αγορά όπως της Κρήτης είναι πολύ σημαντικό με δεδομένο ότι στα θερμοκήπια του νησιού καίγονται καύσιμα πολύ χειρότερης ποιότητας και με ρύπους πολύ πιο επικίνδυνους για την ανθρώπινη υγεία από αυτούς του βιοντίζελ όπως αναφέρθηκε, αλλά και εξαιτίας της απαίτησης για ικανοποίησης των αναγκών των κατοίκων σε θέρμανση.

Συνοψίζοντας για όλα τα καύσιμα υπάρχει εμπορική δυναμική και δυνατότητες αξιοποίησης (και βελτίωσης) τους αν ληφθεί υπόψη ότι το κόστος συλλογής με ένα σύστημα διαλογής στην πηγή είναι αρκετές φορές μικρότερο από το κόστος παραγωγής τους μέσω αγροτικών καλλιεργειών.

## **11. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ**

### **11.1 Γενικά συμπεράσματα**

Η εργασία αυτή έδειξε ότι με απλά υλικά και χαμηλού κόστους πρώτες ύλες όπως είναι τα χρησιμοποιημένα έλαια, και με τις κατάλληλες βελτιώσεις μεθοδολογίας μπορεί τελικά να παραχθεί ένα τελικό προϊόν που να έχει το σύνολο των επιθυμητών αλλά και απαιτούμενων από τις προδιαγραφές ιδιοτήτων για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κίνησης. Γενικά η παραγωγική διαδικασία μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης για το βιοντίζελ είναι αρκετά μελετημένη. Όμως οι ιδιαιτερότητες των πρώτων υλών και τα κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά ενός πιλοτικού αλλά και ενός βιομηχανικής κλίμακας αντιδραστήρα θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Επομένως απαιτείται η βελτιστοποίηση της αντίδρασης για κάθε συγκεκριμένη μελέτη περίπτωσης (case study) ξεχωριστά. Πολλές φορές για παράδειγμα η ποιότητα των πρώτων υλών δεν είναι επιθυμητή και έτσι απαιτείται η προεπεξεργασία κυρίως για την απομάκρυνση των ΕΛΟ ή η χημική μετατροπή τους σε εστέρες, ή η ανάμιξη με πρώτες ύλες που προσδίδουν στο αντιδρόν μίγμα τις επιθυμητές ιδιότητες. Έτσι μόνο θα επιτυγχάνεται η σταθερή και αποδεκτής ποιότητας παραγωγή.

### **11.2 Μελλοντική έρευνα**

Ακόμα όμως και όταν βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες πάντα εμφανίζονται νέα δεδομένα και προκλήσεις για την περαιτέρω εξέλιξη, καινοτομία και δημιουργία πρωτοτύπου (δηλαδή καινοτομικής διαδικασίας παραγωγής ή καινοτομικού προϊόντος).

Έτσι μια μελλοντική έρευνα μπορεί να προσανατολιστεί στα παρακάτω:

A. Εύρεση νέων καταλυτών (κυρίως ετερογενών με εύκολη και οικονομική ανάκτησή) που θα επιτυγχάνουν τη γρήγορη πραγματοποίηση της αντίδρασης σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, πετυχαίνοντας τεράστια εξοικονόμηση ενέργειας για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.



Β. Εξέταση των ιδιοτήτων του προϊόντος καυσίμου όταν προστίθονται και ζωικά λίπη. Τα ζωικά λίπη αναμένεται να δώσουν ένα καύσιμο υψηλού αριθμού κετάνης όμως πιθανότατα θα έχουν και ως παρενέργεια την υποβάθμιση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του καυσίμου

Γ. Βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής του καυσίμου. Σε ψυχρά κλίματα έχουν παρατηρηθεί διάφορα προβλήματα. Η κλασματοποίηση με έκθεση σε ψύχος του καυσίμου και η απομάκρυνση των στερεών κήρων βελτιώνει αρκετά τα προβλήματα αυτά.

Δ. Βελτιστοποίηση της διαδικασίας παραγωγής για πρώτες ύλες που περιέχουν πολύ υψηλές ποσότητες σε Ε.Λ.Ο.

Ε. Εύρεση καινοτόμων πρόσθετων όπως βελτιωτικών κετάνης που βελτιώνουν την ποιότητα ανάφλεξης και αντιοξειδωτικών που επιτρέπουν την ασφαλή μακρόχρονη φύλαξη και μεταφορά του καυσίμου. Θα πρέπει όμως εδώ να δοθεί μεγάλη σημασία στον να μη χαθεί η θετική περιβαλλοντική επίπτωση του βιοντίζελ σε ρύπους εξάτμισης με τη δημιουργία νέων ρύπων εξαιτίας των πρόσθετων αυτών. Ειδικά για το βιοντίζελ που προέρχεται από χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια θα πρέπει να γίνει μια εκτίμηση σε σχέση με το βιοντίζελ που παράγεται από παρθένα φυτικά έλαια, γιατί αναμένεται μια μικρή αύξηση των ρύπων από πρόδρομες ενώσεις που ενδεχομένως σχηματίζονται κατά το τηγάνισμα σε υψηλές θερμοκρασίες.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Πίνακας Α1 Ιδιότητες Λιπαρών Οξέων και Εστερών που συσχετίζονται με το βιοντίζελ.

Trivial (systematic) name; acronym	M.W.	m.p. (°C)	b.p. (°C)	Cetane number	Kinematic viscosity (40°C; mm <sup>2</sup> s = cSt)	HG (kg-cal/mol)
Caprylic (Octanoic) acid; 8:0	144.213	16.5	239.3			
Methyl ester	158.240		193	33.6 (98.6)	1.16;/0.99	1313
Ethyl ester	172.268	-43.1	208.5		1.37(25°C)	1465
Butyl ester	200.322			39.6 (98.7)		
Capric (Decanoic) acid; 10:0	172.268	31.5	270	47.6 (98.0)		
Methyl ester	186.295		224	47.2 (98.1 ) 47.9"	1.69;/ 1.40	1625
Ethyl ester	200.322	-20	243	51.2 (99.4)	1.99 (25°C)/	1780
Propyl ester	214.349			52.9 (98)e		
feo-propyl ester	214.349			46.6 (97.7)		
Butyl ester	228.376			54.6 (98.6)		
Lauric (Dodecanoic) acid; 12:0	200.322	44	131			1763.25 (25°C)
Methyl ester	214.349	5	266	61.4 (99.1 )60.8"	2.381; 1.95^;	1940
Ethyl ester	228.376	-1 -8	163		2.88^	2098
			209			

Myristic (Tetradecanoic) acid; 14:0	228.376	58	250			
Methyl ester	242.403	18.5	295	66.2 (96.5) 73.5	3.23/; 2.69	2254
Ethyl ester	256.430	12.3	295	66.9 (99.3)		2406
Butyl myristate	284.484			69.4 (99.0)		
Palmitic (Hexadecanoic) acid; 16:0	256.430	63	350			2384.76
Methyl ester	270.457	30.5	415	74.5 (93.6)	4.32/ 3.60	
				85.95 74.3		2550
Ethyl ester	284.484	19.3/2 4	191	93.15		2717
Propyl ester	298.511	20.4	190	85.05		
iso-propyl ester	298.511	13-14	160	82.68		
Butyl ester	312.538	16.9		91.95		
2-Butyl ester	312.538			84.88		
iso-butyl ester	312.538	22.5,2 8.9	199	83.68		
Triacylglycerol	807.339	66.4	310	89		
Palmitoleic [9(Z)-Hexadecenoic] acid; 16:1	254.412					7554
	268.439			51.0		
Methyl ester	284.484	71	360	61.7		2521
Stearic (Octadecanoic) acid; 18:0	298.511	39	442	86.9 (92.)		2696
Methyl ester				101; 75.6		

Ethyl ester	312.538	31-33.4	199	76.8; 97.78		2859
Propyl ester	312.538			69.9'; 90.9		3012
/so-propyl ester	312.538			96.58		
Butyl ester	326.565	27.5	343	80.1; 92.58		
2-Butyl ester	326.565			97.5		
/so-butyl ester	326.565			99.3		
Triacylglycerol	891.501	73		85h		8558
Oleic [9(Z)-Octadecenoic] acid; 18:1	282.468	16	286	46.1		2657.4
Methyl ester	296.495	-20	218	55; 59.35		2828
Ethyl ester	310.522		216	53.9; 67.85		
Propyl ester	324.547			55.7'; 58.85		
Iso-propyl ester	324.547			86.65		
Butyl ester	338.574			59.8'; 61.65		
2-Butyl ester	338.574			71.95		
Iso-butyl ester	338.574			59.65		
Triacylglycerol	885.453	-5.5	235	45		8389
Linoleic(9Z127-ctadecadienoic) acid: 18:2	280.452	-5	229	31.4		
Methyl ester	294.479	-35	215	42.2; 38.25	3.64, 2.65	2794
Ethyl ester	308.506		270	3 7.1; 39.65		

Propyl ester	322.533			40.6; 44.05		
Butyl ester	336.560			41.6; 53.58		
Triacylglycerol	879.405			32		
Linolenic(9Z,12Z,15Z- Octadecatrienoic) acid; 18:3	278.436	-11	230	20.4		
Methyl ester	292.463	-57/-52	109	22.7	3.27;/2.65	2750
Ethyl ester	306.490		174	26.7		
Propyl ester	320.517			26.8		
Butyl ester	324.544			28.6		
Triacylglycerol	873.357			23		
Erucic (13Z-Docosenoic) acid; 22:1	338.574	33-4	265		7.21;/5.91K	3454
Methyl ester	352.601		221			
Ethyl ester	366.628		229			

Πίνακας Α2 Περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα διαφόρων ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ.

Oil or fat	Iodine value	Saponification value	Fatty acid composition (wt%)									
			8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Babassu	10-18	245-256	2.6-7.3	1.2-7.6	40-45	11-27	5.2-11	1.8-7.4	9-20	1.4-6.6		
Canola	110-126	188-193					1.5-6	1-2.5	52-66.9	16.1-31	6.4-14.1	1-2
Coconut	6-12	248-265	4.6-9.5	4.5-9.7	44-51	13-20.6	7.5-10.5	1-3.5	5-8.2	1.0-2.6	0-0.2	
Corn	103-140	187-198				0-0.3	7-16.5	1-3.3	20-23	39-62.5	0.5-1.5	
Cottonseed	90-119	189-198				0.6-1.5	21.4-26.4	2.1-5	14.7-21.7	46.7-58.2		
Linseed	168-204	188-196					6-7	3.2-5	13-37	5-23	26-60	
Olive	75-94	184-196			0-1.3	7-20	0.5-5.0	55-84.5	3.5-21			
Palm	35-61	186-209		0-0.4	0.5-2.4	32-47.5	3.5-6.3	36-53	6-12			
Peanut	80-106	187-196				0-0.5	6-14	1.9-6	36.4-67.1	13-43		0-0.3
Rapeseed	94-120	168-187				0-1.5	1-6	0.5-3.5	8-60	9.5-23	1-13	5-64
Safflower	126-152	175-198					5.3-8.0	1.9-2.9	8.4-23.1	67.8-83.2		
Safflower, high-oleic	90-100	175-195					4-8	2.3-8	73.6-79	11-19		
	104-120	187-195					7.2-9.2	5.8-7.7	35-46	35-^8		

Sesame												
Soybean	117-143	189-195					2.3-13.3	2.4-6	17.7-30.8	49-57.1	2-	0-
Sunflower	110-143	186-194					3.5-7.6	1.3-6.5	14-43	44-74	10.5	0.3
Tallow (beef)	35-48	218-235				2.1-6.9	25-37	9.5-34.2	14-50	26-50		

Πίνακας Α-3

Ιδιότητες καυσίμου διαφόρων λιπών και ελαίων

<b>Oil or fat</b>	<b>CN</b>	<b>HG (kj/kg)</b>	<b>Kinematic viscosity (37.8°C; mm<sup>-1</sup>/s)</b>	<b>CP (°C)</b>	<b>pp (°C)</b>	<b>FIP (°C)</b>
Babassu	38.0					
Lastor		39500	297		-31.7	2fi0
Coconut						
Lorn	37.6	39500	34.9	-1.1	-40.0	277
Cottonseed	41.8	39468	33.5	1.7	-15.0	234
Crambe	44.6	40482	53.6	10.0	-12.2	274
Linseed	34.6	39307	27.2	1.7	-15.0	241
Halm	42.0					
Keanut	41.8	39782	39.6	12.8	-6.7	271
Rapeseed	37.6	39709	37.0	-3.9	-31.7	246
Safflower	41.3	39519	31.3	18.3	-6.7	260



High-oleic safflower	49.1	39516	41.2	-12.2	-20.6	293
Sesame	40.2	39349	35.5	-3.9	-9.4	260
Soybean	37.9	39623	32.6;28.05'1	-3.9; -9	-15.0	254
Sunflower	37.1	39575	37.1	7.2		274
Tallow		40054	51.15			201
No. 2 DF	47.0	45343	2.7	-15.0	-33.0	52
Babassu	38.0					
Castor		39500	297		-31.7	260
Coconut						
Corn	37.6	39500	34.9	-1.1	-40.0	277
Cottonseed	41.8	39468	33.5	1.7	-15.0	234
Crambe	44.6	40482	53.6	10.0	-12.2	274
Linseed	34.6	39307	27.2	1.7	-15.0	241
Palm	42.0					

Peanut	41.8	39782	39.6	12.8	-6.7	271
Rapeseed	37.6	39709	37.0	-3.9	-31.7	246
Saff lower	41.3	39519	31.3	18.3	-6.7	260
High-oleic safflower	49.1	39516	41.2	-12.2	-20.6	293
Sesame	40.2	39349	35.5	-3.9	-9.4	260
Soybean	37.9	39623	32.6;28.0	-3.9; -9	-12.2;-16	254
Sunflower	37.1	39575	37.1	7.2	-15.0	274
Tallow		40054	51.15			201
No. 2 DF	47.0	45343	2.7	-15.0	-33.0	52

ΠΙΝΑΚΑΣ Α-4 Φυσικές Ιδιότητες σε σχέση με ιδιότητες καυσίμων διαφόρων λιπών και ελαίων

<b>Oil or fat; ester</b>	<b>Ceta ne num ber</b>	<b>HG (kj/k g)</b>	<b>Kinematic viscosity (40°C; mm-'/s)</b>	<b>Cloud point (°C)</b>	<b>Pour point (°C)</b>	<b>Flash point'3 (°C)</b>	<b>Reference</b>
Coconut							
Methyl							
Ethyl	67.4	38158	3.08	5	-3	190	14
Lorn							
Methyl	65	38480'5	4.52	-3.4	-3	111	15
Cottonseed							
Methyl	51.2				-4	110	16
Olive							
Methyl Mustard, yellow (33	61	372876	4.70	-2	-3	>110	15

C22:1)							
butyl	54.9	40679	5.66	1	-15	183	14
Palm							
Ethyl Kapeseed (low-erucic; canola)	56.2	39070	4.50 (37.8°C)	8	6	19?	17
Methyl	56	37300°	4.53	CFPP:-6		169	18
Methyl	53.7	8850	4.96	CFPP:-6			19
Methyl	47.9	39870	4.76 (37.8°C)	-3	-9	166	17
butyl	67.4	40663	6.02	1	-12	170	14

## Παράρτημα Β

Πίνακας Β-1 Biodiesel Standard ASTM D6751 (United States) •The limits are for Grade S15 and Grade S500 biodiesel, respectively. S15 and S500 refer to maximum sulfur specifications (ppm).

Property	Test method	Limits	Unit
Flash point (closed cup)	D93	130.0min	°C
Water and sediment	D2709	0.050 max	volume
Kinematic viscosity, 40°C	D445	1.9-6.0	mm <sup>2</sup> s
Sulfated ash	D874	0.020 max	%mass
Sulfur	D5453	0.0015 max or 0.05 max	%mass
Copper strip corrosion	D130	No.3 max	
Cetane number	D613	47 min	
Cloud point	D2500	Report	°C
Carbon residue (100 sample)	D4530	0.050 max	%mass
Acid number	D664	0.80 max	mg KOH/g
Free glycerin	D6584	0.020 max	% mass
Total glycerin	D6584	0.240 max	%mass
Phosphorus content	D4951	0.001 max	%mass
Distillation temperature, atmospheric equivalent temperature, 90 recovered	D1160	360 max	°C

## Πίνακας Β2

European Standard EN 14213 for biodiesel as Heating Oil

Property	Test method	Limits		Unit
		min	max	
Ester content	EN 14103	96.5		%(m/m)
density; 15°C	EN ISO 3675	860	900	kg/m <sup>3</sup>
	EN ISO 12185			
viscosity; 40°C	EN ISO 3104 ISO 3105	3.5	5.0	mm <sup>2</sup> s
flash point	EN ISO 3679	120		°C
sulphur content	EN ISO 20846		10.0	Mg/kg
EN ISO 20884				
carbon residue (10% dist. residue)	EN ISO 10370		0.30	% (m/m)
sulfated ash	ISO 3987		0.02	% (m/m)
water content	EN ISO 12937		500	mg/kg
loiai contamination	EN 12662		24	mg/kg
Oxidative Stability, 110 °C	EN 14112	4.0		h
acid value	EN 14104		0.50	mg KOH/g
Iodine value	EN 14111		130	g iodine/100g
Content of FAME with >4 double bounds			1	% (m/m)
aouDie Donas				
monoglyceride content	EN 14105		0.80	% (m/m)
Diglyceride content	EN 14105		0.20	% (m/m)
Triglyceride content	EN 14105		0.20	% (m/m)
free glycerine	EN 14105, EN 14106		0.02	% (m/m)

Cold-filter plugging point	EN 116			°C
Pour point	ISO 3016		0	°C
Heating value	DIN 51900-1	35		MJ/kg
	DIN 51900-2			
	DIN 51900-3			

### Πίνακας Β-3

Biodiesel Standard EN 14214 (Europe)

Property	Test method	Limits		Unit
		min	max	
Ester content	EN 14103	96.5		(m/m)
Density; 15°C	EN ISO 3675	860	900	kg/m <sup>3</sup>
	EN ISO 12185			
Viscosity; 40°C	EN ISO 3104 ISO 3105	3.5	5.0	m <sup>2</sup> /s
Flash point	EN ISO 3679	120	°c	
Sulfur content	EN ISO 20846		10.0	mg/kg
	EN ISO 20884			
Carbon residue (10 % dist. residue)	EN ISO 103 70		0.30	(m/m)
Cetane number	EN ISO 5165	51		
Sulfated ash	ISO 3987		0.02	(m/m)
Water content	EN ISO 12937		500	mg/kg
Total contamination	EN 12662		24	mg/kg
Copper strip corrosion(3 hr, 50°C)	EN ISO 2160		1	
Oxidative stability, 110°C	EN 14112	6.0		hr
Acid value	EN 14104		0.50	mg KOH/g

Iodine value	EN 14111		120	g iodine/100 g
Linolenic acid content	EN 14103		12	%(m/m)
Content of FAME with >4 double bonds			1	%(m/m)
Methanol content	EN 14110		0.20	%(m/m)
Monoglyceride content	EN 14105		0.80	%(m/m)
Diglyceride content	EN 14105		0.20	%(m/m)
Triglyceride content	EN 14105		0.20	%(m/m)
Free glycerine	EN 14105, EN 14106		0.02	%(m/m)
Total glycerine	EN 14105		0.25	%(m/m)
Alkali metals (Na + K)	EN 14108, EN 14109		5.0	mg/kg
Earth alkali metals (Ca + Mg)	prEN 14538		5.0	mg/kg
Phosphorus content	EN 14107		10.0	mg/kg



## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Diesel, R., The Diesel Oil-Engine, *Engineering* 93: 395-406 (1912); *Chem. Abstr.* 6:1984(1912).
2. Diesel, R., The Diesel Oil-Engine and Its Industrial Importance Particularly for Great Britain, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 179-280 (1912); *Chem. Abstr.* 7: 1605 (1913).
3. Bondioli, P., The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions, *Topics Catalysis* 27: 77-82 (2004).
4. Hoydonckx, H.E., D.E. De Vos, S.A. Chavan, and P.A. Jacobs, Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals, *Topics Catalysis* 27: 83-96 (2004).
5. Demirbas, A., Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey, *Energy Corners. Manag.* 44: 2093-2109(2003).
6. Shah, S., S. Sharma, and M.N. Gupta, Enzymatic Transesterification for Biodiesel Production, *Indian J. Biochem. Biophys.* 40: 392-399 (2003).
7. Haas, M.J., G.J. Piazza, and T.A. Foglia, Enzymatic Approaches to the Production of Biodiesel Fuels, in *Lipid Biotechnology*, edited by T.M. Kuo and H.W. Gardner, Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 587-598.
8. Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda, Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *J. Biosci. Bioeng.* 92: 405-416 (2001).
9. Ma, F., and M.A. Hanna, Biodiesel Production: A Review, *Bioresour. Technol.* 70: 1-15 (1999).
10. Schuchardt, U., R. Sercheli, and R.M. Vargas, Transesterification of Vegetable Oils: A Review, *J. Braz. Chem. Soc.* 9: 199-210(1998).
11. Gutsche, B., Technologie der Methylesterherstellung—Anwendung für die Biodiesel-Produktion (Technology of Methyl Ester Production and Its Application to Biofuels), *Fett/Lipid* 99: 418-427 (1997).
12. Freedman, B., and E.H. Pryde, Fatty Esters from Vegetable Oils for Use as a Diesel Fuel, in *Vegetable Oil Fuels, Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, Fargo, ND, 1982, ASAE Publication 4-82, pp. 117-122.
13. Freedman, B., E.H. Pryde, and T.L. Mounts, Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1638-1643 (1984).

14. Canakci, M., and J. Van Gerpen, Biodiesel Production via Acid Catalysis, *Trans. ASAE* 42: 1203-1210(1999).
15. Feuge, R.O., and A.T. Gros, Modification of Vegetable Oils. VII. Alkali Catalyzed Interesterification of Peanut Oil with Ethanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 26: 97-102 (1949).
16. Gauglitz, E.J., Jr., and L.W. Lehman, The Preparation of Alkyi Esters from Highly Unsaturated Triglycerides, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 40: 197-198 (1963).
17. Lehman, L.W., and E.J. Gauglitz, Jr., The Preparation of Alkyi Esters from Highly Unsaturated Triglycerides. II, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 43: 383-384 (1966).
18. Kurz, H., Zur katalytischen Umesterung fetter Oele durch alkoholische Kalilauge (The Catalytic Alcoholysis of Fatty Oils with Alcoholic Potash), *Fette Seifen* 44: 144-145 (1937).
19. Markowitz, M., Consider Europe's Most Popular Catalyst, *Biodiesel Magazine* 1: 20-22 (2004).
20. Ma, F., L.D. Clements, and M.A. Hanna, The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow, *Trans. ASAE* 41: 1261-1264 (1998).
21. Ma, F., L.D. Clements, and M.A. Hanna, The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Bioresour. Technol.* 69: 289-293 (1999).
22. Ma, F., L.D. Clements, and M.A. Hanna, Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification from Beef Tallow, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37: 3768-3771 (1998).
23. Mittelbach, M., M. Worgetter, J. Pernkopf, and H. Junek, Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils: Preparation and Use of Rape Oil Methyl Ester, *Energy Agric.* 2: 369-384 (1983).
24. Ann, E., M. Koncar, M. Mittelbach, and R. Marr, A Low-Waste Process for the Production of Biodiesel, *Sep. Sci. Technol.* 30: 2021-2033 (1995).
25. Isigigur, A., F. Karaosmanoolu, and H.A. Aksoy, Methyl Ester from Safflower Seed Oil of Turkish Origin as a Biofuel for Diesel Engines, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 45-46:103-122(1994).
26. Dorado, M.P., E. Ballisteros, F.J. Lopez, and M. Mittelbach, Optimization of Alkali- Catalyzed Transesterification of Brassica carinata Oil for Biodiesel Production, *Energy Fuels* 18: 77-83 (2004).

27. Freedman, B., R.O. Butterfield, and E.H. Pryde, Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63: 1375-1380 (1986).
28. Mittelbach, M., and B. Trathnigg, Kinetics of Alkaline Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 92: 145-148 (1990).
29. Nouredini, H., and D. Zhu, Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 1457-1463 (1997).
30. Boocock, D.G.B., S.K. Konar, V. Mao, and H. Sidi, Fast One-Phase Oil-Rich Processes for the Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters, *Biomass Bioenergy* 11: 43-50 (1996).
31. Boocock, D.G.B., S.K. Konar, V. Mao, C. Lee, and S. Buligan, Fast Formation of High- Purity Methyl Esters from Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75: 1167-1172 (1998).
32. Komers, K., R. Stioukal, J. Machek, and F. Skopal, Biodiesel from Rapeseed Oil, Methanol and KOH 3. Analysis of Composition of Actual Reaction Mixture, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 103: 359-362 (2001).
33. Boocock, D.G.B., S.K. Konar, and H. Sidi, Phase Diagrams for Oil/Methanol/Ether Mixtures, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73: 247-1251 (1996).
34. Zhou, W., S.K. Konar, and D.G.B. Boocock, Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 367-371 (2003).
35. Boocock, D.G.B., Single-Phase Process for Production of Fatty Acid Methyl Esters from Mixtures of Triglycerides and Fatty Acids, Canadian Patent 2,381,394 (2001).
36. Breccia, A., B. Esposito, G. Breccia Fratadocchi, and A. Fini, Reaction Between Methanol and Commercial Seed Oils Under Microwave Irradiation, *J. Microwave Power Electro-magn. Energy* 34: 3-8 (1999).
37. Stavarache, C., M. Vinatoru, R. Nishimura, and Y. Maeda, Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Ultrasonic Irradiation, *Chem. Lett.* 32: 716-717 (2003).
38. Lifka, J., and B. Ondruschka, Einfluss des Stofftransportes auf die Herstellung von Biodiesel (Influence of Mass Transfer on the Production of Biodiesel), *Chem. Ing. Techn.* 76: 168-171 (2004).

39. Vicente, G., A. Coteron, M. Martinez, and J. Aracil, Application of the Factorial Design of Experiments and Response Methodology to Optimize Biodiesel Production, *bid. Crops Prod.* 8: 29-35 (1998).
40. Nouredini, H., D. Harkey, and V. Medikonduru, A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75: 1775-1783 (1998).
41. Peterson, C.L., J.I. Cook, J.C. Thompson, and J.S. Taberski, Continuous Flow Biodiesel Production, *Appl. Eng. Agric.* 18: 5-11 (2002).
42. Cvengros, J., and F. Povazanec, Production and Treatment of Rapeseed Oil Methyl Esters as Alternative Fuels for Diesel Engines, *Bioresour. Technol.* 55: 145-152 (1996).
43. Sercheli, R., R.M. Vargas, and U. Schuchardt, Alkylguanidine-Catalyzed Heterogeneous Transesterification of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76: 1207-1210 (1999).
44. Stidham, W.D., D.W. Seaman, and M.F. Danzer, Method for Preparing a Lower Alkyi Ester Product from Vegetable Oil, U.S. Patent 6,127,560 (2000).
45. Assman, G., G. Blasey, B. Gutsche, L. Jeromin, J. Rigal, R. Armengand, and B. Cormary, Continuous Progress for the Production of Lower Alkyi Esters, U.S. Patent 5,514,820 (1996).
46. Wimmer. T., Process for the Production of Fatty Acid Esters of Lower Alcohols, U.S. Patent 5,399,731(1995).
47. Saka, S., and K. Dadan, Transesterification of Rapeseed Oils in Supercritical Methanol to Biodiesel Fuels, in *Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas*, edited by R.P. Overend and E. Chomet, Oakland, CA, 1999.
48. Saka, S., and D. Kusdiana, Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol, *Fuel* 80: 225-231 (2001).
49. Kusdiana, D., and S. Saka, Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol, *Fuel* 80: 693-698 (2001).
50. Dasari, M.A., M.J. Goff, and G.J. Suppes, Non-Catalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 189-192 (2003).
51. Warabi, Y., D. Kusdiana, and S. Saka, Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols, *Bioresour. Technol.* 91: 283-287 (2004).
52. Diasakou, M., A. Louloudi, and N. Papayannakos, Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil, *Fuel* 77: 1297-1302 (1998).

53. Kreutzer, U.R., Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 343-348 (1984).
54. Mittelbach, M., and M. Koncar, Method for the Preparation of Fatty Acid Alkyl Esters, U.S. Patent 5,849,939 (1998).
55. Keim, G.I., Treating Fats and Fatty Oils, U.S. Patent 2,383,601 (1945).
56. Kawahara, Y., and T. Ono, Process for Producing Lower Alcohol Esters of Fatty Acids, U.S. Patent 4,164,506 (1979).
57. Jeromin, L., E. Peukert, and G. Wollman, Process for the Pre-Esterification of Free Fatty Acids in Fats and Oils, U.S. Patent 4,698,186 (1987).
58. Haas, M.J., P.J. Michalski, S. Runyon, A. Nunez, and K.M. Scott, Production of FAME from Acid Oil, a By-Product of Vegetable Oil Refining, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 97-102 (2003).
59. Haas, M.J., S. Bloomer, and K. Scott, Process for the Production of Fatty Acid Alkyl Esters, U.S. Patent 6,399,800 (2002).
60. Van Gerpen, J.H., E.H. Hammond, L. Yu, and A. Monyem, Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Properties, SAE Technical Paper Series 971685, SAE, Warrendale, PA, 1997.
61. Freedman, B., W.F. Kwoiek, and E.H. Pryde, Quantitation in the Analysis of Transesterified Soybean Oil by Capillary Gas Chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63:1370-1375(1986).
62. Foglia, T.A., and K.C. Jones, Quantitation of Neutral Lipid Mixtures Using High-Performance Liquid Chromatography with Light Scattering Detection, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 20: 1829-1838 (1997).
63. Freedman, B., E.H. Pryde, and W.F. Kwoiek, Thin-Layer Chromatography/Flame-Ionization Analysis of Transesterified Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61:1215-1220(1984).
64. Cvengros, J., and Z. Cvengrosova, Quality Control of Rapeseed Oil Methyl Esters by Determination of Acid Conversion, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 1349-1352 (1994).
65. Cvengrosova, Z., J. Cvengros, and M. Hronec, Rapeseed Oil Ethyl Esters as Alternative Fuels and Their Quality Control, *Petrol. Coal* 39: 36-40 (1997).
66. Mittelbach, M., Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, V [1]: Gas Chromatographic Determination of Free Glycerol in Transesterified Vegetable Oils, *Chromatographia* 37: 623-626(1993).
67. Mittelbach, M., G. Roth, and A. Bergmann, Simultaneous Gas Chromatographic

- Determination of Methanol and Free Glycerol in Biodiesel, *Chromatographia* 42: 431-434(1996).
68. Mariani, C., P. Bondioli, S. Venturini, and E. Fedeli, Vegetable Oil Derivatives as Diesel Fuel. Analytical Aspects. Note 1: Determination of Methyl Esters, Mono-, Di-, and Triglycerides, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 69: 549-551 (1991).
69. Plank, C., and E. Lorbeer, Quality Control of Vegetable Oil Methyl Esters Used as Diesel Fuel Substitutes: Quantitative Determination of Mono-, Di-, and Triglycerides by Capillary GC, *J. High Resolut. Chromatogr.* 16: 609-612 (1992).
70. Bondioli, P., C. Mariani, A. Lanzani, and E. Fedeli, Vegetable Oil Derivatives as Diesel Fuel Substitutes. Analytical Aspects. Note 2: Determination of Free Glycerol, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 69: 7-9 (1992).
71. Bondioli, P., C. Mariani, E. Fedeli, A.M. Gomez, and S. Veronese, Vegetable Oil Derivatives as Diesel Fuel Substitutes. Analytical Aspects. Note 3: Determination of Methanol, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 69: 467-469 (1992).
72. Plank, C., and E. Lorbeer, Simultaneous Determination of Glycerol, and Mono-, Di-, and Triglycerides in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary Gas Chromatography, *J. Chromatogr. A* 697: 461-468 (1995).
73. Plank, C., and E. Lorbeer, Analysis of Free and Esterified Sterols in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary GC, *J. High Resolut. Chromatogr.* 16: 483-87 (1993).
74. Plank, C., and E. Lorbeer, Minor Components in Vegetable Oil Methyl Esters I: Sterols in Rapeseed Oil Methyl Ester, *Fett Wiss. Technol.* 96: 379-386 (1994).
75. Trathnigg, B., and M. Mittelbach, Analysis of Triglyceride Methanolysis Mixtures Using Isocratic HPLC with Density Detection, *J. Liq. Chromatogr.* 13: 95-105 (1990).
76. Lozano, P., N. Chirat, J. Graille, and D. Pioch, Measurement of Free Glycerol in Biofuels, *Fresenius J. Anal. Chem.* 354: 319-322 (1996).
77. Holcapek, M., P. Jandera, J. Fischer, and B. Prokes, Analytical Monitoring of the Production of Biodiesel by High-Performance Liquid Chromatography with Various Detection Methods, *J. Chromatogr. A.* 858: 13-31 (1999).
78. Holcapek, M., P. Jandera, and J. Fischer, Analysis of Acylglycerols and Methyl Esters of Fatty Acids in Vegetable Oils and Biodiesel, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31: 53-56 (2001).
79. Darnoko, D., M. Cheryan, and E.G. Perkins, Analysis of Vegetable Oil Transesterification Products by Gel Permeation Chromatography, *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.* 23: 2327-2335 (2000).

80. Lechner, M., C. Bauer-Plank, and E. Lorbeer, Determination of Acylglycerols in Vegetable Oil Methyl Esters by On-Line Normal Phase LC-GC, *J. High Resolut. Chromatogr.* 20: 581-585 (1997).
81. Plank, C., and E. Lorbeer, Minor Components in Vegetable Oil Methyl Esters I: Sterols in Rapeseed Oil Methyl Ester, *Fett Wiss. Technol.* 96: 379-386 (1994).
82. Plank, C., and E. Lorbeer, On-Line Liquid Chromatography—Gas Chromatography for the Analysis of Free and Esterified Sterols in Vegetable Oil Methyl Esters Used as Diesel Fuel Substitutes, *J. Chromatogr. A* 683: 95-104 (1994).
83. Gelbard, G., O. Bres, R.M. Vargas, F. Vielfaure, and U.F. Schuchardt, <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72: 1239-1241 (1995).
84. Dimmig, T., W. Radig, C. Knoll, and T. Dittmar, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung von Umsatz und Reaktionskinetik der Umesterung von Triglyceriden zu Methylestern (<sup>13</sup>C-NMR Spectroscopic Determination of the Conversion and Reaction Kinetics of Transesterification of Triglycerols to Methyl Esters), *Chem. Tech. (Leipzig)* 51:326 (1999)
85. Knothe. G., Rapid Monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by NMR Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe, *J Am. Oil Chem. Soc.* 76:795-800 (1999).
86. Knothe. G., Monitoring the turnover of a progressing transesterification reaction by fiber-optic probe, *J. Am Oil Chem. Soc.* 77:489-493 (2000).
87. Sadeghi-Jorabchi, H., V.M.E. Wood, F. Jeffery, A. Bruster-Davies, N. Loh and D. Coombs, Estimation of Biodiesel in Lubricating Oil Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy Combined with a Mid –Infrared fibre Optic Probe, *Spectroscopy Eur.* 6:16, 18, 20-21 (1994)
88. Siekmann, R.W., G.H. Pischinger, D. Blackman, and L.D. Carvalho, The influence of Lubricant Contamination by Methyl Esters on Oxidation Stability and Life, in Proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels, ASAE Publication 4-82, ASAE, St Joseph, MI, 1982, pp. 209-217.
89. De Filippis, P., C. Giavari, M. Scarsella and M. Sorrentino, Transesterification Process for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72: 1399-1404 (1995).
90. Komers, K., F. Skopal and R. Stloucal, Determination of the Neutralization Number for Biodiesel Fuel Production, *Fett/Lipid* 99: 52-54 (1997).

91. Bailer J., and K. de Hueber, Determination of Saponifiable Glycerol in Bio-Diesel Fresenius J. Anal. Chem. 340:186 (1991).
92. Anonymous, Glycerin, Chem. Market Reporter 263, No 21 (May 26, 2003), p. 12.
93. Hochhauser, A.M., Gasoline and Other Motor Fuels, in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edn., edited by J.I. Kroschwitz and M. Howe-Grant, John Wiley & Sons, New York, Vol. 12, 1994, pp. 341-388.
94. Puckett, A.D., and B.H. Caudle, U.S. Bureau of Mines Information Circular No. 7474, 1948.
95. Clothier, P.Q.E., B.D. Aguda, A. Moise, and H. Pritchard, How Do Diesel-Fuel Ignition Improvers Work? Chem. Soc. Rev. 22: 101 (1993).
96. Freedman, B., M.O. Bagby, T.J. Callahan, and T.W. Ryan III, Cetane Numbers of Fatty Esters, Fatty Alcohols and Triglycerides Determined in a Constant Volume Combustion Bomb, SAE Technical Paper Series 900343, SAE, Warrendale, PA, 1990.
97. Ladommatos, N., M. Parsi, and A. Knowles, The Effect of Fuel Cetane Improver on Diesel Pollutant Emissions, Fuel 75: 8-14 (1996).
98. Knothe, G., M.O. Bagby, and T.W. Ryan, III, Cetane Numbers of Fatty Compounds: Influence of Compound Structure and of Various Potential Cetane Improvers, SAE Technical Paper Series 971681, in State of Alternative Fuel Technologies, SAE Publication SP-1274, SAE, Warrendale, PA, 1997, pp. 127-132.
99. McCormick, R.L., M.S. Graboski, T.L. Alleman, and A.M. Herring, Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-Duty Engine, Environ. Sci. Technol. 35: 1742-1747 (2001).
100. Mason, R.L., A.C. Matheaus, T.W. Ryan, III, R.A. Sobotowski, J.C. Wall, C.H. Hobbs, G.W. Passavant, and T.J. Bond, EPA HDEWG Program—Statistical Analysis, SAE Paper 2001-01-1859, also in Diesel and Gasoline Performance and Additives, SAE Special Publication SP-1551, SAE, Warrendale, PA, 2001.
101. Matheaus, A.C., G.D. Neely, T.W. Ryan, III, R.A. Sobotowski, J.C. Wall, C.H. Hobbs, G.W. Passavant, and T.J. Bond, EPA HDEWG Program—Engine Test Results, SAE Paper 2001-01-1858, also in Diesel and Gasoline Performance and Additives, SAE Special Publication SP-1551, SAE, Warrendale, PA, 2001.
102. Sobotowski, R.A., J.C. Wall, C.H. Hobbs, A.C. Matheaus, R.L. Mason, T.W. Ryan, III, G.W. Passavant, and T.J. Bond, EPA HDEWG Program—Test Fuel



Development, SAE Paper 2001-01-1857, also in Diesel and Gasoline Performance and Additives, SAE Special Publication SP-1551, SAE, Warrendale, PA, 2001.

103. Harrington, K.J., Chemical and Physical Properties of Vegetable Oil Esters and Their Effect on Diesel Fuel Performance, *Biomass* 9: 1-17 (1986).

104. Knothe, G., A.C. Matheaus, and T.W. Ryan, III, Cetane Numbers of Branched and Straight-Chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester, *Fuel* 82: 971-975 (2003).

105. Klopfenstein, W.E., Effect of Molecular Weights of Fatty Acid Esters on Cetane Numbers as Diesel Fuels, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62: 1029-1031 (1985).

106. Freedman, B., and M.O. Bagby, Predicting Cetane Numbers of n-Alcohols and Methyl Esters from Their Physical Properties, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67: 565-571 (1990).

107. Weast, R.C., M.J. Astle, and W.H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1985-1986, pp. D-272-D-278.

108. Alien, C.A.W., K.C. Watts, R.G. Ackman, and M.J. Pegg, Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition, *Fuel* 78: 1319-1326 (1999).

109. Srivastava, A., and R. Prasad, Rheological Behavior of Fatty Acid Methyl Esters, *Indian J. Chem. Technol.* 8:473-481 (2001).

110. Tat, M.E., and J.H. Van Gerpen, The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76: 1511 (1999).

111. Chandler, J.E., F.G. Horneck, and G.I. Brown, The Effect of Cold Flow Additives on Low Temperature Operability of Diesel Fuels, in *Proceedings of the SAE International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition*, San Francisco, CA, SAE Paper No.922186, Warrendale, PA, 1992.

112. Lewtas, K., R.D. Tack, D.H.M. Beiny, and J.W. Mullin, Wax Crystallization in Diesel Fuel: Habit Modification and the Growth of M-Alkane Crystals, in *Advances in Industrial Crystallization*, edited by J. Garside, R.J. Davey, and A.G. Jones, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1991, pp. 166-179.

113. Owen, K., and T. Coley, in *Automotive Fuels Handbook*, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1990, pp. 353-403.

114. Brown, G.I., E.W. Lehmann, and K. Lewtas, Evolution of Diesel Fuel Cold Flow: The Next Frontier, in SAE Technical Paper Series, Paper No. 890031, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1989.
115. Zielinski, J., and F. Rossi, Wax and Flow in Diesel Fuels, in Proceedings of SAE Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Paper No. 841352, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1984.
116. Westbrook, S.R., in Significance of Tests for Petroleum Products, 7th edn., edited by S.J. Rand, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, pp. 63-81.
117. Nadkarni, R.A.K., in Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000.
118. Botros, M.G., Enhancing the Cold Flow Behavior of Diesel Fuels, in Gasoline and Diesel Fuel: Performance and Additives, SAE Special Publication SP-1302, Paper No.972899, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1997.
119. Denis, J., and J.-P. Durand, Modification of Wax Crystallization in Petroleum Products, Rev. Inst. Fr. Petrole 46: 637-649 (1991).
120. Beiny, D.H.M., J.W. Mullin, and K. Lewtas, Crystallization of n-Dotriacontane from Hydrocarbon Solution with Polymeric Additives, J. Crystal Growth 102: 801-806(1990).
121. Brown, G.I., and G.P. Gaskill, Enhanced Diesel Fuel Low Temperature Operability: Additive Developments, Erdole Kohle-Erdgas Petrochem. 43: 196-204 (1990).
122. Coley, T.R., Diesel Fuel Additives Influencing Flow and Storage Properties, in Critical Reports on Applied Chemistry, Vol. 25: Gasoline and Diesel Fuel Additives, edited by K. Owen, Wiley and Sons, Chichester, 1989, pp. 105-123.
123. Chandler, J.E., and J.A. Zechman, Low Temperature Operability Limits of Late Model Heavy Duty Diesel Trucks and the Effect Operability Additives and Changes to the Fuel Delivery System Have on Low Temperature Performance, in Gasoline and Diesel Fuel: Performance and Additives 2000, SAE Special Publication SP-1563, Paper No. 2001-01-2883, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 2000.
124. Heraud, A., and B. Pouligny, How Does a "Cloud Point" Diesel Fuel Additive Work?, J. Colloid Interface Sci. 153: 378-391 (1992).

125. Brown, G.I., R.D. Tack, and J.E. Chandler, An Additive Solution to the Problem of Wax Settling in Diesel Fuels, in Proceedings of the SAE International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Paper No. 881652, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1988.
126. Rickeard, D.J., S.J. Cartwright, and J.E. Chandler, The Impact of Ambient Conditions, Fuel Characteristics and Fuel Additives on Fuel Consumption of Diesel Vehicles, in Proceedings of the SAE International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Paper No. 912332, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1991.
127. McMillan, M.L., and E.G. Barry, Fuel and Vehicle Effects on Low-Temperature Operation of Diesel Vehicles: The 1981 CRC Field Test, in Proceedings of the SAE International Congress and Exposition, Paper No. 830594, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA, 1983.
128. Foglia, T.A., L.A. Nelson, R.O. Dunn, and W.N. Marmer, Low-Temperature Properties of Alkyl Esters of Tallow and Grease, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 951-955 (1997).
129. Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda, Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *J. Biosci. Bioeng.* 92: 405-416 (2001).
130. Kalligeros, S., F. Zannikos, S. Stournas, E. Lois, G. Anastopoulos, Ch. Teas, and F. Sakellariopoulos, An Investigation of Using Biodiesel/Marine Diesel Blends on the Performance of a Stationary Diesel Engine, *Biomass Bioenergy* 24: 141-149 (2003).
131. Lang, X., A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reaney, and P.B. Hertz, Preparation and Characterization of Bio-Diesels from Various Bio-Oils, *Bioresour. Technol.* 80: 53-62 (2001).
132. Peterson, C.L., J.S. Taberski, J.C. Thompson, and C.L. Chase, The Effect of Biodiesel Feedstock on Regulated Emissions in Chassis Dynamometer Tests of a Pickup Truck, *Trans.ASAE*43: 1371-1381 (2000).
133. Isigigiir, A., F. Karaosmanoglu, H.A. Aksoy, F. Hamdallahpur, and O.L. Giilder, Performance and Emission Characteristics of a Diesel Engine Operating on Safflower Seed Oil Methyl Ester, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 45-46: 93-102 (1994).

134. Peterson, C.L., R.A. Korus, P.G. Mora, and J.P. Madsen, Fumigation with Propane and Transesterification Effects on Injector Cooking with Vegetable Oils, *Trans. ASAE* 30: 28-35 (1987).
135. Du Plessis, L.M., Plant Oils as Diesel Fuel Extenders: Stability Tests and Specifications on Different Grades of Sunflower Seed and Soyabean Oils, *CHEMSA* 8: 150-154 (1982).
136. Du Plessis, L.M., J.B.M. de Villiers, and W.H. van der Walt, Stability Studies on Methyl and Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflowerseed Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc* 62-748-752 (1985).
137. Bondioli, P., A. Gasparoli, A. Lanzani, E. Fedeli, S. Veronese, and M. Sala, Storage Stability of Biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72: 699-702 (1995).
138. Bondioli, P., and L. Folegatti, Evaluating the Oxidation Stability of Biodiesel. An Experimental Contribution, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 73: 349-353 (1996).
139. Simkovsky, N.M., and A. Ecker, Influence of Light and Contents of Tocopherol on the Oxidative Stability of Fatty Acid Methyl Esters, [Einfluß von Licht und Tocopherolgehalt auf die Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylestem.] *Fett/Lipid* 100: 534-538 (1998).
140. Thompson, J.C., C.L. Peterson, D.L. Reece, and S.M. Beck, Two-Year Storage Study with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed, *Trans. ASAE* 41: 931-939 (1998).
141. Simkovsky, N.M., and A. Ecker, Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Rapeseed Oil Methyl Esters, *Erdoel Erdgas Kohle* 115: 317-318 (1999).
142. Stavinoha, L., and S. Howell, Potential Analytical Methods for Stability Testing of Biodiesel and Biodiesel Blends, SAE Technical Paper Series 1999-01-3520, SAE, Warrendale, PA, 1999.
143. Canakci, M., A. Monyem, and J. Van Gerpen, Accelerated Oxidation Processes in Biodiesel, *Trans. ASAE* 42: 1565-1572 (1999).
144. Dunn, R.O., Analysis of Oxidative Stability of Methyl Soyate by Pressurized-Differential Scanning Calorimetry, *Trans. ASAE* 43: 1203-1208 (2000).
145. Monyem, A., M. Canakci, and J.H. Van Gerpen, Investigation of Biodiesel Thermal Stability Under Simulated In-Use Conditions, *Appl. Eng. Agric.* 16: 373-378 (2000).
146. Mittelbach, M., and S. Gangi, Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 573-577 (2001).

147. Bondioli, P., A. Gasparoli, L. Delia Bella, and S. Tagliabue, Evaluation of Biodiesel Storage Stability Using Reference Methods, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 777-784 (2002).
148. Dunn, R.O., Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (Biodiesel), *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79: 915-920 (2002).
149. Bondioli, P., A. Gasparoli, L. Delia Bella, S. Tagliabue, and G. Toso, Biodiesel Stability Under Commercial Storage Conditions over One Year, *Eur. J. Lipid Sci. Technol* 105-735-741(2003).
150. Knothe, G., and R.O. Dunn, Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals, *J. Am. Oil Chem Soc* 80-1021-1026(2003).
151. Lacoste, F., and L. Lagardere, Quality Parameters Evolution During Biodiesel Oxidation Using Rancimat Test, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105: 149-155 (2003).
152. Mittelbach, M., and S. Schober, The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 817-823 (2003).
153. Schober, S., and M. Mittelbach, The Impact of Antioxidants on Biodiesel Oxidation Stability, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106: 382-389 (2004).
154. Tagliabue, S., A. Gasparoli, L. Delia Bella, and P. Bondioli, Quali-Quantitative Determination of Synthetic Antioxidants in Biodiesel, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 80-37-40 (2004).
155. AOCS Official Method Cd 12b-92, Oil Stability Index (OSI), AOCS, Champaign, IL, 1999.
156. Frankel, E.N., *Lipid Oxidation*, The Oily Press, Dundee, Scotland, 1998.
157. Knothe, G., Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value? *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79: 847-854 (2002).
158. Anonymous, Biodiesel, Indicators That the Biodiesel Industry Is Growing and Poised to Be a Significant Contributor to the U.S. Alternative Fuels Market, National Biodiesel Board, Jefferson City, MO, 2002.
159. Chevron U.S.A. Inc., Diesel Fuel Technical Review (FTR-2), San Francisco, 1998.
160. Anonymous, Low-Sulfur Diesel Fuel Requires Additives to Preserve Fuel Lubricity, Stanadyne White Paper on Diesel Fuel, Stanadyne Corporation, Windsor, CT, 2002

161. Kidwell-Ross, R., Engine Damage from Low Sulfur Diesel Fuel, *American Sweeper* 17-21 (2001).
162. Munson, J., and P. Hetz, Seasonal Diesel Fuel and Fuel Additive Lubricity Survey Using the "Munson ROCLE" Bench Test, Saskatchewan Canola Development Commission, Saskatoon, Canada, 1999.
163. Zhang, X., Biodegradability of Biodiesel in the Aquatic and Soil Environments, Master's Thesis, Department of Biological and Agricultural Engineering, University of Idaho, Moscow, ID, 1996.
164. USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust, EPA/600/8-90/057F, Washington, 2002, pp. 1-669.
165. Munack, A., O. Schroder, H. Stein, J. Krahl, and J. Bunger, Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK, Final Report (in German), Institute for Technology and Biosystems Engineering, 2003, FAL, Braunschweig, Germany.
166. Tschoke, H., and G. Braungarten, Biodiesel und Partikelfilter, *Landbauforsch. Volkenrode* 239: 69-86(2002).
167. Munack, A., J. Krahl, and H. Speckmann, A Fuel Sensor for Biodiesel, Fossil Diesel Fuel, and Their Blends, 2002 ASAE Annual Meeting/CIGR XVth World Congress, paper no. 02-608 I.Chicago, 2002.
168. Munack, A., J. Krahl, and H. Speckmann, Biodieselsensorik, *Landbauforsch. Volkenrode*, 239: 87-92 (2002).
169. Wichmann, H.E., DieselruB und andere Feinstaub—Umweltproblem Nr. I Gefahrstoffe—Reinhaltung der Luft 62: 1-2 (2002).
170. Bischof, O.F., and H.-G. Horn, Zwei Online-Messkonzepte zur physikalischen Charakterisierung ultrafeiner Partikel in Motorabgasen am Beispiel von Dieselemissionen, *MTZ Motortechnische Z.* 60: 226-232 (1999).
171. Krahl, J., K. Baum, U. Hackbarth, H.-E. Jeberien, A. Munack, C. Schutt, O. Schroder, N. Walter, J. Bunger, M.M. Muller, and A. Weigel, Gaseous Compounds, Ozone Precursors, Particle Number and Particle Size Distributions, and Mutagenic Effects Due to Biodiesel, *Trans. ASAE* 44: 179-191 (2001).

172. Krahl, J., G. Vellguth, and M. Bahadir, Bestimmung der Schadstoffemissionen von land-wirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsolmethylester im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff, *Landbauforsch. Volkenrode* 42: 247-254 (1992).
173. Sjogren, M., H. Li, C. Banner, J. Rafter, R. Westerholm, and U. Rannug, Influence of Physical and Chemical Characteristics of Diesel Fuels and Exhaust Emissions on Biological Effects of Particle Extracts: A Multivariate Statistical Analysis of Ten Diesel Fuels, *Chem. Res. Toxicol.* 9: 197-207 (1996).
174. Bunger, J., M. Muller, J. Krahl, K. Baum, A. Weigel, E. Hallier, and T.G. Schuiz, Mutagenicity of Diesel Exhaust Particles from Two Fossil and Two Plant Oil Fuels, *Mutagenesis* 15: 391-397 (2000).
175. Schroder, O., J. Krahl, A. Munack, and J. Bunger, Environmental and Health Effects Caused by the Use of Biodiesel, Society of Automotive Engineers, SAE Technical Paper Series No. 1999-01-3561, Warrendale, PA, 1999, pp. 1-11.
176. Ames, B.N., J. McCann, and E. Yamasaki, Methods for Detecting Carcinogens and Mutagens with the Salmonella/Mammalian-Microsome Mutagenicity Test, *Mutat. Res.* 31: 347-363 (1975).
177. Bagley, S.T., L.D. Gratz, J.H. Johnson, and J.F. McDonald, Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a Biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine, *Environ. Sci. Technol.* 32: 1183-1191 (1998).
178. Crebelli, R., L. Conti, B. Crochi, A. Carere, C. Bertoli, and N. del Giacomo, The Effect of Fuel Composition on the Mutagenicity of Diesel Engine Exhaust, *Mutat. Res.* 346: 167-172 (1995).
179. Merve Cü etinkaya and Filiz Karaosmanoglu Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil *Energy & Fuels* 2004, 18, 1888-1895.

Πηγές των πίνακες A1-A4 του παραρτήματος

1. Gunstone, F.D., J.L. Harwood, and F.B. Padley, *The Lipid Handbook*, 2nd edn., Chapman & Hall, London, 1994.
2. *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1985, edited by R.C. Weast, M.J. Astle, and W.H. Beyer.
3. Freedman, B., and M.O. Bagby, Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66: 1601-1605 (1989).

4. Klopfenstein, W.E., Effect of Molecular Weights of Fatty Acid Esters on Cetane Numbers as Diesel Fuels, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62: 1029-1031 (1985).
5. Freedman, B., and M.O. Bagby, Predicting Cetane Numbers of n-Alcohols and Methyl Esters from Their Physical Properties, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67: 565-571 (1990).
6. Knothe, G., A.C. Matheaus, and T.W. Ryan, III, Cetane Numbers of Branched and Straight-Chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester, *Fuel* 82: 971-975 (2003).
7. Freedman, B., M.O. Bagby, T.J. Callahan, and T.W. Ryan, III, Cetane Numbers of Fatty Esters, Fatty Alcohols and Triglycerides Determined in a Constant Volume Combustion Bomb, SAE Technical Paper Series No. 900343, 1990.
8. Knothe, G., M.O. Bagby, and T.W. Ryan, III, Cetane Numbers of Fatty Compounds Influence of Compound Structure and of Various Potential Cetane Improvers, Technical Paper Series No. 971681; published in SP-1274, SAE Spring Fuels and Lubricants Meeting, Dearborn, Michigan, May 1997.
9. Gouw, T.H., J.C. Vlugter, and C.J.A. Roelands, Physical Properties of Fatty Acid Methyl Esters. VI. Viscosity, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 43: 433-434 (1966).
10. Alien, C.A.W., K.C. Watts, R.G. Ackman, and M.J. Pegg, Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition, *Fuel* 78: 1319-1326 (1999).
11. Applewhite, T.H., Fats and Fatty Oils, in *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, edited by M. Grayson and D. Eckroth, 3rd edn., Vol. 9, John Wiley & Sons, New York, 1980, pp. 795-831.
12. Goering, C.E., A.W. Schwab, M.J. Daugherty, E.H. Pryde, and A.J. Heakin, Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils, *Trans. ASAE* 25: 1472-1477 (1982).
13. Ali, Y., M.A. Hanna, and S.L. Cuppett, Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72: 1557-1564 (1995).